

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

Yüksek Lisans Tezi

**FENANTROLİN İÇERİKLİ ORGANODİTİYO-FOSFOR
GRUBU NİKEL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE
YAPILARININ AYDINLATILMASI**

Aziz AKGÜN

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

YOZGAT 2019

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

Yüksek Lisans Tezi

**FENANTROLİN İÇERİKLİ ORGANODİTİYO-FOSFOR
GRUBU NİKEL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE
YAPILARININ AYDINLATILMASI**

Aziz AKGÜN

Tez Danışmanı
Doç. Dr. Ertuğrul Gazi SAĞLAM

**Bu tez, Yozgat Bozok Üniversitesi Proje Koordinasyon Uygulama ve Araştırma
Merkezi (BAP) tarafından 6602c-FEN/19-271 nolu projesiyle desteklenmiştir.**

YOZGAT 2019

T.C.
YOZGAT BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEZ ONAYI

Enstitümüzün Kimya Anabilim Dalı 70110115006 numaralı öğrencisi Aziz AKGÜN'ün hazırladığı “Fenantrolin İçerikli Organoditiyo-fosfor grubu Nikel 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 11.40 yapılmış, tezin onayına oy birliği / oy çokluğu ile karar verilmiştir.

Başkan : Doç.Dr. Nurcan ACAR

Üye : Doç.Dr. Nuran ASMAFİLİZ

Üye : Doç.Dr. Ertuğrul Gazi SAĞLAM



ONAY:

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

16...05.../2019


Prof. Dr. Mustafa SAÇMACI
Müdür

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	v
TABLolar LİSTESİ	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
KISALTMALAR LİSTESİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	5
2.1. Nikel Elementi.....	5
2.2. Fenantrolin.....	6
2.2.1. 1,10-Fenantrolin Kompleksleri	8
2.3. Fosfor-1,1-ditiyolat ligandları	10
2.3.1. Fosfor-1,1-ditiyolat ligandlarının Sentez Yöntemleri	10
2.3.1.1. Tiyonofosfin disülfürlerinin Nükleofilik Katılma Reaksiyonundan Ditiyofosfonik Asitlerin DTPOA ve Ditiyofosfinik Asitlerin DTPA sentezi.....	10
2.3.1.1.1. Ditiyofosfonik Asitlerin (DTPOA) Sentezi	11
2.3.1.1.2. Ditiyofosfinik Asitlerin (DTPA) Sentezi	12
2.3.2. Fosfor-1,1-ditiyolat Nikel Kompleksleri.....	13
2.3.2.1. Karışık Dönor Ligandlı Fosfor-1,1-ditiyolat Nikel Kompleksleri.....	13
2.3.2.1.1. Karışık Dönor Ligandlı Nikel(II)-DTPOA Kompleksleri	13
2.3.2.1.2. Karışık Dönor Ligandlı Nikel(II)-DTPA Kompleksleri	16
2.3.3. Dönor İçerikli Metal-DTPOA ve Metal-DTPA Komplekslerinin Manyetik Duyarlılıkları.....	20
2.3.4. Fosfor-1,1-Ditiyolat Bileşiklerinin Kullanıldığı Yerler	22
3. MATERYAL VE YÖNTEM	25
3.1. Materyal.....	25
3.1.1. Kimyasal Maddeler	25
3.1.2. Kullanılan Cihazlar	26
3.2. Yöntem	27
3.2.1. Ditiyofosfonik Asit ve Tuzlarının Sentezi	27
3.2.2. Ditiyofosfinik Asit ve Tuzlarının Sentezi.	28

3.2.2.1. Grignard Reaktifi'nin hazırlanması.	28
3.2.2.2. DTPA ve tuzlarının sentezi.	29
3.2.3. Ditiyofosfinik Asit Ni(II) Komplekslerinin Hazırlanması.	30
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	31
4.1. Bileşiklerin sentezi ve analitik bulgular	31
4.1.1. Ligandların genel sentez yöntemi, [NH ₄][DTPOAn] ve [NH ₄][DTPAn] ...	31
4.1.1.2. Ditiyofosfonik Asit (DTPOAn) ve Tuzlarının Sentezi [NH ₄][DTPOAn] .	31
4.1.1.3. Ditiyofosfinik Asit (DTPAn) ve Tuzlarının Sentezi [NH ₄][DTPAn]	32
4.2. Komplekslerin genel sentez yöntemi	33
4.2.1. Ditiyofosfonik Asit Nikel Komplekslerinin Hazırlanması [Ni(DTPOAn) ₂]	33
4.2.2. Ditiyofosfinik Asit Nikel Komplekslerinin Hazırlanması [Ni(DTPAn) ₂]	33
4.2.3. Fenantrolin İçerikli Nikel Ditiyofosfonik Asit ([Ni(Phen) ₃][(DTPOAn) ₂] ve Ditiyofosfinik Asit Nikel ([Ni(Phen) ₃][(DTPAn) ₂]) Komplekslerinin Hazırlanması.....	33
5. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	35
5.1. Yapıların Aydınlatılması	36
5.1.1. Yeni [Ni(Phen) ₃][(DTPOAn) ₂] ve [Ni(Phen) ₃][(DTPAn) ₂] komplekslerinin spektroskopik verilerinin değerlendirilmesi	36
5.1.2. IR ve Raman spektrum verilerinin değerlendirilmesi	36
5.1.3. [Ni(Phen) ₃][(DTPOAn) ₂] ve [Ni(Phen) ₃][(DTPAn) ₂] komplekslerinin kütle spektrumlarının değerlendirilmesi.....	67
5.1.4. [Ni(Phen) ₃][(DTPOAn) ₂] ve [Ni(Phen) ₃][(DTPAn) ₂] komplekslerinin NMR spektrumlarının değerlendirilmesi	90
5.1.5. [Ni(Phen) ₃][(DTPOAn) ₂] ve [Ni(Phen) ₃][(DTPAn) ₂] komplekslerinin manyetik duyarlılık/alınganlık ölçümlerinin değerlendirilmesi.....	90
6. BULGULAR	92
7. SONUÇLAR	95
KAYNAKLAR	96
ÖZGEÇMİŞ	106

FENANTROLİN İÇERİKLİ ORGANODİTİYO-FOSFOR GRUBU NİKEL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE YAPILARININ AYDINLATILMASI

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

2019; Sayfa: 103

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Ertuğrul Gazi SAĞLAM

ÖZET

Bu tezde, literatürde daha önceden sentezlenmiş 7 ditiyofosfonik asit ((*p*-MeO-C₆H₄)PS(SH)(OR)= DTPOAn, (n= 1-7); R= 3-pentyl-, DTPOA1; R= 1-fenil-1 propil-, DTPOA2; R= 4-tert-bütül benzil-, DTPOA3; R= difenilmetil-, DTPOA4; R= 4-tert-bütül sikloheksil-, DTPOA5; R= 3 fenil-1-propil-, DTPOA6; R= 3-metil-1-bütül-, DTPOA7) ve 4 ditiyofosfonik asit ((*p*-MeO-C₆H₄)PS(SH)(R)= DTPAn n= 8-10; R= 3-metil-1-bütül-, DTPA8; R= 2-metilpropil-, DTPA9; R= 1-metilpropil-, DTPA10) sentezlendi. DTPOA'ler Lawesson reaktifinin (LR, 2,4-bis(4-metoksifenil)-1,3,2,4-ditiadifosfetan-2,4-disülfür) alkollerle reaksiyonundan elde edilirken, DTPA'ler ise LR'nin Grignard bileşiklerinin reaksiyonundan elde edildi. Ham DTPOA ve DTPA'ler amonyak gazıyla amonyum tuzlarına dönüştürüldüler ([NH₄][DTPOAn] ve [NH₄][DTPAn]). Bu tuzların Ni(II) iyonu ile reaksiyonundan daha önceden sentezlenmiş dört koordinasyonlu 10 adet [Ni(DTPOAn)₂] ve [Ni(DTPAn)₂] kompleksleri sentezlendi. Bu komplekslerin 1,10-fenantrolinle reaksiyonundan 7 yeni fenantrolin nikel ditiyofosfonik asit kompleksi ([Ni(Phen)₃][(DTPOAn)₂]) ve 3 yeni fenantrolin nikel ditiyofosfonik asit kompleksi ([Ni(Phen)₃][(DTPAn)₂]) olmak üzere toplamda 10 yeni kompleks sentezlenmiştir.

Bileşiklerin yapıları element analizi, kütle spektrometresi (ESI+ ve ESI-), FT-IR, Raman, spektroskopisiyle ve manyetik duyarlılık ölçümleriyle açıklanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Fenantrolin, Fenantrolin Ditiyofosfonat kompleksleri, Fenantrolin Ditiyofosfinat kompleksleri, Lawesson Reaktif.

Bu tez, Yozgat Bozok Üniversitesi Proje Koordinasyon Uygulama ve Araştırma Merkezi (BAP) tarafından 6602c-FEN/19-271 nolu projesiyle desteklenmiştir.

**SYNTHESES AND SPECTROSCOPIC CHARACTERIZATION ON
PHENANTHROLINE-CONTAINING NICKEL COMPLEXES
ORGANODITHIO-PHOSPHORUS**

Aziz AKGÜN

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

2019; Page: 103

Thesis Supervisor: Assoc. Prof. Ertuğrul Gazi SAĞLAM

ABSTRACT

In this thesis, 7 dithiophosphonic acid ($(p\text{-MeO-C}_6\text{H}_4)\text{PS}(\text{SH})(\text{OR})= \text{DTPOAn}$, (n= 1-7); R= 3-pentyl-, DTPOA1; R= 1-phenyl-1-propyl-, DTPOA2; R= tert-butyl benzyl -, DTPOA3; R= diphenylmethyl-, DTPOA4; R= 4-tert-butylcyclohexyl-, DTPOA5; R= 3 phenyl-1-propyl-, DTPOA6; R= 3-methyl-1-butyl-, DTPOA7) and 3 dithiophosphinic acid ($(p\text{-MeO-C}_6\text{H}_4)\text{PS}(\text{SH})(\text{R})= \text{DTPAn}$ n= 8-10; R= 3-methyl-1-bütlyl-, DTPA8; R= 2-methylpropyl-, DTPA9; R= 1-methyl propyl-, DTPA10) which were obtained previously in the literature were synthesized. DTPOAs were obtained from the reaction of Lawesson reagent (LR, 2,4-bis(4-methoxyphenyl)-1,3-dithia-2,4-diphosphetane 2,4-disulfide) with alcohols, while DTPAs were obtained from the addition reaction of LR with Grignard compounds. Crude DTPOAs and DTPAs were converted to ammonium salts with ammonia gas ($[\text{NH}_4][\text{DTPOAn}]$ and $[\text{NH}_4][\text{DTPAn}]$). The dithiophosphonato Ni(II) and dithiophosphinato Ni(II) complexes which are four coordinated were prepared by the reaction of Ni(II) ion and ammonium salts ($[\text{Ni}(\text{DTPOAn})_2]$ and $[\text{Ni}(\text{DTPAn})_2]$). A total of 10 new complexes were obtained from by the reaction of $[\text{Ni}(\text{DTPOAn})_2]$, $[\text{Ni}(\text{DTPAn})_2]$ and 1,10-phenantroline including 7 new phenantroline nickel dithiophosphonic acids ($[\text{Ni}(\text{Phen})_3][(\text{DTPOAn})_2]$) and 3 new phenantroline nickel dithiophosphinic acids ($[\text{Ni}(\text{Phen})_3][(\text{DTPAn})_2]$). The characterization of the complexes were done by elemental analysis, mass spectrometry (ESI + and ESI-), FT-IR, Raman spectroscopy and magnetic susceptibility measurements.

Key Words : Phenantroline, Phenantroline Dithiophosphonate Complexes, Phenantroline Dithiophosphinate Complexes, Lawesson's Reagent.

This thesis is supported by the Project Coordination Application and Research Center of Bozok University [BAP 6602c-FEN/19-271].

TEŞEKKÜR

Bu teze, **6602c-FEN/19-271** nolu nolu projesiyle destek sağlayan **Yozgat Bozok Üniversitesi Proje Koordinasyon Uygulama ve Araştırma Merkezi**'ne teşekkürlerimi arz ederim.

Tezdeki proje yazışmalarına katkı sağlayan Yozgat Bozok Üniversitesi Proje Koordinasyon Uygulama ve Araştırma Merkezi çalışanlarına, projeye ilgili raporları değerlendiren bilim insanlarına ve tez jüri üyelerine de teşekkür ederim.

Çalışmalarımın süresince engin bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım, sürekli desteğini ve ilgisini hiç eksik etmeyen danışman hocam, Doç. Dr. Ertuğrul Gazi SAĞLAM'a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarda bilimsel desteğini esirgemeyen Ankara Üniversitesi'nden Kıymetli Bilim İnsanlarından Prof.Dr. Hamza YILMAZ Hocam'a, Gebze Teknik Üniversitesi öğretim görevlilerinden Doç.Dr. Yunus ZORLU Hocam'a ve Eskişehir Teknik Üniversitesi'nin öğretim görevlilerinden Prof.Dr. Hakan DAL Hocam'a desteklerinden dolayı şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmalarım sırasında moral ve motivasyonumu yüksek tutmak için sürekli destek olan Arş. Gör. Mehmet YAKAN hocama,

Tez çalışmalarım sırasında deneysel tecrübelerini ve bilgi birikimlerini esirgemeyen doktora öğrencisi Elif BULAT hanım efendiye saygı ve şükranlarımı sunarım.

Ön lisans ,lisans ve yüksek lisans öğrenim hayatım boyunca her daim yanımda olan ve desteklerini hiç esirgemeyen babam Mustafa AKGÜN annem Minire AKGÜN , abilerim Mevlüt AKGÜN, Arif AKGÜN ve kardeşim Melek AKGÜN'e en içten sevgi ve saygıyla teşekkür ederim.

Yüksek Lisans öğrenimim boyunca sürekli yanımda olan ve bana her zaman sabırla katlanan ilgi alaka ve desteğini hiç esirgemeyen eşim Sevinç AKGÜN'e ayrıca teşekkür ederim.

TABLULAR LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1. Nikel elementinin özellikleri.....	5
Tablo 2.2 Lewis bazlarını içeren Ni-DTPOA ve Ni-DTPA komplekslerine ait deneysel manyetik duyarlılık değerleri.	22
Tablo 5.1. [Ni(Phen) ₃][(DTPOAn) ₂] ve [Ni(Phen) ₃][(DTPAn) ₂] komplekslerine ait FT-IR ve Raman (R) spektrumundaki önemli karakteristik pikler (cm ⁻¹).....	36
Tablo 5.2. Organo-ditiyofosfor Nikel Fenantrolin Komplekslerine ait MS spektrumu değerleri.....	69
Tablo 5.3. Deneysel olarak ölçülen manyetik alınganlık verileri ve formülleri.....	91

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.a. Tez kapsamında sentezlenen $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][(\text{DTPOAn})_2]$ ve $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][(\text{DTPAn})_2]$ komplekslerinin yapı ve kodları.....	3
Şekil 1.b. Tez kapsamında sentezlenen $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][(\text{DTPOAn})_2]$ ve $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][(\text{DTPAn})_2]$ komplekslerinin yapı ve kodları.....	4
Şekil 2.1. 1,10-fenantrolinin açık yapısı.....	7
Şekil 2.2. Fenantrolin içerikli çeşitli halka sistemlerine ait yapılar.....	7
Şekil 2.3. $[\text{Ru}(\text{Phen})_2(6\text{-dppz-OH})]^{+2}$ ve $[\text{Ru}(\text{Phen})_2(6\text{-dppz-NO}_2)]^{+2}$ rutenyum kompleksleri.....	8
Şekil 2.4. 1,3-bis(1,10)fenantrolin-(5,6-d)imidazol-2il-benzen bileşiğinin molekül yapısı.....	9
Şekil 2.5. Dört koordinasyonlu $[\text{Cu}_2(\text{Phen})_2\text{Cl}_4]$ kompleksinin yapısı.....	9
Şekil 2.6. Ni(II)-2,9-dimetil-1,10-fenantrolin kompleksinin molekül yapısı.....	9
Şekil 2.7. Ditiyofosfonat ve ditiyofosfinat ligandlarına ait rezonans yapıları.....	10
Şekil 2.8. Tiyonofosfin disülfürlerin yapıları.....	11
Şekil 2.9. Dipolar yapıdaki bir tiyonofosfin disülfürüne alkol atak etmesiyle DTPOA oluşumuna ait önerilen reaksiyon mekanizması.....	11
Şekil 2.10. Ditiyofosfonik asit sentez reaksiyonu.....	12
Şekil 2.11. Dipolar yapıdaki bir tiyonofosfin disülfürüne bir karbo anyon nükleofilinin atak etmesiyle DTPA oluşumuna ait önerilen reaksiyon mekanizması.....	12
Şekil 2.12. Ni(II)-DTPOA komplekslerinin sentez reaksiyonu.....	13
Şekil 2.13. Altı koordinasyonlu Ni(II)-DTPOA kompleksinin sentez reaksiyonu.....	14
Şekil 2.14. 4-asetil piridin Ni(II)-DTPOA komplekslerinin ORTEP diyagramı.....	14
Şekil 2.15. Ni(II)-DTPOA'in monomerik bdpy ve polimerik bipy komplekslerinin yapıları ve sentez reaksiyonları.....	15

Şekil 2.16. Ni(II)-DTPOA'ın polimerik altı koordinasyonlu komplekslerinin yapıları ve sentez reaksiyonları.....	15
Şekil 2.17. Tris (1,10-fenantrolin) nikel (II) – bis [O-etil -(4-metoksifenil) ditiyofosfonato] kompleksinin sentez reaksiyonu.....	16
Şekil 2.18. {Bis-piridin-bis-[(difenil)dityofosfinato]} nikel(II) kompleksinin yapısının, sentezlendiği yıllarda gösterilen bağ açıları ve bağ uzunlukları.....	17
Şekil 2.19. [Ni(4-NH ₂ Py) ₂ (<i>iso</i> -Bu ₂ PS ₂) ₂] kompleksinin yapısı.....	17
Şekil 2.20. [Ni(3,5(Me) ₂ Pyr)(<i>iso</i> -Bu ₂ PS ₂) ₂] kompleksinin yapısı.....	18
Şekil 2.21. [Zn(Phen){(<i>i</i> -C ₄ H ₉) ₂ PS ₂ } ₂] kompleksinin birim hücresi.....	18
Şekil 2.22. Dimerik [Pb(Phen){(<i>i</i> -C ₄ H ₉) ₂ PS ₂ } ₂] ₂ kompleksinin X ışını ile aydınlatılmış kristal yapısı.....	19
Şekil 2.23. [Ni(Phen){(<i>i</i> -C ₄ H ₉) ₂ PS ₂ } ₂] ve [Ni(Phen) ₂](<i>i</i> -C ₄ H ₉) ₂ PS ₂) ₂ komplekslerinin X ışını kristal yapıları.....	19
Şekil 2.24. Gouy terazisinin basit çalışma prensibi.....	21
Şekil 3.1. Tiyonofosfin disülfürlerden DTPOA sentez reaksiyonu.....	28
Şekil 3.2. Tiyonofosfin disülfürlerden DTPA sentez reaksiyonu.....	29
Şekil 3.3. DTPOA'lerinin, tuzlarının ve Nikel(II)DTPOA komplekslerinin sentez reaksiyonu.....	30
Şekil 3.4. DTPA'lerinin, tuzlarının ve Nikel(II)DTPA komplekslerinin sentez reaksiyonu.....	30
Şekil 4.1. [Ni(Phen) ₃][(DTPOAn) ₂] ve [Ni(Phen) ₃][(DTPAn) ₂] komplekslerinin sentez reaksiyonu.....	34
Şekil 5.1a. [Ni(Phen) ₃][(DTPOA1) ₂] kompleksine ait IR spektrumu (400 - 200 cm ⁻¹) ...	37
Şekil 5.1b. [Ni(Phen) ₃][(DTPOA1) ₂] kompleksine ait IR spektrumu (4000 - 400 cm ⁻¹) .	38
Şekil 5.2a. [Ni(Phen) ₃][(DTPOA2) ₂] kompleksine ait IR spektrumu (400 - 200 cm ⁻¹) ...	39
Şekil 5.2b. [Ni(Phen) ₃][(DTPOA2) ₂] kompleksine ait IR spektrumu (4000 - 400 cm ⁻¹) .	40
Şekil 5.3a. [Ni(Phen) ₃][(DTPOA3) ₂] kompleksine ait IR spektrumu (400 - 200 cm ⁻¹) ...	41

Şekil 5.3b. [Ni(Phen) ₃][(DTPOA3) ₂] kompleksine ait IR spektrumu (4000 -400 cm ⁻¹) ..	42
Şekil 5.4a. [Ni(Phen) ₃][(DTPOA4) ₂] kompleksine ait IR spektrumu (400 -200 cm ⁻¹)	43
Şekil 5.4b. [Ni(Phen) ₃][(DTPOA4) ₂] kompleksine ait IR spektrumu (4000 -400 cm ⁻¹) ..	44
Şekil 5.5a. [Ni(Phen) ₃][(DTPOA5) ₂] kompleksine ait IR spektrumu (400 -200 cm ⁻¹)	45
Şekil 5.5b. [Ni(Phen) ₃][(DTPOA5) ₂] kompleksine ait IR spektrumu (4000 -400 cm ⁻¹) ..	46
Şekil 5.6a. [Ni(Phen) ₃][(DTPOA6) ₂] kompleksine ait IR spektrumu (400 -200 cm ⁻¹)	47
Şekil 5.6b. [Ni(Phen) ₃][(DTPOA6) ₂] kompleksine ait IR spektrumu (4000 -400 cm ⁻¹) ..	48
Şekil 5.7a. [Ni(Phen) ₃][(DTPOA7) ₂] kompleksine ait IR spektrumu (400 -200 cm ⁻¹)	49
Şekil 5.7b. [Ni(Phen) ₃][(DTPOA7) ₂] kompleksine ait IR spektrumu (4000 -400 cm ⁻¹) ..	50
Şekil 5.8a. [Ni(Phen) ₃][(DTPA8) ₂] kompleksine ait IR spektrumu (400 -200 cm ⁻¹).....	51
Şekil 5.8b. [Ni(Phen) ₃][(DTPA8) ₂] kompleksine ait IR spektrumu (4000 -400 cm ⁻¹).....	52
Şekil 5.9a. [Ni(Phen) ₃][(DTPA9) ₂] kompleksine ait IR spektrumu (400 -200 cm ⁻¹).....	53
Şekil 5.9b. [Ni(Phen) ₃][(DTPA9) ₂] kompleksine ait IR spektrumu (4000 -400 cm ⁻¹).....	54
Şekil 5.10a. [Ni(Phen) ₃][(DTPA10) ₂] kompleksine ait IR spektrumu (400 -200 cm ⁻¹) ...	55
Şekil 5.10b. [Ni(Phen) ₃][(DTPA10) ₂] kompleksine ait IR spektrumu (4000 -400 cm ⁻¹) .	56
Şekil 5.11. [Ni(Phen) ₃][(DTPOA1) ₂] kompleksinin Raman spektrumu.....	57
Şekil 5.12. [Ni(Phen) ₃][(DTPOA2) ₂] kompleksinin Raman spektrumu.....	58
Şekil 5.13. [Ni(Phen) ₃][(DTPOA3) ₂] kompleksinin Raman spektrumu.....	59
Şekil 5.14. [Ni(Phen) ₃][(DTPOA4) ₂] kompleksinin Raman spektrumu.....	60
Şekil 5.15. [Ni(Phen) ₃][(DTPOA5) ₂] kompleksinin Raman spektrumu.....	61
Şekil 5.16. [Ni(Phen) ₃][(DTPOA6) ₂] kompleksinin Raman spektrumu	62
Şekil 5.17. [Ni(Phen) ₃][(DTPOA7) ₂] kompleksinin Raman spektrumu.....	63
Şekil 5.18. [Ni(Phen) ₃][(DTP8) ₂] kompleksinin Raman spektrumu	64
Şekil 5.19. [Ni(Phen) ₃][(DTPA9) ₂] kompleksinin Raman spektrumu.....	65
Şekil 5.20. [Ni(Phen) ₃][(DTPA10) ₂] kompleksinin Raman spektrumu.....	66

Şekil 5.21a. $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][(\text{DTPOA1})_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu	70
Şekil 5.21b. $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][(\text{DTPOA1})_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu	71
Şekil 5.22a. $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][(\text{DTPOA2})_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu	72
Şekil 5.22b. $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][(\text{DTPOA2})_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu	73
Şekil 5.23a. $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][(\text{DTPOA3})_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu	74
Şekil 5.23b. $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][(\text{DTPOA3})_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu	75
Şekil 5.24a. $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][(\text{DTPOA4})_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu	76
Şekil 5.24b. $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][(\text{DTPOA4})_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu	77
Şekil 5.25a. $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][(\text{DTPOA5})_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu.	78
Şekil 5.25b. $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][(\text{DTPOA5})_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu	79
Şekil 5.26a. $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][(\text{DTPOA6})_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu	80
Şekil 5.26b. $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][(\text{DTPOA6})_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu	81
Şekil 5.27a. $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][(\text{DTPOA7})_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu	82
Şekil 5.27b. $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][(\text{DTPOA7})_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu	83
Şekil 5.28a. $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][(\text{DTPA8})_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu	84
Şekil 5.28b. $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][(\text{DTPA8})_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu	85
Şekil 5.29a. $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][(\text{DTPA9})_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu	86
Şekil 5.29b. $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][(\text{DTPA9})_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu	87
Şekil 5.30a. $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][(\text{DTPA10})_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu	88
Şekil 5.30b. $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][(\text{DTPA10})_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu	89

KISALTMALAR LİSTESİ

LR : Lawesson Reaktifi

DTPOA : Ditiyofosfonik Asit

DTPA : Ditiyofosfinik Asit

Phen : 1,10-Fenantrolin

E.N. : Erime Noktası

[NH₄][DTPOA1]: Amonyum O-3-pentil-(4-metoksifenil) ditiyofosfonat.

[NH₄][DTPOA2]: Amonyum O-1-fenil-1propil-(4-metoksifenil) ditiyofosfonat.

[NH₄][DTPOA3]: Amonyum O-4-tert-bütülbenzil-(4-metoksifenil) ditiyofosfonat.

[NH₄][DTPOA4]: Amonyum O-di-fenilmetil-(4-metoksifenil) ditiyofosfonat.

[NH₄][DTPOA5]: Amonyum O-4-tert-bütülsiklohegzil-(4-metoksifenil) ditiyofosfonat.

[NH₄][DTPOA6]: Amonyum O-3-fenil-1-propil-(4-metoksifenil) ditiyofosfonat.

[NH₄][DTPOA7]: Amonyum O-3-metil-1-bütül -(4-metoksifenil) ditiyofosfonat.

[NH₄][DTPA8] : Amonyum (3-metil bütül)-(4-metoksifenil) ditiyofosfonat.

[NH₄][DTPA9] : Amonyum -(2-metil propil) -(4-metoksifenil) ditiyofosfonat.

[NH₄][DTPA10]: Amonyum 1-metilpropil -(4-metoksifenil) ditiyofosfonat.

[Ni(DTPOA1)₂]: *trans*bis-[O-3-pentil-(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]nikel(II).

[Ni(DTPOA2)₂]: *trans* bis-[O-1-fenil-1propil-(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]nikel(II).

[Ni(DTPOA3)₂]: *trans* bis-[O-4-tert-bütülbenzil-(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]nikel(II).

[Ni(DTPOA4)₂]: *trans* bis-[O-di-fenilmetil-(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]nikel(II).

[Ni(DTPOA5)₂]: *trans* bis-[O-4-tert-bütülsiklohegzil(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]nikel(II).

[Ni(DTPOA6)₂]: *trans* bis-[O-3-fenil-1-propil-(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]nikel(II).

[Ni(DTPOA7)₂]: *trans* bis-[O-3-metil-1-bütül-(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]nikel(II).

[Ni(DTPA8)₂]: *trans* bis-[(3-metil bütül)-(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]nikel(II).

[Ni(DTPA9)₂]: *trans* bis-[(2-metil propil)-(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]nikel(II).

[Ni(DTPA10)₂]: *trans* -bis[1-metilpropil-(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]nikel(II).

[Ni(Phen)₃][(DTPOA1)₂]: Tris (1,10-fenantrolin) nikel(II) –O-3-pentil –(4-metoksifenil) ditiyofosfonat.

[Ni(Phen)₃][(DTPOA2)₂]: Tris (1,10-fenantrolin) nikel(II) –O-1-fenil-1 propil –(4-metoksifenil) ditiyofosfonat.

[Ni(Phen)₃][(DTPOA3)₂]: Tris (1,10-fenantrolin) nikel(II) –O-4-tert- bütül benzil –(4-metoksifenil) ditiyofosfonat.

[Ni(Phen)₃][(DTPOA4)₂]: Tris (1,10-fenantrolin) nikel(II) –O-di-fenilmetil –(4-metoksifenil) ditiyofosfonat.

[Ni(Phen)₃][(DTPOA5)₂]: Tris (1,10-fenantrolin) nikel(II) –O-4-tert-bütül siklohegzil –(4-metoksifenil) ditiyofosfonat.

[Ni(Phen)₃][(DTPOA6)₂]: Tris (1,10-fenantrolin) nikel(II)–O-3-fenil-1-propil–(4-metoksifenil) ditiyofosfonat.

[Ni(Phen)₃][(DTPOA7)₂]: Tris (1,10-fenantrolin) nikel(II) –O-3-metil-1-bütül –(4-metoksifenil) ditiyofosfonat.

[Ni(Phen)₃][(DTPA8)₂]: Tris (1,10-fenantrolin) nikel(II) –4-metoksifenil -(3-metil bütül) ditiyofosfinat.

[Ni(Phen)₃][(DTPA9)₂]: Tris (1,10-fenantrolin) nikel(II) –4-metoksifenil -(2-metil propil) ditiyofosfinat.

[Ni(Phen)₃][(DTPA10)₂]: Tris (1,10-fenantrolin) nikel(II) –4-metoksifenil -(1-metilpropil) ditiyofosfinat.

1. GİRİŞ

Hennig Brand tarafından 1669'da keşfedilen fosfora çeşitli elementlerin bağlanabilmesi sebebiyle, kendisine olan ilgiyi zaman içerisinde artırmıştır ve artırmaya devam etmektedir. Sonraki yıllarda fosfor elementi, Karbon Kimyası kadar çok fazla olmasa da “Organofosfor Bileşikleri” adı altında kimyada sınıflandırılmış ve yeni fosfor bileşiklerini bu sınıfa kazandırmaya devam etmiştir. Özellikle bu sınıfın kükürt bileşiklerinin alt branşı “Organo-ditiyofosfor Bileşikleri” her ne kadar pis kokulu olsalar da ve araştırmacılar tarafından pek tercih edilmeseler de; endüstride, ziraatte ve tıp alanlarında kendine yer bulmayı başarmış ve yapılan araştırmalar, alınan patentlerle bu alanda önemlerini her geçen gün artırmaya devam etmektedirler. Bu alt sınıftaki bileşikler, yapılarında bulunan iki kükürt atomundan dolayı, periyodik sistemde hemen hemen bütün metallerle kompleks yapabilmektedir. Bu kompleksler değişik koordinasyon sayılarında ve değişik türde oluşurlar.

Bu tezde Lawesson Reaktifi'nin (LR, (2,4-bis(4-metoksifenil)-1,3,2,4-ditiyodifosfetan -2,4-disülfür) daha önceden sentezlenmiş olan ditiyofosfonik (7 Adet) ve ditiyofosfonik asitlerine (3 Adet) ait amonyum tuzları (10 Adet) ve nikel(II) kompleksleri sentezlenmiştir (10 Adet kompleks). Ditiyofosfonik asitler (DTPOA), LR'nin benzen ortamında alkollerle reaksiyonundan (3-pentanol, 1-fenil-1-propanol, 4-tert-bütüldenilbenzil alkol, difenil metanol, 4-tert-bütüldenilsikloheksil alkol, 3-fenil-1-propanol ve 3-metil-1-bütanol) elde edilmiştir. Ditiyofosfonik asitler (DTPA) ise LR'nin Grignard bileşikleriyle (3-metil-1-bütüldenil mağnezyum bromür, 1-Brom-2-metilpropil mağnezyum bromür, *sec*-bütüldenil mağnezyum bromür) argon atmosferinde eterdeki reaksiyonlarından sentezlendi. Daha sonra ham DTPOAn ve DTPAn'ler amonyak gazıyla amonyum tuzlarına (ligandlarına, $[NH_4][DTPOAn]$ ve $[NH_4][DTPAn]$) dönüştürüldü. Bu tuzların $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ etil alkoldeki reaksiyonlarından nikel(II)-ditiyofosfonat $[Ni(DTPOAn)_2]$ ve nikel(II)-ditiyofosfinat $[Ni(DTPAn)_2]$ kompleksleri sentezlendi.

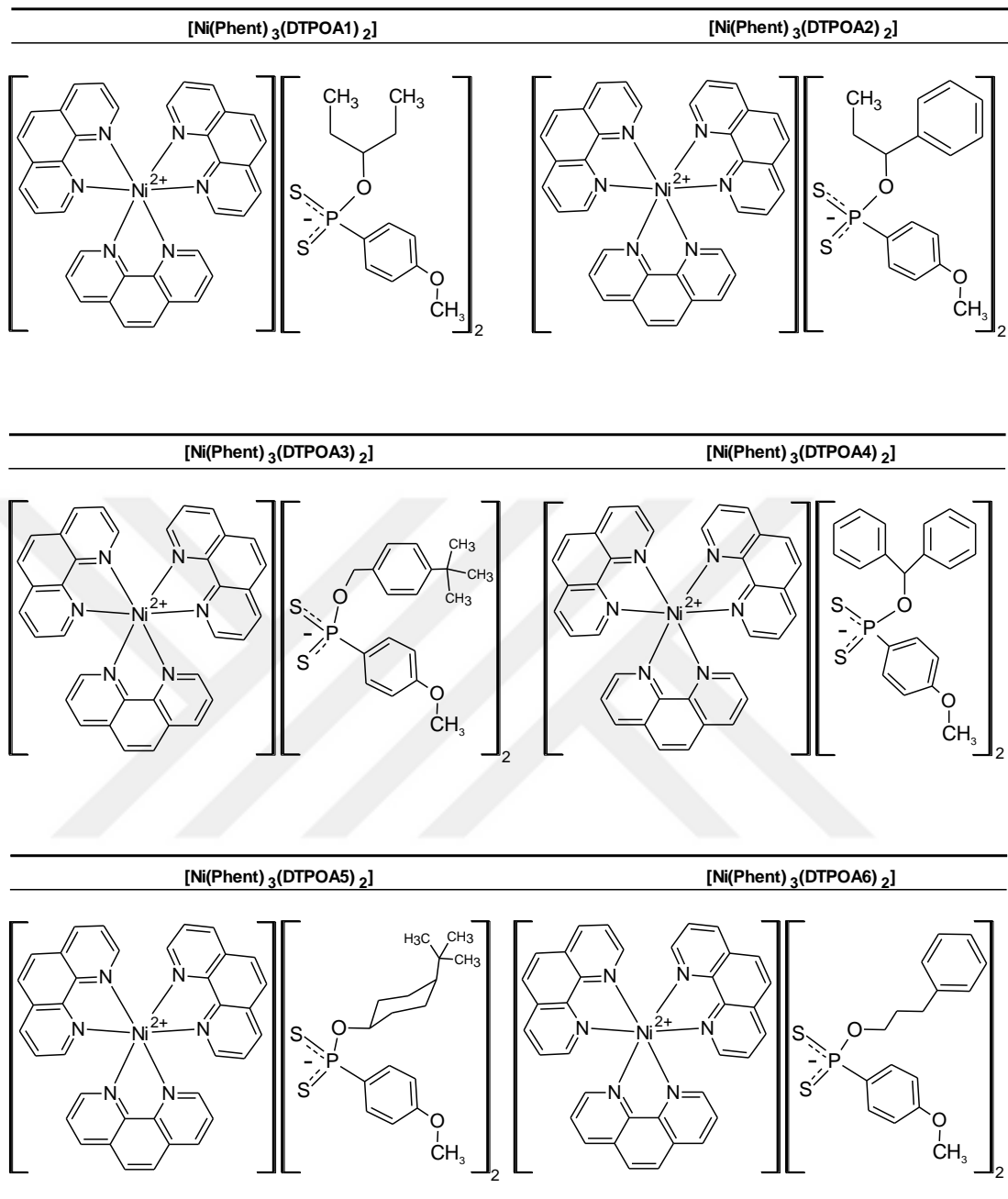
$[Ni(DTPOAn)_2]$ ve $[Ni(DTPAn)_2]$ komplekslerinin 1,10-fenantrolinle (Phen) alkol ortamındaki reaksiyonlarından (1mol Kompleks/3 mol Phen) 7 adet yeni tris(1,10-

fenantrolin)nikel(II)-4-metoksifenil-ditiyofosfonat $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][(\text{DTPOAn})_2]$ ve 3 adet yeni tris(1,10-fenantrolin)nikel(II)-4-metoksifenil-ditiyofosfinat $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][(\text{DTPAn})_2]$ kompleksleri olmak üzere toplamda 10 adet yeni kompleks sentezlendi.

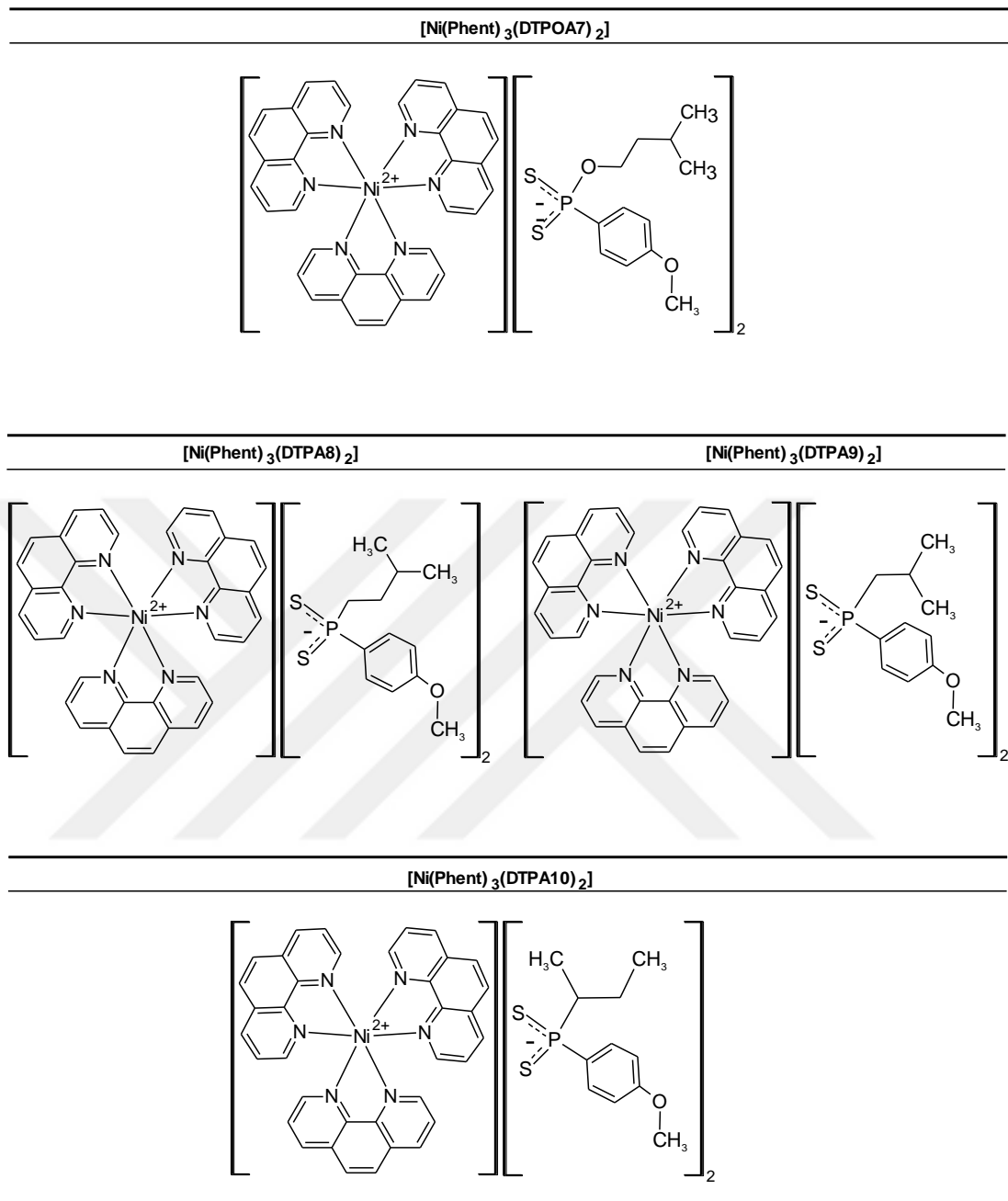
Üniversitemizin Proje Koordinasyon Uygulama ve Araştırma Merkezi tarafından 6602c-Fen/19-271 nolu projesiyle desteklenen bu tezimizde; orjinal ve daha önceden sentezlenmeyen 7 yeni $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][(\text{DTPOAn})_2]$ ve 3 adet yeni $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][(\text{DTPAn})_2]$ kompleksleri sentezlenmiştir. Tez çalışmasında daha önceden sentezlenmiş 10 adet DTPOA ve DTPA; bu asitlere ait 10 amonyum tuzu; bu tuzlara ait 10 nikel kompleksi ve 10 yeni fenantrolin kompleksleri olmak üzere 40 adet bileşik sentezlenmiştir. Komplekslerin yapısal karakterizasyonları, element analizi, FT-IR, RAMAN, kütle spektroskopisiyle, manyetik duyarlılık ölçümleri yapılmıştır.

Bu tezin amacı, literatürde daha önceden sentezlenmemiş yeni $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][(\text{DTPOAn})_2]$ ve $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][(\text{DTPAn})_2]$ kompleksleri sentezlemek ve yapılarını çeşitli spektroskopik yöntemlerle açıklamaktır.

Tez kapsamında sentezlenen komplekslerin yapılarıyla ilgili tez içerisindeki kullanılan kodlar Şekil 1.a. ve Şekil 1.b.'de sunulmuştur.



Şekil 1.a. Tez kapsamında sentezlenen $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][(\text{DTPOAn})_2]$ ve $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][(\text{DTPAn})_2]$ komplekslerinin yapı ve kodları.



Şekil 1.b. Tez kapsamında sentezlenen [Ni(Phen)₃][(DTPOAn)₂] ve [Ni(Phen)₃][(DTPAn)₂] komplekslerinin yapı ve kodları.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Nikel Elementi

Nikel çok sert, gümüş-beyazı bir metaldir. Periyodik cetvelde geçiş metalleri arasında yer almaktadır (Tablo 2.1). Nikel, Mendelyev tablosunda demir gurubunun iki valanslı metalleri arasında, kobaltın yanında yer almıştır. Atom kütleleri 58 (% 67,76), 60 (% 26,16), 61 (% 1,25), 62 (% 3,66) ve 64 (% 1,16) olan izotopları vardır. Nikelin ayrıca yapı olarak elde edilen izotopları da vardır.

Tablo 2.1. Nikel elementinin özellikleri.

Temel özellikleri		Atom özellikleri	
Atom numarası	28	Kristal yapısı	Yüzey merkezli kübik
Element serisi	Geçiş metalleri	Elektronegatifliği	1,91 Pauling ölçeği
Grup, periyot, blok	10, 4, d	İyonlaşma enerjisi	1. 737,1 - 2. 1753,0 - 3. 3395 kJ/mol
Görünüş	Parlak, hafif altın rengi ile karışık metalik ve gümüş	Atom yarıçapı	135 pm
Atom ağırlığı	58.6934 g/mol	Atom yarıçapı (hes.)	149 pm
Elektron dizilimi	[Ar] 3d ⁸ 4s ²	Kovalent yarıçapı	121 pm
		Van der Waals yarıçapı	163 pm
Fiziksel Özellikleri		Diğer özellikleri	
Maddenin hâli	katı	Elektrik direnci	69,3 nΩ·m (20°C'de)
Yoğunluk	8,908 g/cm ³	Isıl iletkenlik	90,9 W/(m·K)
Sıvı hâldeki yoğunluğu	7,81 g/cm ³	Isıl genleşme	13,4 μm/(m·K) (25°C'de)
Kaynama noktası	3186 °K 2913 °C	Mohs sertliği	4,0
Buharlaşma ısısı	377,5 kJ/mol	Vickers sertliği	638 MPa
Isı kapasitesi	26,07 J/(mol·K)	Brinell sertliği	700 MPa

Ergime noktası demirinkine yakın olup 1455°C'dir. Genelde mineral olarak pentlandit olarak adlandırılan demir ve kükürt ile, milerit içinde kükürt ile, nikelin içinde arsenik ile birlikte bulunur. Nikelin oksitlenmeye karşı dayanıklılığı sebebiyle resmi olarak bozuk para imalatında, metalik kimyasal araç ve gereçlerin üretiminde ve Alman gümüşü olarak bilinen birçok alaşımın üretiminde kullanılır. Nikel, tabiatta genelde kobalt elementi ile beraber bulunur. Alaşımlarda (özellikle süper alaşımlar) ve dayanıklı paslanmaz çelik üretiminde oldukça önemlidir. Nikelin oksitlenmiş hali

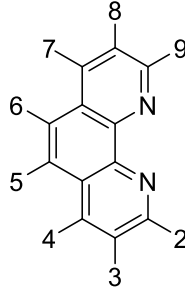
genelde +2 değerlidir. Bununla beraber nikelin 0, +1, +3, +4 değerlikleri de vardır. Nikel MÖ 20 yılına kadar bilinmektedir. Hatta bazı antik Çin eserlerinde, beyaz nikelin Doğu'da MÖ 1400-1600 yıllarında kullanıldığından bahsedilir. Ancak nikelin genelde gümüş ile karıştırılması sebebiyle bu bilgi kesin değildir. Eski paralar üzerinde araştırmalar yapan çağımızın arkeologları asırlarca evvel yapılan Baktrian paralarının nikel ihtiva ettiğini ortaya çıkarmışlarsa da bunları yapanların paranın bileşimine giren metalleri ayrı, ayrı tanımadıkları kabul edilmektedir. Nikel içeren mineraller cama yeşil renk vermek için de kullanılmıştır.

Nikel 1751'de İsveçli Baron Axel Fredrik Cronstedt bakırı nikolitten ayırmaya çalışırken, nikeli elde etti. Saf nikelden yapılmış olan bozuk paralar ise ilk defa 1881'de İsviçre'de üretildi. Kullanılmaya başlaması için aradan 73 sene geçmiş ve ilk metalürjik tesis 1824'de Avusturya'lı Gersdorff tarafından kurulmuştur. Ancak, nikel endüstrisinin gelişmesi ve nikelin diğer metaller arasındaki yerini alabilmesi 1865'de Garnier tarafından yeni kaledonyadaki önemli maden yataklarının bulunmasından sonra olmuştur. Bugün nikel endüstride demirden sonra en çok kullanılan metal haline gelmiştir.

Nikel paslanmaz çelik, mıknatıs, bozuk para ve özel alaşımlar gibi birçok endüstriyel ve son kullanıcı ürünlerinde kullanılmaktadır. Ayrıca cama yeşil renk vermek amacıyla da kullanılmaktadır. Nikel her şeyden önce bir alaşım metalidir. Bu nedenle alaşım olarak birçok kullanım alanı mevcuttur. Bu alaşımlar bakır, krom, alüminyum, kurşun, kobalt, gümüş ve altın ile yapılan alaşımlardır. Nikel ayrıca bozuk paraların üretiminde ve dekoratif gümüş yerine kullanılmaktadır [1].

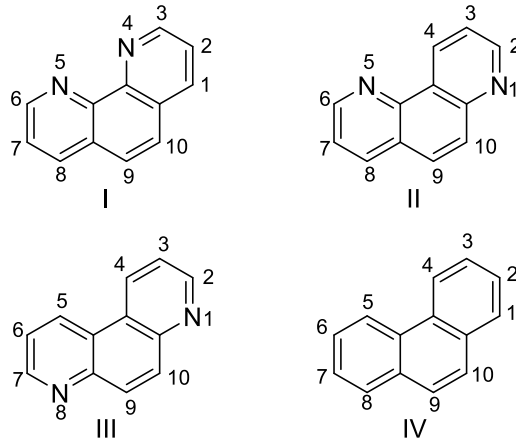
2.2. Fenantrolin

Fenantrolin (Phen) heterosiklik bir organik bileşiktir. Şekil 2.1.'de gösterildiği gibi heterosiklik halka sistemlerini ifade etmek için kullanılan isimdir. Bu bileşiğin diğer isimleri ise; 4,5-diazafenantren ve o-fenantrolindir [2]. Bileşiğin kapalı formülü $C_{12}H_8N_2$ olup molekül kütlesi 180,3 g/mol'dür. Suda çözünürlüğü az olsa da organik çözücülerde kolay çözülebilen beyaz bir katıdır.



Şekil 2.1. 1,10-fenantrolinin açık yapısı.

Koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılır ve çoğu metal iyonuyla güçlü kompleksler oluşturur [3]. *o*-Fenilendiaminin gliserolle Skraup reaksiyonundan sentezlenebilmektedir [4]. Bu heterosiklik aromatik bileşikler, fenantren halka sistemindeki karbon ve hidrojen (-CH) atomlarının yerine azot atomunu içeren “-N=” fonksiyonel gruplarının gelmesiyle oluşmaktadır. Bu yüzden azot atomlarının değişik yerleşmesine göre fenantrolin [4,5-diazafenantren (I yapısı), 1,5-diazafenantren (II yapısı) ve 1,8-diazafenantren (III yapısı)] değişik türde isimlendirilirler (Şekil 2.2.). Bu isimlendirmede IV nolu açık yapı esas alınarak yapılır. I, II ve III numaralı yapılar genel olarak fenantrolin olarak isimlendirilirler. Aynı yapılar *o*-, *m*- ve *p*- fenilendiaminden sentezlendiği için heterosiklik bu yapılar *o*-fenantrolin, *m*-fenantrolin ve *p*-fenantrolin olarakta isimlendirilebilirler.



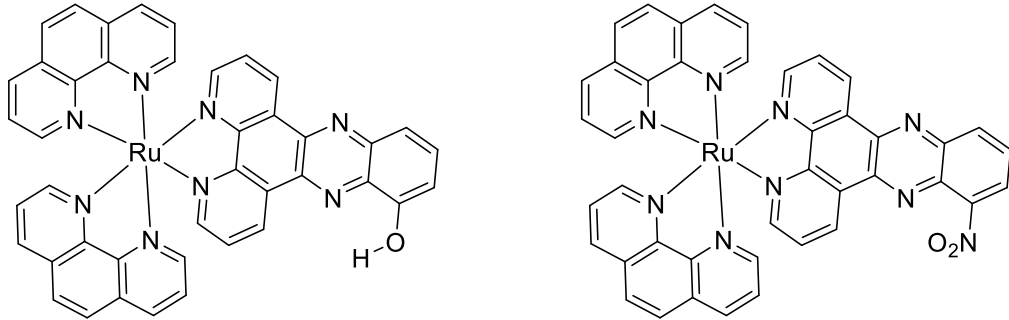
Şekil 2.2. Fenantrolin içerikli çeşitli halka sistemlerine ait yapılar.

Koordinasyon özellikleri bakımından, fenantrol çift dişli bir liganttır ve 2,2'-bipiridine (bipy) benzer, ancak şelatlama azot donörleri önceden organize edildiğinden metalleri daha sıkı bağlar. Fenantrolin bipy'den daha zayıf bir donördür

[5]. Kuvvetli şelatlama özelliğinden dolayı büyük moleküler yapılarda metallerle kararlı kompleksler oluştururlar. Bu kararlı kompleksler alan etkili transistörler, ışık yayan diyotlar (LED), lazerler ve fotovoltaik piller gibi birçok elektronik cihazın tasarımında pratikte kullanılmaktadır [6-8]. Yüksek yük transfer hareketliliği sebebiyle, lüminesans bazlı optik sensörlerin geliştirilmesinde; mor ötesi bölgedeki güçlü soğurma ve parlak ışık yayma özelliğinden dolayı kullanılmaktadır [9]. Ayrıca bazı türevlerinin çok yönlü bir molekül olması bakımından, optik elektrik özellikler gösteren malzemelerin elde edilmesinde kullanılmaktadır [10]. 1,10-Fenantrolin komplekslerinin biyo-aktif özellikleri de bilinmektedir. 1,10-fenantrolin-bakır(II) kompleksleri ve türevlerinin antimikrobiyal etkilerinin yanında kanser ve tümör oluşumunu önleme özellikleri de bilinmektedir [11]. Ferroin analogunun $[\text{Ru}(\text{Phen})_3]^{2+}$ uzun zamandan beri biyoaktif olduğu bilinmektedir [12].

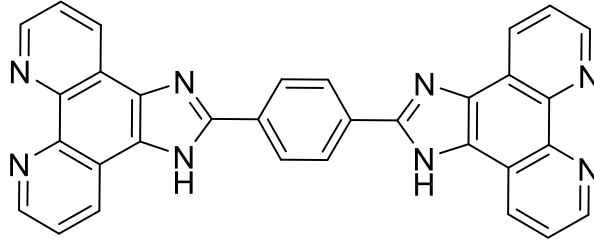
2.2.1. 1,10-Fenantrolin Kompleksleri

Fenantrolinin rutenyum içerikli $[\text{Ru}(\text{Phen})_2(6\text{-OH-dppz})]^{+2}$ ve $[\text{Ru}(\text{Phen})_2(6\text{-NO}_2\text{-dppz})]^{+2}$ kompleksleri sentelenerek (Şekil 2.3.) komplekslerin elektrokimyasal analizleri yapılarak indirgen ve yükseltgen davranışları araştırılmıştır [13].



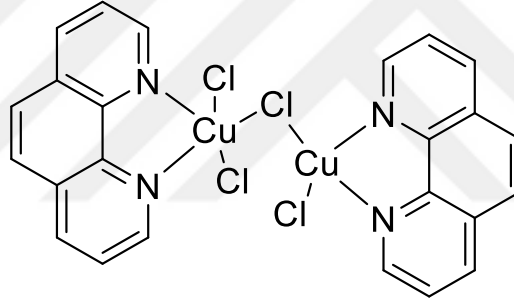
Şekil 2.3. $[\text{Ru}(\text{Phen})_2(6\text{-dppz-OH})]^{+2}$ ve $[\text{Ru}(\text{Phen})_2(6\text{-dppz-NO}_2)]^{+2}$ rutenyum kompleksleri.

Diğer bir fenantrolin kompleksi 1,3-bis-(1,10)-fenantrolin-(5,6-d)imidazol-2-il ligandının (Şekil 2.4.) fenantrolin Ru(II) kompleksinin sentezidir. Bu bileşiğin asidik ve bazik özellikleri bu çalışmada araştırılmıştır [14].



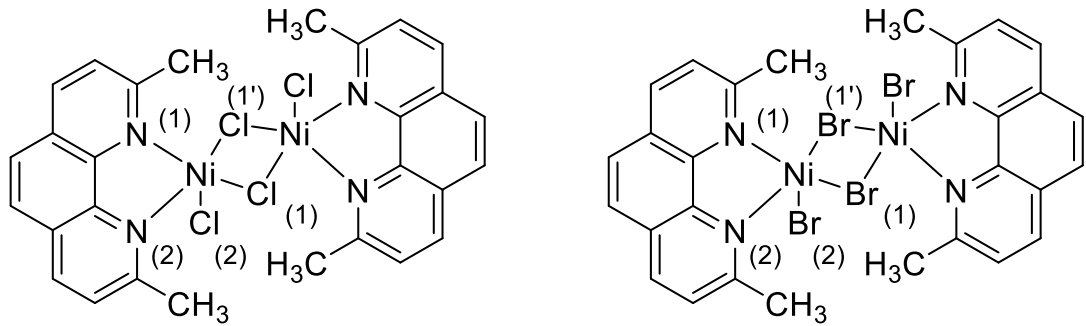
Şekil 2.4. 1,3-bis(1,10)fenantrolin-(5,6-d)imidazol-2il-benzen bileşiğinin molekül yapısı.

Bazı bakır 1,10-fenantrolin kompleksleri dimerik yapıdadır [15]. Cu(II), klor köprüleri üzerinden dört koordinasyonlu ve bozulmuş kare düzlem yapıda olduğu görülmüştür (Şekil 2.5.). Ayrıca beş koordinasyonlu Cu(II) bozulmuş kare piramit yapısında olduğu X-ışını kırınım metresi ile açıklanmıştır.



Şekil 2.5. Dört koordinasyonlu $[Cu_2(Phen)_2Cl_4]$ kompleksinin yapısı.

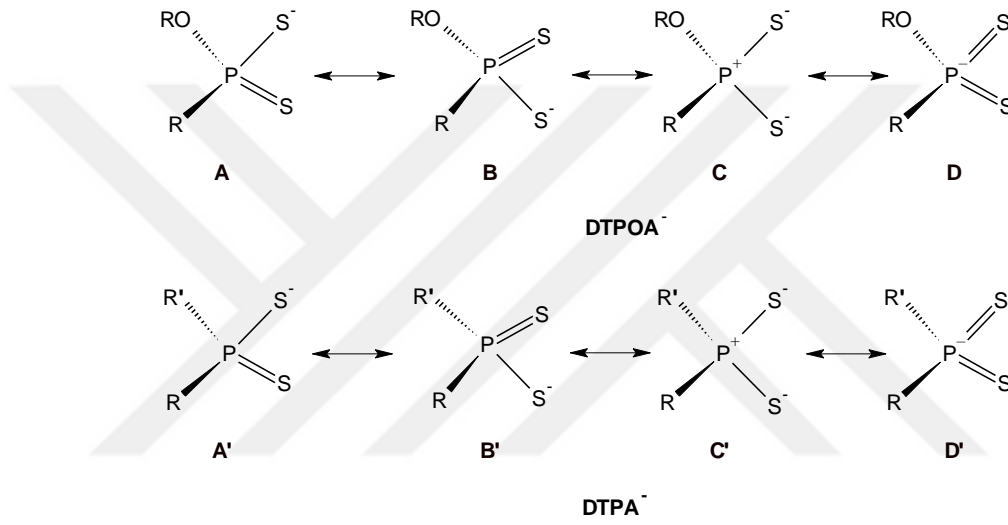
Bazı Nikel 2,9-dimetil-1,10-fenantrolin komplekslerinin de dimerik yapıda olduğu bilinmektedir (Şekil 2.6.). Bu durumda nikel, brom veya klor köprüleri üzerinden koordine olmuş ve yapının üçgen çift piramit olduğu görülmüştür [16].



Şekil 2.6. Ni(II)-2,9-dimetil-1,10-fenantrolin kompleksinin molekül yapısı.

2.3. Fosfor-1,1-ditiyolat ligandları

Organo-ditiyofosfor bileşiklerinin bilinen en önemli üyesi fosfor-1,1-ditiyolatlardır. Ditiyofosfonat (DTPOA⁻) ve ditiyofosfinat (DTPA⁻) ligandları fosfor-1,1-ditiyolat ligandları olarak bilinirler. Bu ligandların yapılarında bulunan PS₂ grubu, metallerle değişik türde ve çeşitli koordinasyonlarda kompleksler oluştururlar (Şekil 2.7.) [17-19]. Değişik türde yapılarının sebebi PS₂ grubunun rezonans yapılarından kaynaklanmaktadır.



Şekil 2.7. Ditiyofosfonat ve ditiyofosfinat ligandlarına ait rezonans yapıları.

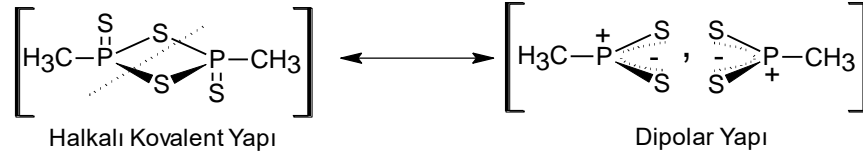
DTPOA⁻ ve DTPA⁻ ligandlarındaki PS₂ bulunan elektronların bu bağlar boyunca sürekli yer değiştirmesiyle oluşan negatif yük, kükürt atomlarına dağılmıştır. Bu yüzden metale bu kükürt atomları tekli veya ikili bağlanarak koordinasyon bileşimini oluştururlar. Bu çeşit bağlanmalar ayrıca metal iyonunun (Lewis asidinin) özelliğiyle de ilgilidir [20-22].

2.3.1. Fosfor-1,1-ditiyolat ligandlarının Sentez Yöntemleri

2.3.1.1. Tiyonofosfin disülfürlerinin Nükleofilik Katılma Reaksiyonundan Ditiyofosfonik Asitlerin DTPOA ve Ditiyofosfinik Asitlerin DTPA sentezi

Tiyonofosfin disülfürlerin yapıları halkalı kovalent veya dipolar şeklinde olabilmektedir [23]. İyonik yapıdaki dipolar yapısında, alkol veya karbo anyon gibi

nükleofiller, yapının elektrofilik merkezi-kısmi pozitif yüklü fosfor atomuna atak ederler. Böylece istenilen türdeki organo-ditiyofosfor bileşiği sentezlenmiş olur (Şekil 2.8.).

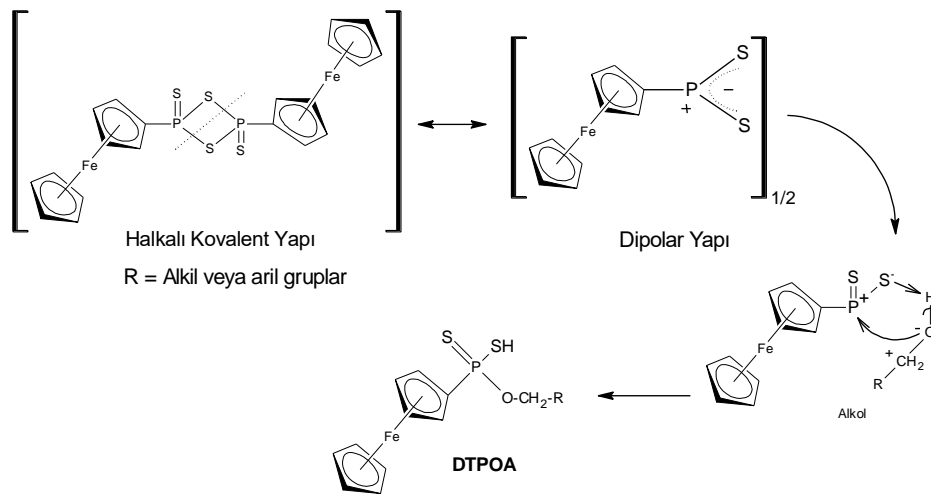


Şekil 2.8. Tiyonofosfin disülfürlerin yapıları.

Fosfor-1,1-ditiyolat ligandlarının sentezinde bu yöntem daha az uğraştırıcı ve pratik olması bakımından bilim insanları tarafından çok tercih edilmektedir. İlk basamakta bu bileşiklerin önce asitleri sentezlenir. Daha sonra ham asitler tuzlarına dönüştürülür.

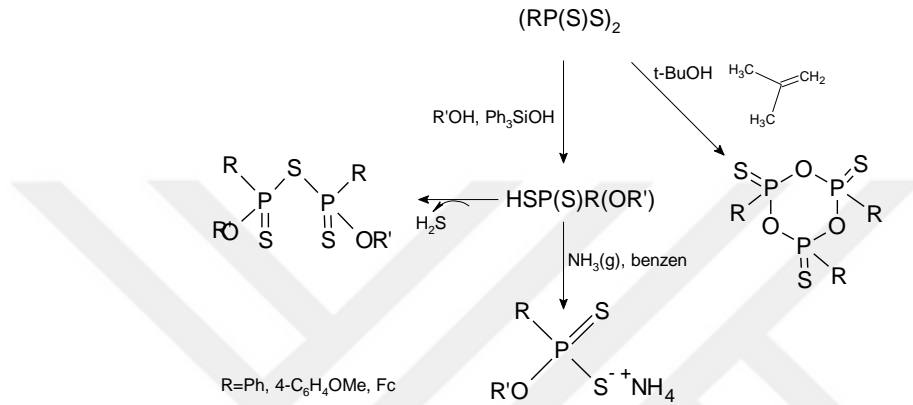
2.3.1.1.1. Ditiyofosfonik Asitlerin (DTPOA) Sentezi

DTPOA'lerin sentezinde reaksiyon mekanizmasını, Şekil 2.9'da gösterildiği gibi, "ferrosenil Lawesson reaktifine (Tiyonofosfin disülfürün bir diğer analogu) alkol atak etmesi durumunda alkolün oksijenine ait serbest elektron çiftleri elektrofil merkez fosfor atomuna atak etmesi şeklinde DTPOA oluşur" şeklinde açıklayabiliriz [24].



Şekil 2.9. Dipolar yapıdaki bir tiyonofosfin disülfüre alkol atak etmesiyle DTPOA oluşumuna ait önerilen reaksiyon mekanizması.

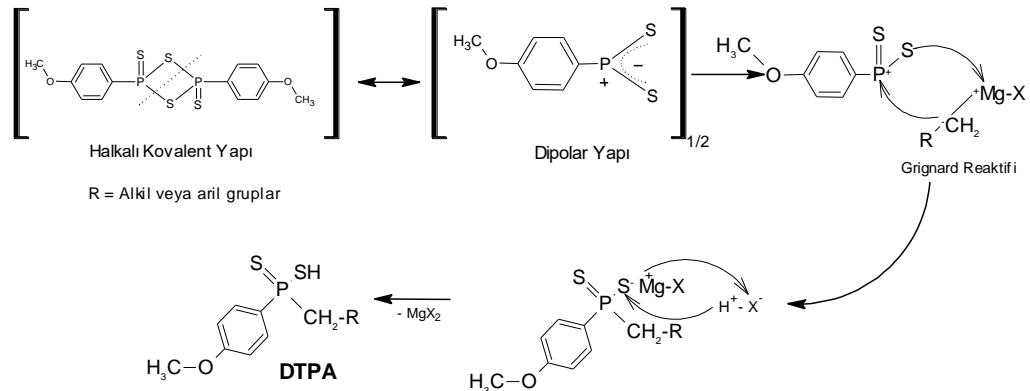
Tiyonofosfin disülfürlerin $[(RP(S)S)_2]$ sadece alkollerle değil, silanoller ya da trialkilsilil alkollerle reaksiyonundan ditiyofosfonik asitleri ve türevleri sentezlenir. Alkolün tersiyer bütül alkol olması durumunda, eliminasyonla yan ürünler oluşmaktadır. Sentezlenen ditiyofosfonik asitler amonyak gazından geçirilerek amonyum tuzları halinde sentezlenebilirler. Asitlerde reaksiyon 100°C üzerinden gerçekleşirse H_2S eliminasyonu ile diğer yan ürünler oluşmaktadır (Şekil 2.10.) [24].



Şekil 2.10. Ditiyofosfonik asit sentez reaksiyonu.

2.3.1.1.2. Ditiyofosfinik Asitlerin (DTPA) Sentezi

Şayet Şekil 2.11.'de gösterildiği gibi, LR gibi bir Tiyonofosfin disülfürüne bir karbo anyon atak ederse, karbo anyonun negatif yüklü kısmı elektrofil merkez fosfor atomuna atak etmesiyle de DTPA oluşur.



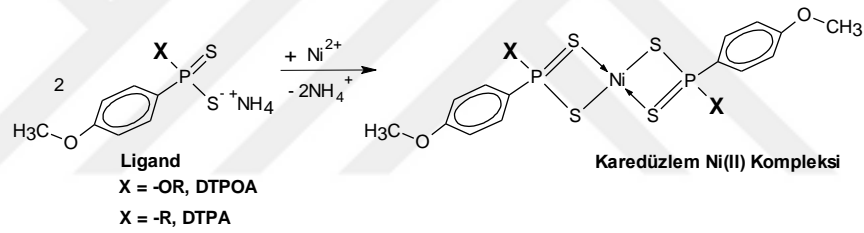
Şekil 2.11. Dipolar yapıdaki bir tiyonofosfin disülfüre bir karbo anyon nükleofilinin atak etmesiyle DTPA oluşumuna ait önerilen reaksiyon mekanizması.

Bu metot halen bilinen ve kullanılan bir metottur. Genel olarak diğer yöntemlere göre kolay ve yüksek bir verimle asit ele geçer. Elde geçen asitlerin çoğu yağ kıvamındadır. Polar çözücülerde çözünürler. Amonyum tuzuna dönüştürmek için benzen ortamına alınır sonra amonyum tuzuna dönüştürülüp kristallendirilir. İstenirse seyreltik mineral asitleriyle DTPA açığa çıkarılıp yeniden saflaştırılabilir [25].

2.3.2. Fosfor-1,1-ditiyolat Nikel Kompleksleri

Fosfor-1,1-ditiyolat Nikel(II) komplekslerinden, DTPOA Ni(II) kompleksleri en yaygın bilinen kompleksleridir [26-30]. DTPA Ni(II) kompleksleri, DTPOA Ni(II) komplekslerine göre daha az çalışılmıştır [31-36].

Genel olarak Ni(II)-DTPOA ve Ni(II)-DTPA kompleksleri tek çekirdekli ve kare düzlem bir geometriye sahiptir (Şekil 2.12.).

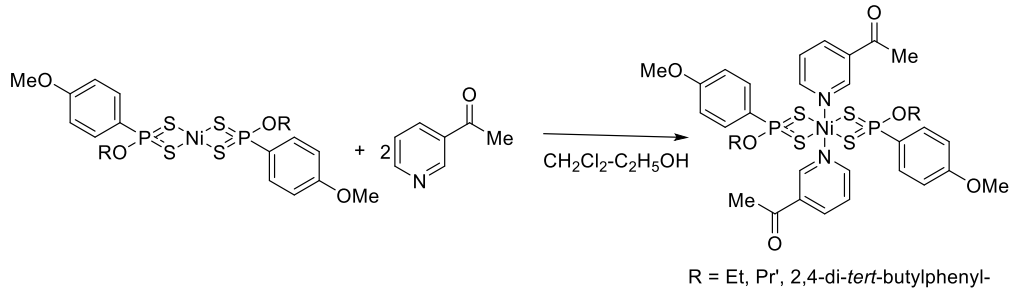


Şekil 2.12. Ni(II)-DTPOA komplekslerinin sentez reaksiyonu.

2.3.2.1. Karışık Dönör Ligandlı Fosfor-1,1-ditiyolat Nikel Kompleksleri

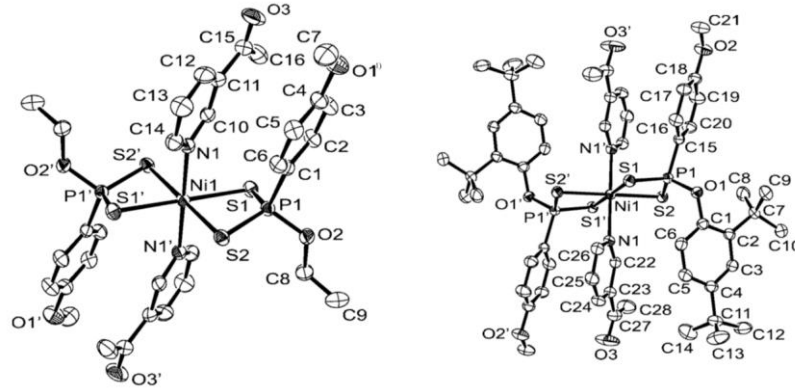
2.3.2.1.1. Karışık Dönör Ligandlı Nikel(II)-DTPOA Kompleksleri

Dört koordinasyonlu kare düzlem Nikel(II)-DTPOA kompleksleri dsp^2 hibrit yapısındadır ve nikel Lewis bazlarıyla koordinasyon sayısını doyurarak d orbitallerine fazladan elektron alıp koordinasyon sayısı artırabilir. Bu tür komplekslere bilinen en iyi örnek altı koordinasyonlu piridin Nikel(II)-DTPOA kompleksleridir (Şekil 2.13.). Bu kompleksler düzgün sekiz yüzlü yapıda olup paramanyetik özelliktedirler [37].



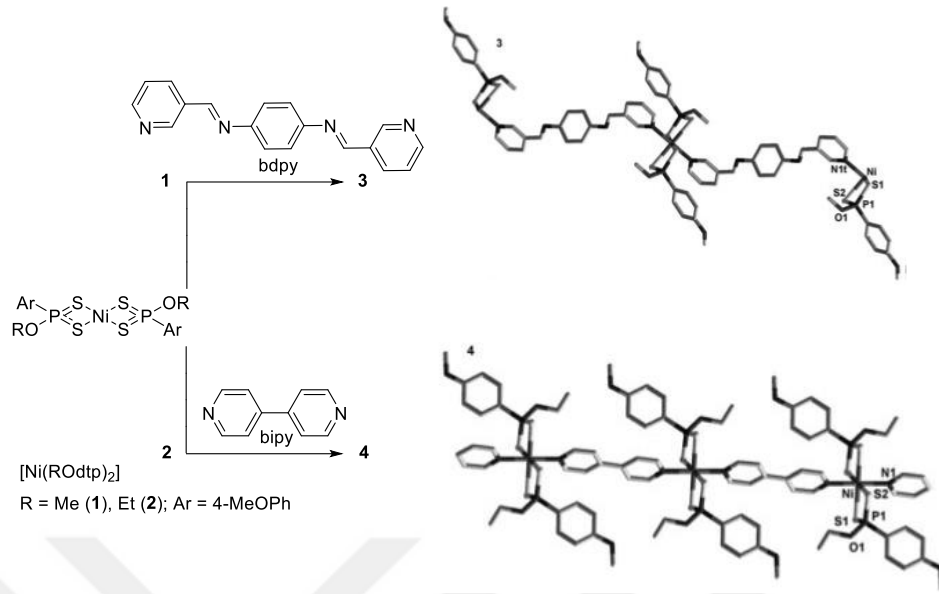
Şekil 2.13. Altı koordinasyonlu Ni(II)-DTPOA kompleksinin sentez reaksiyonu.

Bu kompleksin kristal yapısı aydınlatılmış olup, molekülün geometrisi karedüzlem yapıdaki Ni(II) kompleksine 4-asetil piridin ligandı katılarak oktahedral geometride yapıyı oluşturmuştur (Şekil 2.14.).



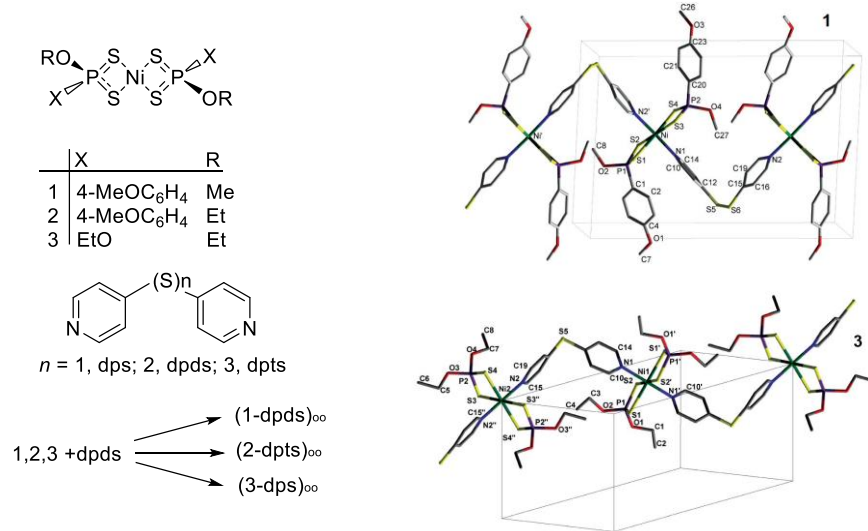
Şekil 2.14. 4-asetil piridin Ni(II)-DTPOA komplekslerinin ORTEP diyagramı.

Diğer bir Nikel(II)-DTPOA kompleksinin N,N'-bis-(3-pyridinylmethylene)benzene-1,4-diamine (bdpy) ligandıyla oluşturduğu düzgün sekiz yüzlü Ni(II)DTPOA kompleksidir (Şekil 2.15.). Şayet komplekse ligand olarak 4,4'-bipiridin (bipy) bağlanırsa bu durumda kompleks zig-zag polimerik zincirli yapıyı oluşturmaktadır [38].



Şekil 2.15. Ni(II)-DTPOA'in monomerik bdpy ve polimerik bipy komplekslerinin yapıları ve sentez reaksiyonları.

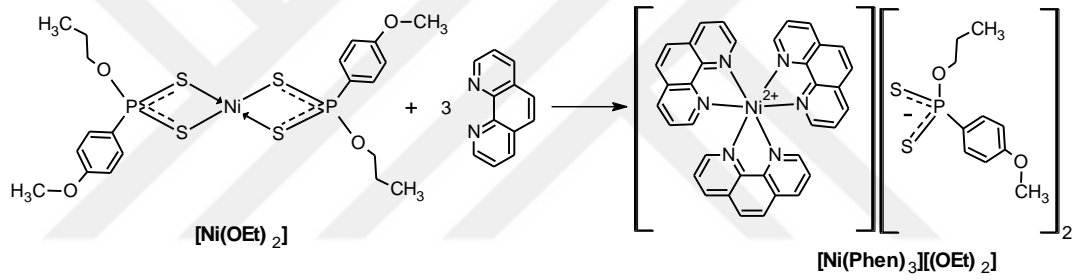
Düzgün sekiz yüzlü polimerik zincirli Ni(II)-DTPOA kompleksine diğer bir örnek (Şekil 2.16.) 4,4'-dipyridyldisulfide (dpds), 4,4'-dipyridylmonosulfide (dps) ve 4,4'-dipyridyltrisulfide (dpts) ligandlarının oluşturduğu kompleksler verilebilir [39].



Şekil 2.16. Ni(II)-DTPOA'in polimerik altı koordinasyonlu komplekslerinin yapıları ve sentez reaksiyonları.

Organo-ditiyofosfor bileşikleri üzerinde birçok araştırma yapan Romanyalı Bilim İnsanı Ionel Haiduc, O-metil-(4-metoksifenil)ditiyofosfonato ligandından yola çıkarak O-metil-(4-metoksifenil)ditiyofosfonato-M(II) kompleksleriyle (M(II)=Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, Sn) çeşitli Lewis bazlarının reaksiyonlarından değişik metal merkezli kompleksler sentezlemiştir. Bu ligandın ayrıca Fe(II) ve iyonik Ni(II) fenantrolin komplekslerini sentezleyerek elektronik ve termal özelliklerini incelemiştir [40].

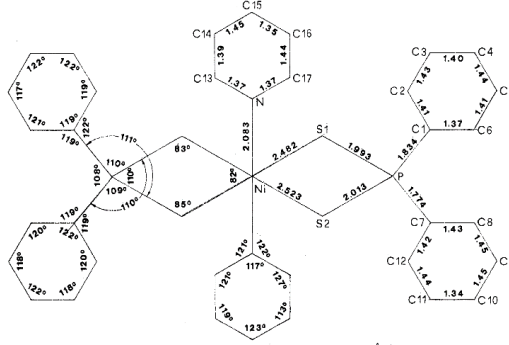
Karakuş ve arkadaşları tris(1,10-fenantrolin)nikel(II)-O-etil(4-metoksifenil)ditiyofosfonat kompleksinin yapısını çeşitli spektroskopik yöntemlerle açıklamıştır (Şekil 2.17.). Ancak kompleksin paramanyetik özellikte olmasından dolayı NMR spektrumuyla yapısı açıklanamamıştır [41].



Şekil 2.17. Tris (1,10-fenantrolin) nikel (II) – bis [O-etil -(4-metoksifenil) ditiyofosfonato] kompleksinin sentez reaksiyonu.

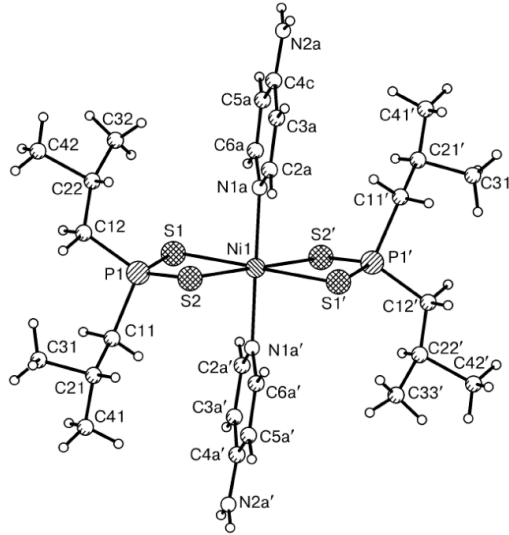
2.3.2.1.2. Karışık Döner Ligandlı Nikel(II)-DTPA Kompleksleri

Kare düzlem ditiyofosfinik asit Ni(II) kompleksleri, ditiyofosfonik asit Ni(II) kompleksleri gibi piridin Lewis bazlarıyla koordinasyon sayısını altıya tamamlayabilir [42] (Şekil 2.18.). Bu durumda yapı DTPOA komplekslerine benzer şekilde düzgün sekiz yüzlü şeklini alır [43].



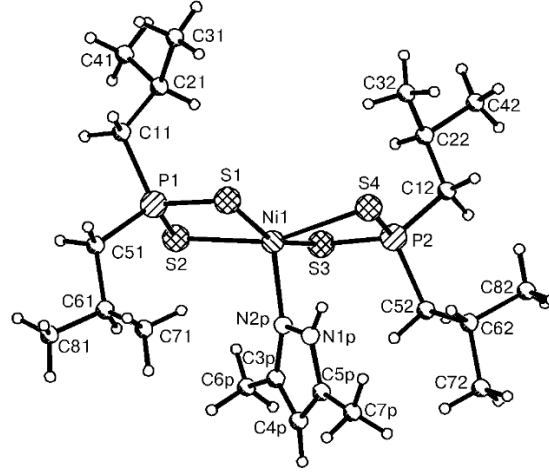
Şekil 2.18. {Bis-piridin-bis-[(difenil)dityofosfinato]} nikel(II) kompleksinin yapısının, sentezlendiği yıllarda gösterilen bağ açıları ve bağ uzunlukları.

[(di-*iso*-bütil)dityofosfinat]Ni(II) kompleksinin 4-amino piridinle reaksiyonunda ele geçen yapısı {Bis-4-aminopiridin-bis-[(di-*iso*-bütil)dityofosfinato]} nikel(II) kompleksinin ([Ni(4-NH₂Py)₂(*iso*-Bu₂PS₂)₂]) yapısı da düzgün sekiz yüzlüdür (Şekil 2.19.) [44].



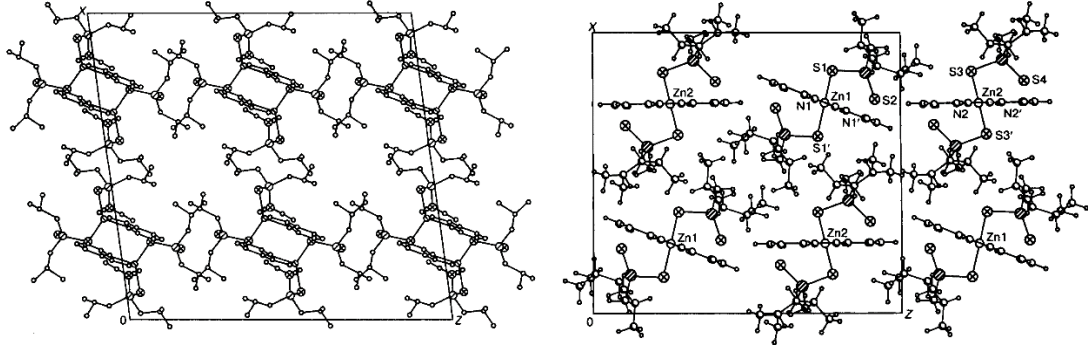
Şekil 2.19. [Ni(4-NH₂Py)₂(*iso*-Bu₂PS₂)₂] kompleksinin yapısı.

Ni(II)-DTPA kompleksleri Lewis bazlarıyla altı koordinasyonlu kompleks yapabildiği gibi ayrıca yine Lewis bazlarıyla beş koordinasyonlu komplekslerde yapabilmektedirler. Şekil 2.20. [(di-*iso*-bütil)dityofosfinat]Ni(II) kompleksinin 3,5-dimetil pirazol ligandıyla 5 koordinasyonlu kompleks görülmektedir [45].



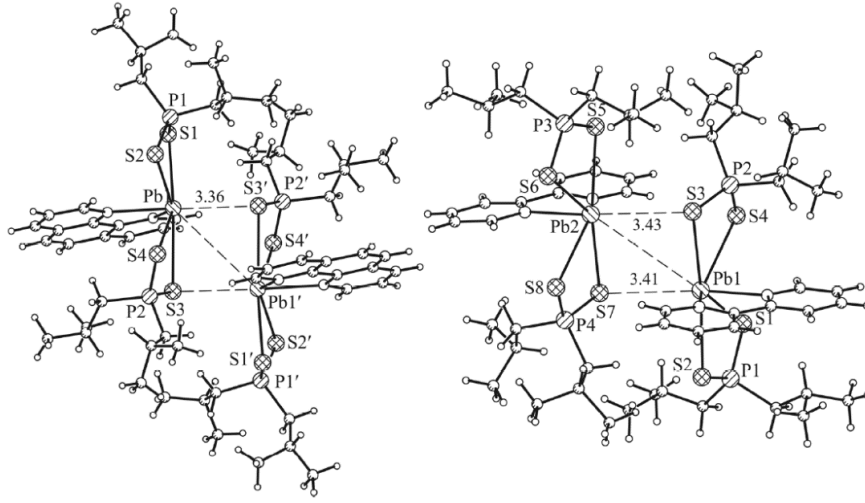
Şekil 2.20. $[\text{Ni}(3,5(\text{Me})_2\text{Pyr})(\text{iso-Bu}_2\text{PS}_2)_2]$ kompleksinin yapısı.

DTPA Fenantrolin kompleksleriyle ilgili çalışmalar DTPOA'lerin çalışmalarına göre azda olsa vardır. Klevtsova ve arkadaşları {bis-(1,10-fenantrolin)-[bis-(di-*iso*-bütil)ditiyofosfinat çinko(II)]}, $[\text{Zn}(\text{Phen})\{(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{PS}_2\}_2]$ kompleksinin yapısını X ışınları kırınım metresiyle aydınlatmıştır (Şekil 2.21.). $[\text{Zn}_2\{(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{PS}_2\}_2]$ dimerik yapıda iken, fenantrolin kompleksinde yapı monomeriktir. Yapıda 1 mol fenantrolin ligandı merkez atomu Zn'ya koordine olmuştur [46].



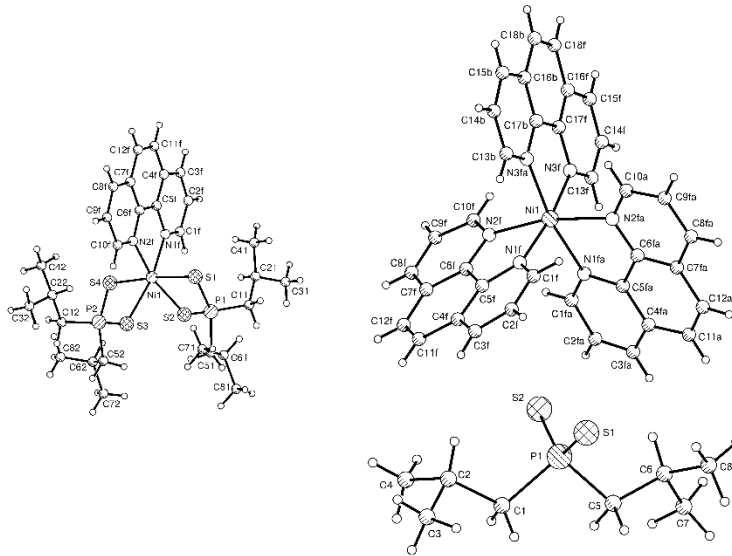
Şekil 2.21. $[\text{Zn}(\text{Phen})\{(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{PS}_2\}_2]$ kompleksinin birim hücresi.

Aynı araştırma grubu, Pb(II)-DTPA fenantrolin kompleksleriyle ilgili diğer çalışmasında Pb(II) fenantrolin kompleksinin yapısının monomerik olduğunu X ışınları kırınım metresiyle aydınlattı [47]. Ancak merkez atomu Pb(II)'ye koordine olan 1 mol fenantrolin içeren kompleks diğer Pb(II) fenantrolin DTPA kompleksiyle dimerik yapıyı oluşturmaktadır (Şekil 2.22.).



Şekil 2.22. Dimerik $[\text{Pb}(\text{Phen})\{(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{PS}_2\}_2]_2$ kompleksinin X ışını ile aydınlatılmış kristal yapısı.

Klevtsova ve arkadaşları $[\text{Ni}\{(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{PS}_2\}]$ kompleksinin değişik mol oranlarındaki fenantrolinin reaksiyonuyla $[\text{Ni}(\text{Phen})\{(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{PS}_2\}_2]$ ve $[\text{Ni}(\text{Phen})_3](i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{PS}_2)_2$ komplekslerini sentezlemişlerdir [48]. X-ışınıyla aydınlatılan yapılarda $[\text{Ni}(\text{Phen})\{(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{PS}_2\}_2]$ kompleksinin nötral kompleks olduğu $[\text{Ni}(\text{Phen})_2](i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{PS}_2)_2$ kompleksinin iyonik kompleks olduğu görülmüştür (Şekil 2.23.).



Şekil 2.23. $[\text{Ni}(\text{Phen})\{(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{PS}_2\}_2]$ ve $[\text{Ni}(\text{Phen})_2](i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{PS}_2)_2$ komplekslerinin X ışını kristal yapıları.

2.3.3. Dönor İçerikli Metal-DTPOA ve Metal-DTPA Komplekslerinin Manyetik Duyarlılıkları

Hareketli elektrik yükleri çevrelerinde bir manyetik alan oluşturur. Bunun gibi hareket eden negatif yüklü bir parçacık olan elektron da çevresinde bir manyetik alan oluşturarak belirli bir manyetik momente sahip olur. Elektronun orbitalde ve kendi eksenine etrafında olmak üzere iki tür hareketi bulunduğundan orbital açısal momentumu ve spin açısal momentumu vardır. Bu açısal momentum vektörleri doğrultusunda orbital ve spin manyetik moment vektörleri oluşur. Manyetik momentler birbirleri ile etkileşerek atom veya molekülün enerji düzeyini tanımlayan toplam momenti meydana getirirler. Yani herhangi bir atom veya iyonun manyetik özellikleri bu iki momentin birleşiminden kaynaklanır. Elektronun kendi eksenine etrafındaki hareketinin spin yönüne (+1/2 veya -1/2) bağlı olarak meydana gelen spin manyetik momentlerinin yönü farklıdır. Bu nedenle elektronun çevresinde oluşturduğu manyetik alan, spin yönüne bağlı olan mıknatıs manyetik alanı gibi düşünülebilir. Bu nedenle ters spinli iki elektron birbirini elektrostatik olarak iterken manyetik olarakda çeker. Paralel spinli iki elektron ise birbirlerini hem elektrostatik hem de manyetik olarak iter.

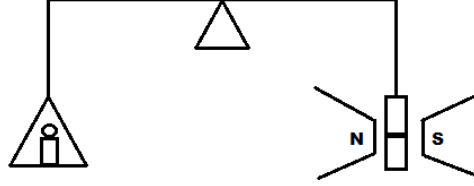
Komplekslerin manyetik momenti ölçülerek tek elektron sayısını bundan da geometrisine geçilebilir. Paramanyetizm eşleşmemiş elektronların spin ve orbital hareketlerinden kaynaklanır. Tek elektron sayısı arttıkça paramanyetik özellikte artar. Diyamanyetizma, paramanyetizmadan oldukça zayıftır. Bu nedenle eşleşmemiş elektron içeren bir madde manyetik alana konulduğunda manyetik alan tarafından çekilir yani paramanyetik davranır. Manyetik duyarlılık, manyetik alanda bir maddeye etki eden kuvvet ölçülerek belirlenir. Paramanyetik madde manyetik alan tarafından çekildiğinden normalden daha ağır tartılır. Bu fark manyetik duyarlılığın ölçüsüdür. Manyetik duyarlılık genelde molar duyarlılık ile belirtilir. Paramanyetizmaya neden olan eşleşmemiş elektron, spininden dolayı bir spin açısal momentuma ve orbital hareketlerinden dolayı bir orbital açısal momentuma sahiptir. Her iki momentumdan ortaya çıkan manyetik momentlerin toplamı paramanyetik momenti verir.

Teorik paramanyetik özellik

$$\mu_{\text{eff teorik}} = \sqrt{n \cdot (n+2)}$$

n= Eşlenmemiş elektronların sayısı

formülüyle hesaplanır. Deneysel paramanyetik özellik ($\mu_{\text{eff deneysel}}$) ise Gouy terazisinde ölçülür (Şekil 2.24.).



Şekil 2.24. Gouy terazisinin basit çalışma prensibi.

X_g =gram süsseptibilite (duyarlılık)

X_m = molar süsseptibilite (duyarlılık)

$$X_g = C \cdot l \cdot (R - R_0) / 10^9 \cdot (m_d - m_b)$$

$$X_m = X_g \cdot M_A$$

$$\mu_{\text{eff deneysel}} = 2,83 \sqrt{X_M \cdot T}$$

C= Ölçüm yapılan manyetik alanın şiddeti T= Sıcaklık (K)

m_b = Tüpün kütlesi

m_d = Tüp içindeki kompleksin kütlesi

R = Cihazdan tüpün okunan değeri.

l=Tüpün içindeki maddenin yüksekliği

R_0 = Ölçümü yapılacak kompleksin cihazdan okunan değeri.

Lewis bazı içeren Ni-DTPOA ve Ni-DTPA komplekslerinde metalin d orbitallerindeki eşlenmemiş elektronlar manyetik alandan etkilenir ve paramanyetik özellik gösterirler. Aşağıda bazı Lewis bazlarını içeren Ni-DTPOA ve Ni-DTPA komplekslerine ait deneysel olarak bulunan μ_{eff} değerleri BM olarak Tablo 2.2’de sunulmuştur.

Tablo 2.2 Lewis bazlarını içeren Ni-DTPOA ve Ni-DTPA komplekslerine ait deneysel manyetik duyarlılık değerleri

Kompleks	$\mu_{\text{eff}}^{\text{deneysel}}$	Kaynak
[Ni(Phent) ₃][(O-cy-Pentil)(Anisol) ₂ P(S)S) ₂]	2,60	49
[Ni(DMGH) ₂ (2,4-Me ₂ Ph) ₂ P(S)S) ₂]	2,90	50
[Ni(en) ₂ (2,4-Me ₂ Ph) ₂ P(S)S) ₂]	3,05	
[Ni(1,2-pr-diamin) ₂ (2,4-Me ₂ Ph) ₂ P(S)S) ₂]	3,06	
[Ni(1,3-pr-diamin) ₂ (2,4-Me ₂ Ph) ₂ P(S)S) ₂]	2,98	
[Ni(etilentriamin) ₂ (2,4-Me ₂ Ph) ₂ P(S)S) ₂]	2,94	
Ni(Ph ₂ P(S)S) ₂ (2-asetilpiridin)	3,21	51
Ni(Ph ₂ P(S)S) ₂ (3-asetilpiridin)	3,14	
Ni(Ph ₂ P(S)S) ₂ (4-asetilpiridin)	3,18	
Ni(2,4-Me ₂ Ph) ₂ P(S)S) ₂ (α -pikolin)	3,12	52
Ni(2,4-Me ₂ Ph) ₂ P(S)S) ₂ (β -pikolin)	3,23	
Ni(2,4-Me ₂ Ph) ₂ P(S)S) ₂ (γ -piolin)	3,14	
Ni(2,4-Me ₂ Ph) ₂ P(S)S) ₂ (3,5-lutidin)	3,20	
Ni(2,4-Me ₂ Ph) ₂ P(S)S) ₂ (Py) ₂	3,09	
Ni(2,4-Me ₂ Ph) ₂ P(S)S) ₂ β -pikolin) ₂	3,15	
Ni(2,4-Me ₂ Ph) ₂ P(S)S) ₂ (γ -pikolin) ₂	3,22	
Ni(2,4-Me ₂ Ph) ₂ P(S)S) ₂ (4-(Ph)Py) ₂	3,25	
Ni(imidazol) ₆ (Ph ₂ P(S)S) ₂	2,89	53
Ni(imidazol) ₆ (Me ₂ P(S)S) ₂	2,93	
Ni(Ph ₂ P(S)S) ₂ (nikotinamid)	2,94	
Ni(Me ₂ P(S)S) ₂ (nicotinamide) ₂	3,02	
Ni(etilendiamin) ₃ (Ph ₂ P(S)S) ₂	2,70	54
Ni(etilenediamin) ₂ (Ph ₂ P(S)S) ₂	2,70	
Ni(etilenediamin)(Ph ₂ P(S)S) ₂	2,68	
Ni(1,2-diaminopropane) ₃ (Ph ₂ P(S)S) ₂	2,68	
Ni(etilenediamin) ₃ (Me ₂ P(S)S) ₂	2,70	
Ni(1,2-diaminopropane) ₃ (Me ₂ P(S)S) ₂	2,42	

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

DTPA'lerin endüstri, tarım, tıp, radyokimya, nükleer endüstri gibi alanlarda kullanıldığı yerlerden bazılarını şu şekilde sıralayabiliriz:

- Uçakların mekanik aksanındaki hidrolik sıvıların teknik açıdan yüksek vizkoziteye, düşük yoğunluğa, düşük toksiteye ve az yanıcı özelliğe sahip olması gerekir. Ayrıca hidrolik sıvının aktarıldığı valf, boru ve pompa gibi metal kısımlarda akış esnasında metali oksitlememeli; uçuşta çok düşük sıcaklıklarda

bile hidrolik sıvı bu özelliğini kaybetmemelidir. Trialkil DTPA'in esterleri, uçaklarda bu tür hidrolik sıvılara katkı maddesi olarak ilave edilmektedir [55].

- Ditiyofosfinik asitlerin kendisi daha önceleri makine yağlarının yapımında katkı maddesi olarak kullanılmaktaydı [56]. Ancak otomobil sektörünün gelişmesiyle modern motorlarda özel içerikli motor yağları kullanılmaya başlandı. Bu tür motor yağlarında ditiyofosfinatların organomolibden türevleri katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Düşük oranlarda ilave edilen DTPA yağın aşırı basınç altında metal aksanlarında sürtünmeyi azaltarak korozyonu önler [57].
- Ditiyofosfinatların organomolibden türevleri ayrıca deniz motor yağlarının yapımında katkı maddesi olarak kullanılmaktadır [58]. Yüksek sıcaklıklara ve oksitlenmeye karşı dayanıklılığı sağlamak amacıyla ditiyofosfinatların polialkenil türevleri, gelişmiş dizel ve benzinli motorlara katkı maddesi olarak ilave edilir. Yakıt tüketimini azaltarak yakıt tasarrufu sağlar, hava kirliliğinin önlenmesine katkıda bulunur [59].
- Tarım sanayisinde DTPA'in kendisi ve alkil, aralkil, trisilil alkil esterleri, bitki ve böcek öldürücü olarak kullanılmaktadır. Bu tür esterler, pahalı bitki ve böcek öldürücülerden daha ekonomiktir. Bu esterlerin diğer bir türevi, aynı zamanda kauçuğun vulkanizasyonunda hızlandırıcı olarak katkı maddesi olarak ilave edilmektedir [60].
- Tıpta, radyofarmakolojide DTPA'in ^{99}Tc (uzun ömürlü izotopu) kompleksi beyin görüntüleme sistemlerinde kullanılmaktadır [61,62].
- Sefalosporin grubu antibiyotiklerinden CEPHEM'in yapımında DTPA'ler, ara maddesi olarak kullanılmaktadır [63]. Ditiyofosfinatın bazı magnezyum, vanadyum, demir, paladyum kompleksleri mantar önleyici ve antibakteriyal etki göstermektedir [64].
- DTPA'ler metallerin özütlenerek birbirinden ayrılmasında son 40 yıldır kullanılmaktadır [65,66]. Nükleer endüstride lantanit ve aktinit grubu metallerinin özütlenerek birbirinden ayrılmasında kullanılan ve ticari olarak üretilen Cyanex-301 (bis-2,4,4-trimetilpentil ditiyofosfinik asiti) kullanılmaktadır [67-69]. Son yıllarda daha ekonomik açıdan ve asitlere karşı daha dayanıklılık bakımından Cyanex-301'e alternatif çalışmalar halen devam etmektedir [70].

- Ferrosen katkılı alkilditiyofosfinat kompleksleri, sıcaklığın etkisiyle renk değiştiren komponentlerde (LETC-Ligand Değişim Termokromik Sistemleri) [71], likid kristalle çalışan televizyonlarda renk filtrelerinde ara maddesi olarak kullanılmaktadır [72].

DTPOA'lerin bazıları DTPA ile benzer kullanım alanlarına sahiptir. DTPOA'lerin en yaygın uygulama alanları aşağıda sıralanmıştır [49]:

- Tiyofosfonik asitler, AIDS hastalığına karşı HIV – İnhibitörü olarak kullanılmış ve ümit verici sonuçlar alınmıştır.
- Kemik hastalıklarının teşhisinde tiyofosfonik asit türevlerinin ⁹⁹Tc kompleksleri kullanılmış olumlu neticeler alınmıştır.
- Kanser tedavisinde, özellikle de göğüs kanserinin tedavisinde potansiyel bir tedavi gösterdiği gözlenmiştir.
- Tiyofosfonik asit türevlerinin zehir etkileri araştırılmıştır. Fareler üzerinde yapılan çalışmada (S)- [O,S –Dialkil(alkil: etil ve metil) etiltiyofosfonik asit] izomerinin (R)-izomerine göre kesinlikle daha zehirli olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, (S)- izomerinin (R) – izomerine göre antikolinesteraz enzimine karşı daha güçlü inhibe edici özelliğe sahip olduğu bulunmuştur.
- Böcek öldürücü ilaç olarak kullanılmışlardır. [O-etil-O-(p-nitrofenil)feniltiyofosfonat] (EPN)'ın sinekler üzerindeki zehir etkileri araştırılmış (+)EPN izomerini (-) EPN izomerinden daha zehirli olduğu bulunmuştur. Başka bir çalışmada, O-2-butil-S-2-(etiltiy)etil-etiltiyofosfonatın optik izomerlerinin sivrisinek, sinek ve fareler üzerindeki zehir etkileri incelenmiştir. İncelemeler sonucu l-izomerinin d-izomerinden daha aktif olduğu bulunmuştur.
- Hardal gazına karşı panzehir etkisi fareler üzerinde incelenmiş ve olumlu neticeler alınmıştır.
- Yağlama yağlarının oksitlenmesini engellemek için, tiyofosfonik asit türevleri katkı maddesi olarak ilave edilmektedir. Ayrıca bu bileşiklerin, çeşitli metal ekstraksiyonlarında kullanıldığı rapor edilmiştir.
- Tiyofosfonik asit türevlerinin yangına karşı dayanıklı malzeme yapımında kullanıldığı belirtilmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kimyasal Maddeler

3-pentanol: Sigma-Aldrich Firması'na ait olup ($d=0.815$ gr/mL), % 98 saflığındadır.

1-fenil-1-propanol: Sigma-Aldrich Firması'na ait olup ($d=0.994$ gr/mL), % 97 saflığındadır.

4-tert-bütilbenzil alkol: Sigma-Aldrich Firması'na ait olup ($d= 0.928$ g/mL), % 95 saflığındadır.

Difenil metanol: Sigma-Aldrich Firması'na ait olup $d= 1.103$ g/mL, % 99 saflığındadır.

4-tert-bütil sikloheksil alkol: Sigma-Aldrich Firması'na ait olup $d= 0.928$ g/mL, % 95 saflığındadır.

3-fenil-1-propanol: Sigma-Aldrich Firması'na ait olup ($d=1,001$ gr/mL) % 98 saflığındadır.

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

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

1-Brom-3-metil-1-bütan: Across Firması'na ait olup ($d=1,21$ gr/cm³) % 99 saflıktadır. Ticarî ambalajında saflaştırma işlemi yapılmadan özel enjektör yardımıyla kullanıldı.

1-Brom-2-metilpropan: Merck Firması'na ait olup ($d=1,26$ gr/cm³) % 99 saflıktadır. Ticarî ambalajında saflaştırma işlemi yapılmadan özel enjektör yardımıyla kullanıldı.

2-Brom-2-bütan: Sigma Firması'na ait olup ($d=1,26$ gr/cm³) % 99 saflıktadır. Ticarî ambalajında saflaştırma işlemi yapılmadan özel enjektör yardımıyla kullanıldı.

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

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

Sodyum sülfat (susuz) : Merck Firmasına ait olup 250⁰C sıcaklıkta ki fırında kurutulduktan sonra kullanıldı.

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

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

Petrol Eteri (70⁰-90⁰): Merck Firması'na ait olup ticari ambalajından kullanıldı.

Lawesson reaktifi: Sigma-Aldrich Firması'na ait olup reaksiyonlarda alındığı gibi kullanıldı.

1,10-Fenantrolin: Merck Firması'na ait olup, ticari ambalajından saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

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

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

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

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

Erime noktası (E.N.) cihazı

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

İnfrared spektrofotometresi

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

Raman spektrofotometresi

Yozgat Bozok Üniv., Fen-Edeb. Fak. Kimya Bölümü Enstrümantal Analiz Lab.'nda yapılan analizler, oda sıcaklığında alınmıştır. Raman spektrumları, Peltier soğutmalı CCD dedektörlü (-70°C) bir Renishaw in-Via Raman analiz cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Spektrumlar $4000-100\text{ cm}^{-1}$ aralığında alınmıştır. Raman analizlerinde mikroskop olarak 50X'lik bir mikroskopu ve bir diyot lazerin 785 nm'lik dalga boyu kullanılarak yapılmıştır.

Element analizi cihazı

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

Gouy terazisi

Manyetik duyarlılık ölçümleri Ankara Üniversitesi Kimya Bölümü'ndeki Sharwood Scientific Magnetic Susceptibility Balance kullanılarak kaydedildi.

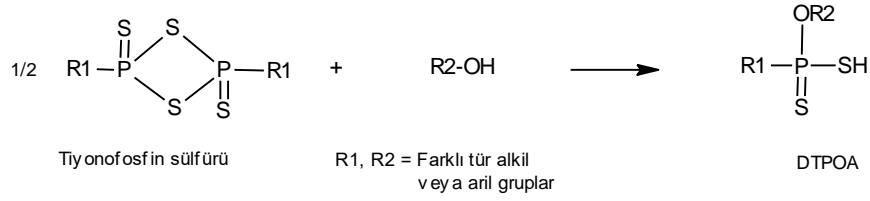
Kütle Spektrometresi

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

3.2. Yöntem

3.2.1. Ditiyofosfonik Asit ve Tuzlarının Sentezi

DTPOA'ler, sarı veya yeşilimsi bir renge sahip vizkos maddelerdir. Bu maddeler tuzlarına dönüştürülerek kararlı bir şekilde muhafaza edilebilirler. Tezimizde ele geçen bileşikler literatürlerdeki yöntemlere göre sentezlenmiştir [49,73]. Alkil veya aril ditiyodifosfetandisülfürlerin alkollerle verdiği katılma reaksiyonu sonucu ditiyofosfonik asit türevleri oluşur (Şekil 3.1.). Reaksiyon sonucunda oluşan ditiyofosfonik asitler, kuru amonyakla etkileştirilerek bu asitlerin amonyum tuzları izole edilebilir [42].



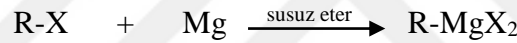
Şekil 3.1. Tiyonofosfin disülfürlerden DTPOA sentez reaksiyonu.

Bu tez çalışmasında DTPOA'lerin sentezinde çıkış maddesi olarak ariltiyonofosfin disülfürlerinden Lawesson reaktifi kullanılmıştır.

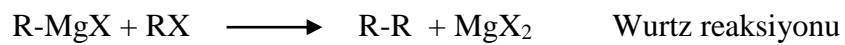
3.2.2. Ditiyofosfinik Asit ve Tuzlarının Sentezi

3.2.2.1. Grignard Reaktifi'nin hazırlanması

Grignard reaktifleri, alkil halojenürlerin (R-X) mutlak eterdeki Mg metaliyle reaksiyonundan ele geçer.



Reaksiyonda, tepkimeyi başlatmak için çeşitli katalizör olarak Mg rendeleri arasında bir kristal iyot atılır (bazen ihtiyaç yoktur). Reaksiyonda R-X'ün birkaç damlası Mg-eter karışımına ilave edilerek hemen Grignard Reaktifi oluşturulur. Bu işlemde bir katalizör görevini görür. Alternatif olarak küçük bir tüpte bir iki Mg rendesi üzerine bir damla alkil halojenür ve 1 ml eter ilave edilir; tüpün içinde oluşan Grignard Reaktifi hemen ana reaksiyon kabına boşaltılır. Grignard Reaktifi'nin hazırlanmasında alkil halojenürün eterli çözeltisi; Mg-eter karışımına ortalama 3 sn'de bir damla damlatılır. Damlatma hızı azaldıkça Grignard Reaktifi'nin verimi de artar, ancak yüksek verim için manyetik ısıtıcılı bir karıştırıcıda karıştırmak da gereklidir. Geri soğutma işlemi ayrıca karıştırmaya eşdeğerdir. Bu sebeple, karışım karıştırılmayadabilir. Grignard Reaktifi reaksiyonlarında Mg rendelerinin ağırlıkça % 10-20 aşırısı kullanılır ki bu işlem, Wurtz reaksiyonuna göre harcanan Mg içindir:

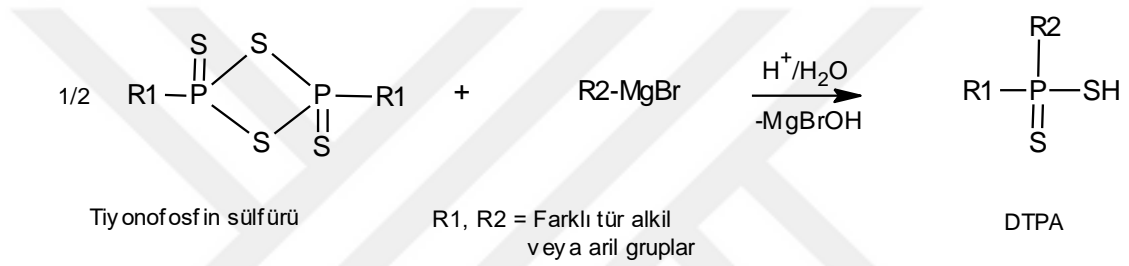


Grignard Reaktifi'nin hazırlanıp bileşiğe (LR'ye) katılmasından sonra oluşan katılma ürününü reaksiyon sonunda asidik veya bazik hidrolizi yapılır. Asidik hidrolizlerde

genellikle seyreltik H₂SO₄ veya seyreltik HCl (%5'lik) çözeltileri kullanılır. Reaksiyonlarda ele geçen katılma ürünlerinin hidrolizi ekzotermik bir reaksiyon olması ihtimaline karşı reaksiyon karışımı daima soğuk tutulur [74]. Bütün reaksiyonlar Ar inert atmosferinde yapıldı.

3.2.2.2. DTPA ve tuzlarının sentezi

Tiyonofosfin disülfürler Grignard reaktifleriyle etkileşerek DTPA'leri verirler (Şekil 3.2.). Bu asitler kuru amonyak gazıyla amonyum ditiyofosfinat tuzları şekline dönüştürülürler [35].

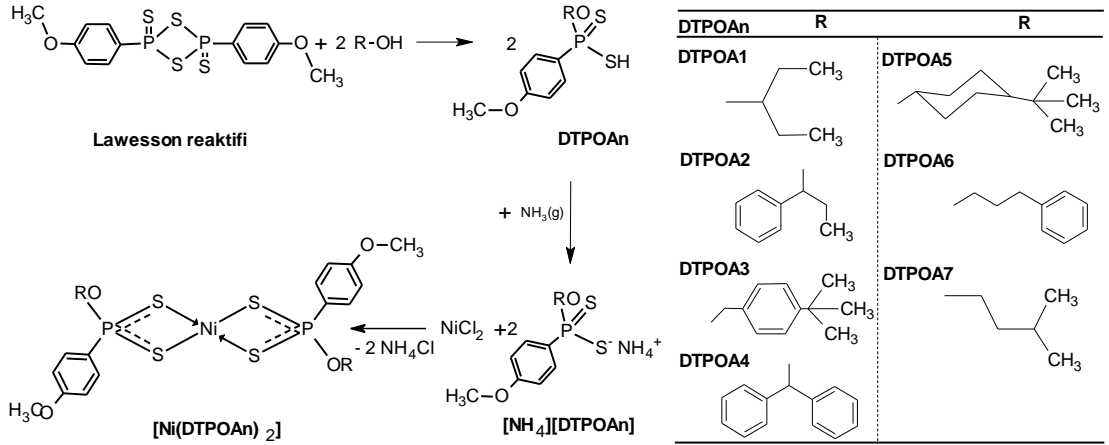


Şekil 3.2. Tiyonofosfin disülfürlerden DTPA sentez reaksiyonu.

Bu tez çalışmasında DTPA'leri, çıkış maddesi olarak ariltiyonofosfin disülfürlerinden Lawesson Reaktifi kullanılarak sentezlenmiştir.

3.2.3. Ditiyofosfonik Asit Ni(II) Komplekslerinin Hazırlanması

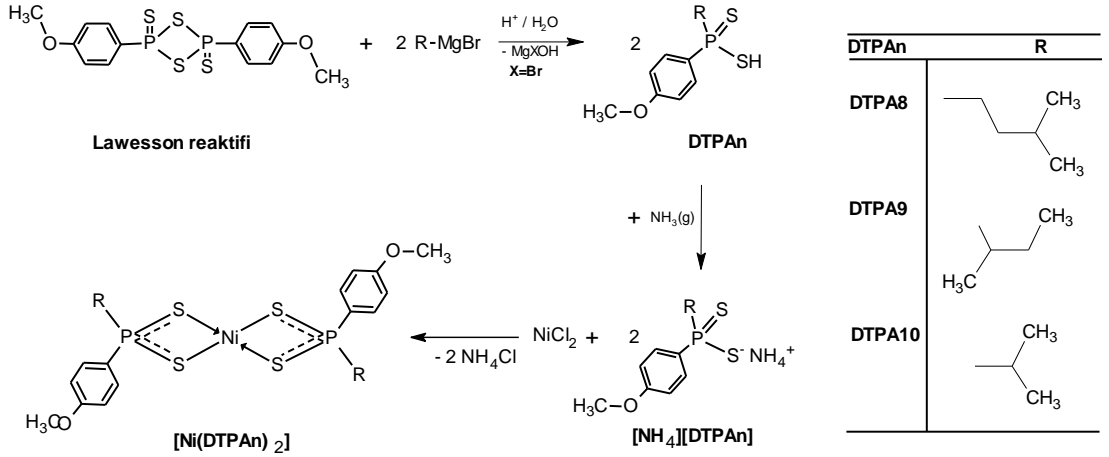
Labaratuarda [Ni(DTPOAn)₂] kompleksleri DTPOA'in amonyum tuzlarının etil alkolde nikel(II) kationuyla reaksiyonundan sentezlendi [41]. Reaksiyonlar Şekil 3.3'de gösterilmiştir.



Şekil 3.3. DTPOA'lerinin, tuzlarının ve Nikel(II)DTPOA komplekslerinin sentez reaksiyonu.

3.2.3. Ditiyofosfinik Asit Ni(II) Komplekslerinin Hazırlanması

Reaksiyonlar Şekil 3.4'de gösterilmiştir. Komplekslerin hazırlanmasında metot olarak DTPA'in amonyum tuzlarının etil alkol ortamında, nikel(II) klorürüyle reaksiyonundan yararlanılmıştır [25].



Şekil 3.4. DTPA'lerinin, tuzlarının ve Nikel(II)DTPA komplekslerinin sentez reaksiyonu.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Bileşiklerin sentezi ve analitik bulgular

4.1.1. Ligandların genel sentez yöntemi, $[\text{NH}_4][\text{DTPOAn}]$ ve $[\text{NH}_4][\text{DTPAn}]$

4.1.1.2. Ditiyofosfonik Asit (DTPOAn) ve Tuzlarının Sentezi $[\text{NH}_4][\text{DTPOAn}]$

Bu çalışmada daha önceden sentezlenen ligandlardan amonyum O-3-pentil-(4-metoksifenil)ditiyofosfonat (DTPOA1), amonyum O-1-fenil-1propil-(4-metoksifenil)ditiyofosfonat (DTPOA2), amonyum O-4-tert-bütilbenzil-(4-metoksifenil)ditiyofosfonat (DTPOA3) ve amonyum O-di-fenilmetil-(4-metoksifenil)ditiyofosfonat (DTPOA4), amonyum O-4-tert-bütilsiklohegzil-(4-metoksifenil)ditiyofosfonat (DTPOA5), amonyum O-3-fenil-1-propil-(4-metoksifenil)ditiyofosfonat (DTPOA6) ve amonyum O-3-metil-1-bütil-(4-metoksifenil)ditiyofosfonat (DTPOA7) tuzları yeniden sentezlenmiştir [32,42,75]. DTPOA'lerin sentezlerinde aşağıda verilen basamaklar uygulanmıştır:

- 100 mL'lik bir balona geri soğutucu altında 70-80°C sıcaklığında 2,5 mmol Lawesson reaktifiyle (LR) karıştırılarak (1 g; 2,47 mmol) 10 mmol alkol (3-pentanol için 0,87 g, 4,94 mmol; 1-fenil-1-propanol için 1,35 g, 4,94 mmol; 4-tert-bütilbenzil alkol için 1,63g, 4,27 mmol; difenil metanol için 1,82 g, 4,94 mmol; 4-tert-bütilsiklohegzil alkol için 1.55 g, 4,94 mmol; 3-fenil-1-propil alkol için 1,23 g, 4,94 mmol ve 3-metil-1-bütil alkol için 1,76 g, 4,94 mmol reaksiyonlarda kullanılır) ilave edilir.
- Karışım kıvamlı sıvı halini alıncaya kadar karıştırılır.
- Oluşan kötü kokulu ham asit DTPOA benzene alınır ve adi süzgeç kağıdından süzülür.
- Süzüntü 250 mL'lik düz dipli balona alınarak karışımdan amonyak gazı geçirilir.
- Çöken beyaz amorf toz katı ($[\text{NH}_4][\text{DTPOAn}]$) süzülür.
- Benzen ve eterde yıkanarak vakum desikatöründe kurutulur.

4.1.1.3. Ditiyofosfinik Asit (DTPAn) ve Tuzlarının Sentezi $[\text{NH}_4][\text{DTPAn}]$

Bu çalışmada daha önceden sentezlenen ditiyofosfinik asitin amonyum 4-metoksifenil(3-metilbütül)ditiyofosfinat ($[\text{NH}_4][\text{DTPA8}]$), amonyum izo-bütül(4-metoksifenil) ditiyofosfinat ($[\text{NH}_4][\text{DTPA9}]$) ve amonyum sek-bütül(4-metoksifenil) ditiyofosfinat ($[\text{NH}_4][\text{DTPA10}]$) tuzları yeniden sentezlenmiştir [35]. DTPA'lerin sentezlerinde aşağıda verilen basamaklar uygulanmıştır:

- 500 mL'lik üç ağızlı bir kurutulmuş balona, argon inert atmosferinde geri soğutucu altında 200 mL susuz eter ve LR (2 g, 4,9 mmol) ilave edilir.
- Süspansiyon soğukta 15 dk daha karıştırılır. Karışımın üzerine damla damla Grignard reaktifi ilave edilir (izo-pentil magnezyumbromür için 1,7 g, 9,9 mmol; izo-bütül magnezyumbromür için 1,59 g, 9,9 mmol; sec-bütül magnezyumbromür için 1,59 g, 9,9 mmol ve n-bütül magnezyumbromür için 1,59 g, 9,9 mmol). Bir 10 dk daha karıştırılır.
- Eterin kaynama sıcaklığında 2 saat daha süspansiyon karıştırılmaya devam edilir. Bu zaman zarfında LR reaksiyon ortamında kalmaz ve çözeltinin rengi berrak-bulanık hafif grimsi renk alır.
- Daha sonra karışım soğutularak soğukta asidik ortamda hidroliz edilir.
- Oluşan alkil 4-metoksifenil ditiyofosfinik asit özütleme ile eter fazına alınır.
- Eter fazına susuz sodyum sülfat ilave edilerek çözelti bir gece bekletilir; süzülür ve döner buharlaştırıcıda çözücüsü buharlaştırılarak uzaklaştırılır.
- Yeşil veya sarı vizkos kıvamındaki ham alkil 4-metoksifenil ditiyofosfinik asit, 100 mL benzene alınır.
- 0 °C'de kuru NH_3 gazıyla beyaz renkli, amorf görünümlü amonyum alkil 4-metoksifenil ditiyofosfinat tuzu elde edilir ($[\text{NH}_4][\text{DTPAn}]$).
- Petrol eteri ilave edilmesiyle çöktürme tamamlanır; ele geçen amonyum ditiyofosfinat tuzu eter-etil alkol, eter-metil alkol veya sadece metil alkolde kristallendirilebilirler. Ürün kristaller halinde izole edilir. Desikatörde kurutulur.

4.2. Komplekslerin genel sentez yöntemi

4.2.1. Ditiyofosfonik Asit Nikel Komplekslerinin Hazırlanması $[\text{Ni}(\text{DTPOAn})_2]$

Komplekslerin sentezlerinde aşağıda verilen basamaklar uygulanmıştır (Şekil 3.3.):

- 1 mmol $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ün (0,24 g, 1,00 mmol) etanoldeki çözeltisine DTPOAn'ın aynı çözeltideki 2 mmol $[\text{NH}_4][\text{DTPOAn}]$ ($[\text{NH}_4][\text{DTPOA1}]$ için 0,62 g, 2,03 mmol; $[\text{NH}_4][\text{DTPOA2}]$ için 0,71 g, 2,00 mmol; $[\text{NH}_4][\text{DTPOA3}]$ için 0,77 g, 2,01 mmol; $[\text{NH}_4][\text{DTPOA4}]$ için 0,81 g, 2,01 mmol; $[\text{NH}_4][\text{DTPOA5}]$ için 0,65 g, 1,74 mmol; $[\text{NH}_4][\text{DTPOA6}]$ için 0,58 g, 2,00 mmol ve $[\text{NH}_4][\text{DTPOA7}]$ için 0,62 g, 2,00 mmol) etil alkoldeki çözeltisi ilave edilir.
- Renk menekşe rengine dönüşür.
- Oluşan katı süzülür, etanolde kristallendirilir ($[\text{Ni}(\text{DTPOAn})_2]$).

4.2.2. Ditiyofosfinik Asit Nikel Komplekslerinin Hazırlanması $[\text{Ni}(\text{DTPAn})_2]$

Komplekslerin sentezlerinde aşağıda verilen basamaklar uygulanmıştır (Şekil 3.4.):

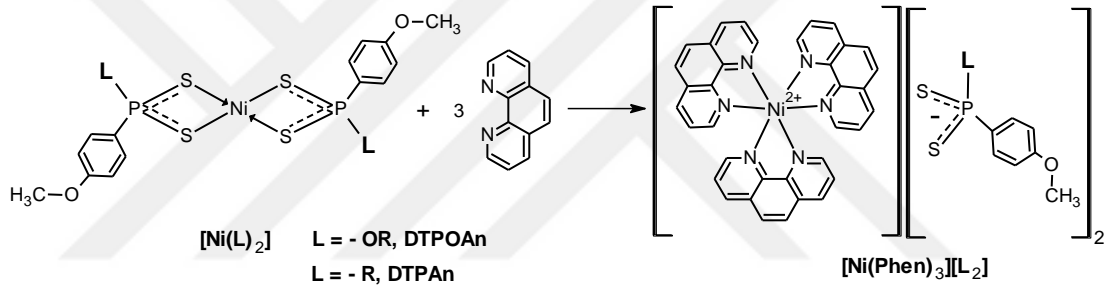
- 1 mmol $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ün (0,24 g, 1,00 mmol) etanoldeki çözeltisine DTPOAn'ın aynı çözeltideki 2 mmol $[\text{NH}_4][\text{DTPAn}]$ ($[\text{NH}_4][\text{DTPA8}]$ için 0,67 g, 2,01 mmol; $[\text{NH}_4][\text{DTPA9}]$ ve $[\text{NH}_4][\text{DTPA10}]$ için 0,57 g, 2,00 mmol) etil alkoldeki çözeltisi ilave edilir.
- Karışım hafif ısıtılır.
- Ürün koyu mavi renkli kristaller halinde çöker ($[\text{Ni}(\text{DTPAn})_2]$).
- Bir gece beklenir ve oluşan kristaller süzülür.
- Etil alkolde yeniden kristallendirilebilir. Desikatörde kurutulur.

4.2.3. Fenantrolin İçerikli Nikel Ditiyofosfonik Asit ($[\text{Ni}(\text{Phen})_3][(\text{DTPOAn})_2]$) ve Ditiyofosfinik Asit Nikel ($[\text{Ni}(\text{Phen})_3][(\text{DTPAn})_2]$) Komplekslerinin Hazırlanması

Tez kapsamında 10 adet yeni $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][(\text{DTPOAn})_2]$ ve $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][(\text{DTPAn})_2]$ kompleksleri sentezlenmiştir. Literatürdeki yöntem kullanarak sentezlenmiştir [41].

Komplekslerin sentezlerinde aşağıda verilen basamaklar uygulanmıştır (Şekil 4.1.):

- Geri soğutucu takılmış 100 mL’lik bir balona 1 mmol nikel kompleksine ([Ni(DTPOA1)₂] için 0,64 g; [Ni(DTPOA2)₂] için 0,73 g; [Ni(DTPOA3)₂] için 0,79 g; [Ni(DTPOA4)₂] için 0,83 g; [Ni(DTPOA5)₂] için 0,77 g; [Ni(DTPOA6)₂] için 0,73 g; [Ni(DTPOA7)₂] için 0,64 g; [Ni(DTPA8)₂] için 0,61 g; [Ni(DTPA9)₂] ve [Ni(DTPA10)₂] için 0,58 g) bileşiğinin 50 mL etanoldeki çözeltisi konur.
- Kaynayan çözeltiye damla damla etanol içinde çözünmüş 3 g (0,59 mmol) fenantrolin çözeltisi ilave edilir.
- Karışım 10 dakika daha ısıtılır; oluşan pembe renkli çözelti soğumaya bırakılır.
- Oluşan pembe renkli kristaller süzülür. Desikatörde kurutulur.
- İstenildiğinde X ışınları analizi için etil alkolde yeniden kristallendirilebilir.



DTPOAn	R	R	DTPAn	R	
DTPOA1		DTPOA5		DTPA8	
DTPOA2		DTPOA6		DTPA9	
DTPOA3		DTPOA7		DTPA10	
DTPOA4					

Şekil 4.1. [Ni(Phen)₃][(DTPOAn)₂] ve [Ni(Phen)₃][(DTPAn)₂] komplekslerinin sentez reaksiyonu.

5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Tez kapsamında sentezlenen $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][(\text{DTPOAn})_2]$ ve $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][(\text{DTPAn})_2]$ komplekslerinin yapıları elementel analiz yöntemi, IR, Raman, kütle ve manyetik duyarlılık ölçümleri ile aydınlatılmıştır.

Komplekslerin IR, Raman ve kütle ilgili bilimsel bulguların değerlendirmeleri ayrı bölümlerde “5.1. YAPILARIN AYDINLATILMASI” kısmında sunulmuştur. IR, Raman ve kütle spektrumları “Tablo”larda sonra sunulmuştur. Bileşiklerin erime noktası, elementel analizi, kütle spektrum ve ve manyetik duyarlılık ölçümlerine ait detaylı analitik bulgular ise “6. BULGULAR” kısmında sunulmuştur.

5.1. Yapıların Aydınlatılması

5.1.1. Yeni $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][(\text{DTPOAn})_2]$ ve $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][(\text{DTPAn})_2]$ komplekslerinin spektroskopik verilerinin değerlendirilmesi

5.1.2. IR ve Raman spektrumlarının değerlendirilmesi

Komplekslere ait ölçülen IR ve Raman spektrum değerleri Tablo 5.1’de verilmiştir. Ditiyofosfonik veya ditiyofosfinik asitler gibi P-S bağlarını içeren organo-ditiyofosfor bileşiklerinin IR ve Raman titreşim spektrumlarının fosfor ve kükürt bağlarına ait P-S gerilme titreşim frekansları asimetric ($\nu(\text{PS})_{\text{asim}}$) ve simetrik ($\nu(\text{PS})_{\text{sim}}$), olarak çıkmaktadır. Ayrıca fenantrolin komplekslerinde nikel azot atomu üzerinden koordine olması sebebiyle metal-azot bağlanmasına ait gerilme titreşim bandları ($\nu(\text{M-N})$) spektrumun parmak izi bölgesinde tespit edilebilir. Bundan dolayı IR ve Raman cihazlarında spektrumlar parmak izi bölgesini içerecek şekilde ayarlanmaktadır.

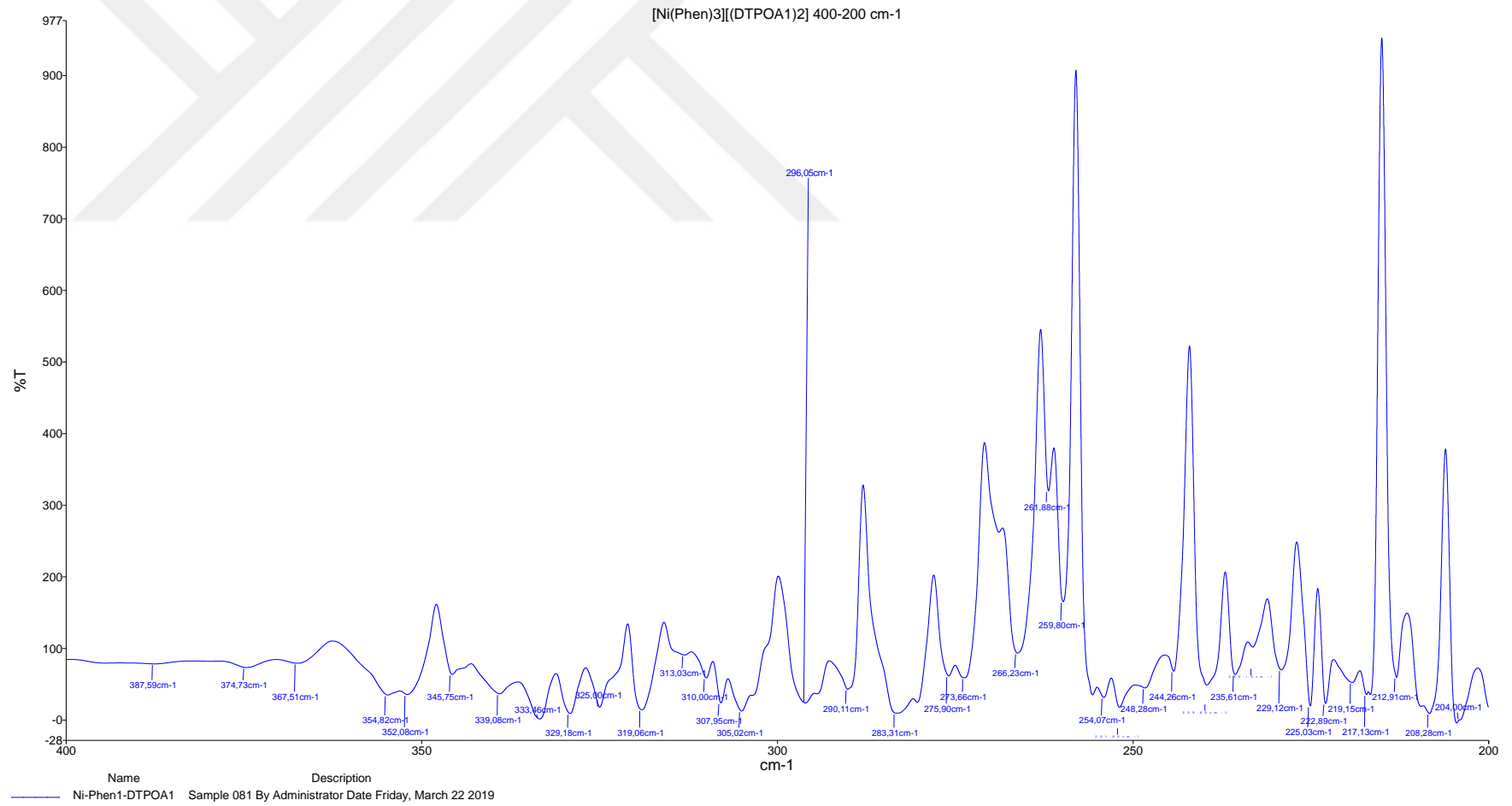
$[\text{Ni}(\text{Phen})_3][(\text{DTPOAn})_2]$ ve $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][(\text{DTPAn})_2]$ komplekslerinin IR spektrumunda $\nu(\text{PS})_{\text{sim}}$ ve $\nu(\text{PS})_{\text{asim}}$ bandlarına ait titreşim frekansı değerleri sırasıyla $578\text{-}516\text{ cm}^{-1}$ ve $678\text{-}614\text{ cm}^{-1}$ arasında çıkmıştır. Komplekslerin Raman spektrumunda bu bölgeye ait pikler için PS simetrik ve asimetric gerilme titreşim sinyalleri sırasıyla $562\text{-}521\text{ cm}^{-1}$ ve $672\text{-}614\text{ cm}^{-1}$ arasında görülmüştür.

[Ni(Phen)₃][(DTPOAn)₂] ve [Ni(Phen)₃][(DTPAn)₂] komplekslerinin M-N gerilme titreşim sinyallerine $\nu(\text{M-N})$ ait değerler IR spektrumunda 303-263 cm^{-1} aralığında görülürken Raman spektrumlarında bu bandlara ait değerler 302-260 cm^{-1} aralığında çıkmaktadır.

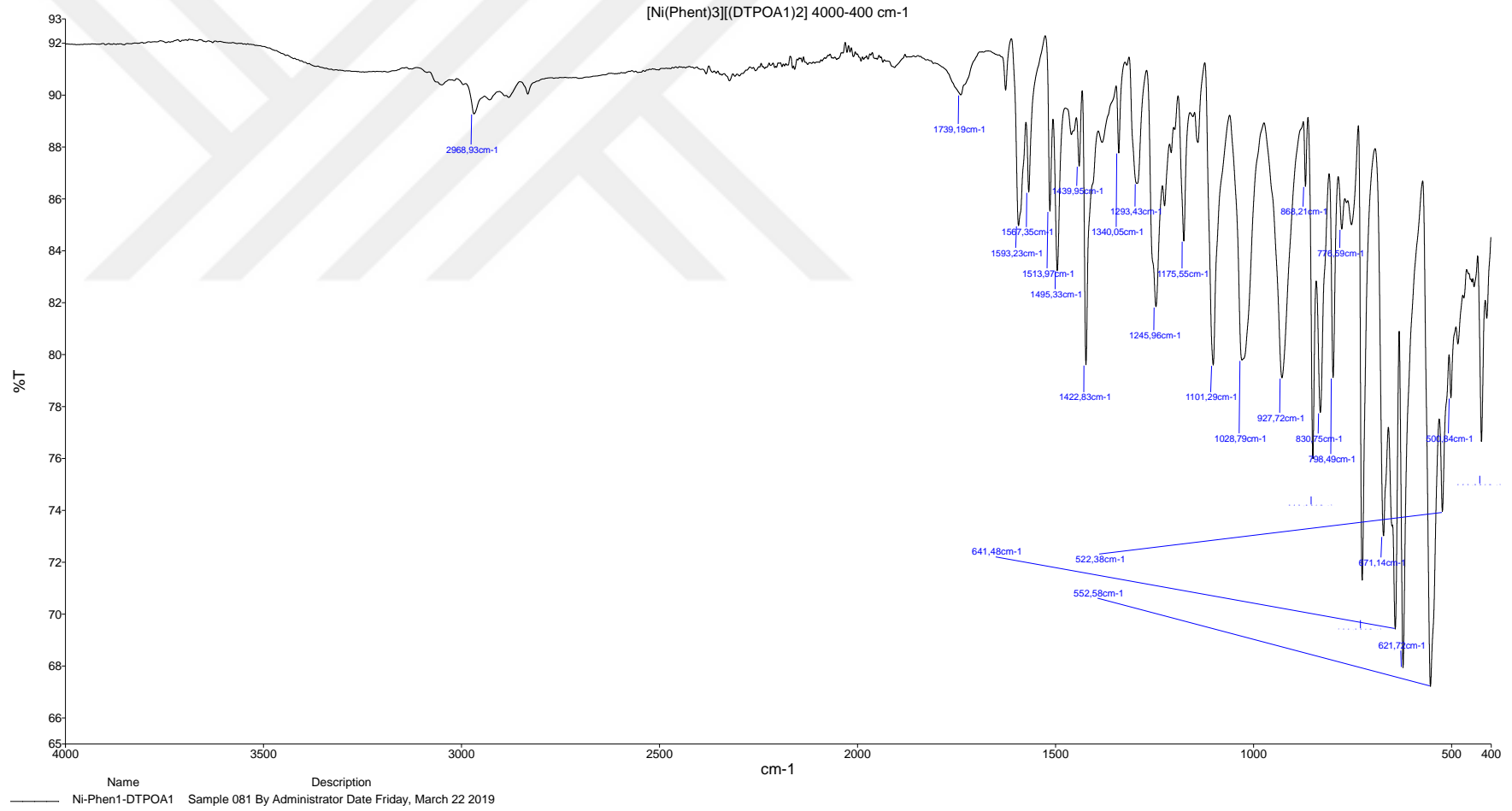
Komplekslerde IR ve Raman spektrumlarında PS simetrik ve asimetrik gerilme titreşim sinyalleri ve M-N gerilme titreşim sinyallerine ait değerler, benzer yapıdaki bileşiklerde görülen değerlerle uyum içerisindedir [41,42,73,76-79]. Komplekslere ait IR ve Raman spektrumları Şekil 5.1-5.20’de sunulmuştur.

Tablo 5.1. [Ni(Phen)₃][(DTPOAn)₂] ve [Ni(Phen)₃][(DTPAn)₂] komplekslerine ait FT-IR ve Raman (R) spektrumundaki önemli karakteristik pikler (cm^{-1}).

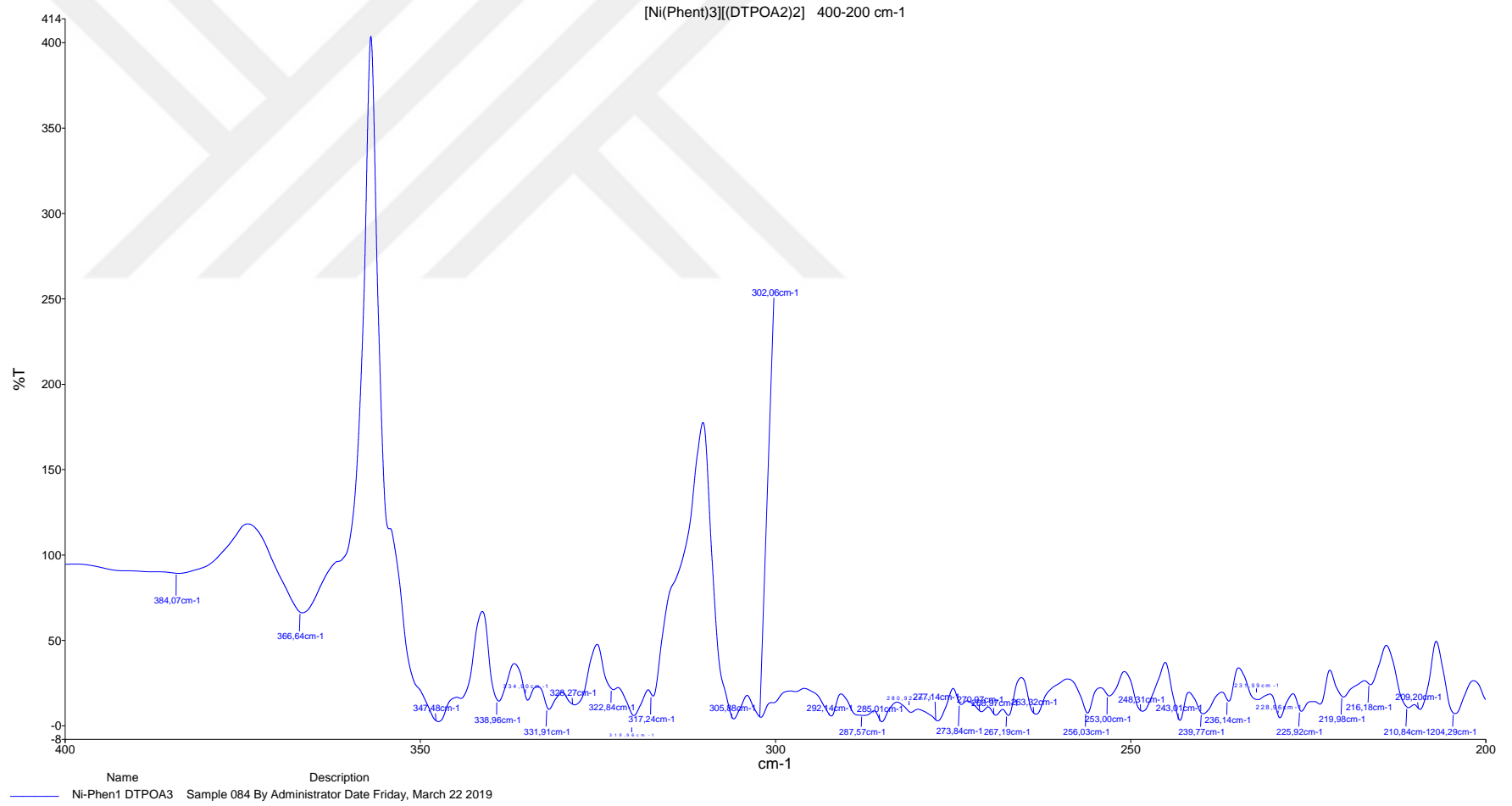
Kompleks	$\nu(\text{M-N})$		$\nu(\text{PS})_{\text{sym}}$		$\nu(\text{PS})_{\text{asym}}$	
	IR	R	IR	R	IR	R
[Ni(Phen) ₃][(DTPOA1) ₂]	296	297	553; 522	524; 558	642	646
[Ni(Phen) ₃][(DTPOA2) ₂]	302	302	553; 535	545; 558	652; 620	650; 629
[Ni(Phen) ₃][(DTPOA3) ₂]	302	298	553; 523	560; 526	652; 620	654; 627
[Ni(Phen) ₃][(DTPOA4) ₂]	263	260	555; 516	558; 521	678; 626	663; 628
[Ni(Phen) ₃][(DTPOA5) ₂]	296	298	578; 528	558; 545	649; 630	658; 629
[Ni(Phen) ₃][(DTPOA6) ₂]	302	300	561	562; 558	635; 630	647; 642
[Ni(Phen) ₃][(DTPOA7) ₂]	303	300	557; 542	562; 546	671; 644	672; 648
[Ni(Phen) ₃][(DTPA8) ₂]	293	293	543; 532	560; 534	643; 614	642; 614
[Ni(Phen) ₃][(DTPA9) ₂]	302	302	548; 532	560; 540	643; 616	644; 629
[Ni(Phen) ₃][(DTPA10) ₂]	300	293	558; 540	558; 541	635; 617	646; 623



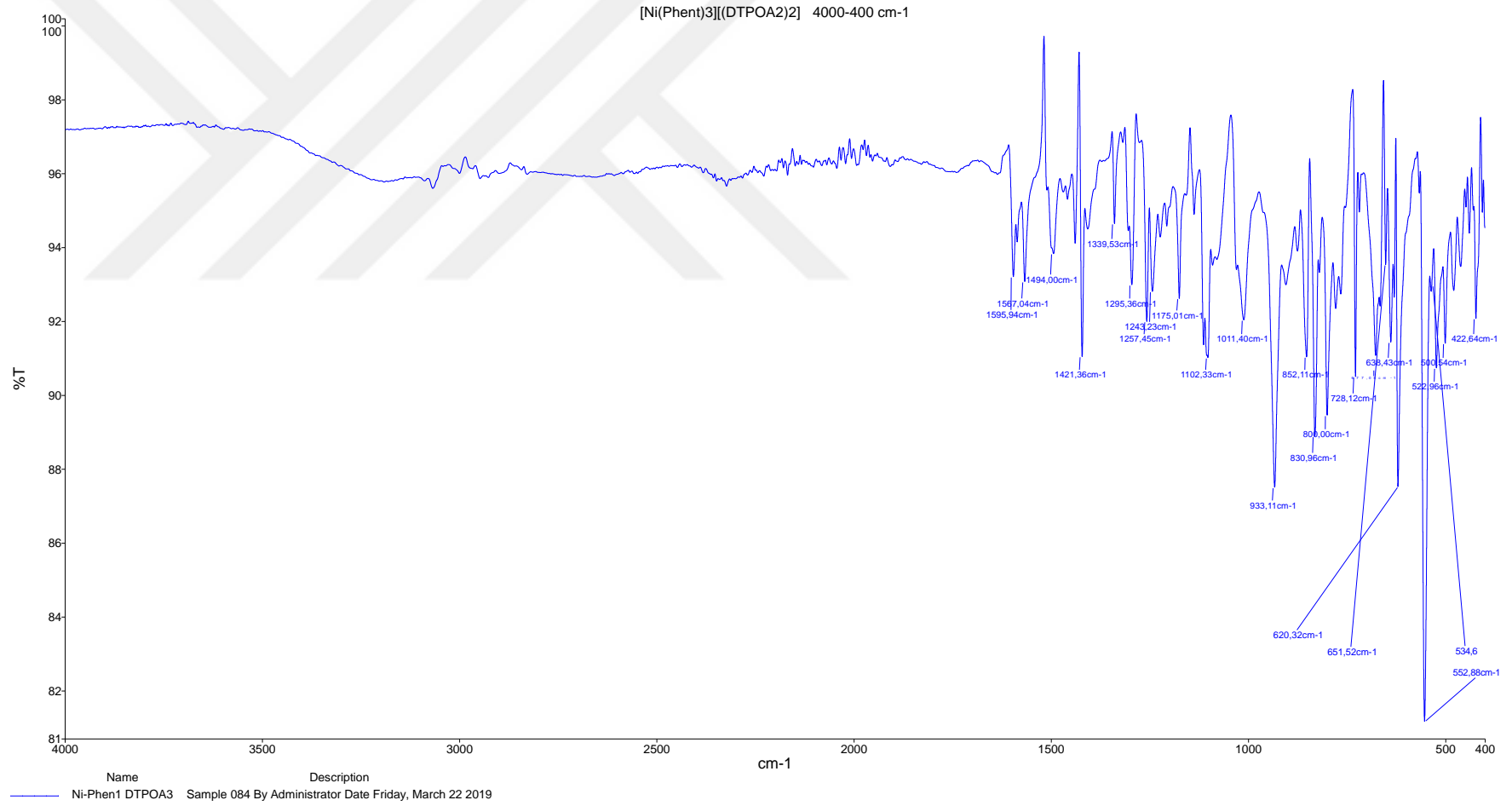
Şekil 5.1a. [Ni(Phen)₃][(DTPOA1)₂] kompleksine ait IR spektrumu (400 cm⁻¹- 200 cm⁻¹).



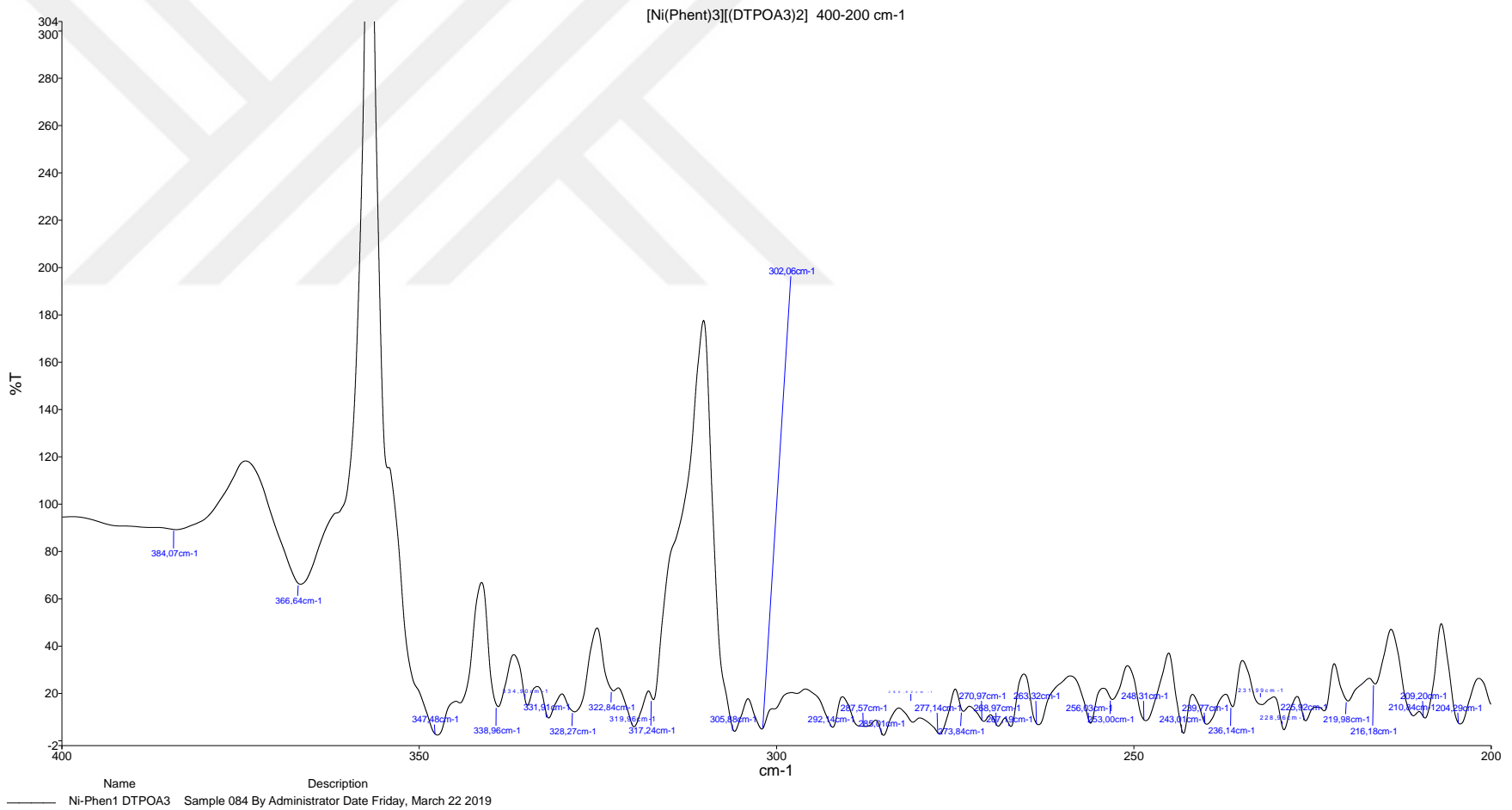
Şekil 5.1b. [Ni(Phen)₃][(DTPOA1)₂] kompleksine ait IR spektrumu (4000 cm⁻¹- 400 cm⁻¹).



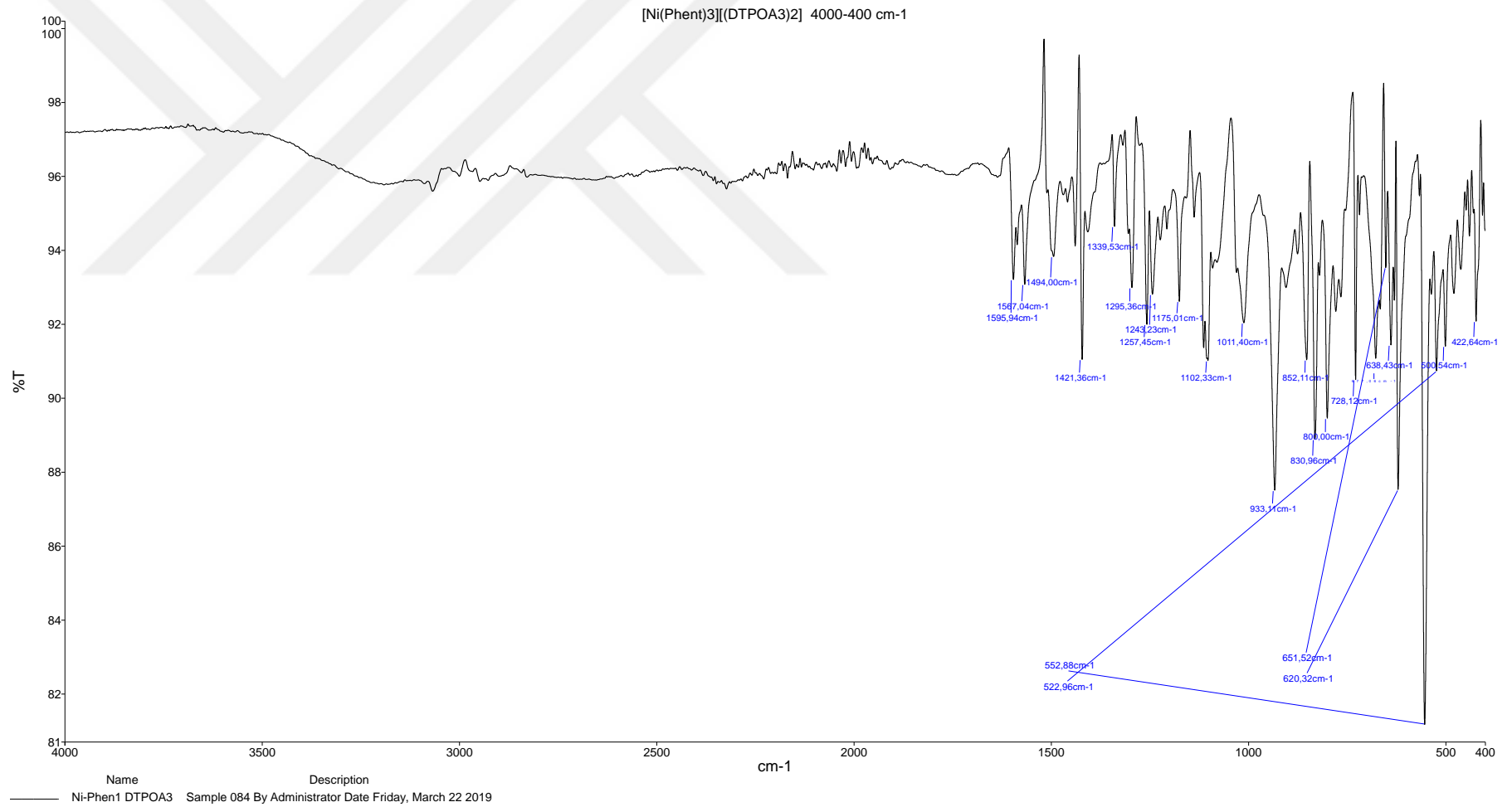
Şekil 5.2a. [Ni(Phen)₃][(DTPOA₂)₂] kompleksine ait IR spektrumu (400 cm⁻¹- 200 cm⁻¹).



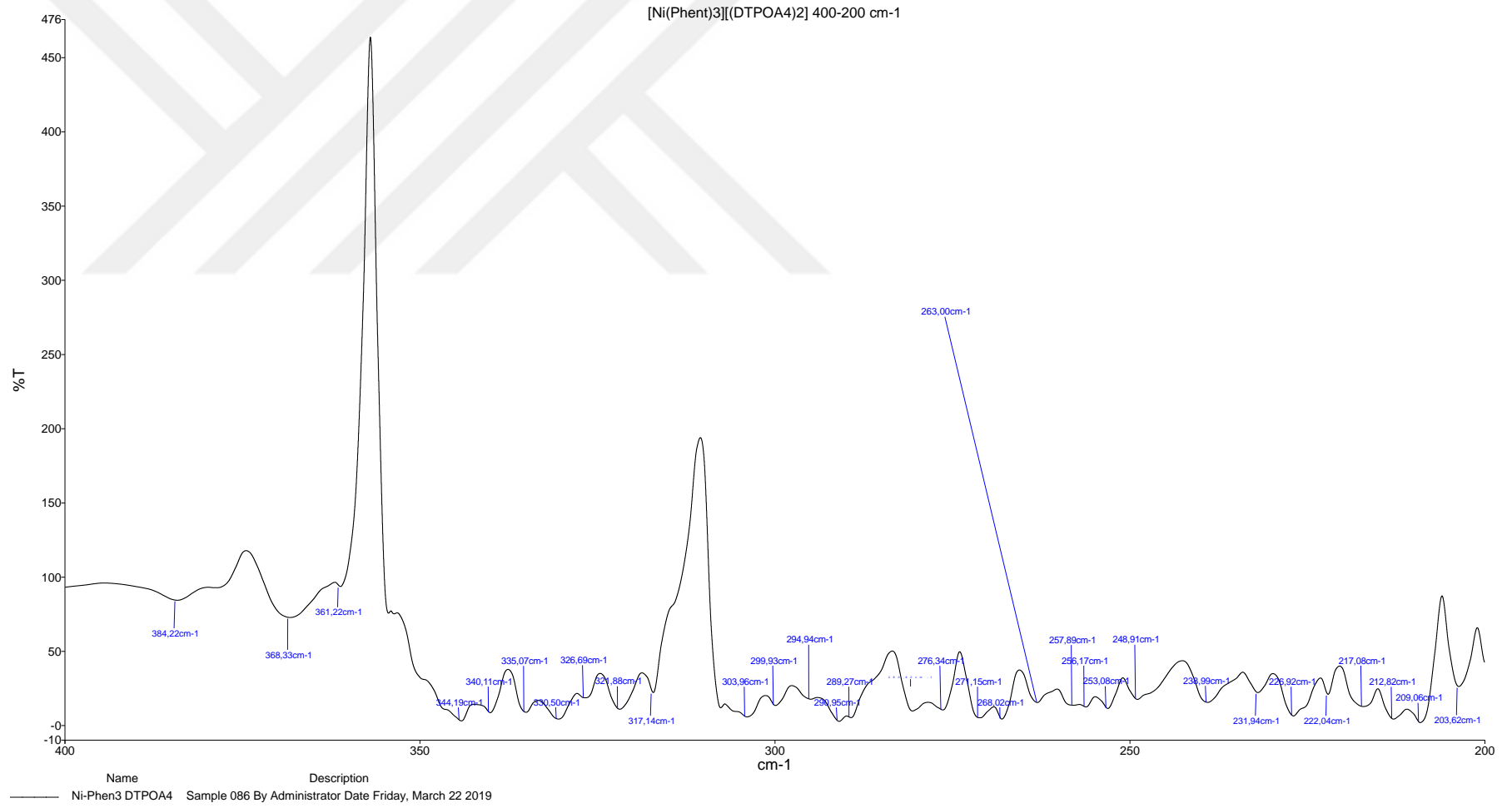
Şekil 5.2b. [Ni(Phen)₃][(DTPOA₂)₂] kompleksine ait IR spektrumu (4000 cm⁻¹- 400 cm⁻¹).



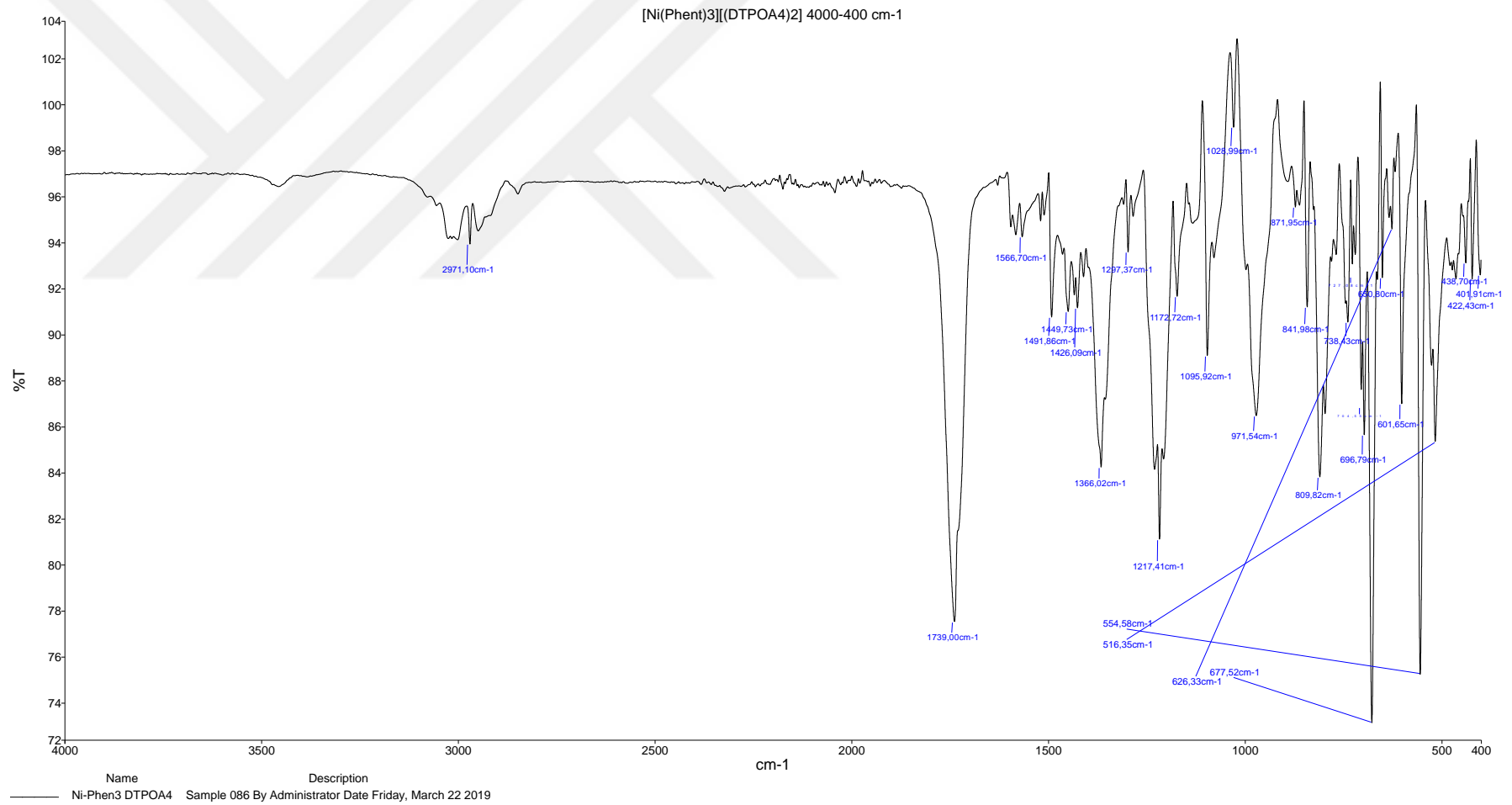
Şekil 5.3a. [Ni(Phen)₃][(DTPOA₃)₂] kompleksine ait IR spektrumu (400 cm⁻¹- 200 cm⁻¹).



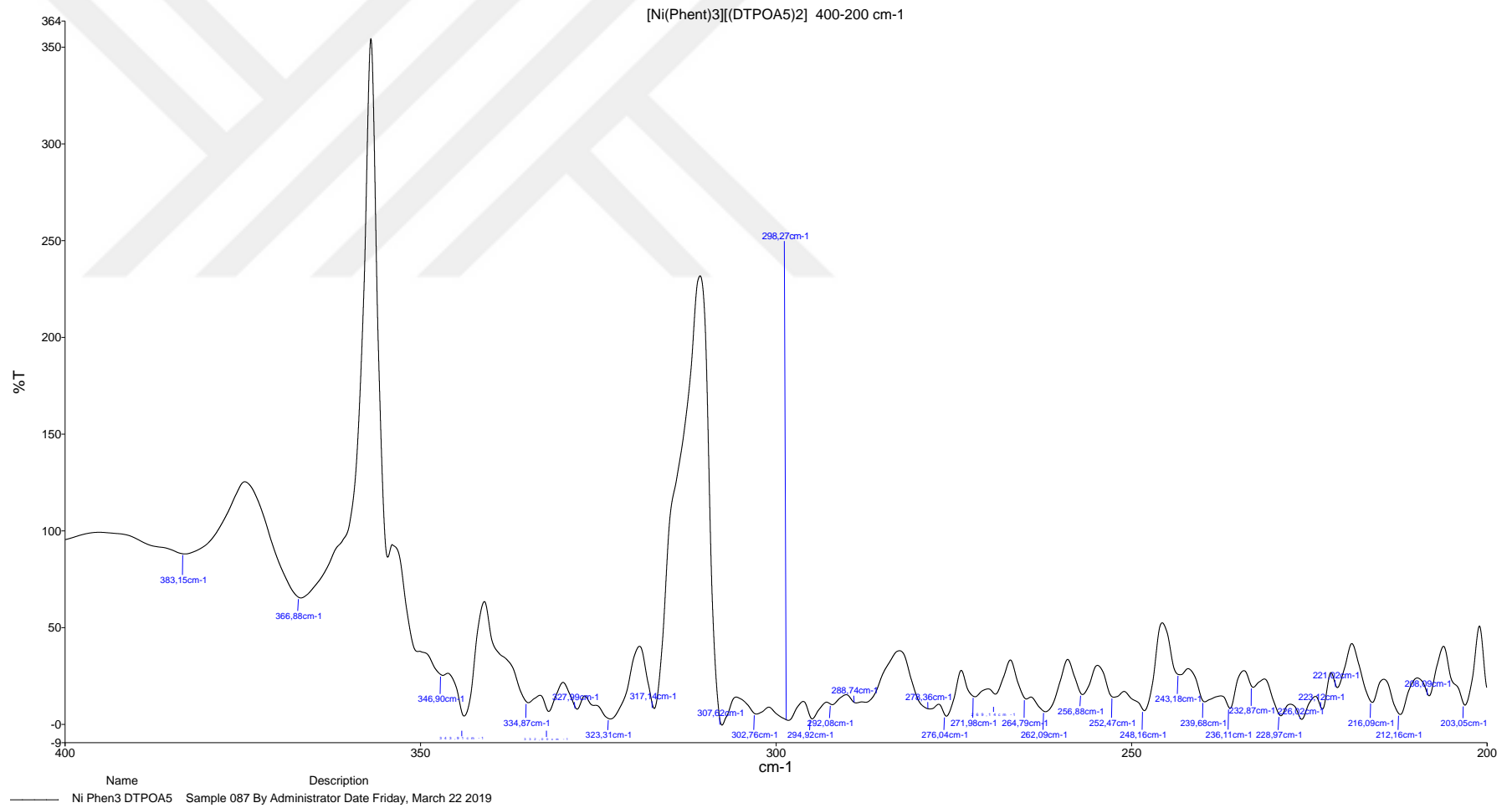
Şekil 5.3b. [Ni(Phen)₃][(DTPOA₃)₂] kompleksine ait IR spektrumu (4000 cm⁻¹- 400 cm⁻¹).



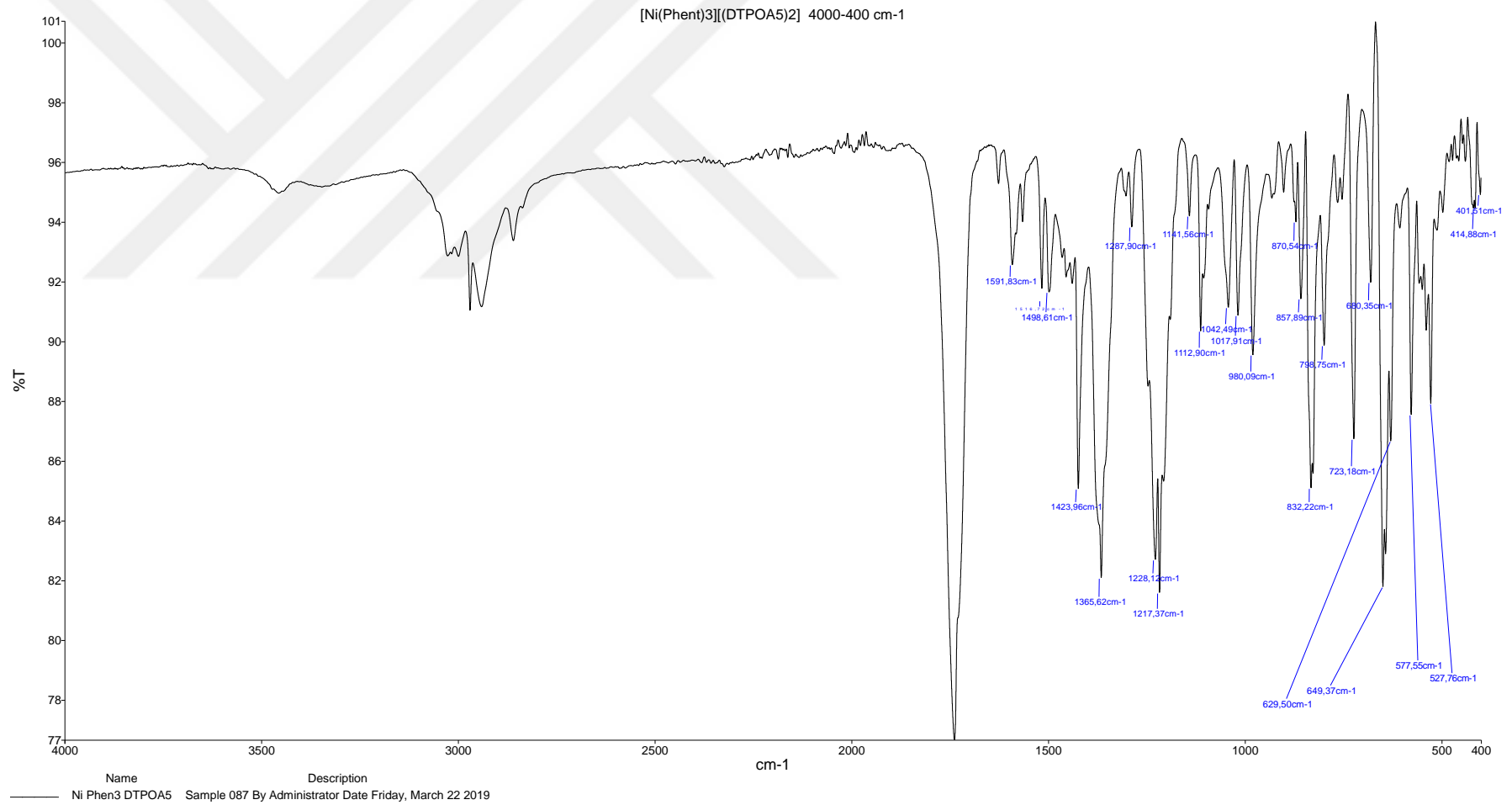
Şekil 5.4a. [Ni(Phen)₃][(DTPOA₄)₂] kompleksine ait IR spektrumu (400 cm⁻¹- 200 cm⁻¹).



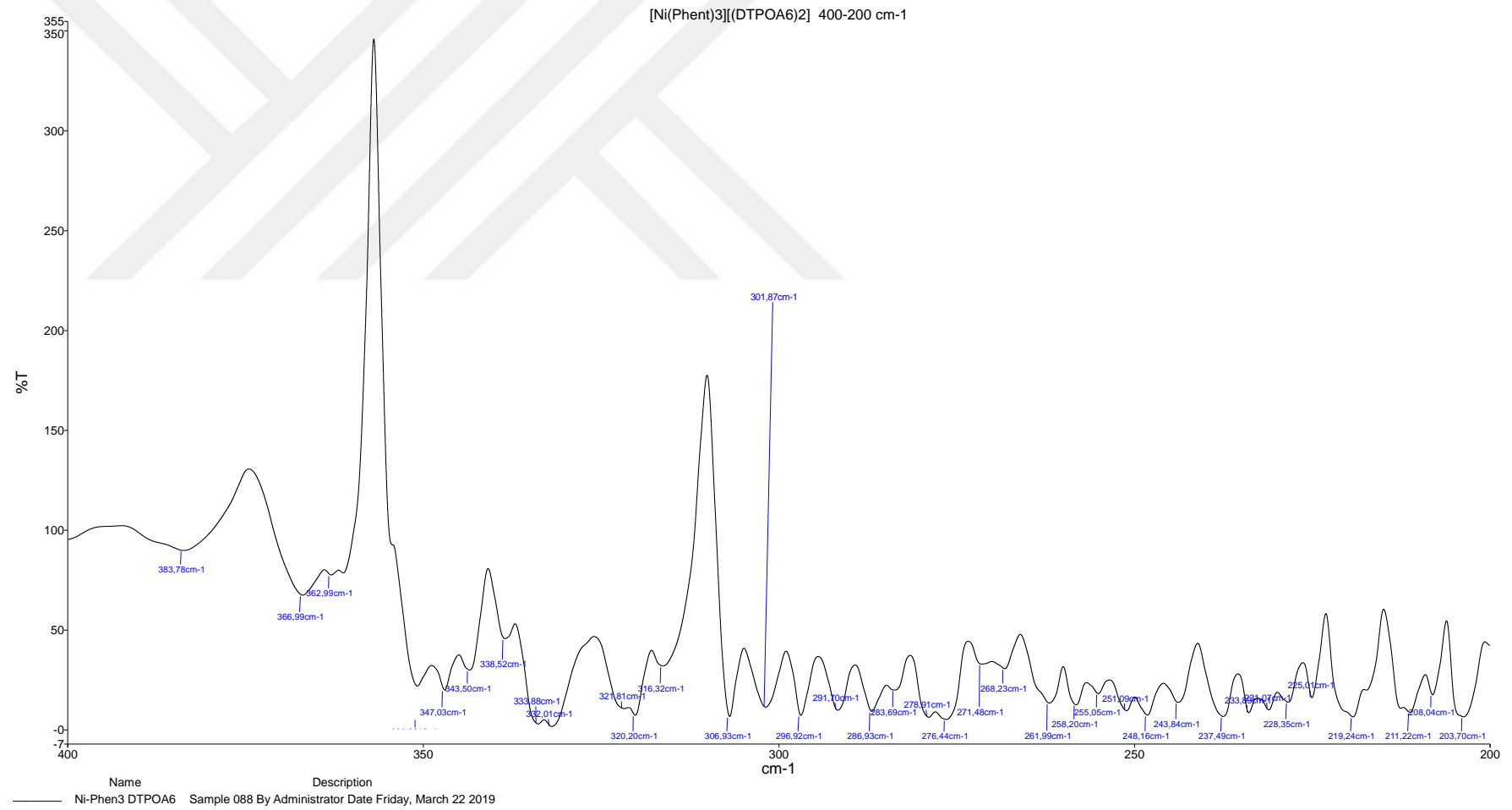
Şekil 5.4b. [Ni(Phen)₃][(DTPOA₄)₂] kompleksine ait IR spektrumu (4000 cm⁻¹- 400 cm⁻¹).



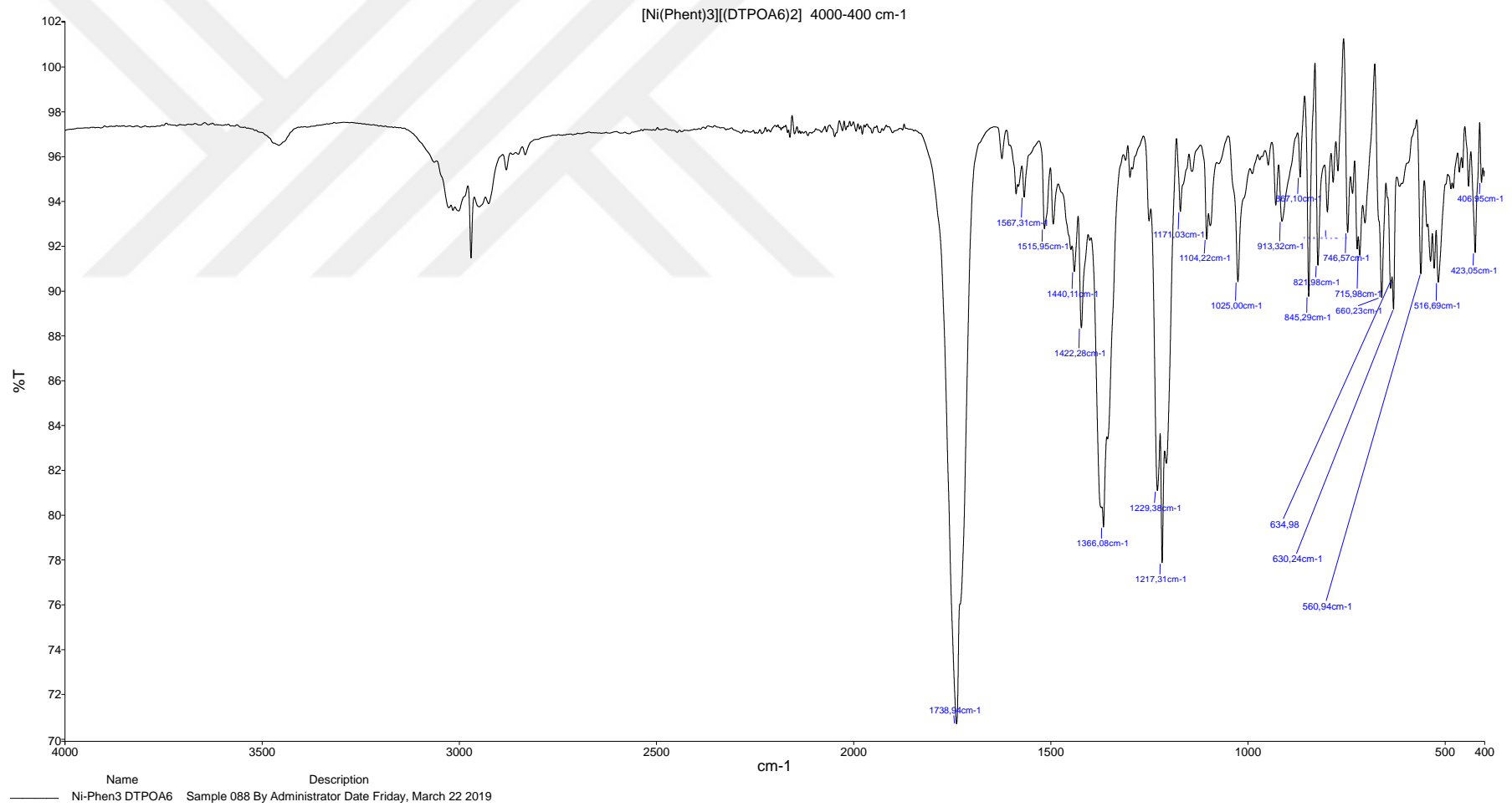
Şekil 5.5a. [Ni(Phen)₃][(DTPOA5)₂] kompleksine ait IR spektrumu (400 cm⁻¹- 200 cm⁻¹).



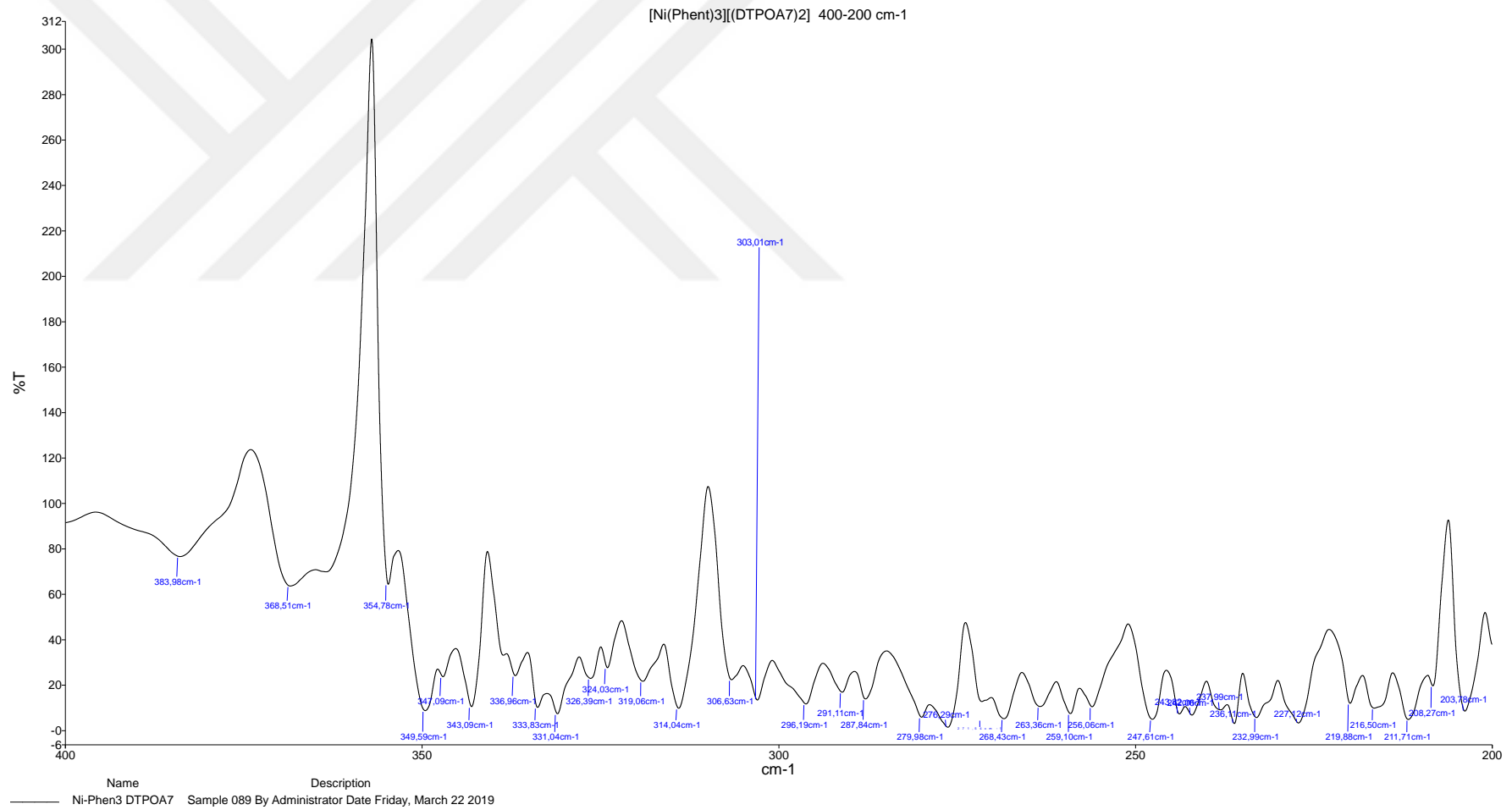
Şekil 5.5b. [Ni(Phen)₃][(DTPOA5)₂] kompleksine ait IR spektrumu (4000 cm⁻¹- 400 cm⁻¹).



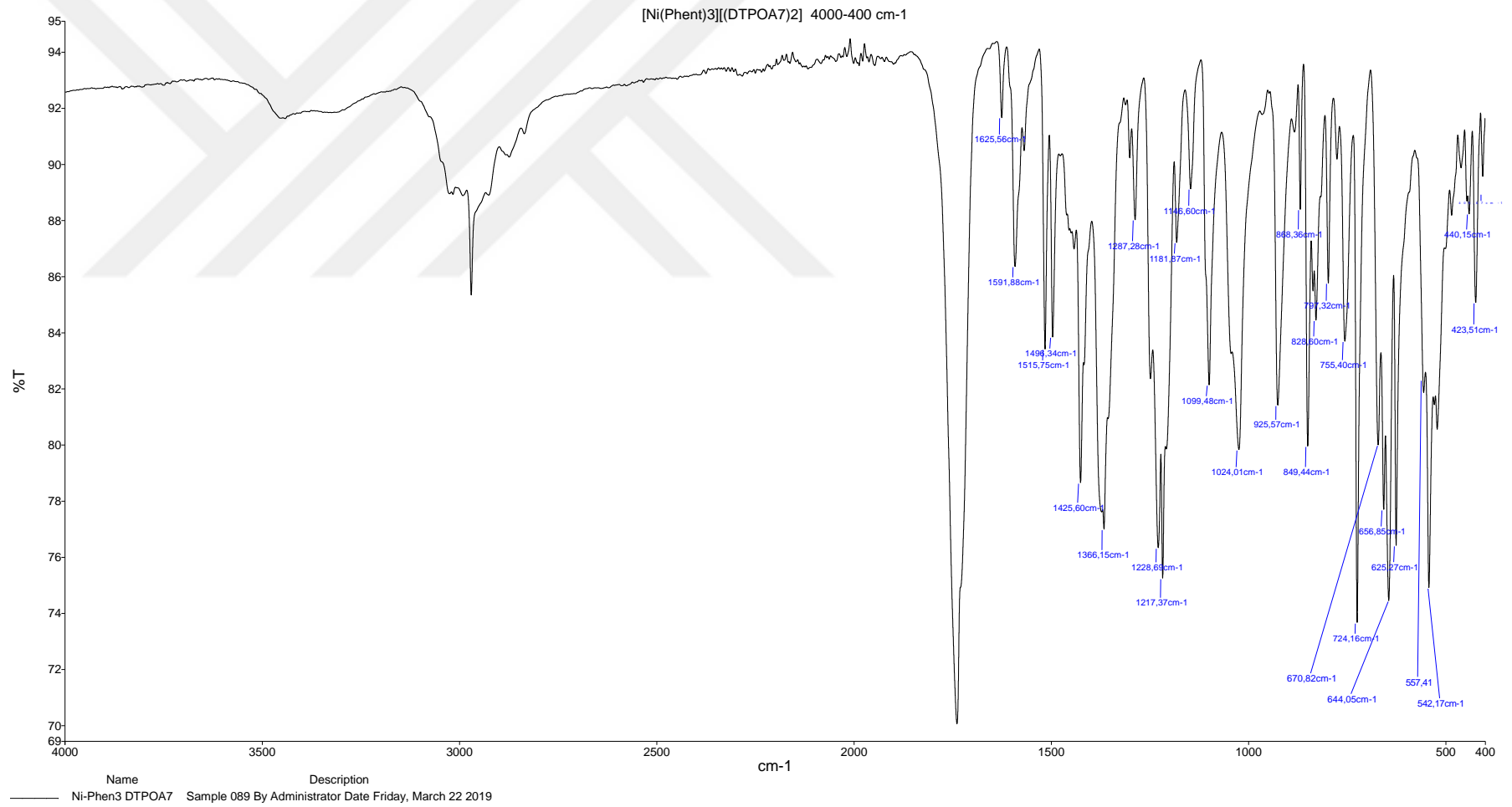
Şekil 5.6a. [Ni(Phen)₃][(DTPOA6)₂] kompleksine ait IR spektrumu (400 cm⁻¹- 200 cm⁻¹).



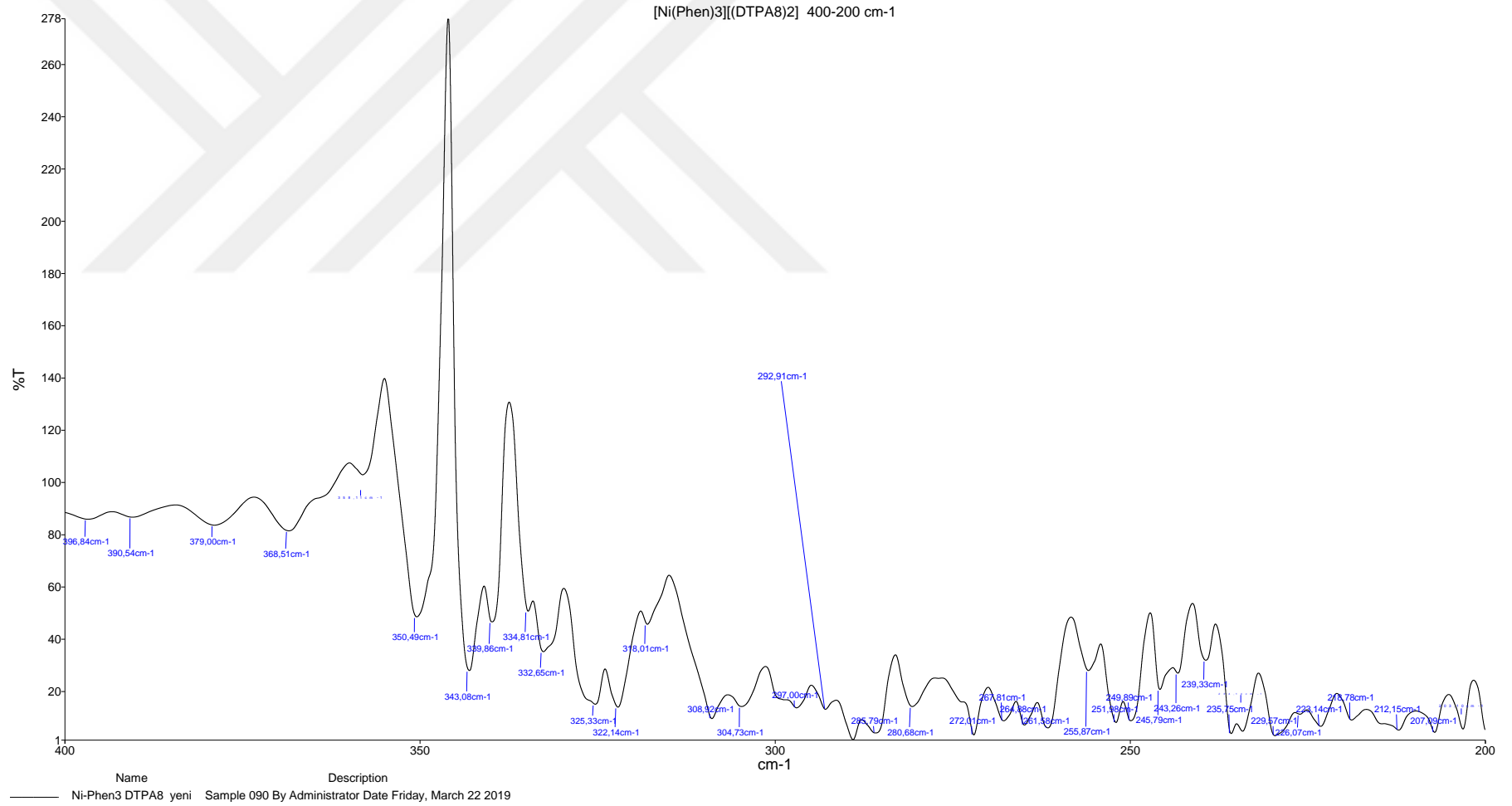
Şekil 5.6b. [Ni(Phen)₃][(DTPOA6)₂] kompleksine ait IR spektrumu (4000 cm⁻¹- 400 cm⁻¹).



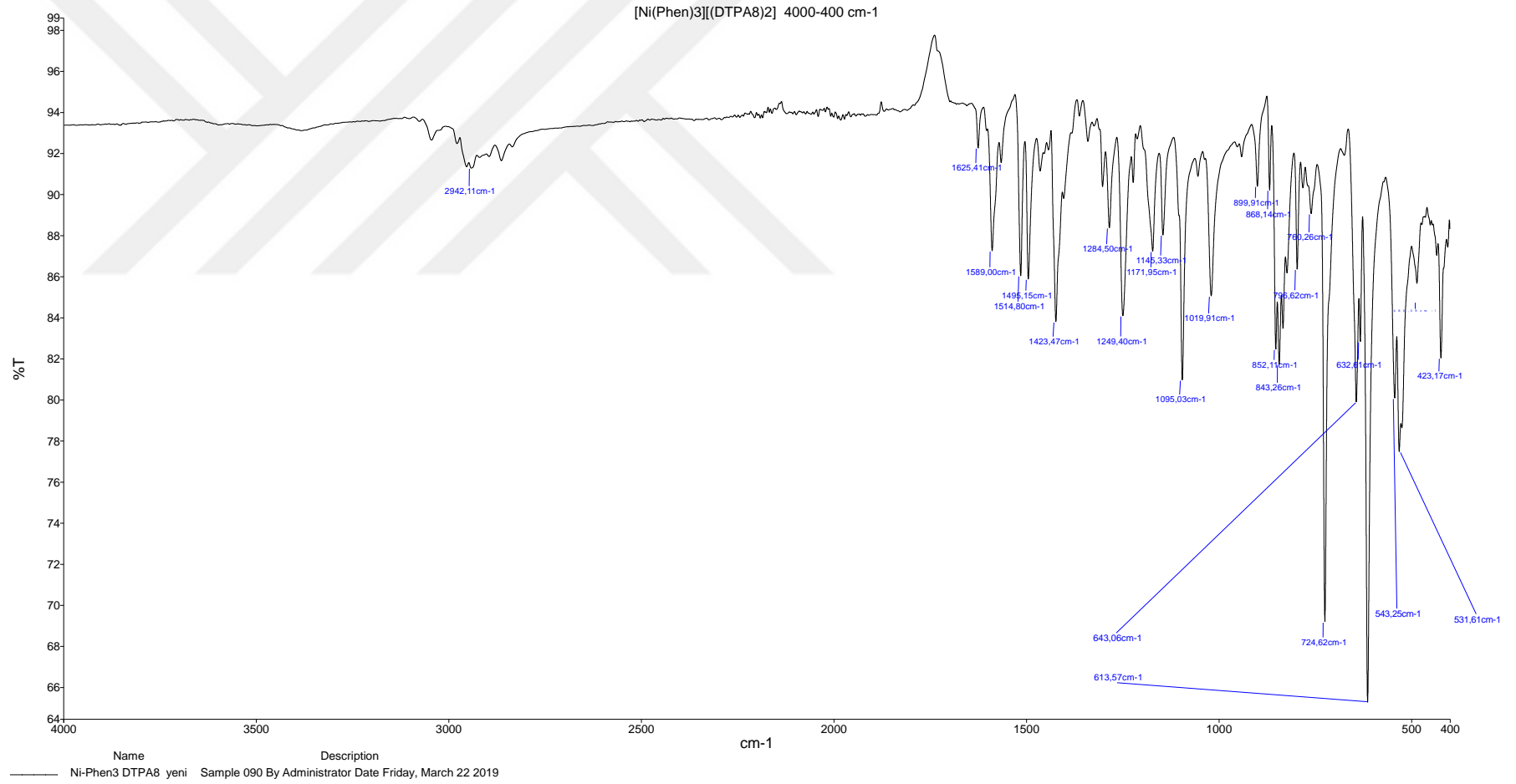
Şekil 5.7a. [Ni(Phen)₃][(DTPOA7)₂] kompleksine ait IR spektrumu (400 cm⁻¹- 200 cm⁻¹).



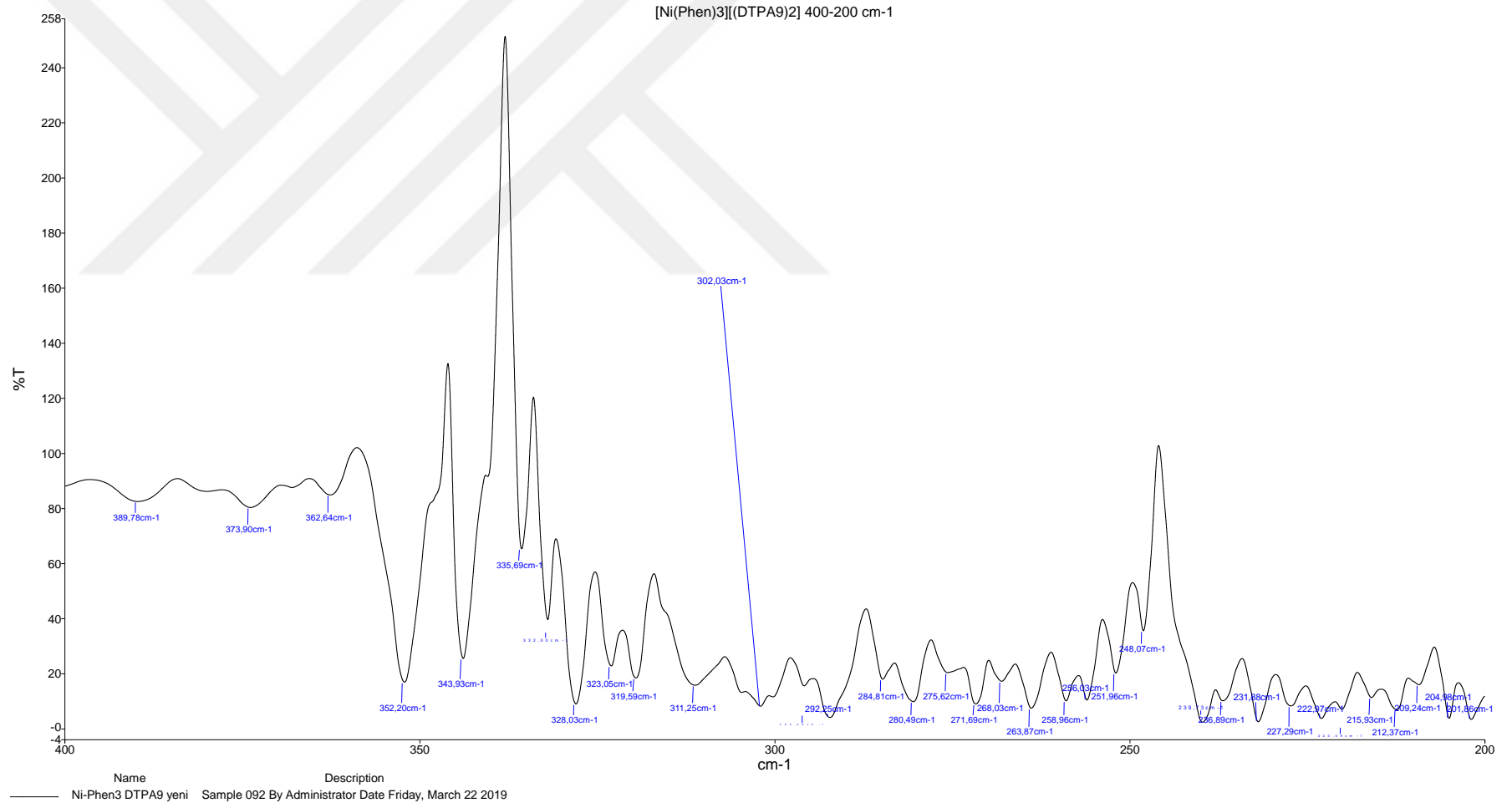
Şekil 5.7b. [Ni(Phen)₃][(DTPOA7)₂] kompleksine ait IR spektrumu (4000 cm⁻¹- 400 cm⁻¹).



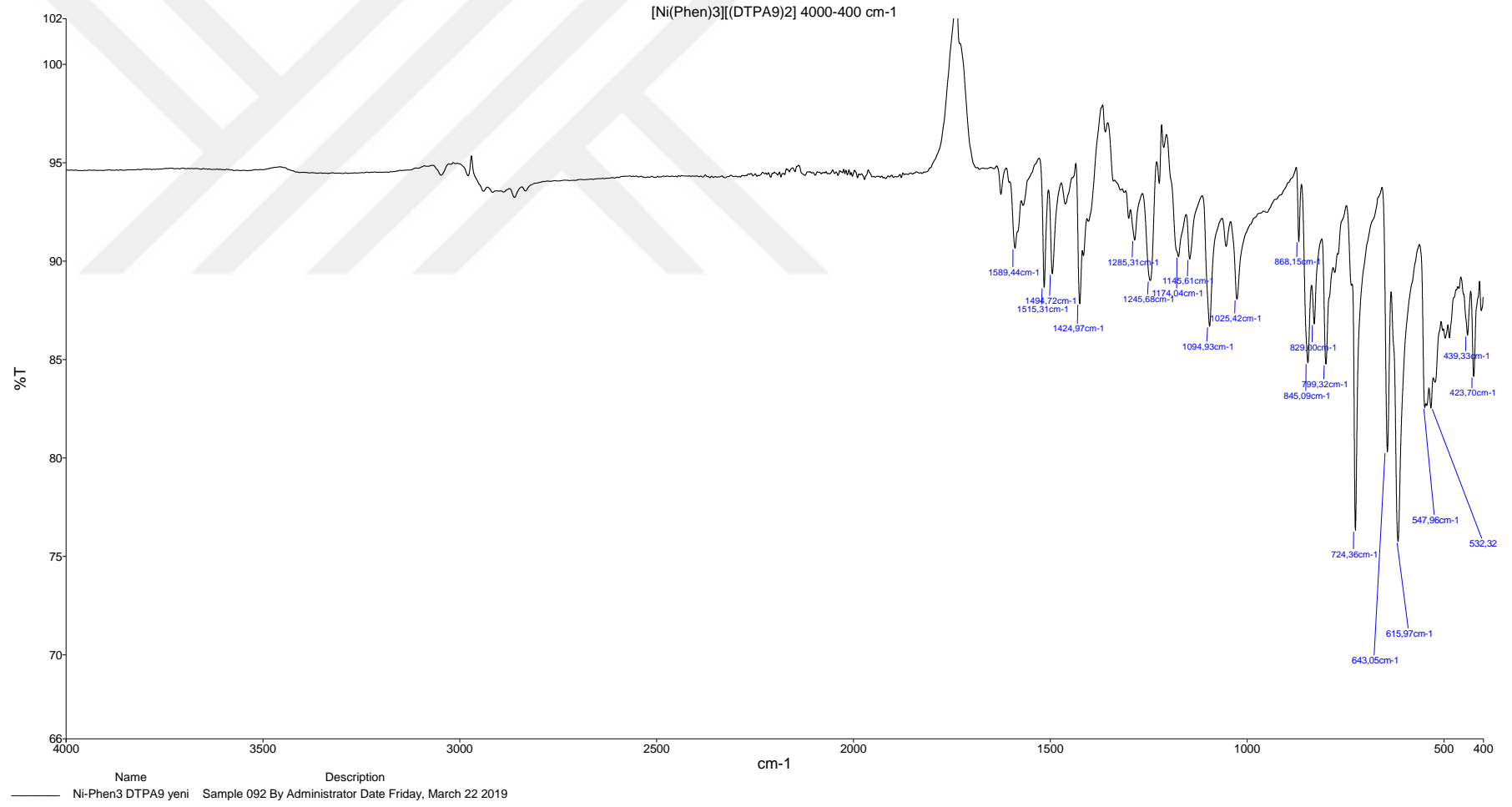
Şekil 5.8a. [Ni(Phen)₃][(DTPA8)₂] kompleksine ait IR spektrumu (400 cm⁻¹- 200 cm⁻¹).



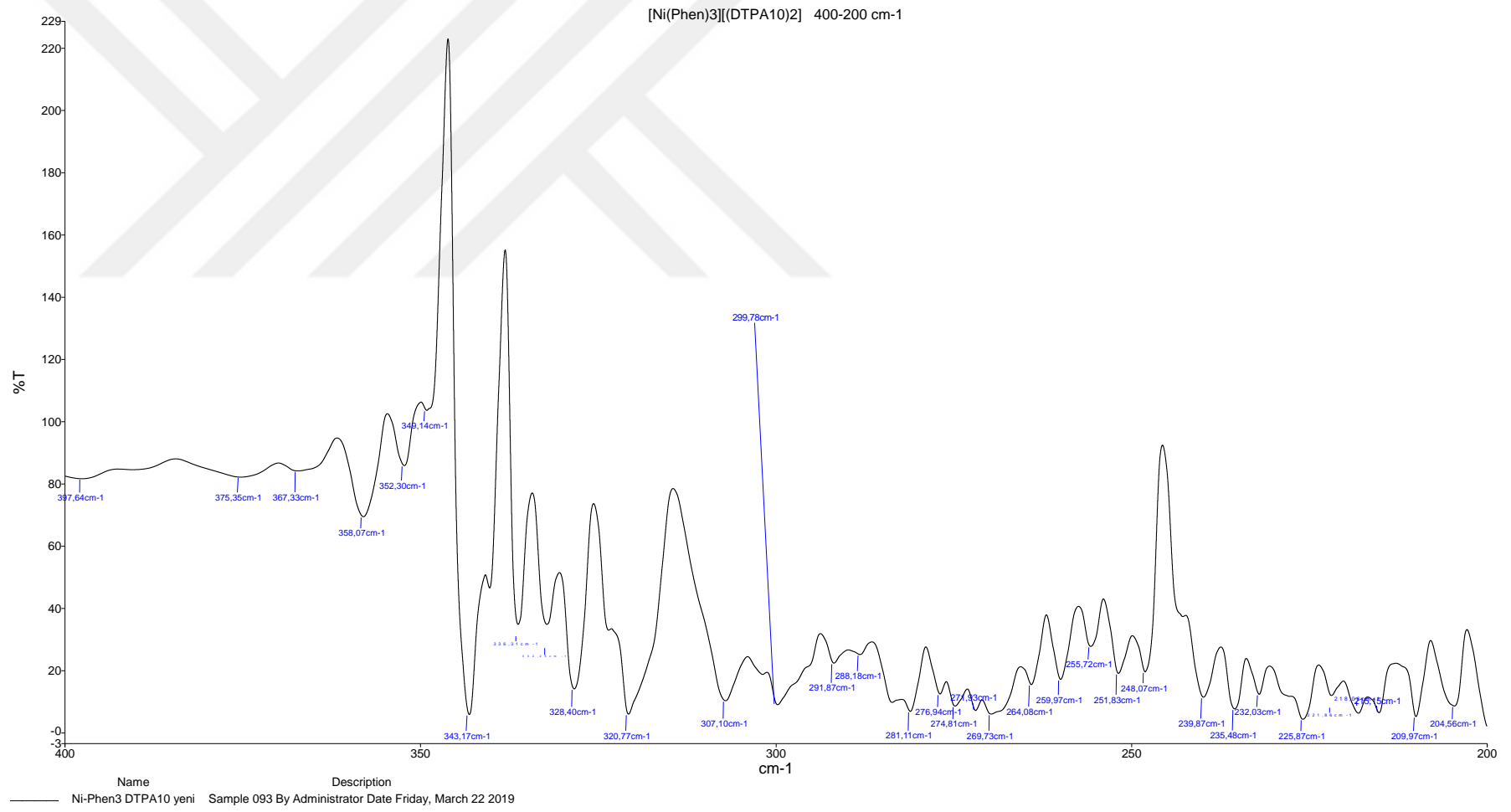
Şekil 5.8b. [Ni(Phen)₃][(DTPA8)₂] kompleksine ait IR spektrumu (4000 cm⁻¹- 400 cm⁻¹).



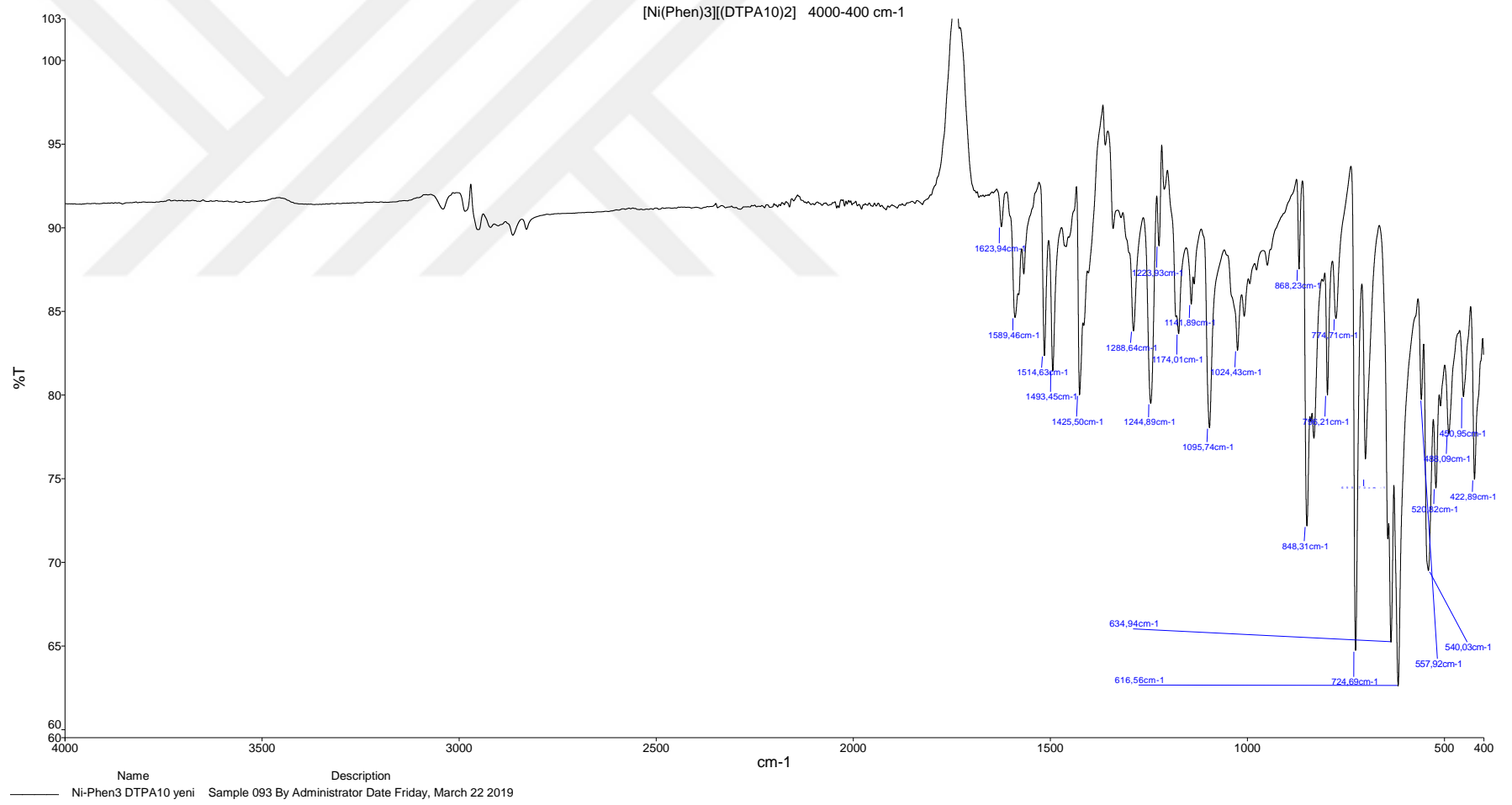
Şekil 5.9a. [Ni(Phen)₃][(DTPA9)₂] kompleksine ait IR spektrumu (400 cm⁻¹- 200 cm⁻¹).



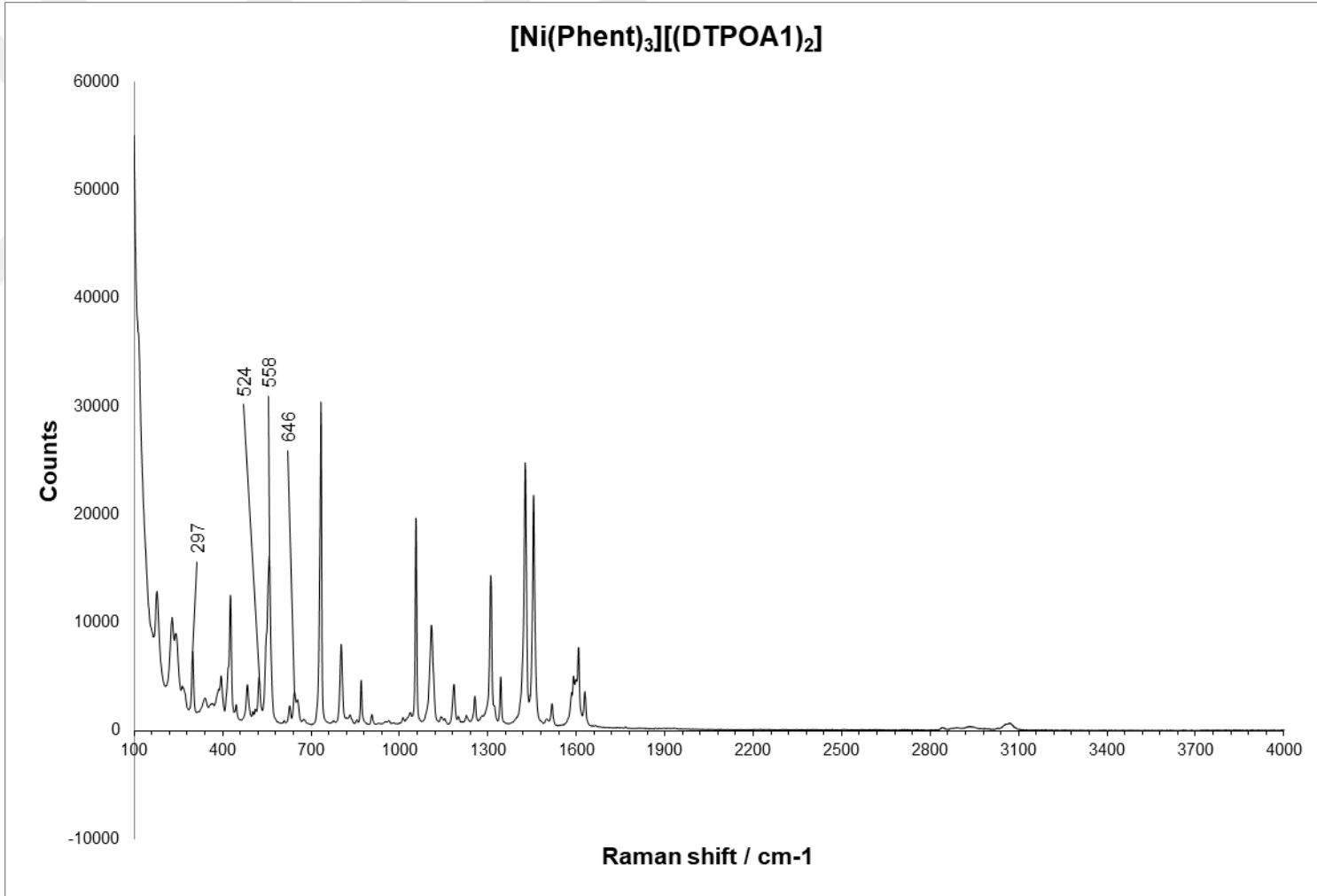
Şekil 5.9b. [Ni(Phen)₃][(DTPA9)₂] kompleksine ait IR spektrumu (4000 cm⁻¹- 400 cm⁻¹).



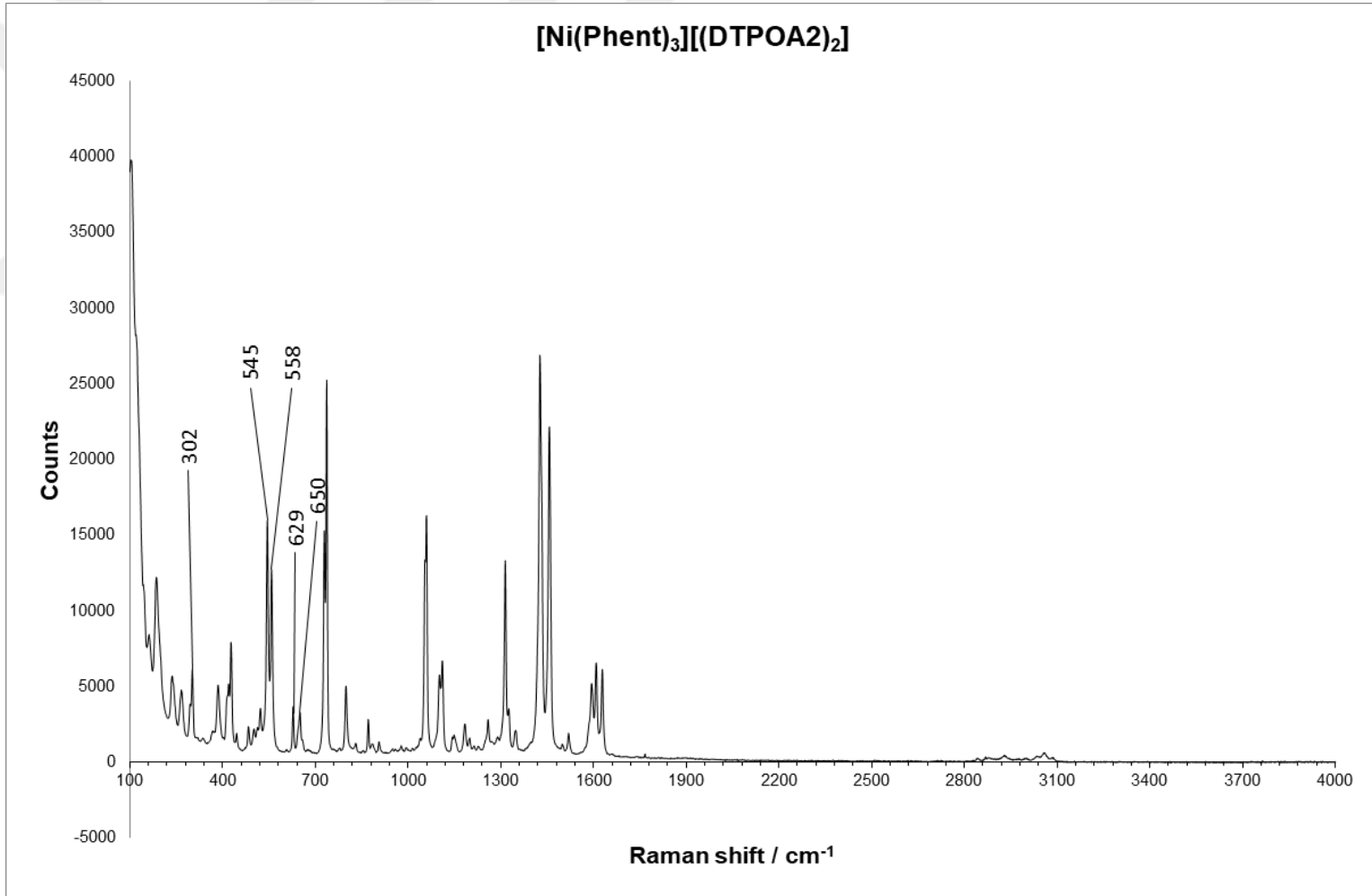
Şekil 5.10a. [Ni(Phen)₃][(DTPA10)₂] kompleksine ait IR spektrumu (400 cm⁻¹- 200 cm⁻¹).



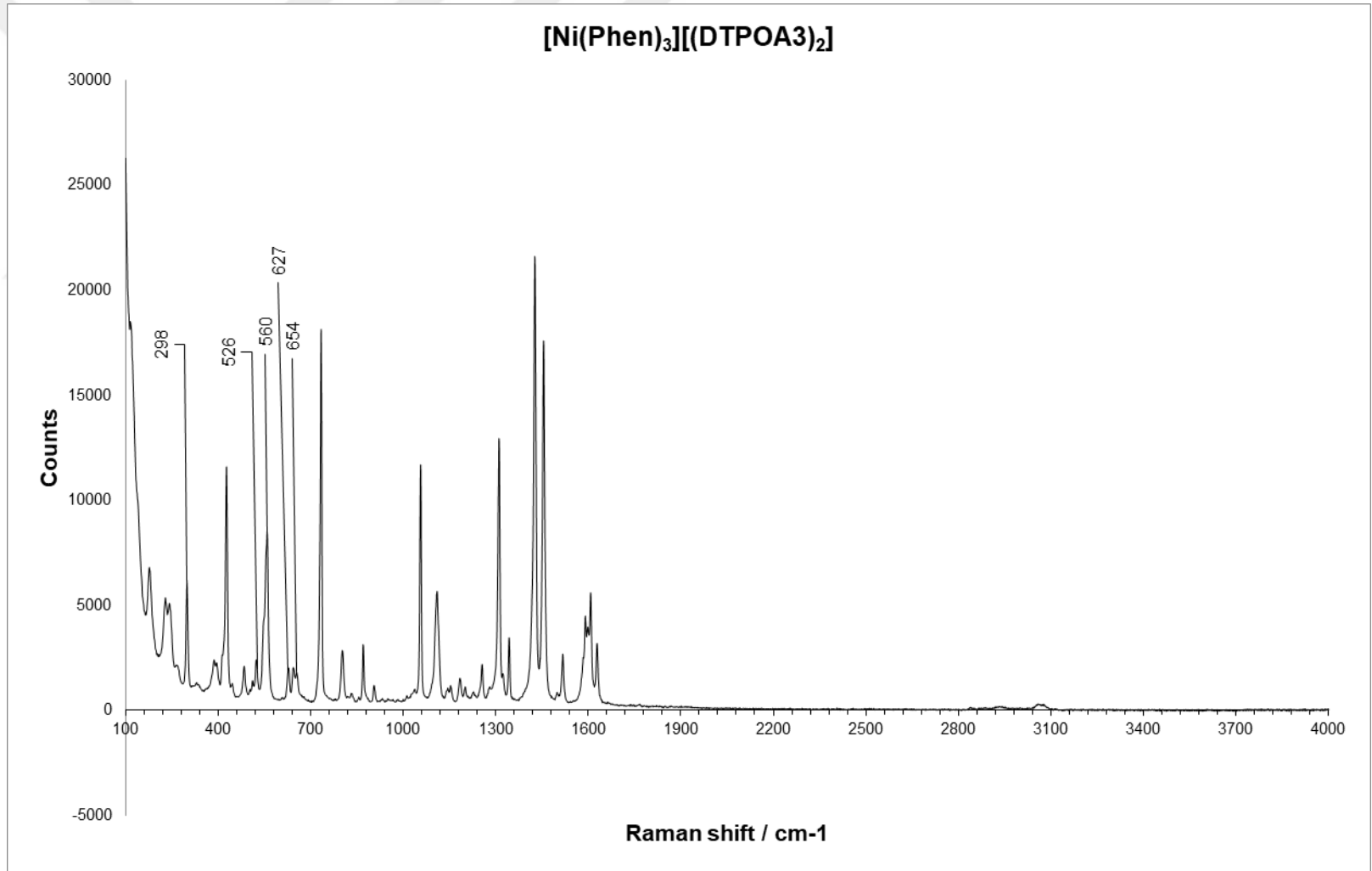
Şekil 5.10b. [Ni(Phen)₃][(DTPA10)₂] kompleksine ait IR spektrumu (4000 cm⁻¹- 400 cm⁻¹).



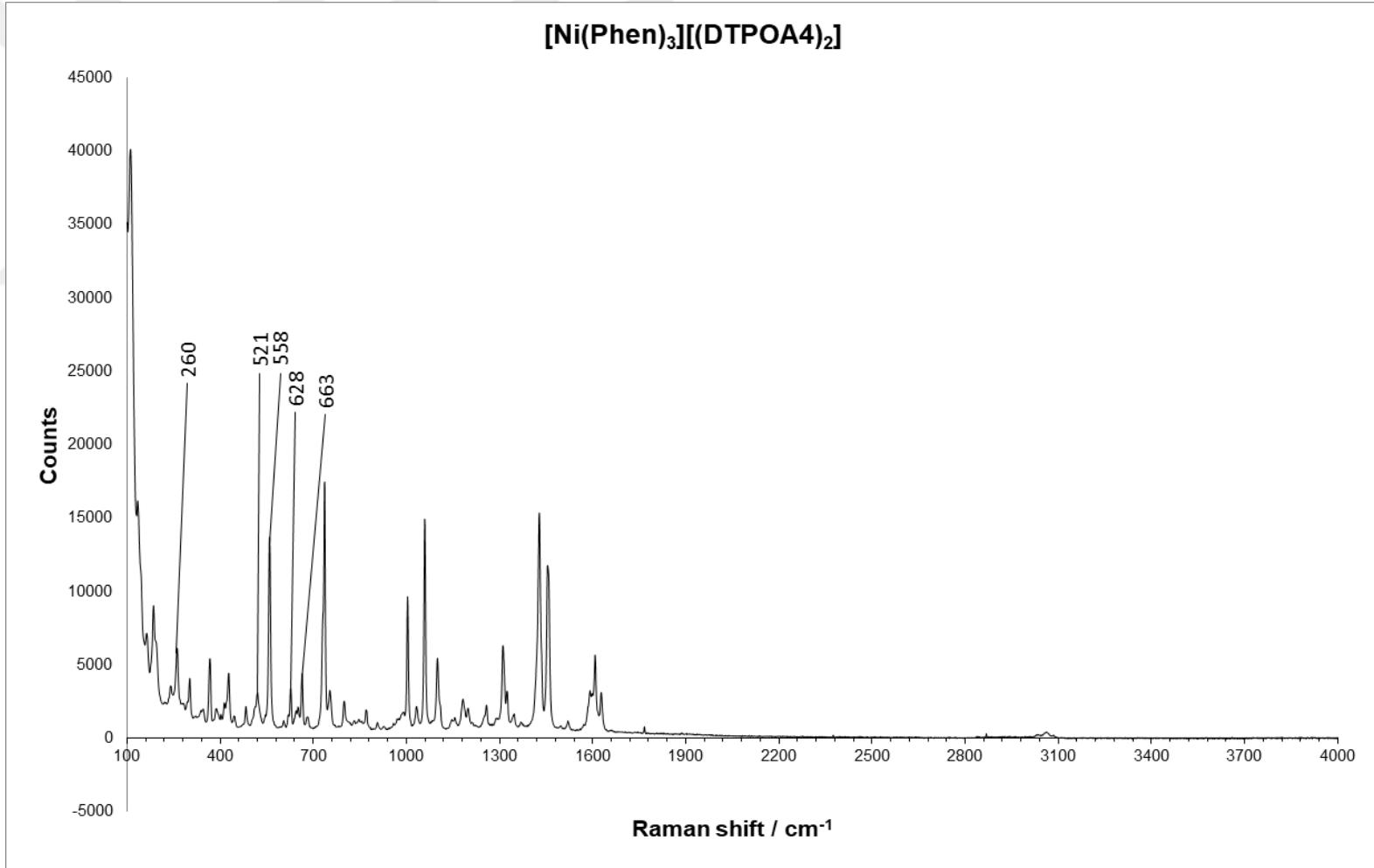
Şekil 5.11. [Ni(Phen)₃][(DTPOA1)₂] kompleksine ait Raman spektrumu.



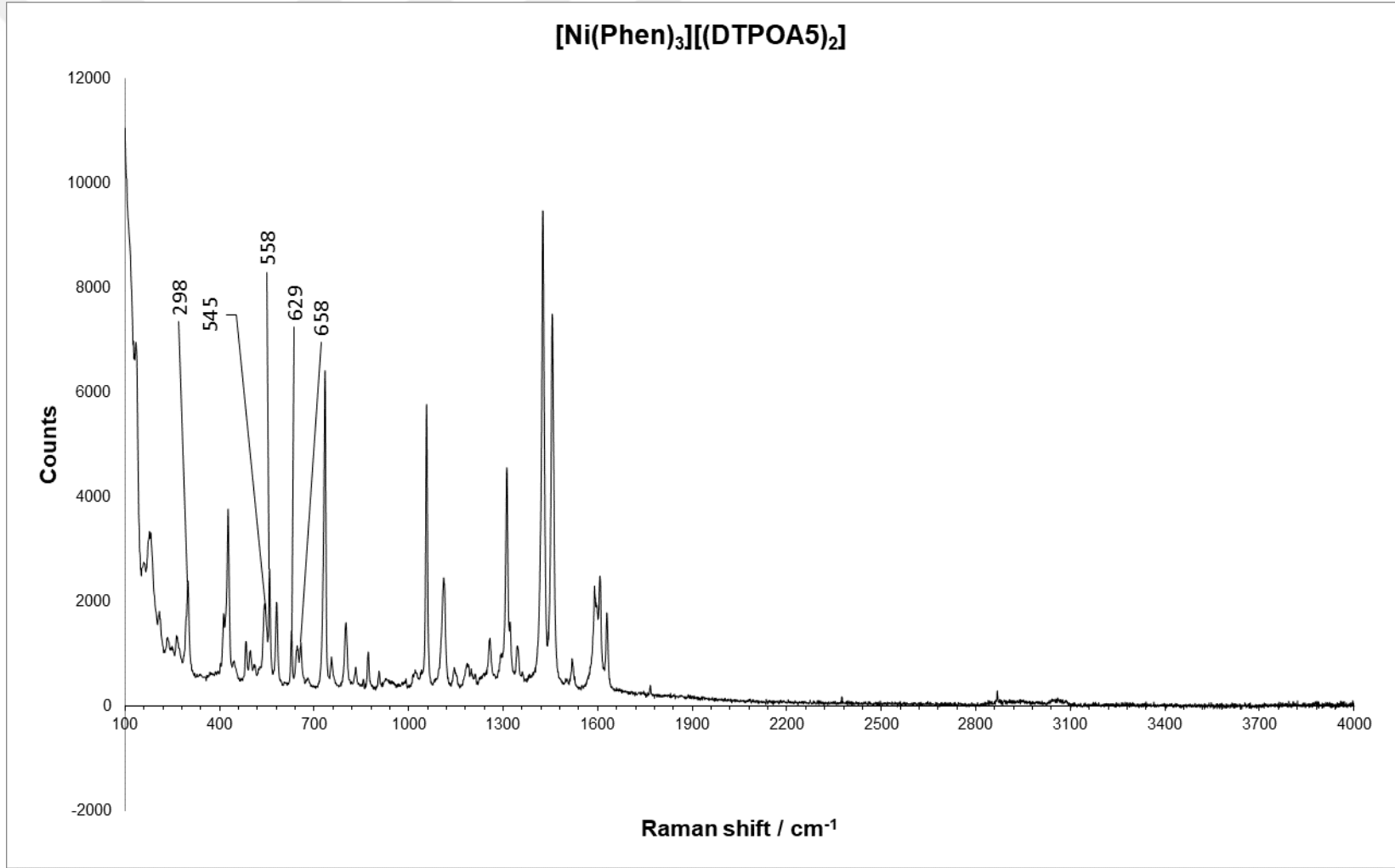
Şekil 5.12. [Ni(Phen)₃][(DTPOA2)₂] kompleksine ait Raman spektrumu.



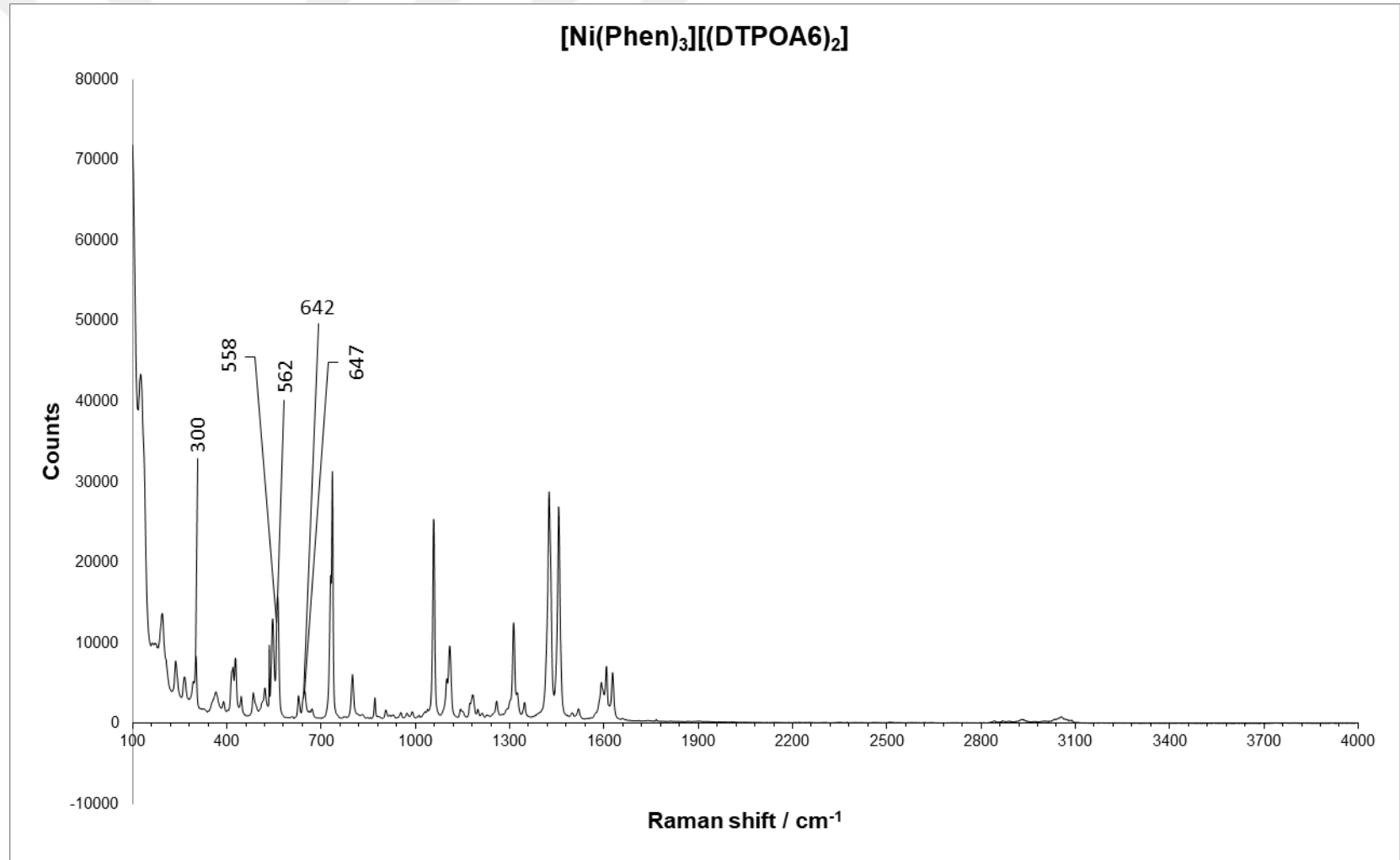
Şekil 5.13. [Ni(Phen)₃][(DTPOA3)₂] kompleksine ait Raman spektrumu.



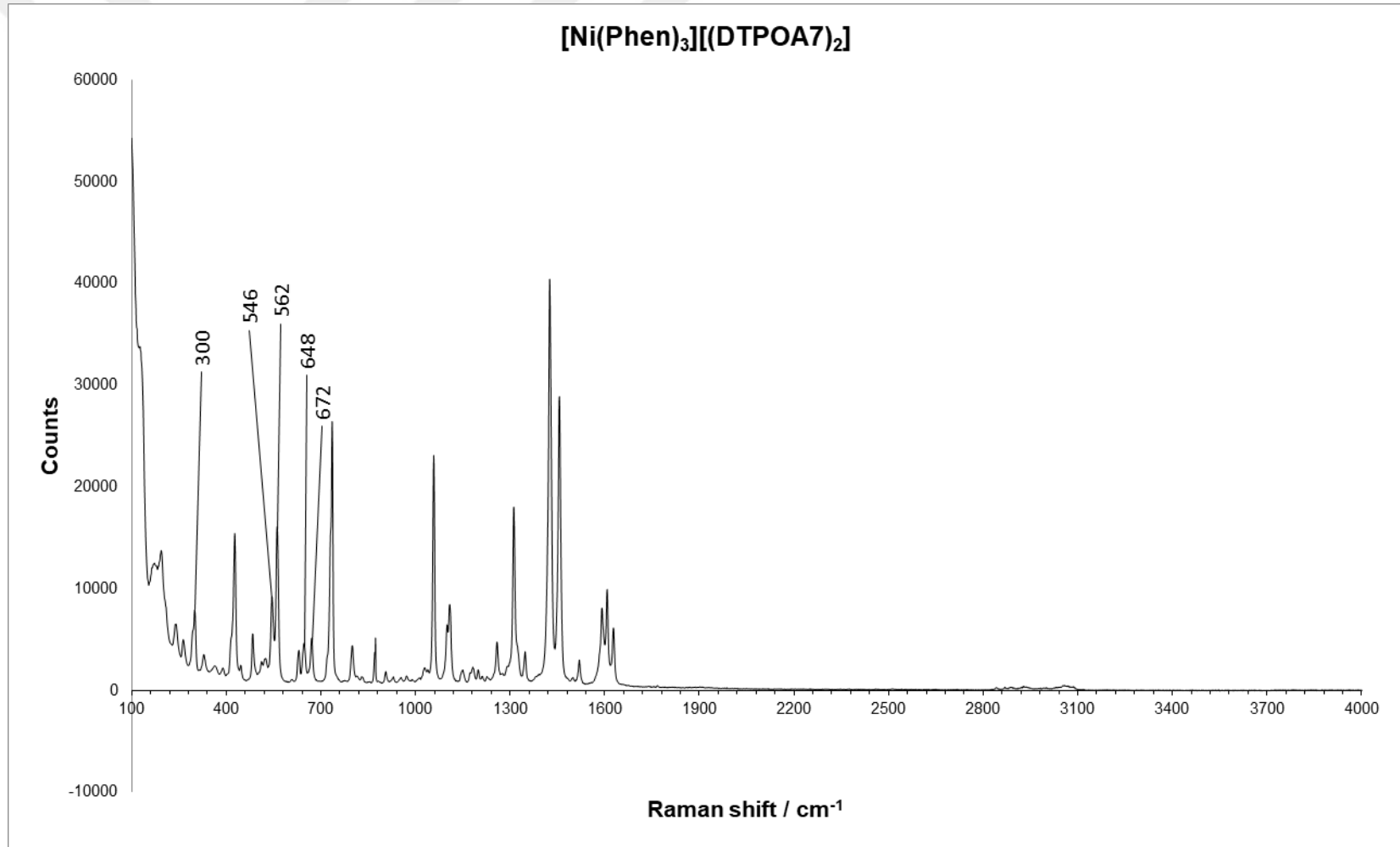
Şekil 5.14. [Ni(Phen)₃][(DTPOA4)₂] kompleksine ait Raman spektrumu.



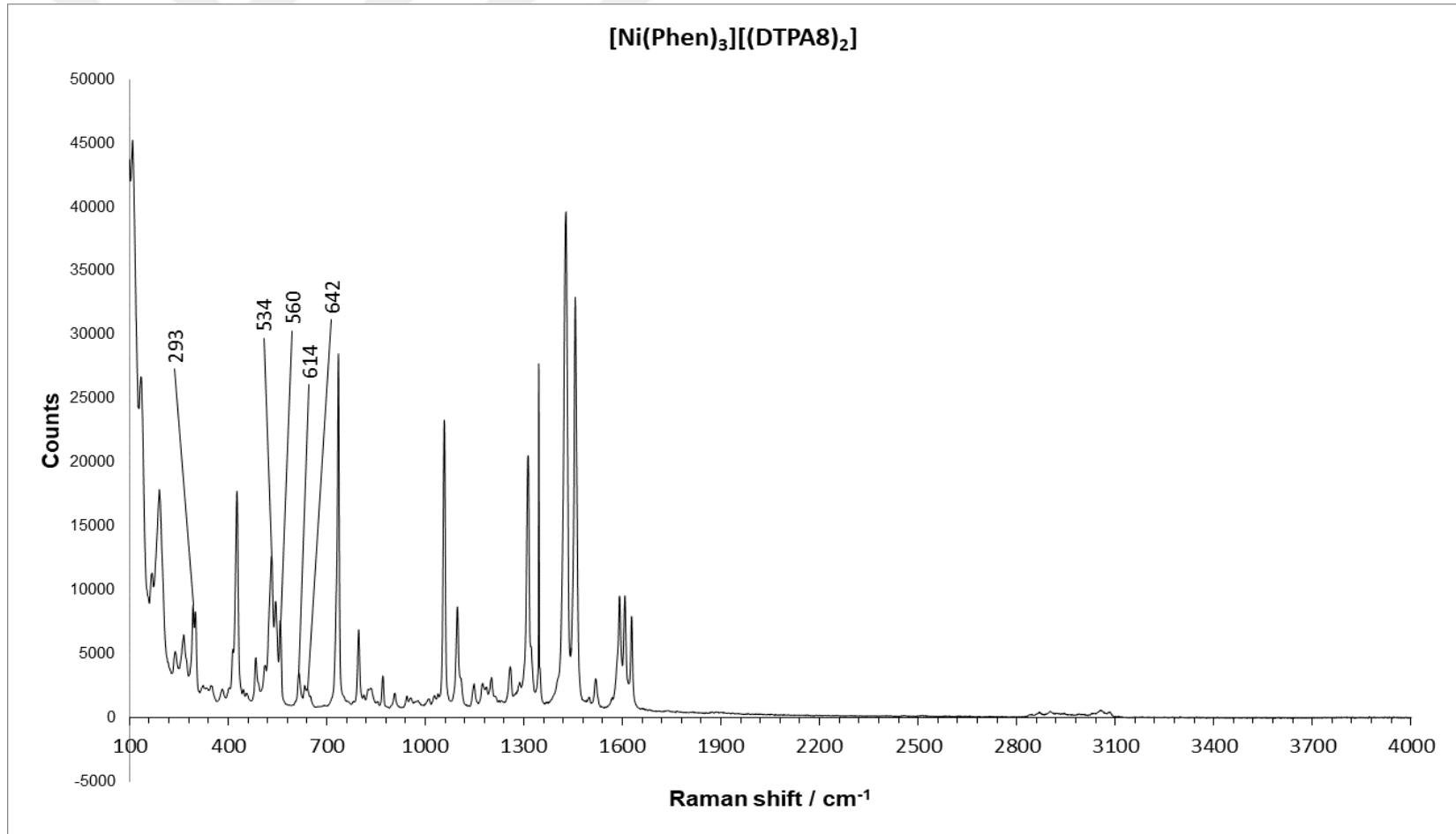
Şekil 5.15. [Ni(Phen)₃][(DTPOA5)₂] kompleksine ait Raman spektrumu.



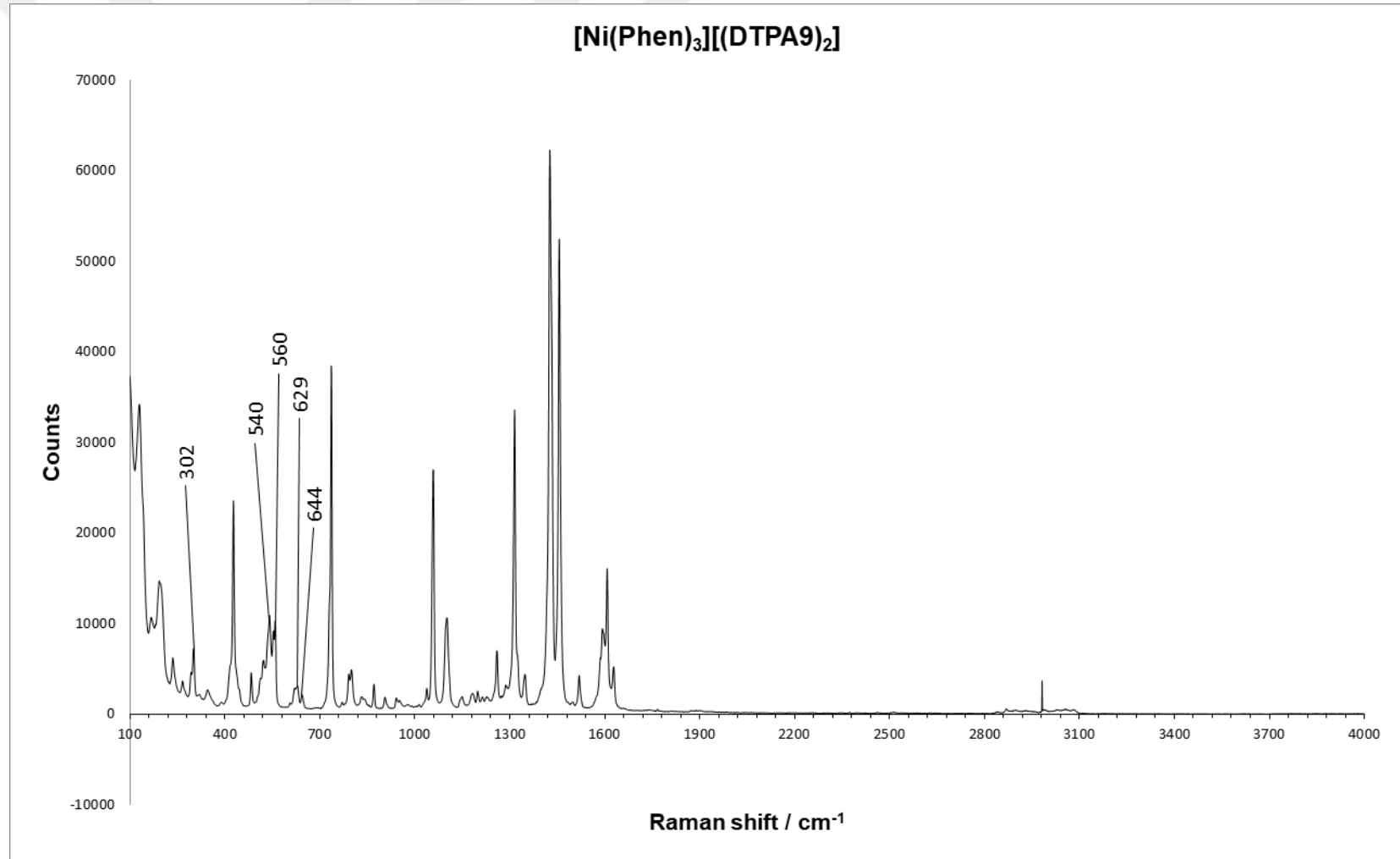
Şekil 5.16. [Ni(Phen)₃][(DTPOA6)₂] kompleksine ait Raman spektrumu.



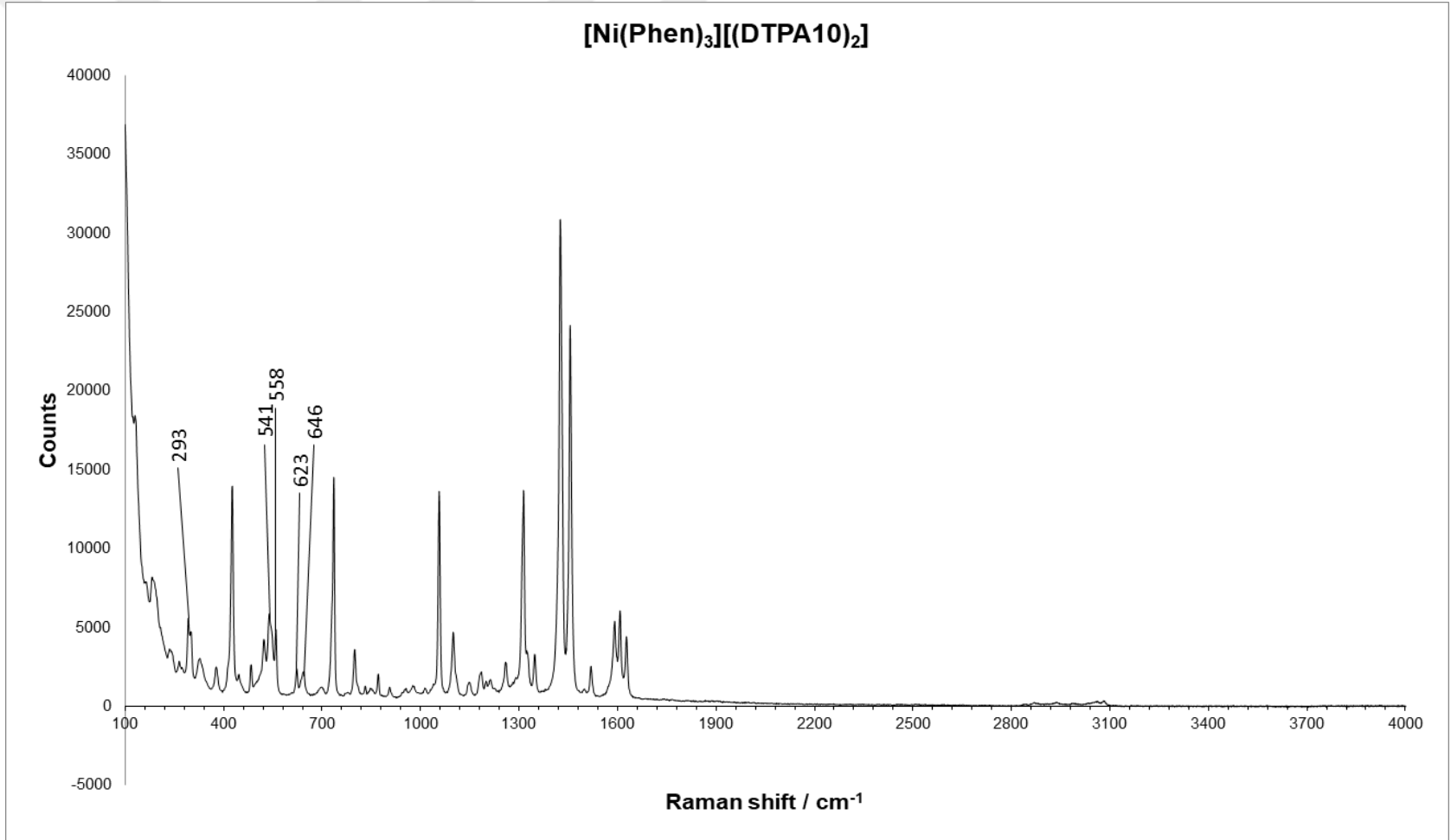
Şekil 5.17. [Ni(Phen)₃][(DTPOA7)₂] kompleksine ait Raman spektrumu.



Şekil 5.18. [Ni(Phen)₃][(DTPA8)₂] kompleksine ait Raman spektrumu.



Şekil 5.19. [Ni(Phen)₃][(DTPA9)₂] kompleksine ait Raman spektrumu.



Şekil 5.20. [Ni(Phen)₃][(DTPA10)₂] kompleksine ait Raman spektrumu.

5.1.3. [Ni(Phen)₃][(DTPOAn)₂] ve [Ni(Phen)₃][(DTPAn)₂] komplekslerinin kütle spektrumlarının değerlendirilmesi

[Ni(Phen)₃][(DTPOAn)₂] ve [Ni(Phen)₃][(DTPAn)₂] komplekslerine ait gruplardaki ayrılmalarla ilgili rakamsal değerler ve ayrılmalara ait bolluk % değerleri (% abundance) Tablo 5.2.'de verilmiştir.

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

İyonizasyon sürecinde kullanılan çözeltide bulunan (buffer solution) sodyumun, molekül iyon pikine veya farklı türlere tutunduğu spektrumda görülmektedir. Komplekslerin yapısındaki çeşitli grupların yapıdan ayrılmasıyla oluşan bir takım piklerin, iyonlaşma sürecinde iyonlaşma odasında oluşan diğer değişik türlerle birleşmesinden ileri geldiğini söyleyebiliriz.

[Ni(Phen)₃][(DTPOA2)₂], [Ni(Phen)₃][(DTPOA3)₂] ve [Ni(Phen)₃][(DTPOA5)₂] hariç diğer komplekslerin tümünde molekül iyon piki çok azda olsa (1%, [M+Na]⁺) görülmüştür. Tüm komplekslerde temel pik, spektrumda iyonlaşma sürecinden kaynaklandığı öngörülen bir türe sodyum atomunun bağlanmasıyla çıktığı görülmüştür.

[Ni(Phen)₃][(DTPOA1)₂] kompleksi haricinde diğer komplekslerde molekülün yapısından 1 mol fenantrolin ve 1 mol DTPOAn ayrılmasıyla oluşan ([Ni(Phen)₂][(DTPOAn)₁] n=2-10) piklerin türleri spektrumda görülmektedir. [Ni(Phen)₃][(DTPOA4)₂], [Ni(Phen)₃][(DTPA8)₂] ve [Ni(Phen)₃][(DTPA9)₂] komplekslerinin spektrumlarında çok azda olsa 1 mol ligandın ayrılmasına ait pikler mevcuttur.

Komplekslerdeki DTPOA ve DTPA ligandlarına ait molekül iyon pikleri ([L]⁻) spektrumlarda [(DTPOA1)₂], [(DTPOA2)₂], [(DTPOA3)₂], [(DTPOA5)₂], [(DTPOA6)₂] ve [(DTPOA7)₂] azda olsa görülmektedir. Bu komplekslerde spektrumda temel pik, iyonlaşma sürecinde değişik grupların birbirine tutunmasıyla

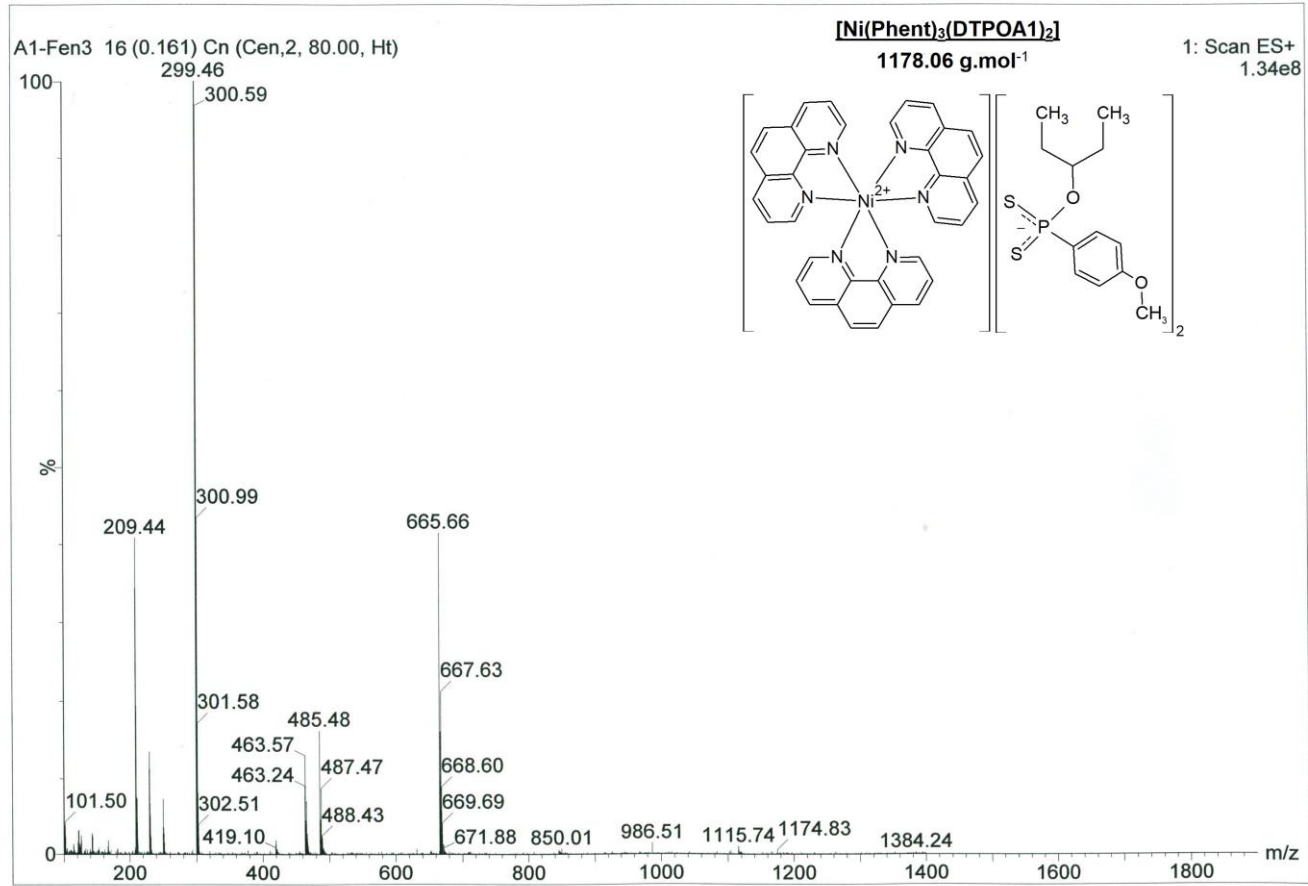
oluşan türler olarak çıkmıştır. Diğer komplekslerde ligandlara ait molekül iyon pikleri temel pik olarak çıkmıştır.

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

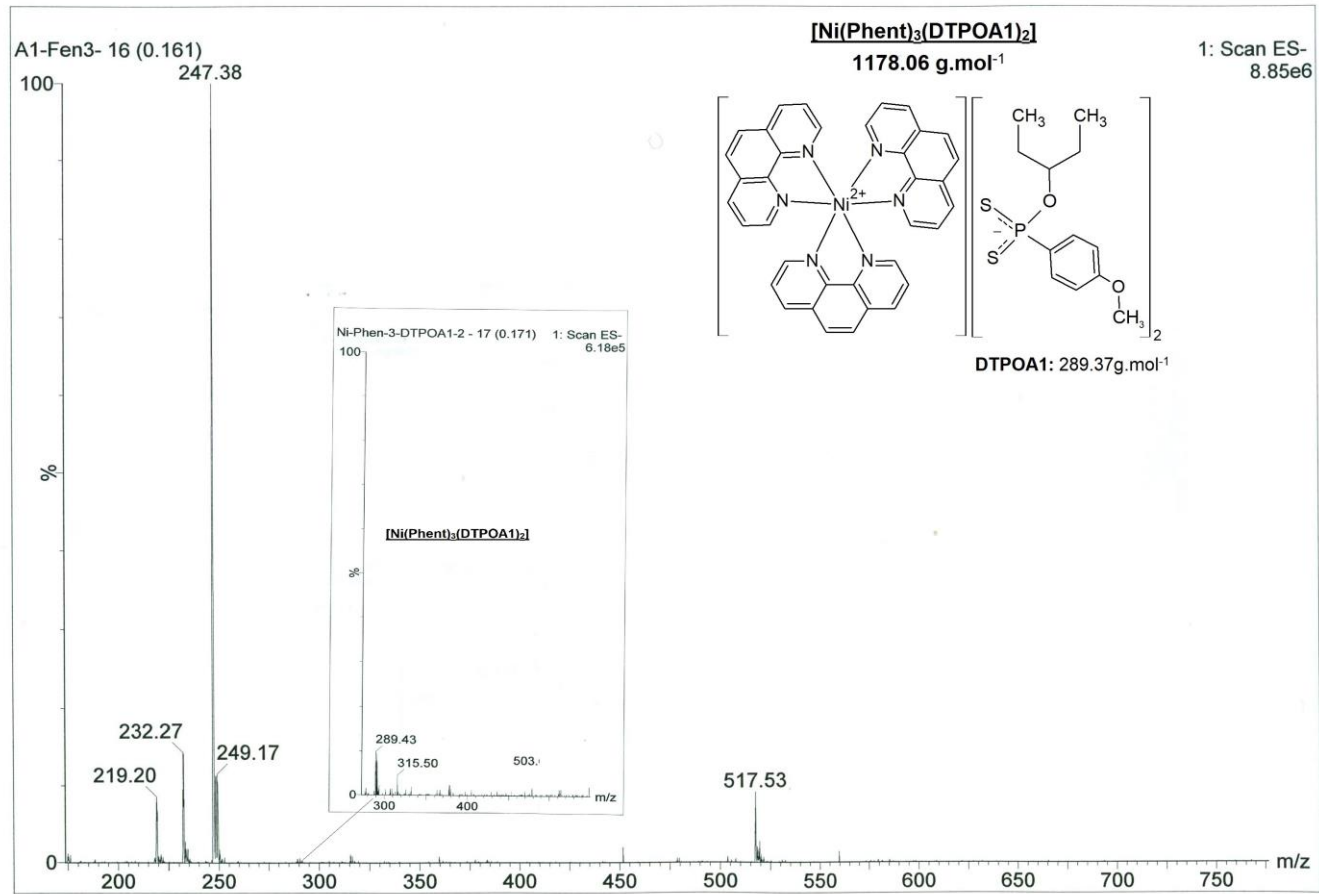


Tablo 5.2. Organo-ditiyofosfor Nikel Fenantrolin Komplekslerine ait MS spektrumu değerleri.

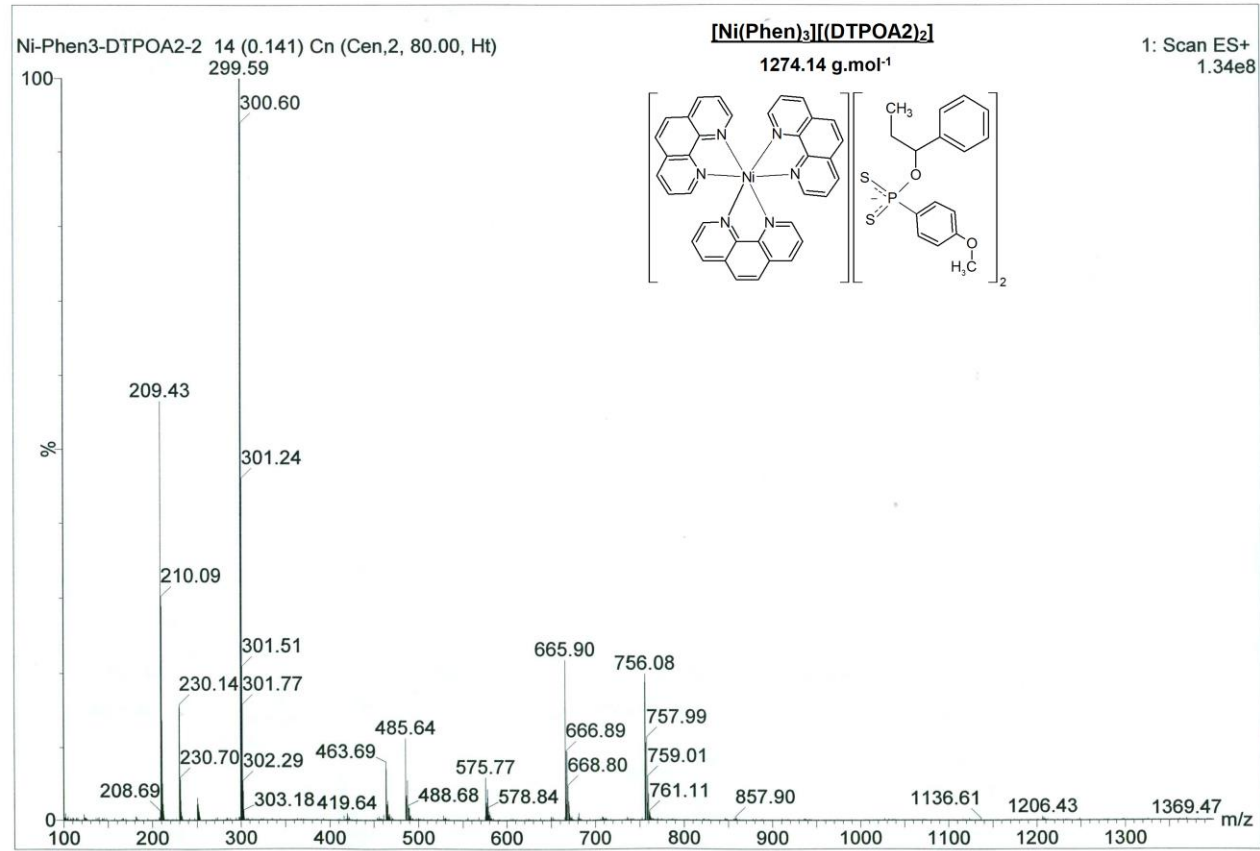
	[M] ⁺ (ES ⁺)	m/z 100 % Intensity	[M] ⁺ ayrılan gruplar		[L] ⁻ (ES ⁻)	m/z 100 % Intensity
			[M-(Phen) ₁ (DTPOAn) ₁] ⁺	[M-(DTPOAn) ₁] ⁺		
[Ni(Phen) ₃ (DTPOA1) ₂]	1174.8; 1%	299.5, [Ni(PS ₂ (CH ₃ O-C ₆ H ₄)+Na) ⁺	-	-	289.4, [DTPOA1] ⁻ ; 1%	247.4, [Ni(P ₂ S ₄) ⁻
[Ni(Phen) ₃ (DTPOA2) ₂]	-	299.6, [Ni(PS ₂ (CH ₃ O-C ₆ H ₄)+Na) ⁺	756.1, [Ni(Phen) ₂ (DTPOA2) ₁] ⁺ ; 19%	-	337.6, [DTPOA2] ⁻ ; 4%	247.4, [Ni(P ₂ S ₄) ⁻
[Ni(Phen) ₃ (DTPOA3) ₂]	-	299.9, [Ni(PS ₂ (CH ₃ O-C ₆ H ₄)+Na) ⁺	783.6, [Ni(Phen) ₂ (DTPOA3) ₁] ⁺ ; 3%	-	365.5, [DTPOA3] ⁻ ; 4%	247.3, [Ni(P ₂ S ₄) ⁻
[Ni(Phen) ₃ (DTPOA4) ₂]	1393.1, [M+Na] ⁺ ; 1%	299.5 [Ni(PS ₂ (CH ₃ O-C ₆ H ₄)+Na) ⁺	803.8, [Ni(Phen) ₂ (DTPOA4) ₁] ⁺ ; 38%	987.1, [Ni(Phen) ₃ (DTPOA4) ₁] ⁺ ; 1%	385.5, [DTPOA4] ⁻ ; 100 %	
[Ni(Phen) ₃ (DTPOA5) ₂]	-	299.9, [Ni(PS ₂ (CH ₃ O-C ₆ H ₄)+Na) ⁺	775.9, [Ni(Phen) ₂ (DTPOA5) ₁] ⁺ ; 21%	-	357.5, [DTPOA5] ⁻ ; 32%	247.3, [Ni(P ₂ S ₄) ⁻
[Ni(Phen) ₃ (DTPOA6) ₂]	1295.0 [M+Na] ⁺ ; 1%	299.9, [Ni(PS ₂ (CH ₃ O-C ₆ H ₄)+Na) ⁺	755.0, [Ni(Phen) ₂ (DTPOA6) ₁] ⁺ ; 1%	-	337.4, [DTPOA6] ⁻ ; 2%	247.3, [Ni(P ₂ S ₄) ⁻
[Ni(Phen) ₃ (DTPOA7) ₂]	1179.1 [M] ⁺ ; 1%	300.0, [Ni(PS ₂ (CH ₃ O-C ₆ H ₄)+Na) ⁺	708.0, [Ni(Phen) ₂ (DTPOA7) ₁] ⁺ ; 4%	-	289.3, [DTPOA7] ⁻ ; 6%	247.3, [Ni(P ₂ S ₄) ⁻
[Ni(Phen) ₃ (DTPA8) ₂]	1170.7 [M+Na] ⁺ ; 1%	299.5, [Ni(PS ₂ (CH ₃ O-C ₆ H ₄)+Na) ⁺	691.8, [Ni(Phen) ₂ (DTPA8) ₁] ⁺ ; 36%	872.4, [Ni(Phen) ₃ (DTPA8) ₁] ⁺ ; 1%	273.4, [DTPA8] ⁻ ; 100 %	
[Ni(Phen) ₃ (DTPA9) ₂]	1141.4 [M+Na] ⁺ ; 1%	299.6, [Ni(PS ₂ (CH ₃ O-C ₆ H ₄)+Na) ⁺	677.8, [Ni(Phen) ₂ (DTPA9) ₁] ⁺ ; 32%	857.8, [Ni(Phen) ₃ (DTPA9) ₁] ⁺ ; 1%	259.4, [DTPA9] ⁻ ; 100 %	
[Ni(Phen) ₃ (DTPA10) ₂]	1140.3 [M+Na] ⁺ ; 1%	299.5, [Ni(PS ₂ (CH ₃ O-C ₆ H ₄)+Na) ⁺	677.9, [Ni(Phen) ₂ (DTPA10) ₁] ⁺ ; 41%	-	259.5, [DTPA10] ⁻ ; 100 %	



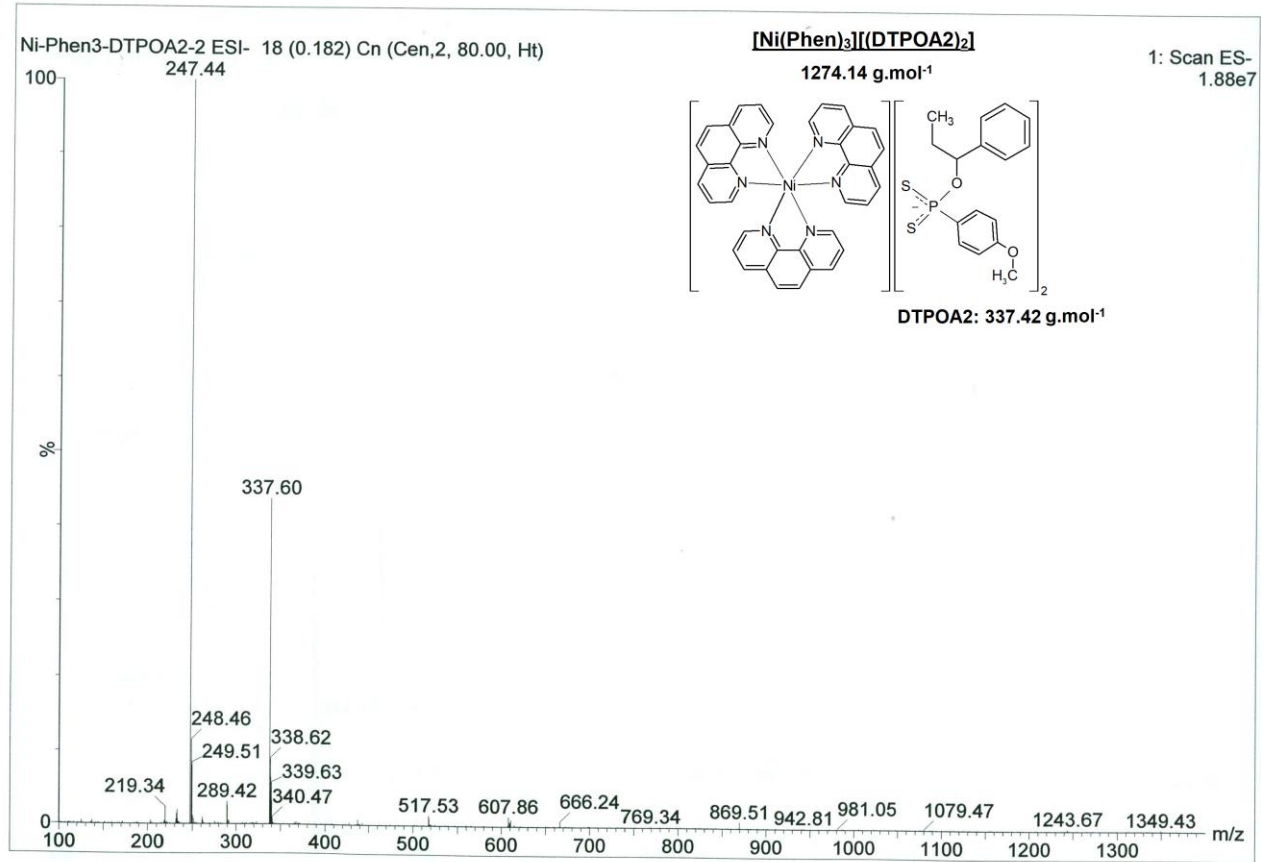
Şekil 5.21a. [Ni(Phen)₃][(DTPOA1)₂] kompleksine ait Kütle spektrumu (ES+).



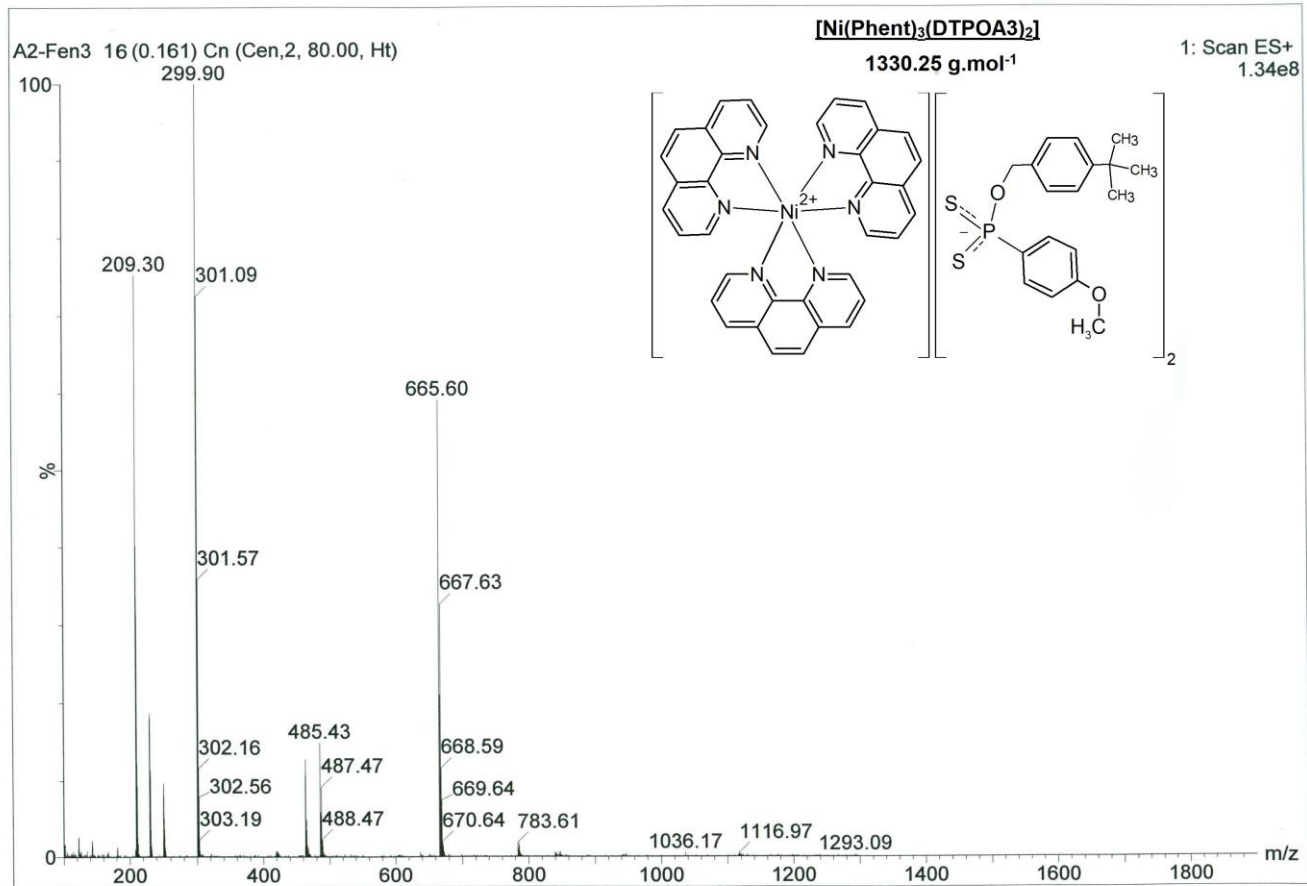
Şekil 5.21b. [Ni(Phen)₃][(DTPOA1)₂] kompleksine ait Kütle spektrumu (ES-).



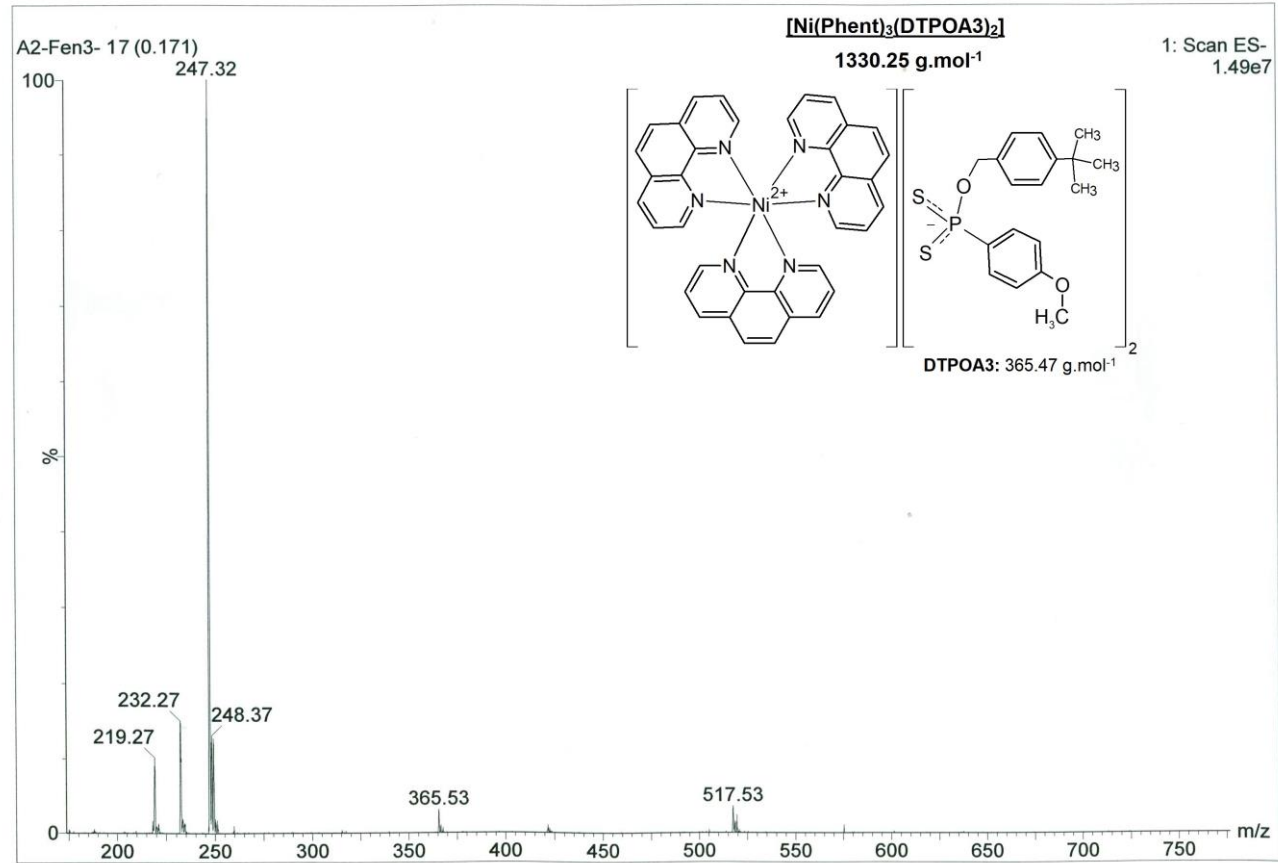
Şekil 5.22a. [Ni(Phen)₃][(DTPOA2)₂] kompleksine ait Kütle spektrumu (ES+).



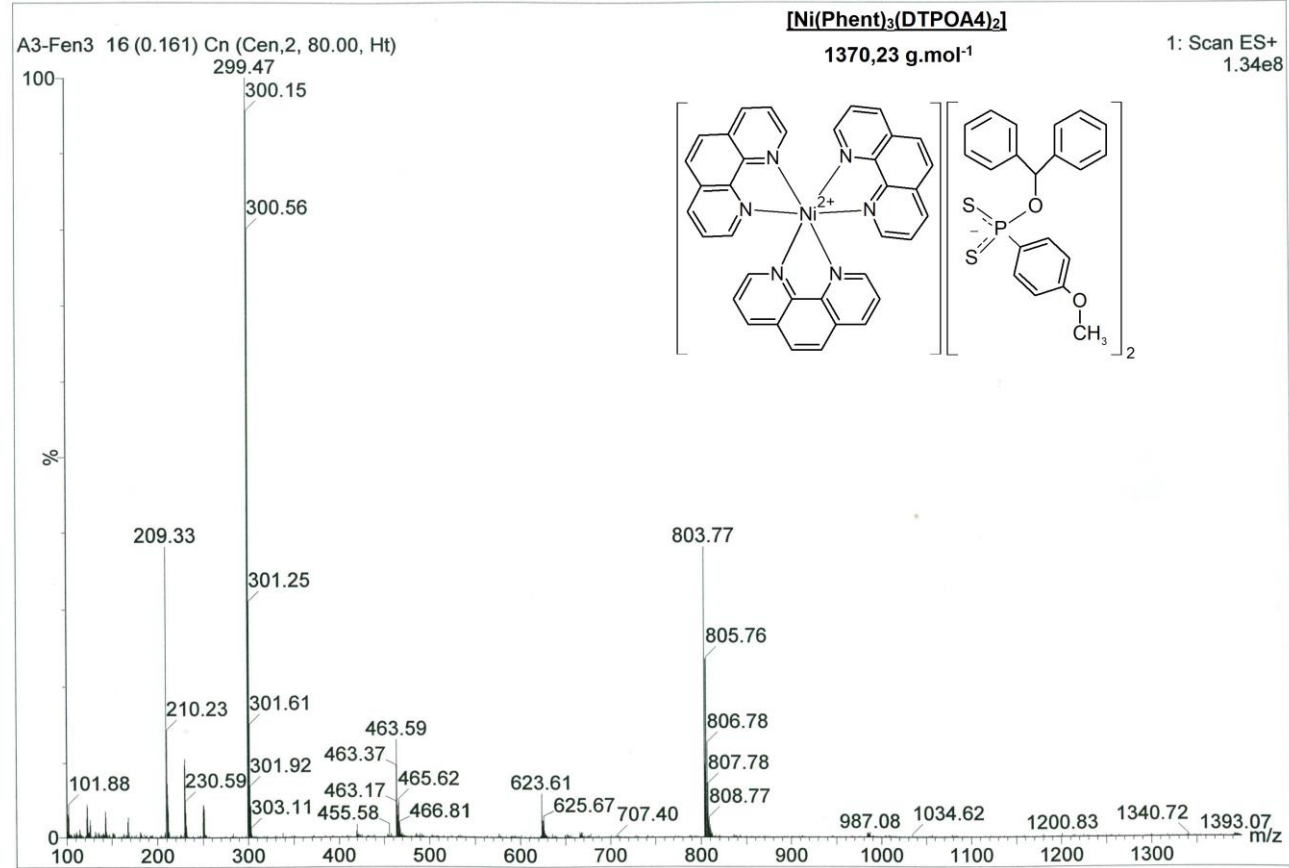
Şekil 5.22b. [Ni(Phen)₃][(DTPOA2)₂] kompleksine ait Kütle spektrumu (ES-).



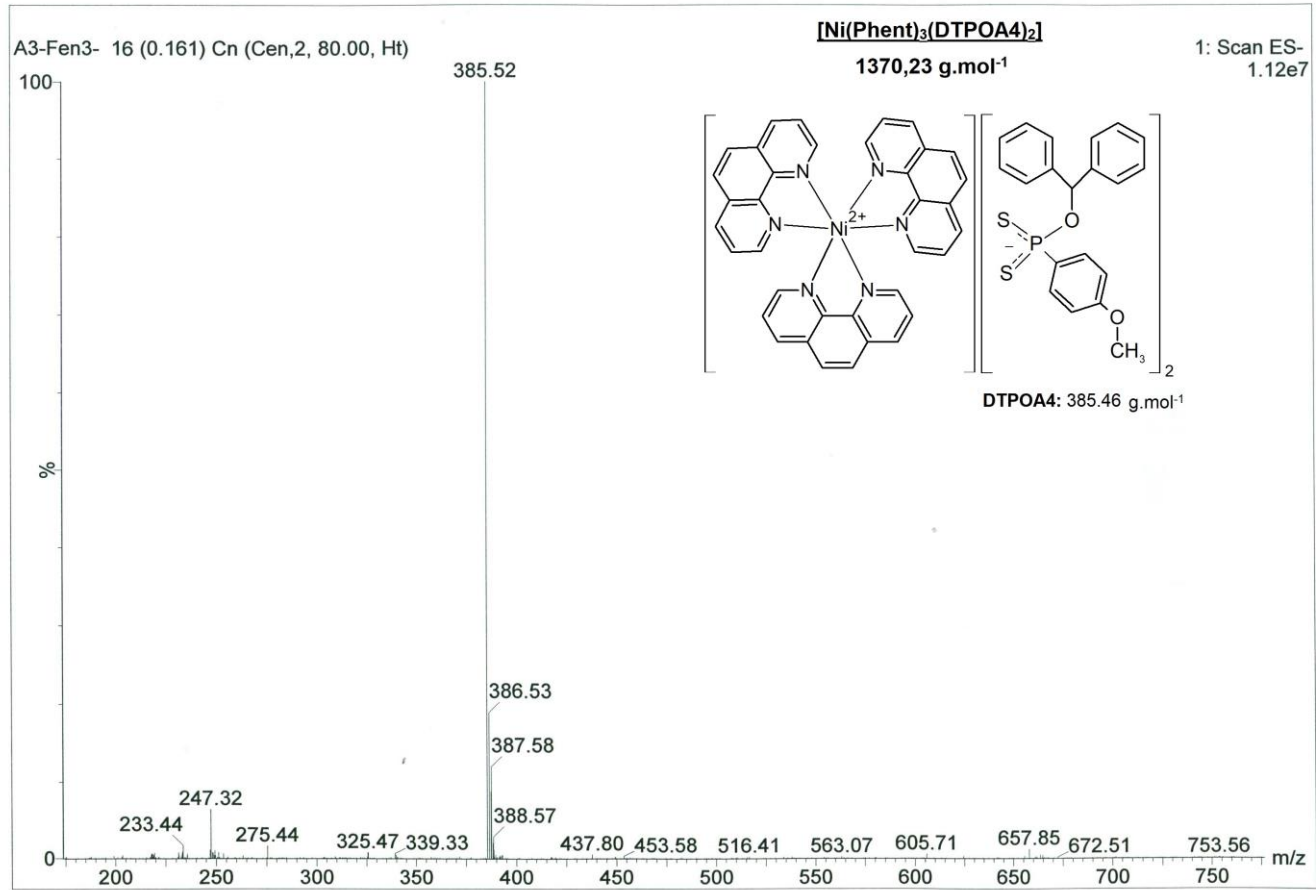
Şekil 5.23a. [Ni(Phen)₃][(DTPOA3)₂] kompleksine ait Kütle spektrumu (ES+).



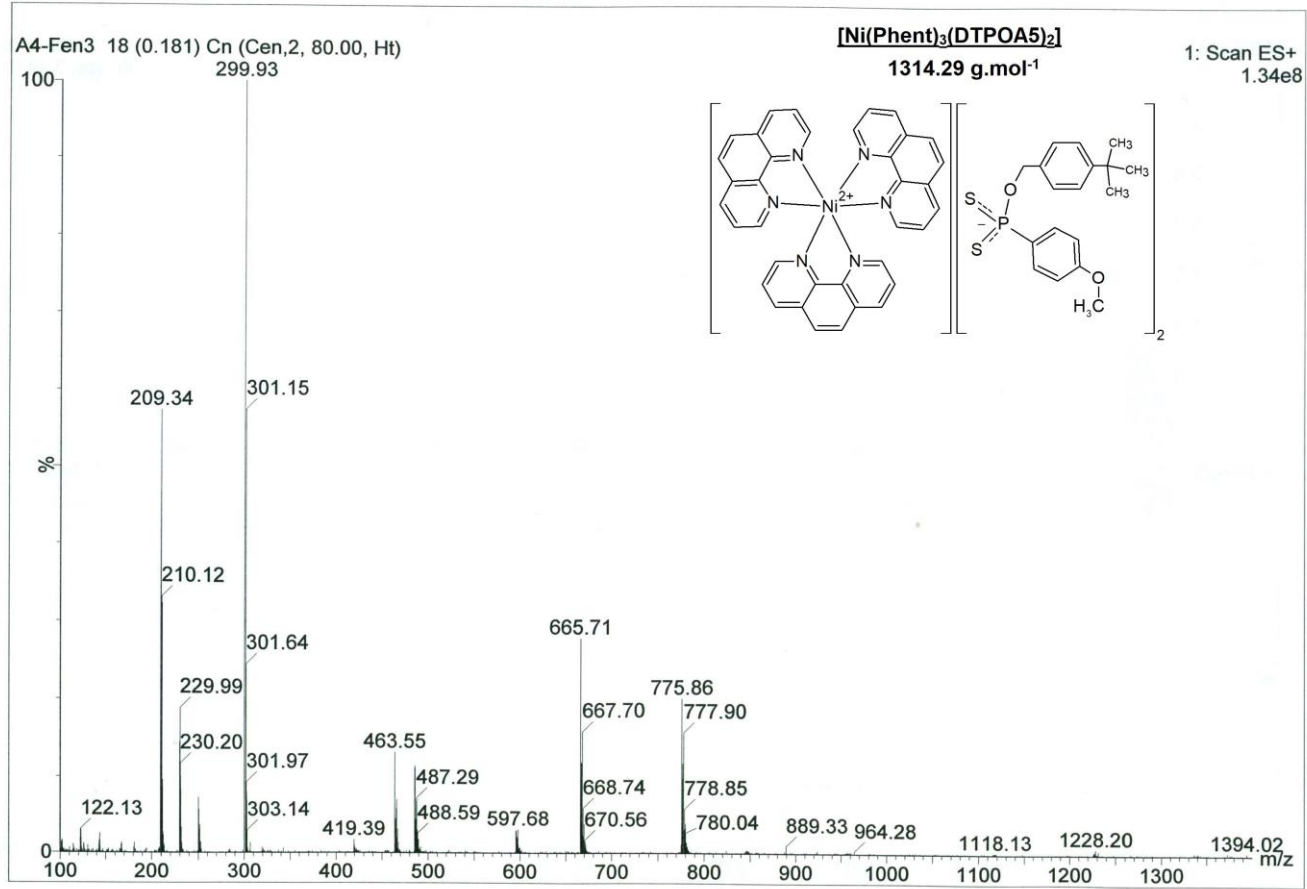
Şekil 5.23b. [Ni(Phen)₃][(DTPOA3)₂] kompleksine ait Kütle spektrumu (ES-).



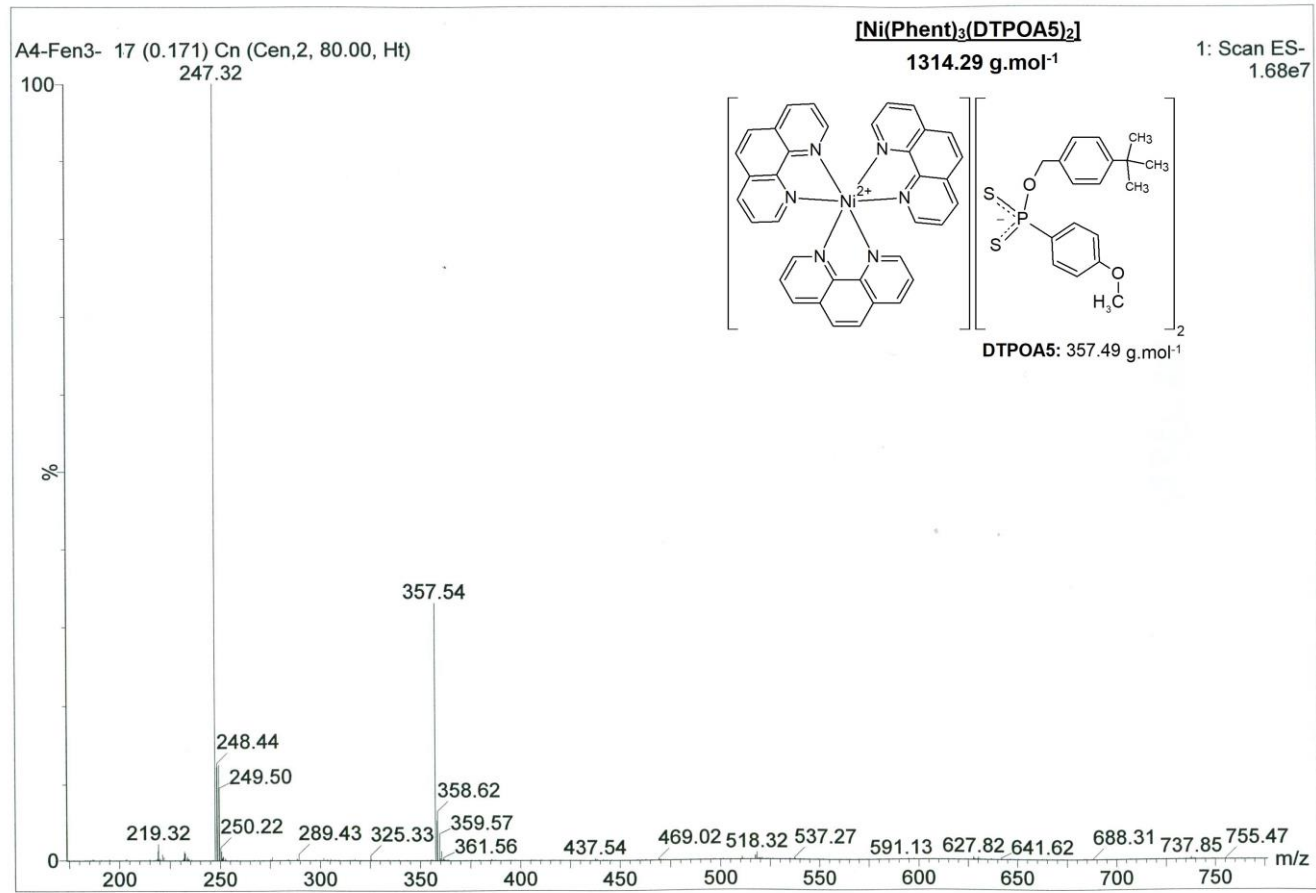
Şekil 5.24a. [Ni(Phen)₃][(DTPOA4)₂] kompleksine ait Kütle spektrumu (ES+).



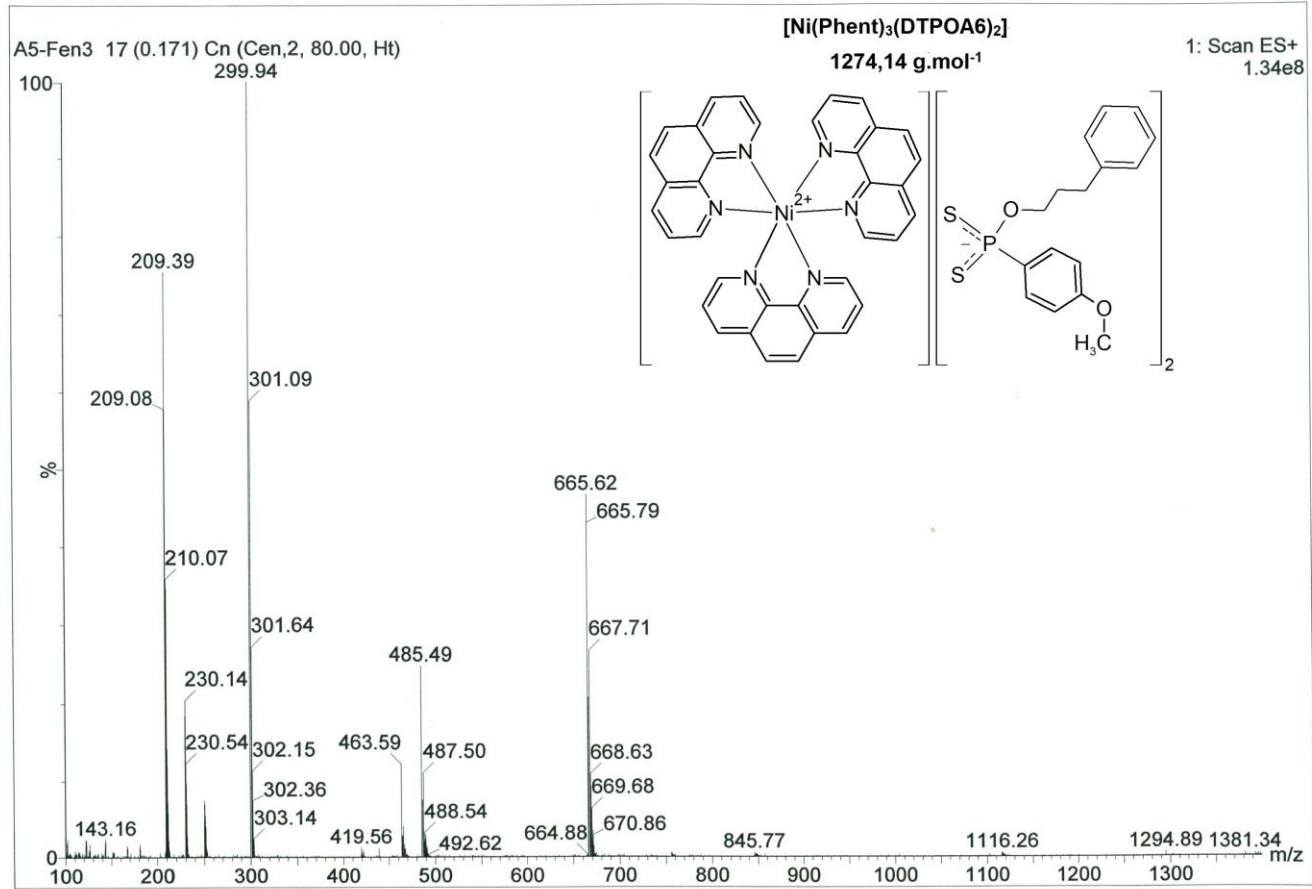
Şekil 5.24b. [Ni(Phen)₃][(DTPOA4)₂] kompleksine ait Kütle spektrumu (ES-).



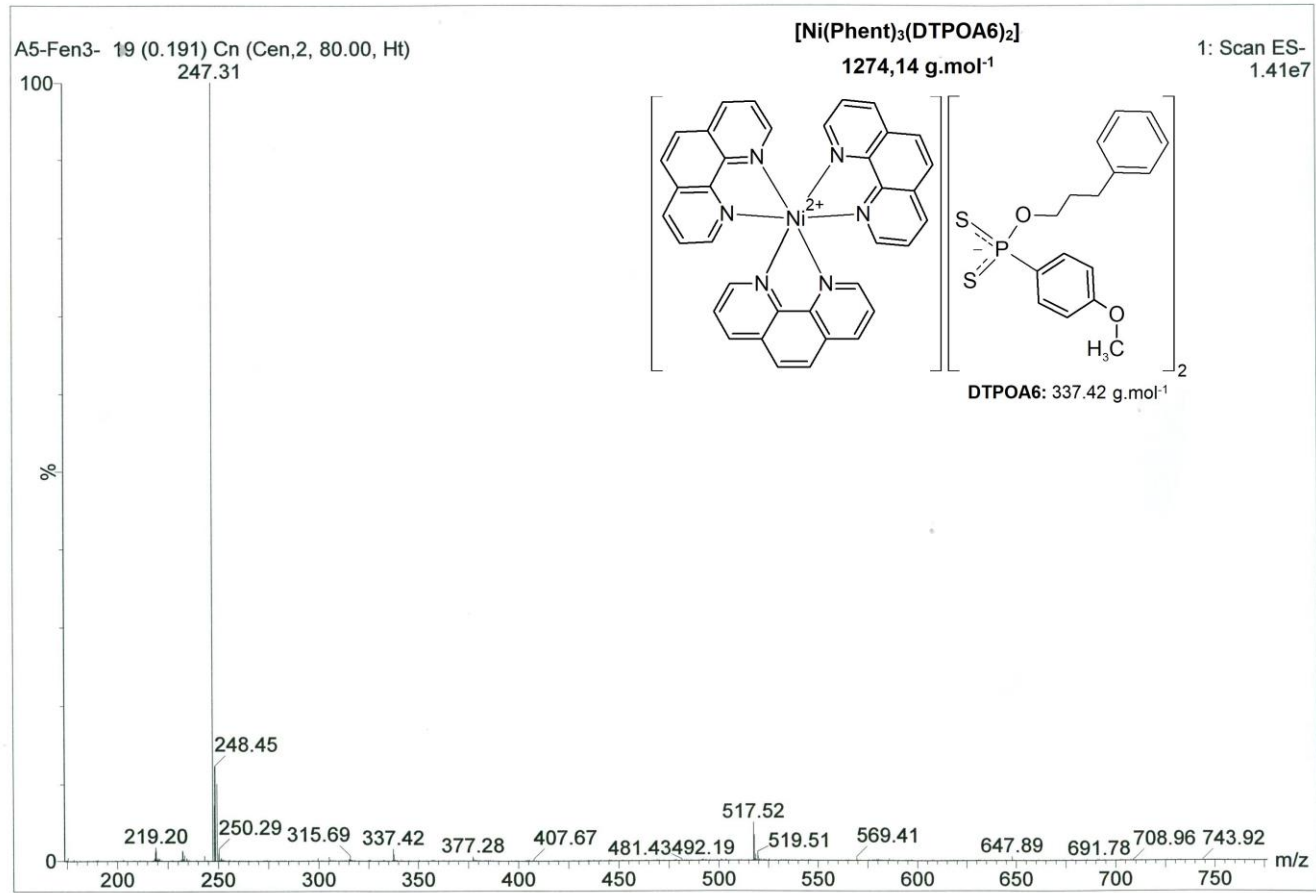
Şekil 5.25a. [Ni(Phen)₃][(DTPOA5)₂] kompleksine ait Kütle spektrumu (ES+).



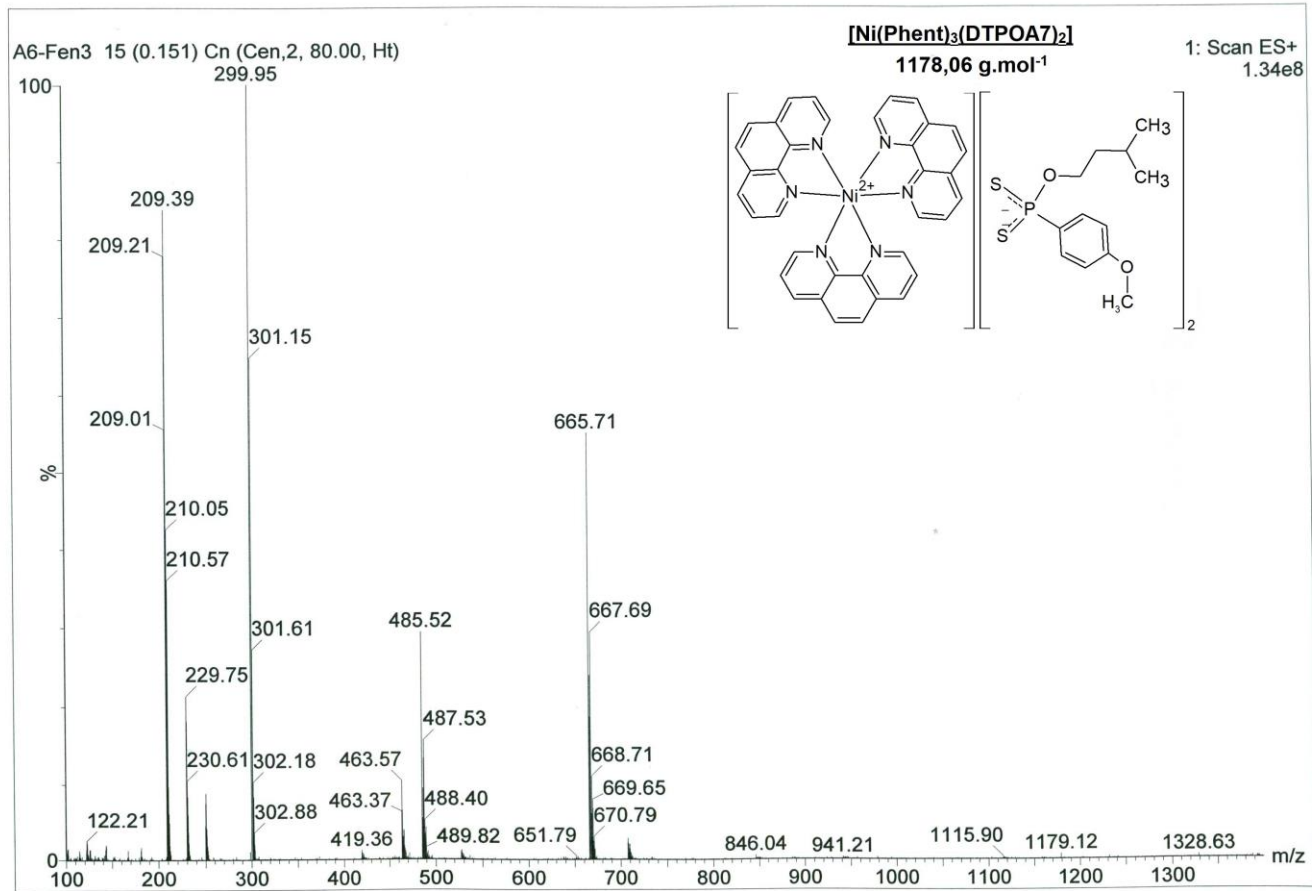
Şekil 5.25b. [Ni(Phen)₃][(DTPOA5)₂] kompleksine ait Kütle spektrumu (ES-).



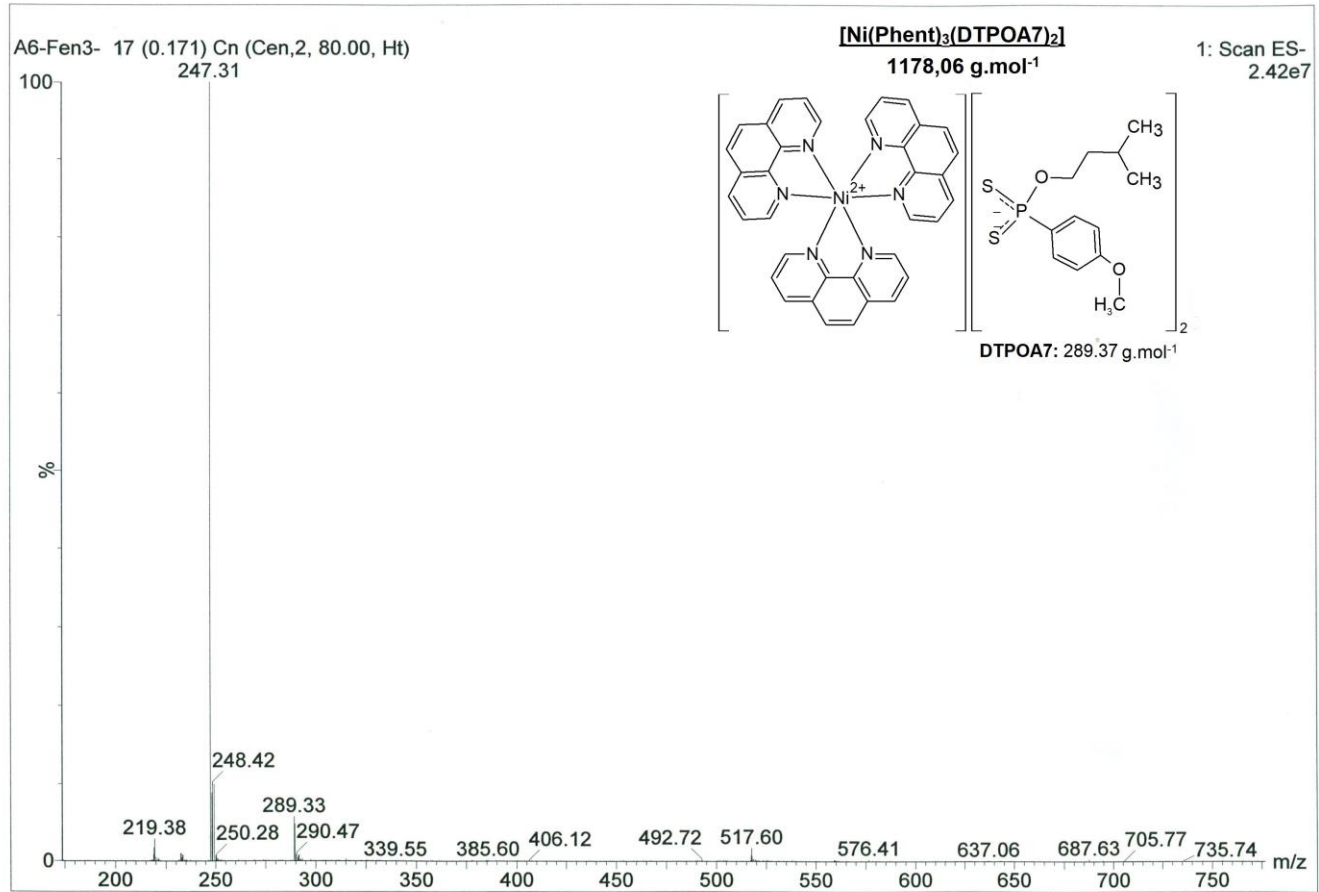
Şekil 5.26a. [Ni(Phen)₃][(DTPOA6)₂] kompleksine ait Kütle spektrumu (ES+).



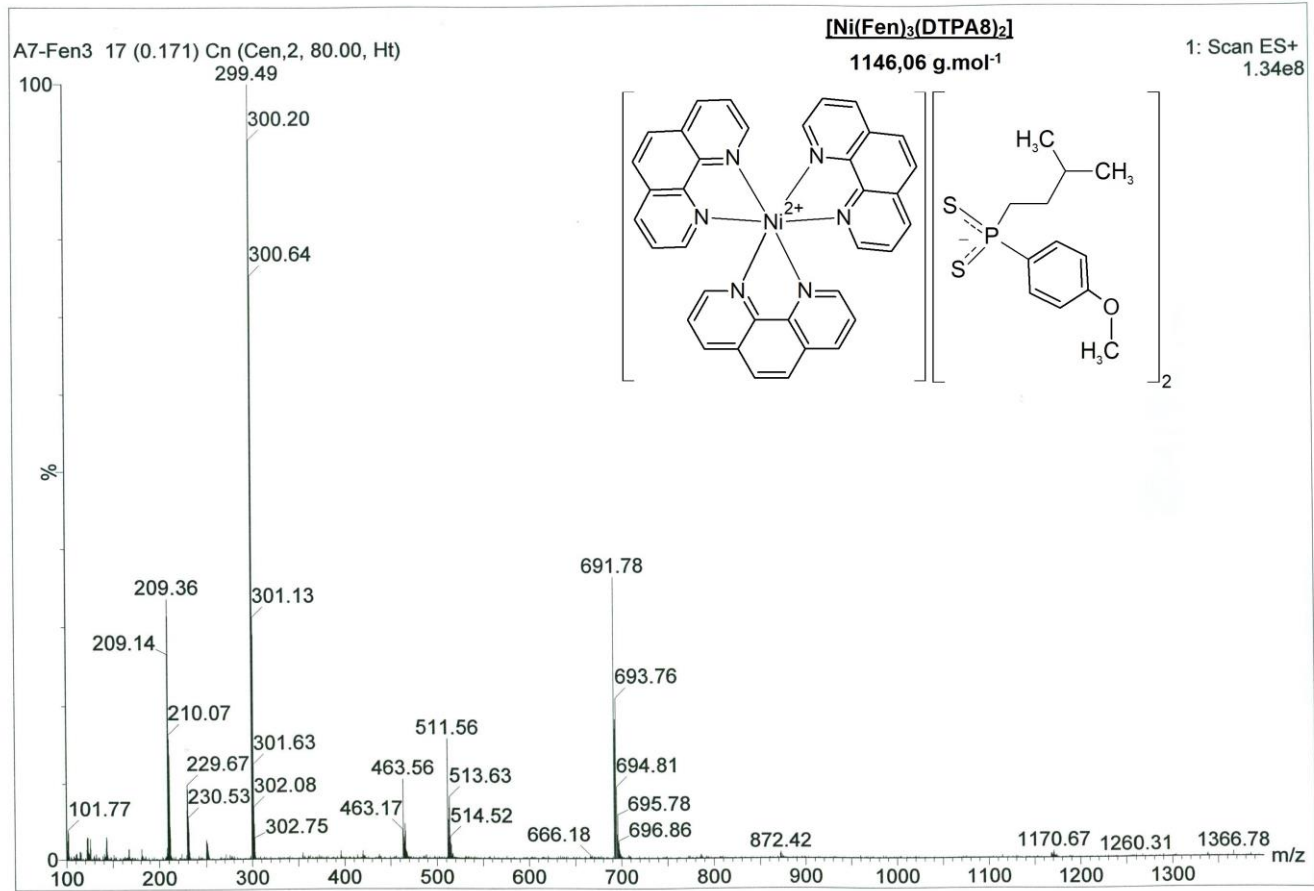
Şekil 5.26b. [Ni(Phen)₃](DTPOA6)₂ kompleksine ait Kütle spektrumu (ES-).



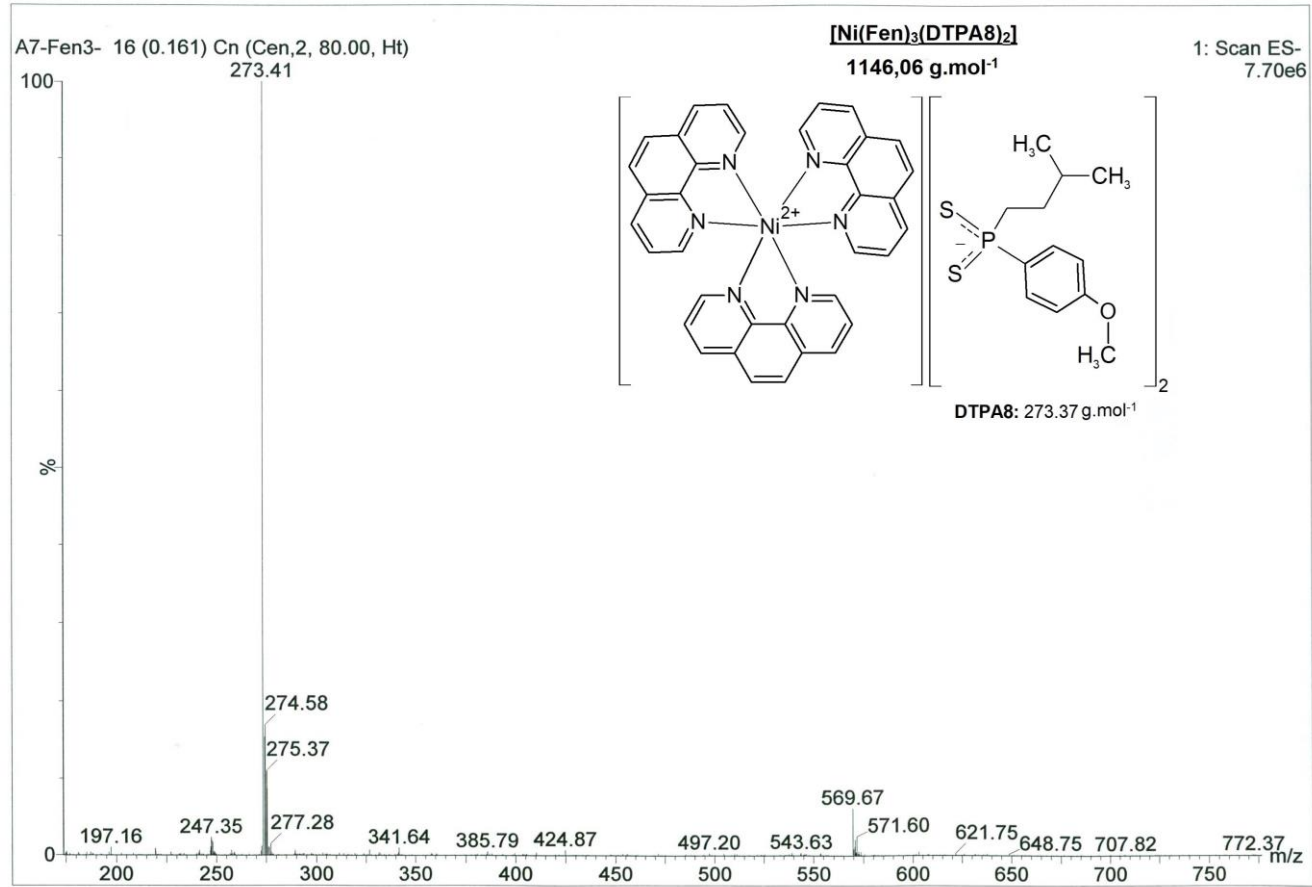
Şekil 5.27a. [Ni(Phen)₃][(DTPOA7)₂] kompleksine ait Kütle spektrumu (ES+).



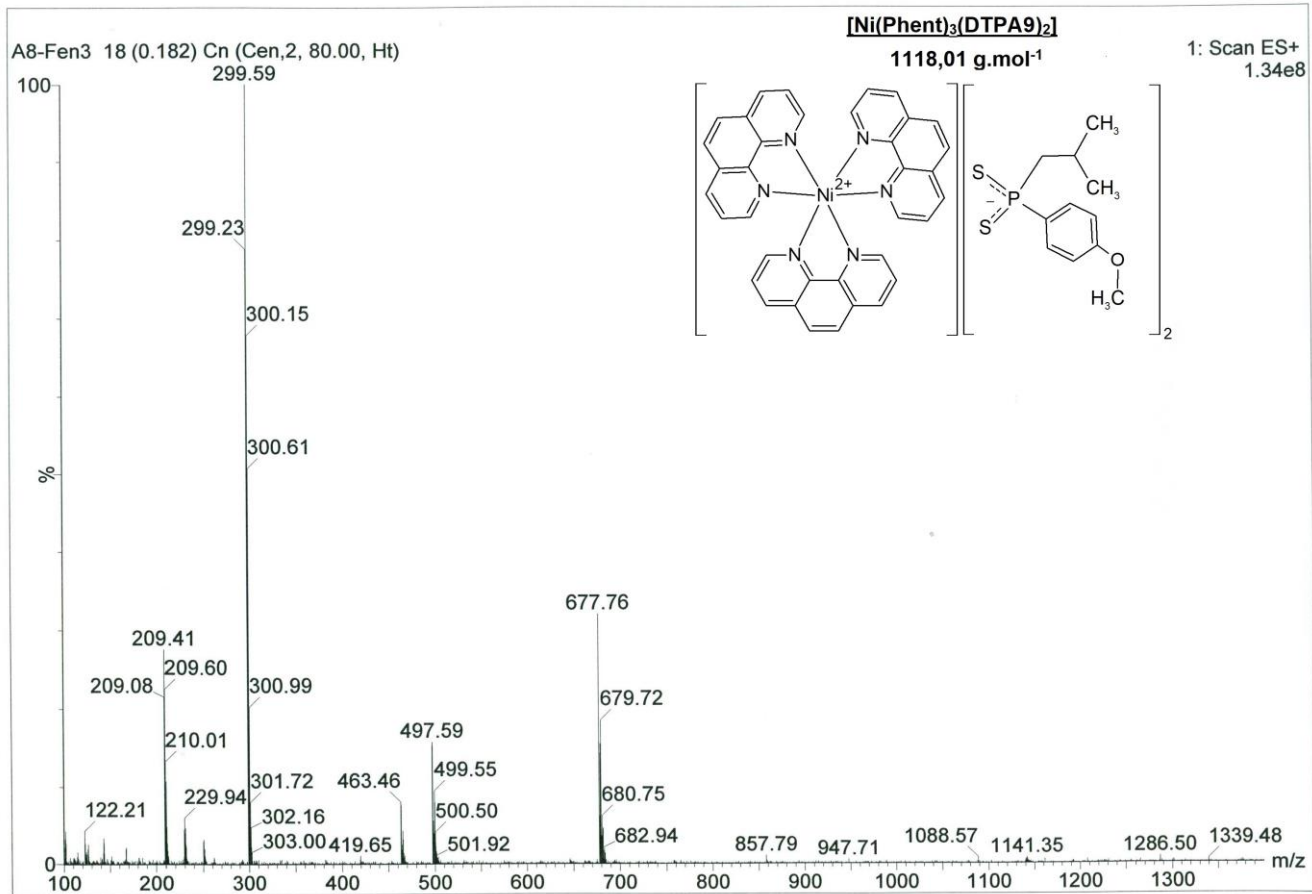
Şekil 5.27b. [Ni(Phen)₃][(DTPOA7)₂] kompleksine ait Kütle spektrumu (ES-).



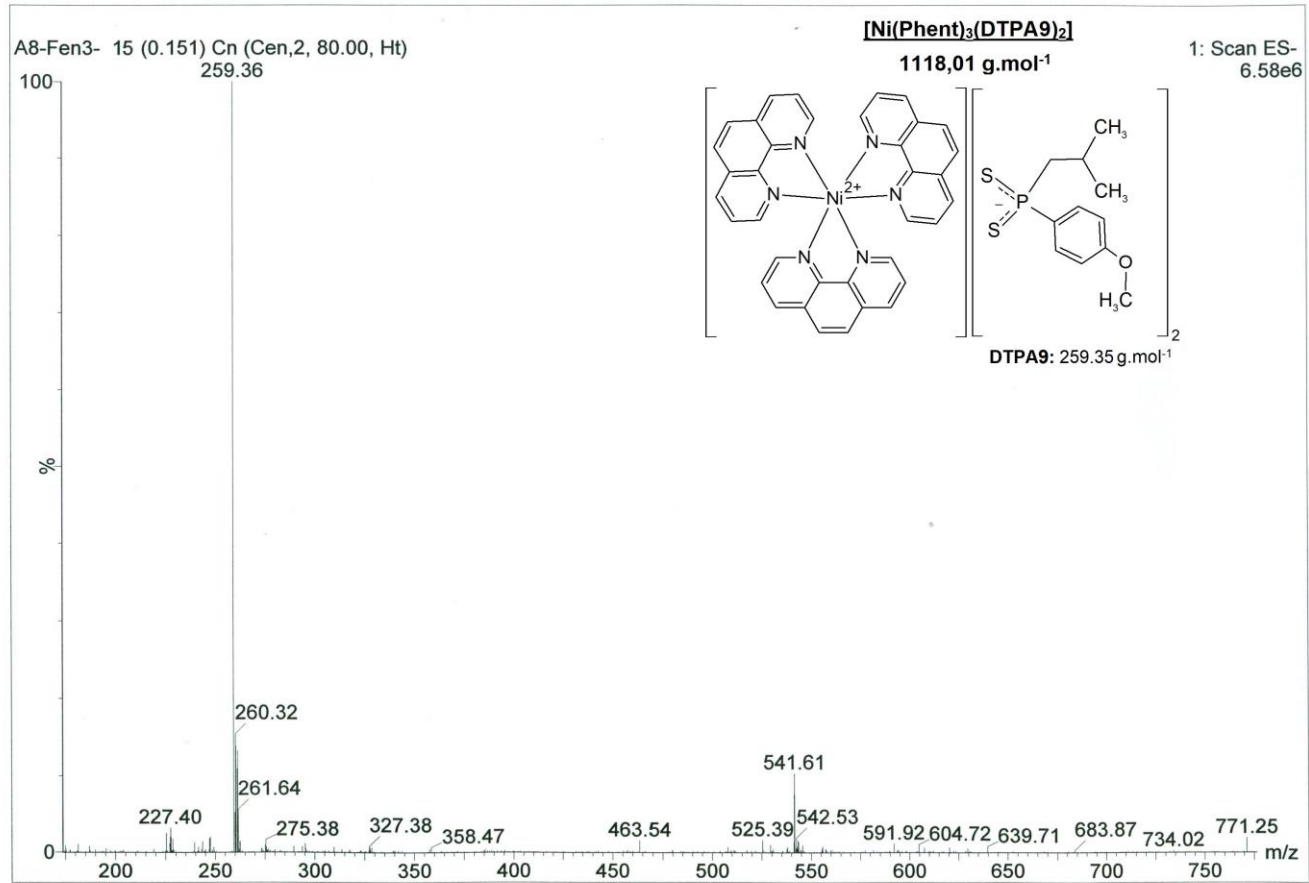
Şekil 5.28a. [Ni(Phen)₃][(DTPA8)₂] kompleksine ait Kütle spektrumu (ES+).



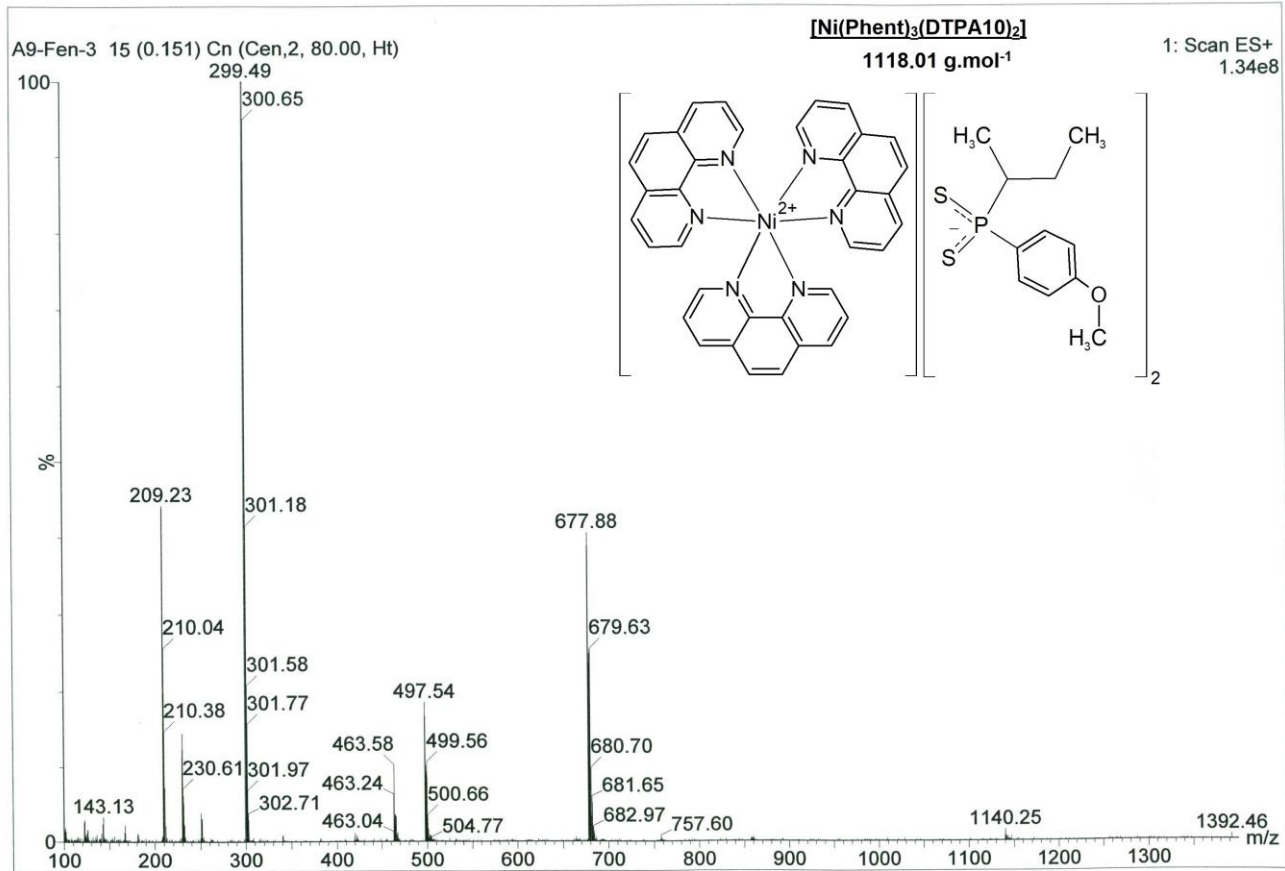
Şekil 5.28b. [Ni(Phen)₃][(DTPA8)₂] kompleksine ait Kütle spektrumu (ES-).



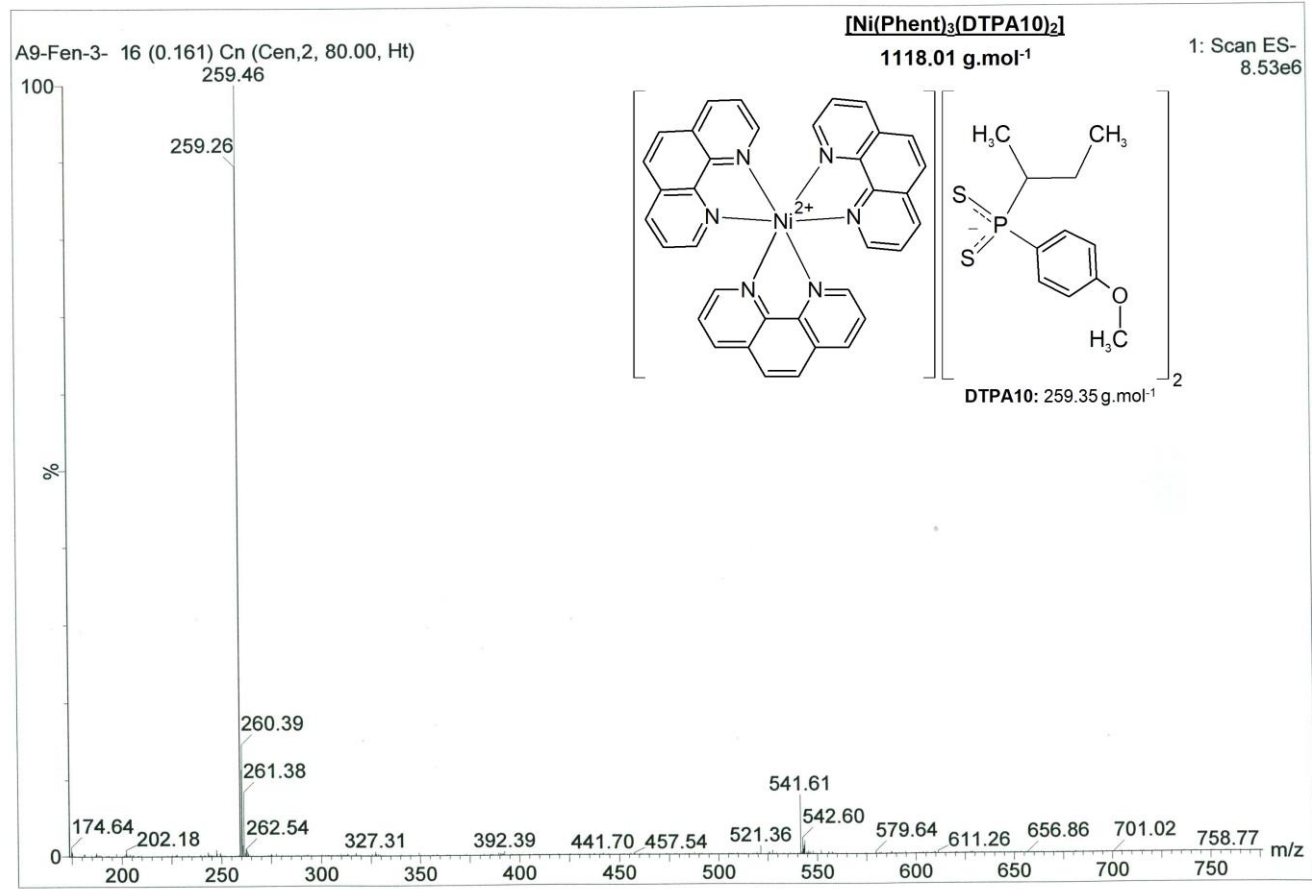
Şekil 5.29a. [Ni(Phen)₃][(DTPA9)₂] kompleksine ait Kütle spektrumu (ES+).



Şekil 5.29b. [Ni(Phen)₃][(DTPA9)₂] kompleksine ait Kütle spektrumu (ES-).



Şekil 5.30a. [Ni(Phen)₃][(DTPA10)₂] kompleksine ait Kütle spektrumu (ES+).



Şekil 5.30b. [Ni(Phen)₃][(DTPA10)₂] kompleksine ait Kütle spektrumu (ES-).

5.1.4. [Ni(Phen)₃][(DTPOAn)₂] ve [Ni(Phen)₃][(DTPAn)₂] komplekslerinin NMR spektrumlarının değerlendirilmesi

Fenantrolin kompleksleri paramanyetik özelliktedir ve NMR spektumları alınabilmektedir. Ancak paramagnetik komplekslerde; metal atomunda eşleşmemiş elektronların manyetik alandaki spin hareketinden dolayı çekirdeğin dinginleşme süresi kısalmaktadır. Bu etki piklerin yerlerinin değişmesine ve daha geniş pikler vererek yarılımların ortadan kaybolmasına sebep olmaktadır. Tek elektronların spin hareketinden dolayı metal iyonuna yakın protonların kimyasal kayma değerleri büyümekte ve dinginleşme süresi kısalmaktadır. Bu etki NMR spektrumlarına piklerin yerlerinin değişmesine ve daha geniş pikler vererek yarılımların ortadan kaybolmasına neden olduğu için hangi pikin hangi atoma (H, C veya P atomuna) ait olduğunun belirlenmesi ve yorumlanabilmesi, kompleksin paramanyetik olması sebebiyle mümkün olmamaktadır [41,42]. Bu sebeple tez kapsamında sentezlenen yeni fenantrolin komplekslerinin NMR spektrumları alınamamıştır.

5.1.5. [Ni(Phen)₃][(DTPOAn)₂] ve [Ni(Phen)₃][(DTPAn)₂] komplekslerinin manyetik duyarlılık/alınanlık ölçümlerinin değerlendirilmesi

1,10 Fenantrolinle nikel altılı koordinasyonla bağlanarak oluşan [Ni(Phen)₃][(DTPOAn)₂] ve [Ni(Phen)₃][(DTPAn)₂] komplekslerinde nikel atomu d⁸ elektron konfigürasyonuna sahiptir. Paramanyetik komplekslerinin deneysel ölçülen manyetik alınganlık değerleri [Ni(DTPOA1)₂] için $\mu_{\text{effdeneysel}} = 2.63$ B.M.; [Ni(DTPOA2)₂] için $\mu_{\text{effdeneysel}} = 2.92$ BM; [Ni(DTPOA3)₂] için $\mu_{\text{effdeneysel}} = 2.98$ B.M.; [Ni(DTPOA4)₂] için $\mu_{\text{effdeneysel}} = 3.16$ BM; [Ni(DTPOA5)₂] için $\mu_{\text{effdeneysel}} = 2.83$ B.M.; [Ni(DTPOA6)₂] için $\mu_{\text{effdeneysel}} = 3.13$ B.M.; [Ni(DTPOA7)₂] için $\mu_{\text{effdeneysel}} = 2.67$ B.M.; [Ni(DTPA8)₂] için $\mu_{\text{effdeneysel}} = 2.66$ B.M.; [Ni(DTPA9)₂] için $\mu_{\text{effdeneysel}} = 2.84$ B.M. ve [Ni(DTPA10)₂] için $\mu_{\text{effdeneysel}} = 2.77$ B.M. olarak ölçülmüştür. Deneysel manyetik alınganlık verileri, fenantrolin komplekslerinde, nikelin d⁸ elektron konfigürasyonundaki 2 tek elektronun sahip olduğu teorik değere yakındır ($\mu_{\text{effteorik}} = 2.83$ BM). Deneysel manyetik alınganlık ölçümlerine ait veriler ve hesaplamalarda yararlanılan formüller Tablo 5.3’de verilmiştir.

Tablo 5.3. Deneysel olarak ölçülen manyetik alınganlık verileri ve formülleri.

	[NiPhen ₃ (DTPOA1) ₂]	[NiPhen ₃ (DTPOA2) ₂]	[NiPhen ₃ (DTPOA3) ₂]	[NiPhen ₃ (DTPOA4) ₂]
C	1,071	1,071	1,071	1,071
l (cm)	1,8	1,90	1,80	1,90
R₀	-32	-32	-32	-32
R	112	114	140	144
m_b (g)	0,6324	0,6326	0,7981	0,7981
m_d (g)	0,7428	0,7359	0,9139	0,9124
Δm (m _b -m _d)	0,1104	0,1033	0,1158	0,1143
M_A (g.mol ⁻¹)	1178,06	1274,14	1330,25	1370,23
T (K)	291	291	291	291
X_g (g)	2,52.10 ⁻⁶	2,88.10 ⁻⁶	2,86.10 ⁻⁶	3,13.10 ⁻⁶
X_M (g)	2,96.10 ⁻³	3,67.10 ⁻³	3,81.10 ⁻³	4,29.10 ⁻³
μ_{eff}teorik (BM)	2,83	2,83	2,83	2,83
μ_{eff}deneysel (BM)	2,63	2,92	2,98	3,16
	[NiPhen ₃ (DTPOA5) ₂]	[NiPhen ₃ (DTPOA6) ₂]	[NiPhen ₃ (DTPOA7) ₂]	
C	1,071	1,071	1,071	
l (cm)	1,70	1,80	1,80	
R₀	-30	-32	-30	
R	138	142	114	
m_b (g)	0,7980	0,6326	0,6324	
m_d (g)	0,9153	0,7344	0,7400	
Δm (m _b -m _d)	0,1173	0,1018	0,1076	
M_A (g.mol ⁻¹)	1314,29	1274,14	1178,06	
T (K)	291	292	292	
X_g (g)	2,61.10 ⁻⁶	3,30.10 ⁻⁶	2,58.10 ⁻⁶	
X_M (g)	3,43.10 ⁻³	4,19.10 ⁻³	3,04.10 ⁻³	
μ_{eff}teorik (BM)	2,83	2,83	2,83	
μ_{eff}deneysel (BM)	2,83	3,13	2,67	
	[NiPhen ₃ (DTPA8) ₂]	[NiPhen ₃ (DTPA9) ₂]	[NiPhen ₃ (DTPA10) ₂]	
C	1,071	1,071	1,071	
l (cm)	1,70	1,90	1,80	
R₀	-30	-32	-32	
R	136	134	136	
m_b (g)	0,7981	0,7981	0,7981	
m_d (g)	0,9123	0,9073	0,9083	
Δm (m _b -m _d)	0,1142	0,1092	0,1102	
M_A (g.mol ⁻¹)	1146,06	1118,01	1118,01	
T (K)	292	292	292	
X_g (g)	2,64.10 ⁻⁶	3,09.10 ⁻⁶	2,94.10 ⁻⁶	
X_M (g)	3,03.10 ⁻³	3,46.10 ⁻³	3,29.10 ⁻³	
μ_{eff}teorik (BM)	2,83	2,83	2,83	
μ_{eff}deneysel (BM)	2,66	2,84	2,77	

$$X_M = X_g \cdot M_A ; \mu_{eff}^{deneysel} = 2,83 \sqrt{X_M \cdot T} ; \mu_{eff}^{teorik} = \sqrt{n \cdot (n+2)} , n = 2, \mu_{eff} = 2,83 \text{ BM} ; X_g = \frac{C \cdot l \cdot (R - R_0)}{10^9 \cdot (m_d - m_b)}$$

6. BULGULAR

Tris (1,10-fenantrolin) nikel(II) –O-3-pentil –(4-metoksifenil) ditiyofosfonat, [Ni(Phen)₃][(DTPOA1)₂]

Verim: 0,85 g (72%). Pembe. E.N. > 218 °C, bozunma. $\mu_{\text{eff}} = 2,63$ B.M. LC/MS: MS m/z 1174,8 ([M]⁺, 1%), 299,5 ([Ni(PS₂(CH₃O-C₆H₄)+Na)]⁺, 100%); 289,4 ([DTPOA1]⁻, 1%), 247,4 ([Ni(P₂S₄)⁻, 100%). Hesaplanan C₆₀H₆₀N₆NiO₄P₂S₄ (1178,06 g.mol⁻¹): C, 61,17; H, 5,13; N, 7,13; S, 10,89; deneysel: C, 61,36; H, 5,22; N, 7,14; S, 10,97 %.

Tris (1,10-fenantrolin) nikel(II) –O-1-fenil-1 propil –(4-metoksifenil) ditiyofosfonat, [Ni(Phen)₃][(DTPOA2)₂]

Verim: 0,94 g (74%). Pembe. E.N. > 215 °C, bozunma. $\mu_{\text{eff}} = 2,92$ B.M. LC/MS: MS m/z 299,6 ([Ni(PS₂(CH₃O-C₆H₄)+Na)]⁺, 100%); 756,1 ([M-((Phen)₁(DTPOA2)₁)]⁺, 19%); 576,8 ([M-((Phen)₂(DTPOA2)₁)]⁺, 7%); 337,6 ([DTPOA2]⁻, 43%), 247,4 ([Ni(P₂S₄)⁻, 100%). Hesaplanan C₆₈H₆₀N₆NiO₄P₂S₄ (1274,14 g.mol⁻¹): C, 64,10; H, 4,75; N, 6,60; S, 10,07; deneysel: C, 64,17; H, 4,79; N, 6,61; S, 10,18 %.

Tris (1,10-fenantrolin) nikel(II) –O-4-tert- bütül benzil –(4-metoksifenil) ditiyofosfonat, [Ni(Phen)₃][(DTPOA3)₂]

Verim: 0,90 g (68%). Pembe. E.N. > 210 °C, bozunma. $\mu_{\text{eff}} = 2,98$ B.M. LC/MS: MS m/z, 299,9 ([Ni(PS₂(CH₃O-C₆H₄)+Na)]⁺, 100%), 783,6 ([M-((Phen)₁(DTPOA3)₁)]⁺, 3%); 365,5 ([DTPOA3]⁻, 4%), 247,3 ([Ni(P₂S₄)⁻, 100%). Hesaplanan C₇₂H₆₈N₆NiO₄P₂S₄ (1330,25 g.mol⁻¹): C, 65,01; H, 5,15; N, 6,32; S, 9,64; deneysel: C, 65,30; H, 5,18; N, 6,35; S, 9,72 %.

Tris (1,10-fenantrolin) nikel(II) –O-di-fenilmetil –(4-metoksifenil) ditiyofosfonat, [Ni(Phen)₃][(DTPOA4)₂]

Verim: 1,03 g (75%). Pembe. E.N. > 182 °C, bozunma. $\mu_{\text{eff}} = 3,16$ B.M. LC/MS: MS m/z 1393,1 ([M+Na]⁺, 1%), 299,5 ([Ni(PS₂(CH₃O-C₆H₄)+Na)]⁺, 100%), 803,8 ([M-((Phen)₁(DTPOA4)₁)]⁺, 38%), 987,1 ([M-((Phen)₂(DTPOA4)₁)]⁺, 1%); 385,5

[(DTPOA4)]⁻, 100%). Hesaplanan C₇₆H₆₀N₆NiO₄P₂S₄ (1370,23 g.mol⁻¹): C, 66,62; H, 4,41; N, 6,13; S, 9,36; deneysel: C, 66,71; H, 4,53; N, 6,15; S, 9,43 %.

Tris (1,10-fenantrolin) nikel(II) –O-4-tert-bütil siklohegzil –(4-metoksifenil) ditiyofosfonat, [Ni(Phen)₃][(DTPOA5)₂]

Verim: 1,04 g (79%). Pembe. E.N. > 202°C, bozunma. μ_{eff} = 2,83 B.M. LC/MS: MS m/z 299,9 ([Ni(PS₂(CH₃O-C₆H₄)+Na)]⁺, 100%), 775,9 ([M-((Phen)₁(DTPOA5)₁)]⁺, 21%); 357,5, ([DTPOA5]⁻, 32%), 247,3 ([Ni(P₂S₄)⁻, 100%). Hesaplanan C₇₀H₇₆N₆NiO₄P₂S₄ (1314,29 g.mol⁻¹): C, 63,97; H, 5,83; N, 6,39; S, 9,76; deneysel: C, 64,04; H, 5,95; N, 6,41; S, 9,87%.

Tris (1,10-fenantrolin) nikel(II) –O-3-fenil-1-propil –(4-metoksifenil) ditiyofosfonat, [Ni(Phen)₃][(DTPOA6)₂]

Verim: 1,03 g (81%). Pembe. E.N. > 217°C, bozunma. μ_{eff} = 3,13 B.M. LC/MS: MS m/z 1295,0 ([M+Na]⁺, 1%), 299,9 ([Ni(PS₂(CH₃O-C₆H₄)+Na)]⁺, 100%), 755,0 ([M-((Phen)₁(DTPOA6)₁)]⁺, 1%); 337,4, ([DTPOA6]⁻, 2%), 247,3 ([Ni(P₂S₄)⁻, 100%). Hesaplanan C₆₈H₆₀N₆NiO₄P₂S₄ (1274,14 g.mol⁻¹): C, 64,10; H, 4,75; N, 6,60; S, 10,07; deneysel: C, 64,19; H, 4,78; N, 6,62; S, 10,18%.

Tris (1,10-fenantrolin) nikel(II) –O-3-metil-1-bütil –(4-metoksifenil) ditiyofosfonat, [Ni(Phen)₃][(DTPOA7)₂]

Verim: 0,98 g (83%). Pembe. E.N. > 208 °C, bozunma. μ_{eff} = 2,67 B.M. LC/MS: MS m/z 1179,1 ([M]⁺, 1%), 300,0 ([Ni(PS₂(CH₃O-C₆H₄)+Na)]⁺, 100%), 708,0 ([M-((Phen)₁(DTPOA7)₁)]⁺, 4%); 289,3 ([DTPOA7]⁻, 6%), 247,3 ([Ni(P₂S₄)⁻, 100%). Hesaplanan C₆₀H₆₀N₆NiO₄P₂S₄ (1178,06 g.mol⁻¹): C, 61,17; H, 5,13; N, 7,13; S, 10,89; deneysel: C, 61,24; H, 5,18; N, 7,14; S, 10,97%.

Tris (1,10-fenantrolin) nikel(II) –4-metoksifenil -(3-metilbütil) ditiyofosfinat, [Ni(Phen)₃][(DTPA8)₂]

Verim: 0,96 g (84%). Pembe. E.N. > 219 °C, bozunma. μ_{eff} = 2,66 B.M. LC/MS: MS m/z 1170,7 ([M+Na]⁺, 1%), 299,5 ([Ni(PS₂(CH₃O-C₆H₄)+Na)]⁺, 100%), 691,8 ([M-

$((\text{Phen})_1(\text{DTPA8})_1)]^+$, 36%), 872,4 ($[\text{M}-(\text{DTPA8})_1]^+$, 1%); 273,4, ($[\text{DTPA8}]^-$, 100%). Hesaplanan $\text{C}_{60}\text{H}_{60}\text{N}_6\text{NiO}_2\text{P}_2\text{S}_4$ ($1146,06 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C, 62,88; H, 5,28; N, 7,33; S, 11,19; deneysel: C, 62,93; H, 5,33; N, 7,36; S, 11,27%.

Tris (1,10-fenantrolin) nikel(II) –4-metoksifenil -(2-metilpropil) ditiyofosfinat, $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][(\text{DTPA9})_2]$

Verim: 0,96 g (86%). Pembe. E.N. $> 178^\circ\text{C}$, bozunma. $\mu_{\text{eff}} = 2,84$ B.M. LC/MS: MS m/z 1141,4 ($[\text{M}+\text{Na}]^+$, 1%), 299,6 ($[\text{Ni}(\text{PS}_2(\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)+\text{Na})]^+$, 100%), 677,8 ($[\text{M}-((\text{Phen})_1(\text{DTPA9})_1)]^+$, 38%), 857,8 ($[\text{M}-(\text{DTPA9})_1]^+$, 1%); 259,4, ($[\text{DTPA9}]^-$, 100%). Hesaplanan $\text{C}_{58}\text{H}_{56}\text{N}_6\text{NiO}_2\text{P}_2\text{S}_4$ ($1118,01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C, 62,31; H, 5,05; N, 7,52; S, 11,47; deneysel: C, 62,40; H, 5,09; N, 7,55; S, 11,57%.

Tris (1,10-fenantrolin) nikel(II) –4-metoksifenil -(1-metilpropil) ditiyofosfinat, $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][(\text{DTPA10})_2]$

Verim: 0,78 g (70%). Green. E.N. $> 208^\circ\text{C}$, bozunma. $\mu_{\text{eff}} = 2,77$ B.M. LC/MS: MS m/z 1140,3 ($[\text{M}+\text{Na}]^+$, 1%), 299,5 ($[\text{Ni}(\text{PS}_2(\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)+\text{Na})]^+$, 100%), 677,9 ($[\text{M}-((\text{Phen})_1(\text{DTPA10})_1)]^+$, 41%), 497,5 ($[\text{M}-((\text{Phen})_2(\text{DTPA10})_1)]^+$, 18%); 259,5, ($[\text{DTPA10}]^-$, 100%). Hesaplanan $\text{C}_{58}\text{H}_{56}\text{N}_6\text{NiO}_2\text{P}_2\text{S}_4$ ($1118,01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C, 62,31; H, 5,05; N, 7,52; S, 11,47; deneysel: C, 62,38; H, 5,13; N, 7,53; S, 11,56%.

7. SONUÇLAR

Yozgat Bozok Üniversitesi Proje Koordinasyon Uygulama ve Araştırma Merkezi tarafında 6602c-FEN/19-271 nolu projesiyle desteklenen bu tezde; daha önceden sentezlenmiş olan 30 bileşikle beraber; 7'si $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][(\text{DTPOAn})_2]$ ve 3'ü $[\text{Ni}(\text{Phen})_3][(\text{DTPAn})_2]$ kompleksi olmak üzere 10 yeni kompleks sentezlenmiştir.

Kötü kokulu organo-ditiyofosfor asitler (DTPOA ve DTPA), kokusuz amonyum tuzlarına dönüştürüldü ($[\text{NH}_4][\text{DTPOAn}]$ ve $[\text{NH}_4][\text{DTPAn}]$).

Amonyum tuzlarının $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile etil alkol çözeltisindeki reaksiyonundan dört koordinasyonlu nikel kompleksleri sentezlendi ($[\text{Ni}(\text{DTPOAn})_2]$ ve $[\text{Ni}(\text{DTPAn})_2]$).

$[\text{Ni}(\text{DTPOAn})_2]$ ve $[\text{Ni}(\text{DTPAn})_2]$ komplekslerinin 1,-10-fenantrolinle 1mol/3mol oranında fenantrolin kompleksleri ($[\text{Ni}(\text{Phen})_3(\text{DTPOAn})_2]$ ve $[\text{Ni}(\text{Phen})_3(\text{DTPAn})_2]$) sentezlenmiştir.

$[\text{Ni}(\text{Phen})_3(\text{DTPOAn})_2]$ ve $[\text{Ni}(\text{Phen})_3(\text{DTPAn})_2]$ komplekslerinin yapıları IR, Raman spektroskopisi yöntemleriyle açıklanmıştır. Kompleksler paramanyetik olması nedeniyle NMR analizleri ($^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ve $^{31}\text{P-NMR}$) yapılamamıştır.

$[\text{Ni}(\text{Phen})_3(\text{DTPOAn})_2]$ ve $[\text{Ni}(\text{Phen})_3(\text{DTPAn})_2]$ komplekslerinin deneysel olarak ölçülen manyetik duyarlılık değerleri, metalin d orbitalindeki 2 adet tek elektronunun teorik olarak bulunan (2.83 BM) manyetik duyarlılık değerleriyle uyum içerisindedir.

Kütle spektrumlarında, $[\text{Ni}(\text{Phen})_3(\text{DTPOAn})_2]$ ve $[\text{Ni}(\text{Phen})_3(\text{DTPAn})_2]$ komplekslerine ait molekül iyon pikleri çok azda olsa molekülün oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca molekülden ayrılan parçacıklar (fragmentler) molekülün varlığın desteklemektedir. Kütle spektrometresiyle komplekslerdeki liganda ait pikler de, spektrumda görülmektedir.

Yozgat Bozok Üniversitesi, 6602c-FEN/19-271 numaralı Proje Koordinasyon Uygulama ve Araştırma Merkezi tarafından desteklenen bu tez için SCI indeksli dergilerde yayın çalışmaları devam etmektedir.

KAYNAKLAR

1. <https://tr.wikipedia.org/wiki/Nikel>
2. Nomenclature of Organic Chemistry: IUPAC Recommendations and Preferred Names 2013 (Blue Book). Cambridge: The Royal Society of Chemistry, p 211, ISBN 978-0-85404-182-4, 2014.
3. C.R. Luman, F.N. Castellano "Phenanthroline Ligands" in Comprehensive Coordination Chemistry II, Elsevier, ISBN 978-0-08-043748-4, 2003.
4. Halcrow B. E.; Kermack W. O., 43. Attempts to find new antimalarials. Part XXIV. Derivatives of o-phenanthroline (7: 8: 3' : 2'-pyridoquinoline), J. Chem. Soc.: 155–157, 1946.
5. Teng, Qiaoqiao; Huynh, Han Vinh, A unified ligand electronic parameter based on C NMR spectroscopy of N-heterocyclic carbene complexes, Dalton Transactions, 46 (3), 614–627, 2017.
6. Mirochnik, A.G., Bukvetskii, B.V., Zhikhareva, P.A., Karasev, V.E., Crystal structure and luminescence of the [Eu(Phen)₂(NO₃)₃] complex. The role of the ion-coactivator, Russian Journal of Coordination Chemistry, 6, 443-448, 2001.
7. De Farias, R.F., Airoldi, C., Some structural features of MoO₃-1,10-phenanthroline intercalation compounds, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 64, 2199-2204, 2003.
8. Leontie, L., Druta, I., Danac, R., Rusu, G.I., On the electronic transport properties of pyrrolo[1,2-a][1,10]phenanthroline derivatives in thin films, Synthetic Metals, 155, 138-145, 2005.
9. Calucci, L., Pampaloni, G., Pinzino, C., Prescimone, A., Transition metal derivatives of 1,10-phenanthroline-5,6-dione: controlled growth of coordination polynuclear derivatives, Inorganica Chimica Acta, 359, 3911-3920, 2006.
10. Yue, S., Li, B., Fan, D., Hong, Z., Li, W., Rhenium(I) complex as an electron acceptor in a photovoltaic device, Journal of Alloys and Compounds, 432, 1100-1120, 2007.
11. Mudasir, N., Inoue H., Iron(II) and nickel(II) mixed-ligand complexes containing 1,10-phenanthroline and 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline, Transition Metal Chemistry, 24, 210-217, 1999.
12. Dwyer F. P.; Gyarfas E. C.; Rogers W. P.; Koch J. H., Biological Activity of Complex Ions, Nature. 170 (4318), 190–191, 1952.
13. Liu, X.W., Li, Jun., Synthesis, characterization, DNA binding and photocleavage of complexes [Ru(phen)₂(6-OH-dppz)]⁺² and [Ru(phen)₂(6-NO₂-dppz)]⁺², Journal Inorganic Biochemistry, 99, 2372-2380, 2005.

14. Chao, H., Zhou, J.Y., Ji, L.N., Synthesis, electrochemical and spectroscopic properties of ruthenium(II) complexes containing 1,3-bis(1,10) phenanthroline-(5,6)imidazole-2-yl)benzene, *Polyhedron*, 19, 1975-1983, 2000.
15. Zhang, C., Feng, L., Chen, Z., Synthesis and photophysical processes of a novel 1,10-phenanthroline-containing p-conjugated chromophores and Zn(II) chelated complex, *Spectrochimica Acta* 66, 1204-1207, 2007.
16. Butcher, R.J., Sinn, E., Synthesis and relation between magnetic and structural properties of a series of monomeric and dimeric nickel(II) complexes, *Inorganic Chemistry*, 16, 2334-2343, 1977.
17. 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.
18. 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.
19. 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.
20. 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.
21. Beckmann, H., Ohms, G., Großmann, G., Krüger, K., Klostermann, K., Kaiser, V., Synthesis, crystal structure, and NMR spectroscopy of a 1,3,2λ⁵,4λ⁵-oxathiadiphosphetane, *Heteroatom Chemistry*, 7, 111–118, 1996.
22. 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.
23. Wheatley, P.J., An X-ray diffraction determination of the crystal and molecular structure of “methyl metadithiophosphonate”, [CH₃PS₂]₂, *J. Chem. Soc.*, 0, 300–302, 1962.
24. 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.
25. Diemert, K., Kuchen, W., Zur Kenntnis der Organophosphorverbindungen XVII, Dithiophosphinsäuren RR'P(S)SH, Ihre Synthese, Derivate und Metallkomplexe, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 3(2), 131–136, 1977.

26. 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.
27. Van Zyl, W.E., Woollins, J.D., The coordination chemistry of dithiophosphonates: An emerging and versatile ligand class, Coord. Chem. Rev., 257, 3-4, 718– 731, 2013.
28. Özcan, Y., İde, S., Karakuş, M., Yılmaz, H., Crystal and Molecular Structures or trans-Nickel(II)-bis[(O-propyl)-(p-methoxyphenyl)dithiophosphonate], The Japan Society Analytical Chemistry, 18, 11, 1285-1286, 2002.
29. Arca, M., Cornia, A., Devillanova, F. A., Fabretti, A. C., Isaia, F., Lippolis, V., Verani, G., New perspectives in phosphonodithioate coordination chemistry. Synthesis and X-ray crystal structure of trans-bis-[O-ethyl- (4-methoxyphenyl)phosphonodithioato] nickel(II), Inorg Chim Acta, 262, 1, 81-84, 1997.
30. Kuchen, W. and Keck, H., Metalkomplexe der Phosphinsäuren, XI¹ Metalvinylaryldithiophosphinate und polymere Komplexe polyfunktioneller Dithiophosphinsäuren², Zeits Fur Naturforsch., 31b, 442-447, 1976.
31. Kuchen, W. and Judat, A., Über Dialkyl dithiophosphinato- Komplexes des Kobalts, Nickels und Eisens, Chem. Ber., 100; 991-999, 1967.
32. Ertuğrul Gazi Sağlam, Ahmet Ebiñç, Celal Tuğrul Zeyrek, Hüseyin Ünver, Tuncer Hökelek, Structural studies on some dithiophosphonato complexes of Ni(II), Cd(II), Hg(II) and theoretical studies on a dithiophosphonato Ni(II) complex using density functional theory, J. Mol. Struct., 1099, 490-501, 2015.
33. Yordanov, N. D., Gochev, G. And Angelova, O., and Macicek, J., EPR Investigations on Bis(Dithiophosphinato)copper(II) Complexes Magnetically Diluted in the Corresponding Nickel(II) Single Crystals and X-Ray Crystals Structure of Bis(Di-n-propyldithiophosphinato)nickel(II), Polyhedron 9; 21, 2592-2602, 1990.
34. Ertuğrul Gazi Sağlam, Nurcan Acar, Berline Mougang-Soumé, Hakan Dal, and Tuncer Hökelek, Syntheses and Structural Characterizations of a New Benzyl(4-methoxyphenyl)dithiophosphinic Acid and its Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II) and Ni-pyridino Complexes, Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem., 191(1), 22-29, 2016.
35. Ertuğrul Gazi Sağlam, Hamza Yılmaz, Hakan Dal, Tuncer Hökelek, Synthesis and Spectroscopic Characterizations of Novel Ni(II) and Co(II) Dithiophosphinate Complexes, and X-Ray Studies on The Ni(II) Complex, Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem., 187, 213–224, 2012.
36. Ertuğrul Gazi Sağlam, “Syntheses and structural studies on some new dithiophosphinato complexes of nickel(II), cobalt(II) and mixed pyridino complexes thereof”, Inorg. Chim. Acta, 434, 188–197, 2015.

37. Mehmet Karakuş, Peter Lönneck, Evamarie Hey-Hawkins, Paramagnetic Octahedral p-Methoxyphenyldithiophosphonato Nickel(II) Complexes: Crystal Structures of $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OR})(\text{p-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)\text{-}\kappa\text{S,S}'\}_2(\text{L-}\kappa\text{N})_2]$ (R-Et, 2,4- $^t\text{Bu}_2\text{C}_6\text{H}_3$, L= 3-acetylpyridine).
38. M. Carla Aragoni, Massimiliano Arca, Neil R. Champness, Aleksey V. Chernikov, Francesco A. Devillanova, Francesco Isaia, Vito Lippolis, Neil S. Oxtoby, Gaetano Verani, Sergey Z. Vatsadze, Claire Wilson, Designed Assembly of Low-dimensional Molecular Units: Novel Neutral Coordination Polymers Based on (Phosphonodithioato)NiII Complexes, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008-2012, 2004.
39. Predictable and unpredictable reactions between 4,4'-dipyridyldisulfide and phosphonodithioato/dithiophosphato Ni^{II} complexes: novel coordination polymers and the unique example of 4,4'-dipyridyltrisulfide, *CrystEngComm*, 9, 873–878, 2007.
40. Rodica Micu-Semeniuc, Ionel Haiduc, Radu Semeniuc, Onuc Cozar, Spectroscopic Studies of Some Metallic Bis-Dithiophosphonates, $\text{M}(\text{DTP})_2$, and of Some Adducts, *Studia Universitatis Babeş-Bolyai, Chemia*, XLV, 1-2, 185-197, 2000.
41. Karakus, M., Yılmaz, 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.
42. Ertuğrul Gazi Sağlam, Elif Bulat, Celal Tuğrul Zeyrek, Hakan Dal, and Tuncer Hökelek, 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, *J. Mol. Struct.*, 1178, 112-125, 2019.
43. P. Porta, A. Sgamellotti, N. Vinciguerra, The Crystal and Molecular Structure of the Adduct of Bis(diphenyldithiophosphinato) nickel(II) with Pyridine, *Inorg. Chem.*, 10, 3, 541-547, 1971.
44. T. E. Kokina, L. A. Glinskaya, E. A. Sankova, R. F. Klevtsova, S. V. Larionov, Crystal and Molecular Structure and Properties of $[\text{Ni}(4\text{-NH}_2\text{Py})_2(\text{iso-Bu}_2\text{PS}_2)_2]$ and $[\text{Co}(4\text{-NH}_2\text{Py})_2(\text{iso-Bu}_2\text{PS}_2)_2]$, *Journal of Structural Chemistry*, 46, 6, 1031-1038, 2005.
45. T. E. Kokina, L. A. Glinskaya, R. F. Klevtsova, S. V. Larionov, Crystal and Molecular Structure and Properties of New Mixed-Ligand Complexes of Nickel(II) Diisobutyldithiophosphinate with imidazole and 3,5-dimehylpyrazole, *Journal of Structural Chemistry*, 43, 2, 312-321, 2002.
46. R.F. Klevtsova, L.A. Glinskaya, V.G. Shchukin, S.V. Larionov R.F. Klevtsova, L.A. Glinskaya, Molecular Packing in The Crystal Structures of Mixed-Ligand

Complexes $[\text{ZnPhen}\{(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{PS}_2\}_2]$ and $[\text{Zn}(2,2'\text{-Bipy})\{(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{PS}_2\}_2]$, Journal of Structural Chemistry, 42, 3, 446-453.

47. R.F. Klevtsova, E.A. Sankova, T.E. Kokina, L.A. Glinskaya, S.V. Larionov, Mixed-Ligand Complex Compounds $[\text{Pb}(\text{Phen})\text{X}\{(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{PS}_2\}_2]$ and $[\text{Pb}(2,2\text{-BiPy})\{(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{PS}_2\}_2]$ and Formation of Supramolecular Assemblies in Their Crystal Structures, Journal of Structural Chemistry, 49, 1, 117-124, 2008.
48. R.F. Klevtsova, L.A. Glinskaya, T.E. Kokina, S.V. Larionov, Crystal Structures of $[\text{Ni}(\text{Phen})\{(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{PS}_2\}_2]$ and $[\text{Ni}(\text{Phen})_3]\{(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{PS}_2\}_2$ Complexes and Interaction Between Coordinated 1,10-Phenanthroline Molecules, Journal of Structural Chemistry, 44, 2, 256-267, 2003.
49. Karakuş M., Tiyofosfonik Asitlerin Sentezi ve Komplekslerinin Araştırılması Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 2002.
50. R.N. Mukherjee, B.B.S. Shastri, Denis Louis Mascarenhas, Derivates of Cobalt and Nickel Dithiophosphinates with Polydentate Nitrogen Donors, Indian Journal of Chemistry, 28/A, 132-134, 1989.
51. R.N. Mukherjee, B.B.S. Shastri, Additon Compounds of Dithiophosphinates Cobalt and Nickel with Acetylpyridines, Indian Journal of Chemistry, 27/A, 355-356, 1988.
52. R.N. Mukherjee, Sanganabatla Shankar, Denis Louis Mascarenhas, Interaction of Dithiophosphinates of Cobalt and Nickel with Pyridine-Type Donors, The Chemical Society of Japan, Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, 3239-3242, 1986.
53. R. N. Mukherjee M. S. Venkateshan, Imidazone and Nicotiamide Adducts of Cobalt (II) and Nickel (II) Dithiophosphinates, J. Inorg, nucl Chem., 38, 917-919, 1976.
54. R.N. Mukherjee, M.S. Venkateshan M.D. Zingde, Nickel(II) dithiophosphinates containing bidentate aliphatic amines, J. inorg, nucl. Chem., 1974, 36. 1418-1419.
55. Silverman D. C., Hirzel, T. K., Functional fluid compositions containing erosion inhibitors, U.S. 7, 255, 808, 2007.
56. Miller C.O. and Dorer C.J., Method for Preparing Organic Phosphinodithiolic Compunds, U.S. 2797238, 1957.
57. Dowding P.J., Adams C. J., A lubricating oil composition comprising oil of lubricating viscosity and an overbased metal hydrocarbyl-substituted hydroxybenzoate detergent manufactured in the presence of an amine- or ester-based friction modifier. U.S. 7, 935, 664, 2011.
58. Hartley R. J., Rea S. Waddups M., Lubricating oil composition for outboard engines, U.S. 6, 642, 188, 2003.

59. Bell; I. A. W., Emert J., Fellows R., Gutierrez; A., Robson R., Dispersants and lubricating oil compositions containing same, U.S. 6, 743, 757, 2004.
60. Michalski J., Potrzebowski M., Lopusinski A., Preparation of S-brom-dithiophosphoric, dithiophosphonic and dithiophosphinic acid derivatives, U.S. 4, 470, 933, 1984.
61. Bellande E., Comazzi V., Laine J., Lecayon M., Pasqualini R., Duatti A., Hoffschir D., Synthesis and Biodistribution of Nitrido Technetium-99m Radiopharmaceuticals with Dithiophosphinate Ligands: a Class of Brain Imaging Agents, *Nucl.Med. and Biol.*, 22(3), 315–320, (1995).
62. Pasqualini R., Bellande E., Comazzi V., Laine J., Radiopharmaceutical product having in particular a cerebral tropism comprising a nitruo complex of a transition metal and method for preparing said product, U.S. 5, 496, 929, 1996.
63. Walter D. Dieter B. Eberhard E. Elmar S. Rene H., Cephem Derivatives and Processes for Their Manufacture, U.S. 005710146, 1998.
64. Tarun K. P., MD. Ashraful A., and Suchitra R. P., Physico-Chemical Characterization and Biological Screening of Metal Complexes with Cyanex 301, *Journal of Bangladesh Academy of Sciences*, 34(2), 153-161, 2010.
65. Fulford G. D., Lever G., Sato T., Recovery of rare earth elements from sulphurous acid solution by solvent extraction, U.S. 5, 015, 447, 1991.
66. Emad B., Mikko K., and Risto H., Separation of Cobalt From Europium with Mesoporous Hybrid Silica-Poly(Styrene) Impregnated Chelating Resin, *Mineral Processing & Extractive Metall. Rev.*, 34, 57–72, 2013.
67. Wei Y., Kumagai M., Takashima Y., Modolo G., Odoj R., Studies on the Separation of Minor Actinides from High-Level Wastes by Extraction Chromatography Using Novel Silica-Based Extraction Resins; 12 Management of Radioactive Wastes, and Non-Radioactive Wastes From Nuclear Facilities; Actinides; Cmpo; Extraction; Extraction Chromatography; Fission Products; Hdehp; High-Level Radioactive Wastes; Organic Solvents; Polystyrene-Dvb; Rare Earths; Resins; Silica; Silicon Oxides; Solutions; Nuclear Technology, American Nuclear Society (ANS), International Atomic Energy Agency (IAEA), 132(3), 2006.
68. Wang P., Functionalized carbon nanotubes, recovery of radionuclides and separation of actinides and lanthanides, U.S. 8, 343, 450, 2013.
69. Yaita T., Shiwaku H., Suzuki S., Okamoto Y., Method for selective separation of trivalent and tetravalent actinoids from trivalent lanthanoids using hybrid donor type extractant having functional group carrying active oxygen and nitrogen atoms, U.S. 8, 052, 947, 2011.

70. Klaehn J.R., Peterman D. R., Harrup M. K., Tillotson R. D., Luther T. A., Law J. D., Daniels L.M., Synthesis of symmetric dithiophosphinic acids for “minor actinide” extraction, *Inorganica Chimica Acta*, 361, 2522–2532, 2008.
71. Byker H.J., Ogburn Jr., Paul H., Vander G., Douglas A., Veldkamp; B.S., Winkle D. D., Ligand exchange thermochromic systems and high epsilon ligands for same, U.S. 8, 182, 718, 2012.
72. Hideki T., Dye-Containing Curable Composition, Color Filter, And Process of Preparing Color Filter, US 2004/0185372 A1, 2004.
73. 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.
74. Erdik, E., Obalı, M., Yüksekışık, N., Öktemer, A., Pekel, T., İhsanoğlu, E., *Denel Organik Kimya*, s255-256, s835, Ankara, 1987.
75. Ertuğrul Gazi Sağlam, Ahmet Ebinç, Syntheses and Spectroscopic Characterization on New [O-3-phenyl-1-propyl-(4-methoxyphenyl) dithiophosphonato] Ni(II), Cd(II) and Hg(II) Complexes, *Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry (JOTCSA)*, 5(3), 1239-1248, 2019.
76. Aragoni, M.C., M. Arca, F. Demartin, F. A. Devillanova, C. Graiff, F., V. Lippolis, A. Tiripicchio, G. Verani, Reactivity of phosphonodithioato NiIII 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.
77. Sundee, S., Hanlan, L., Bernstein, H.J., Resonance Raman spectra of metal complexes of substituted dithiophosphinic acids, *Inorg. Chem.*, 14, 2012-2013, 1975.
78. Noji, M., Kidani, Koike, Y., H., Studies of Bivalent Metal Chelates of 2-Aminomethylpyridine, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 48, 245-248, 1975.
79. R. Ratnani, G. Srivastava and Ram. C. Mehrotra, Adducts of mononuclear oxomolybdenum(IV) O,O’ -dialkyl(alkylene) dithiophosphate complexes with pyridine, 2,2'-bipyridyl and 1, 10-phenanthroline, *Transition Met. Chem.*, 16, 204-208, 1991.

ÖZGEÇMİŞ

1986 yılında Adana ili Ceyhan İlçesinde doğan Aziz AKGÜN, İlköğretimini Ceyhan'da Dumlupınar İlköğretim Okulunda, Ortaöğretimini Ceyhan'da Pamukeli Ortaokulunda ve Lise öğreniminide Ceyhan Toros Gübre ve Sanayi Lisesinde tamamladı. 2008 yılında Gaziantep Üniversitesinden Nizip Meslek Yüksek Okulundan ön lisans olarak mezun oldu. 2010 yılında Dikey Geçiş Sınavına girdi ve Bozok Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne kayıt yaptırdı; 12.02.2015 yılında mezun oldu. 2012 yılında Gençlik ve Spor Bakanlığı Kredi ve Yurt Kurumu Akdağmadeni Yurt Müdürlüğüne Yurt Yönetim Memuru olarak ataması yapıldı ve 03.08.2015 tarihi itibari ile bu göreve Yozgat Merkezde devam etti.

28.01.2016 yılında Yüksek Lisans Eğitimine Yozgat Bozok Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında; Doç. Dr. Ertuğrul Gazi SAĞLAM danışmanlığında “**Fenantrolin İçerikli Organoditiyo-fosfor grubu Nikel Komplekslerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması**” isimli tez çalışmasına başladı.

İletişim Bilgileri

Adres: Şeyh Osman Mah. Kayseri Cad. Şehri Eser Sitesi A Blok No:150

Telefon: 0 553 611 72 00

E-posta: azizakgun-0142@hotmail.com