

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

Yüksek Lisans Tezi

**DÖRT VE ALTI KOORDİNASYONLU NİKEL(II)
DİTİYOFOSFONAT KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE
YAPISAL KARAKTERİZASYONU**

Elif BULAT

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

YOZGAT 2018

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

Yüksek Lisans Tezi

**DÖRT VE ALTI KOORDİNASYONLU NİKEL(II)
DİTİYOFOSFONAT KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE
YAPISAL KARAKTERİZASYONU**

Elif BULAT

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

**Bu tez, Yozgat Bozok Üniversitesi Proje Koordinasyon Uygulama ve Araştırma
Merkezi (BAP) tarafından 6602c-FEF/17-120 nolu projesiyle desteklenmiştir.**

YOZGAT 2018

T.C.
YOZGAT BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEZ ONAYI

Enstitümüzün Kimya Anabilim Dalı 70110116006 numaralı öğrencisi Elif BULAT'ın hazırladığı “Dört ve Altı Koordinasyonlu Nikel(II) Ditiyofosfonat Komplekslerinin Sentezi ve Yapısal Karakterizasyonu” başlıklı Yüksek Lisans tezi ile ilgili Tez Savunma Sınavı, Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği uyarınca 05/12/2018 günü saat 14.00’te yapılmış, tezin onayına oy birliği / oy çokluğu ile karar verilmiştir.

Başkan : Prof.Dr. Dursun Ali KÖSE

Üye : Doç.Dr. Yunus ZORLU

Üye : Doç.Dr. Ertuğrul Gazi SAĞLAM

ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulu'nun 13.../...12.../2018 tarih ve 44 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

13.../...12.../2018

Prof. Dr. Mustafa SAÇMACI
Müdür



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	v
TABLolar LİSTESİ	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
KISALTMALAR LİSTESİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	6
2.1. Fosfor-1,1-ditiyolatlar	6
2.2. Tiyonofosfindisülfürler	6
2.3. Fosfor-1,1-Ditiyolat ligandların rezonans yapıları.....	8
2.4. Ditiyofosfonik asitler.....	10
2.5. Metal Ditiyofosfonat Kompleksleri.....	10
2.6. Ditiyofosfonik Asitlerin Kullanım Alanları	14
3. MATERYAL VE YÖNTEM	15
3.1. Materyal.....	15
3.1.1. Kimyasal Maddeler	15
3.1.2. Kullanılan Cihazlar	15
3.2. Yöntem	17
3.2.1. Ditiyofosfonik Asit ve Ditiyofosfonat Sentezi: HLn , $[NH_4Ln]$	18
3.2.2. DTFOA tuzlarının (ligandlarının) metal tuzlarıyla reaksiyonundan dört koordinasyonlu Nikel(II)-DTFOA komplekslerin sentezi: $[Ni(Ln)_2]$	18
3.2.3. Altı koordinasyonlu DTFOA metal komplekslerinin sentezi: $[Ni(Ln)_2(py)_2]$	19
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	20
4.1. Bileşiklerin sentezi ve analitik bulgular	20
4.1.1. Ligandların genel sentez yöntemi: $[NH_4Ln]$	20
4.2. Komplekslerin genel sentez yöntemi	20
4.2.1. Dört koordinasyonlu serisi komplekslerinin genel sentez yöntemi, $[Ni(Ln)_2]$	20

4.2.2. Altı koordinasyonlu serisi komplekslerinin genel sentez yöntemi, [Ni(Ln) ₂ (py) ₂]	20
5. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	22
5.1. YAPILARIN AYDINLATILMASI	23
5.1.1. Yeni [NH ₄ Ln], [Ni(Ln) ₂] ve [Ni(Ln) ₂ (py) ₂] için spektroskopik veriler	23
5.1.2. [NH ₄ Ln], [Ni(Ln) ₂] ve [Ni(Ln) ₂ (py) ₂] ait IR ve Raman spektrum verilerinin değerlendirilmesi	23
5.1.3. [NH ₄ Ln], [Ni(Ln) ₂] ve [Ni(Ln) ₂ (py) ₂] için kütle spektrum verilerinin değerlendirilmesi	64
5.1.4. [NH ₄ Ln], [Ni(Ln) ₂] ve [Ni(Ln) ₂ (py) ₂] NMR spektrumlarının değerlendirilmesi	81
5.1.4.1. ¹ H-NMR spektrumlarının değerlendirilmesi	81
5.1.4.2. ¹³ C-NMR spektrumlarının değerlendirilmesi	95
5.1.4.3. ³¹ P-NMR spektrumlarının değerlendirilmesi	107
5.1.5. [Ni(Ln) ₂ (py) ₂] için manyetik duyarlılık ölçümleri	118
5.1.6. [Ni(L ₂) ₂ (py) ₂] için kristal yapı tayini	119
6. BULGULAR	123
7. SONUÇLAR	126
KAYNAKLAR	128
ÖZGEÇMİŞ	134

DÖRT VE ALTI KOORDİNASYONLU NİKEL(II) DİTİYOFOSFONAT KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE YAPISAL KARAKTERİZASYONU

Elif BULAT

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

2018; Sayfa

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Ertuğrul Gazi SAĞLAM

ÖZET

Bu tezde, 5 yeni ditiyofosfonik asit ((*p*-MeO-C₆H₄)PS(SH)(OR), HL_n, (n= 1-5); R= 3-pentyl-, HL1; R= 1-phenyl-1-propyl-, HL2; R= 4-tert-butyl benzyl-, HL3; R= diphenylmethyl-, HL4; R= 4-tert-butylcyclohexyl-, HL5) Lawesson reaktifinin (LR, 2,4-bis(4-metoksifenil)-1,3,2,4-ditiadifosfetan-2,4-disulfür) 5 alkole (3 aromatik ve 2 alifatik; 3-pentanol, 1-fenil-1-propanol, 4-tert-butil benzil alkol, difenil methanol, 4-tert-butil sikloheksanol) reaksiyonundan elde edildi. Ham asitler kıvamlı sıvılar olup saflaştırmak için amonyum tuzlarına dönüştürüldüler ([NH₄L_n]).

Dört koordinasyonlu kare düzlem Ni(II) kompleksleri ligandların metil alkol ortamındaki nikel iyonu ile reaksiyonundan sentezlendi. Kare düzlem Ni(II) kompleksleriyle piridin arasındaki reaksiyonundan altı koordinasyonlu piridin içerikli nikel(II)DTFOA kompleksleri sentezlendi ([Ni(L_n)₂(py)₂]).

Bileşiklerin yapıları element analizi, kütle spektrometresi (ESI), FT-IR, Raman, NMR (¹H, ¹³C, ³¹P) spektroskopisi ve manyetik duyarlılık ölçümleriyle açıklanmıştır. [Ni(L₂)₂(py)₂] kompleksinin yapısı tek kristal X-ışını kırınım metresi çalışmalarıyla aydınlatılmıştır.

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

Bu tez, Yozgat Bozok Üniversitesi Proje Koordinasyon Uygulama ve Araştırma Merkezi (BAP) tarafından 6602c-FEF/17-120 nolu projesiyle desteklenmiştir.

SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF FOUR AND SIX COORDINATED NICKEL(II) DITHIOPHOSPHONATE COMPLEXES

Elif BULAT

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

2018; Page

Thesis Supervisor: Assoc. Prof. Ertuğrul Gazi SAĞLAM

ABSTRACT

In this thesis, five new dithiophosphonic acids ($(p\text{-MeO-C}_6\text{H}_4\text{)PS(SH)(OR)$, HL_n, (n= 1-5); R= 3-pentyl-, HL1; R= 1-phenyl-1-propyl-, HL2; R= 4-tert-butyl benzyl-, HL3; R= diphenylmethyl-, HL4; R= 4-tert-butylcyclohexyl-, HL5) were prepared by the reaction of Lawesson reagent (LR, 2,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,3-dithia-2,4-diphosphetane 2,4-Disulfide) with the 5 alcohols (3 of the aromatic and the others aliphatic, 3-pentanol, 1-phenyl-1-propanol, 4-tert-butylbenzyl alcohols, diphenylmethanol, 4-tert-butylcyclohexanol). As the crude acids were viscous liquids and difficult to purify they were converted to their ammonium salts ($[\text{NH}_4\text{L}_n]$) for purification through crystallization.

Four coordinated which is square planar Ni(II) complexes of the dithiophosphonates ($[\text{Ni}(\text{L}_n)_2]$) were synthesized in methanol medium and purified with ligands. The reaction between these square planar complexes and pyridine was carried out to produce six coordinated pyridine derivatives ($[\text{Ni}(\text{L}_n)_2(\text{py})_2]$).

The molecular and crystal structure of $[\text{Ni}(\text{L}_2)_2(\text{py})_2]$ was determined by X-ray crystallography. Square planar Ni(II) complexes were of diamagnetic while octahedral complexes have paramagnetic properties.

Structures of the compounds were elucidated with the help of elemental analysis, mass spectroscopy, FTIR, Raman, NMR (^1H , ^{13}C , ^{31}P), spectroscopy and magnetic susceptibility respectively. The solid state structure of the $[\text{Ni}(\text{L}_n)_2(\text{py})_2]$ was characterized by X-ray crystallography.

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

This thesis is supported by the Project Coordination Application and Research Center of Bozok University [BAP 6602c-FEF/17-120].

TEŞEKKÜR

Bu teze, **6602c-FEF/17-120nolu** nolu projesiyle destek sağlayan **Yozgat Bozok Üniversitesi Proje Koordinasyon Uygulama ve Araştırma Merkezi**'ne teőekkürlerimi arz ederim.

Tezimdeki çalışmalarına proje yazışmalarında destek veren Yozgat Bozok Üniversitesi Proje Koordinasyon Uygulama ve Araştırma Merkezi çalışanlarına; projeye ilgili raporları değerlendiren bilim insanlarına da teşekkür ederim.

Çalışmalarda bilimsel desteğini esirgemeyen Ankara Üniversitesi'den Kıymetli Prof.Dr. Hamza YILMAZ Hocam'a, **6602c-FEF/17-120nolu** nolu projede görev alan araştırmacılara; Prof.Dr. Hakan DAL Hocam'a çalışmalarından dolayı en içten şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım süresince engin bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım, desteğini ve ilgisini esirgemeyen, danışman Hocam, Doç. Dr. Ertuğrul Gazi SAğLAM'a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmalarım sırasında desteklerinden dolayı Prof.Dr. İsmail AKDENİZ, Arş. Gör.Dr. Esra YILDIZ Hocalarıma;

Yüksek Lisans süresince desteklerini esirgemeyen kıymetli büyüğüm Mustafa HOROZOğLU Beyefendiye;

Her zaman yanımda olan kardeşlerim Yasemin ÖZKAN, Serap ÖZKAYNAKCI, Emine ŞAHİN ve Emine ALAGÖZ'e;

Hem lisans hem de yüksek lisans öğrenim hayatımda her daim maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen annem Leyla BULAT, abim İbrahim TEKİN, ablam Yeşim TEKİN'e en içten sevgi ve saygıyla teőekkürlerimi sunarım.

TABLolar LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1. Fosfor-1,1-ditiyolatlarının bazı türleri.	6
Tablo 5.1. $[\text{NH}_4\text{Ln}]$, $[\text{Ni}(\text{Ln})_2]$ ve $[\text{Ni}(\text{Ln})_2(\text{py})_2]$ ait FT-IR ve Raman (R) spektrumundaki bazı karakteristik pikleri (cm^{-1}).	24
Tablo 5.2. Komplekslerin kütle spektrumuna ait verileri.....	65
Tablo 5.3. Bileşikler için ^1H NMR spektrum verileri.	83
Tablo 5.4. Bileşikler için ^{13}C -NMR spektrum verileri.....	95
Tablo 5.5. Deneysel ölçülen manyetik duyarlılık analitik verileri.....	118
Tablo 5.6. $[\text{Ni}(\text{L}2)_2(\text{py})_2]$ kompleksine ait deneysel tek kristal X-ışını verileri.....	119
Tablo 5.7. $[\text{Ni}(\text{L}2)_2(\text{py})_2]$ için ölçülen deneysel bağ mesafeleri (Å), bağ açıları ($^\circ$) ve torsiyon açıları.	122

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1. Sentezlenen ligandların yapıları ve kodları.	3
Şekil 1.2. Sentezlenen dört koordinasyonlu nikel(II)-DTFOA komplekslerinin yapıları ve kodları.	4
Şekil 1.3. Sentezlenen altı koordinasyonlu piridin nikel(II)-DTFOA komplekslerinin yapıları ve kodları.	5
Şekil 2.1. Fosforpentasülfür için önerilen yapılar.....	7
Şekil 2.2. Tiyonofosfindisülfürün P_4S_{10} ile reaksiyonundan sentezi.	7
Şekil 2.3. Tiyonofosfindisülfür sentezi reaksiyonu.	8
Şekil 2.4. Tiyonofosfindisülfürün sentez reaksiyonu	8
Şekil 2.5. Ditiyofosfonat ligandlarına ait önerilen rezonans yapıları	8
Şekil 2.6. Metal-ditiyofosfonat kompleksleri için tipik bağlanma türleri.....	9
Şekil 2.7. Lawesson reaktifi (LR).	10
Şekil 2.8. Amonyum ditiyofosfonatların genel sentez reaksiyonları.	10
Şekil 2.9. Ni(II)-DTFOA komplekslerinin sentez reaksiyonu.....	11
Şekil 2.10. Makro yapıdaki halkalı komplekslerin Nikel-DTFOA komplekslerinin sentezi.....	11
Şekil 2.11. İki merkezli halkalı Zn(II)-, Cd(II)-, Hg(II)-DTFOA komplekslerinin sentez reaksiyonu.	12
Şekil 2.12. Altı koordinasyonlu DTFOA-Nikel komplekslerinin sentezi.	12
Şekil 2.13. Makro yapıdaki Ni(II)-DTPOA kompleksi.	13
Şekil 2.14. Karedüzlem Ni(II)-DTFOA için <i>cis</i> - izomerisinin sentez reaksiyonu.	13
Şekil 3.1. Tiyonofosfindisülfürler için önerilen yapılar.....	17
Şekil 3.2. DTFOA'lerin sentezi için önerilen reaksiyon mekanizması.	17

Şekil 3.3. Sentezlenen amonyum [(<i>p</i> -metoksifenil)ditiyofosfonatların] elde edilmiş reaksiyonları.....	18
Şekil 3.4. Karedüzlem nikel DTFOA komplekslerinin sentez reaksiyonu.....	19
Şekil 3.5. Oktahedral yapıdaki piridin nikel DTFOA komplekslerinin sentez reaksiyonu.....	19
Şekil 5.1. [NH ₄ L1] bileşiğinin IR spektrumu.....	25
Şekil 5.2. [NH ₄ L2] bileşiğinin IR spektrumu.....	26
Şekil 5.3. [NH ₄ L3] bileşiğinin IR spektrumu.....	27
Şekil 5.4. [NH ₄ L4] bileşiğinin IR spektrumu.....	28
Şekil 5.5. [NH ₄ L5] bileşiğinin IR spektrumu.....	29
Şekil 5.6a. [Ni(L1) ₂] kompleksinin IR spektrumu (400 cm ⁻¹ -200 cm ⁻¹).....	30
Şekil 5.6b. [Ni(L1) ₂] kompleksinin IR spektrumu (4000 cm ⁻¹ -400 cm ⁻¹).....	31
Şekil 5.7a. [Ni(L2) ₂] kompleksinin IR spektrumu (400 cm ⁻¹ -200 cm ⁻¹).....	32
Şekil 5.7b. [Ni(L2) ₂] kompleksinin IR spektrumu (4000 cm ⁻¹ -400 cm ⁻¹).....	33
Şekil 5.8a. [Ni(L3) ₂] kompleksinin IR spektrumu (400 cm ⁻¹ -200 cm ⁻¹).....	34
Şekil 5.8b. [Ni(L3) ₂] kompleksinin IR spektrumu (4000 cm ⁻¹ -400 cm ⁻¹).....	35
Şekil 5.9a. [Ni(L4) ₂] kompleksinin IR spektrumu (400 cm ⁻¹ -200 cm ⁻¹).....	36
Şekil 5.9b. [Ni(L4) ₂] kompleksinin IR spektrumu (4000 cm ⁻¹ -400 cm ⁻¹).....	37
Şekil 5.10a. [Ni(L5) ₂] kompleksinin IR spektrumu (400 cm ⁻¹ -200 cm ⁻¹).....	38
Şekil 5.10b. [Ni(L5) ₂] kompleksinin IR spektrumu (4000 cm ⁻¹ -400 cm ⁻¹).....	39
Şekil 5.11a. [Ni(L1) ₂ (py) ₂] kompleksinin IR spektrumu (400 cm ⁻¹ -200 cm ⁻¹).....	40
Şekil 5.11b. [Ni(L1) ₂ (py) ₂] kompleksinin IR spektrumu (4000 cm ⁻¹ -400 cm ⁻¹).....	41
Şekil 5.12a. [Ni(L2) ₂ (py) ₂] kompleksinin IR spektrumu (400 cm ⁻¹ -200 cm ⁻¹).....	42
Şekil 5.12b. [Ni(L2) ₂ (py) ₂] kompleksinin IR spektrumu (4000 cm ⁻¹ -400 cm ⁻¹).....	43
Şekil 5.13a. [Ni(L3) ₂ (py) ₂] kompleksinin IR spektrumu (400 cm ⁻¹ -200 cm ⁻¹).....	44
Şekil 5.13b. [Ni(L3) ₂ (py) ₂] kompleksinin IR spektrumu (4000 cm ⁻¹ -400 cm ⁻¹).....	45

Şekil 5.14a. [Ni(L4) ₂ (py) ₂] kompleksinin IR spektrumu (400 cm ⁻¹ -200 cm ⁻¹)	46
Şekil 5.14b. [Ni(L4) ₂ (py) ₂] kompleksinin IR spektrumu (4000 cm ⁻¹ -400 cm ⁻¹)	47
Şekil 5.15a. [Ni(L5) ₂ (py) ₂] kompleksinin IR spektrumu (400 cm ⁻¹ -200 cm ⁻¹)	48
Şekil 5.15b. [Ni(L5) ₂ (py) ₂] kompleksinin IR spektrumu (4000 cm ⁻¹ -400 cm ⁻¹)	49
Şekil 5.16. [NH ₄ (L1)] ligandının Raman spektrumu	50
Şekil 5.17. [NH ₄ (L2)] ligandının Raman spektrumu	51
Şekil 5.18. [NH ₄ (L3)] ligandının Raman spektrumu	52
Şekil 5.19. [NH ₄ (L4)] ligandının Raman spektrumu	53
Şekil 5.20. [NH ₄ (L5)] ligandının Raman spektrumu	54
Şekil 5.21. [Ni(L1) ₂] kompleksinin Raman spektrumu	55
Şekil 5.22. [Ni(L2) ₂] kompleksinin Raman spektrumu	56
Şekil 5.23. [Ni(L3) ₂] kompleksinin Raman spektrumu	57
Şekil 5.24. [Ni(L4) ₂] kompleksinin Raman spektrumu	58
Şekil 5.25. [Ni(L5) ₂] kompleksinin Raman spektrumu	59
Şekil 5.26. [Ni(L1) ₂ (py) ₂] kompleksinin Raman spektrumu	60
Şekil 5.27. [Ni(L2) ₂ (py) ₂] kompleksinin Raman spektrumu	61
Şekil 5.28. [Ni(L3) ₂ (py) ₂] kompleksinin Raman spektrumu	62
Şekil 5.29. [Ni(L5) ₂ (py) ₂] kompleksinin Raman spektrumu	63
Şekil 5.30. [NH ₄ (L1)] ligandına ait kütle spektrumu	66
Şekil 5.31. [NH ₄ (L2)] ligandına ait kütle spektrumu	67
Şekil 5.32. [NH ₄ (L3)] ligandına ait kütle spektrumu	68
Şekil 5.33. [NH ₄ (L4)] ligandına ait kütle spektrumu	69
Şekil 5.34. [NH ₄ (L5)] ligandına ait kütle spektrumu	70
Şekil 5.35. [Ni(L1) ₂] kompleksine ait kütle spektrumu	71
Şekil 5.36. [Ni(L2) ₂] kompleksine ait kütle spektrumu	72

Şekil 5.37. [Ni(L3) ₂] kompleksine ait kütle spektrumu.....	73
Şekil 5.38. [Ni(L4) ₂] kompleksine ait kütle spektrumu.....	74
Şekil 5.39. [Ni(L5) ₂] kompleksine ait kütle spektrumu.....	75
Şekil 5.40. [Ni(L1) ₂ (py) ₂] kompleksine ait kütle spektrumu.....	76
Şekil 5.41. [Ni(L2) ₂ (py) ₂] kompleksine ait kütle spektrumu.....	77
Şekil 5.42. [Ni(L3) ₂ (py) ₂] kompleksine ait kütle spektrumu.....	78
Şekil 5.43. [Ni(L4) ₂ (py) ₂] kompleksine ait kütle spektrumu.....	79
Şekil 5.44. [Ni(L5) ₂ (py) ₂] kompleksine ait kütle spektrumu.....	80
Şekil 5.45. Bileşikler için atomların numaralandırılmış yapısı.....	81
Şekil 5.46. [NH ₄ L1] bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	85
Şekil 5.47. [NH ₄ L2] bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	86
Şekil 5.48. [NH ₄ L3] bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	87
Şekil 5.49. [NH ₄ L4] bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	88
Şekil 5.50. [NH ₄ L5] bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	89
Şekil 5.51. [Ni(L1) ₂] kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu.....	90
Şekil 5.52. [Ni(L2) ₂] kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu.....	91
Şekil 5.53. [Ni(L3) ₂] kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu.....	92
Şekil 5.54. [Ni(L4) ₂] kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu.....	93
Şekil 5.55. [Ni(L5) ₂] kompleksinin ¹ H-NMR spektrumu.....	94
Şekil 5.56. [NH ₄ L1] bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu	97
Şekil 5.57. [NH ₄ L2] bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu	98
Şekil 5.58. [NH ₄ L3] bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu	99
Şekil 5.59. [NH ₄ L4] bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu	100
Şekil 5.60. [NH ₄ L5] bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu	101
Şekil 5.61. [Ni(L1) ₂] kompleksinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	102

Şekil 5.62. [Ni(L2) ₂] kompleksinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	103
Şekil 5.63. [Ni(L3) ₂] kompleksinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	104
Şekil 5.64 [Ni(L4) ₂] kompleksinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	105
Şekil 5.65. [Ni(L5) ₂] kompleksinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	106
Şekil 5.66. [NH ₄ L1] bileşiğinin ³¹ P-NMR spektrumu.....	108
Şekil 5.67. [NH ₄ L2] bileşiğinin ³¹ P-NMR spektrumu.....	109
Şekil 5.68. [NH ₄ L3] bileşiğinin ³¹ P-NMR spektrumu.....	110
Şekil 5.69. [NH ₄ L4] bileşiğinin ³¹ P-NMR spektrumu.....	111
Şekil 5.70. [NH ₄ L5] bileşiğinin ³¹ P-NMR spektrumu.....	112
Şekil 5.71. [Ni(L1) ₂] kompleksinin ³¹ P-NMR spektrumu.....	113
Şekil 5.72. [Ni(L2) ₂] kompleksinin ³¹ P-NMR spektrumu.....	114
Şekil 5.73. [Ni(L3) ₂] kompleksinin ³¹ P-NMR spektrumu.....	115
Şekil 5.74. [Ni(L4) ₂] kompleksinin ³¹ P-NMR spektrumu.....	116
Şekil 5.75. [Ni(L5) ₂] kompleksinin ³¹ P-NMR spektrumu.....	117
Şekil 5.76. [Ni(L2) ₂ (py) ₂] için Ortep Diyagramı.....	120
Şekil 5.77. Kompleks için paralel iki boyutlu supramoleküler tabakalar.....	120
Şekil 5.78. Moleküllerde tabakalar arası C – H ••• π etkileşimleri.....	121

KISALTMALAR LİSTESİ

LR	: Lawesson Reaktifi
DTFOA	: Ditiyofosfonik Asit
Py	: Piridin
E.N.	: Erime Noktası
s	: Tekli
m	: Çoklu
d	: İkili
dd	: İkilinin ikilisi
Ph	: Fenil
[NH₄L1]	: Amonyum O-3-pentil-(4-metoksifenil)ditiyofosfonat.
[NH₄L2]	: Amonyum O-1-fenil-1propil-(4-metoksifenil)ditiyofosfonat.
[NH₄L3]	: Amonyum O-4-tert-butylbenzil-(4-metoksifenil)ditiyofosfonat.
[NH₄L4]	: Amonyum O-di-fenilmetil-(4-metoksifenil)ditiyofosfonat.
[NH₄L5]	: Amonyum O-4-tert-butilsiklohegzil-(4-metoksifenil)ditiyofosfonat.
[Ni(L1)₂]	: <i>trans</i> -bis-[O-3-pentil-(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]nikel(II).
[Ni(L2)₂]	: <i>trans</i> -bis-[O-1-fenil-1propil-(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]nikel(II).
[Ni(L3)₂]	: <i>trans</i> -bis-[O-4-tert-butylbenzil-(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]nikel(II).
[Ni(L4)₂]	: <i>trans</i> -bis-[O-di-fenilmetil-(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]nikel(II).
[Ni(L5)₂]	: <i>trans</i> -bis-[O-4-tert-butilsiklohegzil-(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]nikel(II).
[Ni(L1)₂(py)₂]	: {Bis-piridin-bis-[O-3-pentil-(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]} nikel(II).
[Ni(L2)₂(py)₂]	: {Bis-piridin-bis-[O-1-fenil-1propil-(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]} nikel(II).
[Ni(L3)₂(py)₂]	: {Bis-piridin-bis-[O-4-tert-butylbenzil-(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]} nikel(II).
[Ni(L4)₂(py)₂]	: {Bis-piridin-bis-[O-diphenylmethyl-(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]} nikel(II).
[Ni(L5)₂(py)₂]	: {Bis-piridin-bis-[O-4-tert-butilsiklohegzil-(4-metoksifenil)ditiyofosfonato]} nikel(II).

1. GİRİŞ

Organo-ditiyofosfor bileşiklerinin sentezleri ilk defa 19. yüzyılın sonlarına doğru başlamıştır [1]. Rahatsız edici koku ve zararlı etkiye sahip olmaları sebebiyle II. Dünya savaşının sonuna kadar araştırmacılar tarafından detaylı olarak çalışılmamıştır. Takip eden yıllarda bu bileşikler, endüstrinin birçok alanında önemli katkı maddesi olarak kullanılmaya başlamıştır.

Dünyada enerji ihtiyacı, gelişmiş ülkelerde daha çok nükleer santrallerden temin edilmektedir. Bu santrallerde zamanla nükleer reaktörlerde oluşan radyoaktif atıklar çevre kirliliği açısından önemli bir sorun teşkil etmektedir. Bu atıkların giderilmesinde çeşitli yöntemler önerilmektedir [2]. Ancak bu yöntemlerin maliyet olarak yüksek olması sebebiyle katı atıklar toprağın altına; bilinmedik bir yerlere bırakılmaktadır.

Bu bağlamda son yıllarda nükleer endüstri için bu bileşikler, önemli bir gelecek vaad etmektedir. Şöyleki, fosfor-1,1-ditiyolatlarındaki iki kükürt atomunun Peryodik Sistem'de bilinen metallere yanısıra diğer radyoaktif lantanit ve aktinidlerle kararlı kompleksler vermektedir [3]. Nükleer reaktörlerde zamanla oluşan radyoaktif atıklardaki lantanit ve aktinid grubu elementlerinin bertaraf edilmesi ve geri kazanılmasında bu bileşiklerin önemi gittikçe artmaktadır [4,5]. Sorgun ilçemizde son zamanlarda uranyum maden yatağının bulunması ve nükleer enerji santrallerinin yakın zamanda ülkemizde kurulmasını dikkate alacak olursak, bu proje kapsamında elde edilmiş ditiyofosfonik asitlerin ilerleyen yıllarda ilimize ve özellikle ülkemize ne tür katkılar yapacağını, tezde elde edilen maddelerin ne tür fayda sağlayabileceğini, bilim insanlarının takdirine bırakıyoruz.

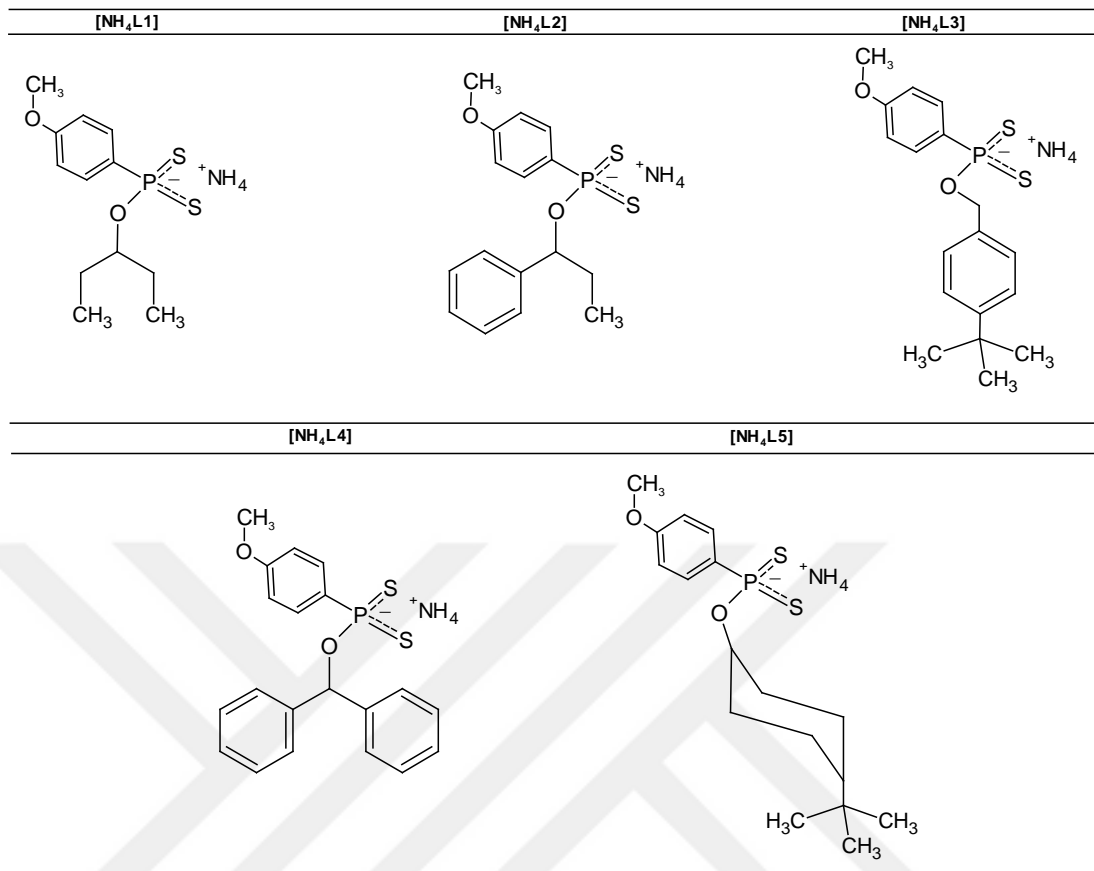
Yozgat Bozok Üniversitesi, Proje Koordinasyon Uygulama ve Araştırma Merkezi tarafından desteklenen bu projede, literatürde daha önceden sentezlenmeyen 5 yeni ditiyofosfonik asit; bu asitlerden yola çıkılarak 5 yeni amonyum tuzu (amonyum-ditiyofosfonat) sentezlenmiştir. Ayrıca ligandların nikel(II) tuzuyla reaksiyonundan kare düzlem yapıdaki 5 yeni nikel ditiyofosfonat kompleksleri elde edilmiştir. Son olarak, kare düzlem yapıdaki nikel komplekslerinin piridinle reaksiyonundan piridin nikel(II) ditiyofosfonat kompleksleri sentezlenmiştir. Bu çalışmada toplamda orjinal

20 madde sentezlenmiştir. Ham asitler hariç diğer bileşiklerin yapıları çeşitli spektroskopik yöntemlerle (element analizi, FT-IR, RAMAN, kütle spektroskopisi, ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P -NMR) aydınlatılmıştır. 1 adet piridin nikel(II) ditiyofosfonat kompleksinin yapısı tek kristal X-ışını kırınımı metresiyle ayrıca yapısal olarak aydınlatılmıştır.

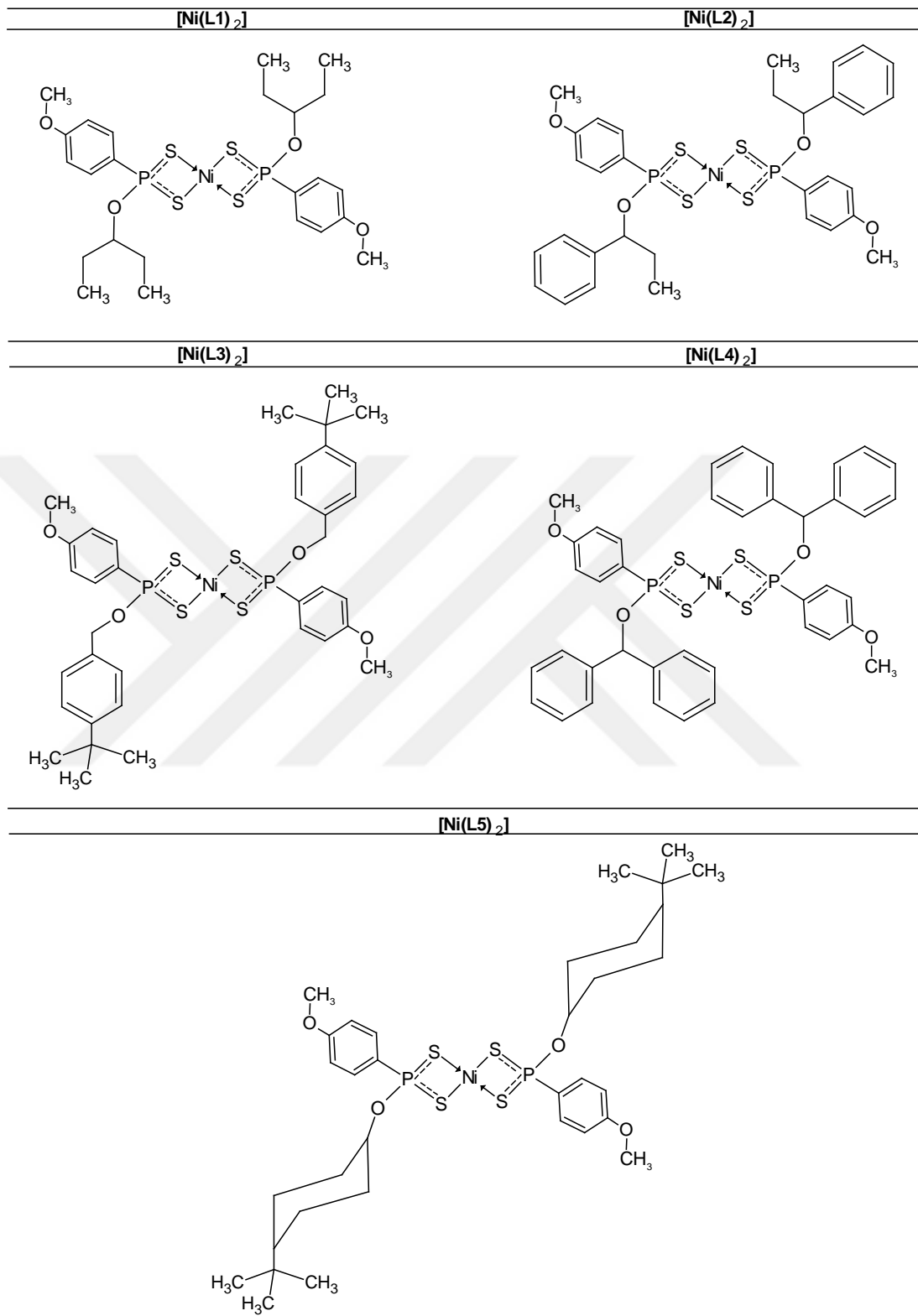
Organo-ditiyofosfor grubu bileşiklerinin sentezinde Lawesson Reaktifi (LR, (2,4-bis (4-metoksifenil)-1,3,2,4-ditiyodifosfetan-2,4-disülfür) yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada ditiyofosfonik asitler (DTFOA), LR'nin 3-pentanol, 1-fenil-1-propanol, 4-tert-butylbenzil alkol, difenil metanol, 4-tert-bütilsikloheksil alkol ile reaksiyonlarından elde edildi. Ele geçen asitler amonyum tuzlarına dönüştürüldü. Amonyum tuzlarından dört koordinasyonlu Ni(II)-DTFOA kompleksleri sentezlendi. Dört koordinasyonlu Ni(II)-DTFOA komplekslerinden de altı koordinasyonlu piridin Ni(II)-DTFOA kompleksleri sentezlendi.

Bu tezin amacı, literatürde sentezlenmeyen yeni DTFOA'ler sentezlemek; bu asitlerden yeni amonyum tuzlarını elde etmektir. Ele geçen bu tuzlardan yeni Ni(II)-DTFOA kompleksleri hazırlamaktır. Ayrıca bozulmuş oktahedral yapıda yeni piridin Ni(II)-DTFOA komplekslerini sentezlemektir.

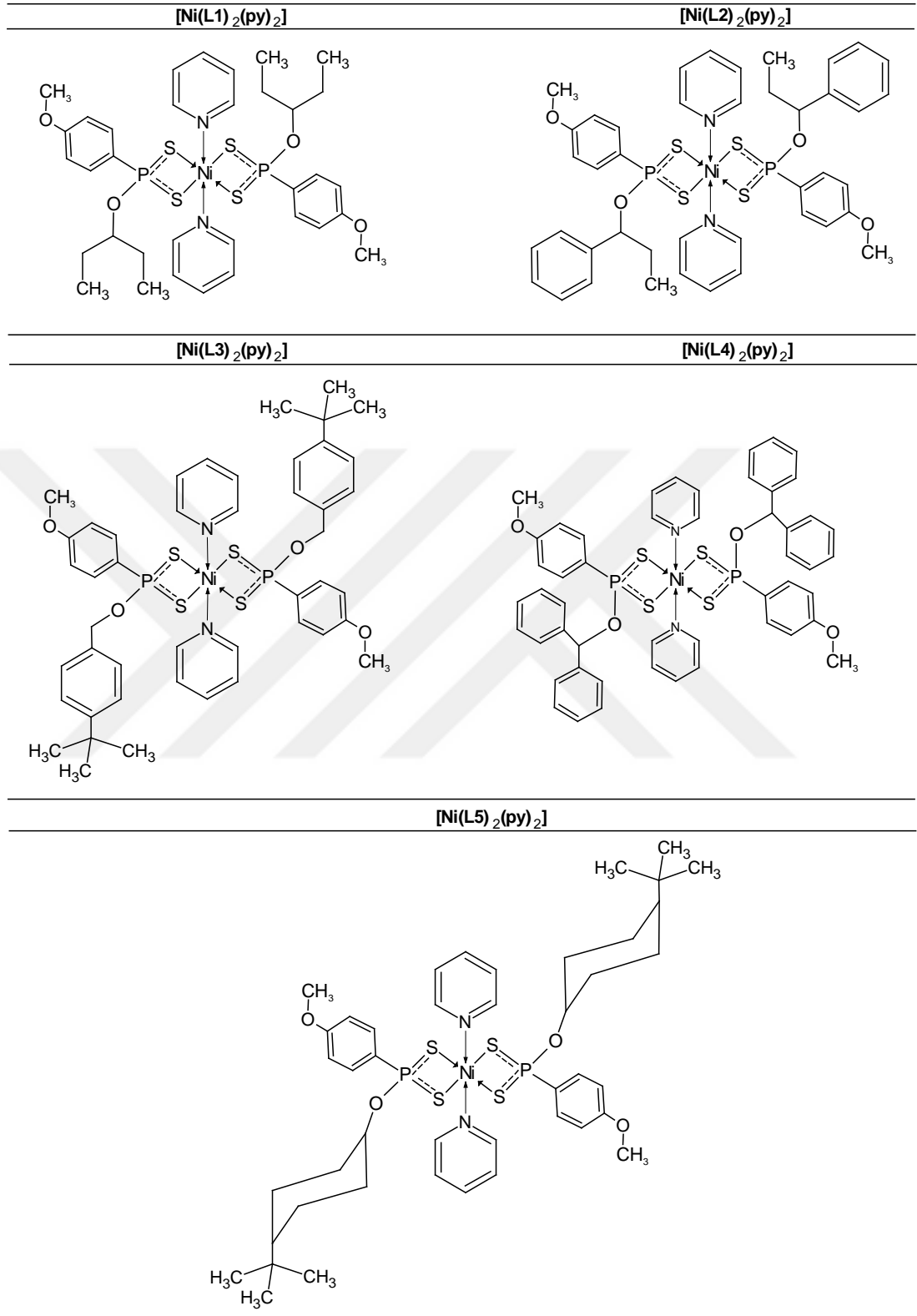
Ele geçen bileşiklere ait yapılar, tez içerisindeki kodları Şekil 1.1., Şekil 1.2. ve Şekil 1.3.'de sunulmuştur.



Şekil 1.1. Sentezlenen ligandların yapıları ve kodları.



Şekil 1.2. Sentezlenen dört koordinasyonlu nikel(II)-DTFOA komplekslerinin yapıları ve kodları.



Şekil 1.3. Sentezlenen altı koordinasyonlu piridin nikel(II)-DTFOA komplekslerinin yapıları ve kodları.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Fosfor-1,1-ditiyolatlar

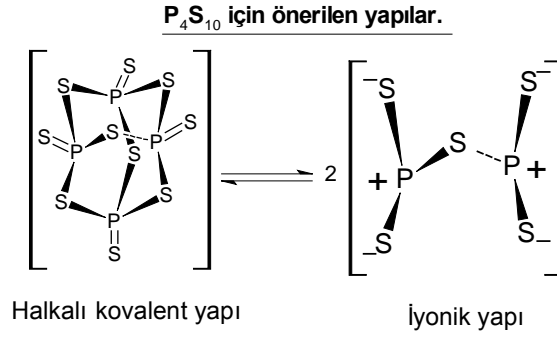
18.yy'dan beri organo-ditiyofosfor kimyası üzerine birçok araştırmalar yapılmış olmasý sebebiyle inorganik kimyada uzun bir geçmişe sahiptir. Ditiyofosfat, ditiyofosfonat, ditiyofosfinatlar, ditiyoimidofosfinatlar veya karışık tiyo-okso analogları dahil olmak üzere organo-ditiyofosfor bileşikleri, inorganik ve organometalik araştırmalarda son zamanlarda üzerine yoğunlaşılan bir konu haline gelmektedir. Bu bileşikler, metallerle kompleks oluşturarak çeşitli koordinasyonlarda moleküler veya supramoleküler yapılar oluşturan ligandlardır. Genel olarak organofosfor bileşikleri, fosfora bağlanan elementin türüne ve atom sayısına göre sınıflandırılır. Tek bir fosfora, iki kükürt atomunun bağlanmasıyla oluşan sınıfa, fosfor-1,1-ditiyolatlar adı verilir. Fosfor-1,1-ditiyolatlar arasında ditiyofosfinatlar, ditiyofosfonatlar ve ditiyofosfatlar bulunmaktadır (Tablo 1).

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

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

2.2. Tiyonofosfindisülfürler

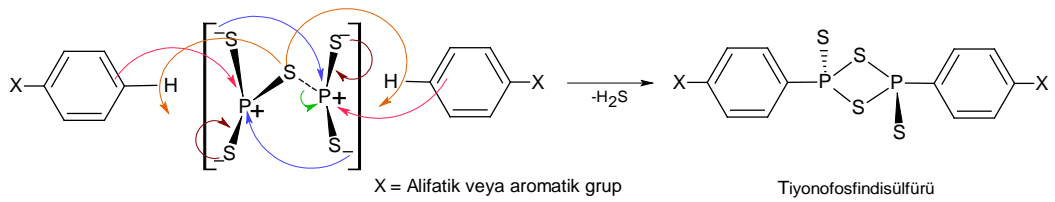
Fosfor-1,1-ditiolat ligandları, organo-ditiyofosfor grubu bileşiklerinin önemli bir türüdür ve bu çalışmanın temelini oluşturmaktadır. Organo-ditiyofosfor bileşiklerinin sentezi için yaygın olarak kullanılan çıkış maddesi Berzelius reaktifidir (fosforpentasülfür). Fosforpentasülfür, iyonik veya kovalent yapıda olabilir (şekil 2.1.). Bu reaktif Lawesson reaktifi gibi tiyonofosfin disülfürlerin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılmaktadır. Tiyonofosfindisülfürler ise, fosfor-1,1-ditiyolatlar gibi ligandların sentezinde önemli başlangıç maddesidir [6,7].



Şekil 2.1. Fosforpentasülfür için önerilen yapılar.

Fosforpentasülfürün, alkol, alken ve sikloalkenle reaksiyonundan oluşan ürünlerin, yağlarda katkı maddeleri olarak kullanıldığı 1943'ten beri bilinmektedir [8,9].

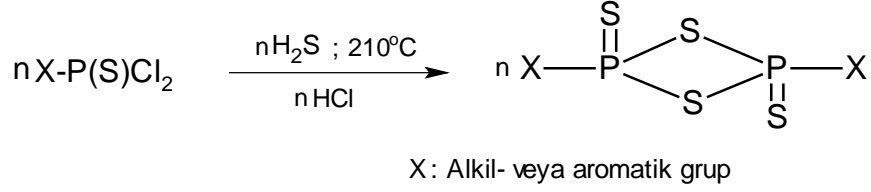
Fosforpentasülfürün ilk defa sikloheksanla reaksiyonundan, ilk tiyonofosfindisülfürü; 1952'de Fay ve Lankelma tarafından sentezlenmiştir [10]. Sonraki yıllarda Lecher ve arkadaşları benzen, *o*-ksilen veya anisol gibi aromatik bileşiklerle değişik türdeki tiyonofosfindisülfürlerin yapılarını elde etti (Şekil 2.2.). İnert bir sistemde gerçekleşen bu yöntem, reaksiyonda oluşan yan ürünlerin ve kötü kokulu oluşma oranının az olması, çıkış maddelerinin nemden ve havanın oksijeninden çok fazla etkilenmemesi ve zahmetsiz olarak temin edilmesi sebebiyle araştırmacılar tarafından tercih edilmektedir [11]. Fay ve Lankelma tarafından keşfedilen bu yöntemde; anisol, hem çözücü hem de reaktant olarak görev yapar. Ayrıca pratik olarak yapılabilir ve yüksek verim elde edilebilir.



Şekil 2.2. Tiyonofosfindisülfürün P₄S₁₀ ile reaksiyonundan sentezi.

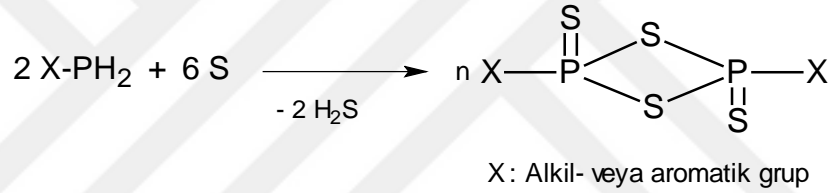
Tiyonofosfindisülfürlerin sentezi için kullanılan diğer yöntemlerde vardır. Bunlardan biri, tiyofosfindiklorürlerin, AlCl₃ katalizöründe H₂S gazı ortamında reaksiyonudur (Şekil 2.3.). Bu yöntem, çıkış maddelerinin temin edilmesindeki güçlükler, reaksiyonun yavaş ilerlemesi, HCl gazının tehlikeli ve korozif etkileri; monotiyofosfin diklorür ve H₂S'le reaksiyonunun ekzotermik bir şekilde devam

etmesi ve reaksiyon sıcaklığının 210°C'nin üzerine çıkması; dolayısıyla sıcaklık kontrolüne ihtiyaç duyulması nedeniyle tercih edilen bir yöntem değildir [12].



Şekil 2.3. Tiyonofosfindisülfür sentezi reaksiyonu.

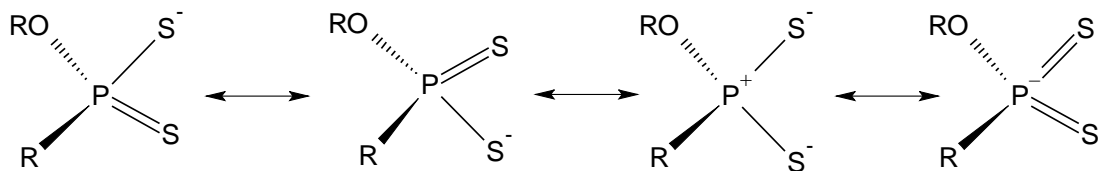
Diğer bir sentez yöntemi; difosfinlerin kükürtle reaksiyonundan tiyonofosfindisülfürler elde edilmesidir [13]. Bu sentez metoduda ilk yöntem gibi reaksiyon şartlarındaki zorluklar, kükürdün miktarına bağlı olarak oluşan, istenmeyen yan ürün çeşitliliği ve hedef bileşiğinin saflaştırılmasındaki güçlükler sebebiyle pek tercih edilmemektedir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Tiyonofosfindisülfürün sentez reaksiyonu.

2.3. Fosfor-1,1-Ditiyolat ligandların rezonans yapıları

Ditiyofosfonat ligandları, metal iyonlarıyla çeşitli koordinasyon yapısında kompleksler oluşturur. Metal iyonlarıyla değişik tür ve koordinasyonlarda kompleks oluşturmasını, ditiyofosfonat anyonuna ait P_2S^- kısmındaki elektronların delokalizasyonu ile oluşan rezonans yapılarından kaynaklandığını söyleyebiliriz (Şekil 2.7.).

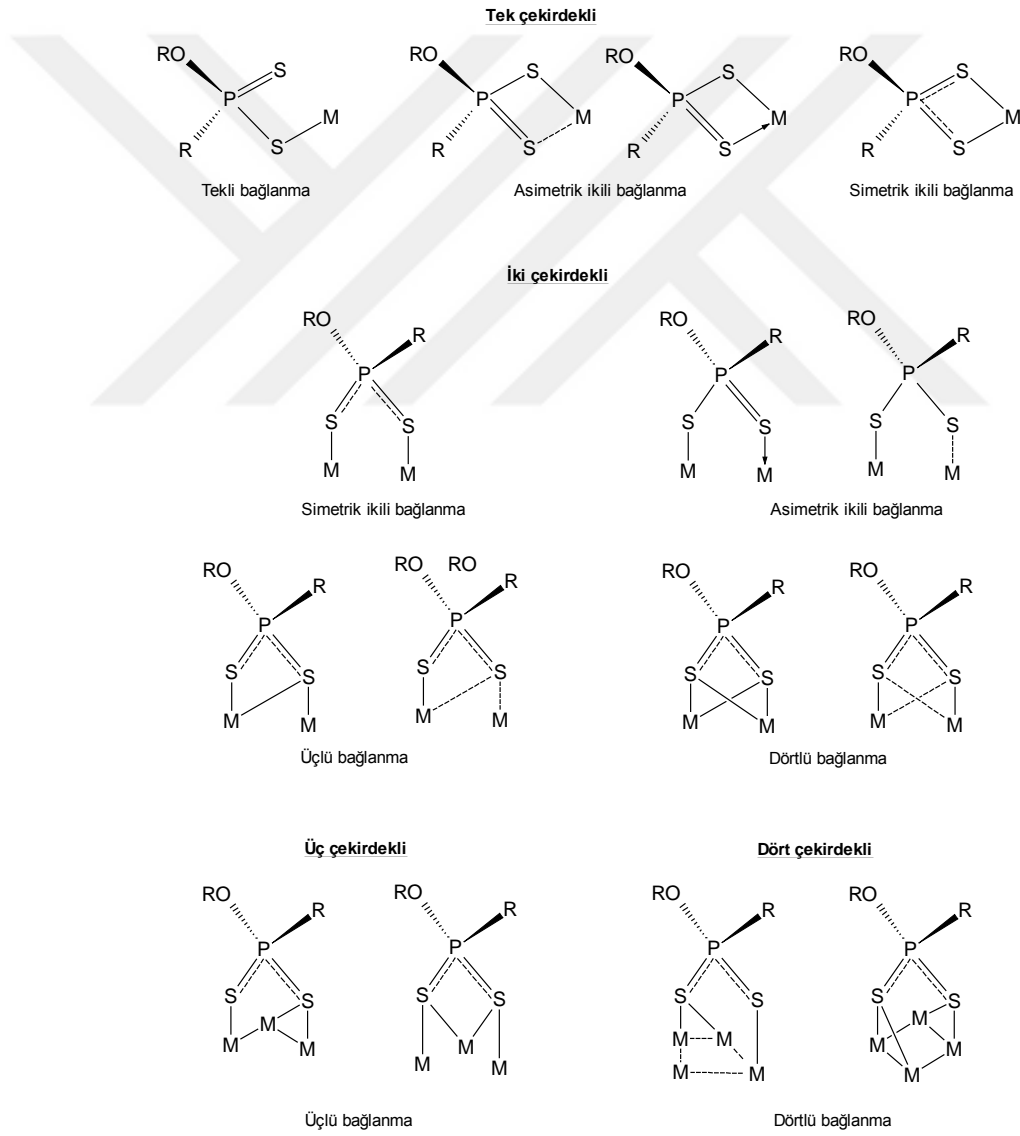


Şekil 2.5. Ditiyofosfonat ligandlarına ait önerilen rezonans yapıları.

Ligand metal iyonuna, tek dişli veya çift dişli olarak koordine olabilir. Negatif yük, sadece ligand üzerindeki sülfür atomunda bulunduğu, tek dişli koordinasyon

meydana gelmektedir. Negatif yükün delokalizasyonu ligandın S-P-S atomları boyunca ve metal merkezin etrafındaki sterik etkiler olduğu zaman çift dişli koordinasyon oluşmaktadır. Rezonans yapılar ayrıca, ligandın bağlandığı metal merkezin yapısına göre; tek çekirdekli veya çok çekirdekli komplekslerdeki, farklı bağlanma türlerini açıklar.

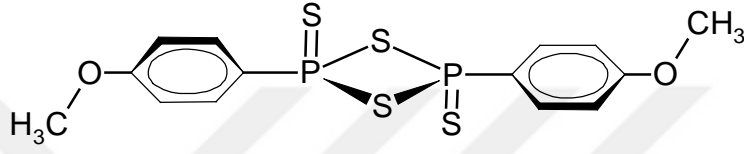
Ditiyofosfonat ligandları, Lewis bazlarıdır ve büyük ölçüde yumuşak baz olarak sınıflandırılırlar. Ancak sert asit türlerine karşı da reaksiyonlar verebilirler. Bu büyük ölçüde bağlı oldukları Lewis asidine (metal iyonuna) bağlıdır. (Şekil 2.8.) [3,14].



Şekil 2.6. Metal-ditiyofosfonat kompleksleri için tipik bağlanma türleri.

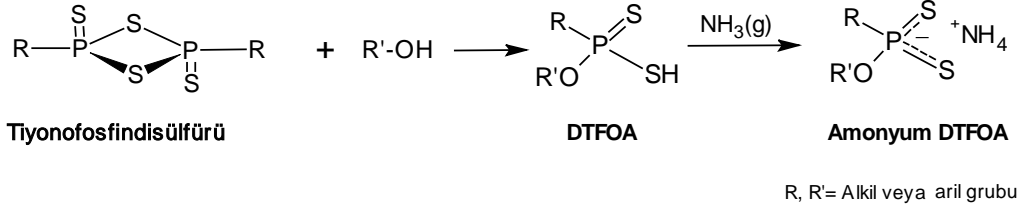
2.4. Ditiyofosfonik asitler

DTFOA'ler, genel olarak tiyofosfindisülfürlerin aromatik veya alifatik alkollerle reaksiyonuyla ele geçer. Tiyofosfindisülfür olarak Lawesson reaktifi (LR) , bilinen en iyi tiyofosfindisülfürdür [15]. 1978'den beri, Lawesson Reaktifi (Şekil 2.5.), yüksek verimle elde edilen, 110°C üstündeki sıcaklıklarda çözelti içinde ayrışabilen ve oksijen içeren organik bileşiklerde kükürt fonksiyonalitesi kazandırma aracı olarak kullanılmaktadır [16].



Şekil 2.7. Lawesson reaktifi (LR).

Tiyofosfindisülfürlerin alkollerle reaksiyonundan DTFOA'ler elde edilir (Şekil 2.6.). Reaksiyon ürününün pis kokulu olması sebebiyle ham DTFOA tuzlarına veya komplekslerine dönüştürülür [17].

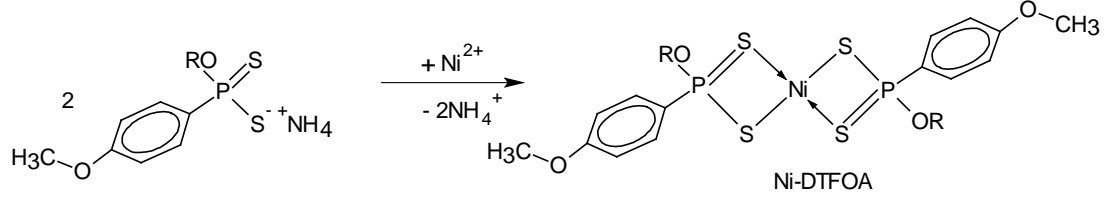


Şekil 2.8. Amonyum ditiyofosfonatların genel sentez reaksiyonları.

2.5. Metal Ditiyofosfonat Kompleksleri

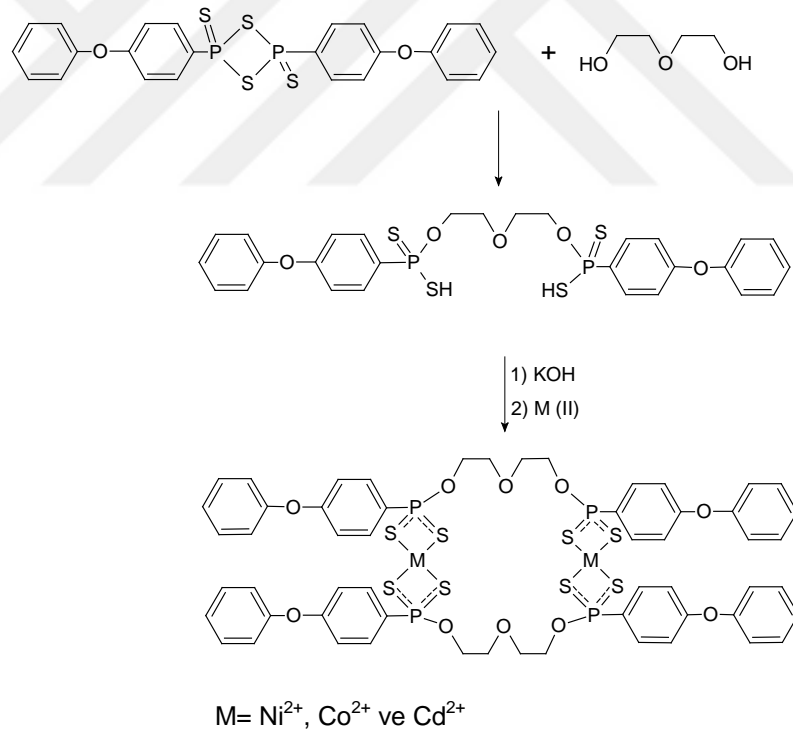
DTFOA'lerin yapılarındaki iki kükürt atomundan dolayı metallerle kolay kompleks verirler [18]. Nikel(II) kompleksleri, bu ligand sınıfındaki tüm metaller arasında en yaygın olarak bilinen ditiyofosfonat kompleksleridir [19-22]. İlk Ni(II)-DTFOA kompleksinin sentezi $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{PPh}(\text{OEt})\}_2]$ ve kristal yapısı 1967 yılında yayınlanmıştır [23]. Nikelle aynı grupta olan diğer Pd(II)- ve Pt(II)-DTFOA kompleksleri, Ni-DTFOA komplekslerine göre daha az sentezlenmiştir [24,25]. Genel olarak Ni(II)-DTFOA kompleksleri tek çekirdekli ve kare düzlem bir

geometriye sahiptir (Şekil 2.9.). Ferrosenil içerikli Ni(II)-DTPOA kompleksleri de sentezlenmiştir [20,26].



Şekil 2.9. Ni(II)-DTFOA komplekslerinin sentez reaksiyonu.

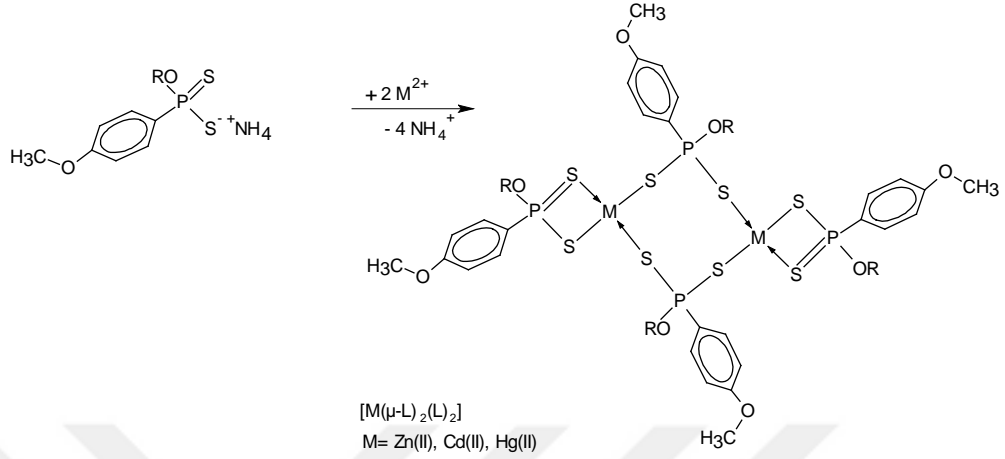
Nikel-DTPOA komplekslerinin büyük yapılı komplekslerde sentezlenmiştir. Gataulina ve arkadaşları, bazı büyük yapılı şelat özelliği taşıyan ligandlarla (podand ligandları) makro yapıdaki dört koordinasyonlu, çift metal merkezli halkalı Ni-DTFOA komplekslerini de sentezlemiştir [27] (Şekil 2.10.).



Şekil 2.10. Makro yapıdaki halkalı komplekslerin Nikel-DTFOA komplekslerinin sentezi.

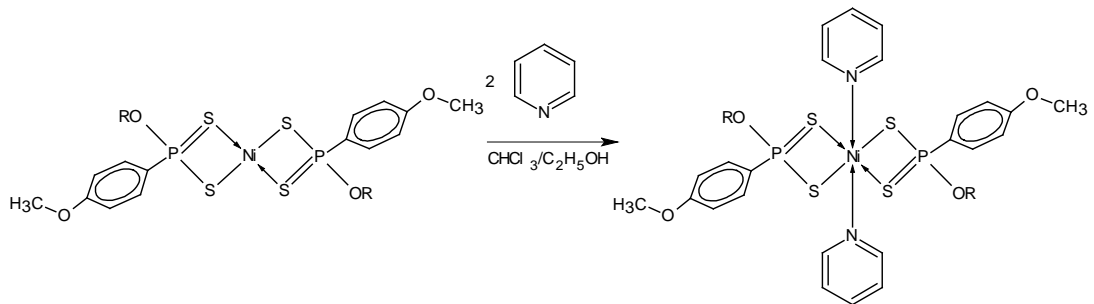
DTFOA'lerin 12.Grup elementleriyle iki metal merkezli halkalı yapıda kompleks oluştururlar (Şekil 2.11.). Bu durumda Zn(II), Cd(II)- veya Hg(II)-DTFOA

kompleksinin yapısında; 4 kükürt atomunun ikisi metale doğrudan ve diğer ikisi de metale köprülü olarak bağlanır [28-31].



Şekil 2.11. İki merkezli halkalı Zn(II)-, Cd(II)-, Hg(II)-DTFOA komplekslerinin sentez reaksiyonu.

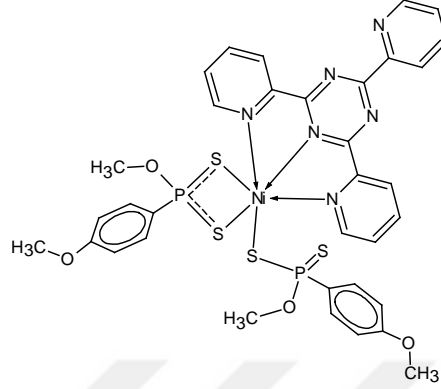
Dörtlü koordinasyondaki kare düzlem nikel(II)-DTFOA kompleksleri, doymamış koordinasyona sahiptir ve koordinasyonlarını piridin gibi Lewis bazlarıyla artırarak altı koordinasyonlu bir yapıya dönüşme eğilimine sahiptir (Şekil 2.12.). Bu durumda kompleks, kare düzlem yapıdan düzgün sekiz yüzlü bir yapıya dönüşür [32].



Şekil 2.12. Altı koordinasyonlu DTFOA-Nikel komplekslerinin sentezi.

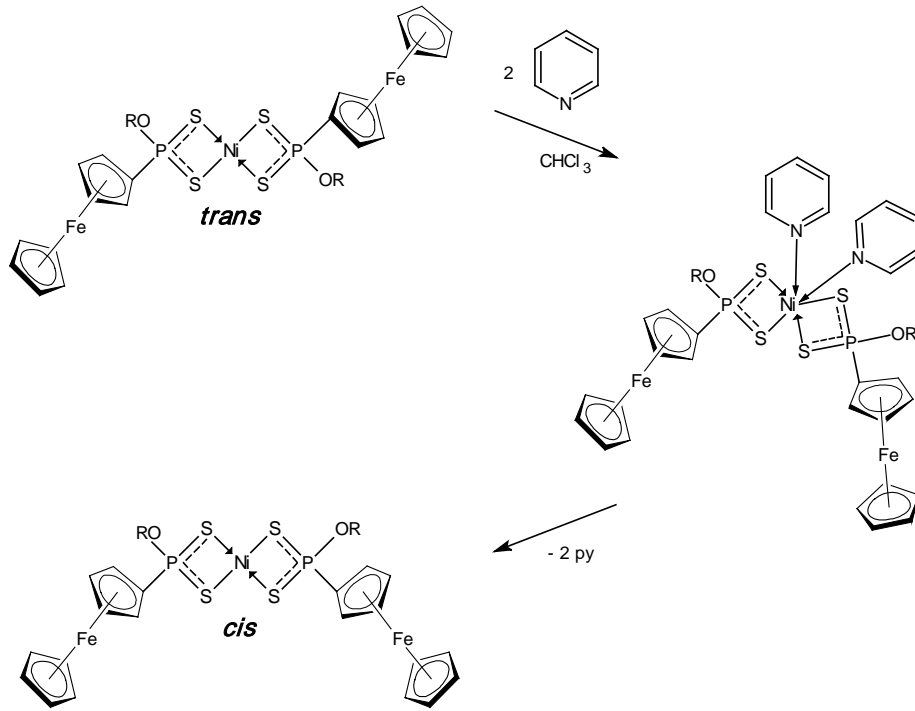
Ni(II)-DTPOA kompleksinin diğer bir 6-koordinasyonlu kompleksi N-dönör içerikli, piridinil-alkin, piridil tetrazin, bipiridin veya piridinil-1,4 diamin gibi çeşitli ligandlarla çeşitli değişik türde koordinasyon polimerleri olarak sentezlenmiştir [33,34].

Karedüzlem yapıdaki Ni(II)-DTPOA komplekslerinin 2,4,6-tris-2-piridil-1,3,5-triazin gibi büyük yapıdaki Lewis bazlarıyla makro yapıdaki kompleksleri de [35] sentezlenmiştir (Şekil 2.13).



Şekil 2.13. Makro yapıdaki Ni(II)-DTPOA kompleksi.

Nikelin kare düzlem DTPOA kompleksleri, *cis*- veya *trans*- izomerik konfigürasyonunda olabilir (Şekil 2.14.). Kompleks yapılarında çoğunlukla *trans*-konfigürasyon kararlı olması bakımından tercih edilir; ancak *cis*- yapıları da vardır [36-38].



Şekil 2.14. Karedüzlem Ni(II)-DTFOA için *cis*- izomerisinin sentez reaksiyonu.

2.6. Ditiyofosfonik Asitlerin Kullanım Alanları

Tiyo-fosfor grubu asitleri tıp, zirai ve metalurji alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu kullanım alanlarına yönelik bazı örnekleri şu şekilde verebiliriz:

- Çağın ve bası AIDS virüsü için HIV – inhibitörü olarak kayda değer sonuçlar elde edilmiştir [39].
- Kanser tedavisinde, özellikle de göğüs kanserinin tedavisinde potansiyel bir tedavi gösterdiği gözlenmiştir [40].
- Bu asit türevlerinin zehir etkileri araştırılmıştır. Deney hayvanlarında yapılan araştırmalarda (S)-[O,S –Dialkil (alkil: etil ve metil) etiltiyofosfonik asit] izomerinin (R) – izomerine göre daha zehirli olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, (S)-izomerinin (R) – izomerine göre antikolinesteraz enzimine karşı daha güçlü inhibe edici özelliği tespit edilmiştir [41].
- O-2-butil-S-2-(etiltiyo)etil-etiltiyofosfonatın optik izomerlerinin haşerelere karşı etkin kullanılmasıyla ilgili araştırmalar devam etmektedir [42].
- Kimyasal bir savaş maddesi olan hardal gazına karşı panzehir etkisi fareler üzerinde umut verici neticeler alınmıştır [43].
- Makina yağlarının korozyonunun önlemek için, DTFOA türevleri katkı maddesi olarak ilave edilmektedir [44].

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kimyasal Maddeler

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

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

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

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

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

Lawesson reaktifi (Sigma-Aldrich): Üretici firmadan alınarak doğrudan kullanıldı.

Piridin (Merk): Üretici firmadan alınarak doğrudan kullanıldı.

Benzen (Merck): Üretici firmadan alınarak doğrudan kullanıldı.

Metanol (Merck): Üretici firmadan alınarak doğrudan kullanıldı.

NiCl₂.6H₂O (Merck) : Üretici firmadan alınarak doğrudan kullanıldı.

Amonyak gazı: Linde Firmasına ait olup % 99,9 saflıktadır.

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

Erime noktası cihazı

Erime noktası belirlemeleri bir cam kılcal borulu Electrothermal 9200 cihazında yapıldı.

Manyetik duyarlılık

20°C’de nikel(II)piridin DTFOA komplekslerinin manyetik duyarlılıklarının ölçülmesinde Sherwood Scientific marka manyetik duyarlılık cihazı (Model MK1) kullanıldı.

İnfrared spektrofotometresi

IR spektrumları Perkin Elmer marka Spectrum Two FT-IR model ATR modüllü cihazında ($200\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$) Yozgat Bozok Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Enstrümantal Analiz Laboratuvarında alındı.

Raman spektrofotometresi

Oda sıcaklığında alınan Raman spektrumları, Peltier soğutmalı CCD dedektörü (-70°C) ile donatılmış bir Renishaw in-Via Raman cihazı kullanılarak $4000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ aralığında çalışılarak yapıldı. Raman mikroskobu için 50X'lik bir mikroskop ve bir diyot lazerin 785 nm 'lik dalga boyu kullanılarak yapıldı. Ölçümler Yozgat Bozok Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Enstrümantal Analiz Laboratuvarı'nda gerçekleştirildi.

Element analizi cihazı

Element analizleri, Yozgat Bozok Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Enstrümantal Analiz Laboratuvarında LECO 932 CHNS-O Elementel Analiz cihazı ile yapıldı.

NMR spektrometresi

^{31}P -NMR spektrumları İnönü Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde Avance III HD yüksek çözünürlüklü 600 MHz NMR cihazında (standart olarak $\%85\text{ H}_3\text{PO}_4$ kullanıldı) yapıldı.

^1H -, ^{13}C -NMR spektrumları, Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Merkez laboratuvarındaki DPX-400 MHz cihazında (standart olarak SiMe_4 kullanıldı) yapıldı.

Kütle Spektrometresi

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

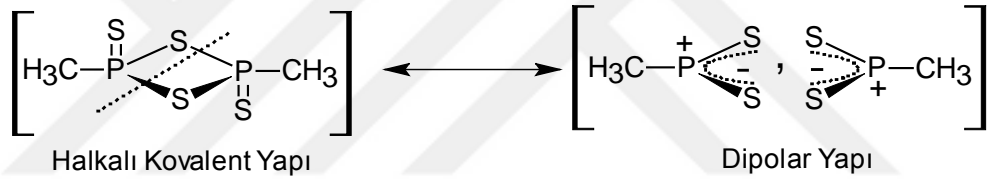
Tek Kristal X – Işını Kırınım Metresi

X–Işınları verileri, Gebze Teknik Üniversitesinde Bruker Smart Apex II Quazar difraktometresi kullanılarak kaydedildi.

3.2. Yöntem

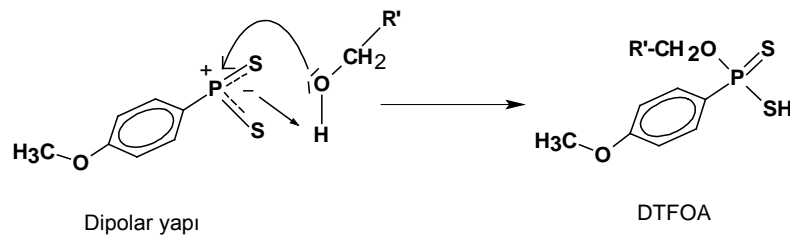
Araştırmacılar tarafından DTFOA'lerin sentezinde, tiyonofosfindisülfürlerin alkollerle reaksiyon yöntemi tercih edilmektedir. Reaksiyon sonunda oluşan ham asitin kokusu çok pis olması sebebiyle kokusuz türevlerine (tuzları) veya komplekslerine dönüştürülür [30].

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



Şekil 3.1. Tiyonofosfindisülfürler için önerilen yapılar.

Tiyonofosfindisülfürler alkol gibi bir nükleofilin reaksiyonunda; alkolün oksijenindeki yalnız elektron çiftleri merkezdeki pozitif yüklü fosfor atomuna atak eder. Alkolün oksijenindeki proton ise fosfora bağlı kükürtlerden biri tarafından alınarak DTFOA'yi oluşturur şeklinde açıklayabiliriz (Şekil 3.1.).



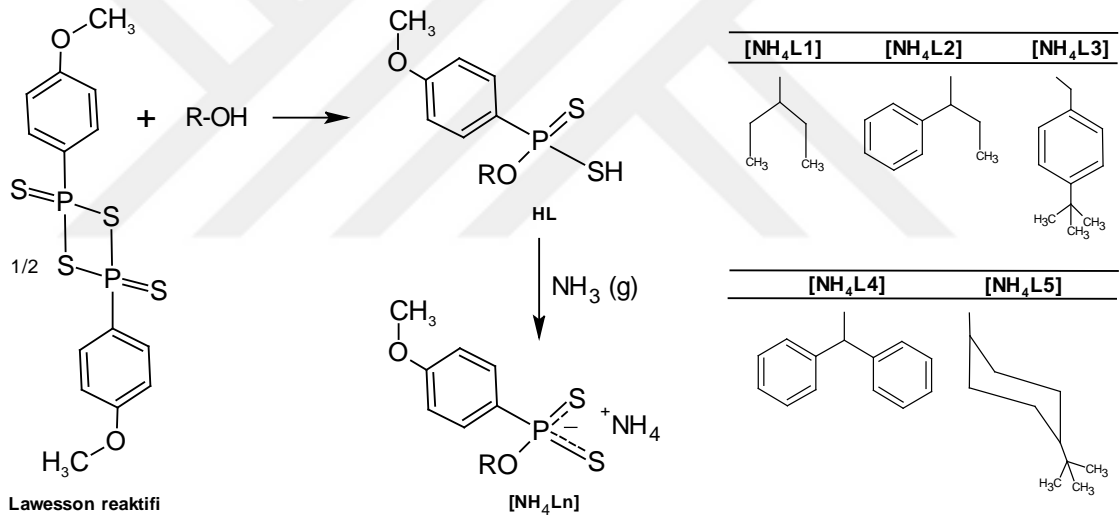
Şekil 3.2. DTFOA'lerin sentezi için önerilen reaksiyon mekanizması.

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

3.2.1. Ditiyofosfonik Asit ve Ditiyofosfonat Sentezi: HLn, [NH₄Ln]

Sentez için aşağıdaki işlemler sırasıyla yapılır (Şekil 3.2.):

1. Geri soğutucusu takılmış bir balona Lawesson reaktifi konur ve üzerine alkol damla damla ilave edilir,
2. Karışım tamamen çözününceye kadar ısıtılır (50-60⁰C) ve oda sıcaklığında soğumaya bırakılır,
3. Oluşan yağimsı ham DTFOA (pis kokulu, HLn) benzen içine alınır, karışım süzülür ve buzlu ortamda 0⁰C'ye soğutulur,
4. Kuru amonyak gazı çözeltilerden geçirilir, çöken beyaz renkli amorf amonyum-DTFOA (kokusuz, [NH₄Ln]) süzülür ve benzende yıkanır, vakum desikatöründe kurutulur.



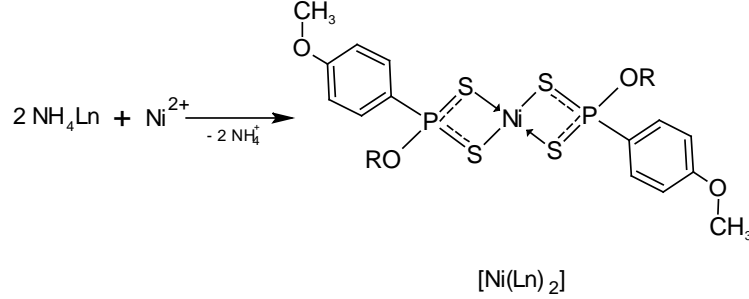
Şekil 3.3. Sentezlenen amonyum [(*p*-metoksifenil)ditiyofosfonatların] elde edilmiş reaksiyonları.

3.2.2. DTFOA tuzlarının (ligandlarının) metal tuzlarıyla reaksiyonundan dört koordinasyonlu Nikel(II)-DTFOA komplekslerin sentezi: [Ni(Ln)₂]

Ligandın metil alkoldeki çözeltisine, metal tuzunun aynı çözücüdeki çözeltisi ilave edilir. Aşağıdaki işlemler sırayla yapılır (Şekil 3.3.):

1. 100 mL'lik bir behere amonyum-DTFOA'in etil alkoldeki çözeltisi konur,

2. Üzerine damla damla metal tuzunun alkoldeki çözeltisi ilave edilir, 5 dk ısıtılır, süzülür, çöken kompleks ($[\text{Ni}(\text{Ln})_2]$) yeniden kristallendirilir.



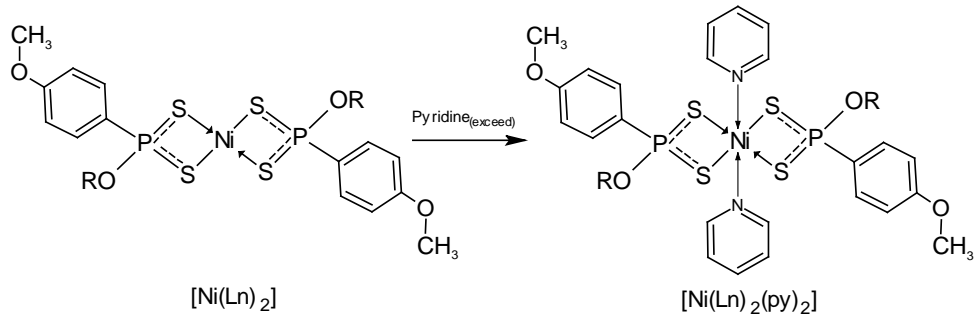
Şekil 3.4. Karedüzlem nikel DTFOA komplekslerinin sentez reaksiyonu.

3.2.3. Altı koordinasyonlu DTFOA metal komplekslerinin sentezi: $[\text{Ni}(\text{Ln})_2(\text{py})_2]$

Nikel-DTFOA'nın altı koordinasyonlu piridin gibi ligandlarla kompleksleri sentezi aşağıda belirtildiği gibi yapılmıştır (Şekil 3.4.).

1. DTFOA-nikel kompleksi kloroformda sıcakta karıştırılır.

2. Lewis bazı içeren piridin gibi bir ligand bu karışıma, rengi menekşe renginden kahverengine dönünceye kadar ilave edilir, ısıtılır ve soğumaya bırakılır. Genellikle kompleks açık havada 24 saate kararludur. Oluşan yeşil katı ($[\text{Ni}(\text{Ln})_2(\text{py})_2]$) süzülür, inert atmosferde vakum desikatöründe ve serin bir ortamda kurutulur. Aksi takdirde piridin zaman içerisinde kompleks yapıdan ayrılır. Bu durumda kompleksin rengi yeşilden menekşe rengine (kompleksin başlangıçtaki rengine) döner. Yapıdan piridin ayrılmasını önlemek için piridin kompleksi sıcaklıktan ve açık havadan korunarak, desikatörde argon atmosferinde muhafaza edilir.



Şekil 3.5. Oktahedral yapıdaki piridin nikel DTFOA komplekslerinin sentez reaksiyonu.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Bileşiklerin sentezi ve analitik bulgular

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

Geri soğutucu takılmış 100 mL'lik bir balona, 70-80°C sıcaklıkta, 5 mmol Lawesson reaktifi (2 g; 4,94 mmol) ile 10 mmol alkol (3-pentanol ile reaksiyonunda kullanılacak miktar 0.87 g, 2,84 mmol; 1-fenil-1-propanol ile reaksiyonunda kullanılacak miktar 1.35 g, 3,81 mmol; 4-tert-butilbenzil alkol ile reaksiyonunda kullanılacak miktar, 1.63g, 4,27 mmol; difenil methanol ile reaksiyonunda kullanılacak miktar, 1.82 g, 4,53 mmol; 4-tert-butilsiklohegzil alkol ile reaksiyonunda kullanılacak miktar, 1.55 g, 4,14 mmol) ilave edilir, çözününceye kadar karıştırılır. Oluşan kötü kokulu kıvamlı sıvıya benzen ilave edilir, süzülür (HLn). Çözeltilerden amonyak gazı geçirilir. Çöken amorf beyaz katı ($[\text{NH}_4\text{Ln}]$) süzülür ve vakum desikatöründe kurutulur.

4.2. Komplekslerin genel sentez yöntemi

4.2.1. Dört koordinasyonlu serisi komplekslerinin genel sentez yöntemi, $[\text{Ni}(\text{Ln})_2]$

1 mmol $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'ün (0.24 g, 1,00 mmol) oda sıcaklığındaki metil alkoldeki çözeltisine 2 mmol ligandın ($[\text{NH}_4\text{L1}]$ için 0.62 g, 2,03 mmol ; $[\text{NH}_4\text{L2}]$ için 0.71 g, 2,00 mmol ; $[\text{NH}_4\text{L3}]$ için 0.77 g, 2,01 mmol ; $[\text{NH}_4\text{L4}]$ için 0.81 g, 2,01 mmol ; ve $[\text{NH}_4\text{L5}]$ için 0.65 g, 1,74 mmol) metil alkoldeki çözeltisi ilave edilir. Renk aniden menekşe rengine dönüşür. Oluşan katı süzülür, metanolde kristallendirilir.

4.2.2. Altı koordinasyonlu serisi komplekslerinin genel sentez yöntemi, $[\text{Ni}(\text{Ln})_2(\text{py})_2]$

1 mmol $[\text{Ni}(\text{Ln})_2]$ 'nin kompleksinin metanolik çözeltisine ($[\text{Ni}(\text{L1})_2]$ ile reaksiyonunda kullanılacak miktar 0.64 g, 1,00 mmol ; $[\text{Ni}(\text{L2})_2]$ ile reaksiyonunda kullanılacak miktar 0.73 g, 0,99 mmol ; $[\text{Ni}(\text{L3})_2]$ ile reaksiyonunda kullanılacak miktar 0.079 g, 0,10 mmol ; $[\text{Ni}(\text{L4})_2]$ ile reaksiyonunda kullanılacak miktar 0.83 g,

1,00 mmol ve $[\text{Ni}(\text{L5})_2]$ ile reaksiyonunda kullanılacak miktar 0.77 g, 0,99 mmol) bir beherde (20-30 mL) içinde aşırı piridin eklendi. Yaklaşık yarım dakika içerisinde çözeltinin rengi kahve rengine döner. 24 saat sonra çözelti tamamen yeşile döner. Oluşan toz halinde yeşil kristaller metanolden yeniden kristallendirildi. Bu kristaller kapalı bir desikatörde tutulursa kararlıdır; ancak açık atmosferde kararsızdır ve bir zaman sonra bozunarak kompleksin başlangıç rengi; menekşe rengine döner.



5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

SentezlenmiŐ bileşiklerin yapıları IR, Raman, NMR (^1H , ^{13}C , ^{31}P), kütlesi (ESI) ile aydınlatılmıştır. $[\text{Ni}(\text{Ln})_2(\text{py})_2]$ serisi kompleksleri için manyetik duyarlılık ölçümleri yapılmıştır. $[\text{Ni}(\text{L2})_2(\text{py})_2]$ kompleksinin yapısı ayrıca tek kristal X-ışını kırınım metresi çalıŐmasıyla karakterize edilmiştir.

Bileşiklere ait IR, Raman, kütle ve NMR (^1H , ^{13}C , ^{31}P) spektroskopik verilerinin yorumları ayrı ayrı baŐlıklarla “5.1. YAPILARIN AYDINLATILMASI” bölümünde verilmiştir. IR, Raman, Kütle (ESI) ve NMR (^1H , ^{13}C , ^{31}P) spektrumları, her bölümün sonunda tablolardan sonra sunulmuştur. Sentezlenen bileşiklerin analitik verileri ise (erime noktası, elementel analizi, kütle spektrum detayları) “6. BULGULAR” kısmında verilmiştir.

5.1. YAPILARIN AYDINLATILMASI

5.1.1. Yeni $[\text{NH}_4\text{Ln}]$, $[\text{Ni}(\text{Ln})_2]$ ve $[\text{Ni}(\text{Ln})_2(\text{py})_2]$ için spektroskopik veriler

Ditiyofosfonik asitler önceden de bahsedildiği üzere sarı veya yeşil viskoz bir sıvı olması sebebiyle yapısal analizi tuzlarına dönüştürüldükten sonra komplekslerin spektrum verileriyle karşılaştırmalı olarak belirlenmiştir. $[\text{NH}_4\text{Ln}]$ ligand serisine ait Nikel komplekslerinin IR, Raman, kütle NMR (^1H -, ^{13}C - ^{31}P -) analizleriyle ilgili yorumlar aşağıda ayrı ayrı başlıklar halinde yapılmıştır.

5.1.2. $[\text{NH}_4\text{Ln}]$, $[\text{Ni}(\text{Ln})_2]$ ve $[\text{Ni}(\text{Ln})_2(\text{py})_2]$ ait IR ve Raman spektrum verilerinin değerlendirilmesi

Organo-ditiyofosfor bileşiklerinde, fosfor ve kükürt bağlarına ait asimetric ve simetric -P-S- titreşim bandlarının ($\nu(\text{PS})$), IR ve Raman spektrumunda gerilme titreşim olarak spektrumda çıkması organo-ditiyofosfor bileşiğinin oluşumuna ait bir delildir. Yine komplekslerde metal-kükürt ($\nu(\text{M-S})$) bağlarına ait gerilme titreşim bandları, spektrumun parmak izi bölgesinde görüldüğünden IR ve Raman cihazında spektrumun 200 cm^{-1} 'e bölgesine kadar inilmelidir. Piridin kompleksinde metal-azot bağlanmasına ait gerilme titreşim bandları ($\nu(\text{M-N})$) yine spektrumun parmak izi bölgesinde tespit edilebilir. Ligandarda M-S ve M-N bağları olmadığından spektrumun 400 cm^{-1} bölgesine kadar olan bölge incelemiştir.

$[\text{NH}_4\text{Ln}]$, $[\text{Ni}(\text{Ln})_2]$ ve $[\text{Ni}(\text{Ln})_2(\text{py})_2]$ serisine ait önemli IR ve Raman değerleri karşılaştırılabilir olması bakımından bir arada Tablo 2.1. verilmiştir.

Ligandlardaki karakteristik $\nu_{\text{N-H}}$ gerilme bandına ait gerilme titreşim bandı, IR spektrumunda $3019\text{-}3160\text{ cm}^{-1}$; Raman spektrumunda ise $3008\text{-}3072\text{ cm}^{-1}$ aralığında değişmektedir. Ligandlarda görülen N-H bandına ait pikler, komplekslerin spektrumlarının tümünde kaybolmuştur. Komplekslere ait söz konusu pikler Raman spektrumlarında da görülmemiştir.

Diğer taraftan -P-S- simetric ve asimetric gerilme titreşim bandları ($\nu(\text{PS})_{\text{asim}}$ ve $\nu(\text{PS})_{\text{sim}}$) IR spektrumunda sırasıyla $504\text{-}582\text{ cm}^{-1}$ ve $618\text{-}769\text{ cm}^{-1}$ arasında

görülürken, Ramanda bu sinyallere ait bandlar ($\nu(\text{PS})_{\text{asim}}$ ve $\nu(\text{PS})_{\text{sim}}$) sırasıyla 529-582 cm^{-1} ve 605-726 cm^{-1} arasında görülmektedir.

Komplekslerin spektrumlarında aynı zamanda M-S ve M-N gerilme titreşim sinyalleri görmek mümkündür.

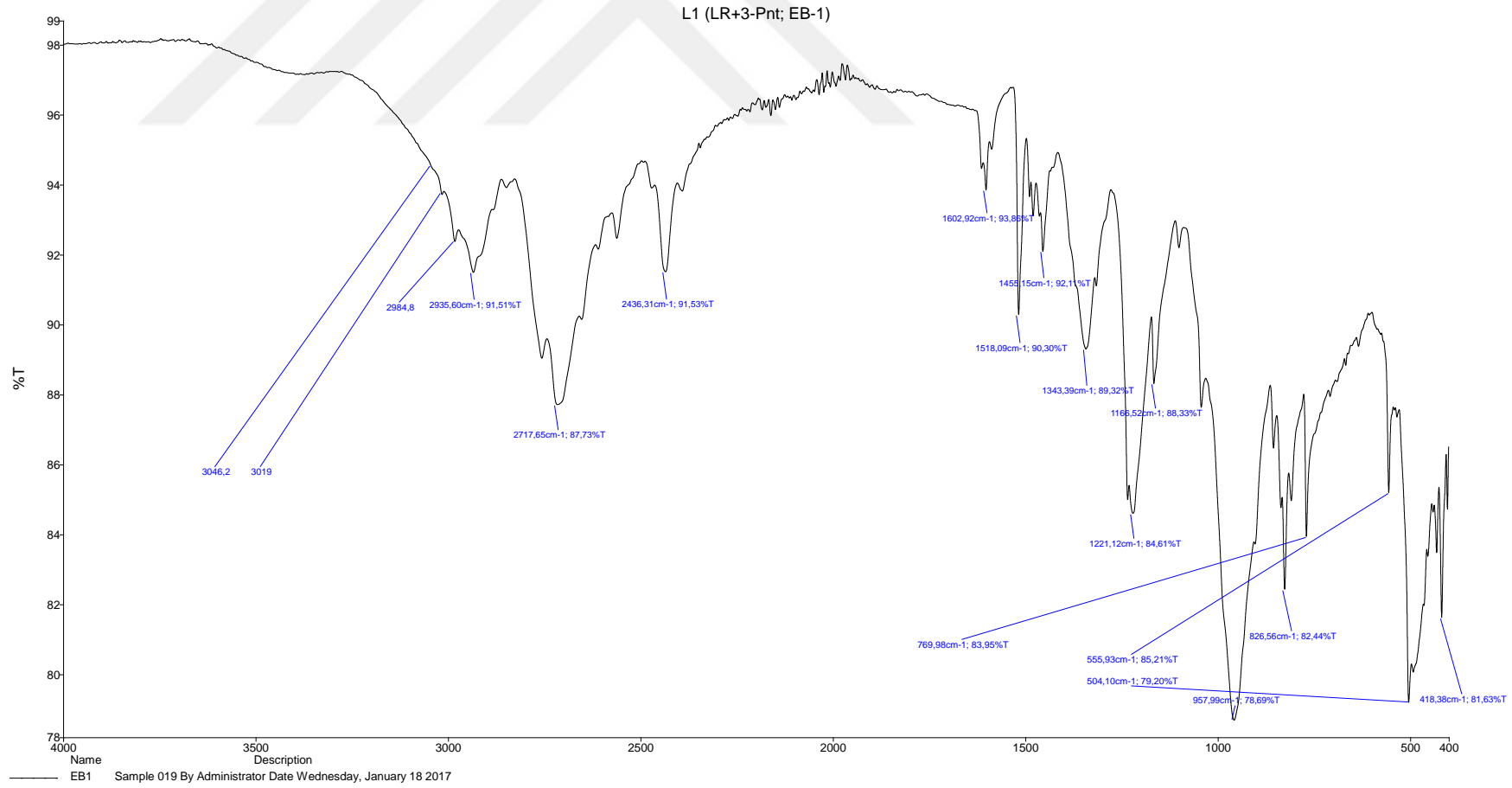
$\nu(\text{M-S})_{\text{sim}}$ ve $\nu(\text{M-S})_{\text{asim}}$ gerilme titreşim bandları IR bölgesinde sırasıyla 237-389 cm^{-1} ve 293-417 cm^{-1} çıkmaktadır. Raman spektrumunda bu değerler sırasıyla 234-378 cm^{-1} ve 292-407 cm^{-1} arasında çıkmaktadır.

$[\text{Ni}(\text{Ln})_2(\text{py})_2]$ komplekslerinde M-N gerilme titreşim bandları $\nu(\text{M-N})$ IR spektrumunda 238-284 cm^{-1} aralığında çıkarken, Raman spektrumunda bu bandlar 236-260 cm^{-1} aralığında çıkmaktadır.

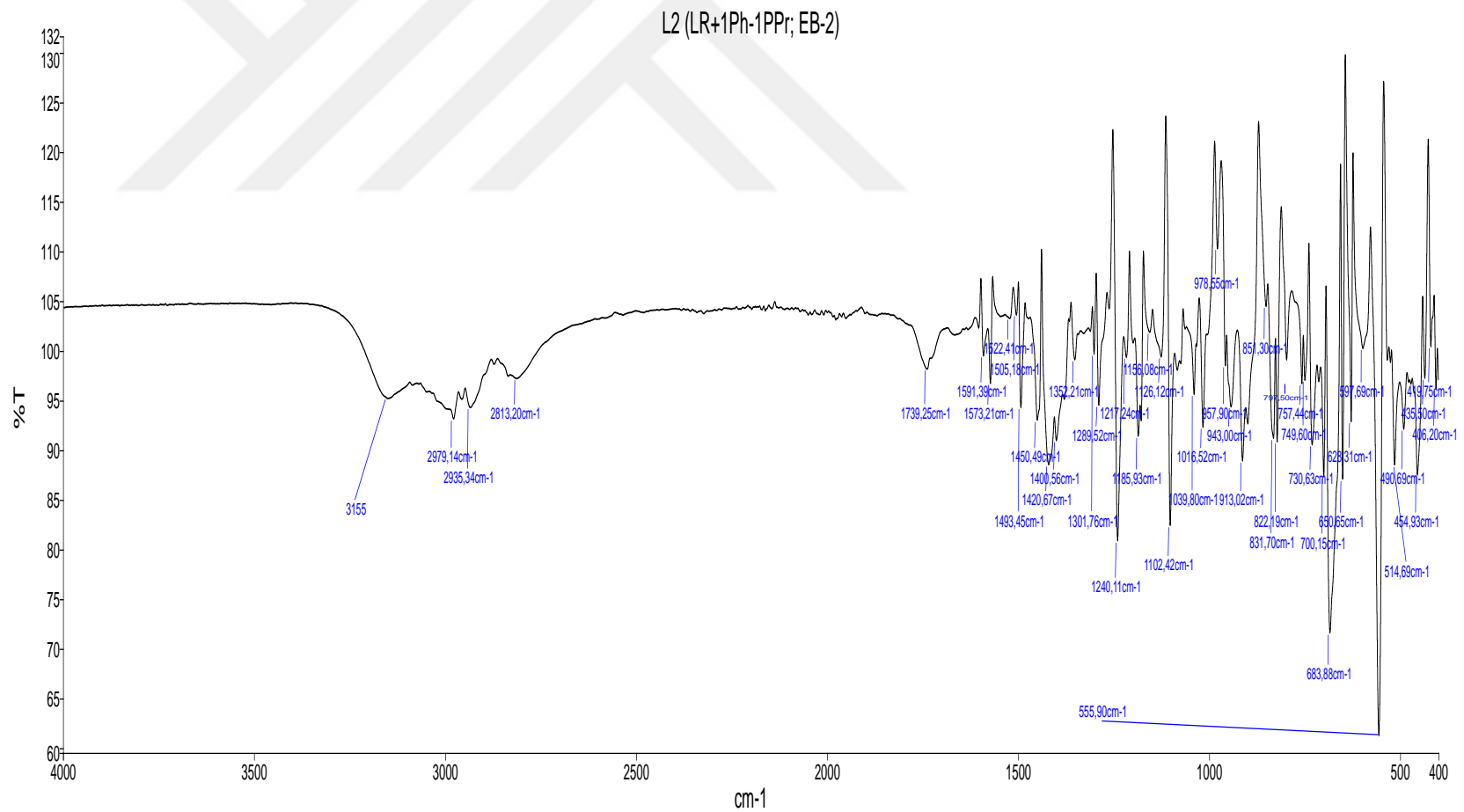
Bileşiklere ait IR ve Raman spektrumunda çıkan değerler benzer yapıdaki değerlerle uyum içerisindedir [46-50]. Bileşiklere ait IR ve Raman spektrumları Şekil 5.1-5.29'da verilmiştir.

Tablo 5.1. $[\text{NH}_4\text{Ln}]$, $[\text{Ni}(\text{Ln})_2]$ ve $[\text{Ni}(\text{Ln})_2(\text{py})_2]$ ait FT-IR ve Raman (R) spektrumundaki bazı karakteristik pikleri (cm^{-1}).

Compound	$\nu(\text{M-S})_{\text{sym}}$		$\nu(\text{M-S})_{\text{asym}}$		$\nu(\text{PS})_{\text{sym}}$		$\nu(\text{PS})_{\text{asym}}$		$\nu(\text{N-H})$		$\nu(\text{M-N})$	
	IR	R	IR	R	IR	R	IR	R	IR	R	IR	R
$[\text{NH}_4\text{L1}]$	-	-	-	-	555; 504	557; 529	769	726	3019; 3046	3008; 3070	-	-
$[\text{NH}_4\text{L2}]$	-	-	-	-	556	558	683	677	3155	3071	-	-
$[\text{NH}_4\text{L3}]$	-	-	-	-	553	556	670	656	3016	3072	-	-
$[\text{NH}_4\text{L4}]$	-	-	-	-	556	553	618	605	3143; 3060	3072	-	-
$[\text{NH}_4\text{L5}]$	-	-	-	-	578	571	630	629	3021; 3142	3060	-	-
$[\text{Ni}(\text{L1})_2]$	260	261	315	310	548	551	649	643	-	-	-	-
$[\text{Ni}(\text{L2})_2]$	244; 240	235; 248	308	306	561; 541	563; 545	638	636	-	-	-	-
$[\text{Ni}(\text{L3})_2]$	237	234	311	310	560	550	645	645	-	-	-	-
$[\text{Ni}(\text{L4})_2]$	270; 263	260; 269	306 ;293	292; 306	570	574	621	618	-	-	-	-
$[\text{Ni}(\text{L5})_2]$	267	264	294	292	582	583	663	663	-	-	-	-
$[\text{Ni}(\text{L1})_2(\text{py})_2]$	389	311	386	310	555	541	629	633	-	-	254	253
$[\text{Ni}(\text{L2})_2(\text{py})_2]$	335	330	363	350	563	569	637	619	-	-	260	260
$[\text{Ni}(\text{L3})_2(\text{py})_2]$	363	363	394	389	544	547	645	641	-	-	241	242
$[\text{Ni}(\text{L4})_2(\text{py})_2]$	382	378	417	407	547	547	622	619	-	-	238	236
$[\text{Ni}(\text{L5})_2(\text{py})_2]$	356	357	389	389	579	582	627	629	-	-	284	252

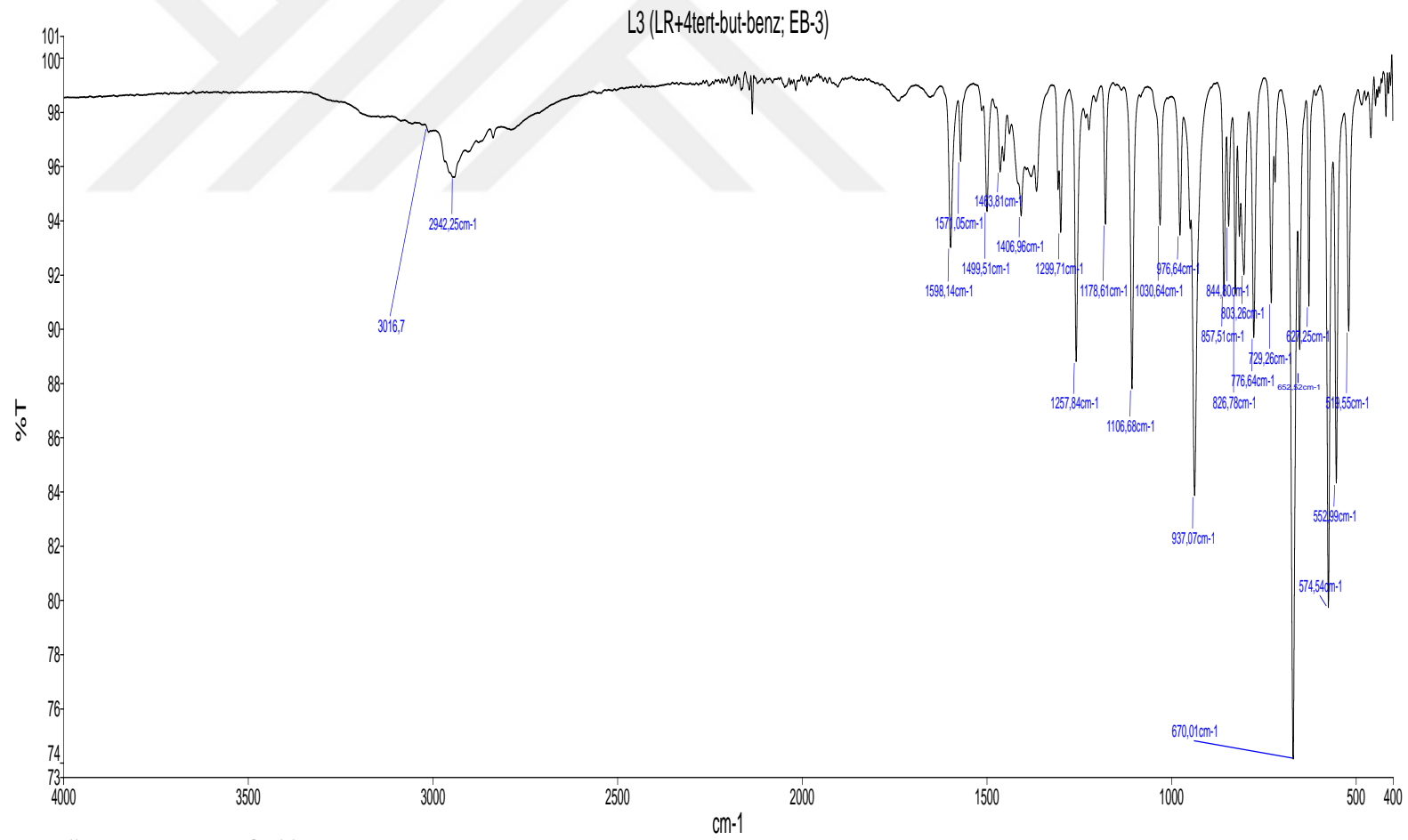


Şekil 5.1. [NH₄L1] bileşiğinin IR spektrumu.



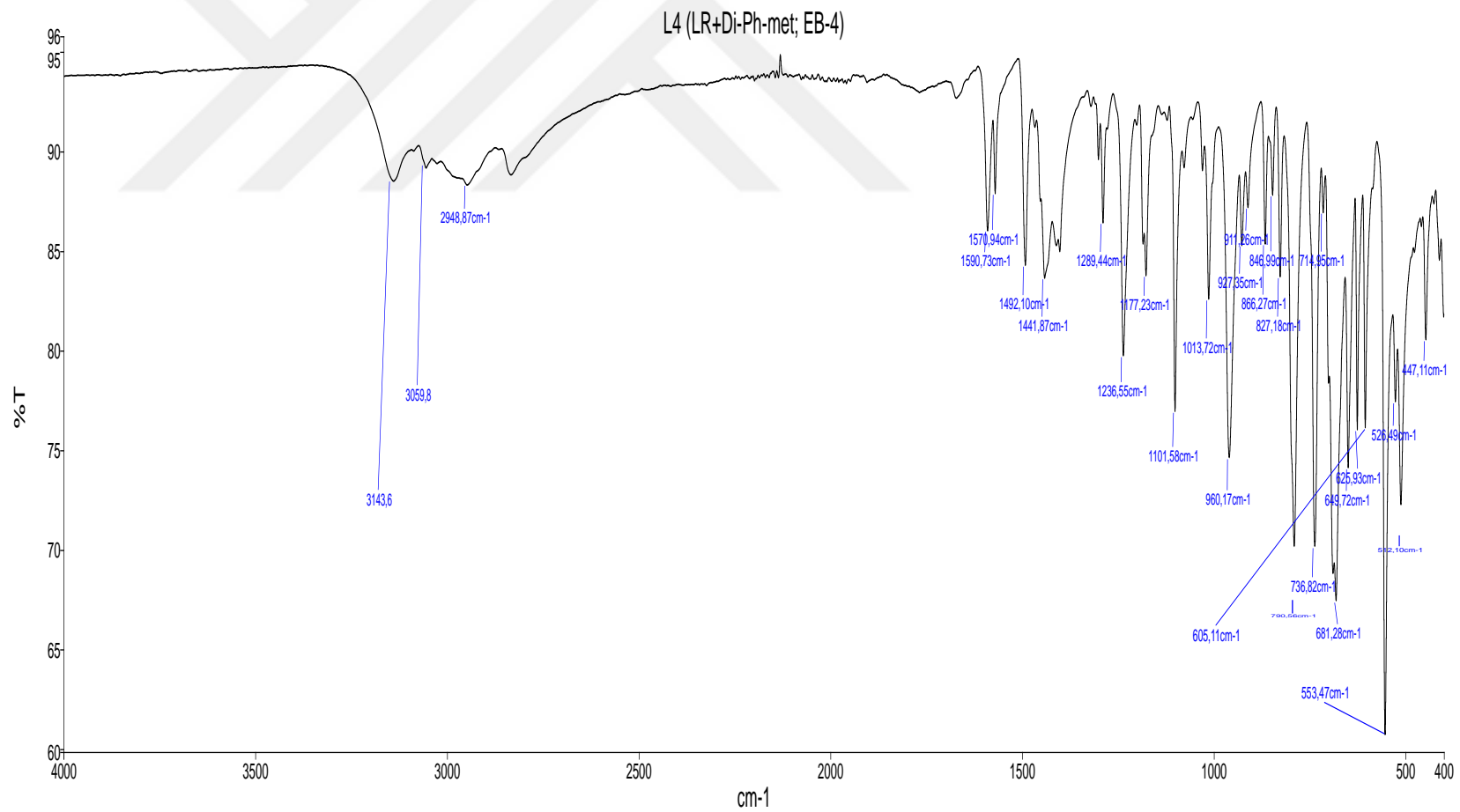
Name	Description
EB2	Sample 150 By Administrator Date Friday, December 01 2017

Şekil 5.2. [NH₄L2] bileşiğinin IR spektrumu.



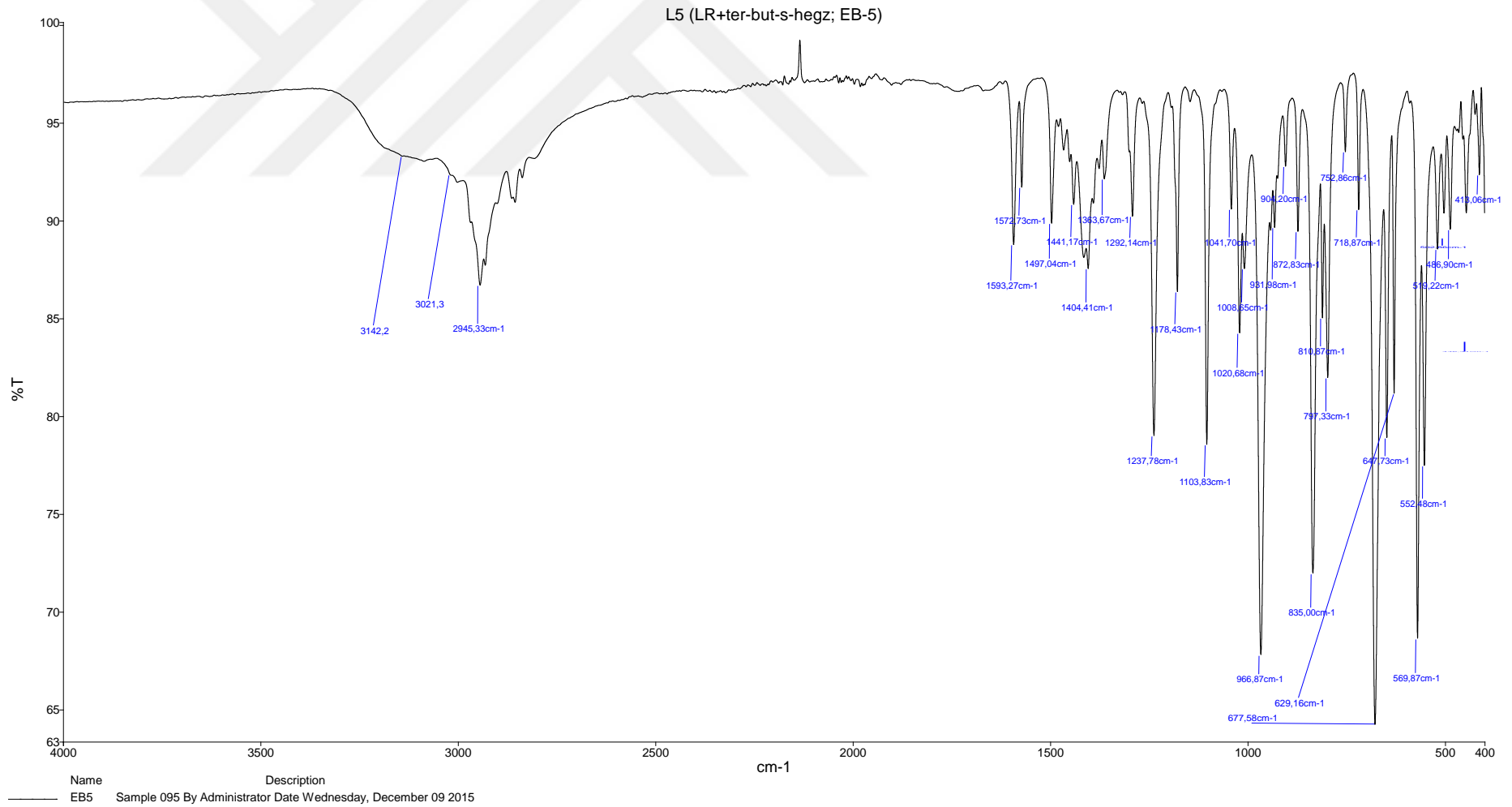
Name	Description
EB3	Sample 100 By Administrator Date Wednesday, December 09 2015

Şekil 5.3. [NH₄L3] bileşiğinin IR spektrumu.

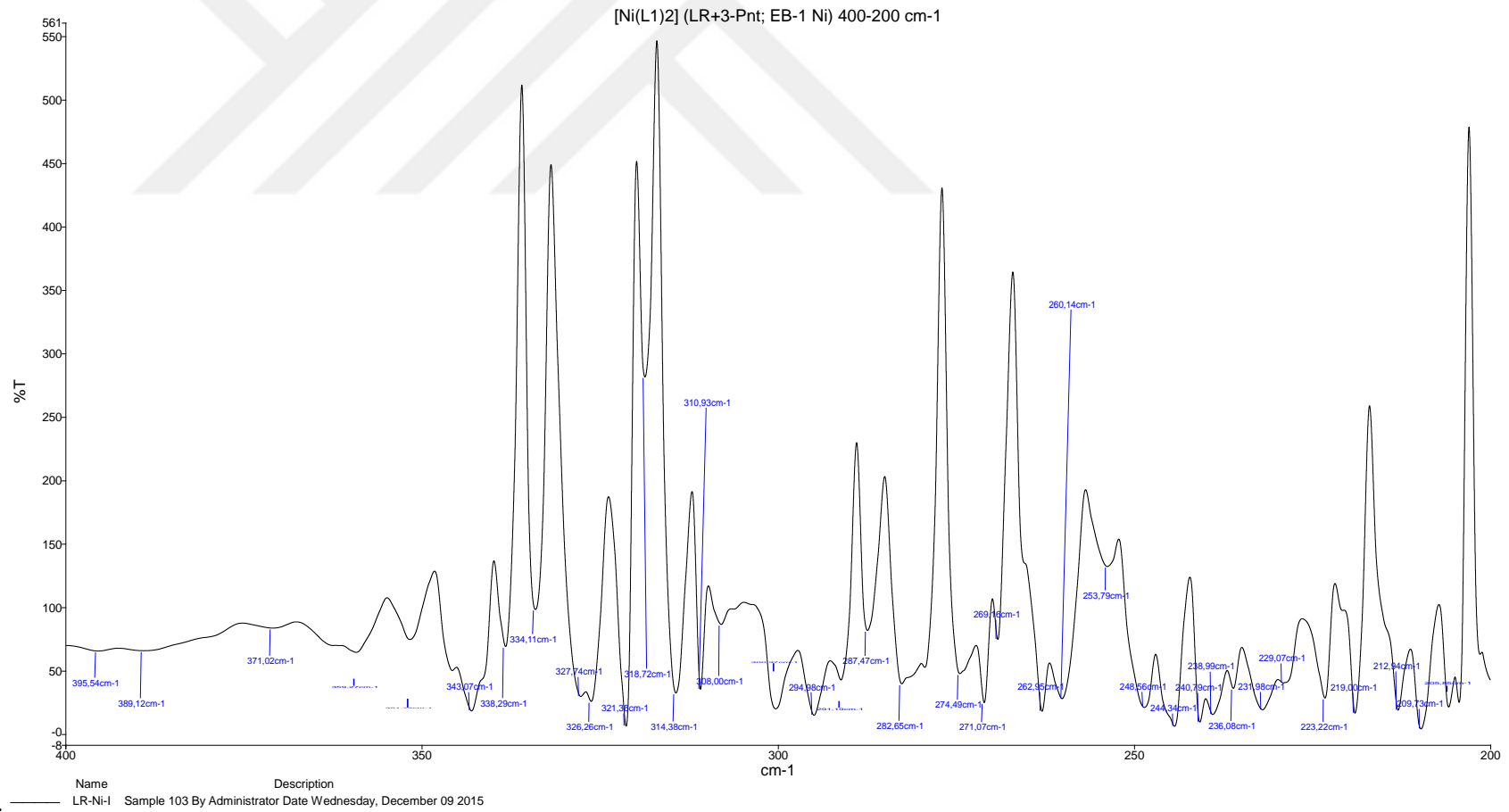


Name	Description
EB4	Sample 107 By Administrator Date Wednesday, December 09 2015

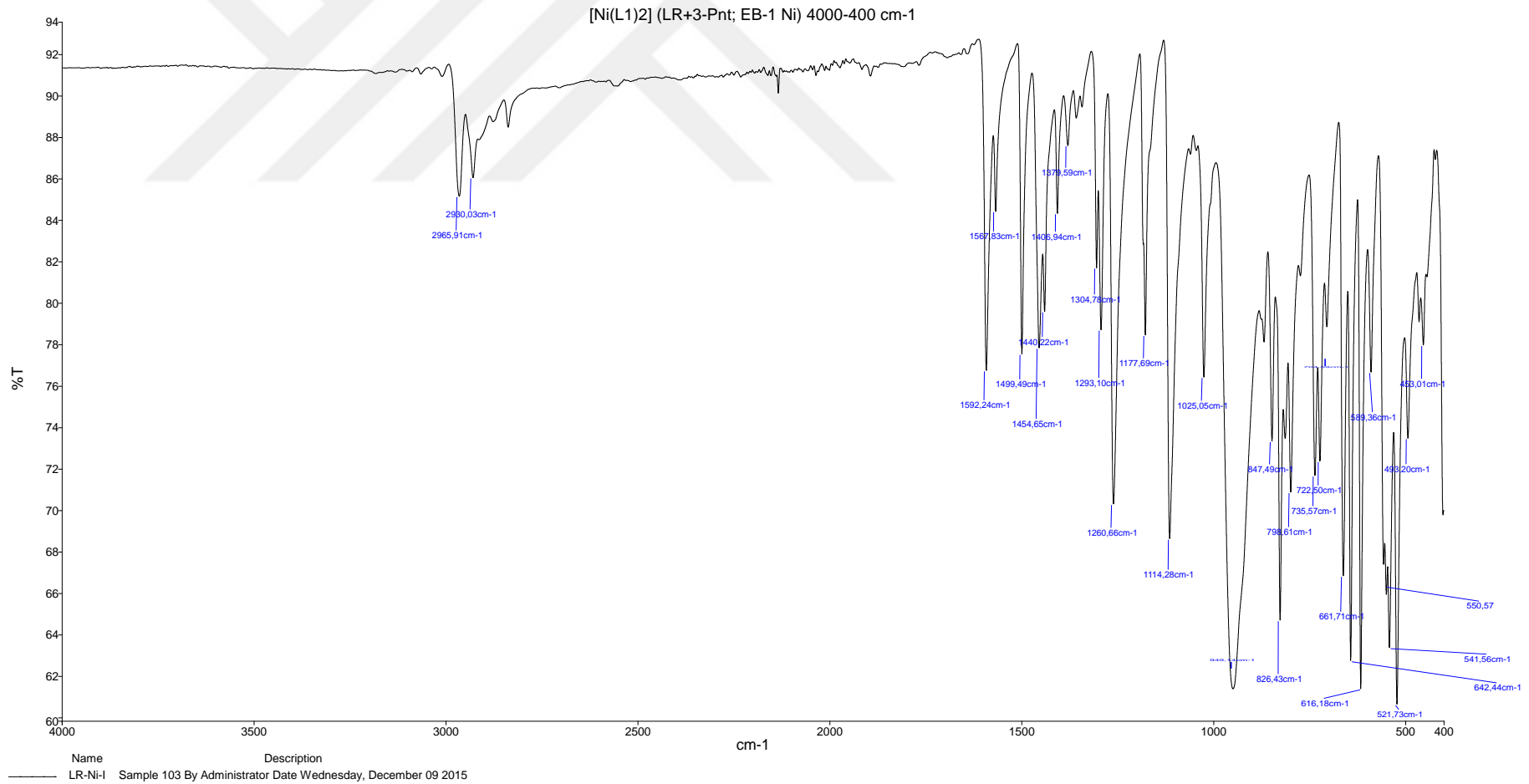
Şekil 5.4. [NH₄L4] bileşiğinin IR spektrumu.



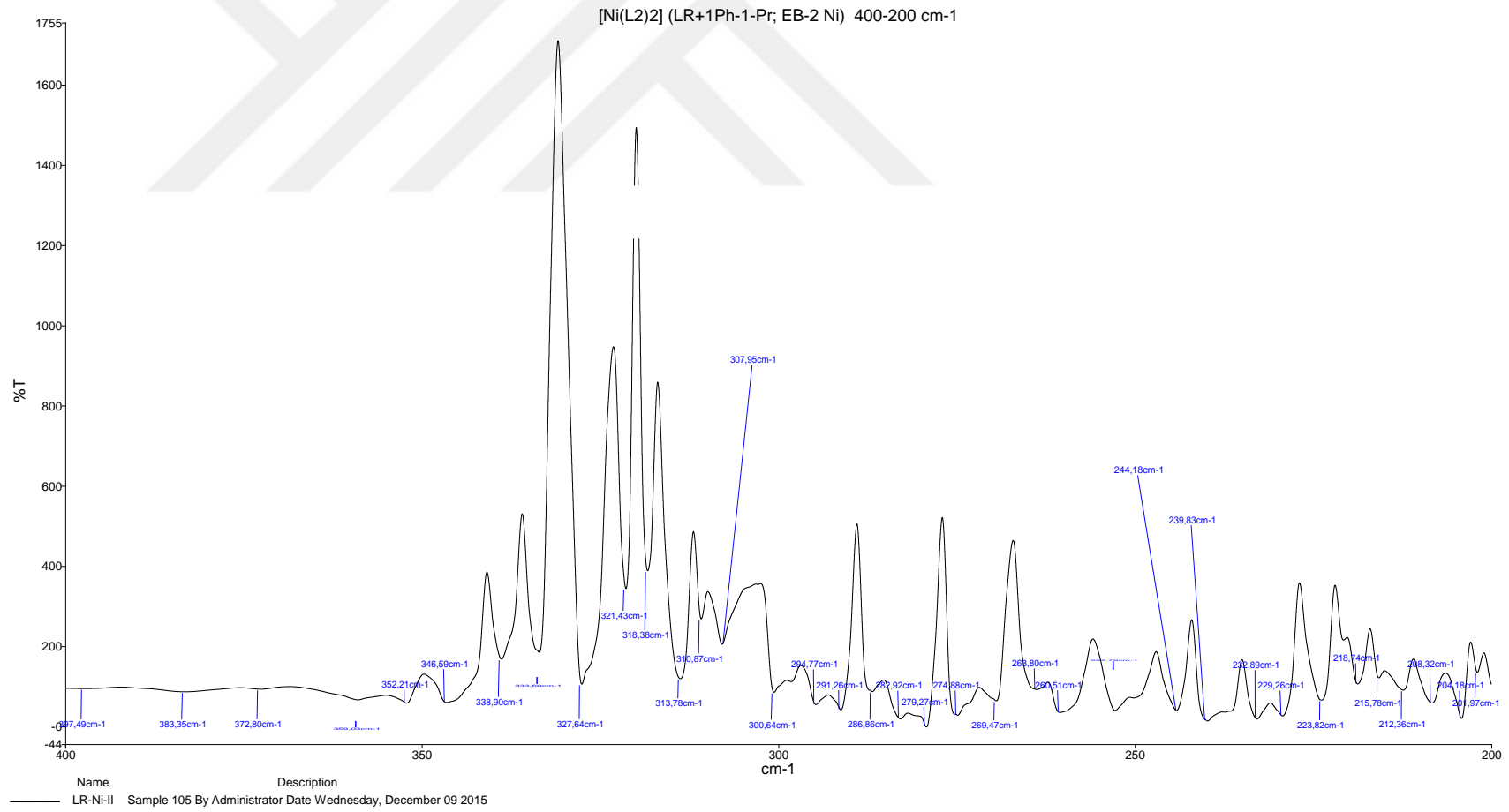
Şekil 5.5. [NH₄L5] bileşiğinin IR spektrumu.



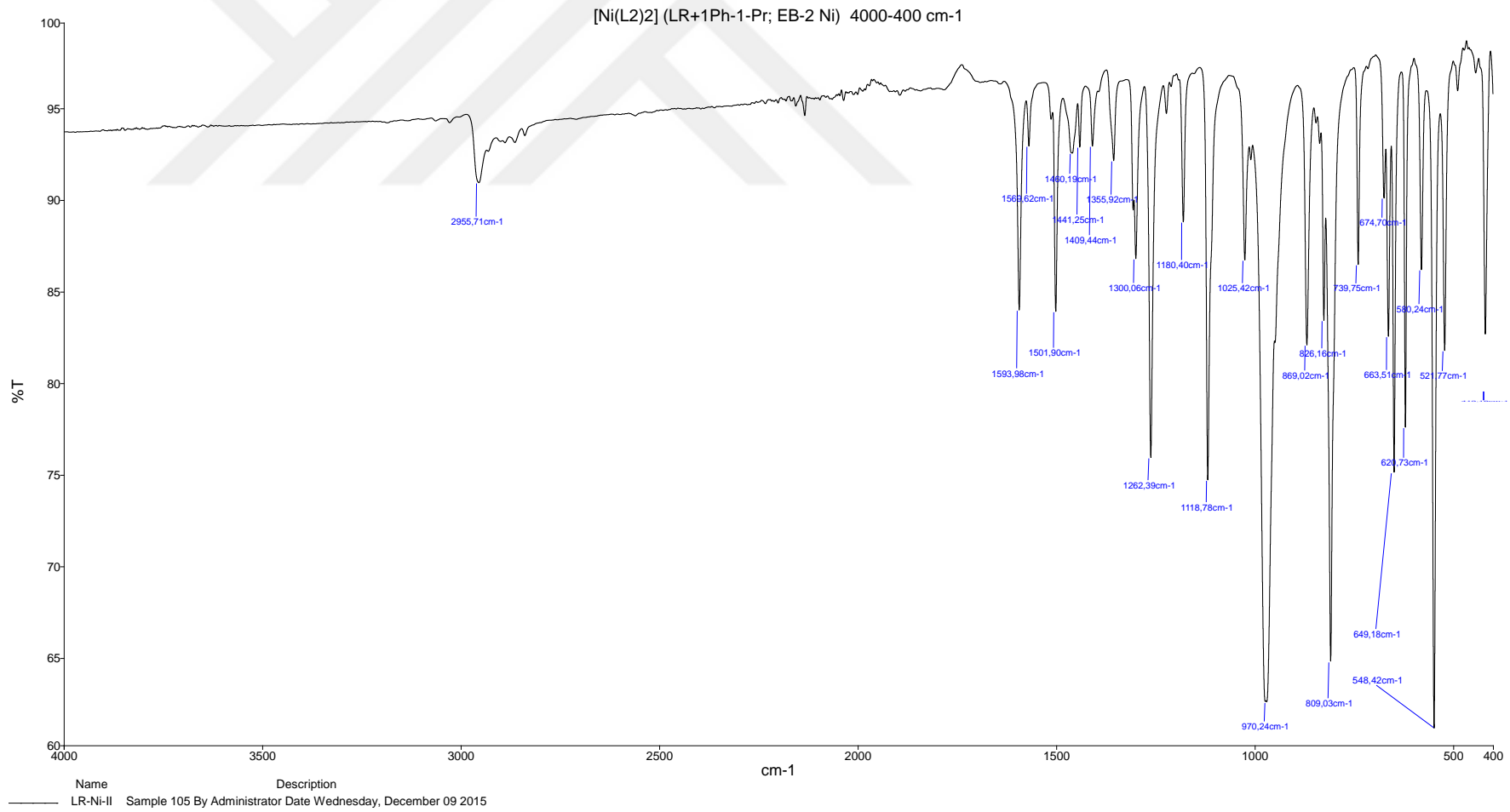
Şekil 5.6a. [Ni(L1)₂] kompleksinin IR spektrumu (400 cm⁻¹-200 cm⁻¹).



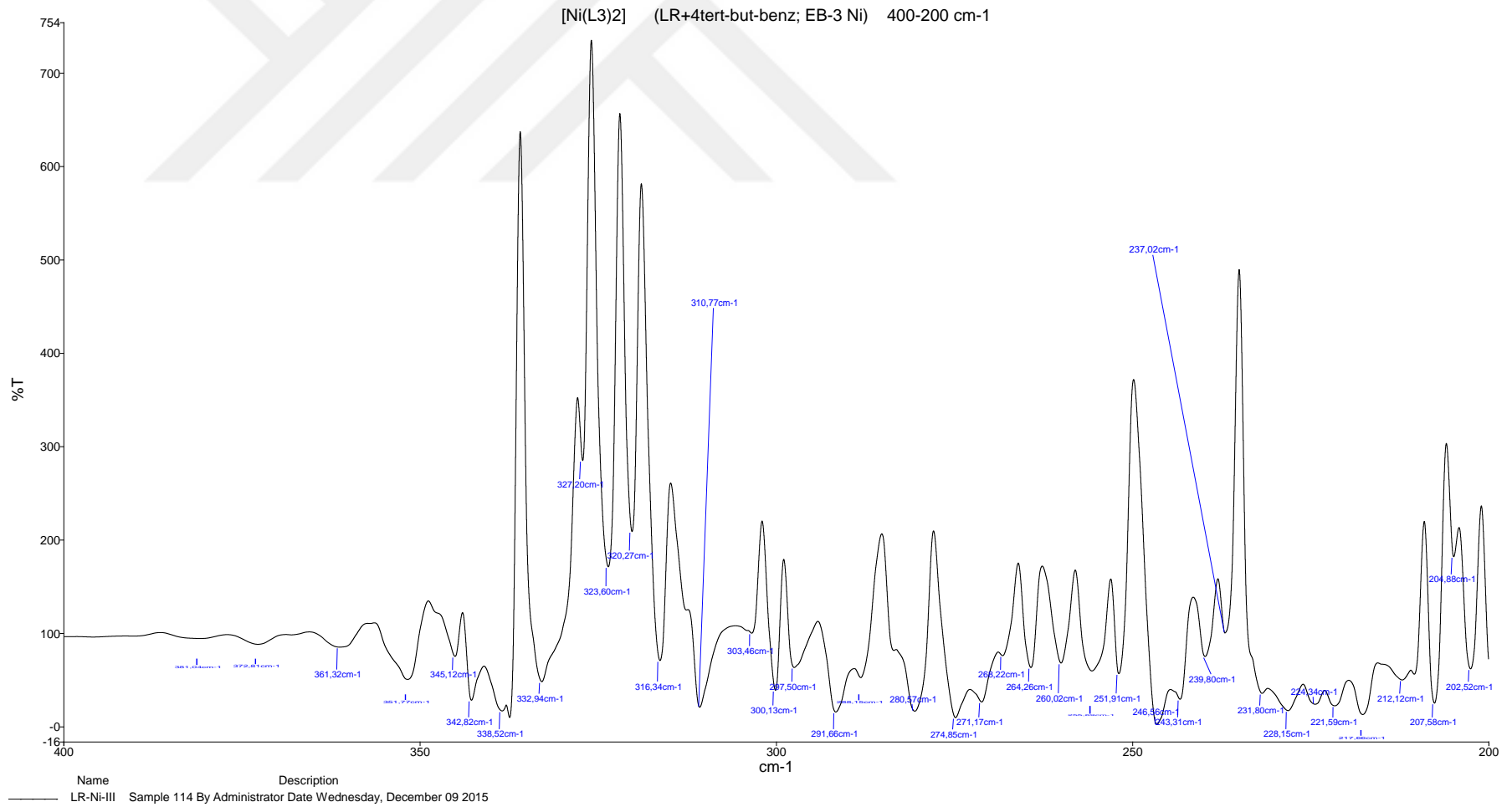
Şekil 5.6b. [Ni(L1)₂] kompleksinin IR spektrumu (4000 cm⁻¹-400 cm⁻¹).



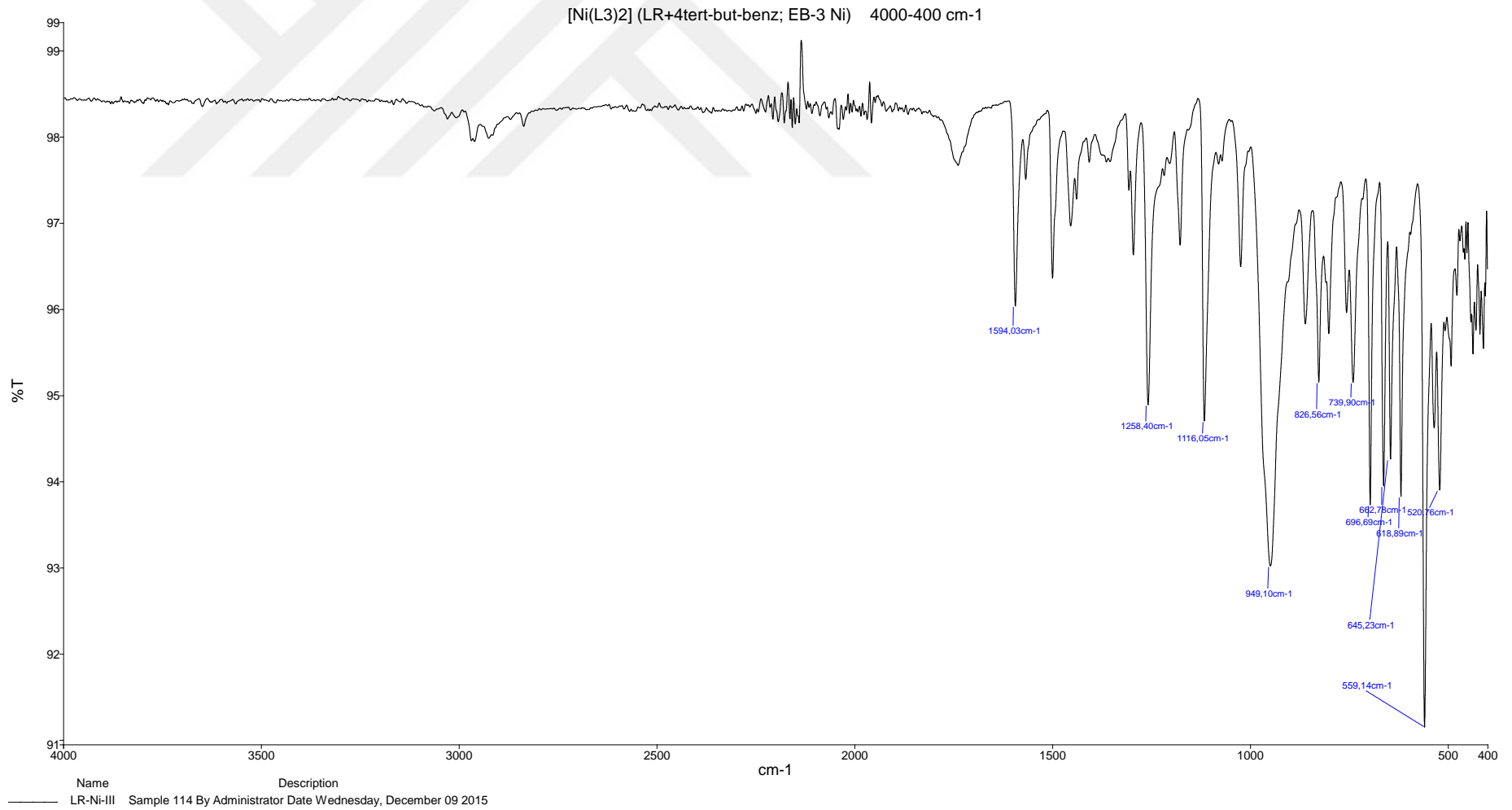
Şekil 5.7a. [Ni(L2)₂] kompleksinin IR spektrumu (400 cm⁻¹-200 cm⁻¹).



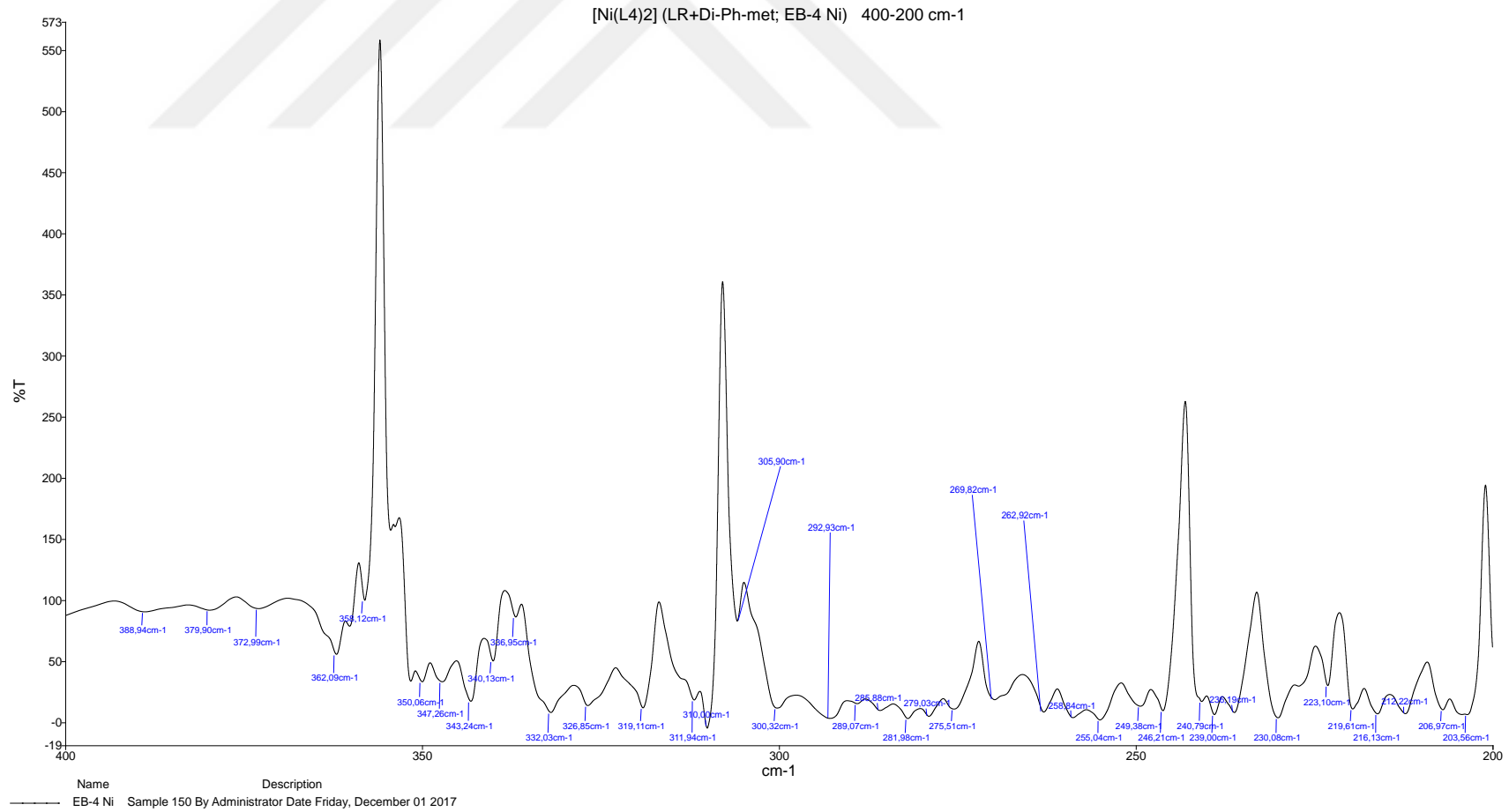
Şekil 5.7b. [Ni(L2)₂] kompleksinin IR spektrumu (4000 cm⁻¹-400 cm⁻¹).



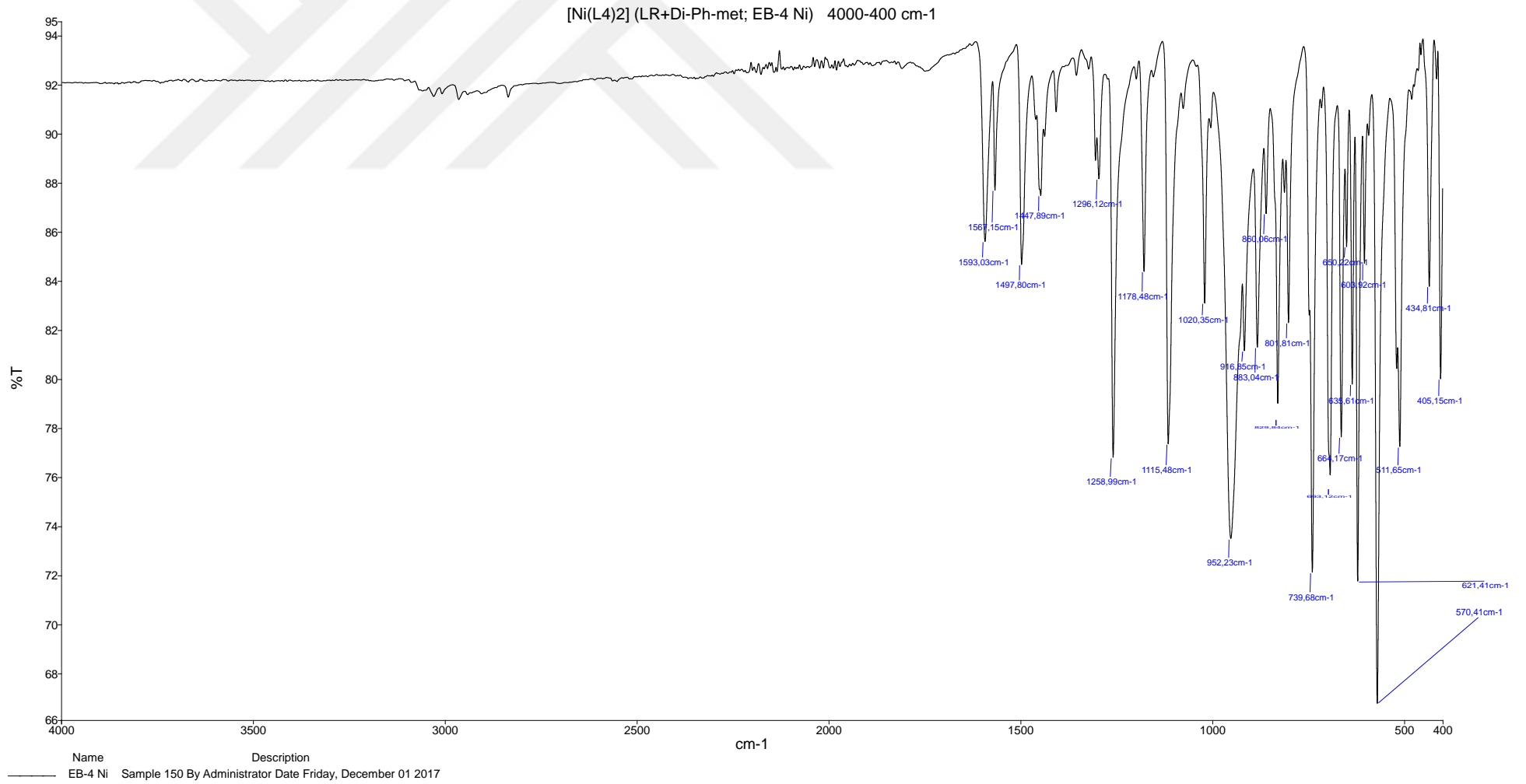
Şekil 5.8a. [Ni(L3)₂] kompleksinin IR spektrumu (400 cm⁻¹-200 cm⁻¹).



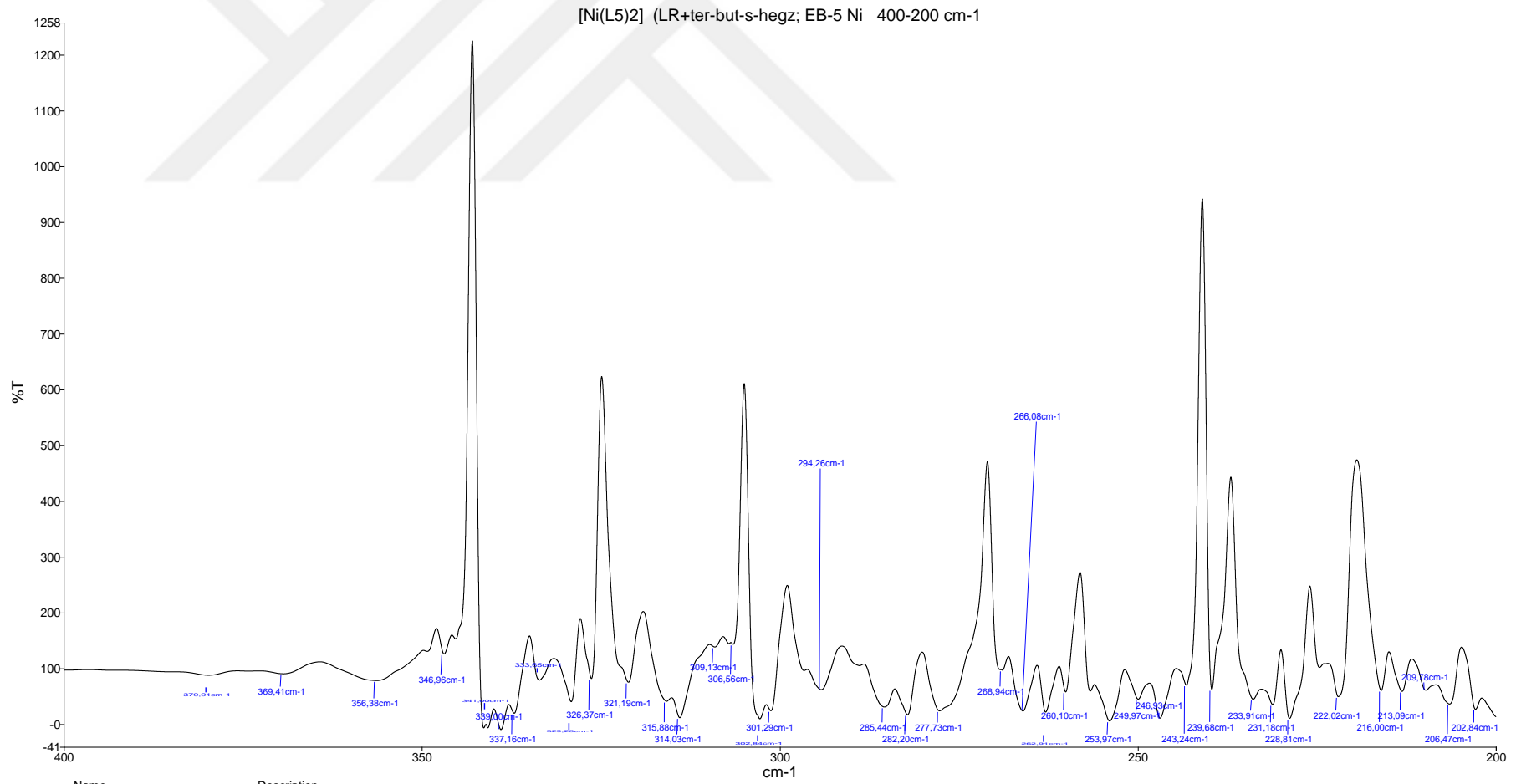
Şekil 5.8b. [Ni(L3)₂] kompleksinin IR spektrumu (4000 cm⁻¹-400 cm⁻¹).



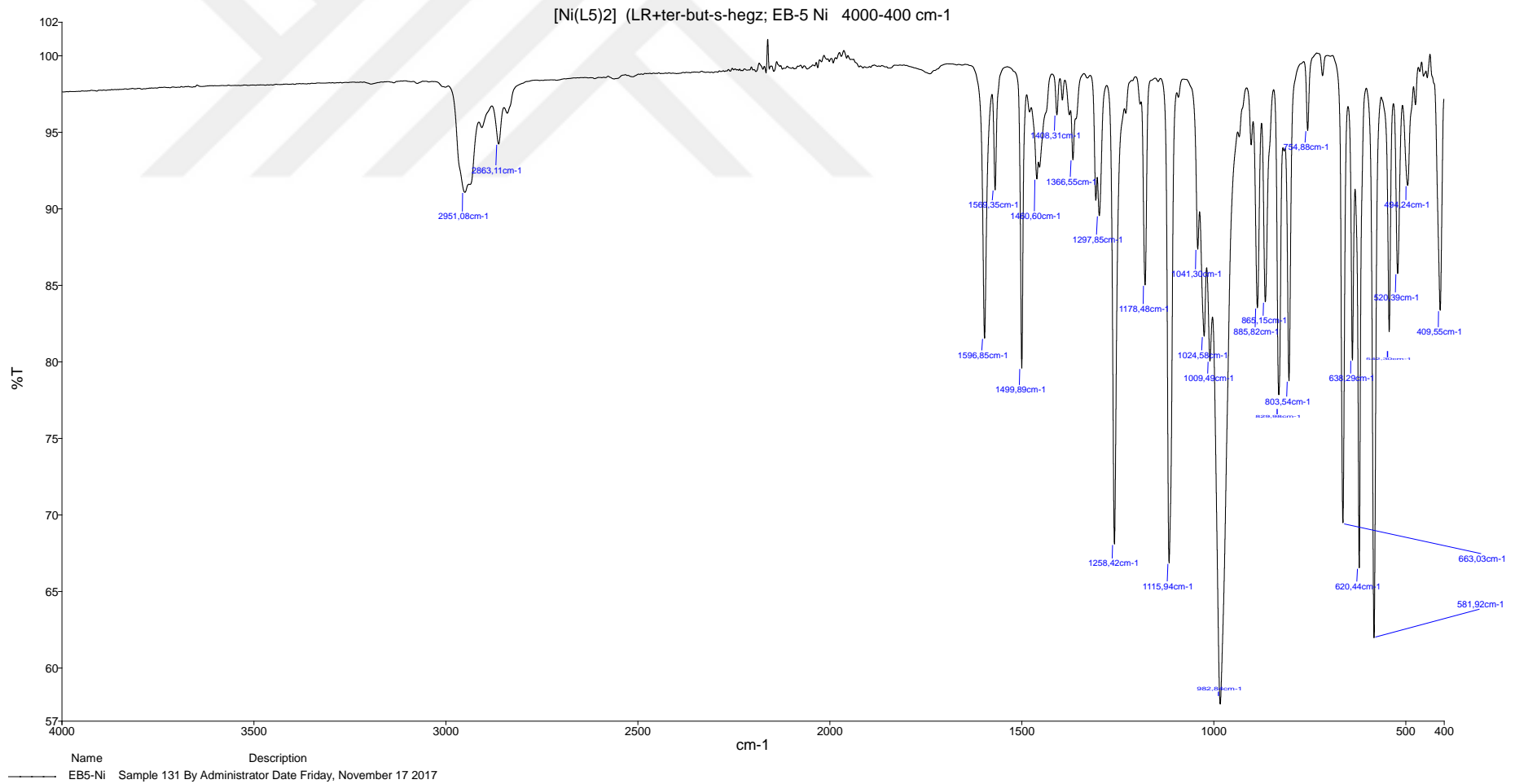
Şekil 5.9a. [Ni(L4)₂] kompleksinin IR spektrumu (400 cm⁻¹-200 cm⁻¹).



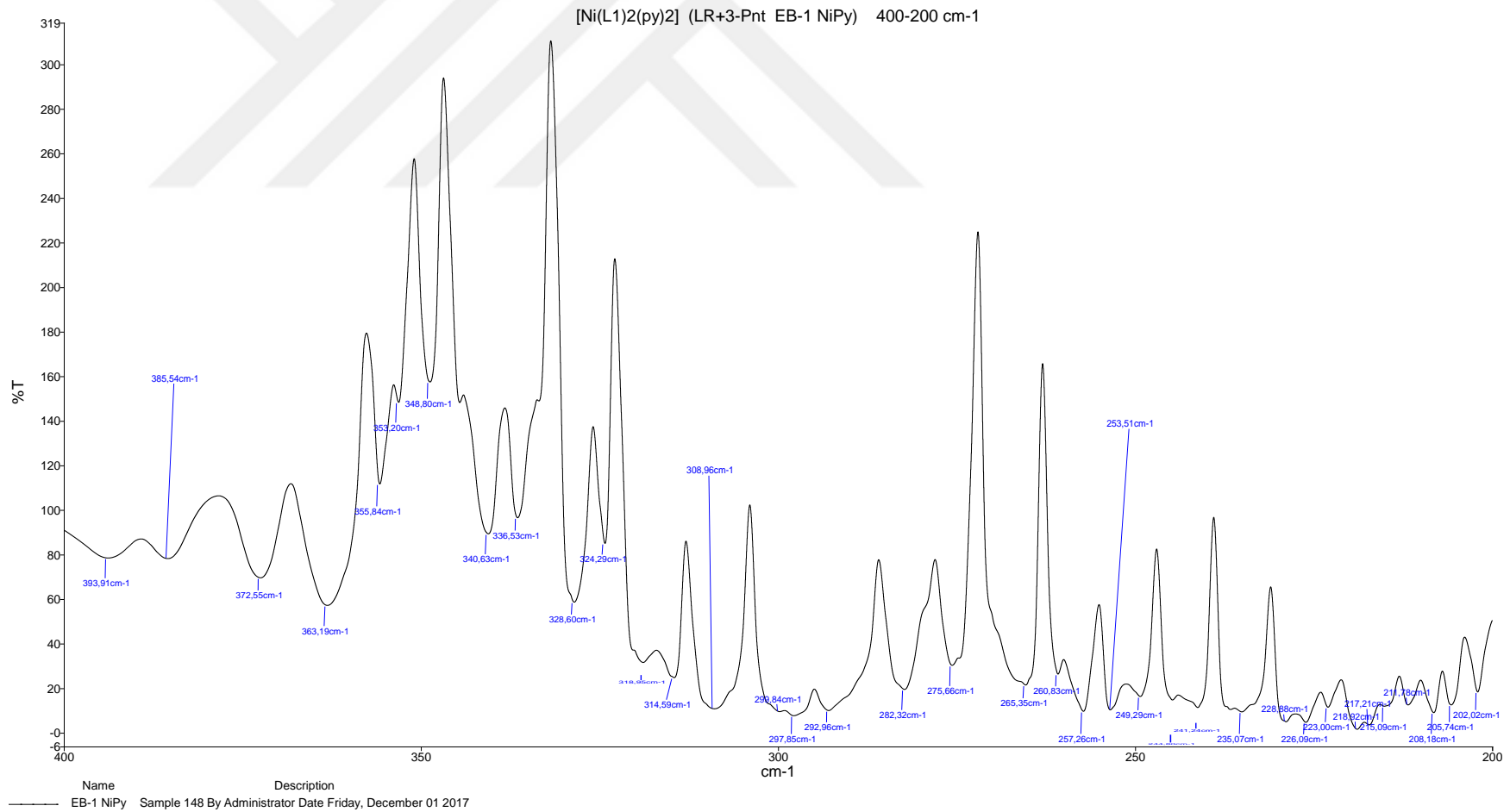
Şekil 5.9b. [Ni(L4)₂] kompleksinin IR spektrumu (4000 cm⁻¹-400 cm⁻¹).



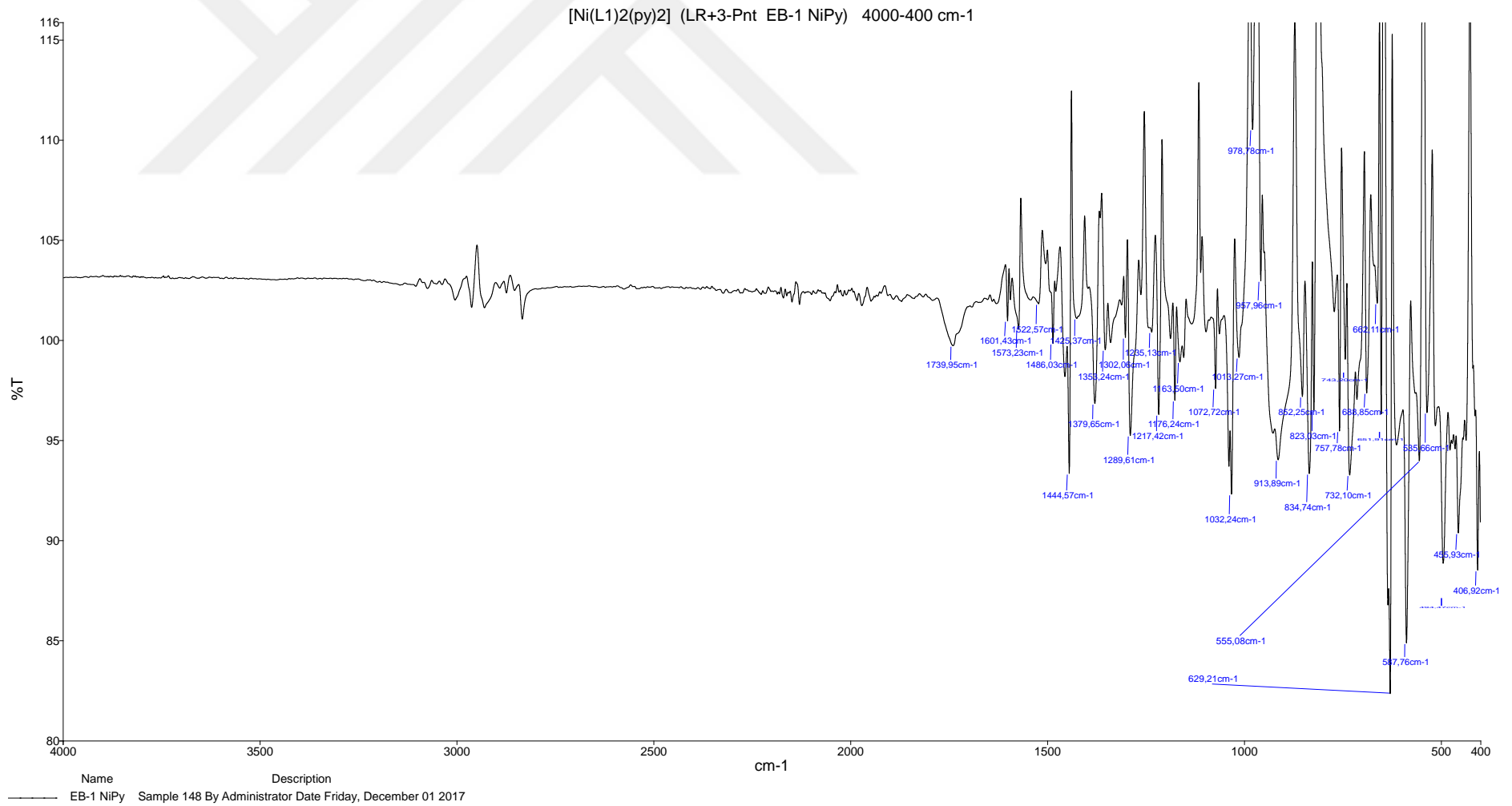
Şekil 5.10a. [Ni(L5)₂] kompleksinin IR spektrumu (400 cm⁻¹-200 cm⁻¹).



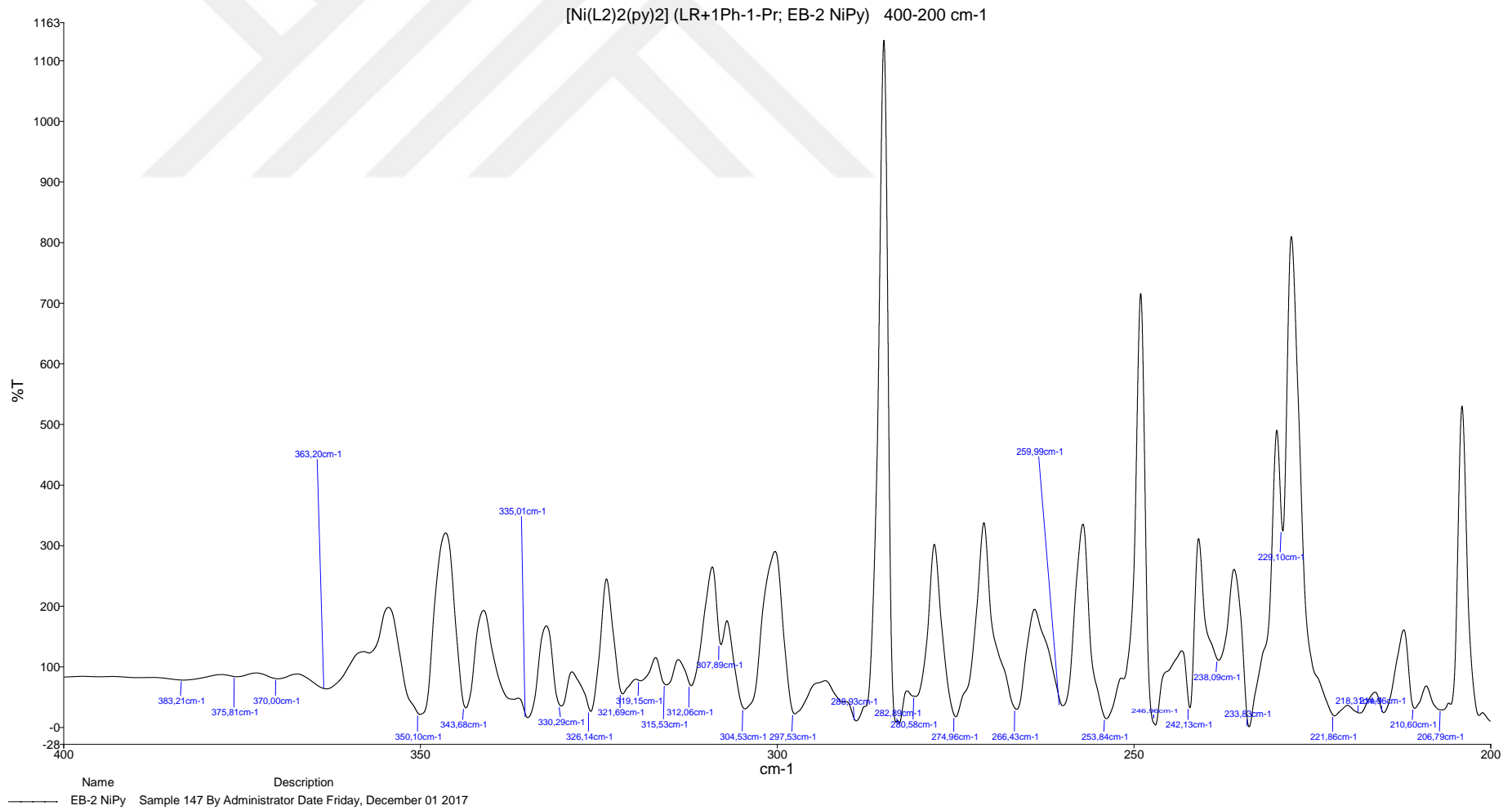
Şekil 5.10b. [Ni(L5)₂] kompleksinin IR spektrumu (4000 cm⁻¹-400 cm⁻¹).



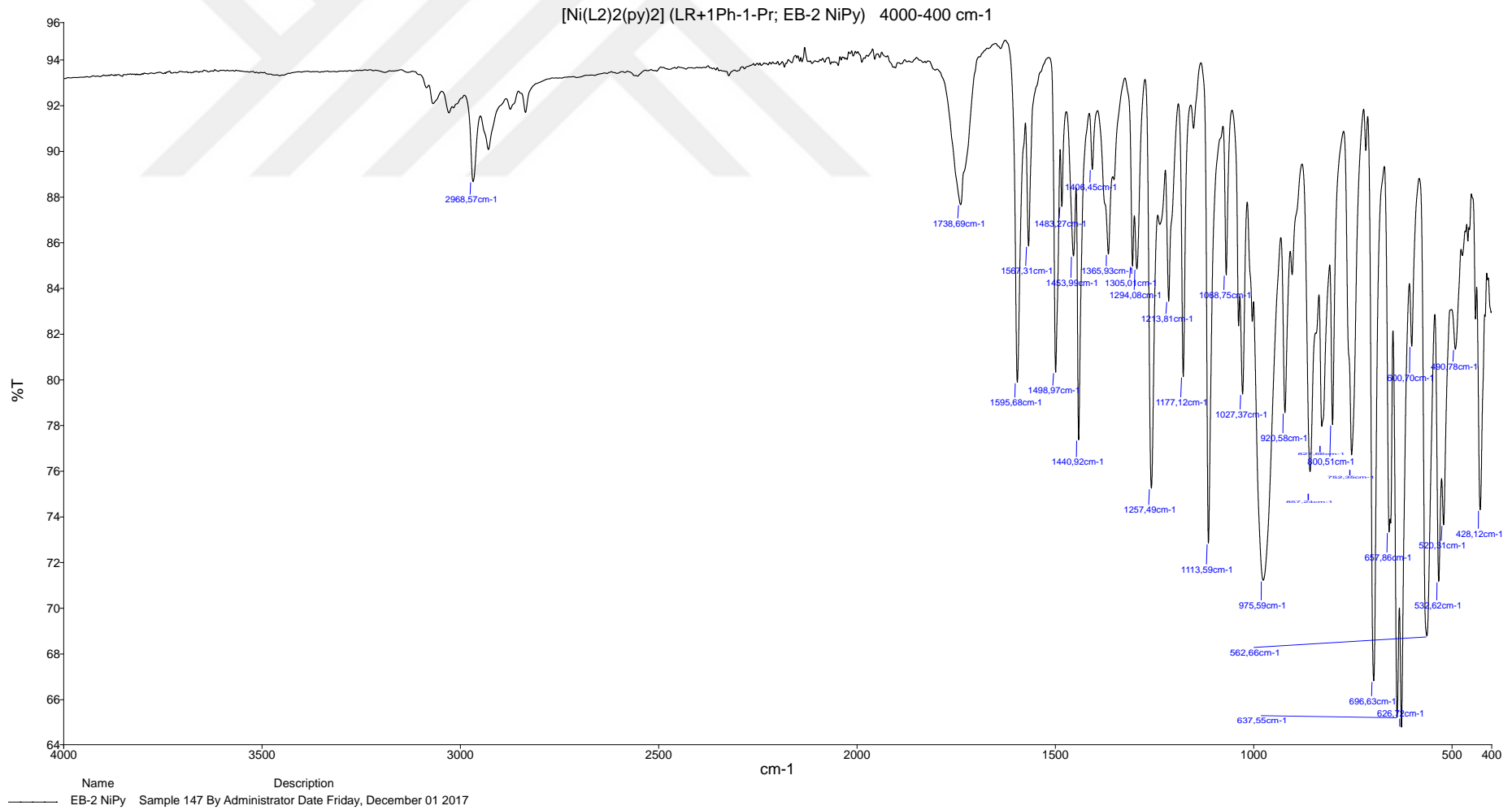
Şekil 5.11a. [Ni(L1)₂(py)₂] kompleksinin IR spektrumu (400 cm⁻¹-200 cm⁻¹).



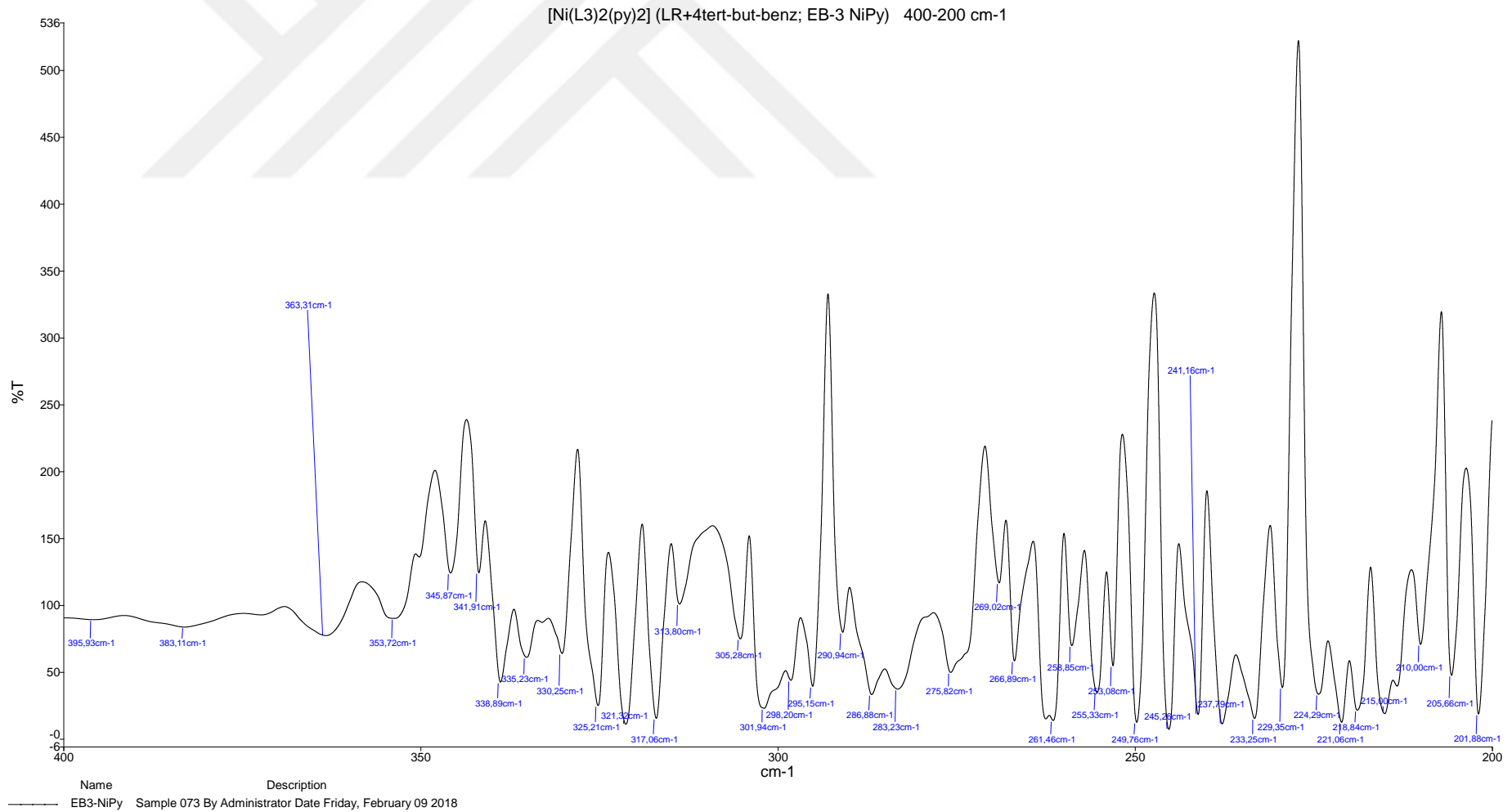
Şekil 5.11b. [Ni(L1)₂(py)₂] kompleksinin IR spektrumu (4000 cm⁻¹-400 cm⁻¹).



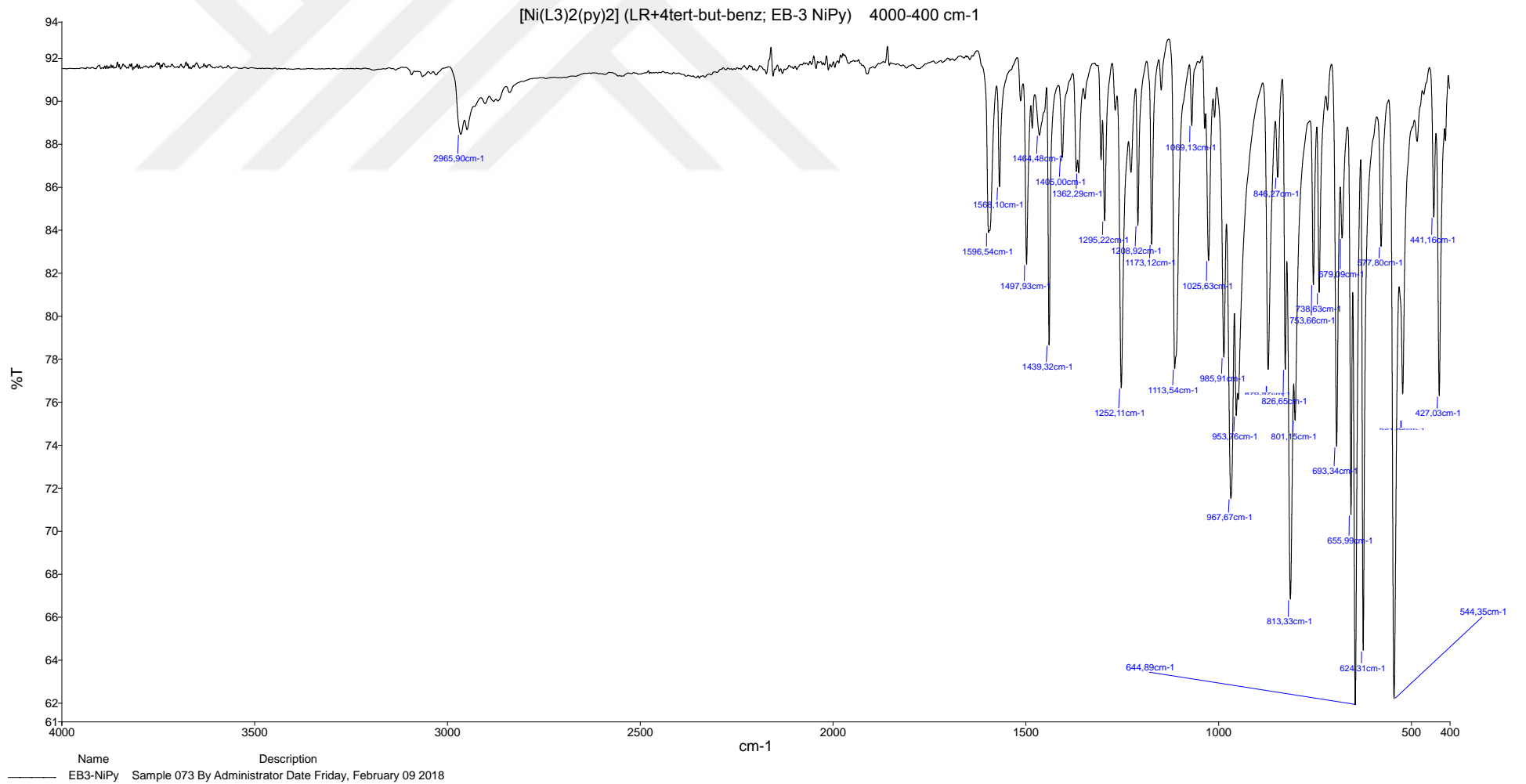
Şekil 5.12a. [Ni(L2)₂(py)₂] kompleksinin IR spektrumu (400 cm⁻¹-200 cm⁻¹).



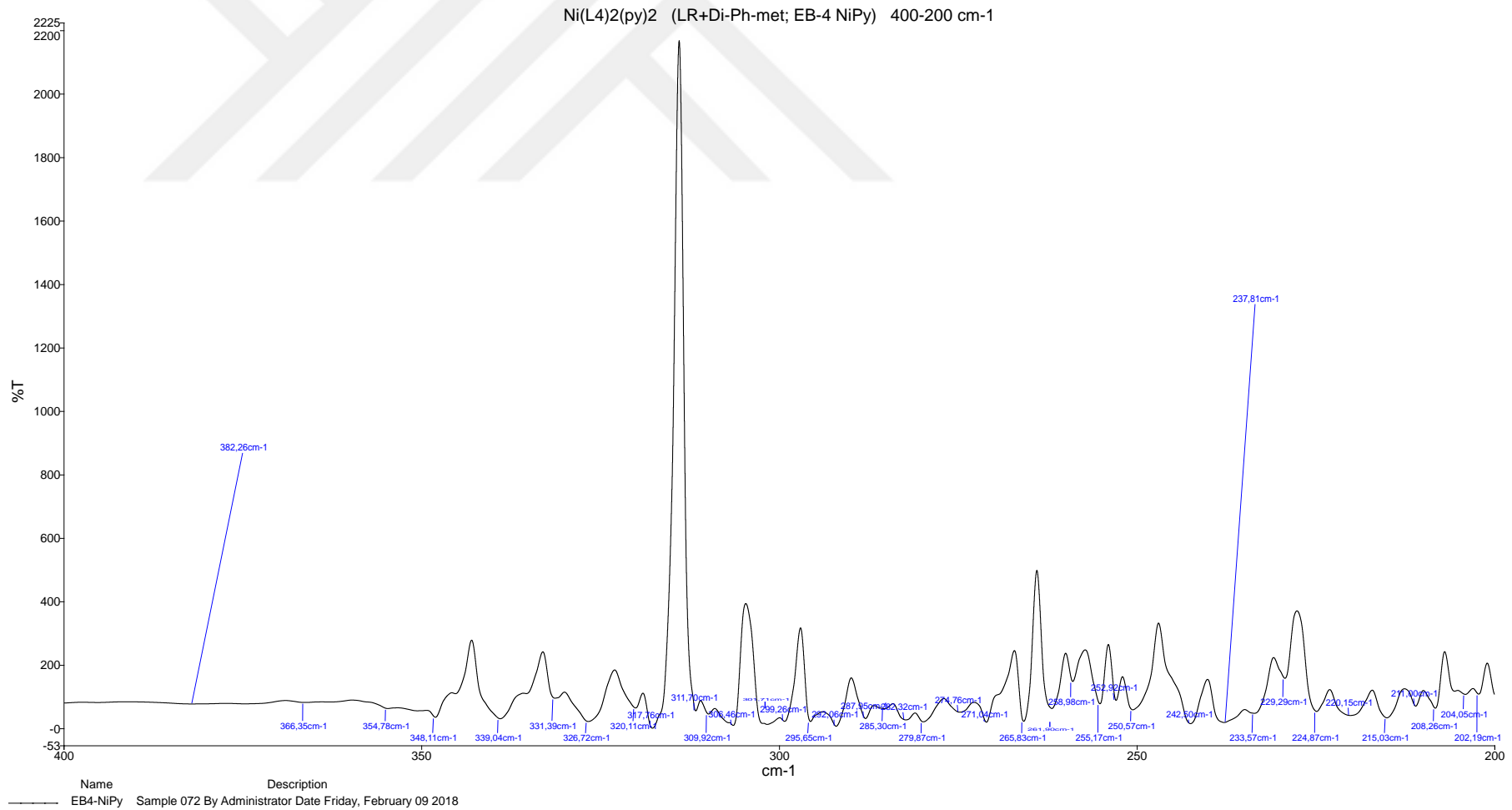
Şekil 5.12b. [Ni(L2)₂(py)₂] kompleksinin IR spektrumu (4000 cm⁻¹-400 cm⁻¹).



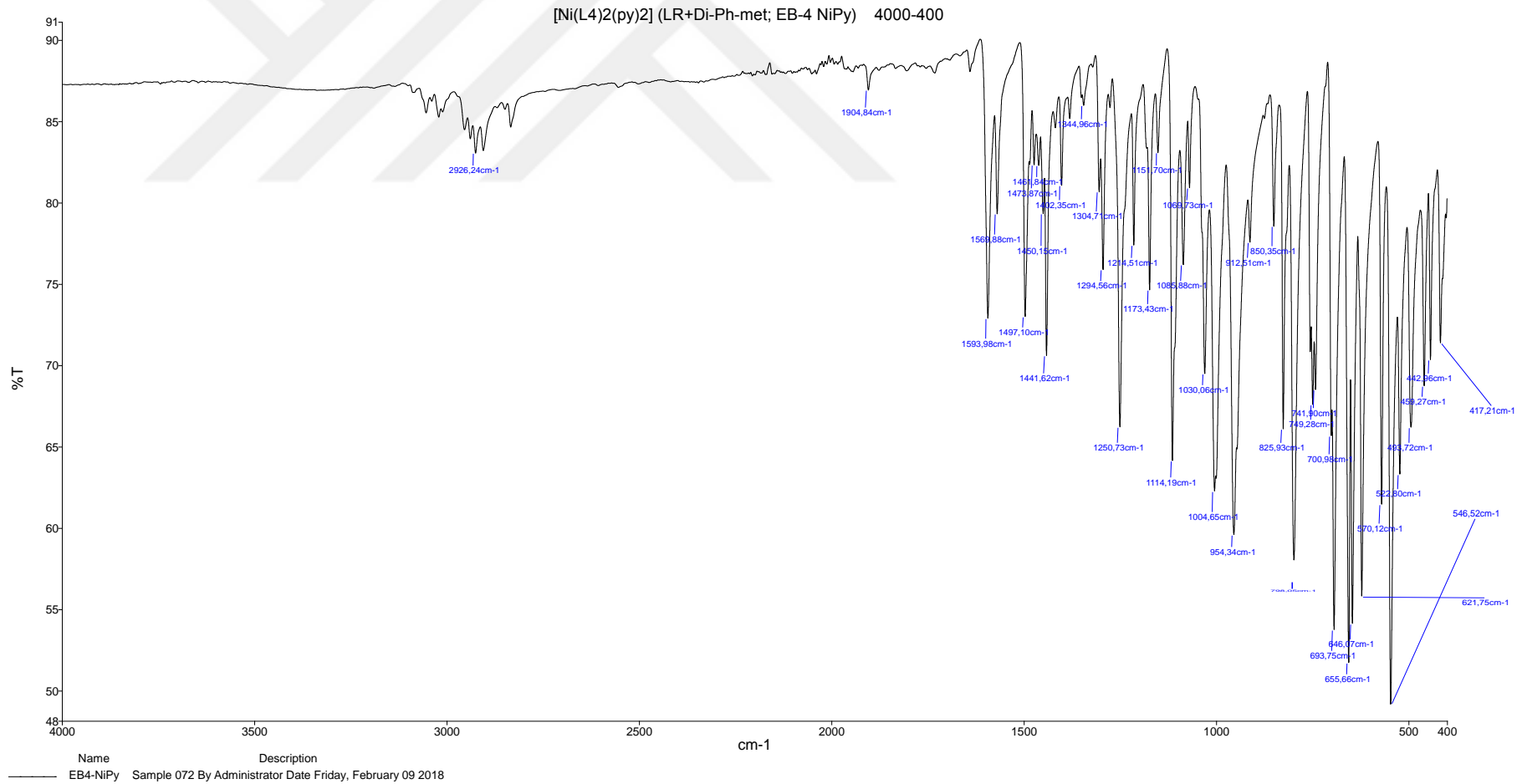
Şekil 5.13a. [Ni(L3)₂(py)₂] kompleksinin IR spektrumu (400 cm⁻¹-200 cm⁻¹).



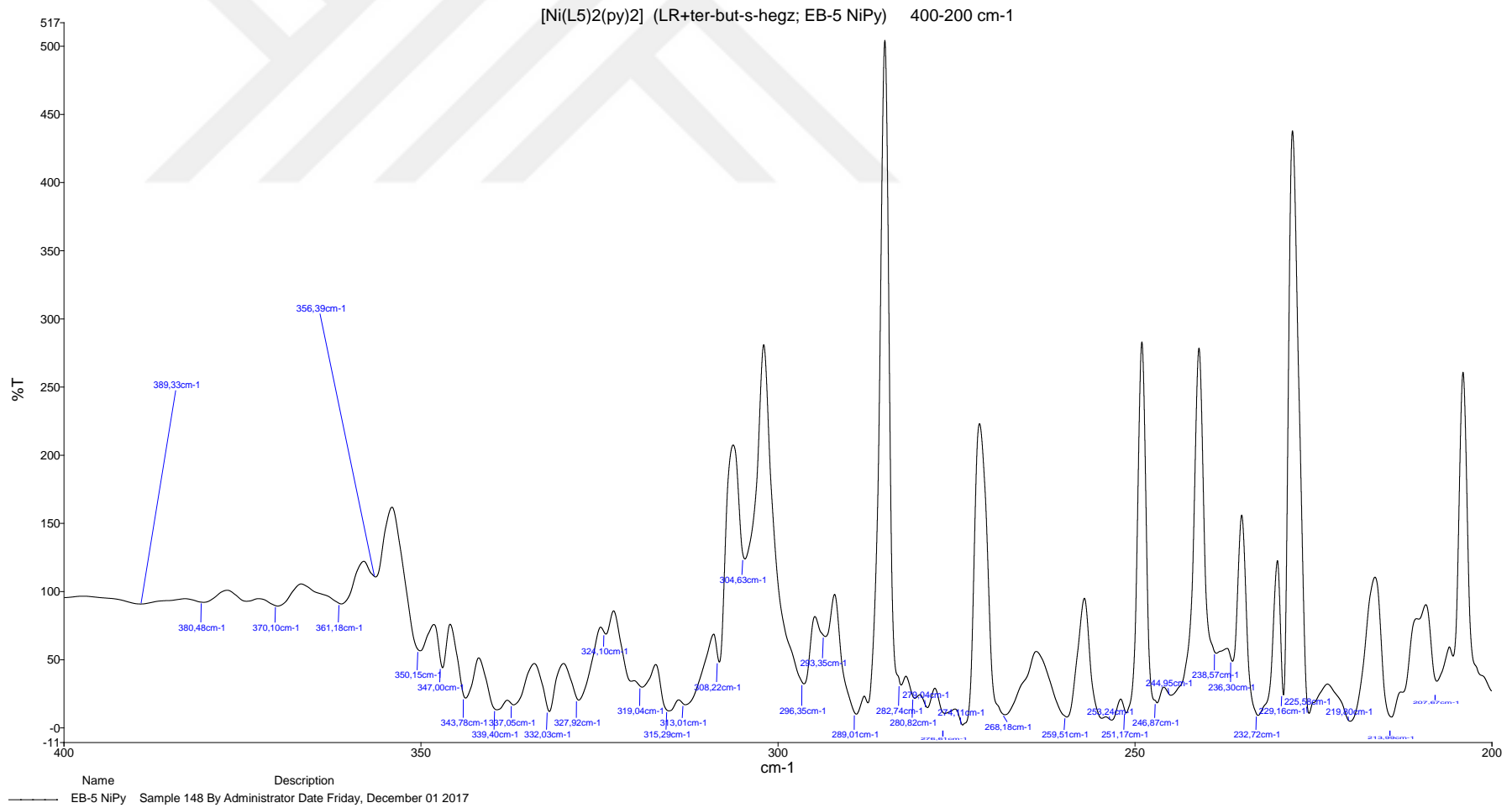
Şekil 5.13b. [Ni(L3)₂(py)₂] kompleksinin IR spektrumu (4000 cm⁻¹-400 cm⁻¹).



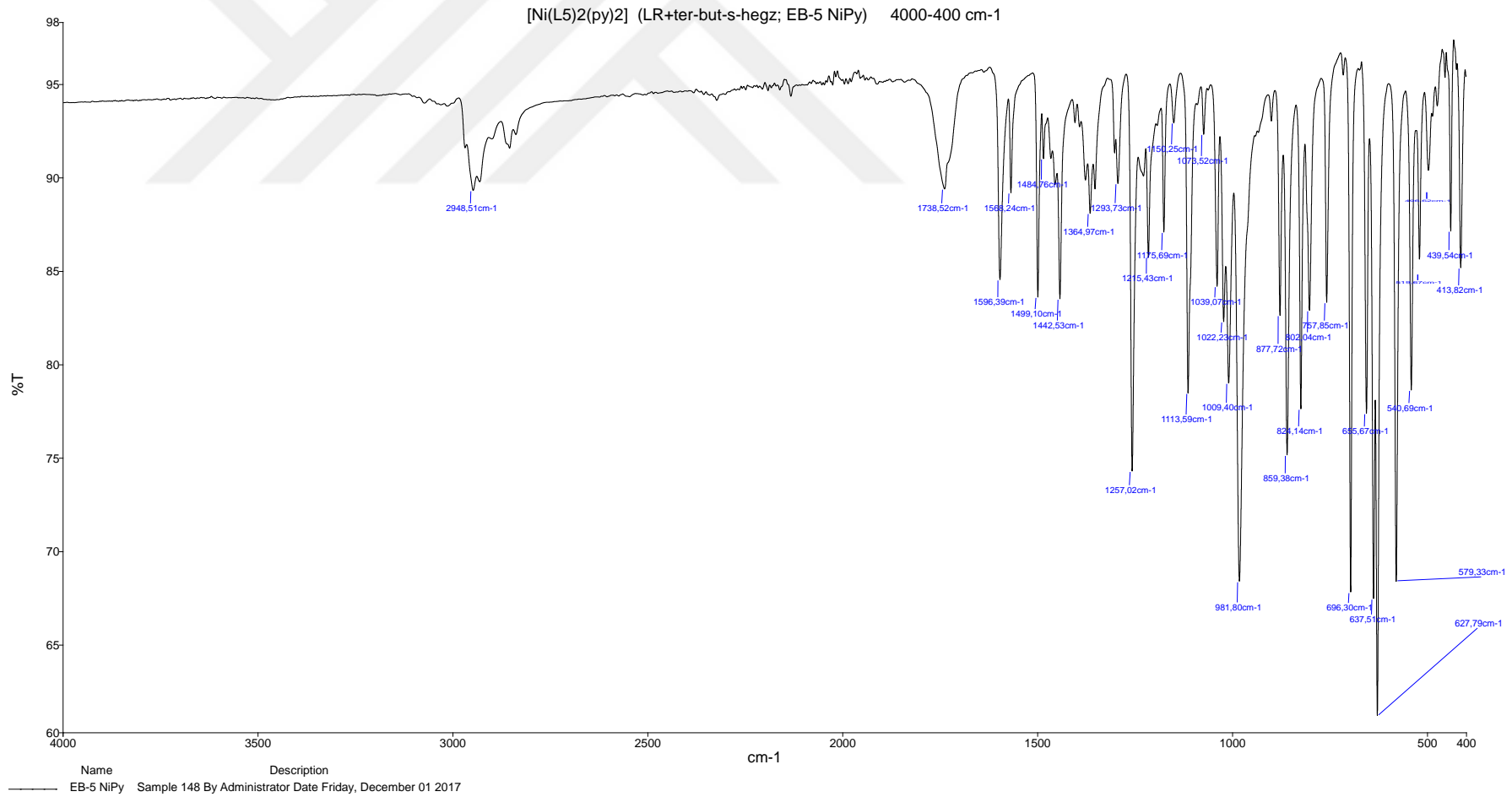
Şekil 5.14a. [Ni(L4)₂(py)₂] kompleksinin IR spektrumu (400 cm⁻¹-200 cm⁻¹).



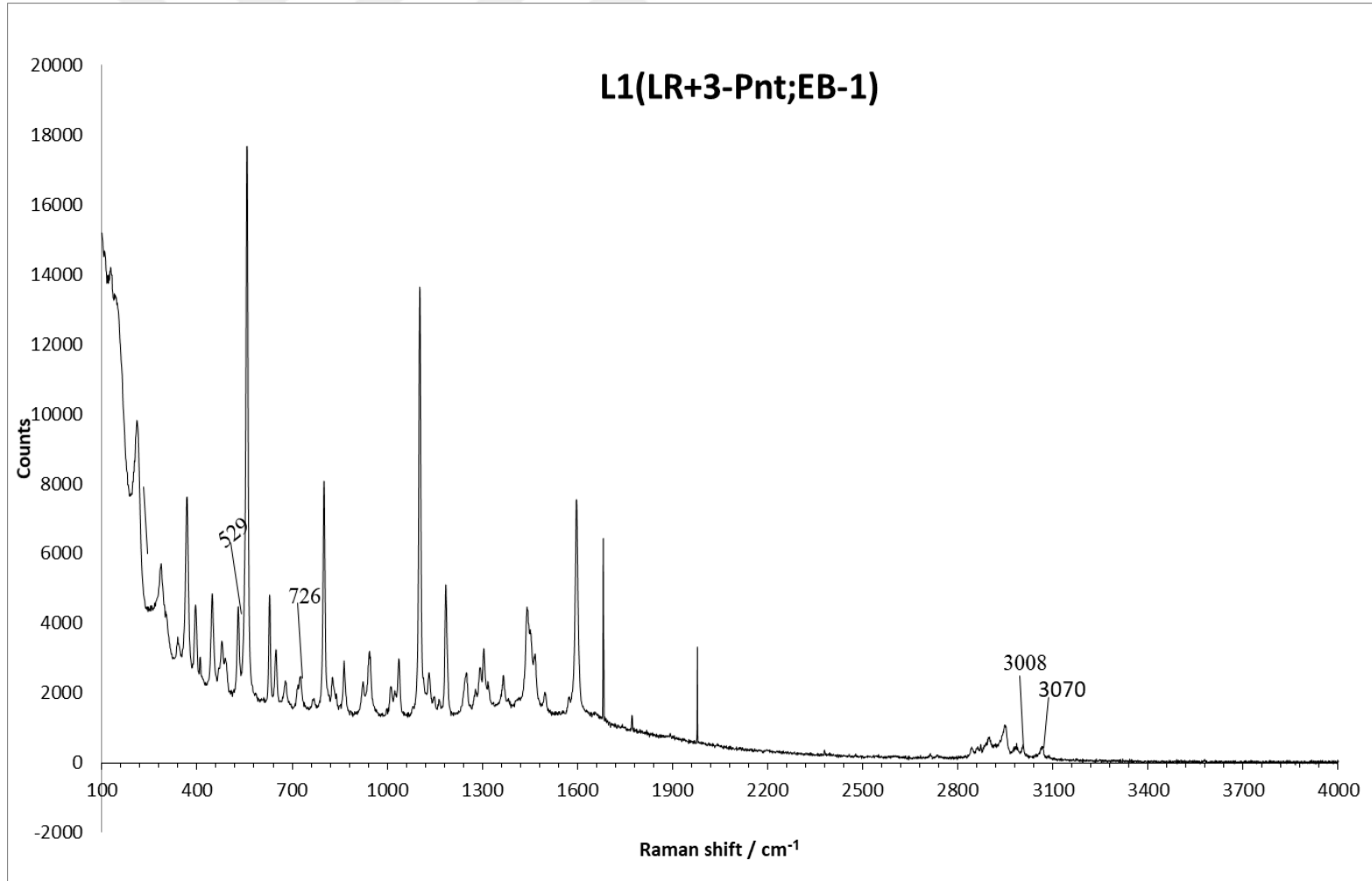
Şekil 5.14b. [Ni(L4)₂(py)₂] kompleksinin IR spektrumu (4000 cm⁻¹-400 cm⁻¹).



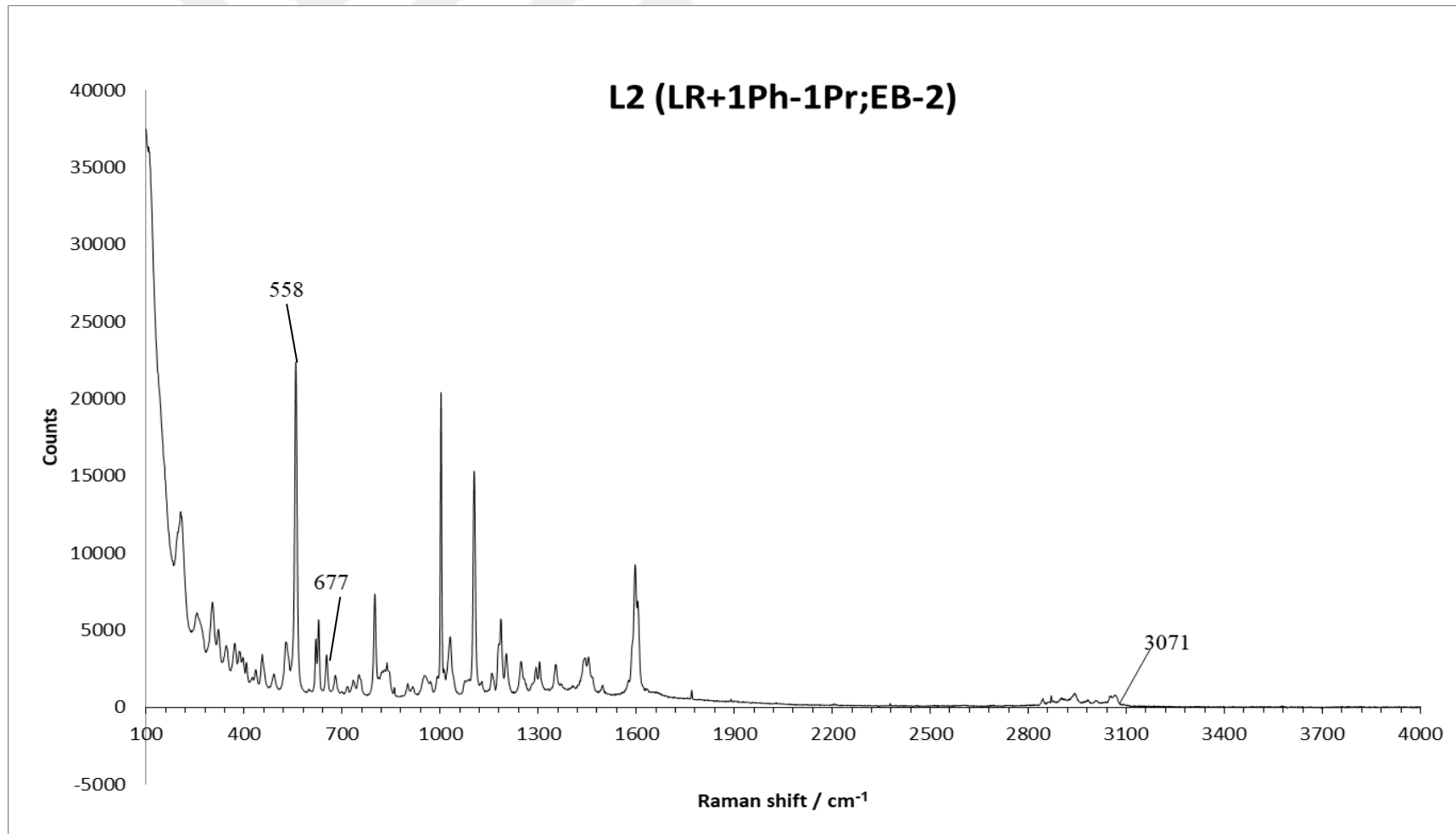
Şekil 5.15a. [Ni(L5)₂(py)₂] kompleksinin IR spektrumu (400 cm⁻¹-200 cm⁻¹).



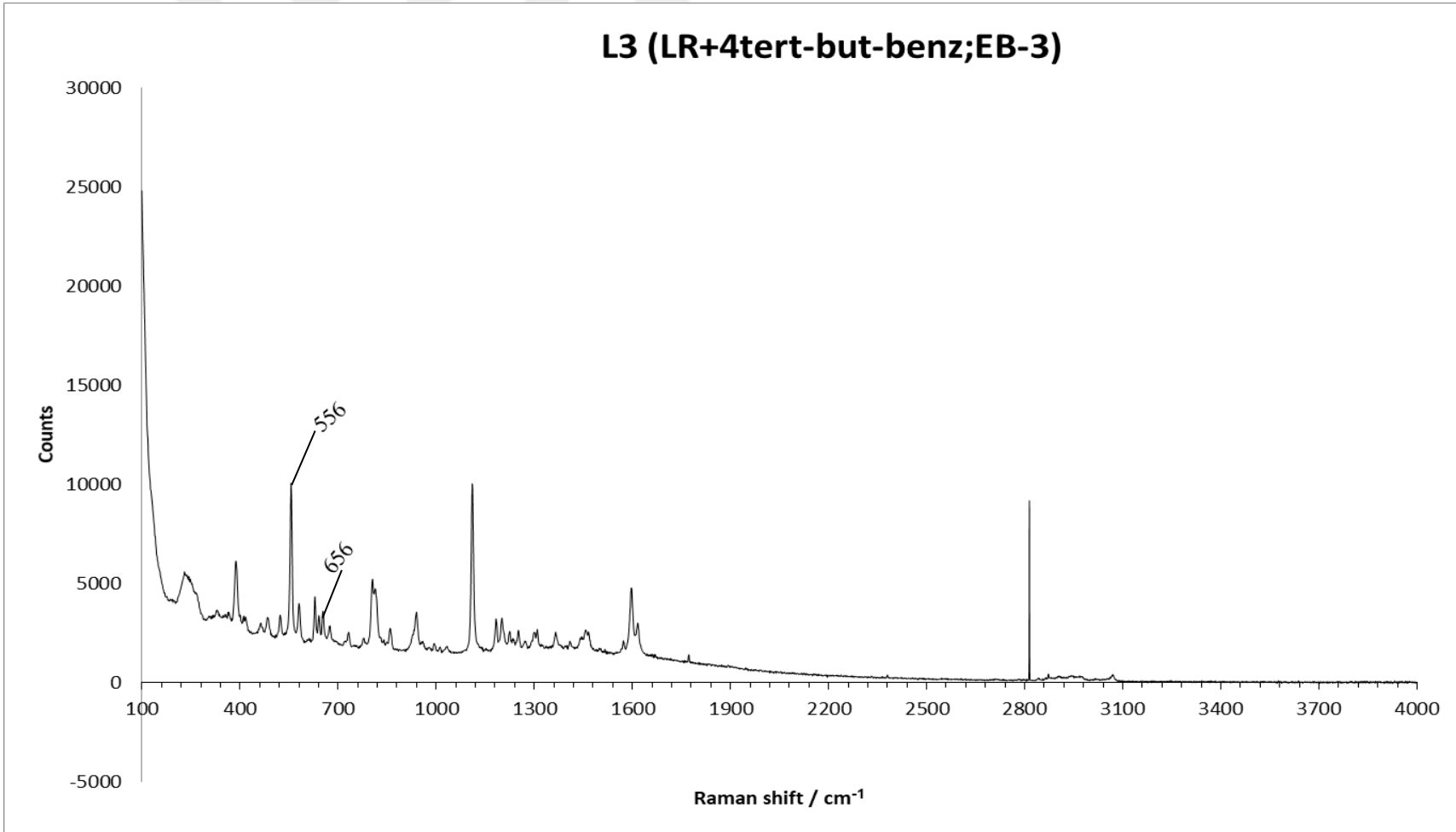
Şekil 5.15b. [Ni(L5)₂(py)₂] kompleksinin IR spektrumu (4000 cm⁻¹-400 cm⁻¹).



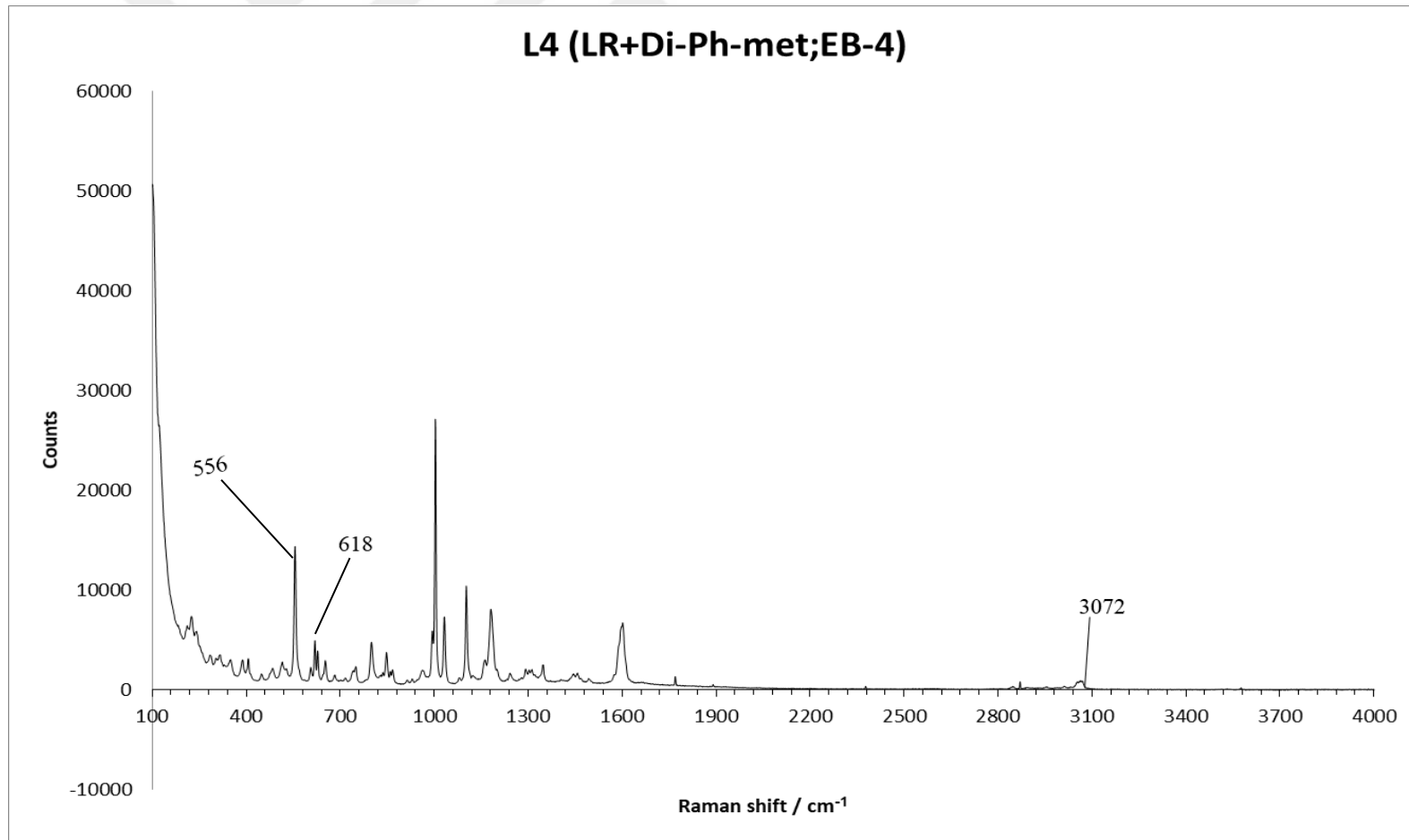
Şekil 5.16. [NH₄(L1)] ligandının Raman spektrumu.



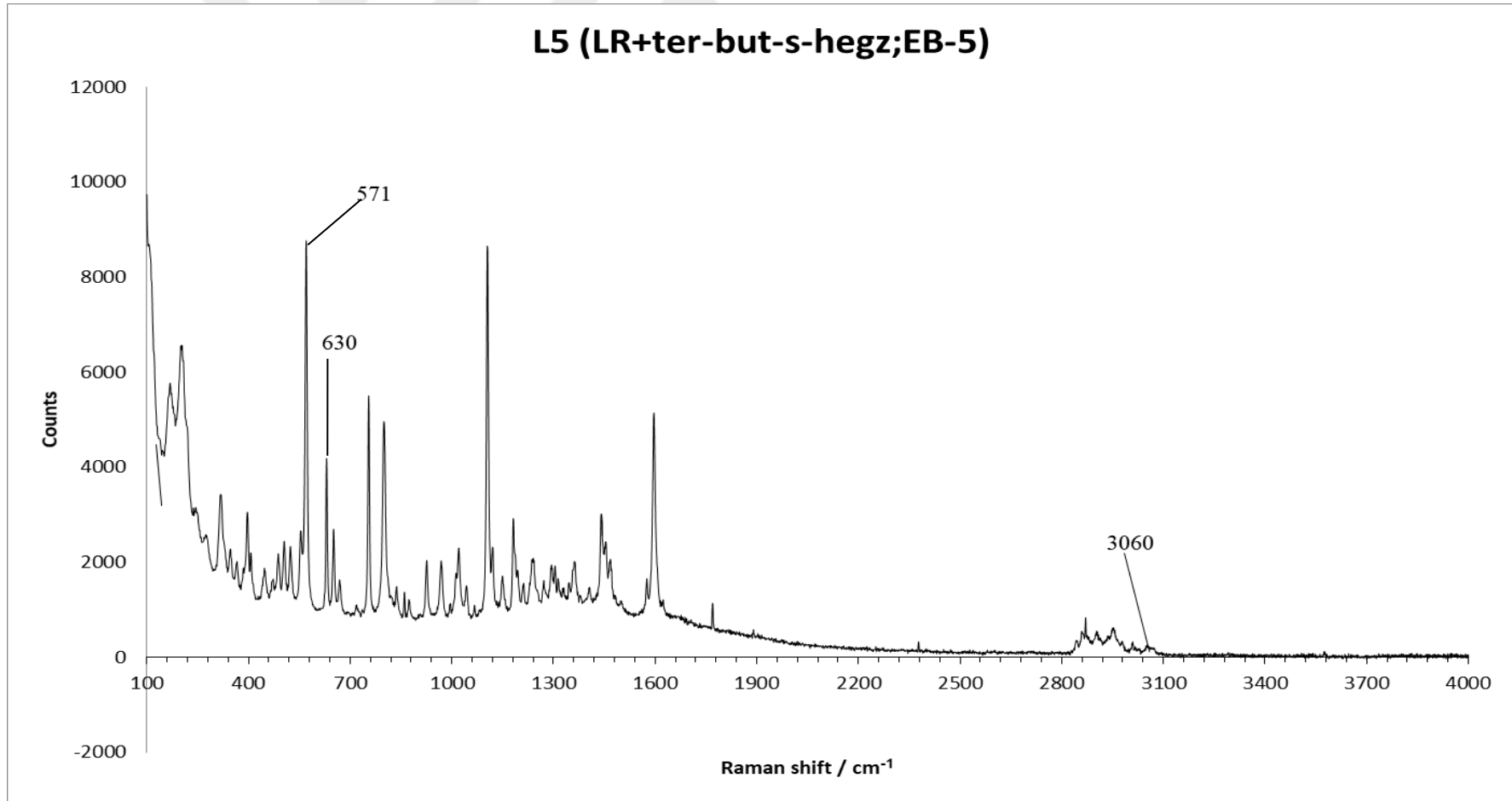
Şekil 5.17. [NH₄(L2)] ligandının Raman spektrumu.



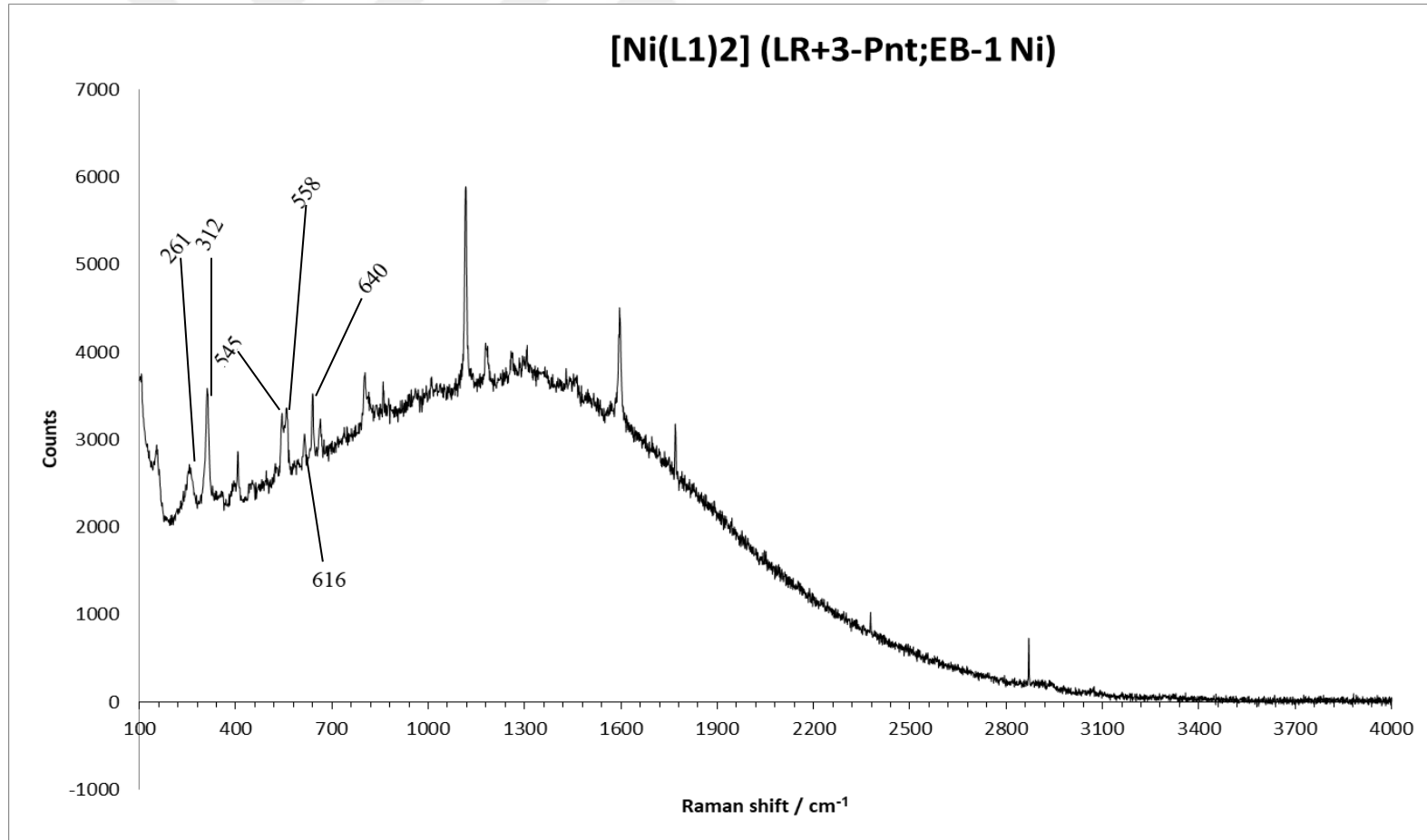
Şekil 5.18. [NH₄(L3)] ligandının Raman spektrumu.



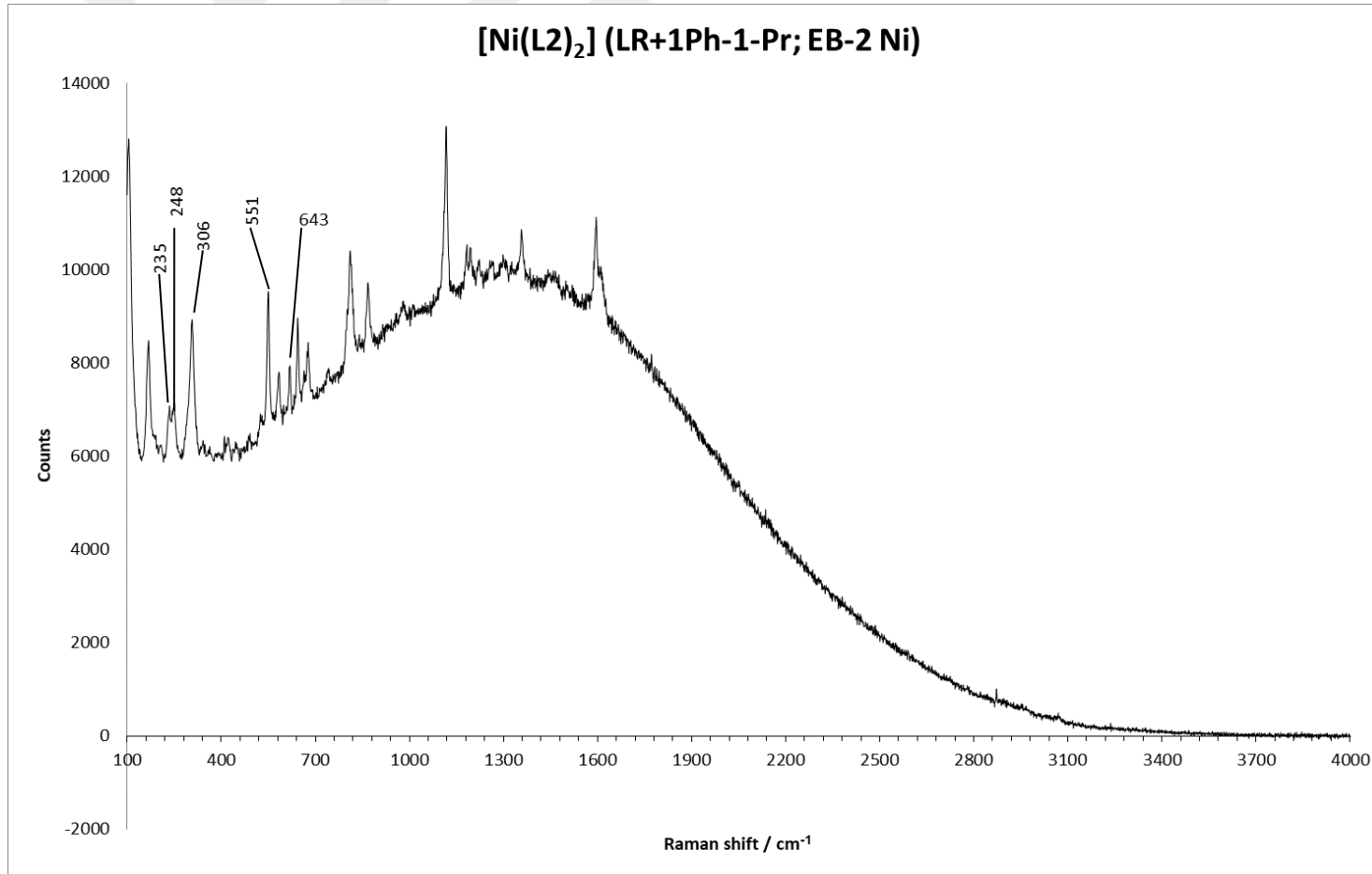
Şekil 5.19. [NH₄(L4)] ligandının Raman spektrumu.



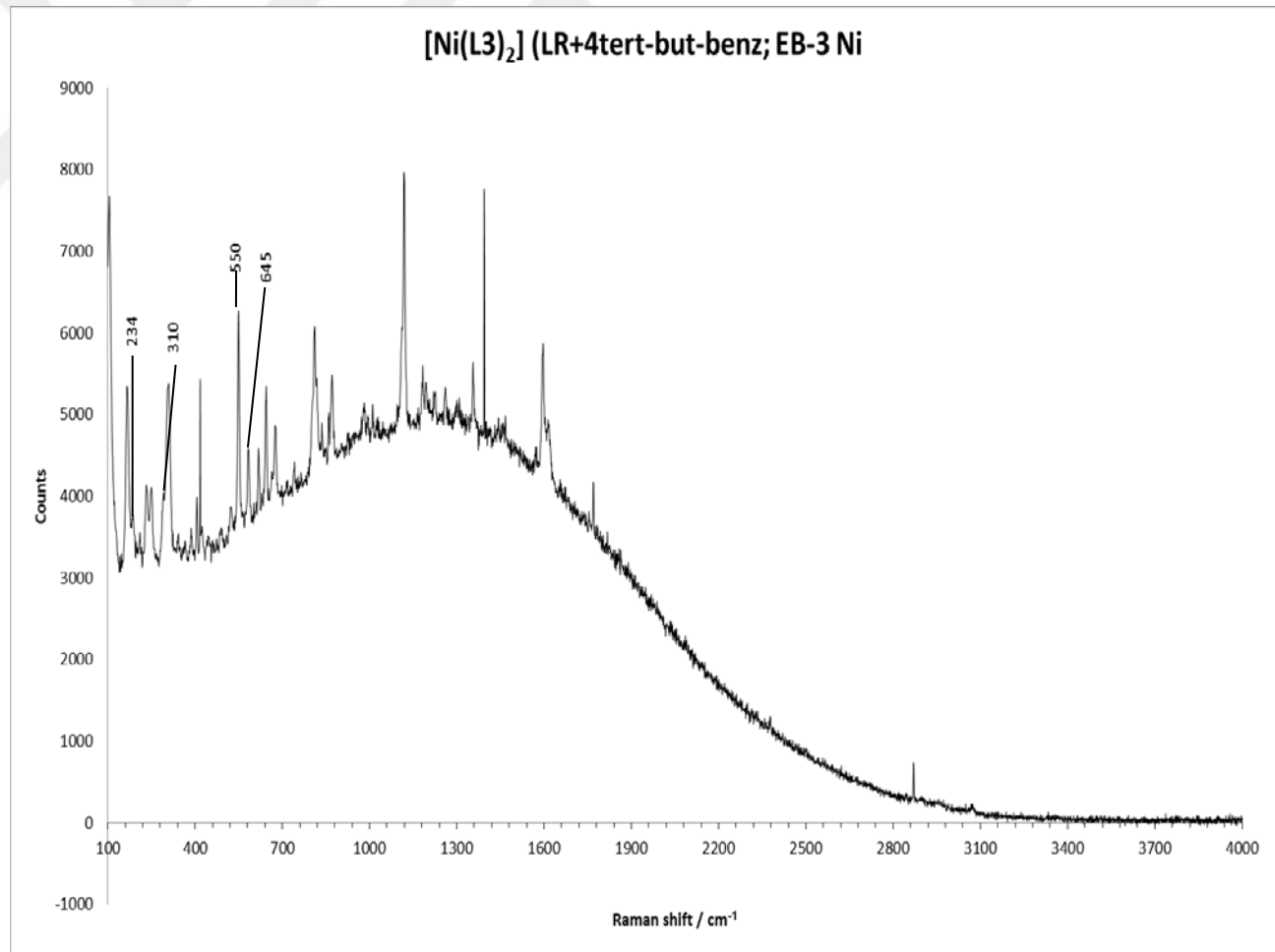
Şekil 5.20. [NH₄(L5)] ligandının Raman spektrumu.



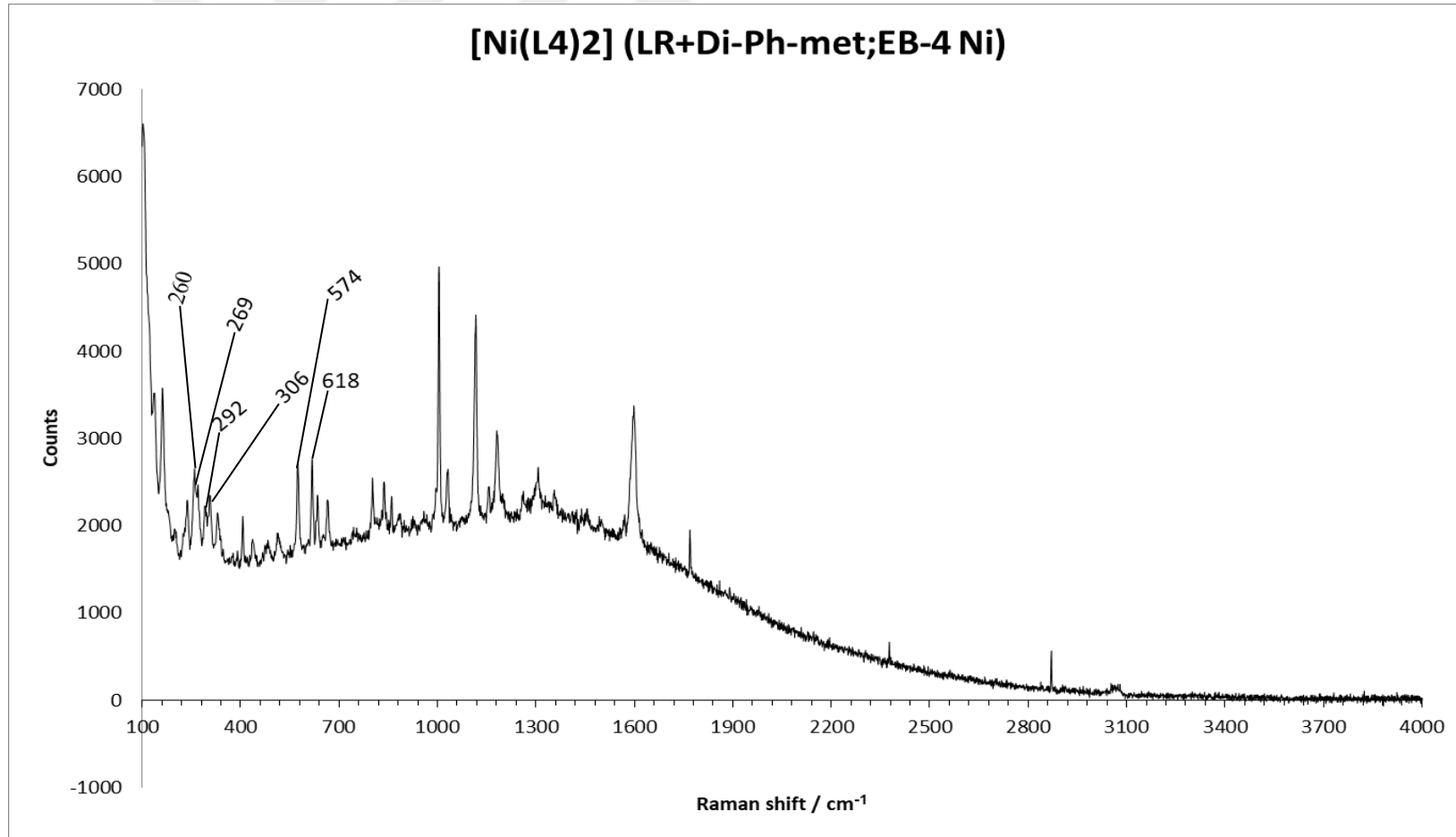
Şekil 5.21. [Ni(L1)₂] kompleksinin Raman spektrumu.



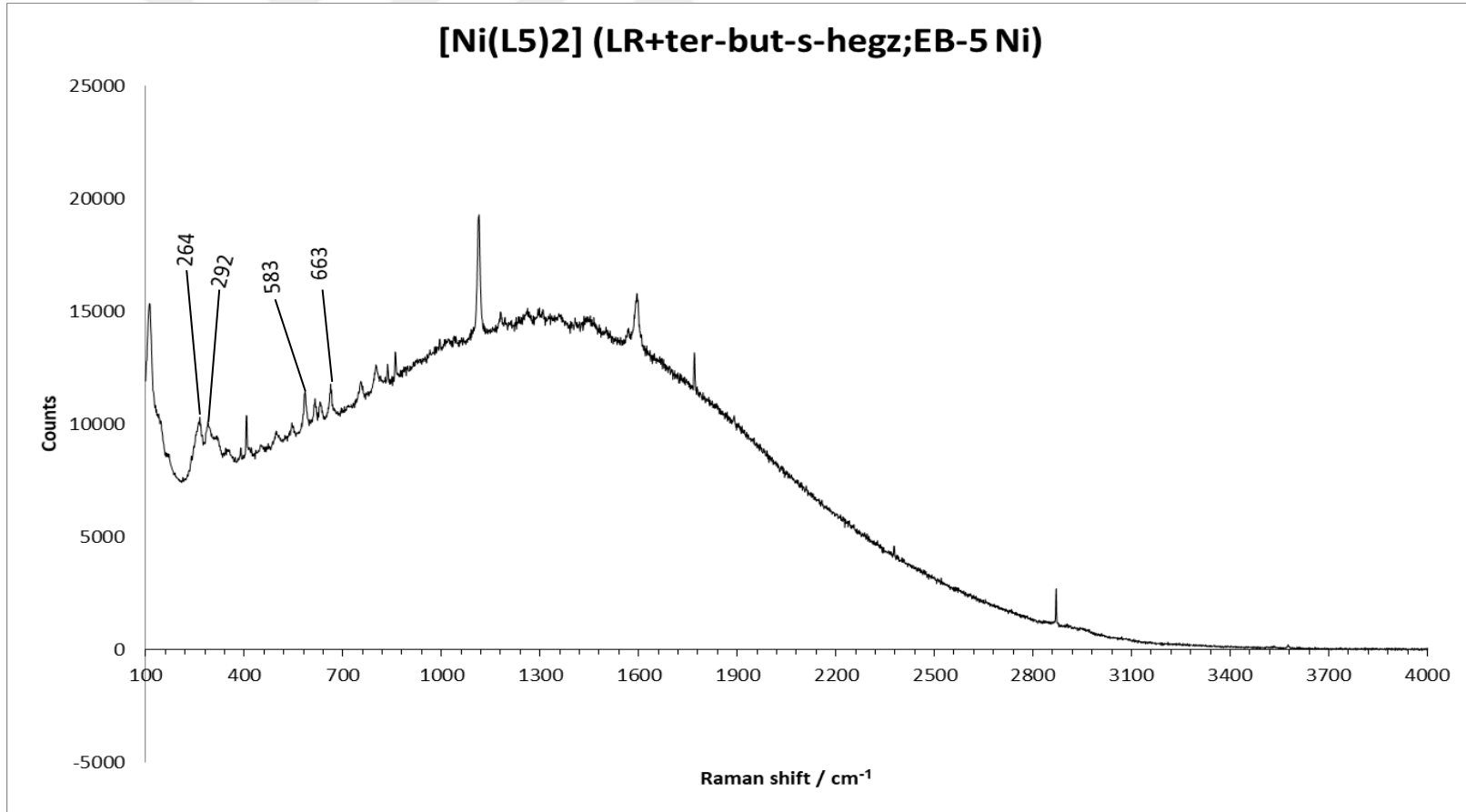
Şekil 5.22. [Ni(L2)₂] kompleksinin Raman spektrumu.



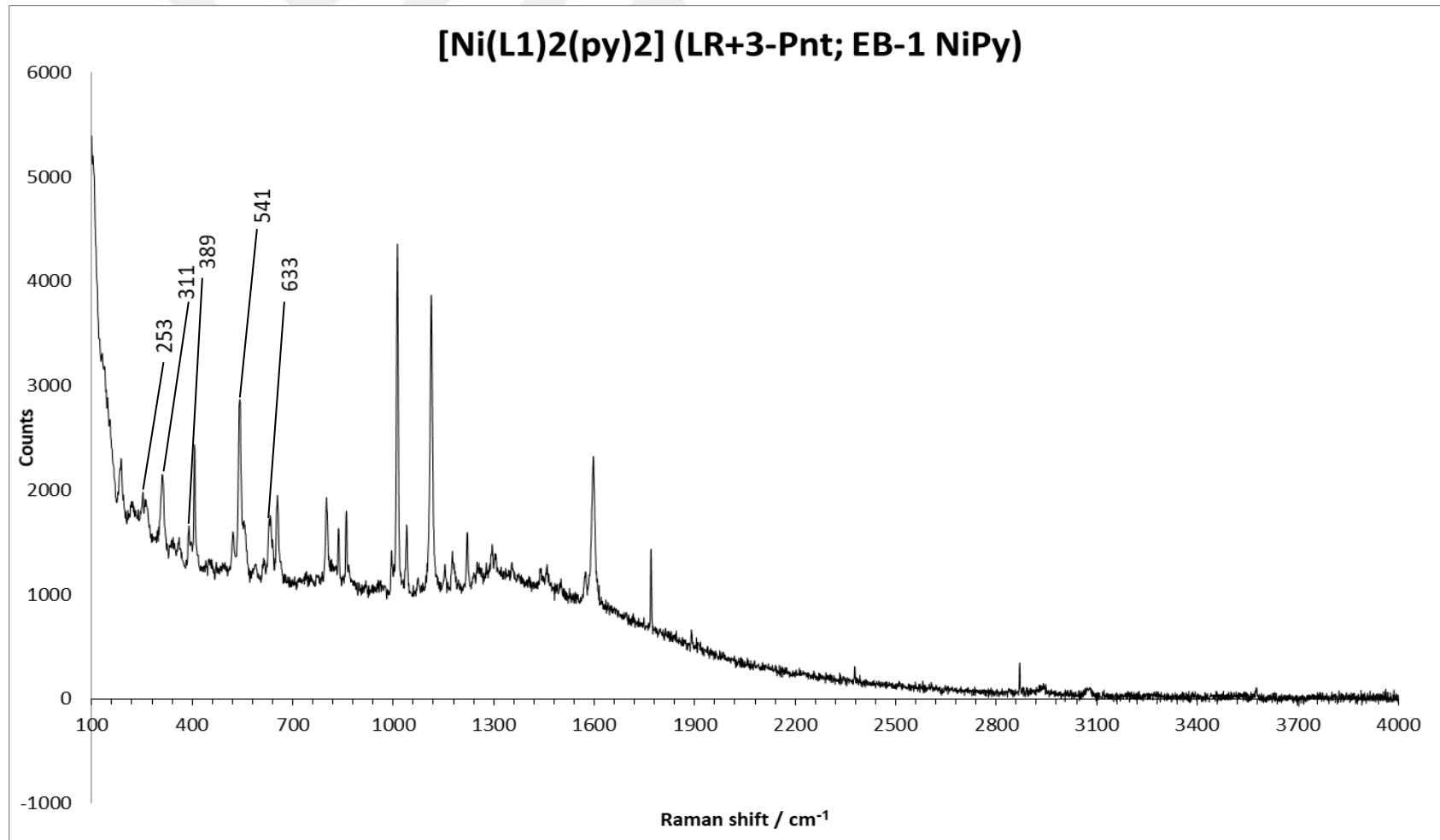
Şekil 5.23. [Ni(L3)₂] kompleksinin Raman spektrumu.



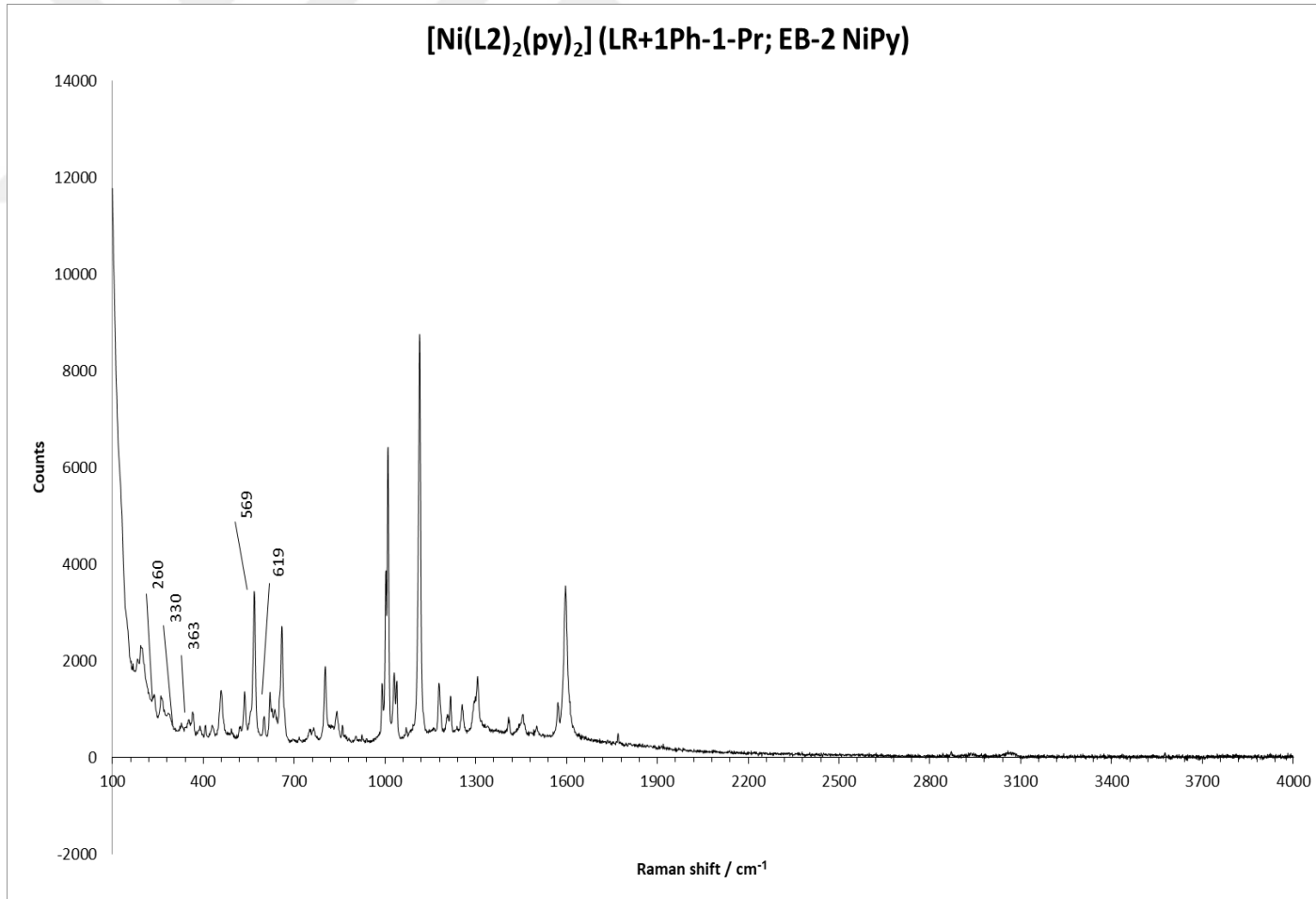
Şekil 5.24. [Ni(L4)₂] kompleksinin Raman spektrumu.



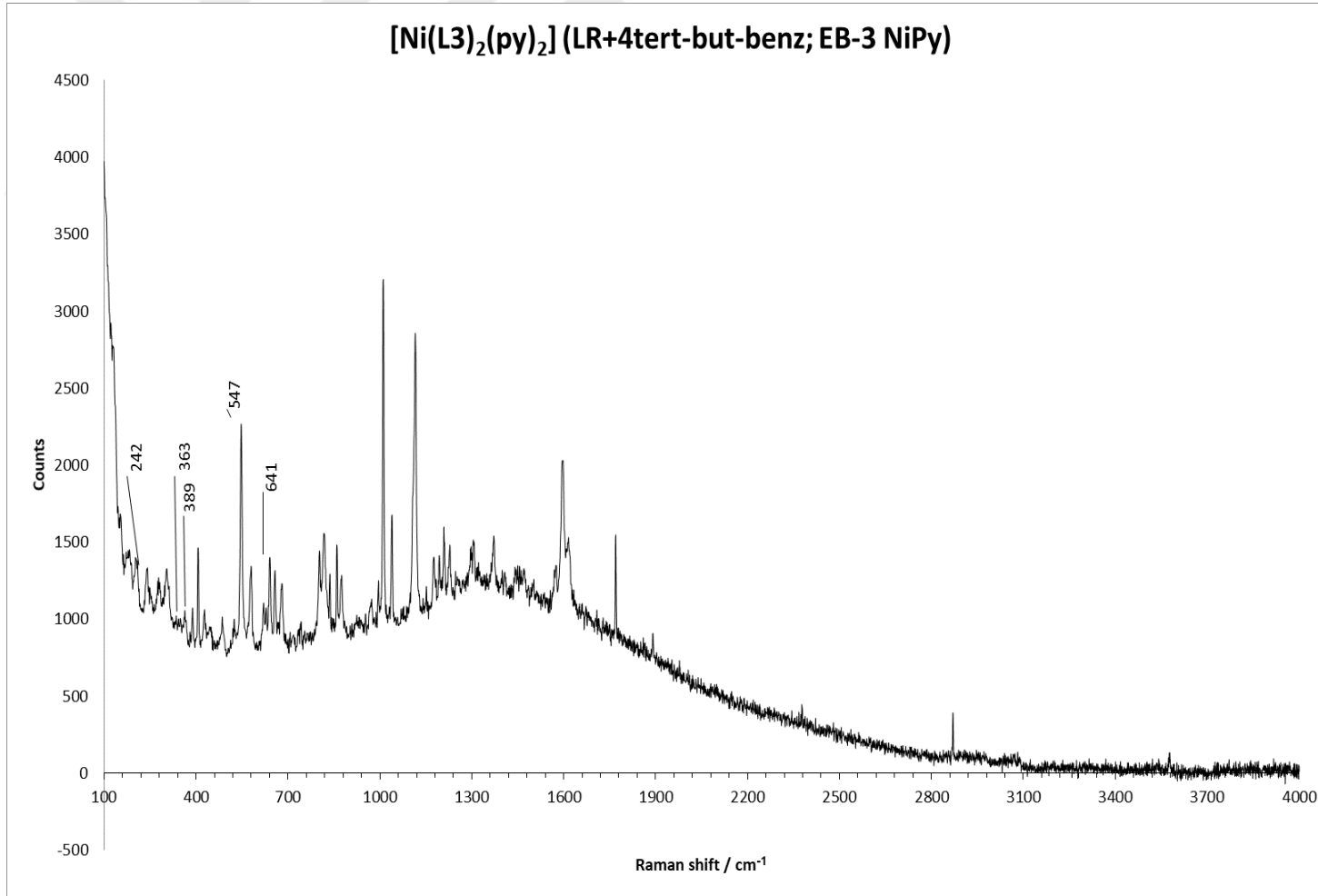
Şekil 5.25. [Ni(L5)₂] kompleksinin Raman spektrumu.



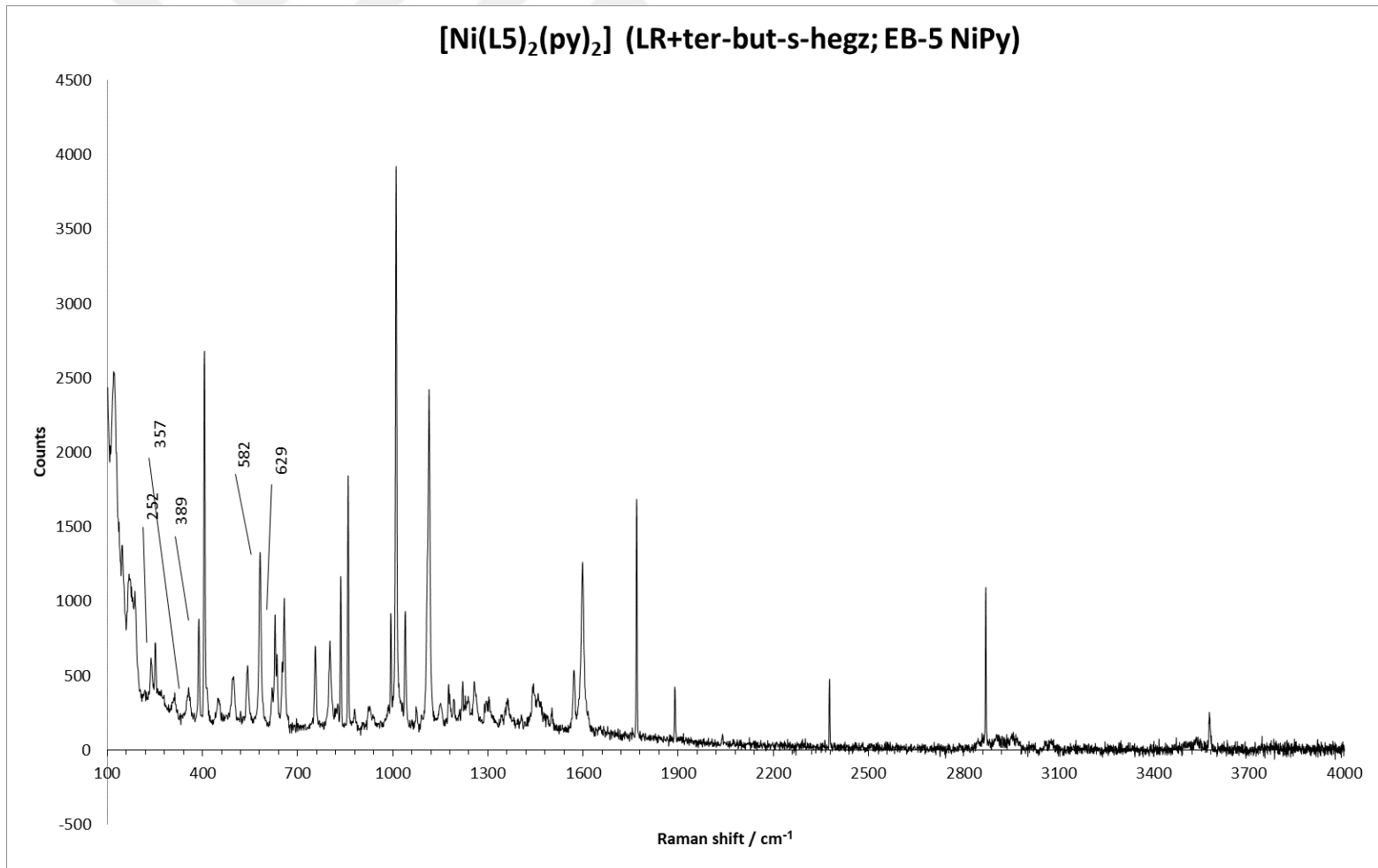
Şekil 5.26. [Ni(L1)₂(py)₂] kompleksinin Raman spektrumu.



Şekil 5.27. [Ni(L2)₂(py)₂] kompleksinin Raman spektrumu.



Şekil 5.28. [Ni(L3)₂(py)₂] kompleksinin Raman spektrumu.



Şekil 5.29. [Ni(L5)₂(py)₂] kompleksinin Raman spektrumu.

5.1.3. $[\text{NH}_4\text{Ln}]$, $[\text{Ni}(\text{Ln})_2]$ ve $[\text{Ni}(\text{Ln})_2(\text{py})_2]$ için kütle spektrum verilerinin değerlendirilmesi

Tablo 5.2.'de molekülden ayrılan türlerle ilgili veriler sunulmuştur. Bazı bileşiklerin kütle spektrumunda moleküle ait iyon pikinin veya diğer değişik türdeki piklerin beklenenden farklı çıkması, izotopların bolluğu sebebiyledir (özellikle fosfor, kükürd ve metal atomuna ait izotoplar). Ayrıca bazı komplekslerin iyonlaşma odasındaki iyonizasyon sürecinde kullanılan çözültiden (buffer solution) gelen sodyuma tutunduğu görülmüştür. Bileşiklerin yapısından değişik grupların ayrılmasıyla oluşan bazı piklerin, iyonlaşma sürecinde iyonlaşma odasında oluşan değişik türlerin birleşmelerinden kaynaklı olduğunu söyleyebiliriz.

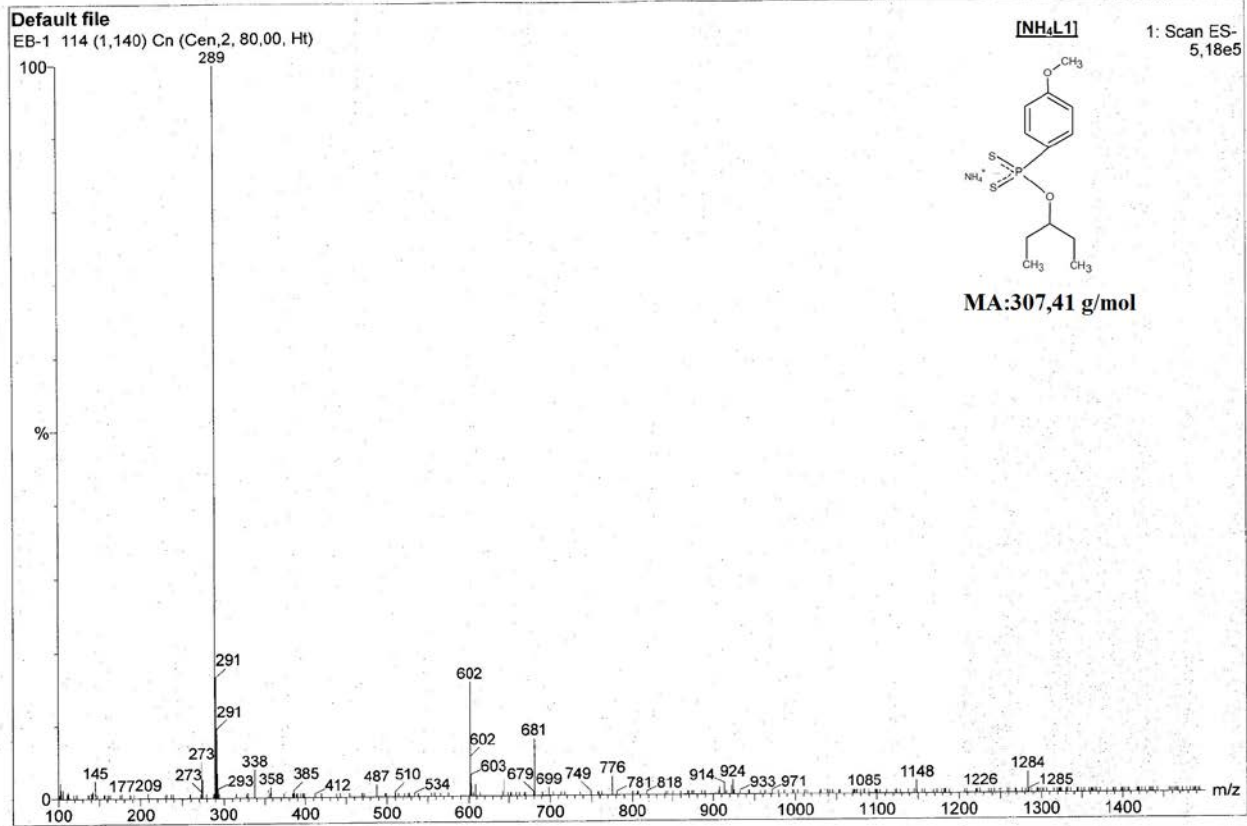
Ligandlarda molekül iyon pikleri bileşiğin yapısından katyonik grubun (amonyum iyonunun) ayrılmasıyla ($[\text{M}-\text{NH}_4]$) görülmüştür. $[\text{Ni}(\text{L}_4)_2]$ kompleksi hariç karedüzlem yapıdaki nikel komplekslerinde molekül iyon piki görülmüştür. $[\text{Ni}(\text{L}_5)_2]$ molekül iyon pikinde kompleksin yapısına sodyum tutunması azda olsa gözlemlenmiştir. $[\text{Ni}(\text{L}_3)_2]$ hariç komplekslerde temel pik, iyonlaşma sürecinde değişik grupların birbirine tutunmasıyla oluşan türler olarak spektrumda çıkmıştır.

$[\text{Ni}(\text{Ln})_2(\text{py})_2]$ serisinde, $[\text{Ni}(\text{L}_2)_2(\text{py})_2]$ kompleksinde molekül iyon piki zayıf da olsa görülmüştür. Nikel piridin komplekslerinin tümünde 1 mol piridinin ayrılmasıyla oluşan yapılar görülmüştür. $[\text{Ni}(\text{L}_2)_2(\text{py})_2]$ kompleksinde temel pik molekülün yapısından 1 mol piridinin ayrılmasıyla oluşmaktadır. $[\text{Ni}(\text{L}_2)_2(\text{py})_2]$, $[\text{Ni}(\text{L}_4)_2(\text{py})_2]$ ve $[\text{Ni}(\text{L}_5)_2(\text{py})_2]$ komplekslerinde molekülden 2 mol piridinin ayrılmasıyla oluşan m/z piklerine rastlanılmıştır. Kütle spektrumu verileri benzer yapılarla uyum içerisindedir [51-54]

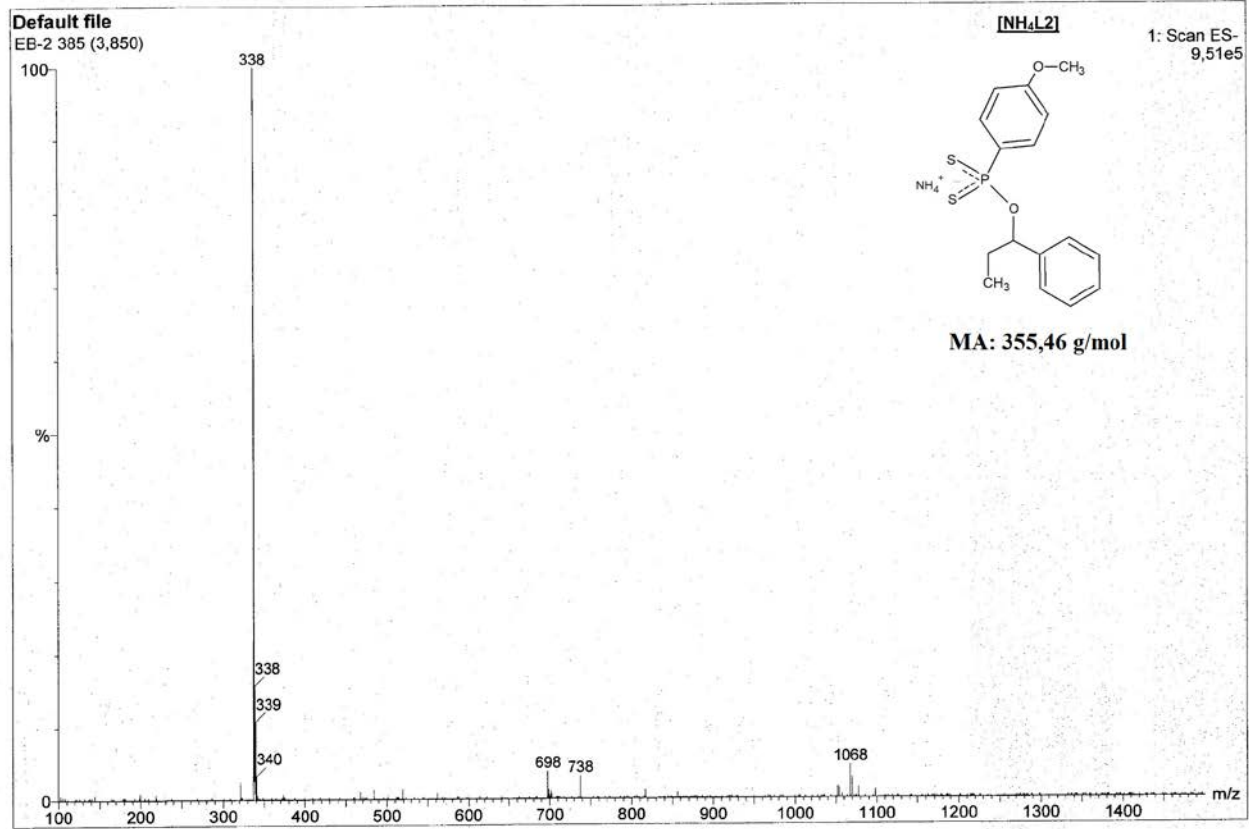
Bileşiklere ait kütle spektrumları Şekil 5.30-5.44'da verilmiştir.

Tablo 5.2. Komplekslerin kütle spektrumuna ait verileri.

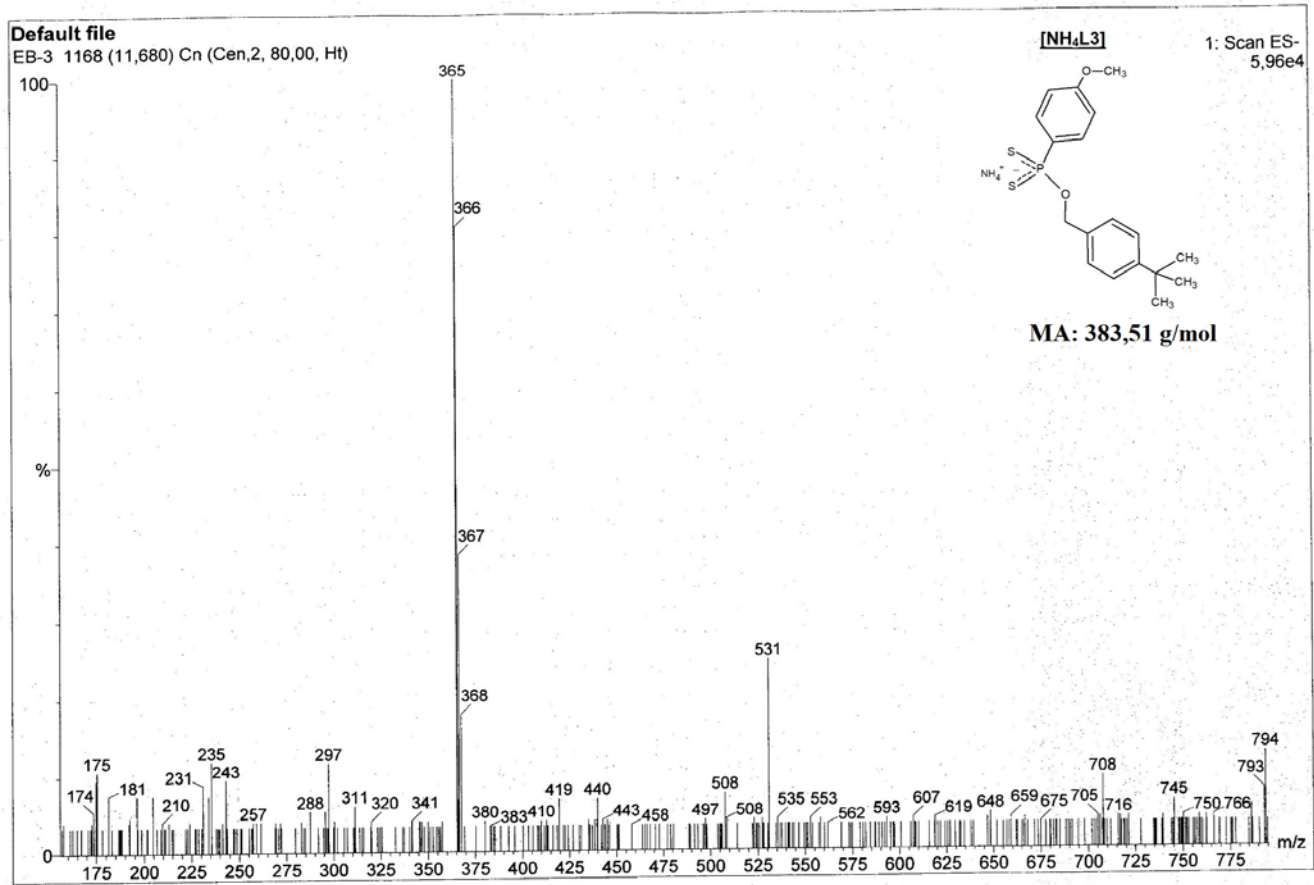
[M] ⁺	m/z % 100 Intensity	[M] ⁺ ayrılan gruplar					
		[M + NiLn] ⁺	[M-Ln] ⁺	[M-Py] ⁺	[M-2Py] ⁺	[M-(Py + Ln)] ⁺	[M-(2Py + Ln)] ⁺
[Ni(L1) ₂] 637.2; 18%	985.2; 100 %	-	-	-	-	-	-
[Ni(L2) ₂] 733.3; 18%	185.3, [NiPS ₃] ⁺ ; 100%	1129.2; 62%	-	-	-	-	-
[Ni(L3) ₂] 789,3; 43%	423.1, [Ni(L3)] ⁺ ; 100%	1213.2; 54%	423.1, [Ni(L3)] ⁺ ; 100%	-	-	-	-
[Ni(L4) ₂]-	111.1, [PS ₂ O] ⁺ ; 100%	-	444.1, [Ni(L4)] ⁺ ; 14%	-	-	-	-
[Ni(L5) ₂] ^{774.7, [M+Na]⁺, 2%}	110.7, [PS ₂ O] ⁺ ; 100%	1190.6; 9%	-	-	-	-	-
[Ni(L1) ₂ (py) ₂]-	144.0 ([NiS ₂ +Na] ⁺ , 100% -	-	-	716.9; 38%	-	-	-
[Ni(L2) ₂ (py) ₂] 891.5; 8%	395.6, [M-((L2)+2Py)]; 100%	-	-	812.8; 81%	735.7; 15%	-	395.6; 100%
[Ni(L3) ₂ (py) ₂]-	423.7, [M-((L3)+2Py)] ⁺ , 100%	-	-	-	-	505.8; 98%	423.7; 100%
[Ni(L4) ₂ (py) ₂]-	217.2, [NiPS ₄] ⁺ ; 100%	-	-	908.7; 21%	829.6; 8%	523.3; 8%	-
[Ni(L5) ₂ (py) ₂]-	185.5, [NiPS ₃] ⁺ ; 100%	-	-	853.3; 7%	773.7; 8%	497.7; 91%	-



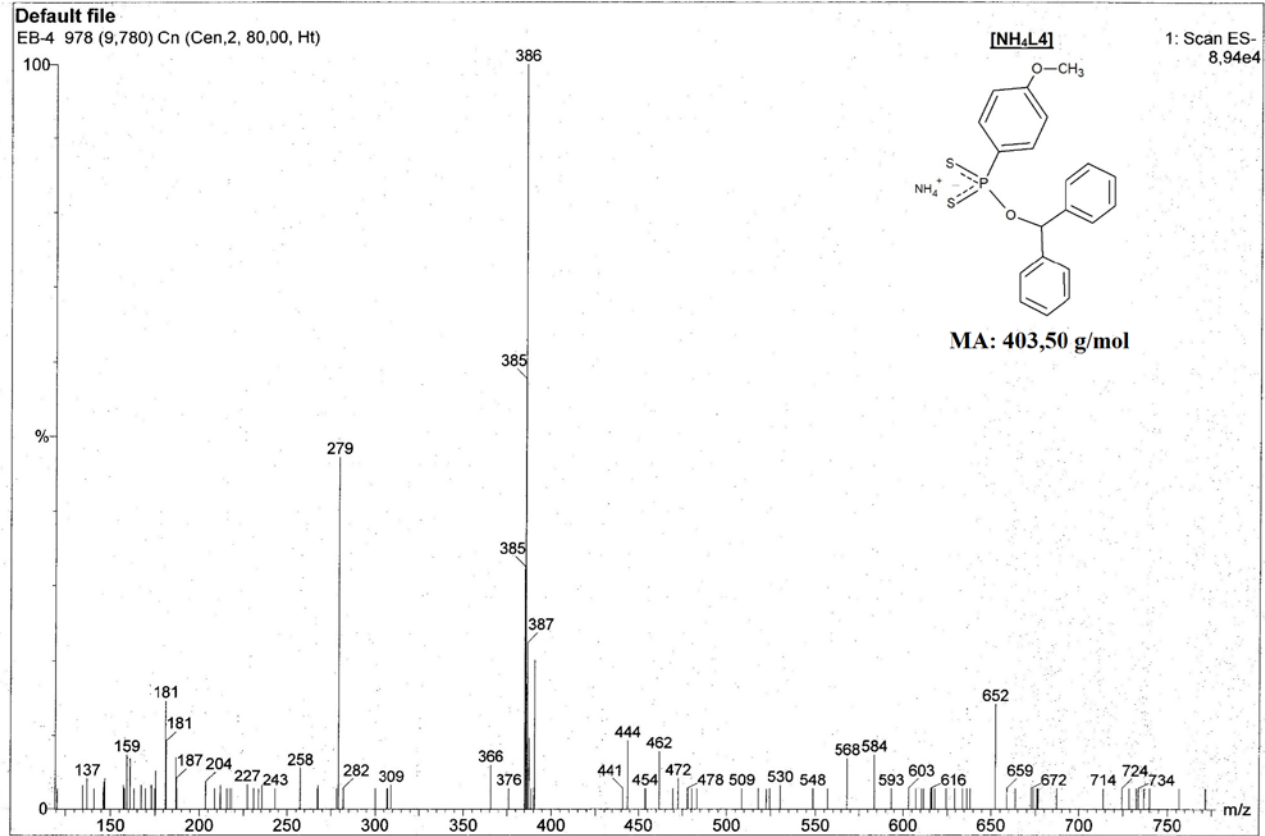
Şekil 5.30. [NH₄(L1)] ligandına ait kütle spektrumu.



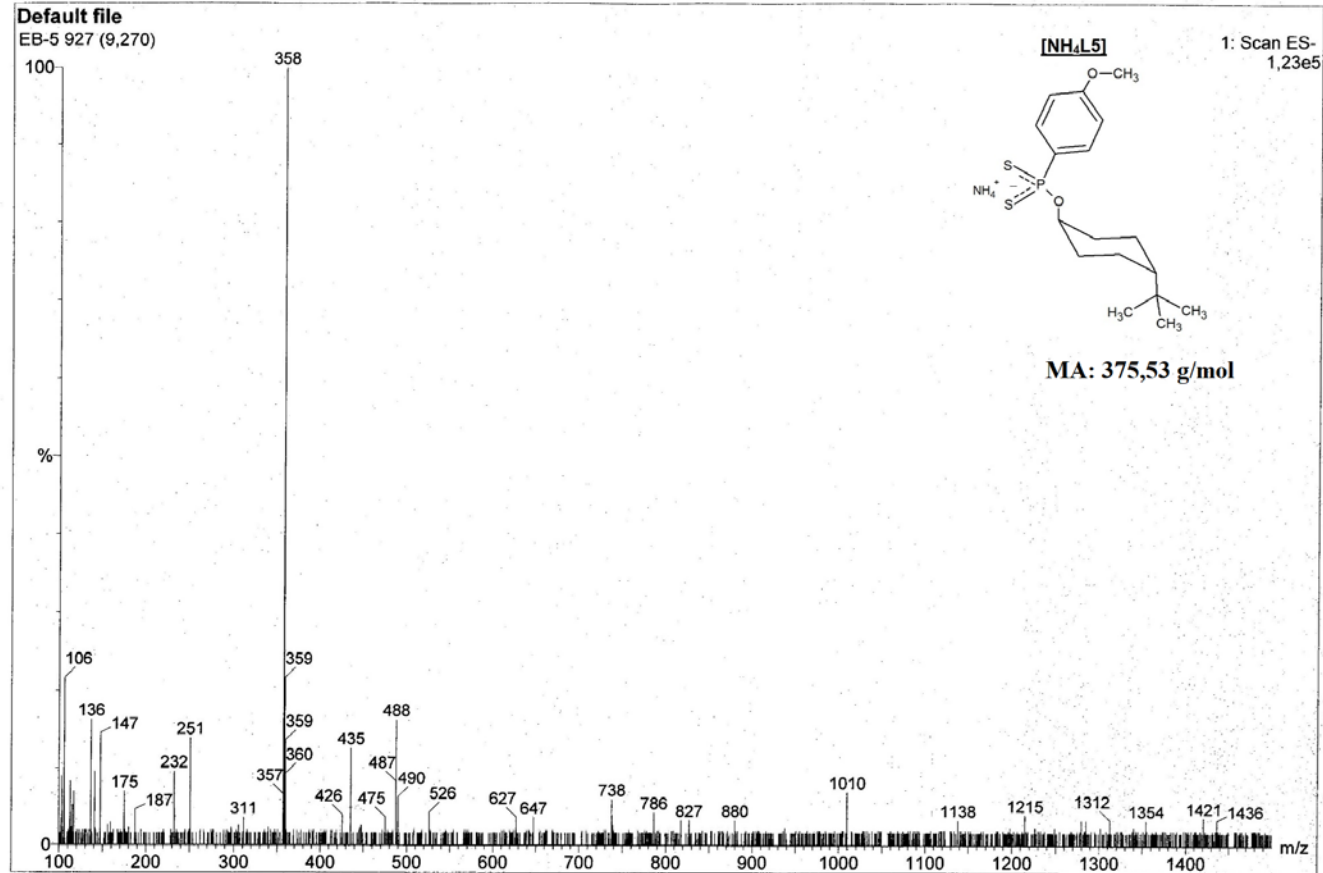
Şekil 5.31. [NH₄(L2)] ligandına ait kütle spektrumu.



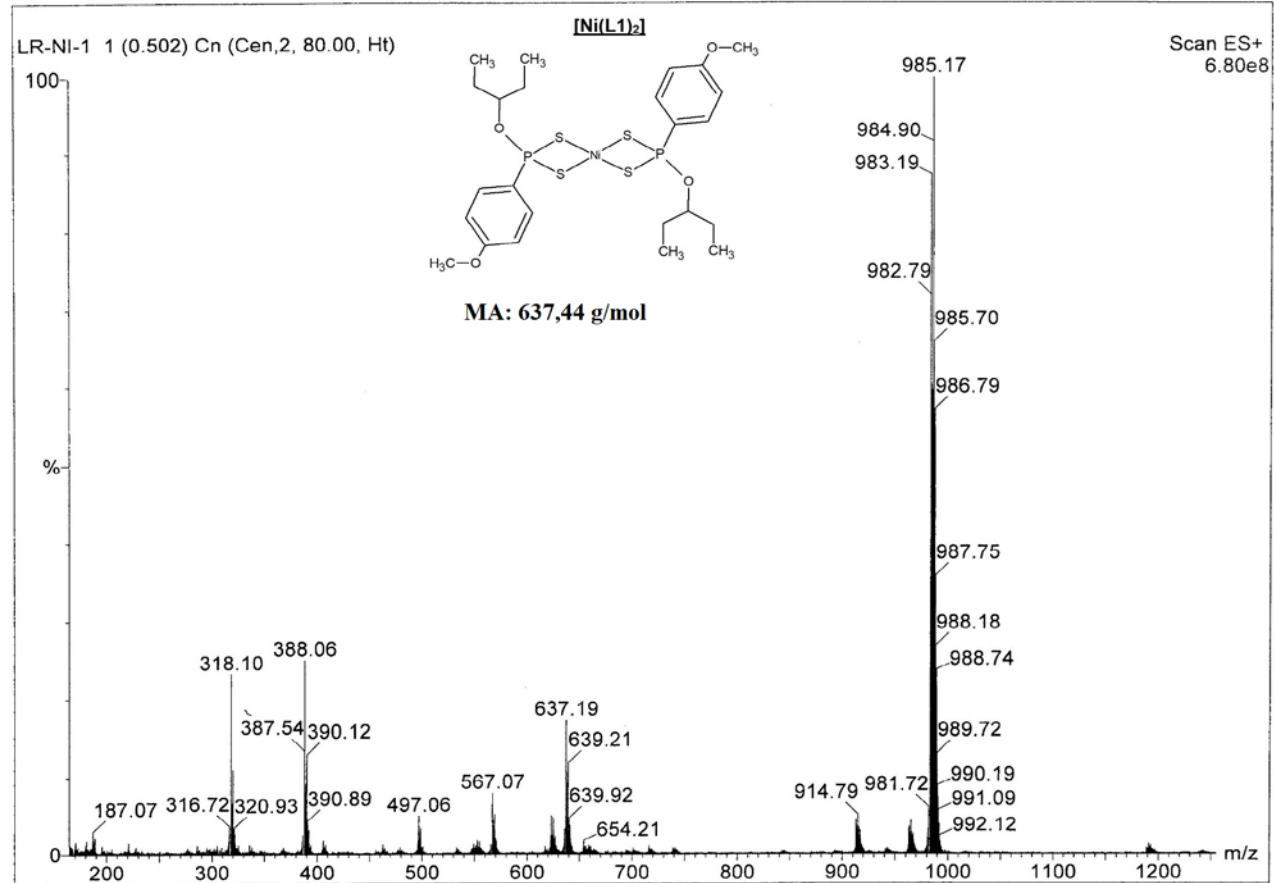
Şekil 5.32. [NH₄(L3)] ligandına ait kütle spektrumu.



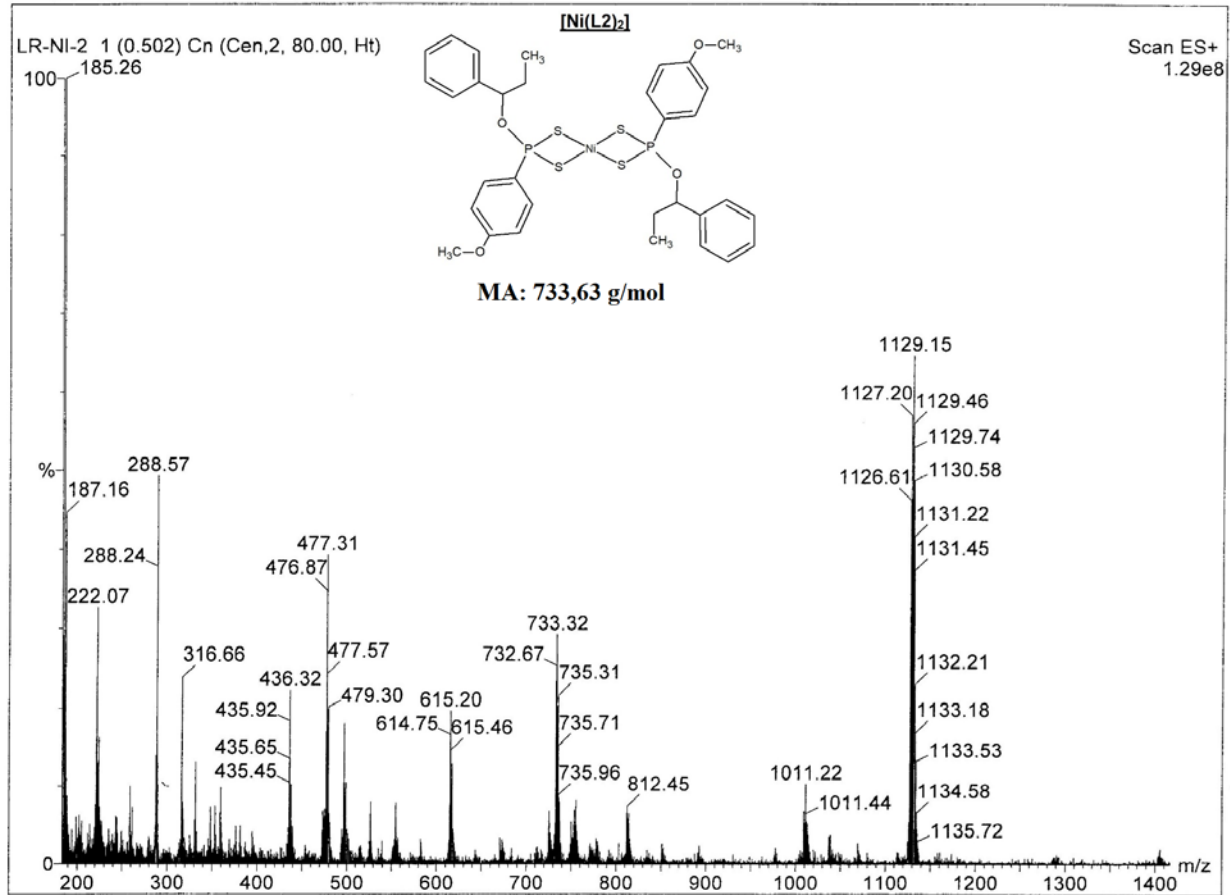
Şekil 5.33. [NH₄(L4)] ligandına ait kütle spektrumu.



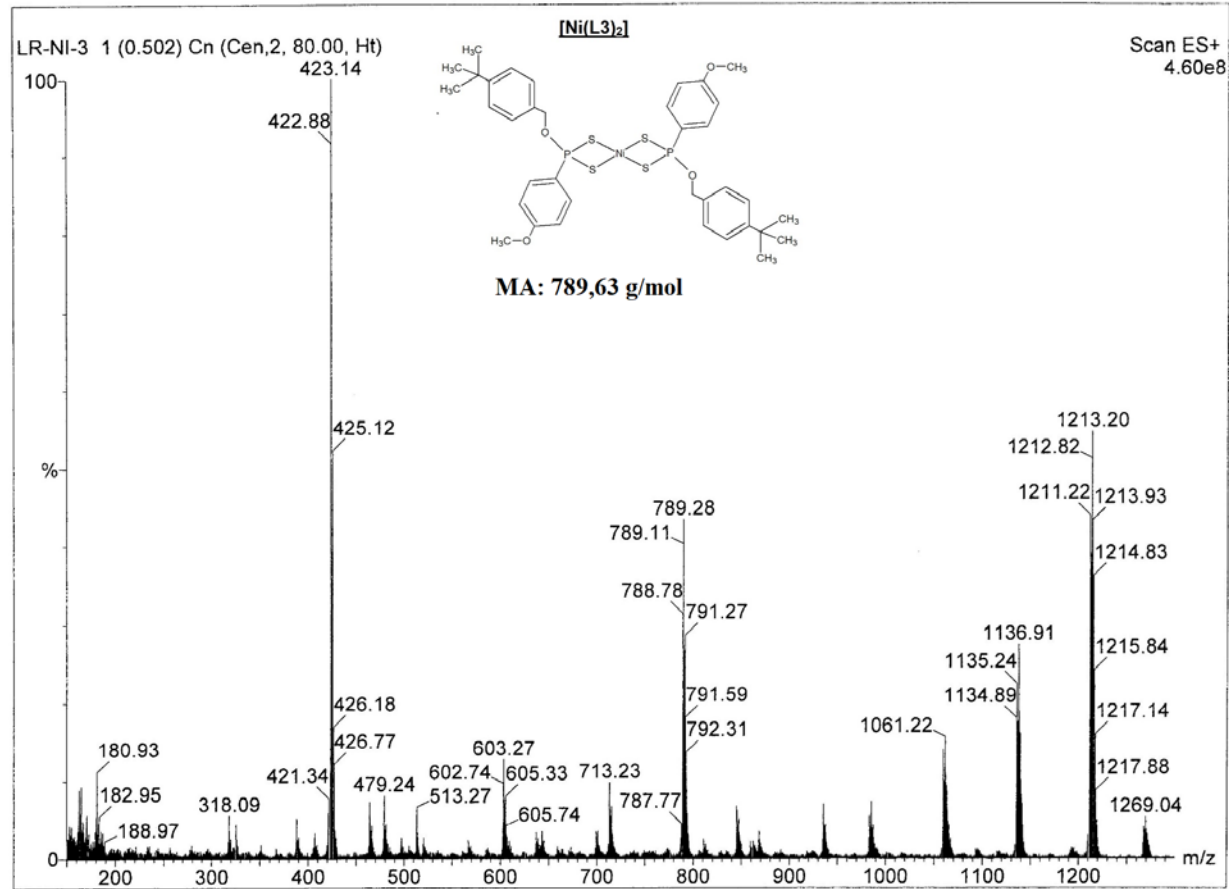
Şekil 5.34. [NH₄(L5)] ligandına ait kütle spektrumu.



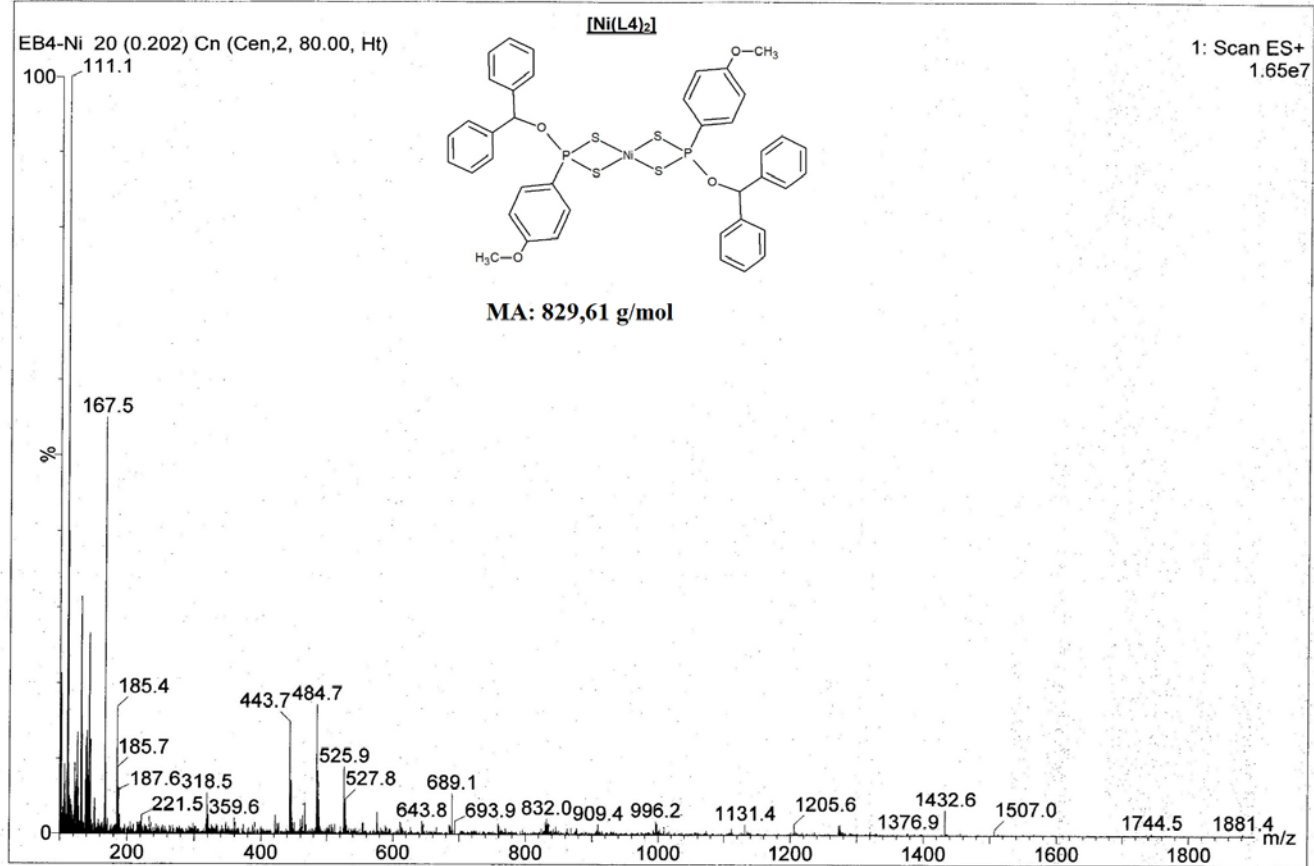
Şekil 5.35. [Ni(L1)₂] kompleksine ait kütle spektrumu.



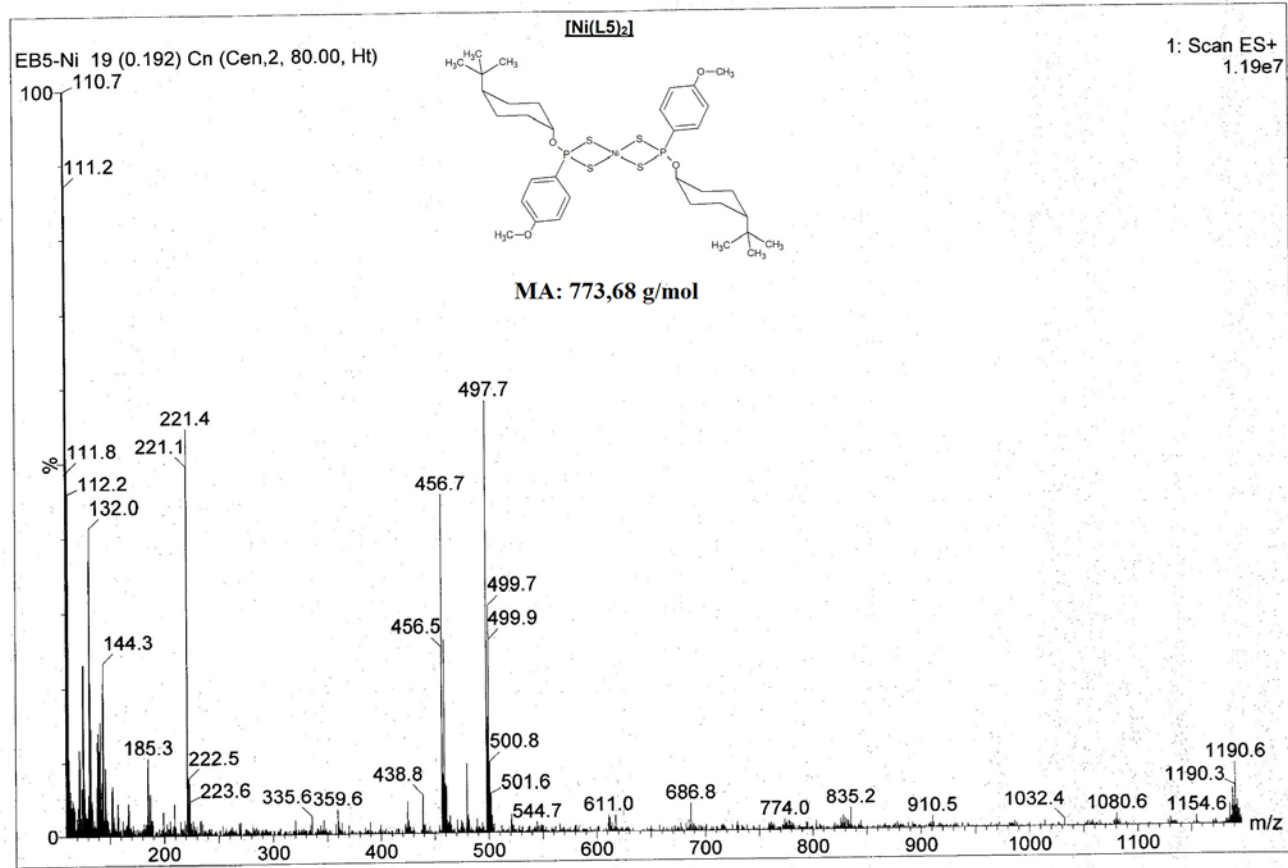
Şekil 5.36. [Ni(L2)₂] kompleksine ait kütle spektrumu.



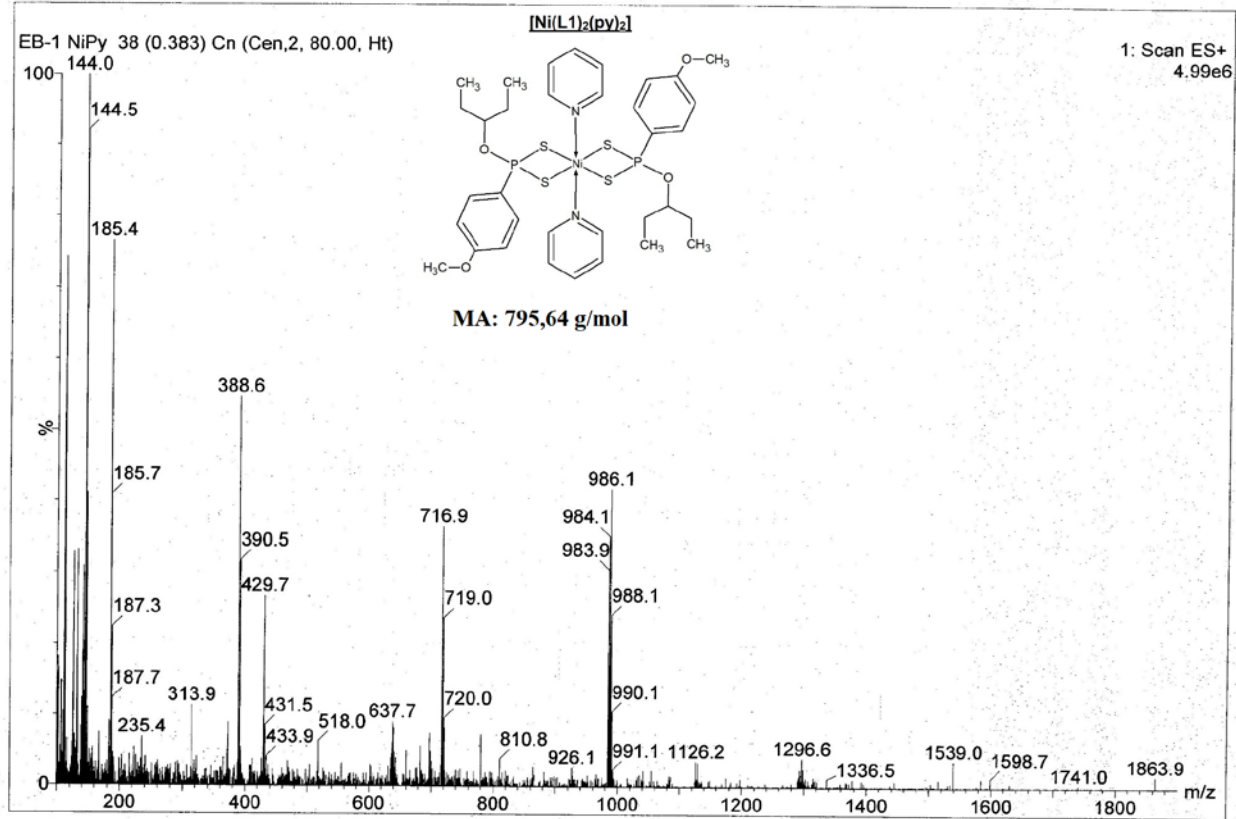
Şekil 5.37. [Ni(L3)₂] kompleksine ait kütle spektrumu.



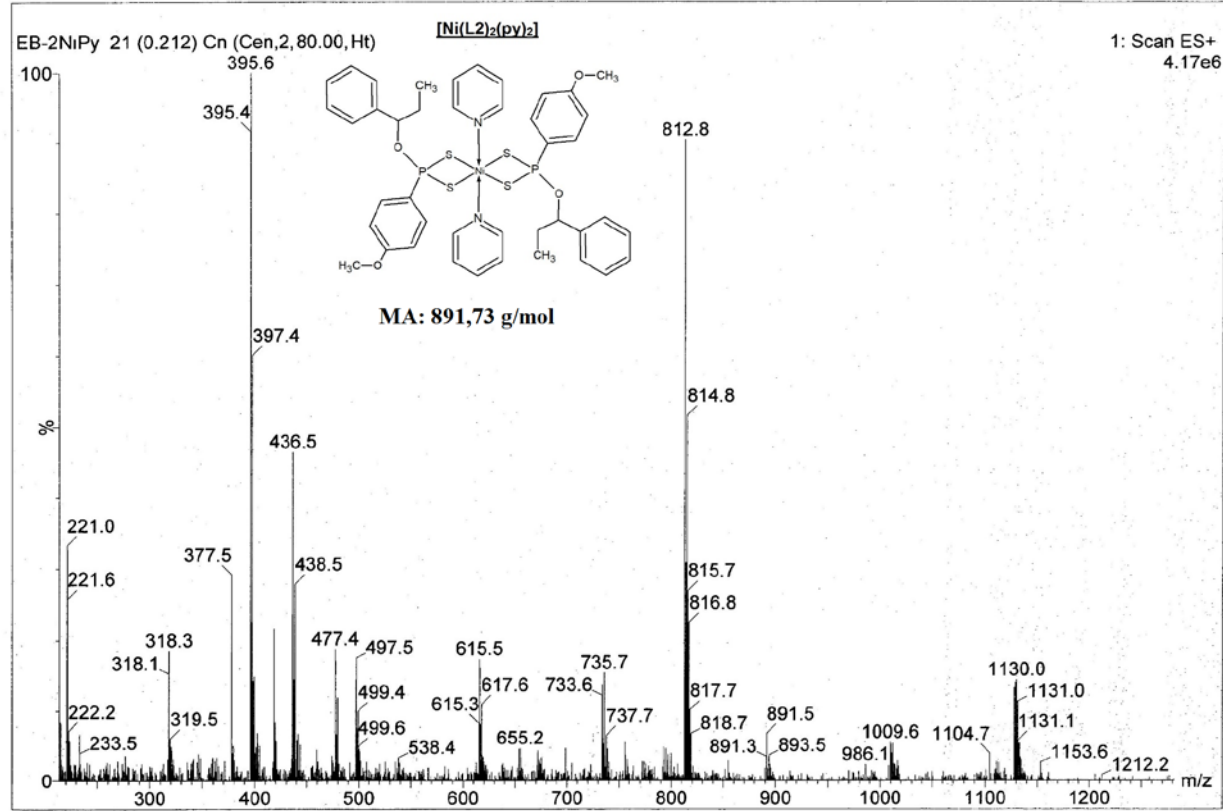
Şekil 5.38. [Ni(L4)₂] kompleksine ait kütle spektrumu.



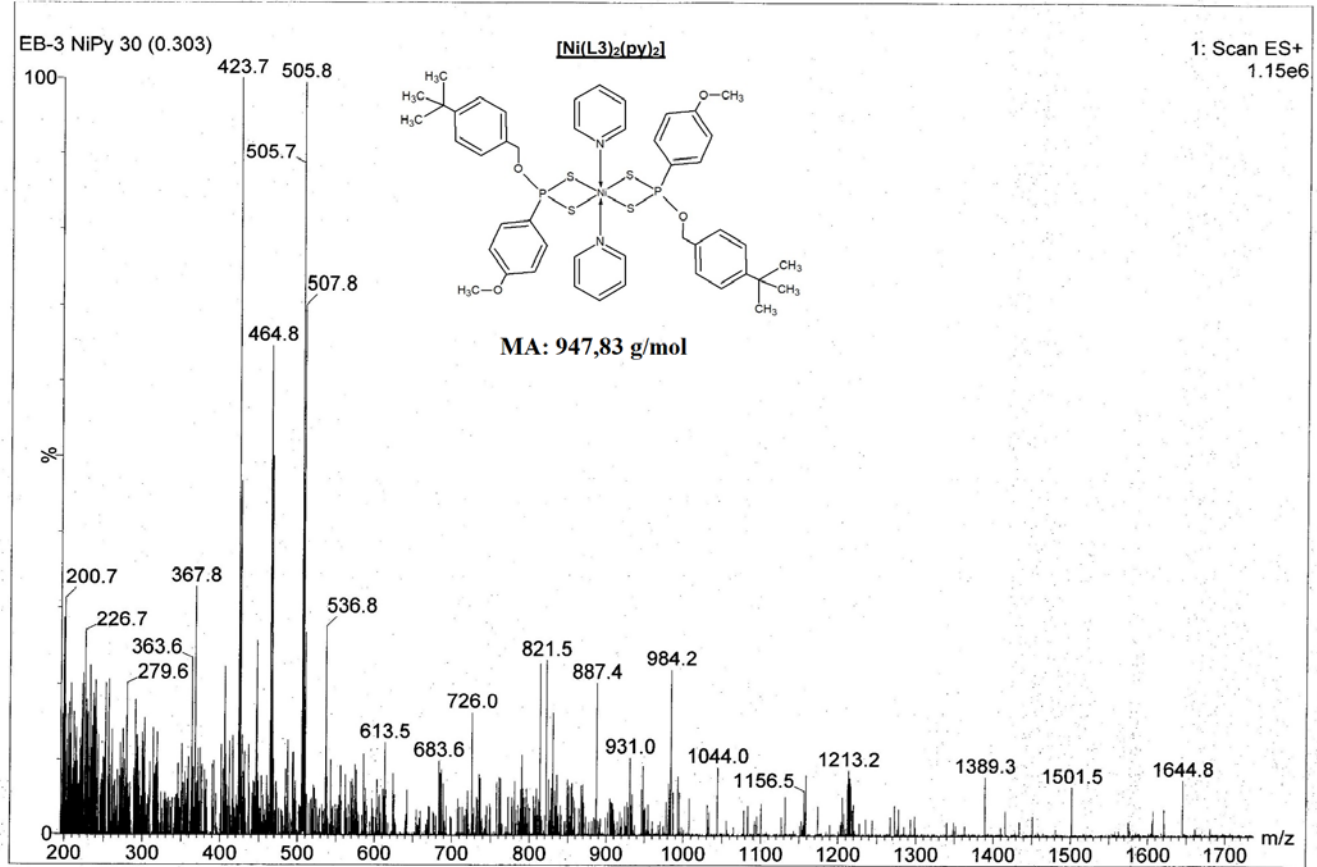
Şekil 5.39. [Ni(L5)₂] kompleksine ait kütle spektrumu.



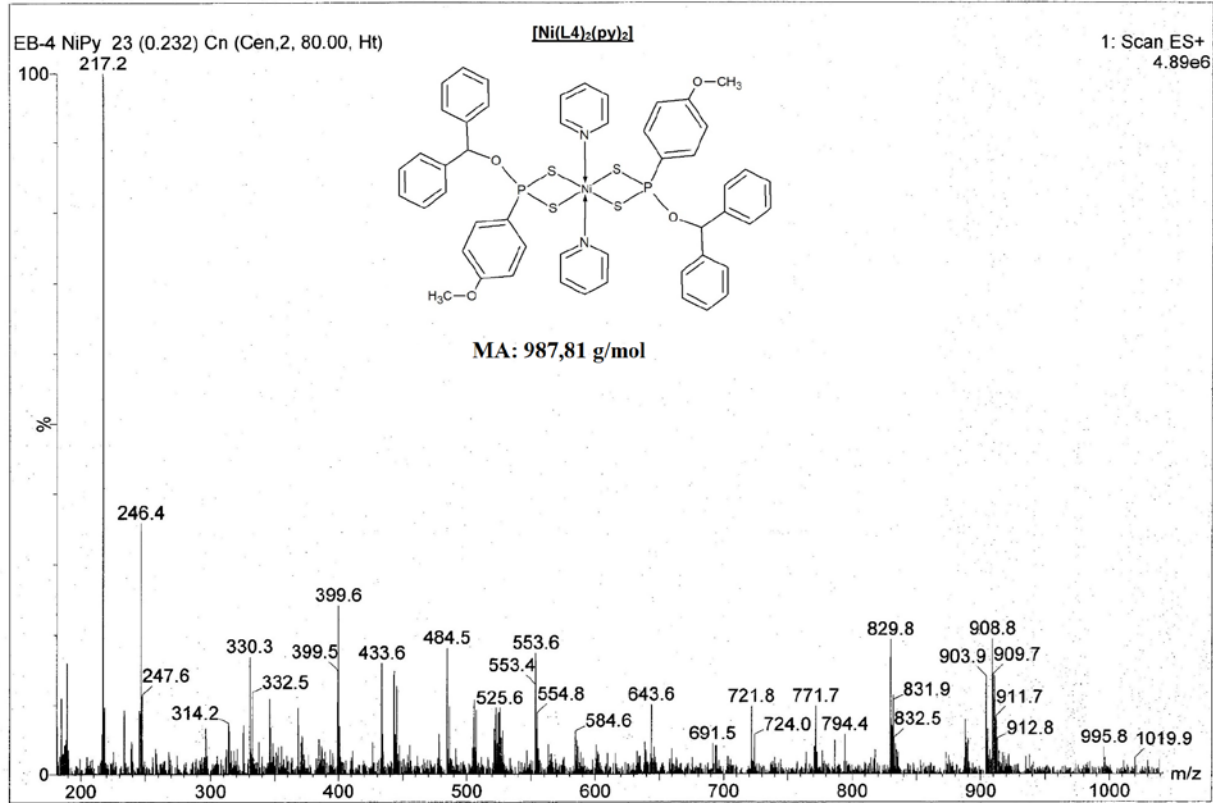
Şekil 5.40. [Ni(L1)₂(py)₂] kompleksine ait kütle spektrumu.



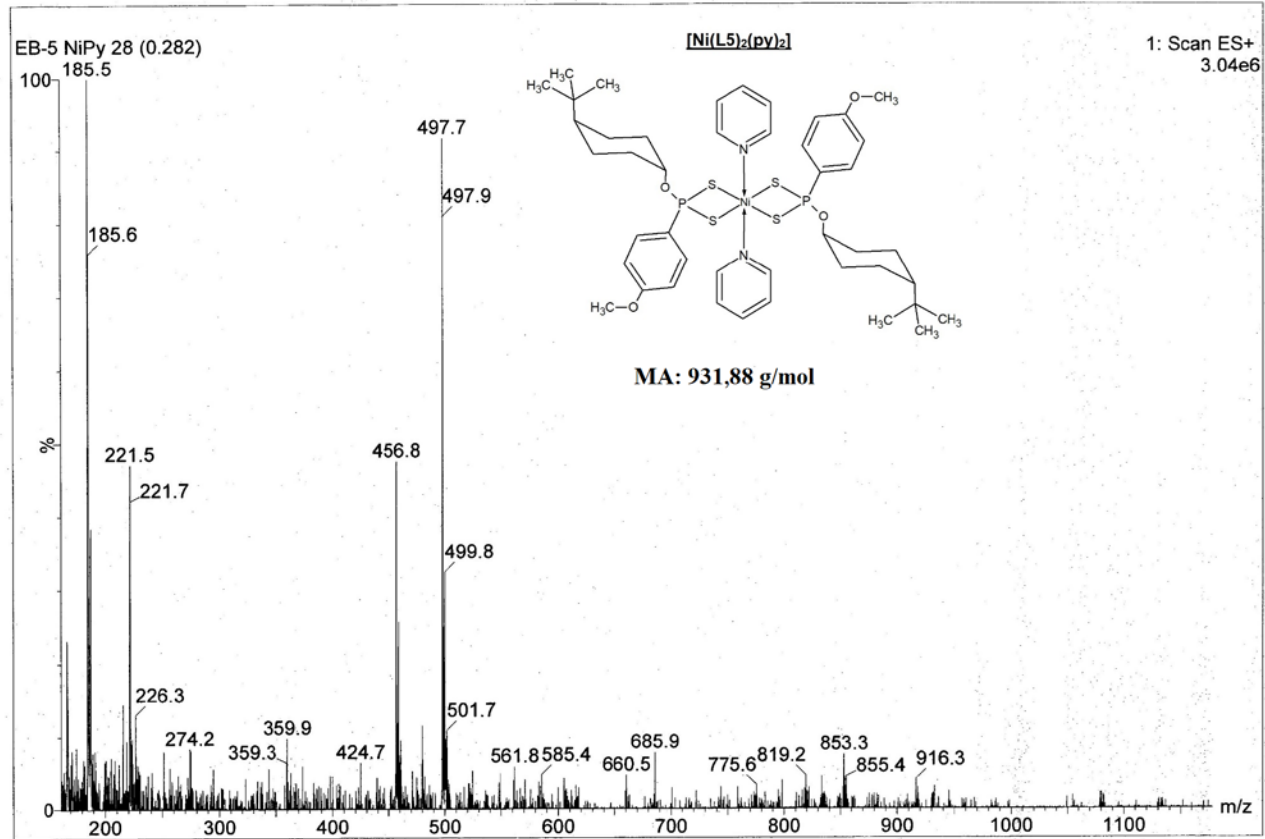
Şekil 5.41. $[\text{Ni}(\text{L}2)_2(\text{py})_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu.



Şekil 5.42. [Ni(L3)₂(py)₂] kompleksine ait kütle spektrumu.



Şekil 5.43. [Ni(L4)₂(py)₂] kompleksine ait kütle spektrumu.

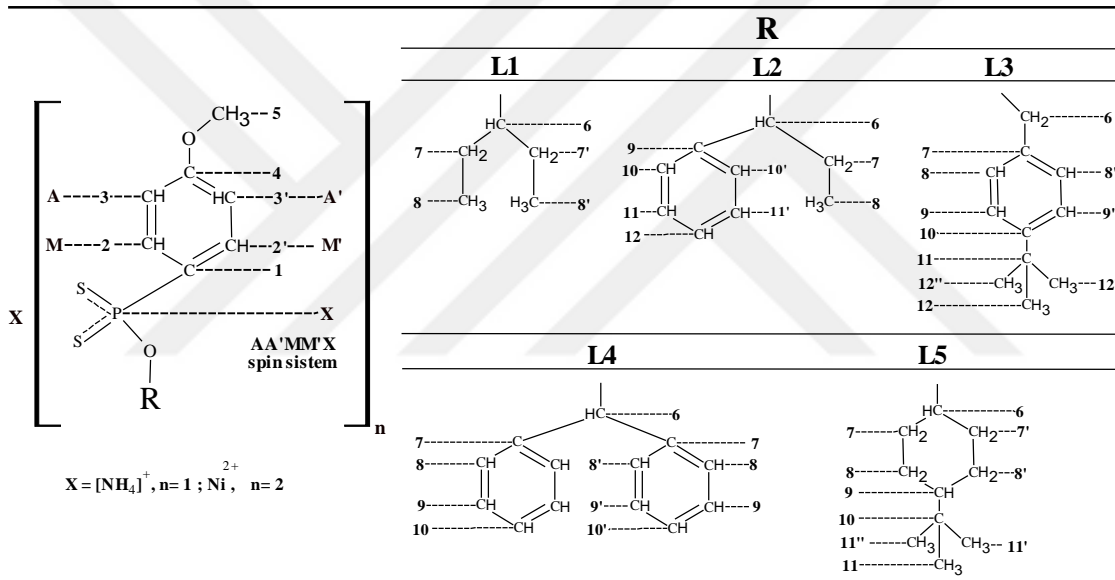


Şekil 5.44. [Ni(L5)₂(py)₂] kompleksine ait kütle spektrumu.

5.1.4. $[\text{NH}_4\text{Ln}]$, $[\text{Ni}(\text{Ln})_2]$ ve $[\text{Ni}(\text{Ln})_2(\text{py})_2]$ NMR spektrumlarının değerlendirilmesi

NMR spektrumları ölçümlerinde, ligandlar için NMR çözücüsü D_2O kullanılmıştır. Komplekslerde ise CDCl_3 kullanılmıştır. ^{13}C -NMR ve ^{31}P -NMR analizleri proton etkileşimsiz olarak yapılmıştır. Spektrumlarda kimyasal kayma “ δ ” ppm olarak; yarıлма sabiti J değerleri ise Hz biriminde verilmiştir. Nikel-piridin kompleksleri ($[\text{Ni}(\text{Ln})_2(\text{py})_2]$) paramanyetik özellikte olmalarından dolayı, NMR spektrumları alınamamıştır.

Ligand ve komplekslerde ölçülen ^1H -, ^{13}C -, ve ^{31}P -NMR değerleri, benzer yapılarla uyum içerisindedir [29,30,55,56]. NMR sinyallerinin yorumlarında kullanılan numaralandırma sistemi Şekil 5.45’de verilmiştir.



Şekil 5.45. Bileşikler için atomların numaralandırılmış yapısı.

5.1.4.1. ^1H -NMR Spektrumlarının değerlendirilmesi

Bileşiklerde anisol grubundaki aromatik halkadaki protonların hem fosfor hem de komşu protonlar tarafından ikilinin ikilisi şeklinde yarılmaktadır. Bu durum ^1H -NMR spektrumlarının AA'MM'X spin sistemi ile uyumlu olduğunu göstermektedir (Şekil 5.45.).

Ligandlarda, metoksi grubunun bağlı olduğu aromatik halkada, fosfora göre *orto*-pozisyonundaki protonların fosfor tarafından 3 bağ öteden yarıma sabiti yaklaşık ($^3J_{\text{PH}}$) ~13 Hz civarında çıkmaktadır. Bu değer nikel komplekslerinde $^3J_{\text{PH}} \sim 14.00$ Hz civarındadır. *meta*- pozisyonundaki protonların fosfor tarafından 4 bağ öteden yarıma sabiti ise ligandlarda

$^4J_{\text{PH}} = 2.13 \text{ Hz}$ ($\delta = 6.89 \text{ ppm}$)'dir. $[\text{Ni}(\text{L}2)_2]$ kompleksinde bu değer $^4J_{\text{PH}} \sim 2.70 \text{ Hz}$ civarında iken komplekslerde $^4J_{\text{PH}} \sim 3 \text{ Hz}$ civarındadır.

$[\text{NH}_4\text{L}2]$ ligandında C7'ye bağlı protonlar diastereotopik özellik gösterdiğini spektrumda net olarak görölmektedir. Bu özellik liganda ait karedüzlem nikel kompleksinde de görölmektedir.

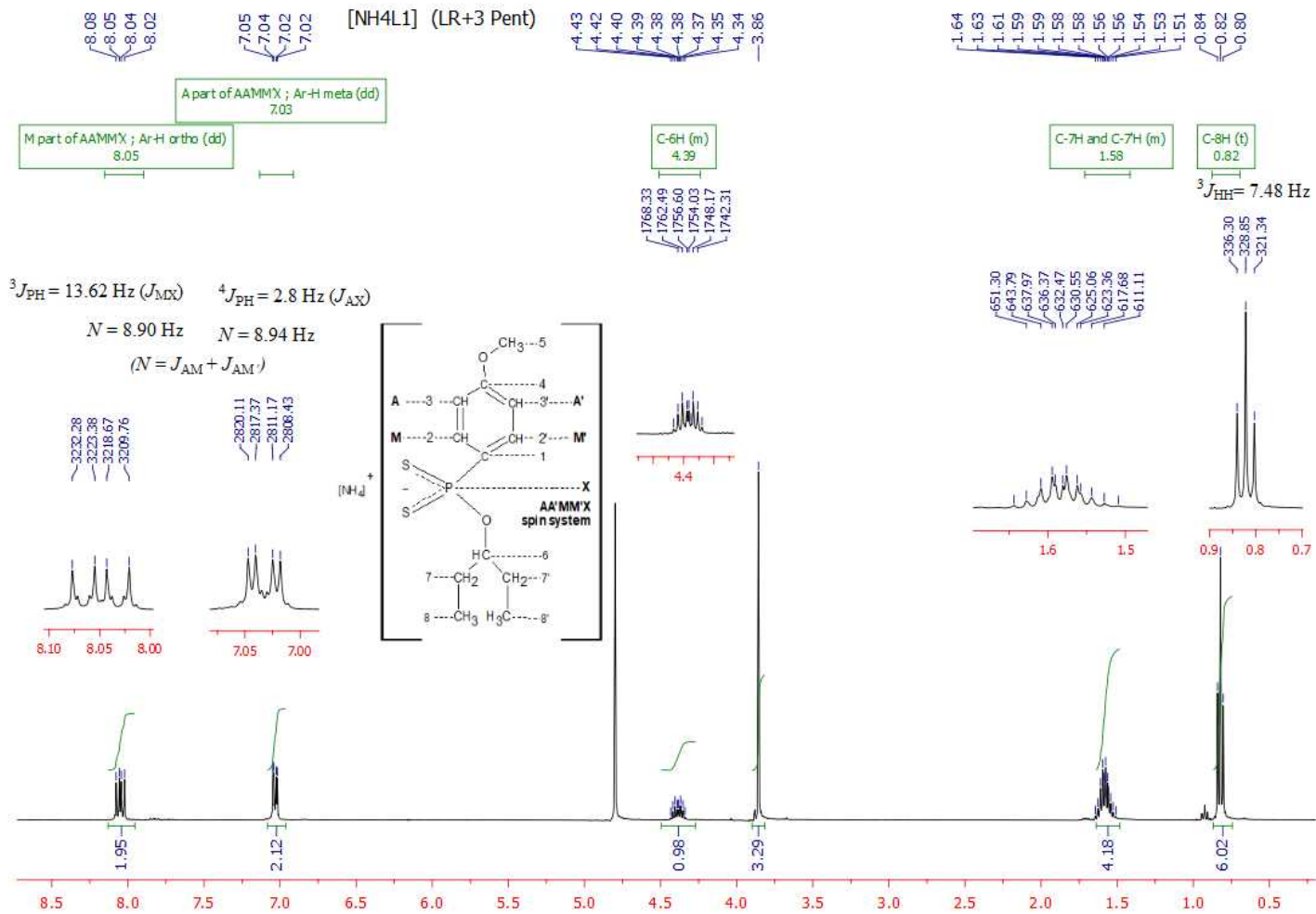
$^1\text{H-NMR}$ spektrumunda bileşiklerin bazılarında protonlar tevafuken birbirleriyle örtüşmektedir. Örnek olarak, $[\text{Ni}(\text{L}4)_2]$ kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda tersiyer protonlarla difenilmetoksi grubundaki aromatik C10H protonlarıyla tevafuken örtüşmüşlerdir. Ligand ve karedüzlem nikel komplekslerine ait $^1\text{H-NMR}$ verileri Tablo 5.3.'te verilmiştir.

$[\text{NH}_4\text{L}_n]$ ve $[\text{Ni}(\text{L}_n)_2]$ serisine ait spektrumlar Şekil 5.46- Şekil 5.55 arasında verilmiştir.

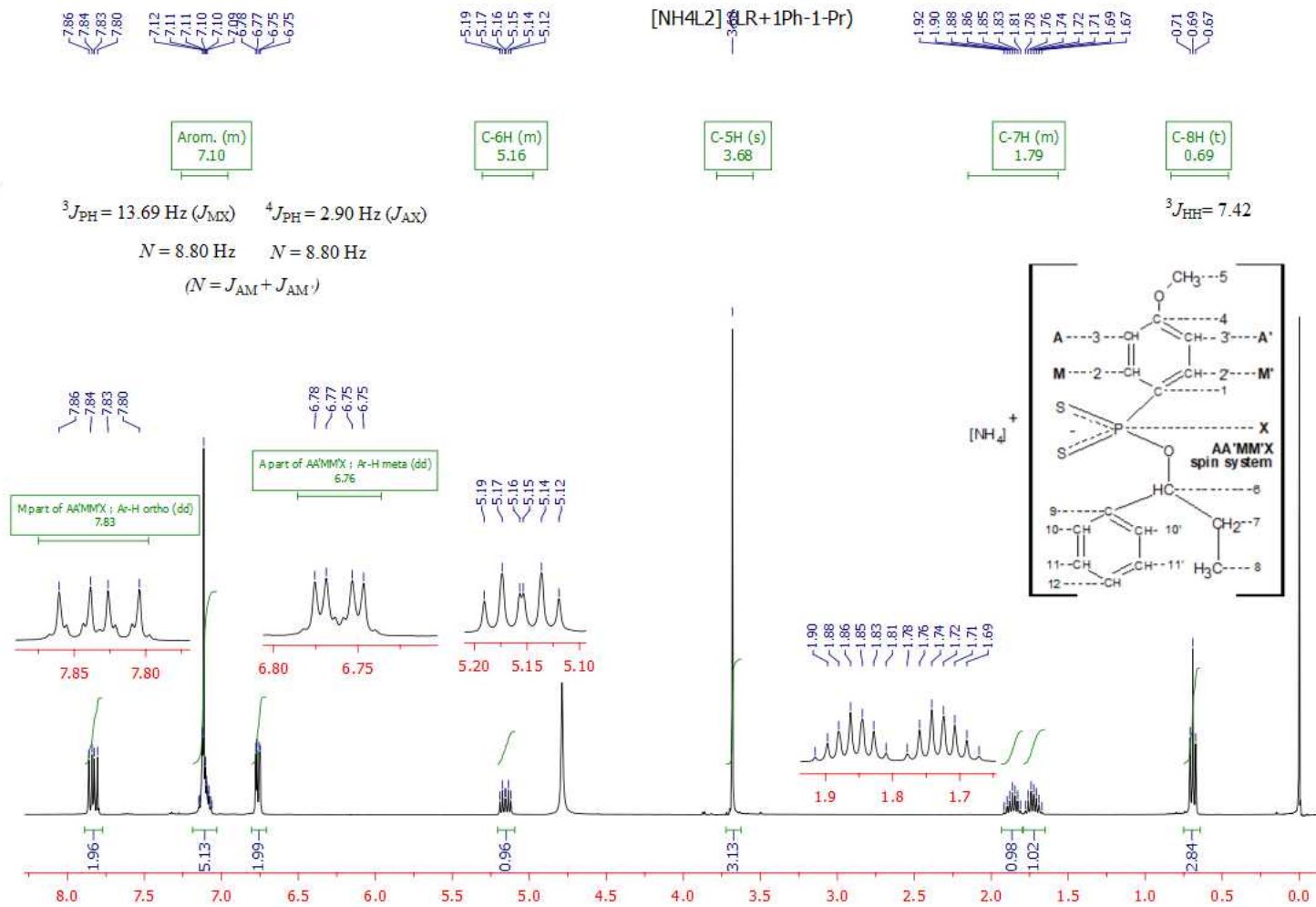
Tablo 5.3. Bileşikler için ¹H NMR spektrum verileri.

	[NH ₄ L1]	[NH ₄ L2]	[NH ₄ L3]	[NH ₄ L4]	[NH ₄ L5]
Ar_{ortho} AA'MM'X için M kısmı N= J _{AM} + J _{AM'}	δ= 8.05 (2H) ³ J _{PH} = 13.6 (J _{MX}); N= 8.9	δ= 7.83 (2H) ³ J _{PH} = 13.7 (J _{MX}); N= 8.8	δ= 7.85 (2H) ³ J _{PH} = 13.6 (J _{MX}); N= 8.8	δ= 7.80 (2H) ³ J _{PH} = 13.2 (J _{MX}); N= 8.8	δ= 8.02 (2H) ³ J _{PH} = 13.4 (J _{MX}); N= 8.9
Ar_{meta} AA'MM'X için A kısmı	δ= 7.03, (2H) ⁴ J _{PH} = 2.8 (J _{AX}); N= 8.9,	δ= 6.76 (2H) ⁴ J _{PH} = 2.9 (J _{AX}); N= 8.8	δ= 6.89 (2H) ⁴ J _{PH} = 2.7 (J _{AX}); N= 8.8	δ= 6.69 (2H) ⁴ J _{PH} = 2.4 (J _{AX}); N= 8.9	δ= 6.76 (2H) ⁴ J _{PH} = 2.6 (J _{AX}); N= 8.9
OCH₃	δ= 3.86, (s, 3H)	δ= 3.68 (s, 3H)	δ= 3.43 (s, 3H)	δ= 3.69 (s, 3H)	δ= 3.81 (s, 3H)
C6-H	δ= 4.39 (m, 1H)	δ= 5.16 (m, 1H)	δ= 4.67 (d, 2H) ³ J _{PH} = 9.4	δ= 6.55 (d, 1H) ³ J _{PH} = 16.5	δ= 3.30 (m, 1H)
C7-H	δ= 1.58 (m, 4H)	δ= 1.79 (m, 2H) diastereotopik protonlar	-	-	C7-H, δ= 2.08 ; (m, 2H) C7'-H, δ= 1.73 ; (m, 2H)
C8-H	δ= 0.82 (t, 6H) ³ J _{HH} = 7.5	δ= 0.69 (t, 6H) ³ J _{HH} = 7.4	δ= 6.94 (d, 2H) ³ J _{HH} = 8.2	-	C8-H, δ= 1.26 ; (m, 2H) C8'-H, δ= 1.01 ; (m, 2H)
C9-H	-	-	δ= 6.85 (d, 2H) ³ J _{HH} = 8.1	-	δ= 0.85 (m, 10H)
C11-H	-	-	-	-	C9-H ve C11-H bitişik
C12H	-	-	δ= 0.76 ; (s, 9H)	-	-
Ar-CH	-	δ= 7.10 (m, 5H)	-	δ= 7.16 ; (m, 10H)	-

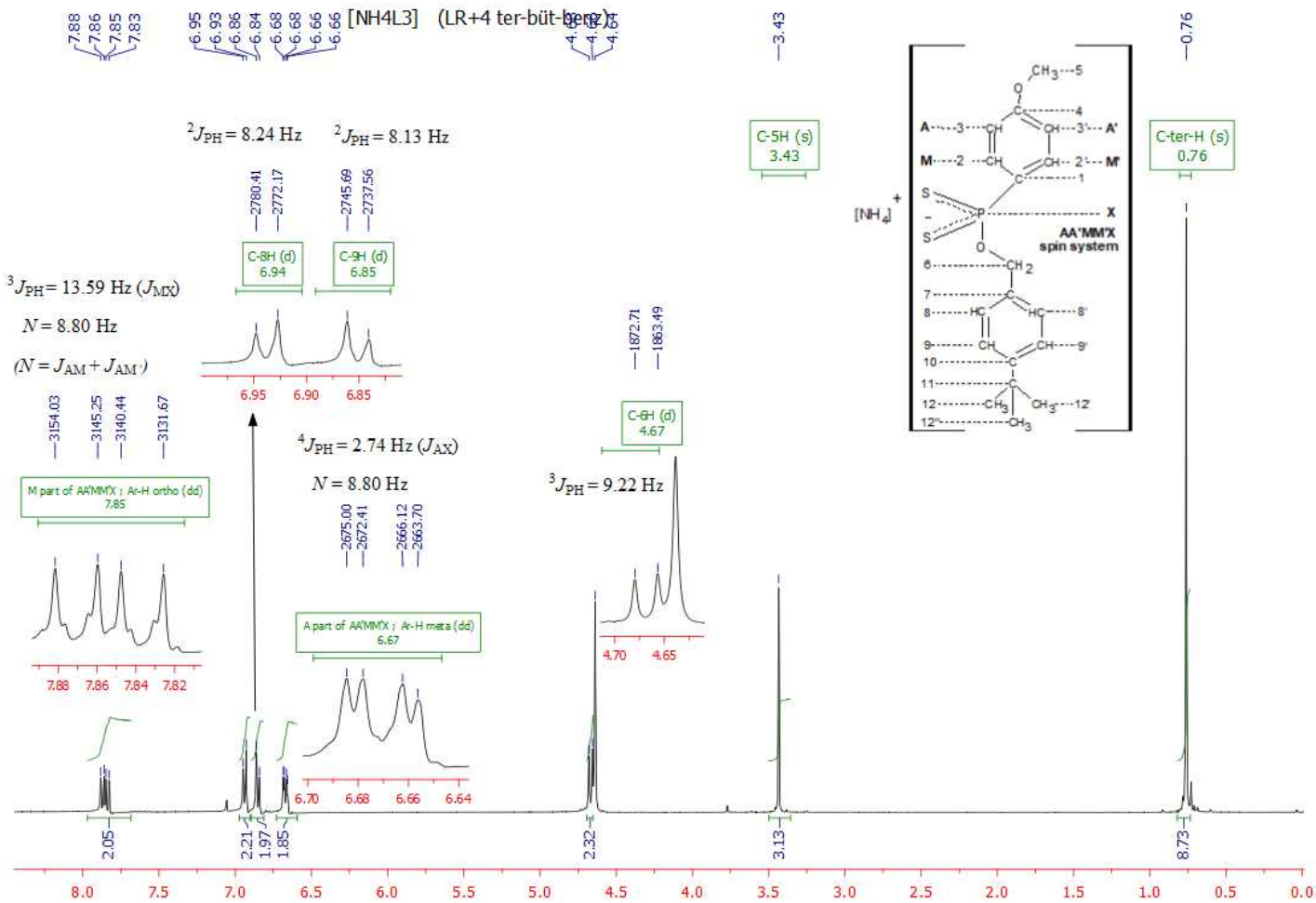
	[Ni(L1) ₂]	[Ni(L2) ₂]	[Ni(L3) ₂]	[Ni(L4) ₂]	[Ni(L5) ₂]
Ar_{ortho} AA'MM'X için M kısmı N= J _{AM} + J _{AM'}	δ= 8.06 (4H) ³ J _{PH} = 13.9 (J _{MX}); N= 8.8	δ= 8.05 (4H) ³ J _{PH} = 14.1 (J _{MX}); N= 8.6	δ= 7.85 (4H) ³ J _{PH} = 13.9 (J _{MX}); N= 8.7	δ= 8.06 (4H) ³ J _{PH} = 14.1 (J _{MX}); N= 8.8	δ= 8.04 (4H) ³ J _{PH} = 14.0 (J _{MX}); N= 8.7
Ar_{meta} AA'MM'X için A kısmı	δ= 7.01 (4H) ⁴ J _{PH} = 2.9 (J _{AX}); N= 8.8	δ= 7.02 (4H) ⁴ J _{PH} = 3.2 (J _{AX}); N= 8.6	δ= 6.99 (4H) ⁴ J _{PH} = 2.7 (J _{AX}); N= 8.7	δ= 7.02 (6H) ⁴ J _{PH} = 3.01 (J _{AX}); N= 8.8, Ar-H _{ortho}	δ= 7.00 (4H) ⁴ J _{PH} = 3.0 (J _{AX}); N= 8.7
OCH₃	δ= 3.88 (s, 6H)	δ= 3.88 (s, 6H)	δ= 3.86 (s, 6H)	δ= 3.88 (s, 6H)	δ= 3.87 (s, 8H)
C6-H	δ= 4.8 (m, 2H)	δ= 5.8 (m, 2H)	δ= 5.4 (d, 4H) ³ J _{PH} = 8.6	δ= 7.0 (d, 6H) ³ J _{PH} = 16.4 (C10H ile çakışık)	C5-H ile çakışık
C7-H	δ= 1.77 (m, 8H)	δ= 2.04 (m, 4H)	-	-	C7-H, δ= 2.20 ; (m, 4H) C7'-H, δ= 1.84 ; (m, 4H)
C8-H	δ= 0.98 (t, 12H) ³ J _{HH} = 7.5	δ= 0.94 (t, 6H) ³ J _{HH} = 7.4	-	-	C8-H, δ= 1.43 ; (m, 4H) C8'-H, δ= 1.27 ; (m, 4H)
C9-H	-	-	-	-	δ= 1.00 (m, 2H)
C10-H	-	-	-	C6H ile çakışık	-
C11-H	-	-	-	-	δ= 0.89 ; (m, 18H)
C12H	-	-	δ= 1.33 ; (s, 18H)	-	-
Ar-CH	-	δ= 7.35 ; (m, 10H)	δ= 7.35 ; (m, 8H)	δ= 7.34 ; (m, 20H)	-



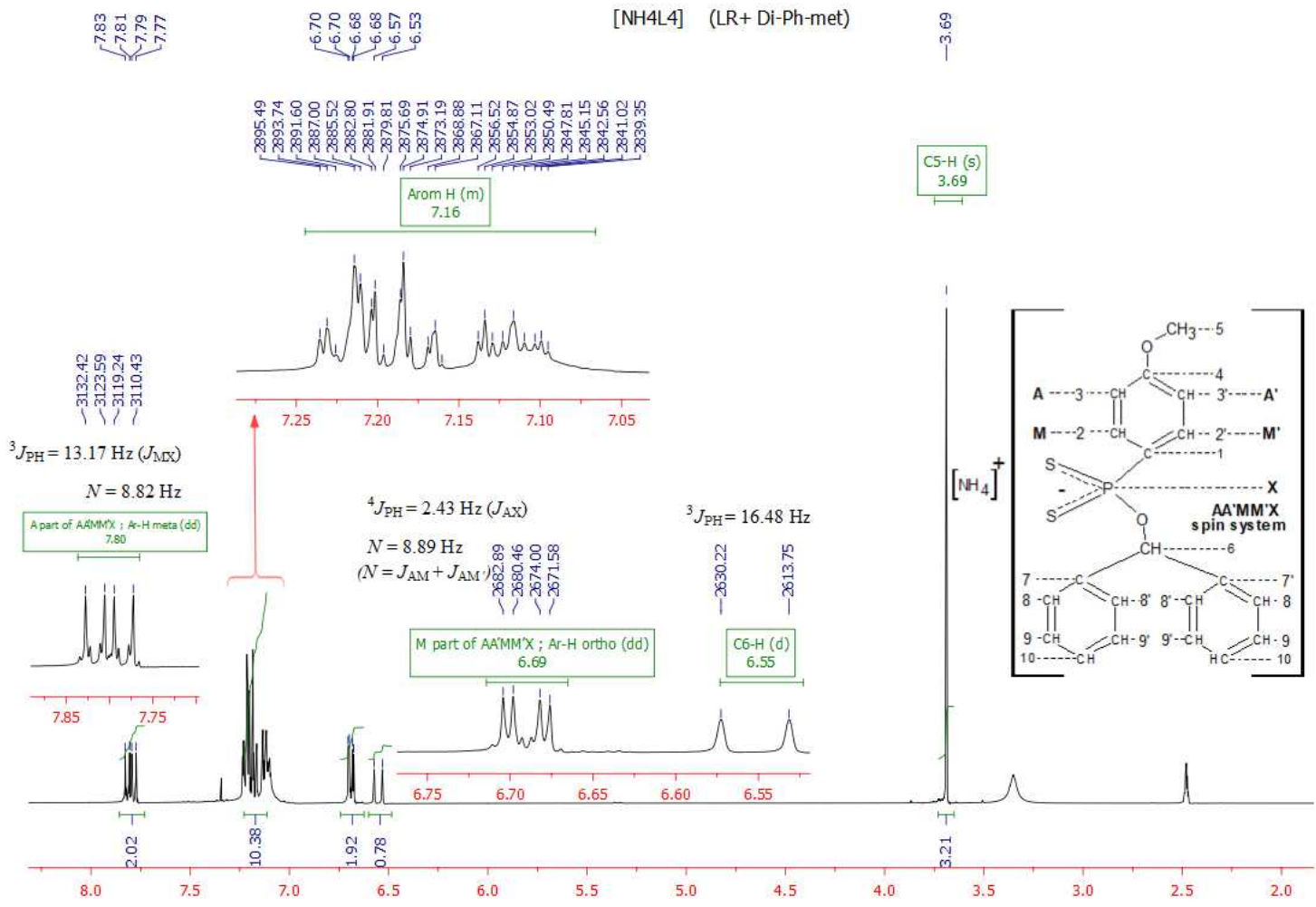
Şekil 5.46. [NH₄L1] bileşiğinin D₂O çözütüsündeki ¹H-NMR spektrumu.



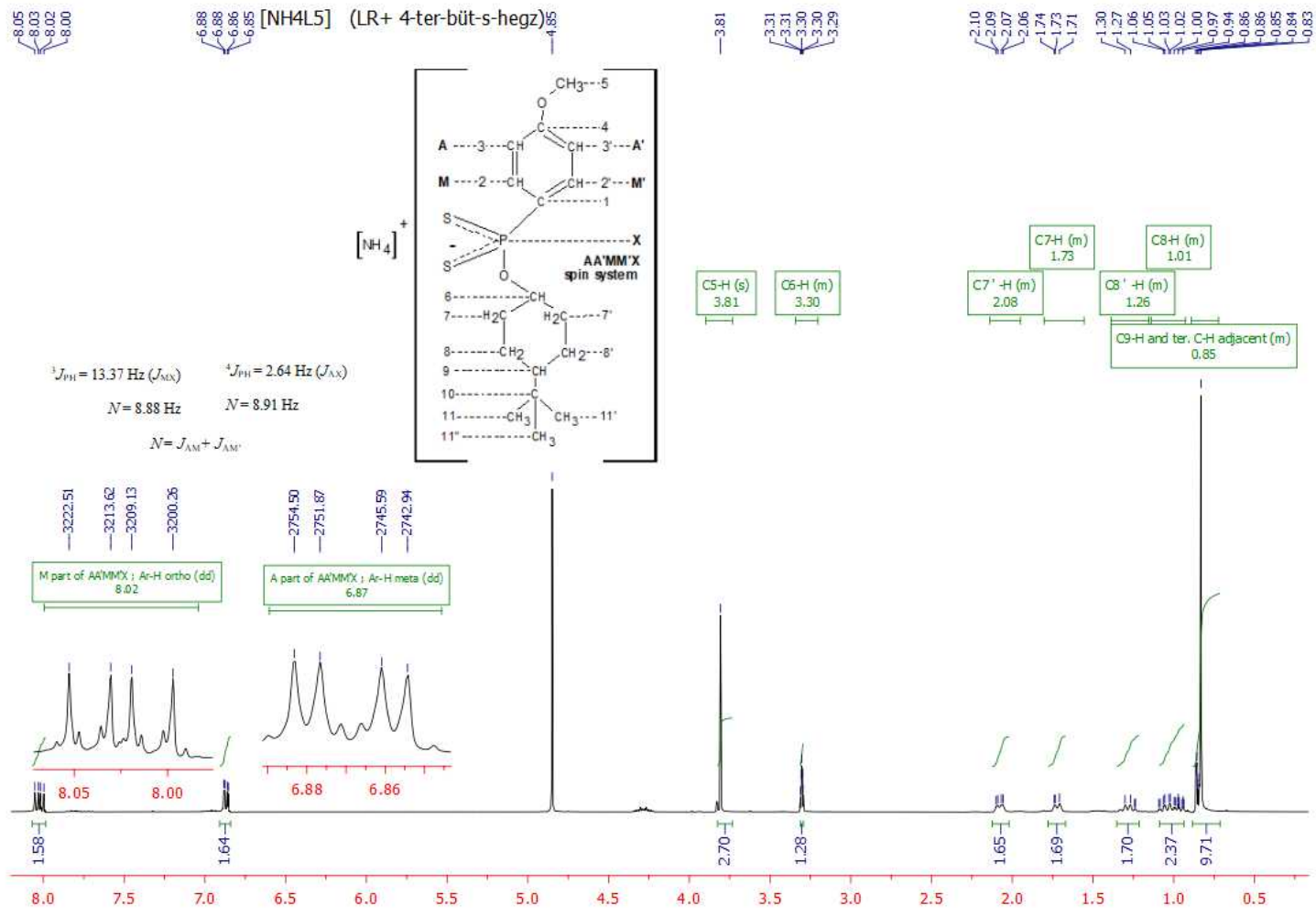
Şekil 5.47. $[\text{NH}_4\text{L}_2]$ bileşiğinin D_2O çözücüsündeki ^1H -NMR spektrumu.



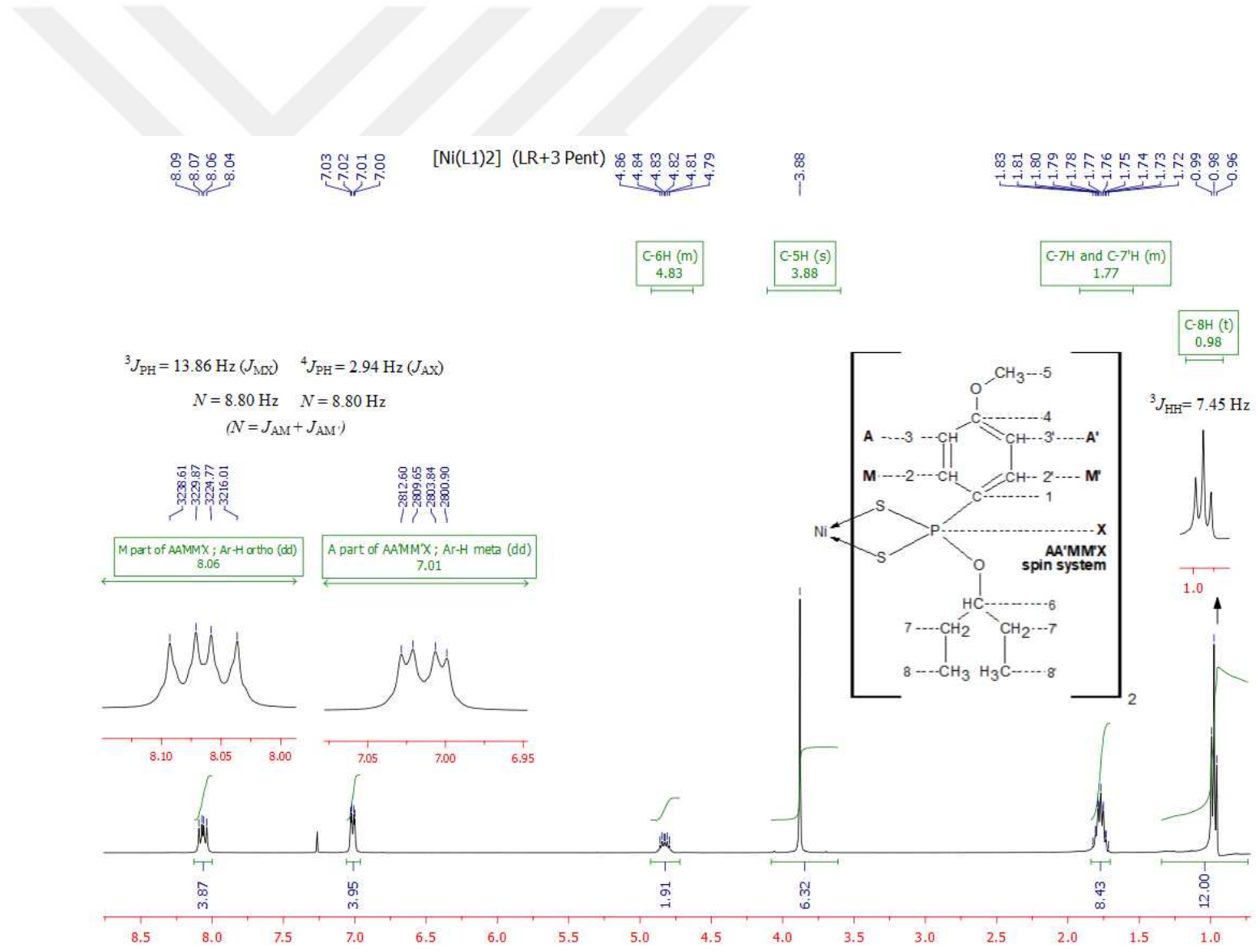
Şekil 5.48. [NH₄L3] bileşiğinin D₂O çözücüsündeki ¹H-NMR spektrumu.



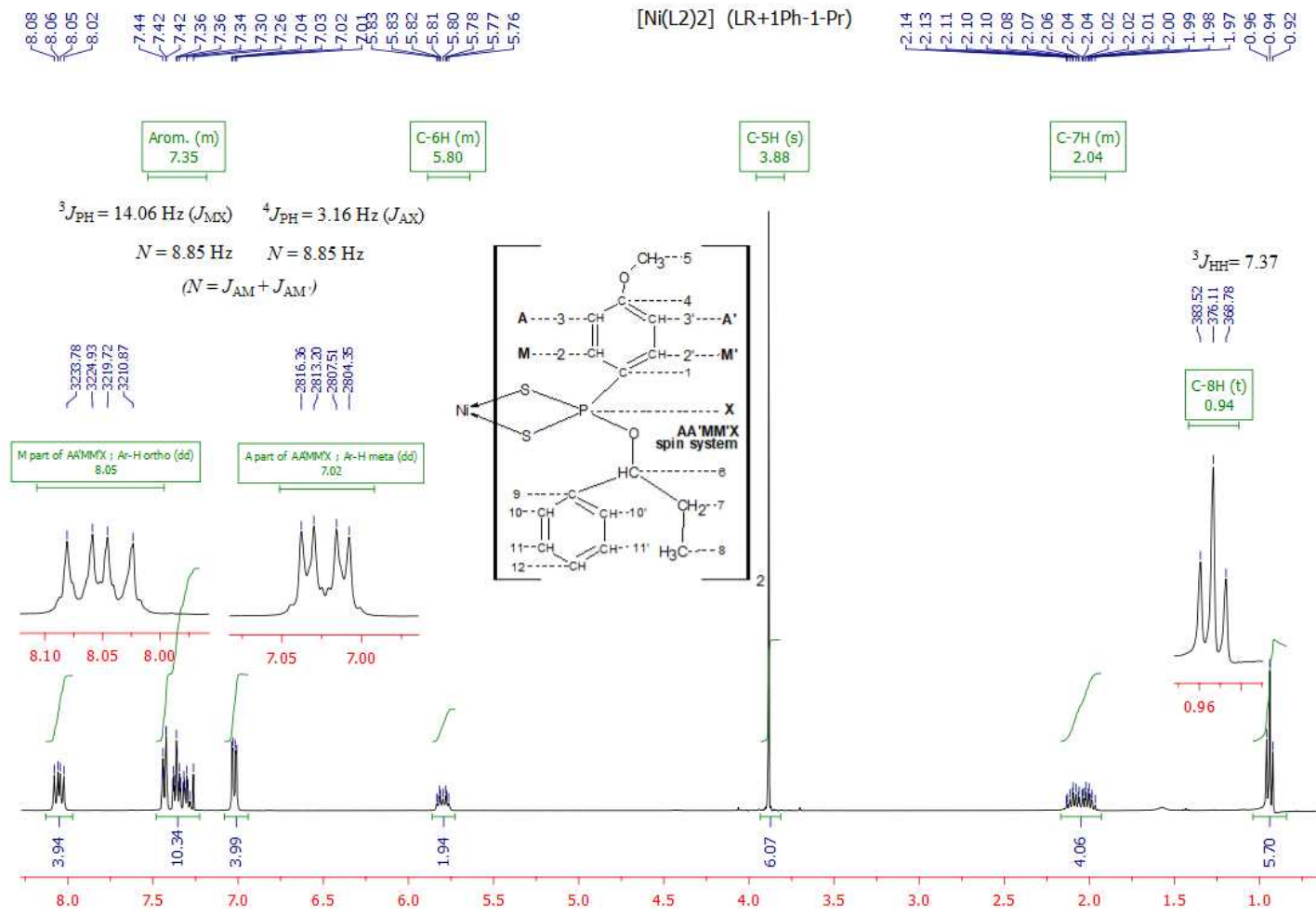
Şekil 5.49. [NH₄L₄] bileşiğinin D₂O çözücüsündeki ¹H-NMR spektrumu.



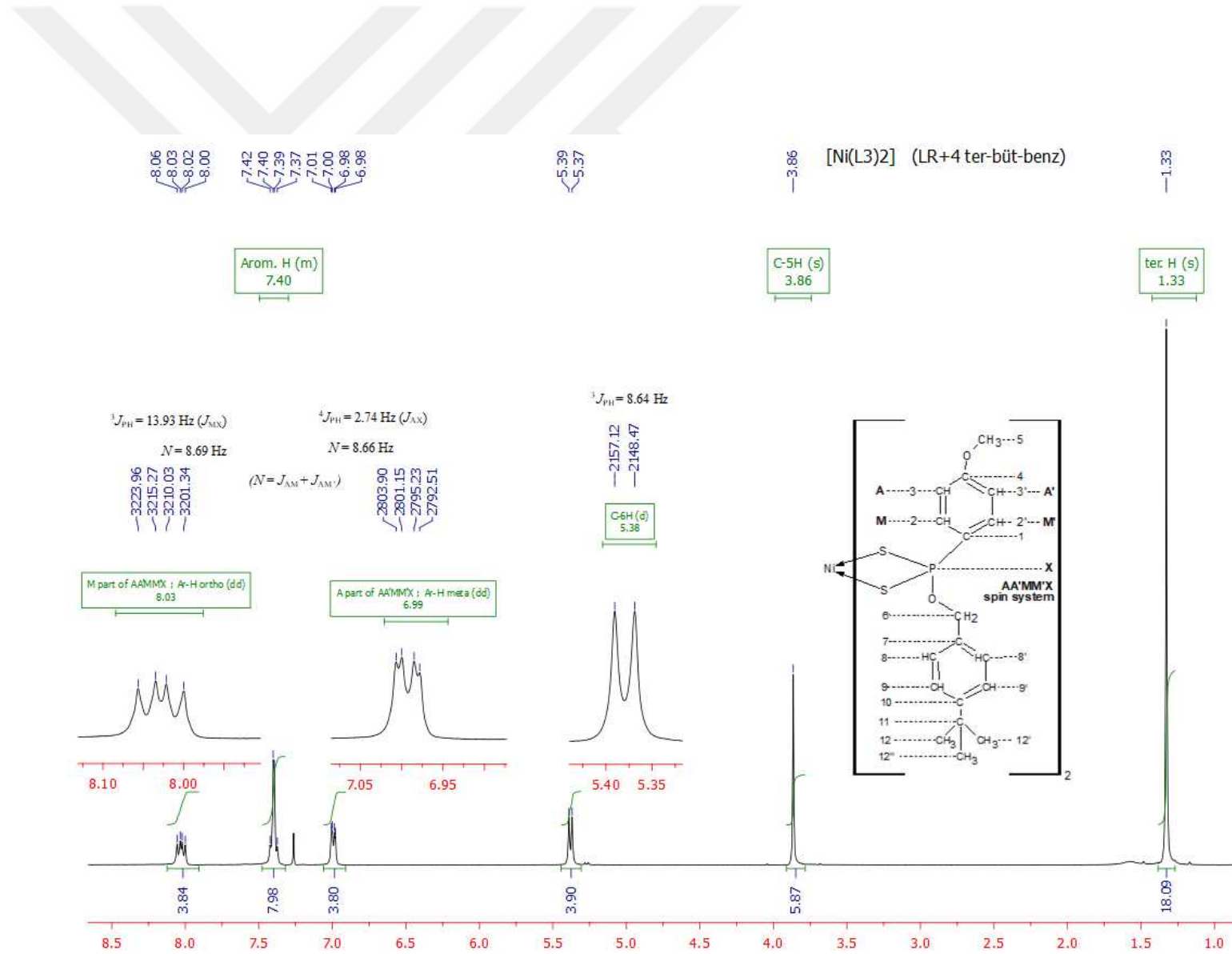
Şekil 5.50. [NH₄L5] bileşiğinin D₂O çözücüsündeki ¹H-NMR spektrumu.



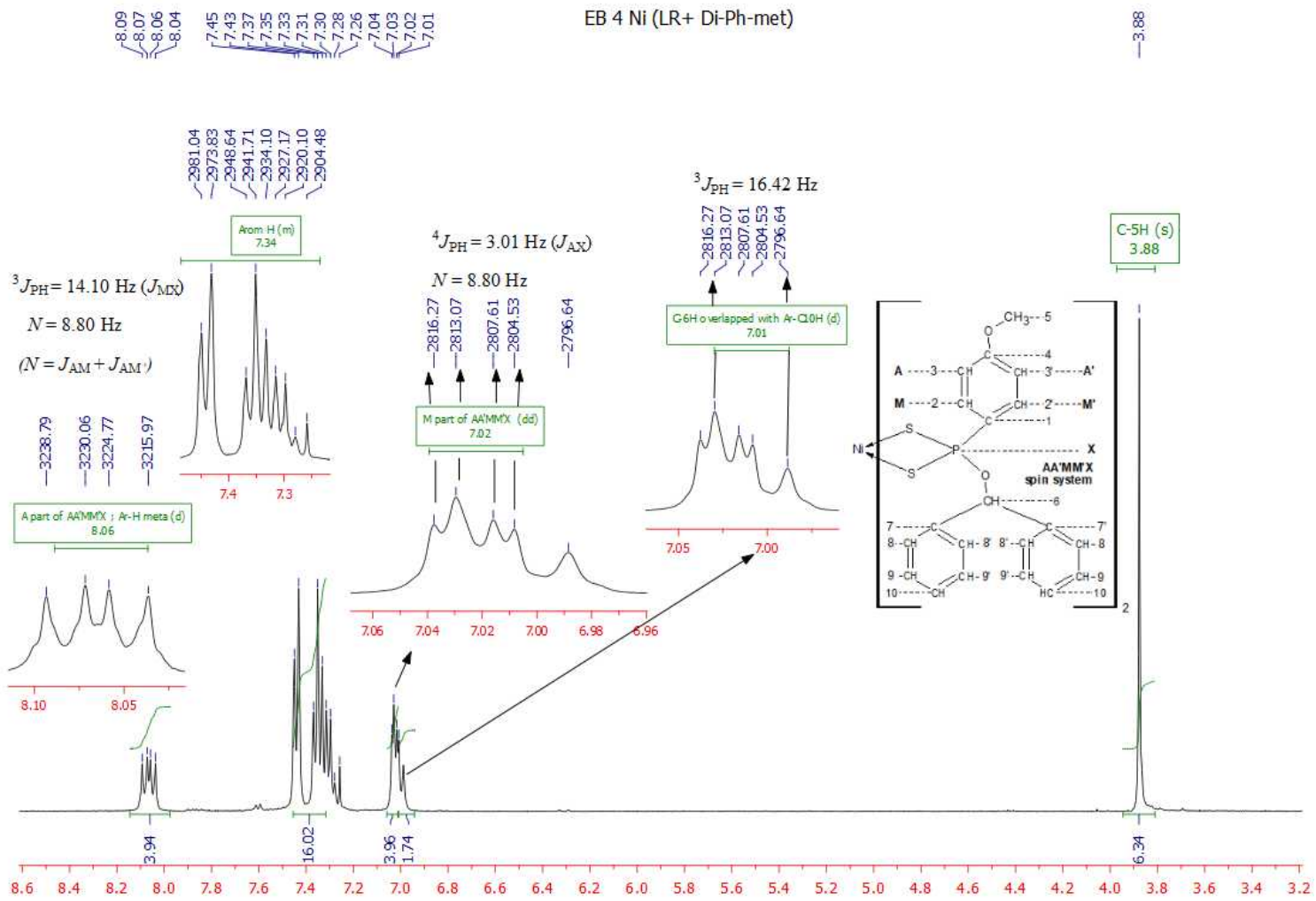
Şekil 5.51. [Ni(L1)₂] kompleksinin CDCl₃ çözücüsündeki ¹H-NMR spektrumu.



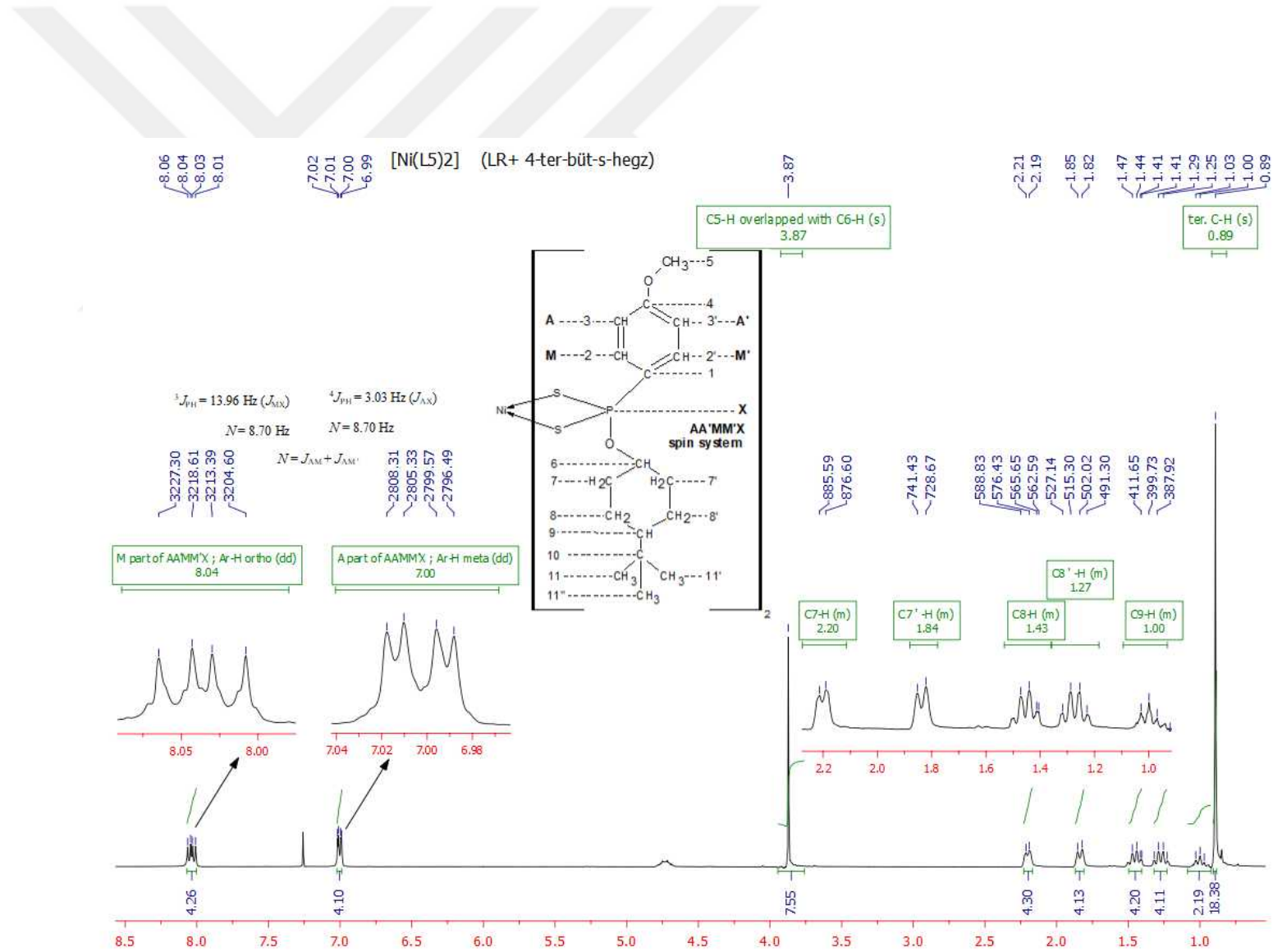
Şekil 5.52. [Ni(L2)₂] kompleksinin CDCl₃ çözücüsündeki ¹H-NMR spektrumu.



Şekil 5.53. [Ni(L3)₂] kompleksinin CDCl₃ çözücüsündeki ¹H-NMR spektrumu.



Şekil 5.54. [Ni(L₄)₂] kompleksinin CDCl₃ çözücüsündeki ¹H-NMR spektrumu.



Şekil 5.55. [Ni(L5)₂] kompleksinin CDCl₃ çözücüsündeki ¹H-NMR spektrumu.

5.1.4.2. ¹³C-NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

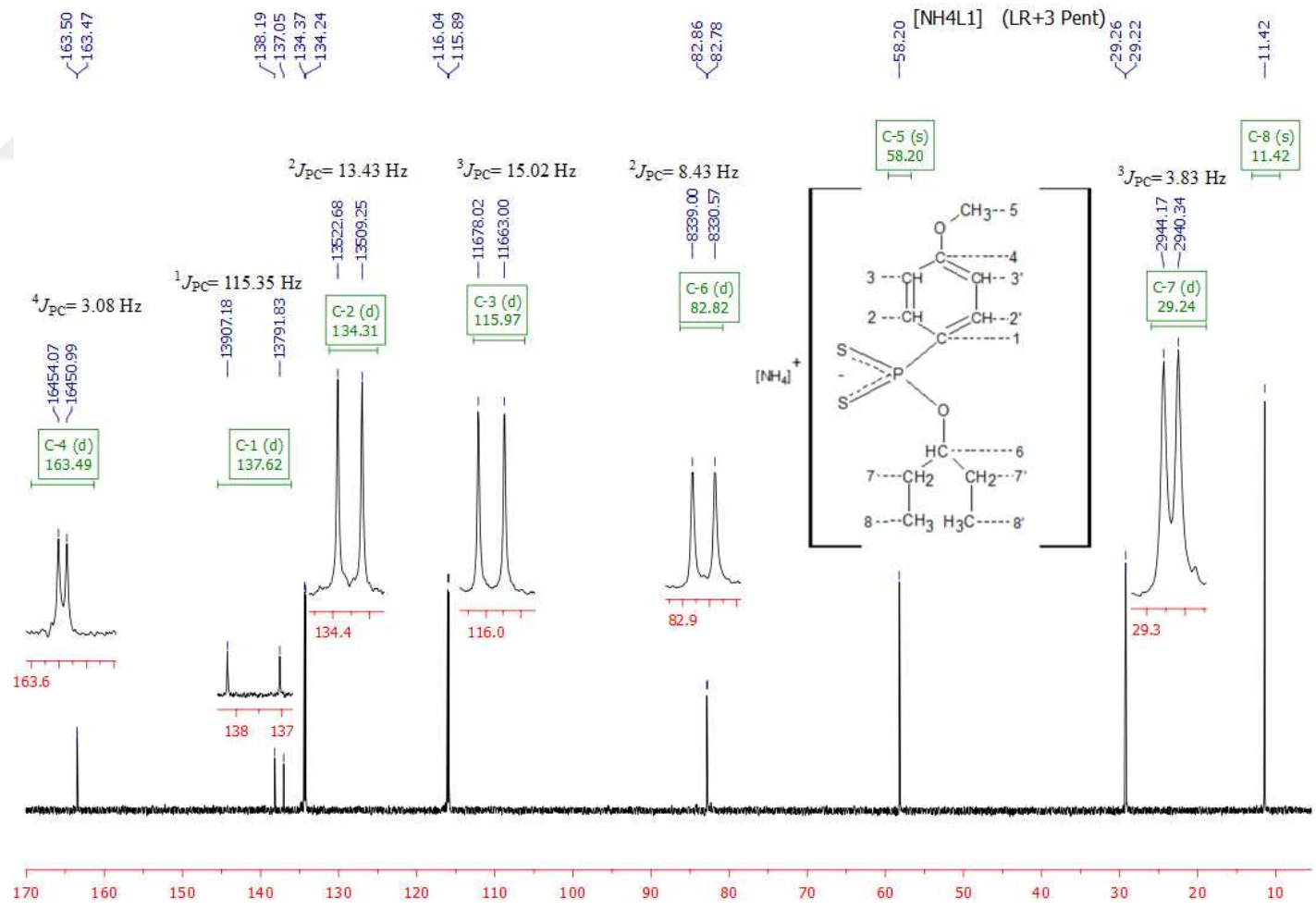
Ligandlarda, fosforun C1 atomunu (ipso karbon) bir bağ öteden yarma sabiti 111.5-123.6 Hz arasında değişmektedir. Komplekslerde aynı karbon atomunun fosfor atomu tarafından 1 bağ öteden yarma sabiti 115.2-118.3 Hz aralığında değişmektedir. Spektrumlarda da görüleceği gibi ligandlar komplekslere dönüştüğünde, C1- ve C2-atomlarına ait NMR sinyallerinin bağlı konumları değişmektedir. [Ni(L2)₂]'nin ¹³C-NMR spektrumunda tevafulken C10 sinyali, C1 sinyalinin bir kısmı ile üstüste gelmiştir. Benzer bir durum, [Ni(L3)₂] C8 ve C1 sinyalleri ile [NH₄L3] C7 ve C1 sinyalleri arasında gözlemlenir. Bir başka durum, C8 ve C10 sinyalinin C1 çiftinin iki piklerinin arasında yer aldığı [Ni(L4)₂] kompleksinde ortaya çıkmıştır.

Ligandlara kıyasla 13.1-13.6 Hz ila 14.4-14.7 Hz aralığında; bileşiklerin NMR spektrumlarındaki C2 karbon ve fosfor arasındaki iki bağ ²J_{C-P} yarımlanmasında değer olarak az bir artış vardır. Komplekslerde P-C3 yarımla değerinde, ligandlardakine benzer bir artış görülmektedir. (³J_{P-C} ligandlar için 14.1-15.0 Hz ve kompleksler için 16.0-16.2 Hz değerindedir). Bileşikler için ¹³C-NMR verileri Tablo 5.4.'te sunulmuştur. [NH₄Ln] ve [Ni(Ln)₂] serisine ait ¹³C-NMR spektrumlar Şekil 5.56-Şekil 5.65 arasında verilmiştir.

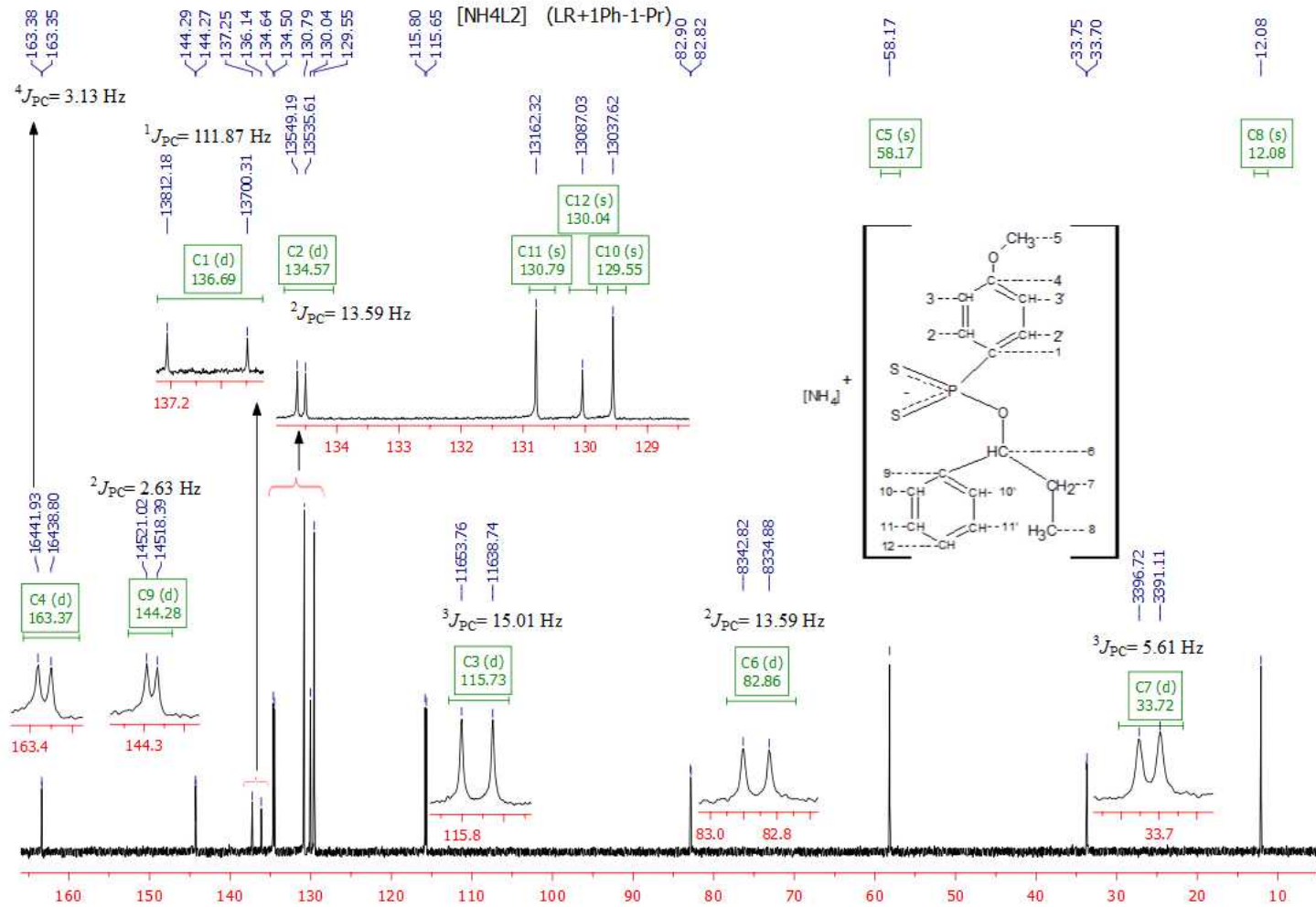
Tablo 5.4. Bileşikler için ¹³C-NMR spektrum verileri.

	[NH ₄ L1]	[NH ₄ L2]	[NH ₄ L3]	[NH ₄ L4]	[NH ₄ L5]
C1	δ= 137.6 (d) J _{PC} = 115.4	δ= 136.7 (d) J _{PC} = 111.9	δ= 136.5 (d) J _{PC} = 123.6	δ= 137.8 (d) J _{PC} = 111.5	δ= 136.4 (d) J _{PC} = 114.7
C2	δ= 134.3 (d) ² J _{PC} = 13.4	δ= 134.6 (d) ² J _{PC} = 13.6	δ= 134.6 (d) ² J _{PC} = 13.5	δ= 131.3 (d) ² J _{PC} = 13.1	δ= 131.5 (d) ² J _{PC} = 13.2
C3	δ= 116.0 (d) ³ J _{PC} = 15.0	δ= 115.7 (d) ³ J _{PC} = 15.0	δ= 116.0 (d) ³ J _{PC} = 15.0	δ= 111.8 (d) ³ J _{PC} = 14.2	δ= 112.0 (d) ³ J _{PC} = 14.8
C4	δ= 163.45 (d) ⁴ J _{PC} = 3.1	δ= 163.4 (d) ⁴ J _{PC} = 3.1	δ= 163.6 (d) ⁴ J _{PC} = 3.1	δ= 159.50 (d) ⁴ J _{PC} = 3.0	δ= 160.9 (d) ⁴ J _{PC} = 3.1
C5	δ= 58.2 (s)	δ= 58.2 (s)	δ= 58.2 (s)	δ= 55.0 (s)	δ= 54.3 (s)
C6	δ= 82.82 (d), ² J _{PC} = 8.4	δ= 82.9 (d) ² J _{PC} = 13.6	δ= 69.4 (d) ² J _{PC} = 6.7	δ= 76.2 (d) ² J _{PC} = 6.37	δ= 74.7 (d) ² J _{PC} = 7.5
C7	δ= 29.2 (d) ³ J _{PC} = 3.8	δ= 33.7 (d) ³ J _{PC} = 5.6	δ= 137.0 (d) ³ J _{PC} = 2.2	δ= 143.6 (d) ³ J _{PC} = 4.3	δ= 34.1 (d) ³ J _{PC} = 3.6
C8	δ= 11.4 (s)	δ= 12.1 (s)	δ= 130.7 (s)	δ= 127.6 (s)	δ= 25.5 (s)
C9	-	δ= 144.3 (d) ² J _{PC} = 2.6	δ= 127.7 (s)	δ= 127.1 (s)	δ= 35.3 (s)
C10	-	δ=129.6 (s)	δ= 153.0 (s)	δ= 126.4 (s)	δ= 31.6 (s)
C11	-	δ=130.8 (s)	δ= 36.6 (s)	-	δ= 26.6 (s)
C12	-	δ= 130.0 (s)	δ= 33.6 (s)	-	-

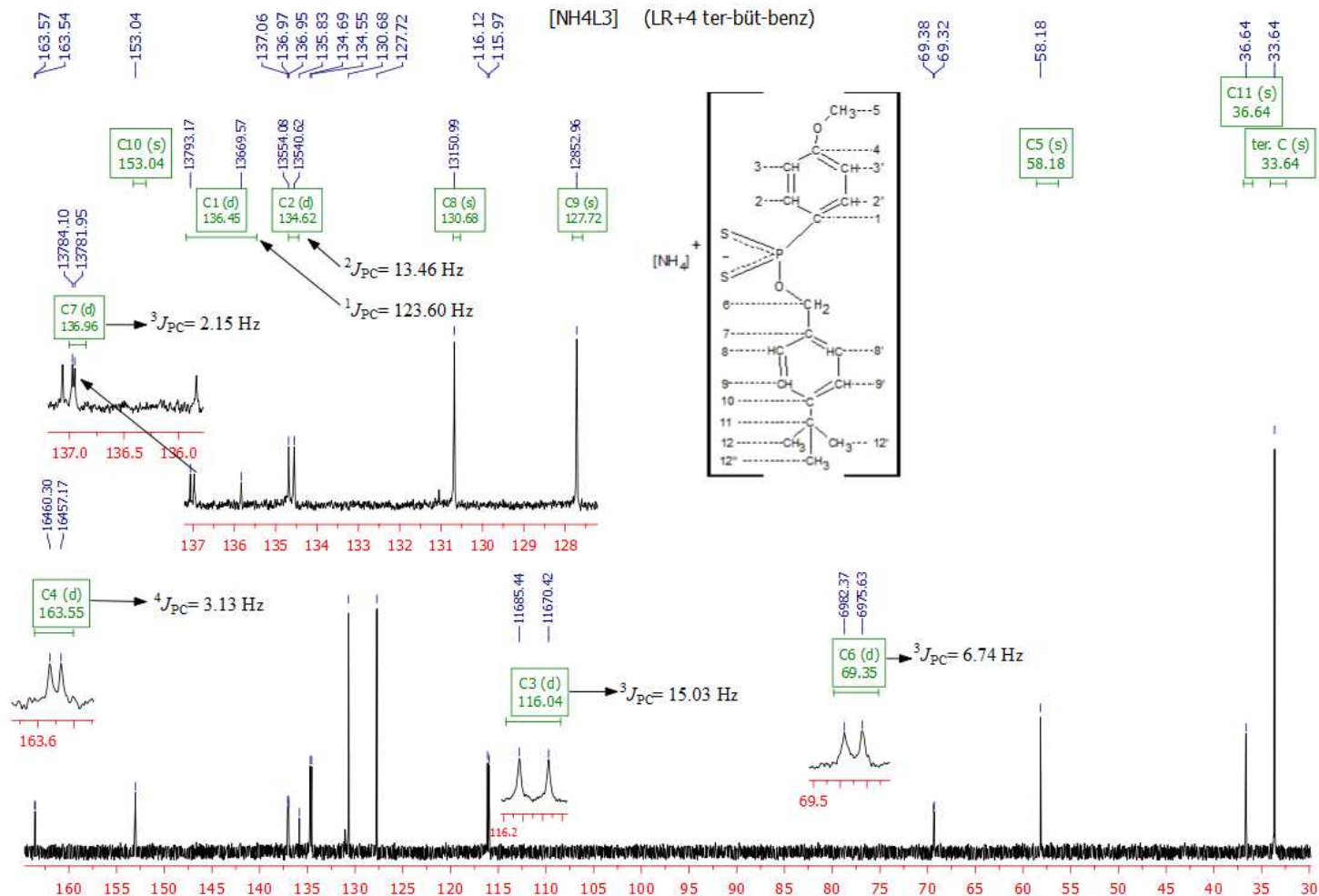
	[Ni(L1) ₂]	[Ni(L2) ₂]	[Ni(L3) ₂]	[Ni(L4) ₂]	[Ni(L5) ₂]
C1	δ= 129.3 (d) J _{PC} = 118.3	δ= 129.5 (d) J _{PC} = 115.2 (overlapped with C10)	δ= 128.8 (d) J _{PC} = 116.1	δ= 128.0 (d) J _{PC} = 116.9	δ= 128.9 (d) J _{PC} = 117.9
C2	δ= 131.7 (d) ² J _{PC} = 14.4	δ= 131.8 (d) ² J _{PC} = 14.6	δ= 131.8 (d) ² J _{PC} = 14.7	δ= 131.9 (d) ² J _{PC} = 14.7	δ= 131.7 (d) ² J _{PC} = 14.5
C3	δ= 113.9 (d) ³ J _{PC} = 16.0	δ= 113.9 (d) ³ J _{PC} = 16.0	δ= 115.95 (d) ³ J _{PC} = 16.1	δ= 114.02 (d) ³ J _{PC} = 16.2	δ= 113.9 (d) ³ J _{PC} = 16.0
C4	δ= 162.7 (d) ⁴ J _{PC} = 1.6	δ= 163.4 (d) ⁴ J _{PC} = 3.1	δ= 163.0 (s)	δ= 162.9 (s)	δ= 162.8 (s)
C5	δ= 58.5 (s)	δ= 58.5 (s)	δ= 55.5 (s)	δ= 55.5 (s)	δ= 54.5 (s)
C6	δ= 80.9 (d) ² J _{PC} = 6.8	δ= 80.7 (s)	δ= 67.5 (s)	δ= 76.7 (s)	δ= 77.7 (s)
C7	δ= 27.4 (s)	δ= 31.2 (s)	δ= 132.8 (d) ³ J _{PC} = 9.1	δ= 140.5 (s)	δ= 34.5 (s)
C8	δ= 9.3 (s)	δ= 9.7 (s)	δ= 128.1 (s)	δ= 128.4 (s)	δ= 25.7 (s)
C9	-	δ= 140.5 (s)	δ= 125.5 (s)	δ= 127.5 (s)	δ= 46.9 (s)
C10	-	δ= 126.7 (s) (overlapped with one part of the C1 signal)	δ= 151.5 (s)	δ= 128.0 (s)	δ= 32.4 (s)
C11	-	δ= 128.3 (s)	δ= 34.6 (s)	-	δ= 27.6 (s)
C12	-	δ= 128.0 (s)	δ= 31.6 (s)	-	-



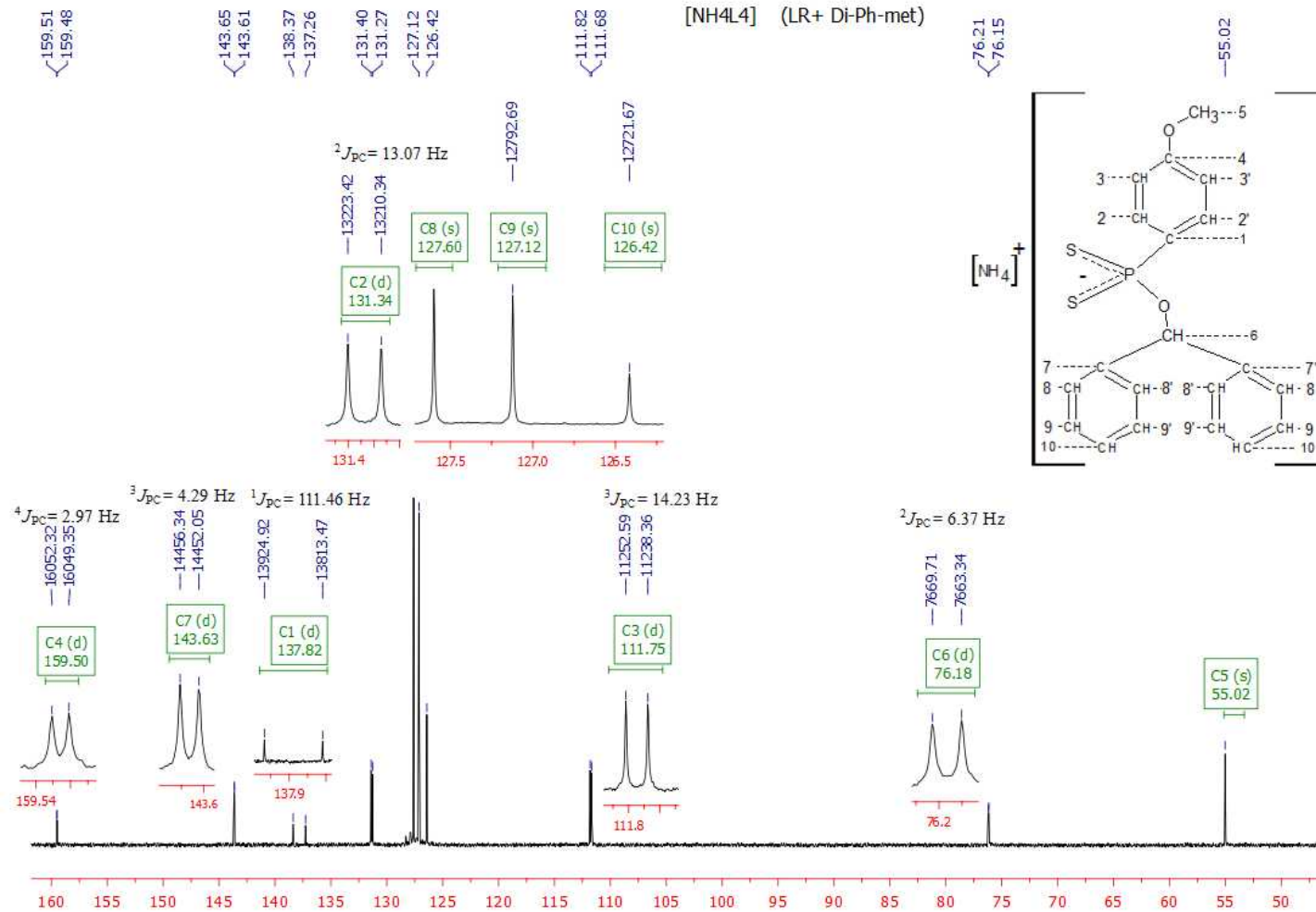
Şekil 5.56. $[\text{NH}_4\text{L1}]$ bileşiğinin D_2O çözücüsündeki ^{13}C -NMR spektrumu.



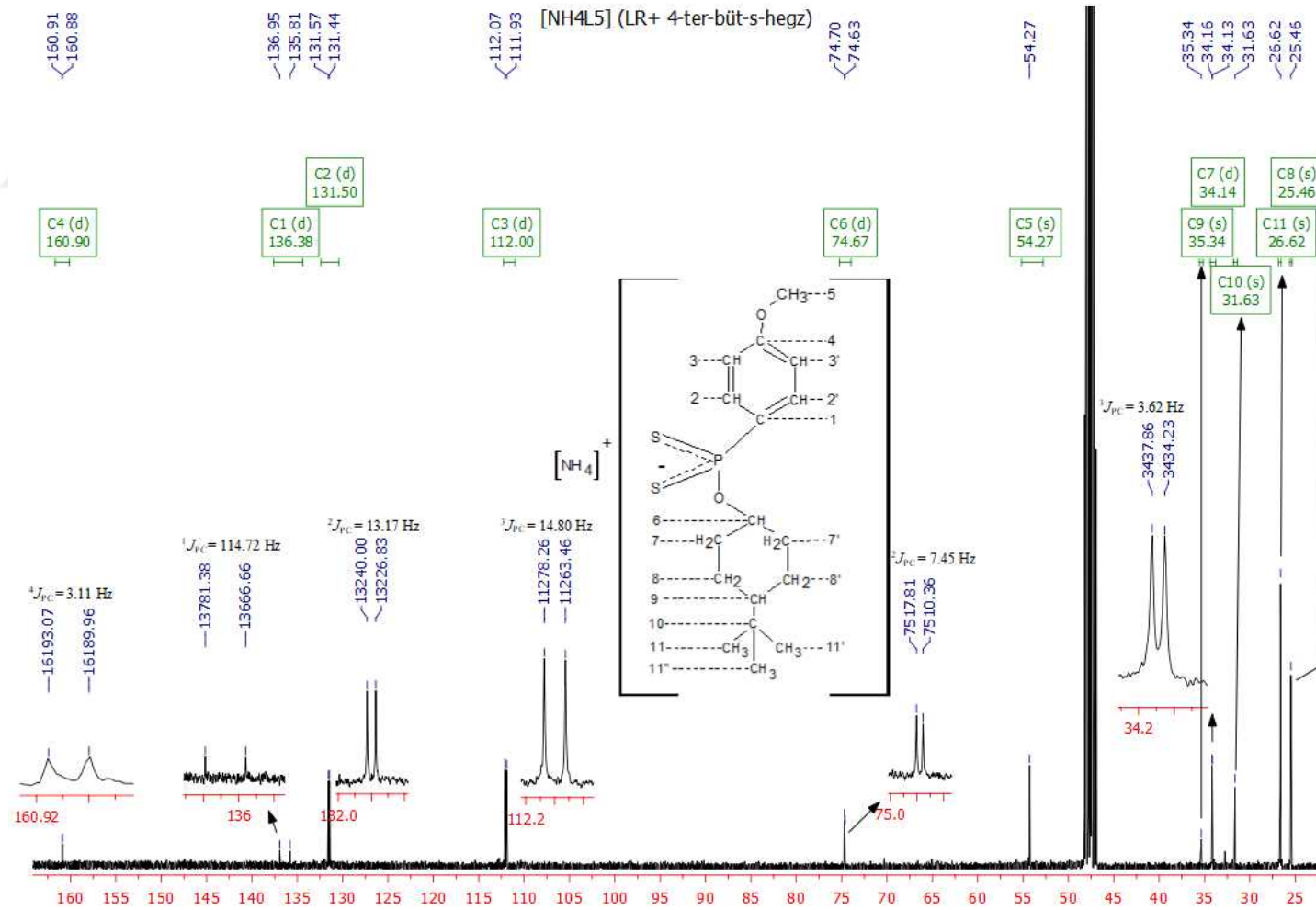
Şekil 5.57. [NH₄L2] bileşiğinin D₂O çözücüsündeki ¹³C-NMR spektrumu.



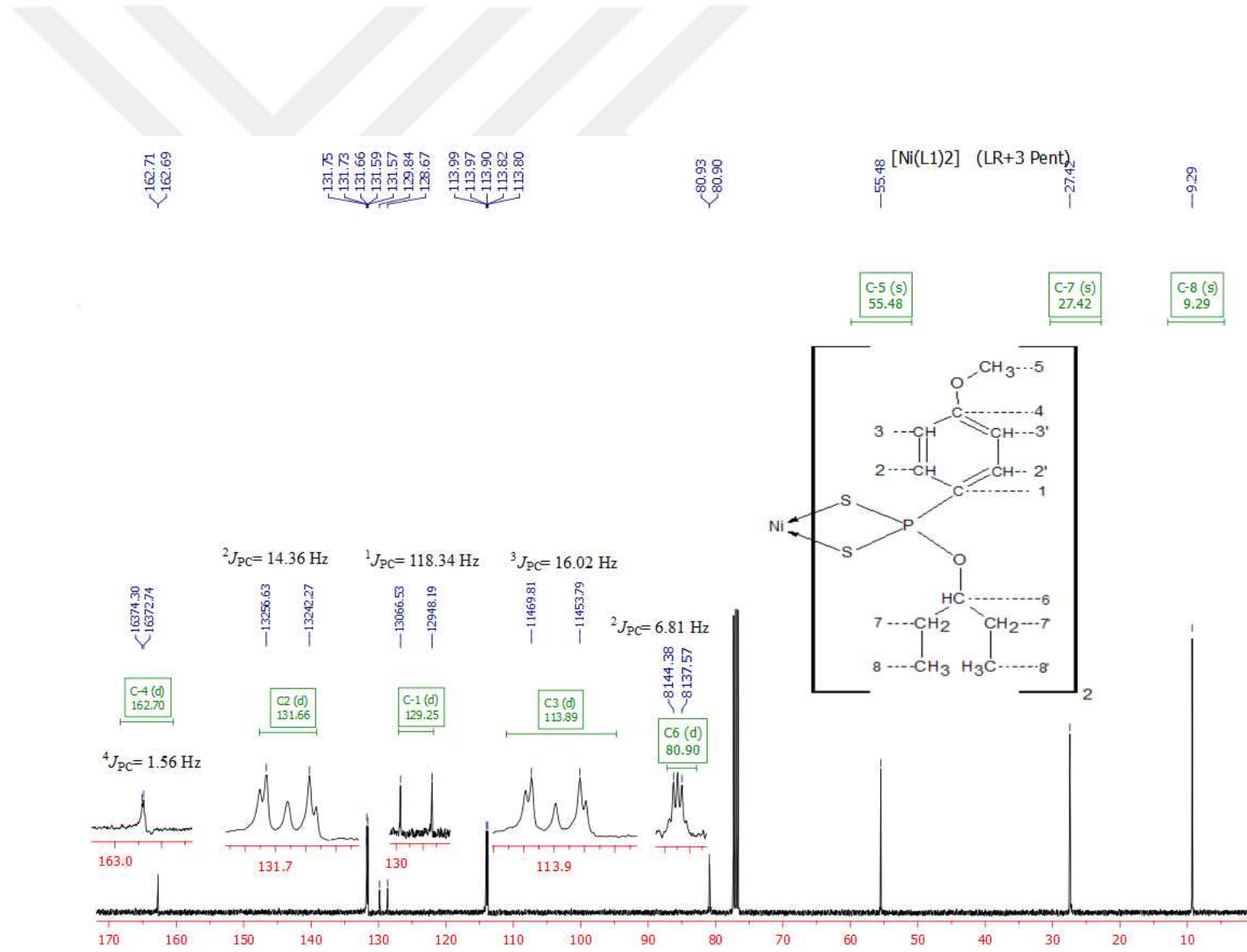
Şekil 5.58. [NH₄L3] bileşiğinin D₂O çözücüsündeki ¹³C-NMR spektrumu.



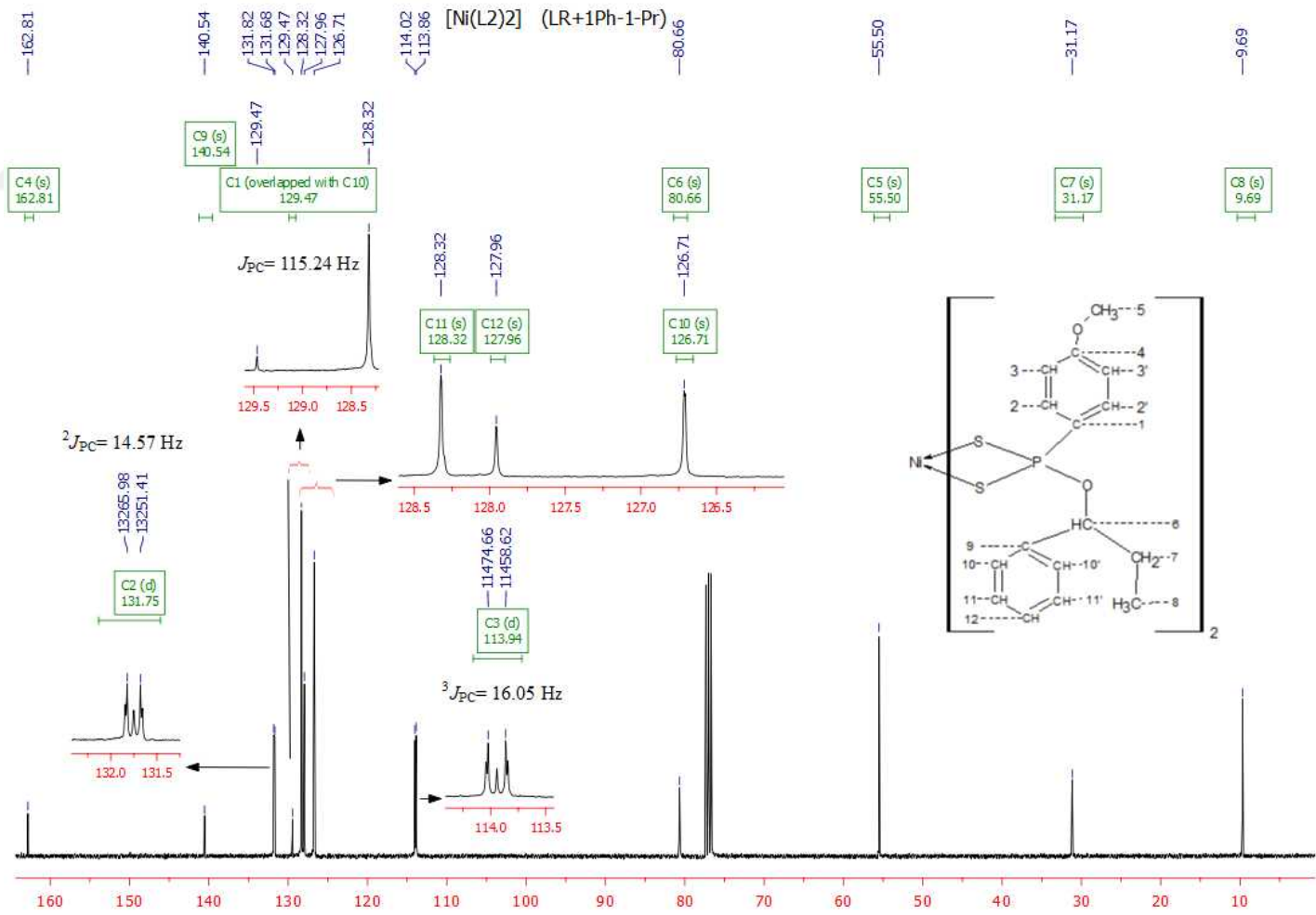
Şekil 5.59. [NH₄L4] bileşiğinin D₂O çözücüsündeki ¹³C-NMR spektrumu.



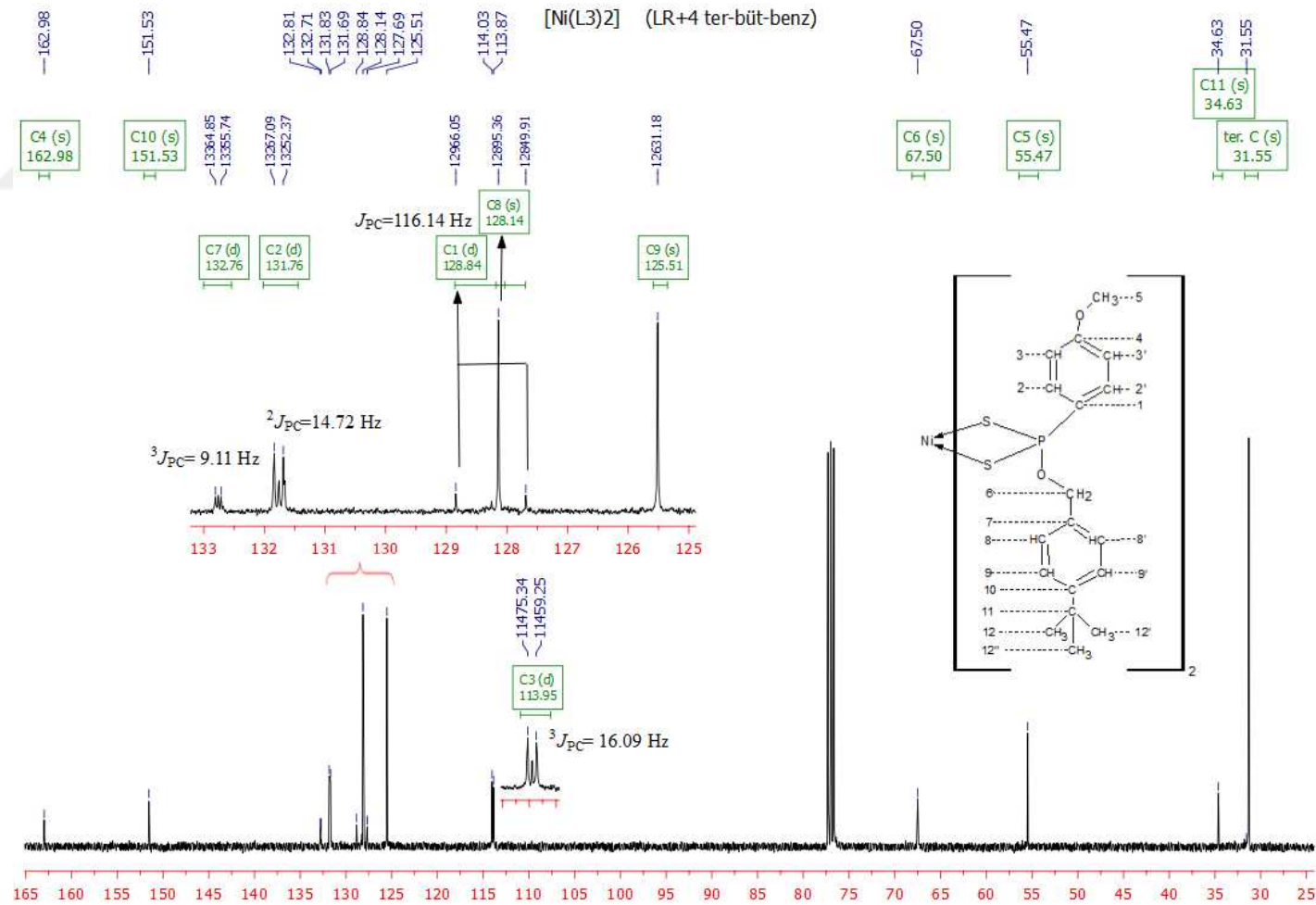
Şekil 5.60. [NH₄L5] bileşiğinin D₂O çözücüsündeki ¹³C-NMR spektrumu.



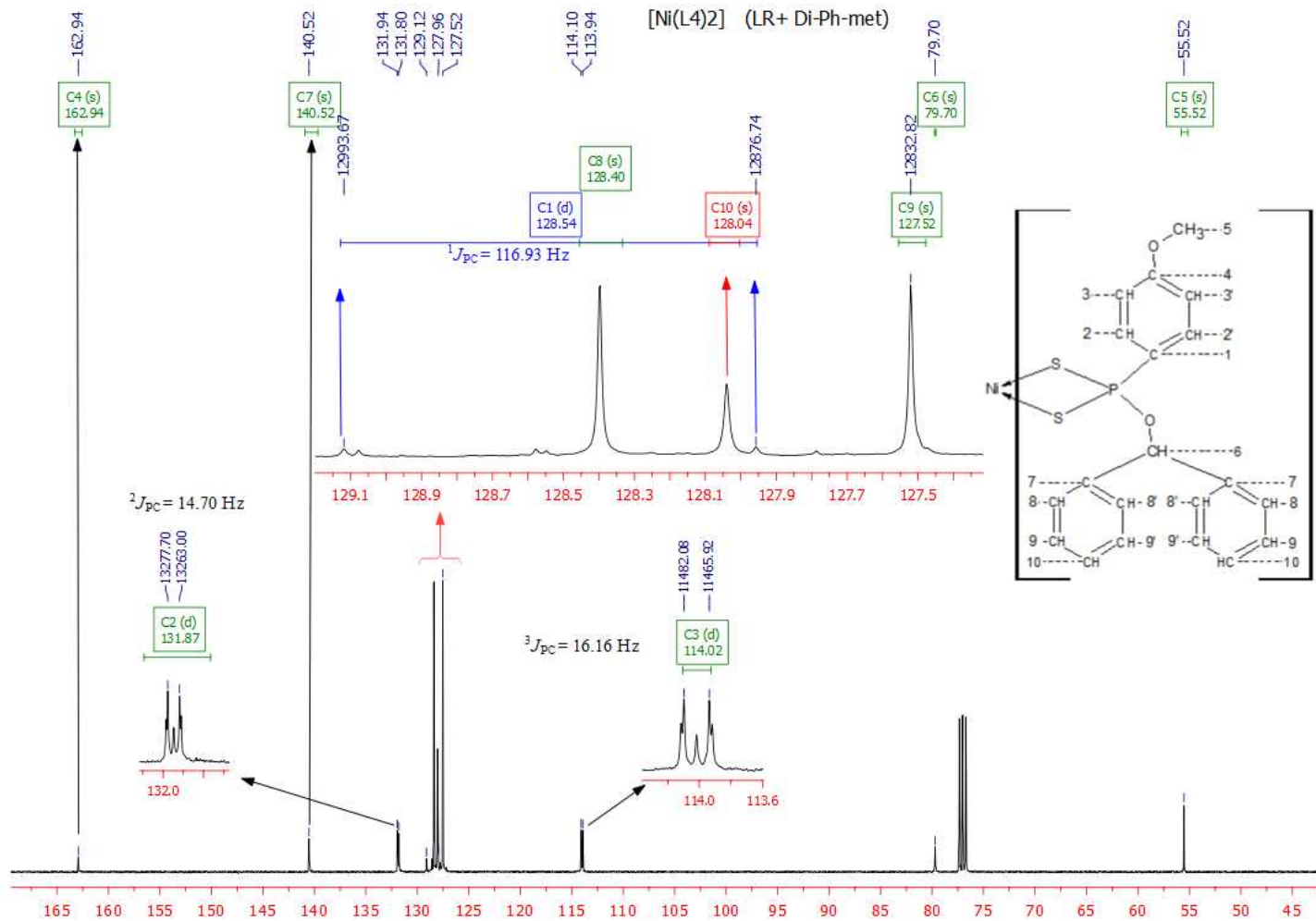
Şekil 5.61. [Ni(L1)₂] kompleksinin CDCl₃ çözücüsündeki ¹³C-NMR spektrumu.



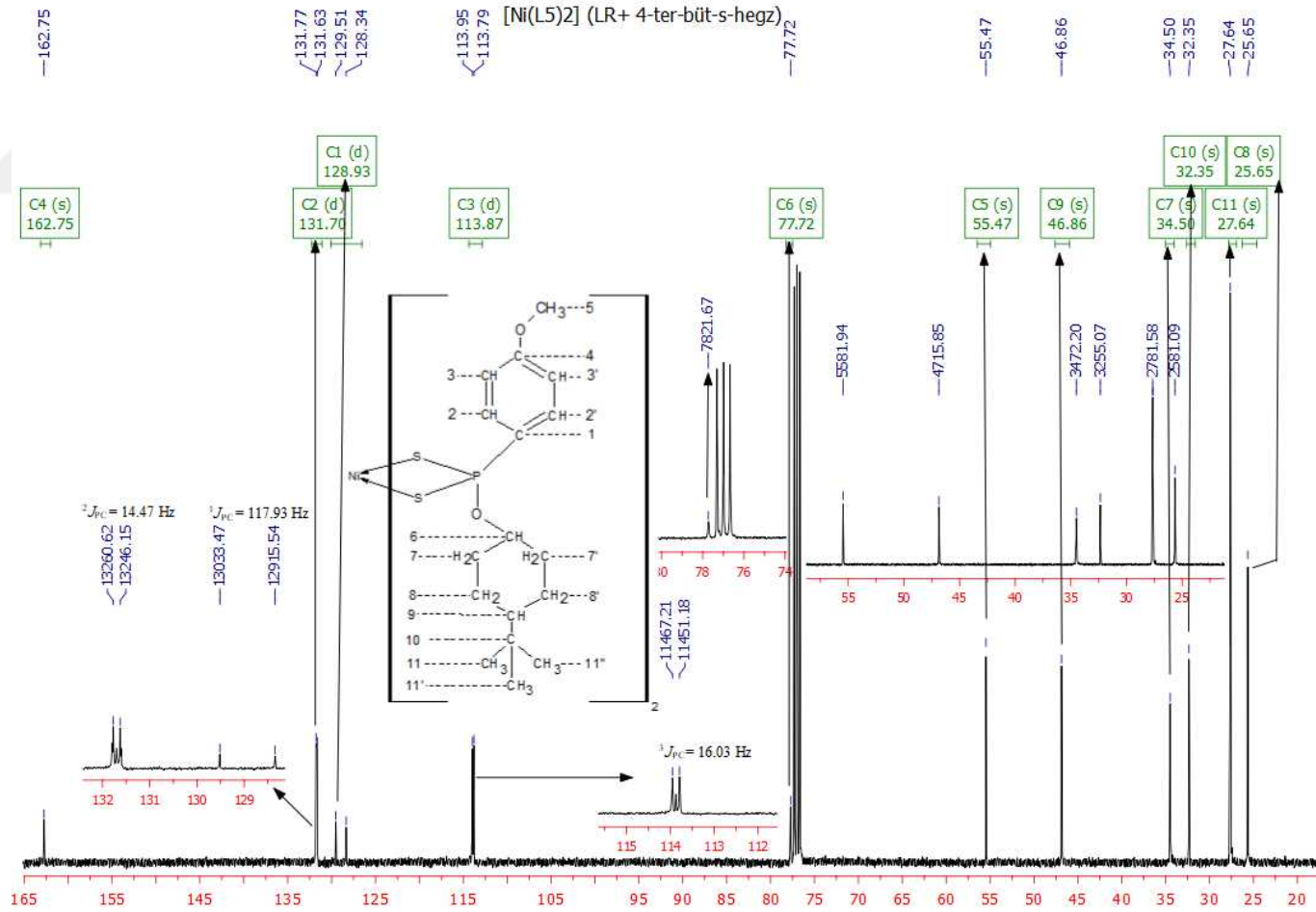
Şekil 5.62. [Ni(L2)₂] kompleksinin CDCl₃ çözücüsündeki ¹³C-NMR spektrumu.



Şekil 5.63. [Ni(L3)₂] kompleksinin CDCl₃ çözücüsündeki ¹³C-NMR spektrumu.



Şekil 5.64 [Ni(L4)₂] kompleksinin CDCl₃ çözücüsündeki ¹³C-NMR spektrumu.

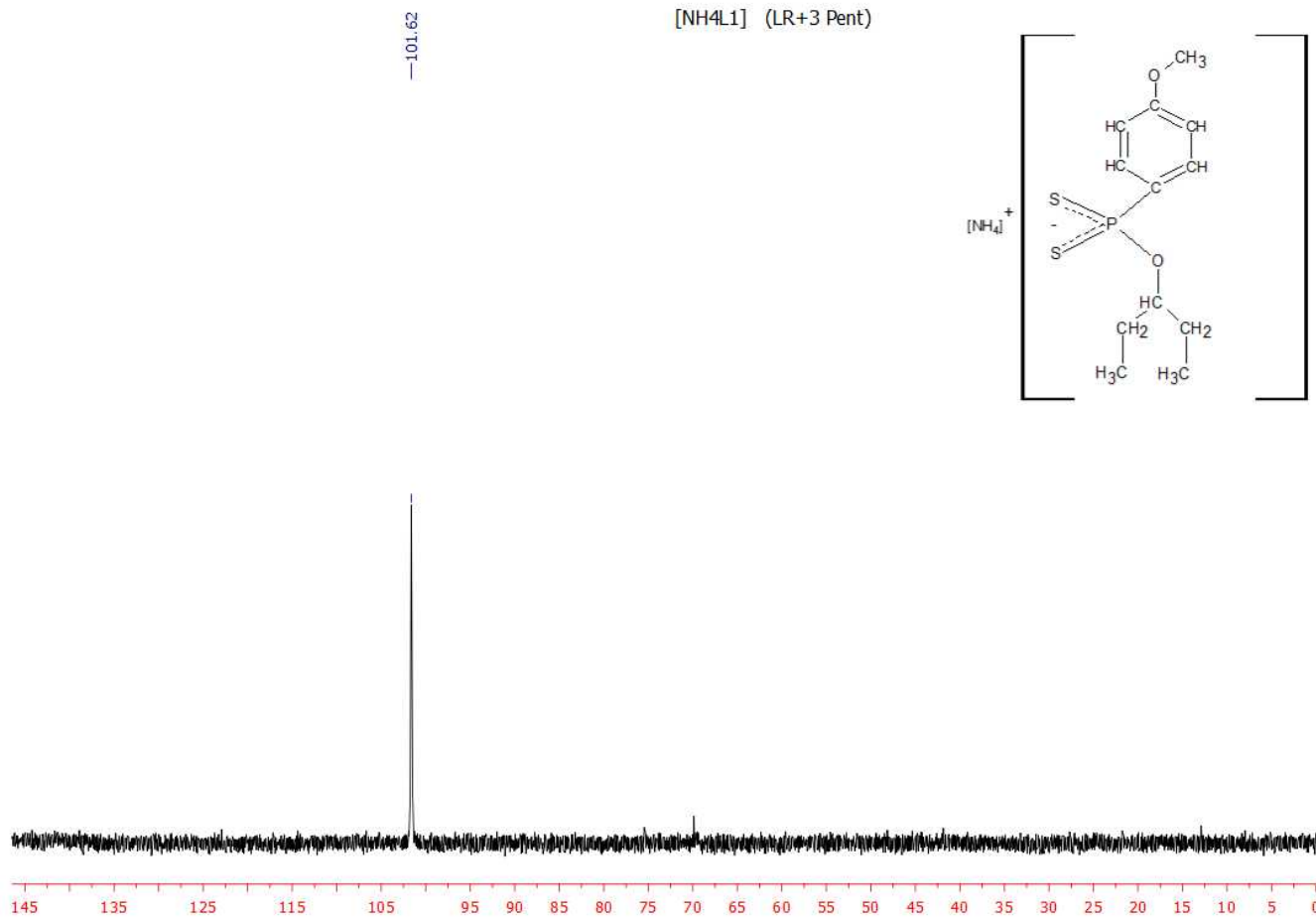


Şekil 5.65. [Ni(L5)₂] kompleksinin CDCl₃ çözücüsündeki ¹³C-NMR spektrumu.

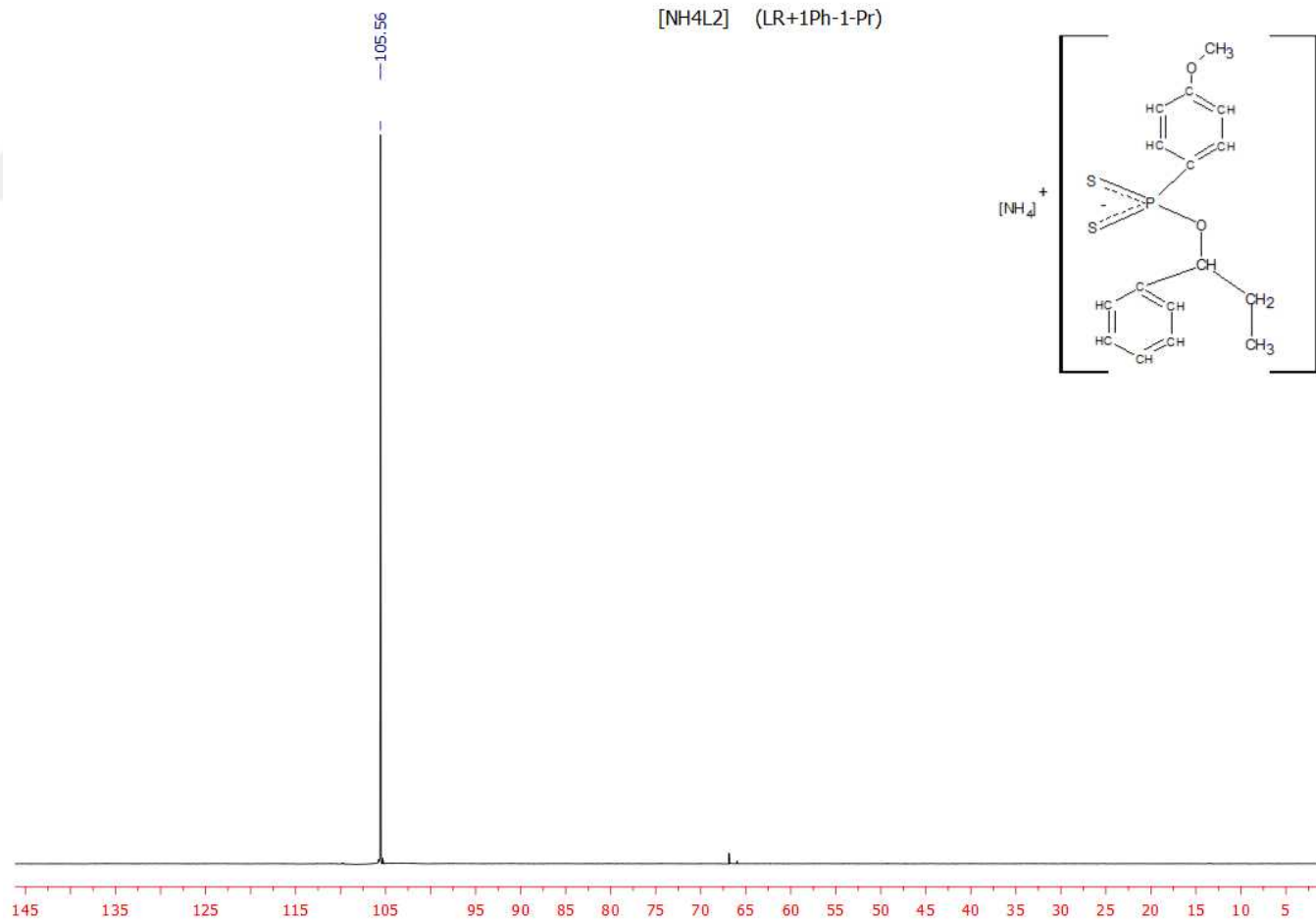
5.1.4.3. ³¹P-NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Proton etkileşimsiz ³¹P-NMR sinyallerinde, fosfor atomlarının hepsinde tüm yapıların kimyasal çevresi eşdeğer olarak görülmektedir. Bu sebepten, tüm bileşiklerin spektrumlarında tek bir pik olarak çıkmıştır. Ligandlar için ³¹P kimyasal kaymalar ([NH₄Ln], n = 1, 2, 3, 4 ve 5) sırasıyla 101.62, 105.56, 106.82, 103.41 ve 107.17 ppm'dir. Komplekslerin ([Ni(Ln)₂]) spektrumlarında, bu değerler daha yüksek alanlarda çıkmıştır (sırasıyla 96.74, 97.94, 102.16, 99.83 ve 99.46 ppm).

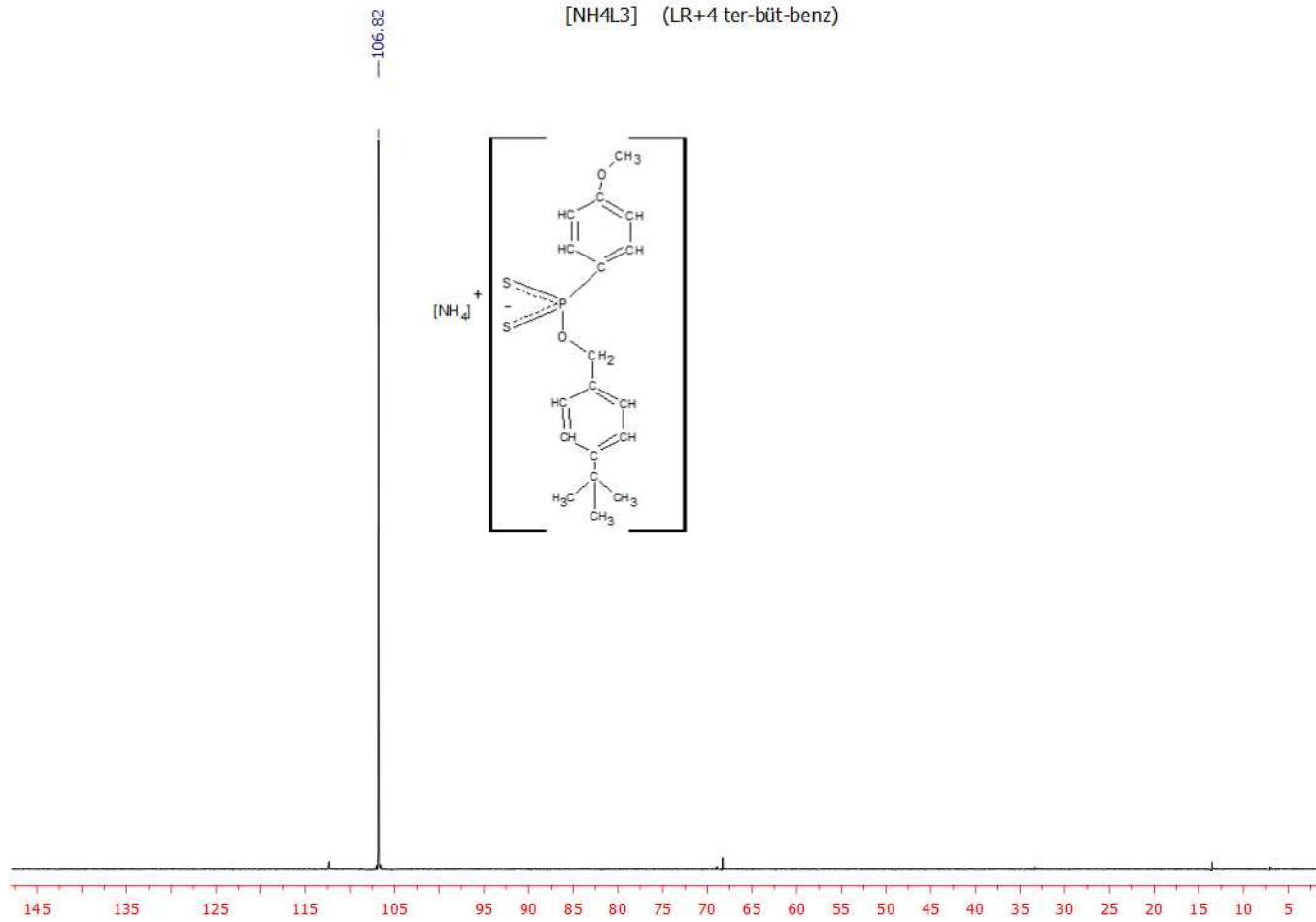
NH₄Ln] ve [Ni(Ln)₂] serisine ait ³¹P-NMR spektrumlar Şekil 5.66- Şekil 5.75 arasında verilmiştir.



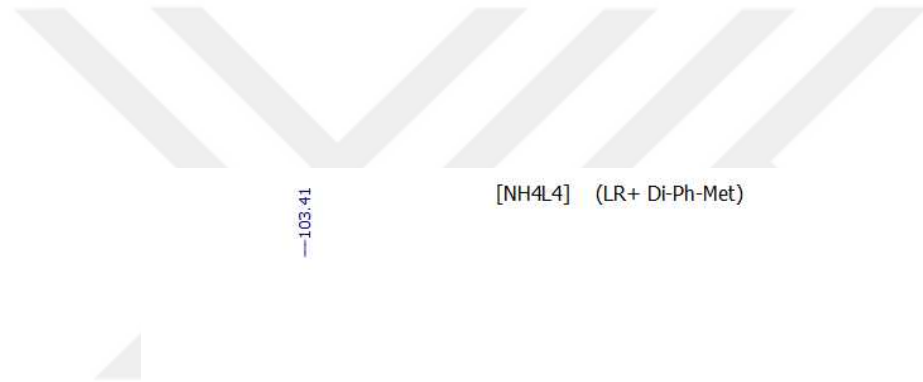
Şekil 5.66. [NH₄L1] bileşiğinin D₂O çözücüsündeki ³¹P-NMR spektrumu.



Şekil 5.67. [NH₄L2] bileşiğinin D₂O çözücüsündeki ³¹P-NMR spektrumu.

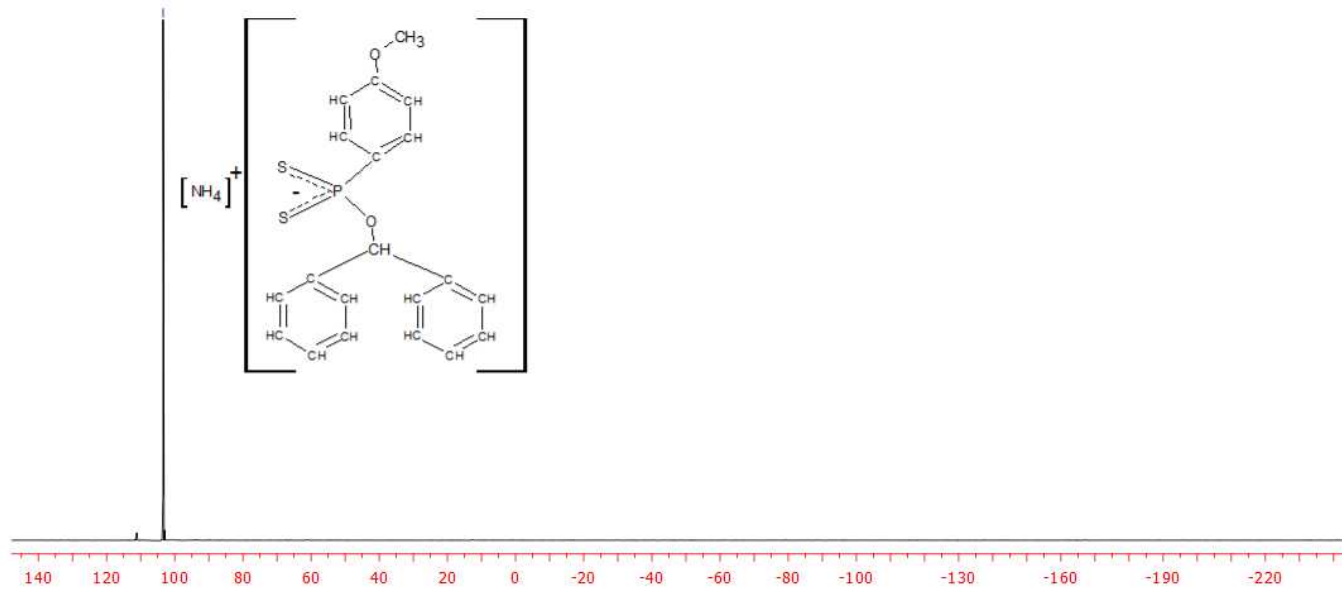


Şekil 5.68. [NH₄L3] bileşiğinin D₂O çözücüsündeki ³¹P-NMR spektrumu.

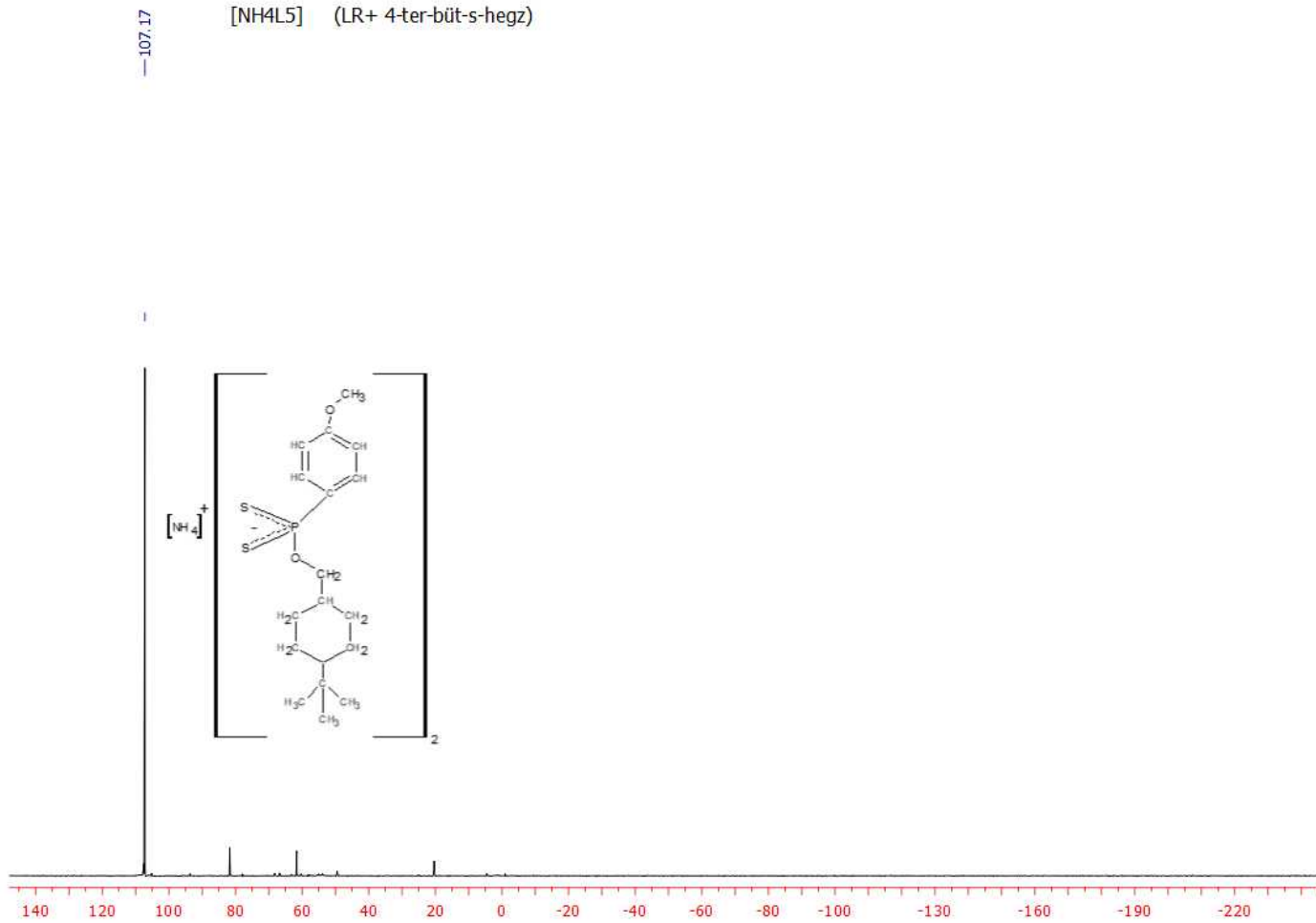


—103.41

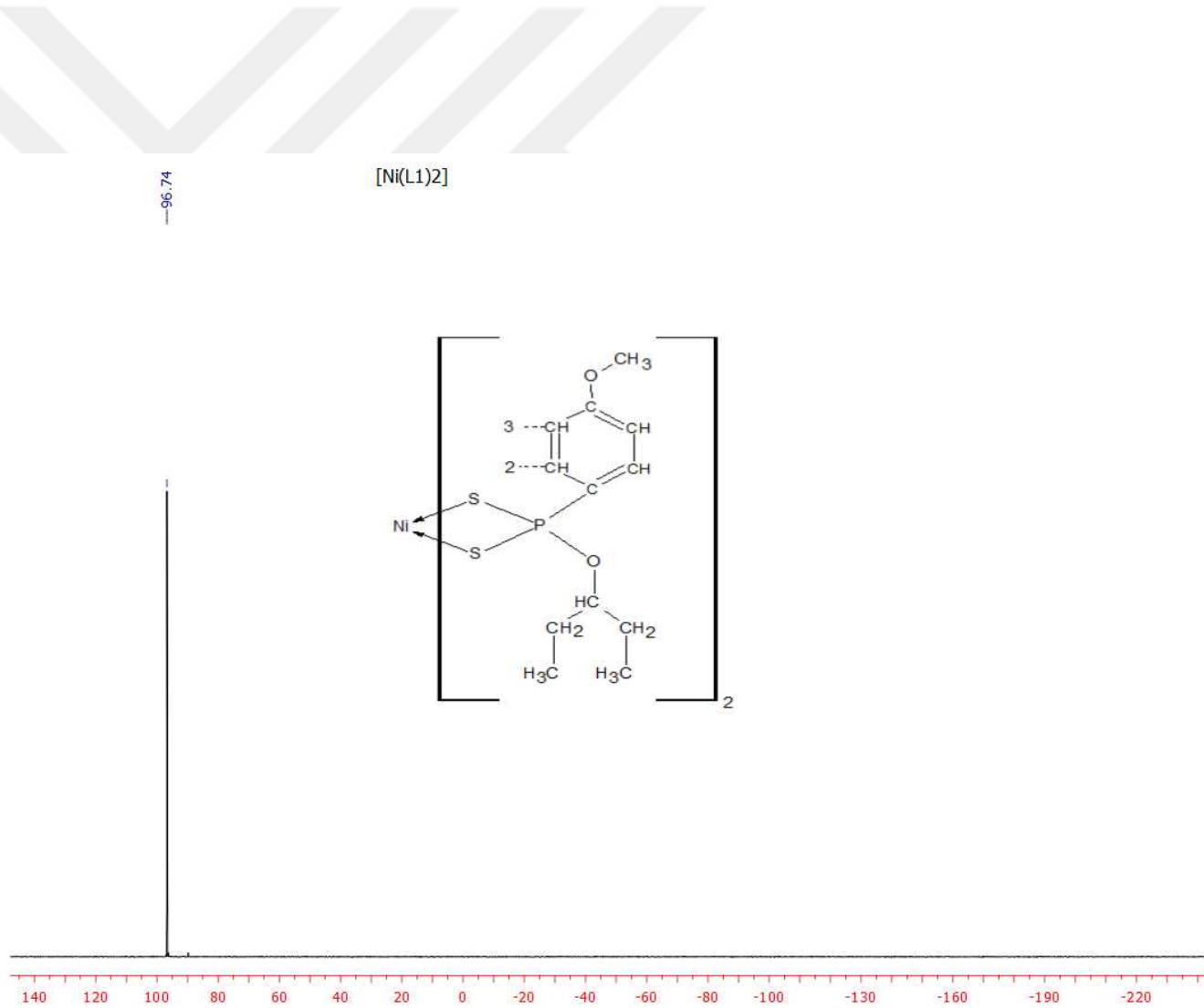
[NH₄L₄] (LR+ Di-Ph-Met)



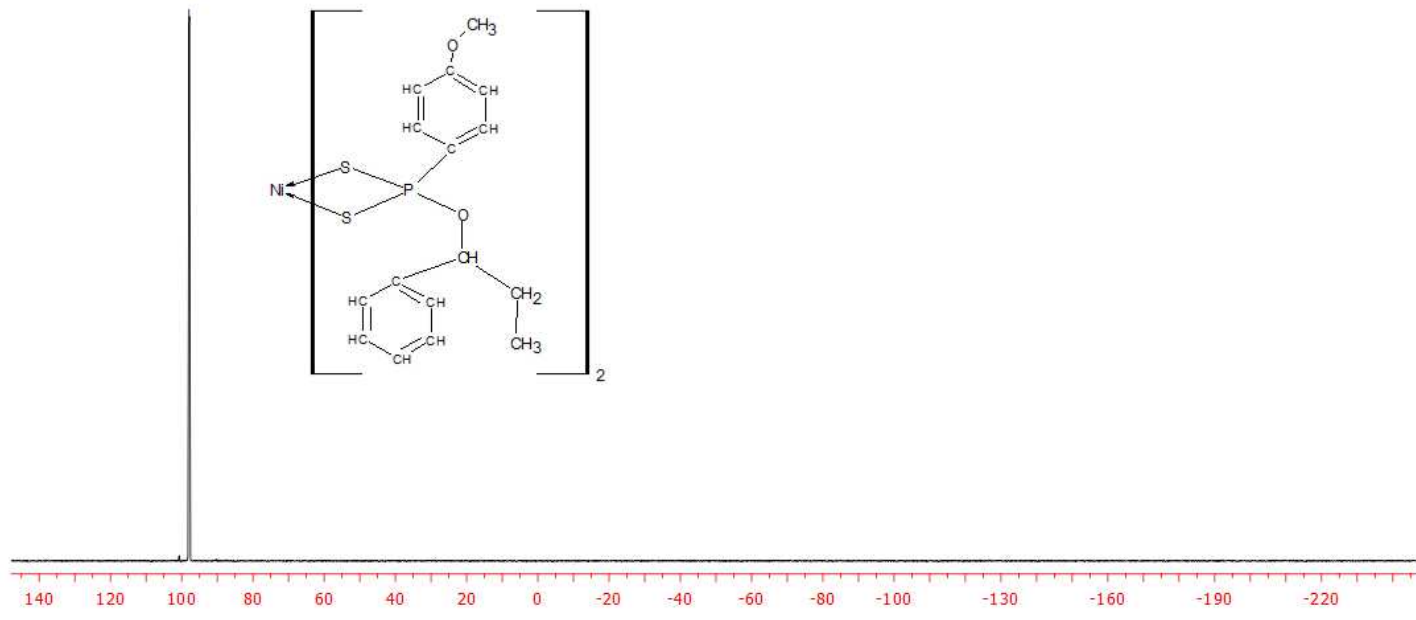
Şekil 5.69. [NH₄L₄] bileşiğinin D₂O çözücüsündeki ³¹P-NMR spektrumu.



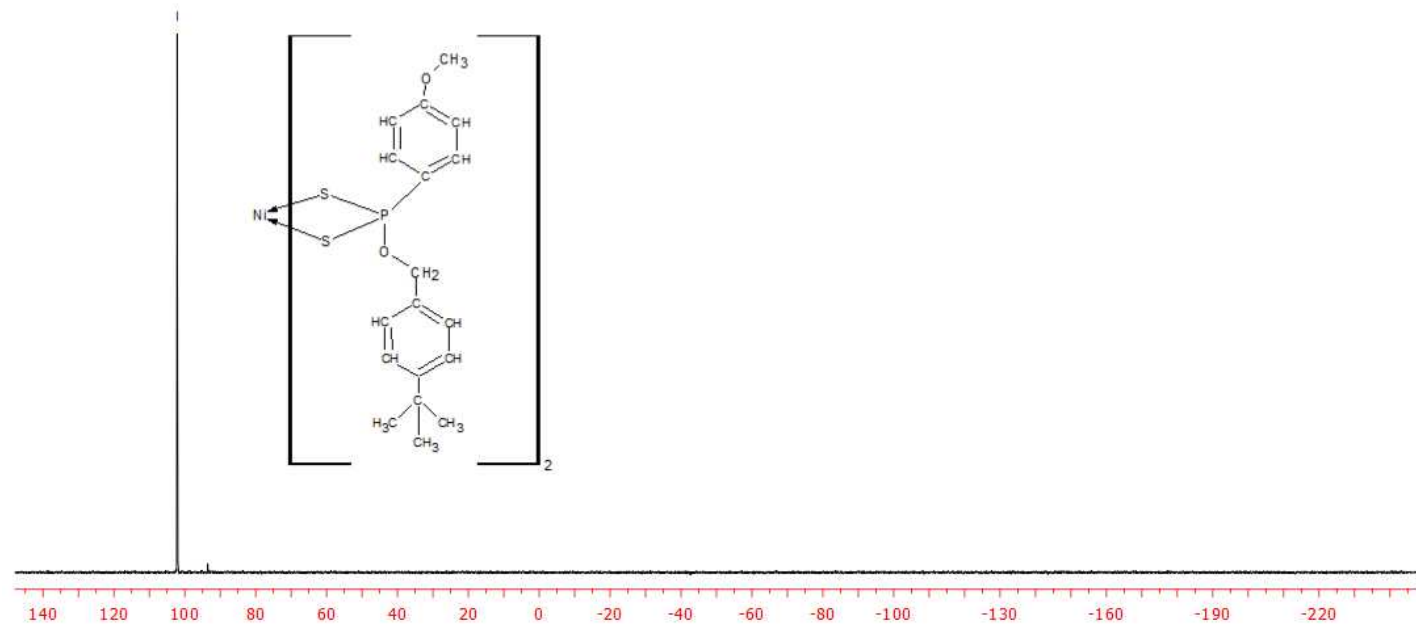
Şekil 5.70. [NH₄L5] bileşiğinin D₂O çözücüsündeki ³¹P-NMR spektrumu.



Şekil 5.71. $[\text{Ni}(\text{L1})_2]$ kompleksinin CDCl_3 çözücüsündeki ^{31}P -NMR spektrumu.



Şekil 5.72. $[Ni(L2)_2]$ kompleksinin $CDCl_3$ çözücüsündeki ^{31}P -NMR spektrumu.

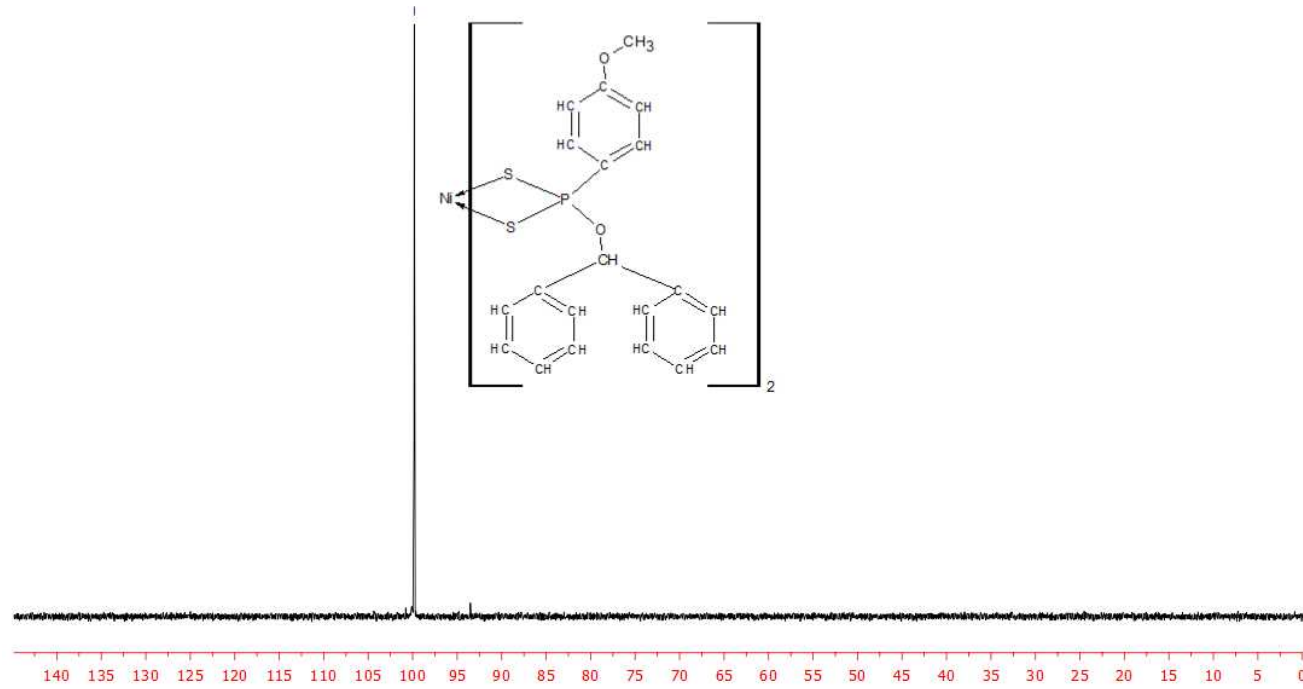


Şekil 5.73. [Ni(L3)₂] kompleksinin CDCl₃ çözücüsündeki ³¹P-NMR spektrumu.

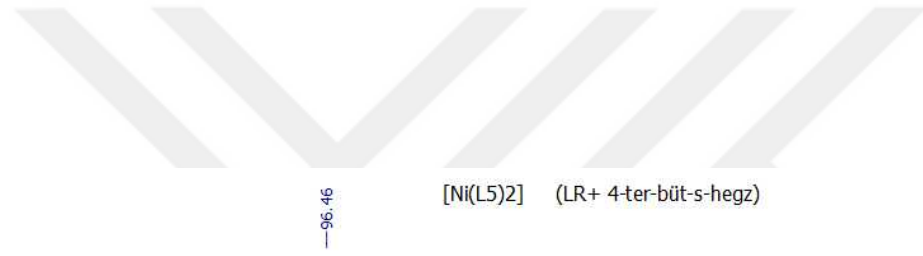


—99.83

[Ni(L4)2] (LR+ Di-Ph-met)

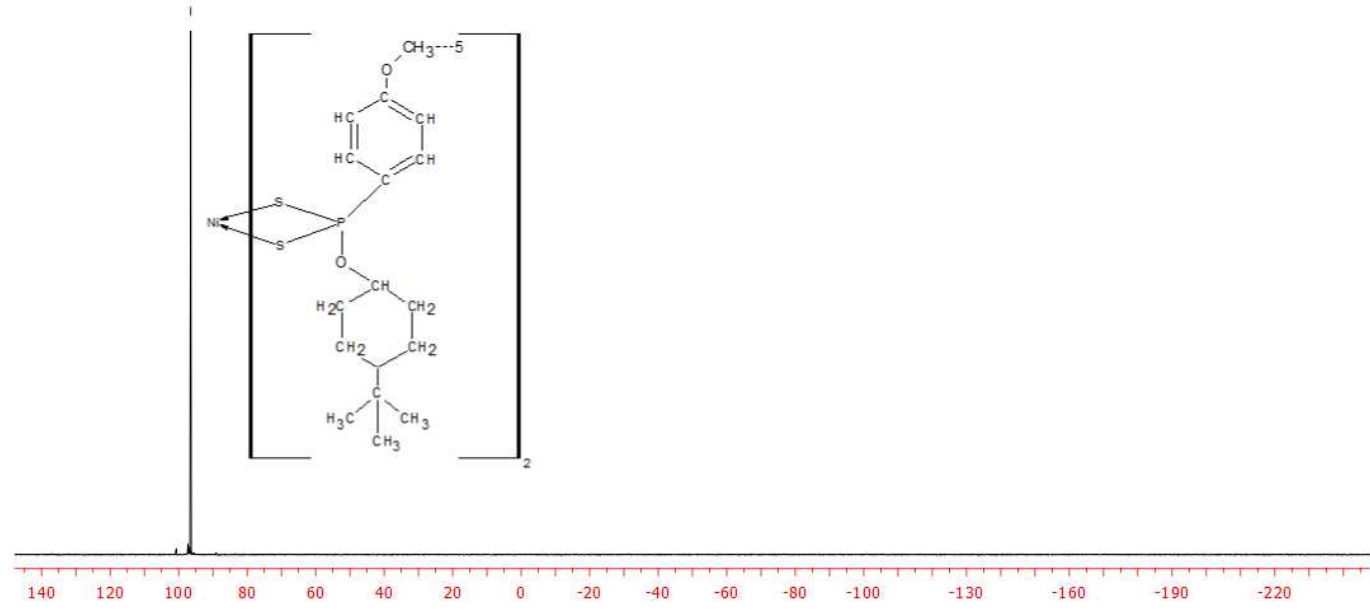


Şekil 5.74. [Ni(L4)₂] kompleksinin CDCl₃ çözücüsündeki ³¹P-NMR spektrumu.



—96,46

[Ni(L5)₂] (LR+ 4-ter-büt-s-hegz)



Şekil 5.75. [Ni(L5)₂] kompleksinin CDCl₃ çözücüsündeki ³¹P-NMR spektrumu.

5.1.5. [Ni(Ln)₂(py)₂] için manyetik duyarlılık ölçümleri

Oktahedral olarak koordine edilmiş piridin nikel komplekslerinin manyetik duyarlılık ölçümleri (μ_{eff}) için ölçülen değerler, [Ni(L1)₂(py)₂], [Ni(L2)₂(py)₂], [Ni(L3)₂(py)₂], [Ni(L4)₂(py)₂] ve [Ni(L5)₂(py)₂] için sırasıyla 2.82, 2.57, 2.93, 2.90 ve 2.83 BM olarak bulunmuştur. Bu değerler komplekslerin teorik d⁸ elektron konfigürasyonuna sahip olduğu değere yakındır ($\mu_{\text{effteorik}} = 2.83$ BM) ve deneysel olarak bulunan çalışmalarla uyum içerisindedir [54]. Deneysel olarak yapılan manyetik duyarlılık analitik verileri ve hesaplamalarda kullanılan formüller Tablo 5.5’de verilmiştir.

Tablo 5.5. Deneysel ölçülen manyetik duyarlılık analitik verileri.

	[Ni(L1) ₂ (py) ₂]	[Ni(L2) ₂ (py) ₂]	[Ni(L3) ₂ (py) ₂]	[Ni(L4) ₂ (py) ₂]	[Ni(L5) ₂ (py) ₂]
C	1,071	1,071	1,071	1,071	1,071
l (cm)	1,70	1,90	1,80	1,70	1,80
R₀	-30	-30	-32	-32	-32
R	130	110	140	110	112
m_b (g)	0,8160	0,8162	0,7981	0,7981	0,7983
m_d (g)	0,8839	0,9062	0,8781	0,8685	0,8698
Δm (m _d -m _b)	0,068	0,09	0,08	0,07	0,072
M_A (g.mol ⁻¹)	795,64	891,73	947,83	987,81	987,81
T (K)	290	291	291	290	290
X_g (g)	4,29.10 ⁻⁶	3,17.10 ⁻⁶	3,91.10 ⁻⁶	3,67.10 ⁻⁶	4,02.10 ⁻⁶
X_M (g)	3,41.10 ⁻³	2,82.10 ⁻³	3,71.10 ⁻³	3,63.10 ⁻³	3,74.10 ⁻³
μ_{effteorik} (BM)	2,83	2,83	2,83	2,83	2,83
μ_{effdeneysel} (BM)	2,82	2,57	2,93	2,90	2,83

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

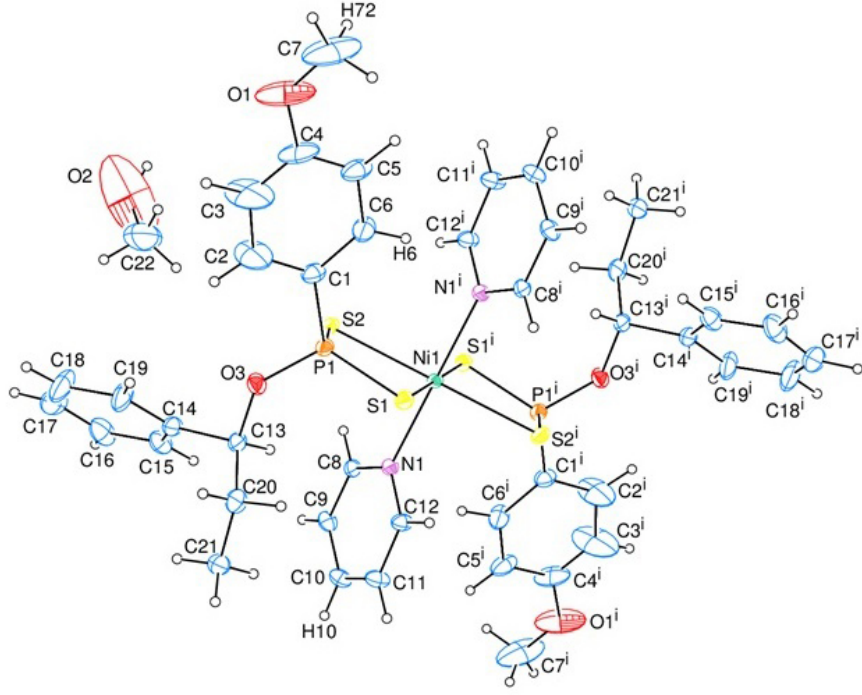
5.1.6. [Ni(L2)₂(py)₂] için kristal yapı tayini

[Ni(L2)₂(py)₂] kompleksinin tek kristal X-ışını kırınım metresiyle yapı tayiniyle diğer spektroskopik analizlerdeki bulgulardaki sonuçları beklenen düzgün sekizyüzlü yapıyı desteklemektedir. Komplekse ait deneysel X-ışını verileri Tablo 5.6.'da verilmiştir.

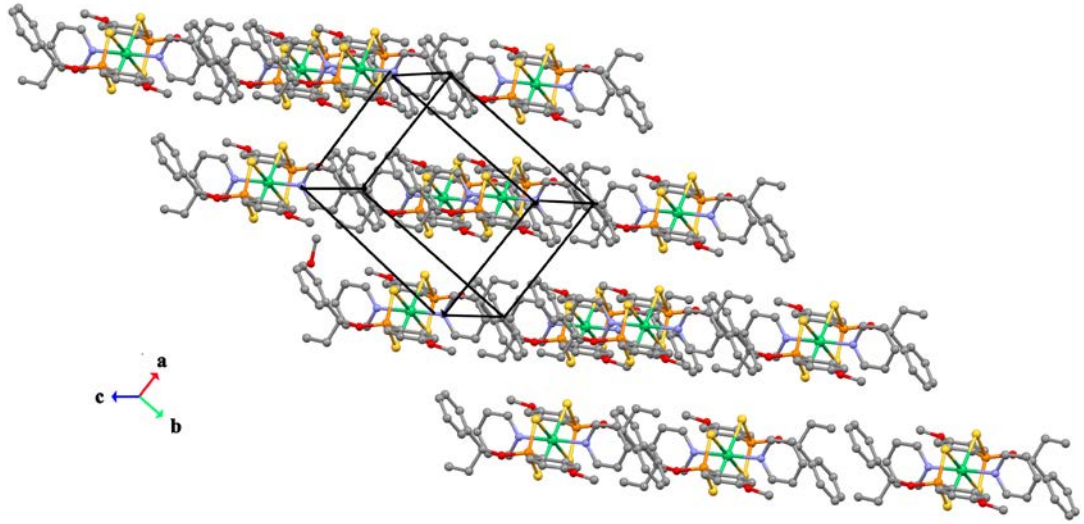
Tablo 5.6. [Ni(L2)₂(py)₂] kompleksine ait deneysel X ışını kristal verileri.

Bileşik	[Ni(L2) ₂ (Py) ₂]
Formula	C ₄₂ H ₄₆ N ₂ NiO ₄ P ₂ S ₄ · 2(CH ₄ O)
M _r [Molecular weight (g mol ⁻¹)]	955.76
Temperature (K)	173
Crystal system	triclinic
Space group	<i>P</i> - 1
a, b, c (Å)	8.2421(7), 10.7879(8), 13.6327(11)
α (°)	100.346(5)
β (°)	98.972 (5)
γ (°)	93.132(5)
V (Å ³)	1173.58(16)
Crystal size (mm)	0.35 × 0.23 × 0.20
μ (mm ⁻¹)	0.71
Z	1
ρ calc (g cm ⁻³)	1.352
F(000)	502
Radiation	Mo K _α (λ=0.71073 Å)
T _{min} / T _{max}	0.812 / 0.857
θ _{min} / θ _{max} (°)	1.5 / 25.0
No of measured, independent and observed [I > 2σ(I)] reflections.	16986, 4148, 3428
R _{int}	0.339
R[F ² > 2σ(F ²)] and wR(F ²)	0.081 and 0.244
S (Goodness of fit)	1.08
Δρ _{max} / Δρ _{min} (e Å ⁻³)	0.78 / -0.84

Kompleksin ortep diyagramıyla gösterimi Şekil 5.76'da verilmiştir. Ayrıca kompleksin paketlenmesiyle ilgili gösterim Şekil 5.77'de gösterilmiştir.



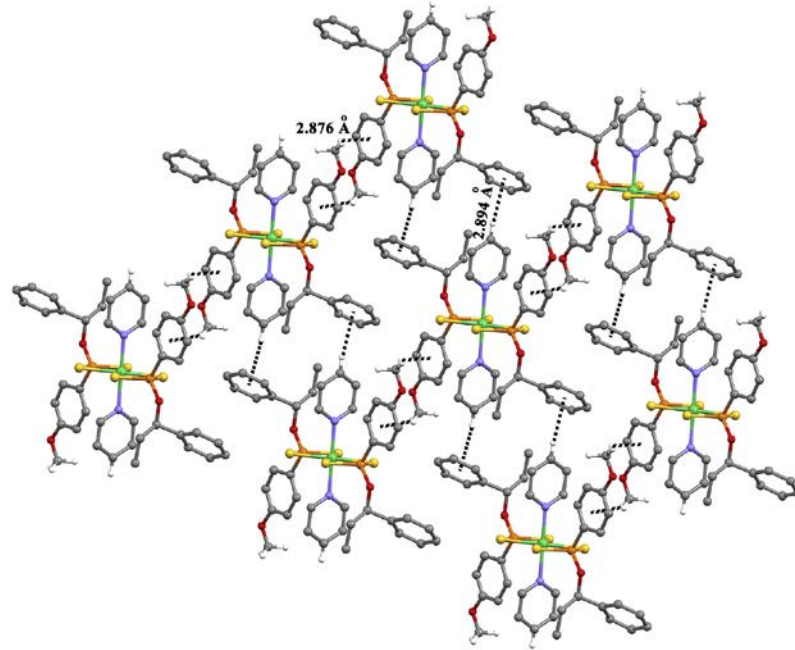
Şekil 5.76. $[\text{Ni}(\text{L}2)_2(\text{py})_2]$ için Ortep Diyagramı.



Şekil 5.77. Kompleks için paralel iki boyutlu supramoleküler tabakalar.

Kompleks molekülünün sadece bir yarısı, bir metanol çözücü molekülünü içerir. Ni(II) kasyonu simetri merkezi üzerinde yer alır ve azot-kükürt arasındaki uzaklık 2.4882(11) Å ve Ni1-S1 2.4847(10) Å'dür.

S2-Ni1-S1 bağ açısı $81.90(4)^\circ$, bağ açısı $S2^i-Ni1-S1$ $98.10(4)^\circ$, $S2-Ni1-S1^i$ $98.10(4)^\circ$ ve $S2^i-Ni1-S1^i$ bağ açılarının $81.90(4)^\circ$ 'dir. Bu değerler, Ni (II) katyonunun, temel düzlemden herhangi bir sapma olmadığını göstermektedir. Hafif bükülmüş bozulmuş oktahedral koordinasyon küresi, aksiyel pozisyonlarda $2.132(3)\text{Å}$ 'lik mesafelerdeki iki piridin N atomu (N1 ve N1ⁱ) ile tamamlanır (Şekil 10). P atomu, S, O ve C atomlarına (S1, S2, O3 ve C1) P1-S1 için $1.9972(15)\text{Å}$; P1-S2 için $1.9962(16)\text{Å}$; P1-C1 için $1.807(5)$ ve P1-O3 için $1.600(3)\text{Å}$ uzaklığında bağlanmak için hafif burularak tetrahedral bir geometri oluştururlar. Ortalama Ni-S bağ uzunluğu ve S-Ni-S bağ açısı $2.4865(11)\text{Å}$ ve $90.00(4)^\circ$ 'dir. S-P-S bağ açısı ve ortalama P-S bağ uzunluğu $109.41(7)^\circ$ ve $1.9967(16)\text{Å}$ 'dir. Ortalama P-S -Ni bağ açısı sırasıyla $84.28(5)^\circ$ şeklindedir. Seçilen bağ uzunlukları ve açıları Tablo 5.7.'da listelenmiştir. Bağ açılara ve bağ uzunluklarında karşılık gelen ortalama değerler beklenen değerlerle uyum içerisindedir [46,50,57]. Şekil 5.78'de görüldüğü gibi kristal yapıda C - H \cdots π etkileşimleri mevcuttur. Molekülde anisol grubuna bağlı hidrojenle diğer moleküldeki anisol grubundaki benzen halkasına ait π elektronları arasında bir etkileşim mevcuttur (C7 - H72 \cdots Cg1 ve C10 - H10 \cdots Cg2 arasında sırasıyla etkileşim uzunlukları sırasıyla $2,876\text{Å}$ ve $2,894\text{Å}$).



Şekil 5.78. Moleküllerde tabakalar arası C - H \cdots π etkileşimleri.

Tablo 5.7. [Ni(L2)₂(py)₂] için ölçülen deneysel bağ mesafeleri (Å), bağ açıları (°) ve torsiyon açıları.

Bağ Uzunlukları (Å)	Deneysel	Bağ Açıları (°)	Deneysel
Ni1 – N1 ⁱ	2.132 (3)	S2 – Ni1 – S1 ⁱ	98.10(4)
Ni1 – S1	2.4882 (11)	S2 – Ni1 – S1	81.90(4)
Ni1 – S1 ⁱ	2.4882 (11)	S1 – Ni1 – N1	89.95(10)
Ni1 – S2	2.4847 (10)	S1 – Ni1 – N1 ⁱ	90.05(10)
Ni1 – S2 ⁱ	2.4847 (10)	S2 – Ni1 – N1	89.68(9)
P1 – S1	1.9972 (15)	S2 – Ni1 – N1 ⁱ	90.32(9)
P1 – S2	1.9962 (16)	S2 – P1 – S1	109.41(7)
P1 – O3	1.600 (3)	O3 – P1 – S1	112.24(13)
P1 – C1	1.807 (5)	O3 – P1 – S2	112.22(13)
		O3 – P1 – C1	98.0 (2)
		C1 – P1 – S1	112.65(16)
		C1 – P1 – S2	112.01(17)
		P1 – S1 – Ni1	84.22(5)
		P1 – S2 – Ni1	84.33(5)

Torsion açıları (°)	Deneysel	Torsion açıları (°)	Deneysel
S2 – Ni1 – S1 – P1	-2.49 (4)	N1i – Ni1 – S2 – P1	-87.52(10)
S2i – Ni1 – S1 – P1	177.51 (4)	S2 – P1 – S1 – Ni1	3.25 (6)
N1 – Ni1 – S1 – P1	-92.17 (10)	O3 – P1 – S1 – Ni1	128.50(13)
N1i – Ni1 – S1 – P1	87.83 (10)	C1 – P1 – S1 – Ni1	-122.03(19)
S1 – Ni1 – S2 – P1	2.49 (4)	S1 – P1 – S2 – Ni1	-3.25 (6)
S1i – Ni1 – S2 – P1	-177.51 (4)	O3 – P1 – S2 – Ni1	-128.52
N1 – Ni1 – S2 – P1	92.48 (10)	C1 – P1 – S2 – Ni1	122.39(18)

Simetri kodu: (i) $-x+2, -y+2, -z+1$.

6. BULGULAR

[NH₄L1]

Verim: 2.14 g (70%). Beyaz amorf katı. E.N. 125-126 °C. LC/MS, MS: m/z 289.0 ([M-NH₄]⁻, 100.0%). Teorik: C₁₂H₂₂NO₂PS₂ (307.41 g.mol⁻¹): C, 46.88; H, 7.21; N, 4.56; S, 20.86; deneysel: C, 47.01; H, 7.24; N, 4.59; S, 22.02 %.

[NH₄L2]

Verim: 2.14 g (70%). Beyaz amorf katı. E.N. 125-126 °C. LC/MS, MS: m/z 338.0 ([M-NH₄]⁻, 100.0%). Teorik: C₁₂H₂₂NO₂PS₂ (355.46 g.mol⁻¹): C, 46.88; H, 7.21; N, 4.56; S, 20.86; deneysel: C, 47.01; H, 7.24; N, 4.59; S, 22.02 %.

[NH₄L3]

Verim: 2.34 g (62%). Beyaz amorf katı. E.N. 168-169 °C. LC/MS, MS: m/z 366.5 ([M-NH₄]⁻, 100.0%). Teorik: C₁₈H₂₆NO₂PS₂ (383.51 g.mol⁻¹): C, 56.37; H, 6.83; N, 3.65; S, 16.72; deneysel: C, 56.43; H, 5.24; N, 3.77; S, 16.83 %.

[NH₄L4]

Verim: 2.54 g (64%). Beyaz amorf katı. E.N. 157-158 °C. LC/MS, MS: m/z 386.0 ([M-NH₄]⁻, 100.0%). Teorik: C₂₀H₂₂NO₂PS₂ (403.50 g.mol⁻¹): C, 56.53; H, 5.50; N, 3.47; S, 15.89; deneysel: C, 56.55; H, 5.54; N, 3.47; S, 15.97 %.

[NH₄L5]

Verim: 2.56 g (69%). Beyaz amorf katı. E.N. 184-185 °C. LC/MS, MS: m/z 358.0 ([M-NH₄]⁻, 100.0%). Teorik: C₁₇H₃₀NO₂PS₂ (375.53 g.mol⁻¹): C, 54.37; H, 8.05; N, 3.73; S, 17.08; deneysel: C, 54.44; H, 8.12; N, 3.79; S, 17.18 %.

[Ni(L1)₂]

Verim: 0.57 g (89%). Menekşe rengi. E.N. 135-136 °C. LC/MS, MS: m/z 985.2 ([M-NH₄]⁻, 100.0%), 637.2 ([M]⁺, 18%). Teorik: C₂₄H₃₆NiO₄P₂S₄ (637.44g.mol⁻¹): C, 45.22; H, 5.69; S, 20.12; deneysel: C, 45.27; H, 5.71; S, 20.19 %.

[Ni(L2)₂]

Verim: 0.63 g (86%). Menekşe rengi. E.N. 112-113 °C. LC/MS, MS: m/z 1129.1 ([M+(NiL2)]⁺, 62%), 733.3 ([M]⁺, 18%), 185.3 ([NiPS₃]⁺, 100%). Teorik:

$C_{32}H_{36}NiO_4P_2S_4$ (733.63 g.mol⁻¹): C, 52.40; H, 4.95; S, 17.49; deneysel: C, 52.43; H, 5.00; S, 17.57 %.

[Ni(L3)₂]

Verim: 0.70 g (89%). Menekşe rengi. E.N. 213-214 °C. LC/MS, MS: m/z 1213.2 ([M+(NiL3)]⁺, 54%), 789.3 ([M]⁺, 43%), 423.1 ([Ni(L3)]⁺, 100%). Teorik: $C_{36}H_{44}NiO_4P_2S_4$ (789.63 g.mol⁻¹): C, 54.76; H, 5.62; S, 16.24; deneysel: C, 54.79; H, 5.67; S, 16.31 %.

[Ni(L4)₂]

Verim: 0.67 g (81%). Menekşe rengi. E.N. 143-144 °C. LC/MS, MS: m/z 444.1 ([Ni(L4)]⁺, 14%), 111.1 ([PS₂O]⁺, 100%). Teorik: $C_{40}H_{36}NiO_4P_2S_4$ (829.61 g.mol⁻¹): C, 57.91; H, 4.37; S, 15.46; deneysel: C, 57.97; H, 4.45; S, 15.57 %.

[Ni(L5)₂]

Verim: 0.77 g (84%). Menekşe rengi. E.N. 213-214 °C. LC/MS, MS: m/z 1190.6 ([M+(NiL5)]⁺, 9%), 774.7 ([M+Na]⁺, 2%), 110.7 ([PS₂O]⁺, 100%). Teorik: $C_{34}H_{52}NiO_4P_2S_4$ (773.68 g.mol⁻¹): C, 52.78; H, 6.77; S, 16.58; deneysel: C, 52.84; H, 6.83; S, 16.65 %.

[Ni(L1)₂(py)₂]

Verim: 0.74 g (93%). Yeşik renkli. M.P. Isıtmayla parçalanmaktadır. μ_{eff} = 2.82 B.M. LC/MS: MS m/z 716.9 ([M-py]⁺, 38%), 144.0 ([NiS₂+Na]⁺, 100%). Teorik $C_{34}H_{46}N_2NiO_4P_2S_4$ (795.64 g.mol⁻¹): C, 51.33; H, 5.83; N, 3.52; S, 16.12; deneysel: C, 51.37; H, 5.91; N, 3.58; S, 16.19 %.

[Ni(L2)₂(py)₂]

Verim: 0.85 g (96%). Yeşik renkli. M.P. Isıtmayla parçalanmaktadır. μ_{eff} = 2.57 B.M. LC/MS: MS m/z 891.5 ([M]⁺, 8%), 812.8 ([M-py]⁺, 81%), 735.7 ([M-2py]⁺, 15%), 395.6 ([M-((L2)+2py)]⁺, 100%). Teorik $C_{42}H_{46}N_2NiO_4P_2S_4$ (891.73 g.mol⁻¹): C, 56.57; H, 5.20; N, 3.14; S, 14.38; deneysel: C, 56.61; H, 5.27; N, 3.17; S, 14.48 %.

[Ni(L3)₂(py)₂]

Verim: 0.89 g (94%). Yeşik renkli. M.P. Isıtmayla parçalanmaktadır. μ_{eff} = 2.93 B.M. LC/MS: MS m/z 505.8 ([M-((L3)+py)]⁺, 98%), 423.7 ([M-((L3)+2py)]⁺, 100%).

Teorik $C_{46}H_{54}N_2NiO_4P_2S_4$ ($947.83 \text{ g.mol}^{-1}$): C, 58.29; H, 5.74; N, 2.96; S, 13.53; deneysel: C, 58.37; H, 5.75; N, 3.01; S, 13.59 %.

[Ni(L4)₂(py)₂]

Verim: 0.83 g (84%). Yeşik renkli. M.P. Isıtmayla parçalanmaktadır. $\mu_{\text{eff}} = 2.90$ B.M. LC/MS: MS m/z 908.7 ([M-py]⁺, 21%), 829.6 ([M-2py]⁺, 8%), 523.3 ([M-((L5)+py)]⁺, 8%), 217.2 ([NiPS₄]⁺, 100%). Teorik $C_{50}H_{46}N_2NiO_4P_2S_4$ ($987.81 \text{ g.mol}^{-1}$): C, 60.79; H, 4.69; N, 2.84; S, 12.98; deneysel: C, 60.84; H, 4.71; N, 2.89; S, 13.02 %.

[Ni(L5)₂(py)₂]

Verim: 0.82 g (89%). Yeşik renkli. M.P. Isıtmayla parçalanmaktadır. $\mu_{\text{eff}} = 2.83$ B.M. LC/MS: MS m/z 853.3 ([M-py]⁺, 7%), 773.7 ([M-2py]⁺, 8%), 497.7 ([M-((L5)+2py)]⁺, 91%). 185.5 ([NiPS₃]⁺, 100%). Teorik $C_{44}H_{62}N_2NiO_4P_2S_4$ ($931.88 \text{ g.mol}^{-1}$): C, 56.71; H, 6.71; N, 3.01; S, 13.76; deneysel: C, 56.80; H, 6.75; N, 3.03; S, 13.81%.

7. SONUÇLAR

6602c-FEF/17-120 Projesiyle desteklenen bu tezde; 5'i DTFOA, 5'i ligand ve 10 tanesi nikel kompleksi olmak üzere toplamda 20 madde sentezlenmiştir.

Ditiyofosfonik asitlerin sentezi (DTFOA, HLn), Lawesson reaktifinin alifatik veya aromatik alkollerin reaksiyonundan 5 yeni DTFOA'lerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Laboratuvarında değişik reaksiyon şartlarıyla çeşitli denemeler neticesinde DTFOA'ler sentezlenmiştir.

Sentezlenen ligandlar $[\text{NH}_4\text{Ln}]$ (DTFOA'ler) kokusuz ve analiz kolaylığı bakımından amonyum tuzlarına dönüştürüldü (NH_4Ln). Bu tuzlar HLn'nin sentezinde olduğu gibi laboratuvarında, reaksiyon şartları değiştirilerek denemeler yapılarak sentezlendi.

Ligandların ve nikel(II) tuzunun metil alkol ortamındaki reaksiyonundan nikel(II)ditiyofosfonat kompleksleri ($[\text{Ni}(\text{Ln})_2]$) sentezlendi.

Nikel(II)ditiyofosfonat kompleksleri yine metil alkollü ortamdaki piridinle reaksiyonundan, $[\text{Ni}(\text{Ln})_2(\text{py})_2]$ sentezlenmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemler ($^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, $^{31}\text{P-NMR}$ ve kütle) açıklanmıştır. $[\text{Ni}(\text{Ln})_2(\text{py})_2]$ kompleksinin yapısında ayrıca tek kristal X-ışını kırınım metresiyle aydınlatılmıştır.

Kare düzlem komplekslerine, iki adet piridinin bağlanması genel olarak altı koordinasyonlu piridin türevlerine dönüşme eğilimine sahip olduğu gösterilmiştir.

Kütle analizinde, bileşiklere ait ayrılmalar görülmesi bileşiklerin oluştuklarına dair başka bir delil olarak yorumlanabilir.

$[\text{NH}_4\text{Ln}]$ ve $[\text{Ni}(\text{Ln})_2]$ bileşiklerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları; bileşiklerin AA'MM'X spin sisteminde olduğunu göstermektedir.

Kare düzlem komplekslerin diamanyetik yapıda olması, $[\text{Ni}(\text{Ln})_2(\text{py})_2]$ bozulmuş oktahedral yapıda ve d^8 elektron konfigürasyonunda olduğu ölçülmüştür. Bu sebeple karedüzlem $[\text{Ni}(\text{Ln})_2]$ kompleksi NMR analizi yapılabilirken bozulmuş oktahedral $[\text{Ni}(\text{Ln})_2(\text{py})_2]$ komplekslerinin NMR spektrumları alınamamıştır.

Yine $[\text{Ni}(\text{Ln})_2]$ komplekslerinde piridinle kompleksin renginin menekşe renkten yeşile dönmesi bize, diol, dioksim veya diamin gibi şelat bazlarıyla oktahedral yapıda kompleksler oluşturulabileceğini göstermektedir. Bu öngörü ileride başka araştırmalar yapılmasına imkan tanımaktadır.

$[\text{Ni}(\text{L}_2)_2(\text{py})_2]$ 'nin moleküler ve kristal yapısı tek kristal X-ışını kristalografisi ile belirlenmiştir. Moleküler yapıda, Ni(II) kasyonu simetrisinin merkezinde bulunur ve ideallikten hafifçe kaymış bozulmuş bir oktahedral koordinasyon küresine sahiptir. P atomu ise çarpık bir tetrahedral yapıya sahiptir. Kristal yapıda, metanol çözücü molekülleri ara katmanlardaki moleküler boşlukları doldururlar.

Yozgat Bozok Üniversitesi, Proje Koordinasyon Uygulama ve Araştırma Merkezi tarafından desteklenen 6602c-FEF/17-120 nolu projesinde, projeye ait 1 adet uluslararası poster, 1 adet uluslararası sözlü sunum ve 1 adet SCI kapsamında toplamda 3 adet bilimsel ürün gerçekleştirilmiştir.

KAYNAKLAR

1. Kosolapoff, G.M., *Organophosphorus Compounds*, 172, London ,1950.
2. Wei, Y., Kumagai M., Takashima Y., Modolo G., “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, ve 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, Journal*, 132(3) American Nuclear Society (Ans), International Atomic Energy Agency (Iaea), 2006.
3. Van Zyl, W.E., Woollins J.D. “The Coordination Chemistry Of Dithiophosphonates: An Emerging and Versatile Ligand Class” *Coord. Chem. Rev.*, 257, 718– 773, 2013.
4. Kotynski, A., Kudzin, Z.H., Ciesielski, W. “Analysis Of Organophosphorus Compounds. 1. Aplication Of Iodine–Azide Reaction For Detection Of Thiophosphoroorganic Compounds in Thin-Layer Chromotography” *Acta Universitatis Lodziensis Follia Chimica*, 13, 135-141, 2004.
5. Grat, I.P., Slawin, A.M.Z., Woollins, J.D. “Synthesis and Structure of [An(RO)PS₂]- Complexes” *Dalton Trans.*, 16, 24, 2477-2486, 2004.
6. Van Zyl, W.E., *Comm. Inorg. Chem.* 2010, 31, 1-2, 13-45. “Dithiophosphonates And Related P/S-Type Ligands of Group 11 Metals” 31, 13–45, 2010.
7. Van Zyl, W.E., Facler, J.P., A General ve Convenient Route To Dithiophosphonate Salt Derivatives, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 167, 117-132, 2000.
8. Angel H. S., “Mineral Oil” US2381377, 1943.
9. May, R.L., “Reaction Products Aliphatic Alcohols and Terpene-Pgosphorus Sulfide” US2356073, 1944.
10. Fay, P., Lankelma, H. P. “Lankelma,The Reaction of Cyclohexene With Phosphorus Pentasulfide” *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 19, 4933–4935, 1952.
11. Lecher, H.Z., Greenwood, R.A., Whitehouse, K.C., Chao, T.H.. “The Phosphonation of Aromatic compounds with Phosphorus Pentasulfide”, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 5018–5022, 1956.
12. Newallis, P.E., Chupp, J.P., Groenweghe, C.D.. “Thionophosphine Sulfides. I. Preparation and Use in the Friedel-Crafts Reaction” *J. Org. Chem.*, 27, 3829–383, 1962.

13. Maier, L.. “Organische Phosphorverbindungen VII. Zur Kenntnis der Reaktion von Phenylphosphin mit Schwefell” *Helvetica Chim. Acta*, 46, 5, 1812–1818, 1963.
14. 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-I” *Polyhedron*, 14, 23–24, 3389-3472, 1995.
15. CAS Number: 0019172475, Aldrich Lawesson reagent, Product Number: 227439-100G, 97%.
16. Jesberger, M., T. P. D., Barner, L. “Applications of Lawesson’s Reagent in Organic and Organometallic Syntheses” *Synth.* 13, 1929-1933, 2003. Karakuş, M., Kara, I., Çelik, Ö., Orujalipoor, I., İde, S., Yılmaz, H. “Synthesis, characterization, single crystal structure and theoretical studies of trans-Ni(II)-complex with dithiophosphonate ligand” *J. Mol. Struct.* 1163, 128–136, 2018.
17. Karakuş, M., Kara, I., Çelik, Ö., Orujalipoor, I., İde, S., Yılmaz, H. “Synthesis, characterization, single crystal structure and theoretical studies of trans-Ni(II)-complex with dithiophosphonate ligand” *J. Mol. Struct.* 1163, 128–136, 2018.
18. Van Zyl, W.E., Facler, J.P., “A General And Convenient Route To Dithiophosphonate Salt Derivatives” *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 167, 117-132, 2000.
19. Grat, I. P., Slawin, A. M. Z., Woollins, J. D. “Synthesis And Structure Of [An(RO)PS₂]- Complexes” *Dalton Trans.*, 16, 24, 2477-2486, 2004.
20. 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.
21. 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.
22. 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.
23. Hartung, H., *Z. Chem.*, “Nickel(II) phenyl-O-ethyldithiophosphonate”, 7, 241-241, 1967.
24. Fackler, Jr, J. P., Thompson, Jr, L. D., “Sulfur chelates 36. Structural characterization of the Trans isomers of the O-ethylphenyldithiophosphonates of Pd(II) and Pt(II), M[S₂P(OC₂H₅)C₆H₅]₂. Cis-Trans isomerization of the planar Pd(II) complex”, *Inorg. Chim. Acta*, 48, 45-52, 1981.

25. Aragoni, M. C., Arca, M., Demartin, F., Devillanova, F.A., Graiff, C., Isaia, F., Lippolis, V., Tiripicchio, A., Verani, G. "Ring-Opening of Lawesson's Reagent: New Syntheses of Phosphono- and Amidophosphono-Dithioato Complexes 2 Structural and CP-MAS ³¹P-NMR Characterization of [p-CH₃OPh(X)PS₂]₂M (X = MeO, ⁱPrNH; M= NiII, PdII, and PtII)" *Euro. J. Inorg. Chem.*, 10, 2239-2244, 2000.
26. Liu, H.-L., Mao, H.-Y., Xu, C., 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.
27. Gray, I.P., Milton, H.L., Slawin, A.M.Z., Woollins, J.D., "Synthesis and Structure of [Fc(RO)PS₂] Complexes" *Dalton Trans.*, 3450-3457, 2003.
28. Sewpersad, S., "New Dithiophosphonate Complexes of Nickel, Cadmium, Mercury and Lead" S.12, Kwazulu University (Natal), Durban, South Africa, 2013.
29. Karakuş, M., Yılmaz H., Bulak E., Lönnecke P. "Bis{μ-[O-cyclopentyl (4-methoxyphenyl) dithiophosphonato] 1κ : S, 2κ : S - [O-cyclopentyl (4-methoxyphenyl) dithiophosphonato] 1κ²S,S'} dizinc(II)" *Appl. Organometal. Chem.*, 396-397, 19, 2005.
30. Gataulina, A.R., Damir A.S., Timur, R.G., Marina, V.P. "Complexes of podand-containing bis(dithiophosphonate) ligands with cobalt(II), nickel(II) and cadmium(II): recognition of CH₂Cl₂" *Transition Met. Chem.*, 33, 921-924, 2008.
31. Karakuş, M., Yılmaz H., Bulak E. "Synthesis and Characterization of Zn(II) and Cd(II) Complexes with Bisdithiophosphonates" *Rus. J. Coord. Chem.*, 31, 5, 316-321, 2005.
32. Sağlam, E. G., Bulat, E., Zeyrek, C.T., Dal, H., Hökelek, T. "Syntheses and structural studies on some square planar dithiophosphonate Ni(II) complexes, octahedral pyridine derivatives thereof and X-ray crystallography, DFT and molecular docking studies of the latter" *J. of Mol. Struct.*, 1178, 112-125, 2019.
33. Aragoni, M. C., Arca, M., Champness, N. R., De Pasquale, M., Devillanova, F. A., Isaia, F., Lippolis, V., Oxtoby, N. S., Wilson, C. "Synthesis and structural characterisation of coordination polymers designed using discrete phosphonodithioato NiII complexes and dipyriddy donor ligands" *Cryst. Eng. Comm.*, 7, 60, 363-369, 2005.
34. Aragoni, M. C., Arca, M., Devillanova, F. A., Hursthouse, M. B., Huth, S. L., Isaia, F., Lippolis, V., Mancini, A., Soddu, S., Verani, G., "Investigation into the reactivity of the coordinatively unsaturated phosphonodithioato [Ni(MeOpdt)₂] towards 2,4,6-tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazine: goals and achievements" *Dalton Trans*, 21, 2127-2134, 2007.

35. Aragoni, M.C., Massimiliano, A., Crespo, M., Devillanova, F.A., Hursthouse, M.B., Huth, S.L., Isaia, F., Lippolisa, V., Verani, G., "Investigation on the reactivity of dithiophosphonato/dithiophosphato Ni(II) complexes towards 2,4,6-tris-2-pyridyl-1,3,5-triazine: developments and new perspectives" *Dalton Trans.*, 2510–2520, 2009.
36. Özcan, Y., İde, S., Karakuş, M., Yılmaz, H., "trans-Bis[O-2,4-di-tert-butylphenyl(4-methoxyphenyl)dithiophosphonato]nickel(II)" *Acta Crystallogr. C58*, m388-m389, 2002.
37. Albano, V.G., M. C. Aragoni, M. Arca, C. Castellari, F. Demartin, F. A. Devillanova, F. Isaia, V. Lippolis, L. Loddo, G. Verani, "An unprecedented example of a cis-phosphonodithioato nickel(II) complex built by an extensive hydrogen bonding supramolecular network" *Chem. Commun.* 1170–1171, 2002.
38. M. Karakus, P. Lönneck, D. Yakhvarov, E Hey-Hawkins, "Heterobimetallic Nickel(II) Complexes of Ferrocenyldithiophosphonates. Molecular Structures of $[\{FcP(OR)S_2\}_2Ni]$ $[Fc= Fe(\eta^5-C_5H_5)(\eta^5-C_5H_5), R= Et, Pri, Bus, Bu^i]$ " *Z. Anorg. Allg. Chem.* 630, 1444–1450, 2004.
39. Mckenna, C.E., Li, Z.M., Ju, J.Y., Pham, P.T.T., Kilkuskie, R., Loo, Straw, T.L. J. Simple and Conjugate Bifunctional Thiphosphonates: Synthesis and Potential as Anti-Viral Agents. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 74, 469–470, 1993.
40. Howarth, N.M., Cooper, G., Purohit, A., Duncan, L., Reed, M.J., Potter, B.V.L. "Phosphonates and Thiophosphonates as Surrogates: Synthesis of Estrone 3 – Methylthiophosphonate, A Potent Inhibitory Estrone Sulfatase" *Biorganic&Medicinal Chemistry Letters*, 3, 2, 313–318, 1993.
41. Armstrong, D.J., Fukuto, T.R. Synthesis, "Resolution and Toxicological Properties of Chiral Isomers of O,S-Dimethyl and Diethyl Ethylphosphonothioate" *J. Agr. Food.Chem.*, 35, 500–503, 1987.
42. Wustner, D.A., Fukuto, T.R. "Stereoselektivty in Cholinesterase Inhibition, Toxicity and Plant Systematic Activity by the Optical Isomers of O-2-butyl S-2-(Ethylthio)ethyl Ethylphosphonothioate" *J. Agr. Food. Chem.* 21, 5, 756–761, 1973.
43. Holiday, E.R., Philpot, S.L., Stocken, L.A. "Sodium Ethanemonothiophosphonate. A weak Antidote to Mustart Gas" *The Biochemical Journal*, 47, 637–639, 1950.
44. Kazuhiro, Y., Shouzabourou, K., "Lubricating oil additive and lubricating oil composition" US8481467, 2013.

45. Wheatley, P.J., "An X-ray diffraction determination of the crystal and molecular structure of methyl metadithiophosphonate. $[\text{CH}_3\text{PS}_2]_2$ " J. Chem. Soc., 0, 300–302, 1962.
46. Sağlam, E.G., Ebinç, A., Zeyrek, C.T., Ünver, H., Hökelek, T. "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. Struc. 1099, 490-501, 2015.
47. Sundee, S., Hanlan, L., Bernstein, H.J. "Resonance Raman spectra of metal complexes of substituted dithiophosphinic acids" Inorg. Chem., 14, 2012-2013, 1975.
48. Czernuszewicz, R., Maslowsky, E. Jr., Nakamoto, K. "Infrared and raman spectra of bis(imidotetraphenyldithiodiphosphino-S,S') complexes with Cu(II), Co(II) and Fe(II)" Inorg. Chim. Acta, 40, 199-202, 1980.
49. Noji, M., Kidani, Koike, Y., H. "Studies of Bivalent Metal Chelates of 2-Aminomethylpyridine" Bull. Chem. Soc. Japan, 48, 245-248, 1975.
50. Aragoni, M.C., Arca, M., Demartin, F., Devillanova, F.A., Graiff, C., Lippolis, F.V., Tiripicchio, A., Verani, G. "Reactivity of phosphonodithioato NiII complexes: solution equilibria, solid state studies and theoretical calculations on the adduct formation with some pyridine derivatives" J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2671-2677, 2001.
51. Chakravarty, M., Pailloux, S., Ouizem, S., Smith, K.A., Duesler, E.N., Paine, R.T., Williams, N.J., Hancock, R.D. "Synthesis and metal coordination chemistry of (phenyl)(pyridin-2-ylmethyl)phosphinodithioic acid, $[2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}]\text{CH}_2\text{P}(\text{S})(\text{SH})(\text{Ph})$ " Polyhedron, 33, 327-335, 2012.
52. Keck, H., Kuchen, W. "Massenspektrometrische Untersuchungen An Organophosphorverbindungen IV.¹ Über den massenspektrometrischen Zerfall von Dithiophosphinsäuren" Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem., 14, 225-228, 1983.
53. Heinz, S., Keck, H., Kuchen, W. "Mass spectrometric studies of dithiophosphinato metal complexes" Org. Mass Spectrom, 19, 82-86, 1984.
54. Mukherjee, R.N., Shankar, S., Mascarenhas, D.L. "Interaction of Dithiophosphinates Cobalt(II) and Nickel(II) with Pyridine and Picoline-N-oxides" Indian J. Chem. 25A 838-841, 1986.
55. Christoph, D., Keck, H., Kuchen, W., Mathow, J., Wunderlich, H. "Synthesis, properties and structure of bis(dialkyldithiophosphinato)manganese(II) complexes" Inorg. Chim. Acta, 132, 213-215, 1987.
56. Ernst, L. "¹³C n.m.r. spectroscopy of diethyl alkyl- and benzyl-phosphonates. A study of phosphorus–carbon spin–spin coupling constants over one to seven bonds" Org. Mag. Resonance, 9, 1, 35-43, 1977.

57. Karakuş, M., Yılmaz, H., Özcan, İde S. “Bis{ μ - [O-cyclopentyl (4-methoxyphenyl) dithiophosphonato] $1\kappa^2:S, 2\kappa^2:S$ - [O-cyclopentyl (4-methoxyphenyl) dithiophosphonato] $1\kappa^2S,S'$ } dicadmium(II)” Appl. Organometal. Chem., 18, 141-142, 2004.
58. Sewpersad, S., Van Zyl, W. E., “Bis[O-propan-2-yl (4-ethoxyphenyl)dithiophosphonato- $[\kappa^2S,S']$]nickel(II)” Acta Cryst. E68, m1457, 2012.



ÖZGEÇMİŞ

1991 yılında Samsun'da doğan Elif BULAT, ilköğretimini Samsun'da Emrullah Efendi İlköğretim Okulu ve lise öğrenimini Samsun Mithat Paşa Lisesi'nde tamamlamıştır. 2010 yılında kazandığı Bozok Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden 2015 yılında mezun olmuştur.

2016 yılında Yüksek Lisans Eğitimi'ne Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında başlamıştır. Doç. Dr. Ertuğrul Gazi SAĞLAM danışmanlığında hazırladığı “**Dört ve Altı Koordinasyolu Nikel Ditiyofosfonat Komplekslerinin Sentezi ve Yapısal Karakterizasyonu**” başlıklı teziyle 2018 yılında mezun olmuştur.

İletişim Bilgileri

Adres: Kumcağız Mah. Piri Reis cad. , No:204, Ondokuzmayıs / SAMSUN

Telefon: 0 545 551 69 55

E-posta: bulatelif55@gmail.com