

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Kiral Ditiyofosfonat Komplekslerinin Sentezi ve
Karakterizasyonu**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Cemal AYDEMİR**

Anabilim Dalı : Kimya

Programı : Anorganik Kimya

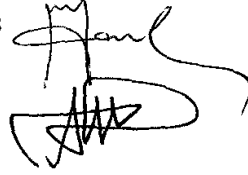
Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mehmet KARAKUŞ

OCAK 2011

YÜKSEKLİSANS TEZ ONAY FORMU

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü 081429007 nolu öğrencisi Cemal AYDEMİR tarafından hazırlanan “**Kiral Ditiyofosfonat Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Mehmet KARAKUŞ
(Pamukkale Üniversitesi)




Jüri Üyesi : Prof. Dr. Yaşar GÖK
(Jüri Başkanı)
(Pamukkale Üniversitesi)



Jüri Üyesi : Prof. Dr. Hüseyin BAĞ
(Pamukkale Üniversitesi)

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
27.01.2011... tarih ve ...04/12... sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü
Prof. Dr. Halil KARAHAN

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

İmza

:



Öğrenci Adı Soyadı : Cemal AYDEMİR

ÖNSÖZ

Bu çalışmada, kiral amidoditiyofosfonatlar ve kiral ditiyofosfonatlar sentezlendi. İzole edilen kiral ditiyofosfonatlar ile Ag(I)-, Cr(III)-, Co(II)-, Ni(II), Pd(II) ditiyofosfonat kompleksleri hazırlandı.

Yüksek lisans çalışmamın yönetimini kabul eden, çalışma konusunun seçiminde, hazırlanmasında, çalışmamın tüm safhalarında ve tezin hazırlanmasında yardım ve himayetlerini esirgemeyen ve bana her zaman destek olan saygıdeğer hocam Doç. Dr. Mehmet KARAKUŞ'a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Arş. Gör. Sevil SÖYLEYİCİ başta olmak üzere her zaman bana yardımcı olan ve moral desteklerini esirgemeyen Kimya Bölümündeki tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan ve her konuda beni destekleyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri biriminin proje (BAP, 2009FBE020) desteği ile Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'nun vermiş olduğu proje (TUBITAK, 107T817) ve çalışmaların gerçekleştirildiği Pamukkale Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Başkanlığı'na verdiği alt yapı desteğinden dolayı teşekkür ederim.

Ocak 2011



Cemal AYDEMİR

Öğrenci

İÇİNDEKİLER

Ö Z E T	X
A B S T R A C T	Xi
1.GİRİŞ	1
2. Adlandırma	2
2.1. Asitler.....	2
2.2. Tiyofosfonik asit esterleri	4
2.3 Tiyolama Reaktifleri	4
2.4 Lawesson Reaktifinin Reaksiyonları	5
2.4.1 Ketonlarla Reaksiyonlar.....	6
2.4.2 Esterlerle Reaksiyonlar	6
2.4.3 Amidlerle Reaksiyonlar	6
2.4.4-Alkollerle Reaksiyonlar	6
3. Ditiyofosfonik Asitlerin Önemi	6
3.1. Endüstriyel Alanda Kullanım Alanı.....	7
3.1.1 Tarımsal Alanda Kullanımı.....	7
3.1.2 Biyoloji ve Tıpta Kullanımı	7
4.Ditiyofosfonik Asitlerin Elde Ediliş Metotları	8
4.1.Ditiyofosfonik Asitlerin Geçiş Metal Kompleksleri.....	10
5. MATERYAL VE YÖNTEM	23
5.1. Kullanılan Kimyasal maddeler ve çözücüler	23
5.1.1 Kullanılan cihazlar	23
5.2.YÖNTEM	24
5.2.1.Ditiyofosfonik asit türevlerinin sentezi.....	24
5.2.2.Ditiyofosfonik asit komplekslerinin sentezi	25
6.Deneysel bölüm	26
6.1.(R)-(-)-1-Feniletil – amido-(4-metoksifenil)ditiyofosfanatın Sentezi (1).....	26
6.2.(S)-(-)-1-Feniletil – amido-(4-metoksifenil)ditiyofosfanatın Sentezi (2)	26
6.3.(-)-cis-myrtanylamin– amido-(4-metoksifenil)ditiyofosfanatın Sentezi (3)	27
6.4.(1R)-endo-(+)-Fensil – (4-metoksifenil)ditiyofosfanatın Sentezi (4)	27
6.5.(-)- O-Borneil – (4-metoksifenil)ditiyofosfanatın Sentezi (5)	28
6.6.(1S,2S)-(+)-2-Benzilsikloheksilamido-(4-metoksifenil)ditiyofosfanatın Sentezi (6)	29

6.7.Co(II)-Bis(1R)-endo-(+)-Fensil – (4-metoksifenil)ditiyofosfanatın.....	29
Sentezi(4a)	29
6.8.Cr(III)-Tris(1R)-endo-(+)-Fensil–(4-metoksifenil)ditiyofosfanatın	30
Sentezi (4b)	30
6.9.Pd(II)-bis(1R)-endo-(+)-Fensil – (4-metoksifenil)ditiyofosfanatın.....	30
Sentezi (4c)	30
6.10.Ni(II)-bis(1R)-endo-(+)-Fensil – (4-metoksifenil)ditiyofosfanatın Sentezi(4d)	31
6.11.Dinükleer Ag(I)-(1R)-endo-(+)-Fensil–(4-metoksifenil)ditiyofosfanatın	31
Sentezi (4e)	31
6.13.Co(II)-Bis(-)- O-Borneil – (4-metoksifenil)ditiyofosfanatın Sentezi (5b).....	32
6.14.Ni(II)-bis(-)- O-Borneil – (4-metoksifenil)ditiyofosfanatın Sentezi (5c)	33
6.15.DinükleerAg(I)-(-)-O-Borneil–(4-metoksifenil)ditiyofosfanatın Sentezi(5d) ..	33
7.BULGULAR VE TARTIŞMA.....	34
7.1.Yapıların Aydınlatılması	34
7.1.1.(R)-(-)-1-Feniletil – amido-(4-metoksifenil)ditiyofosfanat (1).....	34
7.1.2 (S)-(-)-1-Feniletil – amido-(4-metoksifenil)ditiyofosfanat (2)	37
7.1.3.(-)cis-myrtanylamin– amido-(4-metoksifenil)ditiyofosfanat (3)	40
7.1.4.(1R)-endo-(+)-Fensil – (4-metoksifenil)ditiyofosfanat (4).....	43
7.1.5.(-)- O-Borneil – (4-metoksifenil)ditiyofosfanat (5)	45
7.1.6.(1S,2S)–(+)-2-Benzilsikloheksilamido-(4-metoksifenil)ditiyofosfanat (6)	52
7.1.7.Co(II)-Bis(1R)-endo-(+)-Fensil – (4-metoksifenil)ditiyofosfanat (4a)	55
7.1.8.Cr(III)-Tris(1R)-endo-(+)-Fensil – (4-metoksifenil)ditiyofosfanat (4b) ...	57
7.1.9.Pd(II)-Bis(1R)-endo-(+)-Fensil – (4-metoksifenil)ditiyofosfanat (4c).....	59
7.1.10.Ni(II)-bis(1R)-endo-(+)-Fensil – (4-metoksifenil)ditiyofosfanat (4d).....	62
7.1.11.Dinükleer Ag (I)–(1R)-endo-(+)-Fensil– (4-metoksifenil)	
ditiyofosfanat(4e).....	64
7.1.12.Pd(II)-bis(-)- O-Borneil – (4-metoksifenil)ditiyofosfanat (5a).....	67
7.1.13.Co(II)-Bis (-)- O-Borneil – (4-metoksifenil)ditiyofosfanat (5b)	70
7.1.14.Ni(II)-Bis(-)- O-Borneil – (4-metoksifenil)ditiyofosfanat (5c)	72
7.1.15.Dinükleer Ag (I) – (-)- O-Borneil – (4-metoksifenil) ditiyofosfanat (5d)	74
7.2.KAYNAKLAR	77

KISALTMALAR

LR	: Ultraviolet–visible Spectroscopy
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy
¹H-NMR	: Proton-Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
¹³C-NMR	: Karbon-Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
Et	: Etil
Me	: Metil
THF	: Tetrahidrofuran
n-Pr	: n-Propil
i-Pr	: iso-propil
n-Bu	: n-Butil
Ph	: Fenil
CDCl₃	: Dötörökloroform
DMSO-d₆	: Dimetilsülfoksit-d ₆
Ar	: Aril
v_{asym}	: Asimetrik Titreşim
v_{sym}	: Simetrik Titreşim
Fc	: Ferrosen

TABLO LİSTESİ

Tablolar

Tablo.1	Fosfonik asit, fosfinik asit tautomerleri.....	3
Tablo.1.1	Bazı tiyofosfonik asit ve analoglarının açık formülleri.....	3
Tablo1.2	Baz tiyofosfonik asit esterlerinin açık formülleri ve isimleri.....	4
Tablo.2	[AuS ₂ P(p-C ₆ H ₄ OMe)-(OSiPh ₃) ₂] kompleksinin bağ uzunlukları ve bağ açıları.....	18
Tablo.3	[p-CH ₃ OPh(X)PS ₂] ₂ Pt kompleksinin bağ uzunlukları ve bağ açıları.....	19
Tablo.4	[(Ph ₃ P) ₂ Ag{S ₂ P(OMe)C ₆ H ₄ OEt-p}](1)ve [(Ph ₃ P)Au{S ₂ P(OMe)C ₆ H ₄ OEt-p}](2) komplekslerinin bağ uzunlukları ve bağ açıları.....	20
Tablo.5	[NiL ₂](H ₂ pz) ₂ ve [NiL ₂](HNEt ₃) ₂ komplekslerinin bağ uzunlukları ve bağ açıları.....	21
Tablo.6	5 Kompleksinin kristal ve yapı verileri.....	47-48
Tablo.6.1	5 kompleksine ait bağ uzunlukları ve açıları.....	48-50

ŞEKİL LİSTESİ

Şekiller	
Şekil.1	[AuS ₂ P(p-C ₆ H ₄ OMe)-(OSiPh ₃) ₂] kompleksinin ortep diyagramı..... 18
Şekil.2	[p-CH ₃ OPh(X)PS ₂] ₂ Pt kompleksinin ortep diyagramı..... 19
Şekil.3	[(Ph ₃ P) ₂ Ag{S ₂ P(OMe)C ₆ H ₄ OEt-p}](1) ve [(Ph ₃ P)Au{S ₂ P(OMe)C ₆ H ₄ OEt-p}](2) komplekslerinin ortep diyagramları..... 20
Şekil.4	[NiL ₂](H ₂ pz) ₂ Kompleksinin ortep diyagramı..... 21
Şekil.5	[NiL ₂](HNEt ₃) ₂ kompleksinin ortep diyagramı..... 21
Şekil.6	(1) Bileşiğinin IR spektrumu..... 34
Şekil.7	(1) Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu..... 34
Şekil.8	(1) Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu..... 35
Şekil.9	(1) Bileşiğinin ³¹ P-NMR spektrumu..... 35
Şekil.10	(2) Bileşiğinin IR spektrumu 37
Şekil.11	(2) Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu..... 37
Şekil.12	(2) Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu..... 38
Şekil.13	(2) Bileşiğinin ³¹ P-NMR spektrumu..... 38
Şekil.14	(3) Bileşiğinin IR spektrumu..... 39
Şekil.15	(3) Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu..... 40
Şekil.16	(3) Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu..... 49
Şekil.17	(3) Bileşiğinin ³¹ P-NMR spektrumu..... 41
Şekil.18	(4) Bileşiğinin IR spektrumu..... 42
Şekil.19	(4) Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu..... 42
Şekil.20	(4) Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu..... 43
Şekil.21	(4) Bileşiğinin ³¹ P-NMR spektrumu..... 43
Şekil.22	(5) Bileşiğinin IR spektrumu..... 45
Şekil.23	(5) Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu..... 45
Şekil.24	(5) Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu..... 46
Şekil.25	(5) Bileşiğinin ³¹ P-NMR spektrumu..... 46
Şekil.26	(5) Bileşiğinin ortep diyagramı..... 47
Şekil.27	(6) Bileşiğinin IR spektrumu..... 51
Şekil.28	(6) Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu..... 52
Şekil.29	(6) Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu 52
Şekil.30	(6) Bileşiğinin ³¹ P-NMR spektrumu..... 53

Şekil.31	(4a) Bileşiğinin IR spektrumu.....	54
Şekil.32	(4a) Bileşiğinin Kütle Spektrumu.....	55
Şekil.33	(4b) Bileşiğinin IR spektrumu.....	56
Şekil.34	(4b) Bileşiğinin Kütle Spektrumu.....	57
Şekil.35	(4c) Bileşiğinin IR spektrumu.....	58
Şekil.36	(4c) Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	58
Şekil.37	(4c) Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	59
Şekil.38	(4c) Bileşiğinin ³¹ P-NMR spektrumu.....	59
Şekil.39	(4d) Bileşiğinin IR spektrumu.....	60
Şekil.40	(4d) Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	61
Şekil.41	(4d) Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	61
Şekil.42	(4d) Bileşiğinin ³¹ P-NMR spektrumu.....	62
Şekil.43	(4e) Bileşiğinin IR spektrumu.....	63
Şekil.44	(4e) Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	64
Şekil.45	(4e) Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	64
Şekil.46	(4e) Bileşiğinin ³¹ P-NMR spektrumu.....	65
Şekil.47	(5a) Bileşiğinin IR spektrumu.....	66
Şekil.48	(5a) Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	67
Şekil.49	(5a) Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	67
Şekil.50	(5a) Bileşiğinin ³¹ P-NMR spektrumu.....	68
Şekil.51	(5b) Bileşiğinin IR spektrumu.....	69
Şekil.52	(5c) Bileşiğinin IR spektrumu.....	70
Şekil.53	(5c) Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	71
Şekil.54	(5c) Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	71
Şekil.55	(5c) Bileşiğinin ³¹ P-NMR spektrumu.....	72
Şekil.56	(5d) Bileşiğinin IR spektrumu.....	73
Şekil.57	(5d) Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	73
Şekil.58	(5d) Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	74
Şekil.59	(5d) Bileşiğinin ³¹ P-NMR spektrumu.....	74

Ö Z E T

Bu çalışmada, 2,4-bis(4-metoksifenil)-1,3,2,4-ditiodifosfetan-2,4-disülfürün, kiral aminlerle ((R)-(+)-1-feniletil amin, (S)-(-)-1-feniletil amin, (-)-*cis* -myrtanyl amin, (1S,2S)-(+)-benziloksiheksil amin) ve kiral hidroksi bileşiklerinin toluen ortamında etkileştirilmesi sonucu yeni kiral amido-ditiyofosfanatlar ve O-ditiyofosfonatlar sentezlendi. O-ditiyofosfonik asitler tert-butil aminle muamele edilmesi sonucu kiral tert-butil amonyum O-ditiyofosfonat tuzları halinde izole edildi. tert-Butilamonyum O-ditiyofosfonatların Pd(Ac)₂, Ni(Ac)₂.4H₂O, AgNO₃, Cr(NO₃)₃.9H₂O ve Co(Ac)₂.2H₂O ile THF, aseton, asetik asit, benzen ortamlarındaki reaksiyonları sonucu Pd(II), Ni(II), Ag(I), Cr(III) ve Co(II) kompleksleri sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin yapıları element analizi, IR, ¹H, ³¹P-NMR, ¹³C-NMR spektroskopisi ve kütle spektroskopisi ile karakterize edildi. 5 nolu bileşiğin kristal yapısı X-ray difraksiyonu ile aydınlatıldı.

Anahtar Kelimeler: Co(II), Pd(II), Ag(I), Ni(II) ve Cr(III) kompleksleri, Ditiyofosfonat, Ditiyofosfonik asit, Amidoditiyofosfonat

ABSTRACT

In this study, the chiral amidodithiophosphonates and O-dithiophosphonates were synthesised by the reaction of 2,4-bis(4-metoksiphenyl)-1,3,2,4-ditiodifosfetan-2,4-disülphür with chiral amines such as ((1S,2S)-(+)-2-benzilsikloheksilamido-(4-metoksifenil), (R)-(+)-1-fenil etil amin, (S)-(-)-1-fenil etil amin, (-)-*cis*-meritenil amin) and also chiral hydroxy compounds, ROH (R:borneyl, fenchyl) in toluene. The reaction of O-dithiophosphonic acids with tert-butyl amine gave rise to t-butylammonium O-dithiophosphonates. Pd(II)-, Ni(II)-, Ag(I)-, Cr(III)- and Co(II)-dithiophosphonate complexes were synthesised by the reaction of the corresponding metal salts and t-butylammonium dithiophosphonates. All compounds were characterized by spectroscopically (IR, ^1H , ^{13}C -NMR) and also mass spectra. The crystal structure of compounds 5 was determined by X-ray diffraction analysis.

Key words: Co(II), Pd(II), Ag(I), Ni(II) ve Cr(III) complexes, Dithiophosphonate, Dithiophosphonic acids, Amidodithiophosphonate

1.GİRİŞ

Tiyo-organofosfor bileşikleri fosfor atomuna bağlı kükürt atomlarının sayısına ve bağlı diğer gruplara göre sınıflandırılırlar. Alkil/aryl-ditiyofosfonat bileşikler ise fosfor atomuna alkil/aryl grubu dışında iki kükürt atomu bağlıdır. Ditiyofosfonat bileşikleri ditiyadifosfetandisülfürlerin çeşitli alkol ve aminler ile katılma reaksiyonu sonucu elde edilir. Tiyo-organofosfor bileşikleri ile ilgili çalışmalar ilk kez 1870'li yıllarda yapılmıştır. İlk sentezi ise Köhler'in (1877) sentezlemiş olduğu fenilmonotiyofosfonik asittir $[\text{PhP}(\text{S})(\text{OH})_2]$ (Kasalapoff 1950, Aydın 2007). Daha sonra 1885 yılında Michaelis, etanol ortamında difenilditiyofosfonik asidin fenil esterini $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{OPh}]$ ve 1899 yılında Guichard izo-amil tiyofosfinik asiti sentezlemiştir (Guichard 1899, Aydın 2007). 1940'lı yıllarda ise , Maletasta ve Pizzotti P_4S_{10} ile çeşitli Grignard reaktiflerini etkileştirerek sırasıyla; etil ditiyofosfonik asit $[\text{EtP}(\text{OH})\text{SSH}]$, isopropil ditiyofosfonik asit $[\text{iPrP}(\text{OH})\text{SSH}]$, fenil ditiyofosfonik asit $[\text{PhP}(\text{OH})\text{SSH}]$ bileşiklerini sentezlemiş bunların Ni ve NH_4^+ tuzlarını hazırlayarak konunun gelişmesine büyük katkı sağlamıştır. Bu sınıfa ait bileşiklerin çok kötü kokması sebebiyle uzun bir süre bu konuya ilgi duyulmamıştır. 20.yüzyılın ortalarına gelindiğinde, bu bileşikler uygulama alanları buldukları için bu konuyla ilgili çalışmalar hız kazanmıştır. Ditiyofosfonat bileşiklerinin biyolojik aktiviteleri incelendiğinde önemli bileşikler olduğu gözlenmiştir. Ayrıca bu bileşiklerin antioksidatif özellikleri de fark edilmiştir (Kirpichinikov 1998, Pieterse 2009). Ditiyofosfonatların genel formülleri $[(\text{R}'\text{O})(\text{R})\text{P}(\text{S})\text{SH}]$ (R ve R': alkil,aryl)şeklindedir. Örneğin, O-benzil ve O-alil ditiyofosfonat bileşikleri insektisit ve nematosit olarak kullanılmıştır. Bunun yanında, metal kompleksleri kayganlaştırıcı yağlarda katkı maddesi olarak etkin bir şekilde kullanıldığı rapor edilmiştir (Klaman 1984, Sanchez vd. 2003). Ditiyofosfonik asitler kısmen kötü kokulara sahip bileşikleridir. Ziraatte böcek öldürücü olarak kullanım alanına sahiptirler (Alberti vd. 2006) . Ayrıca, tıp alanında bazı ditiyofosfonat bileşiklerinin antitümör aktivite gösterdikleri yapılan çalışmalarda bildirilmiştir (V.Zyl vd. 1988). Metal fosfonat bileşikleri elektrokimya

, mikro elektronik, kataliz, iyon değişimi, sensor, fotofizik ve materyaller de potansiyel uygulamalarında kullanım alanı bulmasına rağmen ditiyofosfor bileşikleri ile ilgili çalışmalar son yıllarda gelişme göstermiştir.

Genellikle sıvı, yağımsı veya dşuk erime noktalı bileşiklerdir. Ancak amido türevleri çoğunlukla katı halde bulunur (Thomas vd. 2001). Yapılan araştırmalarda ditiyofosfat, ditiyofosfinat ve ditiyofosfonat komplekslerinin sağlamlığı metal-kükürt bağlarının kuvveti ile açıklanmıştır. 2,4-bis(4-metoksifenil)-1,3,2,4-ditiyodifosfetan-2,4-disülfür (Lawesson reaktifi) ve benzer olan ferrosenilditiyadifosfoetanın alkol ve silanollerin uygun şartlardaki reaksiyonu sonucu ditiyofosfonik asitler meydana gelir. Daha sonra bu asitlerin aminlerle etkileştirilmesi sonucu amonyum tuzlarına dönüştürüldü (Chup and Newallis 1962, Aragoni vd. 2000). Ditiyofosfat $[S_2P(OR)_2]$, ditiyofosfinat $[S_2PR_2^-]$, ve ditiyofosfonatlar $[S'PR(OR')]$ içeren fosfor-1,1-ditiyolat tipi ligantlar çok geniş koordinasyon seçimliliği nedeniyle uzun süre dikkati çeken bileşiklerdir (Haiduc vd. 2006).

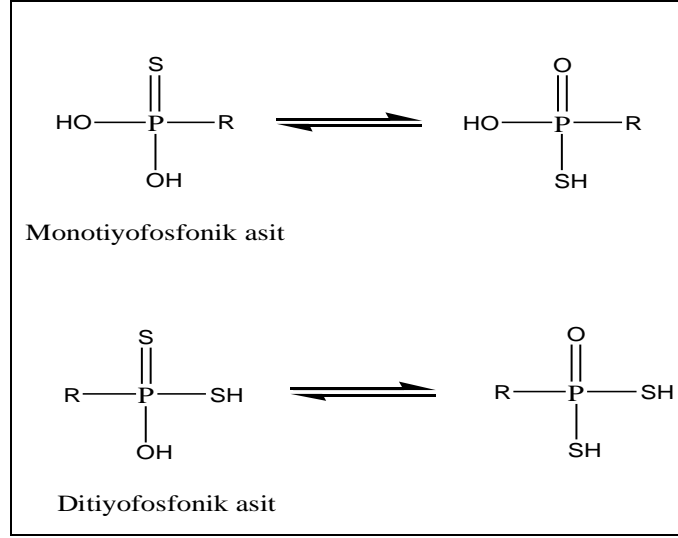
Bu çalışmada, 2,4-bis(4-metoksifenil)-1,3,2,4-ditiyodifosfetan-2,4-disülfür (Lawesson reaktifi) ile çeşitli hidroksi bileşiklerinin (ROH) ve aminlerin (RNH_2) etkileştirilmeleri sonucu O-alkil ditiyofosfonat ve amidoditiyofosfonat bileşikleri sentezlendi. Elde edilen bu bileşikler uygun metal tuzları ile etkileştirilerek farklı geometrilere sahip Cr^{3+} , Co^{2+} , Ni^{+2} , Pd^{+2} ve Ag^+ kompleksleri hazırlandı. Bileşiklerin yapıları, element analizi, FT-IR, $^1H-$, $^{13}C-$, $^{31}P-NMR$ ve MS-ESI spektroskopisi teknikleri ile aydınlatıldı. 5 nolu bileşiğin mutlak yapısı x-ray difraksiyonu yöntemi ile aydınlatıldı.

2. Adlandırma

2.1. Asitler

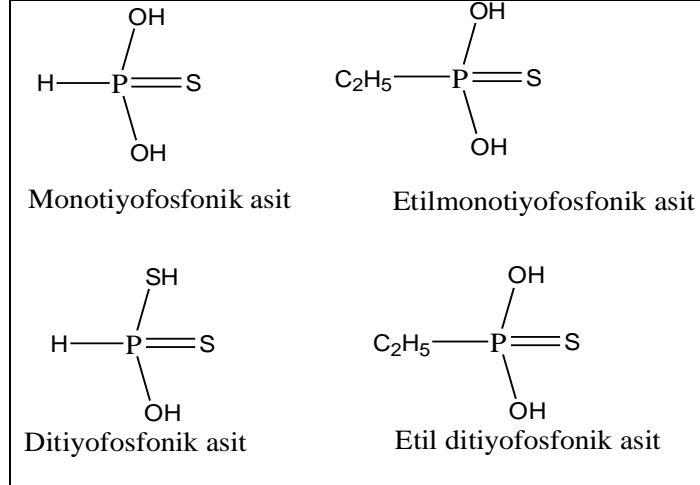
Oksi asitlerin tiyo analogları, tiyofosfonik asitler; $[RP(S)(OH)_2]$, $[RP(S)(SH)(OH)]$ ve $[RP(S)(SH)_2]$ kapalı formüllerine sahiptirler. Bunlar yapılarındaki kükürt atomlarının sayısına göre sırasıyla tiyofosfonik asit (monotiyofosfonik asit), ditiyofosfonik asit ve tritiyofosfonik asit olarak adlandırılır. Monotiyofosfonik asit ve ditiyofosfonik asit'in tautomerleri aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 1 . Tiyofosfonik asit tautomerleri



Aşağıda bazı tiyofosfonik asitlerin açık formülleri aşağıda verilmiştir.

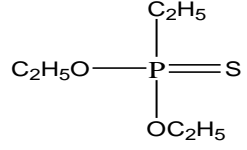
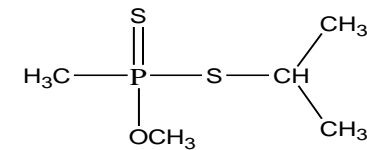
Tablo 1.1 Bazı tiyofosfonik asitlerin açık formülleri



2.2. Tiyofosfonik asit esterleri

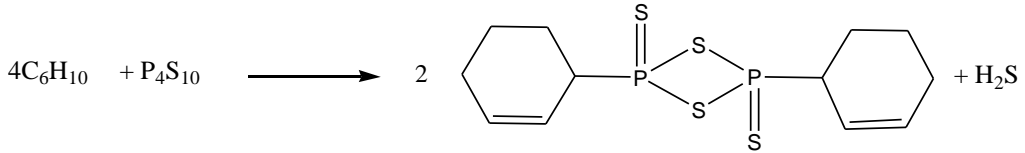
Tiyofosfonik asit esterleri iki şekilde adlandırılır: Birinci adlandırmada tiyo- ön eki alkil veya aril ile başlar. İkinci adlandırmada ise tiyo- ön eki tiyoat haline dönüştürülür ve esterin adı fosfonotiyooat şeklinde okunur.

Tablo 1.2 Bazı tiyofosfonik asit esterlerinin açık formülleri ve isimler

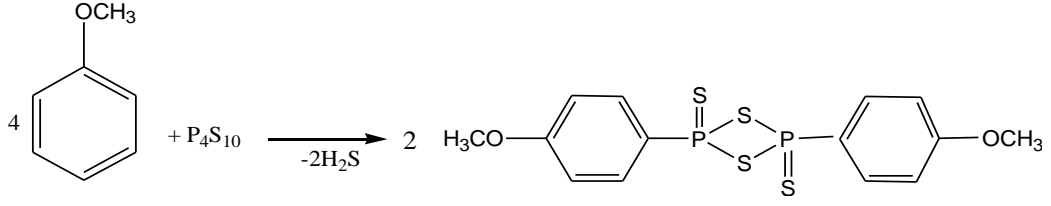
	
O,O-Dietyl etiltiyofosfonat	S-Propil ⁱ -O-metil metilditiyofosfonat
O,O-Dietyl etilfosfonotiyooat	S-Propil ⁱ -O-metil metilfosfonoditiyooat

2.3 Tiyolama Reaktifleri

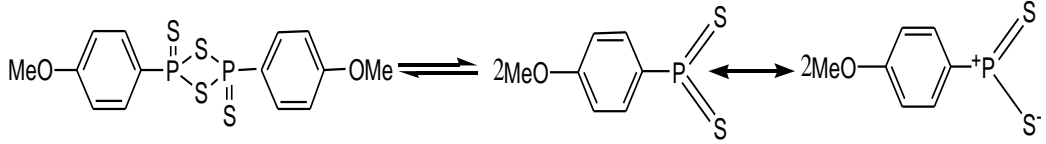
Tiyolama reaksiyonları; organik sentezde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Fosfor pentasülfürün; karbonil gruplarını tiyo gruplarına dönüştürmede kullanıldığı bilinmektedir. Bu reaksiyonlar, toluen, ksilen ya da pridin ortamında gerçekleştirilir. Fosfor pentasülfür ile sikloheksanın reaksiyonundan sikloheksenilditiyofosfetandi sülfür olan bir tiyolama reaktifi sentezlemiştirler (Fay ve Lankelma 1952, W.Shi, 2007).



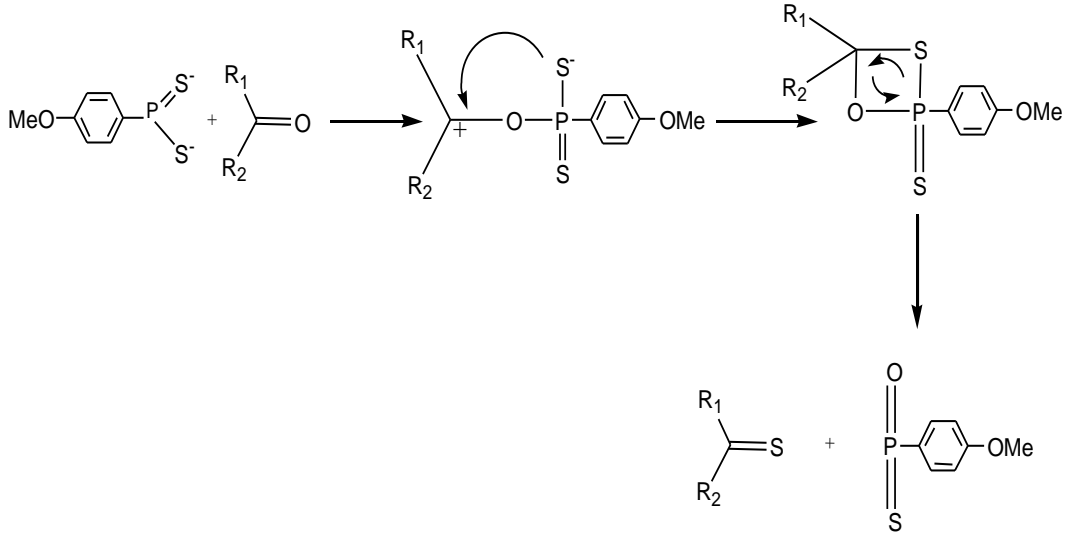
1956'da Lecher, çeşitli aril tiyono sülfürlerin sentezini başardı. 1967'de Hofman ve Schuhmacher benzofenon, tiyo benzofenon, 2,4-bis(4-metoksifenil)-1,3,2,4-ditiyodifosfetan-2,4-disülfür dönüşümünü rapor ettiler (Jesberger *et al.* 2003). Lawesson ve arkadaşları; anisol ve fosfor pentasülfürün etkileştirilmesi sonucu 2,4-bis(4-metoksifenil)-1,3,2,4-ditiyodifosfetan-2,4-disülfür (Lawesson reaktifini) bileşiği olan tiyolama reaktifini elde ettiler (Cava and Levinson 1985, Aydın 2007).



Lawesson reaktifi çözelti içerisinde daha reaktif ditiyofosfin ürünleri ile denge halinde bulunur. Aşağıdaki denge hali önerilmektedir.



Karbonil grubu ihtiva eden bileşikler Lawesson reaktifi (LR) ile tiyolanarak tiyoketonlara dönüşür. Bu mekanizma aşağıdaki gibidir.



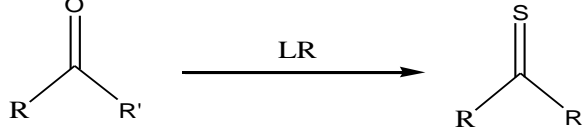
Tiyolama safhasında fosfor atomunun koordinasyon sayısı 4'den 5'e çıkar. Bir diğer önemli faktör nihai ürününün termodinamik kararlılığıdır. P-O bağları P-S bağlarından daha kararlı olduğu için ketondaki oksijen yerine kükürt geçmesi sağlanmış olur (Jesberger et al. 2003, Aydın 2007).

2.4 Lawesson Reaktifinin Reaksiyonları

2,4-bis(4-metoksifenil)-1,3,2,4-ditiyodifosfetan-2,4-disülfür (LR), bir çok karbonil grubu ile etkileşir. Bu etkileşim, yukarıdaki örnekte olduğu gibi, P atomuna C=O grubunun koordinasyonu üzerinden yürür. Sonuçta, LR'deki kükürtlerden biri yerine oksijen geçerek, tiyo türevi oluşur.

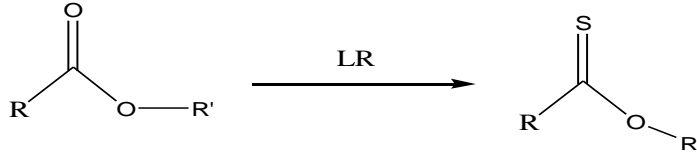
2.4.1 Ketonlarla Reaksiyonlar

Alifatik ve aromatik ketonlar, Lawesson reaktifi ile tiyo ketonları oluşturur. (Varma vd. 1999).



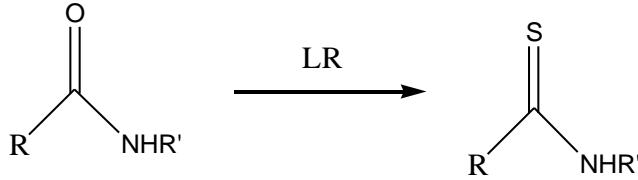
2.4.2 Esterlerle Reaksiyonlar

Esterler, Lawesson reaktifi ile, tiyo türevlerine dönüşür. (Varma vd. 1999).



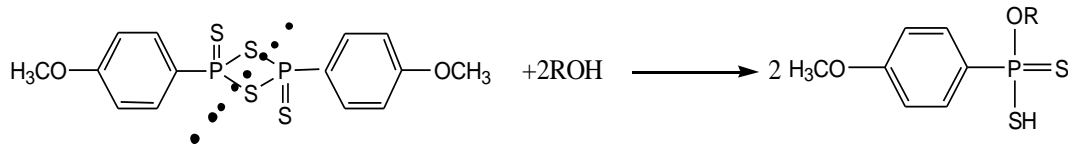
2.4.3 Amidlerle Reaksiyonlar

Amidler, Lawesson reaktifi ile tiyo türevlerine dönüştürülür. (Kaleta vd. 2006).



2.4.4- Alkollerle Reaksiyonlar

Lawesson reaktifi ile alkoller ve fenoller muamele edilince, katılma reaksiyonu sonucu ditiyofosfonik asitler meydana gelir.



3. Ditiyofosfonik Asitlerin Önemi

Genel olarak organoditiyofosfor bileşikleri ziraat, tıp ve teknolojiye kullanım alanları oldukça fazladır. Bu sınıfa ait bileşiklerin en yaygın kullanım alanları aşağıda verilmiştir.

3.1. Endüstriyel Alanda Kullanım Alanı

Ditiyofosfonat bileşikleri çeşitli teknolojik alanlarda kullanım alanlarına sahiptir. Motor yağlarında, petrol sanayinde antioksidan olarak ve metal özütlemeye kullanım alanı buldukları için son derece önem arzeden bileşikleridir (V.Zyl vd. 2000). Ditiyofosfonat bileşikleri üzerinde yapılan araştırmalarda, özellikle platin bileşiklerinin sıvı geçiş metal kompleksleri kimyasal buhar depolama(CVD) veya inorganik esaslı polimerik nanokompozitlerinden ince film tabakası hazırlamada kullanılır (M.Fild vd. 2007). Ditiyofosfonat bileşiklerinin metal kompleksleri kayganlaştırıcı yağlarda katkı maddesi olarak etkin bir şekilde kullanılmıştır (Klaman, 1984, Sanchez vd. 2003). Ayrıca, metal cevherlerinden metallerin eldesinde ve yangına karşı dayanıklı malzeme yapımında kullanılmaktadır (V.Zyl vd. 2000).

3.1.1 Tarımsal Alanda Kullanımı

Böcek çoğalmasının kontrolü için yeni tür toksik bileşiklerin yapımında Ditiyofosfonik asitlerin analogu olan siklodialkil ditiyofosfinatlar böcek öldürücü olarak kullanılırlar. Bu tür böcek öldürücüler böceklere uygulandığında memeli hayvanlara karşı çok az zehirli, bitkilerin yaprak veya köklerine uygulandığı durumda zehir etkisi göstermemesi gerekir. Böcek öldürücü ve kemirgen öldürücü olarak kalay disikloheksil ditiyofosfinat türevlerinin kullanıldığı bilinmektedir. Böcek öldürücü olarak kullanılan bu tür bileşiklerin bakterilerle ayrışabilen çevre dostu bileşikler olduğu rapor edilmiştir (Sanborn, 1985, Çelik, 2005).

3.1.2 Biyoloji ve Tıpta Kullanımı

Ditiyofosfonat metal komplekslerinin biyoloji ve tıp alanında kullanıldığı ileri sürülmüştür. Organo kalay(II) ditiyofosfonat bileşiği tıpta antitümör tedavisinde kullanılmaktadır. Örneğin, difenilditiyofosfinato-Sn(II) kompleksinin belli *leukaemia* hücrelerine karşı önemli bir aktiviteye sahip oldukları ortaya konulmuştur (Casas, 1999, Gray vd. 2004). Stec ise, ditiyofosfat bileşiklerinin, biyokimyada çok yararlı uygulamalara sahip olduğunu bildirmiştir. Oligo(nükleosid fosforotiyoat)

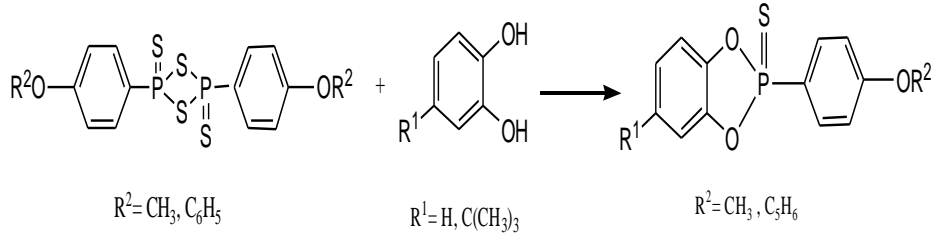
bileşikleri nükleotid analogları arasında en çok gelişme göstermiş ve gen tanımlamalarında kullanılmaktadır. Bis(O,O-diisopropoksi fosfotiyoil) disülfid de oligoların (nükleosid fosforotiyolat) sentezinde hem ucuz hem de oldukça iyi bir sülfürleme reaktifi olarak kullanılmıştır (Stec, 1993, Gray vd. 2004).

4.Ditiyofosfonik Asitlerin Elde Ediliş Metotları

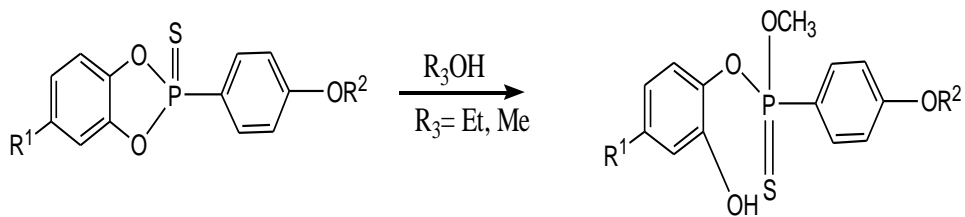
Tiyonofosfin disülfürlerin (RPS₂)_n, alkoller ve fenollerle reaksiyonundan yüksek verimde O-alkil ve O-aril ditiyofosfonik asit elde edilebilir (Chupp and Newallis 1962).



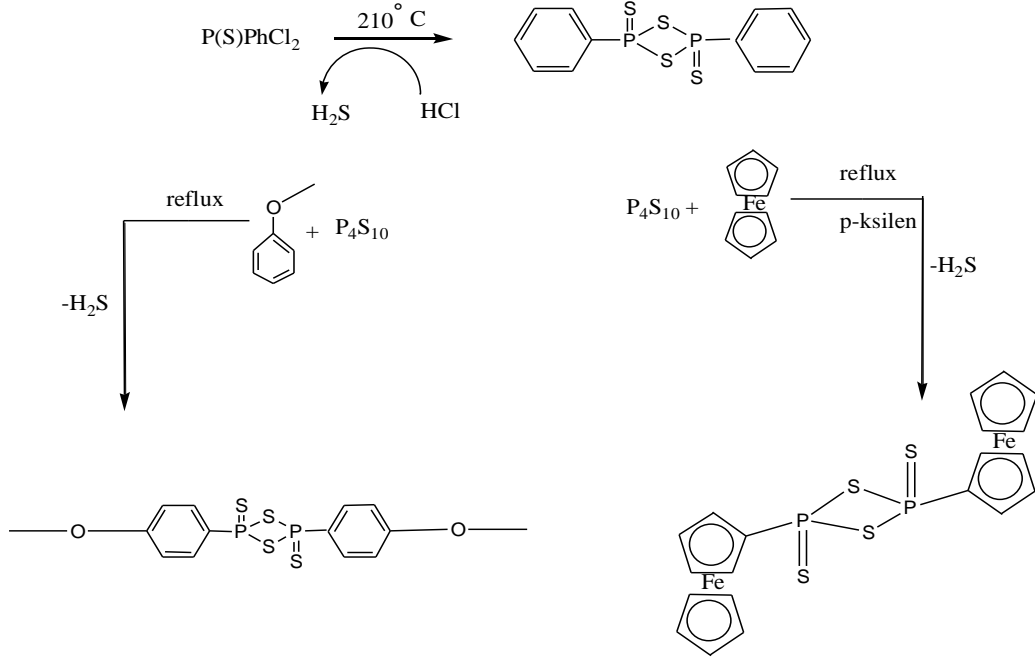
Shabana ve arkadaşları, Lawesson reaktifi ve onun p-fenoksi türevleri ile dihidroksi naftalin ve 2,2'-dihidroksibifenil'in toluen ortamındaki reaksiyonu sonucu 1,3,2-dioksofosfolen-2- sülfür türevlerini sentezlemişlerdir.



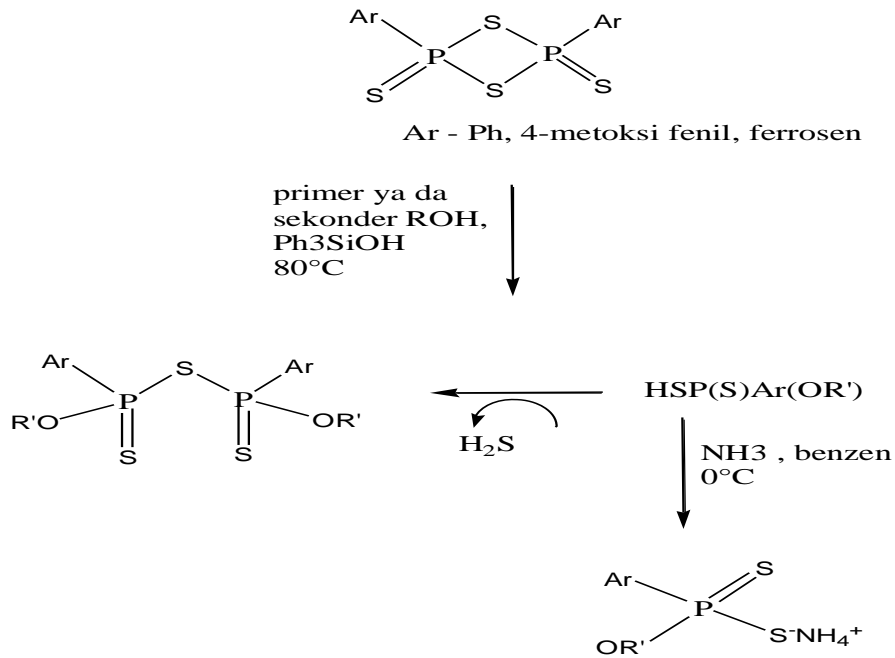
Sentezlen, 1,3,2-dioksofosfolen-2-sülfür dimerlerini etanol ve metanolla etkileştirerek tiyofosfonik asit türevlerini elde etmişlerdir (Shabana vd. 1993).



2,4-Diaril ve 2,4-diferrosenil-1,3-dithiafosfetan disülfür dimerlerin çeşitli alkoller, silanoller ya da trialkilsilil alkollerle reaksiyonundan ditiyofosfonik asit ve türevlerini sentezlemek mümkündür (Van Zyl and Fackler 2000). 1,3,2,4-ditiyadifosfetan disülfürün elde edilmesine ilişkin iki yöntem, aşağıda özetlenmiştir:

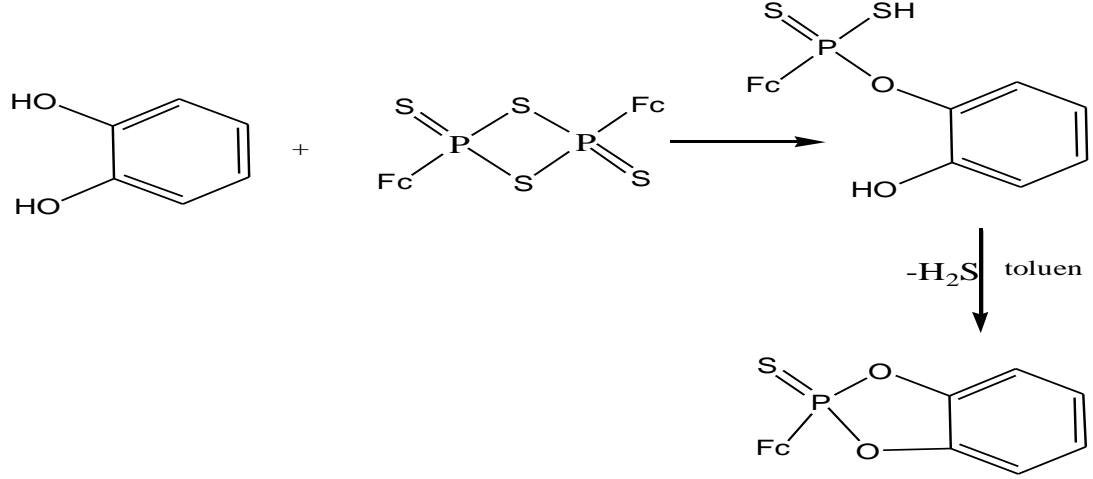


Bu bileşiklerden çıkılarak sentezlenen ditiyofosfonik asit türevleri amonyum tuzları halinde izole edilebilir.

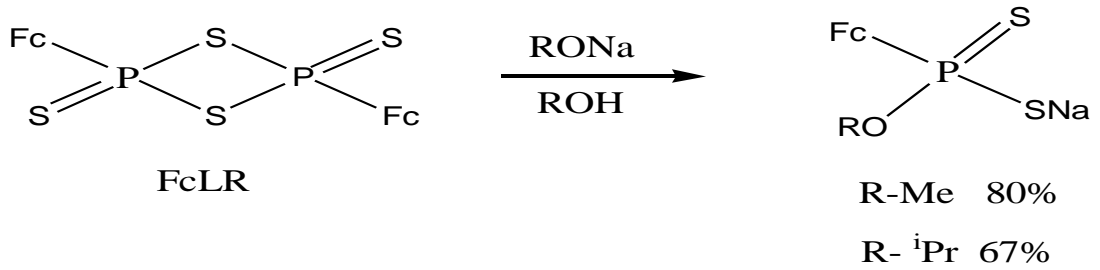


Ditiyofosfonik asitler, ditiyodifosfetan disülfürlerin alkollerle veya hidroksi bileşikleri ile etkileştirilmesi sonucu elde edilebilirler.

Ferrosenil ditiyodifosfetan disülfürün katekol ile etkileştirilmesi sonucu ditiyofosfonik asit ve dioksofosfoetan-2sülfür türevleri elde edilir (Van Zyl and Fackler 2000).

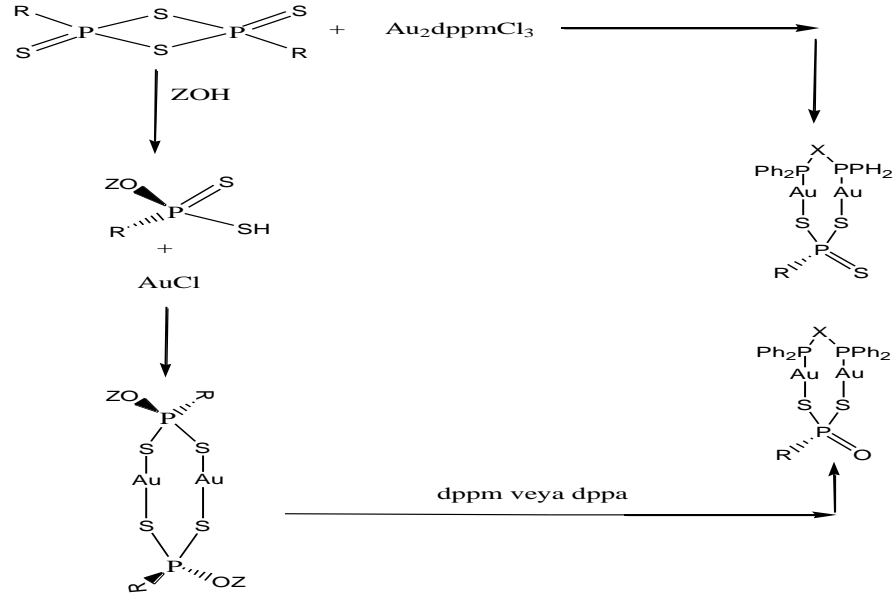


Gray ve arkadaşları, sodyum ditiyofosfonat tuzlarını elde etmek için sodyum alkoksitleri ferrosenilditiyadifosfoetan disülfürlerle alkol ortamında etkileştirdiler (Gray vd. 2003).



4.1.Ditiyofosfonik Asitlerin Geçiş Metal Kompleksleri

2,4 diaril- ve 2,4-diferrosenil-1,3-ditiyofosfoetan disülfür dimerleri ile çeşitli alkoller, silanoller, ve trialkilsilil alkol gibi hidroksi bileşikleriyle etkileştirerek ditiyofosfonik asit türevlerini sentezlemişlerdir. Elde edilen bu ditiyofosfonik asit türevlerinin tuzları hazırlanmış, bu tuzların kloroaltın(I) ile reaksiyonundan yüksek verimle dinükleer altın(I) kompleksini elde etmişlerdir.

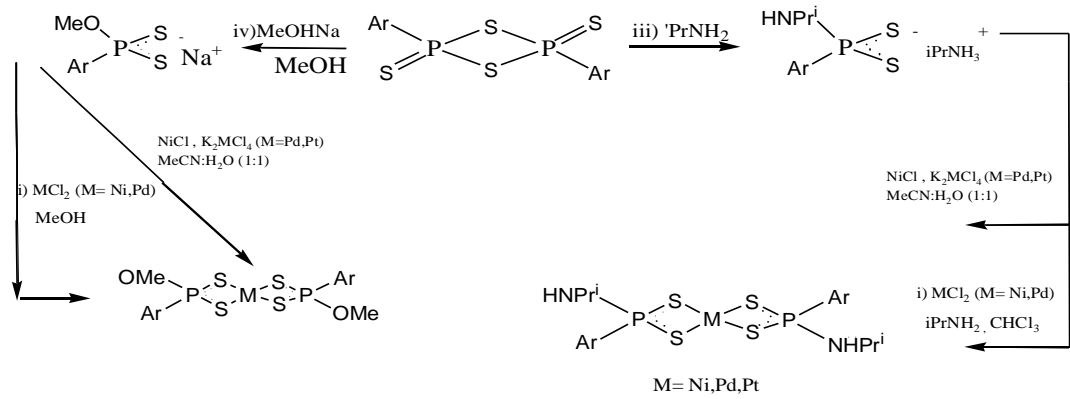


Bu çalışmada ayrıca dinükleer altın(I) kompleksi ile dppm ($\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PCH}_3$) veya dppa ($\text{Ph}_2\text{PNHPh}_2$) ile etkileştirerek $[\text{Au}_2(\text{dppm})\text{S}_2\text{P}(\text{O})\text{R}]$ ($\text{R} = \text{Ph}$) ($\text{Z} = \text{R}, \text{R}_3\text{Si}, \text{R}_3\text{SiCH}_2, \text{X} = \text{CH}_2, \text{NH}$) şeklindeki Au(I)kompleksini sentezlemişlerdir (V.Zyl vd. 1988).

Murray ve arkadaşları Au(I)-ditiyofosfonat tipi kompleksler hazırladılar. $[\text{Au}(\text{S}_2\text{P}(\text{OH})\text{Ph})]\text{Cl}$ kompleksinin yapısı X-ışınları kristalografisi ile aydınlatmışlardır. Bu kompleksin katı halde cis- ve trans- halde bulunduğunu gözlemişlerdir (Murray vd. 1998).

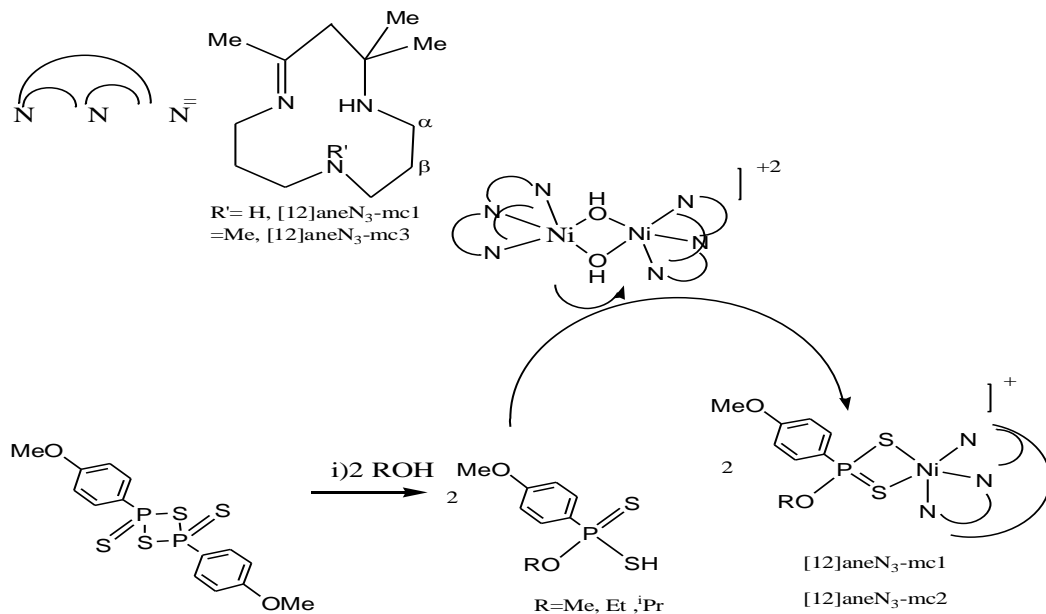
Haiduc ve arkadaşları ise O-alkil-4-etoksifenil ditiyofosfonatları sulu ortamda $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ile etkileştirerek bis[(4-etoksifenil)(O-alkil)ditiyofosfonato]Cu(II) ve tris[(4-etoksifenil)(O-alkil)ditiyofosfonato]Cr(III), (alkil: metil, etil ve isopropil), komplekslerini hazırlamışlardır (Haiduc vd. 1999).

Lawesson reaktifinin, metanol ortamında stokiometrik miktarda metal tuzları ile reaksiyonundan Ni(II) komplekslerini, kloroform ortamında $i\text{-PrNH}_2$ ile etkileştirilmesi sonucu amidoditiyofosfonat bileşiklerini sentezlediler. Amidoditiyofosfonatların MeCN/ H_2O ortamında Pd(II) ve Pt(II) tuzları ile etkileştirilmesi sonucu Pd(II) ve Pt(II)-amidoditiyofosfonat komplekslerini sentezlediler (Aragoni vd. 2000).



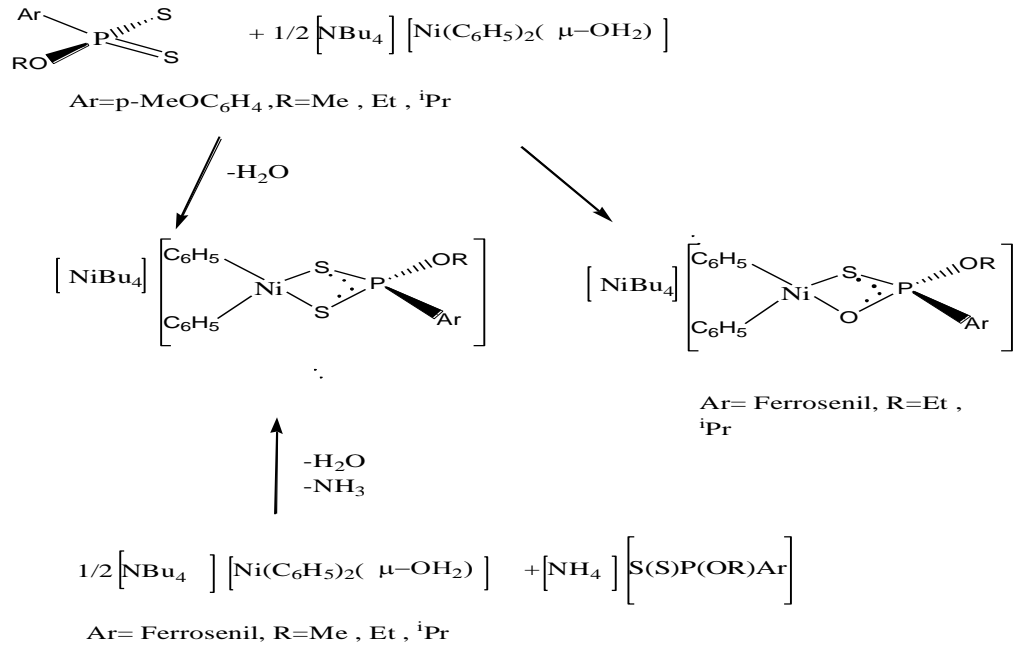
Thomas ve arkadaşları ise Rh(I)- ve Ni(II)-ditiyofosfonatların sentezini araştırmışlardır. İzole ettikleri ligandla diklorometan ortamında Rh(I) kompleksini, kloroform ortamında ferrosenilditiyofosfonatların Ni(II) komplekslerinin sentezini gerçekleştirmişlerdir (Thomas vd. 2001).

Santana ve arkadaşları, LR ile uygun alkoller etkileştirerek (4-metoksiyeni)l-O-alkylditiyofosfonik asitleri sentezledi ve bu asitlerin $[\text{Ni}([\text{12}]aneN_3)_2]$ içeren beş koordinasyonlu Ni(II)'nin mono nükleer $[\text{Ni}([\text{12}]aneN_3)\{S_2P(p-CH_3OPh)(OR)\}](PF_6)$ ditiyofosfonat kompleksini hazırlamışlardır (Santana vd. 2002).

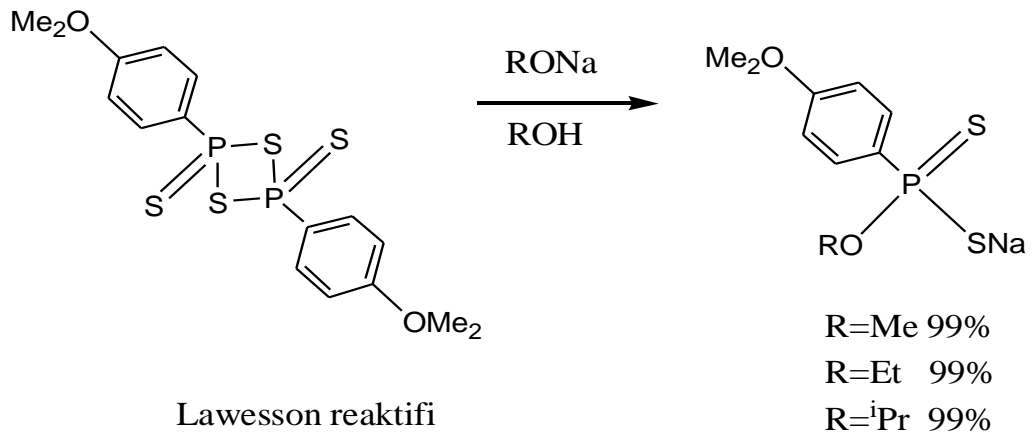


Sanchez ve arkadaşları, hidroksü $[\text{NBu}_4]_2[\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_4(\mu\text{-OH})_2]$ kompleks ile, O-alkil-p-metoksi-fenil ditiyofosfonik asit ve amonyum O-alkil

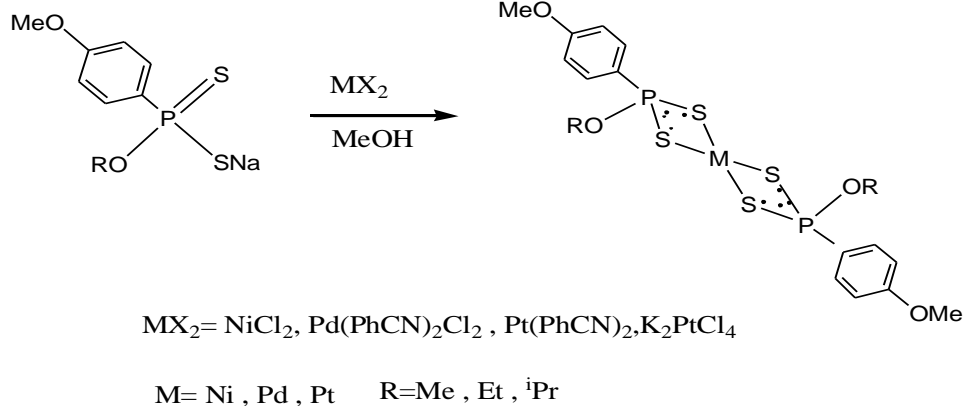
ferrosenilditiyofosfonatların diklorometan ortamındaki reaksiyonundan sırasıyla, $[\text{NBu}_4]_2[\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_4\{\text{S}(\text{S})\text{P}(\text{OR})\}\text{Ar}]$ (Ar= p-MeOC₆H₄, R= Me, Et, iPr; Ar= ferrosenil, R= Me, Et, i-Pr bileşiklerini sentezlemişlerdir. $[\text{NBu}_4]_2[\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_4\{\text{S}(\text{S})\text{P}(\text{OR})(\text{ferrosenil})\}]$ (R=Et , iPr , hidroksi kompleksi ile O-alkil ferrosenil ditiyofosfonik asitin reaksiyonundan, monotiyo fosfonato nikel komplekslerini elde etmişlerdir. Bu komplekslere ait elde edilmiş reaksiyonları aşağıda verilmiştir (Sanchez vd. 2003).



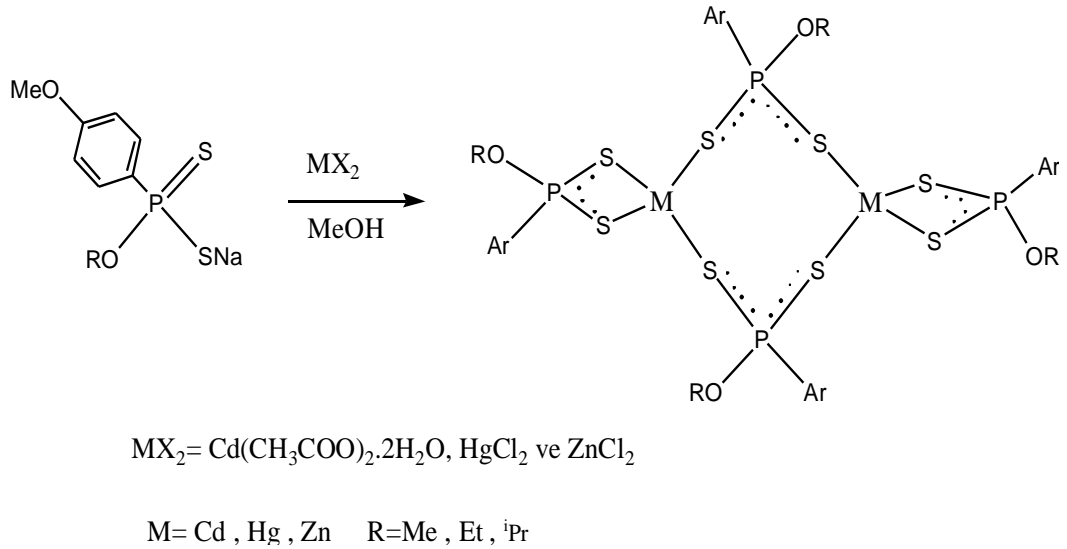
Ar(S)PS₂P(S)Ar ile sodyum alkoksit'in NaOR (R=Me, Et, iPr) reaksiyonundan, ditiyofosfonik asit türevlerini sodyum tuzları halinde izole etmek mümkündür.



İzole edilen ditiyofosfonik asitlerin sodyum tuzlarını alkol ortamında çözerek grup 10 metal (Ni, Pd, ve Pt) tuzlarının 1:2 molar oranındaki reaksiyonundan ML_2 yapısında kare düzlem kompleksler elde etmek mümkündür (Gray vd. 2004).



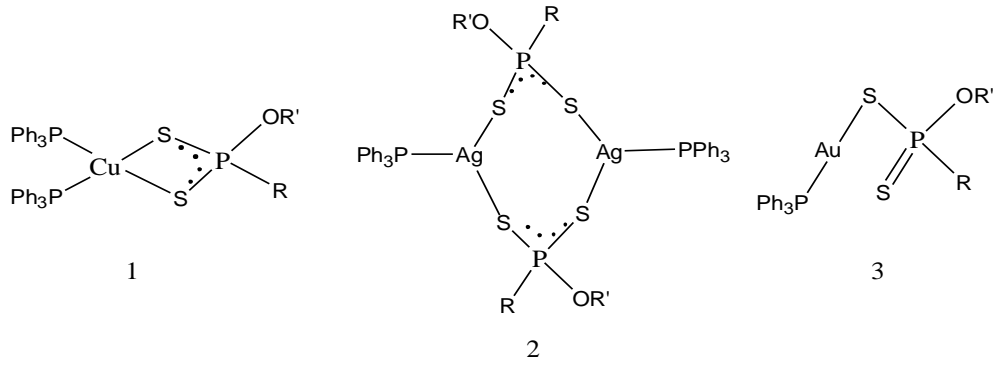
Aynı şartlarda bu asitlerin sodyum tuzları ile çinko, kadmiyum ve civa tuzlarının alkol ortamındaki reaksiyonu sonucu dimer yapılı tetrahedral kompleksler sentezlenmiştir (Gray vd. 2003).



Aynı çalışmada ditiyofosfonat bileşiklerinin Pb(II) tuzları ile etkileştirilmesi sonucu hem dimerik yapıda hem de polimerik yapıda kurşun kompleksleri izole edilmiştir. İzole edilen kurşun komplekslerinin yapısı spektroskopik tekniklerle aydınlatıldı.

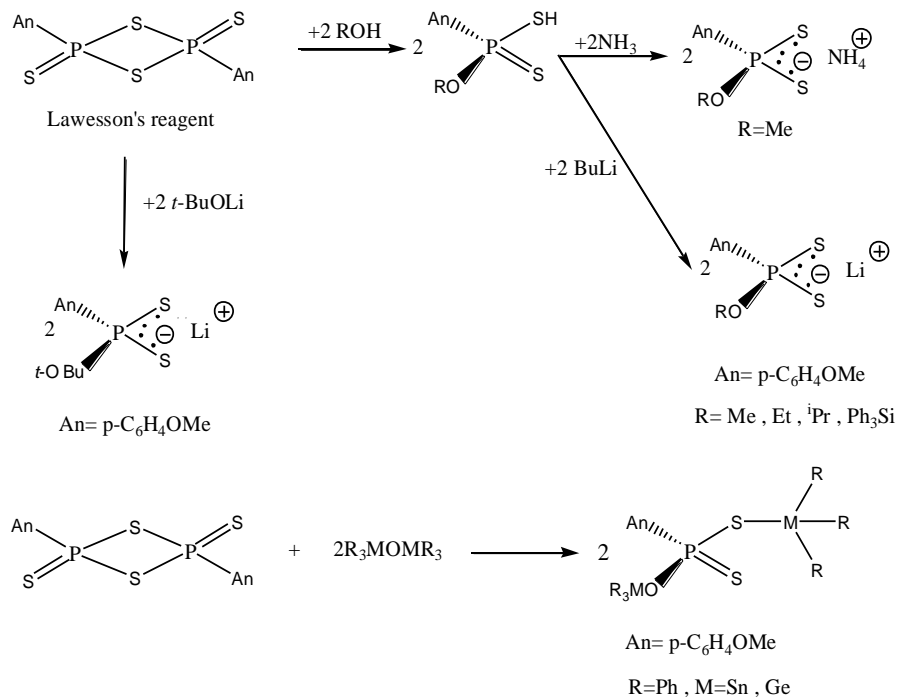
Haiduc ve arkadaşları, Bakır(I), gümüş(I) ve altın(I)'in (O-metil)-p-etoksifenil ditiyofosfonato trifenilfosfin komplekslerini sentezlemişler,x-ışınları kristalografisi yöntemi ile yapılarını aydınlatmışlardır. Bu komplekslerden bakır(I)'in şelat

monomer yapıda olduğu, gümüş(I) komplekslerinin dimer yapıda bulunduğunu, altın(I) komplekslerinin ise monomerik ve doğrusal yapıya sahip olduğunu rapor etmişlerdir (Haiduc vd. 2006).

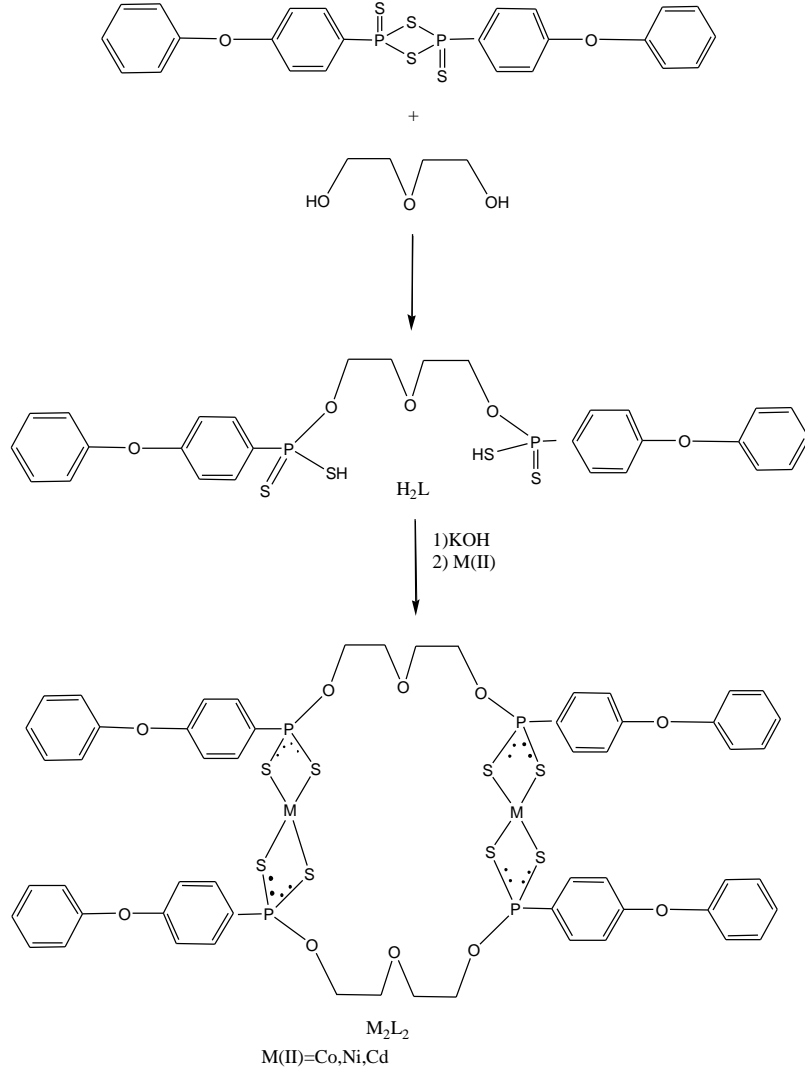


R=p-EtOC₆H₄, R'=Me, Et, iso-Pr

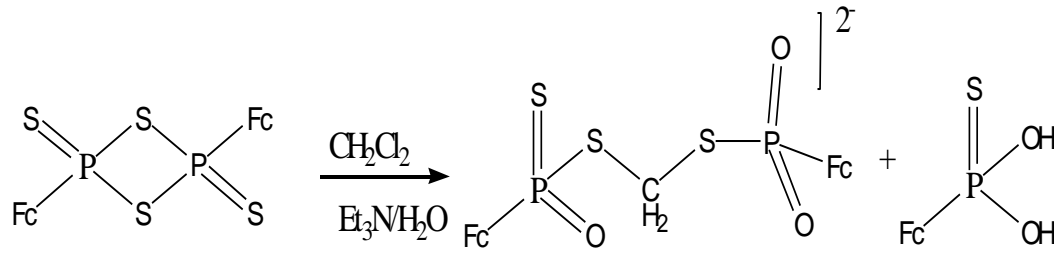
Manfred Fild ve arkadaşları, ditiyofosfonik asit türevleri BuLi ile etkileştirilerek P-SH grubundaki H atomu kopartılmış ve kompleks vermek üzere anyonik ligantlara dönüştürülmüştür. Daha sonra bu ligantlarla organokalay ve organogermanyum kompleksleri hazırlanmıştır (M.Fild vd. 2007).



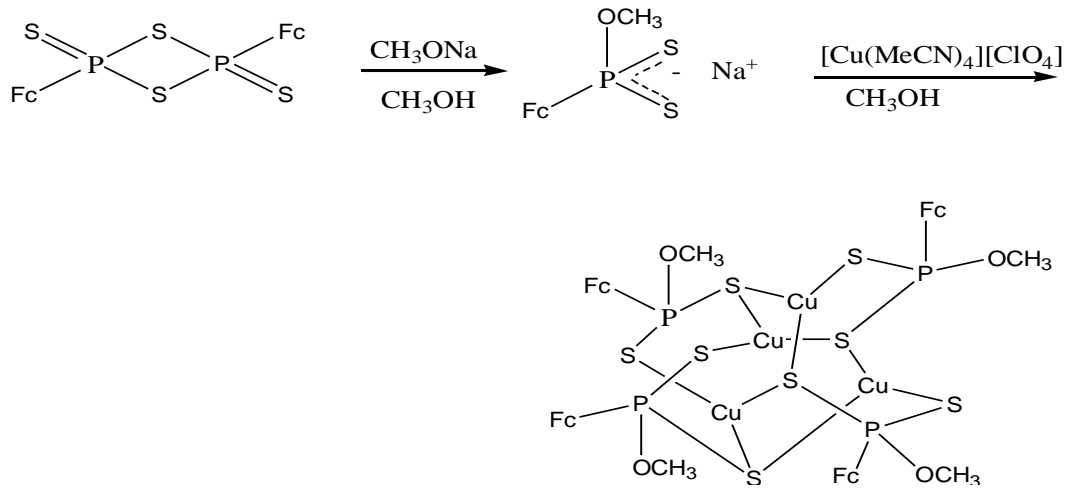
Ditiyodifosfetan disülfürlerin dietilenglikol ile benzen ortamındaki reaksiyonu sonucu bis(ditiyofosfonat) bileşikleri sentezlenebilir. Bis(ditiyofosfonat) bileşiklerinin ve Co(II)- , Ni(II)- ve Cd(II) tuzları ile alkol-su ortamındaki reaksiyonları sonucu uygun metal kompleksleri sentezlenmiştir. Bis(ditiyofosfonat) ligantlarının ve komplekslerinin sentezine ilişkin reaksiyonlar aşağıda özetlenmiştir (Alpha vd. 2008).



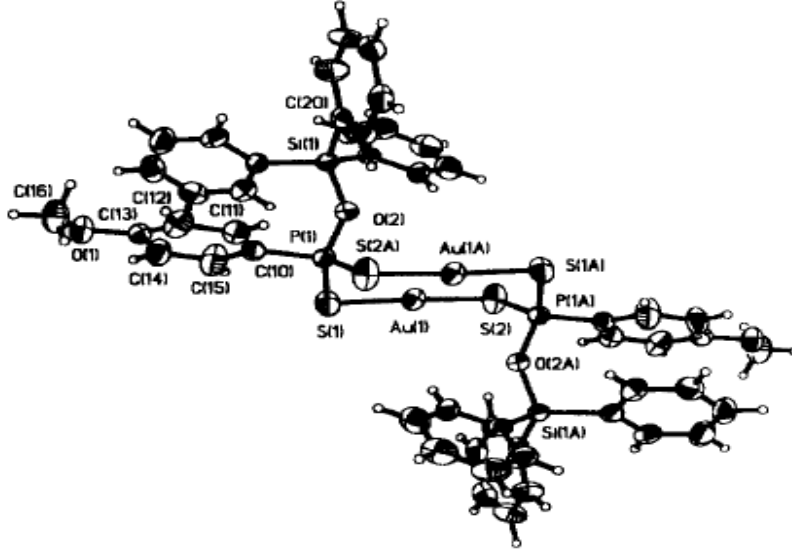
Liu ve arkadaşları tarafından ferrosenilditiyadifosfetan disülfür ile trietil amin diklorometan ortamında inert atmosfer altında 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra üzerine MeOH eklenmesiyle çok çekirdekli bir bileşik olan $[\text{Et}_3\text{NH}]_2[(\text{FcPO}_2\text{S})_2\text{CH}_2][(\text{FcPS}(\text{OH})_2)_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ bileşimini sentezlendi (Liu vd. 2010).



Daha önce sentezlenmiş $\text{Na}[(\text{FcPS}_2(\text{OCH}_3))]$ ile $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4][\text{ClO}_4]$ kompleksinin MeOH ortamında etkileştirilmesi sonucu $\text{Cu}_4[(\text{FcP}(\text{OCH}_3)(\mu\text{-S})(\mu\text{-S}))_4]$ kompleksi izole edildi.



V.Zyl ve arkadaşları, 2,4-diaril- ve 2,4-diferrosenil-1,3-ditiyofosfoetan disülfür dimerleri ile çeşitli alkoller, silanoller ve trialkilsilil alkollerle etkileştirerek çeşitli ditiyofosfonik asit asitleri sentezlemişlerdir. Bu ditiyofosfonik asitlerin tuzları hazırladıktan sonra, kloroaltın(I) ile etkileştirilmesi sonucu dinükleer altın(I) kompleksini hazırladılar. X-ışınları kristalografisi yöntemi ile yapısını aydınlatmışlardır. Komplekse ait ortep diyagramı şekil'1de verilmiştir. Ayrıca komplekse ait bazı bağ uzunlukları ve bağ açıları tablo 2'de verilmiştir (V.Zyl vd. 1988).

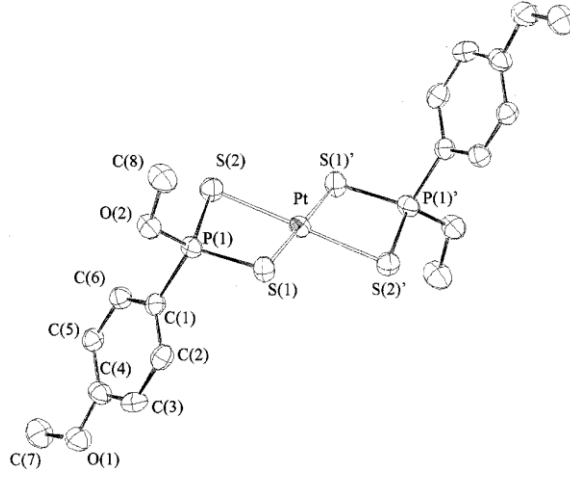


Şekil.1. $[\text{AuS}_2\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})\text{-(OSiPh}_3\text{)}]_2$ kompleksinin ortep diyagramı

Tablo. 2 Komplekse ait bağ uzunlukları ve bağ açıları

Bağ uzunluğu (Å°)	Şekil' 1
P1A-S(2)	2.0164(14)
P1-O(2)	1.562(3)
P1-C(10)	1.791(4)
Bağ Açısı ($^\circ$)	
O(2)-P(1)-C(10)	108.8(2)
P(1)-S(1)-Au(1)	101.13(5)
S(1)-Au(1)-S(2)	173.11(4)

Aragoni ve arkadaşları, Lawesson reaktifinin, metanol ortamında stokiometrik miktarda metal tuzları ile reaksiyonundan Ni(II) komplekslerini, kloroform ortamında $i\text{PrNH}_2$ ile etkileştirilmesi sonucu amidoditiyofosfonat bileşiklerini sentezlediler. Amidoditiyofosfonatların MeCN/H₂O ortamında Pd(II) ve Pt(II) tuzları ile etkileştirilmesi sonucu Pd(II) ve Pt(II)-amidoditiyofosfonat komplekslerini sentezlediler. Sentezlemiş oldukları komplekslerin yapısını X-ışınları kristalografisi yöntemi ile aydınlattılar. Pt(II)ditiyofosfonat kompleksine ait ortep diyagramı şekil 2’te verilmiştir. Ayrıca komplekse ait bazı bağ uzunlukları ve bağ açıları tablo 3’te verilmiştir (Aragoni vd. 2000).

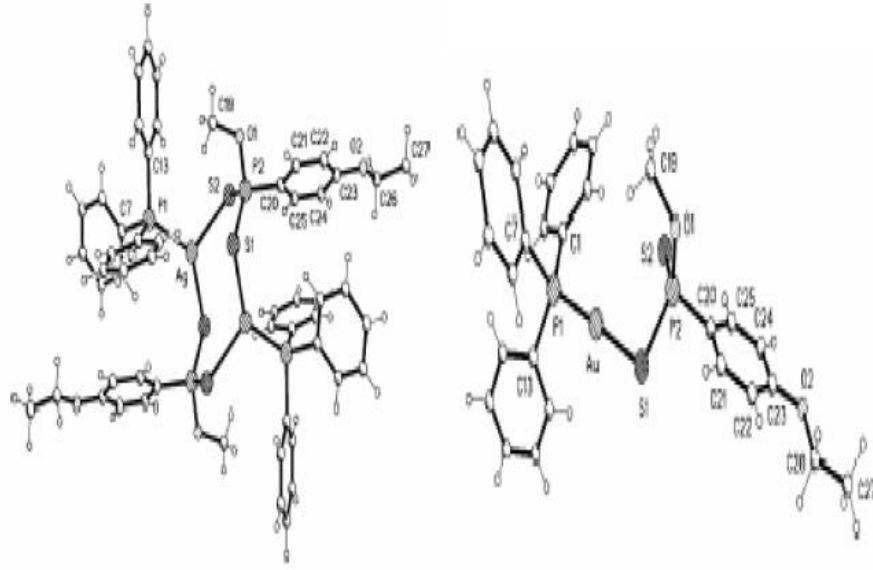


Şekil.2. $[p\text{-CH}_3\text{OPh(X)PS}_2]_2\text{Pt}$ kompleksinin ortep diyagramı $[\text{X} = \text{CH}_3\text{O}]$

Tablo. 3. Komplekse ait bağ uzunlukları ve bağ açıları

Bağ uzunluğu (Å)	
P(1)-S(1)	2.011(3)
P(1)-S(2)	2.010(3)
P(1)-C(1)	1.792(8)
O(1)-C(4)	1.355(9)
Bağ Açısı (°)	
S(2)-P(1)-S(1)	103.1(1)
C(1)-P(1)-S(1)	113.7(3)
C(2)-C(1)-P(1)	120.6(6)
S(1)-Pt(1)-S(2)	84.47(8)
S(1)-Pt(1)-S(2)'	93.53(8)

Haiduc ve arkadaşları, bakır(I), gümüş(I) ve altın(I)'in (O-metil)-p-etoksifenil ditiyofosfonato trifenilfosfin $[(\text{Ph}_3\text{P})_n\text{M}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OMe})\text{C}_6\text{H}_4\text{OEt-p}\}]$ (M= Cu, n= 2; M= Ag, Au, n= 1) komplekslerini sentezlemişler ve komplekslerin yapısını x-ışınları kristalografisi yöntemi ile aydınlatmışlardır. Komplekslere ait ortep diyagramı, şekil'3de verilmiştir. Ayrıca komplekse ait bazı bağ uzunlukları ve bağ açıları tablo 4' de verilmiştir (Haiduc vd.2006).



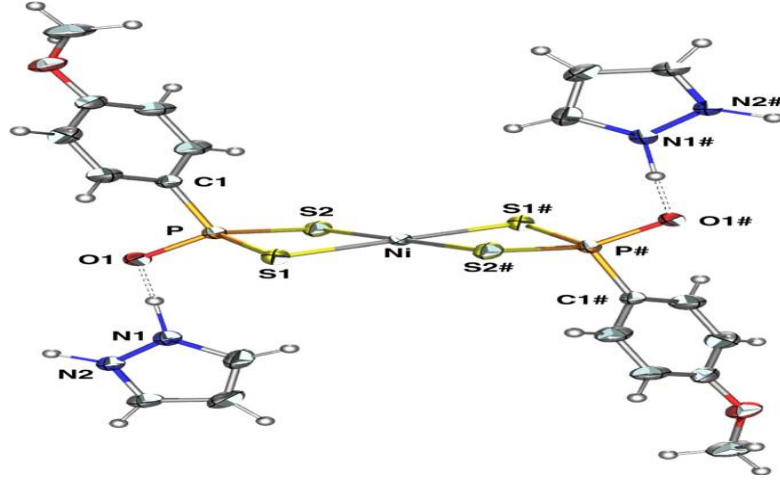
Şekil.3.[(Ph₃P)₂Ag{S₂P(OMe)C₆H₄OEt-p}](1) ve [(Ph₃P)₂Au{S₂P(OMe)C₆H₄OEt-p}](2)komplekslerinin ortep diyagramları

Tablo.4 Komplekslere ait bağ uzunlukları ve bağ açıları

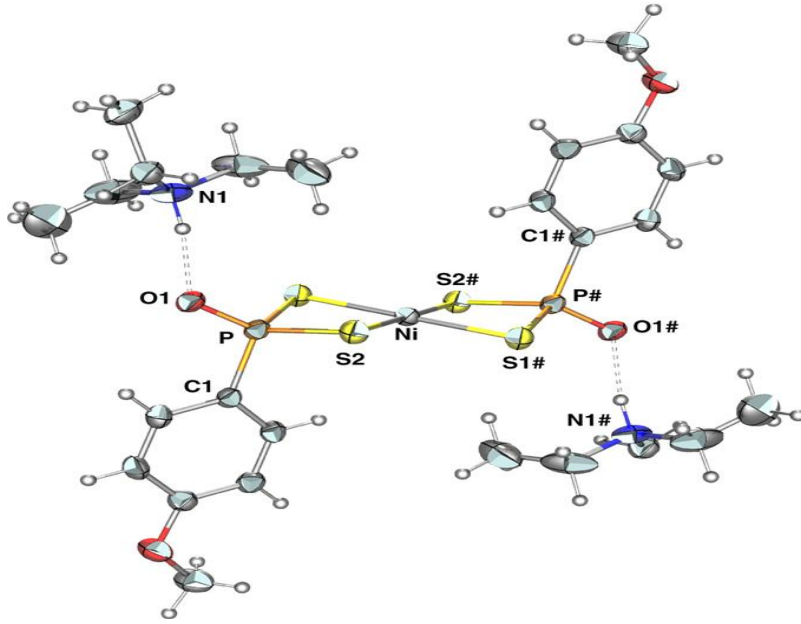
Bağ uzunluğu (Å)	1	2
P(2)-S(1)	2.0199(7)	2.0606(9)
P(2)-S(2)	1.9890(7)	1.9510(9)
P(2)-O(1)	1.6182(15)	1.607(2)
P(1)-C(1)	1.831(2)	
Bağ Açısı (°)		
O(1)-P(2)-C(20)	97.33(8)	98.27(10)
S(1)-P(2)-C(20)	112.36(7)	105.39(8)
O(1)-P(2)-S(1)	107.08(6)	106.48(8)
S(2)-P(2)-C(20)	112.32(7)	114.60(9)
S(2)-P(2)-S(1)	113.88(3)	117.83(4)

Alberti ve arkadaşları, 4-metoksifenil ditiyofosfonik asidin pirazol tuzunu sentezlediler. Sentezlenen S,S'-donor ligandı dianyonik bir liganttır. Bu ligandın nikel(II) tuzu ile muamelesi sonucu Ni(II)-komplekslerini [NiL₂](H₂pz)₂, (Hpz=pirazol), ve [NiL₂](HNEt₃)₂ sentezlediler. Sentezi gerçekleştirilen komplekslerin yapısını X-ray difraksiyonu ile aydınlattılar. Komplekslere ait ortep

diyagramı şekil 4 ve 5’te verilmiştir. Ayrıca komplekse ait bazı bağ uzunlukları ve bağ açıları tablo 5’te verilmiştir (Alberti vd. 2006).



Şekil.4. $[\text{NiL}_2](\text{H}_2\text{pz})_2$ Kompleksinin ortep diyagramı



Şekil.5. $[\text{NiL}_2](\text{HNEt}_3)_2$ kompleksinin ortep diyagramı

Tablo. 5 Komplekslere ait bağ uzunlukları ve bağ açıları

Bağ uzunluğu (Å)	Şekil' 1	Şekil' 2
P-S(1)	2.022(1)	2.032(1)
P-S(2)	2.019(2)	2.031(1)
P-O(1)	1.539(2)	1.502(2)
P-C(1)	1.802(3)	1.811(3)
Bağ Açısı ($^\circ$)		

O1-P-C1	106.0(1)	107.7(1)
S1-P-C1	111.1(1)	108.7(1)
S2-P-C1	110.6(1)	109.0(1)
S1-Ni-S2	87.86(3), 92.14(3)	87.66(4), 92.34(4)
S1-P-S2	99.48(5)	98.36(5)
S1-P-O1	113.91(1)	116.3(1)
S2-P-O1	115.8(1)	116.2(1)

5. MATERYAL VE YÖNTEM

5.1. Kullanılan Kimyasal maddeler ve çözücüler: Bu çalışmada kullanılan; (R)-(+)-1-fenil etil amin, (S)-(-)-1-fenil etil amin, (-)-*cis*-meritenil amin, (-)-borneol ve (1R)-endo(+)-fenisil alkol, (1S,2S)-(+)-2-Benzilsikloheksilamido-(4-metoksifenil), tert-butilamin, Cr(NO₃)₃.9H₂O, Co(Ac)₂.2H₂O, Pd(Ac)₂.2H₂O, AgNO₃ ve Ni(Ac)₂.4H₂O ticari ambalajlarından kullanıldı.

Lawesson reaktifi: %99 saflıktadır. Benzen, toluen, kloroform, tetrahidrofuran (THF), diklorometan, aseton, dietil eter, n-Hekzan ve asetik asit ticari ambalajlarından kullanıldı.

5.1.1 Kullanılan cihazlar

5.1.1.1 Erime noktası cihazı : Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları Electrothermal Erime Noktası Tayin Cihazı kullanılarak tayin edildi.

5.1.1.2 İnfrared spektrometresi : İnfrared spektrumları, Mattson-1000 FT-IR spektrofotometresi kullanılarak 4000–400 cm⁻¹ aralığında kaydedildi.

5.1.1.3 Element analizi cihazı : Elementar Analysensysteme GmbH varioMICRO CHNS cihazı kullanılarak yapıldı. Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu Ankara Test ve Analiz laboratuvarı Beşevler-ANKARA ve ODTÜ Merkez Laboratuvarı.

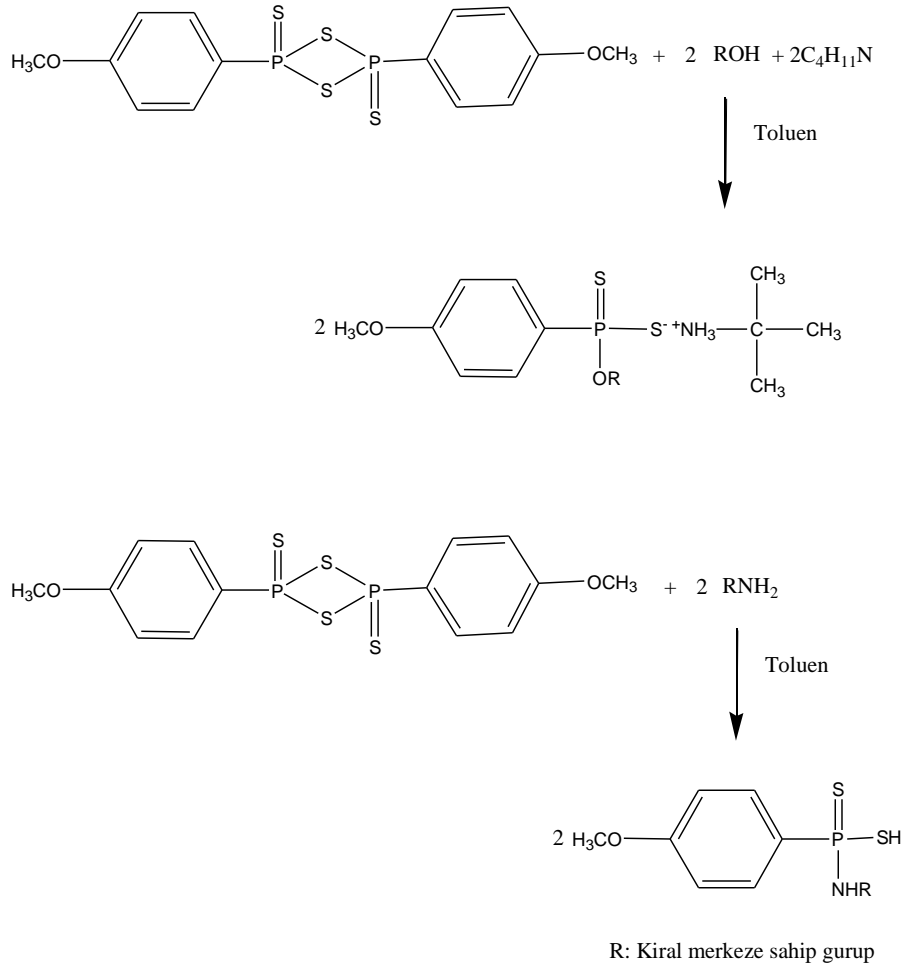
5.1.1.4 Nükleer magnetik rezonans spektrometresi: NMR spektrumları (¹H, ¹³C ve ³¹P) TÜBİTAK–Ankara Merkez laboratuvarındaki Bruker DRX–400 MHz cihazında (CDCl₃, DMSO-d₆ ortamlarında) kaydedildi.

5.1.1.5 Kütle spektrometresi: AGILENT 1100 MSD cihazında yapılmıştır. Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu Ankara Test ve Analiz laboratuvarı Beşevler-ANKARA.

5.2.YÖNTEM

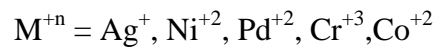
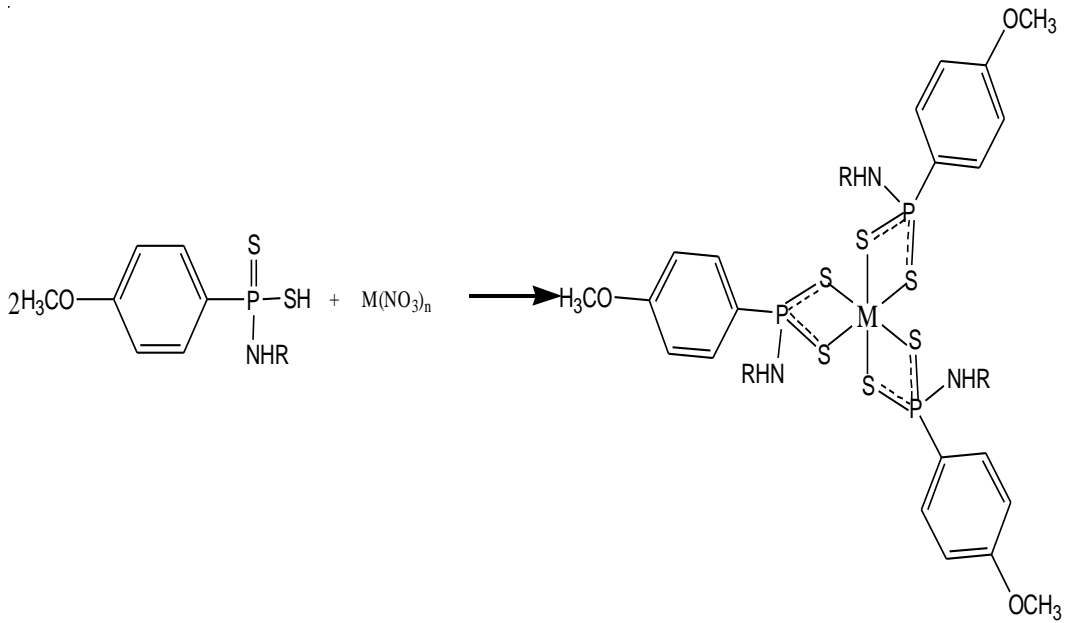
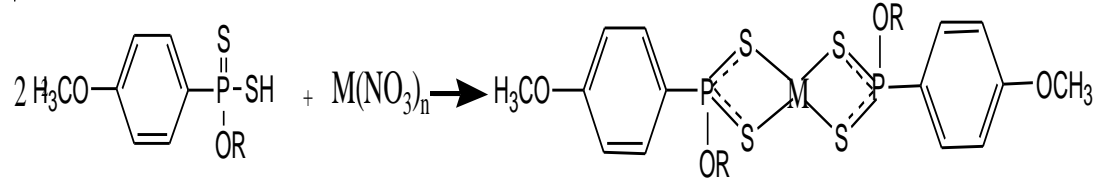
5.2.1. Ditiyofosfonik asit türevlerinin sentezi

2,4-bis(4-metoksifenil)-1,3,2,4-ditiyodifosfetan-2,4-disülfürün (Lawesson reaktifi) kiral hidroksi bileşikleri veya aminlerle toluen ortamında etkileştirilmesi sonucu kiral ditiyofosfonik asit mono esterleri elde edildi. Bu asitlerin O-alkil veya O-aril türevleri t-butil amin ile etkileştirilerek uygun tuzlarına dönüştürüldü. Bu amaçla, deneylerde kullanılan genel reaksiyon şeması aşağıda gösterildiği gibidir.



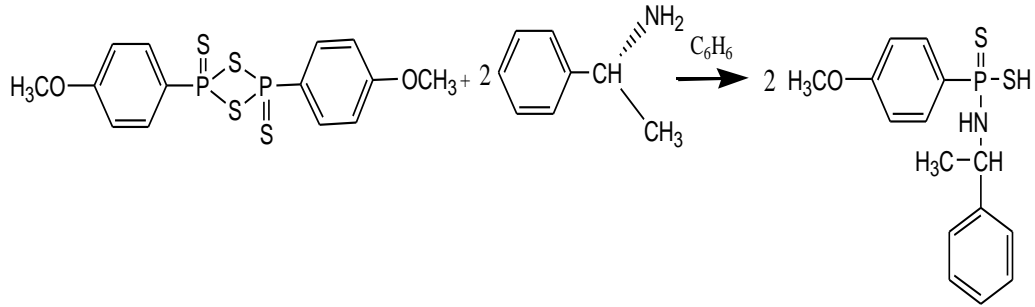
5.2.2. Ditiyofosfonik asit komplekslerinin sentezi

İzole edilen kiral ditiyofosfonik asit bileşikleri aseton, THF, asetik asit ve gibi çözücü ortamlarında uygun metal tuzları ile etkileştirerek metal kompleksleri hazırlandı. Bu amaçla, deneylerde kullanılan genel reaksiyon şeması aşağıda gösterildiği gibidir.



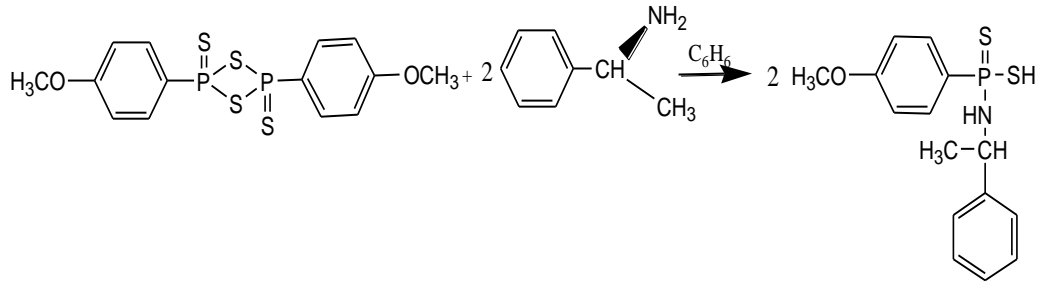
6. Deneysel bölüm

6.1. (R)-(-)-1-Feniletıl-amido-(4-metoksifenil) ditiyofosfonatın Sentezi (1)



Geri soğutucu takılmış bir balona 0.5 g (1.2346 mmol) 2,4-bis(4-metoksifenil)-1,3,2,4-ditiyodifosfetan-2,4-disülfür (Lawesson reaktifi) konulduktan sonra üzerine 20 ml benzen ilave edildi. Bu karışıma 0.31 mL (2.4694 mmol) R-(-)-1-feniletılamin ilave edilerek katı madde tamamen bitinceye kadar ısıtıldı. Açık sarı renkli bir çözelti oluştu. Çözelti soğutulduktan sonra süzüldü ve -20 °C sıcaklıkta kristallendirmeye bırakıldı. Beyaz renkli katı madde izole edildi, tolüenle yıkandı ve açık havada kurutuldu. Ürün 0.40 g (%50), E.n 157 °C

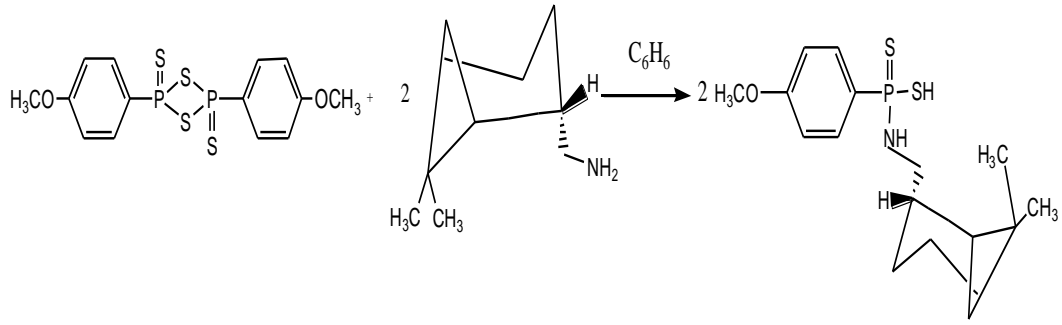
6.2. (S)-(-)-1-Feniletıl-amido-(4-metoksifenil) ditiyofosfonatın Sentezi (2)



Geri soğutucu takılmış bir balona 1g (2.4694 mmol) 2,4-bis(4-metoksifenil)-1,3,2,4-ditiyodifosfetan-2,4-disülfür (Lawesson reaktifi) konulduktan sonra üzerine

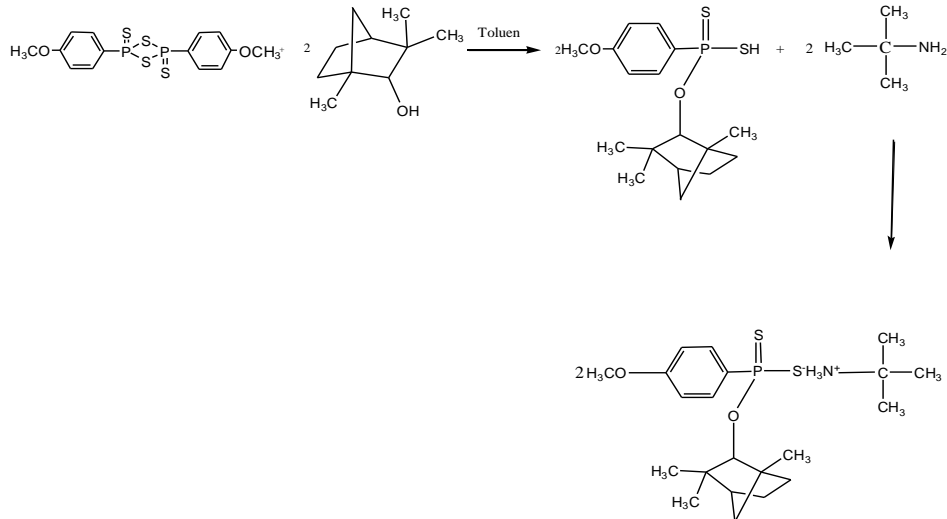
20 ml benzen ilave edildi. Bu karışıma 0.63 mL (4.9388 mmol) S-(-)-1-feniletilamin ilave edilerek katı madde tamamen bitinceye kadar ısıtıldı. Açık sarı renkli bir çözelti oluştu. Çözelti soğutulduktan sonra süzüldü ve -20 °C sıcaklıkta kristallendirmeye bırakıldı. Beyaz renkli katı madde izole edildi, toluenle yıkandı ve açık havada kurutuldu. Ürün 1.092 g (%69), E.n 164°C

6.3. (-)cis-myrtanylamin–amido-(4-metoksifenil) ditiyofosfonatın Sentezi (3)



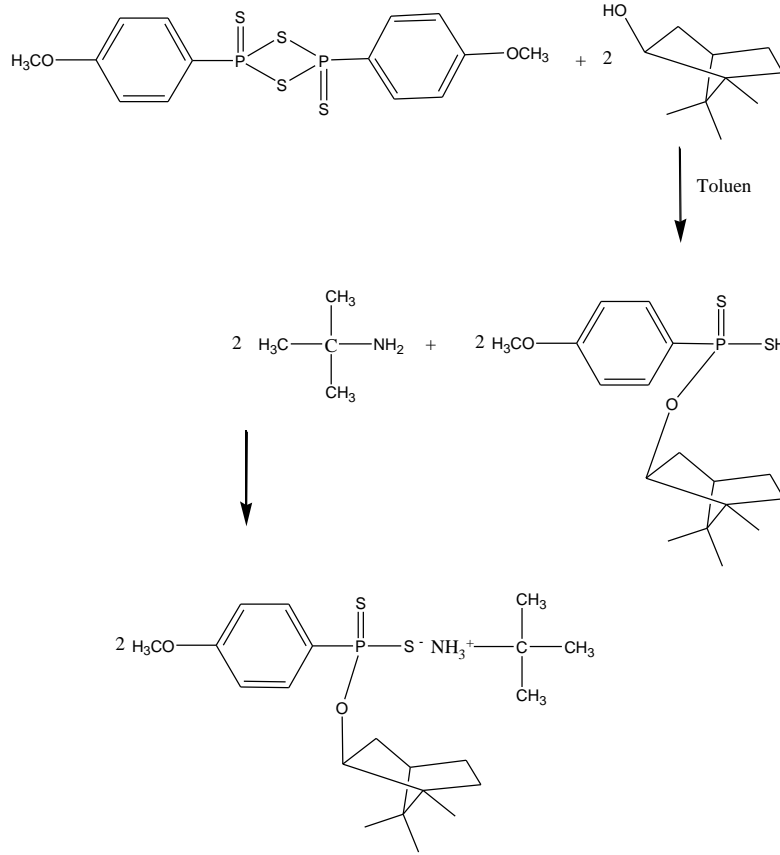
Geri soğutucu takılmış bir balona 1g (2.4694 mmol) 2,4-bis(4-metoksifenil)-1,3,2,4-ditiyodifosfetan-2,4-disülfür (Lawesson reaktifi) konulduktan sonra üzerine 20 ml benzen ilave edildi. Bu karışıma 0.63 mL (4.9388 mmol) (-)cis-myrtanylamin ilave edilerek katı madde tamamen bitinceye kadar ısıtıldı. Açık sarı renkli bir çözelti oluştu. Çözelti soğutulduktan sonra süzüldü ve -20 °C sıcaklıkta kristallendirmeye bırakıldı. Beyaz renkli katı madde izole edildi, toluenle yıkandı ve açık havada kurutuldu. Ürün 1.13 g (%71), E.n 199°C

6.4. (1R)-endo-(+)-Fensil – (4-metoksifenil)ditiyofosfonatın Sentezi (4)



Geri soğutucu takılmış bir balona 1 g (2.4694 mmol) 2,4-bis(4-metoksifenil)-1,3,2,4-ditiodifosfetan-2,4-disülfür (Lawesson reaktifi) konulduktan sonra üzerine 20 mL toluen ilave edildi. Bu karışıma 0.76 g (4.9388 mmol) (1R)-endo-(+)-fensil alkol ilave edilerek katı madde bitene kadar ısıtıldı. Sarı renkli bir çözelti oluştu. Oda sıcaklığında soğutulduktan sonra süzülde. Oluşan ditiyofosfonik asidin üzerine damla damla 0.53 mL (4.9388 mmol) *t*-butilamine ilave edilerek t-butilamonyum tuzuna dönüştürüldü. Çözücü vakum altında uzaklaştırıldı. Beyaz katı madde oluştu. Elde edilen beyaz katı madde aseton/n-hekzan' dan kristallendirildi. İzole edilen kristaller açık havada kurutuldu. Ürün 1.34 g (% 63), E.n: 163°C

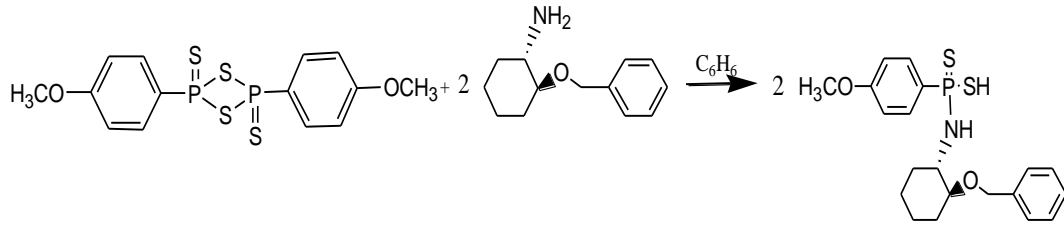
6.5. (-)-O-Borneil-(4-metoksifenil) ditiyofosfonatın Sentezi (5)



Geri soğutucu takılmış bir balona 0.5 g (1.2346 mmol) 2,4-bis(4-metoksifenil)-1,3,2,4-ditiodifosfetan-2,4-disülfür (Lawesson reaktifi) konulduktan sonra üzerine 20 mL toluen ilave edildi. Bu karışıma 0.38 g (2.4693 mmol) borneol ilave edilerek katı madde bitene kadar ısıtıldı. Sarı renkli bir çözelti oluştu. Oda sıcaklığında

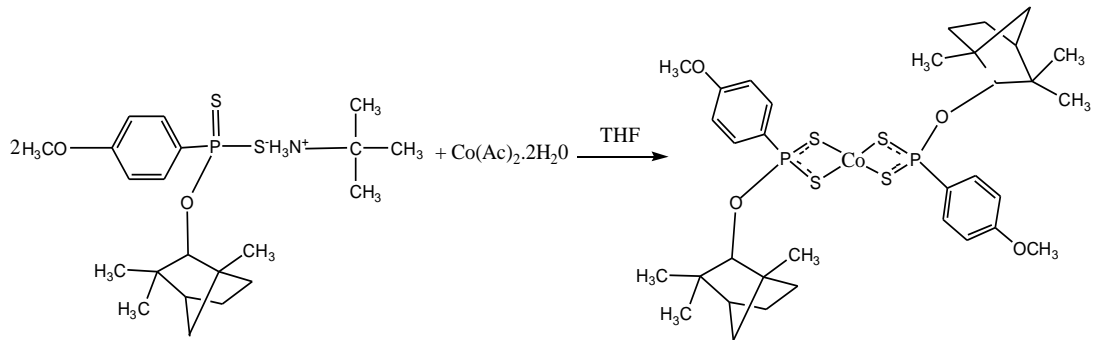
soğutulduktan sonra süzüldü. Oluşan ditiyofosfonik asidin üzerine damla damla 0.26 ml (2.4693 mmol) *t-butilamine* ilave edilerek t-butilamonyum tuzuna dönüştürüldü. Çözücü vakum altında uzaklaştırıldı. Beyaz katı madde oluştu. Elde edilen beyaz katı madde aseton/n-hekzan'dan kristallendirildi. İzole edilen kristaller açık havada kurutuldu. Ürün: 0.45 g (% 44), E.n: 159 °C

6.6. (1S,2S)-(+) -2-Benzilsikloheksilamido-(4-metoksifenil) ditiyofosfonatın Sentezi (6)



Geri soğutucu takılmış bir balona 0.5g (1.2346 mmol) 2,4-bis(4-metoksifenil)-1,3,2,4-ditiyodifosfetan-2,4-disülfür (Lawesson reaktifi) konulduktan sonra üzerine 20 ml benzen ilave edildi. Bu karışıma 0.49 mL (2.4694 mmol) (1S,2S)-(+) -2-Benzilsikloheksilamin ilave edilerek katı madde tamamen bitinceye kadar ısıtıldı. Açık sarı renkli bir çözelti oluştu. Çözelti soğutulduktan sonra süzüldü ve -20 °C sıcaklıkta kristallendirmeye bırakıldı. Beyaz renkli katı madde izole edildi, toluenle yıkandı ve açık havada kurutuldu. Ürün: 0.51 g (%50), E.n 161 °C

6.7. Co(II)-Bis(1R)-endo-(+) -Fensil-(4-metoksifenil) ditiyofosfonatın Sentezi(4a)

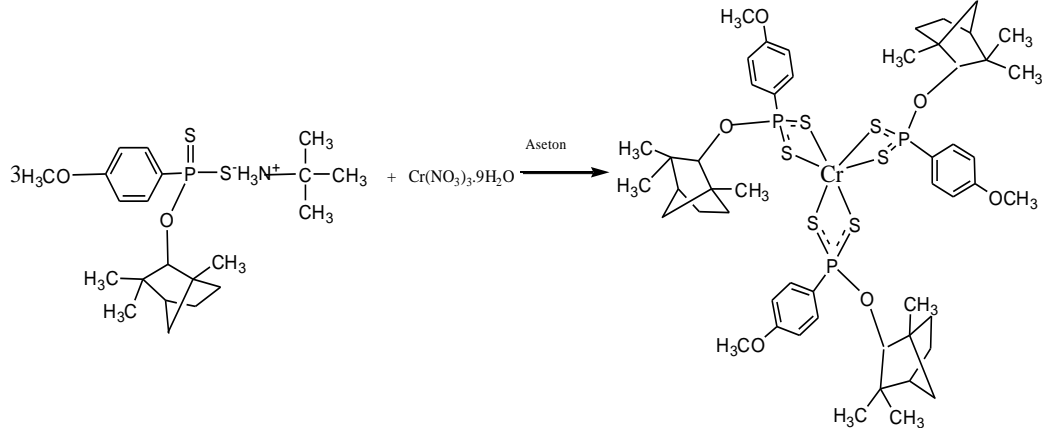


100 mL'lik bir beher içerisinde 0.15 g (0.35 mmol) tert-butilamonyum O-fensil-ditiyofosfonat 10 mL THF'da çözüldü. Üzerine 10 mL THF'da çözülmüş 0.031 g (0.17 mmol) Co(Ac)₂.2H₂O ilave edildi. Karışım 2 saat karıştırıldı. Çözücü oda

sıcaklığında uzaklaştırıldı. İzole edilen turuncu-kahve kristaller desikatörde kurutuldu. Ürün: 0.079 g (%61), E.n: 200 °C

6.8. Cr(III)-Tris(1R)-endo-(+)-Fensil-(4-metoksifenil) ditiyofosfonatın

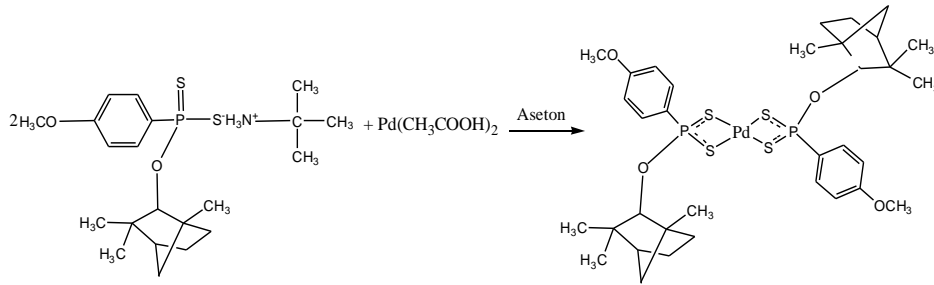
Sentezi (4b)



100 mL'lik bir beher içerisinde 0.15 g (0.35 mmol) tert-butilamonyum O-fensil-ditiyofosfonat 10 mL aseton'da çözüldü. Üzerine 10 mL aseton'da çözülmüş $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.047g, 0.012mmol) ilave edildi. Karışım 2 saat karıştırıldı. Çözücü oda sıcaklığında uzaklaştırıldı. Mor renkli kristaller meydana geldi. İzole edilen kristaller desikatörde kurutuldu. Ürün:0.073g (%56), E.n:246 °C

6.9. Pd(II)-bis(1R)-endo-(+)-Fensil-(4-metoksifenil) ditiyofosfonatın

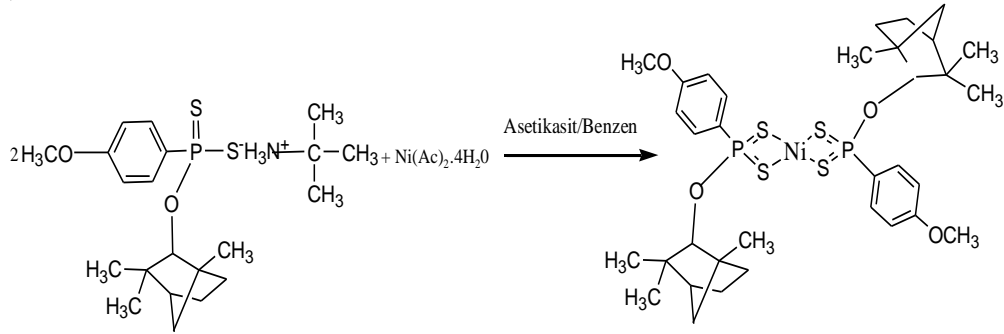
Sentezi (4c)



100 mL'lik bir beher içerisinde 0.095 g (0.23 mmol) tert-butilamonyum O-fensil-ditiyofosfonat 10 mL aseton'da çözüldü. Üzerine 10 mL aseton'da çözülmüş $\text{Pd}(\text{Ac})_2$ 0.025g (0.11mmol) ilave edildi. Karışım 2 saat karıştırıldı. Çözücü oda sıcaklığında uzaklaştırıldı. Turuncu renkli kristaller meydana geldi. İzole edilen kristaller desikatörde kurutuldu. Ürün: 0.039 g (%42), E.n:136 °C

6.10. Ni(II)-bis(1R)-endo-(+)-Fensil-(4-metoksifenil) ditiyofosfonatın Sentezi

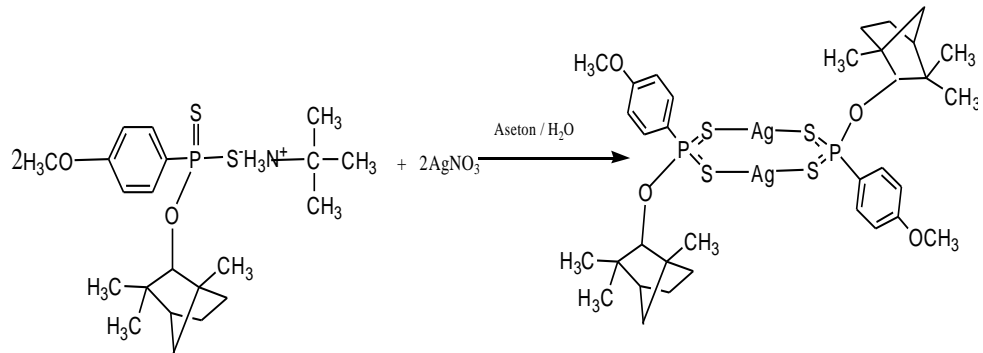
(4d)



100 mL'lik bir beher içerisinde 0.15 g (0.35 mmol) tert-butilamonyum O-fensil-ditiyofosfonat 10 mL benzen'de çözüldü. Üzerine 10 mL asetik asit'de çözülmüş $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.043g (0.17mmol) ilave edildi. Karışım 2 saat karıştırıldı. Çözücü oda sıcaklığında uzaklaştırıldı. Mor renkli kristaller meydana geldi. İzole edilen kristaller desikatörde kurutuldu. Ürün: 0.093 g (%70), E.n:188 °C

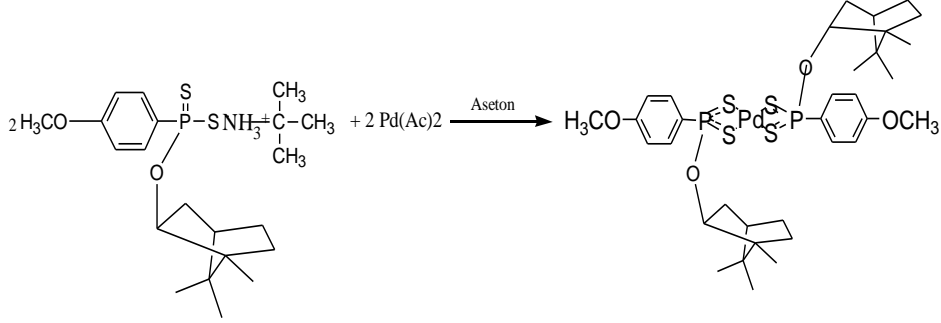
6.11. Dinükleer Ag(I)-(1R)-endo-(+)-Fensil-(4-metoksifenil) ditiyofosfonatın

Sentezi (4e)



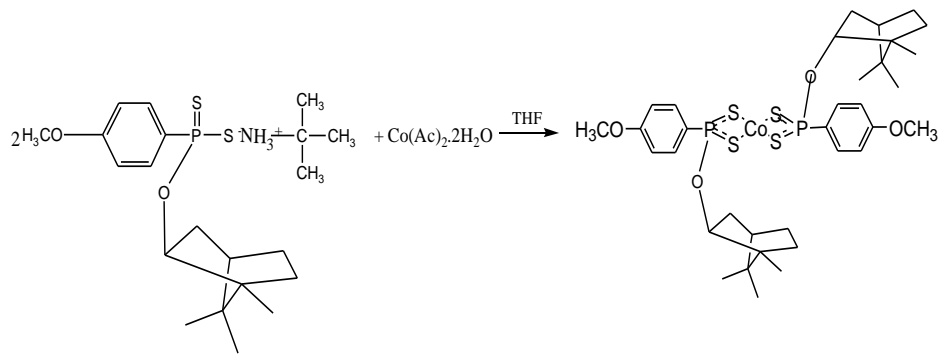
100 mL'lik bir beher içerisinde 0.15 g (0.35 mmol) tert-butilamonyum O-fensil-ditiyofosfonat 10 mL aseton'da çözüldü. Üzerine aseton-su karışımında çözülmüş AgNO₃ 0.059g (0.35mmol) ilave edildi. Karışım 2 saat karıştırıldı. Çözücü oda sıcaklığında uzaklaştırıldı. Beyaz renkli amorf madde izole edildi. İzole edilen kristaller desikatörde kurutuldu. Ürün: 0.098 g (%61), E.n:238°C

6.12. Pd(II)-bis(-)-O-Borneil-(4-metoksifenil) ditiyofosfonatın Sentezi (5a)



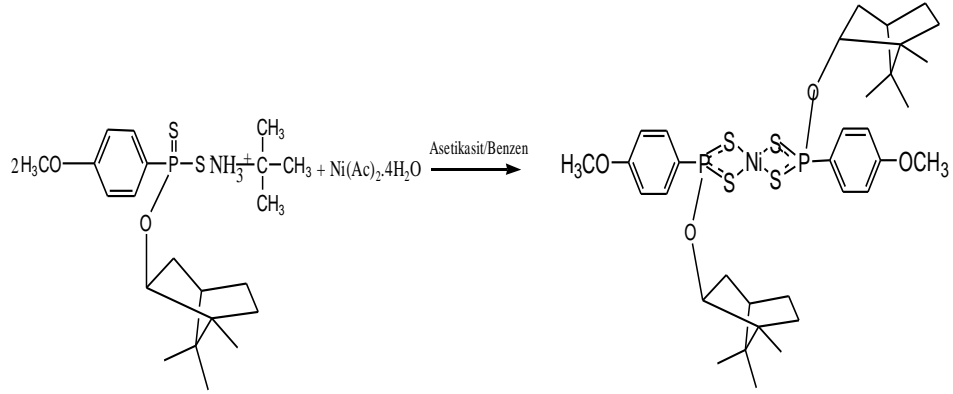
100 mL'lik bir beher içerisinde 0.1925 g (0.45 mmol) tert-butilamonyum O-borneil-ditiyofosfonat 10 mL aseton'da çözüldü. Üzerine 10 mL aseton'da çözülmüş Pd(Ac)₂ 0.05g (0.23mmol) ilave edildi. Karışım 2 saat karıştırıldı. Çözücü oda sıcaklığında uzaklaştırıldı. Turuncu renkli kristaller meydana geldi. İzole edilen kristaller desikatörde kurutuldu. Ürün: 0.08 g (%44), E.n:199 °C

6.13. Co(II)-Bis(-)-O-Borneil-(4-metoksifenil) ditiyofosfonatın Sentezi (5b)



100 mL'lik bir beher içerisinde 0.15 g (0.35 mmol) tert-butilamonyum O-borneil-ditiyofosfonat 10 mL THF'da çözüldü. Üzerine 10 mL THF'da çözülmüş 0.031 g (0.17 mmol) Co(Ac)₂.2H₂O ilave edildi. Karışım 2 saat karıştırıldı. Çözücü oda sıcaklığında uzaklaştırıldı. İzole edilen turuncu-kahve kristaller desikatörde kurutuldu. Ürün: 0.070 g (%58), E.n:195 °C

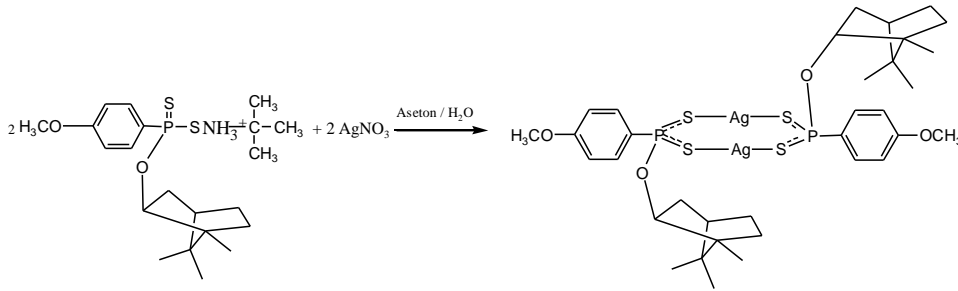
6.14. Ni(II)-bis(-)-O-Borneil-(4-metoksifenil) ditiyofosfonatın Sentezi (5c)



100 mL'lik bir beher içerisinde 0.15 g (0.34 mmol) tert-butilamonyum O-borneil-ditiyofosfonat 10 mL benzen'de çözüldü. Üzerine 10 mL asetik asit'de çözülmüş Ni(Ac)₂.4H₂O 0.043g (0.17mmol) ilave edildi. Karışım 2 saat karıştırıldı. Çözücü oda sıcaklığında uzaklaştırıldı. Mor renkli kristaller meydana geldi. İzole edilen kristaller desikatörde kurutuldu. Ürün: 0.09 g (%67), E.n:180 °C

6.15. Dinükleer Ag(I)-(-)-O-Borneil-(4-metoksifenil) ditiyofosfonatın Sentezi

(5d)



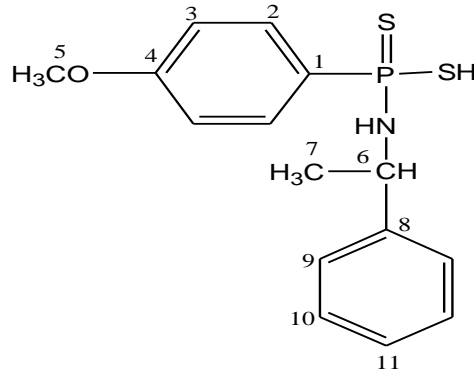
100 mL'lik bir beher içerisinde 0.1 g (0.23 mmol) tert-butilamonyum O-borneil-ditiyofosfonat 10 mL aseton'da çözüldü. Üzerine 10 mL aseton-su karışımında çözülmüş AgNO₃ 0.039g (0.23 mmol) ilave edildi. Karışım 2 saat karıştırıldı. Çözücü oda sıcaklığında uzaklaştırıldı. Beyaz renkli amorf madde izole edildi. İzole edilen kristaller desikatörde kurutuldu. Ürün: 0.065 g (%60), E.n: 242°C

7. BULGULAR VE TARTIŞMA

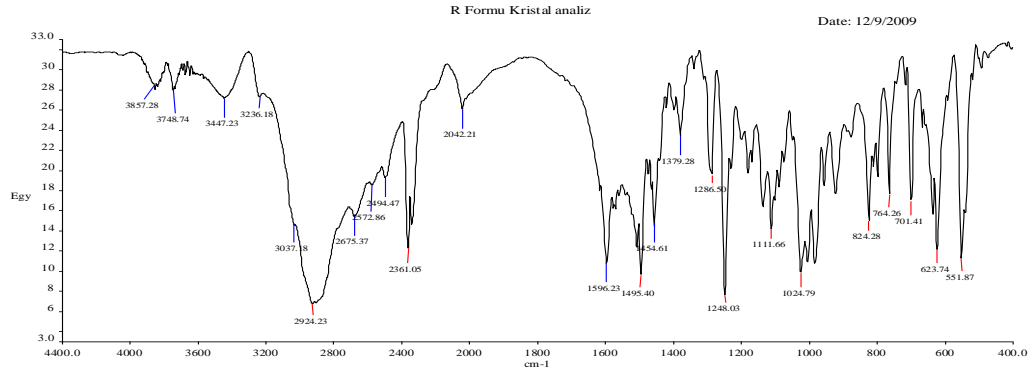
7.1. Yapıların Aydınlatılması

7.1.1. (R)-(-)-1-Feniletil-amido-(4-metoksifenil) ditiyofosfanat (1)

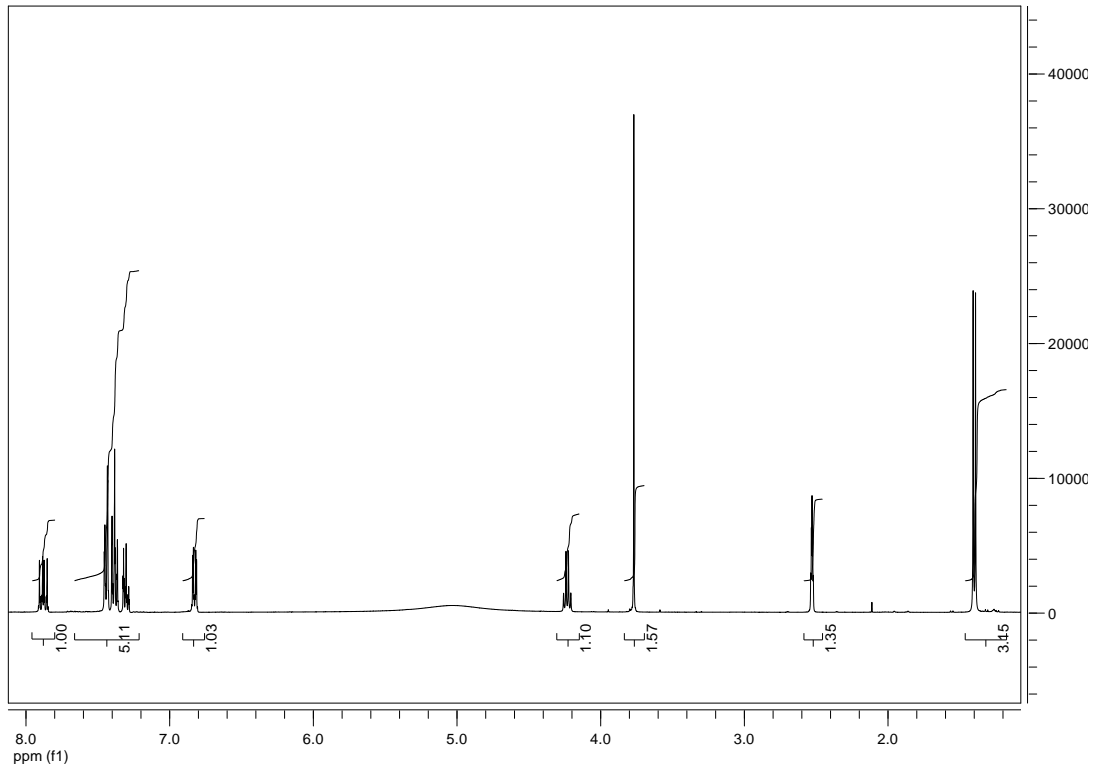
Bileşiğin muhtemel açık formülü aşağıda verilmiştir. Bu bileşiğin yapısı element analizi, IR ve NMR (^1H , ^{13}C , ^{31}P) spektroskopisi ile aydınlatılmıştır.



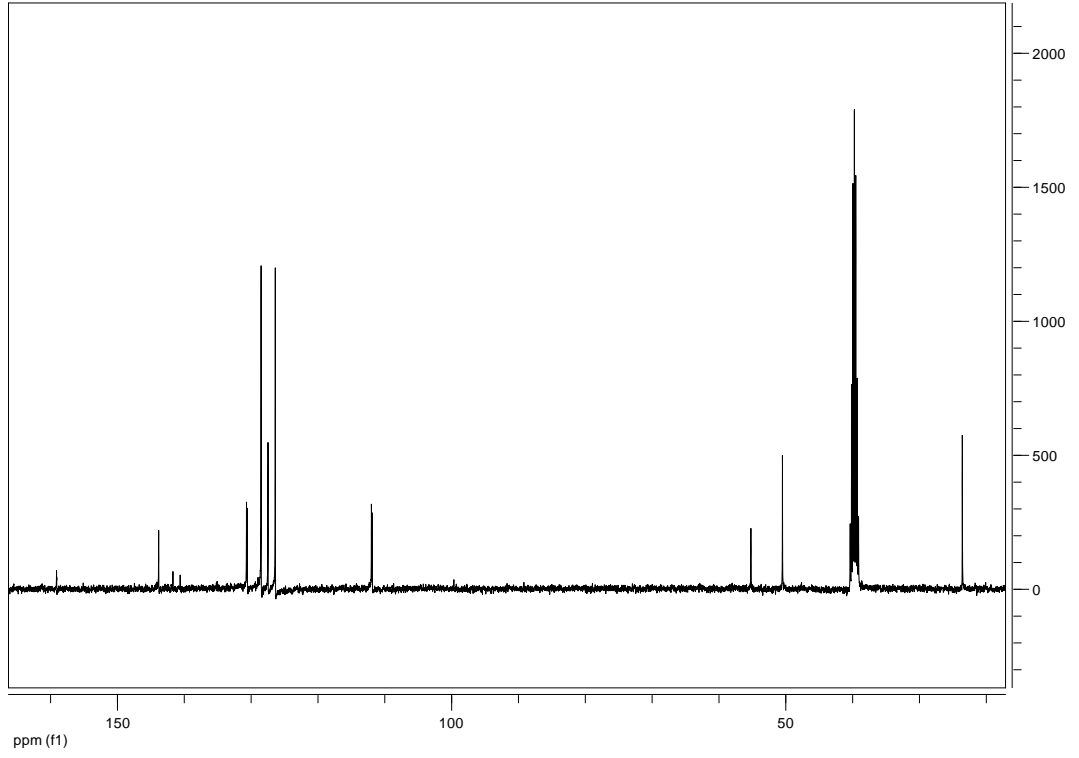
$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{PS}_2\text{NO}$ (%): Hesaplanan: C, 55.70; H, 5.61; N, 4.33; Bulunan: C, 57.93; H, 6.56; N, 5.60 **IR**(cm^{-1}) : 623($\nu_{\text{asym}} \text{PS}_2$) ve 551($\nu_{\text{sym}} \text{PS}_2$), (Şekil.6). **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3 , d_6 -DMSO): δ = 7.88(q, 2H, arom., $^3\text{J}_{\text{P,H}} = 12.85$, $^2\text{J}_{\text{H,H}} = 8.80$ Hz), 7.44(d, 2H), 7.38(m, 3H), 7.30(t, 1H), 6.82(q, 2H, arom., $^4\text{J}_{\text{P,H}} = 2.30$, $^2\text{J}_{\text{H,H}} = 8.86$ Hz), 4.22(q, 1H, -N-CH-), 3.76(s, 3H, -OCH₃), 1.39(d, 3H, -CH₃), (Şekil.7). **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3): δ = 161.37(s, C₄), 143.7(s, C₈), 141.07(d, C₁, $^1\text{J}_{\text{P,C}} = 109.06$), 130.53(d, C₂, $^2\text{J}_{\text{P,C}} = 12.97$ Hz), 128.41(s, C₉), 127.36(s, C₁₀), 126.28(s, C₁₁), 111.80(d, C₃, $^3\text{J}_{\text{P,C}} = 13.8$ Hz), 55.02(s, C₅), 50.29(s, C₆), 23.35(s, C₇), (Şekil.8) **$^{31}\text{P-NMR}$** (CDCl_3): δ = 93.134 (Şekil.9).



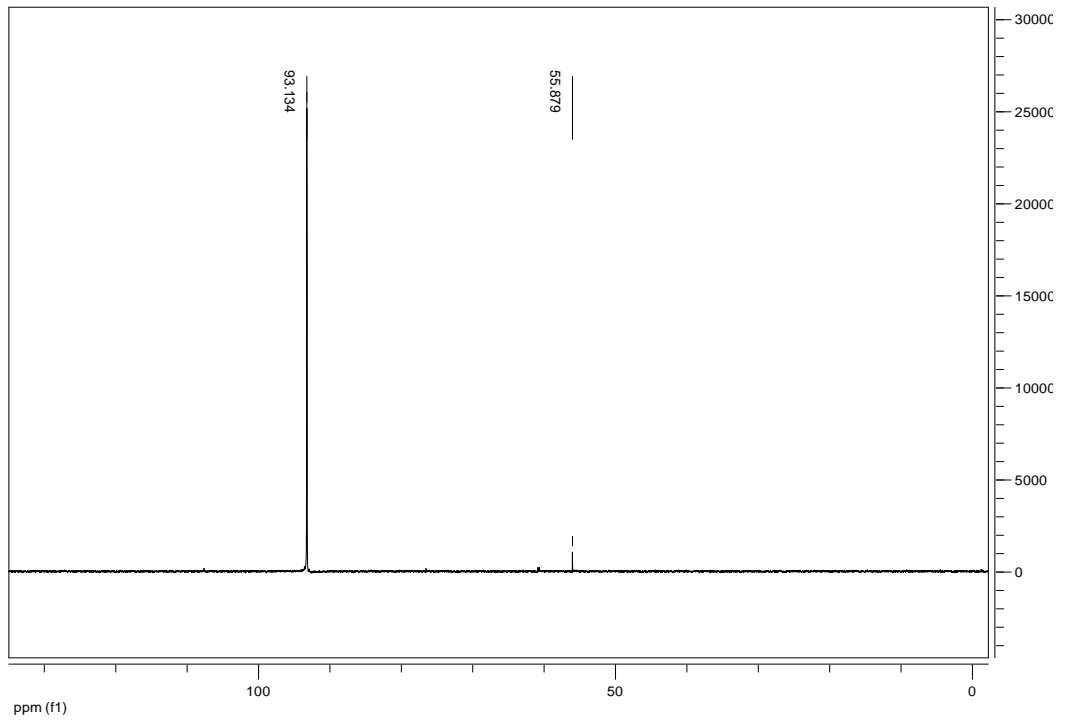
Şekil 6. (1) Bileşinin IR spektrumu



Şekil 7. (1)Bileşinin ¹H-NMR spektrumu



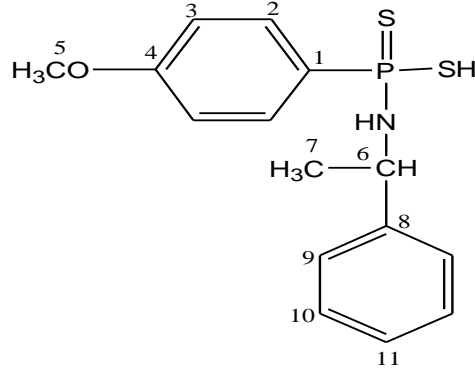
Şekil 8. (1) Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



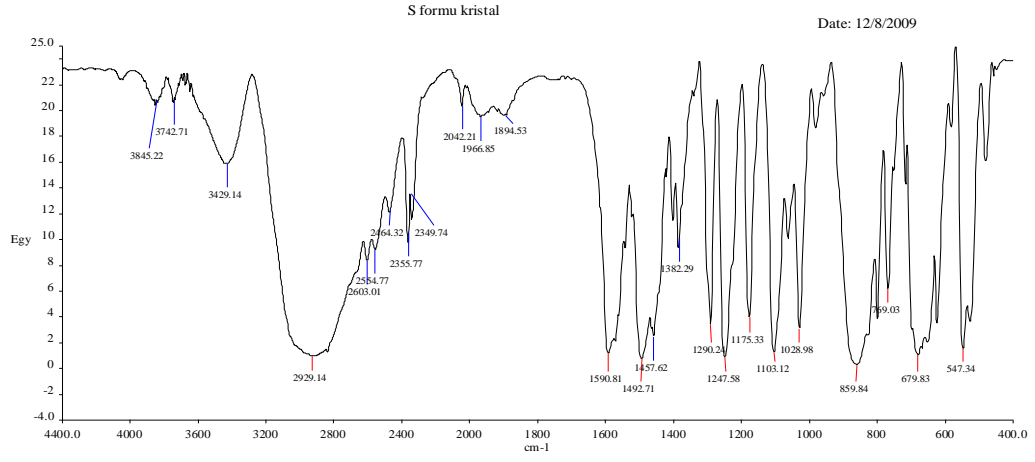
Şekil 9. (1) Bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu

7.1.2 (S)-(-)-1-Feniletil-amido-(4-metoksifenil) ditiyofosfanat (2)

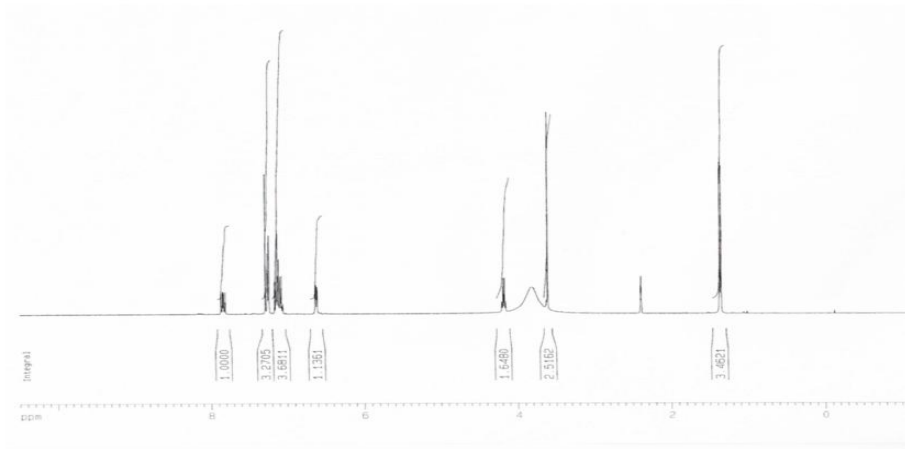
Bileşğin muhtemel açık formülü aşağıda verilmiştir. Bu bileşğin yapısı element analizi, IR ve NMR (^1H , ^{13}C , ^{31}P) spektroskopisi ile aydınlatılmıştır.



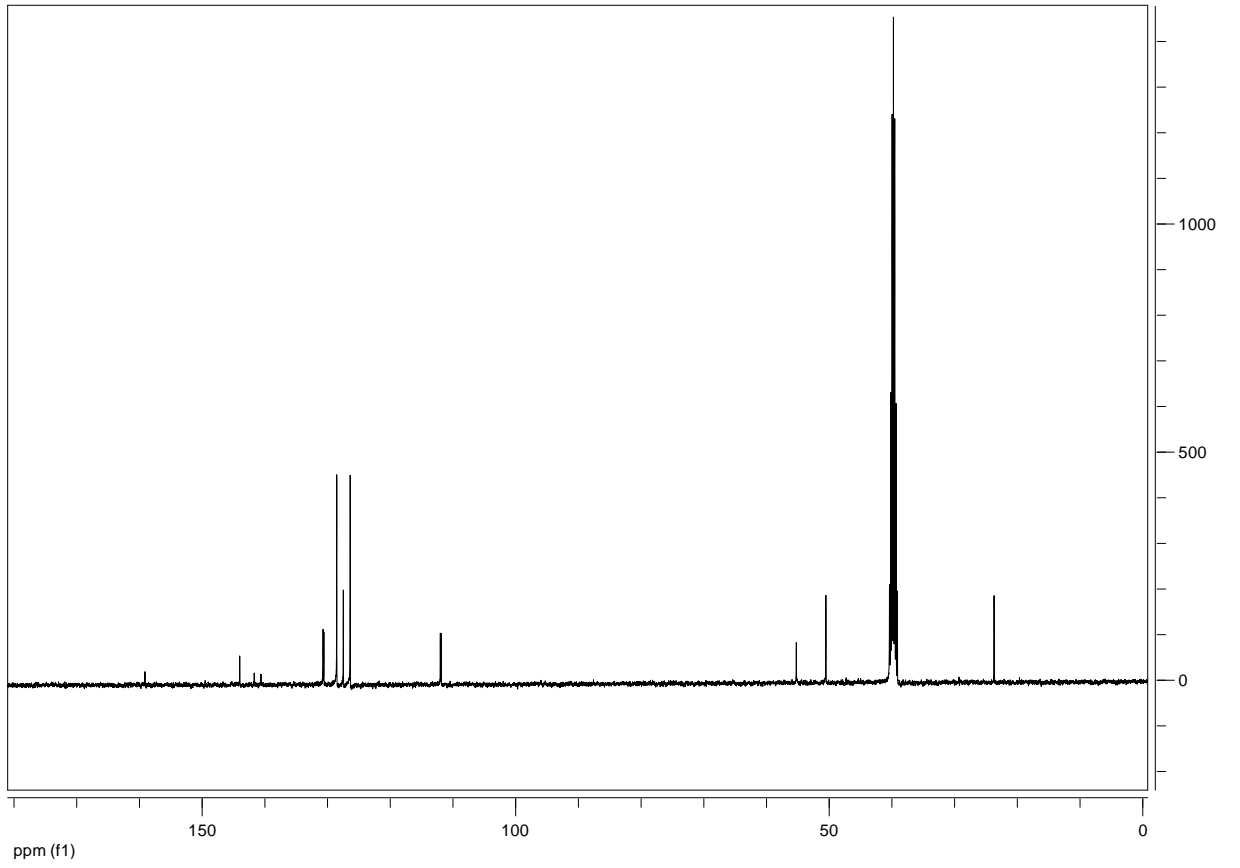
$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{ONPS}_2$: Hesaplanan: C, 55.70; H, 5.61; N, 4.23; S, 19.83. Bulunan: C, 54.08; H, 5.77; N, 4.19; S, 19.11. **IR**(cm^{-1}) : 679($\nu_{\text{asym PS}_2}$) ve 547($\nu_{\text{sym PS}_2}$), (Şekil.10). **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3 , d_6 -DMSO) : $\delta = 7.84(\text{q}, 2\text{H}, \text{arom.}, {}^3J_{\text{P,H}} = 13.23, {}^2J_{\text{H,H}} = 8.62\text{Hz})$, $7.24(\text{d}, 2\text{H}, \text{arom.})$, $7.24(\text{m}, 3\text{H}, \text{arom.})$, $6.62(\text{q}, 2\text{H}, \text{arom.}, {}^4J_{\text{P,H}} = 2.38, {}^2J_{\text{H,H}} = 8.75\text{Hz})$, $4.18(\text{q}, 1\text{H}, -\text{CH}-)$, $3.61(\text{s}, 3\text{H}, -\text{OCH}_3)$, $1.36(\text{d}, 3\text{H}, -\text{CH}_3)$, (Şekil.11). **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3): $\delta = 159.01(\text{d}, \text{C}_4, {}^4J_{\text{P,C}} = 2.86\text{ Hz})$, $143.90(\text{s}, \text{C}_8)$, $141.03(\text{d}, \text{C}_1, {}^1J_{\text{P,C}} = 109.00)$, $130.51(\text{d}, \text{C}_2, {}^2J_{\text{P,C}} = 12.93\text{ Hz})$, $128.40(\text{s}, \text{C}_9)$, $127.35(\text{s}, \text{C}_{10})$, $126.25(\text{s}, \text{C}_{11})$, $111.79(\text{d}, \text{C}_3, {}^3J_{\text{P,C}} = 13.76\text{ Hz})$, $55.01(\text{s}, \text{C}_5)$, $50.30(\text{s}, \text{C}_6)$, $23.44(\text{s}, \text{C}_7)$, (Şekil.12). **$^{31}\text{P-NMR}$** (CDCl_3): $\delta = 86.53$ (Şekil.13).



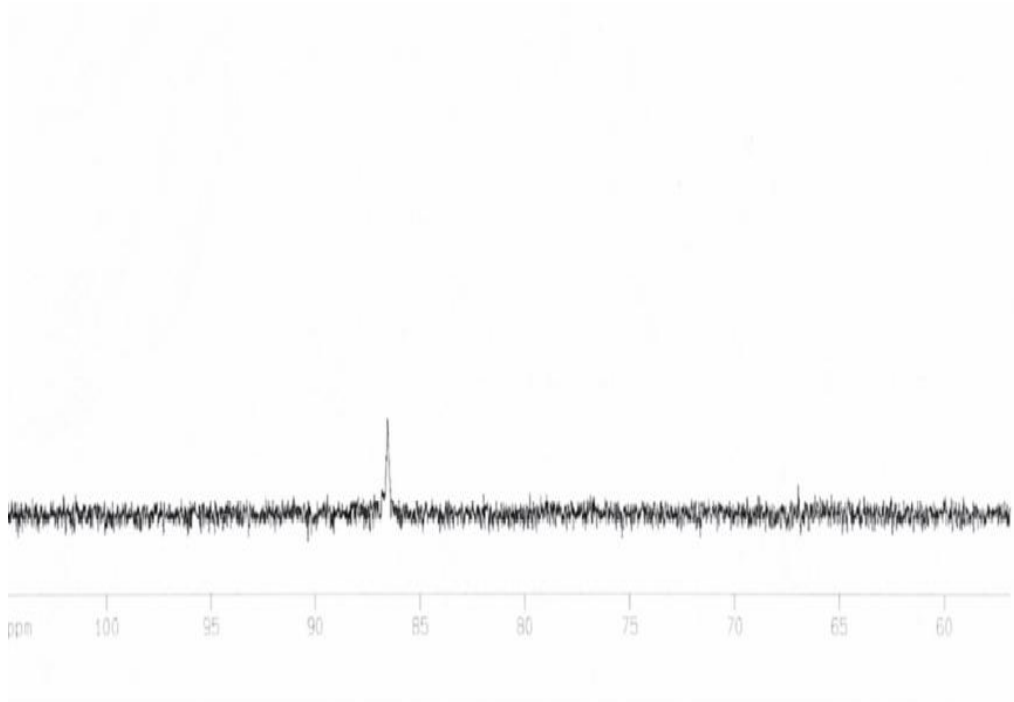
Şekil.10 (2) Bileşğinin IR spektrumu



Şekil 11. (2) Bileşğinin ¹H-NMR spektrumu



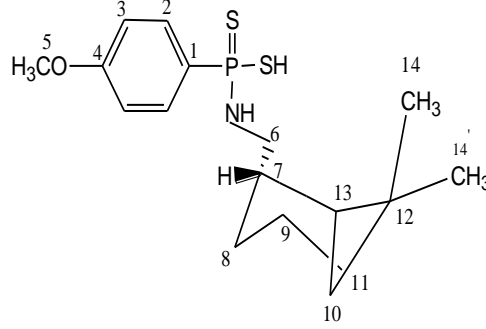
Şekil 12. (2) Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



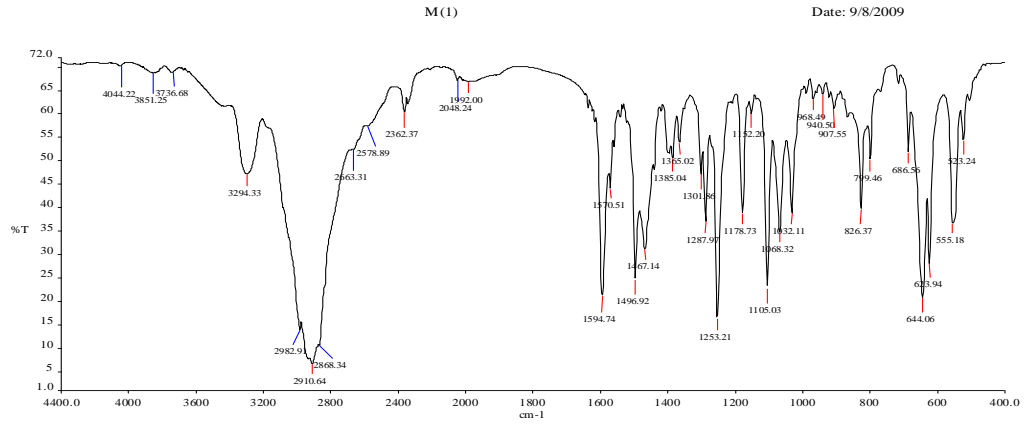
Şekil 13. (2) Bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu

7.1.3.(-)cis-myrtanylamin-amido-(4-metoksifenil) ditiyofosfanat (3)

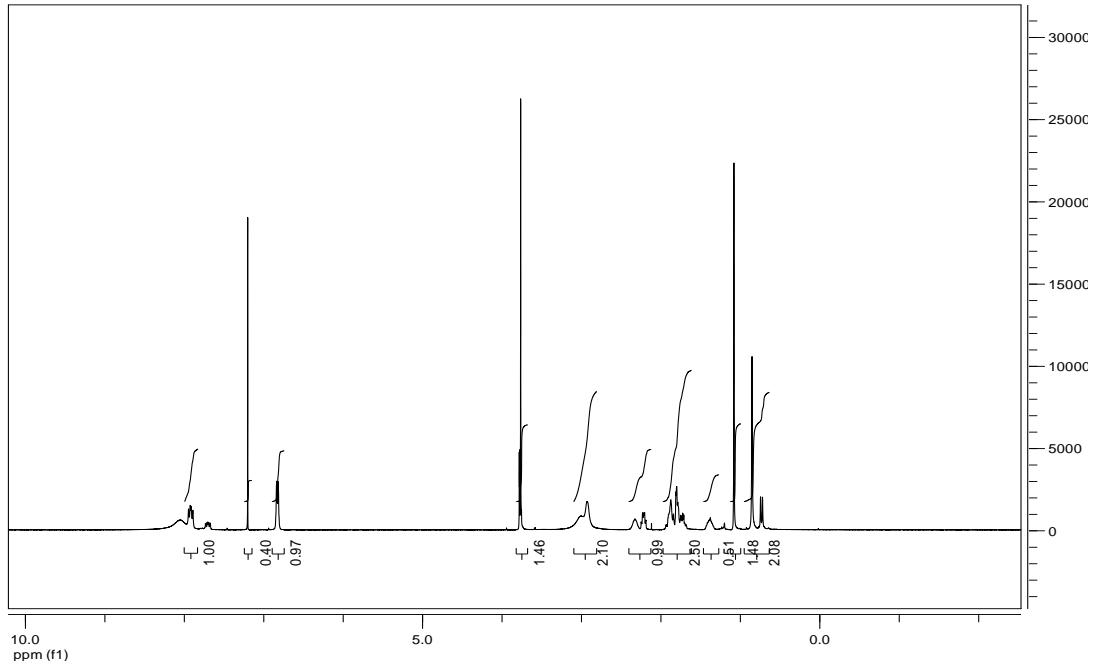
Bileşğin muhtemel açık formülü aşağıdaki gibidir ve yapısı element analizi, IR, NMR (^1H , ^{13}C , ^{31}P) spektroskopisi ile karakterize edilmiştir.



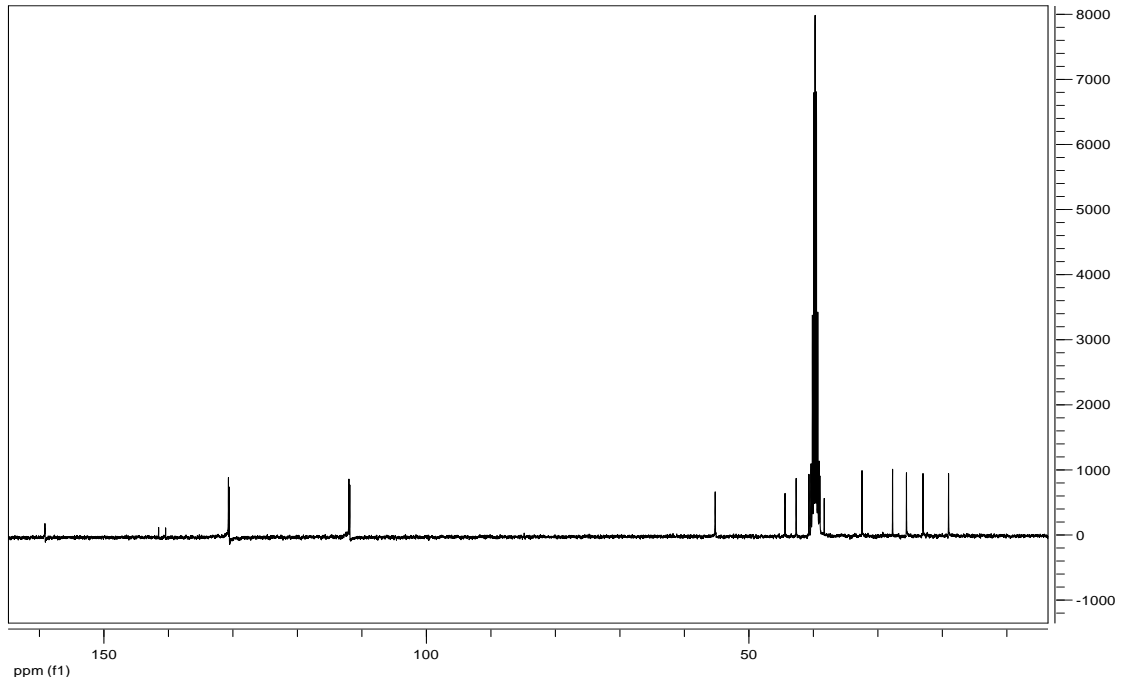
$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{PS}_2\text{NO}$ (%): Hesaplanan: C, 59.11; H, 4.67; N, 4.05; Bulunan: C, 56.93; H, 4.38; N, 4.30 **IR**(cm^{-1}) : 644($\nu_{\text{asym PS}_2}$) ve 555($\nu_{\text{sym PS}_2}$), (Şekil.14). **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3): δ = 7.91(q, 2H, arom., $^3\text{J}_{\text{P,H}} = 13.45$, $^2\text{J}_{\text{H,H}} = 8.51$ Hz), 6.82(t, 2H, $^4\text{J}_{\text{P,H}} = 3.52$, $^2\text{J}_{\text{H,H}} = 7.15$ Hz), 3.76 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$), 2.91(br, 2H, $-\text{N-CH}_2-$), 2.25(m, 2H, $-\text{CH}_2$), 1.86(m, 2H, $-\text{CH}_2$), 1.80-1.70(m, 3H, $-\text{CH}$, $-\text{CH}_2$), 1.36(m, 1H, $-\text{CH-}$), 1.064(s, 3H, $-\text{CH}_3$), 0.78(s, 3H, $-\text{CH}_3$), (Şekil.15). **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3): δ = 159.06(d, C_4 , $^4\text{J}_{\text{P,C}} = 2.90$ Hz), 140.88(d, C_1 , $^1\text{J}_{\text{P,C}} = 109.15$), 130.51(d, C_2 , $^2\text{J}_{\text{P,C}} = 13.02$ Hz), 111.81(d, C_3 , $^3\text{J}_{\text{P,C}} = 13.83$ Hz), 55.02(s, C_5), 44.21(s, C_8), 42.45(s, C_7), 40.46(s, C_{14} , $\text{C}_{14'}$), 38.76(s, C_6), 32.23(s, C_{13}), 27.49(s, C_9), 25.33(s, C_{10}), 22.76(s, C_{12}), 18.80(s, C_{11}), (Şekil.16). **$^{31}\text{P-NMR}$** (CDCl_3): δ = 78.67, 65.33 (Şekil.17).



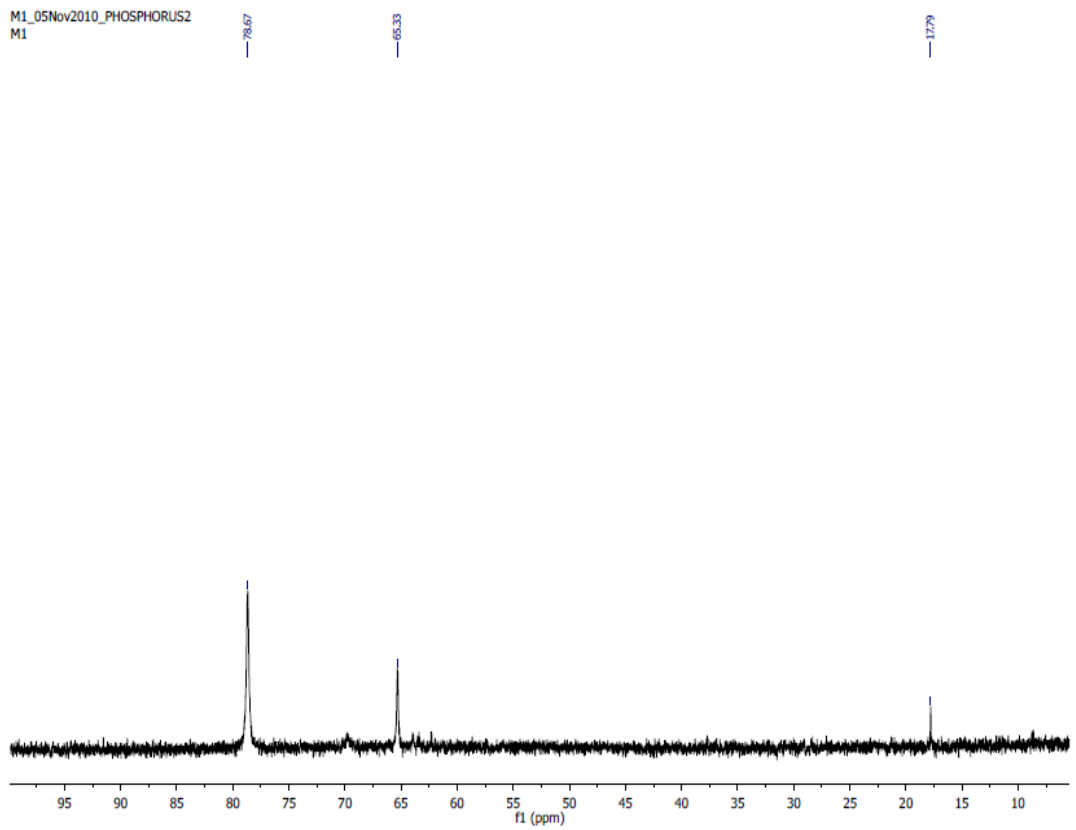
Şekil 14. (3) Bileşiğinin IR spektrumu



Şekil 15. (3) Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



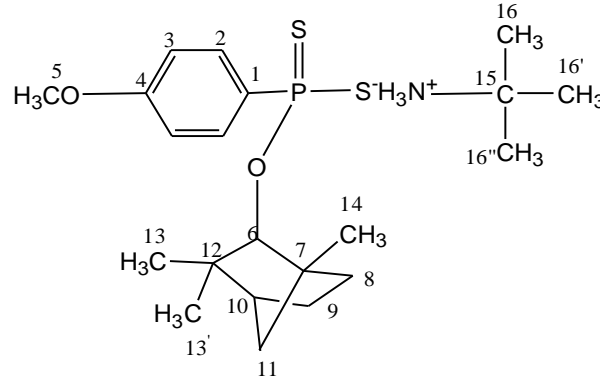
Şekil 16. (3) Bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu



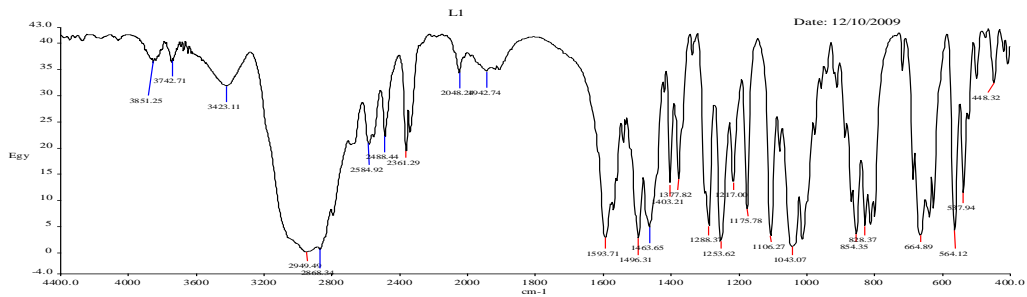
Şekil 17. (3) Bileşiğinin ³¹P-NMR spektrumu

7.1.4. (1R)-endo-(+)-Fensil-(4-metoksifenil) ditiyofosfanat (4)

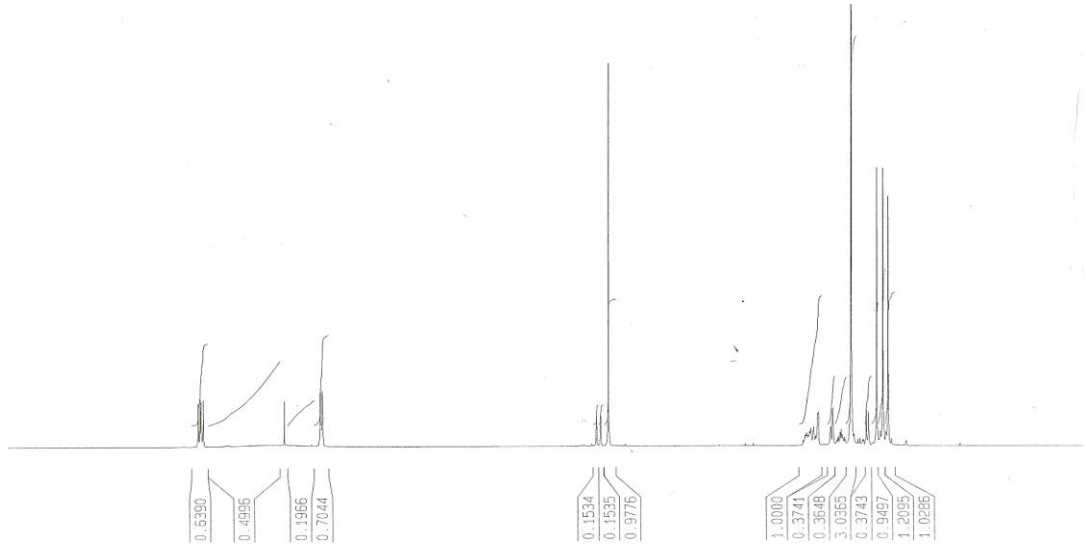
Bu bileşiğin muhtemel açık formülü aşağıdaki gibidir ve yapısı element analizi, IR, NMR (^1H , ^{13}C , ^{31}P) spektroskopisi ile karakterize edilmiştir.



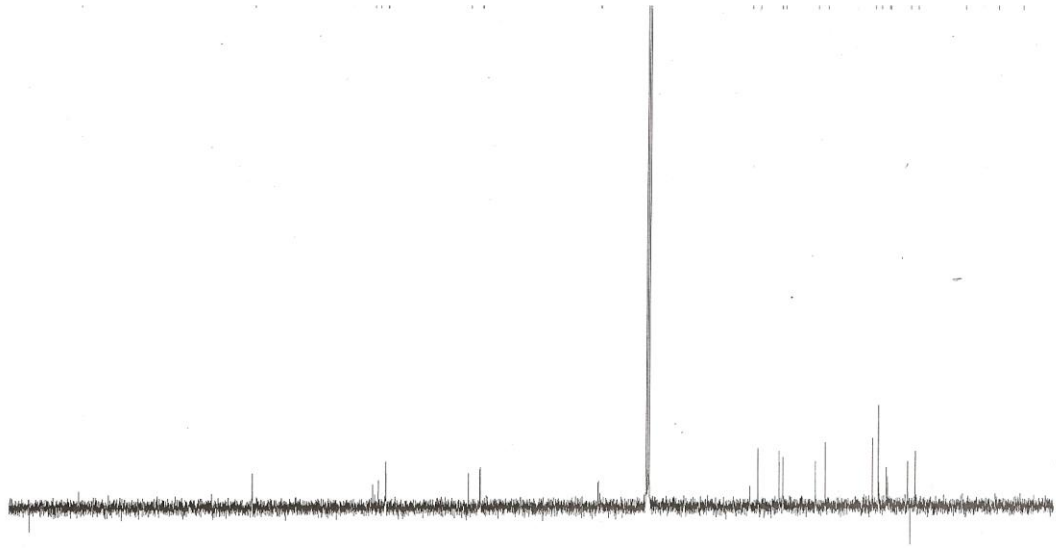
$\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{PS}_2\text{NO}_2$ (%): Hesaplanan: C, 58.71; H, 8.45; N, 3.26; S, 14.93 ; Bulunan: C, 58.37; H, 8.34; N, 3.30 ; S, 14.61 **IR**(cm^{-1}) : 664($v_{\text{asym}} \text{PS}_2$) ve 564($v_{\text{sym}} \text{PS}_2$) (Şekil.18). **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3): δ = 8.08 (q, 2H, arom., $^3\text{J}_{\text{P,H}} = 13.46$, $^2\text{J}_{\text{H,H}} = 8.70$ Hz), 6.81(q, 2H, arom., $^4\text{J}_{\text{P,H}} = 2.56$, $^2\text{J}_{\text{H,H}} = 8.80$ Hz), 3.75(s, 3H, $-\text{OCH}_3$), 2.01-1.16 (8H, fensil), 1.16(s, 9H, t-butil $3 \times \text{CH}_3$), 0.88(s, 3H, $-\text{CH}_3$), 0.82(s, 3H, $-\text{CH}_3$) 0.77(s, 3H, $-\text{CH}_3$), (Şekil.19). **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3): δ =161.14(s, C_4), 135.61(d, C_1 , $^1\text{J}_{\text{P,C}} = 115$ Hz), 132.62(d, C_2 , $^2\text{J}_{\text{P,C}} = 13.3$ Hz), 112.62(d, C_3 , $^3\text{J}_{\text{P,C}} = 15.00$ Hz), 87.5(d, C_6 $^2\text{J}_{\text{P,C}} = 9.37$ Hz), 55.34(s, C_5), 49.13(s, C_{16} , $\text{C}_{16'}$), 48.37(s, $\text{C}_{16''}$), 29.31(s, C_{15}), (Şekil.20). **$^{31}\text{P-NMR}$** (CDCl_3): δ = 103.19, (Şekil.21).



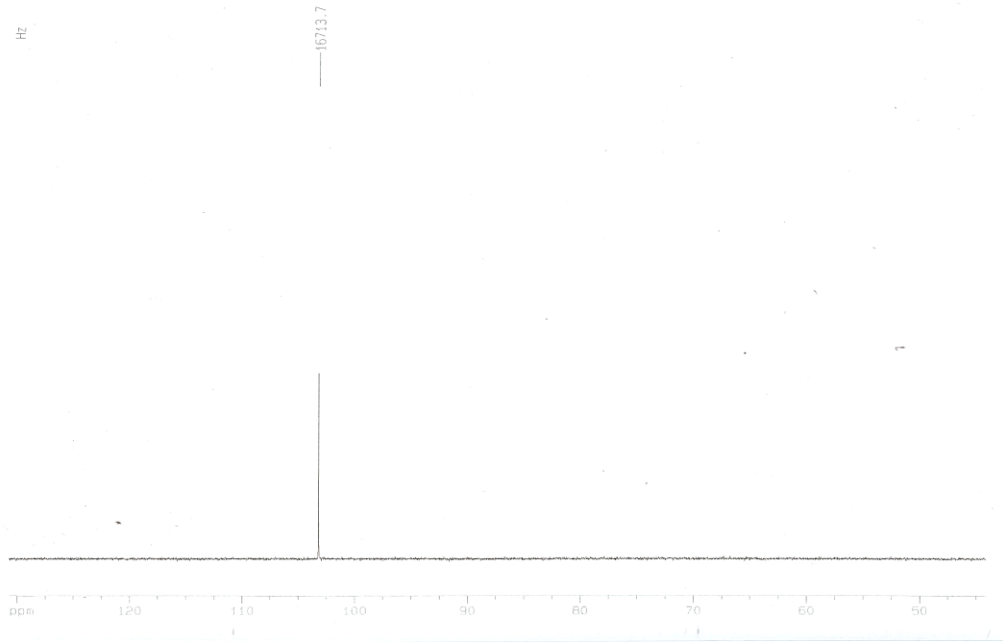
Şekil 18. (4) Bileşiğinin IR spektrumu



Şekil 19. (4) Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



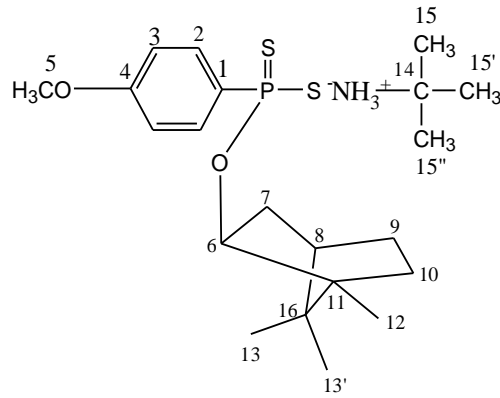
Şekil 20. (4) Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu



Şekil 21. (4) Bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu

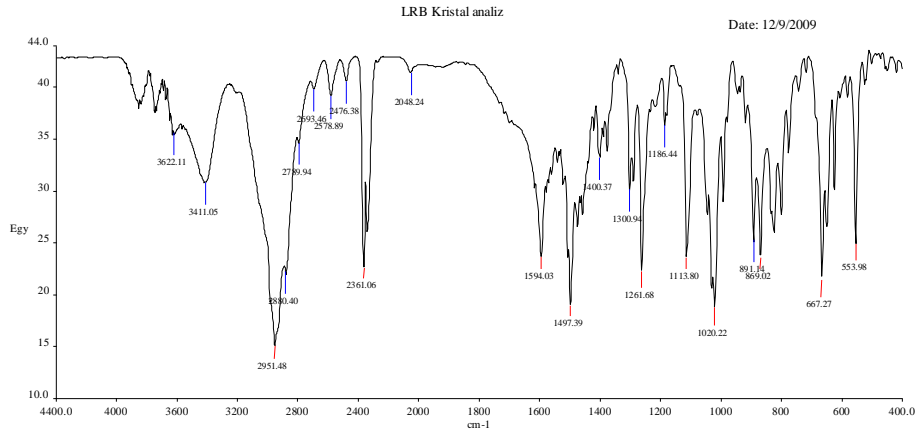
7.1.5. (-)-O-Borneil-(4-metoksifenil) ditiyofosfanat (5)

Bileşiğin muhtemel açık formülü aşağıdaki gibidir ve yapısı element analizi, IR, NMR (^1H , ^{13}C , ^{31}P) spektroskopisi ve X-ışınları difraksiyonu yöntemi ile karakterize edilmiştir.

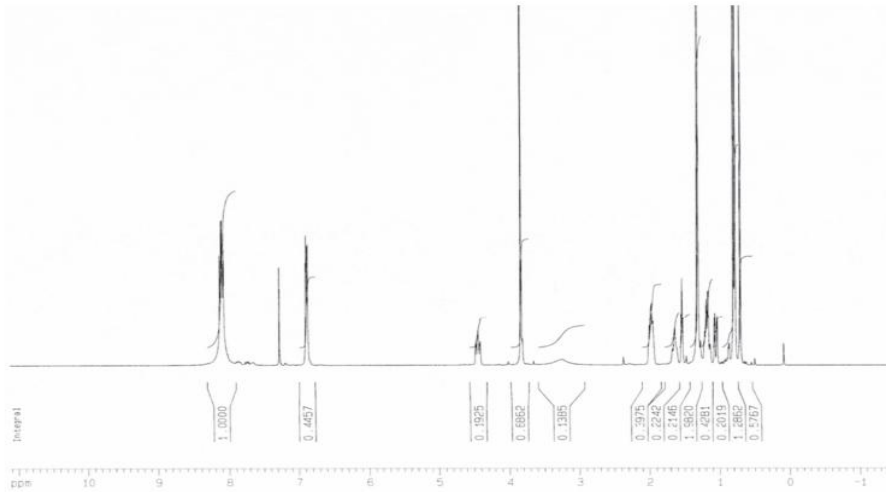


$\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{NPS}_2$: Hesaplanan: C, 58.71; H, 8.45; N, 3.26; S, 14.93. Bulunan: C, 58.37; H, 8.34; N, 3.30; S, 14.61; **IR**(cm^{-1}) : 644($\nu_{\text{asym}} \text{PS}_2$) ve 553($\nu_{\text{sym}} \text{PS}_2$) (Şekil.22). **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3): δ = 8.12(q, 2H, arom., $^3J_{\text{P,H}} = 13.44$, $^2J_{\text{H,H}} = 8.68$ Hz), 6.89(q, 2H, arom., $^4J_{\text{P,H}} = 2.45$, $^2J_{\text{H,H}} = 8.67\text{Hz}$), 4.45(t, 1H, -O-CH-), 3.83(s, 3H, -

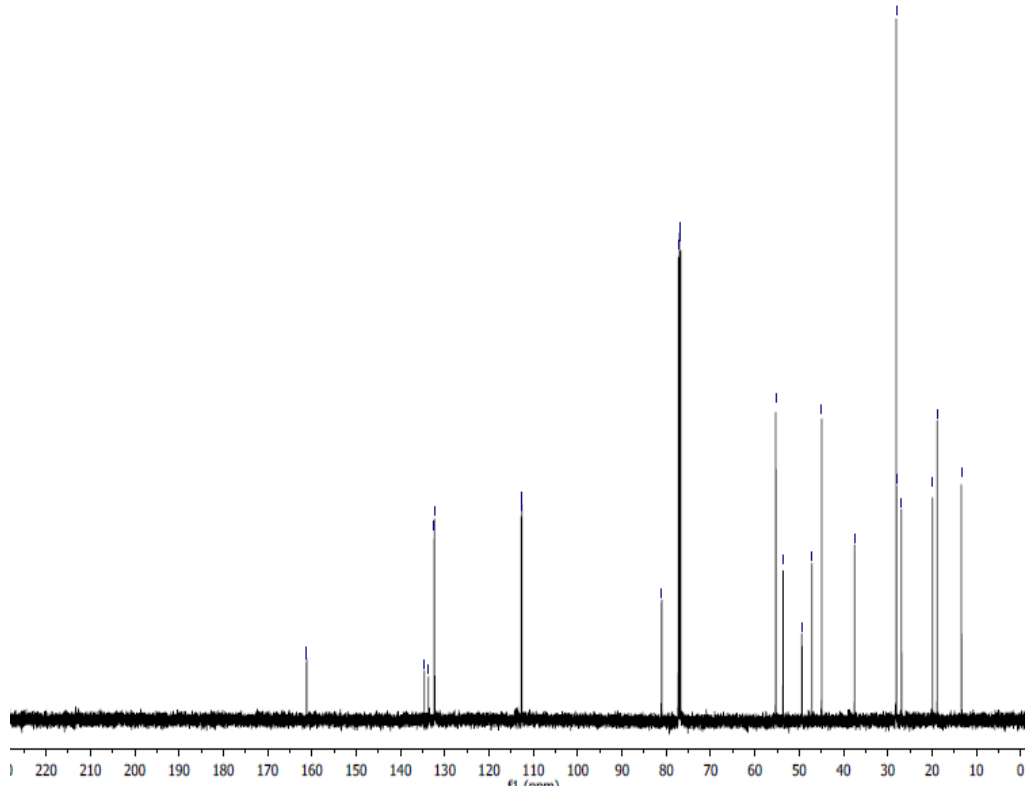
OCH₃), 2.01-1.06(8H, borneil), 1.32(s, 9H, t-butil 3xCH₃), 0.79(d, 6H, 2xCH₃), 0.71 (s, 3H, -CH₃), (Şekil.23). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 161.18(s, C₄), 134.66(d, C₁, ¹J_{P,C} =89.55 Hz), 132.36(d, C₂, ³J_{P,C}= 11.06 Hz), 112.7(d, C₃, ³J_{P,C}= 12.07 Hz), 81.1(s, C₆), 55.28(s, C₅), 53.66(s, C₁₁), 49.44(s, C₁₄), 47.15(s, C₁₆), 44.93(s, C₈), 37.51(s, C₁₀), 28.04(s, C₁₅), 26.91(s, C₇), 19.91(s, C₉), 18.83(s, C_{13,13'}), 13.38(s, C₁₂), (Şekil.24). ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 102.56 (Şekil.25).



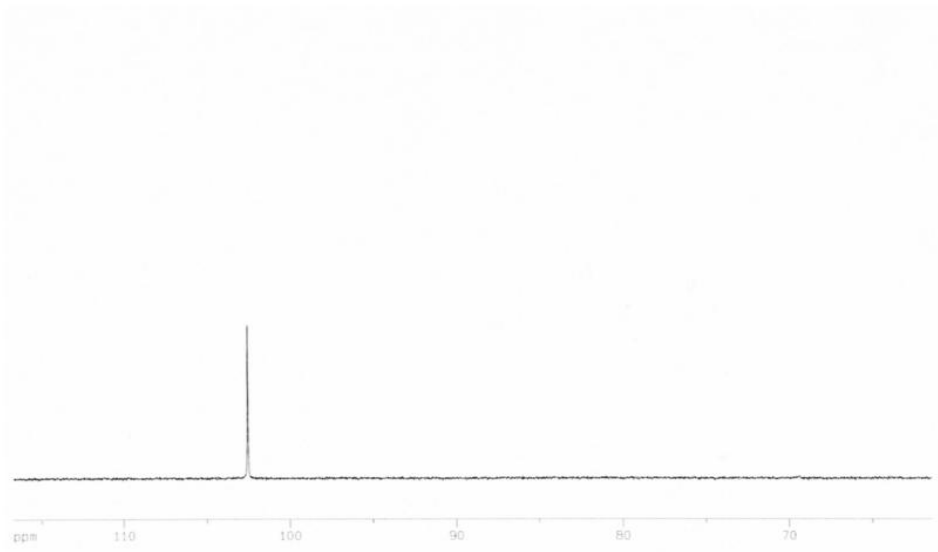
Şekil 22. (5) Bileşiğinin IR spektrumu



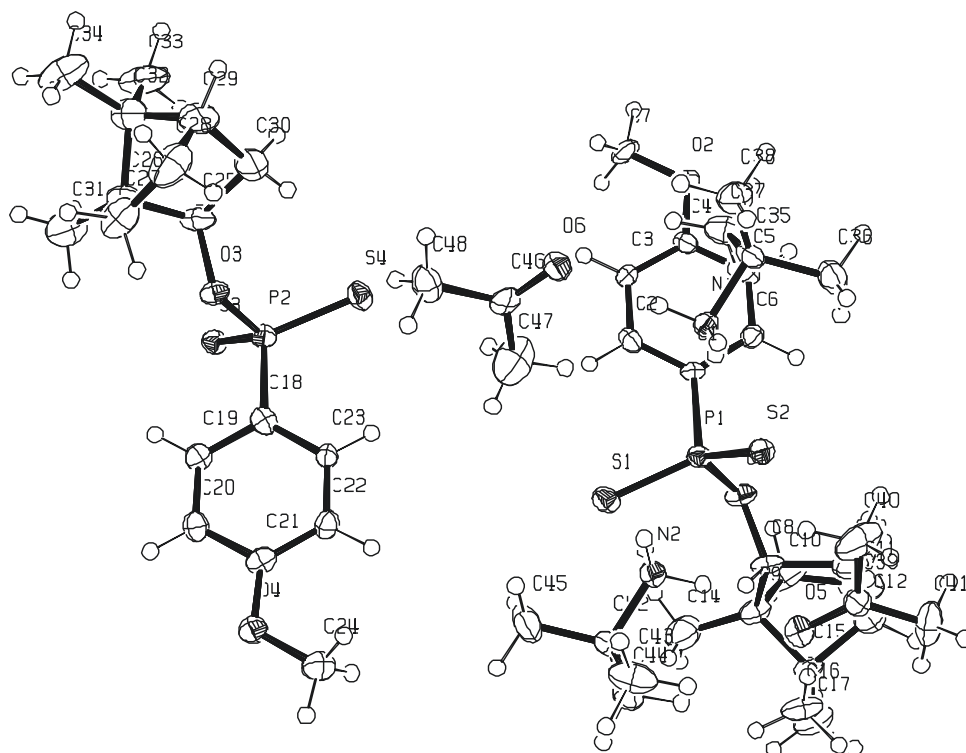
Şekil 23. (5) Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



Şekil 24. (5) Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 25. (5) Bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu



Şekil 26. (5) Bileşiğinin ortep diyagramı

Tablo 6. (5) Kompleks 'inin kristal ve yapı verileri

Empirical formula	C ₂₄ H ₄₂ NO ₃ PS ₂	
Formula weight	487.68	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	71.073 pm	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)	
Unit cell dimensions	a = 994.94(3) pm	∠ = 90°.
	b = 2493.95(7) pm	∠ = 94.677(3)°.
	c = 1119.23(4) pm	∠ = 90°.
Volume	2.76793(15) nm ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.170 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.274 mm ⁻¹	
F(000)	1056	
Crystal size	0.3 x 0.2 x 0.07 mm ³	
Theta range for data collection	2.62 to 28.28°.	
Index ranges	-13<=h<=13, -33<=k<=33, -14<=l<=14	
Reflections collected	30288	
Independent reflections	13725 [R(int) = 0.0380]	

Completeness to theta = 28.28°	99.9 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	13725 / 31 / 601
Goodness-of-fit on F ²	0.825
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0377, wR2 = 0.0629
R indices (all data)	R1 = 0.0675, wR2 = 0.0668
Absolute structure parameter	-0.05(5)
Largest diff. peak and hole	0.388 and -0.249 e.Å ⁻³

Tablo 6.1. (5) Kompleksine ait bağ uzunlukları ve açıları.

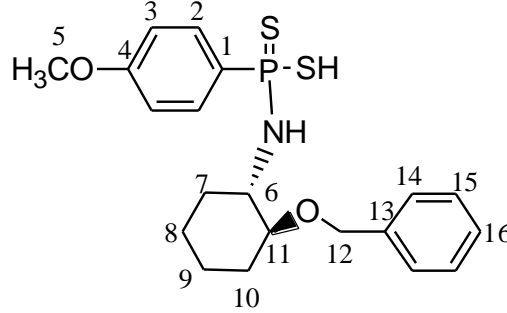
S(1)-P(1)	197.33(11)
S(2)-P(1)	199.59(12)
S(3)-P(2)	198.53(12)
S(4)-P(2)	198.27(10)
P(1)-O(1)	161.1(2)
P(1)-C(1)	180.8(3)
P(2)-O(3)	160.7(2)
P(2)-C(18)	178.9(3)
O(1)-C(8)	145.4(3)
O(2)-C(4)	137.5(3)
O(2)-C(7)	141.7(3)
O(3)-C(25)	144.4(4)
O(4)-C(21)	135.8(3)
O(4)-C(24)	143.8(4)
O(5)-C(39)	122.5(3)
O(6)-C(46)	120.2(3)
N(1)-C(35)	150.3(4)
N(2)-C(42)	150.5(4)
C(1)-C(2)	136.5(4)
C(1)-C(6)	139.3(4)
C(2)-C(3)	139.1(4)
C(3)-C(4)	137.3(3)
C(4)-C(5)	138.6(4)
C(5)-C(6)	135.8(4)
C(8)-C(9)	153.1(4)
C(8)-C(13)	159.7(4)
C(9)-C(14)	148.4(4)

C(9)-C(10)	154.1(4)
C(9)-C(15)	154.3(4)
C(10)-C(11)	152.4(5)
C(11)-C(12)	152.2(4)
C(12)-C(13)	152.3(4)
C(12)-C(15)	154.1(4)
C(15)-C(17)	152.3(4)
C(15)-C(16)	153.4(5)
C(18)-C(23)	139.7(4)
C(18)-C(19)	140.5(4)
C(19)-C(20)	139.1(4)
C(20)-C(21)	140.8(4)
C(21)-C(22)	138.1(4)
C(22)-C(23)	138.4(4)
O(1)-P(1)-C(1)	99.46(12)
O(1)-P(1)-S(1)	110.44(9)
C(1)-P(1)-S(1)	111.82(10)
O(1)-P(1)-S(2)	108.95(9)
C(1)-P(1)-S(2)	109.10(10)
S(1)-P(1)-S(2)	115.81(5)
O(3)-P(2)-C(18)	98.23(13)
O(3)-P(2)-S(4)	110.87(8)
C(18)-P(2)-S(4)	111.36(11)
O(3)-P(2)-S(3)	108.95(8)
C(18)-P(2)-S(3)	110.24(11)
S(4)-P(2)-S(3)	115.78(5)
C(8)-O(1)-P(1)	117.81(18)
C(4)-O(2)-C(7)	117.7(2)
C(25)-O(3)-P(2)	118.49(19)
C(21)-O(4)-C(24)	116.4(2)
C(2)-C(1)-C(6)	118.3(3)
C(2)-C(1)-P(1)	121.5(2)
C(6)-C(1)-P(1)	120.2(2)
C(1)-C(2)-C(3)	121.1(3)
C(4)-C(3)-C(2)	119.5(3)
C(3)-C(4)-O(2)	124.1(3)
C(3)-C(4)-C(5)	119.8(3)
O(2)-C(4)-C(5)	116.1(2)

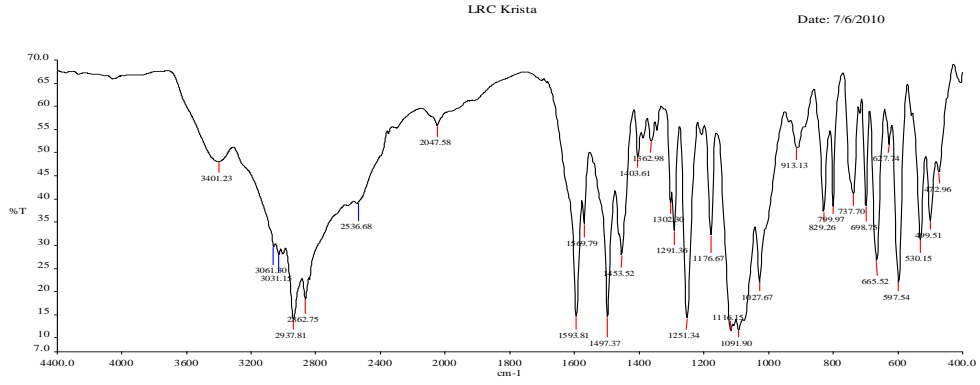
C(6)-C(5)-C(4)	119.9(3)
C(5)-C(6)-C(1)	121.4(3)
O(1)-C(8)-C(9)	112.8(2)
O(1)-C(8)-C(13)	111.4(2)
C(9)-C(8)-C(13)	102.2(2)
C(14)-C(9)-C(8)	113.0(2)
C(14)-C(9)-C(10)	115.8(3)
C(8)-C(9)-C(10)	106.9(3)
C(14)-C(9)-C(15)	117.1(2)
C(8)-C(9)-C(15)	101.3(2)
C(10)-C(9)-C(15)	100.9(2)
C(11)-C(10)-C(9)	104.8(3)
C(12)-C(11)-C(10)	102.9(2)
C(11)-C(12)-C(13)	106.9(3)
C(11)-C(12)-C(15)	100.8(2)
C(13)-C(12)-C(15)	103.9(2)
C(12)-C(13)-C(8)	102.7(2)
C(17)-C(15)-C(16)	106.7(3)
C(17)-C(15)-C(12)	113.8(2)
C(16)-C(15)-C(12)	111.3(3)
C(17)-C(15)-C(9)	115.8(3)
C(16)-C(15)-C(9)	114.7(3)
C(12)-C(15)-C(9)	94.4(2)
C(23)-C(18)-C(19)	117.6(3)
C(23)-C(18)-P(2)	122.8(2)
C(19)-C(18)-P(2)	119.6(2)
C(20)-C(19)-C(18)	121.2(3)
C(20)-C(19)-H(19)	119.4

7.1.6. (1S,2S)-(+)-2-Benzilsikloheksilamido-(4-metoksifenil) ditiyofosfanat (6)

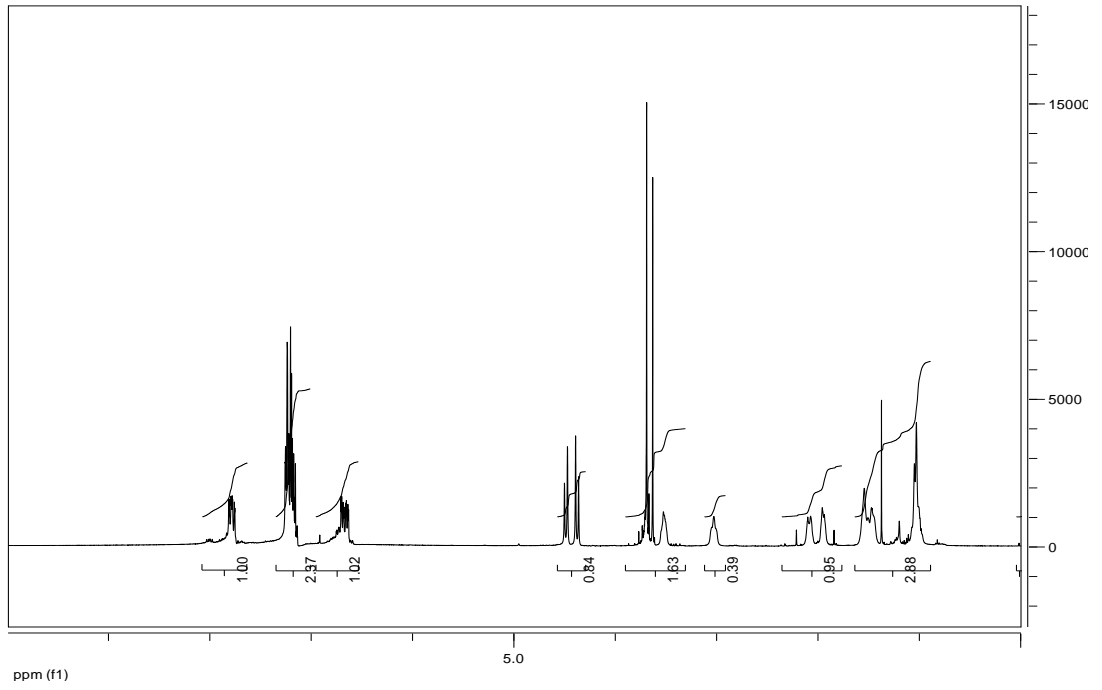
Bileşğin muhtemel açık formülü aşağıdaki gibidir ve yapısı element analizi, IR, NMR (^1H , ^{13}C , ^{31}P) spektroskopisi ile karakterize edilmiştir.



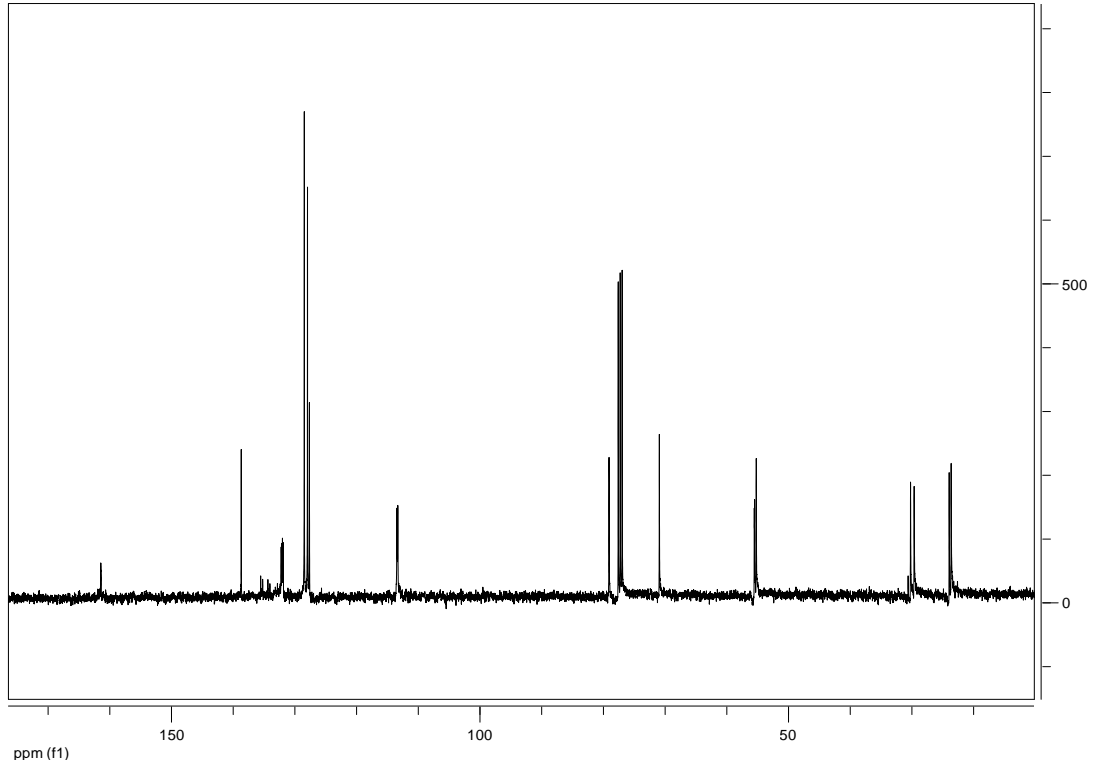
$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{PNS}_2\text{O}_2$ (%): Hesaplanan: C, 58.95; H, 6.43; N, 3.44; S, 15.73; Bulunan: C, 57.10; H, 6.81; N, 3.31 ; S, 13.79 **IR**(cm^{-1}) : 665($\nu_{\text{asym}} \text{PS}_2$) ve 530($\nu_{\text{sym}} \text{PS}_2$) (Şekil.27). **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3): $\delta = 7.78(\text{q}, 2\text{H}, \text{arom.}, ^3\text{J}_{\text{P,H}} = 13.40, ^2\text{J}_{\text{H,H}} = 8.77 \text{ Hz})$, $7.20(\text{m}, 5\text{H}, \text{arom.})$, $6.67(\text{q}, 2\text{H}, \text{arom.}, ^4\text{J}_{\text{P,H}} = 2.84, ^2\text{J}_{\text{H,H}} = 8.81 \text{ Hz})$, $4.5(\text{d}, 1\text{H}, -\text{CH}-)$, $4.4(\text{d}, 1\text{H}, -\text{CH}-)$, $3.67(\text{s}, 3\text{H}, -\text{OCH}_3)$, $2.04(\text{m}, 2\text{H}, -\text{CH}_2)$, (m, 8H), (Şekil.28). **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3): $\delta = 161.35(\text{d}, \text{C}_4, ^4\text{J}_{\text{P,C}} = 6.96 \text{ Hz})$, $138.58(\text{s}, \text{C}_{13})$, $134.84(\text{d}, \text{C}_1, ^1\text{J}_{\text{P,C}} = 117.82 \text{ Hz})$, $131.93(\text{d}, \text{C}_2, ^2\text{J}_{\text{P,C}} = 13.33 \text{ Hz})$, $128.35(\text{s}, \text{C}_{15})$, $127.83(\text{s}, \text{C}_{14})$, $127.52(\text{s}, \text{C}_{16})$, $113.24(\text{d}, \text{C}_3, ^3\text{J}_{\text{P,C}} = 14.61 \text{ Hz})$, $78.87(\text{s}, \text{C}_{11})$, $70.74(\text{s}, \text{C}_{12})$, $55.30(\text{d}, \text{C}_5, ^5\text{J}_{\text{P,C}} = 5.17 \text{ Hz})$, $55.00(\text{s}, \text{C}_6)$, $29.97(\text{s}, \text{C}_7)$, $29.39(\text{s}, \text{C}_{10})$, $23.69(\text{s}, \text{C}_8)$, $23.37(\text{s}, \text{C}_9)$, (Şekil.29). **$^{31}\text{P-NMR}$** (CDCl_3): $\delta = 66.748(\text{d}, \text{J}_{\text{H,P}} = 26.40 \text{ Hz})$, (Şekil.30).



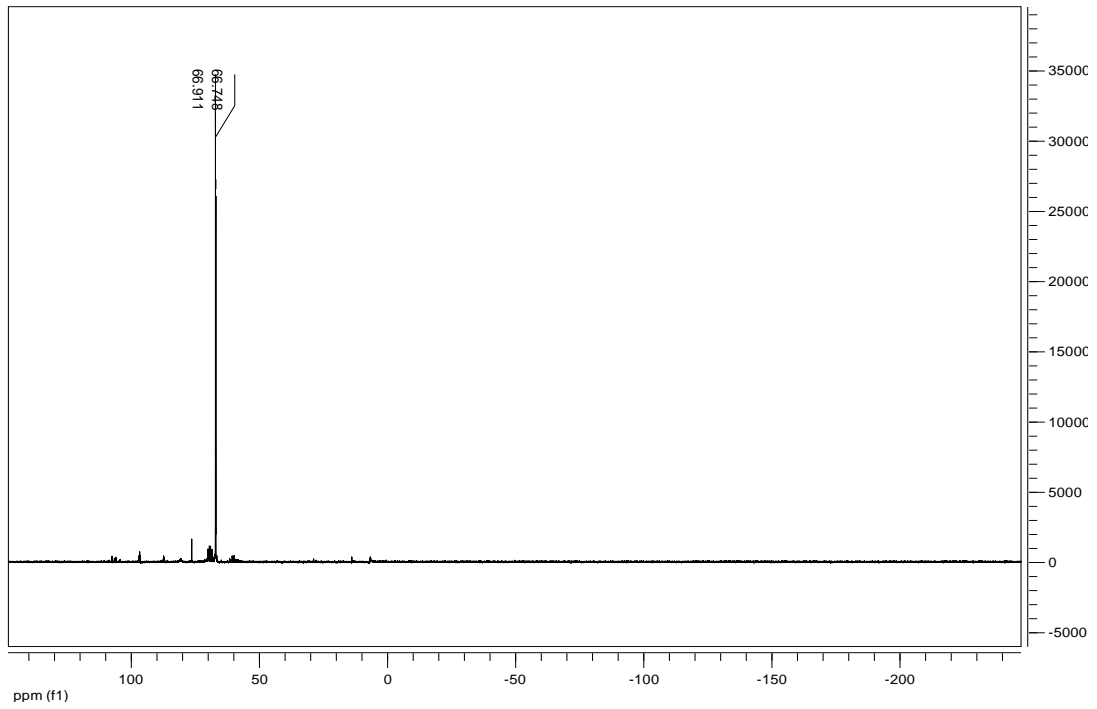
Şekil 27. (6) Bileşiminin IR spektrumu



Şekil 28. (6) Bileşiminin ¹H-NMR spektrumu



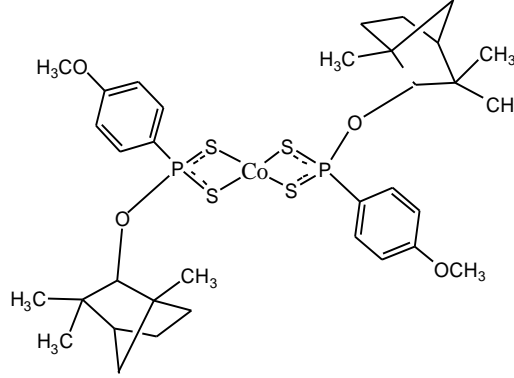
Şekil 29. (6) Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 30. (6) Bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu

7.1.7. Co(II)-Bis(1R)-endo-(+)-Fensil-(4-metoksifenil) ditiyofosfanat (4a)

Bileşiğin muhtemel açık formülü aşağıdaki gibidir ve yapısı element analizi, IR, spektroskopisi, kütle spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Ayrıca kompleksin yapısı manyetik özelliklerle desteklenmiştir.



C₃₄H₄₈P₂S₄O₄ Co (%): Hesaplanan: C, 53.04; H, 6.28; S, 16.66; Bulunan: C, 54.83; H, 6.77; S, 14.99 IR (cm⁻¹) : 661 (ν_{asym} PS₂) ve 572 (ν_{sym} PS₂), (Şekil.31). Kütle: m/z= 769[M+1]⁺, (Şekil.32).

Kompleksin manyetik özellikleri

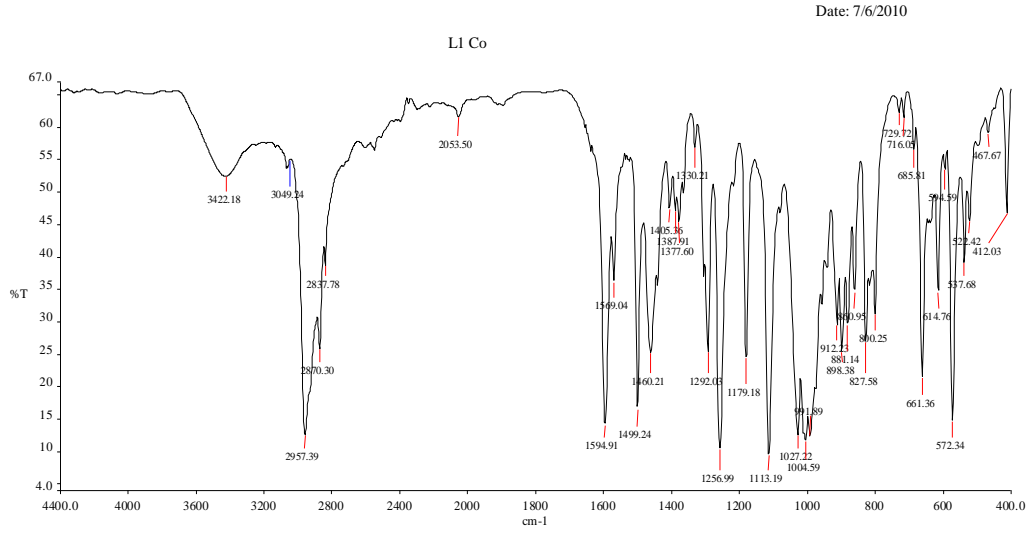
C= 1.05
l= 2.8cm
R₀= -31
R₁= 184
m= 0,108
M_A= 769,81
T= 298.15 K

$$X_g = \frac{c.l.(R_1 - R_0)}{\Delta_m \cdot 10^9} \quad X_g = \frac{1,05 \cdot 2,8 \cdot [184 - (-31)]}{0,108 \cdot 10^9} = 5,8527 \cdot 10^{-6}$$

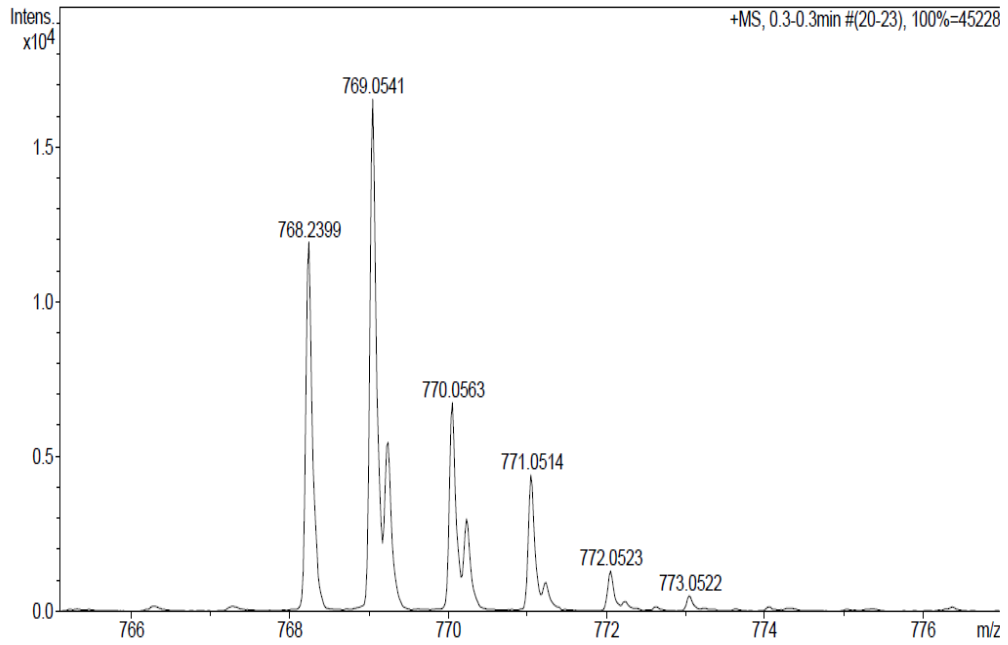
$$X_m = X_g \cdot M_A = 5,8527 \cdot 10^{-6} \cdot 769,85 = 4,5055 \cdot 10^{-3}$$

$$\mu_{\text{eff}} = 2.898 \sqrt{4,5055 \cdot 10^{-3} \cdot 298.15} = 3.36 \text{ deneysel sonuç}$$

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{n \cdot (n+2)} = \sqrt{3 \cdot (3+2)} = 3,87 \text{ teorik sonuç}$$



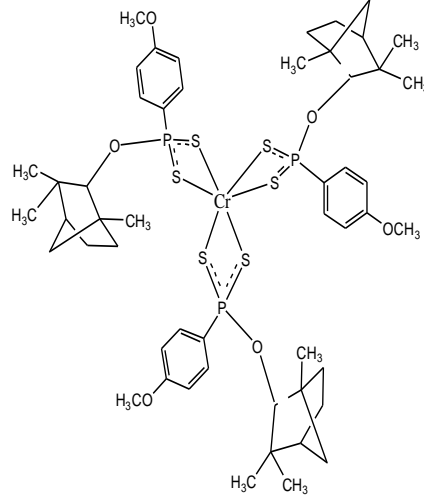
Şekil 31. (4a) Bileşiğinin IR spektrumu



Şekil 32. (4a) Bileşiğinin Kütle Spektrumu

7.1.8. Cr(III)-Tris(1R)-endo-(+)-Fensil-(4-metoksifenil) ditiyofosfanat (4b)

Bileşğin muhtemel açık formülü aşağıdaki gibidir ve yapısı element analizi, IR, spektroskopisi, kütle spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Ayrıca kompleksin yapısı manyetik özelliklerle desteklenmiştir.



$C_{51}H_{72}P_3S_6O_6Cr$ (%): Hesaplanan: C, 54.77; H, 6.49; Bulunan: C, 54.96; H, 6.49; **IR**(cm^{-1}) : 661(ν_{asym} PS₂) ve 571(ν_{sym} PS₂), (Şekil.33). Kütle: $m/z = 1118[M+1]^+$, (Şekil.34).

Kompleksin manyetik özellikleri

$$C = 1.05$$

$$l = 2.1 \text{ cm}$$

$$R_0 = -31$$

$$R_1 = 65$$

$$m = 0,0436$$

$$M_A = 1118,32$$

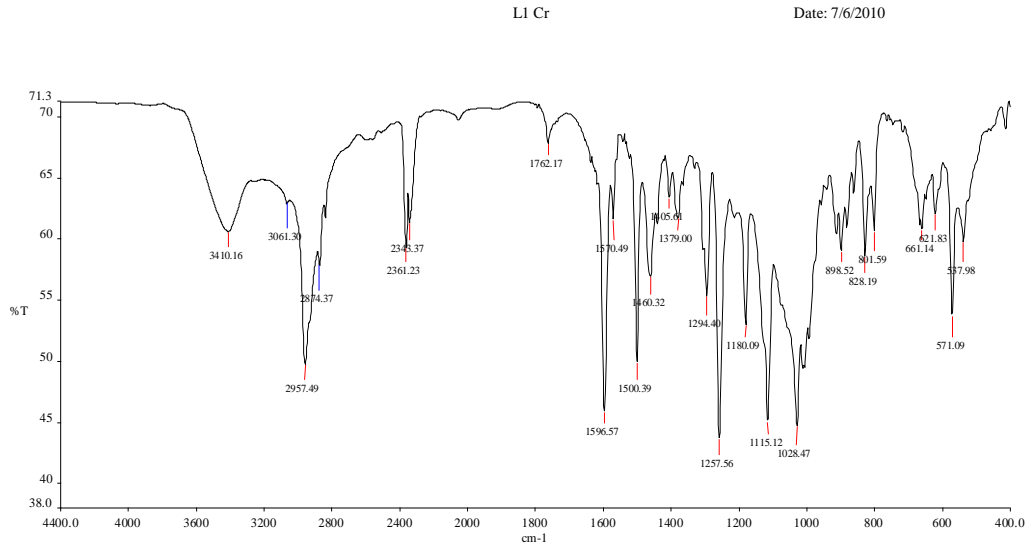
$$T = 298.15 \text{ K}$$

$$X_g = \frac{c.l.(R_1 - R_0)}{\Delta_m \cdot 10^9} \quad X_g = \frac{1,05 \cdot 2,1 \cdot [65 - (-31)]}{0,0436 \cdot 10^9} = 4,8550 \cdot 10^{-6}$$

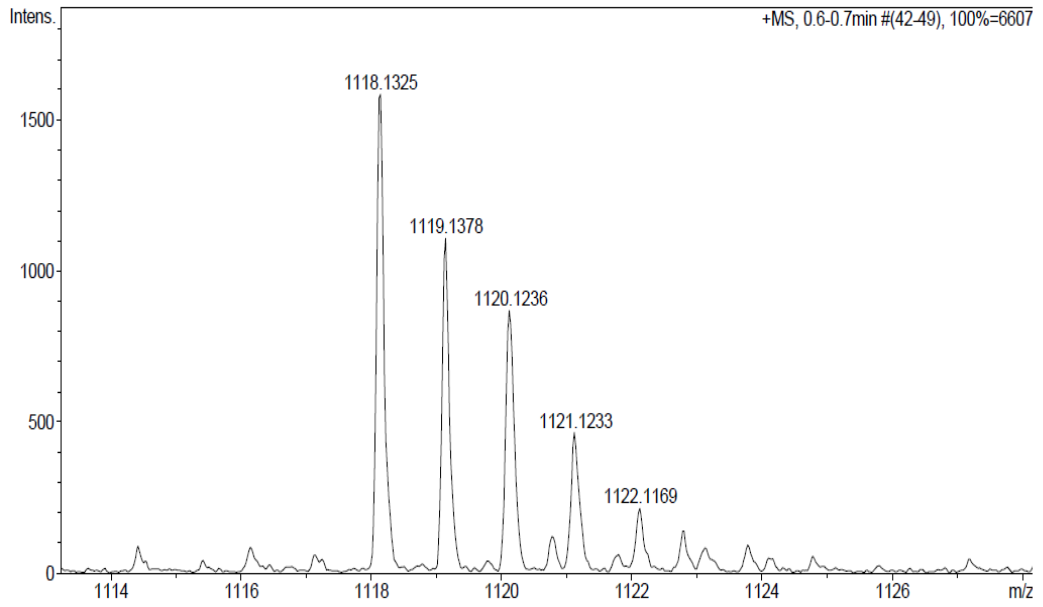
$$X_m = X_g \cdot M_A = 4,8550 \cdot 10^{-6} \cdot 1118,32 = 5,3924 \cdot 10^{-3}$$

$$\mu_{\text{eff}} = 2.898 \sqrt{5,3924 \cdot 10^{-3} \cdot 298.15} = 3.69 \text{ deneysel sonuç}$$

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{n \cdot (n+2)} = \sqrt{3 \cdot (3+2)} = 3,87 \text{ teorik sonuç}$$



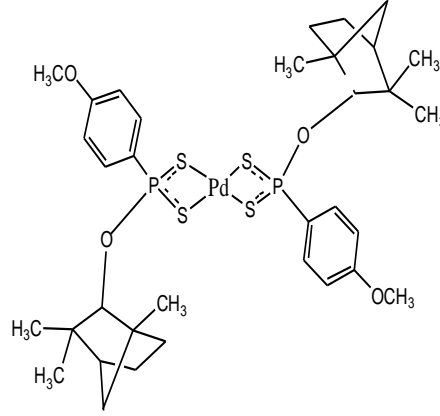
Şekil 33. (4b) Bileşiğinin FT-IR spektrumu



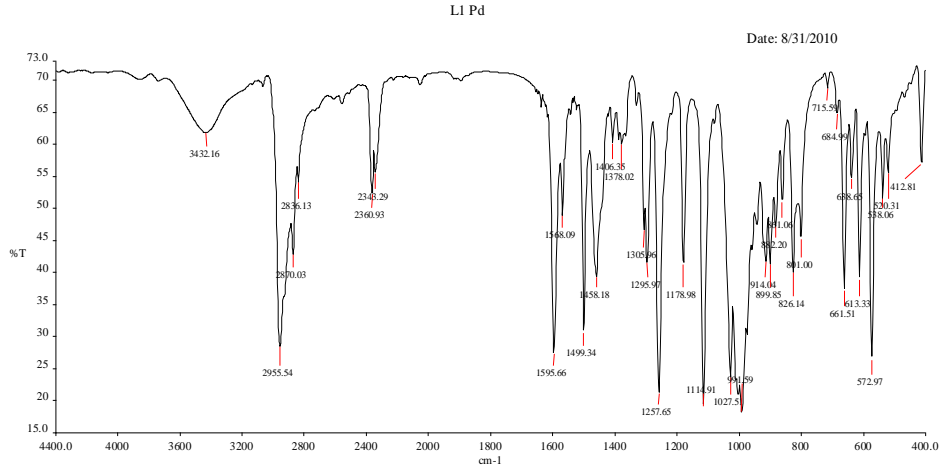
Şekil 34. (4b) Bileşiğinin Kütle Spektrumu

7.1.9. Pd(II)-Bis(1R)-endo-(+)-Fenil-(4-metoksifenil) ditiyofosfanat (4c)

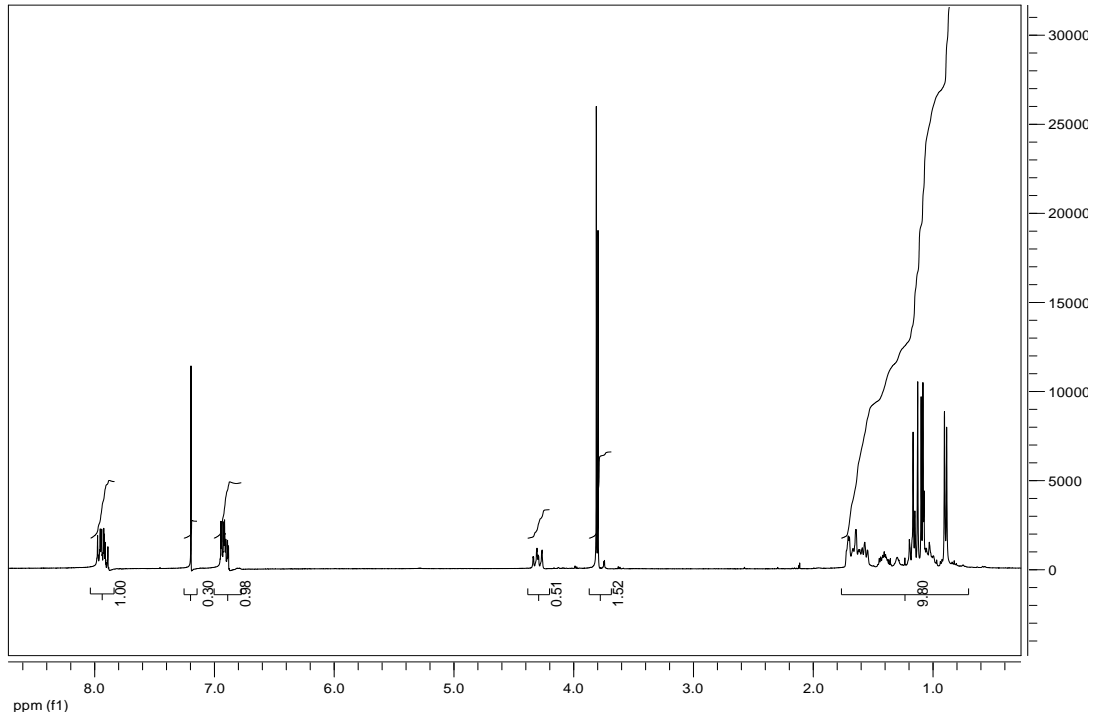
Bu bileşiğin muhtemel açık formülü aşağıdaki gibidir ve yapısı element analizi, IR, NMR (^1H , ^{13}C , ^{31}P) spektroskopisi ile karakterize edilmiştir.



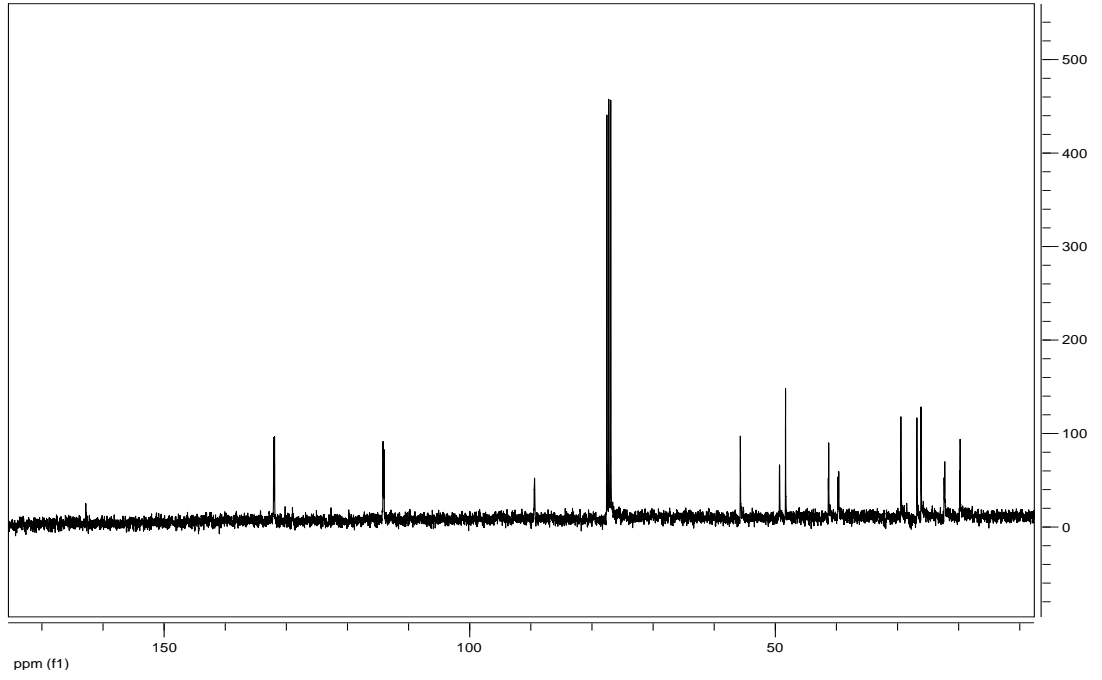
$\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{P}_2\text{S}_4\text{O}_4\text{Pd}$ (%): Hesaplanan: C,49.96 ; H,5.92 ; S,15.69 ; Bulunan: C,48.04 ; H,5.95 ; S,14.80 $\text{IR}(\text{cm}^{-1})$: 661($v_{\text{asym}} \text{PS}_2$) ve 572($v_{\text{sym}} \text{PS}_2$), (Şekil.35). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7.95(q, 2H, arom., $^3J_{\text{P,H}} = 11.75$, $^3J_{\text{H,H}} = 8.91$ Hz), 6.93(q, 2H, arom., $^4J_{\text{P,H}} = 3.24$, $^3J_{\text{H,H}} = 8.94$ Hz), 4.30(q, 1H, -CH-), 3.80(d, 3H, -OCH₃), 1.14(t, 3H, -CH₃), 1.076(d, 3H, -CH₃), 0.88(d, 3H, -CH₃), (7H, Fenil), (Şekil.36). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 162.73(s, C₄), 131.88(d, C₂, $^2J_{\text{P,C}} = 15.40$ Hz), 129.48(d, C₁, $^1J_{\text{P,C}} = 120.54$ Hz), 114.09(d, C₃, $^3J_{\text{P,C}} = 17.58$ Hz), 89.23(s, C₆), 55.50(s, C₅), (Şekil.37). $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): δ =110.17, 109.06 (Şekil.38).



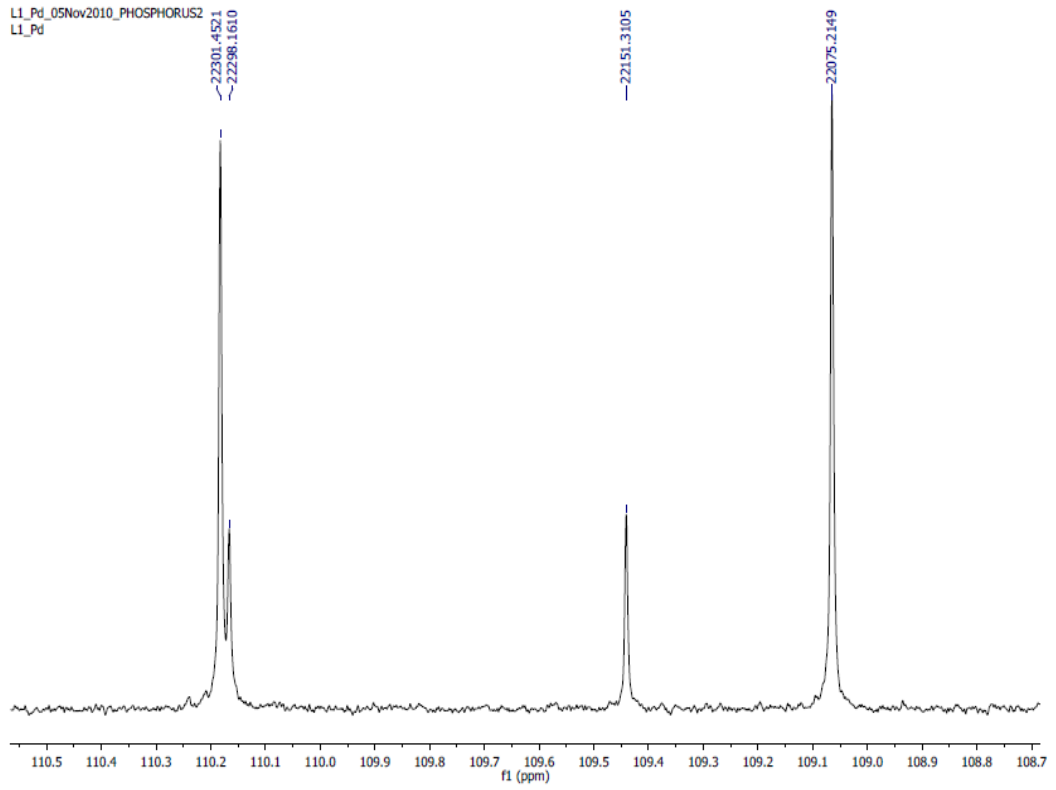
Şekil 35. (4c) Bileşiğinin IR spektrumu



Şekil 36. (4c) Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu



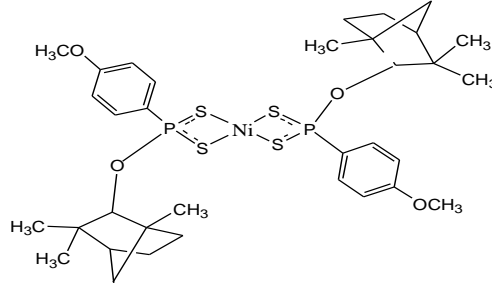
Şekil 37. (4c) Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



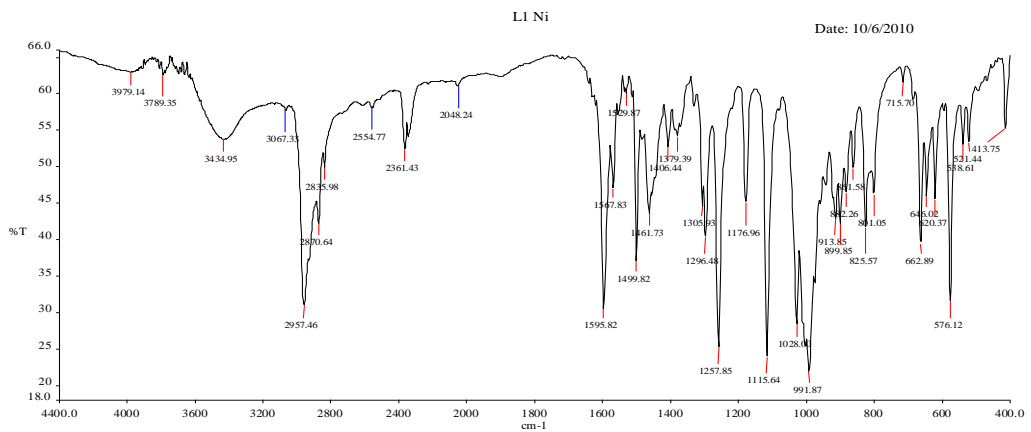
Şekil 38. (4c) Bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu

7.1.10. Ni(II)-bis(1R)-endo-(+)-Fensil-(4-metoksifenil) ditiyofosfanat (4d)

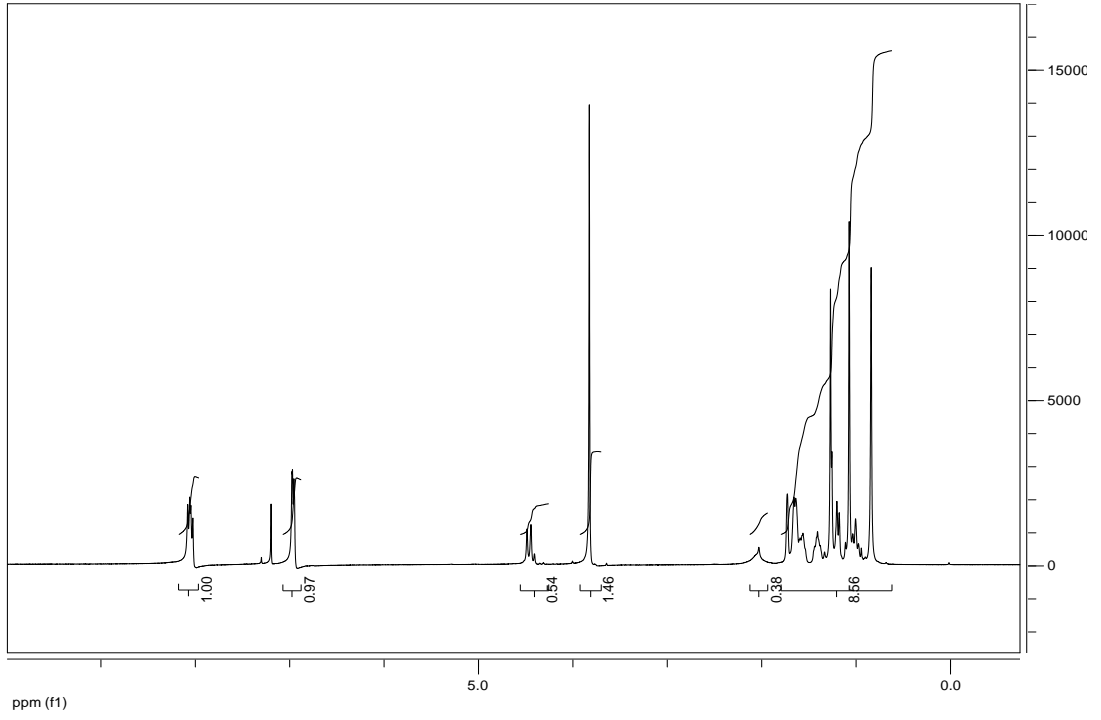
Bu bileşiğin muhtemel açık formülü aşağıdaki gibidir ve yapısı element analizi, IR, NMR (^1H , ^{13}C , ^{31}P) spektroskopisi ile karakterize edilmiştir.



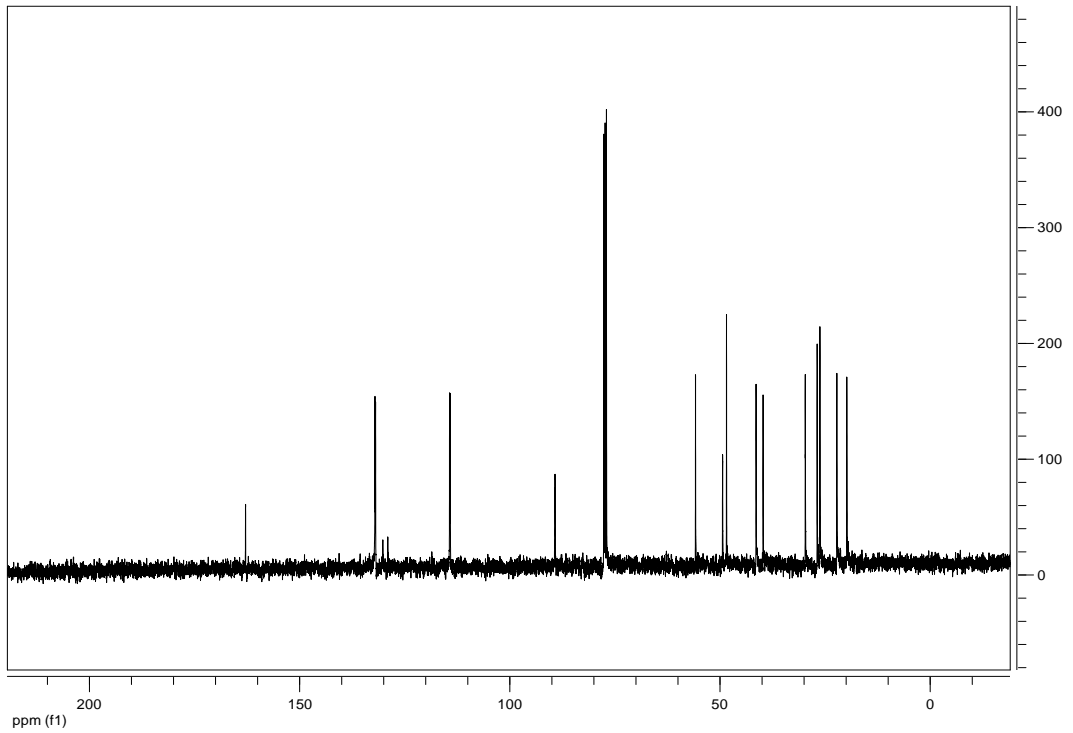
$\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{P}_2\text{S}_4\text{O}_4$ Ni: Hesaplanan: C, 53.06; H, 6.28; S, 16.6; Bulunan: C,49.81; H, 6.17; S, 15.57; **IR**(cm^{-1}) : 662($\nu_{\text{asym PS}_2}$) ve 576($\nu_{\text{sym PS}_2}$), (Şekil.39). **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3): δ = 8.05(q, 2H, arom., $^3\text{J}_{\text{P,H}}= 13.40$, $^2\text{J}_{\text{H,H}}= 8.58$ Hz), 6.96(t, 2H, arom., $^4\text{J}_{\text{P,H}}= 2.32$, $^3\text{J}_{\text{H,H}}= 8.47$ Hz), 4.45(d, 1H, -CH-), 3.81(s, 3H, -OCH₃), 1.26(s, 3H, -CH₃), 1.06(s, 3H, -CH₃), 0.83(s, 3H, -CH₃), (7H, Fensil), (Şekil.40). **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3): δ = 162.69(s, C₄), 131.82(d, C₂, $^2\text{J}_{\text{P,C}}= 14.53$ Hz), 129.42(d, C₁, $^1\text{J}_{\text{P,C}}= 118.92$ Hz), 114.02(t, C₃, $^3\text{J}_{\text{P,C}}= 16.29$ Hz), 89.00(t, C₆), 55.52(s, C₅), (Şekil.41). **$^{31}\text{P-NMR}$** (CDCl_3): δ =98.15 (Şekil.42).



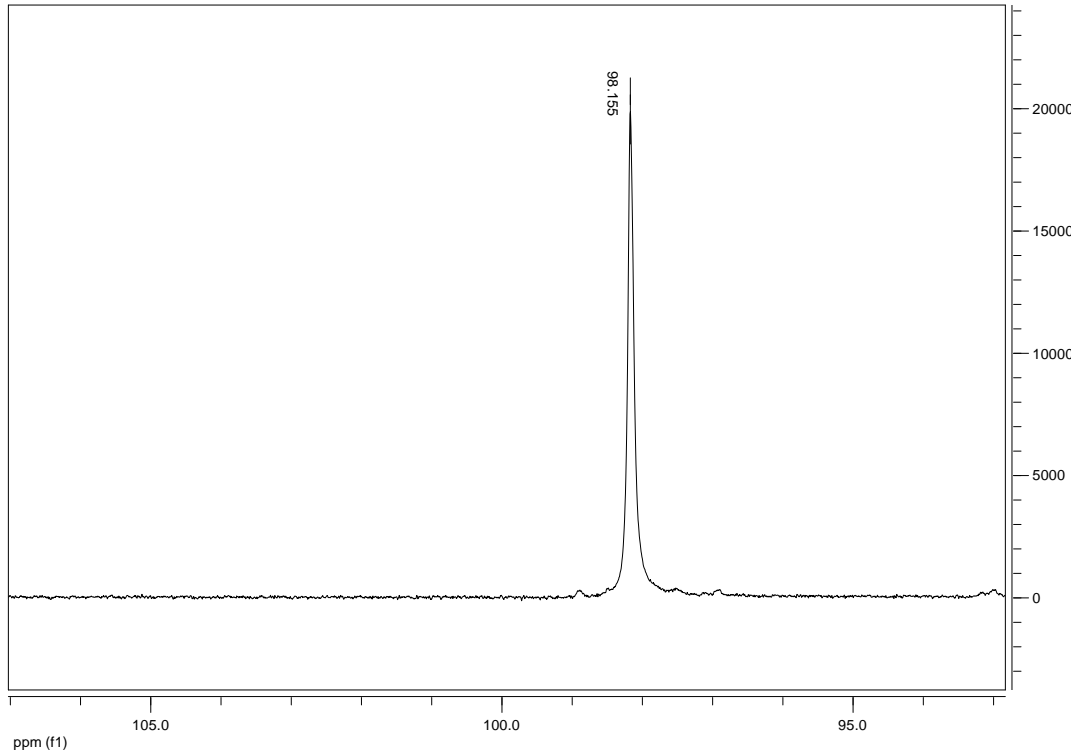
Şekil.39. (4d) Bileşiğinin IR spektrumu



Şekil 40. (4d) Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



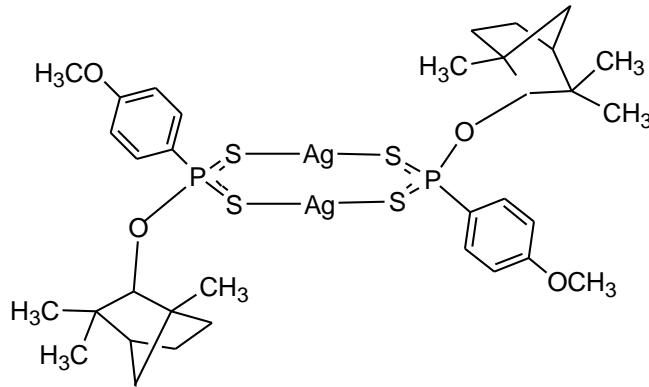
Şekil 41. (4d) Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu



Şekil 42. (4d) Bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu

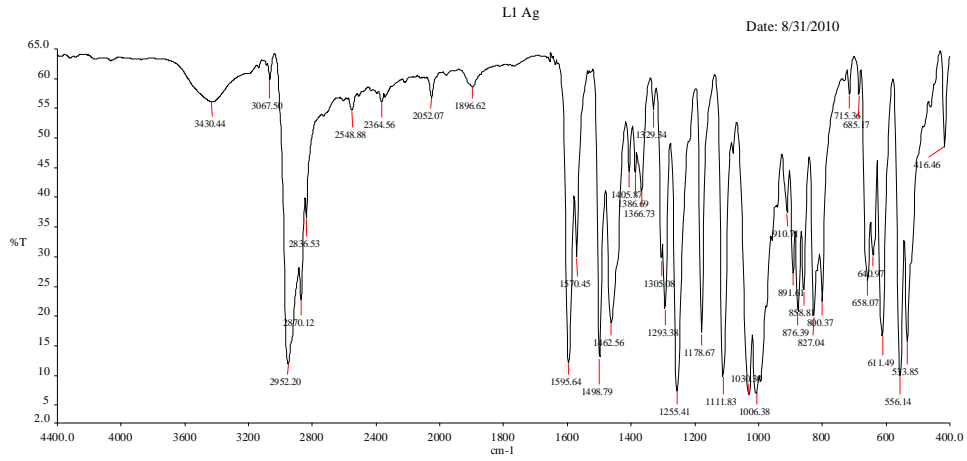
7.1.11. Dinükleer Ag (I)–(1R)-endo-(+)-Fensil–(4-metoksifenil) ditiyofosfanat (4e)

Bu bileşiğin muhtemel açık formülü aşağıdaki gibidir ve yapısı element analizi, IR, NMR (^1H , ^{13}C , ^{31}P) spektroskopisi ile karakterize edilmiştir.

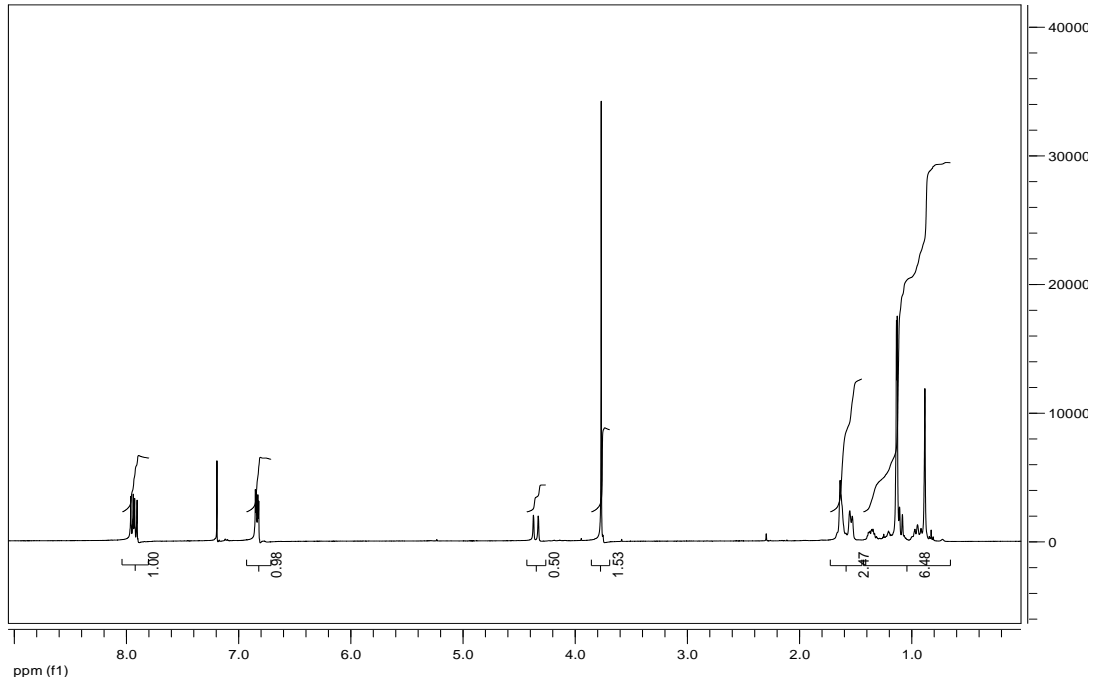


$\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{P}_2\text{S}_4\text{O}_4 \text{Ag}_2$ (%): Hesaplanan: C, 44.06; H, 5.22; S, 13.84; Bulunan: C, 42.28; H, 5.20; S, 13.60; **IR**(cm^{-1}) : 656($\nu_{\text{asym}} \text{PS}_2$) ve 556($\nu_{\text{sym}} \text{PS}_2$), (Şekil.43). **^1H -NMR** (CDCl_3): $\delta = 7.93(\text{q}, 2\text{H}, \text{arom.}, ^3\text{J}_{\text{P,H}}= 13.80, ^2\text{J}_{\text{H,H}}= 8.82 \text{ Hz}), 6.83(\text{q}, 2\text{H}, \text{arom.},$

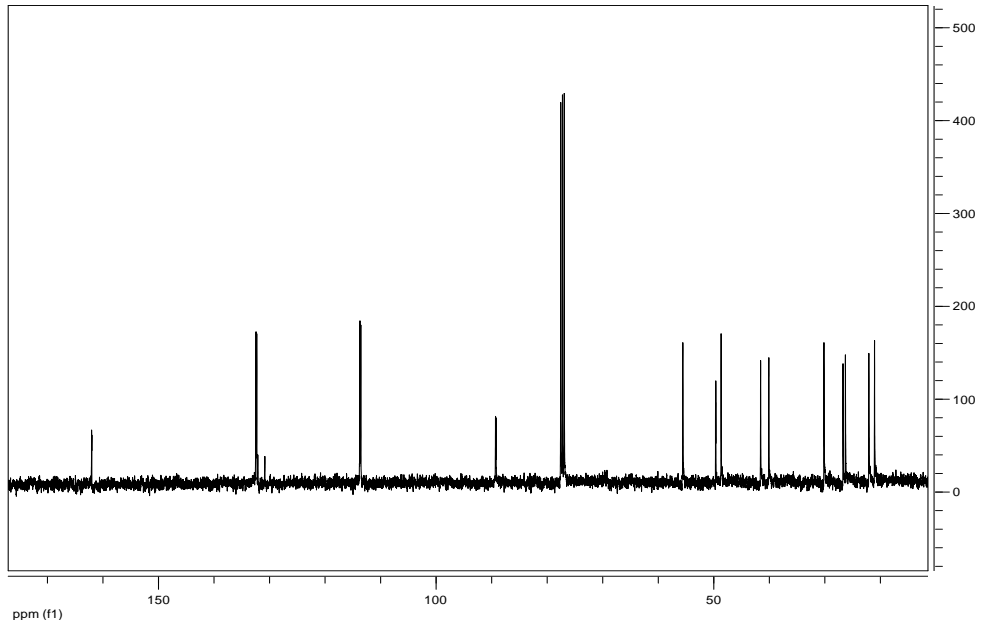
$^4J_{P,H} = 3.29$, $^2J_{H,H} = 8.82$ Hz), 4.34 (d, 1H, -CH-), 3.76 (s, 3H, -OCH₃), 1.12 (d, 6H, 2x-CH₃), 0.87 (s, 3H, -CH₃), (8H, Fenil), (Şekil.44). $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 161.94$ (d, C₄, $^4J_{P,C} = 3.063$ Hz), 132.25 (d, C₂, $^2J_{P,C} = 13.28$ Hz), 131.36 (d, C₁, $^1J_{P,C} = 127.88$ Hz), 113.49 (d, C₃, $^3J_{P,C} = 15.80$ Hz), 89.10 (d, C₆), 55.36 (s, C₅), (Şekil.45). $^{31}\text{P-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 107.36$ (Şekil.46).



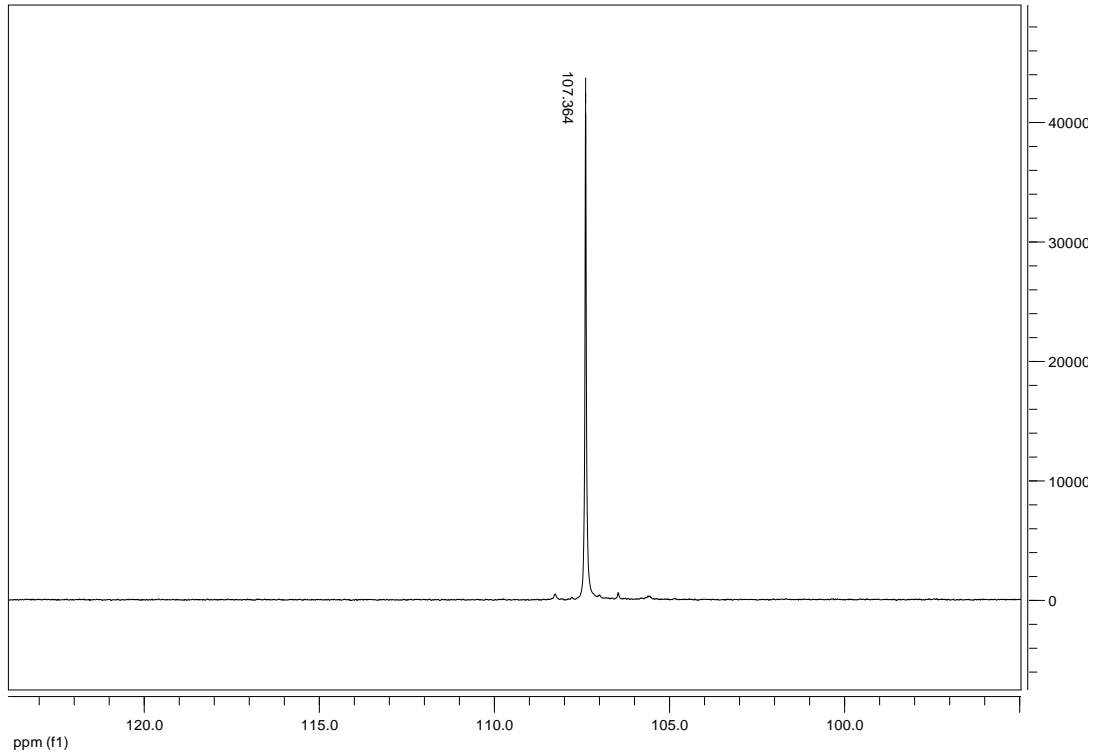
Şekil 43. (4e) Bileşiğinin IR spektrumu



Şekil 44. (4e) Bileşiğın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



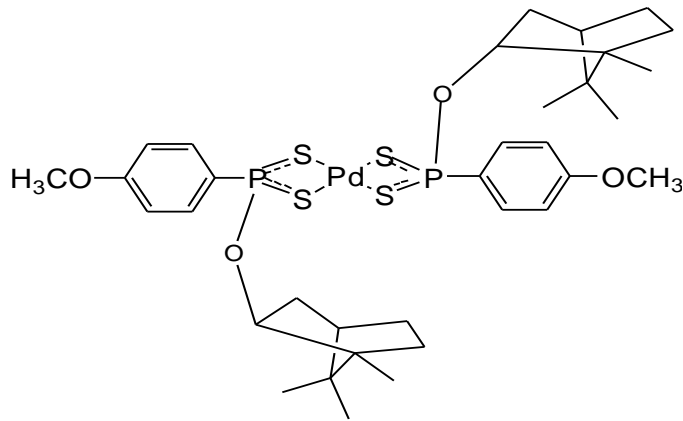
Şekil 45. (4e) Bileşiğın $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu



Şekil 46. (4e) Bileşiğin ^{31}P -NMR spektrumu

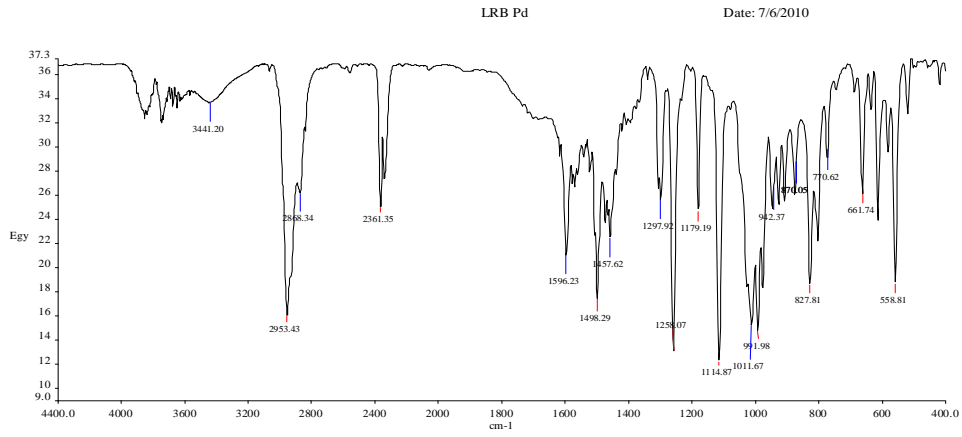
7.1.12. Pd(II)-bis(-)- O-Borneil – (4-metoksifenil)ditiyofosfanat (5a)

Bu bileşiğin muhtemel açık formülü aşağıdaki gibidir ve yapısı element analizi, IR, NMR (^1H , ^{13}C , ^{31}P) spektroskopisi ile karakterize edilmiştir.



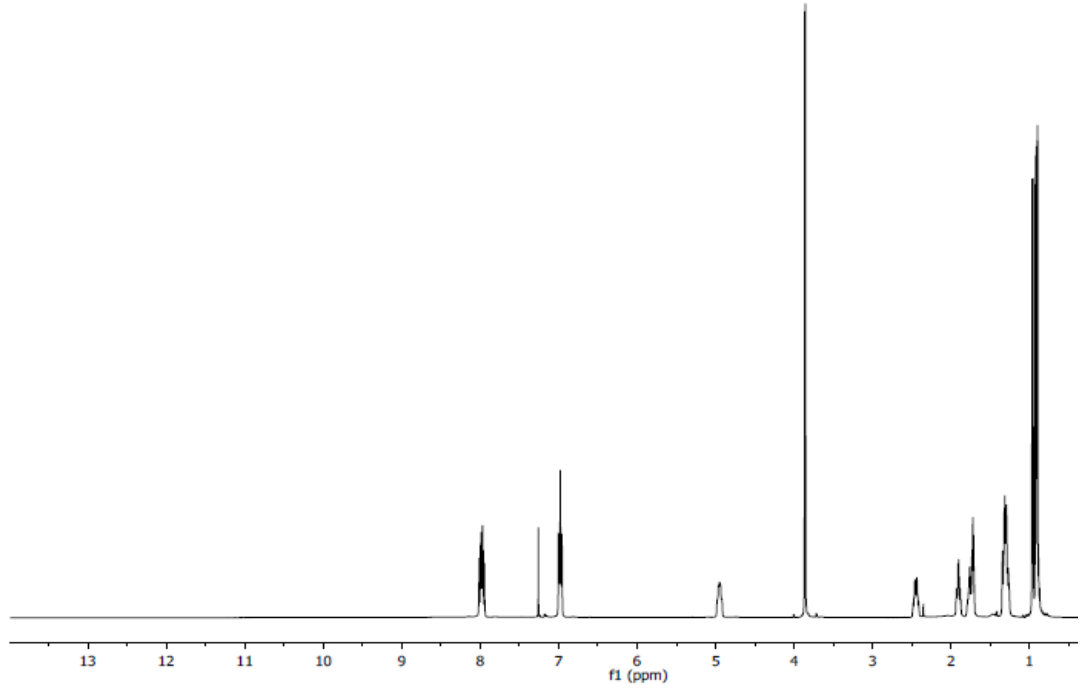
$\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{P}_2\text{S}_4\text{O}_4 \text{Pd}$ (%): Hesaplanan: C, 49.95; H, 5.92; S, 15.70; Bulunan: C, 51.03; H, 6.20; S, 14.54 **IR**(cm^{-1}) : 661($\nu_{\text{asym PS}_2}$) ve 558($\nu_{\text{sym PS}_2}$), (Şekil.47). **^1H -NMR** (CDCl_3): δ = 7.98(q, 2H, arom., $^3\text{J}_{\text{P,H}}= 12.00$, $^2\text{J}_{\text{H,H}}= 8.00$ Hz), 6.98(q, 2H, arom., $^4\text{J}_{\text{P,H}}= 8.01$, $^2\text{J}_{\text{H,H}}= 12.01$ Hz), 4.94(m, 1H, -CH-), 3.86(s, 3H, -OCH₃), 2.44(m, 1H, -

CH-), 0.96(d, 3H, -CH₃), 0.91(s, 3H, -CH₃), 0.90(s, 3H, -CH₃), (6H, Borneil), (Şekil.48). ¹³C-NMR (CDCl₃) (cis ve trans isomer): δ = 162.77(t, C₄), 162.7(t, C₄), 131.86(t, C₂, ²J_{P,C}= 7.04), 131.77(t, C₂, ²J_{P,C}= 7.04) 129.35(d, C₁, ¹J_{P,C}= 95.58 Hz), 129.24(d, C₁, ¹J_{P,C}= 95.58 Hz), 113.99(m, C₃), 113.85(m, C₃), 83.45 (m, C₆), 55.49 (d, C₅, ⁵J_{P,C}= 3.02 Hz), 47.82(d, C₈, J_{P,C}= 2.01 Hz), 45.12(d, C₇, J_{P,C}= 1.0 Hz), 38.12(d, C₁₁, J_{P,C}= 3.02 Hz), 19.08(d, C₁₃, J_{P,C}= 2.01 Hz), 13.34(d, C₁₂, J_{P,C}= 2.0 Hz) (Şekil.49). ³¹P-NMR (CDCl₃) (cis ve trans isomer): δ =110.23, 108.83, (Şekil.50).



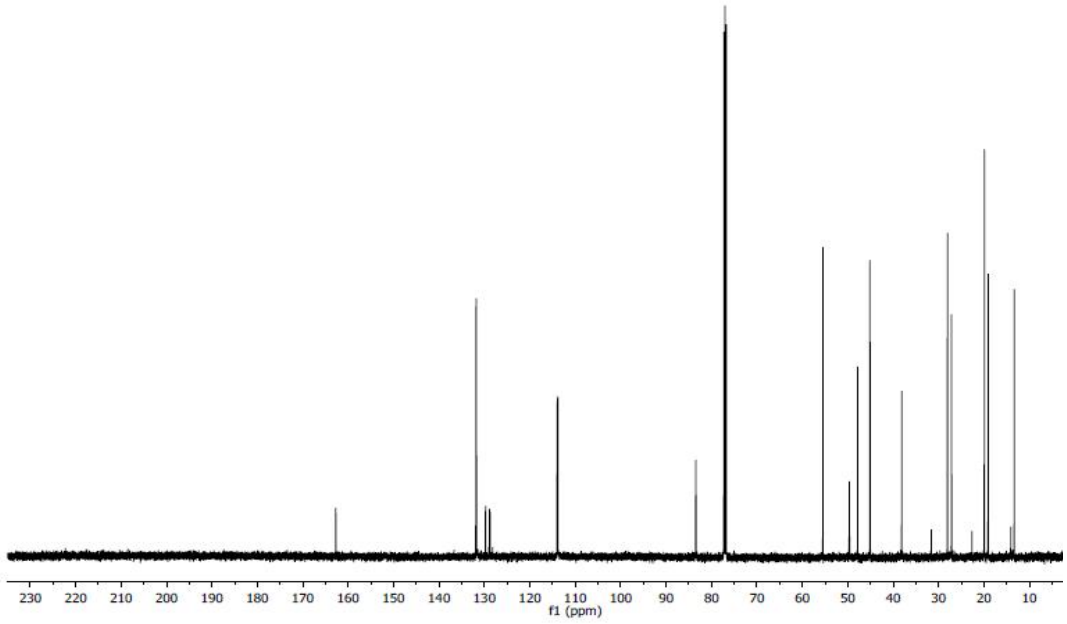
Şekil 47. (5a) Bileşiğinin IR spektrumu

LRB-Pd_11Nov2010_PROTON1
LRB-Pd

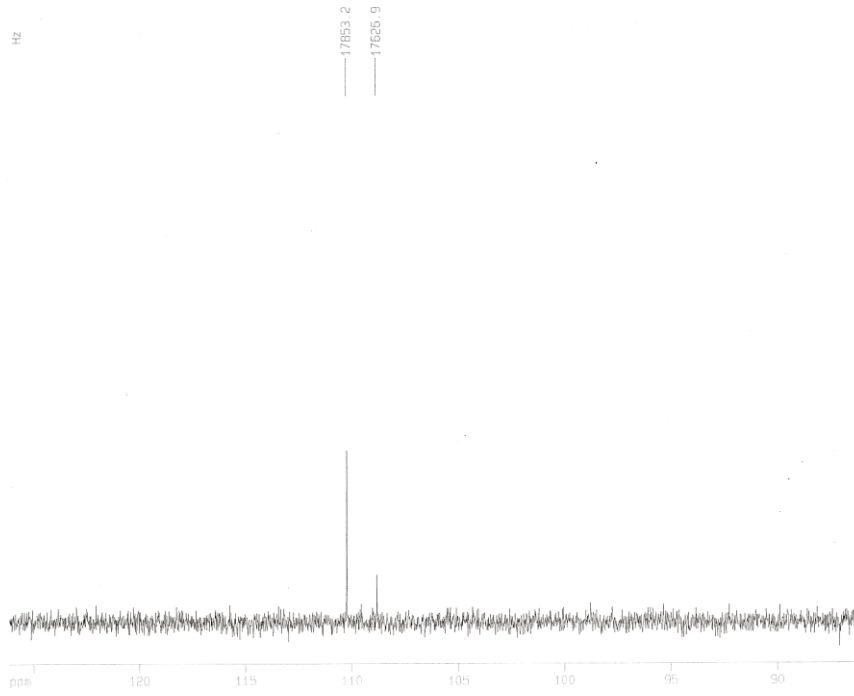


Şekil.48. (5a) Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

LRB-Pd_11Nov2010_CARBON1
LRB-Pd



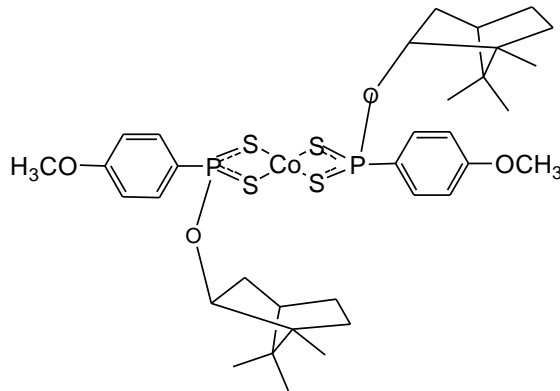
Şekil 49. (5a) Bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu



Şekil 50. (5a) Bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu

7.1.13. Co(II)-Bis (-)-O-Borneil-(4-metoksifenil) ditiyofosfanat (5b)

Bileşiğin muhtemel açık formülü aşağıdaki gibidir ve yapısı element analizi, IR, spektroskopisi, kütle spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Ayrıca kompleksin yapısı manyetik özelliklerle desteklenmiştir.



$\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{P}_2\text{S}_4\text{O}_4$ Co (%): Hesaplanan: C, 53.04; H, 6.28; Bulunan: C, 51.05; H, 7.24;
IR(cm^{-1}): 662($\nu_{\text{asym}} \text{PS}_2$) ve 559($\nu_{\text{sym}} \text{PS}_2$), (Şekil.51).

Kompleksin manyetik özellikleri

$$C= 1.05$$

$$l= 3.1\text{cm}$$

$$R_0= -31$$

$$R_1= 163$$

$$m= 0,116$$

$$M_A= 769,85$$

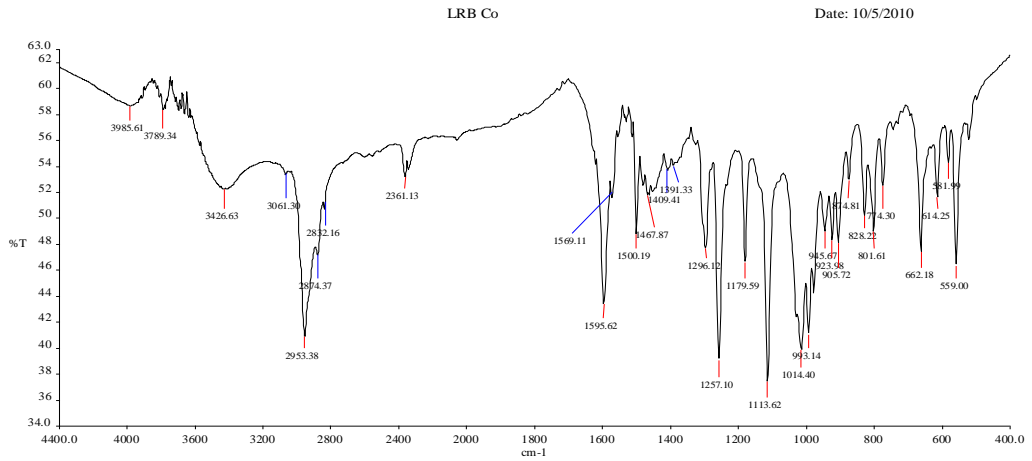
$$T= 298.15\text{ K}$$

$$X_g = \frac{c.l.(R_1-R_0)}{\Delta m \cdot 10^9} \quad X_g = \frac{1,05 \cdot 3,1 \cdot [163 - (-31)]}{0,116 \cdot 10^9} = 5,4437 \cdot 10^{-6}$$

$$X_m = X_g \cdot M_A = 5,4437 \cdot 10^{-6} \cdot 769,85 = 4,1908 \cdot 10^{-3}$$

$$\mu_{\text{eff}} = 2.898 \sqrt{4,1908 \cdot 10^{-3} \cdot 298.15} = 3.24 \text{ deneysel sonuç}$$

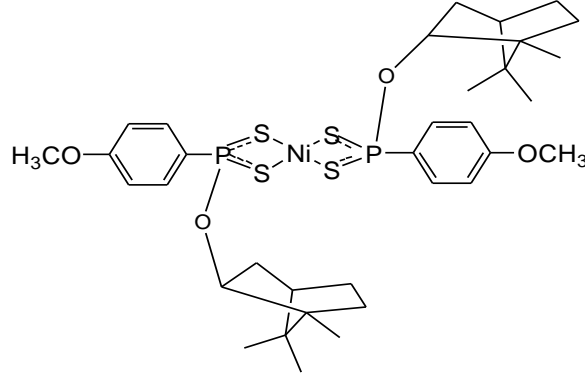
$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{n \cdot (n+2)} = \sqrt{3 \cdot (3+2)} = 3,87 \text{ teorik sonuç}$$



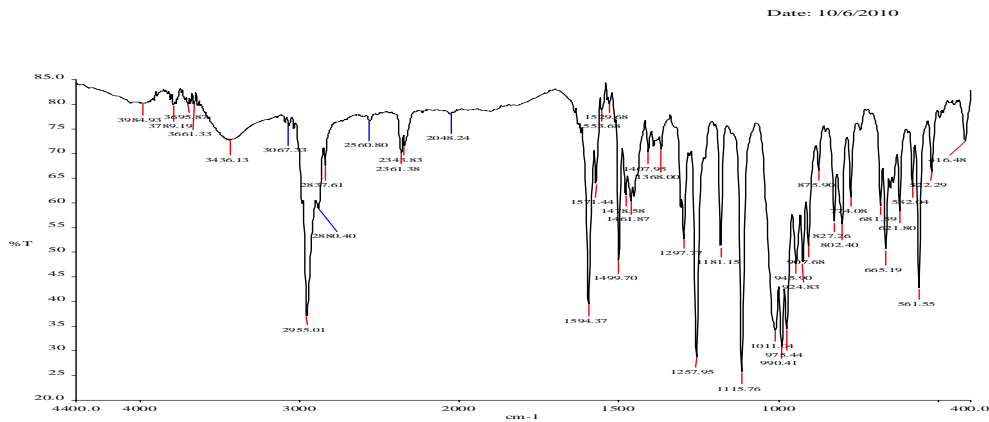
Şekil 51. (5b) Bileşiğinin IR spektrumu

7.1.14. Ni(II)-Bis(-)-O-Borneil-(4-metoksifenil) ditiyofosfanat (5c)

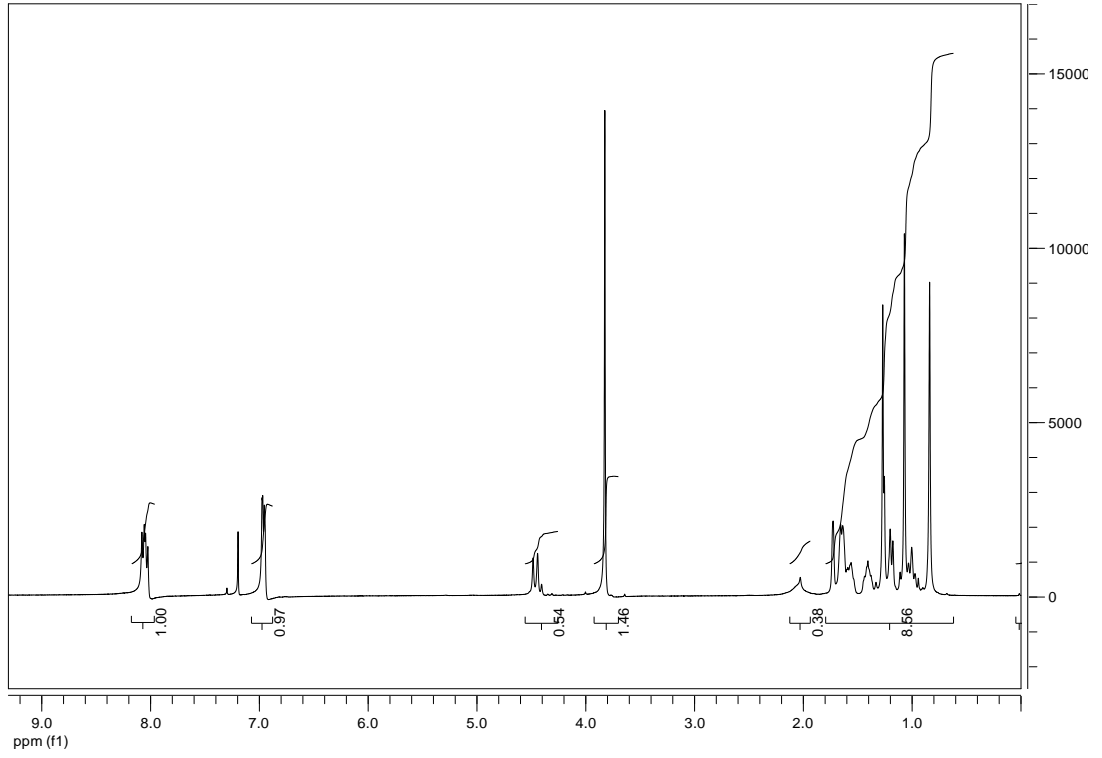
Bu bileşiğin muhtemel açık formülü aşağıdaki gibidir ve yapısı element analizi, IR, NMR (^1H , ^{13}C , ^{31}P) spektroskopisi ile karakterize edilmiştir.



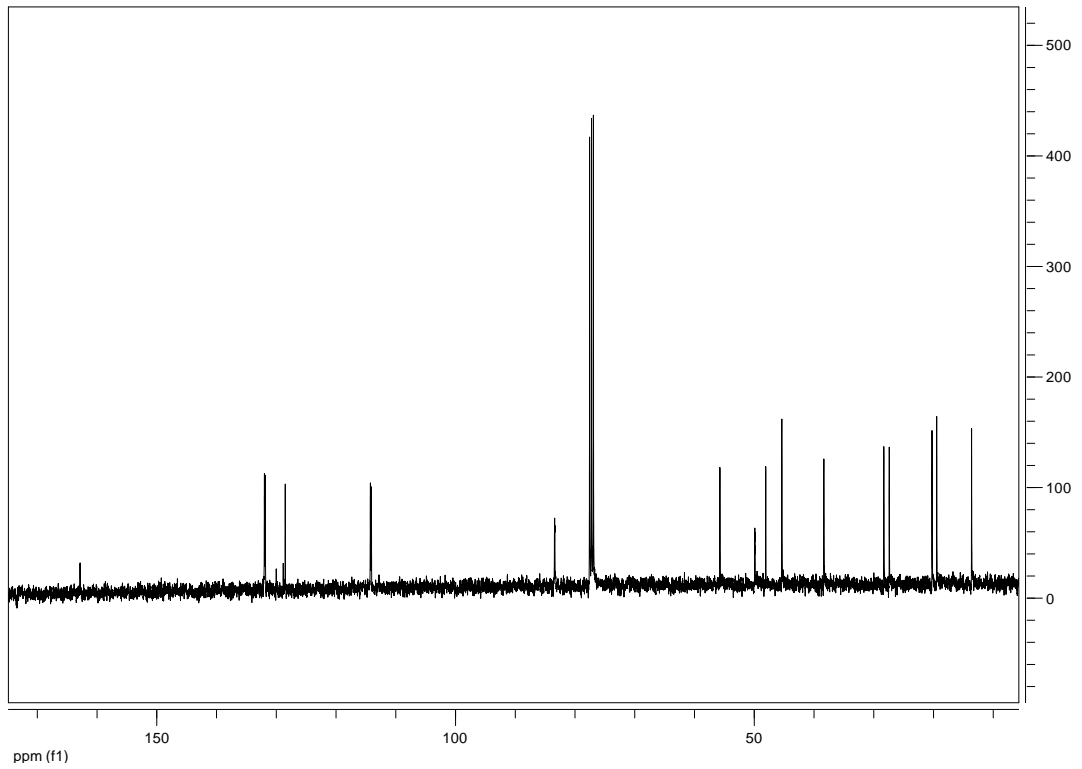
$\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{P}_2\text{S}_4\text{O}_4\text{Ni}$ (%): Hesaplanan: C, 53.05; H, 6.29; S, 16.66; Bulunan: C, 53.42; H, 6.54; S, 14.72; **IR**(cm^{-1}): 665($\nu_{\text{asym}} \text{PS}_2$) ve 561($\nu_{\text{sym}} \text{PS}_2$), (Şekil.52). **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3): δ = 8.02(q, 2H, arom., $^3\text{J}_{\text{P,H}}= 13.85$, $^2\text{J}_{\text{H,H}}= 8.85$ Hz), 6.96(q, 2H, arom., $^4\text{J}_{\text{P,H}}= 3.17$, $^2\text{J}_{\text{H,H}}= 8.86$ Hz), 5.00(t, 1H, -CH-), 3.81(s, 3H, -OCH₃), 2.48(m, 1H, -CH-), 0.99(s, 3H, -CH₃), 0.84(d, 6H, 2x-CH₃), (6H, Borneil), (Şekil.53). **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3): δ = 162.76(s, C₄), 131.80(d, C₂, $^2\text{J}_{\text{P,C}}= 14.39$ Hz), 128.37(d, C₁, $^1\text{J}_{\text{P,C}}= 118.02$ Hz), 114.02(d, C₃, $^3\text{J}_{\text{P,C}}= 16.00$ Hz), 83.23(t, C₆), 55.53(s, C₅), (Şekil.54). **$^{31}\text{P-NMR}$** (CDCl_3): δ =97.468, (Şekil.55).



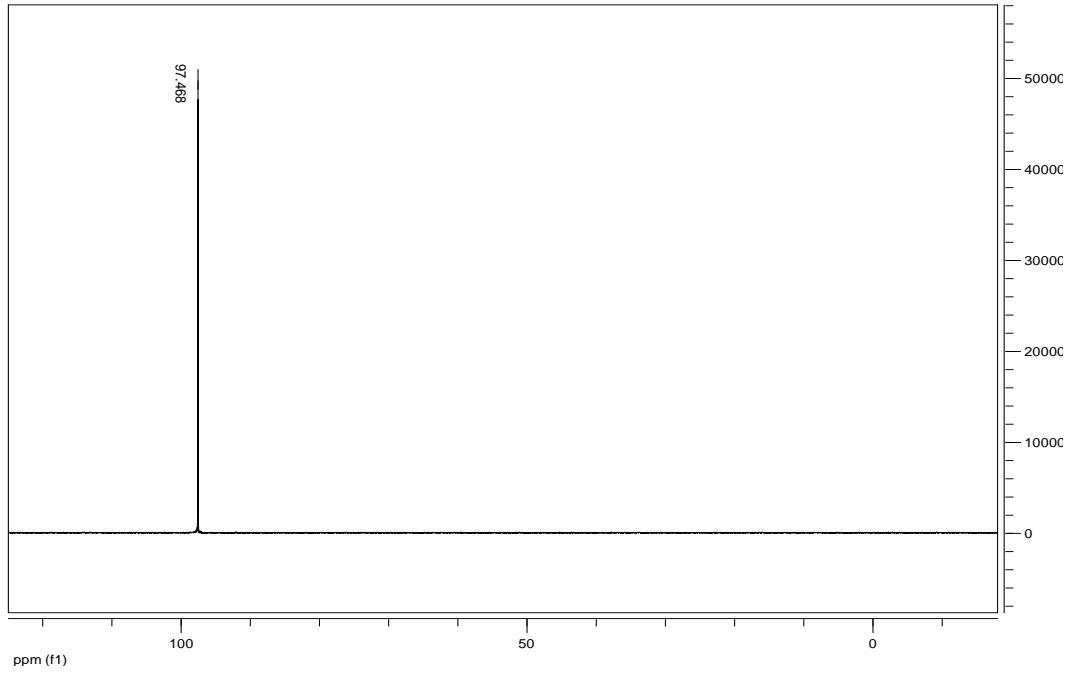
Şekil 52. (5c) Bileşiğinin IR spektrumu



Şekil 53. (5c) Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



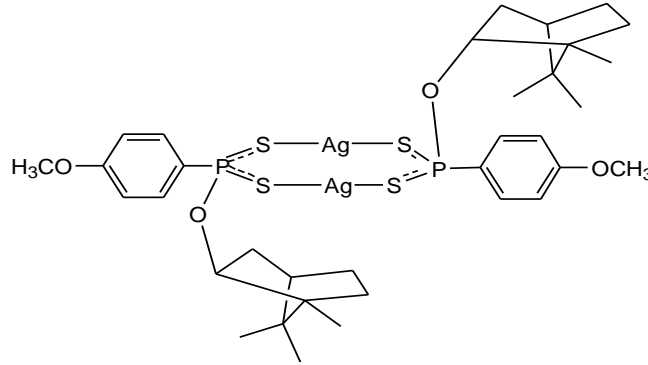
Şekil 54. (5c) Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu



Şekil 55. (5c) Bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu

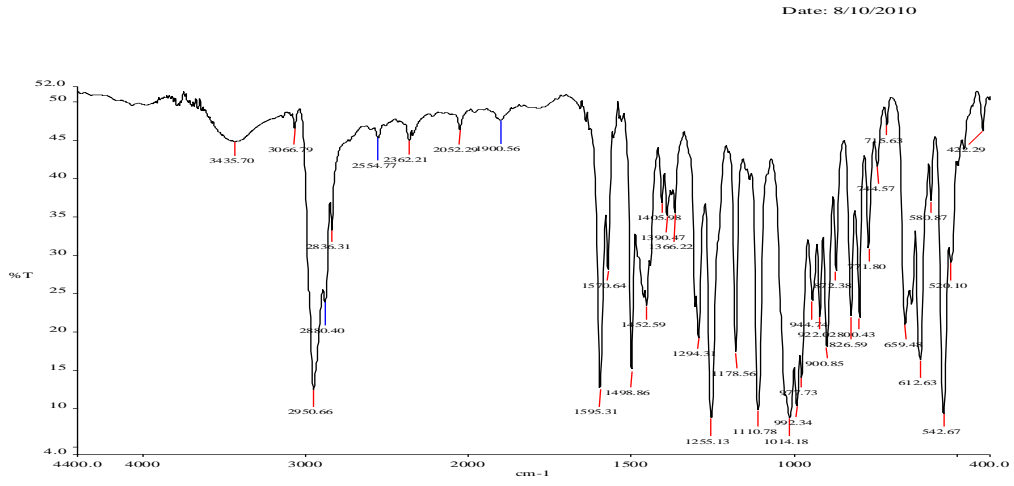
7.1.15. Dinükleer Ag (I)-(–)-O-Borneil-(4-metoksifenil) ditiyofosfanat (5d)

Bu bileşiğin muhtemel açık formülü aşağıdaki gibidir ve yapısı element analizi, IR, NMR (^1H , ^{13}C , ^{31}P) spektroskopisi ile karakterize edilmiştir.

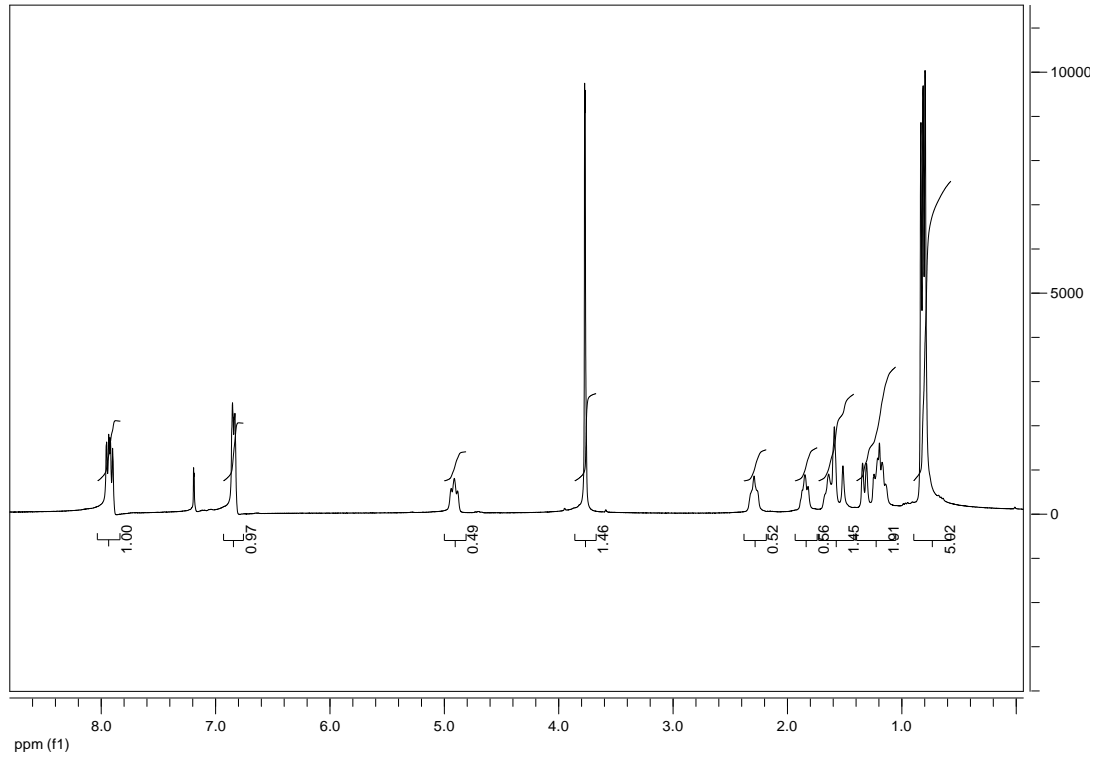


$\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{P}_2\text{S}_4\text{O}_4 \text{Ag}_2$ (%): Hesaplanan: C, 44.06; H, 5.22; S, 13.84; Bulunan: C, 43.90; H, 5.32; S, 12.84; **IR**(cm^{-1}): 659($\nu_{\text{asym}} \text{PS}_2$) ve 580($\nu_{\text{sym}} \text{PS}_2$), (Şekil.56). **^1H -NMR** (CDCl_3): $\delta = 7.93$ (q, 2H, arom., $^3\text{J}_{\text{P,H}} = 12.90$, $^2\text{J}_{\text{H,H}} = 7.98$ Hz), 6.84(q, 2H, arom., $^4\text{J}_{\text{P,H}} = 4.22$, $^2\text{J}_{\text{H,H}} = 8.45$ Hz), 4.90(s, 1H, -CH-), 3.76(d, 3H, -OCH₃), 2.28(s, 1H, -CH-), 1.58(d, 3H, -CH₃), 0.81(d, 6H, -2xCH₃), (6H, Borneil), (Şekil.57). **^{13}C -NMR** (CDCl_3): $\delta = 162.04$ (s, C₄, $^4\text{J}_{\text{P,C}} = 3.12$ Hz), 132.32(d, C₂, $^2\text{J}_{\text{P,C}} = 13.18$ Hz), 130.39(d,

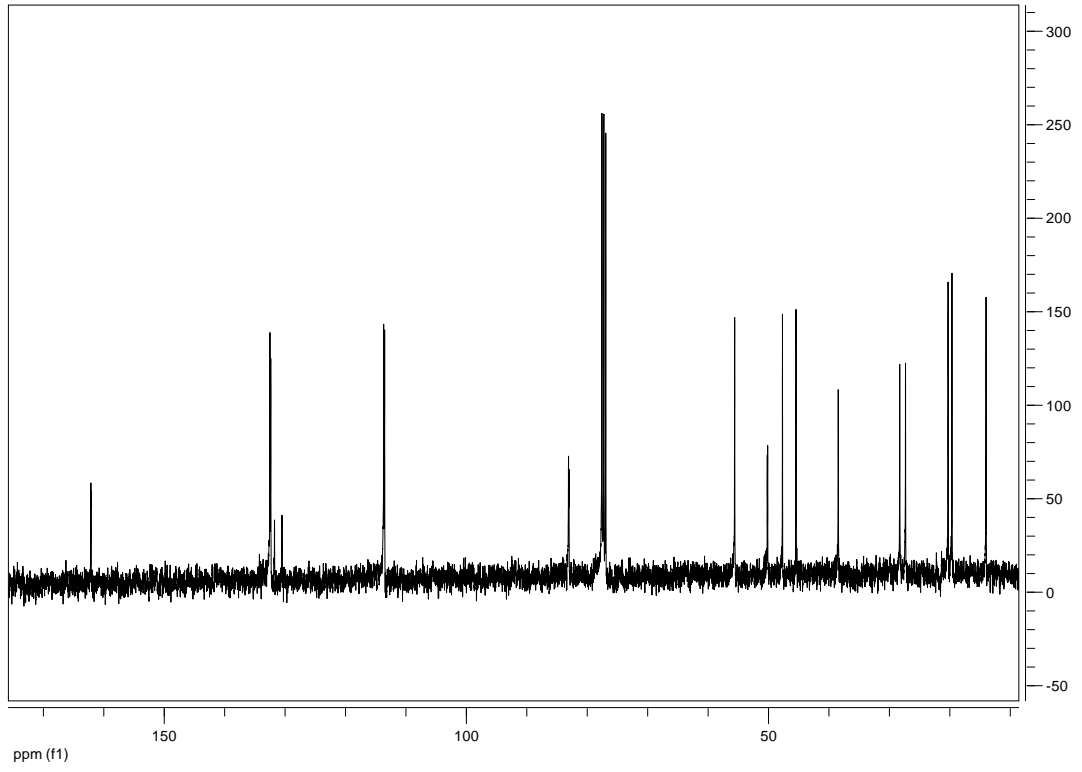
C_1 , $^1J_{P,C} = 125.26$ Hz), 113.47 (d, C_3 , $^3J_{P,C} = 15.60$ Hz), 82.88 (d, C_6), 55.38 (s, C_5), (Şekil.58). ^{31}P -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 106.56$, (Şekil.59).



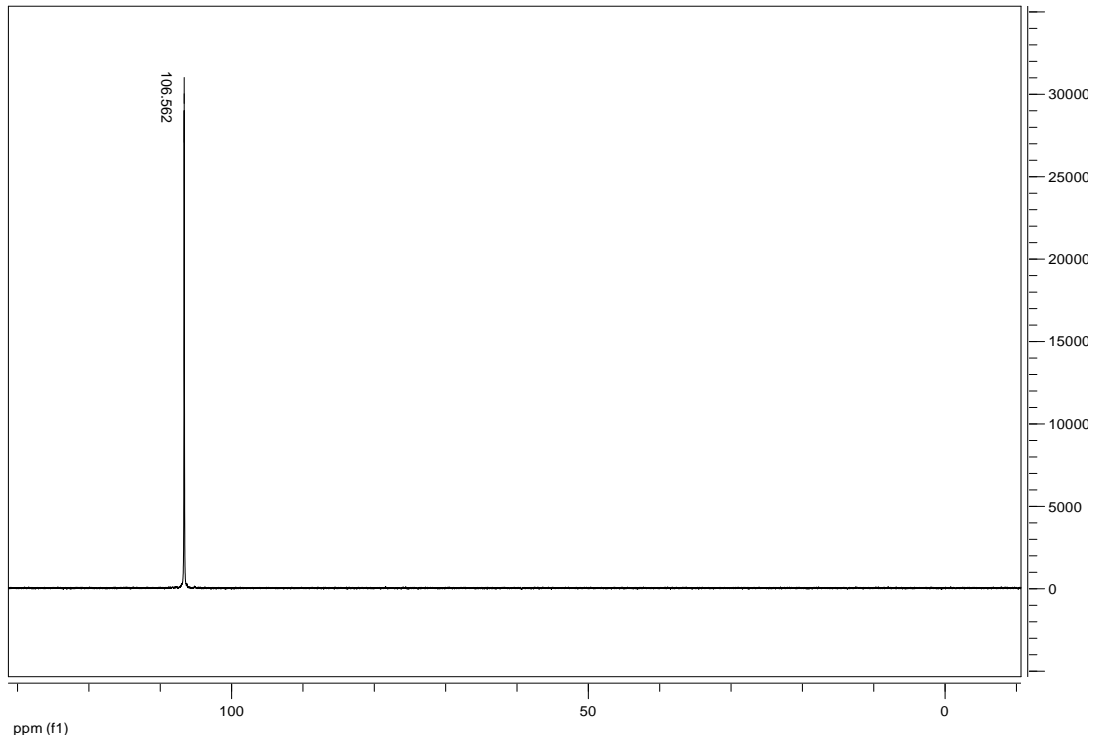
Şekil 56. (5d) Bileşiğinin IR spektrumu



Şekil 57. (5d) Bileşiğinin 1H -NMR spektrumu



Şekil 58. (5d) Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 59. (5d) Bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu

7.2.KAYNAKLAR

- Alberti, E., Ardizzioia, G.A., Brenna, S., Castelli, F., Gali, S., Maspero, A.,** 2006: “The synthesis of a new dithiophosphonic acid and its coordination properties toward Ni(II): A combined NMR and X-ray diffraction study”, *Polyhedron*, 26, (2007), 958–966.
- Alphia, R., Gataulina, S., Damir, A., Gimadiev Timur, R., Pinus Marina, V.,** 2008: “Complexes of podand-containing bis(dithiophosphonate) ligands with cobalt(II), nickel(II) and cadmium(II): recognition of CH₂Cl₂”, *Transititon Met. Chem.*, 33, 921-924.
- Aragoni, M.C., Arca, M., Demartin, F., Devillanova, F.A. , Graiff, C., Isaia, F., Lippolis, V., Tiripicchio, A. and Verani, G.,** 2000: “Ring-Opening of Lawesson’s Reagent: New Synthesis of Phosphono- and Amidophosphono-Dithioato Complexes-Structural and CP-MS ³¹P-NMR Characterization of [p-CH₃OPh(X)PS₂]₂M (X=MeO, iPrNH; M= Ni^{II}, Pd^{II}, and Pt^{II})”. *Eur.J.Inorg.Chem.*, 2239-2244.
- Arca, M., Cornia, A., Devillanova, F. A., Fabretti, A. C., Isaia, F., Lippolis, V. and Verani, G.,** 1997: “New perspectives in phosphonodithioate coordination chemistry. Synthesis and X-ray crystal structure of trans-bis-[O-ethyl-(4-methoxyphenyl)phosphonodithioato] nicel(II)”. *İnorganica Chimica Acta*, 262; 81-84.
- Aydın, A.,** 2007: “Ditiyofosfonik Asit O-Alkil Esterlerinin Lantanit Kompleksleri Üzerine Araştırmalar” Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Ankara.
- Casas, J. S., Castineiras, A., Rodriguez-Arguelles, M. C., Sanchez, A., Sordo, J., Lopez, A. V., Pinelli, S., Lunghi, P., Ciancianini, P., Bonati, A., Dall’Aglia, P., Albetini ,R.,** 1999: “Synthesis, structure, spectroscopic properties and biological activity of mixeddiorganotin(IV) complexes containing pyridine-2-carbaldehyde thiosemicarbazonato and diphenyldithiophosphinato ligands”, *J. Inorg. Biochem.*, 76, 277.
- Cava, P.M., and Levinson, I.M.,** 1985: “Thionation Reactions of Lawesson reagent”. *Tetrahedron* 41, 5061-5087.
- Chupp, J. P., Newallis, P. E.,** 1962: “Thionophosphine sulfides II. Preparation and chlorination of phosphonodithioic acids”, *J. Org. Chem.*, 27, 3832 – 3835.

- Çelik, Ö.**, 2005: "Fetalazin Ligandlı Metal Kompleksler ile Bazı Ditiyofosfonato Komplekslerinin Kristal ve Molekül Yapı ", Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, Ankara.
- Fay, P., and Lankelma, H.P.**, 1952: "The Reactions of Cyclohexene with Phosphorous Pentasulfide", *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 4933-4935.
- Fild, M., Krüger, O., Silaghi-Dumitrescu, I., Thöne, C., Weinkauff, A.**, 2007: "Synthesis and Properties of Organogermanium and Organotin Dithiophosphonate Complexes; Crystal Structures of $(C_6H_5)_2Sn(Cl)[(p-MeOC_6H_4)(EtO)PS_2-S,S']$, $Me_2Sn[(p-MeOC_6H_4)(MeO)PS_2-S]_2$, $Me_2Sn[(p-MeOC_6H_4)(PrO)PS_2-S]_2$, and $Me_2Ge\{[(C_6H_5)_3SiO](p-MeOC_6H_4)PS_2-S\}_2$, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 182: 2283–2310.
- Gray, I. P., Milton, H. L., Slawin, A. M. Z. and Woollins, J.D.**, 2004: "Synthesis and Structure of $[An(RO)PS_2]$ Complexes", *Dalton Trans.*, 2477-2486.
- Gray, I. P., Milton, H. L., Slawin, A. M. Z. and Woollins, J.D.**, 2003: "Synthesis and Structure of $[Fc(RO)PS_2]$ - Complexes", *Dalton Trans.*, 3450-3457.
- Guichard, F.**, 1899: "Ueber die Chlorphosphine der aliphatischen Reihe". *Deise Berichte*, 32, 1572-1581.
- Haiduc, I., David, L., Cozar, O., Micu-Semeniuc, R., Mezei, G., Armenean, M.**, 1999: "Spectroscopic and magnetic studies of some copper(II) and chromium(III) complexes with dithiophosphonates as ligands", *Journal of Molecular Structure*, 482–483, 153–157.
- Haiduc, I., Mezei, G., Micu-Semeniuc, R., Edelman, F. T., Fischer, A.**, 2006: "Differing coordination Modes of (O-Alkyl)-p-Ethoxyphenyl dithiophosphonate ligands in Copper(I), Silver(I) and Gold(I) Triphenylphosphine Complexes", *Z. Anorg. Allg. Chem*, 632, 295-300.
- Jesberger, M., Davis, T.P., Barner, L.**, 2003: "Applications of Lawesson's Reagent in Organic and Organometallic Synthesis", 13, 1929-1958.
- Kaleta, Z., Makowski, B.T., Soos, T., Dembinski, R.**, 2006: "Thionation Using Fluorous Lawesson's Reagent", *Org. Lett.*, 8, 1625-1628.
- Kasalapoff, G.M.**, 1950: "Organophosphorus Compounds", 172 p., London.
- Kirpichnikov, P.A., Mukmenyeva, N.A., Cherezova, E.N.**, 1999: *Chemical and Computational Simulation; Butlerov.Comm.*, 1,83
- Klaman (Ed.), D.**, 1984: "Lubricants and Related Products", *Verlag Chemie*, Weinheim, Germany.

- Lecher, H.Z., Greenwood, R.A., Whitehouse, K.C., and Chao, T.H.**, 1956: "The Phosphonation of Aromatic Compounds with Phosphorus Pentasulfide", *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 5018-5022.
- Liu, S-L., Wang, X-Y., Duan, T., Leung, W-H., Zhang, Q-F.**, 2010: "Hydrolysis and coordination behavior of ferrocenyl-phosphonodithiolate: Synthesis and structure of $\text{Cu}_4[\text{FcP}(\text{OCH}_3)(\mu\text{-S})(\mu_3\text{-S})_4 [\text{Fc} = \text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]]$ ", *J. of Molecular Structure*, 964, 78-71.
- Maletasta, L., and Pizzotti, R.C.A.**, 1947: "The reaction between phosphorus pentasulfide and Grignard compounds", *Gazz. Chim. Italy.*; 76, 167-181, 2012.
- Murray, H. H., Garzon G., Raptis, R.G., Mazany, A.M., Porter, L.C., Fackler, J.P.**, 1998: "Sulfur-containing gold(III) chelates and their use in heterovalent dimer synthesis: crystal structures of $\text{Au}^{\text{III}}[\text{CH}_2\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2]_2\text{Br}$, $[\text{Au}^{\text{III}}[\text{S}_2\text{P}(\text{OH})\text{Ph}]_2]\text{Cl}$ and $\text{Au}^{\text{III}}[\text{CH}_2\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2][\text{S}_2\text{CN}(\text{Et})_2]_2$ ", *Inorganic Chemistry*, 27, 5, 836-842.
- Newallis, P.E., Chupp, J.P., Groenweghe, L.C.D.**, 1962: "Thionophosphine Sulfides. I. Preparation and Use in the Friedel-Crafts Reaction", *J. Org. Chem.*, 27, 3829 – 3831.
- Pieterse, H.**, 2009: "Ferrocene Derivatized Dithiophosphonate Salts And Their Gold(I) and Palladium(II) Complexes", in *Chemistry in the Faculty of Science at the University of Johannesburg*.
- Sanborn, J. R.**, 1985: *Eur. Pat. Appl. EP*, 133, 717.
- Sanchez, G., Garcia, J., Meseguer, D.J., Serrano, J.L., Perez, J., Mollins, E., Lopez, G.**, 2003: "Organometallic nickel(II) complexes with Dithiophosphate, dithiophosphonate and monothiophosphonate ligands", *Inorganica Chimich Acta*, 357, 677–683.
- Santana, M.D., Garcia, G., Navarro, C.M., Lozano, A.A., Perez, J., Garcia, L., Lopez, G.**, 2002: "Dithiophosphate and dithiophosphonate complexes of pentacoordinate nickel(II) containing the macrocycle 2,4,4-trimethyl-1,5,9-triazacyclododec-1-ene ([12]aneN3-mc1) or its 9-methyl derivative ([12]aneN3-mc2). Crystal structures of $[\text{Ni}([\text{12]aneN3-mc1})\{\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2\}][\text{PF}_6]$ and $[\text{Ni}([\text{12]aneN3-mc1})\{\text{S}_2\text{P}(\text{p-CH}_3\text{OPh})(\text{OiPr})\}][\text{PF}_6]$ ", *Polyhedron*, 21, 1935-1942.
- Shabana, R., Osman, F.H., Atrass, S.S.**, 1993: "Organophosphorus Compounds XIII. The Reactions of 2,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,3,2,4-Dithiadiphosphetane-2,4-Disulfide(LR) with Dihydric Alcohols. A new Route to 1,3,2-Dioxaphosphorinane". *Tetrahedron*, 49, (6), 1271-1282.
- Stec, W. J., Uznanski, B., Wilk, A.**, 1993: *Tetrahedron Lett.*, 34, 5317.

- Shi, W.**, 2007: "Synthesis and Structures of new P/S and P/Se Metal Complexes", in Chemistry in the Faculty of Bioscience at the Universität Karlsruhe.
- Thomas, C.M., Neels, A., Stoeckli-Evans, H., Süss-Fink, G.**, 2001: "Synthesis and structure of $[(C_5H_5)Fe(C_5H_4PS_2OCH_2C_6H_4N_3)]^-$, a new phosphonodithioate derivative and its coordination chemistry with rhodium(I) and nickel(II)", *J. Organomet. Chem.*, 633, 85-90.
- Van ZYL, W.E., and Fackler, J.P.**, 2000: "A General and Convenient Route to Dithiophosphonate salt Derivatives". *Phosphorus, Sulfur and Silicon and Related Elements*; 167, 117-132.
- Van Zyl, W.E., Staples, R., and Fackler, J.P.**, 1988: "Dinuclear gold(I) dithiophosphonate complexes: formation, structure and reactivity". *Inorganic Chem. Com.*, 1, 51-54.
- Varma, R. S., Kumar, D.**, 1999: "Microwave-Accelerated Solvent-Free Synthesis of Thioketones, Thiolactones, Thioamides, Thionoesters, and Thioflavonoids" *Org. Lett.*, 1, 697-700.



ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Cemal AYDEMİR

Doğum Yeri ve Tarihi: İnegöl 03.06.1985

Adres: Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Kınıklı

DENİZLİ

Lisans : Pamukkale Üniversitesi

MAKALELER

Akdogan, H. A., Demircali, A., **Aydemir, C.**, Pazarlioglu, N., and Karci, F., “GC-MS and Spectrophotometric Analysis of Biodegradation of New Disazo Dye by *Trametes versicolor*”, *Applied Biochemistry and Microbiology*, Accepted, 2010.