

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Ditiyofosfor Bileşiklerinin Sentezi, Mono ve Dinükleer Altın(I) ve Gümüş(I)
Komplekslerinin Araştırılması**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Samet SOLAK

Anabilim Dalı :Kimya

Programı :Anorganik Kimya

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mehmet KARAKUŞ

KASIM 2011

YÜKSEKLİSANS TEZ ONAY FORMU

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü 081429005 nolu öğrencisi Samet SOLAK tarafından hazırlanan “Ditiyofosfor Bileşiklerinin Sentezi, Mono ve Dinükleer Altın(I) ve Gümüş(I) Komplekslerinin Araştırılması” 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. Hüseyin BAĞ
(Pamukkale Üniversitesi)

Jüri Üyesi : Doç. Dr. Emin KARAPINAR
(Pamukkale Üniversitesi)

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
20.11.2011 tarih ve ...3.11.2... sayılı kararıyla onaylanmıştır.


Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Nuri KOLSUZ

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 : Samet SOLAK

ÖNSÖZ

Bu çalışmada, amidoditiyofosfonatlar ve ditiyofosfonatlar sentezlendi. İzole edilen ditiyofosfonatlar ile Ag(I), Au(I) ve Au(I)PPh₃ ditiyofosfonat kompleksleri hazırlandı.

Yüksek lisans çalışmamın yönetimini kabul eden, çalışma konusunun seçiminde, hazırlanmasında, çalışmamın tüm safhalarında ve tezin hazırlanmasında yardım ve himayelerini 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 birimine proje (BAP, 2010FBE043) desteğinden dolayı teşekkür ederim.

Kasım 2011

Samet SOLAK

Öğrenci

İÇİNDEKİLER

Ö Z E T	xiii
SUMMARY	xiv
1. GİRİŞ	1
2. FOSFOR VE KÜKÜRT BİLEŞİKLERİNİN KİMYASI.....	3
2.1 Tetrafosfor Dekasülfür ve Reaksiyonları	3
2.2 Adlandırma	4
2.3 2,4-bis(metoksifenil)Ditiyodifosfetan-distülfürün [Lawesson reaktifi (LR)] Reaksiyonları	4
3. DİTİYOFOSFOR BİLEŞİKLERİNİN ÖNEMİ	6
4. DİTİYOFOSFOR BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ.....	7
4.1 Ditiyofosfor Bileşiklerinin Kompleksleri.....	9
5. MATERYAL VE YÖNTEM.....	14
5.1 Kullanılan Kimyasal maddeler ve çözücüler.....	14
5.2 Kullanılan cihazlar.....	14
5.3 Deneysel Yöntem	16
5.3.1 Ditiyofosfonik asitlerin sentezi.....	16
5.3.2 Ditiyofosfonik asit komplekslerinin sentezi	17
6. SENTEZ VE KARAKTERİZASYON.....	18
6.1 Trietilamonyum- (R)-O-1-[3,5-Bis(triflorometil)fenil]etil 4-metoksifenil ditiyofosfonatın Sentezi ve Karakterize Edilmesi(1).....	18
6.2 Trietilamonyum (S)-(-)-2-O-naftiletıl-4-metoksifenil ditiyofosfatın Sentezi ve Karakterize Edilmesi (2)	25
6.3 <i>t</i> -Bütilamonyum-(1S,2S,5S)-(-)-O-meritanıl-4- metoksifenil ditiyofosfatın Sentezi ve Karakterize Edilmesi (3)	32
6.4 <i>t</i> -Bütilamonyum (1R)-(-)-O-meritenil-4-metoksifenilditiyofosfatın Sentezi ve Karakterize Edilmesi(4)	36
6.5 Trietilamonyum Diaseton-D-glukoz-4-metoksifenilditiyofosfonatın Sentezi ve Karakterize Edilmesi (5)	39
6.6 Trietilamonyum 1,2:5,6-Di-O-sikloheksan- α -D- glukofuranoz-4- metoksifenilditiyofosfonatın Sentezi ve Karaterize Edilmesi (6).....	42
6.7 <i>t</i> -Bütilamonyom (R)-(+)-1-(4-florofenil)etil-4- metoksifenilamidoditiyofosfonatın Sentezi ve Karakterize Edilmesi(7).....	46
6.8 (R)-(+)-1-(4-florfenil)etilamido-4-metoksifenilditiyofosfonat Sentezi ve Karakterize Edilmesi (7').....	49
6.9 <i>t</i> -Bütilamonyom (R)-(-)-1-sikloheksilamido-4-metoksifenilditiyofosfonat Sentezi ve Karakterize Edilmesi (8)	51
6.10 (1S,2S)-(+)-Benziloksi siklopentil-amido-4-metoksifenilditiyofosfonat sentezi (9).....	54
6.11 Dinükleer Ag(I) (R)-1-[3,5-Bis(triflormetil)fenil]etil-4-metoksifenil ditiyofosfonatın Sentezi ve Karakterize Edilmesi (1a)	56

6.12 Dinükleer Ag(I) (S)-(-) 2-naftiletil-4-metoksifenilditiyofosfonatın Sentezi ve Karakterize Edilmesi(2a)	60
6.13 Dinükleer Ag(I)-(1S,2S,5S)-(-)-meritanil-4-metoksifenilditiyofosfonat Sentezi ve Karakterize Edilmesi (3a).....	63
6.14 Dinükleer Ag(I)-(1R)-(-)-meritenil-4-metoksifenilditiyofosfonat Sentezi ve Karakterize Edilmesi (4a)	67
6.15 Dinükleer Ag(I)-diaseton-D-glukoz-4-metoksifenilditiyofosfonat Sentezi ve Karkterize Edilmesi (5a)	69
6.16 Dinükleer Ag(I) 1,2:5,6-Di-O-sikloheksil- α -D-glukofuranoz-4-metoksifenil ditiyofosfonatın Sentezi ve Karakterize Edilmesi (6a)	73
6.17 Dinükleer Ag(I)-(R)-(+)-1-(4-florfenil)etilamido-4-metoksifenil ditiyofosfonatın Sentezi ve Karakterize Edilmesi (7a)	76
6.18 Dinükleer Ag(I)-(R)-(-)-1-sikloheksil etilamido-4-metoksifenil ditiyofosfonatın Sentezi ve Karakterize Edilmesi (8a)	78
6.19 Dinükleer Au(I)-(R)-1-[3,5-Bis(triflormetil)fenil]etil-4-metoksifenil ditiyofosfonatın Sentezi ve Karakterize Edilmesi (1b)	81
6.20 Dinükleer Au(I)-(1S,2S,5S)-(-)-meritanil-4-metoksifenilditiyofosfonatın Sentezi ve Karakterize Edilmesi (3b)	84
6.21 Au(I)-trifenilfosfin-(S)-(-)-2-naftiletil-4metoksifenilditiyofosfonatın Sentezi ve Karakterize Edilmesi (2b)	88
6.22 Au(I)-trifenilfosfin-(1S,2S,5S)-(-)-meritanil-4-metoksifenil ditiyofosfonatın Sentezi ve Karakterize Edilmesi (3c)	91
6.23 Au(I)-trifenilfosfin-(1R)-(-)-meritenil-4-metoksifenilditiyofosfonatın Sentezi ve Karakterize Edilmesi (4b)	94
6.24 Au(I)-trifenilfosfin-(R)-(+)-1-(4-florfenil)etilamido-4-metoksifenil ditiyofosfonatın Sentezi ve Karakterize Edilmesi (7b).....	98
6.25 Diaseton-D-glukoz-O,O'-ditiyofosfat sentezi ve karakterize edilmesi (10).....	100
7. SONUÇ VE TARTIŞMA	102
KAYNAKLAR	104

KISALTMALAR

LR	: Lawesson Reaktifi
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
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-Bütil
Ph	: Fenil
CDCl₃	: Dötörökloroform
DMSO-d₆	: Dimetilsülfoksit-d ₆
Ar	: Aril
v_{asym}	: Asimetrik Titreşim
v_{sym}	: Simetrik Titreşim
Fc	: Ferrosen

ŞEKİL LİSTESİ

Şekiller	sayfa
1.1. Organoditiyofosfor bileşiklerinin genel formülleri.....	1
2.2 P ₄ S ₁₀ ile alkoller arasındaki reaksiyonlar (V.Zyl 1998).....	3
2.3 Monoprotik Fosfor-1,1-Diyolat Ligangları.....	4
2.4 Lawesson reaktifi çözelti içerisindeki denge hali (Aydın 2007).	5
2.5. 1,3,2,4-ditiyodifosfetan disülfürün elde yöntemleri (Van Zyl and Fackler 2000)	5
2.6. Lawesson reaktifi ile alkoller arasındaki reaksiyon.....	6
4.7. O-alkil ve O-aril ditiyofosfonik asit eldesi (Chupp and Newallis 1962).....	7
4.8. KS ₂ P(OC ₆ H ₄) ₂ ile yeni n-alkilhalojenürün (K, Me, Et ve Pr) reaksiyonu (Francisco, 2010)	7
4.9. orto metilfenol ile tetrafosfordekasülfür reaksiyonu (J. E. Drake v.d. 2005)	8
4.10. Metilfenol ile tetrafosfordekasülfür reaksiyonu (Bingham 2006).	8
4.11. Ferrosenilditiyodifosfetan ile hidrosimetilbenzotriazolü reaksiyonu ve komplekslerini hazırlanması (Thomas 2001).....	10
4.12. Ditiyofosfonat hazırlanmadı ve oragana kalay ve orgona germenyum kompleksleri ait reaksiyon şeması (M.Fild vd. 2007).....	11
4.13. Dinükleer altın(I)ditiyofosfonat fosfinler olan reaksiyon şeması (Maspero, 2003)	13
4.14. Hidroksi bileşiklerin ditiyofosfetan disülfürlerle reaksiyonları ve Palladyum(II) ve Altın(I) komplekslerini hazırlanması ait şema (Pieterse, 2009)	13
5.15. Ditiyofosfonik asitlerin sentezi genel şema	16
5.16. Ditiyofosfonik asit komplekslerinin sentezi genel şeması.....	17
6.17. (1) nolu bileşiğin reaksiyonu	18
6.18. (1) Bileşiğinin IR spektrumu	19
6.19. (1) Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	20
6.20. (1) Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	20
6.21. (1) Bileşiğinin ³¹ P-NMR spektrumu	21
6.22. (1). Nolu Bileşiğin Ortep Diyagramı	21
6.23. (2) nolu bileşiğin reaksiyonu	25
6.24. (2)Bileşiğinin IR spektrumu	26
6.25. (2) Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	27
6.26. (2) Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	27
6.27. (2) Bileşiğinin ³¹ P-NMR spektrumu	28
6.28. (2) nolu bileşiğin ortep diyagramı.....	28
6.29. (3) nolu bileşiğin reaksiyonu	32
6.30. (3) Bileşiğinin IR spektrumu	33
6.31. (3) Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	34
6.32. (3) Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	34
6.33. (3) Bileşiğinin ³¹ P-NMR spektrumu	35
6.34. (3) Bileşiğinin kütle spektrumu	35
6.35. (4) nolu bileşiğin reaksiyonu	36

6.36. (4) Bileşiğinin IR spektrumu	37
6.37. (4) Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	37
6.38. (4) Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu	38
6.39. (4) Bileşiğinin ³¹ P-NMR spektrumu	38
6.40. (5) nolu bileşiğın reaksiyonu	39
6.41. (5) Bileşiğinin IR spektrumu	40
6.42. (5) Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	40
6.43. (5) Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu	41
6.44. (5) Bileşiğinin ³¹ P-NMR spektrumu	41
6.45. (5) Bileşiğinin kütle spektrumu	42
6.46. (6) nolu bileşiğın reaksiyonu	42
6.47. (6) nolu bileşiğın IR spektrumu	44
6.48. (6) nolu bileşiğın ¹ H-NMR spektrumu	44
6.49. (6) nolu bileşiğın ¹³ C-NMR spektrumu	45
6.50. (6) nolu bileşiğın ³¹ P-NMR spektrumu	45
6.51 (7) nolu bileşiğın reaksiyonu	46
6.52. (7) Bileşiğinin IR spektrumu	47
6.53. (7) Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	47
6.54. (7) Bileşiğinin ³¹ P-NMR spektrumu	48
6.55. (7) Bileşiğinin kütle spektrumu	48
6.56. (7') nolu bileşiğın reaksiyonu	49
6.57. (7') Bileşiğinin IR spektrumu	50
6.58. (7') Bileşiğinin ³¹ P-NMR spektrumu	50
6.59. (8) nolu bileşiğın reaksiyonu	51
6.60. (8) Bileşiğinin IR spektrumu	52
6.61. (8) Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	52
6.62. (8) Bileşiğinin ³¹ P-NMR spektrumu	53
6.63. (8) Bileşiğinin kütle spektrumu	53
6.64. (9) nolu bileşiğın reaksiyonu	54
6.65. (9) Bileşiğinin IR spektrumu	55
6.66. (9) Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	55
6.67. (9) Bileşiğinin ³¹ P-NMR spektrumu	56
6.68. (1a) nolu bileşiğın reaksiyonu	56
6.69. (1a) Bileşiğinin IR spektrumu	57
6.70. (1a) Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	58
6.71. (1a) Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu	58
6.72. (1a) Bileşiğinin ³¹ P-NMR spektrumu	59
6.73. (1a) Bileşiğinin kütle spektrumu	59
6.74. (2a) nolu bileşiğın reaksiyonu	60
6.75. (2a) Bileşiğinin IR spektrumu	61
6.76. (2a) Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	61
6.77. (2a) Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu	62
6.78. (2b) Bileşiğinin ³¹ P-NMR spektrumu	62
6.79. (2a) Bileşiğinin kütle spektrumu	63
6.80. (3a) nolu bileşiğın reaksiyonu	63
6.81. (3a) Bileşiğinin IR spektrumu	64
6.82. (3a) Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	65
6.83. (2a) Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu	66
6.84. (2a) Bileşiğinin ³¹ P-NMR spektrumu	66
6.85. (4a) bileşiğın reaksiyonu	67

6.86. (4a) Bileşiğinin IR spektrumu.....	68
6.87. (4a) Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	68
6.88. (4a) Bileşiğinin ³¹ P-NMR spektrumu	69
6.89. (5a) nolu bileşiğin reaksiyonu.....	69
6.90. (5a) Bileşiğinin IR spektrumu.....	71
6.91. (5a) Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	71
6.92. (5a) Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu	72
6.93. (5a) Bileşiğinin ³¹ P-NMR spektrumu	72
6.94. (6a) nolu bileşiğin reaksiyonu.....	73
6.95. (6a) Bileşiğinin IR spektrumu.....	74
6.96. (6a) Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	74
6.97. (6a) Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu	75
6.98. (6a) Bileşiğinin ³¹ P-NMR spektrumu	75
6.99. (7a) nolu bileşiğin reaksiyonu.....	76
6.100. (7a) Bileşiğinin IR spektrumu.....	77
6.101. (7a) Bileşiğinin ¹ H-NMRspektrumu	77
6.102. (7a) Bileşiğinin ³¹ P-NMRspektrumu	78
6.103. (8a) nolu bileşiğin reaksiyonu.....	78
6.104. (8a) Bileşiğinin IR spektrumu.....	79
6.105. (8a) Bileşiğinin ¹ H-NMRspektrumu	80
6.106. (8a) Bileşiğinin ³¹ P-NMRspektrumu	80
6.107. (1b) nolu bileşiğin reaksiyonu	81
6.108. (1b) Bileşiğinin IR spektrumu	82
6.109. (1b) Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	82
6.110. (1b) Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	83
6.111. (1b) Bileşiğinin ³¹ P-NMR spektrumu	83
6.112. (1b) Bileşiğinin kütle spektrumu	84
6.113. (3b) nolu bileşiğin reaksiyonu	84
6.114. (3b) Bileşiğinin IR spektrumu	85
6.115. (3b) Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	86
6.116. (3b) Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	86
6.117. (3b) Bileşiğinin ³¹ P-NMR spektrumu	87
6.118. (3b) Bileşiğinin kütle spektrumu	87
6.119. (2b) nolu bileşiğin reaksiyonu	88
6.120. (2b) Bileşiğinin IR spektrumu	89
6.121. (2b) Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	89
6.122. (2b) Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	90
6.123. (2b) Bileşiğinin ³¹ P-NMR spektrumu	90
6.124. (2b) Bileşiğinin kütle spektrumu	91
6.125. (3c) nolu bileşiğin reaksiyonu.....	91
6.126. (3c) Bileşiğinin IR spektrumu.....	92
6.127. (3c) Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	93
6.128. (3c) Bileşiğinin ³¹ P-NMR spektrumu	93
6.129. (4b) nolu bileşiğin reaksiyonu	94
6.130. (4b) nolu bileşiğin IR spekturmu	95
6.131. (3c) Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	95
6.132. (3c) Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	96
6.133. (3c) Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	96
6.134. (3c) Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	97
6.135. (3c) Bileşiğinin ³¹ P-NMR spektrumu	97

6.136. (7b) nolu bileşimin reaksiyonu	98
6.137. (7b) Bileşiminin IR spektrumu	99
6.138. (7b) Bileşiminin ¹ H-NMR spektrumu	99
6.139. (7b) Bileşiminin ³¹ P-NMR spektrumu	99
6.140. (10) nolu bileşimin reaksiyonu	100
6.141. (10) Bileşiminin IR spektrumu	100
6.142. (10) Bileşiminin ³¹ P-NMR spektrumu	101

TABLO LİSTESİ

Tablolar	sayfa
6.1. (1) nolu bileşiğin tek kristal verileri.....	22
6.2. (1) nolu bileşiğin bağ uzunlukları.....	23
6.3. (1) nolu bileşiğin bağ açıları.....	23
6.4. (2) nolu bileşiğin tek kristal verileri.....	29
6.5. (2) nolu bileşiğin bağ uzunlukları.....	30
6.6. (2) nolu bileşiğin bağ açıları.....	30

Ö Z E T

Ditiyofosfor Bileşiklerinin Sentezi, Mono ve Dinükleer Altın(I) ve Gümüş(I) Komplekslerinin Araştırılması

Bu çalışmada, Lawesson reaktifi (2,4-bis(4-metoksifenil)-1,3,2,4-dityodifosfetan-2,4-disülfürün) ile kiral hidroksi bileşikleri ((R)-1-[3,5-Bis(triflormetil)fenil]etanol, (S)-(-)-1-(2-naftil)etanol, (1S,2S,5S)-(-)-meritanol, (1R)-(-)-meritenol, diasetone-D-glukoz, 1,2:5,6-Di-O-sikloheksan- α -D- glukofuranoz) ve kiral aminlerle ((R)-(+)-1-(4-florofenil)etilamin, (R)-(-)-1-sikloheksiziletilamin, (1S,2S)-(+)-Benziloksisiklopentilamin) toluen ortamında etkileştirilmesi sonucu yeni kiral O-ditiyofosfonatlar ve amido-ditiyofosfonatlar sentezlendi. O-ditiyofosfonik asitler ve amido-ditiyofosfonatlar tert-bütül aminle veya trietil amin muamele edilmesi sonucu (tert-bütül veya trietil)amonyum O-ditiyofosfonat ve amido-ditiyofosfonatlar tuzları halinde izole edildi. O-ditiyofosfonat ve amido-ditiyofosfonatlar tuzları AgNO₃, ClAuPPh₃ ve ClAu(tht) ile THF, aseton ve su ortamlarındaki reaksiyonları sonucu mono ve dinükleer Ag(I) ve Au(I)-, Au(I) trifenilfosfin kompleksleri sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin yapıları element analizi, IR, ¹H, ³¹P ve ¹³C-NMR spektroskopisi, polarimetri ve kütle spektroskopisi ile karakterize edildi. 1 ve 2 nolu bileşiğin kristal yapısı X-ray difraksiyonu ile aydınlatıldı.

Anahtar Kelimeler: Ag(I) ve Au(I) metal kompleksleri, Ditiyofosfonat, Ditiyofosfonik asit, Amidoditiyofosfonat, Ditiyofosfat.

SUMMARY

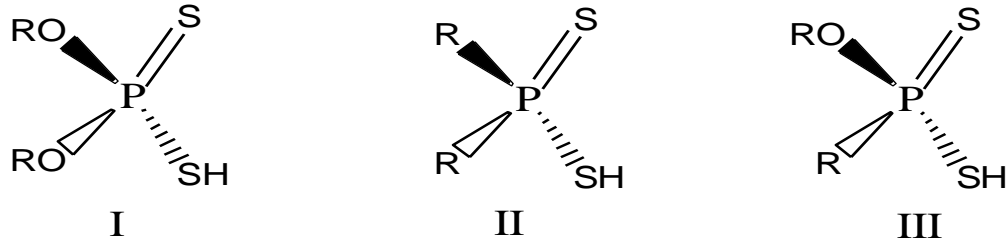
Synthesis of Dithiophosphor Compounds, Investigating Mono and dinuclear Gold(I) and Silver(I) Complexes

In this study, the chiral amidodithiophosphonates and O-dithiophosphonates were synthesized by the reaction of 2,4-bis(4-methoxyphenyl)-1,3,2,4-dithiadiphosphetane-2,4-sulfide with chiral hydroxy compounds, such as ROH ((R)-1-[3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl]ethanol, (S)-(-)-1-(2-Naphthyl)ethanol, (1S,2S,5S)-(-)-Myrtanol, (1R)-(-)-Myrtenol, Diacetone-D-glucose and 1,2:5,6-Di-O-cyclohexylidene- α -D-glucofuranose) and also chiral amines such as (R)-(+)-1-(4-Fluorophenyl)ethylamine, (R)-(-)-1-Cyclohexylethylamine and (1S,2S)-(+)-2-Benzyloxycyclohexylamine in toluene. The reaction of O-dithiophosphonic and amidodithiophosphonic acids with tert-butyl amine or triethyl amine gave rise to t-butyl or triethyl ammonium O-dithiophosphonates amidodithiophosphonates. Ag(I), Au(I), and Au(I)PPh₃-dithiophosphonate complexes were synthesized by the reaction of the corresponding metal salts and t-butyl or triethyl ammonium dithiophosphonates. All compounds were characterized by spectroscopically (IR, ¹H, ³¹P, ¹³C-NMR) polarimeter and also mass spectra. The crystal structure of compounds **1** and **2** were determined by X-ray diffraction analysis.

Key words: Ag(I), and Au(I) metal complexes, Dithiophosphonate, Dithiophosphonic acids, Amidodithiophosphonates, Dithiophosphates

1. GİRİŞ

Fosfor ve kükürt elementlerinin oluşturduğu bileşiklere tiyofosfor bileşikleri veya organotiyofosfor bileşikleri denir. Organoditiyofosfor bileşiklerinin genel formülleri Şekil 1’de verilmiştir



Şekil 1.1. Organoditiyofosfor bileşiklerinin genel formülleri

Organoditiyofosfor bileşikleri arasında daha çok ditiyofosfat, ditiyofosfinat ve ditiyofosfonat bileşikleri ile ilgili çalışmalar literatürde rapor edilmiştir. Bu bileşikler arasında en çok çalışılan grup ditiyofosfat bileşikleridir. En az çalışılan bileşikler ise sentez şartlarının zorluğu sebebi ile ditiyofosfonat bileşikleridir. Organoditiyofosfor bileşikleri ziraat, tıp ve endüstride gibi alanlarda kullanım alanları buldukları için son derece ilgi çeken bileşikler arasında yer almaktadırlar (Aragoni 2001; Garcia-Montalvo 2001; Van Zyl 1998). Tıp alanında yapılan bir çalışmada difenilditiyofosfinato-Sn(II) kompleksinin belli *leukaemia* hücrelerine karşı aktivite gösterdikleri bulunmuştur (Casas, 1999). Bunun dışında Ziratte böcek öldürücü olarak kullanım alanına (Aragoni, 2001), sanayide motor yağlama yağlarında oksidasyonu engellemek için, metal cevherlerinden metallerin eldesinde ve yangına karşı dayanıklı malzeme yapımında kullanılmaktadır (Van Zyl 2000, Thomas 2001). Organotiyofosfor bileşikleri ile ilgili çalışmalar ilk kez 1870’li yıllarda yapılmıştır. Köhler’in (1877) fenilmonotiyofosfonik asidinin [PhP(S)(OH)₂] sentezi ile ilgili yapmış olduğu çalışma ilk sentez çalışmasıdır

(Aydın 2007). 20.yüzyılın ortalarına gelindiğinde, bu bileşikler uygulama alanları buldukları için konuyla ilgili çalışmalara ilgi artmıştır.

Ditiyofosfat bileşikleri P_2S_5 'ün çeşitli alkollerle katılma reaksiyonu sonucu elde edilir. Benzer şekilde, ditiyofosfonat bileşikleri de ditiyodifosfetandisülfürlerin çeşitli alkol ve aminler ile katılma reaksiyonu sonucu elde edilir. Ditiyofosfat ve ditiyofosfonatların genel formülleri sırasıyla $[(RO)_2P(S)SH]$ ve $[(R'O)(R)P(S)SH]$ (R ve R': alkil, aril) şeklindedir(Şekil 1). Organoditiyofosfor bileşiklerinin çoğu sıvı veya yağmsı halde bulunurlar. Bazıları da düşük erime noktalı katı maddelerdir. Ditiyofosfonatlardaki -OR grubu yerine -NHR grubu gelirse amidoditiyofosfonat olarak adlandırılırlar. Zwitter iyon karakterinden dolayı hemen hemen amidoditiyofosfonatların hepsi katı halde bulunmaktadır. 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 (Sanchez vd. 2003).

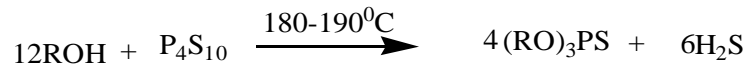
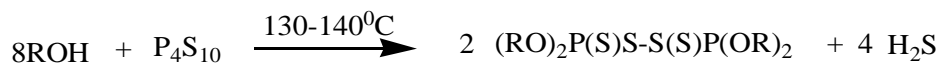
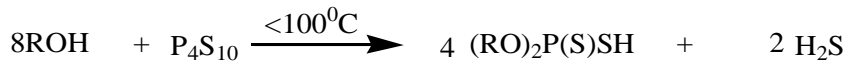
Bu çalışmada, P_2S_5 ve 2,4-bis(4-metoksifenil)-1,3,2,4-ditiyodifosfetan-2,4-disülfür (Lawesson reaktifi) ile çeşitli hidroksi bileşiklerinin (ROH) ve aminlerin (RNH_2) etkileştirilmeleri sonucu O,O ditiyofosfat, O-alkil ditiyofosfonat ve amidoditiyofosfonat bileşikleri sentezlendi. Elde edilen bu bileşikler uygun metal tuzları ile etkileştirilerek Ag(I) ve Au(I) kompleksleri hazırlandı. Bileşiklerin yapıları, element analizi, FT-IR, 1H -, ^{13}C -, ^{31}P -NMR polarimetri ve kütle spektroskopisi teknikleri ile karakterize edildi. 1 ve 2 nolu bileşiğin mutlak yapısı X-ray difraksiyonu yöntemi ile aydınlatıldı.

2. FOSFOR VE KÜKÜRT BİLEŞİKLERİNİN KİMYASI

Fosfor ve kükürt bileşiklerinin tarihi oldukça eskidir. Fosfor ve kükürt bileşikleri ile ilgili ilk çalışma 1740 yılında yapılmıştır ve yapısı A.S. Marggraff tarafından tanımlanmıştır. 1740 yılından beri kimyasal formülleri hatalı bir şekilde kullanılmaktaydı. Fosfor ve kükürt bileşiklerin P_4S 'den başlayarak P_2S_{12} 'e kadar sıralanmaktaydı. Bu kaotik duruma Alfred Stock kadar ısrar edildi. Fosfor ve kükürdün termal reaksiyonunda üç bileşik gözlenmiş ve bileşiklerin P_4S_3 , P_4S_7 ve P_4S_{10} yapılarında olduğu gözlenmiştir (V.Zyl 1998).

2.1 Tetrafosfor Dekasülfür ve Reaksiyonları

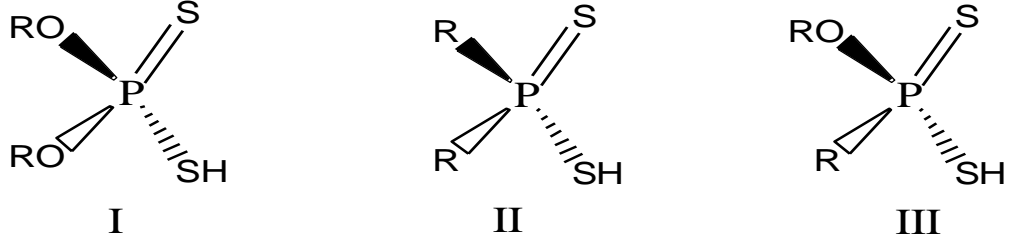
P_4S_{10} bileşiği 1843 yılında, beyaz fosfor ve kükürdün etkeştirilmesi sonucu Berzelius tarafından sentezlenmiştir. Tetrafosfor dekasülfür kötü kokulu sarı-yeşil renkli kristal bir bileşiktir. P_4S_{10} 'un ilk yapısı Mai (1911), Treadwell ve arkadaşları (1935) tarafından önerilmiş, fakat uygun yapı 1954'te Vos ve Wiebenga tarafından bulunmuştur (V.Zyl 1998). P_4S_{10} ile hidrokarbonların farklı ortamlarda gerçekleşen reaksiyonları literatürde geniş bir yer tutmaktadır. Genel formülü $(RP(S)S)_n$ olan ditiyodifosfetan bileşikleri P_4S_{10} ile alifatik veya aromatik hidrokarbonların etkileştirilmesi sonucu meydana gelir. Örneğin sikloheksan ile P_4S_{10} (20:1) oranındaki miktarlarının kayama sıcaklığındaki ürün $(C_6H_{10}P(S)S)_2$ 'dir. Benzer şekilde anisol, ksilen, naftalin gibi aromatik hidrokarbonların P_4S_{10} ile reaksiyonundan farklı ditiyadifosfetan bileşikleri elde edilmiştir. P_4S_{10} ile etanol reaksiyonu 1854'te Kekule tarafından belirlenmiştir. P_4S_{10} ile alkoller arasındaki reaksiyonda sıcaklığın, önemli bir rol oynadığı belirlenmiştir (V.Zyl 1998).



Şekil 2.2. P_4S_{10} ile alkoller arasındaki reaksiyonlar (V.Zyl 1998)

2.2 Adlandırma

Genel olarak organoditiyofosfor bileşikleri 3 grupta incelenir.



Şekil 2.3. Monoprotik Fosfor-1,1-Diyolat Ligangları

I, II ve III asitlerin üç şekilde sınıflandırılabilir. I yapısındaki bileşikler diakil ditiyofosforik asit olarak adlandırılır. II yapısındaki bileşikler diakil veya diaril ditiyofosfinik asit olarak adlandırılır. III yapısına sahip bileşiklere de ditiyofosfonik asit denir.

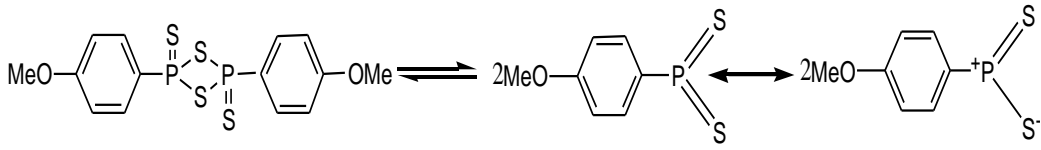
2.3 2,4-bis(metoksifenil)ditiyodifosfetan-disülfürün [Lawesson reaktifi (LR)] Reaksiyonları

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 ferrosenilditiyodifosfetanın 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 ditiyofosfonat $[S_2PR(OR')^-]$ içeren fosfor-1,1-ditiyolat tipi ligantlar çok geniş koordinasyon seçimliliği nedeniyle uzun süre dikkati çeken bileşiklerdir (Haiduc vd. 2006).

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 siklohekseniltiyonofosfin sülfür dimeri olan bir tiyolama reaktifi sentezlemiştir (Fay ve Lankelma 1952, W.Shi, 2007).

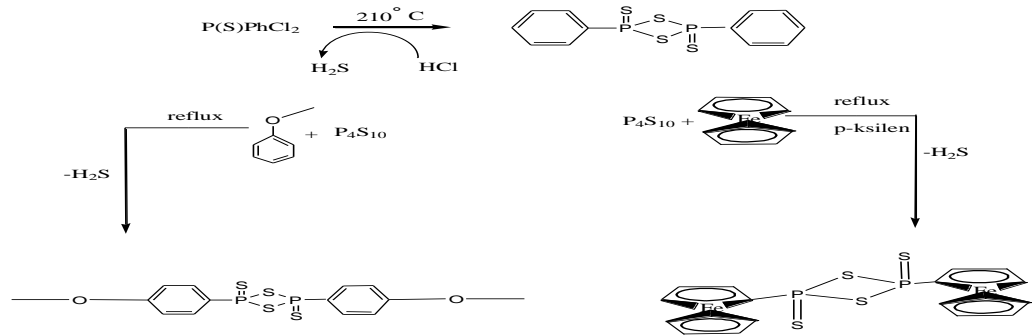
1956'da Lecher, çeşitli aril tiyono sülfürlerin sentezini başardı. 1967'de Hofman ve Schuhmacher benzofenon, tiyo benzofenon, 2,4-bis(4-metoksifenil)-1,3,2,4-ditiyodifosfetan-2,4-disülfür dönüşümünü rapor ettiler (Jesberger *v.d.* 2003). Lawesson ve arkadaşları; anisol ve fosfor pentasülfürün etkileştirilmesi 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.



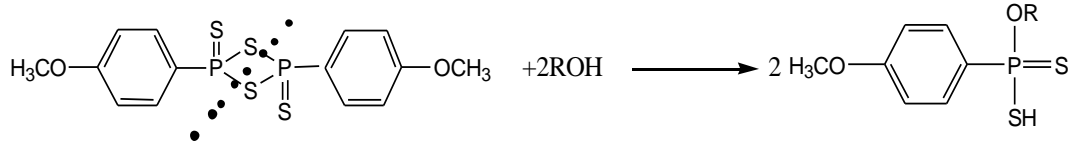
Şekil 2.4. Lawesson reaktifi çözelti içerisindeki denge hali (Aydın 2007).

2,4-Diaril ve 2,4-diferrosenil-1,3-ditiyafosfetan 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-ditiyodifosfetan disülfürün elde edilmesine ilişkin iki yöntem aşağıda özetlenmiştir:



Şekil 2.5. 1,3,2,4-ditiyodifosfetan disülfürün elde yöntemleri (Van Zyl and Fackler 2000)

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



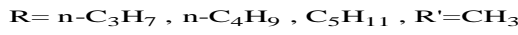
Şekil 2.6. Lawesson reaktifi ile alkoller arasındaki reaksiyon

3. DİTİYOFOSFOR BİLEŞİKLERİNİN ÖNEMİ

Organoditiyofosfor bileşiklerinin ziraat, tıp ve teknolojide kullanım alanları oldukça fazladır. Organoditiyofosfor bileşikleri çeşitli teknolojik alanlarda kullanım alanlarına sahiptir. Motor yağlarında, yağların oksidasyonu önlemek için antioksidan olarak kullanılmaktadır (V.Zyl vd. 2000. Klaman, 1984, Sanchez vd. 2003). Ayrıca, metal cevherlerinden metallerin eldesinde ve yangına karşı dayanıklı malzeme yapımında kullanılmaktadır (V.Zyl vd. 2000). Organofosfor bileşikleri insektisitlerin sinir dokusundaki AChE enzimine bağlandığı ve aktivasyonunu durduğu düşünülmektedir (Hong 1998). Ditiyofosfonat metal komplekslerinin biyoloji ve tıp alanında kullanıldığı ileri sürülmüştür. Organokalay(II) ditiyofosfinat bileşiği tıpta antitümör tedavisinde kullanılmaktadır. Örneğin, difenilditiyofosfinato-Sn(II) kompleksinin bazı *leukaemia* hücrelerine karşı önemli bir aktiviteye sahip oldukları ortaya konulmuştur (Casas, 1999). C. P. Bhasin ve M. L. Desai , ditiyofosfat türevi makrosiklik kurşun (II) komplekslerini sentezlediler ve antimikrobiyal ve antifungal aktivitelerini incelediler. Elde edilen bulgulara göre bileşiklerin antimikrobiyal ve antifungal özelliğe sahiptir (Fizuli 2009).

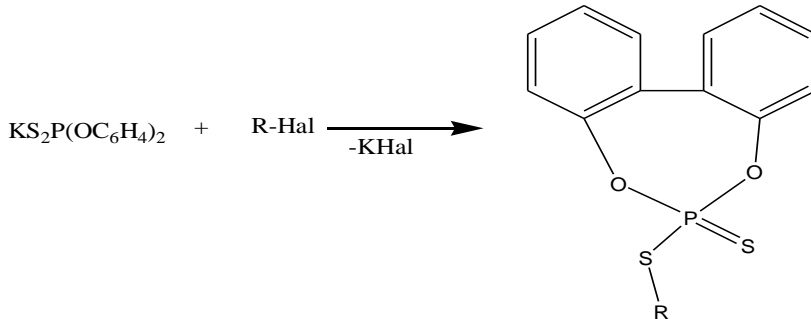
4. DİTİYOFOSFOR BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ

Ditiyodifosfetan disülfürlerin (RPS₂)_n, alkoller ve fenollerle reaksiyonu sonucu yüksek verimle O-alkil ve O-aril ditiyofosfonik asit elde edilebilir (Chupp and Newallis 1962).



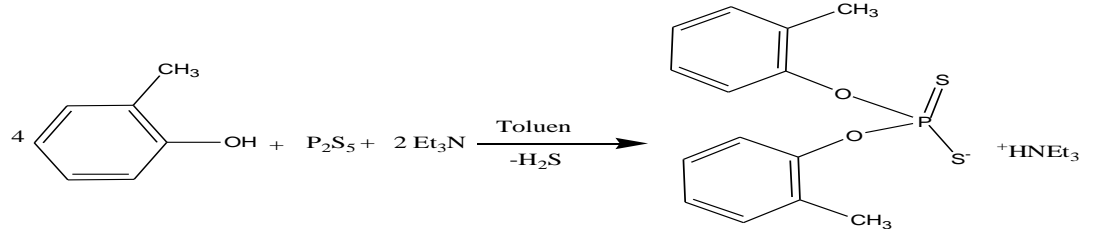
Şekil 4.7. O-alkil ve O-aril ditiyofosfonik asit eldesi (Chupp and Newallis 1962)

Van Der Walt ve arkadaşları, trietilamonyum *O*-3-kolestrol-5-en-3-il(4-metoksifenil)dithiophosphonate elde etmek için Lawesson reaktifi ile kolestrolün kuru toluen ortamındaki reaksiyonu sonucu oluşan ditiyofosfonik asit türevini 0 °C trietilamin ile etkileştirerek trietilamonyumditiyofosfanat tuzunu elde etiler. *O*-3-kolestrol-5-en-3-il(4-metoksifenil)ditiyofosfonat bileşiğinin yapısı X-ışınları kristalografisi ile aydınlatmışlardır. Yapıya ait bazı bağ uzunlukları P-S(2), P-O(1) ve P-C(1); 1.975 (2) Å, 1.617 (4) Å ve 1.807 (6) Å, bazı bağ açıları ise O(2)-P-C(10), O(1)-P-S(1) ve S(2)—P—S(1); 96.7 (2)°, 110.86 (17)° ve 115.52 (11)° dir Francisco Pe'rez-Garcı'a ve arkadaşları, KS₂P(OC₆H₄)₂ ile yeni n-alkilhalojenürün (K, Me, Et ve Pr) reaksiyonu sonucunda n-alkilditiyofosfatları sentezini ve karakterizasyonunu gerçekleştirdiler. (Francisco, 2010)



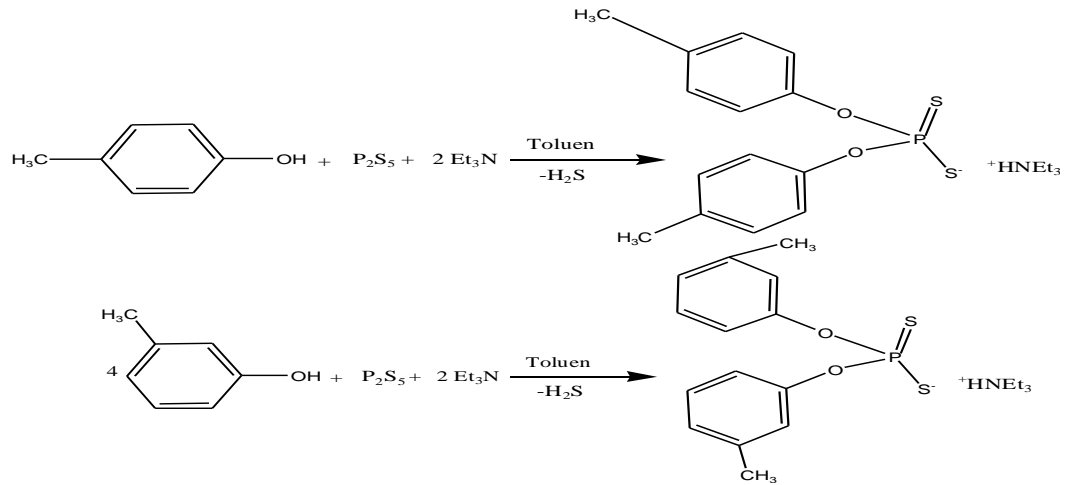
Şekil 4.8. KS₂P(OC₆H₄)₂ ile yeni n-alkilhalojenürün (K, Me, Et ve Pr) reaksiyonu (Francisco, 2010)

J. E. Drake ve arkadaşları, 2005 yılında orto metilfenol ile tetrafosfordekasülür toluen ortamındaki reaksiyonu sonucu elde ettikleri ditiyofosforik asit türevini trietilamin ile muamele ederek trietilamonyum O,O'-di(o-metilfenil)ditiyofosfat izole ettiler. Bileşiğin yapısını X- ışınları difraksiyonu tekniği ile aydınlatıldılar. Bileşiğe ait bazı bağ uzunlukları ve bağ açıları aşağıda verilmiştir. Bağ uzunlukları S(1)-P(1) 1.954(1) Å S(2)-P(1) 1.966(1)Å bağ açıları ise O(1)-P(1)-O(2) 97.07(8)°, S(1)-P(1)-S(2) 118.62(4)°'dir (J. E. Drake v.d. 2005).



Şekil 4.9. orto metilfenol ile tetrafosfordekasülür reaksiyonu (J. E. Drake v.d. 2005)

Bingham ve arkadaşları, (meta-para) metilfenol ile tetrafosfordekasülür toluen ortamındaki reaksiyonu sonucu bazı ditiyofosforik asit türevleri sentezlediler. Ditiyofosforik asitlerin kötü kokmaları sebebi ile sıvı halde saflaştırmak zordur. Bu nedenle tuz haline dönüştürerek saflaştırmak daha kolaydır (Bingham 2006). Yapılan çalışmaya ait reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.

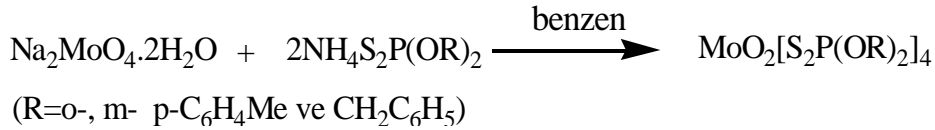
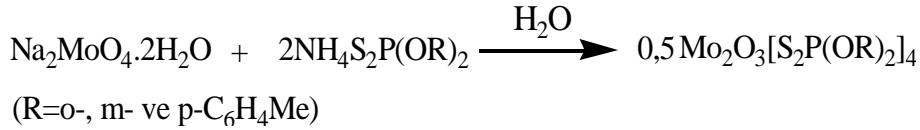


Şekil 4.10. Metilfenol ile tetrafosfordekasülür reaksiyonu (Bingham 2006).

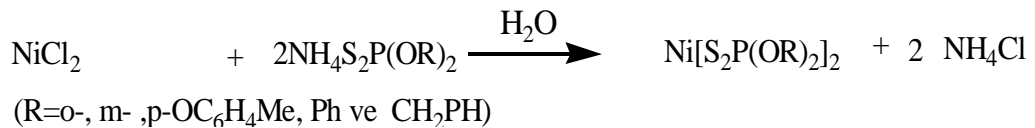
4.1 Ditiyofosfor Bileşiklerinin Kompleksleri

Santana ve arkadaşları, LR ile uygun alkollerini etkileştirerek (4-metoksifenil)-O-alkylditiyofosfonik asitleri sentezledi ve bu asitlerin $[\text{Ni}([\text{12}]aneN_3)_2]$ içeren beş koordinasyonlu Ni(II) iyonunun mono nükleer $[\text{Ni}([\text{12}]aneN_3)\{\text{S}_2\text{P}(\text{p-CH}_3\text{OPh})(\text{OR})\}](\text{PF}_6)$ ditiyofosfonat kompleksini hazırlamışlardır (Santana vd. 2002).

Awwal ve arkadaşları, dinükleer oksomolibden(V) ve dioksomolibden(VI) O,O'-ditolil ditiyofosfat komplekslerinin sentezini aşağıdaki reaksiyonlara göre yaptılar. $\text{Mo}_2\text{O}_3[\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Me-o})_2]_4$, $\text{Mo}_2\text{O}_3[\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Me-m})_2]_4$ ve $\text{MoO}_2[\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Me-p})_2]_2$ yapılarını X-ışınları kristalografisi ile aydınlatmışlardır. $\text{Mo}_2\text{O}_3[\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Me-o})_2]_4$, $\text{Mo}_2\text{O}_3[\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Me-m})_2]_4$ ve $\text{MoO}_2[\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Me-p})_2]_2$ komplekslerine ait bazı bağ uzunlukları S(1)–P(1): 2.005(2), 2.001(3) ve 1.913(2) Å ve bazı açıları S(1)–Mo(1)–S(2): 75.33(4), 74.95(7)⁰ ve 76.32(4)⁰ olarak bulunmuştur (Awwal, 2007).



Bingham ve arkadaşları, amonyum O,O'-diaril(dibenzil) ditiyofosfat ile nikel(II)klorürün sulu ortamdaki reaksiyonu sonucu nikel(II) ditiyofosfat komplekslerini hazırladılar. $\text{Ni}[\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Me-o})_2]_2$, $\text{Ni}[\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Me-m})_2]_2$ ve $\text{Ni}[\text{S}_2\text{P}(\text{OCH}_2\text{Ph})_2]_2$ komplekslerinin yapılarını X-ışınları kristalografisi ile aydınlatmışlardır.

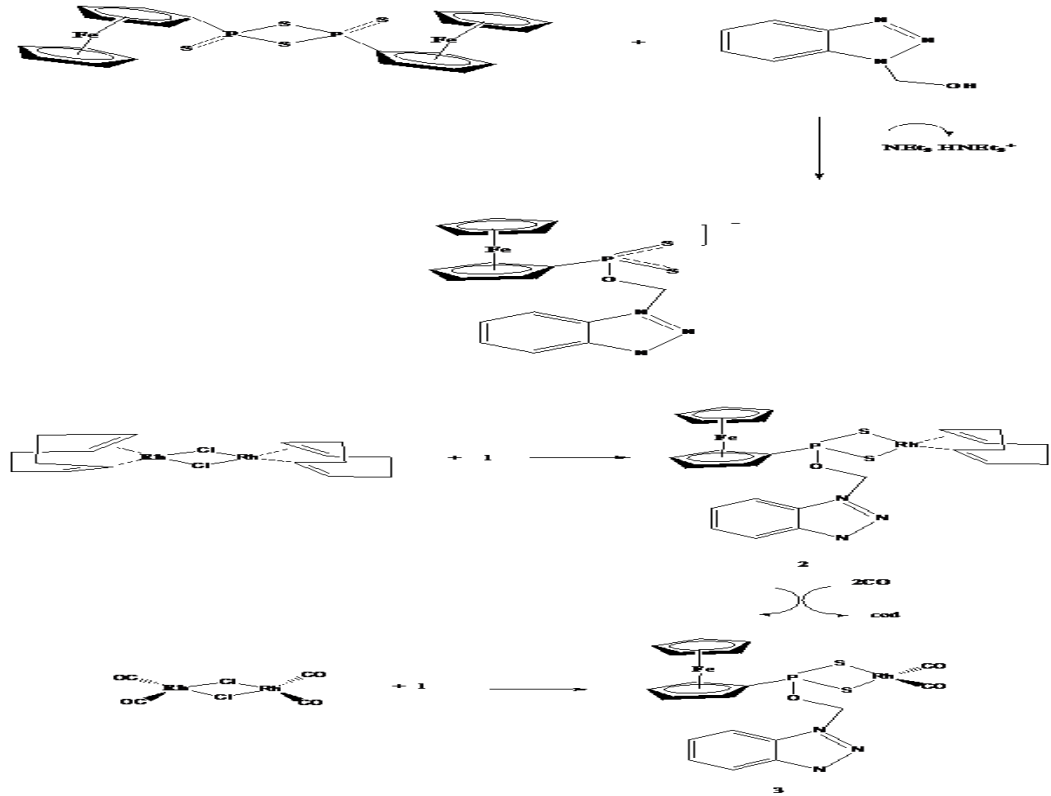


Alberti ve arkadaşları, 4-metoksifenil ditiyofosfonik asidin pirazol tuzunu sentezlediler. Sentezlenen S,S'-donör ligandı dianyonik bir liganttır. Bu ligandın nikel(II) tuzu ile muamelesi sonucu Ni(II)-komplekslerini $[\text{NiL}_2](\text{H}_2\text{pz})_2$, (Hpz=pirazol), ve $[\text{NiL}_2](\text{HNEt}_3)_2$ sentezlediler. Sentezi gerçekleştirilen

komplekslerin yapısını X-ray difraksiyonu ile aydınlatıldılar. İki bileşiğin bağ uzunlukları sırasıyla P-S(1): 2.022(1), 2.032(1) ve P-S(2): 2.019(2), 2.031(1) (Å) olarak ölçülmüştür. Bağ açıları ise S1–Ni–S2: 87.86(3)⁰, 87.66(4)⁰ ve S1–P–S2: 99.48(5)⁰, 98.36(5)⁰ olduğu ölçülmüştür (Alberti vd. 2006).

Bajia ve arkadaşları, CoCl₂(C₅H₅N) ile amonyum bis(O,O'-benzil)ditiyofosfatın metanol ortamındaki reaksiyonu sonucu [Co{S₂P(R)₂}₂(C₅H₅N)]₂ (R=0, m, p - OC₆H₄Me, CH₂Ph) kompleksleri hazırladılar.(Bajia, 2007)

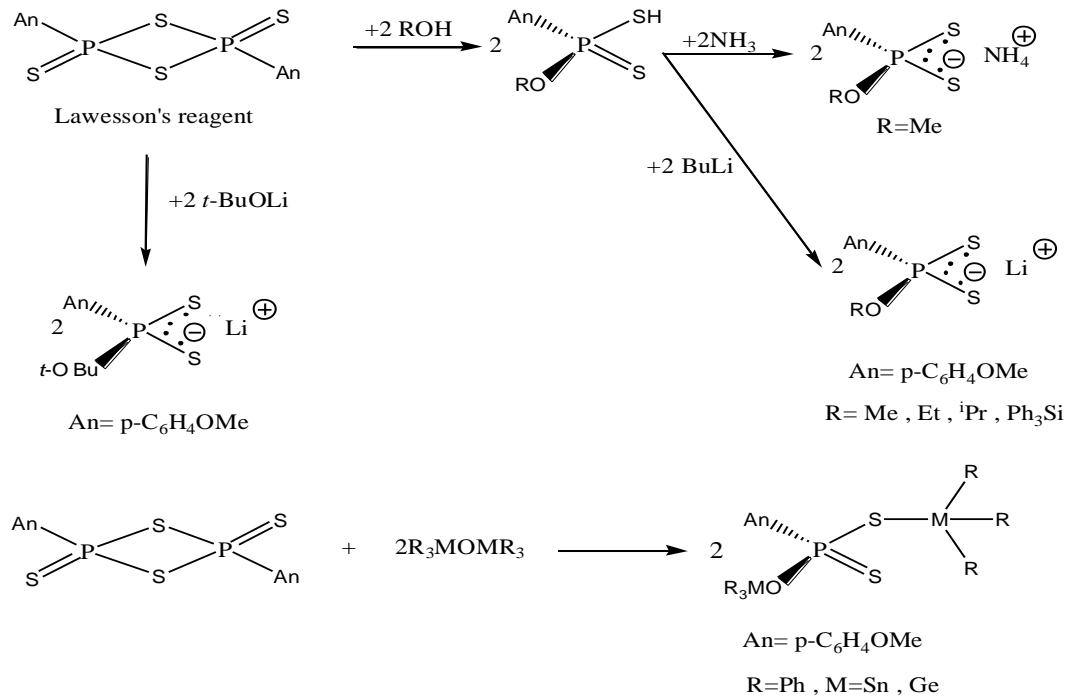
Thomas ve arkadaşları, ferrosenilditiyodifosfetan ile hidrosimetilbenzotriazolü THF ortamında etkileştirerek ferrosenilditiyofosfonat bileşiğini sentezlediler. Daha sonra Et₃N ile muamele ederek katı haldeki tuzunu hazırladılar. İzole ettikleri ligandla diklormetan ortamında Rh(I) kompleksini, kloroform ortamında ferrosenilditiyofosfonatların Ni(II) komplekslerinin sentezini ve kristal yapılarını araştırmışlardır. Bu çalışmada sentezledikleri komplekslere ilişkin reaksiyonlar aşağıda verilmiştir (Thomas 2001).



Şekil 4.11. Ferrosenilditiyodifosfetan ile hidrosimetilbenzotriazolü reaksiyonu ve komplekslerini hazırlanması (Thomas 2001).

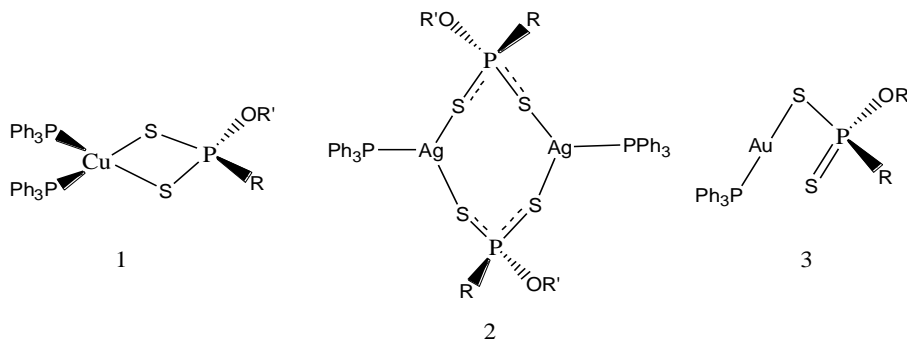
Alphia ve arkadaşları, ditiyodifosfetan disülfürlerin dietilenglikol ile benzen ortamındaki reaksiyonu sonucu bis(ditiyofosfonat) bileşiklerini sentezlediler. İzole edilen bu bileşikler Co(II)- , Ni(II)- ve Cd(II) tuzları ile alkol-su ortamındaki reaksiyonları sonucu uygun metal kompleksleri hazırlandı (Alphia vd. 2008).

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



Şekil 4.12. Ditiyofosfonat hazırlanmadı ve organo kalay ve organo germanyum kompleksleri ait reaksiyon şeması (M.Fild vd. 2007).

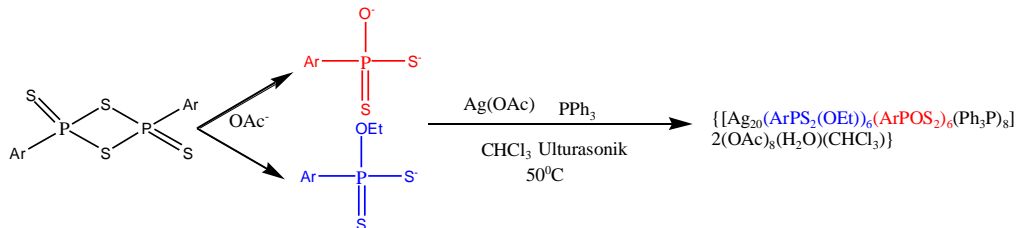
Haiduc ve arkadaşları, (O-metil)-p-etoksifenil ditiyofosfonatın bakır(I), gümüş(I) ve altın(I)'in trifenilfosfin komplekslerini hazırladılar, X-ışınları kristalografisi yöntemi ile yapılarını aydınlatmışlardır. Bu komplekslerden bakır(I) kompleksinin monomer yapıda olduğu, gümüş(I) komplekslerinin dimer yapıda bulunduğunu, altın(I) komplekslerinin ise monomerik ve doğrusal yapıya sahip olduğunu gözlemlediler (Haiduc vd. 2006).



R=p-EtOC₆H₄, R'=Me, Et, iso-Pr

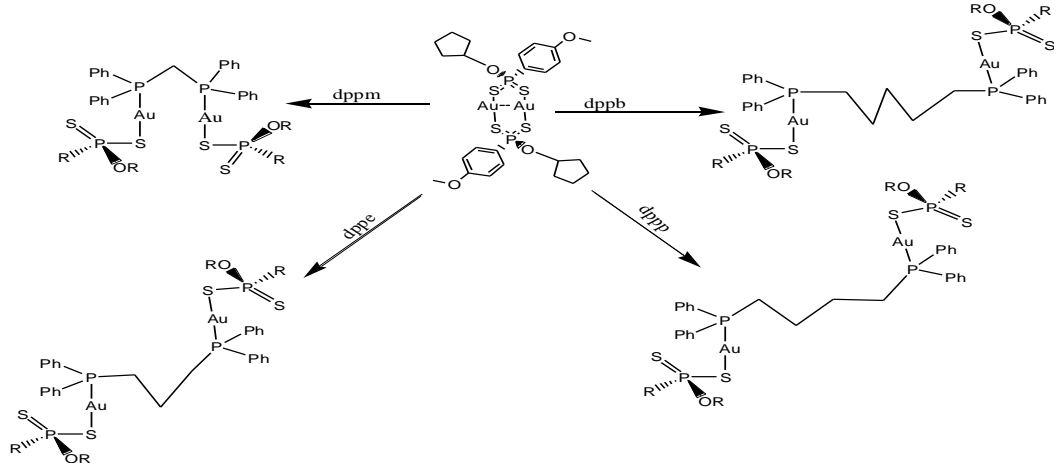
Nag ve arkadaşları, amonyum ditiyofosfat türevleri ile gümüş nitratin sulu ortamındaki reaksiyonu sonucu [Ag(S₂P(OR)₂)] ve [Ag(S₂P(-OGO-))] (R=Prⁿ, G=CMe₂CH₂CHMe-, -CH₂CMe₂CH₂-, -CMe₂CMe₂- ve -CH₂CH₂CHMe-) komplekslerini izole etiler. Oluşan gümüş komplekslerini 2,2'-bipiridin ve trifenilfosfin ile 1:1 oranında diklorometan ortamında etkileştirerek yeni kompleksleri sentezlediler. Sentezini gerçekleştirdikleri [Ag{S₂POCH₂CMe₂CH₂O)-PPh₃]₂ · 2H₂O kompleksinin yapısını X-ray difraksiyonu ile aydınlatıldılar (Nag 2007).

Sun ve arkadaşları, Lawesson reaktif ile gümüş asetat ve trifenil fosfin reaksiyonu sonucunda Ag₂₀ yapısına sahip {[Ag₂₀(ArP(OEt)S₂)₆(ArPOS₂)₆(Ph₃P)₈] · 2(OAc) · 8(H₂O) · (CHCl₃)} kompleksini hazırladılar. Bu kompleksin yapısını X-ray difraksiyonu ile aydınlatıldılar (Sun, 2010).



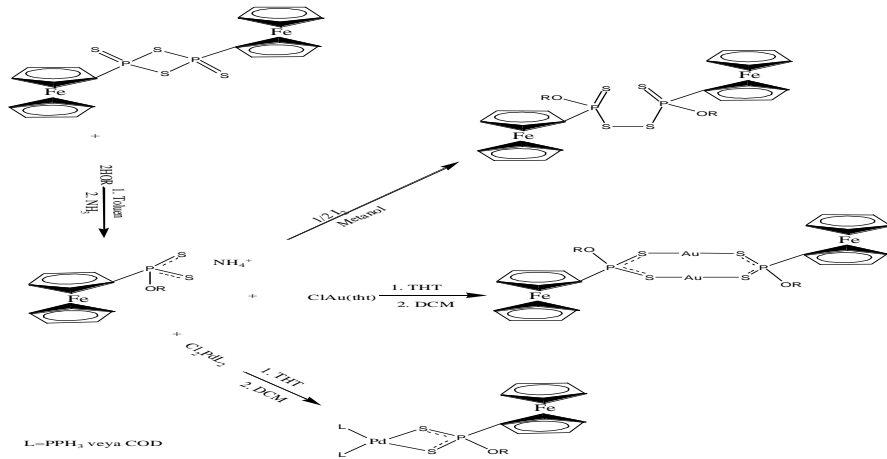
Maspero ve arkadaşları, dinükleer altın(I)ditiyofosfonat komplekslerini sentezlediler daha sonra fosfinlerle [Ph₃P ve Ph₂P-(CH₂)_n-PPh₂ (n =1-4)] reaksiyonları incelediler. Dinükleer altın(I)ditiyofosfonatı bileşiğin CDCl₃ çözeltisindeki ³¹P{¹H}NMR spektrumunda 102,8 ve 100,9 ppm'de (1:1,5) iki pik

gözlenmiştir. Bu piklerin çözelti içinde asimetrik ve simetrik izomerin olduğunu göstermektedir. 293K'deki katı hale ait $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumunda ise 94,00 ppm'de bir pik gözlenmiştir (Maspero, 2003).



Şekil 4.13. Dinükleer altın(I)ditiyofosfonat fosfinler olan reaksiyon şeması (Maspero, 2003)

Pieterse, çeşitli hidroksi bileşiklerini ditiyofosfetan disülfürlerle etkileştirerek bazı ditiyofosfonik asit türevlerini hazırladı. İzole ettiği ditiyofosfonik asitlerini NH_3 gazı ile etkileştirerek amonyum tuzlarına dönüştürdü. Bu tuzları metanolde çözüp I_2 etkileştirdiğinde oksidasyon ürünlerini elde etti. Sentezlenen ligantlarla Palladyum(II) ve Altın(I) komplekslerini aşağıdaki reaksiyon göre hazırladı (Pieterse, 2009).



Şekil 4.14. Hidroksi bileşiklerin ditiyofosfetan disülfürlerle reaksiyonları ve Palladyum(II) ve Altın(I) komplekslerini hazırlanması ait şema (Pieterse, 2009)

5. MATERYAL VE YÖNTEM

5.1 Kullanılan kimyasal maddeler ve çözücüler

Bu çalışmada kullanılan Lawesson reaktifi, (R)-1-[3,5-Bis(triflorometil)fenil]etanol, (S)-(-)-1-(2-naftil)etanol, (1S,2S,5S)-(-)-meritanol, (1R)-(-)-meritenol, diasetone-D-glukoz, 1,2:5,6-Di-O-sikloheksan- α -D-glukofuranoz, (R)-(+)-1-(4-florfenil)etilamin, (R)-(-)-1-sikloheksilettilamin, (1S,2S)-(+)-Benziloksisiklopentilamin, *t*-bütilamin, trietilamin, AgNO₃ ticari ambalajlarından kullanıldı.

Benzen, toluen, kloroform, tetrahidrofuran (THF), diklorometan, aseton, dietil eter, ve n-hekzan destilledikten sonra kullanıldı.

5.2 Kullanılan cihazlar

Erime noktası cihazı :

Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları Electrothermal Erime Noktası Tayin Cihazı kullanılarak ölçüldü. (Pamukkale Üniversitesi)

İnfrared spektrometresi:

İnfrared spektrumları, Mattson-1000 FT-IR spektrofotometresi kullanılarak 4000–400 cm⁻¹ aralığında kaydedildi. (Pamukkale Üniversitesi)

Element analizi cihazı :

Elementar Analysensysteme GmbH varioMICRO CHNS cihazı kullanılarak yapıldı. (Orta Doğu Teknik Üniversitesi)

Nükleer magnetik rezonans spektrometresi:

NMR spektrumları (1H, 13C ve 31P) Bruker Ultra Shield Plus, Ultra long hold time 400MHz NMR Spektrometresi (CDCl₃, DMSO-d₆ ortamlarında) kaydedildi. (Fatih Üniversitesi)

Kütle spektrometresi:

Bruker Daltonics Maldi-Tof cihazında yapılmıştır. (Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü)

Polarimetri:

Optikçe çevirme açıları ADP 440+ Polarimeter cihazı kullanılarak ölçüldü.
(Adnan Menderes üniversitesi)

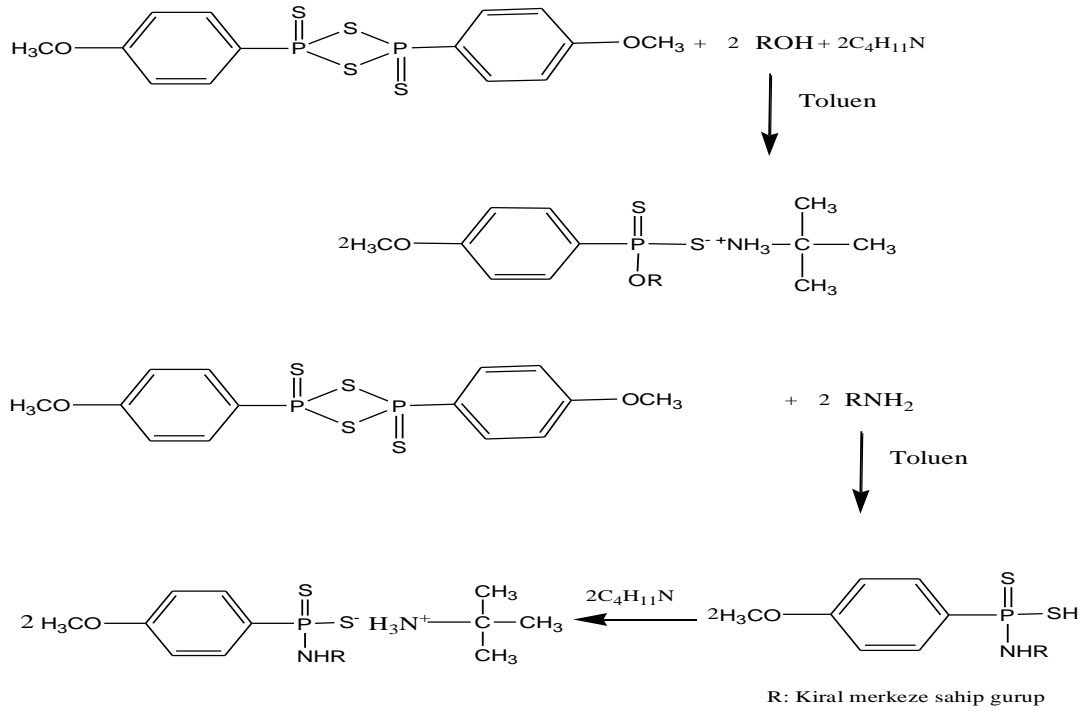
X-Işımları Kristalografisi:

Bruker Kappa APEXII CCD area detector diffractometer (Anadolu Üniversitesi)

5.3 DENEYSEL YÖNTEM

Ditiyofosfonik asitlerin sentezi

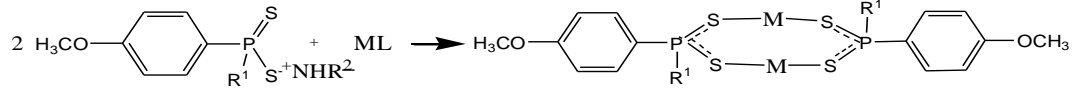
2,4-bis(4-metoksifenil)-1,3,2,4-dityodifosfetan-2,4-disülfürün (Lawesson reaktifi) kiral hidroksi bileşikleri veya aminlerle toluen ortamında etkileştirilmesi sonucu kiral ditiyofosfonik asit mono esterleri elde edildi. Bu asitlerin O-alkil veya O-aril türevleri t-bütül amin veya trietlamin ile etkileştirilerek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



Şekil 6.15. Ditiyofosfonik asitlerin sentezi genel şema

Ditiyofosfonik asit komplekslerinin sentezi

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

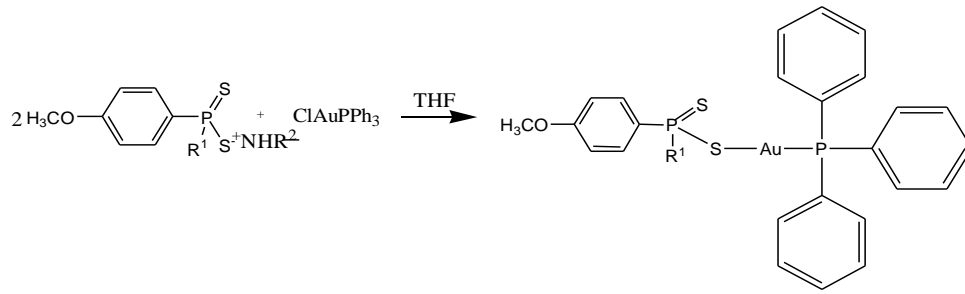


$\text{R}^1 = \text{OR}, \text{NHR}$ (R=kiral merkez sahip)

$\text{R}^2 = \text{t-butilamin}, \text{trietylamin}$

$\text{M} = \text{Ag}^+, \text{Au}^+$

$\text{L} = \text{NO}_3^-, \text{tetrahidrotiyofen}(\text{tht})$



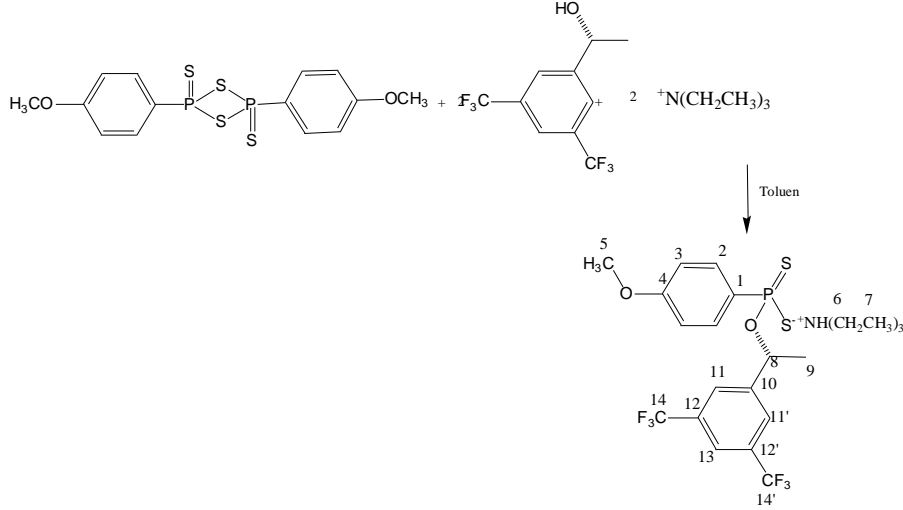
$\text{R}^1 = \text{OR}, \text{NHR}$ (R=kiral merkez sahip)

$\text{R}^2 = \text{t-butilamin}, \text{trietylamin}$

Şekil 5.16. Ditiyofosfonik asit komplekslerinin sentezi genel şeması

6. SENTEZ VE KARAKTERİZASYON

6.1 Trietilamonyum-(R)-O-1-[3,5-Bis(triflorometil)fenil]etil-4-metoksifenil ditiyofosfonatın Sentezi ve Karakterize Edilmesi(1)



Şekil 6.17. (1) nolu bileşiğin reaksiyonu

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 toluen ilave edildi. Bu karışıma 0,63 g (2,4693 mmol) (R)-1-[3,5-Bis(triflormetil)fenil]etanol ilave edilerek katı madde tamamen bitinceye kadar ısıtıldı. Renksiz bir çözelti oluştu. Çözelti soğutulduktan sonra süzüldü ve -20 °C'de 2 saat bekletildi. Oluşan ditiyofosfonik asit üzerine trietilamin (0,34 mL, 2,4693 mmol) ilave edildi. Bir süre bekletildikten sonra çözücü vakum ile uzaklaştırıldı. Oluşan katı dietileter ortamında çözüldü ve kristallendirildi. İzole edilen kristaller açık havada kurutuldu. **Verim:**0,94 g (% 67) **E.N:**75-77 °C. **Element Analizi:**C₂₃H₃₀NO₂PS₂F₆(%) Hesaplanan C:49,19; H:5,38; N:2,49; S:11,42; Bulunan:C:49,36; H:6,32; N:2,92; S:11,41. **IR(cm⁻¹):** 648 (ν_{asym} PS₂) ve 558(ν_{sym} PS₂) (Şekil 18). **¹H-NMR** (CDCl₃): δ =9,84(br, s, H, NH) 7,9(dd, 2H, arom., ³J_{P,H} = 13,79 Hz ³J_{H,H} = 8,83 Hz), 7,66(s, 2H, arom.),7,55(s, H, arom.), 6,7(dd, 2H, arom., ⁴J_{P,H} =2,68 Hz, ³J_{H,H} =8,97Hz), 5,5(m, 1H, -O-CH-³J_{P,H} = 13,16 Hz ²J_{H,H} =6,57Hz), 3,7(s, 3H, -OCH₃), 3,15(m, 6H, 3x-N-CH₂), 1,40(d, 3H, -CH₃), 1,34(t, 9H, 3xCH₃), (Şekil 19). **¹³C-NMR** (CDCl₃): δ =161,03(d, C₄, ⁴J_{P,C} =2,95 Hz), 146,73(d, C₁₀, ³J_{P,C} =3,55 Hz) 134,45(d, C₁, ¹J_{P,C} =109,96 Hz), 132,09(d, C₂, ²J_{P,C} =13,61Hz), 130,93(q, C_{12,12'}, ²J_{F,C} =32,99 Hz), 126,77(s, C_{11,11'})

123,44(d, $C_{14,14}$, $^1J_{F,C} = 272,54$), 120,66(d, C_{13} , $^3J_{F,C} = 3,86$), 112,63(d, C_3 , $^3J_{P,C} = 14,96$ Hz), 72,31(d, C_8 , $^2J_{P,C} = 7,36$), 55,19(s, C_5), 46,00(s, C_6) 24,51(d, C_9 , $^3J_{P,C} = 4,87$ Hz), 8,46(s, C_7) (Şekil 20). ^{31}P -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 107,10$ (Şekil 21).

Bu bileşiğin çevirme açısı aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$[\alpha]_{589}^{25} = \frac{a \times 100}{L \times C}$$

a: okunan çevirme açısı

L: Tüp uzunluğu (dm)

C: g/100mL

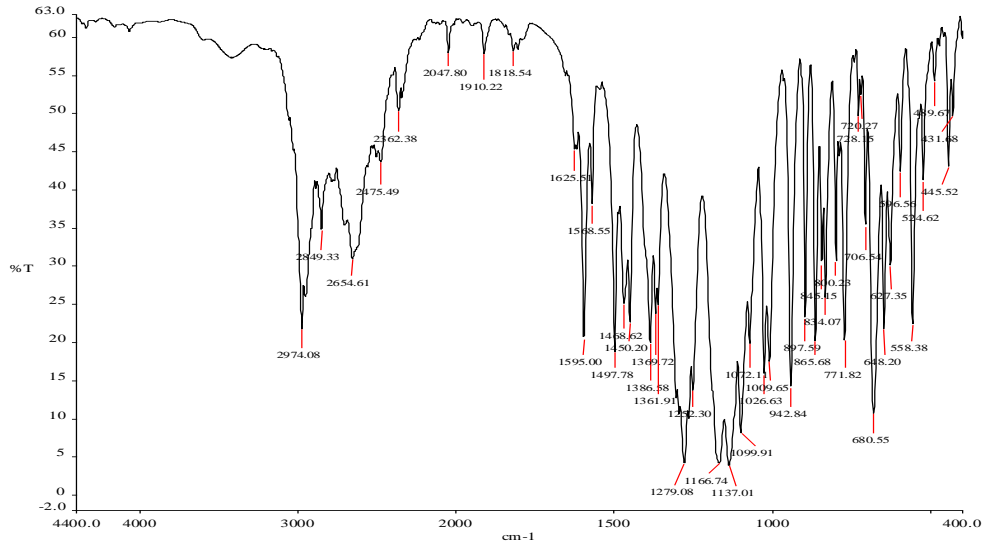
a: 0,01

L: 1 dm

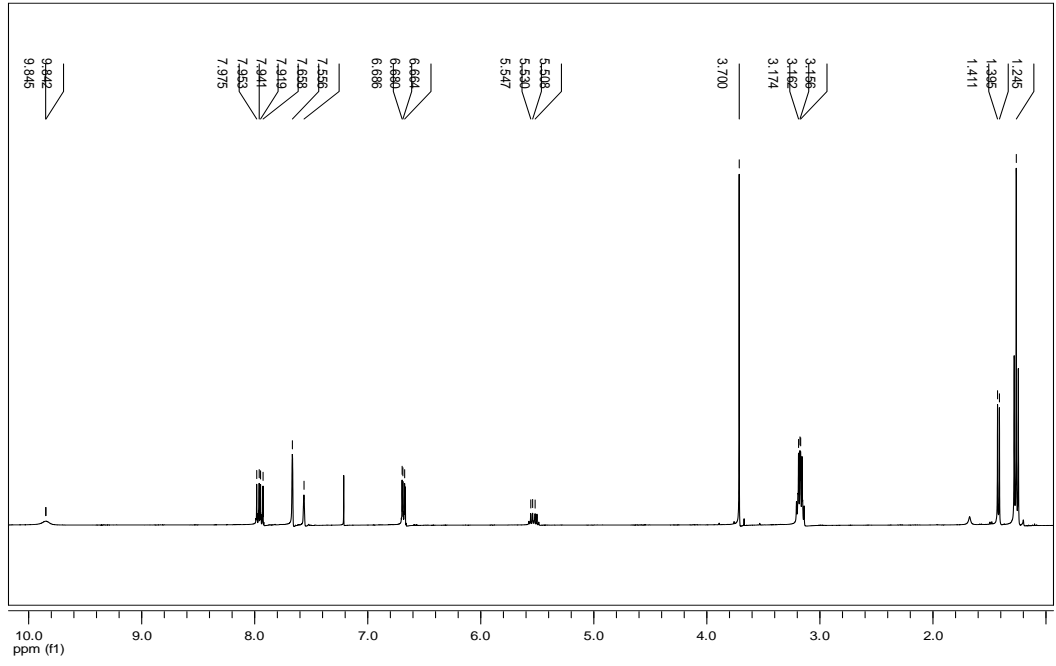
C: 0,064 g/100mL

$$[\alpha]_{589}^{25} = 0,01 \times 100 / 1 \text{ dm} \times 0,064, [\alpha]_{589}^{25} = +15,62^0 (c=0,064 \text{ g/100mL THF}),$$

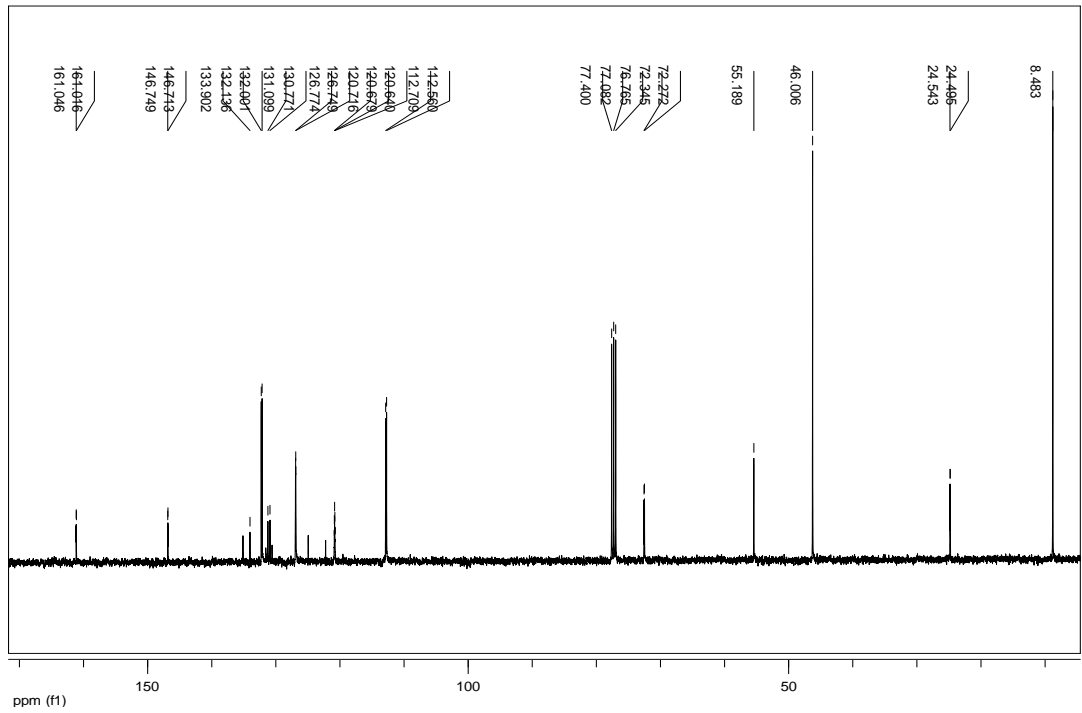
Bileşiğin yapısı element analizi, NMR (1H -, ^{13}C -, ^{31}P -) x-ışınları kristalografisi tekniği ve optik çevirme açısı ile doğrulanmıştır.



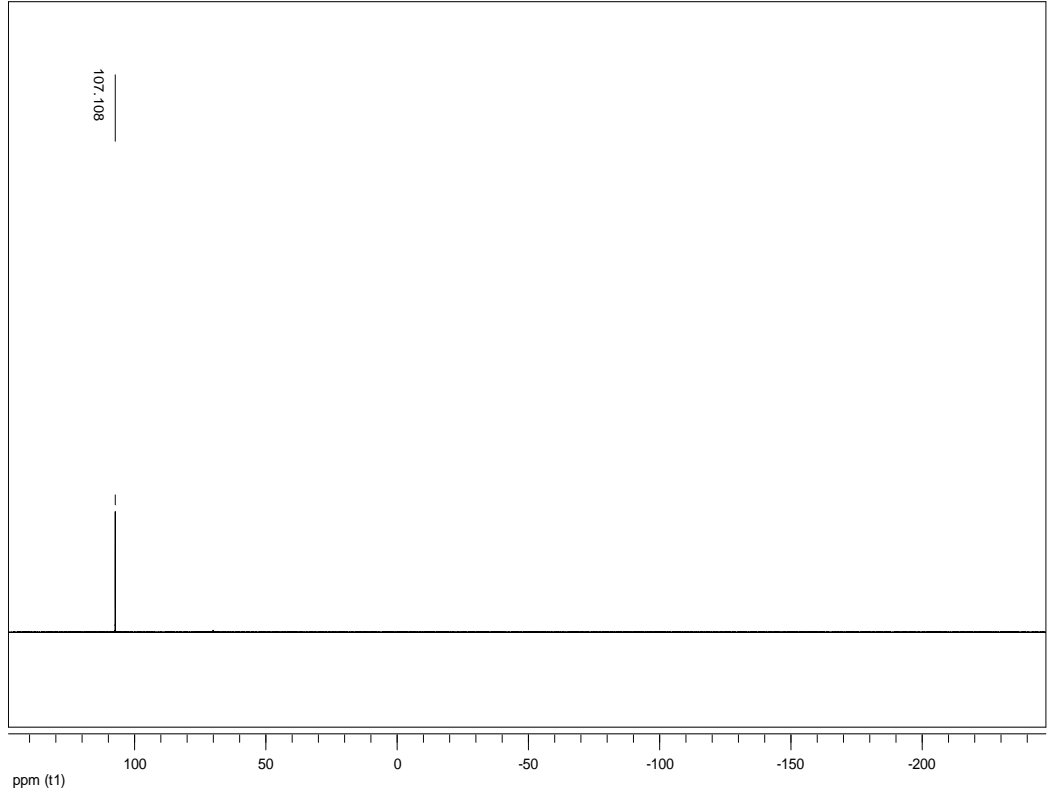
Şekil 6.18. (1) Bileşiğinin IR spektrumu



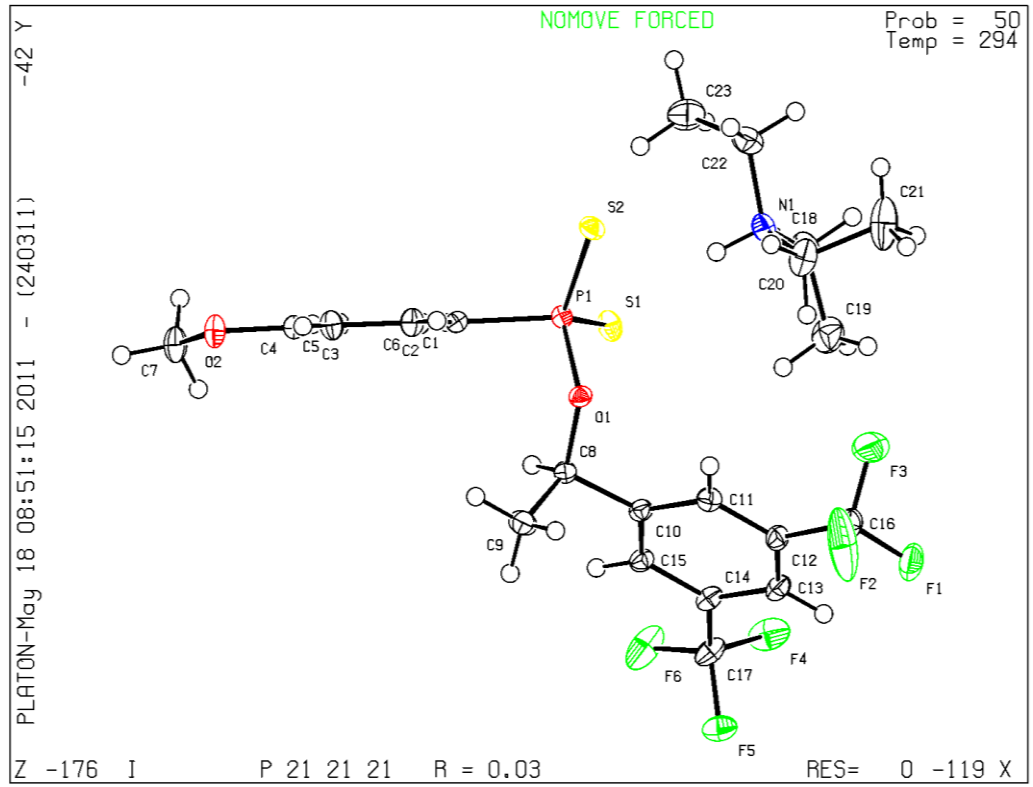
Şekil 6.19. (1) Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



Şekil 6.20. (1) Bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu



Şekil 21. (1) Bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu



Şekil 6.22. (1) Nolu Bileşiğin Ortep Diyagramı

Tablo 6.1. (1) nolu bileşğin tek kristal verileri

Empirical formula	C ₂₃ H ₃₀ F ₆ NO ₂ PS ₂
Colour/shape	colorless / block
Formula weight	561,59
Temperature (K)	100(2)
Radiation used, graphite monochromator	MoK _α (λ = 0,71073 Å)
Crystal system	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Space group	Orthorhombic
a, b, c (Å)	8,3691(3), 11,9653(4), 26,5608(6)
α, β, γ (°)	90,00, 90,00, 90,00
V (Å ³)	2659,77(14)
Z	4
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	0,323
D _{calc} (Mg m ⁻³)	1,402
Max, Crystal dimen, (mm)	0,28 × 0,32 × 0,49
θ	
Reflections measured	6646
Range of h, k, l	-11 < h < 11; -15 < k < 15; -35 < l < 35
Diffractometer/scan	Bruker Kappa APEXII / φ and ω
Number of reflections with I > 2 σ(I)	6267
Corrections applied	Lorentz-polarization
Computer programs	SHELXS97 SHELXL97ORTEP-3
Source of atomic scattering factor	Int, Table for X-ray Cryst, Vol, IV, 1974
Structure solution	Direct methods
Treatment of hydrogen atoms	Geometric calculation & Difference
No, of parameters var,	321
GOF	1,030
R = F _o - F _c / F _o	0,0271
R _w	0,0634
(Δ/ρ) max (eÅ ⁻³)	0,354
(Δ/ρ) min (eÅ ⁻³)	-0,277

Tablo 6.2. (1) nolu bileşimin bağ uzunlukları

atom	bağ-uzun(Å)	atom	bağ-uzun(Å)
S1-P1	1.9781(5)	C8-H8	0.9800
S2-P1	1.9677(5)	C9-H9A	0.9600
P1-O1	1.6353(10)	C9-H9B	0.9600
P1-C1	1.8156(15)	C9-H9C	0.9600
F1-C16	1.325(2)	C10-C11	1.388(2)
F2-C16	1.319(2)	C10-C15	1.394(2)
F3-C16	1.333(2)	C11-C12	1.390(2)
F4-C17	1.3423(19)	C11-H11	0.9300
F5-C17	1.3446(18)	C12-C13	1.383(2)
F6-C17	1.328(2)	C12-C16	1.498(2)
O1-C8	1.4399(17)	C13-H13	0.9300
O2-C4	1.3633(18)	C14-C13	1.397(2)
O2-C7	1.4284(19)	C14-C17	1.496(2)
N1-C18	1.509(2)	C15-C14	1.382(2)
N1-C20	1.509(2)	C15-H15	0.9300
N1-C22	1.496(2)	C18-H18A	0.9700
N1-H1	0.9100	C18-H18B	0.9700
C1-C2	1.400(2)	C19-C18	1.503(3)
C2-C3	1.383(2)	C19-H19A	0.9600
C2-H2	0.9300	C19-H19B	0.9600
C3-H3	0.9300	C19-H19C	0.9600
C4-C3	1.397(2)	C20-C21	1.517(3)
C4-C5	1.391(2)	C20-H20B	0.9700
C5-C6	1.393(2)	C20-H20A	0.9700
C5-H5	0.9300	C21-H21A	0.9600
C6-C1	1.390(2)	C21-H21B	0.9600
C6-H6	0.9300	C21-H21C	0.9600
C7-H7A	0.9300	C22-H22B	0.9700
C7-H7B	0.9300	C22-H22A	0.9700
C7-H7C	0.9600	C23-C22	1.508(3)
C8-C9	1.523(2)	C23-H23A	0.9600
C8-C10	1.511(2)	C23-H23B	0.9600
		C23-H23C	0.9600

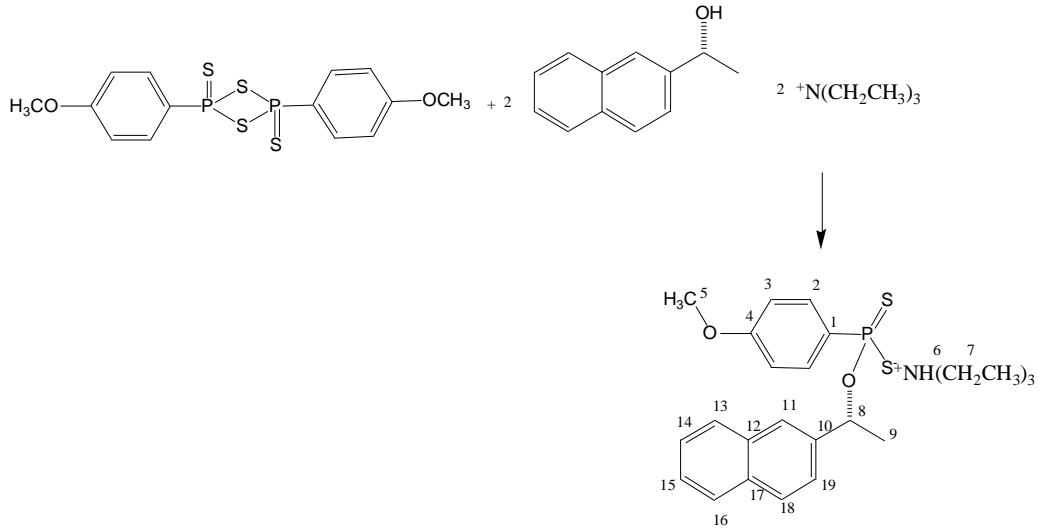
Tablo 6.3. (1) nolu bileşimin bağ açıları

atom	bağ açısı	atom	bağ açısı
S2-P1-S1	118.90(2)	C13-C12-C16	120.39(14)
O1-P1-S1	110.26(4)	C12-C13-C14	118.40(14)
O1-P1-S2	104.74(4)	C12-C13-H13	120.8
O1-P1-C1	101.61(6)	C14-C13-H13	120.8

C1-P1-S1	109.60(5)	C13-C14-C17	118.89(14)
C1-P1-S2	110.26(5)	C15-C14-C13	120.94(14)
C8-O1-P1	117.79(9)	C15-C14-C17	120.17(14)
C4-O2-C7	116.34(12)	C10-C15-H15	119.8
C18-N1-H1	106.5	C14-C15-C10	120.41(14)
C20-N1-C18	113.71(13)	C14-C15-H15	119.8
C20-N1-H1	106.5	F1-C16-F3	104.93(14)
C22-N1-C18	111.48(12)	F1-C16-C12	113.32(14)
C22-N1-C20	111.59(14)	F2-C16-F1	106.69(15)
C22-N1-H1	106.5	F2-C16-F3	106.67(16)
C6-C1-C2	118.14(13)	F2-C16-C12	112.57(14)
C6-C1-P1	123.45(11)	F3-C16-C12	112.10(13)
C2-C1-P1	118.38(11)	F4-C17-F5	105.41(12)
C1-C2-H2	119.5	F4-C17-C14	111.56(14)
C3-C2-C1	120.99(14)	F5-C17-C14	112.48(13)
C3-C2-H2	119.5	F6-C17-F4	107.23(14)
C2-C3-C4	119.89(14)	F6-C17-F5	106.63(14)
C2-C3-H3	120.1	F6-C17-C14	113.06(13)
C4-C3-H3	120.1	N1-C18-H18	108.8
O2-C4-C3	115.10(13)	N1-C18-H18	108.8
O2-C4-C5	124.74(14)	C19-C18-N1	113.88(2)
C5-C4-C3	120.15(14)	C19-C18-H18A	108.8
C4-C5-C6	118.96(14)	C19-C18-H18B	108.8
C4-C5-H5	120.5	H18A-C18-H18	107.7
C6-C5-H5	120.5	C18-C19-H19A	109.5
C1-C6-C5	121.84(13)	C18-C19-H19B	109.5
C1-C6-H6	119.1	C18-C19-H19C	109.5
C5-C6-H6	119.1	H19A-C19-H19B	109.5
O2-C7-H7A	109.5	H19A-C19-H19C	109.5
O2-C7-H7B	109.5	H19B-C19-H19C	109.5
O2-C7-H7C	109.5	N1-C20-C21	113.96(2)
H7A-C7-H7B	109.5	N1-C20-H20B	108.8
H7A-C7-H7C	109.5	N1-C20-H20A	108.8
H7B-C7-H7C	109.5	C21-C20-H20A	108.8
O1-C8-C10	109.5	C21-C20-H20B	108.8
O1-C8-C9	107.52(12)	H20B-C20-H20A	107.7
O1-C8-H8	109.3	C20-C21-H21A	109.5
C10-C8-C9	111.34(12)	C20-C21-H21B	109.5
C10-C8-H8	109.3	C20-C21-H21C	109.5
C9-C8-H8	109.3	H21A-C21-H21B	109.5
C8-C9-H9A	109.5	H21A-C21-H21C	109.5
C8-C9-H9B	109.5	H21B-C21-H21C	109.5
C8-C9-H9C	109.5	N1-C22-C23	112.14(2)

H9A-C9-H9B	109.5	N1-C22-H22B	109.2
H9A-C9-H9C	109.5	N1-C22-H22A	109.2
H9B-C9-H9C	109.5	C23-C22-H22B	109.2
C11-C10-C8	121.79(13)	C23-C22-H22A	109.2
C11-C10-C15	118.82(14)	H22B-C22-H22A	107.9
C15-C10-C8	119.35(13)	C22-C23-H23A	109.5
C10-C11-C12	120.46(15)	C22-C23-H23B	109.5
C10-C11-H11	119.8	C22-C23-H23C	109.5
C12-C11-H11	119.8	H23A-C23-H23B	109.5
C11-C12-C16	118.64(15)	H23A-C23-H23C	109.5
C13-C12-C11	120.96(14)	H23B-C23-H23C	109.5

6.2 Trietilamonyum-(S)-(-)-2-O-naftiletil-4-metoksifenil ditiyofosfatın Sentezi ve Karakterize Edilmesi (2)

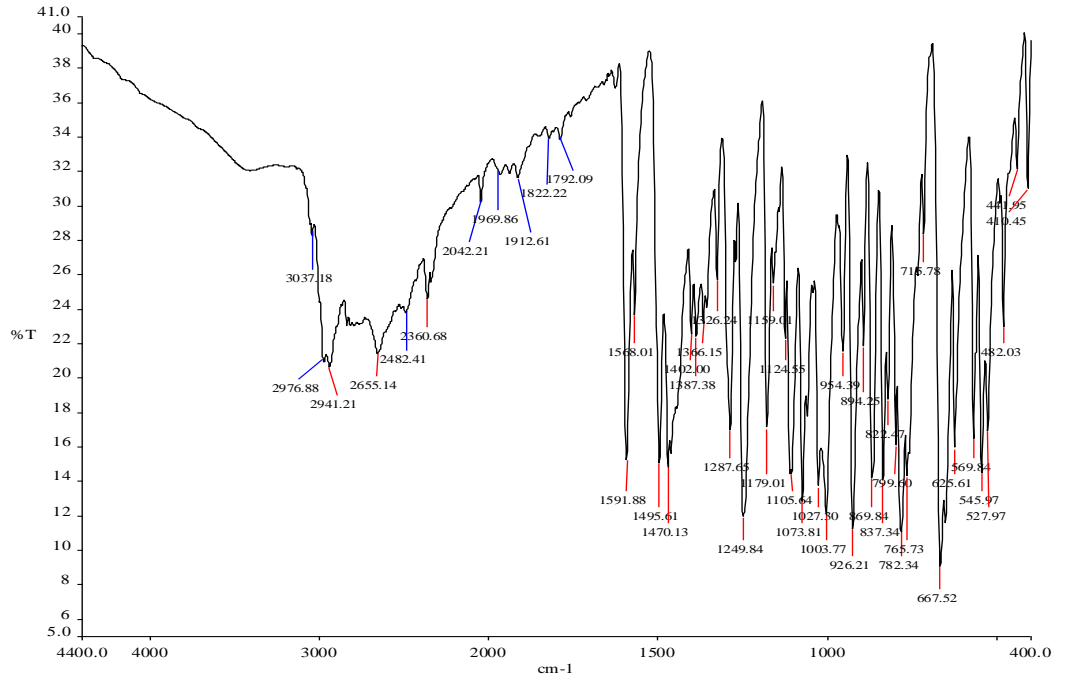


Şekil 6.23. (2) nolu bileşiğin reaksiyonu

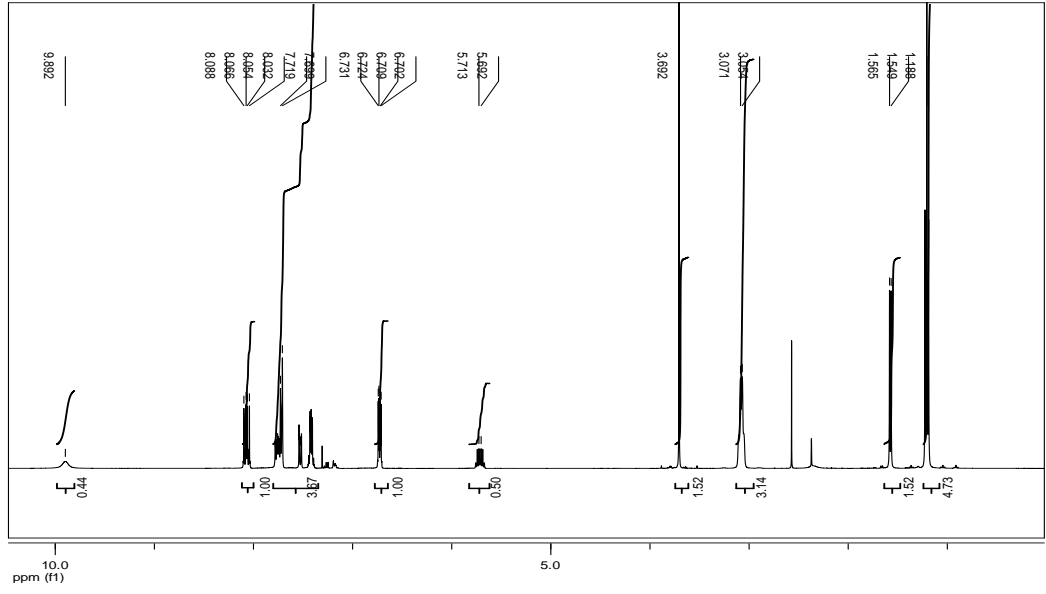
Geri soğutucu takılmış bir balona 0,5 g (1,2346 mmol) 2,4-bis(4-metoksifenil)-1,3,2,4-ditiyodifosfetan-2,4-disülfür (Lawesson reaktifi) konulduktan sonra üzerine 20 mL toluen ilave edildi. Bu karışıma (S)-(-)metil-2-naftalenemetanol (0,42 g, 2,4693 mmol)ilave edilerek katı madde tamamen bitinceye kadar ısıtıldı. Renksiz bir çözelti oluştu. Çözelti soğutulduktan sonra süzüldü ve -20 °C'de 2 saat bekletildi. Oluşan ditiyofosfonik asit üzerine trietilamin (0.34 mL, 2,4693 mmol) ilave edildi. Bir süre bekletildikten sonra çözücü vakum ile uzaklaştırıldı. Oluşan katı, toluen-hekzan (1:4) karışımında kristallendirildi. İzole edilen kristaller

açık havada kurutuldu. **Verim:** 0,85 g (% 71) **E.N.:**86-88 °C. **Element Analizi:** $C_{25}H_{34}N_2PS_2$ Hesaplanan (%) C:63,13 , H:7,20 , N:2,94, S:13,48 Bulunan değerler (%) C:63,59, H:7,32 , N:2,92 , S:12,74. **IR(cm^{-1}):** 667(v_{asym} PS_2) ve 569(v_{sym} PS_2) (Şekil 24). **1H -NMR** ($CDCl_3$): δ = 9,89 (br, H, HN), 8,1 (dd, 2H, arom., $^3J_{P,H} = 13,58$ $^3J_{H,H} = 8,81$ Hz), 7,21 (m, 4H, arom.), 7,53 (dd, 1H, arom.), 7,40 (m, 2H, arom.), 6,7 (dd, 2H, arom., $^4J_{P,H} = 2,62$, $^3J_{H,H} = 8,87$ Hz), 5,7 (m, 1H, -O-CH- $^3J_{P,H} = 13,07$ $^2J_{H,H} = 6,53$ Hz), 3,69 (s, 3H, -OCH3), 3,07 (q, 6H, 3x-N-CH₂), 1,56 (d, 3H, -CH₃), 1,18 (t, 9H, 3xCH₃), (Şekil 25). **^{13}C -NMR** ($CDCl_3$): δ =160,75(d, C₄, $^4J_{P,C} = 3,03$ Hz), 141,64(d, C₁₀, $^3J_{P,C} = 4,32$ Hz), 135,54(d,C₁, $^1J_{P,C} = 111,36$ Hz), 133,11(s, C₁₂), 132,10(s, C₁₇), 132,03(d, C₂, $^2J_{P,C} = 13,48$ Hz), 127,97(s, C₁₈), 127,50(s, C_{16,13}), 125,70(s, C₁₄), 125,45(s, C₁₅), 124,99(d, C_{11,19}, $^4J_{P,C} = 5,01$ Hz), 112,52(d,C₃, $^3J_{P,C} = 14,88$ Hz), 73,84(d, C₈ $^2J_{P,C} = 7,41$), 55,23(s,C₅), 45,90(s, C₆) 24,66(d, C₉ $^3J_{P,C} = 4,19$ Hz), 8,48(s, C₇) (Şekil 26). **^{31}P -NMR** ($CDCl_3$): δ =105,35 (Şekil 27). $[\alpha]_{589}^{25} = -37,74$ (c=0,053 g-100mL THF).

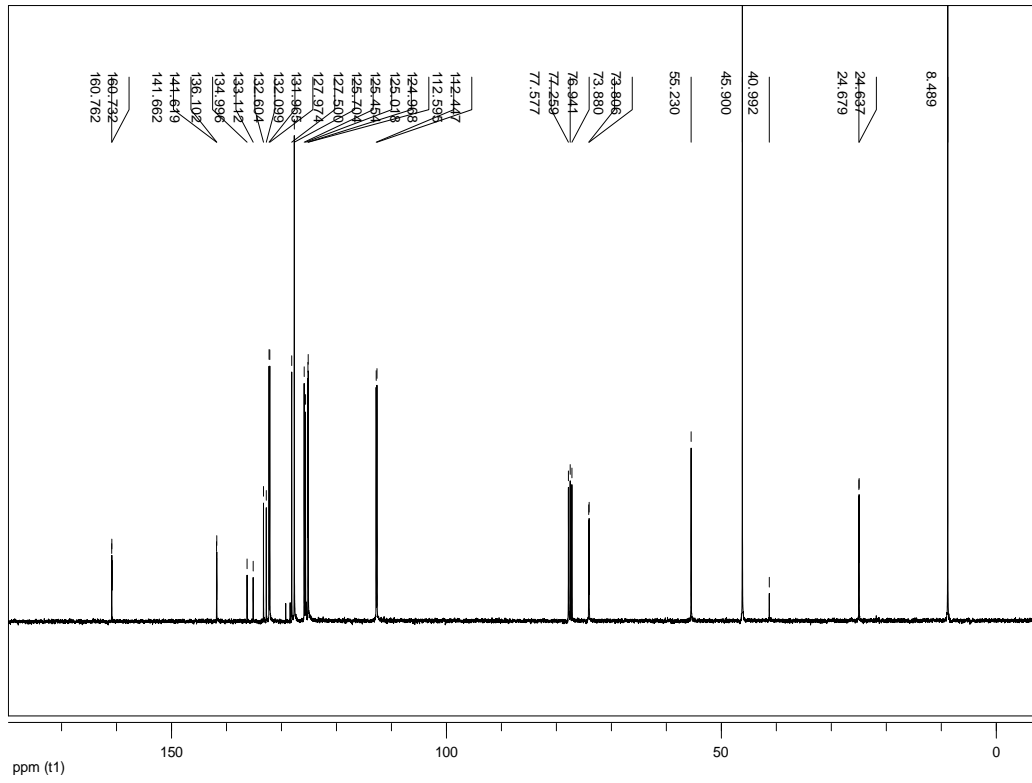
Bileşiğin yapısı element analizi, IR, NMR(1H -, ^{13}C -, ^{31}P -) x-ışınları kristalografisi tekniği ve optik çevirme açısı ile doğrulanmıştır.



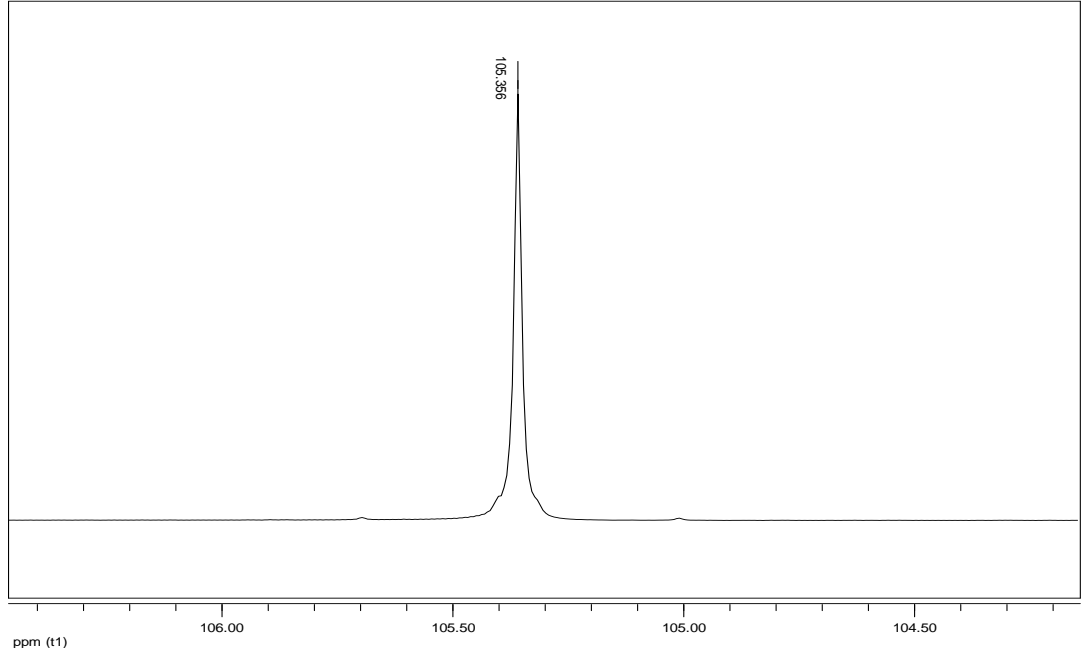
Şekil 6.24. (2)Bileşiğinin IR spektrumu



Şekil 6.25. (2) Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

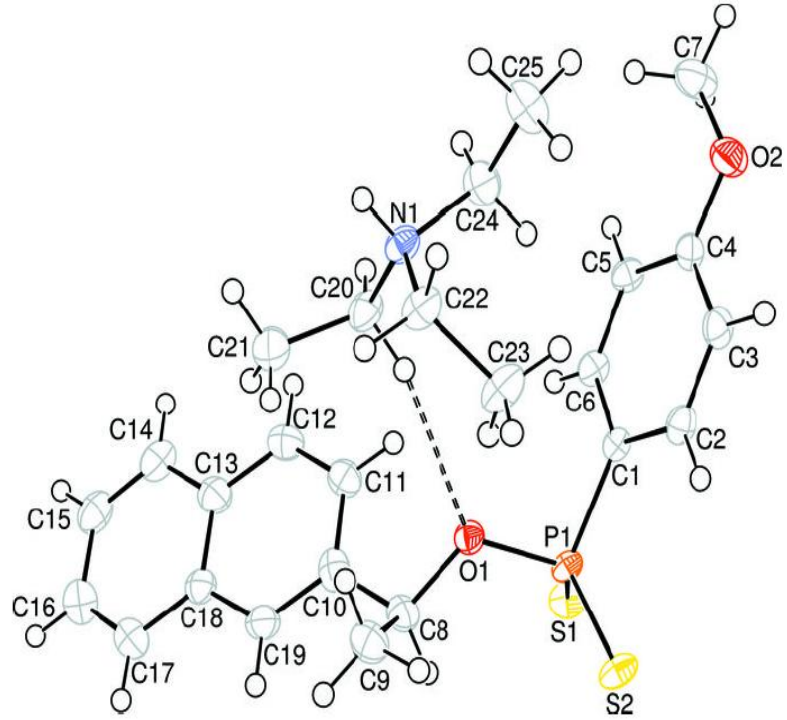


Şekil 6.26. (2) Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 6.27. (2) Bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu

Fig. 1



Şekil 6.28. 2 nolu bileşiğın orteş diyagramı

Tablo 6.4. (2) nolu kristal bileşimin verileri

Empirical formula	C ₂₅ H ₃₄ N ₀ PS ₂
Colour/shape	colorless / block
Formula weight	475,62
Temperature (K)	294(2)
Radiation used, graphite monochromator	MoK _α (λ = 0,71073 Å)
Crystal system	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Space group	Orthorhombic
a, b, c (Å)	9,3782 (3), 12,3467 (5), 21,9651 (8)
α, β, γ (°)	90,00, 90,00, 90,00
V (Å ³)	2543,33 (16)
Z	4
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	0,29
D _{calc} (Mg m ⁻³)	1,242
Max, Crystal dimen, (mm)	0,52 x 0,36 x 0,32
θ (max) (°)	2,7–28,4
Reflections measured	6343
Range of h, k, l	-11 < h < 12; -15 < k < 16; -29 < l < 29
Diffractometer/scan	Bruker Kappa APEXII / φ and ω
Number of reflections with I > 2 σ(I)	5946
Corrections applied	Lorentz-polarization
Computer programs	SHELXS97 SHELXL97 ORTEP-3
Source of atomic scattering factor	Int, Table for X-ray Cryst, Vol, IV, 1974
Structure solution	Direct methods
Treatment of hydrogen atoms	Geometric calculation & Difference
R = F _o - F _c / F _o	0,036
R _w	0,094
(Δ/ρ) max (eÅ ⁻³)	0,78
(Δ/ρ) min (eÅ ⁻³)	-0,26

Tablo 6.5. (2) nolu bileşimin bağ uzunlukları

atom	bağ-uzun(Å)	atom	bağ-uzun(Å)
S1-P1	1.9726(6)	C11-H11	0.9300
S2-P1	1.9798(6)	C12-C13	1.410(3)
P1-O1	1.6234(14)	C12-H12	0.9300
P1-C1	1.8140(19)	C13-C14	1.436(3)
O1-C8	1.447(2)	C13-C18	1.421(3)
O2-C4	1.365(2)	C14-C15	1.335(4)
O2-C7	1.365(2)	C14-H14	0.9300-
N1-C20	1.509(3)	C15-C16	1.427(4)
N1-C22.	1.500(2)	C15-H15	0.9300
N1-C24	1.495(3)	C16-C17	1.364(3)
N1-H1	0.84(3)	C16-H16	0.9300
C1-C2	1.391(3)	C17-C18	1.394(3)
C2-C3	1.379(3)	C17-H17	0.9300
C2-H2	0.9300	C18-C19	1.441(3)
C3-H3	0.9300	C19-H19	0.9300
C4-C3	1.395(3)	C20-H20A	0.9700
C4-C5	1.390(3)	C20-H20B	0.9700
C5-C6	1.385(3)	C21-C20	1.513(3)
C5-H5	0.9300	C21-H21A	0.9600
C6-C1	1.395(2)	C21-H21B	0.9600
C6-H6	0.9300	C21-H21C	0.9600
C7-H7A	0.9600	C22-C23	1.518(3)
C7-H7B	0.9600	C22-H22A	0.9700
C7-H7C	0.9600	C22-H22B	0.9700
C8-C9?	1.513(3)	C23-H23A	0.9600
C8-C10	1.543(3)	C23-H23B	0.9600
C8-H8	0.9800	C23-H23C	0.9600
C9-H9A	0.9600	C24-H24A	0.9700
C9-H9B	0.9600	C24-H24B	0.9700
C9-H9C	0.9600	C25-C24	1.512(3)
C10-C11	1.417(3)	C25-H25A	0.9600
C10-C19	1.364(3)	C25-H25B	0.9600
C11-C12	1.373(3)	C25-H25C	0.9600

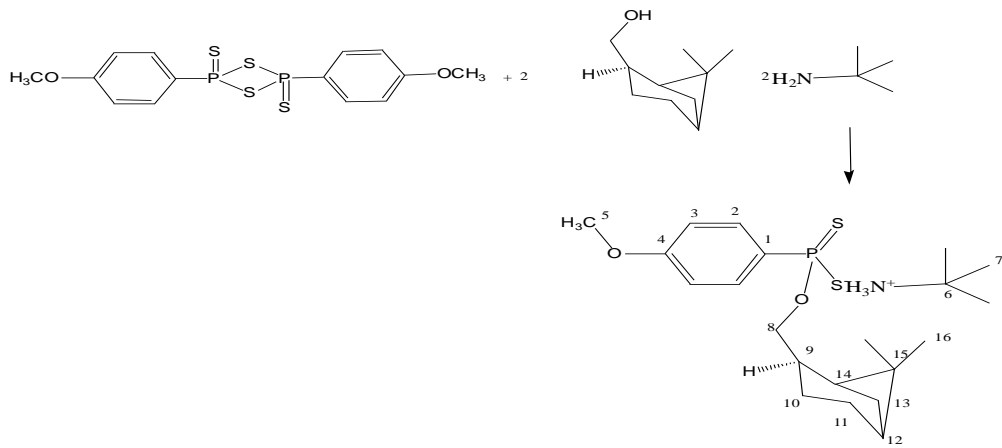
Tablo 6.6. (2) nolu bileşimin bağ açıları

atom	bağ açısı	atom	bağ açısı
S1-P1-S2	115,95(3)	C13-C12-H12	119,8
O1-P1-S1	110,31(5)	C12-C13-C14	121,1(2)
O1-P1-S2	109,54(5)	C12-C13-C18	120,4(2)
O1-P1-C1	97,83(8)	C18-C13-C14	118,5(2)

C1-P1-S1	110,75(6)	C13-C14-H14	120,3
C1-P1-S2	110,97(6)	C15-C14-C13	119,4(2)
C8-O1-P1	118,90(12)	C15-C14-H14	120,3
C4-O2-C7	117,52(17)	C14-C15-C16	121,8(2)
C20-N1-H1	110,5(18)	C14-C15-H15	119,1
C22-N1-C20	113,63(17)	C16-C15-H15	119,1
C22-N1-H1	101,4(17)	C15-C16-H16	120
C24-N1-C20	108,81(16)	C17-C16-C15	120,0(2)
C24-N1-C22	113,99(16)	C17-C16-H16	120
C24-N1-H1	108,2(18)	C16-C17-C18	119,8(2)
C2-C1-P1	121,93(14)	C16-C17-H17	120,1
C2-C1-C6	118,37(17)	C18-C17-H17	120,1
C6-C1-P1	119,70(14)	C13-C18-C19	117,0(2)
C1-C2-H2	119,70(14)	C17-C18-C13	120,5(2)
C3-C2-C1	120,87(17)	C17-C18-C19	122,5(2)
C3-C2-H2	119,6	C10-C19-C18	122,1(2)
C2-C3-C4	120,19(18)	C10-C19-H19	118,9
C2-C3-H3	119,9	C18-C19-H19	118,9
C4-C3-H3	119,9	N1-C20-C21	112,04(2)
O2-C4-C3	115,63(17)	N1-C20-H20A	109,2
O2-C4-C5	124,61(18)	N1-C20-H20B	109,2
C5-C4-C3	119,75(18)	C21-C20-H20A	109,2
C4-C5-H5	120,3	C21-C20-H20B	109,2
C6-C5-C4	119,39(17)	H20A-C20-H20B	107,9
C6-C5-H5	120,3	C20-C21-H21B	109,5
C1-C6-H6	119,3	C20-C21-H21C	109,5
C5-C6-C1	121,41(17)	C20-C21-H21A	109,5
C5-C6-H6	119,3	H21B-C21-H21A	109,5
O2-C7-H7A	109,5	H21B-C21-H21C	109,5
O2-C7-H7B	109,5	H21C-C21-H21A	109,5
O2-C7-H7C	109,5	N1-C22-C23	113,76(2)
H7A-C7-H7B	109,5	N1-C22-H22B	108,8
H7A-C7-H7C	109,5	N1-C22-H22A	108,8
H7B-C7-H7C	109,5	C23-C22-H22A	108,8
O1-C8-C9	107,47(16)	C23-C22-H22B	108,8
O1-C8-C10	107,62(16)	H22B-C22-H22A	107,7
O1-C8-H8	109,2	C22-C23-H23A	109,5
C9-C8-C10	114,04(18)	C22-C23-H23B	109,5
C9-C8-H8	109,2	C22-C23-H23C	109,5
C10-C8-H8	109,2	H23A-C23-H23B	109,5
C8-C9-H9A	109,5	H23A-C23-H23C	109,5
C8-C9-H9B	109,5	H23B-C23-H23C	109,5

C8-C9-H9C	109,5	N1-C24-C25	113,29(2)
H9A-C9-H9B	109,5	N1-C24-H24A	108,9
H9A-C9-H9C	109,5	N1-C24-H24B	108,9
H9B-C9-H9C	109,5	C25-C24-H24A	108,9
C11-C10-C8	121,10(18)	C25-C24-H24B	108,9
C19-C10-C8	119,7(2)	H24A-C24-H24B	107,7
C19-C10-C11	119,2(2)	C24-C25-H25A	109,5
C10-C11-H11	119,5	C24-C25-H25B	109,5
C12-C11-C10	120,9(2)	C24-C25-H25C	109,5
C12-C11-H11	119,5	H25A-C25-H25B	109,5
C11-C12-C13	120,3(2)	H25A-C25-H25C	109,5
C11-C12-H12	119,8	H25B-C25-H25C	109,5

6.3 *t*-Bütülamonyum-(1*S*,2*S*,5*S*)-(-)-*O*-meritanil-4- metoksifenil ditiyofosfatın Sentezi ve Karakterize Edilmesi (3)

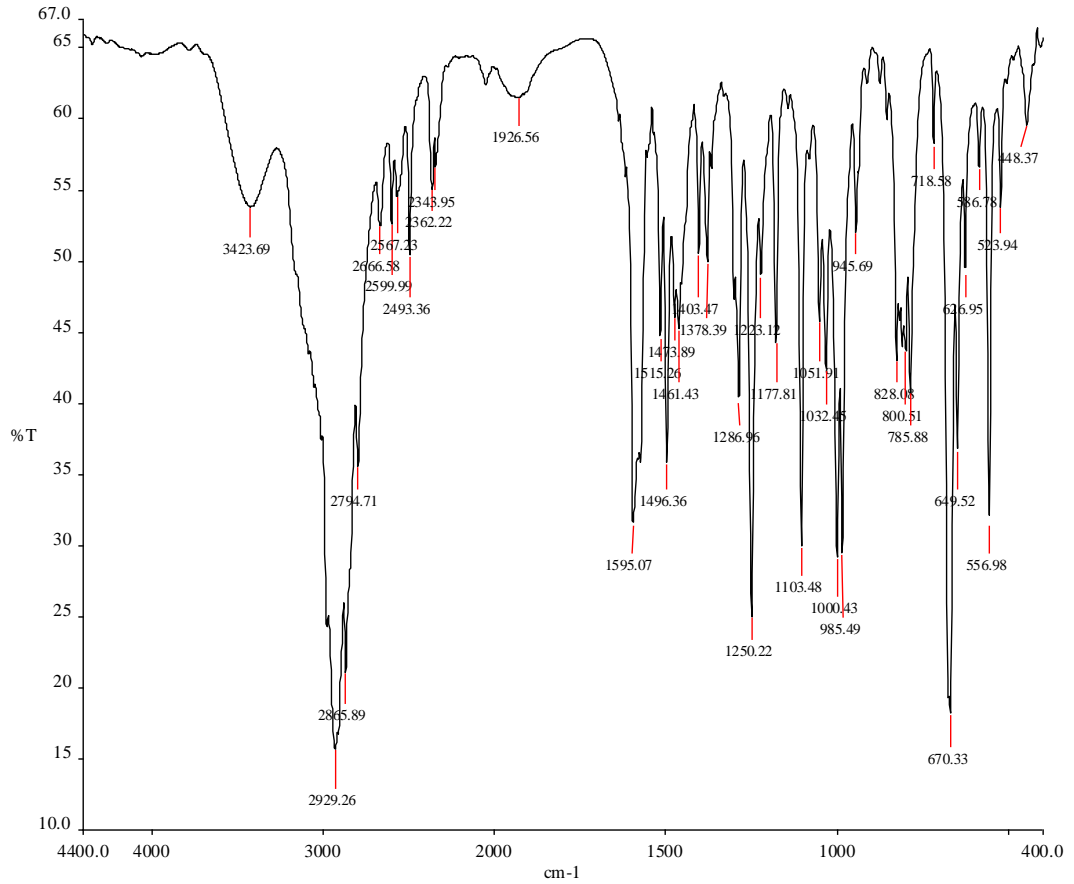


Şekil 6.29. (3) nolu bileşiğin reaksiyonu

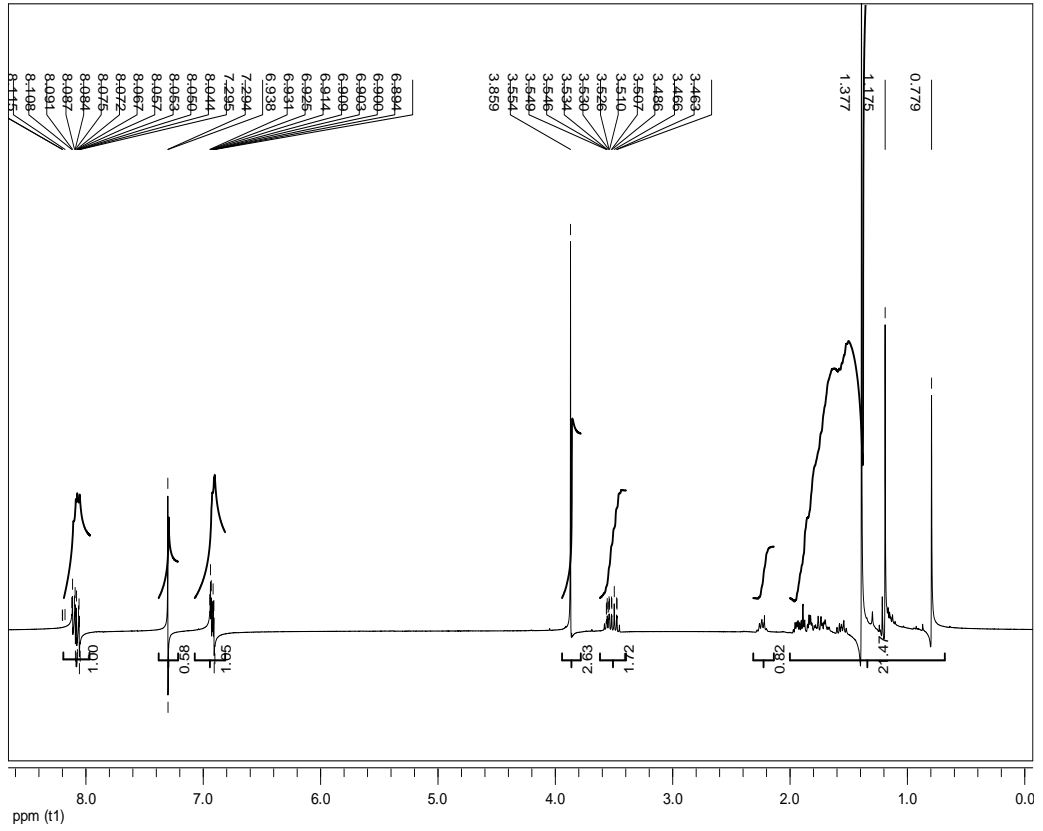
Geri soğutucu takılmış bir balona 0,5 g (1,2346 mmol) 2,4-bis(4-metoksifenil)-1,3,2,4-ditiyodifosfetan-2,4-disülfür (Lawesson reaktifi) konulduktan sonra üzerine 20 mL toluen ilave edildi. Bu karışıma ((1*S*,2*S*,5*S*)-(-)-meritanol (0,39 mL, 2,4693 mmol) ilave edilerek katı madde tamamen bitinceye kadar ısıtıldı. Renksiz bir çözelti oluştu. Çözelti soğutulduktan sonra süzüldü ve -20 °C sıcaklıkta 2 saat bekletildi. Oluşan ditiyofosfonik asit üzerine *t*-bütilamin (0,26 mL, 2,4693 mmol) ilave edildi. 1 saat karıştırıldıktan sonra çözücü vakum ile uzaklaştırıldı. Oluşan katı madde, aseton-su (5:1) karışımında kristallendirildi. İzole edilen kristaller açık havada kurutuldu. **Verim:** 0,76 g (% 72) **E.N:**161-163 °C. **Element Analizi:** C₂₁H₃₆O₂S₂PN Hesaplanan (%) C:58,71, H:8,45, N:3,26, S:14,93 Bulunan değerler

(%) C:59,18, H:8,51 , N:3,18 , S:14,69. **IR**(cm^{-1}): 670($\nu_{\text{asym PS}_2}$) ve 556($\nu_{\text{sym PS}_2}$), (Şekil 30). **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3): $\delta = 8,07$ (dd, 2H, arom, $^3J_{\text{P,H}} = 13,65$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 8,80$ Hz), 6,9 (dd, 2H, arom., $^4J_{\text{P,H}} = 2,57$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 8,75$ Hz), 3,85 (s, 3H, -OCH₃), 3,48 (m, 2H, -O-CH₂-), 1,88 (m, 7H, meritanil), 1,37 (s, 9H, 3xCH₃), 1,17 (d, 3H, -CH₃), 0,79 (d, 3H, -CH₃) (Şekil 31). **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3): $\delta = 161,32$ (d, C₄, $^4J_{\text{P,C}} = 2,91$ Hz), 133,16 (d, C₁, $^1J_{\text{P,C}} = 109,49$ Hz), 132,32 (d, C₂, $^2J_{\text{P,C}} = 13,43$ Hz), 112,91 (d, C₃, $^3J_{\text{P,C}} = 14,83$ Hz), 68,78 (d, C₈, $^2J_{\text{P,C}} = 8,55$), 55,36 (s, C₅), 54,00 (s, C₆), 35,45 (d, C₉, $^3J_{\text{P,C}} = 8,40$ Hz) 28,22 (s, C₇) 42,10, 40,86, 39,02, 26,63, 24,09, 23,36, 20,12 18,12 (meritanil) (Şekil 32). **$^{31}\text{P-NMR}$** (CDCl_3): $\delta = 105,24$, (Şekil 33). **Kütle**: $m/z = 430[\text{M}+1]^+$, $357[\text{M}-\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3]^+$ (Şekil 34). $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = 57,14$ (c=0,105 g/100mL THF).

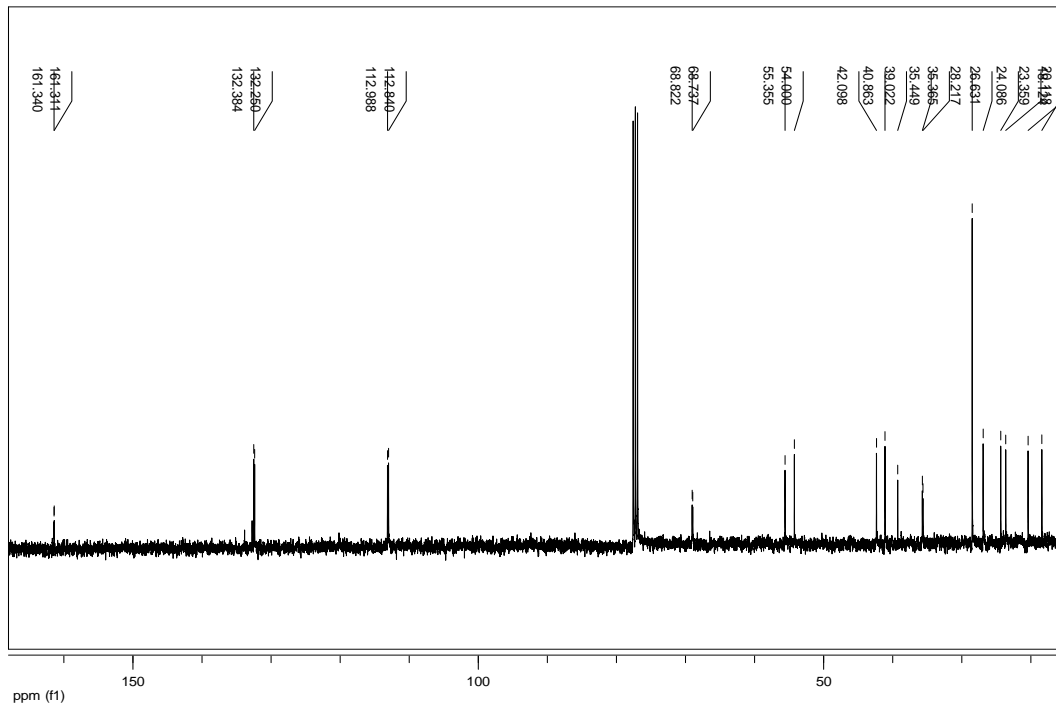
Bileşiğin yapısı element analizi, NMR(^1H -, ^{13}C -, ^{31}P -) kütle spektroskopisi, ve optik çevirme açısı ile doğrulanmıştır.



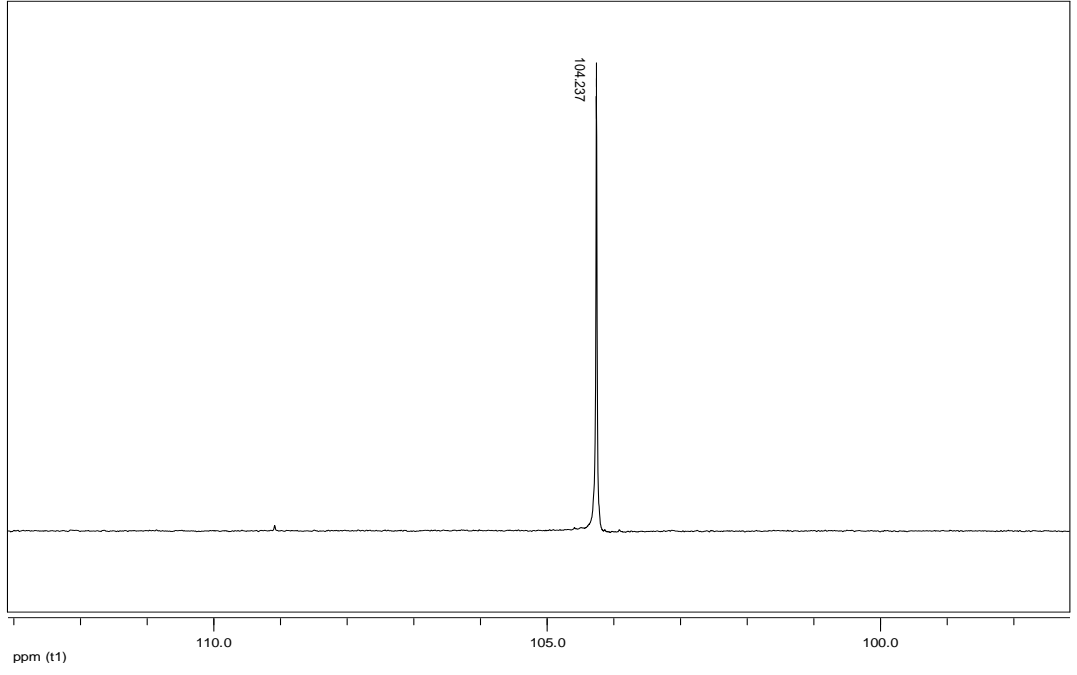
Şekil 6.30. (3) Bileşiğinin IR spektrumu



Şekil 6.31. (3) Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

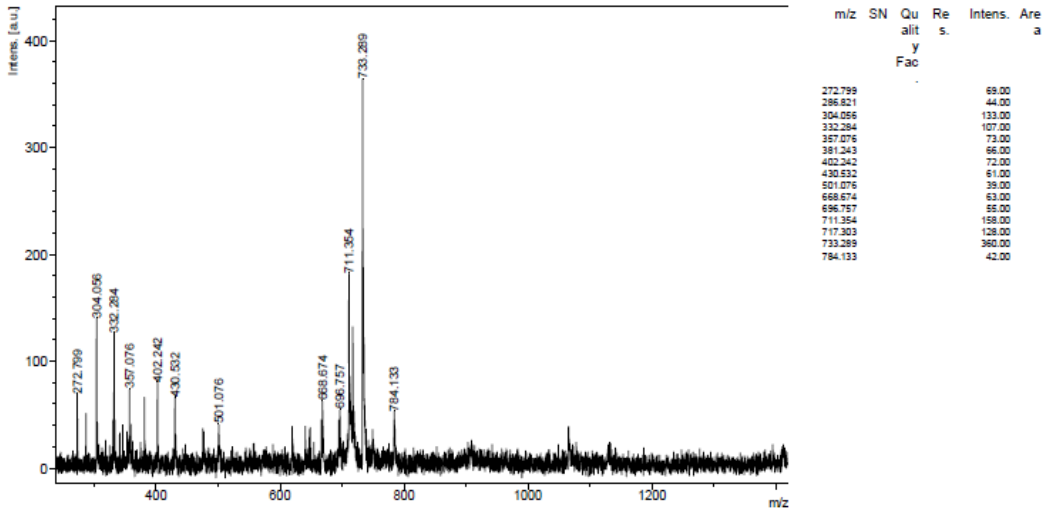


Şekil 6.32. (3) Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu



Şekil 6.33. (3) Bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu

LRY_DHB



Date of Acquisition 2011-06-01T15:04:02.000

Performed by

Viewed by

BRUKER
DALTONICS®
printed: 6/1/2011 3:05:14 PM

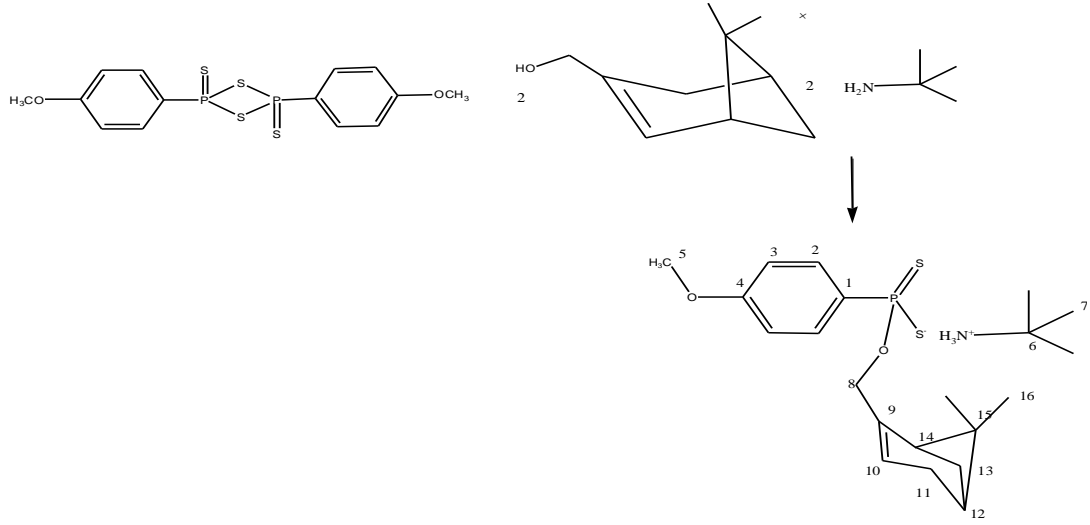
File Name D:\Data\bosut\LRY_DHB\0_H10\2

Date / Sign

Date / Sign

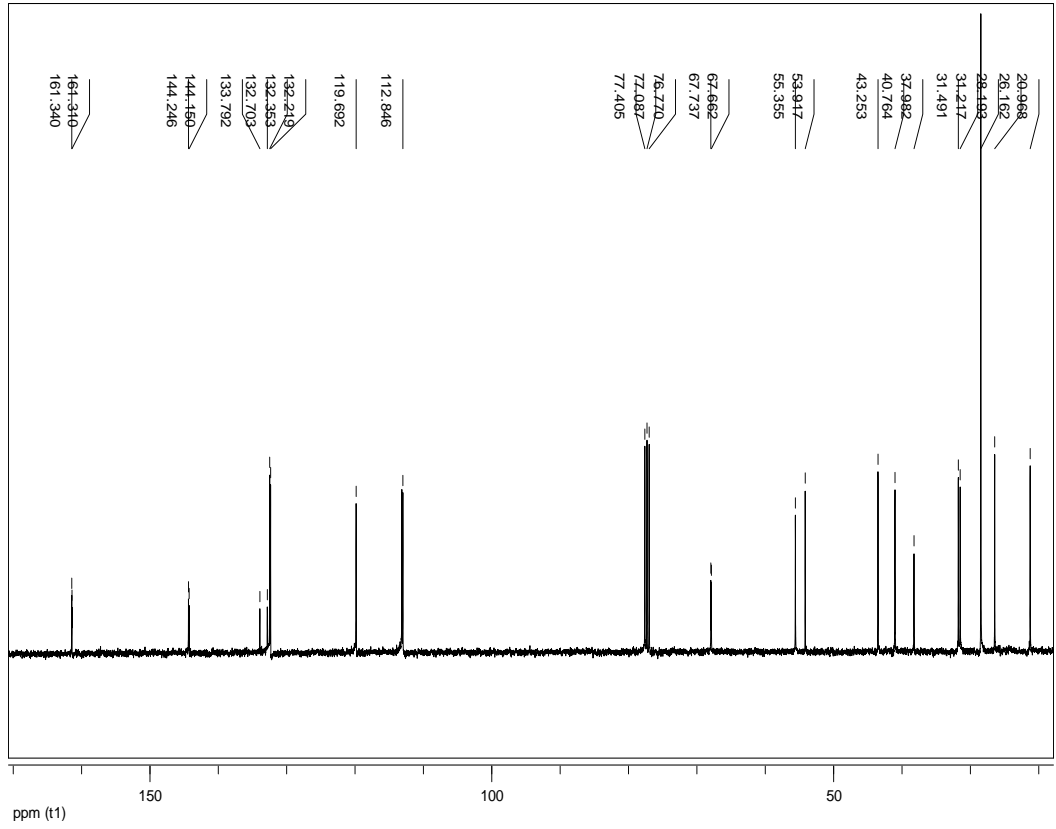
Şekil 6.34. (3) Bileşiğinin kütle spektrumu

6.4 *t*-Bütülamonyum-(1R)-(-)-O-meritenil-4-metoksifenilditiyofosfatın Sentezi ve Karakterize Edilmesi(4)

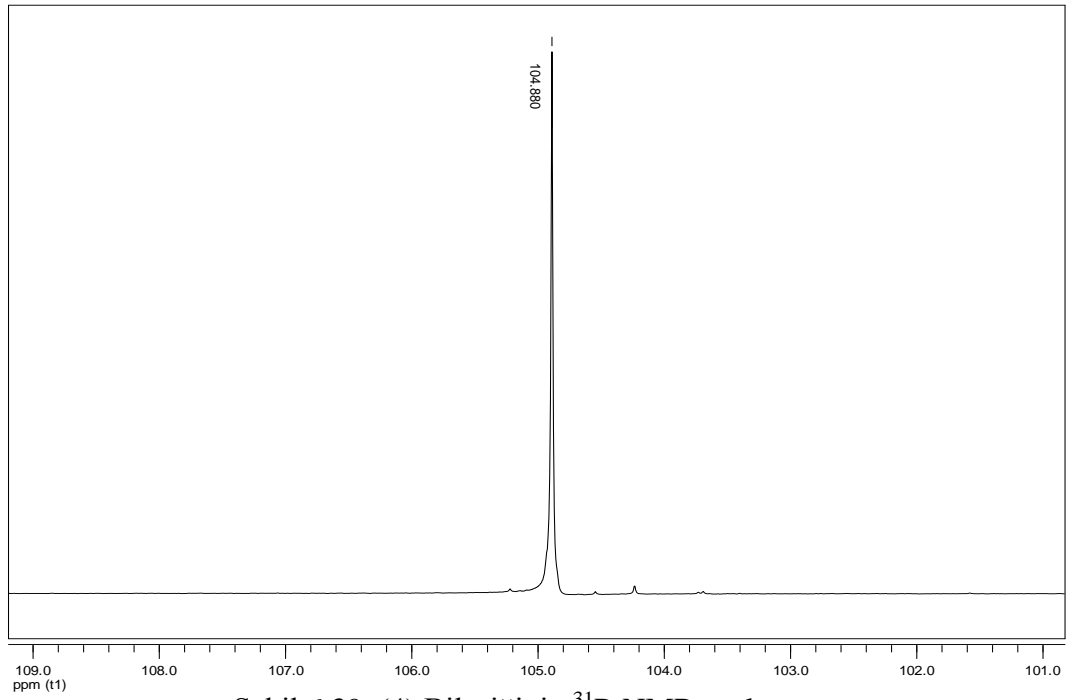


Şekil 6.35. (4) nolu bileşiğin reaksiyonu

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 toluen ilave edildi. Bu karışıma (1R)-(-)-meritenol (0,38 mL, 2,4693 mmol) ilave edilerek katı madde tamamen bitinceye kadar ısıtıldı. Renksiz bir çözelti oluştu. Çözelti soğutulduktan sonra süzüldü ve -20 °C’de 2 saat bekletildi. Oluşan ditiyofosfonik asit üzerine *t*-bütilamin (0,26 mL, 2,4693 mmol) ilave edildi. 1 saat sonra sonra çözücü vakum altında uzaklaştırıldı. Oluşan katı, aseton-su (6:1) karışımında kristallendirildi. İzole edilen kristaller açık havada kurutuldu. **Verim:** 0,73g (%69) **E.N:**110-113 °C. **Element Analizi:** C₂₁H₃₄O₂S₂PN Hesaplanan (%) C:58,99, H:8,02 , N:3,28 , S:15,00 Bulunan değerler (%) C:59,18, H:8,51 , N:3,18 , S:14,69. **IR(cm⁻¹):** 669(v_{asym} PS₂) ve 556(v_{sym} PS₂), (Şekil 36). **¹H-NMR** (CDCl₃): δ = 8,07 (dd, 2H, arom., ³J_{P,H} = 13,59 ³J_{H,H} = 8,83 Hz), 6,9 (dd, 2H, arom., ⁴J_{P,H}=2,66 Hz, ³J_{H,H}=8,88Hz), 4,1 (m, 2H, -O-CH₂-), 5,46(t,H-CH-), 3,84 (s, 3H, -OCH₃), 2,2 (m, 5H, meritenil), 1,38 (s, 9H,3xCH₃), 1,27 (d, 3H, -CH₃) 1,09 (d,1H,-CH-) 0,74(d, 3H, -CH₃) (Şekil 37). **¹³C-NMR** (CDCl₃): δ =161,33(d, C₄, ⁴J_{P,C}=3,03 Hz), 144,20(d, C₉, ³J_{P,C}=9,68 Hz), 133,25(d,C₁, ¹J_{P,C}=109,67 Hz), 132,29 (d, C₂, ²J_{P,C}=13,50 Hz), 119,69 (s, C₁₀), 112,92 (d,C₃, ³J_{P,C}=14,91 Hz), 67,70 (d, C₈ ²J_{P,C}=7,62), 55,36(s,C₅), 53,17, 43,25, 40,76, 37,98, 31,35, 28,19, 26,16, 20,97, (meritenil, *t*-bütilamonyum)

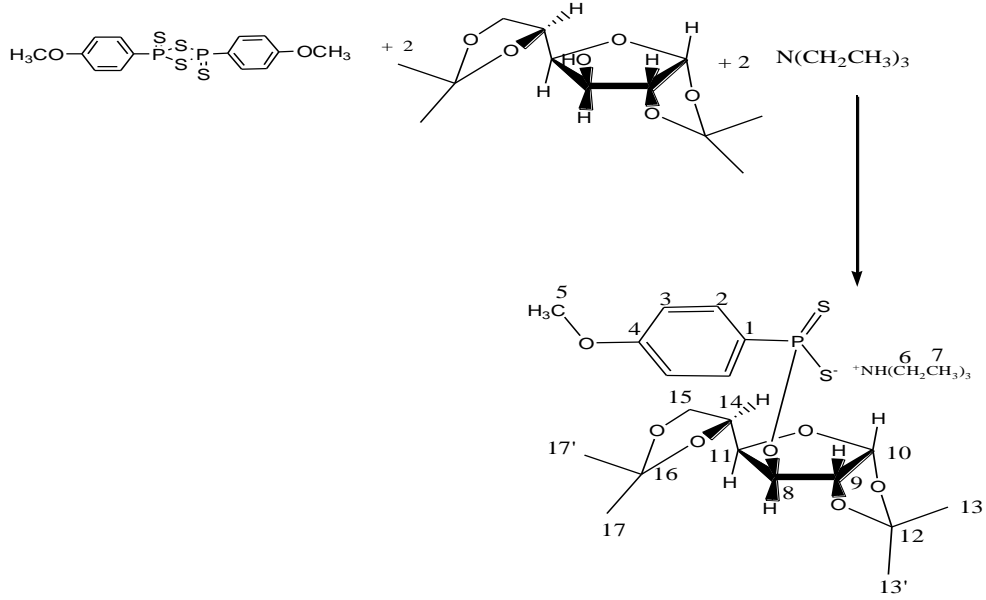


Şekil 6.38. (4) Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



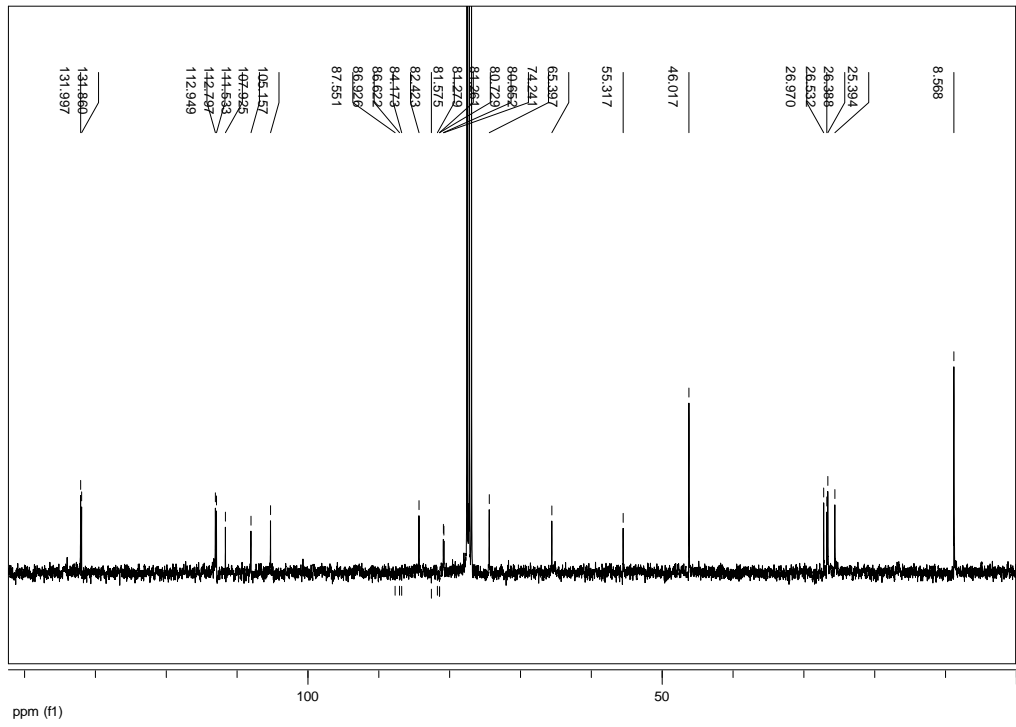
Şekil 6.39. (4) Bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu

6.5 Trietilamonyum-diaseton-D-glukoz-4-metoksifenildiyofofonatın Sentezi ve Karakterize Edilmesi (5)

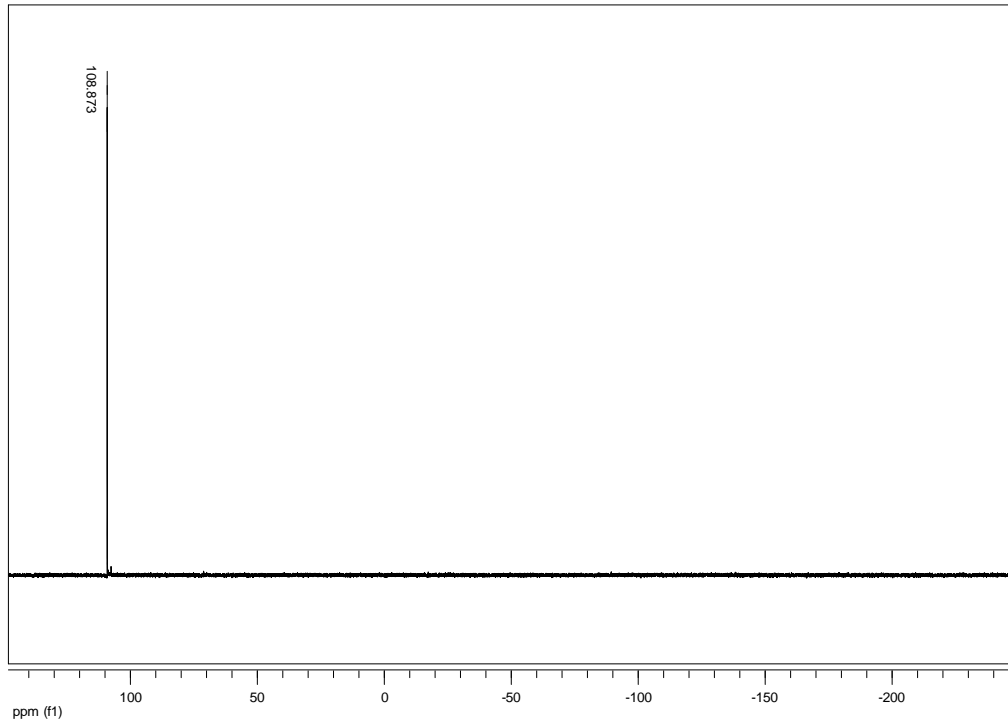


Şekil 6.40. (5) nolu bileşiğin reaksiyonu

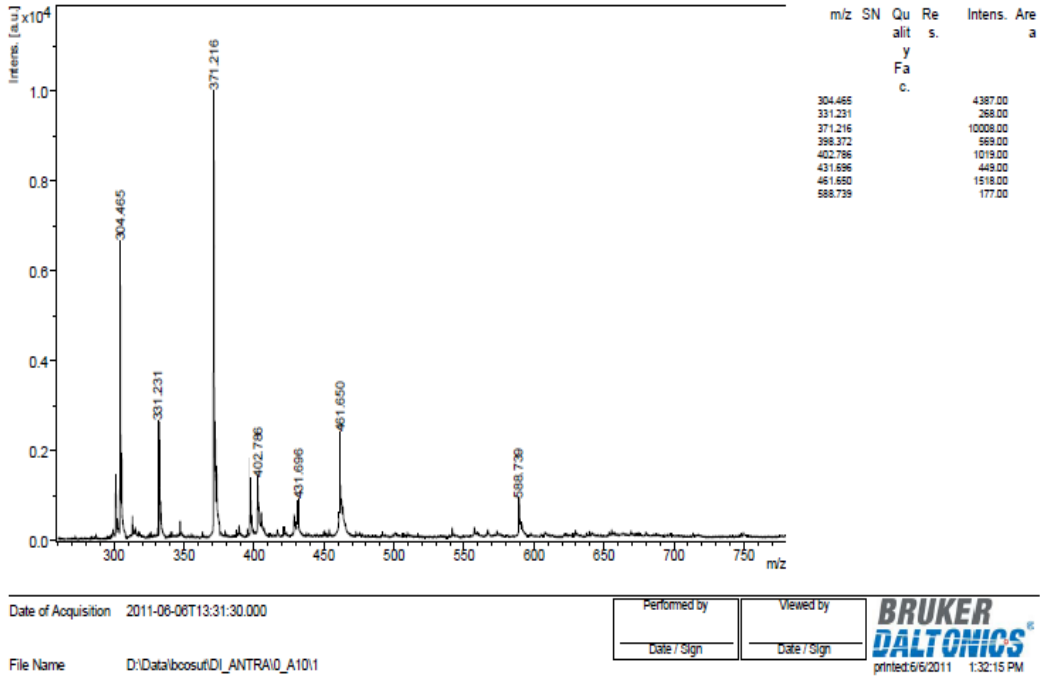
Geri soğutucu takılmış bir balona 0,5 g (1,2346 mmol) 2,4-bis(4-metoksifenil)-1,3,2,4-ditiyodifosfetan-2,4-disülfür (Lawesson reaktifi) konulduktan sonra üzerine 20 mL toluen ilave edildi. Bu karışıma (diaseton-D-glukoz 0,321g, 2,4693 mmol) ilave edilerek 4-6 dakika arasında 40-50 °C’de ısıtıldı. Üzerine trietilamin (0,34 mL, 2,4693 mmol) eklendi. Renksiz bir çözelti oluştu. 1saat sonra çözücü vakum altında uzaklaştırıldı. Oluşan katı, dietiler ortamında kristallendirildi. İzole edilen kristaller açık havada kurutuldu. **Verim:** 0,80g (% 58), **E.N.**=92-93 °C. **Element Analizi:** C₂₅H₄₂O₇S₂PN Hesaplanan (%) C:53,27, H:7,51, N:2,48, S:11,38 Bulunan değerler (%) C:51,73, H: 7,21, N:2,78, S:12,47. **IR**(cm⁻¹): 660(v_{asym} PS₂) ve 546(v_{sym} PS₂), (Şekil 41). **¹H-NMR** (CDCl₃): δ = 9,8 (s,H, NH-) 8,05 (dd, 2H, arom., ³J_{P,H} = 13,96 Hz, ³J_{H,H} = 8,86 Hz), 6,8 (dd, 2H, arom., ⁴J_{P,H} = 2,77Hz, ³J_{H,H} = 8,87Hz), 5,83 (d, H, -O-CH-O), 4,94(dd, H, O-CH- ³J_{P,H} = 14,87 ³J_{H,H} = 3,17 Hz), 4,88 (d, H, -OCH), 4,38 (t,H, CH), 4,26 (m, H, CH), 3,87 (dd, 2H, -CH₂) 3,75(s, 3H, -OCH₃), 3,18(q, 6H, -N-CH₂X₃), 1,40(s,3H, CH₃), 1,30(t, 9H, 3xCH₃), 1,26(s, 3H CH₃), 1,23(s, 3H CH₃), 1,20 (s, 3H CH₃) (Şekil 42). **¹³C-NMR** (CDCl₃): δ =134,49(d, C₁, ¹J_{P,C} =123,53 Hz), 131,93 (d, C₂, ²J_{P,C} =13,76 Hz), 112,87 (d, C₃, ³J_{P,C} =15,25 Hz), 111,53(s, C₁₆) 107,93(s, C₁₂) 105,15(s, C₁₀)



Şekil 6.43. (5) Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

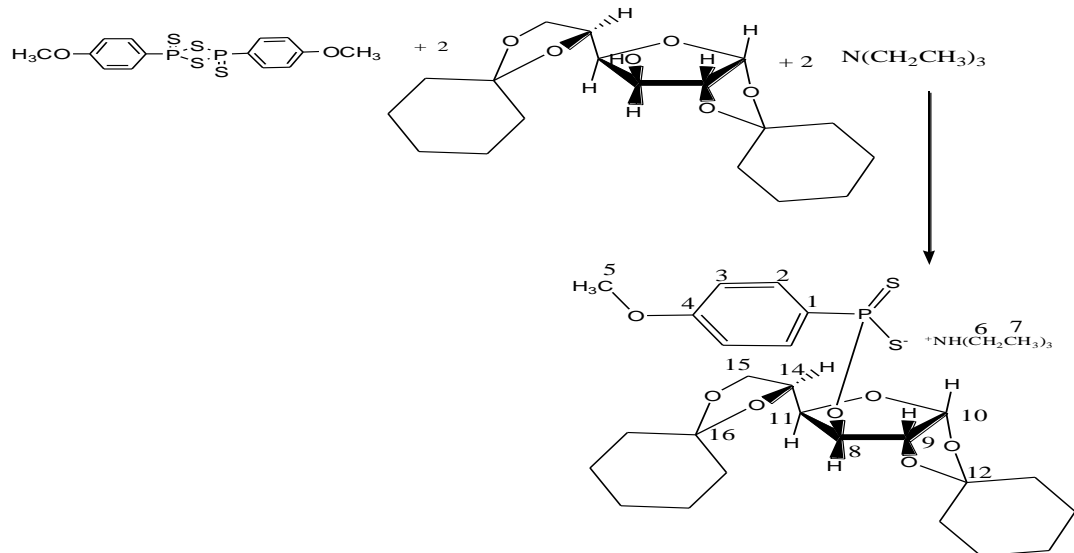


Şekil 6.44. (5) Bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu



Şekil 6.45. (5) Bileşiğinin kütle spektrumu

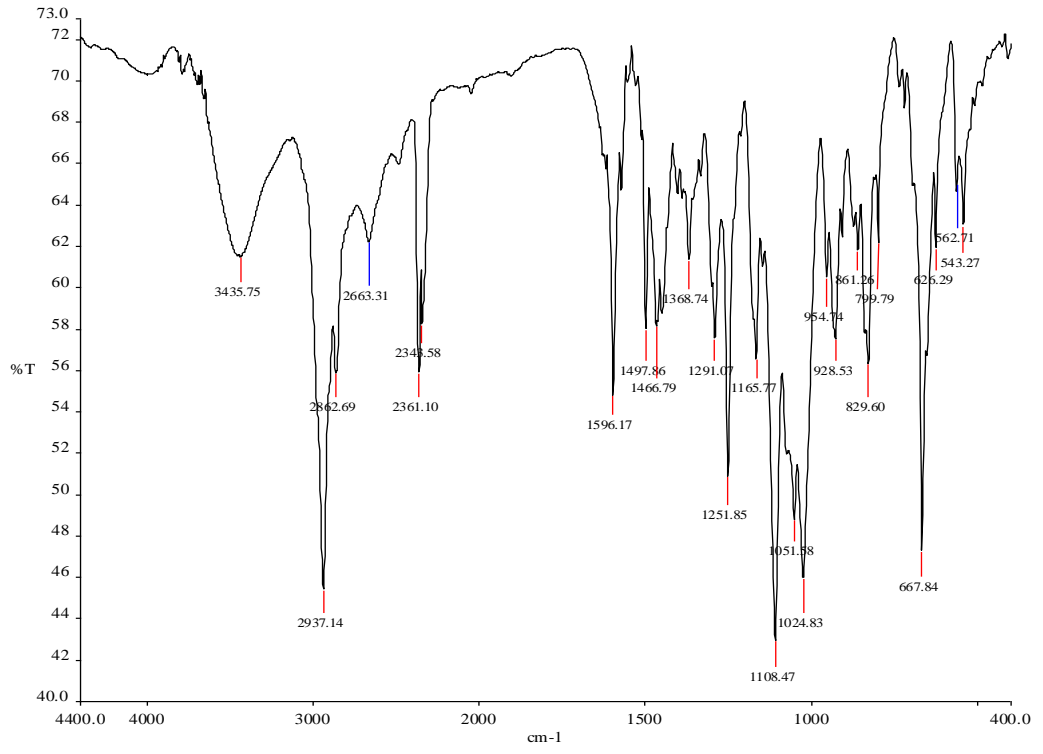
6.6 Trietilamonyum-1,2:5,6-Di-O-sikloheksan- α -D-glukofuranoz-4-metoksifenilditiyofosfonatın Sentezi ve Karakterize Edilmesi (6)



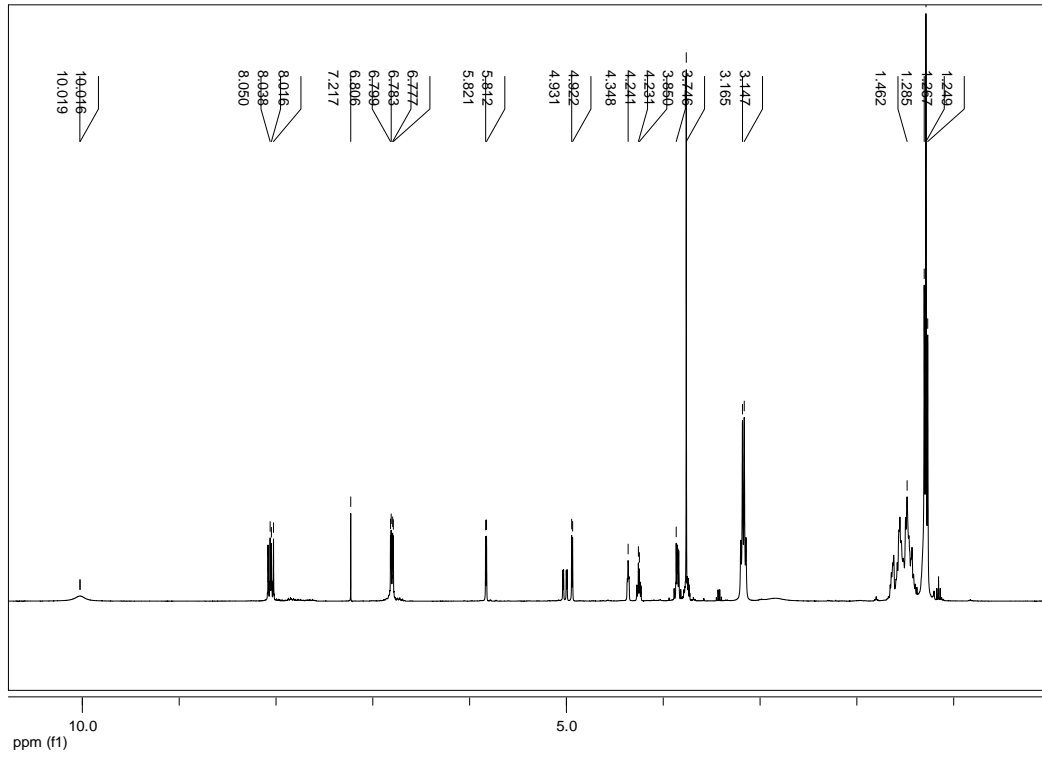
Şekil 6.46. (6) nolu bileşiğin reaksiyonu

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 toluen ilave edildi. Bu karışıma 1,2:5,6-Di-O-sikloheksan- α -D-glukofuranoz (0,84g, 2,4693mmol) ilave edilerek 10 dakika arasında 40-50 °C'de ısıtıldı. Çözelti soğutuldu üzerine trietilamin (0,34 mL, 2,4693 mmol) eklendi. Oluşan renksiz çözelti 1 saat karıştırıldıktan sonra çözücü vakum altında uzaklaştırıldı. Oluşan katı, diklorometan-dietileter (4:1) karışımında kristallendirildi. İzole edilen kristaller açık havada kurutuldu. **Verim:** 1,10g (%69), **E.N.**=109 °C. **Element Analizi:** C₃₁H₅₀O₇S₂PN Hesaplanan (%) C:57,83, H:7,83, N:2,18, S:9,96 Bulunan değerler (%) C:56,28, H: 7,56, N:2,31, S:10,75. **IR(cm⁻¹):** 667(ν_{asym} PS₂) ve 562(ν_{sym} PS₂), (Şekil 47). **¹H-NMR** (CDCl₃): δ = 10,01(s, H, NH-), 8,04 (dd, 2H, arom., ³J_{P,H} = 13,96 Hz, ³J_{H,H} = 8,82 Hz), 6,79 (dd, 2H, arom., ⁴J_{P,H}=2,74 Hz, ³J_{H,H}=8,85 Hz), 5,81 (d, H, -O-CH-O), 5,01 (dd, H, O-CH- ³J_{P,H} = 14,47 Hz ²J_{H,H} = 3,13 Hz), 4,93 (d, H, -OCH), 4,35 (t,H, CH), 4,24 (m, H, CH), 3,87 (m, 2H, -CH₂), 3,75(s, 3H, -OCH₃), 3,18(q, 6H, -N-CH₂X₃), 1,60-1,25(m, 31H, 2xsikloheksil, 3xCH₃) (Şekil 48). **¹³C-NMR** (CDCl₃): δ =161,11 (d, C₄, ⁴J_{P,C} =2,97 Hz), 134,75(d, C₁, ¹J_{P,C} =118,53 Hz), 131,88 (d, C₂, ²J_{P,C} =13,75 Hz), 112,82 (d, C₃, ³J_{P,C} =15,37 Hz), 112,01(s, C₁₆), 108,57(s, C₁₂) 104,76(s, C₁₀) 83,58(s, C₉), 80,87(d, C₈ ²J_{P,C} =7,80), 77,33(s, C₁₄), 65,28(s, C₁₁), 55,30(s,C₅), 45,90(s, C₆), 36,58, 35,96, 34,68, 25,31, 24,00, 23,90(sikloheksil), 8,59(s, C₇), (Şekil 49). **³¹P-NMR** (CDCl₃): δ =108,48 (Şekil 50). **[α]_D²⁵** = 20,56 (c=0,389 g/100mL THF).

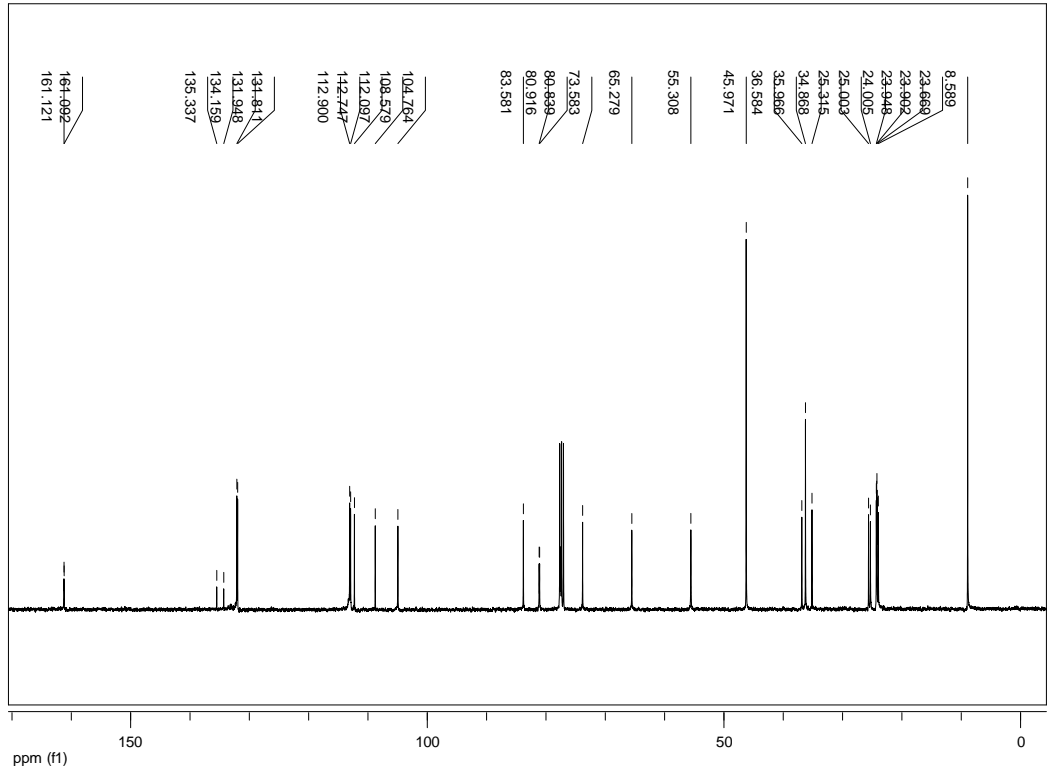
Bileşiğin yapısı element analizi, NMR(¹H-, ¹³C-, ³¹P-) spektroskopisi ve optik çevirme açısı ile doğrulanmıştır.



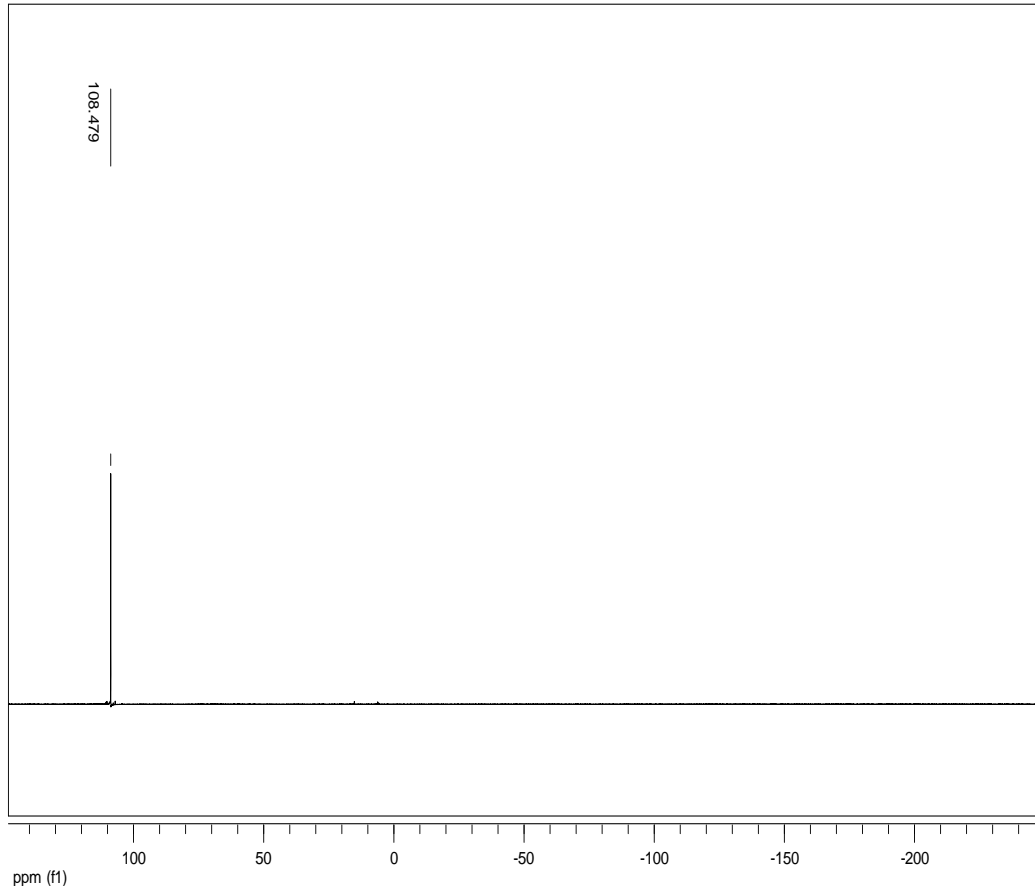
Şekil 6.47. (6) nolu bileşiğin IR spekturmu



Şekil 6.48. (6) nolu bileşiğin ¹H-NMR spekturmu

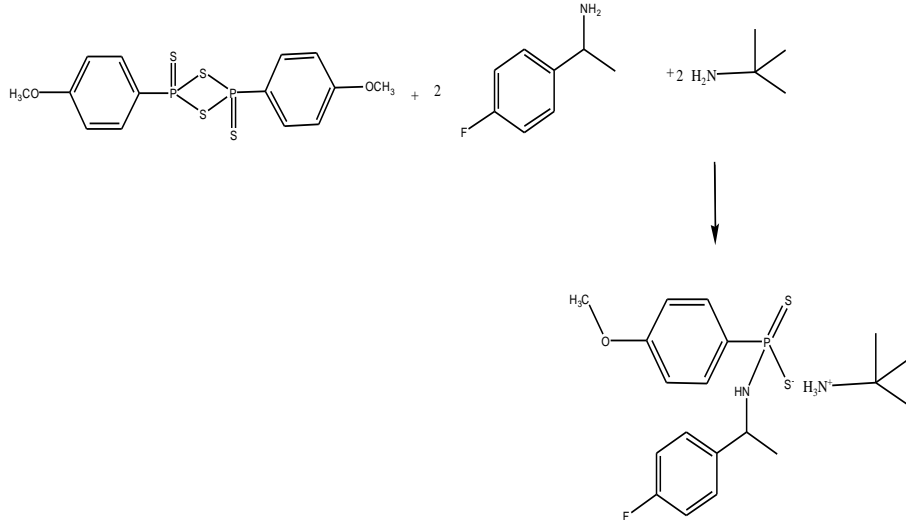


Şekil 6.49. (6) nolu bileşiğin ^{13}C -NMR spekturmu



Şekil 6.50. (6) nolu bileşiğin ^{31}P -NMR spekturmu

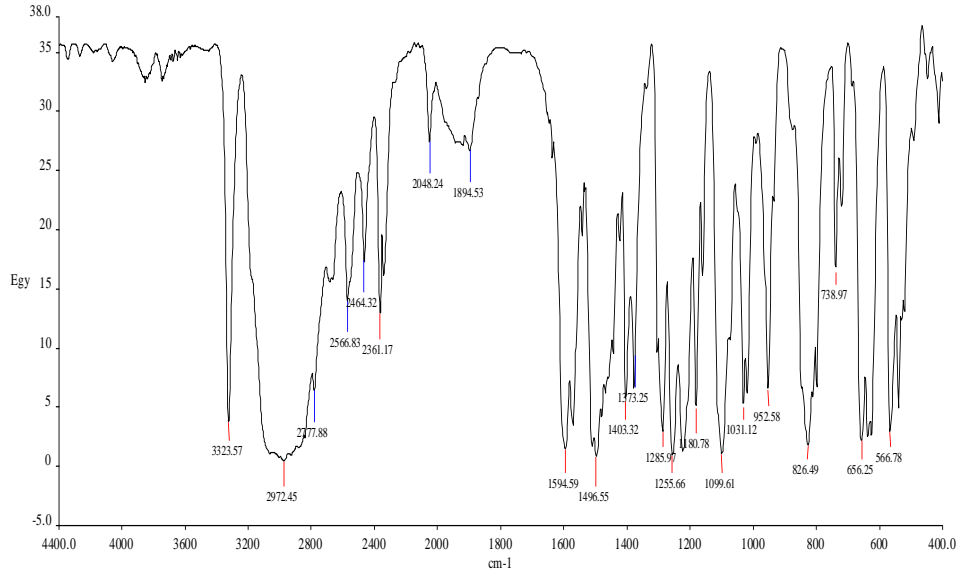
6.7 *t*-Bütülamonyom-(R)-(+)-1-(4-florofenil)etil-4-metoksifenilamidoditiyofosfonatın Sentezi ve Karakterize Edilmesi(7)



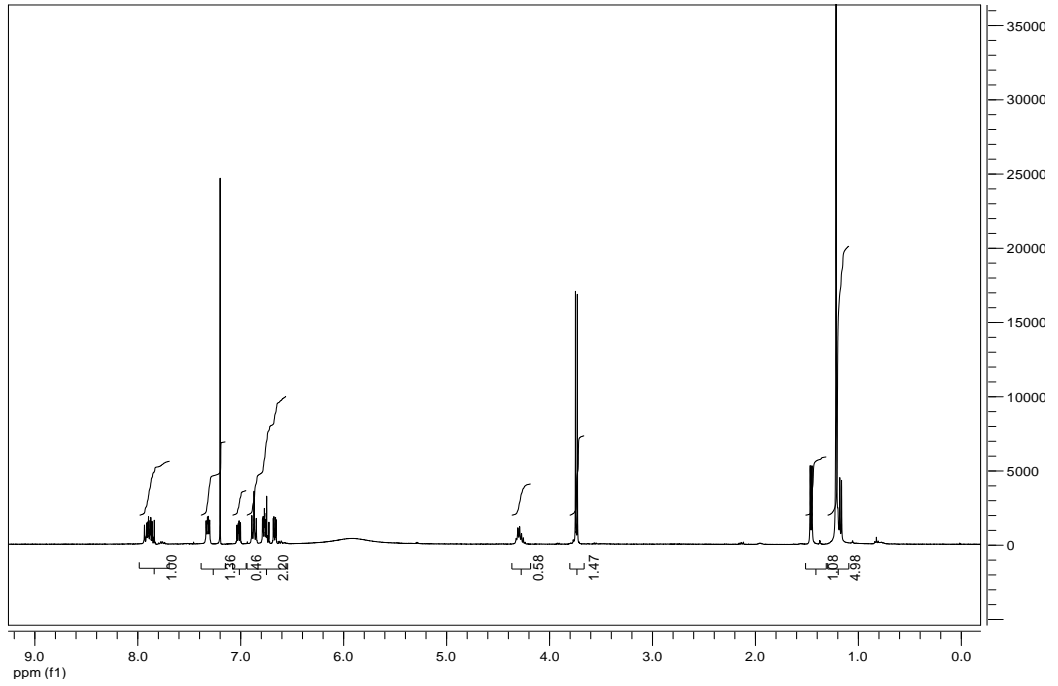
Şekil 6.51 (7) nolu bileşiğin reaksiyonu

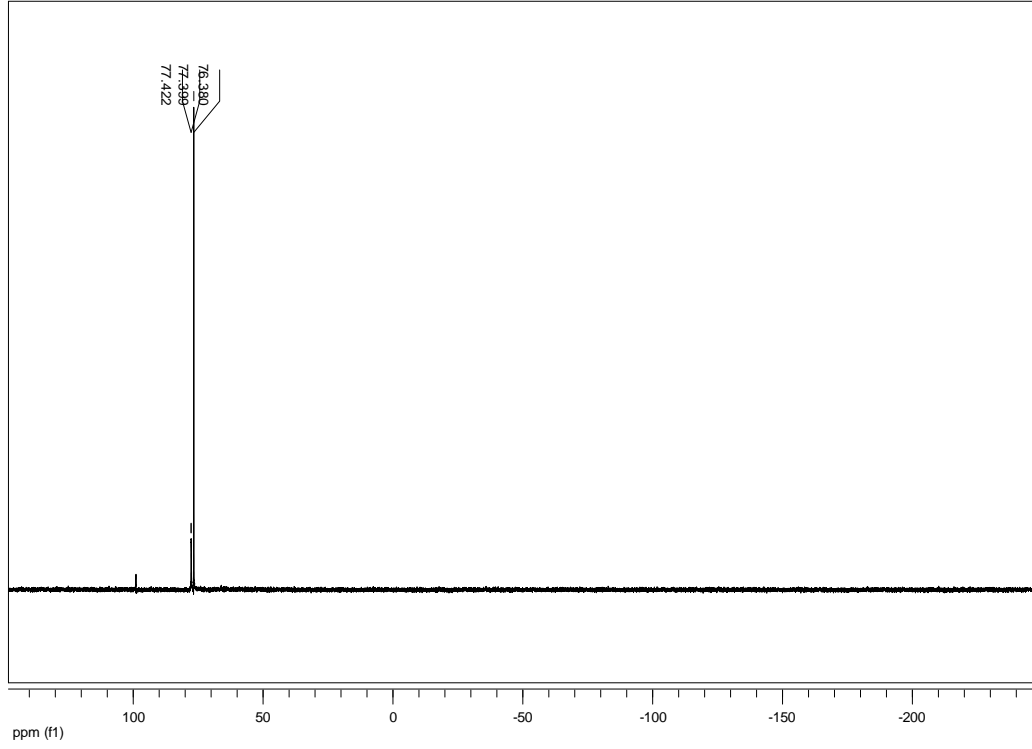
Geri soğutucu takılmış bir balona 0,5g (1,2346 mmol) 2,4-bis(4-metoksifenil)-1,3,2,4-ditiyodifosfetan-2,4-disülfür (Lawesson reaktifi) konulduktan sonra üzerine 20 mL toluen ilave edildi. Bu karışıma (R)-(+)-1-(4-florfenil)etilamin (0,33 mL, 2,4693 mmol) ilave edilerek tamamen çözülene kadar ısıtıldı ve oda sıcaklığına kadar soğutuldu. 2 saat -20 °C’de 2 saat bekletildi. Oluşan amidoditiyofosfanik asit üzerine *t*-bütilamin (0,34 mL, 2,4693 mmol) eklendi. Bir süre bekletildikten sonra çözücü vakum ile uzaklaştırıldı. Oluşan katı, aseton-su (6:1) karışımında kristallendirildi. İzole edilen kristaller açık havada kurutuldu. **Verim:** 0,44 g (% 43) **E.N:**155-158 °C. **Element Analizi:** C₁₉H₂₈OS₂PFN₂ Hesaplanan (%) C:55,05; H:6,81; N:6,76; S:15,47; Bulunan değerler (%) C:54,74; H:6,45; N:6,32; S:14,39. **IR(cm⁻¹):** 656(*v*_{asym} PS₂) ve 566 (*v*_{sym} PS₂), (Şekil 52). **¹H-NMR** (CDCl₃): δ = 7,88 (dd, 2H, arom., ³J_{P,H} = 13,45 Hz, ³J_{H,H} = 8,78 Hz), 7,35-6,70(m, 4H, arom.), 6,60 (dd, 2H, arom., ⁴J_{P,H}=2,52 Hz, ³J_{H,H}=8,90 Hz), 4,26(q, H, N-CH-), 3,73(s, 3H, -OCH₃-), 1,45(d,3H, CH₃), 1,20(s, 9H, 3xCH₃) (Şekil 53). **³¹P-NMR** (CDCl₃): δ =77,40, 76,36. (Şekil 54). **Kütle:** m/z=395[M-F]⁺, 340[M-(H₃N⁺C(CH₃)₃)]⁺ (Şekil 55) [*α*]_{D²⁵}=29,70 (c=0,101 g/100mL THF).

Bileşiğin yapısı element analizi, NMR(¹H-, ³¹P-) kütle spektroskopisi ve optik çevirme açısı ile doğrulanmıştır.

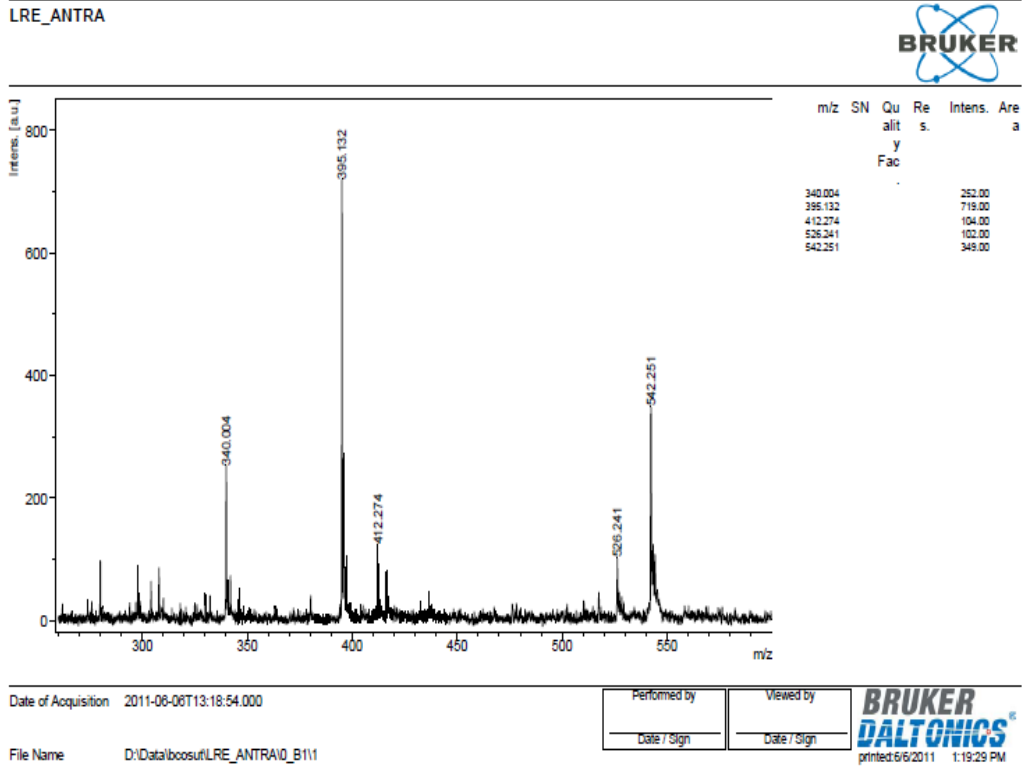


Şekil 6.52. (7) Bileşiminin IR spektrumu

Şekil 6.53. (7) Bileşiminin ¹H-NMR spektrumu

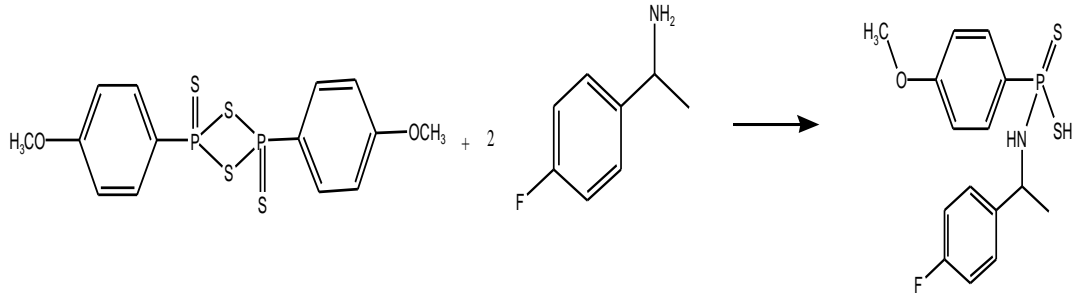


Şekil 6.54. (7) Bileşiminin ³¹P-NMR spektrumu



Şekil 6.55. (7) Bileşiminin kütle spektrumu

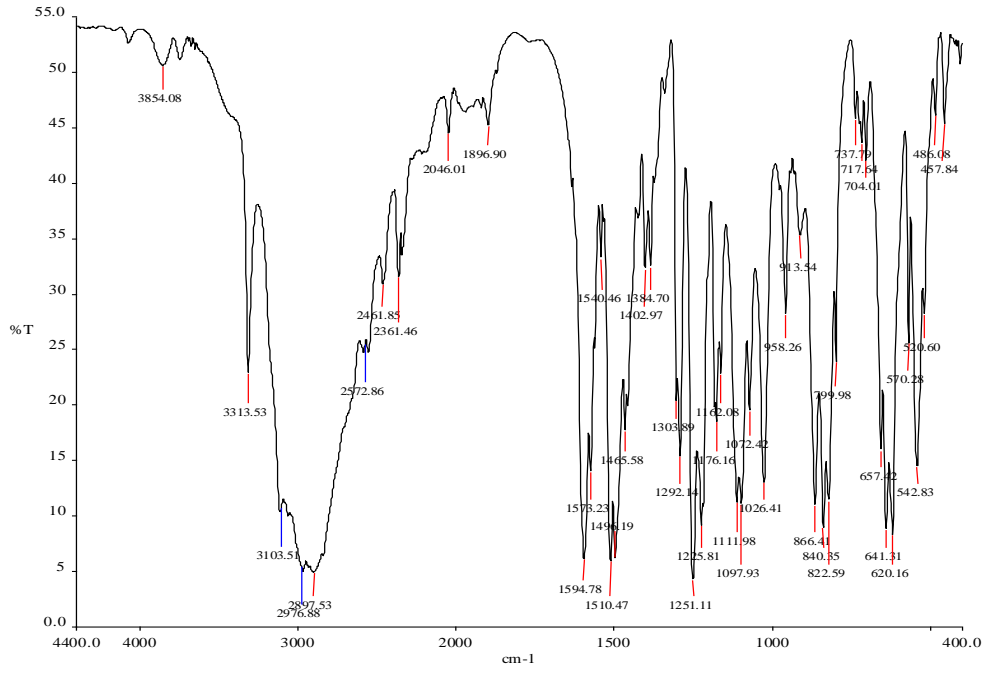
6.8 (R)-(+)-1-(4-florfenil)etilamido-4-metoksifenilditiyofosfonat Sentezi ve Karakterize Edilmesi (7')



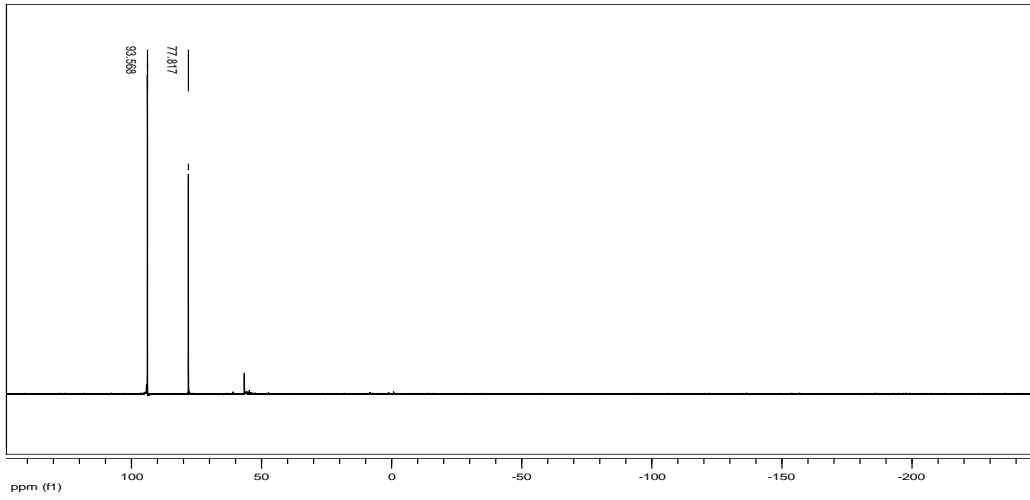
Şekil 6.56. (7') nolu bileşiğin reaksiyonu

Geri soğutucu takılmış bir balona 0,5 g (1,2346 mmol) 2,4-bis(4-metoksifenil)-1,3,2,4-ditiyodifosfetan-2,4-disulfür (Lawesson reaktifi) konulduktan sonra üzerine 20 mL toluen ilave edildi. Bu karışıma (R)-(+)-1-(4-florfenil)etilamin (0,33 mL, 2,4693 mmol) ilave edilerek tamamen çözülene kadar ısıtıldı ve oda sıcaklığına kadar soğutuldu. -20 °C'de 2 saat bekletildi. Çözücü açık havada uzaklaştırıldı. Oluşan katı, aseton-su (6:1) karışımında kristallendirildi. İzole edilen kristaller açık havada kurutuldu. **Verim:** 0,75 g (% 89) **E.N:**167-169 °C. **Element Analizi:** C₁₅H₁₆O₁S₂PFN Hesaplanan (%) C:52,77; H:5,02; N:4,10; Bulunan değerler (%) C:53,68; H:5,44; N:4,81. **IR(cm⁻¹):** 657($\nu_{\text{asym PS}_2}$) ve 570 ($\nu_{\text{sym PS}_2}$), (Şekil 57). **³¹P-NMR** (CDCl₃): $\delta = 93,45, 77,87$ (Şekil 58). **$[\alpha]_{589}^{25} = 74,46$** (c=0,094 g/100mL THF).

Bileşiğin yapısı element analizi, IR, NMR(³¹P-) spektroskopisi ve optik çevirme açısı ile doğrulanmıştır.

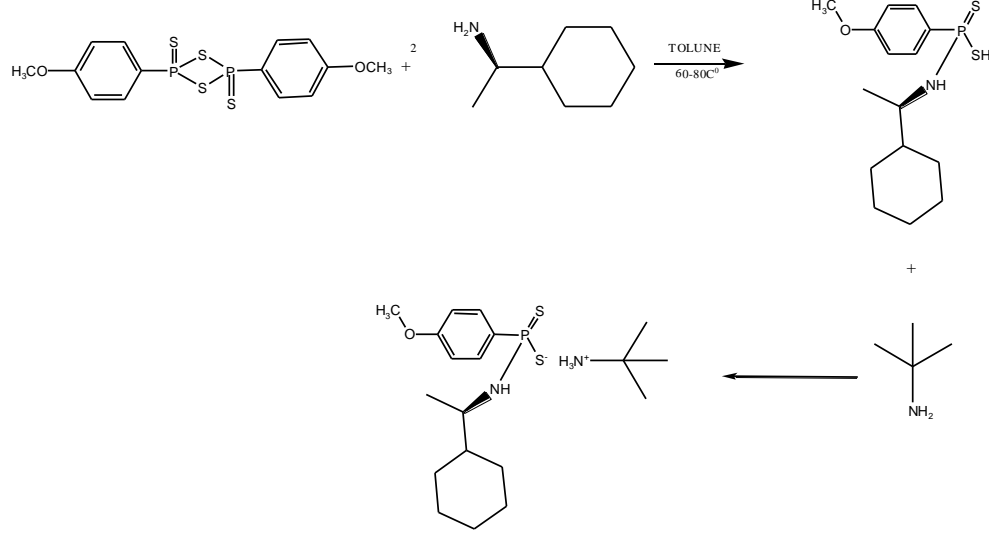


Şekil 6.57. (7') Bileşiğinin IR spektrumu



Şekil 6.58. (7') Bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu

6.9 *t*-Bütillamonyom (*R*)-(-)-1-sikloheksilamido-4-metoksifenilditiyofosfonat Sentezi ve Karakterize Edilmesi (8)

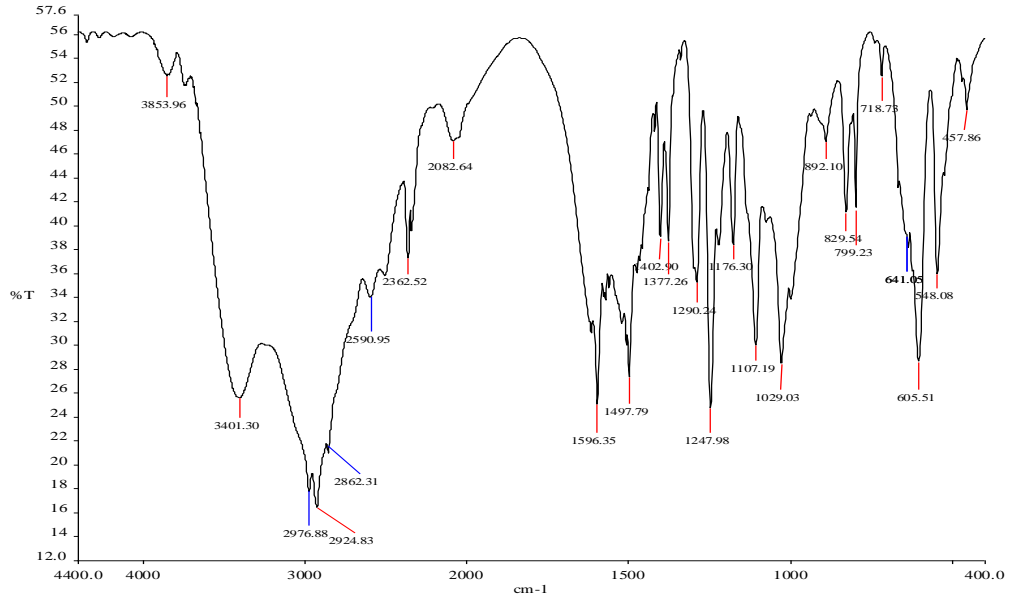


Şekil 6.59. (8) nolu bileşiğin reaksiyonu

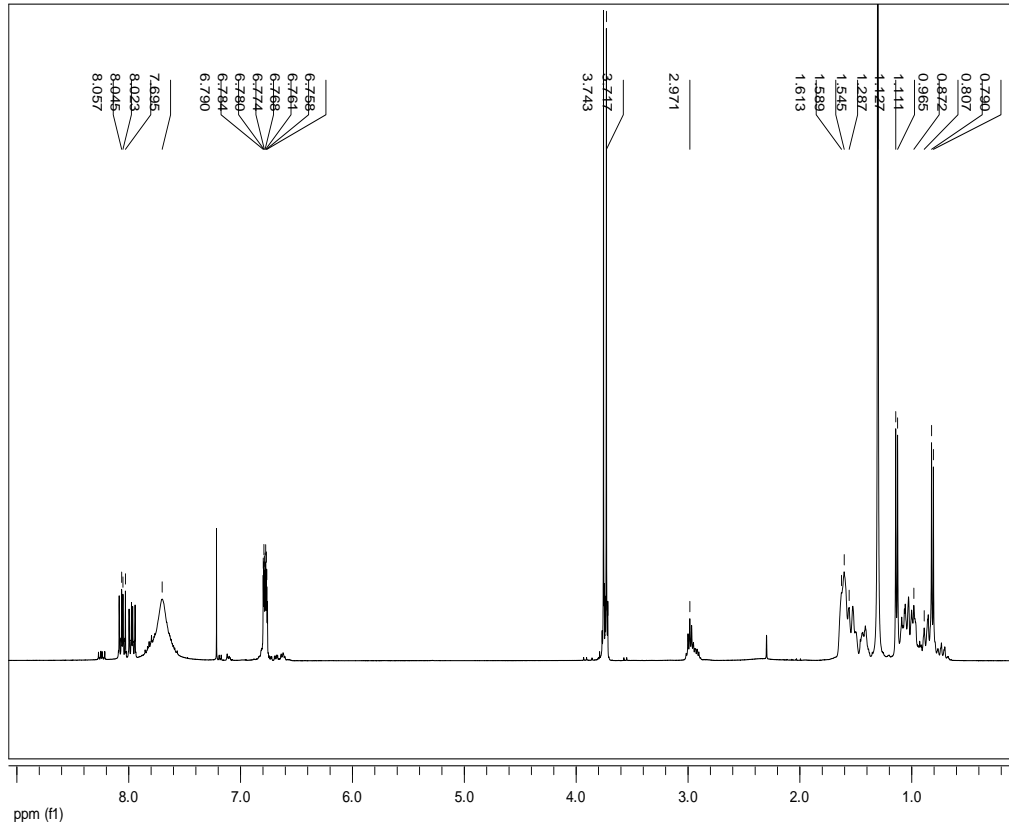
Geri soğutucu takılmış bir balona 0,5 g (1,2346 mmol) 2,4-bis(4-metoksifenil)-1,3,2,4-ditiyodifosfetan-2,4-disülfür (Lawesson reaktifi) konulduktan sonra üzerine 20 mL toluen ilave edildi. Bu karışıma (*R*)-(-)-1-sikloheksilamin (0,34 mL, 2,4693 mmol) ilave edilerek tamamen çözülene kadar ısıtıldı ve oda sıcaklığına kadar soğutuldu. 2 saat -20 °C’de bekletildi. Oluşan amidoditiyofosfonik asit üzerine *t*-bütillamin (0,34 mL, 2,4693 mmol) eklendi. 1 saat karıştırıldıktan sonra çözücü vakum altında uzaklaştırıldı. Oluşan katı, aseton-su (7:2) karışımında kristallendirildi. İzole edilen kristaller açık havada kurutuldu.

Verim: 0,78g (% 78) **E.N:**154 °C. **Element Analizi:** C₁₉H₃₅OS₂PN₂ Hesaplanan (%) C:56,68; H:8,76; N:6,96; S:15,93; Bulunan değerler (%) C:57,25; H:8,35; N:5,98; S:13,54. **IR**(cm⁻¹): 641(*v*_{asym} PS₂) ve 548 (*v*_{sym} PS₂) (Şekil 60). **¹H-NMR** (CDCl₃): δ = 8,05 (dd, 2H, arom., ³J_{P,H} = 13,50 Hz, ³J_{H,H} = 8,82 Hz), 7,69(s, 3H, ⁺NH₃) 6,77 (dd, 2H, arom., ⁴J_{P,H} = 2,42 Hz ³J_{H,H} = 8,74 Hz), 3,74(s, 3H, -OCH₃), 2,97(m, H, CH-NH), 1,54(m, 6H, sikloheksil), 1,28(s, 9H, 3xCH₃), 1,12(d, 3H, CH₃), 0,87(m, 5H, sikloheksil) (Şekil 61). **³¹P-NMR** (CDCl₃): δ = 75,54 (Şekil 40). **Kütle:** m/z=404[M-2]⁺. (Şekil 62) [*α*]_{D²⁵} = 153,84 (c=0,026 g/100mL THF)

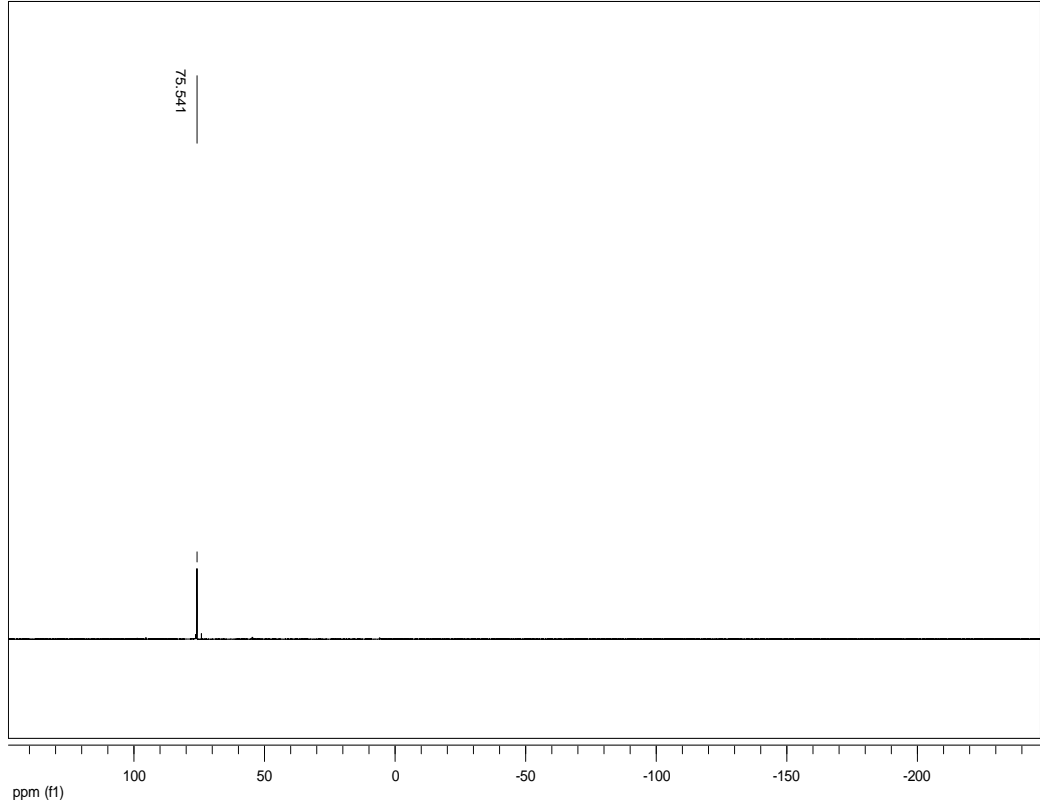
Bileşğin yapısı element analizi, IR, NMR(^1H -, ^{31}P -) kütle spektroskopisi ve optik çevirme açısı ile doğrulanmıştır.



Şekil 6.60. (8) Bileşğinin IR spektrumu

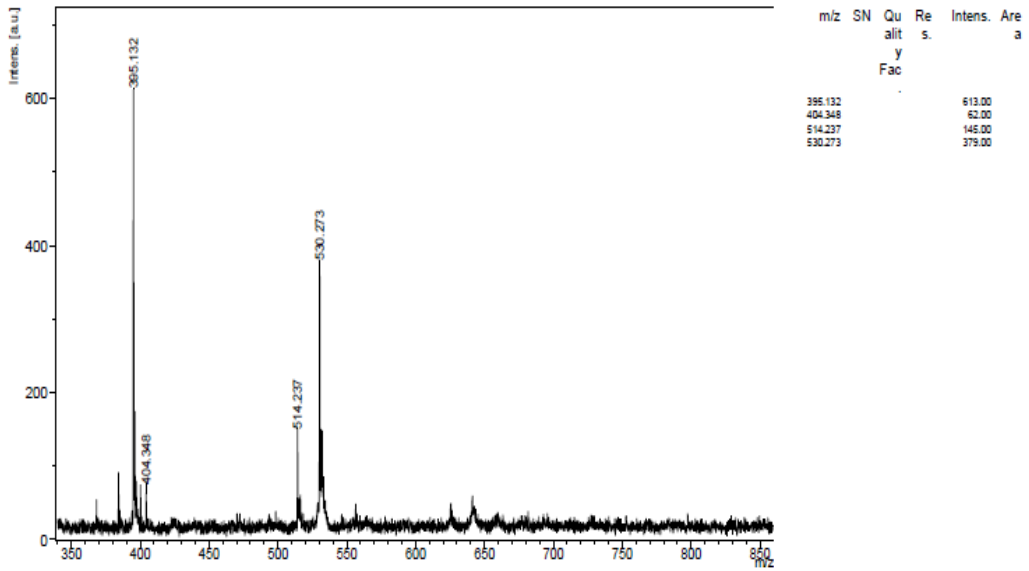


Şekil 6.61. (8) Bileşğinin ^1H -NMR spektrumu



Şekil 6.62. (8) Bileşğinin ^{31}P -NMR spektrumu

E2_ANTRA



Date of Acquisition 2011-06-06T13:25:25.000

File Name D:\Data\bosut\E2_ANTRA\0_A71

Performed by

Viewed by

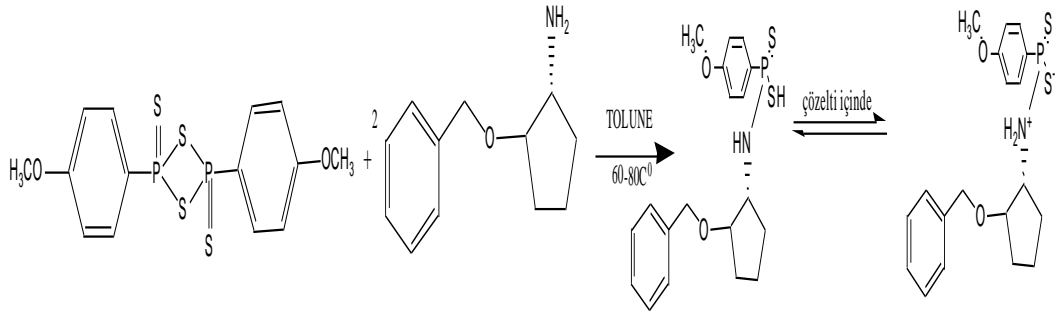
Date / Sign

Date / Sign

BRUKER
DALTONICS
printed:6/6/2011 1:25:54 PM

Şekil 6.63. (8) Bileşğinin kütle spektrumu

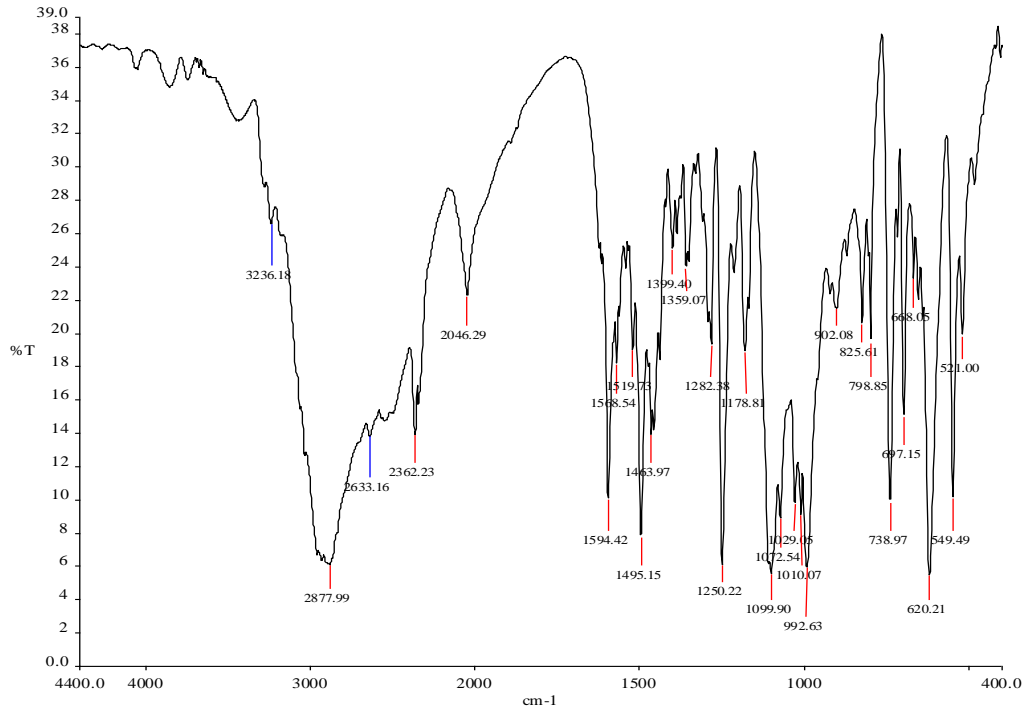
6.10 (1S,2S)-(+)-Benziloksi siklopentil-amido-4-metoksifenilditiyofosfonat sentezi (9)



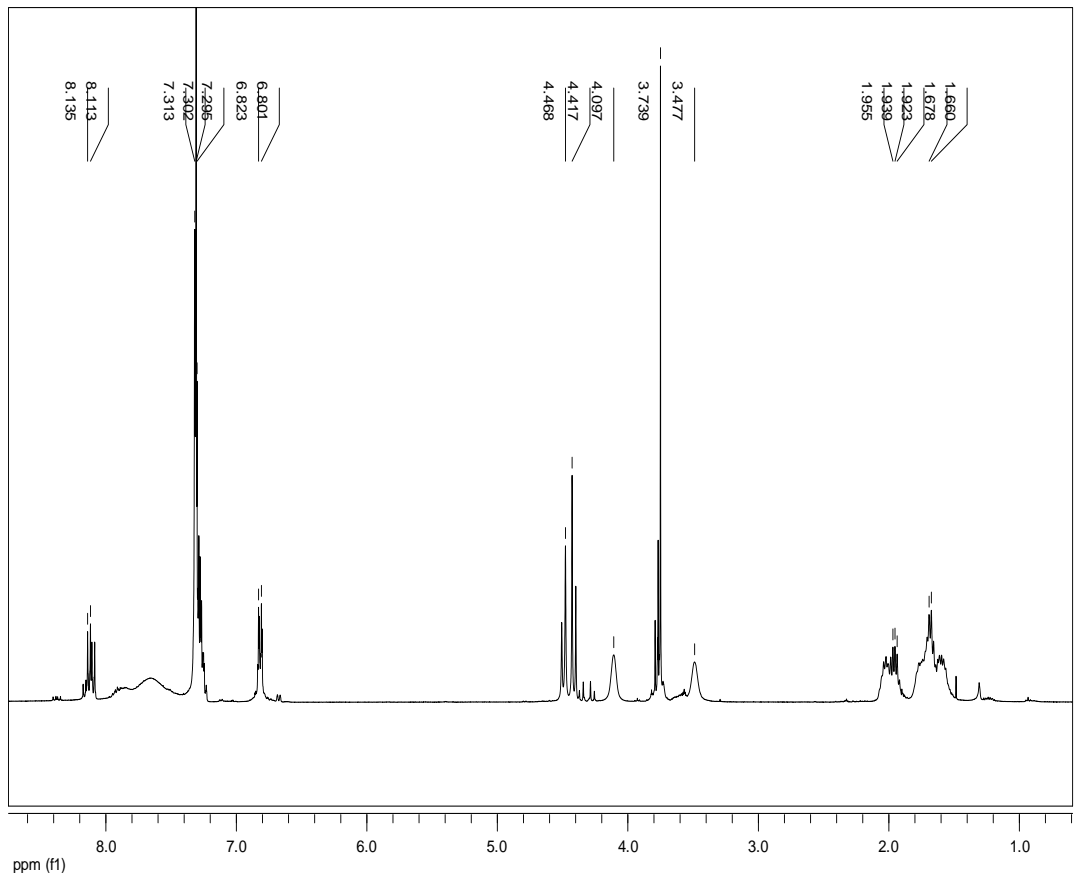
Şekil 6.64 (9) nolu bileşiğin reaksiyonu

Geri soğutucu takılmış bir balona 0,50 g (1,2346 mmol) 2,4-bis(4-metoksifenil)-1,3,2,4-ditiyodifosfetan-2,4-disülfür (Lawesson reaktifi) konulduktan sonra üzerine 20 mL toluen ilave edildi. Bu karışıma (1S,2S)-(+)-Benziloksi siklopentil amin (0,55 mL, 2,4693 mmol) ilave edilerek tamamen çözülene kadar ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra -20 °C 2 saat bekletildi. Sonra çözücü vakum altında uzaklaştırıldı. Oluşan yağimsı madde dietileter 10 mL ile karıştırıldı sarı renkli katı madde elde edildi. İzole edilen katı açık havada kurutuldu. **Verim:** 0,85 g (% 87) **E.N:**135-137 °C. **Element Analizi:** C₁₉H₂₄O₂S₂PN Hesaplanan (%) C:57,99; H:6,15; N:3,56; S:16,30, Bulunan değerler (%) C:59,98; H:6,81; N:4,47; S:10,71. **IR(cm⁻¹):** 668(ν_{asym} PS₂) ve 549 (ν_{sym} PS₂), (Şekil 65). **¹H-NMR** (CDCl₃): δ = 8,10 (dd, 2H, arom., ³J_{P,H} = 13,08 ³J_{H,H} = 8,71 Hz), 7,37(br, 5H, arom,) 6,80 (dd, 2H, arom., ⁴J_{P,H} = 2,40, ²J_{H,H} = 8,82 Hz), 4,46(q, H, O-CH₂-Ar) 3,74(s, 3H, -OCH₃), 1,95-1,60 (br, 6H, siklopentil) (Şekil 66). **³¹P-NMR** (CDCl₃): δ = 98,58, 75,97 (Şekil 67). **[α]_D²⁵** = 181,81 (c=0,044 g/100mL THF).

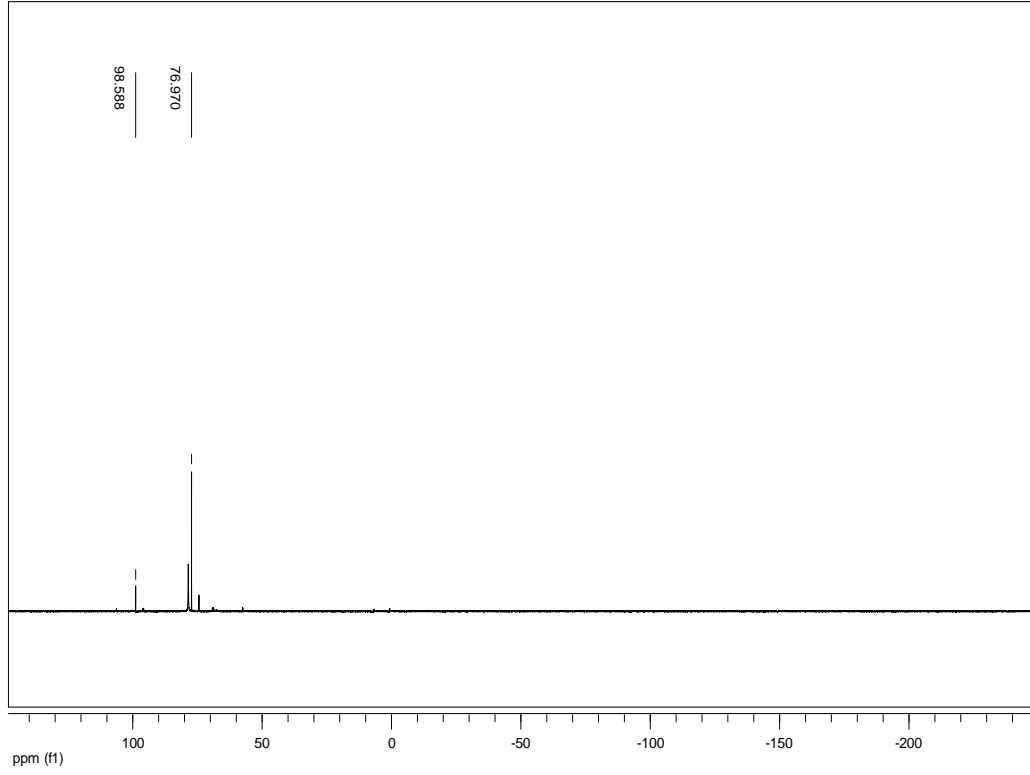
Bileşiğin yapısı element analizi, IR, NMR(¹H-, ³¹P-) spektroskopisi ve optik çevirme açısı ile doğrulanmıştır.



Şekil 6.65. (9) Bileşiğinin IR spektrumu

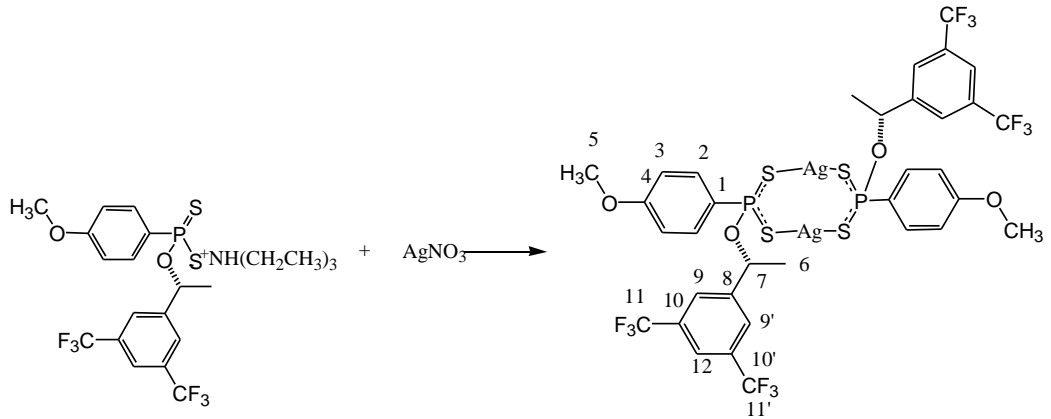


Şekil 6.66. (9) Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



Şekil 6.67. (9)Bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu

6.11 Dinükleer Ag(I)-(R)-1-[3,5-Bis(triflormetil)fenil]etil-4-metoksifenil ditiyofosfonatın Sentezi ve Karakterize Edilmesi (1a)

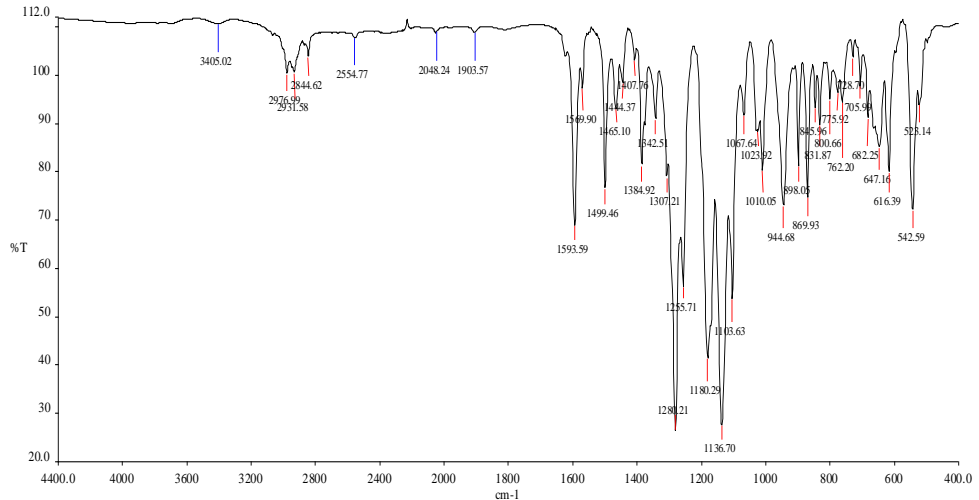


Şekil 6.68. (1a) nolu bileşiğin reaksiyonu

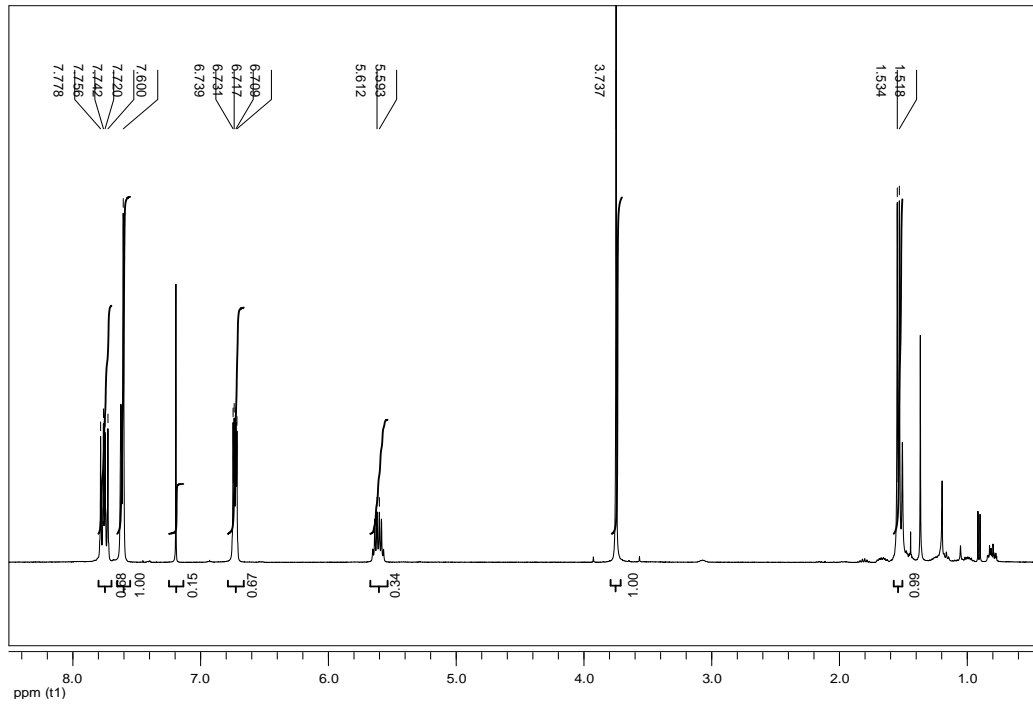
100 mL'lik bir beher içerisinde 0,2 g (0,345 mmol) trietilamonyum (R)-1-[3,5,Bis(triflormetil)fenil]etil-4metoksifenilditiyofosfonat 10 mL aseton'da

çözüldü. Üzerine 10 mL aseton-su(1:1) karışımında çözülmüş AgNO₃ 0.059g (0.345mmol) ilave edildi. Karışım 2 saat karıştırıldı. Oluşan beyaz renkli amorf madde süzüldü, izole edilen katı madde CHCl₃ ortamında kristallendirdi. **Verim:** 0,12g (%60), **E.N:**165 °C. **Element Analizi:** C₃₄H₂₈O₄P₂S₄F₁₂(%): Hesaplanan C:35,99; H:2,49; S:11,31; Bulunan:C:36,52; H:3,23; S:9,88. **IR(cm-1):** 648 (ν_{asym} PS₂) ve 558(ν_{sym} PS₂) (Şekil 69). **¹H-NMR** (CDCl₃): δ = 7,74 (dd, 4H, arom., ³J_{P,H} = 14,10 ³J_{H,H} = 8,82 Hz), 7,60 (d, 6H, arom.), 6,72 (dd, 4H, arom., ⁴J_{P,H} =3,23, ³J_{H,H} =8,83Hz), 5,61 (m, 2H, -O-CH-), 3,73 (s, 6H, -OCH₃), 1,53 (d, 6H, -CH₃) (Şekil 70). **¹³C-NMR** (CDCl₃): δ =162,56(d, C₄, ⁴J_{P,C}=3,10 Hz), 144,66(d, C₈, ⁴J_{P,C} =3,59 Hz) 132,61(d, C₂, ²J_{P,C}=13,60Hz), 131,52(q, C₁₄, ²J_{F,C}=33,41 Hz), 129,36(s, C₉) 128,20(d, C₁, ¹J_{P,C} =119.6 Hz), 126,65(s, C₁₀), 125,91(d, C₁₁ ¹J_{F,C}=272,66) 124,56(s, C₁₂), 113,46(d,C₃, ³J_{P,C}=15,82 Hz), 73,08(d, C₇ ²J_{P,C}=7,75), 55,36(s,C₅), 24,51(d, C₆ ³J_{P,C} =5,17 Hz) (Şekil 71). **³¹P-NMR** (CDCl₃): δ =109,33 (Şekil 72). **Kütle:** [M]⁺ gözlenmemiştir (Şekil 73). **[α]_D²⁵** = 130 (c=0,10 g/100mL CHCl₃).

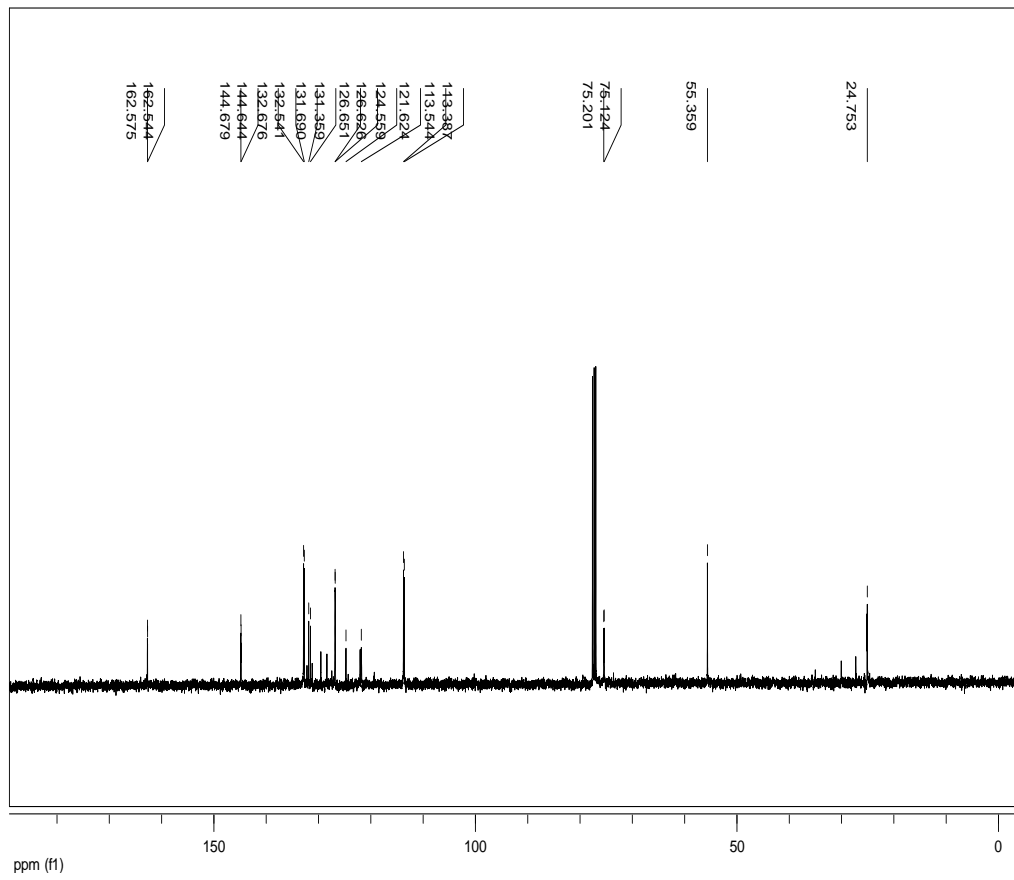
Bileşiğin yapısı element analizi, NMR(¹H-, ¹³C-, ³¹P-) kütle spektroskopisi ve optik çevirme açısı ile doğrulanmıştır.



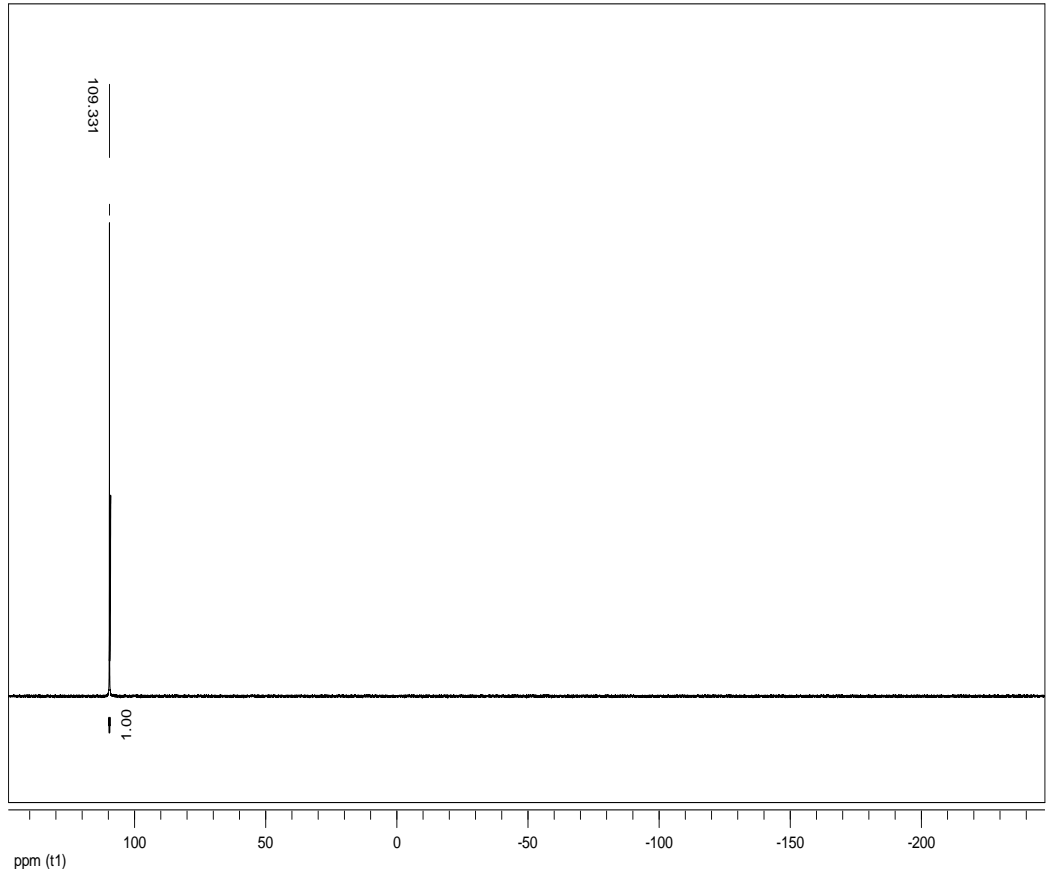
Şekil 6.69. (1a) Bileşiğinin IR spektrumu



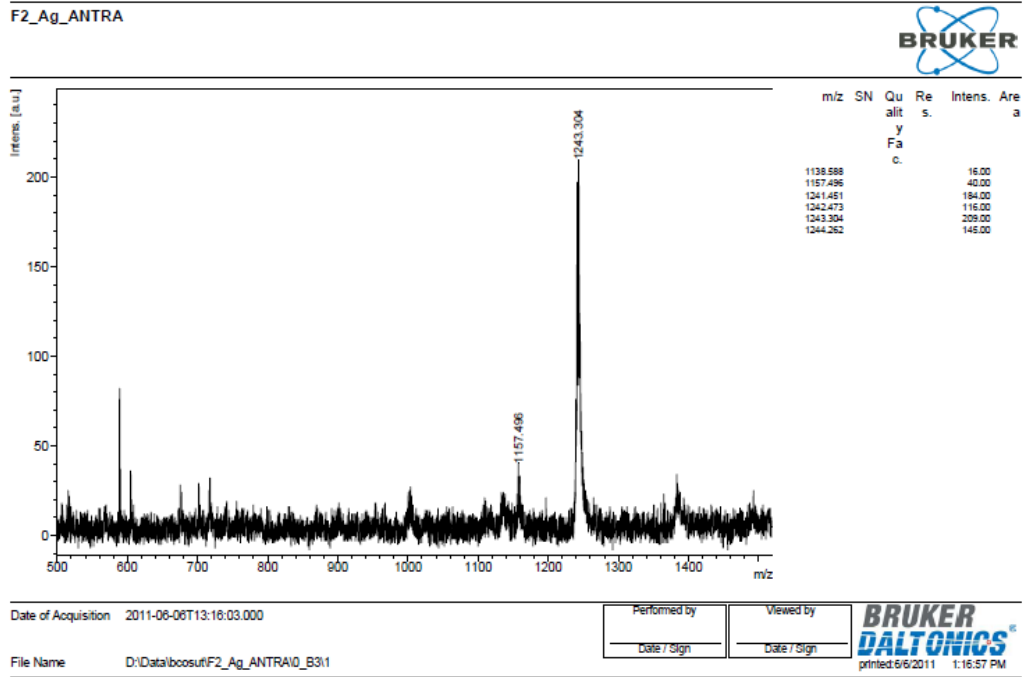
Şekil 70. (1a) Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu



Şekil 71. (1a) Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

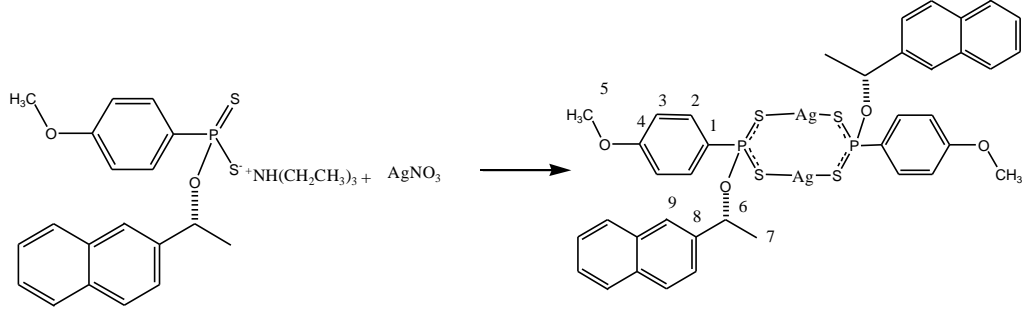


Şekil 6.72. (1a) Bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu



Şekil 6.73. (1a) Bileşiğinin kütle spektrumu

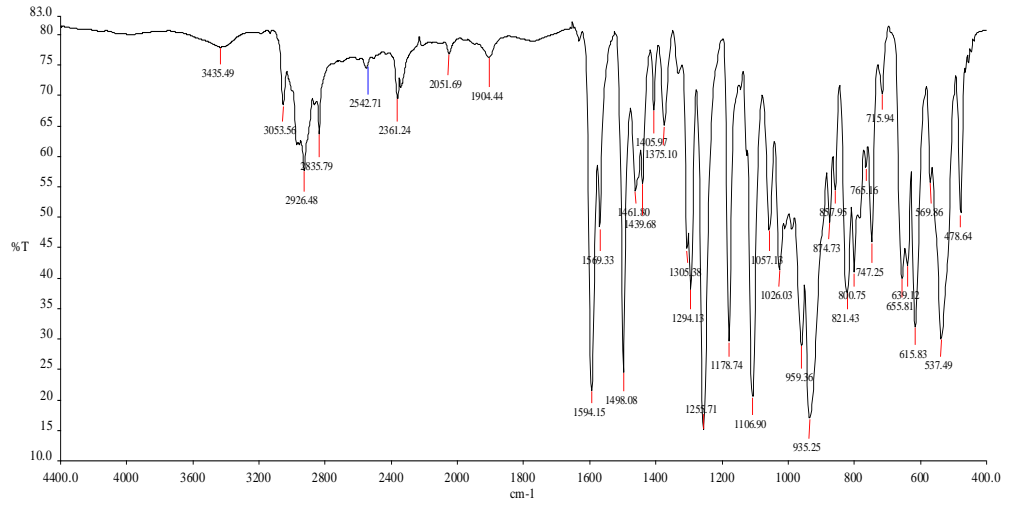
6.12 Dinükleer Ag(I)-(S)-(-) 2-naftiletil-4-metoksifenilditiyofosfonatın Sentezi ve Karakterize Edilmesi(2a)



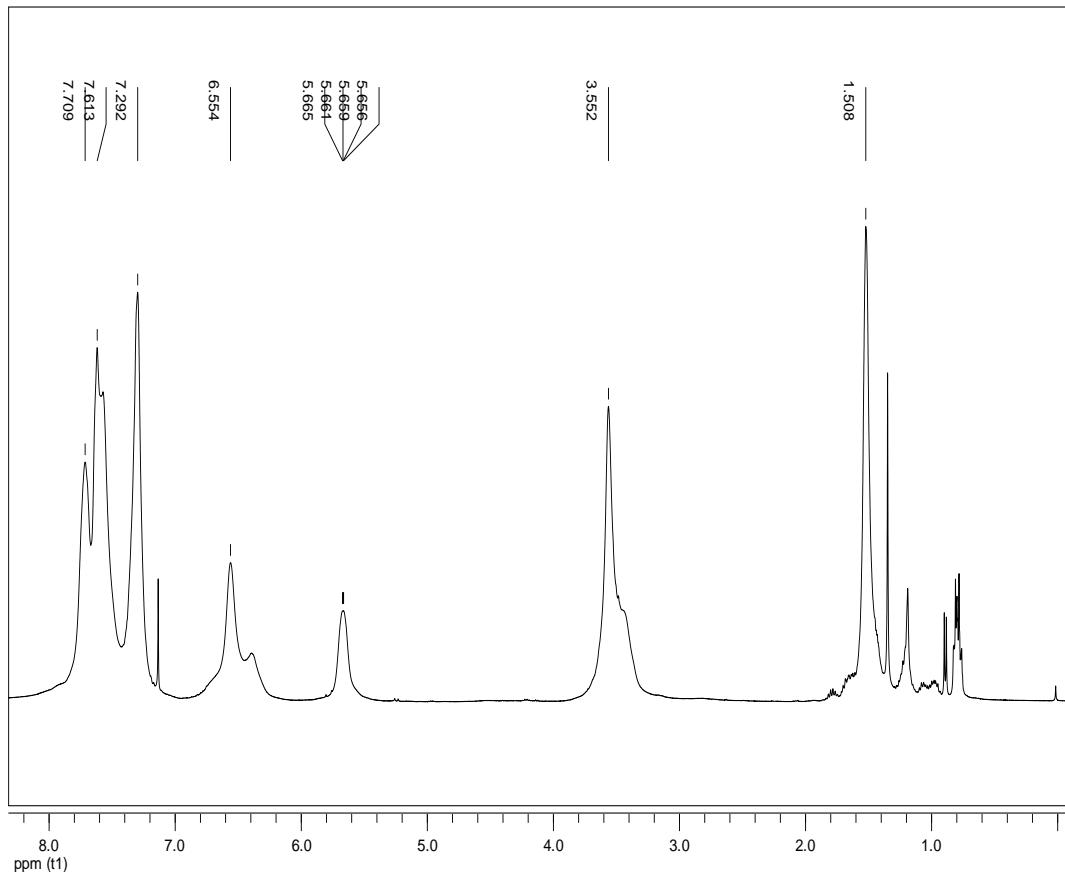
Şekil 6.74. (2a) nolu bileşiğin reaksiyonu

100 mL'lik bir beher içerisinde 0,2 g (0,413 mmol) trietilamonyum (S)-(-)-2-naftiletil-4-metoksifenilditiyofosfonat 10 mL asetonunda çözüldü. Üzerine aseton-su (1:1) karışımında çözülmüş AgNO_3 0,07g (0,413mmol) ilave edildi. Karışım 2 saat karıştırıldı. Sarı renkli amorf madde süzüldü, İzole edilen ürün CHCl_3 ortamında kristallendirildi. **Verim:** 0,13g (%64), **E.n:** 114-115 $^{\circ}\text{C}$. **Element Analizi:** $\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_4\text{Ag}_2$ Hesaplanan (%) C:47,41; H:3,77; S:13,32, Bulunan değerler (%) C:46,15, H:3,99, S:12,29. **IR(cm^{-1}):** 655($\nu_{\text{asym PS}_2}$) ve 569($\nu_{\text{sym PS}_2}$) (Şekil 75). **$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):** $\delta = 7,60$ (br, 18H, arom.), 6,55 (br, 4H, arom.), 5,62 (br, 2H, -O-CH-), 3,55 (s, 6H, -OCH₃), 1,50 (d, 6H, -CH₃), (Şekil 76). **$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):** $\delta = 162,06$ (d, C₄, $^4\text{J}_{\text{P,C}}=2,26$ Hz), 139,78(d, C₈, $^4\text{J}_{\text{P,C}}=4,27$ Hz) 133,01(d, C₂, $^2\text{J}_{\text{P,C}}=11,68$ Hz), 129,94(d, C₁, $^1\text{J}_{\text{P,C}}=117,92$ Hz), 128,26, 128,16 127,03, 125,89, 124,69, (arom.) 124,99(d, C₉, $^4\text{J}_{\text{P,C}}=5,01$ Hz,) 113,22(d,C₃, $^3\text{J}_{\text{P,C}}=12,57$ Hz), 55,27(s,C₅), 24,66(d, C₆) (Şekil 77). **$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3)(cis, trans izomer):** $\delta = 107,21, 105,84,$ (Şekil 78). **Kütle=** m/z: 855[M-Ag]⁺ (Şekil 79). **$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -36,14$** (c=0,083 g/100mL CHCl_3).

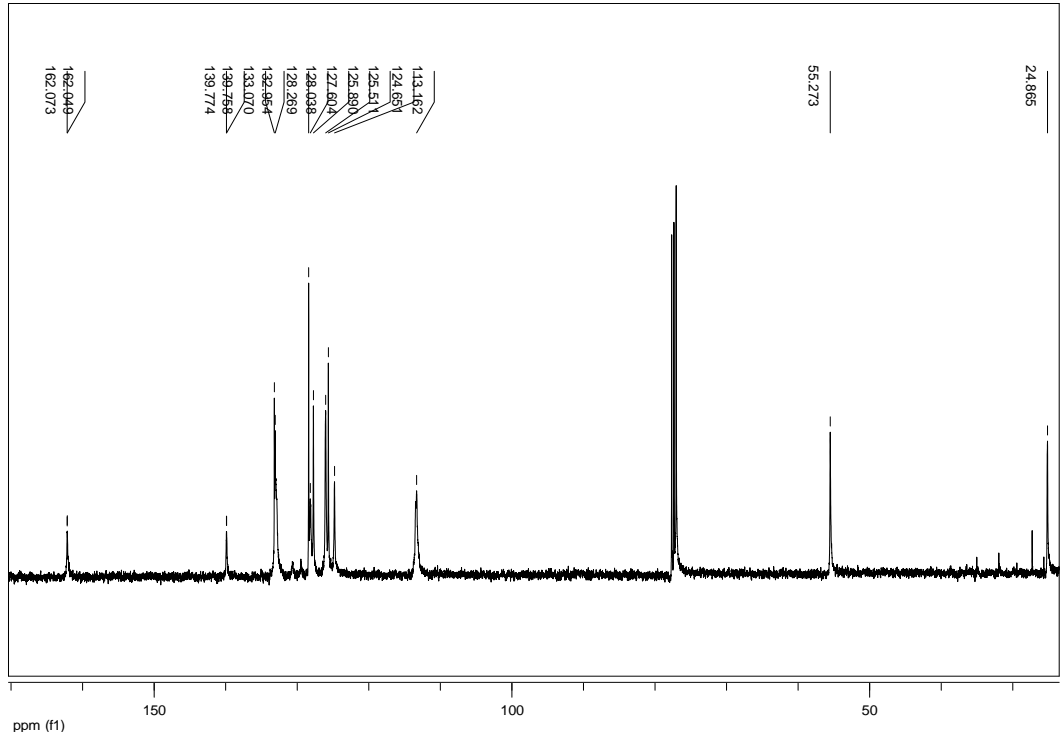
Bileşiğin yapısı element analizi, NMR(^1H -, ^{13}C -, ^{31}P -) kütle spektroskopisi ve optik çevirme açısı ile doğrulanmıştır.



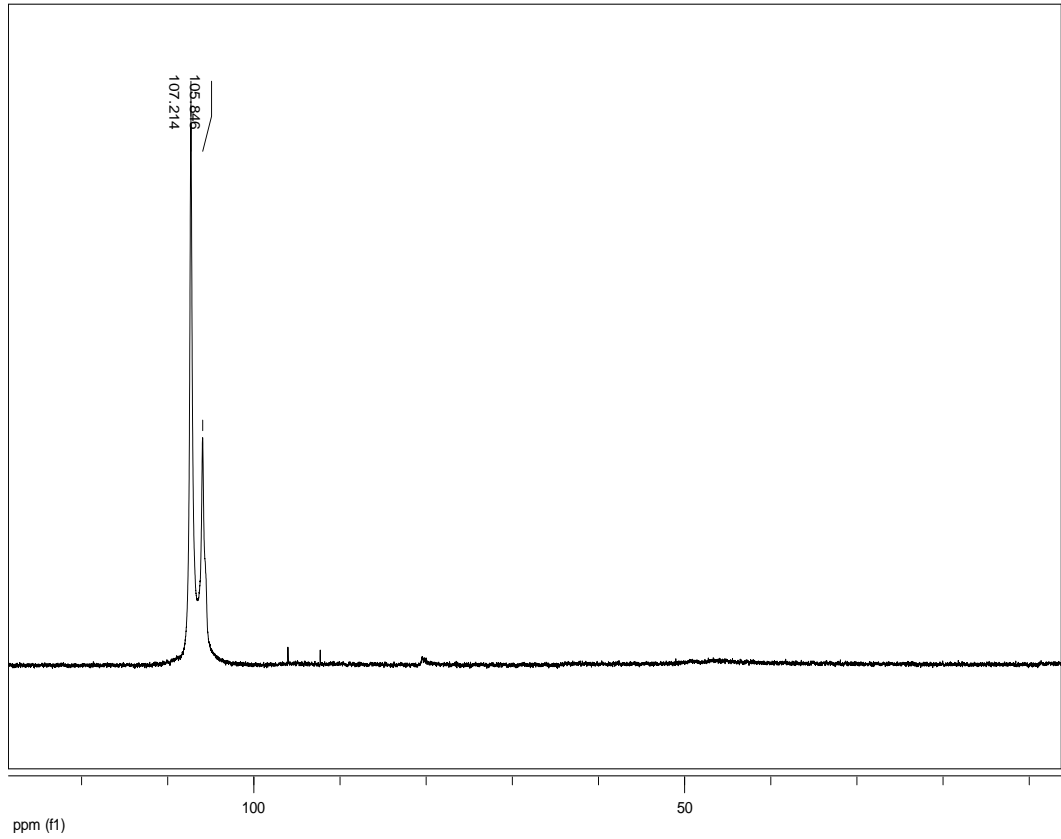
Şekil 6.75. (2a) Bileşiğinin IR spektrumu



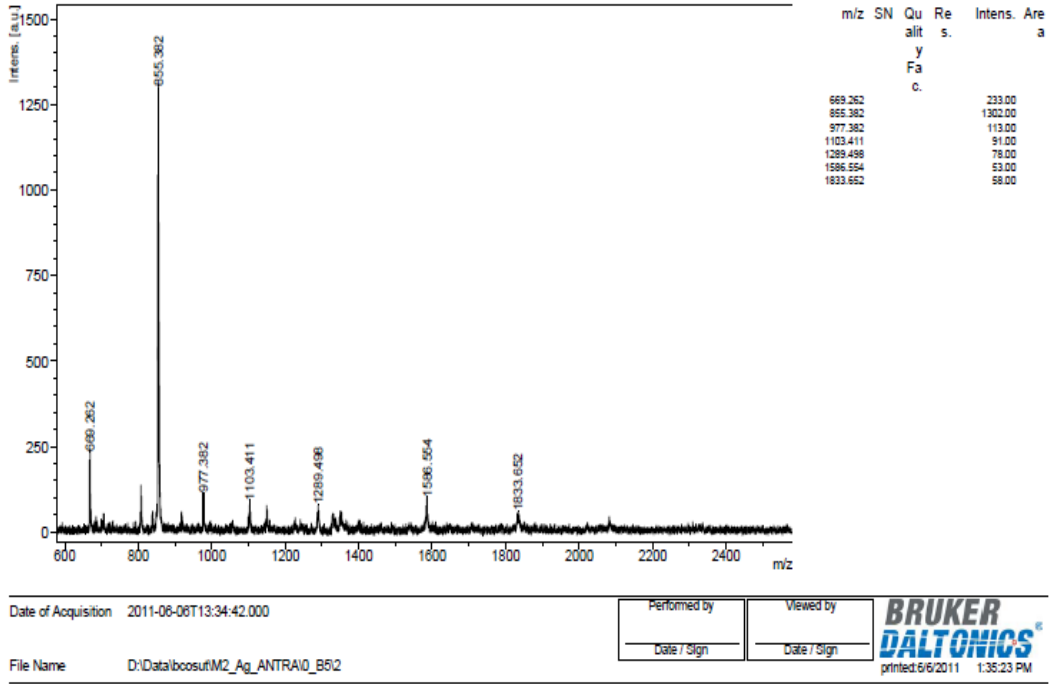
Şekil 6.76. (2a) Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



Şekil 6.77. (2a) Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

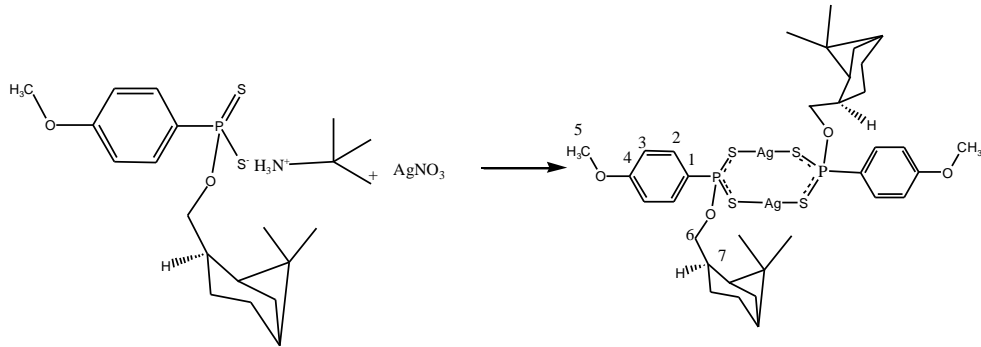


Şekil 6.78. (2b) Bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu



Şekil 6.79. (2a) Bileşiğinin kütle spektrumu

6.13 Dinükleer Ag(I)-(1S,2S,5S)-(-)-meritanil-4-metoksifenilditiyofosfonat Sentezi ve Karakterize Edilmesi (3a)

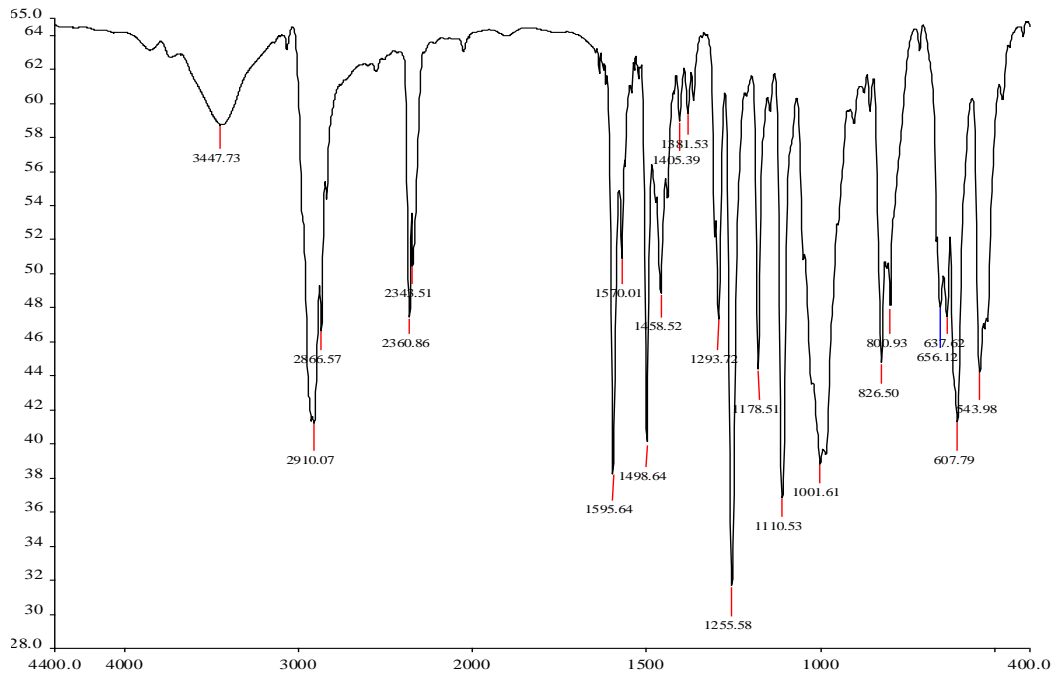


Şekil 6.80. (3a) nolu bileşiğin reaksiyonu

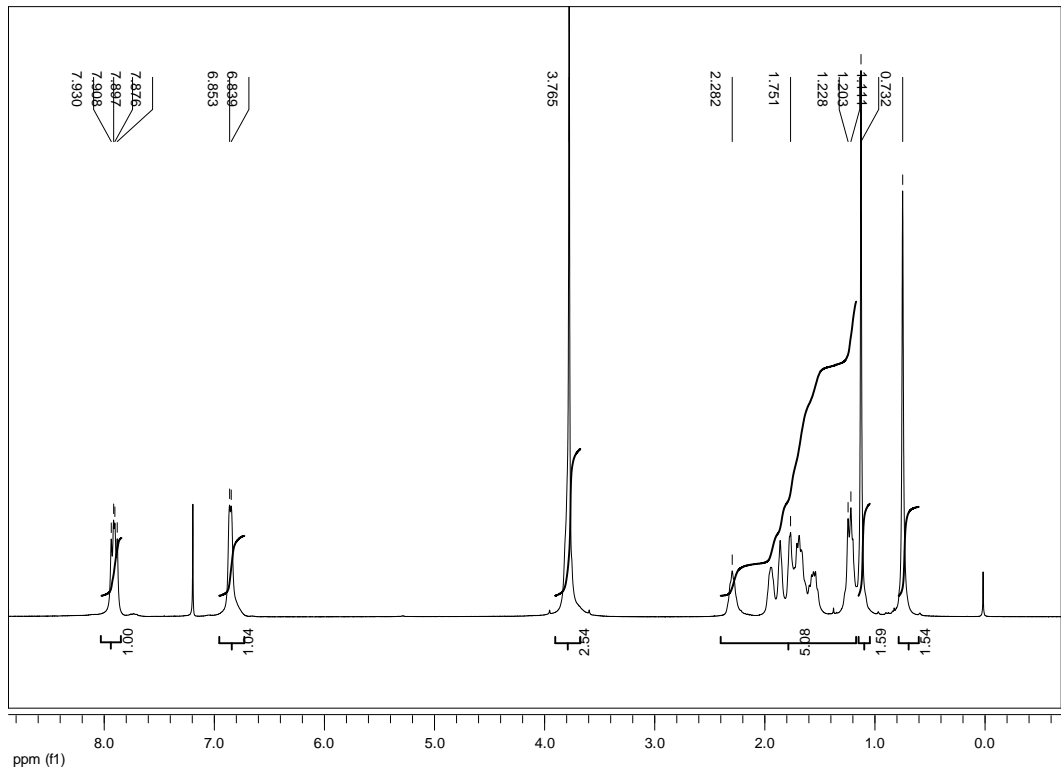
100 mL'lik bir beher içerisinde 0,2 g (0,413 mmol) *t*-bütilamonyum (1S,2S,5S)-(-)-meritanil-4-metoksifenilditiyofosfonat 10 mL asetonda çözüldü. Üzerine 10 mL

aseton-su (1:1) karışımında çözülmüş AgNO_3 0,079g (0,413mmol) ilave edildi. Karışım 2 saat karıştırıldı. Çözücü oda sıcaklığında uzaklaştırıldı. Sarı renkli amorf madde süzüldü. İzole edilen ürün CHCl_3 ortamında kristallendirildi. **Verim:** 0,14g (%73), **E.N:** 124-126 °C. **Element Analizi:** $\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{O}_4\text{S}_4\text{P}_2\text{Ag}_2$ Hesaplanan (%) C:44,07; H:5,22; S:13,84 Bulunan değerler (%) C:43,62; H:5,32; S:13,37. **IR(cm^{-1}):** 656($\nu_{\text{asym}} \text{PS}_2$) ve 543($\nu_{\text{sym}} \text{PS}_2$) (Şekil 81). **$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):** $\delta = 7,90(\text{dd}, 4\text{H}, \text{arom.}, ^3J_{\text{P,H}} = 13,15 \text{ Hz}, ^3J_{\text{H,H}} = 8,54 \text{ Hz}), 6,84(\text{br}, 4\text{H}, \text{arom.}), 3,76(\text{s}, 10\text{H}, -\text{OCH}_3 -\text{O}-\text{CH}_2-), 1,9(\text{m}, 18\text{H}, \text{meritanil}), 1,11(\text{d}, 6\text{H}, -\text{CH}_3)$ 0,73(d, 6H, $-\text{CH}_3$) (Şekil 82). **$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):** $\delta = 162,24(\text{s}, \text{C}_4), 132,50(\text{d}, \text{C}_2, ^2J_{\text{P,C}} = 13,24 \text{ Hz}), 129,83(\text{d}, \text{C}_1, ^1J_{\text{P,C}} = 119,83 \text{ Hz}), 113,54(\text{d}, \text{C}_3, ^3J_{\text{P,C}} = 15,06 \text{ Hz}), 70,25(\text{d}, \text{C}_6, ^2J_{\text{P,C}} = 7,03), 55,42(\text{s}, \text{C}_5), 35,57(\text{d}, \text{C}_7, ^3J_{\text{P,C}} = 8,40 \text{ Hz})$ 42,19, 40,87, 39,22, 26,69, 24,11, 23,66, 20,54, 18,14 (meritanil)(Şekil 83). **$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3):** (cis, trans izomeri) $\delta = 107,35, 105,49$, (Şekil 84). **$[\alpha]_{589}^{25} = 27,39$** ($c=0,073 \text{ g/100mL CHCl}_3$).

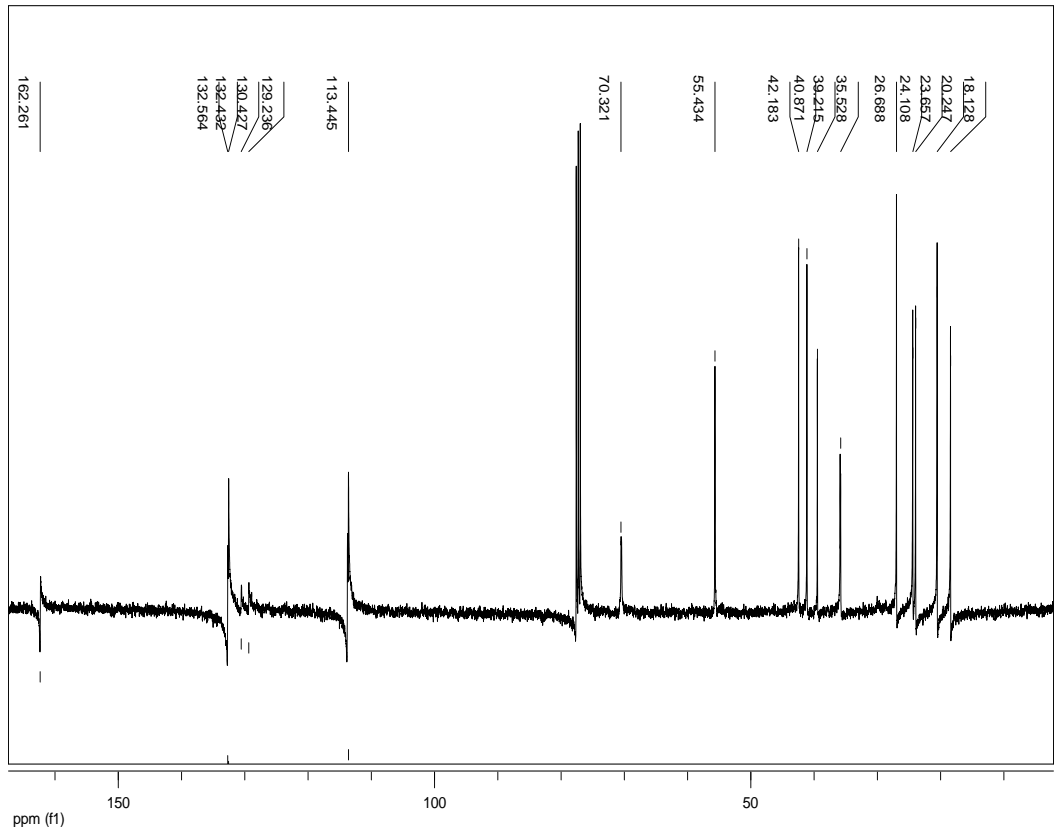
Bileşiğin yapısı element analizi, NMR(^1H -, ^{13}C -, ^{31}P -) ve optik çevirme açısı ile doğrulanmıştır.



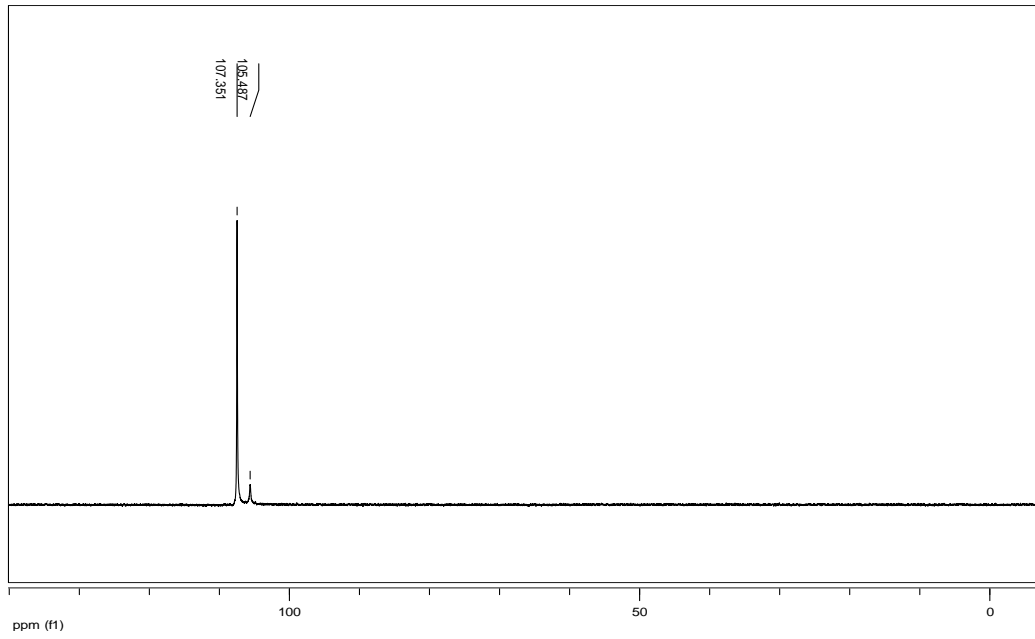
Şekil 6.81. (3a) Bileşiğinin IR spektrumu



Şekil 6.82. (3a) Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

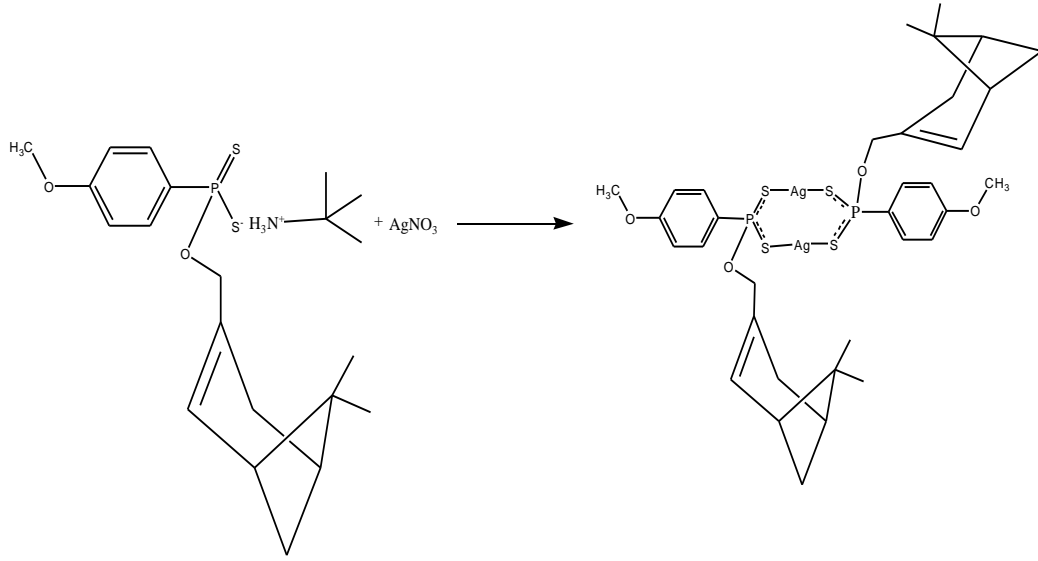


Şekil 6.83. (2a) Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 6.84. (2a) Bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu

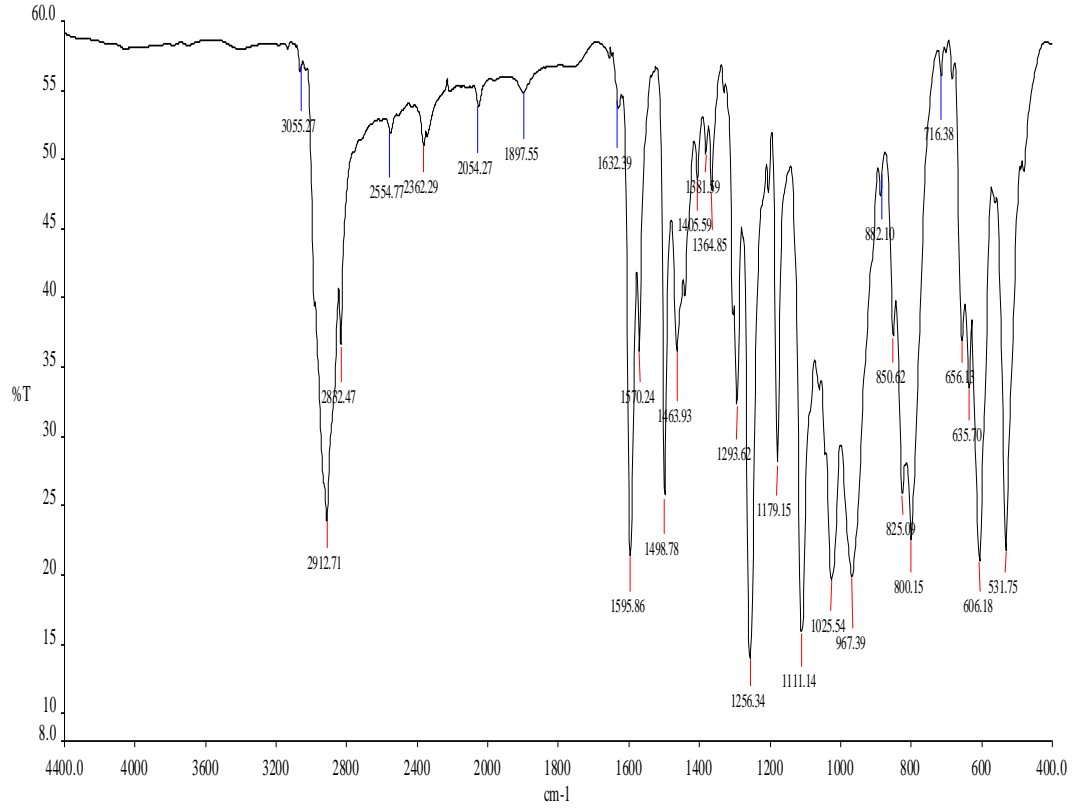
6.14 Dinükleer Ag(I)-(1R)-(-)-meritenil-4-metoksifenilditiyofosfonat Sentezi ve Karakterize Edilmesi (4a)



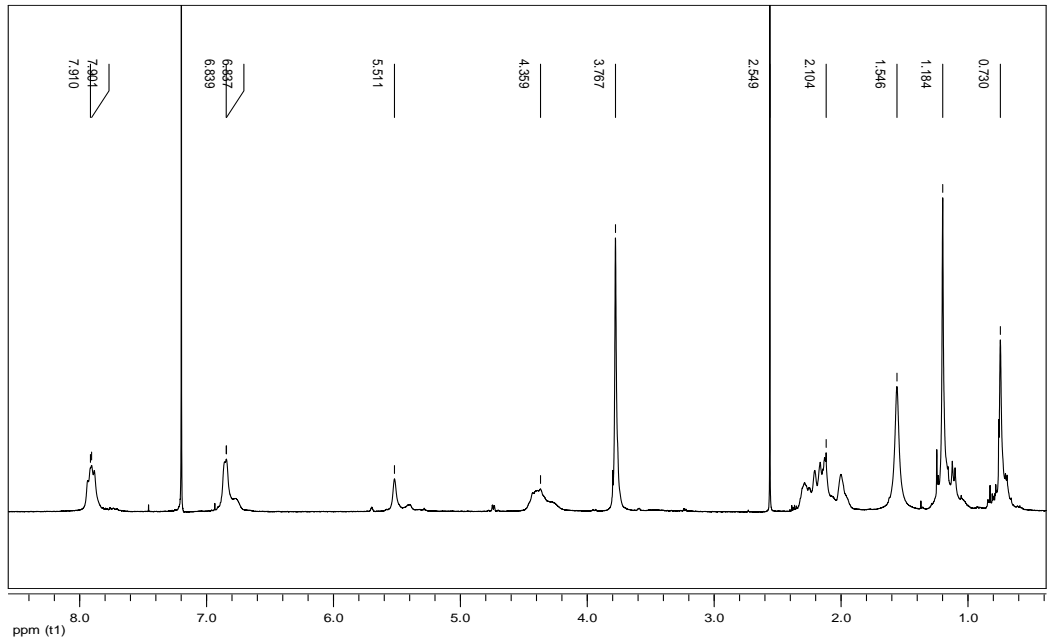
Şekil 6.85. (4a) bileşiğin reaksiyonu

100 mL'lik bir beher içerisinde 0,1 g (0,2 mmol) *t*-bütilamonyum (1R)-(-)-meritenil-4-metoksifenilditiyofosfonat 10 mL asetonda çözüldü. Üzerine 10mL aseton-su (1:1) karışımında çözülmüş AgNO₃ 0,034g (0.2mmol) ilave edildi. Karışım 2 saat karıştırıldı. Çözücü oda sıcaklığında uzaklaştırıldı. Sarı renkli amorf madde süzüldü. İzole edilen ürün CHCl₃ ortamında kristallendirildi. **Verim:** 0,05g (%53), **E.n:** 130-132 °C. **Element Analizi:** C₃₄H₄₄O₄S₄P₂Ag₂ Hesaplanan (%) C:44,26; H:4,81; S:13,90, Bulunan değerler (%) C:40,86; H:4,66; S:13,13. **IR**(cm⁻¹): 669(v_{asym} PS₂) ve 556(v_{sym} PS₂) (Şekil 86). **¹H-NMR** (CDCl₃): δ = 7,90 (dd, 4H, arom., ³J_{P,H} = 12,37 Hz, ³J_{H,H} = 8,17 Hz), 6,84 (br, 4H, arom,) 4,35 (m, 4H, -O-CH₂-) 5,51(t,H-CH-) 3,76 (s, 6H, -OCH₃), 2,10 (m, 10H, sikloheksil), 1,27 (d, 6H, -CH₃) 1,18 (s, 6H,-CH₃) 0,73(m, 3H, -CH₃) (Şekil 87). **³¹P-NMR** (CDCl₃): δ = 107,32, 105,82 (Şekil 88). **[α]_D²⁵** = 36,36 (c=0,11 g-100mL CHCl₃).

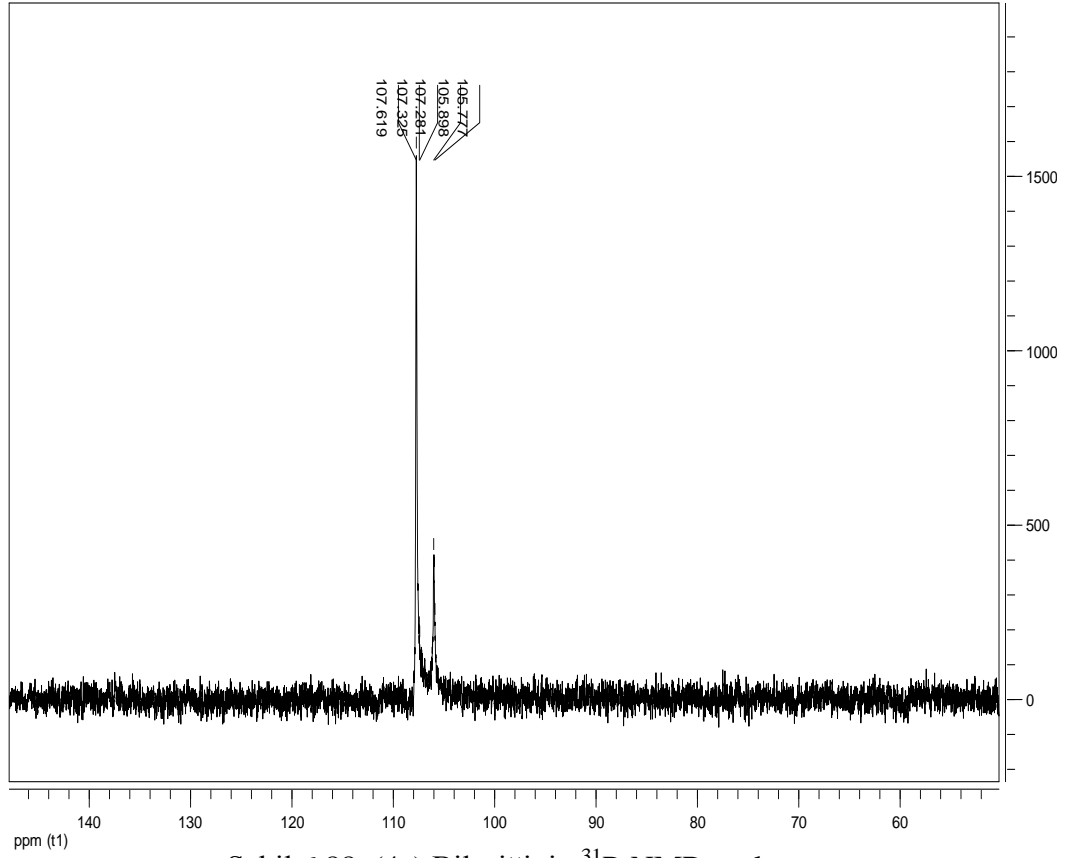
Bileşiğin yapısı element analizi, NMR(¹H-, ³¹P-) spektroskopisi ve optik çevirme açısı ile doğrulanmıştır.



Şekil 6.86. (4a) Bileşiğinin IR spektrumu

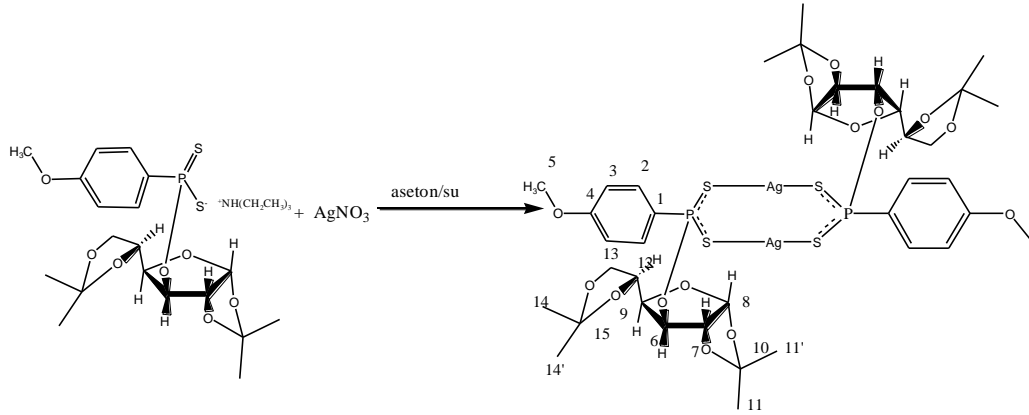


Şekil 6.87. (4a) Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



Şekil 6.88. (4a) Bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu

6.15 Dinükleer Ag(I)-diaseton-D-glukoz-4-metoksifenilditiyofosfonat Sentezi ve Karakterize Edilmesi (5a)

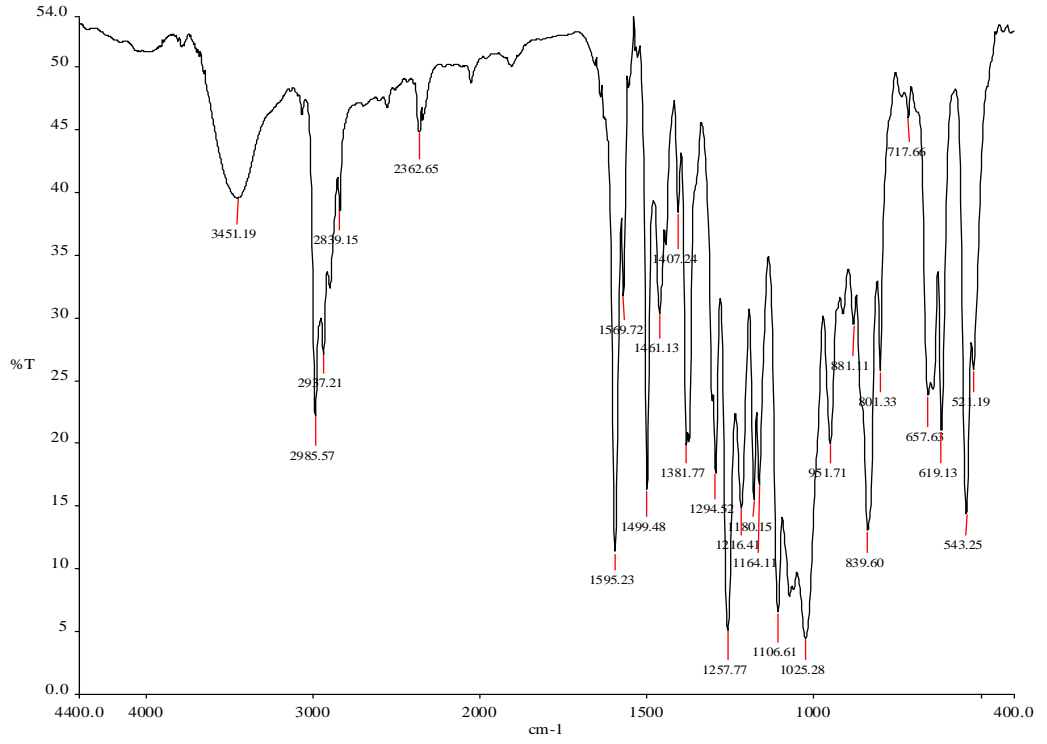


Şekil 6.89. (5a) nolu bileşiğin reaksiyonu

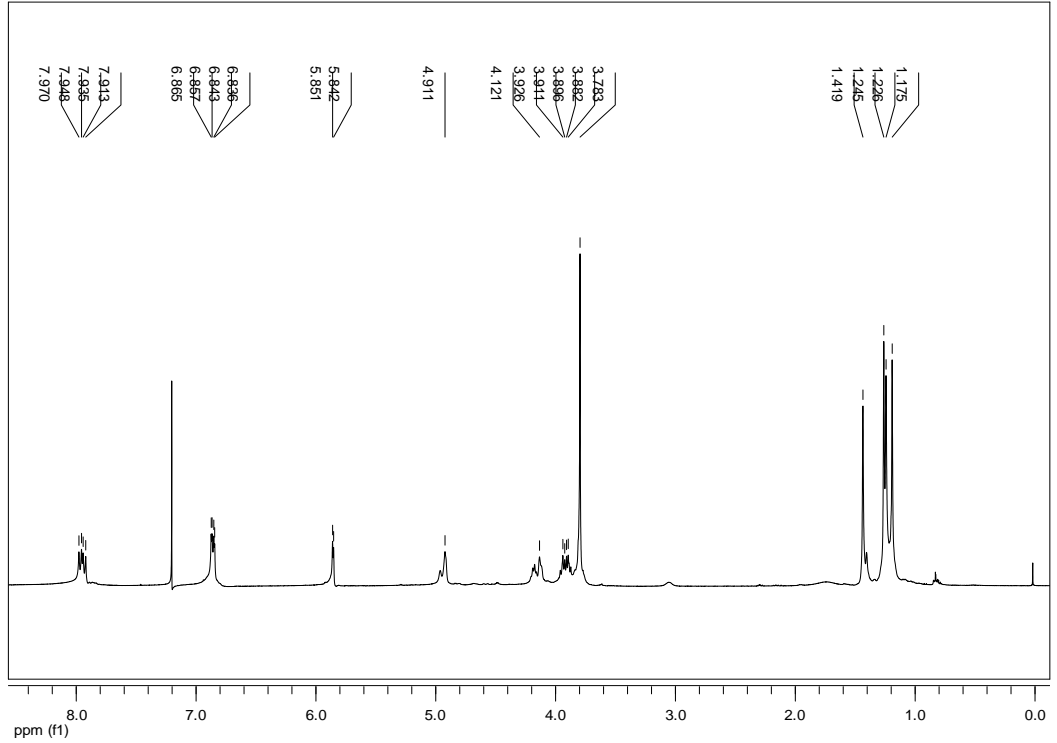
100 mL'lik bir behere içerisinde 0,20 g (0,35 mmol) trietilamonyum diaseton-D-glukoz-4-metoksifenilditiyofosfonat 10 mL asetonda çözüldü. Üzerine 10mL aseton-su(1:1) karışımında çözülmüş AgNO_3 0.06g (0.35 mmol) ilave edildi. Karışım 2 saat karıştırıldı. Çözücü oda sıcaklığında uzaklaştırıldı. Sarı renkli

amorf madde süzöldü. İzole edilen ürün CHCl₃ ortamında kristallendirildi. **Verim:** 0,102g (%51), **E.N:** 168 °C. **Element Analizi:** C₃₈H₅₂O₁₄S₄P₂Ag₂ Hesaplanan (%) C:40,08; H:4,60; S:11,26; Bulunan değerler (%) C:39,02; H:4,22; S:10,38. **IR(cm⁻¹):** 657(v_{asym} PS₂) ve 543(v_{sym} PS₂) (Şekil 89). **¹H-NMR** (CDCl₃): δ = 7,94 (dd, 4H, arom., ³J_{P,H} = 14,08, ³J_{H,H} = 8,67 Hz), 6,85 (dd, 4H, arom., ⁴J_{P,H} = 3,05 Hz, ³J_{H,H} = 8,71, Hz), 5,85 (d, 2H, -O-CH-O), 4,95 (d, 2H, O-CH-), 4,92 (d, 2H, -OCH), 4,16(t, 2H, CH), 4,12 (m, 2H, CH), 3,92 (d,d, 4H, -CH₂), 3,73(s, 6H, -OCH₃), 1,42(s, 6H, CH₃) 1,25(s, 6H, CH₃) 1,23(s, 6H, CH₃) 1,18(s, 6H, CH₃) (Şekil 90) **¹³C-NMR** (CDCl₃): δ =162,71 (s, C₄), (C₁ gözlenmedi), 132,90 (d, C₂, ²J_{P,C} =13,51 Hz), 113,60 (d, C₃, ³J_{P,C} =15,86 Hz), 112,20 (s, C₁₅) 109,10 (s, C₁₀) 105,04(s, C₈), 83,88(s, C₇), 80,55 (d, C₆ ²J_{P,C} =7,73), 77,26(s, C₁₂), 72,45(s, C₁₃), 66,67(s, C₉), 55,48(s,C₅), 26,83(s, C₁₄), 26,75(s, C_{14'}), 26,52(s, C₁₁), 25,43(s, C_{11'}) 25,37 (Şekil 91). **³¹P-NMR** (CDCl₃): (cis, trans izomeri) δ=110,75, 109,28 (Şekil 92). **[α]_D²⁵** = 68,96 (c=0,087 g/100mL CHCl₃).

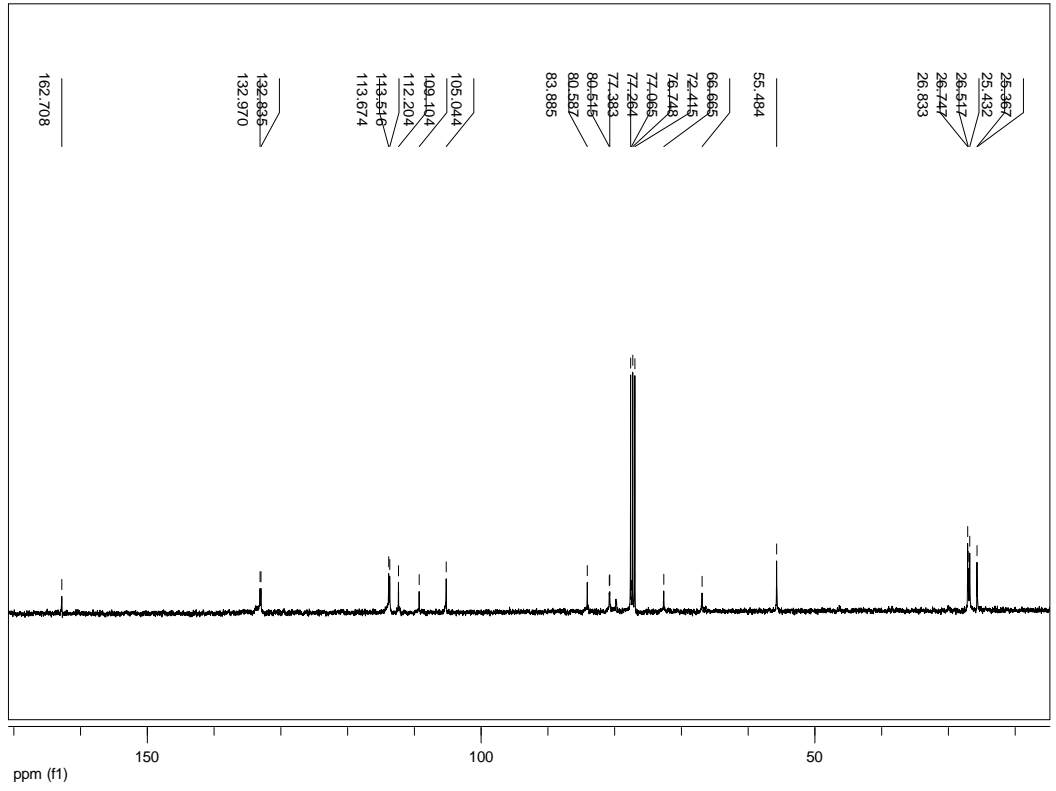
Bileşiğin yapısı element analizi, NMR(¹H-, ¹³C-, ³¹P-) spektroskopisi ve optik çevirme açısı ile doğrulanmıştır.



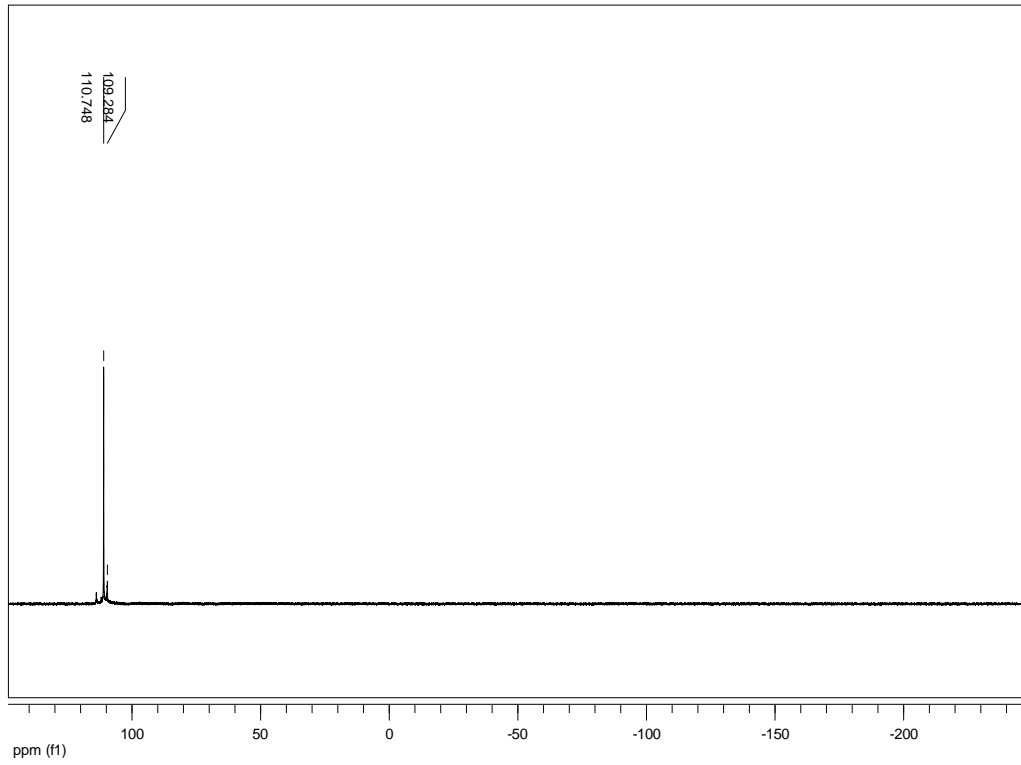
Şekil 6.90. (5a) Bileşiğinin IR spektrumu



Şekil 6.91. (5a) Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



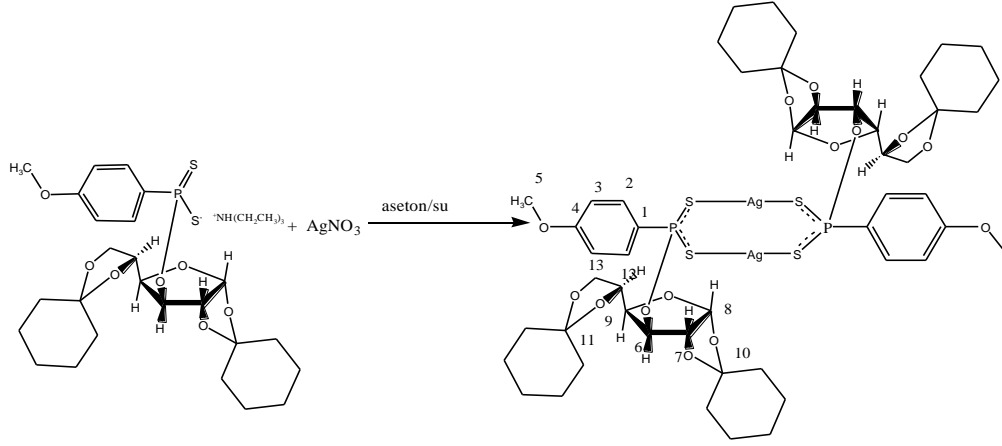
Şekil 6.92. (5a) Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 6.93. (5a) Bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu

6.16 Dinükleer

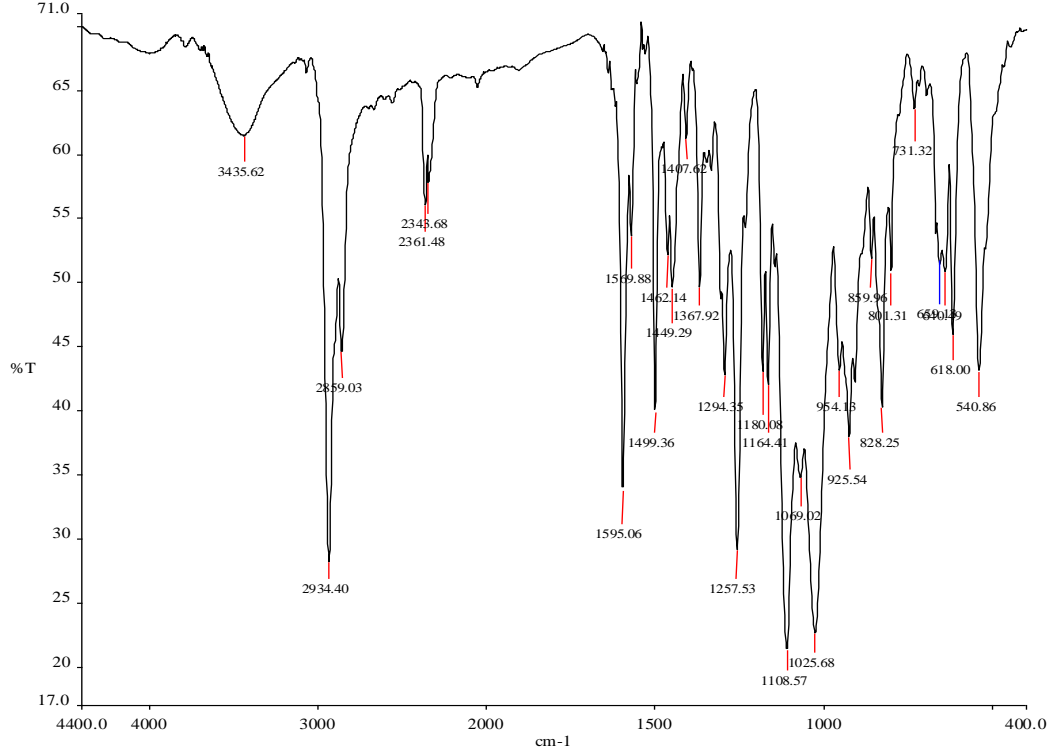
Ag(I)-1,2:5,6-Di-O-sikloheksil- α -D-glukofuranoz-4-metoksifenil ditiyofosfonatın Sentezi ve Karakterize Edilmesi (6a)



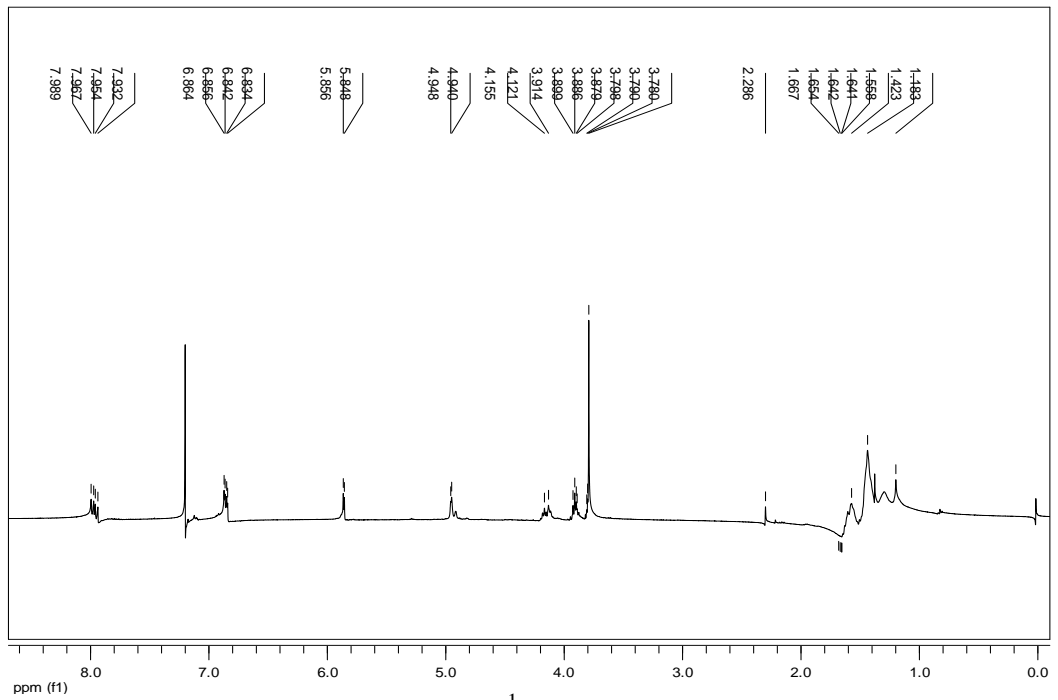
Şekil 6.94 (6a) nolu bileşiğin reaksiyonu

100 mL'lik bir beher içerisinde 0,25 g (0,38 mmol) Trietilamanyum 1,2:5,6-Di-O-sikloheksil- α -D-glukofuranoz-4-metoksifenilditiyofosfonat 10 mL asetonunda çözüldü. Üzerine 10 mL aseton-su(1-1) karışımında çözülmüş AgNO_3 0,066g (0,38 mmol) ilave edildi. Karışım 2 saat karıştırıldı. Çözücü oda sıcaklığında uzaklaştırıldı. Sarı renkli amorf madde süzüldü. İzole edilen ürün CHCl_3 ortamında kristallendirildi. **Verim:** 0,086g (%34), **E.n:** 165-168 °C. **Element Analizi:** $\text{C}_{50}\text{H}_{68}\text{O}_{14}\text{S}_4\text{P}_2\text{Ag}_2$ Hesaplanan (%) C:46,23; H:5,28; S:9,87; Bulunan değerler (%) C:45,08; H:4,92; S:10,25 **IR**(cm^{-1}): 659($\nu_{\text{asym}} \text{PS}_2$) ve 540($\nu_{\text{sym}} \text{PS}_2$), (Şekil 95) **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3): $\delta = 7,96$ (dd, 4H, arom., $^3\text{J}_{\text{P,H}} = 14,14\text{Hz}$, $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 8,75$ Hz), 6,85 (d,d, 4H, arom., $^4\text{J}_{\text{P,H}} = 3,22$ Hz, $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 8,81$ Hz), 5,85 (d, 2H, -O-CH-O) 4,95 (br, 2H, O-CH), 4,91 (d, 2H, -OCH), 4,15 (t, 2H, CH), 4,12 (m, 2H, CH), 3,90 (m, 4H, -CH₂), 3,78(s, 6H, -OCH₃), 1,67-1,18(br, 40H, sikloheksil) (Şekil 96). **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3): $\delta = 162,11$ (s, C₄) (C₁ gözlenmedi), 132,86 (d, C₂, $^2\text{J}_{\text{P,C}} = 14,02$ Hz), 113,60(d, C₃, $^3\text{J}_{\text{P,C}} = 16,22$ Hz), 112,85(s, C₁₁), 108,17(s, C₁₂), 104,68(s, C₁₀), 83,38(s, C₉), 80,70(d, C₈ $^2\text{J}_{\text{P,C}} = 7,86$), 77,30(s, C₁₄), 71,94(s, C₁₃), 66,39(s, C₉), 55,46(s, C₅), 36,43, 35,96, 34,92, 25,21, 24,06, 23,90 (Şekil 97). **$^{31}\text{P-NMR}$** (d- CDCl_3): $\delta = 110,47$. (Şekil 98). $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = 41,66$ (c=0,12 g/100mL CHCl_3).

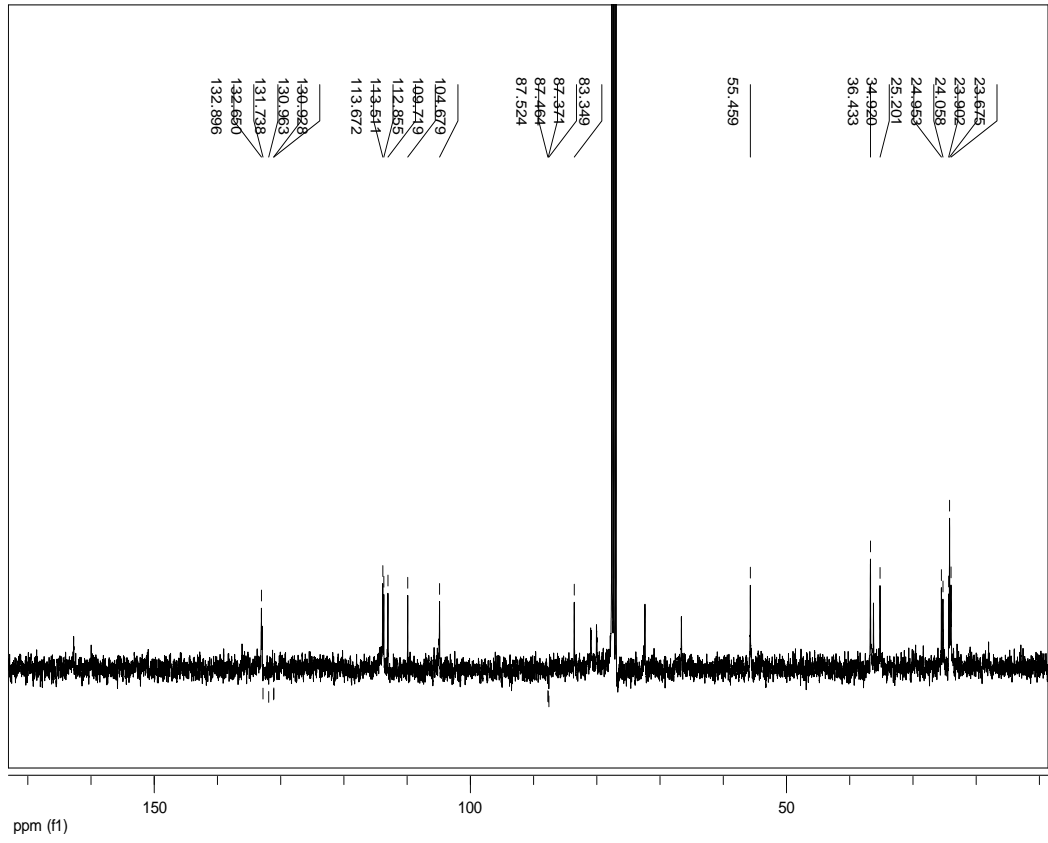
Bileşğin yapısı element analizi, NMR(^1H -, ^{13}C -, ^{31}P -) spektroskopisi ve optik çevirme açısı ile doğrulanmıştır.



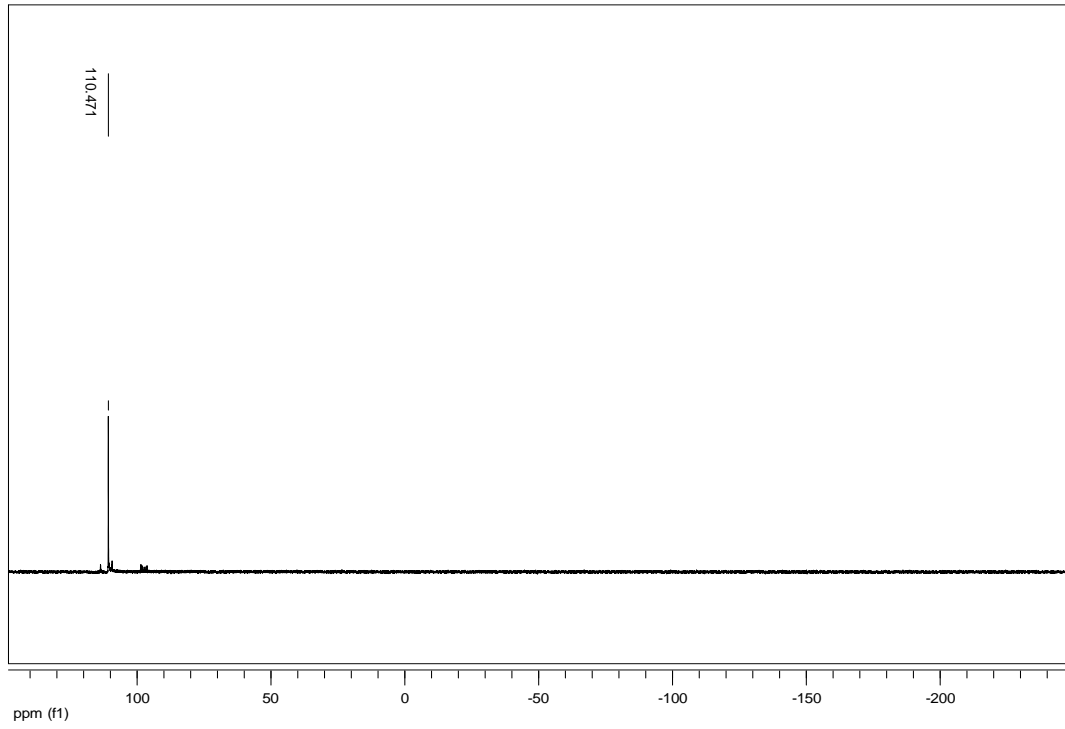
Şekil 6.95. (6a) Bileşğinin IR spektrumu



Şekil 6.96. (6a) Bileşğinin ^1H -NMR spektrumu

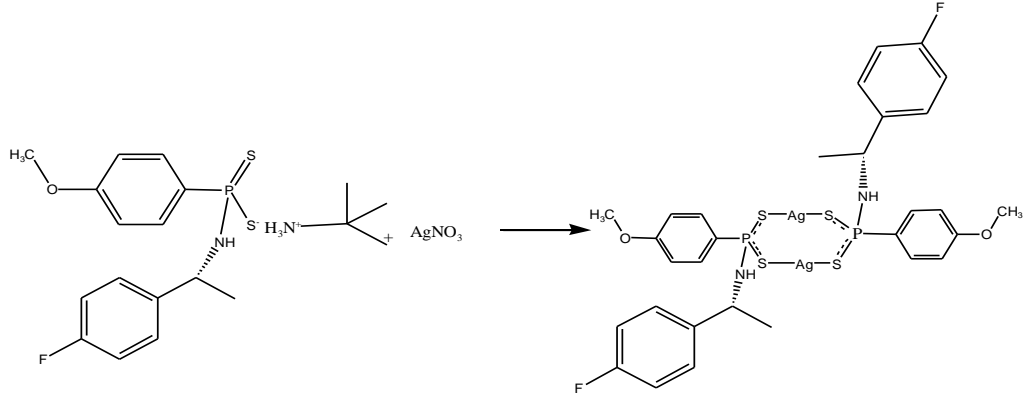


Şekil 6.97. (6a) Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 6.98. (6a) Bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu

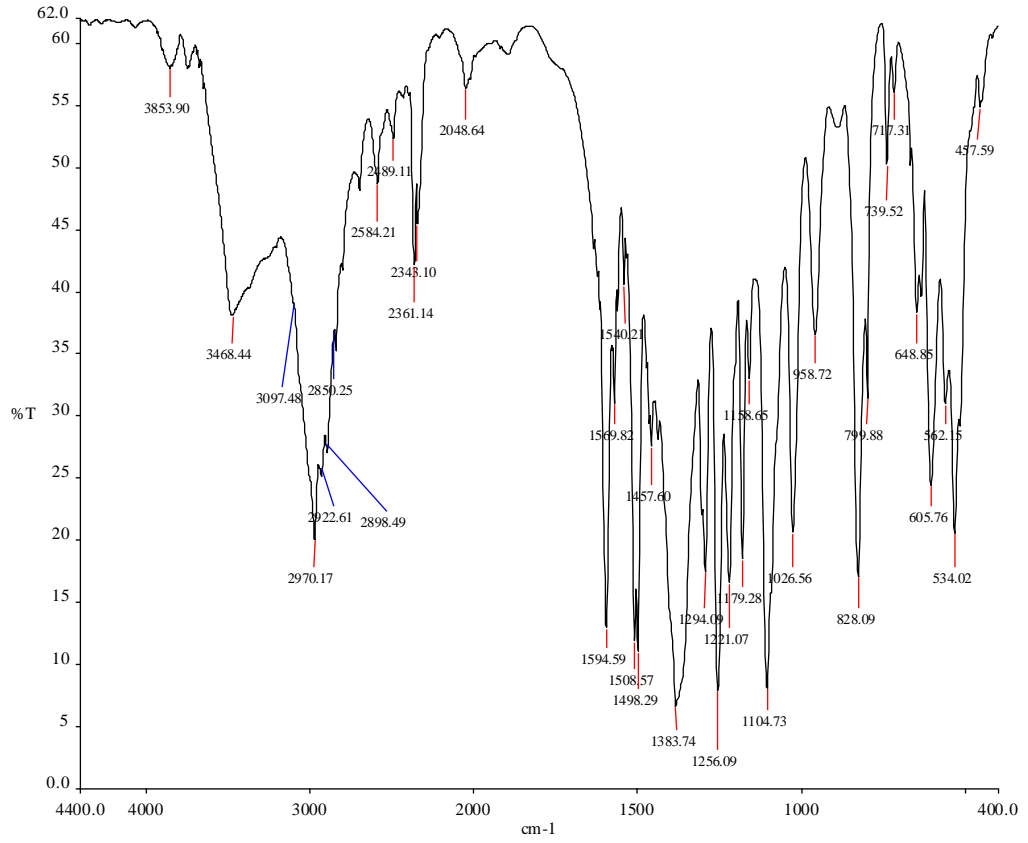
6.17 Dinükleer Ag(I)-(R)-(+)-1-(4-florfenil)etilamido-4-metoksifenil ditiyofosfonatın Sentezi ve Karakterize Edilmesi (7a)



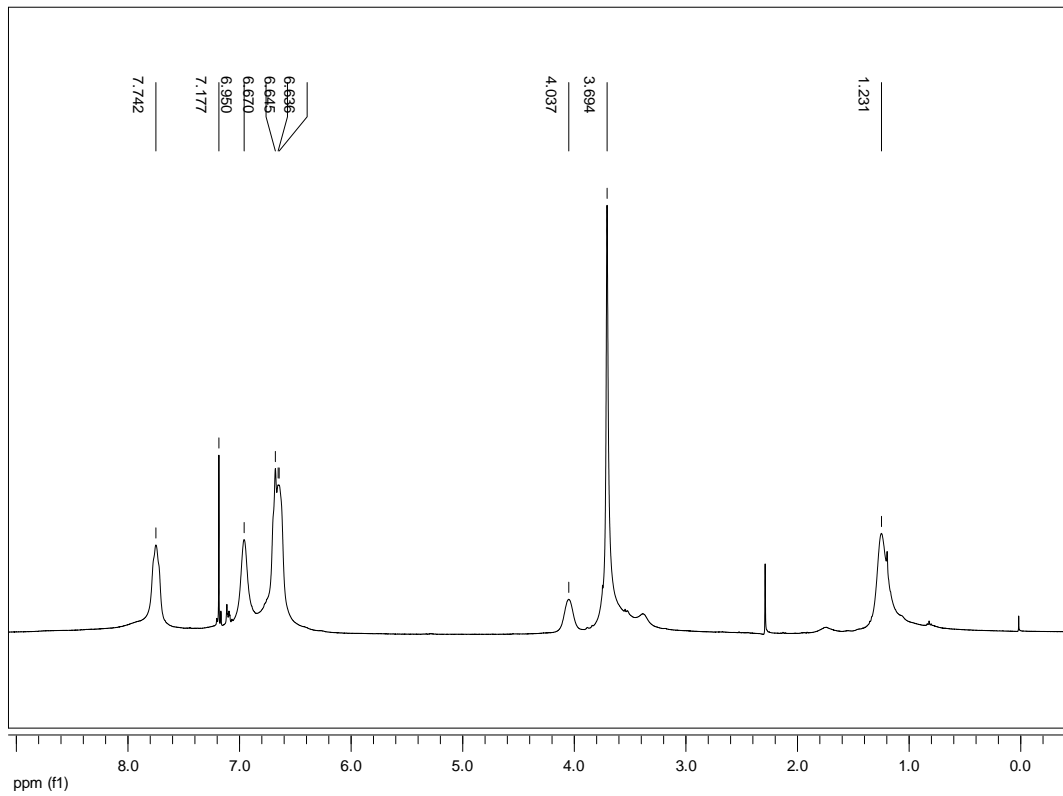
Şekil 6.99. (7a) nolu bileşiğin reaksiyonu

100 mL'lik bir beher içerisinde 0,20 g (0,48 mmol) *t*-bütilamonyum (R)-(+)-1-(4-florfenil)etil-4-metoksifenilditiyofosfonat 10 mL asetonda çözüldü. Üzerine 10 mL aseton-su (1:1) karışımında çözülmüş AgNO₃ 0,082g (0,48mmol) ilave edildi. Karışım 2 saat karıştırıldı. Çözücü oda sıcaklığında uzaklaştırıldı. Sarı renkli amorf madde süzüldü. İzole edilen ürün CHCl₃ ortamında kristallendirildi. **Ürün:** 0.075g (%36), **E.n:** 140 °C. **Element Analizi:** C₃₀H₃₂O₂S₄P₂N₂F₂Ag₂ Hesaplanan (%) C:40,19; H:3,60; N:3,12; S:14,31 Bulunan değerler (%) C:37,98; H:3,42; N:2,60; S:14,17. **IR(cm⁻¹):** 648(*v*_{asym} PS₂) ve 562 (*v*_{sym} PS₂) (Şekil 100). **¹H-NMR** (CDCl₃): δ = 7,72 (br, 4H, arom.), 6,69 (dd, 4H, arom., ⁴J_{P,H} =2,52, ³J_{H,H} =8,90 Hz), 6,670(br, 8H, arom,) 4,03(br, 2H, N-CH-) 3,70(s, 6H, -OCH₃)-1,21(br, 6H, CH₃) (Şekil 101). **³¹P-NMR** (CDCl₃): δ = 80,97 (Şekil 102). **[α]_D²⁵** = 69,76 (c=0,086 g/100mL CHCl₃).

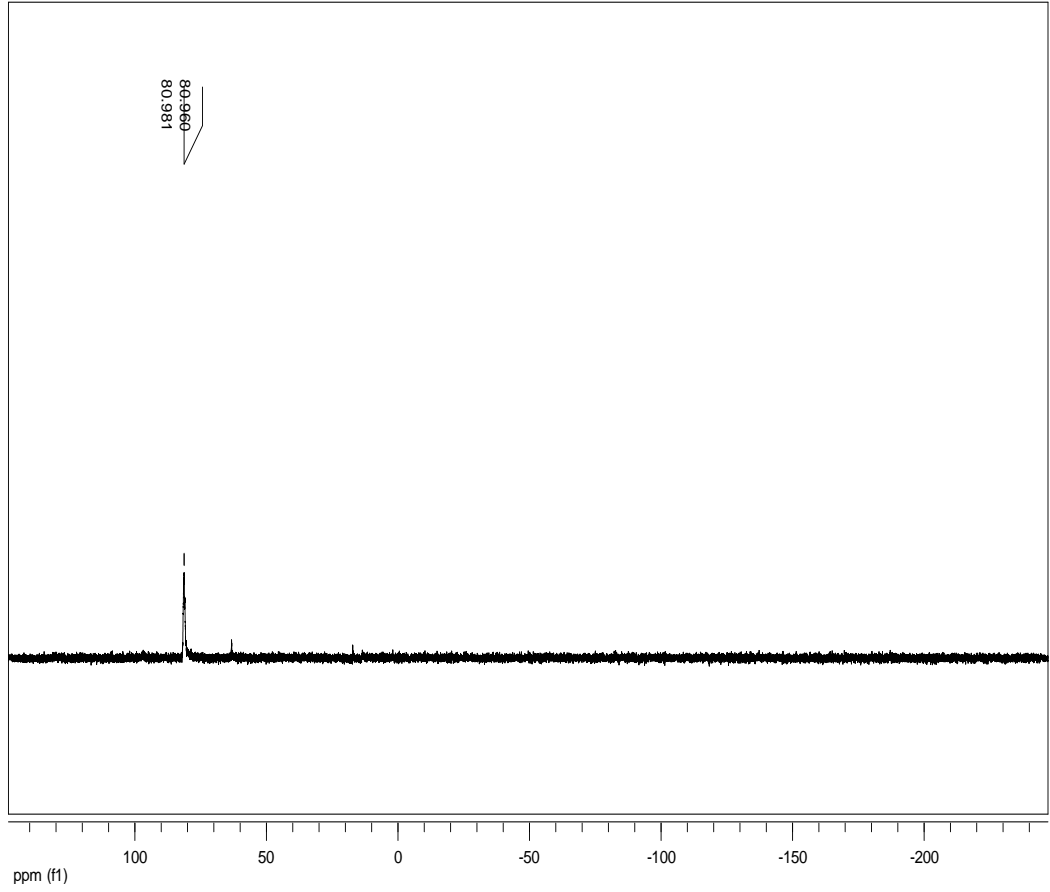
Bileşiğin yapısı element analizi, NMR(¹H-, ³¹P-) spektroskopisi ve optik çevirme açısı ile doğrulanmıştır.



Şekil 6.100. (7a) Bileşiğinin IR spektrumu

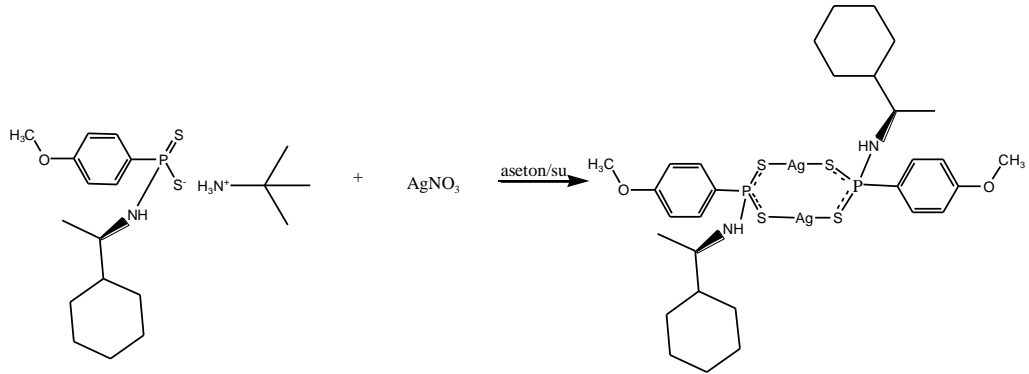


Şekil 6.101. (7a) Bileşiğinin ¹H-NMRspektrumu



Şekil 6.102. (7a) Bileşiğinin ^{31}P -NMRspektrumu

6.18 Dinükleer Ag(I)-(R)-(-)-1-sikloheksil etilamido-4-metoksifenil ditiyofosfonatın Sentezi ve Karakterize Edilmesi (8a)

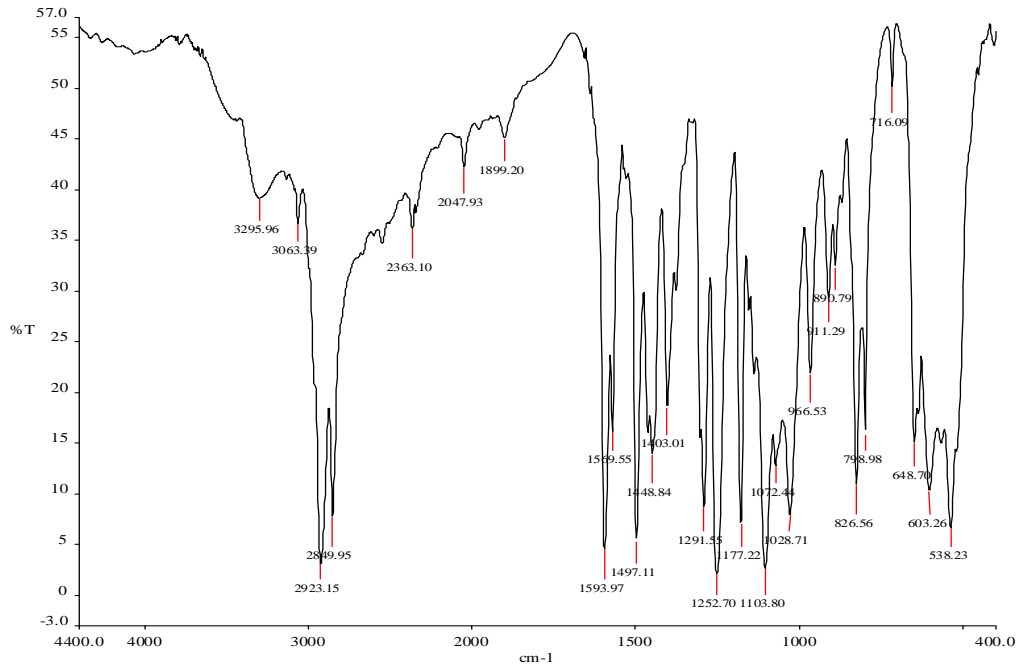


Şekil 6.103. (8a) nolu bileşiğin reaksiyonu

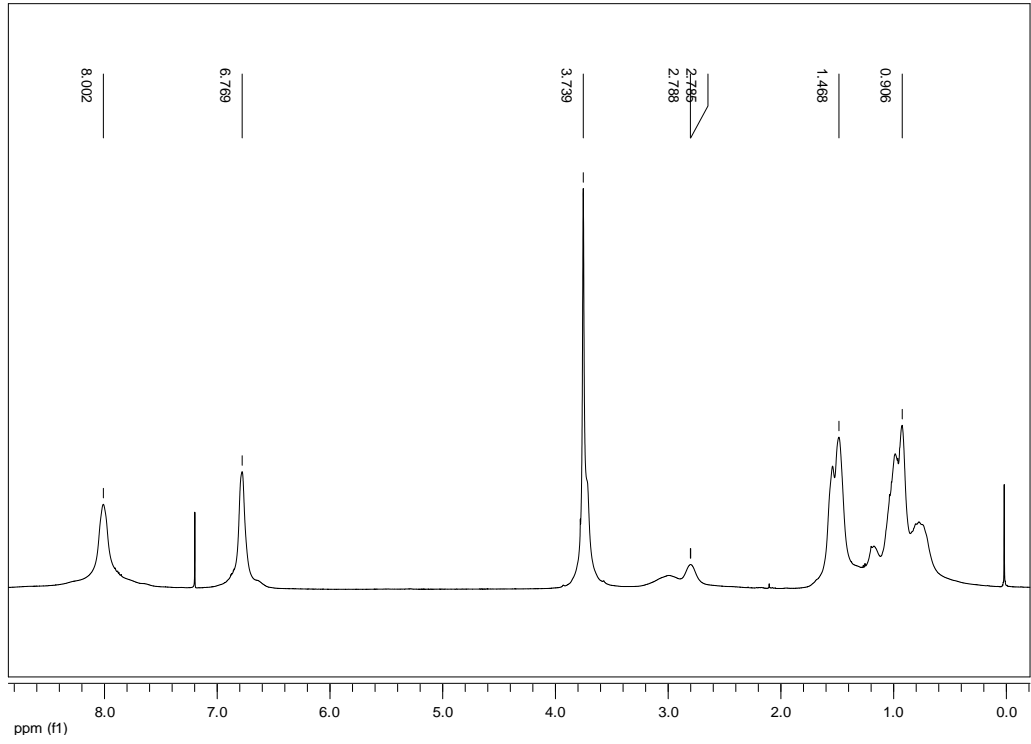
100 mL'lik bir behere 0,20 g (0,50 mmol) *t*-bütilamonyom (*R*)-(-)-1-sikloheksil amidoetil-4-metoksifenilditiyofosfonat 10 mL aseton'da çözüldü. Üzerine 10 mL

aseton-su(1:1) karışımında çözülmüş AgNO_3 0,085g (0,50 mmol) ilave edildi. Karışım 2 saat karıştırıldı. Sarı renkli amorf madde süzüldü. İzole edilen ürün CHCl_3 ortamında kristallendirildi. **Verim:** 0,105g (%49), **E.N.:** 150 °C. **Element Analizi:** $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_2\text{S}_4\text{P}_2\text{N}_4\text{Ag}_2$ Hesaplanan (%) C:41,29; H:5,31; N:3,21; S:14,70 Bulunan değerler (%) C:39,27; H:4,81; N:2,81; S:14,66. **IR(cm^{-1}):** 648($\nu_{\text{asym PS}_2}$) ve 538 ($\nu_{\text{sym PS}_2}$) (Şekil 104). **$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):** $\delta = 8,02$ (br, 4H, arom.), 6,77 (br, 4H, arom.), 3,73(s, 6H, $-\text{OCH}_3$) 2,785(br, 2H, N-CH-) 1,66-0,85 (m, 28H, sikloheksil, $-\text{CH}_3$) (Şekil 105). **$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3):** $\delta = 78,95$ (Şekil 106). $[\alpha]_{589}^{25} = 151,51$ (c=0,033 g/100mL mol/L CHCl_3).

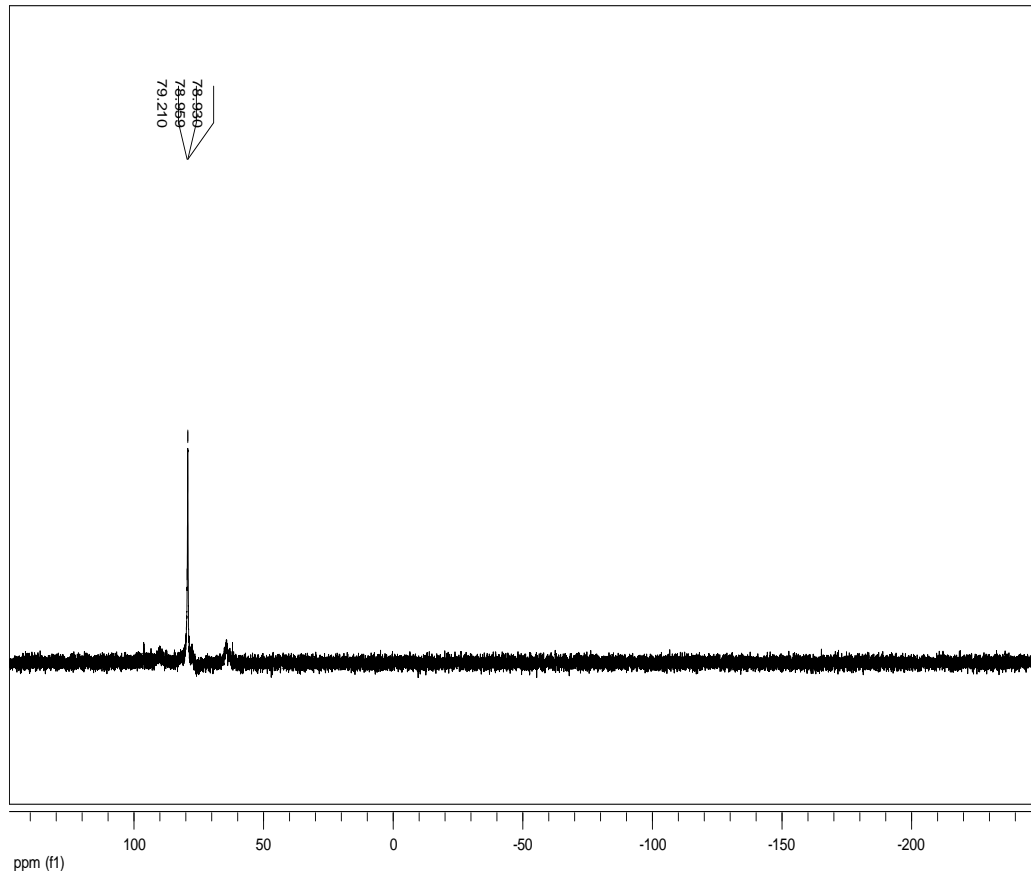
Bileşiğin yapısı element analizi, NMR(^1H -, ^{31}P -) spektroskopisi ve optik çevirme açısı ile doğrulanmıştır.



Şekil 6.104. (8a) Bileşiğinin IR spektrumu

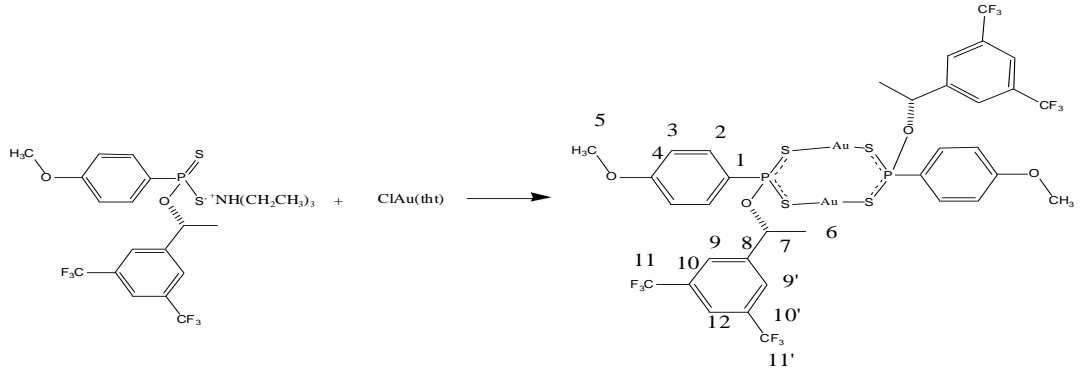


Şekil 6.105. (8a) Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil 6.106. (8a) Bileşiğinin $^{31}\text{P-NMR}$ spektrumu

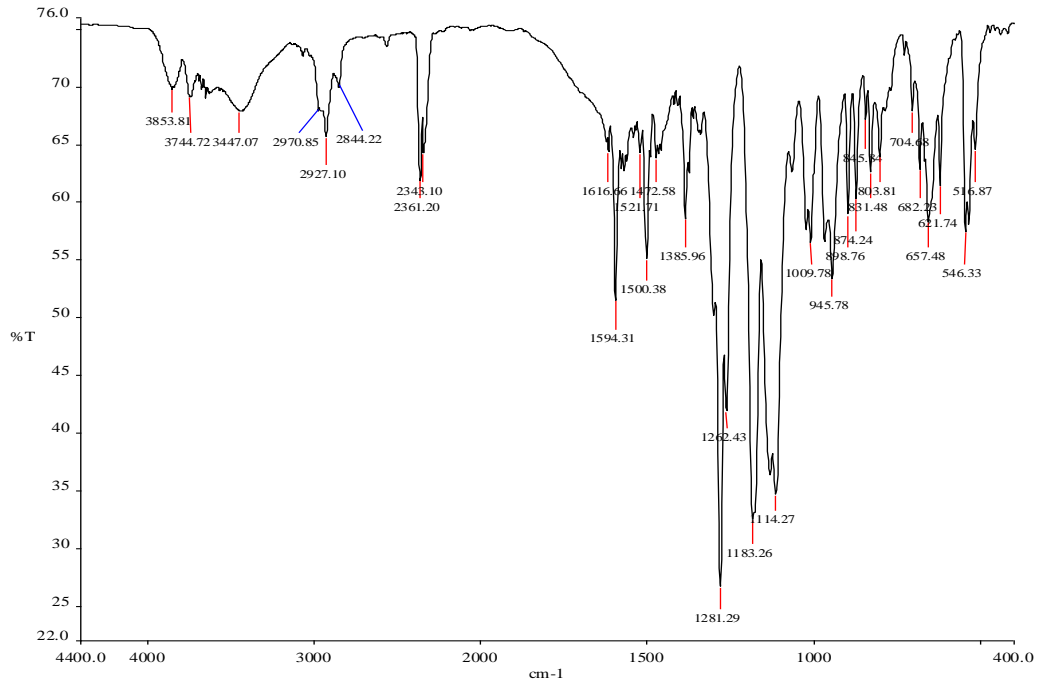
6.19 Dinükleer Au(I)-(R)-1-[3,5-Bis(triflormetil)fenil]etil-4-metoksifenil ditiyofosfonatın Sentezi ve Karakterize Edilmesi (1b)



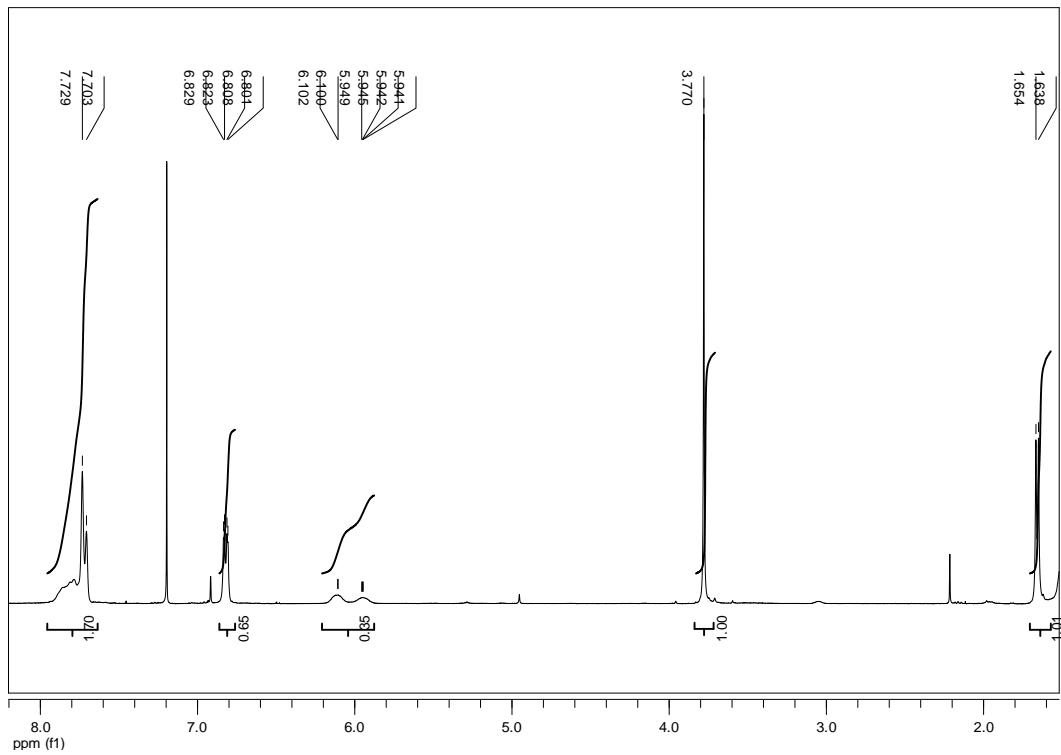
Şekil 6.107. (1b) nolu bileşiğin reaksiyonu

100 mL'lik bir behere 0,15g (0,267 mmol) trietilamonyum(R)-1-[3,5-Bis(triflormetil)fenil]etil-4-metoksifenilditiyofosfonat bileşiği 10 mL THF içinde çözüldü. Oluşan çözeltinin üzerine damla damla 0,085g (0,267 mmol) AuCl(tht)(tht:terahidrotyofen) bileşiğinin 10 mL THF içindeki çözeltisi ilave edildi. Turuncu renkli bir çözelti oluştu. Kısa bir süre sonra beyaz bir katı madde oluşmaya başladı. Reaksiyon karışımı 2 saat karıştırıldı. Karışım süzüldü. Süzüntü üzerine 10 mL heksan ilave edildiğinde turuncu renkli bir katı oluştu. Oluşan katı madde 2 kez heksan ile yıkandı. Turuncu renkli katı madde açık havada kurutuldu. **Verim:** 0,08g (% 45), **E. N.:** 138-139 °C. **Element analizi:** C₃₄H₂₈O₄P₂S₄F₁₂Au₂(%): Hesaplanan C:31,11; H:2,15; S:9,77; Bulunan:C:32,37; H:2,56; S:9,10. **IR(cm-1):** 657 (ν_{asym} PS₂) ve 546(ν_{sym} PS₂) (Şekil 108). **¹H-NMR** (CDCl₃): δ = 7,73 (br, 10H, arom.), 6,81 (dd, 4H, arom., ⁴J_{P,H}=2,52 Hz, ³J_{H,H}=8,67Hz), 6,10 (d, 2H, -O-CH-), 3,77 (s, 6H, -OCH₃), 1,65 (d, 6H, -CH₃) (Şekil 109). **¹³C-NMR** (CDCl₃): δ =163,41(s, C₄), 144,13(s, C₈) (C₁ gözlenmemiştir), 132,55(d, C₂, ²J_{P,C} =10,35Hz), 131,85(d, C₁₀, ²J_{F,C}=33,51 Hz), 126,65(s, C₉), 125,65(s, C₁₃), 123,17(d, C₁₁ ¹J_{F,C}=272,92 Hz), 122,16(s, C₁₂), 121,73 (s, C₁₁), 113,97(d,C₃, ³J_{P,C}=15,76 Hz), 73,08(br, C₇), 55,49(s,C₅), 25,05(s, C₆) (Şekil 110). **³¹P-NMR** (CDCl₃): (cis, trans izomeri) δ = 105,65, 102,44. (Şekil 111). **Kütle:** m/z=1312[M]⁺,1115[M-Au]⁺ (Şekil 112) [α]₅₈₉²⁵= 118,42 (c=0,076 g/100mL THF)

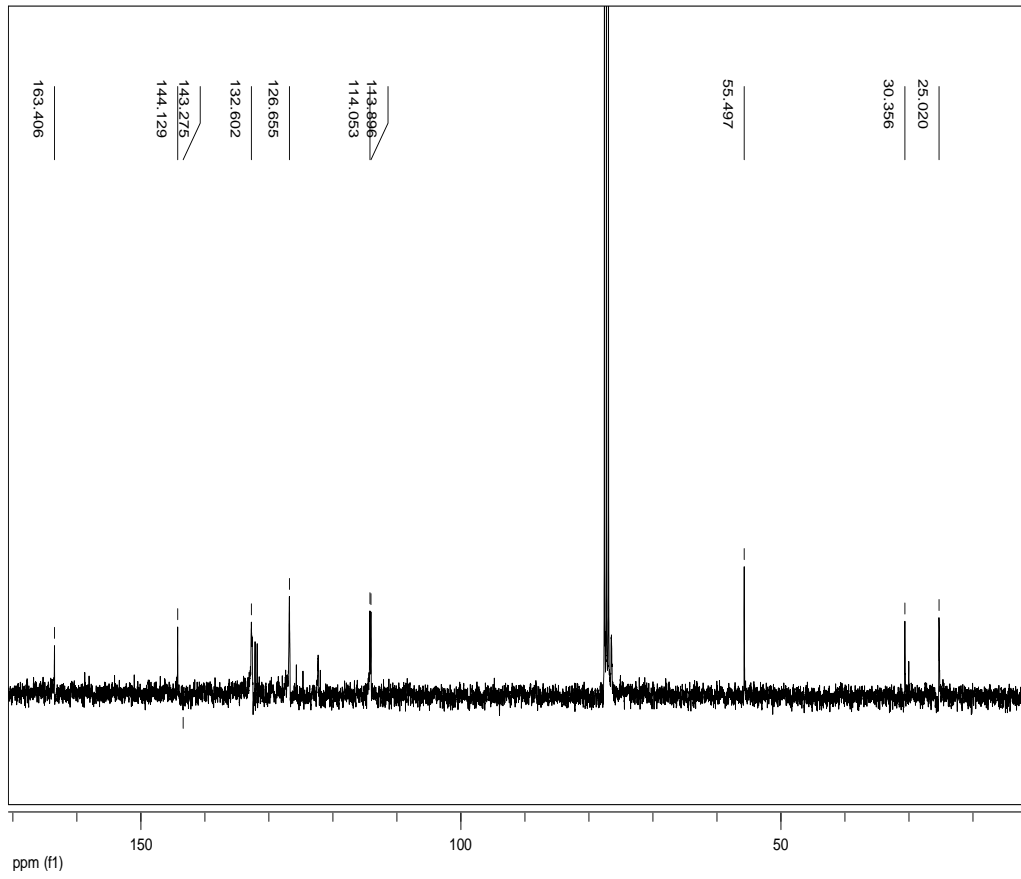
Bileşiğin yapısı element analizi, NMR(¹H-, ¹³C-, ³¹P-), kütle spektroskopisi, ve optik çevirme açısı ile doğrulanmıştır.



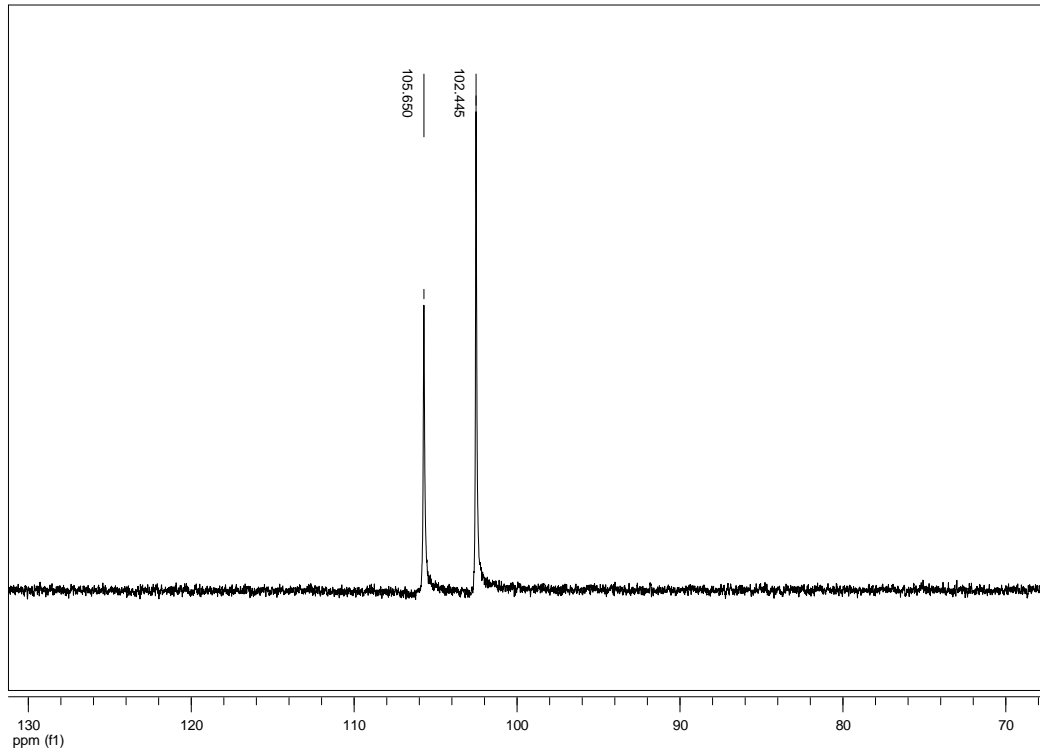
Şekil 6.108. (1b) Bileşiğinin IR spektrumu



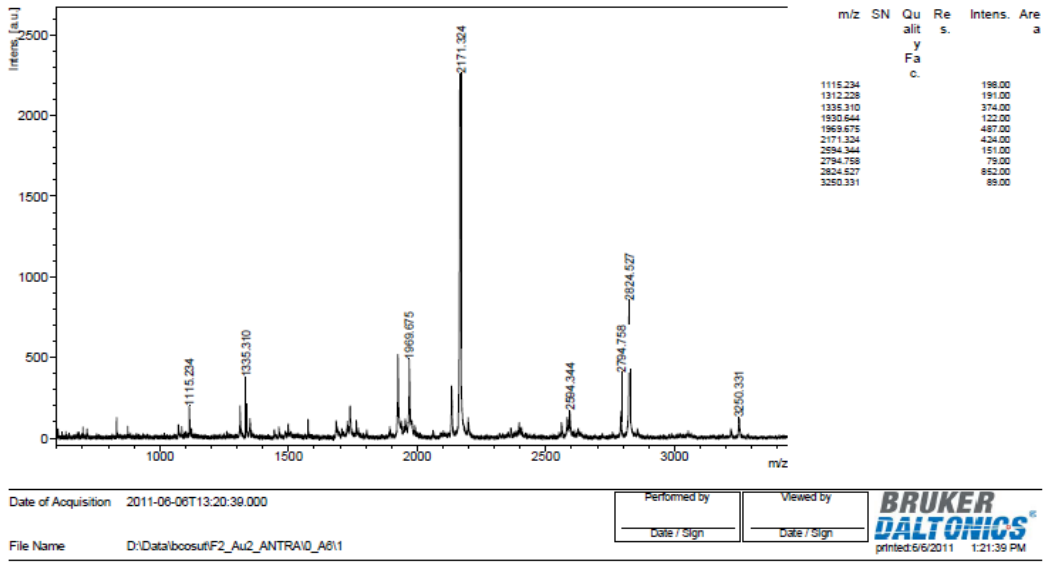
Şekil 6.109. (1b) Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



Şekil 6.110. (1b) Bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu

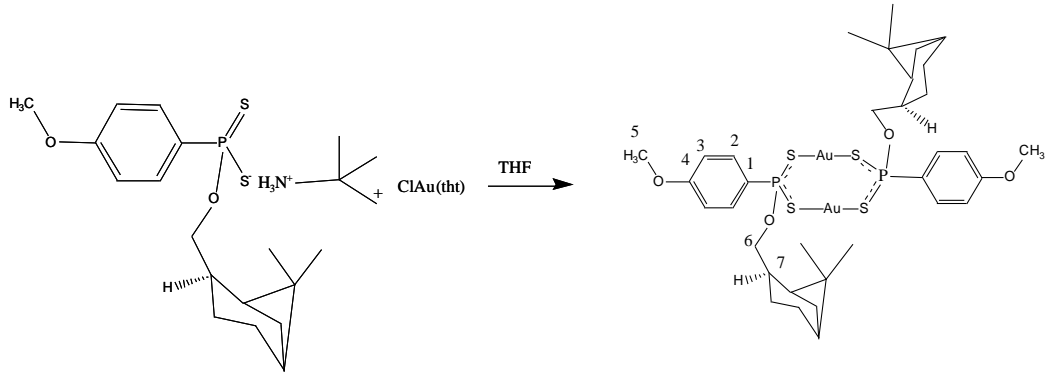


Şekil 6.111. (1b) Bileşiğinin ³¹P-NMR spektrumu



Şekil 112. (1b) Bileşiğinin kütle spektrumu

6.20 Dinükleer Au(I)-(1S,2S,5S)-(-)-meritanil-4-metoksifenilditiyofosfonatın Sentezi ve Karakterize Edilmesi (3b)

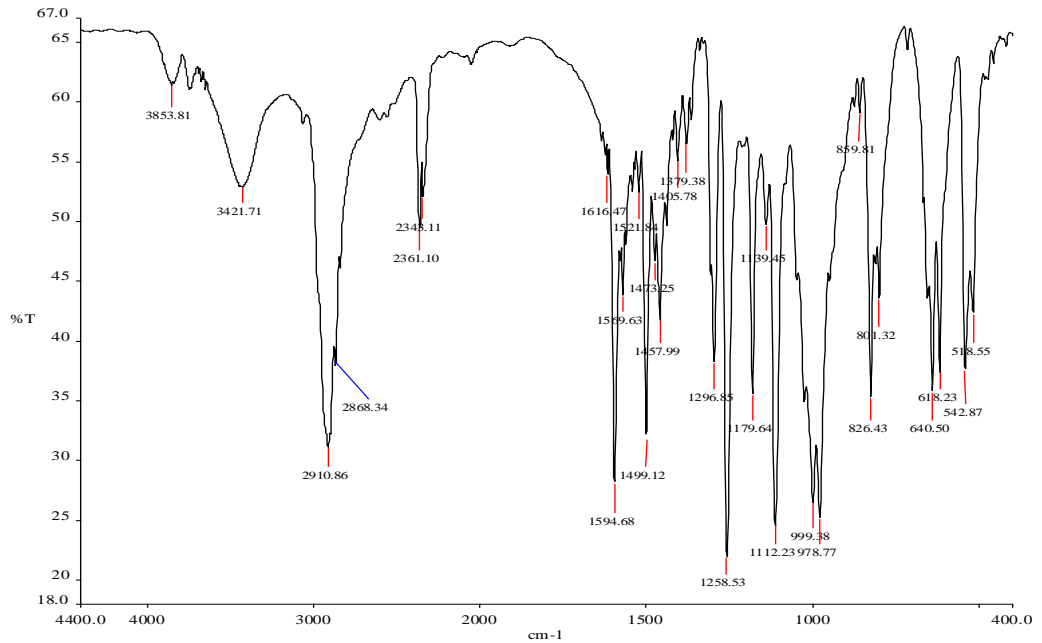


Şekil 6.113. (3b) nolu bileşiğin reaksiyonu

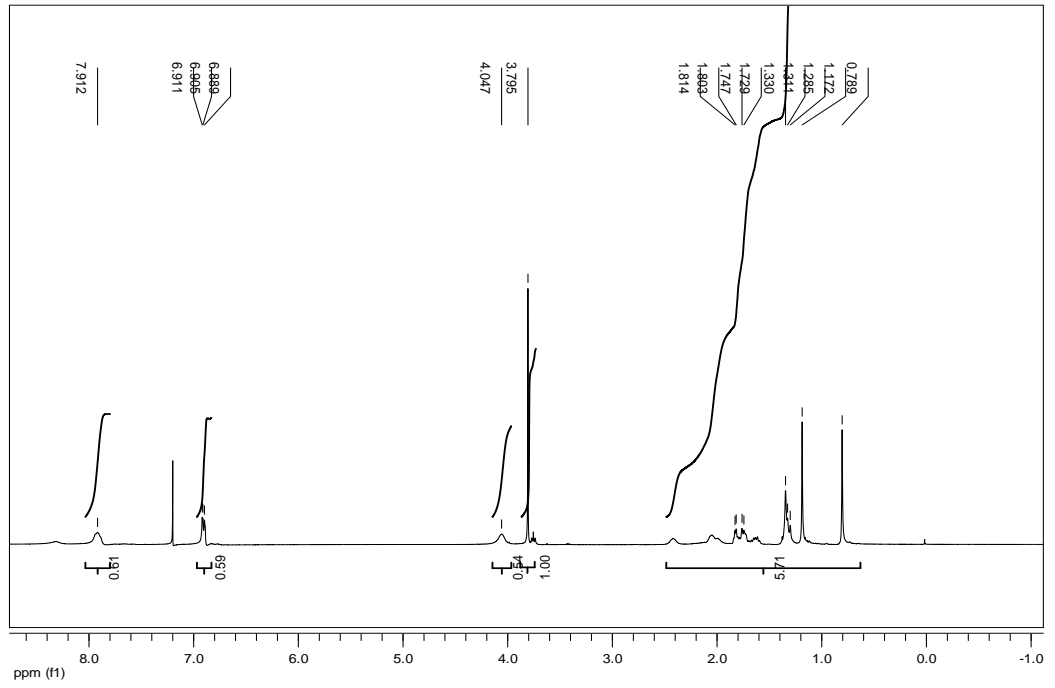
100 mL'lik bir behere 0,15g (0,35 mmol) *t*-bütilamonyum-(1S,2S,5S)-(-)-O-meritanil-4-metoksifenilditiyofosfonat bileşiği 10 mL THF içinde çözüldü. Oluşan çözeltinin üzerine damla damla 0,11g (0,35 mmol) AuCl(tht)(tht:terahidrotiyofen) bileşiğinin 10 mL THF içindeki çözeltisi ilave edildi. Turuncu renkli bir çözelti oluştu. Kısa bir süre sonra beyaz bir katı madde oluşmaya başladı. Reaksiyon karışımı 2 saat karıştırıldı. Karışım süzüldü. Süzüntü üzerine 10mL hekzan ilave

edildikten sonra turuncu renkli bir katı oluştu. Oluşan madde katı 2 kez hekzan ile yıkandı. Turuncu renkli katı madde açık havada kuruldu. **Verim:** 0,097g (% 50), **E.N.:** 123-125 °C. **Element Analizi:** C₃₄H₄₈O₄S₄P₂Au₂ Hesaplanan (%) C:36,96; H:4,38; S:11,61, Bulunan değerler (%) C:36,76; H:4,51; S:11,75. **IR(cm⁻¹):** 640(v_{asym} PS₂) ve 542(v_{sym} PS₂), (Şekil 114). **¹H-NMR** (CDCl₃): δ = 7,91(br, 4H, arom.), 6,90 (dd, 4H, arom., ³J_{H,H} = 8,63 Hz, ³J_{P,H} = 2,41 Hz), 4,40(br, 4H, -O-CH₂-), 3,79 (s, 6H, -OCH₃) 1,81-1,29(m, 18H, meritanil), 1,17(s, 6H, 2xCH₃), 0,79(s, 6H, 2xCH₃) (Şekil 115). **¹³C-NMR** (CDCl₃): δ =163,06(d, C₄, ⁴J_{P,C}=3,12 Hz), 133,87(d, C₁, ¹J_{P,C}=118,49 Hz), 132,46 (d, C₂, ²J_{P,C}=13,25 Hz), 113,95(d, C₃, ³J_{P,C}=15,43 Hz), 71,31(d, C₆, ²J_{P,C}=5,33), 55,51(s, C₅), 35.68(d, C₇, ³J_{P,C}=7,70 Hz) 42,23, 40,84, 39,36, 28,20, 26,71, 24,03, 23,75, 20,28, 18,09 (meritanil) (Şekil 116). **³¹P-NMR** (CDCl₃):(cis, trans izomeri) δ = 104,12, 100,95, (Şekil 117). **Kütle:** m/z=1104[M]⁺, 907[M-Au]⁺. (Şekil 118). **[α]_D²⁵** = 29,85 (c=0,067 g/100mL THF).

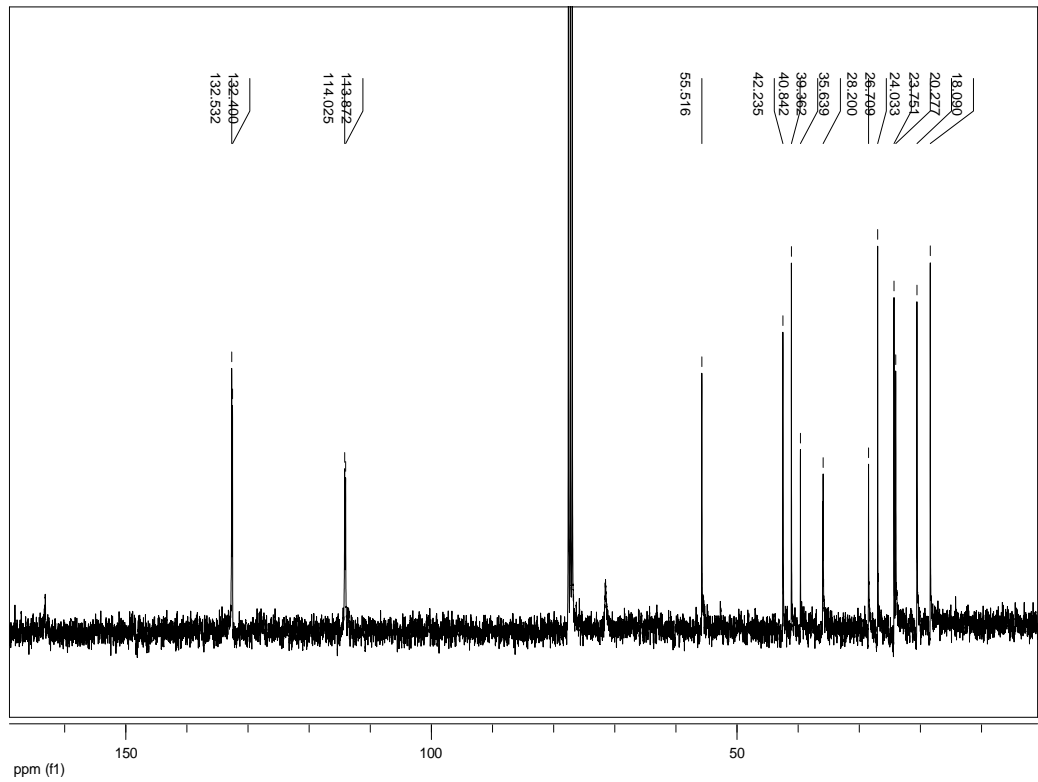
Bileşiğin yapısı element analizi, NMR(¹H-, ¹³C-, ³¹P-), kütle spektroskopisi, ve optik çevirme açısı ile doğrulanmıştır.



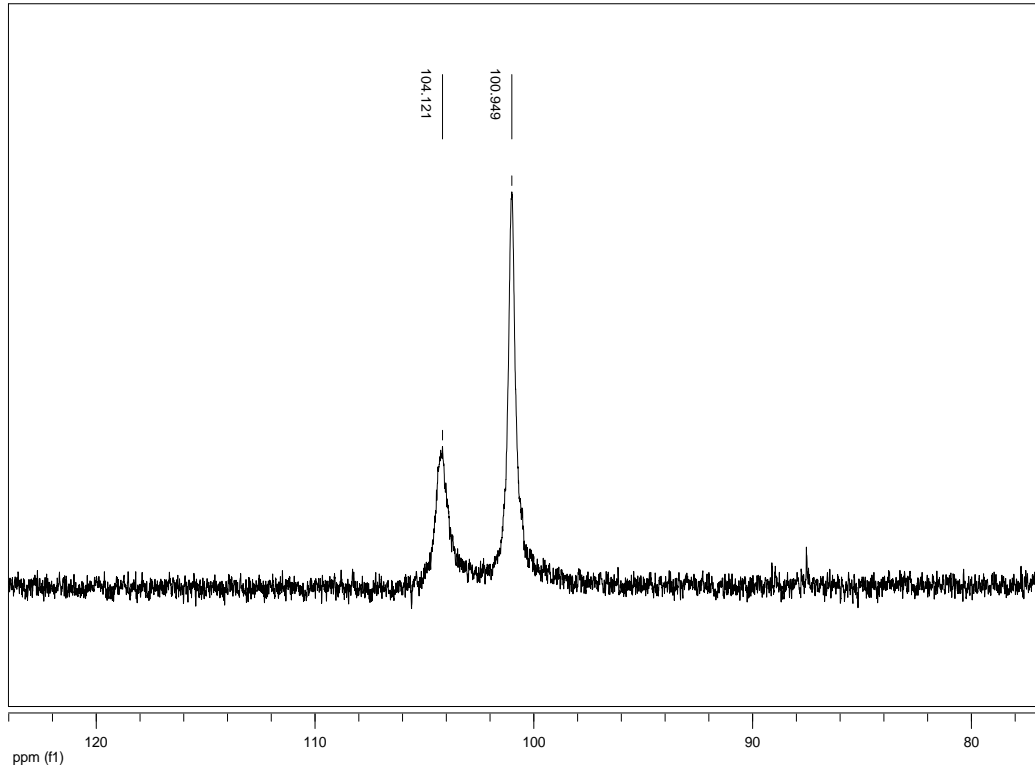
Şekil 6.114. (3b) Bileşiğinin IR spektrumu



Şekil 6.115. (3b) Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

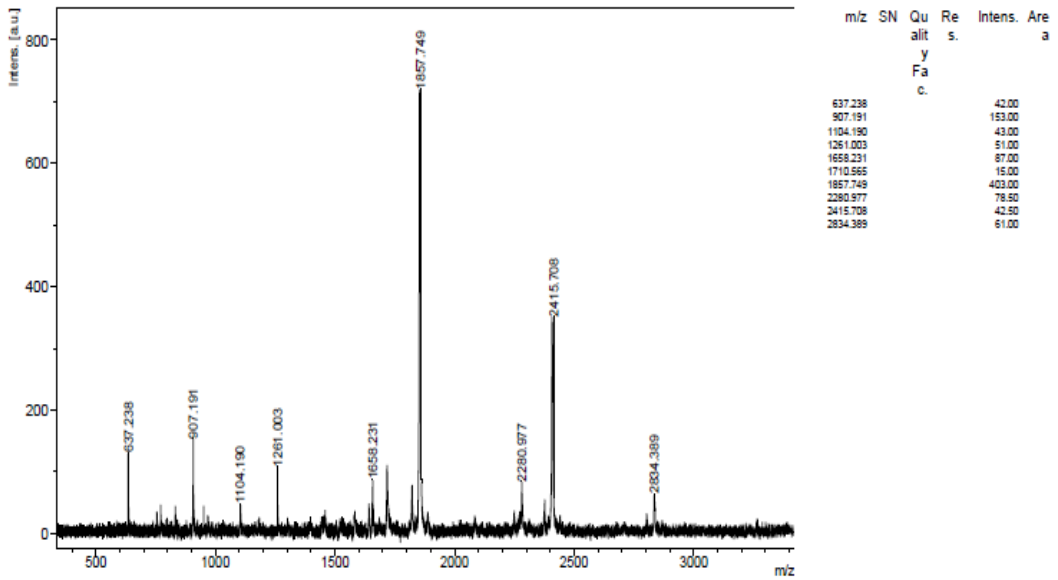


Şekil 6.116. (3b) Bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu



Şekil 6.117. (3b) Bileşiğinin ³¹P-NMR spektrumu

LRY_Au2_ANTRA



Date of Acquisition 2011-08-08T13:26:42.000

File Name D:\Data\bcosut\LRY_Au2_ANTRA\A12\1

Performed by

Date / Sign

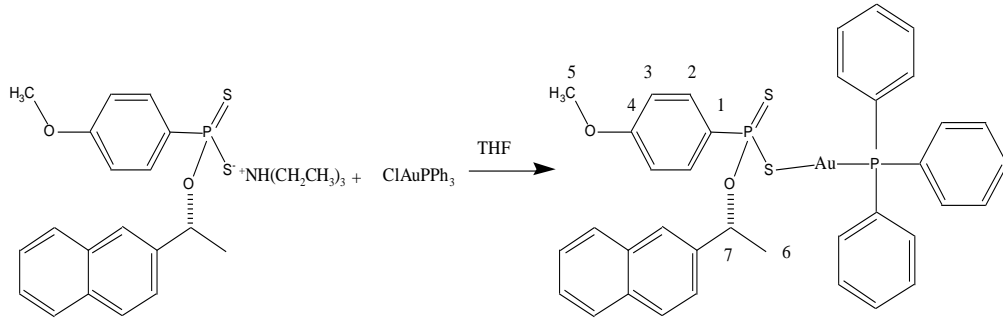
Viewed by

Date / Sign

BRUKER
DALTONICS
printed:6/6/2011 1:28:18 PM

Şekil 6.118. (3b) Bileşiğinin kütle spektrumu

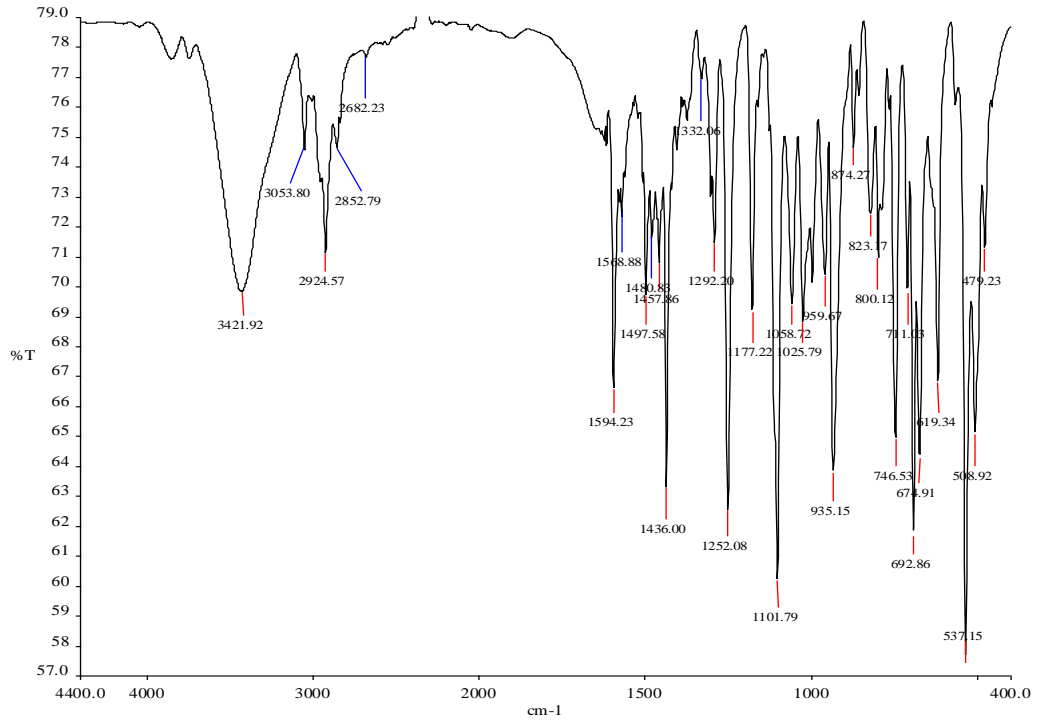
6.21 Au(I)-trifenilfosfin-(S)-(-)-2-naftiletil-4-metoksifenilditiyofosfonatın Sentezi ve Karakterize Edilmesi (2b)



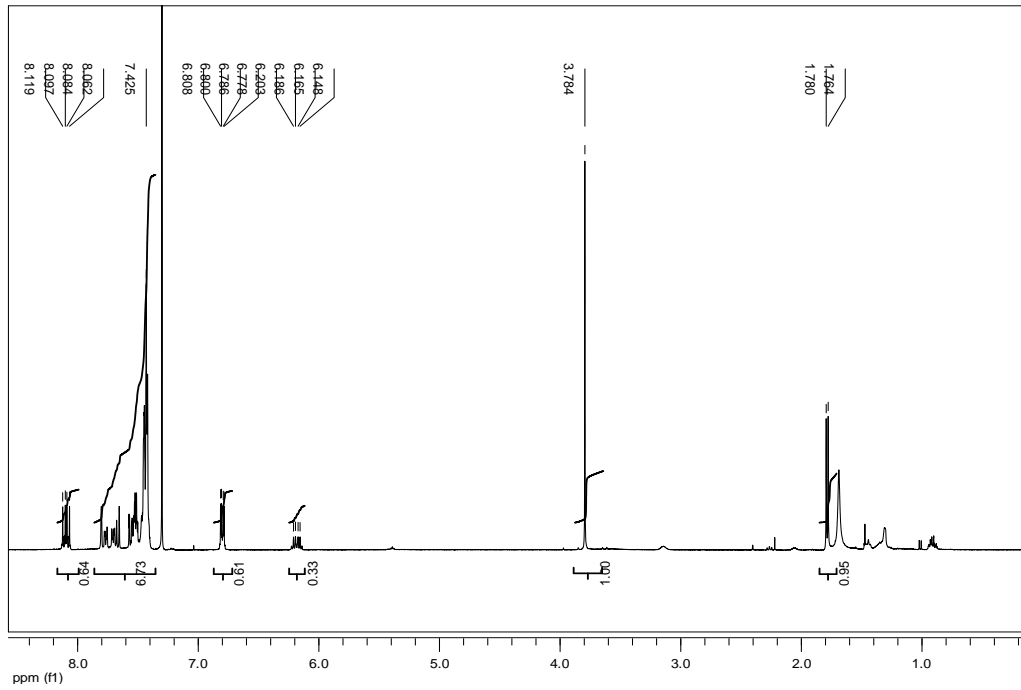
Şekil 6.119. (2b) nolu bileşiğin reaksiyonu

100 mL'lik behere trietilamonyum (S)-(-)-2-naftiletil-4-metoksifenilditiyofosfonat (0,0485 g, 0,102 mmol) bileşiği 10 mL THF içinde çözüldü. Oluşan çözeltinin üzerine damla damla ClAuPPh₃ (0,05 g, 0.102 mmol) bileşiğinin 10 mL THF içindeki çözeltisi ilave edildi. Renksiz bir çözelti oluştu. Kısa bir süre sonra beyaz bir katı madde oluşmaya başladı. Reaksiyon karışımı 2 saat karıştırıldı. Karışım süzüldü. Süzüntü üzerine 10mL hekzan ilave edildikten sonra beyaz renkli bir katı oluştu. Oluşan katı 2 kez hekzan ile yıkandı. Beyaz katı açık havada kuruldu. **Verim:** 0,04 g (%) **E.N:**62-64 °C. **Element Analizi:** C₃₇H₃₃O₂S₂P₂Au Hesaplanan (%) C:53,37; H:3,99; S:7,70; Bulunan değerler (%) C:52,50; H:4,12; S:7,12. **IR(cm⁻¹):** 674(*v*_{asym} PS₂) ve 537(*v*_{sym} PS₂) (Şekil 120). **¹H-NMR** (CDCl₃): δ = 8,09(dd, 2H arom., ³J_{P,H} = 13,94 Hz, ³J_{H,H} = 8,86 Hz), 7,5(br, 15H, arom.), 6,79 (dd, 2H, arom, ³J_{H,H} = 8,86, ³J_{P,H} = 3,06 Hz), 6,10(q, H, -O-CH-), 3,78 (s, 3H,-OCH₃) 1,78 (m,3H, -CH₃) (Şekil 121). **¹³C-NMR** (CDCl₃): δ =161,52(d, C₄, ⁴J_{P,C} =4,42 Hz), 135,21(d, C₁, ¹J_{P,C}=134,60 Hz), 134,23(d, C₂, ²J_{P,C}=13,94 Hz), 132,07, 131,93, 131,70, 129,15, 128,14, 127,88, 127,56, 127,45, 125,84, 125,66, 125,01, 124,77 124,66 (arom. karbonlar) 113,14(d,C₃, ³J_{P,C} =15,63 Hz), 74,66(d, C₇, ²J_{P,C} =6,61 Hz), 55,30(s,C₅), 24,82(d, C₆) (Şekil 122). **³¹P-NMR** (CDCl₃): δ = 100,43(PS₂), 37,20(PPh₃) (Şekil 123). **Kütle= m/z:** 832[M]⁺ (Şekil 124). **[α]_D²⁵** = 51,94 (c=0,077 g/100mL THF).

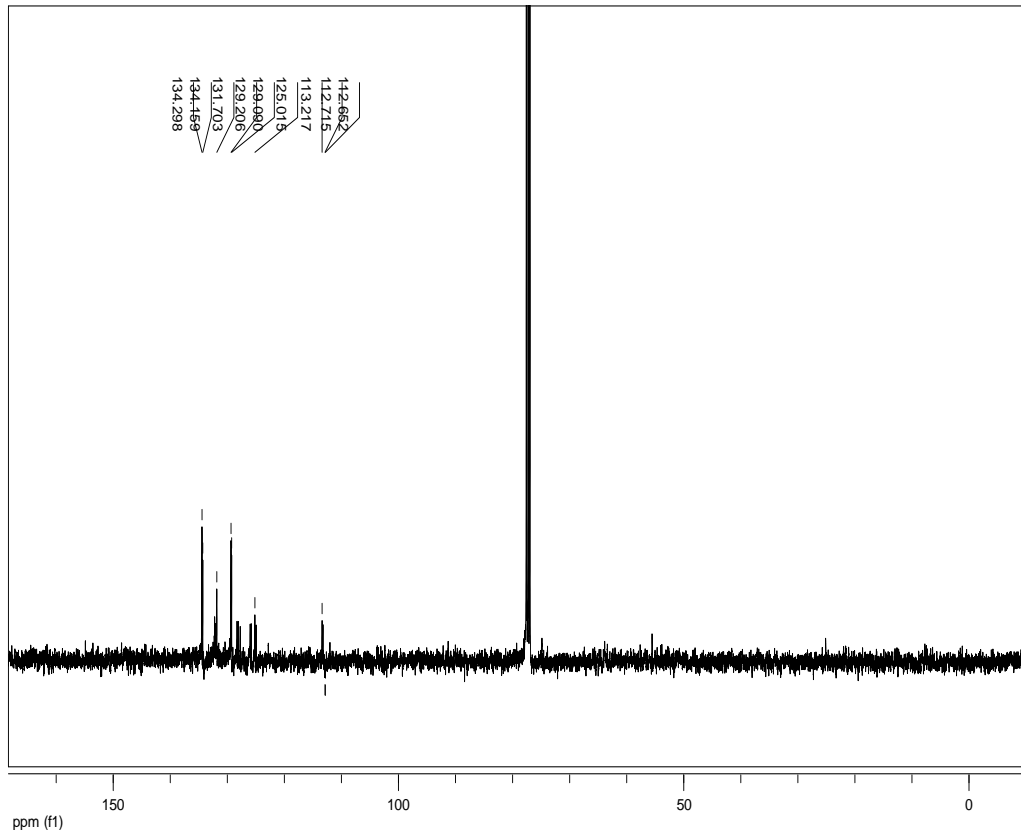
Bileşiğin yapısı element analizi, NMR(¹H-, ¹³C-, ³¹P-), kütle spektroskopisi, ve optik çevirme açısı ile doğrulanmıştır.



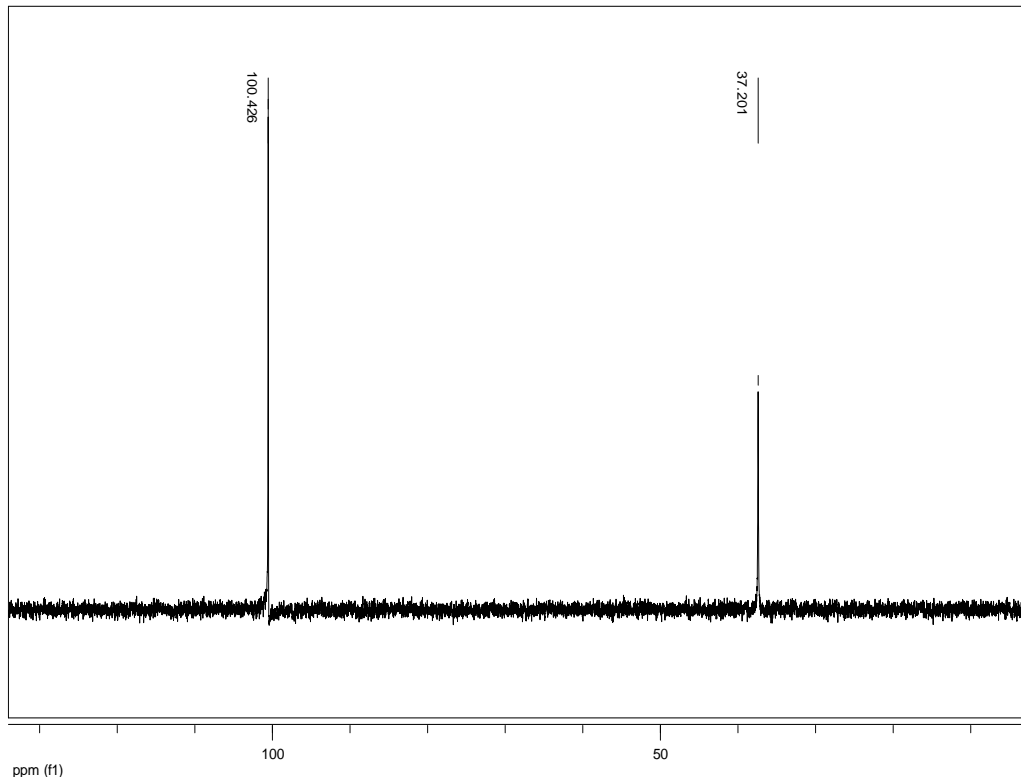
Şekil 6.120. (2b) Bileşiğinin IR spektrumu



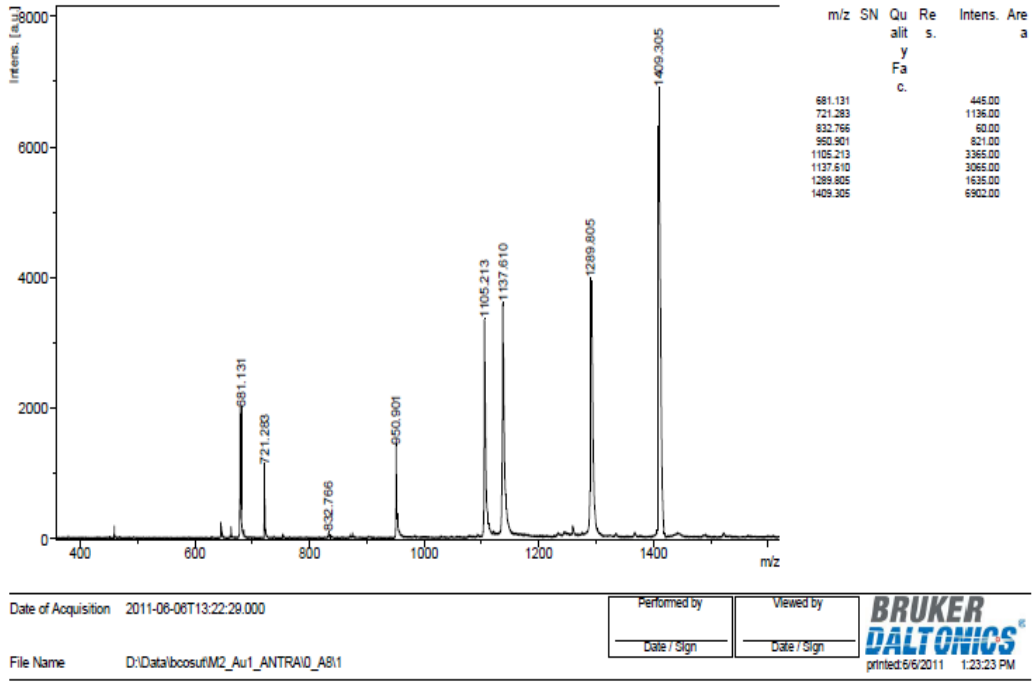
Şekil 6.121. (2b) Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



Şekil 6.122. (2b) Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

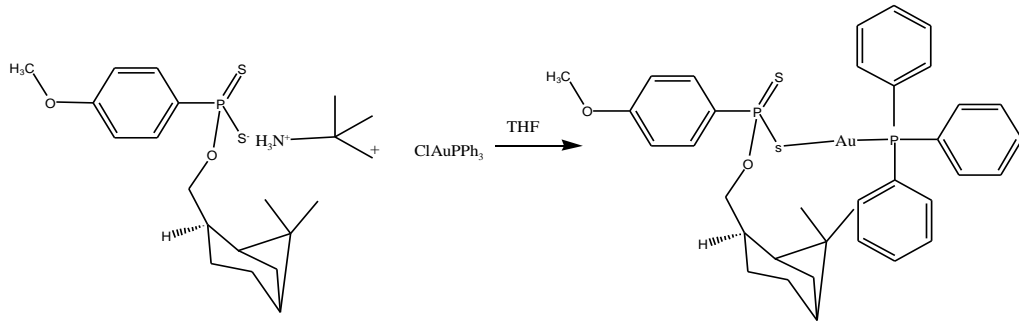


Şekil 6.123. (2b) Bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu



Şekil 6.124. (2b) Bileşiğinin kütle spektrumu

6.22 Au(I)-trifenilfosfin-(1S,2S,5S)-(-)-meritanil-4-metoksifenil ditiyofosfonatın Sentezi ve Karakterize Edilmesi (3c)

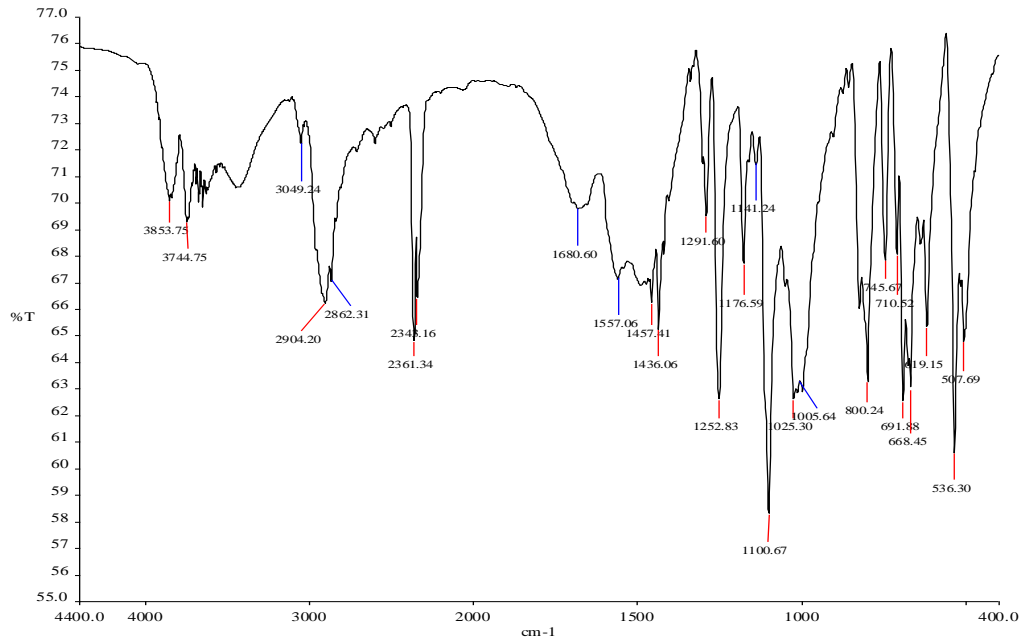


Şekil 6.125. (3c) nolu bileşiğin reaksiyonu

100 mL'lik bir behere *t*-bütül amonyum (1S,2S,5S)-(-)-meritanil-4-metoksifenil ditiyofosfonat (0,0437 g, 0,102 mmol) bileşiği 10 mL THF içinde çözüldü. Oluşan çözeltinin üzerine damla damla ClAuPPh₃ (0,05 g, 0,102 mmol) 10 mL THF içindeki çözeltisi ilave edildi. Renksiz bir çözelti oluştu. Kısa bir süre sonra beyaz bir katı madde oluşmaya başladı. Reaksiyon karışımı 2 saat karıştırıldı.

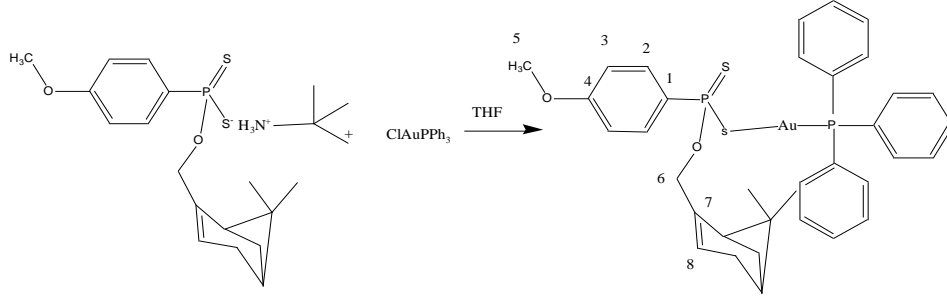
Karışım süzüldü. Süzüntü üzerine 10mL hekzan ilave edildi ve beyaz renkli bir katı oluştu. Oluşan katı 2 kez hekzan ile yıkandı. Beyaz katı açık havada kurultuldu. **Verim:** 0,042g (%51) **E.N:**72-74 °C. **Element Analizi:** C₃₅H₃₉O₂SP₂Au Hesaplanan (%) C:51,60; H:4,82; S:7,87, Bulunan değerler (%) C:49,78, H:4,52, S:10,61. **IR(cm⁻¹):** 668(v_{asym} PS₂) ve 536(v_{sym} PS₂), (Şekil 126). **¹H-NMR** (CDCl₃): δ = 7,89(dd, 2H arom., ³J_{P,H} = 13,77 ³J_{H,H} = 8,61 Hz), 7,50(m, 15H, arom.), 6,77 (dd, 2H, arom. ³J_{H,H} = 8,31 ³J_{P,H} = 2,18 Hz.), 3,95(q, H, -O-CH₂-), 3,73 (s, 3H,-OCH₃) 1,80-0,78 (br,15H, maritanil) (Şekil 127). **³¹P-NMR** (CDCl₃): δ = 100,33(PS₂), 37,31(PPh₃) (Şekil 128). **[α]_D²⁵** = 37,97 (c=0,079 g/100mL THF).

Bileşiğin yapısı element analizi, NMR(¹H-, ³¹P-) spektroskopisi ve optik çevirme açısı ile doğrulanmıştır.



Şekil 6.126. (3c) Bileşiğinin IR spektrumu

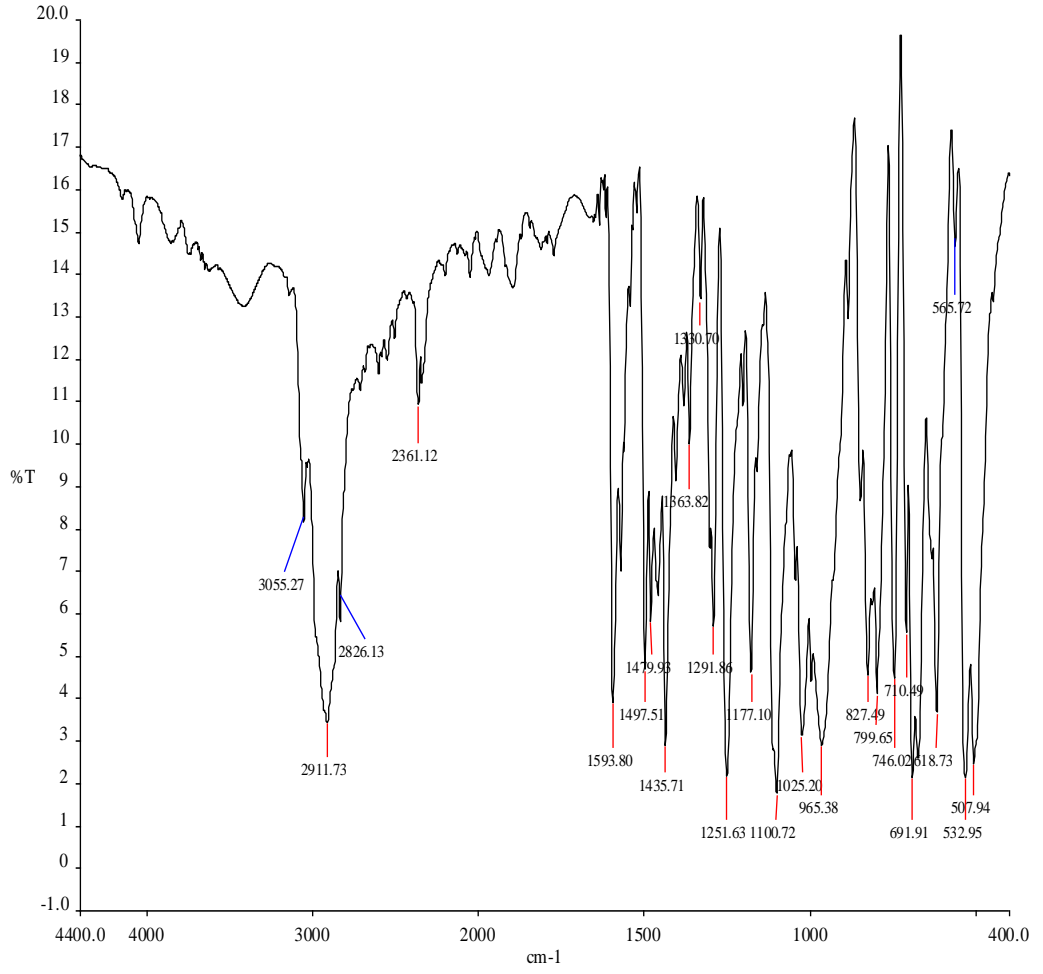
6.23 Au(I)-trifenilfosfin-(1R)-(-)-meritenil-4-metoksifenilditiyofosfonatın Sentezi ve Karakterize Edilmesi (4b)



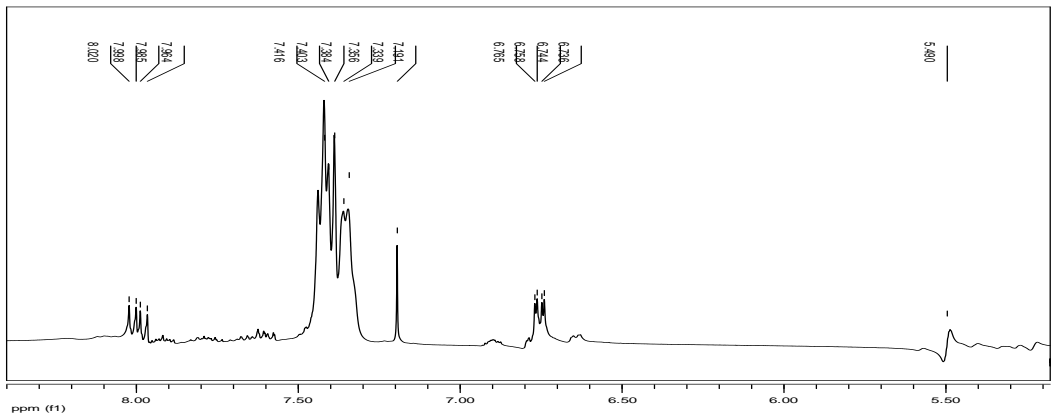
Şekil 6.129. (4b) nolu bileşiğin reaksiyonu

100 mL'lik bir behere *t*-bütil amonyum (1R)-(-)-meritenil-4-metoksifenil ditiyofosfonat (0,0435 g, 0,102 mmol) bileşiği 10 mL THF içinde çözüldü. Oluşan çözeltinin üzerine damla damla ClAuPPh₃ (0,05 g, 0,102 mmol) bileşiğinin 10 mL THF içindeki çözeltisi ilave edildi. Renksiz bir çözelti oluştu. Kısa bir süre sonra beyaz bir katı madde oluşmaya başladı. Reaksiyon karışımı 2 saat karıştırıldı. Karışım süzüldü. Süzüntü üzerine 10mL heksan ilave edildikten sonra beyaz renkli bir katı oluştu. Oluşan katı 2 kez heksan ile yıkandı. Beyaz renkli katı açık havada kurultuldu. **Verim:** 0,036g, (% 43) **E.N:**76-78 °C. **Element Analizi:** C₃₅H₃₇O₂SP₂Au Hesaplanan (%) C:51,72; H:4,59; S:7,89; Bulunan değerler (%) C:51,01; H:5,22; S:6,69. **IR(cm⁻¹):** 691(ν_{asym} PS₂) ve 565(ν_{sym} PS₂) (Şekil 130). **¹H-NMR** (CDCl₃): δ = 7,99(dd, 2H arom., ³J_{P,H} = 13,84 Hz, ³J_{H,H} = 8,76 Hz), 7,41-7,19(br, 15H, arom.), 6,75 (dd, 2H, arom., ³J_{H,H} = 8,79 ³J_{P,H} = 2,96 Hz), 5,49(t,H-CH-), 4,52(q, H, -O-CH₂-), 3,71 (s, 3H,-OCH₃) 2,25-078 (br,12H, meritenil), (Şekil 131, 132, 133). **¹³C-NMR** (CDCl₃): δ =161,56 (s, C₄, ⁴J_{P,C}=3,32 Hz), 144,22(d, C₇, ³J_{P,C}=9,87 Hz), 134,37(d,C₁, ¹J_{P,C}=121,39 Hz), 132,29 (d, C₂, ²J_{P,C} =13,50 Hz), 131,75, 129,52, 128,94(PPh₃), 120,26(s, C₈), 113,25 (d,C₃, ³J_{P,C}=15,47 Hz), 66,96 (d, C₆ ²J_{P,C}=6,27), 55,34(s,C₅), 43,32, 40,86, 38,10, 31,20, 26,19, 21,20 (meritenil) (Şekil 134). **³¹P-NMR** (CDCl₃): δ = 100,60(PS₂), 37,29(PPh₃) (Şekil 135). **[α]₅₈₉²⁵** = 30,76 (C=0,065 g/100mL THF).

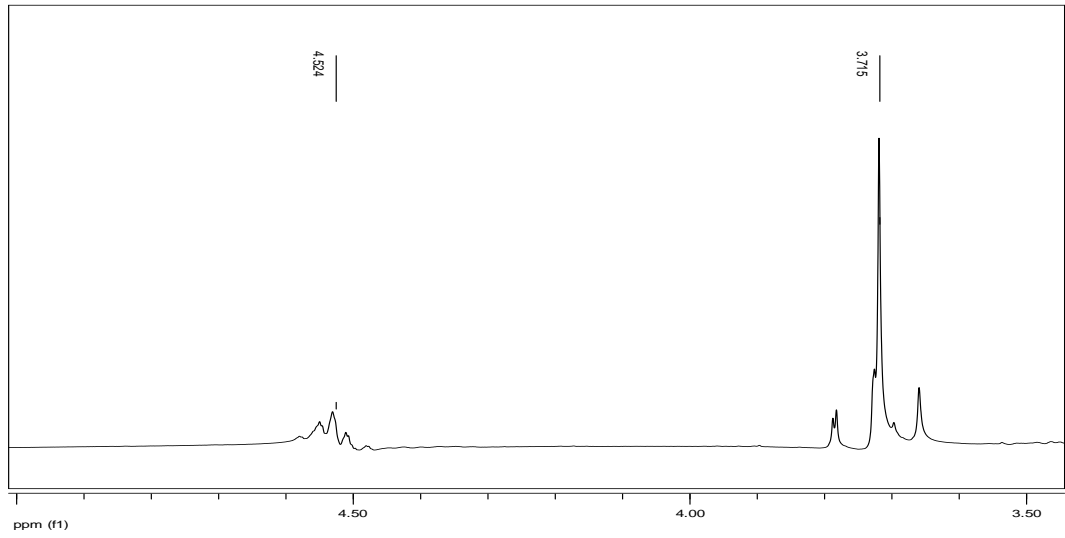
Bileşiğin yapısı element analizi, NMR(¹H-, ¹³C-, ³¹P-) spektroskopisi, ve optik çevirme açısı ile doğrulanmıştır.



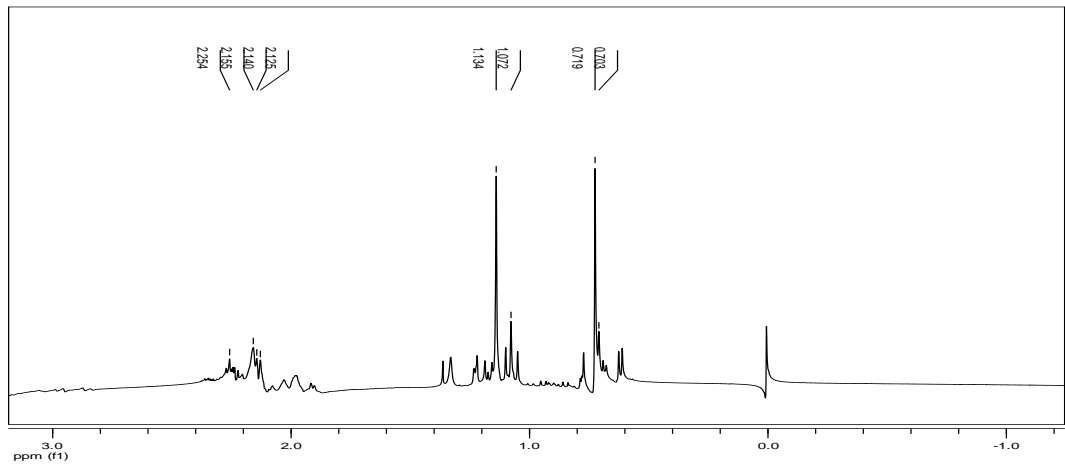
Şekil 6.130. (4b) nolu bileşiğin IR spekturmu



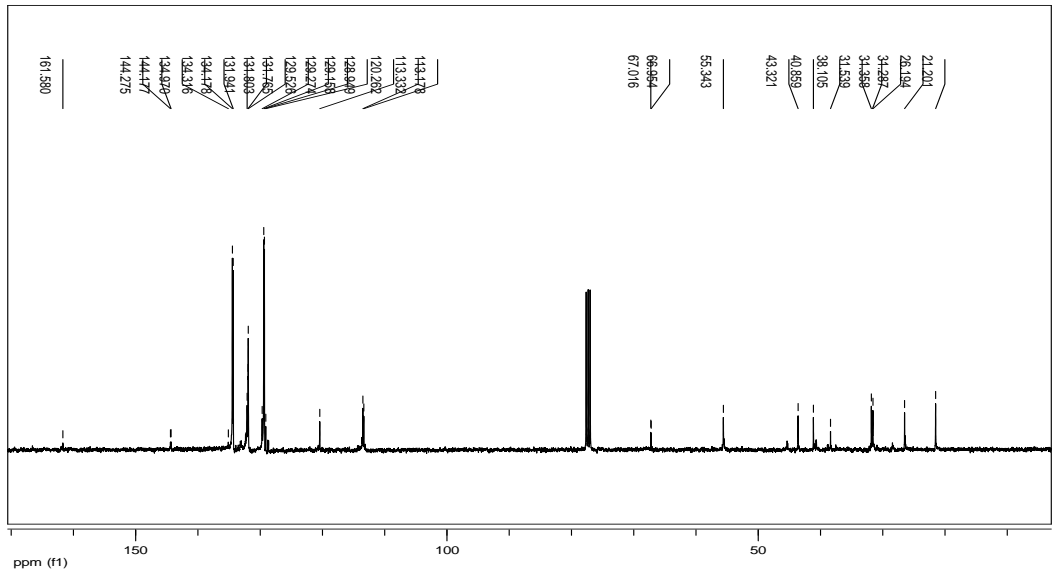
Şekil 6.131. (3c) Bileşiğinin ¹H-NMR spekturmu



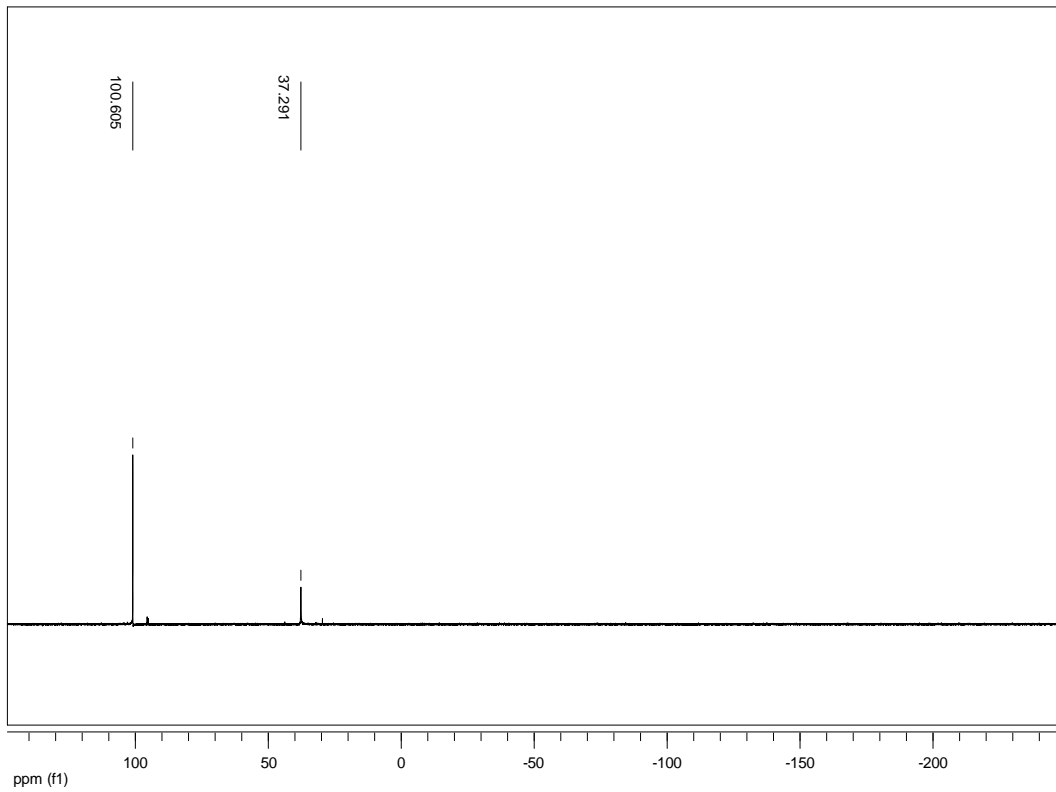
Şekil 6.132. (3c) Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



Şekil 6.133. (3c) Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

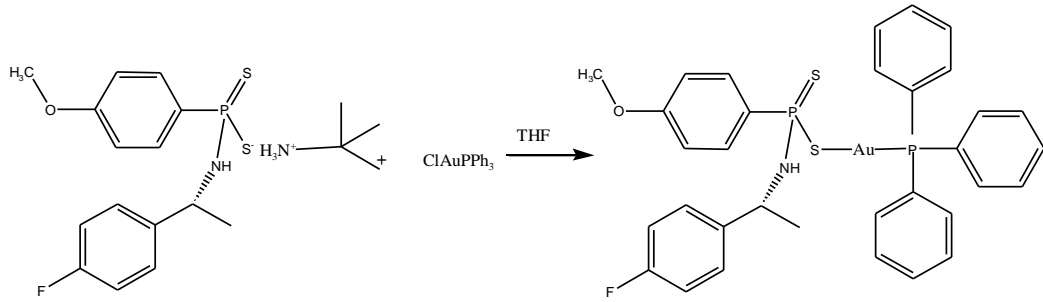


Şekil 6.134. (3c) Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 6.135. (3c) Bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu

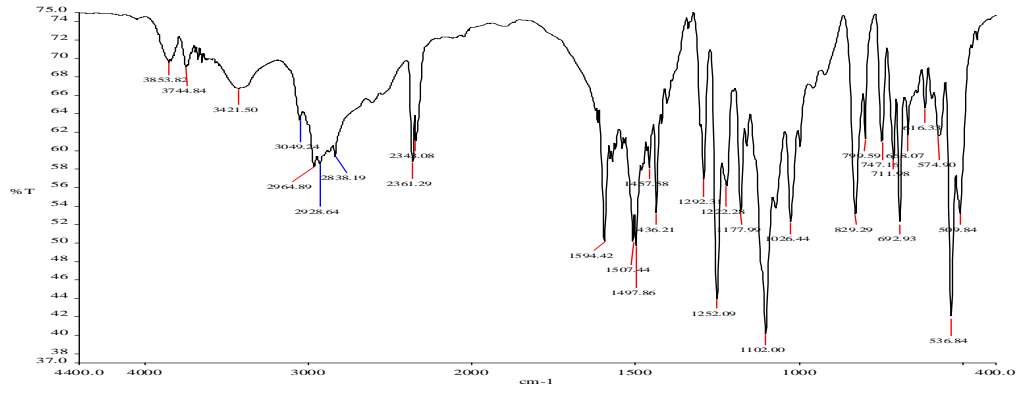
6.24 Au(I)-trifenilfosfin-(R)-(+)-1-(4-florfenil)etilamido-4-metoksifenil ditiyofosfonatın Sentezi ve Karakterize Edilmesi (7b)



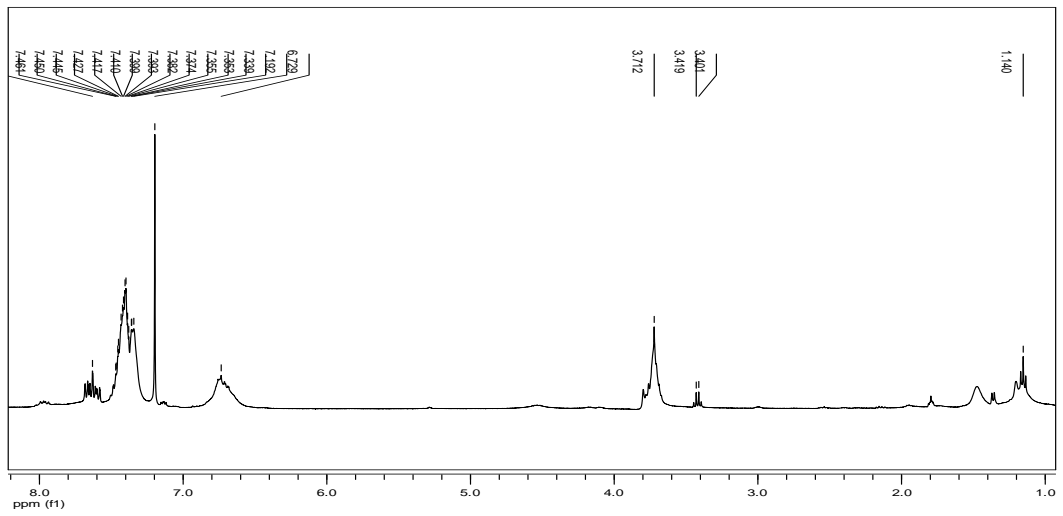
Şekil 6.136. (7b) nolu bileşiğin reaksiyonu

100 mL'lik bir behere *t*-bütil amonyum (R)-(+)-1-(4-florfenil) etilamido-4-metoksifenilditiyofosfonatın (0,0422 g, 0,102 mmol) bileşiği 10 mL THF içinde çözüldü. Oluşan çözeltinin üzerine damla damla ClAuPPh₃ (0,05 g, 0,102 mmol) 10 mL THF içindeki çözeltisi ilave edildi. Renksiz bir çözelti oluştu. Kısa bir süre sonra beyaz renkli bir katı madde oluşmaya başladı. Reaksiyon karışımı 2 saat karıştırıldı. Karışım süzüldü. Süzüntü üzerine 10mL heksan ilave edildikten sonra beyaz renkli bir katı oluştu. Oluşan katı 2 kez heksan ile yıkandı. Beyaz katı açık havada kuruldu. **Verim:** 0,038 g (% 46) **E.N:**148 °C. **Element Analizi:** C₃₃H₃₁OS₂PFNAu Hesaplanan (%) C:49,57, H:3,91, N:1,75, S:8,02 Bulunan değerler (%) C:46,72, H:3,97, N:1,92 , S:8,16. **IR(cm⁻¹):** 668(*v*_{asym} PS₂) ve 536 (*v*_{sym} PS₂), (Şekil 137). **¹H-NMR** (CDCl₃): δ = 7,65 (dd, 2H, arom., ³J_{P,H} = 13,35 ³J_{H,H} = 7,09 Hz), 7,35-6,70(br, 15H, arom.), 6,72 (br, 5H, arom.), 3,71(s, 3H, -OCH₃) 3,41(q, H, N-CH-), 1,14(br, 3H,-CH₃) (Şekil 138). **³¹P-NMR** (CDCl₃): δ = 77,12(PS₂), 37,10(Au-PPh₃) (Şekil 139). [**α**]_{D²⁵} = 72,29 (c=0,083 g/100mL THF).

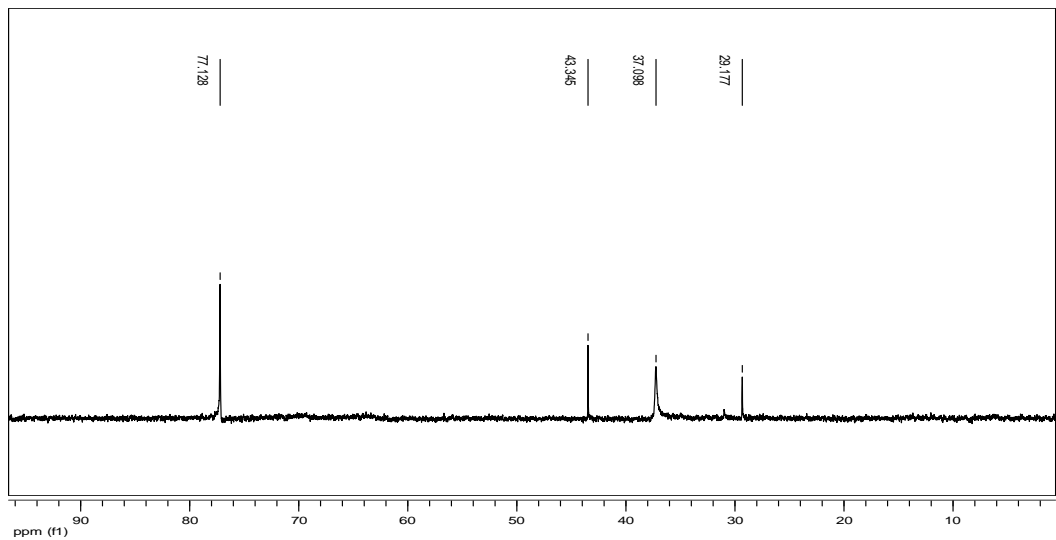
Bileşiğin yapısı element analizi, NMR(¹H-, ³¹P-) spektroskopisi, ve optik çevirme açısı ile doğrulanmıştır. Element analizi ve ³¹P NMR spektrumuna göre maddenin safsızlık içerdiği gözlemlendi.



Şekil 6.137. (7b) Bileşiminin IR spektrumu

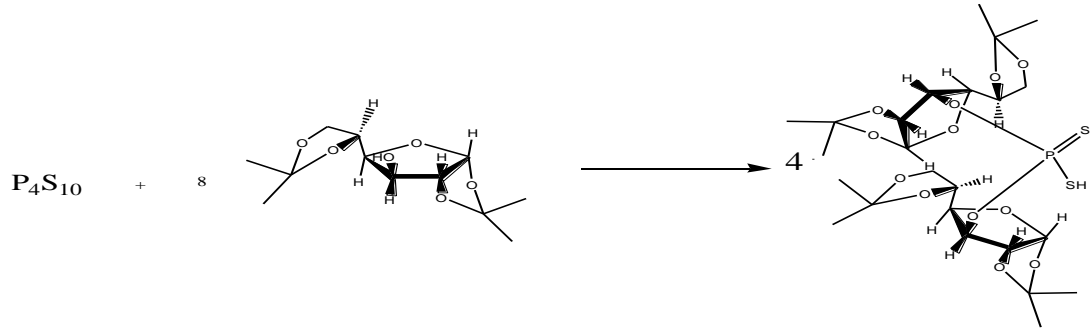


Şekil 6.138. (7b) Bileşiminin ¹H-NMR spektrumu



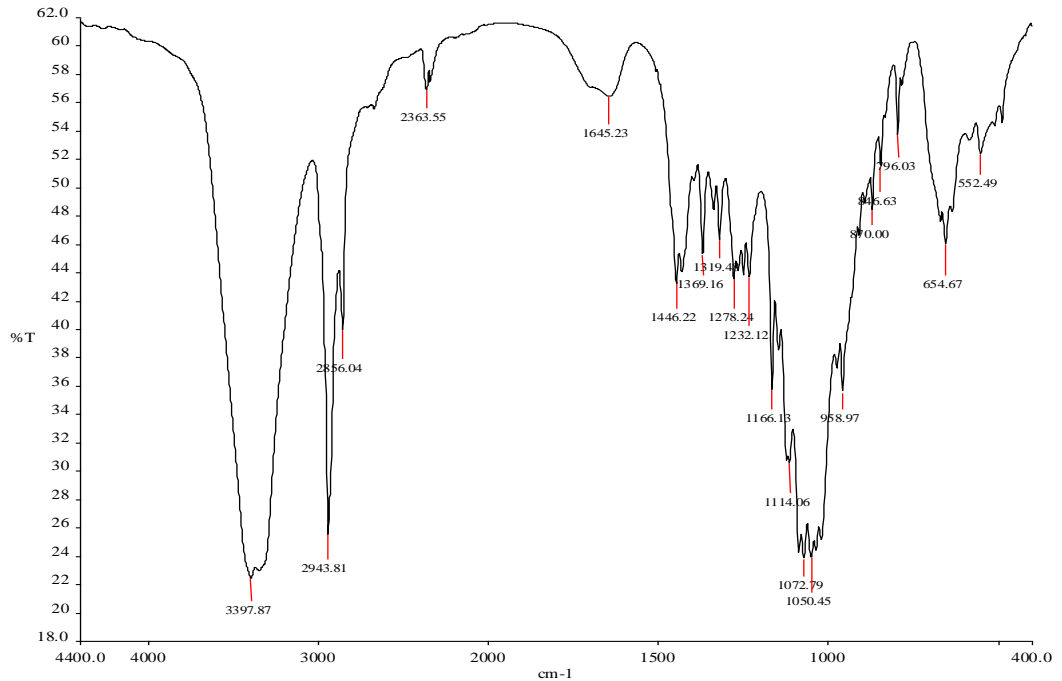
Şekil 6.139. (7b) Bileşiminin ³¹P-NMR spektrumu

6.25 Diaseton-D-glukoz-O,O'-ditiyofosfat sentezi ve karakterize edilmesi (10)

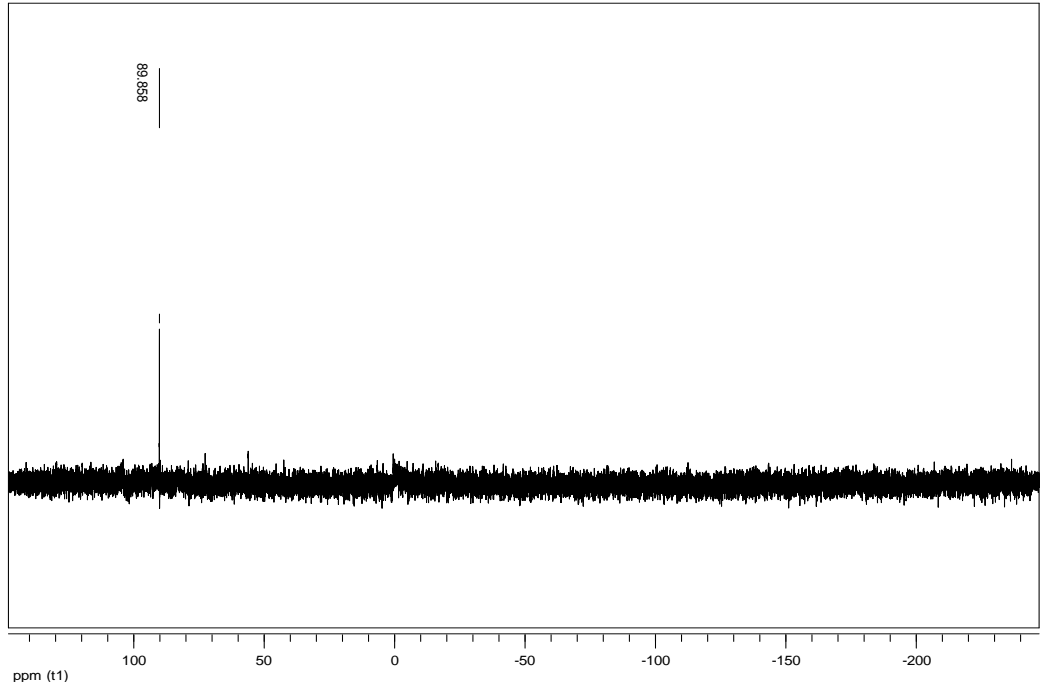


Şekil 6.140. (10) nolu bileşiğin reaksiyonu

Gerçek soğutucu takılmış bir balona 0,2 g (0,45 mmol) P_4S_{10} konulduktan sonra üzerine 20 mL toluen ilave edildi. Bu karışıma diasetone-D-glukoz 0,936 g, (3,58 mmol) ilave edilerek renksiz bir çözelti oluştu. Çözücü vakum altında uzaklaştırıldı. Oluşan katı, heksan ile yıkandı. İzole edilen kristalin madde açık havada kurutuldu. **Verim:** 1g (% 45) **E.N:**129°C. **IR(cm^{-1}):** 654(v_{asym} PS_2) ve 552 (v_{sym} PS_2) (Şekil 141). **^{31}P -NMR** ($CDCl_3$): $\delta = 89,86$. (Şekil 142).



Şekil 6.141. (10) Bileşiğinin IR spektrumu



Şekil 6.142. (10) Bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu

7. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, sentezlenen bileşiklerin yapıları element analizi $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, $^{31}\text{P-NMR}$, FT-IR, kütle spektroskopileri kullanılarak aydınlatılmıştır. Bileşiklerin optikçe aktiflikleri polarimetri cihazı kullanılarak ölçülmüştür. 1 ve 2 nolu bileşiklerin mutlak yapıları X-ray difraksiyonu ile aydınlatılmıştır.

1 nolu bileşiğin CDCl_3 içinde, alınan fosfor etkileşimli $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 4-metoksi fenildeki protonların fosfora göre orto ya da meta konumdaki protonlara ait olduğu P, H eşleşme sabitlerinden bulunabilir. 7,90 ppm'deki pik aromatik halkada bulunan, fosfora göre orto konumdaki protona aittir ve komşu proton ($^2\text{J}_{\text{H,H}} = 8,83 \text{ Hz}$) ve fosfor ($^3\text{J}_{\text{P,H}} = 13,79 \text{ Hz}$) tarafından dörde yarılmıştır. 6.70 ppm'deki pik fosfora göre meta konumdaki aromatik protona ait olup komşu proton ($^2\text{J}_{\text{H,H}} = 8,97\text{Hz}$) ve fosfor ($^4\text{J}_{\text{P,H}} = 2,68$) tarafından dörde yarılmıştır. 4-metoksi fenil grubu sentezlenen bileşiklerin çoğunda bulunduğu için bu gruba ait piklerin aynı bölgede gözlenmiştir. -OR kısmındaki P, H eşleşme sabitlerinden 1 nolu bileşiğin 5,5 ppm'deki (m, 1H, -O-CH- $^3\text{J}_{\text{P,H}} = 13,16 \text{ Hz}$ $^2\text{J}_{\text{H,H}} = 6,57\text{Hz}$) olduğu gözlenmiştir. 1 nolu bileşiğin NMR spektrumundan tahmin edilen yapısı X-ray ile kesin olarak aydınlatılmıştır.

1 nolu bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunu incelendiğinde, karbon-fosfor eşleşme sabitleri, 4-metoksifenilin fosfora göre para, meta ve orto pozisyonlarındaki karbon ait eşleşme sabitleri temel alınarak açıklanmıştır. C_1 nolu karbon fosfora bir bağ uzakta olduğu için eşleşme sabiti $^1\text{J}_{\text{P,C}} = 109,96 \text{ Hz}$ ' dir. C_2 nolu karbon, fosfora göre orto pozisyonundadır ve eşleşme sabiti $^2\text{J}_{\text{P,C}} = 13,61\text{Hz}$ 'dir. C_3 ise fosfora göre meta pozisyonundadır ve eşleşme sabiti $^3\text{J}_{\text{P,C}} = 14,96 \text{ Hz}$ 'dir. Para pozisyonundaki C_4 karbonu ise fosfora uzak bir konumda olduğu için eşleşme sabitinin değeri küçüktür ($^4\text{J}_{\text{P,C}} = 2,95 \text{ Hz}$). [3,5-Bis(triflormetil)fenil]etil grubunun fosfor ile karbon etkileşimi incelenecek olursa, fosfora iki bağ uzaklığındaki C_8 karbonunun eşleşme sabiti ($^2\text{J}_{\text{P,C}} = 7,36 \text{ Hz}$) üç bağ uzaklıktaki iki karbonun C_9 ve C_{10} karbonlarının eşleşme sabitleri sırasıyla $^3\text{J}_{\text{P,C}} = 4,8 \text{ Hz}$ $^3\text{J}_{\text{P,C}} = 3,55 \text{ Hz}$ 'dir. [3,5-Bis(triflormetil)fenil]etil grubundaki fosfor karbon eşleşme sabitlerinin, fenil grubundaki karbondan daha küçüktür. Flor etkileşimli $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunu incelediğimizde flora bağlı olan karbonun flor-karbon ($\text{C}_{14,14'}$) eşleşme sabiti $^1\text{J}_{\text{F,C}}$

=272,54 Hz olarak gözlenmiştir. Flora iki bağ uzaklıktaki C_{12,12'} karbonu quartet olarak yarılmıştır. Eşlenme sabitleri $^2J_{F,C} = 32,98$ Hz'dir. Flora üç bağ uzaklıktaki C₁₁ ve C₁₃ karbonlarındaki eşleşme sabiti sadece C₁₃ gözlenmiştir eşlenme sabiti $^3J_{F,C} = 3,86$ Hz'dir.

Bileşiklerin $^{31}\text{P-NMR}$ 'larını incelendiğinde O-ditiyofosfonat liganlarına ait fosfor sinyali 105-108 ppm değerlerinde gözlenmiştir. 7' bileşiğinin $^{31}\text{P-NMR}$ spektrumunda 93,45 ve 77,87 ppm değerlerinde iki sinyal gözlenmiştir. Bunun sebebi bileşiğin çözelti içinde R(NHR)P(S)SH ve R(N⁺H₂R)P(S)S⁻ şeklinde iki izomerinin meydana gelmesinden kaynaklanabilir. Amidotiyofosfanik asit türevlerinde bu olay gözlenmektedir. Fakat bu durum ditiyofosfonatlarda gözlenmektedir. Komplekslerin $^{31}\text{P-NMR}$ spektrumları incelendiğinde, dinükleer gümüş(I)ditiyofosfonat (2a) nolu bileşiğin 107,21, 105,84 ppm fosfora ait iki sinyal gözlemlendi. Bunun sebebi çözelti içinde cis ve trans izomerlerinin bir arada bulunmasından kaynaklanmaktadır. Dinükleer altın(I)ditiyofosfonat komplekslerinde de benzer durum gözlenmiştir. Örneğin 1b kompleksine ait $^{31}\text{P-NMR}$ spektrumunda 105,65 ve 102,44 ppm'de fosfora ait iki sinyal gözlenmiştir. Ditiyofosfonat-trifenilfosfin altın(I) komplekslerinin $^{31}\text{P-NMR}$ 'larında ise iki farklı pik gözlenmektedir. Örneğin (2b) bileşiğin 100,43 ve 37,20 ppm'de iki sinyal gözlemlendi. 100,43 ppm değeri ditiyofosfonat grubundaki fosfora ait, 37,20 ppm'deki değer ise trifenilfosfindaki fosfor aittir. Diğer sentezlenen bileşiklerde benzer sonuçlar alınmıştır. Bu değerler literatürdeki diğer çalışmalar ile uyumludur (Maspero, 2002, Haiduc, 2006, Van Zyl 1998).

Kiral bileşiklerin çevirme açıları polarimetri cihazı ile belirlendi. Bütün bileşiklerin kiral özeliğe sahip olduğu gözlenmiştir.

FT-IR ölçümleri incelendiğinde 630-670 cm⁻¹ ve 540-560 cm⁻¹ gözlen bantlar sırasıyla asimetric PS₂ ve simetric PS₂ grubuna aittir.

1 ve 2 nolu bileşiğin X-ray sonuçlarına incelenecek olursa P=S ve P-S bağ uzunlukları 1 nolu bileşik için S1-P1:1,98Å ve S2-P1: 1,97Å, 2 nolu bileşik için S1-P1:1,97Å ve S2-P1:1,98Å olduğu gözlemlendi. C1-P1-S1 arasındaki bağ açısı ise 1 nolu bileşik için 109,60⁰ 2 nolu bileşik için ise 110,75⁰ sahip oldukları belirlendi. Bu sonuçlara göre fosfor çevresinin ideal tetrahedral açığa yakın olduğu söylenebilir.

KAYNAKLAR

- Alberti, E., Ardizzoia, 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.
- Alpha, 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.
- Angelo Maspero, Ibrahim Kani, Ahmed A. Mohamed, Mohammad A. Omary, Richard J. Staples, ve John P. Fackler, Jr.** 2003: “Syntheses and Structures of Dinuclear Gold(I) Dithiophosphonate Complexes and the Reaction of the Dithiophosphonate Complexes with Phosphines: Diverse Coordination Types” *Inorg. Chem.* 42, 5311-5319
- Ann L. B., John E. D., Mark E. L., Manisha N., Raju R.,** 2006: “Synthesis, spectroscopic characterization and structural studies of nickel complexes of O,O0-diaryl(dibenzyl) dithiophosphates: Crystal structures of Ni[S₂P(OC₆H₄CH₃-o)₂]₂, Ni[S₂P(OC₆H₄CH₃-m)₂]₂ and Ni[S₂P(OCH₂Ph)₂]₂” *Polyhedron* 25 945–952
- Argonı M. C., Arca M. , Devillanova F. A. , Ferraro J. R. , F Isaia. , Lelj F. , Lippolis V., Verani G.** (2001).An experimental and theoretical approach to phosphonodithioato complexes: molecular orbital analysis by hybrid-DFT and EHT calculations on trans-bis[O-alkyl-phenylphosphonodithioato]Ni^{II}, and vibrational assignments, *Can. J. Chem.*, 79, 1483,
- 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.
- Awwal L., Drake J. E., Michael B. H., Kumar R., Light M. E., Ratnani R., Saraswat K.** 2007 “Synthesis and characterization of binuclear oxomolybdenum(V) and dioxomolybdenum(VI) O,O0-ditolyl dithiophosphate complexes. Crystal structures of Mo₂O₃[S₂P(OC₆H₄Me-o)₂]₄, Mo₂O₃[S₂P(OC₆H₄Me-m)₂]₄ and MoO₂[S₂P(OC₆H₄Me-p)₂]₂” *Polyhedron* 26 3973–3979
- Aydın, A.,** 2007: “Ditiyofosfonik Asit O-Alkil Esterlerinin Lantanit Kompleksleri Üzerine Araştırmalar” Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Ankara.
- Bajja S. C., Drake E. J., Light M. E., Nirwan M., Pandey K. S., Ratnani R.** 2009, “Synthesis and characterization of adducts of bis(O,O0-ditolyl/dibenzyl

dithiophosphato)cobalt(II) with pyridine: Crystal structures of $[\text{Co}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Me-p})_2\}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ and $[\text{Co}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Me-p})_2\}_2(\text{NH}_3)]$ ” *Polyhedron* 28 85–90

- Bhasin C., P., Desai M., L.,** 2009 “Synthesis, Structural Elucidation and Biocidal Aspects of some Novel Alkylene Dithiophosphate Derivatives of Macrocyclic Complexes of Pb(II)” *J. Ind. Council Chem. Vol. 26, No. 2, 2009, pp. 113-120*
- Bingham A. L., Drake J. E., Gurnani C., Hursthouse M. B., Light M. E., Nirwan M., ve Ratnani R.** 2006 “Triethyl ammonium salt of *O,O*-bis(*p*-tolyl)dithiophosphate, $[\text{Et}_3\text{NH}]^+[(4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{O})_2\text{PS}_2]^-$ ” *Journal of Chemical Crystallography, Vol. 36, No. 10,*
- Casas, J. S., Castineiras, A., Rodriguez-Arguelles, M. C., Sanchez, A., Sordo, J., Lopez, A. V., Pinelli, S., Lunghi, P., Ciancianaini, P., Bonati, A., Dall’Aglia, P., Albetini, R.,** 1999: “Synthesis, structure, spectroscopic properties and biological activity of mixed diorganotin(IV) complexes containing pyridine-2-carbaldehyde thiosemicarbazone 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.
- Drake J. E., MacDonald C. L. B., Kumar A., Pandey S. K., ve Ratnani R.** 2005: “The triethyl ammonium salt of *O,O*-bis(*o*-tolyl) dithiophosphate $[\text{Et}_3\text{NH}]^+[(2\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{O})_2\text{PS}_2]^-$ ” *Journal of Chemical Crystallography, Vol. 35, No. 6, June.*
- Di Sun, Zhan-Hua W., Cheng-F., Yang, Na Z., Rong-B., H., Lan-S., Z.** 2010: “Synthesis and crystal structure of an Ag_{20} cluster incorporating in situ generated bipodal $[\text{ArP}(\text{OEt})\text{S}_2]^-$ and tripodal $[\text{ArPOS}_2]_2^-$ ligands (Ar=4-methoxyphenyl)” *Inorganic Chemistry Communications* 03744; No of Pages 4.
- 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 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{Cl})[(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)(\text{EtO})\text{PS}_2\text{-S,S}']$, $\text{Me}_2\text{Sn}[(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)(\text{MeO})\text{PS}_2\text{-S}]_2$, $\text{Me}_2\text{Sn}[(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)(\text{EtO})\text{PS}_2\text{-S,S}']_2$, $\text{Me}_2\text{Sn}[(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)(\text{MeO})\text{PS}_2\text{-S}]_2$, $\text{Me}_2\text{Sn}[(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)(\text{EtO})\text{PS}_2\text{-S,S}']_2$ ”

MeOC₆H₄)(<i>PrO</i>PS₂-S)₂, and Me₂Ge{[(C₆H₅)₃SiO](p-MeOC₆H₄)PS₂-S)₂, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 182: 2283–2310.

Francisco P., Jose´ G. A.-Rodri´G., Carlos Andre´s G., -V., M. Elena P., Noemi A., -Lo´pez Rafael M.,-E. 2010: “Synthesis, characterization, and crystal structures of n-alkyldiorganodithiophosphates RS₂P(OC₆H₄)₂” *Struct Chem.* 21:191–196

Fizuli A., N., Farida M., N., Seymour S., S., Akif H A., Nazil F., J. 2009: “Gas Phase Polymerization of Butadiene on Heterogenized Cobalt-containing Catalytic Dithiosystems” *Iranian Polymer Journal* 18 (7), 521-533

Garcia-Montalvo V., Toscano R. A., Badillo-Delgado A., Cea-Olivares R. 2001: “Synthesis and spectroscopic characterization of new mixed ligand organotellurium(IV) compounds employing dithiocarbamates and imidotetraphenyldithiodiphosphinates. Crystal structure of [C₄H₈Te(S₂CNEt₂){(SPh₂)₂N}], [C₄H₈Te(S₂CNC₅H₁₀){(SPh₂)₂N}] and [C₄H₈Te(S₂CNC₄H₈S){(SPh₂)₂N}]” *Polyhedron*, 20, 203.

Gray, I. P., Milton, H. L., Slawin, A. M. Z. and Woollins, J.D., 2004: “Synthesis and Structure of [An(RO)PS₂] Complexes”, *Dalton Trans.*, 2477-2486.

Haiduc, I., Mezei, G., Micu–Semeniuc, R., Edelman, F. T., Fischer, A., 2006: “Differing coordination Modes of (O-Alkyl)-p-Ethoxyphenyl dithiophosphonato ligands in Copper(I), Silver(I) and Gold(I) Triphenylphosphine Complexes”, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 632, 295-300.

Hong, F., Pehkonen, S. 1998: “Hydrolysis of Phorate Using Simulated Environmental Conditions: Rates, Mechanisms, and Product Analysis *J. Agric. Food Chem.* 46, 1192 .

Jesberger, M., Davis, T.P., Barner, L., 2003: “Applications of Lawesson’s Reagent in Organic and Organometallic Synthesis”, 13, 1929-1958.

Kirpichinikov, 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.

Lalit A., John E. D., b, Michael B. H., Ravindra K., Mark E. L., Raju R., Keerti S. 2007: “Synthesis and characterization of binuclear oxomolybdenum(V) and dioxomolybdenum(VI) O,O'-ditolyl dithiophosphate complexes. Crystal structures of Mo₂O₃[S₂P(OC₆H₄Me-o)₂]₄, Mo₂O₃[S₂P(OC₆H₄Me-m)₂]₄ and MoO₂[S₂P(OC₆H₄Me-p)₂]₂” *Polyhedron* 26 3973–3979

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.

- Maletasta, L., and Pizzotti, R.C.A.**, 1947: "The reaction between phosphorus pentasulfide and Grignard compounds", *Gazz. Chim. Italy.*; 76, 167-181, 2012.
- 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.
- 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 [Ni([12]aneN3-mc1){S₂P(OEt)₂}[PF₆] and [Ni([12]aneN3-mc1){S₂P(p-CH₃OPh)(OiPr)}][PF₆]", *Polyhedron*, 21, 1935-1942.
- Stec, W. J., Uznanski, B., Wilk, A.**, 1993 "Bis(O,O-diisopropoxy phosphinothioyl) disulfide - a highly efficient sulfurizing reagent for cost-effective synthesis of oligo(nucleoside phosphorothioate)s": *TetrahedronLett.*, 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[(C₅H₅)Fe(C₅H₄PS₂OCH₂C₆H₄N₃)]-, a new phosphonodithioate derivative and its coordination chemistry with rhodium(I) and nickel(II)", *J. Organomet. Chem.*, 633, 85-90.
- Van Der Walt, H. Muller A .van Zyl W.E.**: 2010: "Triethylammonium O-3b-cholest-5-en-3-yl (4-methoxyphenyl)dithiophosphonate" *Acta Crystallographica Section EStructure Reports Online ISSN 1600-5368*
- 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.**, 1998: "Dinuclear gold(I) dithiophosphonate complexes: formation, structure and reactivity". *Inorganic Chem. Com.*, 1, 51-54.,

Van Zyl, W.E. 1998 “Low-nuclearity complexes of gold, copper, and iron with organophosphor-1,1-dithiolato-type ligands: synthesis, structure, reactivity and luminescence properties.” *Texas A&M University Doctor of Philosophy* oradaki referanslar (**Marggraff A.S. Miscellanea Berolinensia** 1740,6 ,54, **Vincent, H., Vincent, F.**, 1973 *C. Bull. Soc. Chim. Fr.* 499. **Vos, A., Wiebenga, E.H.**, 1954 *Proc. Kon. Ned. Akad. Wetensch.* 57B, 497. **Treadweel, W.D., Beeli, C.** 1935: *Helva. Chim. Acta.* 18, 1161. **Stock, A., v. Bezold, H., Hercovici. B., Rudolph M.**, 1909: *Chem. Ber.*42, 2062. **Sanborn, J. R.**, 1985: *Eur. Pat. Appl. EP*, 133, 717. **Sanborn, J. R.**, 1985: *Eur. Pat. Appl. EP*, 133, 717. **Mai**, 1911: *J. Chem. Ber.* 44, 1229. **Kuchen, W., Beckers, H., G.**, 1959 *Angew. Chem.* 71, 163. **Kekule, A., Justus Leibigs** 1854 *Ann. Chem.* 90, 30. **Förtmann, R., Scheinder, A., Z.**, 1966: *Phys. Chem.* 49,22. **Berzelius, J.**, 1843 : “*J., Liebigs Ann. Chem.* 46, 251.)

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Samet SOLAK

Doğum Yeri ve Tarihi: SİLİVRİ 02.05.1985

**Adres: Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Kınıklı
DENİZLİ**

Lisans : Pamukkale Üniversitesi

MAKALELER

Samet Solak, Mehmet Karakus, Baris Tercan, Tuncer Hökelek, Acta Crystallographica Section E Structure Reports OnlineI SSN 1600-5368 Triethylammonium (S)-(-)-O-[1-(2-naphthyl)ethyl] (4-methoxyphenyl)-dithiophosphonate Received 26 April 2011; accepted 26 April 2011