

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FOSFOR-1,1-DİTİYOLATO BİLEŞİKLERİ ve BAZI GEÇİŞ METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Şeyda ÖCAL**

Anabilim Dalı : Kimya

Programı : Anorganik Kimya

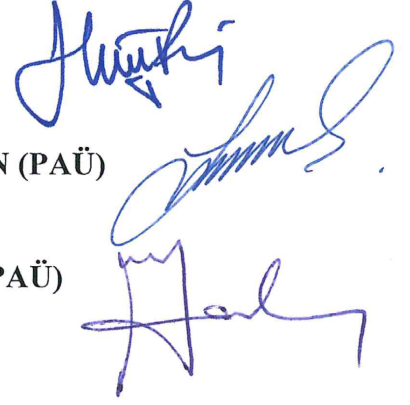
Tez Danışmanı : Doç. Dr. Mehmet KARAKUŞ

EKİM 2013

YÜKSEK LİSANS TEZ ONAY FORMU

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü 111429008 nolu öğrencisi Şeyda ÖCAL tarafından hazırlanan “**Fosfor-1,1-Ditiyolato Bileşikleri ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyesi (Jüri Başkanı) : Prof. Dr. Hüseyin BAĞ (PAÜ)



Jüri Üyesi : Doç. Dr. Rafet KILINÇARSLAN (PAÜ)

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Mehmet KARAKUŞ (PAÜ)

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 20/11/2013 tarih ve ...36/10.... 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

: Şeyda ÖCAL

ÖNSÖZ

Bu çalışmada, fosfor-1,1-ditiyofosfonatlar sentezlendi. İzole edilen ditiyofosfonatlar ile Pd (II), Cu(II), Co(II), Ag(I) ditiyofosfonat kompleksleri hazırlandı.Yüksek lisans çalışmamın yöntemini kabul eden, çalışma konusunun seçiminde, hazırlanmasında, çalışmamın tüm safhalarında ve tezin hazırlanmasında yardımını esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Mehmet KARAKUŞ'a saygı ve şükranlarımı sunarım. Arş. Gör. Sevil SÖYLEYİCİ, Dr. Serkan ELÇİN ve Arş. Gör. Fatma AKKUŞ başta olmak üzere bana yardımcı olan ve moral desteğini esirgemeyen Kimya Bölümündeki tüm arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunuyorum. Her zaman yanımda olan ve her konuda beni destekleyen eşime ve anneme sonsuz teşekkür ediyorum. Ayrıca Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimine proje (BAP, 2012FBE022) desteğinden dolayı teşekkür ederim.

EKİM 2013

Şeyda ÖCAL

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	x
SUMMARY	xi
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı	3
1.2 Ditiyofosfor Bileşiklerinin Önemi	3
2. ADLANDIRMA	5
2.1 Tiyofosfonik Asitler	5
2.2 Tetrafosfor Dekasülfür (P ₄ S ₁₀)	8
2.3 Lawesson Reaktifi (LR)	10
3. FERROSEN ve ÖZELLİKLERİ	11
3.1 Ferrosen Bileşiğinin Sentezi.....	12
3.2 Ferrosenil Ditiyofosfonatın Sentezi	13
3.3 Ferrosenil Ditiyofosfonatın Geçiş Metal Kompleksleri	15
3.4 Kükürt- Kükürt Bağlanması.....	20
4. MATERYAL VE YÖNTEM	23
4.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözücüler	23
4.2 Kullanılan Cihazlar	23
4.2.1 Erime noktası cihazı.....	23
4.2.2 İnfrared spektrofotometresi.....	23
4.2.3 Element analizi cihazı.....	23
4.2.4 Nükleer magnetik rezonans spektrometresi.....	23
4.2.5 Kütle spektrometresi.....	23
4.3 Deneysel Yöntem.....	24
4.3.1 Ferrosenil Ditiyofosfonat Sentezi.....	24
4.3.2 Ferrosenil Ditiyofosfonik Asitlerinin Sentezi.....	26
5. DENEYSEL BÖLÜM	27
5.1 Trietilamonyum-Diaseton-D-Glukoz Ferrosenilditiyofosfonatın Sentezi(1).....	27
5.2 Di-O-İzopropilidenil-D-Galaktopiranoz Ferrosenilditiyofosfonatın Sentezi(2).....	28
5.3 Trietilamonyum-O-Ferrosenil-10-Hidroksibenzo(h)kinolin ditiyofosfonat(3).....	29
5.4 Trietilamonyum-O-Ferroseniletetil-Ditiyofosfonatın Sentezi(4).....	30
5.5 Cu(II)-Bis[O-Fenil-(4-Pirol)-Ferrosenilditiyofosfonat] Sentezi(5).....	31
5.6 Pd(II)-Bis[O-Fenil-(4-Pirol)-Ferrosenilditiyofosfonat] Sentezi(6).....	32
5.7 Diaseton-D-Glukoz S-S Köprülü Ferrosenilditiyofosfonatın(7).....	33
5.8 Dinükleer Ag(I) Di-O-İzopropiliden-D-Galaktopiranoz Ferrosenilditiyofosfonat Sentezi(8).....	34
5.9 Co(II)-Bis[O-Fenil-(4-Pirol)-Ferrosenilditiyofosfanatın Sentezi(9).....	35
6. BULGULAR VE TARTIŞMA	36
6.1 Yapıların Aydınlatılması	36
6.1.1 Trietilamonyum-Diaseton-D-Glukoz Ferrosenilditiyofosfonat(1).....	36
6.1.2 Di-O-İzopropilidenil-D-Galaktopiranoz Ferrosenilditiyofosfonat(2).....	41
6.1.3 Trietilamonyum-O-Ferrosenil-10-Hidroksibenzo(h)kinolin-Ditiyofosfonat(3).....	44

6.1.4 Trietilamonyum-O-Ferroseniletetil-Ditiyofosfonat(4).....	47
6.1.5 Cu(II)-Bis[O-Fenil-(4-Pirol)-Ferrosenilditiyofosfonat](5).....	50
6.1.6 Pd(II)-Bis[O-Fenil-(4-Pirol)-Ferrosenilditiyofosfonat](6).....	52
6.1.7 Diaseton-D-Glukoz S-S Köprülü Ferrosenilditiyofosfonat(7).....	55
6.1.8 Dinükleer Ag(I) Di-O-İzopropiliden-D-Galaktopiranoz Ferrosenilditiyofosfonat(8).....	59
6.1.9 Co(II)-Bis[O-Fenil-(4-Pirol)-Ferrosenilditiyofosfonat](9).....	62
7. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	64
KAYNAKLAR	68

KISALTMALAR

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

TABLO LİSTESİ

Tablolar

2.1 : Monotiyofosfonik, Ditiyofosfonik ve Tritiyofosfonik asit.....	5
2.2 : Ditiyofosfonik asitlerin rezonans yapıları.....	5
2.3 : Ditiyofosforik asit esteri ve ditiyofosfinatların gösterimi.....	7
7.1 : Bileşiklerin IR Spektrumunda Gözlenen Karakteristik Titreşim Bantlar...	65
7.2 : Bileşiklerin ³¹ P-NMR Kimyasal Kayma Değerleri	66
7.3 : Bileşiklerin ¹ H-NMR Kimyasal Kayma Değerleri.....	66
7.4 : Bileşiklerin Kütle Spektrumlarında Gözlenen Molekül İyon Pikleri ve Değerleri.....	67

ŞEKİL LİSTESİ

Şekiller

1.1 : Organoditiyofosfor bileşiklerinin genel formülleri.....	4
2.1 : Grignard reaktifinden ditiyofosfinat oluşumu.....	6
2.2 : Tritiyofosfonik asit.....	7
2.3 : Ditiyofosfor rutenyum kompleksi.....	8
2.4 : Su ve $(RP(S)S)_2$ arasındaki reaksiyon ve son ürün fosfonik asit	10
3.1 : 1,3,2,4-ditiyadifosfetan disülfürün sentezi.....	14
3.2 : Ferrosenil ditiyofosfonatın altın ve paladyum kompleksleri.....	16
3.3 : $FcP(S)S_2P(S)Fc$ ile direk reaksiyonu sonucu elde edilen kompleksler.....	17
3.4 : Çinko(II) ditiyofosfonat kompleksi	18
3.5 : Ditiyofosfonatların S-S köprü bağının oluşumu.....	20
3.6 : Ferrosenil ditiyofosfonat S-S köprüsü	21
3.7 : Dirutenyum-ditiyofosfonat kompleksi	22
6.1 : (1) nolu bileşiğin IR Spektrumu.....	38
6.2 : (1) nolu bileşiğin ^{31}P -NMR Spektrumu.....	38
6.3 : (1) nolu bileşiğin 1H -NMR Spektrumu.....	39
6.4 : (1) nolu bileşiğin genişletilmiş 1H -NMR Spektrumu 1	39
6.5 : (1) nolu bileşiğin genişletilmiş 1H -NMR Spektrumu 2	40
6.6 : (1) nolu bileşiğin Kütle Spektrumu.....	40
6.7 : (2) nolu bileşiğin IR Spektrumu.....	42
6.8 : (2) nolu bileşiğin ^{31}P -NMR Spektrumu	42
6.9 : (2) nolu bileşiğin 1H -NMR Spektrumu.....	43
6.10 : (2) nolu bileşiğin genişletilmiş 1H -NMR Spektrumu	43
6.11 : (3) nolu bileşiğin IR Spektrumu.....	45
6.12 : (3) nolu bileşiğin ^{31}P -NMR Spektrumu.....	45
6.13 : (3) nolu bileşiğin 1H -NMR Spektrumu.....	46
6.14 : (3) nolu bileşiğin ^{13}C -NMR Spektrumu.....	46
6.15 : (4) nolu bileşiğin IR Spektrumu.....	48
6.16 : (4) nolu bileşiğin ^{31}P -NMR Spektrumu.....	48
6.17 : (4) nolu bileşiğin 1H -NMR Spektrumu	49
6.18 : (4) nolu bileşiğin Kütle Spektrumu	49
6.19 : (5) nolu bileşiğin IR Spektrumu	51
6.20 : (5) nolu bileşiğin Kütle Spektrumu	51
6.21 : (6) nolu bileşiğin IR spektrumu	53
6.22 : (6) nolu bileşiğin ^{31}P -NMR Spektrumu.....	53
6.23 : (6) nolu bileşiğin 1H -NMR Spektrumu.....	54
6.24 : (6) nolu bileşiğin Kütle Spektrumu.....	54
6.25 : (7) nolu bileşiğin IR Spektrumu	56
6.26 : (7) nolu bileşiğin ^{31}P -NMR Spektrumu.....	57
6.27 : (7) nolu bileşiğin 1H -NMR Spektrumu.....	57
6.28 : (7) nolu bileşiğin Kütle Spektrumu.....	58
6.29 : (8) nolu bileşiğin IR spektrumu.....	60

6.30 : (8) nolu bileşiğin ³¹ P-NMR Spektrumu.....	60
6.31 : (8) nolu bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu.....	61
6.32 : (8) nolu bileşiğin Kütle Spektrumu.....	61
6.33 : (9) nolu bileşiğin IR spektrumu.....	63
6.34 : (9) nolu bileşiğin Kütle Spektrumu.....	63

ÖZET

FOSFOR-1,1-DİTİYOLATO BİLEŞİKLERİ ve BAZI GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ

Bu çalışmada Ferrosenil ditiyodifosfetan disülfür ile hidroksi bileşikleri (1,2:5,6-Di-O-izopropiliden-alfa-D-glukofuranoz, 1,2:3,4-Di-O-izopropiliden-D-galaktopiranoz, 10-Hidroksibenzo[h]kinolin, 1-Ferrosenilethanol) ile etkileştirilmesi sonucu yeni O-ditiyofosfonatlar sentezlendi. O-ditiyofosfonik asitler ile trietilaminin muamele edilmesi sonucu trietilamonyum O-ditiyofosfonat tuzları halinde izole edildi. Bu tuzlar $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, AgNO_3 , $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, I_2 ile kloroform, asetonitril ortamlarındaki reaksiyonları sonucu Pd(II), Cu(II), Ag(I), Co(II) kompleksleri sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin yapıları elementel analiz, IR, ^1H -, ^{31}P -, ^{13}C -NMR spektroskopisi ve kütle spektroskopisi ile karakterize edildi.

Anahtar Kelimeler: Ditiyofosfonat, Ditiyofosfonik asit, Ferrosenil Ditiyofosfonat, Cu(II), Pd(II), Ag(I), Co(II) metal kompleksleri.

SUMMARY

Synthesis of Phosphor-1,1-Dithiolate Compounds and of Their Some Transition Metal Complexes

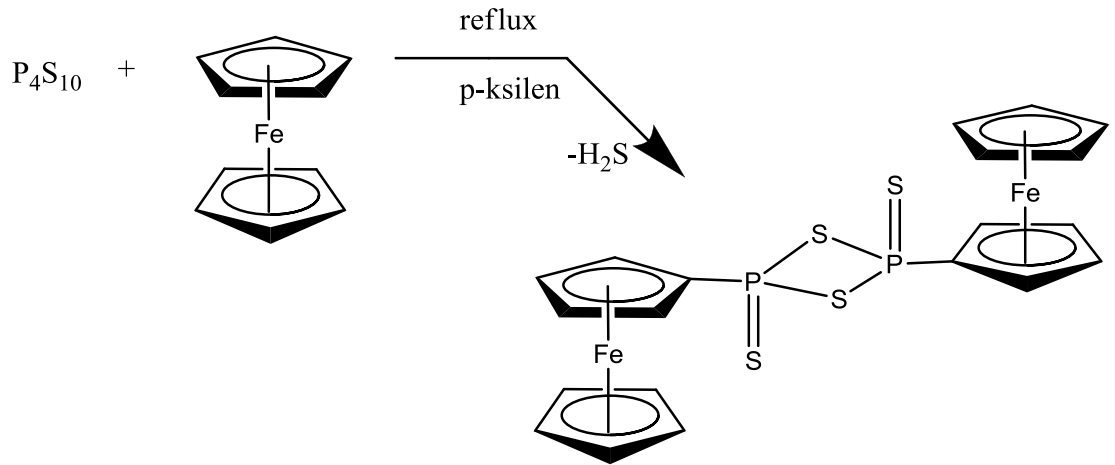
In this work, O-dithiophosphonates were synthesized by the reaction of Ferrocenyldithiadiphosphetane disulfide and hydroxy compounds, such as ROH(1,2:5,6-Di-O-isopropyliden-alpha-D-glucofuranose, 1,2:3,4-Di-O-isopropyliden-D-galactopyranose, 1-Ferrocenylethanol, 10-Hydroxybenzo[h]quinoline,) in toluene. The reaction of O-dithiophosponic with triethyl amine gave rise to triethyl ammonium O-dithiophosphonates. Cu(II), Pd(II), Ag(I), Co(II) -dithiophosphonate complexes were synthesized by the reaction of the corresponding metal salts and triethyl ammonium dithiophosphonates. All compounds were characterized by spectroscopically (IR, ^1H -, ^{31}P -, ^{13}C -NMR) and also mass spectra.

Key Words: Dithiophosphonate, Dithiophosphonic acids, Ferrocenyl Dithiophosphonate, Ferrocene, complexes of Cu(II), Pd(II) , Ag(I)

1.GİRİŞ

Fosfor 1,1-ditiyolato bileşikleri hem temel araştırmalarda hem de tarım, tıp gibi çeşitli teknolojik alanlarda kullanılmaktadır. Bu ligand tipleri hemen hemen temel grupların çoğu ve geçiş metalleri ile koordine olabilir. Fosfor 1,1-ditiyolato bileşikleri Ditiyofosfat, Ditiyofosfinat, Ditiyofosfonat olmak üzere 3 temel grupta sınıflandırılır. Bunlar arasında ditiyofosfatlar S-P-S bulunduran geçiş metal komplekslerinin yapısal olarak karakterize edilmesinde oldukça faydalı olmaları sebebiyle en çok araştırılan grup olmuştur (Van Zyl ve Ewald 1998). Bu bileşikler iki dişli ligant özelliği göstermeleri nedeniyle koordinasyon kimyasında yeni bileşiklerin tasarlanmasında büyük öneme sahiptirler. Fosfor 1,1-ditiyolato bileşikleri fosfor atomuna bağlı bulunan kükürt atomlarının sayısına göre, monotiyofosfonik asit , ditiyofosfonik asit ve tritiyofosfonik asit şekillerde adlandırılırlar. Ditiyofosfonik asitler genel olarak $[RP(S)(SH)(OR)']$ kapalı formülüne sahip bileşiklerdir. Kapalı formüldeki $R'=H$, $R=Alkil$ veya aril grupları olabilir. Organoditiyofosfor bileşiklerinden feniltiyofosfonik asit $[PhP(S)(OH)_2]$ ilk kez 1877 yılında Köhler tarafından sentezlenmiştir. (Kosolapoff 1950). Bu bileşikler genellikle sıvı, yağımsı ve düşük erime noktasına sahiptirler (Ewald vd. 2002). Yapılarında kükürt atomu bulunduran organoditiyofosfor bileşikleri oldukça kötü kokmaktadır ve 1950'li yıllara kadar bu bileşiklere fazla ilgi duyulmamıştır. Daha sonraki yıllarda bileşiklerin ziraat, endüstri ve tıp alanlarında kullanılması nedeniyle bu konuya ilgi artmıştır (Shejwalkar 2011). Maletasta ve Pizzotti P_4S_{10} ile çeşitli Grignard reaktiflerini etkileştirerek 1940'lı yıllarda sırasıyla; etil ditiyofosfonik asit $[EtP(OH)SSH]$, isopropil ditiyofosfonik asit $[iPrP(OH)SSH]$, fenil ditiyofosfonik asit $[PhP(OH)SSH]$ bileşiklerini sentezlemiş bunların Ni^{2+} ve NH_4^+ tuzlarını hazırlayarak konunun anlaşılması ve ilerlemesine katkıda bulunmuşlardır (Aydın 2007). Ditiyofosfonatlar, ditiyofosforik asit ve metal kompleksleri pek çok endüstri ve zirai uygulamalar, kayganlaştırıcı maddeler için katkı maddesi, metal çözeltilerinden maddelerin geri kazanımı için yüzdürme reaktifi, böcek öldürücü ve kimyasal savaş için kullanılmıştır. İlerleyen zamanlarda ise ditiyofosfonatların metal kompleksleri

biyoloji ve tıp alanında yaygın bir şekilde kullanılmıştır. Örneğin difenilditiyofosfinato komplekslerinin bazı leukaemia hücrelerine karşı çoğalmayı engelleyici özellik göstermektedir (Gray vd. 2004). Fosfor 1,1-ditiyolato bileşikleri arasında ditiyofosfonat türevlerinin sentez şartlarının zorluğu sebebi ile en az çalışılan grup olmuştur. Bu gelişmelerden sonra yapılan araştırmalar sonucu ditiyofosfonat bileşiklerinin antioksidatif özellik gösterdiği anlaşılmıştır (Pieterse 2009). Ferrosenin fosfor türevleri ilk olarak 1962 yılında Sollott ve arkadaşları tarafından keşfedildi. Havaya duyarlı ferrosenilfenilfosfinler susuz $AlCl_3$ varlığında fosfinliklorürler ve ferrosenli fenilfosfor etkileşerek oluşturuldu. (Atkinson vd. 2008). Elektronca zengin ferrosen halkası P_4S_{10} ile etkileştirerek 2,4-diferrosenil-1,3-dithiafosfetan disülfür sentezlendi. Bu yeni ligandlar ve metal komplekslerinin sentezi tasarlandı (Foreman vd. 1996).



Ferrosenil ditiyadifosfetan disülfürün katekol ile etkileştirilmesi sonucu ditiyofosfonik asit ve dioksofosfetan-2sülfür türevleri elde edilir (Van Zyl ve Fackler 2000). Ferrosen , altın elektrot üzerine tiyolat bazlı alkanların bağlanmasında elektron transferi ile önemli bir role sahiptir (Summer 2001). Bu özelliği sayesinde ferrosenilditiyofosfonatlar polimerizasyon, biyosensör gibi çeşitli alanlarda çalışılmaktadır. Ferrosen içeren koordinasyon sistemleri, aktif redoks merkezi bulunmasının yanısıra metal iyonunun koordinasyon sayısındaki çeşitlilik ve ferrosenin esnek konformasyonu sayesinde farklı yapıların elde edilmesini sağlar (Agudo vd. 2008). Birçok alanda kullanılmasına rağmen literatürde ferrosenilditiyofosfonatlarla ilgili fazla çalışma mevcut değildir. Zincirin sonunda

ferrosen bulunduran oligonükleotitlerin yeni çeşitleri, nükleik asitlerin elektronik olarak algılanması için prob olarak görev yapar (Navarro vd. 2004).

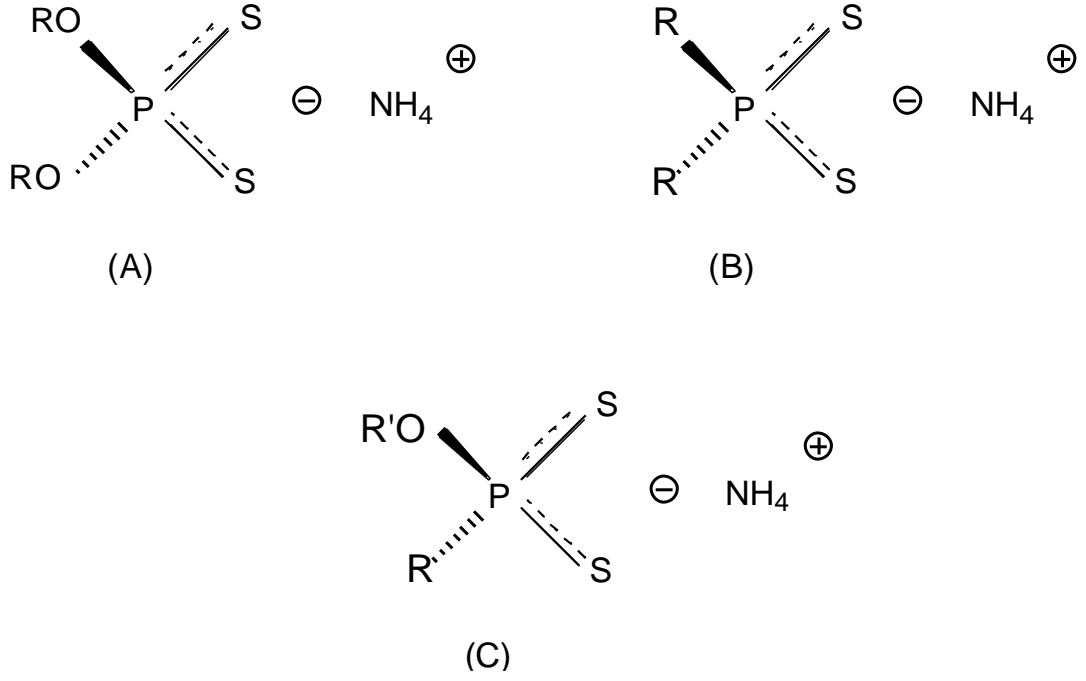
Bu çalışmada 2,4-bis(ferrosenil)-1,3,2,4-ditiyodifosfetan-2,4-disülfürün, çeşitli hidroksi bileşikleri ile etkileştirilmesi sonucu ferrosenilditiyofosfonat bileşikleri elde edilmiştir. Asit formunda oluşan ditiyofosfor bileşikleri izole edildikten sonra aseton, asetonitril ve kloroform gibi çözücü ortamlarında uygun metal tuzları ile etkileştirilerek Pd(II) , Cu(II), Ag(I), Co(II) kompleksleri hazırlandı. İzole edilen bileşikler element analizi, FT-IR, ¹H-, ¹³C-, ³¹P-NMR , kütle spektroskopisi ve polarimetri ile karakterize edildi.

1.1 Tezin Amacı

Fosfor-1,1-ditiyolato tipi ligandların sentezini gerçekleştirmek ve sentezlenen ditiyofosfonatların yapıları karakterize edildikten sonra uygun metal komplekslerini hazırlamak ve yapılarını aydınlatmaktır.

1.2 DİTİYOFOSFOR BİLEŞİKLERİNİN ÖNEMİ

Sülfür içeren metal kompleksleri katalizör olarak kullanılmaları sebebiyle önemlidirler. Shejwalkar ve arkadaşları yaptıkları çalışmada amido-ditiyofosfolanların organik dönüşümlerde katalizör olarak potansiyel uygulamalarını ve koordinasyon kimyasını araştırmışlardır (Shejwalkar vd. 2011). Metal kompleksleri malzeme bilimi, kristal mühendisliği, supramoleküler ağlar, elektron transfer ajanları olarak önemli rol oynar. Buna rağmen metal kompleksi oluşumunda ditiyofosfonat ligandı ile ilgili araştırmalar fazla değildir. Organoditiyofosfor bileşiklerinin genel gösterimi Şekil 1'de verilmiştir. (A):Ditiyofosfat (B): Ditiyofosfinat (C): Ditiyofosfonat



Şekil 1.1 Organoditiyofosfor bileşiklerinin genel formülleri

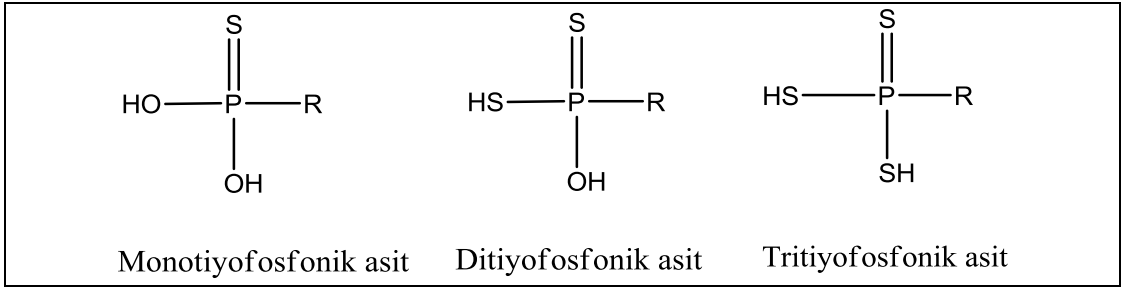
Bu bileşikler arasında ditiyofosfatlar en çok çalışılan gruptur. Ditiyofosfatları içeren organofosfor bileşikleri daha az çalışılmıştır. Ditiyofosfonat bileşikleri biyolojik olarak önemli özelliklere sahip olmaları ve hidrokarbon oksidasyonunu engellemeleri ile bilinirler. Bu organofosfor bileşiklerinin antioksidatif özellikleri, hidrokarbonların oksidasyonunun uygun şartlar altında çalışılması ile elde edilmiştir (Kirpichnikov vd. 1999). O-Benzil ve O-Allil ditiyofosfonatlar genellikle böcek öldürücü olarak kullanılırken genel formülü $[ArO(R)PS(SH)]$ olan ditiyofosfonatlar, $[ArO(\text{fenolik grup engelleyen}), R(\text{amino, alkiltiyo}) \text{ ve tuzları}]$ plastik ve yağlayıcı maddelerde antioksidan olarak kullanılmıştır (Klaman 1984). Ditiyofosfonatların diol içeren S-S türevlerinin karakterizasyonunu Prezychodzen çalışmıştır (Prezychodzen 2004). S-S köprü yapılarının çoğunun, hem simetrik hemde asimetric özellik göstermesini Gray ve arkadaşları incelemiştir (Gray vd. 2004).

2. ADLANDIRMA

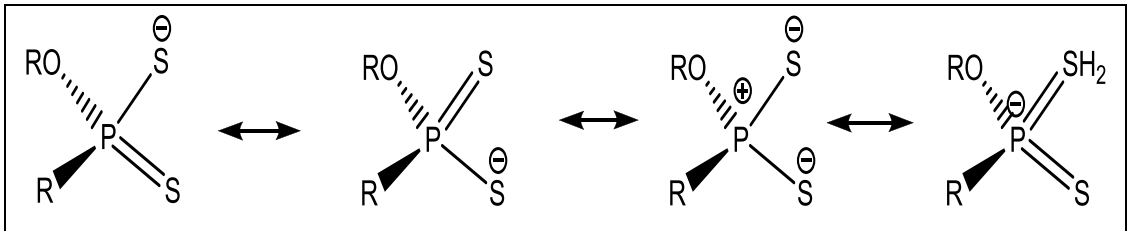
2.1 Tiyofosfonik Asitler

Tiyofosfonik asitler yapılarında bulunan kükürt atomunun sayısına göre adlandırılırlar. Bu sıralama şöyledir: Tiyofosfonik asit (monotiyofosfonik asit), ditiyofosfonik asit ve tritiyofosfonik asit şeklindedir. Tiyofosfonik asitler $[RP(S)(OH)_2]$, $[RP(S)(SH)(OH)]$ ve $[RP(S)(SH)_2]$ biçiminde gösterilirler. Aşağıdaki tabloda monotiyofosfonik asit, ditiyofosfonik asit ve tritiyofosfonik asidin genel gösterimi bulunmaktadır.

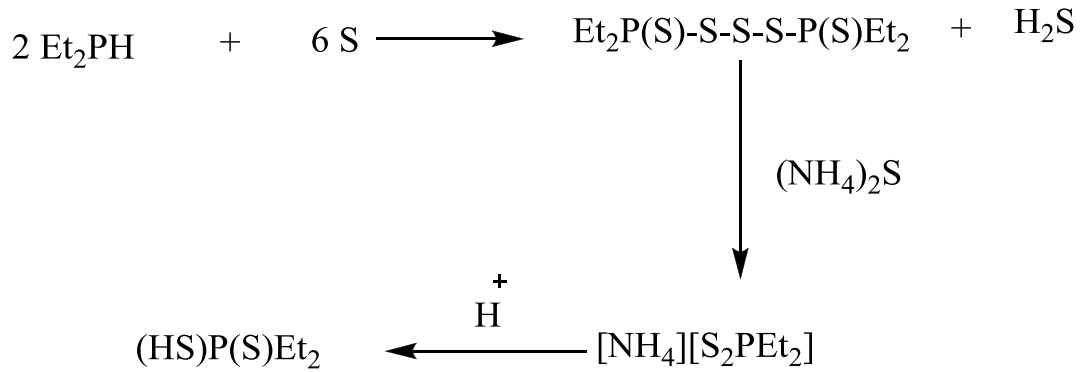
Tablo 2.1: Monotiyofosfonik, Ditiyofosfonik ve Tritiyofosfonik asitlerin gösterimi



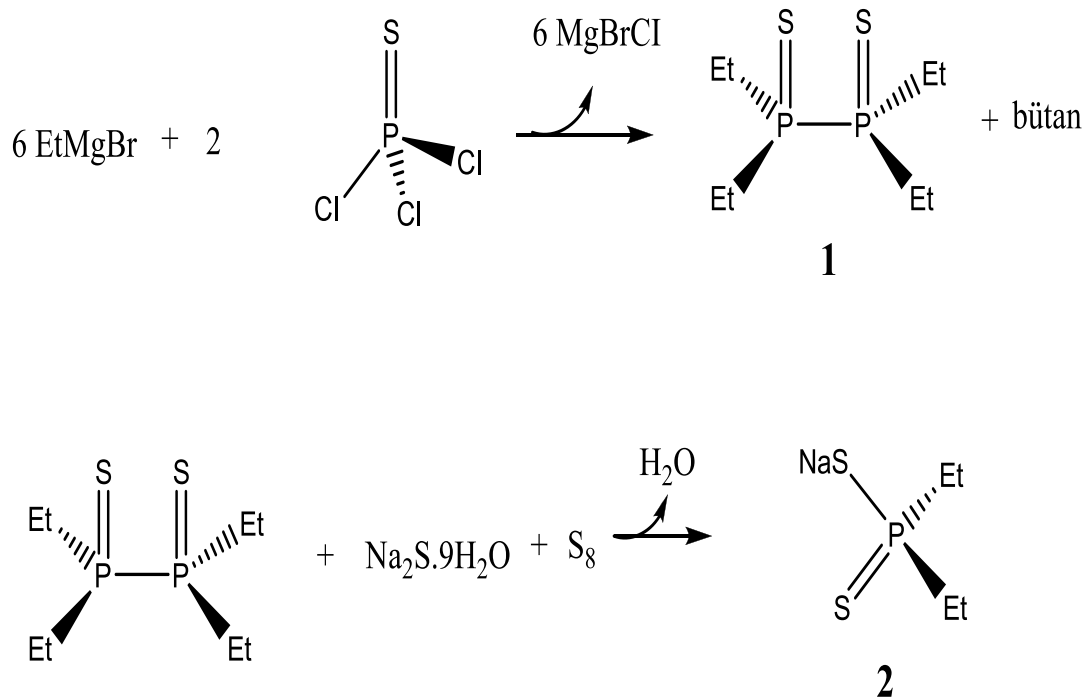
Tablo 2.2: Ditiyofosfonik asitlerin rezonans yapıları



Ditiyofosfinik asitlerin eldesi



Alifatik türev grignard reaktifi ile iki basamakta sentezlenebilir. Aşağıdaki şekilde grignard reaktifinden çıkılarak ditiyofosfinat eldesi aşağıdaki reaksiyona göre sentezlenebilir (V. Zyl ve Ewald 1998)



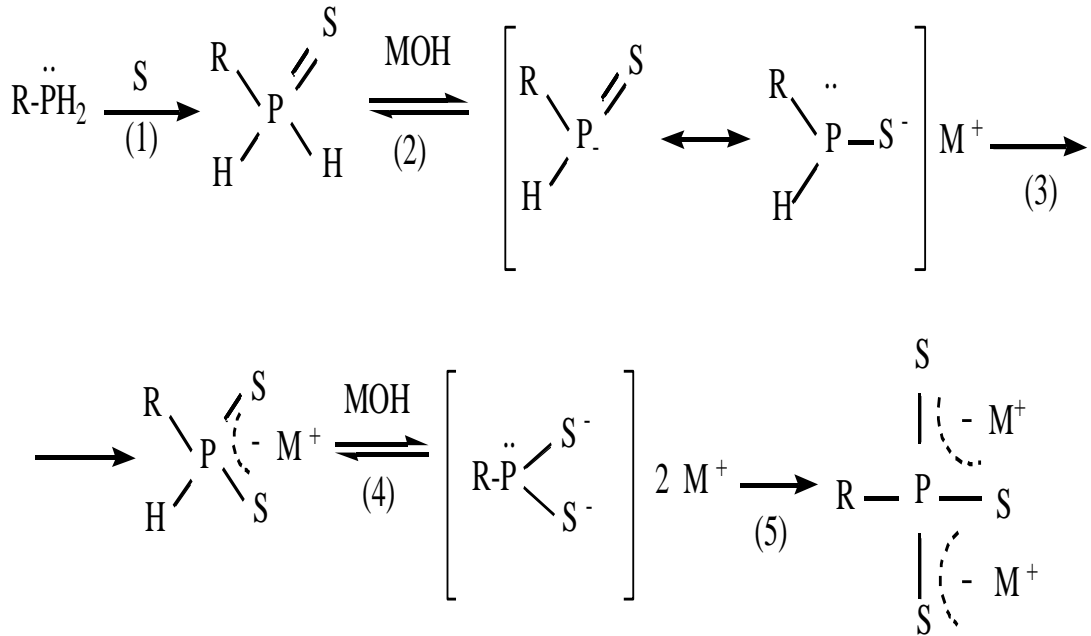
Şekil 2.1: Grignard reaktifinden ditiyofosfinat eldesi

Tiyofosfor ligandları ditiyofosfatlar, fosfinatlar, ditiyoimidodifosfinatlar ve karışık tiyo-okso analoglarını içerir. Ditiyofosfinatlar direk P-C bağı içeren ve R_2PS_2^- anyonlarını şeklinde bulunabilir (Haiduc 2001). Ditiyofosforik asit esterleri ve ditiyofosfinatların gösterimi aşağıdaki tabloda verilmektedir (Haiduc ve Goh 2002).

Tablo 2.3: Ditiyofosforik asit esterleri ve ditiyofosfinatların gösterimi

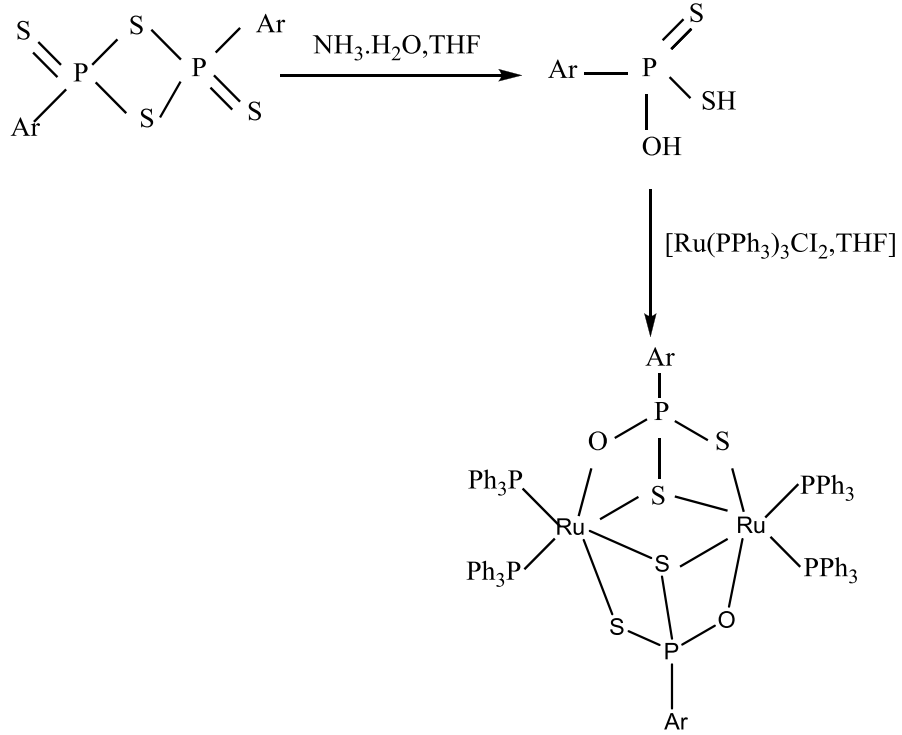
Ditiyofosforik asit O,O-diesteri	Ditiyofosfinik asit	Ditiyofosfonik asit O-esteri

Çok değişik özelliklere sahip olmalarına rağmen metal tritiyofosfonatların kimyası hakkında çok fazla çalışma mevcut değildir. Tritiyofosfonatlar ligand olarak ağır metallerin ekstraksiyonunda önemli bileşiklerdir (Alexander 2011). Tritiyofosfonik asitlerle ilgili yapılan çalışmaya ilişkin reaksiyon aşağıda verilmiştir.



Şekil 2.2: Tritiyofosfonik asit

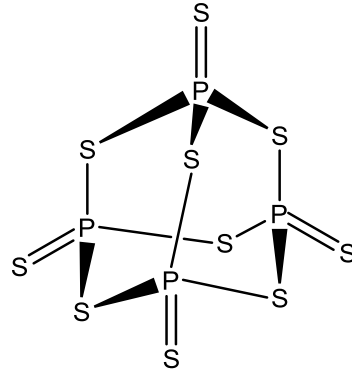
Donör sülfür ligandlı rutenyum komplekslerindeki RuS₂ grubunun yüksek katalitik aktivitesi sebebiyle çeşitli hidrojenasyon proseslerinde ve endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır. Ditiyofosfor ligandlarını içeren Rutenyum kompleksleri hakkında literatürde fazla çalışma mevcut değildir (Wang 2010).



Şekil 2.3: Ditiyofosfor rutenyum kompleksi

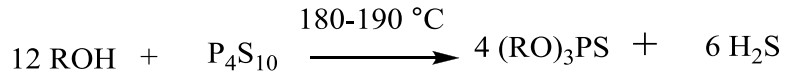
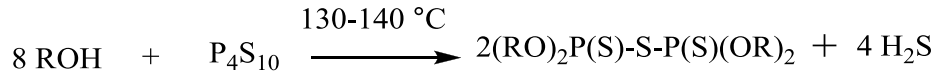
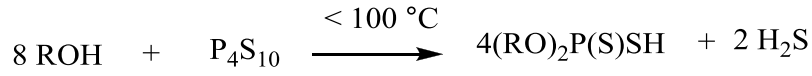
2.2 Tetrafosfor Dekasülür (P_4S_{10})

Ditiyofosfor ligandlarındaki fosfor-sülür bağ uzunlukları yapılan çalışmalar sonucu belirlendi. Tetrafosfor dekasülürün kimyasal yapısı aşağıda verilmiştir (Haiduc vd.1995).

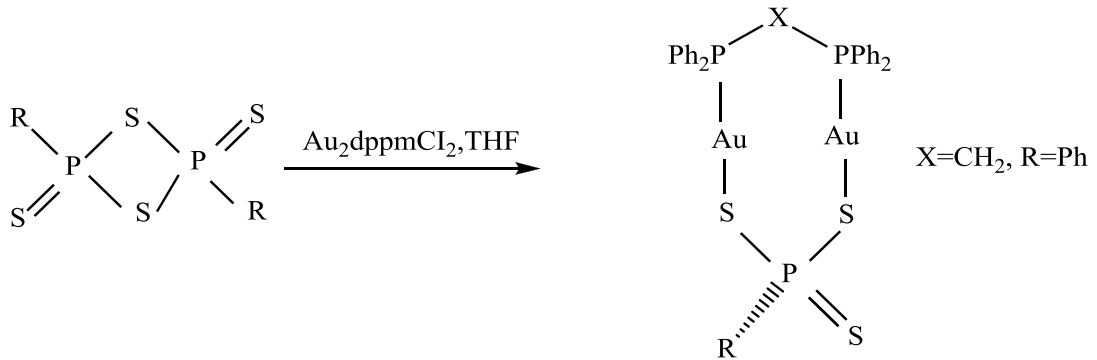


P_4S_{10} ilk olarak Berzelius tarafından 1843 yılında sentezlenmiştir (V.Zyl 1998). Yapının aydınlatılması ise 1954 yılında Wiebenga ve arkadaşı Vos tarafından bulunmuştur (V. Zyl 1998). P_4S_{10} ve alkoller arasındaki reaksiyonlarda sıcaklık

anahtar rol oynar. P_4S_{10} 'un hidrolizi ve homojen alkalizin kinetik çalışması aşağıda verilmiştir.

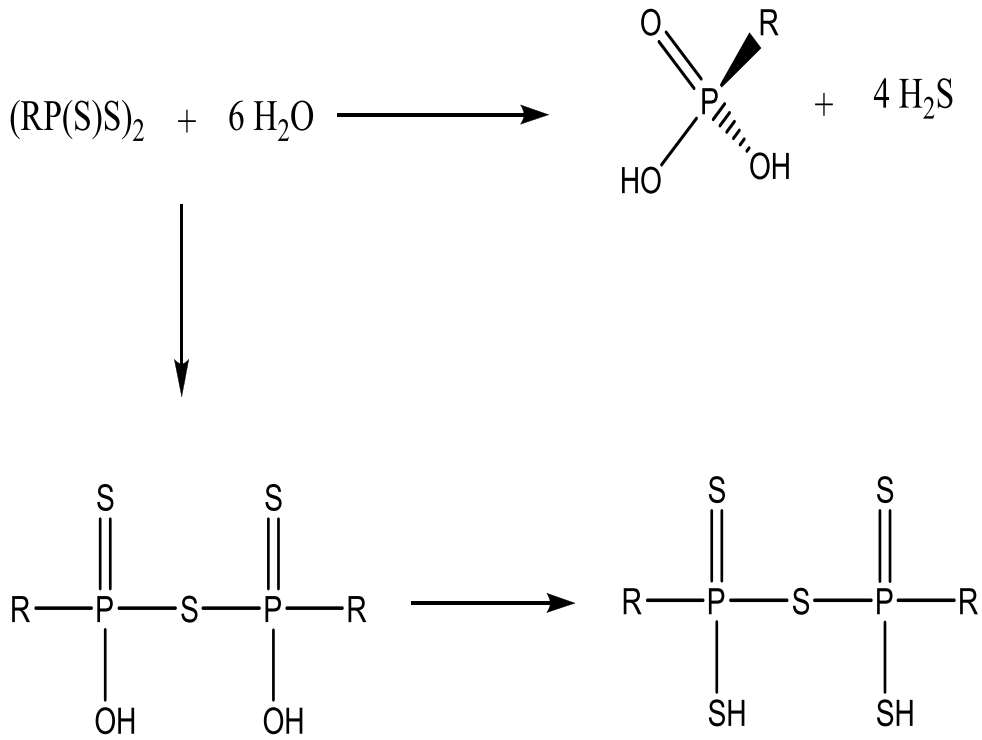


Altın-sülfür kompleksleri modern teknoloji ve tıpta önemli uygulama alanları buldu. Santini ve arkadaşları hidrofilik alkil fosfin ligandları ile desteklenmiş suda çözünebilen Cu(I) , Ag(I) , Au(I) komplekslerinin antitümör aktivitelerini araştırmışlardır. İlgili çalışmalarda komplekslerin hidrofilik/lipofilik dengesini ayarlayarak hedef kanser hücrelerinin seçilmesini sağladığı belirtilmiştir (Santini vd. 2011). Araştırmacılar ditiyofosfonat ligandlarını elde etmenin kolay bir yolunu bulmaya ve altın kimyasındaki yararlarını keşfetmeye yöneldi. Dinükleer altın(I) ditiyofosfonat kompleksi aşağıda vermiştir (Ewald vd. 1998).



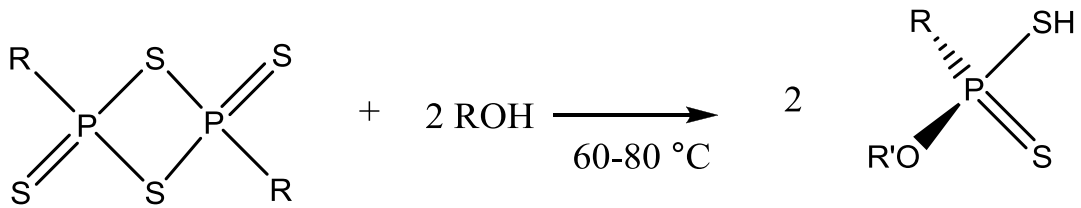
2.3 Lawesson Reaktifi (LR) [2,4-bis(4-metoksifenil)-1,3,2,4-ditiyodifosfetan-2,4-disülfür]

1,3-ditiadifosfetanların reaksiyonları, $(RP(S)S)_2$ literatürde geniş yer tutmaktadır. Bu sınıf bileşikler 1965’de ve 1980’de rapor haline getirildi. Lawesson Reaktifinin kimyası özellikle 1985 ve 1993 yılları arasında gündeme geldi. $(RP(S)S)_2$ alkolizi karşılık gelen ditiyofosfonik asidi verir. Fakat pratikte bütün sülfürlerde P-S bağlarının hidrolitik ayrılması yoktur ve son hidroliz bir fosfonik asittir. Gösterimi aşağıdaki şekilde mevcuttur.



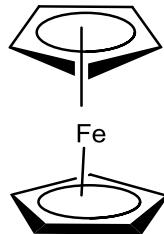
Şekil 2.4: Su ve $(RP(S)S)_2$ arasındaki reaksiyon ve son ürün fosfonik asit

Lawesson reaktifi ile alkoller ve fenoller reaksiyona girince katılma reaksiyonu sonucu ditiyofosfonik asit meydana gelir. 1,3-ditiadifosfetan dan ditiyofosfonik asit oluşumu aşağıda verilmiştir (Van Zyl ve Ewald 1998).



3.FERROSEN ve ÖZELLİKLERİ

Ferrosen (disiklopentadienil demir(II)) ilk olarak 1950'li yılların başlarında organometalik kimya tarafından keşfedildi ve yapısı aydınlatıldı. Bu sayede farklı geçiş metalleri için kullanılabilen sandviç model karakterize edilmiş oldu (Togni 1998). Bu yüzden, Ferrosen ve türevleri biyorganometalik kimya, malzeme bilimi ve başarılı kataliz uygulamaları ile yaklaşık 60 yıldır kullanılmaktadır (Cable vd. 1999). Bu türevler, yeni organometalik komplekslerin ve temel metaryellerin hazırlanması, kataliz bileşenlerinin etkisinin artırılması, biyomoleküller için redoks aktivitesini geliştirmeye yönelik alanlarda kullanılır (Stepnicka 2008). Ferrosen, Fe(II)/Fe(III) redoks çiftinin elektro kimyasal özelliklerini kullanılarak diğer substrat ve metal iyonları ile akseptör yapıların etkileşimini araştırmada faydalı olmuştur (Scully vd. 2008). Koordinasyon kimyasında eşsiz geometrisi ve spesifik özellikleri sebebiyle ligandlarda omurga yada sübstitüe olarak önemli rol oynar. Elektronik özellikleri (redox), metal merkezindeki reaktivitenin kontrolünü sağlar (Togni 1995). Ferrosen, redoks etkisi, aromatiklik, yüksek elektron yoğunluğu içeren önemli özellikler gösterir. Organik kısımlarının çeşitliliği ile ferrosen türevlerinin kolay hazırlanması, bu kombinasyonu çalışma alanının çok geniş olması sebebiyle araştırmalarda tercih edilen konu yapmaktadır (Agudo vd. 2008). Ferrosen, asimetric sentezde monomerik, redoks-aktif polimer ve optik olarak aktif dendirimerler gibi eşsiz uygulama alanı gösterir (Pieterse 2009).

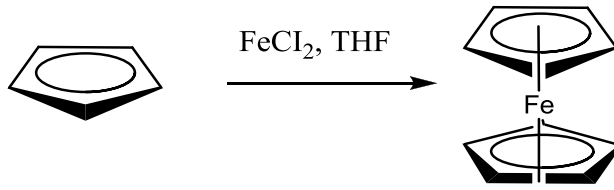
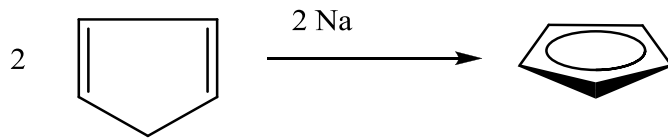
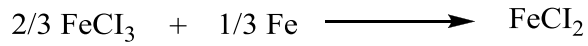


Sandviç yapılı bileşiklerde aromatik halkaya bağlı bulunan geçiş metali halkadaki tüm karbonlar ile hemen hemen aynı uzaklığı sahiptir. Her iki halkadaki karbon atomlarıyla geçiş metalinin etkileşmesi sonucu kararlı bir yapı oluşur. Ferrosen roket yakıtlarında yanma hızı katalizörü olarak kullanılmaktadır (Şen 2005).

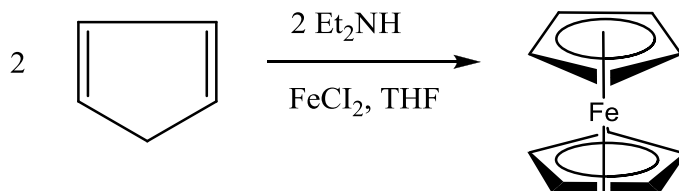
3.1 Ferrosen Bileşiğinin Sentezi

Bis(siklopentadienil)demir(II) (ferrosen), η^5 -siklopentadienil (Cp) ligandına bağlı Fe^{2+} atomundan oluşmaktadır,

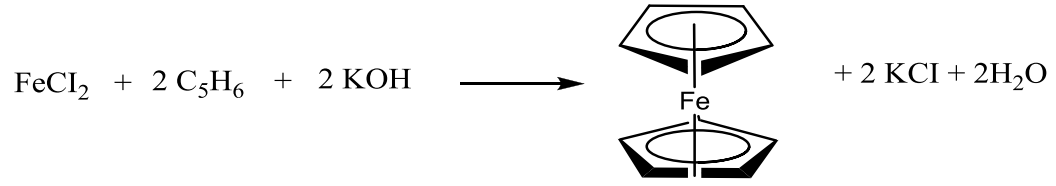
1) Metalik Sodyum Metodu (Wilkinson);



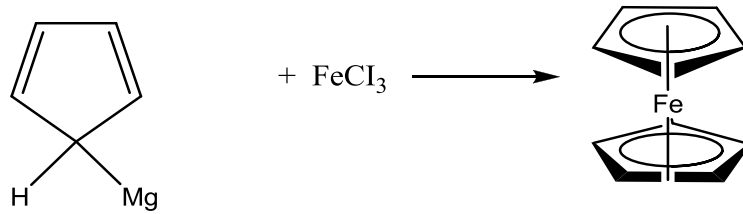
2) Dietilamin Metodu;



3) Fe(II)klorür ile C₅H₆ arasındaki reaksiyon sonucu elde etme metodu;



4) Siklopentadienil-Magnezyum Bromürün Fe(III)klorür ile reaksiyonu,



5) Demir metali ile siklopentadienin doğrudan termal reaksiyonu;

6) Demir karbonil ile siklopentadienin doğrudan etkileşmesi;

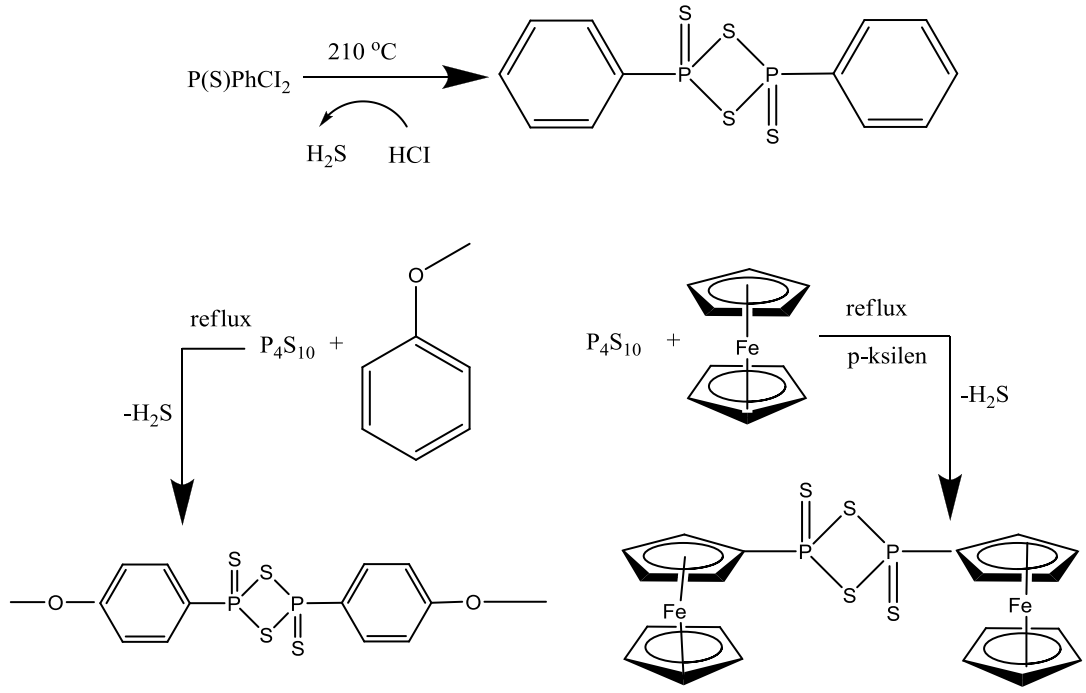
7) Demir oksit ile siklopentadienin kromoksit içinde etkileşmesi;

8) Sodyum siklopentadienin demir klorür ile sıvı amonyak içerisindeki reaksiyonu;

9) Demir asetilaseton-dipiridin kompleksi ile siklopentadienin reaksiyonu (Yılmaz 2008)

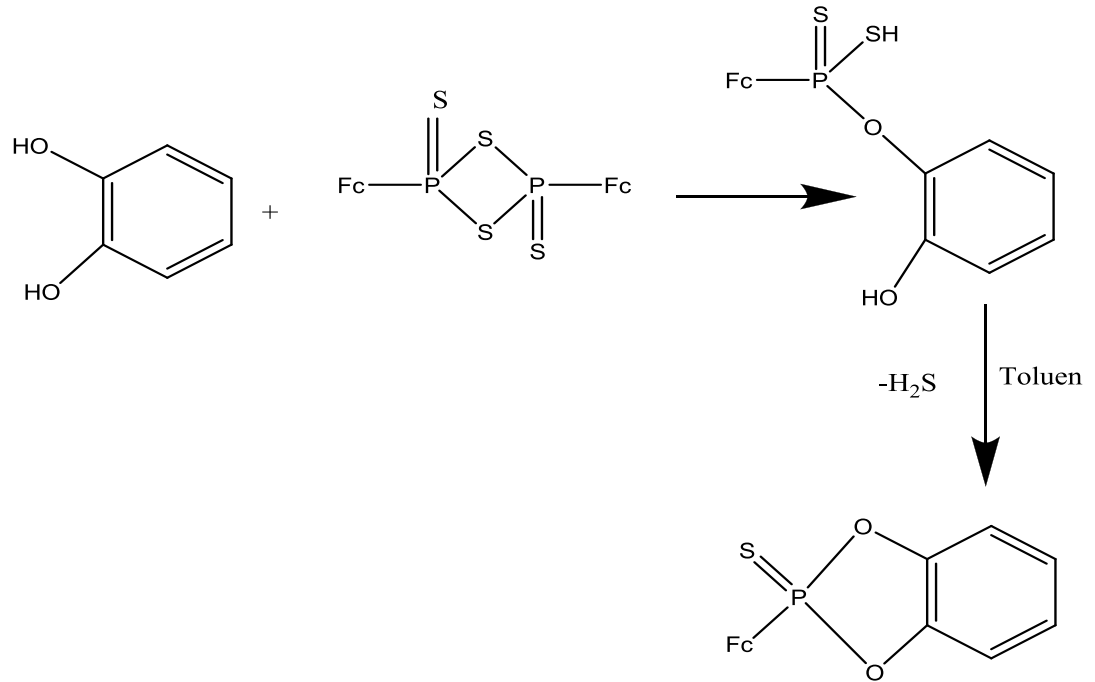
3.2 Ferrosenil Ditiyofosfonatın Sentezi

2,4-Diaril ve 2,4-diferrosenil-1,3-dithiafosfetan disülfür dimerlerin alkoller, hidroksi bileşikleri ile reaksiyonundan ditiyofosfonik asit ve türevleri sentezlenebilir (Van Zyl ve Fackler 2000).

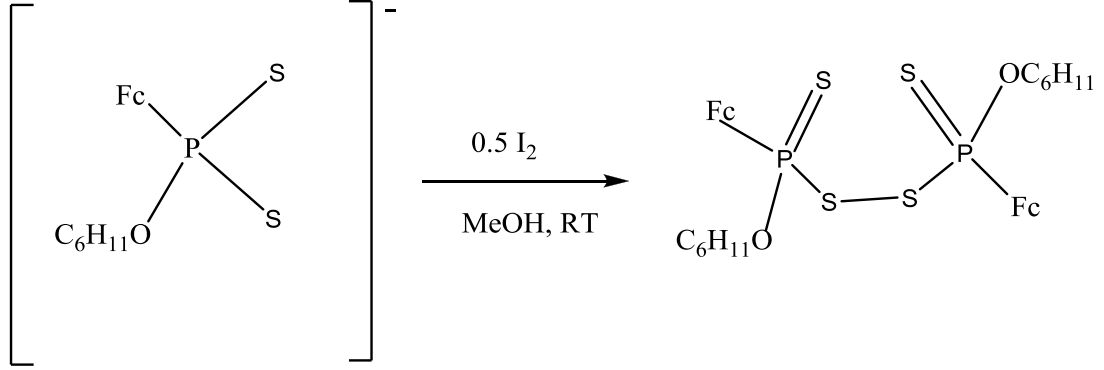


Şekil 3.1: 1,3,2,4-ditiyadifosfetan disülfürün sentezi

Örneğin , Ferrosenil ditiyofosfonatın katekol ile reaksiyonu sonucu ditiyofosfonik asit ve dioksofosfoetan-2-sülfür türevleri elde edilir (Van Zyl ve Fackler 2000).

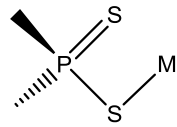


Bu tuzlar kolay bir şekilde iyot gibi oksidasyon reaktifleri ile okside olur. Örneğin aşağıdaki tuz ve eşdeğer iyot metanolde çözüldü ve yeni bir bileşik hazırlanmış oldu (Ewald vd. 2000).

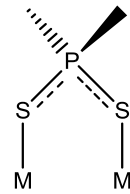


3.3 Ferrosenil Ditiyofosfonatın Geçiş Metal Kompleksleri

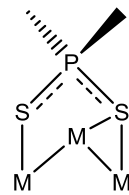
Organofosfor-1,1-ditiyolat ligandları iki veya daha fazla metal atomu ile koordine olabilir. Bu durumda ligand dimerik, trimerik yönelmeler yapabilir. Örneğin nitrobenzene içerisinde $H[S_2P(4-C_6H_4OEt)(OMe)]$ ve $[(Ph_3P)_2CuNO_3]^+$ in reaksiyona girmesi sonucu mononükleer tetrahedral bakır(I) kompleksi elde edilirken, tetranükleer $[Cu_2(\mu_4-ArPS_3)(PPh_3)_2]_2$ kompleksi LR, Cu^+OBU ve PPh_3 arasındaki reaksiyon sonucu elde edilir (Werner vd. 2013).



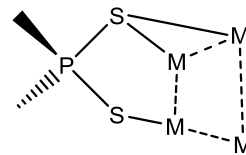
Mononükleer



Dinükleer

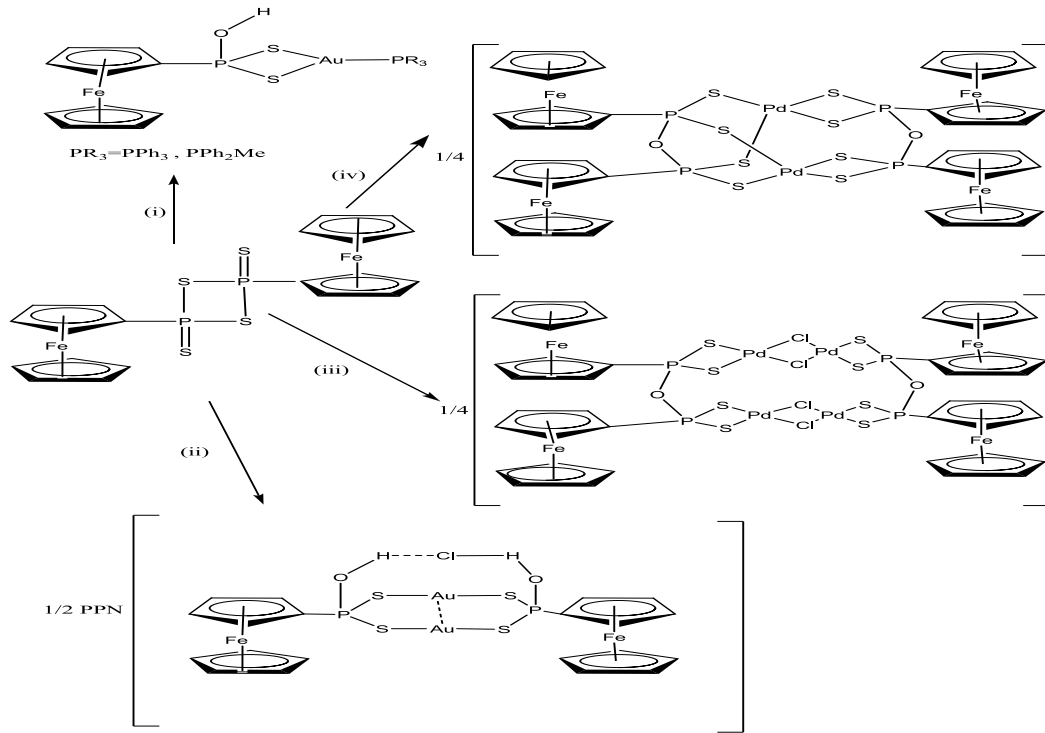


Trinükleer



Tetranükleer

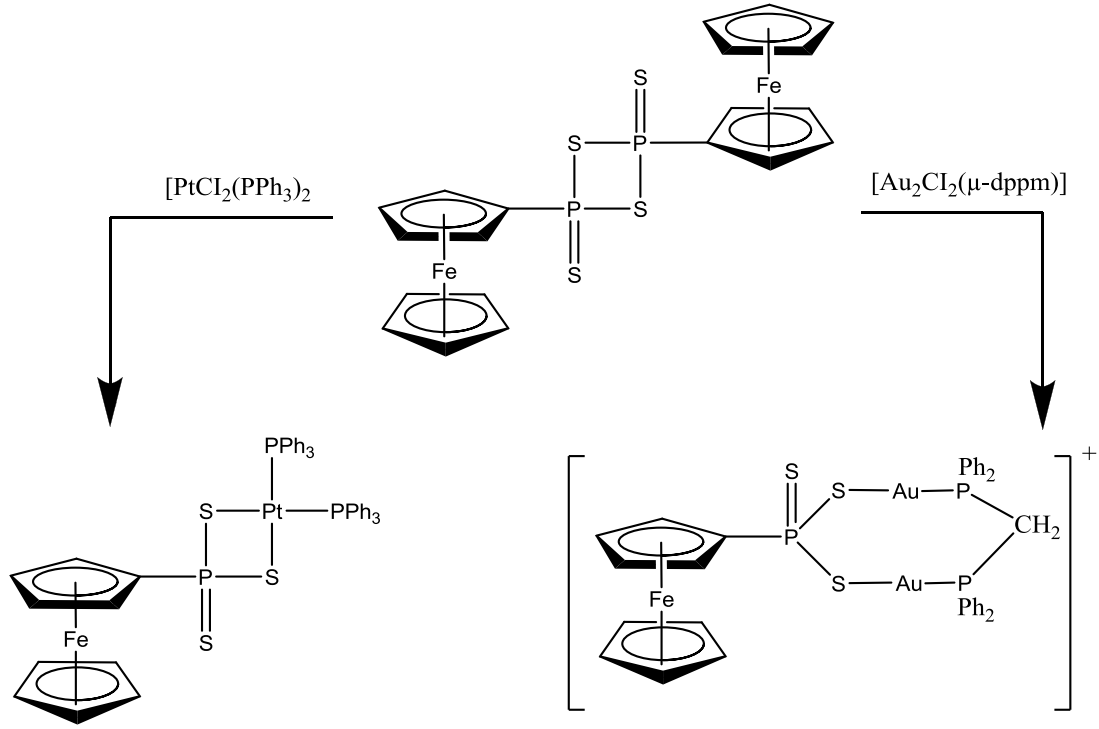
Barranco ve arkadaşları Ferrosenil Lawesson reaktifinin altın ve paladyum komplekslerini sentezlediler. Altın kompleksi güçlü hidrojen bağı oluşturabilen hidroksi grubuna sahip iken , dört dişli fosfonoditiyolat türevi yeni bir paladyum kompleksini sentezlediler. PPN[AuCl₂] ile sentezlenen altın kompleksinin X-Ray yöntemi ile kristal yapısı aydınlatılmıştır. Yapı, iki FcP(OH)S₂⁻ ligandlarının PS₂ birimleri ve iki altın atomu ile 8 üyeli bir halkadan oluşmaktadır. S-Au-S açısının 167.94 Å, Au-Au açısının 3.05 Å olduğunu ve yapıyı aydınlattıklarını belirtirler (Barranco vd. 2008)



(i) [AuCl(PR₃)], (ii) PPN[AuCl₂], (iii) 2[PdCl₂(cod)], (iv) [PdCl₂(cod)]

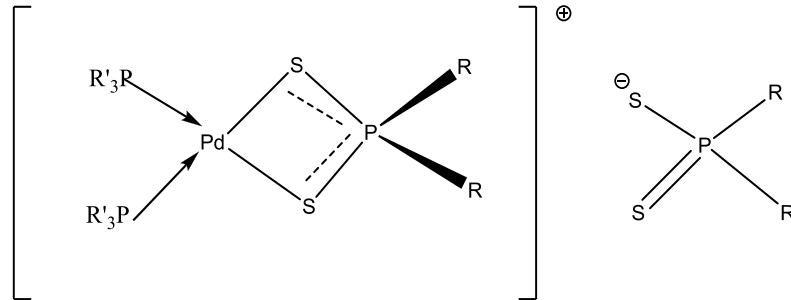
Şekil 3.2: Ferrosenil ditiyofosfonatın altın ve paladyum kompleksleri

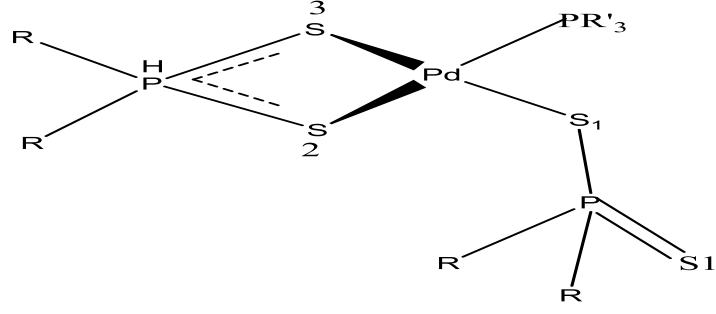
Fosfetan disülfidlerin platin kompleksi [PtCl₂(PR₃)₂] ile reaksiyona girmesi sonucu [FcPS₃]⁻ anyonu ile şelat kompleksine yönlendirir (Foreman vd. 1996).



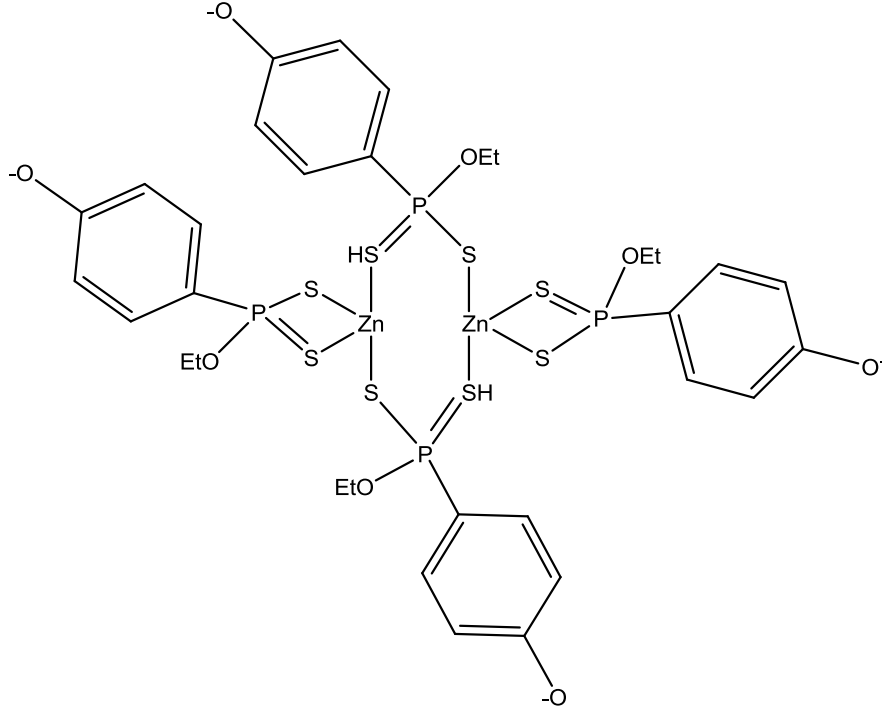
Şekil 3.3: $\text{FcP(S)S}_2\text{P(S)Fc}$ ile direk reaksiyonu sonucu elde edilen kompleksler
(Barranco vd. 2008)

Metanol ve etanollü ferrosen içeren dimerek paladyum yapılarının oluşumu Gray ve arkadaşları tarafından çalışıldı. Bu çalışmada Bis[(metoksi)ferrosenilfosfonoditiyolato]Pd kompleksini, (metoksi)ferrosenilfosfonoditiyolat sodyum tuzunun, K_2PdCl_2 ile metanol ortamında reaksiyona girmesi sonucu elde edilir. Paladyum ditiyofosfonat komplekslerinin son derece az sayıda sentezi mevcuttur (Gray vd. 2003). Fenil halkası ve etanol içeren dimerik paladyum kompleksleri ise Fackler ve arkadaşları tarafından sentezlendi. Çeşitli paladyum fosfinoditiyolatlar aşağıda verilmiştir (Fackler vd. 1981).



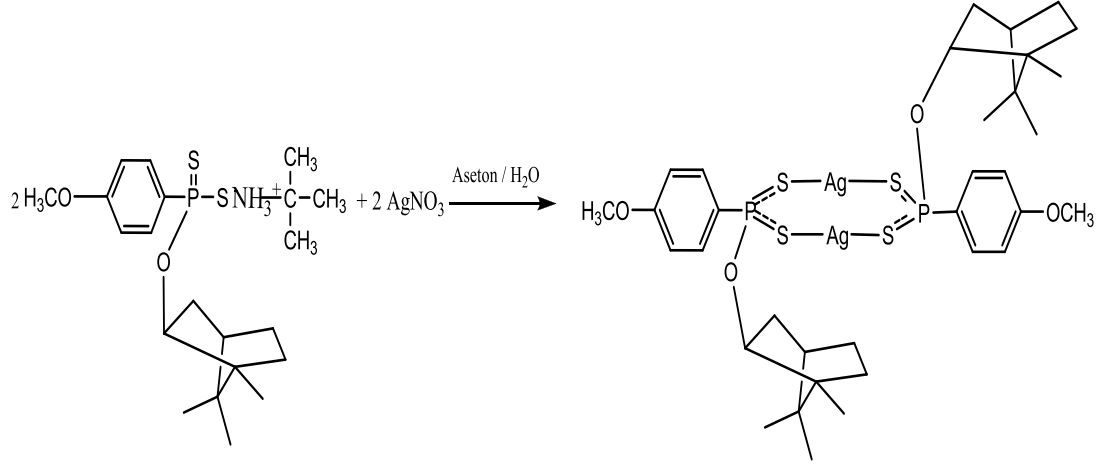


Ditiyofosfonatların çinko kompleksleri dört koordinasyonludur. Metallerden biri S-P-S şelatı oluştururken diğeri S atomları arasında köprü durumundadır. P-S bağ uzunluğunun şelat ligandı için 2.00 ve 2.02 Å, Zn-S bağ uzunluğunun ise 2.32 ve 2.43 Å arasında çeşitlilik gösterdiği, köprü ligandları için ise Zn-S bağ uzunluğunun 2.31-2.36 Å civarında olduğu belirtilmiştir. Kadmiyum kompleksleri dinükleer çinko(II) komplekslerine benzerlik gösterir. Fakat, atom büyüklüğünün daha geniş olması sebebiyle daha fazla koordinasyon sayısına uyum sağlayabilir (Werner vd. 2013).

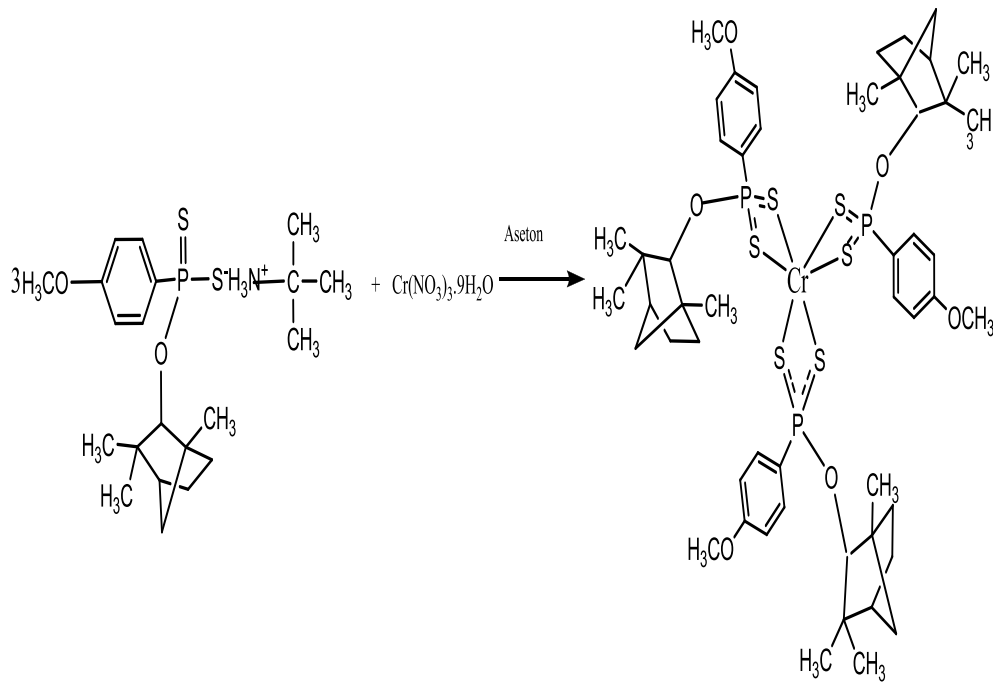


Şekil 3.4: Çinko(II) ditiyofosfonat kompleksi (Werner vd. 2013).

Tert-butilamonyum O-Borneil-ditiyofosfonat ile AgNO_3 'ün aseton ortamında reaksiyona girmesi sonucu dinükleer $\text{Ag(I)-(-)-O-Borneil-(4-Metoksifenil)}$ ditiyofosfonat kompleksi sentezlenmiştir (Aydemir 2011).

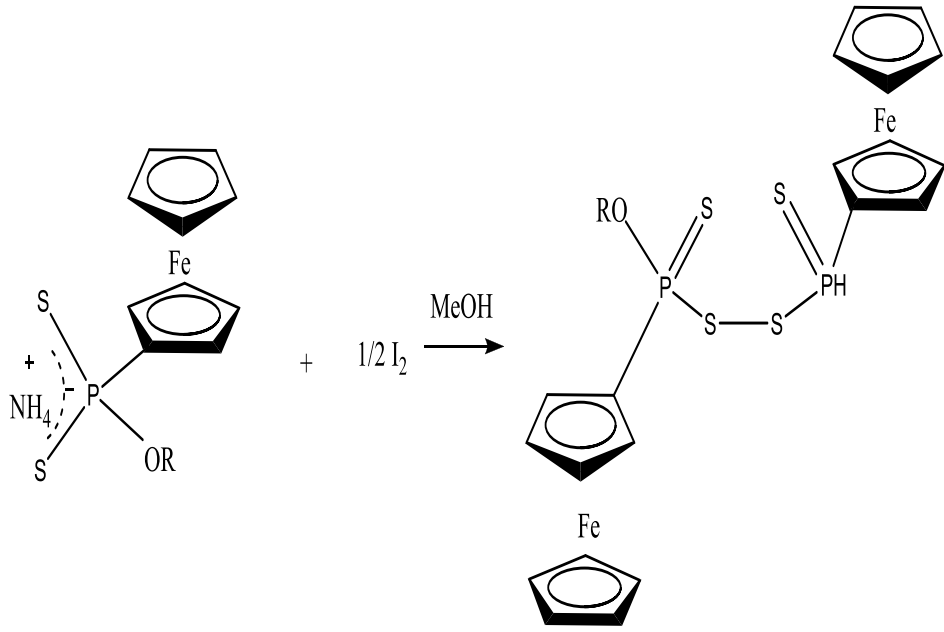


Benzer şekilde Tert-butilamonyum-O-Fensil-Ditiyofosfonat ile $\text{Cr(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 'ın aseton ortamında reaksiyonu sonucu $\text{Cr(III)-Tris(1R)-endo-(+)-Fensil-(4-metoksifenil)}$ ditiyofosfonat elde edilmiştir (Aydemir 2011).

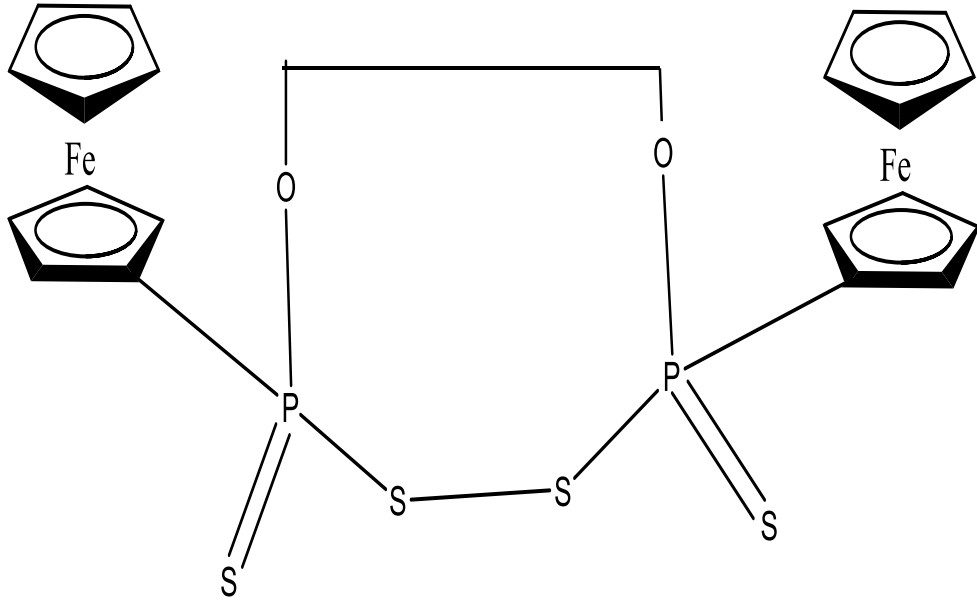


3.4 Kükürt- Kükürt Bağlanması

Disülfür köprüleri enzim yapıları ve proteinde bulunması sebebiyle, sülfür-sülfür bağları biyolojik proseslerde önemlidir. Sülfür-sülfür bağı, bağ uzunluklarının çeşitlilik göstermesi açısından farklıdır. Dinükleer sülfürde 1,89 Å'dan sodyumditiyonitte 2,39 Å'a kadr değişiklik gösterir. Sülfür-sülfür bağı için bu değerler genellikle 1,97-2,2 Å arasında değişir (Pieterse 2009).

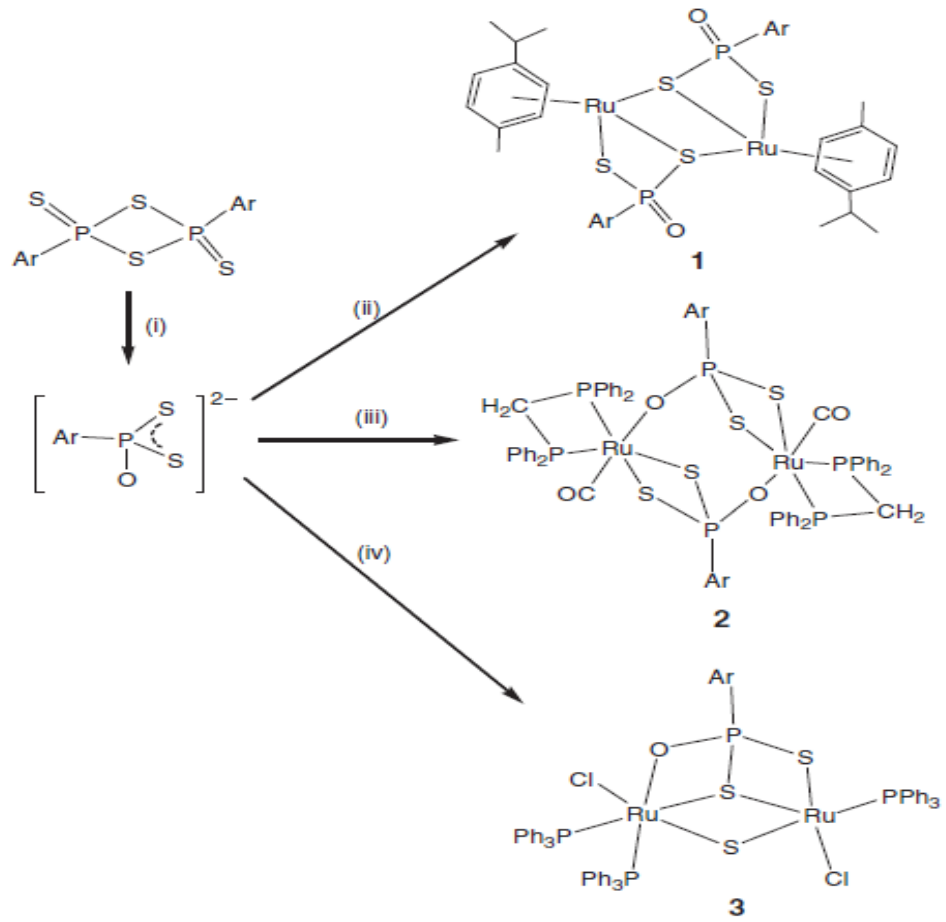


Şekil 3.5: Ditiyofosfonatların S-S köprü bağının oluşumu



Şekil 3.6: Ferrosenil ditiyofosfonat S-S köprüsü

Ditiyofosfonatlar ve kompleksleri, S-S bağı oluşumunun yapısını aydınlatmak için X-Ray çalışmaları yapılmıştır. 2,4-Dinitrofenil-4-metoksifenil-(etoksi)-tiyofosfonil disülfür ve türevlerini sentezleyip, X-ray yöntemi ile bağ açıları ve uzunluklarını tayin etmişler. S-S bağ uzunlukları 2.064-2.056 Å arasında değişmekte iken, S-S-C bağ açıları 103.3-105.59 aralığında bulunmuştur. Bu açıların sülfür içeren tetrahedral konformasyonlu karbon bileşikleri için beklenilmeyen değerler olduğu belirtilmiştir (Gray vd. 2004). Jesus Berenguer ve arkadaşları ferrosenilalkinilfosfin ve ferrosenilasetil ligandlarını taşıyan kompleksleri sentezleyip elektrokimyasal özelliklerini incelemiştir. Çalışmalarında ferrosenilethenildifenilfosfin (PPh₂C≡CFc)'nin sahip olduğu ilginç optik ve elektrokimyasal özellikleri ile sistemlere ulaşmayı sağlayarak bir redox işaretleyicisi ve elektron deposu gibi davrandığını belirtmiştir (Berenguer vd. 2011). Ma ve arkadaşları [(η⁶-p-cymene)Ru{ η¹-1(S), η²(S,S')-ArP(O)S₂}]₂ (1), [Ru(CO){μ³- η¹(O), η²(S,S')-ArP(O)S₂}(dppm)]₂ (dppm = bis(difenilfosfino)metan) (2), ve [Ru₂Cl₂(μ-S){ μ₃-η¹(O), η¹(S),- η²(S,S')-ArP(O)S₂}(PPh₃)₂] (3), dinükleer rutenyum komplekslerini THF ortamında Lawesson reaktifinden sentezlemişlerdir. Komplekslerin Ru-S bağ uzunluklarının 2.43-2.19 Å arasında değiştiğini, S-Ru-S bağ açılarının ise 81.2-85.86° olduğunu ve beklenen değerler ile uyum gösterdiğini ifade etmişlerdir. Şekil 3.7'de bu sentezlerin reaksiyonları mevcuttur (Ma vd. 2011).



(i) $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, THF , rt; (ii) $[(\eta^6\text{-p-cymene})\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})_2]$, THF, rt; (iii) $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$, dppm, THF, rt; (iv) $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$, THF, reflux

Şekil 3.7: Dirutenyum-ditiyofosfonat kompleksi (Ma vd. 2011).

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözücüler: 1,2:5,6-Di-O-izopropiliden-alfa-D-glukofuranoz, 1,2:3,4-Di-O-izopropiliden-D-galaktopiranoz, 10-Hidroksibenzo[h]kinolin, 1-Ferrosenilethanol, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, trietilamin, ticari ambalajlarından kullanıldı. Ferrosenil ditiyofosfonat literatüre göre sentezlendi. Benzen, toluen, kloroform, tetrahidrofuran, diklorometan, aseton, dietil eter, *n*-hekzan destillendikten sonra ticari ambalajlarından kullanıldı.

4.2 Kullanılan Cihazlar

4.2.1 Erime Noktası Cihazı: Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları Electrothermal Erime Noktası Tayin Cihazı kullanılarak tayin edildi. (Pamukkale Üniversitesi)

4.2.2 İnfrared Spektrometresi: İnfrared spektrumları, Perkinelmer Uatr Two FT-IR spektrofotometresi kullanılarak $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ aralığında kaydedildi (Pamukkale Üniversitesi).

4.2.3 Element Analizi Cihazı: CHNS-932 (LECO) Elementel Analiz Cihazı kullanıldı (İnönü Üniversitesi).

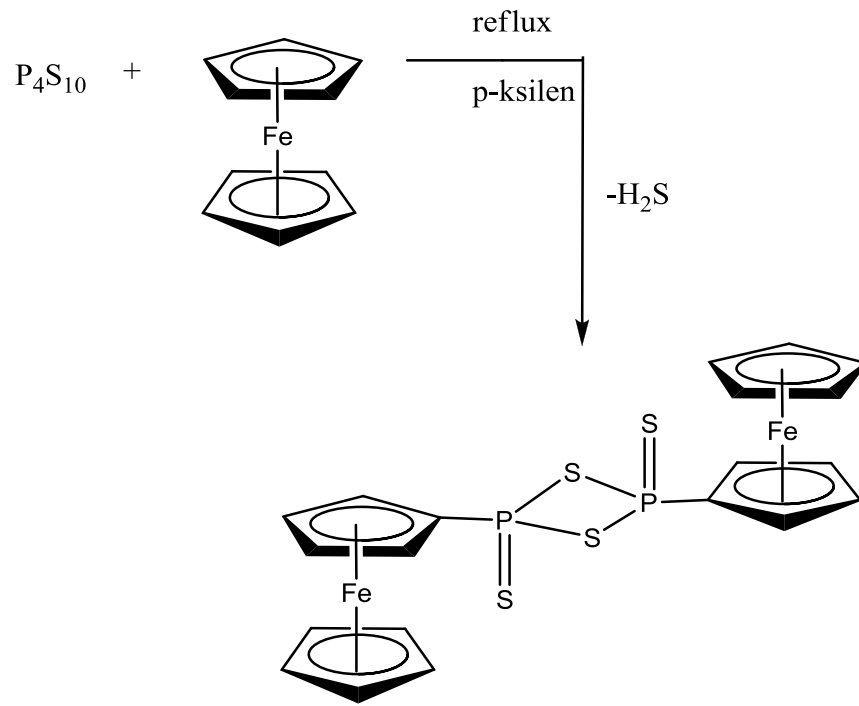
4.2.4 Nükleer Magnetik Rezonans Spektrometresi: NMR spektrumları (^1H , ^{13}C ve ^{31}P) Bruker Ultra Shield Plus, Ultra long hold time 400 MHz NMR Spektrometresi (CDCl_3 , DMSO-d_6 ortamlarında) kaydedildi (Fatih Üniversitesi).

4.2.5 Kütle Spektrometresi: Bruker Daltonics Maldi-Tof cihazı kullanılmıştır (Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü).

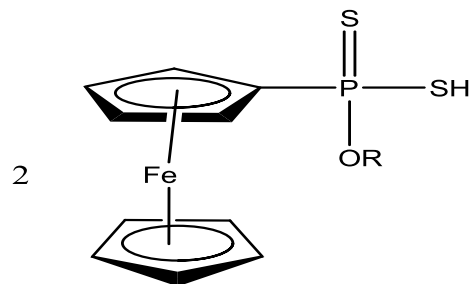
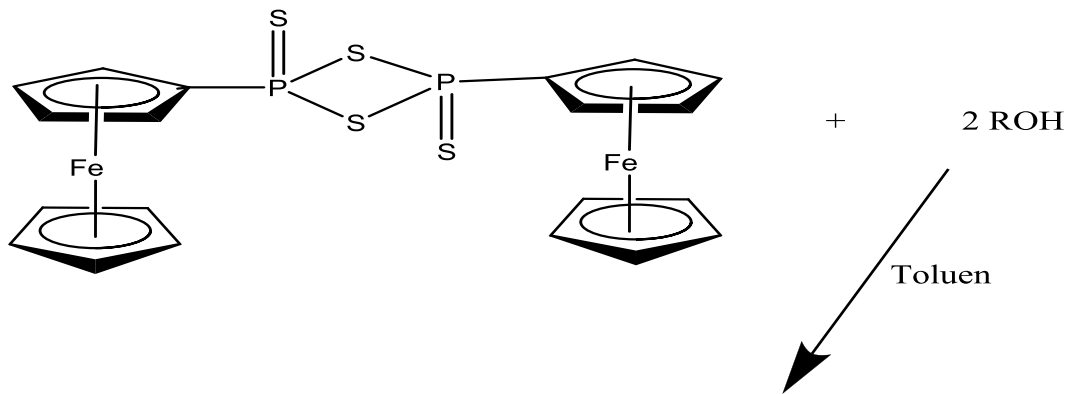
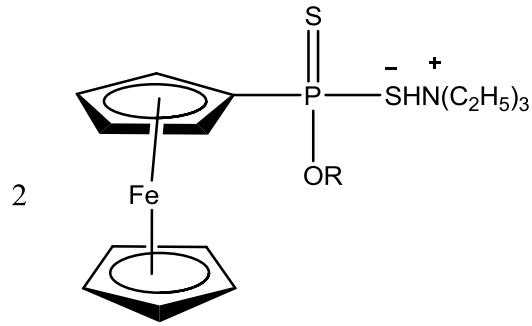
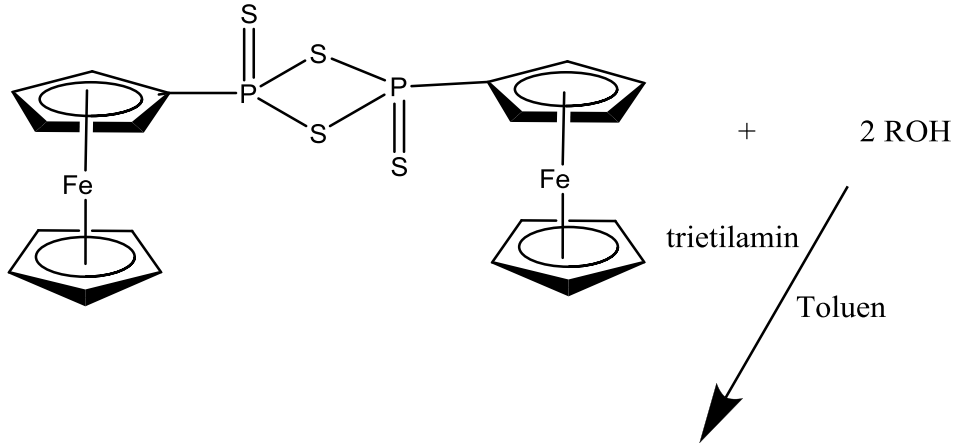
4.3 Deneysel Yöntem

4.3.1 Ferrosenil Ditiyofosfonatın Sentezi

2,4-bis(ferrosenil)-1,3,2,4-ditiyodifosfetan-2,4-disülfürün hidroksi bileşikleri ile toluen ortamında etkileştirilmesi sonucu ditiyofosfonat bileşikleri elde edilir. Elde edilen bu ditiyofosfonatlar trietilamin ile muamele edilerek uygun tuzlarına dönüştürüldü. Deneyleerde kullanılan çıkış maddesi aşağıdaki reaksiyona göre sentezlendi (Foreman vd. 1996).

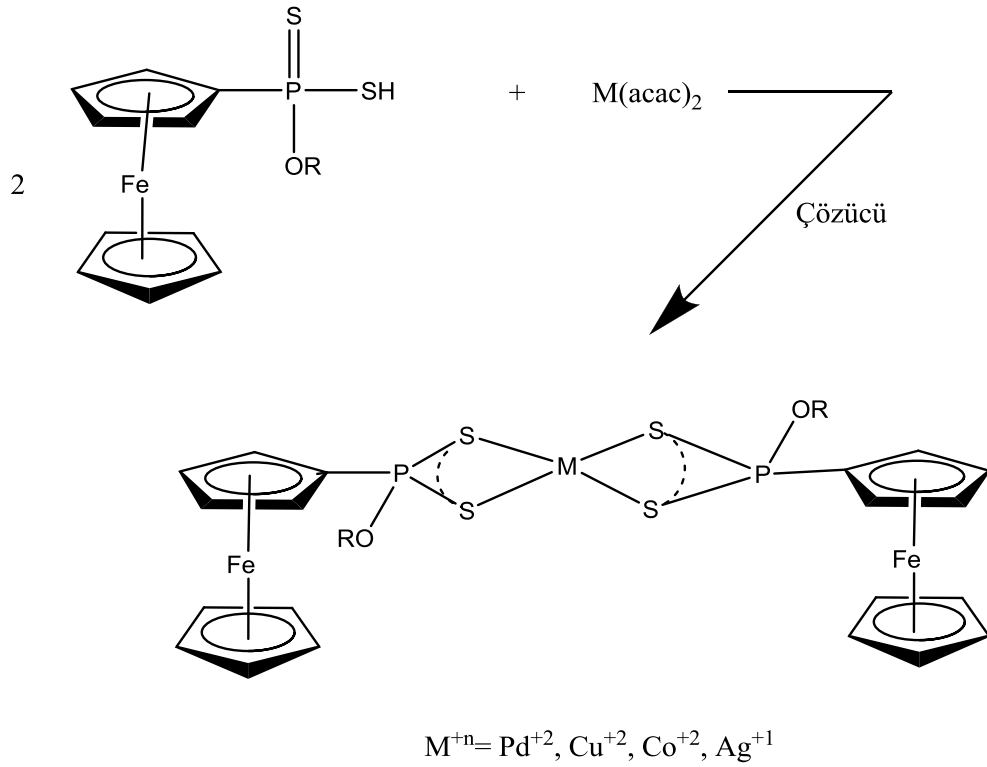


Ferrosenil ditiyadifosfetan disülfürün hidroksi bileşikleri ile etkileştirilmesi sonucu ferrosenil ditiyofosfonik asitler elde edildi. Ferrosenil ditiyofosfonik asit ve tuzlarının eldesine ilişkin reaksiyon aşağıda verilmiştir.



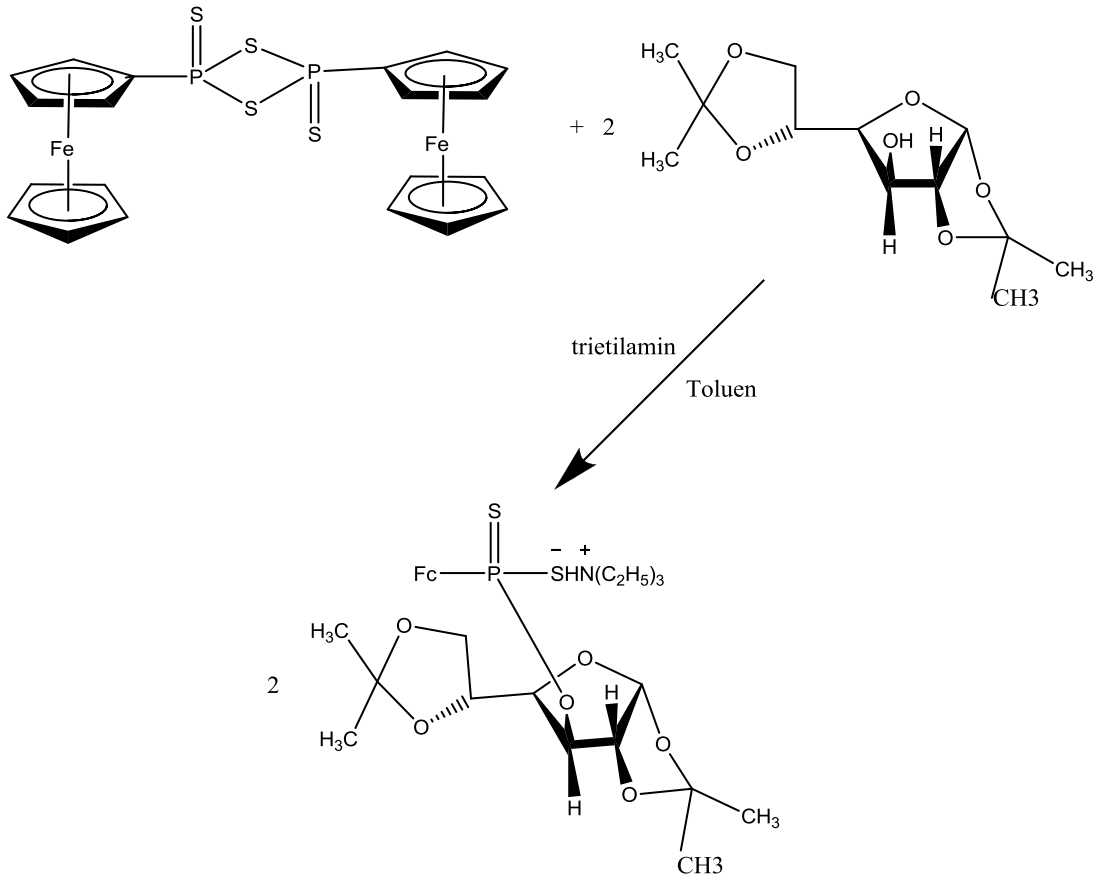
4.3.2 Ferrosenil Ditiyofosfonik Asit Komplekslerinin Sentezi

İzole edilen ditiyofosfonik asit bileşikleri aseton, asetonitril, kloroform, tetrahidrofuran gibi çözücü ortamlarında uygun metal tuzları ile etkileştirilerek metal kompleksleri hazırlandı. Deneylerde kullanılan genel reaksiyon şeması aşağıdaki gibidir.



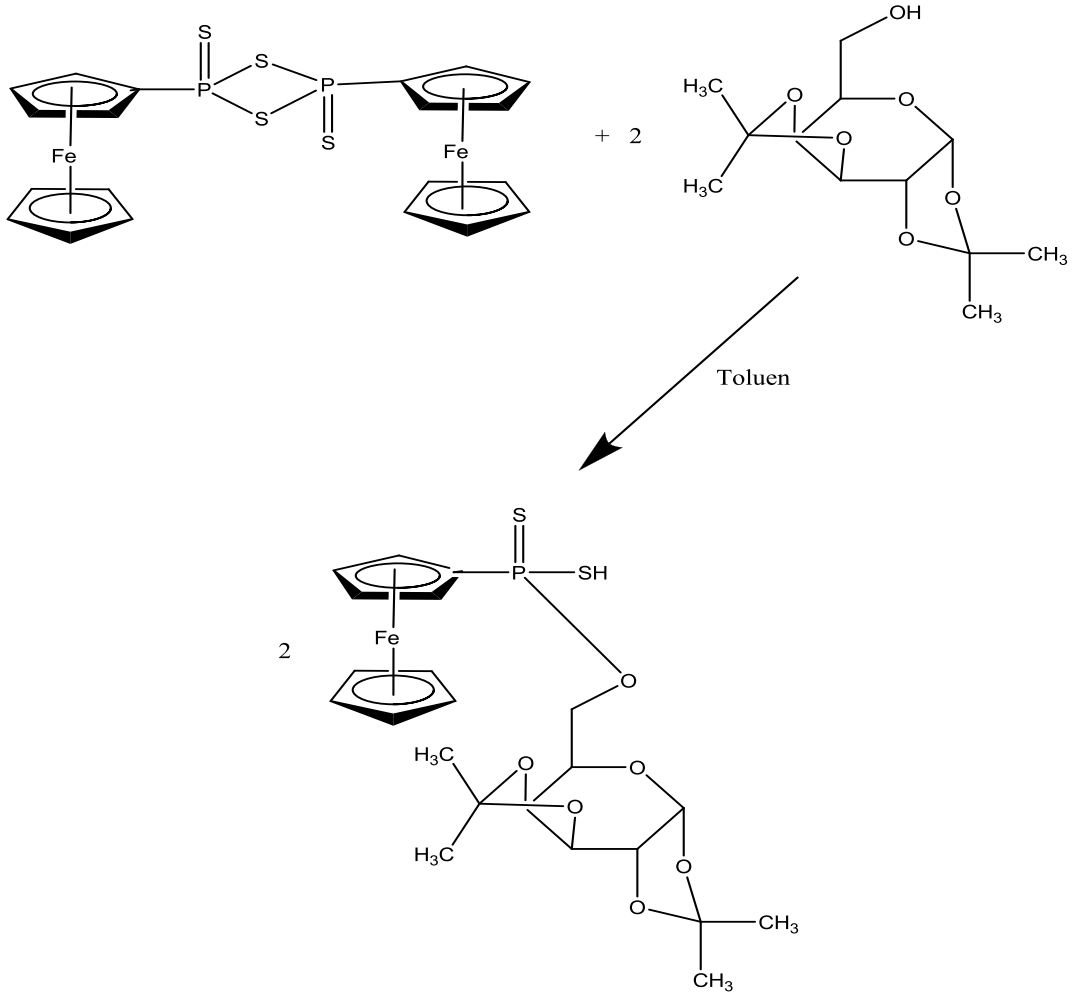
5. DENEYSEL BÖLÜM

5.1 Trietilamonyum-Diaseton-D-Glukoz Ferrosenilditiyofosfonatın Sentezi (1)



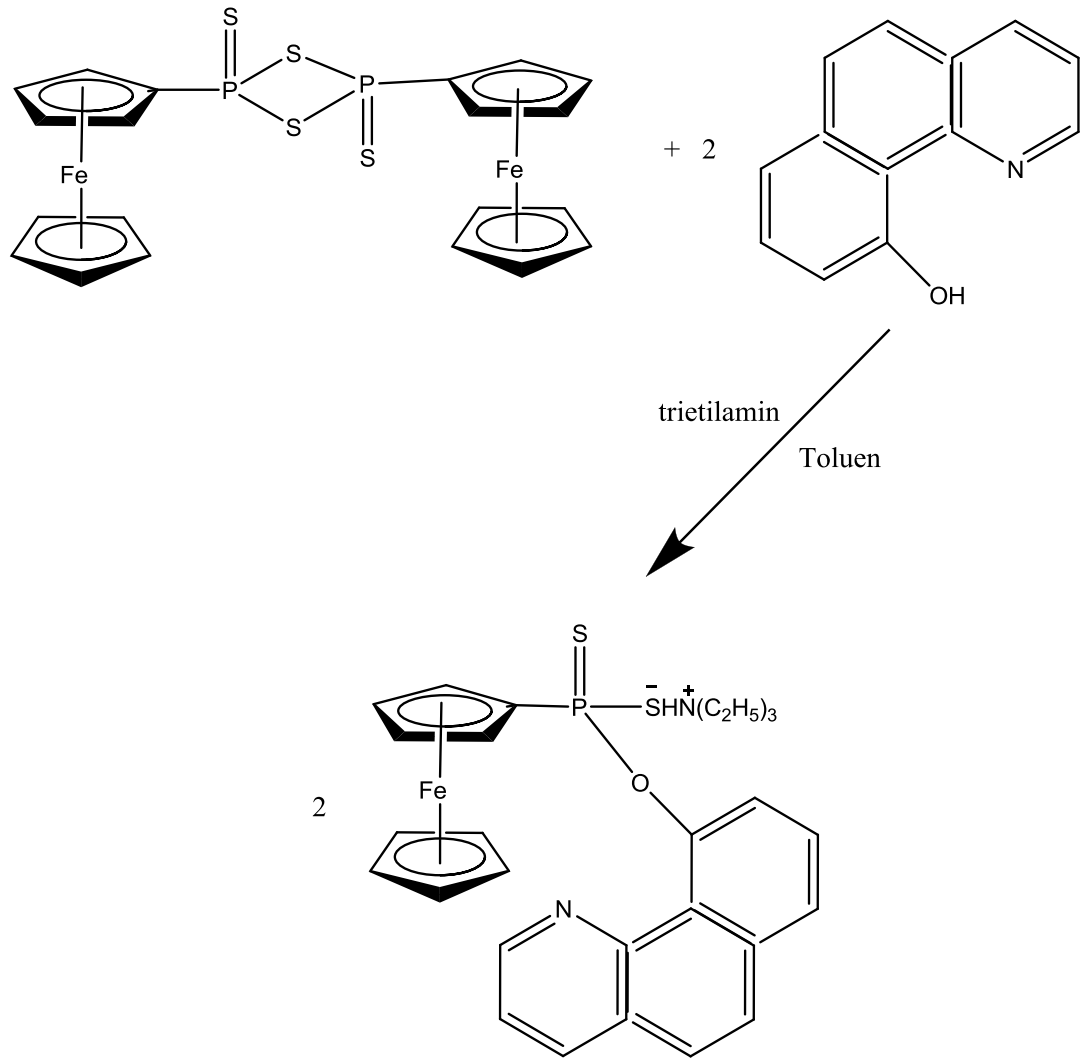
Geride soğutucu takılmış bir balona 0,25g (0,446 mmol) 2,4-bis(ferrosenil)-1,3,2,4-ditiyodifosfetan-2,4-disülfür konulduktan sonra üzerine 0,232g (0,8924 mmol) diaseton-D-glukoz ilave edildi. Karışım 10 mL toluen içerisinde çözelti oluşturuncaya kadar ısıtıldı. Çözelti süzülde ve soğutuldu. Oluşan ditiyofosfonik asit üzerine (0,8924 mmol, 0,123 mL) trietilamin ilave edildi. Dört gün -18°C 'de bekletildikten sonra oluşan sarı renkli kristaller izole edildi ve çözücü oda sıcaklığında uzaklaştırıldı. İzole edilen kristaller açık havada kurutuldu. **Verim:**0,37g (%64.68) **E.N:**146-147°C

5.2 Di-O-İzopropilidenil-D-Galaktopiranoz Ferrosenilditiyofosfonatın Sentezi (2)



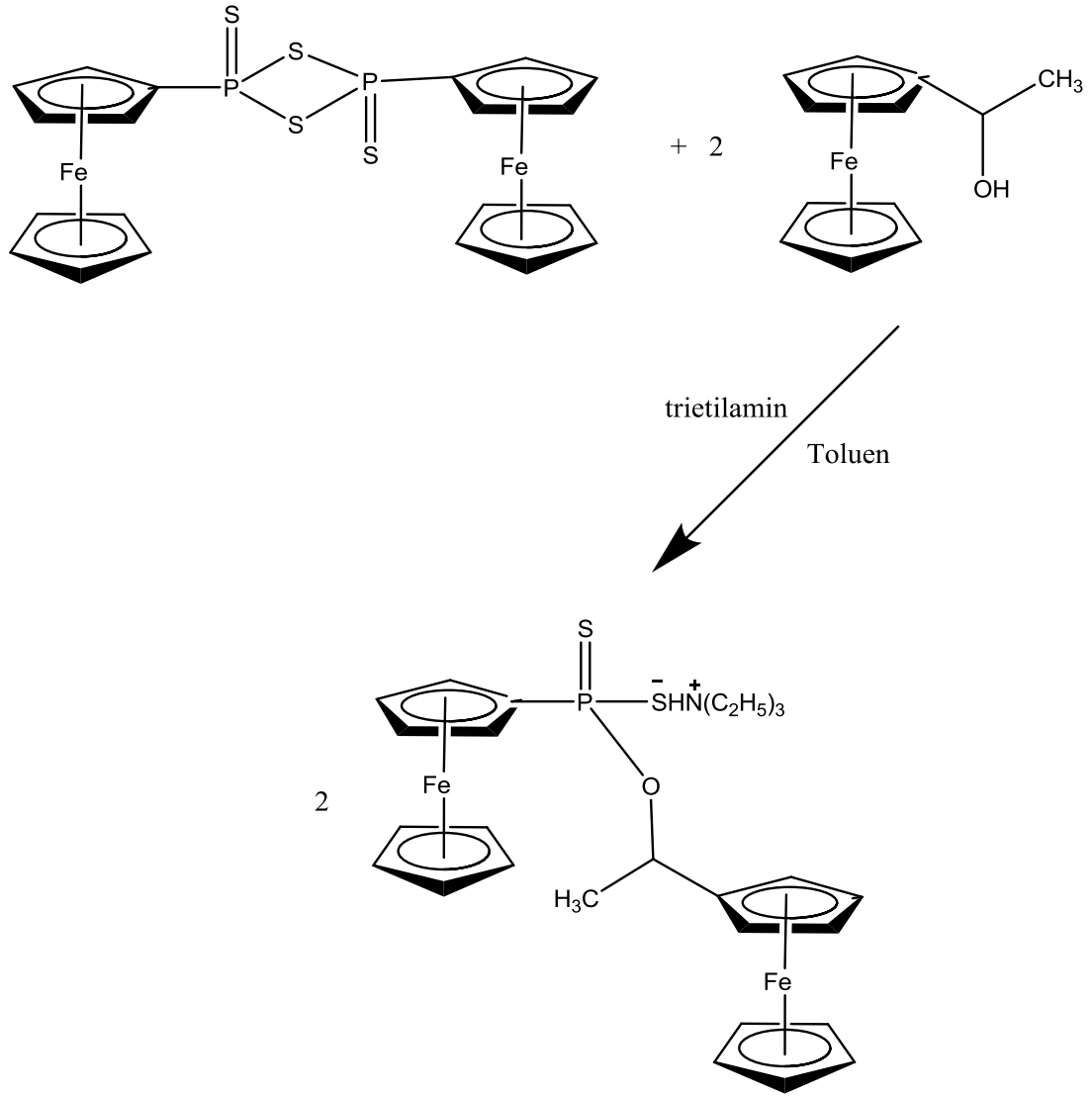
Geri soğutucu takılmış bir balona 0,25g (0,446 mmol) 2,4-bis(ferrosenil)-1,3,2,4-ditiyodifosfetan-2,4-disülfür konulduktan sonra üzerine 0,232g (0,8924 mmol) di-O-izopropiliden-D-galaktopiranoz ilave edildi. Karışım 10 mL toluen içerisinde homojen çözelti oluşturuncaya kadar ısıtıldı. Çözelti süzüldü ve soğutuldu. Bir gün -18°C 'de bekletildikten sonra oluşan sarı renkli ürün izole edildi ve çözücü vakum ile uzaklaştırıldı. İzole edilen ürün açık havada kurutuldu. **Verim:**0,25g (%52) **E.N:**143°C

5.3 Trietilamonyum-O-Ferrosenil-10-Hidroksibenzo(h)kinolin-Ditiyofosfonatın Sentezi (3)



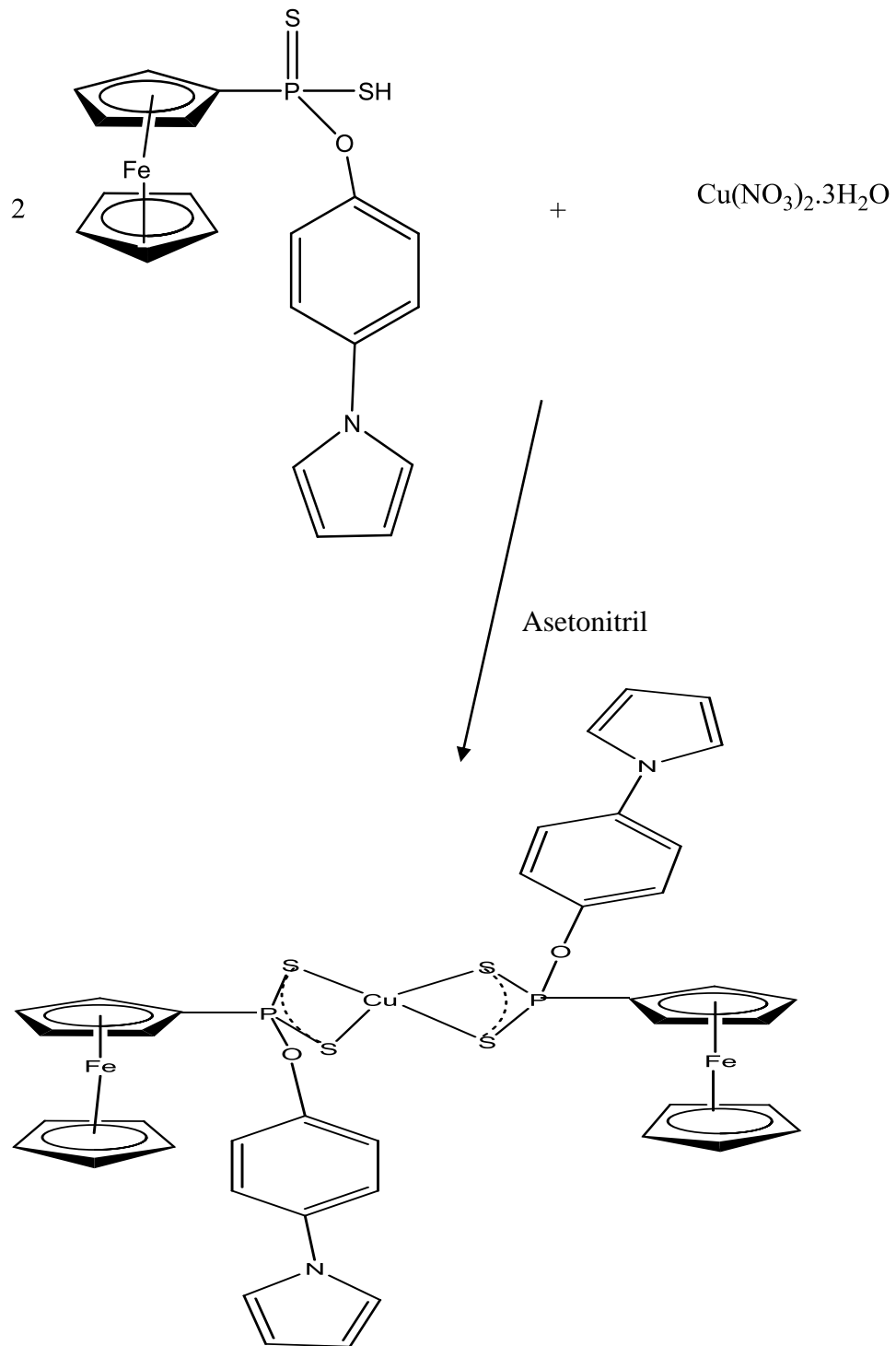
Geri soğutucu takılmış bir balona 0,25g (0,446 mmol) 2,4-bis(ferrosenil)-1,3,2,4ditiyodifosfetan-2,4-disülfür konulduktan sonra üzerine 0,174g (0,8924 mmol) 10-hidroksibenzo(h)kinolin ilave edildi. Karışım 10 mL toluen içerisinde çözelti oluşturuncaya kadar ısıtıldı. Çözelti süzüldü ve soğutuldu. Oluşan ditiyofosfonik asit üzerine (0,8924 mmol, 0,123 mL) trietilamin ilave edildi. Bir hafta -18°C 'de bekletildikten sonra oluşan sarı renkli ürün izole edildi ve çözücü oda sıcaklığında uzaklaştırıldı. İzole edilen ürün açık havada kurutuldu. **Verim:**0,33g (%64,20) **E.N:**150 °C

5.4 Trietilamonyum-O-Ferroseniletenil-Ditiyofosfonatın Sentezi(4)



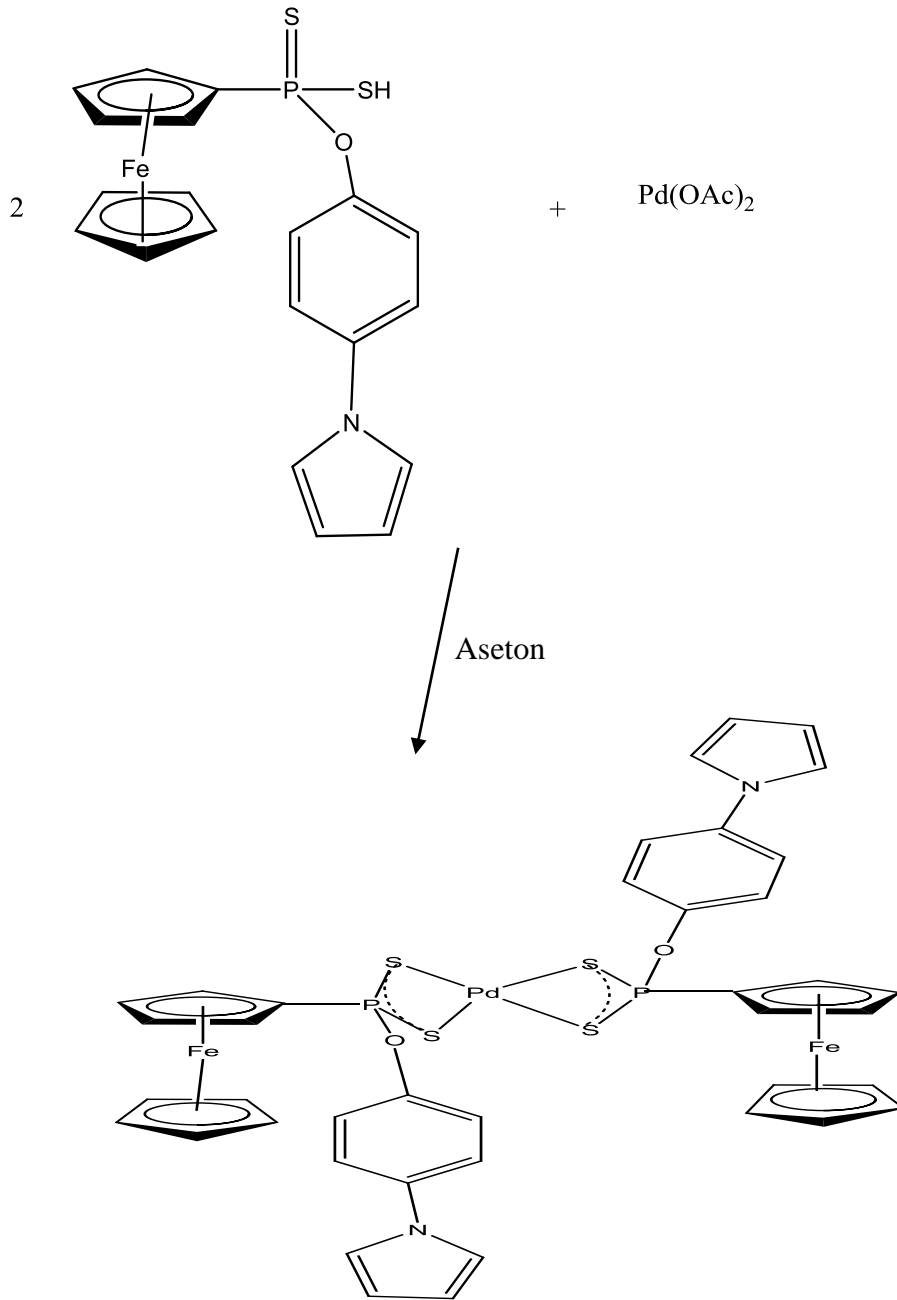
Geri soğutucu takılmış bir balona 0,5g (0,892 mmol) 2,4-bis(ferrosenil)-1,3,2,4-ditiyodifosfetan-2,4-disülfür konulduktan sonra üzerine 0,410g (1.7848 mmol) Ferrosenilethanol ilave edildi. Karışım 10 mL toluen içerisinde çözelti oluşturuncaya kadar ısıtıldı. Çözelti süzüldü ve soğutuldu. Oluşan ditiyofosfonik asit üzerine (1.7848 mmol, 0,247 mL) trietilamin ilave edildi. Bir gün -18°C’de bekletildikten sonra oluşan sarı renkli kristaller izole edildi ve çözücü oda sıcaklığında uzaklaştırıldı. İzole edilen kristaller açık havada kurutuldu. **Verim:**0,59g (%54) **E.N:**158 °C

5.5 Cu(II)-Bis[O-Fenil-(4-Pirol)-Ferrosenilditiyofosfonat] Sentezi (5)



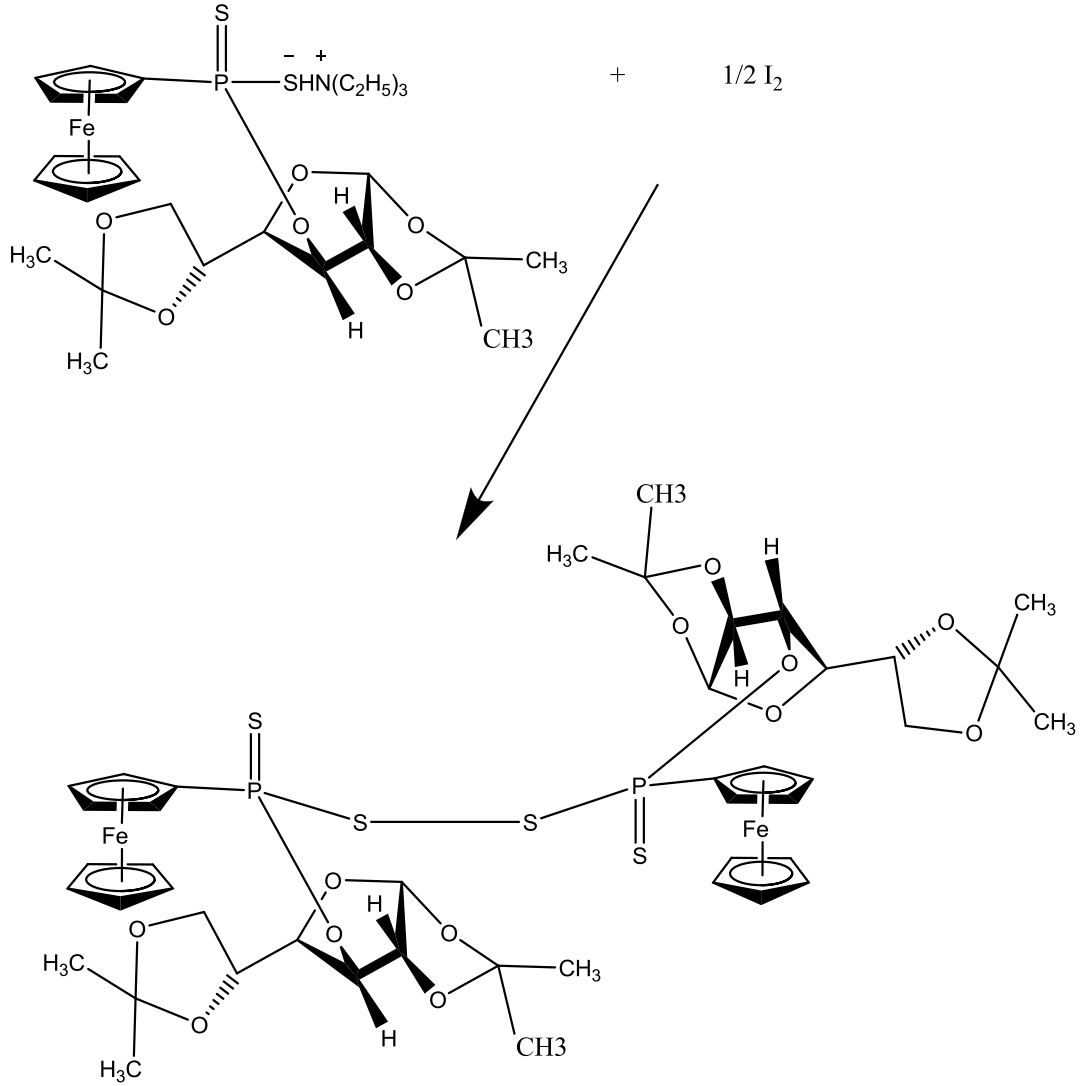
100 mL'lik bir beherde 0,11g (0,27 mmol) O-Fenil(4-Pirol) ferrosenilditiyofosfonat 10 mL asetonitril içerisinde çözüldü. Üzerine 10 mL asetonitril içerisinde çözülmüş 0,031g (0,13 mmol) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ ilave edildi. Karışım 2 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Yeşil renkli çöken madde süzülerek izole edilip *n*-hekzan ile yıkandı. Ürün desikatörde kurutuldu. **Verim:**0,077g (%60,34) **E.N:**186-187 °C

5.6 Pd(II)-Bis[O-Fenil-(4-Pirol)-Ferrosenilditiyofosfonat] Sentezi (6)



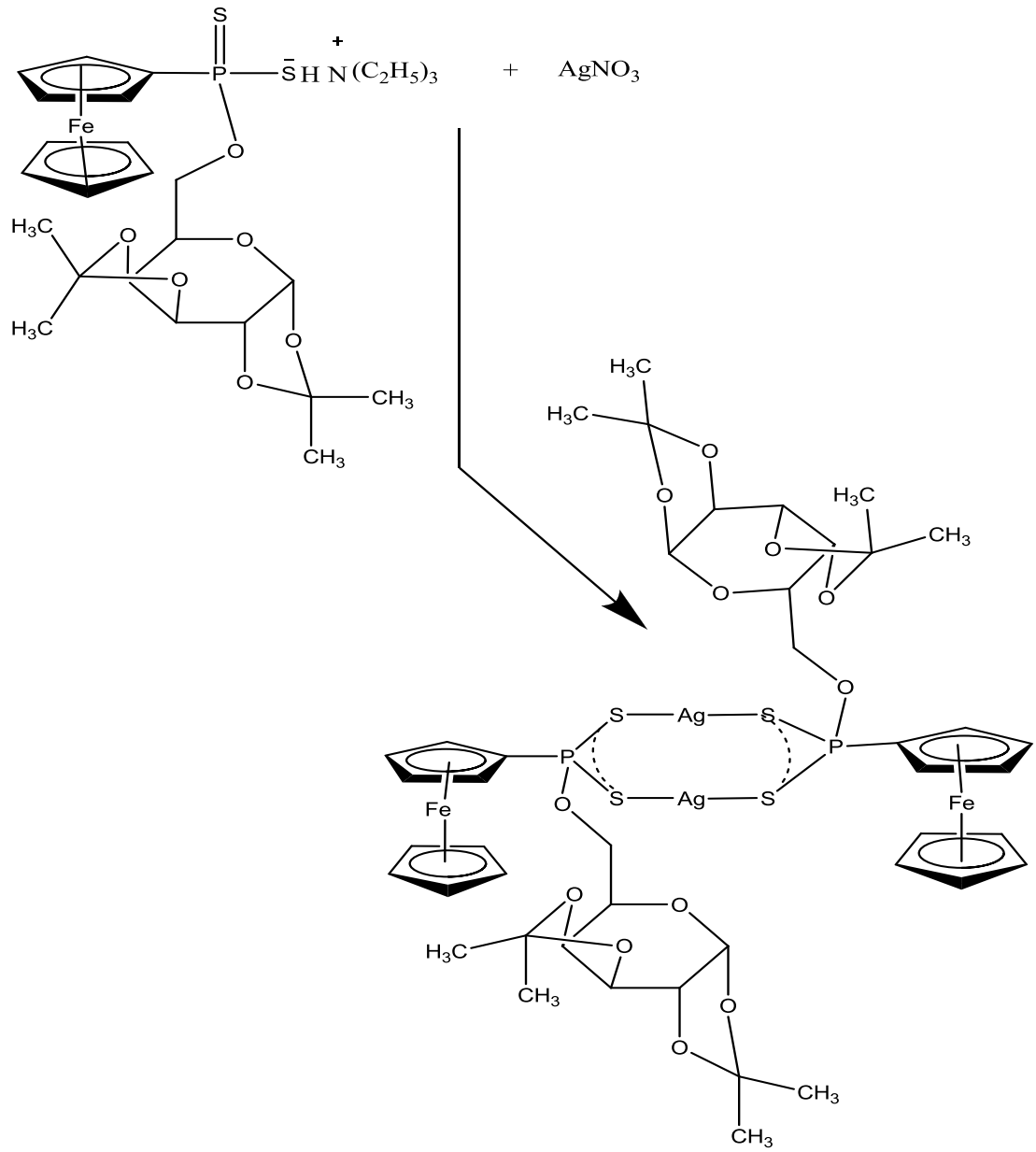
100 mL'lik bir beherde 0,08g (0,18 mmol) O-Fenil-(4-Pirol) ferrosenilditiyofosfonat 10 mL aseton içerisinde çözüldü. Üzerine 10 mL aseton içerisinde çözülmüş 0,021g (0,09 mmol) Pd(OAc)₂ ilave edildi. Karışım 2 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Koyu turuncu renkli çöken madde süzülerek izole edilip *n*-hekzan ile yıkandı. Ürün desikatörde kurutuldu. **Verim:**0,059g (%64,13) **E.N:**224°C

5.7 Diaseton-D-Glukoz S-S Köprülü Ferrosenilditiyofosfonatın Sentezi (7)



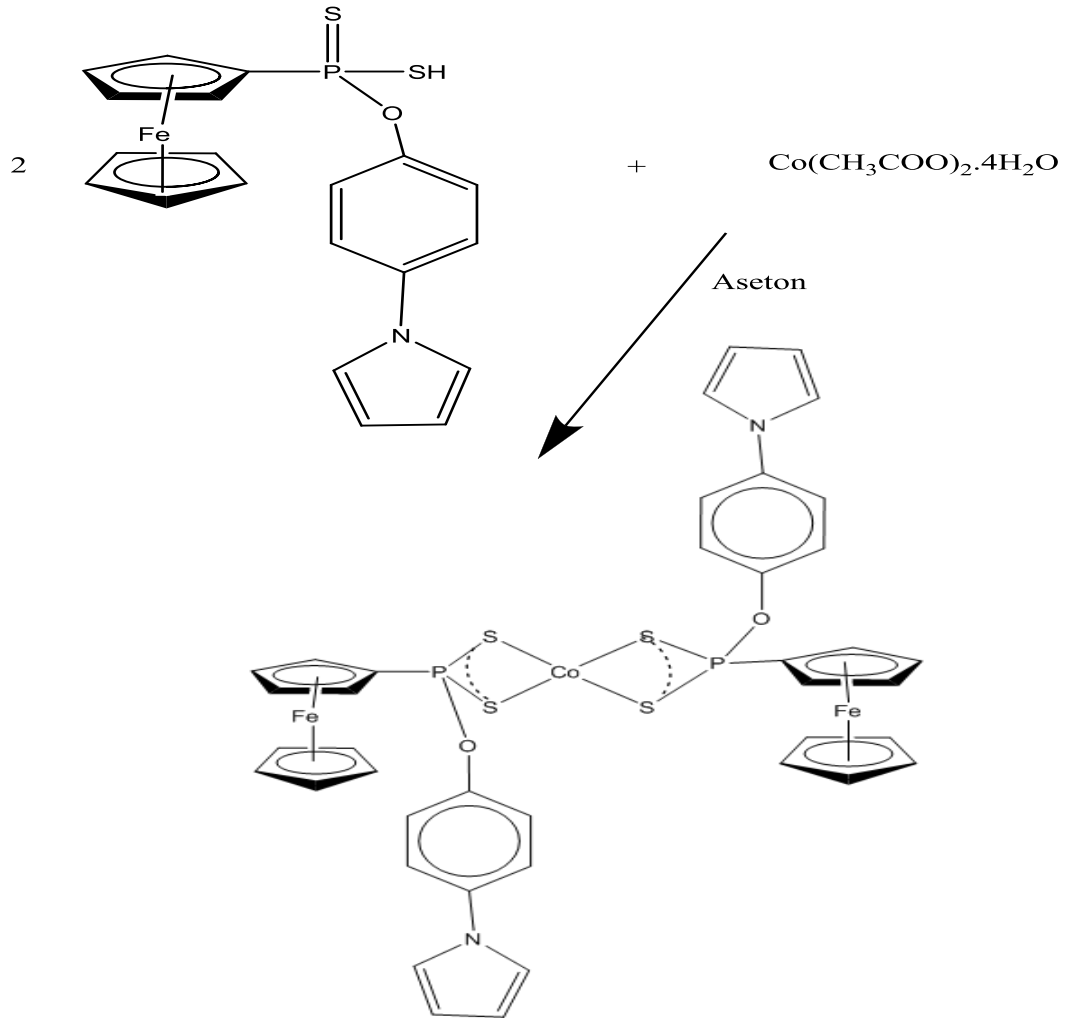
100 mL'lik bir behere 0,12g (0,87 mmol) Trietilamonyum-Diaseton-D-Glukoz ferrosenilditiyofosfonat ve 10 mL THF ilave edildi. Oluşan çözelti üzerine 10 mL THF içerisinde çözülmüş 0,012g (0,04 mmol) I₂ ilave edildi. Karışım 2 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Sarı renkli çöken madde süzülerek izole edilip *n*-hekzan ile yıkandı. Ürün desikatörde kurutuldu. **Verim:**0,062g (%62) **E.N:**197 °C

5.8 Dinükleer Ag(I) Di-O-İzopropiliden-D-Galaktopiranoz Ferrosenilditiyofosfonat Sentezi (8)



100 mL'lik bir behere 0,08g (0,124 mmol) Trietilamonyum-Di-O-İzopropiliden-D-galaktopiranoz ferrosenilditiyofosfonat ve 10 mL asetonitril ilave edildi. Oluşan çözelti üzerine 10 mL asetonitril içerisinde çözülmüş 0,02g (0,12 mmol) AgNO₃ ilave edildi. Karışım 2 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Sarı renkli çöken madde süzülerek izole edilip *n*-hekzan ile yıkandı. Ürün desikatörde kurutuldu. **Verim:**0,117g (% 70) **E.N:**205 °C

5.9 Co(II)-Bis[O-Fenil-(4-Pirol)-Ferrosenilditiyofosfonat] Sentezi (9)



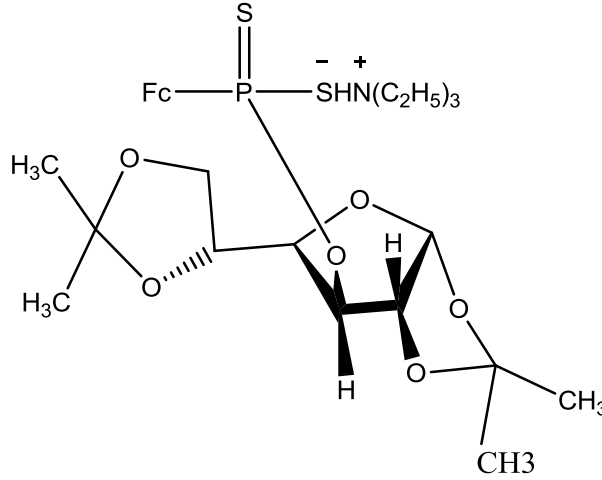
100 mL'lik bir behere 0,1g (0,22 mmol) Bis[O-Fenil-(4-Pirol)-Ferrosenilditiyofosfonat ve 10 mL aseton ilave edildi. Oluşan çözelti üzerine 10 mL aseton içerisinde çözülmüş 0,028g (0,11 mmol) Co(CH₃COO)₂.4H₂O ilave edildi. Karışım 2 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Yeşil renkli çöken madde süzülerek izole edilip *n*-hekzan ile yıkandı. Ürün desikatörde kurutuldu. **Verim:**0,073g (%68.86) **E.N:**213°C

6. BULGULAR ve TARTIŞMA

6.1 Yapıların Aydınlatılması

6.1.1 Trietilamonyum-Diaseton-D-Glukoz Ferrosenilditiyofosfonatın Aydınlatılması (1)

Bileşiğin muhtemel yapısı aşağıdaki gibidir. Bileşiğin yapısı IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR element analizi, kütle spektroskopisi ve optikçe çevirme açısı ile aydınlatılmaya çalışıldı.



$\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{PFeS}_2\text{NO}_6$ Hesaplanan (%)C:52.41, H:6.91, N:2.18, S:9.99 Bulunan (%)C: 52.23, H:7.24, N:1.93, S:9.61 **Verim:**0,37g (%64,68) **E.N:**146-147°C **IR**(cm^{-1}) : 656.63($\nu_{\text{asym}} \text{PS}_2$) ve 587.42($\nu_{\text{sym}} \text{PS}_2$) cm^{-1} , ^{31}P -NMR(CDCl_3): $\delta=110.602$ ^1H -NMR(CDCl_3): $\delta=10.06$ (s, H, NH-) 5.83-5.82(d, H, -O-CH-O) , 4.95-4.90(dd, H, O-CH- $^3J_{\text{H-H}}=3.17\text{Hz}$, $^3J_{\text{P,H}}=14,52$ Hz), 4.80-4.79(d, H, O-CH- $^3J_{\text{H-H}} = 3.17\text{Hz}$), 4.58-4.56(d, 2H, O-CH $_2$ $^3J_{\text{H-H}} =7.83$ Hz) , 4.37-4.35(t, H, -CH-CH- $^3J_{\text{H-H}} =2.73$ Hz) , 4.25(s, 2H, -C $_5$ H $_4$), 4.22(s, 5H, - (C $_5$ H $_5$)), 4.19 (s, 2H, -C $_5$ H $_4$), 4.01- 3.97(d, H, CH-O- $^3J_{\text{H-H}}=1.81\text{Hz}$), 3.94-3.90(q, H, CH-O- $^3J_{\text{H-H}}=7.00$, Hz $^3J_{\text{H-H}}=8.44$ Hz), 3.29-3.24(q, 6H, -N-CH $_2$ X $_3$ - $^3J_{\text{H-H}} = 7.24\text{Hz}$) , 1.40(s, 3H,CH $_3$), 1.38-1.35(t, 9H, (CH $_3$) $_3$ -

$^3J_{H-H} = 7.26\text{Hz}$), 1.32(s, 3H,CH₃), 1.24(s, 3H,CH₃), 1,18(s, 3H,CH₃), **Kütle:** m/z:641.08[M]⁺, 539.421 [M-HN(C₂H₅)₃]⁺, $[\alpha]_{589}^{25} = 0.125^0$ (c=0.08 g/100 mL CHCl₃)

Bileşğin çevirme açısı aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır:

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

a: Okunan çevirme açısı

L: Tüpün uzunluğu (dm)

C: g/100 mL

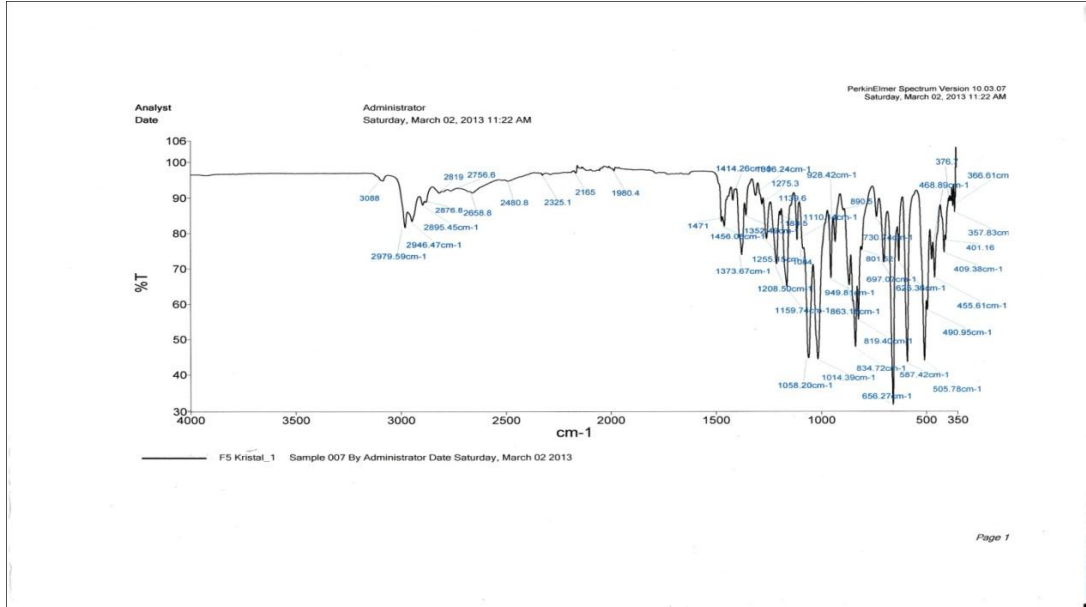
a: 0.01

L: 1 dm

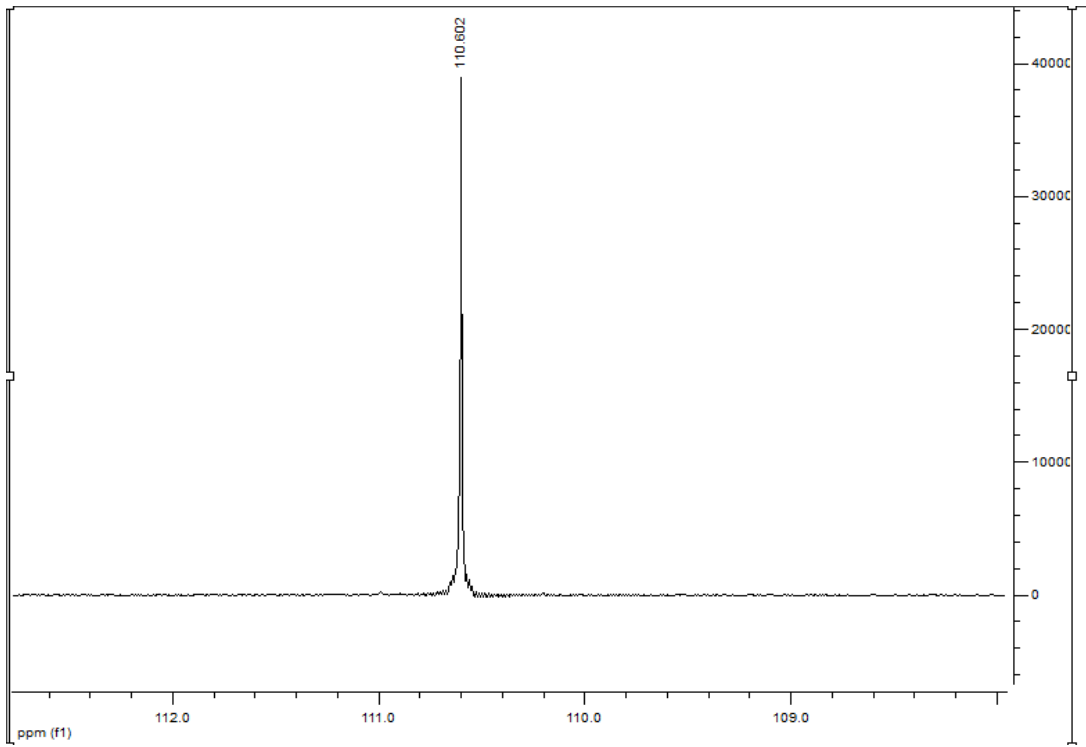
C: = 0.08 g/100 mL

$$[\alpha]_{589}^{25} = 0.01/1\text{dm} \times 0.08, [\alpha]_{589}^{25} = 0.125^0 \text{ (c= 0.08 g/100 mL CHCl}_3\text{)}$$

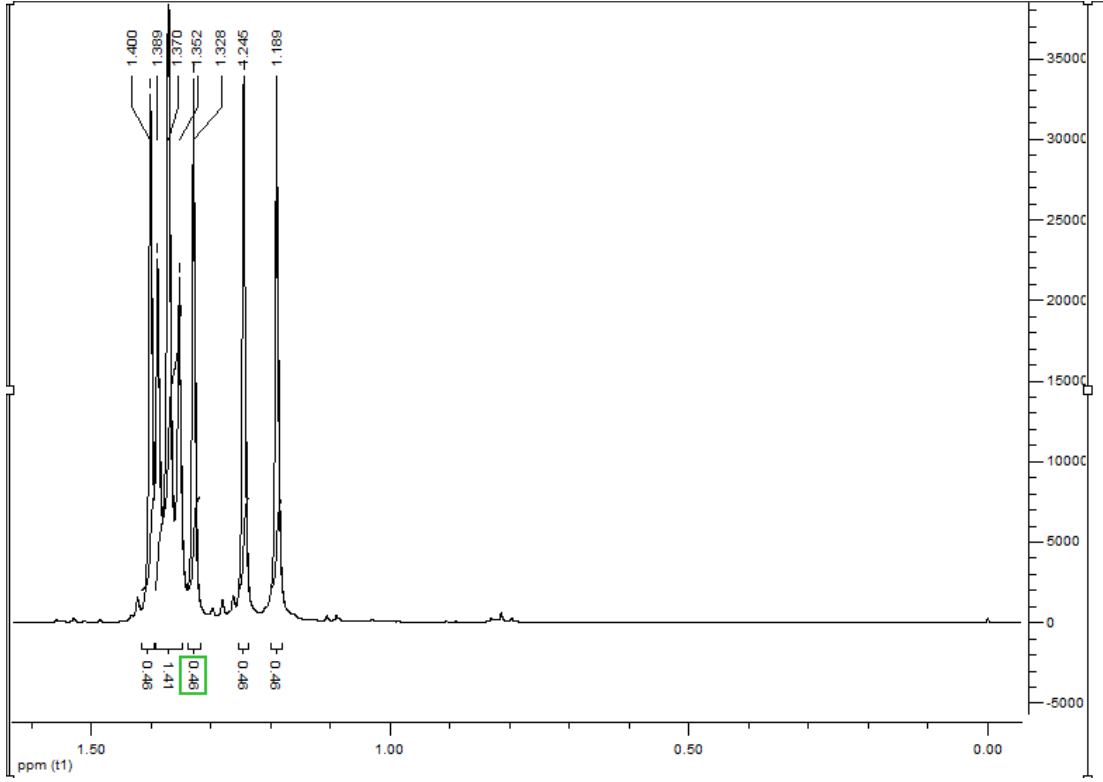
Bileşğin IR spektrumunda 656.63($\nu_{\text{asym}} \text{ PS}_2$) , 587.37($\nu_{\text{sym}} \text{ PS}_2$) cm⁻¹'de gözlenen pikler yapıya ait karakteristik piklerdir. Bileşğin ³¹P-NMR(CDCl₃): $\delta=110.602$ 'de gözlenen sinyalin yapıda elektronik çevre açıdan sadece bir fosfor atomu olduğunu ve yapıyı doğrulamaktadır. Bileşğin CDCl₃'da alınan ¹H-NMR spektrumunda ferrosenil gruplarına ait protonların 4.19-4.25 ppm aralığında gözlenmiştir. 4.22 ppm de gözlenen sinyal sübstitüe olmayan ferrosenil grubuna ait protonlara karşılık gelmektedir. Bu durum literatürdeki benzer çalışmalar ile doğrulanmaktadır (Wang 2010). Spektrumda 10.06 ppm'de gözlenen yayvan pik NH grubundaki protonlara karşılık gelmektedir. Bileşğin kütle spektrumunda m/z:641.611 [M]⁺ piki molekül iyon pikidir. Optik çevirme açısı değeri yapının kiral olduğunu gösterir.



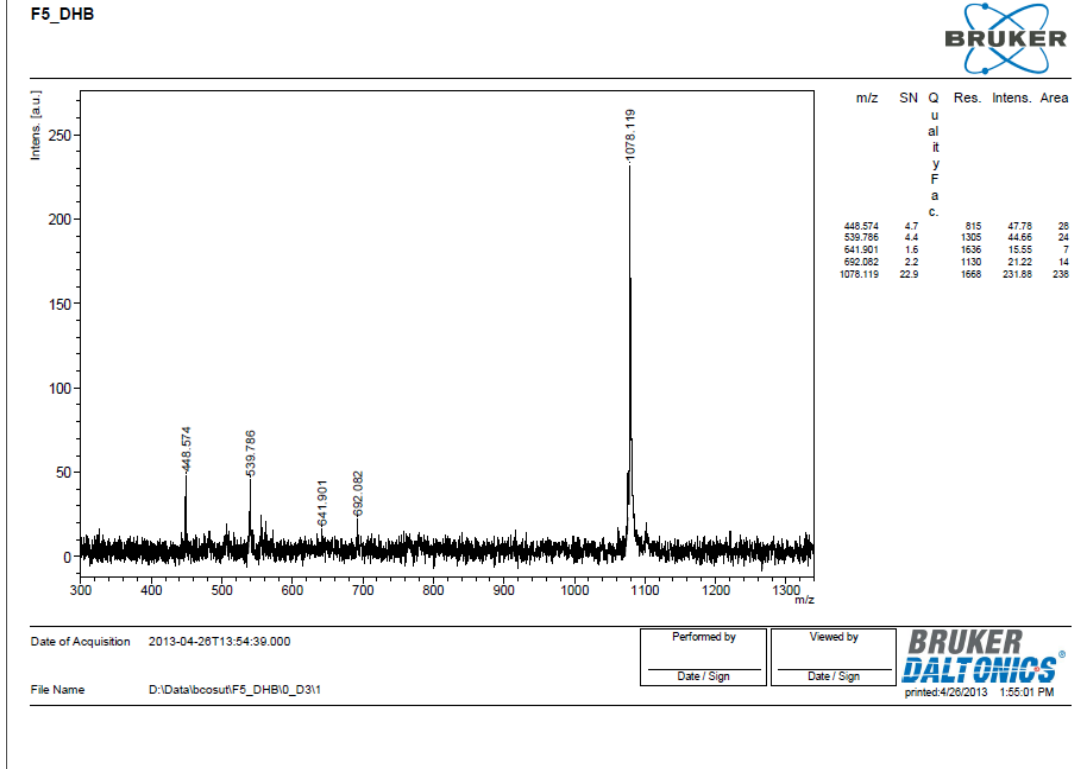
Şekil 6.1: (1) nolu bileşiğin IR Spektrumu



Şekil 6.2: (1) nolu bileşiğin ³¹P-NMR Spektrumu



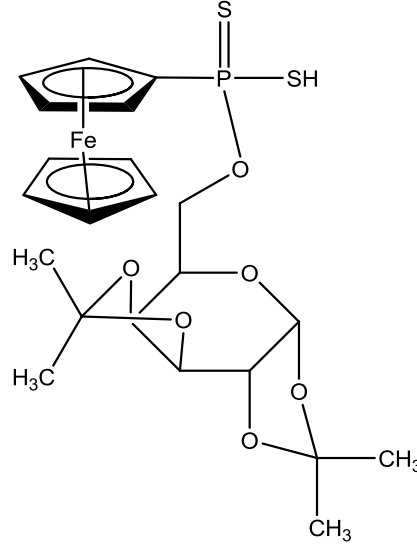
Şekil 6.5: (1) nolu bileşiğin genişletilmiş ^1H -NMR Spektrumu 2



Şekil 6.6: (1) nolu bileşiğin kütle spektrumu

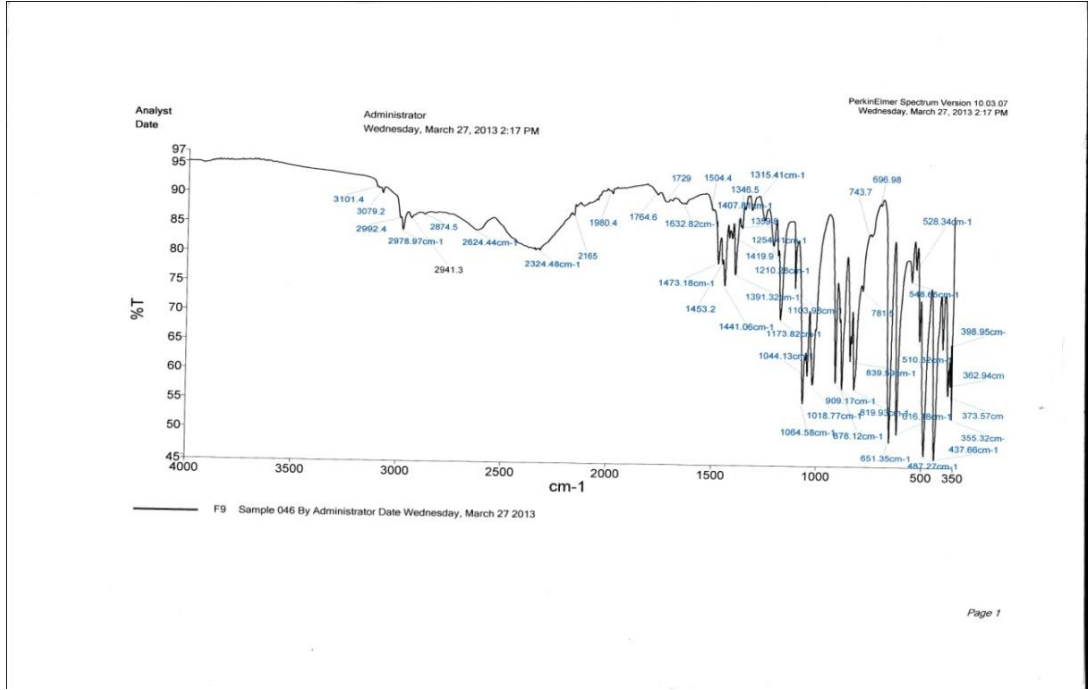
6.1.2 Di-O-İzopropiliden-D-Galaktopiranoz Ferrosenilditiyofosfonatın Karakterize Edilmesi (2)

Bileşiğin muhtemel yapısı aşağıdaki gibidir. Bileşiğin yapısı element analizi, IR, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{31}\text{P-NMR}$ spektroskopisi ile aydınlatılmaya çalışıldı.

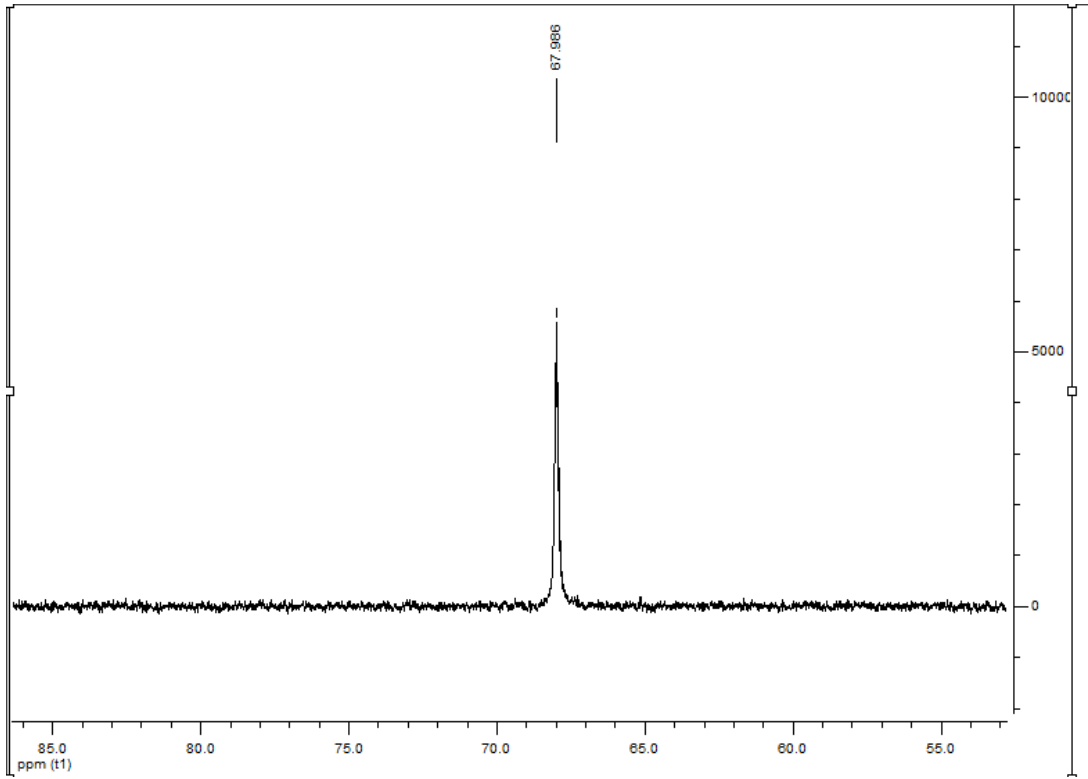


$\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{FePS}_2\text{O}_6$ Hesaplanan (%)C:48.89, H:5.40, S:11.86 Bulunan (%)C:49.64 H:6.71, S: 8.46 **Verim:**0,25g (%52) **E.N:**143°C **IR**(cm^{-1}) : 651.35($\nu_{\text{asym PS}_2}$) ve 548.65($\nu_{\text{sym PS}_2}$) cm^{-1} , $^{31}\text{P-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta=67.98$ $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta= 7.03(\text{s}, \text{H}, \text{SH})$, 7.27(d, H, O-CH-O $^{-3}J_{\text{H-H}}=2.27$), 7.21-7.17(t, 3H, (O-CH) $_3$ - O-, $^3J_{\text{H-H}} = 7.22$), 4.62(s, 2H, -C $_5\text{H}_4$), 4.30(s, 5H, - (C $_5\text{H}_5$)), 4.37(d, H, (CH-O) - $^1J_{\text{H-H}} = 2.62$), 4.35-4.3(dd, 2H, OCH $_2$ $^{-3}J_{\text{H-H}}=9.86\text{Hz}$, $^3J_{\text{P,H}}=20.20\text{Hz}$), 4.24(s, 2H, -C $_5\text{H}_4$), 1.28 s, 12H (CH $_3$) $_4$)

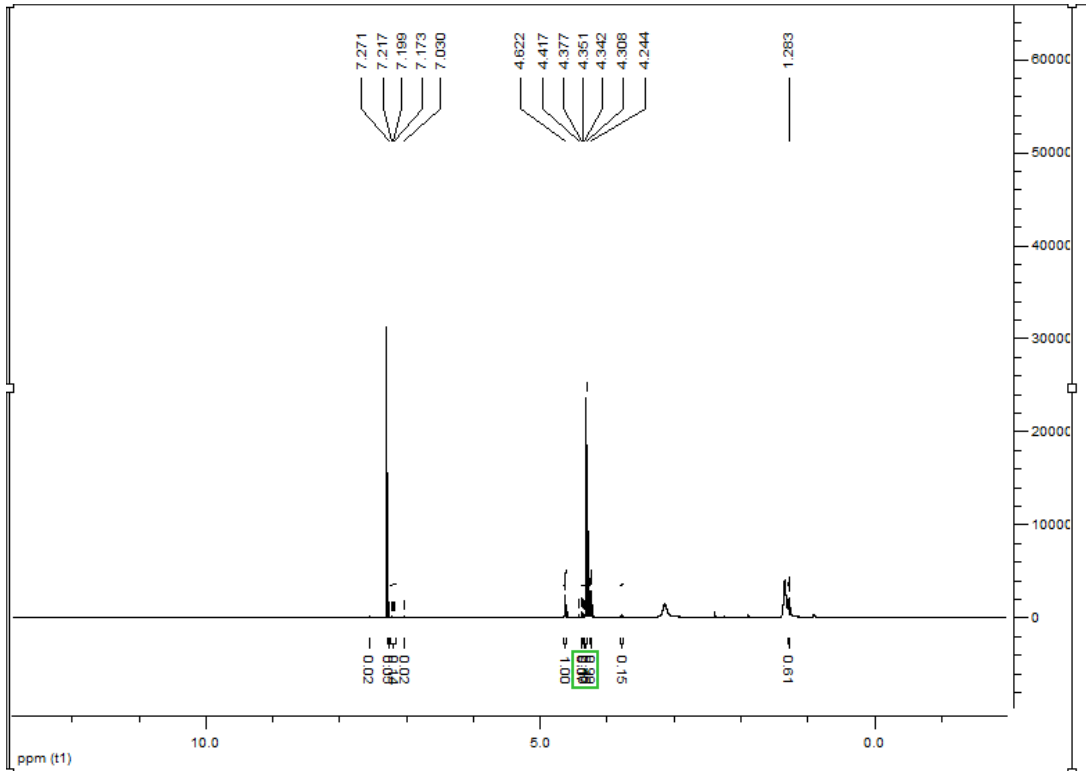
Bileşiğin IR spektrumunda bulunan 651.35($\nu_{\text{asym PS}_2}$), 548.65($\nu_{\text{sym PS}_2}$) değerleri yapıyı desteklemektedir. Bileşiğin $^{31}\text{P-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta=67.98$ 'de tek sinyal vermesi yapıyı desteklemektedir. Bileşiğin CDCl_3 'da alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda ferrosenil gruplarına ait protonların 4.62-4.24 ppm aralığında gözlenmiştir. 4.30 ppm de gözlenen sinyal sübstitüe olmayan ferrosenil grubuna ait protonlara karşılık gelmektedir.



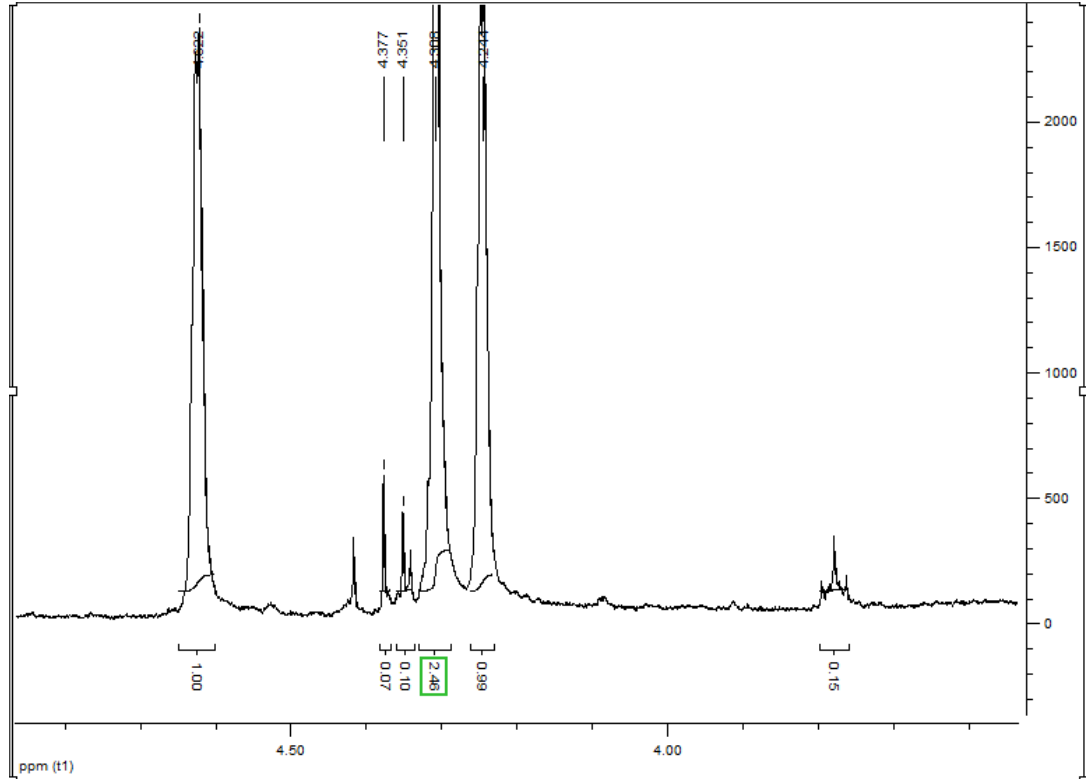
Şekil 6.7: (2) nolu bileşiğin IR Spektrumu



Şekil 6.8: (2) nolu bileşiğin ³¹P-NMR Spektrumu



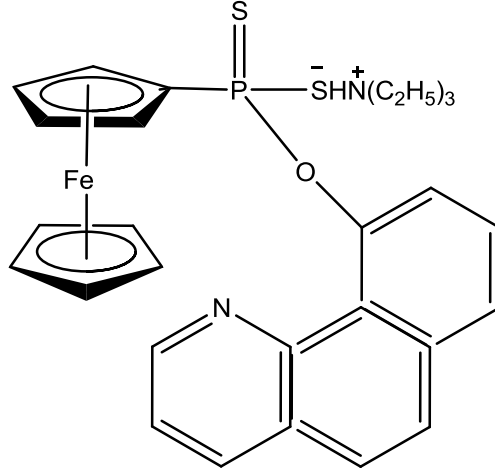
Şekil 6.9: (2) nolu bileşimin ¹H-NMR Spektrumu



Şekil 6.10: (2) nolu bileşimin genişletilmiş ¹H-NMR Spektrumu

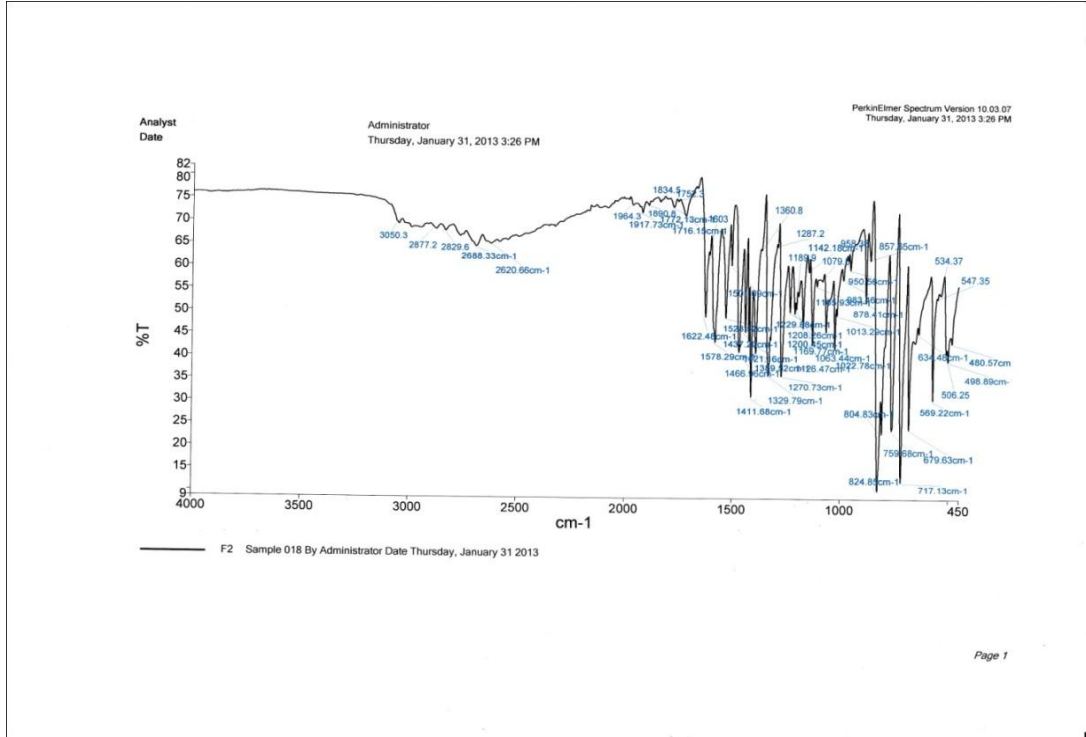
6.1.3 Trietilamonyum-O-Ferrosenil-10-Hidroksibenzo(h)kinolin-Ditiyofosfonatın Karakterize Edilmesi (3)

Bileşiğin muhtemel yapısı aşağıdaki gibidir. Bileşiğin yapısı IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{31}\text{P-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ spektroskopisi ile aydınlatılmaya çalışıldı.

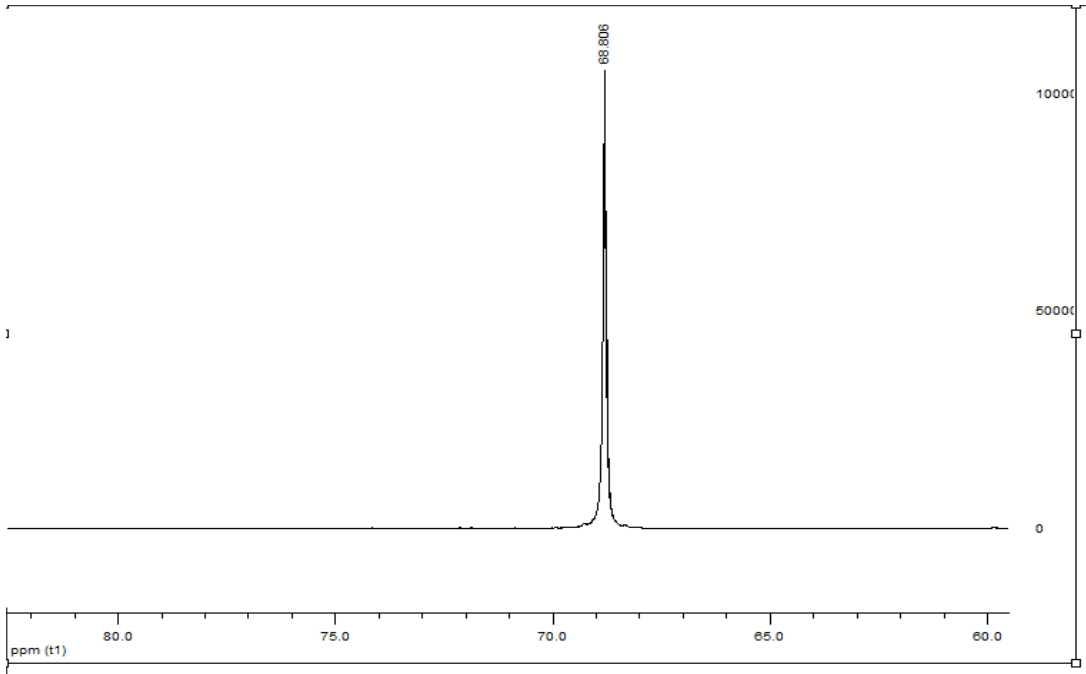


$\text{C}_{29}\text{H}_{33}\text{FePS}_2\text{N}_2\text{O}$ Verim:0,33g (%64,20) E.N:150°C IR(cm^{-1}): 679.63($\nu_{\text{asym}} \text{PS}_2$), 506.25 ($\nu_{\text{sym}} \text{PS}_2$) cm^{-1} , $^{31}\text{P-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta=68.80$ $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta=14,93$ (s, H arom. (HC-N)), 9.30(s, H, NH), 8.85-8.84(d, H arom. (OC-CH-CH)) $^{-1}J_{\text{H-H}} = 3.60$), 8.30-8.28(d, H arom.(C-CH-CH), $^{-1}J_{\text{H-H}}=7.67$), 7.84-7.82(d, H arom. (CH-CH-C), $^{-1}J_{\text{H-H}} = 8.73$), 7.61-7.58(t, 1H arom. (CH-CH-CH), $^1J_{\text{H-H}} = 8.83$), 7.44-7.42 (d, H arom. (CH-CH-C), $^1J_{\text{H-H}}=8.83$), 7.29-7.24(t, 1H, $^1J_{\text{H-H}}=7.35$), 7.19-7.58(d, 1H arom. (C-CH-CH) $^1J_{\text{H-H}}= 6.94$), 4.61(s, 2H, $-\text{C}_5\text{H}_4$), 4.28(s, 5H, $-\text{C}_5\text{H}_5$), 4.20(s, 2H, $-\text{C}_5\text{H}_4$), 3.10(q, 6H, $-(\text{CH}_2)_3$), 1.305(t, 9H, $-(\text{CH}_3)$) $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: Ferrosenil grubu karbonları: 69.34, 69.45, 69.80, 71.32, 71.47, 84.56 (d, $^1J_{\text{P,C}}=154$ Hz).

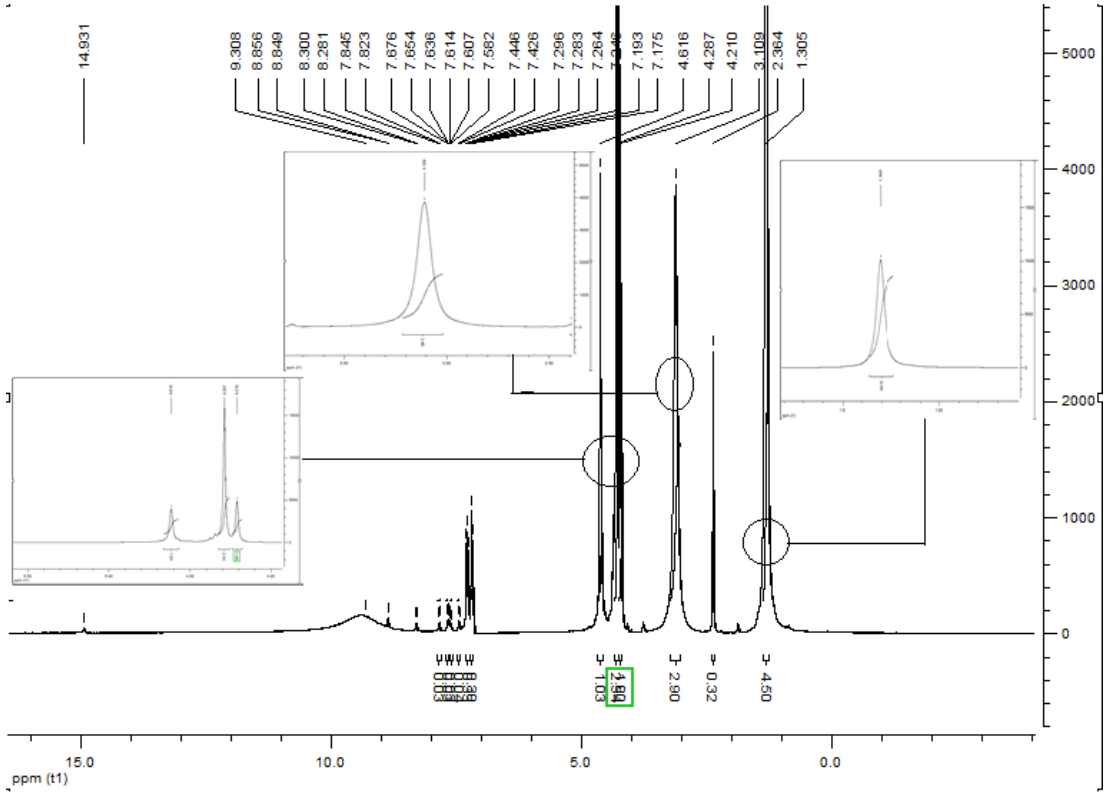
Bileşiğin IR spektrumunda 679.63($\nu_{\text{asym}} \text{PS}_2$), 547.37($\nu_{\text{sym}} \text{PS}_2$) cm^{-1} 'da gözlenen pikler yapı için karakteristiktir. Bileşiğin $^{31}\text{P-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta=68.80$ 'de tek sinyal vermesi yapıyı desteklemektedir. Bileşiğin CDCl_3 'da alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda ferrosenil gruplarına ait protonların 4.61-4.20 ppm aralığında gözlenmiştir. 4.28 ppm de gözlenen sinyal sübstüte olmayan ferrosenil grubuna ait protonlara karşılık gelmektedir. Bileşiğin CDCl_3 'da alınan $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda ferrosenil grubu karbonları: 69.34, 69.45, 69.80, 71.32, 71.47, 83.79 (d, $^1J_{\text{P,C}}=154$ Hz) ppm değerinde gözlenmiştir. Bileşiğin CDCl_3 'da çözünürlüğünün iyi olmaması sebebiyle bütün C'lara ait sinyaller gözlenemedi.



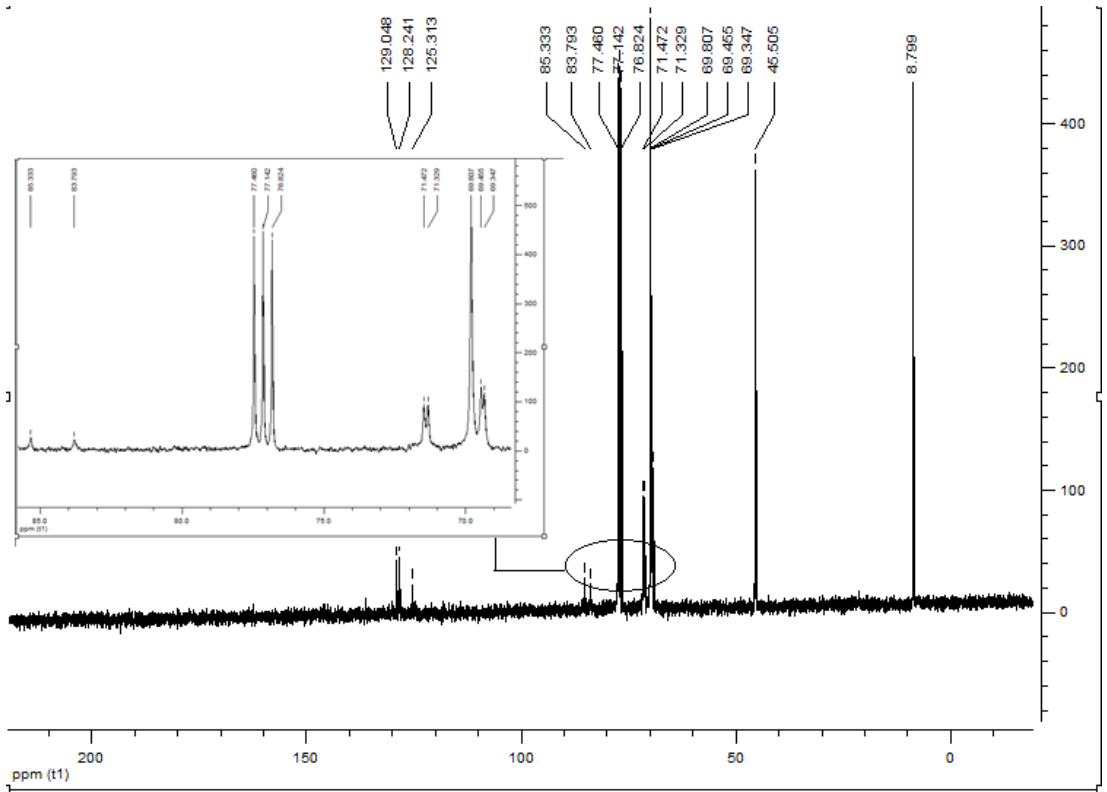
Şekil 6.11: (3) nolu bileşiğin IR Spektrumu



Şekil 6.12: (3) nolu bileşiğin ³¹P-NMR Spektrumu



Şekil 6.13: (3) nolu bileşiğin ¹H-NMR Spektrumu

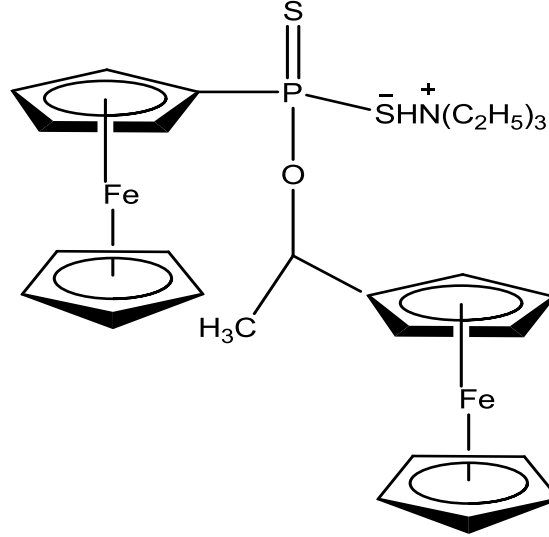


Şekil 6.14: (3) nolu bileşiğin ¹³C-NMR Spektrumu

6.1.4 Trietilamonyum-O-Ferroseniletetil-Ditiyofosfonatın Karakterize Edilmesi

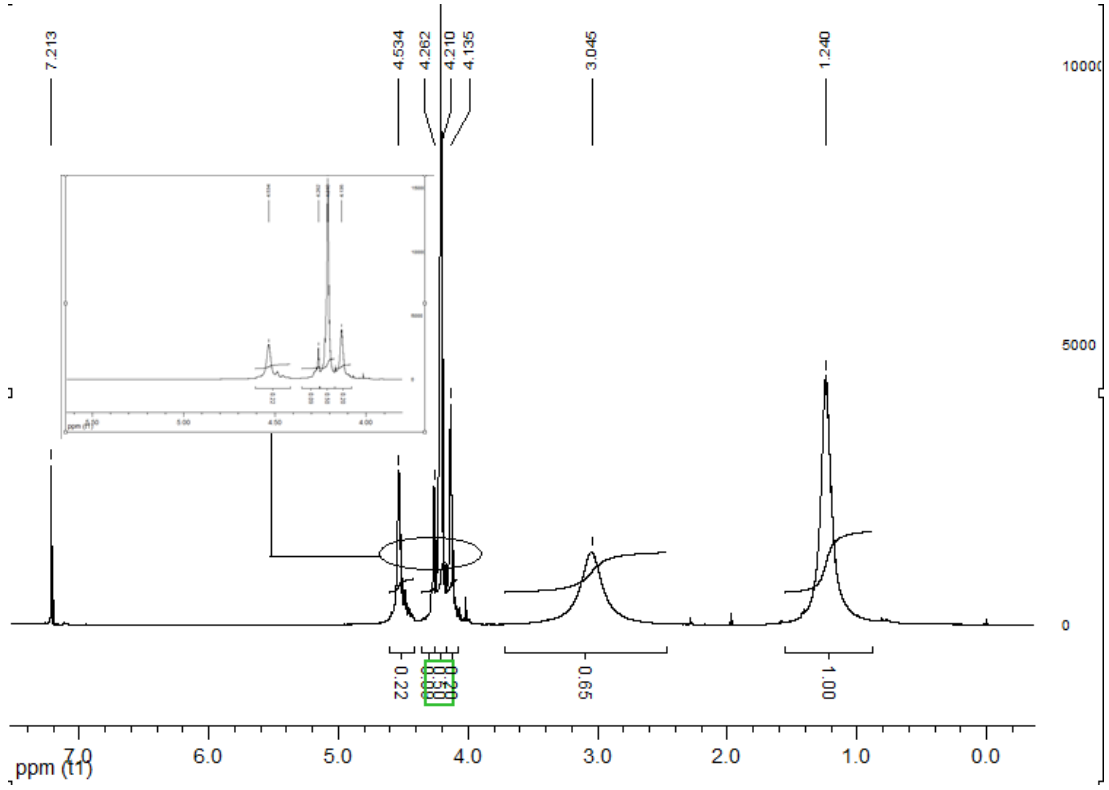
(4)

Bileşğin muhtemel yapısı aşağıdaki gibidir. Bileşğin yapısı element analizi, IR, ^1H -NMR, ^{31}P -NMR spektroskopisi ile aydınlatılmaya çalışıldı.

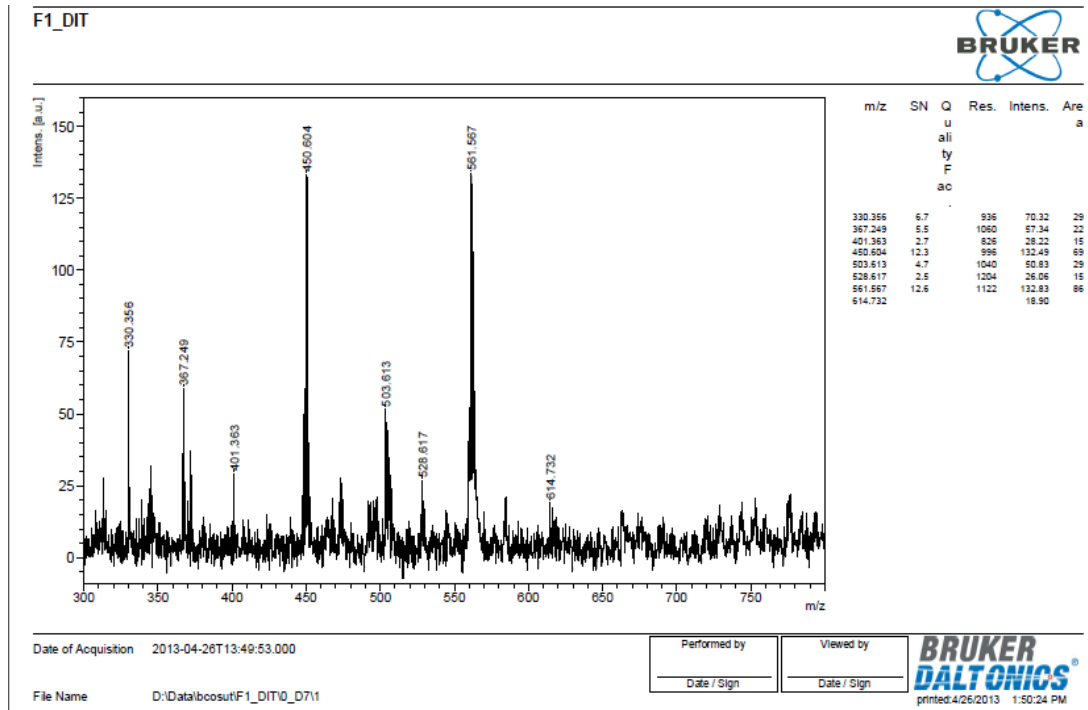


$\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{Fe}_2\text{PS}_2\text{NO}$ Hesaplanan (%)C:55.00, H:6.26, N:2.29, S:10.49 Bulunan (%) C:53.51, H:6.65, N:2.92, S:8.09 **Verim:**0,59g (%54), **E.N:**158°C **IR**(cm^{-1}) : 657.97(ν_{asym} PS₂) ve 509.62(ν_{sym} PS₂) ^{31}P -NMR(CDCl_3): $\delta=68.524$ ^1H -NMR(CDCl_3): $\delta= 1.24(\text{s}, 9\text{H}, -(\text{CH}_3)_3)$, $3.045(6\text{H}, -(\text{CH}_2)_3)$, $4.135(\text{s}, 2\text{H}, -\text{C}_5\text{H}_4)$, $4.210(\text{s}, 5\text{H}, -\text{C}_5\text{H}_5)$, $4.262(\text{q}, 1\text{H}, -\text{CH})$, $4.53(\text{s}, 2\text{H}, -\text{C}_5\text{H}_4)$. ^{13}C -NMR(CDCl_3): $\delta= 8.950, (\text{CH}_3)$ 45.67, (CH_2CH_3) 69.36, (CH_2CH_3) 69.46, (OCH_2) 69.80, (C_5H_5) 71.31, $(\text{C}_5\text{H}_4, \text{CH}-\text{C})$ 71.46. **Kütle:** m/z:611.91, 330.462 $[\text{M}-(\text{Cp}_2\text{FePS}_2\text{H})]^+$.

Bileşğin IR spektrumunda bulunan 657.97(ν_{asym} PS₂) , 547.79(ν_{sym} PS₂) pikler yapıya ait karakteristik piklerdir. Bileşğin ^{31}P -NMR(CDCl_3): $\delta=68.524$ 'de beklendiği gibi tek sinyal vermesi yapıda tek fosfor olduğunu doğrulamaktadır. Bileşğin CDCl_3 'da alınan ^1H -NMR spektrumunda ferrosenil gruplarına ait protonların 4.14-4.53 ppm aralığında gözlenmiştir. 4.26 ve 4.21 ppm de gözlenen sinyaller sübstitüe olmayan ferrosenil grubuna ait protonlara karşılık gelmektedir. Bileşğin CDCl_3 'da alınan ^{13}C -NMR spektrumunda maddenin çözünürlüğünün az olması sebebiyle iyi alınamamıştır. Ancak ferrosenil karbonlarına ait sinyaller 71.46 - 69.36 ppm aralığında gözlenmiştir. Bileşğin kütle spektrumunda molekül iyon piki gözlenmedi. m/z:614.73 değeri yapıda iki demir atomu bulunduğundan dolayı demirin dogal izotoplarından kaynaklanan $[\text{M}]^+$ piki olabilir.



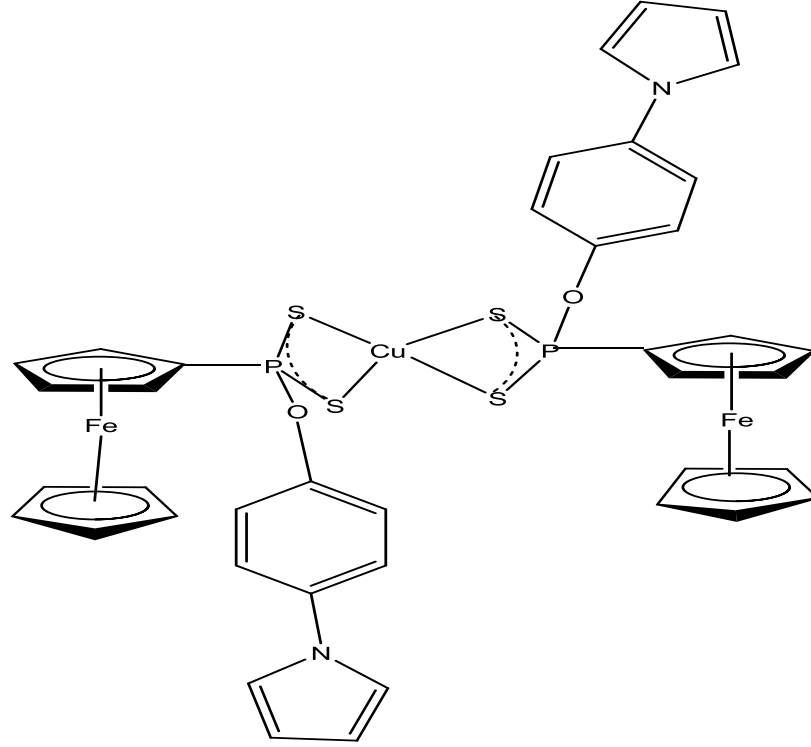
Şekil 6.17: (4) nolu bileşiğin ¹H-NMR Spektru



Şekil 6.18: (4) nolu bileşiğin kütle spektrumu

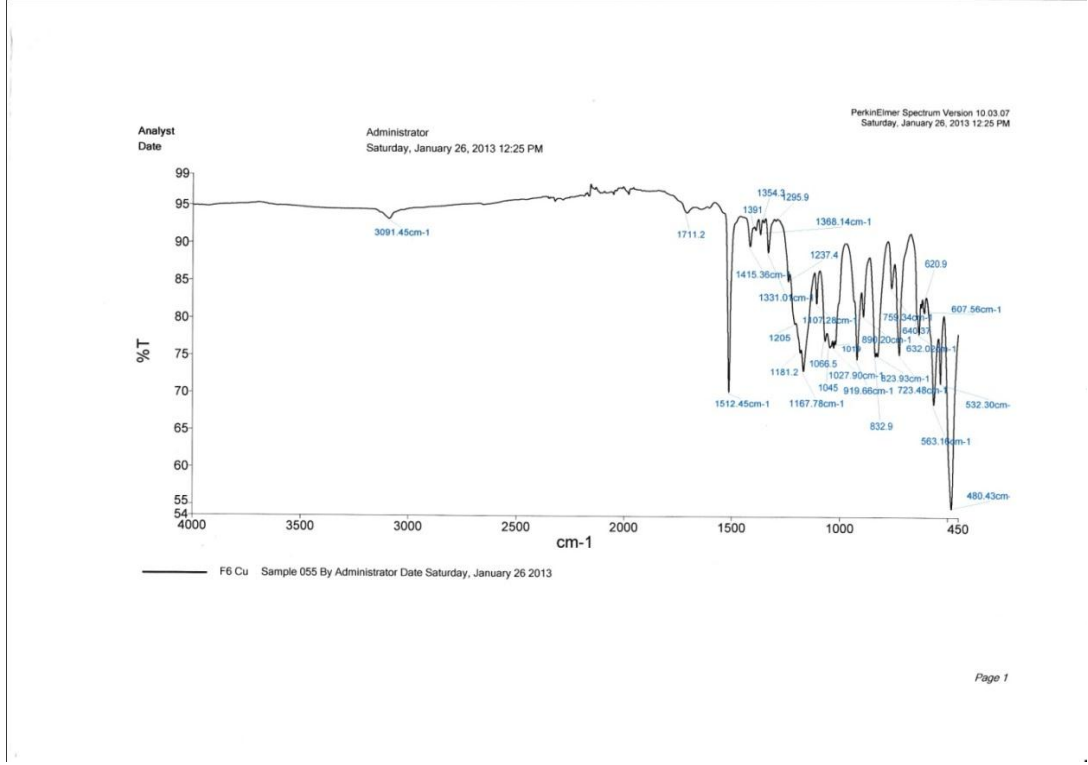
6.1.5 Cu(II)-Bis[O-Fenil-(4-Pirol)-Ferrosenilditiyofosfonat]'ın Karakterize Edilmesi (5)

Bileşğin muhtemel yapısı aşağıdaki gibidir. Bileşğin yapısı element analizi, IR ve kütle spektrumu ile aydınlatılmaya çalışıldı.



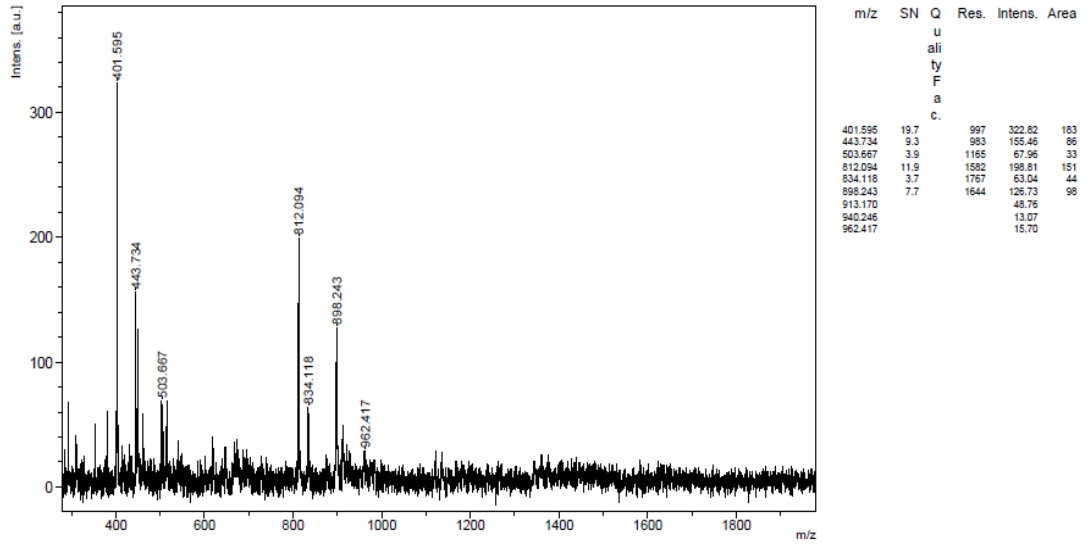
$C_{40}H_{34}Fe_2P_2S_4N_2O_2Cu$ Hesaplanan (%)C:51.10, H:3.64, N:2.30 Bulunan (%) C:49.14, H:4.15, N:4.06 **Verim:**0,077g (%60.34) **E.N:**186-187°C **IR**(cm^{-1}): 640.35(ν_{asym} PS₂) ve 563.16(ν_{sym} PS₂) **Kütle:** m/z:940.532 [M]⁺, 503.602 [M-FcPORS₂]⁺(R:C₆H₄NC₄H₄).

Bileşğin IR spektrumunda bulunan 640.35(ν_{asym} PS₂) , 563.16(ν_{sym} PS₂) değerleri yapıyı desteklemektedir. Bileşğin kütle spektrumunda molekül iyon piki gözlemlendi m/z:940.532[M]⁺.



Şekil 6.19: (5) nolu bileşiğin IR Spektrumu

F6Cu_DHB



Date of Acquisition 2013-08-28T15:58:17.000

File Name D:\Data\bcosut\F6Cu_DHB\0_H2\1

Performed by
Date / Sign

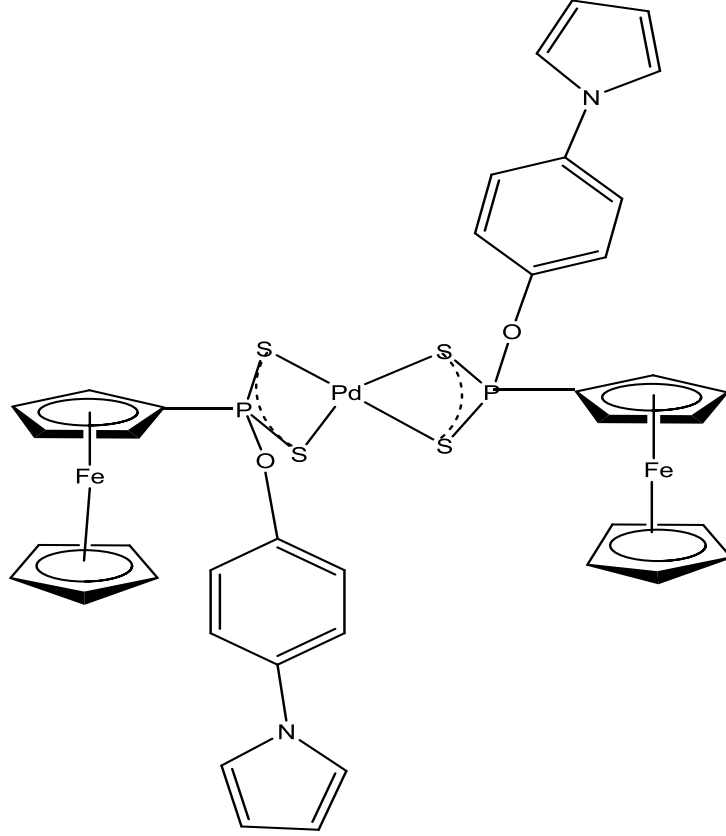
Viewed by
Date / Sign

BRUKER DALTONICS
printed:9/5/2013 9:35:34 AM

Şekil 6.20: (5) nolu bileşiğin kütle spektrumu

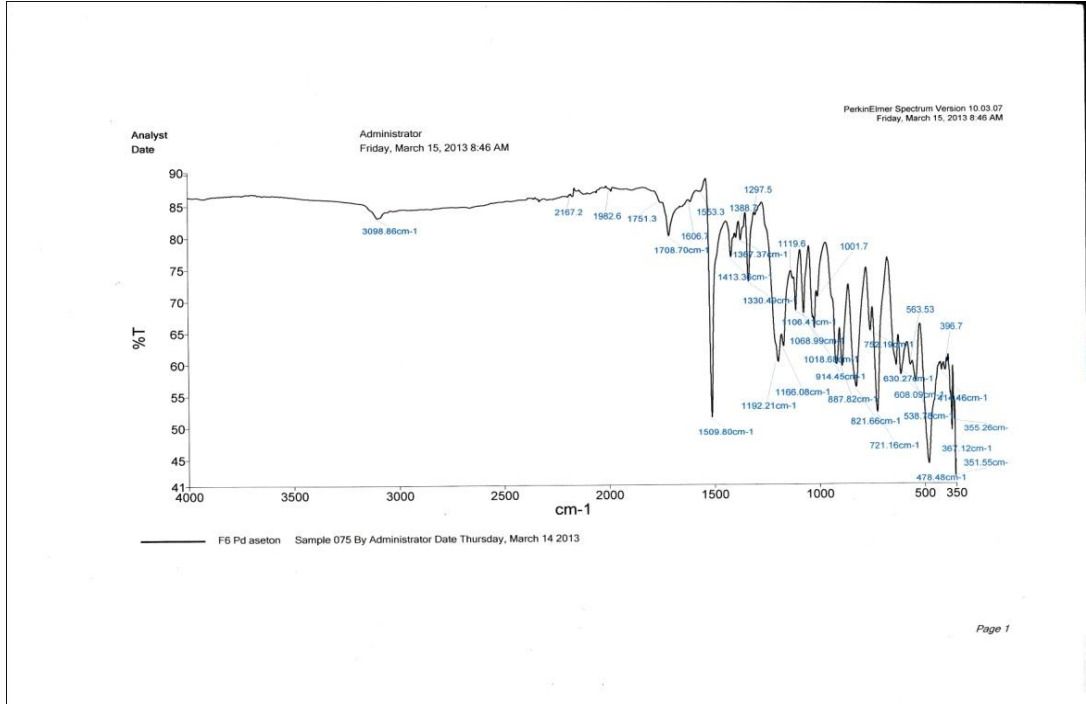
6.1.6 Pd(II)-Bis[O-Fenil-(4-Pirol)-Ferrosenilditiyofosfonat]'ın Karakterize Edilmesi (6)

Bileşğin muhtemel yapısı aşağıdaki gibidir. Bileşğin yapısı element analizi, IR, ¹H-NMR, ³¹P-NMR ve kütle spektroskopisi ile aydınlatılmaya çalışıldı

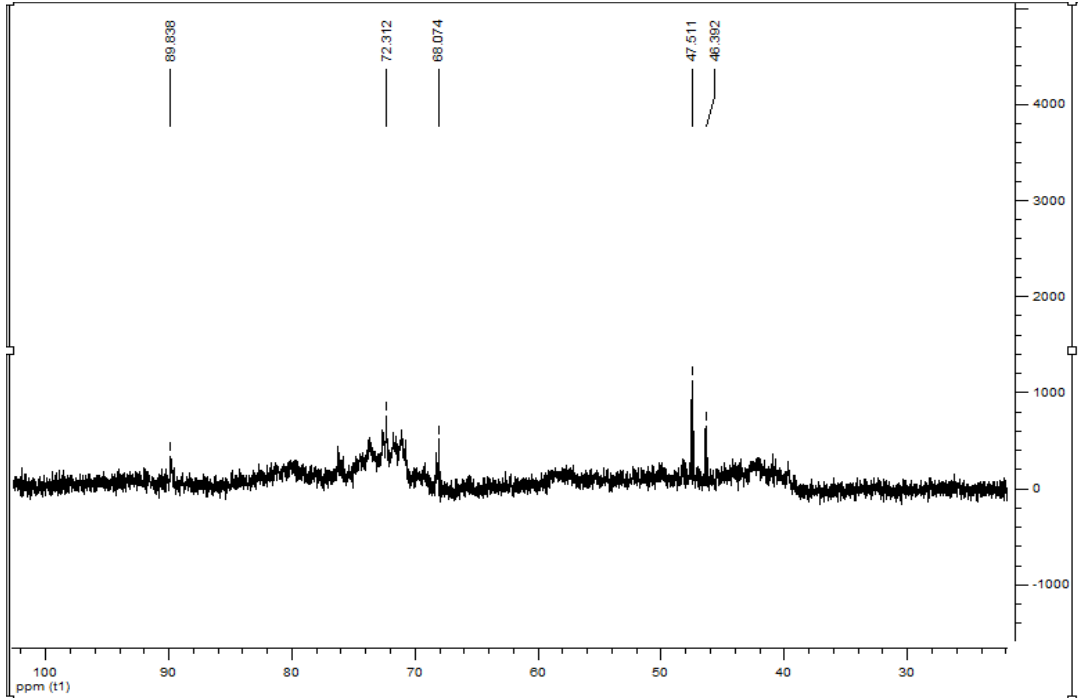


$C_{40}H_{34}Fe_2P_2S_4N_2O_2Pd$ Hesaplanan (%)C:48.87, H:3.48, N:2.84 Bulunan (%) C:49.01, H:4.02, N:2.54 Verim:0,059g (%6413) E.N:224°C IR(cm^{-1}) : 630.27 (ν_{asym} PS₂) ve 538.78 (ν_{sym} PS₂) ³¹P-NMR (CDCl₃)(cis, trans izomer): δ =68.074 ve 72.312 ppm. Kütle: m/z:703.03[M-(FcPS₂)]⁺, 647.30 [M-(FcPS₂Fe)]⁺,

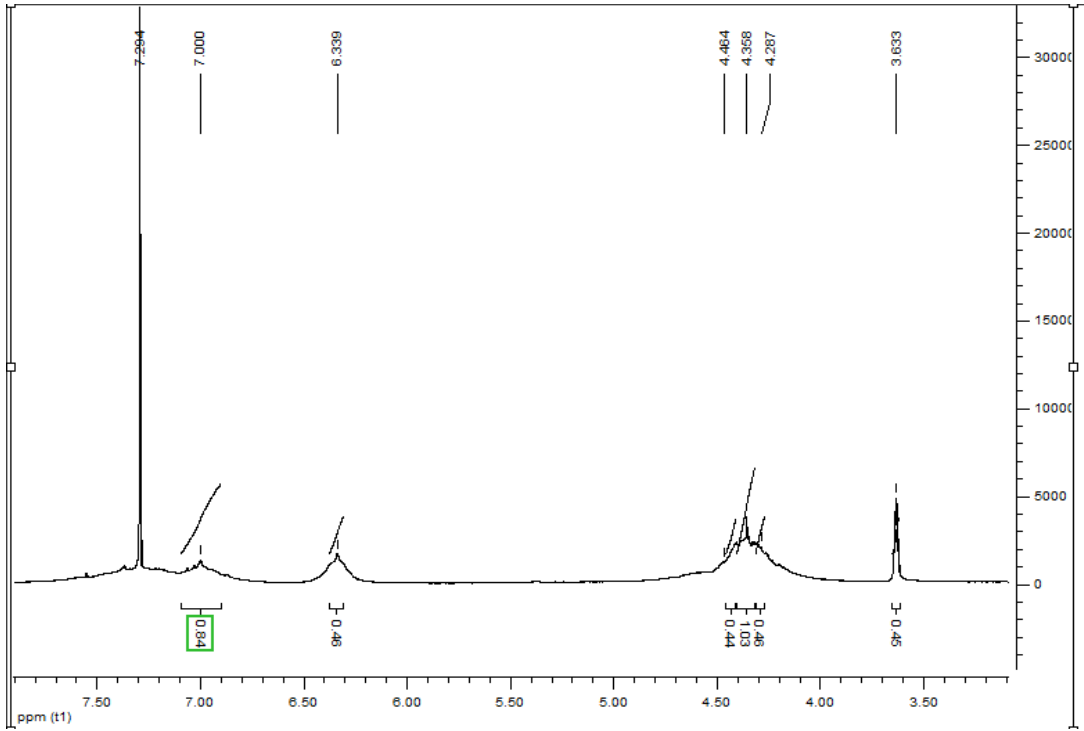
Bileşğin IR spektrumunda 630.27(ν_{asym} PS₂), 538.78(ν_{sym} PS₂) gözlenen pikler yapı için karakteristiktir. Bileşğin CDCl₃'da alınan ³¹P-NMR spektrumu çözünürlük problemlerinden dolayı iyi değildir. Bileşğin CDCl₃'da alınan ¹H-NMR spektrumu çözünürlük problemlerinden dolayı iyi sonuçlar vermemiştir. Bileşğin kütle spektrumunda molekül iyon piki gözlenmedi.



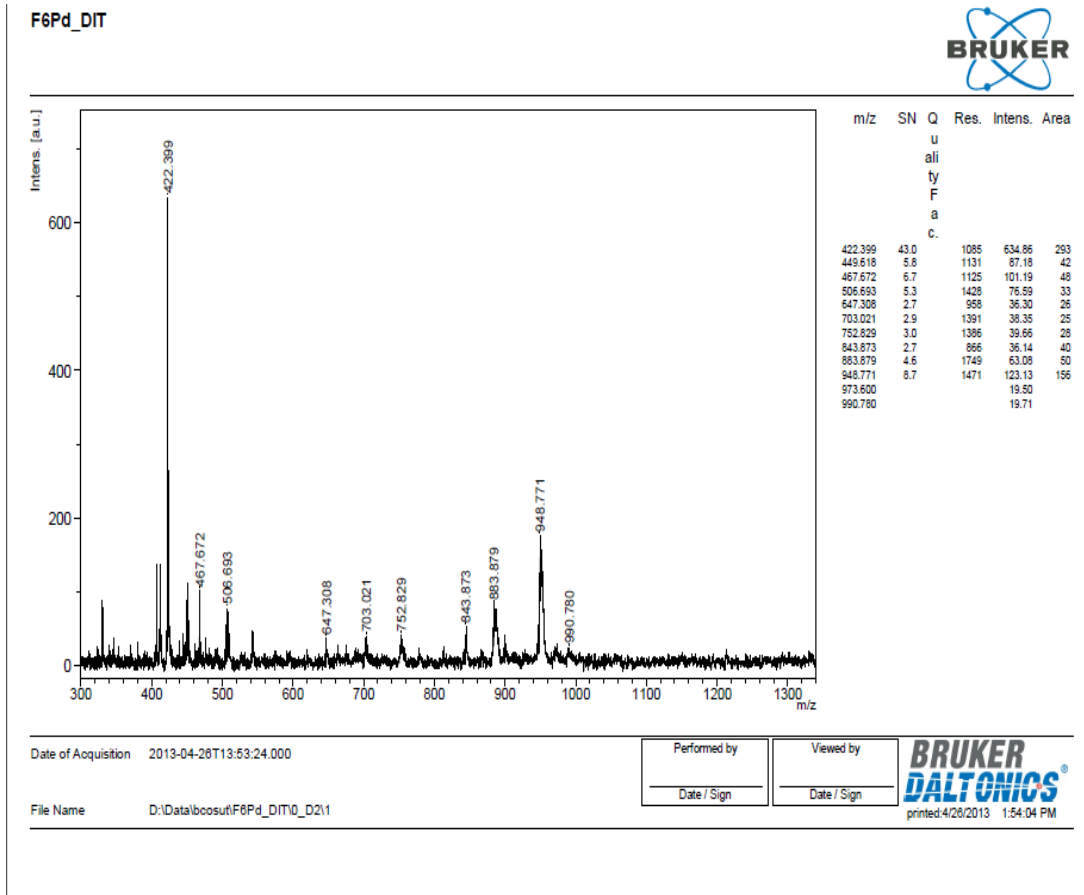
Şekil 6.21: (6) nolu bileşiğin IR Spektrumu



Şekil 6.22: (6) nolu bileşiğin ^{31}P -NMR Spektrumu



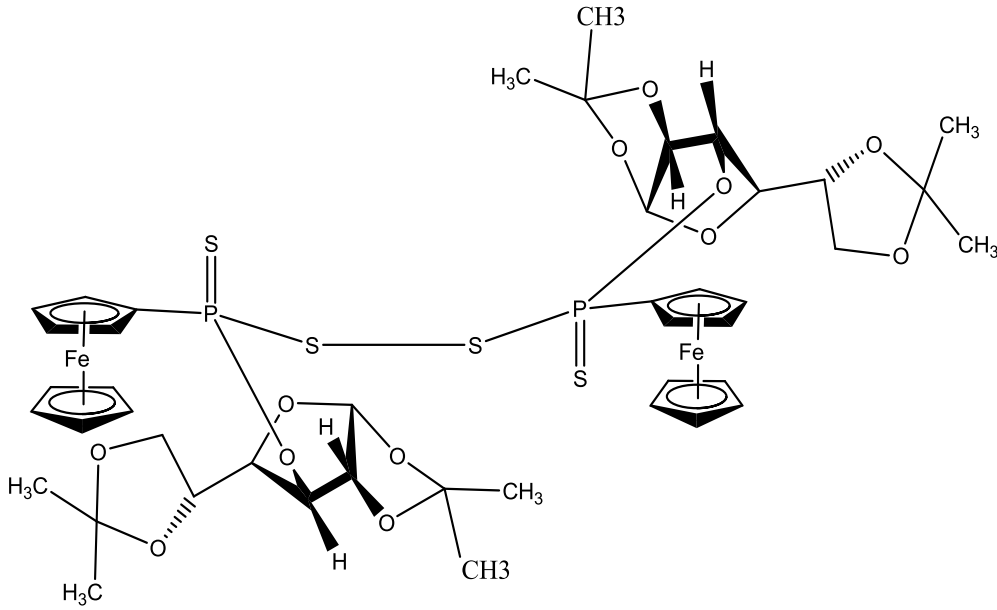
Şekil 6.23: (6) nolu bileşiğin ¹H-NMR Spektrumu



Şekil 6.24: (6) nolu bileşiğin kütle spektrum

6.1.7 Diaseton-D-Glukoz S-S Köprülü Ferrosenilditiyofosfonatın Karakterize Edilmesi (7)

Bileşiğin muhtemel yapısı element analizi, IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{31}\text{P-NMR}$, kütle spektroskopisi ve optikçe çevirme açısı ile desteklenmiştir.



$\text{C}_{44}\text{H}_{56}\text{Fe}_2\text{P}_2\text{S}_4\text{O}_{12}$ Hesaplanan (%)C:48.98, H:5.23, S:11.88 Bulunan (%)C:48.93, H:5.105, S:11.92 **Verim:**0,062g (%62) **E.N:**197°C **IR**(cm^{-1}):657.59($\nu_{\text{asym PS}_2}$) ve 539.31($\nu_{\text{sym PS}_2}$) **$^{31}\text{P-NMR}$** (CDCl_3): $\delta=96.005$ **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3): $\delta= 5.99-5.98(\text{d}, 2\text{H}, (-\text{O}-\text{CH}-\text{O})_2)$, 4.61(d, 2H, $(\text{O}-\text{CH}-)_2$ $^3\text{J}_{\text{H-H}}=2.37$ Hz , $^3\text{J}_{\text{P,H}}=14,13$ Hz), 4.58-4.5(d, 4H, $(\text{O}-\text{CH}_2)_2$ $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 3.60$ Hz), 4.44-4.43 (t, 2H, $(\text{O}-\text{CH}-)_2$, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 2.27$ Hz), 4.42 (s, 2H, $(\text{O}-\text{CH})_2$), 4.37-4.35(d, 4H, $(-\text{C}_5\text{H}_4)_2$ $^1\text{J}_{\text{H-H}} = 9.15$ Hz), 4.33 (s, 10H, $(-\text{C}_5\text{H}_5)_2$), 4.32-4.22 (d, 4H, $(-\text{C}_5\text{H}_4)_2$), 3.83-3.80(q, 2H, $(\text{CH}-\text{O}-)_2$ - $^3\text{J}_{\text{H-H}}=6.12$, Hz $^3\text{J}_{\text{H-H}}=11.73$ Hz), 2.80(s, 12H, $(-\text{CH}_3)_4$), 1.50(s, 6H, $(-\text{CH}_3)_2$), 1.32(s, 6H, $(-\text{CH}_3)_2$), **Kütle:** m/z:1079.479 $[\text{M}]^+$, $[\alpha]_{589}^{25} = -3.488$ (c = 0.043 g/100 mL CHCl_3)

Bileşğin çevirme açısı aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır:

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

a: Okunan çevirme açısı

L: Tüpün uzunluğu (dm)

C: g/100 mL

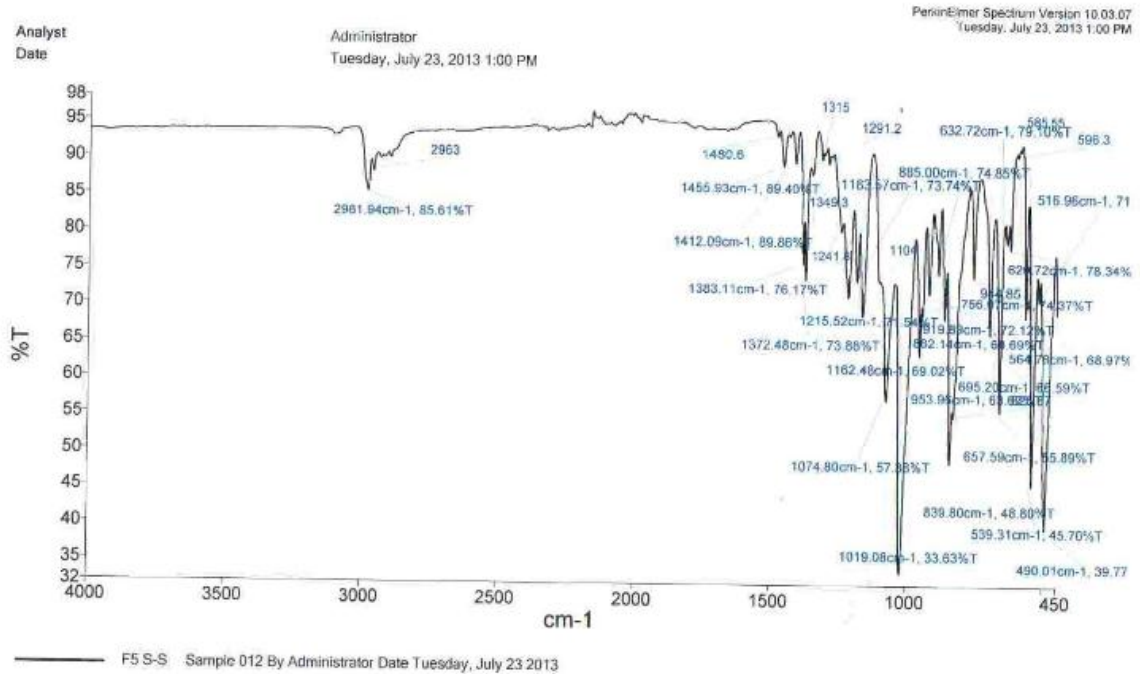
a: -0.15

L: 1 dm

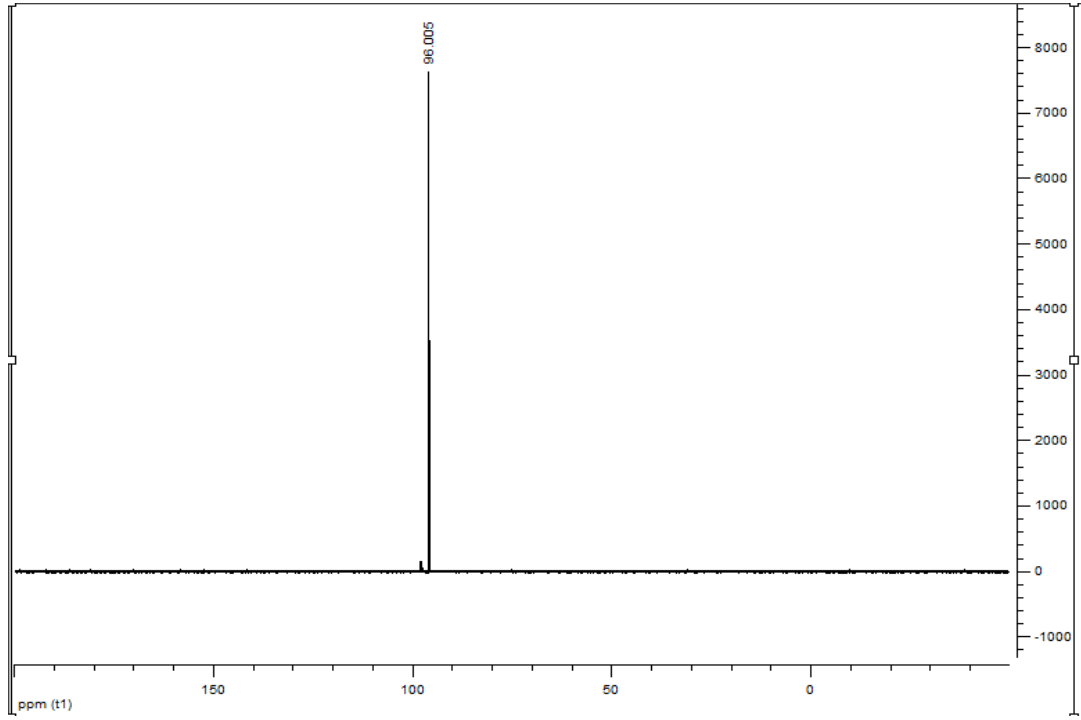
C: = 0.043 g/100 mL

$$[\alpha]_{589}^{25} = -0.15/1\text{dm} \times 0.043, [\alpha]_{589}^{25} = -3.488^{\circ} \text{ (c= 0.043 g/100 mL CHCl}_3\text{)}$$

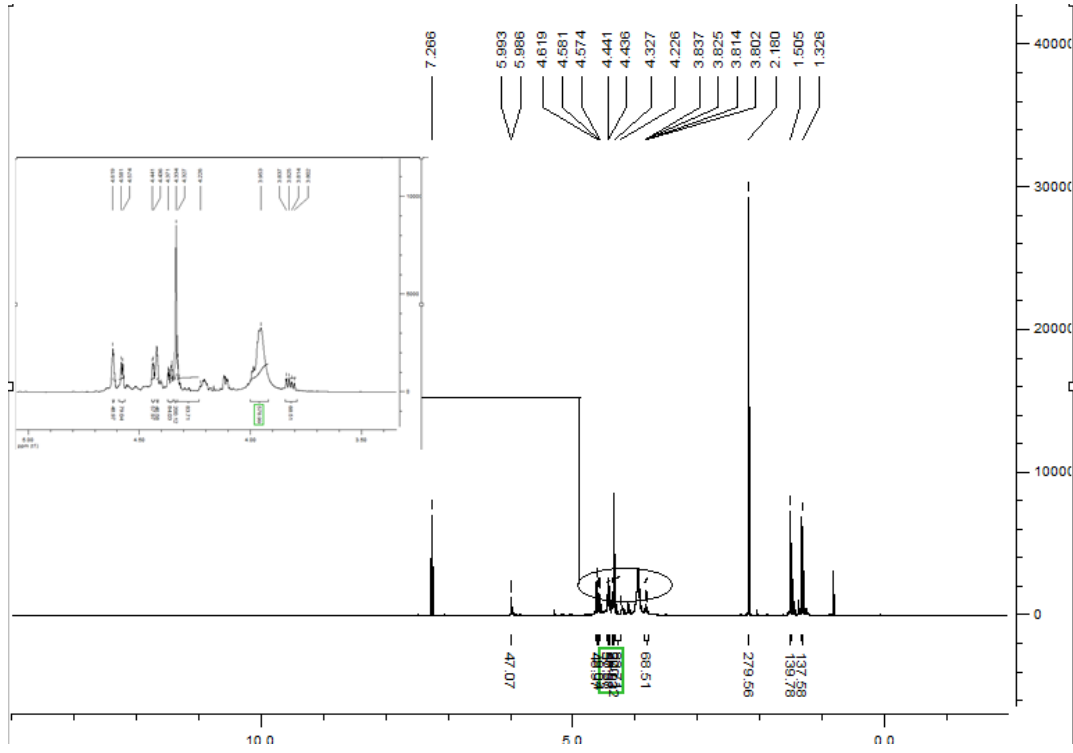
Bileşğin IR spektrumunda 657.59($\nu_{\text{asym PS}_2}$) ve 539.31($\nu_{\text{sym PS}_2}$) gözlenen pikler yapı için karakteristiktir. Bileşğin $^{31}\text{P-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta=96.005'$ de beklendiği gibi tek sinyal vermesi yapıda kimyasal çevresi aynı tek fosfor olduğunu doğrulamaktadır. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda ferrosenil gruplarına ait protonların 4.37-4.22 ppm aralığında gözlenmiştir. 4.33 ppm de gözlenen sinyaller sübstüte olmayan ferrosenil grubuna ait protonlara karşılık gelmektedir. Bileşğin kütle spektrumunda molekül iyon piki gözlendi $m/z:1079.190 [\text{M}]^+$. Optik çevirme açısı değeri ($[\alpha]_{589}^{25} = -3.488$ (c=0.043 g/100 mL CHCl_3) yapının optikçe aktiflik gösterdiğini belirtir.



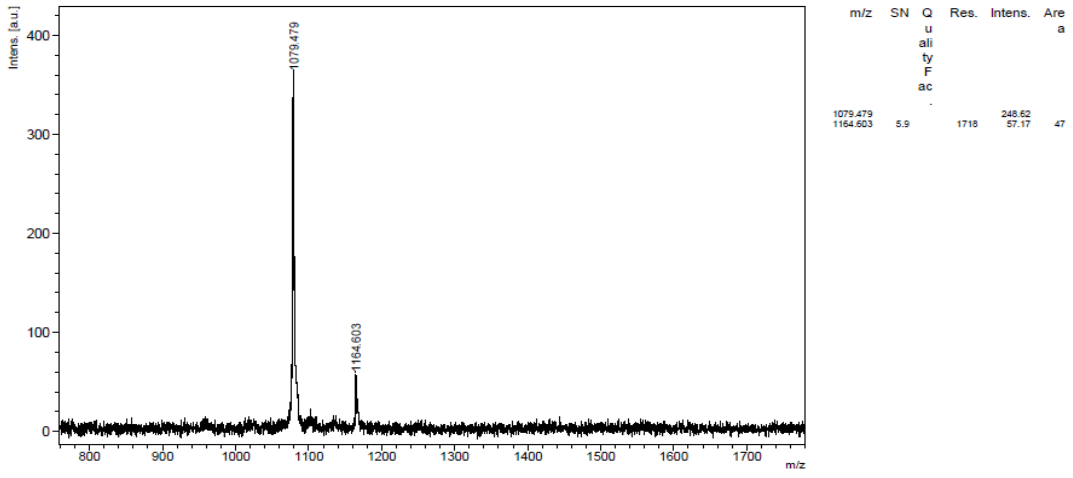
6.25: (7) nolu bileşğin IR Spektrumu



Şekil 6.26: (7) nolu bileşiğin ^{31}P -NMR Spektrumu



Şekil 6.27: (7) nolu bileşiğin ^1H -NMR Spektrumu



Date of Acquisition 2013-08-28T15:59:51.000

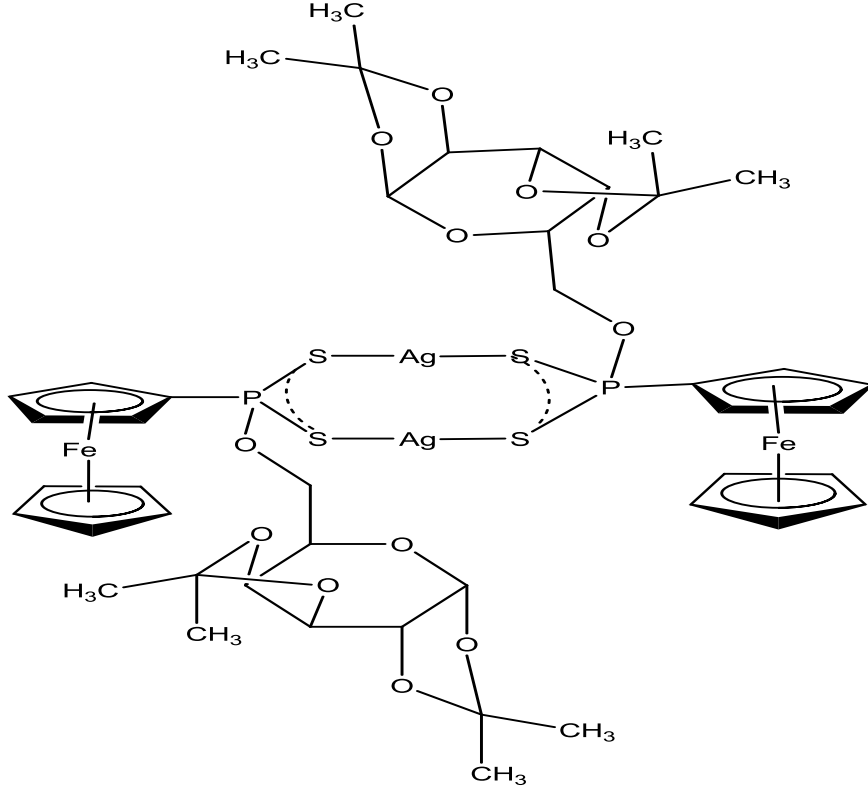
Performed by
Date / SignViewed by
Date / Sign
printed: 8/28/2013 4:00:40 PM

File Name D:\Data\boosut\F5S-S_DHB\0_C711

Şekil 6.28: (7) nolu bileşiğin kütle spektrumu

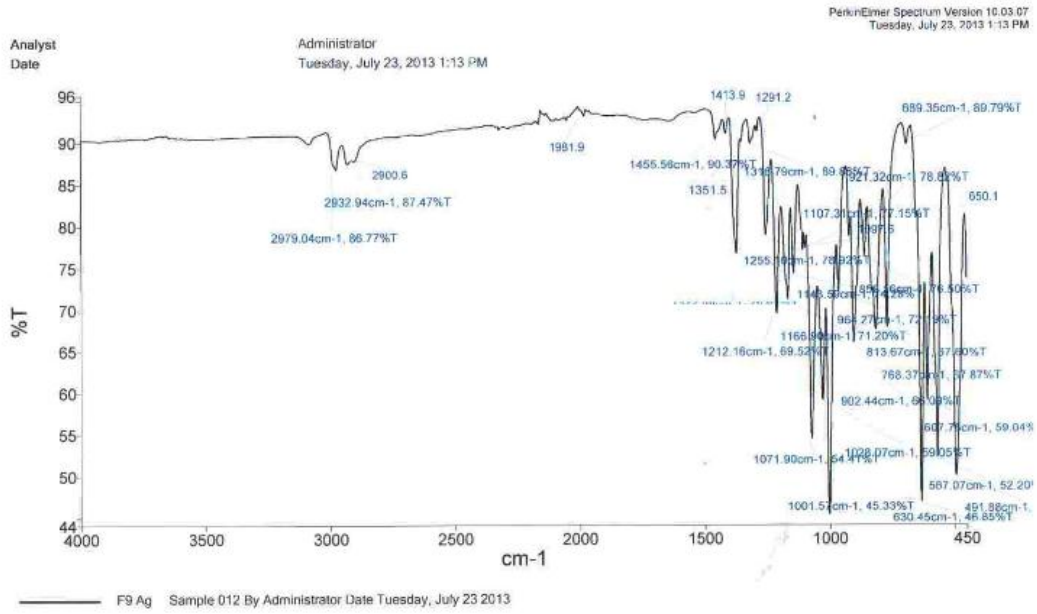
6.1.8 Dinükleer Ag(I) Di-O-İzopropiliden-D-Galaktopiranoz Ferrosenilditiyofosfonat Kompleksinin Karakterize Edilmesi (8)

Bileşiğin muhtemel yapısı aşağıdaki gibidir. Bileşiğin yapısı IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{31}\text{P-NMR}$, element analizi, kütle spektroskopisi ile aydınlatılmaya çalışıldı

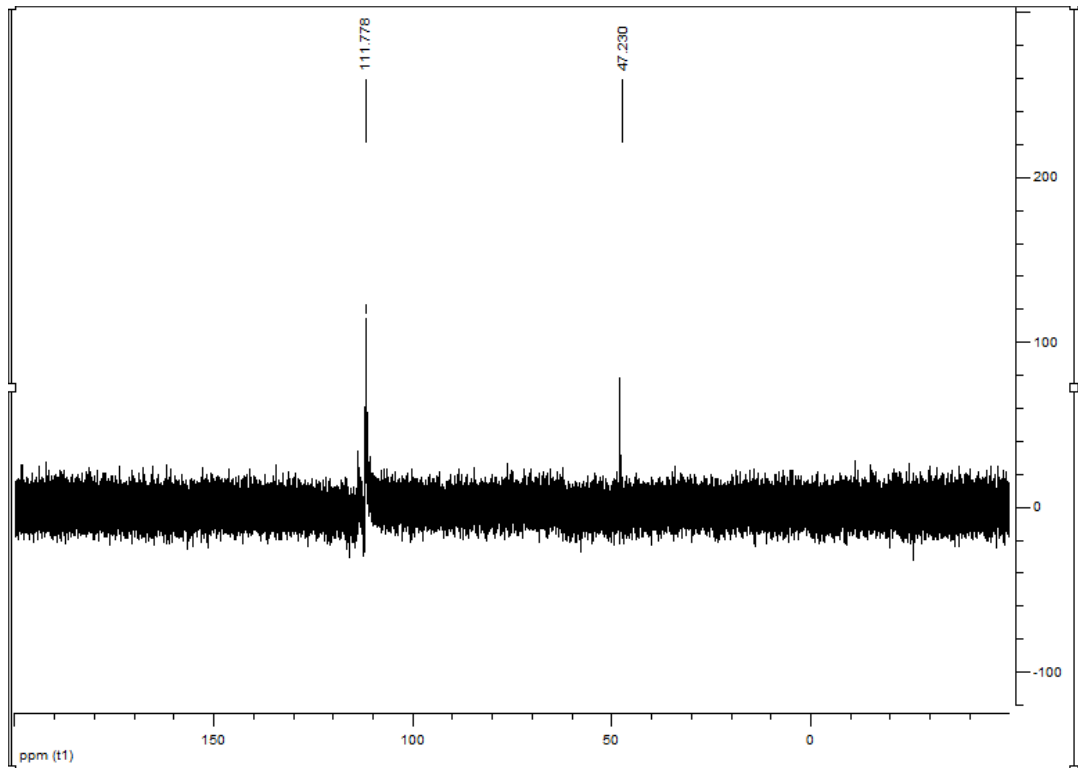


$\text{C}_{44}\text{H}_{56}\text{Fe}_2\text{P}_2\text{S}_4\text{O}_{12}\text{Ag}_2$ Hesaplanan (%)C:40.81, H:4.36, S:9.90 Bulunan (%)C:41.30, H:4.43, S:8.64 **Verim:**0,117g (%70) **E.N:**205°C **IR**(cm^{-1}) : 630.45($\nu_{\text{asym PS}_2}$) ve 567.07($\nu_{\text{sym PS}_2}$) **$^{31}\text{P-NMR}$** (CDCl_3): $\delta=111.778$ ve 47.230 ppm. **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3): $\delta=7.193$ -7.192(d, 2H, (O-CH-O) $_2$ $^{-3}J_{\text{H-H}}=0.66$), 4.59-4.40(t, 8H, (O-CH) $_8$ $^{-3}J_{\text{H-H}}=25.05$), 4.31(s, 4H, $-\text{C}_5\text{H}_4$) $_2$), 4.28-4.26(d, 10H, $-\text{C}_5\text{H}_5$) $_2$), 4.24(s, 4H, $-\text{C}_5\text{H}_4$) $_2$), 4.059-4.045(d, 4H, (OCH $_2$) $_2$ $^{-1}J_{\text{H-H}}=7.12$ Hz, $^3J_{\text{P,H}}=14.22$ Hz), 1.59(s, 12H (CH $_3$) $_4$), 1.48(s, 3H (CH $_3$)), 1.37(s, 3H (CH $_3$)), 1.23(s, 3H (CH $_3$)), 1.18(s, 3H (CH $_3$)). **Kütle:** m/z:1295.190 [M] $^+$,

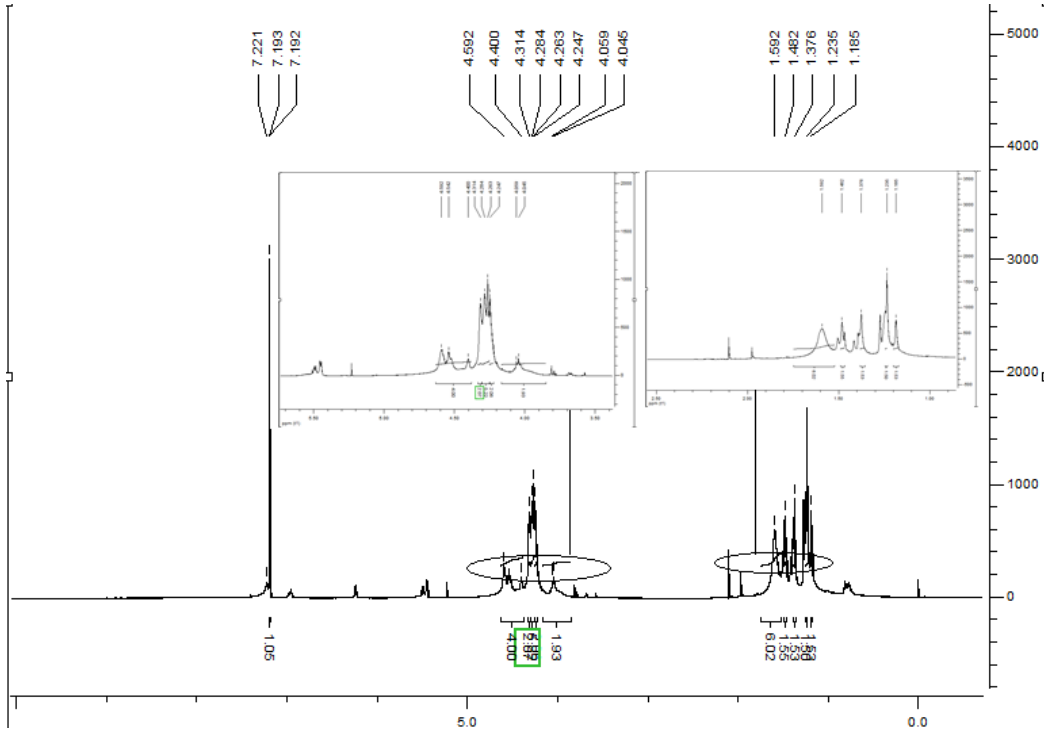
Bileşiğin IR spektrumunda 630.45($\nu_{\text{asym PS}_2}$) ve 567.07($\nu_{\text{sym PS}_2}$) gözlenen pikler yapı için karakteristiktir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda ferrosenil gruplarına ait protonların 4.3-4.24 ppm aralığında gözlenmiştir. 4.28 ppm de gözlenen sinyaller sübstüte olmayan ferrosenil grubuna ait protonlara karşılık gelmektedir. Bileşiğin kütle spektrumunda molekül iyon piki gözlendi m/z :1295.190 [M] $^+$.



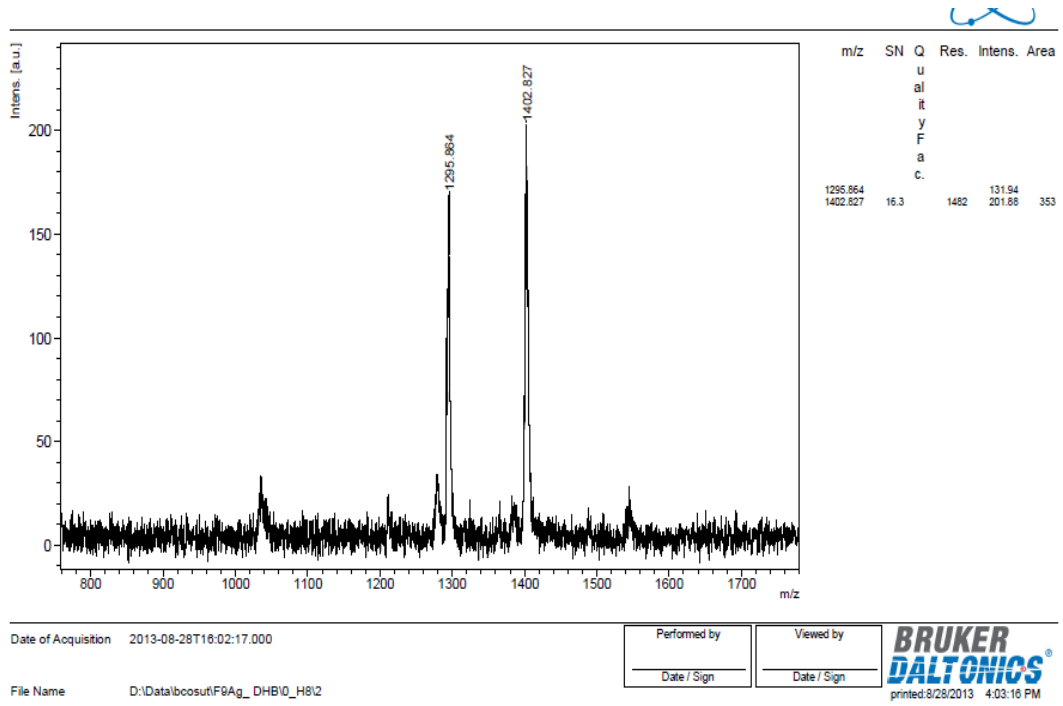
6.29: (8) nolu bileşğin IR Spektrumu



Şekil 6.30: (8) nolu bileşğin ³¹P-NMR Spektrumu



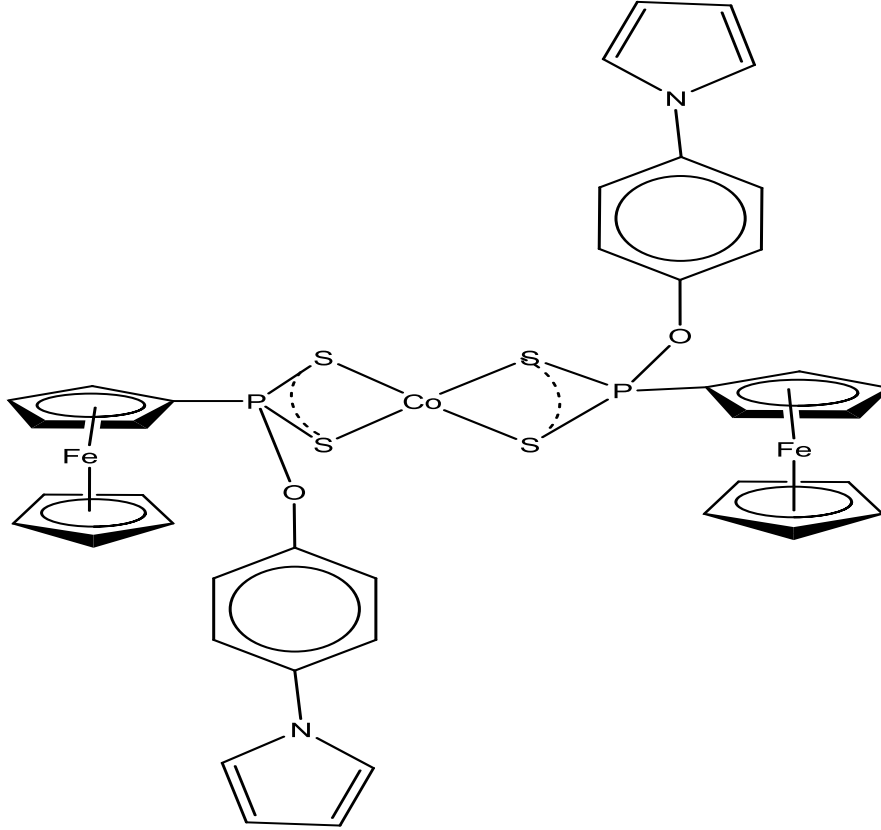
Şekil 6.31: (8) nolu bileşiğin ¹H-NMR Spektrumu



Şekil 6.32: (8) nolu bileşiğin kütle spektrumu

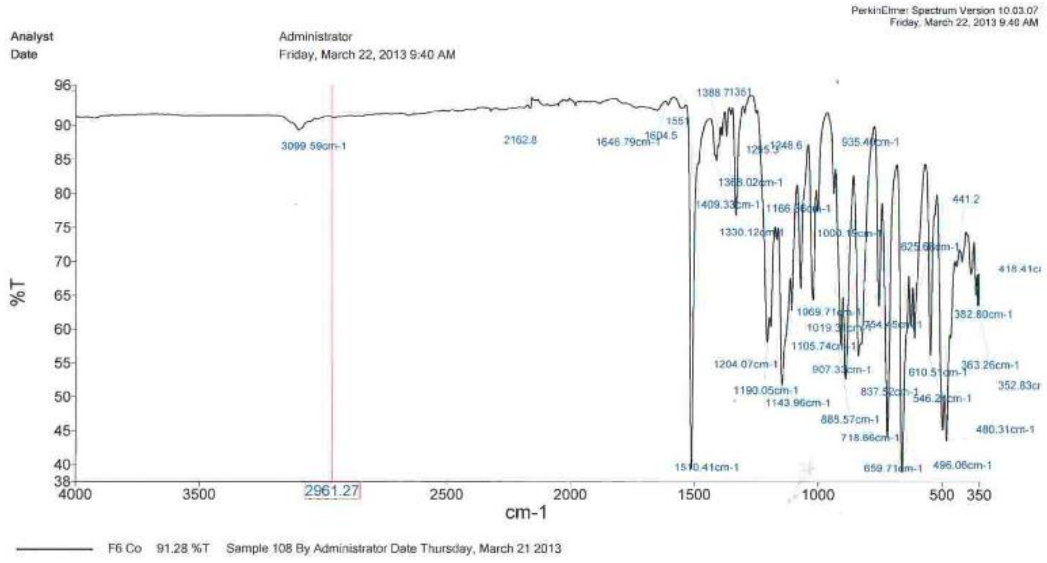
6.1.9 Co(II)-Bis[O-Fenil-(4-Pirol)-Ferrosenilditiyofosfonat]'ın Karakterize Edilmesi (9)

Bileşğin muhtemel yapısı aşağıdaki gibidir. Bileşğin yapısı element analizi, IR, kütle spektroskopisi ile aydınlatılmaya çalışıldı



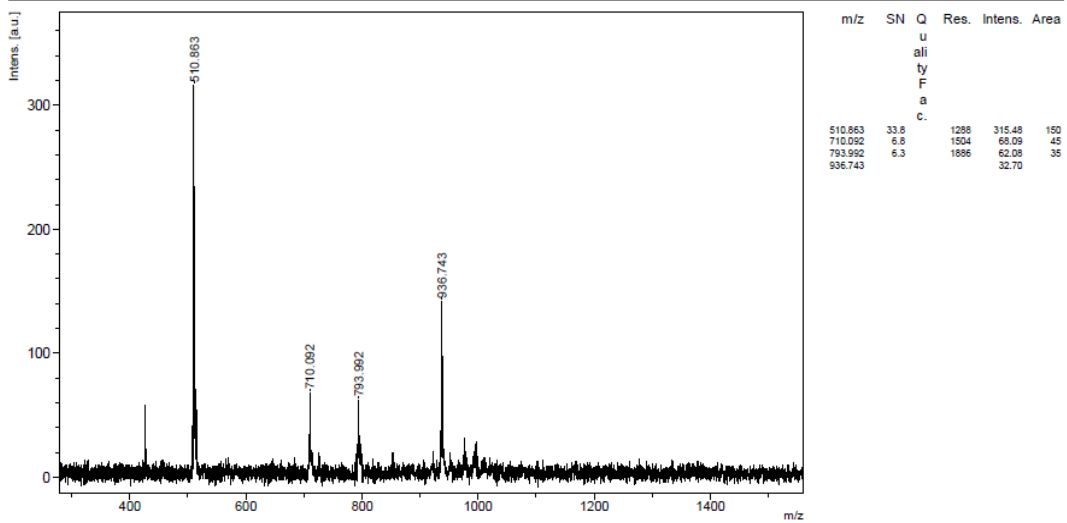
$C_{40}H_{34}Fe_2P_2S_4N_2O_2Co$ Hesaplanan (%)C:51.32, H:3.66, N:2.99 Bulunan (%)C:52.68, H:4.10, N:2.97 **Verim:**0,073g (%68.86) **E.N:**213°C **IR(cm^{-1}):**659.71(ν_{asym} PS₂) ve 546.24(ν_{sym} PS₂), **Kütle:** m/z:935.986 [M]⁺, 936.743[M+1]⁺ iyon piki gözlemlendi.

Bileşğin IR spektrumunda 659.71(ν_{asym} PS₂) ve 546.24(ν_{sym} PS₂) gözlenen pikler yapı için karakteristiktir. Bileşğin kütle spektrumunda molekül iyon piki gözlenmedi. 936.743[M+1]⁺ iyon piki gözlemlendi.



6.33: (9) nolu bileşigin IR Spektrumu

F6Co_DHB



Date of Acquisition 2013-08-28T16:05:45.000

Performed by

Viewed by

Date / Sign

Date / Sign

BRUKER
DALTONICS®
printed:8/28/2013 4:06:14 PM

File Name D:\Data\bcosuf\F6Co_DHB\0_E0\3

Şekil 6.34: (9) nolu bileşigin kütle spektrumu

7. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, $^{31}\text{P-NMR}$, element analizi, kütle spektroskopileri kullanılarak karakterize edilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin optikçe aktiflikleri polarimetri cihazı kullanılarak ölçülmüştür.

Örnek:

1 nolu bileşiğin IR spektrumunda 656.63 cm^{-1} ve 587.37 cm^{-1} gözlenen pikler yapıya ait karakteristik sırasıyla $\nu_{\text{asym}}(\text{PS}_2)$ ve $\nu_{\text{sym}}(\text{PS}_2)$ titreşim bantlarına karşılık gelmektedir. 1014.39 cm^{-1} dalgasında gözlenen pik $\nu(\text{P-O-C})$ bandına karşılık gelmektedir.

Diğer bileşiklerin infrared spektrometresi spektrumlarında karakteristik asimetric gerilme titreşimlerinin $\nu_{\text{asym}}(\text{PS}_2)$ $630.27\text{-}679.63\text{ cm}^{-1}$ aralığında olduğu ve simetrik gerilme titreşimlerinin $\nu_{\text{sym}}(\text{PS}_2)$ ise $506.25\text{-}587.2$ aralığında olduğu gözlenmiştir.

Bu değerler, Foreman ve arkadaşlarının sentezlemiş olduğu kapalı formülü $[(\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{Fe})_2\text{P}_2\text{S}_4]$ olan bileşiğin IR spektrumunda asimetric $\nu_{\text{asym}}(\text{PS}_2)$ 680 cm^{-1} , simetrik $\nu_{\text{sym}}(\text{PS}_2)$ 469 cm^{-1} , $[(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{Fe})_2\text{P}_2\text{S}_4]$ bileşiği için asimetric $\nu_{\text{asym}}(\text{PS}_2)$ 670 cm^{-1} , simetrik $\nu_{\text{sym}}(\text{PS}_2)$ 552 cm^{-1} karakteristik değerleri ile uyumaktadır (Foreman vd. 1996). Bileşiklere ait karakteristik $\nu_{\text{asym}}(\text{PS}_2)$ ve $\nu_{\text{sym}}(\text{PS}_2)$ bantları tablo 7.1 'de verilmiştir. Metal tiyofosfonat komplekslerine ait IR spektrumlarında M-S gerilme titreşiminin genellikle $200\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmesi beklenir (Wasson vd. 1973). Bu çalışmada kullandığımız IR cihazının 400 cm^{-1} 'den daha düşük titreşimleri okuyamaması sebebiyle bu kısım hakkında çok fazla detay mevcut değildir.

Tablo 7.1: Bileşiklerin IR Spektrumlarında Gözlenen Karakteristik Titreşim Bantları

Bileşiğin Kodu	$\nu_{\text{asym}} \text{PS}_2$	$\nu_{\text{asym}} \text{PS}_2$
(1)	656.63	587.37
(2)	651.35	548.65
(3)	679.63	547.37
(4)	657.97	547.79
(5)	640.35	563.16
(6)	630.27	538.78
(7)	657.59	539.31
(8)	630.45	567.07
(9)	659.71	546.24

Bileşiklerin ^{31}P -NMR sonuçları incelendiğinde, bileşiklerin 67.98-111.778 ppm aralığında sinyal verdiği gözlenmektedir. (1), (2), (3), (4), (7), (8) nolu bileşiklerin sırasıyla, 110.602, 67.98, 68.80, 68.524, 96.005, 111.778 ppm değerlerinde tek sinyal gözlenmesi yapıda elektronik çevre bakımından bir P atomu olduğunu göstermektedir. Ewald ve arkadaşlarının sentezlemiş oldukları benzer yapılara ait $[4\text{-C}_8\text{H}_4\text{OMe}(\text{OCH}_2\text{SiMe}_3)\text{PSSNH}_4]$ formülüne sahip bileşik ^{31}P -NMR=110ppm'de tek sinyal vermiş olup, bu değer sentezlenen (1), (8) nolu bileşikler ile uyum göstermektedir (Ewald vd. 2000). Benzer şekilde Pieterse'in sentezlemiş olduğu $[\text{S}_4(\text{Fc})_2\text{P}_2(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)\text{P}_2(\text{Fc})_2\text{S}_4](\text{NH}_4)_4$ formülüne sahip bileşiğin ^{31}P -NMR =96.200 ppm'de tek sinyal vermiş olup, sentezlenen (7) nolu bileşik ile uyum göstermektedir (Pieterse 2009). Aydemir'in sentezlemiş olduğu $[\text{C}_7\text{H}_7\text{O}(\text{NHC}_{13}\text{H}_{11}\text{O})\text{PSSH}]$ formülüne sahip bileşiğin ^{31}P -NMR=66.74 ppm'de tek sinyal vermiş olup bu değer sentezlenen (2), (3), (4) nolu bileşikler ile uyum göstermektedir (Aydemir 2011). Sentezlenen Paladyum(II) kompleksi (6) ise çözünürlüğün az olmasından dolayı istenen pikler çok net gözlenmemiştir.

Tablo 7.2: Bileşiklerin ³¹P-NMR Kimyasal Kayma Değerleri

Bileşiğin Kodu	³¹ P-NMR
(1)	110.602
(2)	67.986
(3)	68.806
(4)	68.524
(6)	Çözünürlük sebebiyle iyi değildir.
(7)	96.005
(8)	111.778

Bileşiklerin ¹H-NMR sonuçlarına incelendiğinde, yapılarında fosfora bağlı olan siklopentadienil grubundaki protonlara ait sinyallerinin (2H, -C₅H₄) [(4.25-4.62)] [(1),(2),(3),(4),(7).(8) nolu bileşikler], (5H, -C₅H₅) [(4.21-4.35)] [(1),(2),(3),(4),(7).(8) nolu bileşikler], (2H, -C₅H₄) [(4.19-4.26)], [(1),(2),(3),(4),(7).(8) nolu bileşikler], aralıklarında gözlenmiştir (Tablo 7.3). Wang ve arkadaşlarının sentezlemiş oldukları benzer yapıya sahip cis-[Ru{Fc(OH)PS₂}₂(PPh₃)₂] 3CH₂Cl₂ bileşiğinin ¹H-NMR’ da karakteristik siklopentadienil grubundaki protonlara ait sinyallerini 4.26 (10H-C₅H₅), 4.38 (8H -C₅H₄) ‘de belirtmiş olup bu değerler sentezlenen bileşikler ile uyum göstermektedir (Wang 2010). Aynı şekilde Buergler ve arkadaşları Fc(P)(Ph)(CF₃)C₂H₅PCy₂ formülüne sahip bileşiğin ¹H-NMR’ da karakteristik siklopentadienil grubundaki protonlara ait sinyallerini 4.24 (5H-C₅H₅), 4.41-4.48 (2H-C₅H₄), 4.56 (1H-C₅H₄) ‘de belirtmiş olup bu değerler sentezlenen bileşikler ile uyum göstermektedir (Buergler 2012).

Tablo 7.3: Bileşiklerin ¹H-NMR Kimyasal Kayma Değerleri

Bileşiğin Kodu	(2H, -C ₅ H ₄)	(5H, -C ₅ H ₅)	(2H, -C ₅ H ₄)
(1)	4.25	4.22	4.19
(2)	4.62	4.30	4.24
(3)	4.61	4.28	4.20
(4)	4.53	4.210	4.135
(7)	4.37-4.35	4.33	4.32-4.22
(8)	4.31	4.28-4.26	4.24

Bileşilerin kütle spektrumları incelendiğinde [641.61] (1), [940.532] (5), [703.03] (6), [1079.190] (7), [1295.190] (8) nolu bileşiklerin molekül iyon pikleri gözlenmiş olup yapı desteklenmiştir. (4) nolu bileşikte ise m/z:614.73 değerinin yapıda iki demir atomu bulunduğundan dolayı demirin doğal izotoplarından kaynaklanan $[M]^+$ piki olabilir. (6) nolu bileşikte molekül iyon piki gözlenmedi fakat yapı 703.03 $[M-(FcPS_2)]^+$, 647.30 $[M-(FcPS_2Fe)]^+$ iyon pikleri ile desteklendi. (9) nolu bileşikte 936.743 $[M+1]^+$ iyon piki ile yapı desteklendi.

Tablo 7.4: Bileşiklerin Kütle Spektrumlarında Gözlenen Molekül İyon Pikleri ve Değerleri

Bileşiğin Kodu	m/z : $[M]^+$ Değeri
(1)	641.611 $[M]^+$
(4)	614.732 $[M]^+$ olabilir
(5)	940.532 $[M]^+$
(6)	703.03 $[M-(FcPS_2)]^+$, 647.30 $[M-(FcPS_2Fe)]^+$
(7)	1079.190 $[M]^+$
(8)	1295.190 $[M]^+$
(9)	936.743 $[M+1]^+$

Kiral bileşiklerin çevirme açıları polarimetri cihazı ile ölçüldü. Kiral olması beklenen (1) ve (7) nolu bileşiklerin optikçe aktif oldukları belirlendi.

KAYNAKLAR

- Aguado, J. E., Crespo, O., Gimeno, M.C., Jones, P. G., Laguna, A., Nieto, Y.,** 2008: “Metal complexes with mono- and bis{[bis(2-pyridyl)amino]carbonyl} ferrocene ligands”, *Eur. J. Inorg. Chem.*, pp. 3031
- Artemev, A. V., Gusarova, N. K., Malysheva, S. F., Mamatyuk, V. I., Gatilov, Y.V., Trofimov, B. A.,** 2011: “Reaction of primary phosphines with elemental sulfur and alkali metal hydroxides (MOH, M=Na, K, Cs): a novel and facile three-component synthesis of trithiophosphonates”, *Tetrahedron Letters* , Vol. 52, pp. 398-400
- Atkinson R. C. J., Gibson V. C., Long N. J.,** 2004: “The syntheses and catalytic applications of unsymmetrical ferrocene ligands” *Chem. Soc. Rev.*, Vol.33, pp. 313-328
- Aydemir, C.,** 2011: “Kiral ditiyofosfonat komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu” Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Denizli.
- Aydın, A.,** 2007: “Ditiyofosfonik asit o-alkil esterlerinin lantanit kompleksleri üzerine araştırmalar” Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Denizli
- Aydın, A.,** 2008: “Bazı ditiyofosfonat-O-alkil esterlerinin paramagnetik praseodimyum(III) komplekslerinin spektroskopik incelenmesi”, *SDÜ Fen Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi*, Vol. 3, pp. 205-210
- Barranco, E. M., Crespo, O., Gimeno M. C., Jones, P. G., Laguna, A.,** 2008: “Unprecedented formation of novel phosphonodithioate ligands from diferrocenyldithiadiphosphetane disulfide”, *Inorg. Chem.* Vol. 47, pp. 6913-6918
- Berenguer, J., Bernechea, M., Fernandez, J., Gil B., Lalinde Elena., Moreno M. T., Ruiz S., and Sanchez S.,** 2011: “Octahedral alkynylphosphine ruthenium(II) complexes: synthesis, structure, and electrochemistry” *Organometallic* , Vol. 30, pp. 4665-4677

- Buergler, J. F., Niedermann, K., Togni, A.,** 2012: "P-Stereogenic Trifluoromethyl Derivatives of Josiphos: Synthesis, Coordination Properties, and Applications in Asymmetric Catalysis" *Chem. Eur. J.*, Vol. 18, pp.632-640
- Bennett, M.A., Bruce, M. J., Matheson, T. W., Wilkinson, G., Stone, F. G. A.,** 1982: *Comprehensive Organometallic Chemistry* Vol. 4 Abel, E. W (Ed.), Pergamon Press, Oxford,
- Cable, E. E., Isom H. C.,** 1999 : "Metabolism of 3,5,5-trimethylhexanoyl-ferrocene by rat liver: release of iron from 3,5,5-trimethylhexanoyl-ferrocene by a microsomal, phenobarbital-inducible cytochrome P-450" *Drug Metab. Dispos.*, Vol. 27, pp. 255-260
- Ewald, W., Van Zyl, Fackler, J. P.,** 2000: "A general and convenient route to dithiophosphonate salt derivatives", *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, Vol. 167, pp. 117-132
- Ewald, W., Van Zyl, Staples, R. J., Fackler, J. P.,** 1998: "Dinuclear gold(I) dithiophosphonate complexes: formation, structure and reactivity", *Jr.Inorganic Chemistry Communications*, Vol. 1, pp. 51-54,
- Ewald, W., Van Zyl, Lopez-de-Luzuriaga, J. M., Mohamed, A. A., Staples, R. J., Fackler J. P.,** 2002: "Dinuclear gold(I) dithiophosphonate complexes: synthesis, luminescent properties, and x-ray crystal structures of $[\text{AuS}_2\text{PR}(\text{OR}')_2]_2$ ($\text{R} = \text{Ph}$, $\text{R}' = \text{C}_5\text{H}_9$; $\text{R} = 4\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe}$, $\text{R}' = (1S,5R,2S)\text{-(-)-Menthyl}$; $\text{R} = \text{Fc}$, $\text{R}' = (\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OMe}$)", *Inorg. Chem.* Vol.41, pp.4579-4589
- Ewald, W., Van Zyl, Woollins J. D.,** 2013: "The coordination chemistry of dithiophosphonates: An emerging and versatile ligand class" Vol. 257, pp. 718-731
- Fackler, Jr. J. P., Thompson, L.D.,** 1981: "Sulfur chelates 36. structural characterization of the trans isomers of the *O*-ethylphenyldithiophosphonates of Pd(II) and Pt(II), $\text{M}[\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_5]_2$. *Cis-Trans* isomerization of the planar Pd(II) complex", *Inorg. Chim. Acta*, Vol 48, pp. 45-52

- Foreman, M. R. St. J.; Slawin, A. M. Z.; Woollins, J. D.,** 1996: “2,4-Diferrocenyl-1,3-dithiadiphosphetane 2,4disulfide; structure and reactions with catechols and [PtCl₂(PR₃)] (R = Et or Bun)”, J. Chem. Soc., Dalton Trans . pp. 3653-3657
- Gray, I. P., Slawin, A. M. Z., Woollins, J. D.,** 2004: “Synthesis and characterisation of disulfides and esters derived from their sodium organodithiophosphonate salts”, New J. Chem. Vol. 28, pp. 1383-1389
- Gray, I. P., Milton, H. L., Slawin A. M. Z., Woollins, J. D.,** 2003: “Synthesis and structure of [Fc(RO)PS₂] complexes”, Dalton Trans. pp. 3450-3457
- Haiduc, I., Goh, L. Y.,** 2002: “Reactions of bis(thiophosphoryl)disulfanes and bis(thiophosphinyl)disulfanes with metal species: an alternative, convenient route to metal complex and organometallic dithiophosphates and dithiophosphinates”, Coordination Chemistry Reviews, Vol. 224, pp. 151-170
- Haiduc, I.,** 2001: “Thiophosphorus and related ligands in coordination, organometallic and supramolecular chemistry. A personal account”, Journal of Organometallic Chemistry, Vol. 623, pp. 29-42
- Haiduc, I., Sowerby, D. B., Fanglu, S.,** 1995: “Stereochemical aspects of phosphor-1,1-dithiolate metal complexes (dithiophosphates, dithiophosphinates): coordinations patterns, molecular structures and supramolecular associations-I”, Polyhedron, Vol. 14, pp. 3389-3472,
- Kirpichnikov, P. A., Mukmenyeva, N. A., Cherezova, E. N.,** 1999: “Synthesis and antioxidative properties of organophosphorus compounds”, Chemistry and Computational Simulation; Butlerov.Comm., Vol.1 , pp. 83-91
- Klaman (Ed.), D.,** 1984: “Lubricants and related products”, Verlag Chemie, Weinheim, Germany.
- Kosolapoff, G.M.,** 1950: “Organophosphorus compounds” 172 p., London
- 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.

- Santini, C., Pellei, M., Papini, G., Morresi, B., Galassi, R., Ricci S., Tisato, F., Porchia, M., Rigobella, M., Gandin, V., Marzano, C.,** 2011: "In vitro antitumour activity of water soluble Cu(I), Ag(I) and Au(I) complexes supported by hydrophilic alkyl phosphine ligands", *J. Inorg. Biochemistry.*, Vol.105, pp.232-240
- Shejwalkar, P., Sedinkin, S. L., Bauer E. B.,** 2011: "New amino-dithiaphospholanes and phosphoramidodithioites and their rhodium and iridium complexes" , *Inorganica Chimica Acta.*, Vol. 366, pp. 209-218
- Sobkowski, M., Stawinski J., Kraszewski A.,** 2010: "Stereochemistry of internucleotide bond formation by the H-phosphonate method. 7. Stereoselective formation of ribonucleoside (R_P)- and (S_P)-3'-H-phosphonothioate monoesters", *Tetrahedron*, Vol.21, pp.410-419
- Solak, S.,** 2011: "Ditiyofosfor bileşiklerinin sentezi, mono ve dinükleer altın(I) ve gümüş(I) komplekslerinin araştırılması" Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Denizli.
- Scully, C. C. G., Jensen, P., Rutledge, P. J.,** 2008: "Mercury binding by ferrocenoyl peptides with sulfur-containing side chains: Electrochemical, spectroscopic and structural studies" *J. Org. Chem.*, Vol.693,pp. 2869-2876
- Summer, J. J., Creager, S.E.,** 2001: "Redox Kinetics in Monolayers on Electrodes: Electron Transfer Is Sluggish for Ferrocene Groups Buried within the Monolayer Interior" *Phys. Chem. B.*, Vol. 105, pp. 8739
- Stepnicka, P. (Ed.),** 2008: "Ferrocenes: ligands, materials and biomolecules" Wiley-VCH, Weinheim, Germany
- Şen, T.,** 2005: "Ferrosen süstitüe izoksazolidin halkasının eldesi üzerine çalışmalar", Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Zonguldak
- Navarro, A. E., Spinelli, N., Chaix, C., Moustrou, C., Mandrand, B., Brisset, H.,** 2004: "Supported synthesis of ferrocene modified oligonucleotides as new electroactive DNA probes" *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, Vol. 14, pp. 2439-2441
- Przychodzen , W.,** 2004: "New products of reaction of lawesson's reagent with diols", *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, Vol. 179, pp. 1621-1633

- Togni, A., Haltermanh, R. L. (Ed.),** 1998: “Metallocenes”, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany.
- Togni, A., Hayashi, T. (Ed.),** 1995: “Ferrocenes: homogeneous catalysis, organic synthesis, materials science” Wiley-VCH, Weinheim, Germany.
- Van Zyl., Ewald W., and Facler, J.P.,** 2000: “A general and convenient route to dithiophosphonate salt derivatives”. Phosphorus, Sulfur and Silicon and Related Elements, Vol. 167, pp.117-132
- Yılmaz, G.,** 2008: “ Ferrosenilfosfazen türevlerinin elektrokimyasal davranışları ve yüzey adsorpsiyonlarının incelenmesi” Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Konya
- Wang , Xi-Ying.,Yan L., Quing M., Qian Z.,** 2010: “Ruthenium complexes with dithiophosphonates [Ar(RO)PS₂]- and [Fc(RO)PS₂]- (Ar=p-CH₃OC₆H₄, Fc=Fe(η⁵-C₅H₄)(η⁵-C₅H₅))”, Organometallic , Vol. 29, pp. 2752-2760
- Wasson, J. R., Woltermann, G. M., Stoklosa, H. J.,** 1973: “Transition metal dithioand diselenophosphate complexes” Fortschritte der Chemischen Forschung, Vol. 35, pp. 65-129
- Qing M., Wang X., Chen Q., Leung W., Zhang Q.,** 2011: “Dinuclear ruthenium complexes containing tripodal dithiophosphonate ligands” ,Inorganica Chimica Acta., Vol. 378, pp. 148-153

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Şeyda ÖCAL

Doğum Yeri ve Tarihi: Bafra 28.07.1986

Adres: Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü DENİZLİ

Lisans Üniversite: Ondokuz Mayıs Üniversitesi SAMSUN

E-mail: kimyaseyda2013@gmail.com