

**Kiral Multinükleer Ferrosenilditiyofosfonat Komplekslerinin
Sentezi ve Özellikleri**

Proje No: 107T817

Doç.Dr. Mehmet KARAKUŞ
Cemal AYDEMİR

NİSAN 2010
DENİZLİ

ÖNSÖZ

Kiral bileşikler katalitik reaksiyonlarda ve ilaç endüstrisinde önemli yer tutmaktadırlar. Bu çalışmada, kiral amidoditiyofosfonatlar ve kiral ditiyofosfontalar sentezlendi. İzole edilen ligandlarla Cu(I)-, Ag(I)-, Au(I)- trifenilfosfin-amidoferrosenilditiyofosfonatlar ve dinükleer Au(I)- ferrosenilditiyofosfonatlar hazırlandı.

Bu proje kapsamında yapılan çalışmalar 107T817 nolu TÜBİTAK projesi tarafından desteklenmiştir. Katkılarından dolayı TÜBİTAK'a çok teşekkür ederim.

Havaya hassas komplekslerin NMR analizleri için St. Andrews Üniversitesi (İngiltere) Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. J. Derek Woollins'e, Katalitik denemelerin GC MS analizleri ve yapı teşhisine ait X-ray difraksiyonu sonuçları için Leipzig Üniversitesi Anorganik Kimya Enstitüsü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Evamarie Hey - Hawkins'e teşekkür ederim.

Doç. Dr. Mehmet KARAKUŞ

Nisan 2010

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
Tablo ve Şekil Listesi	5
Özet	9
Abstract	10
1. GİRİŞ	11
2. GENEL BİLGİ	13
3. GEREÇ VE YÖNTEM	20
3.1.1. Kimyasal Maddeler	20
3.1.2. Çözücüler	20
3.1.3 Kullanılan Cihazlar	20
3. 2. Deneysel Yöntem	22
3.2.1. Ferrosenilditiyofosfetanın {[FcPS(μ -S)] ₂ [Fc = Fe(η^5 -C ₅ H ₄)(η^5 -C ₅ H ₅)]} Sentezi	22
3.2.2. Ligandların Sentezi	22
3.2.2.1. (R)-(+)-1-Feniletil - amidoferrosenil ditiyofosfanatın Sentezi (1)	22
3.2.2.2. (S)-(-)-1-Feniletil - amidoferrosenil ditiyofosfanatın Sentezi (2)	23
3.2.2.3. R-(+)-1-Fenilpropil – amido ferrosenilditiyofosfanatın Sentezi (3)	23
3.2.2.4. (1S,2S)-(+)-Benziloksi sikloheksil- amidoferrosenil ditiyofosfanatın Sentezi (4)	24
3.2.2.5. (1S,2S)-(+)-Benziloksi siklopentil- amidoferrosenil ditiyofosfanatın Sentezi (5)	24
3.2.2.6. (-)-cis-Meritanil - amidoferrosenil ditiyofosfanatın Sentezi (6)	25
3.2.2.7. (S)-(+)-1-İndane - amidoferrosenil ditiyofosfanatın Sentezi (7)	25
3.2.2.8. S-(+)-3-Metil-2-butil – amidoferrosenilditiyofosfanatın Sentezi (8)	25
3.2.2.9. (S) –(-)-1-(4-Florfeniletil)- amidoferrosenil ditiyofosfanatın Sentezi (9)	26
3.2.2.10 (1R)-(-) – O - Meritanil ferrosenilditiyofosfanatın Sentezi (10)	27
3.2.2.11. (1R)-(-) – O - Meritanil ferrosenilditiyofosfanatın Sentezi (11)	27
3.2.2.12. (-) – O - Borneil ferrosenilditiyofosfanatın Sentezi (12)	28
3.2.2.13. (1R)-(-) – O - Fensil ferrosenilditiyofosfanatın Sentezi (13)	28
3.2.2.14. (S)-(-)-1-Feniletil – amido-(4-metoksifenil)ditiyofosfanatın Sentezi (14)	29
3.2.2.15. (-)- O-Borneil – (4-metoksifenil)ditiyofosfanatın Sentezi (15)	29
3.3. Cu(I) Komplekslerinin Sentezi	30
3.3.1. Cu(I)-bis(trifenilfosfin)- (R) - (+) – 1 - Fenilpropilamidoferrosenil ditiyofosfanatın sentezi (3a)	30
3.3.2. Cu-(I)-bis(trifenilfosfin) - (1R)-(-) – O – Meritanilferrosenilditiyofosfanatın Sentezi (10a)	30
3.3.3. Cu-(I)-bis(trifenilfosfin) - (1R)-(-) – O – Meritanilferrosenilditiyofosfanatın Sentezi (11a)	31
3.3.4. Cu-(I)-bis(trifenilfosfin) – O-(-)-borneilferrosenilditiyofosfanatın Sentezi (12a)	31
3.3.5. Cu(II)-bis[(-)-borneilferrosenilditiyofosfanatın Sentezi (12b)	32
3.4. Ag(I) komplekslerinin Sentezi	32
3.4.1. Ag(I)-trifenilfosfin-(R)-(+)-1-fenilpropilamidoferrosenilditiyofosfanatın Sentezi (3b)	32
3.4.2. Ag(I)-trifenilfosfin-O-metil-ferrosenilditiyofosfanatın Sentezi (1a)	33
3.4.3. Dinükleer Ag (I) – 1S, 2S - (+) - Benziloksisikloheksil – amidoferrosenilditiyofosfanatın Sentezi (4a)	33
3.5. Au(I) komplekslerinin Sentezi	34
3.5.1. Kloro(trifenilfosfin) Au(I) Kompleksinin Sentezi	34
3.5.2. Au(I)-(R)-(+)-1-Feniletil - amidoferrosenil ditiyofosfanatın sentezi (1b)	34
3.5.3. Au(I)-(S)-(-)-1-Feniletil - amidoferrosenil ditiyofosfanatın sentezi (2a)	35
3.5.4. Au(I)-trifenilfosfin- R-(+)-1-Fenilpropil – amido ferrosenilditiyofosfanatın Sentezi (3c)	35
3.5.5. Au(I)-trifenilfosfin- (-)-cis-Mrytanyl - amidoferrosenil ditiyofosfanatın Sentezi (6a)	36

3.5.6. Au(I)-trifenilfosfin- (S)-(+)-1-İndanil - amidoferrosenil ditiyofosfonatın Sentezi (7a)	36
3.5.7. Au(I)-trifenilfosfin-S-(+)-3-Metil-2-butil – amidoferrosenilditiyofosfonatın Sentezi (8a)	37
3.5.8. Dinükleer Au(I) komplekslerinin hazırlanışı	37
3.5.8.1. Dinükleer Au(I)-(1R)-(-) – O - Meritenil ferrosenilditiyofosfonatın Sentezi (10b)	37
3.5.8.2. Dinükleer Au(I)-(1R)-(-) – O - Meritanil ferrosenilditiyofosfonatın Sentezi (11b)	38
3.5.8.3. Dinükleer Au(I)-(-) – O - Borneilferrosenilditiyofosfonatın Sentezi (12b)	38
3.5.8.4. Dinükleer Au(I)-(1R)-(-) – O - Fensil ferrosenilditiyofosfonatın Sentezi (13a)	39
3.6. Titanosen Kompleklerinin Hazırlanışı	39
3.6.1. Bis[ferroseniltiyofosfonildisülfan]-titanosenin Sentezi (12c)	39
3.6.2. R-(+)-1-Fenilpropil – amidoferrosenilditiyofosfonato-titanosen klorürün Sentezi (3d)	40
3.6.3. (1S,2S)-(+)-Benziloksi sikloheksil- amidoferrosenil ditiyofosfanato-titanosen klorürün Sentezi (4b)	41
3.6.4. 1S,2S)-(+)-Benziloksi siklopentil- amidoferrosenil ditiyofosfanato-titanosen klorürün Sentezi (5b)	41
3.6.5. (-)- <i>cis</i> -Meritanil - amidoferrosenil ditiyofosfonato-titanosen klorürün Sentezi (6b)	42
3.6.6. S-(+)-3-Metil-2-butil – amidoferrosenilditiyofosfonato-titanosen klorürün Sentezi (8b)	43
3.7. Katalitik Denemeler	43
3.7.1. R-(+)-1-Fenilpropil – amidoferrosenilditiyofosfonato-titanosen klorürün Katalitik Denenmesi	43
3.7.2. Bis[ferroseniltiyofosfonildisülfan]-titanosenin Sentezi Katalitik Olarak Denenmesi	44
3.8. Zirkonosen Kompleklerinin Hazırlanışı	45
3.8.1. Bis[ferroseniltiyofosfonildisülfan]-Zirkonosenin Sentezi (12e)	45
3.8.2. R-(+)-1-Fenilpropil – amidoferrosenilditiyofosfonato-Zirkonosen klorürün Sentezi (3e)	46
3.8.3. (1S,2S)-(+)-Benziloksisiklopentil- amidoferrosenil ditiyofosfanato-zirkonosen klorürün Sentezi (5c)	46
3.8.4. (S)-(+)-1-İndanil-amidoferrosenil ditiyofosfonato-zirkonosen klorürün Sentezi (6c)	47
3.8.5. (S)-(-)-1-(4-Florfeniletil) – amidoferrosenilditiyofosfonato-zirkonosen klorürün Sentezi (9a)	47
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	49
4.1. Ferrosenilditiyofosfetanın {[FcPS(μ -S)] ₂ [Fc = Fe(η^5 -C ₅ H ₄)(η^5 -C ₅ H ₅)]} Karakterize Edilmesi	49
4.2. Ligandların Karakterize Edilmesi	50
4.2.1. (R)-(+)-1-Feniletil - amidoferrosenil ditiyofosfanatın Karakterize Edilmesi	50
4.2.2. (S)-(-)-1-Feniletil - amidoferrosenil ditiyofosfanatın Karakterize Edilmesi	53
4.2.3. R-(+)-1-Fenilpropil – amidoferrosenilditiyofosfonatın Karakterize Edilmesi	56
4.2.4. 1S,2S)-(+)-Benziloksi sikloheksil- amidoferrosenil ditiyofosfanatın Karakterize Edilmesi	59
4.2.5. 1S,2S)-(+)-Benziloksi siklopentil- amidoferrosenil ditiyofosfanatın Karakterize Edilmesi	62
4.2.6. <i>Cis</i> -Meritanil - amidoferrosenil ditiyofosfanatın Karakterize Edilmesi	64
4.2.7. (S)-(+)-1-İndane - amidoferrosenil ditiyofosfanatın Karakterize Edilmesi	69
4.2.8. S-(+)-3-Metil-2-butil – amidoferrosenilditiyofosfonatın Karakterize Edilmesi	72
4.2.9. (S) –(-)-1-(4-Florfeniletil)- amidoferrosenil ditiyofosfanatın Sentezi Karakterize Edilmesi	75
4.2.10. (1R)-(-) – O - Meritenil ferrosenilditiyofosfonatın Karakterize Edilmesi	79
4.2.11. (1R)-(-) – O - Meritanil ferrosenilditiyofosfonatın Karakterize Edilmesi	80
4.2.12. (-) – O - Borneil Ferrosenilditiyofosfonatın Karakterize Edilmesi	84
4.2.13. (1R)-(-) – O - Fensil ferrosenilditiyofosfonatın Karakterize Edilmesi	87
4.2.14. (S)-(-)-1-Feniletil – amido-(4-metoksifenil)ditiyofosfanatın Karakterize Edilmesi	90
4.2.15. (-)-O-Borneil(4-metoksifenil) ditiyofosfanatın Karakterize edilmesi	92
4.3. Cu(I) Komplekslerinin Karakterize Edilmesi	95
4.3.1. Cu(I)-bis(trifenilfosfin)- (R) - (+) – 1 - Fenilpropilamidoferrosenil ditiyofosfonatın Karakterize Edilmesi	95
4.3.2. Cu-(I)-bis(trifenilfosfin) - (1R)-(-) – O – Meritenilferrosenilditiyofosfonatın Karakterize Edilmesi	97
4.3.3. Cu-(I)-bis(trifenilfosfin) - (1R)-(-) – O - Meritanilferrosenilditiyofosfonatın Karakterize Edilmesi	100

4.3.4. Cu(I)-bis(trifenilfosfin) – O(-)-borneilferrosenilditiyofosfonatın Karakterize Edilmesi	102
4.3.5. Cu(II)-bis(-)-borneilferrosenilditiyofosfonatın Karakterize Edilmesi	104
4.4. Ag(I) Komplekslerinin Karakterize Edilmesi	106
4.4.1. Ag(I)-trifenilfosfin - (R) - (+) – 1 – fenilpropil - amidoferrosenilditiyofosfanatın Karakterize Edilmesi	106
4.4.2. Ag (I)-trifenilfosfin – O metil-ferrosenilditiyofosfanatın Karakterize Edilmesi	108
4.4.3. Bis[1S, 2S - (+) - Benziloksisikloheksil – amido ferrosenilditiyofosfanato] digümüş(I)'in Karakterize Edilmesi	111
4.5. Au(I) Komplekslerinin Karakterize Edilmesi	114
4.5.1. Au(I)-(R)-(+) -1-Feniletıl - amidoferrosenilditiyofosfanatın Karakterize Edilmesi	114
4.5.2. Au(I)-(S)-(-) -1-Feniletıl - amidoferrosenilditiyofosfanatın Karakterize Edilmesi	117
4.5.3. Au(I)-trifenilfosfin- R-(+) -1-Fenilpropil – amidoferrosenilditiyofosfonatın Karakterize Edilmesi	119
4.5.4. Au(I)-trifenilfosfin-S-(+) -3-Metil-2-butıl – amidoferrosenilditiyofosfonatın Karakterize Edilmesi	122
4.5.5. Au(I)-trifenilfosfin- (-)- <i>cis</i> -Meritanıl - amidoferrosenilditiyofosfonatın Karakterize Edilmesi	126
4.5.6. Au(I)-trifenilfosfin- (S)-(+)-1-İndanıl - amidoferrosenilditiyofosfonatın Karakterize Edilmesi	127
4.5.7. Dinükleer Au(I)-(1R)-(-) – O – meritanıl-ferrosenilditiyofosfonatın Karakterize Edilmesi	129
4.5.8. Dinükleer Au(I)-(1R)-(-) – O - Meritanıl ferrosenilditiyofosfonatın Karakterize Edilmesi	131
4.5.9. Dinükleer Au(I)-(-) – O - Borneilferrosenilditiyofosfonatın Karakterize Edilmesi	135
4.5.10. Dinükleer Au(I)-(1R)-(-) – O - Fensıl ferrosenilditiyofosfonatın Sentezi	141
4.6. Titanosen Komplekslerinin Karakterize Edilmesi	144
4.6.1. Bis(ferrosenilditiyofosfonildisülfan)-titanosenin karakterize Edilmesi	144
4.6.2. R-(+) -1-Fenilpropil – amidoferrosenilditiyofosfonato-titanosen klorürün Karakterize Edilmesi	149
4.6.3. (1S,2S)-(+)-Benziloksi sikloheksil- amidoferrosenil ditiyofosfanato-titanosen klorürün Karakterize Edilmesi	151
4.6.4. (1S,2S)-(+)-Benziloksi siklopentil- amidoferrosenil ditiyofosfanato-titanosen klorürün Karakterize Edilmesi	153
4.6.5. (-)- <i>cis</i> -Meritanıl - amidoferrosenil ditiyofosfonato-titanosen klorürün karakterize Edilmesi	155
4.6.6. S-(+) -3-Metil-2-butıl – amidoferrosenilditiyofosfonato-titanosen klorürün Karakterize Edilmesi	157
4.7. Katalitik Denemeler	159
4.7.1. R-(+) -1-Fenilpropil – amidoferrosenilditiyofosfonato-titanosen klorürün Katalitik Denenmesi	159
4.7.2. Bis[ferrosenilditiyofosfonildisülfan]-titanosenin Katalitik Olarak Denenmesi	162
4.8. Zirkonosen Komplekslerinin Karakterize Edilmesi	165
4.8.1. Bis[ferrosenilditiyofosfonildisülfan]-Zirkonosenin Karakterize Edilmesi	165
4.8.2. R-(+) -1-Fenilpropil – amidoferrosenilditiyofosfonato-Zirkonosen Klorürün Karakterize Edilmesi	167
4.8.3. (1S,2S)-(+)-Benziloksi siklopentil- amidoferrosenil ditiyofosfanato-Zirkonosen Klorürün Karakterize Edilmesi	168
4.8.4. (S)-(+)-1-İndanıl-amidoferrosenil ditiyofosfonato-zirkonosen klorürün Karakterize Edilmesi	169
4.8.5. (S)-(-)-1-(4-Florfenil) – amidoferrosenilditiyofosfonato-zirkonosen klorürün Karakterize Edilmesi (9a)	170
5. SONUÇ	172
KAYNAKLAR	174

TABLO VE ŞEKİL LİSTELERİ

Sayfa No

Tablo 1. Kompleks 12c 'nin kristal ve yapı verileri	139
Tablo 2. Kompleks 12c 'ye ait bağ uzunlukları ve açıları	140
Tablo 3. Kompleks 12d 'nin kristal ve yapı verileri	147
Tablo 4. Kompleks 12d 'ye ait bağ uzunlukları ve açıları	148
Şekil 1. Çıkış maddesinin IR Spektrumu	49
Şekil 2. 1. Bileşiğin IR spektrumu	51
Şekil 3. 1. Bileşiğin ¹ H NMR spektrumu	51
Şekil 4. 1. Bileşiğin ¹³ C NMR spektrumu	52
Şekil 5. 1. Bileşiğinin ³¹ P NMR spektrumu	52
Şekil 6. 1. Bileşiğin kütle spektrumu	53
Şekil 7. 2. Bileşiğin IR spektrumu	54
Şekil 8. 2. Bileşiğin ¹ H NMR spektrumu	54
Şekil 9. 2. Bileşiğin ¹³ C NMR spektrumu	55
Şekil 10. 2. Bileşiğin ³¹ P NMR spektrumu	55
Şekil 11. 2. Bileşiğin kütle spektrumu	56
Şekil 12. 3. Bileşiğin IR spektrumu	57
Şekil 13. 3. Bileşiğin ¹ H NMR Spektrumu	57
Şekil 14. 3. Bileşiğin ¹³ C NMR Spektrumu	58
Şekil 15. 3. Bileşiğin ³¹ P NMR spektrumu	58
Şekil 16. 4. Bileşiğin IR spektrumu	60
Şekil 17. 4. Bileşiğin ¹ H NMR spektrumu	60
Şekil 18. 4. Bileşiğin ¹³ C { ³¹ P } NMR spektrumu	61
Şekil 19. 4. Bileşiğin ³¹ P NMR spektrumu	61
Şekil 20. 4. Bileşiğin kütle spektrumu	62
Şekil 21. 5. Bileşiğin IR spektrumu	63
Şekil 22. 5. Bileşiğin ³¹ H NMR spektrumu	63
Şekil 23. 5. Bileşiğin ³¹ P NMR spektrumu	64
Şekil 24. 5. Bileşiğin kütle spektrumu	64
Şekil 25. 6. Bileşiğin IR spektrumu	65
Şekil 26. 6. Bileşiğin ¹ H NMR spektrumu(I)	66
Şekil 27. 6. Bileşiğin ¹³ C NMR spektrumu(I)	66
Şekil 28. 6. Bileşiğin ³¹ P NMR spektrumu(I)	67
Şekil 29. 6. Bileşiğin ¹ H NMR spektrumu(II)	68
Şekil 30. 6. Bileşiğin ³¹ P NMR spektrumu(II)	69
Şekil 31. 7. Bileşiğin IR spektrumu	70
Şekil 32. 7. Bileşiğin ¹ H NMR spektrumu	71
Şekil 33. 7. Bileşiğin ¹³ C NMR spektrumu	71
Şekil 34. 7. Bileşiğin ³¹ P NMR spektrumu	72
Şekil 35. 8. Bileşiğin IR spektrumu	73
Şekil 36. 8. Bileşiğin ¹ H NMR spektrumu	73
Şekil 37. 8. Bileşiğin ¹³ C NMR spektrumu	74
Şekil 38. 8. Bileşiğin ³¹ P NMR spektrumu	74
Şekil 39. 8. Bileşiğin kütle spektrumu	75
Şekil 40. 9. Bileşiğin IR spektrumu	76
Şekil 41. 9. Bileşiğin ¹ H NMR spektrumu	76

Şekil 42. 9. Bileşiğın ^{31}P NMR spektrumu	77
Şekil 43. 9. Bileşiğın kütle spektrumu	77
Şekil 44. 10. Bileşiğının IR spektrumu	78
Şekil 45. 10. Bileşiğın ^1H NMR spektrumu	79
Şekil 46. 10. Bileşiğın ^{13}C NMR spektrumu	79
Şekil 47. 10. Bileşiğın ^{31}P NMR spektrumu	80
Şekil 48. 11. Bileşiğın IR spektrumu	81
Şekil 49. 11. Bileşiğın ^1H NMR spektrumu	82
Şekil 50. 11. Bileşiğın ^{13}C NMR spektrumu	82
Şekil 51. 11. Bileşiğın ^{31}P NMR spektrumu	83
Şekil 52. 11. Bileşiğın kütle spektrumu	83
Şekil 53. 12. Bileşiğın IR spektrumu	84
Şekil 54. 12. Bileşiğın ^1H NMR spektrumu	85
Şekil 55. 12. Bileşiğın ^{13}C NMR spektrumu	85
Şekil 56. 12. Bileşiğın ^{31}P NMR spektrumu	86
Şekil 57. 12. Bileşiğın kütle spektrumu	86
Şekil 58. 13. Bileşiğın IR spektrumu	87
Şekil 59. 13. Bileşiğın ^1H NMR spektrumu	87
Şekil 60. 13. Bileşiğın ^{13}C NMR spektrumu	88
Şekil 61. 13. Bileşiğın ^{31}P NMR spektrumu	89
Şekil 62. 13. Bileşiğın kütle spektrumu	89
Şekil 63. 14. Bileşiğın IR spektrumu	91
Şekil 64. 14. Bileşiğın ^1H NMR spektrumu	91
Şekil 65. 14. Bileşiğın ^{31}P NMR spektrumu	92
Şekil 66. 15. Bileşiğın IR spektrumu	93
Şekil 67. 15. Bileşiğın ^1H NMR spektrumu	94
Şekil 68. 15. Bileşiğın ^{31}P NMR spektrumu	94
Şekil 69. Kompleksin 3a 'nın IR spektrumu	96
Şekil 70. Kompleks 3a 'nın ^1H NMR spektrumu	96
Şekil 71. Kompleks 3a 'nın ^{31}P NMR spektrumu	97
Şekil 72. Kompleks 10a 'nın IR spektrumu	98
Şekil 73. Kompleks 10a 'nın ^1H NMR spektrumu	98
Şekil 74. Kompleks 10a 'nın ^{31}P NMR spektrumu	99
Şekil 75. Kompleks 10a 'nın kütle spektrumu	99
Şekil 76. Kompleks 11a 'nın IR spektrumu	100
Şekil 77. Kompleks 11a 'nın ^1H NMR spektrumu	101
Şekil 78. Kompleks 11a 'nın ^{31}P NMR spektrumu	101
Şekil 79. Kompleks 12a 'nın IR spektrumu	102
Şekil 80. Kompleks 12a 'nın ^1H NMR spektrumu	103
Şekil 81. Kompleks 12a 'nın ^{13}C NMR spektrumu	103
Şekil 82. Kompleks 12a 'nın kütle spektrumu	104
Şekil 83. Kompleks 12b 'nin IR spektrumu	105
Şekil 84. Kompleks 12b 'nin kütle spektrumu	105
Şekil 85. Kompleks 3b 'nin ^1H NMR spektrumu	106
Şekil 86. Kompleks 3b 'nin ^{31}P NMR spektrumu	107
Şekil 87. Kompleks 3b 'nin kütle spektrumu	107
Şekil 88. Kompleks 1a 'nın IR spektrumu	109
Şekil 89. Kompleks 1a 'nın ^1H NMR spektrumu	109
Şekil 90. Kompleks 1a 'nın ^{31}P NMR spektrumu	110

Şekil 91. Kompleks 1a 'nın kütle spektrumu	110
Şekil 92. Kompleks 4a 'nın IR spektrumu	112
Şekil 93. Kompleks 4a 'nın ¹ H NMR spektrumu	112
Şekil 94. Kompleks 4a 'nın ³¹ P NMR spektrumu	113
Şekil 95. Kompleks 4a 'nın kütle spektrumu	113
Şekil 96. Kompleks 1b 'nin IR spektrumu	115
Şekil 97. Kompleks 1b 'nin ¹ H NMR spektrumu	115
Şekil 98. Kompleks 1b 'nin ³¹ P NMR spektrumu	116
Şekil 99. Kompleks 1b 'nin kütle spektrumu	116
Şekil 100. Kompleks 2a 'nın IR spektrumu	117
Şekil 101. Kompleks 2a 'nın ¹ H NMR spektrumu	118
Şekil 102. Kompleks 2a 'nın ³¹ P NMR spektrumu	118
Şekil 103. Kompleks 2a 'nın kütle spektrumu	119
Şekil 104. Kompleks 3c 'nin IR spektrumu	120
Şekil 105. Kompleks 3c 'nin ¹ H NMR spektrumu	120
Şekil 106. Kompleks 3c 'nin ¹³ C NMR spektrumu	121
Şekil 107. Kompleks 3c 'nin ³¹ P NMR spektrumu	121
Şekil 108. Kompleks 3c 'nin kütle spektrumu	122
Şekil 109. Kompleks 8a 'nın IR spektrumu	123
Şekil 110. Kompleks 8a 'nın ¹ H NMR spektrumu	124
Şekil 111. Kompleks 8a 'nın ¹³ C NMR spektrumu	124
Şekil 112. Kompleks 8a 'nın ³¹ P NMR spektrumu	125
Şekil 113. Kompleks 8a 'nın kütle spektrumu	125
Şekil 114. Kompleks 6a 'nın IR spektrumu	126
Şekil 115. Kompleks 6a 'nın ³¹ P NMR spektrumu	127
Şekil 116. Kompleks 7a 'nın IR spektrumu	128
Şekil 117. Kompleks 7a 'nın ¹ H NMR spektrumu	128
Şekil 118. Kompleks 7a 'nın ³¹ P NMR spektrumu	129
Şekil 119. Kompleks 10b 'nin IR spektrumu	130
Şekil 120. Kompleks 10b 'nin ¹ H NMR spektrumu	130
Şekil 121. Kompleks 10b 'nin ³¹ P NMR spektrumu	131
Şekil 122. Kompleks 12b 'nin IR spektrumu	132
Şekil 123. Kompleks 12b 'nin ¹ H NMR spektrumu	133
Şekil 124. Kompleks 12b 'nin ¹³ C NMR spektrumu	133
Şekil 125. Kompleks 12b 'nin ³¹ P NMR spektrumu	134
Şekil 126. Kompleks 12b 'nin kütle spektrumu	134
Şekil 127. Kompleks 12c 'nin IR spektrumu	136
Şekil 128. Kompleks 12c 'nin ¹ H NMR spektrumu	136
Şekil 129. Kompleks 12c 'nin ¹³ C NMR Spektrumu	137
Şekil 130. Kompleks 12c 'nin ³¹ P NMR Spektrumu	137
Şekil 131. Kompleks 12c 'nin kütle spektrumu	138
Şekil 132. Bileşiğin Ortep Diyagramı	138
Şekil 133. Kompleks 13a 'nın IR spektrumu	142
Şekil 134. Kompleks 13a 'nın ¹ H NMR spektrumu	142
Şekil 135. Kompleks 13a 'nın ¹³ C NMR spektrumu	143
Şekil 136. Kompleks 13a 'nın ³¹ P NMR spektrumu	143
Şekil 137. Kompleks 13a 'nın kütle spektrumu	144
Şekil 138. Kompleks 12d 'nin IR spektrumu	145
Şekil 139. Kompleks 12d 'nin ¹ H NMR spektrumu	146

Şekil 140. Kompleks 12d 'nin ³¹ P NMR spektrumu	146
Şekil 141. Kompleks 12d 'nin ORTEP diyagramı	147
Şekil 142. Kompleks 3d 'nin IR spektrumu	150
Şekil 143. Kompleks 3d 'nin ¹ H NMR spektrumu	150
Şekil 144. Kompleks 3d 'nin ³¹ P NMR spektrumu	151
Şekil 145. Kompleks 4b 'nin IR spektrumu	152
Şekil 146. Kompleks 4b 'nin ¹ H NMR spektrumu	152
Şekil 147. Kompleks 4b 'nin ³¹ P NMR spektrumu	153
Şekil 148. Kompleks 5a 'nin IR spektrumu	154
Şekil 149. Kompleks 5a 'nin ¹ H NMR spektrumu	154
Şekil 150. Kompleks 5a 'nin ³¹ P NMR spektrumu	155
Şekil 151. Kompleks 6b 'nin IR spektrumu	156
Şekil 152. Kompleks 6b 'nin ¹ H NMR spektrumu	156
Şekil 153. Kompleks 6b 'nin ³¹ P NMR spektrumu	157
Şekil 154. Kompleks 8b 'nin IR spektrumu	158
Şekil 155. Kompleks 8b 'nin ¹ H NMR spektrumu	158
Şekil 156. Kompleks 8b 'nin ³¹ P NMR spektrumu	159
Şekil 157. Kompleks 3d 'nin 17 saat sonra alınmış GS MS kromotogramı	161
Şekil 158. Kompleks 12d 'nin 3 saat sonra alınmış GS MS kromotogramı	162
Şekil 159. Kompleks 12d 'nin 20 saat sonra alınmış GS MS kromotogramı	163
Şekil 160. Kompleks 12e 'nin IR spektrumu	166
Şekil 161. Kompleks 3e 'nin IR spektrumu	167
Şekil 162. Kompleks 5c 'nin IR spektrumu	168
Şekil 163. Kompleks 6c 'nin IR spektrumu	169
Şekil 164. Kompleks 9a 'nin IR spektrumu	170

ÖZET

Bu çalışmada, ferrosenilditiyadifosfetan disülfürün, [FcPS(μ -S)]₂, (R) - (+) – 1 - feniletil amin, (S) - (-) – 1 - feniletil amin, (R) - (+) – 1 -fenilpropil amin, S - (+) – 1 - aminoindane, (-) - *cis* – myrtanyl amin, 1S,2S - (+) –benziloksiheksil amin ve 1S,2S - (+) – benziloksipentil amin gibi kiral aminlerle toluen ortamında etkileştirilmesi sonucu yeni kiral amido-ferrosenilditiyofosfanatlar sentezlendi. Ferrosenilditiyadifosfetanın disülfürün (1R)- (-)-meritenol, (1S,2S,5S)- (-)-meritanol, (-)-borneol ve (1R)-endo (+)-fensil alkol ile toluen ortamındaki reaksiyonu sonunda *tert*-butil aminle muamele edilmesi sonucu kiral *tert* - butilamonyum O-ferrosenilditiyofosfonatların sentezi de gerçekleştirildi. İzole edilen amido-ferrosenil ditiyofosfanatların Cu(PPh₃)₂NO₃, AgNO₃-PPh₃ ve AuClPPh₃ ile etkileştirilmesi sonucu Cu (I)-, Ag (I)-, Au (I)-amido-ferrosenilditiyofosfonat kompleksleri elde edildi. *tert* - Butilamonyum O-ferrosenilditiyofosfonatlar ile Au(tht)Cl(tht: tetrahidrotiyofen) etkileştirilerek dinükleer Au(I) kompleksleri sentezlendi. Kiral amido-ferrosenil ditiyofosfanatlar ve *tert*-butilamonyum O-ferrosenilditiyofosfonatların titanosen diklorür ve zirkonosan diklorür ile etkileştirilmesi sonucu yeni titanosen ditiyofosfonat kompleksleri hazırlandı.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları element analizi, IR, ¹H, ¹³C-NMR spektroskopisi ve kütle spektroskopisi ile karakterize edildi. Kompleks **12c** ve **12d**'nin kristal yapıları X-ray difraksiyonu ile aydınlatıldı.

Anahtar kelimeler: Ferrosenilditiyofosfanatlar, Cu(I)-, Ag(I)-, Au(I)-, titanosen kompleksleri

ABSTRACT

In this study, the chiral amidodithiophosphonates $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{PS}(\text{SH})(\text{NHR}))]$ were synthesised by the reaction of $[\text{FcPS}(\mu\text{-S})]_2$ and chiral amines such as (R) - (+) - 1 - phenylethyl amine, (S) - (-) - 1 - phenylethyl amine, (R) - (+) - 1 - phenylpropyl amine, S - (+) - 1 - aminoindane, (-) - *cis* - myrtanyl amine and 1S,2S - (+) - benzyloxycyclohexzyl amine in toluene. To obtain *tert* -butylammonium O-ferrocenyldithiophosphonates, $[\text{FcPS}(\mu\text{-S})]_2$ was reacted with (1R)- (-)-myrtenol, (1S,2S,5S)- (-)-myrtenol, (-)-borneol and (1R)-endo (+)-fenchil alcohol in toluene and then treated with *tert* -butyl amine. The reaction of chiral amidoferrocenyldithiophosphonates $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{NO}_3$, $\text{AgNO}_3\text{-PPh}_3$ and AuClPPh_3 gave rise to Cu(I)-, Ag(I)- and Au(I)- complexes. To obtain dinuclear gold(I) complexes *tert* -butylammonium O-ferrocenyldithiophosphonates were reacted with $\text{Au}(\text{tht})\text{Cl}$ (tht: tetrahydrothiophene). In addition, amido-ferrocenyldithiophosphonates will react with titanocene dichloride and zirconocene dichloride to give new bimetalloenes type compounds.

All compounds were characterized spectroscopically (IR, ^1H , ^{13}C -NMR) and also mass spectra. The molecular structure of **12c** and **12d** were determined by X-ray diffraction analysis.

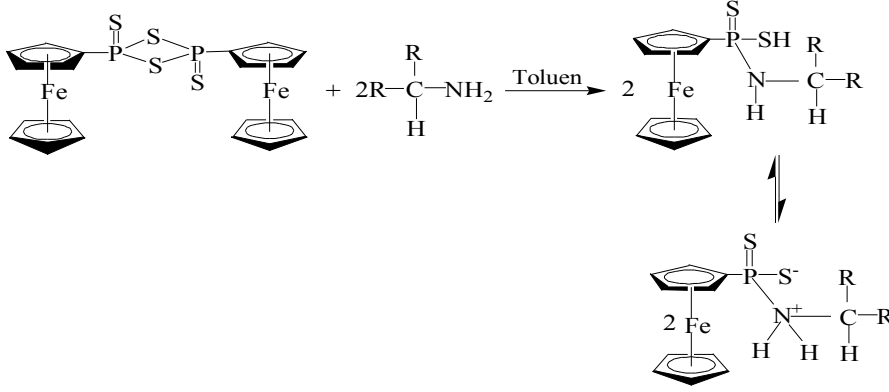
Keywords: Ferrocenyldithiophosphonates, Cu(I)-, Ag(I)-, Au(I)-, titanocene-complexes.

1. GİRİŞ

Ditiyofosfonat bileşikleri organoditiyofosfor bileşikleri arasında yer alırlar. Ditiyofosfonat bileşikleri ile ilgili belirgin çalışmalar 1970'li yıllarından sonra yapılmıştır. Organoditiyo bileşiklerinin çoğu sıvı veya yağimsı haldedir. Bazıları da düşük erime noktalı katı maddelerdir. Organoditiyofosfor bileşikleri arasında ditiyofosfanat türevlerinin sentez şartlarının zorluğu sebebi ile en az çalışılan alan olmuştur. Ditiyofosfonatlardaki -OR grubu yerine -NHR grubu gelirse amidoditiyofosfonat olarak adlandırılırlar. Zwitter iyon karakterinden dolayı hemen hemen amidoditiyofosfonatların hepsi katı haldedir.

Genel olarak organoditiyofosfor bileşikleri ziraat, tıp ve teknolojide kullanım alanlarına sahip oldukları için ilgi çeken bileşiklerdir (ARAGONI 2001; GARCIA-MONTALVO 2001; VAN ZYL 1998). Örneğin tıp alanında difenilditiyofosfinato-Sn(II) kompleksinin belli *leukaemia* hücrelerine karşı aktiviteye sahip oldukları literatürde rapor edilmektedir (CASAS, 1999). Ziratte böcek öldürücü olarak kullanım alanına sahiptirler (ARAGONI, 2001). Sanayide, motor yağlama yağlarında oksidasyonu engellemek için katkı maddesi olarak, metal cevherlerinden metallerin eldesinde ve yangına karşı dayanıklı malzeme yapımında kullanılmaktadır[VAN ZYL 2000, THOMAS 2001, KARAKUS 2004].

Ditiyofosfonatlar koordinasyon bileşikleri açısından incelendiklerinde iki dişli ligantlar olarak davranırlar. Amidoditiyofosfonatlar dikkate alındığında 3 dişli ligand olmalarına rağmen iki dişli ligand olarak davranmaktadırlar. Örneğin ferrosenilditiyadifosfetan disülfür, $[FcPS(\mu-S)]_2$, ile aminler arasında gerçekleşen reaksiyon sonucunda elde edilen amidoferrosenilditiyofosfonatlar aşağıdaki reaksiyona göre sentezlenebilirler.



Proje kapsamında kiral merkezli heterobimetalik amido ferrosenilditiyofosfonat ve heterotetrametalik ferrosenilditiyofosfonat komplekslerinin sentezi hedeflendi. Bu hedefler göz önüne alınarak pahalı bazı kimyasalların çıkış maddeleri sentezlenerek daha sonraki basamaklar için gerekli olan önemli kimyasal maddeler sentez yöntemleri gerçekleştirildi.

Bu amaçla,

1. Kiral amidoferrosenilditiyofosfonatların sentezi,
 2. Kiral ferrosenilditiyofosfonatların sentezi,
 3. Cu(I)-bis(trifenilfosfin)- amidoferrosenilditiyofosfonatların sentezi,
 4. Cu(I)-bis(trifenilfosfin)- ferrosenilditiyofosfonatların sentezi,
 5. Ag(I)-(trifenilfosfin)- amidoferrosenilditiyofosfonatların sentezi,
 6. Au(I)-(trifenilfosfin)- amidoferrosenilditiyofosfonatların sentezi,
 7. Dinükleer Au(I)- ferrosenilditiyofosfonatların sentezi,
 8. Titanosen- amidoferrosenilditiyofosfonatların sentezi,
- gerçekleştirildi.
9. Titanosen komplekslerinin katalik etkileri test edildi.
 10. Zirkonosan- amidoferrosenilditiyofosfonatların sentezi gerçekleştirildi.

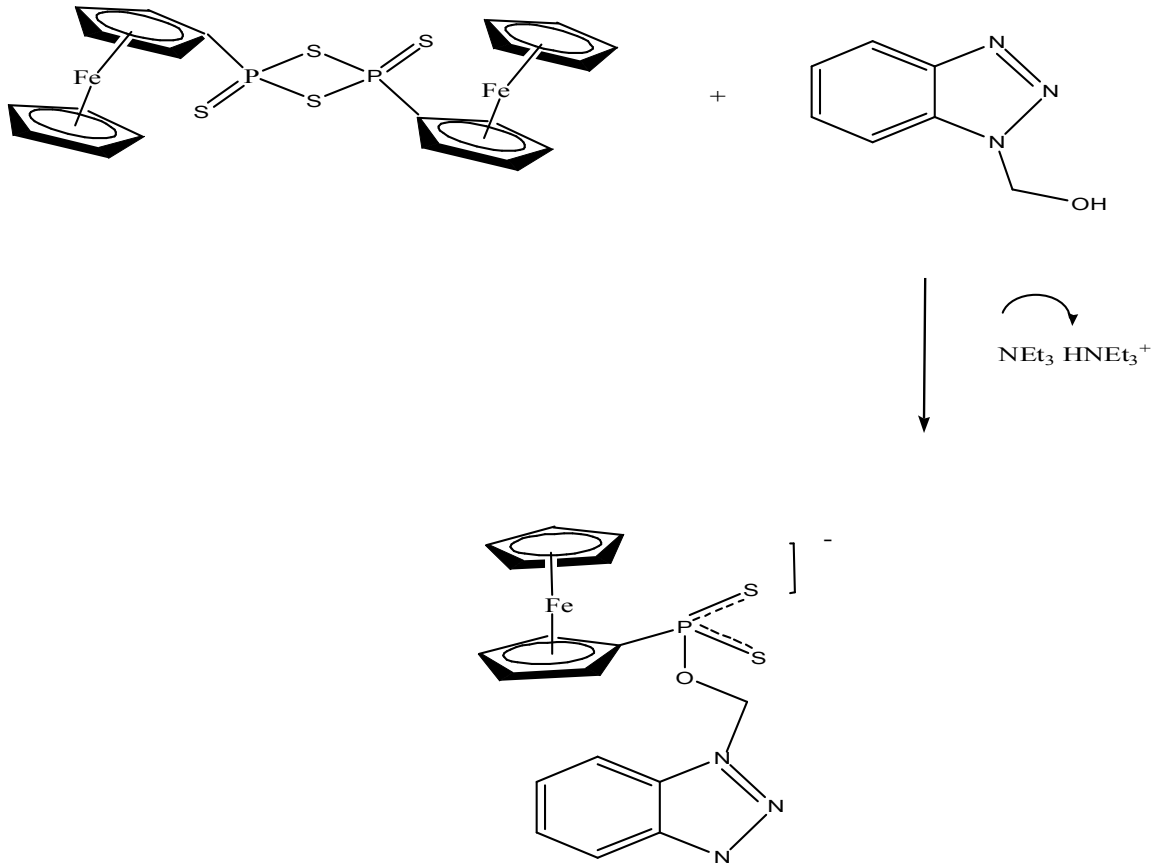
Sentezi gerçekleştirilen maddeler organometalik bileşikler grubuna girerler. Organometalik bileşiklerin büyük bir çoğunluğu hava oksijenine karşı duyarlıdır. Bu çalışmada, hava oksijenine karşı duyarlı olan ve olmayan organometalik bileşiklerin sentezi gerçekleştirildi.

2. GENEL BİLGİ

Organoditiyo bileşiklerinin çoğu sıvı veya yağimsı haldedir. Bazıları da düşük erime noktalı katı maddelerdir. Amidoditiyofosfonat bileşikleri zwitter iyonik karakterde oldukları için genellikle katı halde bulunurlar. Çünkü P-SH grubundaki H atomu N atomu üzerine transfer olmaktadır. Yani bir iç tuz oluşturmuştur (ALBANO 2002). Amonyum tuzlarına benzerlik gösterdikleri için suda çözümleri beklenebilir. Ancak hepsinin sudaki çözünürlüğü iyi değildir. Amidoditiyofosfonatlar ile ditiyofosfonatlar karşılaştırıldığında, amidoditiyofosfonatlar THF, CHCl_3 , DMSO gibi polar çözücülerde daha çok çözünürler. Amidoditiyofosfonatlar ditiyofosfonatların sentez tekniğine benzer bir yöntemle, ditiyadifosfetan disülfürlerin aminlerle etkileştirilmesi sonucu elde edilmektedirler. Literatürde daha çok ditiyofosfonatların sentezi mevcuttur. Örneğin, alkil veya aril ditiyodifosfetan disülfürlere alkollerin halka açılması reaksiyonu sonucu ditiyofosfonik asitlerin mono esterleri elde edilebilir. Chupp ve Newallis alkil ditiyodifosfetan disülfürler $(\text{RPS}_2)_n$ ile çeşitli alkoller ve fenoller reaksiyona sokarak O- alkil veya O - aril ditiyofosfonik asitleri aşağıdaki reaksiyona göre sentezlemişlerdir (CHUPP 1962). Sentezlenen ditiyofosfonik asitler sıvı olduğu için amonyum veya nikel tuzları halinde izole edilmiştir. Bir sonraki aşamada, sentezlenen ditiyofosfonik asitler Cl_2 ile etkileştirilerek çeşitli fosfonoklorotiyonatlar, $(\text{R}^1\text{O})\text{RP}(\text{S})\text{Cl}$, sentezlemişlerdir (NEWALLIS 1962). Aminoasitlerin ile Lawesson reaktifinin etkileştirilmesi ile ara ürün olarak ditiyofosfonik asitlerin aminoasit türevlerini elde etmişlerdir [JENSEN 1985]. Murray ve arkadaşları AuCITHT(THT: tetrahidrotiyofen) bileşimini $\text{NaS}_2\text{P}(\text{R})\text{Ph}$ (R = OH, OEt) ile etkileştirerek Au-ditiyofosfonat tipi kompleksler hazırladılar. $[\text{Au}(\text{S}_2\text{P}(\text{OH})\text{Ph})]\text{Cl}$ kompleksinin yapısı X - ışınları kristalografisi ile aydınlatılmıştır. Bu kompleksin katı halde cis- ve trans- halde olduğu gözlemlendi. Çözelti fazında ise ^1H - NMR spektroskopisi ile yapılan çalışmada cis- ve trans - dönüşümünün hızlı

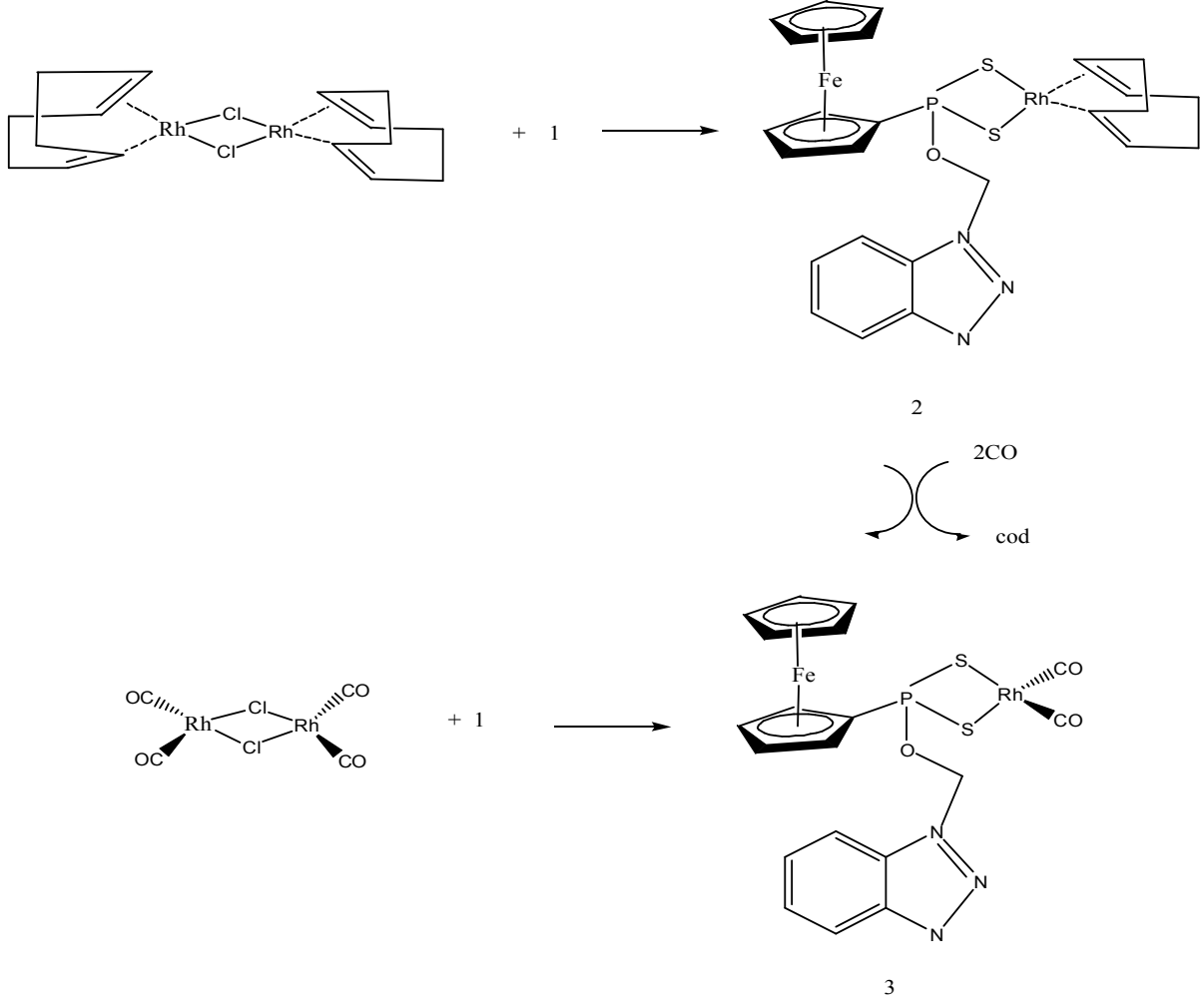
olmasından dolayı bu izomerlerin ayırt edilemediğini ileri sürülmüştür (MURRAY 1988). Ditiyofosfonatların ferrosenil türevlerinin sentezi 1996 yılında Foreman ve arkadaşlarının ferrosenilditiyadifosfetanın sentezi ile başlar (FOREMAN 1996). İnert şartlarda ve ksilen ortamında ferrosen ile P_4S_{10} etkileştirilerek elde edildi. Bu maddenin ticari olarak satılmaması ve saflaştırma probleminden dolayı ferrosenilditiyofosfonat bileşikleri aril veya alkil ditiyofosfonatlarla karşılaştırıldığında çok azdır.

Thomas ve arkadaşları ise Rh(I)- ve Ni(II)-ditiyofosfonatların sentezini ve kristal yapılarını araştırmışlardır. Bu amaçla, ferrosenildithiadifosfetan ile hidroksimetilbenzotriazolü THF ortamında etkileştirerek ferrosenilditiyofosfonato bileşiğini sentezlediler. Daha sonra Et_3N ile muamele ederek katı formuna dönştürdüler. İzole ettikleri ligandla diklormetan ortamında Rh(I) kompleksini, kloroform ortamında ferrosenilditiyofosfonatların Ni(II) komplekslerinin sentezini ve kristal yapılarını araştırmışlardır (THOMAS 2001). Bu çalışmada sentezledikleri komplekslere ilişkin reaksiyonlar aşağıdaki gibidir.



1 bileşiği

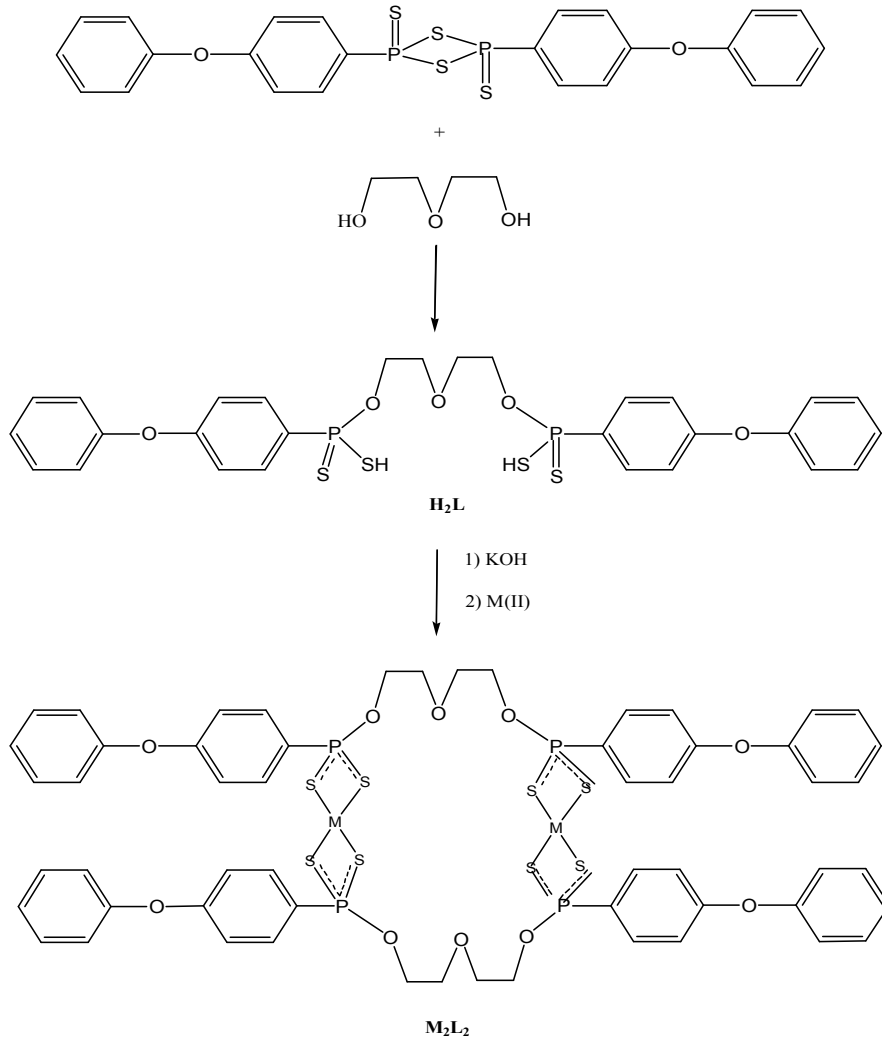
Sentezlenen 1 bileşiği ile Rh(I)-kompleksleri aşağıdaki şekilde hazırlandı.



Bir başka çalışmada, Van Zyl ve arkadaşları, 2,4 – Diaril ve 2,4 – diferrosenil - 1,3 – ditiyodifosfetan disülfürleri alkol, silanol ve trialkilsilil alkol gibi hidroksi bileşikleri ile etlileştirerek farklı ditiyofosfonik asitler elde etmişlerdir. Amonyum tuzları halinde hazırlamış oldukları ditiyofosfonik asitleri kloro altın(I) ile etkileştirerek $[\text{Au}(\text{S}_2\text{PR}(\text{OR}'))_2]$ ($\text{R}=\text{Ph}$, $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$; $\text{R}'=\text{Et}$, SiPh_3) tipi ditiyofosfonat dinükleer Au(I) komplekslerini yüksek verimle izole etmişlerdir. Daha sonra dinükleer altın (I) ditiyofosfonat kopmplekslerini $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ (dppm) veya $\text{Ph}_2\text{PNHPPH}_2$ (dppa) ile etkileştirerek $[\text{Au}_2(\text{dppm})\text{S}_2\text{P}(\text{O})\text{R}]$ ($\text{R}=\text{Ph}$) şeklindeki dinükleer altın(I) komplekslerini de hazırlamışlardır (VAN ZYL 1998). Haiduc ve arkadaşları

ise O - alkil-4-etoksifenilditiyofosfonatları sulu ortamda $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile muamele ederek bis[(4-etoksifenil)(O-alkil)ditiyofosfonato]Cu(II) ve tris[(4-etoksifenil)(O-alkil)ditiyofosfonato]Cr(III), (alkil: metil, etil ve izopropil), komplekslerini hazırlamışlardır (HAIDUC 1999).

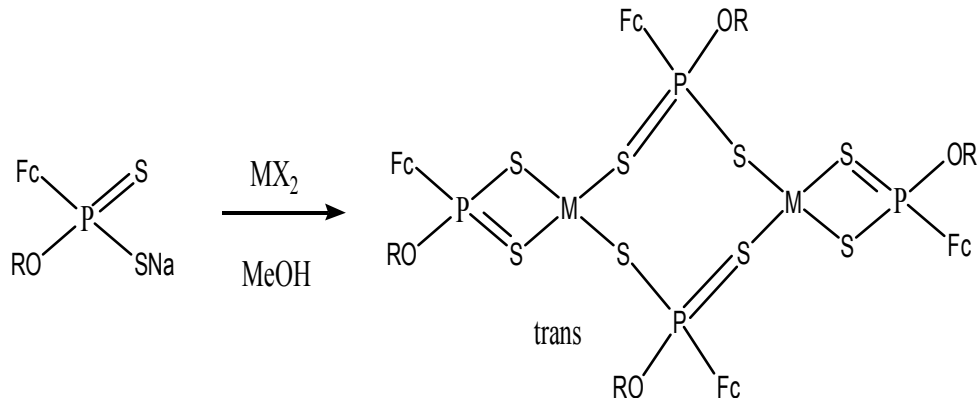
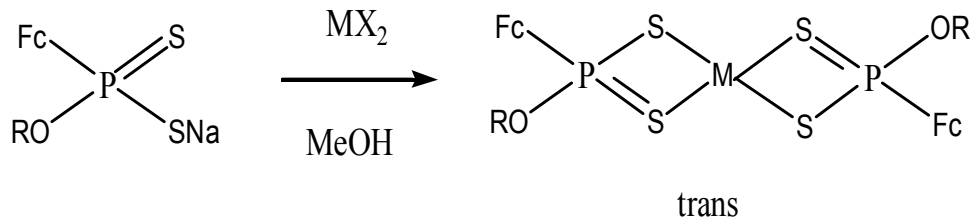
Alphia ve arkadaşları bisditiyofosfonat ligandı ile Co(II)-, Ni(II)- ve Cd(II)- komplekslerinin sentezini gerçekleştirmek için diollerin arilditiyodifosfetan disülfürle vermiş olduğu halka açılması reaksiyonundan yararlandılar (ALPHIA 2008). Bu amaçla, bisditiyofosfonat ligandını ve kompleksleri aşağıdaki işleme göre hazırladılar.



Bu reaksiyonda M(II): Ni(II), Co(II) ve Cd(II) katyonlarıdır.

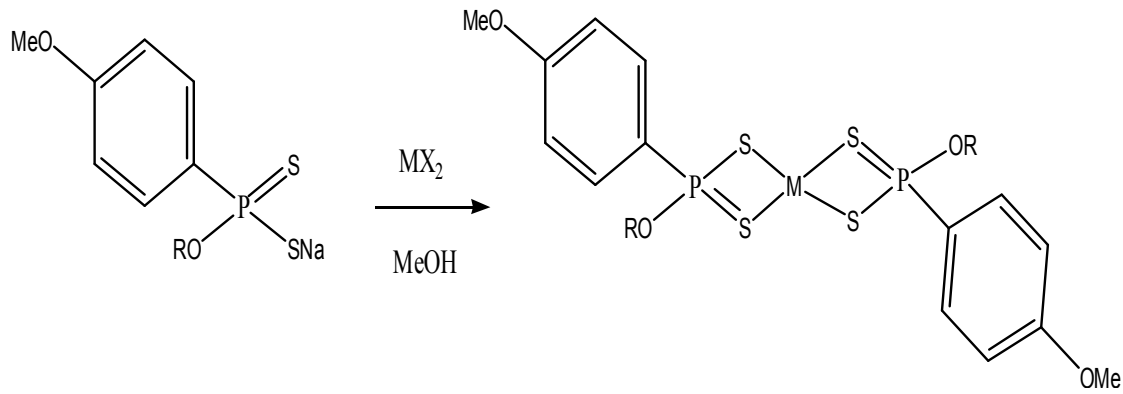
İşlem: Bisditiyofosfonat ligandı, dietilen glikol ile ditiyofesfetan disülfür benzen ortamında 50 °C’de 3 saat ısıtıldı. Çözelti soğutulduktan sonra üzerine n-hekzan ilave ederek ligandı katı halde izole edildi. Ürün süzülüp kurutuldu. İzole edilen ligandın alkol - su ortamında Co(II)-, Ni(II)- ve Cd(II)-tuzları ile etkileştirilmesi sonucu uygun kompleksleri hazırlandı. O-alkilarilditiyofosfonat tipi liganlar arilditiyadifosfetanların alkoller etkileştirilmesi sonucu elde edilir. Haiduc ve arkadaşları 4-etoksifenilditiyadifosfetan disülfürü MeOH, EtOH ve iPrOH gibi alkollerle etkileştirdikten sonra izole etikleri O-alkilarilditiyofosfonatlarla trifenilfosfin ligandlarını kullanarak Cu(I)-, Ag(I)- ve Au(I)- komplekslerini hazırladılar (HAIDUC 2006).

Fc(S)PS₂P(S)Fc, Ferrosenilditiyadifosfetan disülfürlerin sodyum alkolatlarla etkileştirilmesi sonucu arilditiyofosfonatların sodyum tuzu oluşur. Bu tuzların grup 10 metalleri olan Ni, Pd ve Pt ile karedüzlem kompleksleri, Cd, Zn ve Hg ile dimerik yapıda M₂L₄ tipi kompleksler verdiği gözlenmiştir (GRAY 2003). Komplekslerin elde edilmesine ilişkin reaksiyonlar aşağıdaki gibidir.

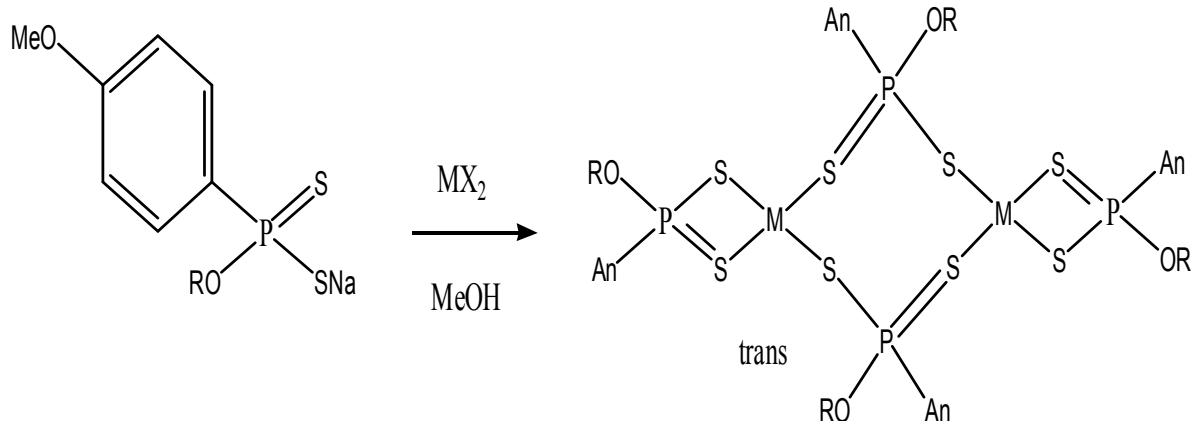


M: Zn, Cd ve Hg.

Benzer bir çalışmayı $An(S)PS_2P(S)An$, Arilditiyadifosfetendisülfürlerin, kullanarak aynı yöntemle izole ettikleri arilditiyofosonatların sodyum tuzları ile Ni(II), Pd(II) ve Pt(II) kationlarını muamele ederek karedüzlem komplekslerini, Cd(II) ve Zn(II) kationları ile dimerik yapıda M_2L_4 komplekslerini hazırladılar (GRAY 2004). Komplekslerin elde edilmesine ilişkin reaksiyonlar aşağıdaki gibidir.



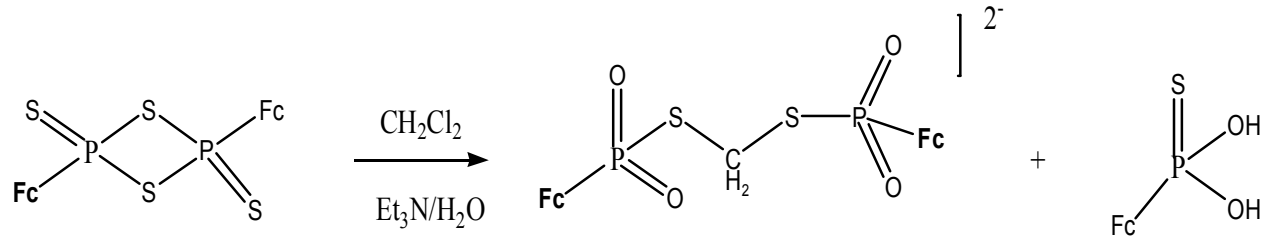
M: Ni, Pd ve Pt.



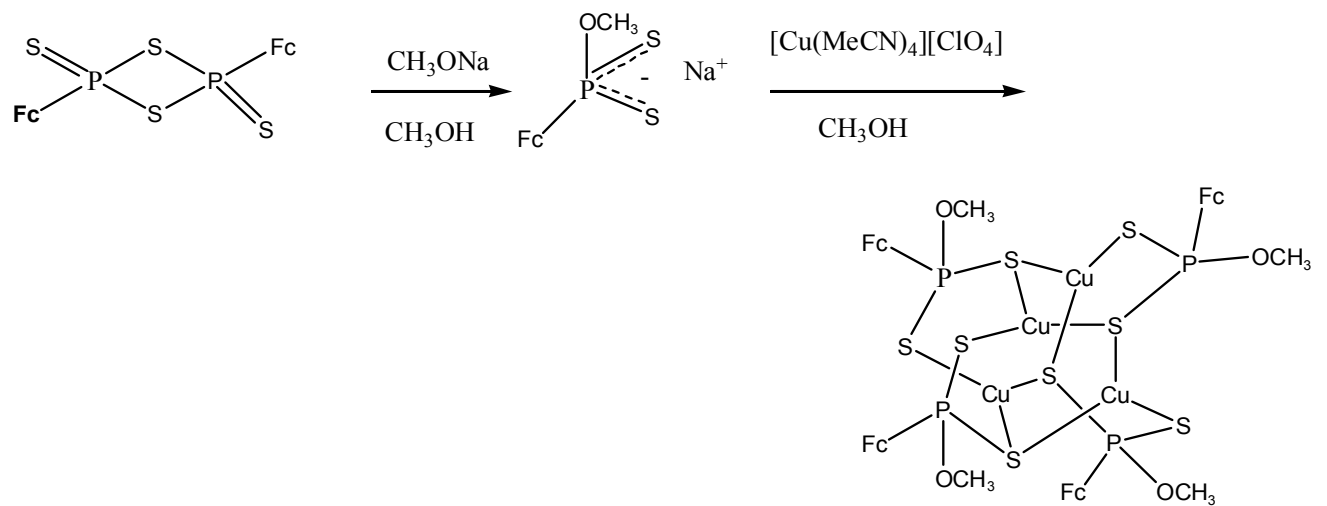
M: Zn, Cd ve Hg.

Ferrosenilditiyadifosfetan disülfür ile trietil amin diklormetan ortamında inert şartlarda 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra üzerine MeOH ilave edilmesiyle çok bileşenli

ilginç bir bileşik, $[\text{Et}_3\text{NH}]_2[(\text{FcPO}_2\text{S})_2\text{CH}_2][(\text{FcPS}(\text{OH})_2)_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, Lie ve arkadaşları tarafından sentezlendi (LIU 2010).



Ayrıca, daha önce sentezlenmiş $\text{Na}[(\text{FcPS}_2(\text{OCH}_3))]$ ile $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4][\text{ClO}_4]$ kompleksinin MeOH ortamında etkileştirilmesi sonucu $\text{Cu}_4[(\text{FcP}(\text{OCH}_3)(\mu\text{-S})(\mu_3\text{-S}))_4]$ kompleksi izole edildi.



3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1.1. Kimyasal Maddeler

P₄S₁₀, (R) - (+) – 1 -feniletil amin, (S) - (-) – 1 - feniletil amin, (R) - (+) – 1 -fenilpropil amin, S - (+) – 1 - aminoindane, (-) - *cis* – myrtanyl amin, 1S,2S - (+) –Benziloksiheksil amin, 1S,2S - (+) –Benziloksipentil amin, (1R)- (-)-meritenol, (1S,2S,5S)- (-)-meritanol, (-)-borneol ve (1R)-endo (+)-fensil alkol, tert-butil amin, Cu(NO₃)₂, AgNO₃ ve PPh₃ ticari ambaljlarından kullanıldı. [FcPS(μ-S)]₂ (FOREMAN 1996) ve AuClPPh₃ (BRUCE 1995) literatüre göre sentezlendi.

3.1.2. Çözücüler

Metil Alkol: 150 °C'de kurutulmuş kalsiyum oksit üzerinde 6 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Bir 3 saat bekletildi. Destillendikten sonra kullanıldı.

Etil Alkol: 150 °C'de kurutulmuş kalsiyum oksit üzerinde 6 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Bir 3 saat bekletildi. Destillendikten sonra kullanıldı.

Toluen, Kloroform, Diklormetan, Dimetil sülfoksit, Aseton, n-Hekzan, n – Heptan ve Asetonitril ticari ambalajlarından kullanıldı. İnert şartlarda gerçekleştirilen deneyler için çözücüler destillendikten sonra degassed yapılarak kullanıldı.

3.1.3 Kullanılan Cihazlar

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

İnfrared Spektrometresi: İnfrared spektrumları, Mattson-1000 FTIR spektrofotometresi kullanılarak 4000 – 400 cm⁻¹ aralığında kaydedildi.

Element Analizi Cihazı: Element analizleri TÜBİTAK – Ankara Merkez laboratuvarındaki Elementar Analysensysteme GmbH varioMICRO CHNS cihazı kullanılarak yapıldı.

Nükleer Magnetik Rezonans Spektrometresi: NMR spektrumları (^1H , ^{13}C , ^{31}P) TÜBİTAK

– Ankara Merkez laboratuvarındaki Bruker DPX – 400 MHz cihazı kullanılarak kaydedildi.

GC-MS: Leipzig Üniversitesi Anorganik Kimya Enstitüsündeki cihaz kullanıldı

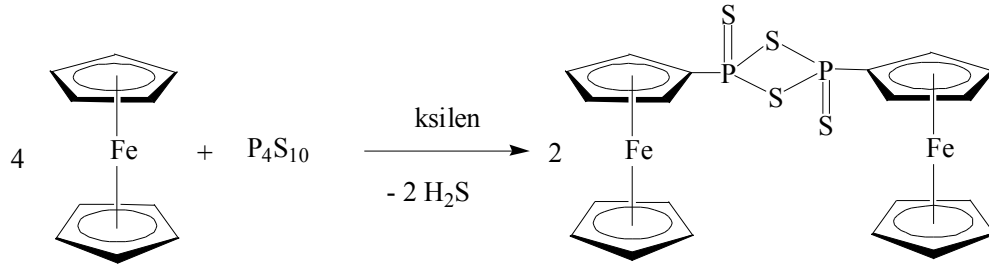
Kütle Spektroskopisi: TÜBİTAK – Ankara Merkez laboratuvarındaki kütle spektrumları

AGILENT 1100 MSD cihazı kullanıldı

3. 2. Deneysel Yöntem

3.2.1. Ferrosenilditiyofosfetanın {[FcPS(μ -S)]₂ [Fc = Fe(η^5 -C₅H₄)(η^5 -C₅H₅)]} Sentezi

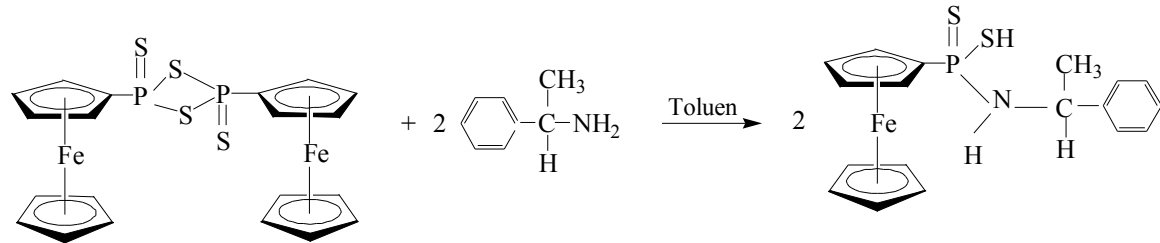
Çıkış maddesi olarak kullanılan ferrosenilditiyofosfetan literature göre sentezlendi (FOREMAN 1996).



Geri soğutucu takılmış bir balona 10.4g (56 mmol) ferrosen konduktan sonra 250 mL m-ksilende çözüldü ve elde edilen çözeltiye 6g (14 mmol) P₄S₁₀ ilave edildi. Karışım kaynamaya başladıktan sonra gaz çıkışı bitinceye kadar devam edildi. Koyu kırmızı çözelti ve katı madde oluştu. Karışım soğutuldu ve süzüldü. İzole edilen turuncu katı madde toluen ve dietil eterle yıkandı. Vakum desikatöründe kurutuldu. Verim: 9.8g(%63). m.p. >160 °C(bozunma)(Lit:>165).

3.2.2. Ligandların Sentezi

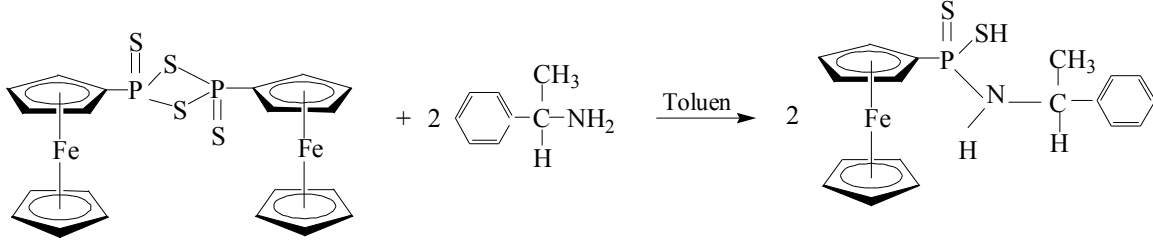
3.2.2.1. (R)-(+)-1-Feniletıl - amidoferrosenil ditiyofosfanatın Sentezi (1)



Geri soğutucu takılmış bir balona 0.48g (0.85 mmol) [FcPS(μ -S)]₂ konulduktan sonra üzerine 25 mL toluen ilave edildi. Bu karışıma 0.22 mL (1.70 mmol) (R)-(+)-1-feniletıl amin ilave edilerek katı madde kalmayınca kadar ısıtılır. Koyu kahve renginde bir çözelti elde edildi.

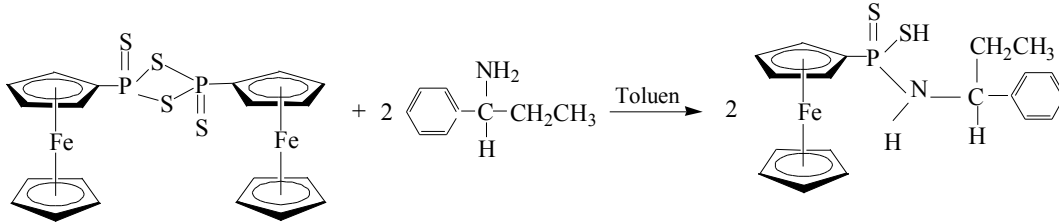
Soğutuduktan sonra sözüldü. Çözelti oda sıcaklığında kristallendirilmeye bırakıldı. Turuncu-sarı renkli krisrtalin madde izole edildi. Verim: 0.56g (% 79). E.n.: 176-177 °C.

3.2.2.2. (S)-(-)-1-Feniletıl - amidoferrosenıl ditiyofosfanatın Sentezi (2)



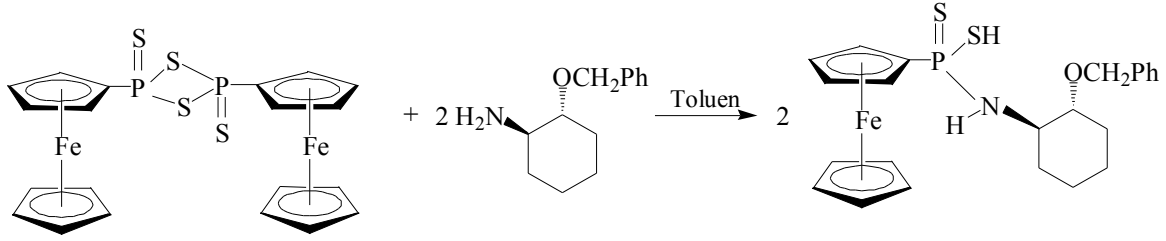
Geri soğutucu takılmış bir balona 0.45g (0.08 mmol) [FcPS(μ -S)]₂ konulduktan sonra üzerine 10 mL toluen ilave edildi. Bu karışıma 0.21 mL (1.60 mmol) (S)-(-)-1-feniletıl amin ilave edilerek katı madde kalmayıncaya kadar ısıtılır. Koyu kahve renginde bir çözelti elde edildi. Soğutuduktan sonra sözüldü. Çözelti – 20 °C sıcaklıkta kristallendirilmeye bırakıldı. Turuncu-sarı renkli katı madde izole edildi. Verim: 0.40g (% 62). E.n.: 176 °C.

3.2.2.3. R-(+)-1-Fenilpropil – amido ferrosenılditiyofosfonatın Sentezi (3)



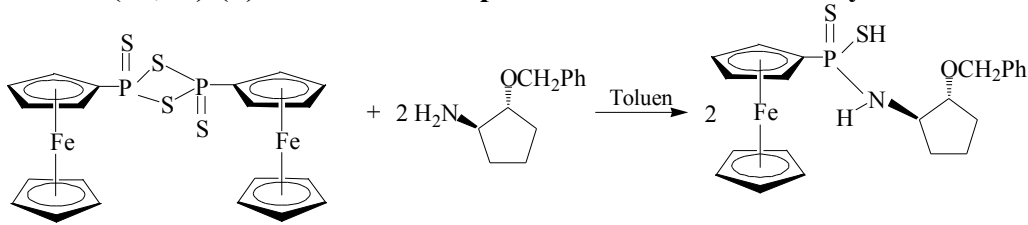
Geri soğutucu takılmış bir balona 2g (3.57 mmol) [FcPS(μ -S)]₂ konulduktan sonra üzerine 20 mL toluen ilave edildi. Bu karışıma 1.04 mL (7.14 mmol) R-(+)-1-fenilpropil amin ilave edilerek katı madde kalmayıncaya kadar ısıtılır. Koyu kahve renginde bir çözelti elde edildi. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra süzüldü. Süzüntüye 10 mL n-hekzan ilave edildi. 2 saat içinde çökelek oluşmaya başladı. Bir gün sonra süzüldü ve 3-4 kez n-hekzan ile yıkandı. Turuncu-sarı renkli katı madde izole edildi. Verim: 2.64g (%81). E.n. 163°C.

3.2.2.4. (1S,2S)-(+)-Benziloksi sikloheksil- amidoferrosenil ditiyofosfanatın Sentezi (4)



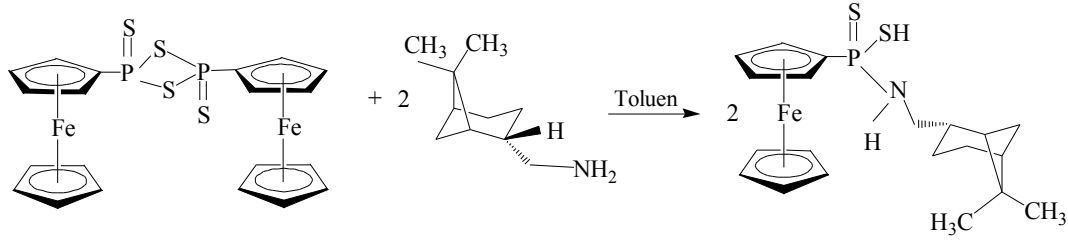
Geri soğutucu takılmış bir balona 1.50g (2.67 mmol) [FcPS(μ-S)]₂ konduktan sonra üzerine 50 mL toluen ilave edildi. Bu karışıma 1.09g (5.35 mmol) 1S,2S-(+)-Benziloksisikloheksil amin ilave edildi. Karışım hafif ısıtılarak karıştırıldı. 10 dk içinde koyu bir çözelti ve daha sonra sarı katı madde oluşmaya başladı (20 dk içinde). Yaklaşık 45 dk hafif ısıtmaya devam edildi ve daha sonra oda sıcaklığında 2 karıştırıldı. Karışım süzüldü, eterle yıkandı ve kurutuldu. Kiristalin sarı madde izole edildi. Verim: 1.90g(% 75). E.n. 172-173 °C.

3.2.2.5. (1S,2S)-(+)-Benziloksi siklopentil- amidoferrosenil ditiyofosfanatın Sentezi (5)



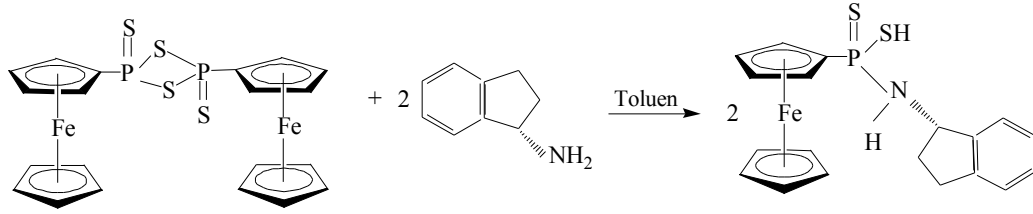
Geri soğutucu takılmış bir balona 1.00g (1.78 mmol) [FcPS(μ-S)]₂ konduktan sonra üzerine 50 mL toluen ilave edildi. Bu karışıma 0.68g (3.56 mmol) 1S,2S-(+)-Benziloksisiklopentil amin ilave edildi. Karışım hafif ısıtılarak karıştırıldı. 30 dk içinde koyu bir çözelti ve daha sonra sarı katı madde oluşmaya başladı. Yaklaşık 45 dk hafif ısıtmaya devam edildi ve daha sonra oda sıcaklığında 2 karıştırıldı. Karışım süzüldü, petrol eteri(40 – 60 °C) ile yıkandı ve kurutuldu. Kiristalin sarı madde izole edildi. Verim: 1.19g(% 76). E.n. 174 - 176 °C.

3.2.2.6. (-)-cis-Meritanil - amidoferrosenil ditiyofosfanatın Sentezi (6)



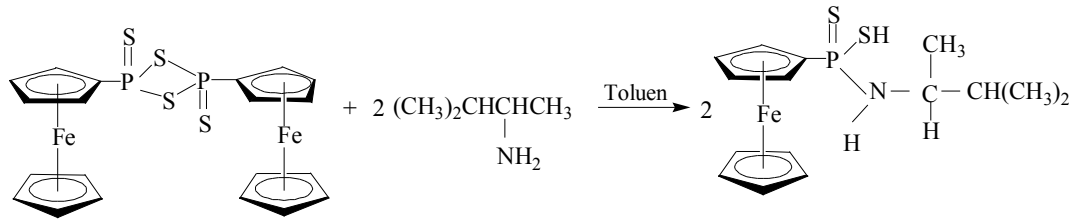
Geri soğutucu takılmış bir balona 0.5g (0.089 mmol) [FcPS(μ-S)₂] konulduktan sonra üzerine 10 mL toluen ilave edildi. Bu karışıma 0.30 mL (1.78 mmol) cis-meritanil amin ilave edildi. Sarı katı madde oluşmaya başladı ve 2 saat karıştırılmaya devam edildi. Katı madde süzüldü, n-hekzan ve etil eterle yıkandı. Turuncu-sarı renkli katı madde izole edildi. Verim: 0.47g (% 60.9). E.n. 176 - 177 °C.

3.2.2.7. (S)-(+)-1-İndanil - amidoferrosenil ditiyofosfanatın Sentezi (7)



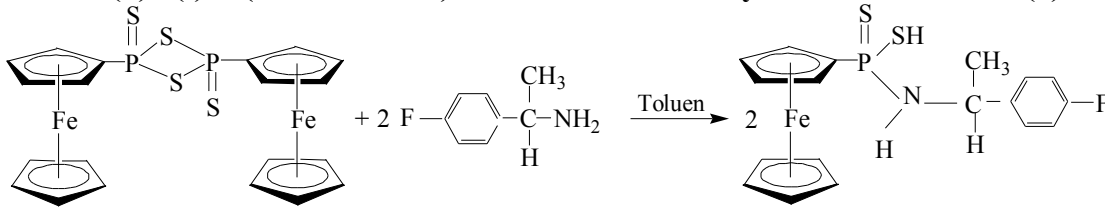
Geri soğutucu takılmış bir balona 0.5g (0.089 mmol) [FcPS(μ-S)₂] konulduktan sonra üzerine 10 mL toluen ilave edildi. Bu karışıma 0.23 mL (1.78 mmol) (S)-(+)-1-aminoindane ilave edilerek katı madde kalmayınca kadar ısıtılır. Koyu kahverenginde bir çözelti elde edildi. Çözelti soğutulduktan sonra süzüldü ve oda sıcaklığında kristallendirilmeye bırakıldı. Turuncu-sarı renkli katı madde izole edildi. Verim: 0.66g (% 89.71). E.n. 155 °C (bz).

3.2.2.8. S-(+)-3-Metil-2-butil – amidoferrosenilditiyofosfanatın Sentezi (8)



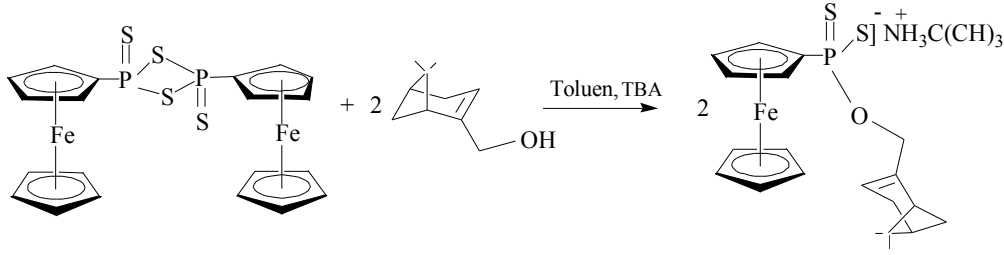
Geri soğutucu takılmış bir balona 2g (3.57 mmol) $[\text{FcPS}(\mu\text{-S})_2]$ konulduktan sonra üzerine 20 mL toluen ilave edildi. Bu karışıma 0.83 mL (7.14 mmol) S-(+)-3-Metil-2-butil amin ilave edilerek katı madde kalmayınca kadar ısıtılır. Koyu kahverenginde bir çözelti elde edildi. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra süzüldü. 20 dakika içinde katı madde oluşmaya başladı. Karışım soğutuldu ve bir gün sonra süzüldü. İzole edilen sarı katı madde 3-4 kez n-hekzan ile yıkandı ve açık havada kurutuldu. Verim: 1.67g (% 68). E.n. 184 °C.

3.2.2.9. (S) –(-)-1-(4-Florfeniletıl)- amidoferrosenil ditiyofosfanatın Sentezi (9)



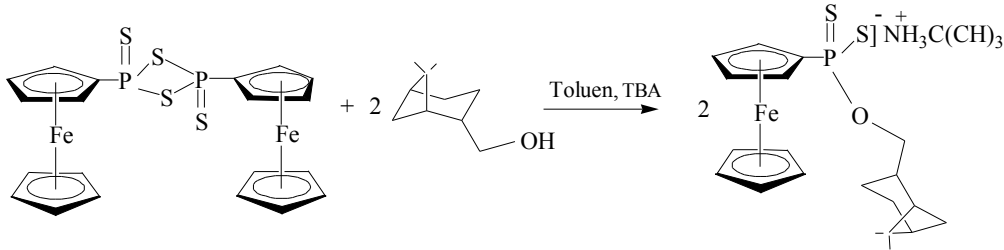
Geri soğutucu takılmış bir balona 1.50g (2.67 mmol) $[\text{FcPS}(\mu\text{-S})_2]$ konulduktan sonra üzerine 25 mL toluen ilave edildi. Bu karışıma 0.745g (5.35 mmol) 1S,2S-(+)-(S) –(-)-1-(4-florfeniletıl) amin ilave edildi. Karışım hafif ısıtılarak karıştırıldı. Koyu kahverengi bir çözelti oluştu. Yaklaşık 45 -60 dk hafif ısıtmaya devam edildi ve daha sonra oda sıcaklığında 2 karıştırıldı. Karışım süzüldü ve petrol eteri(40 – 60 °C) ilave edildi. Sarı katı madde oluştu ve süzüldü. Sarı katı madde açık havada yavaş yavaş siyahlaşmaya başladı. Bu sebeple, hemen üzerine karışımın süzüntüsü ilave edildi ve bir Schlenk tüpüne aktarıldı üzerine N_2 gazı gönderildi. Tüpün dibinde yağimsı bir madde oluştu. Çözelti başka bir tüpe aktarıldı ve kristallendirildi. Oluşan kristaller süzüldü, petrol eteri(40 – 60 °C) ile yıkandı ve kurutuldu. Verim: 1.57g(% 70). E.n. 169 °C.

3.2.2.10 (1R)-(-) – O - Meritenil ferrosenilditiyofosfonatın Sentezi (10)



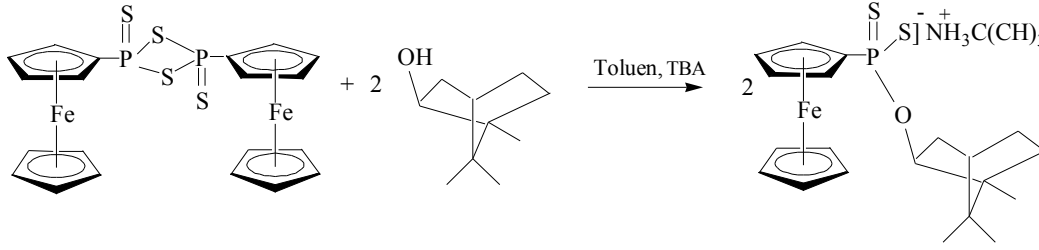
Geri soğutucu takılmış bir balona 2g (3.57 mmol) $[\text{FcPS}(\mu\text{-S})]_2$ konulduktan sonra üzerine 20 mL toluen ilave edildi. Bu karışıma 1.08 mL (7.14 mmol) (1R)-(-)-meritenol ilave edilerek katı madde kalmayınca kadar ısıtıldı. Koyu kahverenginde bir çözelti elde edildi. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra süzüldü. $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 2 saat soğutuldu ve üzerine 1 mL t-butil amin ilave edildi. Bir gün $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 'de bekletildi. Herhangi bir katı madde oluşmadı. Çözeltiye 20 mL n-hekzan ilave edildi ve 2 saat içinde çökmeye başladı. Bir gün sonra süzüldü ve katı madde 3-4 kez petrol eteri($40\text{-}60\text{ }^\circ\text{C}$) ile yıkandı. Açık havada kurutuldu. Verim: 2.17g (% 60). E.n.168 $^\circ\text{C}$.

3.2.2.11. (1R)-(-) – O - Meritanil ferrosenilditiyofosfonatın Sentezi (11)



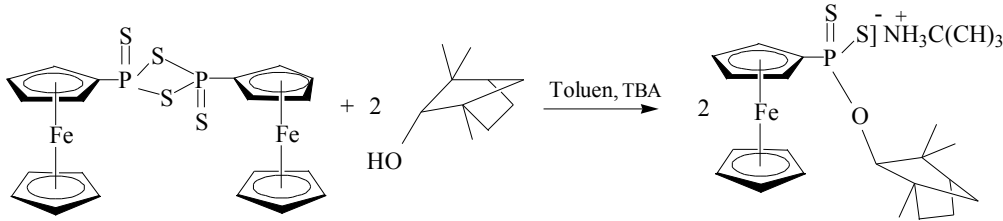
Geri soğutucu takılmış bir balona 1.80g (3.21 mmol) $[\text{FcPS}(\mu\text{-S})]_2$ konulduktan sonra üzerine 25 mL toluen ilave edildi. Bu karışıma 1.05 mL (6.42 mmol) (1S,2S,5S)-(-)-Myrtenol ilave edilerek katı madde kalmayınca kadar ısıtıldı. Koyu kahverenginde bir çözelti elde edildi. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra süzüldü. $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 2 saat soğutuldu ve üzerine 1 mL t-butil amin ilave edildi. Bir gün $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 'de bekletildi. Sarı katı bir madde oluştu. Sarı kristalin madde süzüldü ve 3-4 kez petroleteri($40\text{-}60\text{ }^\circ\text{C}$) ile yıkandı. Açık havada kurutuldu. Verim: 2.10g (% 65). E.n.187 $^\circ\text{C}$ (bozunma).

3.2.2.12. (-) – O - Borneil ferrosenilditiyofosfonatın Sentezi (12)



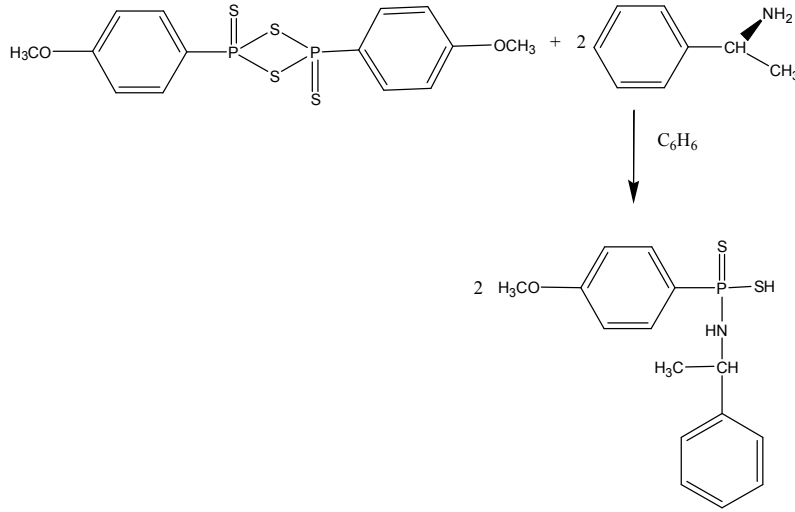
Geri soğutucu takılmış bir balona 2.80g (5.00 mmol) $[\text{FcPS}(\mu\text{-S})_2]$ konulduktan sonra üzerine 50 mL toluen ilave edildi. Bu karışıma 1.54g (10.00 mmol) (-)-borneol ilave edilerek katı madde kalmayıncaya kadar ısıtıldı. Koyu kahverenginde bir çözelti elde edildi. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra süzüldü. $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 2 saat soğutuldu ve üzerine 1.5 mL t-butil amin ilave edildi. Bir gün $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 'de bekletildi. Sarı renkli katı bir madde oluştu. Sarı kristalin madde süzüldü ve 2-3 kez pentan ile yıkandı ve açık havada kurutuldu. Verim: 2.86g (% 72). E.n.198 $^\circ\text{C}$ (bozunma).

3.2.2.13. (1R)-(-) – O - Fensil ferrosenilditiyofosfonatın Sentezi (13)



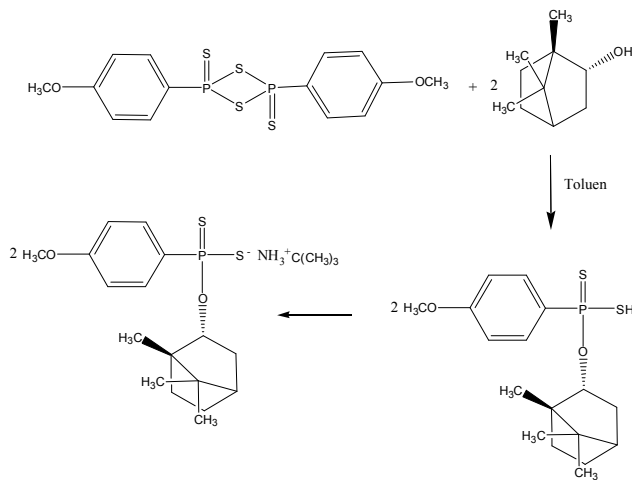
Geri soğutucu takılmış bir balona 1.80g (3.21 mmol) $[\text{FcPS}(\mu\text{-S})_2]$ konulduktan sonra üzerine 25 mL toluen ilave edildi. Bu karışıma 1.03g (6.42 mmol) (1R)-endo-(+)-fensil alkol ilave edilerek katı madde kalmayıncaya kadar ısıtıldı. Koyu kahverenginde bir çözelti elde edildi. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra süzüldü. $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 2 saat soğutuldu ve üzerine 1 mL t-butil amin ilave edildi. Çözeltiye n-hekzan ilave edildiğinde sarı katı madde çökmeye başladı. Sarı kristalin madde süzüldü ve 3-4 kez petroleteri($40\text{-}60\text{ }^\circ\text{C}$) ile yıkandı. Açık havada kurutuldu. Verim: 2.20g (% 68). E.n.187 $^\circ\text{C}$.

3.2.2.14. (S)-(-)-1-Feniletil – amido-(4-metoksifenil)ditiyofosfanatın Sentezi (14)



Geri soğutucu takılmış bir balona 1g (2.46 mmol) Lawesson reaktifi konulduktan sonra üzerine 20 mL benzen ilave edildi. Bu karışıma 0.63 mL (4.92 mmol) S-(-)-1-feniletilamin ilave edilerek katı madde kalmayıncaya kadar ısıtılır. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra süzülür. Bir gün -20 °C’de bekletildikten oluşan beyaz katı madde süzülür ve katı madde 3-4 kez benzen ile yıkandı. Açık havada kurutuldu. Beyaz katı ürün oluştu. Süzülür ve izole edilen beyaz katı madde açık havada kurutuldu. Verim: 1.09g (% 69). E.n.159 °C.

3.2.2.15. (-)- O-Borneil – (4-metoksifenil)ditiyofosfanatın Sentezi (15)

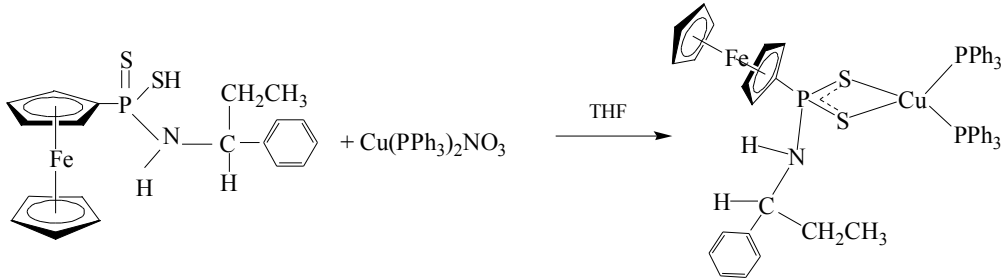


Geri soğutucu takılmış bir balona 0.5g (1.23 mmol) Lawesson reaktifi konulduktan sonra üzerine 20 mL toluen ilave edildi. Bu karışıma 0.38g(2.46 mmol) (-)-Borneol ilave edilerek

katı madde kalmayınca kadar ısıtılır. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra süzülür. -20 °C’de 2 saat soğutuldu ve üzerine 0.26 mL t-butil amin ilave edildi. Bir gün -20 °C’de bekletildi. Herhangi bir katı madde oluşmadı. Çözücü vakum altında uzaklaştırıldıktan sonra beyaz katı madde oluştu. İzole edilen beyaz katı madde 3-4 kez n-hekzan ile yıkandı. Açık havada kurutuldu. Verim: 0.45g (%44). E.n.154 °C

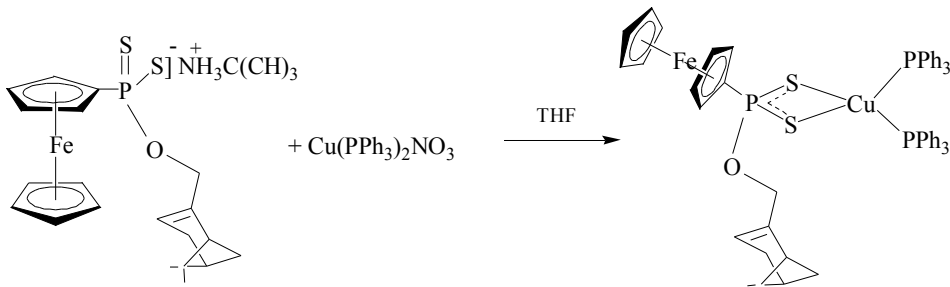
3.3. Cu(I) Komplekslerinin Sentezi

3.3.1. Cu(I)-bis(trifenilfosfin)- (R) - (+) – 1 - Fenilpropilamidoferrosenil ditiyofosfonatın sentezi (3a)



100 mL’lik bir balona 0.10g (0.24 mmol) **3** bileşiği 10 mL THF’da çözüldü. 0.1516g (0.24 mmol) Cu(PPh₃)₂NO₃’ın 10 mL THF içindeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Elde edilen sarı renkli çözelti oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Çözelti oda sıcaklığında kristallendirmeye bırakıldı. Çözücü oda sıcaklığında uzaklaştırıldı ve sarı-turuncu kristaller izole edildi. Verim:0.145g(%) E.N. 126°C.

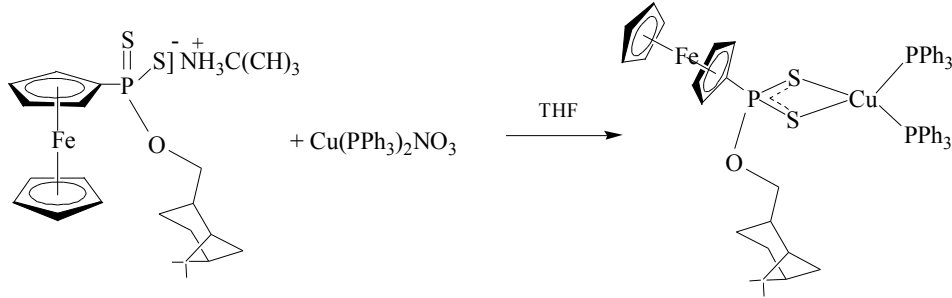
3.3.2. Cu-(I)-bis(trifenilfosfin) - (1R)-(-) – O - Meritenilferrosenilditiyofosfonatın Sentezi (10a)



100 mL’lik bir balona 0.10g (0.20 mmol) **10** bileşiği 15 mL THF’da çözüldü. 0.13g (0.20 mmol) Cu(PPh₃)₂NO₃’ın 10 mL THF içindeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Elde edilen

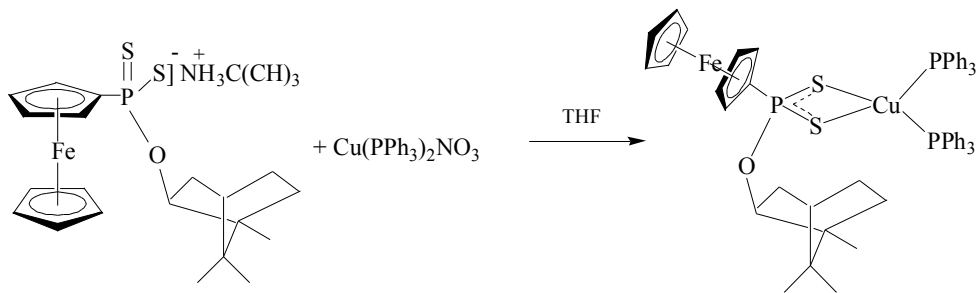
sarı renkli çözelti oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Çözelti oda sıcaklığında kristallendirmeye bırakıldı. Çözücü oda sıcaklığında uzaklaştırıldı ve sarı-turuncu kristaller izole edildi. Verim:0.16g(% 80) E.n.: 176 °C.

3.3.3. Cu-(I)-bis(trifenilfosfin) - (1R)-(-) – O - Myrtanilferrosenilditiyofosfonatın Sentezi (11a)



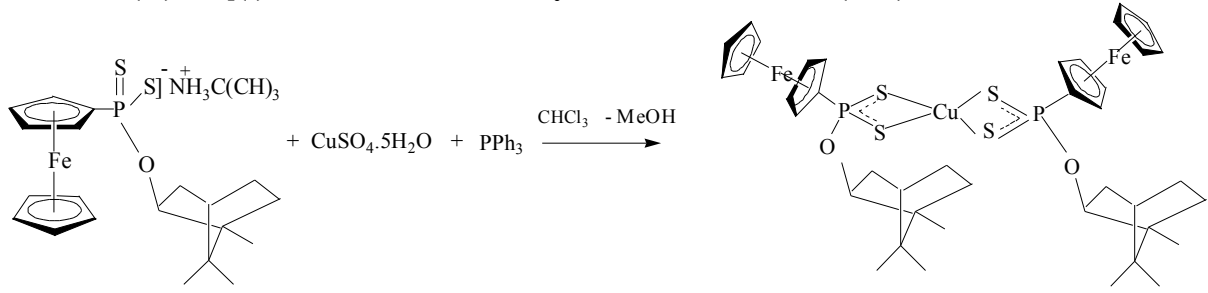
100 mL'lik bir balona 0.10g (0.20 mmol) **11** bileşiği 15 mL THF'da çözüldü. 0.13g (0.20 mmol) $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{NO}_3$ 'ın 10 mL THF içindeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Elde edilen sarı renkli çözelti oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Çözelti oda sıcaklığında kristallendirmeye bırakıldı. Çözücü oda sıcaklığında uzaklaştırıldı ve sarı-turuncu kristaller izole edildi. Verim:0.12g(%60) E.n.: °C.

3.3.4. Cu-(I)-bis(trifenilfosfin) – O-(-)-borneilferrosenilditiyofosfonatın Sentezi (12a)



100 mL'lik bir balona 0.10g (0.20 mmol) **12** bileşiği 15 mL THF'da çözüldü. 0.13g (0.20 mmol) $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{NO}_3$ 'ın 10 mL THF içindeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Elde edilen sarı renkli çözelti oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Çözelti oda sıcaklığında kristallendirmeye bırakıldı. Çözücü oda sıcaklığında uzaklaştırıldı ve sarı-turuncu kristaller izole edildi. Verim:0.15g(%74) E.n.: 131°C.

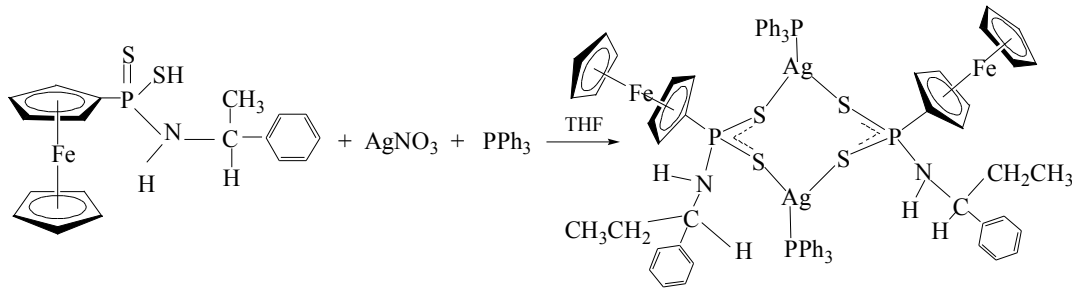
3.3.5. Cu(II)-bis[(-)-borneilferrosenilditiyofosfonatın Sentezi (12b)



Geri soğutucu takılmış bir balona 0.82g (1.88 mmol) (-)-borneil-ferrosenilditiyofosfonat bileşiği ve PPh₃ 0.99 g (3.76 mmol) konularak 25 mL CHCl₃'da çözüldü. Elde edilen çözeltiye MeOH'de (25 mL) çözülmüş 0.47 g (1.88 mmol) CuSO₄·5H₂O damla damla ilave edildi. Turuncu renkli çözelti oluştu. Çözücü oda sıcaklığında uzaklaştırıldı ve turuncu kristaller oluştu. Verim: 0.55(% 63). E.n.: 245 °C(bozunma).

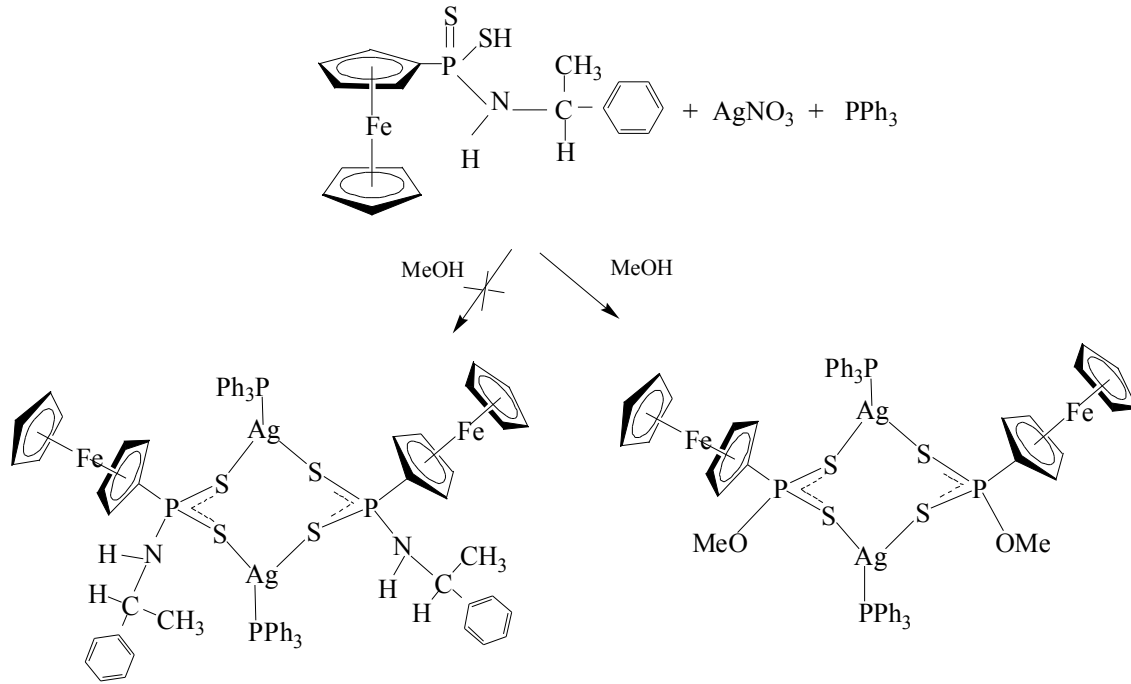
3.4. Ag(I) Komplekslerinin Sentezi

3.4.1. Ag(I)-trifenilfosfin-(R)-(+)-1-fenilpropilamidoferrosenilditiyofosfanatın Sentezi (3b)



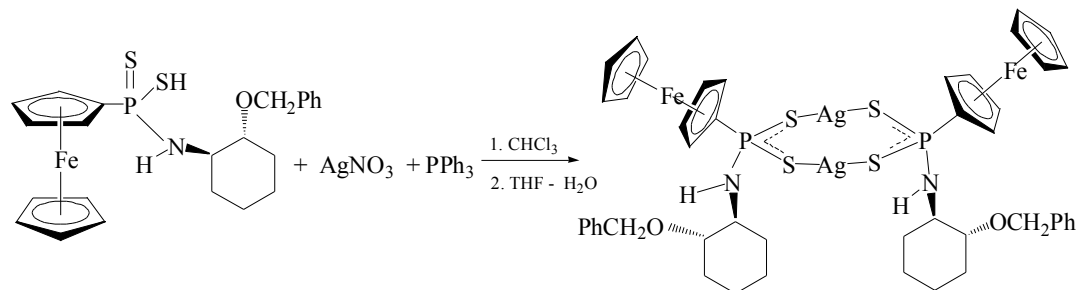
Bir Schlenk tüpüne 0.1g (0.24 mmol) **3**, 0.04g (0.24 mmol) AgNO₃ ve 0.06g (0.24 mmol) PPh₃ konularak vakum yapıldı. Daha sonra N₂ gazı gönderildi. Bu işlem üç kez tekrar edildi. Kanula yardımı ile 25 mL degassed edilmiş THF ilave dildi. Oda sıcaklığında 4 saat karıştırıldı. Oluşan sarı renkli çözelti başka bir Schlenk tüpüne kanula yardımı ile transfer edildi. Çözücü vakum altında uzaklaştırıldı ve sarı-kahve renkli viskoz bir madde izole edildi.

3.4.2. Ag(I)-trifenilfosfin-O-metil-ferrosenilditiyofosfanatın Sentezi (1a)



100 mL'lik bir balona 0.28g (0.70 mmol) **2** bileşiği konularak 25 mL toluen ilave edildi. Elde edilen çözeltinin üzerine damla damla 0.18g (0.70 mmol) PPh_3 ve 0.12g (0.70 mmol) AgNO_3 'ın 20 mL MeOH 'deki çözeltisi ilave edildi. Hemen sarı katı madde oluştu. Karışım 30 dk karıştırıldı ve süzüldü. Sarı renkli kristalin madde izole edildi. Verim: 0.38g (% 79). E.n.:>160 °C.

3.4.3. Dinükleer Ag (I) - 1S, 2S - (+) - Benziloksisikloheksil - amido ferrosenilditiyofosfanatın Sentezi (4a)



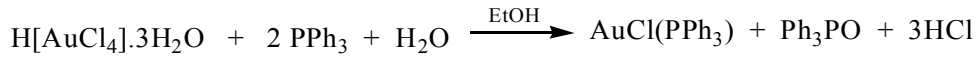
100 mL'lik bir balona 0.20g (0.42 mmol) **2** bileşiği konulduktan sonra 25 mL CHCl_3 ilave edildi. Oluşan çözeltinin üzerine damla damla 0.11g (0.42 mmol) PPh_3 ve 0.07g (0.42 mmol)

AgNO₃'ün 20 mL THF – H₂O karışımındaki çözeltisi ilave edildi. Turuncu renkli bir çözelti oluştu. Çözücü oda sıcaklığında buharlaştırılmaya bırakıldı. Balonda 2-3 mL çözelti kaldığında üzerine Petrol eteri (40 – 60 °C) ilave edildiğinde sarı renkli katı ürün çöktü. Süzüldü ve oda sıcaklığında kurutuldu. Verim: 0.29g (%58). E.n.: >160°C(bozunma).

3.5. Au(I) komplekslerinin Sentezi

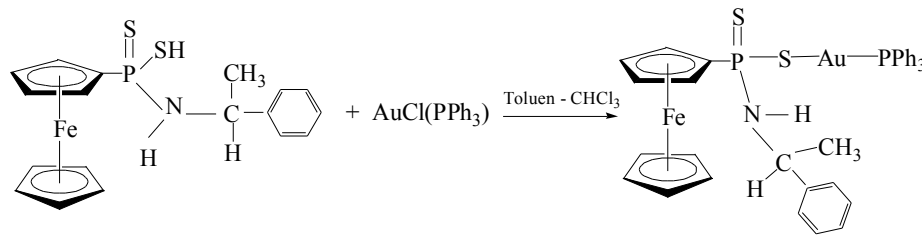
3.5.1. Kloro(trifenilfosfin) Au(I) Kompleksinin Sentezi

Au(I)-trifenilfosfin-amidoferosenil ditiyofosfonatların sentezi için denemelere başlandı. Bu amaçla, literatüre göre AuCl(PPh₃) bileşiği sentezlendi (BRUCE 1995).



Geri soğutucu takılmış bir balona 6.66 g (25.39 mmol) PPh₃ konulduktan sonra 50 mL EtOH CHCl₃ ilave edildi. Oluşan çözeltinin üzerine damla damla 5 g (12.69 mmol) H[AuCl₄].3H₂O bileşiğinin 25 mL EtOH'deki çözeltisi ilave edildi. 5 dakika içinde beyaz bir çökelek oluştu ve karışım 15 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı. Beyaz katı madde süzüldü ve 2 kez 10'ar mL EtOH ile yıkandı ve vakum altında kurutuldu. Verim: 6.1 g (% 97.3). E.n: 242 °C (Lit: 242-243 °C).

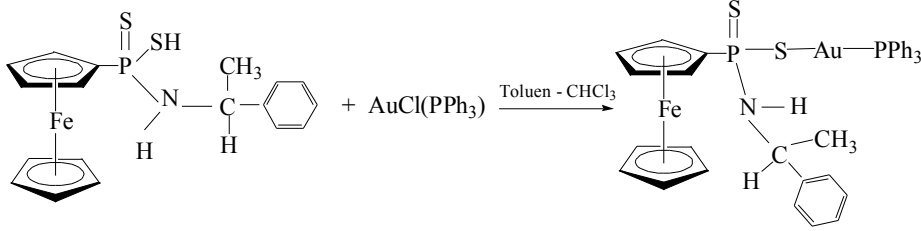
3.5.2. Au(I)-(R)-(+)-1-Feniletıl - amidoferosenil ditiyofosfonatın sentezi (1b)



Bir balona 0.16g (0,40 mmol) (S)-(-)-1-Feniletıl - amidoferosenil ditiyofosfanat bileşiği 10 ml toluen içinde çözüldü. Oluşan çözeltinin üzerine damla damla 0.199g (0.40 mmol) AuCl(PPh₃)'ün 5 mL CHCl₃'deki çözeltisi ilave edildi. Kahverengi bir çözelti oluştu. Bu

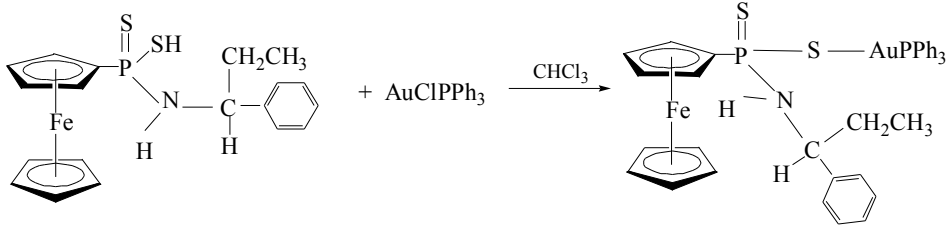
çözelti 4 saat karıştırıldı. Oda sıcaklığında kristallendirilmeye çalışıldı. Kahverengi yağimsı bir madde oluştu. Eter ile yıkandı ve yağimsı madde balonun dibine yapıştı.

3.5.3. Au(I)-(S)-(-)-1-Feniletıl - amidoferrosenıl ditiyofosfanatın sentezi (2a)



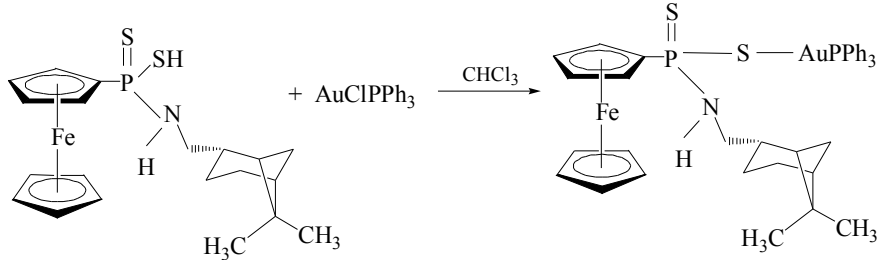
100 mL'lik bir balona 0.16g (0,40 mmol) (S)-(-)-1-Feniletıl - amidoferrosenıl ditiyofosfanat bileşiği 20 ml toluen içinde çözüldü. Oluşan çözeltilin üzerine damla damla 0.199g (0.40 mmol) AuCl(PPh₃)'in 5 mL CHCl₃'deki çözeltisi ilave edildi. Kahverengi bir çözelti oluştu. Bu çözelti 4 saat karıştırıldı. Oda sıcaklığında kristallendirilmeye çalışıldı. Kahverengi yağimsı bir madde oluştu.

3.5.4. Au(I)-trifenilfosfin- R-(+)-1-Fenilpropil – amido ferrosenılditiyofosfonatın Sentezi (3c)



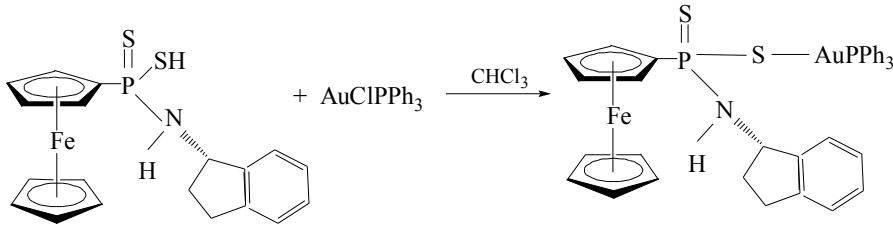
Bir balona 0.1g (0,24 mmol) R-(+)-1-Fenilpropil - amidoferrosenıl ditiyofosfanat bileşiği 10 ml kloroform içinde çözüldü. Oluşan çözeltilin üzerine damla damla 0.1198g (0.24 mmol) AuCl(PPh₃)'in 10 mL kloroformdaki çözeltisi ilave edildi. Sar-turuncu renkli bir çözelti oluştu. Bu çözelti 4 saat karıştırıldı. Çözücü vakum altında uzaklaştırıldı. Sarı katı madde oluştu ve 1 mL kloroform ilave edilerek çözüldü. Çözeltilin üzerine 5 mL petrol eteri(40-60 C) ilave edildiğinde sarı katı madde çöktü. Süzüldü ve oda sıcaklığında kurutuldu. Verim: 0.16g (%86). E.n. 160 °C (bozunma).

3.5.5. Au(I)-trifenilfosfin- (-)-cis-meritanil - amidoferrosenil ditiyofosfonatın Sentezi (6a)



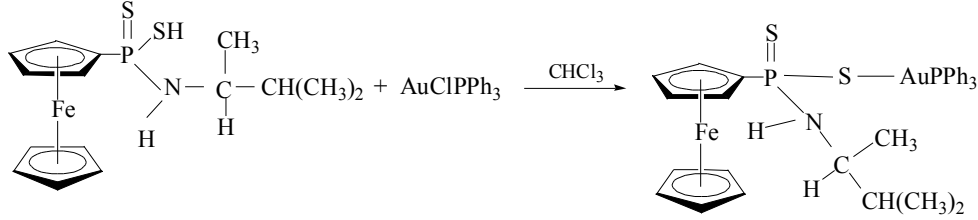
Bir balona 0.078g (0,1799 mmol) (-)-cis-meritanil - amidoferrosenil ditiyofosfanat bileşiği 25 ml aseton içinde çözüldü. Oluşan çözeltilinin üzerine damla damla 0.089g (0.1799 mmol) AuCl(PPh₃)'in 10 mL asetondaki çözeltisi ilave edildi. Kahverengi bir çözelti oluştu. Bu çözelti 4 saat karıştırıldı. Çözücü vakum altında uzaklaştırıldı. Kahverengi yağimsı bir madde oluştu.

3.5.6. Au(I)-trifenilfosfin- (S)-(+)-1-İndanil - amidoferrosenilditiyofosfonatın Sentezi (7a)



Bir balona 0.1 g (0,24 mmol) (S)-(+)-1-İndanil - amidoferrosenil ditiyofosfanat bileşiği 40 ml aseton içinde çözüldü. Oluşan çözeltilinin üzerine damla damla 0.1187g (0.24 mmol) AuCl(PPh₃)'in 15 mL asetondaki çözeltisi ilave edildi. Turuncu renkli çözelti oluştu. Bu çözelti 4 saat karıştırıldı. Çözücü açık havada uzaklaştırıldı. Sarı-turuncu kristaller oluştu. Verim:0.107g(%51).

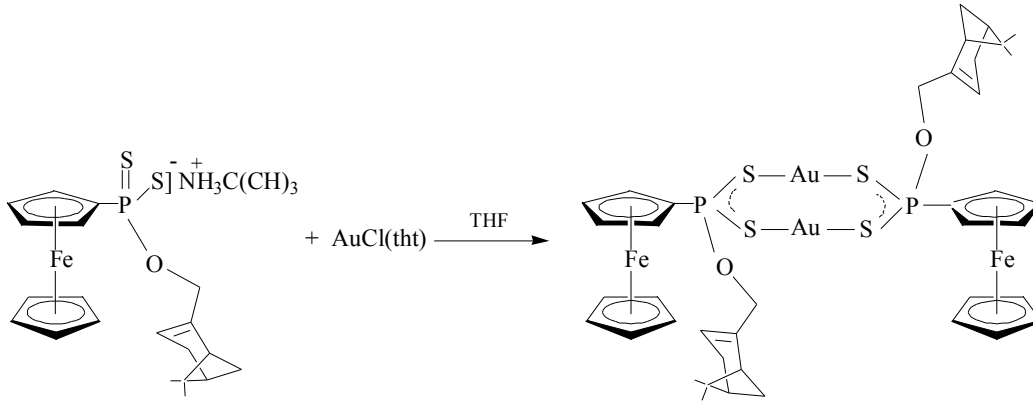
3.5.7. Au(I)-trifenilfosfin-S-(+)-3-Metil-2-butil – amidoferrosenilditiyofosfonatın Sentezi (8a)



Bir balona 0.1g (0,27 mmol) S-(+)-3-Metil-2-butil - amidoferrosenil ditiyofosfanat bileşiği 10 ml kloroform içinde çözüldü. Oluşan çözeltinin üzerine damla damla 0.1353g (0.27 mmol) AuCl(PPh₃)'in 10 mL kloroformdaki çözeltisi ilave edildi. Koyu turuncu renkli bir çözelti oluştu. Bu çözelti 4 saat karıştırıldı. Çözücü vakum altında uzaklaştırıldı. Turuncu katı madde oluştu ve 1 mL kloroform ilave edilerek çözüldü. Çözeltinin üzerine 5 mL petrol eteri(40-60 C) ilave edildiğinde sarı katı madde çöktü. Süzüldü ve açık havada kurutuldu. Verim: 0.12g (% 71). E.n. 186°C.

3.5.8. Dinükleer Au(I) Komplekslerinin Hazırlanışı

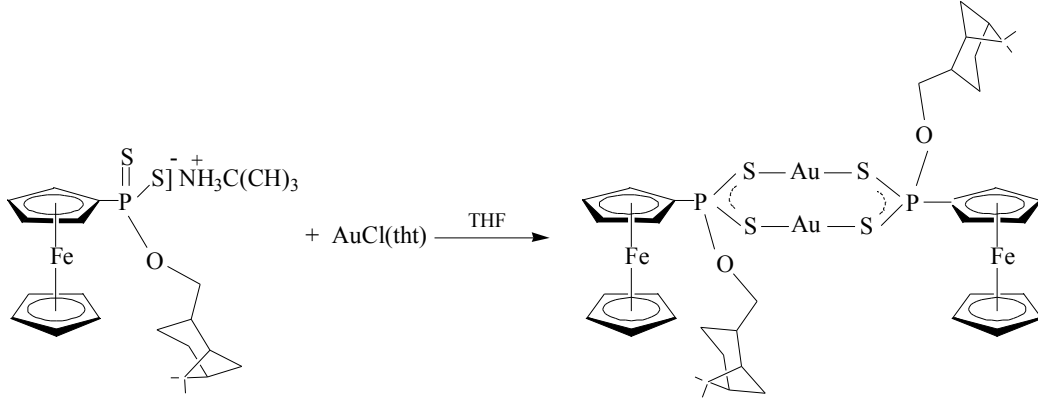
3.5.8.1. Dinükleer Au(I)-(1R)-(-) – O - Meritenil ferrosenilditiyofosfonatın Sentezi (10b)



Bir balona 0.1g (0,198 mmol) (1R)-(-) – O - meritenil -ferrosenilditiyofosfanat bileşiği 10 ml THF içinde çözüldü. Oluşan çözeltinin üzerine damla damla 0.063g (0.198 mmol) AuCl(tht)'in(tht:terahidrotiyofen) 10 mL THF içindeki çözeltisi ilave edildi. Turuncu renkli bir çözelti oluştu. Kısa bir süre sonra beyaz bir katı madde oluşmaya başladı. Reaksiyon karışımı

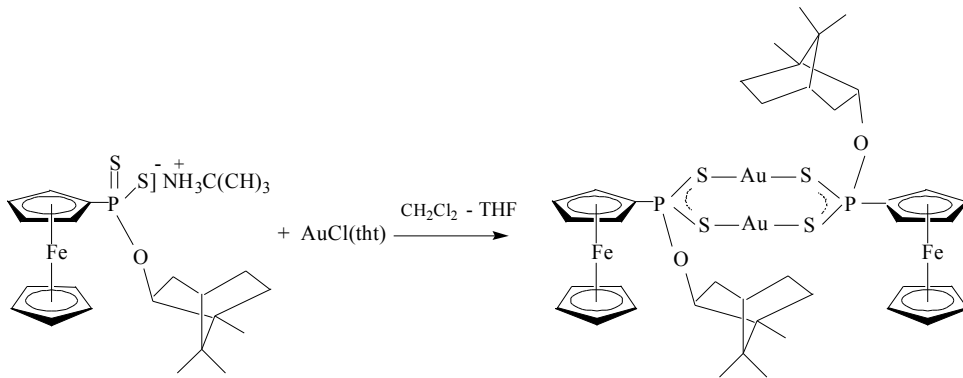
2 saat karıştırıldı. Karışım süzüldü. Süzüntü oda sıcaklığında kristallendirildi. Sarı turuncu kristaller izole edildi. Verim: 0.11 g (% 88).

3.5.8.2. Dinükleer Au(I)-(1R)-(-) – O - Meritanil ferrosenilditiyofosfonatın Sentezi (11b)



Bir balona 0.15g (0,295 mmol) (1R)-(-) – O - Meritanil -ferrosenilditiyofosfanat bileşiği 10 ml THF içinde çözüldü. Oluşan çözeltinin üzerine damla damla 0.095g (0,295 mmol) AuCl(tht)'in(tht:terahidrotiyofen) 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 oda sıcaklığında kristallendirildi. Sarı turuncu kristaller izole edildi. Verim: 0.146g (% 78), E. n.: 235 °C(bozunma)

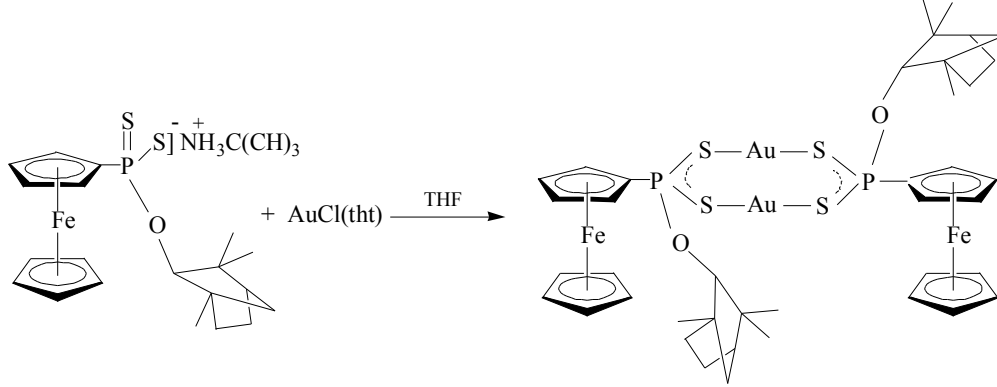
3.5.8.3. Dinükleer Au(I)-(-) – O - Borneilferrosenilditiyofosfonatın Sentezi (12b)



Bir balona 0.08g (0,157 mmol) (-) – O - borneil -ferrosenilditiyofosfanat bileşiği 10 ml THF içinde çözüldü. Oluşan çözeltinin üzerine damla damla 0.05g (0.157 mmol) AuCl(tht)'in(tht:terahidrotiyofen) 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 yavaş-düfüzyon yöntemine göre kristallendirildi. Sarı turuncu kristaller izole edildi. Verim: 0.075g (%71). E.n. 246°C.

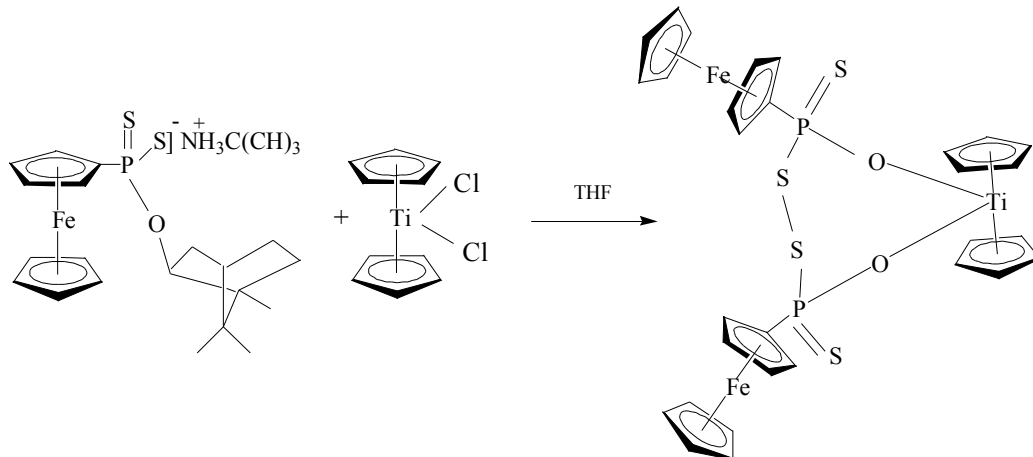
3.5.8.4. Dinükleer Au(I)-(1R)-(-) – O – Fensil - ferrosenilditiyofosfonatın Sentezi (13a)



Bir balona 0.15g (0,295 mmol) (1R)-endo-(+) – O – fensil-ferrosenilditiyofosfanat bileşiği 10 ml THF içinde çözüldü. Oluşan çözeltinin üzerine damla damla 0.095g (0,295 mmol) AuCl(tht)'in(tht:terahidrotiyofen) 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 oda sıcaklığında kristallendirildi. Sarı turuncu kristaller izole edildi. Verim: 0.13g (% 70). E.n: 223 °C.

3.6. Titanosen Kompleklerinin Hazırlanışı

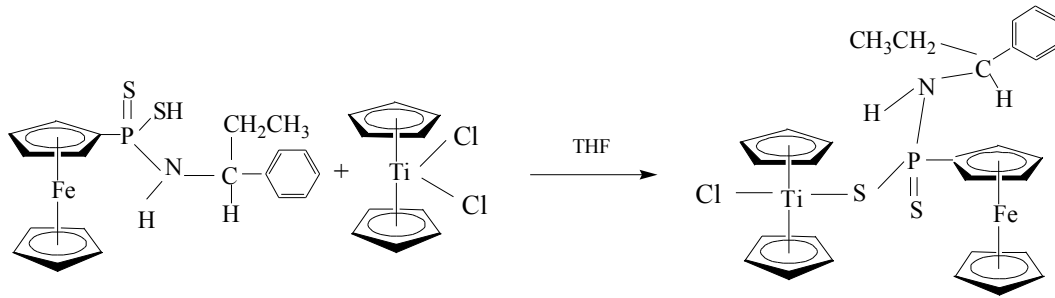
3.6.1. Bis[ferroseniltiyofosfonildisülfan]-titanosenin Sentezi (12d)



Bir Schlenk tüpüne 0.1447g (0,285 mmol) (-) – O - Borneil -ferrosenilditiyofosfanat bileşiği ve 0.071g (0,285 mmol) Titanosen diklorür ilave edildi. Vakum uygulanarak Schlenk tüpünün havası alındı ve azot gazı gönderildi. Bu işlem 3 kez tekrar edildi. Daha sonra başka bir Schlenk balonunda degassed edilmiş THF'dan 20 ml şırınga ile alınarak Schlenk tüpüne ilave edildi. Karışım bir gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Mor renkli bir çözelti oluştu. Schlenk tüpünün dibinde beyaz bir çökelek oluştu. Kanula (kanulanın ucu süzgeç kağıdı ile sarıldı) yardımı ile çözelti başka bir Schlenk tüpüne transfer edilerek beyaz katı maddeden kurtarıldı. Çözelti -18 °C'de kristallendirildi. Ürün mor renkli kristaller şeklinde izole edildi. Verim: 0.10(%58). E.n.: >179 °C (bozunma).

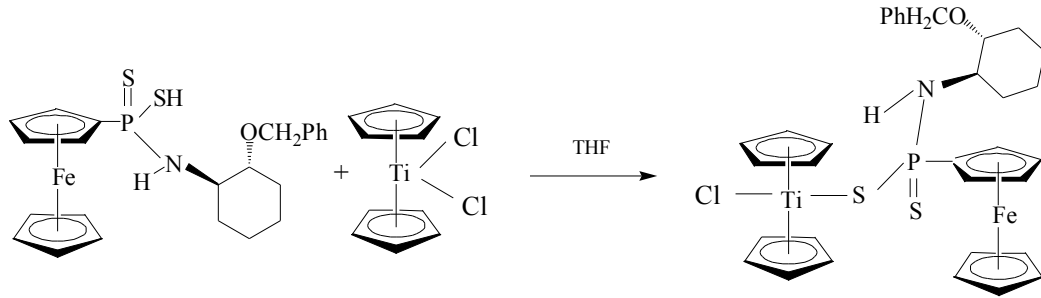
3.6.2. R-(+)-1-Fenilpropil – amidoferrosenilditiyofosfonato-titanosen klorürün Sentezi

(3d)



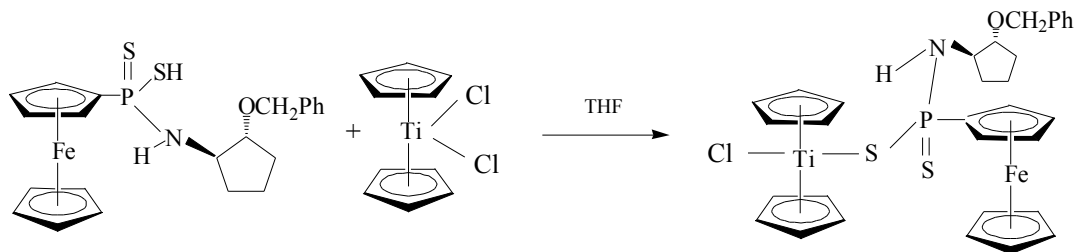
Bir Schlenk tüpüne 0.1447g (0,285 mmol) (-) – fenilpropil - amido -ferrosenilditiyofosfanat bileşiği ve 0.071g (0,285 mmol) Titanosen diklorür ilave edildi. Vakum uygulanarak Schlenk tüpünün havası alındı ve azot gazı gönderildi. Bu işlem 3 kez tekrar edildi. Daha sonra başka bir Schlenk balonunda degassed edilmiş THF'dan 20 ml şırınga ile alınarak Schlenk tüpüne ilave edildi. Karışım bir gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Mor renkli bir çözelti oluştu. Schlenk tüpünün dibinde beyaz bir çökelek oluştu. Kanula (kanulanın ucu süzgeç kağıdı ile sarıldı) yardımı ile çözelti başka bir Schlenk tüpüne transfer edilerek beyaz katı maddeden kurtarıldı. Çözelti -18 °C'de kristallendirildi. Ürün mor renkli kristaller şeklinde izole edildi. Verim: 0.48g(% 76). E.n.: 195 °C.

3.6.3. (1S,2S)-(+)-Benziloksi sikloheksil- amidoferrosenil ditiyofosfanato-titanosen klorürün Sentezi (4b)



Bir Schlenk tüpüne 0.10g (0,2 mmol) (1S,2S)-(+)-benziloksi sikloheksil- amidoferrosenil ditiyofosfanat bileşiği ve 0.051g (0,2 mmol) Titanosen diklorür ilave edildi. Vakum uygulanarak Schlenk tüpünün havası alındı ve azot gazı gönderildi. Bu işlem 3 kez tekrar edildi. Daha sonra başka bir Schlenk balonunda degassed edilmiş THF'dan 20 ml şırınga ile alınarak Schlenk tüpüne ilave edildi. Karışım bir gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Mor renkli bir çözelti oluştu. Schlenk tüpünün dibinde beyaz bir çökelek oluştu. Kanula (kanulanın ucu süzgeç kağıdı ile sarıldı) yardımı ile çözelti başka bir Schlenk tüpüne transfer edilerek beyaz katı maddeden kurtarıldı. Çözelti -18 °C'de kristallendirildi. Ürün mor renkli kristalin madde şeklinde izole edildi. Verim:0.098g(% 68). E.n.: 137°C.

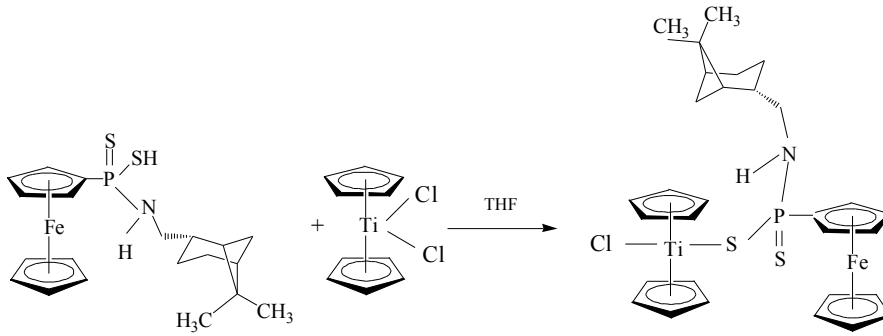
3.6.4. 1S,2S)-(+)-Benziloksi siklopentil- amidoferrosenil ditiyofosfanato-titanosen klorürün Sentezi (5b)



Bir Schlenk tüpüne 0.20g (0,45 mmol) (1S,2S)-(+)-Benziloksi siklopentil- amidoferrosenil ditiyofosfanat bileşiği ve 0.11g (0,45 mmol) Titanosen diklorür ilave edildi. Vakum uygulanarak Schlenk tüpünün havası alındı ve azot gazı gönderildi. Bu işlem 3 kez tekrar

edildi. Daha sonra başka bir Schlenk balonunda degassed edilmiş THF'dan 20 ml şırınga ile alınarak Schlenk tüpüne ilave edildi. Karışım bir gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Mor renkli bir çözelti oluştu. Schlenk tüpünün dibinde beyaz bir çökelek oluştu. Kanula (kanulanın ucu süzgeç kağıdı ile sarıldı) yardımı ile çözelti başka bir Schlenk tüpüne transfer edilerek beyaz katı maddeden kurtarıldı. Çözelti -18 °C'de kristallendirildi. Ürün mor-kahverengi kristalin madde şeklinde izole edildi. Verim:0.23g(% 76). E.n.: 169 °C (bozunma).

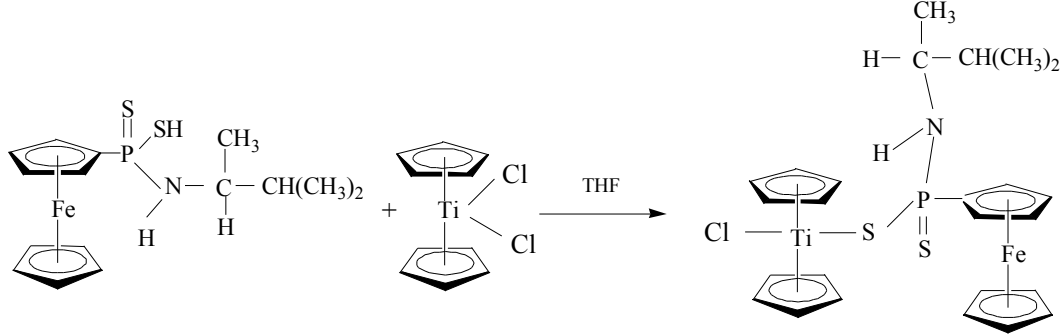
3.6.5. (-)-*cis*-Meritanil - amidoferrosenil ditiyofosfonato-titanosen klorürün Sentezi (6b)



Bir Schlenk tüpüne 0.09g (0,2 mmol) (-)-*cis*-Mrytanyl - amidoferrosenil ditiyofosfonat bileşiği ve 0.051g (0,2 mmol) Titanosen diklorür ilave edildi. Vakum uygulanarak Schlenk tüpünün havası alındı ve azot gazı gönderildi. Bu işlem 3 kez tekrar edildi. Daha sonra başka bir Schlenk balonunda degassed edilmiş THF'dan 20 ml şırınga ile alınarak Schlenk tüpüne ilave edildi. Karışım bir gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Mor renkli bir çözelti oluştu. Schlenk tüpünün dibinde beyaz bir çökelek oluştu. Kanula (kanulanın ucu süzgeç kağıdı ile sarıldı) yardımı ile çözelti başka bir Schlenk tüpüne transfer edilerek beyaz katı maddeden kurtarıldı. Çözelti -18 °C'de kristallendirildi. Ürün mor renkli kristalin madde şeklinde izole edildi. Verim:0.078g(% 65). E.n.: 163 °C (bozunma).

3.6.6. S-(+)-3-Metil-2-butil – amidoferrosenilditiyofosfonato-titanosen klorürün Sentezi

(8b)

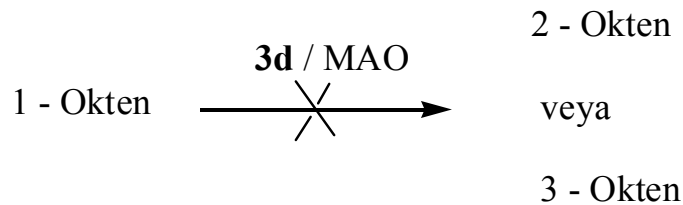


Bir Schlenk tüpüne 0.368g (1 mmol) S-(+)-3-Metil-2-butil – amidoferrosenilditiyofosfonat bileşiği ve 0.25g (1 mmol) Titanosen diklorür ilave edildi. Vakum uygulanarak Schlenk tüpünün havası alındı ve azot gazı gönderildi. Bu işlem 3 kez tekrar edildi. Daha sonra başka bir Schlenk balonunda degassed edilmiş THF'dan 20 ml şırınga ile alınarak Schlenk tüpüne ilave edildi. Karışım bir gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Mor renkli bir çözelti oluştu. Schlenk tüpünün dibinde beyaz bir çökelek oluştu. Kanula (kanulanın ucu süzgeç kağıdı ile sarıldı) yardımı ile çözelti başka bir Schlenk tüpüne transfer edilerek beyaz katı maddeden kurtarıldı. Çözelti -18 °C'de kristallendirildi. Ürün mor renkli kristalin madde şeklinde izole edildi. Verim:0.35g(% 60). E.n.: > 230 °C (bozunma).

3.7. Katalitik Denemeler

7.7.1. R-(+)-1-Fenilpropil – amidoferrosenilditiyofosfonato-titanosenklorürün Katalitik

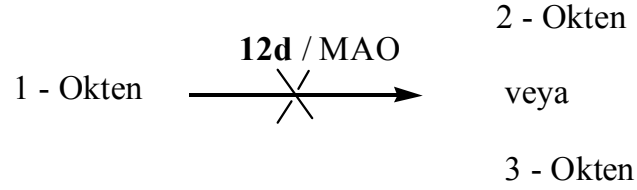
Denenmesi



Bir Schlenk tüpüne 10 mg R-(+)-1-Fenilpropil – amidoferrosenilditiyofosfonato-titanosen klorür ve 10 mL kuru THF ilave edildi. Bu çözeltiliye 1 mL 1-okten aktarıldıktan sonra 0.45 mL MAO (methylalumoxane)'ın toluen içindeki çözeltisi şırınga ile yavaş yavaş ilave edildi. Karışım

2 saat 80 °C’de ısıtıldı. Çözelti oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 1-okten izomerizasyon ürünleri olan 2-okten, 3-okten, 4-okten ürünlerinin oluşma yüzdeleri yüzdesi GC-MS ile takip edildi.

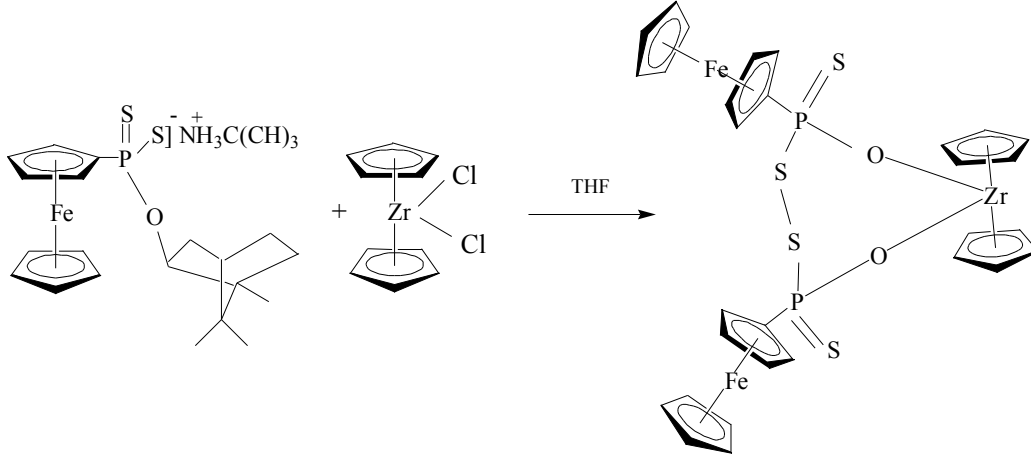
3.7.2. Bis[ferroseniltiyofosfonildisülfan]-titanosenin Katalitik Olarak Denenmesi



Bir Schlenk tüpüne 10 mg bis[ferroseniltiyofosfonildisülfan]-titanosenin ve 10 mL kuru THF ilave edildi. Bu çözeltiye 1 mL 1-okten aktarıldıktan sonra 0.35 mL MAO (methylalumoxane)’ın toluen içindeki çözeltisi şırınga ile yavaş yavaş ilave edildi. Karışım 17 saat 80 °C’de ısıtıldı. Çözeltiden 3 saat ve 17 saat sonra 1-okten izomerizasyon ürünleri olan 2-okten, 3-okten, 4-okten ürünlerinin oluşma yüzdeleri yüzdesi GC-MS ile takip edildi.

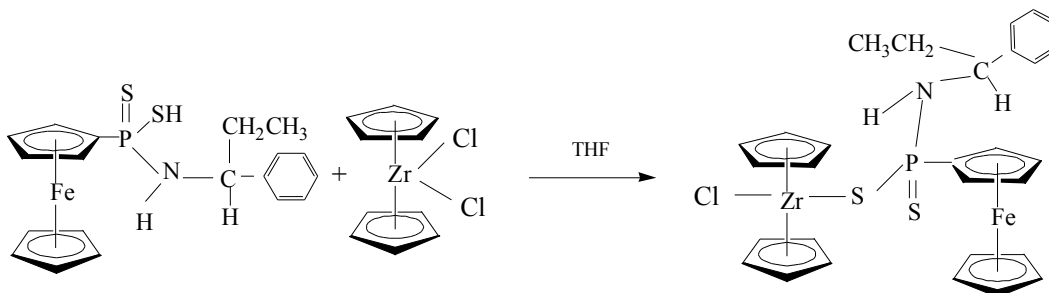
3.8. Zirkonosan Kompleklerinin Hazırlanışı

3.8.1. Bis[ferroseniltiyofosfonildisülfan]-Zirkonosanin Sentezi (12e)



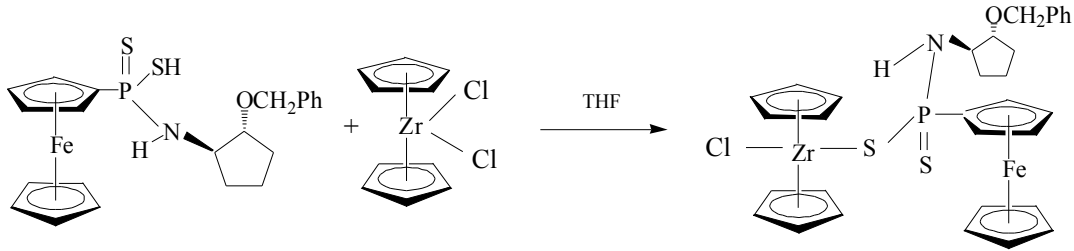
Bir Schlenk tüpüne 0.1735g (0,342 mmol) (-) – O - Borneil -ferroseniltiyofosfanat bileşiği ve 0.10g (0,342 mmol) Zirkonosan diklorür ilave edildi. Vakum uygulanarak Schlenk tüpünün havası alındı ve azot gazı gönderildi. Bu işlem 3 kez tekrar edildi. Daha sonra başka bir Schlenk balonunda degassed edilmiş THF'dan 20 ml şırınga ile alınarak Schlenk tüpüne ilave edildi. Karışım bir gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Turuncu-kirli sarı renkli bir çözelti oluştu. Schlenk tüpünün dibinde beyaz bir çökelek oluştu. Kanula (kanulanın ucu süzgeç kağıdı ile sarıldı) yardımı ile çözelti başka bir Schlenk tüpüne transfer edilerek beyaz katı maddeden kurtarıldı. Çözelti -18 °C'de kristallendirildi. Ürün kahve-mor renkli katı madde izole edildi. Verim: 0.21(%75). E.n.: >200 °C (bozunma).

3.8.2. R-(+)-1-Fenilpropil – amidoferroseniltiyofosfonato-Zirkonosan klorürün Sentezi (3e)



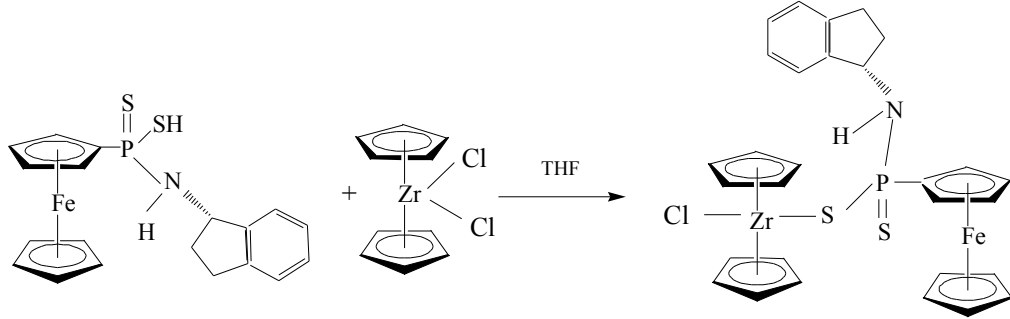
Bir Schlenk tüpüne 0.1420g (0,342 mmol) (-) – fenilpropil - amido -ferrosenilditiyofosfanat bileşiği ve 0.10g (0,342 mmol) Zirkonosan diklorür ilave edildi. Vakum uygulanarak Schlenk tüpünün havası alındı ve azot gazı gönderildi. Bu işlem 3 kez tekrar edildi. Daha sonra başka bir Schlenk balonunda degassed edilmiş THF'dan 20 ml şırınga ile alınarak Schlenk tüpüne ilave edildi. Karışım bir gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Turunucu renkli bir çözelti oluştu. Schlenk tüpünün dibinde beyaz bir çökelek oluştu. Kanula (kanulanın ucu süzgeç kağıdı ile sarıldı) yardımı ile çözelti başka bir Schlenk tüpüne transfer edilerek beyaz katı maddeden kurtarıldı. Çözelti oda sıcaklığında kristallendirildi. Mor renkli katı madde izole edildi. Verim: 0.18g(% 78). E.n.:>180 °C(bozunma).

3.8.3. (1S,2S)-(+)-Benziloksisiklopentil- amidoferrosenil ditiyofosfanato-zirkonosan diklorürün Sentezi (5c)



Bir Schlenk tüpüne 0.071g (0,14 mmol) (1S,2S)-(+)-Benziloksisiklopentil- amidoferrosenil ditiyofosfanat bileşiği ve 0.047g (0,14 mmol) Zirkonosan diklorür ilave edildi. Vakum uygulanarak Schlenk tüpünün havası alındı ve azot gazı gönderildi. Bu işlem 3 kez tekrar edildi. Daha sonra başka bir Schlenk balonunda degassed edilmiş THF'dan 15 ml şırınga ile alınarak Schlenk tüpüne ilave edildi. Karışım bir gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Mor renkli bir çözelti oluştu. Schlenk tüpünün dibinde beyaz bir çökelek oluştu. Kanula (kanulanın ucu süzgeç kağıdı ile sarıldı) yardımı ile çözelti başka bir Schlenk tüpüne transfer edilerek beyaz katı maddeden kurtarıldı. Çözelti oda sıcaklığında kristallendirildi. Kahve - mor renkli katı madde izole edildi. Verim:0.06g(% 52). E.n.: 100 °C.

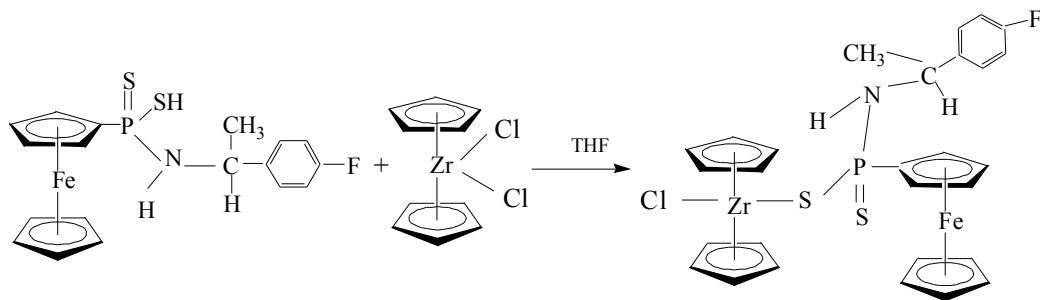
3.8.4. (S)-(+)-1-İndanil-amidoferrosenil ditiyofosfonato-zirkonosan klorürün Sentezi (6c)



Bir Schlenk tüpüne 0.035g (0,085 mmol) (S)-(+)-1-indanil-amidoferrosenil ditiyofosfonat bileşiği ve 0.025g (0,085 mmol) Zirkonosan diklorür ilave edildi. Vakum uygulanarak Schlenk tüpünün havası alındı ve azot gazı gönderildi. Bu işlem 3 kez tekrar edildi. Daha sonra başka bir Schlenk balonunda degassed edilmiş THF'dan 10 ml şırınga ile alınarak Schlenk tüpüne ilave edildi. Karışım bir gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Turunucu renkli bir çözelti oluştu. Schlenk tüpünün dibinde beyaz bir çökelek oluştu. Kanula (kanulanın ucu süzgeç kağıdı ile sarıldı) yardımı ile çözelti başka bir Schlenk tüpüne transfer edilerek beyaz katı maddeden kurtarıldı. Çözelti oda sıcaklığında kristallendirildi. Mor renkli kristallin madde izole edildi. Verim:0.032g(% 57). E.n.: >400 °C.

3.8.5. (S)-(-)-1-(4-Florfeniletıl) – amidoferrosenilditiyofosfonato-zirkonosan klorürün

Sentezi (9a)

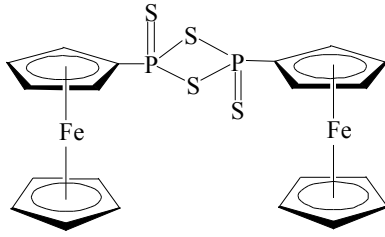


Bir Schlenk tüpüne 0.1368g (0.342 mmol) (S)-(-)-1-(4-Florfeniletıl) – amidoferrosenilditiyofosfonat bileŖiđi ve 0.10g (0.342 mmol) Zrkonosen diklorür ilave edildi. Vakum uygulanarak Schlenk tüpünün havası alındı ve azot gazı gönderildi. Bu iŖlem 3 kez tekrar edildi. Daha sonra baŖka bir Schlenk balonunda degassed edilmiŖ THF'dan 20 ml Ŗiringa ile alınarak Schlenk tüpüne ilave edildi. KarıŖım bir gece oda sıcaklığında karıŖtırıldı. Mor renkli bir  zelti oluŖtu. Schlenk tüpünün dibinde beyaz bir  kelek oluŖtu. Kanula (kanulanın ucu süzgeç kağıdı ile sarıldı) yardımı ile  zelti baŖka bir Schlenk tüpüne transfer edilerek beyaz katı maddeden kurtarıldı.  zelti oda sıcaklığında kristallendirildi. Mor renkli kristalin madde izole edildi. Verim:0.19g(% 79). E.n.: 95  C (bozunma).

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

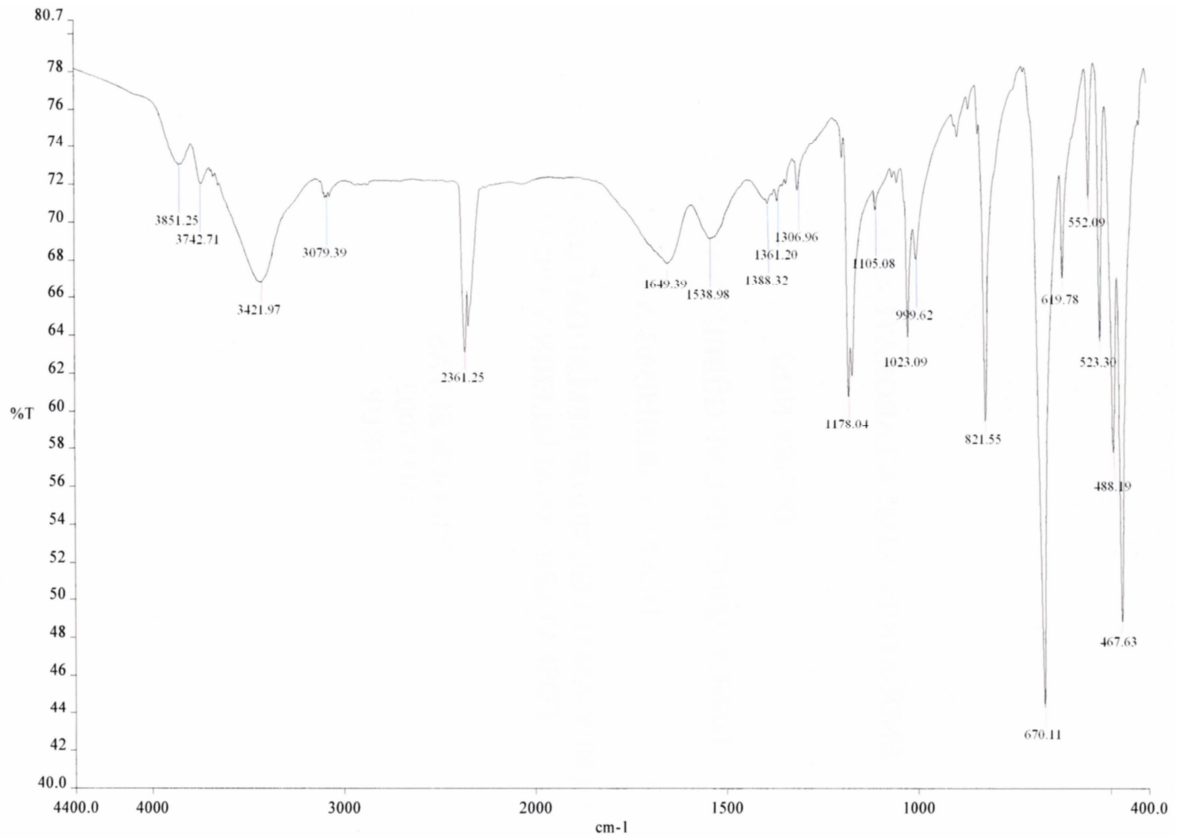
4.1. Ferrosenilditiyofosfetanın {[FcPS(μ -S)]₂ [Fc = Fe(η^5 -C₅H₄)(η^5 -C₅H₅)]} Karakterize Edilmesi

Çıkış maddesi olarak kullanılan ferrosenilditiyofosfetan disülfür literature göre sentezlendi (FOREMAN 1996). Bileşiğin yapısı elementel analizi ve IR spektroskopisi ile karakterize edildi.



C₂₀H₁₈Fe₂P₂S₄ (%): Hesaplanan: C, 42.9; H, 3.24; S, 22.89. Bulunan: C, 41.81; H, 3.27; S,

22.32. IR(cm⁻¹) : 670 (v_{asym} PS₂), 552 (v_{sym} PS₂).

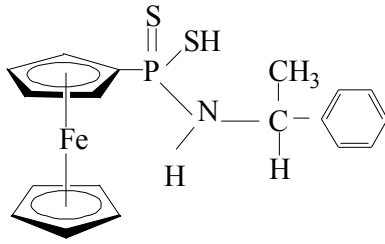


Şekil1. Çıkış maddesinin IR Spektrumu

4.2. Ligandların Karakterize Edilmesi

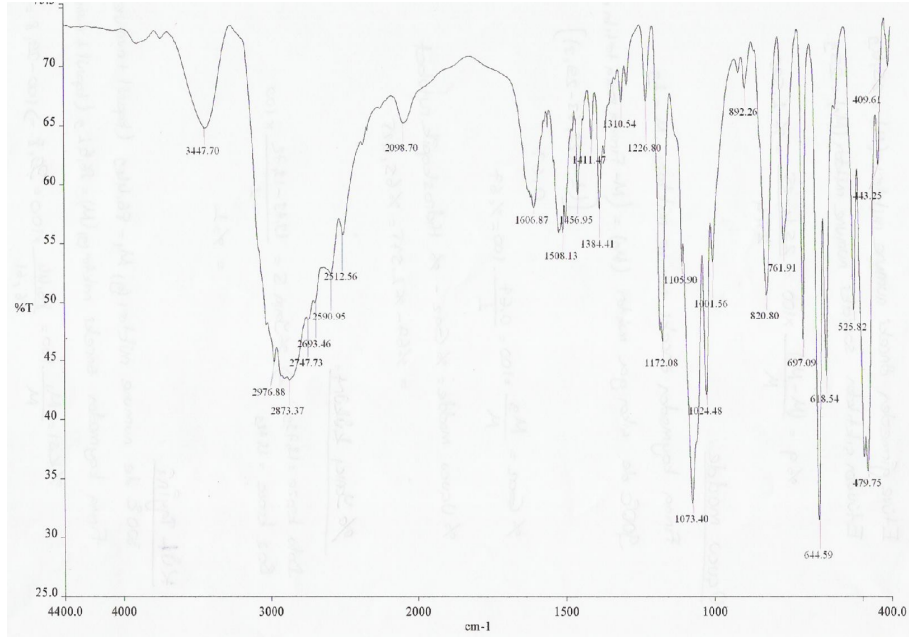
4.2.1. (R)-(+)-1-Feniletil - amidoferrosenil ditiyofosfanatın Karakterize Edilmesi

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

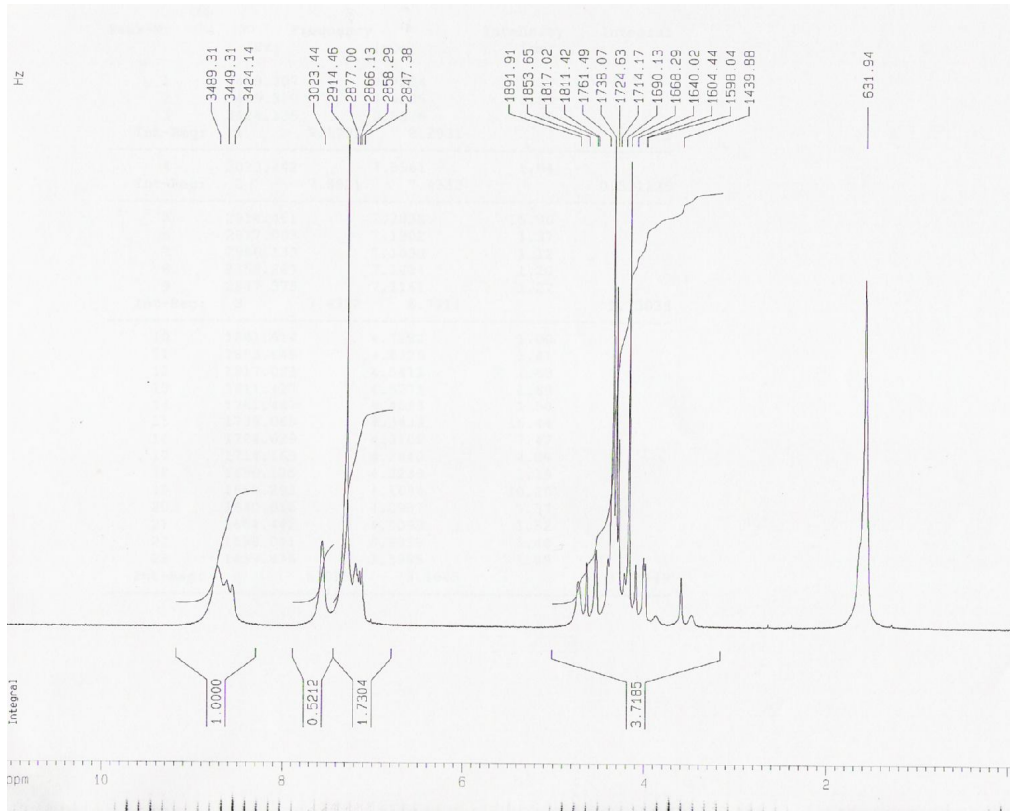


C₁₈H₂₀FeNPS₂ (%): Hesaplanan: C, 53.87; H, 5.02; N, 3.49; S, 15.98. Bulunan: C, 53.66; H, 4.98; N, 3.35; S, 15.22. **IR**(cm⁻¹) : 1024 (ν_{PO}), 645 (ν_{asym} PS₂), 525 (ν_{sym} PS₂) (Şekil 2). **¹H NMR** (CDCl₃) δ(ppm):8.72-8.56 (br, -NH), 7.56(s, 1H, arom.), 7.19-7.11 (m, 4H, arom.), 4.72 (br, s, 2H, C₅H₄), 4.63 (br, s, 1H, HCCH₃), 4.53 (br, s, 2H, C₅H₄), 4.34 (br, s, 5H, C₅H₅), (br, s, 3H, CH₃) (Şekil 3). **¹³C NMR** (d₆-DMSO) δ(ppm): 140.80, 129.06, 128.40, 127.29, 71.60 (m, C₅H₄), 69.77 (s, C₅H₅), 50.00, 21.90, *ipso*-C gözlenmedi(Şekil 4). **³¹P NMR** (CDCl₃) δ (ppm): 72.16(br), 71.94(br) (Şekil 5). Kütle: m/z = 402 [M+1]⁺ (Şekil 6).

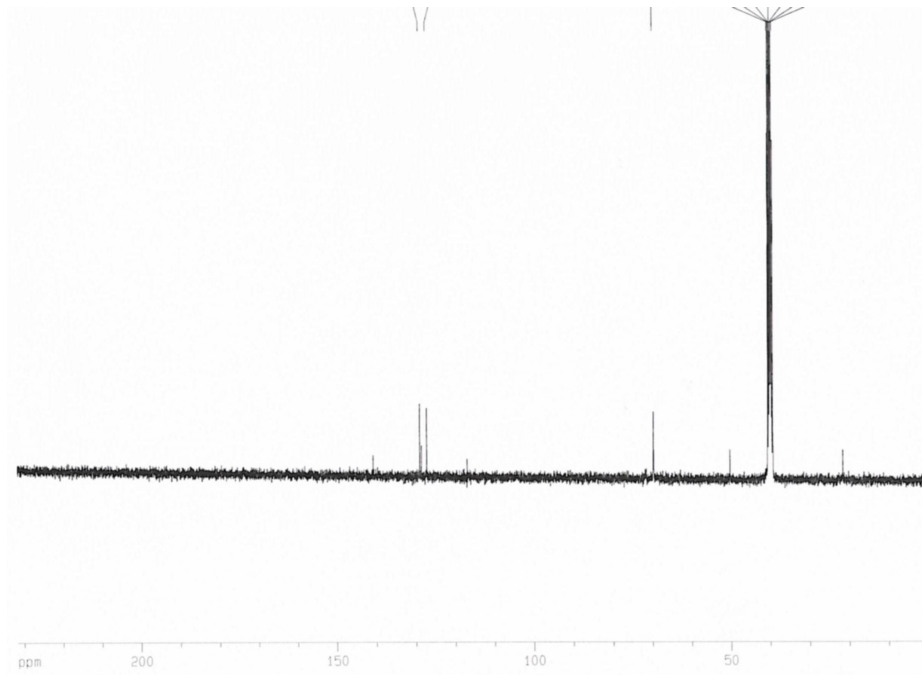
Bu bileşiğe ait kütle spektrumu EI yöntemi ile alınmış ve spektrumunda molekül iyon piki [M]⁺ gözlenmemiştir. MALDI yöntemine göre alınan kütle spektrumunda ise molekül iyon piki gözlemlendi.



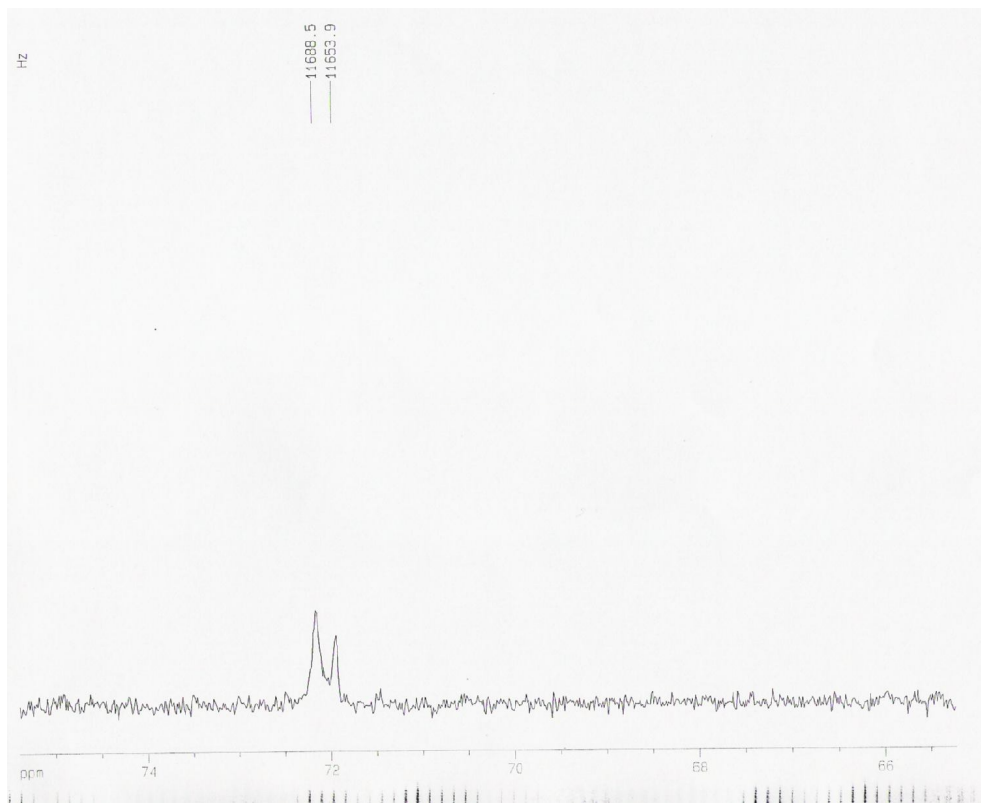
Şekil 2. 1. Bileşiğin IR spektrumu



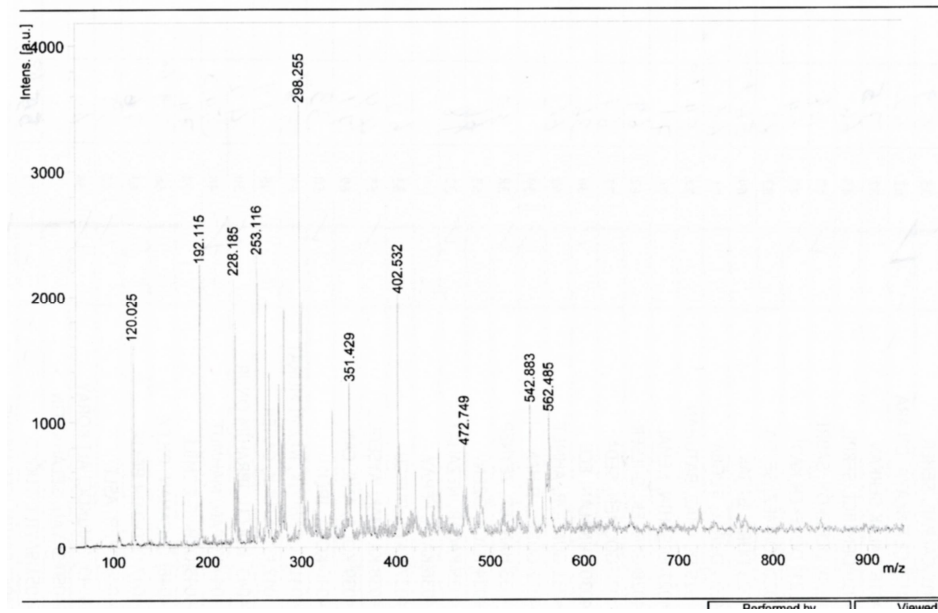
Şekil 3. 1. Bileşiğin ¹H NMR spektrumu



Şekil 4. 1. Bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu



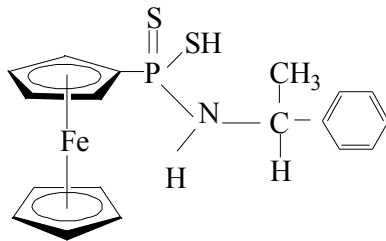
Şekil 5. 1. Bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumu



Şekil 6. 1. Bileşiğin kütle spektrumu

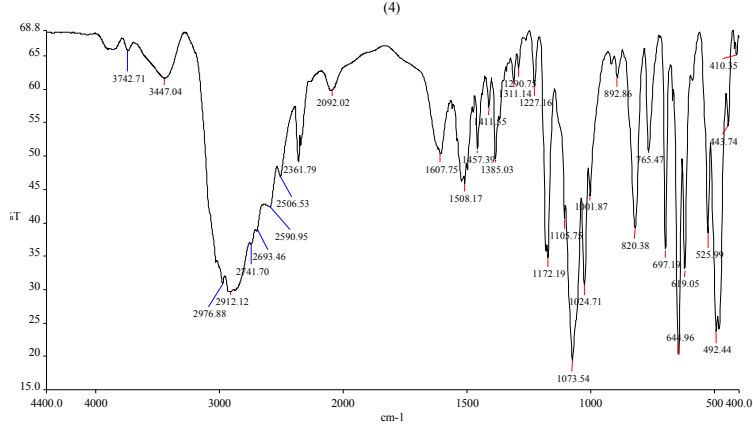
4.2.2. (S)-(-)-1-Feniletıl - amidoferrosenil ditiyofosfanatın Karakterize Edilmesi

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

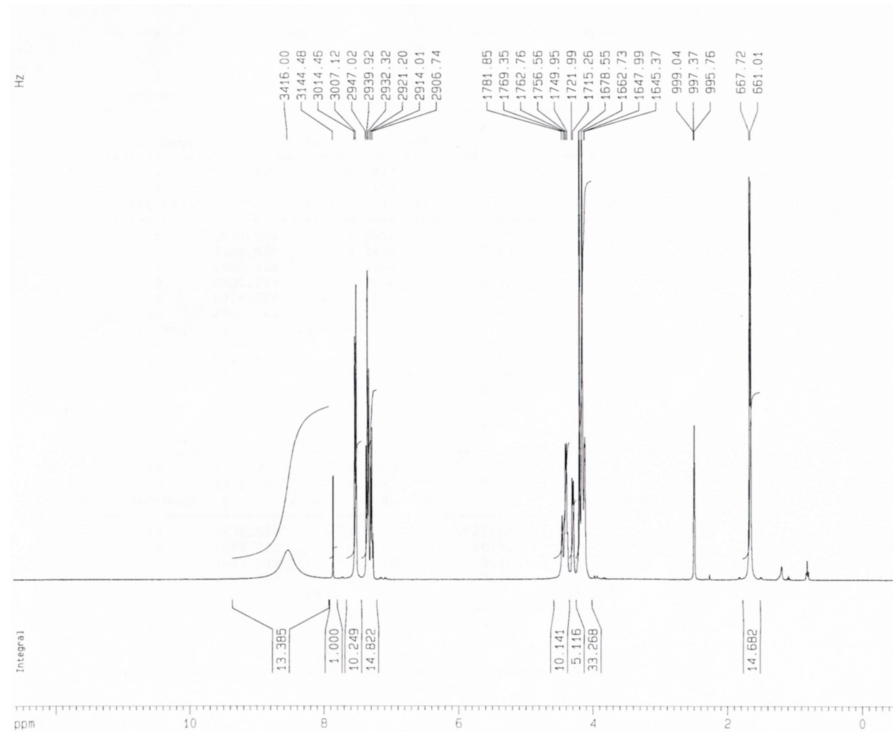


$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{FeNPS}_2$ (%): Hesaplanan: C, 53.87; H, 5.02; N, 3.49; S, 15.98. Bulunan: C, 51.27; H, 5.00; N, 3.24; S, 14.98. **IR**(cm^{-1}): 644 ($\nu_{\text{asym}} \text{PS}_2$), 525 ($\nu_{\text{sym}} \text{PS}_2$) (Şekil 7). **^1H NMR** (d_6 -DMSO) δ (ppm): 8.53 (br, 1H, -NH), 7.52 (d, 2H, arom., $J_{\text{H,H}} = 7.34$ Hz), 7.35 (t, 2H, arom., $J_{\text{H,H}} = 7.35$ Hz), 7.28 (t, 1H, arom., $J_{\text{H,H}} = 7.23$ Hz), 4.39 (m, 2H, C_5H_4), 4.29 (br, d, 1H, HCCH_3), 4.15 (s, 5H, C_5H_5), 4.11 (br,d, 2H, C_5H_4), 1.66 (d, 3H, - CH_3 , $J_{\text{H,H}} = 7.34$ Hz) (Şekil 8). **^{13}C NMR** (d_6 -DMSO) δ (ppm): 143.32, 129.09, 128.67, 127.33, 71.10 (m, C_5H_4), 69.78 (s, C_5H_5), 50.29, 21.60, *ipso*-C gözlenmedi(Şekil 9). **^{31}P NMR** (CDCl_3) δ (ppm): 68.06 (m), 67.43(m) (Şekil 10). Kütle (MALDI) (m/z): $[\text{M}]^+$ 401.44. (Şekil 11)

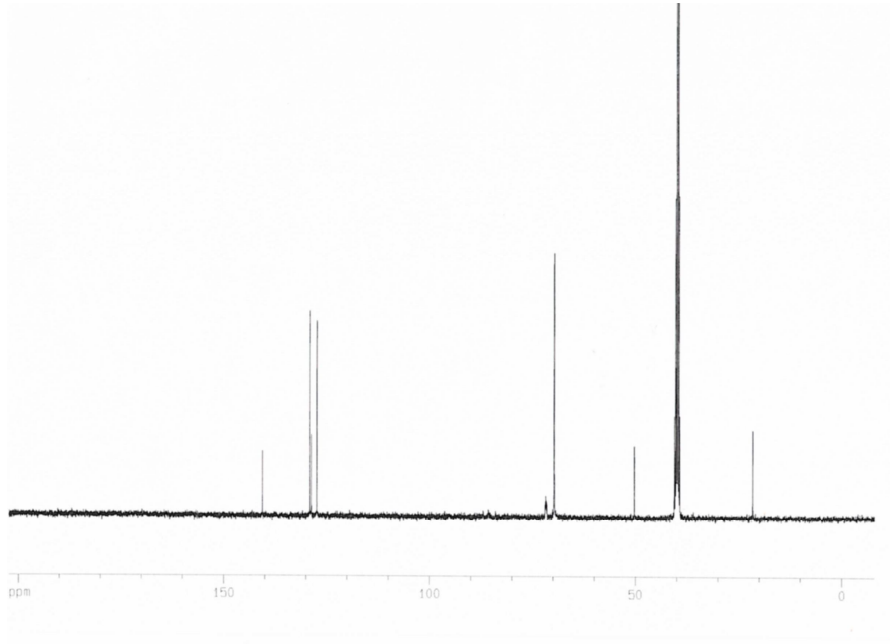
Bu bileşiğe ait kütle spektrumu MALDI yöntemi ile alındı ve spektrumunda molekül iyon piki gözlemlendi.



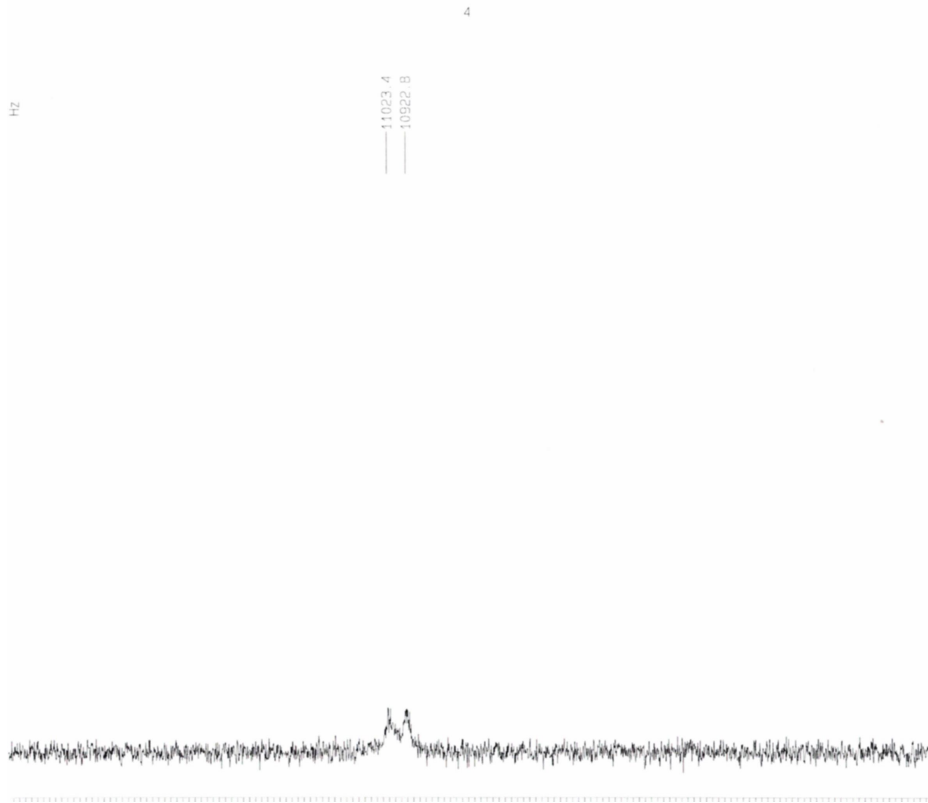
Şekil 7. 2. Bileşiğin IR spektrumu



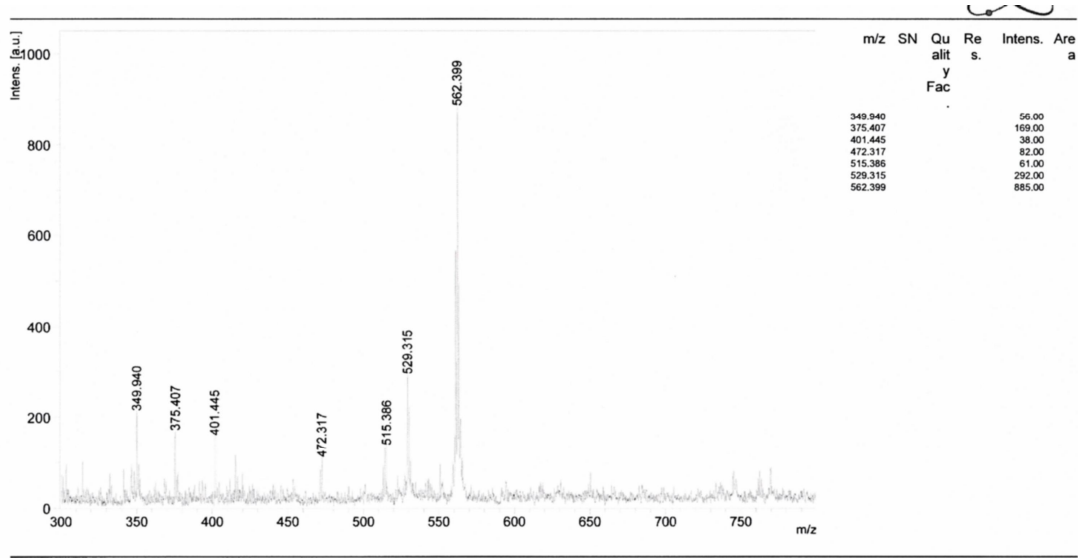
Şekil 8. 2. Bileşiğin ¹H NMR spektrumu



Şekil 9. 2. Bileşiğın ^{13}C NMR spektrumu



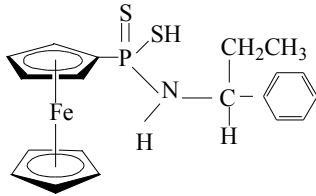
Şekil 10. 2 Bileşiğın ^{31}P NMR spektrumu



Şekil 11. 2. Bileşiğin kütle spektrumu

4.2.3. R-(+)-1-Fenilpropil – amidoferrosenilditiyofosfonatın Karakterize Edilmesi

Kompleksin muhtemel yapısı aşağıdaki şekildedir ve yapısı element analizi, IR ve NMR (^1H , ^{13}C -, ^{31}P -) spektroskopisi bulguları ile desteklenmiştir.



Element Analizi : $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{NP}_2\text{S}_2\text{Fe}$ (%): Hesaplanan: C, 54.94; H, 5.34; N, 3.37; S, 15.43.

Bulunan: C, 53.86; H, 5.39; N, 3.26; S, 14.55. **IR(cm⁻¹)** : 642 (vasym PS₂) ve 524 (vsym PS₂)

(Şekil 12). **^1H NMR** (d_6 -DMSO) δ (ppm): 8.60 (br, 1H, -NH), 7.46 (d, 2H, arom., $J_{\text{H,H}} = 6.99$

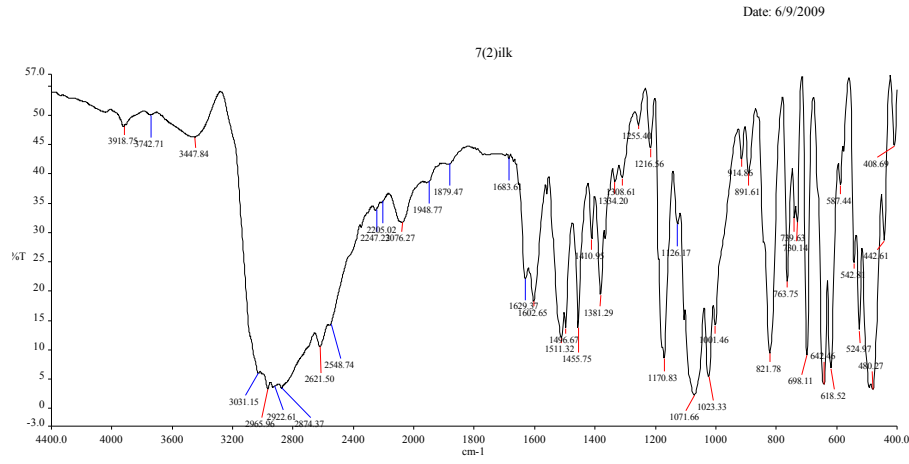
Hz), 7.34 (m, 3H, arom.), 4.52 (br,s, 2H, C_5H_4), 4.32 (s, 2H, C_5H_4), 4.31 (s, 5H, C_5H_5), 4.19

(m, 1H, HCCH_2CH_3), 2.12(m, 2H, - CH_2 -), 0.82 (t, 3H, - CH_3 , $J_{\text{H,H}} = 7.25$ Hz) (Şekil 13). **^{13}C**

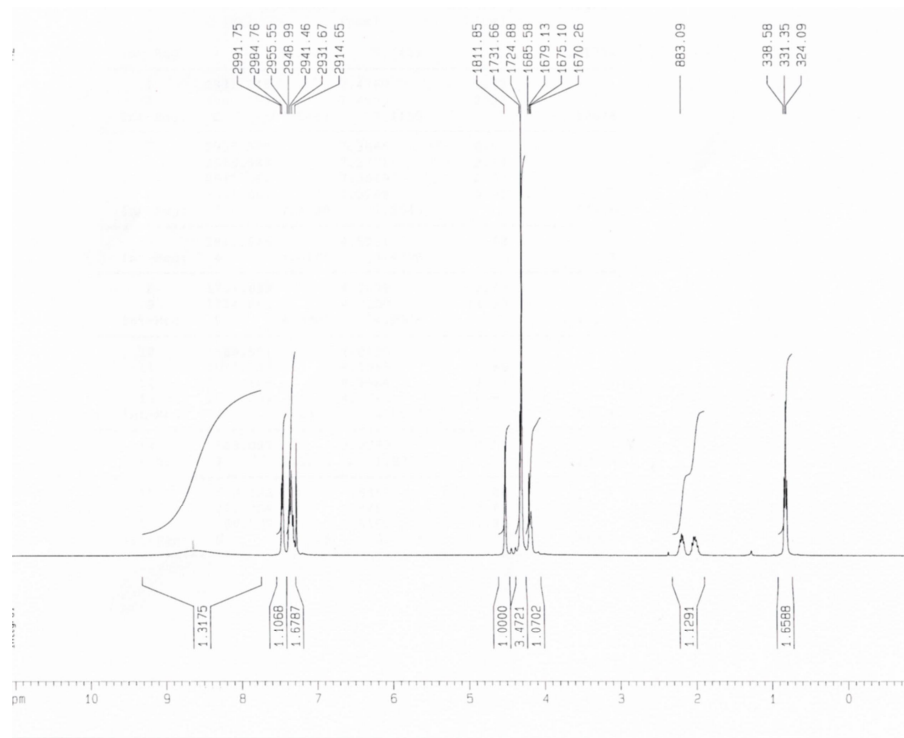
NMR (d_6 -DMSO) δ (ppm): 139.06, 129.37, 129.04, 128.71, 127.00, 69.76(s, C_5H_5), 66.60 (m,

C_5H_4), 57.15, 28.52, 11.63, *ipso*-C gözlenmedi(C_5H_4 grubunda) (Şekil 14). **^{31}P NMR** (d_6 -

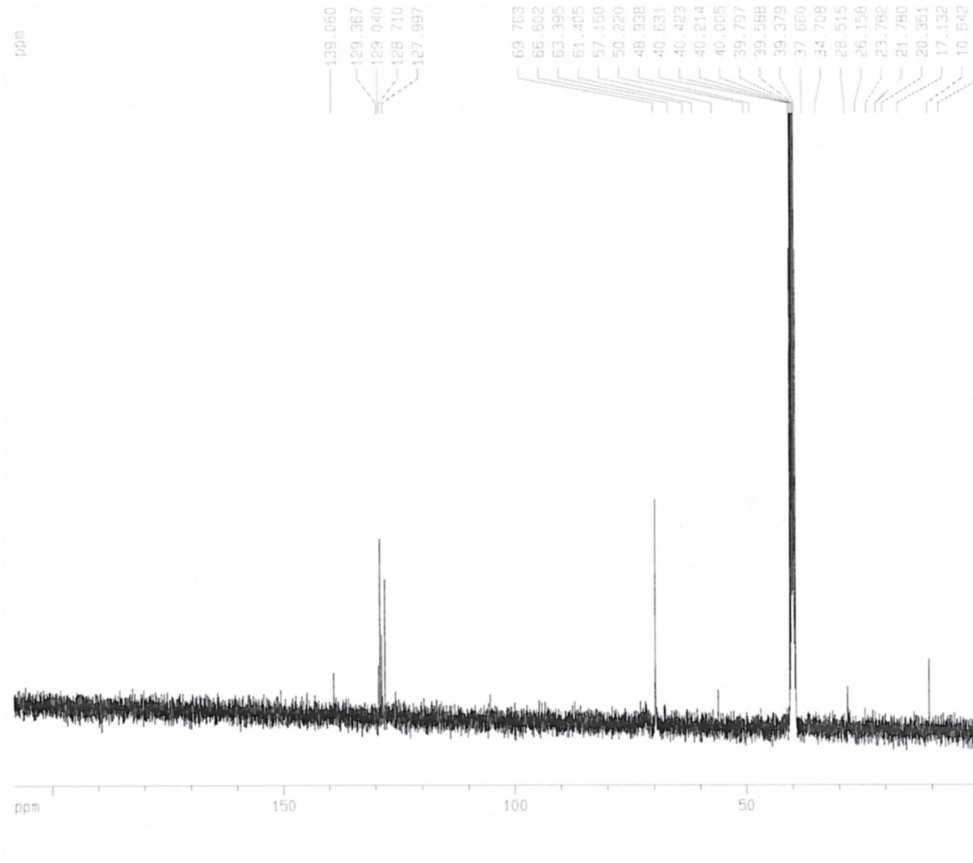
DMSO) δ (ppm):105.07, 61.12(d, $^2J_{\text{PN-H}} = 28.9$ Hz) (Şekil 15).



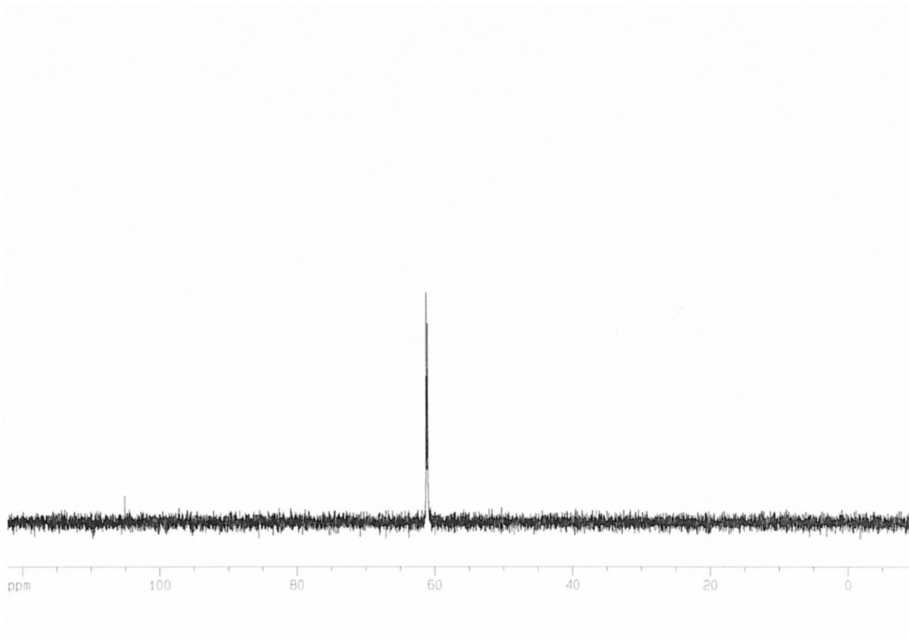
Şekil 12. 3. Bileşiğin IR spektrumu



Şekil 13. 3. Bileşiğin ¹H NMR Spektrumu



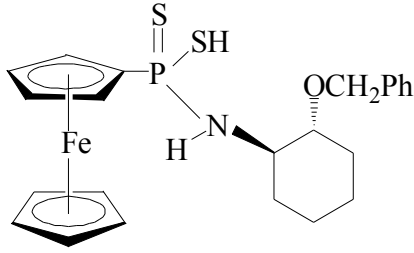
Şekil 14. 3. Bileşiğin ^{13}C NMR Spektrumu



Şekil 15. 3. Bileşiğin ^{31}P NMR spektrumu

4.2.4. 1S,2S-(+)-Benziloksi sikloheksil - amidoferrosenilditiyofosfanatın Karakterize Edilmesi

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



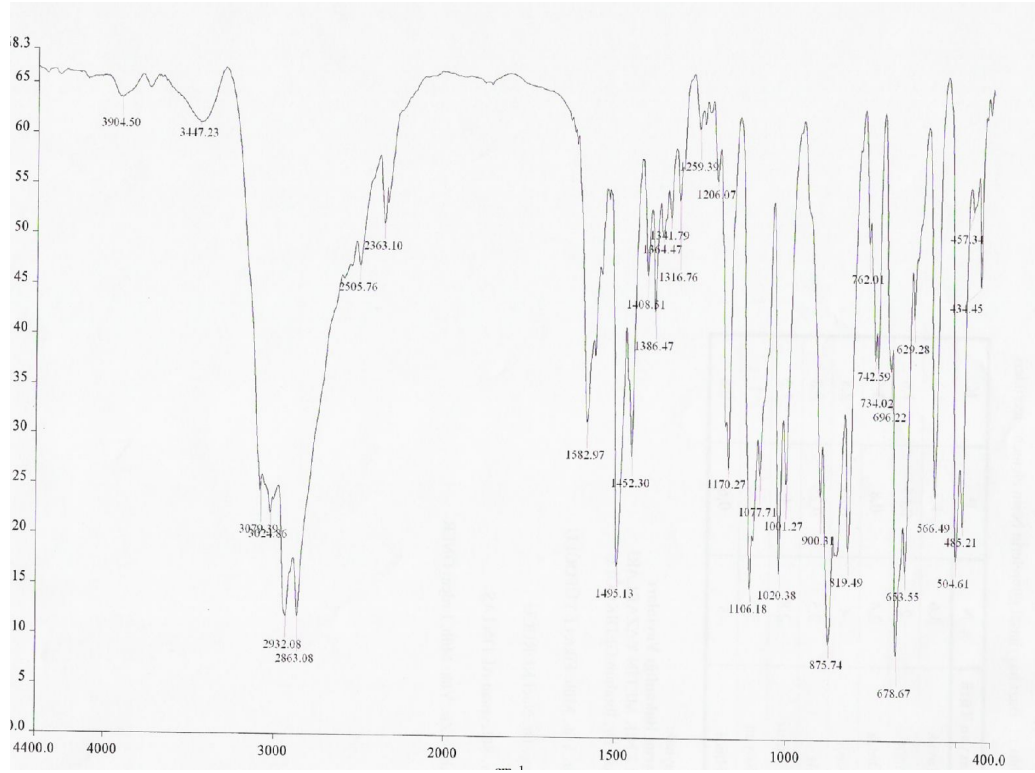
Element Analizi :C₂₃H₂₈FeNPS₂ (%): Hesaplanan: C, 56.90; H, 5.81; N, 2.88; S, 13.21.

Bulunan: C, 53.83; H, 5.81; N, 2.83; S, 13.55. **IR**(cm⁻¹): 649 (ν_{asym} PS₂), 560 (ν_{sym} PS₂) (Şekil 16).

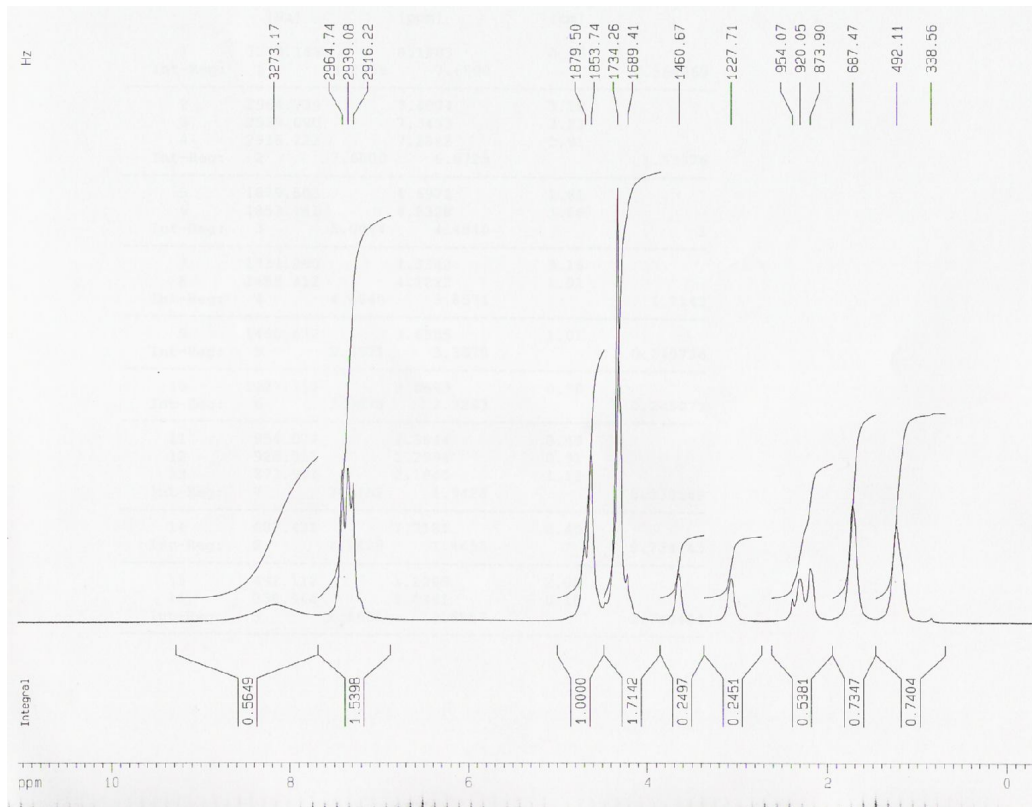
¹H NMR (CDCl₃) δ(ppm): 8.18 (br, 1H, NH), 7.41 – 7.28 (t, 5H, arom.), 4.69 (br, 2H, C₅H₄), 4.63 (br, 2H, C₅H₄), 4.33 (br, 5H, C₅H₅), 4.22 (br, 2H, OCH₂), 3.65 (br, 1H, OCH), 3.07 (br, 1H, NCH), 2.38 – 2.18 (t, 2H, CH₂), 1.72 -0.84 (br, d, 6H, 3xCH₂) (Şekil 17).

¹³C{³¹P} NMR (d₆-DMSO) δ(ppm): 175.32, 139.09, 129.37, 128.84, 128.60, 128.32, 78.94 (s, *ipso*-C₅H₄), 71.85 (m, C₅H₄) 70.41 (d, C₅H₄), 69.72(C₅H₅), 54.05, 29.91, 29.45, 23.83 (Şekil 18) **³¹P NMR** (CDCl₃) δ (ppm): 83.76 (Şekil 19). Kütle(MALDI) (m/z): 297.0 [FcPSSHNH]⁺ (Şekil 20).

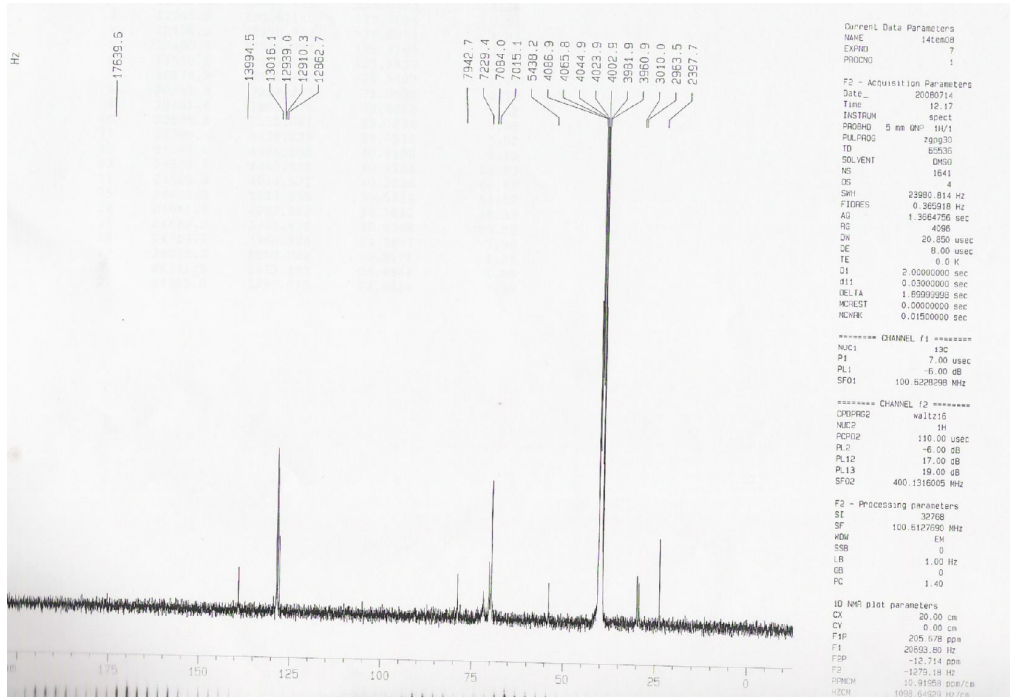
Bu bileşiğe ait kütle spektrumu EI yöntemi ile alınmış ve spektrumunda molekül iyon piki [M⁺] gözlenmemiştir. EI yöntemi alınmış olan spektrumda aydınlatıcı bulgulara rastlanılamamıştır. MALDI yöntemine göre alınmış kütle spektrumuna göre bazı bulgular elde edilmiştir.



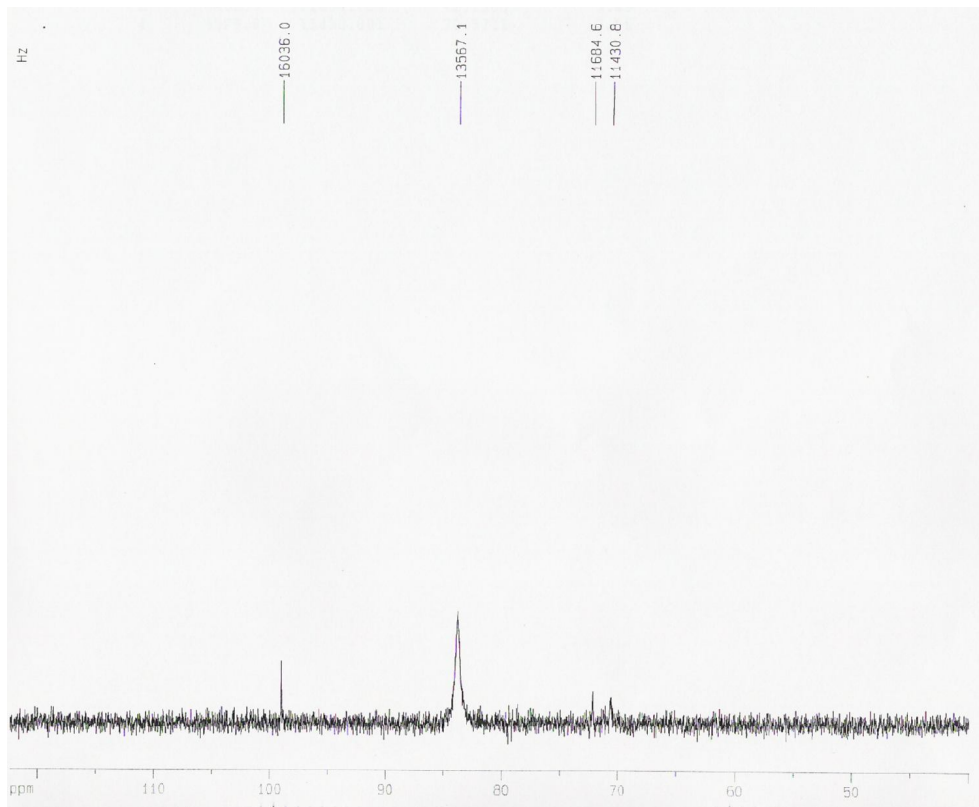
Şekil 16. 4. Bileşğin IR spektrumu



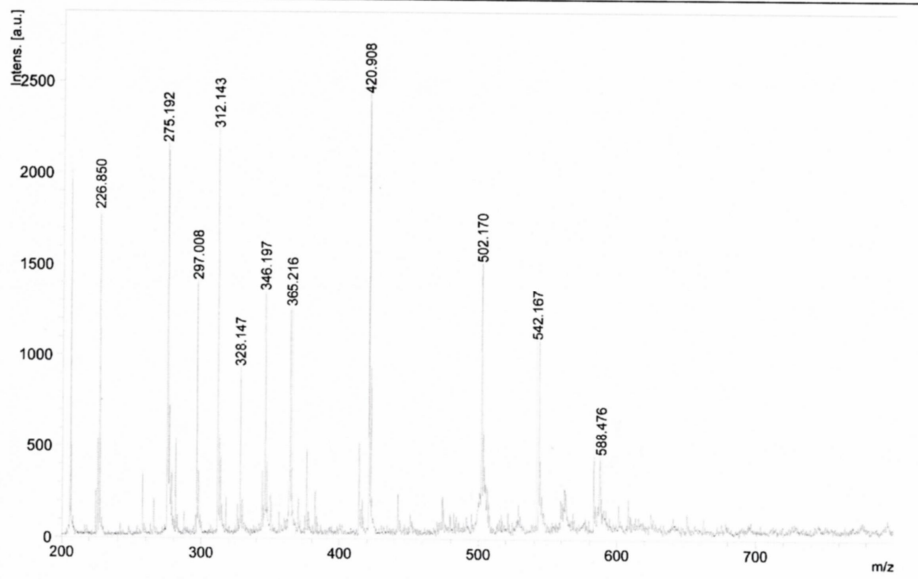
Şekil 17. 4. Bileşğin ¹H NMR spektrumu



Şekil 18. 4. Bileşiğin $^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}\}$ NMR spektrumu



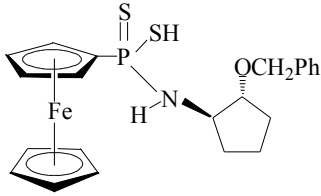
Şekil 19. 4. Bileşiğin ^{31}P NMR spektrumu



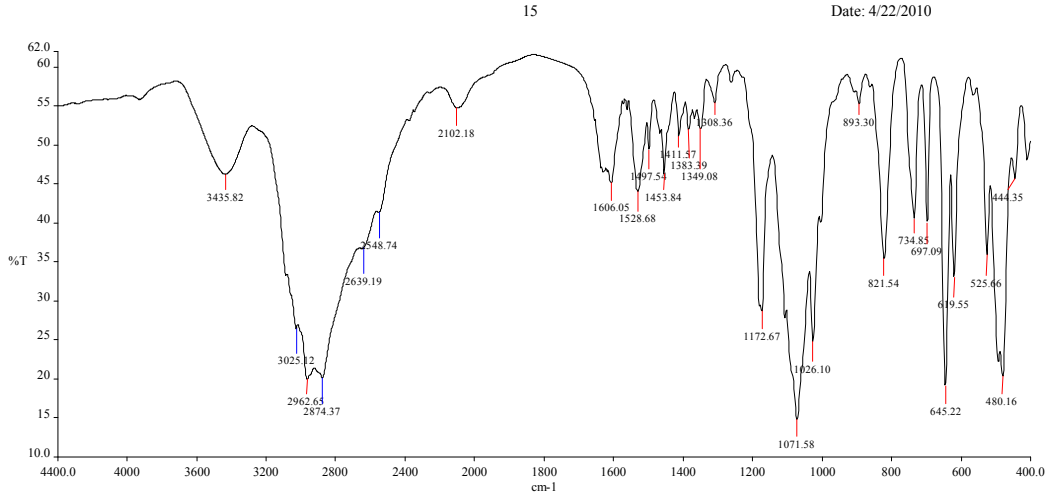
Şekil 20. 4. Bileşiğin kütle spektrumu

4.2.5. 1S,2S-(+)-Benziloksi siklopentil- amidoferrosenilditiyofosfanatın Karakterize Edilmesi

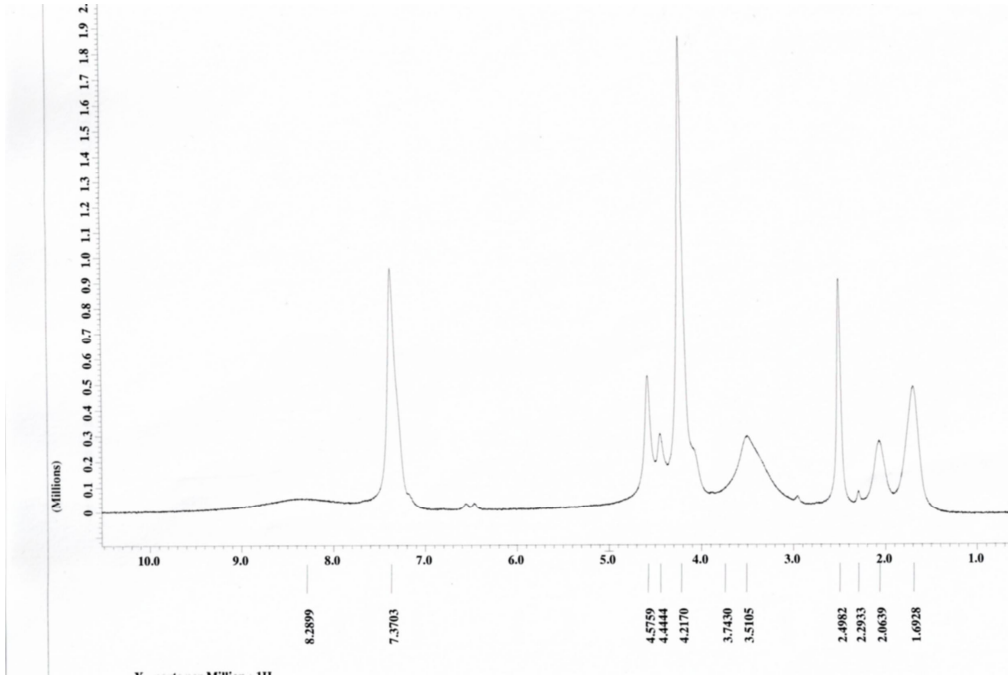
Bu bileşiğin muhtemel açık formülü aşağıdaki gibidir ve yapısı element analizi, IR, NMR(^1H , ^{31}P) spektroskopisi ve kütle spektroskopisi ile karakterize edilmiştir.



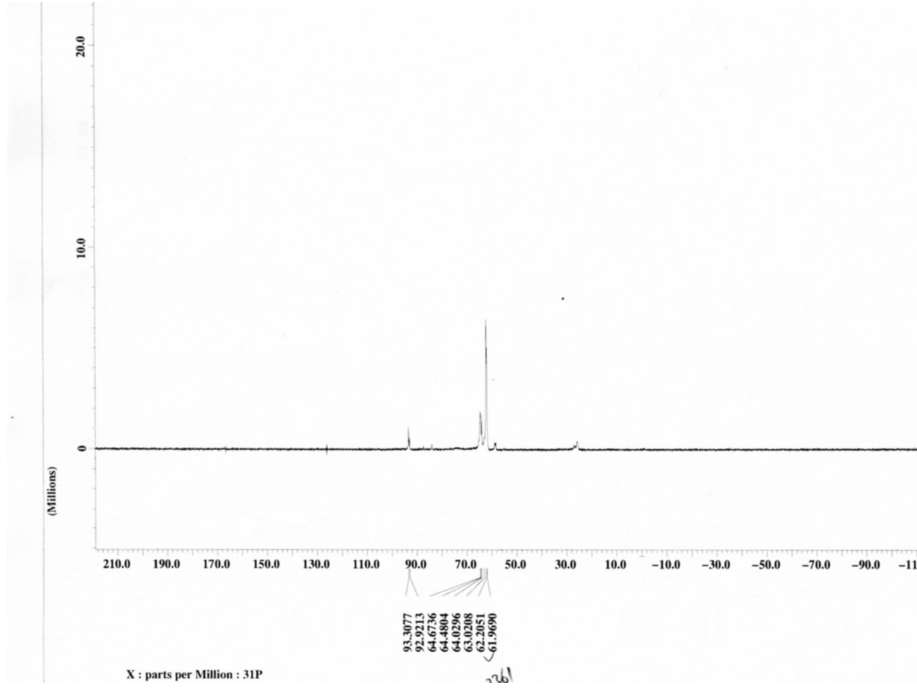
$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{NPS}_2\text{Fe}$ (%): Hesaplanan: C, 59.85; H, 6.16; N, 3.17. Bulunan: C, 60.07; H, 6.34; N, 3.30. **IR**(cm^{-1}) : 645 ($\nu_{\text{asym PS}_2}$) ve 525 ($\nu_{\text{sym PS}_2}$) (Şekil 21). **^1H NMR** (DMSO- d_6) δ (ppm): 8.29(br, 1H, NH), 7.37(br, 5H, arom.), 4.54 (br, s, 2H, C_5H_4), 4.21 (br, s, 5H, C_5H_5), 4.18 (br, s, 2H, C_5H_4), 3.99(br, s, 1H, CH), 3.51 (br, s, 2H, CH_2), 2.06(br, s, 1H, CH), 1.69(br, s, 4H, $2 \times \text{CH}_2$) (Şekil 22). **^{31}P NMR** (d_6 -DMSO) δ (ppm): 62.08(d) ve 63.02(br,s) (Şekil 23). Kütle(ESI): $m/z = 296.86$ $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_8\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5]^+$ (Şekil 24).



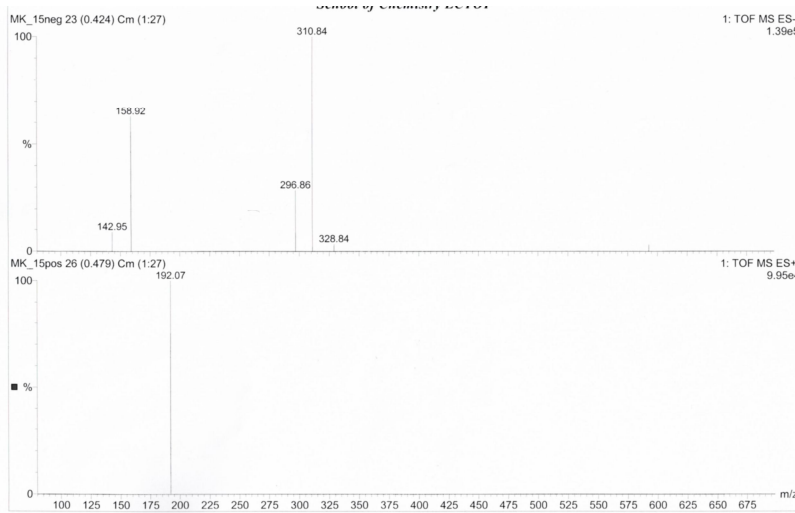
Şekil 21. 5. Bileşiğin IR spektrumu



Şekil 22. 5. Bileşiğin ¹H NMR spektrumu



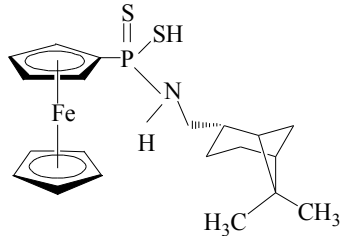
Şekil 23. 5. Bileşiğin ^{31}P NMR spektrumu



Şekil 24. 5. Bileşiğin kütle spektrumu

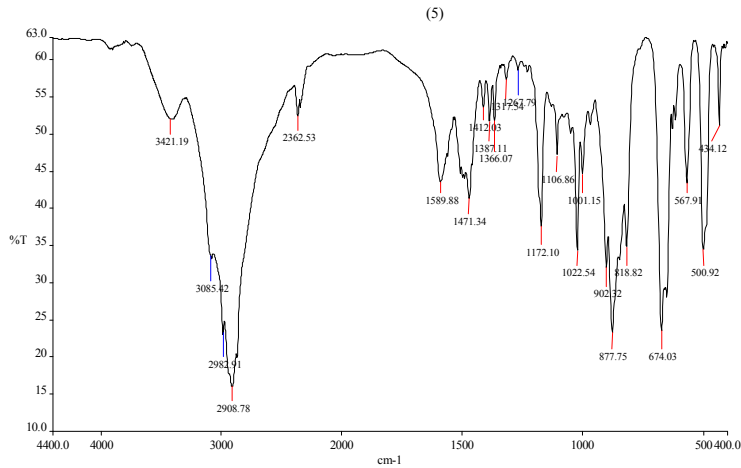
4.2.6. Cis-Meritanil - amidoferrosenil ditiyofosfanatın Karakterize Edilmesi

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

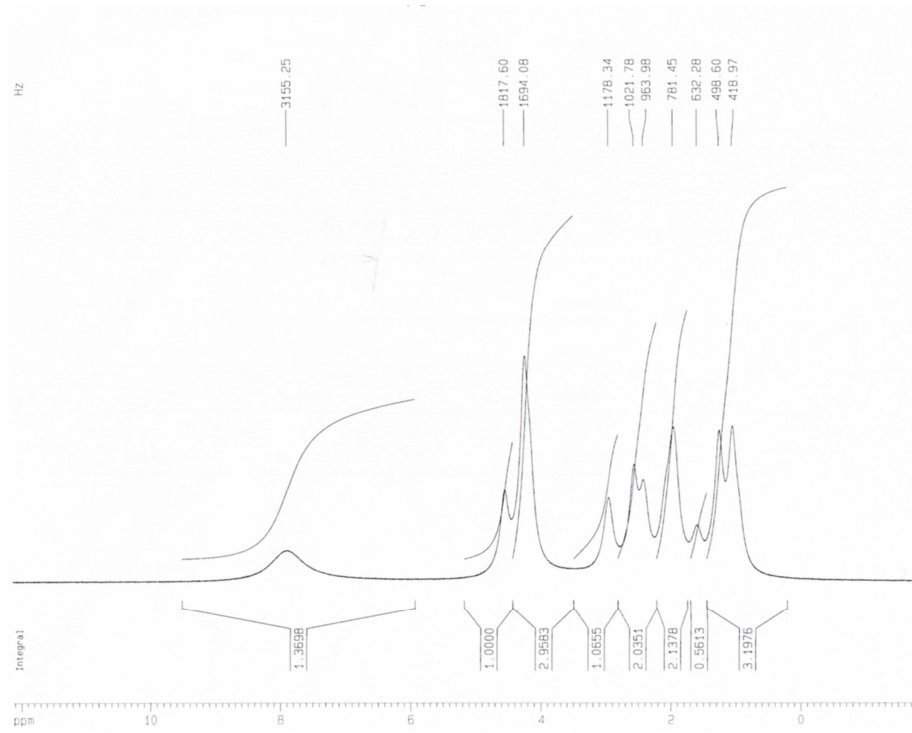


Birinci fraksiyon:

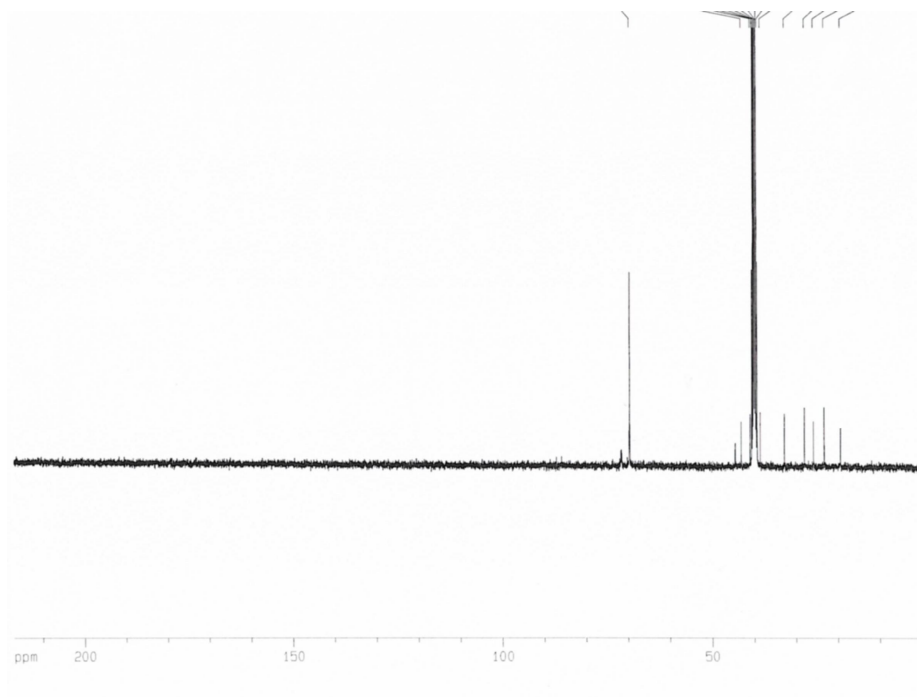
$C_{20}H_{28}NPS_2Fe$ (%): Hesaplanan: C, 55.43; H, 6.50; N, 3.23; S, 14.79. Bulunan: C, 53.39; H, 6.37; N, 3.09; S, 13.60. **IR**(cm^{-1}) : 674 ($\nu_{asym} PS_2$) ve 567 ($\nu_{sym} PS_2$) (Şekil 25). **1H NMR** (d_6 - DMSO) δ (ppm): 8.20 (br, -NH), 4.46 (s, 2H, C_5H_4), 4.28(s, 5H, C_5H_5), 4.27 (s, 2H, C_5H_4), 4.23 (s, H, CH), 2.91 (br, d, 2H, -NCH₂-, $^3J_{P,H} = 6.84$ Hz), 2.44 (m, 2H, -CH₂), 2.12 (m, 2H, -CH₂-), 2.10 -1.95 (m, 3H, -CH- ve CH₂), 1.27(s, 3H, CH₃), 1.07(s, 3H, CH₃) (Şekil 26). **^{13}C NMR** (d_6 -DMSO) δ (ppm): 86.55(d, *ipso*-C, $^1J_{P,C} = 126.27$ Hz), 71.65(C_5H_4), 71.17(C_5H_4), 69.73(s, C_5H_5), 44.64, 43.21, 41.04, 38.63, 32.84, 28.05, 25.93, 23.37, 19.46(Şekil 27). **^{31}P NMR** (d_6 - DMSO) δ (ppm): 92.55, 61.44(d, $^2J_{PN-H} = 27.9$ Hz) (Şekil 28).



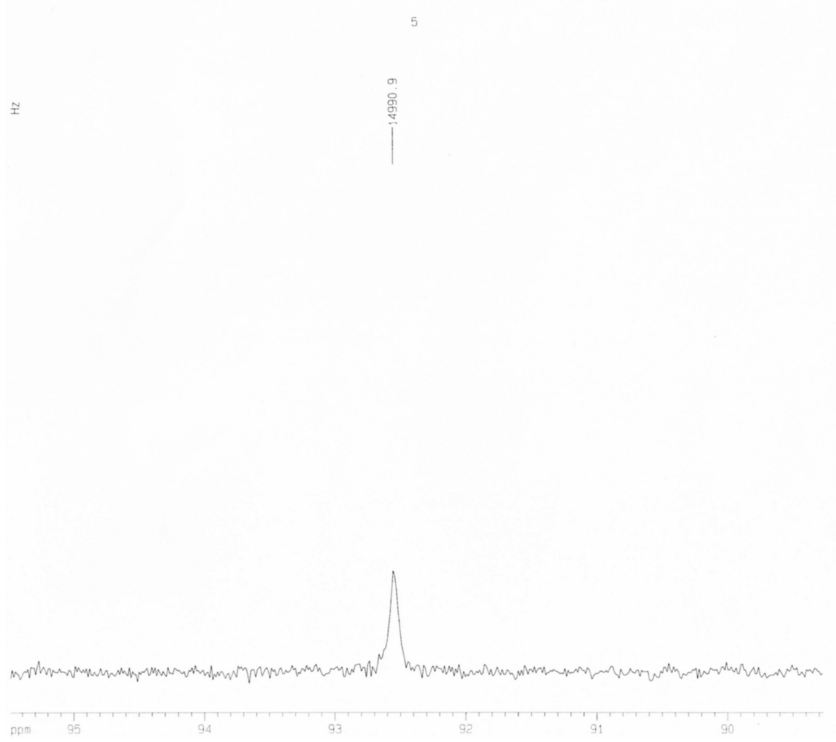
Şekil 25. 6. Bileşiğin IR spektrumu



Şekil 26. 6. Bileşiğin ^1H NMR spektrumu(I)



Şekil 27. 6. Bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu(I)



Şekil 28. 6. Bileşiğin ^{31}P NMR spektrumu(I)

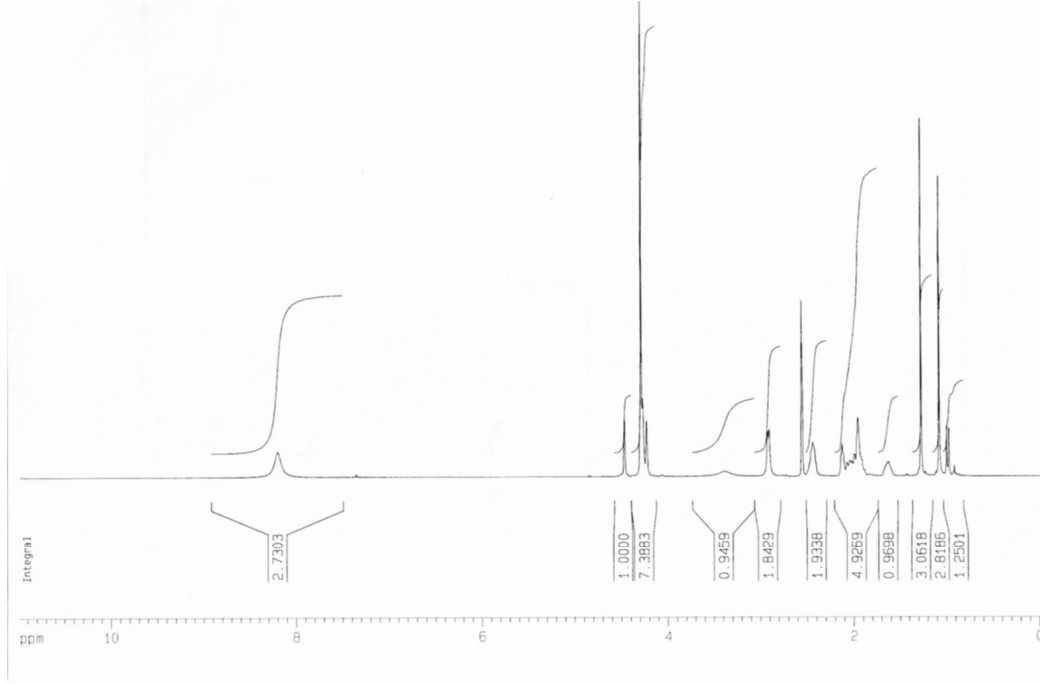
İkinci fraksiyon:

I. Fraksiyon sonucu kalan süzüntünün tekrar kristallendirilmesi sonucu izole edilen sarı renkli katı maddeye ait NMR(^1H , ^{31}P) spektrumları alındığında özellikle ^{31}P NMR spektrumunda gözlenen sinyalin kimyasal kayma değeri birbirinden farklıdır. Bulgular aşağıdaki gibidir.

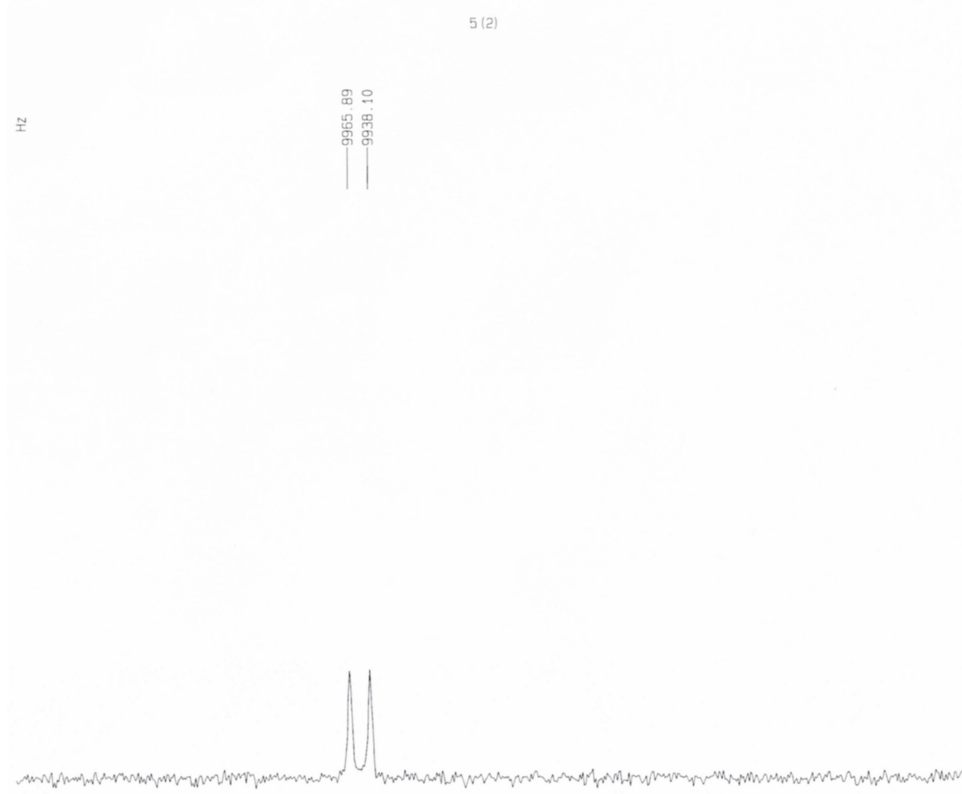
^1H NMR (d_6 - DMSO) δ (ppm): 8.19 (br, 1H, -NH), 4.46 (s, 2H, C_5H_4), 4.26 (s, 5H, C_5H_5), 4.22 (s, 2H, C_5H_4), 2.91 (d, 2H, - NCH_2 -, $J_{\text{P,H}} = 6.84$ Hz), 2.55 – 1.65 (m, 9H, meritanil grubu), 1.26 (br,s, 3H, - CH_3), 1.07 (s, 3H, - CH_3) (Şekil 29). ^{31}P NMR (d_6 - DMSO) δ (ppm): 61.43 (d, $J_{\text{P,H}} = 27.79$ Hz) (Şekil 30).

^{31}P NMR spektrumunda iki farklı sinyalin gözlenmesi, bileşikte iki farklı izomer olabilir mi sorusu düşünülebilir? Ancak çıkış maddesinin bir formda olması bu olayın sebeplerini araştırılmasını zorunlu kılmaktadır. Reaksiyon ortamında iki izomerin oluştuğu söylenebilir. Sentezlenen diğer ligandlarda fosfora ait iki sinyal aynı spektrumda gözlemlendi. Bu ligand

fraksiyonlu olarak kristallendirildi ve her iki fraksiyona ait ürün analize gönderildiği için bu sonuç gözlemlendi. Bu da çok ender karşılaşılan bir durumdur. Çünkü izomerler her zaman fraksiyonlu kristallendirme ile birbirinden ayrılamazlar.



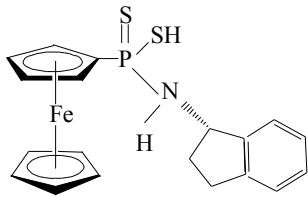
Şekil 29. 6. Bileşiğin ¹H NMR spektrumu(II)



Şekil 30. 6. Bileşiğin ^{31}P NMR spektrumu(II)

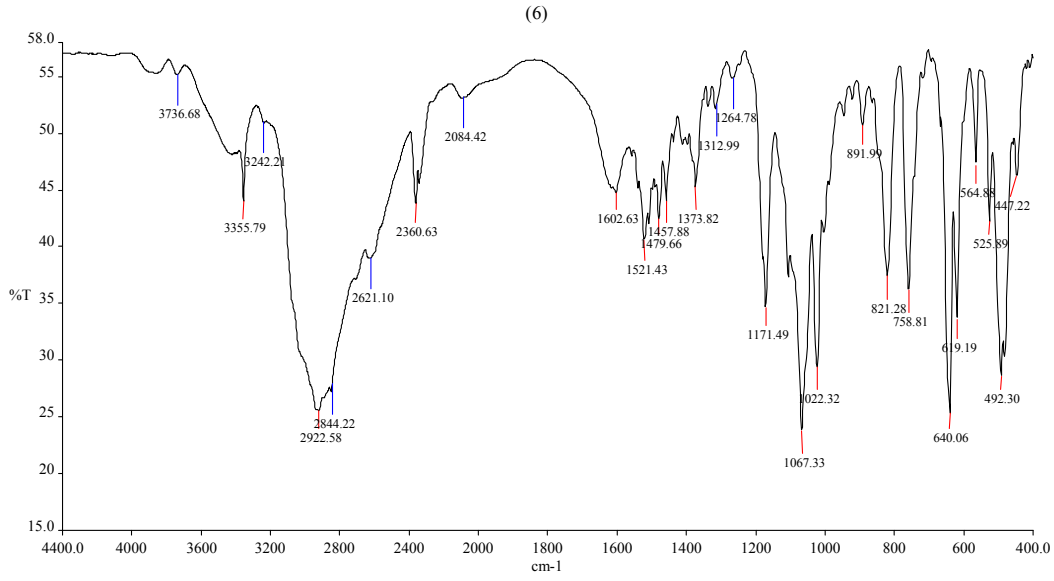
4.2.7. (S)-(+)-1-İndanil - amidoferrosenilditiyofosfanatın Karakterize Edilmesi

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

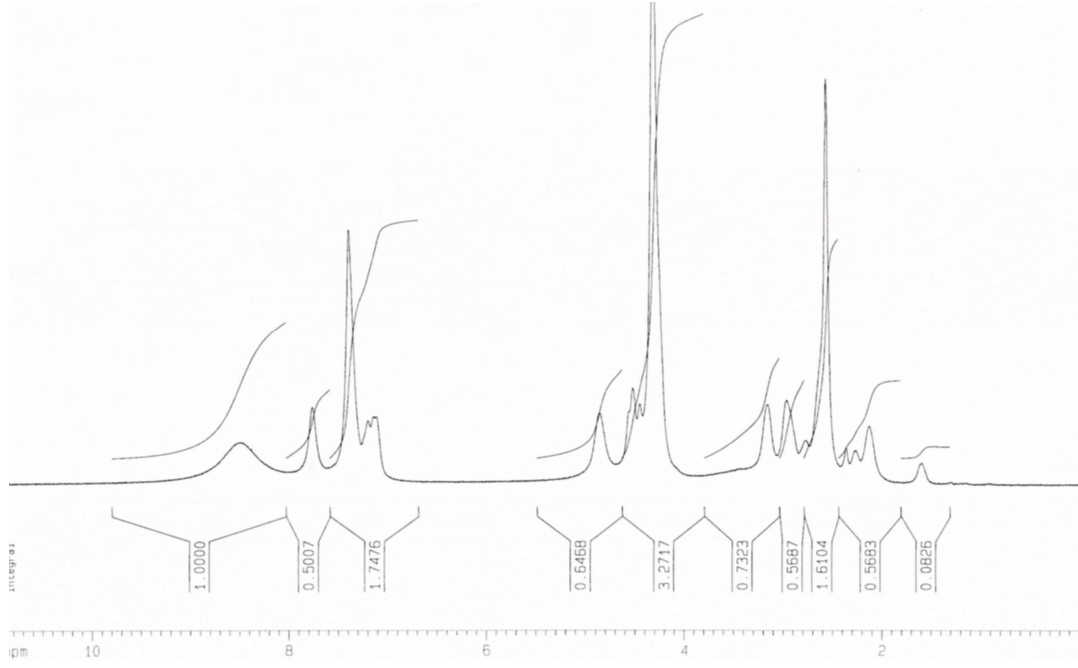


$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{NPS}_2\text{Fe}$ (%): Hesaplanan: C, 55.21; H, 4.88; N, 3.39; S, 15.51. Bulunan: C, 55.40; H, 5.13; N, 3.81; S, 12.88. **IR(cm^{-1})** : 640 ($\nu_{\text{asym}} \text{PS}_2$) ve 564 ($\nu_{\text{sym}} \text{PS}_2$) (Şekil 31). **^1H NMR** (d_6 -DMSO) $\delta(\text{ppm})$: 8.48 (br, 1H, -NH), 7.75 (br, 1H, arom.), 7.38 (br, 2H, arom.), 7.16 (m, 1H, arom.), 4.85 (br, s, 2H, C_5H_4), 4.51 (br, s, 5H, C_5H_5), 4.44 (br, s, 2H, C_5H_4), 3.15 – 2.11 (5H,

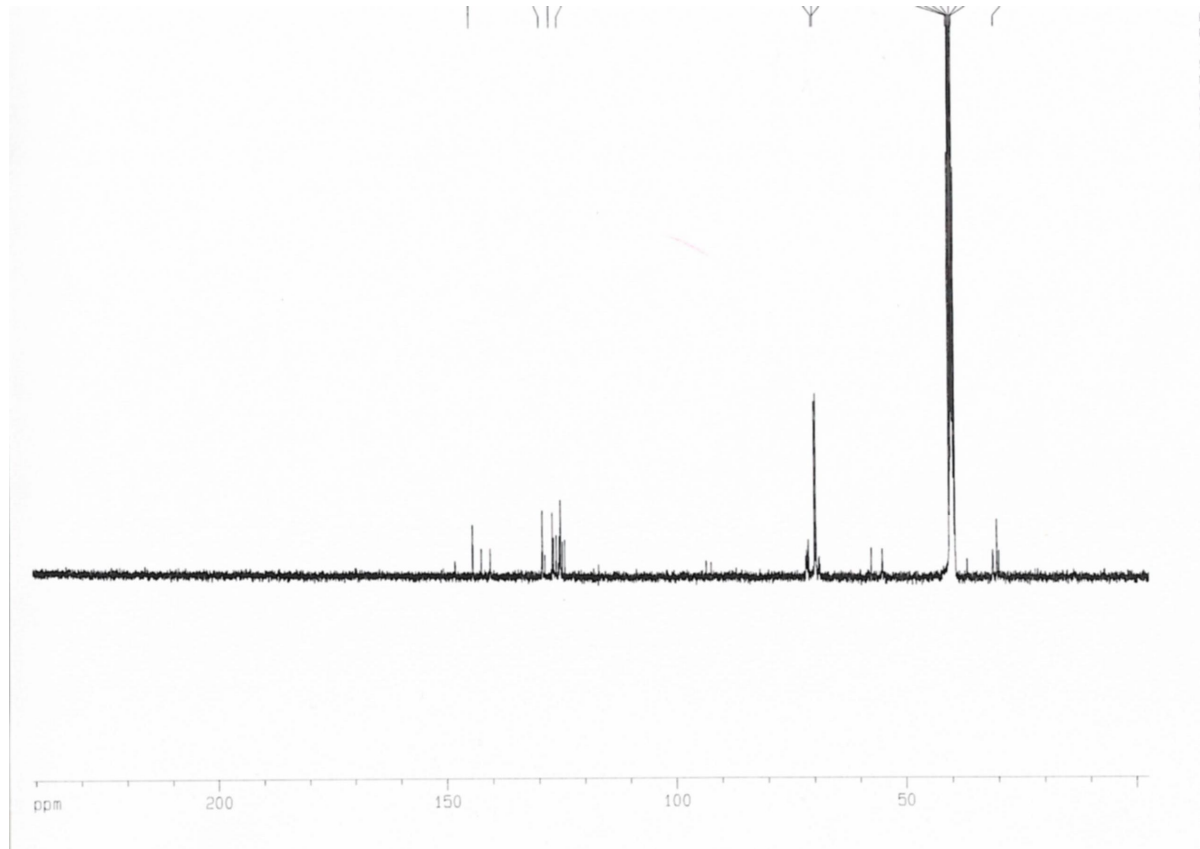
2xCH₂-) (Şekil 32). ¹³C NMR (d₆-DMSO) δ(ppm): Cp bölgesi: 71.50(m), 71.41(s, C₅H₅), 69.77 (d, J_{P,C} = 3.32 Hz), 69.25(m) (Şekil 33). ³¹P NMR (d₆ - DMSO) δ (ppm): 78.02 (s), 61.72 (d, J_{P,H} = 82.5 Hz) (Şekil 34).



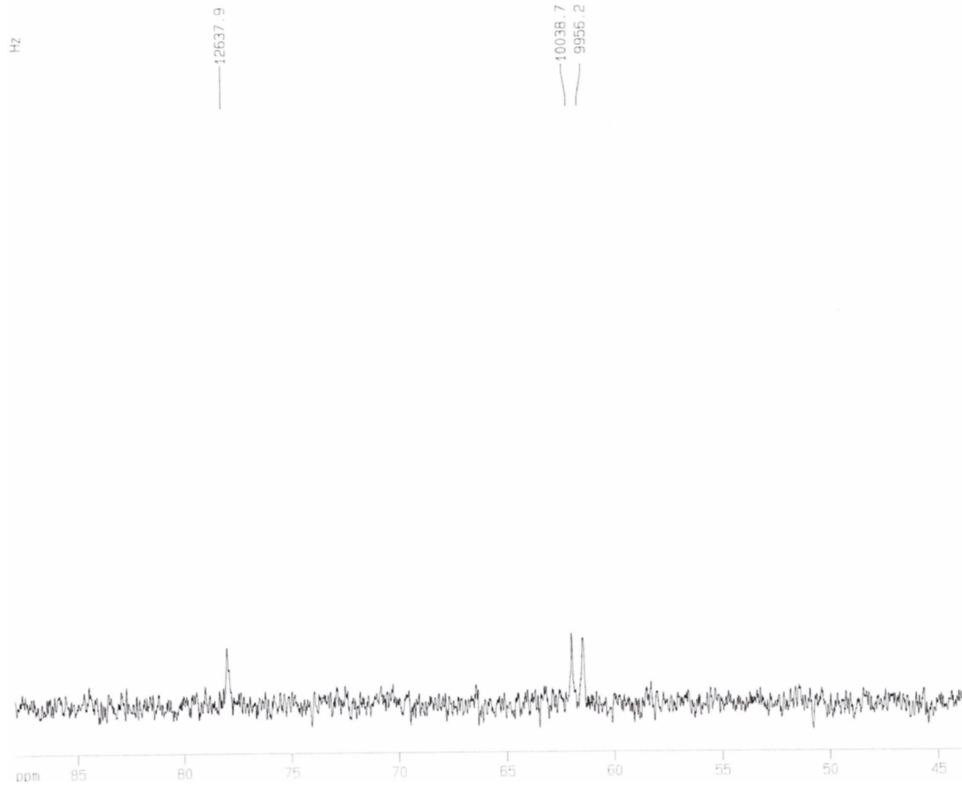
Şekil 31. 7. Bileşiğin IR spektrumu



Şekil 32. 7. Bileşiğin ^1H NMR spektrumu



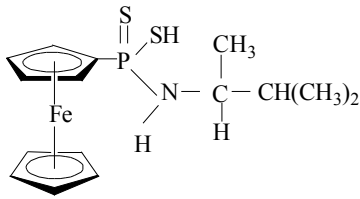
Şekil 33. 7. Bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu



Şekil 34. 7. Bileşiğin ^{31}P NMR spektrumu

4.2.8. S-(+)-3-Metil-2-butil – amidoferrosenilditiyofosfonatın Karakterize Edilmesi

Bu bileşiğin açık formülü aşağıdaki şekildedir ve yapısı element analizi, IR ve NMR(^1H , ^{13}C , ^{31}P) spektroskopisi ve kütle spektroskopisi bulguları ile desteklenmiştir.



Element Analizi : $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{NPS}_2\text{Fe}$ (%): Hesaplanan: C, 49.05; H, 6.04; N, 3.81; S, 17.46.

Bulunan: C, 47.31; H, 6.03; N, 3.53; S, 16.37. **IR(cm⁻¹)** : 648 (vasym PS2) ve 568 (vsym PS2)

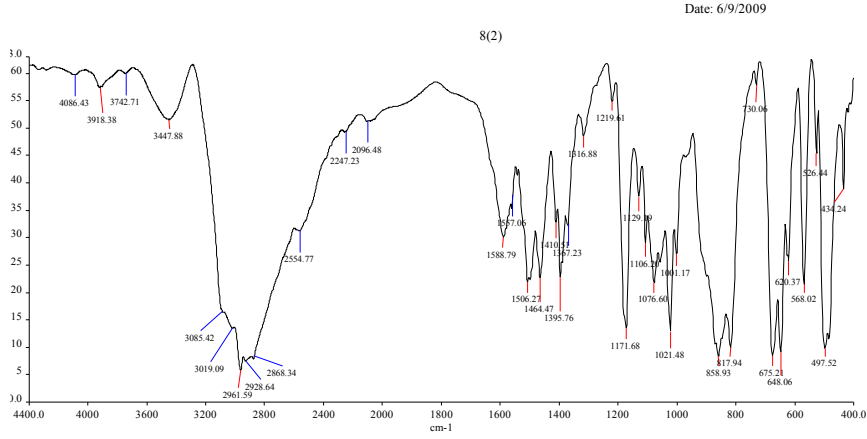
(Şekil 35). **^1H NMR** (CDCl_3) δ (ppm): 8.16 (br, 1H, -NH), 4.64 (s, 2H, C_5H_4), 4.34 (s, 5H,

C_5H_5), 4.33 (s, 2H, C_5H_4), 3.34 (br, s, 1H, $\text{NHHC}(\text{CH}_3)$), 2.10 (br, s, 1H, $\text{HC}(\text{CH}_3)_2$), 1.38 (br,

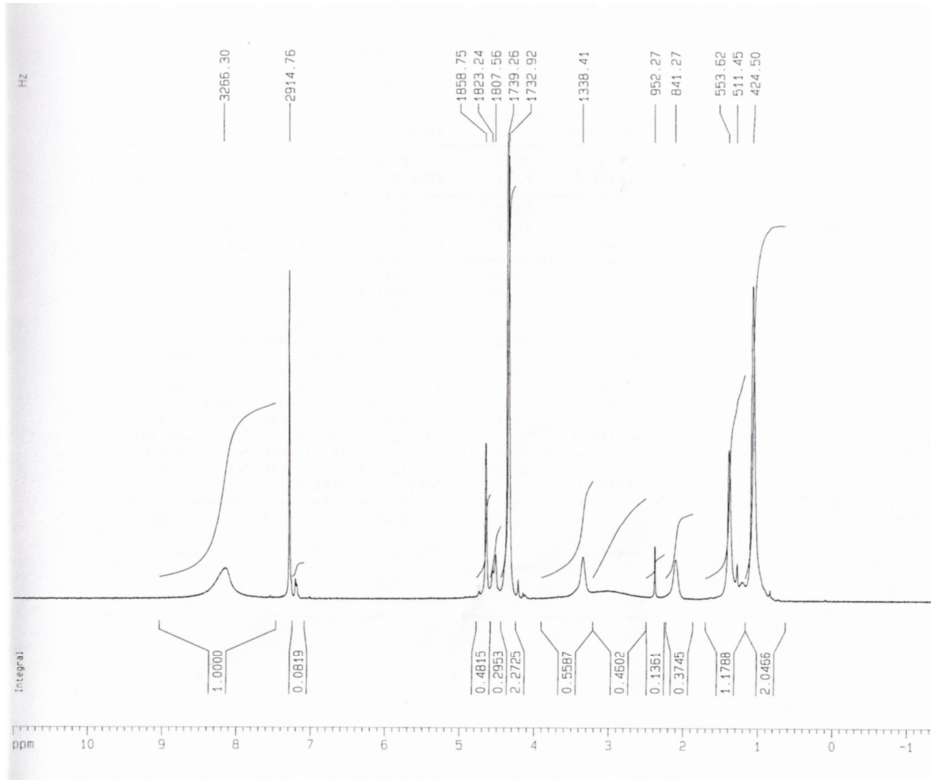
s, 3H, $\text{HC}(\text{CH}_3)$), 1.06(br, s, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) (Şekil 36). **^{13}C NMR** (d_6 -DMSO) δ (ppm): 71.91

(m, C_5H_4), 71.49 (m, C_5H_4), 69.73(s, C_5H_5), 52.14, 31.32, 19.37, 17.49, 15.19, ipso-C (C_5H_4)

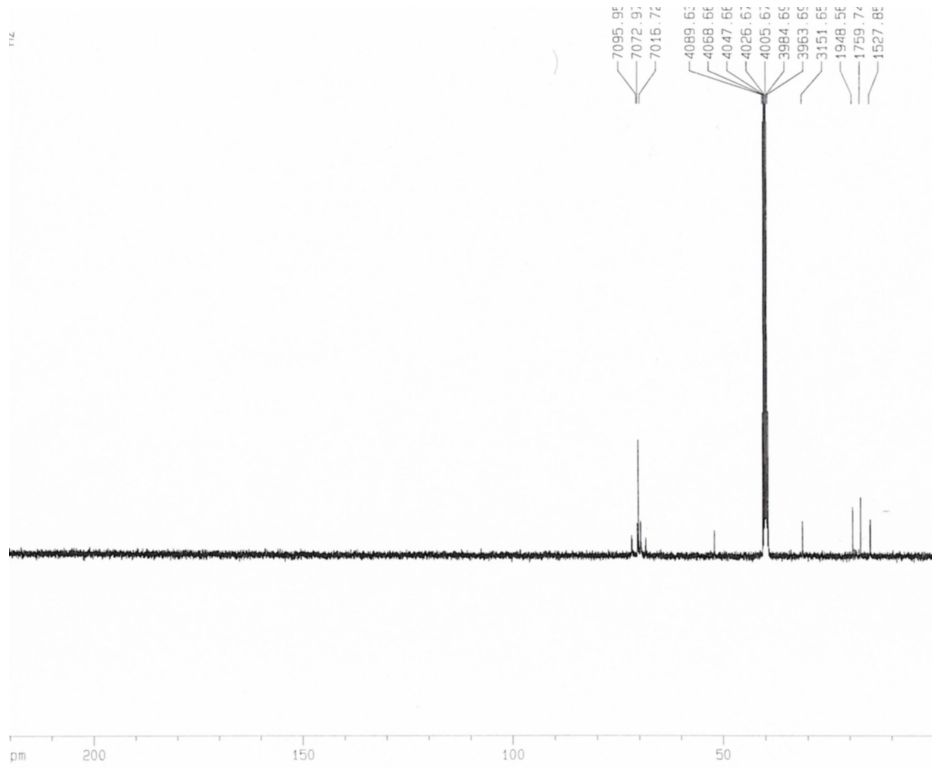
gözlendi(Şekil 37). ^{31}P NMR (d_6 -DMSO) δ (ppm): 92.51 and 63.81(Şekil 38). Kütle(EI):
 $m/z = 310$ $[\text{M}-\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2]^+$, 296 $[\text{M}-\text{CHCH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2]^+$ (Şekil 39).



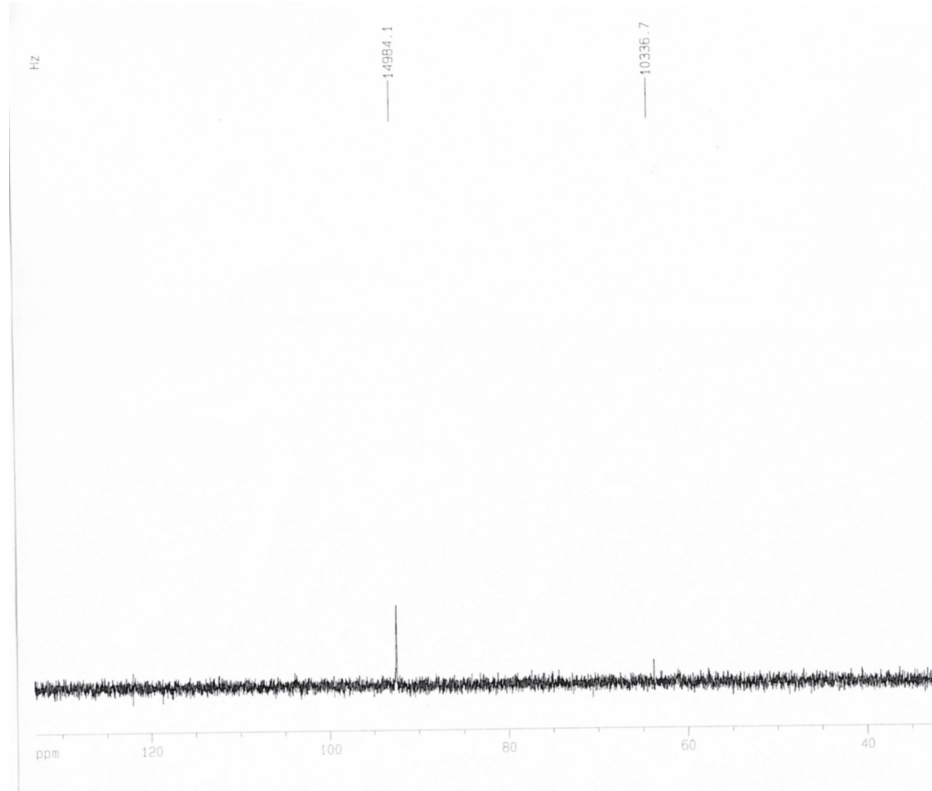
Şekil 35. 8. Bileşiğın IR spektrumu



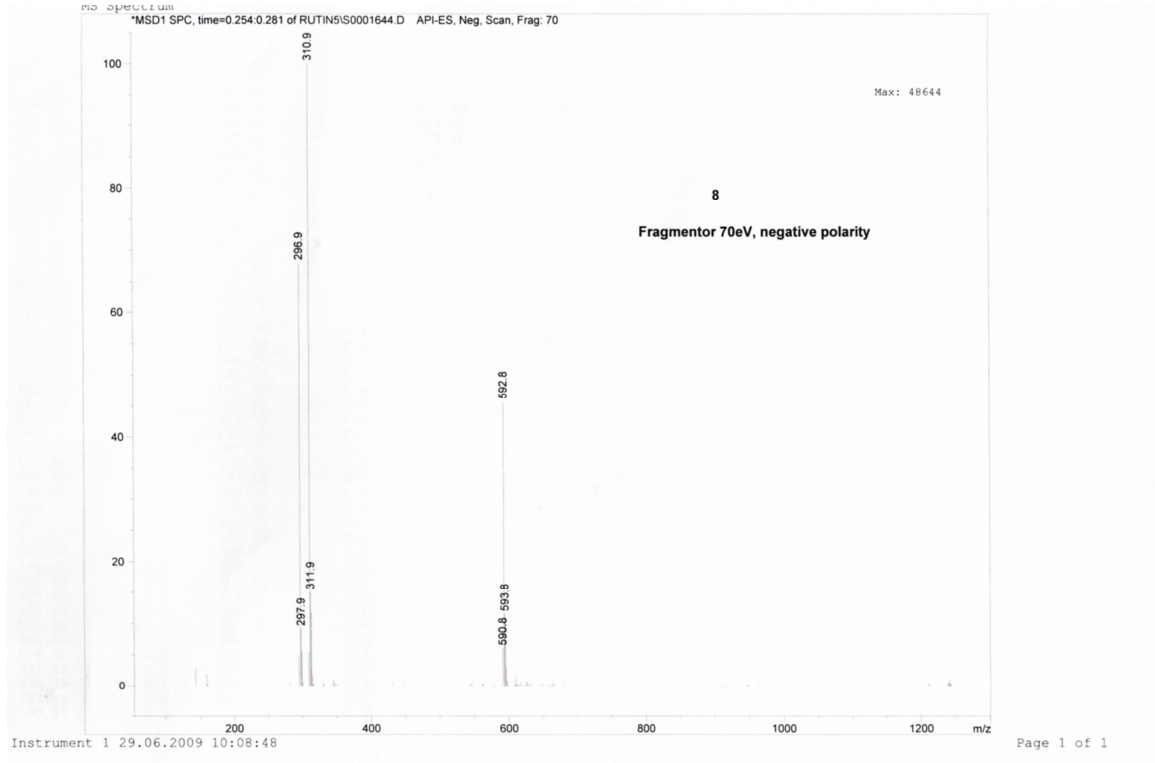
Şekil 36. 8. Bileşiğın ^1H NMR spektrumu



Şekil 37. 8. Bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu



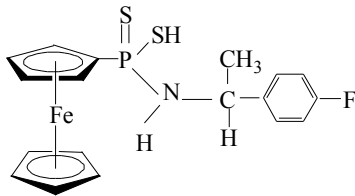
Şekil 38. 8. Bileşiğin ^{31}P NMR spektrumu



Şekil 39. 8. Bileşiğin kütle spektrumu

4.2.9. (S) –(-)-1-(4-Florfeniletıl)- amidoferrosenıl ditiyofosfanatın Sentezi Karakterize Edilmesi

Bu bileşiğin açık formülü aşağıdaki şekildedir ve yapısı element analizi, IR ve NMR(¹H, ³¹P) spektroskopisi ve kütle spektroskopisi bulguları ile desteklenmiştir.



Element Analizi :C₁₈H₁₉NFPS₂Fe (%): Hesaplanan: C, 51.65; H, 4.55; N, 3.33; S, 15.22.

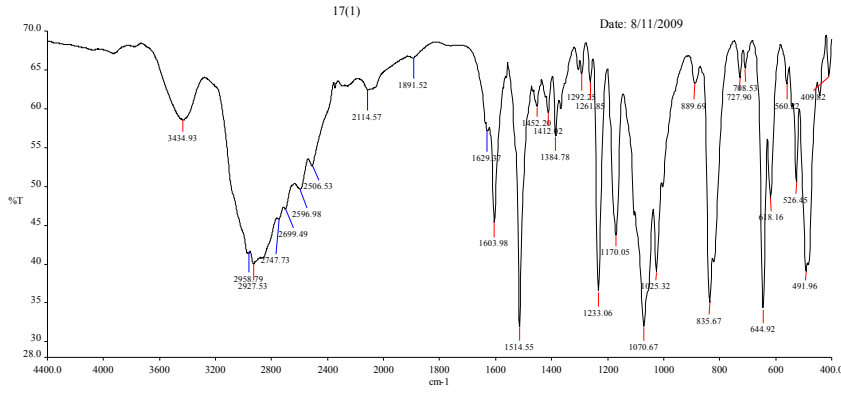
Bulunan: C, 51.71; H, 5.07; N, 3.54; S, 14.20. **IR(cm⁻¹)** : 645 (ν_{asym} PS₂) ve 526 (ν_{sym} PS₂)

(Şekil 40). **¹H NMR** (DMSO-d₆) δ(ppm): 7.61(br, 2H, arom.), 7.24 – 7.15 (br, m, 2H, arom.),

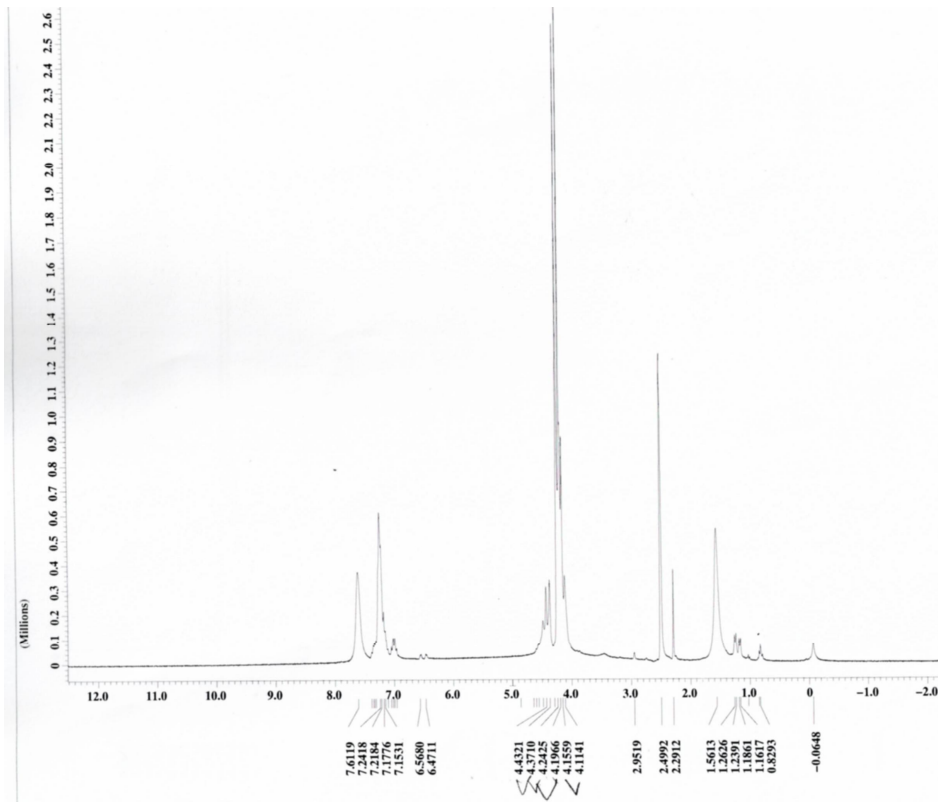
4.40(br, d, 2H, C₅H₄), 4.26 (br, d, 5H, C₅H₅), 4.13 (br, d, 2H, C₅H₄), 2.29(s, 1H, CH), 1.56

(br, s, 3H, CH₃) (Şekil 41). ³¹P NMR (d₆-DMSO) δ (ppm): 93.56(d) ve 61.97(d) (Şekil 42).

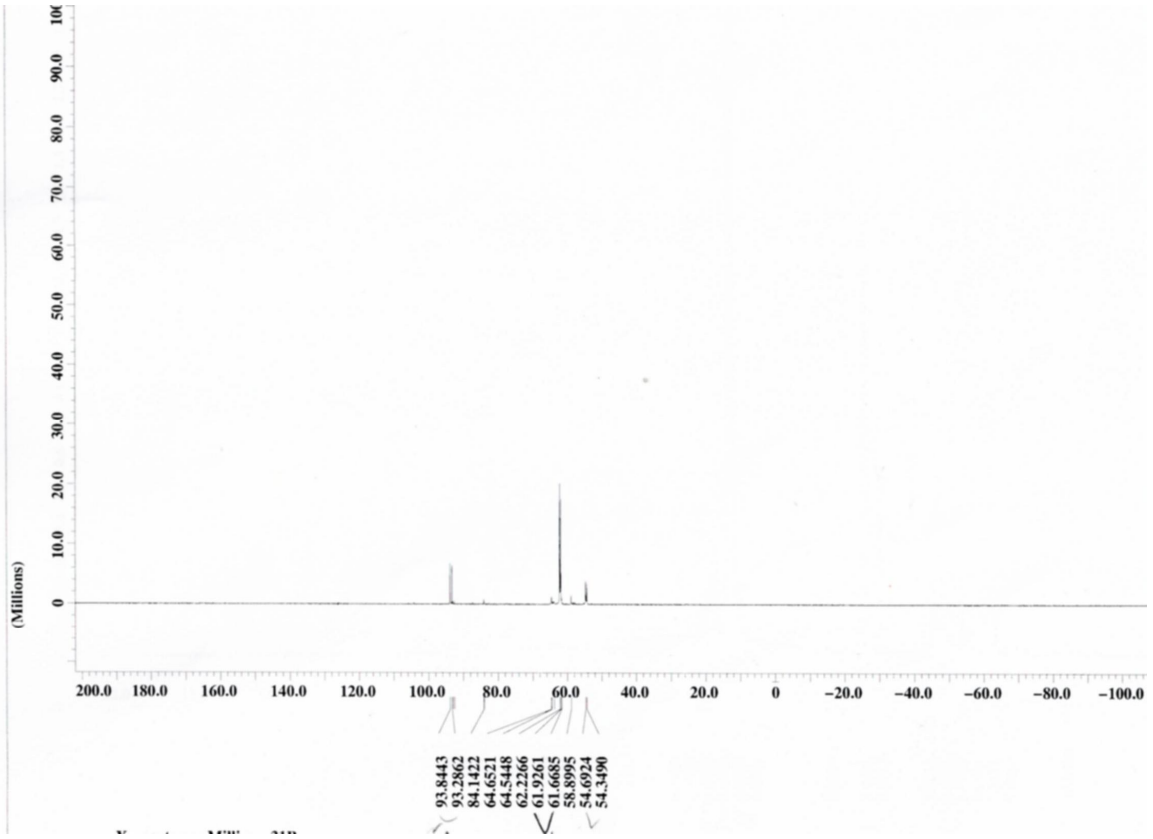
Kütle (ESI): m/z = 401.95 [M-F]⁺ (Şekil 43).



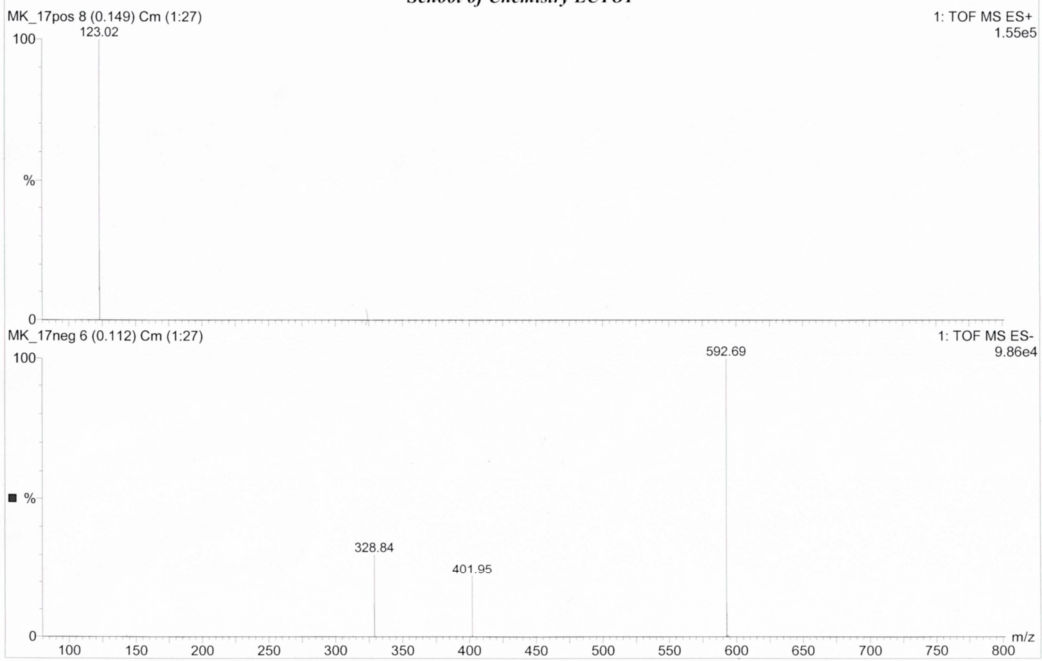
Şekil 40. 9. Bileşğin IR spektrumu



Şekil 41. 9. Bileşğin ¹H NMR spektrumu



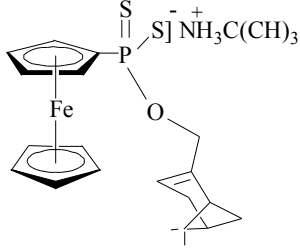
Şekil 42. 9. Bileşiğin ³¹P NMR spektrumu



Şekil 43. 9. Bileşiğin kütle spektrumu

4.2.10. (1R)-(-) – O - Meritenil ferrosenilditiyofosfonatın Karakterize Edilmesi

Bu bileşğin muhtemel açık formülü aşağıdaki gibidir ve yapısı element analizi, IR ve NMR(¹H, ¹³C, ³¹P) spektroskopisi bulguları ile desteklenmiştir.

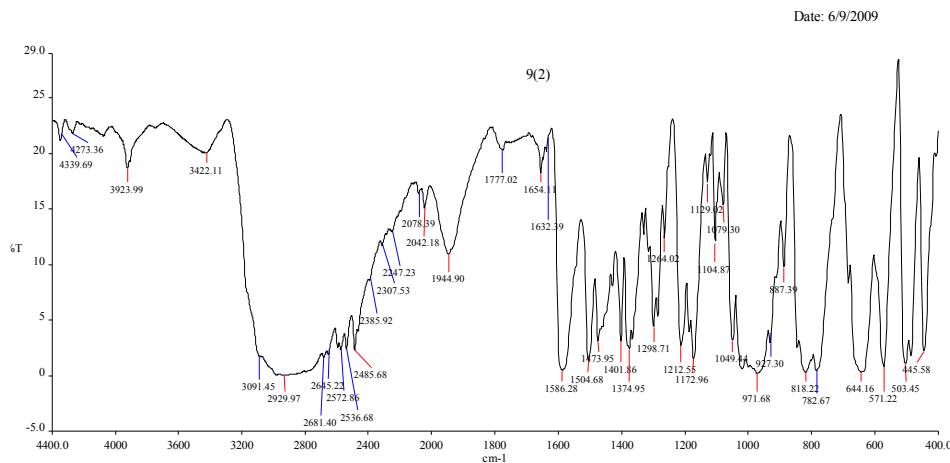


Element Analizi :C₂₄H₃₅NOPS₂Fe (%): Hesaplanan: C, 57.14; H, 6.99; N, 2.77; S, 12.71.

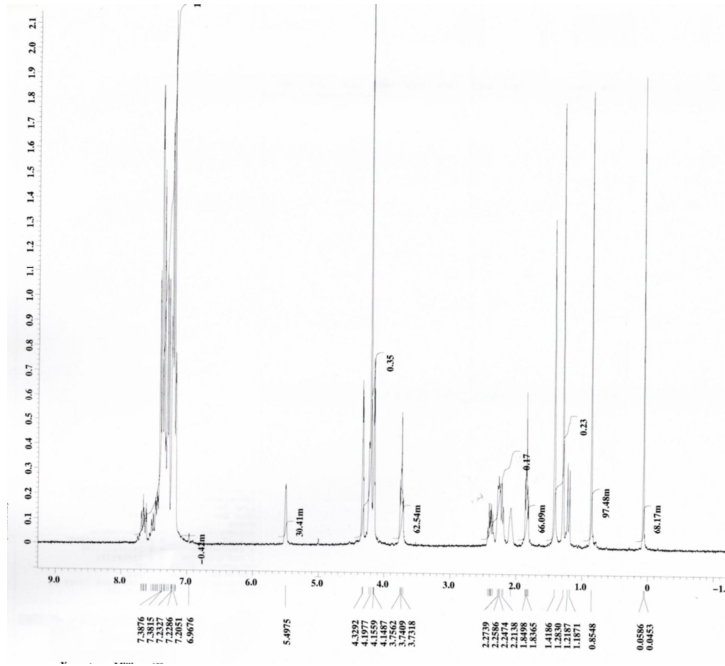
Bulunan: C, 56.79; H, 7.09; N, 2.68; S,12.37. **IR(cm-1)** : 644 (ν_{asym} PS₂) ve 571 (ν_{sym} PS₂)

(Şekil 44). **¹H-NMR** (d₆-DMSO): δ = 4.39 (m, 2H, OCH₂), 4.20(m, 2H, C₅H₅), 4.17(dd, 2H, C₅H₄), 4.12 (dd, 2H, C₅H₄), 2.34 -2.05 (m, 7H, meritenil CH₂ ve CH), 0.79 (s, 6H, 2xCH₃)

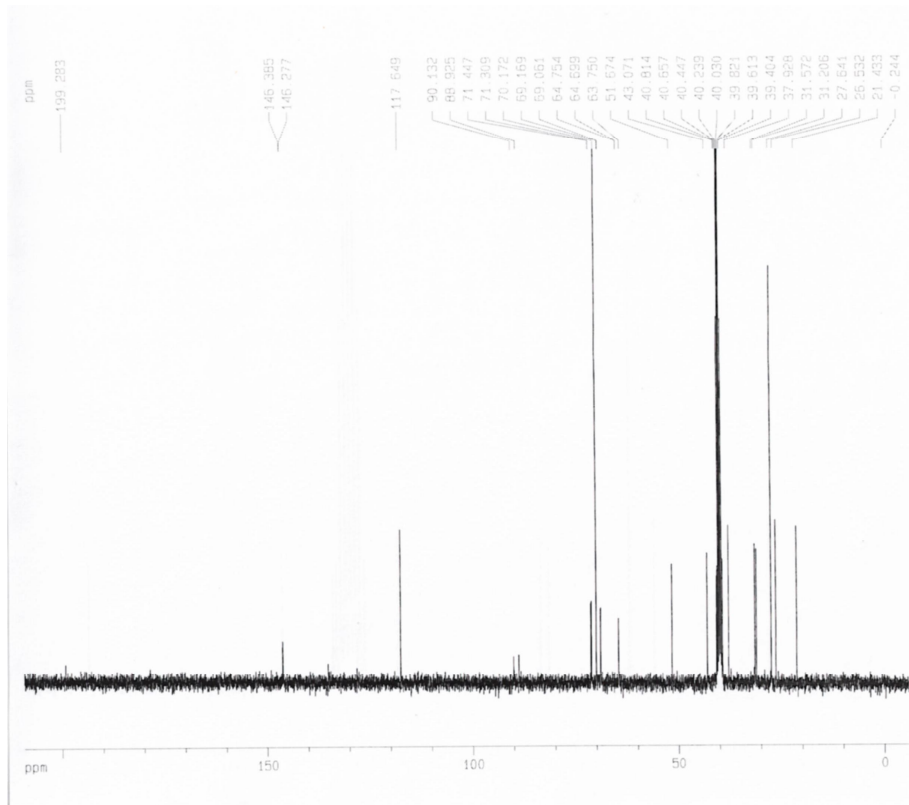
(Şekil 45). **¹³C-NMR** (d₆-DMSO): (Cp bölgesi); δ = 89.52 (d, ¹J_{P,C}= 121.53Hz), 71.38(dd, C₅H₄, J = 13.90 Hz), 70.17 (s, C₅H₅), 69.11 (dd, C₅H₄, J = 10.80Hz) (Şekil 46). **³¹P-NMR** (d₆-DMSO):):δ=105.77(Şekil47).



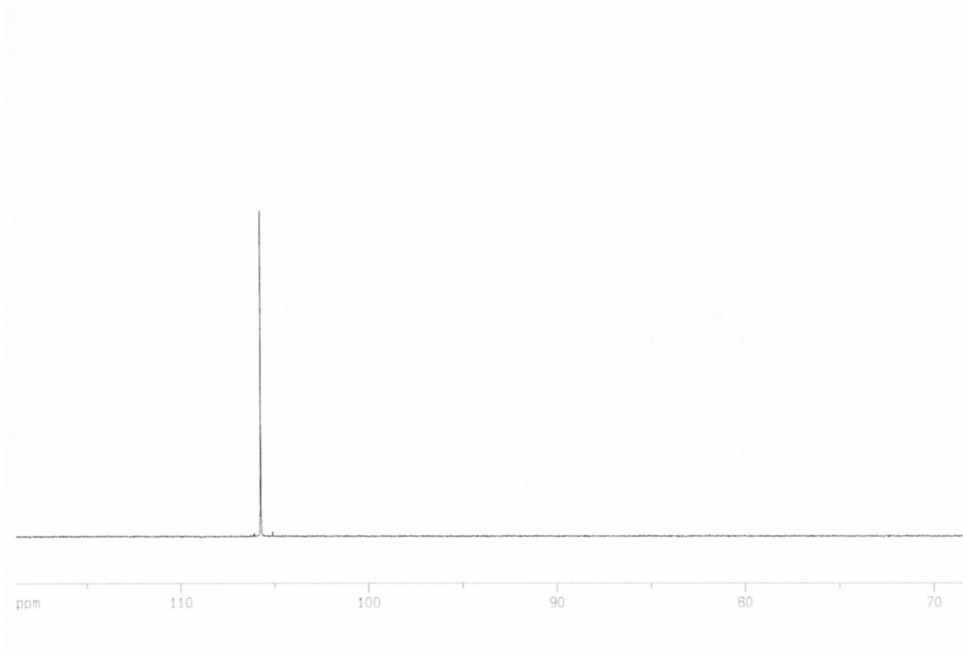
Şekil 44. 10. Bileşğinin IR spektrumu



Şekil 45. 10. Bileşiğin ^1H NMR spektrumu



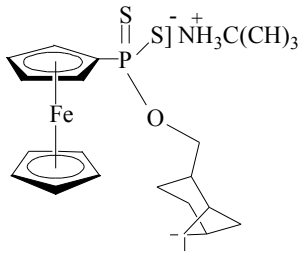
Şekil 46. 10. Bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu



Şekil 47. 10. Bileşiğin ^{31}P NMR spektrumu

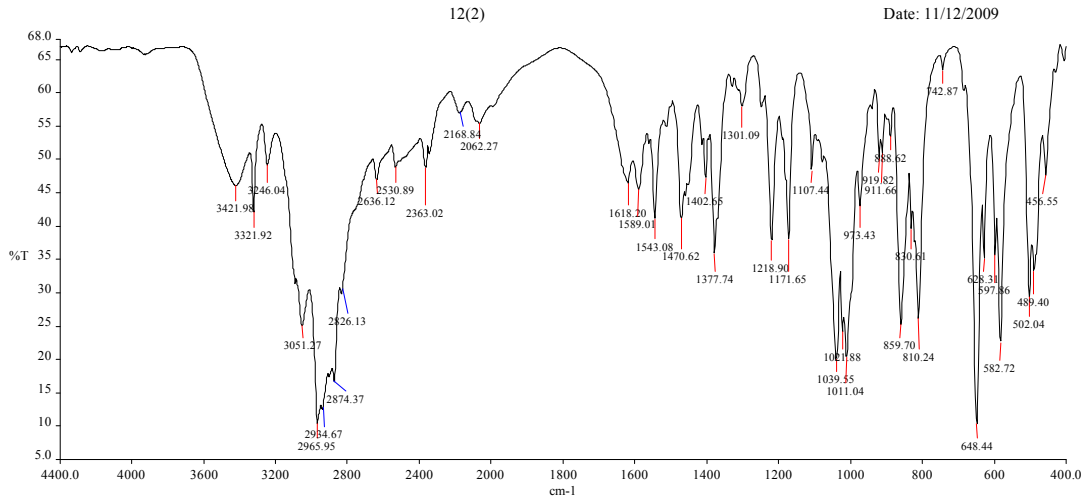
4.2.11. (1R)-(-) – O - Meritanil ferrosenilditiyofosfonatın Karakterize Edilmesi

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

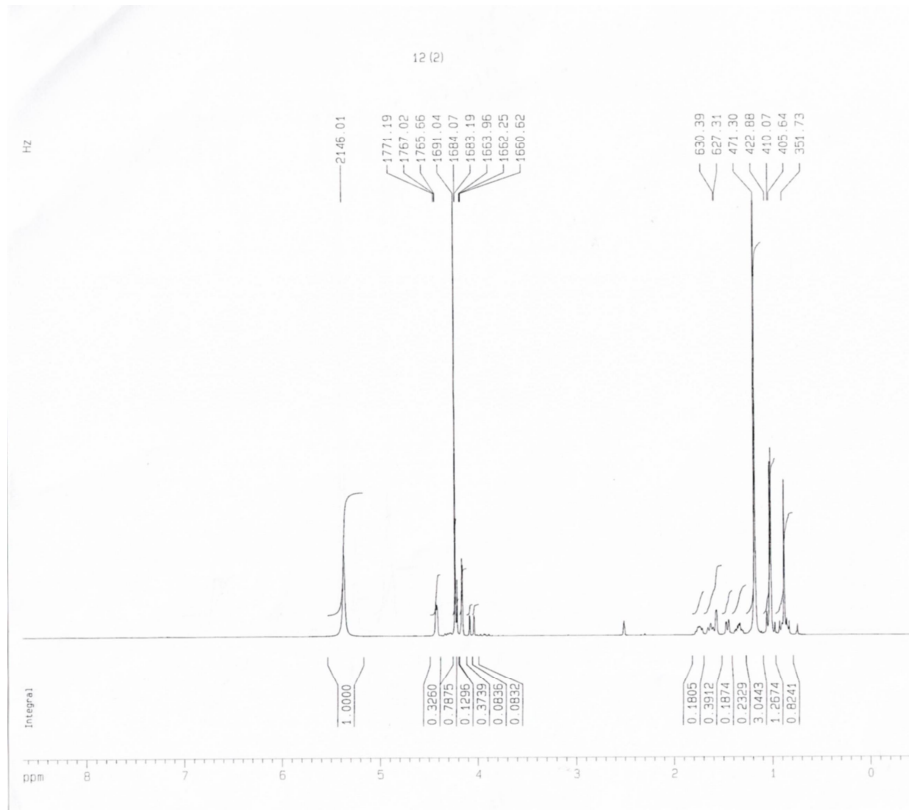


$\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{FeNOPS}_2$: Hesaplanan: C, 56.79; H, 7.54; S, 12.63. Bulunan: C, 57.08; H, 7.38; S, 12.18. IR(cm^{-1}): 1021 ν [P-O-(C)], 648 ($\nu_{\text{asym}} \text{PS}_2$) ve 582 ($\nu_{\text{sym}} \text{PS}_2$) (Şekil 48). $^1\text{H-NMR}$ (d_6 -DMSO): δ = 4.42 (br, m, 2H, OCH_2), 4.22 (s, 5H, C_5H_5), 4.21 (br, 2H, C_5H_4), 4.15 (br, q, 2H, C_5H_4), 4.05 (d, 1H, CH), 1.32 - 1.75 (m, 7H, meritanil, CH_2 ve CH), 1.02 (d, 3H, CH_3), 0.88 (s, 3H, CH_3) (Şekil 49). $^{13}\text{C-NMR}$ (d_6 -DMSO): (Cp bölgesi); δ = 90.94(d, C_5H_4 , $^1J_{\text{P,C}} = 124.74$

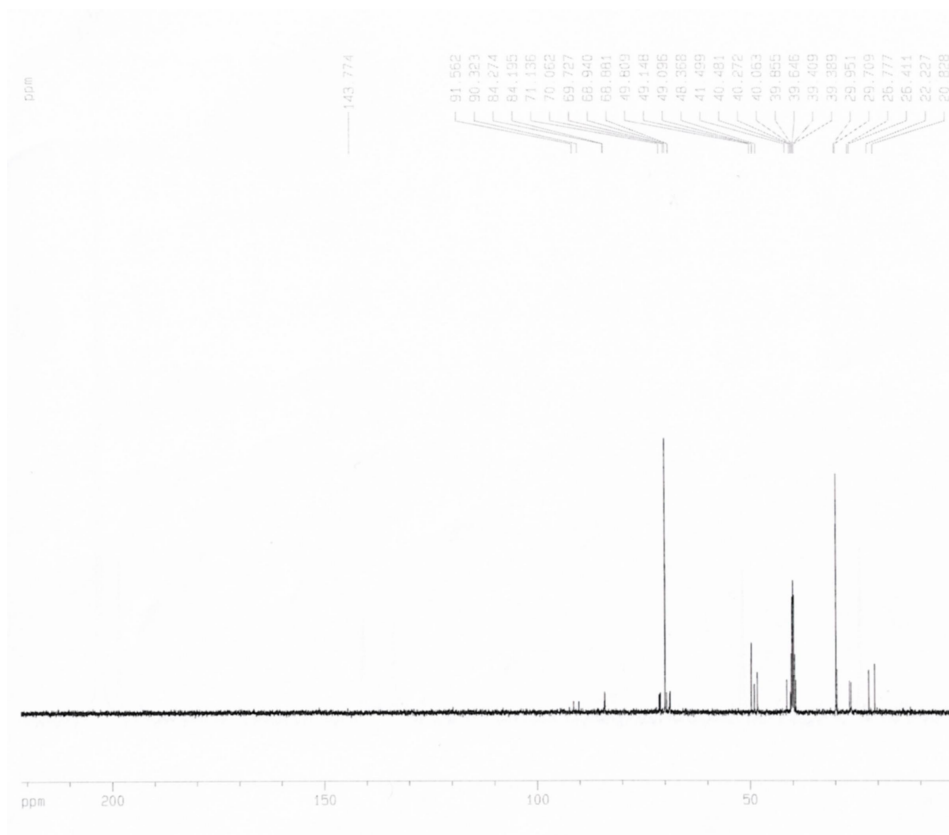
Hz), 71.30 (dd, C₅H₄), 70.06 (s, C₅H₅), 68.90 (dd, C₅H₄) (Şekil 50). ³¹P-NMR (d₆-DMSO): δ = 105.46(Şekil 51). Kütle (EI): m/z 433 [M –(H₃N⁺C(CH₃)₃)⁺] (Şekil 52).



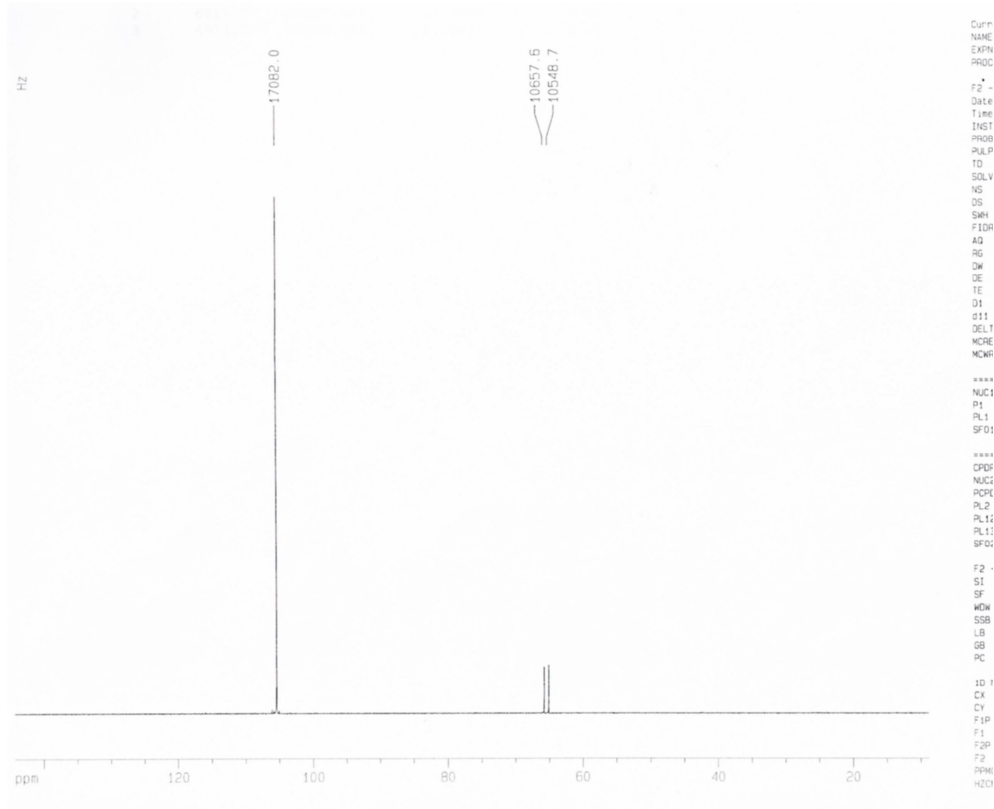
Şekil 48. 11. Bileşiğin IR spektrumu



Şekil 49. 11. Bileşiğin ^1H NMR spektrumu



Şekil 50. 11. Bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu



Curr
 NAME
 EXPN
 PROC
 *
 F2 -
 Date
 Time
 INST
 PROB
 PULP
 TD
 SOLV
 NS
 DS
 SWH
 FIDR
 AQ
 RG
 DW
 DE
 TE
 O1
 O11
 DELT
 MORE
 MCRF

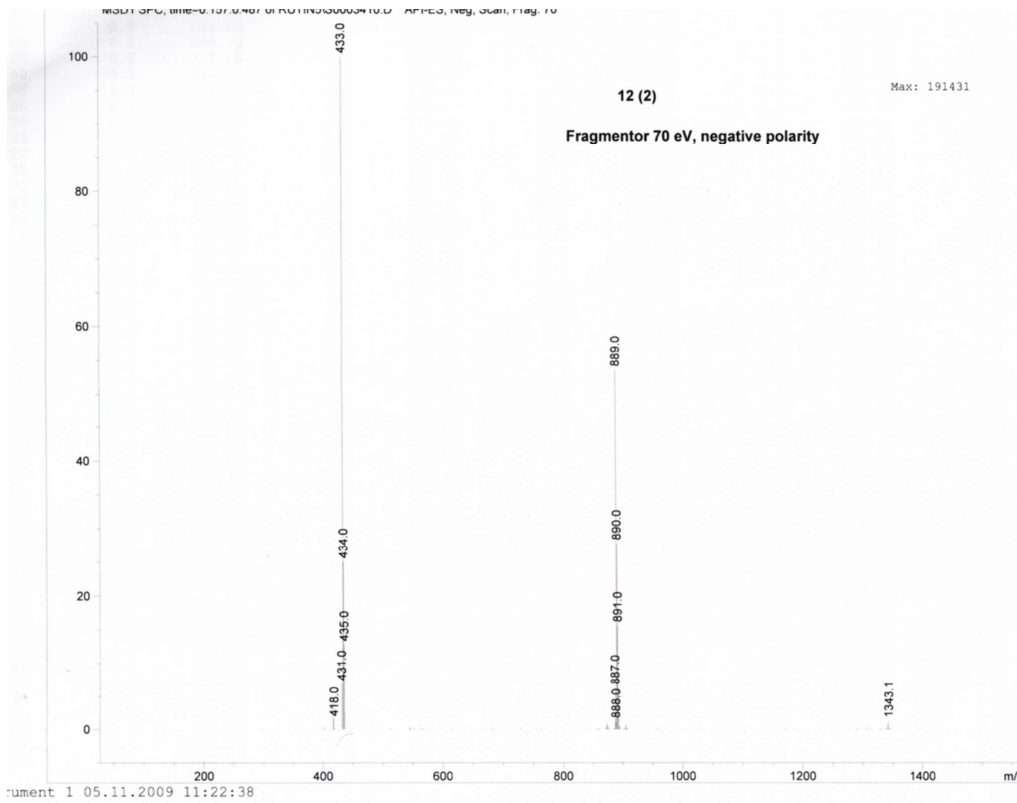
 NUC1
 P1
 PL1
 SF01

 CPD
 NUC2
 PCPD
 PL2
 PL12
 PL13
 SF02

 F2 -
 S1
 SF
 WDW
 SSB
 LB
 GB
 PC

 ID 1
 CX
 CY
 F1P
 F1
 F2P
 F2
 PRM
 HZC

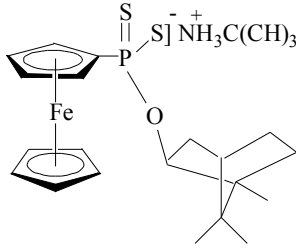
Şekil 51. 11. Bileşiğin ³¹P NMR spektrumu



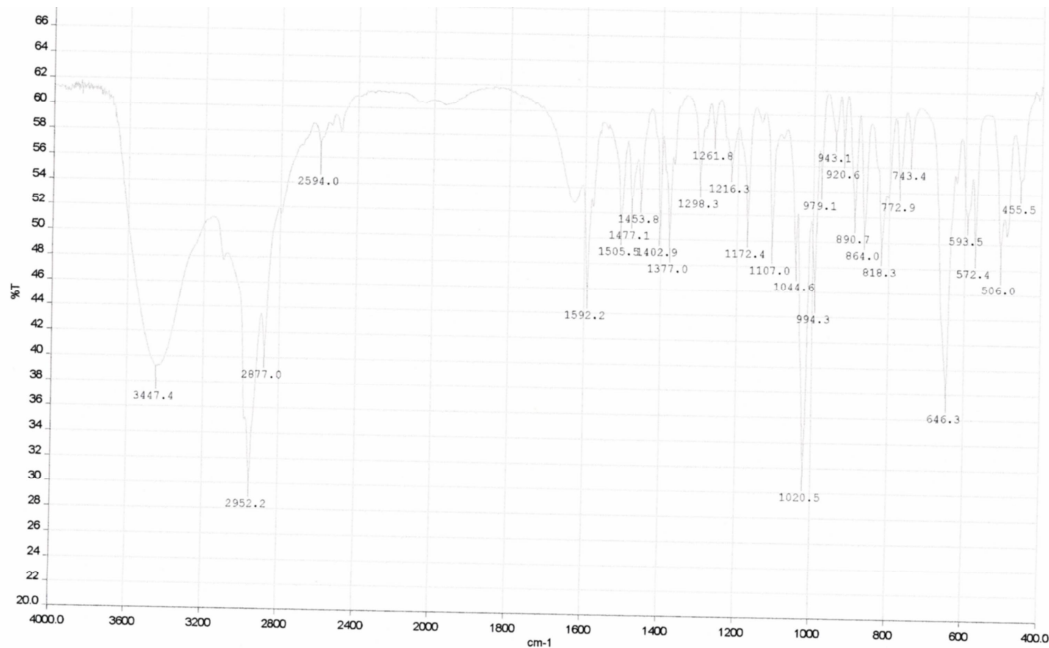
Şekil 52. 11. Bileşiğin kütle spektrumu

4.2.12. (-) – O - Borneil Ferrosenilditiyofosfonatın Karakterize Edilmesi

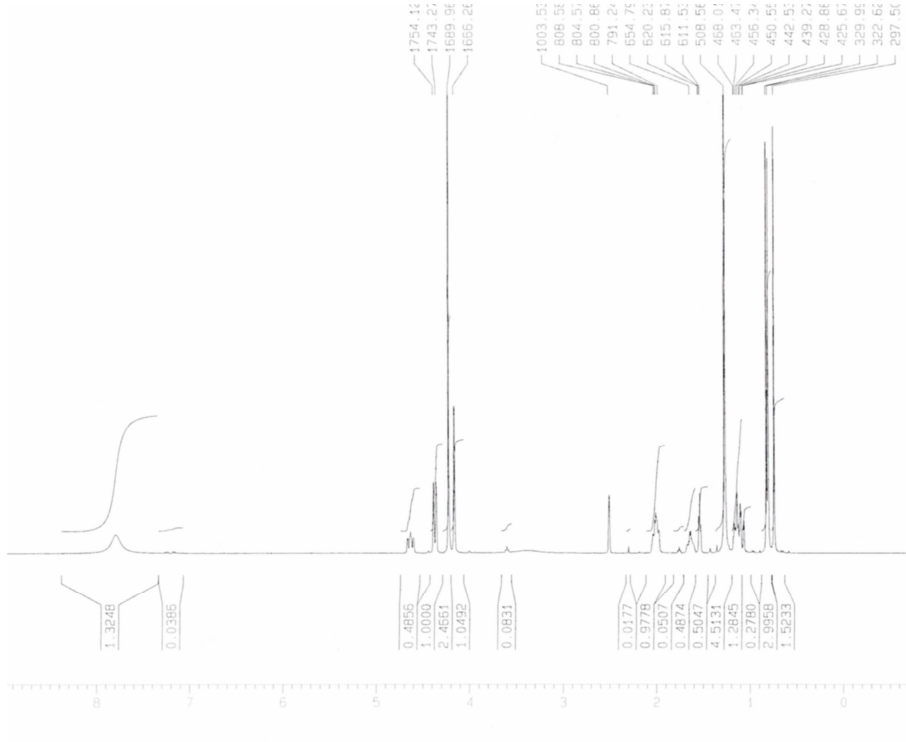
Bu bileşğin muhtemel açık formülü aşağıdaki gibidir ve yapısı element analizi, IR, NMR(¹H, ¹³C, ³¹P) spektroskopisi ve kütle spektroskopisi bulguları ile desteklenmiştir.



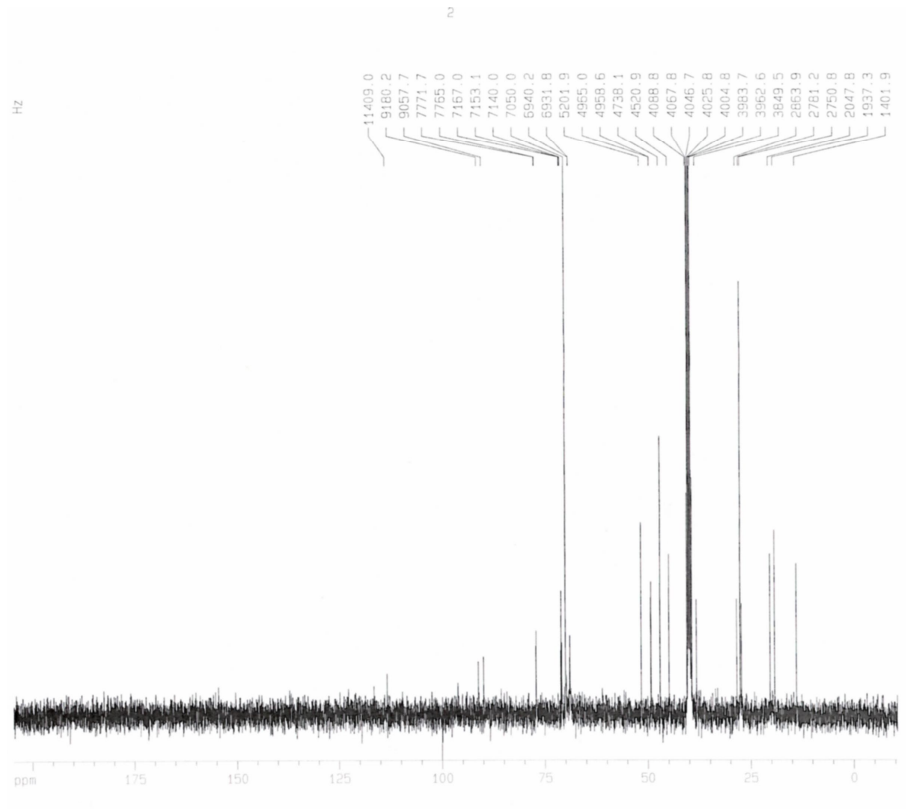
C₂₄H₃₈FeNOPS₂: Hesaplanan: C, 56.79, H, 7.55; N, 2.75; S, 12.63. Bulunan: C, 56.98; H, 7.19; N, 2.78; S, 11.94. IR(cm⁻¹): 1020v[P-O-(C)], 646 (v_{asym} PS₂) ve 572 (v_{sym} PS₂) (Şekil 53). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.77 (t, 1H, borneil), 4.62 (d, 2H, C₅H₄), 4.35 (s, 5H, C₅H₅), 4.29 (s, 2H, C₅H₄), 2.30 – 1.42 (m, 8H, borneil), 0.93(s, 3H, CH₃), 0.90(s, 3H, CH₃), 0.89 (s, 3H, CH₃) (Şekil 54). ¹³C-NMR (CDCl₃): (Cp bölgesi): δ = 88.44 (d, ¹J_{P,C} = 131.11 Hz), 70.61 – 71.19 (d, C₅H₄), 70.11 (s, C₅H₅), 69.67 – 70.01 (dd, C₅H₄) (Şekil 55). ³¹P-NMR (CDCl₃): 101.55(Şekil 56). Kütle (FAB): m/z 434 [M – (H₃N⁺C(CH₃)₃)⁺ (Şekil 57).



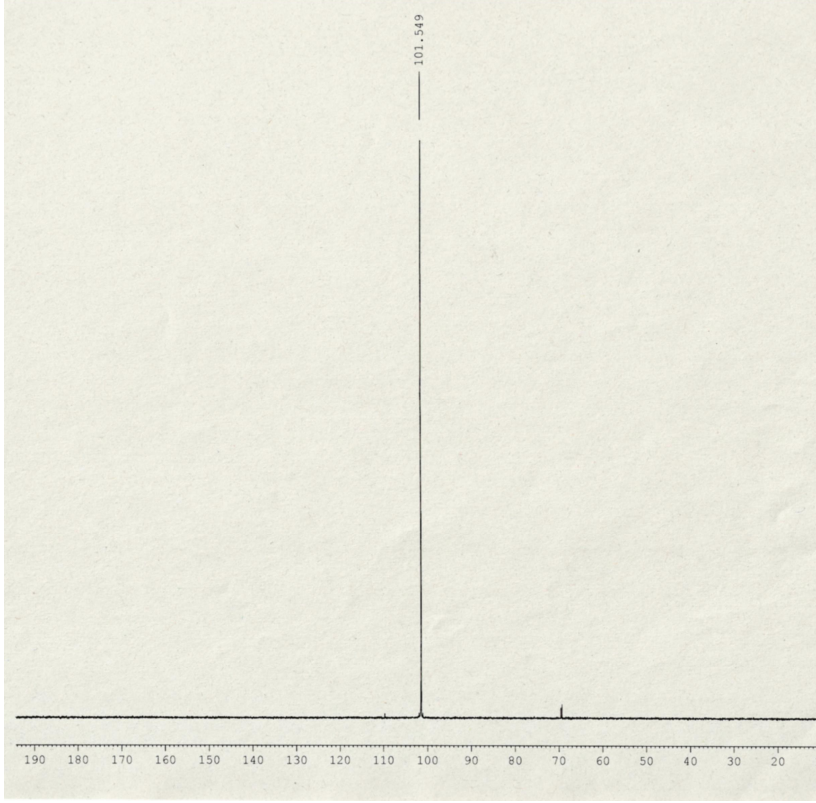
Şekil 53. 12. Bileşğin IR spektrumu



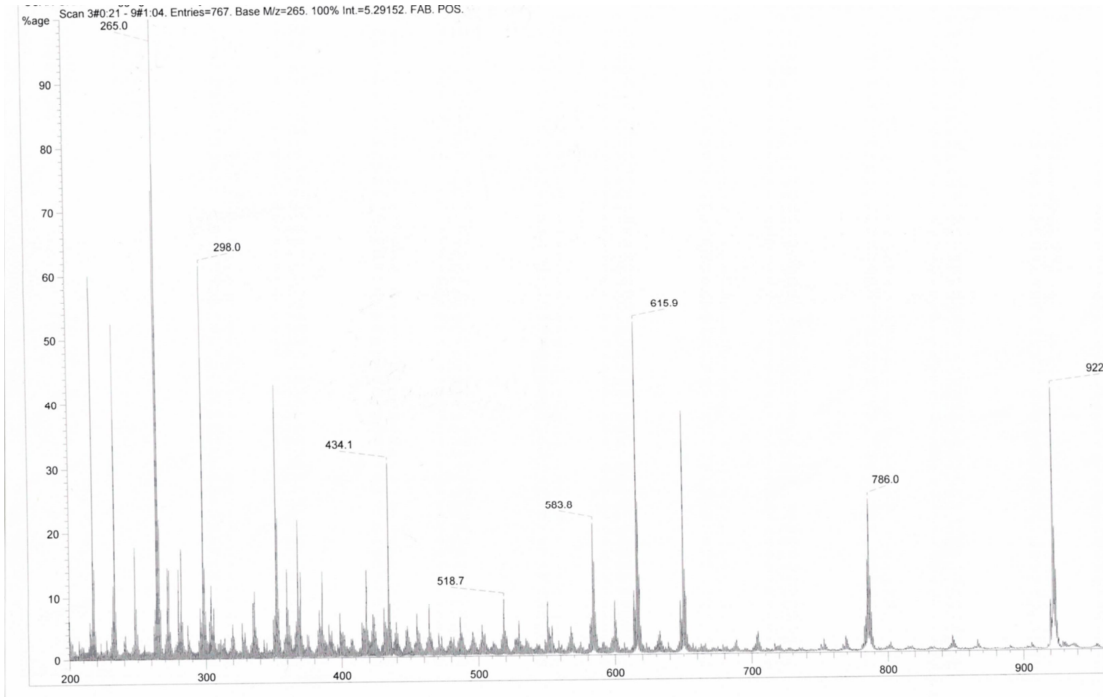
Şekil 54. 12. Bileşiğin ^1H NMR spektrumu



Şekil 55. 12. Bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu



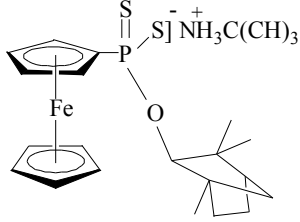
Şekil 56. 12. Bileşğin ^{31}P NMR spektrumu



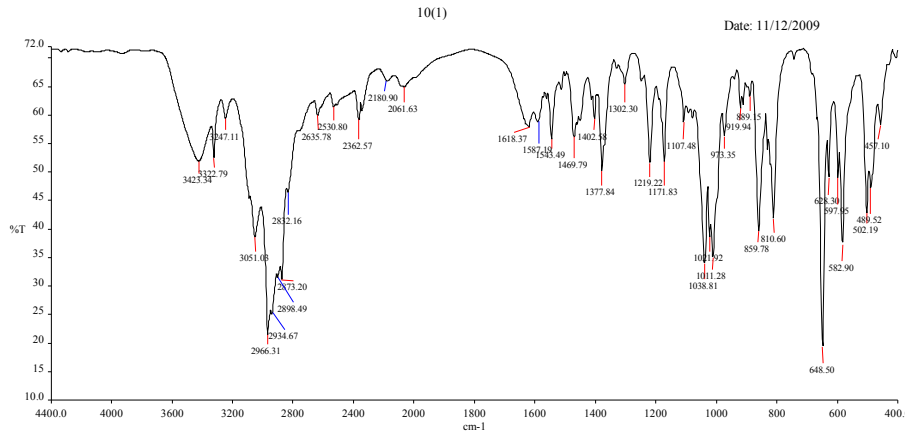
Şekil 57. 12. Bileşğin kütle spektrumu

4.2.13. (1R)-(-) – O - Fensil ferrosenilditiyofosfonatın Karakterize Edilmesi

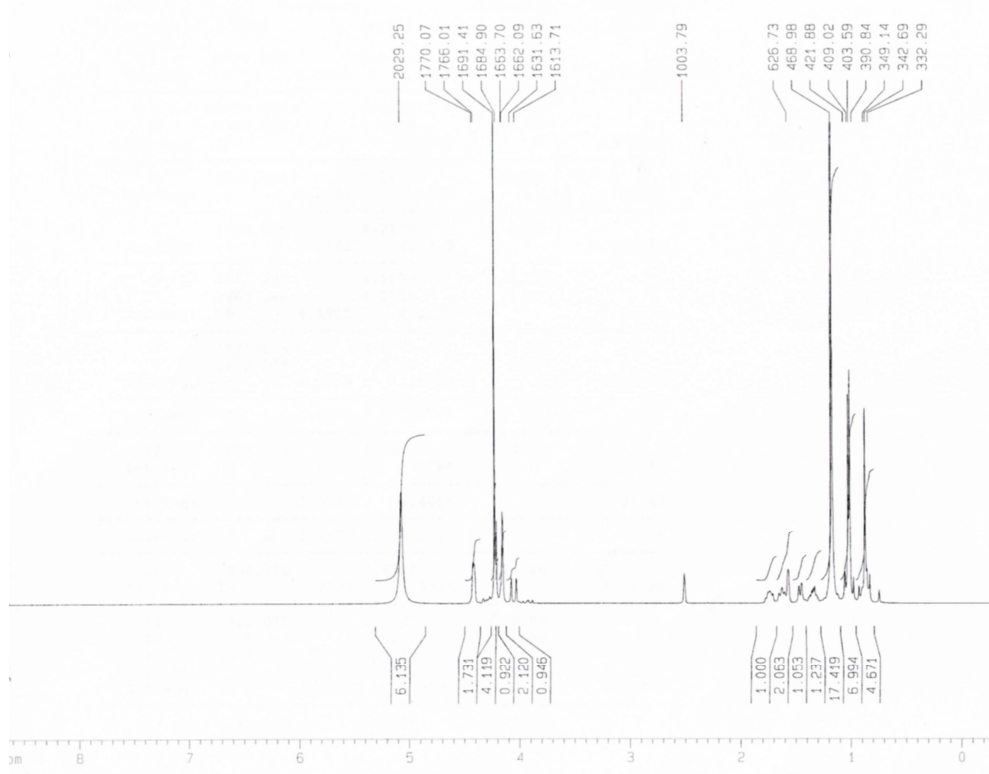
Bu bileşğin muhtemel açık formülü aşağıdaki gibidir ve yapısı element analizi, IR, NMR(¹H, ¹³C, ³¹P) spektroskopisi ve kütle spektroskopisi bulguları ile desteklenmiştir.



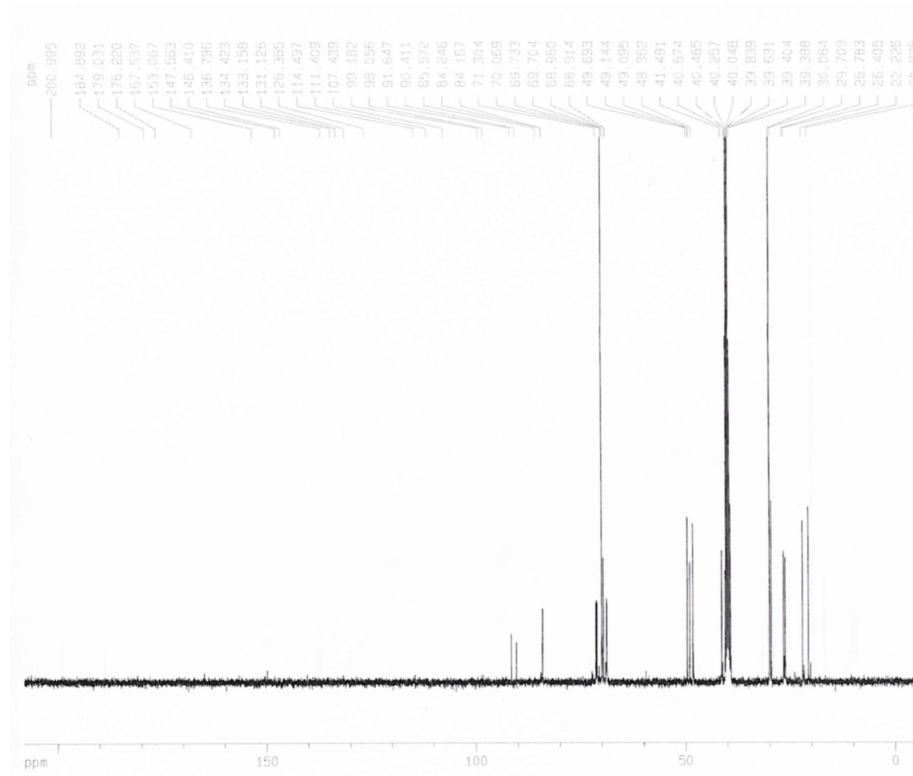
C₂₄H₃₈FeNOPS₂: Hesaplanan: C, 56.79; H, 7.54; S, 12.63. Bulunan: C, 56.43; H, 7.30; S, 12.05. **IR(cm⁻¹)**: 1022 ν[P-O-(C)], 648(ν_{asym} PS₂) ve 583 (ν_{sym} PS₂) (Şekil 58). **¹H-NMR** (d₆-DMSO): δ = 4.42(d, 2H, C₅H₄), 4.22 (s, 5H, C₅H₅), 4.15 (br, q, 2H, C₅H₄), 4.06(d, 1H, OCH), 1.30-1.76(m, 7H, fensilik CH₂ ve CH), 1.02 (s 3H, -CH₃), 1.00 (s 3H, -CH₃), 0.87 (s, 3H, -CH₃) (Şekil 59). **¹³C-NMR**(d₆-DMSO): (Cp bölgesi); δ = 91.32(d, C₅H₄, ¹J_{P,C}= 65.29 Hz), 71.33(dd, C₅H₄), 70.07(s, C₅H₅), 68.88 (dd, C₅H₄) (Şekil 60). **³¹P-NMR** (d₆-DMSO): δ = 105.58(Şekil 61). Kütle (EI): m/z 433 [M –(H₃N⁺C(CH₃)₃)⁺ (Şekil 62).



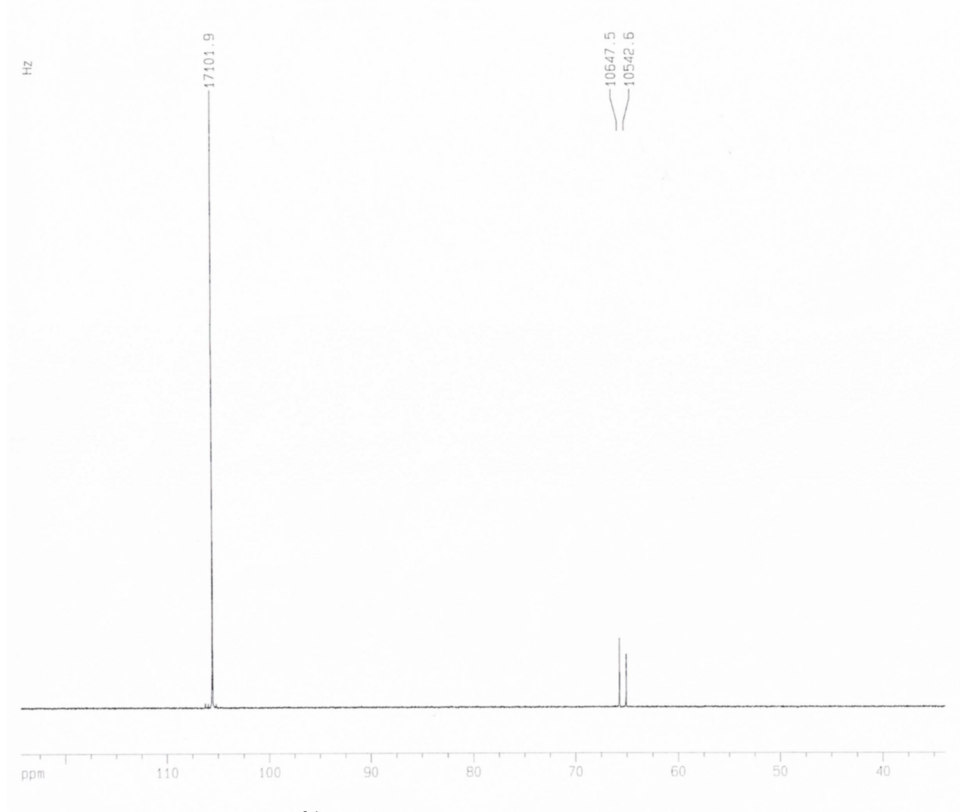
Şekil 58. 13. Bileşğin IR spektrumu



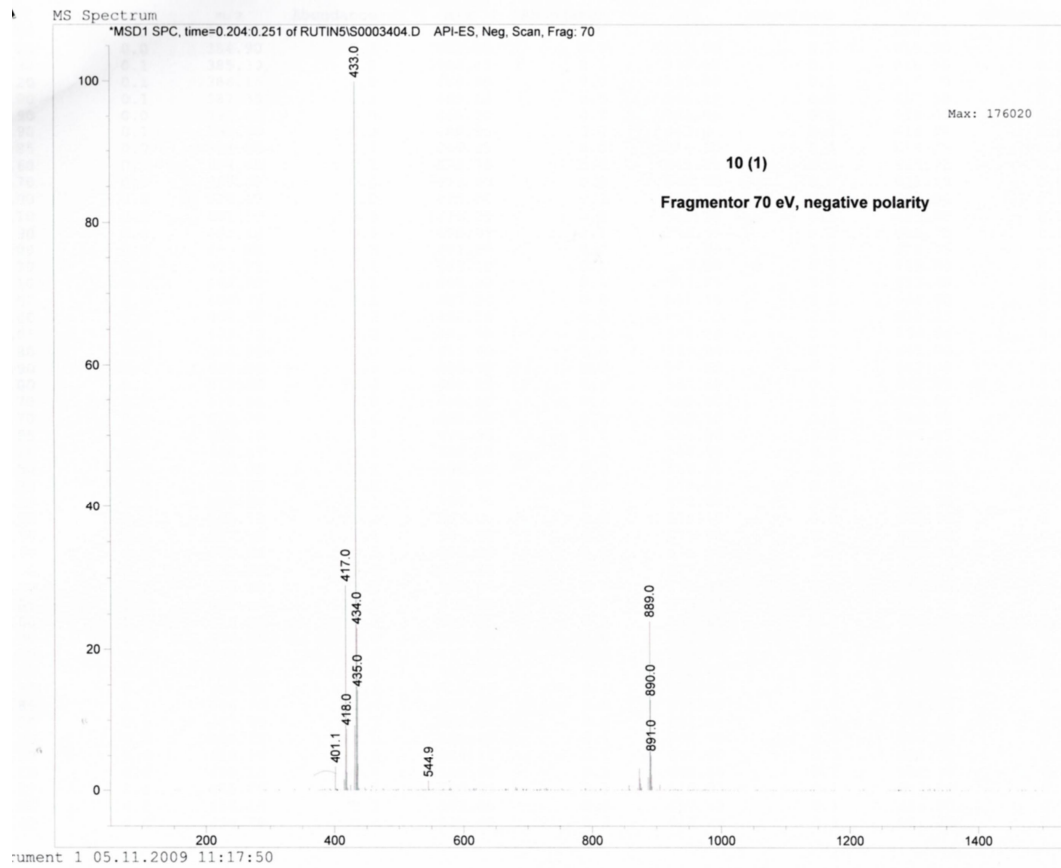
Şekil 59. 13. Bileşiğin ^1H NMR spektrumu



Şekil 60. 13. Bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu



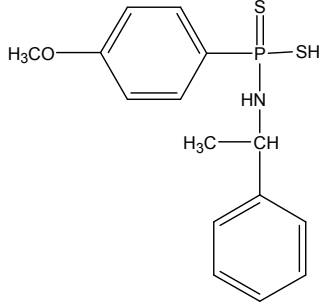
Şekil 61. 13. Bileşiğin ^{31}P NMR spektrumu



Şekil 62. 13. Bileşiğin kütle spektrumu

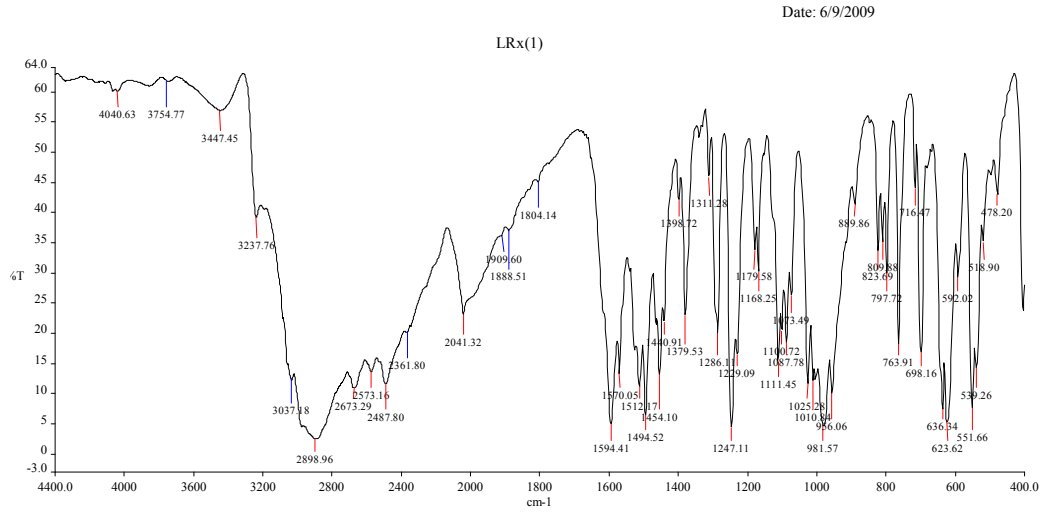
4.2.14. (S)-(-)-1-Feniletil – amido-(4-metoksifenil)ditiyofosfanatın Karakterize Edilmesi

Bileşiğin muhtemel yapısı aşağıdaki şekildedir ve yapısı element analizi, IR ve NMR (^1H , ^{31}P -) spektroskopisi bulguları ile desteklenmiştir.

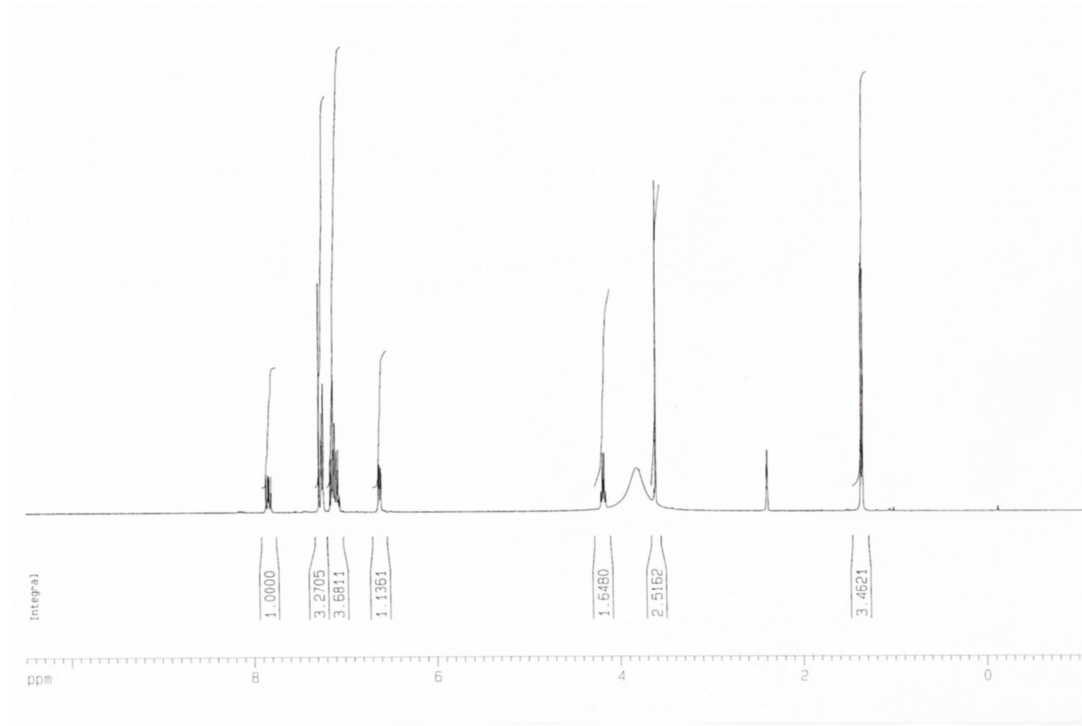


$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{ONPS}_2$: Hesaplanan: C, 55.70; H, 5.61; N, 4.23; S, 19.83. Bulunan: C, 54.08; H, 5.77; N, 4.19; S, 19.11. **IR(cm^{-1})** : ($\nu_{\text{asym}} \text{PS}_2$) ve ($\nu_{\text{sym}} \text{PS}_2$) (Şekil 63). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 - d_6 -DMSO): δ = 7.84 (q, 2H, arom., $^3J_{\text{P,H}} = 13.23$, $^2J_{\text{H,H}} = 8.62\text{Hz}$), 7.24 (d, 2H, arom.), 7.24 (m, 3H, arom.) 6.62 (q, 2H, arom., $^4J_{\text{P,H}} = 2.38$, $^2J_{\text{H,H}} = 8.75\text{Hz}$), 4.18 (q, 1H, -CH-), 3.61 (s, 3H, -OCH₃), 1.36 (d, 3H, -CH₃) (Şekil 64). $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): 86.53(Şekil 65).

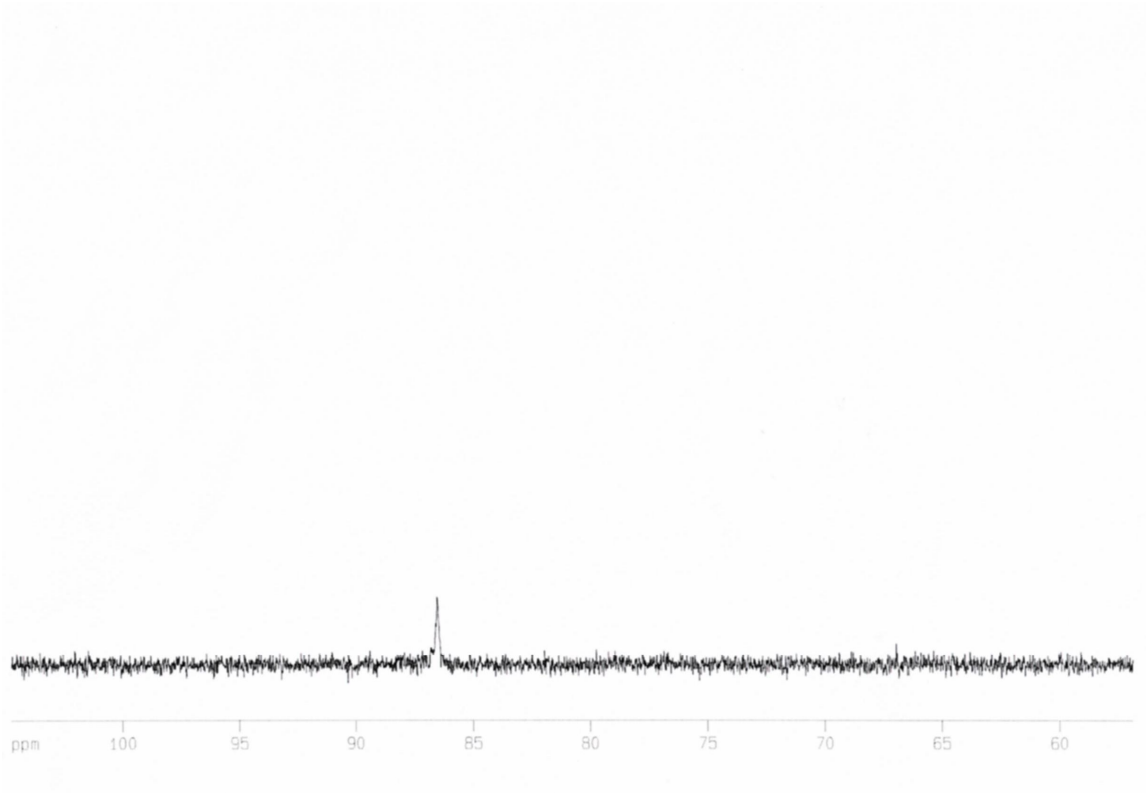
CDCl_3 – d_6 -DMSO içinde alınan fosfor etkileşimli ^1H – NMR spektrumunda 7.84 ppm'deki pik aromatik halkada bulunan, fosfora göre orto konumdaki protona aittir ve komşu proton ($^2J_{\text{H,H}} = 8.62\text{Hz}$) ve fosfor ($^3J_{\text{P,H}} = 13,23$ Hz) tarafından dörde yarılmıştır. 7,24 ve 7.10 ppm'deki sinyaller amin grubuna bağlı fenil protaonlara ait sinyallerdir. 6.62 ppm'deki pik fosfora göre meta konumdaki aromatik protona ait olup komşu proton ($^2J_{\text{H,H}} = 8,75\text{Hz}$) ve fosfor ($^4J_{\text{P,H}} = 3,03$ Hz) tarafından dörde yarılmıştır (SHABANA 1994). Bu yarımalar ferrosenil türevlerinde net bir şekilde gözlenmemektedir.



Şekil 63. 14. Bileşiğin IR spektrumu



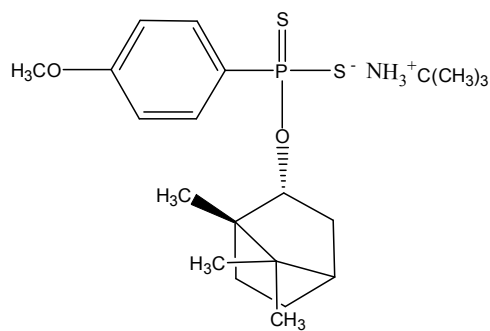
Şekil 64. 14. Bileşiğin ¹H NMR spektrumu



Şekil 65. 14. Bileşiğin ^{31}P NMR spektrumu

4.2.15. (-)-O-Borneil(4-metoksifenil) ditiyofosfanatın Karakterize edilmesi

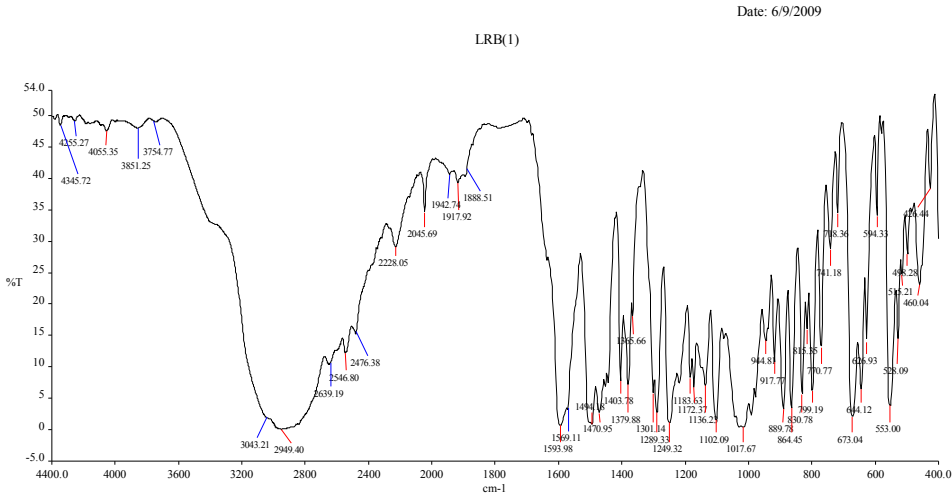
Bileşiğin muhtemel yapısı aşağıdaki şekildedir ve yapısı element analizi, IR ve NMR (^1H , ^{31}P -) spektroskopisi bulguları ile desteklenmiştir.



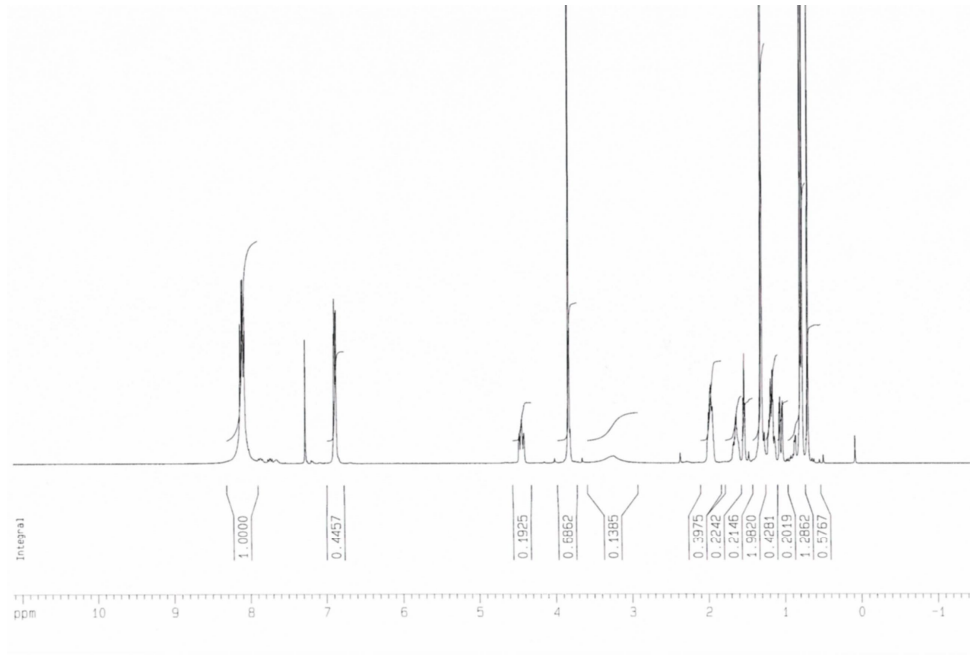
$\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{NPS}_2$: Hesaplanan: C, 58.71; H, 8.45; N, 3.26; S, 14.93. Bulunan: C, 58.37; H, 8.34; N, 3.30; S, 14.61. **IR(cm⁻¹)** : 644 ($\nu_{\text{asym}} \text{PS}_2$) ve 553($\nu_{\text{sym}} \text{PS}_2$) (Şekil 66). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 8.12 (q, 2H, arom., $^3J_{\text{P,H}} = 13.44$, $^2J_{\text{H,H}} = 8.62$ Hz), 6.89 (q, 2H, arom., $^4J_{\text{P,H}} = 2.45$, $^2J_{\text{H,H}}$

= 8.68 Hz), 4.45 (t, 1H, -O-CH-), 4.39 (s, 3H, -OCH₃), 2.01-10.6 (8H, borneil), 0.79 (d, 6H, 2xCH₃), 0.71 (s, 3H, -CH₃) (Şekil 67). ³¹P-NMR (CDCl₃): 102.56 (Şekil 68).

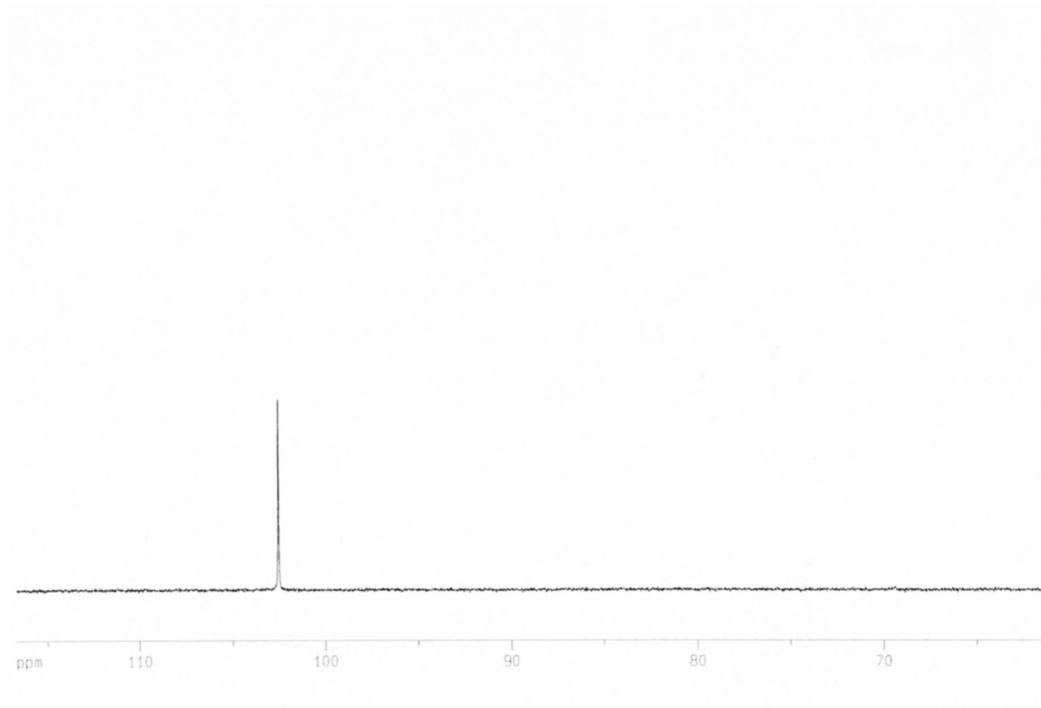
CDCl₃ içinde alınan fosfor etkileşimli ¹H – NMR spektrumundahangi sinyalin fosfora göre orto ya da meta konumdaki protonlara ait olduğu P,H eşleşme sabitlerinden bulunabilir. 8.12 ppm'deki pik aromatik halkada bulunan, fosfora göre orto konumdaki protona aittir ve komşu proton (²J_{H,H} = 8.62Hz) ve fosfor (²J_{P,H} = 13,44 Hz) tarafından dörde yarılmıştır. 6.89 ppm'deki pik fosfora göre meta konumdaki aromatik protona ait olup komşu proton (²J_{H,H} = 8,68 Hz) ve fosfor (⁴J_{P,H} = 2,45 Hz) tarafından dörde yarılmıştır(SHABANA 1994). Bu yarılmalar ferrosenil türevlerinde net bir şekilde gözlenmemektedir.



Şekil 66. 15. Bileşiğin IR spektrumu



Şekil 67. **15.** Bileşiğin ^1H NMR spektrumu

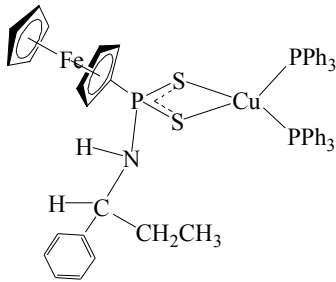


Şekil 68. **15.** Bileşiğin ^{31}P NMR spektrumu

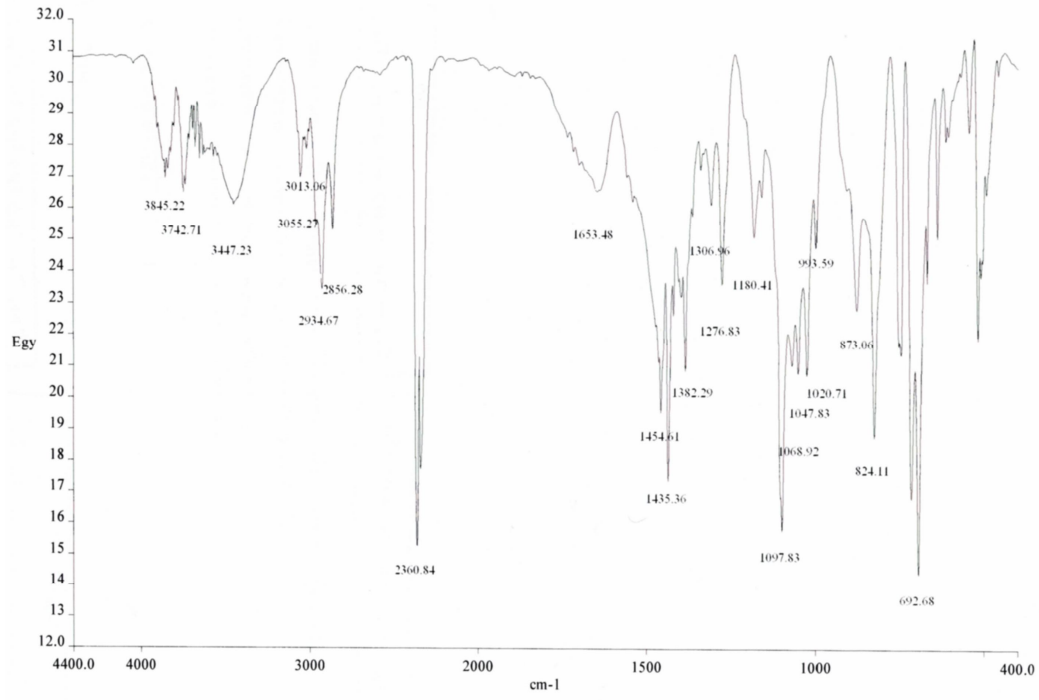
4.3. Cu(I) Komplekslerinin Karakterize Edilmesi

4.3.1. Cu(I)-bis(trifenilfosfin)- (R) - (+) – 1 - Fenilpropilamidoferrosenil ditiyofosfonatın Karakterize Edilmesi

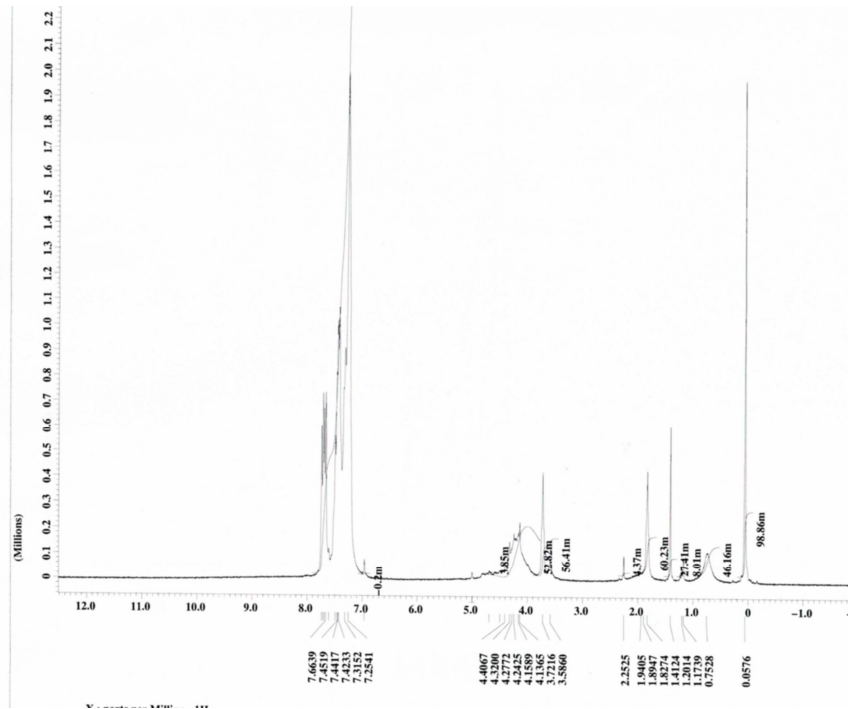
Kompleksin muhtemel açık formülü aşağıdaki gibidir ve yapısı element analizi, IR ve NMR(¹H, ³¹P) spektroskopisi bulguları ile desteklenmiştir.



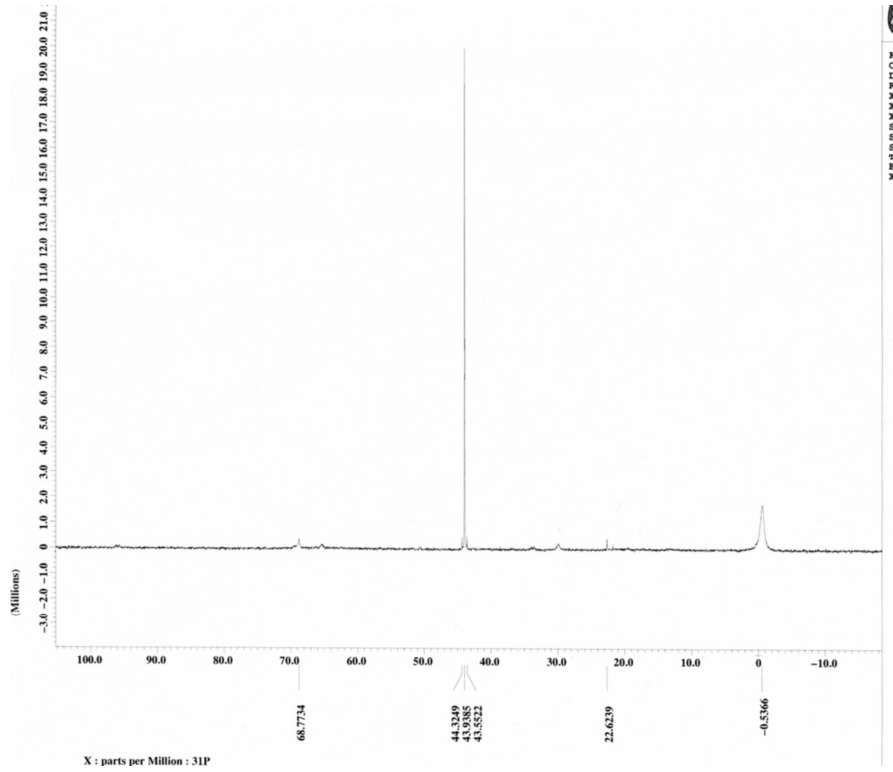
C₅₅H₅₁NP₃S₂FeCu (%): Hesaplanan: C, 65.89; H, 5.12; N, 1.39; S, 6.39. Bulunan: C, 65.55; H, 4.86; N, 1.46; S, 5.45. **IR**(cm⁻¹): 692(*v*_{asym} PS₂) ve 560(*v*_{sym} PS₂) (Şekil 69). **¹H NMR** (CDCl₃) δ(ppm): 7.73 - 7.66 (q, 5H, arom.), 7.49 – 7.44 (m, 5H, arom., PPh₃), 7.42 – 7.31 (m, 10H, arom., PPh₃), 4.14 (br, 1H, C₅H₅), 4.27 – 4.24 (br, m, 1H + 4H, CH + C₅H₄), 3.72 (s, 2H, -CH₂), 1.94(s, 3H, -CH₃) (Şekil 70). **³¹P NMR**(CDCl₃) δ(ppm): 43.93(PS₂) ve -0.53 (PPh₃) (Şekil 71).



Şekil 69. Kompleks 3a'nın IR Spektrumu



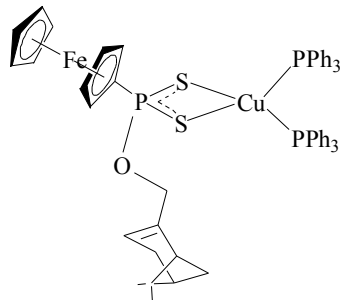
Şekil 70. Kompleks 3a'nın ¹H NMR spektrumu



Şekil 71. Kompleks 3a'nın ^{31}P NMR spektrumu

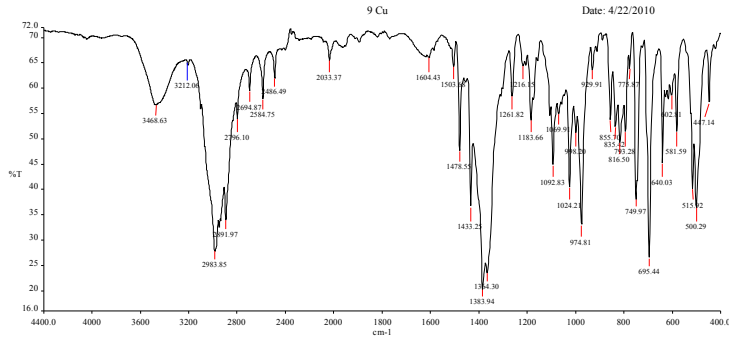
4.3.2. Cu-(I)-bis(trifenilfosfin) - (1R)-(-) - O - Meritenilferrosenilditiyofosfonatın Karakterize Edilmesi

Kompleksin muhtemel açık formülü aşağıdaki gibidir ve yapısı element analizi, IR, NMR(^1H , ^{31}P) spektroskopisi ve kütle spektroskopisi bulguları ile desteklenmiştir.

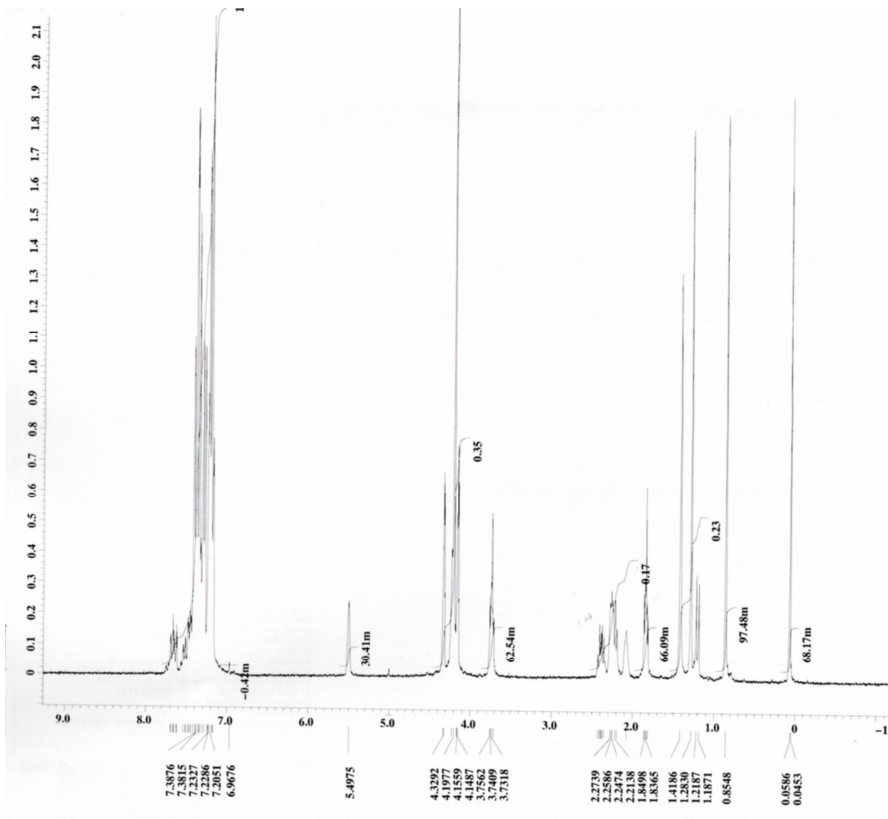


$\text{C}_{56}\text{H}_{54}\text{P}_3\text{S}_2\text{FeCu}$ (%): Hesaplanan: C, 65.97; H, 5.33. Bulunan: C, 65.35; H, 5.71. **IR(cm^{-1}):** 640($\nu_{\text{asym}} \text{PS}_2$) ve 515($\nu_{\text{sym}} \text{PS}_2$) (Şekil 72). **^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm):** 7.39 – 7.20(m, 15H, arom.), 4.33 (s, 2H, C_5H_4), 4.20 (s, 2H, C_5H_5), 4.15 (d, 2H, C_5H_4), 3.74 (m, 2H, -OCH₂), 2.45(m, 1H, CH), 2.27 – 2.21(m, 2H, -CH₂), 1.95(br, s, 1H, -CH), 1.86(m, 2H, -CH₂), 1.42(s,

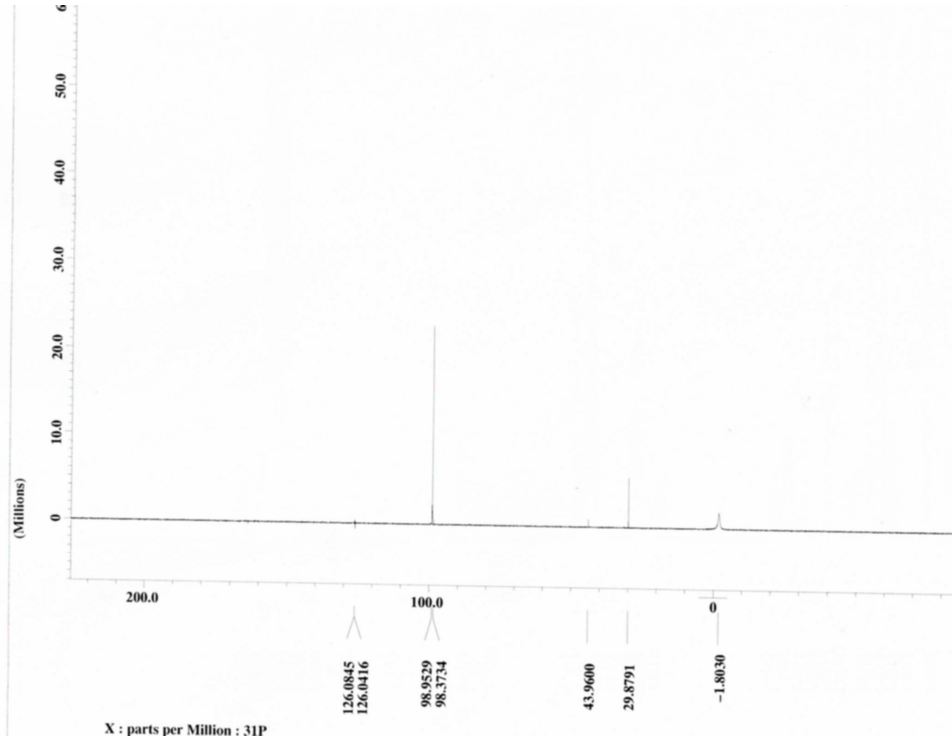
3H, -CH₃), 1.28(s, 3H, -CH₃), 1.20(d, 1H, -CH) (Şekil 73). ³¹P NMR(CDCl₃) δ(ppm): 93.95(PS₂) ve 29.87 (PPh₃) (Şekil 74). Kütle (ESI) (m/z): 586.76[M-Cp₂PS₂OCH₂C₉H₁₃]⁺ (Şekil 75).



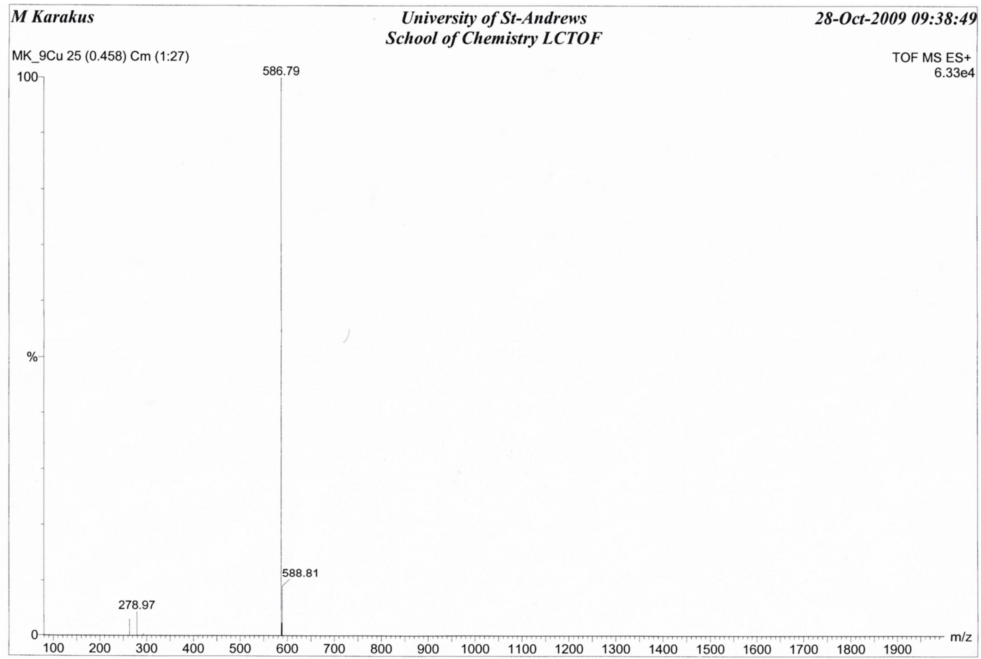
Şekil 72. Kompleks **10a**'nın IR spektrumu



Şekil 73. Kompleks **10a**'nın ¹H NMR spektrumu



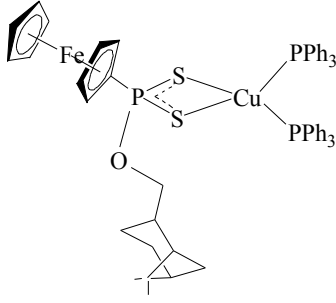
Şekil 74. Kompleks **10a**'nın ^{31}P NMR spektrumu



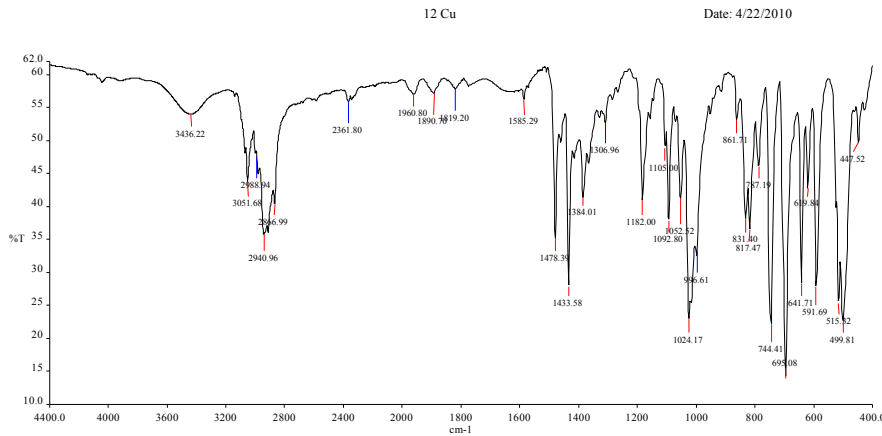
Şekil 75. Kompleks **10a**'nın kütle spektrumu

4.3.3. Cu-(I)-bis(trifenilfosfin) - (1R)-(-) - O - Meritanilferrosenilditiyofosfonatın Karakterize Edilmesi

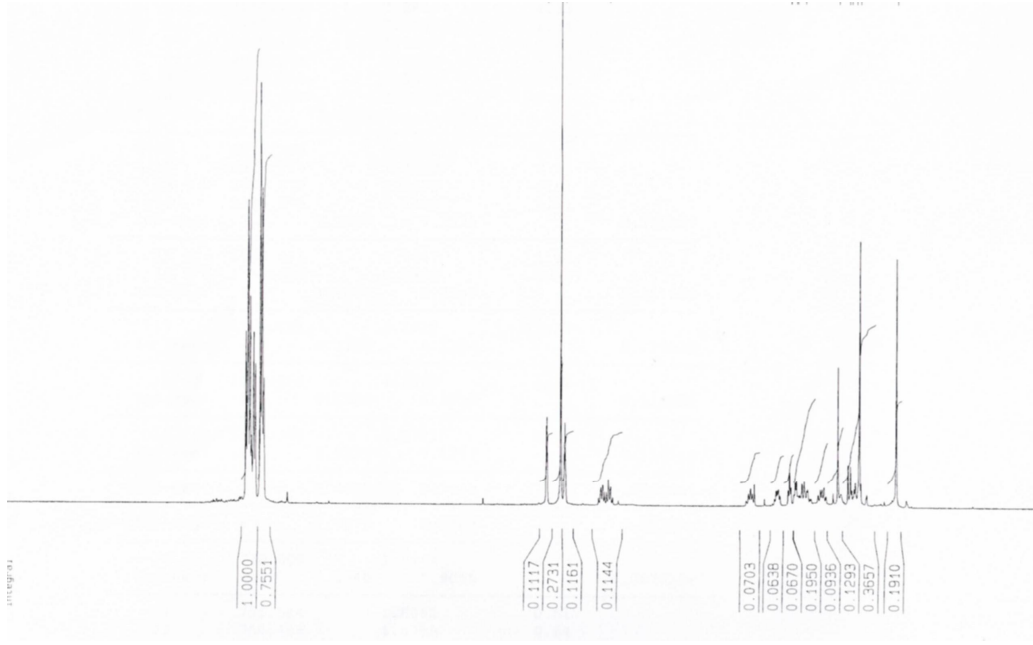
Kompleksin muhtemel açık formülü aşağıdaki gibidir ve yapısı element analizi, IR ve NMR(¹H, ³¹P) spektroskopisi bulguları ile desteklenmiştir.



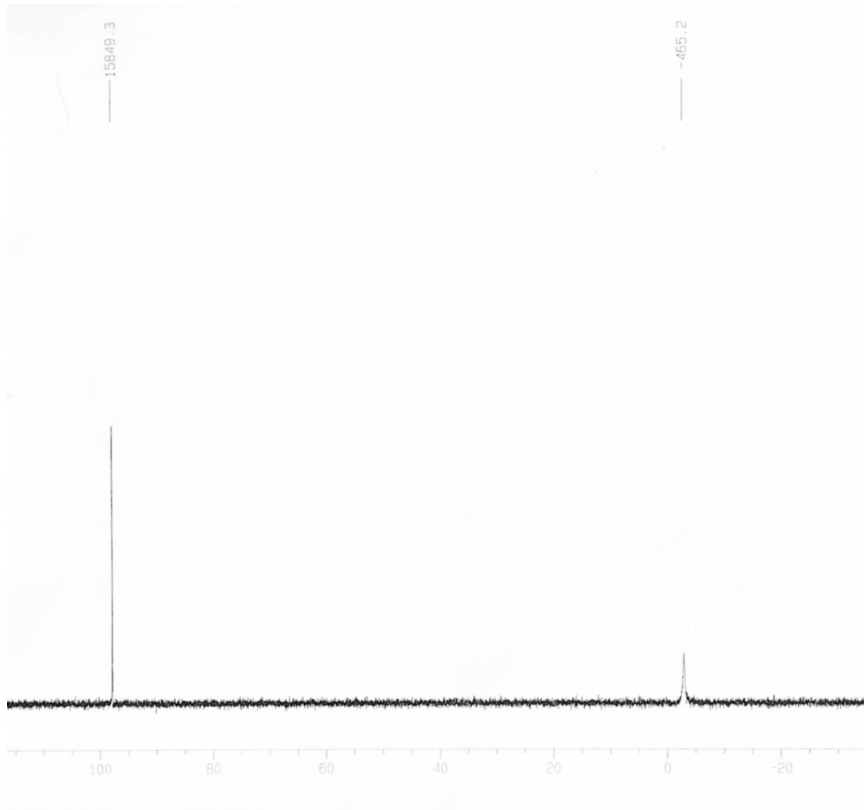
C₅₆H₅₆OP₃S₂FeCu (%): Hesaplanan: C, 65.84; H, 5.52; S, 6.27. Bulunan: C, 65.49; H, 5.54; S, 5.93. **IR(cm⁻¹):** 642(*v*_{asym} PS₂) ve 515(*v*_{sym} PS₂) (Şekil 76). **¹H NMR** (CDCl₃) δ(ppm): 7.42 – 7.33(m, 10H, arom.), 7.28 – 7.24(q, 5H, arom.), 4.39 (d, 2H, C₅H₄), 4.25 (s, 2H, C₅H₅), 4.21 (s, 2H, C₅H₄), 3.87 (dm, 2H, -OCH₂), 2.34 – 1.28(m, 9H, meritanil), 1.24(s, 3H, CH₃), 0.87(s, 3H, -CH₃) (Şekil 77). **³¹P NMR**(CDCl₃) δ(ppm): 97.85(PS₂) ve -2.87 (PPh₃) (Şekil 77).



Şekil 76. Kompleks 11a'nın IR spektrumu



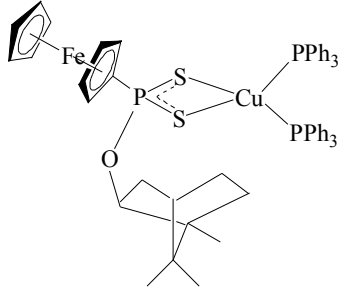
Şekil 77. Kompleks **11a**'nın ^1H NMR spektrumu



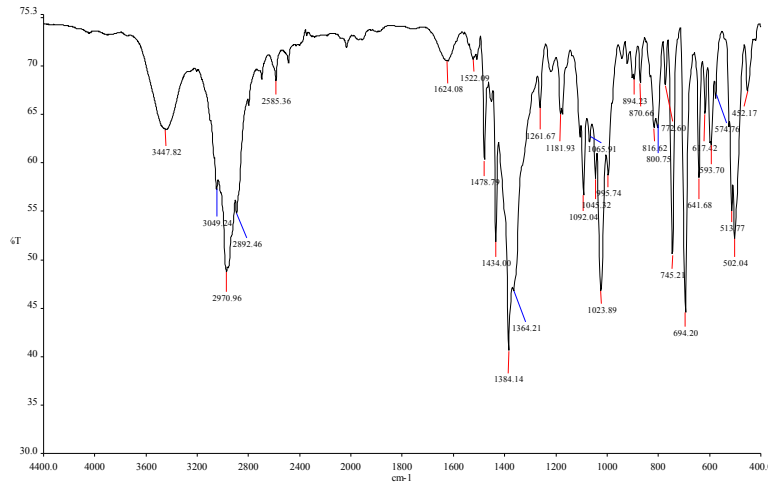
Şekil 78. Kompleks **11a**'nın ^{31}P NMR spektrumu

4.3.4. Cu(I)-bis(trifenilfosfin) – O(-)-borneilferrosenilditiyofosfonatın Karakterize Edilmesi

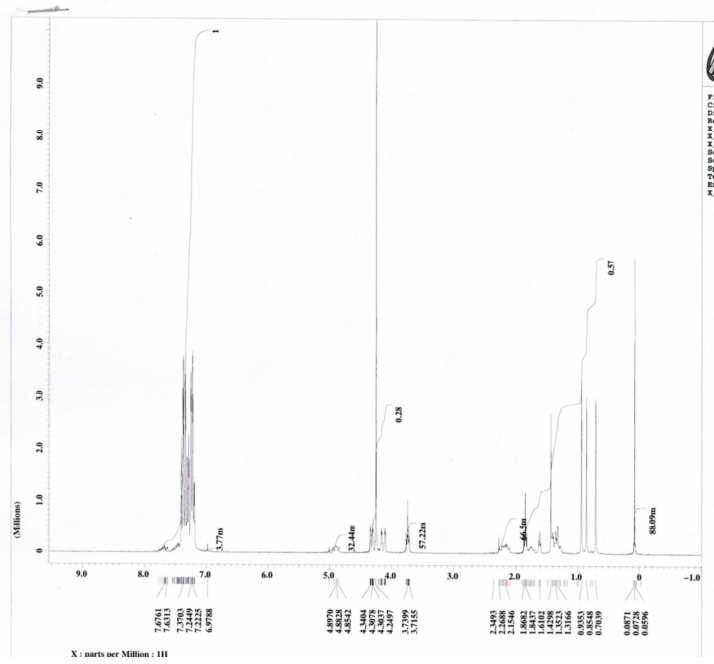
Kompleksin muhtemel açık formülü aşağıdaki gibidir ve yapısı element analizi, IR, NMR(¹H, ³¹P) spektroskopisi ve kütle spektroskopisi bulguları ile desteklenmiştir.



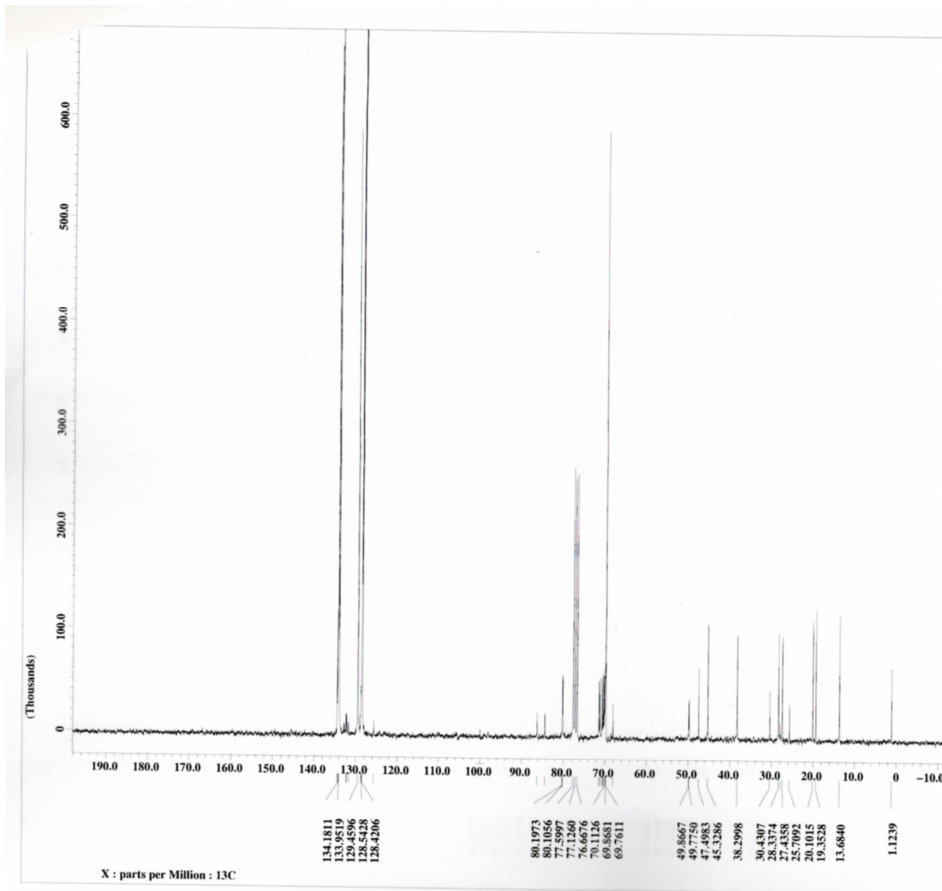
C₅₆H₅₆OP₃S₂FeCu (%): Hesaplanan: C, 65.84; H, 5.53. Bulunan: C, 65.94; H, 6.31. **IR(cm⁻¹):** 642 (ν_{asym} PS₂) ve 514 (ν_{sym} PS₂) (Şekil 79). **¹H NMR** (CDCl₃) δ(ppm): 7.37-7.22 (m, 15H, PPh₃), 4.89 (br, t, 1H, OCH.), 4.32 (d, 2H, C₅H₄), 4.24 (s, 5H, C₅H₅), 4.15 (d, s, 2H, C₅H₄), 3.73(t, 2H, CH₂), 2.36 – 1.35 (m, 5H, borneil), 0.93 (s, 3H, -CH₃), 0.85(s, 3H, -CH₃), 0.70(s, 3H, -CH₃) (Şekil 80). **¹³C NMR** (CDCl₃) δ(ppm): (Cp bölgesi): 82.50 (d) (*ipso*-C), 80.15(d), 70.11(s), 69.81(d) (Şekil 81). Kütle (ESI) (m/z): 586.76[M-Cp₂PS₂OC₁₀H₁₇]⁺ (Şekil 82).



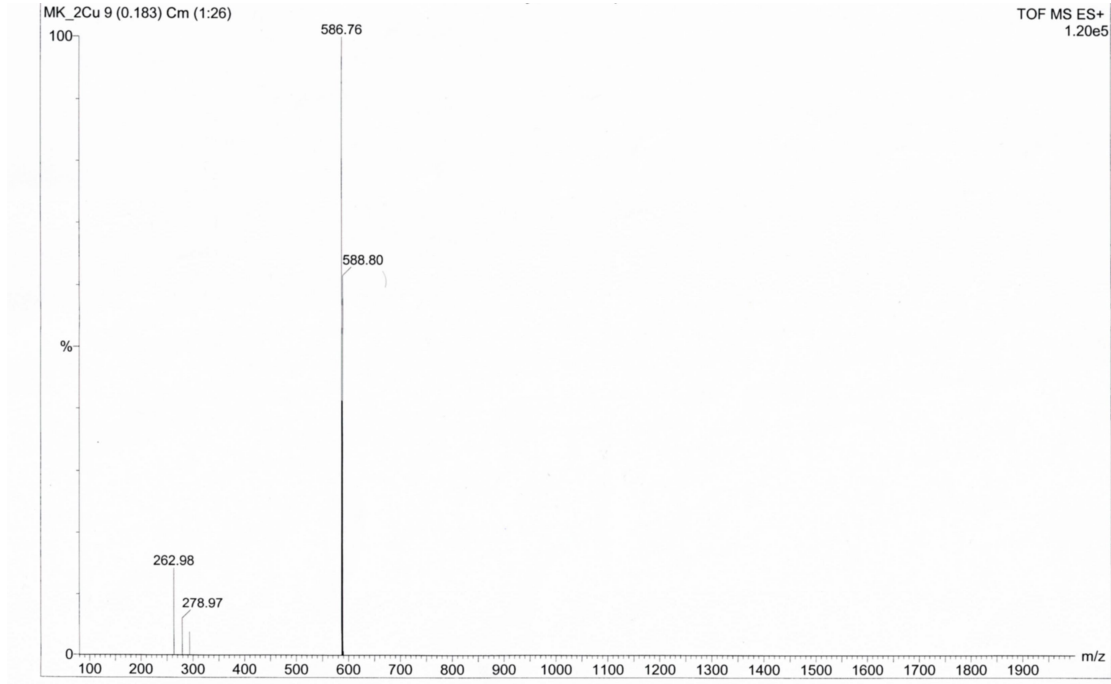
Şekil 79. Kompleks **12a**'nın IR spektrumu



Şekil 80. Kompleks **12a**'nın ^1H NMR spektrumu



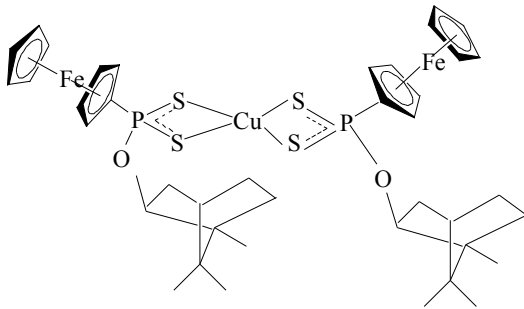
Şekil 81. Kompleks **12a**'nın ^{13}C NMR spektrumu



Şekil 82. Kompleks **12a**'nın kütle spektrumu

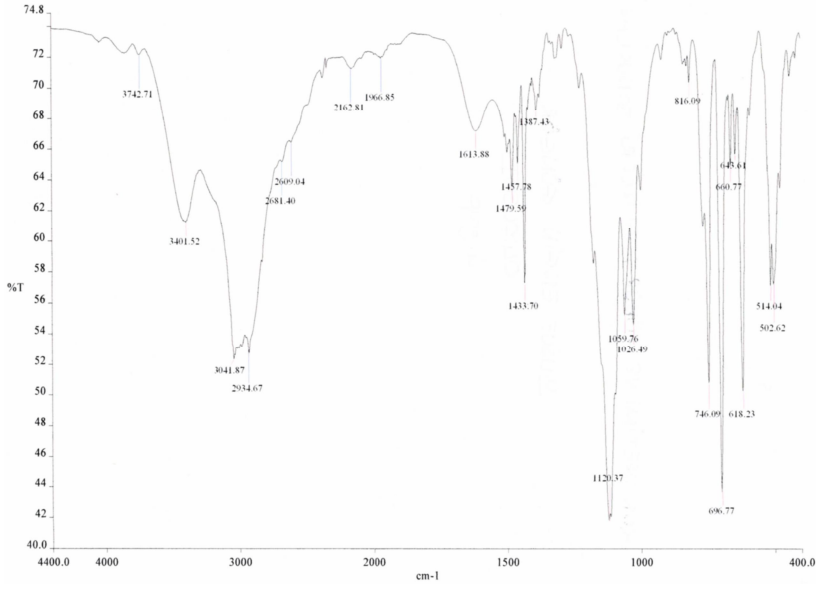
4.3.5. Cu(II)-bis[(-)-borneilferrosenilditiyofosfonatın Karakterize Edilmesi

Kompleksin muhtemel açık formülü aşağıdaki gibidir ve yapısı element analizi, IR ve kütle spektroskopisi bulguları ile desteklenmiştir. Kompleks paramagnetik olduğu için NMR spektrumlarında aydınlatıcı bulgular gözlenmemiştir.

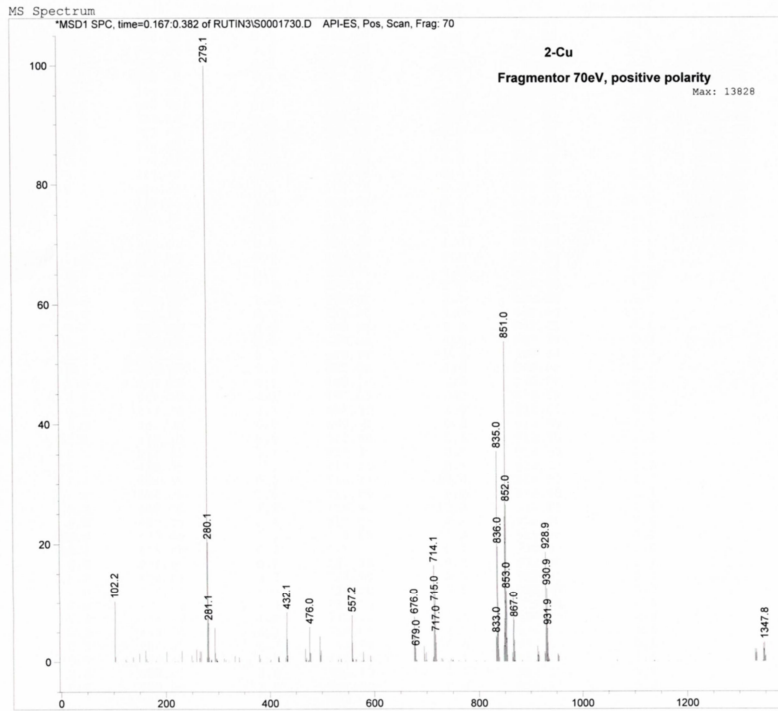


$C_{40}H_{52}Fe_2O_2P_2S_4$ (%): Hesaplanan: C, 51.64; H, 5.63; S, 13.78. Bulunan: C, 49.80; H, 5.37; S, 12.74. **IR**(cm^{-1}): 696 ($\nu_{asym} PS_2$) ve 514 ($\nu_{sym} PS_2$) (Şekil 83). Kütle(EI) (m/z): 930 $[M]^+$ (Şekil 84).

EI yöntemine göre alınmış kütle spektrumunda molekül iyon pikinin gözlenmesi kompleksin yapısını desteklemektedir.



Şekil 83. Kompleks 12b'nin IR spektrumu



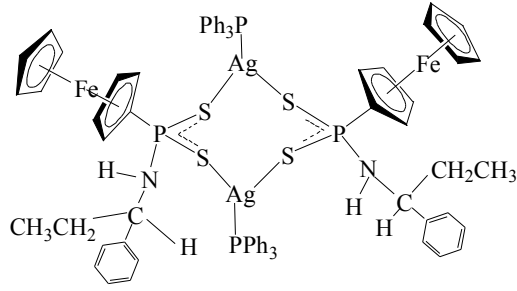
Şekil 84. Kompleks 12b'nin kütle spektrumu

4.4. Ag(I) Komplekslerinin Karakterize Edilmesi

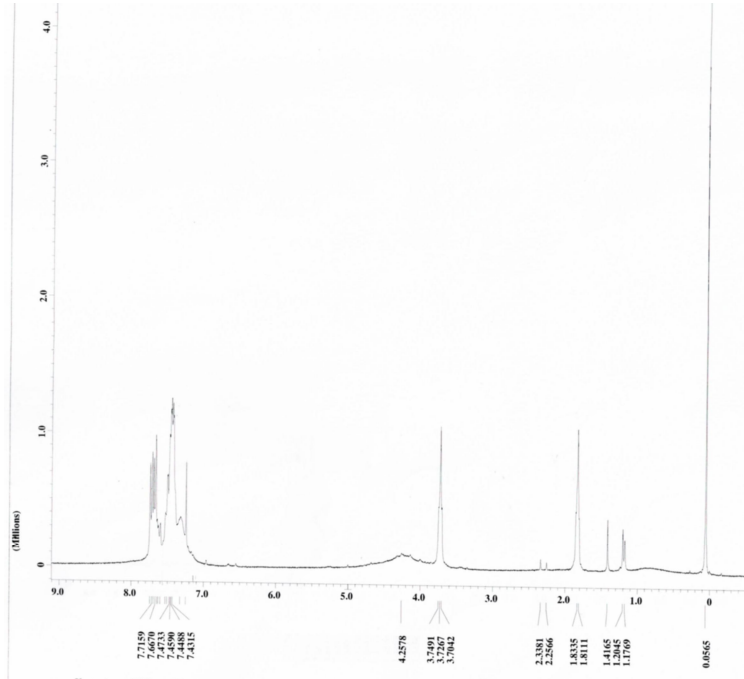
4.4.1. Ag(I)-trifenilfosfin - (R) - (+) - 1 - fenilpropil - amidoferrosenilditiyofosfanatın

Karakterize Edilmesi

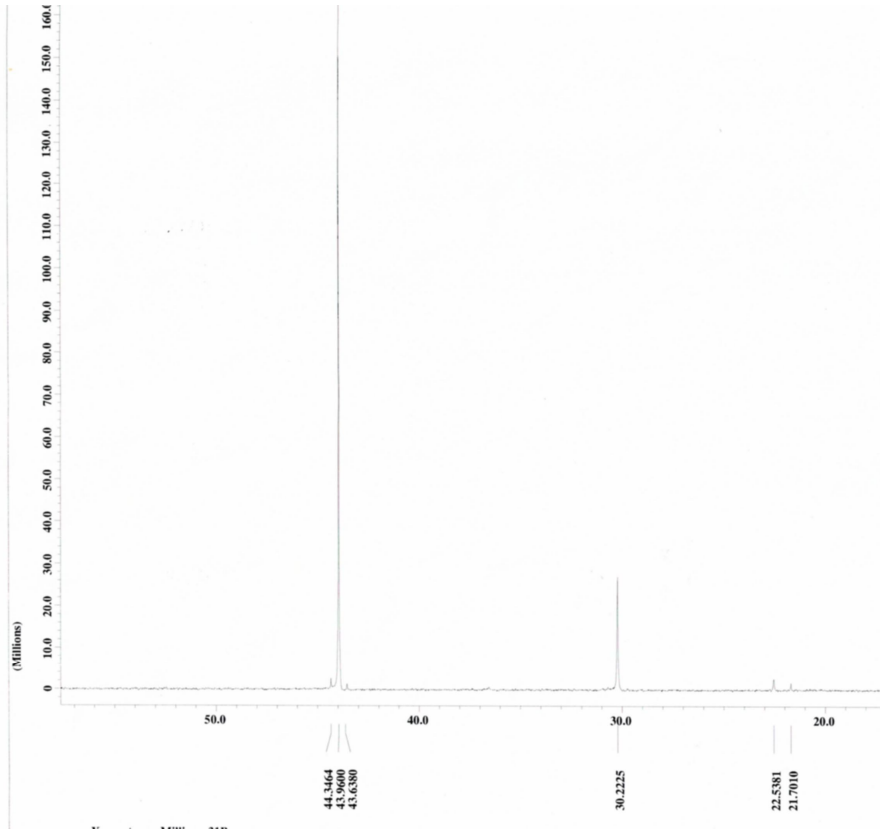
Kompleks havadaki oksijene karşı hassastır. Kompleksin muhtemel açık formülü aşağıdaki gibidir ve yapısı ^{31}P NMR spektroskopisi ve kütle spektroskopisi bulguları ile desteklenmiştir.



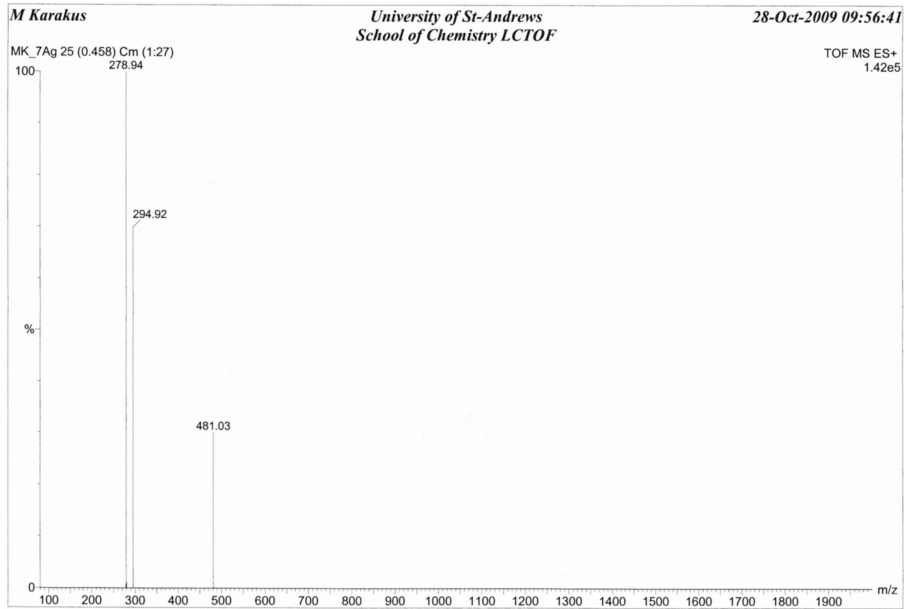
$\text{C}_{74}\text{H}_{72}\text{N}_2\text{P}_4\text{S}_4\text{Fe}_2\text{Ag}_2$: ^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm): 7.10 – 7.90 (m, 15H, PPh_3), 4.26 (br, 9H, ferrosenil), 3.73 (t, 2H, CH_2), 1.82 (br, d, 3H, CH_3) (Şekil 85). ^{31}P NMR (CDCl_3) δ (ppm): 43.96 (PS_2) ve 30.22 (PPh_3) (Şekil 86). Kütle (ESI) (m/z): 278.94 [FcPS_2] $^+$ (Şekil 87).



Şekil 85. Kompleks **3b**'in ^1H NMR spektrumu



Şekil 86. Kompleks **3b**'in ^{31}P NMR spektrumu

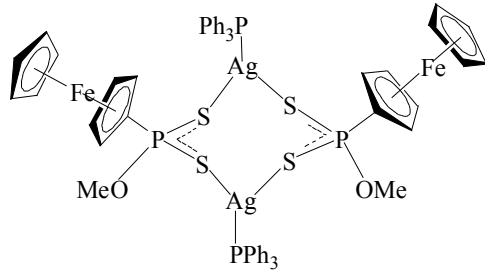


Şekil 87. Kompleks **3b**'in kütle spektrumu

4.4.2. Ag (I)-trifenilfosfin – O metil-ferrosenilditiyofosfanatın Karakterize Edilmesi

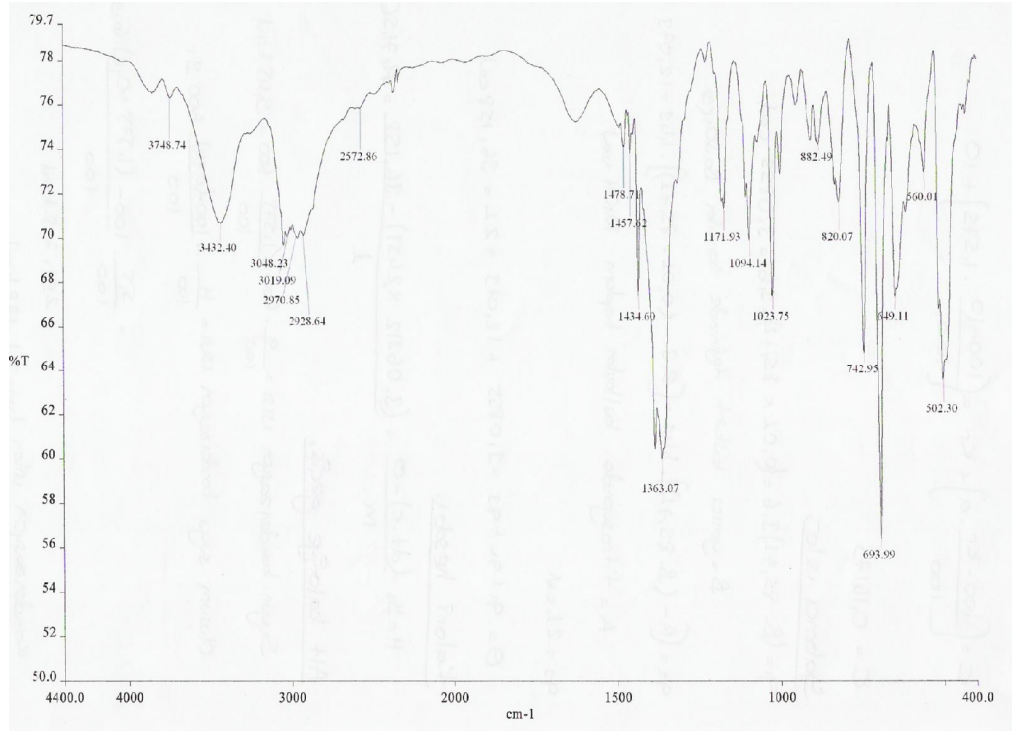
Kompleksin muhtemel açık formülü aşağıdaki gibidir ve yapısı element analizi, IR, NMR(¹H, ³¹P) spektroskopisi ve kütle spektroskopisi bulguları ile desteklenmiştir.

Ag (I)-trifenilfosfin-(R)-(+)-1-feniletil-amidoferosenilditiyofosfanat kompleksini sentezlemeye çalışırken aşağıda muhtemel açık formülü çizilen yapı oluşmuştur.

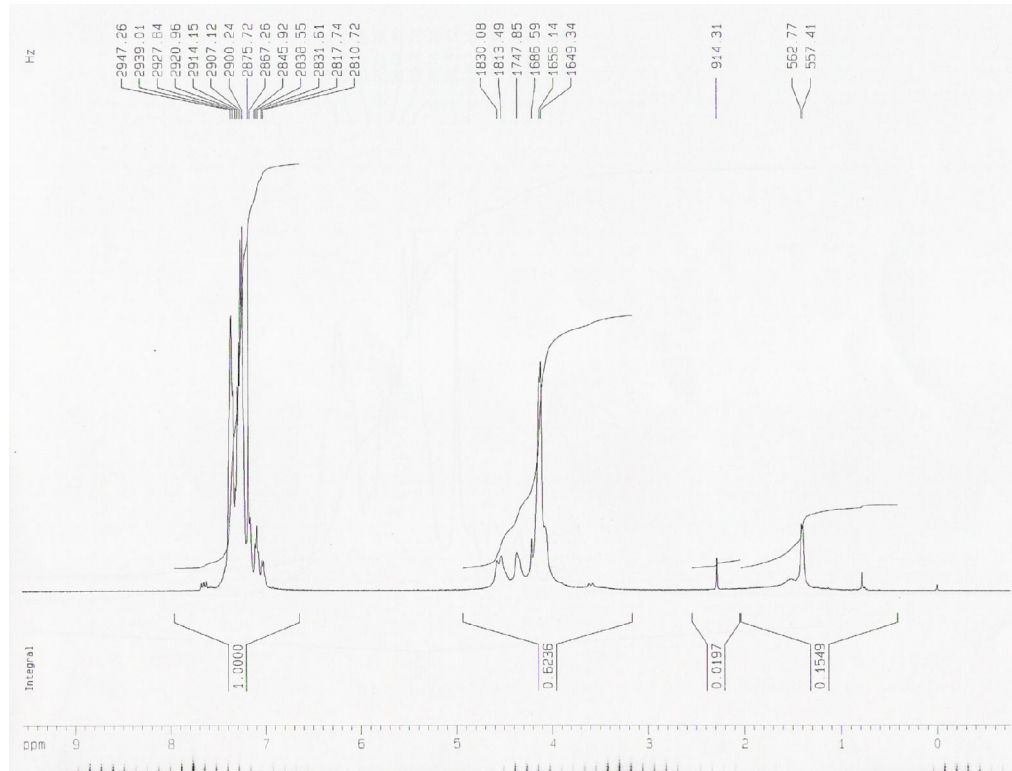


C₅₈H₅₄O₂P₄S₄Fe₂Ag₂ (%): Hesaplanan: C, 51.12; H, 3.99; S, 9.41. Bulunan: C, 50.76; H, 3.96; S, 9.87. **IR**(cm⁻¹) : 1024 (ν_{PO}), 649 (ν_{asym} PS₂) ve 560 (ν_{sym} PS₂) (Şekil 88). **¹H NMR** (CDCl₃) δ(ppm): 7.36 – 7.02 (m, 30H, 2xPPh₃), 4.55 (br,d, ²J_{P,H} = 16.59Hz, 2x2H, 2x C₅H₄), 4.36 (br, 2x2H, 2x C₅H₄), 4.13 (d ³J_{H,H} = 6.8Hz, 2x5H, 2x C₅H₅), 1.39 (d, ³J_{P,H} = 5.36Hz, 2x3H, 2x OCH₃) (Şekil 89). **³¹P NMR** (CDCl₃) δ (ppm): 6.03 (PPh₃) ve 97.82 (Şekil 90). Kütle (EI) (m/z): 279.1 [FcPS₂]⁺. (Şekil 91)

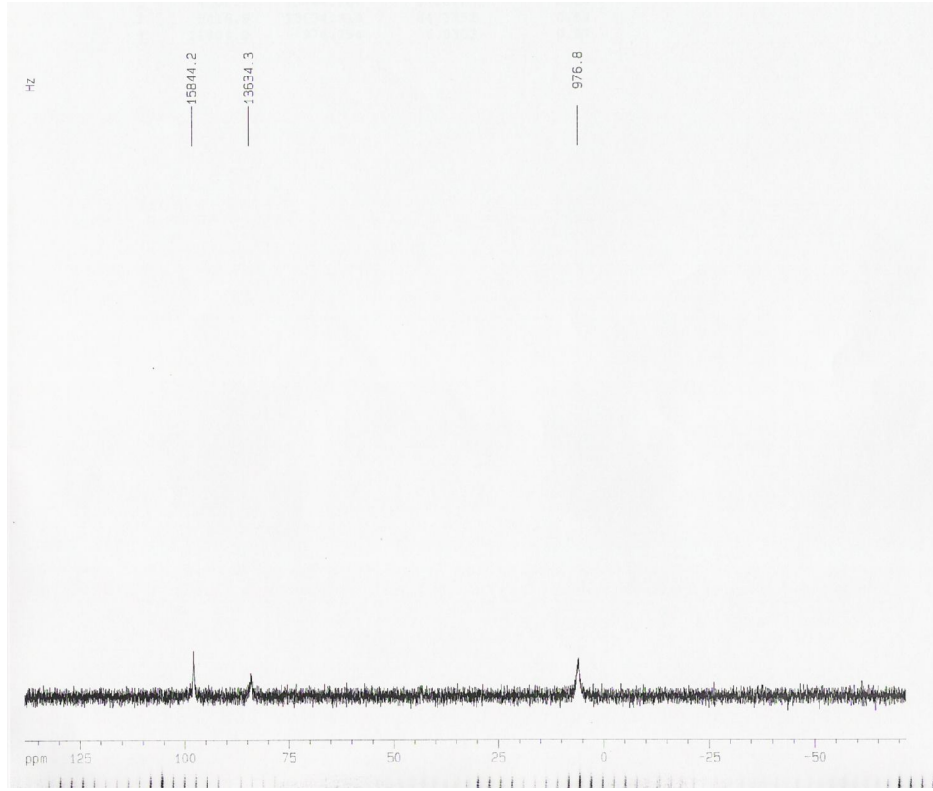
Bu bileşiğe ait kütle spektrumu EI ve MALDI yöntemi ile alınmış ve spektrumunda molekül iyon piki [M]⁺ gözlenmemiştir. EI yöntemi ile alınan spektrumunda bileşiğe ait bazı bulgulara rastlanılmıştır.



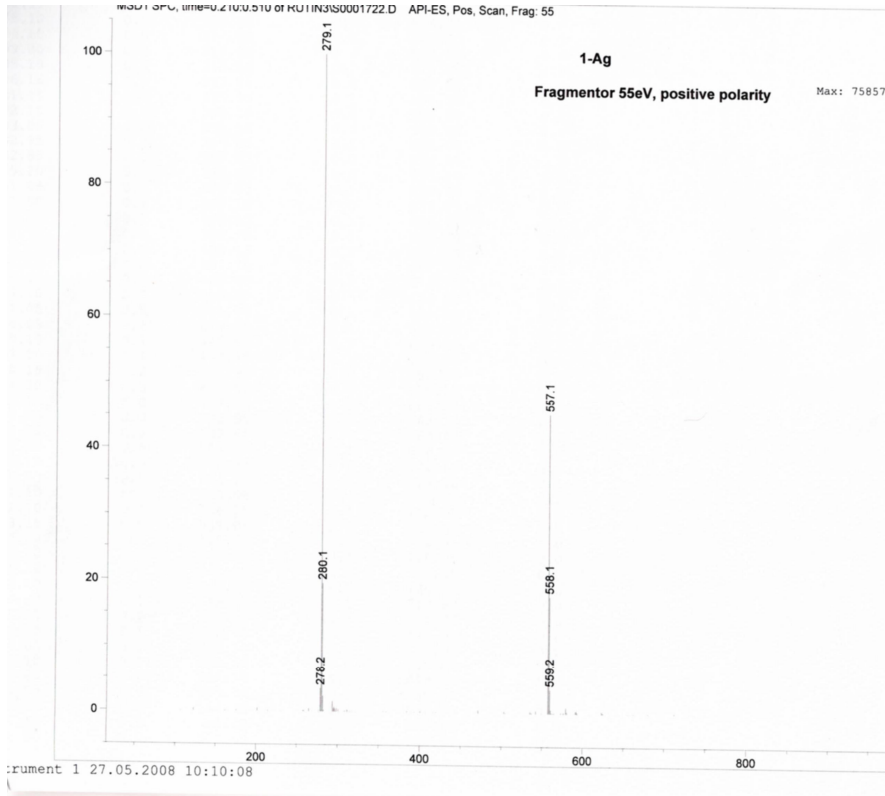
Şekil 88. Kompleks 1a'nın IR spektrumu



Şekil 89. Kompleks 1a'nın ¹H NMR spektrumu



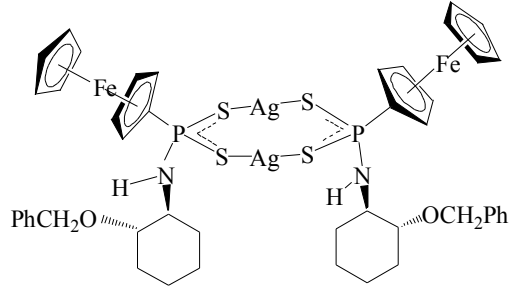
Şekil 90. Kompleks **1a**'nın ^{31}P NMR spektrumu



Şekil 91. Kompleks **1a**'nın kütle spektrumu

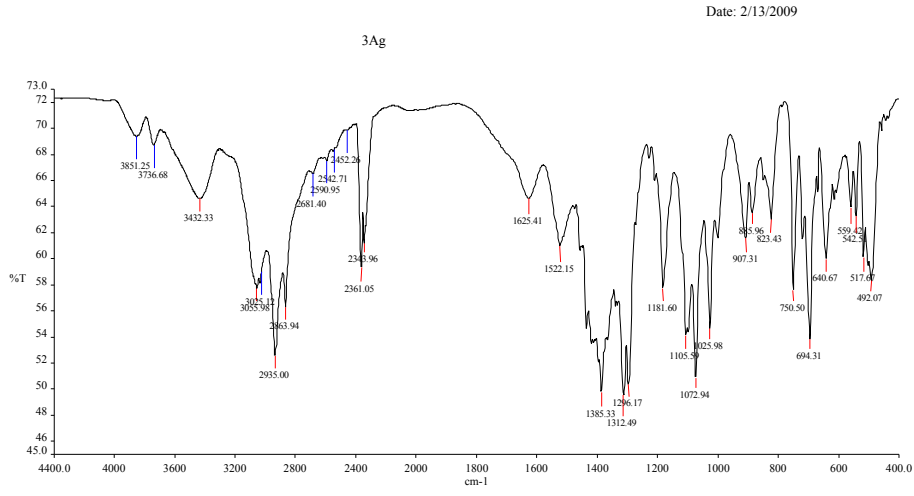
4.4.3. Dinükleer Ag(I)-Bis[1S, 2S - (+) - Benziloksisikloheksil - amido ferrosenilditiyofosfanat]'ın Karakterize Edilmesi

Bu bileşiğin muhtemel açık formülü aşağıdaki şekildedir ve yapısı element analizi, IR ve NMR(¹H, ³¹P) spektroskopisi ile karakterize edilmiştir.

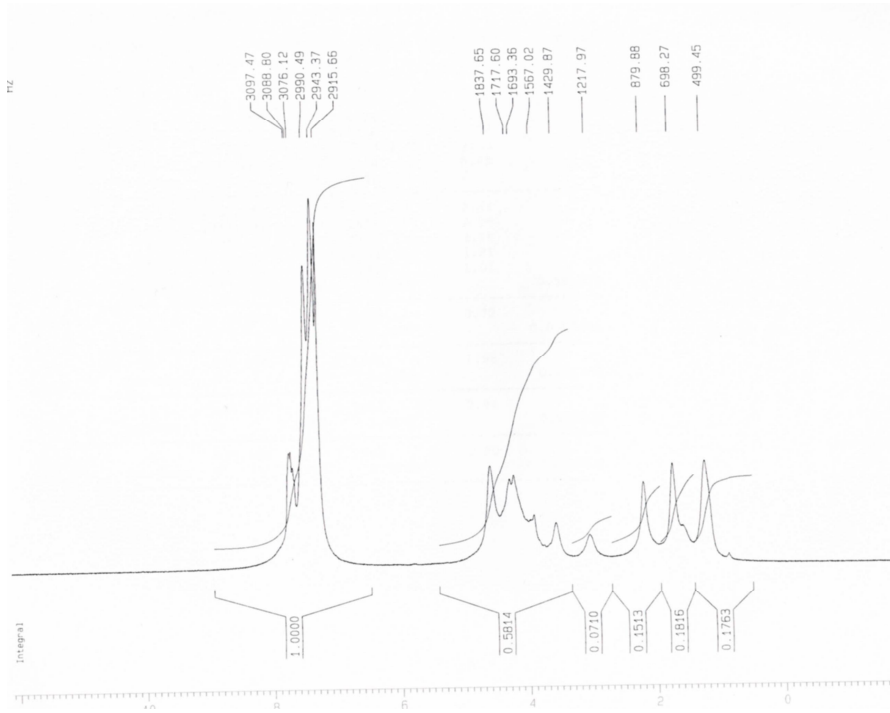


C₄₆H₅₄N₂P₂S₄Ag₂Fe₂ (%): Hesaplanan: C, 46.63; H, 4.59; N, 2.36; S, 10.82. Bulunan: C, 48.93; H, 4.53; N, 3.12; S, 7.25. **IR**(cm⁻¹) : 640(*v*_{asym} PS₂) ve 542(*v*_{sym} PS₂) (Şekil 92). **¹H NMR** (CDCl₃) δ(ppm)(cis ve trans): 7.72 (m, 1H, arom.), 7.38 (t, 4H, arom.), 4.59 – 3.92 (br,m, 11H, C₅H₄ FeC₅H₅ + OCH₂), 3.04 – 1.25 (br, 10H, sikloheksil grubu protonları) (Şekil 93). **³¹P NMR** (CDCl₃) δ (ppm): 43.45 (m), 29.59(m) (Şekil 94). Kütle (EI) (m/z): [FcPS₂]⁺ 279.1 (Şekil 95).

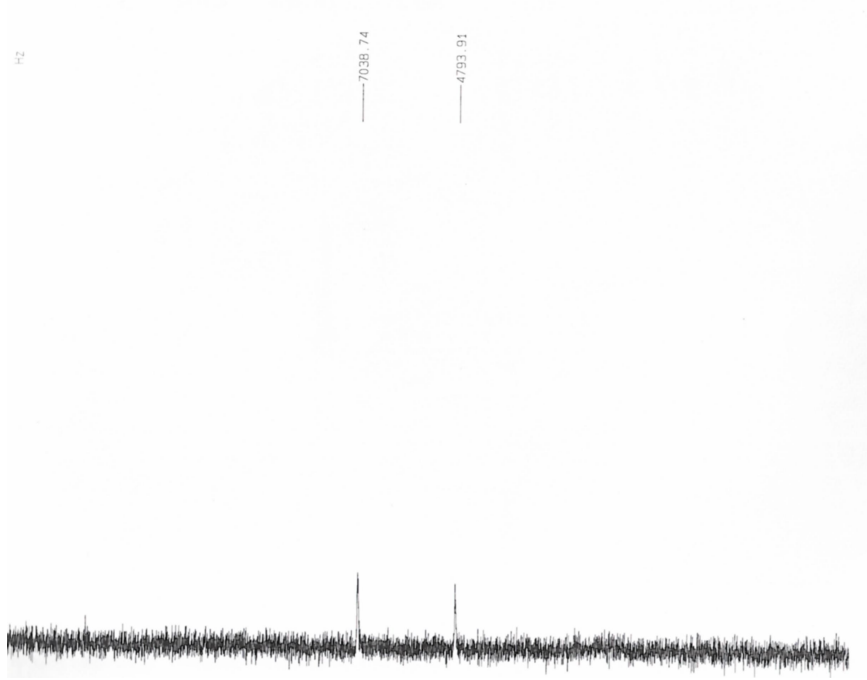
Kompleksin ¹H ve ³¹P NMR spektrumlarına göre PPh₃ ligandı Ag kationuna koordine olmamıştır. Bu komplekse ait kütle spektrumu EI ve MALDİ yöntemi ile alınmış ve spektrumunda molekül iyon piki [M]⁺ gözlenmemiştir. EI yöntemi ile alınan spektrumunda bileşiğe ait bazı bulgulara rastlanılmıştır.



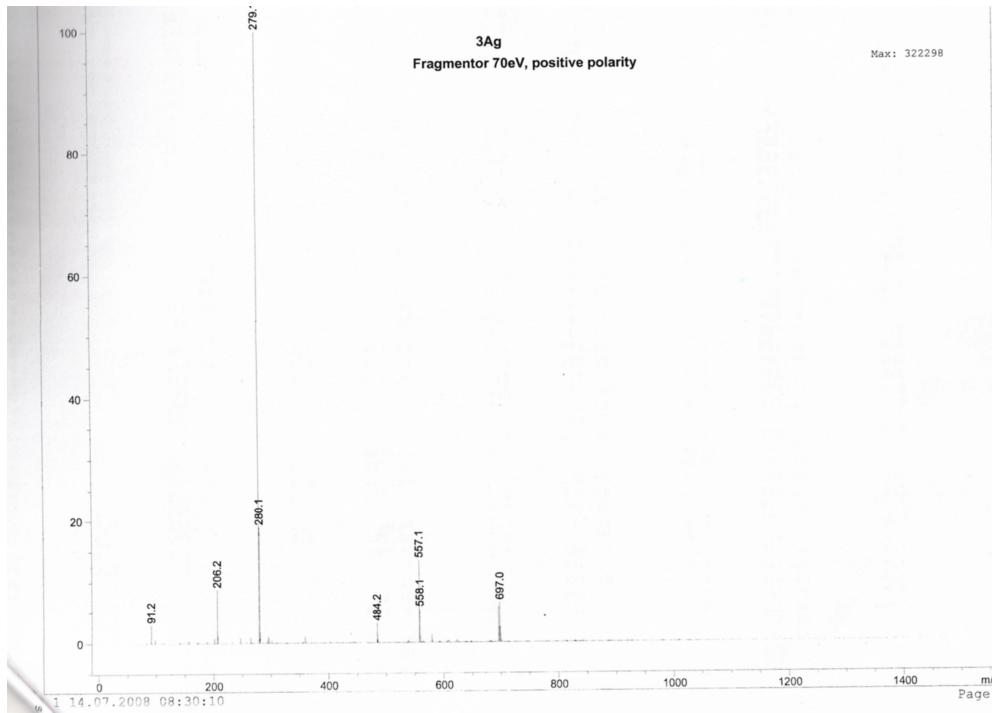
Şekil 92. Kompleks **4a**'nın IR spektrumu



Şekil 93. Kompleks **4a**'nın ¹H NMR spektrumu



Şekil 94. Kompleks **4a**'nın ^{31}P NMR spektrumu

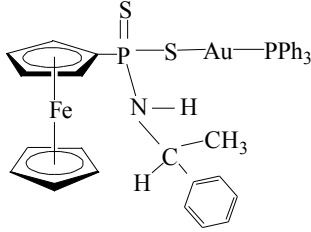


Şekil 95. Kompleks **4a**'nın kütle spektrumu

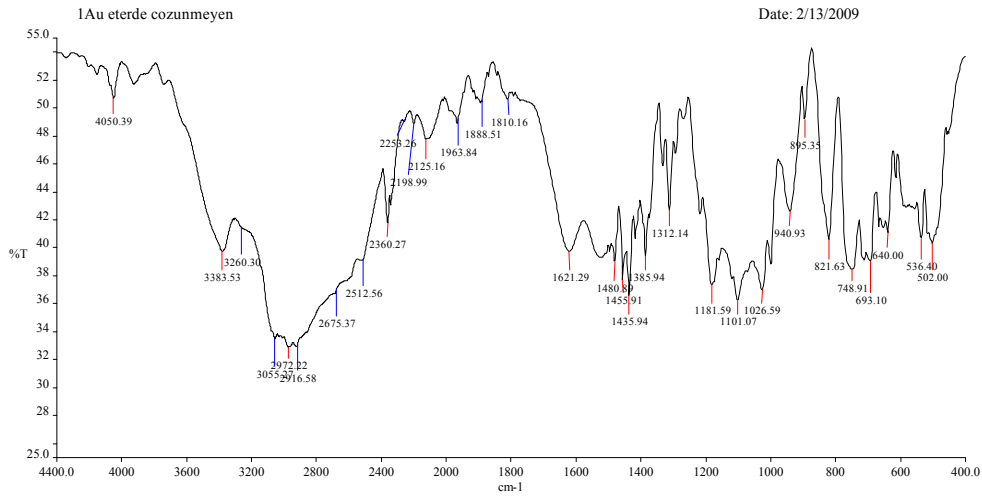
4.5. Au(I) Komplekslerinin Karakterize Edilmesi

4.5.1. Au(I)-(R)-(+)-1-Feniletıl - amidoferrosenilditiyofosfanatın Karakterize Edilmesi

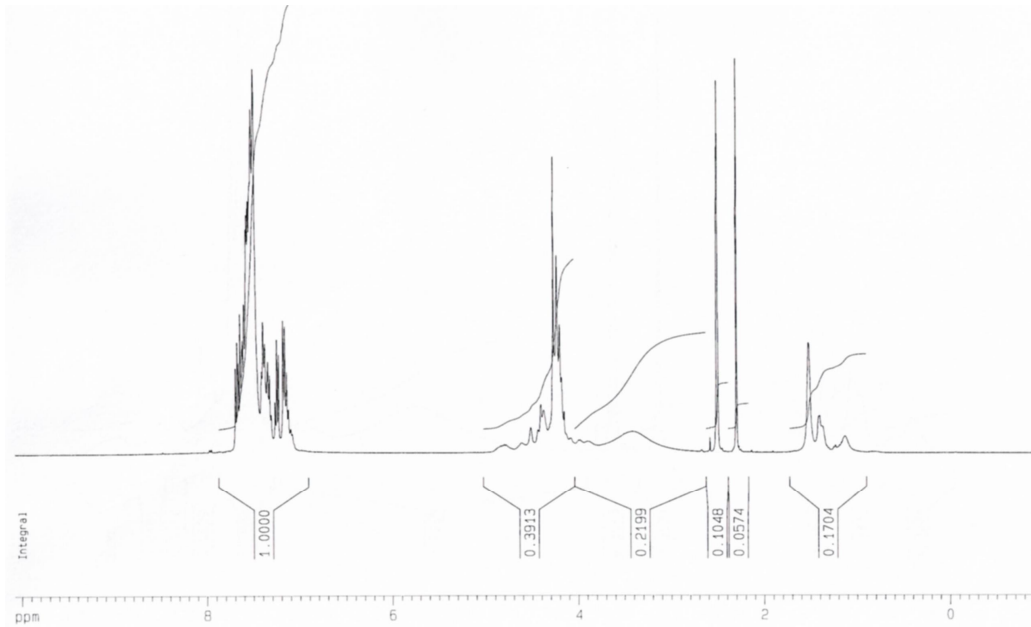
Bu bileşimin açık formülü aşağıdaki şekildedir ve yapısı element analizi, IR ve NMR(¹H, ³¹P) spektroskopisi ve kütle spektroskopisi ile karakterize edilmiştir.



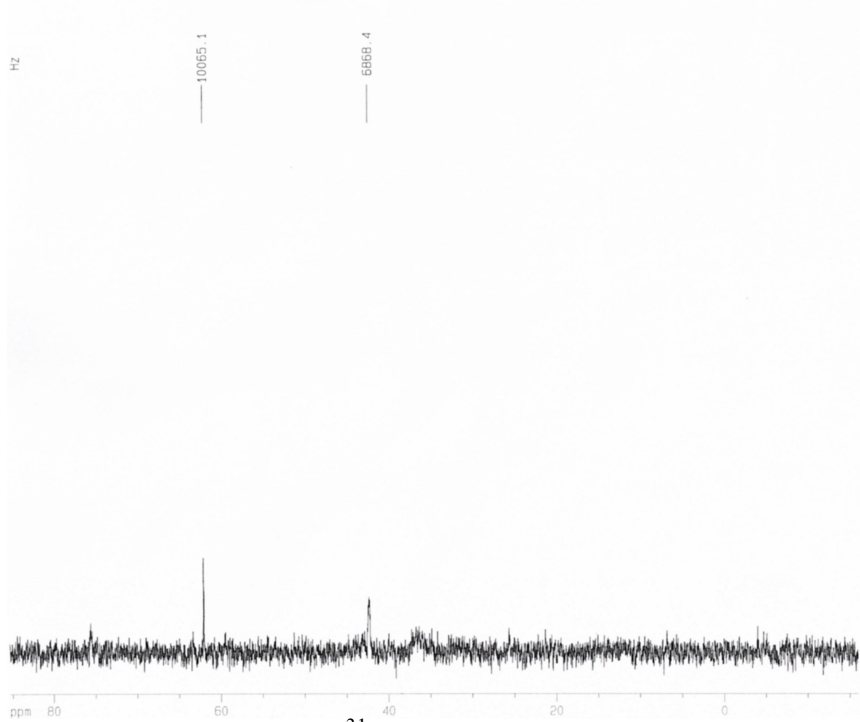
C₃₆H₃₄NP₂S₂FeAu (%): Hesaplanan: C, 50.30; H, 3.98; N, 1.63; S, 7.46. Bulunan: C, 52.40; H, 4.57; N, 1.63; S, 5.82. **IR**(cm⁻¹): 640(ν_{asym} PS₂) ve 536(ν_{sym} PS₂) (Şekil 96). **¹H NMR** (d₆-2DMSO) δ (ppm): 7.69 – 7.49 (m, 15H, PPh₃), 7.40 (m, 2H, arom.), 7.25(t, 1H, arom.), 7.15(m, 2H, arom.), 4.51(m, 1H, HCCH₃), 4.40 (m, 2H, C₅H₄), 4.20 (br, s, 5H, C₅H₅), 4.23 (br, s, 2H, C₅H₄), 1.57 (br, s, 3H, -CH₃) (Şekil 97). **³¹P NMR** (d₆-DMSO) δ (ppm): 75.6 (PS₂), 42.40(PPh₃) (Şekil 98). Kütle (ESI) (m/z): 753 [M-CHCH₃Ph]⁺ (Şekil 99).



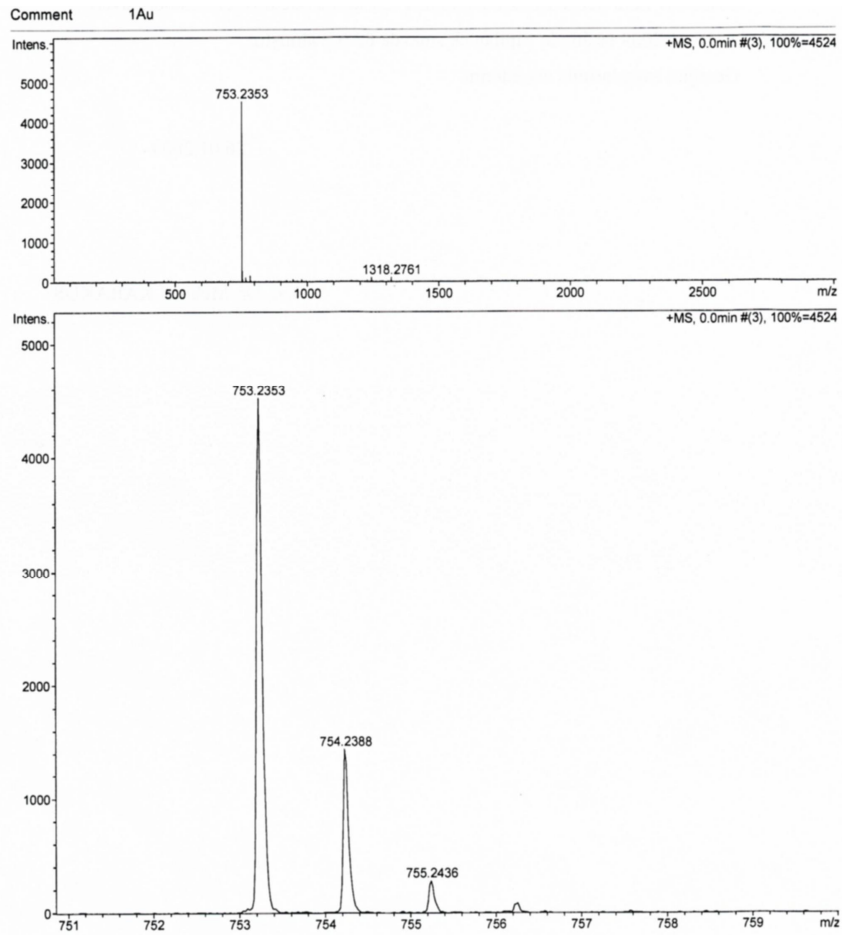
Şekil 96. Kompleks **1b**'in IR spektrumu



Şekil 97. Kompleks **1b**'in ¹H NMR spektrumu



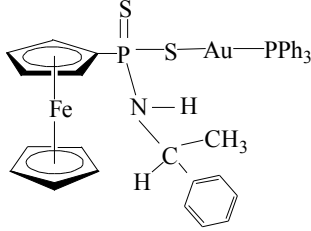
Şekil 98. Kompleks **1b**'in ³¹P NMR spektrumu



Şekil 99. Kompleks **1b**'in kütle spektrumu

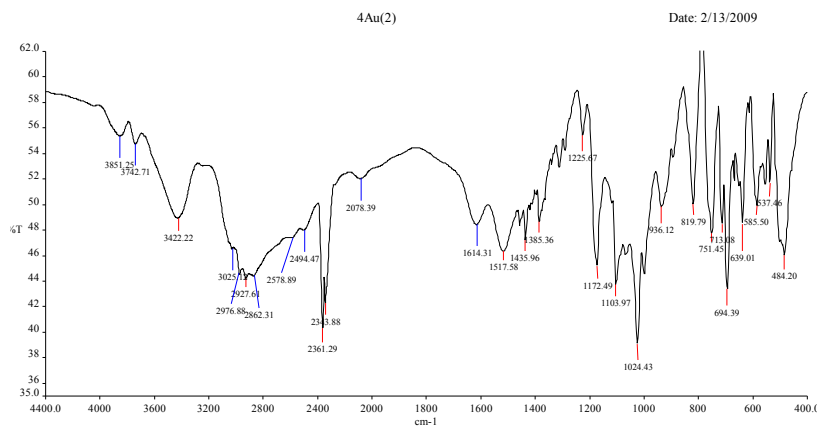
4.5.2. Au(I)-(S)-(-)-1-Feniletil - amidoferrosenilditiyofosfanatın Karakterize Edilmesi

Bu bileşimin açık formülü aşağıdaki şekildedir ve yapısı element analizi, IR ve NMR(¹H, ³¹P) spektroskopisi ve kütle spektroskopisi ile karakterize edilmiştir.

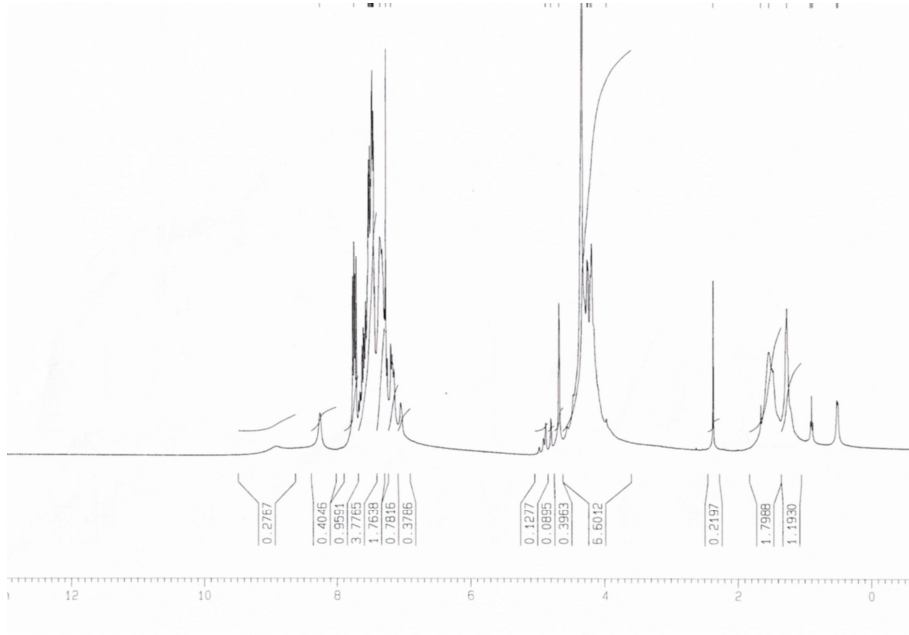


C₃₆H₃₄NP₂S₂FeAu (%): Hesaplanan: C, 50.30; H, 3.98; N, 1.63; S, 7.46. Bulunan: C, 50.85; H, 4.54; N, 1.89; S, 8.48. **IR(cm⁻¹):** 639(*v*_{asym} PS₂) ve 537 (*v*_{sym} PS₂) (Şekil 100). **¹H NMR** (d₆-DMSO) δ(ppm): 8.38 (br, s, 1H -NH), 7.74 – 7.56 (m, 15H, PPh₃), 7.47 (br,t, 3H, arom.), 7.40(br,t, 2H, arom.), 4.45 – 4.26 (m, 4H in C₅H₄ ve 5H in C₅H₅), 4.13 (m, 1H, HCCH₃), 1.60 (br, s, 3H, -CH₃) (Şekil 101). **³¹P NMR** (d₆-DMSO) δ (ppm): 101.19(PS₂), 42.43(Şekil 102). Kütle (MALDİ) (m/z): 753 [M-CHCH₃Ph]⁺, 295[M-CHCH₃PhAuPPh₃]⁺ (Şekil 103).

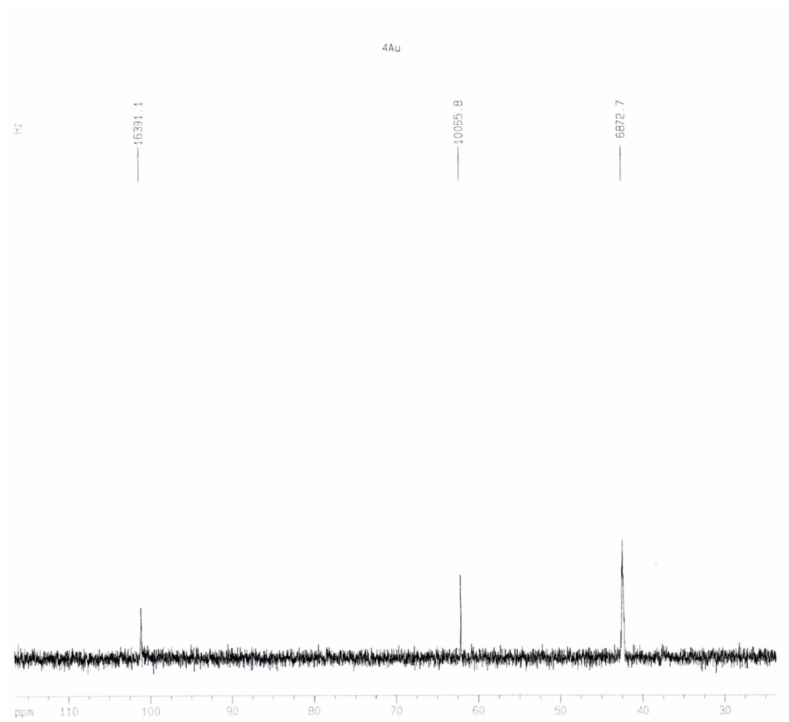
Elde edilen sonuçlar kompleksin bu yapıda olduğunu desteklemektedir. ³¹P NMR sinyallerine ait kimyasal kayma değerleri literatürdeki çalışmalar ile uyum içindedir.



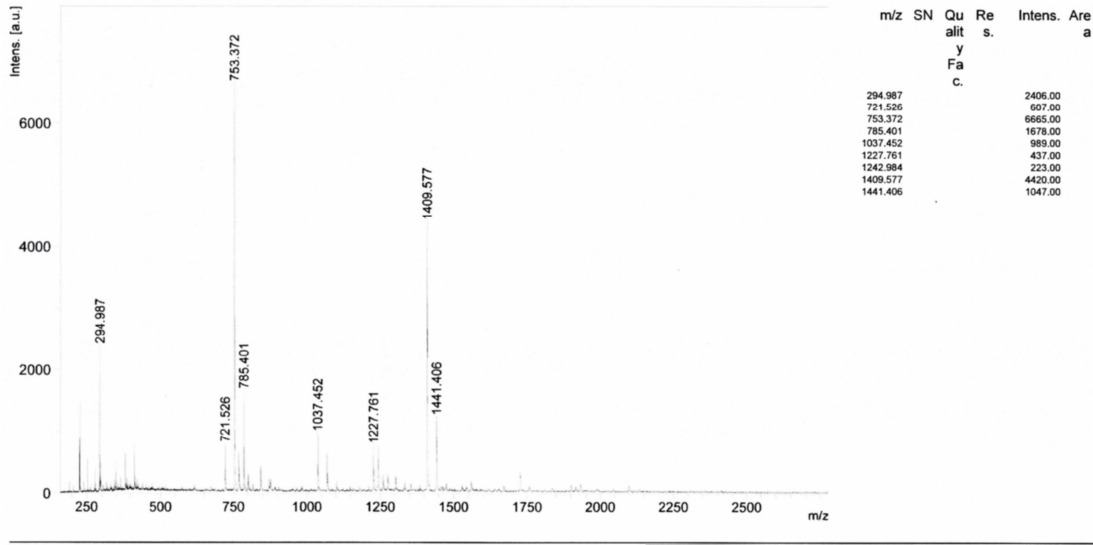
Şekil 100. Kompleks 2a'nın IR spektrumu



Şekil 101. Kompleks 2a'nın ^1H NMR spektrumu



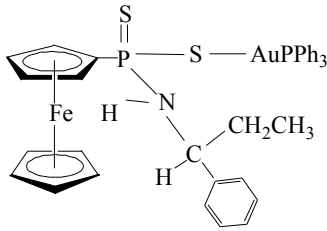
Şekil 102. Kompleks 2a'nın ^{31}P NMR spektrumu



Şekil 103. Kompleks **2a**'nın kütle spektrumu

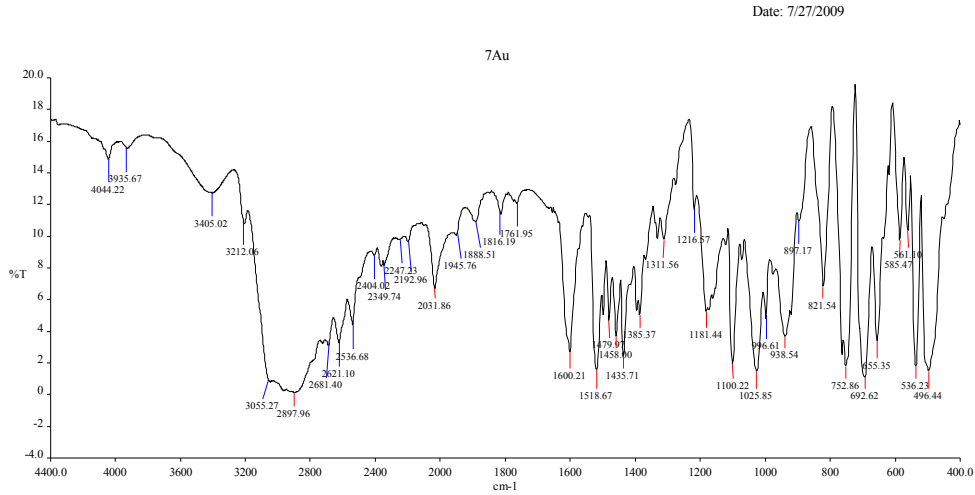
4.5.3. Au(I)-trifenilfosfin- R-(+)-1-Fenilpropil – amidoferrosenilditiyofosfonatın Karakterize Edilmesi

Bu bileşiğin açık formülü aşağıdaki şekildedir ve yapısı element analizi, IR ve NMR(¹H, ³¹P) spektroskopisi ve kütle spektroskopisi ile karakterize edilmiştir.

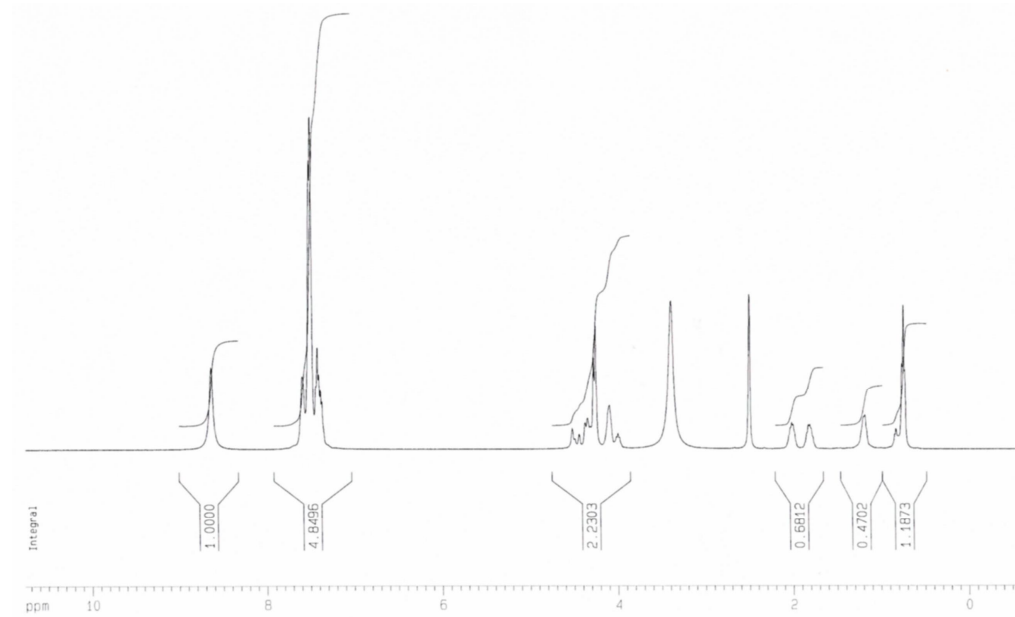


Element Analizi :C₃₇H₃₆NP₂S₂FeAu (%): Hesaplanan: C, 50.87; H, 4.15; N, 1.60. Bulunan: C, 50.58; H, 4.32; N, 2.03. **IR(cm⁻¹)** : 655 (ν_{asym} PS₂) ve 536 (ν_{sym} PS₂) (Şekil 104). **¹H NMR** (d₆-DMSO) δ(ppm): 8.64 (br, s, 1H -NH), 7.55(br, d, 15H, arom.), 7.40 (m, 5H, arom.), 4.36(br, 2H, C₅H₄), 4.28 (br, 5H, C₅H₅), 4.10(br, 2H, C₅H₄), 1.92 (br, dd, 2H, -CH₂-), 1.18(br, 1H, -CH-), 0.75(t, 3H, -CH₃ , ³J_{H,H} = 6.52 Hz) (Şekil 105). **¹³C NMR** (d₆-DMSO) δ(ppm):138.22, 134.22, 132.00, 132.03, 129.45, 129.12, 128.91, 127.96, 93.87, 70.61, 70.59, 70.14, 56.31, 27.94, 10.48 (Şekil 106). **³¹P NMR** (d₆-DMSO) δ (ppm): 102.75(s, PS₂), 35.89

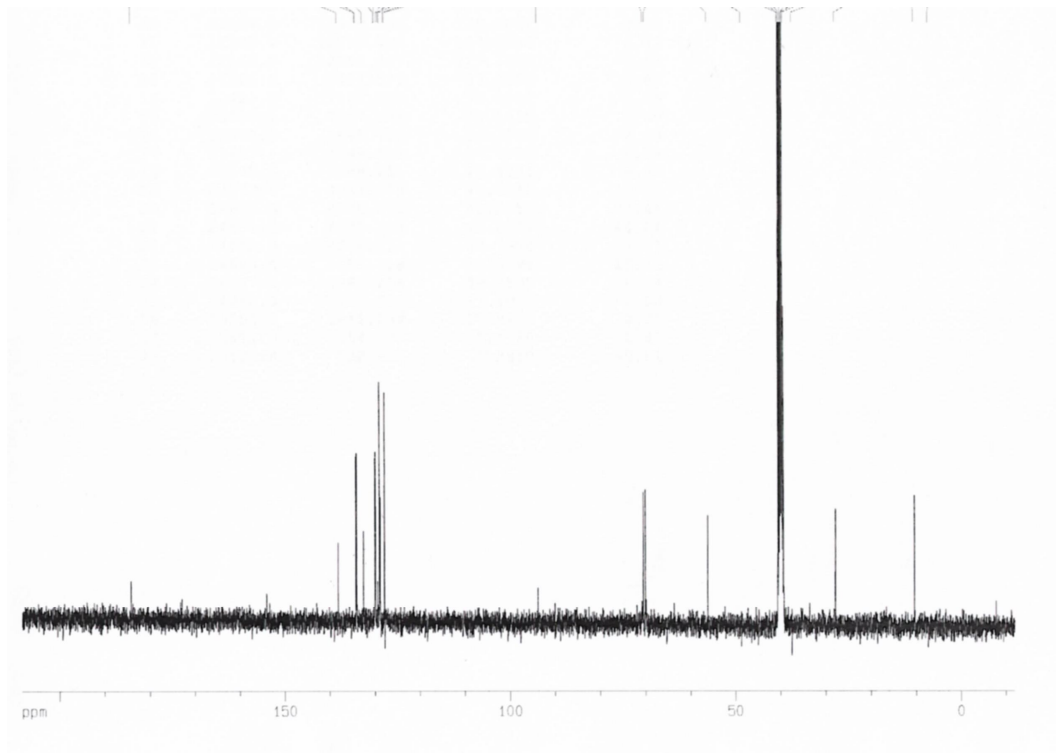
(s, PPh₃) (Şekil 107). Kütle : (m/z): 281 [M-NHCH₂CH₃PhAuPPh₃]⁺, 309 [M-CH₂CH₃PhAuPPh₃]⁺ (Şekil 108).



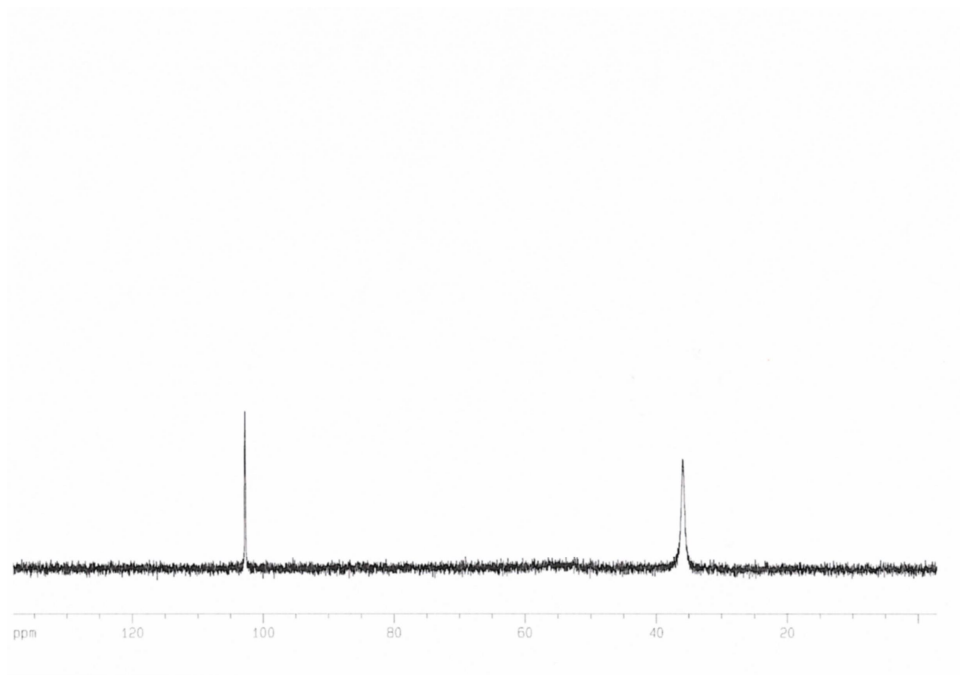
Şekil 104. Kompleks 3c'nin IR spektrumu



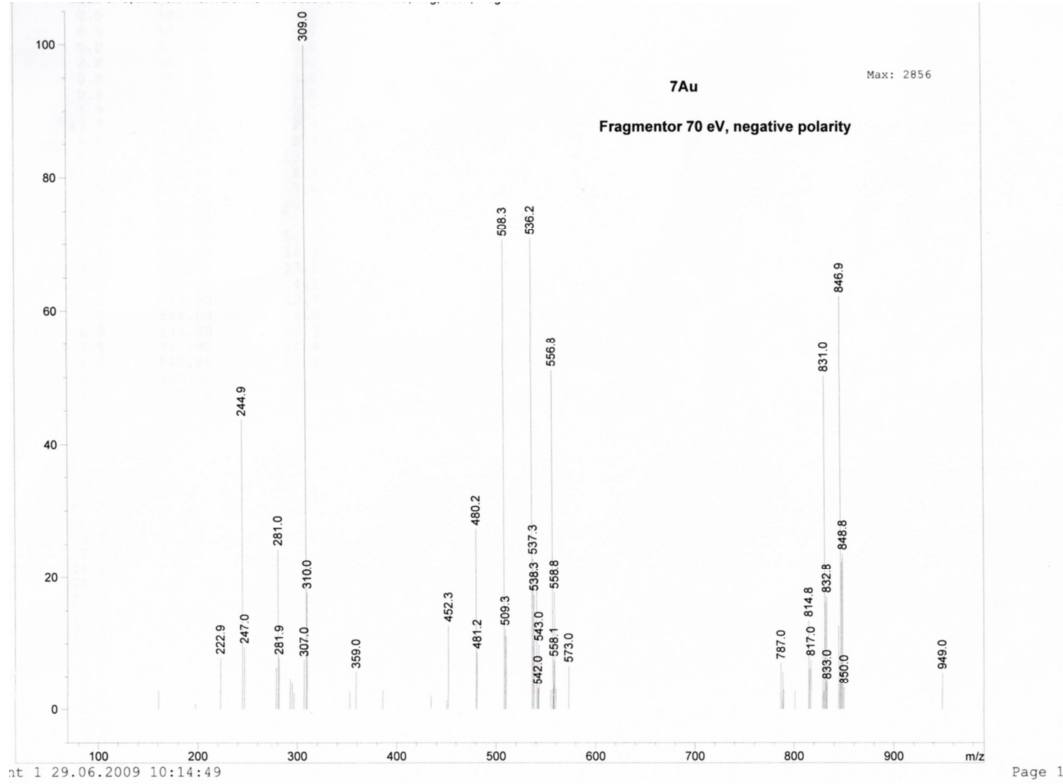
Şekil 105. Kompleks 3c'nin ¹H NMR spektrumu



Şekil 106. Kompleks **3c**'nin ^{13}C NMR spektrumu



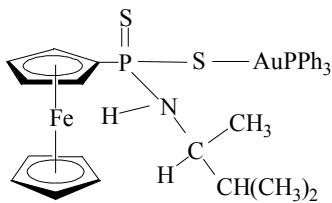
Şekil 107. Kompleks **3c**'nin ^{31}P NMR spektrumu



Şekil 108. Kompleks **3c**'nin kütle spektrumu

4.5.4. Au(I)-trifenilfosfin-S-(+)-3-Metil-2-butil – amidoferrosenilditiyofosfonatın Karakterize Edilmesi

Bu bileşiğin açık formülü aşağıdaki şekildedir ve yapısı element analizi, IR ve NMR(¹H, ³¹P) spektroskopisi ve kütle spektroskopisi ile karakterize edilmiştir.

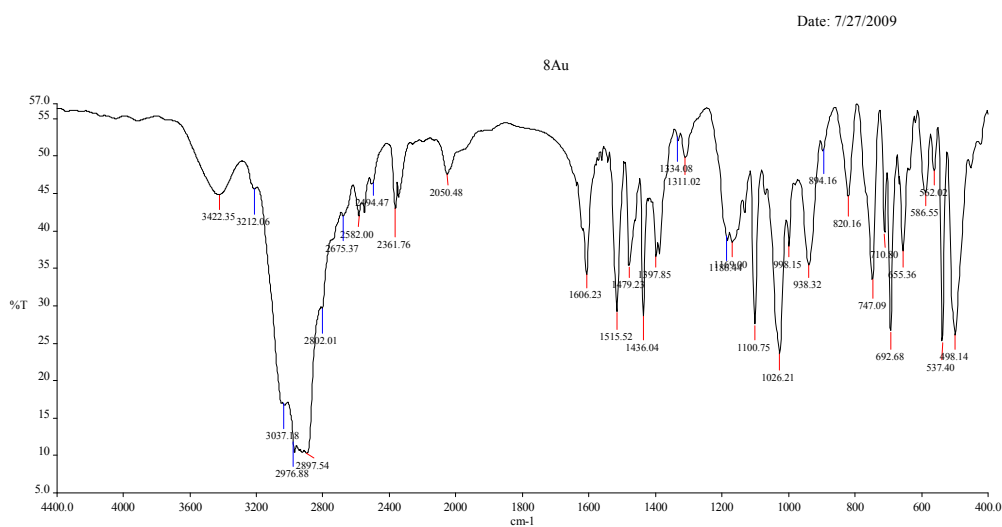


Element Analizi :C₃₃H₃₆NP₂S₂FeAu (%): Hesaplanan: C, 48.01; H, 4.39; N, 1.69; S, 7.76.

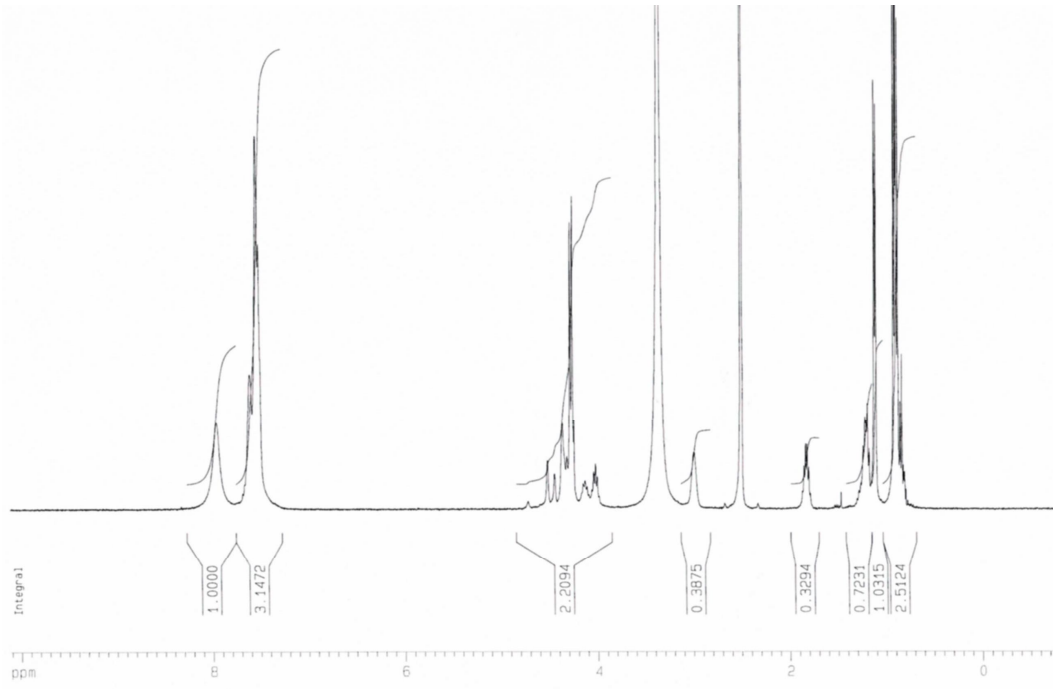
Bulunan: Found: C, 48.20; H, 4.83; N, 2.32. **IR(cm⁻¹)**: 655 (ν_{asym} PS₂) ve 537 (ν_{sym} PS₂)

(Şekil 109). **¹H NMR** (d₆-DMSO) δ(ppm): 7.96 (br, s, 1H -NH), 7.57 (m, 15H, arom.), 4.42 (br, dd, 2H, C₅H₄), 4.27 (br, d, 5H, C₅H₅), 4.07 (m, 2H, C₃H₄), 1.83 (m, 1H, N-CH-), 1.22 (m, 1H, -CH(CH₃)₂), 1.12(d, 3H, -CH-CH₃, J_{H,H} = 6.56 Hz), 0.90 (dd, 6H, 2xCH₃) (Şekil 110).

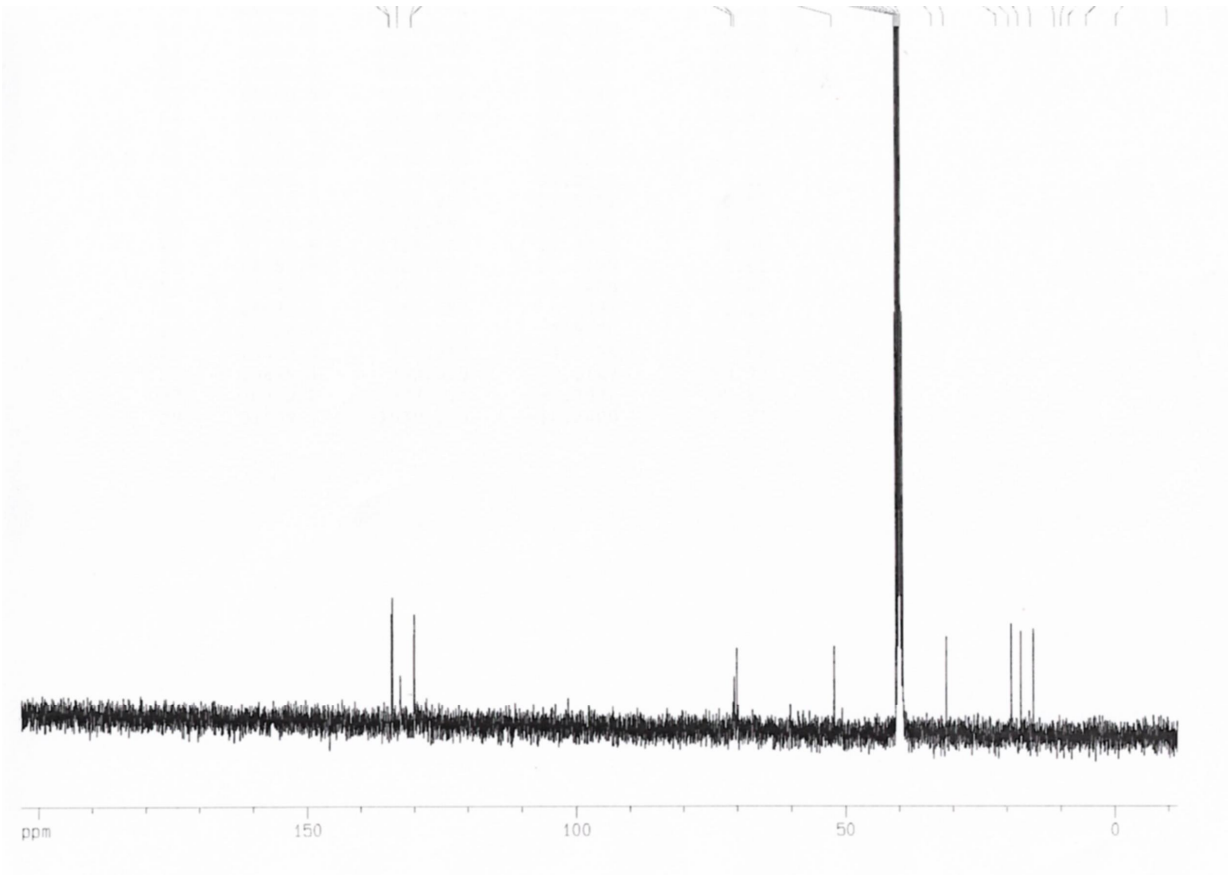
^{13}C NMR (d_6 -DMSO) δ (ppm): 134.31, 134.17, 132.66, 130.06, 70.90, 70.59, 70.13, 52.17, 31.28, 19.19, 17.44, 15.11, *ipso*-C (C_5H_4) gözlenmedi (Şekil 111). ^{31}P NMR (d_6 -DMSO) δ (ppm): 102.77(s, PS2), 36.29 (br, s, PPh_3) (Şekil 112). Kütle: (m/z): 536 $[\text{M}-\text{Ph}_3\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2]^+$, 508 $[\text{M}-\text{Ph}_3\text{NHCHCH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2]^+$, 295 $[\text{M}-\text{AuPPH}_3\text{CHCH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2]^+$ (Şekil 113).



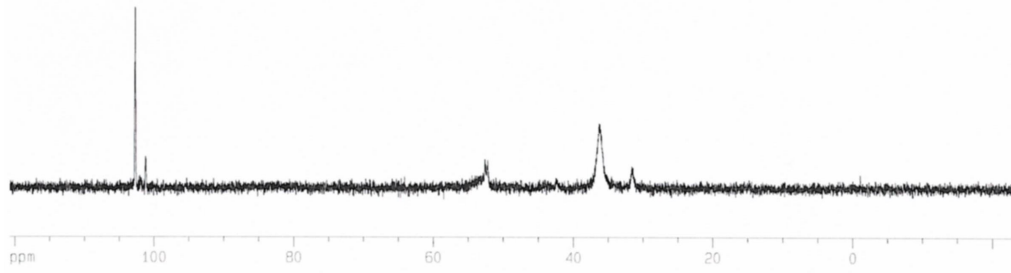
Şekil 109. Kompleks **8a**'nın IR spektrumu



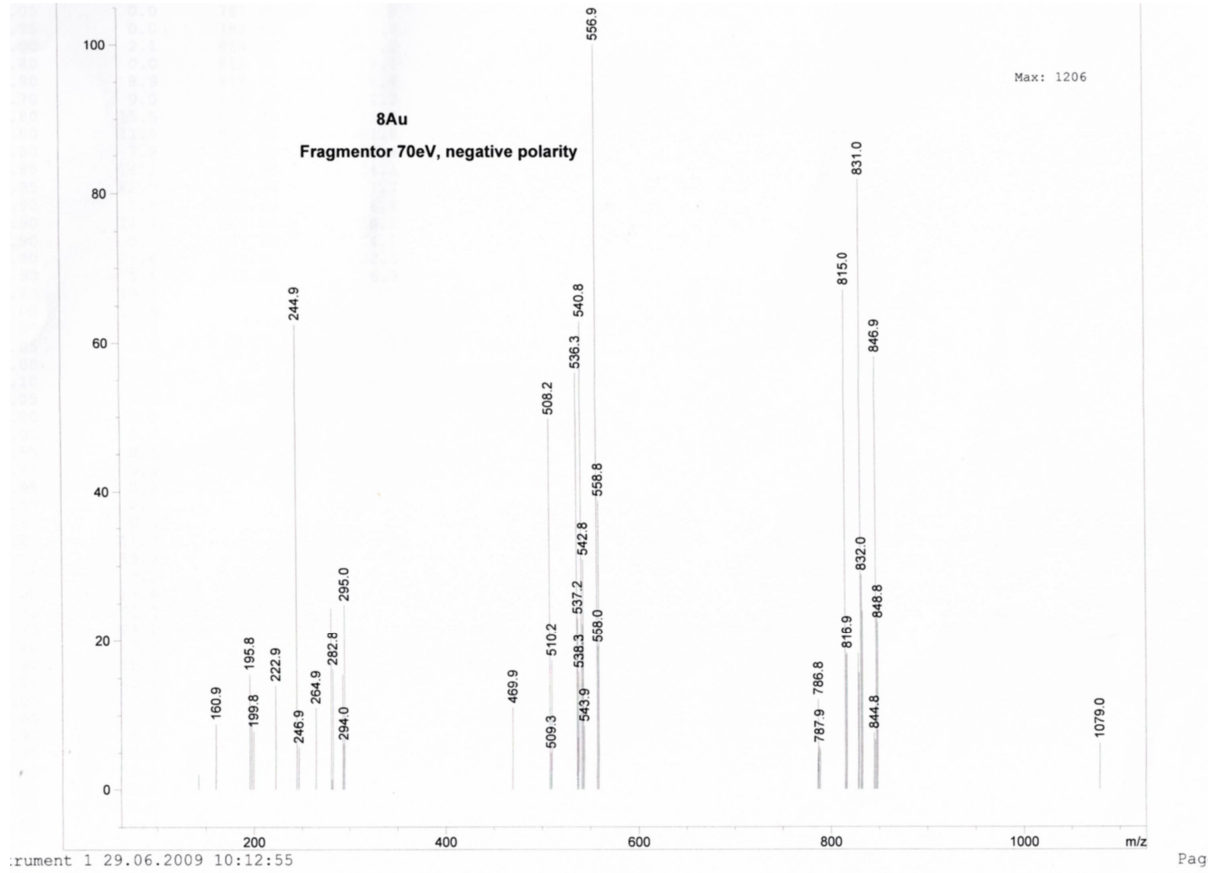
Şekil 110. Kompleks **8a**'nın ¹H NMR spektrumu



Şekil 111. Kompleks **8a**'nın ¹³C NMR spektrumu



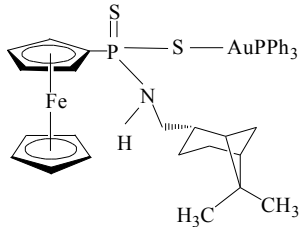
Şekil 112. Kompleks **8a**'nın ^{31}P NMR spektrumu



Şekil 113. Kompleks **8a**'nın kütle spektrumu

4.5.5. Au(I)-trifenilfosfin- (-)-*cis*-meritanil - amidoferrosenilditiyofosfonatın Karakterize Edilmesi

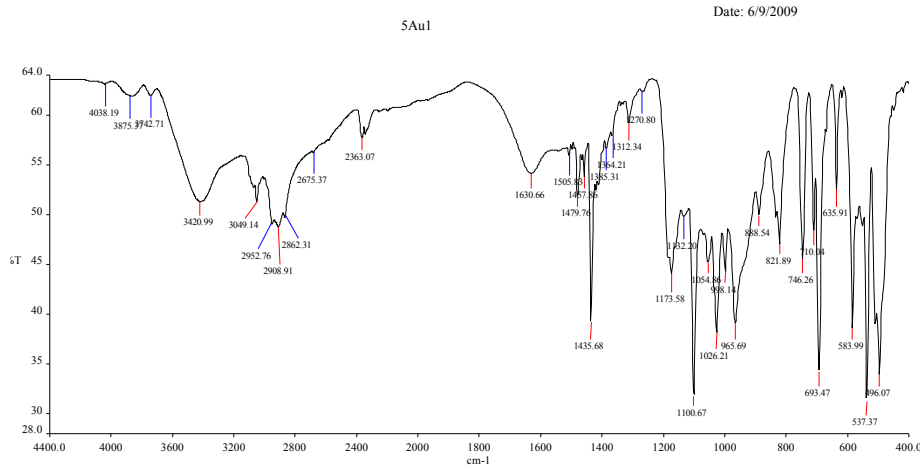
Kompleksin muhtemel yapısı aşağıdaki şekildedir ve yapısı element analizi, IR ve ^{31}P - NMR spektroskopisi bulguları ile desteklenmiştir.



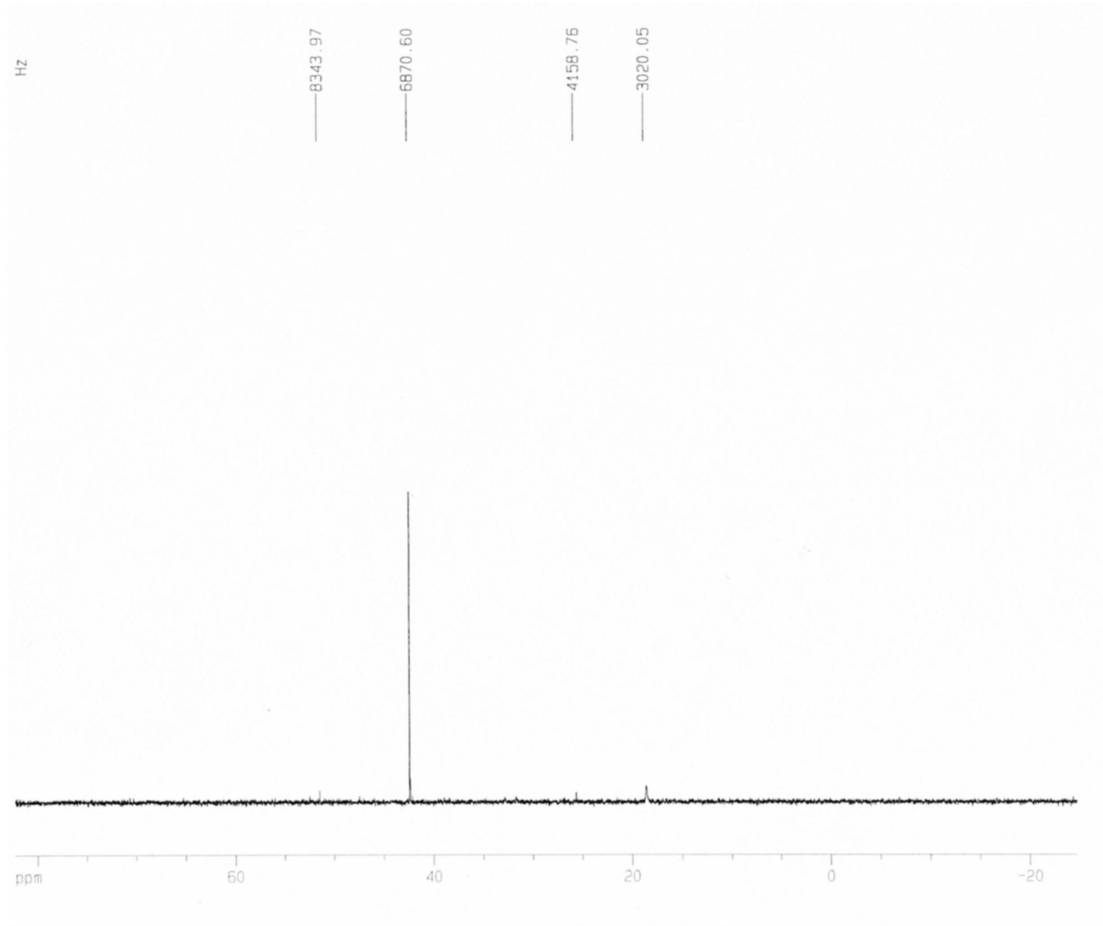
Element Analizi : $\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{NP}_2\text{S}_2\text{FeAu}$ (%): Hesaplanan: C, 51.19; H, 4.75; N, 1.57; S, 7.19.

Bulunan: C, 52.88; H, 5.72; N, 1.84; S, 5.37. **IR**(cm^{-1}): 693 ($\nu_{\text{asym}} \text{PS}_2$) ve 537 ($\nu_{\text{sym}} \text{PS}_2$)

(Şekil 114). ^{31}P NMR (CDCl_3) δ (ppm): 42.42(PS_2), 18.65 (PPh_3) (Şekil 115).



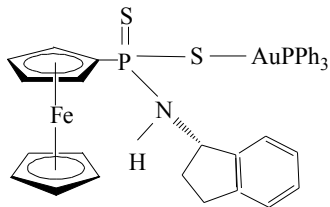
Şekil 114. Kompleks **6a**'nın IR spektrumu



Şekil 115. Kompleks **6a**'nın ^{31}P NMR spektrumu

4.5.6. Au(I)-trifenilfosfin- (S)-(+)-1-İndanil - amidoferrosenilditiyofosfonatın Karakterize Edilmesi

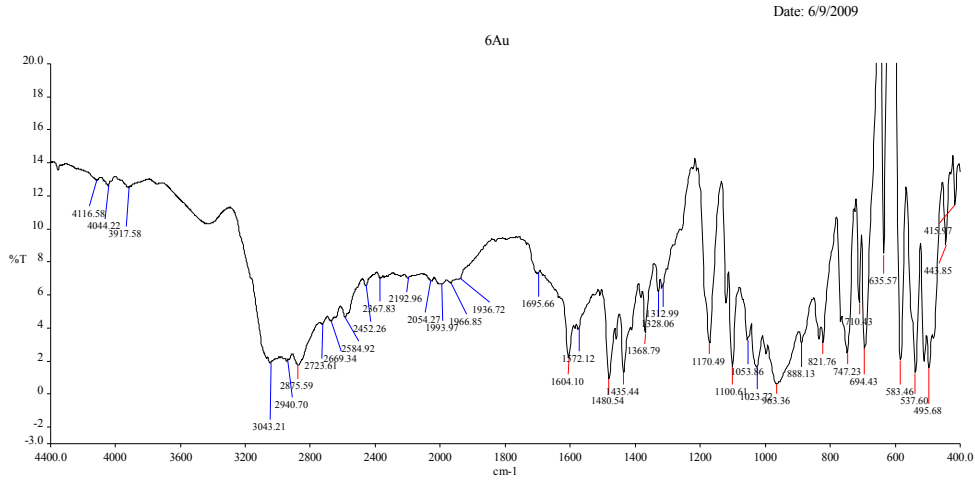
Kompleksin muhtemel yapısı aşağıdaki şekildedir ve yapısı element analizi, IR ve NMR (^1H , ^{31}P -) spektroskopisi bulguları ile desteklenmiştir.



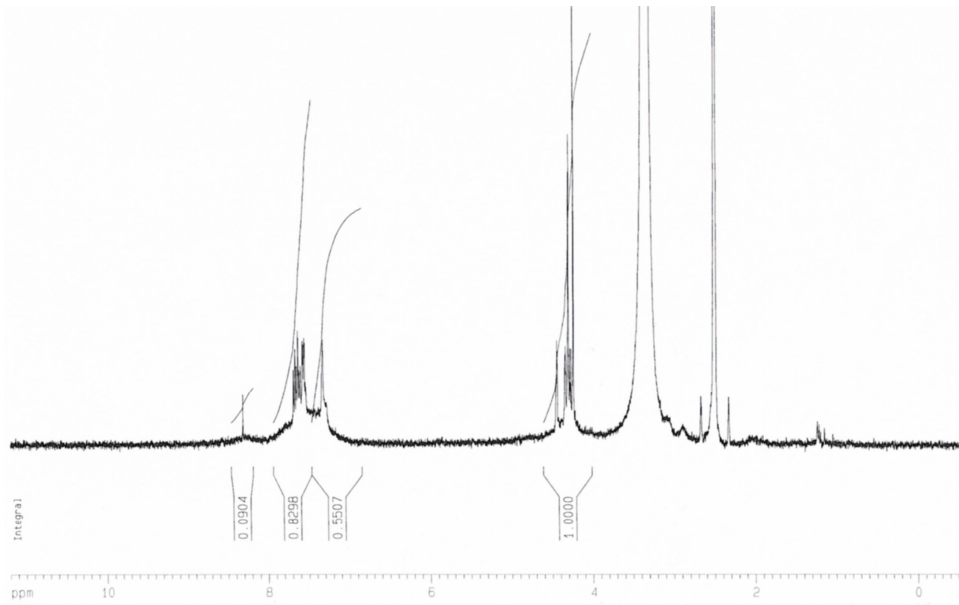
Element Analizi : $\text{C}_{37}\text{H}_{34}\text{NP}_2\text{S}_2\text{FeAu}$ (%): Hesaplanan: C, 50.98; H, 3.93; N, 1.52; S, 7.36.

Bulunan: C, 49.09; H, 4.64; N, 3.66; S, 3.83. **IR**(cm^{-1}): 694($\nu_{\text{asym}} \text{PS}_2$) ve 537($\nu_{\text{sym}} \text{PS}_2$) (Şekil 116). **^1H NMR** (d_6 -DMSO) δ (ppm): 8.32 (s, 1H -NH), 7.69-7.55(m, 15H, arom.), 7.33 (br, 4H, arom.), 4.45 (br, m, 2H, - CH_2 -, indanil), 4.34(br, m, 2H, - CH_2 -, indanil), 4.31(d, 4H, C_5H_4 , $J_{\text{P,H}}$

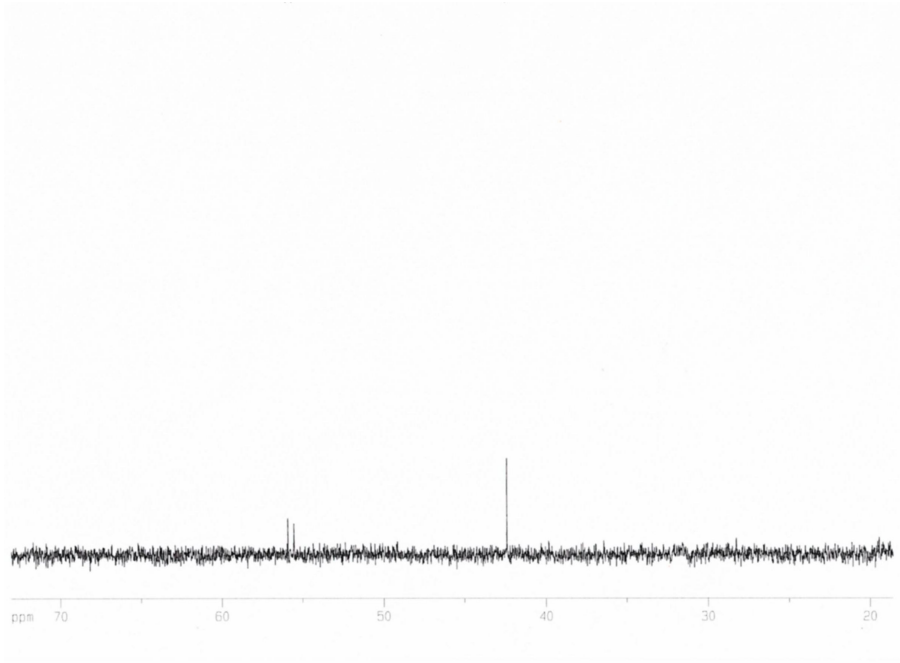
= 2.41 Hz), 4.28 (d, 1H, -NCH-, $J_{P,H} = 6.19\text{Hz}$), 4.24 (s, 5H, C_5H_5) (Şekil 117). ^{31}P NMR (d_6 -DMSO) δ (ppm): 55.74 (d), 42.42(s) (Şekil 118).



Şekil 116. Kompleks 7a'nın IR spektrumu



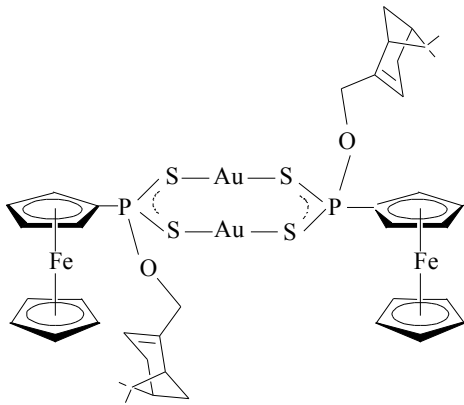
Şekil 117. Kompleks 7a'nın ^1H NMR spektrumu



Şekil 118. Kompleks **7a**'nın ^{31}P NMR spektrumu

4.5.7. Dinükleer Au(I)-(1R)-(-) – O – meritenil-ferrosenilditiyofosfonatın Karakterize Edilmesi

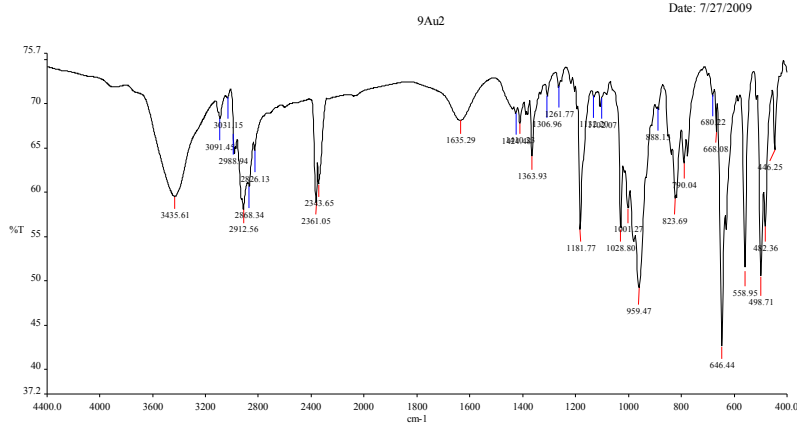
Kompleksin muhtemel yapısı aşağıdaki şekildedir ve yapısı element analizi, IR ve NMR (^1H , ^{31}P -) spektroskopisi bulguları ile desteklenmiştir.



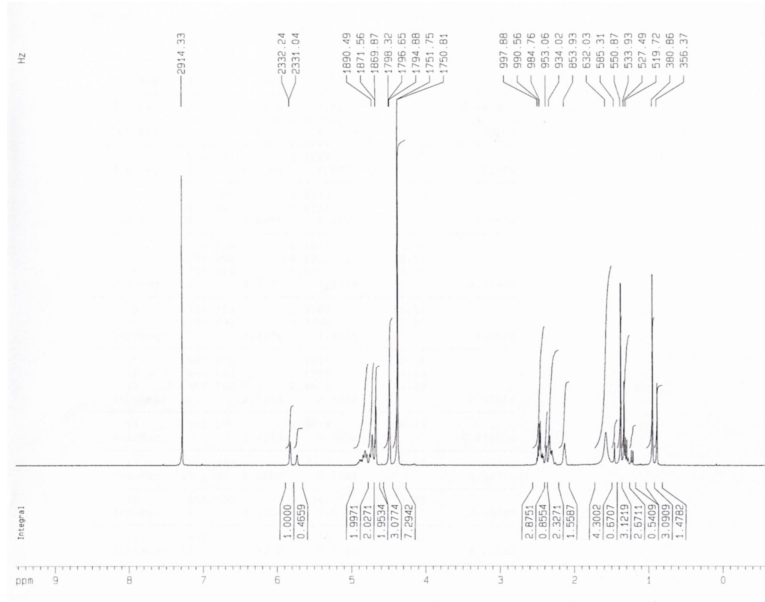
Element Analizi : $\text{C}_{40}\text{H}_{48}\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_4\text{Fe}_2\text{Au}_2$ (%): Hesaplanan: C, 38.23; H, 3.85; S, 10.20. Bulunan: C, 38.06; H, 4.01; S, 10.04. **IR(cm⁻¹)** : 1028 (ν PO), 646 (ν_{asym} PS₂) ve 559 (ν_{sym} PS₂) (Şekil 119). **^1H NMR** (d_6 -DMSO) δ (ppm): 4.44 (br, 2H, -CH-), 4.35 (br, 4H, C₅H₄), 4.34 (br, m, 4H, C₅H₄), 4.29 (d, 2H, 2x-OCH₂, $J_{\text{P,H}}$ = 5.97 Hz), 4.25(br, 10H, 2xC₅H₅), 2.32 (m, 4H, 2xCH₂),

2.23 (br, 2H, -CH-), 2.17 (br, t, 2H, -CH), 2.02(m, 4H, -CH₂-), 1.25(s, 6H, 2xCH₃), 0.79 (s, 6H, 2xCH₃) (Şekil 120). ³¹P NMR (d₆-DMSO) δ (ppm): 104.60(s), 108.64(s) (Şekil 121).

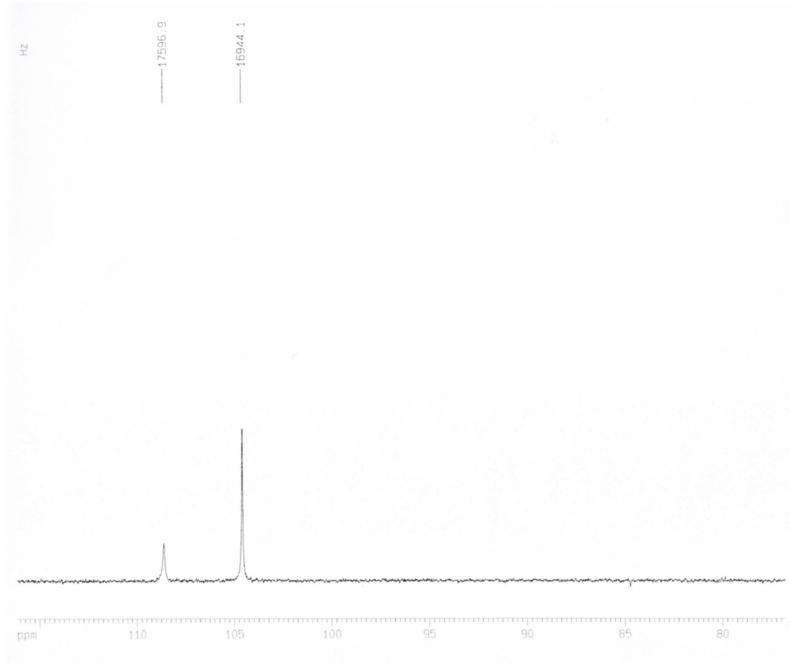
³¹P-NMR spektrumunda gözlenen iki sinyal, çözelti içerisinde kompleksin cis ve trans formunun mevcut olduğunu göstermektedir.



Şekil 119. Kompleks **10b**'nin IR spektrumu



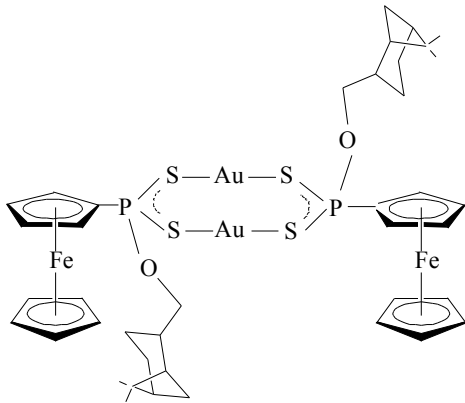
Şekil 120. Kompleks **10b**'nin ¹H NMR spektrumu



Şekil 121. Kompleks **10b**'nin ^{31}P NMR spektrumu

4.5.8. Dinükleer Au(I)-(1R)-(-) – O - Meritanil ferrosenilditiyofosfonatın Karakterize Edilmesi

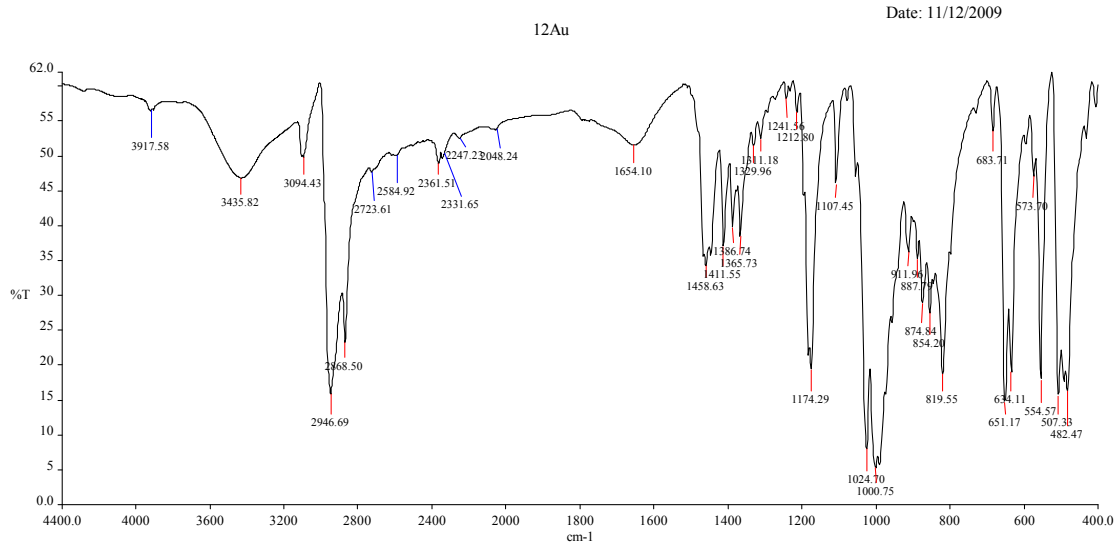
Bu bileşiğin açık formülü aşağıdaki şekildedir ve yapısı element analizi, IR ve NMR(^1H , ^{31}P) spektroskopisi ve kütle spektroskopisi ile karakterize edilmiştir.



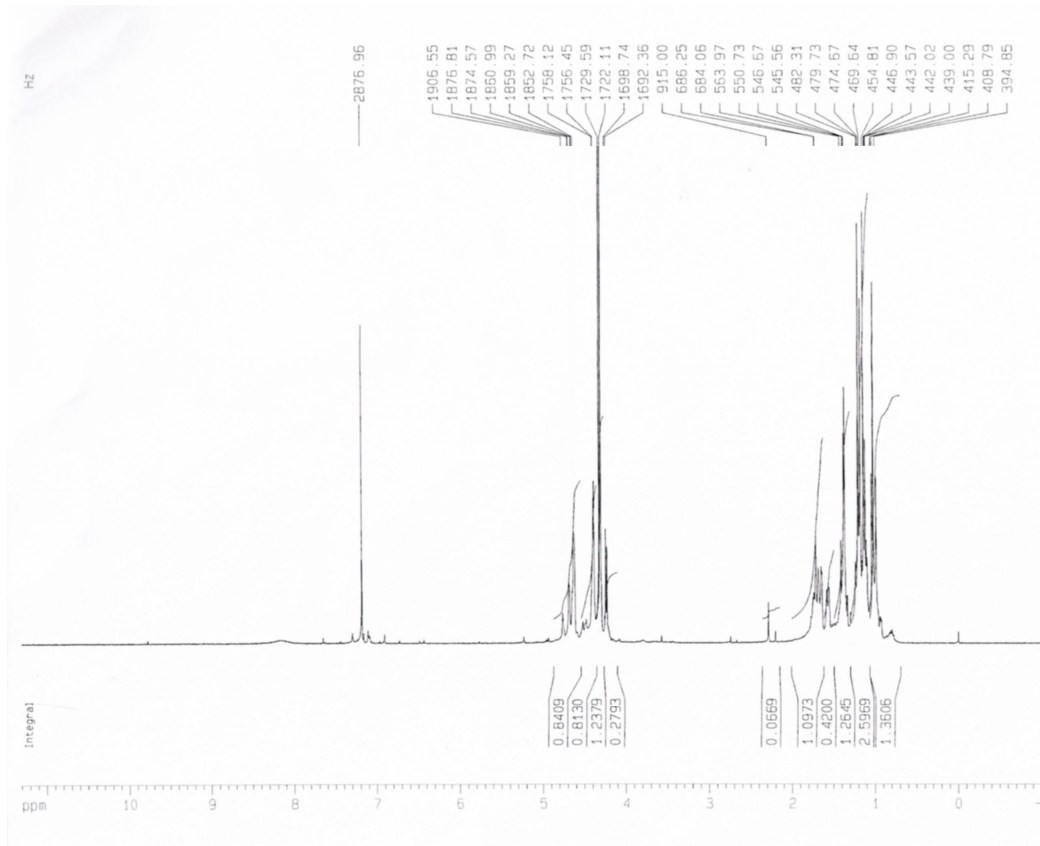
$\text{C}_{40}\text{H}_{52}\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_4\text{Au}_2\text{Fe}_2$: Hesaplanan C, 38.11; H, 4.15; S, 10.17, bulunan: C, 38.14; H, 4.17; S, 10.04. **IR**(cm^{-1}): 1025 ν [P-O-(C)], 651 ($\nu_{\text{asym}} \text{PS}_2$) ve 555 ($\nu_{\text{sym}} \text{PS}_2$) (Şekil 122). **^1H -NMR** (CDCl_3) (cis ve trans izomer): δ = 4.63 (br, 4H, $2 \times \text{OCH}_2$), 4.39 (br, 4H, $2 \times \text{C}_5\text{H}_4$), 4.32 (s, 4H, $2 \times \text{C}_5\text{H}_4$), 4.30 (s, 10H, $2 \times \text{C}_5\text{H}_5$), 4.24 (d, 2H, $2 \times \text{CH}$), 1.20-1.76 (m, 16H, meritanil CH_2 ve CH), 1.13 (br, d, 6H, $2 \times \text{CH}_3$), 1.02 (br, d, 6H, $2 \times \text{CH}_3$) (Şekil 123). **^{13}C -NMR**(CDCl_3) (Cp

bölgesi, cis ve trans izomer): $\delta = 91.59(s, C_5H_4)$, $72.49(m, C_5H_4)$, $72.34(m, C_5H_4)$, 71.69 (br, C_5H_4), 71.50 (s, C_5H_5), 71.14 (s, C_5H_5), 70.81 (s, C_5H_5) (Şekil 124). ^{31}P -NMR ($CDCl_3$) (cis ve trans isomer): $108.04(d)$, $104.06(s)$ (Şekil 125). Kütle (FAB): m/z 1031 $[M-AuS]^+$ (Şekil 126).

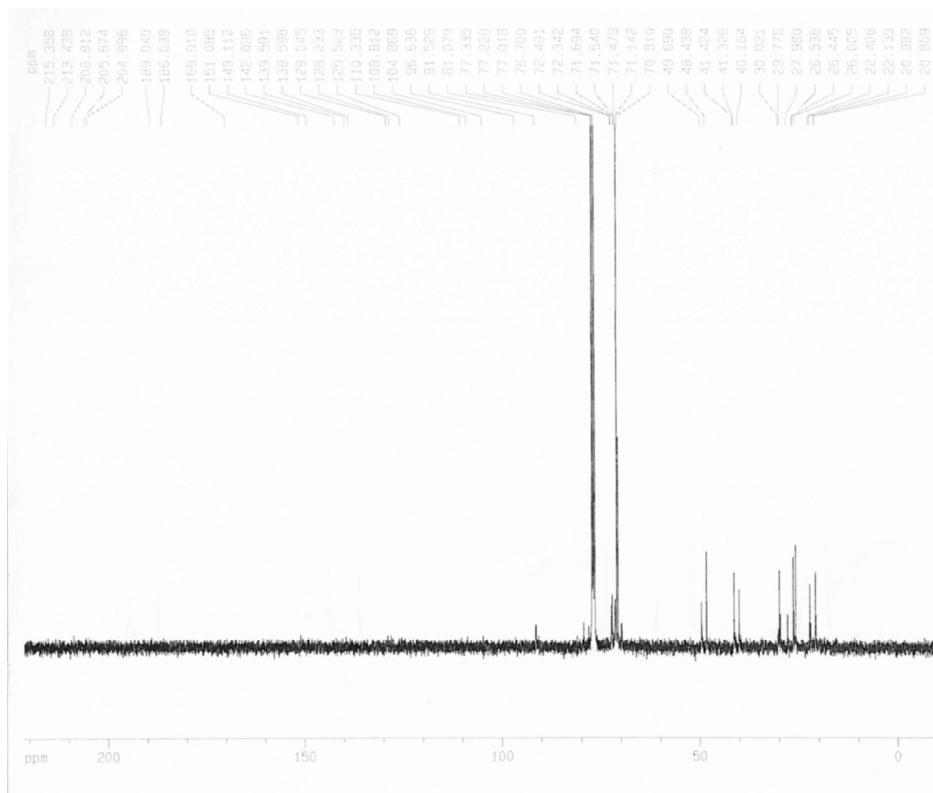
^{31}P -NMR spektrumunda gözlenen iki sinyal, çözelti içerisinde kompleksin cis ve trans formunun mevcut olduğunu göstermektedir.



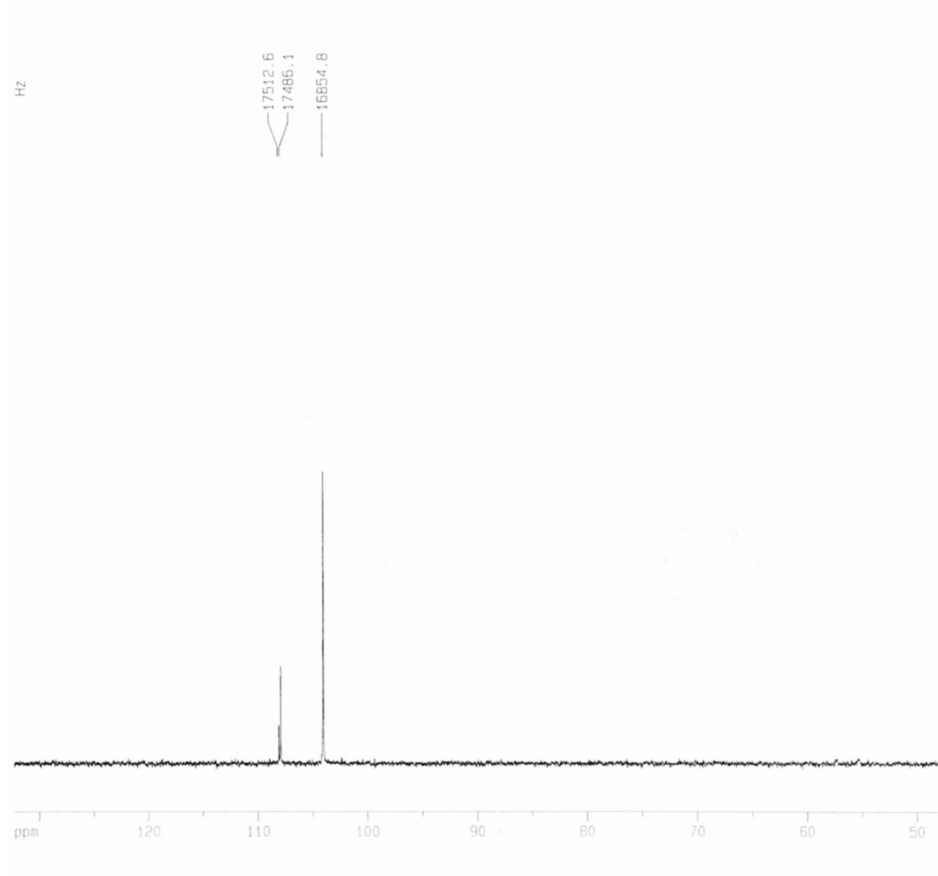
Şekil 122. Kompleks **12b**'in IR spektrumu



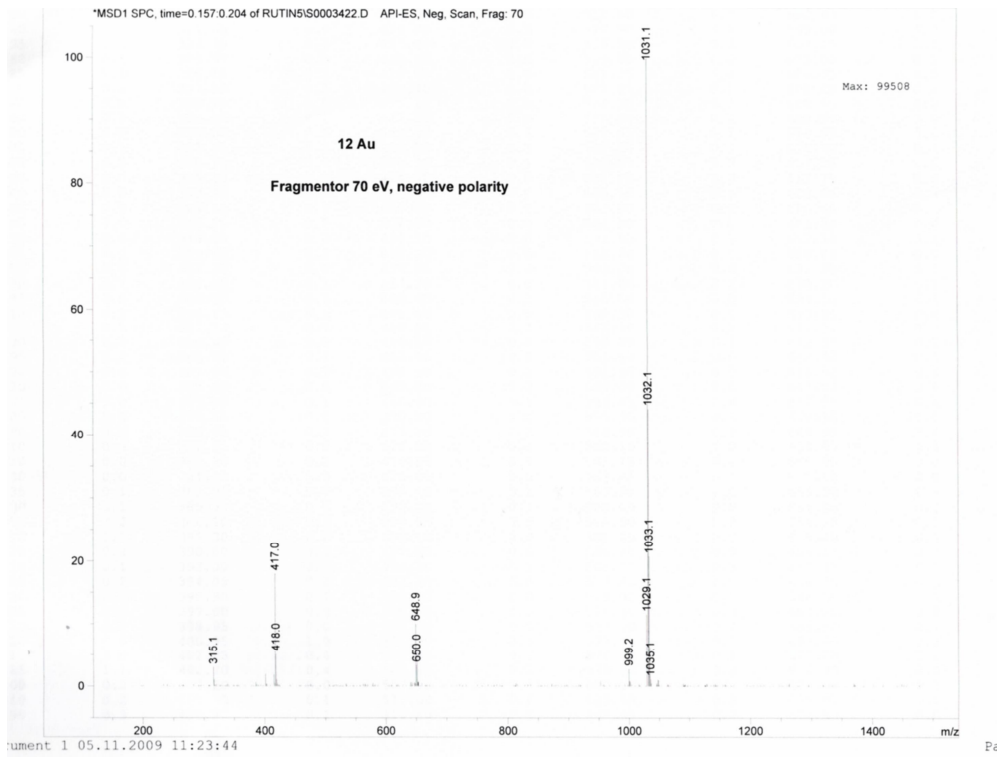
Şekil 123. Kompleks **12b**'in ^1H NMR spektrumu



Şekil 124. Kompleks **12b**'in ^{13}C NMR spektrumu



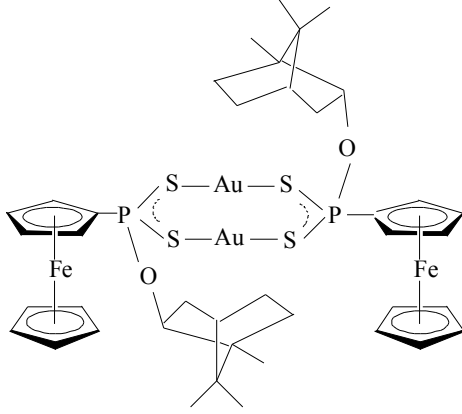
Şekil 125. Kompleks **12b**'in ³¹P NMR spektrumu



Şekil 126. Kompleks **12b**'in kütle spektrumu

4.5.9. Dinükleer Au(I)-(-) – O - Borneilferrosenilditiyofosfonatın Karakterize Edilmesi

Kompleksin yapısı aşağıdaki şekildedir ve yapısı element analizi, IR, NMR (^1H , ^{13}C -, ^{31}P -), kütle spektroskopisi ve X-ışınları difraksiyonu yöntemi ile aydınlatılmıştır.

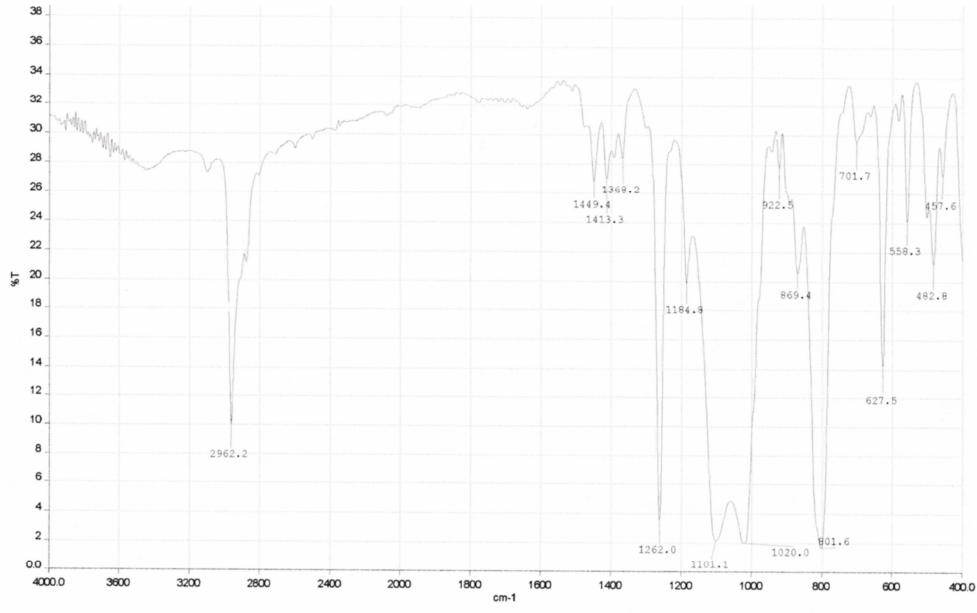


Element Analizi : $\text{C}_{40}\text{H}_{52}\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_4\text{Fe}_2\text{Au}_2$ (%): Hesaplanan: C, 38.11; H, 4.12; S, 10.17.

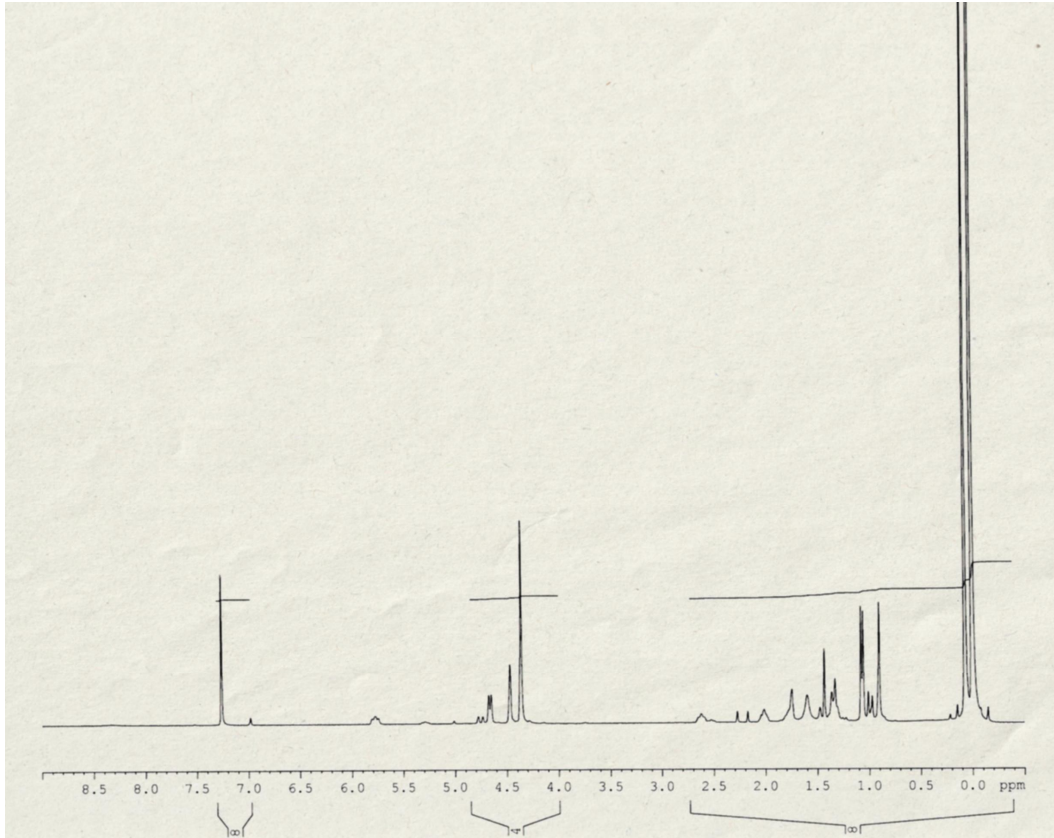
Bulunan: C, 38.34; H, 4.22; S, 10.07. **IR**(cm^{-1}) : 627 ($\nu_{\text{asym}} \text{PS}_2$) ve 558 ($\nu_{\text{sym}} \text{PS}_2$) (Şekil 127).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.77$ (m, 2H, 2xOCH), 4.65 (d, 4H, 2xC₅H₄), 4.46 (s, 4H, 2xC₅H₄), 4.35 (s, 10H, 2xC₅H₅), 2.61 – 1.50 (m, 14H, borneil), 1.07 (s, 6H, 2xCH₃), 1.05 (s, 6H, 2xCH₃), 0.90 (s, 6H, 2xCH₃) (Şekil 128). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (CDCl_3): (Cp bölgesi) $\delta = 72.27$ (d, C₅H₄), 73.05 (s, C₅H₅), 73.38 (dd, C₅H₄) (Şekil 129). **$^{31}\text{P-NMR}$** (CDCl_3): cis ve trans izomer: 107.21, 100.62 (Şekil 130). Kütle (FAB): m/z 1259.9 [$\text{M}]^+$ (Şekil 131).

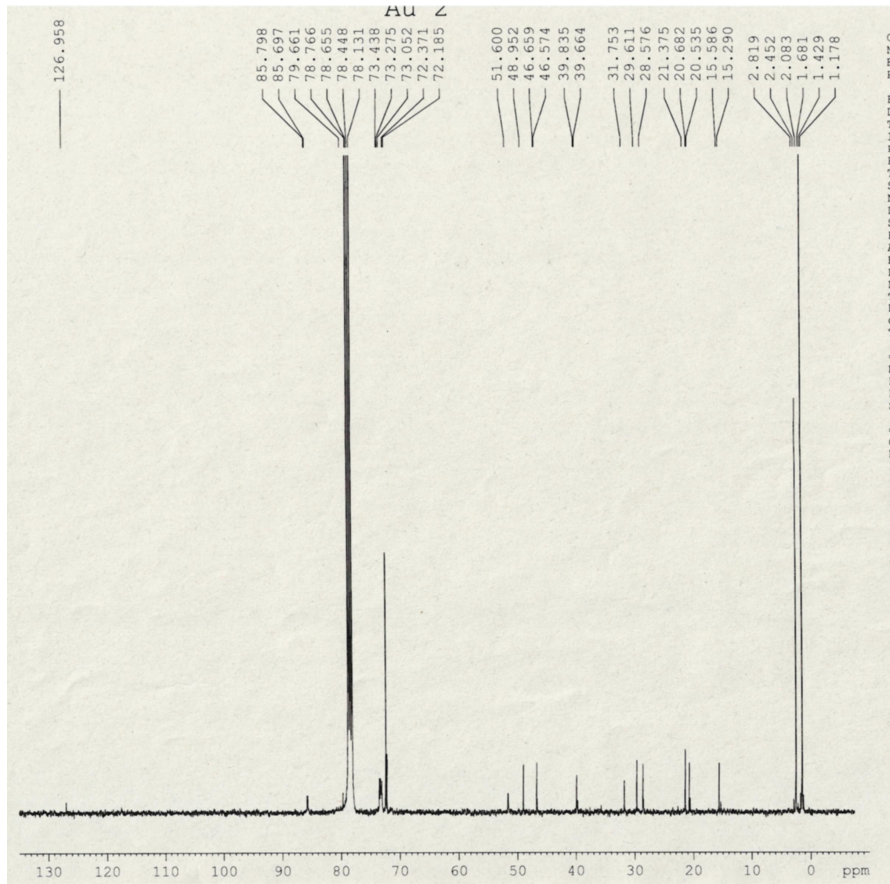
^{31}P -NMR spektrumunda gözlenen iki sinyal, çözelti içerisinde kompleksin cis ve trans formunun mevcut olduğunu, katı halde ise sadece trans formunun mevcut olduğunu göstermektedir. Kompleksin kristal verilerine ve ORTEP diyagramına bakıldığında yapının geometrinin doğrusal olduğu fakat tam ideal olarak 180° olmadığını göstermektedir (Şekil 132). S(1)-Au(1)-S(4) ve S(2)-Au(2)-S(3) açısı sırasıyla $172.82(5)^\circ$ ve $171.89(6)^\circ$ dir.



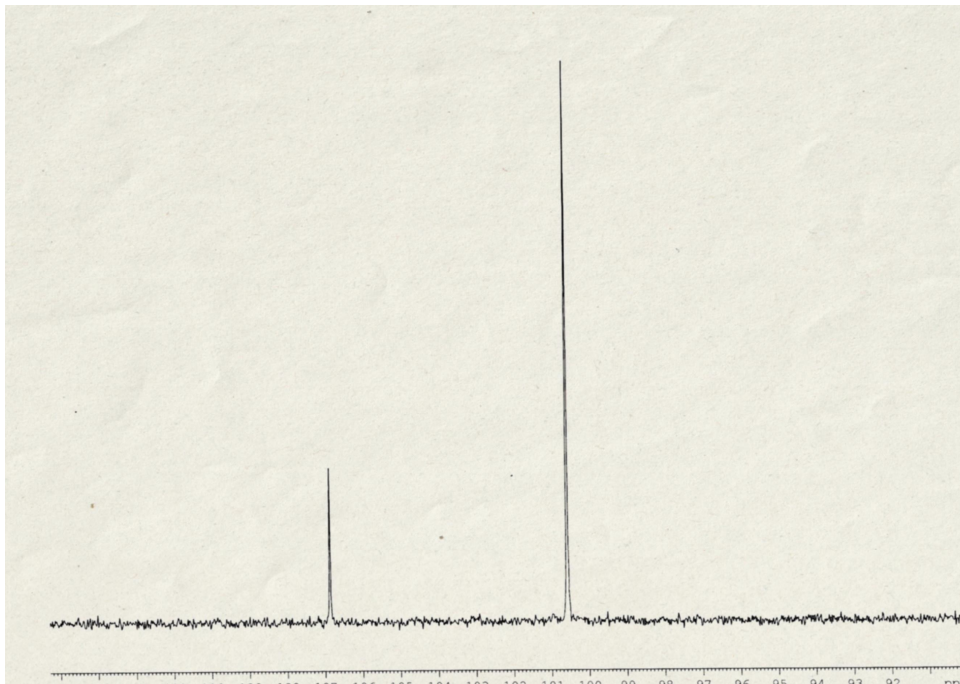
Şekil 127. Kompleks **12c**'nin IR spektrumu



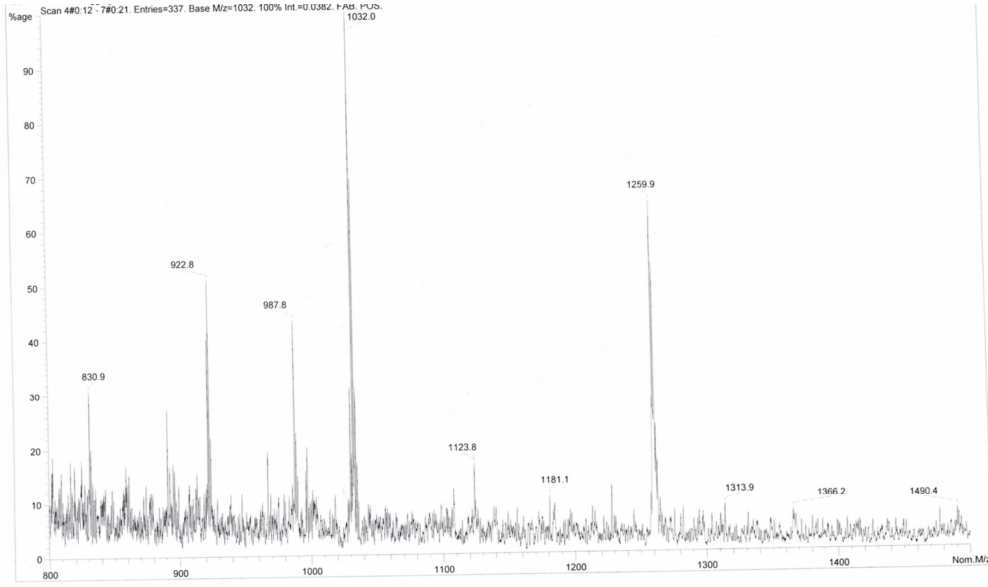
Şekil 128. Kompleks **12c**'nin ^1H NMR spektrumu



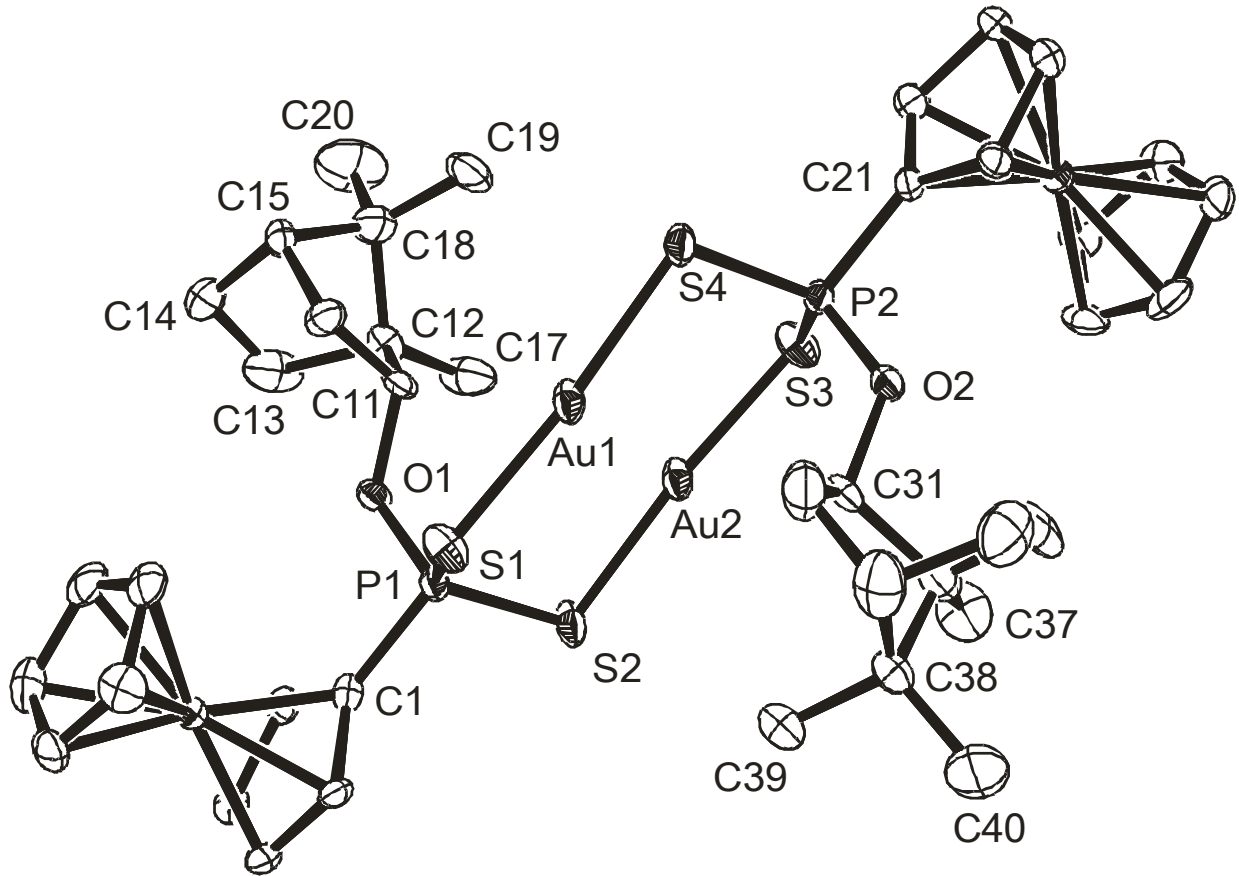
Şekil 129. Kompleks **12c**'nin ^{13}C NMR Spektrumu



Şekil 130. Kompleks **12c**'nin ^{31}P NMR Spektrumu



Şekil 131. Kompleks **12c**'nin kütle spektrumu



Şekil 132. Bileşiğin Ortep Diyagramı

Tablo 1. Kompleks **12c**'nin kristal ve yapı verileri

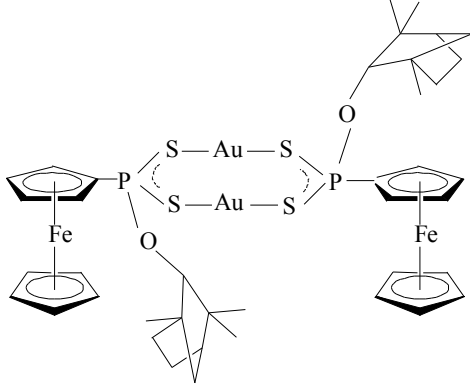
Empirical formula	C ₄₀ H ₅₂ Au ₂ Fe ₂ O ₂ P ₂ S ₄	
Formula weight	1260.63	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	71.073 pm	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P 1	
Unit cell dimensions	a = 726.890(10) pm	$\alpha = 72.265(2)^\circ$.
	b = 1390.49(2) pm	$\beta = 87.7200(10)^\circ$.
	c = 2171.38(4) pm	$\gamma = 82.6100(10)^\circ$.
Volume	2.07302(6) nm ³	
Z	2	
Density (calculated)	2.020 Mg/m ³	
Absorption coefficient	8.054 mm ⁻¹	
F(000)	1224	
Crystal size	0.5 x 0.15 x 0.15 mm ³	
Theta range for data collection	2.83 to 30.51°.	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -19 ≤ k ≤ 19, -30 ≤ l ≤ 30	
Reflections collected	116701	
Independent reflections	25286 [R(int) = 0.0285]	
Completeness to theta = 30.51°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1 and 0.42075	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	25286 / 3 / 949	
Goodness-of-fit on F ²	1.004	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0206, wR2 = 0.0401	
R indices (all data)	R1 = 0.0314, wR2 = 0.0436	
Absolute structure parameter	-0.005(3)	
Largest diff. peak and hole	1.523 and -0.823 e.Å ⁻³	

Tablo 2. Kompleks **12c**'ye ait bağ uzunlukları ve açıları.

Au(1)-S(1)	229.65(14)
Au(1)-S(4)	229.72(13)
Au(1)-Au(2)	309.885(15)
Au(2)-S(2)	228.45(14)
Au(2)-S(3)	229.62(13)
Au(3)-S(5)	228.85(13)
Au(3)-S(8)	229.45(14)
Au(3)-Au(4)	316.647(16)
Au(4)-S(6)	228.74(14)
Au(4)-S(7)	229.53(14)
S(1)-P(1)	200.96(19)
S(2)-P(1)	201.14(19)
S(3)-P(2)	201.19(19)
S(4)-P(2)	201.86(19)
S(5)-P(3)	201.74(18)
S(6)-P(3)	201.7(2)
S(7)-P(4)	201.49(19)
S(8)-P(4)	202.4(2)
S(1)-Au(1)-S(4)	172.82(5)
S(1)-Au(1)-Au(2)	96.25(4)
S(4)-Au(1)-Au(2)	90.85(4)
S(2)-Au(2)-S(3)	171.89(6)
S(2)-Au(2)-Au(1)	91.20(4)
S(3)-Au(2)-Au(1)	96.77(4)
S(5)-Au(3)-S(8)	172.84(6)
S(5)-Au(3)-Au(4)	93.61(4)
S(8)-Au(3)-Au(4)	93.54(4)
S(6)-Au(4)-S(7)	173.97(6)
S(6)-Au(4)-Au(3)	92.85(4)
S(7)-Au(4)-Au(3)	93.14(4)

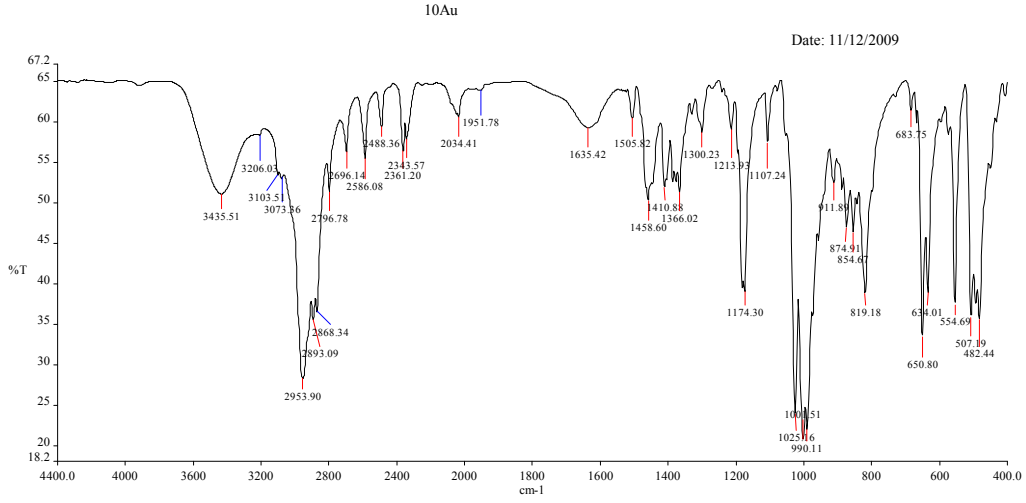
4.5.10. Dinükleer Au(I)-(1R)-(-) – O - Fensil ferrosenilditiyofosfonatın Sentezi

Bu bileşiğin açık formülü aşağıdaki şekildedir ve yapısı element analizi, IR ve NMR(¹H, ³¹P) spektroskopisi ve kütle spektroskopisi ile karakterize edilmiştir.

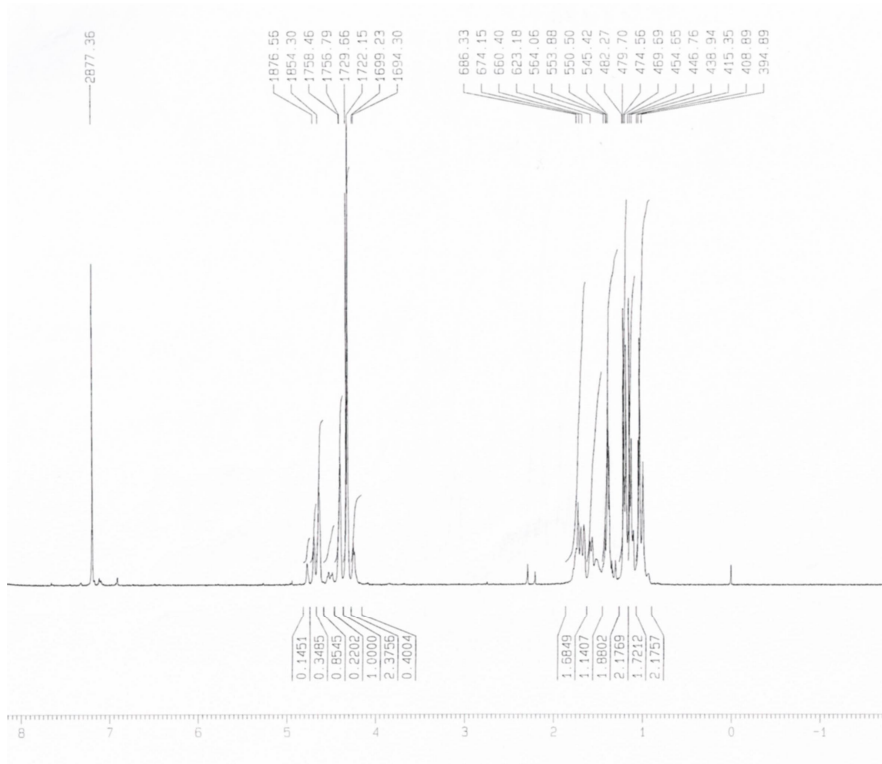


C₄₀H₄₈O₂P₂S₄Au₂Fe₂: Hesaplanan: C, 38.11; H, 4.16; S, 10.17. bulunan: C, 38. 12; H, 4.15; S, 10.12. **IR (cm⁻¹):** 1025 ν[P-O-(C)], 651 (ν_{asym} PS₂) ve 555 (ν_{sym} PS₂) (Şekil133). **¹H-NMR** (d₆-DMSO) (cis ve trans izomer): δ = 4.68(br, s, 4H, 2xC₅H₄), 4.63 (br, s, 4H, 2xC₅H₄), 4.39 (br, d, 4H, 2xC₅H₄), 4.32 (s, 10H, 2xC₅H₅), 4.30 (s, 10H, 2xC₅H₅), 4.24(br, 2H, 2xCH), 4.25(br, d, 4H, 2xC₅H₄), 1.36-1.75(m, 14H, fensil CH₂ ve CH), 1.11 (br, d, 6H, 2xCH₃), 1.03 (br, d, 6H, 2xCH₃), 1.02 (br, d, 6H, 2xCH₃) (Şekil 134). **¹³C-NMR(CDCl₃)** (Cp bölgesi, cis ve trans izomer): δ = 79.50(s, C₅H₄), 79.50(s, C₅H₄), 72.42(s, C₅H₄), 71.55 (m, C₅H₄), 71.14 (s, C₅H₅), 70.81(s, C₅H₅) (Şekil 135). **³¹P-NMR (CDCl₃)** (cis ve trans izomer): 108.02(d), 104.05(s) (Şekil 136). Kütle (FAB): m/z 1260.3 [M]⁺ (Şekil 137).

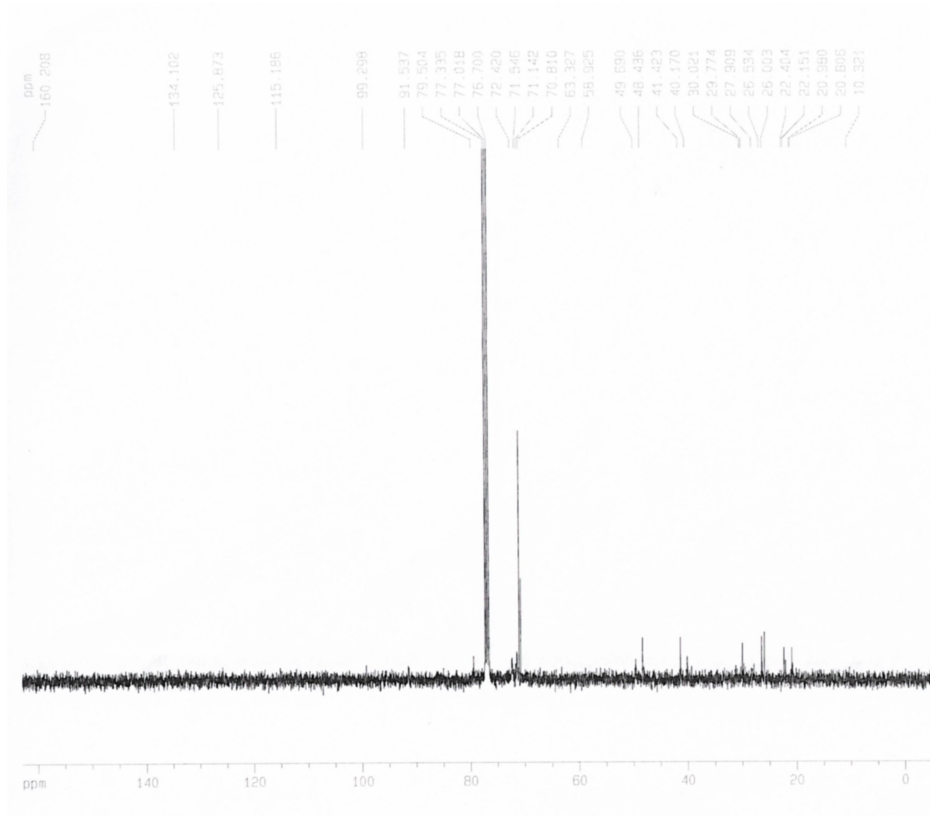
³¹P-NMR spektrumunda gözlenen iki sinyal, çözelti içerisinde kompleksin cis ve tans formunun mevcut olduğunu göstermektedir.



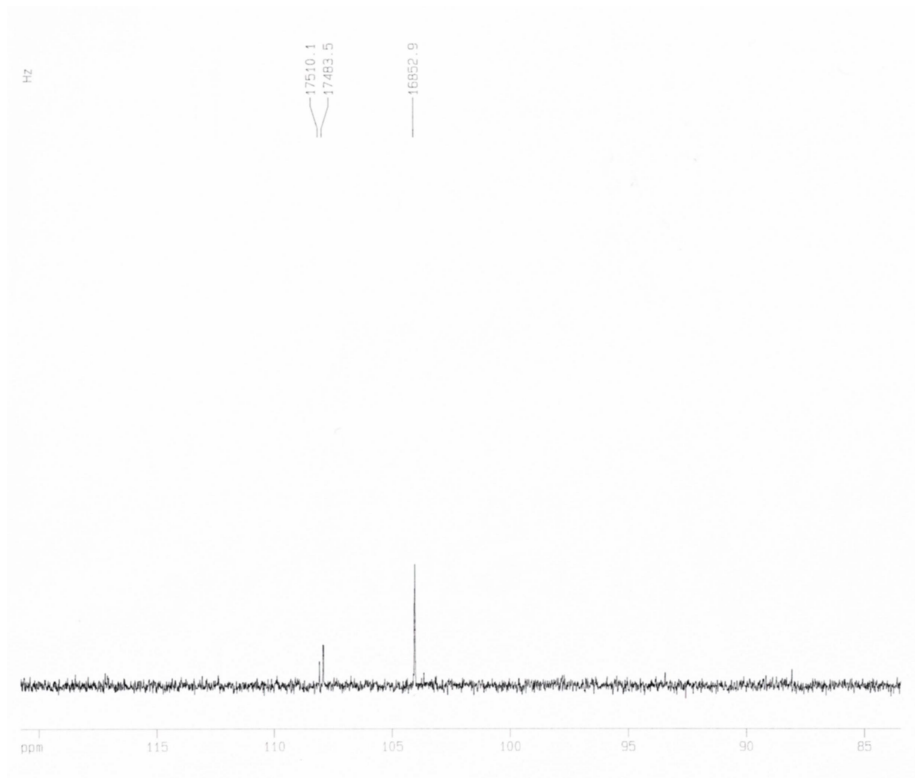
Şekil 133. Kompleks **13a**'nın IR spektrumu



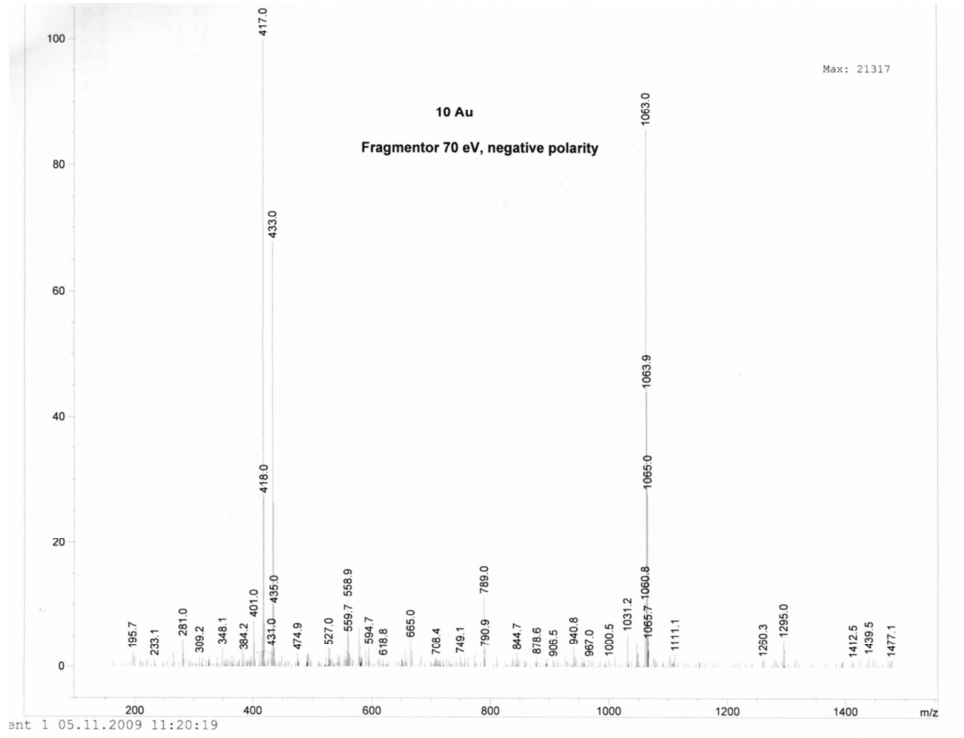
Şekil 134. Kompleks **13a**'nın ¹H NMR spektrumu



Şekil 135. Kompleks **13a**'nın ^{13}C NMR spektrumu



Şekil 136. Kompleks **13a**'nın ^{31}P NMR spektrumu

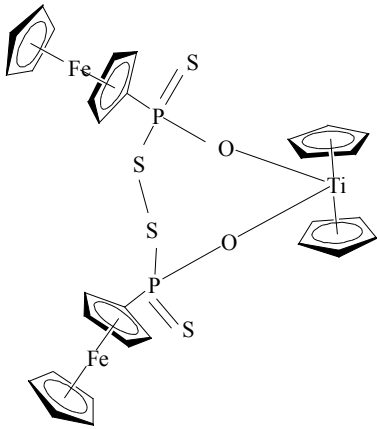


Şekil 137. Kompleks **13a**'nın kütle spektrumu

4.6. Titanosen Kompleklerinin Karakterize Edilmesi

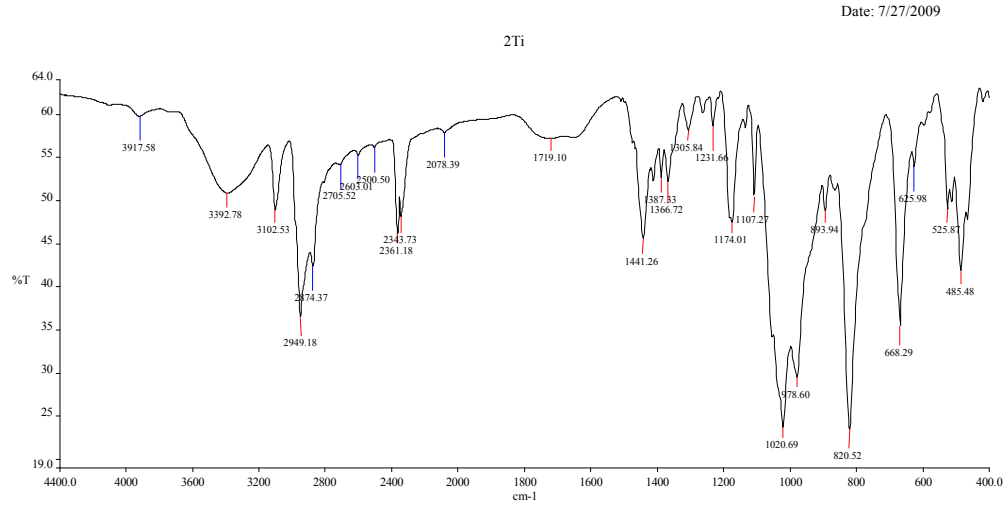
4.6.1. Bis(ferroseniltiyofosfonildisülfan)-titanosenin Karakterize Edilmesi

Bu bileşimin açık formülü aşağıdaki şekildedir ve yapısı element analizi, IR ve NMR(^1H , ^{31}P) spektroskopisi ve X-ışınları difraksiyonu yöntemi ile karakterize edilmiştir.

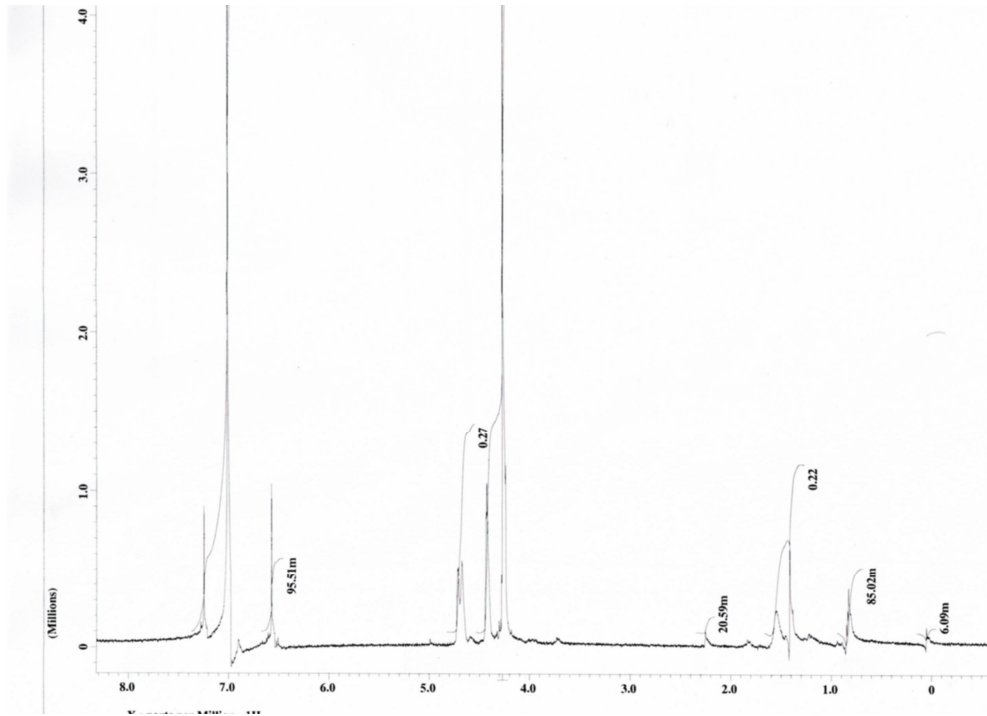


$C_{30}H_{28}O_2P_2S_4Fe_2Ti$: Hesaplanan: C, 46.77; H, 3.66; S, 16.64. bulunan: C, 47.18; H, 3.85; S, 15.27. **IR**(cm^{-1}): 668 ($\nu_{asym} PS_2$) ve 526 ($\nu_{sym} PS_2$) (Şekil 138). **1H NMR** ($CDCl_3$) δ (ppm): 6.99 (s, 10H, Cp_2Ti), 4.70 (br, d, 2H, C_5H_4), 4.29 (br, d, 2H, C_5H_4), 4.27(s, 5H, C_5H_5) (Şekil 139). **^{31}P NMR** (d_6 -aseton) δ (ppm): 80.27 ve 89.22 (Şekil 140).

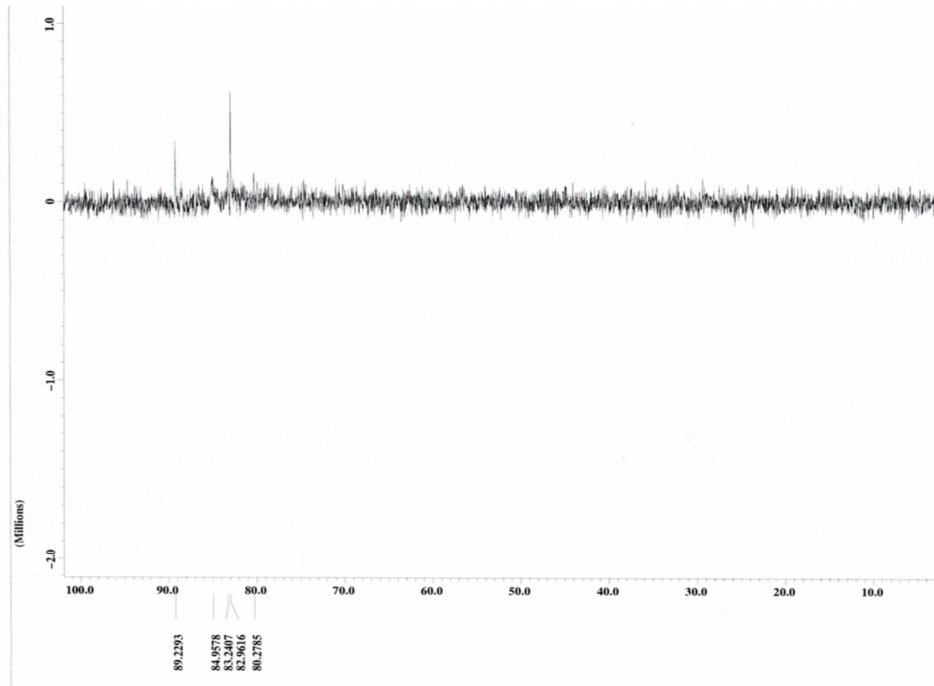
Kompleksin ORTEP diyagramında görüldüğü gibi kristalin yapısında 4 molekül THF vardır (Şekil 141).



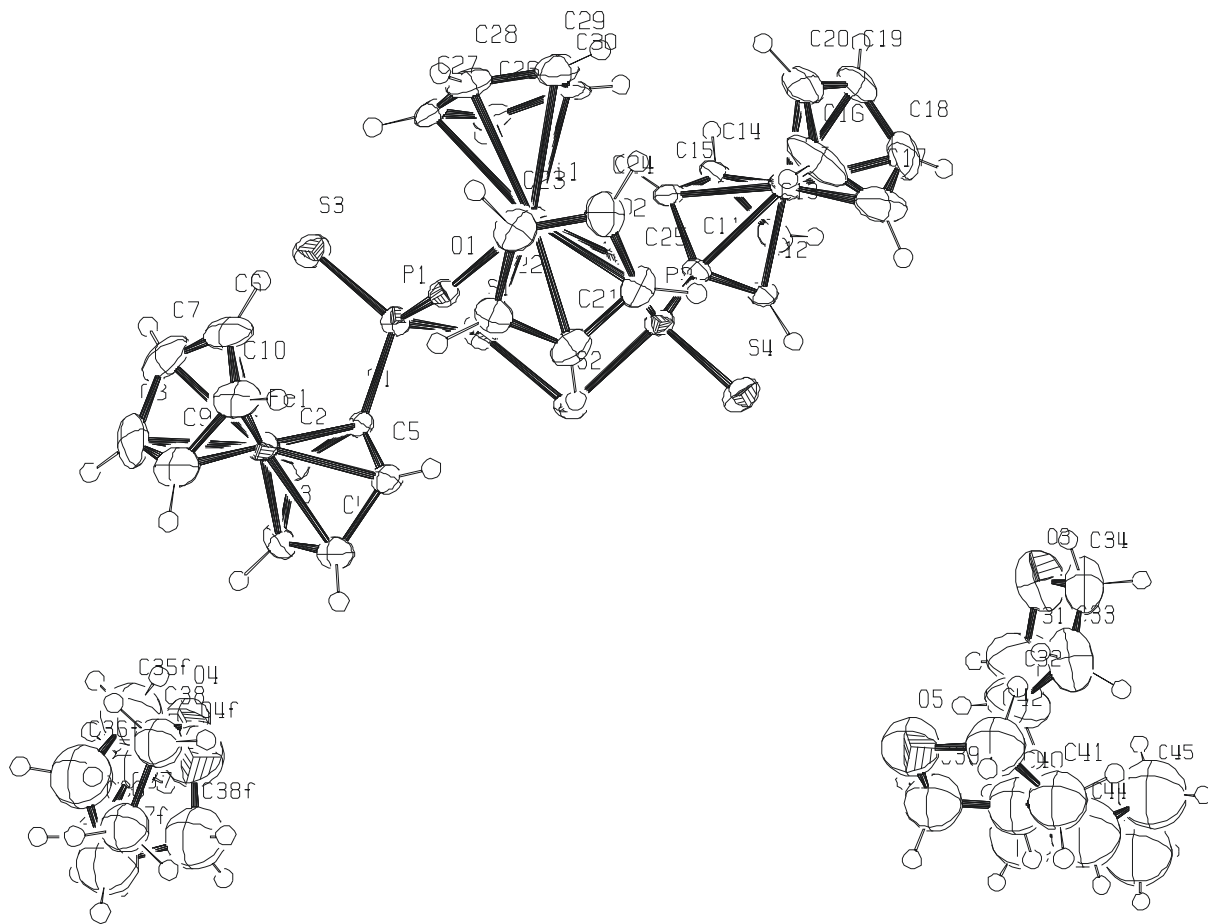
Şekil 138. Kompleks **12d'** nin IR spektrumu



Şekil 139. Kompleks **12d**'nin ^1H NMR spektrumu



Şekil 140. Kompleks **12d**'nin ^{31}P NMR spektrumu



Şekil 141. Kompleks **12d**'nin ORTEP diyagramı

Tablo 3. Kompleks **12d**'nin kristal ve yapı verileri

Empirical formula	C42 H52 Fe2 O5 P2 S4 Ti	
Formula weight	986.62	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	71.073 pm	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P2(1)2(1)2	
Unit cell dimensions	a = 1597.84(3) pm	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 3069.84(8) pm	$\beta = 90^\circ$.
	c = 870.72(2) pm	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	4.27098(17) nm ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.534 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.168 mm ⁻¹	
F(000)	2048	
Crystal size	0.35 x 0.2 x 0.03 mm ³	

Theta range for data collection	2.87 to 26.37°.
Index ranges	-19<=h<=19, -38<=k<=38, -10<=l<=10
Reflections collected	48529
Independent reflections	8732 [R(int) = 0.0562]
Completeness to theta = 26.37°	99.7 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1 and 0.94414
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8732 / 70 / 481
Goodness-of-fit on F ²	1.035
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0483, wR2 = 0.1048
R indices (all data)	R1 = 0.0631, wR2 = 0.1086
Largest diff. peak and hole	0.654 and -0.671 e.Å ⁻³

Tablo 4. Kompleks **12d**'ye ait bağ uzunlukları ve açıları.

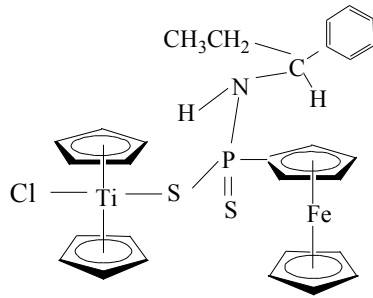
Ti(1)-O(2)	194.4(3)
Ti(1)-O(1)	195.8(3)
Ti(1)-C(30)	240.1(5)
Ti(1)-C(22)	240.2(5)
S(1)-S(2)	206.08(19)
S(1)-P(1)	211.63(17)
S(2)-P(2)	211.66(18)
S(3)-P(1)	194.19(18)
S(4)-P(2)	193.16(18)
P(1)-O(1)	153.3(3)
P(1)-C(1)	178.4(5)
P(2)-O(2)	154.9(3)
P(2)-C(11)	177.2(5)
S(2)-S(1)-P(1)	102.80(7)
S(1)-S(2)-P(2)	103.88(7)
O(1)-P(1)-C(1)	105.0(2)
O(1)-P(1)-S(3)	120.31(14)
C(1)-P(1)-S(3)	113.88(17)
O(1)-P(1)-S(1)	108.02(13)

C(1)-P(1)-S(1)	106.09(16)
S(3)-P(1)-S(1)	102.58(8)
O(2)-P(2)-C(11)	104.9(2)
O(2)-P(2)-S(4)	120.75(14)
C(11)-P(2)-S(4)	113.72(17)
O(2)-P(2)-S(2)	106.70(14)
C(11)-P(2)-S(2)	107.45(16)
S(4)-P(2)-S(2)	102.52(8)
P(1)-O(1)-Ti(1)	149.4(2)
P(2)-O(2)-Ti(1)	151.0(2)

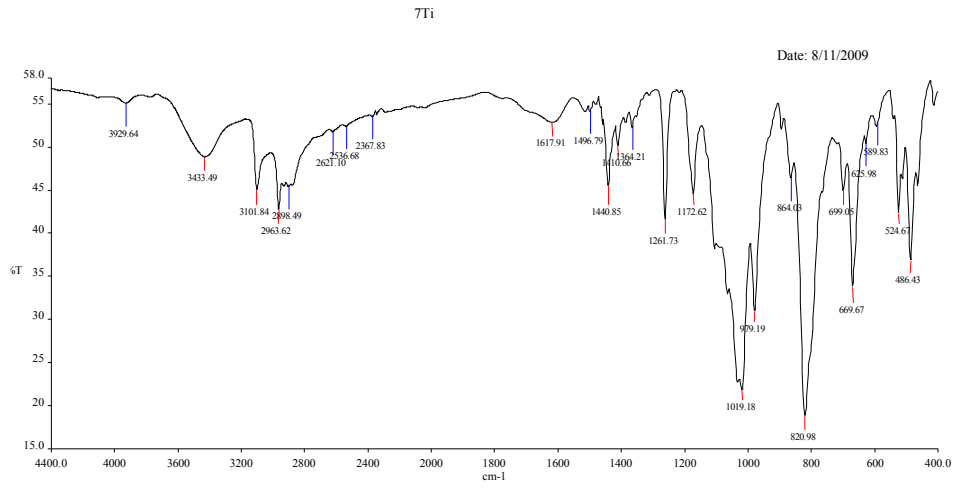
4.6.2. R-(+)-1-Fenilpropil – amidoferrosenilditiyofosfonato-titanosen klorürün

Karakterize Edilmesi

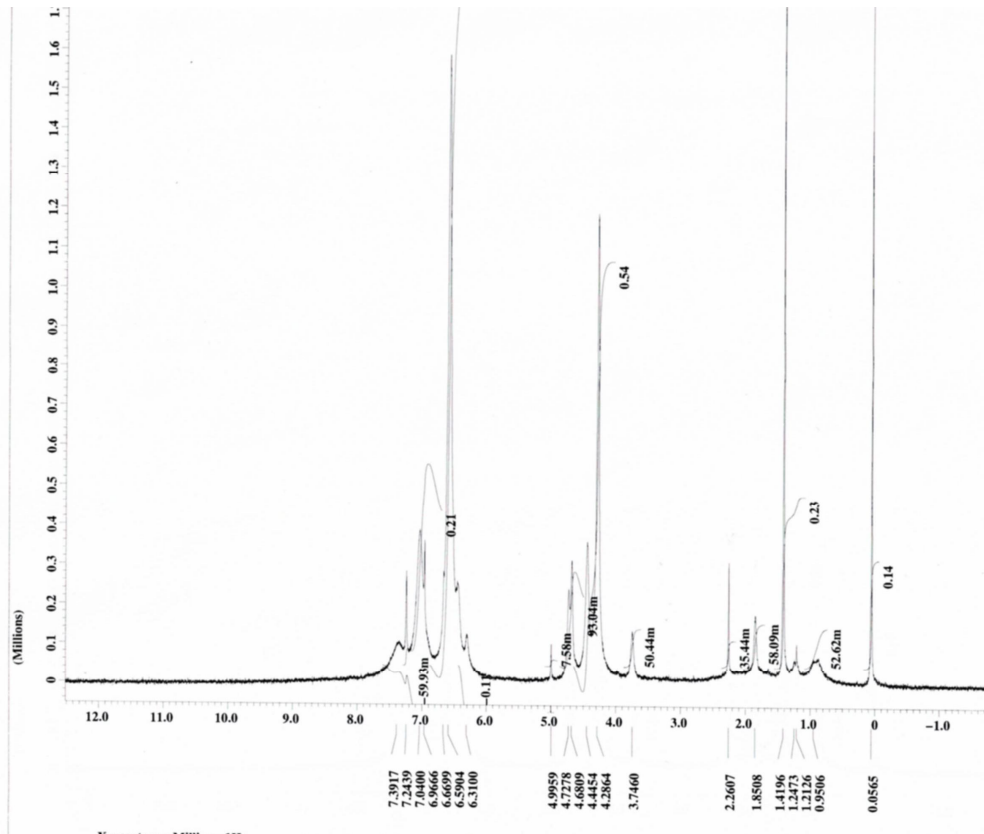
Bu bileşiğin açık formülü aşağıdaki şekildedir ve yapısı IR ve NMR(^1H , ^{31}P) spektroskopisi ile karakterize edilmiştir.



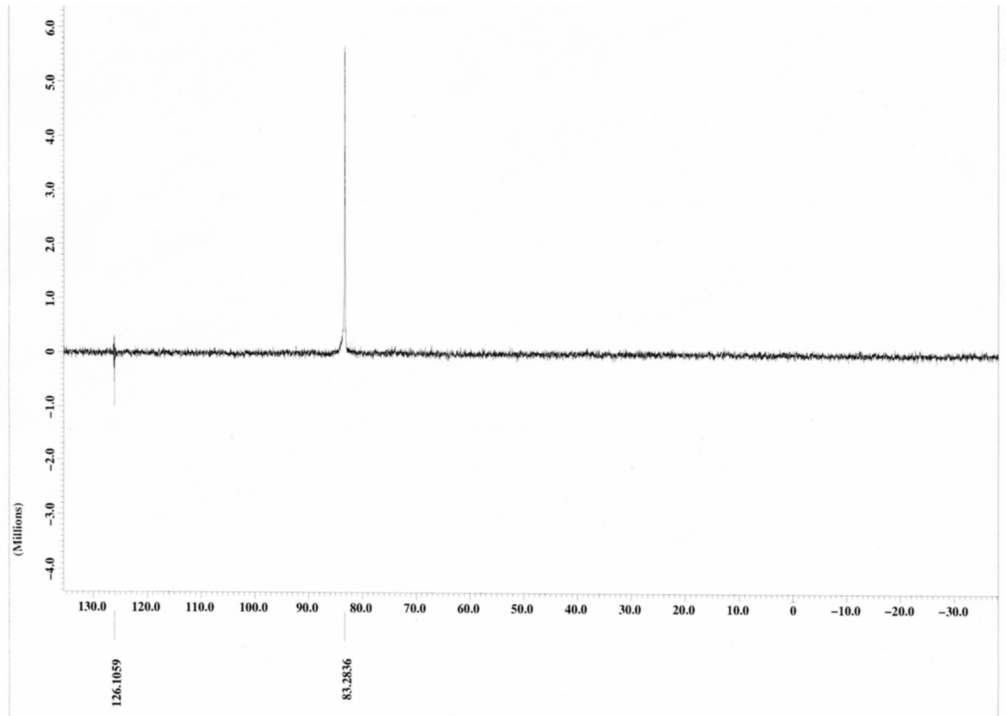
$\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{NPS}_2\text{FeTi}$: **IR**(cm^{-1}): 670($\nu_{\text{asym}} \text{PS}_2$) ve 525 ($\nu_{\text{sym}} \text{PS}_2$) (Şekil 142). $^1\text{H NMR}$ (THF- d_8) δ (ppm): 6.55 (br, 10H, Cp_2Ti), 4.51 (br, s, 2H, C_5H_4), 4.39 (br, s, 2H, C_5H_4), 4.27(s, 5H, C_5H_5), 2.76(br, s, 2H, CH_2), 1.35(br, s, 3H, CH_3) (Şekil 143). $^{31}\text{P NMR}$ (THF- d_8) δ (ppm): 83.28 (Şekil 144).



Şekil 142. Kompleks **3d**' nin IR spektrumu



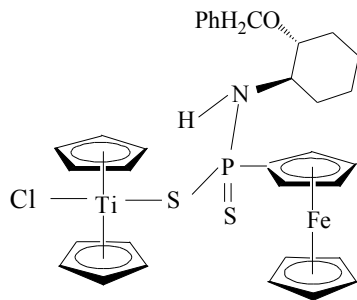
Şekil 143. Kompleks **3d**' nin ¹H NMR spektrumu



Şekil 144. Kompleks **3d**' nin ^{31}P NMR spektrumu

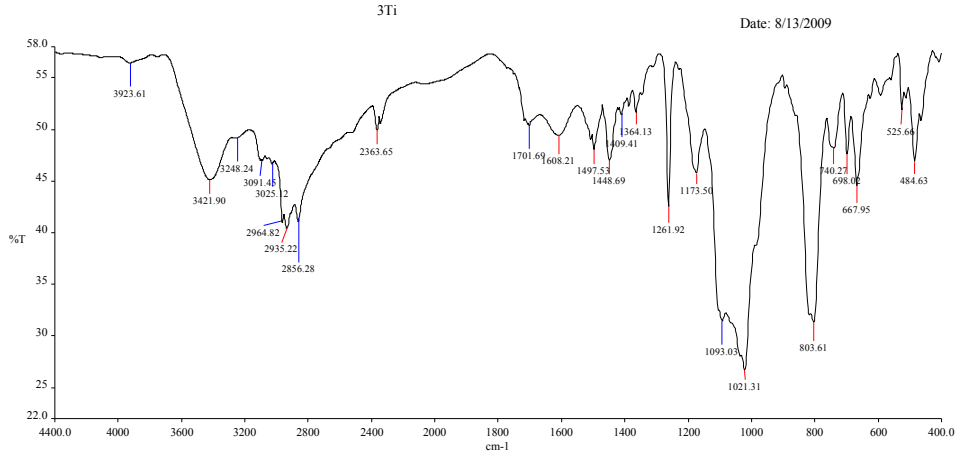
4.6.3. (1S,2S)-(+)-Benziloksi sikloheksil- amidoferrosenil ditiyofosfanato-titanosen klorürün Karakterize Edilmesi

Bu bileşiğin açık formülü aşağıdaki şekildedir ve yapısı IR ve NMR(^1H , ^{31}P) spektroskopisi ile karakterize edilmiştir.

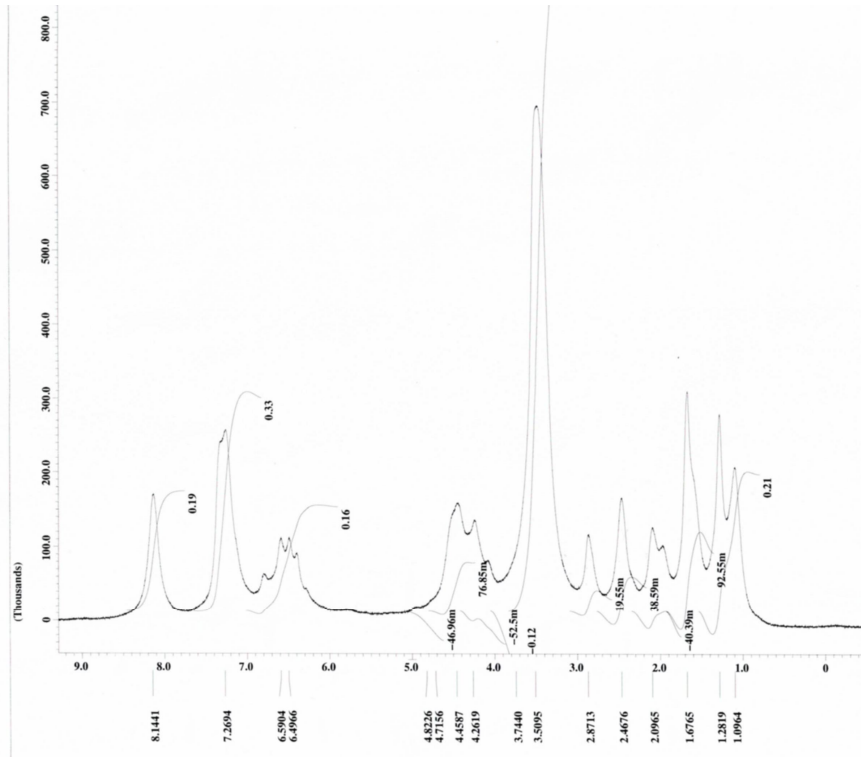


$\text{C}_{33}\text{H}_{37}\text{NClOPS}_2\text{FeTi}$: **IR**(cm^{-1}): 668($\nu_{\text{asym}} \text{PS}_2$) ve 526 ($\nu_{\text{sym}} \text{PS}_2$) (Şekil 145). ^1H NMR (DMSO- d_6) δ (ppm): 8.14(br, 2H, arom.), 7.27 (br, 3H, arom.), 6.54 (s, 10H, Cp_2Ti), 4.46 (br, 2H + 2H, $\text{OCH}_2 + \text{C}_5\text{H}_4$), 4.26 (br, s, 2H, C_5H_4), 3.50(br, s, 5H, C_5H_5), 2.87(br, s, 1H, OCH),

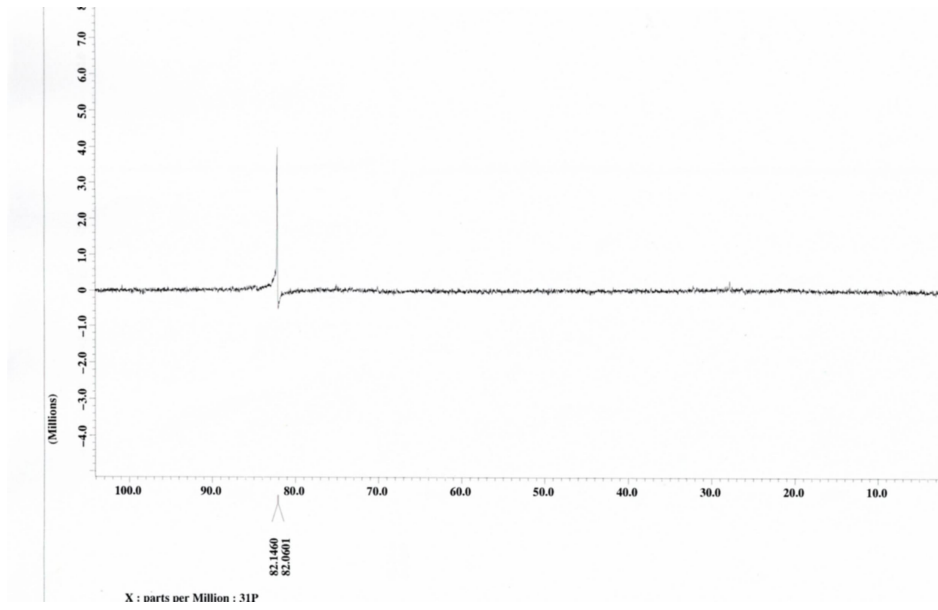
2.46(br, s, 2H, CH₂), 2.09 (br, d, 1H, CH), 1.67(br, s, 2H, CH₂), 1.28(br, s, 2H, CH₂), 1.89(br, s, 2H, CH₂) (Şekil 146). ³¹P NMR (DMSO-d₆) δ(ppm): 82.10 (Şekil 147).



Şekil 145. Kompleks 4b 'nin IR spektrumu



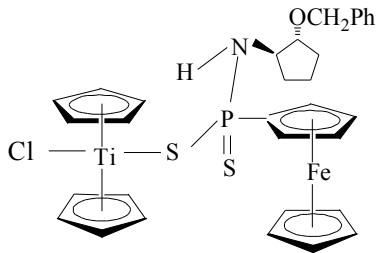
Şekil 146. Kompleks 4b 'nin ¹H NMR spektrumu



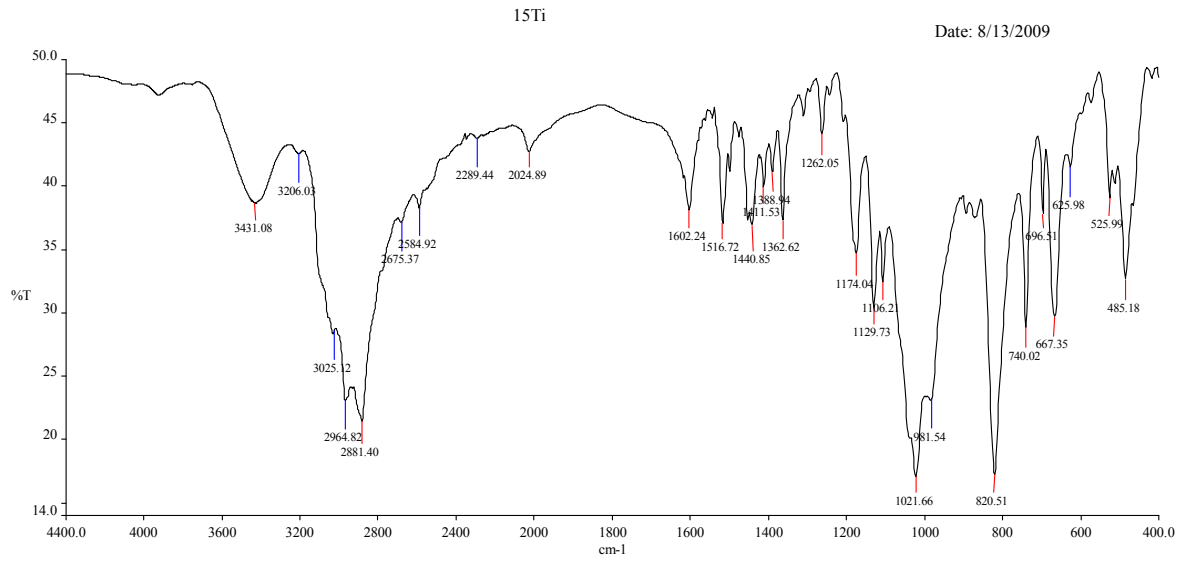
Şekil 147. Kompleks **4b** 'nin ^{31}P NMR spektrumu

4.6.4. (1S,2S)-(+)-Benziloksi siklopentil- amidoferrosenil ditiyofosfanato-titanosen klorürün Karakterize Edilmesi

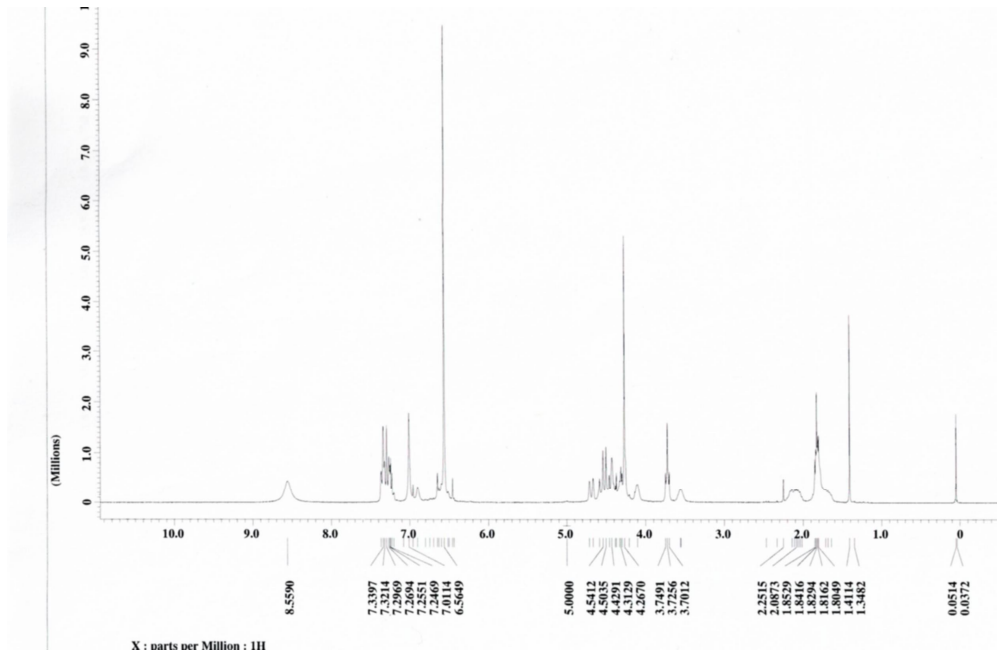
Bu bileşiğin açık formülü aşağıdaki şekildedir ve yapısı element analizi, IR ve NMR(^1H , ^{31}P) spektroskopisi ile karakterize edilmiştir.



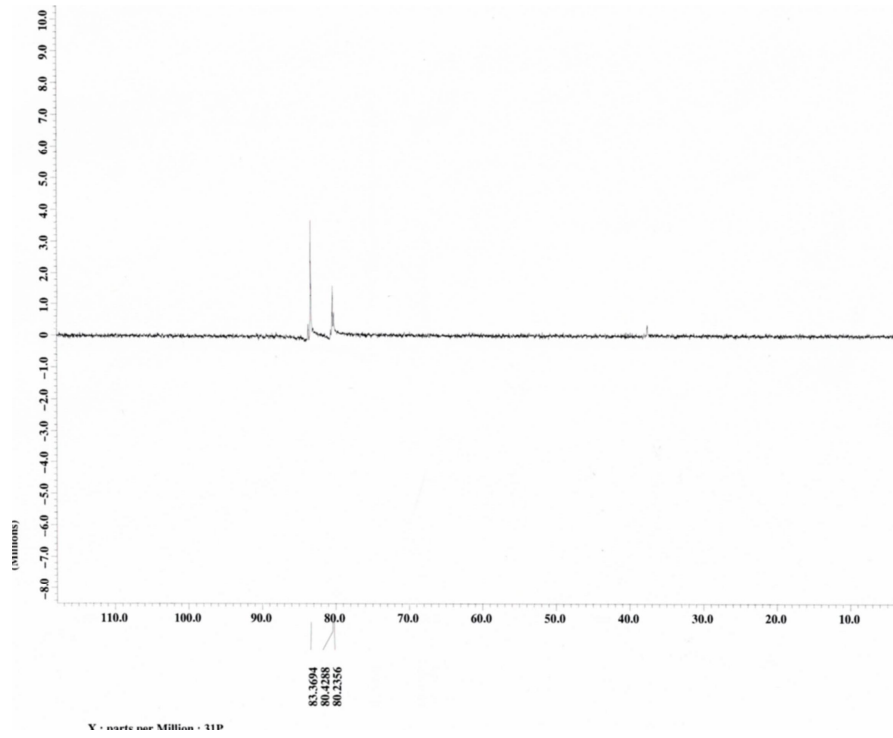
$\text{C}_{32}\text{H}_{35}\text{NCIPS}_2\text{FeTi}$: Hesaplanan: C, 57.75; H, 5.28; N, 2.09. Bulunan: C, 57.96; H, 5.47; N, 1.87. **IR**(cm^{-1}): 667 ($\nu_{\text{asym}} \text{PS}_2$) ve 526($\nu_{\text{sym}} \text{PS}_2$) (Şekil 148). **^1H NMR** (CDCl_3) δ (ppm): 8.55(br, 1H, NH), 7.34 (br, t, 2H, arom.), 7.25 (m, 2H, arom.), 7.01(br, s, 1H, arom.), 6.56 (s, 10H, Cp_2Ti), 4.66 – 4.29 (m, 4H, C_5H_4), 4.27(s, 5H, C_5H_5), 4.10(br, 1H, OCH), 3.73(t, 2H, OCH_2), 3.56(br, 1H, CH), 2.00 – 2.20 (br, 2H, CH_2), 1.85 – 1.80 (br, m, 4H, $2\times\text{CH}_2$) (Şekil 149). **^{31}P NMR** (THF-d_8) δ (ppm): 83.37 ve 80.33 (Şekil 150).



Şekil 148. Kompleks **5a**'nın IR spektrumu



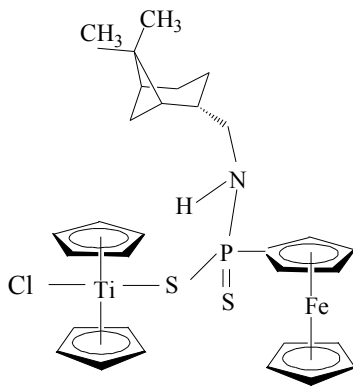
Şekil 149. Kompleks **5a**'nın ^1H NMR spektrumu



Şekil 150. Kompleks **5a**'nın ^{31}P NMR spektrumu

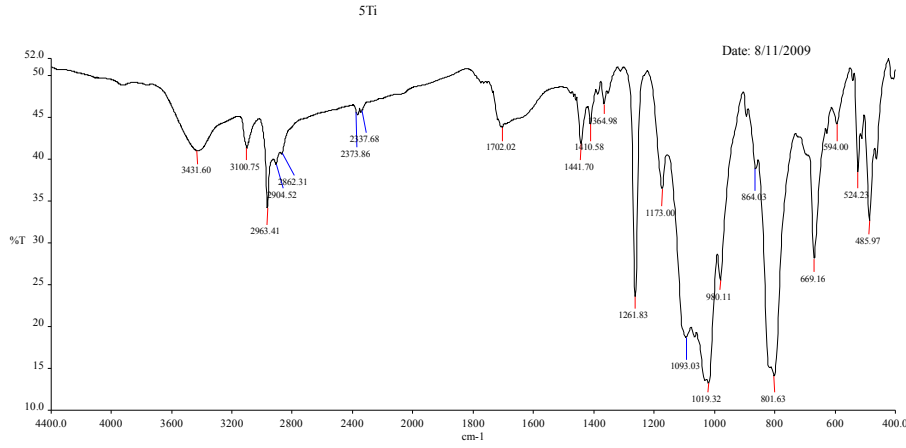
4.6.5. (-)-*cis*-Meritanil - amidoferrosenilditiyofosfonato-titanosen klorürün Karakterize Edilmesi

Bu bileşiğin açık formülü aşağıdaki şekildedir ve yapısı IR ve NMR(^1H , ^{31}P) spektroskopisi ile karakterize edilmiştir.

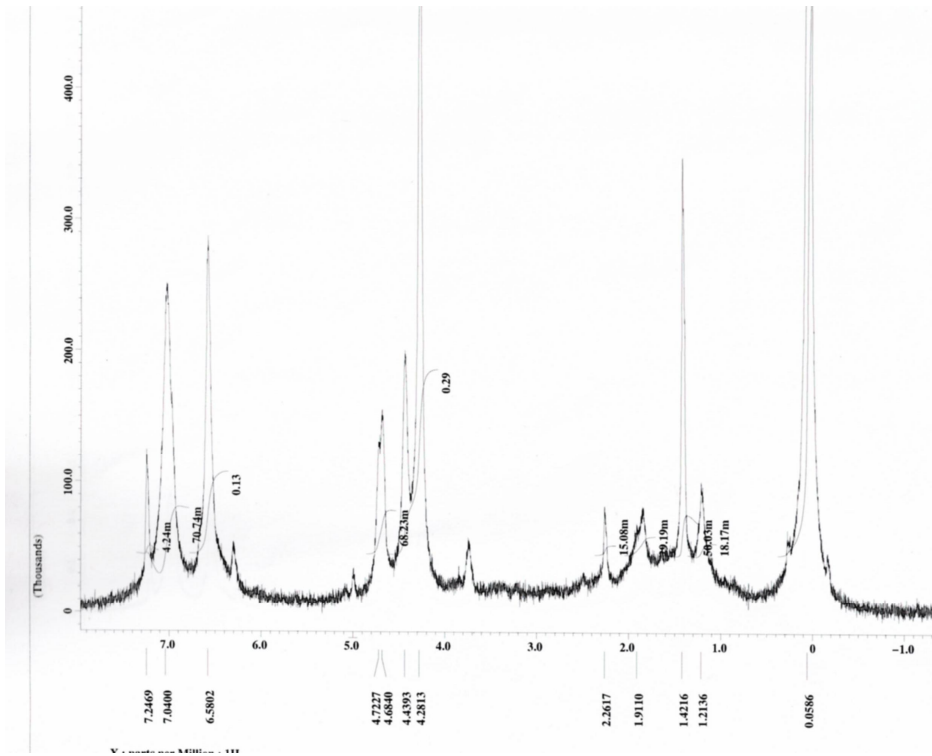


$\text{C}_{30}\text{H}_{37}\text{NCIPS}_2\text{FeTi}$: IR(cm^{-1}): 669 ($\nu_{\text{asym}} \text{PS}_2$) ve 524 ($\nu_{\text{sym}} \text{PS}_2$) (Şekil 151). ^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm): 6.58 (s, 10H, Cp_2Ti), 4.70 (br, m, 2H, C_5H_4), 4.44 (br, m, 2H, C_5H_4), 4.28(s,

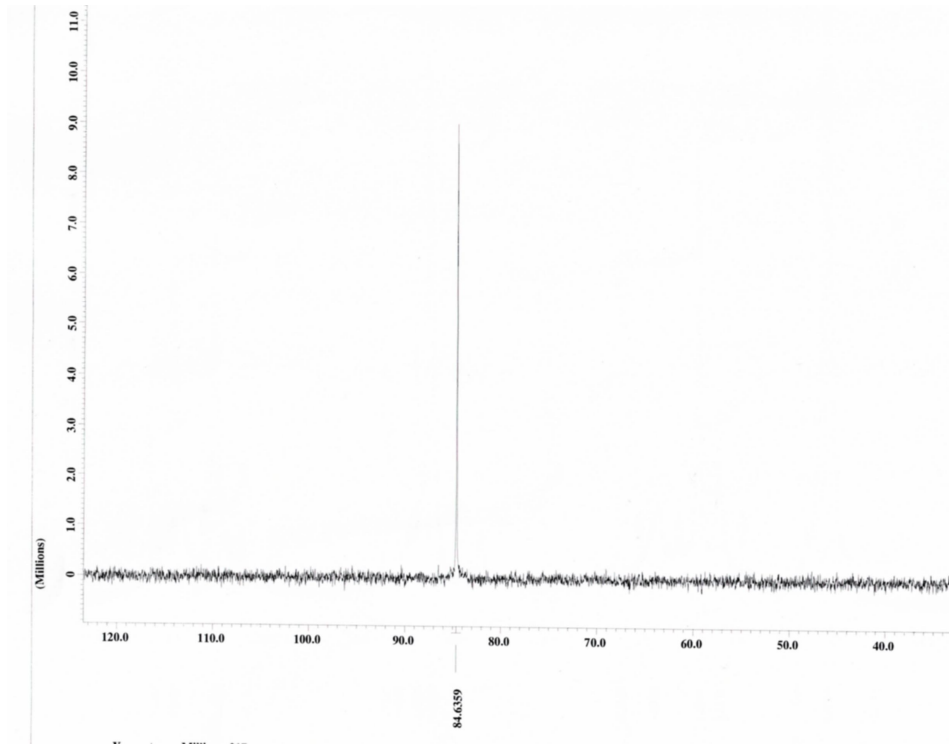
5H, C₅H₅), 3.75(br, 2H, CH₂), 2.26 - 1.21 (br, 15H, meritanil) (Şekil 152). ³¹P NMR (CDCl₃)
 δ(ppm): 84.63(Şekil 153).



Şekil 151. Kompleks **6b**'nin IR spektrumu



Şekil 152. Kompleks **6b**'nin ¹H NMR spektrumu

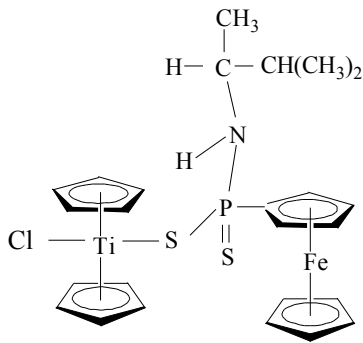


Şekil 153. Kompleks **6b**'nin ^{31}P NMR spektrumu

4.6.6. S-(+)-3-Metil-2-butil – amidoferrosenilditiyofosfonato-titanosen klorürün

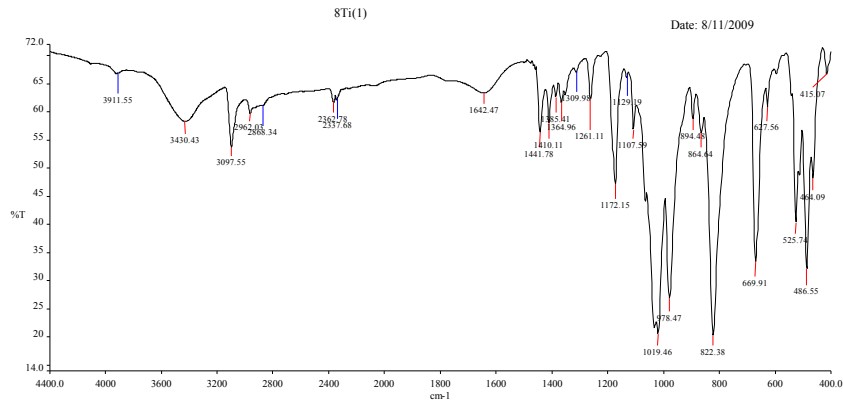
Karakterize Edilmesi

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

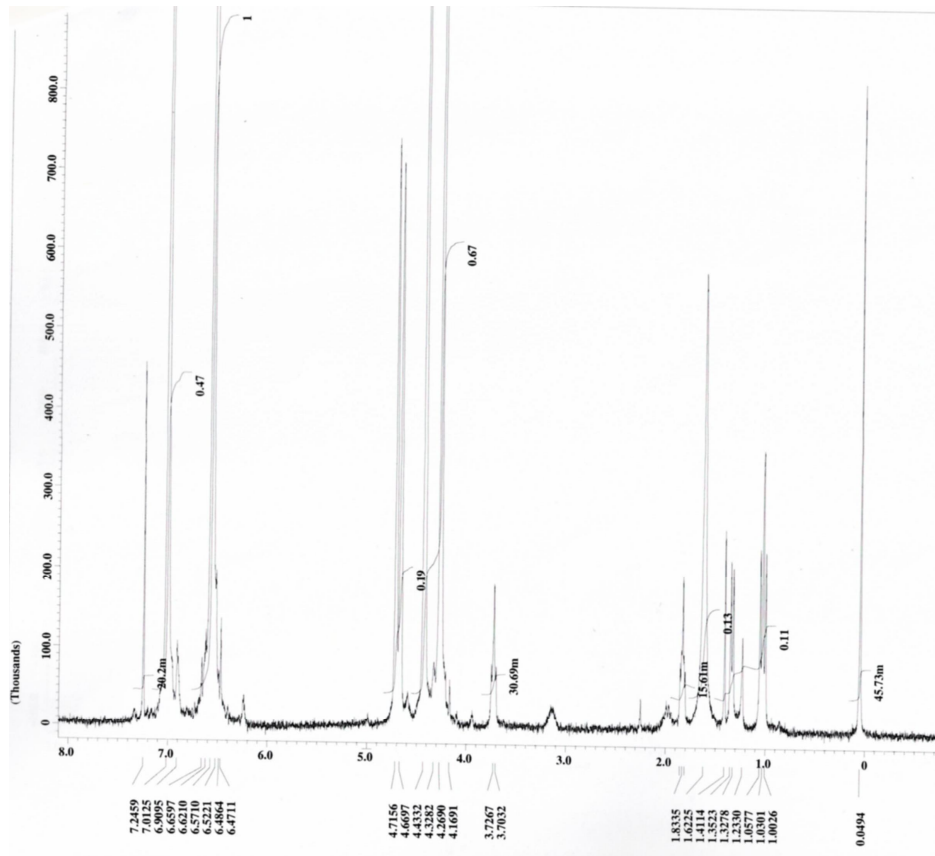


$\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{NCIPS}_2\text{FeTi}$: Hesaplanan: C, 51.79; H, 5.39; N, 2.41, S, 11.06. Bulunan: C, 49.51; H, 4.38; N, 0.26, S, 9.07. **IR**(cm^{-1}): 670($\nu_{\text{asym}} \text{PS}_2$) ve 526 ($\nu_{\text{sym}} \text{PS}_2$) (Şekil 154). ^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm): 6.48 (s, 10H, Cp_2Ti), 4.69 (d, 2H, C_5H_4), 4.43 (br, s, 2H, C_5H_4), 4.27(s, 5H,

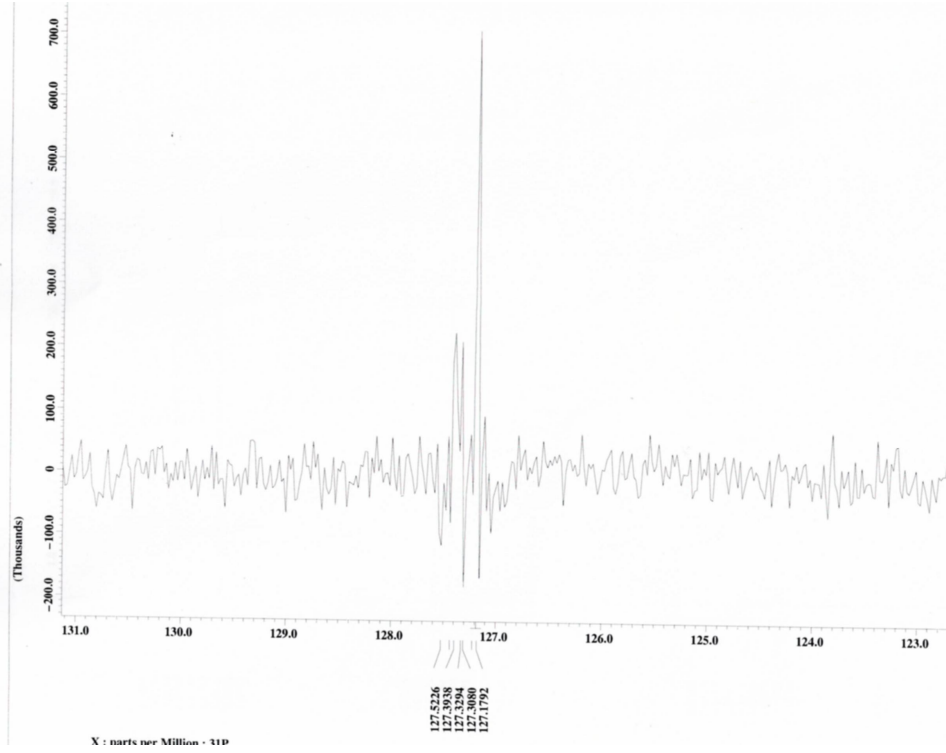
C₅H₅), 1.83(m, 1H, CH), 1.62(br, s, 1H, CH), 1.34(d, 3H, CH₃, J_{H,H} = 6.62 Hz), 1.03 (t, 6H, 2xCH₃) (Şekil 155). ³¹P NMR (CD₂Cl₂) δ(ppm): 86.20 (Şekil 156).



Şekil 154. Kompleks **8b**'nin IR spektrumu



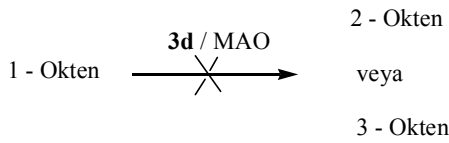
Şekil 155. Kompleks **8b**'nin ¹H NMR spektrumu



Şekil 156. Kompleks **8b**'nin ^{31}P NMR spektrumu

4.7. Katalitik Denemeler

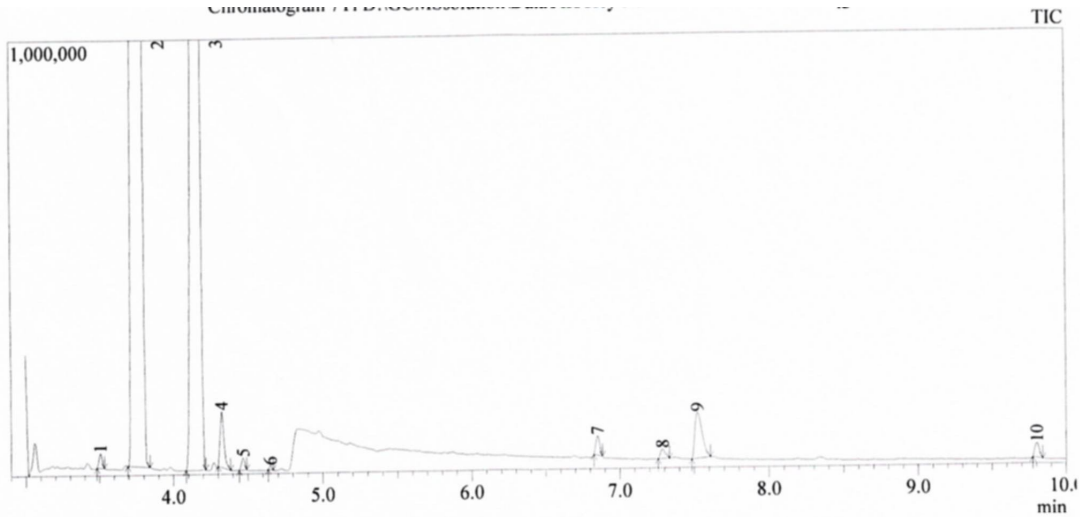
4.7.1. R-(+)-1-Fenilpropil – amidoferrosenilditiyofosfonato-titanosen klorürün Katalitik Denenmesi



17 saatin sonunda 1-oktenin izomerizasyon ürünleri olan 2-okten, 3-okten, 4-okten ürünlerinin oluşma yüzdeleri yüzdesi GS-MS ile takip edildi (Şekil 157). Analiz sonucunda kompleksin katalitik etki göstermediği ve dönüşümün gerçekleşmediği gözlemlendi.

Bu kompleksin katalitik etki göstermemesinin sebepleri şu şekilde açıklanabilir. 1-Oktenin Ti atomuna koordine olup tekrar ayrılması sonucu titanosen kompleksi katalizör olarak davranırdı. Katalitik deneme sonucunda 1-okten, 2-okten veya 3-okten gibi ürünlere dönüşmemiştir. Bu sonuç 1-oktenin Ti atomu ile herhangi bir etkileşime girmediğini göstermektedir. Yani kompleks deney şartlarında katalizör görevi yapmamıştır.

Amidoditiyofosfonat-titanosen kompleksinde, Ti atomu ile ligand arasında kuvvetli bir etkileşim olduğunu göstermektedir. Katalitik etki gösterebilmesi için kompleksin biraz esnek olması gerekir. 1-Oktenin Ti atomuna koordine olup daha sonra ayrılma basamağı deney şartlarında gerçekleşmediği için bu kompleksin katalitik etkiye sahip olmadığı söylenebilir. Ditiyofosfonat grupları genellikle yumuşak baz özelliği gösterirler. Ayrıca, amidotiyo fosfonat ligandının d6nor N atomunu bulundurmasından dolayı ligandın yumuşaklığını biraz etkileyebilir. Sert asit –sert baz kuralına g6re Ti katyonu da sert asit olarak davranır. Bu etkiden dolayı metal ile ligand arasındaki etkileşim kuvvetli olduğu ve bunun sonucunda 1-oktenin metale koordine olup daha sonra ayrılma basamaklarının gerçekleşmediği d6ş6n6lebilir. Sonuç olarak bu kompleks bu şartlarda katalitik etkiye sahip değildir.



Peak Report TIC

Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area%	Height%	Name
1	3.506	3.483	3.533	0.09	0.19	2-Methoxytetrahydrofuran
2	3.777	3.692	3.842	58.22	53.11	Toluene
3	4.170	4.083	4.217	37.29	43.02	1-Octene
4	4.326	4.300	4.383	0.41	0.71	Octane, 4-methyl-
5	4.468	4.442	4.492	0.08	0.15	2-Octene
6	4.648	4.633	4.667	0.02	0.05	Cyclobutanone, 2,3,3-trimethyl-
7	6.851	6.825	6.883	0.14	0.25	4,4-Dimethyl octane
8	7.286	7.258	7.333	0.09	0.12	Butanoic acid, 4-hydroxy-
9	7.523	7.483	7.608	0.64	0.58	
10	9.804	9.775	9.842	0.12	0.18	1-Undecene, 9-methyl-
11	21.464	21.408	21.567	0.22	0.14	Ferrocene
12	29.124	29.075	29.175	0.05	0.06	5-Methyl-1-phenyloctane
13	30.699	30.650	30.758	0.17	0.21	Nonane, 5-methyl-5-propyl-
14	35.045	34.992	35.108	0.69	0.66	
15	37.706	37.658	37.767	0.24	0.23	
16	42.882	42.658	43.108	1.52	0.35	
			100.00	100.00		

Method

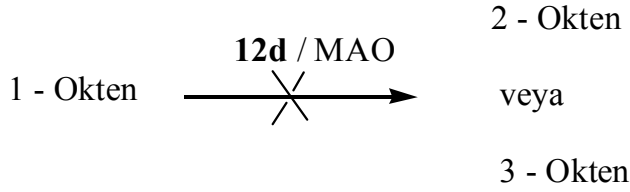
----- Analytical Line 1 -----

[GC-2010]
 Column Oven Temp. :40.0 °C
 Injection Temp. :220.00 °C
 Injection Mode :Split
 Flow Control Mode :Linear Velocity
 Pressure :66.0 kPa
 Total Flow :127.2 mL/min
 Column Flow :1.23 mL/min
 Linear Velocity :40.0 cm/sec
 Purge Flow :3.0 mL/min
 Split Ratio :100.0
 High Pressure Injection :OFF
 Carrier Gas Saver :ON
 Carrier Gas Saver Split Ratio :5.0
 Carrier Gas Saver Time :1.00 min
 Splitter Hold :OFF
 Oven Temp. Program
 Rate Temperature(°C) Hold Time(min)
 - 40.0 0.00
 4.00 200.0 5.00

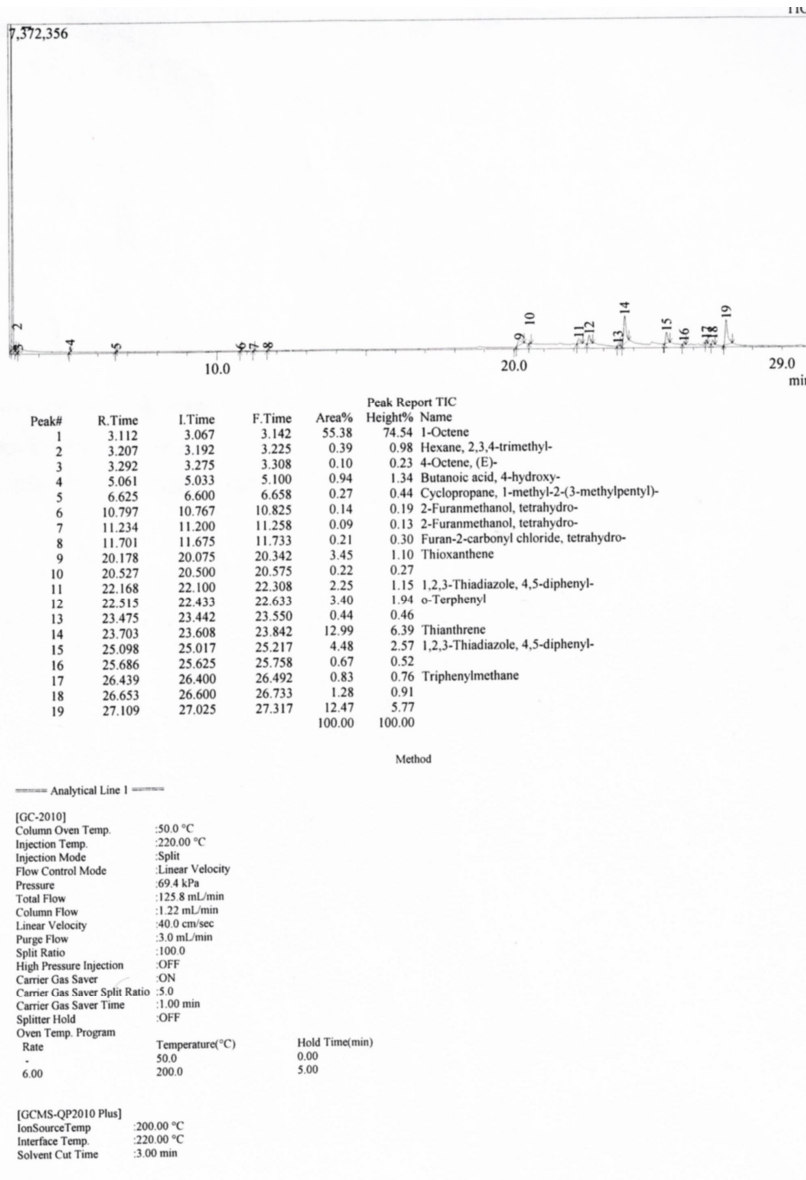
[GCMS-QP2010 Plus]
 IonSourceTemp :200.00 °C
 Interface Temp. :220.00 °C
 Solvent Cut Time :3.00 min

Şekil 157. Kompleks 3d'in 17 saat sonudaki GS MS kromotogramı

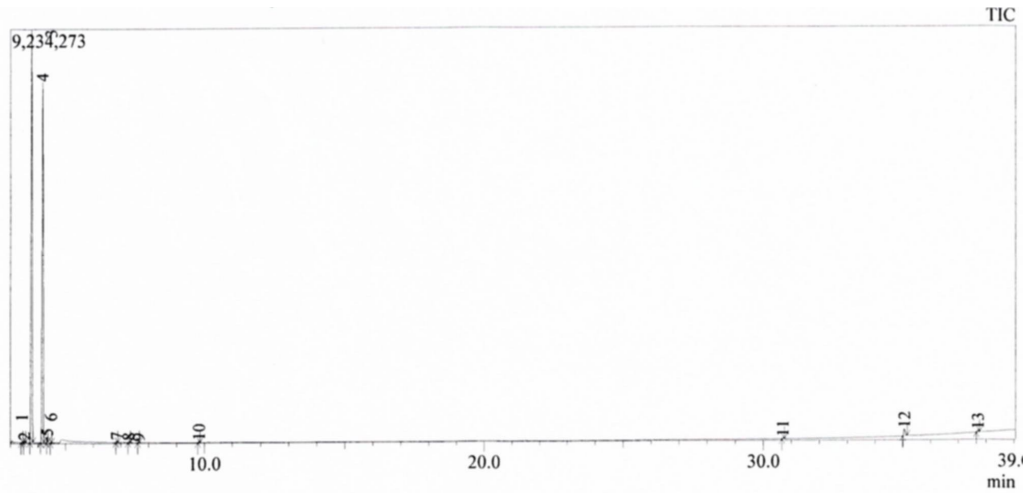
4.7.2. Bis[ferroseniltiyofosfonildisülfa]n]-titanosenin Katalitik Olarak Denenmesi



3 ve 20 saatin sonunda 1-oktenin izomerizasyon ürünleri olan 2-okten, 3-okten, 4-okten ürünlerinin oluşma yüzdeleri yüzdesi GS-MS ile takip edildi(Şekil 158 ve 159). Analiz sonucunda kompleksin katalitik etki göstermediği ve dönüşümün gerçekleşmediği gözlemlendi.



Şekil 158. Kompleks 12d'in 3 saat sonudaki GS MS kromotogramı



Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area%	Height%	Name
1	3.421	3.383	3.450	0.04	0.07	Cyclopentane, 1,2,3-trimethyl-, (1.alpha.,2.alpha.)
2	3.508	3.467	3.550	0.12	0.22	2-Methoxytetrahydrofuran
3	3.772	3.700	3.817	55.97	51.76	Toluene
4	4.169	4.092	4.208	41.43	45.23	1-Octene
5	4.327	4.300	4.358	0.39	0.67	Hexane, 2,4-dimethyl-
6	4.469	4.442	4.492	0.08	0.15	2-Octene
7	6.854	6.817	6.892	0.17	0.23	Undecane, 3,7-dimethyl-
8	7.289	7.258	7.350	0.13	0.15	Butanoic acid, 4-hydroxy-
9	7.639	7.600	7.667	0.05	0.07	
10	9.806	9.767	9.842	0.14	0.18	Cyclopropane, 1-heptyl-2-methyl-
11	30.699	30.658	30.750	0.14	0.17	Nonane, 5-methyl-5-propyl-
12	35.044	34.983	35.158	1.07	0.88	
13	37.706	37.650	37.767	0.26	0.22	
				100.00	100.00	

Method

----- Analytical Line 1 -----

[GC-2010]
 Column Oven Temp. :40.0 °C
 Injection Temp. :220.00 °C
 Injection Mode :Split
 Flow Control Mode :Linear Velocity
 Pressure :66.0 kPa
 Total Flow :127.2 mL/min
 Column Flow :1.23 mL/min
 Linear Velocity :40.0 cm/sec
 Purge Flow :3.0 mL/min
 Split Ratio :100.0
 High Pressure Injection :OFF
 Carrier Gas Saver :ON
 Carrier Gas Saver Split Ratio :5.0
 Carrier Gas Saver Time :1.00 min
 Splitter Hold :OFF
 Oven Temp. Program

Rate	Temperature(°C)	Hold Time(min)
-	40.0	0.00
4.00	200.0	5.00

[GCMS-QP2010 Plus]
 IonSourceTemp :200.00 °C
 Interface Temp. :220.00 °C
 Solvent Cut Time :3.00 min

Şekil 159. Kompleks **12d**'in 20 saat sonudaki GS MS kromotogramı

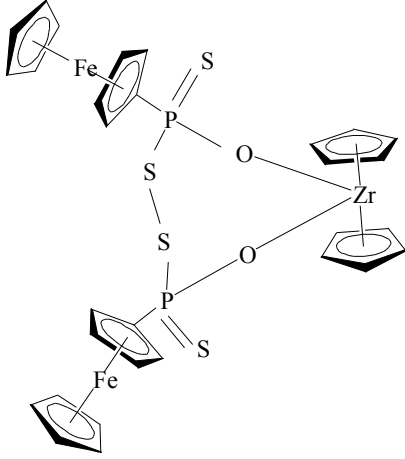
Bu kompleksin katalitik etki göstermemesinin sebepleri daha belirgindir. Bu komplekte bis[ferroseniltiyofosfonildisülfan] titanoseneye oksijen atomları üzerinde koordine olmuştur. Bu ligantta donör atom olarak O atomlarını bulunması Ti ile ligand arasındaki etkileşimi etkilemektedir. Oksijenin sert baz, Ti'nin ise sert asit olarak davranması ligand ile metal arasındaki etkileşimin çok sağlam olduğunu göstermektedir. Ti ile ligand arasındaki etkileşimin kuvvetli olması 1-Oktenin Ti atomuna koordine olup daha sonra ayrılma basamağını engellediğini yani herhangi bir etkileşimin olmadığı sonucuna varılır. Bir kompleksin katalitik etki gösterebilmesi için bir grubun komplekse bağlanıp ayrılmasına imkan sağlanması yani biraz esnek olması gerekir. Ti ile ligand arasındaki kuvvetli etkileşimden dolayı deney şartlarında bis[ferroseniltiyofosfonildisülfan]titanosenin 1-okteni izomerlerine dönüştürmediği için katalitik etkiye sahip olmadığı söylenebilir.

Yukarıda bahsedilen iki komplekse ait katalitik denemelerden netice alınmadığı için diğer 4 titanosen kompleksinin katalitik denemesi yapılmamıştır. Çünkü diğer 4 komplekste benzer gruplar bulunmaktadır.

4.8. Zirkonosen Kompleklerinin Karakterize Edilmesi

4.8.1. Bis[ferroseniltiyofosfonildisülfan]-Zirkonosenin Karakterize Edilmesi

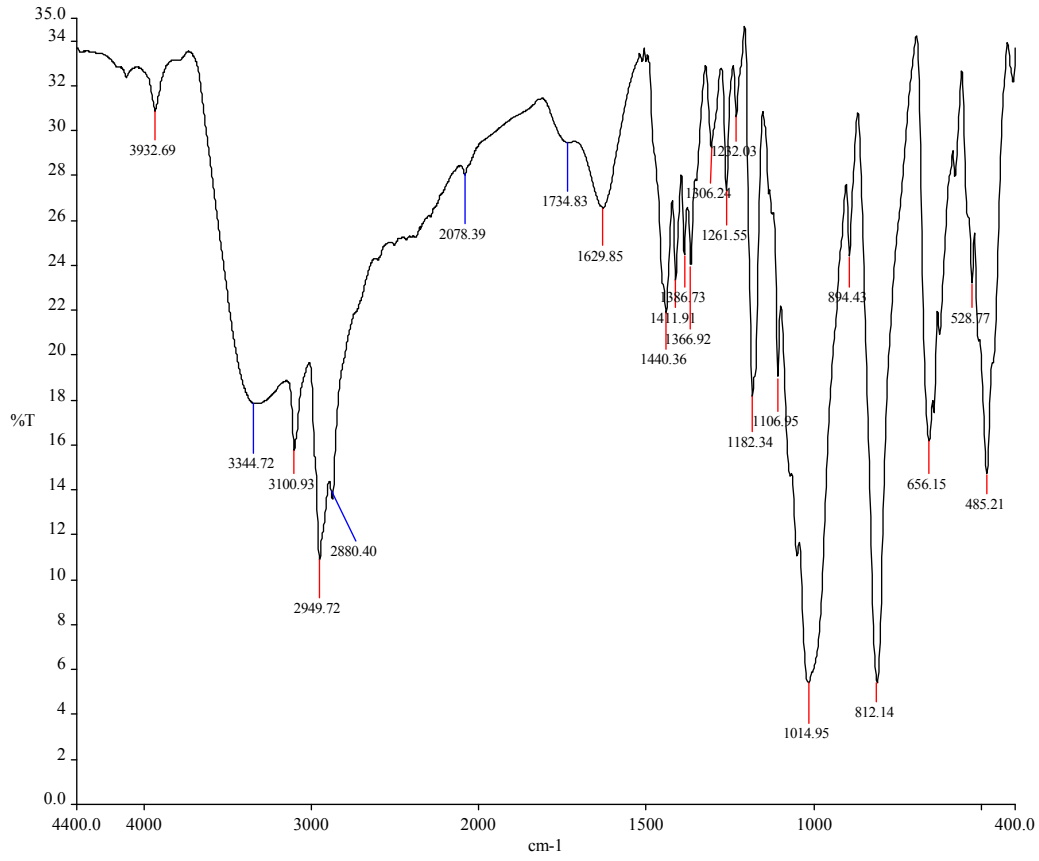
Bu bileşimin muhtemel yapısı aşağıdaki şekildedir ve yapısı IR spektroskopisi ile desteklenmiştir. Muhtemel yapının bu şekilde olduğu, bu ligandın titanosen kompleksinin X-ışınları difraksiyonunda elde edilen yapının olduğu düşünülmektedir.



$C_{30}H_{28}O_2P_2S_4Fe_2Zr$: **IR**(cm^{-1}): 656 ($\nu_{asym} PS_2$) ve 528 ($\nu_{sym} PS_2$) (Şekil 160).

Bu komplekse ait datalar için gerekli numuneler Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Bölümüne gönderilmiş ve sonuçları beklenmektedir.

Date: 8/6/2010

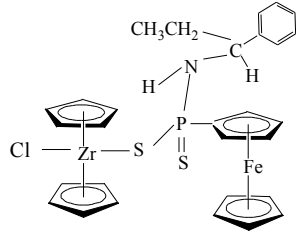


Şekil 160. Kompleks 12e' nin IR spektrumu

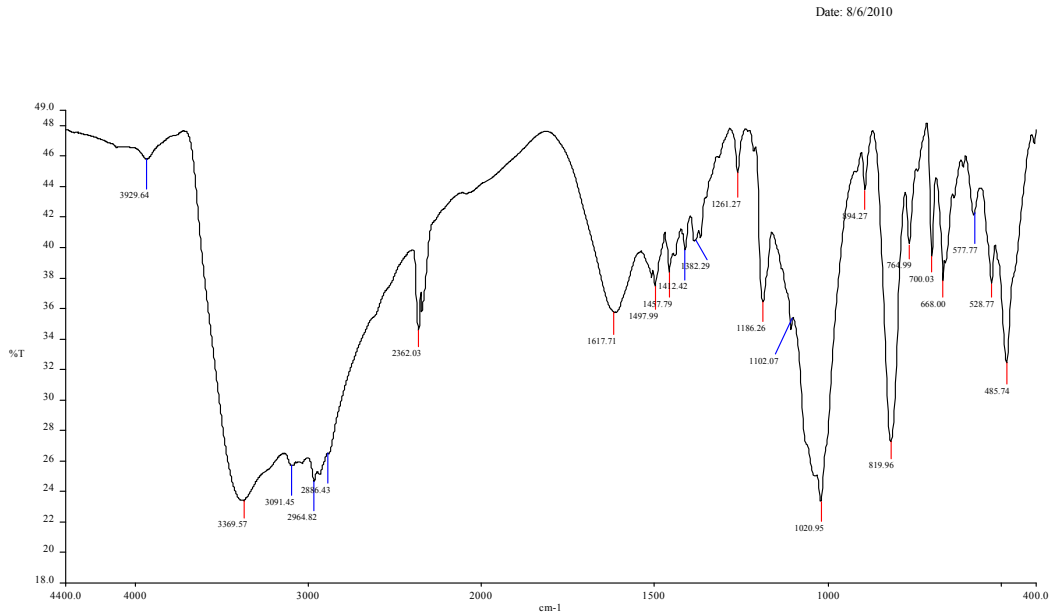
4.8.2. R-(+)-1-Fenilpropil – amidoferrosenilditiyofosfonato-Zirkonosan Klorürün

Karakterize Edilmesi

Bu bileşiğin muhtemel yapısı aşağıdaki şekildedir ve yapısı IR spektroskopisi ile desteklenmiştir.



$C_{29}H_{31}NCIPS_2FeZr$: **IR**(cm^{-1}): 668($\nu_{asym} PS_2$) ve 529 ($\nu_{sym} PS_2$) (Şekil 161). Bu komplekse ait diğer datalar için gerekli numuneler Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Bölümüne gönderilmiş ve sonuçları beklenmektedir.

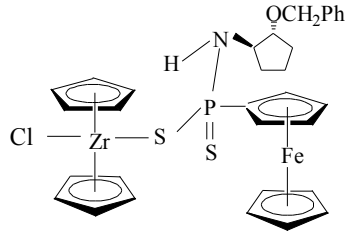


Şekil 161. Kompleks 3e' nin IR spektrumu

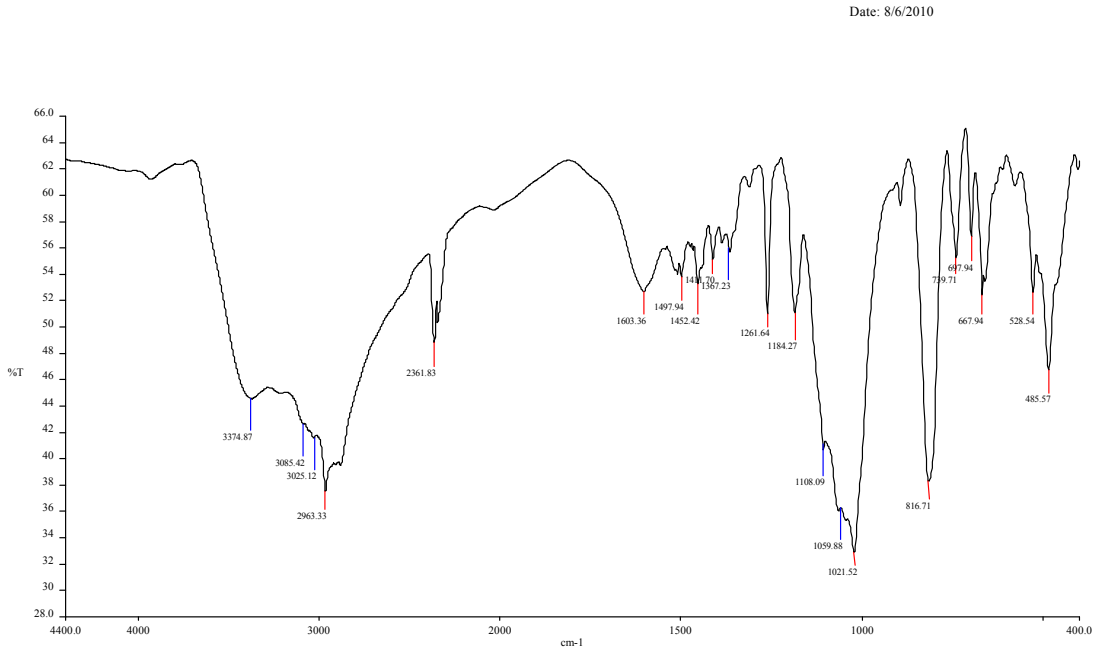
4.8.3. (1S,2S)-(+)-Benziloksi siklopentil- amidoferrosenil ditiyofosfanato-Zirkonosen

Klorürün Karakterize Edilmesi

Bu bileşiğin muhtemel yapısı aşağıdaki şekildedir ve yapısı IR spektroskopisi ile desteklenmiştir.



$C_{32}H_{35}NClOPS_2FeZr$: **IR**(cm^{-1}): 668(ν_{asym} PS₂) ve 529 (ν_{sym} PS₂) (Şekil 162). Bu komplekse ait diğer datalar için gerekli numuneler Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Bölümüne gönderilmiş ve sonuçları beklenmektedir.

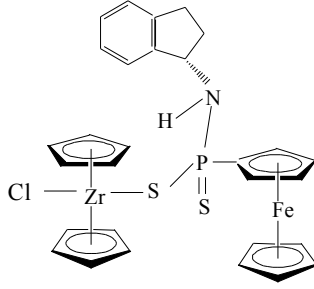


Şekil 162. Kompleks **5c**'nin IR spektrumu

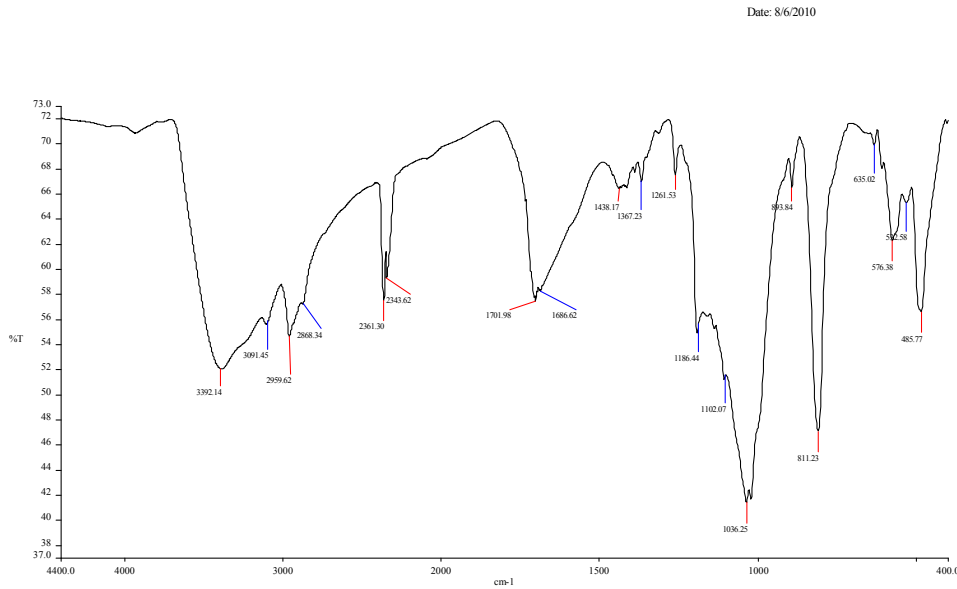
4.8.4. (S)-(+)-1-İndanil-amidoferrosenil ditiyofosfonato-Zirkonosan Klorürün

Karakterize Edilmesi

Bu bileşiğin muhtemel yapısı aşağıdaki şekildedir ve yapısı IR spektroskopisi ile desteklenmiştir.



$C_{29}H_{30}NCIPS_2FeZr$: **IR(cm^{-1})**: 635 ($\nu_{asym} PS_2$) ve 576 ($\nu_{sym} PS_2$) (Şekil 163). Bu komplekse ait diğer datalar için gerekli numuneler Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Bölümüne gönderilmiş ve sonuçları beklenmektedir.

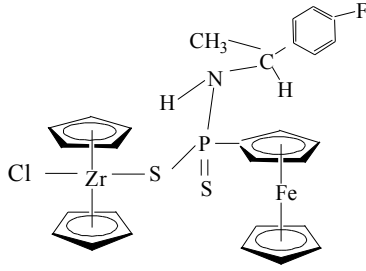


Şekil 163. Kompleks 6c'nin IR spektrumu

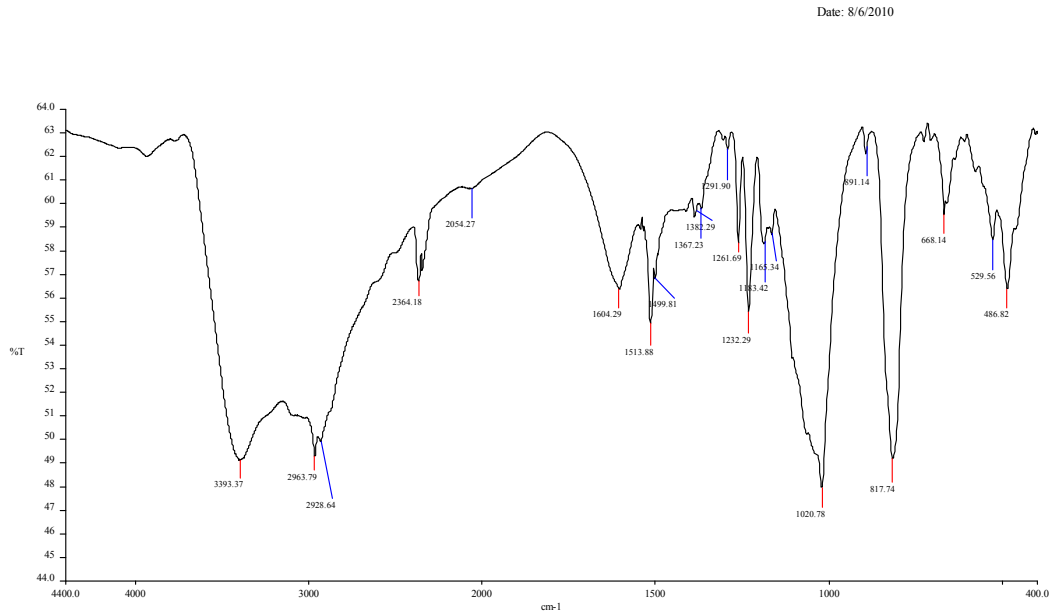
4.8.5. (S)-(-)-1-(4-Florfenil) – amidoferrosenilditiyofosfonato-Zirkonosan Klorürün

Karakterize Edilmesi (9a)

Bu bileşiğin muhtemel yapısı aşağıdaki şekildedir ve yapısı IR spektroskopisi ile desteklenmiştir.



$C_{32}H_{35}NCIPS_2FeZr$: **IR(cm^{-1})**: 668 ($\nu_{asym} PS_2$) ve 530($\nu_{sym} PS_2$) (Şekil 164). Bu komplekse ait diğer datalar için gerekli numuneler Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Bölümüne gönderilmiş ve sonuçları beklenmektedir.



Şekil 164. Kompleks 9a'nın IR spektrumu

Zirkonosan komplekslerinin katalitik etkilerinin araştırılması ilişkin denemeler Titanosen komplekslerinin katalitik etki göstermemesinden dolayı yapılmamıştır. Çünkü Ti ile Zr aynı grupta bulunmaktadır ve yaklaşık sonuçlar vermesi beklenir.

5. SONUÇ

Bu çalışmada, kiral amidoferrosenilditiyofosfonatların ve kiral ferrosenilditiyofosfonatların sentezi gerçekleştirildi. Sentezlenen kiral ligandlarla Cu (I)-, Ag (I)-, Au (I)-amidoferrosenilditiyofosfonat, O-ferrosenilditiyofosfonat kompleksleri ve dinükleer Au(I)- O-ferrosenilditiyofosfonat kompleksleri hazırlandı. Kiral amido-ferrosenilditiyofosfonatlar ve *tert*-butilamoniyum ferrosenilditiyofosfonatların titanosen diklorür ile etkileştirilmesi sonucu yeni titanosen ditiyofosfonat komplekleri hazırlandı.

Kiral amidoferrosenilditiyofosfonatların ve kiral O-ferrosenilditiyofosfonatların Ag(I) kompleksleri havaya hassas kompleksler olduğu gözlemlendi. Bu komplekslerden sadece **3a** kompleksinin yapısı karakterize edildi. Kiral O-ferrosenilditiyofosfonatların titanosen komplekleri hazırlanırken, deney inert şartlarda yapılmasına rağmen, ligandlardaki kükürt atomu ile titanosen diklorürdeki klorür atomlarının bulunması sebebiyle bir indirgenme ve yükseltgenme tepkimesi oluşmuştur. Bu sebeple, beklenenin dışında başka bir kompleks oluşmuştur. Kompleks oluşurken, titanın katyonunun sert asit, yine oksit anyonunun sert baz olmasının bir sonucu olarak kükürt atomları yerine O atomları koordinasyona katılmıştır. Bu kompleksin yapısı X-ray difraksiyonu yöntemine göre karakterize edildi. Hazırlanan titanosen kompleklerinin katalitik etkileri araştırıldı. Titanosen komplekslerinin dötero çözücülerdeki çözünürlüğünün iyi olmaması sebebiyle ¹³C NMR analizleri yapılmadı. Bazı titanosen komplekslerinin element analizlerinde sapma gözlenmiştir. GC-MS analizlerine göre titanosen komplekslerin yaklaşık 20 saat sonunda katalitik etkiye sahip olmadıkları gözlemlendi.

Titanosen komplekslerinin katalitik etkisini incelemek amacıyla MAO(methylalumoxane) temin edilemediği (medikal firmaları fiyat vermemiştir) için bu denemeler Leipzig Üniveristesinde(Almanya) gerçekleştirildi. Titanosen komplekslerinin katalitik denemelerinden olumlu sonuç alınmadı. Ti ile Zr aynı grupta yer alır ve hemen hemen benzer

sonuçların elde edilemsi beklenir. Titanosen komplekslerinin katalitik etki göstermemesi sebebiyle Zirkonosan komplekslerinin katalitik denemeleri yapılmamıştır. Eğer titanosen kompleksleri belli bir oranda katalitik etki gösterseydi zirkonosan kompleksleri de yapılacaktı. Zirkonyumun titanla aynı grupta bulunması sebebiyle birbirleri ile karşılaştırılacaktı. Sonuç olarak, titanosen komplekslerinin yapılan katalitik denemelerinde katalitik etki göstermemeleri ve MAO'nun temin edilememesi sebebiyle Zirkonosan komplekslerin katalitik denemesi yapılmamıştır.

Yapılan çalışmada kiral Au(I)-ferrosenilditiyofosfonatların yüksek verimle izole edildi. Kısaca proje önerisinde bahsedilen çalışmaların hepsi yapıldı.

Genel olarak ilaç endüstrisinde kiral bileşikler ilaç olarak kullanılma potansiyeline sahiptirler. Au(I) - komplekslerinin antiarthritic ilaç olarak kullanıldığı dikkate alındığında bu çalışmada yapılan kiral Au(I) komplekslerinin de ilaç olabilme potansiyeli vardır. Bu aşamadan sonra Au(I) komplekslerin ilaç özelliğinin araştırılması hedeflenmektedir. İlaç özelliğinin araştırılması hususunda deneyim sahibi olan araştırmacılarla çalışılacaktır.

Proje kapsamında yapılan çalışmalar ile ilgili bir adet çalışma yayına gönderildi ve inceleme aşamasındadır. Dinükleer Au(I) kompleksleri ve titanosen kompleksleri ile ilgili iki adet yayın çalışması ise bitme aşamasındadır. Bir adet yurtiçi ve bir adet yurtdışı kongrede bildiri sunulmuştur.

Amidoferosenilditiyofosfonatlarla ilgili fazla çalışılmadığı için bundan sonra yapılacak başka çalışmalara da öncülük edecektir.

KAYNAKLAR

1. ARGONI M. C., Arca M., Devillanova F. A., Ferraro J. R., F. Isaia., Lelj F., Lippolis V., Verani G. 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, (2001).
2. GARCIA-MONTALVO V., Toscano R. A., Badillo-Delgado A., Cea-Olivares R. Synthesis and spectroscopic characterization of new mixed ligand organotellurium(IV) compounds employing dithiocarbamates and imidotetraphenyldithiodiphosphinates. Crystal structure of [C₄H₈Te(S₂CNEt₂){(SPPPh₂)₂N}], [C₄H₈Te(S₂CNC₅H₁₀){(SPPPh₂)₂N}] and [C₄H₈Te(S₂CNC₄H₈S){(SPPPh₂)₂N}], *Polyhedron*, 20, 203,(2001).
3. VAN ZYL, W.E., Staples R.J., Fackler J.P. Jr, Dinuclear gold(I) dithiophosphonate complexes: formation, structure and reactivity, *Inorg. Chem. Commun.* I, 51-54,(1998).
4. CASAS J.S., Castineiras A., Rodriguez-Arguelles M.C., Sanchez A., Sordo J., Vazquez Lopez A., Pinelli S., Lunghi P., Ciancianaini P., Bonati A., Dall'Aglio P., Albertini R., Synthesis, structure, spectroscopic properties and biological activity of mixed diorganotin(IV) complexes containing pyridine-2-carbaldehyde thiosemicarbazonato and diphenyldithiophosphinato ligands, *J. Inorg. Biochem.*, , 76, 277, (1999).
5. ARAGONI M.C., Arca M., Demartin F., Devillanova F.A., Graiff A., Isaia F., Lippolis V., Tripicchio A., Verani G. Reactivity of phosphonodithioato Ni^{II} complexes: solution equilibria, solid state studies and theoretical calculations on the adduct formation with some pyridine derivatives *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2671 – 2677, (2001).
6. VAN ZYL W.E., Fackler J.P., General and convenient route to Dithiophosphonate salt derivatives, *Phosphorus, Sulfur and Silicon.*, 167, 117-132 (2000).
7. THOMAS, C.M., Neels A., Stoeckli-Evans H., Süss-Fink G., 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,(2001)
8. KARAKUS M., Lönnecke P., Hey-Hawkins E., Zwitterionic ferrocenyldithiophosphonates: the molecular structure of [FcP(S)S(OCH₂CH₂NH₂Me)] [Fc = Fe(η⁵-C₅H₄)(η⁵-C₅H₅)], *Polyhedron*, 23, 2281, (2004).
9. ALBANO V.G., Aragoni M.Carlo, Arca M., Castellari C., Demartin F., Isaia F., Lippolis V., Loddo L., Verani G., An unprecedented example of a *cis* –phosphonodithioato nickel(II) complex built by an extensive hydrogen bonding supramolecular network, *Chem., Commun*, 1170-1171,(2002).
10. CHUPP J. P., Newallis P. E. Thionophosphine sulfides II. Preparation and chlorination of phosphonodithioic acids, *J. Org. Chem.*, 27, 3832 – 3835,(1962).

11. NEWALLIS P. E. , Chupp J. P., Groenweghe L. C. D., Thionophosphine Sulfides. I. Preparation and Use in the Friedel-Crafts Reaction, *J. Org. Chem.*, 27, 3829 – 3831,(1962).
12. JENSEN O.E., Lawesson S.O., Bardi R., Piazzesi A.M., Toniolo C., Studies on amino acids and peptides VIII: Synthesis and crystal structure of two monothiated analogues of Boc-Gly-S-Ala-Aib-OMe, *Tetrahedron*, 41, (23); 5595 – 5606,(1985).
13. MURRAY H. H., Garzon G. , Raptis R. G., Mazany A. M., Porter L. C., Fackler J. P., Sulfur-containing gold(III) chelates and their use in heterovalent dimer synthesis: crystal structures of AuIII[CH2P(S)Ph2]2Br, [AuIII[S2P(OH)Ph]2]Cl, and AuIII[CH2P(S)Ph2][S2CN(Et)2], *Inorganic Chemistry*, 27, 5, 836 – 842,(1988).
14. FOREMAN R., St. J., Slawin A. M. Z., Woollins J. D., 2,4-Diferrocenyl-1,3,dithiadiphosphetane 2,4-disulfide; structure and reactions with catechols and [PtCl2(PR3)2] (R= Et or Bun), *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3653– 3657,(1996).
15. HAIDUC, I., David, L., Cozar O., Micu – Semeniuc R., Mezei G., Armenean M., Spectroscopic and magnetic studies of some copper(II) and chromium(III) complexes with dithiophosphonates as ligands, *J. of Molecular Structure*, 482 – 483; 153 – 157,(1999).
16. ALPHIA R. Gataulina , Safin Damir A. , Gimadiev Timur R. , Pinus Marina V., Complexes of podand-containing bis(dithiophosphonate)ligands with cobalt(II),nickel(II) and cadmium(II):recognition of CH2Cl2, *Transititon Met. Chem.*, 33, 921-924, (2008).
17. HAIDUC I., Mezei G., Micu – Semeniuc R., Edelman F. T., Fischer A., Differing Coordination Modes of (O-Alkyl)-p-Ethoxyphenyldithiophosphonato Ligands in Copper(I), Silver(I) and Gold(I) Triphenylphosphine Complexes, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2006, 632, 295-300.
18. GRAY I. P. , Milton, H. L., Slawin, A. M. Z., Woollins, J.D., Synthesis and Structure of [Fc(RO)PS2] Complexes, *Dalton Trans.*, 3450-3457, (2003).
19. GRAY I. P. , Milton, H. L., Slawin, A. M. Z. and Woollins, J.D., Synthesis and Structure of [An(RO)PS2] Complexes, *Dalton Trans.*, 2477-2486,(2004).
20. LIU S-L., Wang X-Y., Duan T., Leung W-H., Zhang Q-F. Hydrolysis and coordination behavior of ferrocenyl-phosphonodithiolate: Synthesis and structure of Cu4[FcP(OCH3)(μ-S)(μ3-S)]4 [Fc = Fe(η⁵-C5H4)(η⁵-C5H5)], *J. of Molecular Structure*, 964,78-71,(2010).
21. BRUCE, M.I., Nicholson, B.K., Bin Shawkataly, O., Synthesis of Gold –Contaning mixed-metal Cluster Complexes, *Inorg. Synt.*, vol:26, 325,(1995)
22. SHABANA R., Osman F. H., Atrees S. S., Organophosphorus compounds XV. The reaction of 2,4-bis(4-methoxyphenyl)-1,3,2,4-dithiadiphosphetane-2,4-disulfide (Lawesson's Reagent) with aromatic dihydroxy compounds. Simple new route to 1,3,2-dioxaphospholane-2-sulfide, *Tetrahedron*, 50, 6975, (1994).