



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**ALTI KOORDİNASYONLU Ni(II)
DİTİYOFOSFONATO KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZ VE KARAKTERİZASYONU**

İnci ÖZYURT YAĞCI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Bölümü
İnorganik Kimya Programı

DANIŞMAN

Prof. Dr. Ertuğrul Gazi SAĞLAM

EŞ-DANIŞMAN

Dr. Elif BULAT

İSTANBUL, 2024



MARMARA UNIVERSITY
INSTITUTE FOR GRADUATE STUDIES
IN PURE AND APPLIED SCIENCES



SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SIX-COORDINATED Ni(II) DITHIOPHOSPHONATO COMPLEXES

İnci ÖZYURT YAĞCI

MASTER THESIS

Department of Chemistry
Inorganic Chemistry Program

Advisor

Prof. Dr. Ertuğrul Gazi SAĞLAM

Co-Advisor

Dr. Elif BULAT

ISTANBUL, 2024

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Öğrencisi İnci ÖZYURT YAĞCI'nın “**Altı Koordinasyonlu Ni(II) Ditiyofosfonato Komplekslerinin Sentez Ve Karakterizasyonu**” başlıklı tez çalışması, 03 Eylül 2024 tarihinde savunulmuş ve jüri üyeleri tarafından başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Ertuğrul Gazi SAĞLAM (Danışman)

Marmara Üniversitesi (İMZA).....

Prof. Dr. İbrahim ERDEN (Üye)

Yıldız Teknik Üniversitesi (İMZA).....

Prof.Dr. Bahattin YALÇIN (Üye)

Marmara Üniversitesi (İMZA).....

ONAY

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../2024 tarih ve sayılı kararı ile İnci ÖZYURT YAĞCI'nın Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Programında Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Bülent EKİCİ

MARMARA UNIVERSITY
INSTITUTE FOR GRADUATE STUDIES
IN PURE AND APPLIED SCIENCES

İnci ÖZYURT YAĞCI'nın, a Master of Science student of Marmara University Institute for Graduate Studies in Pure and Applied Sciences, defended her thesis entitled "**Synthesis And Characterization of Six-Coordinated Ni(II) Dithiophosphonato Complexes** ", on Sept 03, 2024 and has been found to be satisfactory by the jury members.

Jury Members

Prof. Dr. Ertuğrul Gazi SAĞLAM (Advisor)

Marmara University(SIGN)

Prof. Dr. İbrahim ERDEN (Jury Member)

Yıldız Teknikal University(SIGN)

Prof.Dr. Bahattin YALÇIN (Jury Member)

Marmara University.....(SIGN)

APPROVAL

Marmara University Institute for Graduate Studies in Pure and Applied Sciences Executive Committee approves that İnci ÖZYURT YAĞCI'nın be granted the degree of Master of Science in Department of Chemistry, İnorganic Chemistry Program on September ..., 2024. (Resolution no:).

Director of the Institute

Prof. Dr. Bülent EKİCİ

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜRLER.....	i
ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
KISALTMALAR	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ	vi
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1. Pertiyofosfonik asit türevler (PTPA) veya 1,3,2,4-ditiyadifosfetan-2,4-disülfürler (DTDP)	4
2.1.1. 1,3,2,4-ditiyadifosfetan-2,4-disülfürlerin Sentez Yöntemleri	5
2.2. Ditiyofosfonik Asitler, (DTPOA).....	6
2.3. Alkolatlarla reaksiyon (DTDP+RO-Na).....	7
2.4. Diollerle reaksiyonu	8
2.5. Ditiyofosfonik Asit Anyonlarında Rezonans ve Bağlanma Modelleri.....	8
2.6. DTPOA Komplekslerinin Sentezi	10
2.6.1. Dört Koordinasyonlu Nikel DTPOA Komplekslerinin Sentezi	12
2.6.2. Altı Koordinasyonlu Nikel DTPOA Komplekslerinin Sentezi	14
2.7. Azot İçerikli Altı Koordinasyonlu Ni-DTPOA Komplekslerinin Manyetik Duyarlılıkları	18
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	21
3.1. Materyal.....	21
3.1.1. Kimyasal Maddeler.....	21
3.1.2. Kullanılan Cihazlar.....	21
3.2. YÖNTEM	22
3.2.1. 2,4-bis(R ^{x,y})-1,3,2,4-ditiyadifosfetan-2,4-disülfürlerinin ((R ^x -P(S)S) ₂ , R ^x = 4-metoksi-2-metilfenil, SAV-B1), ((R ^y -P(S)S) ₂ , R ^y = 4-metoksi-3-metilfenil, SAV-B2) sentezi	22
3.2.2. Ditiyofosfonik Asit ve Ditiyofosfonatların Sentez Yöntemi; (R ^{x,y} (EtO)P(S)SH), [NH ₄][S ₂ P(R ^{x,y})(OEt)]	23
3.2.3. Ni(II)-DTPOA Sentez Yöntemi; [Ni(S ₂ P(R ^{x,y})(OEt)) ₂]	24

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	26
4.1. Yeni $[(py)_2Ni(S_2P(R^{x,y})(OEt))_2]$, $[(bipy)Ni(S_2P(R^{x,y})(OEt))_2]$ ve $[(phen)_3Ni][(S_2P(R^{x,y})(OEt))_2]$ Sentez Yöntemi.....	26
5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	28
5.1. YAPILARIN AYDINLATILMASI	28
5.1.1. $[(py)_2Ni(S_2P(R^{x,y})(OEt))_2]$, $[(bipy)Ni(S_2P(R^{x,y})(OEt))_2]$ ve $[(phen)_3Ni][(S_2P(R^{x,y})(OEt))_2]$ ait IR spektrum verilerinin değerlendirilmesi	28
5.1.2. $[(py)_2Ni(S_2P(R^{x,y})(OEt))_2]$, $[(bipy)_2Ni(S_2P(R^{x,y})(OEt))_2]$ ve $[(phen)_3Ni][(S_2P(R^{x,y})(OEt))_2]$ için kütle spektrum verilerinin değerlendirilmesi	33
5.1.3. $[(py)_2Ni(S_2P(R^{x,y})(OEt))_2]$, $[(bipy)_2Ni(S_2P(R^{x,y})(OEt))_2]$ ve $[Ni(Phen)_3][S_2P(R^{x,y})(OEt))_2]$ komplekslerinin manyetik duyarlılık (alınanlık veya süssebsibilite) ölçümlerinin değerlendirilmesi	40
6. BULGULAR	41
7. SONUÇLAR.....	43
8. KAYNAKLAR.....	43

TEŞEKKÜR

Bu teze destek sağlayan, **FYL-2024-11177** nolu projesiyle destek veren **Marmara Üniversitesi, Proje Koordinasyon Uygulama ve Araştırma Merkezi**'ne ve çalışmalarda emeği geçen Proje Koordinasyon Uygulama ve Araştırma Merkezi çalışanlarına teşekkür ederim.

Yüksek Lisans tez çalışmalarımda; bilgi ve tecrübelerini paylaşan saygıdeğer Prof. Dr. Ertuğrul Gazi SAĞLAM ve Dr. Elif BULAT danışman hocalarıma en derin saygı ve şükranlarımı sunuyorum.

Eğitim hayatım boyunca deteklerini esirgemeyen canım annem Zinnet Özyurt ve kıymetli babam Muhittin Özyurt'a sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

ÖZET

ALTI KOORDİNASYONLU Ni(II) DİTİYOFOSFONATO KOMPLEKSLERİNİN SENTEZ VE KARAKTERİZASYONU

İki pertiyofosfonik asit anhidritinin, 2,4-*bis*(R^{x,y})-1,3-ditiya-2,4-difosfetan 2,4- disulfür [(R^{x,y}-P(S)S)₂; R^x= 4-metoksi-2-metilfenil- (SAV-B1) ve R^y= 4-metoksi-3-metilfenil (SAV-B2)] sentezlendi. Bu pertiyofosfonik asit anhidritlerinin etil alkolle reaksiyonundan sentezlenen 2 ditiyofosfonik asit (R^{x,y}(EtO)P(S)SH)), kararlı amonyum tuzlarına ([NH₄][S₂P(R^{x,y})(OEt)]) dönüştürüldü. Amonyum tuzlarının NiCl₂.6H₂O tuzuyla reaksiyonundan dört koordinasyonlu iki ditiyofosfonato nikel(II) kompleksi ([Ni(S₂P(R^{x,y})(OEt))₂]) hazırlandı. Daha önceden bilinen dört koordinasyonlu komplekslerin değişik Lewis bazı ligandlarıyla (piridin=py, bipyridin= bipy ve fenantrolin=phen), yeni altı koordinasyonlu kompleksleri [(phen)₃Ni]([S₂P(R^{x,y})(OEt))₂] ve [(L)_nNi(S₂P(R^{x,y})(OEt))₂], n=2, L= py ; n=1, bipy) sentezlendi. Yeni komplekslerin elementel analizleri, IR, ESI-MS ve manyetik alınganlık ölçümleriyle (μ_{eff}) yapıları aydınlatıldı.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SIX-COORDINATED Ni(II) DITHIOPHOSPHONATO COMPLEXES

Two compounds, 2,4-*bis*(R^{x,y})-1,3-dithia-2,4-diphosphetane 2,4-disulfide ([R^{x,y}-P(S)S)₂; R^x= 4-methoxy-2-methylphenyl- (SAV-B1) and R^y= 4-methoxy-3-methylphenyl (SAV-B2)]), were produced by synthesising perthiophosphonic acid anhydrides. Two dithiophosphonic acids were synthesised by reacting perthiophosphonic acid anhydrides with ethyl alcohol (R^{x,y}(EtO)P(S)SH). These dithiophosphonic acids were then transformed into stable ammonium salts ([NH₄][S₂P(R^{x,y})(OEt)]). Two nickel(II) complexes with dithiophosphonato ligands, each coordinated to four atoms to sulfur, were synthesized by reacting ammonium salts with NiCl₂·6H₂O. The synthesis of new six-coordinated complexes, namely [(phen)₃Ni]([S₂P(R^{x,y})(OEt))₂] and [(L)_nNi(S₂P(R^{x,y})(OEt))₂], where n=2 and L=py ; n=1 and L=bipy, were carried out using various Lewis base ligands such as pyridine (py), bipyridine (bipy), and phenanthroline (phen). The structures of the novel complexes were determined by elemental analysis, infrared spectroscopy (IR), electrospray ionisation mass spectrometry (ESI-MS), and magnetic susceptibility measurements (μ_{eff}).

KISALTMALAR

DTDP : 1,3,2,4-dithiadiadipospatane-2,4-disulfides

DTPOA : Ditiyofosfonik asit

SAV-B1 : 2,4-*bis*(4-metoksi-2-metilfenil)-1,3,2,4-ditiyadifosfetan-2,4-disülfür

SAV-B2 : 2,4-*bis*(4-metoksi-3-metilfenil)-1,3,2,4-ditiyadifosfetan-2,4-disülfür

EN : Erime Noktası

[NH₄][S₂P(R^x)(OEt)]: amonyum [(4-metoksi-2-metilfenil)(*O*-etil)ditiyofosfonat]

[NH₄][S₂P(R^y)(OEt)]: amonyum [(4-metoksi-3-metilfenil)(*O*-etil)ditiyofosfonat]

[Ni(S₂P(R^x)(OEt))₂]: [(4-metoksi-2-metilfenil)(*O*-etil)ditiyofosfonato]nikel(II)

[Ni(S₂P(R^y)(OEt))₂]: [(4-metoksi-3-metilfenil)(*O*-etil)ditiyofosfonato]nikel(II)

[(py)₂Ni(S₂P(R^x)(OEt))₂]: [*bis*-piridin-*bis*-(4-metoksi-2-metilfenil)(*O*-etil)ditiyofosfonato] nikel(II)]

[(py)₂Ni(S₂P(R^y)(OEt))₂]: [*bis*-piridin-*bis*-(4-metoksi-3-metilfenil)(*O*-etil)ditiyofosfonato]nikel(II)]

[(bipy)₂Ni(S₂P(R^x)(OEt))₂]: [*bis*-bipiridin-*bis*-(4-metoksi-2-metilfenil)(*O*-etil)ditiyofosfonato]nikel(II)]

[(bipy)₂Ni(S₂P(R^y)(OEt))₂]: [*bis*-bipiridin-*bis*-(4-metoksi-3-metilfenil)(*O*-etil)ditiyofosfonato]nikel(II)]

[(phen)₃Ni]([S₂P(R^x)(OEt))₂]: *tris*-(1,10-fenatrolin) nikel(II)-[(4-metoksi-3-metilfenil)(*O*-etil) ditiyofosfonat.

[(phen)₃Ni]([S₂P(R^{x,y})(OEt))₂]: *tris*-(1,10-fenatrolin) nikel(II)-[(4-metoksi-2-metilfenil)(*O*-etil)ditiyofosfonat.

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Farklı türdeki Organo-Ditiyofosfor Bileşikleri'nin sentezi.....	1
Şekil 1.2. Tez kapsamında bilinen amonyum ditiyofosfonat ve dört koordinasyonlu Ni(II) ditiyofosfonato komplekslerinin yapı ve kodları.....	2
Şekil 1.3. Tez kapsamında sentezlenen yeni altı koordinasyonlu Ni(II) ditiyofosfonik asit komplekslerinin yapı ve kodları	3
Şekil 2.1. DTDP'lerin halkalı kovalent ve dipolar yapıları.....	4
Şekil 2.2. DTDP'lerde <i>cis</i> - ve <i>trans</i> - izomerleri	5
Şekil 2.3. Konvansiyonel yöntemle DTDP sentez reaksiyonunun mekanizması.....	5
Şekil 2.4. Bilinen en iyi DTDP'ler.	6
Şekil 2.5. DTPOA'lerin genel sentez yöntemi.	7
Şekil 2.6. DTDP'ların alkolat tuzları ile reaksiyonunun genel sentez yöntemi	7
Şekil 2.7. <i>Bis</i> -(alkyl/aryl) ditiyofosfonik asitlerinin sentez reaksiyonu.	8
Şekil 2.8. Ditiyofosfonat ligandına ait rezonans yapıları.	8
Şekil 2.9. Metal-ditiyofosfonatlarda değişik bağlanma türleri.....	9
Şekil 2.10. Metal-DTPOA koordinasyon bileşiğinin sentez reaksiyonu.....	10
Şekil 2.11. Nikel-ditiyolen kompleksi ile <i>trans-bis</i> [O-etil(4-metoksifenil) fosfonoditiyoato]-Ni(II) komplekslerinin bir sentez reaksiyonu.....	11
Şekil 2.12. DTPOA-Metal komplekslerinin tek kademe (one-pot) reaksiyon metoduyla sentezinde önerilen reaksiyon mekanizması.....	12
Şekil 2.13. Ferrosenil ditiyofosfonik tuzlarının nikel kompleksi.....	12
Şekil 2.14. Makro yapıdaki halkalı komplekslerin Nikel-DTPOA komplekslerinin sentezi	13
Şekil 2.15. İki merkezli halkalı Zn(II)-, Cd(II)-, Hg(II)-DTPOA komplekslerinin sentez reaksiyonu.....	13
Şekil 2.16. Altı koordinasyonlu DTPOA-Nikel komplekslerinin sentezi	14
Şekil 2.17. Altı koordinasyonlu Ni(II)-DTPOA kompleksinin sentez reaksiyonu	14
Şekil 2.18. Altı koordinasyonlu monomerik bdp _y ve polimerik bip _y Ni(II)-DTPOA komplekslerinin sentez reaksiyonu ve X ışını yapısı	15
Şekil 2.19. Ni(II)-DTPOA'nın dpds, dps ve dpts ile altı koordinasyonlu koordinasyon bileşiklerinin yapıları.....	15
Şekil 2.20. Fenantrolinin iyonik yapıdaki ditiyofosfonat kompleks tuzunun sentezi. ...	16

Şekil 2.21. Fenantrolinin nötr yapıdaki altı koordinasyonlu kompleks tuzunun sentezi	16
Şekil 2.22. 6 koordinasyonlu 2,4,6-tris-2-piridil-1,3,5-triazin-Ni(II)-DTPOA kompleksi	17
Şekil 2.23. Karedüzlem Ni(II)-DTPOA için <i>cis</i> - izomerisinin sentez reaksiyonu.	18
Şekil 2.24. Gouy terazisinin temel çalışma prensibi	19
Şekil 3.1. SAV-B1 ve SAV-B2'nin sentez reaksiyonu.	23
Şekil 3.2. DTPOA'lerin sentezinde önerilen reaksiyon mekanizması	23
Şekil 3.3. Sentezlenen $[\text{NH}_4][\text{S}_2\text{P}(\text{R}^{\text{x,y}})(\text{OEt})]$ elde edilmiş reaksiyonları.	24
Şekil 3.4. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^{\text{x,y}})(\text{OEt}))_2]$ kompleksinin sentez reaksiyonu	25
Şekil 4.1. Altı koordinasyonlu Ni(II) DTPOA komplekslerinin sentez yöntemi	27
Şekil 5.1. $[(\text{py})_2\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^{\text{x}})(\text{OEt}))_2]$ kompleksine ait IR spektrumu (4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1})	29
Şekil 5.2. $[(\text{bipy})\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^{\text{x}})(\text{OEt}))_2]$ kompleksine ait IR spektrumu (4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1})	30
Şekil 5.3. $[(\text{phen})_3\text{Ni}][(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^{\text{x}})(\text{OEt}))_2]$ kompleksine ait IR spektrumu (4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1})	30
Şekil 5.4. $[(\text{py})_2\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^{\text{y}})(\text{OEt}))_2]$ kompleksine ait IR spektrumu (4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1})	31
Şekil 5.5. $[(\text{bipy})\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^{\text{y}})(\text{OEt}))_2]$ kompleksine ait IR spektrumu (4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1})	31
Şekil 5.6. $[(\text{phen})_3\text{Ni}][(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^{\text{y}})(\text{OEt}))_2]$ kompleksine ait IR spektrumu (4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1})	32
Şekil 5.7. $[(\text{py})_2\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^{\text{x}})(\text{OEt}))_2]$ kompleksine ait Kütle spektrumu (ES+).	34
Şekil 5.8. $[(\text{bipy})\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^{\text{x}})(\text{OEt}))_2]$ kompleksine ait Kütle spektrumu (ES+).	35
Şekil 5.9. $[(\text{phen})_3\text{Ni}][(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^{\text{x}})(\text{OEt}))_2]$ kompleksine ait Kütle spektrumu (ES+).	36
Şekil 5.10. $[(\text{py})_2\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^{\text{y}})(\text{OEt}))_2]$ kompleksine ait Kütle spektrumu (ES+).	37
Şekil 5.11. $[(\text{bipy})\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^{\text{y}})(\text{OEt}))_2]$ kompleksine ait Kütle spektrumu (ES+).	38
Şekil 5.12. $[(\text{phen})_3\text{Ni}][(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^{\text{y}})(\text{OEt}))_2]$ kompleksine ait Kütle spektrumu (ES+).	39

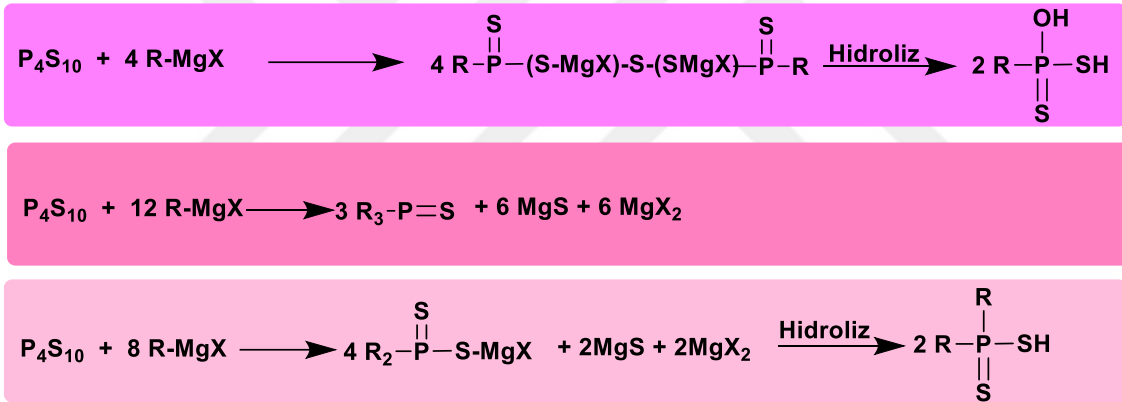
TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1. DTDP ve alkolatların reaksiyonlarından DTPOA sentezi.....	7
Tablo 2.2 bazı altı koordinasyonlu Ni-DTPOA komplekslerinde deneysel μ_{eff} değerleri.....	20
Table 5.1. Bileşiklere ait IR verileri (cm^{-1}).....	29
Tablo 5.2. Deneysel ve teorik olarak bulunan manyetik süssebsibilite değerleri.....	43



1. GİRİŞ

Fosforun keşfedilmesinden yaklaşık iki asır sonra ilk Tiyofosfor Grubu Bileşiği (1877, fenilmonotiyofosfonik asiti) Köhler tarafından bilim dünyasına kazandırılmıştır [1]. Ne varki, 20. yy'ın ilk çeyreğinde Tiyofosfor Grubu Bileşiklerinin sentezi için gerekli olan başlangıç maddelerinin temin edilmesindeki güçlükler, o yıllarda kimyasal maddelerin analitik gerekli saflıkta olamamayı, reaksiyon şartlarındaki alt yapı sıkıntıları (inert ortam gibi), oluşan ürünlerle beraber istenmeyen yan ürünlerin oluşması, reaksiyon sürecinde açığa çıkan tahriş edici ve pis kokular sebebiyle araştırmalarda uzun yıllar tercih edilmemiştir. Bu süreç 1947 yılına kadar devam etti; 1947 yılında iki İtalyan bilim insanı L. Malatesta ve R. Pizzotti, Berzelius bileşiğinin (P_4S_{10}) değişik mol oranlarında Grignard reaktifleriyle tepkimesinden, düşük verimle de olsa farklı yapılarda (Şekil 1) Organo-Ditiyofosfor Bileşiklerinin sentezini başarmışlardır [2].



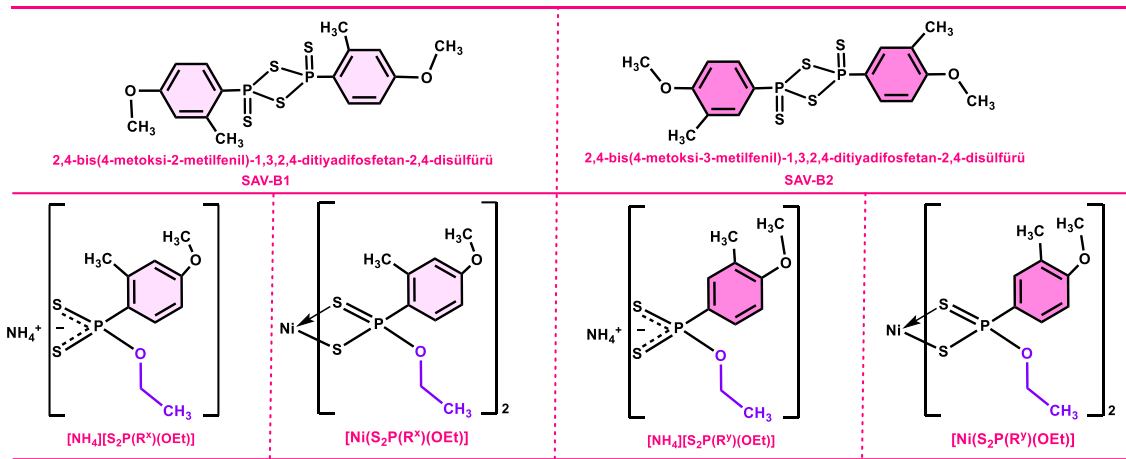
Şekil 1.1. Farklı türdeki Organo-Ditiyofosfor Bileşiklerinin sentezi

Bu bileşiklerin tarımda (böcek ilacı, pestisit olarak) [3,4], endüstride (yağlayıcılar için antioksidan katkı maddeleri olarak) [5] ve tıpta (potansiyel antibiyotikler, antimikrobiyal ve aday antikanser ajanlar olarak) potansiyel alternatifler oluşturması [6-8] gibi çeşitli alandaki öneminin farkedilmesiyle, bu sınıf bileşiklere ait araştırmalar yıllar içerisinde durmadan hız kazanmıştır.

Bu tezde Organo-Ditiyofosfor Bileşiklerinden altı koordinasyonlu ditiyofosfonato nikel(II) koordinasyon bileşiklerinin sentez ve yapı aydınlatma çalışmalarını içermektedir. Tezde, koordinasyon bileşiklerinin sentezi üç kısımdan oluşmaktadır. İlk kısımda dört koordinasyonlu Ni(II)ditiyofosfonato kompleksleri sentezi aşaması: Bunun için başlangıç maddesi ditiyadifosfetan-2,4-disülfürleri sentezlenir. P_4S_{10} bileşiğinin metoksi tolüen

türevleriyle ($x = 3$ -metoksitoluen ve $y = 2$ -metoksitoluen) reaksiyonundan bu pertiyofosfonik asit türevleri yani ditiyadifosfetan-2,4-disülfürleri sentezlenir (2,4-bis(4-metoksi-2-metilfenil)-1,3,2,4-ditiyadifosfetan-2,4-disülfürü, SAV-B1 reaktifi, $[R^x-P(S)S]_2$; 2,4-bis(4-metoksi-3-metilfenil)-1,3,2,4-ditiyadifosfetan-2,4-disülfürü, SAV-B2 reaktifi, $[R^y-P(S)S]_2$). Bu reaktiflerin etil alkolle reaksiyonundan [(4-metoksi-2-metilfenil)(O-etil)]ditiyofosfonik ve [(4-metoksi-3-metilfenil)(O-etil)]ditiyofosfonik asitleri sentezlendi (DTPOA) sentezlendi (2 adet $R^{x,y}(EtO)P(S)SH$). Ele geçen kötü kokulu ve yağimsı asitler benzen ortamında kuru amonyak gazı yardımıyla amonyum [(4-metoksi-2-metilfenil)(O-etil)ditiyofosfonat] ve amonyum [(4-metoksi-3-metilfenil)(O-etil)ditiyofosfonat] tuzlarına veya ligandlarına dönüştürüldü (2 adet, $[NH_4][S_2P(R^{x,y})(OEt)]$).

İkinci kısımda yukarıda sentezlenen ligandların $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ tuzuyla reaksiyonundan dört koordinasyonlu [(4-metoksi-2-metilfenil)(O-etil)ditiyofosfonato]nikel(II) ve [(4-metoksi-3-metilfenil)(O-etil)ditiyofosfonato]nikel(II) kompleksleri sentezlendi (2 adet kompleks, $[Ni(S_2P(R^{x,y})(OEt))_2]$). Bu kısma kadar olan pertiyofosfonik asit türevlerinden türetilen bileşikler, daha önceden literatürde sentezlenmiştir [9]. Tez kapsamında yeniden sentezlenen bu amonyum tuz ve komplekslerinin tez içerisindeki kullanılan yapı ve kodları Şekil 1.2. sunulmuştur:

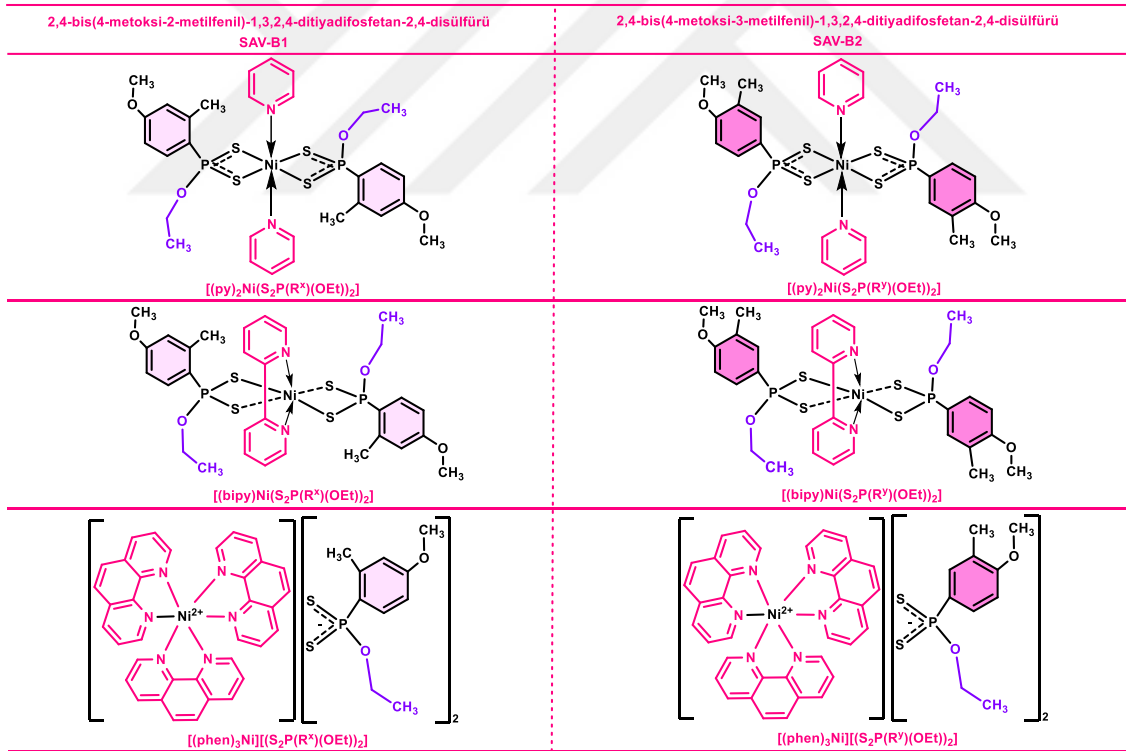


Şekil 1.2. Tez kapsamında bilinen amonyum ditiyofosfonat ve dört koordinasyonlu Ni(II) ditiyofosfonato komplekslerinin yapı ve kodları.

Son kısım, dört koordinasyonlu $[Ni(S_2P(R^{x,y})(OEt))_2]$ komplekslerinden yeni altı koordinasyonlu Ni(II) ditiyofosfonato komplekslerinin sentezini içermektedir.

$[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^{\text{x,y}})(\text{OEt}))_2]$ komplekslerinin piridinle reaksiyonundan yeni $[\text{bis-piridin-bis-}[(4\text{-metoksi-2-metilfenil})(\text{O-etil})\text{ditiyofosfonato}]\text{nikel(II)}]$ ve $[\text{bis-piridin-bis-}[(4\text{-metoksi-3-metilfenil})(\text{O-etil})\text{ditiyofosfonato}]\text{nikel(II)}]$ kompleksleri (2 adet kompleks, $[(\text{py})_2\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^{\text{x,y}})(\text{OEt}))_2]$); bipiridinle reaksiyonundan yeni $[\text{bis-bipiridin-bis-}[(4\text{-metoksi-2-metilfenil})(\text{O-etil})\text{ditiyofosfonato}]\text{nikel(II)}]$ ve $[\text{bis-bipiridin-bis-}[(4\text{-metoksi-3-metilfenil})(\text{O-etil})\text{ditiyofosfonato}]\text{nikel(II)}]$ kompleksleri (2 adet kompleks, $[(\text{bipy})_2\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^{\text{x,y}})(\text{OEt}))_2]$) ve 1,10 fenatrolinle reaksiyonundan ise yeni *tris*-(1,10-fenatrolin) nikel(II)- $[(4\text{-metoksi-3-metilfenil})(\text{O-etil})\text{ditiyofosfonat}]$ ve *tris*-(1,10-fenatrolin) nikel(II)- $[(4\text{-metoksi-2-metilfenil})(\text{O-etil})\text{ditiyofosfonat}]$ (2 adet kompleks, $[(\text{phen})_3\text{Ni}][(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^{\text{x,y}})(\text{OEt}))_2]$) kompleksleri sentezlendi.

Sentezlenen yeni altı koordinasyonlu $[(\text{phen})_3\text{Ni}][(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^{\text{x,y}})(\text{OEt}))_2]$ ve $[(\text{L})_n\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^{\text{x,y}})(\text{OEt}))_2]$ ($n=2$, $\text{L} = \text{py}$; $n=1$, bipy) ditiyofosfonik asit komplekslerinin tez içerisindeki kullanılan yapıları ve kodları Şekil 1.3’de sunulmuştur:

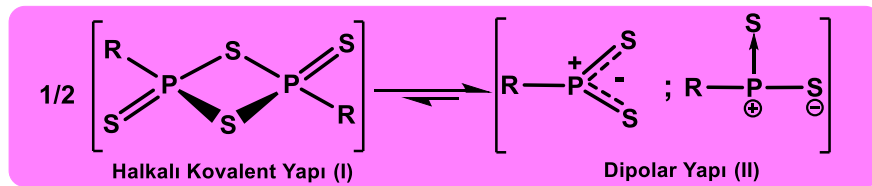


Şekil 1.3. Tez kapsamında sentezlenen yeni altı koordinasyonlu Ni(II) ditiyofosfonik asit komplekslerinin yapı ve kodları.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Pertiyofosfonik asit türevler (PTPA) veya 1,3,2,4-ditiyadifosfetan-2,4-disülfürler (DTDP)

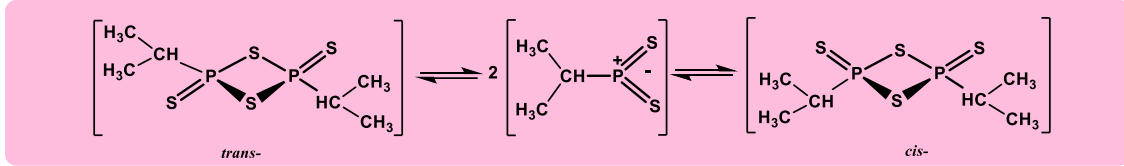
Yaklaşık 300 yıl önceden beri bilinen fosforun kükürtle reaksiyonuyla ilgili ilk araştırma, 19.yy ortalarında; fosforpentasülfürün (P_4S_{10}) veya keşfi yapan bilim insanını adıyla anılan Berzelius reaktifinin senteziyle başlar. Bu reaktif, elementel kükürt veya piritin (FeS_2), fosfat kayasından beyaz fosfor üretiminde yan ürünü ferrofosforla (Fe_2P) reaksiyonuyla da elde ediliyordu [10]. Berzelius reaktifinin keşfedildiği günden beri organik [11] ve inorganik kimyada, sentez reaksiyonlarında uzun yıllardır başlangıç maddesi olarak kullanılmaktadır [12]. Bu bileşik ayrıca Organo-ditiyofosfor Bileşikleri'nin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılmasında önem kazanmaktadır. Şöyleki, Berzelius reaktifinin doğrudan bir nükleofille etkileştirilmesinden Ditiyofosforik Asitler elde edilir [13], aromatik veya alifatik reaktiflerle etkileştirildiklerinde ise Pertiyofosfonik asit anhidritleri (PTPA) elde edilir [14]. Pertiyofosfonik asit anhidriti (PTPA); 1,3,2,4-ditiyadifosfetan-2,4-disülfürler (DTDP), dimer $[R-P(S)S]_2$; R= H-, alifatik veya aromatik gruplar) veya eski adıyla Tiyonofosfindisülfürler olarakta bilinirler. DTDP'lerin yapıları katı fazında halkalı kovalent yapı (halkalı kovalent I) [15] veya çözelti fazında bimoleküler dipolar yapı (dipolar yapı II) [16] şeklindedir (Şekil 2.1). Bu yapılar spektroskopik metodlarla desteklenmiştir [15,16].



Şekil 2.1. DTDP'lerin halkalı kovalent ve dipolar yapıları.

DTDP'nin halkalı kovalent I yapısı, “ditiyadifosfetan” olarak bilinirken; dipolar II yapısı, iyonik dipolar yapının bir rezonansı “ditiyoksofosforan” olarak bilinir [17]. Bu iki yapının varlığı kütle spektroskopisiyle desteklenmiştir [18]. I ve II yapıları arasındaki dengenin var olduğu ayrıca deneysel ve teorik çalışmalarla açıklanmıştır [19,20]. DTDP'lerin kristal yapı araştırmalarıyla beraber NMR çalışmalarında ^{31}P kimyasal kayma değerlerine göre; $[R-P(S)S]_2$, (R=2,4,6-trimetilfenil [21]) göre *cis*- ve *trans*- izomerleri çözelti

ortamında apolar çözücülerde dengenin tamamen *trans*- izomerine doğru kaydığı, polar (aprotik) çözücülerde ise *cis*- ve *trans*- izomerlerinin bir denge içinde bulunduğu bilinmektedir (Şekil 2.2) [22].

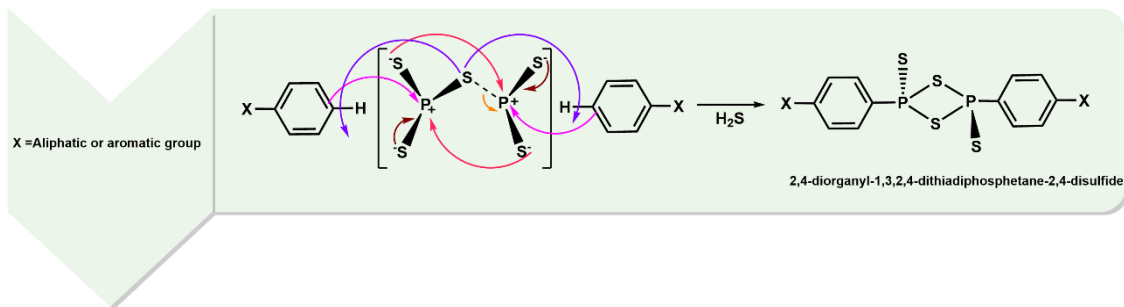


Şekil 2.2. DTDP'lerde *cis*- ve *trans*- izomerleri.

2.1.1. 1,3,2,4-ditiyadifosfetan-2,4-disülfürlerin Sentez Yöntemleri

1,3,2,4-dithiadiphosphetan-2,4-disülfürleri tiyofosfindiklorür ve hidrojen disülfür reaksiyonundan, [23], tiyofosfindiklorür ve hidrojen sülfür reaksiyonundan [24], fosfin ve kükürt reaksiyonundan [25] sentezlenebilir. DTDP sentezinde bu yöntemler için çeşitli yan ürün oluşması ve sentezlenmesi hedeflenen ana ürünün saflaştırılmasındaki zorluklar gibi gerekli reaksiyon şartlarının iyi sağlanamamasından dolayı sözkonusu yöntemler araştırmacılar tarafından pek tercih edilmemiştir.

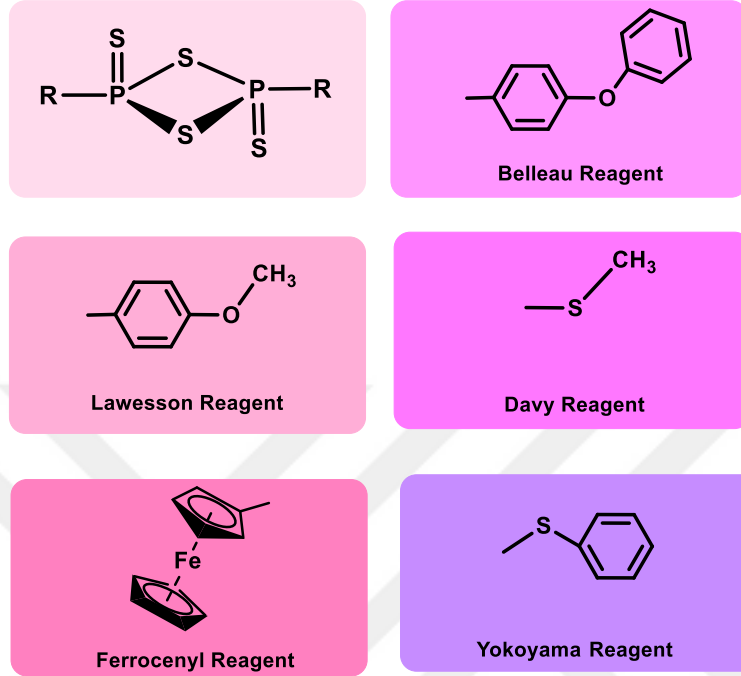
DTDP'lerin sentezinde tercih edilen en iyi yöntem, Berzelius bileşiğinin çeşitli aromatik veya alifatik bir reaktifle sentez metodudur. DTDP'nın oluşumuyla ilgili önerilen reaksiyon mekanizmasında (Şekil 2.3) iyonik yapıdaki P_4S_{10} 'e ait merkezdeki elektrofilik merkez fosfor atomlarına nükleofilin atak etmesiyle başlar ve H_2S gazının eliminasyonu ile da DTDP elde edilir [26].



Şekil 2.3. Konvansiyonel yöntemle DTDP sentez reaksiyonunun mekanizması.

Son yöntemin diğer yöntemlere göre araştırmacılar tarafından çok tercih edilmesinin sebebi, yan ürünlerin yok denecek kadar az olması, başlangıç maddelerinin ortamın oksijeni ve neminden etkilenmemiş olması ve kolay ulaşılabilmesidir. Bilenen en iyi DTDP'ler ($[R-P(S)S]_2$), Lawesson reaktifi (R= anisil-) [27,28] Ferrocenyl Lawesson

reaktifi (R= siklopentadienil-) [29], Belleau reaktifi (R= fenoksifenil-) [30], Yokoyama reaktifi (R= tiyoanisil-) [31] ve Davy (R= tiyometil-) [32,33] reaktifleridir (Şekil 2.4). Bu bileşikler genellikle keşfedenin ismiyle anılmaktadır.

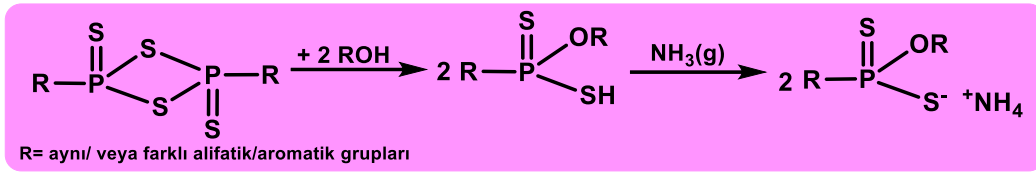


Şekil 2.4. Bilinen en iyi DTDP'ler.

2.2. Ditiyofosfonik Asitler, (DTPOA)

DTDP'lerin alkollerle reaksiyonundan ürün olarak, Organo-ditiyofosfor türevlerinden Ditiyofosfonik Asit'ler (DTPOA) elde edilir. Aslında DTDP'lerin alkollerle reaksiyonu 1930'lu yıllardan beri bilinmesine rağmen [34, 35] reaksiyon tanımlanamıyordu. Fay ve araştırma grubu siklohegzil-DTDP türevinin su ve metil alkol reaksiyonundan (1952) ditiyofosfonik asit ve metil ditiyofosfonik asitin sentezini ilk defa bilimsel olarak tanımladı [36] ve takip eden çalışmalarda (1956) anisil-, phenetil-, naftil, benzil-, *iso*-propil naftil-DTDP türevlerinin suyla hidroliziyle, ilgili DTPOA'leri sentezledi [26].

DTPOA'lerin sentezindeki bu yöntem, diğer sentez yöntemlerine göre [23, 34, 37] oldukça pratik ve kolaydı ve takip eden yıllarda da bu yöntem kullanılmasıyla çeşitli DTPOA'ler sentezlendi (Şekil 2.5) [9,38-62].

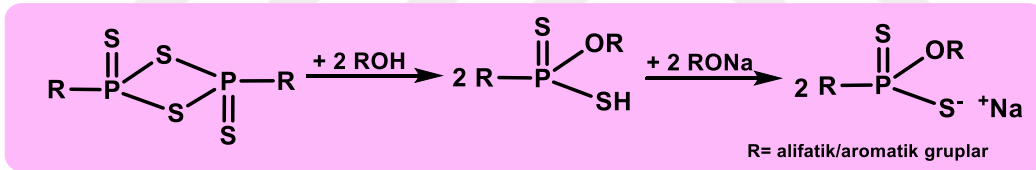


Şekil 2.5. DTPOA'lerin genel sentez yöntemi.

DTPOA'ler; farklı yüzey özelliklerine sahip minerallerinin bir kısmının sulu bir bulamaç içerisinde yüzdürülüp, diğerlerini çöktürmek yoluyla yapılan bir maden cevherlerinin ayırma ve zenginleştirmeyle ayırma ve saflaştırma işlemlerinde (the flotation of minerals, [34]), viskoz motor yağlarında, paslanmanın zararlı etkilerine karşı oksidasyon inhibitörü olarak (antioxidant, [63]), böcek ilacı ve bir mantar ilacı olarak üretiminde [64], yağlama yağlarında aşınma önleyicilerin üretimi için bir ara ürün [65], antimikrobiyal [58] ve böcek öldürücülerde katkı maddesi [24] kullanılmaktadır.

2.3. Alkolatlarla reaksiyon (DTDP+RO-Na)

DTPOA'lerin sentezinde alkoller yerine bazen alkolat tuzlarının (sodyum) DTDP'lerle reaksiyonundan da elde edilir [66-68] (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. DTDP'ların alkolat tuzları ile reaksiyonunun genel sentez yöntemi

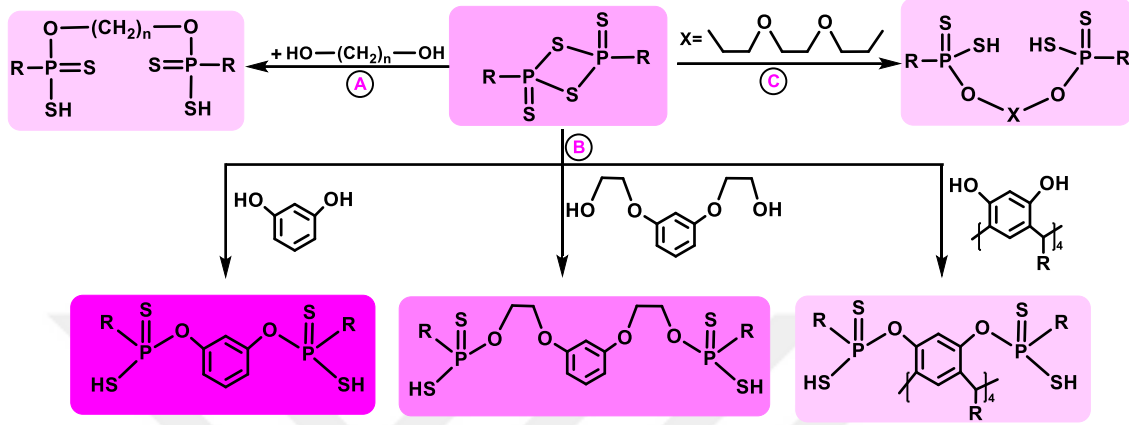
Geçmişten günümüze kadar DTDP'ler ile alkolat tuzlarının reaksiyonu sonucu sentezlenen DTPOA'lar Tablo 2.1'de görülmektedir.

Tablo 2.1. DTDP ve alkolatların reaksiyonlarından DTPOA sentezi.

R, ([R-P(S)S] ₂)	R', (R'-OH)	Literature	R, ([R-P(S)S] ₂)	R', (R'-OH)	Literature
Methyl-	isopropanol	[86,99]	anisil- (Lawesson reagent)	Sodium methoxide Sodium n-propoxide	[20,86]
ethyl-	isopropanol	[102]	ferrocenyl-	Sodium methoxide Sodium n-propoxide	[86]
Methyl-	methyl-tert-butyl- carbinol	[103]	ferrocenyl-	Sodium ethoxide	
Methyl-	cyclohexanol	[89]	anisil- (Lawesson reagent)	Sodium tert-butoxide	

2.4. Diollerle reaksiyonu

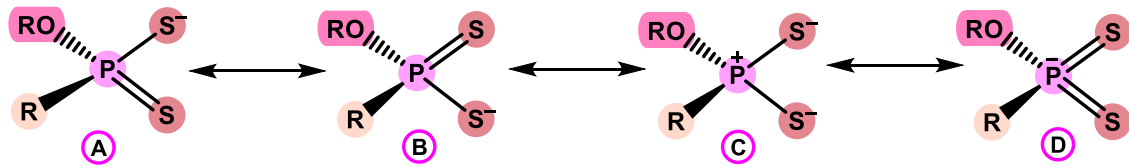
DTDP'ler mono alkollerle reaksiyona girdiği gibi 1,2 sübtitue alifatik diollerle [24, 52], uzun zincirli alifatik diollerle (Şekil 2.28 A) [69] veya aromatik [69] fonksiyonel grup içeren aromatik diollerle (Şekil 2.28 B) *bis*-(alkil/aril)ditiyofosfonik asitleri oluştururlar.



Şekil 2.7. *Bis*-(alkil/aril)ditiyofosfonik asitlerinin sentez reaksiyonu.

2.5. Ditiyofosfonik Asit Anyonlarında Rezonans ve Bağlanma Modelleri

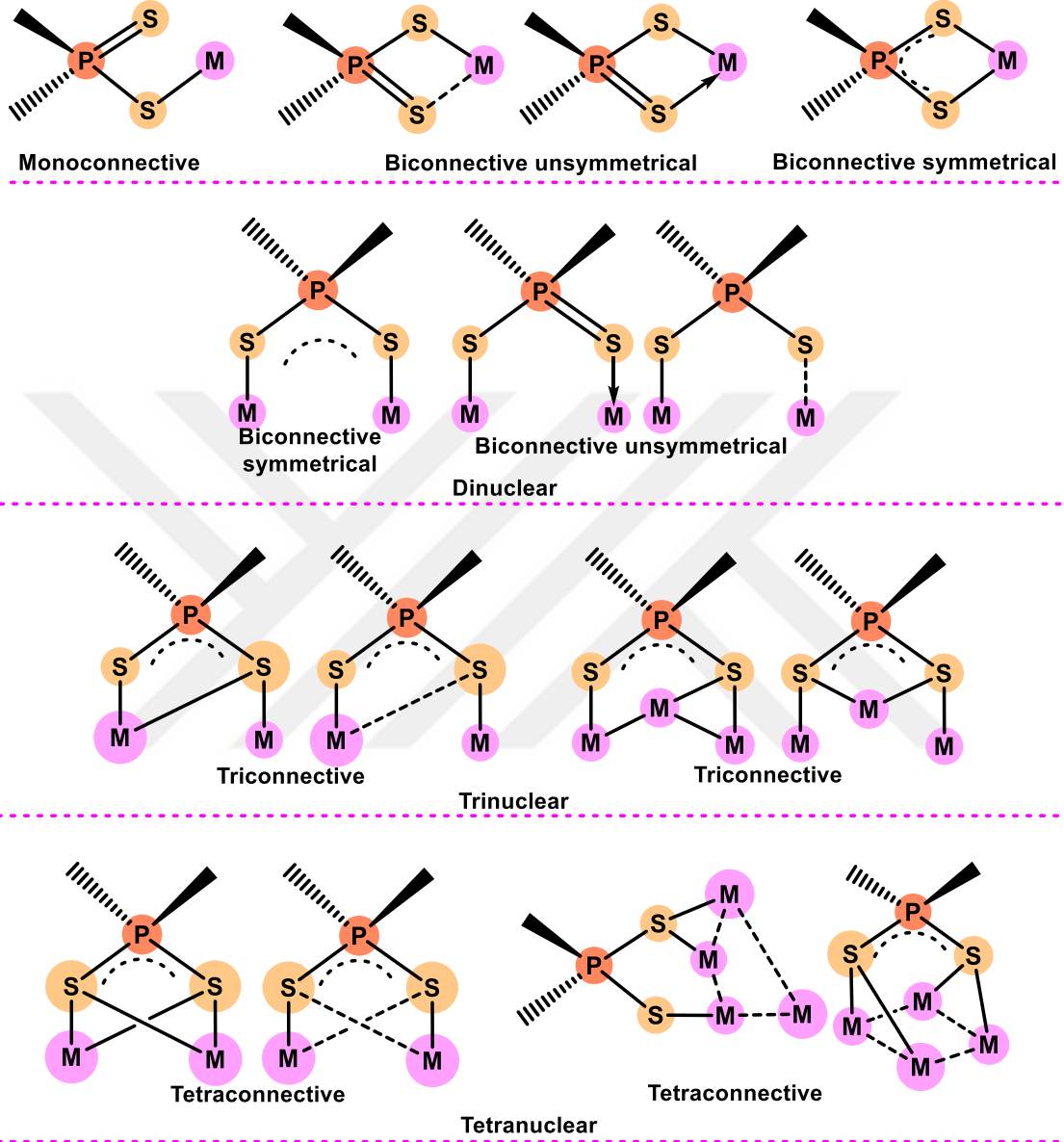
Ditiyofosfonik asit anyonları (DTPOA⁻), ditiyofosfonat tuzları, ditiyofosfonat veya fosfonoditiyoat ligandları, fosfor 1,1-ditiyolatları sınıfında bilinirler. DTDP'lerin alkollerle nükleofilik reaksiyonundan ele geçen Ditiyofosfonik Asit'ler (DTPOA) periyodik sistemde neredeyse metallerin tümüyle farklı türde ve değişik koordinasyonlarda kompleksler oluştururlar [70, 71]. Anyonun yapısı rezonans yapılar oluşturur (Şekil 2.8). Bu nedenle, ditiyofosfonat ligandındaki S-P-S parçasına ait elektron yüklerinin, bu bağlara ait delokalizasyondan kaynaklanan negatif yükün kükürt atomlarına dağılması nedeniyle metale tek veya iki dişli olarak bağlanırlar.



Şekil 2.8. Ditiyofosfonat ligandına ait rezonans yapıları.

Liganddaki bu rezonans, metalin yapısı nedeniyle tek merkezli veya çok merkezli komplekslerin oluşmasına izin verir. Şekil 2.9, bu ligand sınıfı ile ilgili bağlanma türlerini

göstermektedir. Bu tür bağlanmaların çoğu, Lewis asidinin (metal iyonunun) özelliklerine bağlıdır [72,73].



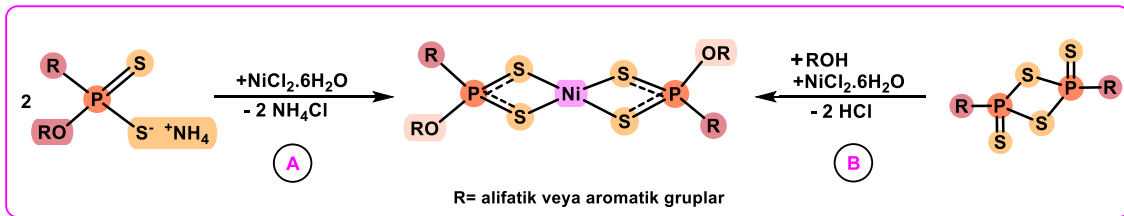
Şekil 2.9. Metal-ditiyofosfonatlarda değişik bağlanma türleri.

DTPOA komplekslerini oluşturan ligand ve metalin sert ve yumuşak asit-baz teorisine göre incelendiğinde, ligandın rezonansının metal komplekslerinin oluşumunda hangi bağlanma geometrisini tercih ettiğini açıklar. Lewis asit-baz kuramıyla teori ilişkilidir. Genel olarak "sert" olarak adlandırılan türler küçüktür (atomik yarıçap olarak düşünüldüğünde), pozitif yükleri büyüktür (esas olarak asit olarak adlandırılan pozitif türler uygulanır) ve kolayca kutuplaşmayan türlerdir [74]. "Yumuşak" olarak

adlandırılan türler, tam tersini yapar. Bu nedenle, türler genellikle düşük yüke sahip ve kolayca polarize olan büyük atomik yarıçaplara sahiptir. Yumuşak asitler, yumuşak bazlarla kararlı bileşikler oluştururken, sert asitler sadece "sert" bazlarla birleşirler [74]. Lewis bazları, ditiyofosfonat ligand sınıfı olarak bilinir ve tipik olarak yumuşak tür ve orta sert sınıfına dahil edilirler. Bununla birlikte, ligandların koordinasyon bağıyla bağlantılı oldukları Lewis asidinin (metal iyonu) özellikleri göz önünde bulundurulduğunda daha yumuşak veya daha sert davranabilirler. Tek merkezli tek veya tek merkezli çift bağlanma durumları, Şekil 2.9'da gösterilen koordinatif bağlanma türlerini temsil eder. Elektron verici kükürt atomları, iki merkezli ikili bağlanma sırasında metale simetrik veya asimetrik bir şekilde bağlanabilir. P/S tipi ligandlarda üçlü ve dördü bağlanmalar da mevcuttur [71]. Hg(II) veya Au(I) gibi yumuşak çift metal merkezli kompleksler, rezonans yapılarına göre koordine edilir. Kükürt atomu, fosfor atomuna çift bağ karakterini koruyan ve koordinasyona girmeyen tek bağlanma sistemine dahildir. Bununla birlikte, diğer kükürt atomunun metal merkeziyle birlikte hareket etmesi çok nadirdir. Ditiyofosfonatların sert baz formu olan rezonans yapısı, daha sert metaller için daha uygundur. Ni(II)-DTPOA komplekslerinde, kükürt atomları ligandın merkezindeki nikel atomuna iki dişli ile bağlanır.

2.6. DTPOA Komplekslerinin Sentezi

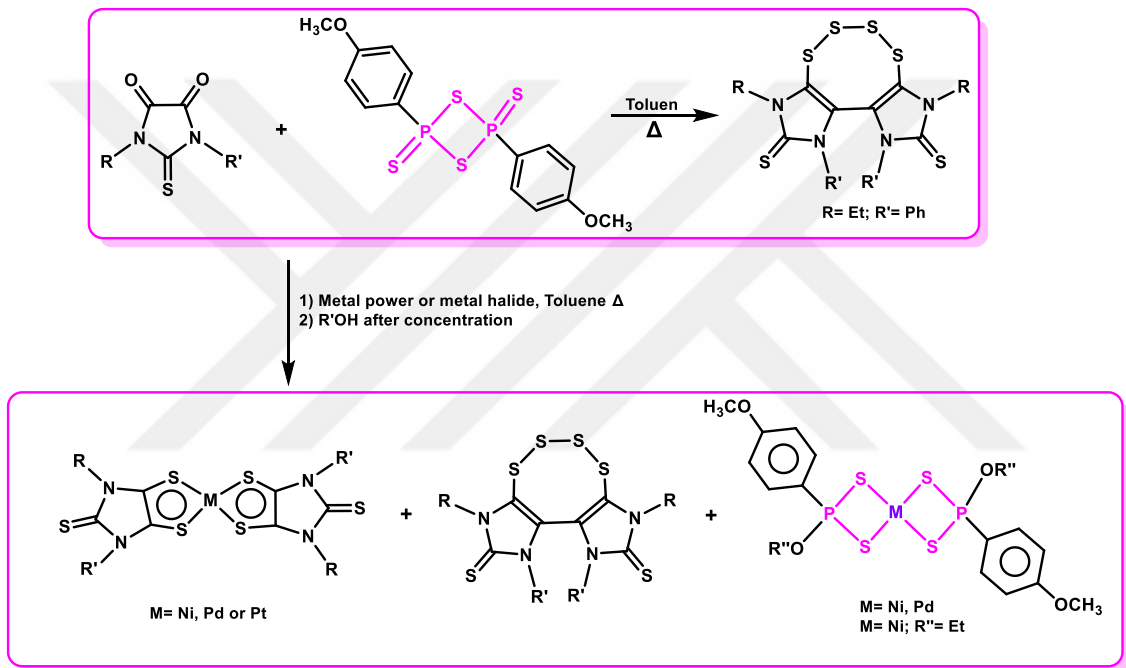
DTPOA komplekslerinin sentezinde genel olarak, ditiyofosfonik asit amonyum tuzlarına dönüştürülür. Oluşan ditiyofosfonat anyonuyla metal iyonunun alkol çözeltisindeki reaksiyonundan koordinasyon bileşiğini oluşturulur (Şekil 2.10.A). Diğer bir yöntem ise DTDP, metal tuzu ve alkolün (ligand olarak kullanılacak alkolün) doğrudan reaksiyonuyla da (one-pote sentezi) (Şekil 2.10.B) sentezlenebilir [75].



Şekil 2.10. Metal-DTPOA koordinasyon bileşiğinin sentez reaksiyonu.

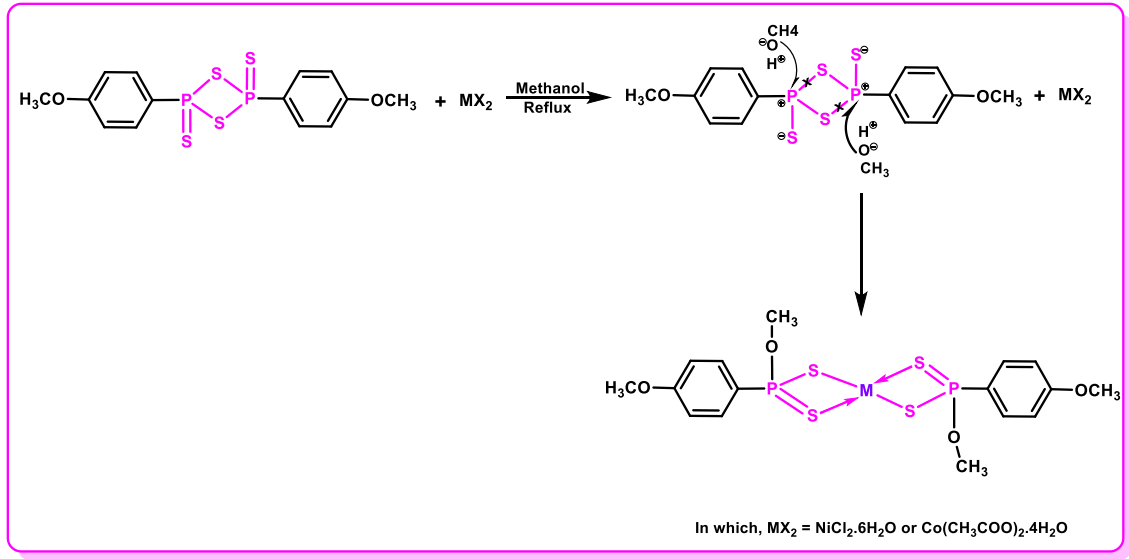
Aslında son yöntemde koordinasyon bileşiğinin sentezi, aynı çözeltideki DTDP'nın alkolle reaksiyonuyla oluşan ham asitin aynı ortamdaki metal iyonu ile ardışık kimyasal

DTDP'lerin organo-ditiyofosfor bileşiklerinin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılmasının yanısıra tiyolama özelliği de gösterirler. Bu amaçla gerçekleştirilen bir çalışmada [76] disubstituted imidazolidin-2-tiyon-4,5-dion bileşiğinin Lawesson reaktifiyle tiyolayıp toz halindeki nikel metali veya metal tuzuyla reaksiyonundan Nickel-dityolen kompleksi sentezlenir. Ancak bu kompleksin yanında ayrıca *trans-bis*[*O*-etil(4-metoksifenil)phosphonoditiyooato]-Ni(II) kompleksi de yan ürün olarak izole edilmiştir [76]. Pd ve Pt tuzlarıyla kompleksleride aynı yöntemle sentezlenmiştir (Şekil 2.11).



metoksifenil)fosfonoditiyoato]-Ni(II) komplekslerinin bir sentez reaksiyonu.

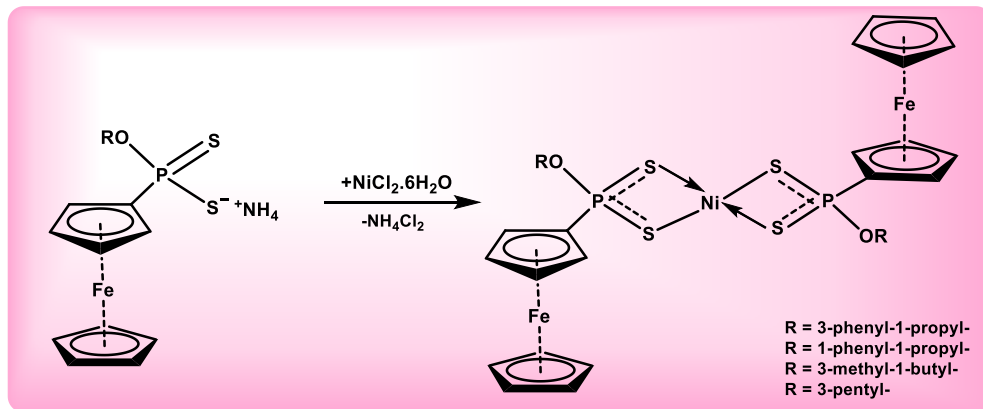
11



Şekil 2.12. DTPOA-Metal komplekslerinin tek kademe (one-pote) reaksiyon metoduyla sentezinde önerilen reaksiyon mekanizması.

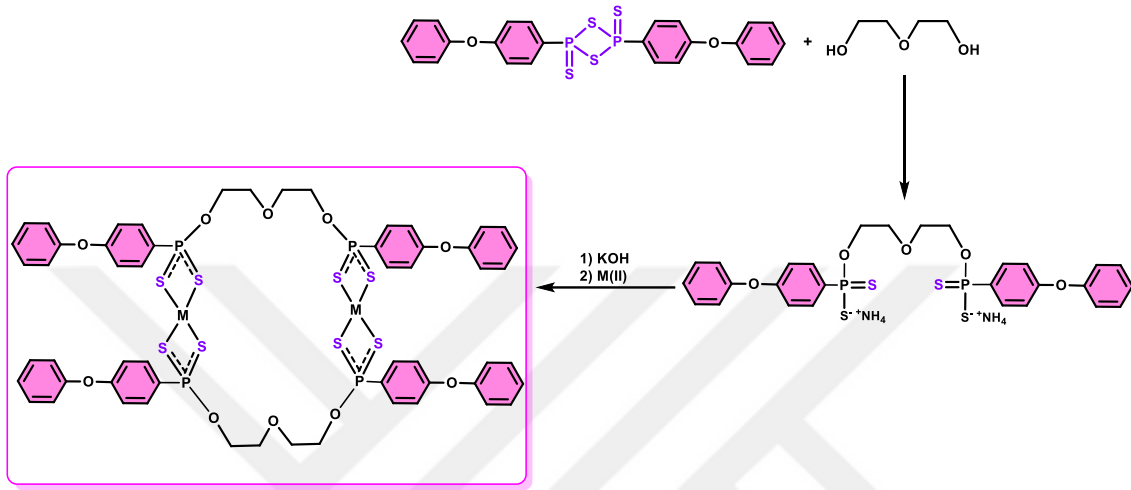
2.6.1. Dört Koordinasyonlu Nikel DTPOA Komplekslerinin Sentezi

DTPOA'ler yapılarındaki iki kükürt atomu nedeniyle metallerle kompleks oluşturmaya çok yatkındırlar [78]. Tüm metaller arasında bu ligand sınıfındaki en yaygın olarak bilinen ditiyofosfonat kompleksleri Ni(II) kompleksleridir [70]. 1967 yılında, ilk Ni(II)-DTPOA kompleksinin ($[Ni(S_2PPh(O-Et))_2]$) senteziyle birlikte kristal yapısı aydınlatıldı [80]. Bununla birlikte, Pd(II)- ve Pt(II)-DTPOA kompleksleri, aynı gruptaki Ni-DTPOA komplekslerinden daha fazla sentezlenir[61]. Tek çekirdekli ve kare düzlem bir geometriye sahip Ni(II)-DTPOA komplekslerinin, metallosen içerikli (ferrosenil) çalışmaları da mevcuttur [80] (Şekil 2.13).



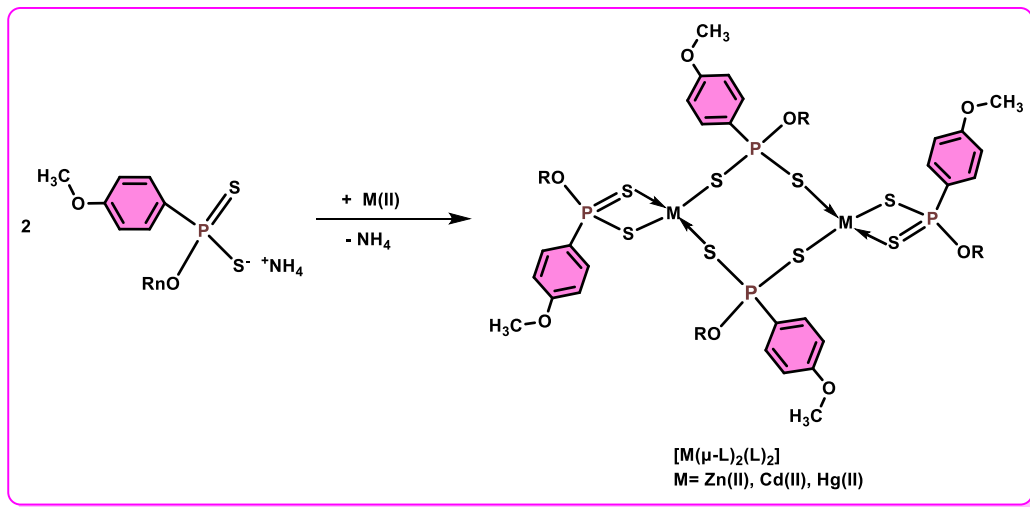
Şekil 2.13. Ferrosenil ditiyofosfonik tuzlarının nikel kompleksi.

Araştırma, büyük yapı (makrosiklik) Nikel-DTPOA türünde komplekslerde sentezlendiğine dair bulguları ortaya çıkardı. Bazı büyük yapı şelat özelliği taşıyan podand ligandları veya makro yapıdaki dört koordinasyonlu, çift metal merkezli halkalı Ni-DTPOA kompleksleri de Gataulina ve ark. tarafından sentezlenmiştir [44] (Şekil 2.14).



Şekil 2.14. Makro yapıdaki halkalı komplekslerin Nikel-DTPOA komplekslerinin sentezi.

Şekil 2.15'te gösterildiği gibi, DTPOA'lerin 12.Grup elementleri, iki metal merkezli halkalı yapıda kompleks oluştururlar. Bu durumda, Grup 12-DTPOA kompleksinin yapısında dört kükürt atomunun ikisi metale doğrudan bağlanırken, diğer ikisi köprülü olarak metale bağlanır [80,81].

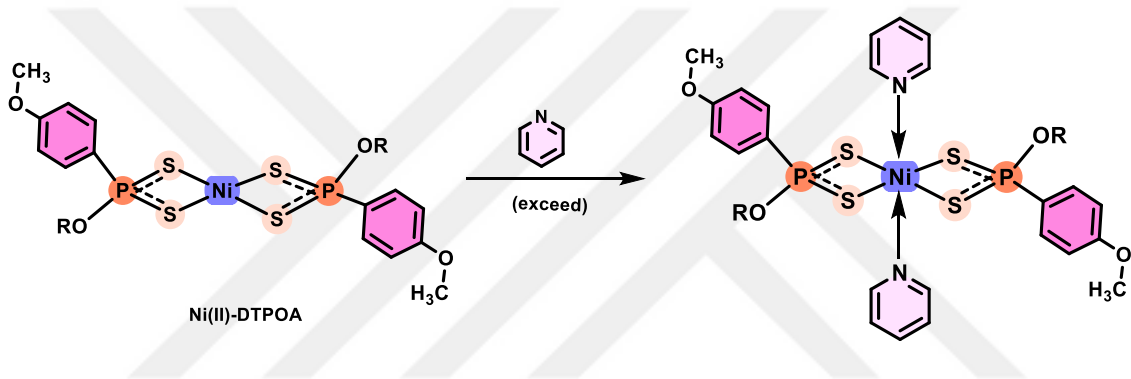


Şekil 2.15. İki merkezli halkalı DTPOA komplekslerinin sentez reaksiyonu (Zn(II)-, Cd(II)-, Hg(II)).

2.6.2. Altı Koordinasyonlu Nikel DTPOA Komplekslerinin Sentezi

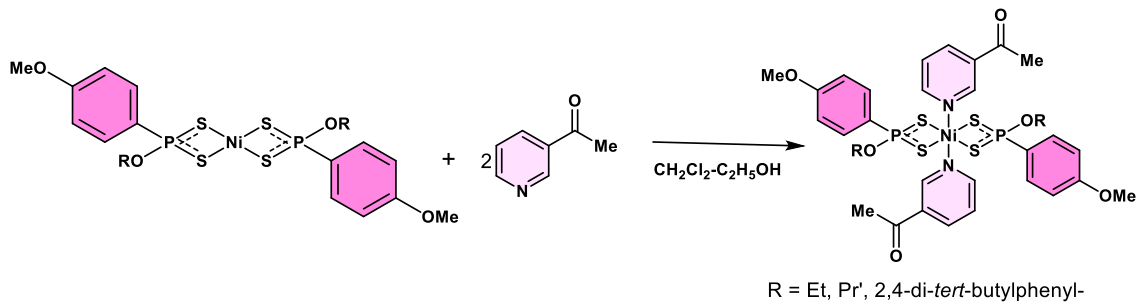
Ni(II)-DTPOA kompleksleri piridinil-alkin, piridil tetrazin, bipiridin veya piridinil-1,4 diamin gibi çeşitli ligandlarla çeşitli değişik türde 6-koordinasyonlu azot içerikli koordinasyon polimerleride sentezlenmiştir [82,83].

Nikel(II)-DTPOA kompleksleri, kükürt atomlarına dörtlü koordine olan kare düzlem yapıda dsp^2 şeklinde hibritleşmeye sahiptir. Piridin (Şekil 2.16) gibi Lewis bazlarıyla koordinasyonlarını geliştirerek altı koordinasyonlu bir yapıya dönüşme eğilimindedir. Bu durumda kompleks kare düzlemden düzgün sekiz yüzlü bir yapıya dönüşür, ancak manyetik özellikleri diamanyetikten paramanyetikliğe dönüşür [39, 61].



Şekil 2.16. Altı koordinasyonlu DTPOA-Nikel komplekslerinin sentezi.

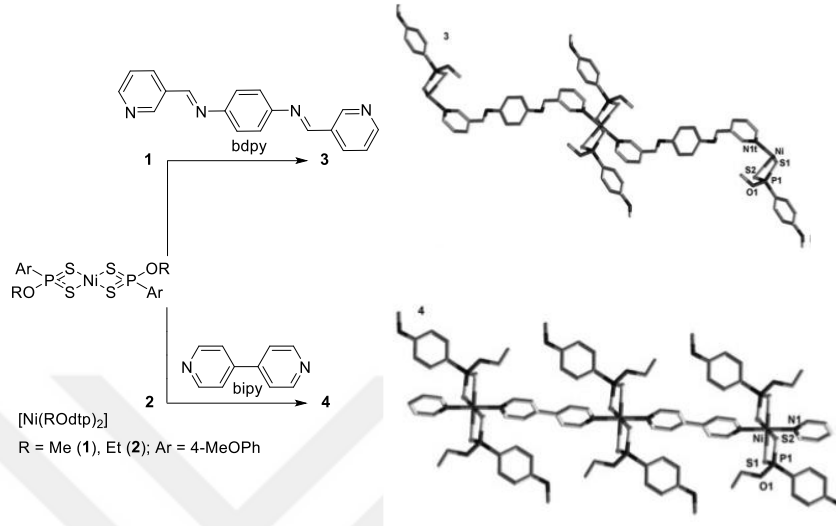
Diğer bir örneğimiz yapısı X ışınları yapı analiziyle açıklanmış 4-asetil piridin ligandıyla oluşturulan oktahedral geometrideki kompleksidir (Şekil 2.17). Bu komplekslerde düzgün sekiz yüzlü yapıda olup paramanyetik özelliktedirler [84].



Şekil 2.17. Altı koordinasyonlu Ni(II)-DTPOA kompleksinin sentez reaksiyonu.

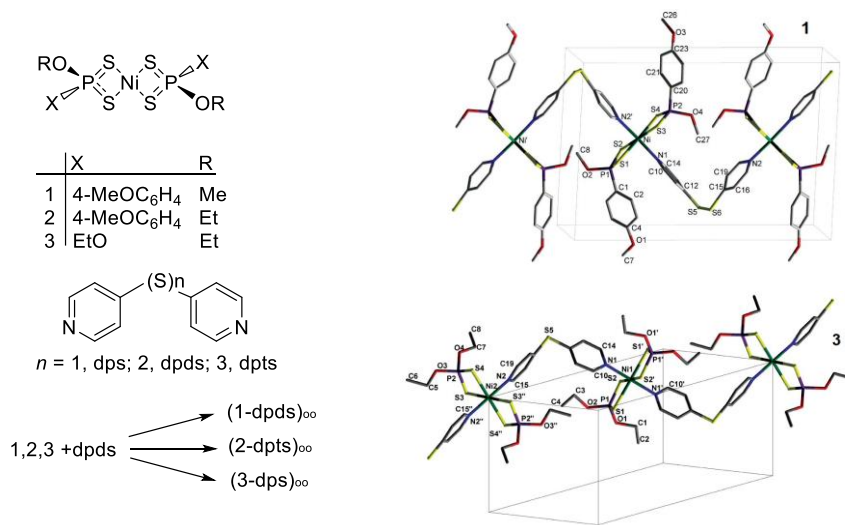
Azotlu nükleofil içeren diğer bir Nikel(II)-DTPOA koordinasyon bileşiğine N,N'-bis-(3-pyridinylmethylene)benzene-1,4-diamine (bdpy) düzgün sekiz yüzlü koordinasyon

bileşiği örnek olarak verilebilir (Şekil 2.18). N,N'-bis-(3-pyridinylmethylene)benzene-1,4-diamine (bdpy) yerine 4,4'-bipiridin (bipy) gibi bir Lewis bazı kullanılırsa bağlanırsa kompleksin polimerik zincirli yapı (zig-zag yapısı) oluşturmaktadır [85].



Şekil 2.18. Altı koordinasyonlu monomerik bdpy ve polimerik bipy Ni(II)-DTPOA komplekslerinin sentez reaksiyonu ve X ışını yapısı.

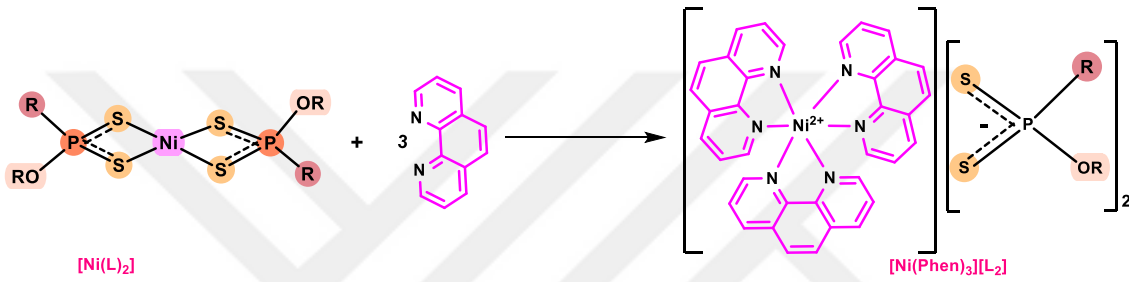
Altı koordinasyonlu diğer bir polimerik yapıdaki Ni(II)-DTPOA kompleksi, (Şekil 2.19.) 4,4'-dipyridyldisulfide (dpds), 4,4'-dipyridylmonosulfide (dps) ve 4,4'-dipyridyltrisulfide (dpts) Lewis bazlarıyla gerçekleştirilmiştir [86]. Bu bileşiğin yapısı tek kristal X-ışını yapı analiziyle açıklanmıştır.



Şekil 2.19. Ni(II)-DTPOA'in dpds, dps ve dpts ile altı koordinasyonlu koordinasyon bileşiklerinin yapıları.

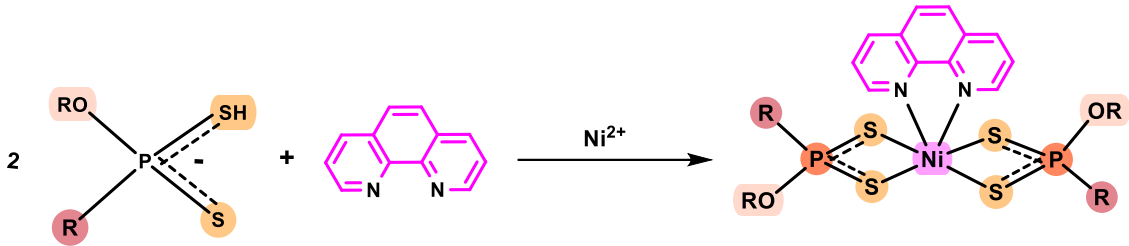
Karedüzlem yapıdaki Ni(II)-DTPOA kompleksleri fenantrolinle; fenantrolinin belirli mol oranlarına göre değişik yapılarda altı koordinasyonlu nötr veya iyon yapısında (tuz) kompleksler oluşturabilir.

Dört koordinasyonlu Ni(II)-DTPOA şayet “fenantrolin 3 mol/kompleks 1 mol” oranında reaksiyonu gerçekleşirse tuz yapısında bir koordinasyon bileşiği (*tris*-(1,10-fenantrolin) nikel(II)-ditiyofosfonat) ele geçer (Şekil 2.20). Bu kompleksler manyetik olarak paramanyetik olması, bu bileşiklerde NMR spektrumlarının yorumlanmasını imkansız yapmaktadır [7, 87].



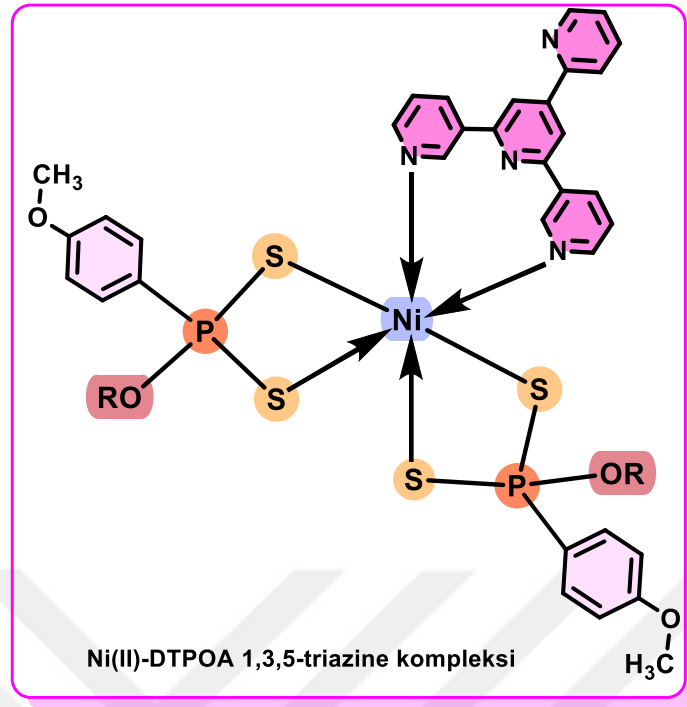
Şekil 2.20. Fenantrolinin iyonik yapıdaki ditiyofosfonat kompleks tuzunun sentezi.

Fenantrolinin mol oranları değiştirilirse (fenantrolin 1 mol/kompleks 1 mol) bu durumda nötr yapıdaki altı koordinasyonlu kompleks ele geçer [88]. Bu tür yapıda Co ve Zn kompleksleri de sentezlenmiştir [88, 89].



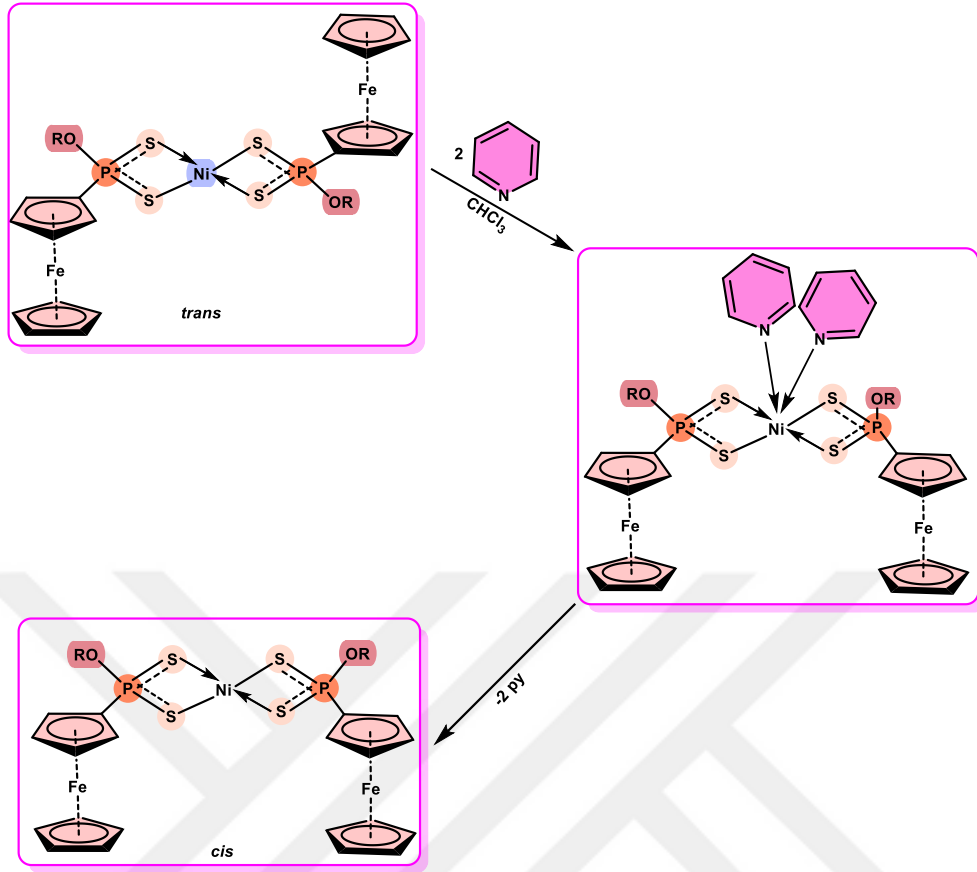
Şekil 2.21. Fenantrolinin nötr yapıdaki altı koordinasyonlu kompleks tuzunun sentezi.

Makro yapıdaki Ni(II)-DTPOA kompleksleri, 2,4,6-tris-2-piridil-1,3,5-triazin gibi büyük yapıdaki Lewis bazlarıyla sentezlenebilir [73] (Şekil 2.22).



Şekil 2.22. Altı koordinasyonlu 2,4,6-tris-2-piridil-1,3,5-triazin-Ni(II)-DTPOA kompleksi.

DTPOA kompleksleri, *cis* veya *trans* izomerik olarak konfigüre edilebilir (Şekil 2.23). Bu izomerik formların elde edilmesi bazen altı koordinasyonlu piridin-Ni-DTPOA komplekslerinden sentezlenebilir. Bu durumda kompleks, kararlı olması bakımından çoğunlukla *trans*- konfigürasyonu tercih eder; ancak *cis*- yapısına da azda olsa rastlanır [45, 90, 91].



Şekil 2.23. Karedüzlem Ni(II)-DTPOA için *cis*- izomerisinin sentez reaksiyonu.

2.7. Azot İçerikli Altı Kordinasyonlu Ni-DTPOA Komplekslerinin Manyetik Duyarlılıkları

Elektrik yüklerinin hareketliliği bulunduğu ortamda manyetik bir alana sebep olur. Elektron da negatif bir yüke sahip olduğuna göre etrafında manyetik alanın manyetik bir momenti vardır. Elektron hem kendi etrafında hemde orbitaldeki hareketinden dolayı orbital ve spin açısal momentumu vardır. Bu iki momentin vektörleri orbital ve spin manyetik moment vektörlerini oluşturur. Manyetik momentlerin birbirlerinin sinerjik hareketi, atom veya molekülde enerji düzeylerinde toplam momenti oluştururlar yani bir atom veya yüklü yaneciğin manyetikliğini bu iki momentin birleşmesinden oluşur. Elektronun kendi ekseninde dönmesi, oluşan hareketin spin yönünün aynı (+1/2) veya ters yönde olmasına (-1/2) bağlı olarak spin manyetik momentlerinin yönünü farklıdır. Elektronun çevresinde oluşturduğu manyetik alanı spin yönünde oluşan bir mıknatıs manyetik alanı gibi kabul edebiliriz. Bu zıt spinli iki elektronun birbirini elektrostatik olarak itmesiyle beraber manyetik olarakda çekmesine sebep olur. Aynı yönde birbirine

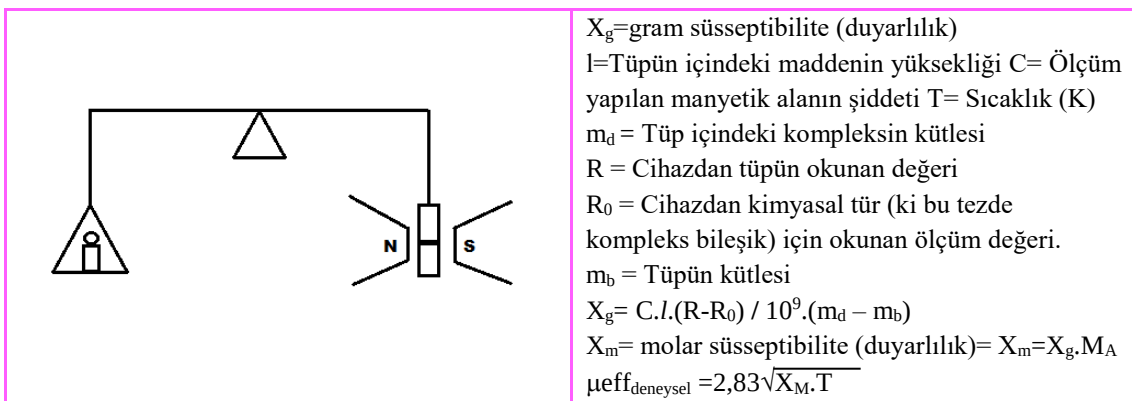
paralel spindeki iki elektron ise birbirlerini elektrostatik ve manyetik olarak iter. Bu teoriyle, koordinasyon bileşiği gibi bir kimyasal türün manyetik momenti ölçülmesiyle tek elektron sayısına; buradanda da geometrisiyle ilgili tespitler yapılabilir. Bir kimyasal türde paramanyetizma olayı orbitallerde bulunan eşleşmemiş elektronların spinlerinden ve orbitaldeki hareketlerinden kaynaklanır. Şayet tek elektron sayısı artarsa paramanyetiklikte artar. Paramanyetizmanın tersi diyamanyetizma oldukça zayıftır. Paramanyetizma özellik gösteren bir tür orbitallerindeki eşleşmemiş elektronlar içeren kimyasal türe manyetik bir alan uygulanır veya manyetik alanda bulunursa, bulunduğu manyetik alan tarafından çekilir yani paramanyetik özellikte gösterir. Bir maddenin manyetik duyarlılığı veya alınganlığı veya süssepsibilitesi; manyetik alanda maruz kaldığı kuvvetin ölçülmesiyle belirlenir. Paramanyetik özelliklere sahip türler, manyetik alan tarafından çekildiğinden daha ağır tartılır. Bu farklılaşma, manyetik alınganlığın bir ölçüsü olarak tanımlanabilir. Molar manyetik süssepsibilite, manyetik süssepsibilite olarak tanımlanır. Paramanyetik moment, eşleşmemiş elektronun spininden kaynaklanan bir spin açısal momentuma ve orbital hareketlerinden kaynaklanan bir orbital açısal momentuma katkıda bulunan toplam manyetik momentten oluşur.

Teorik olarak hesaplanan paramanyetik özellik

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

n = Eşleşmemiş elektronların sayısı

eşitliğiyle bulunur. Deneysel olarak ölçülen paramanyetik özellik ($\mu_{\text{eff,deneysel}}$) ise Gouy terazisi cihazında ölçülür (Şekil 2.24.).



Şekil 2.24. Gouy terazisinin temel çalışma prensibi.

Yukarıda verilen bilgilere göre piridin, bipiridin veya fenantrolin gibi Lewis bazı içeren altı koordinasyonlu Ni-DTPOA komplekslerinin merkez atomunun; yani nikelin d

orbitalindeki eşlenmemiş elektronları bulunduğu manyetik alandan etkilenecek ve paramanyetik özellik gösterirler. Aşağıda Tablo 2.2’de bazı altı koordinasyonlu Ni-DTPOA komplekslerinde deneysel bulunan μ_{eff} değerleri (BM) verilmiştir.

Tablo 2.2 bazı altı koordinasyonlu Ni-DTPOA komplekslerinde deneysel μ_{eff} değerleri.

Kompleks	$\mu_{\text{eff}}^{\text{deneysel}}$	Kaynak
[Ni(Phent) ₃][(O-cy-Pentil)(Anisol) ₂ P(S)S) ₂]	2,60	92
[Ni(DMGH) ₂ (2,4-Me ₂ Ph) ₂ P(S)S) ₂]	2,90	
[Ni(1,2-pr-diamin) ₂ (2,4-Me ₂ Ph) ₂ P(S)S) ₂]	3,06	93
[Ni(etilentriamin) ₂ (2,4-Me ₂ Ph) ₂ P(S)S) ₂]	2,94	
Ni(Ph ₂ P(S)S) ₂ (2-asetilpiridin)	3,21	94
Ni(Ph ₂ P(S)S) ₂ (3-asetilpiridin)	3,14	
Ni(2,4-Me ₂ Ph) ₂ P(S)S) ₂ (α -pikolin)	3,12	95
Ni(2,4-Me ₂ Ph) ₂ P(S)S) ₂ (β -pikolin)	3,23	
Ni(imidazol) ₆ (Ph ₂ P(S)S) ₂	2,89	96
Ni(Me ₂ P(S)S) ₂ (nicotinamide) ₂	3,02	
Ni(etilendiamin) ₃ (Ph ₂ P(S)S) ₂	2,70	
Ni(1,2-diaminopropane) ₃ (Ph ₂ P(S)S) ₂	2,68	97
Ni(1,2-diaminopropan) ₃ (Me ₂ P(S)S) ₂	2,42	

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kimyasal Maddeler

Metanol, etanol, benzen, kloroform, 3-metoksitoluen, 2-metoksitoluen, P_4S_{10} , $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ ve 1,10-Phenanthroline monohydrate Sigma-Aldrich'ten satın alındı ve doğrudan kullanıldı. Dietil eter Honeywell markasından satın alındı ancak yeniden damıtıldı ve daha sonra sodyum teliyle kurutuldu. Amonyak gazı, Argon gazı Linde Firmasına ait olup % 99,9 saflıktadır.

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

Erime noktası cihazı

Erime noktaları, BUCHI- M-560 marka cihaz kapiler tüp kullanılarak ölçülmüştür.

İnfrared spektrofotometresi

IR spektrumları Perkin Elmer marka Spectrum Two FT-IR model ATR modüllü cihazında ($400-4000\text{ cm}^{-1}$) alındı.

Element analizi cihazı

Element analizleri, LECO 932 CHNS-O Elementel Analiz cihazı ile yapıldı.

Kütle Spektrometresi

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

Gouy terazisi

Manyetik alınganlık ölçümleri Ankara Üniversitesi Kimya Bölümü'ndeki Sharwood Scientific Magnetic Susceptibility Balance kullanılarak gerçekleştirildi.

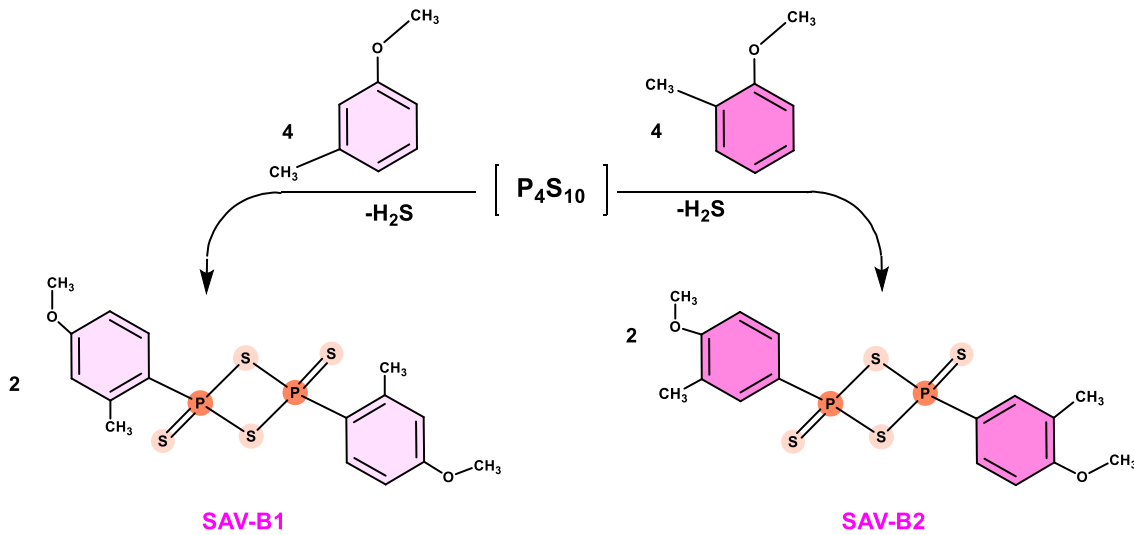
3.2. YÖNTEM

Dimer olarak bilinen başlangıç maddesi 2,4-bis($R^{x,y}$)-1,3,2,4-ditiyadifosfetan-2,4-disülfürünün sentezinde literatürdeki yöntem kullanılmıştır ($[R^{x,y}-P(S)S]_2$, $R^x= 4$ -metoksi-2-metilfenil, SAV-B1; $R^y= 4$ -metoksi-3-metilfenil, SAV-B2) [9]. Deney şartları

(hangi sıcaklıkta başlatılacağı, sıcaklığın sabit kalması, reaktiflerin mol oranlarının iyi hesaplanması ve kullanılan malzemelerin kuru ve nemden uzak olması) optimize edilerek deneyler gerçekleştirilmiştir.

3.2.1. 2,4-bis(R^{x,y})-1,3,2,4-ditiyadifosfetan-2,4-disülfürlerinin ((R^x-P(S)S)₂, R^x= 4-metoksi-2-metilfenil, SAV-B1), ((R^y-P(S)S)₂, R^y= 4-metoksi-3-metilfenil, SAV-B2) sentezi

İnert (argon) atmosferde bir çeker ocakta, (4.00 g, 9.0 mmol) P₄S₁₀ üç boyunlu, yuvarlak tabanlı bir balon içerisine eklenmiştir ve fazla miktarda (11.00 g, 90.0 mmol,) 3-metilanisol veya 2-metilanisol (3-metilanisolle aynı mmol ve gr) damlatma hunisi yardımıyla reaksiyon içerisine alınmıştır. Tecrübelerimiz 2-metilanisolün damla damla eklenmesi gerektiğini kanıtlamıştır. Tek parti halinde ekleme yan reaksiyonlara ve düşük verime yol açmaktadır. Ancak 3-metilanisol o kadar reaktif görünmemektedir ve tek aşamda eklenebilir. Karışım 165°C'ye (3-metilanisol ile) veya 130°C'ye (2-metilanisol ile) ısıtıldı ve üç saat boyunca reaksiyon devam etmiştir. 3-metilanisolün DTDP türevi üçüncü saatte çökerken, 2-metilanisol analogunun ilk saat içinde oluştuğu görülmüştür. 3 saatin sonunda karışım oda sıcaklığına kadar soğumaya bırakılmıştır, ardından 30 mL eter içerisine alınıp, süzülüp, eterle yıkanarak kurutulmuştur ve argon atmosferi altında su geçirmez, amber renkli şişelerde muhafaza edilmiştir.

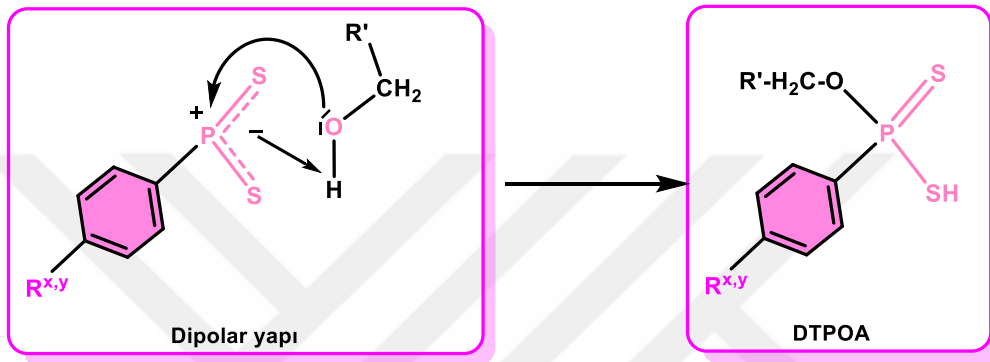


Şekil 3.1. SAV-B1 ve SAV-B2'nin sentez reaksiyonu.

3.2.2. Ditiyofosfonik Asit ve Ditiyofosfonatların Sentez Yöntemi; (R^{x,y}(EtO)P(S)SH), [NH₄][S₂P(R^{x,y})(OEt)]

Yöntem olarak bilinen yöntem tercih edildi (DTDP'lerin alkollerle reaksiyon yöntemi). Reaksiyon sonunda oluşan ham asitin kötü kokulu olması sebebiyle kokusuz türevlerine (tuz veya kompleks) dönüştürülür [9].

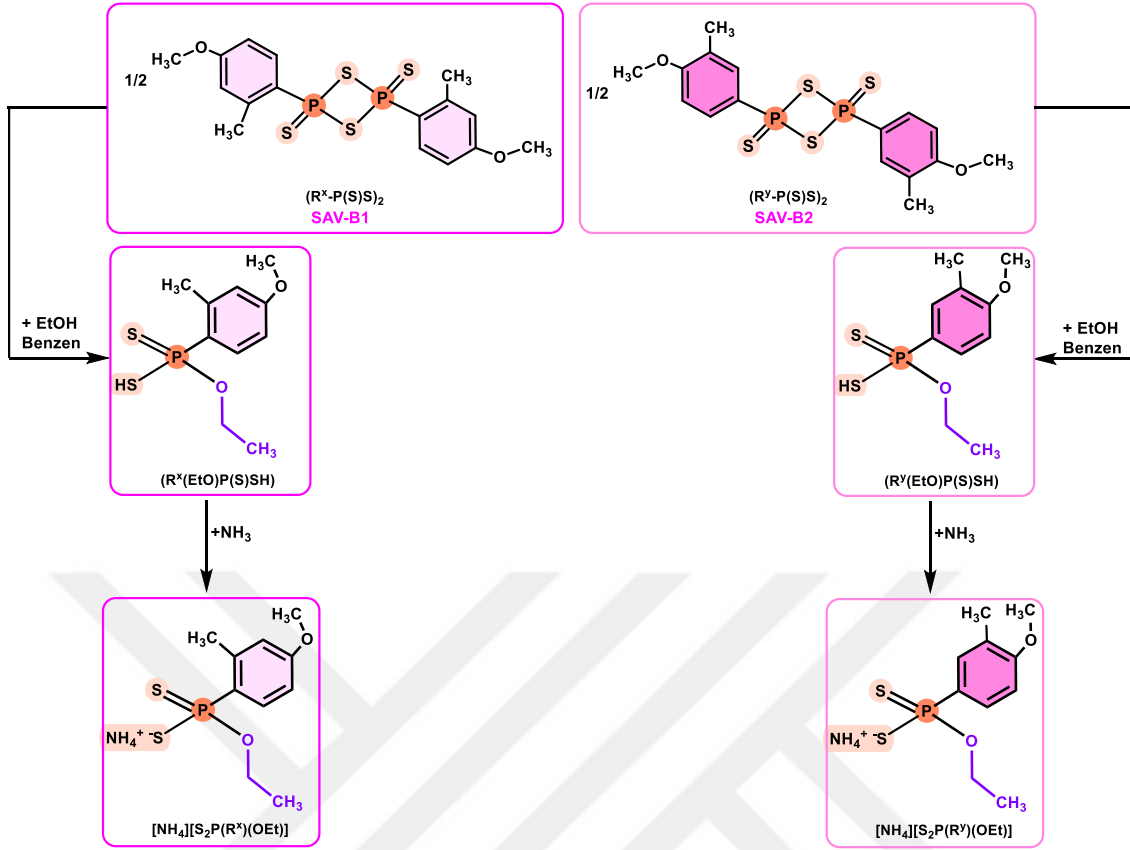
DTDP'ler alkol gibi bir nükleofilin reaksiyonunda; alkolün oksijenindeki yalın elektron çiftleri merkezdeki pozitif yüklü fosfor atomuna atak eder. Alkolün oksijenindeki proton ise fosfora bağlı kükürtlerden biri tarafından alınarak DTPOA'ı oluşturur şeklinde açıklayabiliriz (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. DTPOA'lerin sentezinde önerilen reaksiyon mekanizması.

DTPOA'ler viskos maddelerdir. Bu bileşikler amonyak gazıyla kararlı formlarına yani amonyum tuzlarına dönüştürülürler. Tez kapsamında SAV-B1, SAV-B2 DTPOA, amonyum-DTPOA ve dört koordinasyonlu nikel-DTPOA kompleksleri literatürdeki yönteme göre sentezlenmiştir [9].

Geri soğutucusu takılmış 100 ml armudi balon içerisine stokiometrik miktarda hesaplanan (1 g, 2.3 mmol) SAV-B1 veya SAV-B2 alınır. Üzerine damla damla ilgili etil alkol (0,21 g, 4.6 mmol) ilave edilir. Karışım tamamen çözününceye kadar ısıtılır ve oda sıcaklığında soğumaya bırakılır. Oluşan yağimsi ham DTPOA ((R^{x,y}(EtO)P(S)SH)), benzen içerisine alınır. Karışım 250 ml balon içerisine süzülür ve buzlu ortamda 0°C'ye kadar soğutulur. Kuru amonyak gazı bu çözeltiden geçirilir, çöken beyaz renkli amorf amonyum-DTPOA ([NH₄][S₂P(R^{x,y})(OEt)]) süzülür ve benzende yıkanır. Vakum desikatöründe kurutulur (Şekil 3.3).

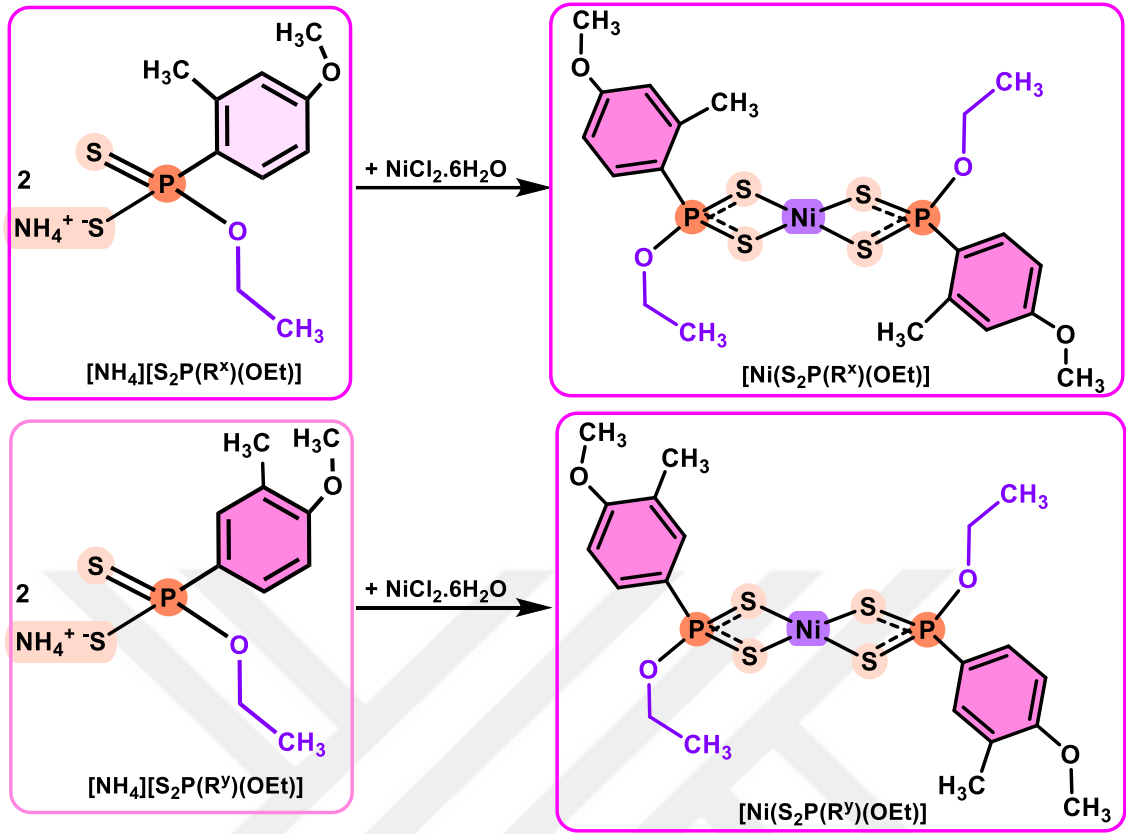


Şekil 3.3. Sentezlenen $[NH_4][S_2P(R^{x,y})(OEt)]$ elde ediliş reaksiyonları.

3.2.3. Ni(II)-DTPOA Sentez Yöntemi; $[Ni(S_2P(R^{x,y})(OEt))_2]$

Amonyum-DTPOA'nın etil alkoldeki çözeltisine, metal tuzunun aynı çözücüdeki çözeltisi ilave edilir.

100 ml'lik bir beher içerisinde yaklaşık 50 mL etil alkoldeki amonyum- $(S_2P(R^{x,y})(OEt))$ alınır (0.56 g, 2 mmol) ve çözünür. Bir başka beher içerisinde stokiometrik miktarda hesaplanıp aynı çözücü içerisinde $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (2.4 g, 1 mmol) çözünür. Çözünen amonyum-DTPOA üzerine damla damla $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ tuzu ilave edilir. Berrak renkteki çözelti Ni(II) çözeltisi damlattıkça menekşe rengine döner. Rengi döndükten sonra 5 dk daha ısıtılır, çöken kompleks $[Ni(S_2P(R^{x,y})(OEt))_2]$ süzülür ve etil alkol veya klorofomda yeniden kristallendirilir (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^{x,y})(\text{OEt}))_2]$ kompleksinin sentez reaksiyonu.

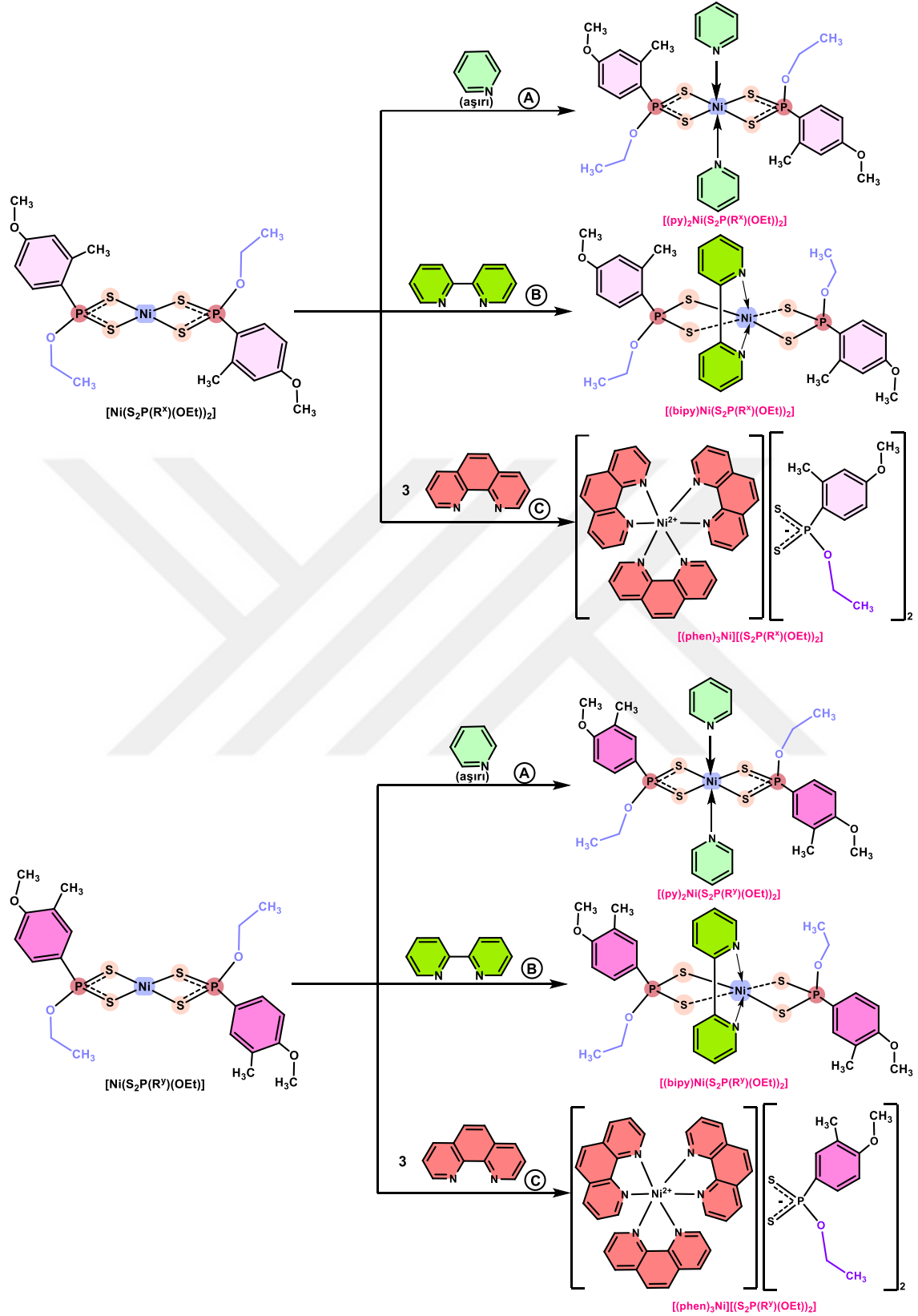
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Yeni $[(py)_2Ni(S_2P(R^{x,y})(OEt))_2]$, $[(bipy)Ni(S_2P(R^{x,y})(OEt))_2]$ ve $[(phen)_3Ni]([S_2P(R^{x,y})(OEt))_2]$ Sentez Yöntemi

$[(py)_2Ni(S_2P(R^{x,y})(OEt))_2]$: 3.19 mmol, 3.67 g $[Ni(S_2P(R^{x,y})(OEt))_2]$ kompleksinin kaynayan etanol içerisindeki çözeltisine aşırı piridin (20-30 mL) eklendi; kahve rengine dönen çözelti soğumaya bırakılır. Çözeltinin rengi yeşile döndükten sonra yaklaşık bir gün sonra yeşil renkli kompleks çöker. Bu kompleks kapalı bir desikatörde tutulursa kararlıdır; ancak açık atmosferde kararsızdır ve uzun bir zaman (6-7 saat) sonra bozunarak kompleksin başlangıç rengi; menekşe rengine döner (Şekil 4.1A). Bu sebeple kompleks inert atmosferde, oda sıcaklığında, bir vakum desikatöründe kurutulur.

$[(bipy)Ni(S_2P(R^{x,y})(OEt))_2]$: 3.19 mmol, 1.86g $[Ni(S_2P(R^{x,y})(OEt))_2]$ kompleksinin metanolde kaynayan çözeltisine, etanolde çözünmüş 3.19 mmol 0.5 g 2,2-bipiridin çözeltisi damla damla ilave edilir. Renk menekşe renginden yeşile döner. Yaklaşık 48 saat sonunda yeşil katılar gözlemlenir, etil alkolde yeniden kristallendirilir, süzülür ve vakum desikatörde muhafaza edilir (Şekil 4.1B).

$[(phen)_3Ni]([S_2P(R^{x,y})(OEt))_2]$: 3.19 mmol, 0.5 g $[Ni(S_2P(R^{x,y})(OEt))_2]$ kompleksini etil alkolde çözüyoruz. Ayrı bir beherde çözülmüş 2.52 mmol 0.5 g 1,10-fenantrolini damla damla Ni(II) kompleksinin üzerine ekliyoruz. Renk menekşe renginden yeşile 30 dk sonra ise turuncu rengine döner. Oda sıcaklığında soğumaya bırakılır ve turuncu renkte katılar etil alkolde yeniden kristallendirilir, süzülür. Vakum desikatöründe kurumaya bırakılır (Şekil 4.1C).



Şekil 4.1. Altı koordinasyonlu Ni(II) DTPOA komplekslerinin sentez yöntemi.

5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemler (kütle spektrometrisi (ESI), FT-IR spektroskopisi ve magnetik alınganlık ölçümleri) ve element analizi ile karakterize edilmiştir.

"5.1. Yapıların aydınlatılması" bölümünde, bileşenlerin kütle, magnetik duyarlılık ve infrared verilerinin ayrı başlıklar altında yorumları bulunmaktadır. "6. BULGULAR", sentezlenen bileşiklerin analitik verilerini içerir (erime noktası, elementel analiz ve kütle spektrum detayları).

Altı koordinasyonlu nikel(II)ditiyofosfonato kompleksleri $[(\text{phen})_3\text{Ni}][(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^{\text{x,y}})(\text{OEt}))_2]$ ve $[(\text{L})_n\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^{\text{x,y}})(\text{OEt}))_2]$ ($n=2$, $\text{L} = \text{py}$; $n=1$, bipy) paramanyetik özelliktedir. Bu bileşiklerin NMR spektrumları alınabilmektedir. Ancak bu tür komplekslerde; metal atomunun orbitallerindeki eşleşmemiş elektronların manyetik alandak, spin hareketleri, atom çekirdeğindeki protonların dinginleşme süresinin etkilemektedir. Söz konusu bu etki, spektrumdaki piklerin yerlerinin farklı kimyasal değerine sahip olmasına, bazen daha yayvan piklere veya çekirdekler arası etkileşimlerin (yarılmaların) görülmemesine neden olur. Özet olarak tek elektronlar spin hareketi yapmakta ve bu olayda metal iyonuna yakın veya komşu protonların kimyasal kayma verilerini artırmakta ve NMR'deki dinginleşme süresini de kısaltmayla sonuçlanmaktadır. Bu olay NMR spektrumlarında piklerin farklı yerlerde rezonans olmasına, yayvan pikler olarak yarılmaların spektrumda yok olmasına sebep olduğu için hangi pikin hangi NMR aktif kimyasal türe yani atoma (H, C veya P atomuna) ait olduğunun tespit edilememesi ve yorumlanabilmesi; bileşiklerin paramanyetik olması nedeniyle mümkün olmamaktadır [98,99]. Bu nedenle bu tezde sentezlenen paramanyetik yeni altı koordinasyonlu koordinasyon bileşiklerinin NMR spektrumları alınamamıştır.

5.1. YAPILARIN AYDINLATILMASI

5.1.1. $[(\text{py})_2\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^{\text{x,y}})(\text{OEt}))_2]$, $[(\text{bipy})\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^{\text{x,y}})(\text{OEt}))_2]$ ve $[(\text{phen})_3\text{Ni}][(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^{\text{x,y}})(\text{OEt}))_2]$ ait IR spektrum verilerinin değerlendirilmesi

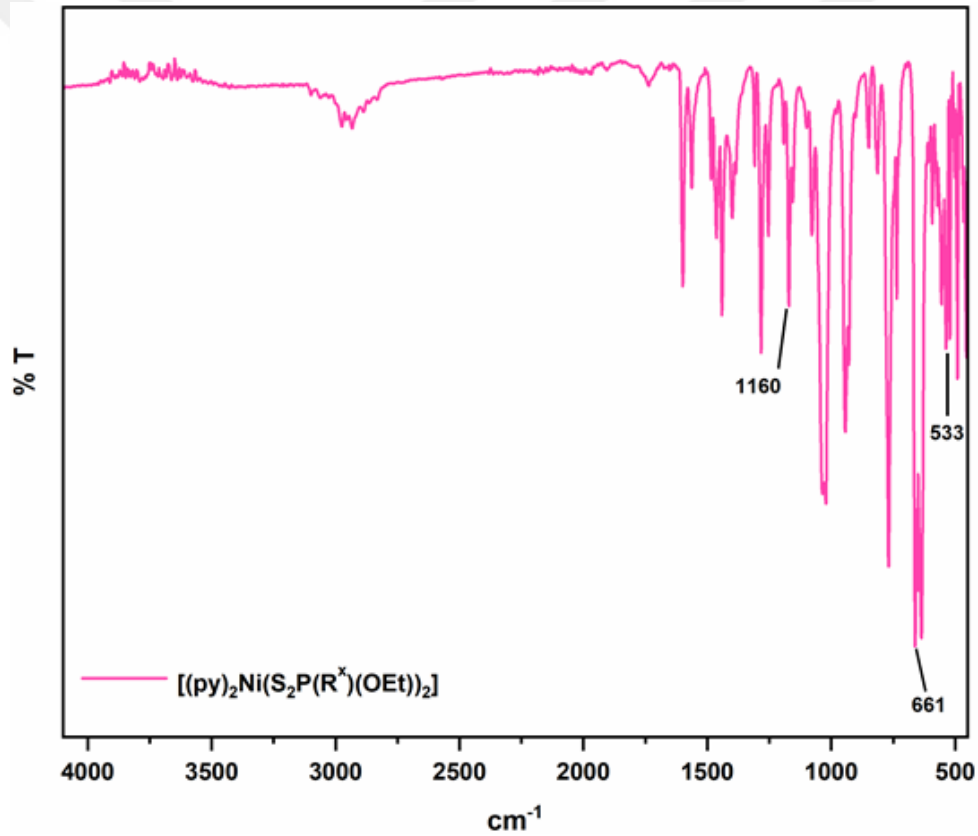
Bileşikler için titreşim bantlarının seçilmiş IR verileri (cm^{-1}) Tablo 5.1'de verilmiştir. Komplekslerin IR spektrumlarının tümü $563\text{-}533\text{ cm}^{-1}$ ve $661\text{-}644\text{ cm}^{-1}$ aralıklarında sırasıyla $\nu(\text{PS})_{\text{sym}}$ ve $\nu(\text{PS})_{\text{asym}}$ PS germe titreşimlerine atfedilebilecek iki bant

göstermektedir. Benzer bileşikler için bildirilen IR verileri bulgularımızla iyi uyum göstermektedir [10, 11, 12, 100].

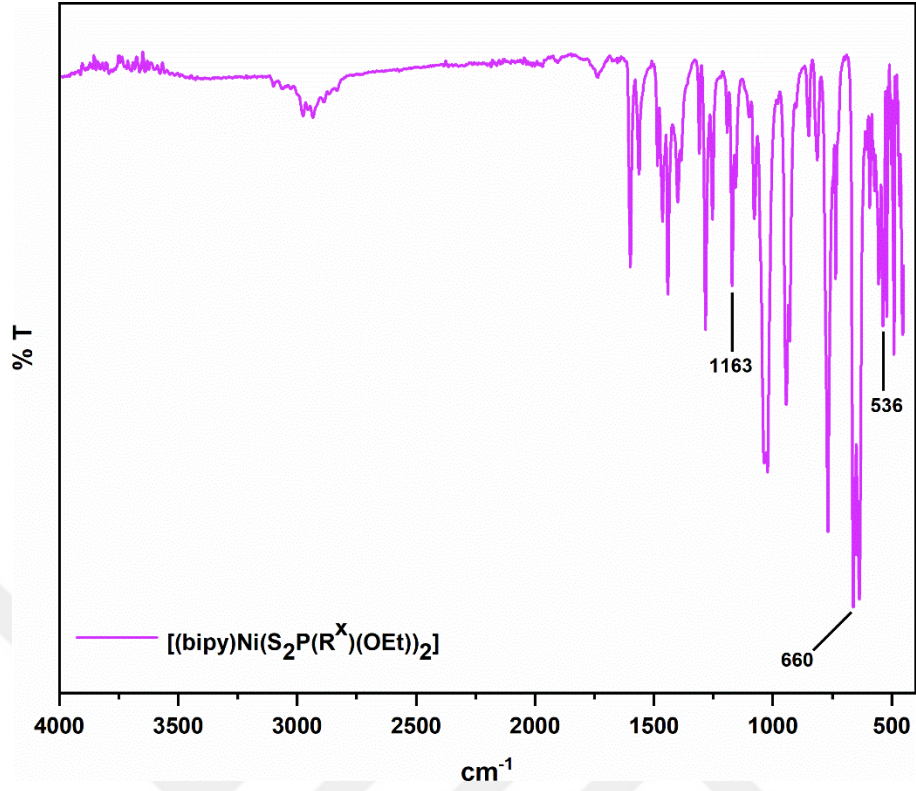
Table 5.1. Bileşiklere ait IR verileri (cm⁻¹).

Compounds	$\nu(\text{P-O-C})$	$\nu(\text{PS})_{\text{sym}}$	$\nu(\text{PS})_{\text{asym}}$
$[(\text{py})_2\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OEt}))_2]$	1160	533	661
$[(\text{py})_2\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OEt}))_2]$	1162	535	661
$[(\text{bipy})\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OEt}))_2]$	1163	536	660
$[(\text{bipy})\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OEt}))_2]$	1155	536	661
$[(\text{phen})_3\text{Ni}][(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OEt}))_2]$	1142	553	650
$[(\text{phen})_3\text{Ni}][(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OEt}))_2]$	1141	563	644

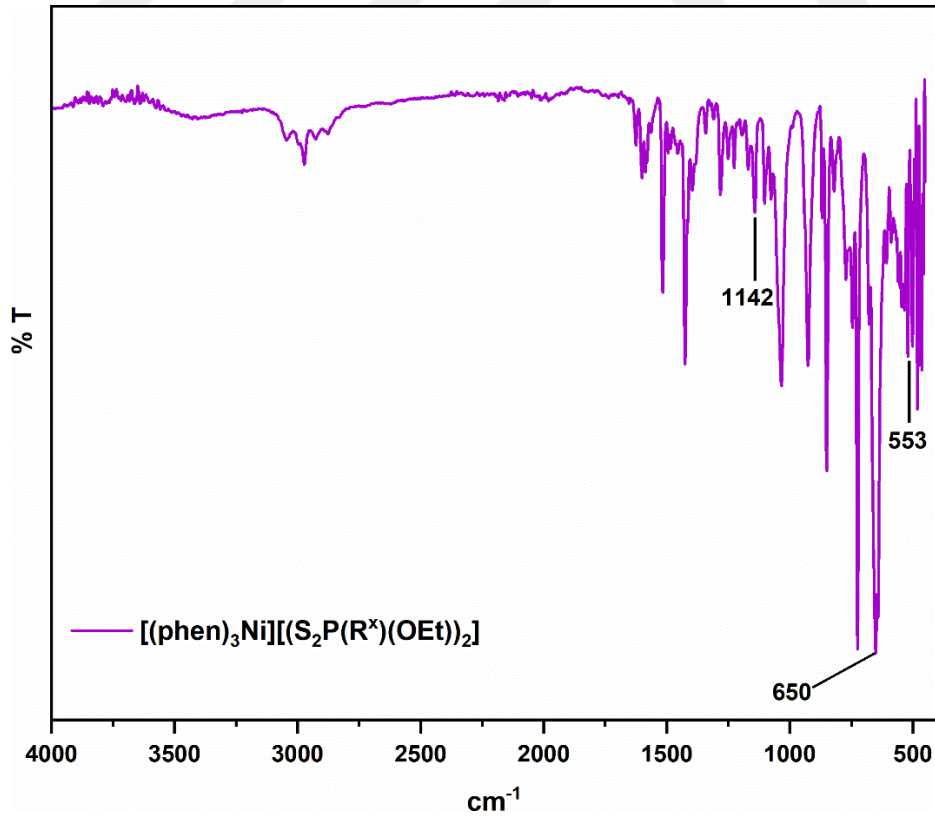
Bileşiklere ait IR spektrumları.



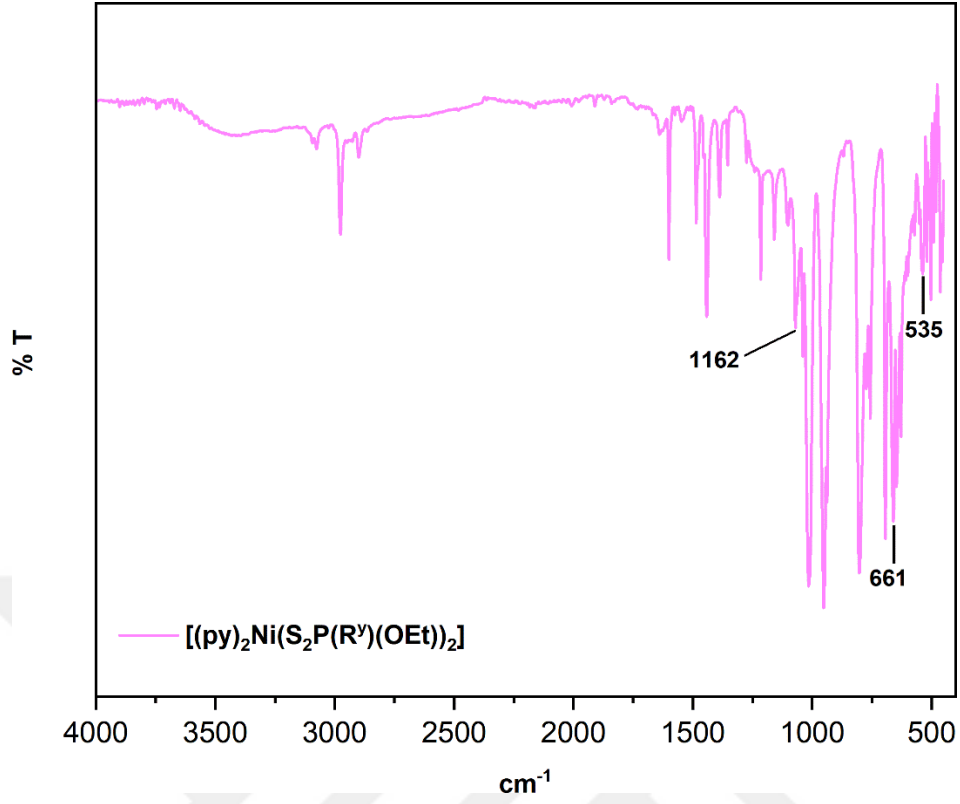
Şekil 5.1. $[(\text{py})_2\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^x)(\text{OEt}))_2]$ kompleksine ait IR spektrumu (4000 cm⁻¹- 400 cm⁻¹).



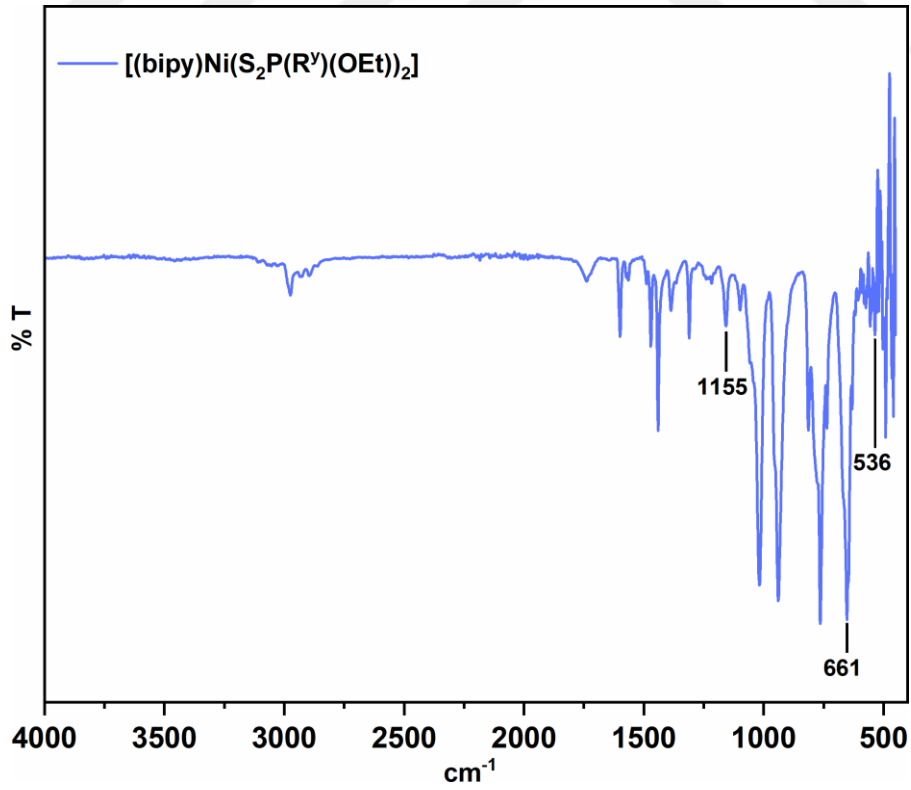
Şekil 5.2. $[(bipy)Ni(S_2P(R^X)(OEt))_2]$ kompleksine ait IR spektrumu (4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1}).



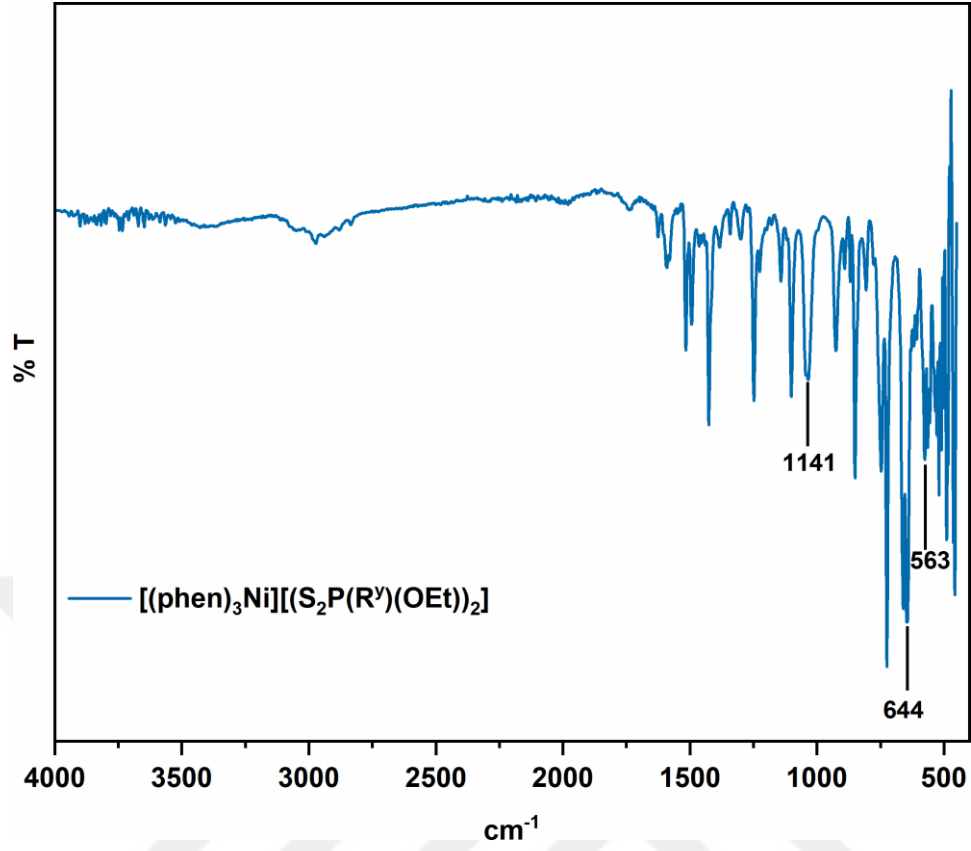
Şekil 5.3. $[(phen)_3Ni][(S_2P(R^X)(OEt))_2]$ kompleksine ait IR spektrumu (4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1}).



Şekil 5.4. $[(py)_2Ni(S_2P(R^y)(OEt))_2]$ kompleksine ait IR spektrumu (4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1}).



Şekil 5.5. $[(bipy)Ni(S_2P(R^y)(OEt))_2]$ kompleksine ait IR spektrumu (4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1}).



Şekil 5.6. $[(\text{phen})_3\text{Ni}][(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^y)(\text{OEt}))_2]$ kompleksine ait IR spektrumu (400 cm^{-1} - 200 cm^{-1})

5.1.2. $[(py)_2Ni(S_2P(R^{x,y})(OEt))_2]$, $[(bipy)_2Ni(S_2P(R^{x,y})(OEt))_2]$ ve $[(phen)_3Ni]([S_2P(R^{x,y})(OEt))_2]$ için kütle spektrum verilerinin değerlendirilmesi

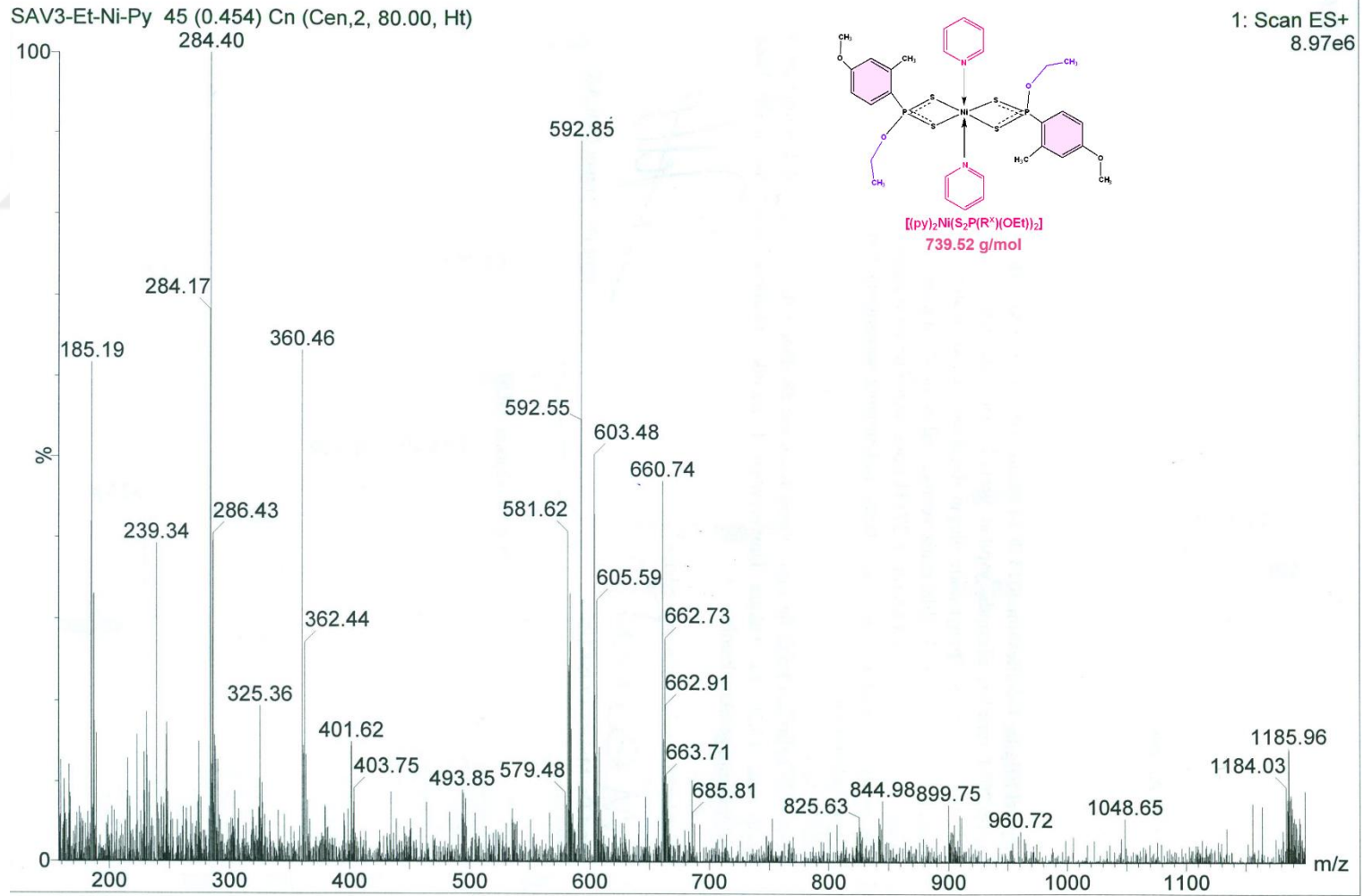
Altı koordinasyonlu komplekslerin spektrumlarının bazılarında moleküle ait iyon pikinin beklenen m/z değerinden farklı çıkması, moleküldeki atomların izotopların bolluğu sebebiyledir (özellikle fosfor, kükürt veya Na gibi atomlara ait izotoplar). Ayrıca, kütle analizinde, iyonlaşma odasındaki iyonizasyon sürecinde çözeltiden (buffer solution) gelen sodyum veya diğer alkol, asetonitril gibi çözücüler moleküle ait iyon pikine veya molekülün yapısından ayrılan parçacıklara (fragmentlere) tutunabilmektedir. Kütle spektrumunda gözlemlenebilen diğer bir olay, molekülün yapısından ayrılan çeşitli gruplar veya türler her nasılsa iyonlaşma sürecinde, iyonlaşma odasında birbirlerine tutunabilmektedir.

$[(py)_2Ni(S_2P(R^{x,y})(OEt))_2]$ kompleks serisinde, temel pik kompleksin yapısında var olan 1 mol liganda tutunmuş Na atomuyla beraber çıkmıştır, $[(S_2P(R^{x,y})(OEt)+Na]^+$). Ayrıca her iki kompleksten 1 mol piridin ve 1 mol ligandın $[M-(py)_2(S_2P(R^y)(OEt))]^+$ ayrılmasıyla oluşan yapılara rastlanılmaktadır. $[(py)_2Ni(S_2P(R^y)(OEt))_2]$ kompleksinin kütle spektrumunda molekül iyon piki azda olsa görülmüştür $[(py)_2Ni(S_2P(R^y)(OEt)+Na]^+$. $[(py)_2Ni(S_2P(R^x)(OEt))_2]$ molekülünden 1 mol ve 2 mol piridin molekülünün kopmaları spektrumda görülmektedir $[M-(py)_1]^+$ ve $[M-(py)_2]^+$.

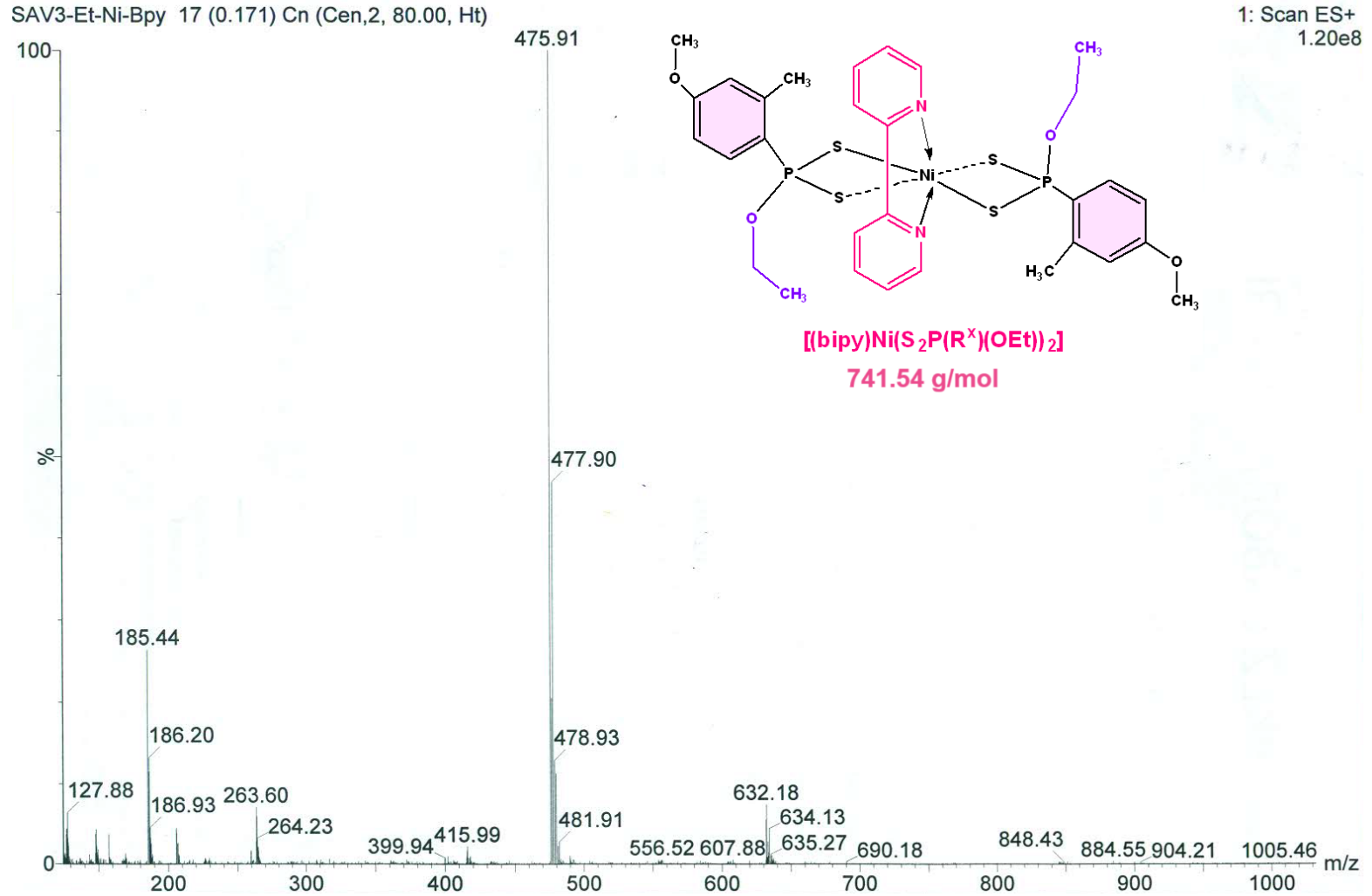
Bipiridin komplekslerinde; $[(bipy)Ni(S_2P(R^x)(OEt))_2]$ kompleksinin kütle spektrumunda temel pik, yapıdan 1 mol ligandın ayrılmasıyla oluşmuştur $[M-(S_2P(R^x)(OEt))]^+$. Benzer pik $[(bipy)Ni(S_2P(R^y)(OEt))_2]$ kompleksinde de vardır ancak temel pik değildir. $[(bipy)Ni(S_2P(R^y)(OEt))_2]$ kompleksinin spektrumunda ise temel pik, yapıdan ligandla beraber bipiridin yarım molünün $(bipy/2)$ ayrılmasıyla oluşmuştur.

İyonik fenantrolin komplekslerinde ana kompleksteki $[Ni(Phen)_3]^{2+}$ parçasından temel pik üretilmiş gibi görünmektedir $[M]^{2+}$; $M = [Ni(Phen)_3]^{2+}$. Tüm pozitif iyon spektrumları, çift yüklü katyonlara $[Ni(Phen)_3]^{2+}$ ve $[Ni(Phen)_2]^{2+}$ karşılık gelen pikler içermektedir. Her iki kompleksin kütle spektrumlarında $[(phen)_1Ni]([S_2P(R^{x,y})(OEt))_2]$ ve $[(phen)_2Ni]([S_2P(R^y)(OEt))_2]$ yapılarına rastlanılmaktadır.

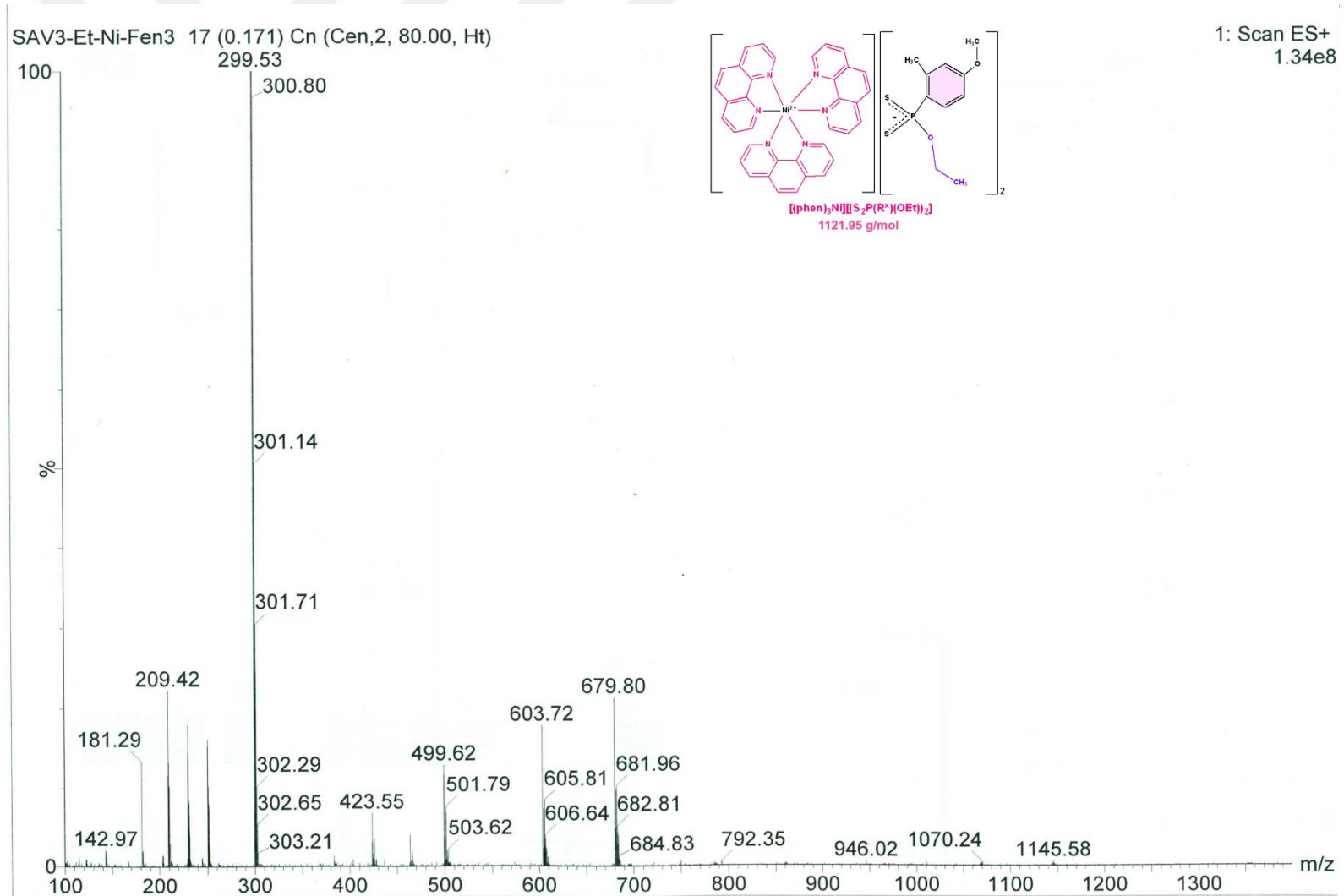
Bileşiklere ait kütle spektrumları Şekil 5.7-5.12’da verilmiştir.



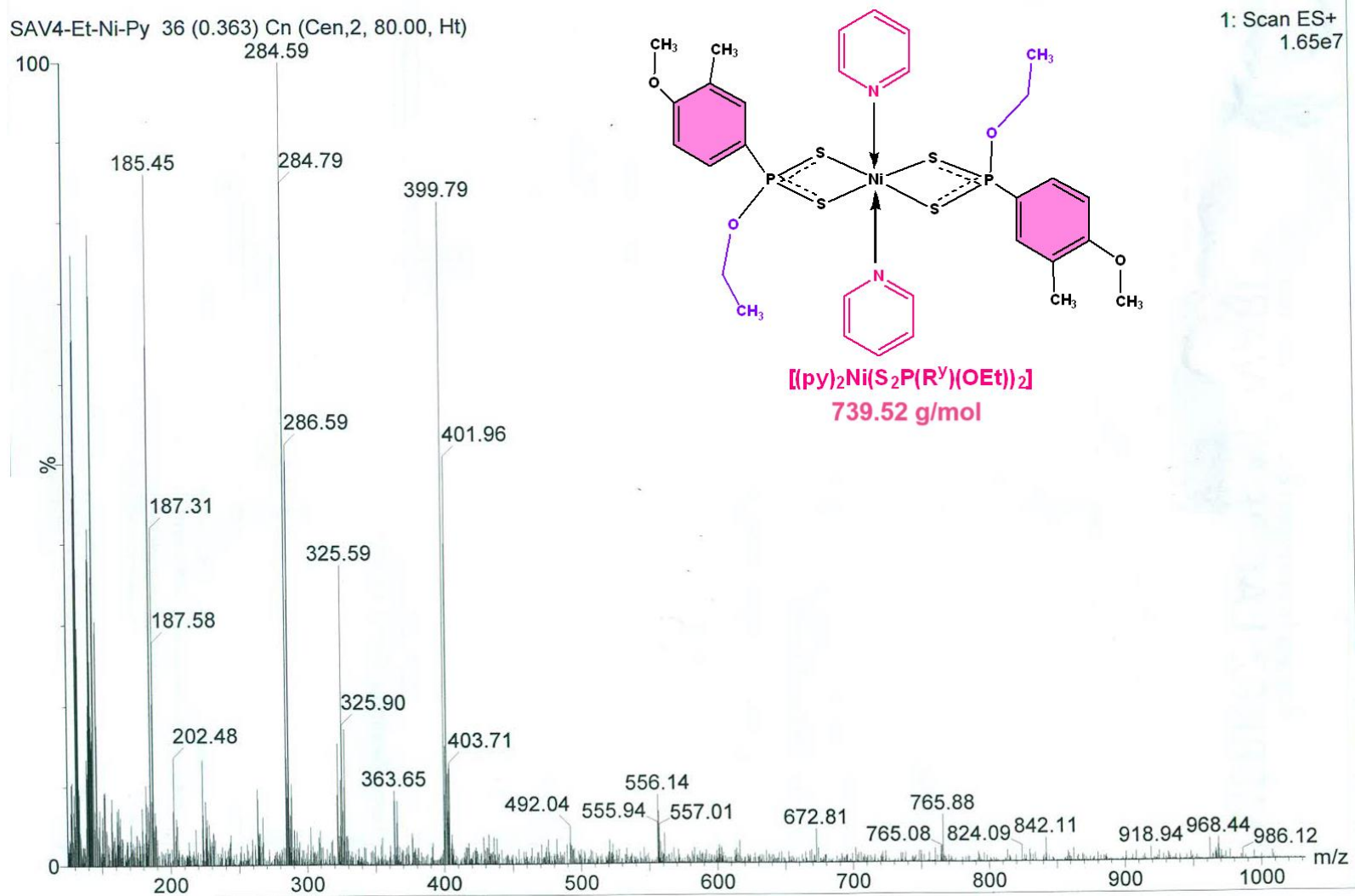
Şekil 5.7. $[(py)_2Ni(S_2P(R^*)(OEt))_2]$ kompleksine ait Kütle spektrumu (ES+).



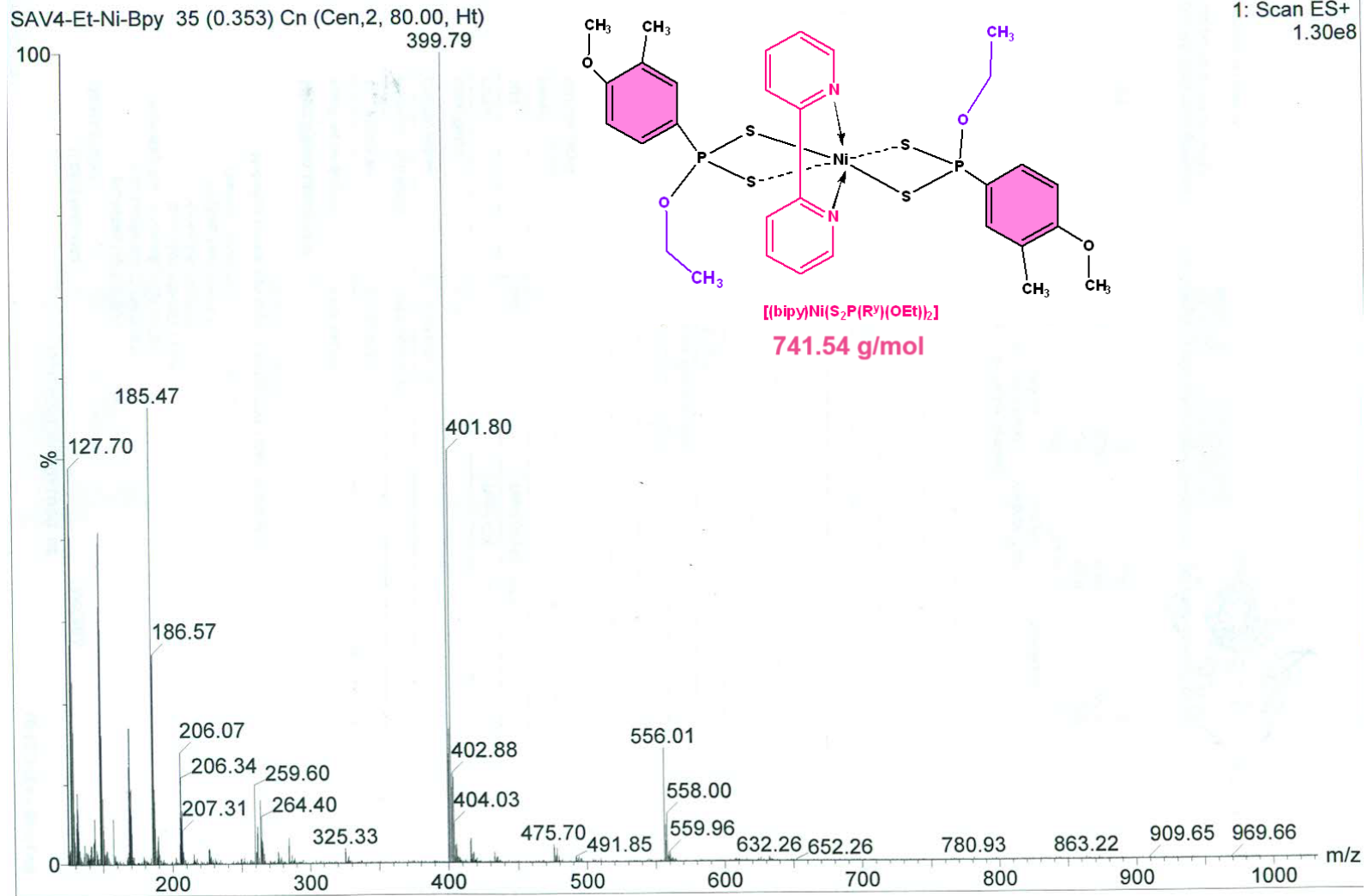
Şekil 5.8. $[(bipy)Ni(S_2P(R^X)(OEt))_2]$ kompleksine ait Kütle spektrumu (ES+).



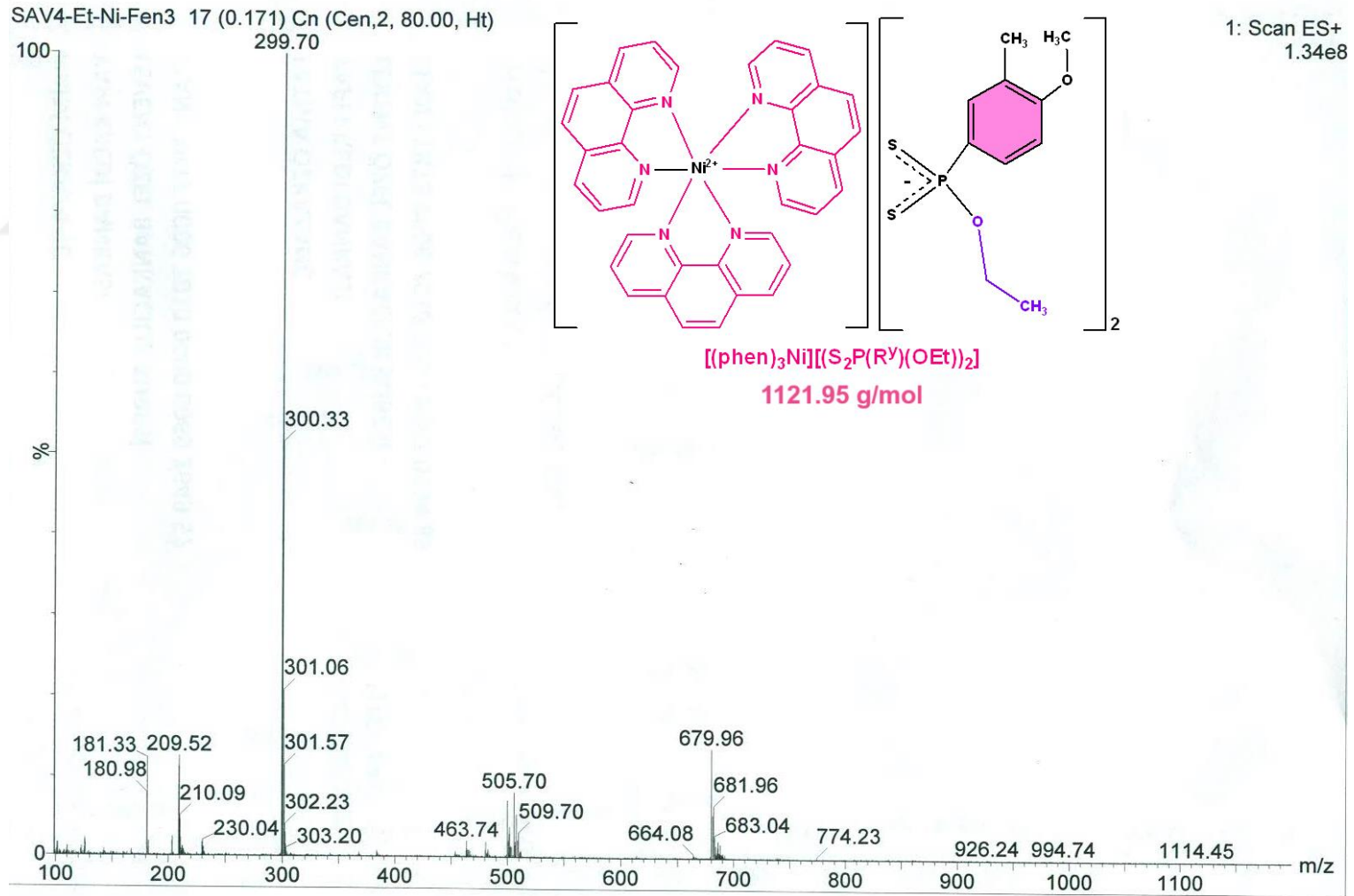
Şekil 5.9. $[(\text{phen})_3\text{Ni}][(\text{S}_2\text{P}(\text{R}^*)(\text{OEt}))_2]$ kompleksine ait Kütle spektrumu (ES+).



Şekil 5.10. $[(py)_2Ni(S_2P(R^y)(OEt))_2]$ kompleksine ait Kütle spektrumu (ES+).



Şekil 5.11. $[(bipy)Ni(S_2P(R^y)(OEt)_2)]$ kompleksine ait Kütle spektrumu (ES+).



Şekil 5.12. $[(\text{phen})_3\text{Ni}] [(S_2P(R^y)(OEt))_2]$ kompleksine ait Kütle spektrumu (ES+).

5.1.3. $[(py)_2Ni(S_2P(R^{x,y})(OEt))_2]$, $[(bipy)_2Ni(S_2P(R^{x,y})(OEt))_2]$ ve $[Ni(Phen)_3][S_2P(R^{x,y})(OEt))_2]$ komplekslerinin manyetik duyarlılık (alınanlık veya süssebsibilite) ölçümlerinin değerlendirilmesi

Altı koordinasyonlu nikel komplekslerinde nikel atomu d^8 elektron konfigürasyonundadır. Paramanyetik komplekslerinin deneysel ölçülen manyetik alınanlık değerleri $[(py)_2Ni(S_2P(R^x)(OEt))_2]$ için $\mu_{effdeneysel} = 2.64$ B.M.; $[(bipy)_2Ni(S_2P(R^x)(OEt))_2]$ için $\mu_{effdeneysel} = 2.92$ BM; $[(phen)_3Ni][S_2P(R^y)(OEt))_2]$ için $\mu_{effdeneysel} = 2.95$ B.M.; $[(py)_2Ni(S_2P(R^y)(OEt))_2]$ için $\mu_{effdeneysel} = 2.72$ B.M.; $[(bipy)_2Ni(S_2P(R^y)(OEt))_2]$ için $\mu_{effdeneysel} = 2.93$ BM; $[(phen)_3Ni][S_2P(R^y)(OEt))_2]$ için $\mu_{effdeneysel} = 3.25$ B.M. çıkmıştır. Deneysel manyetik süssebsibilite değerlerinin teorik değerler yakın olması, tüm altı koordinasyonlu nikel komplekslerinde, merkez atomu nikelin d^8 elektron diziliminde orbitallerde 2 tek elektron olduğunu göstermektedir ($\mu_{effteorik} = 2.83$ BM). Deneysel manyetik süssebsibilite değerleri ve hesaplamalarda kullanılan formüller Tablo 5.3’de verilmiştir.

Tablo 5.2. Deneysel ve teorik olarak bulunan manyetik süssebsibilite değerleri.

	$[(py)_2Ni(S_2P(R^x)(OEt))_2]$	$[(bipy)_2Ni(S_2P(R^x)(OEt))_2]$	$[(phen)_3Ni(S_2P(R^x)(OEt))_2]$
C	0,998	0,998	0,998
I (cm)	1,8	1,70	1,70
R_0	-32	-32	-32
R	102	103	105
m_b (g)	0,7892	0,7893	0,7992
m_d (g)	0,8501	0,8307	0,8598
Δm ($m_b - m_d$)	0,0609	0,0414	0,0706
M_A (g.mol ⁻¹)	739,53	741,54	1121,95
T (K)	295	295	295
X_g (g)	$3,95 \cdot 10^{-6}$	$2,88 \cdot 10^{-6}$	$3,29 \cdot 10^{-6}$
X_M (g)	$2,92 \cdot 10^{-3}$	$3,67 \cdot 10^{-3}$	$3,69 \cdot 10^{-3}$
$\mu_{effteorik}$ (BM)	2,83	2,83	2,83
$\mu_{effdeneysel}$ (BM)	2,64	2,92	2,95
	$[(py)_2Ni(S_2P(R^y)(OEt))_2]$	$[(bipy)_2Ni(S_2P(R^y)(OEt))_2]$	$[(phen)_3Ni(S_2P(R^y)(OEt))_2]$
C	0,998	0,998	0,998
I (cm)	1,80	1,80	1,80
R_0	-28	-30	-28
R	108	110	114
m_b (g)	0,8542	0,8543	0,8541
m_d (g)	0,9118	0,9057	0,7400
Δm ($m_b - m_d$)	0,0576	0,0514	0,0606
M_A (g.mol ⁻¹)	739,53	741,54	1121,95
T (K)	295	295	295
X_g (g)	$4,24 \cdot 10^{-6}$	$4,89 \cdot 10^{-6}$	$4,00 \cdot 10^{-6}$

X_M (g)	$3,14 \cdot 10^{-3}$	$3,62 \cdot 10^{-3}$	$4,49 \cdot 10^{-3}$
$\mu_{\text{eff}}^{\text{teorik}}$ (BM)	2,83	2,83	2,83
$\mu_{\text{eff}}^{\text{deneysel}}$ (BM)	2,72	2,93	3,25

6. BULGULAR

bis-piridin-bis-[(4-metoksi-2-metilfenil)(O-etil)ditiyofosfonato]nikel(II);

[(py)₂Ni(S₂P(R^x)(OEt))₂]

Verim: 2.0 g (42%). Yeşik renkli. E.N. 175 °C. Isıtmayla parçalanmaktadır. $\mu_{\text{eff}} = 2.64$ B.M. LC/MS (ESI): m/z 660.7 ([M-py]⁺, 48%), 581.6 ([M-2py]⁺, 40%), 399.9 ([M-((S₂P(R^x)(OEt)+py)]⁺, 12%), 284.2 ([M-((S₂P(R^x)(OEt)+Na)]⁺, 100%), 217.2 ([NiPS₃]⁺, 62%). Teorik C₃₀H₃₈N₂NiO₄P₂S₄ (739.53 g.mol⁻¹): C, 48.72; H, 5.18; N, 3.79; S, 17.34; deneysel: C, 48.79; H, 5.24; N, 3.85; S, 17.45 %.

bis-piridin-bis-[(4-metoksi-3-metilfenil)(O-etil)ditiyofosfonato]nikel(II);

[(py)₂Ni(S₂P(R^y)(OEt))₂]

Verim: 2.15 g (46%). Yeşik renkli. E.N. 182 °C. Isıtmayla parçalanmaktadır. $\mu_{\text{eff}} = 2.72$ B.M. LC/MS (ESI): m/z 765.88 ([M+Na]⁺, 4%), 399.8 ([M-((S₂P(R^y)(OEt)+py)]⁺, 81%), 284.6 ([M-((S₂P(R^y)(OEt)+Na)]⁺, 100%), 185.5 ([NiPS₃]⁺, 87%). Teorik C₃₀H₃₈N₂NiO₄P₂S₄ (739.53 g.mol⁻¹): C, 48.72; H, 5.18; N, 3.79; S, 17.34; deneysel: C, 48.82; H, 5.19; N, 3.81; S, 17.43 %.

bis-bipiridin-bis-[(4-metoksi-2-metilfenil)(O-etil)ditiyofosfonato]nikel(II);

[(bipy)Ni(S₂P(R^x)(OEt))₂]

Verim: 1.0 g (42%). Yeşik renkli. E.N. 188 °C. Isıtmayla parçalanmaktadır. Teorik C₃₀H₄₀N₂NiO₄P₂S₄ (741.54 g.mol⁻¹): C, 48.59; H, 5.44; N, 7.92; S, 17.29; deneysel: C, 48.70; H, 5.48; N, 8.02; S, 17.38 %. $\mu_{\text{eff}} = 2.92$ B.M. LC/MS (ESI): m/z 556.5 ([M-((S₂P(R^x)(OEt))(C₂H₅OH)₂]⁺, 1%), 475.9 ([M-((S₂P(R^x)(OEt))] ⁺, 100%), 263.6 ([Ni(bipy)(CH₃OH)(H₂O)]⁺, 7%), 185.4 ([NiPS₃]⁺, 26%).

bis-bipiridin-bis-[(4-metoksi-3-metilfenil)(O-etil)ditiyofosfonato]nikel(II);

[(bipy)Ni(S₂P(R^y)(OEt))₂]

Verim: 1.20 g (50%). Yeşik renkli. E.N. 192 °C. Isıtmayla parçalanmaktadır. Teorik

$C_{30}H_{40}N_2NiO_4P_2S_4$ (741.54 g.mol⁻¹): C, 48.59; H, 5.44; N, 7.92; S, 17.29; deneysel: C, 48.67; H, 5.45; N, 7.99; S, 17.35 %. μ_{eff} = 2.93 B.M. LC/MS (ESI): m/z 556.0 ([M-((S₂P(R^y)(OEt))(C₂H₅OH)₂]⁺, 14%), 475.7 ([M-((S₂P(R^y)(OEt))]⁺, 2%), 399.8 ([M-(bipy/2)+(S₂P(R^y)(OEt)]⁺, 100%), 264.4 ([Ni(bipy)(CH₃OH)(H₂O)]⁺, 8%), 185.5 ([NiPS₃]⁺, 56%).

tris-(1,10-fenatrolin) nikel(II)-[(4-metoksi-3-metilfenil)(O-etil)ditiyofosfonat; [Ni(Phen)₃][(S₂P(R^x)(OEt))₂]

Yield: 0.75 g (79%). Turuncu renkte. E.N. 220 °C. Isıtmayla parçalanmaktadır. Teorik: $C_{56}H_{52}N_6NiO_4P_2S_4$ (1121.95 g.mol⁻¹): C, 59.95; H 4.67; N, 7.49; S, 11.43. deneysel: C, 60.03; H, 4.69; N, 7.54; S, 11.56. μ_{eff} = 2.95 B.M. LC/MS (ESI): m/z (%): 679.8 ([Ni(Phen)₂((S₂P(R^x)(OEt))₁]⁺, 20%), 503.6 ([Ni(Phen)₁((S₂P(R^x)(OEt))₁+H]⁺, 2%), 299.5 ([Ni(Phen)₃]²⁺, 100%), 209.4 ([Ni(Phen)₂]²⁺, 22%), 181.3 ([NiPS₃]⁺, 13%).

tris-(1,10-fenatrolin) nikel(II)-[(4-metoksi-2-metilfenil)(O-etil)ditiyofosfonat; [Ni(Phen)₃][(S₂P(R^y)(OEt))₂]

Yield: 0.80 g (85%). Turuncu renkte. E.N.218 °C. Isıtmayla parçalanmaktadır. Teorik: $C_{56}H_{52}N_6NiO_4P_2S_4$ (1121.95 g.mol⁻¹): C, 59.95; H 4.67; N, 7.49; S, 11.43; deneysel: C, 60.13; H, 4.79; N, 7.61; S, 11.53. μ_{eff} = 3.25 B.M. LC/MS (ESI): m/z (%): 679.9 ([Ni(Phen)₂((S₂P(R^y)(OEt))₁]⁺, 11%), 505.7 ([Ni(Phen)₁((S₂P(R^x)(OEt))₁]⁺, 8%), 299.5 ([Ni(Phen)₃]²⁺, 100%), 209.5 ([Ni(Phen)₂]²⁺, 12%), 181.3 ([NiPS₃]⁺, 11%).

7. SONUÇLAR

Marmara Üniversitesi Proje Koordinasyon Uygulama ve Araştırma Merkezi tarafından FYL-2024-11177 nolu projesiyle desteklenen bu tezde; daha önceden sentezlenmiş olan 2 adet (2,4-bis(4-metoksi-2-metilfenil)-1,3,2,4-ditiyadifosfetan-2,4-disülfürü, 2,4-bis(4-metoksi-3-metilfenil)-1,3,2,4-ditiyadifosfetan-2,4-disülfürü, 2 adet [(4-metoksi-2-metilfenil)(O-etil)]ditiyofosfonik asitleri, [(4-metoksi-3-metilfenil)(O-etil)]ditiyofosfonik asitleri, [(4-metoksi-2-metilfenil)(O-etil)ditiyofosfonat], amonyum [(4-metoksi-3-metilfenil)(O-etil)ditiyofosfonat] tuzları 2 adet dört koordinasyonlu [(4-metoksi-2-metilfenil)(O-etil) ditiyofosfonato]nikel(II) ve [(4-metoksi-3-metilfenil)(O-etil)ditiyofosfonato]nikel(II) kompleksleriyle beraber; yeni altı koordinasyonlu 6 adet bis-piridin-bis-[(4-metoksi-2-metilfenil)(O-etil)ditiyofosfonato]nikel(II)], [bis-piridin-bis-[(4-metoksi-3-metilfenil)(O-etil)ditiyofosfonato]nikel(II)], [bis-bipiridin-bis-[(4-metoksi-2-metilfenil)(O-etil)ditiyofosfonato]nikel(II)], [bis-bipiridin-bis-[(4-metoksi-3-metilfenil)(O-etil)ditiyofosfonato]nikel(II)], tris-(1,10-fenatrolin) nikel(II)-[(4-metoksi-3-metilfenil)(O-etil)ditiyofosfonat ve tris-(1,10-fenatrolin) nikel(II)-[(4-metoksi-2-metilfenil)(O-etil)ditiyofosfonat kompleksleri sentezlenmiştir.

Dört koordinasyonlu komplekslerinden 1,10-fenatrolinle 1mol/3mol oranında fenatrolin kompleksleri [(phen)₃Ni][(S₂P(R^{x,y})(OEt))₂] sentezlenmiştir.

[(phen)₃Ni][(S₂P(R^{x,y})(OEt))₂] ve [(L)_nNi(S₂P(R^{x,y})(OEt))₂] (n=2, L= py ; n=1, bipy) komplekslerinin yapıları IR spektroskopisi yöntemleriyle açıklanmıştır. Komplekslerin paramanyetik özellikte olması sebebiyle NMR (¹H-NMR, ¹³C-NMR ve ³¹P-NMR) ölçümleri yapılamamıştır.

IR spektrumlarında PS simetrik ve asimetrik gerilme titreşim bandlarına ait sinyallerin (ν(PS)_{asim}=563-533cm⁻¹ve ν(PS)_{sim}=661-644 cm⁻¹) ligandlarınkinden [9] farklı değerde çıkması; ν(M-S)_{sim} ve ν(M-S)_{asim} gerilme titreşim bandlarına değerler söz konusu koordinasyon bileşiklerinin oluştuğunu gösteren diğer bir veridir.

Kütle spektrumlarında, [(py)₂Ni(S₂P(R^{x,y})(OEt))₂] kompleks yapısından piridin ayrılması veya [(bipy)Ni(S₂P(R^{x,y})(OEt))₂] kompleksinde 1 mol ligandın ayrılması gibi ayrılan fragmentler moleküllerin oluştuğunu gösterdiğini söyleyebiliriz. Ayrıca fenatrolin kompleksinde temek pikin [Ni(Phen)₃]²⁺ parçasından kaynaklanmasında bu komplekslerin

oluştuđuna iřarettir.

Altı koordinasyonlu $[(py)_2Ni(S_2P(R^{x,y})(OEt))_2]$, $[(bipy)_2Ni(S_2P(R^{x,y})(OEt))_2]$ ve $[(phen)_3Ni][(S_2P(R^{x,y})(OEt))_2]$ komplekslerinde deneysel olarak ölçülen manyetik alınganlık verileri, nikelin d orbitalinde 2 tane tek elektronunun deneysel olarak var olduğunu göstermektedir ($\mu_{eff}^{deneysel} = 2.64-3.25$ BM). Bu değerler teorik olarak bulunan (2.83 BM) manyetik alınganlık değerlerine yakın değerdedir.



8. KAYNAKLAR

1. G.M. Kosolapoff, J. Wiley, Organophosphorus compounds. By Gennady M. Kosolapoff. John Wiley and Sons, Inc., New York, 1950. 376 pp, Journal of the American Pharmaceutical Association (Scientific ed.), 39 (1950) 704.
2. L. Malatesta, R. Pizzotti, CA 2012. "The reaction between phosphorus pentasulfide and Grignard compounds", Gazz. Chim. Italy, 76 (1947) 167-181.
3. V. Kabra, S. Mitharwal, S. Singh, Synthesis and Insecticidal Activity of Novel Dithiophosphonates, Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 184 (2009) 2431-2442.
4. G.M. Kishore, D.M. Shah, Amino Acid Biosynthesis Inhibitors As Herbicides, Annual Review of Biochemistry, 57 (1988) 627-663.
5. A. Amir, A.H. Sayer, A. Ezra, B. Fischer, Methylenediphosphonotetrathioate: Synthesis, Characterization, and Chemical Properties, Inorganic Chemistry, 52 (2013) 3133-3140.
6. T. Dang, I.S. Nizamov, R.Z. Salikhov, L.R. Sabirzyanova, V.V. Vorobev, T.I. Burganova, M.M. Shaidoullina, E.S. Batyeva, R.A. Cherkasov, T.I. Abdullin, Synthesis and characterization of pyridoxine, nicotine and nicotinamide salts of dithiophosphoric acids as antibacterial agents against resistant wound infection, Bioorganic & Medicinal Chemistry, 27 (2019) 100-109.
7. E.G. Sağlam, S. Akkoç, Y. Zorlu, E. Bulat, A. Akgün, New phenanthroline nickel(II) organodithio-phosphorus complexes: Syntheses, structural characterizations and in vitro cytotoxic activity studies, Polyhedron, 199 (2021) 115097.
8. A. Rotar, A. Silvestru, C. Silvestru, J.E. Drake, M.B. Hursthouse, M.E. Light, L. Bunaciu, P. Bunaciu, Structure and in vitro antibacterial activity of $\text{BuSnCl}_3\text{-n}[(\text{OPPh}_2)(\text{SPPPh}_2)\text{N}]_n$ ($n = 1, 2$), Applied Organometallic Chemistry, 19 (2005) 555-562.
9. E.G. Sağlam, E. Bulat, H. Yılmaz, The Syntheses and Characterization of New Dithiophosphonates derived from Novel 2,4-Bis(methoxytolyl)-1,3-dithia-2,4-diphosphetane 2,4-disulfides and Their Ni(II) Complexes, Journal of The Turkish Chemical Society, 7 (2020) 789-800.
10. T. Ozturk, E. Ertas, O. Mert, A Berzelius Reagent, Phosphorus Decasulfide (P_4S_{10}), in Organic Syntheses, Chemical Reviews, 110 (2010) 3419-3478.

11. Demselben, Ueber die Verbindungen des Phosphors mit Schwefel, Justus Liebigs Annalen der Chemie, 46 (1843) 251-281.
12. A.H. Cowley, The structures and reactions of the phosphorus sulfides, Journal of Chemical Education, 41 (1964) 530.
13. D. Sharma, A. Radha, P. Kumar, S. Kumar, A.K. Jassal, S. Lata, Vikas, S.K. Pandey, N-donor stabilized complexes of nickel(II) diphenyldithiophosphates: single-crystal X-ray, HSA and computational analysis, Transition Metal Chemistry, 45 (2020) 531-544.
14. S.M. Darling, L. Chien-Wei, Lubricating oil additive, in, 1956.
15. P.J. Wheatley, 50. An X-ray diffraction determination of the crystal and molecular structure of "methyl metadithiophosphonate," $[\text{CH}_3 \cdot \text{PS}_2]_2$, Journal of the Chemical Society (Resumed), (1962) 300-302.
16. P.E. Newallis, J.P. Chupp, L.C.D. Groenweghe, Thionophosphine Sulfides. I. Preparation and Use in the Friedel-Crafts Reaction¹, The Journal of Organic Chemistry, 27 (1962) 3829-3831.
17. G. Salbeck, Synthese Neuer Phosphor Enthaltender Heterocyclen (Umsetzung Bifunktioneller Verbindungen Mit Dithiophosphonsäureanhydriden), Phosphorus and Sulfur and the Related Elements, 9 (1980) 175-181.
18. H. Keck, W. Kuchen, Massenspektrometrische Untersuchungen An Organophosphorverbindungen I Zum Massenspektrometrischen Fragmentierungsverhalten von Dithio- und Thiophosphonsäureanhydriden, Phosphorus and Sulfur and the Related Elements, 4 (1978) 173-178.
19. K. Krüger, G. Grossmann, U. Fleischer, R. Franke, W. Kutzelnigg, Ab initio IGLO calculations of ^{31}P NMR shielding tensors of thiophosphoryl compounds. I-dithiadiphosphetanes and dithioxophosphoranes, Magnetic Resonance in Chemistry, 32 (1994) 596-604.
20. H. Beckmann, G. Großmann, G. Ohms, J. Sieler, New perthiophosphonic acid anhydrides and the direct indication of the dimer-monomer equilibrium. NMR and X-Ray Studies, Heteroatom Chemistry, 5 (1994) 73-83.
21. C. Lensch, G.M. Sheldrick, Preparation and crystal structures of two phosphorus-sulphur rings: $(\text{RPS})_4$ and $(\text{RPS}_2)_2$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{-2,4,6}$), Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, (1984) 2855-2857.

22. G. Ohms, G. Großmann, B. Buchta, A. Treichler, NMR-spektroskopische Untersuchung von 2,4-Dilsopropyl-2,4-dithioxo-1,3,2λ⁵-,4λ⁵-dithiadiphosphetan, Zeitschrift für Chemie, 29 (1989) 138-139.
23. M. Baudler, H.-W. Valpertz, Notizen: Beiträge zur Chemie des Phosphors XXXV. Reaktion von Organyl-dichlor-phosphinen mit Disulfan, Zeitschrift für Naturforschung B, 22 (1967) 222-223.
24. P.E. Newallis, J.P. Chupp, Esters of phosphonodithioic acid, in, 1963.
25. P. Kilian, A.M.Z. Slawin, J.D. Woollins, Novel small organo-P–S/Se heterocycles, Chemical Communications, (2001) 2288-2289.
26. H.Z. Lecher, R.A. Greenwood, K.C. Whitehouse, T.H. Chao, The Phosphonation of Aromatic Compounds with Phosphorus Pentasulfide, Journal of the American Chemical Society, 78 (1956) 5018-5022.
27. B.S. Pedersen, S. Scheibye, K. Clausen, S.-O. Lawesson, Studies on organophosphorus compounds XXII The dimer of p-methoxyphenylthionophosphine sulfide as thiation reagent. a new route to O-substituted thioesters and dithioesters, Bulletin des Sociétés Chimiques Belges, 87 (1978) 293-297.
28. I. Thomsen, K. Clausen, S. Scheibye, S.O. Lawesson, Thiation With 2,4-bis(4-methoxyphenyl)-1,3,2,4-Dithiadiphosphetane 2,4-Disulfide: N-Methylthiopyrrolidone [2-pyrrolidinethione, 1-methyl-], Organic Syntheses, 62 (1984) 158.
29. M.R.S.J. Foreman, A.M.Z. Slawin, J.D. Woollins, 2,4-Diferrocenyl-1,3-dithiadiphosphetane 2,4-disulfide; structure and reactions with catechols and [PtCl₂(PR₃)₂](R = Et or Bun), Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, (1996) 3653-3657.
30. G. Lajoie, F. Lépine, L. Maziak, B. Belleau, Facile regioselective formation of thiopeptide linkages from oligopeptides with new thionation reagents, Tetrahedron Letters, 24 (1983) 3815-3818.
31. M. Yokoyama, Y. Hasegawa, H. Hatanaka, Y. Kawazoe, T. Imamoto, Improved O/S Exchange Reagents, Synthesis, 1984 (1984) 827-829.
32. P. Wipf, C. Jenny, H. Heimgartner, 2,4-Bis(4-methylpheythio)-1,3,2λ⁵-,4λ⁵-dithiadiphosphetan-2,4-dithion: Ein neues Reagens zur Schwefelung von N,N-disubstituierten Amiden, Helvetica Chimica Acta, 70 (1987) 1001-1011.

33. H. Davy, A direct conversion of carboxylic acids into dithioesters, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (1982) 457-458.
34. I.H. Derby, O.D. Cunningham, Froth-flotation process and product for effecting same, in, 1930.
35. R.L. May, Reaction products of aliphatic alcohols and terpene-phosphorus sulfide, in, 1944.
36. P. Fay, H.P. Lankelma, The Reaction of Cyclohexene with Phosphorus Pentasulfide, *Journal of the American Chemical Society*, 74 (1952) 4933-4935.
37. W.E. van Zyl, J.M. López-de-Luzuriaga, A.A. Mohamed, R.J. Staples, J.P. Fackler, Dinuclear Gold(I) Dithiophosphonate Complexes: Synthesis, Luminescent Properties, and X-ray Crystal Structures of $[\text{AuS}_2\text{PR}(\text{OR}')]_2$ ($\text{R} = \text{Ph}$, $\text{R}' = \text{C}_5\text{H}_9$; $\text{R} = 4\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe}$, $\text{R}' = (1\text{S},5\text{R},2\text{S})\text{-(-)-Menthyl}$; $\text{R} = \text{Fc}$, $\text{R}' = (\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OMe}$), *Inorganic Chemistry*, 41 (2002) 4579-4589.
38. E. Bulat, E.G. Sağlam, C.T. Zeyrek, S. Akkoç, Y. Zorlu, H. Dal, Ni(II) complexes with 1,3,2,4-dithiadiphosphetane 2,4-disulfide-based ligands: Structural insights, theoretical studies, and anticancer activities, *Applied Organometallic Chemistry*, 36 (2022) e6821.
39. E.G. Sağlam, E. Bulat, C.T. Zeyrek, S. Akkoç, Y. Zorlu, H. Yılmaz, 2,4-Bis(2,4-dimethoxyphenyl)-1,3-dithia-2,4-diphosphetane 2,4-disulfide and its derivatives: Syntheses, structural characterizations, anticancer activities, and theoretical studies on some dithiophosphonato Ni(II) complex, *Journal of Molecular Structure*, 1272 (2023) 134197.
40. E.G. Sağlam, S. Erden, Ö. Tutsak, D.E. Bayraktepe, Z.Y. Durmuş, H. Dal, A. Ebinç, Syntheses, characterization of and studies on the electrochemical behaviour of ferrocenyl dithiophosphonates and 4-methoxyphenyl dithiophosphonates, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 192 (2017) 322-329.
41. M.-E. Eleftheriou, J. Novosad, D.J. Williams, J.D. Woollins, Reactions of 1,3-epithionaphtho[1,8-cd][1,2λ5,6λ5]thiadiphosphinine-1,3-dithione; the preparation and X-ray structure of $\text{NpP}(\text{S})(\text{SMe})\text{SP}(\text{S})(\text{OMe})$, the first $\text{C}_3\text{P}_2\text{S}$ ring, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (1991) 116-117.
42. R. Shabana, L.S. Boulos, Y.M. Shaker, The reaction of Lawesson's reagent with trihydroxy compounds, *Heteroatom Chemistry*, 10 (1999) 25-30.

43. C.M. Thomas, A. Neels, H. Stöckli-Evans, G. Süss-Fink, Synthesis and structure of $[(C_5H_5)Fe(C_5H_4PS_2OCH_2C_6H_4N_3)]^-$, a new phosphonodithioate derivative, and its coordination chemistry with rhodium(I) and nickel(II), *Journal of Organometallic Chemistry*, 633 (2001) 85-90.
44. I.P. Gray, H.L. Milton, A.M.Z. Slawin, J.D. Woollins, Synthesis and structure of $[Fc(RO)PS_2]^-$ complexes, *Dalton Transactions*, (2003) 3450-3457.
45. M. Karakus, P. Lönnecke, D. Yakhvarov, E. Hey-Hawkins, Heterobimetallic Nickel(II) Complexes of Ferrocenyldithiophosphonates. Molecular Structures of $[(FcP(OR)S_2)_2Ni]$ [$Fc = Fe(\eta^5-C_5H_4)(\eta^5-C_5H_5)$, R = Et, Pri, Bus, Bui], *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 630 (2004) 1444-1450.
46. P.I. Gryaznov, O.E. Naumova, D.R. Alimova, D.B. Krivolapov, I.A. Litvinov, V.A. Al'fonsov, Reaction of Lawesson Reagent with 1,2-(N-Benzyliden)iminoalcohols, *Russian Journal of General Chemistry*, 75 (2005) 1744-1749.
47. A.A. El-Kateb, N.M. Abd El-Rahman, Synthesis of New Heterocyclic Compounds Using Lawesson Reagent, Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 181 (2006) 249-254.
48. I. Haiduc, G. Mezei, R. Micu-Semeniuc, F.T. Edelmann, A. Fischer, Differing Coordination Modes of (O-Alkyl)-p-Ethoxyphenyldithiophosphonato Ligands in Copper(I), Silver(I) and Gold(I) Triphenylphosphine Complexes, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 632 (2006) 295-300.
49. M.d.C. Hernández-Galindo, V. Jancik, M.M. Moya-Cabrera, R.A. Toscano, R. Cea-Olivares, 2D hydrogen bond networks in the crystals of $[(NH_4 \cdot H_2O)_2][(RO)(Fc)P(S)_2]_2$ (R=3-(BzO)-Bz, 4-(n-Bu)-Bz, Bz=benzyl), *Journal of Organometallic Chemistry*, 692 (2007) 5295-5302.
50. M. Karakus, P. Lönnecke, M. Hildebrand, E. Hey-Hawkins, Chiral Heterobimetallic Gold(I) Ferrocenyldithiophosphonato Complexes, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 637 (2011) 983-987.
51. L.S. Boulos, H.A. Abdel-Malek, N.F. El-Sayed, M.E. Moharam, Scope and Limitation of the Reactions of 3-Imino Derivatives of Pentane-2,4-Diones with Organophosphorus Reagents, Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 187 (2012) 697-710.

52. R.A. Cherkasov, I.S. Nizamov, Y.M. Martianov, L.A. Almetkina, Y.N. Nikitin, R.R. Shamilov, Thiophosphorylation of Pharmacophoric Phenols, Diols, and Triols, Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 188 (2013) 24-26.
53. I.S. Nizamov, G.T. Gabdullina, L.A. Al'metkina, R.R. Shamilov, R.A. Cherkasov, Thiophosphorylation of thymol with phosphorus sulfides, Russian Journal of Organic Chemistry, 49 (2013) 145-146.
54. G.K. Çılgı, M. Karakuş, M. Ak, Ferrocenyl dithiophosphonate functionalized inorganic–organic hybrid conductive polymer with green color in neutral state, Synthetic Metals, 180 (2013) 25-31.
55. I.S. Nizamov, E.S. Batyeva, G.G. Shumatbaev, I.D. Nizamov, R.A. Cherkasov, Dithiophosphorylation of paracetamol, Russian Journal of Organic Chemistry, 50 (2014) 1755-1756.
56. M.d.C. Hernández-Galindo, M. Moya-Cabrera, V. Jancik, R.A. Toscano, R. Cea-Olivares, Synthesis and structural characterization of organotellurium(IV) complexes bearing ferrocenyldithiophosphonate ligands. The first examples of tellurium dithiophosphonates, Journal of Organometallic Chemistry, 772-773 (2014) 280-286.
57. T. Soganci, M. Ak, S. Ocal, M. Karakus, Ferrocenyldithiophosphonate Containing Conducting Polymers and Theirs Electrochromic Application, Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 25 (2015) 1011-1018.
58. I.S. Nizamov, E.N. Nikitin, E.S. Batyeva, I.D. Nizamov, M.P. Shulaeva, O.K. Pozdeev, R.A. Cherkasov, Dithiophosphonation of 4-(1H-pyrrol-1-yl)phenol and 4-(1H-imidazol-1-yl)phenol, Russian Journal of Organic Chemistry, 51 (2015) 1272-1276.
59. I.S. Nizamov, D.A. Terenzhev, I.D. Nizamov, G.G. Shumatbaev, E.S. Batyeva, R.A. Cherkasov, Dithiophosphorylation of trimethylsilyl ethers of carvacrol and thymol, Russian Journal of General Chemistry, 86 (2016) 564-569.
60. E.G. Sağlam, E. Bulat, A. Yildirim, Synthesis and Characterization of New Ferrocenyl and 3-methoxytolyl Dithiophosphonates, Hittite Journal of Science and Engineering, 9 (2022) 183-191.
61. E.G. Sağlam, E. Bulat, C.T. Zeyrek, H. Dal, T. Hökelek, Syntheses of and structural studies on some square planar dithiophosphonato Ni(II) complexes,

- octahedral pyridine derivatives thereof and X-ray crystallography, DFT and molecular docking studies of the latter, *Journal of Molecular Structure*, 1178 (2019) 112-125.
62. W.E. van Zyl, J.M. López-de-Luzuriaga, A.A. Mohamed, R.J. Staples, J.P. Fackler, Dinuclear Gold(I) Dithiophosphonate Complexes: Synthesis, Luminescent Properties, and X-ray Crystal Structures of $[\text{AuS}_2\text{PR}(\text{OR}')_2]_2$ ($\text{R} = \text{Ph}$, $\text{R}' = \text{C}_5\text{H}_9$; $\text{R} = 4\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe}$, $\text{R}' = (1\text{S}, 5\text{R}, 2\text{S})\text{-}(-)\text{-Menthyl}$; $\text{R} = \text{Fc}$, $\text{R}' = (\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OMe}$), *Inorganic Chemistry*, 41 (2002) 4579-4589.
 63. H.S. Angel, E.W. Fuller, H.G. Berger, Mineral oil, in, 1945.
 64. H.M. Hajime, H. Yoshioka, 2-thienyl thionophosphine sulfide, in, 1971.
 65. M. Ludwig, Process for preparing organic dimeric dithiophosphonic anhydrides, in, 1967.
 66. A. Bayer, Dithiophosphonic acid esters, in, 1962.
 67. I.P. Gray, A.M.Z. Slawin, J.D. Woollins, Synthesis and Structure of $[\text{Fc}(\text{EtO})\text{PS}_2]\text{-}$ Complexes, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 630 (2004) 1851-1857.
 68. W. Shi, M. Shafaei-Fallah, C.E. Anson, A. Rothenberger, Metal thiophosphonates and related compounds: an emerging area of supramolecular coordination chemistry, *Dalton Transactions*, (2006) 3257-3262.
 69. R.A. Cherkasov, I.S. Nizamov, G.T. Gabdullina, L.A. Almetkina, R.R. Shamilov, A.V. Sofronov, Dithiophosphoric and Dithiophosphonic Acids and Their Derivatives on the Basis of Thymol: Synthesis and Antimicrobial Activity, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 188 (2013) 33-35.
 70. W.E. van Zyl, J.D. Woollins, The coordination chemistry of dithiophosphonates: An emerging and versatile ligand class, *Coordination Chemistry Reviews*, 257 (2013) 718-731.
 71. I. Haiduc, D.B. Sowerby, S.-F. Lu, Stereochemical aspects of phosphor-1,1-dithiolato metal complexes (dithiophosphates, dithiophosphinates): Coordination patterns, molecular structures and supramolecular associations-I, *Polyhedron*, 14 (1995) 3389-3472.
 72. M.C. Aragoni, M. Arca, F.A. Devillanova, M.B. Hursthouse, S.L. Huth, F. Isaia, V. Lippolis, A. Mancini, S. Soddu, G. Verani, Investigation into the reactivity of the coordinatively unsaturated phosphonodithioato $[\text{Ni}(\text{MeOpdt})_2]$ towards 2,4,6-tris(2-

- pyridyl)-1,3,5-triazine: goals and achievements, Dalton transactions (Cambridge, England : 2003), (2007) 2127-2134.
73. M.C. Aragoni, M. Arca, M. Crespo, F.A. Devillanova, M.B. Hursthouse, S.L. Huth, F. Isaia, V. Lippolis, G. Verani, Investigation on the reactivity of dithiophosphonato/dithiophosphato NiII complexes towards 2,4,6-tris-2-pyridyl-1,3,5-triazine: developments and new perspectives, Dalton Transactions, (2009) 2510-2520.
 74. R.G. Pearson, Hard and Soft Acids and Bases, Journal of the American Chemical Society, 85 (1963) 3533-3539.
 75. H.-L. Liu, H.-Y. Mao, C. Xu, H.-Y. Zhang, H.-W. Hou, Q.-a. Wu, Y. Zhu, B.-X. Ye, L.-J. Yuan, Four novel sulfur-rich complexes: syntheses, crystal structures of three nickel(II) and one cobalt(II) complex with derivatives of Lawesson's Reagent, Polyhedron, 23 (2004) 1799-1804.
 76. M.C. Aragoni, M. Arca, F. Demartin, F.A. Devillanova, A. Garau, F. Isaia, F. Lelj, V. Lippolis, G. Verani, New $[M(R,R'\text{-timdt})_2]$ Metal-Dithiolenes and Related Compounds ($M = \text{Ni, Pd, Pt}$; $R,R'\text{-timdt}$ = Monoanion of Disubstituted Imidazolidine-2,4,5-trithiones): An Experimental and Theoretical Investigation, Journal of the American Chemical Society, 121 (1999) 7098-7107.
 77. I.P. Gray, A.M. Slawin, J.D. Woollins, Synthesis and structure of $[\text{An}(\text{RO})\text{PS}_2]^-$ complexes, Dalton transactions (Cambridge, England : 2003), (2004) 2477-2486.
 78. W.E. Van Zyl, J.P. Fackler, A General and Convenient Route to Dithiophosphonate Salt Derivatives, Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 167 (2000) 117-132.
 79. H. Hartung, Nickel(II) phenyl-O-ethyldithiophosphonate, Zeitschrift für Chemie, 7 (1967) 241.
 80. S. Sewpersad, New Dithiophosphonate Complexes Of Nickel, Cadmium, Mercury ve Lead, in, Kwazulu University, South Africa, 2013.
 81. M. Karakus, H. Yilmaz, E. Bulak, P. Lönnecke, Crystallographic report: Bis(μ -[O-cyclopentyl(4-methoxyphenyl) dithiophosphonato] $1\kappa:S,2\kappa:S$ -[O-cyclopentyl(4-methoxyphenyl)dithiophosphonato] $1\kappa^2S,S'$) dizinc(II), Applied Organometallic Chemistry, 19 (2005) 396-397.

82. M.C. Aragoni, M. Arca, N.R. Champness, M. De Pasquale, F.A. Devillanova, F. Isaia, V. Lippolis, N.S. Oxtoby, C. Wilson, Synthesis and structural characterisation of coordination polymers designed using discrete phosphonodithioato NiII complexes and dipyridyl donor ligands, *CrystEngComm*, 7 (2005) 363-369.
83. M.C. Aragoni, M. Arca, F.A. Devillanova, M.B. Hursthouse, S.L. Huth, F. Isaia, V. Lippolis, A. Mancini, S. Soddu, G. Verani, Investigation into the reactivity of the coordinatively unsaturated phosphonodithioato [Ni(MeOpdt)₂] towards 2,4,6-tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazine: goals and achievements, *Dalton transactions* (Cambridge, England : 2003), (2007) 2127-2134.
84. Mehmet Karakuş, Peter Lönneck, Evamarie Hey-Hawkins, Paramagnetic Octahedral p-Methoxyphenyldithiophosphonato Nickel(II) Complexes: Crystal Structures of [Ni(S₂P(OR)(p-CH₃O-C₆H₄)-κS,S')₂(L-κN)₂] (R-Et, 2,4-^tBu₂C₆H₃, L= 3-acetylpyridine).
85. M. Carla Aragoni, Massimiliano Arca, Neil R. Champness, Aleksey V. Chernikov, Francesco A. Devillanova, Francesco Isaia, Vito Lippolis, Neil S. Oxtoby, Gaetano Verani, Sergey Z. Vatsadze, Claire Wilson, Designed Assembly of Low-dimensional Molecular Units: Novel Neutral Coordination Polymers Based on (Phosphonodithioato)NiII Complexes, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008-2012, 2004.
86. Predictable and unpredictable reactions between 4,4'-dipyridyldisulfide and phosphonodithioato/dithiophosphato Ni^{II} complexes: novel coordination polymers and the unique example of 4,4'-dipyridyltrisulfide, *CrystEngComm*, 9, 873–878, 2007.
87. Karakus, M., Yılmaz, H., Synthesis and Characterization of Ni(II), Zn(II), and Cd(II) Complexes with Dithiophosphonate Derivatives, *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 32, 6, 437–443, 2006.
88. Tunde L. Yusuf, Taiwo W. Quadri, Gideon F. Tolufashe, Lukman O. Olasunkanmi, Eno E. Ebenso, Werner E. van Zyl, Synthesis and structures of divalent Co, Ni, Zn and Cd complexes of mixed dichalcogen and dipnictogen ligands with corrosion inhibition properties: experimental and computational studies, *RSC Advances*, 10, 41967-41982, 2020.
89. Tunde L. Yusuf, Segun A. Ogundare, Monsurat M. Lawal, Sizwe J. Zamisa, Werner E. van Zyl, A series of isomorphic cobalt(II), nickel(II) and zinc(II) complexes of mixed dithiophosphonate, 2,2-bipyridine and 1,10-phenanthroline ligands:

- Synthesis, structure, and theoretical calculations, *Inorganica Chimica Acta* 557 (2023) 121699.
90. Y. Ozcan, S. Ide, M. Karakus, H. Yilmaz, trans-Bis[O-2,4-di-tert-butylphenyl (4-methoxyphenyl)dithiophosphonato-kappa(2)S,S']nickel(II), *Acta crystallographica. Section C, Crystal structure communications*, 58 (2002) m388-389.
 91. V.G. Albano, M.C. Aragoni, M. Arca, C. Castellari, F. Demartin, F.A. Devillanova, F. Isaia, V. Lippolis, L. Loddo, G. Verani, An unprecedented example of a cis-phosphonodithioato nickel(II) complex built by an extensive hydrogen bonding supramolecular network, *Chemical Communications*, (2002) 1170-1171.
 92. Karakuş M., *Tiyofosfonik Asitlerin Sentezi ve Komplekslerinin Araştırılması Doktora Tezi*, Ankara Üniversitesi, Ankara, 2002.
 93. E. Fluck, G. Gonzalez, K. Peters, H.-G. Von Schnering, N, N-Dimethylamido-trithiophosphorsäure-anhydrid, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 473 (1981) 51-58.
 94. I. Y. S. Nizamov, O.V. Bolshakova, L.A. Al'metkina, I.n.D. Nizamov, G.G. Sergeenko, L.V. Frolova, D.B. Krivolapov, E.S. Batyeva, I.A. Litvinov, Synthesis and thermal stability of S-trimethylsilyl esters of tetracoordinated phosphorus amidothioacids, *Heteroatom Chemistry*, 17 (2006) 670-675.
 95. A. Dimitrov, I. Hartwich, P. Neubauer, M. Meisel, 2,4-N,N'-Bis(dialkylamido)-2,4-dithioxo-1,3,2λ⁵,4λ⁵-dithiadiphosphetanes, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2004 (2004) 3842-3845.
 96. M. Meisel, H. Bock, B. Solouki, M. Kremer, Generation and Ionization Pattern of the Iso(valence)electronic Compounds CIP(=O)₂ and CIP(=S)₂, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 28 (1989) 1373-1376.
 97. S. Scheibye, R. Shabana, S.O. Lawesson, C. Rømming, Studies on organophosphorus compounds-XL: Reactions of ketones with 2,4-bis(4-methoxyphenyl)-1,3,2,4-dithiadiphosphetane 2,4-disulfide, *Tetrahedron*, 38 (1982) 993-1001.
 98. M. R. StJ. Foreman, J. Novosad, A. M. Z. Slawin, J. Derek Woollins, New organophosphorus-sulfur heterocycles, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (1997) 1347-1350.

99. P.T. Wood, J.D. Woollins, New Phosphorus-Selenium Heterocycles, Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 41 (1989) 51-56.
100. S.M. Ghoreishi, K. Ansari, H.S. Ghaziaskar, Supercritical extraction of toxic heavy metals from aqueous waste via Cyanex 301 as chelating agent, The Journal of Supercritical Fluids, 72 (2012) 288-297.

