



Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

Çift Metal Merkezli Fosfor 1,1-Ditiyolat Cd(II) Komplekslerinin Sentez ve Yapılarının Aydınlatılması

Ertuğrul Gazi SAĞLAM ^{a,*}, Elif BULAT ^a, Mustafa SAÇMACI ^b, Servet YILDIZ ^b

^a Kimya Bölümü, Fen Edebiyat Fakültesi, Marmara Üniversitesi, İstanbul, TÜRKİYE

^b Kimya Bölümü, Fen Edebiyat Fakültesi, Yozgat Bozok Üniversitesi, Yozgat, TÜRKİYE

* Sorumlu yazarın e-posta adresi: egsaglam@marmara.edu.tr

DOI: 10.29130/dubited.1104231

ÖZ

Bu çalışmada, 2,4-bis-(3-metoksitoli)-1,3-ditiya-2,4-difosfetan 2,4-disülfür ($(((\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)\text{-P}(\text{S})\text{S})_2)$) bileşiği yeniden sentezlendi. Bu bileşiğin alkolle reaksiyonundan literatürde bilinen iki ditiyofosfonik asiti ($[\text{HS}_2\text{P}(\text{R}')(\text{OR}_n)]$), HL_n ; $\text{R}'=(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)$; $\text{R}_1=$ Etil-, L_1 , $\text{R}_2=$ 2-propil-, L_2) sentezlendi. Ham ditiyofosfonik asitler kuru amonyak gazıyla ligandlarına ($[\text{NH}_4][\text{S}_2\text{P}(\text{R}')(\text{OR}_n)]$) dönüştürüldü. Etil alkol ortamında bu ligandların kadmiyum tuzlarıyla reaksiyonlarından çift çekirdekli yeni ditiyofosfonato Cd(II) kompleksleri sentezlendi ($[\text{Cd}(\mu\text{-Ln})_2(\text{Ln})_2]$). Komplekslerin yapıları; elementel analizi, kütle spektrometresi (ESI), FT-IR, Raman, NMR (^1H , ^{13}C , ^{31}P) spektroskopisiyle aydınlatıldı.

Anahtar Kelimeler: Fosfor 1,1-Ditiyolatlar, Ditiyadifosfetanlar, Ditiyofosfonik Asit, Cd(II) Ditiyofosfonato Kompleksleri

Synthesis and Structural Characterization of Homo Dinuclear Phosphorus 1,1-Dithiolate Cd(II) Complexes

ABSTRACT

In this study, 2,4-bis(3-methoxytolyl)-1,3-dithia-2,4-diphosphetane-2,4-disulfide which is formulated as $(((\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)\text{-P}(\text{S})\text{S})_2)$ compound was resynthesized. From this, two dithiophosphonic acids which were previously known were synthesized from the reaction of this compound with alcohols ($[\text{HS}_2\text{P}(\text{R}')(\text{OR}_n)]$), HL_n ; $\text{R}'=(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)$; $\text{R}_1=$ Ethyl-, L_1 ; $\text{R}_2=$ 2-propyl-, L_2). These acids were converted to corresponding ammonium salts, ($[\text{NH}_4][\text{Ln}]$). The ammonium salts were further reacted with $\text{CdCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ to prepare dinuclear three new dithiophosphonato cadmium(II) complexes, ($[\text{Cd}(\mu\text{-Ln})_2(\text{Ln})_2]$) in ethanol medium. Structures of the complexes were characterized by elemental analysis, mass spectrometry (ESI), FT-IR, Raman, NMR (^1H , ^{13}C , ^{31}P) spectroscopy.

Keywords: Phosphorus 1,1-Dithiolates, Dithiadiphosphetanes, Dithiophosphonic Acid, Cd(II)Dithiophosphonato Complexes

I. GİRİŞ

Organofosfor bileşikleri, fosfora bağlanan elementin türüne ve atom sayısına göre sınıflandırılır. Tek bir fosfora iki kükürt atomunun bağlanması ile oluşan sınıfa fosfor-1,1-ditiyolatlar denir (Tablo 1). Fosfor-1,1-ditiyolatlar arasında ditiyosfosfinatlar, ditiyofosfonatlar ve ditiyofosfatlar bulunmaktadır [1].

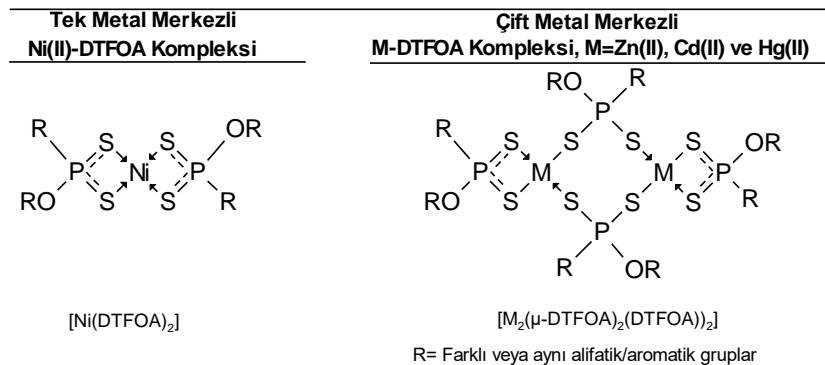
Tablo 1. Fosfor-1,1-ditiyolatlarının bazı türleri

Fosfor-1,1-ditiyolat Yapısı			
Fosfor-1,1-ditiyolat Türü	Dityosfosfinatlar	Ditiyofosfonatlar	Ditiyofosfatlar
R, R' = Alifatik veya aromatik gruplar			

Bu bileşiklerin endüstri ve tarımda önemli uygulama alanları vardır. Bunlardan bazıları; metallerin birbirlerinden özütlenerek ayrılmasında [2], kauçuğun vulkanizasyonunda [3,4], makina yağlarında antioksidant katkı maddesi [5-8] ve ziraatte tarımsal böcek öldürücü katkı maddesi [9] olarak kullanılmaktadır.

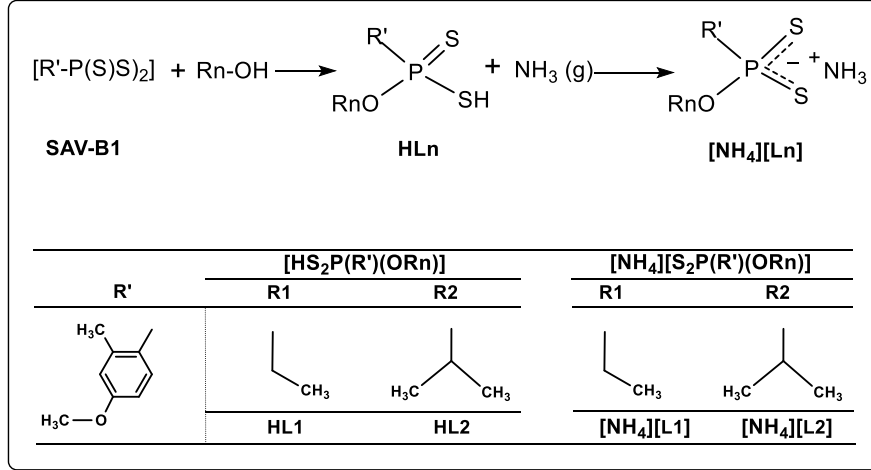
Çıkış maddesi olarak ditiyadifosfetanın (DTDF) ve bir nükleofille reaksiyonundan elde edilen fosfor-1,1-ditiolatlar, yumuşak baz ve çift dişli ligandlardır [10,11]. Bu bileşiklerin önemli türevlerinden ditiyosfosfinatlar ditiyofosfinik asitlerin [12], ditiyofosfatlar ditiyofosforik asitlerin [13] ve ditiyofosfonatlarda ditiyofosfonik asitlerin (DTFOA) [14] tuzlarıdır. Bu asitlerin hepsi kötü kokulu olmalarından dolayı tuzlarına dönüştürülür. DTFOA'ler, DTDF'ın alkoollerle reaksiyonundan elde edilir. Oluşan ham DTFOA, genellikle amonyum tuzuna veya komplekslerine dönüştürülür [15].

Ditiyofosfonik asitler yapılarındaki kükürt atomlarının şelat özelliğinden dolayı, periyodik sistemde çoğu metallerle kompleksler oluştururlar [16-18]. Bu kompleksler değişik koordinasyon yapılarında olabilir. Tek metal merkezli, dördü koordinasyondaki Ni(II)-DTFOA komplekslerinde nikel atomu kare düzlem yapıyı oluştururken [19], çift metal merkezli Zn(II), Cd(II) ve Hg(II) metal(II)-DTFOA komplekslerinde metal atomu tetrahedral yapıyı oluşturur. Çift metal merkezli DTFOA komplekslerinin yapısında 4 kükürt atomlarından ikisi metale doğrudan bağlanır; diğer iki kükürt atomu, iki metal atomuna köprülü yaparak bağlanır. Yapı, iki metal atomu, dört fosfor atomu ve sekiz kükürt atomundan oluşan sekiz üyeli bir halkadan meydana gelmiştir (Şekil 2). Metal(II)-DTFOA (M= Zn(II), Cd(II) ve Hg(II)) diğer Ni(II)-DTFOA daha az rastlanılmaktadır [20-23].



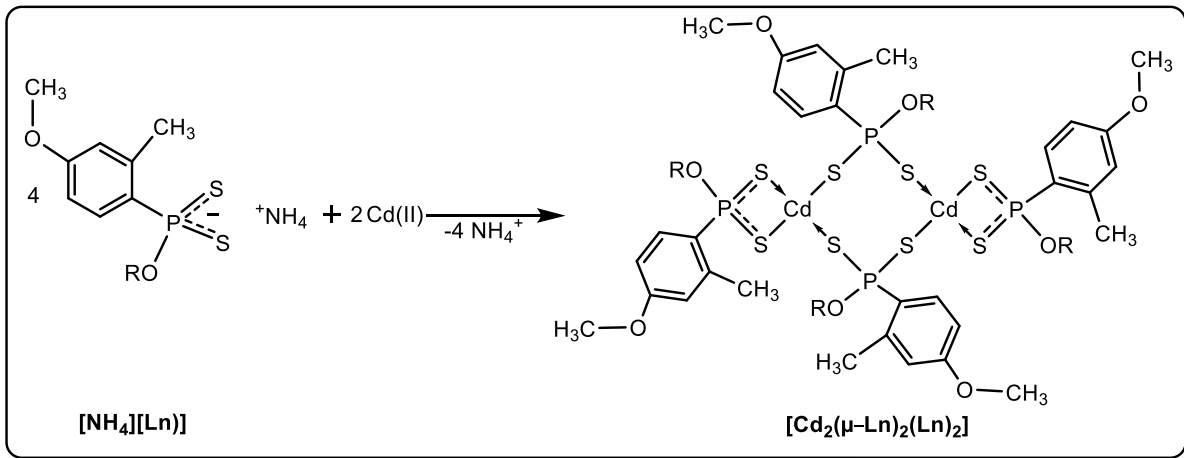
Şekil 2. Zn(II), Cd(II) ve Hg(II) DTFOA komplekslerinin yapıları

Bu çalışmada, literatürde bilinen 2,4-bis(3-metoksitolil)-1,3-ditiya-2,4-difosfetan-2,4-disülfür'ünün ($[(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)-\text{P}(\text{S})\text{S}]_2$, SAV-B1) çeşitli alifatik alkollerle doğrudan reaksiyonlarından ditiyofosfonik asitleri ($[\text{HS}_2\text{P}(\text{R}')(\text{OR}_n)]$, HL_n ; $\text{R}'=(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)$; R_1 = Etil-, L_1 , R_2 = 2-propil-, L_2) sentezlendi. Ham DTFOA'ler benzen ortamında amonyak gazıyla tuzlarına yani ligandlarına (ditiyofosfonatlar, $[\text{NH}_4][\text{L}_n]$) dönüştürüldü (Şekil 3), [24].



Şekil 3. Ligandların sentez reaksiyonu

Bu ligandların kadmiyum tuzuyla alkoldeki reaksiyonlarından çift çekirdekli yeni Cd(II) ditiyofosfonato kompleksleri sentezlendi ($[\text{Cd}(\mu\text{-Ln})_2(\text{Ln})_2]$), (Şekil 4).



Şekil 4. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-Ln})_2(\text{Ln})_2]$ komplekslerinin sentez reaksiyonu

Bileşiklerin yapısal karakterizasyonları, element analizi (elementel analiz), titreşim spektroskopisi (FT-IR ve Raman), kütle spektrometrisi (ESI), NMR (^1H , ^{13}C ve ^{31}P) ile aydınlatılmıştır.

II. MATERYAL VE YÖNTEM

A. KİMYASALLAR VE CİHAZLAR

Etanol ve $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Merck firmasından temin edildi. SAV-B1 ($[(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)-\text{P}(\text{S})\text{S}]_2$), ham DTFOA (HL_n) ve ligandlar ($[\text{NH}_4][\text{L}_n]$) literatürdeki yöntemle sentezlendi [24].

Bileşiklerin erime noktaları (EN) Electrothermal 9200 cihazında; element analizi LECO 932 CHNS-O Elementel Analiz cihazında, kütle ölçümleri LC/MS sistemi bir C-18 HPLC kolonu ve bir ESI iyonlaştırıcısına bağlı bir Waters Micromass ZQ ile Waters tarafından sağlanan cihazında; IR ölçümleri Perkin Elmer marka Spectrum Two FT-IR model ATR modüllü cihazında ($4000-200\text{cm}^{-1}$); Raman ölçümleri Peltier soğutmalı CCD dedektörü (-70°C) ile donatılmış bir Renishaw in-Via Raman cihazında $4000-200\text{ cm}^{-1}$ aralığında (Raman mikroskobu için 50X'lik bir mikroskop ve bir diyet lazerin 785 nm 'lik dalga boyu kullanıldı); NMR spektrumları (^1H -, ^{13}C -, ^{31}P) Varian Mercury (Agilent) 400 MHz marka cihazında alındı.

B. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-Ln})_2(\text{Ln})_2]$ KOMPLEKSLERİNİN GENEL SENTEZ YÖNTEMİ,

100-150 mL'lik bir beherin içine amonyum ditiyofosfonatın (4,96 mmol $[\text{NH}_4][\text{L1}]$ için 1,39 g, $[\text{NH}_4][\text{L2}]$ için 1,45 g) etil alkoldeki çözeltisi konularak sıcakta çözülür ve oda sıcaklığında soğumaya bırakılır. $\text{CdCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (0,5 g, 2,48 mmol) tuzunun etil alkolde sıcakta çözülerek oda sıcaklığında soğumaya bırakılır. Oda sıcaklığındaki ligand çözeltisi, Cd(II) çözeltisine ilave edilerek katı madde çökünceye kadar karıştırılır (10-15 dk). Katı beyaz kompleks etil alkolle yıkanarak vakum desikatöründe kurutulur (Şekil 3.3.).

Bis- $\{bis$ -[O-etil(3-metoksitolil)ditiyofosfonato]kadmium(II), $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L1})_2(\text{L1})_2]$: Verim: 1.15 g (72%). Beyaz renkli. EN 193°C . LC/MS, MS: m/z 1272,9 ($[\text{M}]^+$; 18%), 1010,2 ($[\text{M-L1}]^+$; 100%), 638,0 ($[\text{M}]^{2+}$; 48%), 237,5 ($[\text{CdPS}_3]$; 78%), 208,8 ($[\text{CdPS}_2]$; 73%). Hesaplanan: $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{Cd}_2\text{O}_8\text{P}_4\text{S}_8$ ($1270.10\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C, 37.83; H, 4.44; S, 20.20; deneysel: C, 38.02; H, 4.59; S, 20.43 %.

Bis- $\{bis$ -[O-2-propil(3-metoksitolil)ditiyofosfonato]kadmium(II), $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L2})_2(\text{L2})_2]$: Verim: 1,24 g (75%). Beyaz renkli. EN 160°C . LC/MS, MS: m/z 1351,3 ($[\text{M}+\text{Na}]^+$; 73%), 1049,1 ($[\text{M-L2}]^+$; 100%), 665,8 ($[\text{M}]^{2+}$; 57%), 208,5 ($[\text{CdPS}_2]$; 88%). Hesaplanan: $\text{C}_{44}\text{H}_{64}\text{Cd}_2\text{O}_8\text{P}_4\text{S}_8$ ($1326.21\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C, 39.85 ; H, 4.86; S, 19.34; deneysel: C, 39.93; H, 4.98; S, 19.52 %.

III. TARTIŞMA VE SONUÇ

A. SPEKTROSKPİK ÇALIŞMALAR

Komplekslere ait FT-IR, Raman, Kütle ve NMR (^1H -, ^{13}C -, ^{31}P) spektrumları “Destekleyici Ek”ler kısmında sunulmuştur.

A.1. FT-IR ve Raman Spektrum Verilerinin Değerlendirilmesi

$[\text{Cd}_2(\mu\text{-Ln})_2(\text{Ln})_2]$ bileşiklerine ait IR ve Raman verileri Tablo 1.'de sunulmuştur.

Asimetrik ($\nu(\text{PS})_{\text{asym}}$) ve simetrik ($\nu(\text{PS})_{\text{sym}}$) fosfor ve kükürt bağlarına ait titreşim frekanslarının, IR ve Raman spektrumunda gerilme titreşimi olarak çıkması, ditiyofosfonik grubunun var olduğunu göstermektedir. IR ve Raman spektrumunda metal-kükürt, asimetrik ($\nu(\text{M-S})_{\text{asym}}$) ve simetrik ($\nu(\text{M-S})_{\text{sym}}$) bağlarının gerilme titreşim frekansları, spektrumun parmak izi bölgesinde ($400-200\text{ cm}^{-1}$) görülür.

Ligandlarda görülen N-H gerilme titreşim frekanslarına ait bantlar ($\nu_{\text{N-H}}$) [24], komplekslerin spektrumlarında tamamen kaybolmuştur.

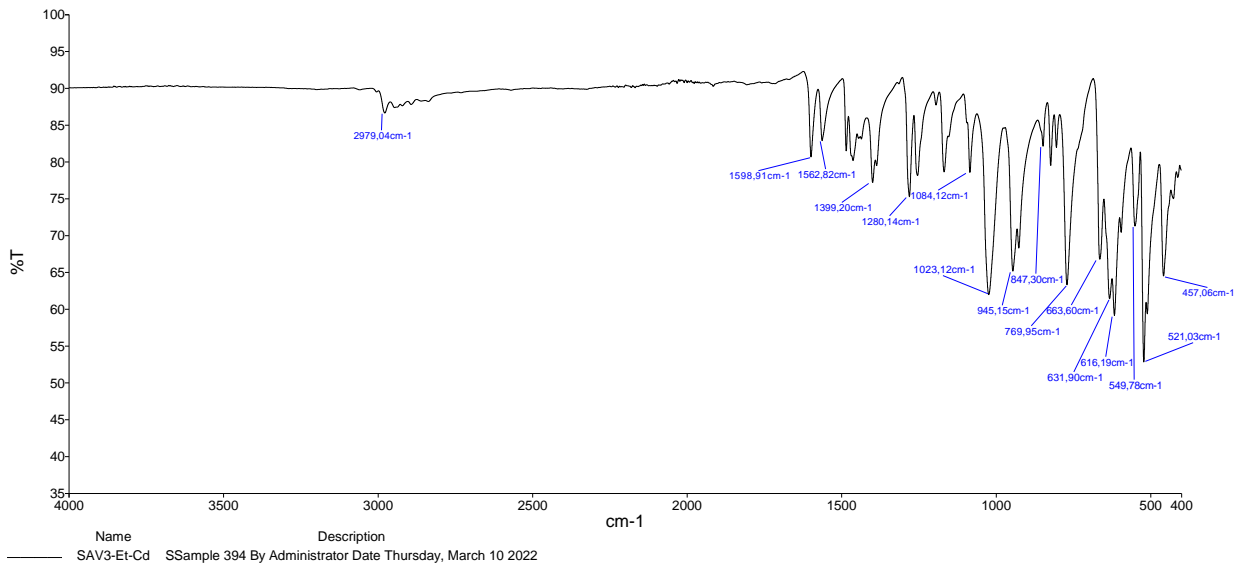
IR spektrumunda PS simetrik ve asimetrik gerilme titreşim bandlarına ($\nu(\text{PS})_{\text{sym}}$ ve $\nu(\text{PS})_{\text{asym}}$) ait değerler sırasıyla 521 cm^{-1} ve 664 ve 663 cm^{-1} arasında çıkmıştır. Raman spektrumunda ise bu bölgedeki pikler sırasıyla $553-532\text{ cm}^{-1}$ ve $670-668\text{ cm}^{-1}$ arasında çıkmıştır.

$[Cd_2(\mu-Ln)_2(Ln)_2]$ komplekslerinin Cd-S gerilme titreşim sinyalleri; $\nu(Cd-S)_{sym}$ ve $\nu(Cd-S)_{asym}$ gerilme titreşim bandları FT-IR spektrumunda sırasıyla 295-290 cm^{-1} ve 341-337 cm^{-1} çıkmıştır. Raman spektrumunda ise bu pikler sırasıyla 296-284 cm^{-1} ve 386-383 cm^{-1} arasında görülmüştür.

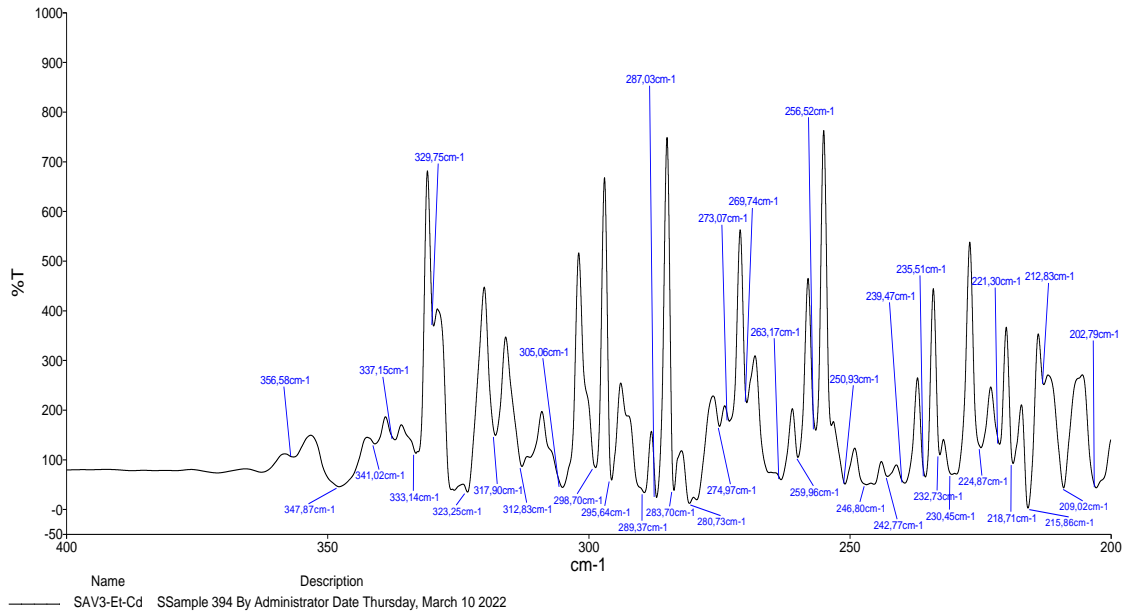
IR ve Raman spektrumunda çıkan bu değerler benzer yapıdaki bileşikler için çıkan değerlerle uyum içerisindedir [25,26]. Bileşiklere ait IR ve Raman spektrumları Şekil 1-6'da verilmiştir.

Tablo 1. $[Cd_2(\mu-Ln)_2(Ln)_2]$ komplekslerine ait karşılaştırmalı FT-IR ve Raman (R) spektrumundaki karakteristik pikler (cm^{-1})

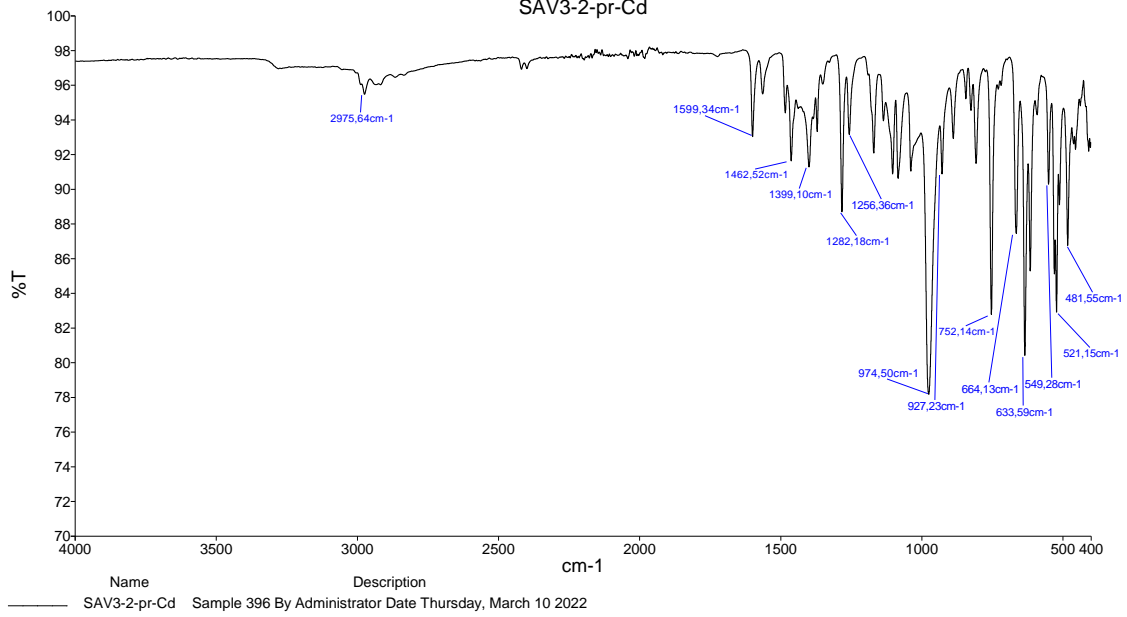
Kompleks	$\nu(Cd-S)_{sym}$		$\nu(Cd-S)_{asym}$		$\nu(PS)_{sym}$		$\nu(PS)_{asym}$	
	IR	R	IR	R	IR	R	IR	R
$[Cd_2(\mu-L1)_2(L1)_2]$	295	284	341	386	521	553	663	670
$[Cd_2(\mu-L2)_2(L2)_2]$	290	296	337	383	521	532	664	680



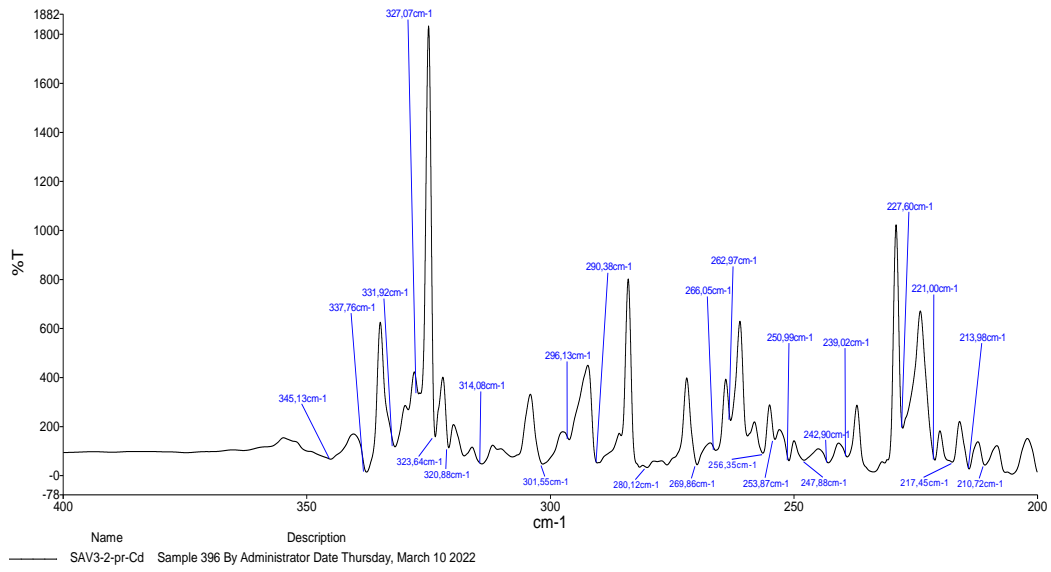
Şekil 1. $[Cd_2(\mu-L1)_2(L1)_2]$ kompleksine ait IR spektrumu ($4000\ cm^{-1}$ - $400\ cm^{-1}$).



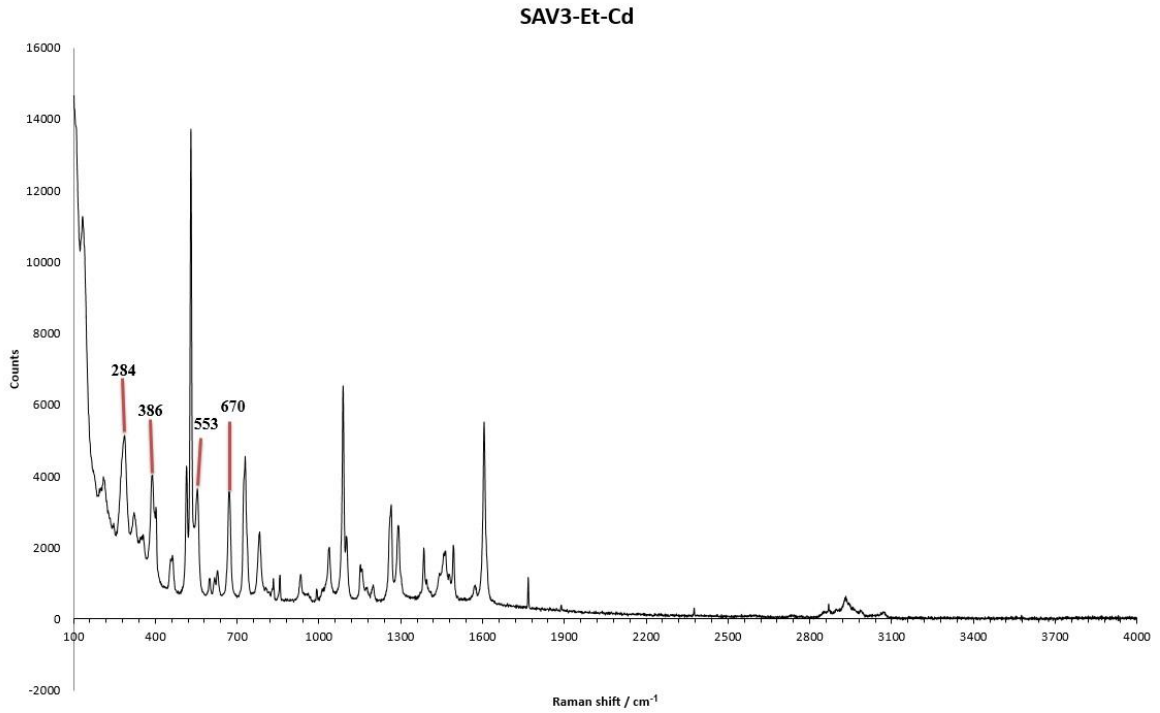
Şekil 2. $[Cd_2(\mu-L1)_2(L1)_2]$ kompleksine ait IR spektrumu ($400\ cm^{-1}$ - $200\ cm^{-1}$).
SAV3-2-pr-Cd



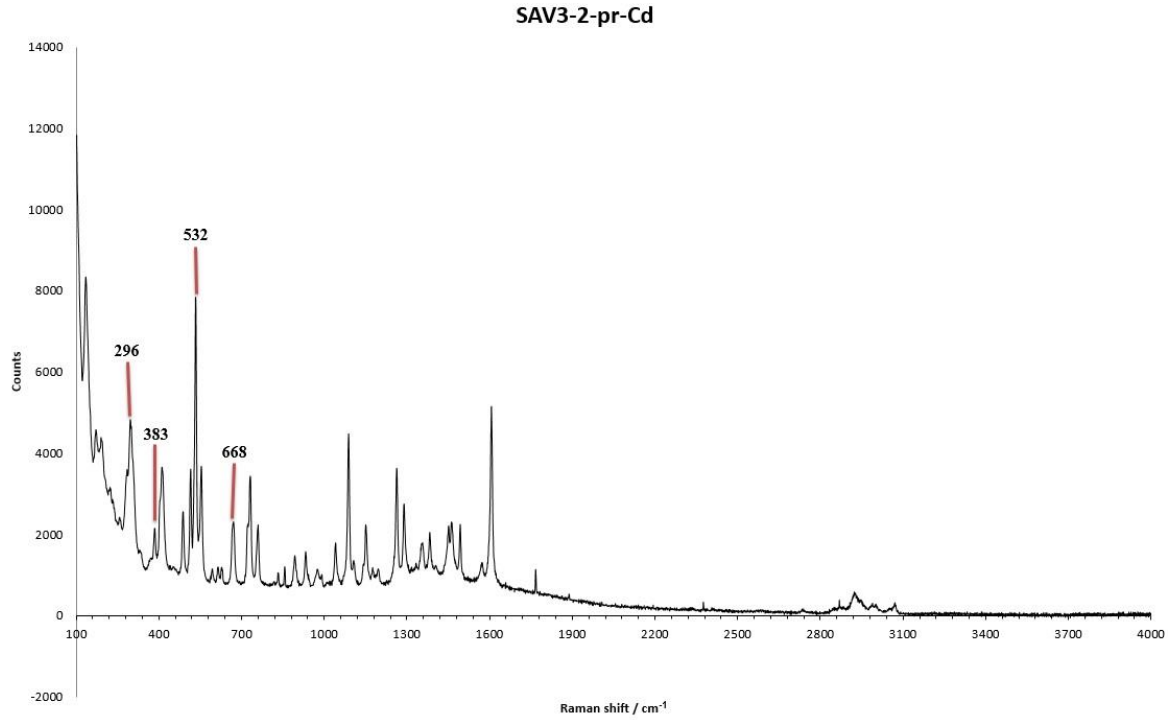
Şekil 3. $[Cd_2(\mu-L2)_2(L2)_2]$ kompleksine ait IR spektrumu ($4000\ cm^{-1}$ - $400\ cm^{-1}$).



Şekil 4. $[Cd_2(\mu-L_2)_2(L_2)_2]$ kompleksine ait IR spektrumu (400 cm^{-1} - 200 cm^{-1}).



Şekil 5. $[Cd_2(\mu-L_1)_2(L_1)_2]$ kompleksinin Raman spektrumu.



Şekil 6. $[Cd_2(\mu-L2)_2(L2)_2]$ kompleksinin Raman spektrumu.

A.2. Kütle Spektrumu

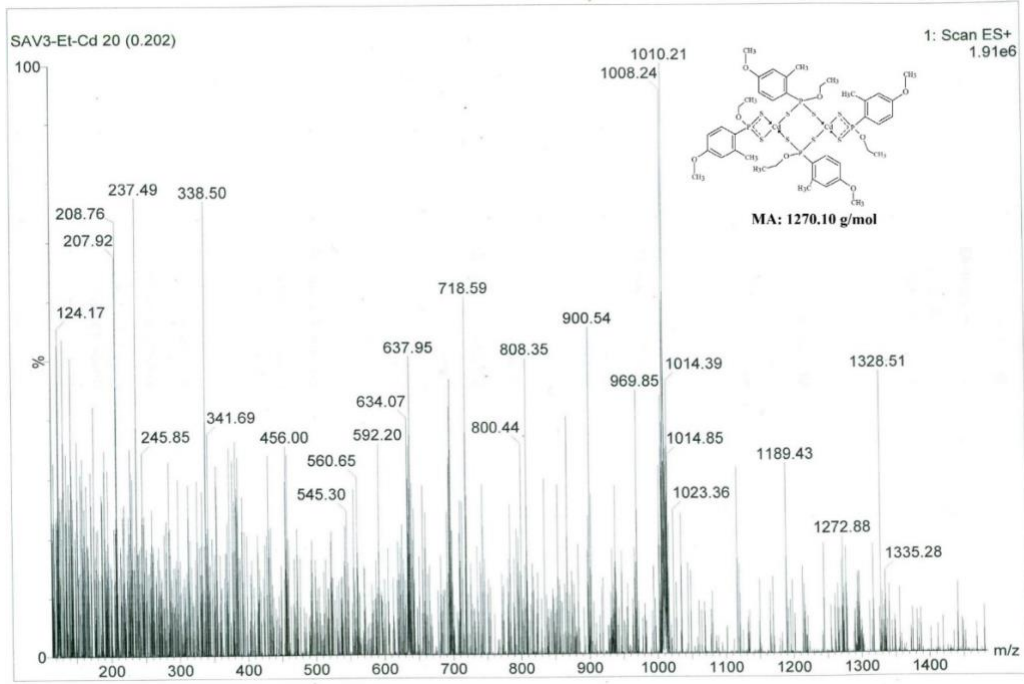
$[Cd_2(\mu-Ln)_2(Ln)_2]$ bileşiklerine ait MS verileri Tablo 2’de verilmiştir. Komplekslerin kütle spektrumunda moleküle ait iyon pikinin veya diğer türdeki piklerin beklenilenden farklı çıkmasının nedeni; fosfor, kükürt ve metal atomuna ait izotopların farklı kütlede olmasındandır. İyonizasyon sürecinde bazen, kullanılan çözeltilerde bulunan iyonlar (sodyum, aseto nitril, sezyum vb.), iyonlaşma odasında oluşan moleküle ait iyon pikine veya iyonize parçacıklara tutunabilmektedir [27-30]. Komplekslere ait kütle spektrumlarının bazılarında, yukarıda bahsedilen durumlarla karşılaşılmaktadır. $[Cd_2(\mu-L2)_2(L2)_2]$ kompleksinde molekül iyon pikine sodyumun tutunduğu spektrumda görülmüştür.

Tüm komplekslerde molekül iyon pikleri farkedilir bir şekilde görülmektedir. Diğer taraftan komplekslerde temel pik $[M-Ln]^+$ olarak çıkmıştır.

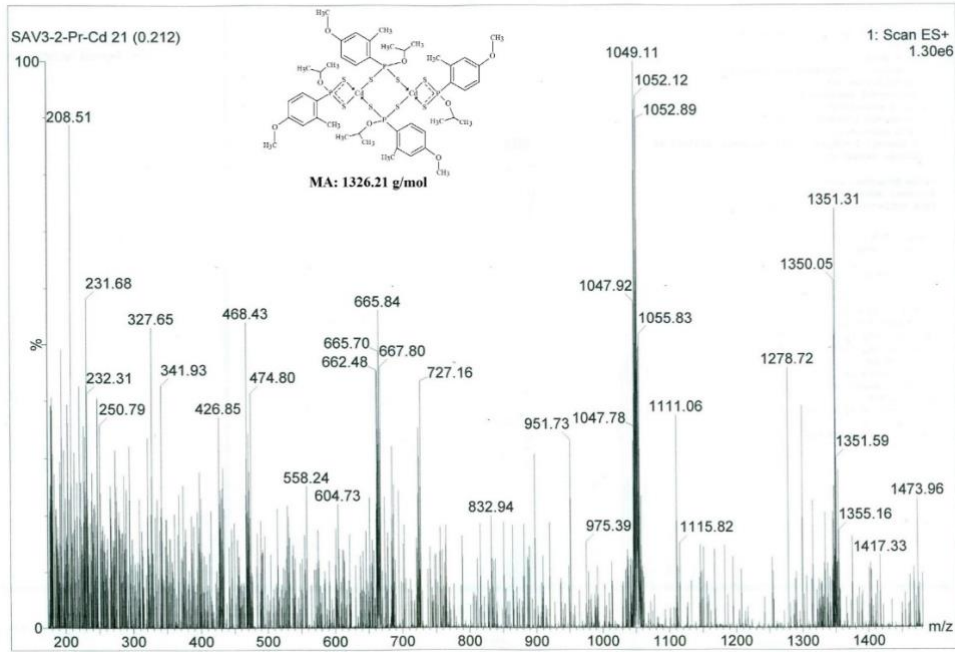
Ditiyofosfonato Cd(II) komplekslerinin kütle spektrumlarında görülen molekül iyon piki, molekülün yapısının çift merkezli dimerik yapıda olduğunu desteklemektedir. Bileşiklere ait spektrumlar Şekil 7-8’de verilmiştir.

Tablo 2. $[Cd_2(\mu-Ln)_2(Ln)_2]$ ait MS spektrumu verileri

Kompleks	$[M]^+$	m/z; 100 % Bolluk	Yapıdan ayrılan gruplar, $[M-Ln]^+$	$[M]^{2+}$
$[Cd_2(\mu-L1)_2(L1)_2]$	1272,9; $[M]^+$; 18%	1010,2; $[M-L1]^+$; 100%		638,0; $[M]^{2+}$; 48%
$[Cd_2(\mu-L2)_2(L2)_2]$	1351,3; $[M+Na]^+$; 73%	1049,1; $[M-L2]^+$; 100%		665,8; $[M]^{2+}$; 57%



Şekil 7. $[Cd_2(\mu-L1)_2(L1)_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu.



Şekil 8. $[Cd_2(\mu-L2)_2(L2)_2]$ kompleksine ait kütle spektrumu.

A.3. $[Cd_2(\mu-Ln)_2(Ln)_2]$ NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

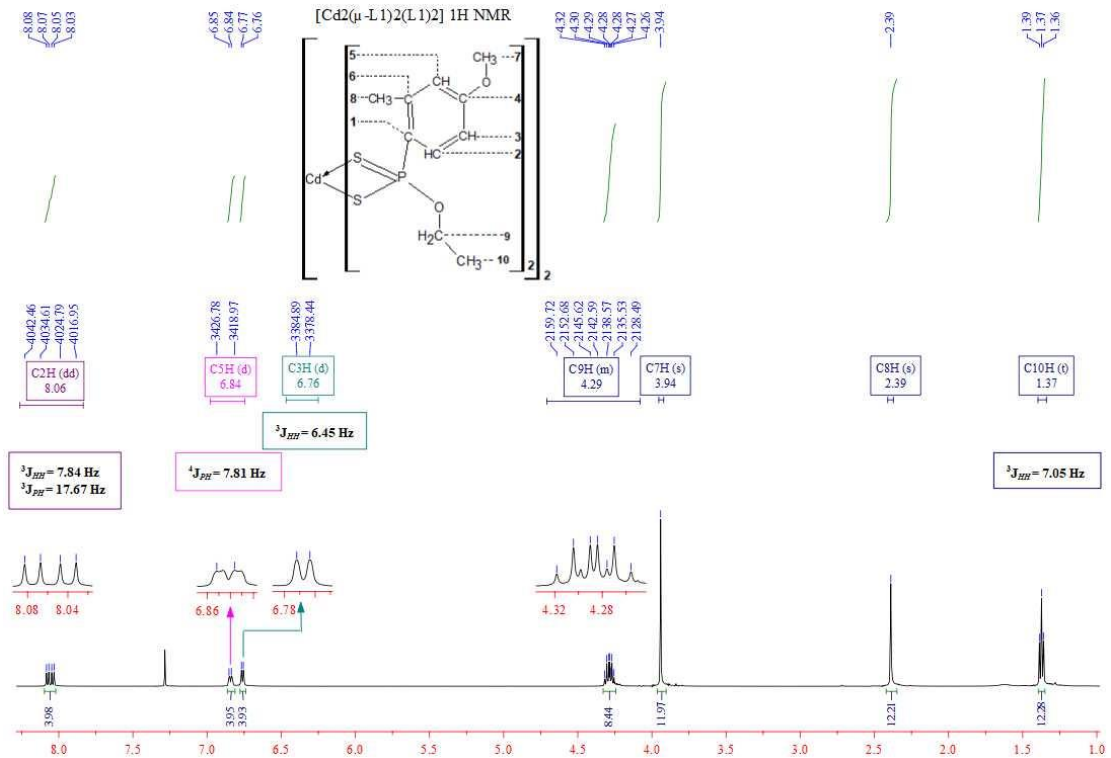
$[Cd_2(\mu-Ln)_2(Ln)_2]$ komplekslerine ait 1H -NMR verileri Tablo 3’de, ^{13}C -NMR verileri Tablo 4’de ve ^{31}P -NMR verileri Tablo 5’de verilmiştir. Bileşiklerin NMR spektrumu analizinde çözücü olarak $CDCl_3$ kullanılmıştır. ^{13}C - ve ^{31}P - NMR analizlerinin ölçümleri proton etkileşimsiz olarak alınmıştır. Kimyasal kayma “ δ ” ppm ve eşleşme sabiti “ J ” değerleri ise Hz biriminde verilmiştir (s: tekli; d: çiftli; t: üçlü; dd: ikilinin ikilisi; m: çoklu).

Komplekslerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda aromatik halkadaki $\text{C}_2\text{-H}$, $\text{C}_3\text{-H}$ ve $\text{C}_5\text{-H}$ protonlarının kimyasal kayma değerleri sırasıyla 8.1 ppm, ~ 6.7 ppm ve 6.8 ppm'dir. Fosforun $\text{C}_2\text{-H}$ protonunu 3 bağ öteden eşleşme sabiti $^3J_{\text{PH}} = 17.7\text{-}18.1$ Hz aralığındadır. $\text{C}_2\text{-H}$ ve $\text{C}_3\text{-H}$ komşu iki protonun 3 bağ öteden birbirlerini eşleşme sabiti sırasıyla $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz ve ~ 6.5 Hz'dir. Fosfor 4 bağ öteden $\text{C}_5\text{-H}$ protonunu yarararak; 4 bağ öteden $\text{C}_3\text{-H}$ ve $\text{C}_8\text{-H}$ protonlarını yarmamıştır. $\text{C}_2\text{-H}$ ve $\text{C}_3\text{-H}$ protonlarının birbirlerine komşu protonları olmasına rağmen fosfor tarafından 4 bağ öteden yarılmayan $\text{C}_3\text{-H}$ protonu, fosforun aromatik halkadaki metil grubuna göre ($\text{C}_8\text{-H}$) *orto*- pozisyonunda süstitue olduğunu göstermektedir.

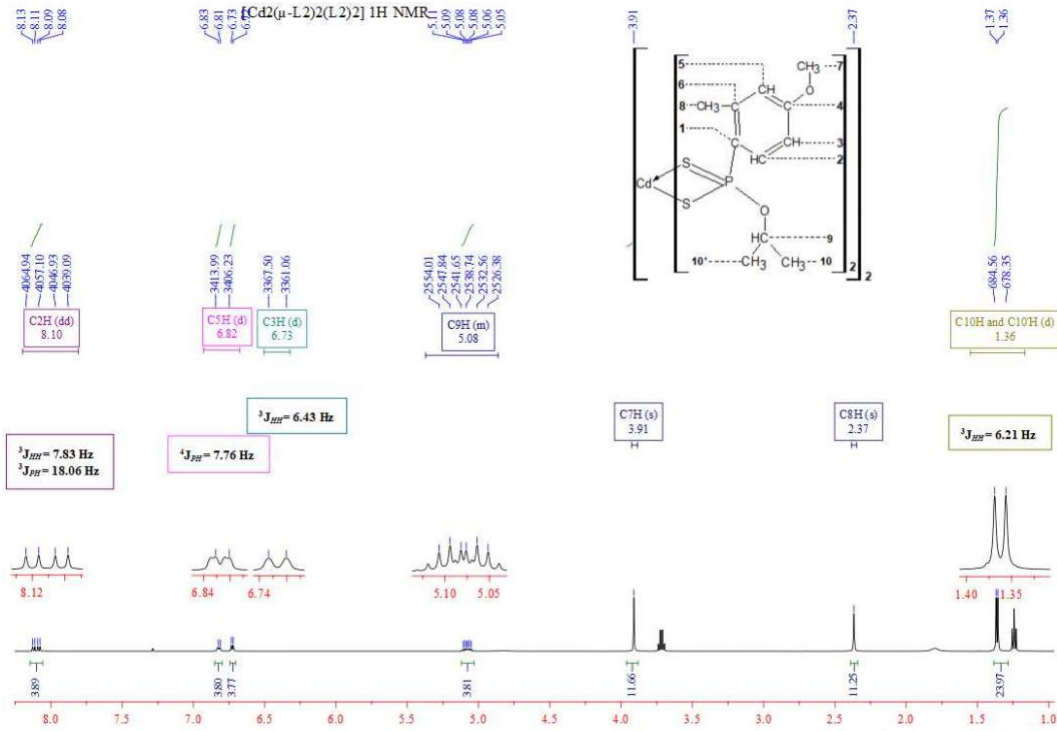
Bileşiklere ait $^1\text{H-NMR}$ 'ı kimyasal kayma ve yarma sabitleri literatürdeki benzer yapılarla uyuşturmaktadır [24,31,32]. Komplekslere ait $^1\text{H NMR}$ spektrumları Şekil 9-10'da gösterilmiştir.

Tablo 3. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-Ln})_2(\text{Ln})_2]$ ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu verileri

	$[\text{Cd}_2(\mu\text{-L1})_2(\text{L1})_2]$	$[\text{Cd}_2(\mu\text{-L2})_2(\text{L2})_2]$
$\text{C}_2\text{-H}$	8.1 (dd, 4H) $^3J_{\text{PH}} = 17.7$; $^3J_{\text{HH}} = 7.8$	8.1 (dd, 4H) $^3J_{\text{PH}} = 18.1$; $^3J_{\text{HH}} = 7.8$
$\text{C}_3\text{-H}$	6.8 (d, 4H); $^3J_{\text{HH}} = 6.5$	6.7 (d, 4H); $^3J_{\text{HH}} = 6.4$
$\text{C}_5\text{-H}$	6.8 (d, 4H); $^4J_{\text{PH}} = 7.8$	6.8 (d, 4H); $^4J_{\text{PH}} = 7.8$
$\text{C}_7\text{-H}$	3.9 (s, 12H)	3.9 (s, 12H)
$\text{C}_8\text{-H}$	2.4 (s, 12H)	2.4 (s, 12H)
$\text{C}_9\text{-H}$	4.3 (m, 8H)	5.1 (m, 4H)
$\text{C}_{10}\text{-H}$	1.4 (d, 12H); $^3J_{\text{HH}} = 7.1$	1.4 (d, 24H); $^3J_{\text{HH}} = 6.2$



Şekil 9. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L1})_2(\text{L1})_2]$ kompleksine ait $^1\text{H NMR}$ spektrumu.



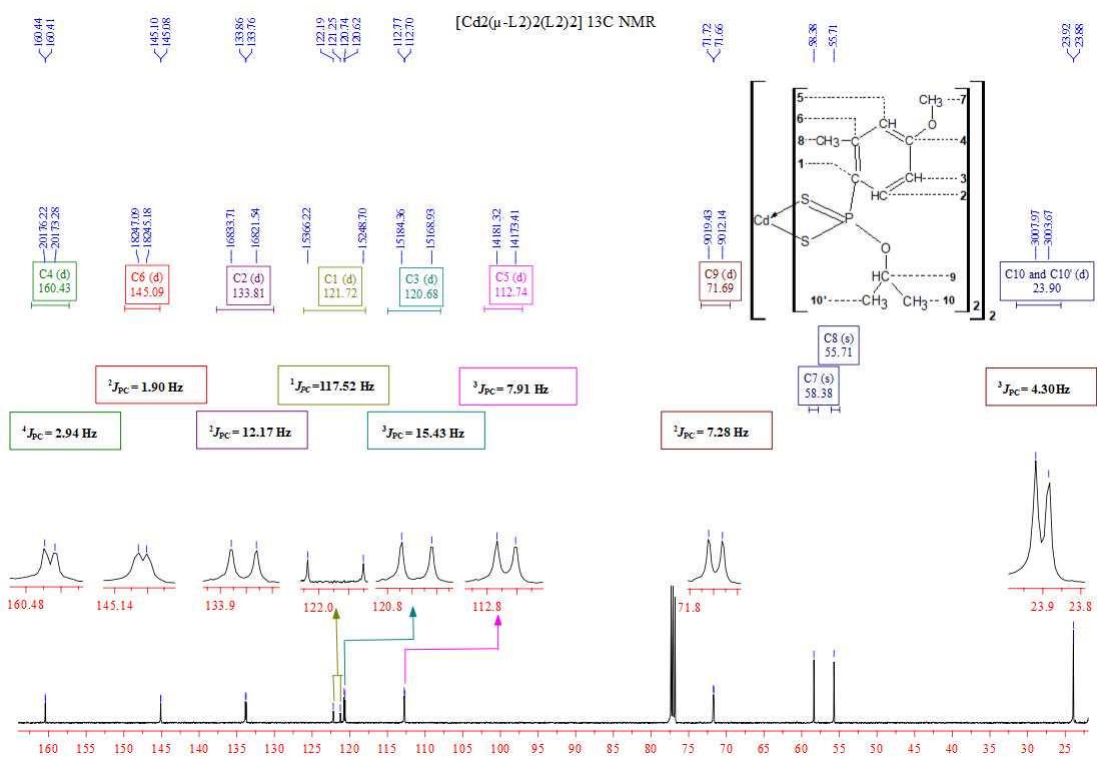
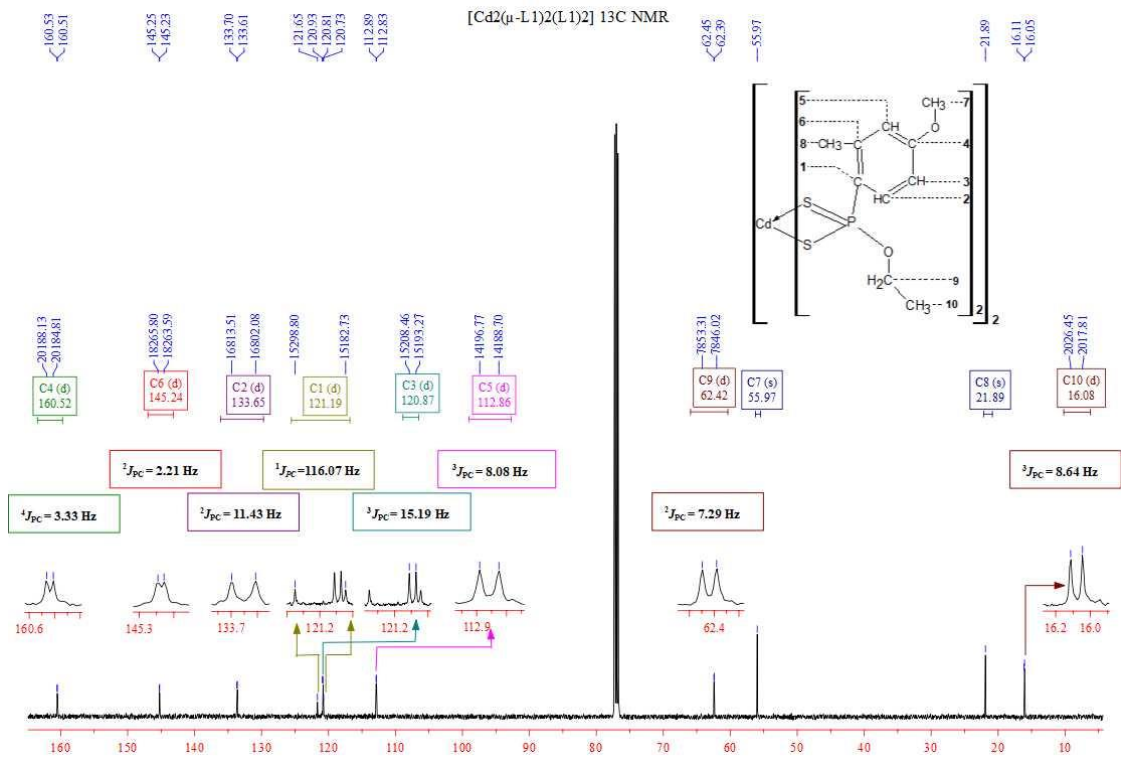
Şekil 10. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}_2)_2(\text{L}_2)_2]$ kompleksine ait ^1H NMR spektrumu.

Komplekslerin ^{13}C -NMR spektrumlarında fosforun ipso karbonu (C_1) bir bağ öteden eşleşme sabiti 116,1-118,6 Hz değerleri arasındadır. Fosforun 3 bağ öteden C_8 karbonunu yarmaması ancak 4 bağ öteden C_4 karbonu ve 3 bağ öteden de C_5 karbon atomunu yarması ilginçtir. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}_1)_2(\text{L}_1)_2]$ kompleksinin C_3 sinyali ipso karbonun (C_1) ikili pikinin arasında görülmüştür.

Komplekslere ait ^{13}C -NMR kimyasal kayma ve etkileşim sabitleri, benzer yapılarla uyum içerisindedir [33]. Bileşiklere ait ^{13}C NMR spektrumları Şekil 11-12'de verilmiştir.

Tablo 4. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}_n)_2(\text{L}_n)_2]$ ait ^{13}C -NMR spektrumu verileri.

	$[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}_1)_2(\text{L}_1)_2]$	$[\text{Cd}_2(\mu\text{-L}_2)_2(\text{L}_2)_2]$
C_1	121.2, $J_{\text{PC}} = 116.1$	121.7, $J_{\text{PC}} = 117.5$
C_2	133.7, $^2J_{\text{PC}} = 11.4$	133.8, $^2J_{\text{PC}} = 12.2$
C_3	120.9, $^3J_{\text{PC}} = 15.2$	120.7, $^3J_{\text{PC}} = 15.4$
C_4	160.5, $^4J_{\text{PC}} = 3.3$	160.4, $^4J_{\text{PC}} = 2.9$
C_5	112.9, $^3J_{\text{PC}} = 8.1$	112.7, $^3J_{\text{PC}} = 7.9$
C_6	145.2, $^2J_{\text{PC}} = 2.2$	145.1, $^2J_{\text{PC}} = 1.9$
C_7	56.0	58.4
C_8	21.9	55.7
C_9	62.4, $^2J_{\text{PC}} = 7.3$	71.7, $^2J_{\text{PC}} = 7.3$
C_{10}	16.1, $^3J_{\text{PC}} = 8.6$	23.9, $^3J_{\text{PC}} = 4.3$

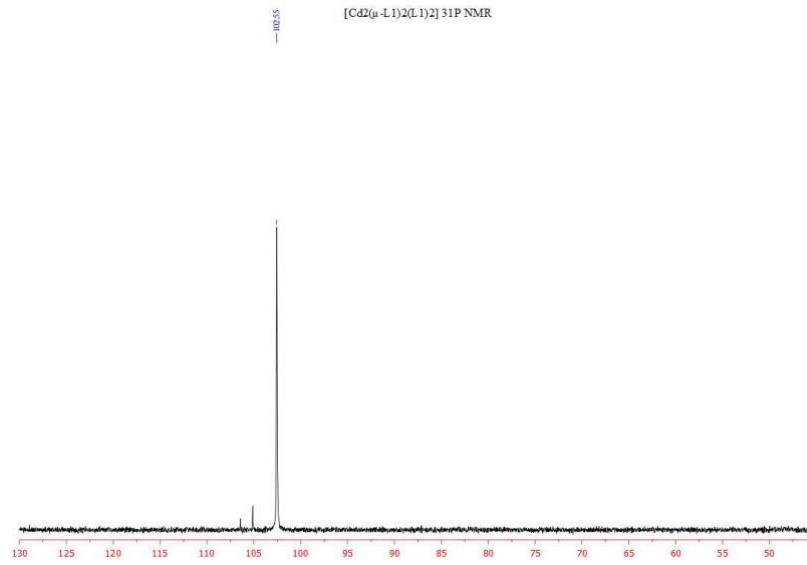


Kadmiyum komplekslerinin yapılarında bulunan 4 fosfor atomu, eşdeğer kimyasal çevreye sahip olmasından dolayı tüm spektrumlarında fosfor atomu pikleri tekli sinyal olarak çıkmıştır. Komplekslerin

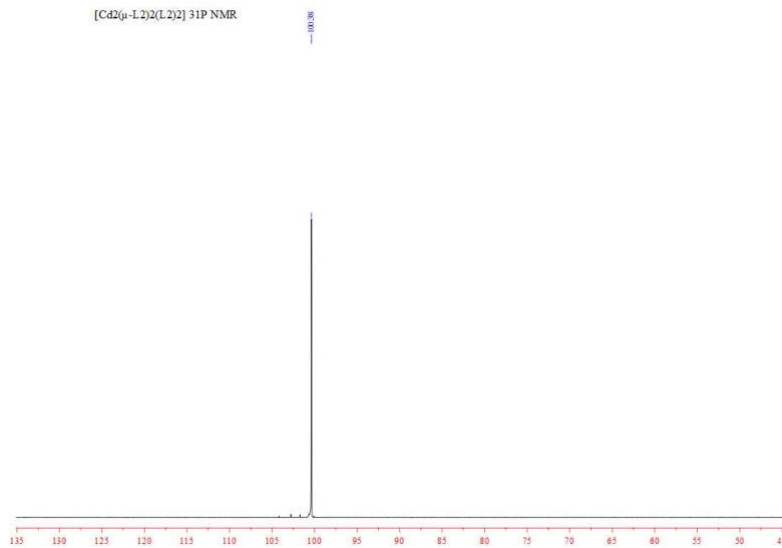
ve ligandların ^{31}P -NMR kimyasal kaymaları (δ , ppm) arasında genel bir ilişki gözlenememiştir. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L2})_2(\text{L2})_2]$ kompleksinin piki liganda göre spektrumda düşük alanda çıkmıştır. ^{31}P -NMR kimyasal kayma değerleri ve yarma sabitleri literatürle uyumludur [24,31,32]. Komplekslere ait ^{31}P -NMR spektrumları Şekil 13-14’de verilmiştir

Tablo 5. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-Ln})_2(\text{Ln})_2]$ ait ^{31}P -NMR spektrumu verileri.

Kompleks	δ (ppm)		Ligand
$[\text{Cd}_2(\mu\text{-L1})_2(\text{L1})_2]$	102.55	102.59	$[\text{NH}_4][\text{L1}]$
$[\text{Cd}_2(\mu\text{-L2})_2(\text{L2})_2]$	100.38	100.17	$[\text{NH}_4][\text{L2}]$



Şekil 13. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L1})_2(\text{L1})_2]$ kompleksine ait ^{31}P NMR spektrumu.



Şekil 14. $[\text{Cd}_2(\mu\text{-L2})_2(\text{L2})_2]$ kompleksine ait ^{31}P NMR spektrumu.

IV. SONUC

Bu çalışmada, daha önceden sentezlenen bir adet 2,4-*bis*(3-metoksitolil)-1,3-ditiya-2,4-difosfetan 2,4-disülfür; iki adet O-etil(3-metoksitolil)ditiyofosfonik asit, O-2-propil (3-metoksitolil)ditiyofosfonik asit; iki adet amonyum O-etil(3-metoksitolil)ditiyofosfonat, amonyum O-2-propil-(3-metoksitolil)ditiyofosfonat bileşikleriyle; ikisi yeni *bis*-{*bis*-[O-etil(3-metoksitolil)ditiyofosfonato]kadmium(II)}, [Cd₂(μ-L1)₂(L1)₂], *bis*-{*bis*-[O-2-propil(3-metoksitolil)ditiyofosfonato]kadmium(II)}, [Cd₂(μ-L2)₂(L2)₂] kompleksleri sentezlendi).

Yeni Cd(II) kompleksleri ([Cd₂(μ-Ln)₂(Ln)₂]); ligandların Cd(II) tuzuyla etil alkol ortamındaki reaksiyonundan sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin yapıları çeşitli spektroskopik yöntemlerle (elementel analiz, FT-IR, Raman, kütle spektrometrisi, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, ³¹P-NMR) aydınlatıldı.

Amonyum ditiyofosfonat tuzlarının titreşim spektroskopisinde görülen N-H gerilme titreşim frekanslarına ait piklerin [24], Cd(II) ditiyofosfonato komplekslerinin spektrumlarında kaybolması, metalin kükürt atomlarına koordine olduğunu göstermektedir.

[Cd₂(μ-Ln)₂(Ln)₂] komplekslerine ait kütle spektrumlarında görülen molekül iyon pikleri ve molekülden ayrılan gruplar; kompleksler için önerilen çift metal merkezli-dimerik yapıyı doğrulamaktadır.

³¹P-NMR spektrumunda çıkan tek pik, komplekslerin yapılarındaki fosfor atomlarının eşdeğer bir kimyasal çevreye sahip olduğunu da göstermektedir.

V. KAYNAKLAR

- [1] W.E., Van Zyl, “Dithiophosphonates and Related P/S-Type Ligands of Group 11 Metals”, *Com. Inorg. Chem.*, vol.31, no.1-2, pp. 13-45, 2010.
- [2] S. Kelebek, P.F. Wells, S.O. Fekete, “Selective flotation process for separation of sulphide minerals,” US5411148A, 2005.
- [3] A. Chaves., E.R. Pohl, L. Vecere, L. Hwang, “Organofunctional silanes and their mixtures,” US 7,919,650, 2011.
- [4] S. F.Valle, A. S. Giroto, H. P. G. Reis, G. G. F. Guimarães, C. Ribeiro, “Synergy of Phosphate-Controlled Release and Sulfur Oxidation in Novel Polysulfide Composites for Sustainable Fertilization,” *J. Agric. Food Chem.*, vol.69, no.8, pp. 2392–2402, 2021.
- [5] B.R. Dohner, “Additive compositions for lubricants and functional fluids,” US 5,902,776, 1999.
- [6] M.A. Nicholls, P .R Norton, M. Kasrai, G.M. Bancroft, “Review of the lubrication of metallic surfaces by zinc dialkyl-dithiophosphates,” *Tribology Int.*, vol.38, pp. 15-39, 2005.
- [7] T. Colclough, S.J. Brois, “Heavy metal salts of dithiophosphonate compounds,” US 4,900,852, 1990.
- [8] Shaub, H., “Mixed antioxidant composition,” US 6,306,802, 2001.
- [9] T.J. Ajayi, M.N. Pillay, W.E. van Zyl, “Solventfree mechanochemical synthesis of dithiophosphonic acids and corresponding nickel(II) complexes,” *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, vol. 192, no. 11, pp. 1205-1211, 2017.

- [10] W.E. Van Zyl, J.P. Facler, "A General And Convenient Route To Dithiophosphonate Salt Derivatives," *Phosphorus, Sulfur And Silicon*, vol. 167, pp. 117-132, 2000.
- [11] I. Haiduc, "1,1-Dithiolato Ligands in Comprehensive," *Coordination Chemistry II*, 2004, vol. 1, pp. 349-376.
- [12] K. Diemert, W. Kuchen, "Zur Kenntnis der Organophosphorverbindungen XVII¹, Dithiophosphinsäuren RR'P(S)SH, Ihre Synthese, Derivate und Metallkomplexe," *Phosphorus, Sulfur Silicon*, vol. 3, no. 2, pp. 131-136, 1977.
- [13] S. Kumar, R. Khajuria, V.K. Gupta, R. Kant, S.K. Pandey, "The first nickel(II) complexes of disubstituted diphenyldithiophosphates: Synthesis, spectroscopic, electrochemical, antifungal and single crystal X-ray analysis," *Polyhedron*, vol. 72, pp. 140-146, 2014.
- [14] M. Karakuş, I. Kara, Ö. Çelik, I. Orujalipoor, S. İde, H. Yılmaz, "Synthesis, characterization, single crystal structure and theoretical studies of trans-Ni(II)-complex with dithiophosphonate ligand," *J. Mol. Struct.*, vol. 1163, pp. 128-136, 2018.
- [15] M. Karakuş, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, "Zwitterionic ferrocenyldithiophosphonates: the molecular structure of [FcP(S)S(OCH₂CH₂NH₂Me)] [Fc = Fe(η^5 -C₅H₄)(η^5 -C₅H₅)]," *Polyhedron*, vol. 23, pp. 2281-2284, 2004.
- [16] W.E. Van Zyl, J.D. Woollins, "The Coordination Chemistry of Dithiophosphonates: An Emerging And Versatile Ligand Class," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 257, no. 3-4, pp. 718-773, 2013.
- [17] 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," *Polyhedron*, vol. 14, no. 23-24, pp. 3389-3472, 1995.
- [18] I. Haiduc, D.B. Sowerby, "Stereochemical aspects of phosphor-1,1-dithiolato metal complexes: Coordination patterns, molecular structures and supramolecular associations in dithiophosphinates and related compounds," *Polyhedron*, vol. 15, pp. 2469-2521, 1996.
- [19] I.P. Gray, H. L. Milton, A.M.Z. Slawin, J.D. Woollins, "Synthesis and structure of [Fc(RO)PS₂] complexes," *Dalton Trans.*, pp. 3450-3457, 2003.
- [20] M. Karakuş, H. Yılmaz, "Synthesis and Characterization of Ni(II), Zn(II), and Cd(II) Complexes with Dithiophosphonate Derivatives," *Russian Journal of Coordination Chemistry*, vol. 32, no. 6, pp. 437-443, 2006.
- [21] S. Blaurock, F.T. Edelmann, I. Haiduc, G. Mezei, P. Poremba, "Dimeric thiophosphorus complexes of sodium and zinc: Structural characterization of [(THF)₂NaO(S)PPh₂]₂ and [Zn{S₂P(OMe)C₆H₄OEt-p}]₂," *Inorg. Chim. Acta*, vol. 361, pp. 407-410, 2008.
- [22] I.P. Gray, A.M.Z. Slawin, J.D. Woollins, "Synthesis And Structure Of [An(RO)PS₂]- Complexes" *Dalton Trans.*, vol. 16, no. 24, pp. 2477-2486, 2004.
- [23] S. Sewpersad, W.E. Van Zyl, "Bis [μ -O-isopropyl (4-ethoxyphenyl)dithiophosphonato- κ^2 S:S']bis{[O-isopropyl (4-ethoxyphenyl)dithiophosphonato- κ^2 S,S']mercury(II)}," *Acta Crystallographica, Section E*, vol. E68, no. 12, pp. m1488-m1489, 2012.
- [24] 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," *JOTCSA*, vol. 7, no. 3, pp. 789-800, 2020.

- [25] E.G. Sağlam, E. Bulat, N. Acar, İ. Demirel, “New Homodinuclear Alkyl- and Aryl-Dithiophosphonato Cd(II) and Hg(II) complexes: Syntheses and Characterizations,” *JOTCSA*, vol. 7, no. 1, pp. 49-64, 2020.
- [26] M.C. Aragoni, M.Arca, F. Demartin, F.A. Devillanova, C. Graiff, F. Isaia, V. Lippolis, A.Tiripicchio, G. Verani, “Reactivity of phosphonodithioato Ni^{II} complexes: solution equilibria, solid state studies and theoretical calculations on the adduct formation with some pyridine derivatives,” *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, pp.2671–2677, 2001.
- [27] M. Chakravarty, S. Pailloux, S. Ouizem, K.A. Smith, E.N. Duesler, R.T. Paine, N.J. Williams, R.D. Hancock, “Synthesis and metal coordination chemistry of (phenyl)(pyridine-2-ylmethyl)phosphinodithioic acid, [2-C₅H₄N]CH₂P(S)(SH)(Ph),” *Polyhedron*, vol. 33, pp. 327-35, 2012.
- [28] S. Heinz, H. Keck, W.Kuchen, “Mass spectrometric studies of dithiophosphinato metal complexes,” *Org. Mass Spectrom.*, vol. 19, pp. 82-86, 1984.
- [29] M. Karakuş, H. Yılmaz, “Synthesis and Characterization of Ni(II), Zn(II), and Cd(II) Complexes with Dithiophosphate Derivatives,” *Russ. J. Coord Chem*, vol. 32, no. 6, pp. 437–43, 2006.
- [30] 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,” *J. Mol. Struct.*, vol. 1178, pp. 112-125, 2019.
- [31] E.G. Sağlam, A. Ebinç, “Syntheses and Spectroscopic Characterization on New [O-3-phenyl-1-propyl-(4-methoxyphenyl)dithiophosphonato] Ni(II), Cd(II) and Hg(II) Complexes,” *JOTCSA*, vol. 5, no. 3, pp. 1239-1248, 2018.
- [32] E.G. Sağlam, N. Acar, “Syntheses and characterization of new dithiophosphinato zinc complexes,” *JOTCSA*, vol. 5, no. 2, pp. 931-940, 2018.
- [33] E.G. Sağlam, H. Dal, B.Mougang-Soume, T. Hökelek, “Syntheses and structural characterization of new trans-bis-[*n*-butyl- (*p*-methoxyphenyl) dithiophosphinato] nickel(II), the pyridine derivative thereof, and bis-{bis-[*n*-butyl- (*p*-methoxyphenyl) dithiophosphinato]cobalt(II)} complexes, ” *J. Mol. Struct.*, vol. 1202, 127222, 2020.