

BAZI DİTİYOFOSFONAT -O-ALKİL ESTERLERİNİN PARAMAGNETİK PRASEODİMYUM(III) KOMPLEKSLERİNİN SPEKTROSKOPİK İNCELENMESİ

Ahmet AYDIN*, Nurcan ACAR**, Hamza YILMAZ**

*Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, ISPARTA

**Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, ANKARA

e-mail: aydin@fef.sdu.edu.tr

Alınış: 16 Eylül 2008, Kabul: 10 Kasım 2008

Özet: Praseodimyum (III) nitrat heksahidrat [$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] (4) ile ditiyofosfonik asit [$\text{Ar}(\text{RO})\text{PS}_2^-$] [Ar : p- $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$, R: Et, ^{141}Pr] anyonlarının (3a-b) stokiometrik oranda THF ortamındaki reaksiyonundan paramagnetik, Pr^{3+} kompleksleri (5a-b) hazırlandı. Hazırlanan, bileşiklerin yapıları; element analizi, FT-IR, [^1H , ^{13}C , ^{31}P] NMR spektroskopisi ve magnetik süsseptibilite ölçümleri ile aydınlatıldı

Anahtar kelimeler: Ditiyofosfonat, ditiyofosfonik asit, organoditiyo bileşikleri, lantanit kompleksleri, praseodimyum(III) kompleksleri

SPECTROSCOPIC INVESTIGATIONS OF PARAMAGNETIC PRASEODYMIUM(III) COMPLEXES OF SOME DITHIOPHOSPHONATES O-ALKYL ESTERS

Abstract: Paramagnetic Pr^{3+} complexes (5a-b) have been prepared by reacting praseodymium(III) nitrate hexahydrate [$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] (4) with dithiophosphonic acids [$\text{Ar}(\text{RO})\text{PS}_2^-$] [Ar : p- $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$, R: Et, ^{141}Pr] (3a-b) stoichiometrically in THF solution (5a-b). Compounds were characterized by elemental analysis, FT-IR, [^1H , ^{13}C , ^{31}P] NMR spectroscopy and magnetic susceptibility.

Key words: Dithiophosphonate, phosphonodithioic acids, organothio compounds lanthanide complexes, praseodymium(III) complexes

GİRİŞ

Ditiyofosfonik asit ve türevleri, mineralleri zenginleştirmek için yüzdürme reaktifi olarak, böcek öldürücü olarak, metal kompleksleri ise yağlama yağlarında katkı maddesi olarak, pek çok endüstriyel ve zirai uygulamalarda kullanılmaktadır (KOTYNSKI vd. 2004). Ayrıca ditiyofosfonik asitlerin sıvı metal kompleksleri oluşturabileceği, bu komplekslerinde buhar fazdan metal tutup ince film oluşturmada kullanılabilmesi rapor edilmiştir. Ditiyofosfonik asit ve metal komplekslerinin veya katılma bileşiklerinin biyolojik ve tıbbi uygulamalarında; difenilditiyofosfonato komplekslerinin belli kanserli hücrelerin çoğalmalarını önleyici özellik gösterdiği yine son zamanlarda yapılan çalışmalarda bildirilmiştir (GRAY vd. 2004). Literatür araştırmasında; ditiyofosfonik asit O-alkil esterlerinin, paramagnetik lantanit kompleksleri üzerine herhangi bir çalışmaya rastlanmamış olup, bu tür komplekslerin hazırlanması ve spektroskopik incelenmesini bu çalışmayla rapor ediyoruz.

MATERYAL METOT

Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları Gallon Kamp Erime Noktası Tayin Cihazı kullanılarak tayin edildi. İnfrared spektrumları, Mattson-1000 FT-IR spektrofotometresi (First v1.60,1992 Mattson Instruments, Inc) kullanılarak 4000–400 cm^{-1} aralığında kaydedildi. Element analizleri TÜBİTAK–Ankara Merkez laboratuvarındaki LECO-CHNS 932 cihazı kullanılarak yapıldı. NMR spektrumları (^1H , ^{13}C ve ^{31}P) TÜBİTAK–Ankara Merkez laboratuvarındaki Bruker DPX–400 MHz cihazında (D_2O , CDCl_3 , DMSO-d_6 ortamlarında) kaydedildi. Manyetik süsseptibilite verileri, Gazi Üniversitesi Kimya Bölümündeki Shaewood Scientific Magnetic Susceptibility cihazı ile ölçüldü

Ligantların Hazırlanması

Amonyum O-etil (4-metoksifenil)ditiyofosfonat, $\text{NH}_4[\text{S}_2\text{P}(4\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})(\text{OEt})]$ (**3a**)

Bileşik **3a** literatüre (VAN ZYL vd. 2000) uygun olarak sentezlendi , beyaz katı, verim: 4,98g (% 92), e.n: 106 °C . Bileşik (**3a**)’ya ait spektroskopik veriler Tablo 3’de verilmiştir.

Amonyum O-propilⁿ (4-metoksifenil) ditiyofosfonat, $\text{NH}_4[\text{S}_2\text{P}(4\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})(\text{O}^n\text{Pr})]$ (**3b**)

Bileşik **3b** literatüre (VAN ZYL vd. 2000) uygun olarak sentezlendi , beyaz katı, Verim: 9,70g (% 70), e.n: 162 °C. Bileşik (**3b**)’ya ait spektroskopik veriler Tablo 3’de verilmiştir

Komplekslerin Hazırlanması

Genel Metot

Bileşik; (**3a-b**) $\text{NH}_4[\text{S}_2\text{P}(4\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})(\text{OR})]$ ($\text{R} = \text{Et}, ^n\text{Pr}$) (**2mmol**) 20 mL THF’deki çözeltisi kondu. Karıştırılan çözeltinin üzerine 20 mL THF’de çözünmüş (**4**) $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**1mmol**) damla damla ilave edildi. Karışım 30 dakika hafif ısıtıldı. THF döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı, kompleks kuru CHCl_3 ile ekstrakte edildi. Reaksiyon sonucunda oluşan katı NH_4NO_3 süzülerek uzaklaştırıldı Kloroformun döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılması sonucunda elde edilen kıvamlı sıvı, eterle çöktürüldü. Alkol ile yıkandı, kloroform-etanol (1/1) karışımında kristallenmeye bırakıldı. Kompleks; (**5a**) açık yeşil, (**5b**) yeşil çökelek halinde elde edildi. Eterle yıkandı, vakum desikatöründe kurutuldu.

Bis-O-etil(4-metoksifenil)ditiyofosfonat]praseodimyum(III) nitrat dihidrat Kompleksi (**5a**)

Kompleks (**5a**) yukarıdaki genel metoda da göre sentezlendi, açık yeşil. Bileşik (**5a**)’ya ait spektroskopik veriler Tablo 3’de verilmiştir. Verim: 0,48g (%40), e.n: 143 bn.

[Bis-O-propilⁿ(4-metoksifenil)ditiyofosfonat]praseodimyum(III) nitrat Kompleksi (5b)

Kompleks (5b) yukarıdaki genel metoda da göre sentezlendi, yeşil. Bileşik (5b)'ye ait spektroskopik veriler Tablo 3'de verilmiştir. Verim: 0,44g (%42), e.n: 179 bn.

BULGULAR

Sentezlenen, ligand ve komplekslerin element analiz verileri, fiziksel özellikleri Tablo 1'de, FT-IR titreşim frekansları Tablo 2'de, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, ³¹P-NMR kimyasal kayma değerleri Tablo 3'de verilmiştir.

Tablo 1. Sentezlenen bileşiklerin element analizleri ve fiziksel özellikleri

Bileşik	Verim(%)	E.n. (°C)	C	H	S
3a	92	106	40.74 (39.79)	6.08 (5.93)	24.17 (22.99)
3b	70	162	42.99 (42.85)	6.49 (5.06)	22.96 (22.64)
5a	48	143 bn	29.47 (29.99)	3.85 (3.38)	17.49 (16.29)
5b	42	179 bn	33.11 (33.24)	3.89 (3.53)	17.68 (15.86)

Tablo 2. Bileşiklerin FT-IR (KBr) titreşim frekansları cm⁻¹

Bileşik	N-H	N-O	P-O-C	P-S	P=S
3a	3479	-	1018	669	559
3b	3142	-	1014	685	561
5a	-	1404	1028	671	534
5b	-	1406	1126	675	532

Tablo 3. $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, $^{31}\text{P-NMR}$ kimyasal kayma değerleri (δ) ppm

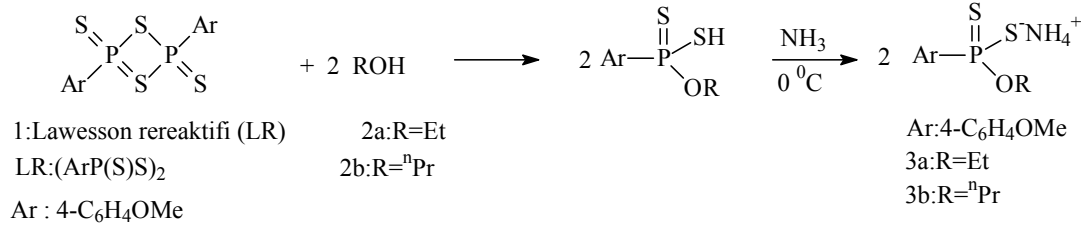
Bileşik	Ar-H _{orto} (C ₂)	Ar-H _{meta} (C ₃)	Ar-OCH ₃ (C ₅)	P-OCH ₂ (C ₆)	-OCH ₂ CH ₂ (C ₇)	-CH ₂ (CH ₃) (C ₇₋₈)	$^{31}\text{P-NMR}$
<p>3a</p>	<p>7.90 (dd,2H) $^3J_{\text{PH}}=13.54$ $^3J_{\text{HH}}=8.80$ $\text{C}_2=115$ $^2J_{\text{PC}}=14.9$</p>	<p>6.90 (dd, 2H) $^4J_{\text{PH}}=2.64$ $^3J_{\text{HH}}=8.87$ $\text{C}_3=132$ $^3J_{\text{PC}}=13.3$</p>	<p>3.80 (s,3H) $\text{C}_5=55$</p>	<p>3.90(m,2H) $\text{C}_6=61$ $^2J_{\text{P,C}}=17.6$</p>	<p>-</p>	<p>1.20(t,3H) $\text{C}_7=15$</p>	<p>$\delta_{(\text{P})}=105$</p>
<p>3b</p>	<p>7.90 (dd,2H) $^3J_{\text{PH}}=13.54$ $^3J_{\text{HH}}=8.30$ $\text{C}_2=115$ $^2J_{\text{PC}}=14.90$</p>	<p>6.90 (dd, 2H) $^4J_{\text{PH}}=2.64$ $^3J_{\text{HH}}=8.95$ $\text{C}_3=132$ $^3J_{\text{PC}}=13.3$</p>	<p>3.70 (s,3H) $\text{C}_5=55$</p>	<p>3.7 (m, 2H) $^2J_{\text{PH}}=1.47$ $^3J_{\text{HH}}=1.6$ $\text{C}_6=67$ $^2J_{\text{P,C}}=17.6$</p>	<p>1.5 (m, 2H) $J_{\text{HH}}=6.25$ $\text{C}_7=24$ $^2J_{\text{P,C}}=8.4$</p>	<p>0.6 (t, 3H) $^3J_{\text{HH}}=6.25$ $\text{C}_8=10$</p>	<p>$\delta_{(\text{P})}=104.5$</p>
<p>5a</p>	<p>7.30 (yayvan)</p>	<p>6.90 (yayvan)</p>	<p>3.98 (yayvan)</p>	<p>1.2 (yayvan)</p>	<p>-</p>	<p>0.75(yayvan)</p>	<p>$\delta_{(\text{P})}=140$ (yayvan)</p>
<p>5b</p>	<p>7.90 (yayvan)</p>	<p>6.90 (yayvan)</p>	<p>4.00 (yayvan)</p>	<p>4 (yayvan) Ar-OCH₃ protonlarına ait pikle üst üste çakışmış</p>	<p>2 (yayvan)</p>	<p>0.75 (yayvan)</p>	<p>$\delta_{(\text{P})}=75-100$ (yayvan)</p>

3a, 3b: D₂O

5a, 5b: DMSO-d₆ ortamında kaydedilmiştir.

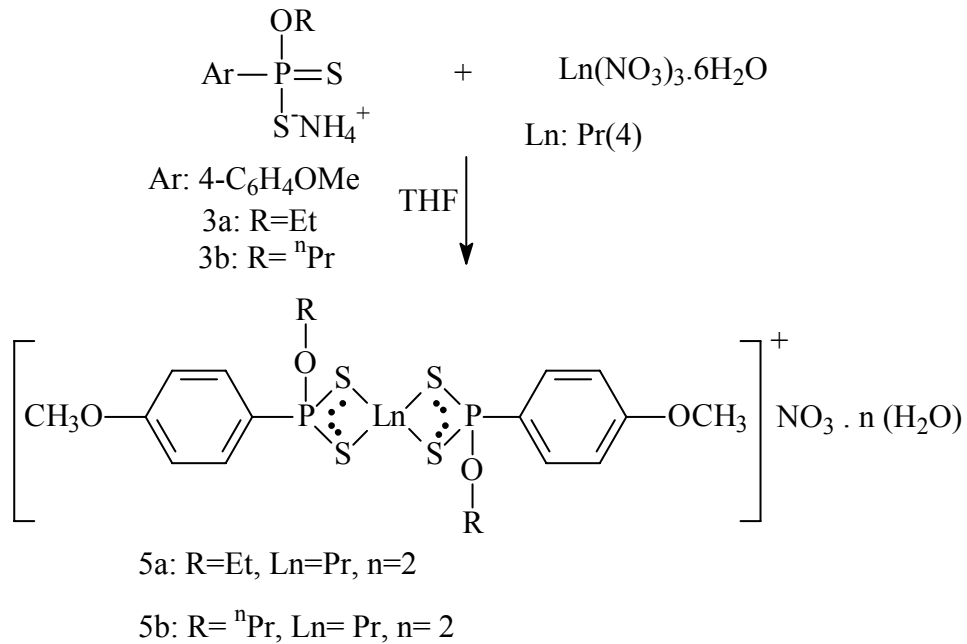
TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada; 2,4-bis(4-metoksifenil)-1,3,2,4-ditiodifosfetan-2,4-disülfür (Lawesson reaktifi) ile çeşitli alkollerin (Et, ⁿPr) katılma reaksiyonu sonucu ditiyofosfonik asit O-alkil esterleri sentezlendi ve kuru amonyak gazı ile muamele edilerek amonyum tuzları halinde izole edildi (VAN ZYL & FACLER 2000, ÇEKİRDEK vd. 2006).



Şekil 1. Ditiyofosfonat türevlerinin sentezi

Hazırlanan, ditiyofosfonik asit amonyum tuzlarının THF ortamında Ln(NO₃)₃.6H₂O tuzu ile reaksiyonundan (Ln: Pr³⁺) kompleksleri hazırlandı. Dörtlü koordinasyon varsayımı ile, tepkime denklemi, aşağıdaki gibi yazılabilir (Ln: Pr(NO₃)₃.6H₂O).



Şekil 2. Kompleks sentezi

Sentezlenen ditiyofosfonat tuzları (**3a-b**); su, alkol, aseton, gibi polar çözücülerde çözünürken, polarlığı az olan diklormetan, kloroform, benzen gibi çözücülerde az çözünmektedir. Bu tuzların çözelti içerisinde ve katı halde kararlı oldukları

gözlenmiştir. ^{31}P -NMR spektrumları D_2O içerisinde alınmış $\delta = 104,5\text{-}108$ ppm kimyasal kayma aralığında bileşiklerin tek tip fosfor içerdiği bulunmuştur. Bileşiklerin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumlarından, hem anisol hem de alkoksi gruplarının beklenen kimyasal kayma aralıklarında olduğu görülmüştür (Tablo 3). Ditiyofosfonat tuzlarının KBr disk hazırlanarak alınan IR spektrumlarından N-H gerilme titreşimlerinin $3479\text{-}3138\text{ cm}^{-1}$ aralığında, P-O-C gerilme titreşimlerinin $1024\text{-}1018\text{ cm}^{-1}$ de, bileşiklere ait karakteristik ν_{as} (PS) ve ν_{s} (PS) gerilme titreşimlerinin de sırasıyla, $689\text{-}671\text{ cm}^{-1}$, ve $558\text{-}534\text{ cm}^{-1}$ aralığında olduğu gözlenmiştir (Tablo 2).

Sentezlenen ditiyofosfonat tuzlarının, +3 yükseltgenme basamağındaki Praseodimyum tuzu (**4**) ile THF ortamındaki reaksiyonundan; $[\text{PrL}_2]\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (L: p- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{ORPS}_2$, R: Et, ^nPr , n= 1,2..) paramagnetik kompleksler (**5a-b**) elde edilmiştir. Elde edilen kompleksler, DMF, DMSO gibi polar çözücülerde çözünürken daha apolar karakterli; diklormetan, kloroform, benzen gibi çözücülerde az çözünmektedir. Komplekslerin ^{31}P -NMR spektrumlarından $\delta = 75\text{-}140$ ppm kimyasal kayma aralıklarında pik çeşitlenmesi ve yayvanlık görülmüştür. Pik çeşitlenmesinin sebebi, bir yandan NMR aktif, ($^{59}\text{Pr}^{141}$ % 100 I=5/2), bir yandan da merkez iyonunun eşleşmemiş elektronlarıdır. Komplekslerin, ^{13}C -NMR spektrumları kaydedilememiştir. ^1H -NMR spektrumları irdelendiğinde, ayrıntıların kaybolduğu ve aromatik protonlara ait piklerin yayvanlaştığı gözlenmiştir. Komplekslerin IR spektrumundan, liganda ait N-H gerilme titreşimlerinin kaybolduğu, karakteristik ν_{as} (PS) ve ν_{s} (PS) gerilme titreşimlerinin yaklaşık $10\text{-}20\text{ cm}^{-1}$ kaydığı görülmüş, komplekse ait nitrat gerilme titreşimlerinin (PETROVA vd. 2002) $1404\text{-}1406\text{ cm}^{-1}$ de ortaya çıktığı gözlenmiştir. Komplekslerin Gouy metoduna göre magnetik süsseptibilite ölçümlerinden praseodimyum komplekslerinin (**5a-b**) sırasıyla [2.64, 2.58 B.M. (teorik 2.82 B.M)] iki elektrona tekabül edecek kadar paramagnetik olduğu bulunmuştur.

KAYNAKLAR

- ÇEKİRDEK P, SOLAK AO, KARAKUŞ M, AYDIN A, YILMAZ H, 2006. Investigation of Electrochemical Behavior of Some Dithiophosphonates in Acetonitrile on the Platinum and Gold Electrodes. *Electroanalysis*, 18, 2314-2323
- GRAY IP, MILTON HL, SHAVIN AM, WOLLINS JD, 2004. Synthesis and Structure of $[\text{An}(\text{OR})\text{PS}_2]$ Complexes. *Dalton Transactions*, 2477-2486.
- KOTYNSKI A, KUDZIN ZH, CIESIELSKI W, 2004. Analysis of Organophosphorus Compounds 1. Application of Iodine-azide Reaction for Detection of Thiophosphoroorganic Compounds in Thin-layer Chromatography. *Acta Universitatis Lodzianis Folia Chimica*, 13, 135-141.
- PETROVA J, MOMCHILOVA S, HAUPT ETK, KOPF J, EGGERS G, 2002. Synthesis and Structure of The Diethyl Esters of 2-Dimethylamino-2-Oxoethylphosphonic Acid with Lanthanide Nitrates. *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 177, 1337-1347
- VAN ZYL WE, FACLER JP, 2000. A General and Convenient Route to Dithiophosphonate Salt Derivatives *Phosphorus, Sulfur and Silicon and Related Elements*, 167, 117-132.