

GERMANYUMLU HETEROSİKLIK BİLEŞİKLER (I) DİFENİL-GERMANYUM-KALKOJENÜRLER

T. Rıza KÖK

E.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Anabilim Dalı, Kayseri

ÖZET

Bu çalışmada difenil-germanyum-kalkojenür bileşiklerinin sentez yolları, özellikleri ve spektroskopik çalışmalarından çıkan bulgular anlatılmaktadır. Analiz ve spektroskopik ölçme sonuçlarına göre, sülfür ve selenür bileşikler i altılı, tellur bileşiği dördü halka oluşturmaktadır. Dördü sülfür bileşiği değişik bir yolla yapılmaktadır. Elde edilen bulgular literatür değerleri ile karşılaştırılıp tartışılmaktadır.

HETEROCYCLISCHE GERMANIUMVERBINDUNGEN (I) DIPHENYL-GERMANIUM-CHALKOGENIDE

ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit werden die Synthesemethoden, die Eigenschaften und die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen der Diphenyl-Germanium-Chalkogenverbindungen beschrieben. Nach den Analysen- und Spektroskopischen-Ergebnissen liegen die Sulfid- und Selenid-Verbindungen als Sechsringe und die Tellur-Verbindung als Vierring vor. Der Sulfidvierring wird nach einem anderen Reaktionsweg synthetisiert. Die erhaltenen Ergebnisse werden mit den Literatürdaten verglichen und diskutiert.

1. GİRİŞ

Karbon, silisyum, germanyum ve kalay aynı grupta bulunmaktadır. Bu nedenle benzer kimyasal özelliklere sahiptirler. Bu üç element aynen karbon gibi, hem düz zincir, hem de halkalı bileşikler yaparlar. Bunlardan silisyum ve kalayın metalorganik bileşikleri üzerinde yapılan araştırmalar epeyce ilerlemiş olup; hem teorik hem de pratik önemli sonuçlar ortaya çıkmıştır. Silisyumun organik bileşikleri "Silikonlar" olarak sentetik kimyada önemli yer tutarlar [1, 2, 3]. Ayrıca bazı organosilisyum bileşiklerinin fizyolojik etkisi olduğu tesbit edilmiştir [4]. Organokalay bileşiklerinden bazıları tarımda haşere öldürücü, bazıları da polimer kimyada katalizör olarak kullanılmaktadır [1, 5]. Bu nedenle organo-germanyum bileşikler üzerinde yapılan çalışmalar son yıllarda hızlanmıştır [6, 7, 8, 9, 10].

Fizyolojik etkisi görülen ve halkada silisyum ve oksijen içeren bileşiklere benzer şekilde; yapısında bu iki elementten başka germaniyum bulunan bileşikler sentezlenerek yapıları aydınlatılmıştır [11, 12] .

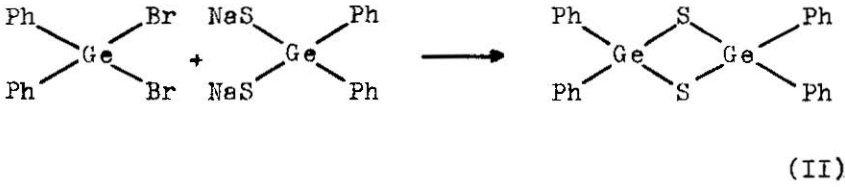
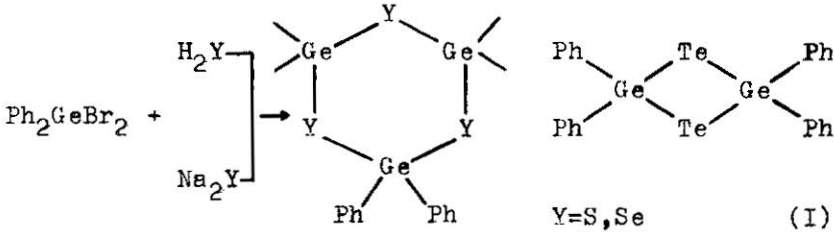
Oksijenden sonra gelen diğer kalkojenürleri, özellikle selenyum ve telluru içeren germaniyumlu bileşikler üzerindeki çalışmalara literatürde çok az rastlanmaktadır. Bu nedenle her üç kalkojenürde de çalışmalara ağırlık verilerek değişik organik ligandlarla ve değişik yapıda halkalı heterosiklik bileşiklerin sentezleri gerçekleştirilmiştir. Bunlar seri halinde (II), (III) v.b. şeklinde okuyucularımıza tanıtılmaya çalışılacaktır.

Sentezleri yapılan bileşiklerin yapıları elementel analizle ve çeşitli spektroskopik metodlarla (IR-, Raman-, NMR-, v.b.) aydınlatılmıştır. Preparatif çalışmalarda olduğu gibi, spektroskopik çalışmalarda da bazı beklenmeyen ilginç sonuçlarla karşılaşmıştır.

2. ELDE EDİLME METODLARI VE BAZI FİZİKSEL, KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

Difenil-germanyum-kalkojenürlerin sentezi iki yöntemle yapılır. Birincisinde difenil-germanyum-halojenürlerin Ph_2GeX_2 ($X = Cl, Br$) hidrojen kalkojenürlerle H_2Y ($Y = S, Se, Te$) reaksiyonundan kazanılır. Bu yöntemde halkanın oluşmasını sağlamak için organik bir yardımcı baz (piridin, trietilamin v.b.) kullanılır. Reaksiyon anında oluşan hidrojen halojenürler HX ($X = Cl, Br$) bu yardımcı baz tarafından RH^+Cl^- ($R = Organik Baz$) şeklinde tutularak uygun apolar bir çözücüde çöktülür. Çöktürülen piridinhidroklorür v.b.'nin tartılmasıyla reaksiyonun hangi ölçüde cereyan ettiği hakkında kalitatif olarak bilgi edinilir.

Diğer yöntemde ise, Ph_2GeX_2 bileşiği sodyumkalkojenürlerle Na_2Y ($Y = S, Se, Te$) reaksiyona girer. Bu reaksiyonda oluşan sodyumhalojenürler, organik çözücülerde çözünmediklerinden, çökelti oluşturarak dengeyi devamlı reaksiyon ürünleri yönüne kaymasını sağlarlar. Bu iki yöntemde (Reaksiyon I) sülfür ve selenür bileşiklerinin altılı, tellur bileşiğinin dörtlü halka oluşturduğu anlaşılmıştır. Yani yazımızın başlığı olan difenil-germanyum-kalkojenür grubunun (Ph_2GeY), trimer ve dimeri şeklinde ürünler oluşuyor.



Dimer sülfür ise değişik bir yöntemle (Reaksiyon II), difenil-germanyum-disodyum-ditiyolat $\text{Ph}_2\text{Ge}(\text{SNa})_2$, ile Ph_2GeBr_2 'ün yine aynı cins bir çözücüde reaksiyonundan kazanılır. Bu son yöntemle dimer selenür bileşiğinin de sentezi denenmişse de, beklenen ürün elde edilememiştir. Reaksiyon sonunda daima, kinetik açıdan daha kararlı olduğu sanılan trimer-selenür bileşiği izole edilmiştir. Analog şekilde dimer difenil-silisyum- ve difenil-kalay-kalkojenürlerinin şimdiye kadar sentezi yapılmamıştır. Literatürde buna ait bilgiye rastlanmamıştır.

Dimer ve trimer sülfürler Henry ve Davidson tarafından ilk olarak sentez edilmiştir [13]. Fakat elementel analiz sonuçları her ikisinde aynı çıkacağından, halka büyüklüğü sadece molekül ağırlığı tayini yöntemiyle bulunmuş, uzun süre geçmesine rağmen literatürde spektroskopik çalışmalarla ilgili hiç bir bilgiye rastlanmamıştır. Bu nedenle diğer yeni sentez edilen bileşiklerin verileri ile karşılaştırmak için bileşikler yeniden sentez edilmiş ve bütün spektroskopik çalışmaları yapılmıştır. Onlar tarafından verilen fiziksel özellikler tarafımızdan yapılan bileşiklerde de görülmüştür. Buna göre her iki sülfür de renksiz kristal bileşikler olup, hem katı halde, hem de çözelti içerisinde kararlıdırlar.

Tablo-1 : Difenil-Germanyum-kalkojenür bileşiklerinin elementel analiz neticeleri ve bazı fiziksel özellikleri (Analizler % element miktarları olarak).

	(Ph ₂ GeS) ₂	(Ph ₂ GeS) ₃	(Ph ₂ GeSe) ₃	(Ph ₂ GeTe) ₂
Bulunan	C : 55,71 H : 3,95 S : 11,97 Ge : 28,36	C : 55,77 H : 3,87 S : 12,15 Ge : 28,37	C : 46,95 H : 3,29 Se : 25,70 Ge : 23,20	C : 40,62 H : 2,86 Te : 36,00 Ge : 21,30
Hesaplanan	C : 55,67 H : 3,89 S : 12,38 Ge : 28,14	C : 55,67 H : 3,89 S : 12,38 Ge : 28,04	C : 47,14 H : 3,29 Se : 25,70 Ge : 23,75	C : 40,66 H : 2,84 Te : 36,00 Ge : 20,50
Bulunan Mol. ağırlığı Hesaplanan	524 517,73	728 776,78	917,25	708,80
Ergime Noktası	198°C	185°C	202°C	179°C
	Renksiz ince uzun iğneler	Renksiz uzun iğneler	Renksiz büyük kristaller	Sarı-yeşil küçük kristaller

Selenürde renksiz kristal bir maddedir ve katı fazında ışık ve havanın oksijenine karşı kararlıdır, fakat çözelti içerisinde zamanla oksijen tarafından parçalandığı tesbit edilmiştir. Literatürde trimer selenürün 127°C'de bozunmaya uğrayarak eridiği yazılırsa da, tarafımızdan elde edilen kristaller 202°C'de bozunmadan erimektedir [14] . Bu bileşiğin, ısı etkisiyle katı fazındaki değişimleri ayrıca incelenecektir.

Tellur bileşiğine gelince, sarı-yeşil renkte kristal bir madde olup, ışık ve oksijene karşı, hem katı fazında, hem de çözelti içerisinde çok hassastır. Bu nedenle saf olarak elde edilmesi çok zaman almıştır. Çalışmalar devamlı olarak argon atmosferinde yapılmıştır. Madde 179°C'de erimektedir.

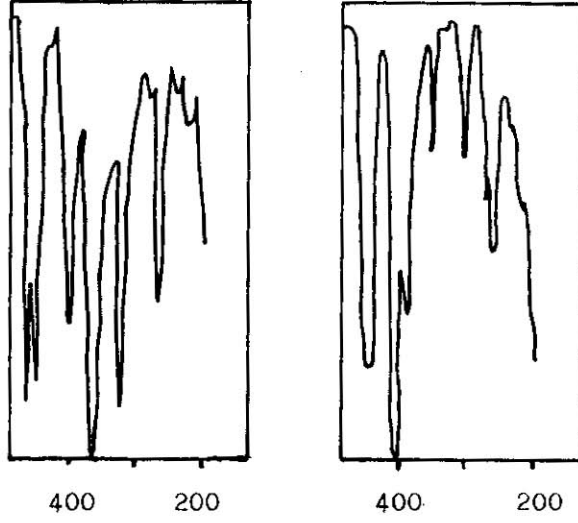
Bütün dört bileşik de kloroform gibi polar çözücüler içerisinde iyi, heksan ve benzeri apolar çözücülerde kötü çözülmektedir.

Bütün reaksiyonlar inert ortamda (susuz, oksijensiz), argon atmosferinde ve toluen içerisinde yapılmıştır. Tablo-1'de bu dört bileşiğin, elementel analiz sonuçları ve bazı fiziksel özellikleri toplu olarak görülmektedir.

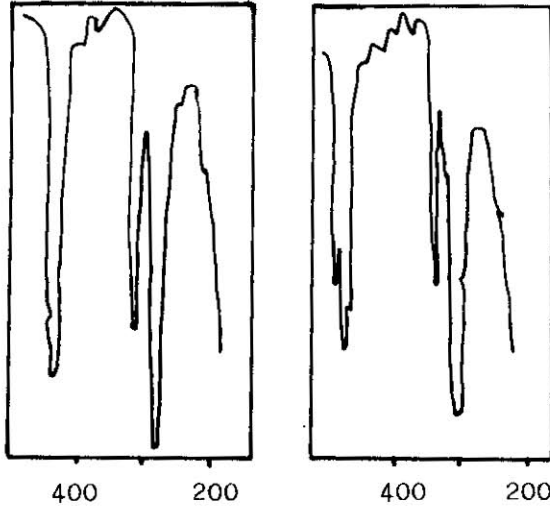
3. SPEKTROSKOPİK ÇALIŞMALAR

3.1. IR- VE RAMAN-SPEKTROSKOPİSİ

Bu dört bileşiğin de IR-Spektrumları, maddelerin potasyumbromür ile karıştırılmasıyla, Raman-Spektrumları ise saf madde olarak ölçülmüştür. Tellur bileşiği renkli olduğu için, Raman-Spektrumunda bir sinyal görülmemiştir. Spektrumlarda gözlenen sinyallerin şiddet ve yerleri literatürde açıklanan değerlere uymaktadır [15, 16, 17] . Bu bileşikler için karakteristik sinyal Ge - Y (Y = S, Se, Te) olup, bu titreşimden açığa çıkan sinyaller hemen açıkça tanınmaktadır. Tablo-2'de IR- ve Raman-Spektrumlarında gözlenen önemli sinyaller ve bunların dalga sayıları görülmektedir. Bu tabloda ayrıca büyüyen kalkojen ile, Ge - Y titreşim değerlerinin daha küçük dalga sayısına kaydığını görmekteyiz. Zaten teorik olarak böyle olması gerekir [18] . Benzer gözlemler di-t.bütil-germanyum-ve di-t.bütil-kalay-kalkojenür bileşiklerinde de yapılmıştır [19, 20] .



Şekil-1.2 : $(\text{Ph}_2\text{GeS})_2$ ve $(\text{Ph}_2\text{GeS})_3$ bileşiklerinin IR-Spektrumları.



Şekil-3.4 : $(\text{Ph}_2\text{GeSe})_3$ ve $(\text{Ph}_2\text{GeTe})_2$ bileşiklerinin IR-Spektrumları.

	Titre- şim	(Ph ₂ GeS) ₂	(Ph ₂ GeS) ₃	(Ph ₂ GeSe) ₃	(Ph ₂ GeTe) ₂
IR	Ge-Y	410 cm ⁻¹	415 cm ⁻¹	335 cm ⁻¹	320 cm ⁻¹
		370	370	300	290
	Ge-C	275 cm ⁻¹	275 cm ⁻¹	---	---
		330	320	---	---
	Ge-Ph	1085 cm ⁻¹	1085 cm ⁻¹	1080 cm ⁻¹	1070 cm ⁻¹
Raman	Ge-C	245 cm ⁻¹	250 cm ⁻¹	240 cm ⁻¹	Sinyal
	Ge-Y	420 cm ⁻¹	370 cm ⁻¹	305 cm ⁻¹	elde
	Ge-Ph	1075 cm ⁻¹	1080 cm ⁻¹	1070 cm ⁻¹	edilemedi

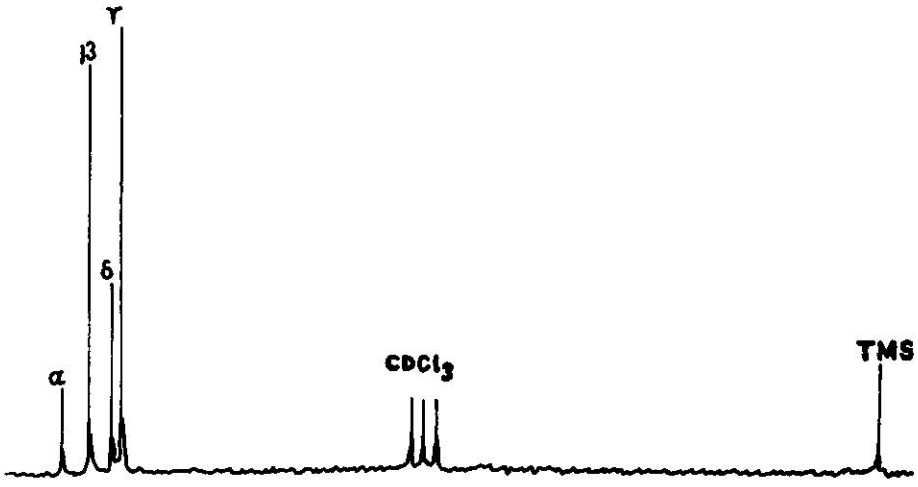
Tablo-2 : (Ph₂GeY)_n bileşiklerinin IR- ve Raman-Sinyalleri

IR-Spektrumları halkaların dörtlümü, yoksa altılıyı oldukları hakkında da ilk ön bilgiyi vermektedir. Asimetrik Ge-Y titreşimleri altılı halkalarda, dörtlüden daha şiddetlidir. Tellur ($\nu = 290 \text{ cm}^{-1}$) ve dimer sülfür bileşiminin ($\nu = 370 \text{ cm}^{-1}$) simetrik Ge-Y titreşimleri ise asimetriklerden daha şiddetlidir (Şekil-1, 2,3, 4).

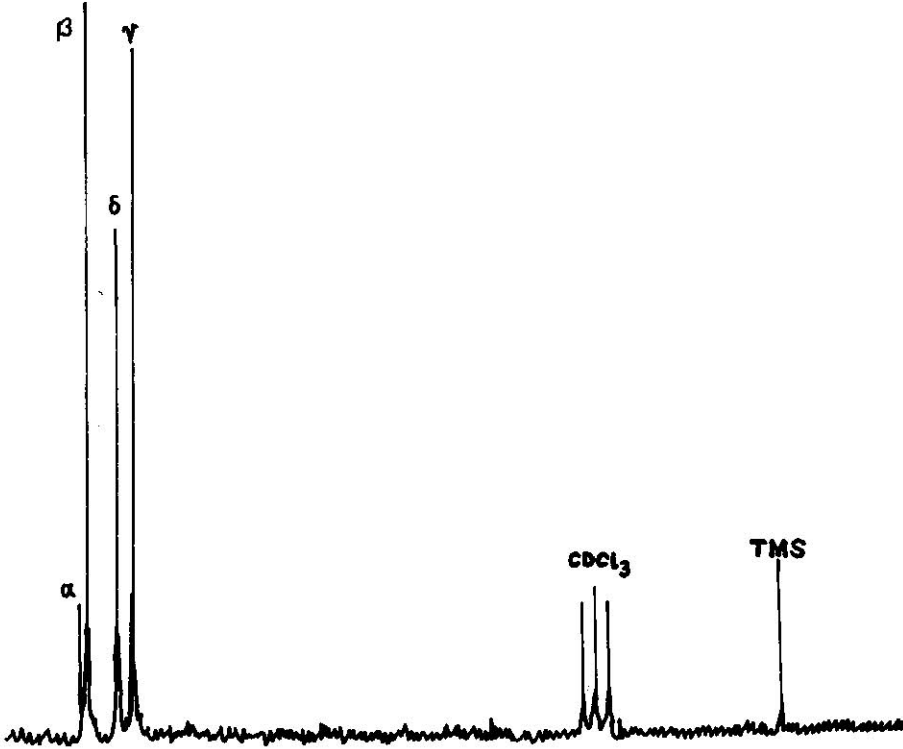
3.2. NMR-SPEKTROSKOPİSİ

Yukarıdaki bileşiklerin hepsine de ¹H-, ¹³C- ve selenür bileşiğine ise ek olarak ⁷⁷Se-NMR spektroskopisi tekniği uygulanmıştır. Bütün spektrumlarda tek cins fenil grubu ve ⁷⁷Se-NMR spektrumunda tek cins selenyum atomu gözlenmiştir (Şekil-5, 6, 7, 8). Buda bize bütün bileşiklerin döteryumlu kloroform (CDCl₃) içerisinde yüksek bir simetrik yapıya sahip olduklarını göstermektedir.

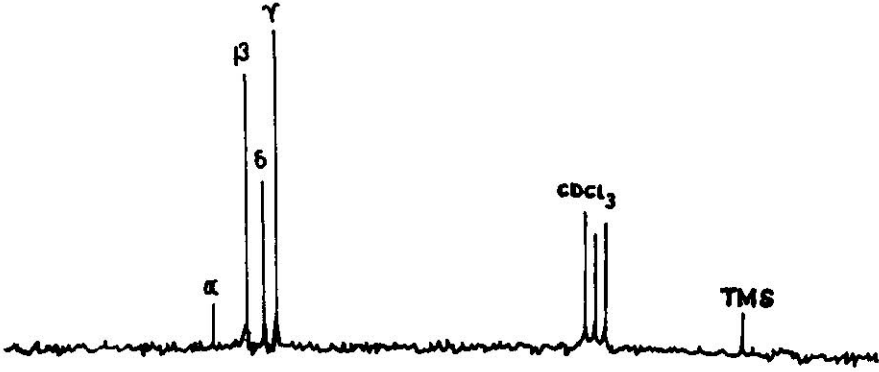
Fenil grubu içeren bileşiklerin ¹H-NMR spektrumlarından yapı ile ilgili bir bilgi elde etmek zordur. Çünkü değerlendirmesi zor olan karışık bir sinyaller grubu gözlenir. Fakat organik bir molekülde karbon atomu sayısı hidrojen atomu sayısından az olduğundan, ¹³C-NMR spektrumlarının yorumunu



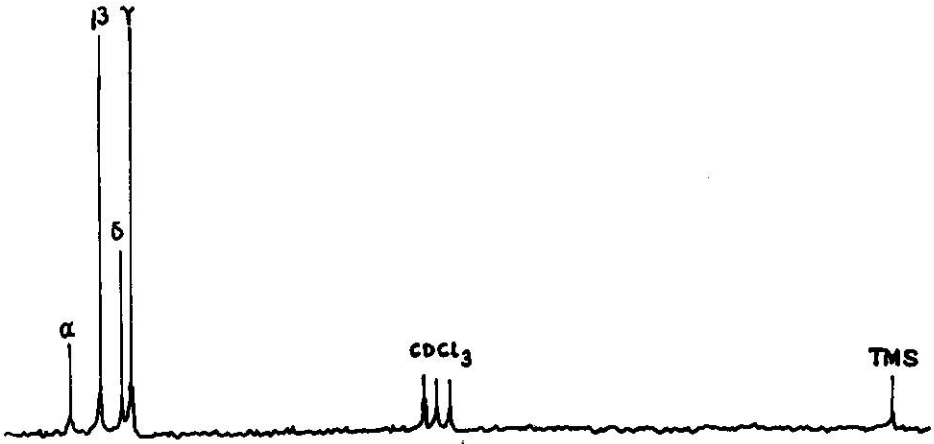
Şekil-5 : $(\text{Ph}_2\text{GeSe})_3$ bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil-6 : $(\text{Ph}_2\text{GeTe})_2$ bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu.

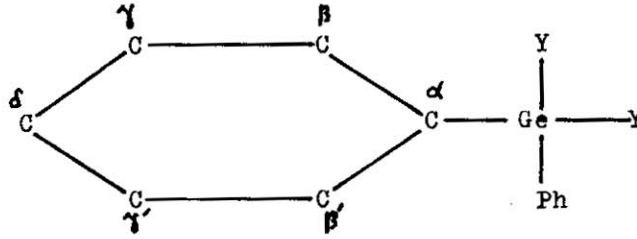


Şekil-7 : $(\text{Ph}_2\text{GeS})_2$ bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil-8 : $(\text{Ph}_2\text{GeS})_3$ bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu.

yapmak daha kolaydır, çünkü daha az sinyal meydana gelir. Böylece yapı hakkında daha sağlıklı bilgi edinilir. Sentezi yapılan bu bileşiklerin ^{13}C -NMR spektrumlarında görülen sinyallerin açıklaması şöyledir :



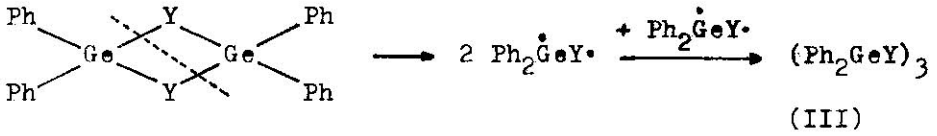
Görüldüğü gibi germaniyuma bağlı fenil gruplarında dört ayrı cins C-atomu vardır. Bunlardan C_α , C_β ve $\text{C}_{\alpha'}$, $\text{C}_{\beta'}$ birbirlerine elektronik çevre bakımından eşdeğerdir. Eğer bunlar eşit olmasalardı, spektrumlar üzerinde dört değil, altı sinyal görülecekti. Bu nedenle bütün bu dört bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumlarında iki şiddetli (C_α , C_β - $\text{C}_{\alpha'}$, $\text{C}_{\beta'}$), ikide zayıf (C_α , C_δ) sinyal görülmektedir. Spektrumlarda bu şekilde bir yarıлма, sentezi yapılan diğel fenil-germanyum bileşiklerinde de görülmüştür [11, 12, 20, 21]. Sinyallerin kayma değerleri toplu olarak Tablo-3'de görülmektedir.

3.3. KÜTLE SPEKTROSKOPİSİ

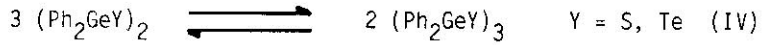
Bütün bileşiklerin kütle spektrumlarında (M^+) den gelen molekül piki gözlenmiştir. Ayrıca dimer sülfür ve tellur bileşiklerinin spektrumlarında, trimer bileşiklerin varlığına işaret eden molekül pikleri görülmektedir. Fakat bu pikler zayıftır, bu nedenle bunların spektrumlar ölçülürken gaz fazında dimerlerinden oluştuğu düşünülebilir. Bileşiklerin katı fazında ise dörtlü halkalardan meydana geldiği düşünülebilir. Di-t.bütil-germanyum-kalkojenür bileşiklerinin ($\text{t.Bu}_2\text{GeY}$)₂ (Y = S, Se), kütle spektrumlarında da bu durum gözlenmiştir [22] . Fakat, dimer di-t.bütil-kalay-kalkojenürlerinden gaz fazında trimerlerinin oluştuğu görülmemiştir [19] . Dörtlü halkalardan gaz fazında altılı halkaların oluşması şu şekilde açıklanabilir (Reaksiyon III) :

Tablo-3 : NMR-Spektrumlarında gözlenen sinyallerin kayma değerleri

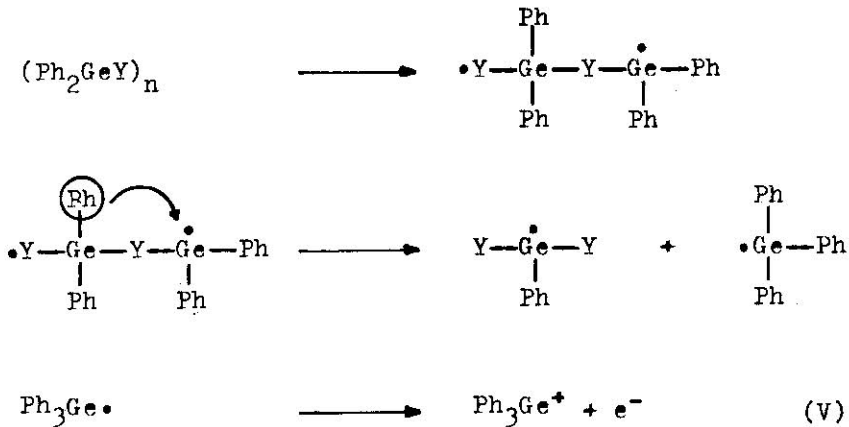
	(Ph ₂ GeS) ₂	(Ph ₂ GeS) ₃	(Ph ₂ GeSe) ₃	(Ph ₂ GeTe) ₂
¹ H-NMR	7,60 ppm	7,70 ppm	7,43 ppm	7,35 ppm
¹³ C-NMR	α : 138,66 ppm β : 133,27 δ : 128,53 ϵ : 130,53	α : 138,45 ppm β : 133,41 δ : 128,25 ϵ : 129,86	α : 138,20 ppm β : 133,65 δ : 128,25 ϵ : 129,77	α : 134,22 ppm β : 133,35 τ : 128,20 ϵ : 130,08
⁷⁷ Se-NMR	258,14 ppm			



Oluşan yeni halkanın kararlı olmaması nedeniyle tekrar dimer molekül oluşabilir. Böylece az da olsa dimer ile trimer bileşik arasında gaz fazında bir denge kurulabilir (Reaksiyon IV).



Bütün bileşiklerin spektrumunda en şiddetli olarak gözlenen parçacık Ph_3Ge^+ iyonudur. Bileşiklerin yapısında bulunmayan (Ph_3Ge) parçacığının oluşması Mc Lafferty çevrilmesi ile açıklanır [20, 23, 24, 25] .



Benzer şekilde fenil grubu çevrilmesi, fenilli diğer metalorganik bileşiklerde de $(\text{Ph}_2\text{M})_n$ ($\text{M} = \text{Si, Ge, Sn}$; $n = 4, 5, 6$) gözlenmiştir [19, 20, 25, 26, 27] . Bu bulgular Ph_3Ge^+ iyonunun çok kararlı olduğunu göstermektedir. Bu iyonun değişik mezomer şekillerde bulunabilmesi kararlılık kazandırmaktadır. Bu dört bileşiğin kütle spektrumlarında görülen iyonlar toplu olarak Tablo-4'de verilmiştir.

3.4. RÖNTGEN SPEKTRAL YAPI ANALİZİ

Bütün bileşiklerden kloroform-toluen karışımı içerisinde argon atmosferinde monokristaller elde edilmiştir. Bu kristaller otomatik dört yönlü difraktometre (CAD-4) ile ölçülüp, elde edilen sinyaller bilgisayar yardımı ile değerlendirilmiştir. Böylece bileşiklerin yapıları kesin olarak aydınlatılmıştır.

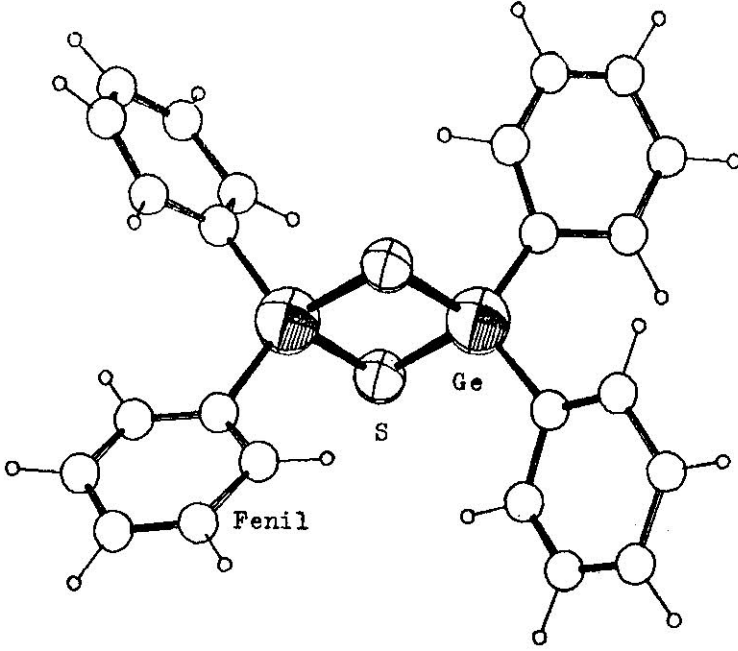
3.4.1. Dimer Difenil-Germanyum-Sülfür-(Ph₂GeS)₂

İğnemsiz renksiz kristallerden oluşan bileşik "monoklinik" bir kristal yapıya sahiptir. Her birim hücrede iki (Ph₂GeS)₂ molekülü bulunmaktadır. Germanyum-Kükürt dörtlü halkası düzlem bir yapıya sahiptir. Fenil grupları kristal örgü içerisinde komşu moleküllerin grupları ile içiçe geçmiş vaziyettedir. Böylece daha yoğun bir kristal örgüsü oluşmaktadır. Bu nedenle dimer sülfürün ergime noktası trimer sülfürünkünden daha yüksek olmaktadır (Tablo-1).

Ge-S ve Ge-C bağ uzunlukları için bulunan değerler, bu tip bileşiklerde bulunan değerlere uymaktadır [14, 17, 20, 22, 28] . Halkadaki Ge-S-Ge açısı S-Ge-S açısından küçüktür (Tablo-5).Dimer t. bütil-germanyum- ve - kalay bileşiklerinde de benzer değerler gözlenmiştir [19,28].

a : 11,723 Å	α : 89,93°	Ge-S : 2,24 Å	S-Ge-S : 95,8°
b : 7,688	β : 91,16	Ge-C : 1,93	Ge-S-Ge: 84,1
c : 12,445	γ : 90,11	C = C : 1,39	C-Ge-C : 113,5
V : 1121 Å ³			
Röntgenografik yoğunluk : 1,54 g/cm ³			

Tablo-5 : (Ph₂GeS)₂ bileşiğinin birimhücre parametreleri, bağ uzunlukları ve bağ açıları.



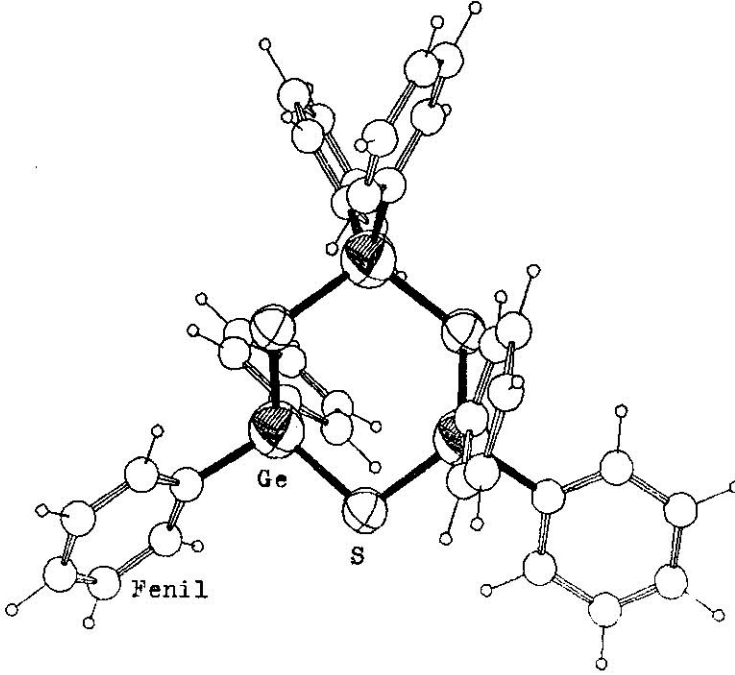
Şekil-9 : $(\text{Ph}_2\text{GeS})_2$ bileşiğinin uzaydaki görünüşü.

3.4.2. Trimer Difenil-Germanyum-Sülfür- $(\text{Ph}_2\text{GeS})_3$

Bu bileşikte monoklinik kristal yapıya sahiptir. Birim hücrede dört $(\text{Ph}_2\text{GeS})_3$ molekülü bulunmaktadır. Germanyum ve kükürt atomlarından oluşan altılı halka yaklaşık "Twist Konformasyonu" na sahiptir. Bu bileşik için bulunan değerler Tablo-6'da görülmektedir. Ge-S ve Ge-C bağ uzunlukları dimer ve trimer bileşikte birbirlerine çok yakındır. Fakat halka içerisindeki açılar beklenildiği gibi birbirinden farklıdır. Çünkü dörtlü halkada gergin bir yapı vardır ve açılar küçüktür, fakat altılı halka büyük olduğu için, halka içerisindeki açılar da büyüktür (Tablo-5, 6).

a : 11,965 Å	α : 90,03°	Ge-S : 2,23 Å	S-Ge-S : 112,1°
b : 21,244	β : 129,37	Ge-C : 1,95	Ge-S-Ge : 105,5
c : 17,208	δ : 90,04	C = C : 1,39	C-Ge-C : 109,1
V : 3381,4 Å ³			
Röntgenografik yoğunluk : 1,52 g/cm ³			

Tablo-6 : (Ph₂GeS)₃ bileşiğinin birim hücre parametreleri, bağ uzunlukları ve bağ açıları.



Şekil-10 : (Ph₂GeS)₃ bileşiğinin uzaydaki görünüşü.

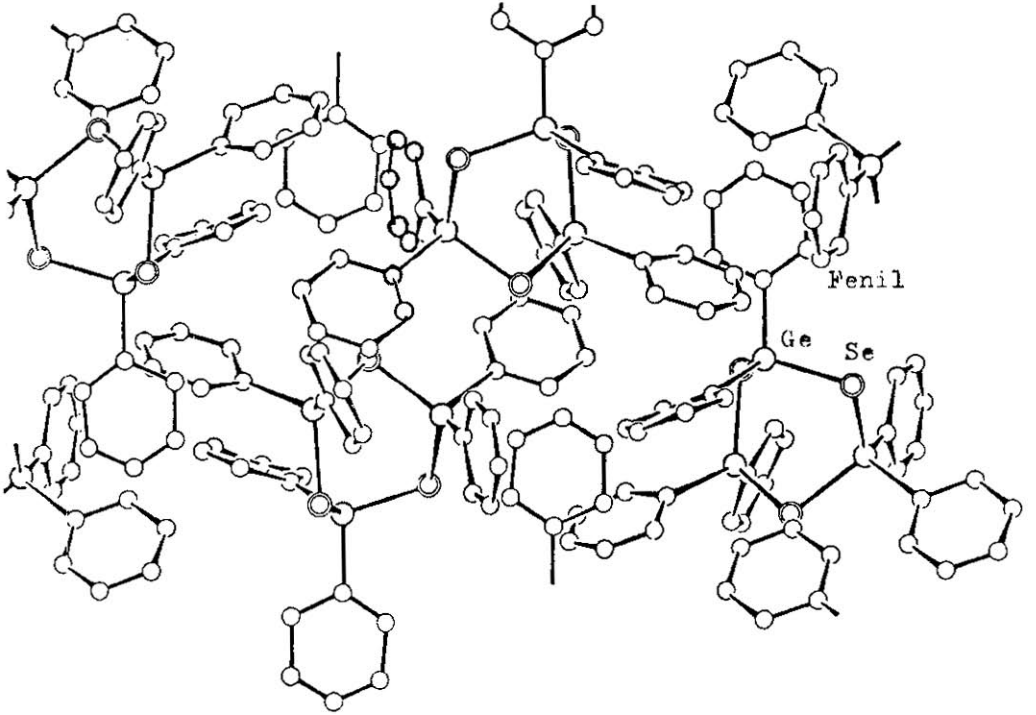
3.4.3. Difenil-Germanyum-Selenür (Ph₂GeSe)₃

Trimer sülfür ile trimer selenür bileşikleri birbirlerine "izotip" tir. Yani aynı kristal yapıya sahiptirler. İki bileşik sadece germanyum-kalkojen

bağının, selenür bileşiminde uzun olması ile birbirinden farklılık göstermektedir. Bağ açıları da birbirine benzemektedir (Tablo-7).

a : 13,288 Å	α : 90,0°	Ge-Se : 2,35 Å	Se-Ge-Ge : 113,3°
b : 21,616	β : 95,22	Ge - C : 1,94	Ge-Se-Ge : 103,4°
c : 11,996	γ : 90,0	C = C : 1,38	C - Ge- C : 109,0
V : 3431 Å ³			
Röntgenografik yoğunluk : 1,76 g/cm ³			

Tablo-7 : (Ph₂GeSe)₃ bileşiminin birim hücre parametreleri, bağ uzunlukları ve bağ açıları.



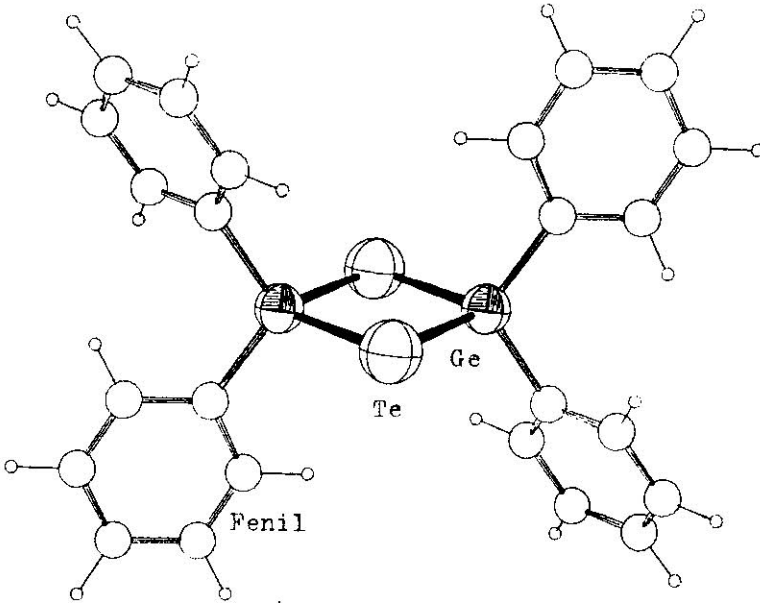
Şekil-11 : (Ph₂GeSe)₃ bileşiminin uzaydaki görünüşü

3.4.4. Difeniil-Germanyum-Tellur-(Ph₂GeTe)₂

Difeniil-germanyum-tellur bileşiği rombik kristaller oluşturmaktadır. Birim hücresi "Triklinik" yapıya sahiptir ve bir adet (Ph₂GeTe)₂ molekülü içermektedir. Germanyum-Tellur dörtilü halkası aynen dimer sülfür bileşiğinde olduğu gibi düzlem bir yapıya sahiptir. Ge-C bağ uzunluğu burada da diğerlerine benzemekte, fakat Ge-Te bağı germanyum-kalkojen bağlarına göre daha uzundur, çünkü tellurun atom yarıçapı diğerlerinden büyüktür (Tablo-8).

a : 7,988 Å	α : 82,14°	Ge-Te : 2,57 Å	Te-Ge-Te : 98,7°
b : 8,488	β : 78,12	Ge-C : 1,94	Ge-Te-Ge : 81,3
c : 9,277	γ : 70,08	C = C : 1,39	C-Ge-C : 111,2
V : 577,3 Å ³			
Röntgenografik yoğunluk : 1,594 g/cm ³			

Tablo-8 : (Ph₂GeTe)₂ bileşiğinin birimhücre parametreleri, bağ uzunlukları ve bağ açıları.



Şekil-11 : (Ph₂GeTe)₂ bileşiğinin uzaydaki görünüşü.

4. SONUÇ

Preparatif kimyada sentezi yeni yapılan bileşiklerin yapıları, sadece elementel analiz ve klasik spektroskopik metodlarla aydınlatılamamaktadır. En kesin sonucun Röntgen-Spektral yapı analizi ile ortaya çıkacağı bu çalışmada da görülmüştür. Trimer-sülfür, -selenür ve dimer-sülfür bileşiklerinin varlığı yukarıdaki spektroskopik çalışmalar (IR-, Raman-, NMR-, Kütle-) ile yeterli derecede aydınlatılmıştır. Fakat tellur bileşiğinde dimer bir yapının oluşup oluşmadığı, bu metodların hiçbirisi ile kesin olarak tayin edilememiştir. Sadece IR-Spektrumu bir ön bilgi vermiş oldu. Sonunda Röntgen-Spektral yapı analizi yardımı ile, bileşiğin trimer değil, dimer olduğu anlaşılmıştır. Ortaya çıkan bu bulgu ile, organokalay bileşiklerinde görülen şu durum, fenilgermanyum bileşiklerince de doğrulanmıştır: "Doğrudan halka oluşması reaksiyonlarında, büyüyen kalkojenür ile sülfürden tellura doğru, dörtlü halka oluşması daha kolay olmaktadır". Bunun nedenini şöyle açıklayabiliriz: Tellurun atom yarıçapı (1,4 Å) kükürdükinden (1,04 Å) büyük olduğundan, tellurun yapacağı altılı halka kükürde göre daha büyük olacaktır. Halkanın büyümesi ise, bileşiği kararsız hale getirecektir. Bu nedenle, difenil-germanyum-dibromür ile hidrojen-kalkojenür veya sodyumkalkojenür arasında olan reaksiyonlarda, reaksiyon mekanizması aynı olduğu halde, değişik büyüklükte bileşikler oluşmuştur. Sadece fenil grubu ile yapılan bileşiklerde değil, diğer organik gruplar ile yapılanlarda da, sülfür ile tellur bileşikleri arasında farklılıklar olduğu Röntgen-Spektral yapı analizi sonunda ortaya çıkmıştır [20, 22, 27] .

KAYNAKLAR

1. Dup, M., Organometallic Compound I-II, New York, Springer-Verlag (1973).
2. Steudel, R., Chemie der Nichtmetalle, Berlin, Walter de Gruyter, 427-428, (1974).
3. Hollemann, A.F., Wieberg, E., Lehrbuch der anorganischen Chemie, Berlin, Walter de Gruyter, 786-787 (1985).
4. Crowe Alan, J., Chemistry and Industry, 306, (1983).
5. Ulmann : Encyklopedia der Technischen Chemie, Weinheim, Verlag Chemie, Band 19, 301-341 (1977).
6. Stage, J., Multiply Bonded Germanium Species, Adv. Organometal. Chem., 21, 241-287 (1982).
7. Haeberle, K., Draeger, M., $\text{Ph}_8\text{Ge}_5\text{O}_6$ ein Germoxan aus bicyclisch verknüpften (GeO_4) -Ringen, Z. Naturforsch., 39 b, 1541-1547 (1984).
8. Puff, H., Franken, S., Schuh, W., J. Organomet. Chem. 256, 21-33 (1983).

9. Dakkouri, M., Kehrner, H., Darstellung der cyclischen Reihe $(C_nH_{2n-1})_nGeX_3$, Chem. Ber. 116, 2041-2043 (1983).
10. Simon, D., Haerberle, K., Draeger, M., Funktionalisierung von Hekzaphenyldigerman, J. Organomet. Chem., 267, 133-142 (1984).
11. Puff, H., Kök, T.R., Schuh, W., (et al), Darstellung und Strukturen diorganilsubstituierter Silicium-Germanium-Sauerstoff-Achtringe, J. Organomet. Chem., 268, 197-206 (1984).
12. Puff, H., Kök, T.R., Nauroth, P., (et al), Ein siebengliedriger Germanium-Silicium-Sauerstoff-Ring, J. Organomet. Chem., 281, 141-143 (1985).
13. Henry, M.C., Davidson, W.E., Can. J. Chem., 41, 1279-1283 (1963).
14. Jacobsen, H.J., Doktorarbeit, Naturwissenschaftliche Fakultät, 1977, Bielefeld/B. Almanya, Universität Bielefeld (1977).
15. Schumann, H., Infrarot-Spektren ringförmiger Organogermanium-, Organozin- und Organobleisulfide, Z.anorg.allg.Chem., 354, 192-200 (1967).
16. Ross, L., Draeger, M., Octaphenyl-Selenatetragermacyclopentan, Z.anorg.allg.Chem., 472, 109-119 (1981).
17. Ross, L., Draeger, M., Octaphenyl-Chalkogenatetragermacyclopentane, J. Organomet. Chem., 194, 23-32 (1980).
18. Williams, D.H., Fleming, I., Spektroskopische Methoden zur Strukturaufklärung, Georg Thieme Verlag, Stuttgart/B. Almanya (1975).
19. Schuh, W., Doktorarbeit, Naturwissenschaftliche Fakultät, 1982, Bonn/B. Almanya, Universität Bonn (1982).
20. Schwab, W., Doktorarbeit, Naturwissenschaftliche Fakultät, 1980, Bonn/B. Almanya, Universität Bonn (1980).
21. Ross, L., Draeger, M., Octaphenylcyclotetragerman $(Ph_2Ge)_4$, J. Organomet. Chem., 199, 195-204 (1980).
22. Wynowska, M., Noltermeyer, M., Fülgrabe, H.-J., Zur Chemie von t-Bitylgermanium-Halogeniden und Chalkogeniden, J. Organomet. Chem. 228, 229-238 (1982).
23. Draeger, M., Ross, L., Simon, D., Die Modifikationen des dodecaphenylcyclohexagermans, Z. anorg. allg. Chem., 466, 145-156 (1980).
24. Draeger, M., Simon, D., 1, 4-Diodoctaphenyltetragerman I- $(Ph_2Ge)_4$ -I, Z. anorg. allg. Chem. 472, 120-128 (1981).
25. Glockling, F., Light, J.R.C., Mass Spectra of Organogermanes, J. Chem.Soc. (A), 717-741 (1968).
26. Kühlein, K., Neumann, W.P., J. Organomet.Chem. 14, 317-325 (1968).
27. Kök, T.R., Germaniyumlu Heterosiklik Bileşikler (II) (Hazırlanıyor).
28. Rohbeck, G., Staatsexamensarbeit, Naturwissenschaftliche Fakultät, 1981, Bonn/B. Almanya, Universität Bonn (1981).

Bileşiklerin sentezi ve spektroskopik çalışmaları B.Almanya Bonn Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde yapılmış olup, yazarın doktora tezinin bir bölümüdür. Çalışmalar Alman Araştırma Merkezi ve Alman Endüstri Fonu tarafından desteklenmiştir.