

# Yeni Palladyum Ditiyofosfinato Kompleksi Sentezi ve Yapısının Aydınlatılması

## Synthesis and Structure Characterization of a New Palladium Dithiophosphinato Complex

Ahsen ALBAŞ<sup>1</sup>

Elif BULAT<sup>1</sup>

Ertuğrul Gazi SAĞLAM<sup>1</sup>



<sup>1</sup>Marmara Üniversitesi, Fen Fakültesi,  
Kimya Bölümü İstanbul, Türkiye

### Öz

Bilinen amonyum *sek*-bütil(4-metoksifenil) ditiyofosfinat ligandından, yeni Pd(II) ditiyofosfinato kompleksi sentezlendi. Sentezlenen Pd(II) ditiyofosfinato kompleksinin yapısı kütle spektrometrisi (ESI), FTIR spektroskopisi, NMR (<sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- ve <sup>31</sup>P-) ile karakterize edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Ditiyofosfinik Asitler, Ditiyofosfinatlar, Palladyum kompleksleri

### ABSTRACT

A new Pd(II) dithiophosphinato complex was synthesised the ammonium *sec*-butyl (4-methoxyphenyl) dithiophosphinate ligand previously known. New Pd(II) dithiophosphinato complex' structure was elucidated by mass spectrometry (ESI), FTIR spectroscopy, NMR (<sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- and <sup>31</sup>P-).

**Keywords:** Dithiophosphinic Acids, Dithiophosphinates, Palladium complexes



## GİRİŞ

Koordinasyon Kimyası'nda araştırmacılar tarafından tercih edilen birçok ligand sınıfı vardır.<sup>1-6</sup> Bunlardan biri olan Organoditiyofosfor bileşikler diğer ligand sınıflarına göre daha az tercih edilmektedir. Bu bileşikler; sentezlenmesindeki zorluklar, başlangıç maddelerinin teminindeki güçlükler ve pis kokularından dolayı uzun yıllar çalışılmamıştır. Bu sınıf bileşiklerin anyonları ditiyofosfat, ditiyofosfonat ve ditiyofosfinatlardır (Şekil 1). Ditiyofosfinat ve türevleri (ditiyofosfinik asitler, DTPA); 1945 yılına kadar kötü kokulu olmasından dolayı araştırmalarda fazla ilgi görmemiştir. Ancak endüstriyel ve zirai alanlarında önemleri anlaşıldıkça, araştırmaların odağı haline gelmiştir.<sup>7,8</sup> Motor yağları<sup>9</sup>, nükleer atıklardaki radyoaktif metallerin özütlemeyele birbiriyle ayrılması<sup>10,11</sup>, tarımda böcek ilaçları<sup>12</sup> ve kauçuk endüstrisinde kauçuğun vulkanizasyonu<sup>13</sup> DTPA ve türevlerinin kullanımına örnek olarak verilebilir.

Sn- ve Sb-DTPA türevlerinin bazı tümörlerin kemoterapisinde potansiyel olarak etkili olduğu keşfedilmiştir.<sup>14</sup> Piyasada bulunan bir DTPA türevi olan CYNEX-301 (bis-(2,4,4-trimetilpentil)ditiyofosfinik asit), nükleer atıklardan<sup>15,16</sup> ve atık sulardan<sup>17</sup> lantanitlerin ve aktinitlerin giderilmesinde önemli bir kullanım alanı bulmuştur.

Geliş Tarihi/Received 17.11.2023  
Kabul Tarihi/Accepted 31.01.2024  
Yayın Tarihi/Publication Date 23.05.2024

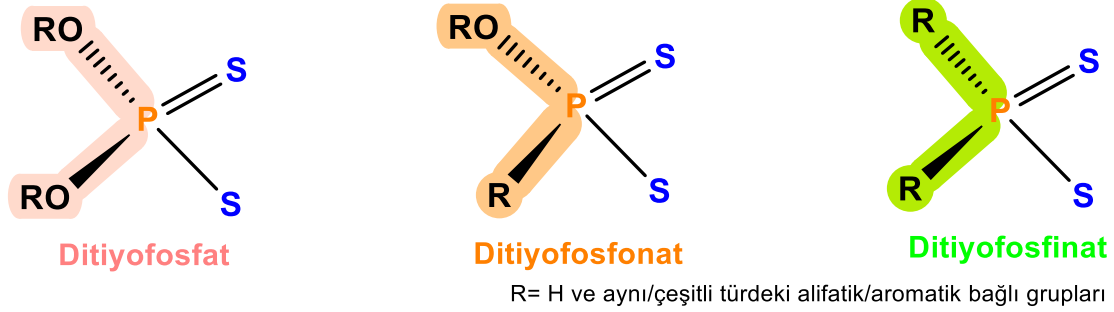
Sorumlu Yazar/Corresponding author:  
Ertuğrul Gazi SAĞLAM,

E-mail: [saglameg@gmail.com](mailto:saglameg@gmail.com)

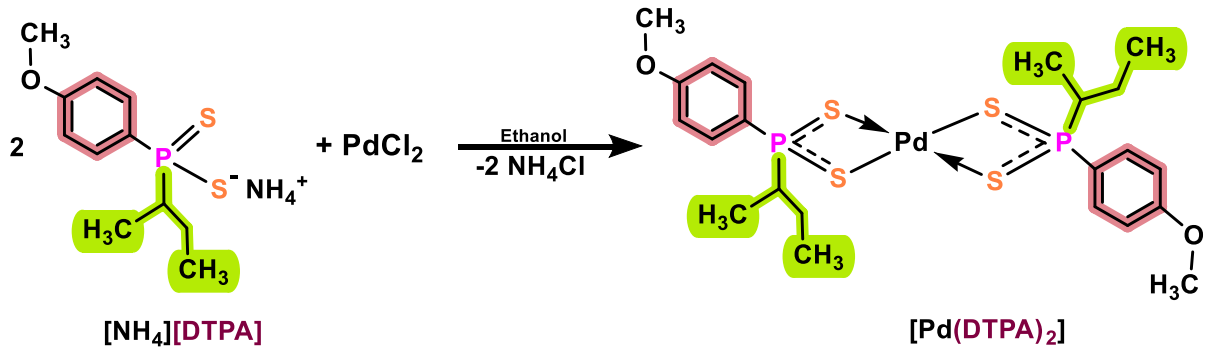
Cite this article: Albaş A., Bulat E., Sağlam E.G. Synthesis and Structure Characterization of a New Palladium Dithiophosphinato Complex. *J Ata-Chem.* 2024;4(1): 12-19.



Content of this journal is licensed under a Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 International License.



Şekil 1. Bazı organoditiyofosfor bileşiklerinin yapıları.



Şekil 2.  $[Pd(4-CH_3OC_6H_4-(sek-C_4H_9)PS_2)_2]$  kompleksinin sentez reaksiyonu.

DTPA'lerin farklı sentez yöntemleri vardır.<sup>8,18</sup> Bilinen en iyi yöntem Lawesson reaktifi (LR, 2,4-bis (4-metoksifenil)-1,3,2,4-ditiyadifosfetan-2,4-disülfür) gibi bir pertiyofosfonik asit anhidritinin inert atmosferde genellikle Grignard bileşiği gibi bir karbo anyonla, nükleofilik katılma reaksiyonundan sentezlenmesidir. Reaksiyonda oluşan magnezyum-ditiyofosfinat tuzunun asidik veya bazik ortamdaki hidroliziyle DTPA oluşur. Ham DTPA'in benzendeki çözeltisine kuru amonyak gazı verilmesiyle amonyum ditiyofosfinat tuzu ( $[NH_4][DTPA]$ ) oluşturulur.<sup>19</sup> DTPA'lerin sentezindeki süreçte, nükleofilin hazırlanmasında ve reaksiyonların nemsiz ortamda gerçekleştirilmesindeki hassasiyet ve zorlukları bakımından; diğer organoditiyofosfor bileşikleri (ditiyofosfonik veya ditiyofosforik asitler) kadar DTPA ve türevleri üzerinde çok fazla araştırma yapılamamıştır. Bu sebeple ditiyofosfinat metal kompleksleri, diğer ditiyofosfato veya ditiyofosfonato metal komplekslerine göre daha az çalışılmıştır.

Özellikle Pd ve Pt ditiyofosfinat metal kompleksleri oldukça az çalışılmıştır.

Ditiyofosfinik asitlerin amonyum tuzları asit

formunda daha kararludur ve metal katyonları için güçlü şelat oluşturan ligandlardır.

Kompleksleri genellikle dört veya altı koordineli bir geometri sergiler.<sup>20-23</sup> Çinko ve kadmiyum katyonlarının dimerik DTPA kompleksleri oluşturduğu bilinmektedir.<sup>24</sup> Bu dimerik komplekslerin koordinasyon geometrileri genellikle sandalye konformasyonundadır, ancak bazı çinko komplekslerinin kayık konformasyonu sergilediği bilinmektedir.<sup>25</sup> DTPA'ların bazı kobalt(II) ve mangan(II) komplekslerinin de dimerik yapılar sergilediği bilinmektedir.<sup>26,27</sup>

Bu çalışmada; bilinen bir amonyum sek-bütül(4-metoksifenil) ditiyofosfinat ( $[NH_4][4-CH_3OC_6H_4-(sek-C_4H_9)PS_2]$ ) ligandından<sup>28</sup>, yeni sek-bütül(4-metoksifenil) ditiyofosfinato Pd(II) kompleksi  $[Pd(4-CH_3OC_6H_4-(sek-C_4H_9)PS_2)_2]$  sentezlenmiştir (Şekil 2).

## YÖNTEMLER

### Kimyasallar ve Cihazlar

Palladyum (II) klorür Sigma Aldrich, etanol, kloroform Merck firmasından temin edilmiştir.

Ditiofosfinik asit literatürdeki yöntemle sentezlendi.<sup>7</sup>

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 (4000-200  $\text{cm}^{-1}$ ) marka cihazında alındı. NMR spektrumları ( $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{31}\text{P}$ -) Varian Mercury (Agilent) 400 MHz marka cihazında ölçüldü.

### Pd (II) Kompleksinin Sentezi

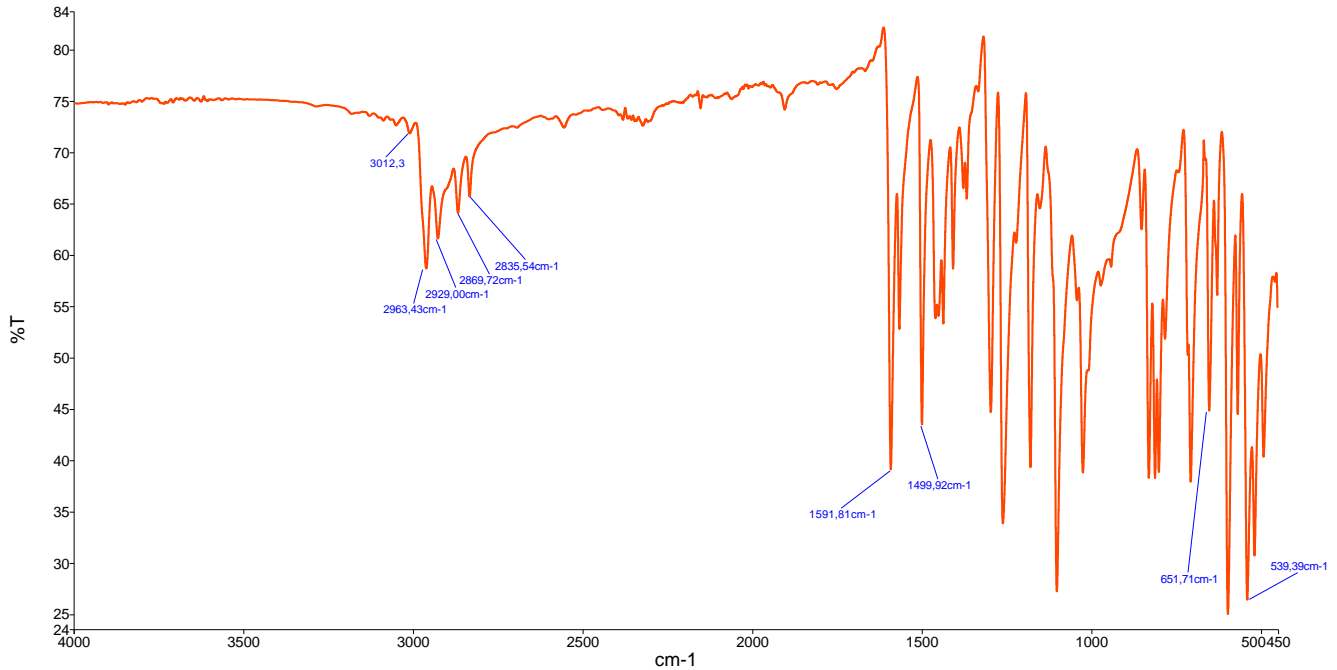
2.26 mmol (0.63 g)  $[\text{NH}_4][4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{-(sek-C}_4\text{H}_9\text{)PS}_2]$  ligandı etil alkolde soğukta çözüldü. Literatüre göre hazırlanan  $\text{PdCl}_2$  metal tuzu<sup>29</sup> da stokiyometrik miktarda (1.13 mmol, 0.4 g) etil alkol ortamında çözüldü. Metal çözeltisi, soğukta damla damla ligandın üzerine eklendi; 45 dk soğukta magnetik karıştırıcıda karıştırıldı ve bekletildi. Çöken kahverengi kompleks süzüldü ve kurutuldu.

**$[\text{Pd}(4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{-(sek-C}_4\text{H}_9\text{)PS}_2)_2]$** : Verim: 0.52 g (%73). Kahverenkli. EN: 118-120°C. Teorik:  $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{PdO}_2\text{P}_2\text{S}_4$  (625.12  $\text{g mol}^{-1}$ ): C, 42.27; H, 5.16; S, 20.52; Deneysel: C, 42.20; H, 5.11; S, 20.47%. LC/MS: 609.65;  $[\text{M-CH}_3]^+$ ; %100.

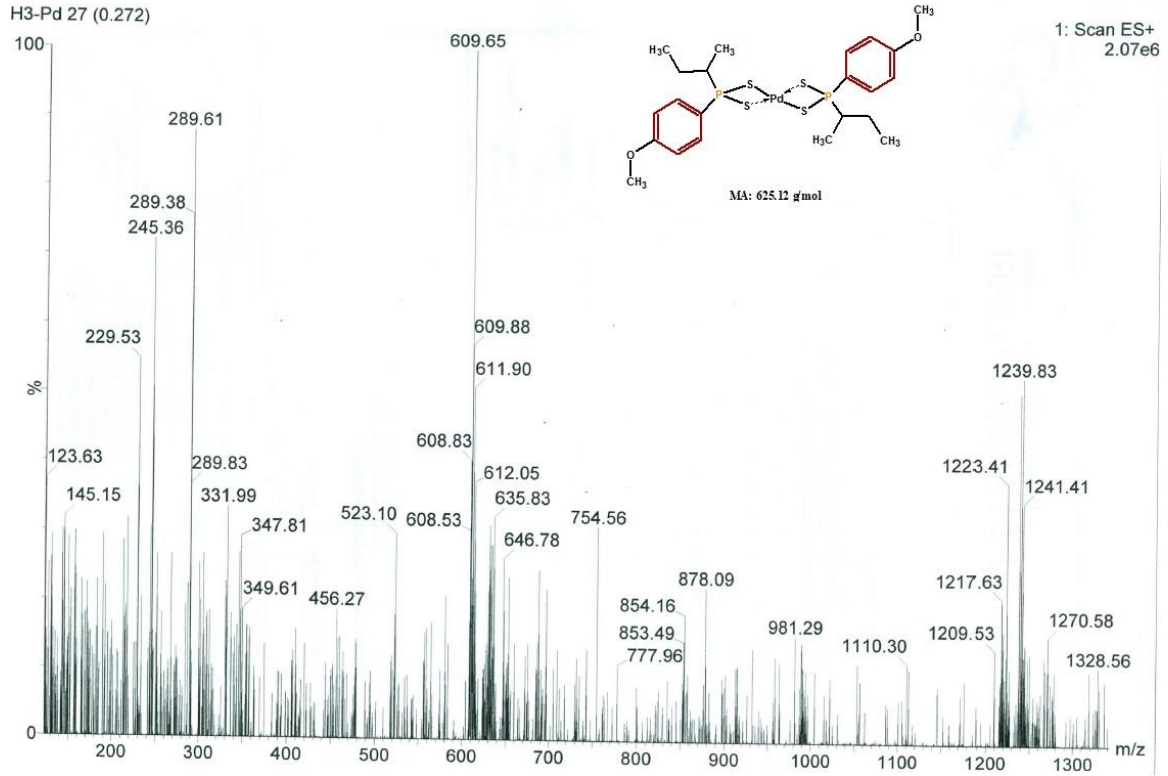
### SONUÇLAR VE TARTIŞMA

FT-IR spektrumunda; PS simetrik ve asimetrik gerilme titreşim bandlarına ( $\nu(\text{PS})_{\text{sym}}$  ve  $\nu(\text{PS})_{\text{asym}}$ ) ait değerler sırasıyla 539  $\text{cm}^{-1}$  ve 651  $\text{cm}^{-1}$  arasında çıkmıştır. Amonyum tuzundaki 3163  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen  $\nu(\text{N-H})$  gerilme titreşim bandına ait pik<sup>19</sup> kompleksin spektrumunda gözlemlenmemiştir. Bu, metalin kükürt atomlarıyla koordine olduğunu gösterir.  $\nu(\text{C}=\text{C})$  titreşim bandları 1499  $\text{cm}^{-1}$ , 1591  $\text{cm}^{-1}$  aralığında;  $\nu(\text{C-H})_{\text{aliph}}$  titreşim bandları 2963, 2929, 2869, 2835  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{C-H})_{\text{arom}}$  gerilme titreşim bandları 3012  $\text{cm}^{-1}$  aralığında çıkmıştır. Komplekse ait spektrum Şekil 3'de veriler ise Tablo 1'de verilmiştir. Spektruma ait bulunan veriler literatürle uyum içerisindedir.<sup>28</sup>

Kompleksin kütle spektrumunda temel pik molekülden bir  $-\text{CH}_3$  parçasının ayrılması ile oluşmuştur. Molekül iyon piki fark edilebilir bağlı bollukta spektrumda görülmektedir. Molekül iyon pikine çözüldüden gelen (buffer solution) 1 mol sodyum atomu tutunmuştur (Şekil 4). Kütle spektrumu verileri benzer yapılarıdaki ayrılmalarla uyum içerisindedir [28,30]. (LC/MS:  $m/z$  609.7 ( $[\text{M-CH}_3]^+$ , 100%); 289.6 ( $[(\text{M}/2)(\text{MeOH})\text{-H}]^+$ , 88%); 646.8 ( $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 25%)).



Şekil 3.  $[\text{Pd}(4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{-(sek-C}_4\text{H}_9\text{)PS}_2)_2]$  kompleksine ait FT-IR spektrumu.



Şekil 4.  $[\text{Pd}(4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{-(sek-C}_4\text{H}_9\text{)PS}_2)_2]$  kompleksine ait MS spektrumu.

Tablo 1.  $[\text{Pd}(4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{-(sek-C}_4\text{H}_9\text{)PS}_2)_2]$  kompleksine ait FTIR verileri.

Kompleks	$\nu(\text{PS})_{\text{sym}}$	$\nu(\text{PS})_{\text{asym}}$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{C-H})_{\text{aliph.}}$	$\nu(\text{C-H})_{\text{arom}}$
$\text{cm}^{-1}$	539	651	1499;1591	2963;2929; 2869;2835	3012

#### $[\text{Pd}(4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{-(sek-C}_4\text{H}_9\text{)PS}_2)_2]$ kompleksinin NMR spektrumlarının değerlendirilmesi

Bileşiğe ait NMR analizinde çözücü olarak  $\text{CDCl}_3$  kullanıldı.  $^{13}\text{C}$ -NMR ve  $^{31}\text{P}$ -NMR analizleri proton etkileşimsiz olarak yapıldı. Spektrumlarda kimyasal kayma " $\delta$ " ppm olarak; yarımla sabiti " $J$ " değerleri ise Hz biriminde verildi.

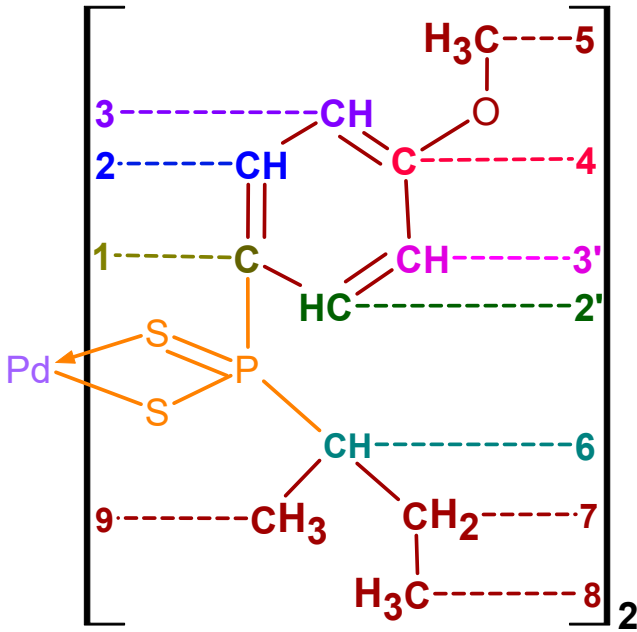
Kompleksin ölçülen  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -, ve  $^{31}\text{P}$ - NMR değerleri, benzer yapılarla uyum içerisindedir.<sup>28,30</sup> NMR sinyallerinin yorumlarında kullanılan numaralandırma sistemi Şekil 5'de verilmiştir.

$^1\text{H}$  NMR spektrumunda; 7.66 ppm'deki ikinin ikilisi pik; aromatik halkadaki C2H ve C2'H protonları önce fosfor tarafından 3 bağ öteden 12.2 Hz ile sonrada komşu protonları tarafından 8.1 Hz ile ikiye yarımlaması sonucu çıkmıştır. Benzer şekilde 6.95 ppm aromatik C3H ve C3'H

protonları fosfor tarafından dört bağ öteden 2.2 Hz ile komşu protonları tarafından ise 8.8 Hz ile yarılmıştır.

Metoksi protonunun kimyasal kayma değeri  $\delta = 3.82$  ppm'dir. Komplekse ait spektrum Şekil 6'da verilmiştir.

$^{13}\text{C}$  NMR spektrumunda; fosfor tarafından bir bağ öteden yarılan aromatik halkadaki ipso karbon C1 atomu 67.7 Hz ( $\delta = 126.4$  ppm), bir bağ öteden alifatik C6 atomu ise 42.9 Hz değerinde ( $\delta = 45.0$  ppm) yarılmıştır. Aromatik halkadaki; C2 ve C2' atomları fosfor tarafından 2 bağ öteden 12.6 Hz ( $\delta = 131.3$  ppm); C3 ve C3' atomları ise 3 bağ öteden 13.8 Hz ( $\delta = 113.9$  ppm) yarıldığı gözlemlenmiştir. Alifatik bölgedeki C7 atomu fosfor tarafından 2 bağ öteden 6.7 Hz ( $\delta = 11.2$  ppm); C8 atomu 3 bağ öteden 2.3 Hz ( $\delta = 21.8$  ppm) ve C9 atomu ise 3 bağ öteden 16.6 Hz ( $\delta = 12.1$  ppm) ile yarılmıştır. Komplekse ait spektrum Şekil 7'de verilmiştir.

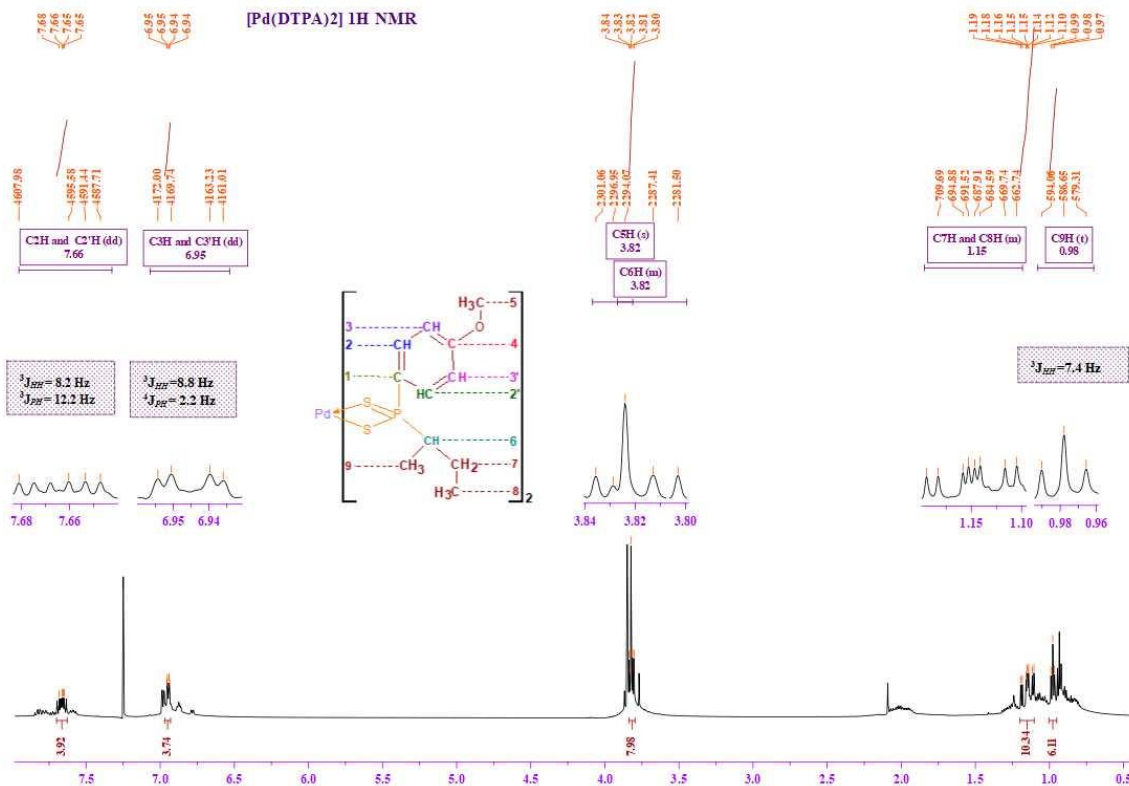


Şekil 5. Komplekse ait atomların numaralandırılmış yapısı.

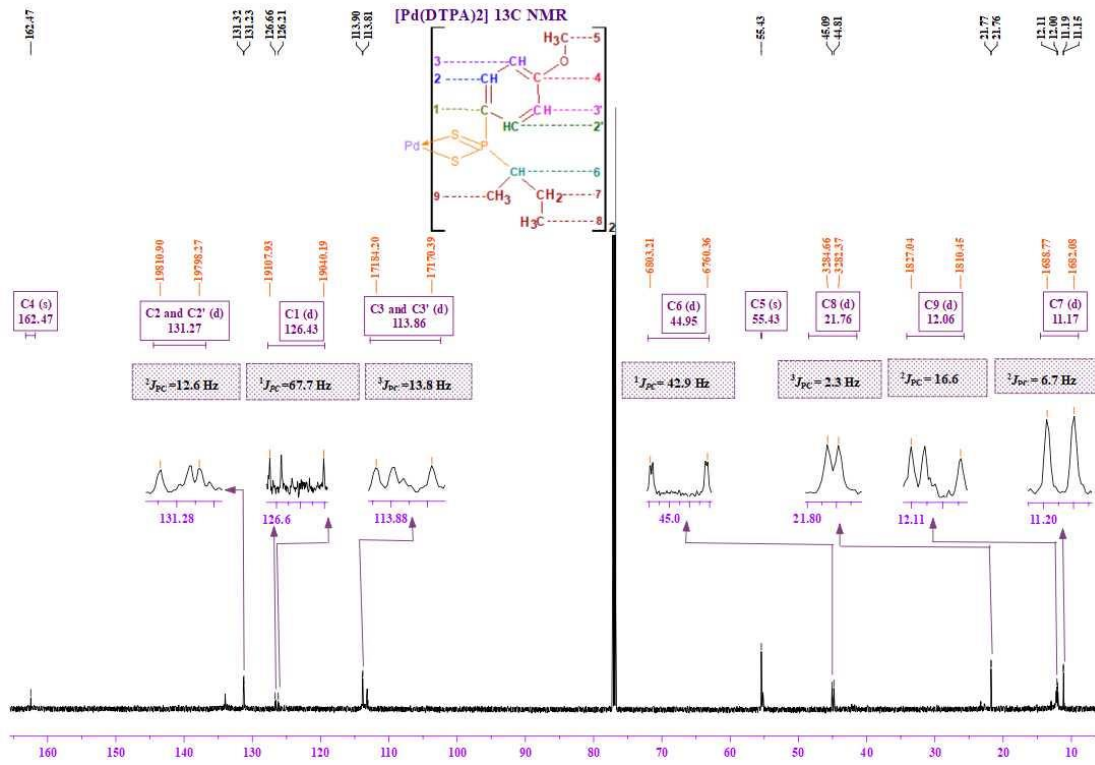
$^{31}\text{P}$  NMR spektrumunda; kare düzlem metal-DTPA komplekslerinin NMR spektrumlarında, yapıdaki fosfor atomlarının kimyasal çevresinin eşdeğer olup olmaması,

beklenen ideal yapıdan farklılık gösterebilmektedir. Bu durum  $^{31}\text{P}$  NMR sinyallerinden anlaşılabilir.<sup>19,28,30</sup> Bu çalışmada; proton ve karbon etkileşimsiz yapılan  $[\text{Pd}(4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{-(sek-C}_4\text{H}_9\text{)PS}_2)_2]$  kompleksinin  $^{31}\text{P}$  NMR analizinde  $\delta=114.2$  ppm ve  $\delta=113.9$  ppm'de görülen fosfor ikili pik, her iki fosfor atomunun kimyasal çevrelerinin eşdeğer olmadığını; dolayısıyla yapının ideal kare düzlem yapıdan sapsmış olabileceğini göstermektedir.  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrum Şekil 8'de verilmiştir.

Bu çalışmada daha önceden sentezlenmiş amonyum sek-bütül (4-metoksifenil) ditiyofosfinat ligandının Pd(II) iyonu ile reaksiyonundan yeni Pd(II)ditiyofosfinat kompleksi sentezlenmiştir. Yapısı FTIR, MS, NMR ( $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - ve  $^{31}\text{P}$ -) spektroskopik yöntemleri ile karakterize edilmiştir.  $\nu(\text{N-H})$  gerilme titreşim bandının kompleksin IR spektrumunda görülmemesi, merkez atomunun kükürt atomlarına bağlandığını göstermektedir. Ayrıca  $^1\text{H}$ - ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarında aromatik ve alifatik bölgelere ait eşleşme sabitleri ve kimyasal kayma değerleri önerilen yapıyı desteklemektedir. Ayrıca kompleksin  $^{31}\text{P}$ -NMR'ında görülen fosfor atomuna ait iki pik; simetrik kare düzlem nikel komplekslerinin aksine<sup>19</sup> tam simetrik olmadığını göstermektedir.

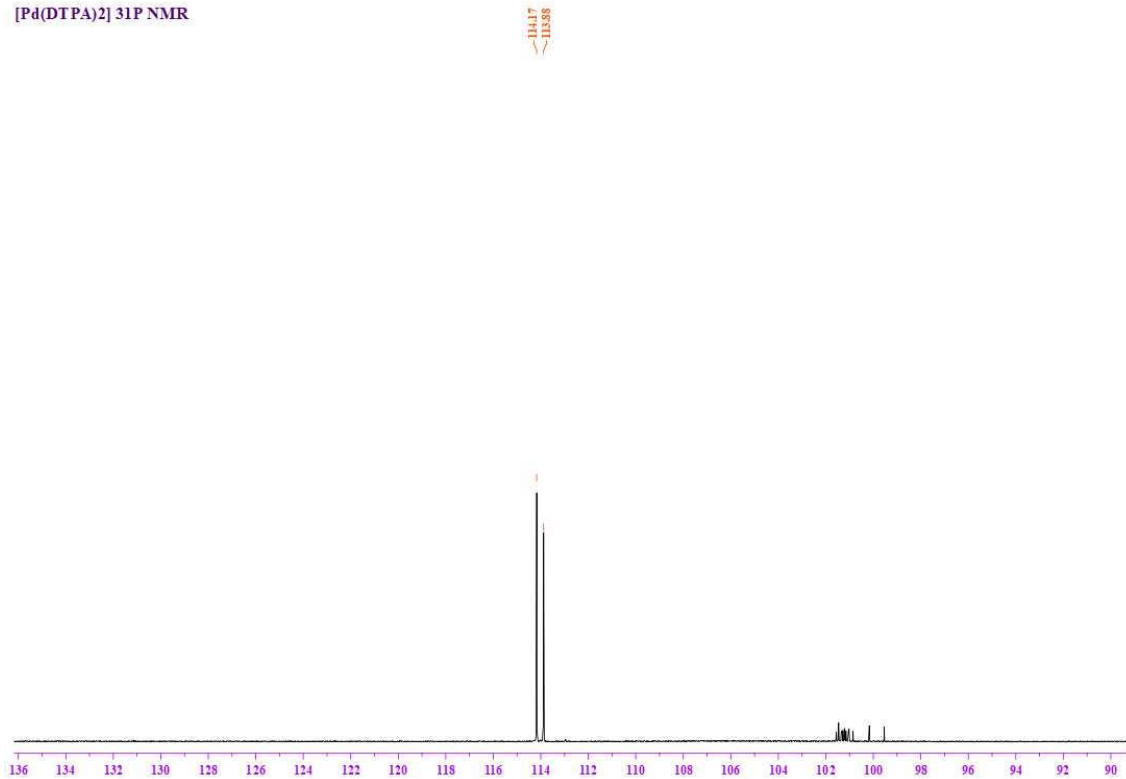


Şekil 6.  $[\text{Pd}(4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{-(sek-C}_4\text{H}_9\text{)PS}_2)_2]$  kompleksine ait  $^1\text{H}$  NMR spektrumu.



Şekil 7. [Pd(4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(*sek*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)PS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] kompleksine ait <sup>13</sup>C NMR spektrumu.

[Pd(DTPA)]<sup>2-</sup> <sup>31</sup>P NMR



Şekil 8. [Pd(4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(*sek*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)PS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] kompleksine ait <sup>31</sup>P NMR spektrumu

**Hakem Değerlendirmesi:** Dış bağımsız.

**Yazar Katkıları:** Ahsen Albaş: Araştırma, Sentezleme, Doğrulama, Yazma, Finansman sağlama. Elif Bulat, Kavramsallaştırma, Görselleştirme, Hazırlık, Metodoloji, Biçimsel Analiz, Araştırma, Yazma-Orijinal. Ertuğrul Gazi Sağlam, Kavramsallaştırma, Doğrulama, Hazırlık, Biçimsel analiz, Araştırma, Kaynaklar, Denetleme, Yazma-Orijinal, Yazma-İnceleme ve Düzenleme, Görselleştirme, Finansman sağlama.

**Çıkar Çatışması:** Yazarlar, çıkar çatışması olmadığını beyan etmiştir.

**Finansal Destek:** Yazarlar bu çalışmaya "Üniversite Öğrencileri Araştırma Projeleri Destekleme Programı" kapsamında finansal destekte bulunan, "TÜBİTAK 2209-A" projesine teşekkür ederler.

**Peer-review:** Externally peer-reviewed.

**Author Contributions:** Ahsen Albaş, Investigation, Synthesizing, Verification, Writing-Original, Funding. Elif Bulat, Conceptualization, Visualization, Preparation, Methodology Formal Analysis, Investigation, Writing-Original. Ertuğrul Gazi Sağlam, Conceptualization, Verification, Preparation, Formal analysis, Investigation, Sources, Auditing, Writing-Original, Writing-Review and Editing, Visualization, Funding.

**Conflict of Interest:** The authors have no conflicts of interest to declare.

**Financial Disclosure:** The authors would like to thank the "TUBİTAK 2209-A" project, which provided financial support for this study within the scope of the "University Students Research Projects Support Program".

## Kaynaklar

- Salavati-Niasari M. Host (nanocavity of zeolite-Y)-guest (tetraaza [14] annulene copper (II) complexes) nanocomposite materials: Synthesis, characterization and liquid phase oxidation of benzyl alcohol. *J Mol Cat A: Chem.* 2006;245:192-199.
- Salavati-Niasari M. Zeolite-encapsulated nickel (II) complexes with 14-membered hexaaza macrocycle: synthesis and characterization. *Inorg Chem Comm.* 2004;7:963-966.
- Salavati-Niasari M. Salimi Z, Bazarganipour M, et al. Synthesis, characterization and catalytic oxidation of cyclohexane using a novel host (zeolite-Y)/guest (binuclear transition metal complexes) nanocomposite materials. *Inorg Chim Acta.* 2009;362:3715-3724.
- Salavati-Niasari M. Ship-in-a-bottle synthesis, characterization and catalytic oxidation of styrene by host (nanopores of zeolite-Y)/ guest ([bis (2-hydroxyanil) acetylacetonato manganese (III)]) nanocomposite materials (HGNM). *Microporous Mesoporous Mater.* 2006;95:248-256.
- Salavati-Niasari M. Nanoscale microreactor-encapsulation 14-membered nickel(II) hexamethyl tetraaza: synthesis, characterization and catalytic activity. *J Mol Cat A: Chem.* 2005;229:159-164.
- Zinatloo-Ajabshir S, Salavati-Niasari M, Hamadianian M. Praseodymium oxide nanostructures: novel solvent-less preparation, characterization and investigation of their optical and photocatalytic properties. *RSC Adv.* 2015; 43: 33792-33800.
- Sağlam EG. Syntheses and structural studies on some new dithiophosphinato complexes of nickel(II), cobalt(II) and mixed pyridino complexes thereof. *Inorg Chim Acta.* 2015;434:188-197.
- Diemert K, Kuchen W. Zur Kenntnis Der Organophosphorverbindungen, XVII<sup>1</sup> Dithiophosphinsäuren RR'P(S)SH, Ihre Synthese, Derivate und Metallkomplexe. *Phosphorus Sulfur Relat Elem.* 1977;3:131-136.
- Arrowsmith S, Irving MD. US 8,709,988, B2:2014.
- Chen J, Wang S, Xu C, et al. Separation of Americium from Lanthanides by Purified Cyanex 301 Countercurrent Extraction in Miniature Centrifugal Contactors. *Procedia Chem.* 2012;7:172-177.
- Chen J, Wei M, Liu X, et al. Back-end of nuclear fuel cycle in China. *Prog Nuclear Energy.* 2012;54:46-48.
- Artem'ev AV, Malysheva SF, Gusarova NK, et al. Novel quinine, lupinine, and anabasine derivatives containing dithiophosphinate groups. *Chem Heterocyclic Comp.* 2012;48:448-452.
- McCleverty JA, Kowalski RSZ, Bailey NA, et al. Aspects of the inorganic chemistry of rubber vulcanisation. Part 4. Dialkyl- and diaryl-dithiophosphate and -dithiophosphinate complexes of zinc: phosphorus-31 nuclear magnetic resonance spectral studies and structures of [NMe<sub>4</sub>][Zn{S<sub>2</sub>P(OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me-*p*)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>] and [NEt<sub>4</sub>][Zn(S<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]. *J Chem Soc Dalton Trans.* 1983;4:627-634.
- Bara A, Socaciu C, Silvestru C, et al. Antitumor organometallics. I. Activity of some diphenyltin(IV) and diphenylantimony(III) derivatives on in vitro and in vivo Ehrlich ascites tumor. *Anticancer Res.* 1991;11(4):1651-1655.
- Chen J, Wang S, Xu C, et al. Separation of Americium from Lanthanides by Purified Cyanex 301 Countercurrent Extraction in Miniature Centrifugal Contactors. *Procedia Chem.* 2012;7:172-177.

16. Chen J, Wei M, Liu X, et al. Back-end of nuclear fuel cycle in China. *Prog Nuclear Energy*. 2012;54:46-48.
17. Ghoreishi SM, Ansari K, Ghaziaskar HS. Supercritical extraction of toxic heavy metals from aqueous waste via Cyanex 301 as chelating agent. *J Supercrit Fluids*. 2012; 72: 288-297.
18. Rouhut MM, Currier AH, Wystrach VP. The Preparation of Dithiophosphinates from Secondary Phosphines and Sulfur under Alkaline Conditions. *J Org Chem*. 1961; 26: 5133-5135.
19. Sağlam EG, Çelik Ö, Yılmaz H, et al. Synthesis, spectroscopic characterization and X-ray single crystal structures of trans-bis [4-methoxyphenyl (3-methylbutyl) dithiophosphinato] nickel(II) and bis [4-methoxyphenyl (3-methylbutyl) dithiophosphinato]cobalt(II) complexes. *Transit Met Chem*. 2010;35:399-405.
20. Cavell RG, Byers W, Day ED, et al. Metal complexes of substituted dithiophosphinic acids. IV. Complexes of divalent nickel, palladium, and platinum. *Inorg Chem*. 1972;11:1598-1606.
21. Cavell RG, Day ED, Byers W, et al. Metal complexes of substituted dithiophosphinic acids. V. Complexes of manganese, iron, and cobalt. *Inorg Chem*. 1972; 11: 1759-1772.
22. Haiduc I. Supramolecular associations, secondary bonds, quasi-cyclic structures and heterogeometrism in metal derivatives of phosphorus- and arsenic-based thioacids and oxo analogs. *Coord Chem Rev*. 1997;158:325-358.
23. Pinkerton AA, Ahlers FP, Greiwing HF, et al. Dithiophosphinate complexes of the  $UO_2^{2+}$  ion containing a coordinated water molecule-solid state structures and stereochemical rigidity in solution. *Inorg Chim Acta*. 1997;257:77-81.
24. Casas JS, García-Tasende MS, Sánchez A, et al. Synthesis, crystal structure and spectroscopic properties of bis(diphenyldithiophosphinato) cadmium (II). *Inorg Chim Acta*. 1994;219:115-119.
25. Byrom C, Malik MA, O'Brien P, et al. Synthesis and X-ray single crystal structures of bis (diisobutyldithiophosphinato) cadmium(II) or zinc(II): Potential single-source precursors for II/VI materials. *Polyhedron*. 2000;19:211-215.
26. Calligaris M, Nardin G, Ripamonti A. Crystal and molecular structure of zinc(II) and cobalt(II) diethyldithiophosphinates. *J Chem Soc A: Inorg, Phys, Theor*. 1970; 714-722.
27. Keck H, Kuchen W. Massenspektrometrische Untersuchungen An Organophosphorverbindungen IV. Über den massenspektrometrischen Zerfall von Dithiophosphinsäuren. *Phosphorus Sulfur Relat Elem*. 1983;14:225-228.
28. Sağlam EG, Yılmaz H, Dal H, et al. Synthesis and Spectroscopic Characterizations of Novel Ni(II) and Co(II) Dithiophosphinate Complexes, and X-Ray Studies on the Ni(II) Complex. *Phosphorus Sulfur Relat Elem*. 2012;187:213-224.
29. Nimairatan A, Saha N. Synthesis and spectroscopic characterization of palladium (II) and platinum (II) complexes with substituted pyrazoles. *Asian J Chem*. 2008;20:521-529.
30. Karakus M, Yılmaz H. Synthesis and characterization of Ni(II), Zn(II), and Cd(II) complexes with dithiophosphonate derivatives. *Russ J Coord Chem*. 2006;32:437-444.