

Yeni Fosfino Metalosen Ditiyofosfonato Nikel Kompleksinin Sentezi ve Yapısının Aydınlatılması

Synthesis and Structural Investigation of a New Phosphino Metallocene Dithiophosphonato Nickel Complex

Elif BULAT¹

Ezgi GÜLEN¹

Ertuğrul Gazi SAĞLAM¹



¹Marmara Üniversitesi, Fen Fakültesi,
Kimya Bölümü, İstanbul, Türkiye



Öz

Metalosen içerikli bilinen bir ferrosenilditiyofosfonato Ni(II) kompleksinin $[\text{Ni}(\text{FcL})_2]$, ($\text{FcL} = \text{O-1-fenil-1-propil (ferrosenil)ditiyofosfonat}$), bis(difenilfosfino)metan (DPPM) ve $\text{Na}[\text{B}(\text{Ph})_4]$ ile reaksiyonundan yeni bis-(difenilfosfino)metan[O-1-fenil-1-propil(ferrosenil)ditiyofosfonato]Ni(II)tetrafenilborat ($[\text{Ni}(\text{FcL})(\text{DPPM})]^+[\text{BPh}_4]^-$), iyonik kompleksi sentezlendi. Kompleksin yapısı element analizi, titreşim spektroskopisi (FT-IR ve Raman), MS (MALDI-TOF) ve ^{31}P - NMR yöntemleriyle karakterize edildi. ^{31}P -NMR analizi, spektrumdaki fosfor atomunun alan integrallerinin molekülde üç fosfor atomu olduğunu doğrulamaktadır.

Anahtar Kelimeler: Ferrosenil Ditiyofosfonik asitler, Fosfonoditiyoato Ni(II) kompleksleri, Tetrafenilborat, Fosfin Ligandları

ABSTRACT

A new bis-(diphenylphosphino) methane [O-1-phenyl-1-propyl (ferrocenyl) dithiophosphonate] Ni(II) tetraphenylborate ($[\text{Ni}(\text{FcL})(\text{DPPM})]^+[\text{BPh}_4]^-$; $\text{FcL} = \text{O-1-phenyl-1-propyl(ferrocenyl)dithiophosphonates}$, DPPM= bis(diphenylphosphino)methane), ionic complex was synthesized from the reaction of ferrocenyldithiophosphonato Ni(II) complex containing metallocene $[\text{Ni}(\text{FcL})_2]$ which is known with DPPM and $\text{Na}[\text{B}(\text{Ph})_4]$. The structure of the synthesized complex was characterized by elemental analysis, vibrational spectroscopy (FT-IR and Raman), MS (MALDI-TOF) and ^{31}P -NMR methods. Spectroscopic methods confirm the suggested structure. ^{31}P -NMR analysis confirms that the field integrals of the phosphorus atom in the spectrum have three phosphorus atoms in the molecule.

Keywords: Ferrocenyl Dithiophosphonic acids, Phosphonodithioato Ni(II) complexes, Tetraphenylborate, Phosphine ligands

Geliş Tarihi/Received 07.03.2024
Kabul Tarihi/Accepted 24.06.2024
Yayın Tarihi/Publication Date 21.05.2025

Sorumlu Yazar/Corresponding author:

Ertuğrul Gazi SAĞLAM,

E-mail: saglameg@gmail.com

Cite this article: Bulat E, Gülen E, Sağlam EG. Synthesis and Structural Investigation of a New Phosphino Metallocene Dithiophosphonato Nickel Complex. *J Ata-Chem.* 2025;5(1): 1-9.

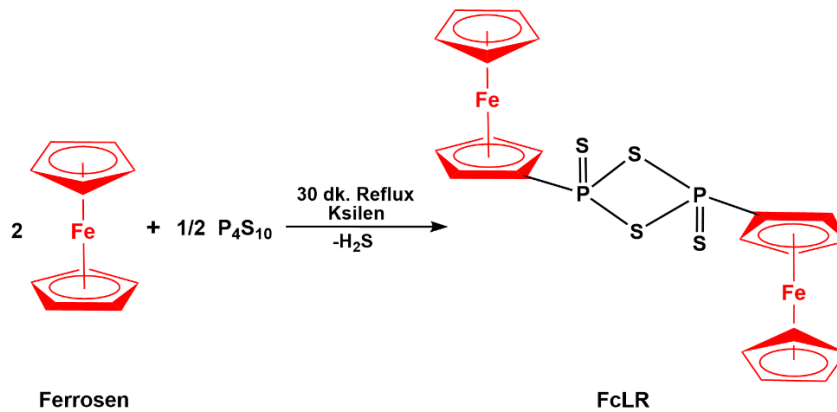


Content of this journal is licensed under a Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 International License.

GİRİŞ

Ditiyofosfonat anyonları ve asitleri, DTPOA, Lewis asidi karakteri gösteren ana grup ve geçiş metal iyonlarıyla kompleks oluşturabilen orta sert donör ligandlardır.¹ Bu tür ligandların sentezinde çıkış maddesi olarak genellikle 1,3,2,4 ditiyafosfetan 2,4 disülfürler reaksiyonlarda kullanılır. Bu bileşikler ilk kez Berzelius bileşiğinin (P4S10) bir alifatik reaktifle (sikloheksan) reaksiyon yöntemiyle elde edildi.² DTPOA'lerin endüstrideki önemlerinin anlaşılmasıyla^{3,4} ilerleyen yıllarda başlangıç maddesi 1,3,2,4 ditiyafosfetan 2,4 disülfürler için farklı yöntemler geliştirilse de⁵⁻⁹ Berzelius Reaksiyon Yöntemi, araştırmacılar tarafından daha çok tercih edilmiştir. Günümüzde bu bileşikler ticari olarak temin edilebildiği gibi (Lawesson reaktifi, LR gibi; 2,4-bis-(4-metoksifenil)-1,3-ditiya-2,4-difosfetan 2,4- disülfür) ferrosenil awesson reaktifi (2,4-bis-

(ferrosenil)-1,3-ditiya-2,4-difosfetan 2,4-disülfür, FcLR) gibi laboratuvar ortamında sentezlenebilmektedir (Şekil 1).^{10,11}



Şekil 1. FcLR sentez reaksiyonu.

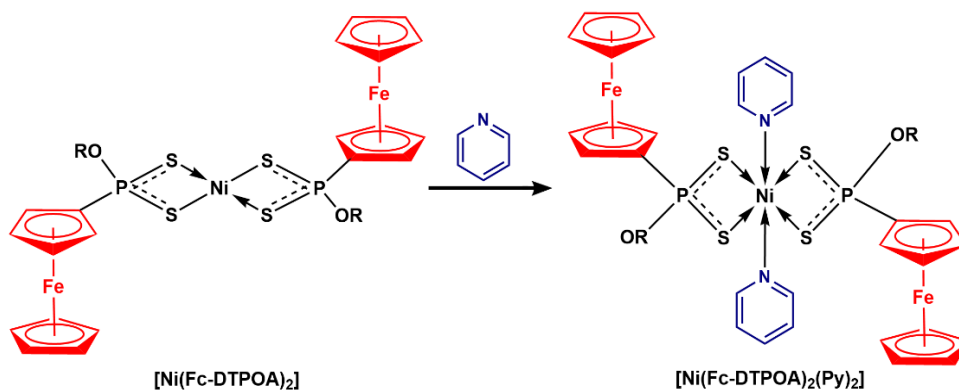
DTPOA'ler 1,3,2,4 ditiyafosfetan 2,4 disülfürlerin bir alkolle nükleofilik reaksiyonundan sentezlenir.¹⁰ DTPOA'lerin sentezinde çıkış maddesi olarak LR sıklıkla kullanılır.

FcLR; LR olduğu gibi, alkollerle reaksiyonundan metalosen içerikli ferrosenil ditiyofosfonik asitlerini (Fc-DTPOA) verirler.¹¹⁻¹³

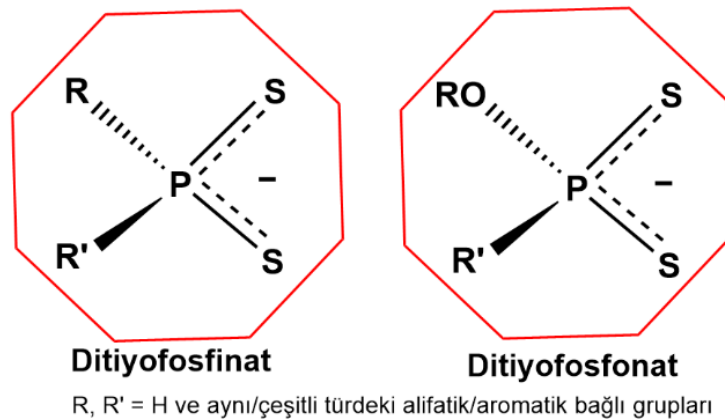
Fc-DTPOA'lerin yapısındaki sülfür atomlarından dolayı şelat türünde ligandlardır. Bu ligandların metallerle reaksiyonundan, ferrosenil içerikli, farklı çift metal merkezli

(heterobinükleer) kompleksler sentezlenir.^{10,14} Bu komplekslerden en iyi bilinen kare düzlem yapıdaki tek metal merkezli Ni(II) kompleksleridir, ([Ni(Fc-DTPOA)₂]).¹⁵ Halkalı ve düzgün dört yüzlü yapıdaki heterobinükleer Cd(II) veya Hg(II) kompleksleri ise farklı çift metal merkezli kompleksleridir.¹⁶

Ni-DTPOA komplekslerine benzer şekilde [Ni(Fc-DTPOA)₂] kompleksleri de, piridin gibi Lewis bazlarıyla altı koordinasyonlu DTPOA komplekslerini verir (Şekil 2).¹⁷



Şekil 2. Altı koordinasyonlu [Ni(Fc-DTPOA)₂(Py)₂] sentez reaksiyonu.



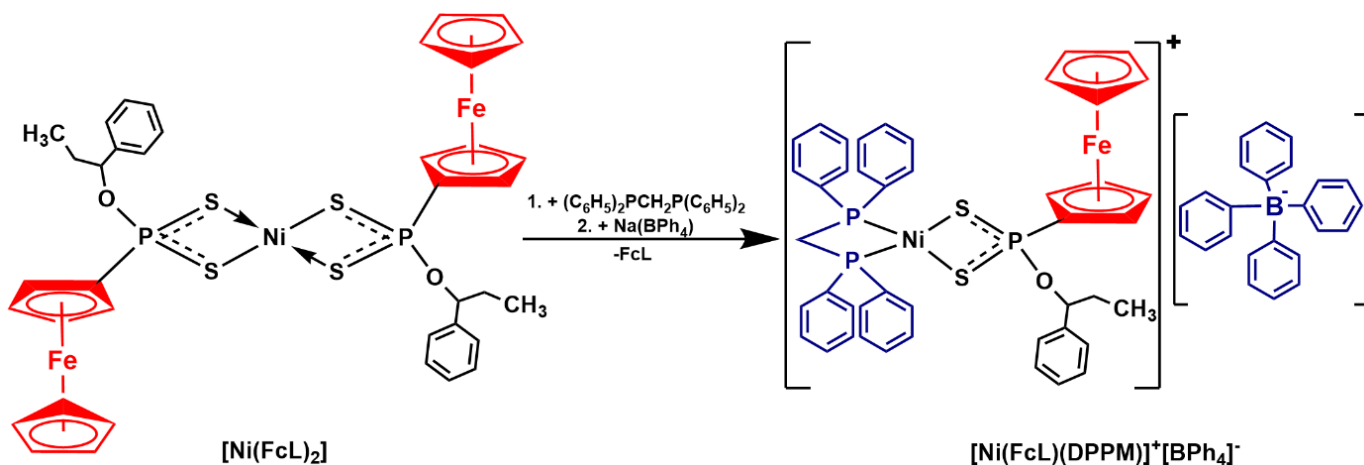
Şekil 3. DTPA ve DTPOA Ligandları.

Dört ve altılı koordinasyonlu DTPOA kompleksleri nötr olabildiği gibi, iyonik yapıda olabilir.¹⁶

DTPOA ligandlarında olduğu gibi ditiyofosfinat türündeki ligandlarda (DTPA) şelat özelliği taşır (Şekil 3). Bu liganlarda DTPOA'ler gibi benzer yapılar koordinasyon bileşikleri yapar.¹⁸

DTPA anyonları ayrıca fosfin içerikli nötr yapıda¹⁹ veya arilboratlarla fosfin içerikli tuz formunda²⁰ kompleksleri vardır. Ancak iyonik yapılu fosfin grubu içeren ferrosenil ditiyofosfonik asit komplekslerine literatürde rastlanmamıştır.

Bu çalışmada; köprülü bir fosfin ligandının, bilinen dört koordinasyonlu Ni(II) ditiyofosfonato kompleksiyle (*trans*-[O-1-fenil-1-propil (ferrosenil) ditiyofosfonato] nikel(II); [Ni(FcL)₂]) reaksiyonundan¹⁵ iyonik yeni bir kompleksi sentezlenmiştir (*bis*-(difenilfosfino)metan [O-1-fenil-1-propil (ferrosenil) ditiyofosfonato] Ni(II) tetrafenilborat, ([Ni(FcL)(DPPM)]⁺[BPh₄]⁻) sentezlendi (Şekil 4). Kompleksin anyon kısmı [BPh₄]⁻ ile oluşturuldu. Kompleksin yapısı; element analizi, FT-IR spektroskopisi, Raman, ³¹P- NMR yöntemleriyle aydınlatıldı.



Şekil 4. Yeni [Ni(FcL)(DPPM)]⁺[BPh₄]⁻ kompleksinin sentezi.

YÖNTEMLER

Kimyasallar ve Cihazlar

Ferrocene, 1-fenil-1-propanol, metanol, kloroform, bis(difenilfosfino)metan ve Na[B(Ph)₄] Merck firmasından

temin edildi. [Ni(FcL)₂] kompleksi¹⁶ literatürdeki yöntemle göre sentezlendi. [Ni(FcL)(DPPM)]⁺[BPh₄]⁻ kompleksi için literatürdeki yöntem uygulanarak sentezlendi.

Bileşiklerin erime noktası (EN), Electrothermal 9200 cihazında yapıldı. Element analizi, LECO 932 CHNS-O Elementel Analiz cihazında yapıldı. Kütle ölçümleri MALDI-

MS (Bruker marka LT MALDI-TOF MS) tarafından sağlanan bir cihaz gerçekleştirildi. IR spektrumu, Perkin Elmer marka Spectrum Two FT-IR model ATR modüllü cihazında ($4000-200\text{ cm}^{-1}$) ve Raman spektrumu Renishaw İnvia Raman Mikroskopunda alındı. ^{31}P -NMR spektrumu Varian Mercury (Agilent) 400 MHz marka cihazında alındı.

Bis-(difenilfosfino)metan[O-1-fenil-1-propil(ferrosenil)ditiyofosfonato]Ni(II)tetrafenilborat Kompleksinin Sentez Yöntemi

100 mL'lik bir beher içerisinde, 0.5 g (1 mmol) *trans*-[O-1-fenil-1-propil (ferrosenil) ditiyofosfonato Ni(II)] kompleksinin etil alkol çözeltisine (~15 mL), bis(difenilfosfino)metanın stokiometrik miktardaki (1 mmol, 0.22 g) metil alkoldeki çözeltisi (~10 mL) damla damla ilave edildi. Oluşan karışım 5 dk hafif ısıtıldı (~40 °C) ve süzüldü.

Süzüntüye katı Na[BPh₄] (1 mmol, 0,20 g) ilave edildi, oda sıcaklığında soğutuldu ve tekrar süzüldü. Süzülen katı, soğuk metil alkolde yıkandı ve vakum desikatöründe kurutuldu. Komplekse ait analitik veriler aşağıdadır:

[Ni(FcL)(DPPM)]⁺[BPh₄]⁻: Verim: 0,52 g (%78). Kahverengi. EN 117°C (Bozunma). Teorik: [C₄₄H₄₂FeNiOP₃S₂][C₂₄H₂₀B] (1177.62 g mol⁻¹): C, 69.35; H, 5.31; S, 5.45; Deneyisel: C, 69.38; H, 5.32; S, 5.47%.

TARTIŞMA

Titreşim Spektroskopisinde, fosfor ve kükürt bağlarına ait simetrik ve asimetrik fosfor-kükürt gerilme-titreşim bandlarının ($\nu(\text{PS})$) spektrumda $538-600\text{ cm}^{-1}$ arasında çıkmaktadır. Bu piklerin spektrumda görülmesi Organo-ditiyofosfor bileşiğinin oluşumunu gösterir. Kompleksin PS simetrik ve asimetrik gerilme titreşim bandlarına ($\nu(\text{PS})_{\text{sym}}$ ve $\nu(\text{PS})_{\text{asym}}$) ait değerler FT-IR spektrumunda sırasıyla; 538 cm^{-1} ve 600 cm^{-1} arasında görülürken, Raman

spektrumunda bu sinyaller sırasıyla; 536 cm^{-1} ve 613 cm^{-1} aralığında görülmektedir.

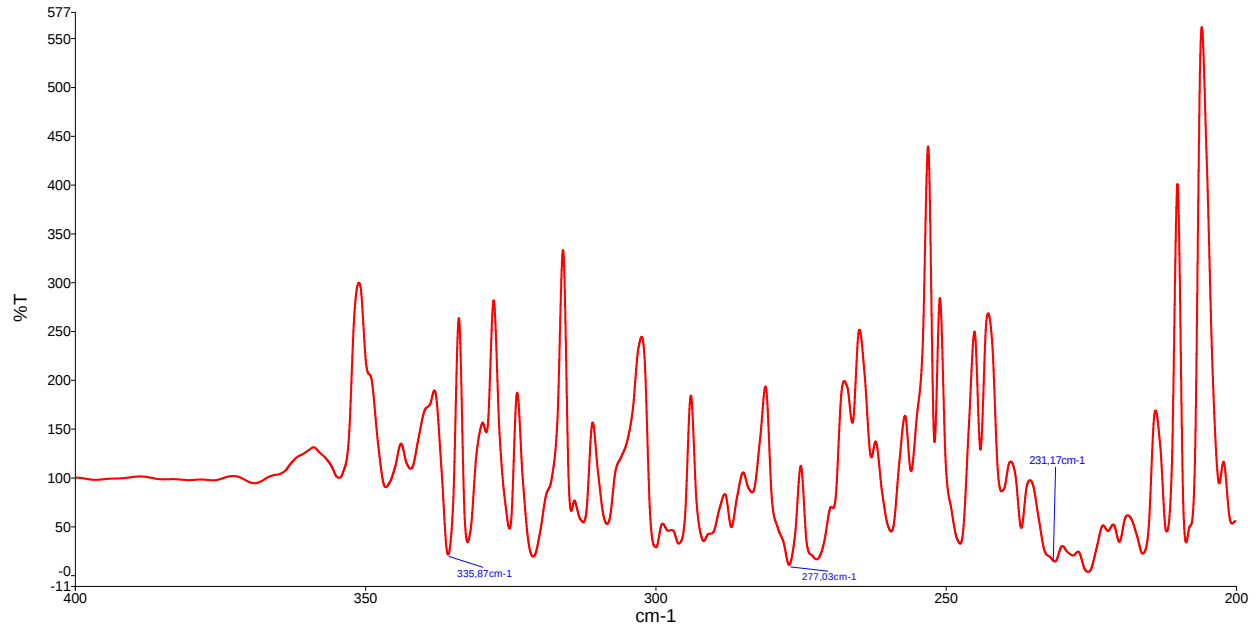
Ayrıca kompleksin FT-IR spektrumunda, simetrik $\nu(\text{Ni-S})_{\text{sym}}$ ve asimetrik $\nu(\text{Ni-S})_{\text{asym}}$ metal-sülfür gerilme titreşim bandları spektrumun parmak izi bölgesinde $277\text{ cm}^{-1}-335\text{ cm}^{-1}$ aralığında çıkmıştır. Raman spektrumunda ise bu pikler $289\text{ cm}^{-1}-330\text{ cm}^{-1}$ aralığında çıkmıştır (Şekil 5-7). Yine parmak izi bölgesinde nikel-fosfor gerilme titreşim bandları $\nu(\text{Ni-P})$, $230\text{ cm}^{-1}-220\text{ cm}^{-1}$ arasında, beklenildiği gibidir.²¹ Kompleksin IR spektrumunun bu bölgesinde görülen pikler; ayrıca Raman spektrumuyla da doğrulanmaktadır. IR ve Raman spektrumlarındaki değerler benzer çalışmalardaki değerlerle uyum içerisindedir.^{15,18,20}

[Ni(FcL)(DPPM)]⁺[BPh₄]⁻ kompleksinin ^{31}P -NMR spektrumundaki üç pik ($\delta = 102.99\text{ ppm}$, $\delta = 102.81\text{ ppm}$ ve $\delta = -33.03\text{ ppm}$) kimyasal çevresi farklı 3 fosfor atomu olduğunu gösterir. $\delta = 102.99\text{ ppm}$ ve 102.81 ppm civarında görülen pikler fosfino metandaki metin fosforlarına ($-\text{P}-\text{CH}_2-\text{P}-$); $\delta = -33.03\text{ ppm}$ 'de çıkan tek pik ise ferrosenil ditiyofosfonato ligandındaki fosfor atomuna (Fc-P-S(S)-) aittir.

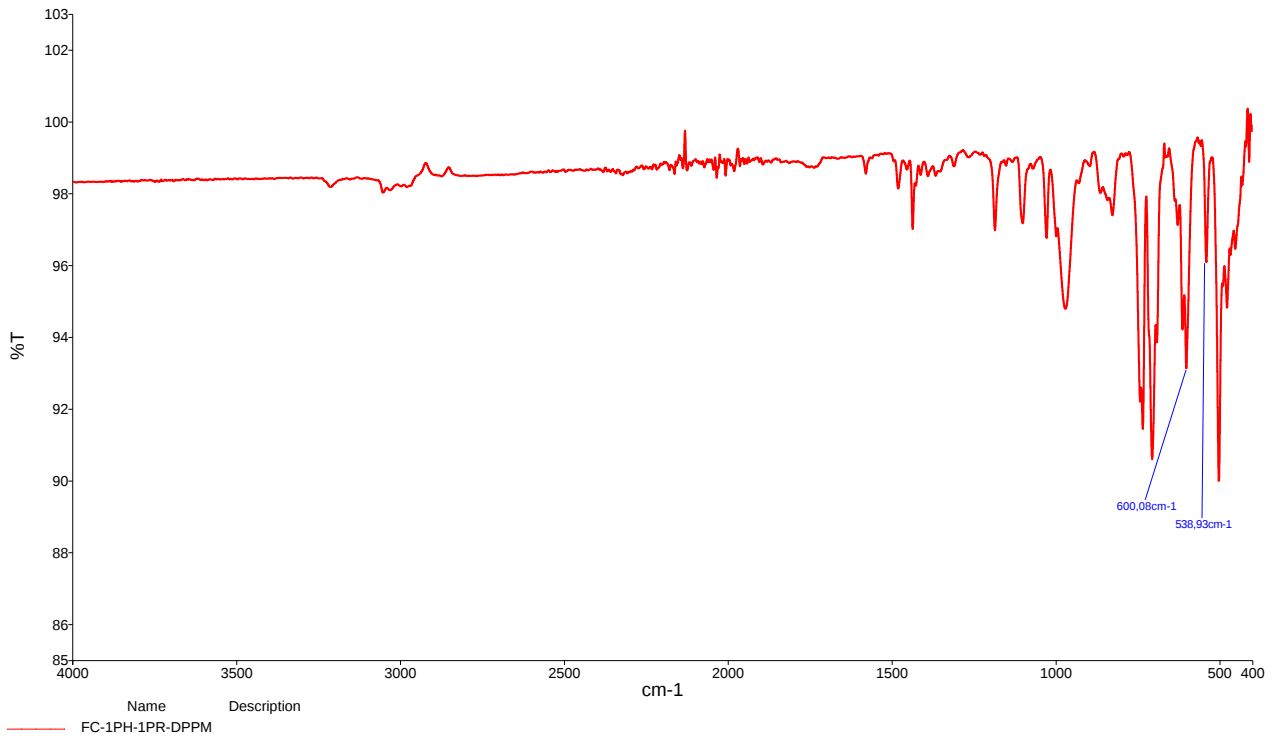
Ligandın ^{31}P -NMR spektrumunda $\delta = -33.03\text{ ppm}$ de görülen tekli pik, fosfino fosforlarıyla ($-\text{P}-\text{CH}_2-\text{P}-$) üç bağ öteden eşleşmemiş fosfor atomuna aittir. Anyonik ditiyofosfonato yapılarında bu duruma benzer yapılarda rastlanılmaktadır.^{20,22} Diğer yandan spektrumda fosfino grubunun fosforları birbirine bitişiktir. Bu fosforlardan biri, diğer fosfino grubundaki fosfor atomu tarafından iki bağ öteden etkileşerek ($^2J_{\text{P-P}} = 35.12\text{ Hz}$) ikili pik olarak çıkmıştır ($\delta = 102.88\text{ ppm}$ ve $\delta = 102.73\text{ ppm}$). İlginçtir ki fosfino fosforları ($-\text{P}-\text{CH}_2-\text{P}-$), ferrosenil ditiyofosfonato ligandındaki fosforu tarafından etkileşmemiştir. Zaten iki bağ öteden etkileşme sabitinin değeri ($^2J_{\text{P-P}} = 35.12\text{ Hz}$), üç bağ öteden etkileşme sabitinin değerinden^{19,20}, ($^3J_{\text{P-P}} = 7.3-6.8\text{ Hz}$) yüksektir. Spektrumda fosfor atomuna ait alan integralleri, molekülde üç fosfor atomunun olduğunu doğrulamaktadır.

Tablo 1. [Ni(FcL)(DPPM)]⁺[BPh₄]⁻ kompleksine ait FT-IR ve Raman verileri.

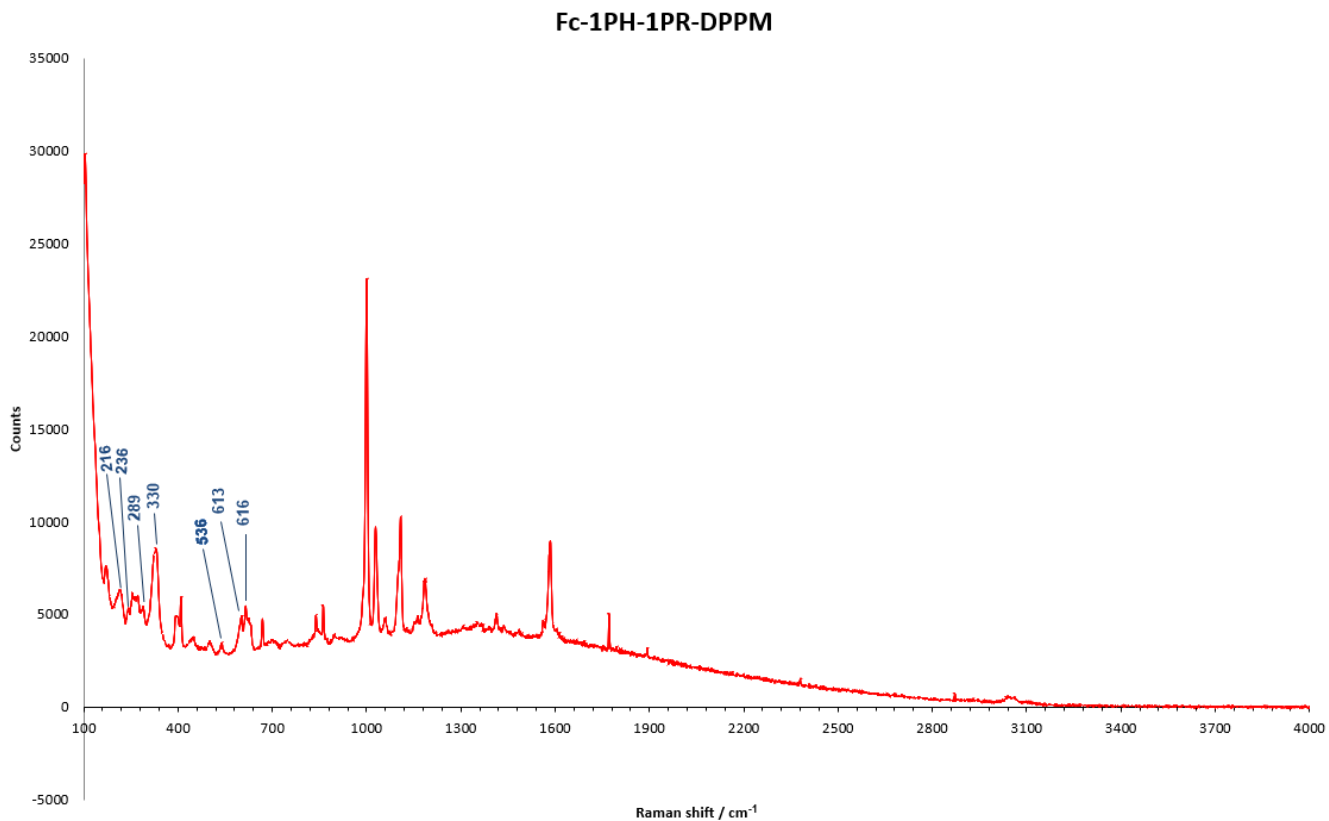
[Ni(FcL)(DPPM)] ⁺ [BPh ₄] ⁻	$\nu(\text{PS})_{\text{sym}}$		$\nu(\text{PS})_{\text{asym}}$		$\nu(\text{Ni-S})_{\text{sym}}$		$\nu(\text{Ni-S})_{\text{asym}}$		$\nu(\text{Ni-P})$	
	IR	R	IR	R	IR	R	IR	R	IR	R
cm^{-1}	538	536	600	613	277	289	335	330	230	236



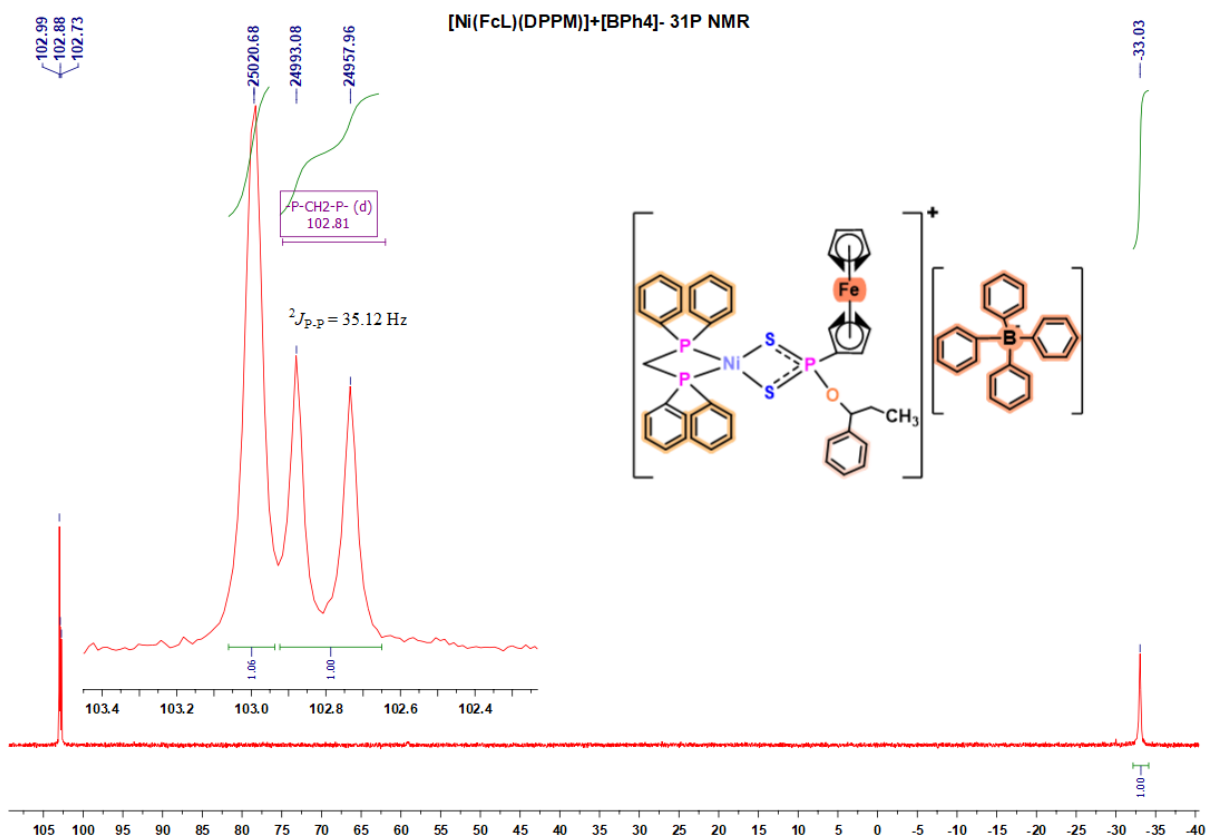
Şekil 5. $[\text{Ni}(\text{FcL})(\text{DPPM})]^+[\text{BPh}_4]^-$ kompleksine ait FT-IR spektrumu ($400\text{-}200\text{ cm}^{-1}$).



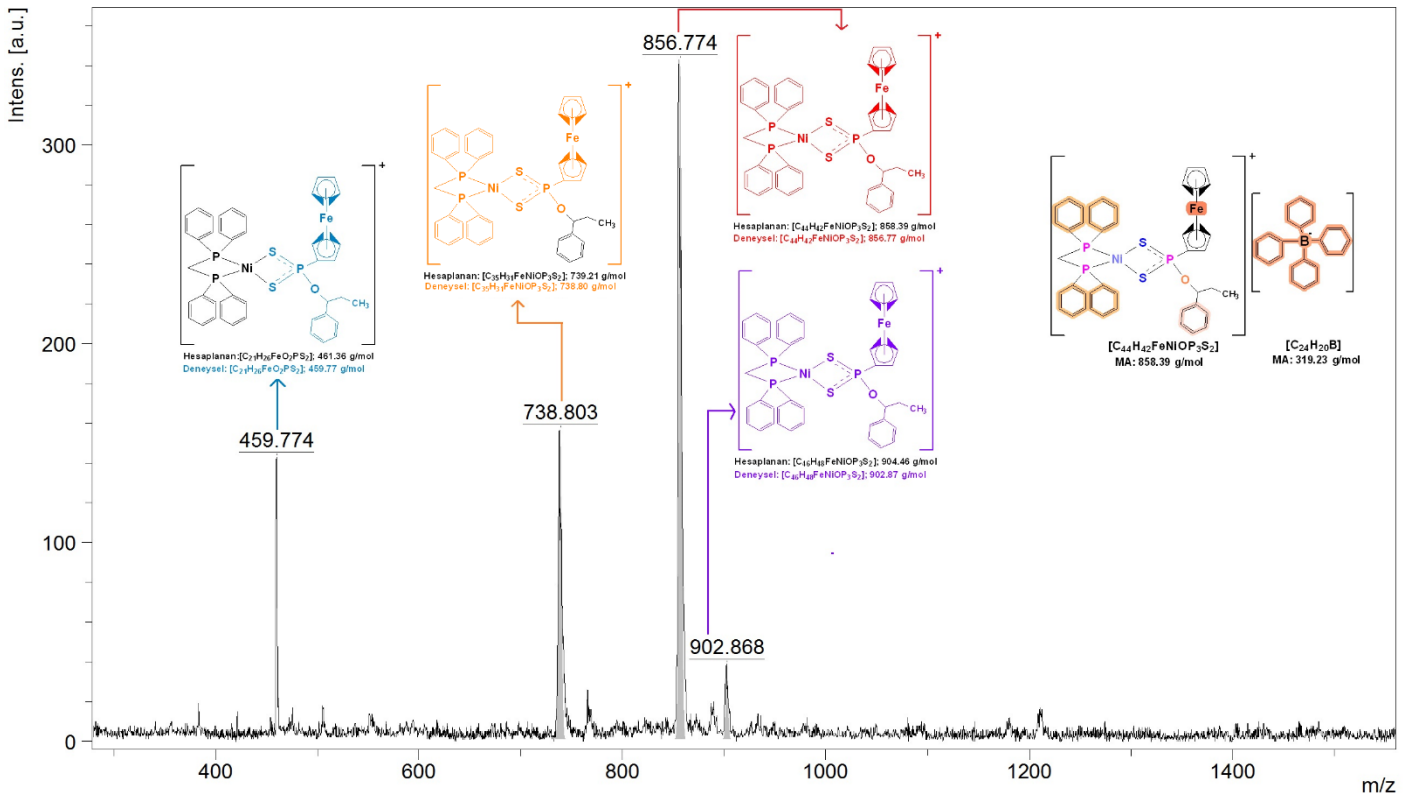
Şekil 6. $[\text{Ni}(\text{FcL})(\text{DPPM})]^+[\text{BPh}_4]^-$ kompleksine ait FT-IR spektrumu ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$).



Şekil 7. $[\text{Ni}(\text{FcL})(\text{DPPM})]^+[\text{BPh}_4]^-$ kompleksine ait Raman spektrumu.



Şekil 8. Bileşiğe ait ^{31}P NMR spektrumu.



Şekil 9. Bileşiğe ait kütle spektrumu.

Kompleksin kütle spektrumu Şekil 9'da görülmektedir. Molekül iyon veya bazı fragman pikleri hesaplanan değerin 23, 32, 41 veya 46 birim üzerinde m/z değerlerine sahiptir. Bu, kütle analizi sürecinde kullanılan çözücünün (buffer solution; Na atomu, asetonitril, metanol veya etanolün) moleküle veya molekülden ayrılan parçacıklara (fragmentlere) bağlanmasıyla ilgilidir.^{12,23-25} Ayrıca molekül pik m/z değerleri bazı atomların izotopları sebebiyle (nikel, demir veya kükürt) beklenen değerden az olsa farklılık göstermektedir. Benzer durumları literatürlerde rastlanılmaktadır.^{25,26} Molekülün $([M^+][B(Ph)_4])$ kütle spektrumunda (MALDI-TOF, m/z), molekül katyon kısmı görülmektedir. $([M^+], C_{44}H_{42}FeNiOP_3S_2)$, MALDI-TOF m/z hesaplanan 858.40, deneysel 856, 77). Spektrumda bağlı bolluğu azda olsa $[M^+]$ parçasına tutunan çözücü piki de (etanol) görülmektedir $([M+C_2H_5OH]^+, C_{46}H_{48}FeNiO_2P_3S_2)$, MALDI-TOF m/z hesaplanan 904.46, deneysel 902,87). Ayrıca spektrumda; molekülün katyon kısmından ayrılmış 1-fenil 1 propil- grubu ($C_{35}H_{31}FeNiOP_3S_2$, MALDI-TOF m/z hesaplanan 739.21, deneysel 738,80) ve O-1-fenil-1-propil (ferrosenil)ditiyofosfonat ligand kısmına tutunmuş etanol çözücü pikide görülmektedir ($C_{21}H_{26}FeO_2PS_2$, MALDI-TOF m/z hesaplanan 461.37, deneysel 459,77). Hesaplanan elementel analiz verileriyle deneysel veriler birbirleriyle uyumaktadır.

Hakem Değerlendirmesi: Dış bağımsız.

Yazar Katkıları: Elif Bulat, Kavramsallaştırma, Görselleştirme, Hazırlık, Metodoloji, Biçimsel Analiz, Araştırma, Yazma-Orijinal. Ezgi Gülen: Araştırma, Sentezleme, Doğrulama, Yazma, Finansman sağlama. 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: Elif Bulat, Conceptualization, Visualization, Preparation, Methodology, Formal Analysis, Investigation, Writing-Original. Ezgi Gülen, Investigation, Synthesizing, Verification, Writing-Original, Funding. 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

1. Van-Zyl WE. Dithiophosphonates and Related P/S-Type Ligands of Group 11 Metals. *Com Inorg Chem.* 2010;31:13-45.
2. Fay P, Lankelma HP. The Reaction of Cyclohexene with Phosphorus Pentasulfide. *J Am Chem Soc.* 1952;74:4933-4935.
3. Contarini S, Tripaldi G, Ponti G, et al. Surface investigation of lubricant-metal interactions by synchrotron photoemission spectroscopy. *App Surf Sci.* 1997;108:359-364.
4. Fuller M, Yin Z, Kasrai M, et al. Chemical characterization of tribochemical and thermal films generated from neutral and basic ZDDPs using X-ray absorption spectroscopy. *Tribol Int.* 1997;30:305-315.
5. Cava MP, Levinson MI. Thionation Reactions of Lawesson's Reagents. *Tetrahedron.* 1985;41:5061-5087.
6. Newallis PE, Chupp JP, Groenweghe LCD. Thionophosphine Sulfides. I. Preparation and Use in the Friedel-Crafts Reaction. *J Org Chem.* 1962;27:3829-3831.
7. Sağlam EG, Bulat E, Yılmaz H. 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.* 2020;7:789-800.
8. Bulat E, Sağlam EG, Zeyrek CT, et al. Ni(II) complexes with 1,3,2,4-dithiadiphosphetane 2,4-disulfide-based ligands: Structural insights, theoretical studies, and anticancer activities. *Appl Organomet Chem.* 2022;36:e6821.
9. Bulat E, Sağlam EG, Zeyrek CT, et al. 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. *J Mol Struct.* 2023;1272:134197.
10. Van Zyl WE, Facler JP. A General and Convenient Route to Dithiophosphonate Salt Derivatives. *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat Elem.* 2000;167:117-132.
11. Foreman MStJ, Slawin AMZ, Woollins JD. 2, 4-Diferrocenyl-1,3-dithiadiphosphetane 2,4-disulfide; structure and reactions with catechols and [PtCl₂(PR₃)₂] (R= Et or Bun). *J Chem Soc Dalton Trans.* 1996;18:3653-3657.
12. Sağlam EG, Akkoç S, Zorlu Y, et al. New phenanthroline nickel(II) organodithio-phosphorus complexes: Syntheses, structural characterizations and in vitro cytotoxic activity studies. *Polyhedron.* 2021;199:1-13.
13. Sağlam EG, Erden S, Tutsak Ö, et al. Syntheses, characterization of and studies on the electrochemical behaviour of ferrocenyl dithiophosphonates and 4-methoxyphenyl dithiophosphonates. *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat Elem.* 2017;192:322-329.
14. Karakus M, Lonnecke P, Yakhvarov D, et al. Heterobimetallic Nickel(II)Complexes of Ferrocenyldithiophosphonates. Molecular Structures of [{FcP(OR)S₂}]₂Ni [Fc Fe(η⁵-C₅H₄)(η⁵-C₅H₅), R= Et, Prⁱ, Bu^s, Buⁱ]. *Z Anorg Allg Chem.* 2004;630:1444-1450.
15. Sağlam EG, Akkoç S, Zeyrek CT, et al. New heterobimetallic nickel(II) ferrocenyldithiophosphonato complexes: Syntheses, characterization, antiproliferative activity and X-ray, DFT, molecular docking studies on trans-bis- [O-3-methyl- 1-butyl- (ferrocenyl) dithiophosphonato] nickel(II). *Inorg Chim Acta.* 2021;514:119991.
16. Sağlam EG, Akkoç S, Acar N, et al. New Heterobimetallic Ferrocenyl Dithiophosphonato Cd(II) and Hg(II) Complexes: DNA Interactions, Antimicrobial and Anticancer Activity Studies of the Cd(II) Complexes. *Chemistry Select.* 2021;6:12496-12505.
17. Gray IP, Milton HL, Slawin AMZ, et al. Synthesis and structure of [Fc(RO)PS₂] complexes. *Dalton Trans.* 2003;17:3450-3457.
18. 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. *Trans Met Chem.* 2010;35:399-405.

19. Esterhuysen C, Kruger GJ, Blewett G, et al. 4-Membered metallodithiophosphinate rings - flat or puckered? A comparison of two crystal structures with computational and literature data. *Inorg Chim Acta*. 2006;359:609-616.
20. Duffy ST, Nicholson BK, Henderson W. Di-isobutyldithiophosphinate complexes of nickel(II), palladium(II) and platinum(II) with ancillary phosphine ligands. *J Sulfur Chem*. 2011;32:443-450.
21. Ferraro JR, Wang JT, Udovich C, et al. Low-frequency infrared spectra of planar and tetrahedral nickel bromide complexes of diphenylalkylphosphines. *Inorg Chem*. 1970;12:2675-2678.
22. Exarchos G, Robinson SD, Steed JW. The synthesis of new bimetallic complex salts by halide/sulfur chelate cross transfer: X-ray crystal structures of the salts $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{dppe})]_2[\text{HgBr}_4]$, $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)(\text{dppe})]_2[\text{CdCl}_4]$, $[\text{Co}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2(\text{dppe})]_2[\text{Cl}_3\text{ZnO}:(\text{Ph})_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})_2:\text{OZnCl}_3]$ and $[\text{Pd}(\text{S}_2\text{CnBu}_2)(\text{bipy})]_2[\text{CdCl}_4]$. *Polyhedron*. 2001;20:2951-2963.
23. Karakus M, Yilmaz H. Synthesis and Characterization of Ni(II), Zn(II), and Cd(II) Complexes with Dithiophosphonate Derivatives. *Russ J Coord Chem*. 2006;32:437-443.
24. Heinz S, Keck H, Kuchen W. Mass spectrometric studies of dithiophosphinato metal complexes. *Org Mass Spectrom*. 1984;19:82-86.
25. Sağlam EG, Ebinç A, Zeyrek CT, et al. Structural studies on some dithiophosphonato complexes of Ni(II), Cd(II), Hg(II) and theoretical studies on a dithiophosphonato Ni(II) complex using density functional theory. *J Mol Struct*. 2015;1099:490-501.
26. Chakravarty M, Pailloux S, Ouizem S, et al. Synthesis and metal coordination chemistry of (phenyl)(pyridin-2-ylmethyl)phosphinodithioic acid, $[2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}]\text{CH}_2\text{P}(\text{S})(\text{SH})(\text{Ph})$. *Polyhedron*. 2012;33:327-335.