

Yeni Piridin Halkası Taşıyan SNS Pincer Tipi Ligand ile Cu, Ni ve Pd Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Termal Çalışmaları

Güler DEGER¹, Hatice Gamze SOGUKOMEROGULLARI², Mehmet SÖNMEZ³

^{1,3}Gaziantep Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 27310, Gaziantep, Türkiye

² Gaziantep Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri MYO, Tıbbi Hizmetler ve Teknikleri Bölümü, 27310, Gaziantep, Türkiye

(Alınış / Received: 29.01.2021, Kabul / Accepted: 01.06.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 15.08.2021)

Anahtar Kelimeler

SNS Pincer tip ligand,
Metal kompleks,
Karakterizasyon,
Tiyoeater

Özet: 2,6-biskloropiridin ve 2-triflorometilbenzentiyoil'ün 1:2 oranında reaksiyonundan yeni SNS pincer tip ligand olan 2,6-bis(((triflorometil)fenil)tiyo)metilpiridin (SNS) sentezlenmiştir. Ligand ve sırasıyla Cu(II), Ni(II) ve Pd(II) klorür tuzlarının 1:1 oranında reaksiyonundan bakır (SNS-Cu(II)), nikel (SNS-Ni(II)) ve palladyum (SNS-Pd(II)) kompleksleri sentezlenmiştir. Komplekslerin merkezinde bulunan metalin (M), hem azot (N) atomuna hem de iki taraftan kükürt (S) atomlarına meridyonel olarak bağlanması ile SNS kompleksleri elde edilmiştir. Sentezlenen bileşikler NMR (sadece ligand), UV-Vis, FT-IR spektroskopik teknikleri, elementel analiz, TGA-DTA, erime noktası tayini yöntemi ile karakterize edilmiştir. Kompleksler beş koordinasyonlu üçgen bipiramidal geometrik yapıya sahiptir. Ayrıca komplekslerin molar iletkenlik değerlerinin 1.07-1.62 $\mu\text{S}/\text{cm}$ arasında olduğu görülmüştür. Kompleksler iletkenlik özelliğine sahip değildir. Komplekslerin TGA eğrileri incelendiğinde, termal kararlılıklarının Pd>Cu>Ni olduğu gözlemlenmiştir.

Synthesis, Characterization and Termal Studies of Cu, Ni and Pd Complexes with New SNS Pincer Type Ligand Bearing Pyridine Ring

Keywords

SNS Pincer type ligand,
Metal complex,
Characterization,
Thioether

Abstract: The new SNS pincer type ligand 2,6-bis(((trifluoromethyl)phenyl)thio)methylpyridine (SNS) was synthesized from the reaction of 2,6-bischloropyridine and 2-trifluoromethylbenzenethiol at a ratio of 1:2. Copper (SNS-Cu(II)), nickel (SNS-Ni(II)) and palladium (SNS-Pd(II)) complexes were synthesized from the 1:1 reaction of ligand and Cu(II), Ni(II), Pd(II) chloride salts, respectively. SNS complexes were obtained by meridional bonding of the metal (M) in the center of the complexes to both the nitrogen (N) atom and two sulfur (S) atoms. The synthesized compounds were characterized by NMR (ligand only), UV-Vis, FT-IR spectroscopic techniques, elemental analysis, TGA-DTA, melting point determination method. The complexes have a five coordinated triangular bipyramidal geometric structure. In addition, the molar conductivity values of the complexes were observed to be between 1.07-1.62 $\mu\text{S}/\text{cm}$. The complexes do not have conductivity properties. When the TGA curves of the complexes were examined, it was observed that their thermal stability was Pd>Cu>Ni.

1. Giriş

1970'lerden itibaren pincer ligand ve kompleksleri üzerine çalışmalar yapılmaya başlanmış ve bu bileşiklerin doğası açıklanmaya çalışılmıştır. Pincer bileşiklerinin katalitik, farmasötik, biyokimya gibi birçok disiplinde ilgi çekici ve önemli çalışmalarda da etkili olduğu vurgulanmıştır [1, 2]. Geçiş metallerinin çeşitliliği sayesinde pincer(kıskaç) tipinde birçok ligandan farklı kompleksler sentezlenmiştir. Bu

sentez çalışmaları liganddaki çeşitliliği desteklemekte ve halen araştırmalar devam etmektedir [3-6].

Kıskaç komplekslerin yapısı incelendiğinde, iyi termal stabiliteleri ve ayarlanabilir kimyasal özellikleri avantaj sağlamaktadır. Pincer komplekslerin azot (N), oksijen (O), fosfor (P), kükürt (S) ve karbon (C) gibi elektron verici atomlar ve alkil, aril grupları gibi yer değiştiren gruplarla çevrenmesiyle kazandığı elektronik ve sterik

özellikleri sayesinde, metal boyutunun tekrar değiştirilmesi sağlanmaktadır [7-10].

Aromatik bileşiklerden türeyen pincer ligand ve kompleksleri üzerine yapılan çalışmalar gün geçtikçe daha da ilgi çekici olmaktadır. Aromatik pincer ligandlar merkezdeki metal için katı bir koordinasyon ortamı sağlamak ve böylelikle yüksek termal kararlılığa sahip yeni pincer kompleksler oluşmaktadır [11].

Kısaç ligandların özellikleri son yıllarda göz alıcı olmaya başlamıştır. Bu önemli özelliklerden yararlanılan katalizörlerin; özellikle geri kazanılabilirlik ve tekrar kullanılabilirlik, katı destekler üzerindeki immobilizasyonu son zamanlarda daha geniş değerlendirme imkanı sağlamıştır [12]. Bu açıdan bakıldığında; silika, manyetik, nanopartiküller, karbon nanotüpler, reçineler, polimerler gibi çeşitli katı destekler ve MOF(molekül organik kafesler), çok yönlü metal kısaç katalizörlerinin hareketsizleştirilmesi için kullanılmıştır [13-19].

SNS ligand kompleksleri diğer tipteki pincer(kısaç) komplekslere göre daha az ilgi görmüştür. Etilenin trimerizasyonunda SNS-Cr katalizörünün iyi aktivite göstermesiyle SNS tipindeki komplekslere dayalı araştırmalar artmıştır [20, 21]. Tridentat SNS ligandlarının başka bir avantajı ligandları değişime, çeşitliliğe açık hale getiren omurgaların karışık donör mukavemetidir. SNS kompleksleri katalitik uygulamalar açısından oldukça ilgi çekmektedir. Dahası SNS-Cu(II) kompleksleri üzerine de birçok çalışma rapor edilmiştir [22-24].

Bu çalışmada, yeni SNS tipindeki 2,6-bis(((triflorometil)fenil)tiyo)metil)piridin ligandı ve bu ligandın Cu⁺², Pd⁺² ve Ni⁺² kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen ligand ve komplekslerin yapıları; elementel analiz, FT-IR, UV-Vis, NMR, TGA gibi yöntemlerle aydınlatılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

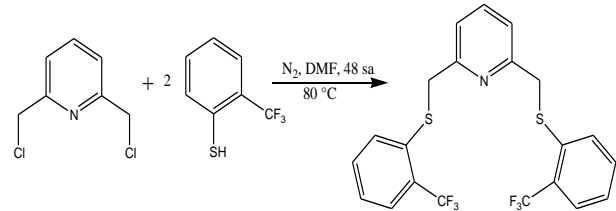
Deneyisel çalışmalarda laboratuvar ortamında kullanılan tüm kimyasallar, saflaştırma ve sentez için kullanılan çözücüler, Sigma-Aldrich ve Merck'in Türkiye'deki distribütör firmalarından sağlanmıştır. DMF içerisinde ligandın ve kompleks bileşiklerin ultraviyole-görünür (UV-Vis) spektrumları PG Instruments (UK) T80 + UV-Vis spektrofotometre ile kaydedilmiştir. Ligandın ¹H ve ¹³C nükleer manyetik rezonans (NMR) spektrumları, Bruker Yüksek Performanslı Dijital FTNMR (400 MHz) spektrometresi kullanılarak DMSO-d₆'da ölçülmüştür. Bileşiklerin FT-IR spektrumları, Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR Spektrometresi (ATR örnekleme aksesuarı) kullanılarak 4000-400 cm⁻¹ aralığında

ölçülmüştür. C, H, N ve S için element analizi Thermo Scientific Flash EA 2000 CHNS elementel analiz cihazı ile yapılmıştır. TGA eğrileri STA7300 HITACHI cihazı ile azot gazı (N₂) ortamında 20-1000 °C aralığında ve dakikada 10 °C artırılarak yakılması kaydedilmiştir. Molar iletkenlik ölçümleri, oda koşullarında ve DMF de ORION 4 STAR pH Conductivity Benchtop model iletkenlik cihazıyla ölçülmüştür.

2.2. Metot

2.2.1. 2,6-bis(((triflorometil)fenil)tiyo)metil)piridin ligandın sentezi (SNS)

0,177 g 2,6-biskloropiridin üzerine 20 ml DMF ilave edilip çözülmesi sağlandı. Üzerine 0,166 g KI ve 0,542 g K₂CO₃ üzerine eklendi. Aynı balonun içerisine 264 µl 2-triflorometilbenzentiyoil eklendi. Balon, azot gazı ortamında 80 °C sıcaklıkta 48 saat boyunca yağ banyosunda ısıtıldı. Sentezlenen madde buz içerisine koyularak tepkime sonlandırıldı. Üzerine 15 ml kloroform ilave edildi. Sentez ürünü organik faza çekildi. Reaksiyon ortamında çözücü evaporatör yardımıyla uzaklaştırıldı ve ürün kurutuldu. Ligand THF de çözüldü ve dış ortama dietiler konularak yavaş difüzyon yöntemiyle saflaştırıldı. Viskoz, yağmsı bir ligand elde edildi (Şekil 1). (90.4 %); IR, (ATR) cm⁻¹: 3066 (C-H)_{aromatik}, 2933 (C-H)_{alifatik}, 1571 (C=N)_{piridin}, 1258 (C=N-C), 757 (C-S-C); ¹H-NMR DMSO-d₆,400 MHz): δ 7.83 (t, 1H, J=8 Hz, H-4), 7.71 (d_d, 4H, H-11, H-10), 7.54 (t, 2H, J=8 Hz, H-9), 7.34 (d_d, 4H, H-8, H-3), 4.42 (s, 4H, H-5), 3.36 çözücü piki, 2.50 su piki. ¹³C-NMR (DMSO-d₆,400 MHz): δ 156.68 (C=N) C-2 karbonu, 138.27 C-4 karbonu, 136.20 C-10 karbonu, 133.14 C-7 karbonu, 130.42 C-6 karbonu, 127.18 C-11 karbonu, 127.12 C-9 karbonu, 127.05 C-8 karbonu, 126.35 C-3 karbonu, 122.30 C-12 karbonu, 39.01 C-5 karbonu; UV-Vis (DMF) λ_{max} (Abs): 270 (1,901), 277.38 (1.399) nm. İletkenlik 2x10⁻⁵ M DMF (Λ_M): 0.85 µS/cm. Teorik: C₂₁H₁₅F₆NS₂ (459.47): C, 54.89; H, 3.29; N, 3.05; S, 13.96%. Bulunan: C, 54.63; H, %3.60; N, %3.74; S, 13.39%.

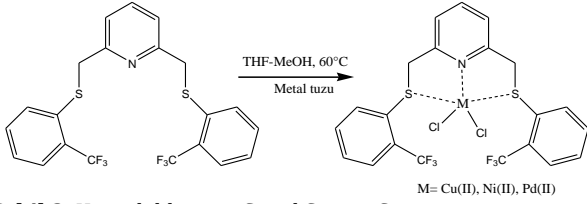


Şekil 1. Ligandın Genel Sentez Şeması

2.2.2. Komplekslerin genel sentez prosedürü

1 mmol ligandın üzerine 15 ml THF ilave edilerek 60 °C sıcaklıkta çözüldü. Üzerine 10 ml metanol içerisinde çözünen 1 mmol metal klorür tuzu ilave edildi. Aniden renk dönümü gerçekleşti. 2 saat boyunca ısı ortamında karıştırıldı. Çökme gerçekleşince tepkime tamamlandı. Daha sonra elde edilen madde süzülde, soğuk su, metanol ve

dietileterde yıkandı. Etanolde saflaştırıldı ve desikatörde kurutuldu (Şekil 2).



Şekil 2. Komplekslerinin Genel Sentez Şeması

2.2.2.1. [Cu(κ^3 -SNS)Cl₂] \cdot H₂O kompleksinin sentezi (SNS-Cu)

Oluşan Cu(II) kompleksinin rengi koyu yeşildir. Verim: 0.452 g (76.2 %). E.N: 95-96 °C. IR, (ATR) ν , cm⁻¹: 3263 (O-H), 3068 (C-H)_{aromatik}, 2960 (C-H)_{alifatik}, 1572 (C=N)_{piridin}, 1259 (C=N-C), 761 (C-S-C); UV-Vis (DMF) λ_{max} (Abs): 270 (1,650), 290.44 (0.874), 357.74 (0.052), 301.49 (0.531) nm; İletkenlik 2×10^{-5} M DMF (Λ_M): 1.07 μ S/cm. Teorik: C₂₁H₁₇Cl₂CuF₆NOS₂ (611.93); C, 41.22; H, 2.80; N, 2.29; S, 10.48 %. Bulunan: C, 42.09; H, 3.17; N, 2.99; S, 10.59 %.

2.2.2.2. [Ni(κ^3 -SNS)Cl₂] \cdot 2H₂O kompleksinin sentezi (SNS-Ni)

Oluşan nikel kompleksinin rengi yeşil-sarıdır. Kompleks yağimsı viskoz bir yapıdadır. Verim: 0.556 g (89.1 %). IR, (ATR) ν , cm⁻¹: 3312 (O-H), 3067 (C-H)_{aromatik}, 2967 (C-H)_{alifatik}, 1572 (C=N)_{piridin}, 1258 (C=N-C), 758 (C-S-C); UV-Vis (DMF) λ_{max} (Abs): 270 (1,347), 286.42 (0.805), 299.48 (0.482) nm; İletkenlik 2×10^{-5} M DMF (Λ_M): 1.27 μ S/cm. Teorik: C₂₁H₁₉Cl₂F₆NNiO₂S₂ (625.1); C, 40.35; H, 3.06; N, 2.24; S, 10.26 %. Bulunan: C, 40.35; H, %2.91; N, %2.40; S, %9.82 %.

2.2.2.3. [Pd(κ^3 -SNS)Cl₂] \cdot 3C₃H₇NO kompleksinin sentezi (SNS-Pd)

Oluşan paladyum kompleksinin rengi bordodur. Verim: 0.558 g (65.3 %). E.N: 78-79 °C. IR, (ATR) ν , cm⁻¹: 3065 (C-H)_{aromatik}, 2959 (C-H)_{alifatik}, 1571 (C=N)_{piridin}, 1257 (C=N-C), 764 (C-S-C); UV-Vis (DMF) λ_{max} (Abs): 270 (1,245), 285.42 (1.002), 300.49 (0.805), 351.71 (0.243), 400.93 (0.201) nm; İletkenlik 2×10^{-5} M DMF (Λ_M): 1.62 μ S/cm. Teorik: C₃₀H₃₆Cl₂F₆N₄O₃PdS₂ (856.08); C, 42.09; H, 4.66; N, 6.65; S, 7.49 %. Bulunan: C, 42.09; H, 4.24; N, 6.54; S, 6.69 %.

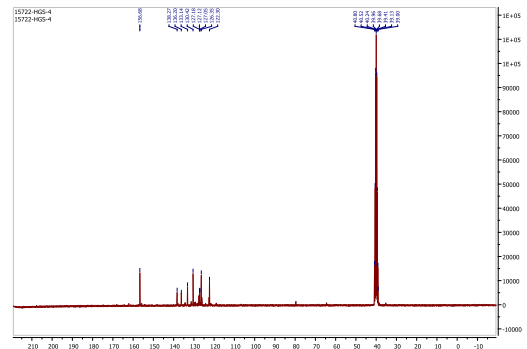
3. Bulgular ve Tartışma

Ligand, 2,6-biskloropiridin ve 2-(triflorometil)benzentiyoil'un 1:2 oranında tepkimesinden sentezlenmiştir. Genel sentez şeması Şekil 1'de gösterildiği gibidir. Bu teknikle 2,6-bis((2-triflorometil)fenil)tiyo)metil)piridin SNS ligandı sentezlenmiştir. Sentezlenen ligand orijinal olup literatür bilgileriyle uyum sağlamaktadır. Bu

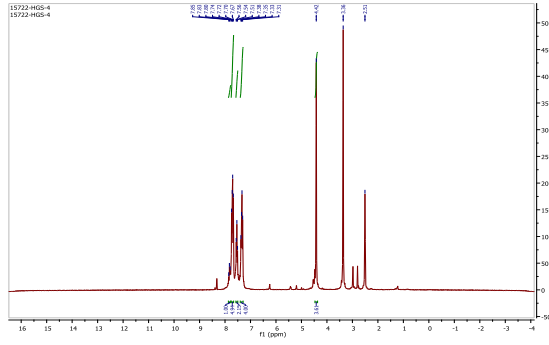
ligandan elde edilen SNS-Cu, SNS-Ni ve SNS-Pd kompleksleri Şekil 2'de gösterilen tepkime şemasına göre sentezlenmiştir. Liganda ve kompleks bileşiklere ait sonuçlar; molekül ağırlıkları, renkleri, molekül formülleri, fiziksel görünüşleri ve elementel analiz sonuçları Bölüm 2.2. Yöntemler bölümünde belirtildiği gibi olup literatür bilgileri ile uyum içerisindedir [24]. SNS pincer tip metal kompleksleri renkli ve havaya dayanıklıdır ayrıca THF, DMF ve etanol gibi yaygın organik çözücüler içinde iyi çözünürler. Komplekslerin molar iletkenlik değerlerinin 1.07-1.62 μ S/cm arasında olduğu görülmüştür. Bu da metal komplekslerinin elektrolitik iletkenliğinin olmadığını göstermektedir [25].

Bu çalışmanın FT-IR sonuçlarına bakıldığında, ligand ve kompleksler için aromatik C-H gerilme bandı 3065-3068 cm⁻¹, alifatik C-H gerilme bandı 2926-2967 cm⁻¹, piridin halkasına ait C=N gerilme bandı 1571-1572 cm⁻¹[26,27], piridin halkasına ait C=N=C eğilme bandı 1257-1259 cm⁻¹, C-S-C gerilme bandı 757-764 cm⁻¹ de gözlemlenmiştir. Liganda 757 cm⁻¹ de görülen C-S-C bandının komplekslerde 758-764 cm⁻¹ de görülmüştür. Gerilme bandındaki 1-7 cm⁻¹ arasındaki kayma kompleksleşmenin buradan gerçekleştiğini göstermektedir [24]. Komplekslerde M-N gerilme bandı 556-594 cm⁻¹ [28, 29], M-S gerilme bandı 442-463 cm⁻¹de rastlanmaktadır [24, 30].

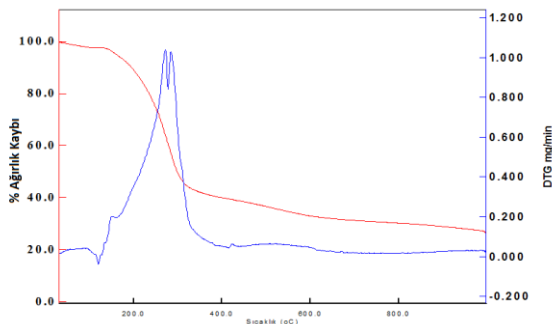
SNS bileşiğinin ¹³C-NMR alınan spektrum kaydında 156.68 ppm'de, piridin halkasındaki C-2 karbonuna bağlı C=N sinyaline aittir. 138.27-122.30 ppm aralığındaki sinyal şiddetlerine bileşikteki piridin ve fenil halkalarına ait aromatik karbonlara aittir. Yapıdaki kükürt atomuna bağlı CH₂ karbonlarına ait sinyal 39.00 ppm'de rastlanmıştır (Şekil 3). SNS ligand bileşiğinin ¹H-NMR spektrum kaydında 7.83 ppm'de H-4 protonu 1H triplet olarak, 7.71 ppm'de H-11 ve H-10 protonları 4H dubletin dubleti olarak, 7.54 ppm'de H-9 protonu 2H triplet olarak, 7.34 ppm de H-8 ve H-3 protonu 4H dubletin dubleti olarak, 4.42 ppm'de H-5 protonu singlet olarak görülmektedir. 3.36 ppm'de çözücüye (DMSO-d₆), 2.50 ppm'de sudan gelen sinyal şiddetine rastlanmaktadır (Şekil 4). Bu değerler literatürle uyum içerisindedir.



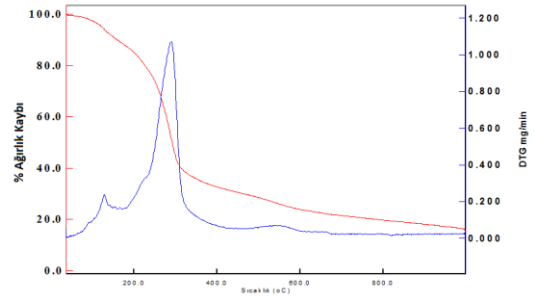
Şekil 3. Ligandın ¹³C-NMR spektrumu

Şekil 4. Ligandın ¹H-NMR spektrumu

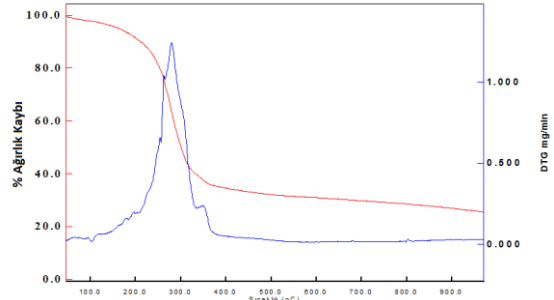
Komplekslerin TGA eğrileri incelendiğinde, termal kararlılıklarının Pd>Cu>Ni olduğu gözlemlenmiştir. SNS-Cu eğrisi incelendiğinde, beş basamakta termal bozunum gözlemlenmiştir. İlk basamakta 1 mol H₂O dehidratasyonu [31], ikinci basamakta 2 mol HCl çıkışı, üçüncü basamakta 2 mol triflorometilfenil, dördüncü ve beşinci basamakta ise diğer organik gruplar dekompoze olarak metal okside dönüşmüştür. SNS-Ni eğrisi incelendiğinde, beş basamakta termal bozunum göstermiştir. İlk basamakta 2 mol H₂O dehidratasyonu [31], ikinci basamakta 2 mol HCl çıkışı, üçüncü basamakta 2 mol triflorometilfenil, dördüncü ve beşinci basamakta ise organik gruplar dekompoze olarak metal okside dönüşmüştür. SNS-Pd eğrisi incelendiğinde, dört basamakta termal bozunum göstermiştir. İlk basamakta 1 mol HCl çıkışı ve ikinci basamakta 1 mol HCl ve 1 mol C₃H₇NO çıkışı, üçüncü basamakta 2 mol C₃H₇NO çıkışı ve 2 mol triflorometilfenil çıkışı, dördüncü basamakta ise diğer organik gruplar dekompoze olarak metal okside dönüşmüştür (Tablo 1). 3 eğri için son sıcaklık aralıklarında olan kütle kaybının, organik parçalamalar ve metal okside ait olduğu düşünülmektedir. Gerçekleşen TGA analiz sonuçları literatürdeki benzer çalışmalarla uyum içerisinde [32].



Şekil 5. SNS-Cu kompleksinin TGA eğrisi



Şekil 6. SNS-Ni kompleksinin TGA eğrisi



Şekil 7. SNS-Pd kompleksinin TGA eğrisi

Bileşiklerin UV-Vis spektrumları DMF çözücüsünde, 2x10⁻⁵ M konsantrasyonda 190-1100 nm aralığında kaydedilmiştir. SNS ligand ve komplekslere ait UV-Vis sonuçlarına bakıldığında hem liganda hem de SNS-(Cu, Pd, Ni) komplekslerinde meydana gelen 270 nm'deki pik; fenil halkasına ait π-π* geçişlerini göstermektedir. Burada fenil halkasına ait SNS ligandında 277 nm'de ki görülen absorpsiyon bandı, SNS-Cu kompleksinde; 290, 301, 357 nm dalga boylarındaki absorpsiyon bandları, SNS-Ni kompleksinde 286, 299 nm dalga boylarındaki absorpsiyon bandları ve SNS-Pd kompleksindeki 285, 300, 351 nm dalga boylarındaki absorpsiyon banlarının, piridin halkasına ait π-π* ve n-π* geçişlerine ait olduğunu göstermektedir. SNS-Cu ve SNS-Ni komplekslerinin UV-Vis sonuçlarında, yük transfer geçişleri net olarak gözlemlenmemiştir.

Bunun maskelenmeden dolayı olduğu düşünülmektedir. SNS-Pd UV-Vis sonuçlarında ise 400 nm'deki absorpsiyon bandı, yük transfer geçişlerinin varlığını göstermektedir. Bu da kompleks oluşumuna işaret etmektedir [24, 27].

Sentezlenen SNS komplekslerinin yapısal karakterizasyonu incelendiğinde, komplekslerin üçgen bipiramidal yapıda olduğu düşünülmektedir [24, 30, 33, 34]

Tablo 1. Komplekslerin TGA eğrileri (ağırlık kaybı %; Hesaplanan (Bulunan))

Bileşikler	Birinci basamak (% ağırlık kaybı)	İkinci basamak (% ağırlık kaybı)	Üçüncü basamak (% ağırlık kaybı)	Dördüncü basamak (% ağırlık kaybı)
SNS-Cu	20-147 °C	147-217 °C	217-311 °C	311-606 °C
	2.94 (2.8)	11.92 (12)	47.4 (45)	10.47 (11)
SNS-Ni	20-123 °C	123-211 °C	211-311 °C	311-588 °C
	5.71 (5.5)	11.42 (11.5)	46.66 (46.5)	14.7 (14.8)
SNS-Pd	20-150 °C	150-250 °C	250-361 °C	-
	4.26 (4)	12.79 (13)	51.86 (49)	-

4. Sonuç

Bu çalışmada pincer (kısaç) bileşiklerinin doğası üzerinde durulmuştur. Gerçekleştirilen çalışmada 2,6-biskloropiridin ve 2-triflorometilbenzentiyo'l'den türeyen yeni SNS tipi bileşik olarak, 2,6-bis(((triflorometil)fenil)tiyo)metil)piridin ligandı ve bu ligandın Cu(II), Pd(II) ve Ni(II) klorür tuzları ile 1:1 sitokiyometrik oranında reaksiyonlarından metal komplekslerinin sentezlenmesi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen komplekslerin merkezinde bulunan metalin (M), hem azot (N) atomuna hem de iki taraftan kükürt (S) atomlarına meridyonel olarak bağlanması ile SNS kompleksleri elde edilmiştir. Komplekslerin üçgen bipiramit yapıda olduğu düşünülmektedir.

Elde edilen SNS ligand ve komplekslerin karakterizasyonları, elementel analiz, FT-IR, UV-Vis, NMR (sadece ligand) ve TGA analizleri ile yapılmıştır. Sentezlenen maddeler orijinal olup literatür çalışmalarıyla uyum göstermektedir. Literatürde SNS pincer bileşikleri üzerine yapılan çalışmaların fazla olmamasından dolayı, sentezlenen SNS ligand ve komplekslerinin, pincer bileşiklerinin doğası ile ilgili olan çalışmalara katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

Etik Beyanı

Bu çalışmada, "Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi" kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, bahsi geçen yönergenin "Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiğine Aykırı Eylemler" başlığı altında belirtilen eylemlerden hiçbirinin gerçekleştirilmediğini taahhüt ederiz.

Kaynakça

- [1] Moulton, C. J., Shaw, B. L. 1976. Transition metal-carbon bonds. Part XLII. Complexes of nickel, palladium, platinum, rhodium and iridium with the tridentate ligand 2,6-bis[(di-*t*-butylphosphino)methyl] phenyl. *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions*, 11, 1020-1024.
- [2] Van Koten, G., Timmer, K., Noltes, J. G., Spek, A. L. 1978. A novel type of Pt-C interaction and a model for the final stage in reductive elimination processes involving C-C coupling at Pt; synthesis and molecular geometry of [1,N,N'- η -2,6-bis((dimethylamino) methyl)-toluene]iodoplatinum(II)Tetrafluoroborate. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 6, 249-250.
- [3] Hussein, A. Y., Nazir, A., Wei, S., Francis, V. 2014. Ruthenium pincer complexes: Ligand design and complex synthesis. *Coordination Chemistry Reviews*, 276, 112-152.
- [4] Albrecht, M., Van Koten, G. 2001. Platinum group organometallics based on pincer complexes:

sensors, switches, and catalysts in memory of Prof. Dr. Luigi M. Venanzi and his pioneering work in organometallic chemistry, particularly in PCP pincer chemistry. *Angewandte Chemie International Edition*, 40, 3750-3781.

- [5] Van der Boom, M. E., Milstein, D. 2003. Cyclometalated phosphine-based pincer complexes: mechanistic insight in catalysis, coordination, and bond activation. *Chemical Reviews*, 103, 1759-1792.
- [6] Creaser, C. S., Kaska, W. C. 1978. Complexes of 1,3- bis(dimethylphosphinomethyl) benzene with nickel(II), palladium(II) and iron(II) halides. *Inorganica Chimica Acta*, 30, 325-326.
- [7] Empsall, H. D., Hyde, E. M., Markham, R., McDonald, W. S., Norton, M. C., Shaw, B. L., Weeks, B. 1977. Synthesis and X-ray structure of an unusual iridium ylide or carbene complex. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 589-590.
- [8] Kelly, W. S. J., Ford, G. H., Nelson, S. M. 1971. Studies on the magnetic crossover in five-coordinate complexes of iron(II), cobalt(II), and nickel(II). Part I. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, 388-396.
- [9] Moulton, C. J., Shaw, B. L. 1976. Transition metal-carbon bonds. Part XLII. Complexes of nickel, palladium, platinum, rhodium and iridium with the tridentate ligand 2,6-bis[(di-*t*-butylphosphino) methyl]phenyl. *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions*, 1020-1024.
- [10] Khusnutdinova, J. R., Milstein, D. 2015. Metal-ligand cooperation. *Angewandte Chemie International Edition*, 54, 12236-12273.
- [11] Albrecht, M., Van Koten, G. 2001. Platinum group organometallics based on "pincer" complexes: sensors, switches, and catalysts. *Angewandte Chemie International Edition*, 40, 3750-3781.
- [12] Zohreh, N., Hosseini, S. H., Tavakolizadeh, M., Busuioc, C., Negrea, R. 2018. Palladium pincer complex incorporation onto the Fe₃O₄-entrapped cross-linked multilayered polymer as a high loaded nanocatalyst for oxidation. *Journal of Molecular Liquid*, 266, 393-494.
- [13] Rimoldi, M., Fodor, D., Van Bokhoven, J. A., Mezzetti, A. 2015. Catalytic hydrogenation of liquid alkenes with a silica-grafted hydride pincer iridium(III) complex: support for a heterogeneous mechanism. *Catalysis Science & Technology*, 5, 4575-4586.
- [14] Zeng, T., Yang, L., Hudson, R., Song, G., Moores, A. R., Li, C. J. 2011. Fe₃O₄ Nanoparticle-supported Copper(I) pybox catalyst: magnetically recoverable catalyst for enantioselective direct-addition of terminal alkynes to imines. *Organic Letter*, 13, 442-445.

- [15] Zohreh, N., Jahani, M. 2017. NNN-pincer-copper complex immobilized on magnetic nanoparticles as a powerful hybrid catalyst for aerobic oxidative coupling and cycloaddition reactions in water. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 426, 117-129.
- [16] Machado, K., Mishra, J., Suzuki, S., Mishra, G. S. 2014. Synthesis of superparamagnetic carbon nanotubes immobilized Pt and Pd pincer complexes: highly active and selective catalysts towards cyclohexane oxidation with dioxygen. *Dalton Transactions*, 43, 17475-17482.
- [17] Tamami, B., Mohaghegh Nezhad, M., Ghasemi, S., Farjadian, F. 2016. Modified Merrifield resin supported PCP pincer palladium nanoparticles as a new polymeric catalyst for cyanation of aryl iodides. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 191, 123-128.
- [18] Baran, T., Menteş, A. 2017. Construction of new biopolymer (chitosan)-based pincer-type Pd (II) complex and its catalytic application in Suzuki cross coupling reactions. *Journal of Molecular Structure*, 1134, 591-598.
- [19] Pintado-Sierra, M., Rasero-Almansa, A. M., Corma, A., Iglesias, M., Sánchez, F. 2013. Bifunctional iridium-(2-aminoterephthalate)-Zr-MOF chemoselective catalyst for the synthesis of secondary amines by one-pot three-step cascade reaction. *Journal of Catalysis*, 299, 137-145.
- [20] McGuinness, D. S., Wasserscheid, P., Keim, W., Morgan, D., Dixon, J. T., Bollmann, A., Maumela, H., Hess, F., Englert, U. 2003. First Cr(III)-SNS complexes and their use as highly efficient catalysts for the trimerization of ethylene to 1-hexene. *Journal of the American Chemical Society*, 125, 5272-5273.
- [21] McGuinness, D. S., Wasserscheid, P., Morgan, D. H., Dixon, J. T. 2005. Ethylene trimerization with mixed-donor ligand (N,P,S) chromium complexes: effect of ligand structure on activity and selectivity. *Organometallics*, 24, 552-556.
- [22] Downing, S. P., Hanton, M. J., Slawin, A. M. Z., Tooze, R. P. 2009. Bis(alkylthioethyl)amine complexes of molybdenum. *Organometallics*, 28, 2417-2422.
- [23] Shaffer, D. W., Szigethy, G., Ziller, J. W., Heyduk, A. F. 2013. Synthesis and characterization of a redox-active Bis(thiophenolato)amide ligand, [SNS]³⁻, and the homoleptic tungsten complexes, W[SNS]₂ and W[ONO]₂. *Inorganic Chemistry*, 52, 2110-2118.
- [24] Sogukomerogulları, H. G., Aytar, E., Ulusoy, M., Demir, S., Dege, N., Richeson, S. D., Sönmez, M. 2017. Synthesis of complexes Fe, Co and Cu supported by "SNS" pincer ligands and their ability to catalytically form cyclic carbonates. *Inorganica Chimica Acta*, 471, 290-296.
- [25] Maravalli, P. B., Dhumwad, S. D., Goudar, T. R. 1999. Synthetic, spectral, thermal and biological studies of lanthanide(III) complexes with a Schiff base derived from 3-N-methylpiperidino-4-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 29, 525-540.
- [26] Wong, K. N., Colson, S. D. 1984. The FT-IR spectra of pyridine and pyridine-d₅¹. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 104, 129-151.
- [27] Sogukomerogulları, H. G., Şen, F., Dinçer, M., Özdemir, N., Sönmez, M. 2017. Tridentate SNS pincer type ligand: synthesis, structural and spectroscopic analysis of a novel pyridine and m-xylene compound with thioether-bridge. *Journal of Molecular Structure*, 1136, 271-280.
- [28] Miecznikowski, J. R., Lynn, M. A., Jasinski, J. P., Reinheimer, E., Bak, D. W., Pati, M., Butrick, E. E., Drozdowski, A. E. R., Archer, K. A., Villa, C. E., Lemons, E. G., Powers, E., Siu, M., Gomes, C. D., Morio, K. N. 2014. Synthesis, characterization, and computational study of three-coordinate SNS-copper(I) complexes based on bis-thione precursors. *Journal of Coordination Chemistry*, 67, 29-43.
- [29] Zhang, J., Pan, M., Jiang, J., She, Z., Fan, Z., Su, C. 2011. Syntheses, crystal structures and antimicrobial activities of thioether ligands containing quinoline and pyridine terminal groups and their transition metal complexes. *Inorganica Chimica Acta*, 374, 269-277.
- [30] Sogukomerogulları, H. G., Yalçın, Ş. P., Ceylan, Ü., Aytar, E., Aygün, M., Richeson, D. S., Sönmez, M. 2019. Synthesis of Fe and Cu metal complexes derived from 'SNS' Pincer type ligands and their efficient catalyst precursors for the chemical fixation of CO₂. *Journal of Chemical Sciences*, 131, 32-44.
- [31] Sönmez, M., Çelebi, M., Levent, A., Berber, İ., Şentürk, Z. 2010. A new pyrimidine-derived ligand, N-pyrimidine oxalamic acid, and its Cu (II), Co (II), Mn (II), Ni (II), Zn (II), Cd (II), and Pd (II) complexes: synthesis, characterization, electrochemical properties, and biological activity. *Journal of Coordination Chemistry*, 63, 848-860.
- [32] Bai, S. Q., Quek, G. Y. H., Koh, L. L., Hor, T. S. A. 2010. Crystallographic analysis of different water-halide cluster blends in cationic [(SNS)Pd(II)] pincer complexes. *CrystEngComm*, 12, 226-233.
- [33] Miecznikowski, J. R., Lynn, M. A., Jasinski, J. P., Lo, W., Bak, D. W., Pati, M., Butrick, E. E., Drozdowski, A. E. R., Archer, K. A., Villa, C. E., Lemons, E. G., Powers, E., Siu, M., Gomes, C. D., Bernier, N. A.,

- Morio, K. N. 2014. Synthesis and characterization of five-coordinate copper(II) complexes based on tridentate SNS pincer ligand precursors. *Polyhedron*, 80, 157-165.
- [34] Karam, A. R., Catari, E. L., Lopez-Linares, F., Agrifoglio, G., Albano, C.L., DiazBarrios, A., Lehmann, T. E., Pekerar, S. V., Albornoz, L. A., Atencio, R., Gonzalez, T., Ortega, H. B., Joskowics, P. 2005. Synthesis, characterization and olefin polymerization studies of iron(II) and cobalt(II) catalysts bearing 2,6-bis(pyrazol-1-yl)pyridines and 2,6-bis(pyrazol-1-ylmethyl)pyridines ligands. *Applied Catalysis A: General*, 280, 165-173.