

151929

T.C  
KAFKAS ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

151929

PREGOSTİK ETKİLEŞİMİN İNCELENMESİ

Efdal ÇİMEN

YÜKSEK LİSANS TEZİ




DANIŞMAN  
Prof. Dr. Vahit ALİŞOĞLU

HAZİRAN-2004

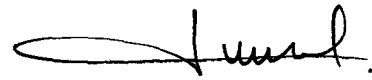
KARS

Efdal ÇİMEN'in Yüksek Lisans Tezi olarak hazırladığı "Pregostik Etkileşimin İncelenmesi" adlı bu çalışma, yapılan tez savunması sonunda jüri tarafından Lisansüstü Eğitim Öğretim Yönetmeliği uyarınca değerlendirilerek oy.....birliği..... ile kabul edilmiştir.

.18./06./2004

	Adı-Soyadı	İmza
Başkan	: Prof. Dr. İtaydar YÜKSEK	
Üye	: Prof. Dr. Hacı İ. NECEFOĞLU	
Üye	: Prof. Dr. Vahit ALIŞOĞLU	
Üye	:	

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun.31./08./2004, gün ve .....11./59.....sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Doç. Dr. Yunus GICIK

Enstitü Müdürü V.

## ÖNSÖZ

Bu yüksek lisans tezi, Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Bilim Dalı'nda yapılmıştır.

Bu çalışmada, kare düzlemsel Paladyum komplekslerindeki pregostik etkileşimlerin varlığı araştırılmıştır.  $[Pd(C_6H_4CHRC_5H_4N)(acac)]$ ,  $R= Me, Et, Pr^i$ , ve  $[Pd(C_6H_4CHRC_5H_4N)L_2]$ ,  $R= Me, L_2= bipy, phen; R= Et, Pr^i; L_2= bipy$ , kompleksleri sentezlenmiştir. Bileşiklerin büyük kısmı,  $Pd(C_6H_4CHRC_5H_4N)$  ile oluşturulmuş altı üyeli (kayık) halkadaki R grubunun oryantasyonuna bağlı olarak solüsyonda içerisindeki iki izomerik formda bulunmaktadır. R grubu aksiyal olabilir, Pd atomu ile yakınlığından dolayı Pregostik bir etkileşim söz konusu olabilir; yada ekvatoryal pozisyonda olup Pd metalinden uzakta bulunabilir.

Dört farklı yöntem kullanılmıştır. Altı üyeli  $Pd(C_6H_4CHRC_5H_4N)$  halkasının değişiminin kinetikleri incelendi ve  $\Delta G^\ddagger$  belirlendi. R grubunun rotasyonu incelendi.  $^1J(^{13}C^1H)$  değerleri R grupları için belirlenmiştir. Yeni bileşiklerin yapıları mikroanaliz,  $^1H$  NMR,  $^{13}C$  NMR spektroskopik yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Çalışmalarım süresince her zaman yakın ilgi ve desteğini esirgemeyen tez danışmanım, Prof. Dr. Vahit ALIŞOĞLU'na şükran ve teşekkürlerimi sunarım. Tezimin her aşamasında yardımlarını esirgemeyen değerli hocam, Doç. Dr. İsmail ÇAKMAK'a saygı ve teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Kars, Haziran, 2004

Efdal ÇİMEN

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET.....	VI
SUMMARY.....	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
TABLolar DİZİNİ.....	X
ŞEMALAR DİZİNİ.....	XII
SEMBOLLER DİZİNİ.....	XIII
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.1.1 Agostik Bağlı Bileşiklerin Sınıflandırılması.....	4
1.1.2 $\alpha$ -Agostik Alkil Kompleksleri.....	5
1.1.3 $\beta$ -Agostik Alkil Kompleksleri.....	5
1.1.4 Uzak M $\leftarrow$ H-C Bağları.....	6
1.1.5 Agostik Alkili'den Bileşikler.....	7
1.1.6 $\eta^2$ -Ene-Agostik-il Bileşikler.....	8
1.1.7 $\eta^3$ -Enil-Agostik-il Bileşikler.....	8
1.1.8 Asiklik $\eta$ -Dien-Agostik-il Bileşikler.....	9
1.1.8.1 Asiklik Sistemler.....	10
1.1.9 $\eta^5$ -Dien-Agostik-il Bileşikler.....	10
1.2 Agostik Bağının Özelliği.....	11
1.3 Agostik Bağın Temsil Edilmesi: Yarım Ok Konvansiyonu.....	12
1.4 Moleküller Arası M $\leftarrow$ H-C Bağları.....	13
1.5 Pregostik Etkileşimler.....	14
1.5.1 M $\cdots$ H-N Etkileşimleri.....	15
1.5.2 Pd $\cdots$ H-C ve P $\cdots$ H-P Etkileşimleri.....	18
1.5.3 M $\cdots$ H-O Etkileşimleri.....	19

2. MATERYAL VE YÖNTEMLER.....	21
2.1. 1-(2-Piridil)-1-feniletan[PyCH(CH <sub>3</sub> )Ph]'in Sentezi.....	22
2.2. [Pd(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHCH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N)OAc] <sub>2</sub> 'nin Sentezi.....	23
2.3. [Pd(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHCH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N)Cl] <sub>2</sub> 'nin Sentezi.....	23
2.4. Tl(acac)'nin [Pd(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHCH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N)Cl] <sub>2</sub> ile Reaksiyonu.....	24
2.5. 2,2'-dipiridil'in [Pd(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHCH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N)Cl] <sub>2</sub> ile Reaksiyonu.....	25
2.6. ,10-fenantrolin hidrat'ın [Pd(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHCH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N)Cl] <sub>2</sub> ile Reaksiyonu	26
2.7. 1-(2-Piridil)-1-fenilpropan[PyCH(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )Ph]'nin Sentezi.....	27
2.8. [Pd(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N)OAc] <sub>2</sub> 'nin Sentezi.....	27
2.9. [Pd(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N)Cl] <sub>2</sub> 'nin Sentezi.....	28
2.10. Tl(acac)'nin [Pd(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N)Cl] <sub>2</sub> ile Reaksiyonu.....	29
2.11. 2,2'-dipiridil'in [Pd(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N)Cl] <sub>2</sub> ile Reaksiyonu....	30
2.12. 1-(2-Piridil)-1-fenil-1-iso-propilmetan[PyCH(CH <sub>3</sub> CHCH <sub>3</sub> )Ph]'nin Sentezi.....	31
2.13. [Pd(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH(CH <sub>3</sub> CHCH <sub>3</sub> )C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N)OAc] <sub>2</sub> 'nin Sentezi.....	31
2.14. [Pd(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH(CH <sub>3</sub> CHCH <sub>3</sub> )C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N)Cl] <sub>2</sub> 'in Sentezi.....	32
2.15. Tl(acac)'in [Pd(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH(CH <sub>3</sub> CHCH <sub>3</sub> )C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N)Cl] <sub>2</sub> ile Reaksiyonu.....	32
2.16. 2,2'-dipiridil'in [Pd(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH(CH <sub>3</sub> CHCH <sub>3</sub> )C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N)Cl] <sub>2</sub> ile Reaksiyonu.....	33
2.17. CO <sub>2</sub> ile 2-Benzilpiridin Reaksiyonu.....	34
3. BULGULAR.....	36
3.1 Pregostik Etkileşim.....	36
3.1.1 İzomerlerin Oranı.....	36
3.1.2 [Pd{pyCH(CH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> }L <sub>2</sub> ]'nin İncersiyon Kinetiği.....	37
3.1.3 T <sub>1</sub> Ölçümleri.....	37
3.2 Ligandlar'ın Hazırlanması.....	37
3.3 NMR Sinyallerinin Tayin Edilmesi.....	41

3.3.1 [Pd{C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHMepy}(acac)] Bileşğinin NMR Sinyallerinin Belirlenmesi.....	41
3.3.2 [Pd(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHMepy)(bipy)] <sup>+</sup> BPh <sub>4</sub> <sup>-</sup> ] Bileşğindeki NMR Sinyallerinin Belirlenmesi.....	46
3.3.3 [Pd{C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHETpy}(acac)] Bileşğinin NMR Sinyallerinin Belirlenmesi.....	51
3.4 Kinetik Veriler.....	54
3.5 T <sub>1</sub> Veileri.....	55
3.6 Moleküler Arası Etkileşim.....	56
3.7 Hareket.....	60
3.7.1 Molekölün Büyüklüğü.....	60
3.7.2 Molekölün Şekli.....	60
3.8 Nükleer Overhauser Etki.....	60
3.9 İnternal Rotasyon.....	63
3.10 Eksen/Ekvatorial Denge İçin ve C-H Eşleşme Sabitesi İçin Enerji Hesaplamaları.....	66
4. TARTIŞMA VE SONUÇLAR.....	81
5. KAYNAKLAR.....	85
6. EKLER.....	89

## ÖZET

Bu çalışmada, kare düzlemsel Pd<sup>II</sup> komplekslerindeki pregostik etkileşimlerin varlığı araştırılmıştır. [Pd(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHRC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)(acac)], R= Me, Et, Pr<sup>i</sup>, ve [Pd(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHRC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)L<sub>2</sub>], R= Me, L<sub>2</sub>= bipy, phen; R= Et, Pr<sup>i</sup>; L<sub>2</sub>= bipy, kompleksleri sentezlenmiştir. Bileşiklerin büyük kısmı, Pd(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHRC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N) ile oluşturulmuş altı üyeli (kayık) halkadaki R grubunun oryantasyonuna bağlı olarak solüsyonda içerisindeki iki izomerik formda bulunmaktadır. R grubu aksiyal olabilir, Pd atomu ile yakınlığından dolayı Pregostik bir etkileşim söz konusu olabilir; yada ekvatoryal pozisyonda olup Pd metalinden uzakta bulunabilir.

Dört farklı yöntem kullanılmıştır.

- 1) Her izomer arasındaki denklem ölçüldü ve  $\Delta G^\circ$  belirlendi. Katyon, Pregostik etkileşim için beklenebilecek olanın aksine, R grubu için asetilasotonat komplekslerinden daha az tercih edilen olarak görülmüştür.
- 2) Altı üyeli Pd(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHRC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N) halkasının inversiyon kinetikleri incelendi ve  $\Delta G^\ddagger$  belirlendi.
- 3) R grubunun rotasyonu incelendi ve  $\Delta G^\ddagger$ 'nin duyarsız olduğu bulunmuştur. R grubu Pd metalinden uzak konumda bulunmuştur.
- 4)  $^1J(^{13}C^1H)$  değerleri R grupları için belirlenmiştir. Hiç bir Pregostik etkileşimli değerinden azalma olduğu görülmemiştir. Pd(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHMeC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)(bipy)][BPh<sub>4</sub>] durumunda, metala doğru giden metal grubu için  $^1J(^{13}C^1H)$  de küçük bir artış çıkmıştır.

Sonuç olarak, bu araştırmanın sonuçları Pregostik etkileşim için her hangi bir destek sağlamamaktadır. Hidrojen bağ etkileşimi için destek olabilir, fakat herhangi bir etkileşim az değildir, ve muhtemelen hiç bir etkileşim olmamıştır.

## SUMMARY

In this thesis, Pregostic interactions in square planar Pd<sup>II</sup> complexes have been investigated. The complexes [Pd(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHRC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)(acac)], R= Me, Et, Pr<sup>i</sup>, and [Pd(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHRC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)L<sub>2</sub>], R= Me, L<sub>2</sub>= bipy, phen; R= Et, Pr<sup>i</sup>; L<sub>2</sub>= bipy, were synthesised. Most of the compounds exist in solution as a mixture of two isomer, depending upon the orientation of the R group in the six-membered boat ring formed by Pd(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHRC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N). The R group can be axial, bringing is close to the palladium atom with the possibility of a Pregostic interaction or equatorial and pointing away from the metal.

Four separate measurements were used to investigate the interaction between the metal and the R group.

- 1) The equilibrium between the two isomers was measured and  $\Delta G^\ominus$  determined. The cations showed a lower preference than the acetylacetonate complexes for the R group being towards the metal, contrary to what would be expected for a Pregostic interaction.
- 2) The kinetics of the inversion of the six-membered Pd(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHRC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N) ring were investigated and  $\Delta G^\ddagger$  determined.
- 3) The rotation of the R group was investigated and  $\Delta G^\ddagger$  was found to be insensitive to whether or not the R group was pointing towards or away from the metal.
- 4)  $^1J(^{13}\text{C}^1\text{H})$  values were determined for the R groups. No indication was found of a decrease in value consistent with a Pregostic interaction. In the case of [Pd(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHMeC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)(bipy)][BPh<sub>4</sub>], there was a small increase in  $^1J(^{13}\text{C}^1\text{H})$  for the methyl group pointing towards the metal.

In conclusion, the results of this investigation provide no support for the Pregostic interaction. There could be support for a hydrogen bonding interaction, but any such interaction is very small, and it is more likely that there is no interaction.



## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa No

Şekil 1.	Metal Merkeze Hidrojen Atomlarının Kapanarak Yaklaşımlarının İlk Örnekleri.....	2
Şekil 2.	Metal-etil Bileşik İçin Alternatif İzomerik Yapılar.....	4
Şekil 3.	a. Agostik Alkil Bileşikler Serisi.....	4
	b. Doymamış-Hidrokarbonlar Agostik-il Kompleksle Serileri.....	5
Şekil 4.	Reaksiyonlar için Trajektory Reaksiyonu.....	12
Şekil 5.	Agostik Bağların Değişik Gösterilmesi.....	13
Şekil 6.	$\sigma$ Kompleks için Bağ Şekilleri.....	15
Şekil 7.	Bromobis(trifenilfosfin)-(1,2,3,4-tetrakismetoksikarbonilbuta-1,3-dienil)palladyumun Yapısı.....	18
Şekil 8.	$[\text{Pd}\{\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{acac})]$ Protonlarının Tayini.....	43
Şekil 9.	$[\text{Pd}\{\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{acac})]'$ ın Proton ve Karbon Yapıları Tayini.....	45
Şekil 10.	N-M-N Bağları Arasındaki Yer Değiştirmenin Gösterimi.....	49
Şekil 11.	$[\text{Pd}\{\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{bipy})]^+\text{BPh}_4^-$ ın Proton Yapısının Tayini.....	50
Şekil 12.	$[\text{Pd}\{\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{bipy})]^+\text{BPh}_4^-$ ın Karbon Yapısının Tayini.....	50
Şekil 13.	Spektral Yoğunluğun Kısmı İki Durum için Frekans İşlemi $\omega/\text{rad}^{-1}$ Kendine Özgü Birimdeki Gösterimi.....	58
Şekil 14.	İzotropik Rastgele Mağnetik Alanlar Boyunca Dinlenme için Spektrometre Çalışma Frekansı $\nu_0$ 'nın $T_1$ , $T_2$ ve $T_{1\rho}$ 'nin Korelasyon Zamanının $\tau_c$ Üzerine Bağlılığı log/log Değeri Olarak Gösterimi.....	59
Ek-Şekil 1.	$[\text{Pd}\{\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{acac})]'$ ın $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu.....	90
Ek-Şekil 2.	$[\text{Pd}\{\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{acac})]'$ ın $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu.....	91
Ek-Şekil 3.	$\text{Pd}\{\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{acac})]'$ ın $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu.....	92
Ek-Şekil 4.	$[\text{Pd}\{\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{acac})]'$ ın $^1\text{H}$ NMR Spektrumunun Aromatik Bölge COSY NMR Spektrumu.....	93
Ek-Şekil 5.	$[\text{Pd}\{\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{acac})]'$ ın $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu.....	94
Ek-Şekil 6.	$[\text{Pd}\{\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{acac})]'$ ın $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu.....	95
Ek-Şekil 7.	$[\text{Pd}\{\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{acac})]'$ ın $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu.....	96

Ek-Şekil 8.	$[\text{Pd}\{\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{acac})]^-$ in $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ COSY İki Boyutlu NMR Spektrumu.....	97
Ek-Şekil 9.	$[\text{Pd}\{\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{acac})]^-$ in C-H Bağlanma Sabitinin Gösterimi....	98
Ek-Şekil 10.	$[\text{Pd}\{\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{acac})]^-$ in C-H Bağlanma Sabitinin Gösterimi...	99
Ek-Şekil 11.	$[\text{Pd}\{\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{acac})]^-$ in C-H Bağlanma Sabitinin Gösterimi..	100
Ek-Şekil 12.	$[\text{Pd}\{\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{bipy})]^- \text{BPh}_4^-$ in $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu.....	101
Ek-Şekil 13.	$[\text{Pd}\{\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{bipy})]^- \text{BPh}_4^-$ in $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu.....	102
Ek-Şekil 14.	$[\text{Pd}\{\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{bipy})]^- \text{BPh}_4^-$ in $^1\text{H}$ NMR nin Aromatik Bölge COSY NMR Spektrumu.....	103
Ek-Şekil 15.	$[\text{Pd}\{\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{bipy})]^- \text{BPh}_4^-$ in $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu.....	104
Ek-Şekil 16.	$[\text{Pd}\{\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{bipy})]^- \text{BPh}_4^-$ in NOE Spektrumu.....	105
Ek-Şekil 17.	$[\text{Pd}\{\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{bipy})]^+ \text{BPh}_4^-$ in NOE Spektrumu.....	106
Ek-Şekil 18.	$[\text{Pd}\{\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{bipy})]^- \text{BPh}_4^-$ in NOE Spektrumu.....	107
Ek-Şekil 19.	$[\text{Pd}\{\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{bipy})]^- \text{BPh}_4^-$ in NOE Spektrumu.....	108
Ek-Şekil 20.	$[\text{Pd}\{\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{bipy})]^- \text{BPh}_4^-$ in NOE Spektrumu.....	109
Ek-Şekil 21.	$[\text{Pd}\{\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{bipy})]^- \text{BPh}_4^-$ in $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu.....	110
Ek-Şekil 22.	$[\text{Pd}\{\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{bipy})]^- \text{BPh}_4^-$ in $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu.....	111
Ek-Şekil 23.	$[\text{Pd}\{\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{bipy})]^- \text{BPh}_4^-$ in $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu.....	112
Ek-Şekil 24.	$[\text{Pd}\{\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{bipy})]^+ \text{BPh}_4^-$ in $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu.....	113
Ek-Şekil 25.	$[\text{Pd}\{\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{bipy})]^+ \text{BPh}_4^-$ in $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu.....	114
Ek-Şekil 26.	$[\text{Pd}\{\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{bipy})]^- \text{BPh}_4^-$ in İki Boyutlu $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ COSY NMR Spektrumu.....	115
Ek-Şekil 27.	$[\text{Pd}\{\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{bipy})]^+ \text{BPh}_4^-$ in $^{13}\text{C}$ NMR Spektrumu.....	116
Ek-Şekil 28.	$[\text{Pd}\{\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{bipy})]^+ \text{BPh}_4^-$ in $^{13}\text{C}$ NMR Spektrumu.....	117
Ek-Şekil 29.	$[\text{Pd}\{\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{bipy})]^- \text{BPh}_4^-$ in $^{13}\text{C}$ NMR Spektrumu.....	118
Ek-Şekil 30.	$[\text{Pd}\{\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{bipy})]^- \text{BPh}_4^-$ in $^{13}\text{C}$ NMR Spektrumu.....	119
Ek-Şekil 31.	$[\text{Pd}\{\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{bipy})]^+ \text{BPh}_4^-$ in $^{13}\text{C}$ NMR Spektrumu.....	120

## TABLolar DİZİNİ

### Sayfa No

Tablo 1	[Pd{C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> NCH(CH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> }(acac)]'ın <sup>13</sup> C Kimyasal Kaymalar ve C-H Bağlama Sabitleri Tablosu.....	44
Tablo 2	Palladyum(II) Komplekslerinin <sup>1</sup> H NMR Spekturumu <sup>m</sup> Tablosu.....	53
Tablo 3	ΔG <sup>‡</sup> 'nin Hesaplanmış Değerleri Tablosu.....	55
Tablo 4	6, 7, 10, ve 11 Bileşikleri için Hesaplanan ΔG <sup>‡</sup> Değerleri Tablosu.....	66
Tablo 5	6, 7, ve 8 Bileşikleri için Hesaplanan ΔG <sup>‡</sup> Değerleri Tablosu.....	67
Tablo 6	6, 7, 10, 13 Bileşiklerinde Metilin <sup>13</sup> C Kimyasal Kayma ve Karbon Bağlanma Sabiti Değerleri Tablosu.....	67
Tablo 7	Pd{C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N}(CH <sub>3</sub> COCHCOCH <sub>3</sub> )'ın <sup>1</sup> H için T <sub>1</sub> Tablosu.....	68
Tablo 8	Pd{(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N)(CH <sub>3</sub> COCHCOCH <sub>3</sub> )'ın <sup>1</sup> H için Kimyasal Kayma ve Bağlama Sabiti Tablosu.....	68
Tablo 9	Pd{C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N}(CH <sub>3</sub> COCHCOCH <sub>3</sub> )'ın <sup>13</sup> C için T <sub>1</sub> Tablosu.....	69
Tablo 10	Pd{C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N}(CH <sub>3</sub> COCHCOCH <sub>3</sub> )'ın <sup>13</sup> C için Gürültü Tablosu.....	70
Tablo 11	Pd{(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N)(Bipy)} <sup>+</sup> BPh <sub>4</sub> <sup>-</sup> 'ın <sup>1</sup> H için T <sub>1</sub> Tablosu.....	71
Tablo 12	Pd{(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N)(Bipy)} <sup>+</sup> BPh <sub>4</sub> in <sup>13</sup> C için T <sub>1</sub> Tablosu.....	72
Tablo 13	Pd[{C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> }(acac)] in <sup>1</sup> H için T <sub>1</sub> Tablosu .....	73
Tablo 14	Pd[{C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N}(acac)]'ın <sup>1</sup> H için Kimyasal Kayma ve Bağlama Sabiti Tablosu.....	73
Tablo 15	Pd{C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N}(CH <sub>3</sub> COCHCOCH <sub>3</sub> )'ın <sup>13</sup> C için T <sub>1</sub> Tablosu.....	74

Tablo 16	$\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{C}_5\text{H}_4\text{N}\}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)$ 'ın $^{13}\text{C}$ için Gürültü Tablosu.....	75
Tablo 17	$\text{Pd}\{\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{C}_5\text{H}_4\text{N}\}(\text{bipy})\}^+\text{BPh}_4^-$ 'ın $^1\text{H}$ için $T_1$ Tablosu.....	76
Tablo 18	$\text{Pd}\{\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)\text{C}_5\text{H}_4\text{N}\}(\text{acac})\}$ 'ın $^1\text{H}$ için $T_1$ Tablosu.....	77
Tablo 19	$\text{Pd}\{\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)\text{C}_5\text{H}_4\text{N}\}(\text{acac})\}$ 'ın $^1\text{H}$ için Kimyasal Kayma ve Bağlanma Sabiti Tablosu.....	77
Tablo 20	$\text{Pd}\{\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)\text{C}_5\text{H}_4\text{N}\}(\text{acac})\}$ 'ın $^{13}\text{C}$ için Kimyasal Kayma ve Bağlanma Sabiti.....	79
Tablo 21	$\text{Pd}\{\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)\text{C}_5\text{H}_4\text{N}\}(\text{bipy})\}^+\text{BPh}_4^-$ 'ın $^1\text{H}$ için $T_1$ Tablosu.....	79
Tablo 22	$\text{Pd}\{\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)\text{C}_5\text{H}_4\text{N}\}(\text{bipy})\}^+\text{BPh}_4^-$ 'ın $^{13}\text{C}$ için $T_1$ Tablosu.....	80

## 1. GENEL BİLGİLER

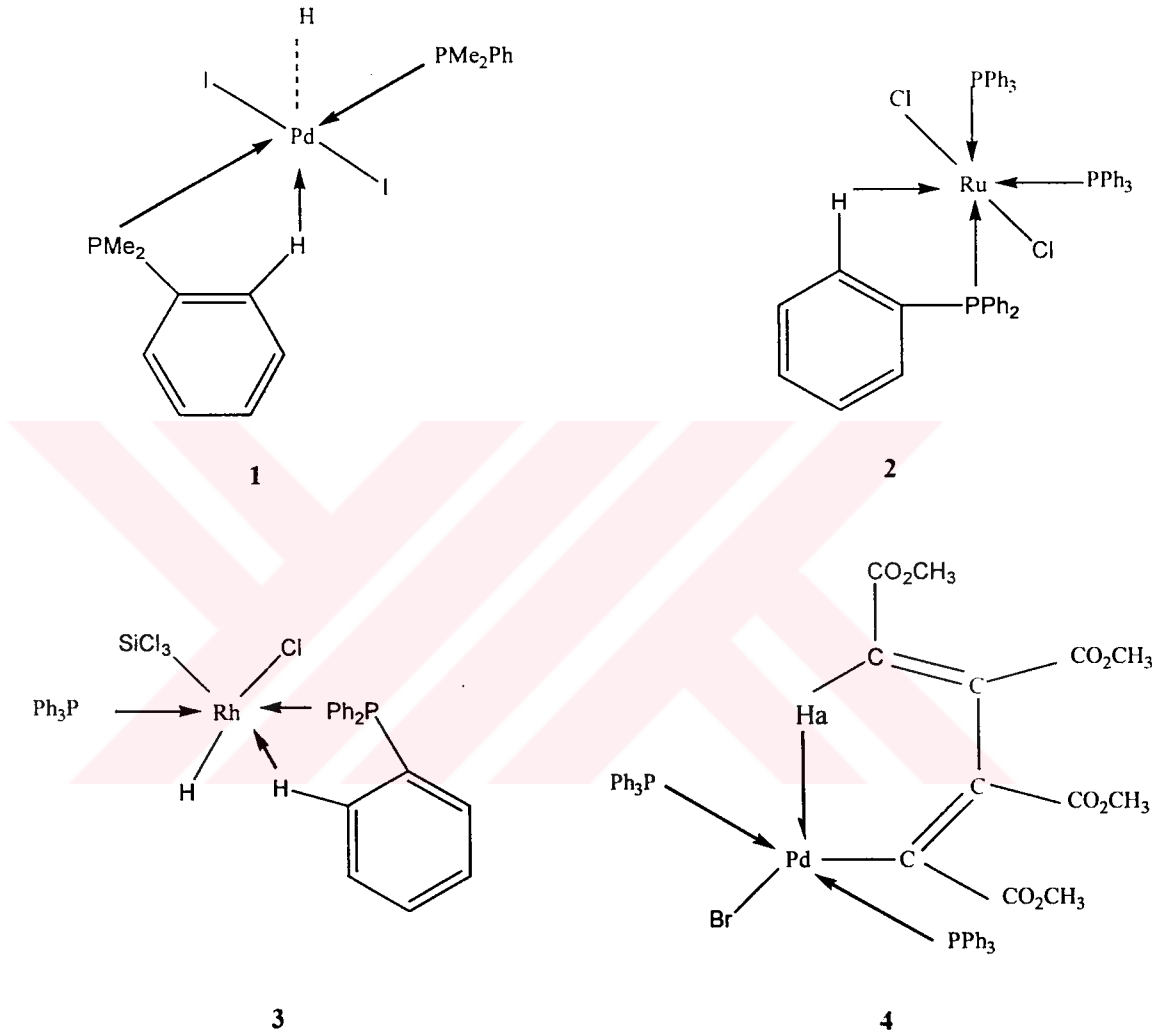
### 1.1. GİRİŞ

Karbon-hidrojen bağları, özellikle de doymuş ( $sp^3$ ) karbon merkezlerinin genellikle kimyasal açıdan tesirsiz (inert) olarak kabul edilmektedir. Bununla beraber, C-H bağlarının üç merkezli, iki elektronlu ( $3c-2e$ ) bağların oluşumu ile geçiş metal merkezlerine ligand olarak işlev görebildiğini ve etkileşimlerin, moleküler ve elektronik yapıya ve bu yüzden molekülün reaktivitesine önemli bir etkide bulunacak boyutta olduğunu gösteren kanıtlar hızla artmaktadır. 'Agostik' terimi, organometalik bileşiklerde geçiş metal merkezleri ile karbon-hidrojen arasındaki kovalent etkileşimlerin çeşitli belirti ve göstergelerini tartışmak için kullanılacaktır. Bu organometalik bileşiklerde bir hidrojen atomu, hem bir karbon atomuna hem de bir geçiş metal atomuna aynı anda kovalent olarak bağlıdır.

C-H bağları ile geçiş metal merkezi arasındaki etkileşimlere ait ilk gözlemler 1965'te yapılmıştır. Mason[1], Ibers[2], ve meslektaşları [*trans*-PdI<sub>2</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>] (1) ve [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (2)[3] bileşiklerinde, aril-fosfin ligandların *ortho*-hidrojen atomlarının metal merkeze olan yakın yaklaşımını gözlemlemişlerdir, (Şekil 1). Bu gözlemin katalizle ve metal katalize olmuş H-transfer reaksiyonlarıyla ilişkisi bulunmuştur. [Rh(H)Cl(SiCl<sub>3</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (3)'un kristal yapısı, tahminen 2.79 Å lık bir Rh-H<sub>ortho</sub> mesafesiyle bir Rh-H<sub>ortho</sub> etkileşiminin var olduğunu göstermektedir. Maitlis ve meslektaşları *trans*-[Pd{C(CO<sub>2</sub>Me)C(CO<sub>2</sub>Me)C(CO<sub>2</sub>Me)C(CO<sub>2</sub>Me)H<sub>a</sub>}Br(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (4)'nin kristal yapısını bildirmişler ve H<sub>a</sub>'nın palladyuma yakın bir yaklaşımının olduğunu [tahminen r(Pd-H) 2.23 Å] göstermişlerdir. Ayrıca <sup>1</sup>H NMR spektrumunda <sup>31</sup>P-H<sub>a</sub> eşleşmesi gözlenmiştir[3].

Trofimenko, Cotton ve meslektaşlarının yaptıkları polipirazlil metal kompleksleriyle ilgili çalışmalarda önemli gelişmeler ortaya çıkmıştır. Trofimenko polipirazolil ligandları içeren bir kısım metal bileşikte, düşük  $\nu$ (C-H) gerilme frekansları ve alışılmadık dışında kimyasal sapsmalar gözlemlendi[4,5]. [Ni{Et<sub>2</sub>B(pz)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]'deki metal bileşiğinin, metaldeki yer değişimine beklenmedik biçimde inert olduğu bulunmuş ve bu sonuç, metilen hidrojenin düşük olan sapsmasının gözlenmesiyle beraber, etil grubun nikel merkezini biraz olsun korunmasına dair bir öneriye zemin hazırlamıştır. [Ni{Et<sub>2</sub>B(pz)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]'nin kristal yapısı, metilen gruplardan her

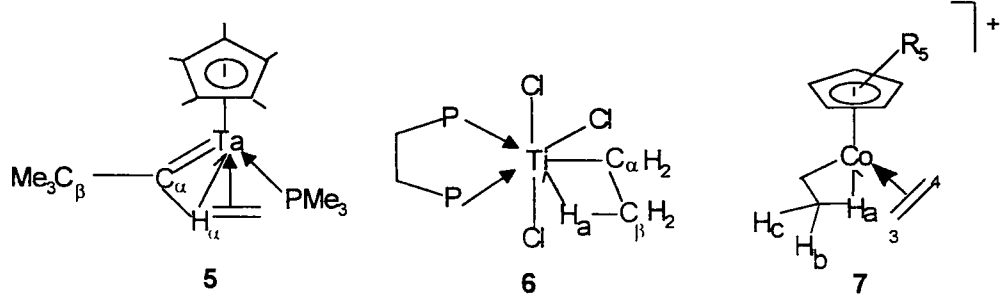
birinden bir hidrojenin nikel atomun üstünde veya altında olmak üzere bir pozisyonda uzandığını göstermiştir. Ni-H mesafeleri 2.459 Å ve C-H bağının metale etkileşimi olması ihtimali arttırılmıştır.  $M \leftarrow H-C$  etkileşimlerine ait daha önceki deliller, bir kısım bileşikte kısa  $M \cdots H-C$  mesafelerinin gözlenmesinden ortaya çıkmıştır.



Şekil 1. Metal merkeze hidrojen atomlarının kapanarak yaklaşımlarının ilk örnekleri.

Bir nötron difraksiyon çalışması,  $[Fe(P(OMe)_3)_3(\eta^3-C_8H_{13})]^+$  üzerinde yürütülmüş ilk çalışmaydı ve çok güçlü bir  $Fe \leftarrow H-C$  etkileşimine dayanarak yorumlanan mesafeleri göstermiştir. Bu bağ, tamamen delokolize olmuş bir 3c-2e bağından ziyade öncü bir  $C-H \cdots Fe$  bağı olarak tanımlanmıştır[6]. Nötron difraksiyonu ile karakterize  $[Ta(\eta-C_5Me_5)(PMe_3)(\eta-C_2H_4)(\eta-CHCMe_3)]$  (5) bileşiği,  $r(C-H)$ ,  $r(Ta-H)$  mesafelerini sırasıyla 1.135 ve 2.042 Å olarak göstermektedir. Bununla beraber,  $M \leftarrow H-C_\alpha$  bağının boyutuyla ilgili olarak başlangıçta biraz şüphe vardı.

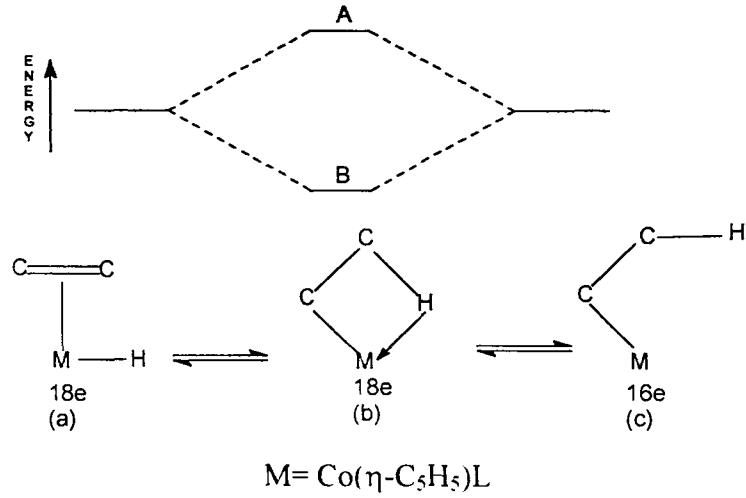
Etil  $Ti(\eta^2-Et)Cl_3(dmpe)]$  (6) bileşğinde  $Ti-H_a-C_\beta$  bağının gözlemlenmesi, agostik bağın dikkat çekecek ölçüde basit bir örneğini sağlamıştır.



Şurası açıkça görülüyor,  $H_a$  hidrojenin yakın yaklaşımı, 12-elektronlu titanyum merkezinin daha çok elektron kazanma ihtiyacını yansıtmıştır. Bu raporu, 18-elektronlu kationun  $[Co(\eta-C_5Me_5)(\eta^2-Et)(\eta-C_2H_4)]^+$  (7) doğru formülüdür; bu formül, agostik  $\eta^2$ -alkil ( $b$ )'nin olefin-hidrid ( $a$ ) veya  $\eta^1$ -alkil, ( $c$ ) [7,8] den ziyade sabit yer durumu olabileceğini ilk kez göstermiştir, (Şekil 2). Bu basit bileşikte  $\eta^2$ -alkil grubunun belirlenmesi bu tür  $\eta^2$ -alkil sistemlerinin daha önceden düşünüldüğünden çok daha yaygın olabileceğini göstermiştir; Çünkü bu durum sık sık doğrulanmıştır.

Ayrıca, bu noktada, agostik etkileşimlerin, organo-geçişli metal kimyasının birçok yönüyle genel bir ilgisi olduğunun ima edilmesi kaçınılmaz bir hal almıştır.

Agostik M-H-C yapısı, metal merkez uygun  $d^n$  elektronlarına sahipken bile ( $n>2$ ), 18-elektronlu polien-hidrit alternatifine tercih edilebilir, (Şekil 2). Yer durumu yapısının agostik karbon-hidrojen-metal bağa sahip olduğu M-enil-H grupları ile metal-dien-hidrit sistemleri arasında bir denge olabilir. 18-elektronlu metal-etilen-hidrit bileşikleri ve 18-elektronlu M-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-H sistemi ilk olarak  $[Co(C_2H_4-H)(\eta-C_5Me_5)(\eta-C_2H_4)]BF_4$  bileşğinde bulunmuştur. Daha yakın bir zamanda,  $[Co(C_2H_4-H)(\eta-C_5Me_5)\{P(p-MeC_6H_4)_3\}]$  analog kationunun kristal yapı belirlemesi ile agostik bir etil gruba sahip olduğu gösterilmiştir[8]. Sonraki bileşikte Co-etil grubunun Co-C-C açısı 74.5°'dir ve agostik etilin C-C mesafesi 1.480 Å'dır; C-C bağı ile ilgili şekil ise hilal şeklini oluşturmuştur.

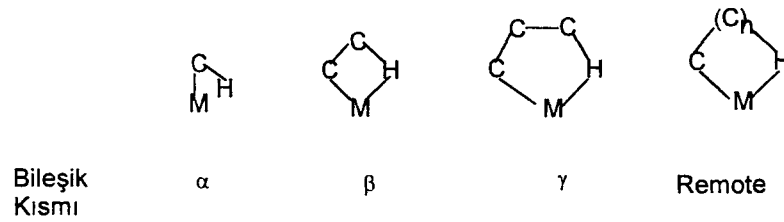


Şekil 2. Metal-etil bileşik için alternatif izomerik yapılar (a) daha önceden tahmin edilmiş olefin-hidrit( yada klasik) yapı; (b)  $\beta$ -agostik  $\eta^2$ -etil; (c)  $\eta^1$ -(veya  $\sigma$ )-etil. A yolu olefin ekleme reaksiyonları için normal önerilmiş olanıdır. B yolu, normalde önerilmiş geçiş durumundan çok yer durumu olarak agostik yapıyı göstermektedir.

### 1.1.1. Agostik Bağlı Bileşiklerin Sınıflandırılması

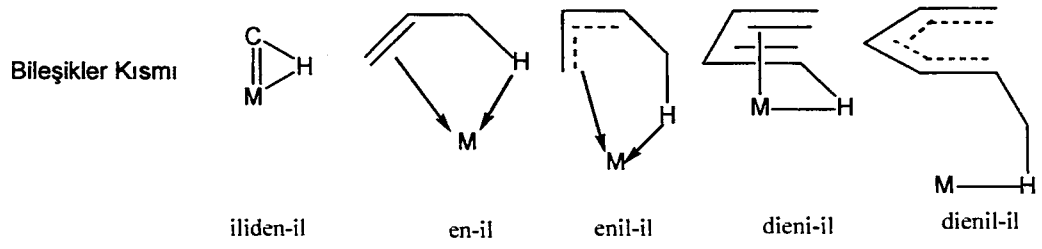
Bu başlık altında, agostik bağlara sahip bileşiklerin kimyasının tartışılmasını sınıflandırmak hem uygundur hem de kimyasal açıdan biraz olsun önemlidir.

$\alpha$ -agostik alkiler: Gösterilen serilerin ilk üyeleridir. Bunlar, metal merkezle ilişkili C-H bağına ortaya çıkaran karbon atomun pozisyonuna göre alt sınıflara ayrılabilir.  $\alpha$ - ve  $\beta$ -agostik alkil grupları olan kompleksler aşağıda verilmiştir.



Şekil 3a. Agostik alkil bileşikler serisi





Şekil 3b. Doymamış-hidrokarbonlar agostik-il kompleksle serileri

Alkiliden karbonunun üzerinde agostik bir hidrojeni olan alkiliden kompleksler. (Şekil 3b)'de gösterilen serilerin ilk üyeleri olarak kabul edilebilir. Bu seriler, agostik C-H bağının karbon atomuna bağlanmış, doymamış hidrokarbon fragmanlarına sahiptir.

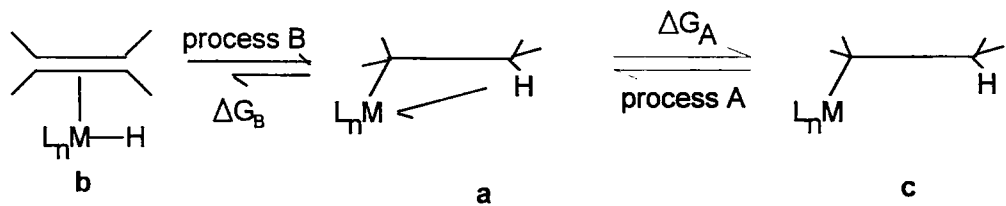
### 1.1.2. $\alpha$ -Agostik Alkil $M \leftarrow H-C$ Bağları

Bu sınıfta tamamen karakterize edilen ilk örnek, yapısı nötron difraksiyon ile belirlenmiş olan  $[Ti(\eta^2-Me)Cl_3(dmpe)]$  titanyum bileşiğiydi[8]. Metil grubun, bir hidrojen atomun  $93.5^\circ$ lik bir  $Ti-C-H_\alpha$  açısı veren metale yaklaşacağı biçimde, eğildiği gösterilmiştir. Daha önce yapılmış bir X-ışını kristal yapı belirlemesi,  $H_\alpha$  hidrojenini yanlışlıkla  $70^\circ$ lik bir  $Ti-C-H_\alpha$  açısına sahip titanyum merkezine yakın bir yere yerleştirmişti.

### 1.1.3. $\beta$ -Agostik Alkil Kompleksleri

$[Ti(dmpe)Cl_3(\eta^2-Et)]$  ve  $[Co(\eta-C_5Me_5)(\eta-C_2H_4)(\eta^2-Et)]^+$  basit alkil komplekslerinde agostik  $M \leftarrow H_\beta-C_\beta$  bağlarının tanımlanması, agostik etkileşimlerin değerlendirilmesinin gelişiminde önemliydi. Genel yapısal (a)'nın  $\beta$ -agostik alkileri, köprülü etilen-hidrit kompleksleri olarak görülebilir ve sık sık olefin-terminal hidrid (b) ve/veya doymamış alkil kompleks (c) ile hızlı dengededir.

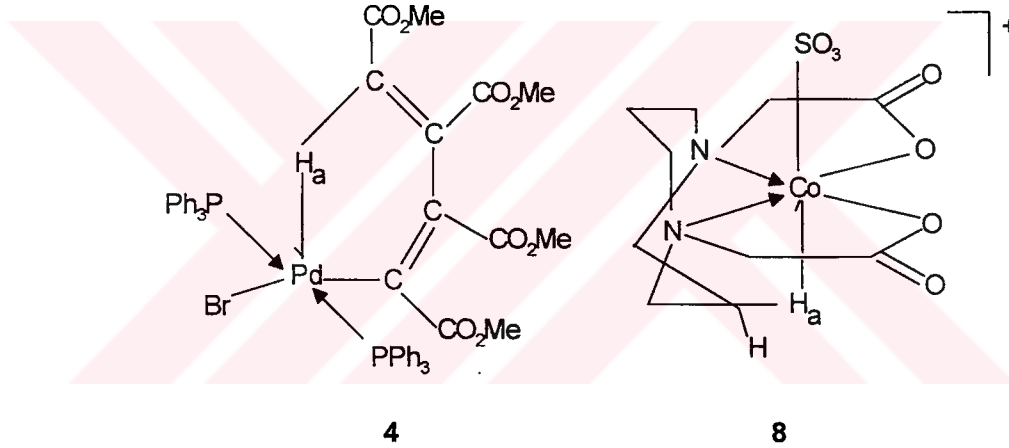
Şema 1:



Anlaşıldığı üzere,  $d^0$  erken geçiş sistemlerini kapsayan  $\beta$ -agostik alkil kompleksler, enerji olarak 16-elektronlu metal-alkil formülasyonuna (c) ( $\Delta G_A < \Delta G_B$ ) şüphesiz daha yakındır. Diğer taraftan, daha sonraki geçiş metal komplekslerinin ( $d^n$ ,  $n > 0$ ) yapısı muhtemelen enerji olarak, olefin-hidrid formülasyonuna (b) ( $\Delta G_B < \Delta G_A$ ) daha yakın uzar.

#### 1.1.4. Uzak $M \leftarrow H-C$ Bağları

Bu bölümde,  $M \leftarrow H-C$  bağlarına sahip bileşikler incelenmektedir. Bunlarda C-H bağı, ligandın metale bağlanma noktası açısından ligand üzerinde nispeten uzak konumdadır. Kalitatif ve şemsiye bir terim olan “uzak agostik” terimini. (geniş anlamlı ve kapsamlı) farklı bileşik grubunu tanımlamak için kullanırız.



Yapıların bir çoğunun bir özelliği,  $M \leftarrow H-C$  etkileşimini muhtemelen destekleyen ve teşvik eden metal merkeze, agostik hidrojeni yakın bir konumda yerleştiren ligandların stereokimyasıdır. Ligandlar bunu “backbone” (belkemikleri) sayesinde yaparlar. Örneğin (4) ve (8) bileşiklerini ele alalım.

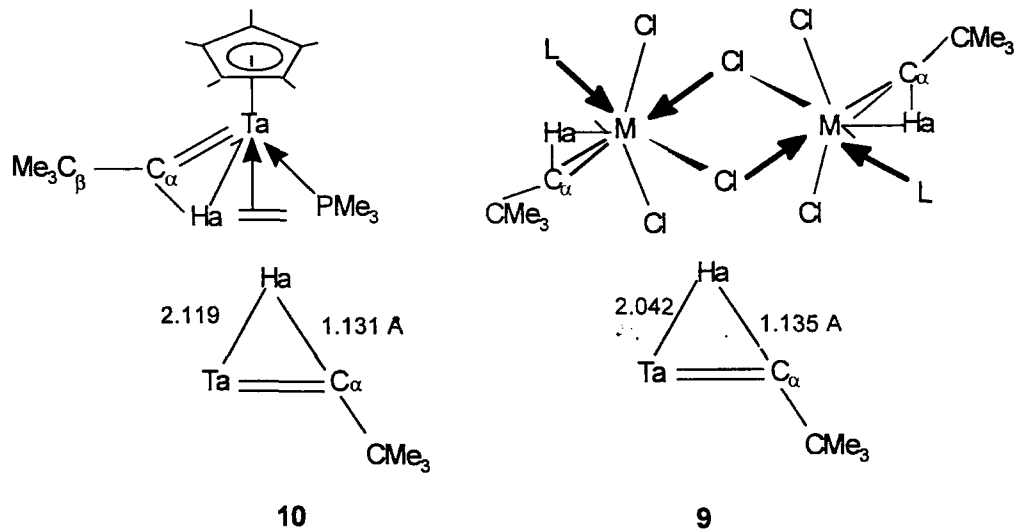
Formal olarak 12-elektronlu, paramanyetik bir  $[TaBr_3(PPhMe_2)_2]$  agostik bileşiği, diklorometan bir solüsyonunda dinamik bir dengeye maruz kalır. Bu solüsyonda fenil grupların her birinin *ortho*-hidrojen atomu, Ta ile agostik bir bağ oluşturur ve böylece, diamanyetik, dimerik türler  $\{[Ta(PPhMe_2)_2Br_3]_2\}$  ile dengede olan paramanyetik bir 16-elektronlu kompleks verir.

### 1.1.5. Agostik Alkali'den Bileşikler

Schrock ve meslektaşları, formal olarak 14- ve 16-elektronlu Nb, Ta, ve W kompleksleri hazırlanmıştır. Bu komplekslerde alkaliden ligandların  $\alpha$ -hidrojen atomları, metal merkez için 16- veya 18-elektronlu bir konfigürasyon elde etmek amacıyla yer durum yapısında agostik bir  $M \leftarrow H-C$  etkileşimine katılırlar[10,11,12,13]. Tantalum kompleksinin niobum analogları, özellikle  $J(C_\alpha - H_\alpha)$  gözlemekteki zorluklardan dolayı ve  $^{93}\text{Nb}(I = 9/2)$  çekirdeğine birleşerek dört katı genişleme yoluyla NMR sinyallerinin genişlemesinden dolayı NMR spektroskopisi ile daha iyi tanımlanamaz.

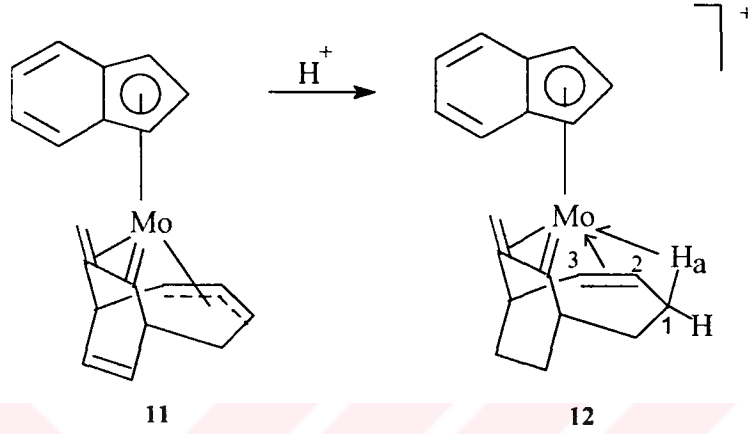
Bozulmuş alkaliden türler yapısal olarak ve spektroskopik olarak tanımlanmıştır. Agostik  $M \leftarrow H-C$  payları 45-105 Hz dizisinde  $^1J(C-H)$  değerlerini sergiler ve 2200-2700  $\text{cm}^{-1}$  IR spektrumunda düşük bir frekans  $\nu(C-H)$  gerilme değeri gösterir.

X-ışını difraksiyon çalışmaları,  $\text{Ta}=\text{C}$  bağ uzunluğunun,  $[\text{Ta}(\eta\text{-C}_5\text{Me}_5)_2(\text{CH}_2)(\text{CH}_3)]$  (10) gibi 18-elektronlu komplekslerde 2.03 Å şeklindeki normal  $\text{Ta}=\text{C}$  bağ uzunluğundan çok daha kısa olduğunu ve 1.88-1.96 Å dizisinde bulunduğunu göstermektedir. Agostik  $M \leftarrow H_\alpha\text{-C}_\beta$  etkileşimi,  $[\{\text{TaCl}_3(\text{CHCMe}_3)(\text{PMe}_3)\}_2]$  (9)[10,12,13] ve  $[\text{Ta}(\eta\text{-C}_5\text{Me}_5)_2(\text{PMe}_3)(\eta\text{-C}_2\text{H}_4)(\text{CHCMe}_3)]$  (10)[11] üzerindeki düşük sıcaklık nötron difraksiyon çalışması ile açık bir şekilde gösterilmiştir.  $\text{C}_\alpha\text{-H}_\alpha$  bağlarının, (belirgin olarak uzaması) kısa  $\text{Ta-H}_\alpha$  mesafeleri ve küçük  $\text{Ta-H}_\alpha\text{-C}_\alpha$  açıları  $M \leftarrow H-C$  bağının son derece belirgin bir göstergesidir.



### 1.1.6. $\eta^2$ -Ene-Agostik-il Bileşikler

Green ve meslektaşları, allil (11) kompleksinin protonasyonunun,  $3c-2e$   $M \leftarrow H-C$  bağı ihtiva eden bir (12)'yi ürettiğini bildirmişlerdir. Bu formülasyon, anahtar özellikleri aşağıda verilen X-ışını yapısı ile desteklenir.



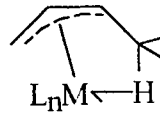
$$r(\text{Mo}-\text{C}_1) 2.39, r(\text{Mo}-\text{C}_2) 2.22, r(\text{Mo}-\text{C}_3) 2.34, r(\text{Mo}-\text{H}_a) 1.80 \text{ \AA}$$

$$\angle(\text{Mo}-\text{H}_a-\text{C}_1) 110 \quad \text{NMR data: } \delta(\text{H}_a) - 7.8$$

Değişken sıcaklık çalışmaları,  $\text{H}_a$ 'nın, bağlı dien biriminin terminal karbonlarından birine tersine çevrilebilir transferini göstermektedir.

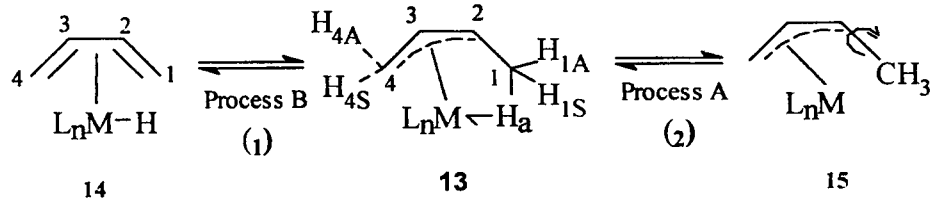
### 1.1.7. $\eta^3$ -Enil-Agostik-il Bileşikler

Hidrojenin bir  $\pi$  sisteminin terminal ucuna bağlandığı bileşiklerin en etraflıca çalışılmış sınıfı.  $\eta$ -enyl sistemleridir.



13

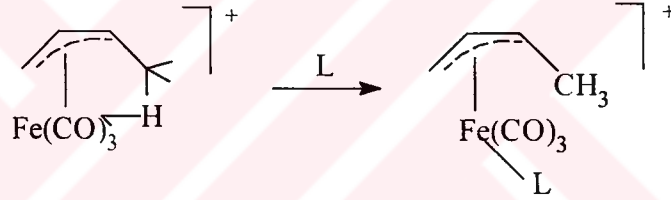
Hem asiklik hemde siklik bileşiklerin bir çok örneği bulunmaktadır. Genel (13) yapısının asiklik kompleksleri, burada gösterildiği gibi iki izomerasyon modu sergileyebilir.



1. İşlem A: Agostik hidrojen, metil grup rotasyonu aracıyla  $H_{1A}$  ve  $H_{1S}$  ile ortalama olabilir. Bu ilerleme 16-elektronlu (15) intermediate vasıtasıyla gerçekleşebilir, ancak metil rotasyon metil grubun metalle hiç temas kaybetmediği bir yerde meydana gelirse, (15) gerekmez.

2. İşlem B: Dien sisteminin iki ucunun ortalamasının alınması, dien-hidrid izomer (14) yoluyla (e.g.  $C_1 = C_4$ ,  $C_2 = C_3$ ) yapılabilir. Her iki işlemin yapılması  $H_a$ ,  $H_{1A}$ ,  $H_{1S}$ ,  $H_{4A}$  ve  $H_{4S}$ 'nin ilerlemesiyle sonuçlanır.

Trifluoroasetat iyonu gibi çok zayıf nükleofillerin bulunduğu zaman bile basit  $\eta$ -allil-demir türeticileri oluşturmak için agostik C-H'nin yeri değiştirilir[14,15,16].

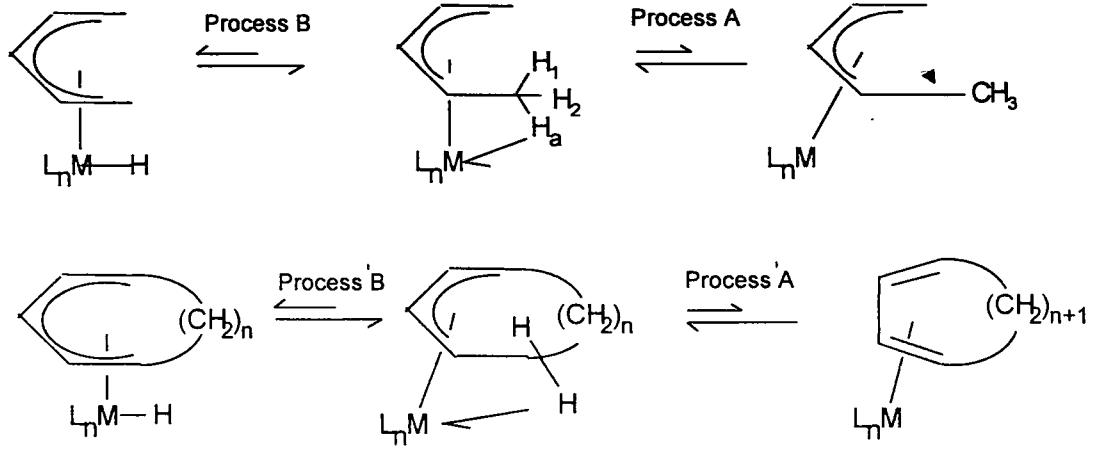


Protonlanmış  $[Fe(\eta\text{-dien})L_9]$   $L \neq CO$  komplekslerinin agostik yapısı, ilk olarak nötron difraksiyonuyla[6,17,18] ve  $[Fe\{P(OMe)_3\}_3(\eta^3\text{-}(C_8H_{13}))]^+$ 'nin yapısının belirlenmesiyle açık bir şekilde elde edilmiştir.

Normal bir  $2c\text{-}2e$  bağı için beklenenden %10-20 daha uzun olan  $r(Fe-H_a)$  1.87 Å ve  $r(Fe-C_1)$  2.36 Å mesafeleri ile birlikte uzun  $C_1-H_a$  bağ uzunluğu (1.16 Å),  $M \leftarrow H_a-C_1$  bağ etkileşiminin  $3c\text{-}2e$  özelliğini ortaya koyar.  $C_1-C_2$  mesafeleri (1.50 Å) bu bağda kısmi  $\pi$  bağı gösterir.

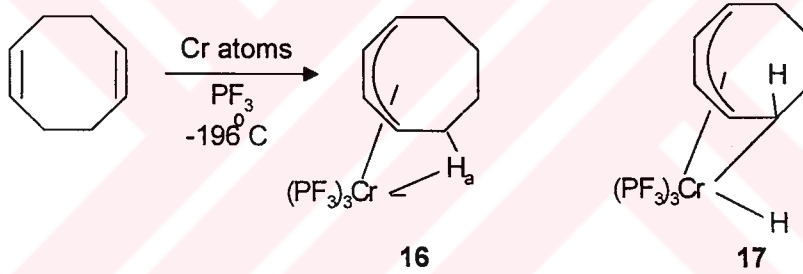
### 1.1.8. Asiklik $\eta$ - Dien-Agostik-il Bileşikleri

Agostik biçimde var olan asiklik dienil metal hidritlerin bir kaç örneği vardır. Genel yapılar ve dinamik süreçler aşağıdadır:



### 1.1.8.1. Asiklik Sistemleri

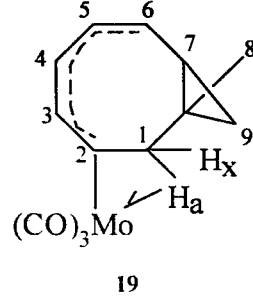
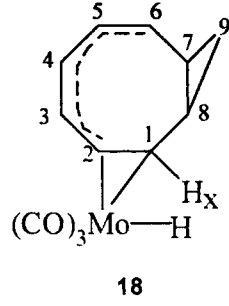
Bu tip bir kompleksin  $[\text{Cr}(\eta^3\text{-}1,3\text{-C}_8\text{H}_{12})(\text{PF}_3)_3]$  (**16**) ilk örneği, metal buhar sentezi kullanan Blackborrow ve arkadaşları tarafından hazırlanmıştır[19]:



Bu komplekse,  $\sigma$ -bağlı yapı (**17**), orjinal olarak verildi. Bununla beraber, agostik sistemlerin bugün net olarak belirlenmiş özellikleri sayesinde, bu bileşiğin bir  $3c\text{-}2e$   $\text{Cr} \leftarrow \text{H-C}$  bağı içerdiği açıkça bellidir.  $J(\text{C-H})$  değeri 88 Hz'dir ve X-ışını yapısı (**16**) ile uyumludur[19].

### 1.1.9. $\eta^5$ -Dienil-Agostik-il Bileşikler

Bisiklo[6.1.0]nonatrienikrbonimolidenyum protonasyonu,  $^1\text{H}$  NMR spektrumu -8.8 ppm'de ve  $\sigma$ ,  $\pi$  (**18**) yapısında bir rezonans gösteren bir bileşiği ortaya çıkarır[20]. Hiç bir  $J(\text{C-H})$  verisi bulunmamaktadır; ancak  $\text{H}_a$ 'nın  $\text{H}_{1x}$  (19 Hz) ve  $\text{H}_8$  (8 Hz) ile eşleşmesine ait büyük değerler, agostik bir (**19**) yapısını akla getirir.

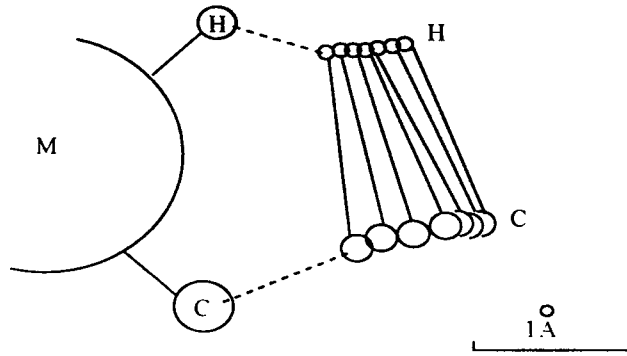


## 1.2. Agostik Bağın Yapısı

Yapısal ve spektroskopik karakterizasyonla ilgili elimizde çok fazla veri bulunmaktadır. Örneğin  $[\text{Ti}(\text{dmpe})(\text{Cl})_3(\eta^2\text{-CH}_3)]$ [8,21],  $[\text{TiMeCl}_3]$ [22],  $[\text{Ti}(\eta\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{Ph})_3]$ [23], ve  $[\text{Zr}(\text{dmpe})(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\eta^2\text{-CH}_2\text{SiMe}_3)]$ [24]. Bunlar üç merkezli ve iki elektronlu (3c-2e) bağ açısından  $\text{M} \leftarrow \text{H-C}$  sistemlerinin büyük çoğunluğunun tanımıyla uyum göstermektedir.

$[\text{TiEtCl}_3(\text{dmpe})]$ 'nin, yani  $[\text{TiEt}(\text{PH}_3)_2(\text{Cl})_2\text{H}]$ 'nin bir analogu üzerinde *Ab başlangıç* LCAO-SCF-MO hesaplamaları, agostik  $\text{M} \leftarrow \text{H-C}$  etkileşimi için ilk kuramsal delilleri sağlamış ve  $\text{Ti-C}_\alpha\text{-C}_\beta$  açısı için  $89^\circ$  değerlerini bulup hesaplamıştır.  $\text{Ti-H}_\beta$  (2.23 Å) ve uzun  $\text{C}_\beta\text{-H}_\beta$  (1.11 Å) mesafeleri, tamamen optimize olmuş geometride bulunmuştur. Ligand etkilerinin analizi,  $\text{C}_\beta\text{-H}_\beta$  bağından boş bir Ti *d* orbitaline donatıf bir etkileşim olduğunu göstermiştir.

Crabtree ve meslektaşları,  $\text{M} \leftarrow \text{H-C}$  bağlarını içeren bir dizi bileşik için uygun yapısal parametreleri karşılaştırmışlardır[25]. Veriler Şekil 4'de verilmiştir. Burada bir de trajektör görülmektedir. C-H bağı metal M yüzeyine yaklaştıkça, C-H vektörü  $130^\circ$ 'lik bir M-H-C açısıyla metale doğru işaret etmektedir. Ayrıca o, metala yaklaştıkça C-H bağı dönmekte ve uzamaktadır. Uzama, C-H bağına olan daha büyük metal ile ilişkili olabilir. Benzer bir trajektör,  $\text{H}_2$  molekülünün metal merkeze yaklaşması için önerilmiştir[26,27].



Şekil 4. Reaksiyonlar için Trajektory Reaksiyonu  
 $C-H + M \longrightarrow M \longleftarrow H-C \longrightarrow H-M-C$

### 1.3. Agostik Bağın Temsili: Yarım Ok Konvansiyonu

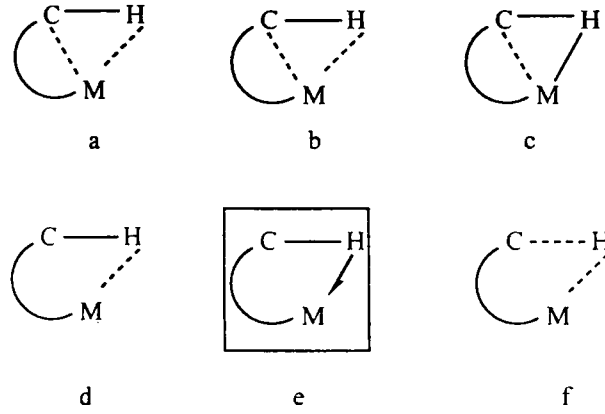
Bir molekülün moleküler yapısının temsili, elektron yoğunluk dağılımının ancak çok yaklaşık tanımını verir. Örneğin, dihidrojende, hidrojen floridi H-F olarak gösterilir ve güçlü bağ polaritesi  $H^{\delta+} \cdots F^{\delta-}$ 'nin hiçbir belirtisi yoktur. Daha önce de gözlemlendiği gibi, agostik bağda M-C ve M-H, H-C bileşiklerinin rölatif elektron yoğunluk dağılımı değişecektir. Eğer güçlü bir bağ A-B ile daha zayıf bir bağ  $A \cdots B$  ile temsil edilirse, agostik bağların bazı olası temsilleri Şekil 5'te gösterilmektedir.

Bileşiklerin rölatif gücüne ilişkin direkt bir delilin olmadığı bir çok durumda bile bu temsillerin bazıları literatürde bulunabilir. (Şekil 5)'te *a* ve *d* temsillerin rölatif bağ enerjilerinin dağılımı için en uygun durumlar olması muhtemeldir.

Direkt delillerin olmadığı durumlarda ve daha sonra belirtilecek kesinlik sebeplerinden dolayı, metinde  $M \longleftarrow H-C$  olarak gösterilen ve (Şekil 5)'te belirtilen yarım ok konvansiyonunu (*e*) kullanarak agostik bağı temsil etmeye karar verdik.

Yarım ok konvansiyonunun amacı,  $M \longleftarrow H-C$  bağının oluşumunun *metal merkeze iki elektronun formal payıyla* sonuçlandığını göstermektedir. Bir molekülde doğru elektron sayımı, 18-elektron kuralında olduğu gibi, çok önemlidir. Yarım ok konvansiyonu, elektron sayımını kolaylaştırmak amacıyla düzenlenmiştir. Örneğin, konvansiyonel diboranın temsili kullanarak elektronların sayıldığını düşünün. Yarım ok konvansiyonunun kullanıldığı elektron sayımı örnekleri, bir başka yerde verilmiştir[28].





Şekil 5. Agostik bağların değişik gösterilmesi

#### 1.4. Moleküller Arası $M \leftarrow H-C$ Bağları

Homojen geçiş metal sistemleri ile, özellikle de aklanlardakilerle, C-H bağlarının aktivasyonu muhtemelen C-H bağının metal merkeze başlangıç koordinasyonu aracılığıyla gerçekleşecektir.

Bergman ve meslektaşları hidridoalkil  $[M(\eta-C_5Me_5)(PMe_3)RH]$  ( $M = Ir, Rh$ ) komplekslerinin izomerizasyonunu çalışmışlar ve agostik  $\eta^2$ -alkil komplekslerinin ara ürün oluşumu için delil elde etmişlerdir[29a]. Örneğin çift etiketli  $[(\eta-C_5Me_5)(PMe_3)Rh(D)(^{13}CH_2CH_3)]$ ,  $-80\text{ }^\circ C$ 'de  $(\eta-C_5Me_5)(PMe_3)Rh(H)(^{13}CHDCH_3)$  dengededir.  $-30\text{ }^\circ C$  de daha ileri izomerizasyon, hem D'li hemde  $^{13}C$ 'li ve  $C_\beta$ 'de bir  $[(\eta-C_5Me_5)-(PMe_3)Rh(H)(CH_2^{13}CH_2D)]$  kompleksini ortaya çıkarır[29b]. *Etiketsiz*  $^{12}C$  ye doğru hiç D gücü incelenmemiştir. Sonuçlar en iyi, rodyumun 6 tane C-H(D)  $\sigma$  bağı arasında geç edebileceği bir ethane  $[(\eta-C_5Me_5)-(PMe_3)Rh \leftarrow HCHD-CH_3]$   $\sigma$  kompleksinin ara ürün oluşumu ile açıklanır.

Goddard ve meslektaşları, metanın paladyum ve pilatinyuma bağlanma enerjilerini hesaplamış ve onları, oda sıcaklığında serbest bağlanma enerjisine entropik katkıyı dengeleyemeyecek kadar küçük ( $2$  ve  $4\text{ kcal mol}^{-1}$ , sırasıyla) bulmuştur[30].

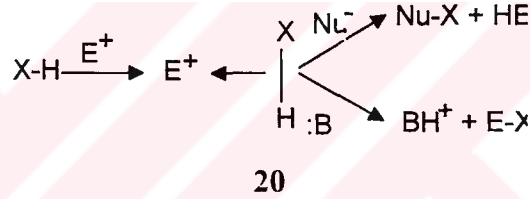
Direk delil olmadığı halde, bir veya daha fazla  $M \leftarrow H-C$  bağının oluşumuyla, bir C-H bağının geçiş metal komplekslerinin ara ürün oluşturması muhtemelen çok normal bir oluşum olacaktır. Bununla birlikte bu tür komplekslerin oluşması C-H bağının metal merkeze oksidatif ilavesinde (eklenmesinde) muhtemelen belirleyici

olmayacaktır; yine de, önerildiği üzere, agostik bir alken-metal merkez ara ürünün oluşumu, alkan aktivasyonu için geçiş durumunun enerjisini düşürebilir[31].

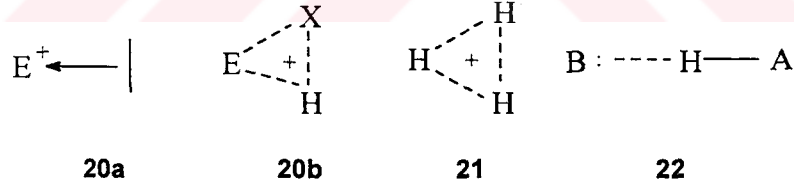
### 1.5. Pregostik Etkileşimler

Pregostik bağları olan bileşiklerin kimyasının tartışmasını bu başlık altında sınıflandırmak uygundur ve kimyasal olarak biraz önemlidir.

Bir elektrofil  $E^+$ , bir X-H bağıyla tepkiyerek bir  $\sigma$  (20) kompleksi verebilir. Bu komplekste X-H bağı, 2e vericisi gibi işlev görür. (20a) ve (20b), (20) yi temsil etmenin iki yaygın yolunu gösterir.  $E^+$ 'ye koordinasyon. X-H bağının kimyasal özelliklerinin değiştirip, ya X'deki nükleofilik saldırı için yada deprotonosyon için (20) için onu aktive edebilir. Bir çok durumda direk birleşecek şekilde (20), yoğunlaşmış fazda yer alacak kadar sabit değildir



Örneğin,  $H_2$ 'nin ve bir protonun, direkt birleşecek şekilde olan bir gaz fazı türü  $H_3^+$  (21, H-H = 0.88 Å), solüsyonda var olmayacak kadar güçlü bir asittir.



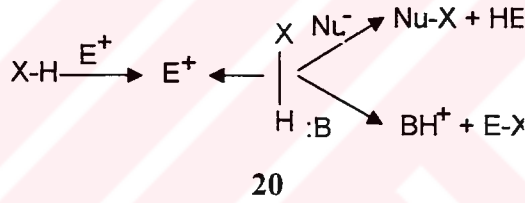
X-H bağı, linear (22) yapısının (HA = asit, b = baz) tam tersine (20)'de olduğu gibi  $E^+$ 'ye her zaman koordinelidir. (20) iki elektronlu bir sistem olduğu için, sadece üç merkeze de bağlanan  $\psi_1$  moleküler orbitali dolar (Şekil 6a). Bu nedenle bu üç merkez iki elektron (3c-2e) bağı, kapalı bir yapıya neden olur. Bunun tersine, (22) dört-elektronlu bir sistemdir ve bu yüzden  $\psi_2$  dolmalıdır. Bu moleküler orbital üçgenin bir yanında anti-bağ etkileşimine sahip olduğundan dolayı, lineer bir yapının oluşumu tercih edilir. Bazen molekülün doğrulanması ya da sterik etkiler, bir 3c-2e bağının, tercih edilen geometrisini benimsemesini engeller ve "açık" ya da meyilli bir side-on aranjman benimsenir. Eğer elektrofil bir geçiş metal iyonu ise,  $HX(\sigma) \rightarrow M$  bağı,

olmayacaktır; yine de, önerildiği üzere, agostik bir alken-metal merkez ara ürünün oluşumu, alkan aktivasyonu için geçiş durumunun enerjisini düşürebilir[31].

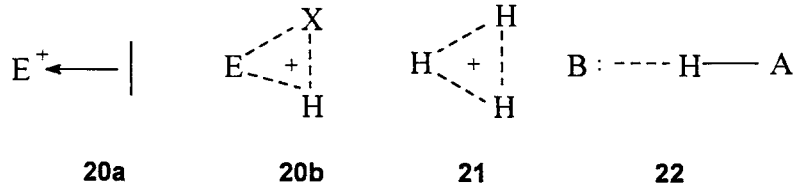
### 1.5. Pregostik Etkileşimler

Pregostik bağları olan bileşiklerin kimyasının tartışmasını bu başlık altında sınıflandırmak uygundur ve kimyasal olarak biraz önemlidir.

Bir elektrofil  $E^+$ , bir X-H bağıyla tepkiyerek bir  $\sigma$  (20) kompleksi verebilir. Bu komplekste X-H bağı, 2e vericisi gibi işlev görür. (20a) ve (20b), (20) yi temsil etmenin iki yaygın yolunu gösterir.  $E^+$ 'ye koordinasyon, X-H bağının kimyasal özelliklerinin değiştirip, ya X'deki nükleofilik saldırı için yada deprotonasyon için (20) için onu aktive edebilir. Bir çok durumda direk birleşecek şekilde (20), yoğunlaşmış fazda yer alacak kadar sabit değildir

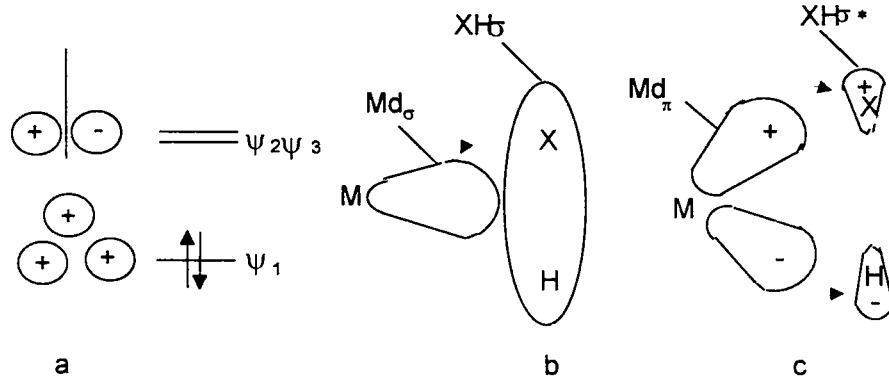


Örneğin,  $H_2$ 'nin ve bir protonun, direkt birleşecek şekilde olan bir gaz fazı türü  $H_3^+$  (21, H-H = 0,88 Å), solüsyonda var olmayacak kadar güçlü bir asittir.



X-H bağı, linear (22) yapısının (HA = asit, b = baz) tam tersine (20)'de olduğu gibi  $E^+$ 'ye her zaman koordinelidir. (20) iki elektronlu bir sistem olduğu için, sadece üç merkeze de bağlanan  $\psi_1$  moleküler orbitali dolar (Şekil 6a). Bu nedenle bu üç merkez iki elektron (3c-2e) bağı, kapalı bir yapıya neden olur. Bunun tersine, (22) dört-elektronlu bir sistemdir ve bu yüzden  $\psi_2$  dolmalıdır. Bu moleküler orbital üçgenin bir yanında anti-bağ etkileşimine sahip olduğundan dolayı, lineer bir yapının oluşumu tercih edilir. Bazen molekülün doğrulanması ya da sterik etkiler, bir 3c-2e bağının, tercih edilen geometrisini benimsemesini engeller ve "açık" ya da meyilli bir side-on aranjman benimsenir. Eğer elektrofil bir geçiş metal iyonu ise,  $HX(\sigma) \rightarrow M$  bağı,

büyük ölçüde  $H_3^+$ 'daki gibi aynısıdır (Şekil 6b); bununla birlikte metal üzerindeki  $d_\pi$  elektronları,  $HX\sigma^*$  orbitaline arka bağlama yoluyla M-(HX) etkileşimini şimdi kuvvetlendirebilir, (Şekil 6c)[32].



Şekil 6.  $\sigma$  kompleks için bağ şekilleri. a)  $H_3^+$  de yalnız tamamen simetrik orbital  $\psi_1$ , bağlar bütün üç merkezlere dağılır.  $\psi_2$  üç açılı kenarlardan birini açılmasına yol gösterir. b) M-(H-X) kompleksinde X-H  $\sigma$  bağ elektronları metalin boş  $d_\sigma$  orbitalini doldurur. Bu karışım  $H_3^+$  de tamamen simetrik  $\psi_1$  orbitali ve metal atomuna  $NH_3$  deki eşleşmemiş elektrona bağlanmasıdır. c)  $M(d_\pi)$  orbitalindeki elektron oranı  $XH\sigma^*$  orbitalini doldurur. Bu benzerlik  $M(d_\pi) \rightarrow CO(\pi^*)$  geri-dolduruş ve geçiş metal  $\sigma$  komplekslerine tekirdir. İzole kompleks bazı geri-bağlamaya sahip olmalıdır, ama güçlü geri-bağlama oksidasyon eklemesiyle X-M-H kompleksine vererek X-H bağındaki yarığına verir.

Uygun H-X bağının (X= H, Si, C, vesaire.) sigma elektronunun kullanımı aracılığıyla  $H_2$ ,  $HSiR_3$  ve  $HCR_3$  moleküllerinin geçiş metallerine koordinasyonuna duyulan ilgi devam etmektedir. Bu moleküllerin bir çoğunda, formal bir oksidatif ekleme yoluyla, bu bağ etkileşimini yeni M-H ve M-X bağlarına dönüştürmek mümkündür. C-H bağının metale verici olduğu spesifik durum için, etkileşimin güçlüden çok zayıfa kadar değişiklik gösterebileceği artık kabul edilmektedir.  $M \cdots H-C$  etkileşimi belirli bir metalle sınırlanacak gibi görünmemektedir ve çeşitli mono dentat ve chrlating ligandları olan komplekslerde görülmüştür[33]

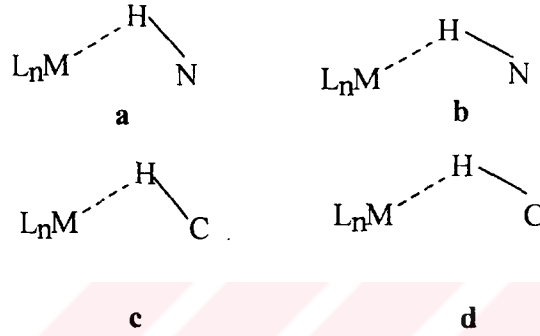
Bu  $M \cdots H-X$  etkileşimi altında üç üye görürüz.

### 1.5.1. $M \cdots H-N$ Etkileşimleri

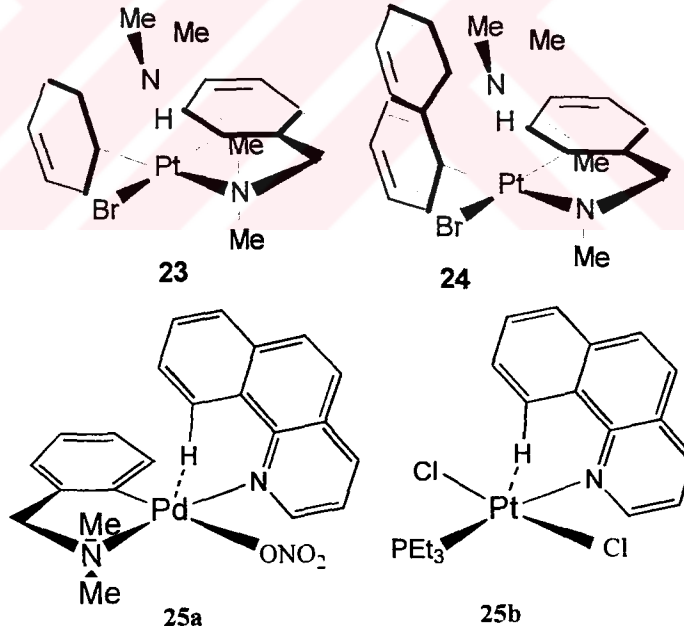
Bu başlığın ilk üyeleri,  $M \cdots H-N$  etkileşimleridir.  $M \cdots H-C$  etkileşimlerine ait bir çok örneğin aksine, geçiş metali olan ile ilgili N-H etkileşimlerinin bir çok örneği vardır ve bunların hepsi, platinyum kompleksleri ile ilişkilidir.  $^1J(Pt, H)$  ve  $^1J(N, H)$  spin-spin eşleştirme sabitesini kullanarak bu yeni  $Pt \cdots H-N$  etkileşimlerinin etkileşimlerinin

araştırılmasına yönelik direkt bir yaklaşım, bilgi verici olmalıdır ve onların  $M\cdots H-C$  sistemleriyle olan ilişkisini açıklamamızı sağlamalıdır. Aslında,  $^1J(^{13}C, ^1H)$  değerleri için ele alınan degere benzer bir degerde tek bağlı  $^{15}N-^1H$  spin-spin eşleştirme sabitesinin büyüklüğünü düşünebiliriz. Bu çalışmanın başlamasına sebep olan  $[Pt(1-C_{10}H_6NMe_2-8-C.N)(1-C_{10}H_6NMe_2H-8-C.H)Br]$  kompleksi hariç,  $Pt\cdots H-N$  etkileşimini içeren bu bileşikler için hiç bir  $^1J(N.H)$  eşleştirme sabite verisi mevcut değildi. Aşağıda bazı örnekler verilmiştir.

Şema 2.



Şema 3.  $M\cdots H-N$  ve  $M\cdots H-C$  etkileşimli kompleksler.



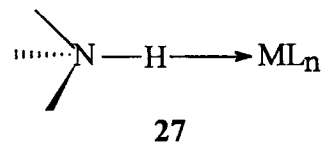
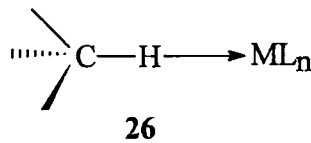
Etkileşim esas olarak  $Pt\cdots H-N$  (tip *a*, Şema 2) ise amonyum tuzu için  $^1J(^{15}N, ^1H)$  değerinin benzemesi beklenebilir, ama artmış  $L_nM\cdots H$  etkileşimine (tip *b*, Şema 2) doğru hareket edildikçe bu degerin önemli ölçüde daha düşük olması beklenmektedir. Şema 1'de *a,c* ve *b,d* tipi arasında ilişki vardır Bu, tip *b*, *d*'de değişen bir açıdır.

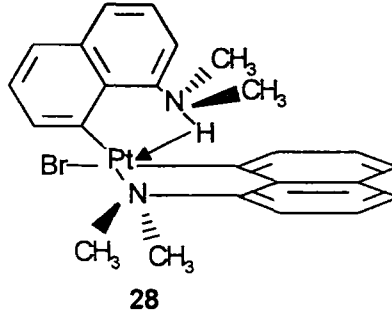
[Pt(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>-2-C,N)(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>H-2-C,H)Br] (**23**) ve [Pt(1-C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>NMe<sub>2</sub>-8-C,N)(1-C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>NMe<sub>2</sub>H-8-C,H)Br] (**24**), iki kompleks iki potansiyel C,N-Chelate ligandlarını içermeleri açısından ilişkilidir. Her bir komplekste bu iki ligandan birisi, ligand'ın atomlar olarak hareket eden C ve N ile siklometallenmiştir. İkinci ligandın, metal merkezi ile olan potansiyel etkileşim durumunda RNMe<sub>2</sub>H<sup>+</sup> gurubunun H atomu ile koordineli olan karbonu vardır. Sadece kompleks (**23**) için. önerilen etkileşim Pt···H-N'ye daha yakındır; kompleks (**24**) için ise, köprü tipinde Pt···H-N bağ moduna yaklaşmaktadır. Kompleks (**23**)'te NH protonunun platinyumla daha küçük etkileşimi vardır ve <sup>1</sup>J(<sup>15</sup>N,<sup>1</sup>H) değerinde minör bir %10 azalma görülmektedir. Kompleks (**24**)'te <sup>1</sup>J(<sup>15</sup>N,<sup>1</sup>H) değerinde önemli bir azalma vardır ve daha büyük <sup>1</sup>J(<sup>195</sup>Pt,<sup>1</sup>H) değeri bulunmaktadır[33].

X-H bağlarının geçiş metallere agostik (2e, 3c) bağı, σ bağ aktivasyonu meselesi ile olan ilişkiye yoğun ilgi çekmiştir.

Bu tip komplekslerde X-H, X-H'in metale yan bağı olduğu bir türü oluşturmak için metale verilir. X'in H, C, B, ve Si olduğu bir çok vaka bilinmektedir, ancak diğer X-H bağlarının örnekleri nadirdir. J. C. Lee ve meslektaşları, prensipte metalin N ile N-H agostik bağı arasında bir seçimin olduğu bir N-H bağında ne olacağı konusunda merak içindeydiler. N-H···M (d<sup>8</sup> veya d<sup>10</sup>) birkaç kez gözlenmiştir. d<sup>8</sup> kare düzlem sisteminde, N-H, düzlem dış (±z) yönüne doğru yaklaşmaktadır. Bağlama elektron çifti, bu yön boyunca mevcuttur; bu yüzden bu muhtemelen 3-merkezli, 4-elektronlu bir bağıdır. Elektronları kabul etmek için hiç düşük-boş orbitalleri olmayan d<sup>10</sup> sisteminde N-H···M etkileşimi açıkça bir hidrojen bağıdır[34].

C-H bağı ve ML<sub>n</sub> fragmanını içeren agostik bağı gösteren nispeten çok sayıda metal kompleksi bulunmaktadır, (**26**) gibi. Bileşik (**27**) grubunda C-H bağına değişen miktarlarda uzatılabileceğini ve bu tür bağların çok farklı fiziksel ve spektroskopik özelliklerinin olabildiğini biliyoruz. (**27**) gibi nitrojen analogları iyi bilinmiyor ve önerilmiş olan birkaçı da ayrıntılı çalışma konusu olmamıştır.

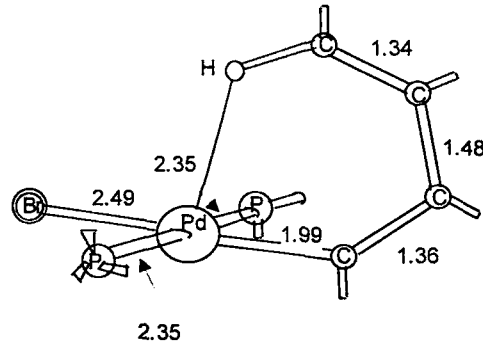




Kompleks (28) için, P. S. Pregosin ve meslektaşları şunu göstermiştir:  $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ 'e benzer şekilde,  $J(^{15}\text{N}, ^1\text{H})$  yararlı bir analitik araç olabilir. Spesifik olarak kompleks (28)'de  $^1J(^{15}\text{N}, ^1\text{H})$ 'in büyüklüğü, koordine olmamış ligandla ilişkili olarak %20 oranında azalır. Eğer metal ayrıca NMR aktif ise, örneğin  $^{195}\text{Pt}$ ,  $^1J(^{15}\text{N}, ^1\text{H})$ 'nin azalması birlikte alındığında bu iki eşleştirme sabitesi, bağın yapısını karakterize edip sınıflandırmamıza yardımcı olacaktır[35].

### 1.5.2. Pd $\cdots$ H-C ve Pd $\cdots$ H-P Etkileşimleri

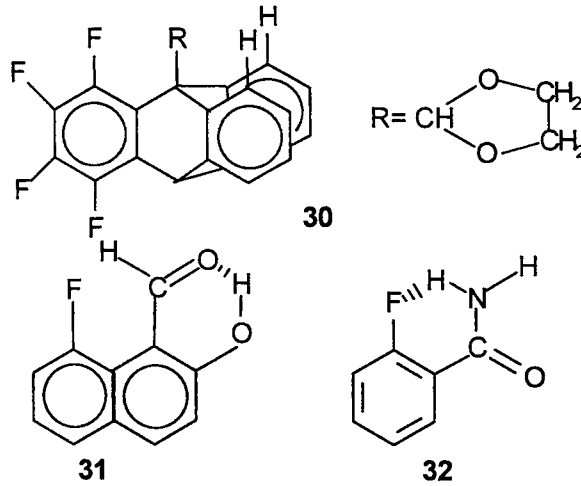
Maitlis ve meslektaşları, *pregostik* bir bileşik olarak rapor etmedikleri halde, belirtilen hidrojen atomunun paladyum merkezine çok yaklaştığı rapor edilmemiştir[35]. Bu durum, ikisi arasında muhtemelen var olan bir etkileşimle açıklanmıştır. Yapıya yakından bir bakış, bu belirgin hidrojenin kalması için başka hiçbir yerin bulunmadığını göstermektedir. Başlıca özellikler Şekil 7'de gösterilmiştir ve hemen hemen düz butadienilpalladyum kısmı kapsar (bu atomların en iyi düzlemlerinden sapması 0.03 Å'dır). Bu kısım metallerin koordinasyon düzlemi olacak biçimde 88°'lik bir açıdadır.



Şekil 7. Bromobis(trifenilfosfin)-(1,2,3,4-tetrakis(metoksikarbonil)buta-1,3-dienil)palladyumun yapısı; fenil grupları ve ester grupları atılmıştır. Bağ uzunlukları Å. E.s.d.'s : C-C, 0.05 Å; Pd-Br, 0.004 Å; Pd-C, 0.03 Å ve Pd-P, 0.008 Å dır.

$H^+ \cdots O=PPh_3$  hidrojen bağı oluşumunu gösteren aynı IR davranışı sergileyen birkaç katyon iridyum hidridleri ile yaptıkları çalışmalarla desteklenmiştir[40]. Ayrıca Pickett ve meslektaşları[41] da  $[WH_3-\eta^1-OCOMe)(dppe)_2]$ [42] bileşiğinde bir  $W-H \cdots O$  hidrojen bağı için kristalografik ve NMR kanıtı elde ederek  $M-H \cdots O$  hidrojen bağlarının varlığını göstermiştir.

Metilendioksilbenzende aromatik bir C-H bağının *cis* oksijene yakınlığının, yer durumu dalga fonksiyonunda bir modifikasyon aracılığıyla benzer/komşu  $^1J(CH)$  eşleşmesini birkaç Hertz arttırdığı bulunmuştur. Son zamanlarda Afonin şu fikri öne sürmüştür: Bir F atomuna yakın bir C-H bağı ile ilişkili bir  $^1J(CH)$  eşleşmesindeki artış.  $F-H \cdots C$  türünden bir hidrojen bağının varlığını gösteren bir delildir. Satonaka da bir karbonil oksijene yakın formül C-H bağının  $^1J(CH)$  eşleşmesindeki artışa ilişkin benzer sonuçlara varmıştır. Bu durumda hidrojen bağı  $C=O \cdots H-C=O$  türündendir. Bu moleküller, aranan etkiyi kolaylaştırması amaçlanan moleküler sınırlamaları kapsayacak biçimde dizayn ve sentez edilmiştir, ve kuramsal olarak ele alınan sistemlerden mecburen daha komplekstir. Aşağıdaki eşleşmeler ölçülmüştür:  $^1J(CH)$  eşleşmeleri 9-(1,3-dioksolan-2-il)-1,2,3,4-tetraflurotripticen (30) ve 1-formil-2-hidroksil-8-fluronaptihalen (31) ve  $^1J(NH)$  eşleşmeleri *o*-flurobenzamid (32). (30) çok fazla engellenmiştir ve *ap* ve *sc* olmak üzere iki rotamer oda sıcaklığında ayrı ayrı gözlenmektedir, C(9)-H bağı *ap* yerleştirilir. (31)'de, formil C-H bağı, intermoleküler  $C=O \cdots H-O$  hidrojen bağı nedeniyle peri F atomuna çok yaklaştırılır. (32)'de ise,  $F \cdots H-N$  türünde intermoleküler bir hidrojen bağı bilinmektedir[43].





## 2. MATERYAL VE YÖNTEMLER

Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler Merck ve Fluka firmalarından temin edilmiştir. Bileşiklerin sentezi ve saflaştırılması aşamasında kullanılan çözüler ise Sheffield Üniversitesi'nin kendi olanaklarından sağlanmıştır.

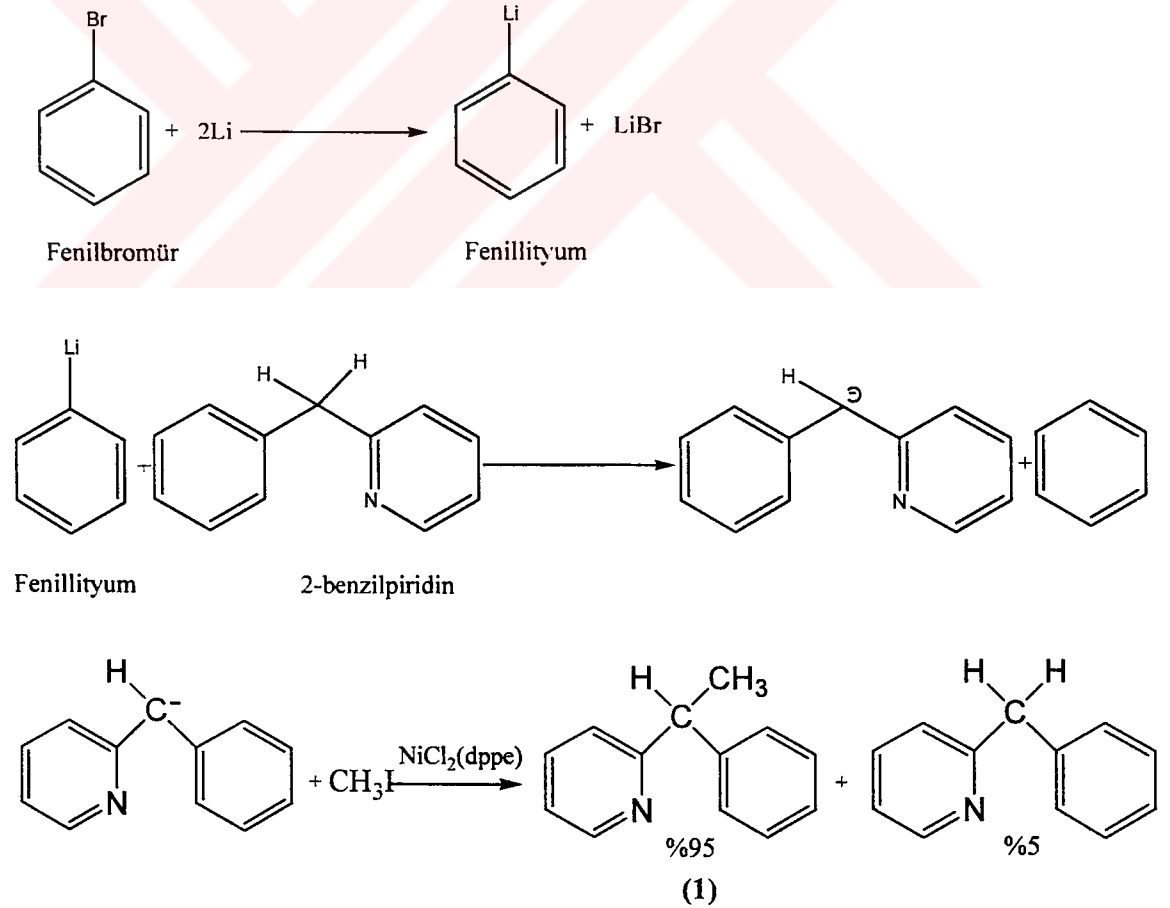
Deneysel çalışmalar ve sentez çalışmaları Sheffield Üniversitesi Kimya Fakültesi Anorganik Kimya Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Yeni bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan  $^1\text{H}$ -NMR ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları,  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  COSY NMR spektrumları: 400 MHz ve 100.62 MHz lik NMR Mercury cihazında kaydedilmiştir. Elementel analizlerde yine aynı üniversite'de yapılmıştır. NMR için hazırlanan örnekler dötoro çözücü ile izole edilerek hazırlanmıştır.

Tez kapsamında sentezi gerçekleştirilen literatürde kayıtlı bileşikler ile yeni bileşiklerin sentezine ilişkin deneysel yöntemler ve deneysel veriler aşağıda verilmiştir:

## 2.1. 1-(2-Piridil)-1-feniletan[PyCH(CH<sub>3</sub>)Ph]'in Sentezi

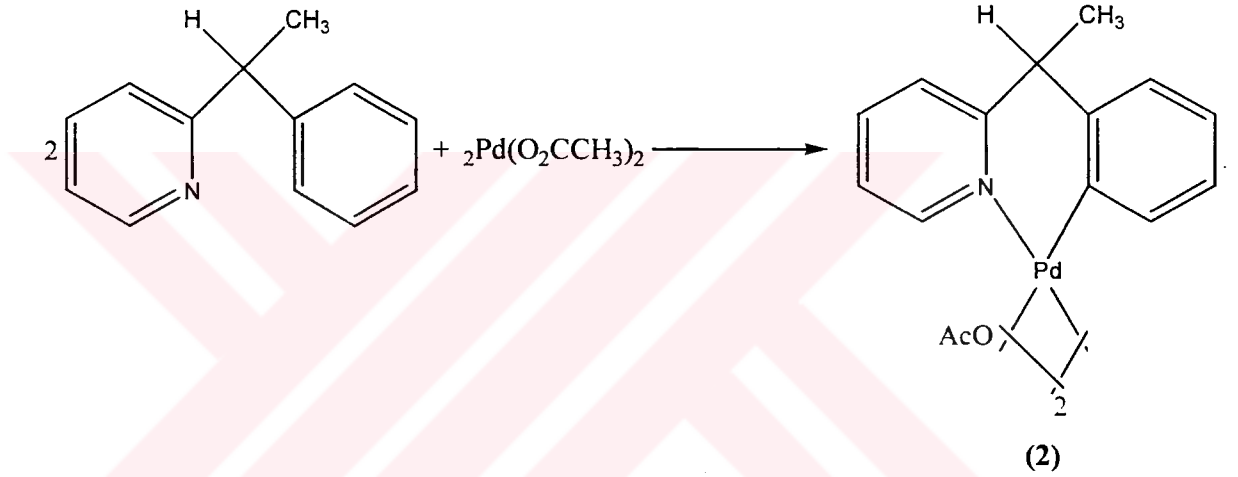
Buz banyosunda ve azot gazı altında, dietil eter (100 ml) içerisindeki fenillityum (45 ml, 64.4 mmol) çözeltisine, dietil eter (11 ml) içerisindeki 2-benzilpiridin (10.34 ml, 64.4 mmol) eklenerek, bu çözelti 30 dakika karıştırıldı. Daha sonra dietil eter (20 ml) içerisindeki dikloro[1,2 bis-(difenilfosfino)etan] nikel(II) (60 mg) ve CH<sub>3</sub>I (4.01 ml, 64.4 mmol) eklendi. Oda sıcaklığında yavaş yavaş karıştırıldı. Benzen (80 ml) eklenerek, destilasyon ile dietileter ayrıldı. Kalan benzen çözeltisi 12 saat kaynatıldı. Daha sonra benzen çözeltisi buz banyosuna konarak, benzen çözeltisine su (80 ml) eklendi. Sonra kuvvetlice çalkalanarak benzen fazı ayrıldı. Kalıntıdaki benzen'de evaporatör ile uzaklaştırıldı.

Vakum destilasyonu ile aşağıdaki ürünler kaldı: (i) kaynama noktası yaklaşık 100°C'de elde edilen 2-benzilpiridin (5.33 g, 34.8 mmol) (ii) kaynama noktası yaklaşık 100-130°C'de elde edilen 1-(2-piridil)-1-feniletan (5.5 g, 32.5 mmol, verim= % 46.6).



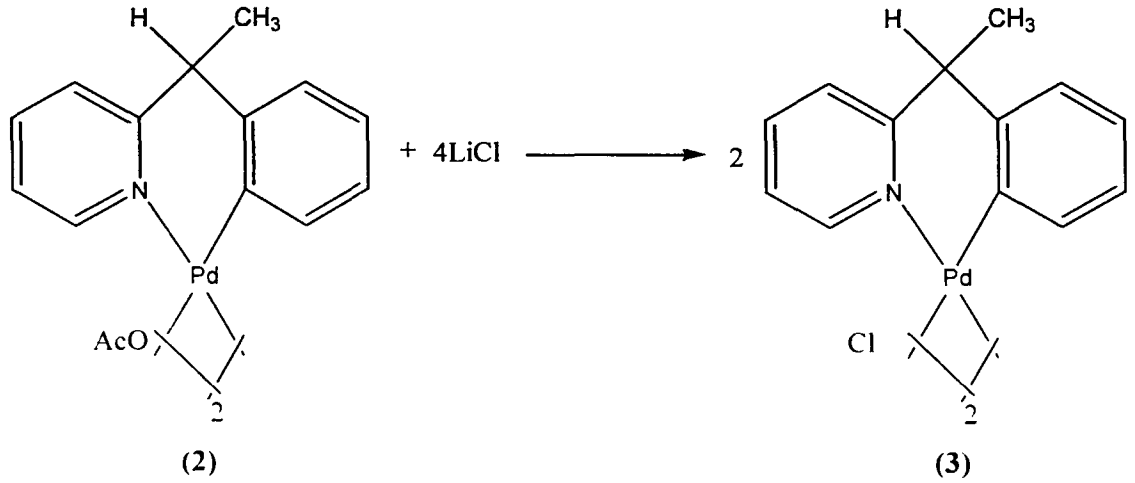
## 2.2. $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{OAc}]_2$ 'nin Sentezi

Asetik asit (20 ml) içerisinde bulunan paladyum(II) asetat (4.29 g, 19.1 mmol) ve  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_5\text{H}_4\text{N})$  (3.5 g, 19.1 mmol) karışım çözeltisi kararmaya başlayana kadar birkaç dakika karıştırıldı. Daha sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Katı, %10 asetik asit ve %90 diklorometan karışımında çözülüp, hyflo kolonundan geçirildi. Hyflo kolonu fazla miktar  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  (9:1) ile yıkandı. Çözücü evaporatör ile uzaklaştırıldı. Katı, dietileter ile yıkanarak soluk yeşilimsi sarı (2) bileşiği elde edildi.(7.02 g, 10.1 mmol, verim= % 52.8)



## 2.3. $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{Cl}]_2$ 'nin Sentezi

Birkaç damla su içerisindeki lityum klorit (1.15 g, 27.2 mmol), aseton (250 ml) içerisindeki (2) (4.8 g, 6.9 mmol) eklendi. Toplam karışım oda sıcaklığında 48 saat süre ile karıştırıldı. Süzme sonrasında katı, aseton ile yıkandı. Katı madde evaporatörde vakum altında kurutuldu. Soluk sarı (3) bileşiği elde edildi.( 3.88 g, 6 mmol, verim= % 86.8)



#### 2.4. Talyumasetilaseton'un $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{Cl}]_2$ ile Reaksiyonu

Talyum(I) asetilaseton (510.7 mg, 1.686 mmol), diklormetan (15 ml) içerisindeki (3) (546.5 mg, 0.843 mmol) karışımına eklendi. Karışım oda sıcaklığında 48 saat süre ile karıştırıldı. Çözelti evaporatör ile ayrıldı. Ürün olarak krem rengi  $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N})(\text{acac})]$  (4) elde edildi. (300 mg, 1.068 mmol, verim= % 63.3)

$^1\text{H}$  NMR 400 MHz, (Tablo 7 oda sıcaklığında,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  içerisindeki  $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N})(\text{acac})]$  bileşiği)  $\delta$  2.17 Hz'de (s, m, 3H,  $\text{CH}_3$ ),  $\delta$  4.39 Hz'de (H, CH),  $\delta$  2.04-2.07 Hz'de 2-Acac (s, m, 3H,  $\text{CH}_3$ )

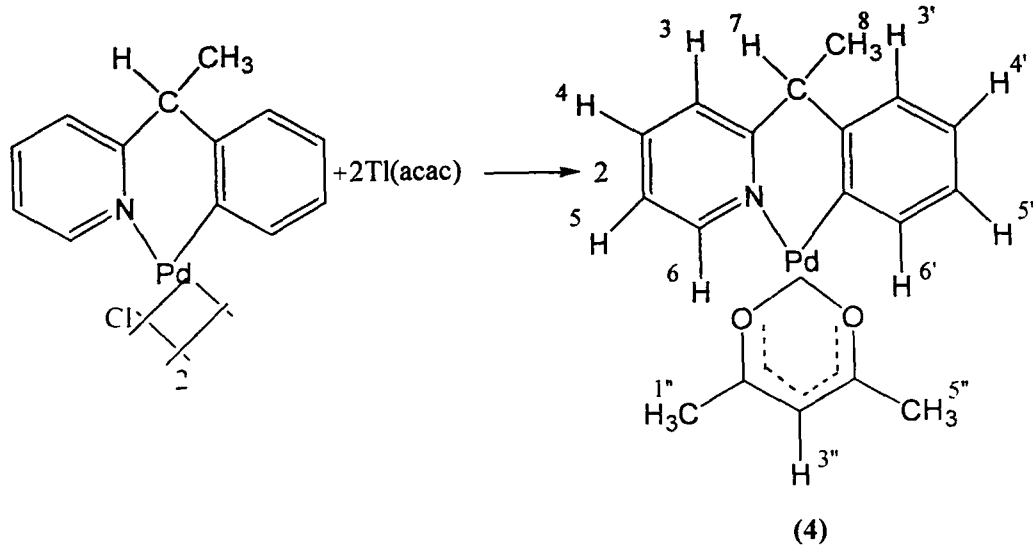
$^{13}\text{C}$  NMR 100.62 MHz, (Tablo 9 oda sıcaklığında,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  içerisindeki  $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N})(\text{acac})]$  bileşiği)  $\delta$  28.13 Hz'de  $\text{CH}_3$ ,  $\delta$  53.33 Hz'de CH,  $\delta$  27.60-28.00 Hz'de 2-Acac  $\text{CH}_3$ ,  $\delta$  100.00 Hz'de acac-CH

Elemental Analiz:

Teorik(%): C: 55,75; H: 4.94; N: 3.61

Bulunan(%): C: 56.05; H: 4.98; N: 3.64

Kütle Spektrometresi: m/z de 387



### 2.5. 2,2'-dipiridil'in $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{Cl}]_2$ ile Reaksiyonu

2,2'-dipiridil (123.1 mg, 0.788 mmol), diklormetan (15 ml) içerisindeki (3) (255.4mg, 0.394 mmol) karışımına eklendi. Karışım oda sıcaklığında 24 saat süre ile karıştırıldı. Katı madde evaporatörde vakum altında kurutuldu. Kalıntı metanol (10 ml) içerisinde çözüldü. Sonra metanol (0.5 ml) içerisinde bulunan  $\text{NaBPh}_4$  (270 mg) çözeltisi eklendi. Çözücü süzülerek uzaklaştırıldı. Ürün olarak  $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N})(\text{bipy})]^+[\text{BPh}_4]^-$  (5) elde edildi. (495 mg, 0.468 mmol, verim= % 76.3)

$^1\text{H}$  NMR 400 MHz (Tablo 11 oda sıcaklığında,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  içerisindeki  $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N})(\text{bipy})]$  bileşiği)  $\delta$  1.96-2.52 Hz'de (s, m, 3H,  $\text{CH}_3$ ),  $\delta$  4.48-5.27 Hz'de (H, CH)

$^{13}\text{C}$  NMR 100.62 MHz (Tablo 12 oda sıcaklığında,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  içerisindeki  $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N})(\text{bipy})]$  bileşiği)  $\delta$  13.57-26.73 Hz'de  $\text{CH}_3$ ,  $\delta$  49.09-54.84 Hz'de CH

Elemental Analiz:

Teorik(%): C: 73.88; H: 5.28; N: 5.50

Bulunan(%): C: 72.61; H: 5.06; N: 5.35

Kütle Spektrometresi: m/z de 444

## ŞEMALAR DİZİNİ

### Sayfa No

Şema 1.	$\beta$ -Agostik Alkil Kompleksleri Şeması.....	5
Şema 2.	M···H-N ve M···H-C Etkileşimli kompleksler Şeması.....	16
Şema 3.	M···H-N ve M···H-C Etkileşimli kompleksler Şeması.....	16
Şema 4	[Pd{pyCH(CH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> }L <sub>2</sub> ] İzomerlerinin İnter Pozisyonu Şeması.....	36
Şema 5	Kompleks Hazırlama Metotları Şeması.....	40
Şema 6	CH <sub>3</sub> Gurubu Palladyum Metaline Yaklaşık Pozisyon Şeması.....	81
Şema 7	CH <sub>3</sub> Gurubu Palladyum Metalinden Uzak Konum Şemas.....	82
Şema 8	Dört Gurubun H <sup>6</sup> Protonu Arasındaki İlişkinin Gösterim Şeması.....	84

## SEMBOLLER DİZİNİ

NMR : Nükleer Magnetik Rezonans

$\Delta G^\ddagger$  : Serbest Enerji

$\Delta G^\ominus$  : Standart Serbest Enerji

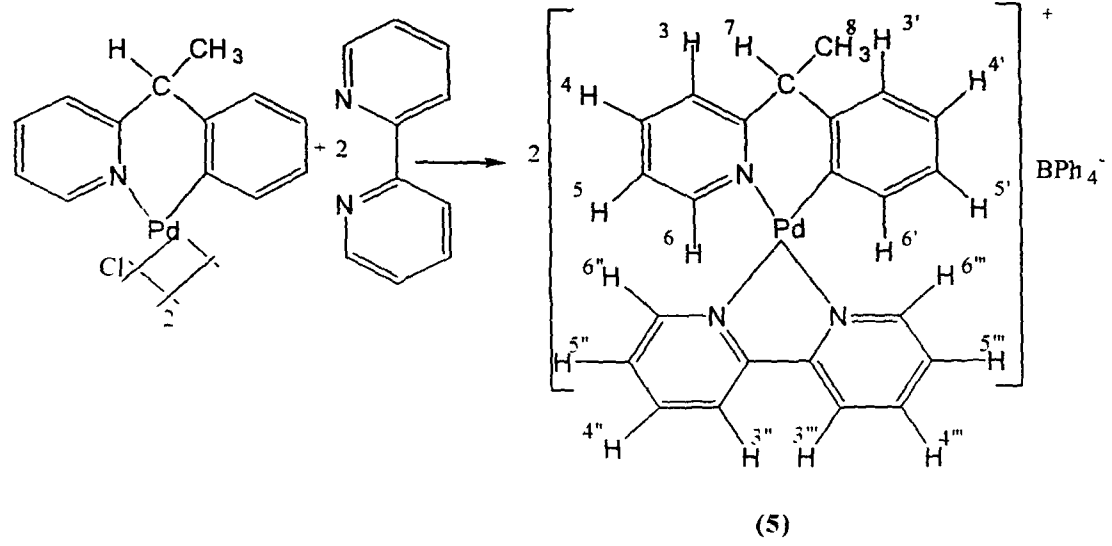
N.O.E : Nükleer Overhauser Etki

(acac) : Asetilasetonat

(bipy) : 2,2'-Dipiridil

(fen) : 1,10-Fenantrolindidrat





## 2.6. 1,10-fenantrolinhidrat'ın $[Pd(C_6H_4CHCH_3C_5H_4N)Cl]_2$ ile Reaksiyonu

1,10-fenantrolinhidrat (146.4 mg, 0.738 mmol), diklormetan (15 ml) içerisindeki (3) (243.5 mg, 0.369 mmol) karışımına eklendi. Oda sıcaklığında 24 saat süre ile karıştırıldı. Çözücü evaporatör ile uzaklaştırıldı. Kalıntı, metanol (10 ml) içerisinde çözüldü. Sonra metanol (0.5 ml) içerisinde bulunan  $NaBPh_4$  (242.6 mg) çözeltisi eklendi. Çözücü evaporatör ile uzaklaştırıldı. Ürün olarak  $[Pd(C_6H_4CHCH_3C_5H_4N)(fen)]^+ BPh_4^-$  (6) elde edildi. (320mg, 0.407 mmol, verim= % 50.6)

$^1H$  NMR 400 MHz (oda sıcaklığında,  $CD_2Cl_2$  içerisindeki  $[Pd(C_6H_4CHCH_3C_5H_4N)(fen)]$  bileşiği)  $\delta$  1.95- 2.49 Hz'de (s,m, 3H,  $CH_3$ ),  $\delta$  4.52 -5.30 Hz'de (H, CH)

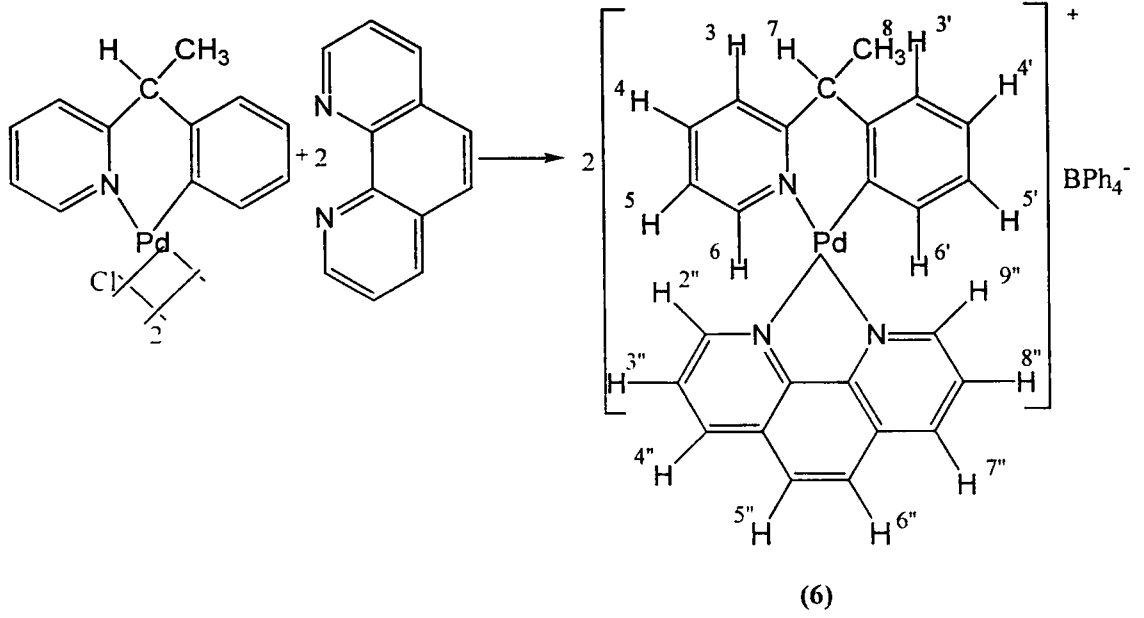
Elemental Analiz:

Teorik(%): C: 74.68; H: 5.12; N: 5.33

Bulunan(%): C: 70.95; H: 4.85; N: 5.24

Kütle Spektrometresi: m/z de 468





## 2.7. 1-(2-Piridil)-1-fenilpropan[PyCH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)Ph]'nin Sentezi

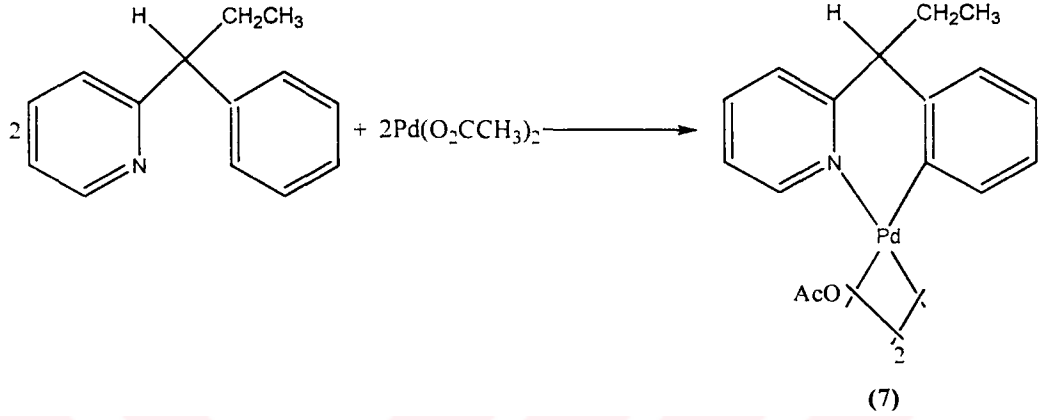
Buz banyosunda ve azot gazı altında, dietil eter (100 ml) içerisindeki fenillityum (45 ml, 64.4 mmol) çözeltisine, dietil eter (11 ml) içerisindeki 2-benzilpiridin (10.34 ml, 64.4 mmol) eklendi. Çözelti 30 dakika karıştırıldı. Daha sonra dietil eter (20 ml) içerisindeki dikloro[1,2 bis-(difenilfosfino)etan] nikel(II) (60 mg) ve CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>I (5.175 ml, 64.4 mmol) eklenerek oda sıcaklığında yavaşça karıştırıldı. Benzen (80 ml) eklenir, destilasyonla dietileter ayrıldı. Kalan benzen çözeltisi 12 saat kaynatıldı. Daha sonra benzen çözeltisi buz banyosuna konarak, benzen çözeltisine su (80 ml) eklendi. Sonra kuvvetlice çalkalanarak benzen fazı ayrıldı. Kalıntıdaki benzen'de evaporatör ile uzaklaştırıldı.

Vakum destilasyonu ile aşağıdaki ürünler kaldı: (i) kaynama noktası yaklaşık 100°C'de elde edilen 2-benzilpiridin (5.2 g, 34 mmol) (ii) kaynama noktası yaklaşık 100-130°C'de elde edilen 1-(2-piridil)-1-fenilpropan (7.5 g, 38 mmol, verim= % 59).

## 2.8. [Pd(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)OAc]<sub>2</sub>'nin Sentezi

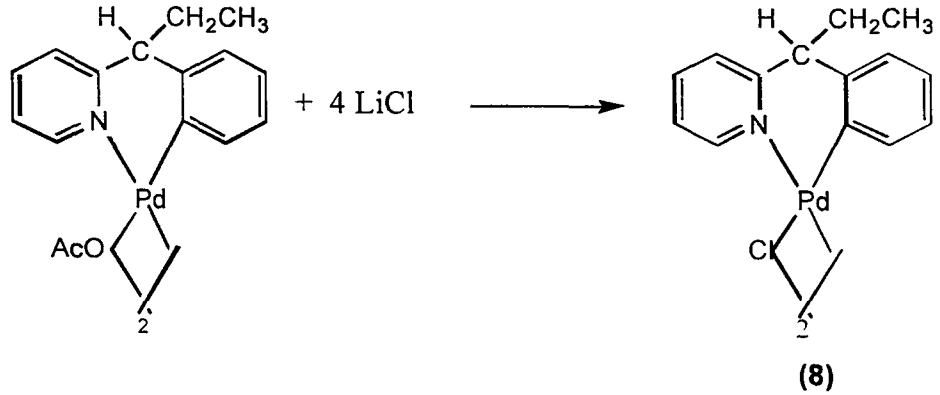
Asetik asit (20 ml) içerisinde bulunan paladyum(II) asetat (3.976 g, 17.7 mmol) ve (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N) (3.5 g, 17.7 mmol) karışım çözeltisi kararmaya

başlayana kadar birkaç dakika karıştırıldı. Daha sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Katı ürün, %10 asetik asit ve %90 diklormetan karışımında çözüldü, ve hyflo kolonundan geçirildi. Hyflo kolonu fazla miktar  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  (9:1) ile yıkandı. Çözücü evaporatör ile uzaklaştırıldı. Katı ürün, dietileter ile yıkanarak soluk yeşilimsi sarı (7) bileşiği elde edildi.(5 g, 7.2 mmol, verim= % 65)



### 2.9. $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{Cl}]_2$ 'nin Sentezi

Birkaç damla su içerisindeki lityum klorit (1.15 g, 27.2 mmol), aseton (250 ml) içerisindeki (7)'ye (4.99 g, 6.9 mmol) eklendi. Toplam karışım oda sıcaklığında 48 saat süre ile karıştırıldı. Süzme sonrasında katı, aseton ile yıkandı. Kalıntı evaporatörlendi. ve soluk sarı (8) bileşiği elde edildi.(4.25 g, 6.28 mmol, verim = % 85.17)



## 2.10. Talyumasetilaseton'un $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{Cl}]_2$ ile Reaksiyonu

Talyum(I) asetilaseton (510.7 mg, 1.686 mmol), diklormetan (15 ml) içerisindeki (8) (570.1 mg, 0.843 mmol) karışımına eklendi. Karışım oda sıcaklığında 48 saat süre ile karıştırıldı. Çözücü evaporatör ile uzaklaştırıldı sonra krem rengi  $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{C}_5\text{H}_4\text{N})(\text{acac})]$  (9) ürün elde edildi.(315 mg. 1.068 mmol. verim= % 63.13)

$^1\text{H}$  NMR 400 MHz, (Tablo 13 oda sıcaklığında,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  içerisindeki  $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{C}_5\text{H}_4\text{N})(\text{acac})]$  bileşiği)  $\delta$  1.97 Hz'de (s, m, 3H,  $\text{CH}_3$ ),  $\delta$  2.78 Hz'de (s, m, 2H,  $\text{CH}_2$ ),  $\delta$  3.98 Hz'de (H, CH),  $\delta$  2.04-2.08 Hz'de 2-Acac  $\text{CH}_3$ ,  $\delta$  5.47 Hz'de acac-CH

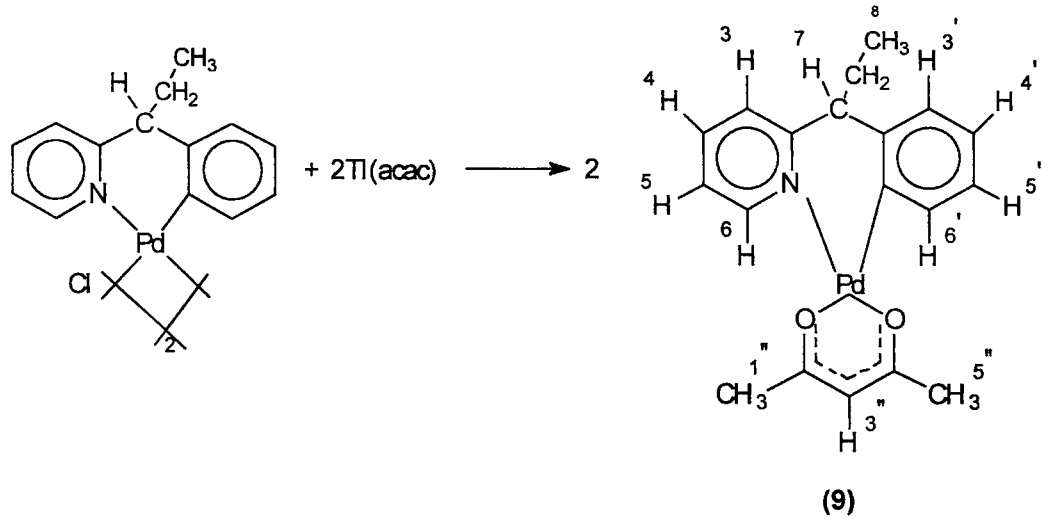
$^{13}\text{C}$  NMR 100.62 MHz, (Tablo 15 oda sıcaklığında,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  içerisindeki  $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{C}_5\text{H}_4\text{N})(\text{acac})]$  bileşiği)  $\delta$  12.76 Hz'de  $\text{CH}_3$ ,  $\delta$  34.51 Hz'de  $\text{CH}_2$ ,  $\delta$  61.52 Hz'de CH,  $\delta$  27.64-28.05 Hz'de 2-Acac  $\text{CH}_3$ ,  $\delta$  100.13 Hz'de acac-CH

Elemental Analiz:

Teorik(%): C: 56.80; H: 5.27; N:3.49

Bulunan(%): C: 55.78; H: 5.16; N:3.32

Kütle Spektrometresi: m/z de 401



## 2.11. 2,2'-dipiridil'in [Pd(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)Cl]<sub>2</sub> ile Reaksiyonu

2,2'-dipiridil (123.1 mg, 0.788 mmol), diklormetan (15 ml) içerisindeki (8) (196.6mg, 0.394 mmol) karışımına eklendi. Karışım oda sıcaklığında 24 saat süre ile karıştırıldı. Çözücü evaporatör ile uzaklaştırıldı. Kalıntı metanol (10 ml) içerisinde çözüldü. Sonra metanol (0.5 ml) içerisinde bulunan NaBPh<sub>4</sub> (270 mg) çözeltisi eklendi. Çözücü süzme ile uzaklaştırıldı. Ürün olarak [Pd(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)(bipy)]<sup>+</sup>[BPh<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (10) elde edildi. (435 mg, 0.474 mmol, verim= % 60.2)

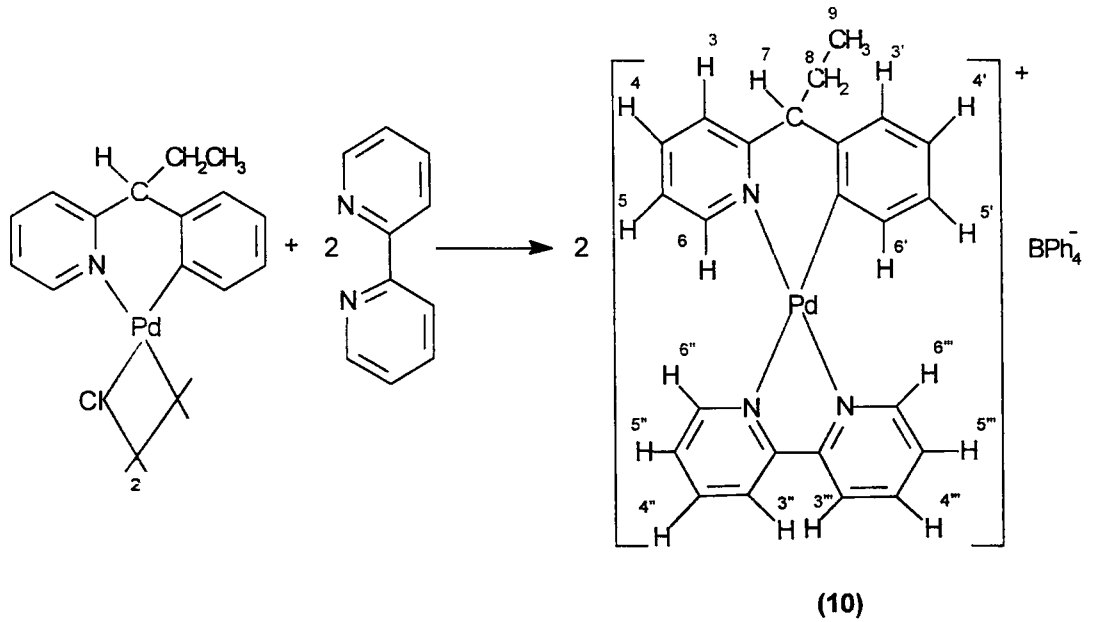
<sup>1</sup>H NMR 400 MHz (bakınız tablo 17 oda sıcaklığında, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> içerisindeki [Pd(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)(bipy)]<sup>+</sup>[BPh<sub>4</sub>]<sup>-</sup> bileşiği) δ 1.10-1.34 Hz'de CH<sub>3</sub>, δ 2.44-3.10 Hz'de CH<sub>2</sub>, δ 4.17-4.21 Hz'de CH

Elemental Analysis:

Teorik(%): C: 74.09; H: 5.44; N: 5.40

Bulunan(%): C: 73.56; H: 5.34; N: 5.49

Kütle Spektrometresi: m/z de 458



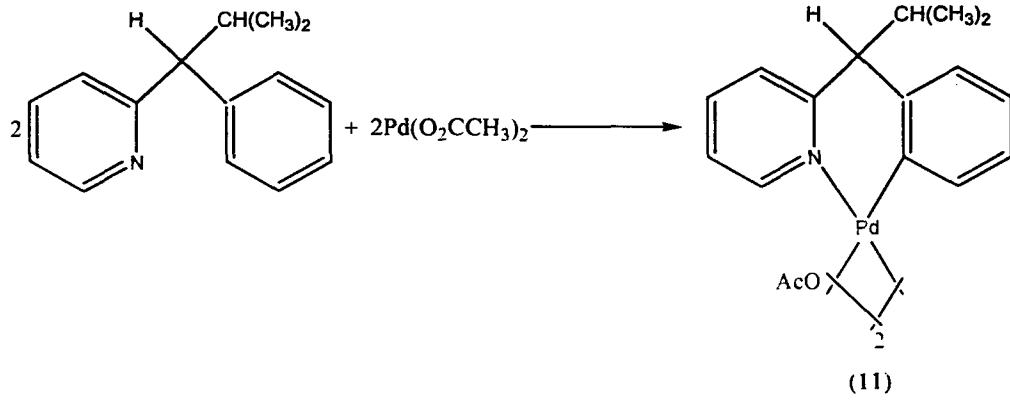
## 2.12. 1-(2-Piridil)-1-fenil-iso-propilmetan[PyCH(CH<sub>3</sub>CHCH<sub>3</sub>)Ph]'nin Sentezi

Buz banyosunda ve azot gazı altında, dietil eter (100 ml) içerisindeki fenillityum (45 ml, 64.4 mmol) çözeltisine, dietil eter (11 ml) içerisindeki 2-Benzilpiridin (10.34 ml, 64.4 mmol) eklendi. Çözelti 30 dakika karıştırıldı. Daha sonra dietil eter (20 ml) içerisindeki dikloro[1.2 bis-(difenilfosfino)etan] nikel(II) (60 mg) ve (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHI (6.44 ml, 64.4 mmol) eklenerek oda sıcaklığında yavaşça karıştırıldı. Benzen (80 ml) eklenir, destilasyonla dietileter ayrıldı. Kalan benzen çözeltisi 12 saat kaynatıldı. Daha sonra benzen çözeltisi buz banyosuna konarak, benzen çözeltisine su (80 ml) eklendi. Sonra kuvvetlice çalkalanarak benzen fazı ayrıldı. Kalıntıdaki benzen'de evaporatör ile uzaklaştırıldı.

Vakum destilasyonu ile aşağıdaki ürünler kaldı: (i) kaynama noktası yaklaşık 100°C'de elde edilen 2-benzilpiridin (5.2 g, 34 mmol) (ii) kaynama noktası yaklaşık 100-130°C'de elde edilen 1-piridil-1-fenilbütan (5.5 g, 26 mmol, verim= % 40).

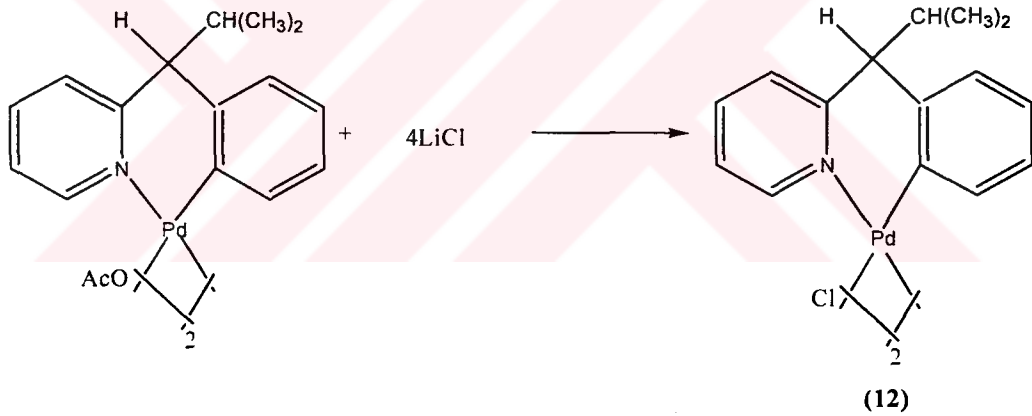
## 2.13. [Pd(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH(CH<sub>3</sub>CHCH<sub>3</sub>)C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)OAc]<sub>2</sub>'nin Sentezi

Asetik asit (20 ml) içerisinde bulunan paladyum(II) asetat (4.49 g, 20 mmol) ve (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N) (2.11 g, 10 mmol) karışım çözeltisi kararmaya başlayana kadar birkaç dakika karıştırıldı. Daha sonra çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Katı ürün, %10 asetik asit ve %90 diklormetan karışımında çözüldü, ve hyflo kolonundan geçirildi. Hyflo kolonu fazla miktar CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/ CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H (9:1) ile yıkandı. Çözücü evaporatör ile uzaklaştırıldı. Katı ürün, dietileter ile yıkanarak soluk yeşilimsi sarı (11) bileşiği elde edildi.(5 g, 7.2 mmol, verim= % 65)



#### 2.14. $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3\text{CHCH}_3)\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{Cl}]_2$ 'in Sentezi

Birkaç damla su içerisindeki lityum klorit (1.15 g, 27.2 mmol), aseton (250 ml) içerisindeki (11) (4.99 g, 6.9 mmol)'e eklendi. Toplam karışım oda sıcaklığında 48 saat süreyle karıştırıldı. Süzme sonrasında katı, aseton ile yıkandı. Katı madde evaporatörde vakum altında kurutuldu, ve soluk sarı (12) bileşiği elde edilir. (4 g, 5.8 mmol, verim= % 84.2)



#### 2.15. Talyumasetilaseton'un $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3\text{CHCH}_3)\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{Cl}]_2$ ile Reaksiyonu

Talyum(I) asetilaseton (510.7 mg, 1.686 mmol), diklormetan (15 ml) içerisindeki (12) (570.1 mg, 0.843 mmol) karışımına eklendi, ve karışım oda sıcaklığında 48 saat süre ile karıştırıldı. Çözücü evaporatör ile ayrıldı. Ürün olarak krem rengi  $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)\text{C}_5\text{H}_4\text{N})(\text{acac})]$  (13) elde edildi. (365 mg, 1.189 mmol, verim=%70.5)

$^1\text{H}$  NMR 400 MHz, (Tablo 18 oda sıcaklığında,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  içerisindeki  $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)\text{C}_5\text{H}_4\text{N})(\text{acac})]$  bileşiği)  $\delta$  0.88-0.96 Hz'de (s, m, 6H,  $(\text{CH}_3)_2$ ),  $\delta$  3.76 Hz'de (H, CH),  $\delta$  3.98 Hz'de (H, etil),  $\delta$  3.56 Hz'de (H, metil),  $\delta$  2.04-2.08 Hz'de 2-Acac  $\text{CH}_3$ ,  $\delta$  5.47 Hz'de acac-CH

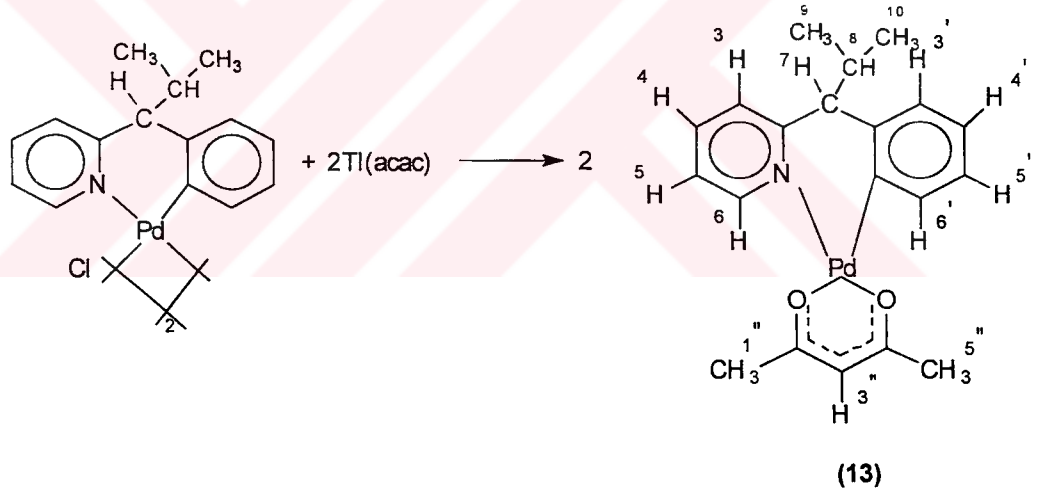
$^{13}\text{C}$  NMR 100.62 MHz, (Tablo 19 oda sıcaklığında,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  içerisindeki  $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)\text{C}_5\text{H}_4\text{N})(\text{acac})]$  bileşiği)  $\delta$  21.74 Hz'de  $\text{CH}_3$ ,  $\delta$  67.92 Hz'de CH etil,  $\delta$  37.96 Hz'de CH metil,  $\delta$  27.72-28.12 Hz'de 2-Acac  $\text{CH}_3$ ,  $\delta$  100.20 Hz'de acac-CH

Elemental Analiz:

Teorik(%): C: 57.77; H: 5.58; N: 3.37

Bulunan(%): C:57.48; H: 5.83; N: 3.32

Kütle Spektrometresi: m/z de 415



## 2.16. 2,2'-dipiridil'in $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3\text{CHCH}_3)\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{Cl}]_2$ ile Reaksiyonu

2,2'-dipiridil (123.1 mg, 0.788 mmol), diklormetan (15 ml) içerisindeki (12) (277.5 mg, 0.394 mmol) karışımına eklendi. Karışım oda sıcaklığında 24 saat süre ile karıştırıldı. Çözücü evaporatör ile uzaklaştırıldı. Kalıntı metanol (10 ml) içerisinde çözüldü. Sonra metanol (0.5 ml) içerisinde bulunan  $\text{NaBPh}_4$  (270 mg) çözeltisi eklendi. Çözücü süzülerek uzaklaştırıldı. Ürün olarak

$[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)\text{C}_5\text{H}_4\text{N})(\text{bipy})]^+[\text{BPh}_4]^-$  (**14**) elde edildi. (475 mg, 0.600 mmol, verim= % 76.1)

$^1\text{H}$  NMR 400 MHz (Tablo 21 oda sıcaklığında,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  içerisindeki  $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)\text{C}_5\text{H}_4\text{N})(\text{bipy})]^+[\text{BPh}_4]$  bileşiği)  $\delta$  1.09-1.10 Hz,  $\delta$  1.05-1.07 Hz'de (s. m. 3H,  $\text{CH}_3$ ),  $\delta$  4.22-4.26 Hz'de (H, CH),  $\delta$  3.80-3.82 Hz'de (H, metil)

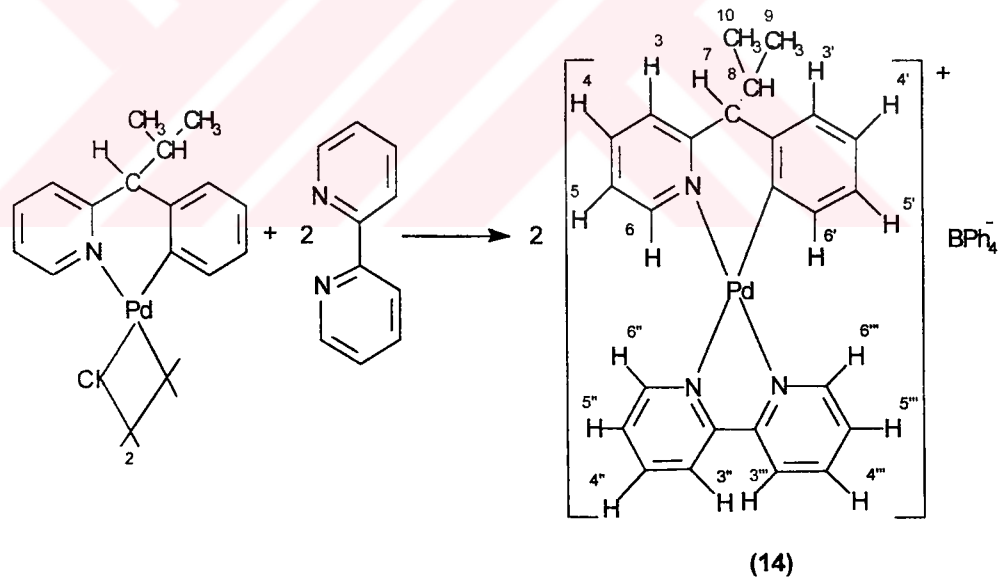
$^{13}\text{C}$  NMR 100.62 MHz. (Tablo 22 oda sıcaklığında,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  içerisindeki  $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)\text{C}_5\text{H}_4\text{N})(\text{bipy})]^+[\text{BPh}_4]$  bileşiği)  $\delta$  21.10 Hz'de  $\text{CH}_3$ ,  $\delta$  53.35 Hz'de CH

Elemental Analiz:

Teorik(%): C: 74.30; H: 5.60; N: 5.30

Bulunan(%): C: 68.87; H: 5.15; N: 4.83

Kütle Spektrometresi: m/z de 472

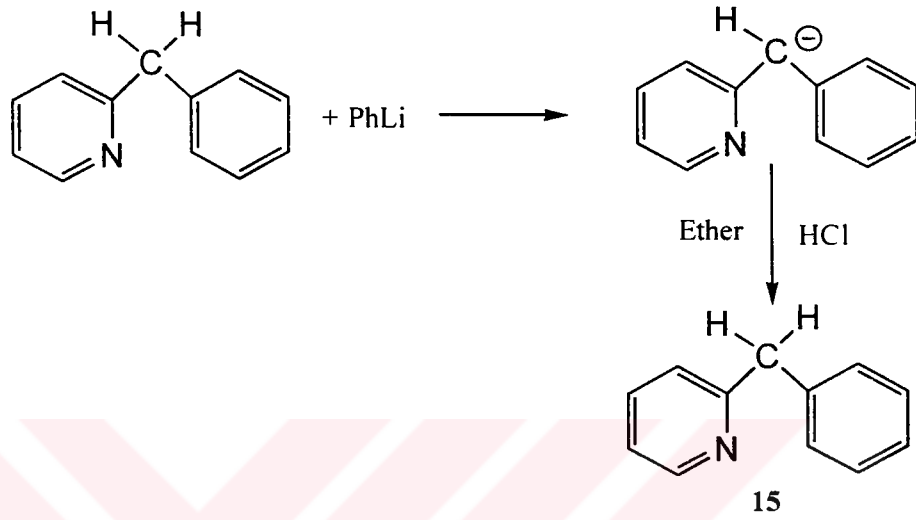


### 2.17. $\text{CO}_2$ ile 2-Benzilpiridin reaksiyonu

Dietil eter (11 ml) içerisindeki 2-Benzilpiridin(10.34 ml, 64.4 mmol), buz banyosunda ve azot gazı altında dietil eter(100 ml) içerisindeki fenillityum (45 ml, 64.4 mmol) çözeltisine eklendi. Çözelti 30 dakika karıştırıldı. Azot gazı altında  $\text{CO}_2$ (gaz)



eklendi. Sonra bu çözeltiye su eklendi. NaOH içerisindeki pH 11-12 miktarı kontrol edildi(asidik). Bu karışımdan su fazı ayrıldı. Su fazına HCl eklendi (pH 6-7 olmalı). Bu işlem yapıldıktan sonra eter eklendi. Karışımdan eter fazı ayrıldı. Çözücü evaporatör ile uzaklaştırıldı. Sonuç başarısız oldu, sebep olarak  $(C_6H_4CH^{\ominus}C_5H_4)$  çözeltisine HCl eklendiği zaman. reaksiyon başlangıç maddesine döndü.



Aynı zamanda, metal ve alkiller arasındaki herhangi bir ilişkinin hesaplanmasının  $T_1$  değerlerini bulduk. Eğer palladyum metali ile alkil gruplardan metil, etil, ve propil gruplarının hidrojenlerinin arasında bir ilişki olursa bu,  $CH_3$  döndürülme oran etkisinin arasındaki herhangi bir ilişki olabilir. Bu sonuç ümit verici  $T_1$  data kanıtları olabilir.

### 3. BULGULAR

Bu çalışmada sentezlenen 12 bileşiğin yapısı  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , COSY-NMR ve elemental analiz sonuçları kullanılarak aydınlatılmıştır.  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , COSY-NMR bulguları yeterli olup bulgular bölümünde, spektrumlar Ek'ler bölümünde verilmiştir. Elemental analiz sonuçları Materyal ve Yöntem bölümünde verilmiştir.

#### 3.1. Pregostik Etkileşim

Bu çalışmanın amacı, kare düzlemsel Paladyum komplekslerinde *pregostik* etkileşimlerin varlığını araştırmaktır. Araştırılan bileşikler  $[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}\}(\text{acac})]$ ,  $[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}\}(\text{bipy})]^+(\text{BPh}_4)^-$ ,  $[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}\}(\text{phen})]^+(\text{BPh}_4)^-$ ,  $[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{C}_5\text{H}_4\text{N}\}(\text{acac})]$ ,  $[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{C}_5\text{H}_4\text{N}\}(\text{bipy})]^+(\text{BPh}_4)^-$ ,  $[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)\text{C}_5\text{H}_4\text{N}\}(\text{acac})]$ ,  $[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)\text{C}_5\text{H}_4\text{N}\}(\text{bipy})]^+(\text{BPh}_4)^-$  dir. Bu bileşikler çözelti içerisinde paladyum atomuna bakan veya ondan uzaklaşan alkil gruplu iki izomer olarak bulunurlar. Buna üç biçimde yaklaşıldı:

- 1) Molekülün izomerlerinin oranı araştırıldı.
- 2) Altı üyeli  $[\text{Pd}\{\text{pyCH}(\text{CH}_3)\text{Ph}\}_2\text{L}_2]$  halkasının pozisyonun kinetikliği araştırıldı.
- 3) Değişken alkil guruplarındaki  $T_1$  ölçümleri araştırıldı.

#### 3.1.1. İzomerlerin Oranı

Şema 4`de gösterildiği gibi, molekül iki izomer olarak bulunmaktadır.



Şema 4.  $[\text{Pd}\{\text{pyCH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\}_2\text{L}_2]$  izomerlerinin inter pozisyonu

Paladyum metalden uzak veya ona yakın olan değişken incelendi. Değişken protonu yada C-H protonu metale yakınsa, değişken proton(lar) ile palladyum metali arasında herhangi bir etkileşim var mıdır?

Moleküller üzerindeki farklı (CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) değişkenli izomerler arasındaki oran karşılaştırıldı.

### 3.1.2. [Pd{pyCH(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>}L<sub>2</sub>]'nin İncersiyon Kinetiği

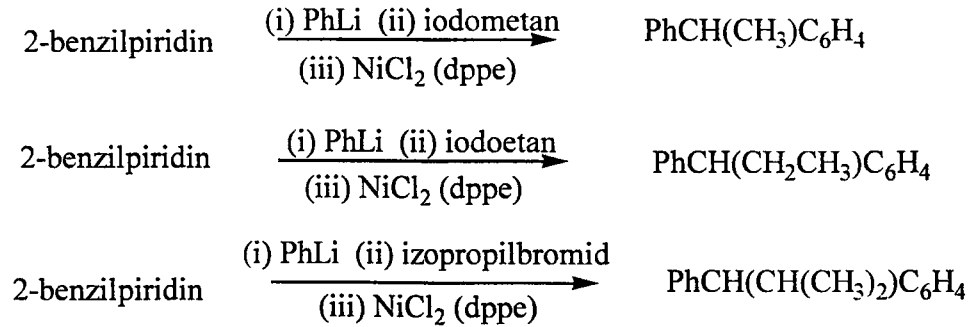
Çekici yada itici bir etkileşimi, aksiyal metili , etil ve propil grupları çeken ya da iten palladyum metali halkanın pozisyonuna etkisini araştırmak için Eyring denklemi kullanıldı.

### 3.1.3. T<sub>1</sub> Ölçümleri

Bireysel çekirdekler için T<sub>1</sub> değerleri, moleküllerin dinamik özelliklerine ilişkin önemli parametreler olarak kabul edilmiştir. T<sub>1</sub>, karşılığı takip eden nükleer magnetizmanın dengesine göre dönmesini tanımlar. Dinlenme. basit bir üslü işlemidir ve dinlenme süresi, bozulma için gereken zaman sabitesidir. T<sub>1</sub> ölçümleri proton ve karbon NMR kullanılarak yapıldı.

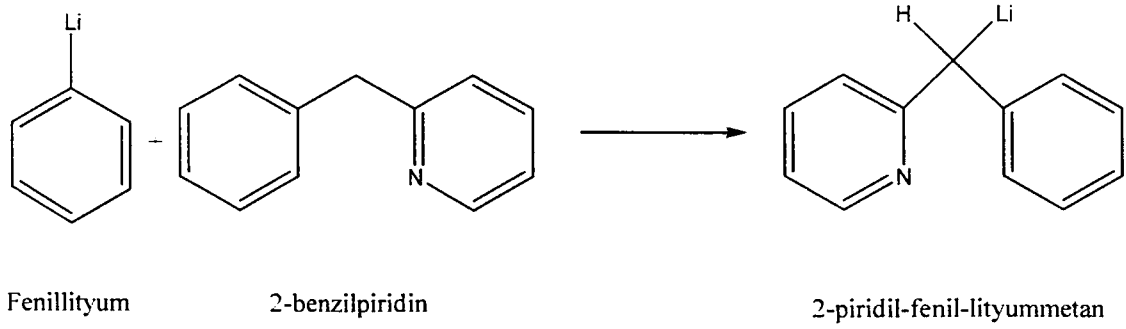
## 3.2 Ligandlar'ın Hazırlanması

1-(2-piridil)-1-feniletan [pyCH(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>], 1-(2-piridil)-1-fenilpropan [pyCH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)Ph], ve 1-(2-piridil)-1-fenil-1-izo-propilmetan [pyCH(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>], 2-benzilpiridillityum ve iodometan'dan. iodoetan, veya izo-propilbromid dikloro[1,2 bis-(difenilfosfin)etan] nikel(II)'den hazırlanmıştır.

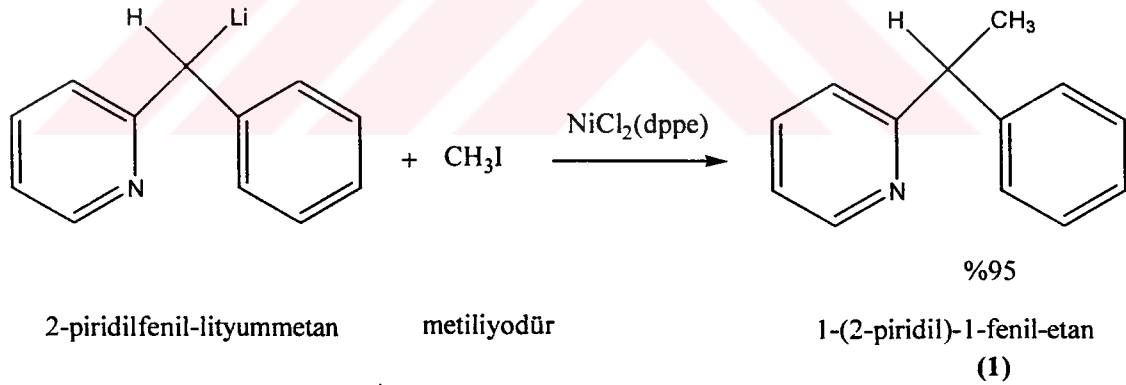


2-Benzilpiridin, başlangıç maddesi olarak kullanıldı. Çünkü ticari olarak uygundur ve ondan proton çıkarmak kolaydır.

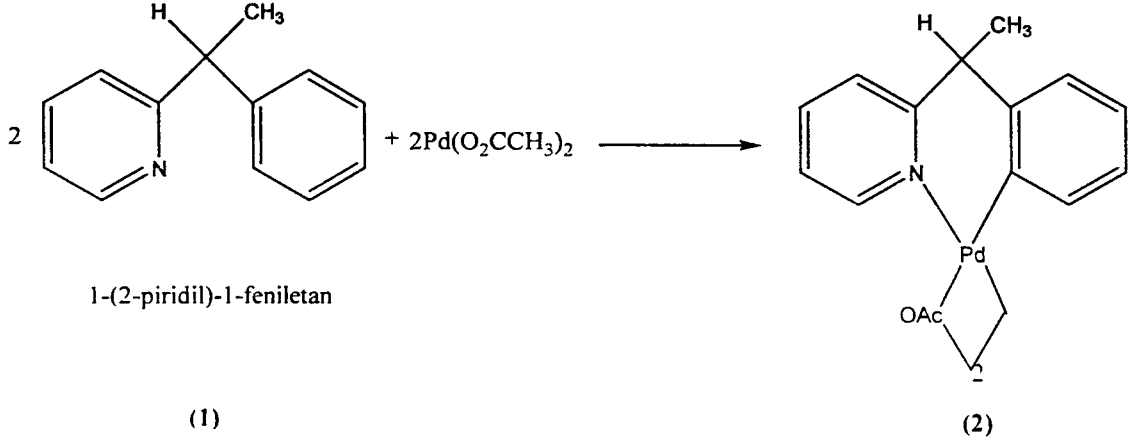
2-benzilpiridin (1)'den 1-(2-piridil)-fenil-lityummetan [ $\text{pyCH}(\text{Li})\text{C}_6\text{H}_4$ ] (2)'nin hazırlanması birinci aşaması, basit bir işlemdir. 2-benzilpiridin ve fenillityum 30 dakika boyunca  $0^\circ\text{C}$ 'de azot gazı atmosferinde karıştırılır.



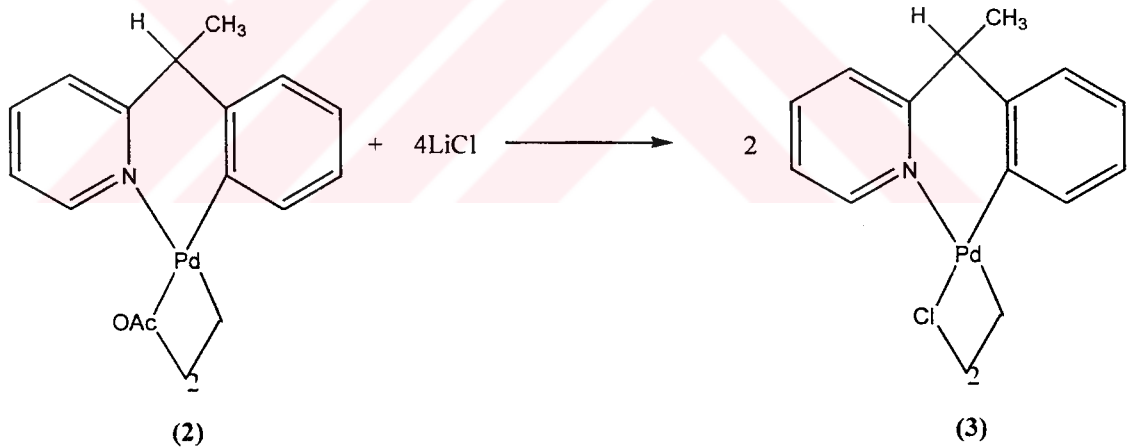
İkinci. bileşik 1-(2-piridil)-1-fenil-lityummetan'ı [ $\text{NiCl}_2(\text{dppe})$ ] içinde iometan ile reaksiyona sokmaktır. Dietileter'deki metil iodat solüsyonu, oda sıcaklığında yavaşça eklendi. Reaksiyon 30 dakika karıştırıldı. Bileşik (1), orta seviyede elde edildi. (verim= % 46.6)



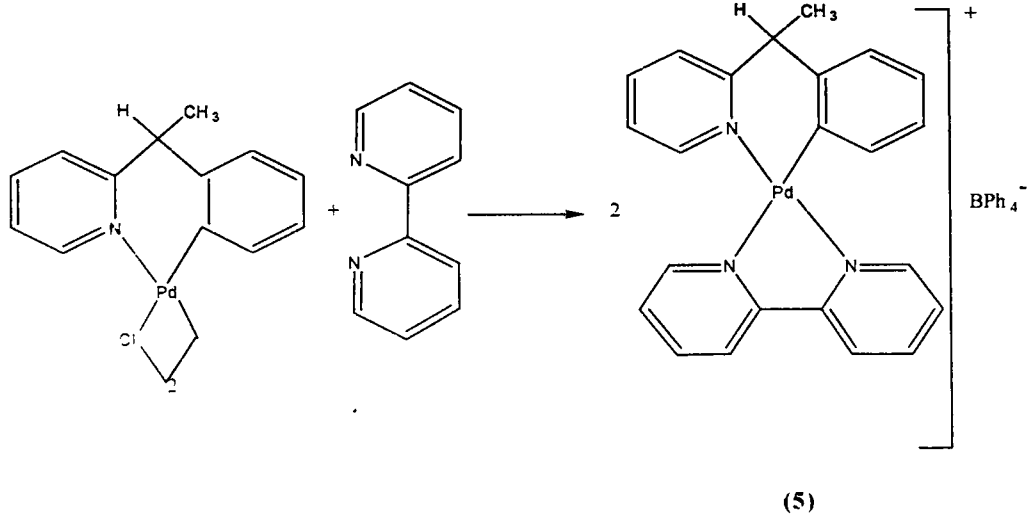
Üçüncü aşama, bileşik (1)'ü paladyum(II) asetat ile reaksiyona sokmaktır. Solüsyon siyahlaşma belirtileri göstermeye başlayıp sadece [ $\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}\}\{\mu\text{-OAc}\}_2$ ] (2) gibi metalleşmiş ürün ortaya çıkarana kadar birkaç dakika boyunca kaynatıldı. Bu bileşik geniş bir  $^1\text{H}$  NMR spektrumu verir.



Kompleks (2). aşırı oranda lityum klorid ile girip kloro-köprülü analoga dönüştürüldü. Solüsyon oda sıcaklığında 2 gün boyunca karıştırıldı.  $\text{LiCl}$ 'nin  $[\text{Pd}(\text{pyCH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4)(\mu\text{-OAc})]_2$  ile asetonu karıştırma esnasındaki reaksiyonu,  $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{Cl}]_2$  (3)'i ortaya çıkardı. Bu bileşik bir NMR spektrumunu elde edemeyecek kadar çözünmez durumdaydı. Benzer tek çekirdekli  $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N})(\text{acac})]$  (4) siklopaladyum komplekslerini karşılayabilmek için, bileşik (3)'e  $\text{Ti}(\text{acac})$  ile muamele edildi. (Şema 5). Siklopaladyum kompleksleri suda ve havada kararlıdır.

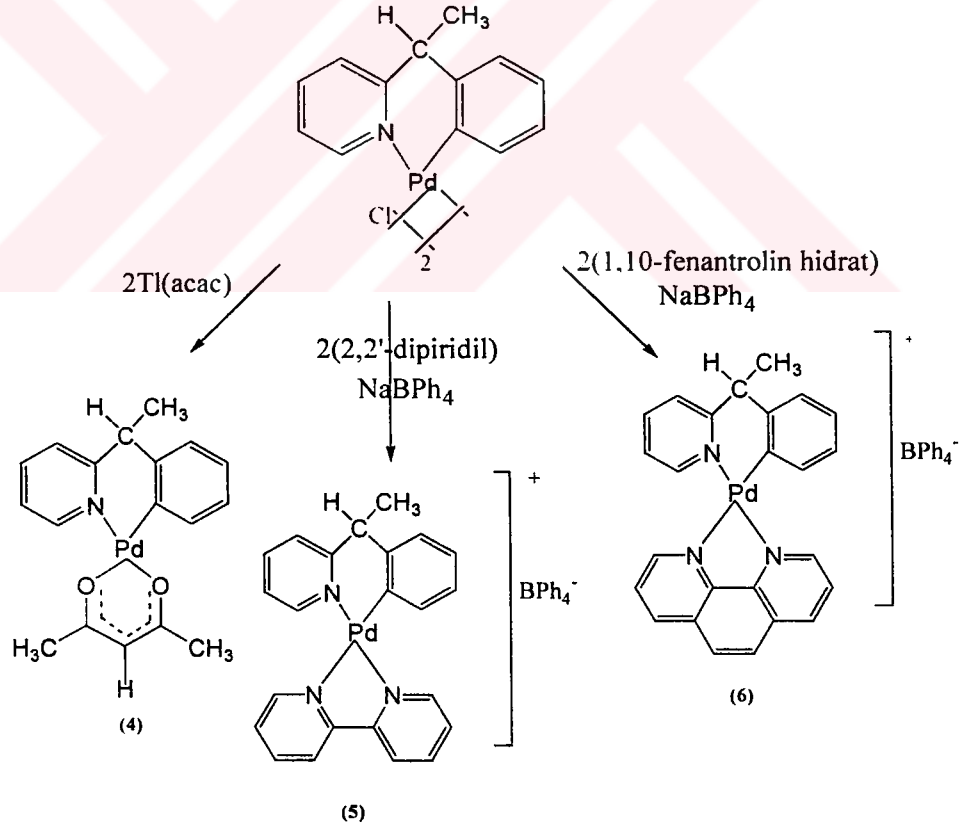


Bileşik (3)'e diklorometanın içinde 2,2'-dipiridil ile muamele edildi. Karışım oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Çözücü, Rotary evaporatörle uzaklaştırıldı. Katı ürün, metanol'da çözüldü ve yine metanolda  $\text{NaBPh}_4$  solüsyonu ile muamele edildi. Çözücü, filtrasyon ile uzaklaştırıldı ve  $[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}\}(\text{bipy})]^+[\text{BPh}_4]^-$  (5) siklopaladyum kompleksi elde edildi.



$[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{C}_5\text{H}_4\text{N}\}\text{Cl}]_2$  ve  $[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)\text{C}_5\text{H}_4\text{N}\}\text{Cl}]_2$  aynı metod kullanılarak hazırlandı.

Şema 5: Kompleks Hazırlama Metotları

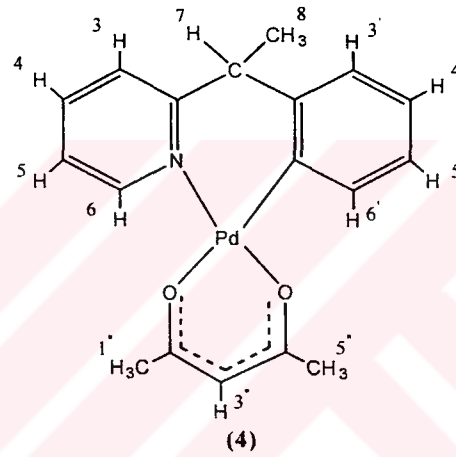


İlk önce  $^1\text{H}$  NMR sinyallerini, sonrada  $^{13}\text{C}$  NMR sinyallerini belirlemek gereklidir. Bu işlem,  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$   $^1\text{H}$  COSY ve  $T_1$  ölçümlerinin yardımıyla yapılacaktır.

### 3.3. NMR Sinyallerinin Tayin Edilmesi

#### 3.3.1. $[Pd\{C_6H_4CHMePy\}(acac)]$ Bileşiğinin NMR Sinyallerinin Belirlenmesi

Aromatik bölgede  $H^1$  NMR spektrumu 4 piridin protonu ve 4 fenil protonu gösterir. Numune saf olmadığı için ve % 20 oranında  $[Pd\{C_5H_4NCH_2C_6H_4\}(acac)]$  bulaştığı için, kirlilik belirtileri göz ardı edilmelidir.  $\delta$  8.87,  $\delta$  7.76,  $\delta$  7.45,  $\delta$  7.41,  $\delta$  7.22,  $\delta$  5.47,  $\delta$  4.39,  $\delta$  2.17,  $\delta$  2.07,  $\delta$  2.04'de 10 sinyal çok iyi çözülürken, kalan 3 tanesi  $\delta$  7.00 civarında bir kompleks verir. Şimdi ise mesele, onların tayin edilmesidir.

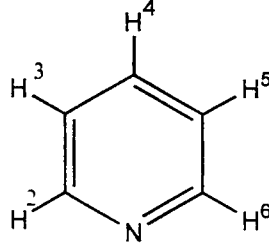


Spektrumların incelenmesi sonunda aşağıdaki değerler bulundu:

$\delta$ 8.87	doublet	$J= 5.75$ Hz, $1.62$ Hz, $0.71$ Hz
$\delta$ 7.76	doublet	$J= 7.68$ Hz, $7.66$ Hz, $1.66$ Hz
$\delta$ 7.45	doublet	$J= 7.83$ Hz, $1.55$ Hz, $0.75$ Hz
$\delta$ 7.41	ikinci mertebe	
$\delta$ 7.22	doublet	$J= 7.38$ Hz, $5.76$ Hz, $1.32$ Hz
$\delta$ 7.01	ikinci mertebe	
$\delta$ 6.97	ikinci mertebe	
$\delta$ 6.96	ikinci mertebe	
$\delta$ 5.47	singlet	
$\delta$ 4.39	quartet	$J= 6.97$ Hz
$\delta$ 2.17	doublet	$J= 7.15$ Hz
$\delta$ 2.07	singlet	

## δ 2.04 singlet

Piridin çökeltisinin kimyasal değişimleri, yakın ilişkili molekülle benzerlik kurularak tayin edilebilir.



Piridin protonları[19] δ 8.50'de H<sup>2,6</sup> olarak, δ 7.06'da H<sup>3,5</sup> ve δ 7.46'da H<sup>4</sup> olarak tayin edilmiştir. H<sup>2,6</sup> yaklaşık olarak 2 yoğunluklu bir doublet iken, H<sup>3,5</sup> 2 yoğunluklu bir triplet dir. Bu durum onların tayinini belirsiz kılmaktadır. H<sup>4</sup> 1 yoğunluğuna sahiptir. <sup>1</sup>H piridin rezonans spektrumunun analizinden. H-H eşleşme sabitesi şu şekilde göstermiştir.

$$\begin{array}{lll} J_{23}= 5.5 & J_{24}= 1.9 & J_{34}= 7.5 \text{ Hz} \\ J_{25}= 0.9 & J_{35}= 1.6 & J_{26}= 0.4 \text{ Hz} \end{array}$$

olacağı gösterildi.

İndüklenmiş halka akımı etkilerinden çıkan halka hidrojen nükleosinin çekirdeğinin korumaya katkısı dikkate alınmalıdır[44].

Elektronegatif bir değişkenin, hidrojen sinyalini yüksek frekansa çıkardığını bildiğimizden dolayı, yüksek frekanstaki iki proton, piridindeki H<sup>2</sup> ve H<sup>6</sup>'dır.

Moleküllerimizde H<sup>6</sup> protonunu tayin etmek için daha ileri boyutlu yardım. piridinin  $J_{23}$ 'ünün 5.5 Hz olduğuna dair gözlemden gelmektedir. Eşleşmenin büyüklüğü aromatik halkalar için alışılmıştın dışında küçüktür ve ek bir tayin metodu sağlar. (4)'da δ 8.87'deki sinyal, 5.5 Hz'lik bir eşleşme sabitesine sahiptir. Bu yüksek frekanslı kimyasal değişiklikle birleştiğinde, sinyalin H<sup>6</sup> olarak tayinini şüpheye yer bırakmadan mantıklı kılmaktadır. 1.5 Hz, metal eşleşme için mantıklıdır, (ek-şekil 1).

Ek-Şekil 1'de δ 8.65'de bir başka küçük örnek pik bulunmaktadır. Bu, [Pd{C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>}(acac)]'ın saf olmamasından dolayıdır.

Geride kalan piridin sinyalleri tayin edilebilir. δ 7.22 Hz'deki sinyal ayrıca 5.5 Hz eşleşmesini gösterir ve o, H<sup>6</sup>'ya ortho bir şekilde H<sup>5</sup> olmalıdır, (ek-şekil 2). Bu sinyal aynı zamanda, H<sup>4</sup>'e eşleşen 7.5 Hz'lik ikinci bir büyük eşleşme sabitesine sahiptir. Bu, iki tane 7.5 Hz'lik eşleşme sabitesini göstermektedir, (ek-şekil 3). Bu δ



7.76 Hz'deki sinyal için gözlenmiştir. Bu  $\delta$  7.45 Hz'de sinyalden ayrılır ve sadece  $H^3$  olarak büyük bir eşleşme sabitesi gösterir, (ek-şekil 3).

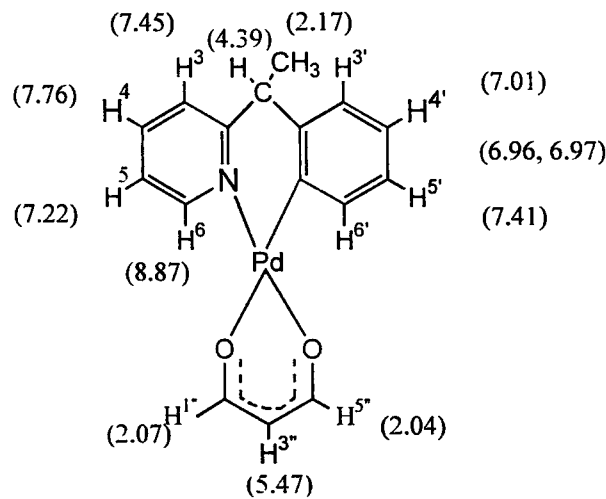
$\delta$  7.41'de çözülen fenil protonlarından birisi bulunmaktadır. Bu sinyal, ya  $H^3$  yada  $H^6$  olanla uyumlu bir AXX' örneğinin parçası olma görünümüne sahiptir. Kalan üç fenil proton ise  $\delta$  7.00'dır.

COSY deneyinde protonlar, bağlama sabitleriyle uyum içindedir. Bir COSY spektrumu bize hangi protonun hangisiyle eşleştiğini söyle, (ek-şekil 4).  $\delta$  8.87,  $\delta$  7.76,  $\delta$  7.45 ve  $\delta$  7.21'deki piridil protonları arasındaki ilişkiyi doğrular. Ayrıca  $\delta$  7.41'deki fenil proton ile  $\delta$  7.00 civarındaki protonlar arasında da ilişki vardır. Bu  $[Pd(C_5H_4NCH(CH_3)C_6H_4)(bipy)]^+$  durumunda NOE ölçümleri,  $\delta$  7.41'deki sinyalin  $H^3$  olduğunu göstermek için kullanılacaktır, (ek-şekil 20).

CHMe, metil grubu  $\delta$ 2.17'de bir doublettir, (ek-şekil 5). Bu sinyal, üç seviyesindeki yoğunluğu, kimyasal değişimi ve  $H^7$ 'ye 7.5 Hz'lik eşleşmesiyle  $H^8$  olarak net bir şekilde tayin edilebilir.

$\delta$  4.39'daki sinyal, quartettir,  $J= 7.5$  Hz'dir ve metil grup  $H^8$  ile eşleşen  $H^7$ 'den kaynaklanmış olmalıdır, (ek-şekil 6). Molekülün bir solüsyonda iki izomeri olduğu için, metil ve C-H sinyalleri geniştir. Metil ve CH gurupları, bu bileşikte geniş ama farklı sinyaller vermişlerdir.

Acac ligandından üç sinyal vardır;  $\delta$  2.07'de ve  $\delta$  2.04'de iki metil proton ve  $\delta$  5.47'de bir C-H protonu, (ek-şekil 7).



Şekil 8:  $[Pd\{C_5H_4NCH(CH_3)C_6H_4\}(acac)]$  protonlarının tayini.

$^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  COSY iki-boyutlu NMR spektrasını kullanılarak  $^{13}\text{C}$  NMR sinyalleri tayin edilmiştir. Yedi tane  $^{13}\text{C}$  sinyali, yedi aromatik proton ile benzerlik gösterir, (ek-şekil 8).

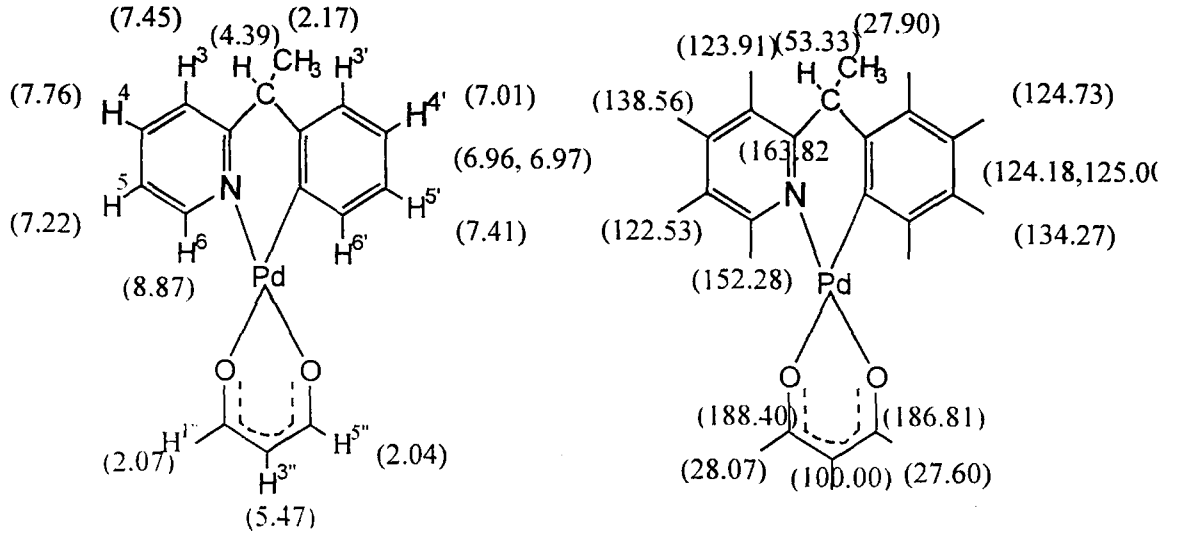
Piridil karbonları oda sıcaklığında,  $\delta$  152.28 ppm'de  $\text{C}^6$  olarak,  $\delta$  138.56 ppm'de  $\text{C}^4$  olarak,  $\delta$  122.53 ppm'de  $\text{C}^5$  olarak,  $\delta$  123.91 ppm'de  $\text{C}^3$  olarak ve  $\delta$  163.82 ppm'de  $\text{C}^2$  (proton taşımayan piridin) olarak tayin edilebilir, (ek-şekil 8). Fenil karbonları ise  $\delta$  134.27'de,  $\delta$  125.00'da,  $\delta$  124.73'de ve  $\delta$  124.18'dedir.

Kalan  $^{13}\text{C}$  sinyalleri ise oda sıcaklığında,  $\delta$  53.33'de  $\text{C}^7$  olarak,  $\delta$  27.90'da  $\text{C}^8$  olarak,  $\delta$  27.60'da ve  $\delta$  28.00'da  $\text{C}^{1''}$  ve  $\text{C}^{5''}$  olarak,  $\delta$  186.81'de  $\text{C}^{2''}$  olarak ve  $\delta$  188.40'da  $\text{C}^{4''}$  olarak ve  $\delta$  100.00'de  $\text{C}^{3''}$  olarak tayin edilebilir.  $\text{C}^1$  ve  $\text{C}^2$ 'nin rölatif tayinin bilinmemektedir. Ama sinyaller  $\delta$  188.40'da ve  $\delta$  186.81'dedir.

$^1\text{H}$  eşleşmiş INEPT  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları ek-şekil 9, 10 ve 11'de gösterilmiştir. Bu spektrumlar, benzil piridin metil gurubu için  $^1J(^{13}\text{C}^1\text{H})= 127.8$  Hz elde etmek için kaydedildi. Bununla birlikte, eşleşme sabitelerinin bir çoğu elde edilmiş ve Tablo 17'de verilmiştir.

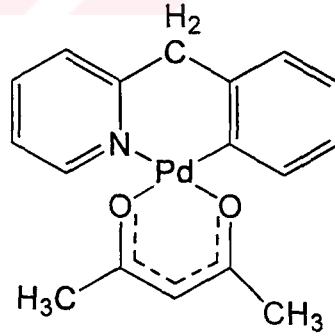
Karbon	Kimyasal Kayma / $\delta$ ppm	C-H Bağlanma Sabiti/Hz
$\text{C}^3$	123.91	158.00 Hz iki küçük bağlama 4 Hz
$\text{C}^4$	138.56	151.30 Hz
$\text{C}^5$	122.53	168.70 Hz
$\text{C}^6$	152.28	180.30 Hz
$\text{C}^{3'}$	124.45	158.00 Hz iki küçük bağlama 7.3 Hz
$\text{C}^4, \text{C}^{5'}$	123.76 124.67	159.75 Hz 156.05 Hz
$\text{C}^{6'}$	133.36	163.55 Hz
$\text{C}^7$	53.33	127.30 Hz
$\text{C}^8$	27.90	127.80 Hz
$\text{C}^{1''}, \text{C}^{5''}$	27.60 28.00	126.25 Hz 127.10 Hz dört küçük bağlama 2.7 Hz
$\text{C}^{3''}$	100.00	156.30 Hz

Tablo 1: 100.62 MHz 'de  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  içerisinde ve 183°K'deki  $[\text{Pd}\{\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{acac})]$ 'ın.  $^{13}\text{C}$  kimyasal kaymalar ve C-H bağlama sabitleri.



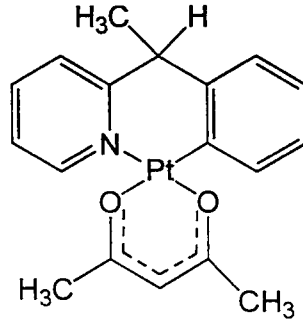
Şekil 9:  $[Pd\{C_5H_4NCH(CH_3)C_6H_4\}(acac)]$ 'in proton ve karbon yapıları tayini.

Kütle spektroskopisi,  $m/e$  387'de bütün molekül  $[Pd(pyCH(CH_3)C_6H_4)]$ 'e benzeyen ilgili pik vermiştir. Bu sonuç, (4)'de  $[Pd(pyCH(CH_3)Ph)]$ 'nin siklopaladyumlu yapısının varlığını desteklemektedir. Literatürde ilgili moleküllere ait birkaç örneği mevcuttur. Örneğin K. Hiraki, Y. Fuchita ve K. Takechi[45]  $CH_2$   $\delta$  4.41, acac  $CH_3$   $\delta$  2.08- $\delta$  2.12 ve acac  $CH$   $\delta$  5.52 (11) bileşiğini bulmuşlardır. Kütle spektroskopisi,  $m/e$  373'de  $^{106}Pd$ 'ye benzeyen ilgili piki vermiştir.



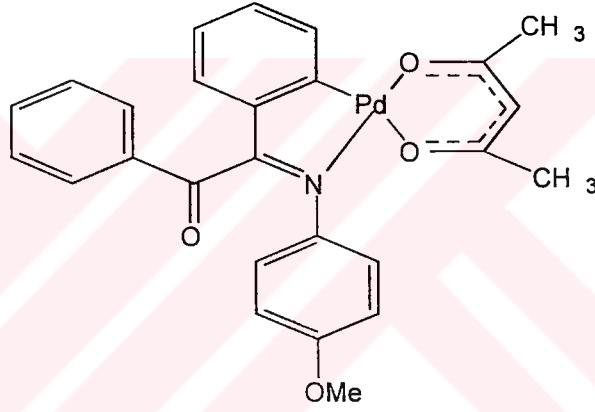
(11)

Bizim sonucumuzu onların sonucuyla karşılaştırsak, rezonans değerlerinin (4)'de düşük frekansa kaydığı görülebilir. Sonuçlarımız G. Minghetti ve meslektaşlarınıninkilerle[46] karşılaştırılabilir; onlar  $CH_3$   $\delta$  2.12,  $CH$   $\delta$  4.36, acac- $CH_3$   $\delta$  1.98 ve  $CH$   $\delta$  5.51 bileşiğini (12) bulmuşlardır.



(12)

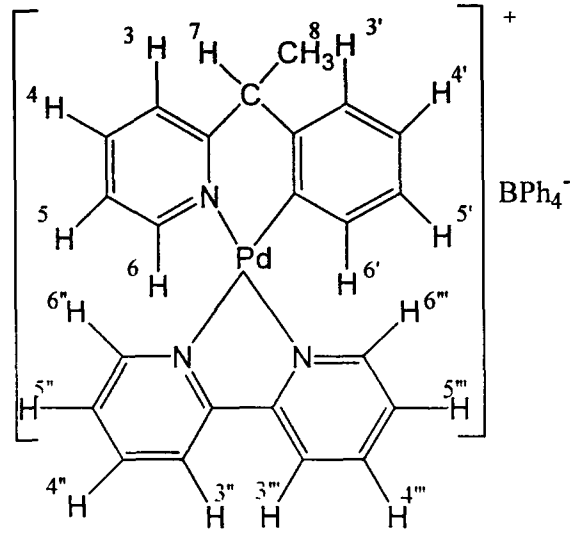
J. L. García-Ruano ve meslektaşları[47] (13) için  $^1\text{H}$  NMR değerleri olarak, acac  $\text{CH}_3$   $\delta$ 1.78- $\delta$ 2.01 olarak, CH  $\delta$ 5.34 olarak ve  $^{13}\text{C}$  NMR değerleri olarak ta acac  $\text{CH}_3$   $\delta$ 27.3- $\delta$ 27.7 olarak, CH  $\delta$ 100.3 olarak ve CO  $\delta$ 185.8- $\delta$ 188.5 olarak bulmuşlardır. Bu sonuç da bizim sonuçlarımızı desteklemektedir.



(13)

### 3.3.2. $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CHMepy})(\text{bipy})]^+\text{BPh}_4^-$ Bileşiğindeki NMR Sinyallerinin Belirlenmesi

Aromatik bölgede  $^1\text{H}$  NMR spektrumunun 24 tane piridil protonu ve 8 fenil protonu vardır. 3 tane farklı  $\text{BPh}_4$  protonu, 2 tane metil protonu ve 2 tane C-H protonu vardır. Bir solüsyonda 2 izomer vardır. Ayrıca, örnek saf değildir, %15 oranında  $[\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{bipy})]^+\text{BPh}_4^-$  bileşiği bulunmaktadır. Bu yüzden safsızlık sinyalleri göz ardı edilmelidir.  $\delta$  8.66,  $\delta$  8.62,  $\delta$  8.50,  $\delta$  8.48,  $\delta$  7.97,  $\delta$  7.96,  $\delta$  7.58,  $\delta$  7.56,  $\delta$  7.06,  $\delta$  6.92,  $\delta$  5.27,  $\delta$  4.48,  $\delta$  2.52,  $\delta$  1.95'deki 14 sinyal iyi çözülmemektedir, ama 6 tanesi  $\delta$  7.94 ile  $\delta$  7.75 arasında kompleks bir multiyet verirken, 6 tanesi de  $\delta$  7.46 ile  $\delta$  7.30 arasında kompleks bir multiyet verir. 10 tanesi ise  $\delta$  7.26 ile  $\delta$  7.10 arasında kompleks bir multiyet verir. Şimdi mesele, onları tayin etmektir.



(5)

Spektrumun incelenmesi şunları göstermektedir:

$\delta$ 8.66	doublet	$J = 5.65 \text{ Hz}, 1.65 \text{ Hz}, 0.75 \text{ Hz},$
$\delta$ 8.62	doublet	$J = 5.68 \text{ Hz}, 1.67 \text{ Hz}, 0.78 \text{ Hz},$
$\delta$ 8.50	doublet	$J = 5.70 \text{ Hz}, 1.75 \text{ Hz}, 0.80 \text{ Hz},$
$\delta$ 8.48	doublet	$J = 5.69 \text{ Hz}, 1.74 \text{ Hz}, 0.78 \text{ Hz},$
$\delta$ 7.97	doublet	$J = 5.65 \text{ Hz}, 1.67 \text{ Hz}, 0.74 \text{ Hz},$
$\delta$ 7.96	doublet	$J = 5.66 \text{ Hz}, 1.66 \text{ Hz}, 0.76 \text{ Hz},$
$\delta$ 7.58	doublet	$J = 7.50 \text{ Hz}, 1.65 \text{ Hz}, 0.81 \text{ Hz}$
$\delta$ 7.56	doublet	$J = 7.51 \text{ Hz}, 1.67 \text{ Hz}, 0.83 \text{ Hz}$
$\delta$ 7.06	triplet	
$\delta$ 6.92	triplet	
$\delta$ 5.27	quartet	
$\delta$ 4.48	quartet	
$\delta$ 2.52	doublet	
$\delta$ 1.95	doublet	

Moleküllerimizde  $H^6$ ,  $H^{6''}$ , ve  $H^{6'''}$  protonlarını tayin etme konusunda daha ileri boyutlu yardım, pridinin  $J_{23}$ 'ünün 5.5 Hz olduğu şeklindeki gözlemden gelmektedir. Eşleşmenin bu hacmi, aromatik halkalar için alışılmışın dışında küçüktür ve ek bir tayin yöntemi sağlar. (5)'deki  $\delta$  8.66,  $\delta$  8.62,  $\delta$  8.50,  $\delta$  8.48,  $\delta$  .97 ve  $\delta$  7.96'daki sinyallerin

5.5 Hz'lik bir eşleşme sabitesi vardır. Yüksek frekanslı kimyasal değişimle birleştiğinde bu, sinyalin H<sup>6</sup>'ya tayinini şüphe götürmez bir şekilde gerçekleştirir. 1.5 Hz, bir meta eşleşmesi için makuldür, (ek-şekil 12 ve 13).

[Pd(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(bipy)]<sup>+</sup>BPh<sub>4</sub><sup>-</sup>'nin saf olmamasına bağlı olarak ek-şekil 12'de δ 8.70'de bir başka küçük pik vardır.

Mesele şimdi onları tayin etmektir. COSY spektrumu buna yardım eder. COSY deneyinde protonlar, eşleşme sabiteleri ile uyum içindedir. COSY spektrumu bize, hangi protonun hangisiyle eşleştiğini söyler. (ek-şekil 14).

Pridil gruplarının 6 H<sup>6</sup> protonu, COSY spektrumunun kullanımıyla diğer piridil protonlarına bağlanır. 4 piridin protonundan oluşan 6 grup belirlenmiştir. Sinyallerin üst üste gelmesi nedeniyle, tespitlerin bazıları ile ilgili olarak şüpheli bir husus vardır. Ancak onlar muhtemelen doğrudur. 6 H<sup>6</sup>, H<sup>5</sup>, H<sup>4</sup> ve H<sup>3</sup> sırasındadır.

Büyük izomer

δ 8.62, δ 7.40, δ 7.89, δ 7.83

δ 8.50, δ 7.25, δ 7.81, δ 7.58

δ 8.62, δ 7.21, δ 7.43, δ 7.39

Küçük izomer

δ 8.66, δ 7.42, δ 7.91, δ 7.84

δ 8.48, δ 7.23, δ 7.79, δ 7.56

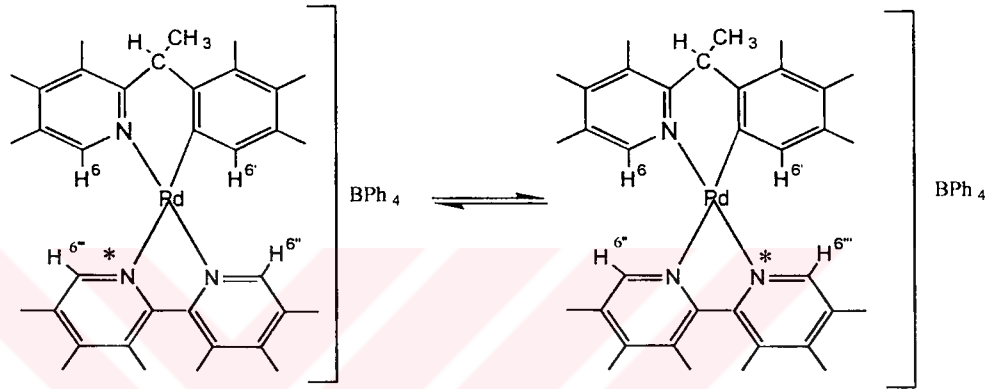
δ 7.97, δ 7.22, δ 7.45, δ 7.41

Piridil protonun tayininde iki NOE ölçümlerinin kabul edilmesi.

Piridil protonlarının rölatif tayini iki şekilde ortaya çıkar.

1. δ 2.00'daki küçük izomerin metil gurubunu önceden doyuran bir NOE ölçümü yapıldığında, beklendiği gibi, küçük izomerde δ 7.56 ve δ 7.15'deki sinyallere olan NOE'lerle birlikte CH<sup>7</sup> protonunda bir NOE gözlenmiştir, (ek-şekil 16). Aksine, büyük izomerin metil gurubu önceden doyurulduğunda, büyük izomerin CH<sup>7</sup> protonunda bir NOE gözlenir, (ek-şekil 17). Bu gözlemler, metalleşmiş metilbenzil piridin lıgandının H<sup>3</sup> ve H<sup>3</sup>'üne yakınlaşan ekvatorial bir metil guruba sahip küçük izomerle uyumludur. Bu gözlem, δ 8.48'de, δ 7.23'de, δ 7.79'de, ve δ 7.56'daki piridil sinyalleri gurubunun, metalleşmiş metilbenzilpridin lıgandın pridin halkasına tayinini mümkün kılmaktadır. Ayrıca, halka inversiyonu nedeniyle küçük izomerin metil gurubuna doğru manyetikleşme transferi vardır.

2. Bu tayin için daha ileri destek,  $\delta$  7.96'daki sinyal önceden doyurulduğunda bir NOE ölçümünden gelir.  $\delta$  8.62 sinyaline manyetizasyon transferi vardır ve  $\delta$  8.50'de sinyale NOE vardır, (ek-şekil 19).  $\delta$  7.96 ve  $\delta$  8.62'deki her iki sinyal, değişime maruz kalan meydana gelirse, Büyük izomerin piridil  $H^6$  protonları arasındaki karşılıklı değişim söz konusudur. (ek-şekil 18). Ayrıca  $\delta$  7.96 ve  $\delta$  8.50'deki sinyal arasındaki NOE'nin gözlenmesi,  $\delta$  7.96'da  $H^6$  içeren bipyridil halkası içerdiğini göstermektedir ki, buda benzilridil pridil'e cis pozisyonunda.

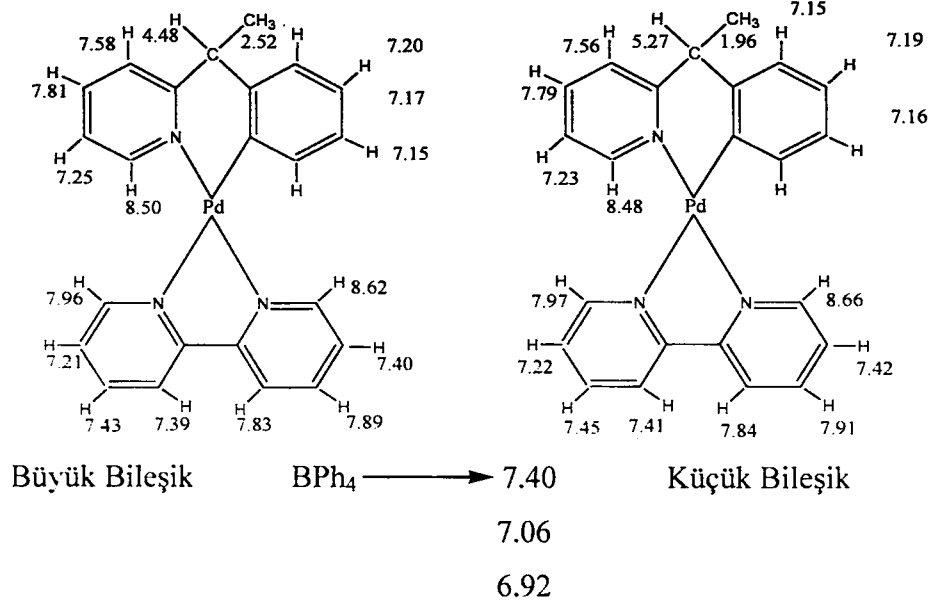


Şekil 10: N-M-N bağları arasındaki yer değiştirmeyi gösterir.

Kalan aromatik protonlar,  $\delta$  7.40 (bir proton) ve  $\delta$  7.15 (üç proton) deki sinyallerden oluşur. Küçük izomer metil sinyalinden olan NOE,  $H^{3'}$  olması gereken  $\delta$  7.15'deki protonlardan birine gider. 2 izomerin fenil protonlarının geniş ölçekli olarak örtüştüğü görülür.

BPh<sub>4</sub> ligandı için  $\delta$  7.40,  $\delta$  7.96 ve  $\delta$  6.92'de olmak üzere 3 tane proton tipi vardır, (ek-şekil 15 ve 21).

İzomerlerin metil guruplarının ve CH'in tayini, quartet olan CH gurubuyla ve doublet olan metil gurubuyla önemsizdir, (ek-şekil 22, 23, 24 ve 25).

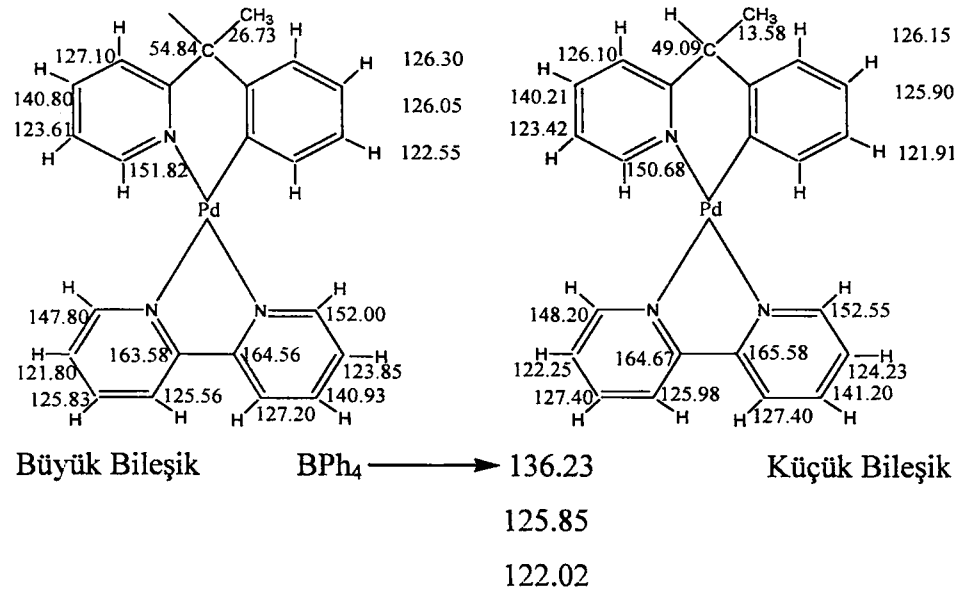


Şekil 11:  $[\text{Pd}\{\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{bipy})]^+\text{BPh}_4^-$  in proton yapısının tayini.

Metil ve CH sinyalleri geniştir. Çünkü molekülün bir solüsyonda, yavaş dönen iki izomeri vardır.

$^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  COSY iki boyutlu NMR spektrasını kullanarak  $^{13}\text{C}$  NMR sinyalleri tayin edildi, (ek-şekil 26).

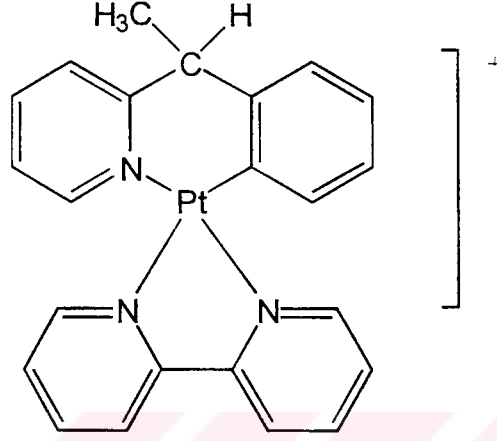
$\text{BPh}_4^-$  ün karbon değişimleri  $\delta$  164.2'de,  $\delta$  136.23'de,  $\delta$  125.85'de ve  $\delta$  122.02'dedir, ek-şekil 28. Metil grupları  $\delta$  26.73'de (büyük) ve  $\delta$  13.58 (küçük) dedir, (ek-şekil 30). C-H gurupları ise  $\delta$  58.84'de (büyük) ve  $\delta$  49.09 (küçük) dadir, (ek-şekil 31).



Şekil 12:  $[\text{Pd}\{\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{bipy})]^+\text{BPh}_4^-$  in karbon yapısının tayini.

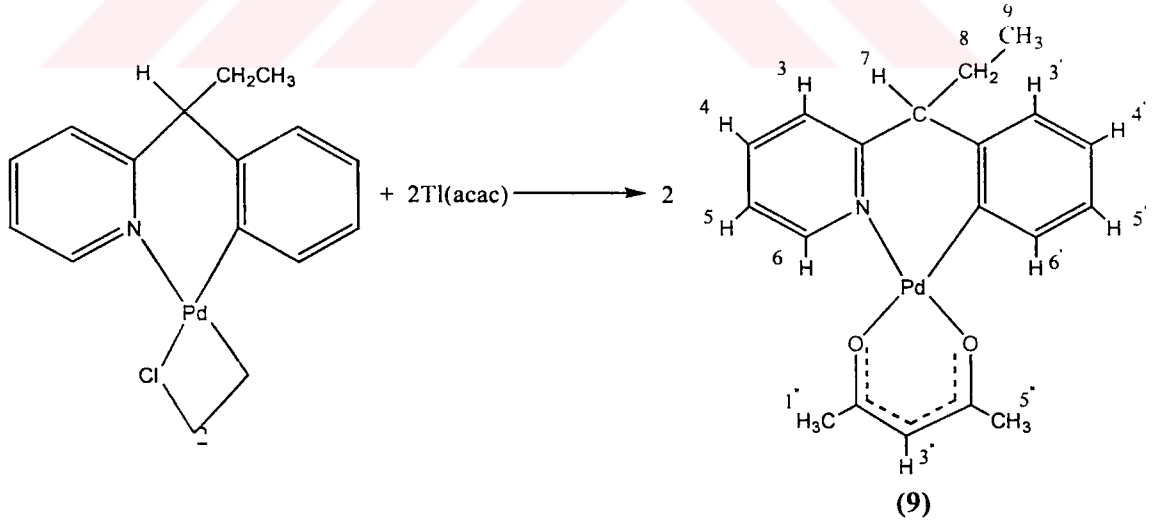


G. Minghetti ve arkadaşları[46]  $\text{CH}_3$ 'ü  $\delta$  1.82'de,  $\text{CH}$ 'i  $\delta$  4.35'de ve aromatikleride  $\delta$  7.0-9.0 aralığında, (14) bileşiği için buldular. Kütle spektrometrisi  $m/e$  444'de ilgili piki verdi. Bu pik, moleküler iyon ve  $m/e$  289'daki  $[\{\text{pyCH}(\text{CH}_3)\text{Ph}\}\text{Pd}]$ 'in fragman pikine benzemektedir. Bu sonuç da bizim sonuçlarımızı desteklemektedir.



(14)

### 3.3.3. $[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{Et})\text{py}\}(\text{acac})]$ Bileşiğindeki NMR Sinyallerinin Belirlenmesi



Kompleks (9), sıcaklığa bağlı  $^1\text{H}$  NMR spektrasının oda sıcaklığında bir tek komplekse atfedilebileceğini göstermiştir. Etil protonlarının  $\text{CH}_2$ 'si ve  $\text{CH}_3$ 'ü  $\delta$  2.79 ve

$\delta$  0.91'de görüldü ve  $H^3$   $\delta$  7.42'de iken,  $H^6$   $\delta$  8.85'dedir. Asetilasetonat tayinleri,  $H^{1''}$   $\delta$  2.04,  $H^{3''}$   $\delta$  5.47 ve  $H^{5''}$   $\delta$  2.07 şeklindedir. 273°K'ya soğutulduğunda,  $CH_2$ 'nin proton rezonansları  $\delta$  2.78'de görülür,  $H^3$  ise  $\delta$  7.42'de ve  $H^6$   $\delta$  8.85'de görülür. Asetilasetonat tayinleri  $H^{1''}$   $\delta$  2.03,  $H^{3''}$   $\delta$  5.47 ve  $H^{5''}$   $\delta$  2.06 şeklindedir. 253°K'ya soğutulduğunda, etil proton rezonansları  $\delta$  2.76'da,  $H^3$   $\delta$  7.40'da ve  $H^6$   $\delta$  8.84'de görüldü. Asetilasetonat 253°K'da,  $H^{1''}$   $\delta$  2.03'dedir,  $H^{3''}$   $\delta$  5.47'de ve  $H^{5''}$   $\delta$  2.06'dadır. 193°K'da ise, etil gurubun  $CH_2$ 'si  $\delta$  2.73'de görüldü,  $H^3$   $\delta$  7.37'de ve  $H^6$   $\delta$  8.76'da görüldü. Asetilasetonat  $H^{1''}$   $\delta$  2.01'dedir,  $H^{3''}$   $\delta$  5.47'de ve  $H^{5''}$   $\delta$  2.04'dedir. Bu değerler bize, etil gurubun metil guruptan daha iyi bir elektron vericisi olduğunu gösterir.

$^{13}C$  NMR spektrumunda  $CH_2$  karbonu  $\delta$  34.51'de,  $CH_3$  rezonansı  $\delta$  12.76'dadır. Asetilasetonat  $C^{1'}$  ve  $C^{5'}$   $\delta$  27.64 ve  $\delta$  28.05'dedir ve  $C^{2'}$  ve  $C^{4'}$   $\delta$  186.72 ve  $\delta$  188.35 deydi. Bu bileşik için düşük sıcaklıkta  $T_1$  ölçümü yapılmıştır.  $CH_2$  karbon rezonansı  $\delta$  34.42'de ve  $CH_3$  karbon rezonansı  $\delta$  12.67'de görünmüştür. Asetilasetonat  $C^{1'}$  ve  $C^{5'}$ ,  $\delta$  27.58'de ve  $\delta$  27.99'dadır, ve  $C^{2'}$  ve  $C^{4'}$  de  $\delta$  186.56 ve  $\delta$  188.21'dedir. Kütle spektrometrisi ilgili pikini  $m/e$  401'de vermiştir ve bu, moleküler iyon ve pikin  $m/e$  302 de [ $\{pyCH(CH_2CH_3)Ph\}Pd$ ]’de fragman pike benzemektedir.

Bu sonuçlar 9'da [ $Pd\{pyCH(CH_2CH_3)Ph\}(acac)$ ]’nin siklopaladyumlu yapısının varlığını desteklemektedir.

Komplekslerin proton  $\delta$  / ppm değerleri aşağıda verilmiştir:

Bileşik	Düğer ( Aromatik Bölge ve Acac)				
	-CH	-CH <sub>2</sub>	-CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	δ/ppm
4	4.39		2.17		7.45 H <sup>3</sup> , 7.76 H <sup>4</sup> , 7.22 H <sup>5</sup> , 8.87 H <sup>6</sup> -piridin- 7.00 H <sup>3</sup> , 6.96-6.97 H <sup>4</sup> -H <sup>5</sup> , 7.41 H <sup>6</sup> -fenil-2.07 H <sup>1</sup> , 2.04 H <sup>5</sup> , 5.47 H <sup>3</sup> -acac-
5	4.48 5.27		1.96 2.52		7.58-7.56 H <sup>1</sup> , 7.81-7.79 H <sup>4</sup> , 7.25-7.23 H <sup>5</sup> , 8.50-8.48 H <sup>6</sup> -piridin- 7.15-7.15 H <sup>3</sup> , 7.20-7.19, 7.17-7.16 H <sup>4</sup> -H <sup>5</sup> - fenil, 7.39-7.41 H <sup>3</sup> , 7.43-7.45 H <sup>4</sup> , 7.21-7.22 H <sup>5</sup> , 7.96-7.97 H <sup>6</sup> , 7.83-7.84 H <sup>3</sup> , 7.89-7.91 H <sup>4</sup> , 7.40-7.42 H <sup>5</sup> , 8.62-8.66 H <sup>6</sup> - bipy-piridin
9	3.98	2.78	1.97		7.41 H <sup>3</sup> , 7.76 H <sup>4</sup> , 7.22 H <sup>5</sup> , 8.85 H <sup>6</sup> -piridin- 6.98 H <sup>3</sup> , 6.98-6.97 H <sup>4</sup> -H <sup>5</sup> , 7.39 H <sup>6</sup> -fenil-2.08 H <sup>1</sup> , 2.04 H <sup>5</sup> , 5.47 H <sup>3</sup> -acac-
10	4.17 4.21	2.44 3.10	1.10 1.34		7.58-7.56 H <sup>3</sup> , 7.82-7.80 H <sup>4</sup> , 7.26-7.24 H <sup>5</sup> , 8.52-8.518 H <sup>6</sup> -piridin- 7.15-7.14 H <sup>3</sup> , 7.22, 7.17-7.15 H <sup>4</sup> -H <sup>5</sup> - fenil, 7.36-7.36 H <sup>3</sup> , 7.44-7.44 H <sup>4</sup> , 7.22-7.24 H <sup>5</sup> , 7.93-7.94 H <sup>6</sup> , 7.83-7.84 H <sup>3</sup> , 7.89-7.91 H <sup>4</sup> , 7.40-7.41 H <sup>5</sup> , 8.58-8.60 H <sup>6</sup> - bipy-piridin
13	3.76 3.56			0.96 0.94 0.88 0.86	7.37 H <sup>3</sup> , 7.72 H <sup>4</sup> , 7.21 H <sup>5</sup> , 8.88 H <sup>6</sup> -piridin- 6.97 H <sup>3</sup> , 6.95-6.94 H <sup>4</sup> -H <sup>5</sup> , 7.39 H <sup>6</sup> -fenil-2.08 H <sup>1</sup> , 2.04 H <sup>5</sup> , 5.47 H <sup>3</sup> -acac-
14	4.26 4.22			1.10 1.09 1.07 1.05	7.55-7.53 H <sup>3</sup> , 7.83-7.80 H <sup>4</sup> , 7.23-7.21 H <sup>5</sup> , 8.52-8.50 H <sup>6</sup> -piridin- 7.12-7.13 H <sup>3</sup> , 7.13-7.14, 7.15-7.14 H <sup>4</sup> -H <sup>5</sup> - fenil, 7.38-7.40 H <sup>3</sup> , 7.43-7.43 H <sup>4</sup> , 7.16-7.18 H <sup>5</sup> , 7.93-7.95 H <sup>6</sup> , 7.87-7.89 H <sup>3</sup> , 7.90-7.91 H <sup>4</sup> , 7.41-7.42 H <sup>5</sup> , 8.58-8.60 H <sup>6</sup> - bipy-piridin

<sup>13</sup>C<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> içerisinde Ölçülmüş.

Tablo 2: Oda sıcaklığında Palladyum(II) Komplekslerinin <sup>1</sup>H NMR Spektrumu<sup>m</sup>.

### 3.4. Kinetik Veriler

Birçok kimyasal reaksiyonun oranları, sıcaklığın artmasıyla hızla artmaktadır. Veriler, *Eyring* biçim denklemiyle genellikle elde edilip uygulanabilir.

$$\Delta G^\ddagger = aT[10.319 + \log(T/k)] \quad (3.1)$$

$$a = 1.914 \times 10^{-2} \text{ (}\Delta G \text{ de kJ mol}^{-1}\text{)}$$

$$a = 4.575 \times 10^{-3} \text{ (}\Delta G \text{ de kcal mol}^{-1}\text{)}$$

$\Delta G^\ddagger$ 'ya Gibbs Serbest Enerjisi denirken,  $T$  mutlak sıcaktır.  $k$  ve  $T$  bilinirken,  $\Delta G^\ddagger$ 'yi hesaplamak için denklem (3.1) kullanılır. Denklem (3.1)'deki ( $k$ ) sabitesi bir çizgi şeklinden elde edilir ve sıcaklık  $\pm 1^\circ\text{C}$ 'lik yada daha iyi bir yanılığ payıyla ölçülür.  $\Delta G^\ddagger$ 'deki hata  $\pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$ 'den daha az olabilir[48].

(4), (5), ve (10) nolu bileşikler oda sıcaklığında  $^1\text{H}$  NMR spektroskopisi ile araştırılmıştır. Metil gurup, bileşik (4)'da farklı ancak geniş bir sinyal vermiştir. Bazı bileşikler düşük sıcaklıklarda gözlenmiştir.  $[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}\}\{\text{acac}\}]$  (4),  $[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}\}\{\text{bipy}\}]^+\text{BPh}_4^-$  (5),  $[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{C}_5\text{H}_4\text{N}\}\{\text{acac}\}]$  (10) için serbest aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Veriler Tablo 3'de verilmiştir.

Eyring denkleminden serbest aktivasyon enerjisi bileşik (4), (5), ve (10) için hesaplandı.  $\delta$  2.17 ppm'de genişlemiş  $\text{CH}_3$  pikinin  $253^\circ\text{K}$ 'de çizgi genişliği 7.5 Hz'dir ve  $\delta$  5.47 ppm'de genişlememiş bir acac-CH, bileşik (4) için  $k = 20 \text{ s}^{-1}$  verir ve  $243^\circ\text{K}$ 'da 1 Hz'dir. Bu ise, bileşik (4) için  $243^\circ\text{K}$ 'da  $\text{CH}_3$  gurubunun  $\Delta G^\ddagger = 53.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ 'i verir.  $\delta$  4.30 ppm'de genişlemiş CH pikinin çizgi genişliği 8.5 Hz'dir ve  $\delta$  5.47 ppm'de genişlememiş acac-CH 1 Hz'dir ve böylece  $k = 24 \text{ s}^{-1}$  verir. Bu ise, bileşik (4) için  $243^\circ\text{K}$ 'da CH gurubunun  $\Delta G^\ddagger = 52.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ 'i verir.

Bileşik (5) için,  $\delta$  5.27 ppm'de genişlemiş CH pikinin 6 Hz'lik bir çizgi genişliği vardır;  $\delta$  6.85 ppm'de genişlememiş  $\text{BPh}_4^-$ 'ün 2 Hz'lik bir çizgi genişliği vardır ve  $k = 13 \text{ s}^{-1}$ 'i verir. Bu yüzden, bileşik (5)'de  $243^\circ\text{K}$ 'da CH gurubu için  $\Delta G^\ddagger = 62.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ 'dir.

Bileşik (10) için,  $\delta$  3.97 ppm'de genişlemiş CH pikinin 4 Hz'lik bir çizgi genişliği vardır ve  $\delta$  5.47 ppm'de genişlememiş acac-CH pikinin 0.8 Hz'lik bir çizgi

genişliği vardır ve  $k=10 \text{ s}^{-1}$ 'i verir. Bu da bileşik (10) için  $243^\circ\text{K}$  deki CH gurup için  $\Delta G^\ddagger = 59.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ 'i verir, (Tablo 3).

$^1\text{H}$	Oda Isısında K	$243^\circ\text{K}$
Bileşik	$\Delta G^\ddagger$ $\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta G^\ddagger$ $\text{kJ mol}^{-1}$
4 da $\text{CH}_3$		$53.1 \pm 1$
4 da CH		$52.7 \pm 1$
5 de CH	$62.3 \pm 1$	
10 da CH	$59.3 \pm 1$	

Tablo 3:  $\Delta G^\ddagger$ 'nin hesaplanmış değerleri.

### 3.5. $T_1$ Verileri

*Dinlenme*, kendi prosesleri durumlarında Boltzmann nükleer spin dağılımını yeniden ortaya çıkaran tüm işlemlere ve sonuçta statik manyetik alan boyunca ortaya çıkan denge manyetikleşmesine ait bir durumdur. Dinlenme ayrıca, NMR'ın excitation'u üzerinde inşa edilen nükleer dönmesinin faz tutarlılığından kaynaklanan çapraz manyetikleşmesini de yok eder.

*Spin-spin dinlenmesi*, manyetik alanın mükemmel homojenliğinin olduğu NMR excitation'ının ürettiği çapraz manyetikleşmenin düzenli çöküşüdür. Bu FID'in (*serbest sonuç bozunması*) biçiminde açıkça bellidir. FID, pulsed NMR deneyinde ortaya çıkan çapraz manyetikleşmenin giderek artan oranda sıfıra inmesidir. FID sinyalinin fourier dönüşümü, FT NMR spektrumunu verir.

*Spin-spin dinlenme zamanı*,  $T_2$ , her nükleer spin için belirgin ve spesifik olan spin-spin dinlenmesi için zaman sabitesidir (yaklaşık olarak FID'in zaman sabitesi).  $T_2 \approx T_1$  solüsyonda küçük ve orta boylu moleküller için, bir çekirdeğin  $T_2$ 'sinin değeri, belirsizlik ilişkisine göre yarı yükseklikte uygun NMR sinyalinin genişliğini belirler.  $T_2$

ne kadar küçükse, sinyal o kadar geniştir. Molekül hareketi ne kadar hızlıysa,  $T_1$  ve  $T_2$  değerleri o kadar büyük ve sinyaller de o kadar keskindir.

Çeşitli protonları tayin ettikten sonra,  $T_1$ 'lerine bakmak mümkündür. Bunlar  $\pi$ - $t$ - $\pi/2$  pulse sırasıyla kaydedildi ve her bir sıra arasında minimum  $12T_1$  gecikmesi vardı. Bu da tam bir dinlenmeyi mümkün kılacak boyuttaydı.

$T_1^{-1}$ , korelasyon zamanı ile  $\tau_c$  doğru orantılıdır ve hidrojen-hidrojen mesafeleri miktarı ile ( $1/r^6$ ) ters orantılıdır[49].

Rotasyonun aktivasyon enerjisini elde etmek için bu çalışmada kullanılan solüsyondaki  $^{13}\text{C}$  dinlenme zamanı ölçümleri, benzeri bileşikler için diğer metotlarla elde edilenlerle sonuçları karşılaştırarak test edilmiştir.

### 3.6. Moleküller Arası Etkileşim

Herhangi bir zamanda, bir sıvıdaki bazı moleküller yavaş hareket ederken, diğerleri çok hızlı hareket ederler. Rezonans açılmal frekansındaki bu hareketin Fourier bileşeni,  $\omega_0$ , nükleer spin-lattice dinlenmesinden sorumludur, Denklem (3.2), (3.4) arası.

$r$  mesafesinde bir  $S$  çekirdeği tarafından serbest bırakılan  $I$  çekirdeği için,  $W$ , dipole-dipole etkileşimleri için geçiş olasılıkları şöyledir:

$$W_0 = \frac{\mu_0^2 \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2}{120\pi^2 r^6} \frac{\tau_c S(S+1)}{[1 + (\omega_I - \omega_S)^2 \tau_c^2]} \quad (3.2)$$

$$W_1 = \frac{\mu_0^2 \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2}{80\pi^2 r^6} \frac{\tau_c S(S+1)}{(1 + \omega_I^2 \tau_c^2)} \quad (3.3)$$

$$W_2 = \frac{\mu_0^2 \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2}{20\pi^2 r^6} \frac{\tau_c S(S+1)}{[1 + (\omega_I + \omega_S)^2 \tau_c^2]} \quad (3.4)$$

$W$  üzerindeki alt metin  $W$ 'nin tanımladığı geçiş meydana geldiğinde total spin quantum sayısındaki değişikliği ifade eder. Örneğin  $W_0$ ,  $\alpha\beta$  den  $\beta\alpha$ ' ya veya tersine,  $I$  ve  $S$  için karşılıklı bir spin flipini gösterir.

Eğer spin  $S$  sistemi doymuşsa,  $I$ ,  $T_{1dd}$  (intra) için moleküller arası dipole-dipole dinlenme süresi aşağıda verildiği gibidir,

$$T_{1dd}^{-1}(\text{intra}) = W_0 + 2W_1 + W_2 \quad (3.5)$$

$$T_{1dd}^{-1}(\text{intra}) = \left[ \frac{\mu_0^2 \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2}{120\pi^2 r^6} \frac{\tau_C S(S+1)}{[1 + (\omega_I - \omega_S)^2 \tau_C^2]} + 2 \frac{\mu_0^2 \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2}{80\pi^2 r^6} \frac{\tau_C S(S+1)}{[1 + \omega_1^2 \tau_C^2]} + \frac{\mu_0^2 \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2}{20\pi^2 r^6} \frac{\tau_C S(S+1)}{[1 + (\omega_I + \omega_S)^2 \tau_C^2]} \right] \quad (3.6)$$

Eğer  $I$  ve  $S$  aynı türe aitse, Denklem (3.5) sadeleştirilebilir ama aşağıdaki gibi gösterilebilir:

$$T_{1dd}^{-1}(\text{intra}) = \frac{\mu_0^2 \gamma_S^4 \hbar^2 S(S+1)}{40\pi^2 r^6} \left[ \frac{\tau_C}{[1 + \omega_1^2 \tau_C^2]} + \frac{4\tau_C}{1 + 4\omega_I^2 \tau_C^2} \right] \quad (3.7)$$

Benzeri bir ifade de  $1/T_{2dd}(\text{intra})$  için elde edilir:

$$T_{2dd}^{-1}(\text{intra}) = W_0 + W_1 + 2W_2 \quad (3.8)$$

Geçiş olasılıkların yer değiştirmesi, aşağıdaki denklemi verir:

$$T_{2dd}^{-1}(\text{intra}) = \left[ \frac{\mu_0^2 \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2}{120\pi^2 r^6} \frac{\tau_C S(S+1)}{[1 + (\omega_I - \omega_S)^2 \tau_C^2]} + \frac{\mu_0^2 \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2}{80\pi^2 r^6} \frac{\tau_C S(S+1)}{[1 + \omega_1^2 \tau_C^2]} + 2 \frac{\mu_0^2 \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2}{20\pi^2 r^6} \frac{\tau_C S(S+1)}{[1 + (\omega_I + \omega_S)^2 \tau_C^2]} \right] \quad (3.9)$$

Eğer  $I$  ve  $S$  aynı türe aitse, o zaman Denklem (3.10) aşağıdaki gibidir:

$$T_{2dd}^{-1}(\text{intra}) = \frac{\mu_0^2 \gamma_S^4 \hbar^2 S(S+1)}{80\pi^2 r^6} \left[ 3\tau_C + \frac{5\tau_C}{[1 + \omega_1^2 \tau_C^2]} + \frac{2\tau_C}{1 + 4\omega_I^2 \tau_C^2} \right] \quad (3.10)$$

Eğer  $\omega^2 \tau_C^2 \ll 1$

Böylece genelde  $T_{1dd}(\text{intra})$  ve  $T_{2dd}(\text{intra})$  farklıdır ve her ikisi de frekansa bağlıdır ve  $\omega_I \tau_C = 1$  koşuluna yakın bir minimuma sahiptir. Eğer ekstrem daralma koşulunda, yani  $\omega^2 \tau_C^2 \ll 1$  iken, frekans bağımlılığı ortadan kaybolursa, Denklem (7) ve (10) benzerdir:

$$T_{1dd}^{-1}(\text{intra}) = T_{2dd}^{-1}(\text{intra}) = \frac{\mu_0^2 \gamma_S^4 \hbar^2 S(S+1) \tau_C}{8\pi^2 r^6} \quad (3.11)$$

Eğer  $I$  ve  $S$  aynı türe ait değilse sonra

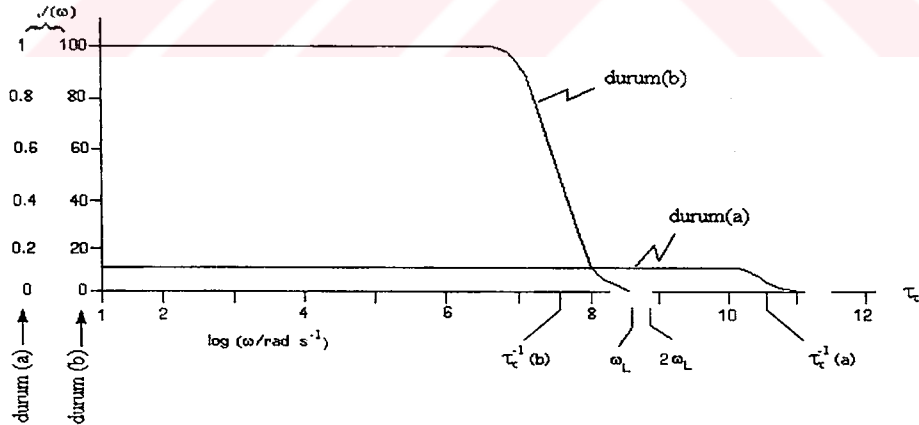
$$T_{1dd}^{-1}(\text{intra}) = T_{2dd}^{-1}(\text{intra}) = \frac{\mu_0^2 \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) \tau_c}{12\pi^2 r^6} \quad (3.12)$$

$J(\omega)$  ve  $\log(\omega)$ 'ya bakmak öğreticidir, (Şekil 13).  $\omega\tau_c \sim 1$ 'deki ani düşüğe ve düz kısma dikkat edin. Ekstrem daralma koşulu olarak bilinen  $\omega^2 \tau_c^2 \ll 1$  durumunda düz kısım oluşur.

Hareketli solüsyonlar için moleküler dönme tipik olarak  $\tau_c \sim 10$  ps'yi verir. Böylece genel rezonans frekansları için ekstrem daralma koşulu söz konusudur. Bu da,  $\tau_c$  arttıkça spin-lattice dinlenme oranının arttığını gösterir. Örneğin bu, sıcaklık düştüğünde moleküler dönme için meydana gelir.

(Şekil 13),  $J(\omega)$ 'nin, iki farklı korelasyon zamanı  $\tau_c$  değeri için frekansla varyasyonunu gösterir.  $\tau_c$  ile temsil edilen moleküler hareketin, Larmor frekansında spektral yoğunluk değerini, yani  $J(\omega)$ 'yi nasıl etkilediğini gösterir.

Eğer  $\tau_c$  kısaysa, moleküler hareketler geniş bir frekans aralığında ( $0 \sim \tau_c^{-1}$  Hz) dağılır ve aralıktaki tüm hareket frekansları, eşit oranda meydana gelme şansına ve olasılığına sahiptir. Eğer  $\tau_c$  uzunsa, düşük hareket frekanslarının daha yüksek bir meydana gelme olasılığı vardır ve yüksek frekansların hemen hemen sıfır oranında meydana gelme olasılığı vardır[50].

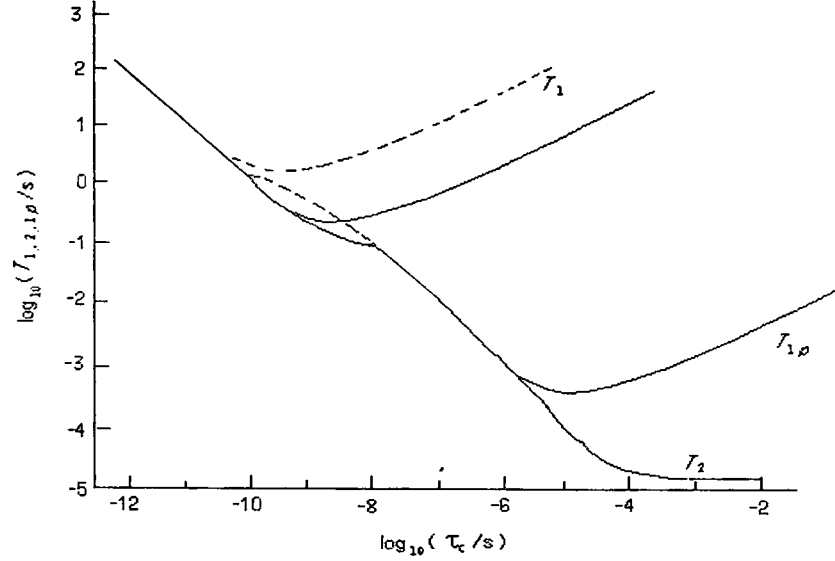


Şekil 13: Spektral yoğunluğun kısmi iki durum için frekans işlemi  $\omega/\text{rad}^{-1}$  kendine özgü birimdeki: (a) aşırı dar ( $\tau_c=10\sqrt{10}$  ps), küçük molekül için, (b) aşırı darlıktan uzak ( $\tau_c=10\sqrt{10}$  ns), makro molekül için. Larmor frekansı,  $\omega_0$ , 60 MHz de protonları işaret ediyor.

Şekil 13'de kavisin altında kalan bölge sabitse, olduğundan,  $\tau_c$ 'nin fonksiyonu olarak  $J(\omega)$ 'nin maksimum bir değeri olmalıdır. Bu maksimum değer,  $2\pi\nu_1\tau_c=1$  iken



meydana gelir. Bu nedenle teori,  $\tau_c=(2\pi\nu)^{-1}$  iken  $T_1$ 'in minimum ve dinlenmenin de en etkin konumunda olması gerektiğini tahmin eder.



Şekil 14: İzotropik rastgele mağnetik alanlar boyunca dinlenme için spektrometre çalışma frekansı  $\nu_0$ 'nın  $T_1$ ,  $T_2$  ve  $T_{1\rho}$ 'nin korelasyon zamanının  $\tau_c$  üzerine bağılılığı log/log değeri ile rapor edilir. Aşırı daralma bölgesi sol taraftadır. Siyah düz hatlar  $\nu_0 \sim 100$  MHz ile hesaplanır kesik hatlar  $\nu_0 \sim 400$  MHz için sapmaları gösterir.  $T_{1\rho}$  eğrileri  $\nu_1 = \gamma B_1 / 2\pi \sim 40$  kHz için hesaplanır.

Eğer  $I$  ve  $S$  aynı türe ait değilse, Denklem (3.6) uygun değildir ama bu şekilde gösterilebilir:

$$T_{1dd}^{-1}(\text{intra}) = W_0 + 2W_1 + W_2 \quad (3.5)$$

$$T_{1dd}^{-1}(\text{intra}) = \left[ \frac{\mu_0^2 \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2}{120\pi^2 r^6} \frac{\tau_C S(S+1)}{[1 + (\omega_I - \omega_S)^2 \tau_C^2]} + 2 \frac{\mu_0^2 \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2}{80\pi^2 r^6} \frac{\tau_C S(S+1)}{[1 + \omega_I^2 \tau_C^2]} + \frac{\mu_0^2 \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2}{20\pi^2 r^6} \frac{\tau_C S(S+1)}{[1 + (\omega_I + \omega_S)^2 \tau_C^2]} \right] \quad (3.13)$$

$$T_{1dd}^{-1}(\text{intra}) = \frac{\mu_0^2 \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1)}{20\pi^2} \left[ \frac{1}{6[1 + (\omega_I - \omega_S)^2 \tau_C^2]} + \frac{1}{2[1 + \omega_I^2 \tau_C^2]} + \frac{1}{1 + (\omega_I + \omega_S)^2 \tau_C^2} \right] \frac{\tau_C}{r^6} \quad (3.14)$$

Denklem (3.14),  $^{13}\text{C}$  dinlenme zamanları için kullanılır.

### 3.7. Hareket

#### 3.7.1. Molekülünün Büyüklüğü

Bir molekülün hareketi, büyük ölçüde molekülün büyüklüğüne bağlıdır. Molekül ne kadar küçük olursa, solüsyonun o denli hızlı hareket edip dönecektir ve ne kadar hızlı dönerse,  $\omega_0^2 \tau_c^2 < 1$  iken  $T_1$  o kadar uzun olacaktır. Sinyalin geniş olması için çok büyük moleküller çok yavaş dönmektedirler. Bu da, bu tür moleküllerin çalışılmasını zorlaştırmaktadır.

#### 3.7.2. Molekülün Şekli

Molekülün hareketinin bağlı olduğu bir diğer parametre de molekülün şeklidir. Küresel moleküller solüsyon içerisinde izotropik olarak dönecektir; bu nedenle,  $^{13}\text{C}$  dinlenme zamanları solüsyonlardaki bireysel karbonlar için hemen hemen aynı olacaktır. Sadece moleküldeki farklı grupların  $T_1$ 'i, direkt olarak bağlanmış protonların sayısına ve komşu çekirdeğin kimyasal yapısına bağlıdır.

### 3.8. Nükleer Overhauser Etki

DeneySEL olarak NOE, ikinci bir spin sisteminin absorpsiyonu doyduğunda bir nükleer spinden gelen sinyalin bütünleşmiş NMR yoğunluğundaki değişimi ölçerek belirlenir. Söz konusu çekirdek farklı türlere ait olabilir ya da aynı türün kimyasal olarak değişmiş spinleri olabilir.

NOE, kural olarak moleküller arası dipole-dipole eşleşmesi ile iki spin sistemi arasındaki çapraz dinlenme ile çalışır.

Eğer spin  $I$  sadece  $S$  ile olan dipole-dipole eşleşmesiyle dinlenirse NOE büyütme, yani  $\eta_{\max}$ , şununla verilir:

$$\eta_{\max} = \frac{\gamma_S(W_2 - W_0)}{\gamma_I(W_0 + 2W_1 + W_2)} \quad (3.15)$$

(3.2 - 3.4) Denklemleriyle gösterildiği üzere,  $\eta_{\max}$  genellikle frekans bağımlıdır.

$$\eta_{\max} = \frac{\gamma_S \left[ \frac{\mu_0^2 \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2}{20\pi^2 r^6} \frac{\tau_C S(S+1)}{[1 + (\omega_I + \omega_S)^2 \tau_C^2]} - \frac{\mu_0^2 \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2}{120\pi^2 r^6} \frac{\tau_C S(S+1)}{[1 + (\omega_I - \omega_S)^2 \tau_C^2]} \right]}{\gamma_I \left[ \frac{\mu_0^2 \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2}{120\pi^2 r^6} \frac{\tau_C S(S+1)}{[1 + (\omega_I - \omega_S)^2 \tau_C^2]} + 2 \frac{\mu_0^2 \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2}{80\pi^2 r^6} \frac{\tau_C S(S+1)}{(1 + \omega_I^2 \tau_C^2)} + \frac{\mu_0^2 \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2}{20\pi^2 r^6} \frac{\tau_C S(S+1)}{[1 + (\omega_I + \omega_S)^2 \tau_C^2]} \right]} \quad (3.16)$$

$$\eta_{\max} = \frac{\gamma_S \left\{ \left( \frac{\mu_0^2 \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1)}{20\pi^2} \right) \left[ \frac{1}{[1 + (\omega_I - \omega_S)^2 \tau_C^2]} - \frac{1}{6[1 + (\omega_I - \omega_S)^2 \tau_C^2]} \right] \left( \frac{\tau_C}{r^6} \right) \right\}}{\gamma_I \left\{ \left( \frac{\mu_0^2 \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1)}{20\pi^2} \right) \left[ \frac{1}{6[1 + (\omega_I - \omega_S)^2 \tau_C^2]} + \frac{1}{2[1 + (\omega_I^2 \tau_C^2)]} + \frac{1}{[1 + (\omega_I + \omega_S)^2 \tau_C^2]} \right] \left( \frac{\tau_C}{r^6} \right) \right\}} \quad (3.17)$$

$$\eta_{\max} = \frac{\gamma_S \left\{ \frac{1}{[1 + (\omega_I + \omega_S)^2 \tau_C^2]} - \frac{1}{6[1 + (\omega_I - \omega_S)^2 \tau_C^2]} \right\}}{\gamma_I \left\{ \frac{1}{6[1 + (\omega_I - \omega_S)^2 \tau_C^2]} + \frac{1}{2[1 + (\omega_I^2 \tau_C^2)]} + \frac{1}{[1 + (\omega_I + \omega_S)^2 \tau_C^2]} \right\}} \quad (3.18)$$

Pratikte,  $I$ 'nin dinlenmesine başka işlemler de katkıda bulunabilir. Böylece  $\eta_{\max}$  herhangi bir durumda elde edilebilen maksimum NOE büyütmesini temsil eder. NOE'nin deneysel değeri, yani  $\eta$ ,  $\eta_{\max}$  ile şu şekilde ilişkili olabilir:

$$\eta = \frac{\eta_{\max} T_1}{T_{1dd}} \quad (3.19)$$

Bu denklemde  $T_1$ , ölçülen spin-lattice dinlenme zamanıdır. Böylece,  $\eta < \eta_{\max}$  ise, bu non-dipolar dinlenme süreçlerinin varlığının bir göstergesidir[51].

Proton gürültü eşleşmesinin bozulması koşulları altında karbon sinyallerinin büyütülmesi normalde, çoklu yapının bir tek çizgiye çökmesinden beklenenden çok daha büyüktür. Bu ek büyütme, Nükleer Overhauser Etki (N.O.E) olarak bilinmektedir ve  $\gamma_S$ (proton) ve  $\gamma_I$ (karbon)'un manyetik oranına sahipse maksimum değeri 1.988'dir.

Dinlenme çalışmalarında bu etkinin önemi, bu bileşiklerde hakim dinlenme mekanizması olan  $T_{1dd}$ 'nin hesaplanmasında kullanılmasıdır.

$T_{1dd}$ , Denklem (3.15)'den hesaplanabilir:

$$\frac{I_Z(^{13}C)}{I_O(^{13}C)} = 1 \quad (3.20)$$

$I_Z(^{13}C) = ^{13}C$  doymuş hidrojenli manyetizma.

$I_O(^{13}C) = ^{13}C$  doymamış hidrojenli manyetizma

$$\eta_0 = 1.988$$

Eğer  $\eta$ , gözlenmiş N.O.E. ise ve  $T_1$  de gözlenmiş dinlenme zamanı ise, dipolar katkı  $T_{1dd}$  Denklem (3.21) ile verilir:

$$\eta = \eta_0 \frac{T_1}{T_{1dd}}$$

$$T_{1dd} = T_{1(measured)} \frac{\eta_{max}}{\eta} \quad (3.21)$$

$$\eta + 1 = \frac{a}{b} \quad \eta = \frac{a}{b} - 1$$

$a$ = N.O.E.'li C-H yoğunluğu

$b$ = N.O.E.'siz C-H yoğunluğu.

Denklem (3.21), (3.12) ile eşitlenirse denklem (3.22)'yi elde ederiz

$$\frac{\mu_0^2 \gamma_i^2 \gamma_s^2 \hbar^2 S(S+1) \tau_c}{12\pi^2 r^6} = \left( T_{1(ölçülmüş)} \frac{\eta_{max}}{\eta} \right)^{-1} \quad (3.22)$$

$T_{1dd}$ , Denklem (3.22) kullanılarak hesaplanır. Ortalama  $T_{1(ölçülmüş)} = 0.862s$ ,  $[Pd\{C_5H_4NCHMeC_6H_4\}(bipy)]^+$  iyonunun sert çerçevesindeki CH gurubu için olan  $^{13}C$   $T_1$  ölçümünden hesaplanır.  $\eta_{max}$  bilinmektedir ve 1.99'dur. Ortalama NOE, NOE'li yoğunluk için ortalama bir  $a$  olan 15.125'i kullanılarak ve oda sıcaklığında  $CD_2Cl_2$ 'de herbir karbon sinyalinin NOE'siz yoğunluğu için ortalama bir  $b$  olan 5.976'yı kullanarak hesaplanır. Şimdi bu veriler,  $\tau_c$ 'yi hesaplamak için (Denklem 3.22) ile kullanılabilir.

$$\frac{(4(3.141) \times 10^{-7})^2 (6.7263 \times 10^7)^2 (26.7510 \times 10^7)^2 (1.05459 \times 10^{-34})^2 0.5(0.5+1) \tau_c}{12(3.141)^2 (1.08 \times 10^{-10})^6} = \left( 0.862 \frac{1.99}{15.125} \frac{1}{5.976} \right)^{-1}$$

(3.23)

$$\frac{(157.9 \times 10^{-14})(45.2 \times 10^{14})(715.6 \times 10^{14})(1.1122 \times 10^{-68})(0.75)\tau_c}{12(9.866)(1.587 \times 10^{-60})} = \left(0.862 \frac{1.99}{2.53-1}\right)^{-1} \quad (3.24)$$

$$\frac{4.2626 \times 10^{-48} \tau_c}{1.879 \times 10^{-58}} = 0.892 \quad (3.25)$$

$$\tau_c = 3.933 \times 10^{-11} s \quad (3.26)$$

### 3.9. İnternal Rotasyon:

Tüm moleküler hareket izotropik değilken ve tek bir korelasyon zamanı tanımlanamazken, Ekstrem daralma limitinde bile dipolar dinlenmenin kantitatif tanımı kompleks bir hal alır[52,53]. Örnek olarak, yavaş hareket eden bir moleküle bağlanmış engelli bir dönen metil grubunu ele alın. Metil grup, kendi eksenini etrafında dönme için daha uzun bir korelasyon zamanına sahip olacaktır. Metil grup, büyük moleküler açı olan  $\theta$  açısına sahip olduğu zaman dönme için daha uzun ilişki zamanına ( $\tau_m$ )'e sahip olacak. Temel moleküler korelasyon zamanı  $\tau_c$ 'dir.  $T_1$ 'in ifadesine ekstra bir faktör olan  $\chi$ , da dahil edilmelidir.

$$T_{1dd}^{-1} = h^2 \gamma_H^2 \gamma_C^2 \Sigma r_{CH}^{-6} \chi \tau_c \quad (3.27)$$

$$\chi = 1/4(3\cos^2\theta - 1)^2 + 18(5+\rho)^{-1}\sin^2\theta\cos^2\theta + (9/4)(1+2\rho)^{-1}\sin^4\theta \quad (3.28)$$

ve

$$\rho = (\tau_c + \tau_m) / \tau_c \quad (3.29)$$

Toplam moleküler hareketle[54] karşılaştırıldığında metil dönmenin çok hızlı olduğu limitte  $\chi$  şu değere denk gelir:

$$\chi = (3/2 \cos^2\theta - 1/2)^2 \quad (3.30)$$

Sonuç olarak,  $\theta \sim 109.5^\circ$  olan metil grup için dipole-dipole mekanizmasından dinlenmeye yönelik katkı büyük ölçüde azalır ve metil karbonunun  $T_1$ 'i, moleküler iskeletin parçası olan karbonunkinden 9 kata kadar daha uzun olabilir. Eğer segment hareketinin diğer türleri uygunsa, daha büyük diferansiyel etkiler bile gözlenebilir.

Dipole-dipole dinlenmenin hızında herhangi bir azalma, elbette ki o karbonda N.O.E.'yi azaltacaktır. Diğer mekanizmalardan gelen katkılar önemli olur.

İç grup dönmesi ve solüsyondaki moleküler dönmesi hakkında bilgi elde etmek amacıyla ölçüm ve hesaplamaların nasıl yapıldığını göstermek için.  $[\text{Pd}\{\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{bipy})]^+(\text{BPh}_4)^-$  molekülü oda sıcaklığında ele alınıp tartışılacaktır. Aşağıdaki veriler NOE'li karbonlar için sinyallerinin yüksekliğini gösterir.

Piridil	CH	CH <sub>3</sub> (büyük)
6.739	8.698	7.639 N.O.E'li.
2.777	3.016	2.628 bastırılmış N.O.E'li

Bu iki veri setini her bir karbon için bölerek, N.O.E. ( $\eta$ ) değeri bulunur

	Piridil	CH	CH <sub>3</sub> (büyük)	CH <sub>3</sub> (küçük)
$1+\eta$	2.427	2.884	2.907	2.861
$\eta$	1.427	1.884	1.907	1.861
$T_1$ ölçülmüş	0.859	0.931	0.767	0.788
$T_{1dd} = \frac{1.988 \times T_1}{\eta}$	1.197	0.982	0.800	0.842

$T_{1dd}$  değerlerinin oranı,  $\chi$  parametresini verir. Bu parametreden, iki grubun rölatif dönüşüne ilişkin bilgi elde edilebilir. Metil grubun karbonuna bağlanan üç hidrojen atomu karşılması için üçlü bir faktör tanıtılır. Bu hem büyük hem de küçük izomer için yapılabilir.

$$\chi(\text{büyük}) = \frac{0.982}{3 \times 0.800} = 0.409$$

ve küçük izomer

$$\chi(\text{küçük}) = \frac{0.982}{3 \times 0.842} = 0.389$$

Denklem (3.28)'den  $\chi$ 'ü kullanılarak,  $\rho$  parametresi hesaplanır. Burada

$$\rho = \frac{\tau_c + \tau_m}{\tau_c}$$

dir ve  $\theta$ , C-H vektörü ile dönüş eksenindeki açıdır. CH<sub>3</sub>(metil) grubu

için  $\theta$  değeri  $109.5^\circ$  dir. Metil ve tüm molekül için  $\rho$ , korelasyon zamanının oranı olduğu için, CH, CH<sub>3</sub> ve bu ikisinin ortalamasıyla ilgili olarak metil hareketinin ne kadar hızlı olduğunu gösterebilmektedir. Şu şekilde hesaplanmıştır:

$$\cos^2\theta = \cos^2(109.5) = 0.111$$

$$\sin^2\theta = \sin^2(109.5) = 0.889$$

$$\sin^4\theta = \sin^4(109.5) = 0.791$$

CH<sub>3</sub>(büyük) için

$$T_{dd}^{-1} = h^2 \gamma_H^2 \gamma_C^2 \Sigma r_{CH}^{-6} x \tau_c \quad (3.27)$$

$$\chi = 1/4(3\cos^2\theta - 1)^2 + 18(5+\rho)^{-1}\sin^2\theta\cos^2\theta + (9/4)(1+2\rho)^{-1}\sin^4\theta \quad (3.28)$$

Eğer bilinen değerleri Denklem 3.28'e koyarsak,

$$0.409 = 1/4(3 \times 0.111 - 1)^2 + 18(5+\rho)^{-1} \times 0.889 \times 0.111 + \frac{9/4 \times 0.79}{1+2\rho}$$

$$0.409 = \frac{0.445}{4} + \frac{1.746}{5+\rho} + \frac{1.780}{1+2\rho}$$

$$0.409 - 0.111 = \frac{10.646 + 5.272\rho}{5 + 11\rho + 2\rho^2}$$

$$0.596\rho^2 - 1.994\rho - 9.156 = 0$$

$$\rho = 5.93$$

Eğer bu değer formüle koyulursa,

$$\rho = \frac{\tau_c + \tau_m}{\tau_c}$$

$\tau_c$  Denklem (3.26)'dan bilinmektedir.

$$\tau_c = 3.933 \times 10^{-11} \text{ s}$$

$$5.93 = \frac{3.933 \times 10^{-11} + \tau_m}{3.933 \times 10^{-11}} \quad \tau_m = 1.939 \times 10^{-10}$$

CH<sub>3</sub>(küçük)

$$0.389 = 1/4(3 \times 0.111 - 1)^2 + 18(5+\rho)^{-1} \times 0.889 \times 0.111 + \frac{9/4 \times 0.79}{1+2\rho}$$

$$0.389 = \frac{0.445}{4} + \frac{1.746}{5+\rho} + \frac{1.780}{1+2\rho}$$

$$0.389 - 0.111 = \frac{10.646 + 5.272\rho}{5 + 11\rho + 2\rho^2}$$

$$0.556\rho^2 - 2.214\rho - 9.256 = 0$$

$$\rho = 6.53$$

$$6.53 = \frac{3.933 \times 10^{-11} + \tau_m}{3.933 \times 10^{-11}} \quad \tau_m = 2.175 \times 10^{-10}$$

Oda sıcaklığında kompleks 5 için Denklem (3.1)'i kullanarak,  $\tau_m$ (büyük) ve  $\tau_m$ (küçük) metil değerlerinden  $\Delta G^\ddagger$  hesaplanır.  $\tau_m$ (büyük)  $1.939 \times 10^{-10}$ s iken,  $\tau_m$ (küçük)  $2.175 \times 10^{-10}$ s'dir. Onlar  $\Delta G^\ddagger$ (büyük)= 4.5 kcal mol<sup>-1</sup> eşitliğini ve  $\Delta G^\ddagger$ (küçük)= 4.2 kcal mol<sup>-1</sup> eşitliğini verir.

Diğer  $\Delta G^\ddagger$  değerleri aşağıdadır, (Tablo 4).

Bileşik	$\Delta G^\ddagger$ (büyük) kcal mol <sup>-1</sup>	$\Delta G^\ddagger$ (küçük) kcal mol <sup>-1</sup>
4	4.0	
5	4.5	4.2
13	4.2	
14	4.7	4.4

Tablo 4: 4, 5, 13 ve 14 bileşikleri için hesaplanan  $\Delta G^\ddagger$  değerleri.

### 3.10. Eksen/Ekvatorial Denge İçin ve C-H Eşleşme Sabitesi İçin Enerji Hesaplamaları

Bileşiklerde metil grup dönmesi için aktivasyon enerjisi, ( $\Delta G^\ddagger$ ) enerjiyi bulmanın bir yoludur.

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln K \quad (3.31)$$

$R$ 'ye gaz sabitesi denir.  $\Delta G^\ddagger$  denge enerjisidir,  $T$  mutlak sıcaklıktır ve  $K$  iki türün oranıdır. Veriler Tablo 5'de verilmiştir.



<sup>1</sup> H	R.T°K	193°K	
Bileşik	$\Delta G^\ominus$ kJmol <sup>-1</sup>	$\Delta G^\ominus$ kJmol <sup>-1</sup>	Eksen veya Ekvatorial Pozisyon
4'da CH <sub>3</sub>		-3.1 3.1	eksen ekvatorial
5'de CH <sub>3</sub>	-0.8 0.8		eksen ekvatorial
6'de CH <sub>3</sub>	-1.1 1.1		eksen ekvatorial

Tablo 5: 4, 5. ve 6 bileşikleri için hesaplanan  $\Delta G^\ominus$  değerleri

O ayrıca bazı bileşiklerde C-H eşleşme sabitesini de hesaplayabilir. (Tablo 6)'ya bakarsak, bazı veriler görülecektir.

Bileşik	Kimyasal Kayma $\delta$ ppm	C-H Bağlanma Sabiti / Hz
4-CH <sub>3</sub>	26.70	127.4 Hz
5-CH <sub>3</sub>	26.73	130.3 Hz
5-CH <sub>3</sub>	13.57	128.7 Hz
10-CH <sub>3</sub>	12.60	125.6 Hz
14-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	21.75	128.4 Hz

Tablo 6: 4, 5, 10, 14 Bileşiklerinde Metilin 100.62 MHz'de <sup>13</sup>C Kimyasal Kayma ve Karbon Bağlanma Sabiti Değerleridir

### 3.11. TABLOLAR

**Tablo 7:**

Oda Sıcaklığında 400 Hz'de CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> İçerisindeki Pd{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH(CH<sub>3</sub>)C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N}(CH<sub>3</sub>COCHCOCH<sub>3</sub>)'in <sup>1</sup>H İçin T<sub>1</sub> Değerleri

Proton*	T <sub>1</sub> / s *	δ / ppm *
<b>Piridil</b> H <sup>3</sup>	2.75	7.446
H <sup>4</sup>	4.20	7.758
H <sup>5</sup>	3.90	7.216
H <sup>6</sup>	6.00	8.871
<b>Fenil</b> H <sup>3</sup>	2.94	7.007
H <sup>4</sup> ,H <sup>5</sup>	3.87	6.964
	3.67	6.967
H <sup>6</sup>	5.70	7.410
<b>Acac</b> H <sup>1</sup>	2.27	2.068
H <sup>3</sup>	4.60	5.469
H <sup>5</sup>	2.21	2.038
<b>C-H</b> H <sup>7</sup>	1.52	4.385
<b>C-H<sub>3</sub></b> H <sup>8</sup>	0.72	2.169

**Tablo 8:**

Oda Sıcaklığındaki Pd{(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH(CH<sub>3</sub>)C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N}(CH<sub>3</sub>COCHCOCH<sub>3</sub>)'in <sup>1</sup>H İçin Kimyasal Kayma ve Bağlama Sabiti

Proton*	Kimyasal Kayma / δ ppm*	Bağlama Sabiti / Hz*
<b>Piridil</b> H <sup>3</sup>	7.45	(H <sup>3</sup> -H <sup>4</sup> )= 7.83 , (H <sup>3</sup> -H <sup>5</sup> )= 1.55 , (H <sup>3</sup> -H <sup>6</sup> )= 0.75
H <sup>4</sup>	7.76	(H <sup>3</sup> -H <sup>4</sup> )= 7.68 , (H <sup>4</sup> -H <sup>5</sup> )= 7.66 , (H <sup>4</sup> -H <sup>6</sup> )= 1.66
H <sup>5</sup>	7.22	(H <sup>3</sup> -H <sup>5</sup> )= 1.52 , (H <sup>4</sup> -H <sup>5</sup> )= 7.38 , (H <sup>5</sup> -H <sup>6</sup> )= 5.76
H <sup>6</sup>	8.88	(H <sup>3</sup> -H <sup>6</sup> )= 0.71 , (H <sup>4</sup> -H <sup>6</sup> )= 1.62 , (H <sup>5</sup> -H <sup>6</sup> )= 5.75
<b>Fenil</b> H <sup>3</sup>	7.01	İkinci Derece
H <sup>4</sup> ,H <sup>5</sup>	6.97	İkinci Derece
H <sup>6</sup>	7.41	İkinci Derece
<b>Acac</b> H <sup>1</sup> ,H <sup>3</sup>	2.07-2.04	
H <sup>3</sup>	5.469	
<b>C-H</b> H <sup>7</sup>	4.39	(H <sup>8</sup> -H <sup>7</sup> )=6.97
<b>C-H<sub>3</sub></b> H <sup>8</sup>	2.17	(H <sup>7</sup> -H <sup>8</sup> )=7.15

**Tablo 9:**  
**100.62 Hz'de CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> İçerisindeki Pd{(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH(CH<sub>3</sub>)C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)(acac)}'in <sup>13</sup>C İçin T<sub>1</sub> Değerleri**

Karbon	Oda Sıcaklığında		-6 °C de		-26 °C de		-44 °C de		-63 °C de	
	T <sub>1</sub> /s	δ /ppm	T <sub>1</sub> /s	δ /ppm	T <sub>1</sub> /s	δ /ppm	T <sub>1</sub> /s	δ /ppm	T <sub>1</sub> /s	δ /ppm
Piridil C <sup>2</sup>	8.88	163.82	5.13	163.39	3.37	163.12	2.20	162.58	1.41	162.19
C <sup>3</sup>	1.39	123.91			0.55	123.90	0.40	123.80	0.26	123.38
C <sup>4</sup>	1.21	138.56	0.77	138.48	0.54	138.42	0.38	138.14	0.25	138.00
C <sup>5</sup>	1.25	122.53	0.79	122.47	0.56	122.44	0.39	122.19	0.26	122.07
C <sup>6</sup>	1.30	152.28	0.82	152.01	0.60	151.83	0.40	151.41	0.27	151.15
Fenil C <sup>1'</sup>										
C <sup>2'</sup>										
C <sup>3'</sup>	1.44	124.73			0.57	124.75	0.43	124.61	0.30	124.45
C <sup>4',C<sup>5'</sup></sup>	1.25	124.18	0.79	124.02	0.59	124.16	0.48	123.88	0.27	123.76
	1.27	125.00	0.82	124.86	0.62	124.93	0.44	124.83	0.26	124.67
C <sup>6'</sup>	1.35	134.27	0.85	134.06	0.54	133.94	0.41	133.37	0.27	133.36
Acac	4.15	27.60	2.82	27.53	2.13	27.47	1.51	27.18	1.04	27.08
C <sup>1''</sup> ,C <sup>5''</sup>	3.58	28.00	2.84	27.95	2.14	27.89	1.52	27.60	1.09	27.50
C <sup>2''</sup> ,C <sup>4''</sup>	10.46	186.81	6.44	186.59	4.98	186.44	2.93	186.06	1.74	185.83
	11.54	188.40	6.62	188.23	4.46	188.11	3.04	187.75	1.76	187.54
C <sup>3''</sup>	1.37	100.00	0.84	100.06	0.60	99.99	0.41	99.69	0.27	99.58
C-H C <sup>7</sup>					0.74	53.49	0.44	53.0	0.31	52.7
CH3 C <sup>8</sup>					0.327	27.223	0.22	26.9	0.14	26.7

**Tablo 10:**

100.62 Hz'de CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> içerisindeki Pd{(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH(CH<sub>3</sub>)C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)(acac)}<sup>13</sup>C için Gürültü

Karbon	Oda Sıcaklığında	-6 °C'de	-26 °C'de	-44 °C'de	-63 °C'de
Piridil C <sup>2</sup>	0.327	0.543	0.546	0.371	0.305
C <sup>3</sup>	1.919	1.711	1.701	1.614	1.333
C <sup>4</sup>	1.749	1.751	1.669	1.383	1.273
C <sup>5</sup>	1.680	1.723	1.636	1.552	1.386
C <sup>6</sup>	1.920	1.682	1.551	1.572	1.461
Fenil C <sup>1'</sup>					
C <sup>2'</sup>					
C <sup>3'</sup>	2.080	1.781	1.722	1.747	1.332
C <sup>4',C<sup>5'</sup></sup>	1.678	1.710	1.657	1.614	1.379
	1.778	1.781	2.244	1.509	1.644
C <sup>6'</sup>	1.780	1.653	1.483	1.478	1.372
Acac	1.149	1.534	1.440	1.471	0.237
C <sup>1''</sup> ,C <sup>5''</sup>	0.995	1.503	1.304	1.430	0.226
C <sup>2''</sup> ,C <sup>4''</sup>	0.069	0.486	0.373	0.458	0.942
	0.074	0.443	0.338	0.469	0.912
C <sup>3''</sup>	1.974	1.779	1.888	1.675	1.424
C-H C <sup>7</sup>				1.519	1.352
CH <sub>3</sub> C <sup>8</sup>			1.674	1.664	1.722

**Tablo 11:****Oda Sıcaklığında 400 Hz'de CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> İçerisindeki****Pd{(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH(CH<sub>3</sub>)C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)(Bipy)}<sup>+</sup>BPh<sub>4</sub><sup>-</sup>'ın****<sup>1</sup>H İçin T<sub>1</sub> Değerleri**

Proton	T <sub>1</sub> /s	δ /ppm büyük	T <sub>1</sub> /s	δ /ppm küçük
<b>Piridil H<sup>3</sup></b>	1.475	7.58	1.504	7.56
H <sup>4</sup>	1.002	7.81	0.865	7.79
H <sup>5</sup>	1.377	7.25	1.383	7.23
H <sup>6</sup>	1.297	8.50	1.345	8.48
<b>Fenil H<sup>3</sup></b>			1.618	7.15
H <sup>4</sup>				
H <sup>5</sup>				
H <sup>6</sup>				
<b>Bipy H<sup>3</sup></b>	1.352	7.39	-	7.41
H <sup>4</sup>	-	7.43	-	7.45
H <sup>5</sup>	1.469	7.21	1.414	7.22
H <sup>6</sup>	1.369	7.96	1.452	7.97
H <sup>3</sup>	1.181	7.83	1.075	7.84
H <sup>4</sup>	1.328	7.89	1.473	7.91
H <sup>5</sup>	-	7.40	-	7.42
H <sup>6</sup>	1.421	8.62	1.491	8.66
<b>BPh<sub>4</sub></b>		7.40		
	2.072	7.06		
	2.472	6.92		
<b>C-H H<sup>7</sup></b>	0.906	4.48	1.683	5.27
<b>C-H<sub>3</sub> H<sup>8</sup></b>	0.280	1.96	0.631	2.52

**Tablo 12:**

**Oda Sıcaklığında 100.62 Hz'de CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> İçerisindeki  
Pd{(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH(CH<sub>3</sub>)C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)(Bipy)}<sup>+</sup>BPh<sub>4</sub> ın <sup>13</sup>C İçin T<sub>1</sub> Değerleri**

<b>Karbon</b>	<b>T<sub>1</sub> / s</b>	<b>δ / ppm büyük</b>	<b>T<sub>1</sub> / s</b>	<b>δ / ppm küçük</b>
<b>Piridil C<sup>2</sup></b>				
C <sup>2</sup>	0.931	127.10	0.969	126.10
C <sup>4</sup>	0.823	140.80	0.757	140.21
C <sup>5</sup>	0.845	123.61	0.864	123.42
C <sup>6</sup>	0.866	151.82	0.804	150.68
<b>Fenil C<sup>1</sup></b>				
C <sup>1</sup>				
C <sup>3</sup>				
C <sup>4</sup>				
C <sup>5</sup>				
C <sup>6</sup>				
<b>Bipy C<sup>2'</sup></b>	4.270	163.58	5.734	164.07
C <sup>3'</sup>	1.027	125.56		125.98
C <sup>4'</sup>	1.424	125.83	0.861	127.40
C <sup>5'</sup>	0.953	121.80	0.889	122.25
C <sup>6'</sup>	0.782	147.80	-	148.20
C <sup>2</sup>	4.650	164.56	3.088	165.58
C <sup>3</sup>		127.20		127.40
C <sup>4</sup>		140.93		141.20
C <sup>5</sup>	1.063	123.85	0.932	124.23
C <sup>6</sup>	0.862	152.00	0.755	152.55
<b>BPh<sub>4</sub></b>	1.442	136.23		
	1.423	125.85		
	0.982	122.02		
<b>C-H C<sup>7</sup></b>	0.931	54.84	0.896	49.09
<b>C-H<sub>3</sub> C<sup>8</sup></b>	0.788	13.57	0.767	26.73

**Tablo 13:**Oda Sıcaklığında 400 Hz'de CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> İçerisindekiPd[{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>}(acac)]'ın<sup>1</sup>H İçin T<sub>1</sub> Değerleri

Proton	T <sub>1</sub> / s	δ / ppm
Piridil H <sup>3</sup>		7.41
H <sup>4</sup>		7.76
H <sup>5</sup>		7.22
H <sup>6</sup>		8.85
Fenil H <sup>3'</sup>		6.98
H <sup>4'</sup> , H <sup>5'</sup>		6.98-6.97
H <sup>6'</sup>		7.39
Acac H <sup>1''</sup>		2.08
H <sup>3''</sup>		5.47
H <sup>5''</sup>		2.04
C-H H <sup>7</sup>		3.98
CH <sub>2</sub> H <sup>8</sup>		2.78
CH <sub>3</sub> H <sup>9</sup>		1.97

**Tablo 14:**Oda Sıcaklığındaki Pd[{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N}(acac)]'ın<sup>1</sup>H İçin Kimyasal Kayma ve Bağlama Sabiti

Proton	Kimyasal Kayma / δ ppm	Bağlama Sabiti / Hz
Piridil H <sup>3</sup>	7.41	(H <sup>3</sup> -H <sup>4</sup> )= 7.49 , (H <sup>3</sup> -H <sup>5</sup> )= 1.55 , (H <sup>3</sup> -H <sup>6</sup> )= 0.91
H <sup>4</sup>	7.76	(H <sup>3</sup> -H <sup>4</sup> )= 7.56 , (H <sup>4</sup> -H <sup>5</sup> )= 7.59 , (H <sup>4</sup> -H <sup>6</sup> )= 1.58
H <sup>5</sup>	7.22	(H <sup>3</sup> -H <sup>5</sup> )= 1.54 , (H <sup>4</sup> -H <sup>5</sup> )= 7.53 , (H <sup>5</sup> -H <sup>6</sup> )= 5.84
H <sup>6</sup>	8.85	(H <sup>3</sup> -H <sup>6</sup> )= 0.99 , (H <sup>4</sup> -H <sup>6</sup> )= 1.59 , (H <sup>5</sup> -H <sup>6</sup> )= 5.90
Fenil H <sup>3'</sup>	6.98	İkinci Derece
H <sup>4'</sup> , H <sup>5'</sup>	6.98-6.97	İkinci Derece
H <sup>6'</sup>	7.39	İkinci Derece
Acac H <sup>1''</sup> , H <sup>5''</sup>	2.08, 2.04	
H <sup>3''</sup>	5.47	
C-H H <sup>7</sup>	3.98	
CH <sub>2</sub> H <sup>8</sup>	2.78	
CH <sub>3</sub> H <sup>9</sup>	1.97	

**Tablo 15:**

100.62 Hz'de CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> içerisindeki Pd{(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)(acac))'ın <sup>13</sup>C için T<sub>1</sub> Değerleri

Karbon	Oda Sıcaklığında		2.5°C'de		-15°C'de		-34 °C'de		-56°C'de		-74°C'de		-96°C'de	
	T <sub>1</sub> /s	δ /ppm	T <sub>1</sub> /s	δ /ppm	T <sub>1</sub> /s	δ /ppm	T <sub>1</sub> /s	δ /ppm	T <sub>1</sub> /s	δ /ppm	T <sub>1</sub> /s	δ /ppm	T <sub>1</sub> /s	δ /ppm
Piridil C <sup>2</sup>	8.940	162.75	5.260	162.43	3.534	162.14	2.305	161.87	1.476	161.61	0.895	161.30	0.521	160.94
C <sup>3</sup>	1.180	123.88	0.813	123.76	0.598	123.65	0.422	123.53			0.196	123.27	0.150	123.07
C <sup>4</sup>	1.100	138.13	0.804	138.07	0.587	138.01	0.410	137.95	0.260	137.93	0.187	137.84	0.139	137.72
C <sup>5</sup>	1.148	122.50	0.807	122.45	0.592	122.42	0.415	122.36	0.268	122.35	0.200	122.25	0.144	122.15
C <sup>6</sup>	1.233	152.34	0.869	152.15	0.626	151.96	0.434	151.77	0.285	151.60	0.210	151.37	0.145	151.08
Fenil C <sup>1'</sup>														
C <sup>2'</sup>														
C <sup>3'</sup>	1.259	125.14	0.853	125.09	0.639	125.03	0.436	124.94	0.287	124.89	0.206	124.79	0.155	124.64
C <sup>4',C<sup>5'</sup></sup>	1.152	124.99	0.839	124.86	0.626	124.77	0.433	124.65	0.277	124.56	0.199	124.41	0.153	124.23
	1.217	126.12	0.876	126.06	0.661	126.00	0.451	125.90	0.302	125.85	0.210	125.73	0.154	125.58
C <sup>6'</sup>	1.220	134.33	0.874	134.16	0.645	134.02	0.443	133.86	0.286	133.74	0.203	133.54	0.151	133.31
Acac C <sup>1''',C<sup>5''</sup></sup>	3.878	27.64	2.946	27.58	2.208	27.50	1.596	27.42	1.108	27.34	0.787	27.24	0.674	27.10
	3.496	28.05	2.879	27.99	2.173	27.93	1.701	27.85	1.116	27.77	0.802	27.66	0.654	27.51
C <sup>2'',C<sup>4''</sup></sup>	9.346	186.72	6.519	186.56	4.504	186.41	3.279	186.24	1.841	186.14	1.125	185.97	0.655	185.79
	8.767	188.35	7.375	188.21	4.978	188.10	3.084	187.97	1.771	187.92	1.096	187.79	0.646	187.61
C <sup>3''</sup>	1.183	100.13	0.913	100.05	0.655	99.99	0.472	99.92	0.300	99.86	0.215	99.77	0.165	99.63
C-H C <sup>7</sup>	1.344	61.52	0.981	61.27	0.691	61.02	0.497	60.74	0.326	60.45	0.232	60.13	0.189	59.72
CH <sub>2</sub> C <sup>8</sup>	0.892	34.51	0.636	34.42	0.461	34.28	0.317	34.13	0.198	33.97	0.144	33.79	0.104	33.56
CH <sub>3</sub> C <sup>9</sup>	1.525	12.76	1.058	12.67	0.776	12.59	0.512	12.49	0.300	12.37	0.182	12.23	0.104	12.04



**Tablo16:****100.62 Hz'de CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> İçerisindeki Pd{(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)(acac)}'in <sup>13</sup>C İçin Gürültü Değerleri**

Karbon	Oda Sıcaklığında	2.5°C'de	-15°C'de	-34 °C'de	-56°C'de	-74°C'de	-96°C'de
Piridil C <sup>2</sup>	0.459	0.569	0.380	0.464	0.305	0.212	0.049
C <sup>3</sup>	1.847	1.717	1.752	1.659		0.964	0.365
C <sup>4</sup>	1.797	1.767	1.745	1.645	1.318	0.783	0.318
C <sup>5</sup>	1.932	1.858	1.599	1.616	1.328	0.973	0.354
C <sup>6</sup>	1.691	1.667	1.688	1.842	1.260	0.899	0.345
Fenil C <sup>1'</sup>							
C <sup>2'</sup>							
C <sup>3'</sup>	1.886	1.682	1.765	1.737	1.400	0.958	0.358
C <sup>4',C<sup>5'</sup></sup>	1.767	1.691	1.714	1.571	1.367	1.031	0.382
	2.096	1.654	1.689	1.790	1.483	0.967	0.369
C <sup>6'</sup>	1.690	1.606	1.744	1.684	1.359	1.008	0.325
Acac C <sup>1''',C<sup>5''</sup></sup>	1.571	1.423	1.449	1.507	1.199	0.789	
	1.330	1.551	1.468	1.411	1.163	0.779	0.395
C <sup>2'',C<sup>4''</sup></sup>	0.335	0.477	0.420	0.451	0.260	0.252	0.060
	0.443	0.642	0.358	0.474	0.252	0.194	0.034
C <sup>3''</sup>	1.788	1.801	1.822	1.721	1.444	0.970	0.373
C-H C <sup>7</sup>	1.726	2.017	1.791	1.851	1.544	1.004	0.432
CH <sub>2</sub> C <sup>8</sup>	1.384	1.952	2.025	1.813	1.676	1.288	0.518
CH <sub>3</sub> C <sup>9</sup>	2.029	1.743	2.026	1.887	1.941	1.700	1.260

**Tablo 17:****Oda Sıcaklığında 400 Hz'de CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> İçerisindeki****Pd[{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N}(bipy)]<sup>+</sup>BPh<sub>4</sub><sup>-</sup>'in****<sup>1</sup>H İçin T<sub>1</sub> Değerleri**

Proton	T <sub>1</sub> /s	δ /ppm büyük	T <sub>1</sub> /s	δ /ppm küçük
<b>Piridil H<sup>3</sup></b>	1.537	7.58	1.515	7.56
H <sup>4</sup>	1.087	7.82	1.281	7.80
H <sup>5</sup>	1.866	7.26	1.825	7.24
H <sup>6</sup>	1.594	8.52	1.592	8.51
<b>Fenil H<sup>3</sup></b>	1.726	7.15	1.778	7.14
H <sup>4</sup>	1.709	7.22		
H <sup>5</sup>	1.816	7.17	1.786	7.15
H <sup>6</sup>				
<b>Bipy H<sup>3</sup></b>	1.482	7.36	1.551	7.36
H <sup>4</sup>	1.756	7.44	1.730	7.44
H <sup>5</sup>	1.741	7.22	1.027	7.24
H <sup>6</sup>	1.608	7.93	1.620	7.94
H <sup>3</sup>	1.215	7.83	1.970	7.84
H <sup>4</sup>	1.895	7.89	2.083	7.91
H <sup>5</sup>	1.275	7.40	1.311	7.41
H <sup>6</sup>	1.462	8.58	1.535	8.60
<b>BPh<sub>4</sub></b>		7.41		
		7.05		
		6.90		
<b>C-H H<sup>7</sup></b>	0.815	4.17	0.851	4.21
<b>C-H<sub>2</sub> H<sup>8</sup></b>	0.440	2.44	0.663	3.10
<b>C-H<sub>3</sub> H<sup>9</sup></b>	0.951	1.10	0.970	1.34

**Tablo 18:**Oda Sıcaklığında 400 Hz'de CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> İçerisindekiPd[{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N}(acac)]'ın<sup>1</sup>H İçin T<sub>1</sub> Değerleri

Proton	T <sub>1</sub> / s	δ / ppm
Piridil H <sup>3</sup>		7.37
H <sup>4</sup>		7.72
H <sup>5</sup>		7.21
H <sup>6</sup>		8.88
Fenil H <sup>3</sup>		6.97
H <sup>4</sup> , H <sup>5</sup>		6.95-6.94
H <sup>6</sup>		7.39
Acac H <sup>1</sup>		2.08
H <sup>3</sup>		5.47
H <sup>5</sup>		2.04
C-H H <sup>7</sup>		3.56
C-H H <sup>8</sup>		3.76
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> H <sup>9</sup>		0.96 0.88

**Tablo 19:**Oda Sıcaklığında 400 Hz'de CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> İçerisindekiPd[{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N}(acac)]'ın<sup>1</sup>H İçin Kimyasal Kayma ve Bağlanma Sabiti

Proton	Kimyasal Kayma / δ ppm	Bağlanma Sabiti / Hz
Piridil H <sup>3</sup>	7.37	(H <sup>3</sup> -H <sup>4</sup> )= 7.58 , (H <sup>3</sup> -H <sup>5</sup> )= 1.59 , (H <sup>3</sup> -H <sup>6</sup> )= 0.97
H <sup>4</sup>	7.72	(H <sup>3</sup> -H <sup>4</sup> )= 7.54 , (H <sup>4</sup> -H <sup>5</sup> )= 7.58 , (H <sup>4</sup> -H <sup>6</sup> )= 1.53
H <sup>5</sup>	7.21	(H <sup>3</sup> -H <sup>5</sup> )= 1.54 , (H <sup>4</sup> -H <sup>5</sup> )= 7.51 , (H <sup>5</sup> -H <sup>6</sup> )= 5.80
H <sup>6</sup>	8.88	(H <sup>3</sup> -H <sup>6</sup> )= 0.95 , (H <sup>4</sup> -H <sup>6</sup> )= 1.56 , (H <sup>5</sup> -H <sup>6</sup> )= 5.93
Fenil H <sup>3</sup>	6.97	İkinci Derece
H <sup>4</sup> , H <sup>5</sup>	6.95-6.94	İkinci Derece
H <sup>6</sup>	7.39	İkinci Derece
Acac H <sup>1</sup> , H <sup>5</sup>	2.08, 2.04	
H <sup>3</sup>	5.47	
C-H H <sup>7</sup>	3.56	
CH H <sup>8</sup>	3.76	
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> H <sup>9</sup>	0.96 0.88	

**Tablo 20:**

**Oda Sıcaklığında 100.62 Hz'de CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> İçerisindeki  
Pd[{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N}(acac)]'in <sup>13</sup>C İçin Kimyasal Kayma ve Bağlanma  
Sabiti**

Karbon	T <sub>1</sub> /s	δ / ppm
Piridil C <sup>2</sup>	30.921	162.96
C <sup>3</sup>	1.551	123.74
C <sup>4</sup>	1.590	137.72
C <sup>5</sup>	2.442	122.48
C <sup>6</sup>	1.614	152.63
Fenil C <sup>1</sup>		
C <sup>2</sup>		
C <sup>3</sup> ,	1.785	126.11
C <sup>4</sup> ,C <sup>5</sup>	1.724	125.05
	1.787	127.08
C <sup>6</sup>	1.556	134.54
Acac	5.545	27.71
C <sup>1''</sup> ,C <sup>5''</sup>	5.254	28.12
C <sup>2''</sup> ,C <sup>4''</sup>	13.044	186.88
	11.185	188.50
C <sup>3''</sup>	1.811	100.20
C-H C <sup>7</sup>	1.943	37.96
C-H C <sup>8</sup>	2.128	67.92
(C-H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sup>9</sup>	1.261	21.74

**Tablo 21:**

Oda Sıcaklığında 400 Hz'de CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> İçerisindeki

Pd[{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)}(bipy)]<sup>+</sup>BPh<sub>4</sub><sup>-</sup>'in

<sup>1</sup>H İçin T<sub>1</sub> Değerleri

Proton	T <sub>1</sub> /s	δ /ppm büyük	T <sub>1</sub> /s	δ /ppm küçük
<b>Piridil H<sup>3</sup></b>		7.55		7.53
H <sup>4</sup>		7.83		7.80
H <sup>5</sup>		7.23		7.21
H <sup>6</sup>		8.52		8.50
<b>Fenil H<sup>3</sup></b>		7.12		7.13
H <sup>4</sup>		7.13		7.14
H <sup>5</sup>		7.15		7.14
H <sup>6</sup>		7.12		7.11
<b>Bipy H<sup>3</sup></b>		7.38		7.40
H <sup>4</sup>		7.43		7.43
H <sup>5</sup>		7.16		7.18
H <sup>6</sup>		7.93		7.95
H <sup>3</sup>		7.87		7.89
H <sup>4</sup>		7.90		7.91
H <sup>5</sup>		7.41		7.42
H <sup>6</sup>		8.58		8.60
<b>BPh<sub>4</sub></b>		7.41		
		7.05		
		6.90		
<b>C-H H<sup>7</sup></b>		3.82		3.80
<b>C-H H<sup>8</sup></b>		4.26		4.22
<b>(C-H<sub>3</sub>)<sub>2</sub> H<sup>9</sup></b>		1.10		1.09
		1.07		1.05

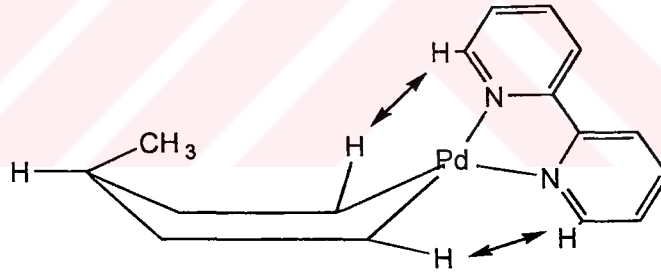
**Tablo 22:**Oda Sıcaklığında 100.62 Hz'de CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> İçerisindekiPd[{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)}(bipy)]<sup>+</sup>BPh<sub>4</sub><sup>-</sup> in<sup>13</sup>C İçin T<sub>1</sub> Değerleri

Proton	T <sub>1</sub> /s	δ /ppm büyük	T <sub>1</sub> /s	δ /ppm küçük
<b>Piridil C<sup>3</sup></b>	0.893	126.58	0.905	126.52
C <sup>4</sup>	0.766	140.14	0.803	139.11
C <sup>5</sup>	0.974	123.63	0.800	123.07
C <sup>6</sup>	0.893	151.55		
<b>Fenil C<sup>3</sup></b>				
C <sup>4</sup>				
C <sup>5</sup>				
C <sup>6</sup>				
<b>Bipy C<sup>3</sup></b>	0.849	124.72		
C <sup>4</sup>				
C <sup>5</sup>	1.011	121.44	0.798	122.85
C <sup>6</sup>	0.782	147.18		
C <sup>3</sup>	0.849	126.61	0.868	127.08
C <sup>4</sup>	0.778	140.34	0.778	142.34
C <sup>5</sup>				
C <sup>6</sup>			0.791	151.85
<b>BPh<sub>4</sub></b>	1.443	135.67		
	1.415	125.56		
		122.00		
<b>C-H C<sup>7</sup></b>				53.35
<b>C-H C<sup>8</sup></b>				
<b>(C-H<sub>3</sub>)<sub>2</sub> C<sup>9</sup></b>	0.913	21.20		

ölçülmüştür. Burada CH<sub>3</sub> grubu (büyük) paladyum metale yakındır ve C-H eşleşme sabiti 130.3 Hz'dir. Bu değer, C-H eşleşme sabitinin 128.7 Hz olduğu CH<sub>3</sub> gurubu (küçük) ile karşılaştırılabilir. Bu, eşleşme sabitinin azaldığı agostik bağ ile uygunluk göstermezken, bileşik (5)'de metil paladyum etkileşiminin agostik olmadığına dair teoriyi desteklemektedir.

Bileşik (5)'de metil grup dönüşü için gereken aktivasyon enerjisi, her iki izomer için de belirlenmiş ve paladyuma yaklaşan büyük izomerin metil gurupta 4.5 kcal mol<sup>-1</sup> olarak, küçük izomer ise 4.2 kcal mol<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Bu, bariyerin 2.6 kcal mol<sup>-1</sup> olduğu etan daki dönüş için gereken aktivasyon enerjisi ile karşılaştırılabilir[56]. Metil gurup ile paladyum atomu arasında önemli bir etkileşim olduğuna dair hiçbir delil ve destek yoktur.

$\Delta G^\ddagger$  değerlerinin 53 kJ mol<sup>-1</sup> olduğu bileşik (4) ile 60 kJ mol<sup>-1</sup> olduğu diğer bileşikler arasındaki  $\Delta G^\ddagger$  değişimi, muhtemelen ligandlarla (pyCHMeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)Pd halkası arasındaki etkileşimlerden dolayıdır. Acac türevinde, altı üyeli halkanın ters çevrilmesi ile müdahale edecek hiç ligand bulunmamaktadır. Bileşik (5)'de, bipiridal halkadaki 6 ve 6' hidrojen atomlarının bulunması, halka ters çevrilmesi ile müdahale edecek ve aktivasyon enerjisini artıracaktır. (şema 8).



Şema 8 : Dört gurubun H<sup>6</sup> protonu arasındaki ilişkinin gösterimi

Sonuçta, bu araştırmanın sonucunda Pregostik ilişkiyi destekleyen herhangi bir kanıt yoktur. Bu hidrojen bağ ilişkisini destekleyebilir, ama herhangi bir ilişki olsa bile çok küçüktür, ve buda herhangi bir ilişkinin olmadığını gösterir.

## 5. KAYNAKLAR

1. N. A. Bailey, J. M. Jenkins, R. Mason, and B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1965, 237
2. K. W. Muir and J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 1970, **9**, 440
3. D. M. Roe, P. M. Bailey, K. Moseley, and P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1972, 1273
4. S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 4754
5. S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 6288
6. R. K. Brown, J. M. Williams, A. J. Schultz, G. D. Stucky, S. D. Ittel, and R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 981
7. Z. Dawoodi, M. L. H. Green, V. S. B. Metetwa, and K. Prout, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1982, 802
8. Z. Dawoodi, M. L. H. Green, V. S. B. Metetwa, and K. Prout, J. M. Williams, A. J. Schultz, T. F. Koetzle, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1986, 1629
9. K. Kanamori, W. E. Broderick, R. F. Jordan, R. D. Willet, and J. I. Legg, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 7122
10. L. J. Guggenburger, R. R. Schrock, and G. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 6744
11. A. J. Schultz, R. K. Brown, J. M. Williams, and R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 169
12. G. A. Rupprecht, L. W. Messerle, J. D. Fellmann, and R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 6236
13. A. J. Schultz, G. A. Rupprecht, J. M. Williams, and R. R. Schrock, J. D. Fellmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 1593
14. D. A. T. Young, J. R. Holmes, and H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 6968
15. M. Brookhart, T. H. Whitesides, and J. M. Crockett, *Inorg. Chem.*, 1976, **15**, 1550
16. T. H. Whitesides and R. W. Arhart, *Inorg. Chem.*, 1975, **14**, 209
17. S. D. Ittel, F. A. Van-Catledge, C. A. Tolman, and J. P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 1317
18. J. M. Williams, R. K. Brown, A. J. Schultz, G. D. Stucky, and S. D. Ittel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 7407



19. J. R. Blackborrow, C. R. Eady, F. -W. Gravel, E. A. Koerner Von Gustorf, A. Scrivanti, O. S. Wolfbeis, R. Benn, D. J. Brauer, C. Kruger, P. J. Roberts, and Y. H. Tsay, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1981, 661
20. M. Brookhart, D. L. Harris, and R. C. Dammana, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1974, 187
21. Z. Dawoodi, M. L. Green, V. S. B. Mtetwa, and K. Prout, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1982, 1410
22. A. Berry, Z. Dawoodi, A. E. Derome, J. M. Dickenson, A.J. Downs, J. C. Green, M. L. H. Green, P. M. Hare, M. P. Payne, D. W. H. Rankin, and H. E. Robertson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, 520
23. M. Mena, M. A. Pellinghelli, P. Royo, R. Serrano, and A. Tiripicchio, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, **108**, 1118
24. J. Z. Cayias, E. A. Babaian, D. C. Hrcir, S. G. Bott, and J. L. Atwood, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1986, 2743
25. R. H. Crabtree, E. M. Holt, M. Lavin, and S. M. Morehouse, *Inorg. Chem.*, 1985, **24**, 1986
26. A. Sevin, *Nouv. J. Chim.*, 1981, **5**, 233
27. R. H. Crabtree, *Chem. Rev.*, 1985, **85**, 245
28. M. Berry, N. J. Cooper, M. L. H. Green, and S. J. Simpson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1980, 29
- 29a. R. A. Piriana and R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 7332.
- 29b. J. M. Buchanan, J. M. Stryker, and, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 1537
30. J. J. Low and W. A. Goddard, III, *Organometallics*, 1986, **5**, 609
31. M. Brookhart, M L. H. Green, L-L Wong, *Progress in Inorganic Chemistry: Lippard, S. J. Ed.; Wiley Interscience, New York, 1988, Vol. 36.*
32. R. H. Crabtree, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1993, **32**, 789.
33. P. S. Pregosin, H. Rügger, F. Wombacker, *Magnetic Resonance In Chemistry.*, 1992, **Vol.30**, 548.
34. J. C. Lee, Jr., B. Müller, P. Pregosin, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, and R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 6295.
35. D. M. Roe, P. M. Bailey, K. Moseley, and P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc.*, 1972, 1273

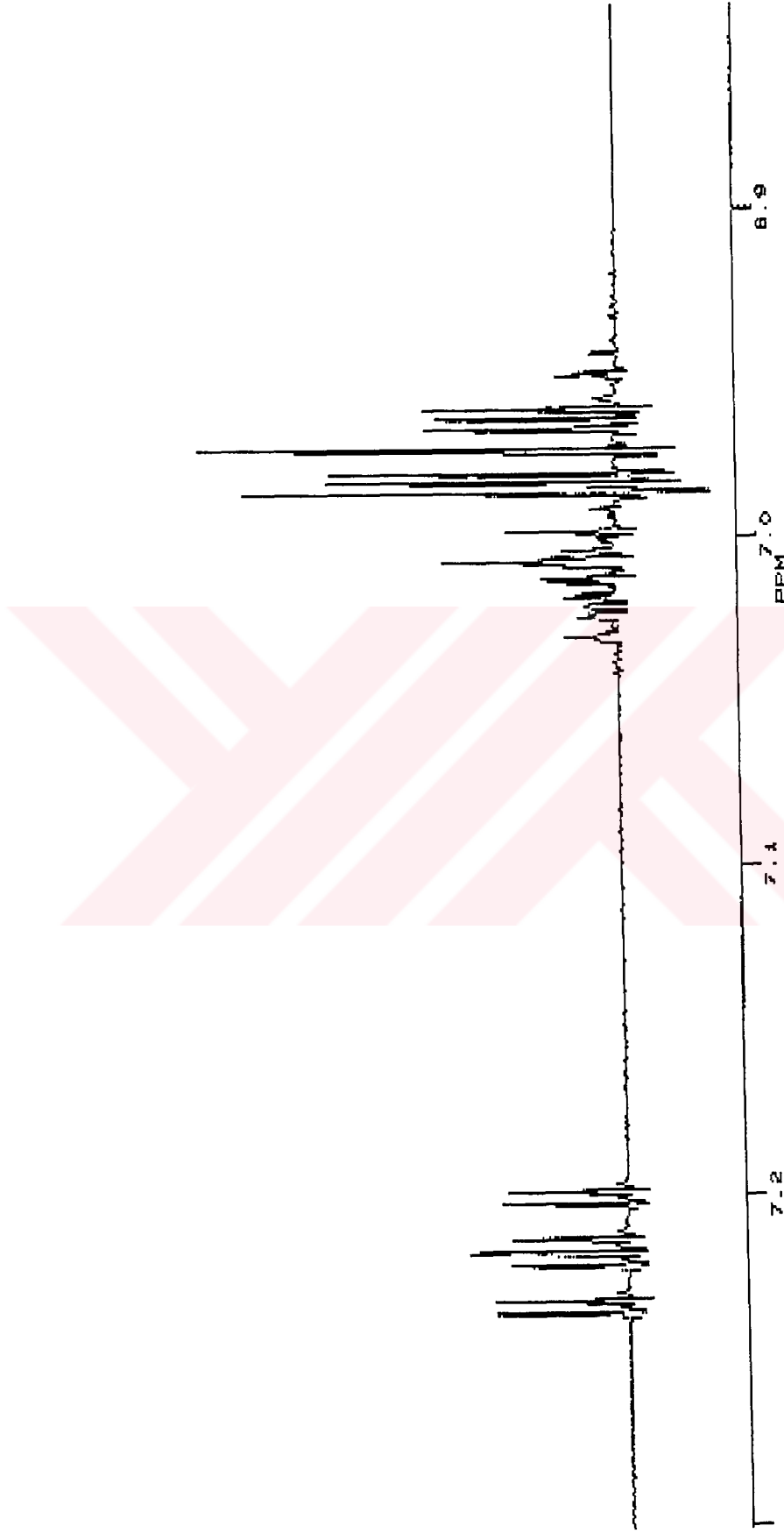
36. A. Albinati, F. Lianza, M. Pasquali, M. Sommovigo, P. Leoni, P. S. Pregosin, H. Rügger, *Inorg. Chem.*, 1991, **30**, 4690.
37. Kazarian, S. G.; Hamley, P. A.; Poliakoff, M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 9069
38. (a) Shubina, E. S.; Krylov, A.N.; Timofeeva, T. V.; Syruchkov, Yu. T.; Ginzburg, A. G.; Loim, N. M.; Epstein, L. M. *J. Organometallics.*, 1992, **434**, 329. (b) Shubina, Ye. S.; Epstein, L. M. *J. Mol. Struct.*, 1992, **265**, 367.
39. Epstein, L. M. Shubina, E. S.; Krylov, A.N.; Timofeeva, Kreindlin, A. Z.; Rybinskaya, M. I. *J. Organometallics.*, 1993, **447**, 277
40. Peris, E.; Crabtree, R. H. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1995, 2179.
41. Fairhurst, S. A.; Henderson, R. A.; D. L.; Ibrahim, S. K.; Pickett, C. J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1995, 1569.
42. D. Zhao, F. T. Ladipo, J. Braddock-Wilking, and L. Brammer, *Organometallics.*, 1996, **15**, 1441.
43. C. Vizioli, M. C. R. d. Azúa, C. G. Giribet, and R. H. Contreras, L. Turi, J. J. Dannenberg, I. D. Rae, J. A. Weigold, M. Malagoli, R. Zanasi, and P. Lazzeretti., *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 8858.
44. H. J. Bernstein, J. A. Pople and W. G. Schneider. *Can. J. Chem.*, 1957, **35**, 1487
45. K. Hiraki, Y. Fuchita, and K. Takechi, *Inorg. Chem.*, 1981, **20**, 4316
46. G. Minghetti, A. Zucca, S. Stoccoro, and M. A. Cinellu, *Journal of Organometallic Chem.*, 1994, **481**, 195.
47. J. L. García-Ruano, I. López-Solera, J. R. Masaguer, M. A. Monge, C. Navarro-Ranninger and J. Rodríguez. *Journal of Organometallic Chem.*, 1994, **476**, 111.
48. J. Sandström, *Dynamic NMR Spectroscopy.*, Academic Press, New York & London, 1982.
49. E. Breitmaier, *Structure Elucidation by NMR in Organic Chem.*, 1995, pp.11.
50. R. K. Harris, *NMR Spectroscopy*, pp.86
51. R. K. Harris and B. E. Mann, *NMR and the Periodic Table.* Academic Press, New York & London, 1978.
52. D. Doddrell, V. Glushke & A. Allerhand, *J. Chem. Phys.*, 1972, **56**, 3683.
53. W. T. Huntress, Jr., *J. Chem. Phys.*, 1972, **48**, 3524.
54. A. Allerhand, D. Doddrell, and K. Komoroski., *J. Chem. Phys.*, 1971, **55**, 189
55. A. D. Buckingham and P. J. Stephens, *J. Chem. Phys.*, 1964, **874**, 4583.

56. M. Pitzer, *Acc. Chem. Res.*, 1983, **16**, 207.

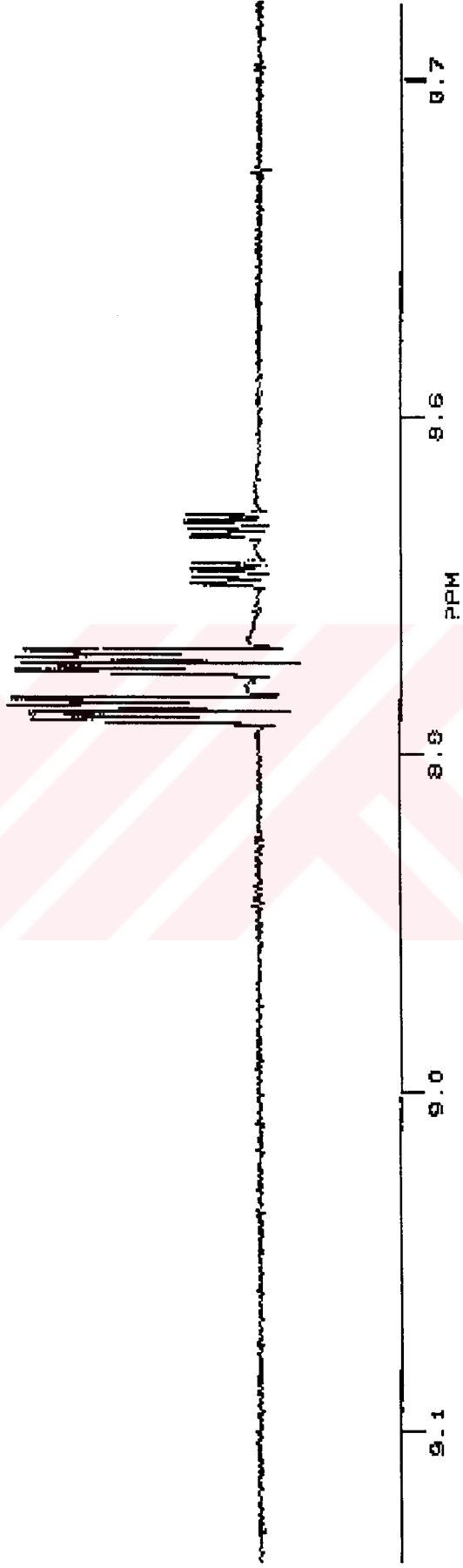


## **6. EKLER**

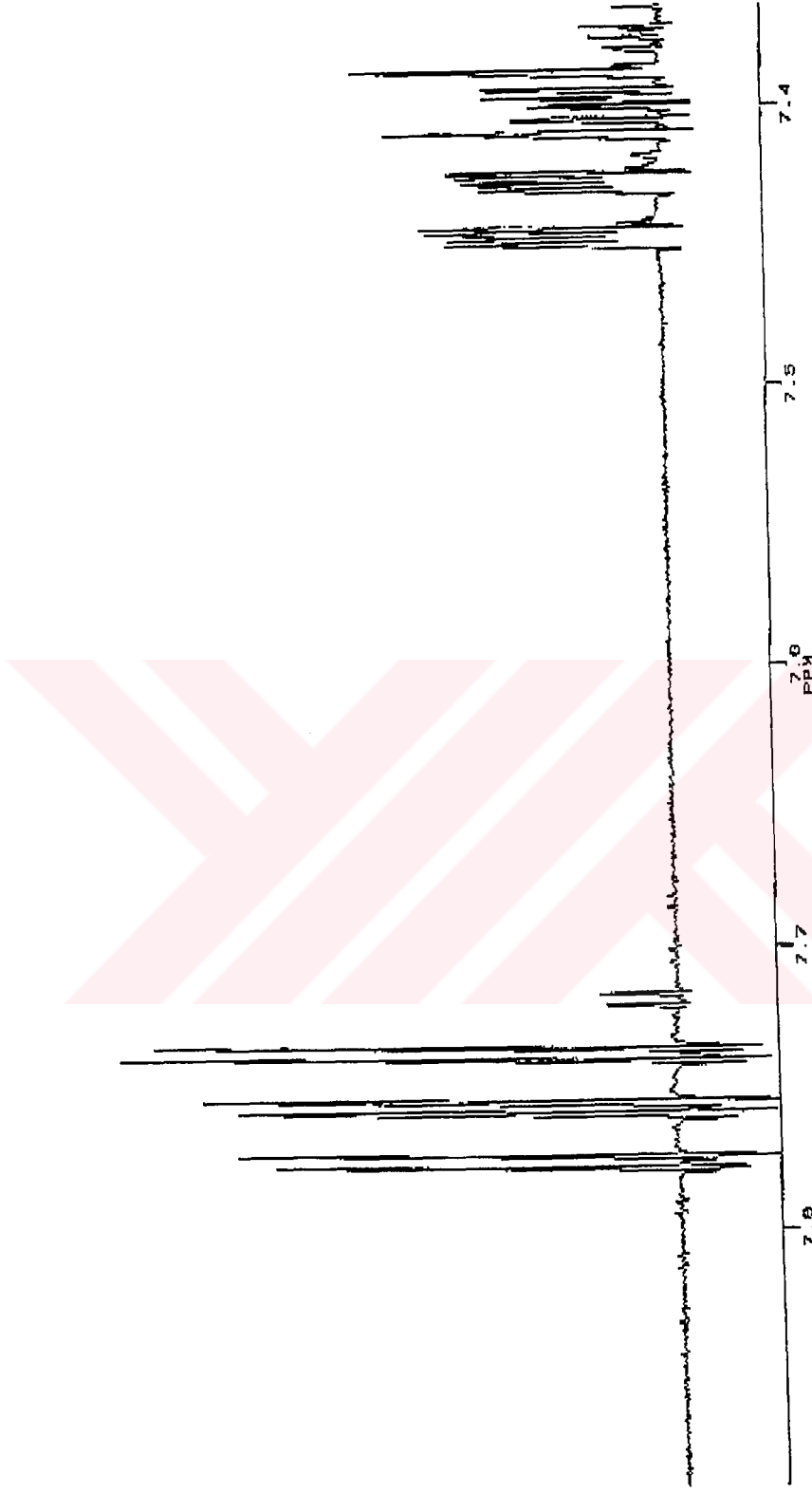




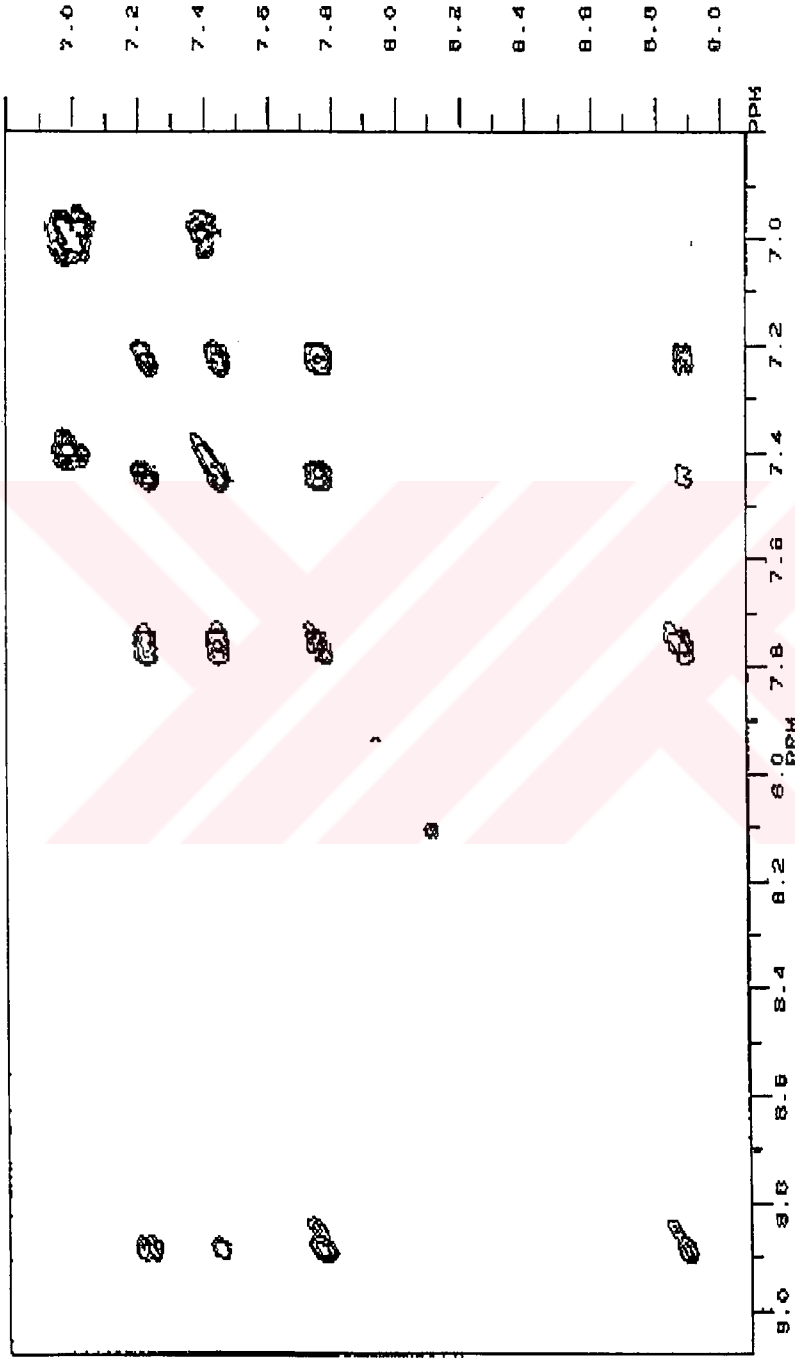
Ek-Şekil 2: 400 MHz'deki, oda sıcaklığında ve CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> içerisindeki [Pd{C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NCH(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>}(acac)]'in H<sup>1</sup> ve fenilin 3 protonunu gösterir.



Ek-Şekil 1: 400 MHz'deki, oda sıcaklığında ve CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> içerisindeki [Pd{C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NCH(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>}(acac)]'in H<sup>6</sup> protonunu gösterir.

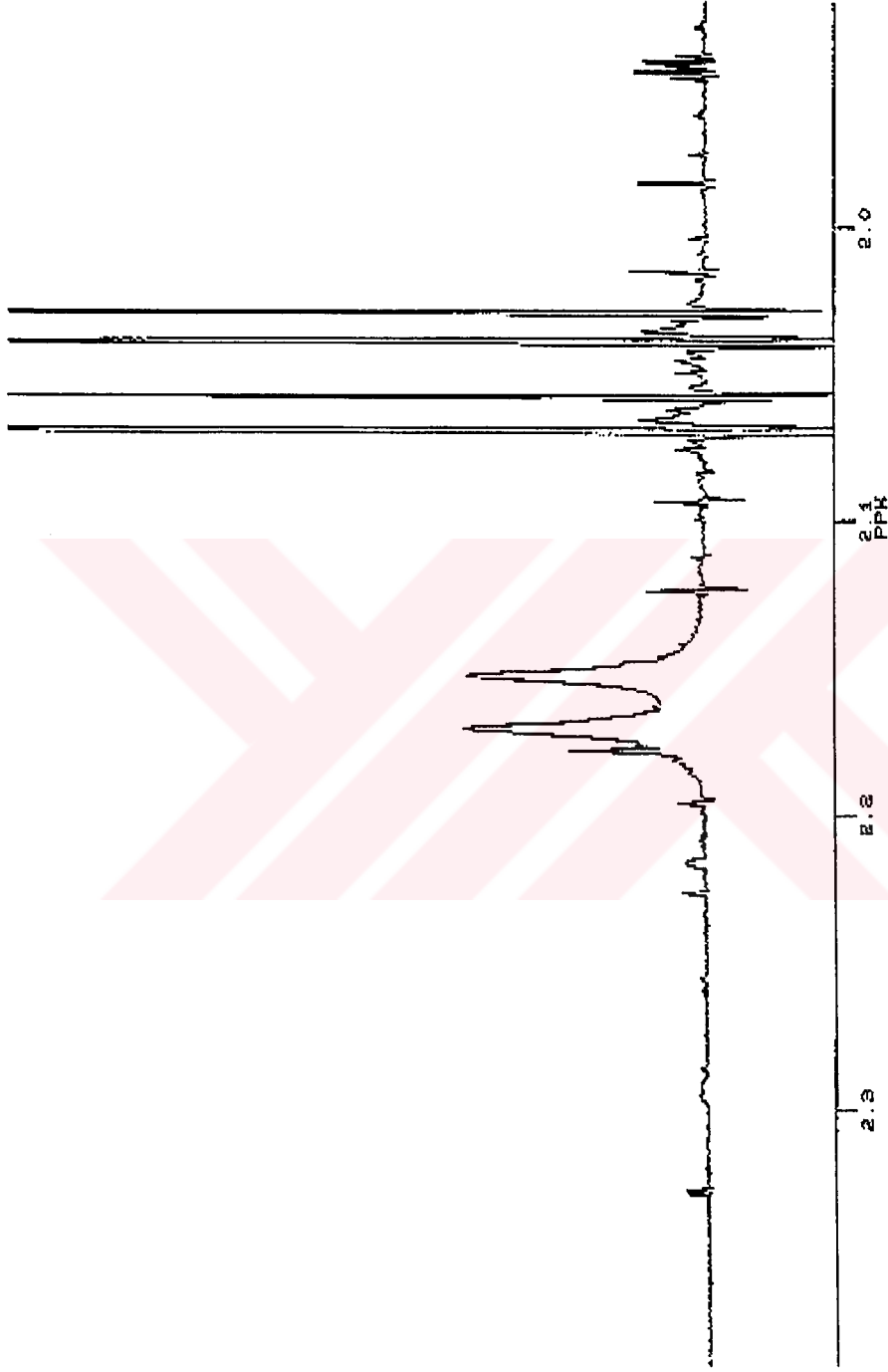


Ek-Şekil 3: 400 MHz'deki, oda sıcaklığında ve CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> içerisindeki [Pd(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NC<sub>11</sub>(C<sub>11</sub><sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(acac)]'in H<sup>1</sup> ve H<sup>1</sup> ve bir fenil protonunu gösterir.

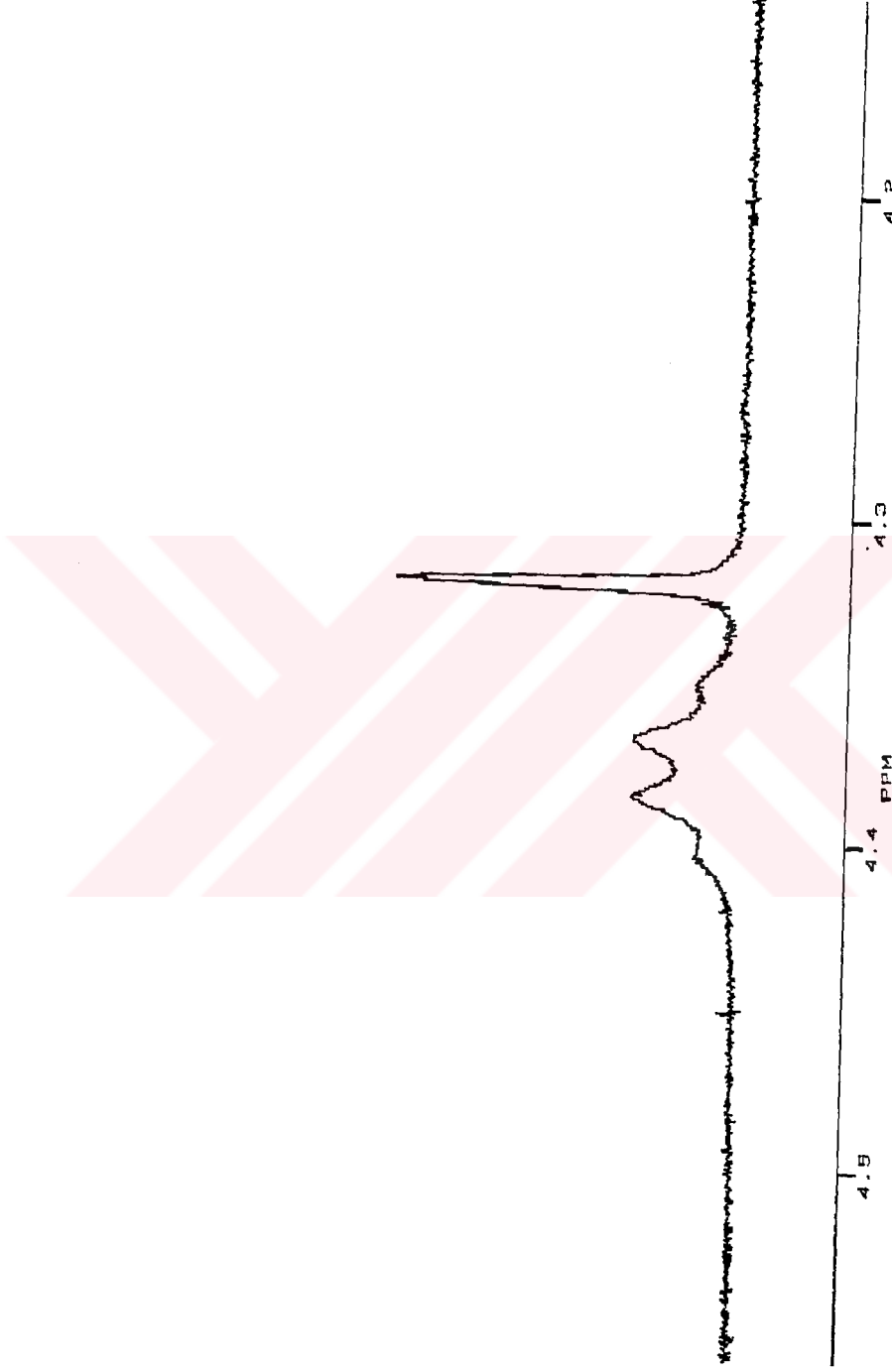


Ek-Şekil 4: 400 MHz deki oda sıcaklığında ve CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> içerisindeki [Pd{C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NCH(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>}(acac)]'in <sup>1</sup>H NMR spektrumunun aromatik bölge COSY NMR spektrumu.

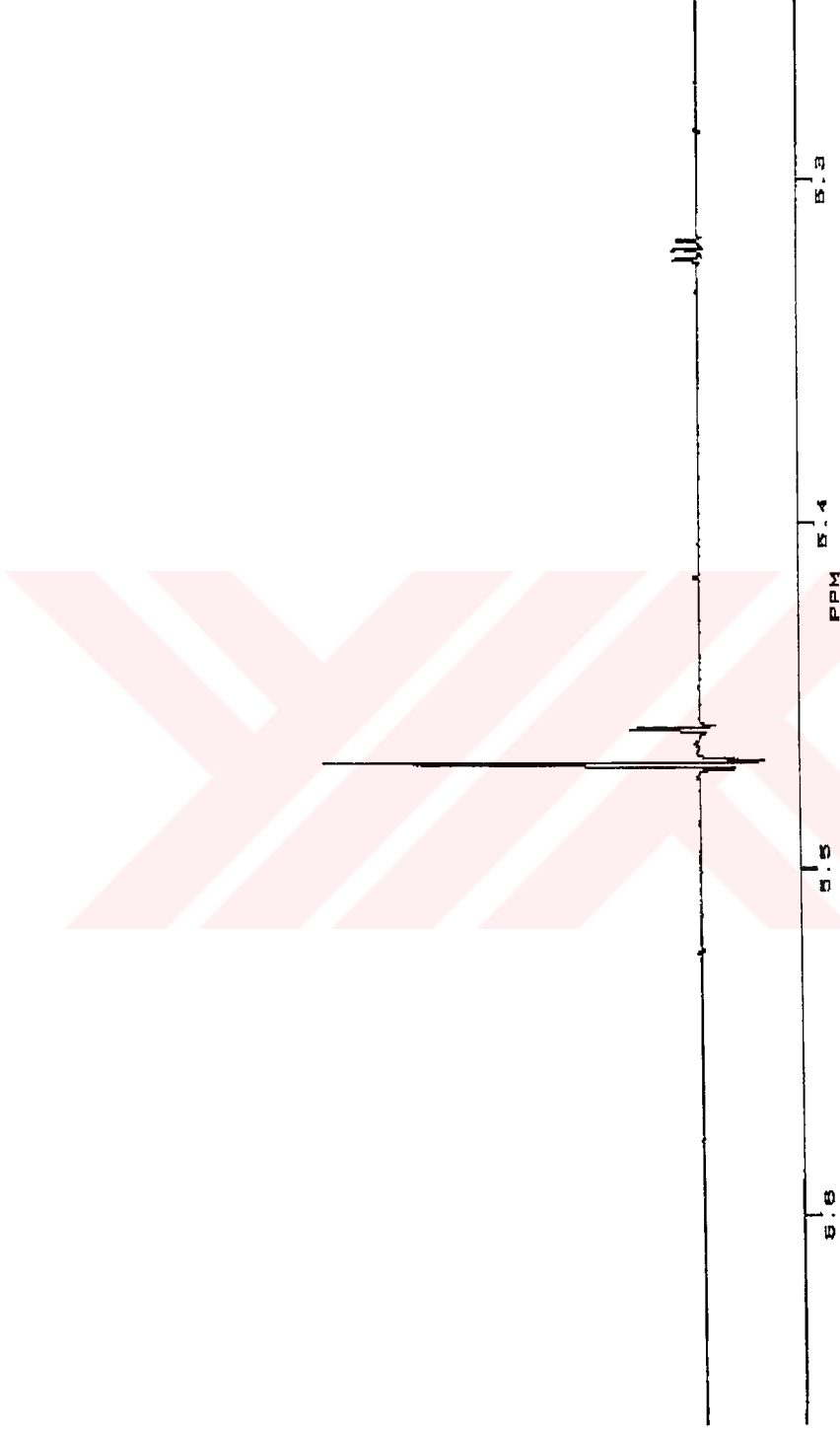




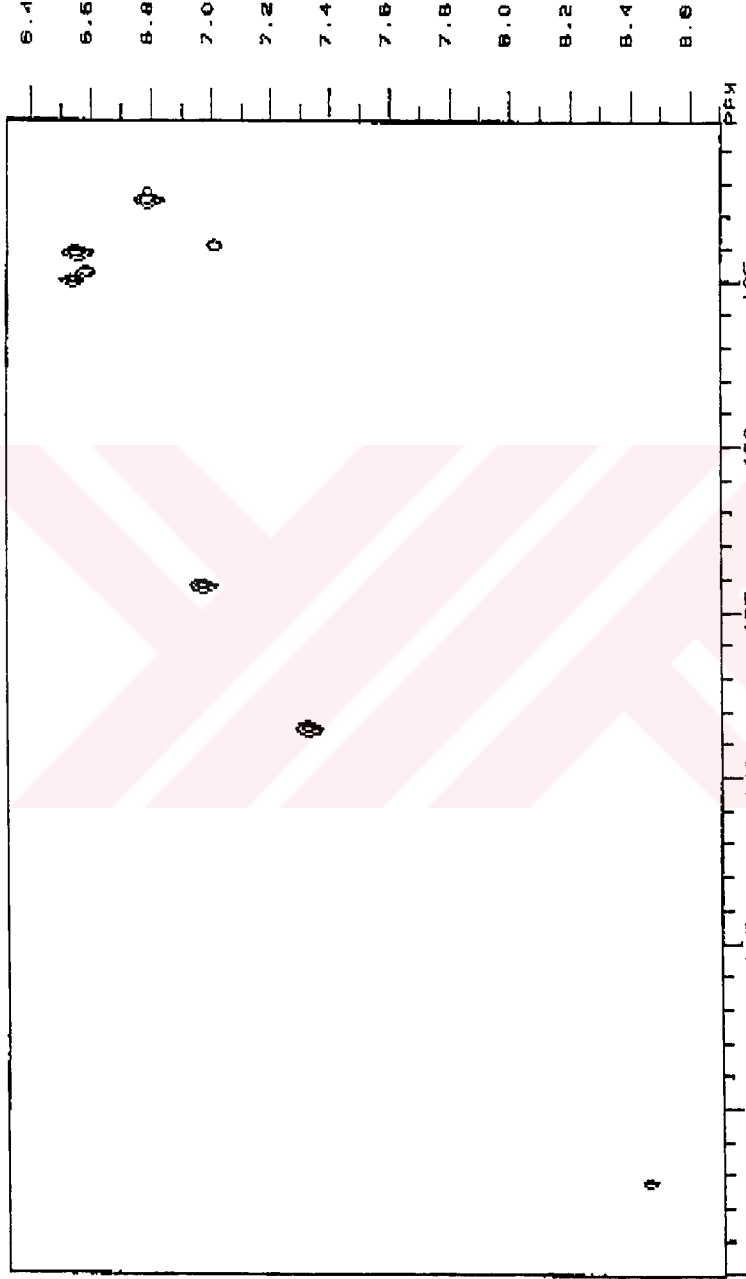
Ek-Şekil 5: 400 MHz'deki, oda sıcaklığında ve  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  içerisindeki  $[\text{Pd}\{\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{acac})]^\text{+}$  in  $\text{H}^\text{a}$ ,  $\text{H}^\text{b}$ ,  $\text{H}^\text{c}$  ve  $\text{H}^\text{d}$  metil protonunu gösterir.



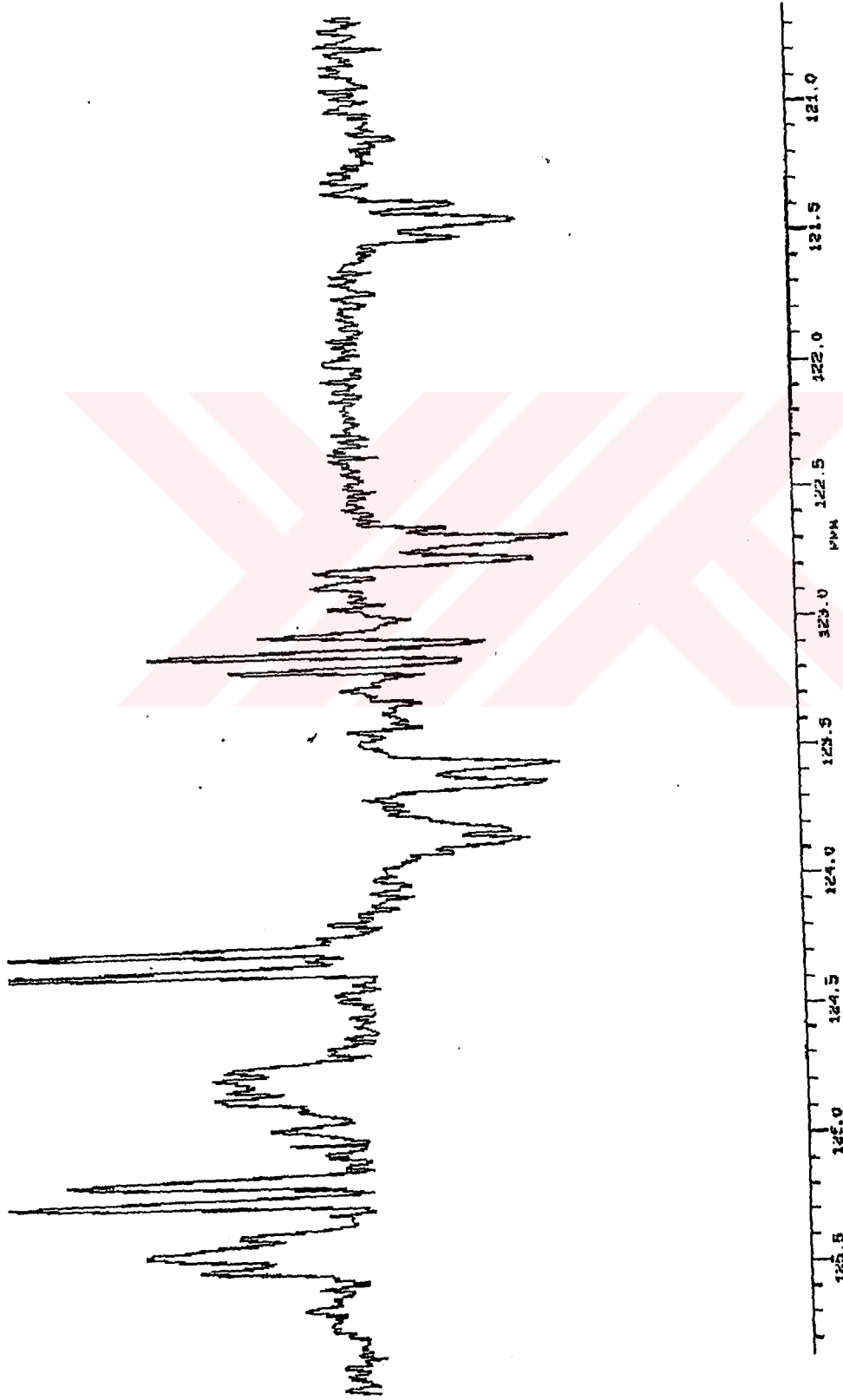
Ek-Şekil 6: 400 MHz'deki, oda sıcaklığında ve  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  içerisindeki  $[\text{Pd}\{\text{C}_3\text{H}_4\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{acac})]^+$  in  $\text{H}^7$  protonunu gösterir.



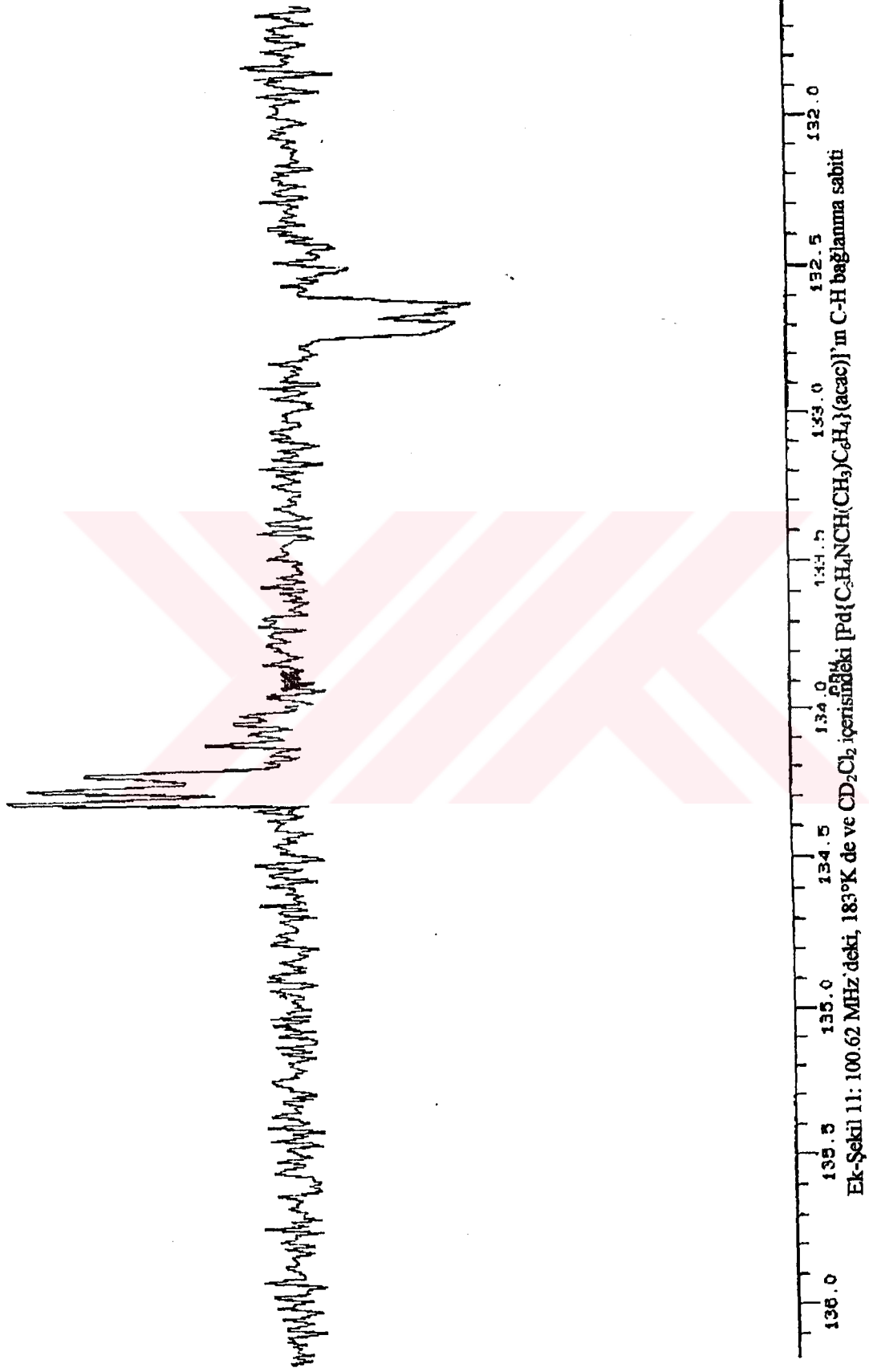
Ek-Şekil 7: 400 MHz'deki, oda sıcaklığında ve  $CD_2Cl_2$  içerisindeki  $[Pd\{C_5H_4NCH(CH_3)C_6H_4\}(acac)]$ 'in  $H^+$  protonunu gösterir.

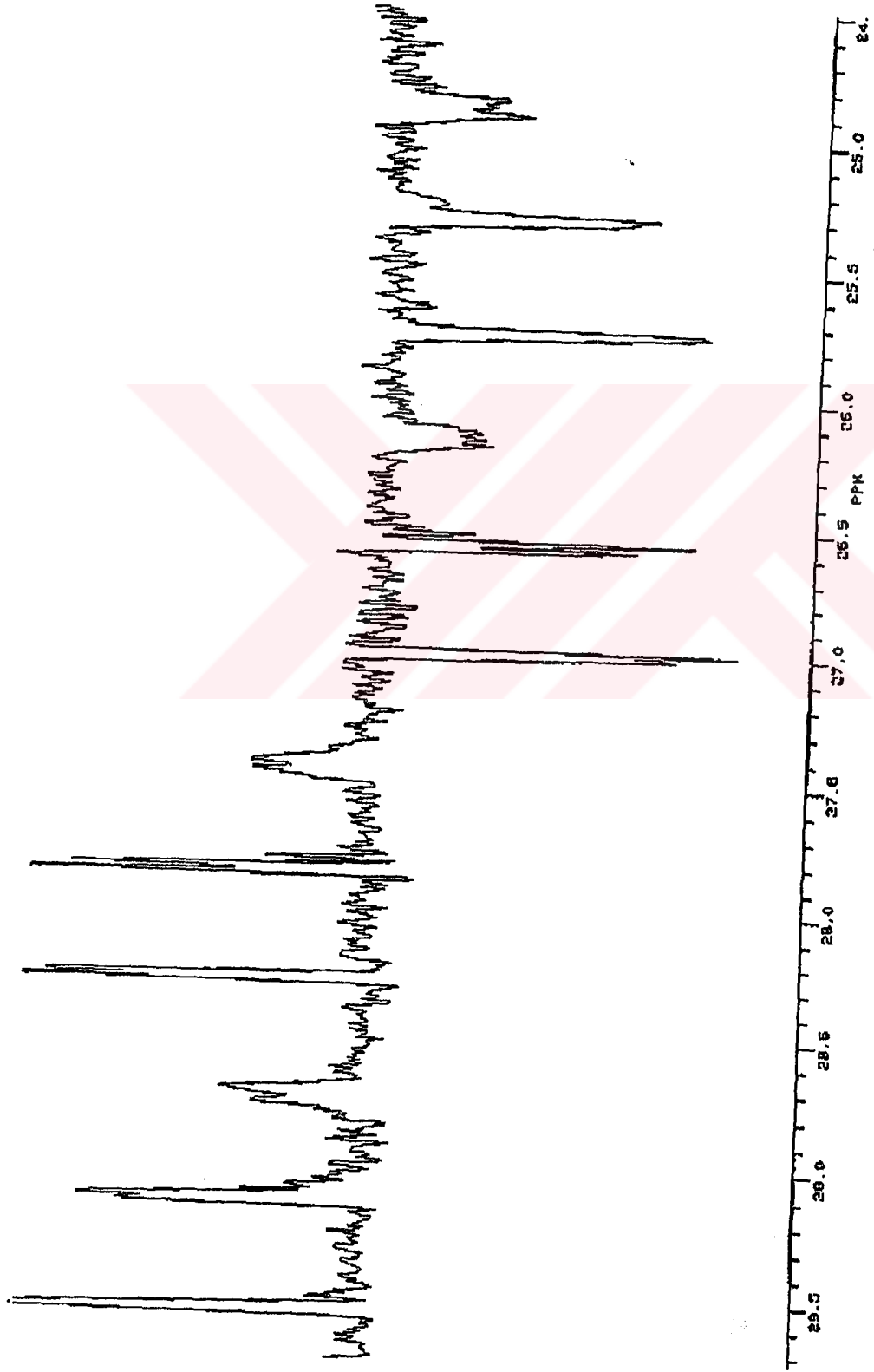


Ek-Şekil 8: 100.62 MHz'deki <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H COSY iki boyutlu NMR spektrumunun, oda sıcaklığında ve CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> içerisindeki [Pd{C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NCH(Cl)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(acac)}]'in aromatik piklerini gösterir. <sup>1</sup>H ölçümü 0.40 ppm lik hata veriyor.

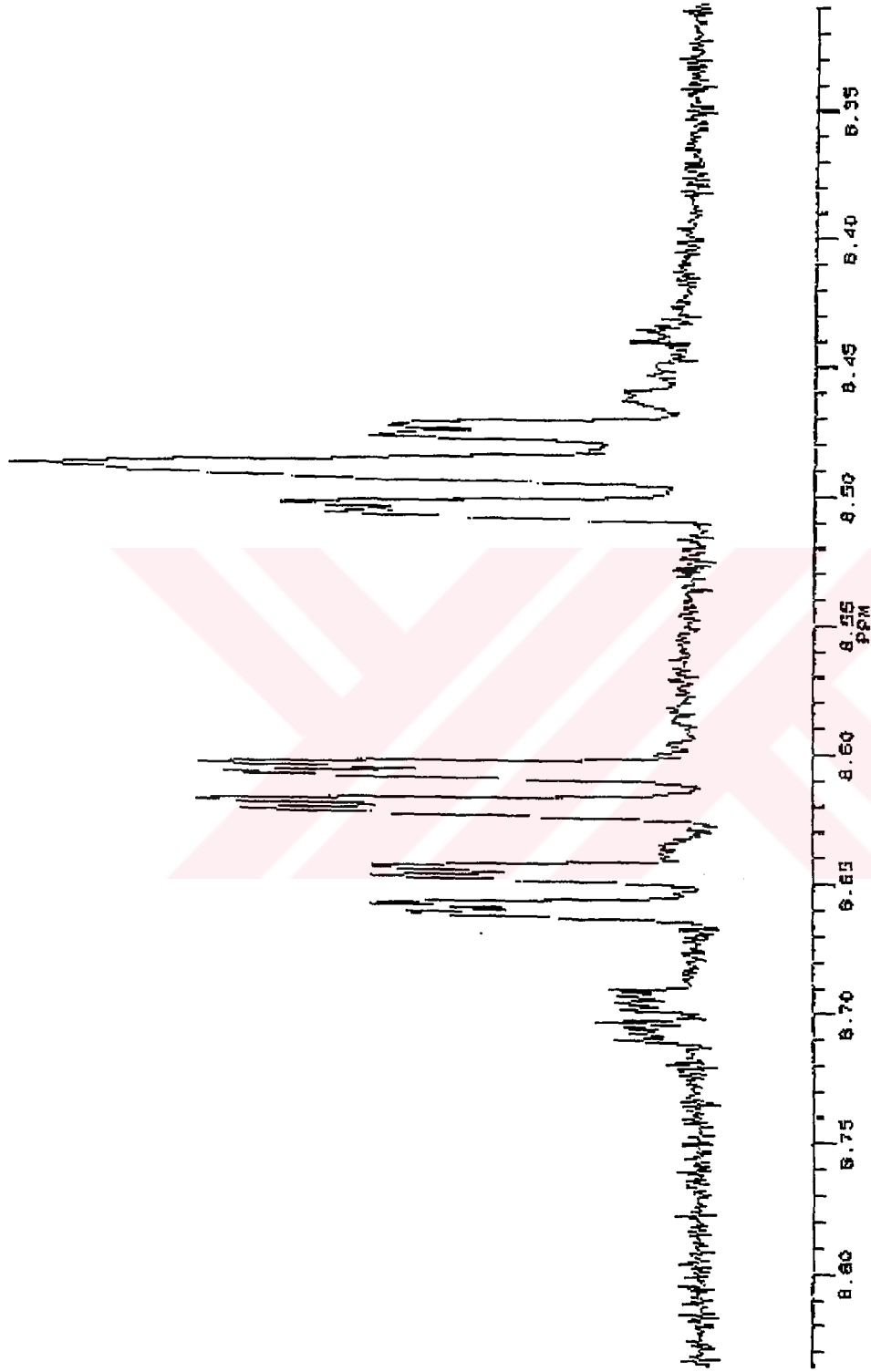


Ek-Şekil 9: 100.62 MHz'deki, 183°K de ve CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> içerisindeki [Pd{C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NCH(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>}(acac)]'in C-H bağlanma sabiti





Ek-Şekil 11: 100.62 MHz'deki, 183°K de ve CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> içerisindeki [Pd{C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NCH(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>}(acac)]'in C-H bağlanma sabiti

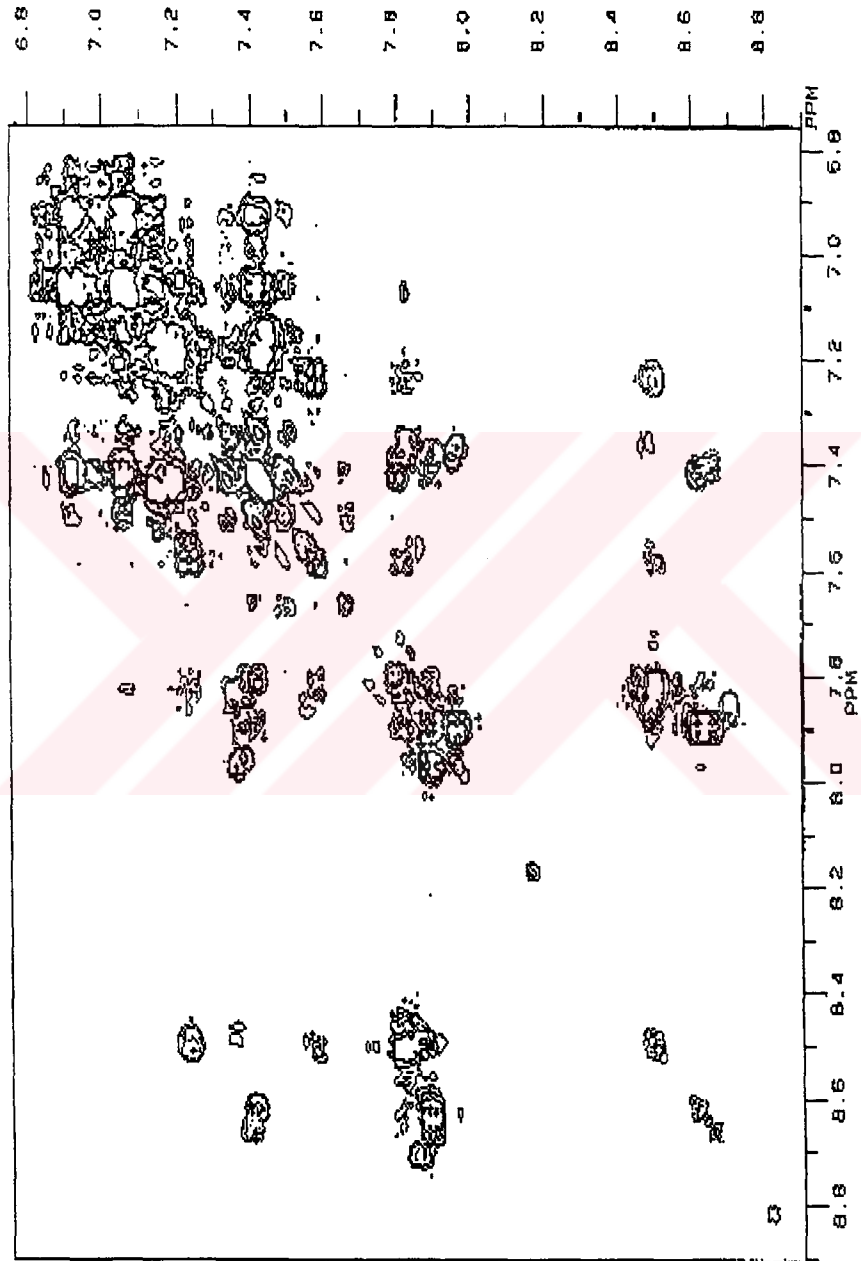


Ek-Şekil 12: 400 MHz'deki, oda sıcaklığında ve CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> içerisindeki [Pd{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NCI(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(bipy)}]<sup>+</sup>[BPh<sub>4</sub>]<sup>-</sup> in <sup>1</sup>H<sup>6</sup>, <sup>1</sup>H<sup>5</sup>, <sup>1</sup>H<sup>6</sup> (bilytik ve ötlenisiz) protonun ve safsızlığı gösterir.





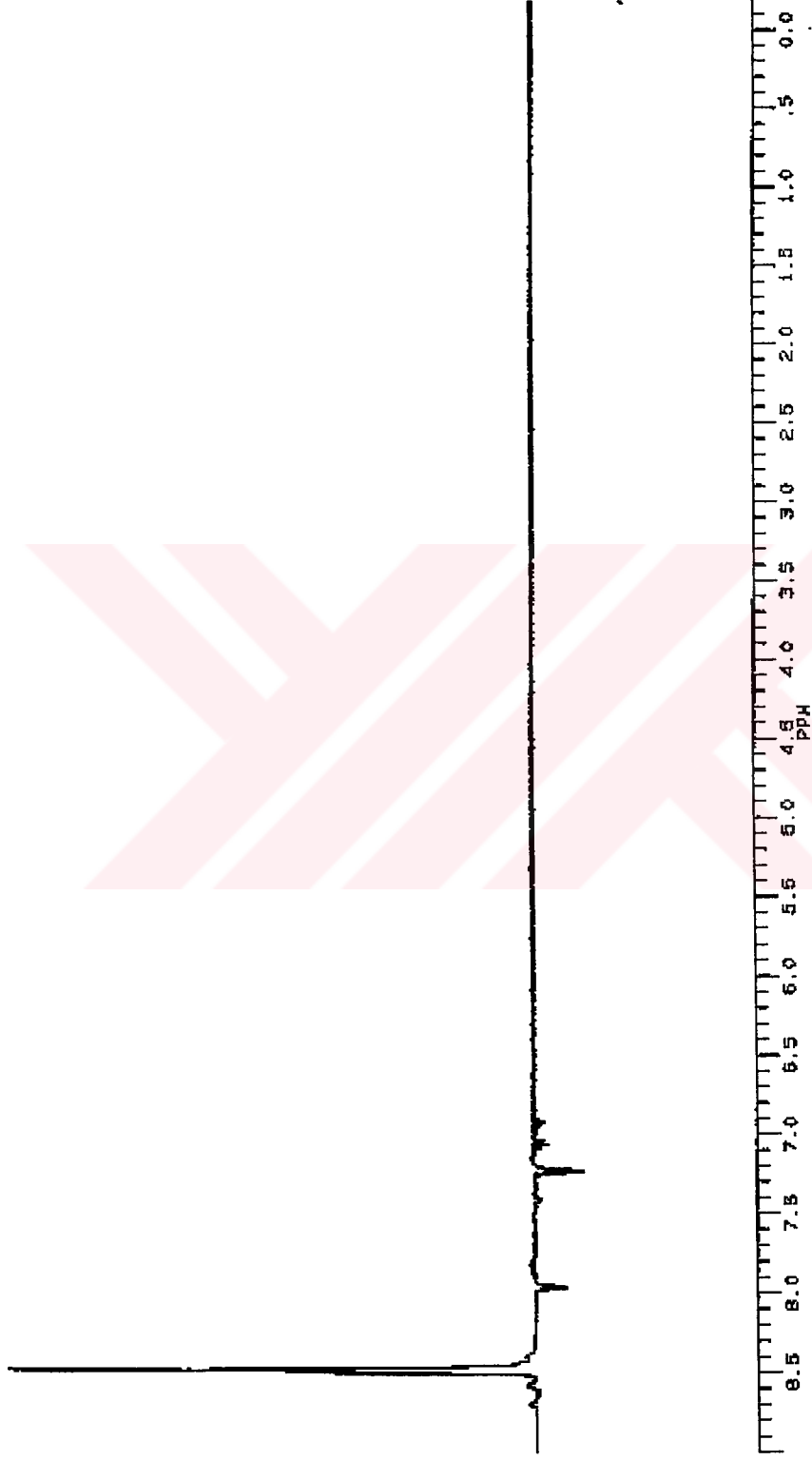
Ek-Şekil 13: 400 MHz'deki, oda sıcaklığında ve  $CD_2Cl_2$  içerisindeki  $[Pd\{C_5H_4NCH(CH_3)C_6H_4\}(bipy)]^+ [BPh_4]^-$  in  $H^3$ ,  $H^4$ ,  $H^6$ ,  $H^{3'}$ ,  $H^{4'}$  ve  $H^{4''}$  (büyük ve önemsiz) protonlarını gösterir.



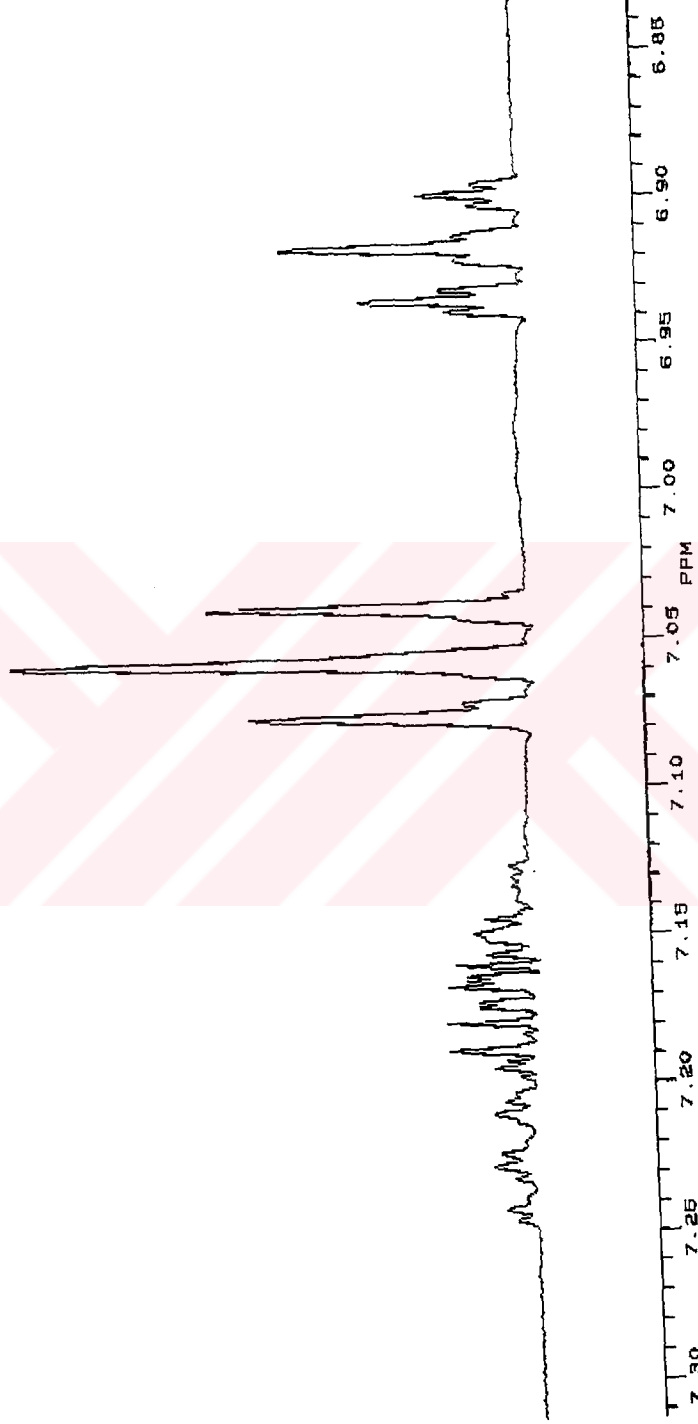
Ek-Şekil 14: 400 MHz'deki, oda sıcaklığında ve  $CD_2Cl_2$  içerisindeki  $[Pd\{C_5H_4NCH(CH_3)C_6H_4\}(bipy)]^+BPh_4^-$  in  $^1H$  NMR nin aromatik bölgesinin COSY NMR'ı.



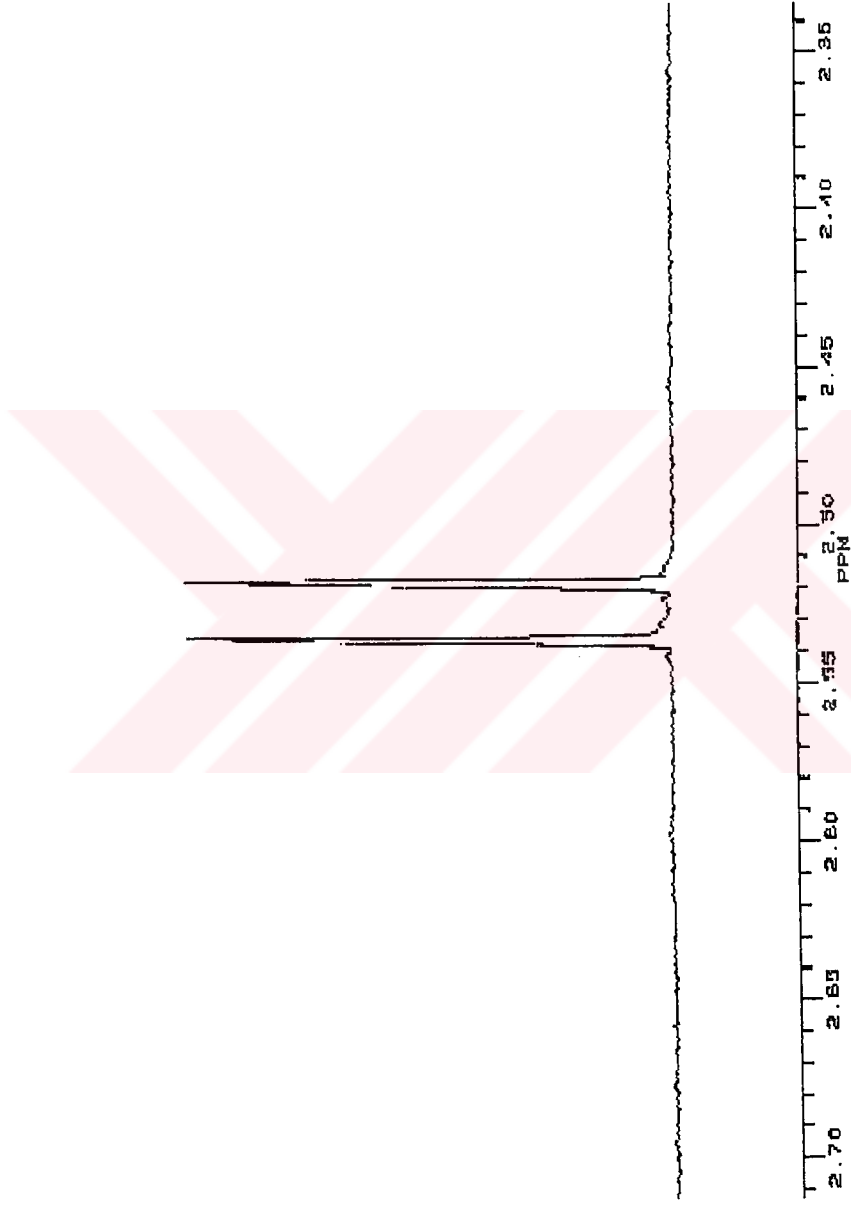
Ek-Şekil 18: 400 MHz'de,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  içerisindeki  $[\text{Pd}\{\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{bipy})]^+\text{BPh}_4^-$ 'nin  $\delta$  7.96'deki spektrumun metil gurubunun doymamışlığının NOE ölçümünün gösterimi. (Not spektrumlar ters çevrildiğinde magnetizm transferi pozitif tepki verir ve NOE negatif tepki verir.)



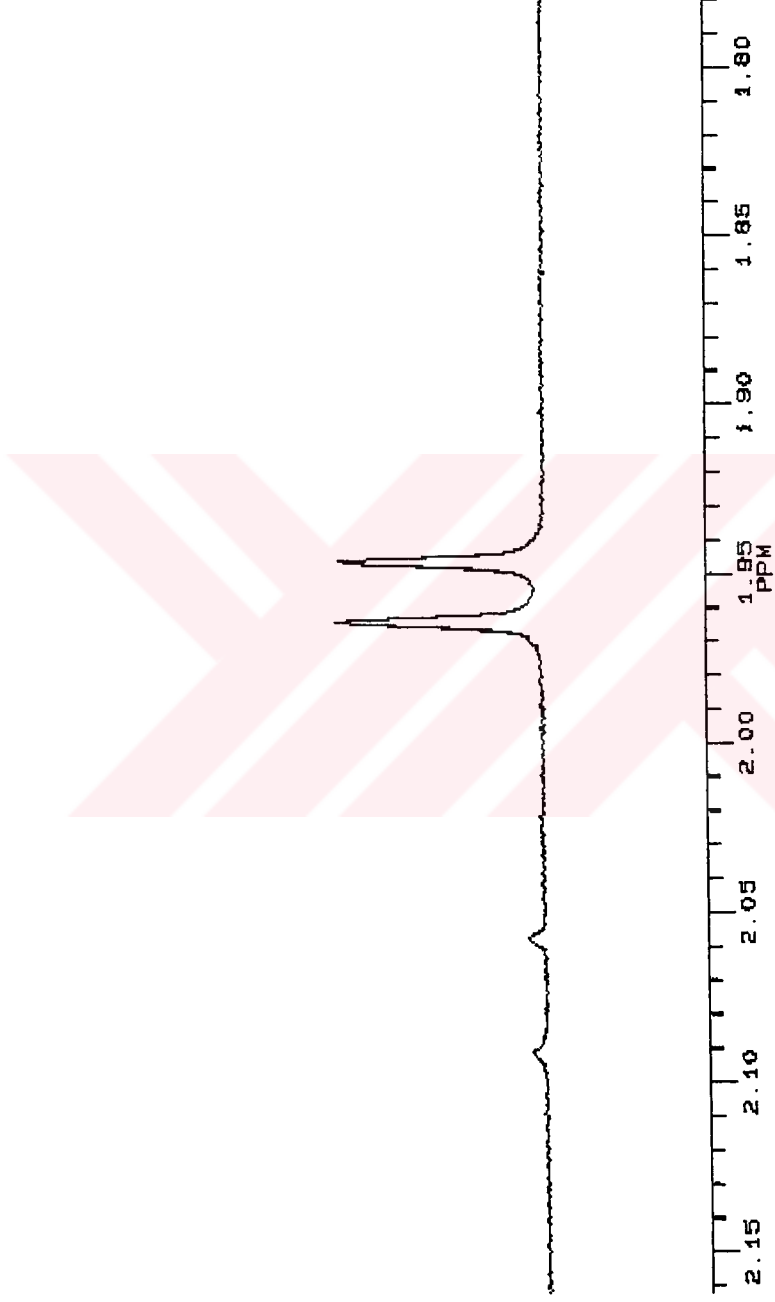
Ek-Şekil 20: 400 MHz'de,  $CD_2Cl_2$  içerisindeki  $[Pd\{C_3H_4NCH(CH_3)C_6H_4\}_2(bipy)]^+ BPh_4^-$ 'nin  $\delta$  8.50'deki spektrumun metil gurubunun doymamışlığının NOE ölçümünün gösterimi. (Not spektrumlar ters çevrildiğinde magnetizm transferi pozitif tepki verir ve NOE negatif tepki verir.)



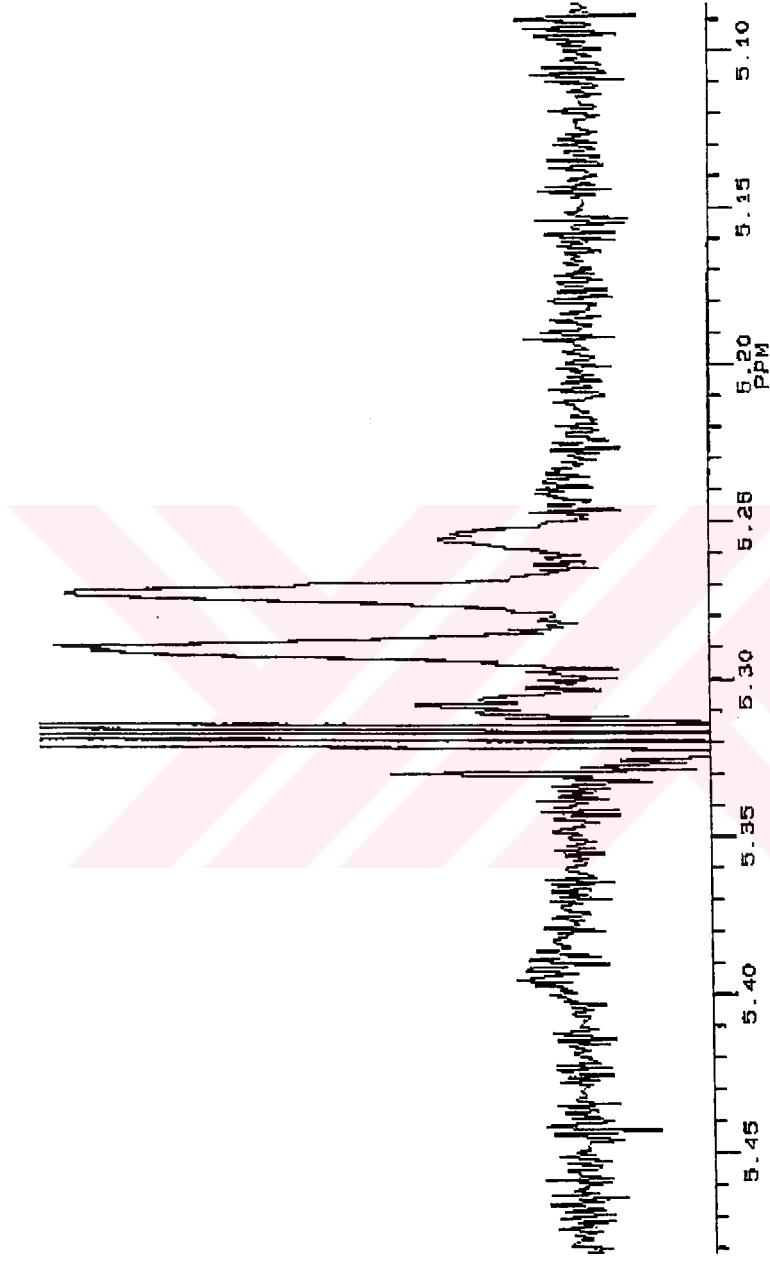
Ek-Şekil 21: 400 MHz'de, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> içerisindeki [Pd(C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)NC11(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sub>2</sub>(BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>'in BPh<sub>4</sub> protonlarının meta ve para gösterimi.



Ek-Şekil 22: 400 MHz de  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  içerisindeki  $[\text{Pd}\{\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{bipy})]\text{BPh}_4$  in  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda büyük metil gurubunun gösterimini.

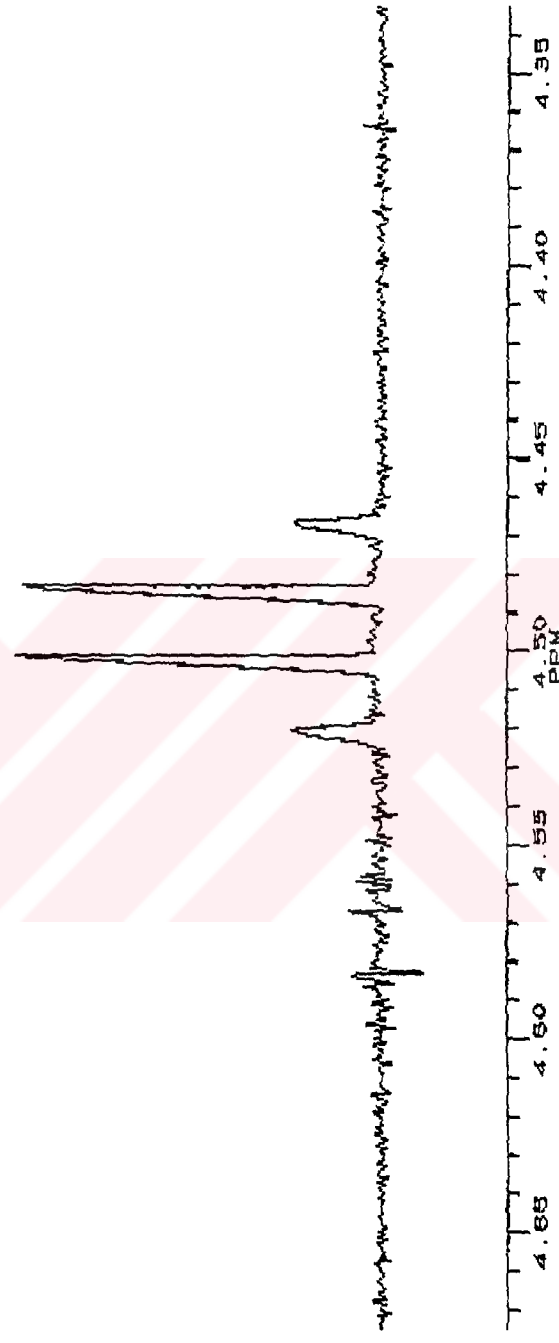


Ek-Şekil 23: 400 MHz'de CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> içerisindeki [Pd{C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NCH(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>} (bipy)]<sup>+</sup>BPh<sub>4</sub><sup>-</sup>'in <sup>1</sup>H NMR spektrumunda küçük metil gurubunun gösterimi.

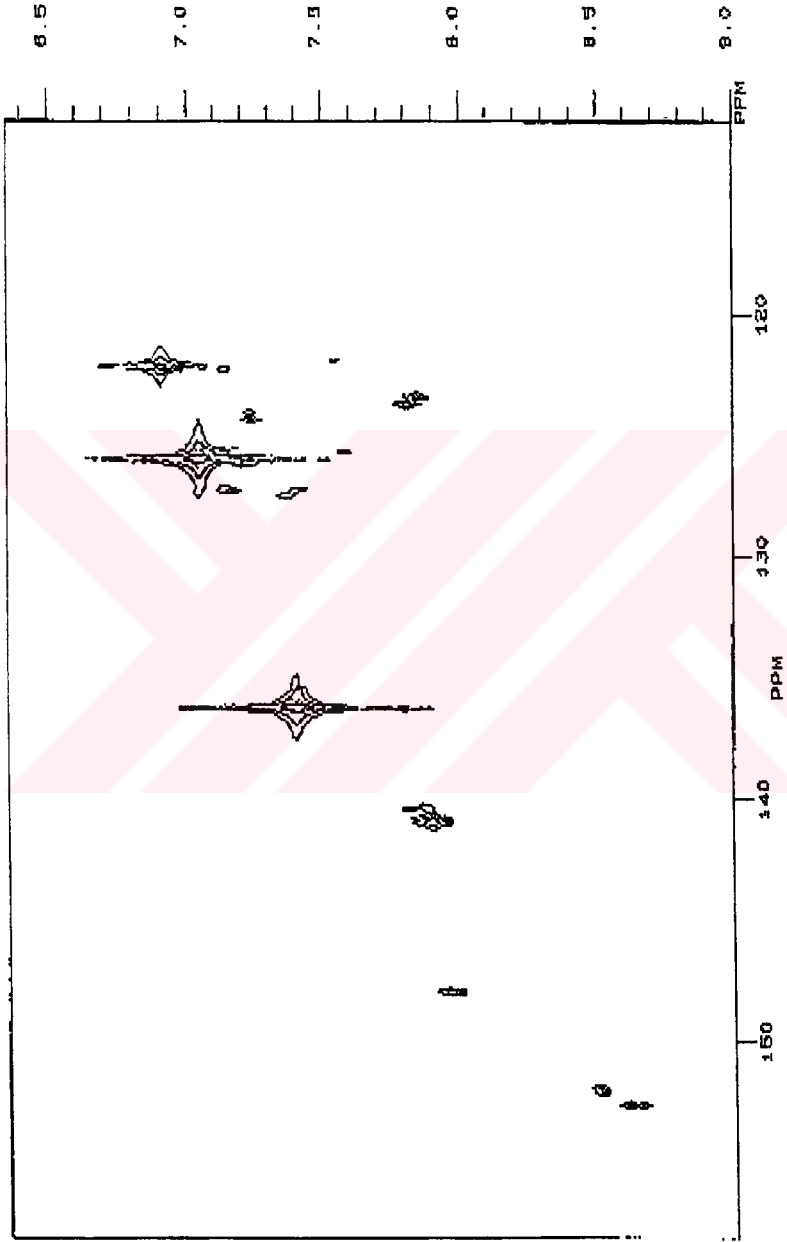


Ek-Şekil 24: 400 MHz'de  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  içerisindeki  $[\text{Pd}\{\text{C}_3\text{H}_4\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{bipy})]^+\text{BPh}_4^-$ 'in  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda küçük C-H gurubunun gösterimi.

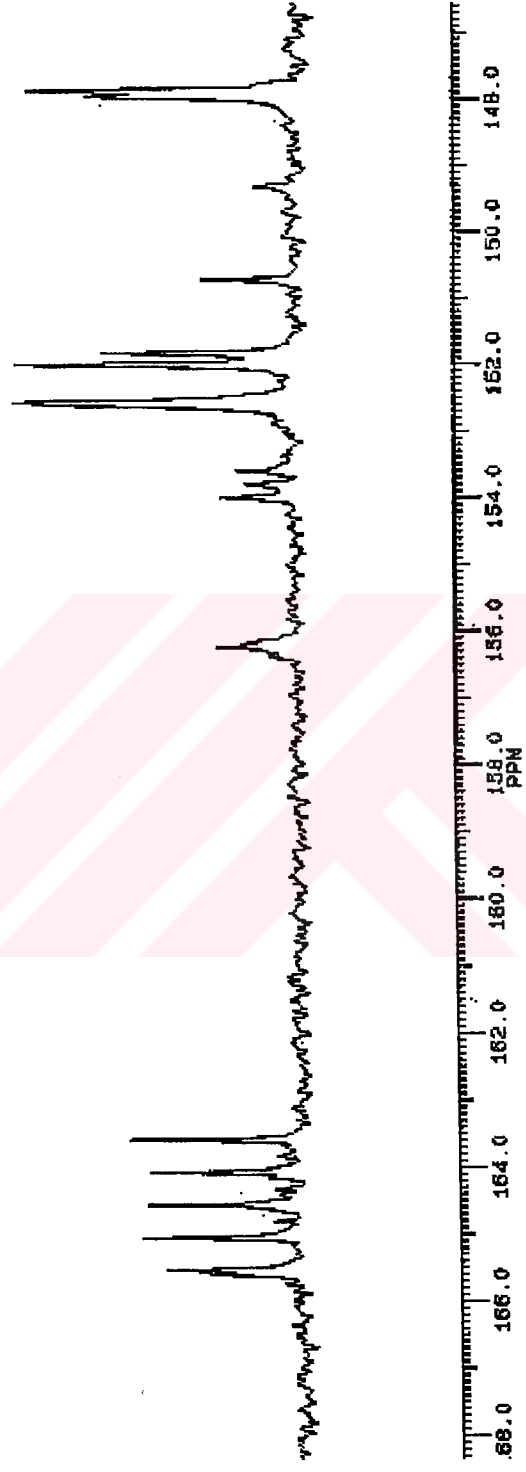




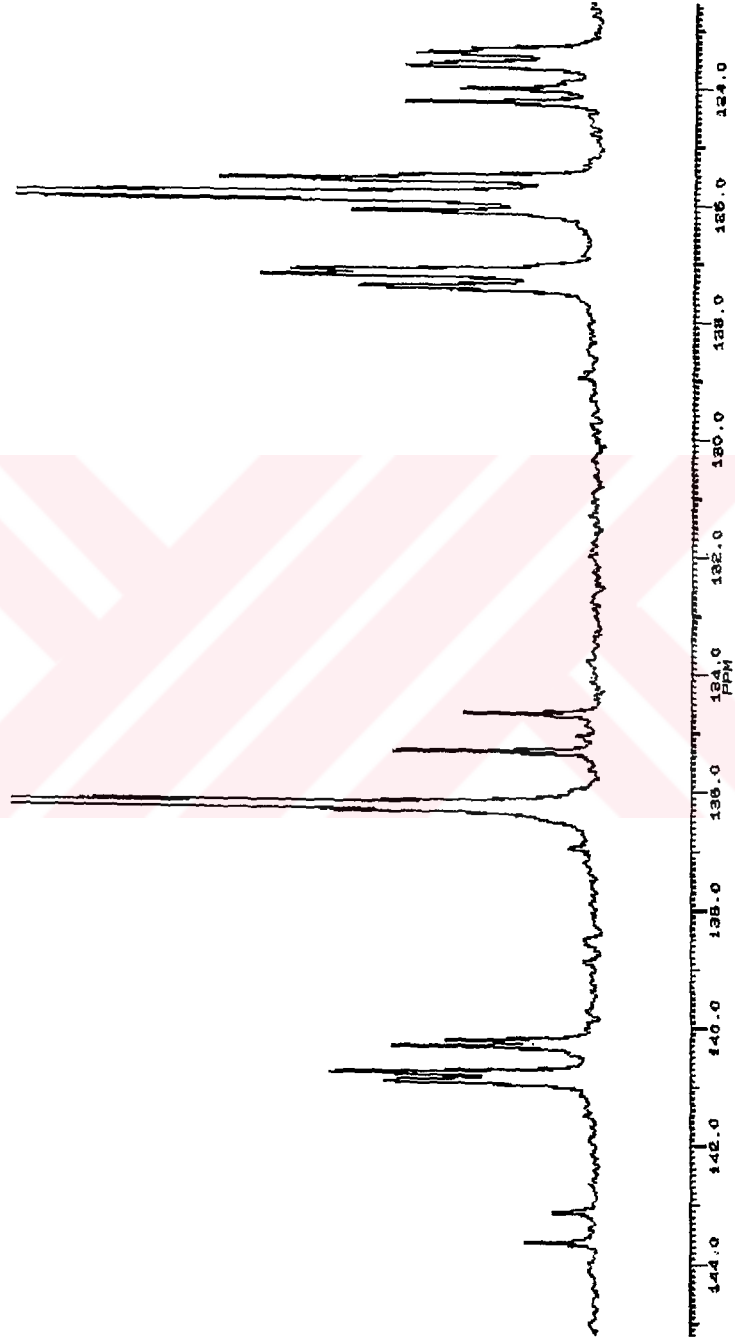
Ek-Şekil 25: 400 MHz'de  $CD_2Cl_2$  içerisindeki  $[Pd\{C_5H_4NCH(CH_3)C_6H_4\}_2(bipy)]$ 'in  $^1H$  NMR spektrumunda büyük C-H gurubunun gösterimi.



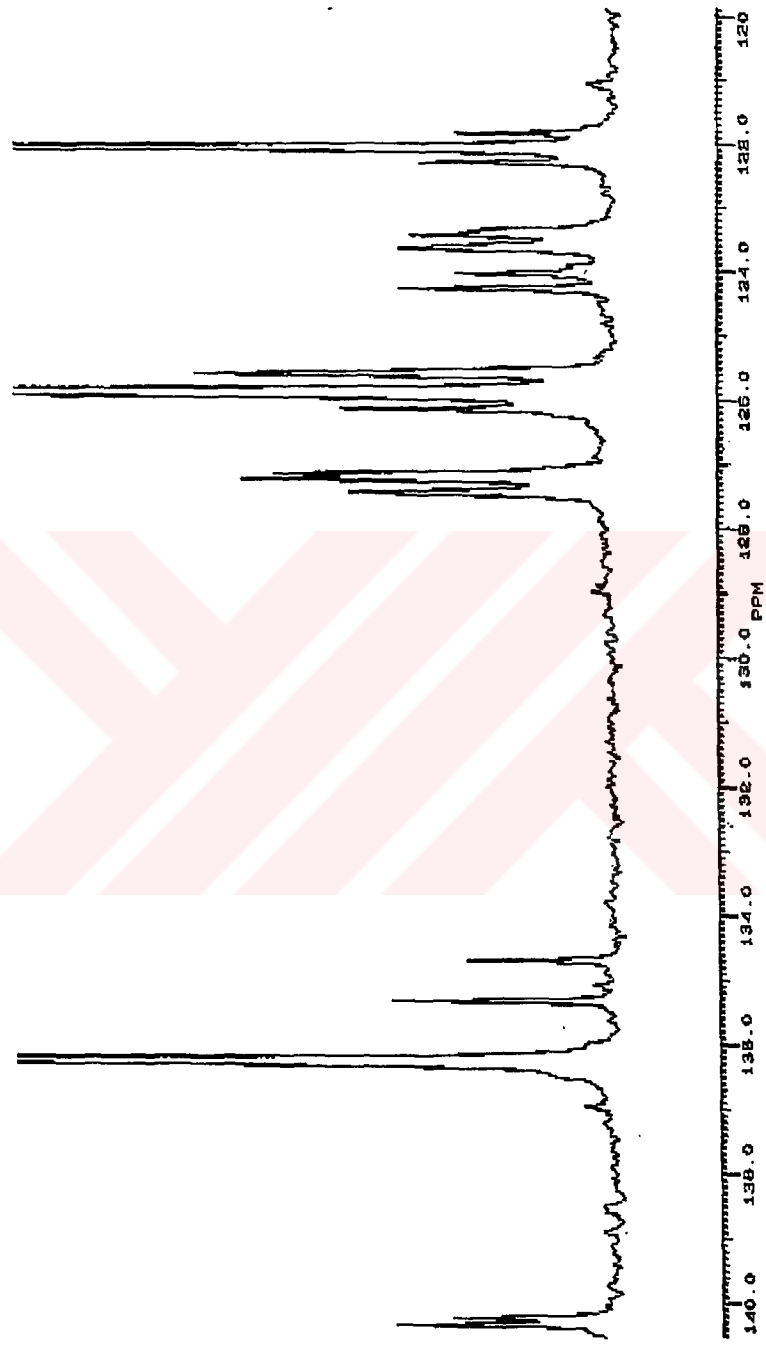
Ek-Şekil 26: 100.62 MHz'de  $CD_2Cl_2$  içerisindeki  $[Pd\{C_3H_4NCH(CH_3)C_6H_4\}^+BPh_4^-]$  in iki boyutlu  $^{13}C$ - $^1H$  COSY NMR spektrumunun, aromatik sinyallerinin gösterimi.



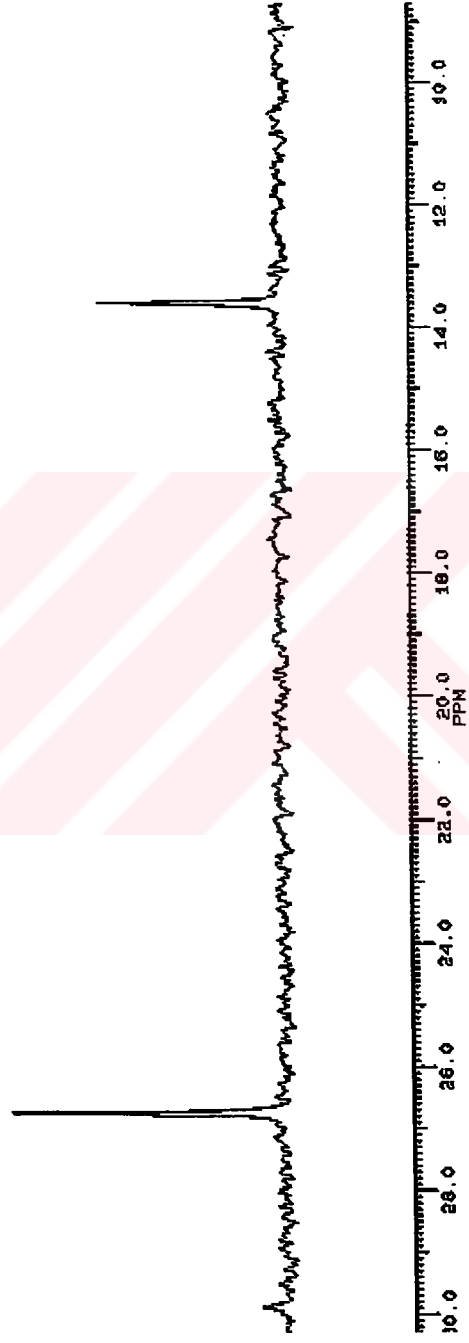
Ek-Şekil 27: 100.62 MHz'de  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  içerisindeki  $[\text{Pd}\{\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3\}(\text{bipy})]^+ [\text{BPh}_4]^-$  in  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu



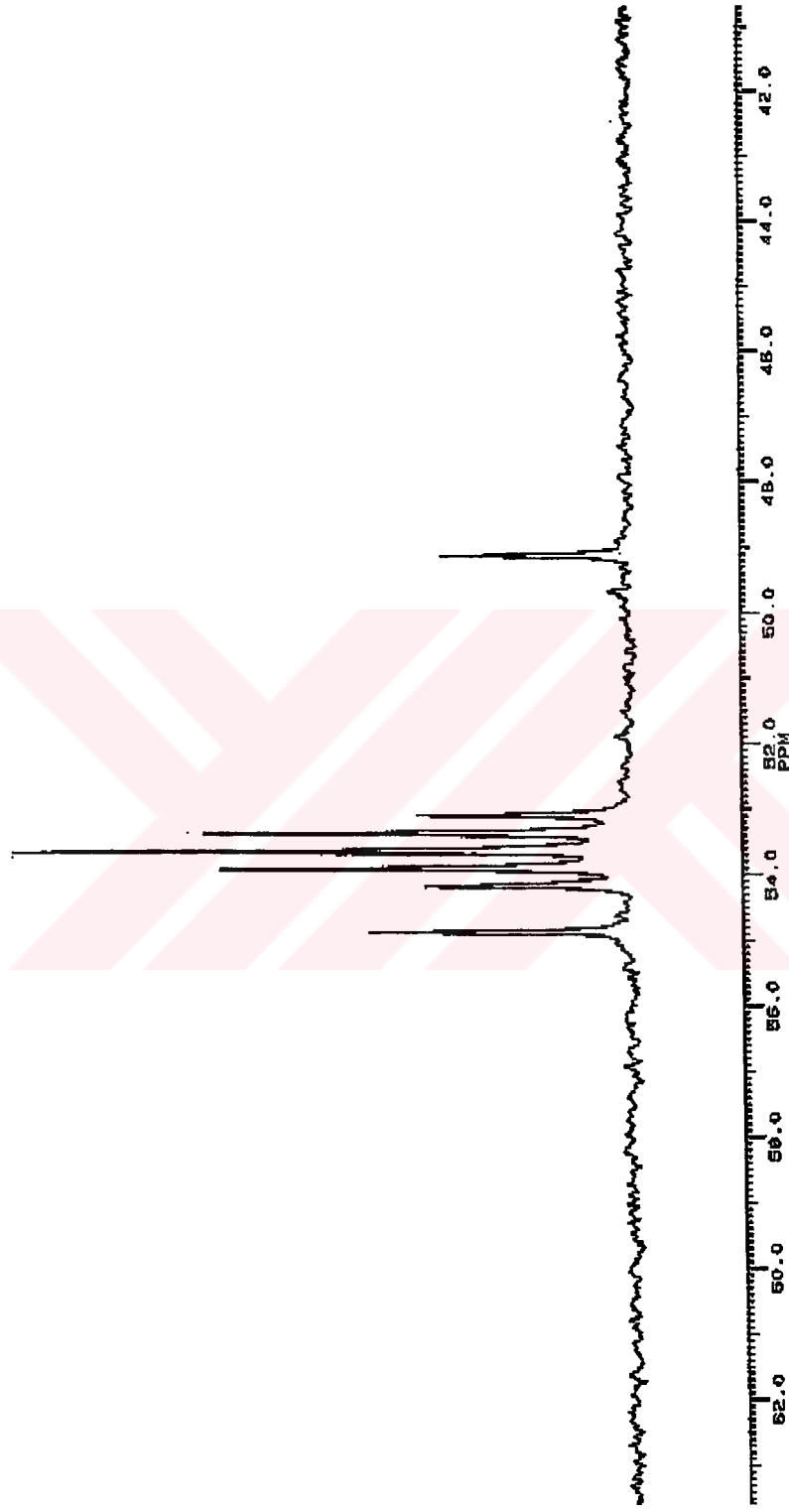
Ek-Şekil 28: 100.62 MHz'de  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  içerisindeki  $[\text{Pd}\{\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{bipy})]^+ \text{BPh}_4^-$ 'in  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu.



Ek-Şekil 29: 100.62 MHz'de  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  içerisindeki  $[\text{Pd}\{\text{C}_3\text{H}_4\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{bipy})]^+\text{BPh}_4^-$ 'in  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu.



Ek-Şekil 30: 100.62 MHz'de  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  içerisindeki  $[\text{Pd}\{\text{C}_5\text{H}_{14}\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\}_2]\text{BPh}_4$ 'in  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu.



Ek-Şekil 31: 100.62 MHz'de  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  içerisindeki  $[\text{Pd}\{\text{C}_3\text{H}_4\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{bipy})]\text{BPh}_4$ 'in  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu.