

T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİMDALI

TİYAZOL HALKASI İÇEREN *N,S*-HETEROSİKLİK KARBEN
(NHC) KOMPLEKSLERİ VE ÖZELLİKLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MELEK MENDERES

DENİZLİ, HAZİRAN-2024

T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİMDALI



TİYAZOL HALKASI İÇEREN N,S-HETEROSİKLİK KARBEN
(NHC) KOMPLEKSLERİ VE ÖZELLİKLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MELEK MENDERES

DENİZLİ, HAZİRAN-2024

**Bu tez çalışması Pamukkale üniversitesi tarafından
2023FEBE011nolu proje ile desteklenmiştir.**

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

Melek MENDERES

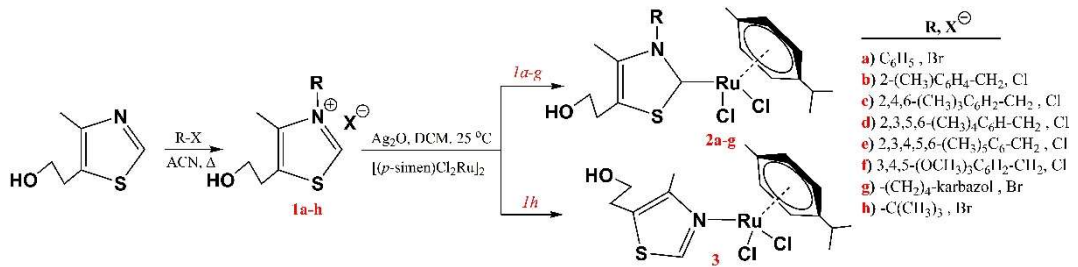
ÖZET

TİYAZOL HALKASI İÇEREN *N,S*-HETEROSİKLİK KARBEN (NSHC) KOMPLEKSLERİ VE ÖZELLİKLERİ YÜKSEK LİSANS TEZİ MELEK MENDERES PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ KİMYA ANABİLİM DALI

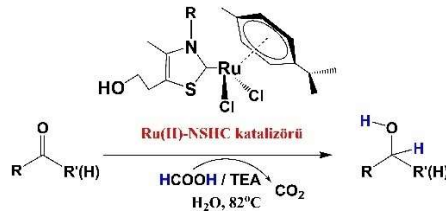
(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. RAFET KILINÇARSLAN)

DENİZLİ, HAZİRAN - 2024

Bu tezde, tiyazol halkası içeren Ru(II)-*N,S*-heterosiklik karben (NSHC) komplekslerinin sentezi ve bunların karbonil bileşiklerinin transfer hidrojenasyonundaki katalitik aktivite özellikleri incelenmiştir. *N*-heterosiklik karbenler (NHCs) ve onların geçiş metal kompleksleri, yeşil kimya ilkelerini uygulamada başarısı nedeniyle, son yıllarda katalitik uygulamalarda yoğun şekilde kullanılmaktadır. Bu çalışmada, *birinci aşamada* 4-metil-5-hidroksietiltiyazol'den, bir seri 3-alkyl-4-metil-5-hidroksietiltiyazolium halojenür tuzlarının (**1a-h**) sentezleriyle, NSHC öncülleri hazırlanmıştır. *İkinci aşamada*, bu karben öncüllerinin Ag₂O ve [(*p*-simen)Cl₂Ru]₂ eşliğinde oda sıcaklığında etkileştirilmesiyle yeni-mononükleer Ru(II)-NSHC kompleksleri (**2a-g**) sentezlenmiştir. **1h** tuzu ile aynı koşullarda, Ru(II)-*N*-(4-metil-5-hidroksietiltiyazol) (**3**) kompleksi oluşmuştur. Sentezlenen tüm yapılar NMR, X-ray difraksiyon, FT-IR, elemental analiz ve erime noktası gibi spektroskopik ve fiziksel yöntemlerle karakterize edilmiştir.



Son aşamada ise, hazırlanan Ru(II)-NSHC (**2a-g**) ve Ru-*N* koordineli (**3**) komplekslerinin karbonil bileşiklerinin sudaki transfer hidrojenasyonunda katalitik aktiviteleri incelenerek, karşılaştırılmıştır.



ANAHTAR KELİMELER: Tiyazol, *N,S*-heterosiklik karben, NSHC, Ru(II)-NSHC, katalizör, katalitik aktivite, transfer hidrojenasyon.

ABSTRACT

N,S-HETEROCYCLIC CARBENE (NHC) COMPLEXES CONTAINING THIAZOLE RING AND THEIR PROPERTIES

MSC THESIS

MELEK MENDERES

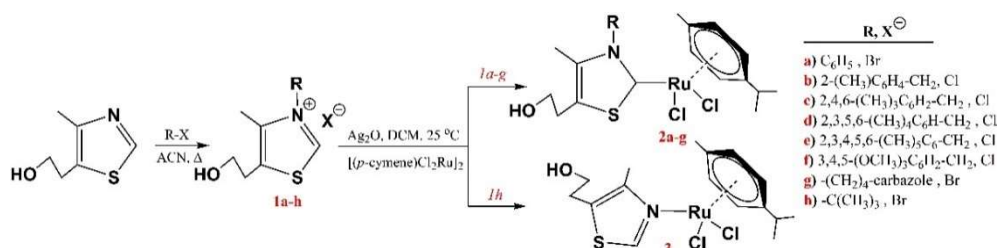
PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

CHEMISTRY DEPARTMENT

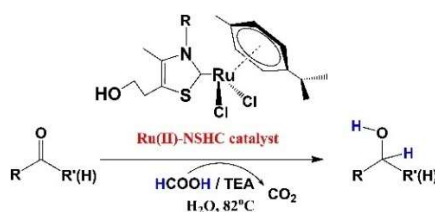
(SUPERVISOR:PROF. DR. RAFET KILINÇARSLAN)

DENİZLİ, JUNE 2024

In this thesis, the synthesis of ruthenium(II)-*N,S*-heterocyclic carbene (NSHC) complexes containing thiazole ring and their catalytic activity properties in the transfer hydrogenation of carbonyl compounds were investigated. *N*-heterocyclic carbenes (NHCs) and their transition metal complexes have been used extensively in catalytic applications in recent years due to their success in applying green chemistry principles. In this study, *in the first step*, NSHC precursors were prepared by synthesizing a series of 3-alkyl-4-methyl-5-hydroxyethylthiazolium halide salts (**1a-h**) from 4-methyl-5-hydroxyethylthiazole. *In the second step*, new mononuclear Ru(II)-*N,S*-NHC complexes (**2a-g**) were synthesized by interacting these carbene precursors in the presence of Ag₂O and [(*p*-cymene)Cl₂Ru]₂ at room temperature. Under the same conditions as the **1h** salt, the Ru(II)-*N*-(4-methyl-5-hydroxyethylthiazole) (**3**) complex was formed. All synthesized structures were characterized by spectroscopic and physical methods such as NMR, X-ray diffraction, FT-IR, elemental analysis and melting point.



In the last stage, the catalytic activities of the prepared Ru(II)-NSHC (**2a-g**) and Ru-coordinated (**3**) complexes in the transfer hydrogenation of carbonyl compounds in water were examined and compared.



KEYWORDS: Thiazole, *N,S*-heterocyclic carbene, NSHC, Ru(II)-NSHC, catalyst, catalytic activity, transfer hydrogenation.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	I
ABSTRACT	II
İÇİNDEKİLER	III
ŞEKİLLER LİSTESİ	V
ŞEMALAR LİSTESİ	IX
TABLolar LİSTESİ	X
KISALTMALAR	XI
ÖNSÖZ	XII
1. GİRİŞ	1
1.1 Tiyazol.....	2
1.2 Tiyazolün spektroskopik ve fiziksel özellikleri.....	4
2. KURAMSAL TEMELLER	5
2.1 Karben.....	5
2.2 Fischer ve Schrock Karben.....	7
2.3 <i>N</i> -Heterosiklik Karbenler (NHCs).....	9
2.3.1 <i>N</i> -Heterosiklik Karbenlerin Tarihçesi ve Özellikleri.....	11
2.3.2 Karben Özellikleri ve Stabilitesi.....	15
2.3.3 NHC-Katalizli Benzoin Kondensasyonu.....	17
2.3.4 NHC-Katalizli Stetter Reaksiyonu.....	19
2.4 <i>N,S</i> -Heterosiklik Karben Öncüsü Tuzların Hazırlanması...	20
2.5 <i>N,S</i> -Heterosiklik Karben Kompleksleri.....	23
2.5.1 <i>N,S</i> -NHC Komplekslerinin Hazırlanışı, Yapısı ve Reaktivite.....	25
2.5.1.1 Sentetik Metodjiler: A-Serbest Karben ve Dimeri.....	25
2.5.1.2 Tiyazol, Lityumlu Tiyazoil ve Alkilasyon.....	27
2.5.1.3 Halotiyazol'den Oksidatif Katılma.....	35
2.5.1.4 Ag ₂ O Aracılığı İle Transmetalasyon.....	36
2.5.1.5 Tiyazolyum Tuzlarından Doğrudan Metalasyon.....	36
2.5.1.6 Siklik Etilen Sülfür'ün Koordineli İzonitril İle Nükleofilik Reaksiyonu.....	38
2.5.2 Farklılık ve Benzersizlik.....	38
2.5.3 NHC Komplekslerinin Yapı Özellikleri.....	42
3. KATALİZ TEORİSİ	45
3.1 Yeşil Katalitik Sentez (Metal-Katalizli Reaksiyonlar).....	48
3.2 Çözücü Olarak Su Kullanımı.....	50
4. KATALİTİK TRANSFER HİDROJENASYON	52
4.1 Hidrojen Donörleri.....	55
5. ÇALIŞMANIN AMACI	60

6.	MATERYAL VE YÖNTEM.....	62
6.1	N-Süstitiye Tiyazolyum Tuzlarının Genel Sentezi.....	63
6.1.1	3-(benzil)-4-(metil)-5-(hidroksietil)tiyazolyum bromür (1a)	64
6.1.2	3-(2-metilbenzil)-4-(metil)-5-(hidroksietil)tiyazolyum klorür (1b).....	64
6.1.3	3-(2,4,6-trimetilbenzil)-4-(metil)-5-(hidroksietil)tiyazolyum klorür (1c).....	64
6.1.4	3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)-4-(metil)-5-(hidroksietil)tiyazolyum klorür (1d).....	65
6.1.5	3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)-4-(metil)-5-(hidroksietil)tiyazolyum klorür (1e).....	65
6.1.6	3-(3,4,5-trimetoksibenil)-4-(metil)-5-(hidroksietil)tiyazolyum klorür (1f).....	66
6.1.7	3-(bütilkarbazol)-4-(metil)-5-(hidroksietil)tiyazolyum bromür (1g).....	66
6.1.8	3-(<i>t</i> -Bu)-4-(metil)-5-(hidroksietil)tiyazolyum bromür (1h)	66
6.2	Ru(II)-NSHC (2a-g) ve Ru(II)-N-(4-Metil-5-Hidroksietiltiyazol) (3) Komplekslerinin Genel Sentezi....	67
6.2.1	Diklor- {3-(benzil)-4-(metil)-5-(hidroksietil)tiyazolidin-2-iliden} (p-simen)rutenyum(II) (2a).....	68
6.2.2	Diklor- {3-(2-metilbenzil)-4-(metil)-5-(hidroksietil)tiyazolidin-2-iliden} (p-simen)rutenyum(II) (2b).....	68
6.2.3	Diklor- {3-(2,4,6-trimetilbenzil)-4-(metil)-5-(hidroksietil)tiyazolidin-2-iliden} (p-simen)rutenyum(II) (2c).....	69
6.2.4	Diklor- {3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)-4-(metil)-5-(hidroksietil)tiyazolidin-2-iliden} (p-simen)rutenyum(II) (2d).....	69
6.2.5	Diklor- {3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)-4-(metil)-5-(hidroksietil)tiyazolidin-2-iliden} (p-simen)rutenyum(II) (2e).....	70
6.2.6	Diklor- {3-(3,4,5-trimetoksibenil)-4-(metil)-5-(hidroksietil)tiyazolidin-2-iliden} (p-simen)rutenyum(II) (2f).....	70
6.2.7	Diklor- {3-(bütilkarbazol)-4-(metil)-5-(hidroksietil)tiyazolidin-2-iliden} (p-simen)rutenyum(II) (2g).....	71
6.2.8	Diklor-N-(4-metil)-5-(hidroksietiltiyazol)(p-simen)rutenyum(II) (3).....	71
6.3	X-ray Kristalografik İnceleme.....	72
6.4	Katalitik Çalışmalar.....	72
6.4.1	Transfer Hidrojenasyon Tepkimelerinin Genel Yöntemi...	73
6.4.2	Tekrarlanabilirlik Deneyleri.....	74
7.	ARAŞTIRMA BULGULARI.....	75
7.1	N-Süstitiye Tiyazolyum Tuzları (1a-h).....	75
7.2	Ru(II)-NSHC (2a-g) ve Ru(II)-N-(4-Metil-5-Hidroksietiltiyazol) (3) Kompleksleri.....	85
7.3	X-ray Kristalografik Yapı Tanımlaması.....	95
7.4	Katalitik Aktivite Çalışmaları.....	96

7.4.1	Katalitik Koşulların Optimizasyonu.....	96
7.4.2	Transfer Hidrojenasyon Deneyleri.....	97
7.4.3.	Tekrarlanabilirlik Deneyleri.....	98
8.	SONUÇ VE TARTIŞMA.....	100
9.	KAYNAKLAR.....	105
10.	EKLER	
11.	ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1 : Tiyazol, tiyazolin ve tiyazolidin molekülü.....	2
Şekil 1.2 : Tiyazol numaralandırma sistemi.....	2
Şekil 1.3 : Tiyazol halkası bulunan bazı farmasötikler.....	3
Şekil 1.4 : Bazı koku verici tiyazol molekülleri.....	4
Şekil 2.1 : Karben ve türleri.....	5
Şekil 2.2 : Karben elektronik konfigürasyonları.....	6
Şekil 2.3 : Karben karbonuna bağlı süstitüentlerin indüktif etkisi...	6
Şekil 2.4 : Yapı üzerinde mezomerik etki.....	7
Şekil 2.5 : Karbenlerin eletronik konfigürasyonları.....	7
Şekil 2.6 : Karben reaktivitesinde M-C _{karben} etkileşiminin fonksiyonel gösterimi.....	8
Şekil 2.7 : M-C _{karben} bağlanma orbital diyagramı.....	9
Şekil 2.8 : N-heterosiklik karbenin (NHC) temel yapısı.....	10
Şekil 2.9 : Metal-NHC kompleksi oluşumu.....	10
Şekil 2.10 : Tiyazolyum tuzunun C2-protonunun döteryum değişimi...	11
Şekil 2.11 : Wanzlick NHC kompleksi.....	12
Şekil 2.12 : Ofele NHC kompleksi.....	12
Şekil 2.13 : Bir imidazol-2-iliden'in hazırlanması ve bağlanması.....	13
Şekil 2.14 : Bertrand ve Arduengo karbenleri.....	13
Şekil 2.15 : 1,3-N,N'-dimetil/difenil/dimesitilimidazolinyum karbenler..	14
Şekil 2.16 : Yapısal/kimyasal olarak farklı NHC'ler.....	14
Şekil 2.17 : İzole edilmiş serbest karbenler.....	16
Şekil 2.18 : Benzoin kondensasyonu.....	17
Şekil 2.19 : NHC-katalizli benzoin kondenzasyonun önerilen katalitik çevrimi.....	18
Şekil 2.20 : Benzoin kondensasyonunda kiral azolyum tuzlarının örnekleri.....	19
Şekil 2.21 : Stetter reaksiyonu.....	20
Şekil 2.22 : NHC öncüsü genel gösterimi.....	20
Şekil 2.23 : İmidazolyum tuzlarının sentez yolları.....	21
Şekil 2.24 : Tiyoforamidlerden N,S-tiyazolyum tuzlarının hazırlanması.....	21
Şekil 2.25 : Tiyazolin-2-tiyon'ların oksidasyonu ile üretilen tiyazolyum tuzları.....	22
Şekil 2.26 : N-Süstitüye tiyazolyum tuzlarının hazırlanması.....	23
Şekil 2.27 : Serbest karbenlerin hazırlanışı.....	25
Şekil 2.28 : 3-(2,6-diizopropilfenil)-4,5-dimetiltiyazolyum klorürün deprotonasyonu ve karben ürününün dimerizasyonu.....	26
Şekil 2.29 : (a) [1,3]-Sigmatropik yeniden düzenleme ve (b) tiyazolyum tuzundan oluşan bir olefinin oksidasyonu.....	26
Şekil 2.30 : Bir NHSC kompleksi vermek için elektron açısından zengin bir C=C'ye rodyum eklenmesi.....	27
Şekil 2.31 : Azolil öncüsünden 2,3-dihidrotiyazol-2-iliden kompleks sentezi.....	27
Şekil 2.32 : Lityumlu azolden transmetalasyon, ardından protonasyon veya alkilasyon.....	28
Şekil 2.33 : Mono- ve bis(NSHC) Au(I) kompleksleri.....	28

Şekil 2.34 :	Alilasyon yoluyla tiyazolil lityumdan kompleks 1a ve 1b'nin hazırlanması.....	34
Şekil 2.35 :	Tiyazolil lityumdan 2a-d komplekslerinin hazırlanması.....	35
Şekil 2.36 :	Ir(I)'in 2-klorobenzotiyazol ile oksidatif ilavesinden ve ardından protonasyondan $[\text{IrCl}_2(\text{CO})(3\text{-H-BzThzilid})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ XII'in hazırlanması.....	35
Şekil 2.37 :	Tiyazol-2-iliden ligandlarıyla Ru-NSHC komplekslerinin Ag(I) transmetalasyonla hazırlanması.....	36
Şekil 2.38 :	Tiyamin (Vitamin B1).....	37
Şekil 2.39 :	Bir <i>trans</i> -Pd(II)-NSHC kompleksinin doğrudan tiyazolyum tuzundan sentezi.....	37
Şekil 2.40 :	Koordine-izosiyanür ligandının tiyran ile reaksiyonundan Pd(II)-NSHC komplekslerinin hazırlanması.....	38
Şekil 2.41 :	Pt(II) siklometallenmiş NHC komplekslerinin sentezi.....	39
Şekil 2.42 :	Pd(II)-NSHC komplekslerinin tiyazolyum tuzu ile Pd(OAc) ₂ 'dan doğrudan sentezi.....	40
Şekil 2.43 :	Oksidatif ekleme yoluyla sentezlenen <i>N</i> -heterosiklik karben (NHC) komplekslerinin örnekleri.....	41
Şekil 2.44 :	Pt-hidrido-karben komplekslerini sağlayan oksidatif katılma reaksiyonlarının örnekleri.....	41
Şekil 2.45 :	NHC: tiyazoliliden/benzotiyazoliliden-Cu(I) bromür komplekslerinin hazırlanması.....	42
Şekil 2.46 :	Tiyazolin-2-iliden NHC iskeletinin temel özelliklerinin özetlenmesi.....	43
Şekil 2.47 :	İlk izole edilmiş karben ve kristal yapısı.....	43
Şekil 2.48 :	Kiral bir NHC ligandı tarafından yönlendirilen enantioselektif halka kapatma metatezi.....	44
Şekil 2.49 :	Üçüncül bir fosfin ligandının bir NHC ligandına karşı sterik etkisi.....	44
Şekil 3.1 :	Katalitik araştırmalarla ilgili disiplinler.....	45
Şekil 3.2 :	Organik reaksiyonlar için faktörler.....	46
Şekil 3.3 :	Yaygın M-NHC katalizli reaksiyonlar.....	48
Şekil 3.4 :	Ru-NHC kompleksleri ve türleri.....	50
Şekil 4.1 :	Ru-katalizli hidrojen transfer reaksiyonu.....	52
Şekil 4.2 :	Transfer hidrojenasyon için önerilen mekanizmalar.....	53
Şekil 4.3 :	Transfer hidrojenasyon reaksiyonlarına ilişkin yayın sayısı.	54
Şekil 4.4 :	Suda çözünür M-MHC ile katalitik transfer hidrojenasyon	56
Şekil 4.5 :	Suda çözünür Ru-NSHC komplekslerinin sentezi.....	57
Şekil 4.6 :	Ru-NSHC kompleksi ile keton türevlerinin hidrojenasyonu	57
Şekil 4.7 :	Asetofenonun sudaki transfer hidrojenasyonundan katalizörler (XXXII-XXXIV) için tekrarlanabilirlik testleri	58
Şekil 4.8 :	Benzotiyazol iskeleti içeren Ru-NSHC kompleksleri ve transfer hidrojenasyon.....	58
Şekil 4.9 :	Ru(II)-(benzotiyazol-2-iliden) kompleksleri ile ketonların katalitik transfer hidrojenasyonu.....	59
Şekil 5.1 :	Doymamış organik moleküllerin transfer hidrojenasyonu...	60
Şekil 6.1 :	Ru(II)-NSHC komplekslerinin transfer hidrojenasyon tepkimesi.....	73
Şekil 7.1 :	Sentezlenen $\{\text{NSHC-H}\}^+ \text{X}^-$ tiyazolyum tuzları (1a-h).....	75
Şekil 7.2 :	1a bileşiğine ait ¹ H- ve ¹³ C-nmr spektrumları.....	76

Şekil 7.3 :	1b bileşiğine ait ¹ H- ve ¹³ C-nmr spektrumları.....	77
Şekil 7.4 :	1c bileşiğine ait ¹ H- ve ¹³ C-nmr spektrumları.....	78
Şekil 7.5 :	1d bileşiğine ait ¹ H- ve ¹³ C-nmr spektrumları.....	79
Şekil 7.6 :	1e bileşiğine ait ¹ H- ve ¹³ C-nmr spektrumları.....	80
Şekil 7.7 :	1f bileşiğine ait ¹ H- ve ¹³ C-nmr spektrumları.....	81
Şekil 7.8 :	1g bileşiğine ait ¹ H- ve ¹³ C-nmr spektrumları.....	82
Şekil 7.9 :	1h bileşiğine ait ¹ H- ve ¹³ C-nmr spektrumları.....	83
Şekil 7.10 :	1a-h bileşiklerinin FT-IR spektrumları.....	84
Şekil 7.11 :	Sentezlenen Ru(II) kompleksleri (2a-g, 3).....	85
Şekil 7.12 :	2a bileşiğine ait ¹ H- ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	86
Şekil 7.13 :	2b bileşiğine ait ¹ H- ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	87
Şekil 7.14 :	2c bileşiğine ait ¹ H- ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	88
Şekil 7.15 :	2d bileşiğine ait ¹ H- ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	89
Şekil 7.16 :	2e bileşiğine ait ¹ H- ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	90
Şekil 7.17 :	2f bileşiğine ait ¹ H- ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	91
Şekil 7.18 :	2g bileşiğine ait ¹ H- ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	93
Şekil 7.19 :	3 bileşiğine ait ¹ H- ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	93
Şekil 7.20 :	2a-g ve 3 bileşiklerinin FT-IR spektrumları.....	94
Şekil 7.21 :	1g (a) ve 2a (b)'nin moleküler ortep yapısı.....	95
Şekil 7.22 :	Optimize edilmiş koşullarda Ru(II) komplekslerinin asetofenonun transfer hidrojenasyonundaki etkinliklerinin karşılaştırılması.....	97
Şekil 7.23 :	2g katalizli asetofenonun sudaki transfer hidrojenasyonunda tekrarlanabilirlik.....	98

ŞEMALAR LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şema 2.1 : Geçiş metal-NHC komplekslerinin üretimi için genel sentetik yollar.....	24
Şema 6.1 : <i>N</i> -süstitüye tiyazolyum tuzlarının sentezi ve yapıları....	63
Şema 6.2 : Ru(II) komplekslerinin sentezi ve yapıları.....	67

TABLolar LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 1.1 : Tiyazolün spektroskopik verileri.....	4
Tablo 2.1 : <i>N,S</i> -NHC-metal komplekslerinin seçilmiş listesi.....	28
Tablo 7.1 : 1a bileşiğine ait CDCl ₃ 'daki ¹ H- ve ¹³ C-nmr verileri...	76
Tablo 7.2 : 1b bileşiğine ait CDCl ₃ 'daki ¹ H- ve ¹³ C-nmr verileri...	77
Tablo 7.3 : 1c bileşiğine ait CDCl ₃ 'daki ¹ H- ve ¹³ C-nmr verileri...	78
Tablo 7.4 : 1d bileşiğine ait CDCl ₃ 'daki ¹ H- ve ¹³ C-nmr verileri...	79
Tablo 7.5 : 1e bileşiğine ait CDCl ₃ 'daki ¹ H- ve ¹³ C-nmr verileri.....	80
Tablo 7.6 : 1f bileşiğine ait CDCl ₃ 'daki ¹ H- ve ¹³ C-nmr verileri.....	81
Tablo 7.7 : 1g bileşiğine ait DMSO- <i>d</i> ⁶ 'daki ¹ H- ve ¹³ C-nmr verileri...	82
Tablo 7.8 : 1h bileşiğine ait DMSO- <i>d</i> ⁶ 'daki ¹ H- ve ¹³ C-nmr verileri	83
Tablo 7.9 : Tiyazolyum tuzlarının ¹ H ve ¹³ C-NMR spektrumunda <i>N,S</i> -CH değerleri.....	84
Tablo 7.10 : 2a bileşiğine ait CDCl ₃ 'deki ¹ H- ve ¹³ C-nmr verileri...	86
Tablo 7.11 : 2b bileşiğine ait CDCl ₃ 'deki ¹ H- ve ¹³ C-nmr verileri...	87
Tablo 7.12 : 2c bileşiğine ait CDCl ₃ 'deki ¹ H- ve ¹³ C-nmr verileri.....	88
Tablo 7.13 : 2d bileşiğine ait CDCl ₃ 'deki ¹ H- ve ¹³ C-nmr verileri.....	89
Tablo 7.14 : 2e bileşiğine ait CDCl ₃ 'deki ¹ H- ve ¹³ C-nmr verileri.....	90
Tablo 7.15 : 2f bileşiğine ait CDCl ₃ 'deki ¹ H- ve ¹³ C-nmr verileri.....	91
Tablo 7.16 : 2g bileşiğine ait CDCl ₃ 'deki ¹ H- ve ¹³ C-nmr verileri.....	92
Tablo 7.17 : 3 bileşiğine ait CDCl ₃ 'deki ¹ H-nmr verileri.....	93
Tablo 7.18 : Ru(II)-NSHC için <i>N,S</i> -C _{karben} değerleri.....	93
Tablo 7.19 : Ru(II)-NSHC komplekslerinin elemental analiz verileri...	94
Tablo 7.20 : Tiyazolyum tuzları ve Ru(II) komplekslerinin FT-IR verileri (ν , cm ⁻¹).....	95
Tablo 7.21 : 1g ve 2a için seçilmiş geometrik parametreler	96
Tablo 7.22 : Asetofenon'un transfer hidrojenasyonu optimizasyon deneyleri.....	97
Tablo 7.23 : Ru(II)-katalizörleri ile farklı keton ve aldehitlerin transfer hidrojenasyonu.....	98

KISALTMALAR

ACN	:	Asetonitril
Acac	:	Asetilasetonat
Ace	:	Aseton
Ar	:	Aril
Bn	:	Benzil
Br	:	Geniş (Broad)
Bz	:	Benzo
BzThz	:	Benzotiyazol
¹³C-NMR	:	Karbon-nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
CDCl₃	:	Dötorokloroform
Cp*	:	Tetrametil siklopentadienil
DMSO-d₆	:	Dimetilsülfoksit-d ₆
DMF	:	N,N-Dimetilformamid
DCM	:	Diklormetan
DIPP	:	2,6-diisopropilfenil
ee	:	Enantiyomerik fazlalık
E.n.	:	Erime Noktası
Et	:	Etil
EtOH	:	Etanol
Et₂O	:	Dietil eter
Ezo	:	Elektronca zengin olefin
GC	:	Gaz Kromatoğrafisi
İPA	:	İso-propanol (2-propanol)
IMes	:	Bis(1,3-(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-ylidene
In situ	:	Tüm bileşenlerin aynı ortamda olması
Kat.	:	Katalizör
Me	:	Metil
Mes	:	2,4,6-trimetilfenil
MeOH	:	Metanol
NHC	:	N-Heterosiklik Karben
NHCs	:	N-Heterosiklik Karbenler
NSHC	:	N,S-Heterosiklik Karben
¹H-NMR	:	Proton-nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
o.s.	:	Oda sıcaklığı
OMe	:	Metoksi
OTf	:	Trifilat anyonu
PCy₃	:	Trisikloheksil fosfin
Ph	:	Fenil
Ppe	:	Propenil
n-Pr	:	n-Propil
i-PrOH	:	iso-propil alkol
S/C	:	Subsrat/katalizör
TEA	:	Trietilamin
TH	:	Transfer hidrojenasyon
THF	:	Tetrahidrofur
Thz	:	Tiyazol
ThzH	:	Tiyazolyum

Thzylid	:	Tiyazol-2-iliden
TMS	:	Tetrametil silan (SiMe ₄)
TOF	:	Devir frekansı (Turnover frequency)
TON	:	Devir Sayısı (Turnover number)
Tris-HCl	:	Tris-hidroksimetil aminometan.HCl
UHV	:	Ultrayüksek vakum teknolojisi

ÖNSÖZ

Bu tezdeki çalışma konusunun seçilmesinde ve sonuçların değerlendirilmesinde bana yön veren, deneysel çalışmalarında fikirleriyle ufkumu açan, eleştiri ve önerilerinden istifade ettiğim, desteklerini esirgemeyen, bilgi ve hoşgörüsünden yararlandığım danışman hocam Sayın Prof. Dr. Rafet KILINÇARSLAN'a gönülden teşekkür ediyorum.

Bugünlere gelmemde çok büyük emekleri bulunan, ilgilerini, desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ve hayatımın tüm aşamalarında olduğu gibi yüksek lisans çalışmalarım boyunca da manevi destekleriyle her zaman yanımda olan değerli aileme ve eşime teşekkür ederim. Ayrıca, deneysel çalışmalarım boyunca desteklerini esirgemeyen Sayın Arş. Gör. Hayriye TUNCER ve Sedef ÖZDEMİR'e, bu tez çalışmasının gerçekleşmesinde 2023FEBE011 nolu proje ile finansal destek sunan Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkür ederim.

1. GİRİŞ

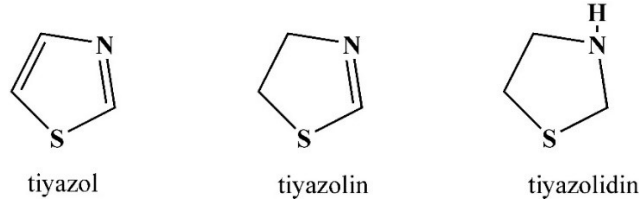
Son yıllarda, küresel ısınma ve çevre kirliliği nedeniyle toplumsal çevre bilincinin artması ve sınırlı hammadde kaynakları, üretim proseslerinde yeni ve temiz teknoloji taleplerini artırmıştır. Günümüzde tüm dünyada bilinen “yeşil kimya” devrimi, yeni tip katalizörler ve proseslerle uygulanabilir. Yeni organik sentezler, stokiometrik tepkimelerle değil katalizörlü, daha ekonomik ve daha çevreci olan metotlar olmadan düşünülemez. Çünkü, “etkin ve seçici bir katalizör” ılımlı koşullarda hammadde kaynaklarını, toksik reaktifleri ve yan ürünleri minimumda tutar, enerji verimliliğini artırırken proses masraflarını azaltarak ürün maliyetini düşürdüğü gibi yeşil-kimya teknolojisine büyük katkı sağlar.

Dünya karbon emisyonlarını önemli ölçüde azaltmayı taahhüt ederken, sürdürülebilir ve temiz enerjiye olan talep artık her zamankinden daha önemli hale gelmiştir. Bu, çoğunluğu katalitik reaksiyonları içeren enerji taşıyıcılarının hem üretimini hem de depolanmasını içerir (Kumar ve diğ. 2022). Kimya sektöründe birçok alanda kullanılan katalizörler, farklı teknolojilerin de geliştirilmesini sağlar. Sadece geleneksel karbonlu hammaddelerin değil, aynı zamanda yenilenebilir hammaddelerinde katma değerli ürünlere dönüştürülmesinde katalizörler kullanılmaktadır (Bartholomew ve Farrauto 2011). Dünyada katalizör pazarının 15 milyar dolar civarında olduğu tahmin edilmekte ve endüstriyel ürünlerin %95'inin katalitik süreçlerle üretildiği raporlanmıştır (O'Neill ve diğ. 2015).

Tez kapsamında, potansiyel katalizör olarak düşünülen tiyazol halkası içeren *N,S*-heterosiklik karben (NHC) komplekslerinin sentezleri öngörülmüş ve bu kapsamda çalışmalar yapılmıştır. Bu amaçla NHC öncüsü olarak *N*-süstitüye tiyazolyum halojenür tuzları öncelikle sentezlenmiştir. Devamında ise bu öncüler kullanılarak literatürde yeni Ru(II)-NSHC kompleksleri hedefe yönelik olarak sentezlenmiştir. Tez önerisinde belirlediğimiz hedefler çerçevesinde sentezlenen komplekslerin, ketonlardan veya aldehitlerden alkol üretmek için, bir donörden bir alıcıya H-transferi olarak bilinen yöntem kullanılarak, karbonil türevlerinin suda transfer hidrojenasyondaki katalitik etkinlikleri araştırılmıştır.

1.1 Tiyazol

Tiyazol, 1,3-azollerden biri olarak S ve N atomu bulunan beş-üyelik halka sistemine sahip, tabiatta doğal birçok bileşiğin içeriğinde var olan doymamış bir halkaya sahip, kararlı bir heterosiklik bileşiktir. Kısmi indirgenmiş tiyazollere tiyazolinler, tamamen indirgenmiş tiyazollere tiyazolidin, dihidro- ve tetrahidro-1,3-tiyazollere ise sırasıyla tiyazolin ve tiyazolidin adı verilmektedir (Şekil 1.1) (Joule ve Mills 2010). Heterosiklik bileşikler, biyolojik ve farmakolojik özellik taşıyan yeni aktif ajanların tasarlanmasında, temel yapı olarak kullanılmaktadır (Wolf 1979).



Şekil 1.1: Tiyazol, tiyazolin ve tiyazolidin molekülü

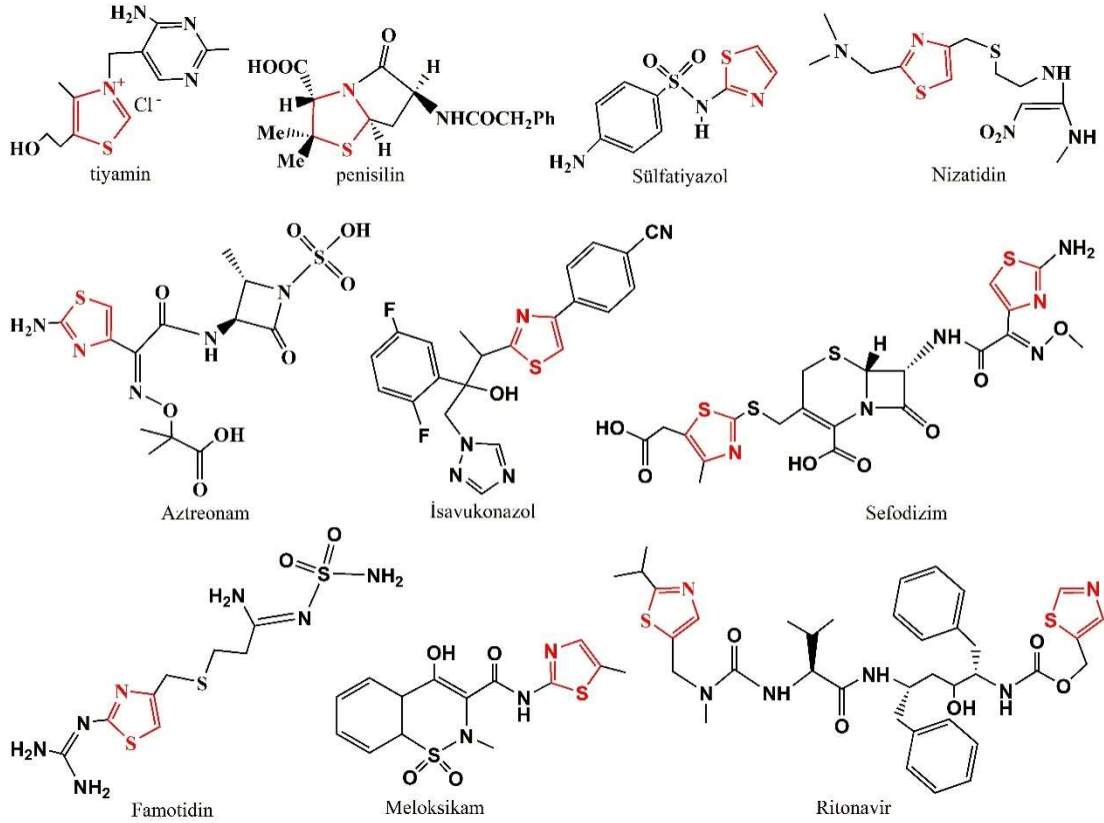
İlk kez 1887’de Hantzsch ve Weber, tiyazol halkasını tiyofen serisinin piridini olarak tanımlamışlardır (Mustafa ve diğ. 2004). Bu tanımlamaya göre piridindeki benzerlikten dolayı α - ve β -konumları korunmuştur (Şekil 1.2-a). Birkaç farklı yöntem kullanılsa da, *The Ring Index* ve *Chemical Abstract* tarafından önerilen numaralandırma kullanılmaktadır (Şekil 1.2-b) (Metzger 1979). Tiyazol halkası ($pK_a = 2.52$), piridine göre daha zayıf bir bazdır. Konum-C₂’de elektron donör sübstitüentler bazlığı artırırken, konum-C₅’de elektron akseptör sübstitüentler bazlığı azaltır (Gupta ve diğ. 1999).



Şekil 1.2: Tiyazol numaralandırma sistemi

Pratik kullanımı nedeniyle, tiyazoller zamanla heterosiklik kimyanın büyük bir bölümünü oluşturmuştur (Duran 2006). Tiyazol halkası, doğal ve sentetik birçok bileşiğin temel yapı taşıdır. Bir tiyazol türevi olan, doğal bileşiklerin en önemlisi suda iyi çözünen B1 (tiyamin) vitaminidir ki, yapısında tiyazol ve pirimidin halkası

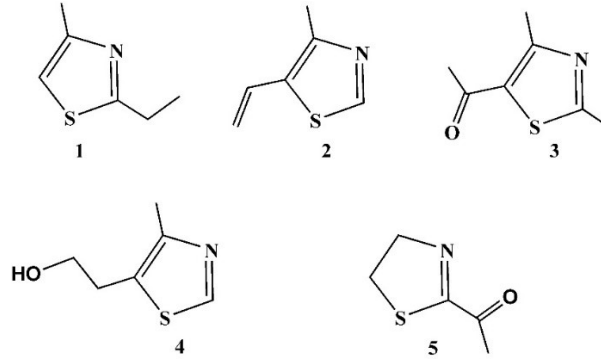
içerir. Penisilin de ise indirgenmiş tiyazol halka türü olan tiyazolidin bulunur. Bunun yanında, günümüzde klinik kullanımdaki bazı ilaçlarda tiyazol türevidir (örnek, Şekil 1.3) (Ayati ve diğ. 2015; Kashyap ve diğ. 2012; Leoni ve diğ. 2014; Rouf ve Tanyeli 2015).



Şekil 1.3: Tiyazol halkası bulunan bazı farmasötikler

Yapılarında hem kükürt hem de nitrojen atomu bulunduran tiyazolinler ve tiyazoller, koku ve aroma endüstrisinde önemli bir yer tutmaktadır. Koku endüstrisinde kullanılan en önemli tiyazolin türleri alkiltiyazoller, asetiltiyazoller ve hidroksietiltiyazollerdir (Rowe 2005). Örneğin, alkiltiyazolinlerden biri olan 2-etil-4-metiltiyazol, **1** kahvede bulunur ve kahve, kakao ve fındık kokusuna sahiptir (Acar 2023). 4-vinil-5-metiltiyazol, **2** bu tür tiyazolün bir başka örneğidir ve fındıksı, kavrulmuş fıstık, ekmek kabuğuna benzer ve patlamış mısır kokusuna sahiptir (Werkhoff ve diğ. 1998). 2,4-dimetil-5-asetiltiyazol, **3** asetiltiyazollerin bir örneğidir, doğada mevcut değildir, ancak muhtemelen ette bulunabilir. Etili, kavrulmuş ve fındıksı bir kokuya sahiptir (Rowe 2005). Hidroksietiltiyazollerin bir örneği olan 4-metil-5-tiyazoletanol (Sulfurol), **4** et, et suyu, fındıksı, mayalı ve kükürlü kokuya

sahiptir (Api ve diğ. 2020). Dihidrotiyazollerden biri olan 2-asetil-2-tiazolin, **5** kavrulmuş, patlamış mısır kokusuna sahiptir (Şekil 1.4) (Bel Rhlid ve diğ. 2002).




Şekil 1.4:Bazı koku verici tiyazol molekülleri

1.2 Tiyazolün spektroskopik ve fiziksel özellikleri

C_3H_3NS genel formülüne sahip olan tiyazol, hem elektron-donör grup (-S-), hem de elektron-akseptör bir gruba (C=N) sahiptir, bu durum onukararlı bir heterosiklik bileşik yapar (Ali ve Sayed, 2021; Mishra ve diğ. 2015). Tiyazol, 116-118°C civarında kaynama noktasına sahiptir ve şeffaf, soluk sarı bir sıvıdır, eter ve alkolde tamamen çözünür, ancak H_2O 'da az çözünür (Sarker ve Nahar2007). Tiyazol piridin'e benzer bir kokuya sahiptir (Siddiqui ve diğ. 2009). Tiyazol heterosiklik halkası, Huckel kuralına göre kükürt atomunun serbest elektron çiftinden 6π elektronluk bir delokalizasyona sahiptir (Mouri ve diğ. 2012).Tiyazolün, C-S bağ uzunluğu 171.3 pm'dir. Dipol momenti 1.62D'dir ve iyonlaşma potansiyeli 9,50 eV'dir. Tablo 1.1'de UV ve NMR verilerini içermektedir (Eicher ve diğ. 2012).

Tablo 1.1: Tiyazolün spektroskopik verileri

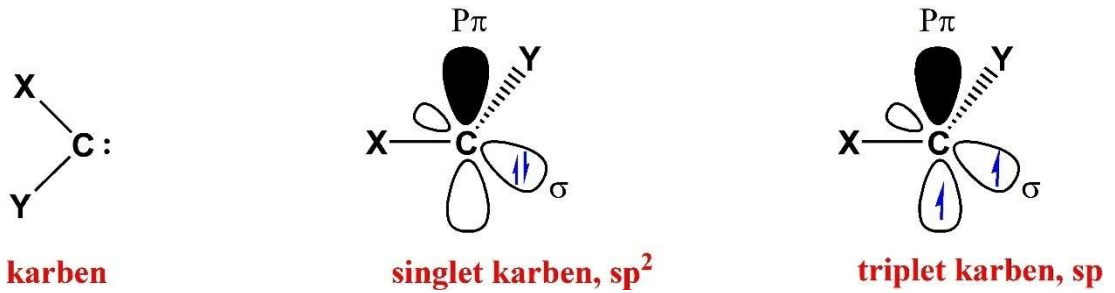


1H -nmr (δ , ppm)	^{13}C -nmr (δ , ppm)	UV (EtOH, λ , nm)
H2 - 8.77	C2 – 153.6	207.5
H4 - 7.86	C4 – 154.3	233.0
H5 - 7.27	C5 – 119.6	

2. KURAMSAL TEMELLER

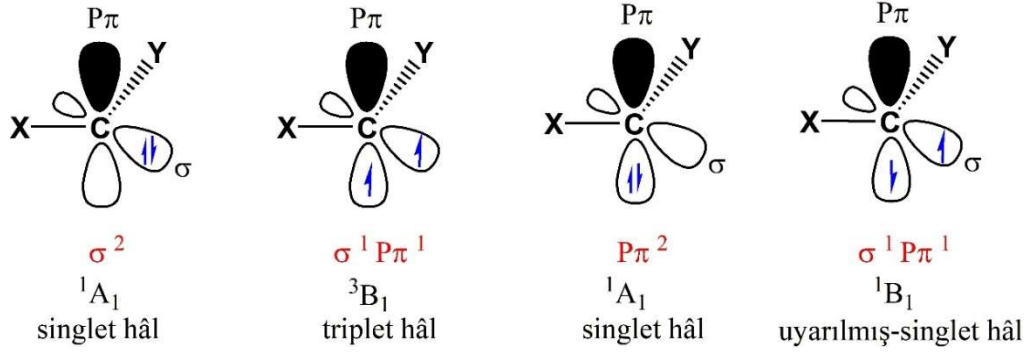
2.1 Karben

Karben, karbonun iki bağ oluşturduğu valans kabuğunda $6e^-$ bulunduran, nötral türlerdir. Bu türde karbon atomunda bağ yapmayan bir çift e^- bulunur. Karbenler, *singlet* ve *triplet* hâl olmak üzere iki farklı elektronik bulunabilir (Şekil 2.1). Singlet karbende, elektronlar aynı orbitalde anti-paralel spinli (doğrusal olmayan ve sp^2 hibritleşmesi yapmış karben karbonuna sahip) bulunurken, triplet karbende ise, iki farklı orbitalde paralel spinli (karben doğrusal ve sp hibritleşmesi yapmış karben karbonuna sahip) olarak bulunur (Bertrand 2005; Kirmse 1971).



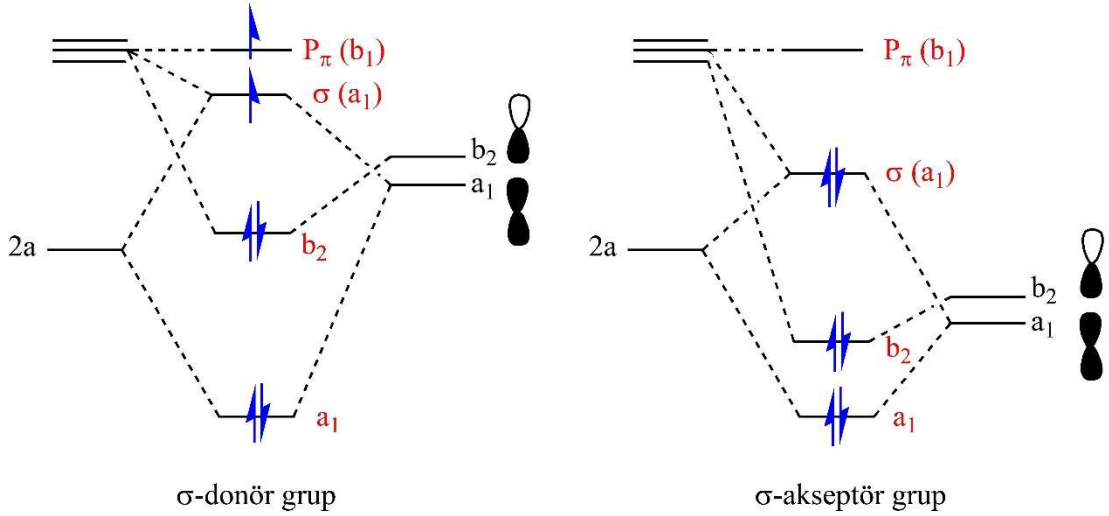
Şekil 2.1: Karben ve türleri

Karben türünün aktivitesi, temel hâl durumlarından etkilenir. Triplet karben türü, radikalik tepkimeler gibi hızlı tepkimeye girmeye yatkınken, singlet karben türleri, bağ yapmayan elektron çifti bir nükleofil gibi veya yapısındaki boş orbital bulundurduğundan elektron yoğunluğunu alarak elektrofil olarak davranabilmektedir. Bu türlerin, temel ve uyarılmış hâl-elektronik konfigürasyonları Şekil 2.2'de gösterilmektedir.



Şekil 2.2: Karben elektronik konfigürasyonları

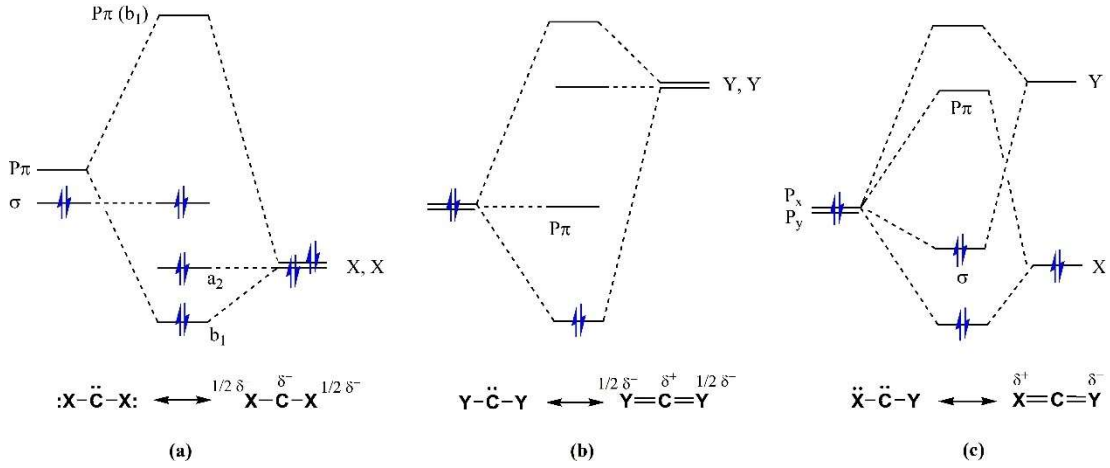
σ ve $P\pi$ orbital enerji seviyeleri farkı, karbenin temel hal türünü gösterir. Seviye 2.0 eV'in üstünde olması singlet karben, 1.5 eV'in altında ise temel hâl triplet karbeni gösterir (Gleiter ve Hoffmann 1968^a). Ayrıca, karben karbonuna bağlı grupların elektronik ve sterik etkisi, türün temel hâl ve kararlılığı üzerinde etkilidir ki bu durum karbenin reaktivitesini belirler. Eğer, gruplar alkillik veya aril ise triplet hâl, hetero atom olursa (*N, O, P, S* gibi) singlet hâl meydana gelir.



Şekil 2.3: Karben karbonuna bağlı süstitüentlerin indüktif etkisi

Elektronik etkilerden biri indüktif etki olup, karben karbonuna bağlı süstitüentler bu etkiyi belirler. σ -akseptör gruplar, σ bağı yapmamış orbitalin kararlılığını yükseltirken, $P\pi$ orbitali aynı kalır ve bu nedenle σ - $P\pi$ band boşluğu artar ve singlet hâl oluşur. Diğer taraftan, σ -elektron donör gruplarda ise triplet hal oluşur (Şekil 2.3) (Bourissouve diğ. 2000). Diğer bir elektronik etkide, mezomerik etkidir. Karben türlerinin birçoğunda, bu etki indüktif etkiye göre ön plana çıkar. Karben karbonuna bağlı grupların özelliğine göre karben temel hâl

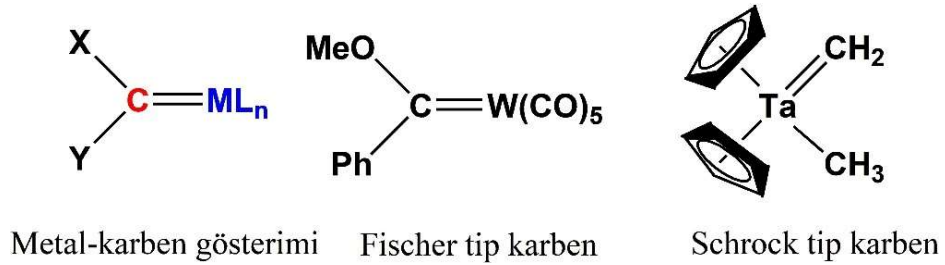
yapısı, üç türe ayrılır. Bu türler; **a)** X_2C : - açısız singlet karben; **b)** Y_2C : - doğrusal triplet karben; **c)** $(X,Y)C$: -yarı-doğrusal singlet karbendir. Örneğin, π -akseptör gruplar (X): COR, CN, CF_3 , BR_2 , SiR_3 , PR_3 gibi; π -donör gruplar (Y): F, Cl, Br, I, NR_2 , SR, SR_3 gibi verilebilir. Mezomerik etki, karben karbonu orbitalleri ile bağlı grupların p ya da π orbitallerini ilişkisidir (Akkoç 2012).



Şekil 2.4: Yapı üzerinde mezomerik etki

2.2 Fischer ve Schrock Karben

Karben karbonu, çift bağ formunda geçiş metallerinebağlanabilmektedir. Yapısında, X ve Y gibi disüstitüye gruplara sahip karben karbonu bulunan ligant taşıyan kompleks molekülleri, “metal-karben kompleksleri”olarak adlandırılır (Şekil 2.5).

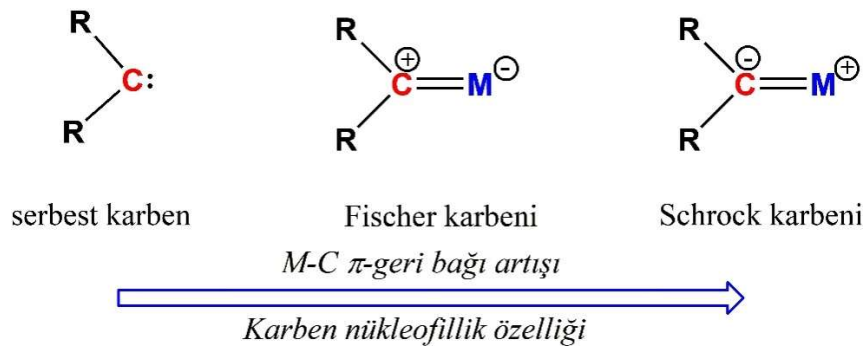


Şekil 2.5: Metal-karben genel gösterimi ve türleri

Kompleks genel gösteriminde (Şekil 2.5), L_n =diğer ligantları, M= geçiş metalini, X ve/veya Y ise H, aril, alkil veya P, O, N, S, halojenür gibi heteroatomları gösterir. X ve Y gruplarının farklı olması, karben türünü değiştirir. İlk kararlı metal-

karben kompleksi, Fischer tarafından sentezlenmiştir (Fischer 1964) ve ligand ise Fischer karbeni olarak tanımlanmıştır. Fischer karben karbonu, pozitif yüklüdür ve komplekslerin karakterizasyonunda kompleksin tepkimedeki reaktivitesi aydınlatıcıdır. Fischer'den on yıl sonra, Schrock tarafından, alkiliden veya Schrock karbeni adındayeni tür karben kompleksi sentezlenmiştir (Şekil 2.5) (Schrock1974). Fischer tip karben kompleksleri, karben karbonuna bağlı grupların türüne göre elektrofil ve nükleofillerle tepkime verebilir (Hanks ve Jennings 1987; Hanks ve diğ. 1987).

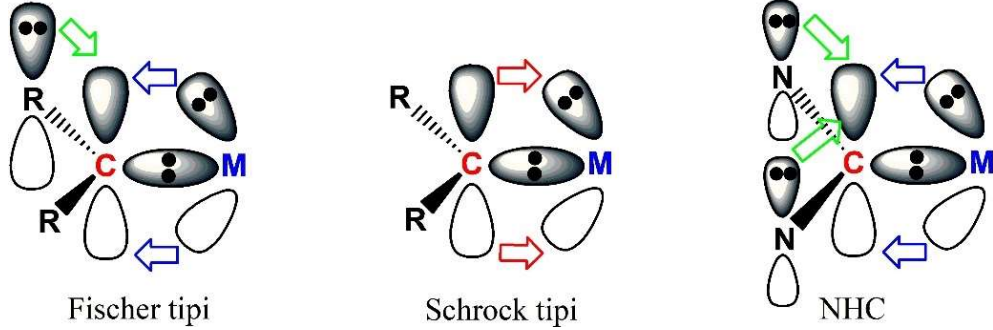
Schrock tipi komplekslerde, metalde elektron noksanlığı olsada karben karbon atomu ile geri bağlanma güçlüdür. Fischer tipi kompleksler, düşük enerjili d-orbitalleri içeren ML_n metaline sahiptir. Bu ise, düşük enerjili π^* orbitaline daha kolay nükleofilik saldırıya ve daha zayıf Metal- C_π geri bağa neden olur (Green ve diğ. 1997; Wang ve diğ. 1997). Ayrıca, oluşan kompleksin kimyasal özelliği, karben karbonunun bağlandığı geçiş metalinin elektronik özelliğine bağlıdır. Karben kompleksinin reaktivitesi (Şekil 2.6), karbendeki elektron çiftini (σ -elektronlarını) metale aktarılma kapasitesine ve karben karbonunun boş P_z -orbitalinin geri bağlanma (π -bağı) kapasitesineve aynı zamanda karben karbonuna bağlı R gruplarının, elektronik ve steriklik parametrelerine bağlıdır (Hanksve diğ. 1987; Hanks ve Jennings 1987).



Şekil 2.6: Karben reaktivitesinde $M-C_{\text{karben}}$ etkileşiminin fonksiyonel gösterimi

$M-C_{\text{karben}}$ farklı durumlarda oluşabilir (Dorwald 1999). Bunlar; (a) güçlü σ -akseptör, güçlü π -akseptör durumunda, kuvvetli $M-C_{\text{karben}}$ bağı oluşur ki, Schrock tipi karben kompleksini verir. (b) zayıf σ -akseptör, güçlü π -akseptör durumunda nükleofilik karben kompleksi oluşur ki, $M-C_{\text{karben}}$ daha zayıftır. Karbonillerin olefinasyonu ve olefinlerin metatez tepkimelerinde bu tip katalizörler kullanılır. (c)

güçlü σ -akseptör, zayıf π -akseptör durumunda kısmen kuvvetli $M-C_{\text{karben}}$ bağı oluşur ki, Fischer tip karben kompleksleridir. (d) zayıf σ -akseptör, zayıf π -akseptör durumunda ise, $M-C_{\text{karben}}$ bağı çok zayıftır.

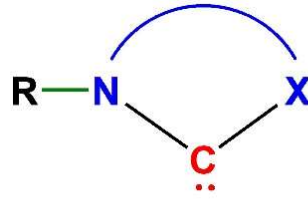


Şekil 2.7: $M-C_{\text{karben}}$ bağlanma orbital diyagramı

Fischer tip karben karbonundaki boş P_z -orbitali, gerekona bağlı R grupları ve gerekse metal π -katkıları ile dengelenir (Şekil 2.7) (Ku ve diğ. 1999). $M-C_{\text{karben}}$ bağında π -geri bağlanması önemlidir. Büyük değeriğe sahip, ilk sıra geçiş metali taşıyan (zayıf π -donörler) Fischer tipi karben kompleksleri kararsızdırlar. Aksine, küçük değeriğe sahip son sıra geçiş metalleri ile son derece kararlıdırlar. Schrock tipi karben ise büyük değeriğli ilk sıra geçiş metalleriyledaha güçlü bağ oluşturur. Uygun enerji seviyesinde, boş Metal- d_{π} orbitaline, dolu p-orbitalinden daha yüksek π -aktarıımı olur. Schrock tipi karben için, π -donörü olmayan alkil grupları iyi süstitüentlerdir (Ku ve diğ. 1999). *N*-heterosiklik karben (NHC) olması durumunda ise, kararlılık π -donör gücüne bağlı olup, karben karbonuna bağlı azot atomu p-orbitalinden, karben karbonunun boş durumdaki P_z orbitaline yapılır (Şekil 2.7) (Ku ve diğ. 1999).

2.3 *N*-Heterosiklik Karbenler (NHCs)

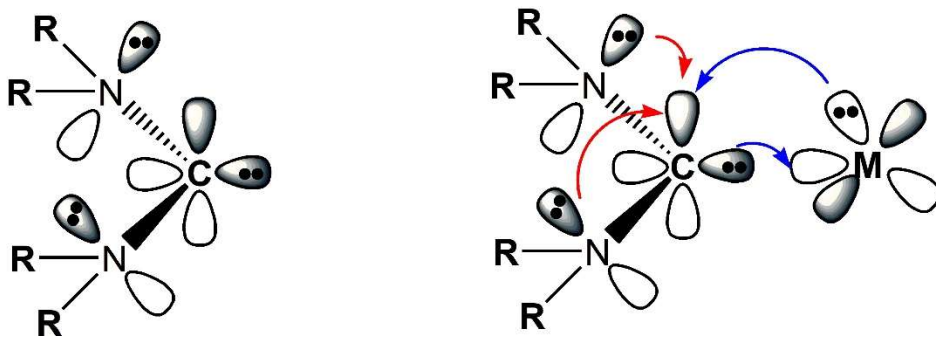
NHC'ler, karben karbonunun en az bir tarafında heteroatom olarak azot atomu içeren “siklik karbenler” dir (Şekil 2.8).



X = NH, NR, O veya S

Şekil 2.8: N-heterosiklik karbenin (NHC) temel yapısı

NHCs (Arduengo karbenleri), en dış kabukta altı elektrona sahip divalent karbon taşıyan tipik nötr türlerdir (Jahnke ve Hahn 2017). Ayrıca, reaksiyon ortamında azolyum tuzlarının ($\{N,X-C-H\}^+A^-$; $A^- = Cl/Br/I/BF_4^-/PF_6^-/CF_3SO_3^-/ClO_4^-$ vb.) deprotonasyonu ile oluşturulan zayıf π -akseptör ve güçlü σ -donör bileşiklerdir. Genel olarak, NHC'lerin değerlik kabuğunda bulunan iki paylaşılmamış elektronun doldurulmasıyla triplet veya singlet hallerde var olduğu tanımlanır. Singlet karbenler durumunda, iki elektron spin çiftlidir (toplam spin sıfırdır) ve diyamanyetik özelliklere sahip sp^2 hibrit durumunu benimser, triplet karbenlerde ise eşleşmemiş kalırlar (toplam spin 1 olabilir) ve paramanyetik doğa sergilerler (Şekil 2.1). Bunlar, elektronik özelliklerine bağlı olarak elektrofilik veya nükleofiliktir. Azot üzerinde bulunan paylaşılmamış elektron çifti, halka düzlemine dik olarak mevcut karbenin boş p-orbitaline katkıda bulunur, karbenin etrafındaki σ -elektron yoğunluğunun artması ise σ -elektronların azot atomuna geri akışıyla azalırken böylece 6π aromatik stabiliteye neden olur, karbenin termodinamik stabilitesinin artmasına yol açar (Şekil 2.9).



Şekil 2.9: Metal-NHC kompleksi oluşumu

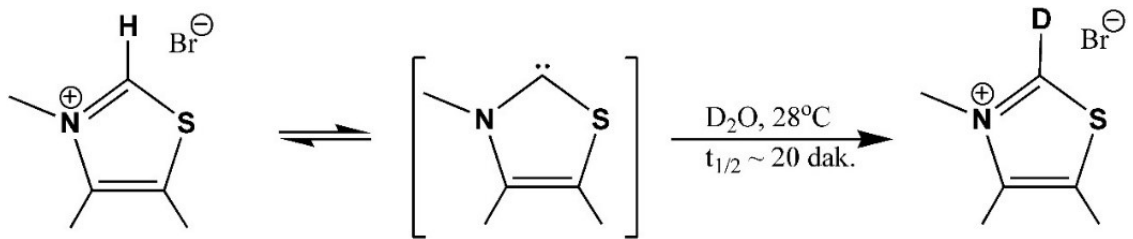
NHC'de azot atomu π -donör özelliğini kullanarak elektron çiftini π -bağı yardımıyla karben karbonuna aktarır. Bu olay karben karbonunu elektronca zengin

duruma getirir ve sonuçta NHC ile metal güçlü bir etkileşimle M-C_{karben}kompleksi oluşturur (Şekil 2.9) (Lee ve Hu 2004). Bir karbenin kararlılığı ve izole edilebilirliği, Natomuna bağlı sübstitüentlerin elektronik ve sterik özelliklerine bağlıdır (Jahnke ve Hahn, 2017). Bu durum 1980 yılında Pauling tarafından fark edilmişti; Pauling, N atomuna bağlı ideal sübstitüentlerin, karben merkezi etrafındaki elektro-nötrallığı koruyarak singlet karbeni stabilize edebildiğini rapor etmiştir (Pauling 1980).

NHC, metale iki elektron veren lewis bazı olup, geçiş metalleri ile organometalik kompleks verebilen singlet bir karbendir. NHC'ler genelde halkalı yapıya sahip olup, C_{karben}'nu azot atomuna σ -bağı yaparak bağlıdır. Son yıllarda, karben kimyası organo-katalizde büyük önem kazanmıştır. Ayrıca, bu NHC'ler, organik sentez, makromoleküler kimya ve organometalik kimyadaki katalizörlerin yanı sıra önemli bir ligand sınıfı olarak kategorize edilir.

2.3.1 N-Heterosiklik Karbenlerin Tarihçesi ve Özellikleri

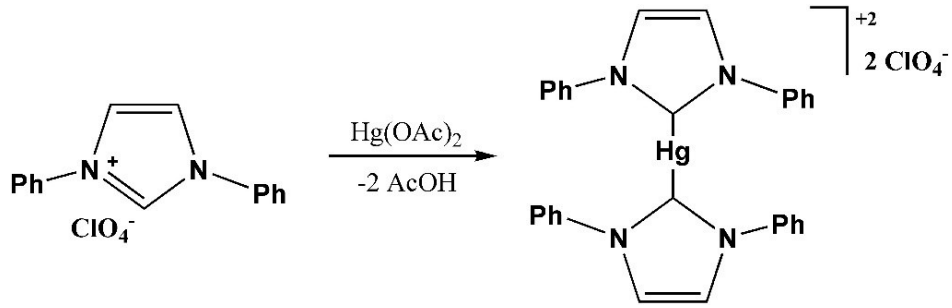
1957'de Ronald Breslow, B1 vitamininin (tiamin) bir tiazol-2-iliden türevi olan nispeten kararlı bir nükleofilik karbenin, furfuraldan furoin veren benzoin kondensasyonunda yer alan katalizör olduğunu öne sürdü (Breslow 1957^a; 1958). Bu döngüde, vitaminin tiazolyum halkası bir hidrojen atomunu (halkanın 2. karbonuna bağlı) bir furfural kalıntısıyla değiştirir. Döteryumlanmış suda, C2-protonunun istatistiksel dengede hızla bir döteronla yer değiştirdiği bulundu (Şekil 2.10) (Breslow 1957^b).



Şekil 2.10: Tiyazolyum tuzunun C2-protonunun döteryum değişimi

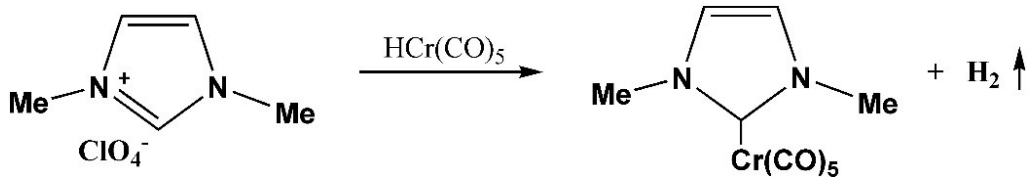
Skell ve Sandler, çift bağlı atomlar arasında karbon atomlarının araya sokulması yoluyla karbon zincirini uzatmak için sentetik bir yolun tanımlanması sırasında ilk kez normal karbenleri oluşturdu (Skell ve Sandler 1958). Doğrudan

bir örnek olmasa da bu durum, reaktivitenin arttırılmasından sorumlu alilik kationların oluşumu için yeni bir pencere açmıştır. Daha sonra Fischer ve Maasbol, reaktif karbon merkezlerini içeren tungsten karbonil komplekslerini incelediler ve bu, karbenlere daha iyi bir bakış açısı kazandırdı (Fischer ve Maasbol 1964). Bunun yanı sıra, Wanzlick ve ark. (Wanzlick ve Schonherr 1968), imidazolyum kloratlardan Hg(II)-NHC komplekslerinin hazırlanması sırasında NHC'leri tanımladılar (Şekil 2.11) ancak ne yazık ki izole etmekte başarısız oldular, ancak nükleofilik doymuş ve doymamış karbenleri aktif ara maddeler olarak vurguladılar.



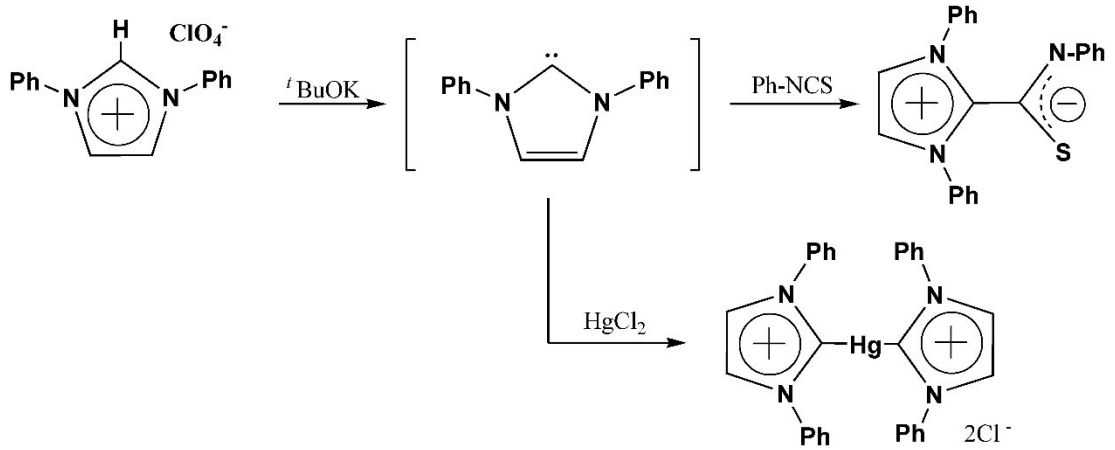
Şekil 2.11: Wanzlick NHC kompleksi

Bundan sonra, Ofele (Öfele 1968), Cr-NHC'lerin hazırlanmasında referans noktası olarak kabul edilen karşılık gelen klorat tuzu 4'ten (Şekil 2.12) cıva ve krom penta-karbonil imidazolyum NHC komplekslerini sentezledi.



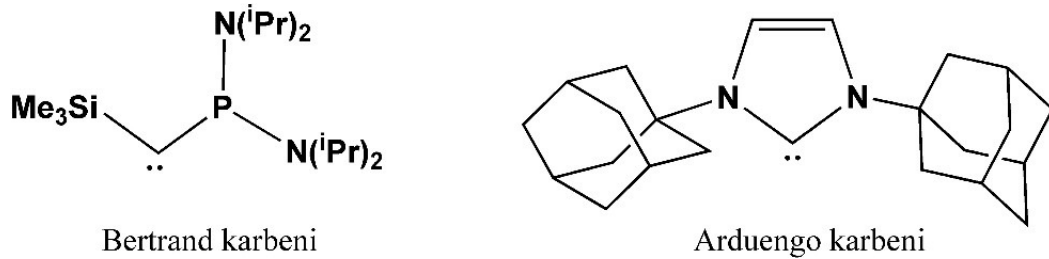
Şekil 2.12: Ofele NHC kompleksi

1970 yılında Wanzlick'in grubu, bir imidazolyum tuzunun protonlaşdırılmasıyla imidazol-2-iliden karbenler üretti (Şekil 2.13) (Wanzlick ve Schonherr 1970). Wanzlick ve Roald Hoffmann, bu imidazol bazlı karbenlerin Hückel tipi aromatiklik nedeniyle (Şekil 2.13) 4,5-dihidro analoglarından daha stabil olması gerektiğini öne sürdüler (Gleiter ve Hoffmann 1968^b; Wanzlick 1962^a). Ancak, Wanzlick imidazol-2-ilidenleri izole edemedi, bunun yerine bunların cıva ve izo-tiyosiyanatla olan koordinasyon bileşiklerini izole etti (Şekil 2.13).



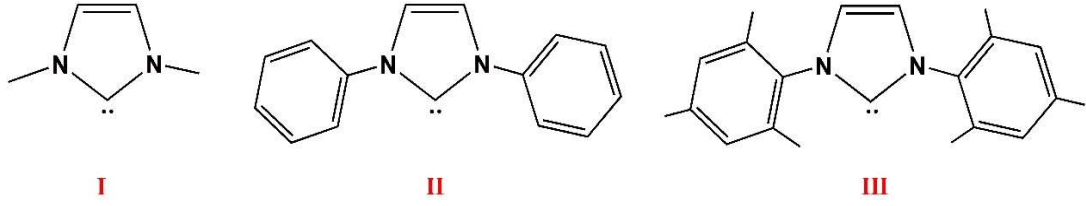
Şekil 2.13: Bir imidazol-2-iliden'in hazırlanması ve bağlanması

Neredeyse 30 yıl sonra fosfanilsililkarben, Bertrand (Igau ve diğ. 1988) tarafından hazırlandı, ancak XRD yapısı aracılığıyla kesin doğasını bulamadı. Organometalik kimyada ligandlar olarak NHC'ler üzerine yapılan araştırmalar, farkında olmadan yaklaşık 20 yıl boyunca aktif olarak devam etti. Daha sonra 1991 yılında Arduengo ve arkadaşları *1,3-bis-adamantilimidazol-2-iliden karben*'i başarıyla hazırlayıp izole ettiler ve bunun oda sıcaklığında kararlı olan "*ilk serbest karben*" olduğunu gösterdiler (Şekil 2.14) (Arduengo 1991; Arduengo ve diğ. 1991).



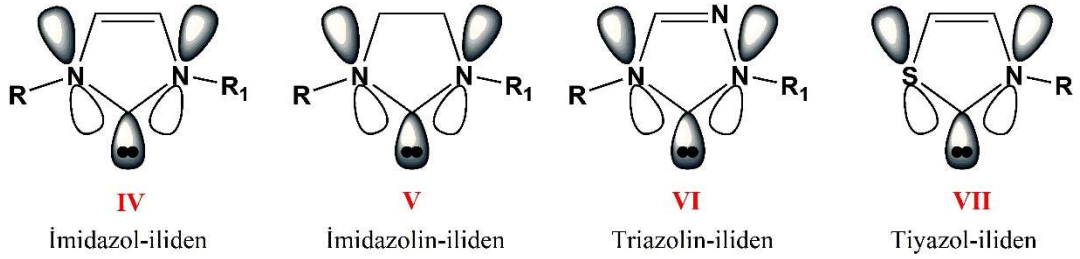
Şekil 2.14: Bertrand ve Arduengo karbenleri

Başlangıçta, Arduengo karbeni'nin stabilitesinin, karbenin sterik engelleme nedeniyle dimerleşmesini önleyen hacimli *N*-adamantil sübstitüentleri tarafından öne çıkarıldığı varsayılmıştır (Arduengo ve diğ. 1992), ancak çeşitli NHC örneklerinin açıklaması ve karakterizasyonu **I-III**'de *N*-adamantil gruplarının metil, fenil ve mesitil gruplarıyla değiştirilmesi bunu çürütmüştür (Şekil 2.15) (Arduengo ve diğ. 1995; Öfele ve Herberhold 1973).



Şekil 2.15: 1,3-*N,N'*-dimetil/difenil/dimesitilimidazolinyum karbenler

Arduengo karbenlerinin keşfinden önce, azoliden bazlı karbenler çeşitli organik dönüşümlerde katalizör olarak kullanılıyordu. Bununla birlikte, Arduengo stabil karbeni'nin elde edilmesinden sonra, birçok araştırmacı imidazol-iliden-**IV**, imidazolin-iliden-**V**, triazolün-iliden-**VI** ve tiyazol-iliden-**VII** NHC'lerin sentezini ve izolasyonunu rapor etmiştir (Şekil 2.16) (Vasuve diğ. 2023).



Şekil 2.16: Yapısal/kimyasal olarak farklı NHC'ler

1991'deki ilk başarılı izolasyondan (Arduengo ve diğ. 1991) ve 1995'de ise katalizde ilk kullanımından bu yana (Herrmann 1995), *N*-heterosiklik karbenler (NHC'ler), geçiş metal katalizinde “güçlü bir ligand sınıfı” olarak ortaya çıktı ve birçok uygulama alanı buldu (Bellotti ve diğ. 2021; Bourissou 2000; Cazin 2011; Clavier 2007; Danopoulos ve diğ. 2019; Diez-Gonzales 2016; Enders ve diğ. 2007; Garrison ve Youngs 2005; Herrmann 2002; Herrman ve diğ. 1998; Hopkinson ve diğ. 2014; Huynh 2017; Igau ve diğ. 1988; Iglesias ve Oro 2018; Martin ve diğ. 2011; Peris ve Smart 2018; Perry ve Burgess 2003; Zhao ve diğ. 2020).

NHC güçlü σ -donör, zayıf π -akseptör özelliği ile fosfinlerle ($:PR_3$) benzerdir (Arduengo ve diğ. 1992). M-NHC komplekslerinin çoğunlukla katalizde kullanılan fosfin içerikli bileşiklere alternatif olması dikkat çekici olmuştur. Yüksek sıcaklıkta yapılan kataliz şartlarında P-C bağı ayrılarak, P'un hava O_2 'niyle kolayca oksitlenmesi ve fosfinin aşırı kullanılması gerekliliği, aksine M-NHC komplekslerinde M-C_{karben} bağının daha sağlam oluşu onları ısı, hava oksijeni ve

nemine karşı çok kararlı olmaları yanında aşırısına gerek olmaması, son yıllarda M-NHC komplekslerini ön plana çıkarmıştır (Huang ve diğ. 1999; Pu 1998). Ayrıca, NHC'lerin kolay sentezlenebilmesi, hem düşük hemde yüksek değerlikli sert/yumuşak geçiş metalleri ile bağ yapabilmesi ve yapısında N-atomu üzerinde amaca yönelik süstitüentlerin değiştirilebilmesine imkân tanımları nedeniyle çok yönlü bir liganddır (Crudden ve Allen 2004; Hahn 2006^a; Haqueve diğ. 2011; Herrmannve diğ. 2001; Herrmann ve diğ. 1997^{a,b}; Hillier ve diğ. 2002; Karakaş ve diğ. 2022).

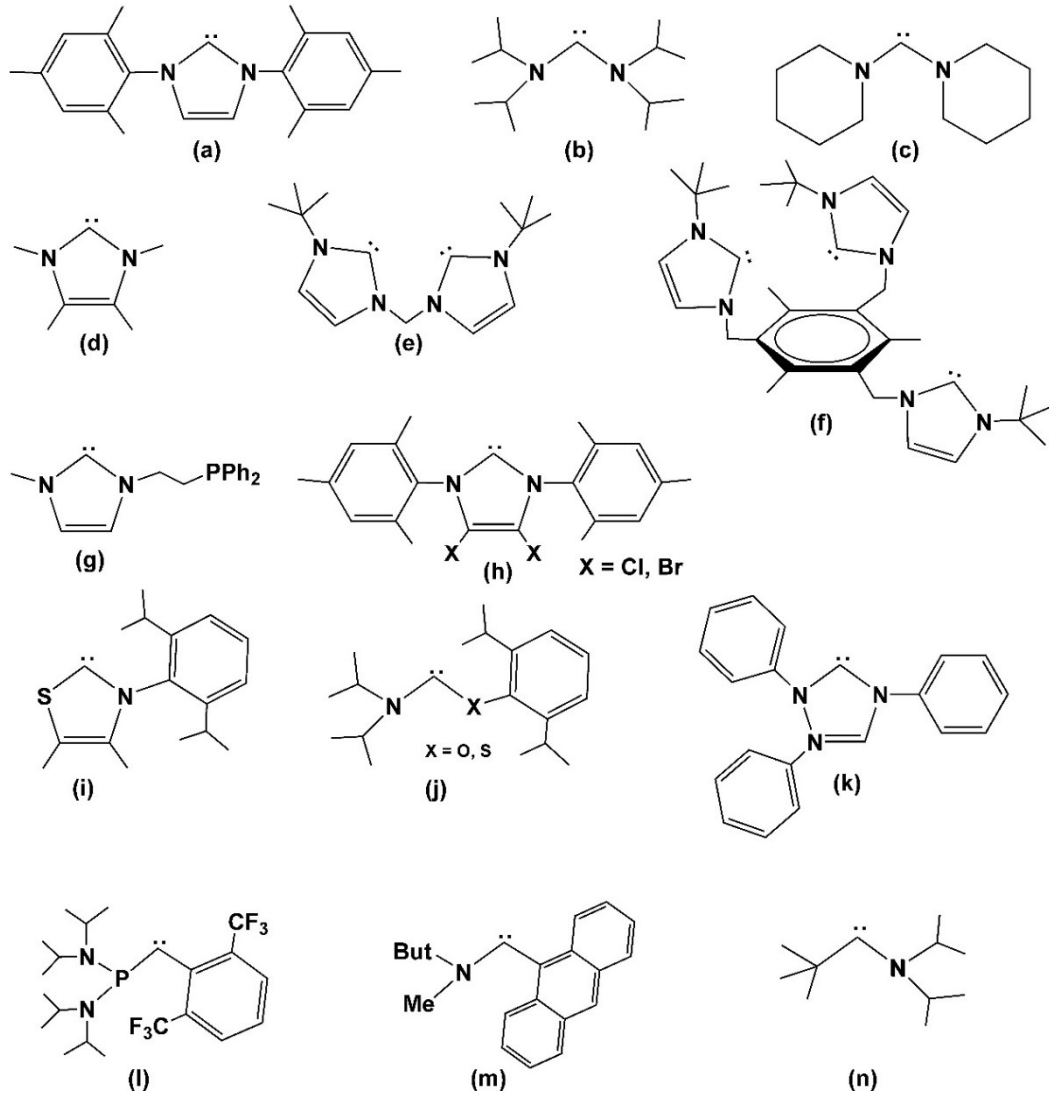
2.3.2 Karben Özellikleri ve Stabilitesi

Singlet karben kimyasının karşı karşıya olduğu bir sonraki zorluk, kararlılıklarının nedenlerini anlamaktı. Arduengo'nun serbest karbeni birçok özelliği içeriyordu, bu onların olağandışı kararlılığını açıklayabilirdi. Özellikle, imidazol sistemi; azot σ -akseptör, π -donör ve delokalize π -elektron sistemine sahip olan bir halka sistemi sağladı. Buna ek olarak, Arduengo, halka nitrojenlerini çok hacimli adamantil gruplarıyla değiştirerek karben merkezi için sterik koruma sağladı. Bu faktörlerden hangisi tek başına veya kombinasyon halinde karbenlerin stabilitesini en çok etkiliyordu? Bu süreci kararlılık için hem kinetik hem de termodinamik olanaklara derinlemesine bir bakış izledi (Arduengo ve diğ. 1994; Arduengo ve diğ. 1992; Boehme ve Frenking 1996; Cioslowski 1993; Denk ve diğ. 1997; Dixon ve Arduengo 1991; Heineman ve Thiel 1994; Heinemann ve diğ. 1996; Katritzky ve diğ. 1991; Kellmar 1970).

N-heterosiklik karbenlerin stabilitesinin ana nedeninin, karben karbonuna bitişik heteroatomların σ -elektron çekme ve π -verme yeteneğinden kaynaklandığı artık iyice kabul edilmektedir. Potansiyel π -delokalizasyonu olan düzlemsel moleküller (örn. NCN), karben karbonunu metilene göre yaklaşık 70 kcal/mol⁻¹ kadar stabilize eder (Heineman ve diğ. 1996). Ayrıca, C4 ve C5 karbonları doymuş bir halka oluşturacak şekilde birleştirildiğinde, 6 kcal mol⁻¹ 'e kadar ek stabilite gözlemlenebilir. Gerçek aromatik bir halka oluşturan halkanın omurgasına (C4=C5) bir çift bağın dahil edilmesi, 26 kcal mol⁻¹'e kadar stabilite sağlayabilir (Heineman ve diğ. 1996). Genel olarak, bu özelliklerin tümünü içeren *N*-heterosiklik karbenlerin,

yaklaşık 85 kcal mol⁻¹ ile herhangi bir iki değerlikli bileşik için en büyük tekli/üçlü boşluğa sahip olduğu bulunmuştur (Dixon ve diğ. 1991).

Bu fikirlerin tümü, doymuş-**a** (Arduengo ve diğ. 1995; Denk ve diğ. 1997), asiklik-**b, c** (Alder ve diğ. 1996; Alder ve Blake 1997), sterik olarak engellenmemiş-**d** (Arduengo ve diğ. 1994^b; Kuhn ve Kratz 1993), iki-**e** (Douthwaite ve diğ. 1999) ve üç dişli-**f** (Dias ve Jin 1994), işlevselleştirilmiş-**g** (Herrmann ve diğ. 1996), omurga süstitüveli-**h** (Arduengo ve diğ. 1997^a; Cole ve diğ. 2002), heteroatom ikameli-**i,j,k,l** (Arduengo ve diğ. 1997^b; Alder ve diğ. 1998; Buron ve diğ. 2000; Enders ve diğ. 1995; Regitz, 1996) ve tek donörlü karbonlar-**m, n** (Cattoen ve diğ. 2004; Lavallo ve diğ. 2004) dahil olmak üzere çok çeşitli serbest karbonları deneysel olarak izole etmek için çeşitli gruplar tarafından deneysel olarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.17).

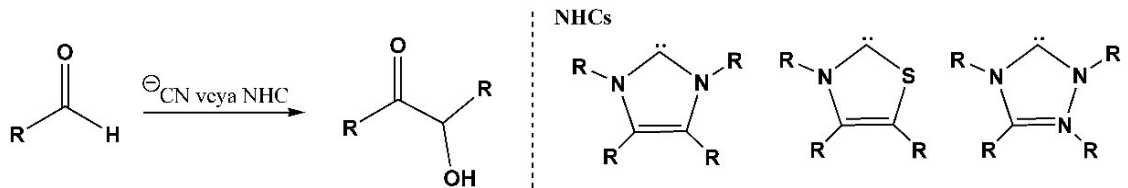


Şekil 2.17: İzole edilmiş serbest karbonlar

N-heterosiklik karbenler (NHCs) bir dizi farklı reaksiyona katılabilen, son derece yararlı organik moleküllerin bir sınıfı olarak ortaya çıkmaktadır. Eşsiz elektronik özellikleri nedeniyle, NHCs aşağıdakiler için benzersiz moleküler mimarilerdir: **a)** yeni organometalik proseslerin geliştirilmesi (Herrmann ve diğ. 2001; Herrmann 2002; Scott ve Nolan 2005; Perry ve Burgess 2003), **b)** organokatalitik reaksiyonlarda katalizörler (Chan ve Scheidt 2006; Enders ve Balensiefer 2004; Maki ve diğ. 2007; Movassaghi ve Schmidt 2005; Nair ve diğ. 2004; Singh ve diğ. 2004; Song ve diğ. 2005^a), **c)** çok bileşenli eşleşme reaksiyonlarında reaktifler (Nair ve diğ. 2003; 2005). Ayrıca, onlar kararlı karben öncüllerinden üretilebilirler, tipik olarak havaya ve neme dayanıklıdır ve genellikle toksik değildir. NHC tarafından katalize edilebilen iki açıl anyon ekleme reaksiyonları “benzoin kondensasyonu” (Breslow 1958; Hassner ve Lokanatha Rai, 1991) ve “Stetter reaksiyonu” dur (Stetter 1976).

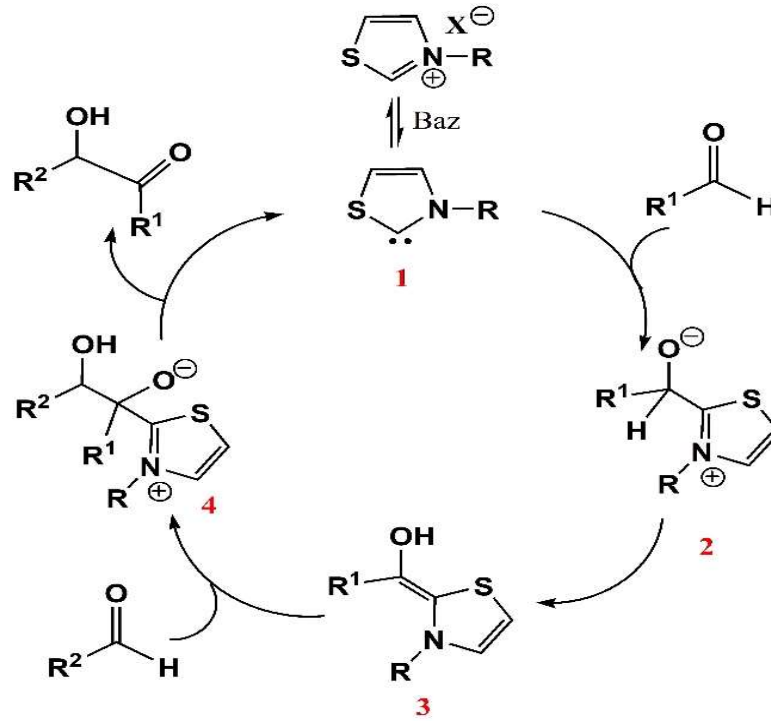
2.3.3 NHC-Katalizli Benzoin Kondensasyonu

Bir açıl anyonuyla en eski ve iyi bilinen reaksiyonlardan birisi benzoin kondensasyonudur (Şekil 2.18). Bu dönüşümle ilgili araştırmalar 1832 yılında, Wöhler ve Liebig tarafından Siyanürün, bir aldehitin başka bir aldehite 1,2-eklenmesini katalize edebildiği ilk çalışmayla başlamıştır (Wöhler ve Liebig 1832). 1903 yılında, Lapworth siyanür-katalizli proses için bir mekanizma önerdi (Lapworth 1903). Keşifden bir asırdan fazla süre sonunda, Ukai ve arkadaşları 1943 yılında “tiyazolyum tuzlarında” benzoin kondensasyonu için uygun aktif katalizörlerolduklarını buldu (Ukai ve diğ. 1943). 1958 yılında, Breslow tarafından bir tiyazolyum tuzundan türevlendirilen aktif katalizör NHC için bir katalitik çevrim mekanizması önerildi (Şekil 2.19) (Breslow 1958).



Şekil 2.18: Benzoin kondensasyonu

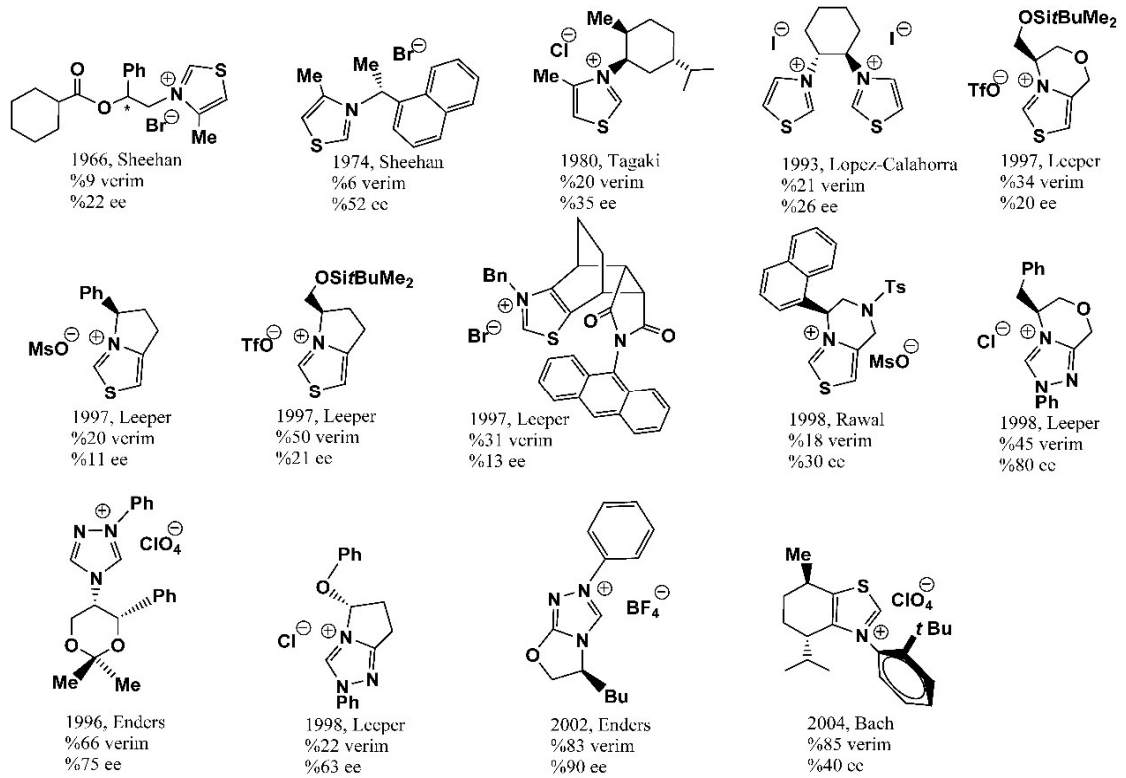
Önerilen katalitik çevrim, tiyazolyum tuzunun deprotonasyonu ile katalizör-nükleofilik karben türünün (1) üretilmesiyle başlar. Daha sonra bir aldehite VIII'in nükleofilik katılması, bir proton transferiyle Breslow araürünü (Breslow 1958) (3) oluşması takip eder. Bu polarite inversiyonu (Umpolung) arabasamağında, polarite tersine çevrilmiştir, elektrofilik olan karbonil karbonu artık nükleofiliktir. Aktive edilmiş aldehit, (3) daha sonra ikinci bir aldehit eşdeğerine ilave edilir. Finalde, karbonil oluşumu ile karben katalizörü tekrar üretilir ve benzoin ürünü oluşur. Leeper ve White tarafından, 2001 yılında yapılan çok detaylı mekanistik inceleme bu katalitik çevrimi desteklemektedir (White ve Leeper 2001).



Şekil 2.19: NHC-katalizli benzoin kondenzasyonunun önerilen katalitik çevrimi

Benzoin kondenzasyonundan üretilen α -hidroksiketon ürünü stereojenik merkez içerir. Uygun katalizör ve tercih edilen reaksiyon koşullarında bağ oluşumu olayında stereokimyasal kontrol yapılabilirdir. Bu hipotez gözden kaçmamıştır ve moleküller arası NHC katalizli benzoin kondenzasyonunu asimetric hale getirmeye yönelik önemli araştırmalar yapılmıştır. Son yıllarda birçok araştırmacı çok sayıda yeni kiral NHC-katalizörünü sentezledi ve test etti (Şekil 2.20). 1966 yılında, Sheehan ve Hunneman tiyazolyum tuzundan türevlendirilen bir NHC kullanarak ilk enantioselektif benzoin kondenzasyonunu çalıştılar (Sheehan ve Hunneman 1966).

Maalesef bu ilk çalışmanın başarısı düşük verim (%9) ve düşük enantiyomerik fazlalık (%22, ee) ile sınırlı kaldı. Sheehan'ın 1974'de hazırladığı (R)- α -methylnaphthyl amin'den türevlendirilen tiyazolyum tuzu ile düşük verimde (%6) olsada, orta seviyelerde (%52, ee) enantiyomer elde etmeyi başarmıştır (Sheehan ve Hara 1974). Daha sonraki yıllarda, farklı tipte kiral merkezli NHC kullanılarak, yüksek verim ve ee değerleri elde edilmiştir (Dvorak ve Rawal 1998; Gerhard ve Leeper 1997; Knight ve Leeper 1997; Marti ve diğ. 1993; Pesch ve diğ. 2004; Tagaki ve diğ. 1980). Şekil 2.20'da umpolung katalizörlerinin gelişim süreci belirtilmiştir.

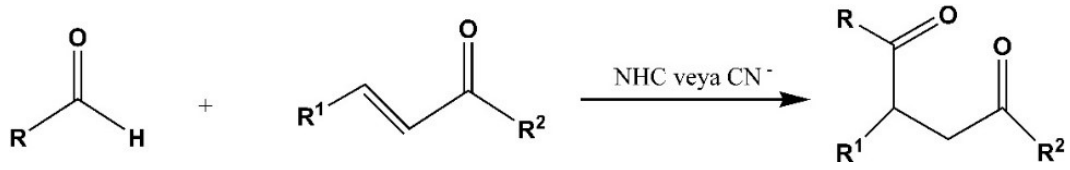


Şekil 2.20: Benzoin kondensasyonundakiral azolyum tuzlarının örnekleri

2.3.4 NHC-Katalizli Stetter Reaksiyonu

1976'da Stetter, 1,4-dikarbonil bileşiklerini oluşturmak için bir α,β -doymamış sisteme bir aldehitin 1,4-eklenmesini rapor etti (Şekil 2.21) (Stetter 1976). Bu dönüşümün, yöntem geliştirme ve doğal ürün senteziyle ilgilenen araştırmacıların dikkatini çeken, yararlı bir karbon-karbon bağı oluşturma reaksiyonu olduğu kanıtlanmıştır (Anjaiah ve diğ. 2004; Harrington ve Tius 1999; Sohn ve diğ. 2004). Ortaya çıkan 1,4-dikarbonil ürünleri, organik sentezde, substitüye furanlar ve pirollere

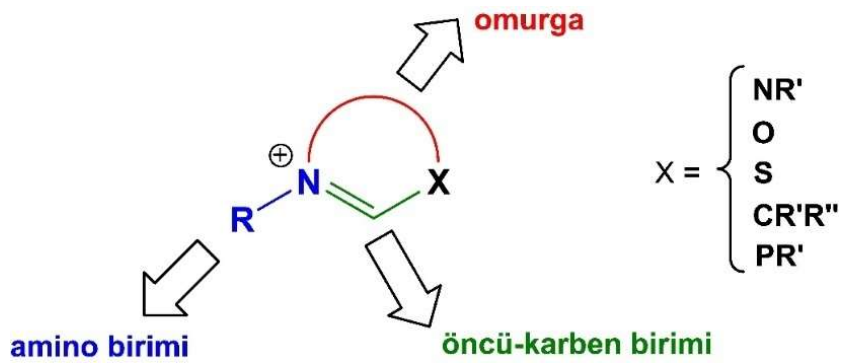
gibi faydalı bileşikleri elde etmek üzere kolayca işlenebilen değerli yapı taşlarıdır (Knorr 1884; Paal 1985).



Şekil 2.21: Stetter reaksiyonu

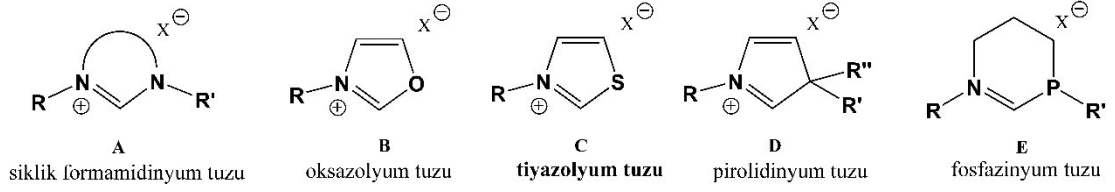
2.4 *N,S*-Heterosiklik Karben Öncüsü Tuzlarının Hazırlanması

N-heterosiklik karbenler, çok çeşitli uygulamalarla organometalik kimya alanında önemli bir araç haline gelmiştir. Katalizde ligand olarak çekicilikleri birçok faydalı özelliğin sonucudur: (i) komplekslerinin stabilitesi, sistemin havaya, neme veya ısıya karşı yüksek sağlamlığıyla sonuçlanır; (ii) nitrojen atomu üzerindeki R ikame edicilerinin doğasıyla veya halkanın boyutuyla oynanarak modüle edilebilecek sterik etkilerin önemi (Şekil 2.22); (iii) örneğin bir katalitik döngünün çeşitli temel adımları (oksidatif ekleme, indirgeyici eliminasyon, vb.) üzerinde etkiye sahip olan modüle edilebilir elektronik karakterleri; ve son olarak (iv) NHC-öncüllerine erişim sağlayan sentetik yöntemlerin zengin çeşitliliği ve verimliliği önemli faktörlerdir.



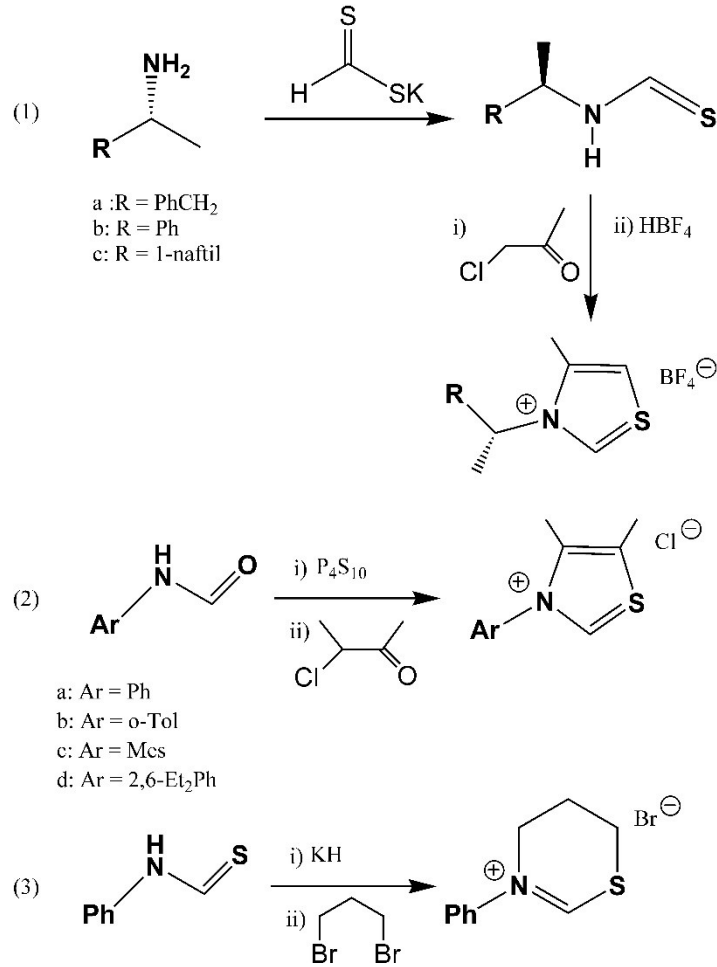
Şekil 2.22: NHC öncüsü genel gösterimi

Buna göre, diaminokarbenlerin öncülleri olan (omurganın doğası ne olursa olsun) siklik formamidinyum tuzları **A**, oksazolyum tuzları **B** ve tiyazolyum tuzları **C**, pirrolidinyum tuzları **D** ve fosfazinyum tuzları **E** sık kullanılan NHC-öncüsü tuzlardır (Şekil 2.23) (Benhamou ve diğ. 2011).



Şekil 2.23: Bazı *N*-heterosiklik karben öncüsü tuzlarının yapıları

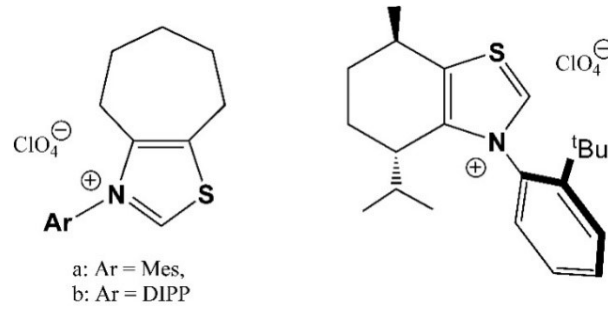
Mevcut çalışma tiyazolyum halkasına sahip kompleks bileşikleri içerdiğinden tiyazolyum tuzlarının hazırlanmasından bahsedilecektir. *N*-süstitüyeli bir tiyoformamid'den *N,S* içeren katyonik tiyazolyum tuzlarının hazırlanması, yalnızca birkaç durumda açıklanmıştır. İlk kez Götze tarafından rapor edilen bir prosedüre göre, *R*-kloro keton ile çeşitli tiyazolyum tuzları hazırlanmıştır (Götze 1938). Örneğin kiral tiyazolyum tetrafloroboratlar karşılık gelen ticari enantiyo-saf aminlerden iki aşamada elde edilir (Şekil 2.24-1) (Sheehan ve Hara 1974; Sheehan ve Hunneman 1966).



Şekil 2.24: Tiyoforamidlerden *N,S*-tiyazolyum tuzlarının hazırlanması

İlk aşamada aminler, tiyoformamid'leri vermek üzere potasyum ditiyoformat ile reaksiyona girer. Kloroaseton ile kondensasyon ve ardından saflaştırma için klorürden tetrafloroborat'a iyon değişimi, orta verimlerde tiazolyum tuzlarını verir (Şekil 2.24-1) (Tagaki ve diğ. 1980; Zhao ve diğ. 1988). Dikkat çekici bir şekilde, bu son adım bölge seçicidir ki yalnızca 4-metiltiyazolyum halkası elde edilir. Benzer bir prosedürü izleyerek Grubbs ve Vougioukalakis, Grubbs(II)-Hoveyda tipi metatez katalizörlerinde destekleyici ligandlar olarak karşılık gelen tiyazol-2-iliden'lerin değerlendirilmesi için tiyazolyum klorür (Şekil 2.24-2) serisini geliştirdi (Vougioukalakis ve Grubbs 2008). Bu süreç, formanilidinler (basitçe anilinın karışık formil-asetil anhidrit ile reaksiyona sokulmasıyla elde edilir) ve fosfor pentasülfitten *N*-tiyoformil anilinlerin yerinde üretilmesiyle başlar (Şekil 2.24-2). 3-klorobutanon ile kondensasyonu, arzu edilen 4,5-dimetiltiyazolyum klorürleri verir. Diğer yöntemde ise, Bertrand ve arkadaşları, *N*-fenil tiyoformamidin 1,3-dibromopropan ile reaksiyona sokulmasıyla 1,3-tiazinyum bromür sentezini raporladılar (Şekil 2.24-3) (Jazzar ve diğ. 2006).

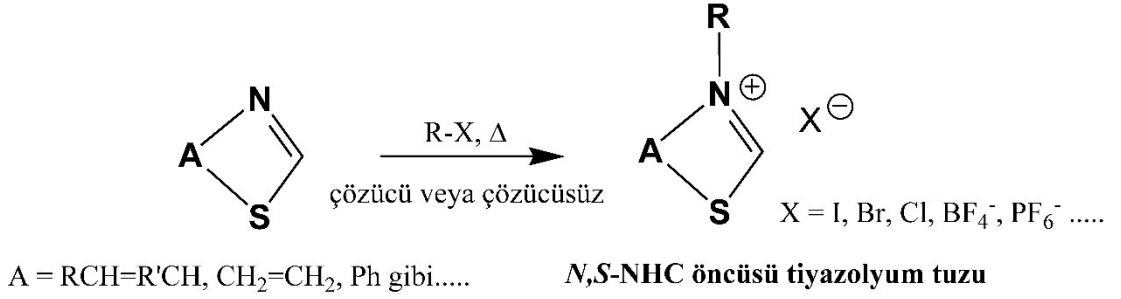
Alternatif bir strateji, bir tiyokarbamattan siklik tiazolin-2-tiyonun oluşumuna ve bunun katyonik tiyazolyuma oksidasyonuna dayanmaktadır. Bu sentetik yol, bisiklik tiyazolyum perklorat (Şekil 2.25-sol) veya kiral, atropoizomerik tiyazolyum perklorat (Şekil 2.25-sağ) sentezlemek için başarıyla kullanılmıştır (Biju ve diğ. 2010; Hirano ve diğ. 2009; Lebeuf ve diğ. 2008; Pesch ve diğ. 2004).



Şekil 2.25: Tiyazolin-2-tiyon'ların oksidasyonu ile üretilen tiyazolyum tuzları

N,S-NHC öncülerinin hazırlanmasında sıkça kullanılan yöntemlerden birisi de heterosiklik bileşiklerin alkilasyonu yöntemidir (Şekil 2.26). Tiyazol halkasına sahip yapıdaki, tersiyer-azot atomunun alkil halojenürlerle kuarternizasyonundan NHC-öncüsü tuzlar hazırlanabilmektedir (Çetinkaya ve diğ. 2023; Davis ve diğ. 1999; Ding ve Hor 2010; Ding ve diğ. 2012; Karakaş ve diğ. 2022; Kılınçarslan ve diğ.

2016^{a,b}; 2017; Munawarve Nadeem 2011; Palomero ve diğ. 2021; Raubenheimer ve diğ. 1997; Yuve diğ. 2010).



Şekil 2.26: N-Süstitüye tiyazolyum tuzlarının hazırlanması

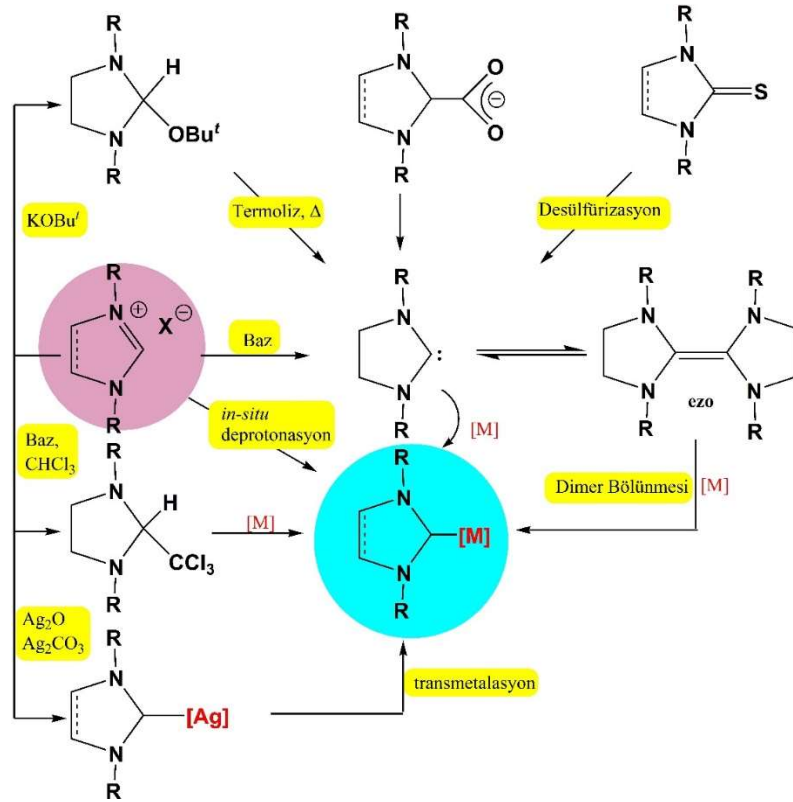
2.5 N,S-Heterosiklik Karben Kompleksleri

NHC ligandlarının büyük bir çoğunluğu imidazol (C₃H₄N₂) iskeletinden türetilir (Arduengo ve Tapu 2005; Herrmann 2002; Huang ve diğ. 1999; Huynh ve diğ. 2006; Jia ve diğ. 2008; Loch ve diğ. 2002; Miecznikowski ve Crabtree 2004; Muehlhofer ve diğ. 2002; Perryve diğ. 2003; Scholl ve diğ. 1999; Stauffer ve diğ. 2000; Wang ve diğ. 2004). Bu yaygınheterosiklik yapıda, 1 ve 3 pozisyonlarında iki azot atomuna sahiptir ve en uygun karben kaynağı olarak karbonu 2-pozisyonunda bırakır. Azot atomunda alkilasyon, karben komplekslerine kolay erişim sağlayan imidazolyum tuzunu vermek üzere kolayca gerçekleşir (Fournari ve diğ. 1968; Hahn ve Jahnke 2008). Bu, doğrudan söz konusu metalle veya NaOAc gibi bir bazın varlığında tek adımlı bir de-protonasyon reaksiyonuyla veya dolaylı olarak Ag₂O yoluyla bir transmetalasyon yöntemiyle gerçekleştirilir (Fremont ve diğ. 2009; Hahn ve Jahnke 2008). Bazı durumlarda serbest karben ligandları da oluşturulabilir.

Katalizdeki NHC araştırmaları hızla ilerlemeye devam ederken, farklı metallerin ve substratların taleplerine uyarlanabilecek diğer heterosiklik sistemlerin geliştirilmesine güçlü bir ihtiyaç vardır. Bu durum, imidazoldeki N atomlarından birinin P (fosfazol), O (oksazol) veya S (tiyazol) ile değiştirilmesi gibi diğer heterosikliklerin kullanılmasına imkân tanımaktadır (Eicher ve Hauptmann 2003). Bu tek azot atomlu N-heterosiklikleri iki azot atomlu imidazolden ayırmak için, bunların karbenlerini N,X-heterosiklik karbenler (X=P, O, S, vb.) veya NXHC ve

bunların komplekslerini NXHC kompleksleri olarak genelleştirilebilir. Ana imidazol bazlı karbenler buna göre NNHC'ler olarak temsil edilir (Chien ve diğ. 2010).

NHC karbenlerle ilgili hemen hemen tüm incelemeler anlaşılır bir şekilde NNHC karbenlere odaklanmıştır (Arduengo ve Tapu 2005; Herrmann 2002; Huang ve diğ. 1999; Huynh ve diğ. 2006; Jia ve diğ. 2008; Loch ve diğ. 2002; Miecznikowski ve Crabtree 2004; Muehlhofer ve diğ. 2002; Perryve diğ. 2003; Scholl ve diğ. 1999; Stauffer ve diğ. 2000; Wang ve diğ. 2004). *N,X*-analoglarının benzer kimyasal davranışları paylaşması beklense de, bazı ayırt edici özellikler ve benzersiz reaktiviteler vardır (Lindner ve diğ. 2009; Yen ve diğ. 2009^e). Sonuçta tiyazolyum tuzları genellikle imidazolyum muadillerine göre daha asidiktir ve aynı zamanda halka açma reaksiyonlarına karşı daha hassastır. Aslında, NNHC ve NXHC analogları arasında paralel ve karşılaştırmalı çalışmaların genel eksikliği nedeniyle, ortak varsayım bunların eşdeğer veya benzer olduğu yönündedir. Alan büyümeye devam ettikçe ve daha fazla NXHC sistemi ortaya çıkarıldıkça, bu NXHC sistemlerini ve kataliz gibi potansiyel uygulamalarını daha iyi anlaşılacaktır. Şema 1'de *N,N*-tipi imidazol(in) iskeleti içeren bir NNHC-metal kompleksinin sentezi için kullanılan genel sentez yolları verilmiştir (Oruç 2013).



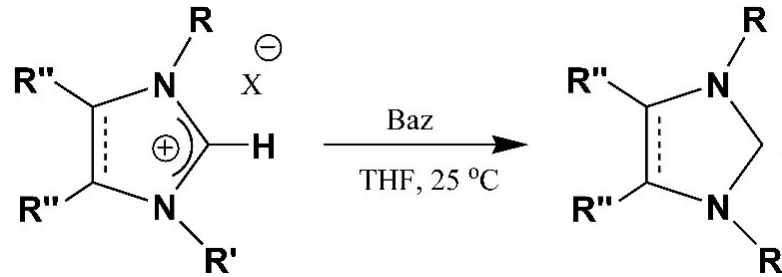
Şema 2.1: Geçiş metal-NHC komplekslerinin üretimi için genel sentetik yollar

2.5.1 *N,S*-NHC Komplekslerinin Hazırlanışı, Yapısı ve Reaktivitesi

Geçmiş yıllarda bildirilen, geçiş metali *N,S*-heterosiklik karben (NSHC) komplekslerinin seçilmiş bir listesi Tablo 2.1'de listelenmiştir (Calo ve diğ. 2000; Chien ve diğ. 2010; Ding ve diğ. 2009; Hahn ve diğ. 2006; Lindner ve diğ. 2009; Raubenheimer ve diğ. 2001^a; Ruiz ve Perandones 2009; Huynh ve diğ. 2006; Han ve diğ. 2009; Karakas ve diğ. 2022; Narra ve diğ. 2023; Oruç ve diğ. 2016; Palomero ve diğ. 2021; Vougioukalakis ve Grubbs 2008; Yen ve diğ. 2006; 2007; 2008; 2009^c). Bu sentezlerin çoğu rutin olarak inert koşullar altında yapılmış, ancak komplekslerin çoğu havada kararlıdır. Sentezleri büyük ölçüde, NNHC kompleksleri için kullanılanlara benzemektedir.

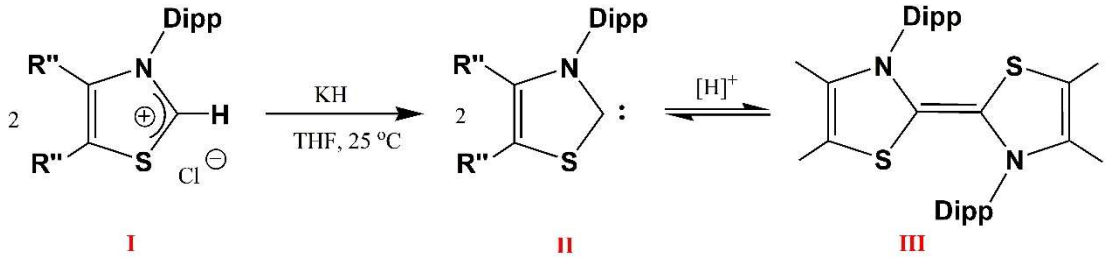
2.5.1.1 *Sentetik Metodolojiler: A-Serbest Karben ve Dimeri*

Sentetik yöntem, iki değerlikli karbenin doğrudan kompleksleştirilmesidir. İkincisinin hazırlanması en iyi imidazolyum tuzlarının C2 pozisyonundaki bazik deprotonasyonu ile gösterilmektedir (Şekil 2.27) (Herrmann ve diğ. 1996).



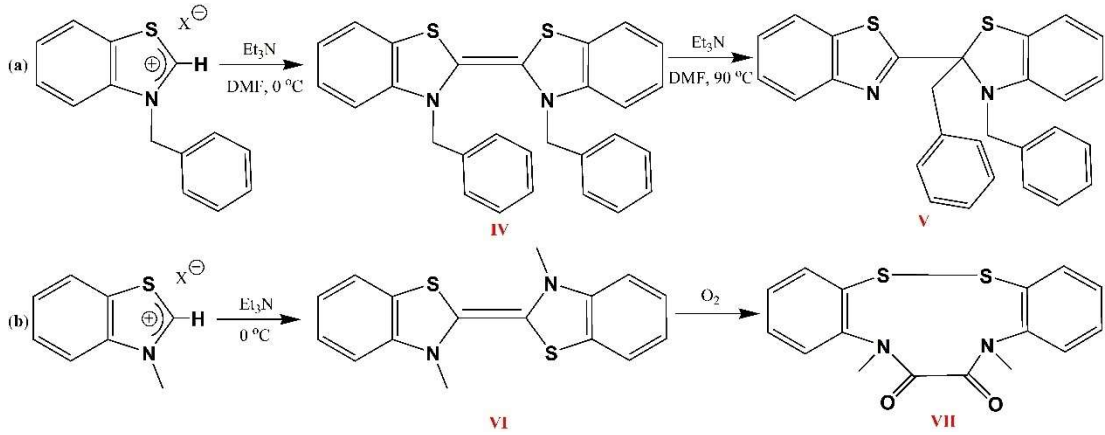
Şekil 2.27: Serbest karbenlerin hazırlanışı

Bu yöntem, I'in deprotonasyonundan kolayca elde edilebilen 3-(2,6-di-izopropilfenil)tiyazol-2-iliden, II gibi bir tür aracılığıyla tiyazol-2-iliden sentezinde benimsenmiştir (Şekil 2.28) (Arduengo III ve diğ. 1997).



Şekil 2.28: 3-(2,6-diizopropilfenil)-4,5-dimetiltiyazolyum klorürün deprotonasyonu ve karben ürününün dimerizasyonu

Serbest karbenin öncü olarak kullanılmasındaki dikkate değer bir sorun, kararsızlığı ve dimerleşme eğilimidir. Örneğin, **II**'nin dimerizasyonu, bir protik asit varlığında kolaylıkla **III**'ü verecek şekilde ilerler (Chien ve diğ. 2010). Bu olefin dimerleri genellikle havaya duyarlıdır ve kolayca ayrışır (Baldwin ve Walker 1974; Baldwin ve diğ. 1977; Çetinkaya ve diğ. 1973). Örneğin, elektron açısından zengin **IV**, termal koşullar (90°C) altında *[1,3]-sigmatropik* bir yeniden düzenlemeye uğrayarak **V**'i verir (Şekil 2.29-a) (Baldwin ve diğ. 1977).

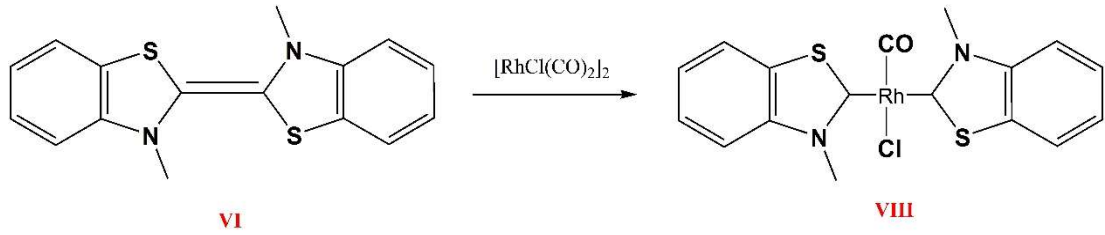


Şekil 2.29:(a) [1,3]-Sigmatropik yeniden düzenleme ve **(b)** tiyazolyum tuzundan oluşan bir olefinin oksidasyonu

3-metilbenzotiyazol-2-iliden dimer **VI**'nın 0°C'de havadan oksidasyonu di-amid **VII**'i iyi verimle verir (Şekil 2.29-b) (Baldwin ve Walker1974).

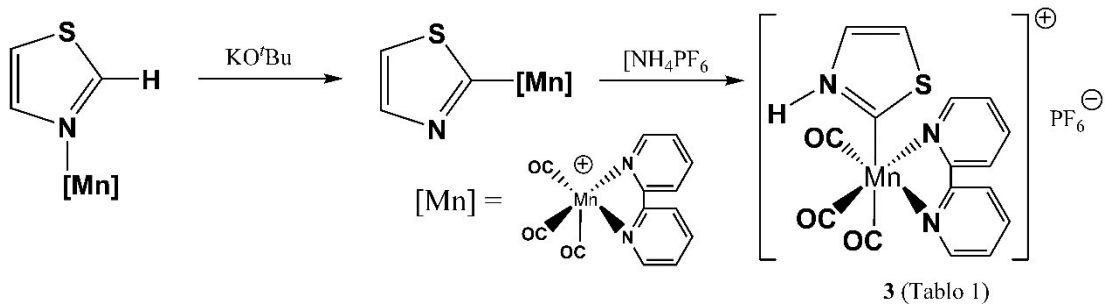
2.5.1.2 Tiyazol, Lityumlu Tiyazoil ve Alkilasyon

Bazı durumlarda, 3,3-dimetil-2,2-bibenzotiyazoliniliden **VI** (Şekil 2.30) gibi elektron açısından zengin olan bu olefinler (ezo), C=C bağına doğrudan metal tuzu eklenmesi yoluyla metal-NHSC kompleksini (**VIII**) hazırlamada kullanılabilir. Bu, **VI** ve Rh(I) arasındaki reaksiyonla temsil edilir (Şekil 2.30) (Cardin ve diğ. 1973; 1971; Çetinkaya ve diğ. 1973; 1974; Lappert 1975; 1988).



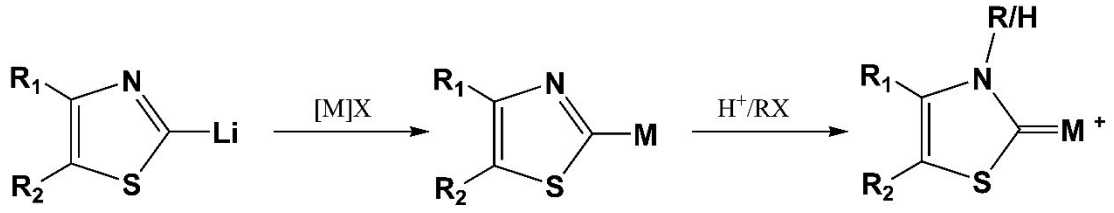
Şekil 2.30: Bir NHSC kompleksi vermek için elektron açısından zengin bir C=C'ye rodyum eklenmesi

Ancak, NSHC sentezlerinde böyle bir başarı nadirdir. Muhtemelen daha iyi bir alternatif, nötr tiyazol ile başlamak ve onun N-bağlı kompleksini oluşturmaktır. Komşu 'karben öncesi protonun' temel deprotonasyonu, asitleştirme veya alkilasyon üzerine arzu edilen karben kompleksini verecek olan bir *azolil* üretecektir. Bu yöntem, Mn(0) 2,3-dihidrothiazol-2-iliden karben tautomerleri **3**'ün oluşumunda gösterilmektedir (Şekil 2.31 ve Tablo 2.1) (Ruiz ve Perandones 2009).



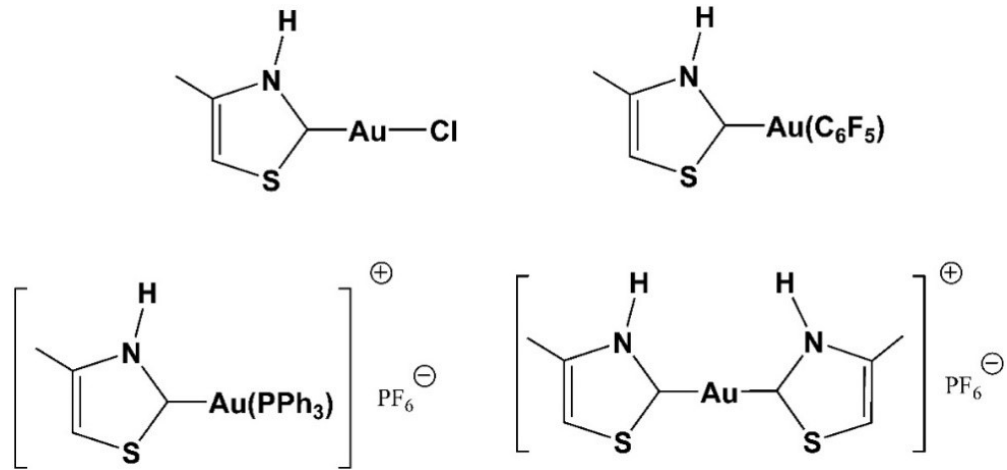
Şekil 2.31: Azolil öncüsünden 2,3-dihidrothiazol-2-iliden kompleks sentezi

Bir azolil kompleksinin bu başarılı kullanımı, transmetalasyon metodolojisinin kullanımını teşvik etmiştir. Yaygın bir yaklaşım, R-Li gibi güçlü bir baz aracılığıyla organometalik bir azolil üretmektir (Şekil 2.32).



Şekil 2.32: Lityumlu azolden transmetalasyon, ardından protonasyon veya alkilasyon

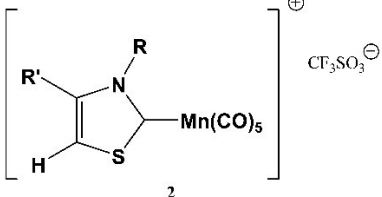
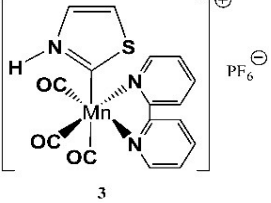
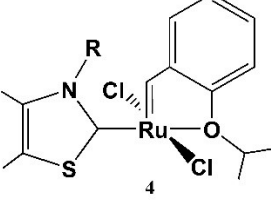
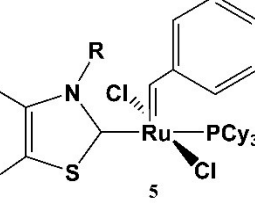
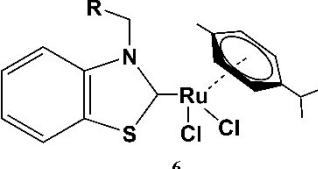
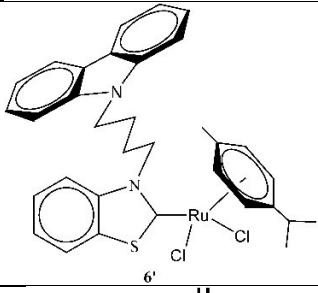
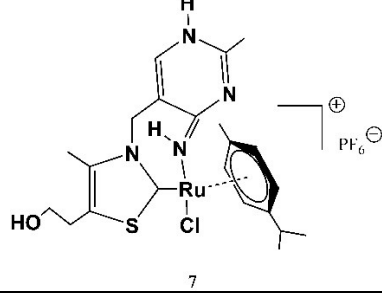
Bu birçok heterosikliklere uygulanabilir (Raubenheimer ve diğ. 1985; 1990; 1992; 1999; 2001^b). W (Raubenheimer ve diğ. 1985; 2001^b), Cr (Raubenheimer ve diğ. 1985; 2001^b), Mo (Raubenheimer ve diğ. 2001^b), Fe (Raubenheimer ve diğ. 1992) ve Au'nun (Raubenheimer ve diğ. 1990; 1994), çeşitli NSHC kompleksleri bu yolla hazırlanmıştır. Daha sonraki transfer, alkilasyon veya protonasyona hazır bir azolil verecektir. Bu yöntem, transmetalasyonun etkinliği nedeniyle popülerdir. AuI-NSHC komplekslerinin mono- ve di-karbenin başarılı senteziyle gösterilmiştir (Şekil 2.33) (Raubenheimer ve diğ. 1990).



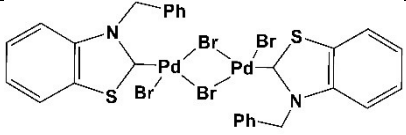
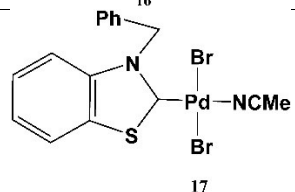
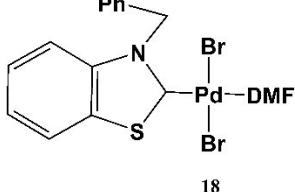
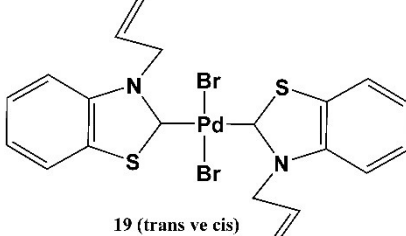
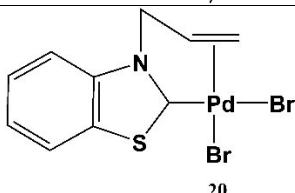
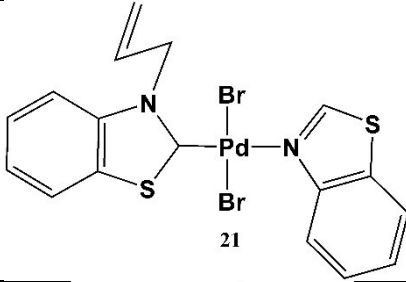
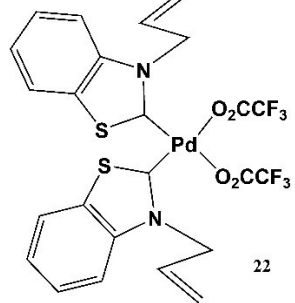
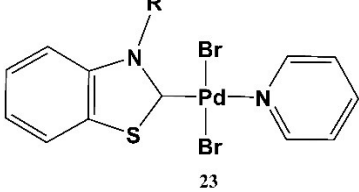
Şekil 2.33: Mono- ve bis(NSHC) Au(I) kompleksleri

Tablo 2.1. *N,S*-heterosiklik karben-metal komplekslerinin seçilmiş bir listesi

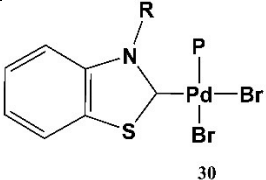
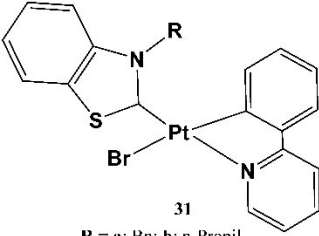
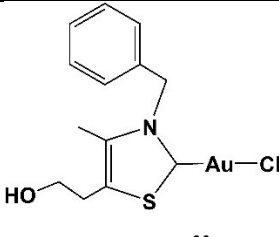
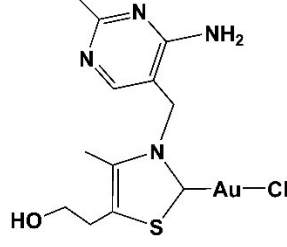
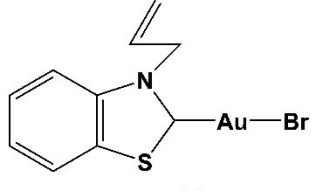
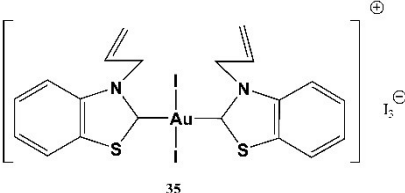
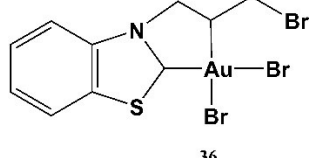
Grup	Metal	Kompleks	Yöntem-Referans
6	W	<p>R = 2-propenil 1a; H 1b</p>	[Li][W(CO) ₅ (BzThz)] + C ₃ H ₅ Br, 25°C, (Hahn ve diğ. 2006).

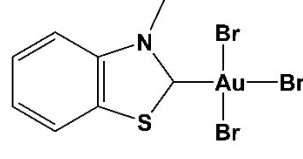
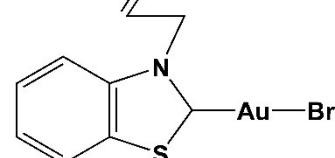
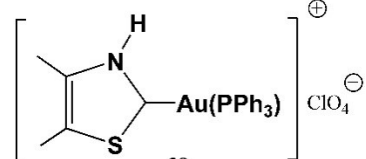
7	Mn	 <p>2</p> <p>R/R' = H/H; H/CH₃; CH₃/H; CH₃/CH₃</p>	[Mn(CO) ₅ {R-Thz}] ⁺ CF ₃ SO ₃ ⁻ , Et ₂ O ve 0°C, sonra 30 dk. 25°C, (Raubenheimer ve diğ. 2001 ^a).
		 <p>3</p>	<i>fac</i> -[Mn(Thz)(CO) ₃ (Bipy)] ClO ₄ +NH ₄ PF ₆ , DCM, 2sa. (Ruiz ve Perandones 2009).
8	Ru	 <p>4</p> <p>R = a: Ph; b: 2-MePh; c: 2,4,6-Me₃Ph; d: 2,6-Et₂Ph; e: 2,6-ⁱPr₂Ph</p>	[3-R-4,5-Me ₂ -ThzH]Cl ⁺ Ag ₂ O, DCM, karanlık, 25°C, 1sa. → + [RuCl ₂ (PCy ₃)(=CH- <i>o</i> -iPrO- Ph)], 25°C, 1.5–17sa., karanlık- (Vougioukalakis ve diğ. 2008).
		 <p>5</p> <p>R = a: 2,4,6-Me₃Ph; b: 2,6-Et₂Ph</p>	[3-R-4,5-Me ₂ -ThzH]Cl ⁺ Ag ₂ O, DCM, karanlık, 25°C, 1sa. → + RuCl ₂ (PCy ₃)(=CH-Ph), 25°C, 1.5–17sa., karanlık- (Vougioukalakis ve diğ. 2008).
		 <p>6</p> <p>R = a: Ph; b: 4-Me-Ph; c: 2,4,6-Me₃Ph; d: 2,3,5,6-Me₄Ph; e: 2,3,4,5,6-Me₅Ph; f: 4-CF₃-Ph; g: C₆F₅; h: C₃H₇; i: C₇H₁₅; j: C₁₁H₂₃; k: C₁₇H₃₅</p>	[3-R-BnzthzH]Br + Ag ₂ O + [RuCl ₂ (<i>p</i> -simen)] ₂ , karanlık, 25°C, 24 sa. (Oruç ve diğ. 2016).
		 <p>6'</p>	[3-butil-karbazol-BnzthzH]Br + Ag ₂ O + [RuCl ₂ (<i>p</i> -simen)] ₂ , karanlık, 25°C, 24 sa. (Karakaş ve diğ. 2022).
		 <p>7</p>	B1.HCl + Ag ₂ O+ [RuCl ₂ (<i>p</i> - simen)] ₂ , karanlık, 25°C, 24 sa.- (Kılınçarslan ve diğ. 2024).

		<p style="text-align: center;">8</p>	[RuB1Cl(p-simenes)]Cl, KPF ₆ , 3py, 100°C, 24 sa. (Kılınçarslan ve diğ. 2024).
9	Rh	<p style="text-align: center;">9</p>	[W(CO) ₅ (1-(2-Ppe-BzThzylid))] + [Rh(coe) ₂ (μ-Cl)] ₂ , DCM, 20 sa., 25°C, (Hahn ve diğ. 2006).
	Ir	<p style="text-align: center;">10</p>	[Ir(μ-Cl)(cod)] ₂ + AgBF ₄ + [3-(Pr)-BzThzH]Br + NaH, ACN, 25°C, 12 sa., (Huynh ve diğ. 2006 ^b).
		<p style="text-align: center;">11</p>	[Ir(μ-Cl)(cod)] ₂ + AgBF ₄ + [3-(2-Ppe)-BzThzH]Br + NaH, ACN, 25°C, 12 sa., (Huynh ve diğ. 2006 ^b).
		<p style="text-align: center;">12</p>	[IrBr(cod)(3-Pr-BzThzylid)] + CO, DCM, 20 dak., (Huynh ve diğ. 2006 ^b).
10	Ni	<p style="text-align: center;">13</p> <p style="text-align: center;">R/X = a: Bz/Br; b: Me/I; c: Et/I; d: ⁱPr/I; e: ^tBu/I</p>	Ni(OAc) ₂ + [3-R-BzThzH]X, THF, Δ, 12 sa., (Ding ve diğ. 2009).
	Pd	<p style="text-align: center;">14 (trans ve cis)</p>	Pd(OAc) ₂ + [3-Me-ThzH]I, THF, Δ, 2 sa., (Calo ve diğ. 2000).
		<p style="text-align: center;">15</p>	Pd(OAc) ₂ + [3-Bn-BzThzH]Br, ACN, Δ, 12 sa., (Yen ve diğ. 2006).

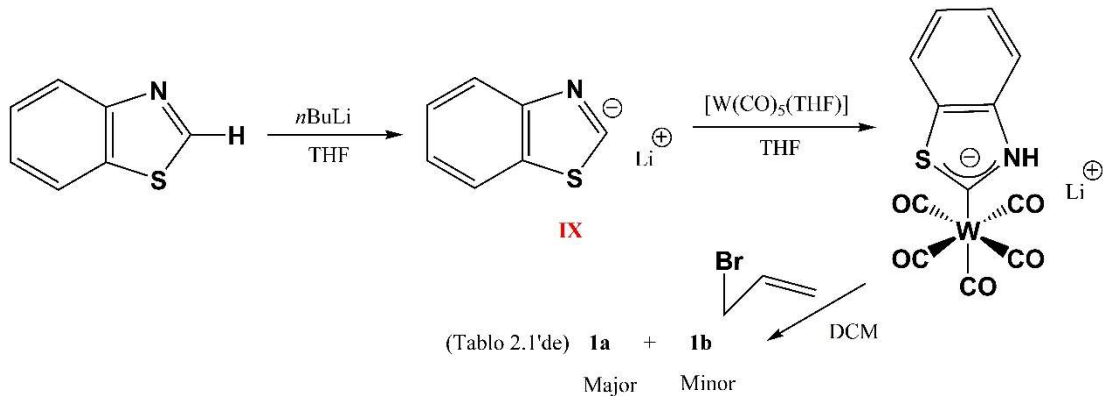
			$\text{Pd}(\text{OAc})_2 + [3\text{-Bn-BzThzH}]\text{Br}$, DMSO, 70°C, 12 sa., (Yen ve diğ. 2006).
			$[\text{PdBr}(\mu\text{-Br})(3\text{-Bn-BzThzylid})]_2$, ACN, Δ , 12 sa., (Yen ve diğ. 2006).
			$[\text{PdBr}(\mu\text{-Br})(3\text{-Bn-BzThzylid})]_2$, DMF, 80°C, 12 sa., (Yen ve diğ. 2006).
			$\text{Pd}(\text{OAc})_2 + [3\text{-(2-Ppe)-BzThzH}]\text{Br}$, ACN, Δ , 12 sa., (Yen ve diğ. 2007).
			$\text{Pd}(\text{OAc})_2 + [3\text{-(2-Ppe)-BzThzH}]\text{Br}$, ACN, Δ , 12 sa., (Yen ve diğ. 2007).
			$\text{Pd}(\text{OAc})_2 + [3\text{-(2-Ppe)-BzThzH}]\text{Br}$, ACN, Δ , 12 sa., (Yen ve diğ. 2007).
			<i>cis</i> - $[\text{PdBr}_2(3\text{-(2-Ppe)-BzThzylid})_2] + \text{AgO}_2\text{CCF}_3$, ACN, 25°C, 12 sa., (Yen ve diğ. 2007).
			$[\text{PdBr}_2(3\text{-Bn-BzThzylid veya } 3\text{-nPr-BzThzylid})]_2 + \text{py}$, 25°C, 12 sa., (Yen ve diğ. 2008 ^a).

		<p>24</p> <p>R = a: Bn; b: n-propyl</p> <p>L = a: ; b: ;</p> <p>c: ; d: ;</p>	[PdBr ₂ (3-Bn-BzThzylid veya 3- <i>n</i> Pr-BzThzylid)] ₂ ⁺ L, DCM, 25°C, 12 sa., (Yen ve diğ. 2008 ^a).
		<p>25</p>	Pd(OAc) ₂ + [3- <i>i</i> Pr-BzThzH]I ₃ , DMSO, 70°C, 12sa., (Yen ve diğ. 2009 ^a).
		<p>26</p> <p>L = a: ; b: ;</p> <p>c: ; d: ;</p>	[PdI(μ-I)(3- <i>i</i> Pr-BzThzylid)] ₂ ⁺ L, DCM, 25°C, 12 sa., (Yen ve diğ. 2009 ^a).
		<p>26'</p>	[3-butil-karbazol-BnzthzH]Br + PdCl ₂ , K ₂ CO ₃ , KBr, piridin, 80°C, 24 sa., (Karakaş ve diğ. 2022).
		<p>27</p> <p>L = a: ; b: ;</p> <p>c: ; d: ; e: ;</p>	[PdI(μ-I)(3- <i>i</i> Pr-BzThzylid)] ₂ ⁺ L, DCM, 25°C, 12 sa., (Yen ve diğ. 2009 ^b).
		<p>28</p> <p>R = a: Bn; b: n-Propyl</p>	[PdBr(μ-Br)(3-Bn-BzThzylid veya 3- <i>n</i> Pr-BzThzylid)] ₂ ⁺ BzThz, DCM, 25°C, 12 sa., (Yen ve diğ. 2009 ^b).
		<p>29</p>	Pd(OAc) ₂ + [3- <i>n</i> Pr-BzThzH]Br, DMSO, 70°C, 12 sa., (Yen ve diğ. 2008 ^b).

		 <p>30</p> <p>R = a : Bn / n-Propil; P = PPh₃ b: Bn / n-Propil; P = PCy₃ c : Bn / n-Propil; P = PPh₂Py</p>	[PdBr ₂ (3-Bn-BzThzylid veya 3- <i>n</i> Pr-BzThzylid)] ₂ ⁺ P, DCM, 25°C, 12 sa., (Yen ve diğ. 2008 ^b).
	Pt	 <p>31</p> <p>R = a: Bn; b: n-Propil</p>	[Pt(2-PhPy)(acac)] ⁺ [3-Bn-BzThzH]Br veya [3- <i>n</i> Pr-BzThzH]Br, DMSO, 70°C, 12 sa., (Yen ve diğ. 2009 ^c).
11	Au	 <p>32</p>	[3-Bn-4-Me-5-etoksi-ThzH]Cl +50mM K ₃ PO ₄ :50mM Tris-HCl+Au(SMe ₂)Cl, 45°C, karanlık, (Dince ve diğ. 2017).
		 <p>33</p>	B1.HCl (tiyamin) + NaOH + Au(SMe ₂)Cl + MeOH + 50°C, (Narra ve diğ. 2023).
		 <p>34</p>	[AuBr(3-All-BzThzylid)] ⁺ I ₂ , DCM, 25°C, 1 sa., (Han ve diğ. 2009).
		 <p>35</p>	[AuBr(3-All-BzThzylid)] ⁺ I ₂ , DCM, 25°C, 1 sa., (Han ve diğ. 2009).
		 <p>36</p>	[AuBr(3-All-BzThzylid)] ⁺ Br ₂ , THF, 25°C, 1 sa., (Han ve diğ. 2009).

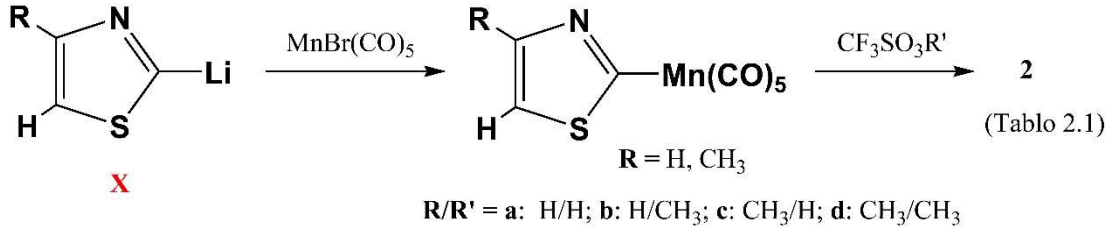
		 <p style="text-align: center;">37</p>	<p>AuBr(3-Cr-BzThzylid)+Br₂, THF, 25°C, 1 sa., (Han ve diğ. 2009).</p>
		 <p style="text-align: center;">38</p>	<p>[AuCl(tht)]+LiN(SiMe₃)₂+ [3- Cr-BzThzH]Br, THF, 25°C, 2 sa., (Han ve diğ. 2009).</p>
		 <p style="text-align: center;">39</p>	<p><i>fac</i>-[Mn{3-C(AuPPh₃) SCH=CH}(CO)₃(Bipy)]PF₆+H ClO₄, DCM, 30 dak. (Ruiz ve Perandones 2009).</p>

Genel olarak organolityum bileşiklerinin M(CO)₅(THF)'ye doğrudan eklenmesi, Grup 6 metalleri için M(CO)₅R komplekslerini (R=alkil, aril) vermez (Raubenheimer ve diğ. 1999). Negatif yük N atomu üzerinde delokalize edilebiliyorsa süstitüsyon daha etkilidir. (Raubenheimer ve diğ. 1999). N-alil benzotiyazol-2-iliden ligandı (**1a**, Tablo 2.1) ile W(0) kompleksleri, [W(CO)₅(THF)]'nin 2-lityobenzotiyazol (**IX**) ile işlenmesi ve ardından alil bromür ile N-alilasyonu yoluyla sentezlenir (Şekil 2.34) (Hahn ve diğ. 2006^b).



Şekil 2.34: Alilasyon yoluyla tiyazolil lityumdan kompleks **1a** ve **1b**'nin hazırlanması

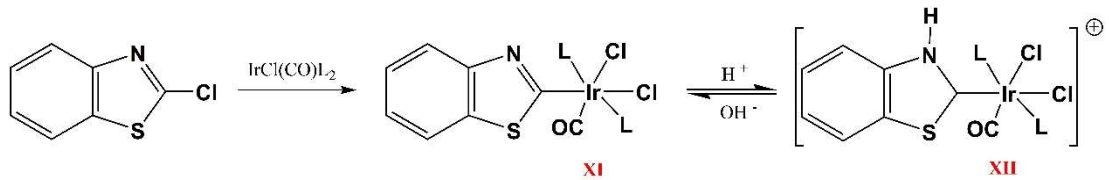
Kuru olmayan DCM'da de-alilasyon yan ürünü **1b**'de elde edilir. MnBr(CO)₅'in karşılık gelen tiyazolil-lityum öncüsü **X** ile işlenmesi, [Mn(CO)₅ (3-R,4-R,5-H-Tzlid)] kompleksleri (**2**, Tablo 2.1) üretir (Şekil 2.35) (Raubenheimer ve diğ. 2001^a).



Şekil 2.35: Tiyazolil lityumdan **2a-d**komplekslerinin hazırlanması

2.5.1.3. Halotiyazol'den Oksidatif Katılma

Lityumlaştırma aşaması, tiyazolil kompleksini vermek üzere metal ile doğrudan reaksiyona giren halo-tiyazolün oksidatif ekleme maddesi olarak kullanılmasıyla atlanabilir. Ancak bu yöntem, yalnızca d⁶ ve d⁸ gibi oksidatif ekleme duyarlı metal kompleksleri için geçerlidir. Katyonik karben kompleksleri, azolün 2-kloro türevlerinden (5-metiltiazol, benzotiyazol ve benzoksazol) ve Ir(I), Pd(II), Pt(II) ve Ni(II) gibi metal karbonil kompleksleri ile *N*-metil-2-kloro-5-metiltiyazolyum kationundan elde edilir (Fraser ve diğ. 1973; 1974^a; 1974^b). 2-klorobenzotiyazolün [IrCl(CO)PMe₂Ph)₂]'ye oksidatif ilavesi, ara madde [IrCl₂(CO)(BzThzlyl)(PMe₂Ph)₂] **XI**'i (Thzlyl=thiyazolil) verir; bu ara bileşik protonasyonla [IrCl₂(CO)(3-H-BzThzlid)(PMe₂Ph)₂] **XII** verir. (Şekil 2.36) (Fraser ve diğ. 1973).

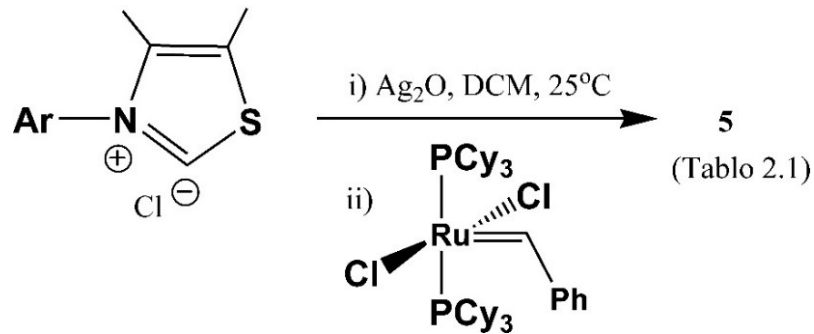


Şekil 2.36: Ir(I)'in 2-klorobenzotiyazol ile oksidatif ilavesinden ve ardından protonasyon ile [IrCl₂(CO)(3-H-BzThzlid)(PMe₂Ph)₂] **XII**'in hazırlanması

2.5.1.4 Ag₂O Aracılığı İle Transmetalasyon

Bazik gümüş(I) oksit, Ag(I)-NHC kompleksleri için uygun bir öncüdür (Bildstein ve diğ. 1999; Tulloch ve diğ. 2000; Wang ve diğ. 1998). Hazırlık oda sıcaklığında bile devam edebilir. Bu kompleksler, gümüşten daha elektronegatif bir metal taşıyan organometalik bir parçanın varlığında çekici NHC transfer maddeleri olarak kullanılabilir. Gümüş(I)-NHC kompleksleri, NHC ligandlarını [Pd(CH₃CN)₂Cl₂], [Pd(PhCN)₂Cl₂], [Au(Me₂S)Cl], [(η⁴-COD)MCl]₂'ye aktarmak için kullanılabilir (ortam sıcaklığında CH₂Cl₂ içinde M = Rh, Ir), [(η⁵-Cp*)MCl(μ-Cl)]₂ (M = Rh, Ir) veya [RuCl₂(p-cymene)]₂. Gümüş(I)-NHC komplekslerinin, NHC transfer reaksiyonundan önce izole edilmesine gerek yoktur, bu da bu yöntemi daha uygun hale getirir (Fremont ve diğ. 2009; Garrison ve Youngs 2005; Lin ve diğ. 2009).

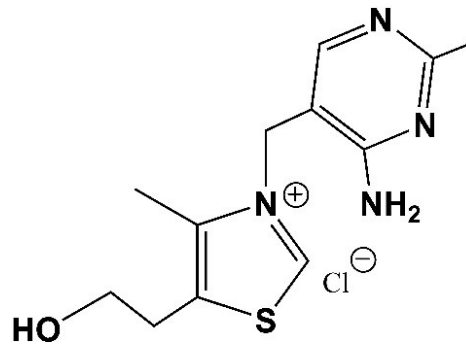
Yukarıda anlatılan transmetalasyon metodolojisinin en dikkate değer sorunu, reaktif ve havaya duyarlı *lityumlu reaktiflerin* kullanılması ihtiyacıdır. Bu, daha kararlı transmetalasyonun geliştirilmesini gerektirir ki, Ag₂O bunun için en uygun olanıdır (Wang ve Lin, 1998). Karben ligandını alıcı metale kolaylıkla aktaran mono-, di- veya polinükleer kompleksler (Fahlbusch ve diğ. 2009; Maishal ve diğ. 2009; Occhipinti ve diğ. 2009; Li ve diğ. 2010; Xiao ve Lin 2009) olabilen Ag(I)-NSHC ara maddelerini vermek üzere tiazolyum tuzlarıyla kolayca reaksiyona girer. Bu yöntem en iyi metatez aktif kompleks **5a** ve **5b**'nin (Tablo 2.1) Grubbs ve ark. tarafından sentezinde gösterilmiştir (Şekil 2.37) (Vougioukalakis ve Grubbs 2008).



Şekil 2.37: Tiyazol-2-iliden ligandlarıyla Ru-NSHC komplekslerinin Ag(I) transmetalasyonla hazırlanması

2.5.1.5 Tiyazolyum Tuzlarından Doğrudan Metalasyon

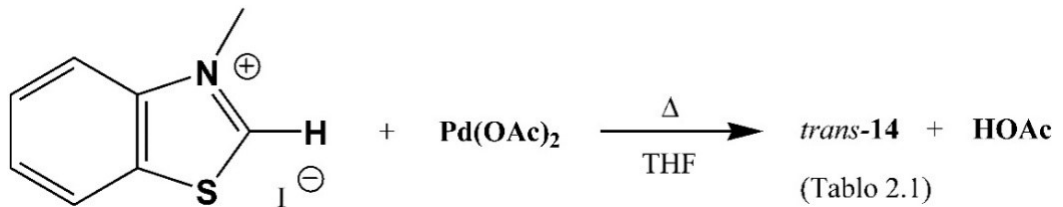
Ag(I) transmetalasyonu ile bazı NSHC kompleksleri için iyi verim elde edilememesi, birçok ekibi doğrudan asit de-protonasyonu ile ve tiyazolyum tuzlarının ilgilenilen metal bileşiklerle iyon değişimi yoluyla Ag içermeyen yolu kullanmaya teşvik etmiştir. Tiyazolyum tuzlarının bu doğrudan kullanımı, tiyazolyum zwitter iyonunun stabil bir formunun tiyamin'in etkisine dahil olabileceğini öne süren Breslow'un daha önceki çalışmasına dayandırılabilir (Şekil 2.38) (Breslow 1958; Kluger 1987).



Şekil 2.38: Tiyamin (Vitamin B1)

Deprotonasyon, karbene girişi sağlayabilecek bir *ilid* verecektir. Daha sonra bu, NNHC ve NSHC karben komplekslerinin üretimi için en popüler yollardan biri haline geldi.

Azolyum tuzlarından elde edilen bu tek adımlı yöntemin çok etkili ve kullanışlı olduğu kanıtlanmıştır. Bu en iyi şekilde asit yoğunlaşmasından ve tuz ile Pd(OAc)₂ arasındaki iyon değişiminden 3-metilbenzotiyazol-2-iliden *trans*-14'ün (Tablo 2.1) oluşmasıyla temsil edilir (Şekil 2.39) (Calo ve diğ. 2000).

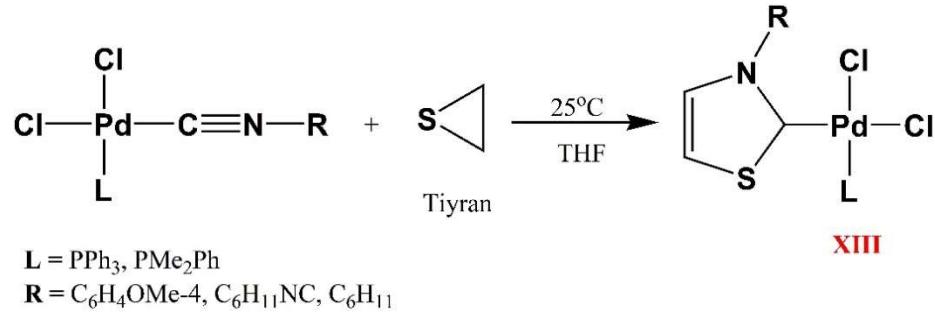


Şekil 2.39: Bir *trans*-Pd(II)-NSHC kompleksinin doğrudan tiyazolyum tuzundan sentezi

Asetik asidin kolayca ortadan kaldırılması ve halojenür anyonunun koordinasyonu, bunu Pd(II) ve diğerlerinin karben kompleksleri için basit bir işlem haline getirir (Herrmann ve diğ. 2001). Yöntem, nemin veya oksijenin güçlü bir şekilde uzaklaştırılması gerekmeden gerçekleştirilebildiği ve ayrıca serbest karben veya diğer metallenmiş tiyazolil ara maddelerinin izole edilmesi ihtiyacının olmaması nedeniyle kolay ve kullanışlıdır.

2.5.1.6 Siklik Etilen Sülfür'ün (Tiyran) Koordineli İzonitril ile Nükleofilik Reaksiyonu

NSHC komplekslerinin hazırlanmasına yönelik benzersiz bir yöntem, Pd(II)-NSHC kompleksi **XIII**'ün hazırlanmasında gösterildiği gibi (Şekil 2.40) koordineli izosiyanyürün tiyran ile reaksiyonudur (Bertani ve diğ. 1988; Michelin ve diğ. 2001).



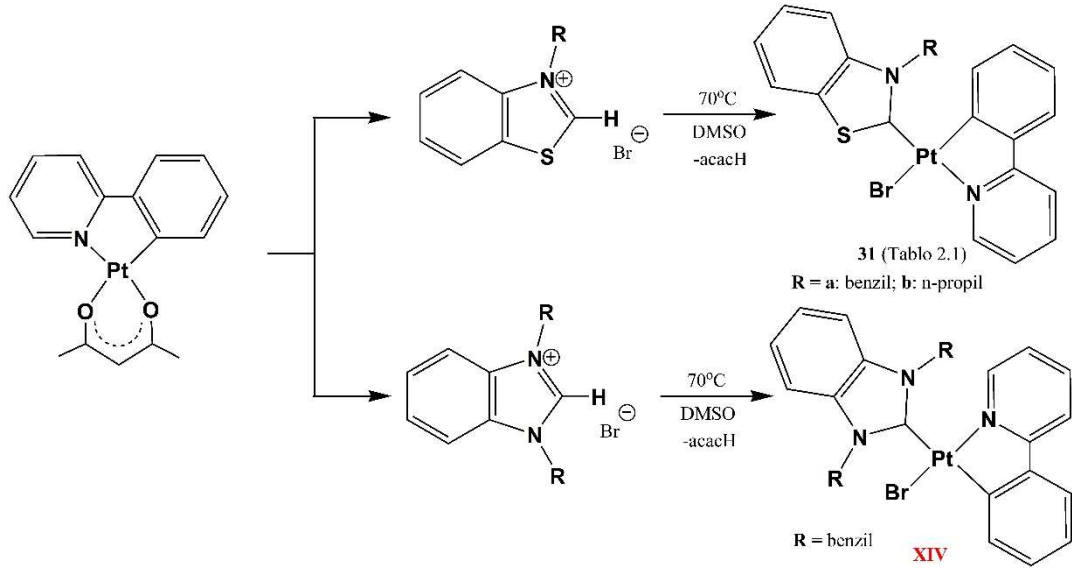
Şekil 2.40: Koordine-izosiyanyür ligandının tiyran ile reaksiyonundan Pd(II)-NSHC komplekslerinin hazırlanması

İzosiyanyür karbonu, tiyranın sülfürünü çeken ve böylece siklik aminotiyokarben bileşiklerini verecek şekilde heterosiklin halkalarının kırılmasını kolaylaştıran bir elektrofil olarak görülebilir. Aynı zamanda gergin üç üyeli tiyranın hemen rahatlamasını sağlar. Bu yöntem benzer Pt(II) komplekslerinin sentezine uygulanamaz (Chien ve diğ. 2010).

2.5.2 Farklılık ve Benzersizlik

Genel olarak NSHC kompleksleri, NNHC ile benzer yapılara ve reaktivitelere sahiptir. Ancak, bazı dikkate değer istisnalar da vardır. Örneğin, [Pt(2-PhPy)(acac)]

(PhPy=fenilpiridil; acac=asetilasetonat)'ın benzotiazolyum ve benzimidazolyum bromürlerle reaksiyonu, benzer PtBr(2-PhPy)(NSHC) ürünlerini verir, ancak zıt geometrik izomerik formlardadır. NSHC ligandı **31**'de (Tablo 2.1) piridil'e transtır, oysa **XIV**'deki NNHC ligandı şelatın siklometallenmiş karbonuna transtır (Şekil 2.41). Bunlar, bu tür izomerik farklılıkları gösteren ilk kristalografik örneklerdir (Yen ve diğ. 2009^e).

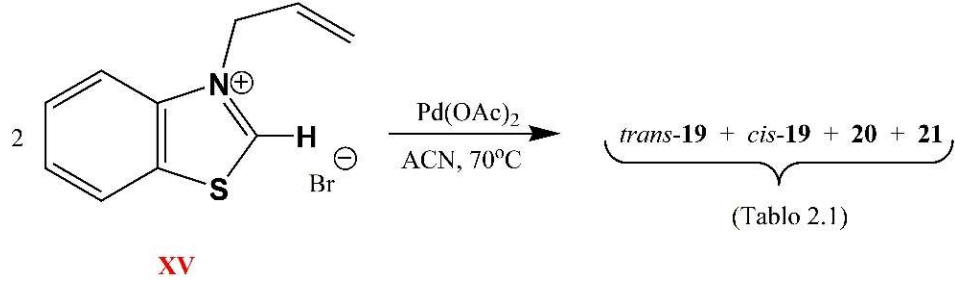


Şekil 2.41: Pt(II) siklometallenmiş NHC komplekslerinin sentezi

Bu fark, bağıl Pt-C bağ uzunluklarının tersine dönmesiyle sonuçlanır. Pt-NSHC **31a** ve **31b** için karbenik Pt-C bağları, siklometallenmiş Pt-C bağlarından daha kısadır, oysa Pt-NNHC, **XIV** için bunun tersi gözlenir. Bu tür farklılıkların diğer sistemlerde yakalanıp yakalanamayacağı ve bunun, katalitik olarak aktif türlerin tasarımı üzerinde bir etkiye sahip olacak olan trans-ligand bağ zayıflaması ve labilizasyondaki farklılıklara dönüşüp dönüşmeyeceği test edilmeyi beklemektedir (Danopoulos ve diğ. 2007; Huynh ve diğ. 2005).

NNHC karbenin aksine, NSHC heterosiklik halkası, karbenik merkeze bitişik yalnızca bir ekzosiklik ikame ediciye sahiptir. Bu, ligand türetmede sınırlı bir esnekliğe sahiptir ancak yine de tek azot merkezine bir dizi süstitüye grup yine de dahil edilebilir. Örneğin, hibrit karben ligandlarını vermek için ilave bir donör fonksiyonu eklenebilir. Bu ikincil kısım aynı zamanda kararsız bir donör de olabilir, böylece katalizör tasarımında bir çeşit hemilabilite elde edilebilir. Hemilabilite, sert ve yumuşak donörler gibi elektronik olarak farklı en az iki farklı koordinasyon

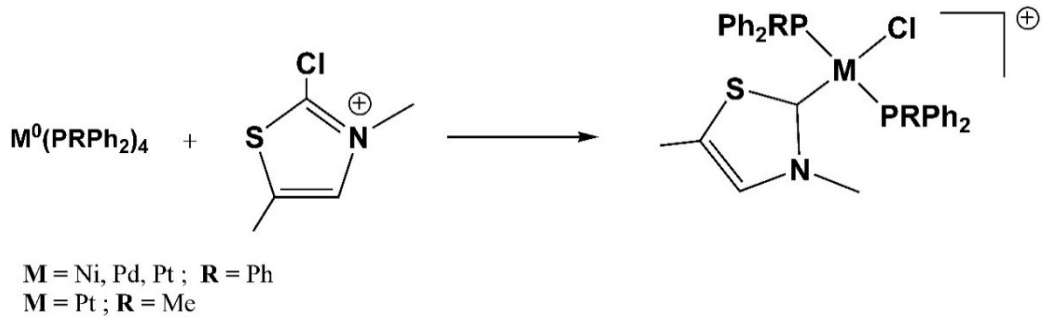
grubu içeren birçok çok dişli ligandın bir özelliğini ifade eder. Bu, Pd(OAc)₂ ile karben öncüsü olarak 3-(2-propenil)benzotiyazolyum bromür, **XV**'in reaksiyonunda açıkça görüldüğü gibi, azot atomuna bir alil grubunun eklenmesiyle gösterilmektedir (Şekil 2.42) (Yen ve diğ. 2007). **20**'de (Tablo 2.1) 2-propenil grubunda olefinik bağ koordine edilmiştir.



Şekil 2.42: Pd(II)-NSHC komplekslerinin tiyazolyum tuzu ile Pd(OAc)₂'dan doğrudan sentezi

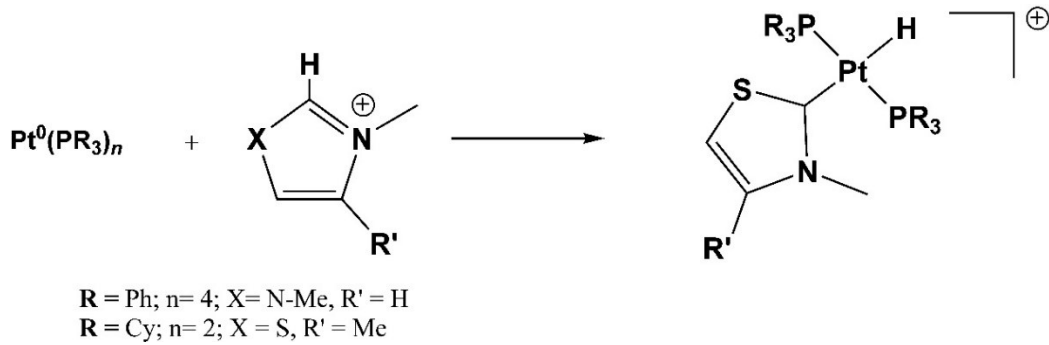
21'de tiyazol veya **19**'da karben gibi ikinci bir ligand mevcut olduğunda, olefin koordine olmayan sarkık hale geçebilir. *Cis*-**19**'un AgO₂CCF₃ ile ligand değişimi, *cis*-[Pd(O₂CCF₃)₂(3-(2-Ppe)-BzThzylid)₂] **22**'de bulunduğu gibi serbest olefini sağlam bırakacaktır (Yen ve diğ. 2007). Alil kolyenin bir başka örneği de [IrBr(cod)(3-(2-Ppe)-BzThzylid)] **11**'de bulunur (Huynh ve diğ. 2006). Bu kavram, halka genişleme metatez polimerizasyonunun (REMP) desteklenmesinde NHC-alkiliden gibi daha sağlam şelatlayıcı hibritlerin tasarımına kadar genişletildi (Herrmann ve diğ. 1998; Nemcsok ve diğ. 2004).

Uygun bir azolyum tuzunun düşük değerli bir metal merkezine oksidatif eklenmesi yoluyla N-heterosiklik karben (NHC) komplekslerine erişime izin veren sentetik yollar, 1970'lerin başından beri bilinmektedir ve bu alan yakın zamanda gözden geçirilmiştir (Cavell ve McGuinness 2004; Crudden ve Allen 2004). Bu sentetik stratejinin erken bir örneğinde, Stone ve arkadaşları bir dizi düşük değerlikli Grup-10 metale bir 2-halotiazolyum tuzunun oksidatif eklenmesi yoluyla bir dizi heterosiklik karben kompleksi oluşturdular (Şekil 2.43) (Fraser ve diğ. 1974^a).



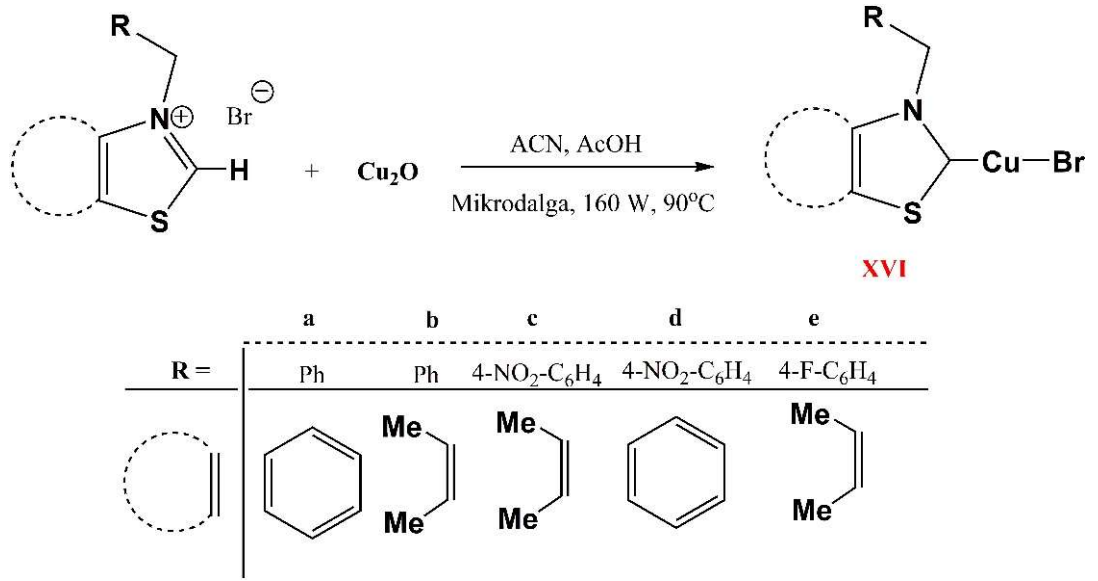
Şekil 2.43: Oksidatif ekleme yoluyla sentezlenen *N*-heterosiklik karben (NHC) komplekslerinin örnekleri

2001 yılında, 2-haloazolyum tuzları kullanılarak erişilebilenlerin ötesinde karben komplekslerinin sentezi, 2-hidridoazolyum tuzlarının Pt'e oksidatif ilavesini sonucunda bir dizi platin-hidrido-karben kompleksi izole edilmiştir (Şekil 2.44) (Clement ve Cavell 2004^{a,b}; Duin ve diğ. 2003; McGuinness ve diğ. 2001^{a,b}).



Şekil 2.44:Pt-hidrido-karben komplekslerini sağlayan oksidatif katılma reaksiyonlarının örnekleri

2023 yılında, Beig ve arkadaşları tarafından, dört yeni *N*-heterosiklik karben (NHC): tiyazoliliden/benzotiyazoliliden-Cu(I) kompleksinin sentezi için 3-benziltiazolyum/benzotiyazolyum bromürlerin bakır oksitle mikrodalga destekli reaksiyonunu içeren basit bir yöntem geliştirilmiştir (Şekil 2.45) (Beig ve diğ. 2023).



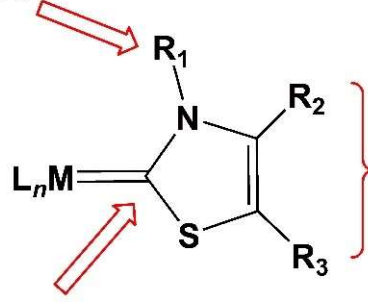
Şekil 2.45: NHC: tiyazoliliden/benzotiyazoliliden-Cu(I) bromür komplekslerinin hazırlanması

2.5.3 NHC Komplekslerinin Yapı Özellikleri

NHC ligandlarının kullanımına ilişkin ilk araştırmalar, karşılaştırılabilir σ -donör yetenekleri nedeniyle bunları basit üçüncül fosfin taklitleri olarak ele almıştır. Bununla birlikte, NHC'ler ve fosfinler benzer elektronik özelliklere sahip olmasına rağmen, NHC'ler sübstitüentlerin saldırılarına karşı daha toleranslıdır ve bu nedenle daha ayarlanabilir (DePasquale ve diğ. 2013). Şekil 2.46 bir tiyazolin-2-iliden kompleksinin modifikasyon bölgelerini göstermektedir. Burada asılı gruplar olarak anılan *N*-atomu sübstitüentleri R1'in değiştirilmesi, serbest karbenin kinetik stabilitesinin yanı sıra NHC-metal kompleksinin stabilitesinin sterik etkiler yoluyla manipülasyonuna izin verir.

Pendant gruplar

- metalin ligant küresini etkiler
- M-NHC bağ kararlılığını kontrol eder;
- Örneğin sterik itme, şelatlanma



Periferal gruplar

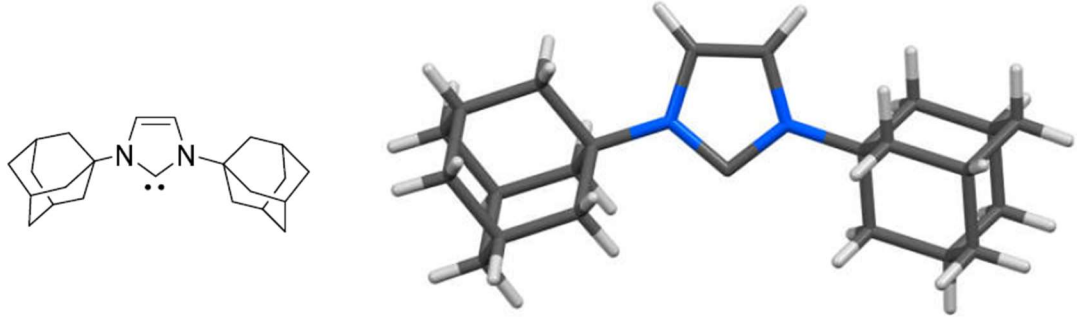
- elektronik özellikler ayarı
- pendant konformasyonunu etkilemek
- genel fonksiyonlaştırma

Karben Merkezi

- güçlü σ -bağı
- kısmi π -bağlanması, elektron transferi

Şekil 2.46: Tiyazolin-2-iliden NHC iskeletinin temel özelliklerinin özetlenmesi

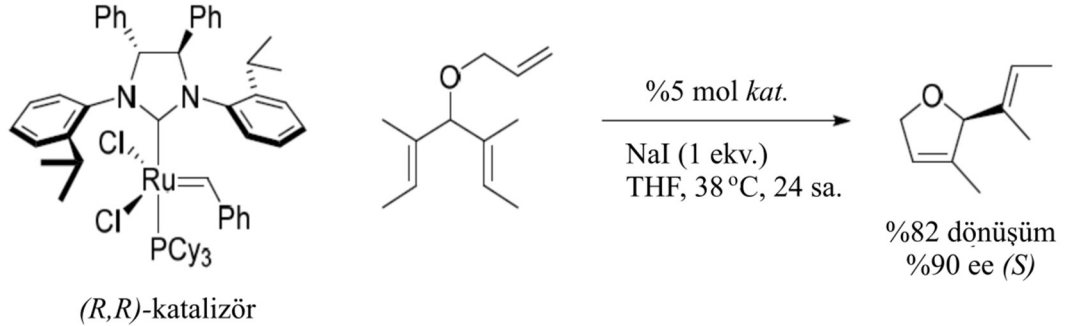
Hacimli *N*-bağlı sübstitüentler, karben merkezini sterik olarak koruyarak serbest NHC'lere önemli kinetik stabilizasyon sağlar. İlk izole edilebilir NHC'nin, Şekil 2.47'de gösterildiği gibi adamantil grupları ile işlevselleştirilmesi tesadüf değildir.



Şekil 2.47: İlk izole edilmiş karben ve kristal yapısı

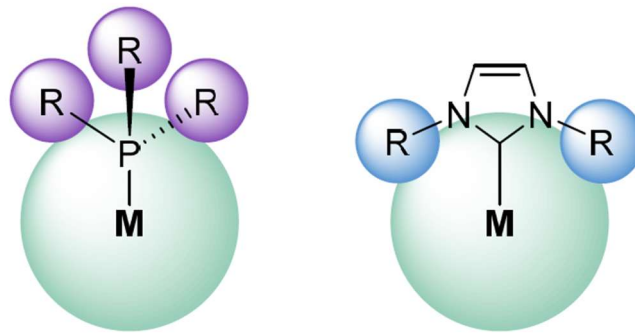
Tersine, artan sterik kalabalıklaşma, daha uzun bir metal-ligand bağına zorlayarak NHC- metal bağ stabilitesini azaltır (Velazquez ve Verpoort 2012). Pendant grupları hem geleneksel hem de NHC donörlerle stabilize edici çok dişli ligandlar üretmek için koordine edici sübstitüentlerle modifiye edilebilir (Hahn ve Jahnke, 2008). Katalizle ilgili olarak, asılı gruplar aktif metal merkezindeki sterik ortamı ayarlamak ve örneğin şelasyon yoluyla ön katalizör stabilitesini modüle etmek için kullanılır (Jokic ve diğ. 2010). Periferik R2 ve R3 ikame edicilerinin uygun seçimi, katalizörlerin farklı ortamlardaki çözünürlüğünü değiştirmek için (Velazquez ve Verpoort 2012) veya katalitik olarak aktif NHC'lerin katı bir destek üzerine sabitlenmesi için kullanılabilir (Jokic ve diğ. 2010). Hacimli omurgalı

sübstitüentler aynı zamanda asılı grupların konformasyonunu da etkileyebilir, böylece geometrik bilgi asılı gruplar aracılığıyla NHC omurgasından aktif kataliz bölgesine aktarılır (örnek, Şekil 2.48) (Seiders ve diğ. 2001).



Şekil 2.48: Kiral bir NHC ligandı tarafından yönlendirilen enantiyoselektif halka kapatma metatezi

Orta derecede hacimli asılı gruplara sahip NHC ligandları, üçüncül fosfin ligandlarının en hacimli olanına benzer bir sterik etki ortaya çıkarabilir. Bunun nedeni, NHC pendant gruplarının metalin koordinasyon küresine doğru yönelmesi, fosfin ikame edicilerinin ise dışarı doğru yönelmesidir (Şekil 2.49) (Dorta ve diğ. 2005).



Şekil 2.49: Üçüncül bir fosfin ligandının bir NHC ligandına karşı sterik etkisi

3. KATALİZ TEORİSİ

Geçiş metali komplekslerini kullanan homojen kataliz, son yıllarda oldukça büyüyen bir araştırma alanıdır. Hem endüstrideki hem de akademik çevredeki araştırmacılar tarafından birçok şaşırtıcı katalitik keşif rapor edilmiştir (VanLeeuwen 2003). Alwin Mittasch (Oesper ve Mittasch 1948), katalizin önemini vurgulamak amacıyla “Katalizsiz kimya, sapsız bir kılıç, parlaklığı olmayan bir ışık, sesi olmayan bir çan olacaktır” demiştir. Yeni yeşil katalizörlerin çevre dostu süreçlerle tasarlanması ve geliştirilmesi, toksik olmayan, güvenli ve sürdürülebilir özelliklerinin yanı sıra organik dönüşümler, hidrojen üretimi, CO₂ azaltımı ve çevresel iyileştirmedeki potansiyel uygulamaları nedeniyle son zamanlarda büyük ilgi görmüştür (Promtongkaew ve diğ. 2022; Shi ve diğ. 2021; Rao ve diğ. 2021; Reddy ve diğ. 2023; Doan ve diğ. 2021). Kataliz süreci sırasında, katalizörler kimyasal olarak değişime uğramayabilir veya tüketilemez, ancak reaksiyonu hızlandırmak için uygun bir alternatif yol sunarlar (Balakumar ve diğ. 2021; Hodala ve diğ. 2021; Reddy ve diğ. 2018; 2021^a; Singla ve diğ. 2020). Basit bir ifadeyle, *katalizörün küçük bir miktarı, reaktanları neredeyse kantitatif verimlerle ve daha yüksek verimlilikle ürünlere dönüştürebilir*. Bu anlamda bir katalizör, "kendisi kalıcı olarak dahil olmaksızın bir kimyasal reaksiyonun dengeye yaklaşma hızını artıran bir madde" olarak tanımlanabilir. Katalitik araştırmanın çeşitli doğası, son katalitik araştırmalara şu veya bu şekilde dahil olan çeşitli disiplinler Şekil 3.1'de gösterilmektedir (Agustine 2016).



Şekil 3.1: Katalitik araştırmalarla ilgili disiplinler

Araştırmalar, dengeye ulaşmış reaksiyonların yan ürünler veya yan ürünler yerine ana ürünlere aktarılmasına yönelik yeni metodolojilerin tasarlanmasını ve geliştirilmesini sürekli olarak amaçlamaktadır. Bu, solvent, sıcaklık, katalizör vb. gibi farklı özelliklere bağlıdır. Bu nedenle, değerli kimyasalların üretimine yönelik endüstriyel işlemlerde kullanımları için yeni ve yeni katalizörlerin ve metodolojilerin sentezlenmesi öncelikli konudur. Daha önce bunlar cevher rafinasyonu ve kimyasal üretiminde önemli araçlar olarak kabul ediliyordu (Fogler 2006). Yaygın önemlerinden dolayı, metal katalizörler ve katalizin endüstrilerde çeşitli gereksinimler için olağanüstü alet kutuları olduğu kanıtlanmıştır. Özellikle geçiş metali kompleksleri, heterosiklik kimyada çeşitli organik dönüşümler için harika tetikleyiciler olarak kullanılmıştır (Reddy ve diğ. 2021^{b,c}; Sole ve Fernandez 2018). Katalizörlerin çoğunluğu metal merkezleriyle koordineli olarak farklı ligandlardan yapıldığından, çok sayıda araştırmacı benzer işlemler için yapısal olarak farklı moleküllerin hazırlanmasına odaklanmıştır (Berrisford ve diğ. 1995). Ancak bunların sentetik yolları, açık atmosferik koşullara duyarlılığı, pahalı olması ve yüksek katalizör yüklemesi zahmetlidir. Bu nedenle, yeni ligandların geliştirilmesinden önce öncüllerin bulunabilirliği, ucuzluğu, basit sentetik prosedürler, yüksek stabilite ve daha fazla prosese uygulanabilirliği değerlendirilmelidir. Bunların dışında metal merkezlerin, ortak ligandların vb. doğası gibi diğer önemli özelliklere de dikkat edilmelidir. Reaksiyon döngüsünde katalizör performansını etkileyebilecek diğer tamamlayıcı koşullar aşağıda Şekil 3.2'de gösterilmektedir.



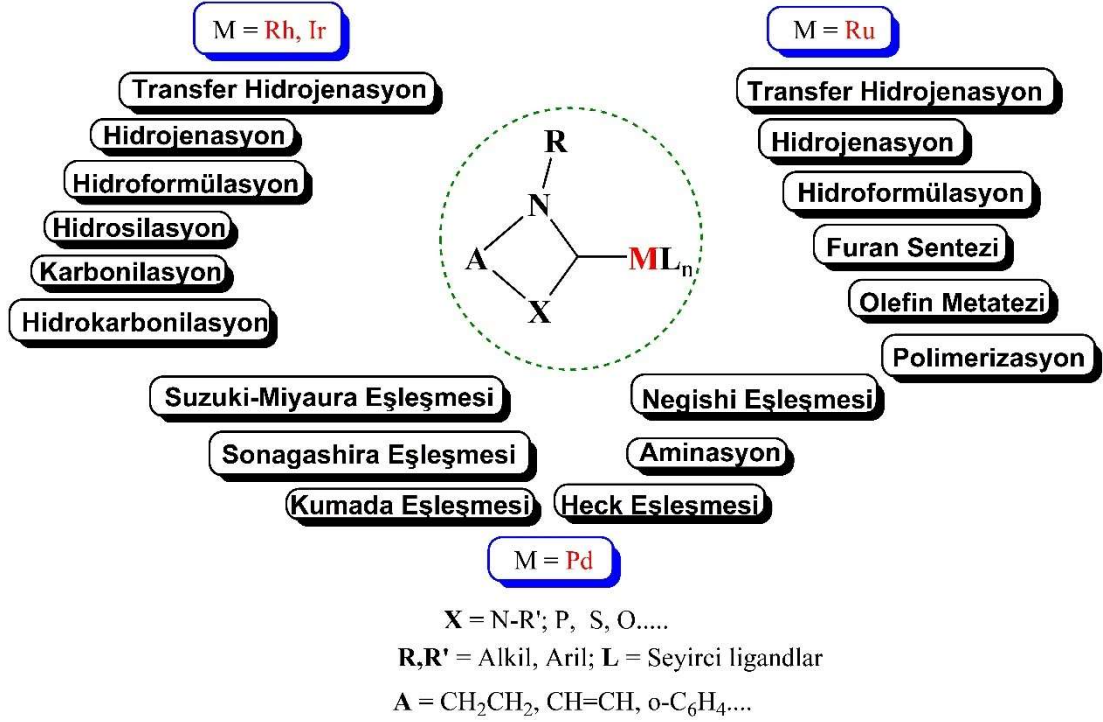
Şekil 3.2: Organik reaksiyonlar için faktörler

Katalizörlerin etkili bir şekilde çalışabilmesi için, birleştirici ligandların metal atomları etrafındaki elektron yoğunluğuna (elektron veren veya çeken) uygun olması gerekir. Bu onların σ -donör veya π -akseptör eğilimleriyle açıklanabilir. Aminler, iminler, fosfinler ve *NHC*'ler gibi çeşitli ligandlar, iyi elektron donörleri olarak kabul

edilen σ bağı yoluyla metal d-orbitaline paylaşılmayan elektron çiftine katkıda bulunarak metal merkezi etrafındaki elektron yoğunluğunu artırabilir. Bununla birlikte, fosfinler ve NHC'ler π -akseptör ligandlar gibi davrandıkları için elektronların delokalizasyonu yoluyla metal atomları üzerindeki elektron bulutunu azaltırlar. Elektronik faktörün yanı sıra, ligandların moleküler karmaşıklığı ve geometrisi (yani sterik faktör), metal komplekslerinin reaktivitesinin yoğunluğunu belirler (Crabtree 2001; Cotton ve diğ. 1999; Hill 2002).

Katalitik çevrimlerde metal kompleksleri, metallerin ligand süstitüsüyonu, yeniden düzenlenme, ekleme, oksidatif ekleme ve indirgeyici eliminasyon adımları gibi bir dizi değişikliğe uğrar. Bu nedenle metal merkezleri bu katalitik-reaksiyon yolları sırasında değişken koordinasyon geometrileri ve oksidasyon durumları elde etme eğilimindedir. Azot (VanLeeuwen 2004), fosfor (Braunstein ve Naud 2001) veya N- ve P-ligandlarının bir melezi (Behr 2008) veya NHC (Glorius 2006) taşıyan ligandlara sahip yeni katalizörler sentezlenmiştir. Bu açıdan, birçok geleneksel geçiş metali katalizörünün yanı sıra geçiş metali-NHC'ler, artık farklı organik dönüşümler için umut verici araçlar haline gelen daha fazla reaktivite sağlar (Enders ve diğ. 2007; Flanigan ve diğ. 2015).

Metal-NHC kompleksleri, termal ve oksidatif açıdan kararlılıklarının yüksek olması yanında, NHC iskeletinde azot atomu/atomları üzerindeki süstitüentin kompleksin steriklik, kiralite ve elektronik niteliklere olanak sağlaması katalitik-uygulama alanına uygun katalizör tasarımı yapmayı sağlar. Bu özellikleri nedeniyle metal-NHC kompleksleri geniş uygulama bulmuştur; C-C bağı oluşumu, farmasotik uygulamalar, olefinlerin metatezi, polimerizasyon, siklopropanasyon, amidasyon, hidrojenasyon, hidroborasyon, hidroformilasyon, allilik süstitüsyon, metilasyon, arilasyon, furan sentezi ve C-H aktivasyonu gibi birçok tepkimede ılımlı koşullarda ve yeşil kimya alanında uygun katalizör olabilmektedir (Cheng ve diğ. 2018; Crudden ve Allen 2004; Özdemir ve diğ. 2004; Sadıç 2019; Sommer ve Weck 2007). Rutenyum katalizli olefin metatezinde, paladyum/nikel katalizli birleştirme reaksiyonlarında ve rutenyum/rodyum/iridyum katalizli indirgeme reaksiyonlarında NHC'lerin son uygulamaları, bunları spesifik katalitik dönüşümler için kullanmadan önce ligand özellikleri hakkında böylesine derin bir anlayışın değerini göstermektedir (Şekil 3.3) (Erdoğan 2017; Oruç 2013).



Şekil 3.3: Yaygın M-NHC katalizli reaksiyonlar

3.1 Yeşil Katalitik Sentez (Metal-Katalizli Reaksiyonlar)

Organik sentez, kimyadan biyolojiye ve materyallere kadar birçok bilim disiplini içinde merkezi bir temadır. Son bir buçuk yüzyıl boyunca organik sentez o kadar karmaşık bir seviyeye ulaştı ki neredeyse her karmaşıklıkta moleküllerin oluşturulmasına olanak sağladı. Bu muhteşem başarıya ulaşma yolunda yeşil kimyanın temel direği olan kataliz hayati bir rol oynadı (Liu ve Xiao 2007). Bununla birlikte, geleneksel katalitik işlemlerde, reaksiyon ortamı olarak genellikle organik solventler kullanılır ve bu solventler, yanıcılık, toksisite ve uçuculuk gibi çoğunlukla büyük güvenlik, sağlık ve çevre sorunlarına neden olur. Son yıllarda çevreye zarar vermeyen sentezin önemi giderek daha fazla kabul edilmeye başlandı ve *E*-faktörü (Sheldon, 1997), atom verimliliği (Trost 2002) ve “Yeşil Kimyanın 12 Prensi” (Anastas ve Kirchoff 2002) gibi parametreler sıklıkla temel itici güç olarak kabul ediliyor. Sürdürülebilir kimyasal süreçler arayışında, çözücüler, bir prosesin yeşil hale getirilmesinde önemli bir bileşendir. Yapılan bir çalışmada, solvent kullanımının sıkı yönetiminin, daha yeşil organik sentezde en büyük gelişmeyi sağlayabileceğini ileri sürmektedir (Curzons 2001).

En iyi solvent, solvent içermeyen solventtir ve eğer bir solvante ihtiyaç duyulursa, yeşil veya potansiyel olarak yeşil alternatifler dikkate alınmalıdır. Tercihen bu tür alternatif solventler aynı zamanda kolay katalizör ayırma ve geri dönüşüme de imkân vermelidir. Bir dizi reaksiyonun solvent içermeyen koşullar altında ilerlediği gösterilmiş olsa da çoğu sentetik reaksiyon şu anda hala solvent kullanımını gerektirmektedir; dolayısıyla yaygın organik çözücülere alternatifler aktif olarak araştırılmaktadır (Jessop ve diğ. 1995; 2005). Bu bağlamda su, süperkritik CO₂ (scCO₂), iyonik sıvı (IL'ler) ve florlu karbonlar son on yılda en büyük ilgiyi gördü. Genel olarak, bir solventin kullanılması gerekiyorsa **su** en iyi seçimi temsil eder. Ucuzdur, kolaylıkla temin edilebilir, toksik değildir, yanıcı değildir ve çevreye zararsızdır. Kataliz için ek bir önem taşıyan şey, suyun kolay katalizöre izin vermesidir. Çoğu organik bileşikle düşük karışabilirliği nedeniyle iki fazlı bir kataliz modu aracılığıyla ayırma ve geri dönüşüm sağlar (Jo'o 2001; Li ve Chan 1997; Liu ve Xiao 2007).

Organometalik RuL_n kompleksleri, yükseltgenme basamaklarını kolaylıkla değiştirebildiklerinden katalizör olarak yüksek aktivite gösterirler. Katalizde NHC'ler mükemmel yeteneklerinden dolayı hem metalin kararlılık ve hem de C-X tipi (X = H, C, O, N gibi) sentetik bağ oluşumunda metalin aktivitesini önemli derecede katkı yaparlar. Ru-NHC komplekslerinin katalizdeki başarılı şekilde rol oynamaları nedeniyle, farklı yapıda kompleksler (Şekil 3.3) sentezlenmiştir;

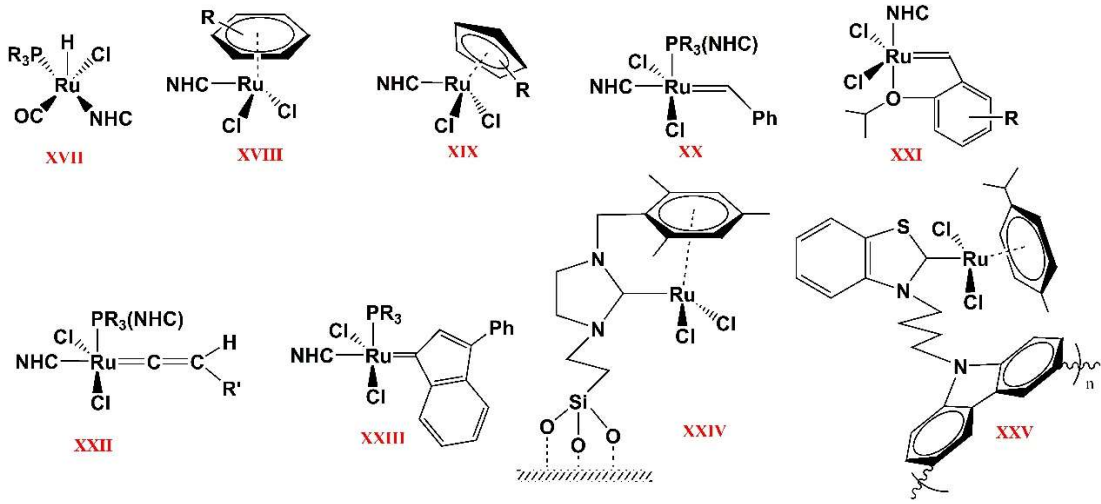
(a) NHC-Ru hidrür ve fenil kompleksleri (**XVII**) (Banti ve Mol 2004; Dharmasena ve diğ. 2005),

(b) Ru-NHC aren kompleksleri (**XVIII, XIX**) (Baratta ve diğ. 2000),

(c) Ru-NHC alkiliden kompleksleri (**XX, XXI**) (Chatterjee ve Grubbs 1999; Scholl ve diğ. 1999; Wakamatsu ve Blechert 2002; Weskamp ve diğ. 1998),

(d) Ru-NHC viniliden ve indeniliden kompleksleri (**XXII, XXIII**) (Jafarpour ve Nolan 2000; Opstal ve Verpoort 2003),

(e) İmmobilize/polimerik Ru-NHC kompleksleri (**XXIV, XXV**) (Connon ve diğ. 2002; Çetinkaya ve diğ. 2002; Karakaş ve diğ. 2022) örnek yapı konformasyonlarıdır (Şekil 3.4).



Şekil 3.4: Ru-NHC kompleksleri ve türleri

Ru-NHC kompleksleribirçok katalitik uygulamada kullanılmaktadır; (a) Hidrojenasyon (Csabai ve Joo 2004; Dharmasena ve diğ. 2005, Dinger ve Mol 2003; Lee ve diğ. 2001), (b) Transfer-hidrojenasyon (Baratta ve diğ. 2005; Everaere ve diğ. 2003; Geldbach ve Dyson 2004; Özdemir ve diğ. 2005; Poyatos ve diğ. 2003; Yamakawa ve diğ. 2000; Yiğit ve diğ. 2006), (c) Hidrosilasyon (Song ve diğ. 2005^b), (d) Siklopropanasyon (Çetinkaya ve diğ. 1997^a; Delaude ve diğ. 2006; Demonceau ve diğ. 1992), (e) Alkin C-C bağ eşleşmesi (Baratta ve diğ. 2000), (f) Olefin metatez reaksiyonları (Huang ve diğ. 1999; Romero ve Piers 2005; Schuster ve Blechert 1997; Sübner ve Plenio 2005; Vyboishchikov ve diğ. 2002; Wanzlick 1962^a), (g) Alilik substratların nükleofilik süstitüsüyonu (Gurbuz ve diğ. 2006), (h) Furan sentezi (Çetinkaya ve diğ. 1997^b) önemli katalitik uygulamalarıdır.

3.2 Çözücü Olarak H₂O Kullanımı

Çözücüler hem laboratuvarıda hem de endüstride herhangi bir üretim sürecinde önemli bir rol oynar ve bunların seçimi gerekliliklere uygun olmalıdır (Byrne ve diğ. 2016; Prat ve diğ. 2014). Organik sentezin çoğunluğu organik çözücüler (daha spesifik olarak uçucu organik çözücüler) kullanılarak gerçekleştirilir. Bunun nedeni organik çözücülerin bir dizi çekici özellik getirmesidir. Çok çeşitli organik bileşikleri çözerler ve çoğu durumda uçucudurlar ve sistemden kolayca

çıkarılabilirler. Ancak çoğu organik çözücü yanıcıdır, zararlıdır, düşük ısı kapasitesine sahiptir ve yenilenemez.

Diğer yönüyle, su yanıcı değildir, toksik değildir, yüksek ısı kapasitesine sahiptir (sıcaklık kaçaklarını önlemede faydalıdır), yaygın olarak bulunur ve ucuzdur. Bir çözücü olarak suyun bazı dezavantajları da vardır. Organik bileşiklerin çoğu suda çözünmez. Eser miktarda metal veya organik maddelerle kirlenmiş atık su ciddi bir çevre sorunudur (Rajasulochana ve Preethy 2016; Wei ve diğ. 2004). Ayrıca özgül ısı kapasitesinin yüksek olması nedeniyle sulu çözeltilerin hızlı bir şekilde ısıtılması veya soğutulması kolay değildir.

Kesinlikle solventsiz işlemler oldukça arzu edilir, ancak çoğu zaman bunların gerçekleştirilmesi pek olası değildir. Bu nedenle, Yeşil Kimya Prensipleri'ne (Anastas ve Eghbali 2009) uyularak, çevreye mümkün olan en zararsız çözücü kullanılmalı ve saf haliyle su, tüm çözücüler arasında en yeşil ve en temiz olanıdır, dolayısıyla en uygun çözücülerden biri gibi görünecektir.

Suda çözünebilen bir katalizörle birlikte çözücü olarak suyun kullanılmasının bir diğer faydası, katalizörün kolayca geri dönüştürülmesi ve ürünün izolasyonudur. İdeal olarak, organik reaktan ve ürünün suda çözünmemesi veya çok az çözünebilmesi gerekir. Bu gibi durumlarda ürün, olağan faz ayırma yöntemleriyle ayrılabilir ve katalizör, sulu fazda zahmetsizce geri dönüştürülebilir.

Pek çok büyük avantaja sahip olması nedeniyle, metal-NHC'lerin suda çözünür hale getirilmesine ve bunların sulu ortamda uygulanmasına odaklanmak günümüzde büyük ilgi görmektedir ve birçok incelemeye yansımaktadır (Almassy ve diğ. 2010; Czegeni ve diğ. 2011; Gan ve diğ. 2018; Kılınçarslan ve diğ. 2024; Levin ve diğ. 2015; Schaper ve diğ. 2013; Velazquez ve Verpoort 2012; Wang ve diğ. 2018).

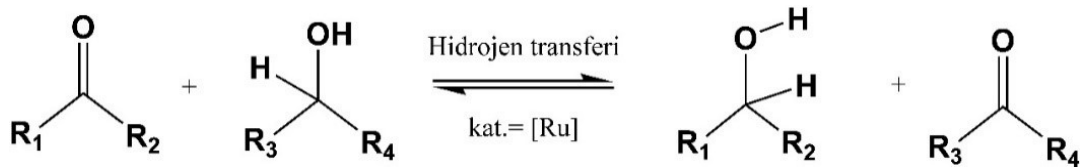
4. KATALİTİK TRANSFER HİDROJENASYON

Hidrojenasyon, genellikle bir katalizör varlığında, doymamış bir molekül ile bir hidrojen molekülü arasındaki kimyasal reaksiyondur. Bu reaksiyon özellikle endüstride çok önemlidir çünkü organik bileşikleri indirgemek veya doyurmak için kullanılır. Bitkisel yağların katı yağlara dönüştürülmesinin yanı sıra farmasötik sentez, plastik imalatı ve petrolden kimyasal madde üretimi gibi birçok önemli kullanım alanı vardır (Taleb ve diğ. 2023; Whitner1939).

Hidrojenasyon için basınçlı H₂ 'nın doğrudan kullanıldığı doğrudan-hidrojenasyon ve transfer hidrojenasyon olarak iki yöntem kullanılabilir. **Transfer hidrojenasyonu (TH)**, moleküler hidrojen dışında bir *hidrojen donörü* kullanılarak hidrojenin bir molekülde diğerine transferini içerir.

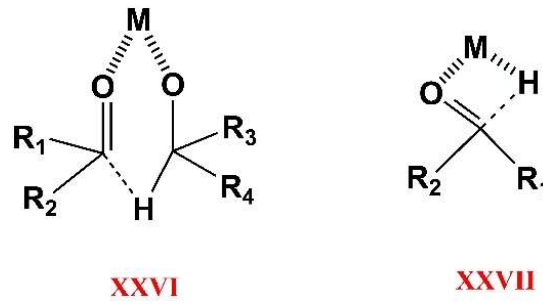
Doğrudan hidrojenleme çeşitli sektörlerde kullanılan geleneksel yöntem olmasına rağmen, transfer hidrojenasyon bu yaklaşıma çekici bir alternatif olarak ortaya çıkmış ve son zamanlarda hidrojenasyon bilimindeki araştırmaların merkezi haline gelmiştir. Transfer hidrojenasyonunun önemi birkaç kilit noktaya atfedilebilir: (i) bu yöntem potansiyel olarak tehlikeli basınçlı H₂ gazı ihtiyacını ortadan kaldırdığından artırılmış güvenlik önlemlerine ihtiyaç duyulmaz;(ii) uygun maliyetli ve kolay yönetilebilir hidrojen donörlerinin mevcudiyeti;(iii) birincil yan ürünü geri dönüştürme yeteneği; (iv) kullanılan katalizörlerin erişilebilirliği ve stabilitesi; (v) kiral ligandların varlığında katalitik asimetric transfer hidrojenasyon potansiyeli (Barath 2018).

Organik karbonil bileşiklerinin (keton, aldehit gibi) hidrojen transferi yoluyla indirgenerek alkol türevlerine dönüşümünde transfer hidrojenasyon yöntemi alternatif bir yöntemdir (Şekil 4.1) (Everaere ve diğ. 2003).



Şekil 4.1: Ru-katalizli hidrojen transfer reaksiyonu

Transfer hidrojenasyonu ilk kez 1925'te Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) tarafından gözlemlendi. Karbonil bileşiklerinin indirgenmesini kolaylaştırmak için hidrojen kaynağı (H kaynağı) olarak alkoller ve homojen olarak hareket eden bir katalizör olarak alüminyum alkoksiti kullandılar (Meerwein ve Schmidh 1925; Verley 1925). Bu çalışmaya dayanarak araştırmacılar MPV indirgemelerini alüminyum, zirkonyum, lantan, seryum, samaryum ve iterbiyum gibi metalleri kullanarak karbonil bileşiklerine kadar genişlettiler (Chuah ve diğ. 2006). Homojen MPV indirgemesinin mekanizmasını anlamayı amaçlayan bir çalışmada yazarlar, hem indirgeyici madde olarak görev yapan alkolün hem de karbonil bileşiğinin aynı metal merkeze bağlanarak altı üyeli bir döngüsel geçiş durumu oluşturduğunu öne sürdüler (XXVI) (Şekil 4.2) (Cohen ve diğ. 2004; De Graauw ve diğ. 1994; Wang ve Astruc 2015). Diğer mekanizmada ise, metal hidrür ara ürün üzerinden ürüne dönüşüm önerilmektedir (XXVII) (Şekil 4.2) (Yamakawa ve diğ. 2000).



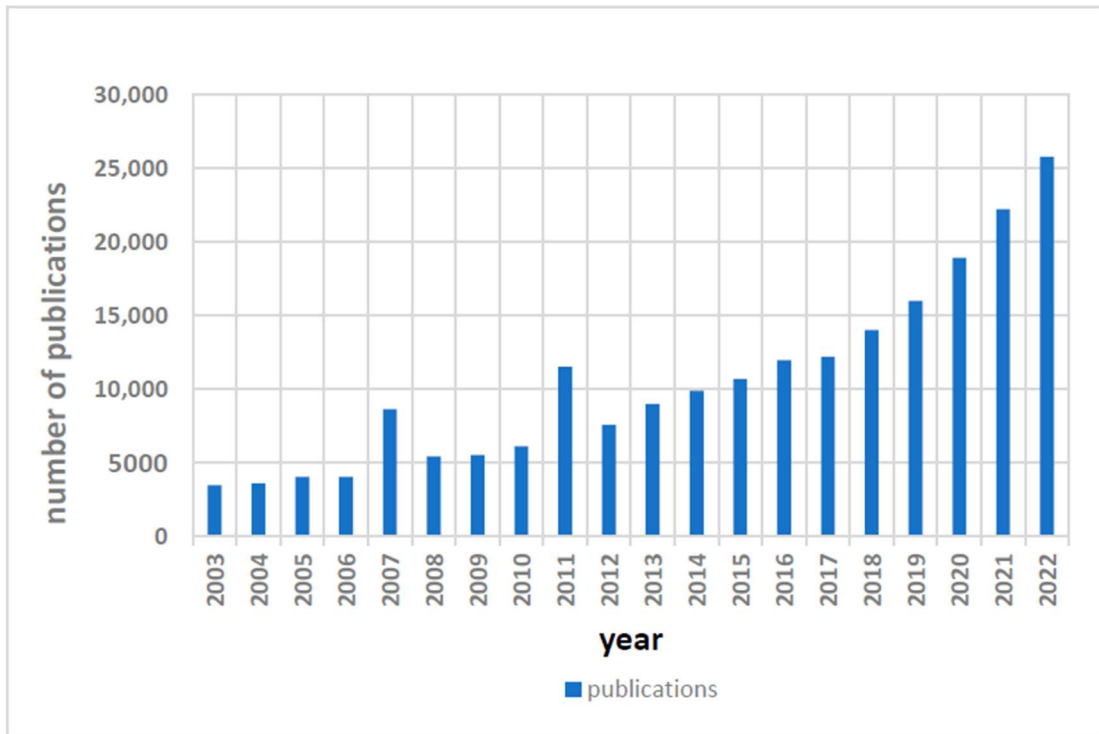
Şekil 4.2: Transfer hidrojenasyon için önerilen mekanizmalar

MPV indirgeme tekniği, ılıman koşullar altında keto fonksiyonel grubunu azaltmadaki yüksek verimliliği nedeniyle hem akademik hem de endüstriyel sektörlerde, özellikle aroma bileşiklerinin üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu avantajlara rağmen MPV'nin dezavantajları da vardır: önemli miktarda reaktif ihtiyacı duyar ve istenen ürünlerin verimini ve seçiciliğini etkileyen yan reaksiyonlar meydana gelebilir. Ek olarak MVP neme karşı hassastır ve bu durum özellikle alüminyum katalizörlerle sorun yaratabilir (Campbell ve diğ. 2001). Transfer hidrojenasyonundaki bir sonraki önemli gelişme, MPV katalizörleriyle ulaşılan TOF değerini aşan, son-geçiş metallerinin katalizör olarak kullanılmasıydı. 1970'lerde Sasson ve ark. katalizör olarak $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ ve hidrojen kaynağı olarak 1-feniletanol kullanarak alfa-beta-doymamış ketonların transfer hidrojenasyonunu araştırdı (Sasson ve Blum 1975). Bu keşif, transfer hidrojenasyon reaksiyonlarının

çeşitli yönlerine ilişkin daha derinlemesine araştırmalara yol açtı. Chowdhury ve ark.'ları katalitik ortama az miktarda NaOH eklendiğinde $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ katalizörünün katalitik aktivitesinin 103-104 kat arttığını buldu (Chowdhury ve Backvall 1991). Bazların kullanımı, substratı protosuzlaştırarak ve metal iyonu ile kompleksleşmesini teşvik ederek katalitik aktiviteyi arttırmaktadır (Yan ve diğ. 2012).

Hidrojenasyonda kayda değer bir başarı, özellikle koku ve farmasötik sektörlerinde transfer hidrojenasyonun önemli bir dalı olarak kabul edilen asimetrik transfer hidrojenasyonunun geliştirilmesidir (Kitamura ve diğ. 1995). Doymamış bileşiklerin seçici hidrojenasyonunu gerçekleştirerek çok çeşitli kirâl moleküllerin üretilmesine yol açar (Gladioli ve Alberico 2006).

Son yıllarda katalitik TH, çeşitli kimyasal reaksiyonlar alanında büyük ilgi görmüştür. Dimensions.ai web sitesindeki verilere göre, son yirmi yıldaki yayın sayısı 286.603 makaleye ulaştı ve bu da bu konunun ne kadar önemli olduğunun altını çizmektedir (Şekil 4.3) (Taleb ve diğ. 2023).



Şekil 4.3: Transfer hidrojenasyon reaksiyonlarına ilişkin yayın sayısı (2003–2022, veri kaynağı: dimensions.ai, erişim tarihi: 6 Kasım 2023) (Taleb ve diğ. 2023)

Önemi, gelişmiş güvenlik ve maliyet etkinliğinin yanı sıra çeşitli kimyasal dönüşümlerde daha geniş uygulanabilirlik ile karakterize edilen, geleneksel hidrojenasyon yöntemlerine etkili alternatifler sağlamasında yatmaktadır.

Alkoller, su ve formik asit gibi çeşitli bileşikler ve gliserol gibi geleneksel olmayan donörleri kapsayan hidrojen donör molekülleri, katalitik TH'nun önemli bileşenleridir. **Hidrojen donörü**, ürün oluşumunu, verimi ve dönüşüm yüzdelerini etkileyerek reaksiyonun sonuçlarını önemli ölçüde etkileyebilir. Ru metali içeren kompleksler, keton bileşiklerinin transfer hidrojenasyonu yoluyla indirgenmesinde mükemmel aktivite sergiler (Geldbach ve Dyson 2004; Poyatos ve diğ. 2003).

4.1 Hidrojen Donörleri

Daha önceki bölümde bahsedildiği gibi, TH reaksiyonlarında moleküler hidrojen dışında bir hidrojen kaynağına ihtiyaç vardır. Hidrojenin donör molekülden doymamış bileşiğe aktarılması için, hidrojen donörünün *iki ana koşulu karşılması gerekir* (Stahl 2007):

- (1) yumuşak koşullar altında bir katalizör varlığında hidrojen çıkarımının meydana gelmesine izin veren düşük bir oksidasyon potansiyeline sahip olmalıdır;
- (2) katalitik merkeze gevşek bir şekilde bağlanma kapasitesine sahip olmalıdır.

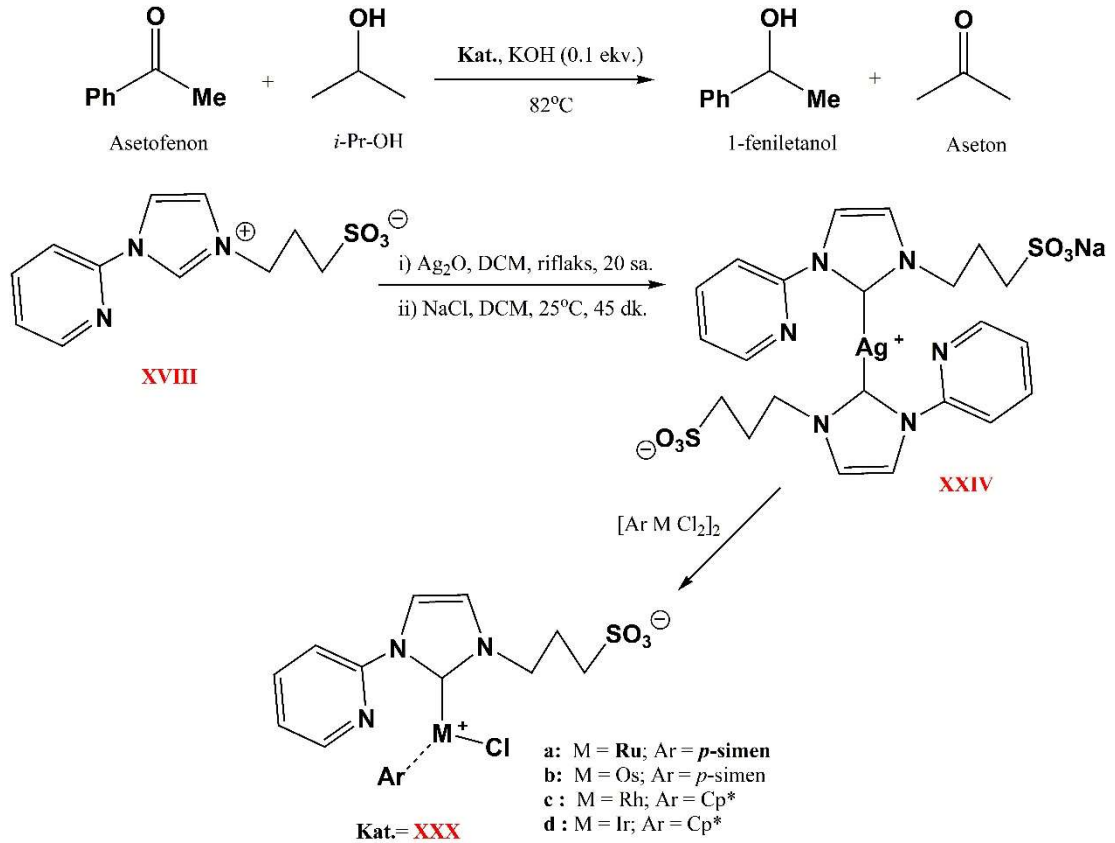
Hidrojen donörü olarak görev yapabilen birçok bileşik vardır; hangisinin kullanılacağına seçimi birkaç önemli parametreye bağlıdır (Zassinovich ve diğ. 1992):

- (1) Kullanılan katalizörün türü, MPVO mu yoksa geçiş metali katalizörü mü olduğu;
- (2) Ilıman koşullar altında iyi çalışıp çalışmayacağı;
- (3) Doyacak fonksiyonel grubun doğası;
- (4) Donör molekülünün reaksiyonun dengesi üzerindeki etkisi;
- (5) Donör molekülünün istenmeyen yan ürünlerin oluşumunu engellemeye yardımcı olup olmadığıdır.

TH'da genel olarak, baz: KOH, NaOH, K₂CO₃, Cs₂CO₃, *t*-BuOK, NEt₃; hidrojen donörü: alkoller; EtOH, MeOH, BuOH, DMF, *n*-Pr-OH, *i*-PrOH; sınırlı sayıda H₂O; Formik asit (HCOOH) ve onun tuzu; 1,4-sikloheksadien, gliserol gibi ikili kombinasyon ya da baz olmadan kullanılmaktadır (Taleb ve diğ. 2023). Özetlemek gerekirse, transfer hidrojenasyon (TH) doymamış bir moleküle H₂

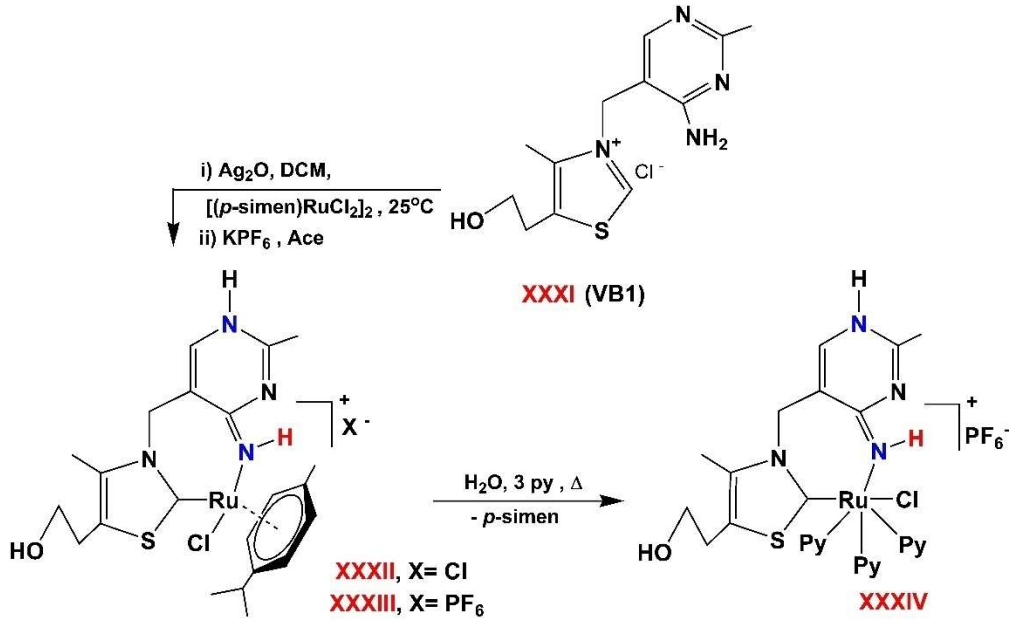
dışındaki bir reaktif tarafından hidrojen aktarımıdır. Sıklıkla tercih edilen *i*-PrOH gibi bir hidrojen donörü, bir baz ve ML_n tipi bir katalizör eşliğinde yapılır. Bu sayede keton ve imin türevleri rahatlıkla indirgenebilirken, alkoller ve aminler ise yükseltgenmeye uğramış olurlar. TH, reaksiyonda yan atık üretimini, enerji maliyetini ve toksik etkiyi minimize ederek, daha yeşil bir süreç geliştirme umuduyla büyük ölçekli endüstriyel kullanım için tercih sebebidir (Blasler ve diğ. 2003; Noyori ve Hashiguchi 1997; Taleb ve diğ. 2023).

Kühn ve arkadaşları tarafından suda çözünür metal-NHC kompleksleri ile asetofenonun transfer hidrojenasyon katalizini, hem KOH bazı ve H-donörü ve çözücü olarak *i*-PrOH hem de otaklavda basınçlı H₂ kullanarak yapmışlardır. Suda yapılan transfer hidrojenasyon 10-480 dk. aralığında yüksek dönüşümlerle (10 dk-%96)1-fenil etanol oluşturmayı başarmışlardır (Şekil 4.4) (Castanon ve diğ. 2018).

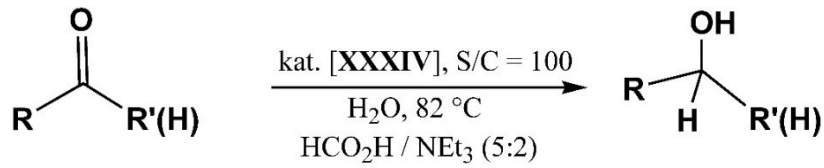


Şekil 4.4: Suda çözünür M-MHC ile katalitik transfer hidrojenasyon

Kılınçarslan ve ark. tarafından tiyazol halkası içeren vitamin B1 (tiyamin) tuzu kullanılarak, transmetalasyon yoluyla suda çözünür Ru-NSHC kompleksleri (XXXII-XXXIV) sentezlenmiştir (Şekil 4.5) (Kılınçarslan ve diğ. 2024).

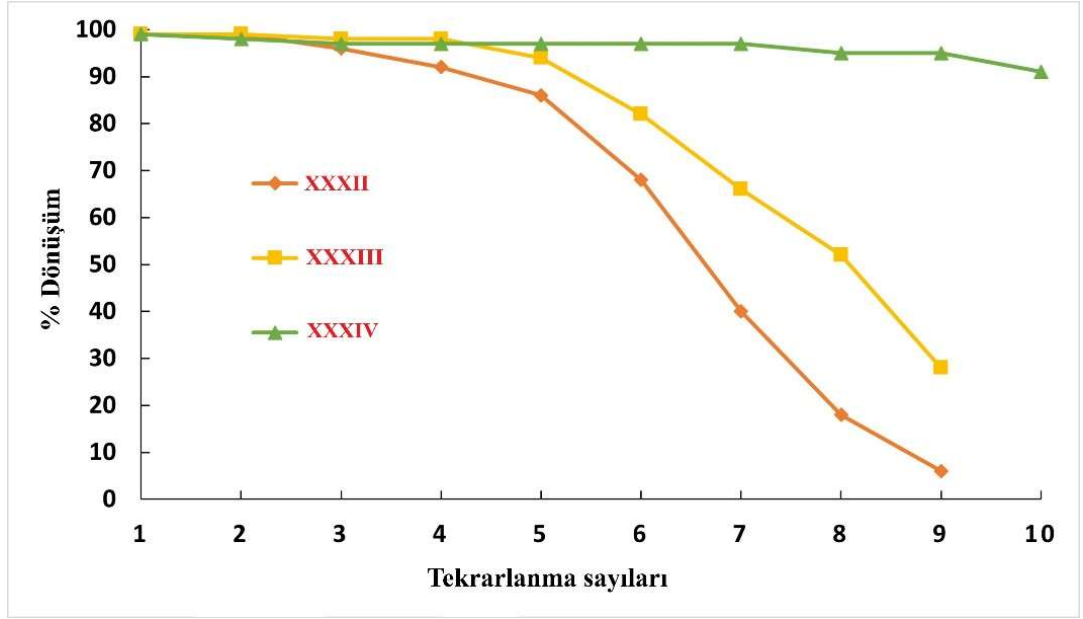


Şekil 4.5: Suda çözünür Ru-NSHC komplekslerinin sentezi



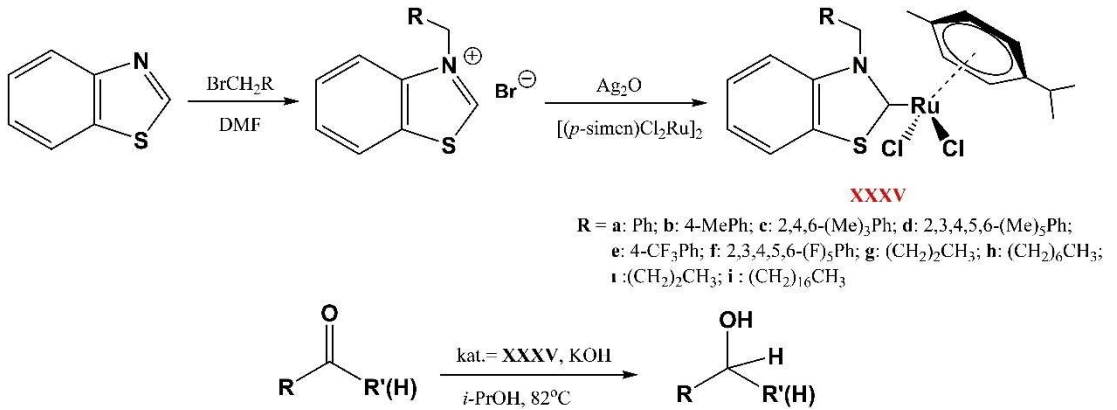
Şekil 4.6: Ru-NSHC kompleksi ile keton türevlerinin hidrojenasyonu

Asetofenon reaktantı ile suda sıcaklık, baz, H-donörü ve katalizör oranı optimize edilmiştir. H-donörü/baz sistemi olarak $\text{HCOOH}/\text{NEt}_3$ (5:2) tamponunda en verimli sonuçlar elde edilmiştir. Optimize edilen şartlarda ise farklı tipte aldehit ve ketonların transfer hidrojenasyonları yüksek verimlerde gerçekleşmiştir (Şekil 4.6). Ru(II)-kompleksleri (**XXXII-XXXIV**) ile asetofenonun sudaki tekrarlanabilirlik-transfer hidrojenasyonları incelenmiş (asetofenon (1.0 mmol) S/C = 100, $\text{HCOOH}/\text{Et}_3\text{N}$ (5:2), su (4.0 mL), 10 dk.ve 82°C), yardımcı ligand olarak piridin (py) içeren **XXXIV** kompleksinin, havaya açık yapılan testlerde, katalizörün 24 saat açık havada sulu çözeltide bekletildikten sonra yapılan onuncu yüklemede bile ürün dönüşümü %90 seviyelerinde kaldığı tespit edilmiştir (Şekil 4.7) (Kılınçarslan ve diğ. 2024).



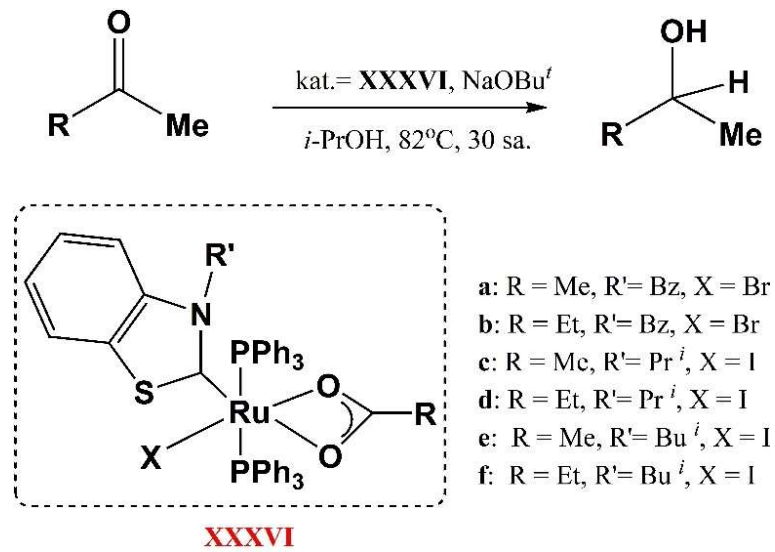
Şekil 4.7: Asetofenonun sudaki transfer hidrojenasyonundan katalizörler (XXXII-XXXIV) için tekrarlanabilirlik testleri

Oruç ve ark. tarafından yapılan çalışmada, benzotiyazol tuzlarının sentezi ve onlardan transmetalasyon yoluyla bir dizi Ru-NSHC kompleksleri (XXXVa-i) sentezlenmiştir. Hazırlanan bu Ru-NSHC komplekslerikatalitik aktiviteleri; keton türevlerinin transfer hidrojenasyonlarında incelenmiş, H-donörü ve çözücü olarak 2-propanol (*i*-PrOH, İPA) ve baz olarak KOH kullanılarak 82°C’de yapılmıştır. Yüksek dönüşümlerle alkol türevleri sentezlenmiştir (Tablo 2.1; Şekil 4.8) (Oruç ve diğ. 2016).



Şekil 4.8: Benzotiyazol iskeleti içeren Ru-NSHC kompleksleri ve transfer hidrojenasyon

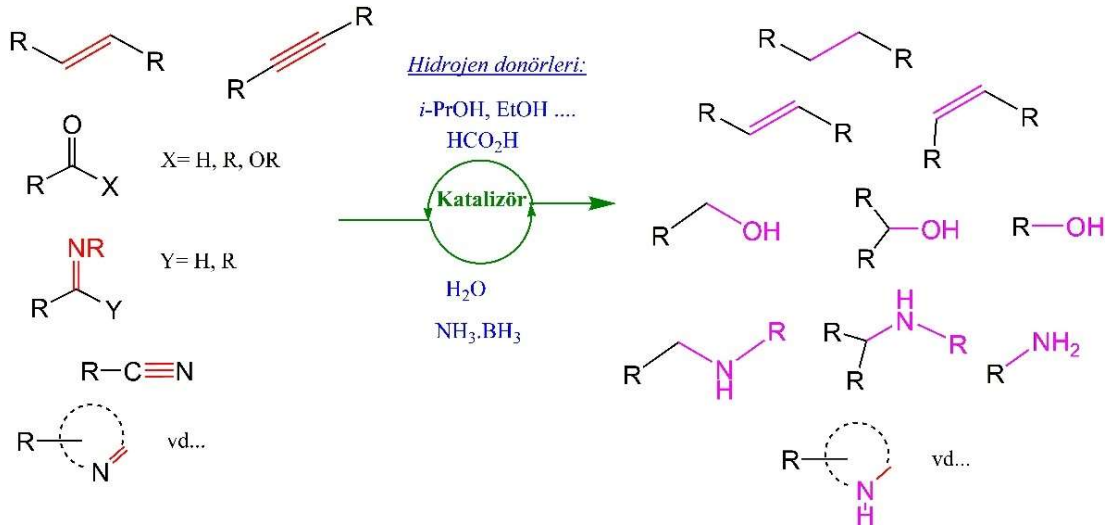
Ding ve Hor tarafından, bir dizi Ru(II) *N,S*-heterosiklik karben (NSHC) sentezlendi ve karakterize edildi. Tek kristalli X-ışını yapısal analizi, Ru(II) merkezinin, bir NSHC, şelatlayıcı karboksilat ve halojenür tarafından tamamlanan iki trans-yönelimli PPh₃ tarafından koordine edilen, esas olarak oktahedral bir geometri benimsediğini ortaya çıkardı. Tiyazol-2-ilidien Ru(II) kompleksleri metatezde oluşturulmuş ve uygulanmış olmasına rağmen, bu benzotiazol-2-iliden kompleksleri türünün ilk örneğidir. Ketonların transfer hidrojenasyonuna yönelik, *i*-PrOH ve NaOBu^{*t*} kullanılarak katalitik aktiviteleri incelenmiş ve tartışılmıştır. 30 sa. sonunda %96 seviyelerinde ürün verimi elde edilmiştir (Şekil 4.9) (Ding ve Hor 2010).



Şekil 4.9: Ru(II)-(benzotiyazol-2-iliden) kompleksleri ile ketonların katalitik transfer hidrojenasyonu

5. ÇALIŞMANIN AMACI

Alkenler, alkinler, karbonil bileşikleri, iminler, nitriller, *N*-heterosiklikler vb. gibi doymamış organik bileşiklerin *katalitik transfer hidrojenasyonu* (TH), stokiometrik indirgeme reaksiyonları ve moleküler hidrojen kullanan doğrudan katalitik hidrojenasyonlar için etkili bir alternatif metodoloji olarak ortaya çıkmıştır (Şekil 5.1) (Clapham ve diğ. 2004; Fujita ve Yamaguchi 2005; Gladiali ve Alberico 2006; Ikariya ve Blacker 2007; Noyori ve Hashiguchi 1997; Malacea ve diğ. 2010; Morris 2009; Stefane ve Pozgan 2016; Sues ve diğ. 2014; Wang ve Astruc 2015). Sıkıştırılmış hidrojen gazıyla doğrudan hidrojenleme, atom açısından en ekonomik dönüşümler olarak kabul edilse de reaksiyonlar tipik olarak yüksek sıcaklıklar ve H₂ basıncı gibi oldukça sert deneysel koşullar gerektirir (Andersson ve Munslow 2008; De Vries 2007). Bu, bu tür dönüşümler için güvenlik ve seçicilik kaygılarına neden olur ve oldukça pahalı yüksek basınçlı reaktörlerin kullanılmasını gerektirir.



Şekil 5.1: Doymamış organik moleküllerin transfer hidrojenasyonu

Doğrudan hidrojenasyonun aksine, katalitik TH reaksiyonları H₂ gazının eklenmesini gerektirmez, hidrojen donörlerini (esas olarak hem H₂ kaynağı hem de reaksiyon ortamı olarak görev yapan formik asit ve alkol) kullanır ve genellikle nispeten yumuşak koşullar altında ilerler (Şekil 5.1) (Andersson ve Munslow 2008; Clapham ve diğ. 2004; Foubelo ve diğ. 2015; Robertson ve diğ. 2011). Bütün bunlar, klasik

stokiyometrik indirgeme yöntemleri ve moleküler hidrojen ile katalitik hidrojenasyonlarla karşılaştırıldığında, TH reaksiyonlarının operasyonel basitliği, azaltılmış maliyeti, artırılmış güvenliği ve geliştirilmiş seçiciliği ile sonuçlanır. Bu nedenlerden dolayı TH ve asimetric transfer hidrojenasyon (ATH) reaksiyonları, doğal ürünlerin, biyolojik olarak aktif moleküllerin ve farmasötiklerin sentezi de dahil olmak üzere birçok özel kimyasalın hazırlanmasında güçlü bir sentetik araç haline gelmiştir (Andersson ve Munslow2008; Buxton ve diğ. 2017; De Vries 2007; Foubelo ve diğ. 2015; Fujita ve Yamaguchi 2005; Gladiali ve Alberico 2006; Ikariya ve Blacker 2007; Junge ve diğ. 2019; Li ve diğ. 2015; Lv ve diğ. 2019; Morris 2009; Robertson ve diğ. 2011). 2001 yılında bu gelişmelerin önemi Noyori'ye verilen **Nobel Ödülü** ile tanınmıştır (Noyori 2002).

Tez kapsamında, potansiyel katalizör olarak düşünülen tiyazol halkası içeren *N,S*-heterosiklik karben (NHC) komplekslerinin sentezleri öngörülmüş ve bu kapsamda çalışmalar yapılmıştır. Bu amaçla NHC öncüsü olarak *N*-süstitüye tiyazolyum halojenür tuzları öncelikle sentezlenmiştir. Devamında ise bu öncüler kullanılarak literatürde yeni Ru(II)-*N,S*-NHC kompleksleri hedefe yönelik olarak sentezlenmiştir. Tez önerisinde belirlediğimiz hedefler çerçevesinde sentezlenen komplekslerin, ketonlardan veya aldehitlerden alkol üretmek için, bir donörden bir alıcıya H-transferi olarak bilinen yöntem kullanılarak, karbonil türevlerinin suda transfer hidrojenasyondaki katalitik etkinlikleri araştırılmıştır.

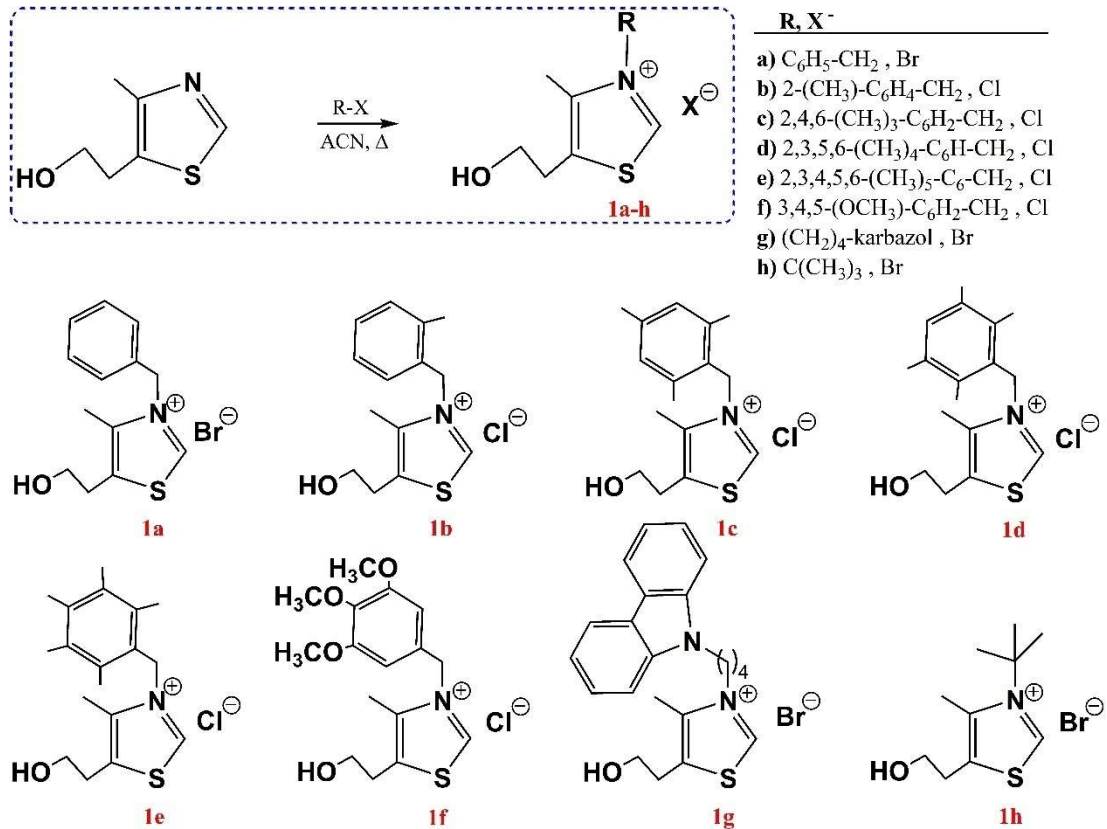
6. MATERYAL ve YÖNTEM

Tezde gerçekleştirilen deneyler standart Schlenk tekniği yöntemiyle, kuru inert argon gazı kullanılarak yapılmıştır. Schlenk balonu, deney öncesi yüksek-vakum altında ısıtılarak nemi ve oksijen giderilerek argon atmosferine alınmıştır. Ticari olarak satın alınan analitik saflıktaki çözücüler deney öncesi literatürde bilinen (Perrin 1986) yöntemlerle inert ortamdaki kurutuldu ve degaze edildi; DCM için P_2O_5 , Et_2O ve MeOH için tel-sodyum kullanıldı ve deney öncesi çözücüler kuru argon gazıyla degaze edilerek kullanıldı.

Tez kapsamında kullanılan maddelerin bir kısmı deneysel koşullarda sentezlenirken, bir kısmı ise piyasadan satın alınmıştır. Tartımlar için “XB 220A Precisa” marka analitik hassas terazi kullanılmıştır. Maddelerin erime noktaları “Electrothermal 9100” marka tayin cihazıyla belirlenmiştir. Deneysel işlemlerde ısıtma ve karıştırma işlemleri kontakt termometreli “Heidolph MR 3001 K” marka cihaz kullanılarak yapılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin yapı karakterizasyonlarında spektroskopik yöntemler kullanılmıştır. NMR analizleri, 297 K’de “Jeol ECX-400 MHz” model spektrometre ile $CDCl_3$ ve $DMSO-d^6$ çözücülerinde, iç standart olarak TMS kullanılarak alınmıştır. Spektrumlarda 400 Mhz (1H), 100.56 (^{13}C) NMR çoklukları: s, single; d, dublet; dd, dubletin dubleti; t, triplet; m, multipler; sinyal olarak kısaltılmıştır. Single-kristal X-ray difraksiyon verileri için yoğunluk verileri, ϕ ve ω tarama yöntemleri uygulanarak grafit-monokromatlı Mo Ka radyasyonu kullanılarak 296(2) K’de bir Bruker D8 QUEST difraktometre üzerinde toplandı. Elemental analizler “Leco, CHNS-932” cihazıyla alınmıştır. FT-IR spektrumları “Perkin Elmer Spectrum Two Model” cihazla alınmıştır. Katalitik transfer hidrojenasyon deneyleri, FID detektör ve otomatik numune vericili “Agilent/HP-6890N” marka GC ile, HP-5 tipi kolonda oluşturulan 2 metotla takip edilmiştir. Kataliz deneylerinde örneklerin alınmasında “Biohit” markalı mikropipet kullanılmıştır.

6.1 *N*-Süstitüye Tiyazolyum Tuzlarının Genel Sentezi (1a-h)

Tezimizde *N,S*-heterosiklik karben (NSHC) öncülü olarak kullanılacak 3-(alkil)-4-(Me)-5-(hidroksietil)tiyazolyum halojenür tuzlarının (1a-h) sentezleri yapılmıştır. Literatürde bilinen yöntem kullanılarak (Davis ve diğ. 1999; Raubenheimer ve diğ. 1997), piyasadan satın alınan 4-metil-5-hidroksietiltiyazol'un (1.0 mmol) ilgili alkil halojenür (R-X) (1.10 mmol) ile etkileştirilmesinden *N*-süstitüye tiyazolyum tuzları (1a-h) yüksek verimlerde sentezlenmiştir (Şema 6.1). Bu amaçla, 4-metil-5-hidroksietiltiyazol (6.98 mmol, 1.0 g) ve ilgili alkil halojenür; benzil bromür (7.68 mmol, 1.31 g) (Stetter, 1976), 2-metilbenzilklorür (7.68 mmol, 1.08 g); 2,4,6-trimetilbenzilklorür (7.68 mmol, 1.30 g); 2,3,5,6-tetrametilbenzilklorür (7.68 mmol, 1.40 g); 2,3,4,5,6-pentametilbenzilklorür (7.68 mmol, 1.51 g), 3,4,5-trimethoxybenzyl bromide (7.68 mmol, 2.00 g) ve 2-bromo-2-metil propan (7.68 mmol, 1.05 g) ACN'de 12 saat reflaks edilmiştir. Süre sonunda karışım oda sıcaklığına soğutulurak üzerine Et₂O eklendi. Oluşan katı ham ürün süzülür ve Et₂O (5.0 mlx2) ile yıkandı. Daha sonra ürün MeOH/Et₂O (1:3) sisteminden kristallendirildi. Sentezlenen tuzların yapıları Şema 6.1'de verilmiştir.



Şema6.1: *N*-süstitüye tiyazolyum tuzlarının sentezi ve yapıları

6.1.1 3-(benzil)-4-(metil)-5-(hidroksietil)tiyazolyum bromür (1a):

Renksiz katı. Verim: 1.77 g, %94. E.n.: 103-105°C. ^1H NMR δH (400 MHz; CDCl_3) = 2.40 (s, 3H, CH_3 -tiyazol), 3.03 (t, 2H, $J_{\text{H-H}} = 5.20$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 3.80 (t, 2H, $J_{\text{H-H}} = 5.00$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 5.84 (s, 2H, N- CH_2), 7.30-7.36 (m, 5H, Ar- H), 10.72 (s, 1H, N,S- CH). ^{13}C NMR δC (100,56 MHz; CDCl_3 , δ ppm) = 12.8 (d, $J = 15.29$ Hz) (CH_3 -tiyazol), 30.4 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 57.2 (N- CH_2), 60.1 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 128.0-130.0 (m), 131.8 (d, $J = 11.87$ Hz) (Ar- C), 136.7 (d, $J = 18.70$ Hz), 142.0 (- $\text{C}=\text{C}$ -, tiyazol), 157.0 (d, $J = 44.15$ Hz) (N,S- CH). FT-IR (ν , cm^{-1}): 1591 ($\text{C}=\text{N}$).

6.1.2 3-(2-metilbenzil)-4-(metil)-5-(hidroksietil)tiyazolyum klorür (1b):

Açık-sarımsı katı. Verim: 1.74 g, %88. E.n.: 166-168°C. ^1H NMR δH (400 MHz; CDCl_3) = 2.41 (br s, 6H, CH_3 -tiyazol; CH_3 -2-Me-benzil), 3.12 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 3.90 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 5.82 (s, 2H, N- CH_2), 6.85 (d, 1H, $J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, Ar- H), 7.30 (t, 3H, $J_{\text{H-H}} = 14.4$ Hz, Ar- H), 10.61 (s, 1H, N,S- CH). ^{13}C NMR δC (100,56 MHz; CDCl_3 , δ ppm) = 19.7 (CH_3 -tiyazol), 29.8 (CH_3 ; 2-Me-benzil), 30.5 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 55.4 (N- CH_2), 60.2 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 127.0 (t, $J = 18.60$ Hz), 127.7 (t, $J = 30.16$ Hz), 129.1 (d, $J = 24.13$ Hz), 130.1 (d, $J = 22.12$ Hz), 131.7 (d, $J = 26.15$ Hz), 136.3 (Ar- C), 137.1, 141.8 (- $\text{C}=\text{C}$ -tiyazol), 157.7 (dd, $J_1 = 98.55$ Hz, $J_2 = 65.36$ Hz) (N,S- CH). FT-IR (ν , cm^{-1}): 1590 ($\text{C}=\text{N}$).

6.1.3 3-(2,4,6-trimetilbenzil)-4-(metil)-5-(hidroksietil)tiyazolyum klorür (1c):

Renksiz katı. Verim: 1.46 g, %67. E.n.: 172-174°C. ^1H NMR δH (400 MHz; CDCl_3) = 2.23 (s, 6H, CH_3 -2,6-benzilik), 2.27 (s, 3H, CH_3 -4-benzilik), 2.61 (s, 3H, CH_3 -tiyazol), 3.08 (t, 2H, $J_{\text{H-H}} = 5.20$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 3.81 (t, 2H, $J_{\text{H-H}} = 5.20$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 5.50 (s, 2H, N- CH_2), 6.93 (s, 2H, Ar- H), 9.04 (s, 1H, N,S- CH). ^{13}C NMR δC (100,56 MHz; CDCl_3 , δ ppm) = 12.7 (t, $J = 33.44$ Hz) (CH_3 -tiyazol), 20.0 (d, $J = 16.09$ Hz) (CH_3 -2,6-benzilik), 21.2 (d, $J = 16.09$ Hz) (CH_3 -4-benzilik), 30.6 (t, $J = 64.36$ Hz) ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 52.5 (t, $J = 40.83$ Hz) (N- CH_2), 60.2 (t, $J = 32.68$

Hz) (CH₂CH₂OH), 124.1, 130.0, 130.7, 131.2, 137.6, 138.6 (Ar-C), 140.6, 142.4 (-C=C-, tiyazol), 153.4 (d, $J = 12.07$ Hz) (N,S-CH). FT-IR (ν , cm⁻¹): 1589 (C=N).

6.1.4 3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)-4-(metil)-5-(hidroksietil)tiyazolyum klorür (1d):

Renksiz katı. Verim: 2.09 g, %92. E.n.: 160-162°C. ¹H NMR δ H (400 MHz; CDCl₃) = 2.13 (s, 6H, CH₃-3,5-benzil), 2.21 (s, 6H, CH₃-2,6-benzil), 2.68 (s, 3H, CH₃-tiyazol), 3.09 (t, 2H, $J_{H-H} = 4.80$ Hz, CH₂CH₂OH), 3.80 (t, 2H, $J_{H-H} = 5.00$ Hz, CH₂CH₂OH), 5.52 (s, 2H, N-CH₂), 7.05 (s, 1H, Ar-H), 8.78 (s, 1H, N,S-CH). ¹³C NMR δ C (100,56 MHz; CDCl₃, δ ppm) = 12.9 (t, $J = 36.51$ Hz) (CH₃-tiyazol), 16.0 (d, $J = 15.79$ Hz), 20.6 (d, $J = 14.98$ Hz)(CH₃-2,3,5,6-benzilik), 30.7 (t, $J = 69.69$ Hz)(CH₂CH₂OH), 53.0 (t, $J = 47.82$ Hz)(N-CH₂), 60.3 (t, $J = 29.57$ Hz)(CH₂CH₂OH), 126.8, 133.9, 134.6, 135.5 (Ar-C), 137.7, 142.4 (-C=C-, tiyazol), 153.0 (d, $J = 9.55$ Hz) (N,S-CH). FT-IR (ν , cm⁻¹): 1596 (C=N).

6.1.5 3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)-4-(metil)-5-(hidroksietil)tiyazolyum klorür (1e):

Renksiz katı. Verim: 2.11 g, %89. E.n.: 179-181°C. ¹H NMR δ H (400 MHz; CDCl₃) = 2.20 (s, 6H, CH₃-2,6-benzilik), 2.23 (s, 6H, CH₃-3,5-benzilik), 2.26 (s, 3H, CH₃-4-benzilik), 2.72 (s, 3H, CH₃-tiyazol), 3.13 (t, 2H, $J_{H-H} = 5.20$ Hz, CH₂CH₂OH), 3.85 (t, 2H, $J_{H-H} = 5.20$ Hz, CH₂CH₂OH), 5.52 (s, 2H, N-CH₂), 8.72 (s, 1H, N,S-CH). ¹³C NMR δ C (100,56 MHz; CDCl₃, δ ppm) = 12.8 (q, $J = 29.13$ Hz) (CH₃-tiyazol), 17.0, 17.1, 17.4 (CH₃-2,3,4,5,6-benzilik), 30.6 (t, $J = 34.9$ Hz)(CH₂CH₂OH), 53.5 (dt, $J_1 = 62.57$ Hz; $J_2 = 11.31$ Hz)(N-CH₂), 60.3 (t, $J = 24.49$ Hz)(CH₂CH₂OH), 124.0, 134.0, 134.3, 137.8(Ar-C), 138.2, 142.2(-C=C-, tiyazol), 152.8 (d, $J = 29.66$ Hz)(N,S-CH).FT-IR (ν , cm⁻¹): 1591 (C=N).

6.1.6 3-(3,4,5-trimetoksibenzil)-4-(metil)-5-(hidroksietil)tiyazolyum klorür (1f):

Renksiz katı. Verim: 1.68g, %67. E.n.: 134-136°C. ¹H-NMR (400 MHz; CDCl₃, δ ppm): 2.45 (s, 3H, CH₃-tiyazol), 2.99 (t, 2H, *J*_{HH} = 5.20 Hz, CH₂CH₂OH), 3.76 (s, 3H, 4-(OCH₃)₃-C₆H₂), 3.80 (s, 6H, 3,5-(OCH₃)₃-C₆H₂), 3.81 (br s, 2H, CH₂CH₂OH), 5.40 (br s, 1H, OH), 5.70 (br s, 2H, N-CH₂), 6.66 (s, 2H, Ar-H, 3,4,5-(OCH₃)₃-C₆H₂), 10.86 (s, 1H, N,S-CH). ¹³C NMR (100.56 MHz; CDCl₃, δ ppm): 12.4 (CH₃-tiyazol), 30.2 (CH₂CH₂OH), 56.6 (3,5-(OCH₃)₃-C₆H₂), 57.1 (N-CH₂), 60.0 (4-(OCH₃)₃-benzilik), 60.8 (CH₂CH₂OH), 106.0, 127.4 (Ar-C), 136.4 (-C=C-, tiyazol), 138.5 (Ar-C), 141.6 (-C=C-, tiyazol), 153.8 (Ar-C), 157.1 (N,S-CH). FT-IR (ν, cm⁻¹): 1595 (C=N).

6.1.7 3-(bütilkarbazol)-4-(metil)-5-(hidroksietil)tiyazolyum bromür (1g):

Renksiz katı. Verim: 1.99 g, %64. E.n.: 102-103°C. ¹H-NMR (400 MHz; DMSO, δ ppm): 1.76-1.91 (m, 4H, (CH₂)₄-karbazol), 2.36 (s, 3H, CH₃-tiyazol), 2.97 (t, 2H, *J*_{HH} = 5.60 Hz, CH₂CH₂OH), 3.60 (q, 2H, *J*_{HH} = 5.47 Hz, CH₂CH₂OH), 4.46 (q, 4H, *J*_{HH} = 7.47 Hz, (CH₂)₄-karbazol), 5.17 (t, 1H, *J*_{HH} = 5.20 Hz, OH), 7.18 (t, 2H, *J*_{HH} = 7.40 Hz, Ar-H, karbazol), 7.43 (t, 2H, *J*_{HH} = 7.60 Hz, Ar-H, karbazol), 7.63 (d, 2H, *J*_{HH} = 8.40 Hz, Ar-H, karbazol), 8.13 (d, 2H, *J*_{HH} = 8.00 Hz, Ar-H, karbazol), 10.02 (s, 1H, N,S-CH). ¹³C NMR (100.56 MHz; DMSO, δ ppm): 11.6 (CH₃-tiyazol), 25.6, 26.8 (CH₂)₂-karbazol), 29.9 (CH₂CH₂OH), 42.0, 52.9 (N-CH₂; N-CH₂-karbazol), 60.0 (CH₂CH₂OH), 109.8, 119.2, 120.7, 122.5, 126.2 (Ar-C), 136.0 (-C=C-, tiyazol), 140.3 (Ar-C), 141.9 (-C=C-, tiyazol), 156.6 (N,S-CH). FT-IR (ν, cm⁻¹): 1597 (C=N).

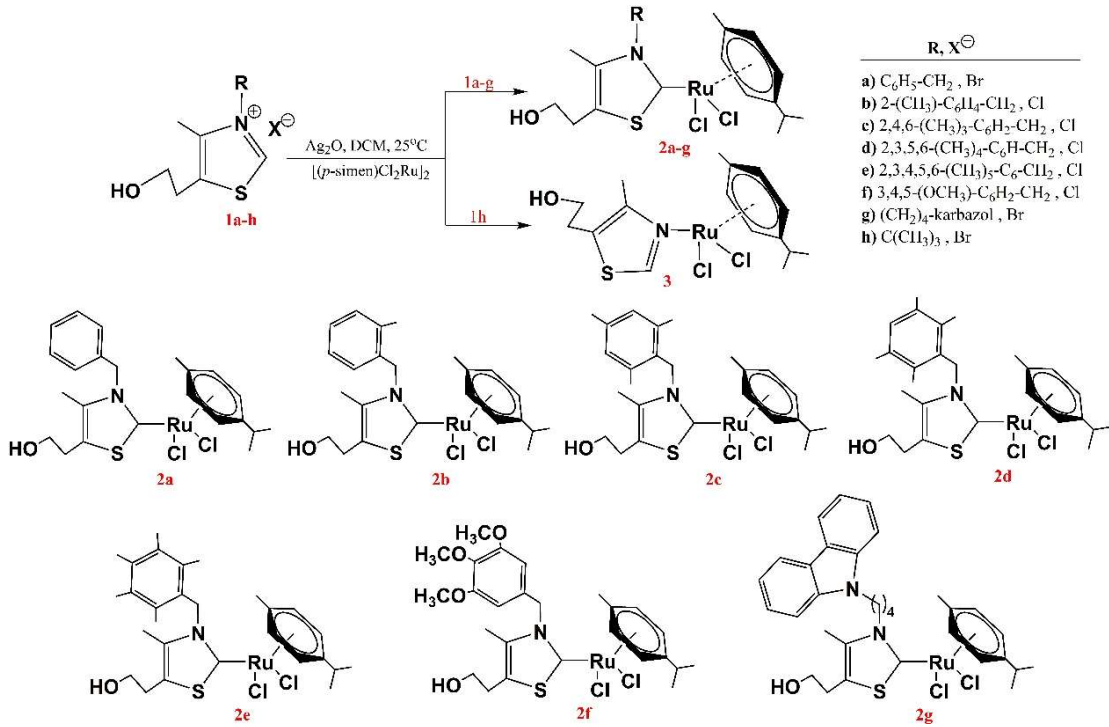
6.1.8 3-(*t*-Bu)-4-(metil)-5-(hidroksietil)tiyazolyum bromür (1h):

Renksiz katı. Verim: 1.49 g, %76. E.n.: 86-88°C. ¹H-NMR (400 MHz; DMSO, δ ppm): 2.38 (s, 3H, CH₃-tiyazol), 2.93 (t, 2H, *J*_{HH} = 5.80 Hz, CH₂CH₂OH), 3.58 (t, 2H, *J*_{HH} = 5.80 Hz, CH₂CH₂OH), 4.75 (br s, 9H, (CH₃)₃C, *t*-butil), 9.74(s,

¹H, N,S-CH). ¹³C NMR (100.56 MHz, DMSO, δ ppm): 12.8 (CH₃-tiyazol), 29.3 (CH₂CH₂OH), 29.4 (CH₃)₃C, *t*-butil), 60.6 (CH₂CH₂OH), 68.3 (CH₃)₃C, *t*-butil), 133.3, 142.9 (-C=C-, tiyazol), 154.8 (N,S-CH). FT-IR (ν, cm⁻¹): 1600 (C=N).

6.2 Ru(II)-NSHC (2a-g)ve Ru(II)-N-(4-Metil-5-Hidroksietiltiyazol) (3)Komplekslerinin Genel Sentezi

İlgili 3-alkil-5-(2-hidroksietil)-4-metiltiyazolyum tuzu (**1a-h**) (1.0 mmol), Ag₂O (231.7 mg, 1.0 mmol), [(*p*-simen)Cl₂Ru]₂ (306.2 mg, 0.5 mol) ve 20.0 ml degase-kuru DCM, bir Schlenk'e eklendi. In situ formdaki karışım, karanlıkta 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Süre sonunda, oluşan gümüş tuzunu uzaklaştırmak için bir canula-selit pedinden süzüldü. Çözelti vakumda deriştirilerek, ele geçen doygun çözelti üzerine Et₂O (1:3) eklendi ve kristallenmeye bırakıldı. Oluşan kristaller süzüldü, iki kez Et₂O ile yıkandı ve vakumda kurutuldu (Kılınçarslan ve diğ. 2024; Oruç ve diğ. 2016). Kompleks sentez ve yapıları Şema 6.2'de özetlenmiştir.



Şema 6.2: Ru(II) komplekslerinin sentezi ve yapıları

6.2.1 Diklor- $\{3-(benzil)-4-(metil)-5-(hidroksietil)tiyazolidin-2-iliden\}(p-simen)rutenyum(II)$ (2a)

Koyu-turuncu katı. Verim: 388.5 mg, %72. E.n. = 142-144°C. Hesaplanan $C_{23}H_{29}NCl_2OSRu$: C, 51.20; H, 5.42; N, 2.60. Bulunan: C, 51.62; H, 5.28; N, 2.97%. 1H NMR (400 MHz; $CDCl_3$): δ = 1.17 (dd, 6H, $J_{HH} = 7.20$ Hz, $J_{2HH} = 2.80$ Hz, $(CH_3)_2CH$, *p*-simen), 2.01 (s, 3H, CH_3 -tiyazol), 2.14 (s, 3H, CH_3 , *p*-simen), 2.72-2.79 (m, 1H, $(CH_3)_2CH$, *p*-simen), 2.90 (t, 2H, $J_{HH} = 6.00$ Hz, CH_2CH_2OH), 3.72 (t, 2H, $J_{HH} = 6.40$ Hz, CH_2CH_2OH), 5.00 (d, 2H, $J_{HH} = 5.60$ Hz, Ar-*H*,*p*-simen), 5.13 (d, 2H, $J_{HH} = 6.00$ Hz, Ar-*H*,*p*-simen), 5.28 (s, 1H, OH), 5.98 (s, 2H, N- CH_2), 6.98 (d, 2H, $J_{HH} = 7.60$ Hz, Ar-*H*, C_6H_5), 7.30-7.36 (m, 1H, Ar-*H*, C_6H_5), 7.42 (t, 2H, $J_{HH} = 7.60$ Hz, Ar-*H*, C_6H_5). ^{13}C NMR (100.56 MHz; $CDCl_3$, δ ppm): 12.9 (CH_3 -tiyazol), 18.0, 22.2, 30.5 (CH_3 , $(CH_3)_2CH$, *p*-simen), 30.6 (CH_2CH_2OH), 57.2 (N- CH_2), 61.9 (CH_2CH_2OH), 84.9, 86.0, 99.1, 105.2 (Ar-*C*, *p*-simen), 124.8, 127.8, 129.4, 135.0 (Ar-*C*, C_6H_5), 137.7, 142.0 ($-C=C-$, tiyazol), 211.9 (N,S-*C*). FT-IR (ν , cm^{-1}): 1608 (CN).

6.2.2 Diklor- $\{3-(2-metilbenzil)-4-(metil)-5-(hidroksietil)tiyazolidin-2-iliden\}(p-simen)rutenyum(II)$ (2b)

Koyu-turuncu katı. Verim: 420.7 mg, %76. E.n. = 151-153°C. Hesaplanan $C_{24}H_{31}NCl_2OSRu$: C, 52.07; H, 5.64; N, 2.53. Bulunan: C, 52.43; H, 5.22; N, 2.79%. 1H NMR (400 MHz; $CDCl_3$): δ = 1.17 (d, $J_{HH} = 6.80$ Hz, 6H, $(CH_3)_2CH$ -*p*-simen), 1.98 (s, 3H, CH_3 -tiyazol), 2.16 (s, 3H, CH_3 , *p*-simen), 2.41 (s, 3H, CH_3 , 2-Me- C_6H_4), 2.72-2.78 (m, 1H, $(CH_3)_2CH$, *p*-simen), 2.92 (br s, 2H, CH_2CH_2OH), 3.75 (br s, 2H, CH_2CH_2OH), 5.00 (d, 2H, $J_{HH} = 7.20$ Hz, Ar-*H*,*p*-simen), 5.16 (d, 2H, $J_{HH} = 6.00$ Hz, Ar-*H*,*p*-simen), 5.28 (s, 1H, OH), 6.45 (d, 2H, $J = 7.20$ Hz, N- CH_2), 7.20-7.30 (m, 4H, Ar-*H*, 2-Me- C_6H_4). ^{13}C NMR (100.56 MHz; $CDCl_3$, δ ppm): 12.8 (CH_3 -tiyazol), 19.3 (CH_3 , 2-Me- C_6H_4), 19.4 (CH_3 , *p*-simen), 22.4 ($(CH_3)_2CH$, *p*-simen), 30.4 (CH_2CH_2OH), 30.7 ($(CH_3)_2CH$, *p*-simen), 56.1 (N- CH_2), 62.1 (CH_2CH_2OH), 88.8, 89.1, 99.6, 104.6 (Ar-*C*, *p*-simen), 123.5, 126.9, 130.9, 131.3, 134.7, 135.0 (Ar-*C*, C_6H_4), 135.9, 142.4 ($-C=C-$, tiyazol), 211.9 (N,S-*C*). FT-IR (ν , cm^{-1}): 1605 (CN).

6.2.3 Diklor- $\{3-(2,4,6\text{-trimetilbenzil})-4\text{-}(metil)-5\text{-}(hidroksietil)tiyazolidin-2\text{-iliden}\}(p\text{-simen})rutenyum(II)$ (2c)

Koyu-turuncu katı. Verim: 459.5 mg, %79. E.n. = 178-180°C. Hesaplanan $C_{26}H_{35}NCl_2OSRu$: C, 53.69; H, 6.07; N, 2.41. Bulunan: C, 53.43; H, 5.94; N, 2.52 %. 1H NMR (400 MHz; $CDCl_3$): δ = 1.22 (d, $J_{HH} = 7.20$ Hz, 6H, $(CH_3)_2CH$, p -simen), 2.00 (s, 3H, CH_3 -tiyazol), 2.03 (s, 3H, CH_3 , 4-(Me)- C_6H_2), 2.06 (s, 6H, CH_3 , 2,6-(Me) $_2$ - C_6H_2), 2.25 (s, 3H, CH_3 , p -simen), 2.84 (t, 2H, $J_{HH} = 6.00$ Hz, CH_2CH_2OH), 2.85-2.91 (m, 1H, $(CH_3)_2CH$, p -simen), 3.69 (t, 2H, $J_{HH} = 5.80$ Hz, CH_2CH_2OH), 5.13 (d, 2H, $J_{HH} = 6.00$ Hz, Ar- H , p -simen), 5.32 (d, 2H, $J_{HH} = 6.00$ Hz, Ar- H , p -simen), 5.96 (s, 2H, N- CH_2), 6.83 (s, 2H, Ar- H , 2,4,6-(Me) $_3C_6H_2$). ^{13}C NMR (100.56 MHz; $CDCl_3$, δ ppm): 12.9 (CH_3 -tiyazol), 17.9 (CH_3 , 4-(Me)- C_6H_2), 19.8 (CH_3 , p -simen), 20.7 (CH_3 , 2,6-(Me) $_2$ - C_6H_2), 22.3 ($(CH_3)_2CH$, p -simen), 30.4 (CH_2CH_2OH), 30.5 ($(CH_3)_2CH$, p -simen), 56.3 (N- CH_2), 62.0 (CH_2CH_2OH), 85.9, 86.2, 98.0, 104.6 (Ar- C , p -simen), 129.0, 130.9, 134.8, 134.9 (Ar- C , 2,4,6-(Me) $_3C_6H_2$), 136.9, 143.2 ($C=C$ -, tiyazol), 210.5 (N,S- C). FT-IR (ν , cm^{-1}): 1610 (CN).

6.2.4 Diklor- $\{3-(2,3,5,6\text{-tetrametilbenzil})-4\text{-}(metil)-5\text{-}(hidroksietil)tiyazolidin-2\text{-iliden}\}(p\text{-simen})rutenyum(II)$ (2d)

Koyu turuncu katı. Verim: 506.3 mg, %85. E.n. = 255-257°C (Bozunma). Hesaplanan: $C_{27}H_{37}NCl_2OSRu$: C, 54.44; H, 6.26; N, 2.35. Bulunan: C, 53.82; H, 5.85; N, 2.64 %. 1H NMR (400 MHz; $CDCl_3$): δ = 1.23 (d, $J_{HH} = 6.50$ Hz, 6H, $(CH_3)_2CH$, p -simen), 1.87 (s, 3H, CH_3 -tiyazol), 1.99 (s, 6H, CH_3 , 3,5-(Me) $_2$ - C_6H_4), 2.05 (s, 3H, CH_3 , p -simen), 2.22 (s, 6H, CH_3 , 2,6-(Me) $_2$ - C_6H_4), 2.82 (t, 2H, $J_{HH} = 5.75$ Hz, CH_2CH_2OH), 2.88-2.94 (m, 1H, $(CH_3)_2CH$, p -simen), 3.71 (br s, 2H, CH_2CH_2OH), 5.21 (d, 2H, $J_{HH} = 5.50$ Hz, Ar- H , p -simen), 5.35 (d, 2H, $J_{HH} = 5.50$ Hz, Ar- H , p -simen), 6.06 (s, 2H, N- CH_2), 6.96 (s, 1H, Ar- H , 2,3,5,6-(Me) $_4C_6H$). ^{13}C NMR (100.56 MHz; $CDCl_3$, δ ppm): 13.1 (CH_3 -tiyazol), 15.2 (CH_3 , 3,5-(Me) $_2$ - C_6H_4), 18.1 (CH_3 , p -simen), 20.8 (CH_3 , 2,6-(Me) $_2$ - C_6H_4), 22.4 ($(CH_3)_2CH$, p -simen), 30.4 (CH_2CH_2OH), 30.6 ($(CH_3)_2CH$, p -simen), 57.7 (N- CH_2), 62.2 (CH_2CH_2OH), 85.9, 86.5, 98.1, 104.7 (Ar- C , p -simen), 131.6, 131.7, 131.9 (Ar- C , 2,3,5,6-(Me) $_4C_6H$),

134.8 (-C=C-, tiyazol), 135.1 (Ar-C, 2,3,5,6-(Me)₄C₆H), 143.1 (-C=C-, tiyazol), 210.6 (N,S-C). FT-IR (ν , cm⁻¹): 1608 (CN).

6.2.5 Diklor-*{3-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)-4-(metil)-5-(hidroksietil) tiyazolidin-2-iliden}*(*p*-simen)rutenyum(II) (2e)

Açık-kahverengi katı. Verim: 432.9 mg, %71. E.n. = 282-284°C (Bozunma). Hesaplanan: C₂₈H₃₉NCl₂OSRu: C, 55.16; H, 6.45; N, 2.30. Bulunan: C, 55.61; H, 6.24; N, 2.72%. ¹H NMR (400 MHz; CDCl₃): δ = 1.24 (d, $J_{\text{HH}} = 7.00$ Hz, 6H, (CH₃)₂CH, *p*-simen), 1.79 (s, 3H, CH₃-tiyazol), 2.07 (s, 6H, CH₃, 3,5-(Me)₂-C₆), 2.08 (s, 3H, CH₃, 4-(Me)-C₆), 2.21 (s, 6H, CH₃, 2,6-(Me)₂-C₆), 2.25 (s, 3H, CH₃, *p*-simen), 2.81 (t, 2H, $J_{\text{HH}} = 6.00$ Hz, CH₂CH₂OH), 2.90-2.96 (m, 1H, (CH₃)₂CH, *p*-simen), 3.72 (br s, 2H, CH₂CH₂OH), 5.26 (d, 2H, $J_{\text{HH}} = 5.50$ Hz, Ar-*H*, *p*-simen), 5.39 (d, 2H, $J_{\text{HH}} = 5.50$ Hz, Ar-*H*, *p*-simen), 6.08 (s, 2H, N-CH₂). ¹³C NMR (100.56 MHz; CDCl₃, δ ppm): 13.2 (CH₃-tiyazol), 16.4 (CH₃, 3,5-(Me)₂-C₆), 16.9 (CH₃, 4-(Me)-C₆), 17.3 (CH₃, 2,6-(Me)₂-C₆), 18.1 (CH₃, *p*-simen), 22.4 (CH₃)₂CH, *p*-simen), 30.4 (CH₂CH₂OH), 30.6 (CH₃)₂CH, *p*-simen), 58.2 (N-CH₂), 62.3 (CH₂CH₂OH), 85.9, 86.6, 98.1, 104.7 (Ar-C, *p*-simen), 129.3, 131.4, 133.8, 134.6 (Ar-C, 2,3,4,5,6-(Me)₅C₆), 134.9, 143.0 (-C=C-, tiyazol), 210.5 (N,S-C). FT-IR (ν , cm⁻¹): 1612 (CN).

6.2.6 Diklor-*{3-(3,4,5-trimetoksibenzil)-4-(metil)-5-(hidroksietil) tiyazolidin-2-iliden}*(*p*-simen)rutenyum(II) (2f)

Turuncu katı. Verim: 409.2 mg, %65. E.n. = 167-169°C. Hesaplanan: C₂₆H₃₅NCl₂O₄SRu: C, 49.60; H, 5.60; N, 2.22. Bulunan: C, 50.04; H, 5.77; N, 2.28%. ¹H NMR (400 MHz; CDCl₃): δ = 1.17 (d, 6H, $J_{\text{HH}} = 7.20$ Hz, (CH₃)₂CH, *p*-simen), 2.04 (s, 3H, CH₃-tiyazol), 2.17 (s, 3H, CH₃, *p*-simen), 2.70-2.77 (m, 1H, (CH₃)₂CH, *p*-simen), 2.87 (t, 2H, $J_{\text{HH}} = 5.80$ Hz, CH₂CH₂OH), 3.68 (t, 2H, $J_{\text{HH}} = 6.60$ Hz, CH₂CH₂OH), 3.79 (s, 6H, (OCH₃), 3,5-(OMe)-C₆H₂), 3.83 (s, 3H, (OCH₃), 4-(OMe)-C₆H₂), 5.05 (d, 2H, $J = 5.60$ Hz, Ar-*H*, *p*-simen), 5.18 (d, 2H, $J = 5.60$ Hz, Ar-*H*, *p*-simen), 5.89 (s, 2H, N-CH₂), 6.19 (s, 2H, Ar-*H*, 3,4,5-(OMe)₃-C₆H₂). ¹³C NMR (100.56 MHz; CDCl₃, δ ppm): 13.0 (CH₃-tiyazol), 18.2 (CH₃, *p*-simen), 22.2

(CH₃)₂CH, *p*-simen), 30.4 (CH₂CH₂OH), 30.5 (CH₃)₂CH, *p*-simen), 56.4 (3,5-(OCH₃)-C₆H₂), 57.3 (N-CH₂), 60.9 (4-(OCH₃)-C₆H₂), 62.0 (CH₂CH₂OH), 85.2, 85.6, 99.9, 102.3 (Ar-C, *p*-simen), 105.3, 133.2, 134.9 (Ar-C, 3,4,5-(OMe)₃C₆H₂), 137.5, 142.1 (-C=C-, tiyazol), 154.0 (Ar-C, 3,4,5-(OMe)₃C₆H₂), 212.3 (N,S-C). FT-IR (ν , cm⁻¹): 1591 (CN).

6.2.7 Diklor-3-(bütilkarbazol)-4-(metil)-5-(hidroksietil) tiyazolidin-2-iliden}(*p*-simen)rutenyum(II) (2g)

Turuncu katı. Verim: 449.4 mg, %67. E.n. = 248-250°C. Hesaplanan C₃₂H₃₈N₂Cl₂OSRu: C, 57.30; H, 5.71; N, 4.18. Bulunan: C, 56.86; H, 5.32; N, 4.66%. ¹H NMR (400 MHz; CDCl₃): δ = 1.03 (d, 6H, *J* = 7.20 Hz, (CH₃)₂CH, *p*-simen), 1.71 (s, 3H, CH₃-tiyazol), 2.05 (br s, 2H, CH₂-bütilkarbazol), 2.11 (s, 3H, CH₃, *p*-simen), 2.53 (t, 2H, *J*_{HH} = 8.40 Hz, CH₂-bütilkarbazol), 2.74 (br s, 2H, CH₂CH₂OH), 2.81-2.90 (m, 1H, (CH₃)₂CH, *p*-simen), 3.62 (br s, 2H, CH₂CH₂OH), 4.26 (t, 2H, *J*_{HH} = 8.00 Hz, CH₂-bütilkarbazol), 4.40 (t, 2H, *J*_{HH} = 5.80 Hz, CH₂-bütilkarbazol), 4.54 (d, 2H, *J*_{HH} = 5.60 Hz, Ar-*H*,*p*-simen), 4.87 (d, 2H, *J*_{HH} = 5.60 Hz, Ar-*H*,*p*-simen), 7.11-7.23 (m, 4H, Ar-*H*, bütilkarbazol), 7.47 (t, 2H, *J*_{HH} = 2.60 Hz, Ar-*H*, bütilkarbazol), 8.03 (d, 2H, *J*_{HH} = 7.60 Hz, Ar-*H*, bütilkarbazol). ¹³C NMR (100.56 MHz; CDCl₃, δ ppm): 12.60 (CH₃-tiyazol), 18.0 (CH₃, *p*-simen), 22.2 (CH₃)₂CH, *p*-simen), 24.1, 26.5 (CH₂-bütilkarbazol), 29.3 (CH₂CH₂OH), 30.3 (CH₃)₂CH, *p*-simen), 42.3, 54.4 (CH₂-bütilkarbazol), 61.9 (CH₂CH₂OH), 83.9, 85.8, 101.6, 104.3 (Ar-C, *p*-simen), 108.9, 119.2, 120.5, 122.9, 126.0 (Ar-C, bütilkarbazol), 134.9 (-C=C-), 140.2 (Ar-C, bütilkarbazol), 140.7 (-C=C-), 209.4 (N,S-C). FT-IR (ν , cm⁻¹): 1594 (CN).

6.2.8 Diklor-N-(4-(metil)-5-(hidroksietiltiyazol)(*p*-simen)rutenyum(II) (3)

Turuncu katı. Verim: 238.2 mg, %53. E.n. = 72-74°C. ¹H NMR (400 MHz; CDCl₃): δ = 1.21, (d, *J*_{HH} = 6.80 Hz, 6H, (CH₃)₂CH, *p*-simen), 2.09 (s, 3H, CH₃-tiyazol), 2.71 (s, 3H, CH₃, *p*-simen), 2.83-2.90 (m, 1H, (CH₃)₂CH, *p*-simen), 2.93 (d, *J*_{HH} = 6.00 Hz, 2H, CH₂CH₂OH), 3.72 (d, *J*_{HH} = 6.20 Hz, 2H, CH₂CH₂OH), 5.31 (d,

2H, $J_{\text{HH}} = 6.00$ Hz, Ar-H,*p*-simen), 5.49 (d, 2H, $J_{\text{HH}} = 5.60$ Hz, Ar-H, *p*-simen), 9.28 (N,S-CH). FT-IR (ν , cm^{-1}): 1652 (C=N).

6.3 X-ray kristalografik İnceleme

Yoğunluk verileri, ϕ ve ω tarama yöntemleri uygulanarak grafit-monokromatlı Mo Ka radyasyonu kullanılarak 296(2) K'de bir Bruker D8 QUEST difraktometre üzerinde toplandı. Veri toplama APEX2 (Bruker 2013) kullanılarak gerçekleştirildi, hücre iyileştirme ve veri azaltma ise SAINT (Bruker 2013) kullanılarak uygulandı. Yapılar, SHELXT-2018 (Sheldrick 2015^a) kullanılarak ikili uzay algoritmasıyla çözüldü ve SHELXL-2019 (Sheldrick 2015^b) kullanılarak F2 üzerinde tam matris en küçük kareler hesaplamaları aracılığıyla iyileştirildi. H atomları hesaplanan konumlara yerleştirildi ve ana atomlarına binecek şekilde sınırlandırıldı. Etanol kısmı iki pozisyonda düzensizdir ve düzensiz atomun rafine edilmiş bölge doluluk faktörleri ana pozisyon için sırasıyla 0,704(16) ve küçük pozisyon için 0,296(16)'dır. Yapısal analiz için kristalografik veriler ve deneysel ayrıntılar Tablo 1'de özetlenmiştir. Moleküler grafikler OLEX2 (Dolomanov 2009) kullanılarak oluşturulmuştur. **1g** ve **2a** için kristal verileri ve yapı iyileştirme parametreleri, tezin-ekler bölümü Tablo 1'de verilmiştir.

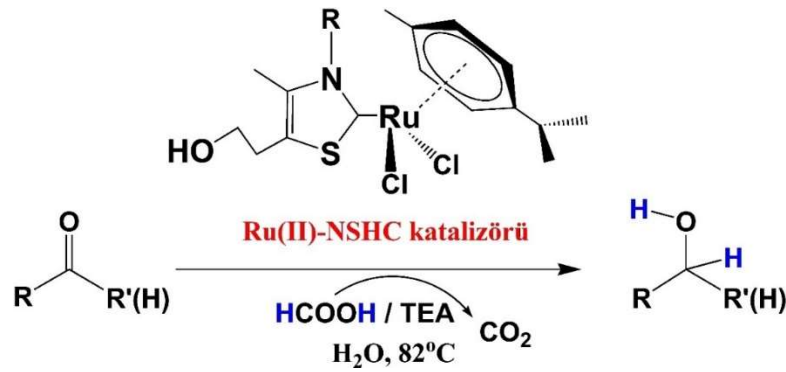
6.4 Katalitik Aktivite Çalışmaları

Organik kimyada ikincil alkoller çok yönlü yapı taşlarıdır ve alkol sentezinde keton indirgemesi yaygın olarak kullanılmaktadır (Zuo ve diğ. 2013). Keton indirgenmesi genellikle iki ana yolla sağlanır: doğrudan ve transfer hidrojenasyon (Lagaditis ve diğ. 2014). Son zamanlarda geçiş metali katalizli transfer hidrojen reaksiyonuna artan bir ilgi vardır (Corma ve diğ. 2017; Crabtree 2017; Gladiali ve Alberico 2006; Gunanathan ve Milstein 2015).

Hidrojenasyon endüstride olduğu gibi farmakoloji alanında da yaygın olarak uygulanır. Birçok önemli ilacın sentezi, hidrojenasyon ve transfer hidrojenasyon işlemleri yoluyla ketonların, aldehitlerin ve iminlerin indirgenmesiyle gerçekleştirilir. Özellikle, Noyori'nin fosfin ligandlarıyla hidrojenasyon konusundaki çalışmalarından

sonra araştırmacılar sürekli olarak fosfin ligandlarını turetmiş ve bunların metal komplekslerinin hidrojenasyonu ve transfer hidrojenasyonundaki etkinliğini analiz etmişlerdir (Doucet ve diğ. 1998; Kunz ve diğ. 2012; Noyori ve diğ. 2001; Ohkuma ve diğ. 1995; 1998). Bununla birlikte, katalitik hidrojenasyon genellikle yüksek basınç ve sıcaklıkta gerçekteşirilir; bu durum, böyle bir prosesin potansiyel güvenlik sorunlarının üstesinden gelmek için özel ekipmanlarda çalıştırılması gerektiğinden dolayı uygulanmasını büyük ölçüde sınırlamıştır (Gong ve diğ. 2022; Ren ve diğ. 2022; Xu ve diğ. 2018). İkinci teknik, alkoller, NaBH₄, hidrazin, amonyum boran, formik asit ve tuzları gibi uygun hidrojen donörlerini kullanarak **katalitik transfer hidrojenasyonu** (CTH) kullanmaktır ve bu, basınçlı H₂ gazının kullanılmasından kaçınma avantajını gösterir (Duan ve diğ. 2018). Bu nedenle CTH prosesi, hafif reaksiyon koşullarında arttırılmış verimlilik ve seçicilik elde etmek için daha sürdürülebilir bir yaklaşım olarak kabul edilmektedir.

Tez çalışmasında, *N,S*-heterosiklik karben Ru(II) kompleksleri (**2a-g** ve **3**) hazırlanmış ve bunların organik karbonil türevlerinin, suda ve HCOOH/NEt₃ tamponundaki transfer hidrojenasyonunda katalitik aktiviteleri incelenmiştir (şekil 6.1). Sonuçlar Tablo7.21, 7.22 ve şekil 7.21’de özetlenmiştir.



şekil 6.1: Ru(II)-NSHC komplekslerinin transfer hidrojenasyon tepkimesi

6.4.1 Transfer Hidrojenasyon Tepkimesinin Genel Yöntemi

Optimizasyon deneyleri sonucunda, iki-boyunlu balonda ilgili keton veya aldehit reaktantı (1.0 mmol), hidrojen donörü/baz olarak HCOOH/Et₃N (5:2) H₂O’da (4.0 ml) argon gazı altında karıştırıldı. Oluşan karışım önceden-kontakt termometre ile 82°C’ye getirilen yağ banyosuna yerleştirildi. Daha sonra, Ru(II)-katalizörü

(0.01mmol) ortama eklendi ve reaksiyon 82°C'de karışmaya bırakıldı. İstenilen zamanlarda reaksiyon ortamından numune alınarak, GC yardımıyla (standard= nitrobenzen) reaksiyon ilerleyişi gözlemlendi. Dönüşümler iki numunenin ortalaması olarak kaydedildi.

6.4.2 Tekrarlanabilirlik Deneyleri

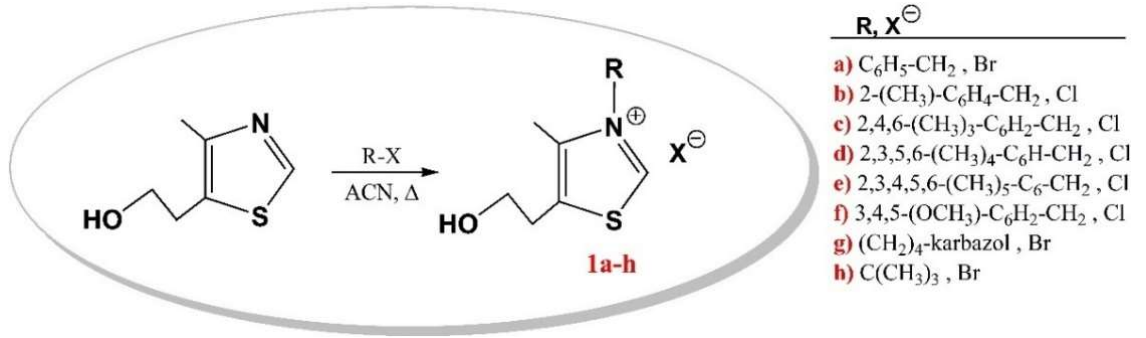
Tekrarlanabilirlik testleri, Ru(II)-NSHC (**2g**) için argon altında substrat olarak asetofenon ile gerçekleştirildi. 2g (0,01 mmol), asetofenon (1.0 mmol), HCO₂H (5,0 mmol), NEt₃ (2,0 mmol), H₂O (4,0 ml) karışımı, 82°C'de 60 dk. ısıtıldı. Reaksiyonun ardından çözelti oda sıcaklığına kadar soğutuldu, Et₂O (3 x 5.0 ml) ile ekstrakte edildi ve GC aracılığıyla analizi yapıldı. İkinci test için, katalizör bulunan sulu çözeltiye yeterli su, yeni substrat ve bileşenleri eklenerek, 82°C'de 60 dk. ısıtıldı. Reaksiyonun ilerlemesi, standart olarak nitrobenzen kullanılarak GC ile izlendi.

7. ARAŞTIRMA BULGULARI

Tezimizde birinci aşamada, heteroaril sübstitüveli benzilik ve alkilktiyazolyum tuzlarının sentezleri ve ikinci aşamada ise, bu tuzların *in situ* yöntemiyle Ag(I) üzerinden transmetalasyon yardımıyla Ru(II)-NSHC kompleksleri hazırlanmıştır. Son aşamada ise, tüm Ru(II) komplekslerinin organik karbonil türevlerinin transfer hidrojenasyonundaki katalitik etkinlikleri araştırılmıştır.

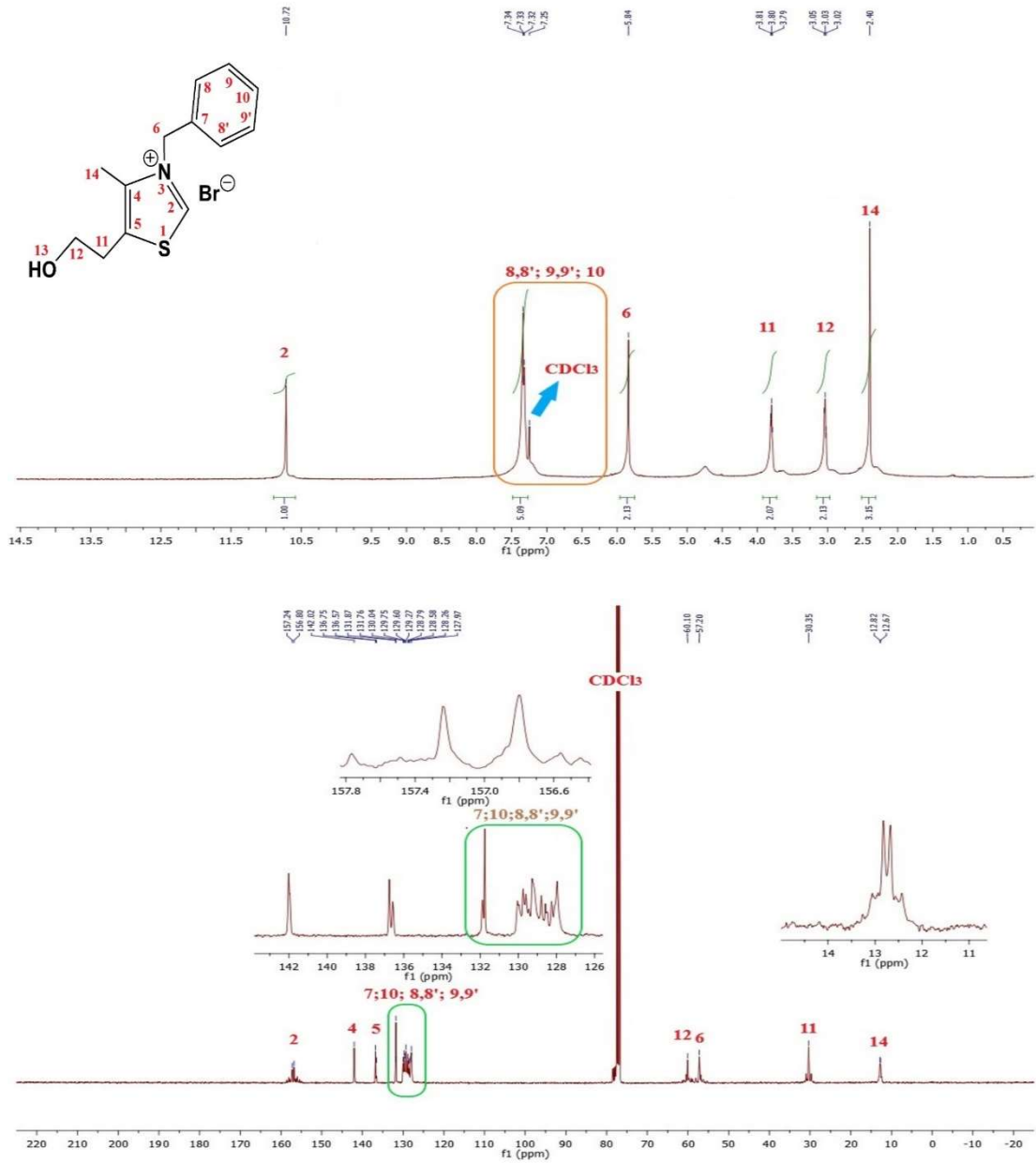
7.1 N-sübstitüye tiyazolyum tuzları (1a-h)

4-metil-5-hidroksietiltiyazol'ün ilgili alkil-halojenürlerle ACN'de ısıtılmasından **1a-h** tipindeki {NSHC-H}⁺ X⁻ tiyazolyum tuzları sentezlenmiştir (Şekil 7.1). Bileşiklerin yapı karakterizasyonları, erime noktası, FT-IR ve NMR spektroskopisi ile yapıldı. Sentezlenen **1a-h** bileşiklerine ait ¹H- ve ¹³C-NMR spektrumları Şekil 7.2-7.9'da toplu FT-IR spektrumları ise Şekil 7.10'da verilmektedir.



Şekil 7.1: Sentezlenen {NSHC-H}⁺ X⁻ tiyazolyum tuzları (**1a-h**)

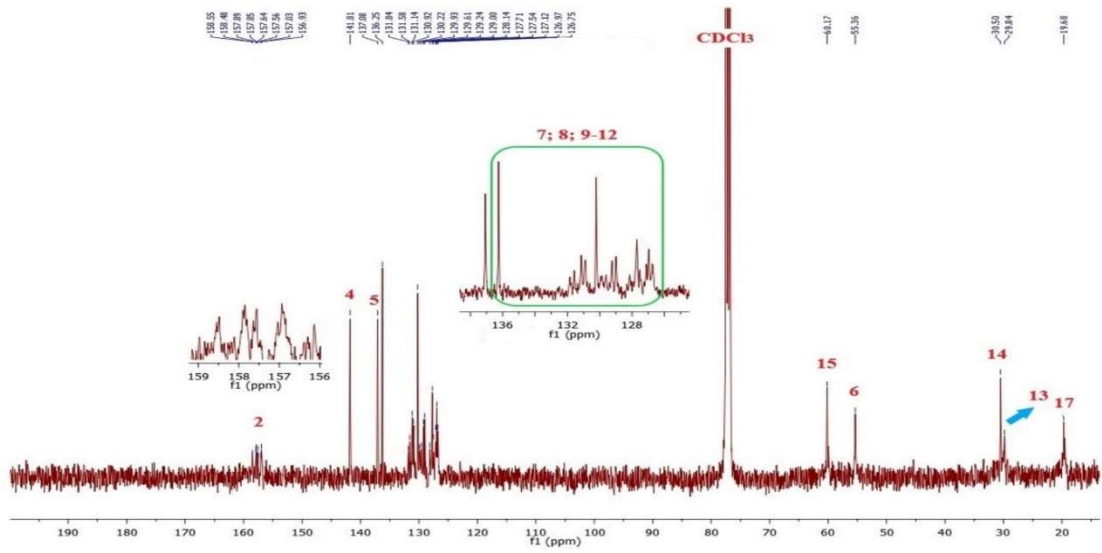
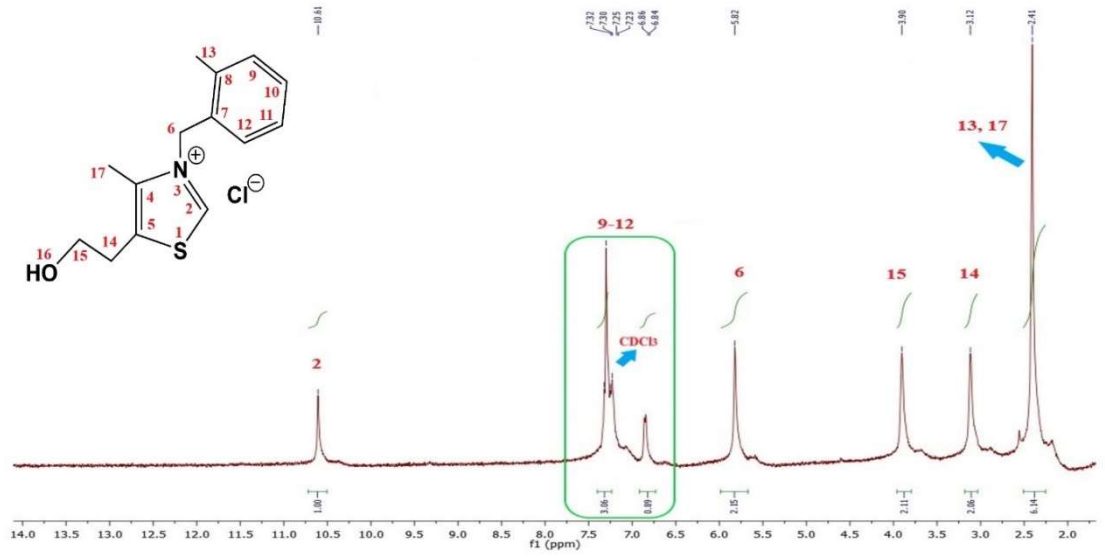
1a-h tuzlarına ait C-2 nolu karbon ve ona bağlı asidik protona ait (N,S-CH) NMR değerleri Tablo 7.9'da karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 7.2: 1a bileşiğine ait ^1H - ve ^{13}C -nmr spektrumları

Tablo 7.1: 1a bileşiğine ait CDCl_3 'daki ^1H - ve ^{13}C -nmr verileri

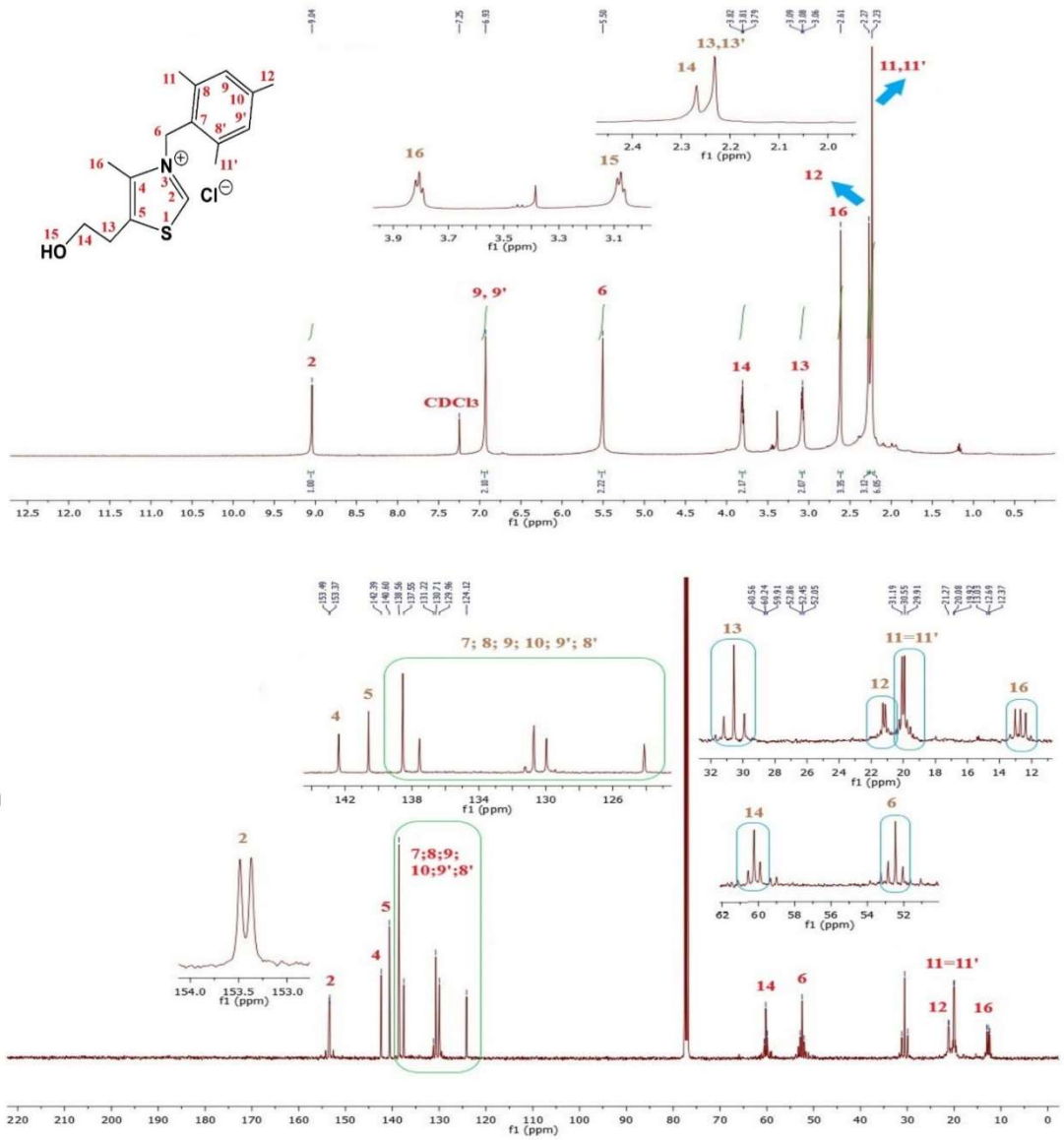
Konum	^1H -nmr (δ , ppm)	J (Hz)	^{13}C -nmr (δ , ppm)
2	10.72 (s, 1H)	-	157.0
4,5	-	-	136.7, 142.0
6	5.84 (s, 2H)	-	57.2
7-10	7.30-7.36 (m, 5H)	-	127.97-130.06(m), 131.82
11, 12	3.03 (t, 2H), 3.80 (t, 2H)	5.2, 5.0	30.4, 60.1
14	2.40 (s, 3H)	-	12.8



Şekil 7.3: 1b bileşiğine ait ^1H - ve ^{13}C -NMR spektrumları

Tablo 7.2: 1b bileşiğine ait CDCl_3 'daki ^1H - ve ^{13}C -nmr verileri

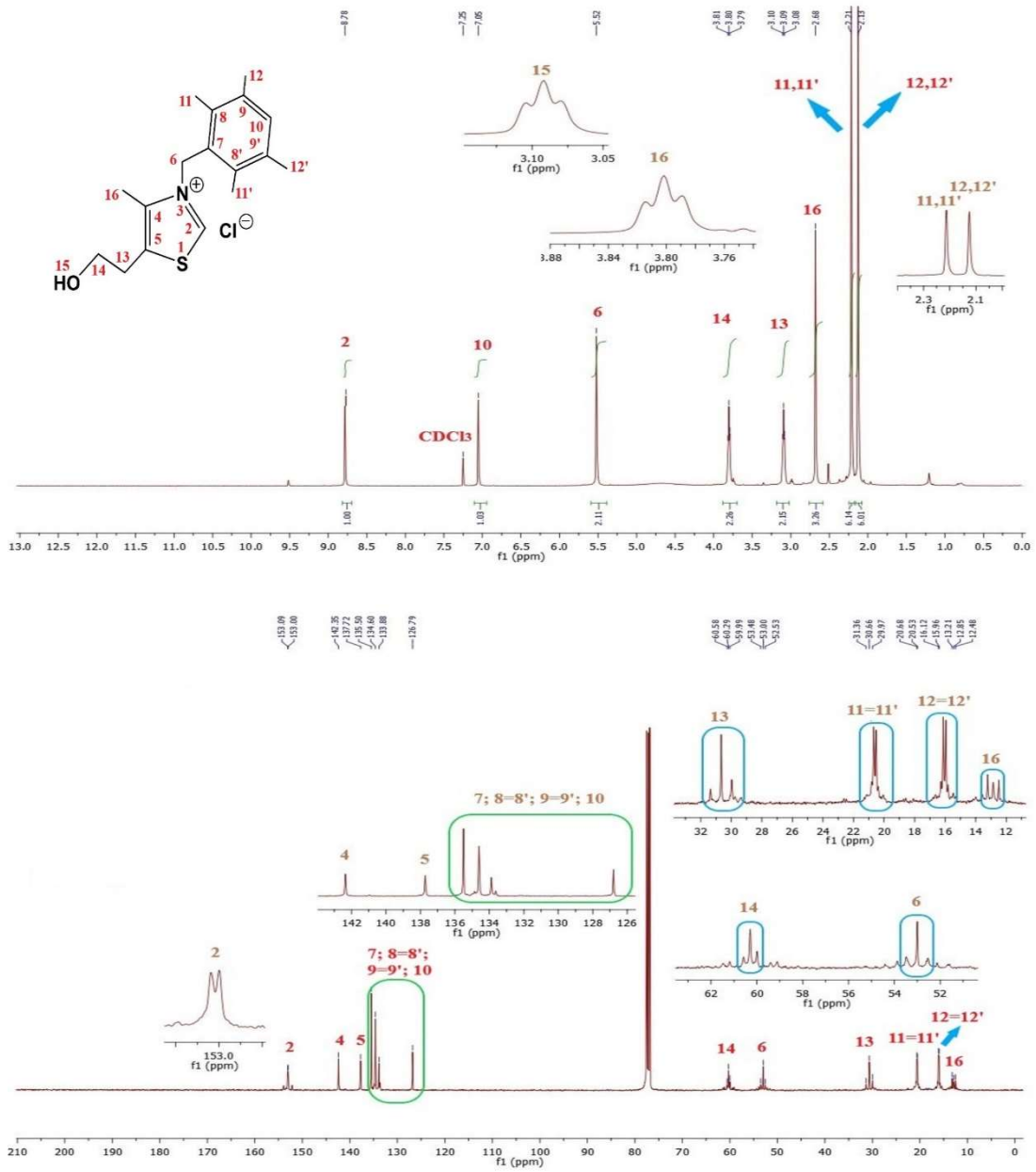
Konum	^1H -nmr (δ , ppm)	J (Hz)	^{13}C -nmr (δ , ppm)
2	10.61 (s, 1H)	-	157.7
4,5	-	-	137.1, 141.8
6	5.82 (s, 2H)	-	55.4
7-12	6.85 (d, 1H), 7.30 (t, 3H)	6.8, 14.4	127.0, 127.7, 129.1, 130.1, 131.7, 136.3
13	2.41 (s, 3H)	-	29.8
14, 15	3.12 (s, 2H), 3.90 (s, 2H)	-	30.5, 60.2
17	2.41 (br s, 3H)	-	19.7



Şekil 7.4: 1c bileşiğine ait ^1H - ve ^{13}C -NMR spektrumları

Tablo 7.3: 1c bileşiğine ait CDCl_3 'daki ^1H - ve ^{13}C -nmr verileri

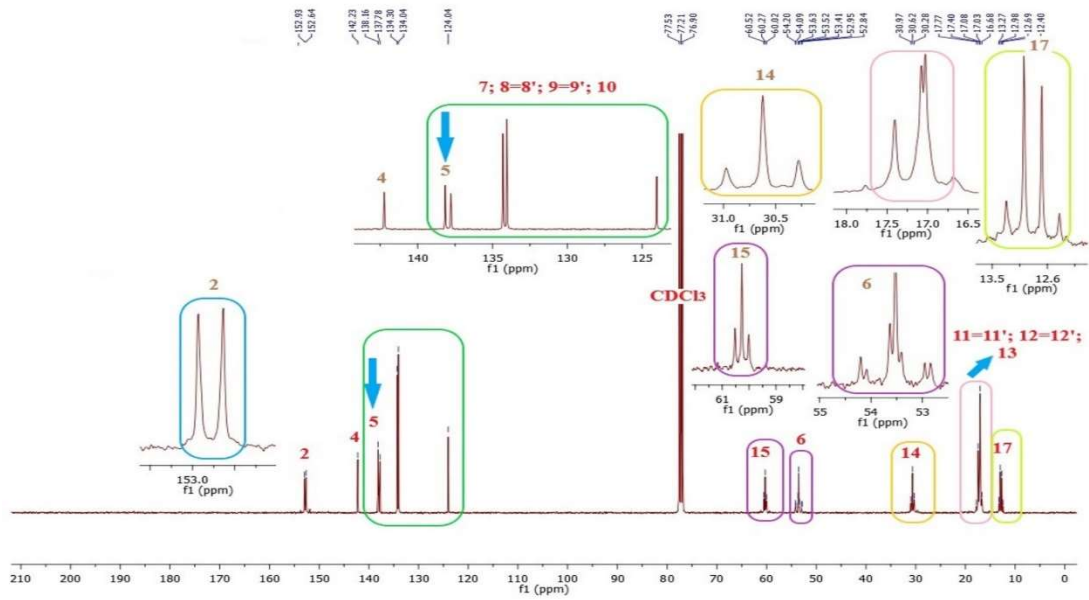
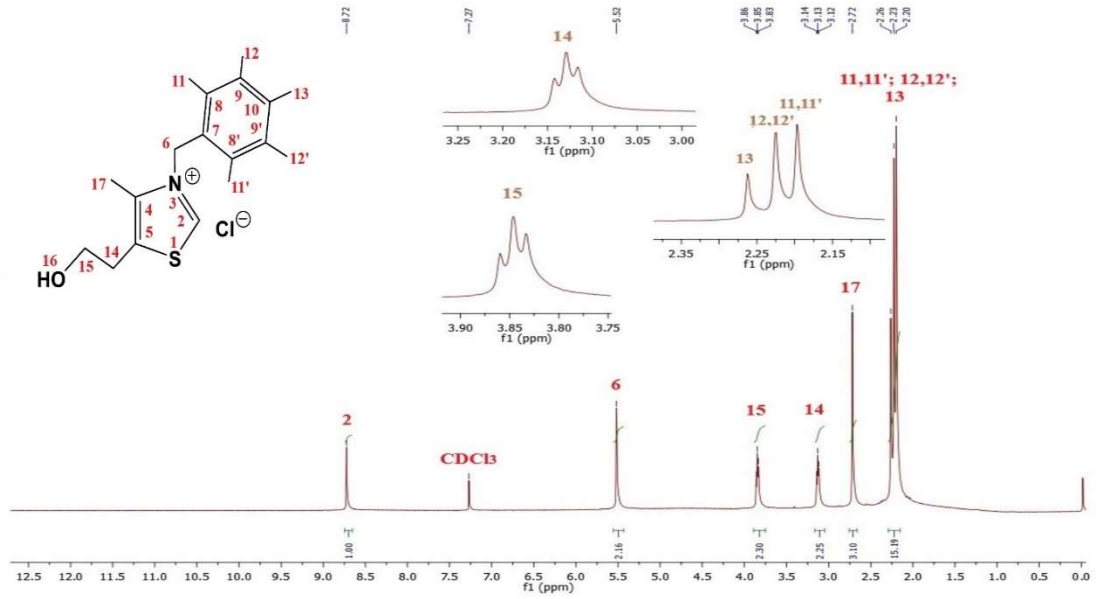
Konum	^1H -nmr (δ , ppm)	J (Hz)	^{13}C -nmr (δ , ppm)
2	9.04 (s, 1H)	-	153.4
4,5	-	-	140.6, 142.4
6	5.50 (s, 2H)	-	52.5
7-10	6.93 (s, 2H)	-	124.1, 130.0, 130.7, 131.2, 137.6, 138.6
11,12	2.23 (s, 6H), 2.27 (s, 3H)	-	20.0, 21.2
13, 14	3.08 (t, 2H), 3.81 (t, 2H)	5.2, 5.2	30.6, 60.2
16	2.61 (s, 3H)	-	12.7



Şekil 7.5: 1d bileşiğine ait ^1H - ve ^{13}C -NMR spektrumları

Tablo 7.4: 1d bileşiğine ait CDCl_3 'daki ^1H - ve ^{13}C -nmr verileri

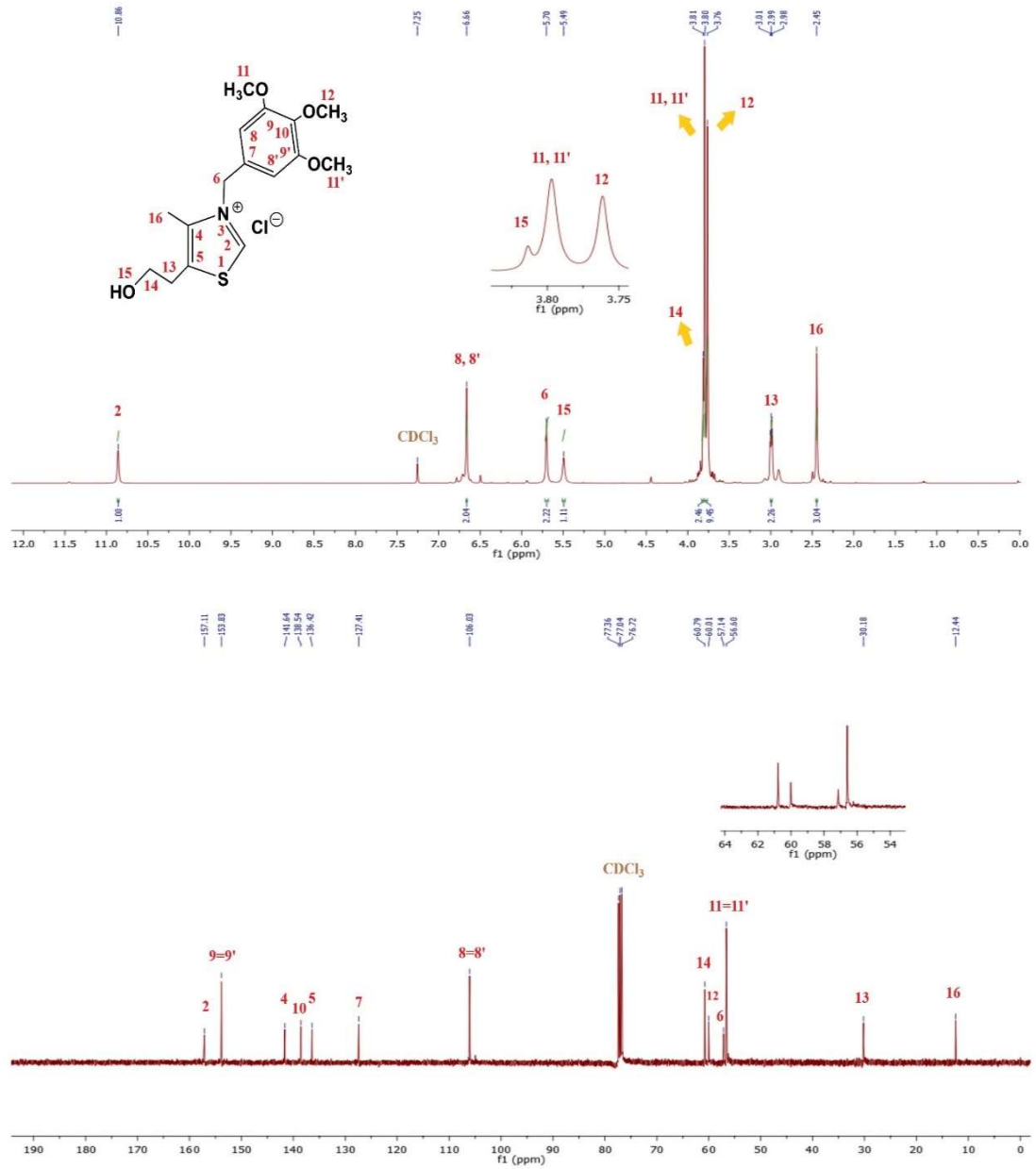
Konum	^1H -nmr (δ , ppm)	J (Hz)	^{13}C -nmr (δ , ppm)
2	8.78 (s, 1H)	-	153.0
4,5	-	-	137.7, 142.4
6	5.52 (s, 2H)	-	53.0
7-10	7.05 (s, 1H)	-	126.79, 133.88, 134.60, 135.80
11,12	2.13 (s, 6H), 2.21 (s, 6H)	-	16.0, 20.6
13, 14	3.09 (t, 2H), 3.80 (t, 2H)	4.8, 5.0	30.7, 60.3
16	2.68 (s, 3H)	-	12.9



Şekil 7.6: 1e bileşiğine ait ^1H - ve ^{13}C -NMR spektrumları

Tablo 7.5: 1e bileşiğine ait CDCl_3 'daki ^1H - ve ^{13}C -nmr verileri

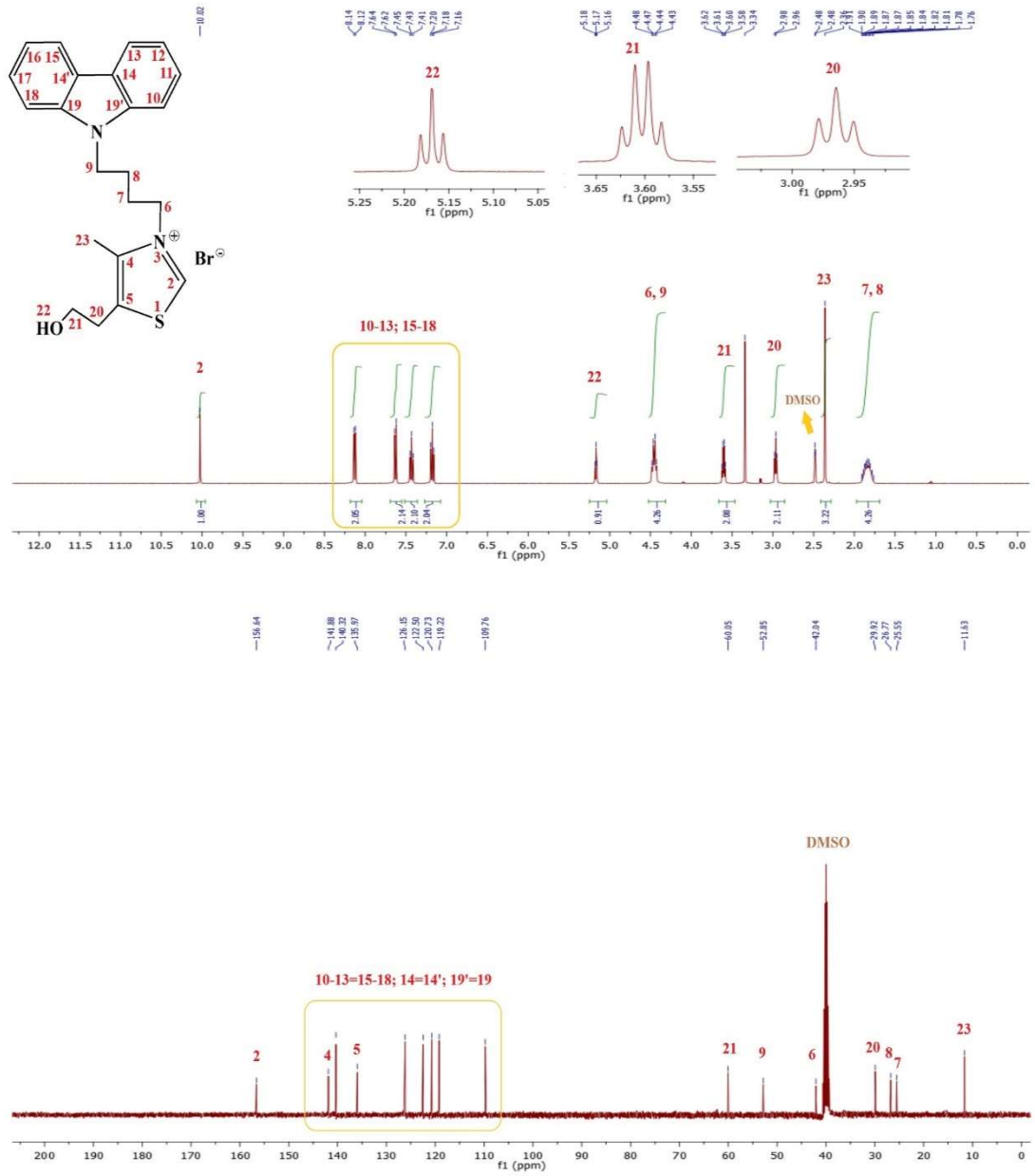
Konum	^1H -nmr (δ , ppm)	J (Hz)	^{13}C -nmr (δ , ppm)
2	8.72 (s, 1H)	-	152.8
4,5	-	-	138.2, 142.2
6	5.52 (s, 2H)	-	53.5
7-10	-	-	124.0, 134.0, 134.3, 137.8
11,12,13	2.20 (s, 6H), 2.23 (s, 6H), 2.26 (s, 3H)	-	17.0, 17.1, 17.4
14, 15	3.13 (t, 2H), 3.85 (t, 2H)	5.2, 5.2	30.6, 60.3
17	2.72 (s, 3H)	-	12.8



Şekil 7.7: 1f bileşiğine ait ^1H - ve ^{13}C -NMR spektrumları

Tablo 7.6: 1f bileşiğine ait CDCl_3 'daki ^1H - ve ^{13}C -nmr verileri

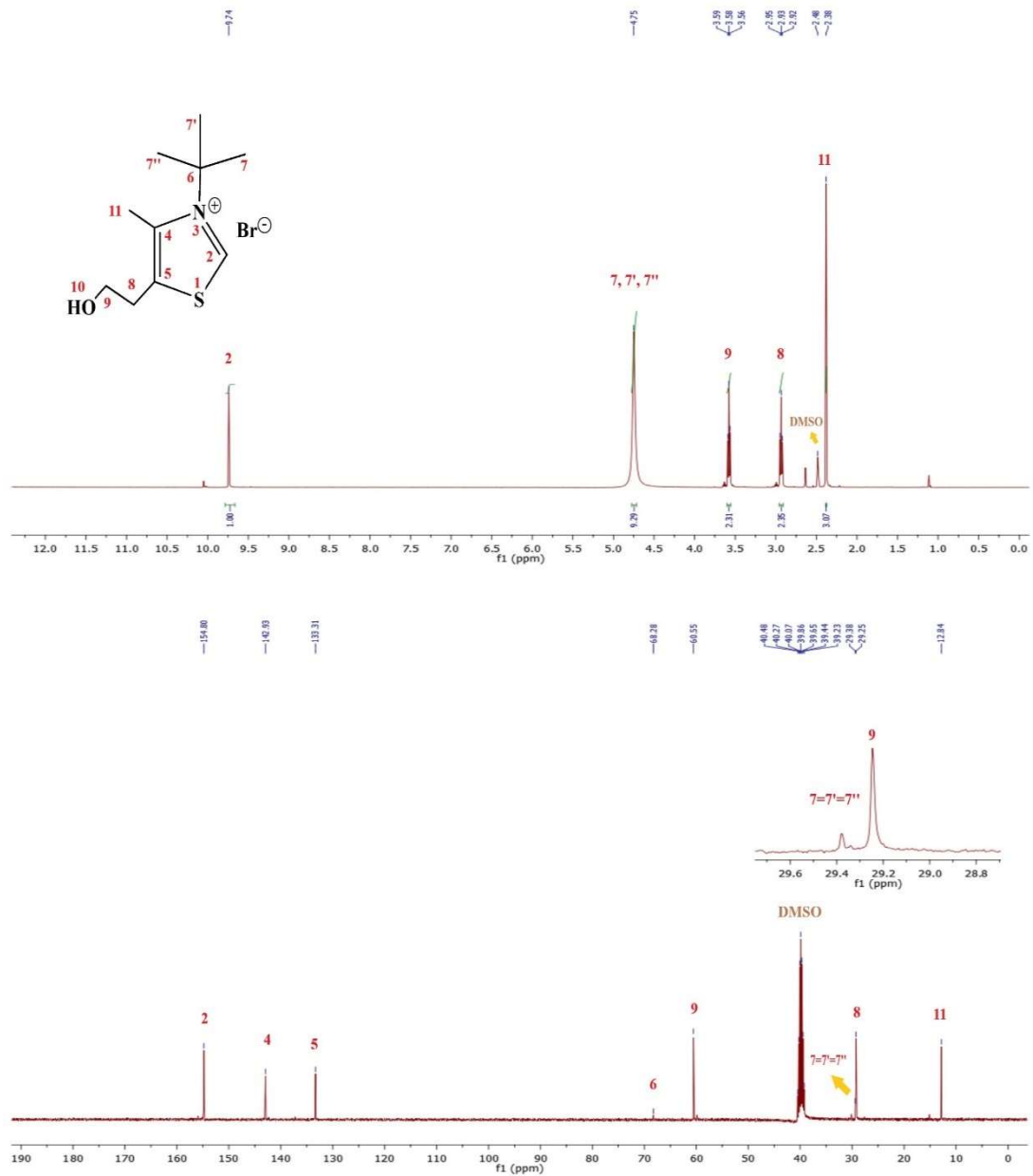
Konum	^1H -nmr (δ , ppm)	J (Hz)	^{13}C -nmr (δ , ppm)
2	10.86 (s, 1H)	-	157.1
4,5	-	-	136.4, 141.6
6	5.70 (s, 2H)	-	57.1
7-10	-	-	106.0, 127.4, 138.5, 153.8
11,12	3.76 (s, 3H), 3.80 (s, 6H)	-	56.6, 60.0
13, 14	2.99 (t, 2H), 3.81 (s, 2H)	5.2	30.2, 60.8
16	2.45 (s, 3H)	-	12.4



Şekil 7.8: **1g** bileşiğine ait ^1H - ve ^{13}C -NMR spektrumları

Tablo 7.7: **1g** bileşiğine ait $\text{DMSO}-d_6$ 'daki ^1H - ve ^{13}C -nmr verileri

Konum	^1H -nmr (δ , ppm)	J (Hz)	^{13}C -nmr (δ , ppm)
2	10.02 (s, 1H)	-	156.6
4,5	-	-	136.0, 141.9
6-9	1.76-1.91(m, 4H), (q,4H)	4.46 7.5	25.6, 26.8, 42.0, 52.9
10-19	7.18 (t, 2H), 7.43 (t, 2H), 7.63 (d, 2H), 8.13 (d, 2H)	7.4, 7.6, 8.4, 8.0	109.8, 119.2, 120.7, 122.5, 126.2, 140.3
21-22	2.97 (t, 2H), 3.60 (q, 2H), 5.17 (t, 1H)	5.6, 5.5, 5.2	29.9, 60.0
23	2.36 (s, 3H)	-	11.6



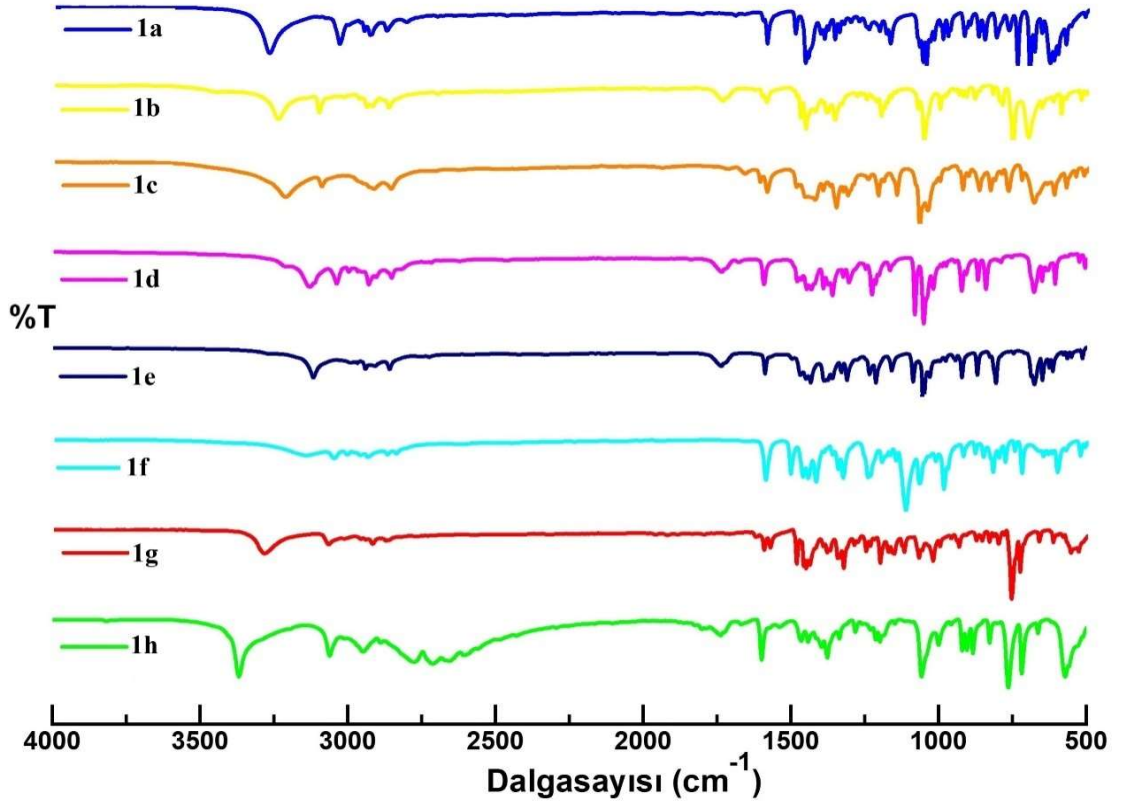
Şekil 7.9: **1h** bileşiğine ait ^1H - ve ^{13}C -NMR spektrumları

Tablo 7.8: **1h** bileşiğine ait DMSO- d_6 'daki ^1H - ve ^{13}C -nmr verileri

Konum	^1H -nmr (δ , ppm)	J (Hz)	^{13}C -nmr (δ , ppm)
2	9.74 (s, 1H)	-	154.8
4,5	-	-	133.3, 142.9
6,7	4.75 (br s, 9H)	-	29.4, 68.3
8,9	2.93 (t, 2H), 3.58 (t, 2H),	5.8, 5.8	29.3, 60.6
11	2.38 (s, 3H)	-	12.8

Tablo 7.9: Tiyazolyum tuzlarının ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumunda N,S-CH değerleri

No	2-H, δ -ppm	2-C, δ -ppm
1a	10.72	157.0
1b	10.61	157.7
1c	9.04	153.4
1d	8.78	153.0
1e	8.72	152.8
1f	10.86	157.1
1g	10.02	156.6
1h	9.74	154.8

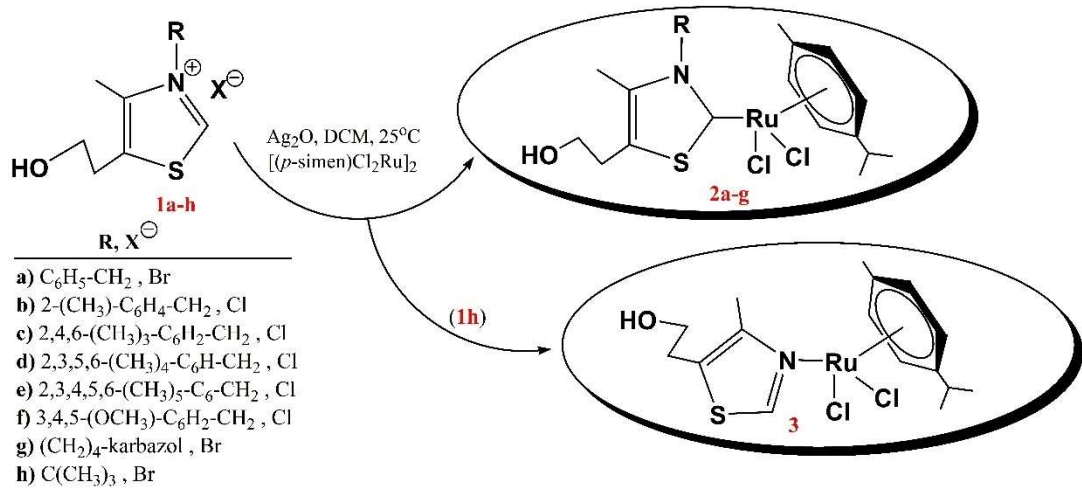


Şekil 7.10: 1a-h bileşiklerinin FT-IR spektrumları

7.2 Ru(II)-NSHC (2a-g) ve Ru(II)-N-(4-Metil-5-Hidroksietiltiyazol) (3) Kompleksleri

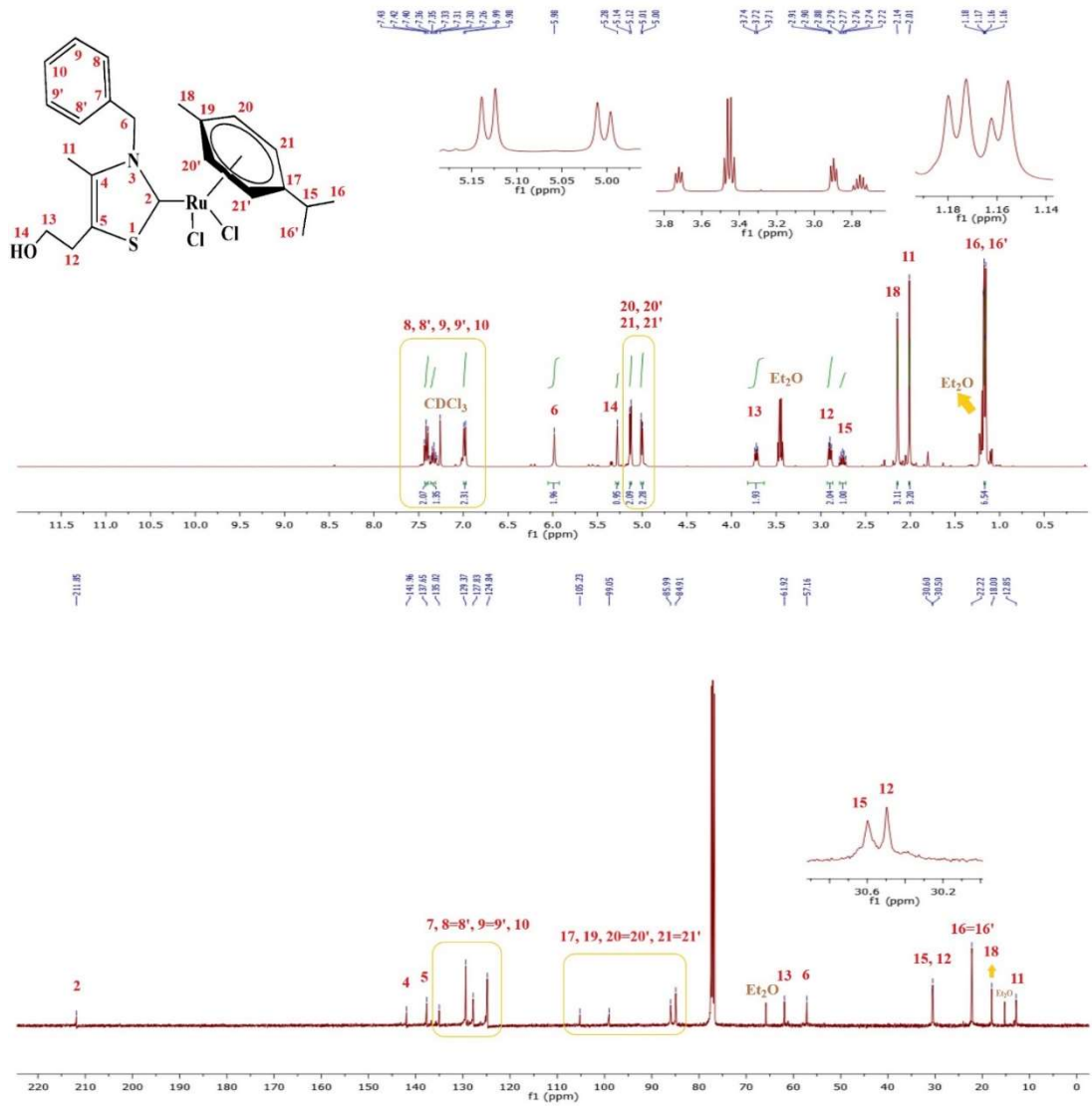
1a-h tipindeki $\{\text{NSHC-H}\}^+ \text{X}^-$ tiyazolyum tuzları kullanılarak, Ag_2O ve $[(p\text{-simen})\text{Cl}_2\text{Ru}]_2$ eşliğinde DCM'da *in situ* formunda, karanlıkta karıştırılmasıyla literatürde yeni Ru(II)-NSHC (**2a-g**) kompleksleri sentezlenirken, aynı şartlarda **1h** tuzu ile yapılan deneyde ise tuz yapıda azot atomuna bağlı *t*-Bu grubunun uzaklaşarak beklenmedik Ru(II)-N-(4-metil-5-hidroksietiltiyazol) (**3**) kompleksi izole edilmiştir (Şekil 7.11).

Komplekslerin yapı karakterizasyonları, erime noktası, elemental analiz, FT-IR ve NMR spektroskopisi ile yapıldı. Sentezlenen **2a-g** ve **3** bileşiklerine ait ^1H - ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 7.12-7.19'de verilmektedir. **2a-g** ve **3** komplekslerine ait elemental analiz ve toplu FT-IR spektrumları ise Tablo 7.19 ve Şekil 7.20'de verilmektedir.



Şekil 7.11: Sentezlenen Ru(II) kompleksleri (**2a-g**, **3**)

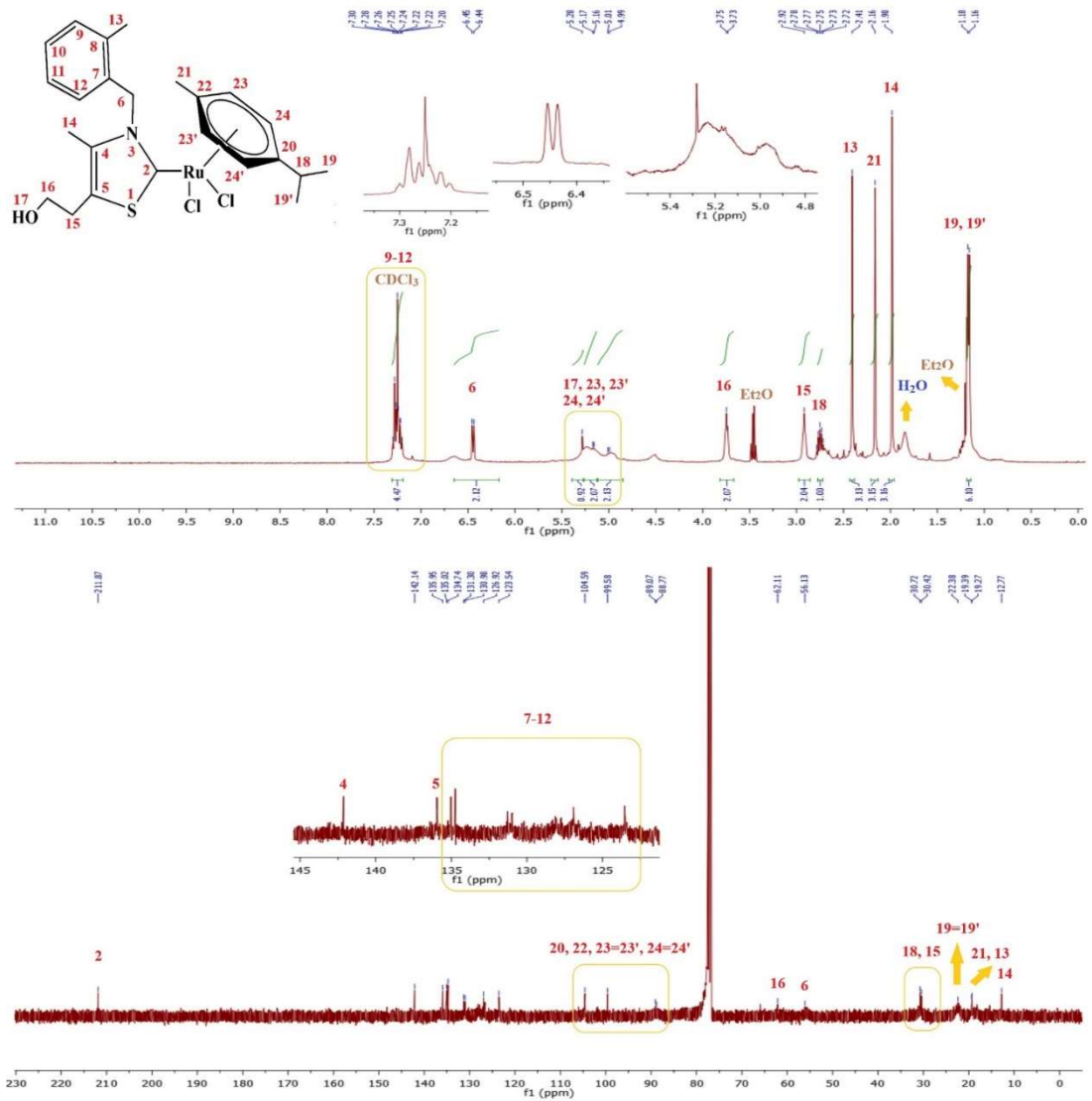
Ru(II)-NSHC komplekslerinde, C-2 karben karbonu ait ^{13}C -nmr değeri Tablo 7.18'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 7.12: 2a bileşiğine ait ^1H - ve ^{13}C -NMR spektrumları

Tablo 7.10: 2a bileşiğine ait CDCl_3 'deki ^1H - ve ^{13}C -nmr verileri

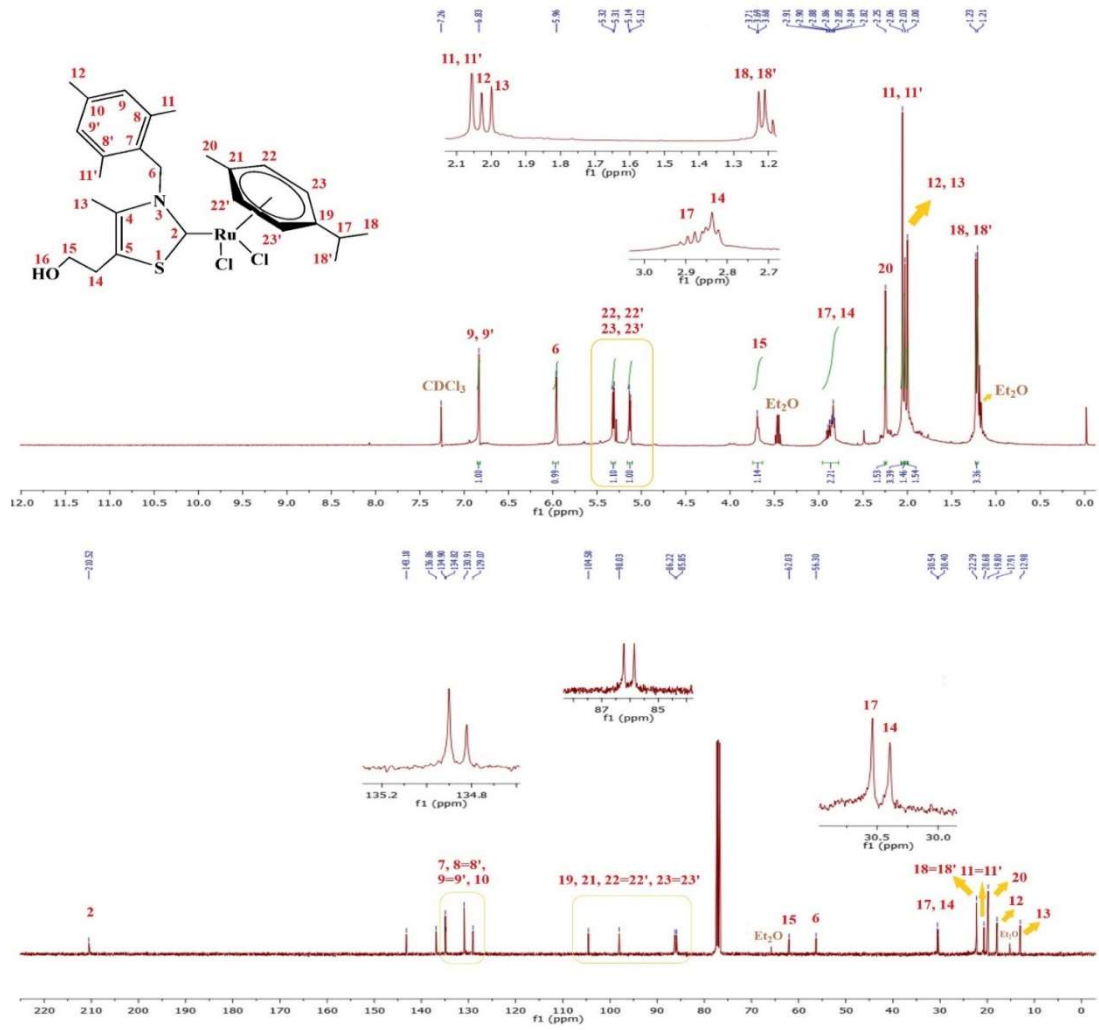
Konum	^1H -nmr (δ , ppm)	J (Hz)	^{13}C -nmr (δ , ppm)
2	-	-	211.9
4,5	-	-	137.7, 142.0
6	5.98 (s, 2H)	-	57.2
7-10	6.98 (d, 2H), 7.30-7.36 (m, 1H), 7.42 (t, 2H)	7.6, 7.6	124.8, 127.8, 129.4, 135.0
11	2.01 (s, 3H)	-	12.9
12-14	2.90 (t, 2H), 3.72 (t, 2H), 5.28 (s, 1H)	6.0, 6.4	30.6, 61.9
15,16,18	2.72-2.79 (m, 1H), 1.17 (dd, 6H), 2.14(s, 3H)	7.2	30.5, 22.2, 18.0
17,19,20,21	5.00 (d, 2H), 5.13 (d, 2H)	5.6, 6.0	84.9, 86.0, 99.1, 105.2



Şekil 7.13: **2b** bileşiğine ait ^1H - ve ^{13}C -NMR spektrumları

Tablo 7.11: **2b** bileşiğine ait CDCl_3 'deki ^1H - ve ^{13}C -nmr verileri

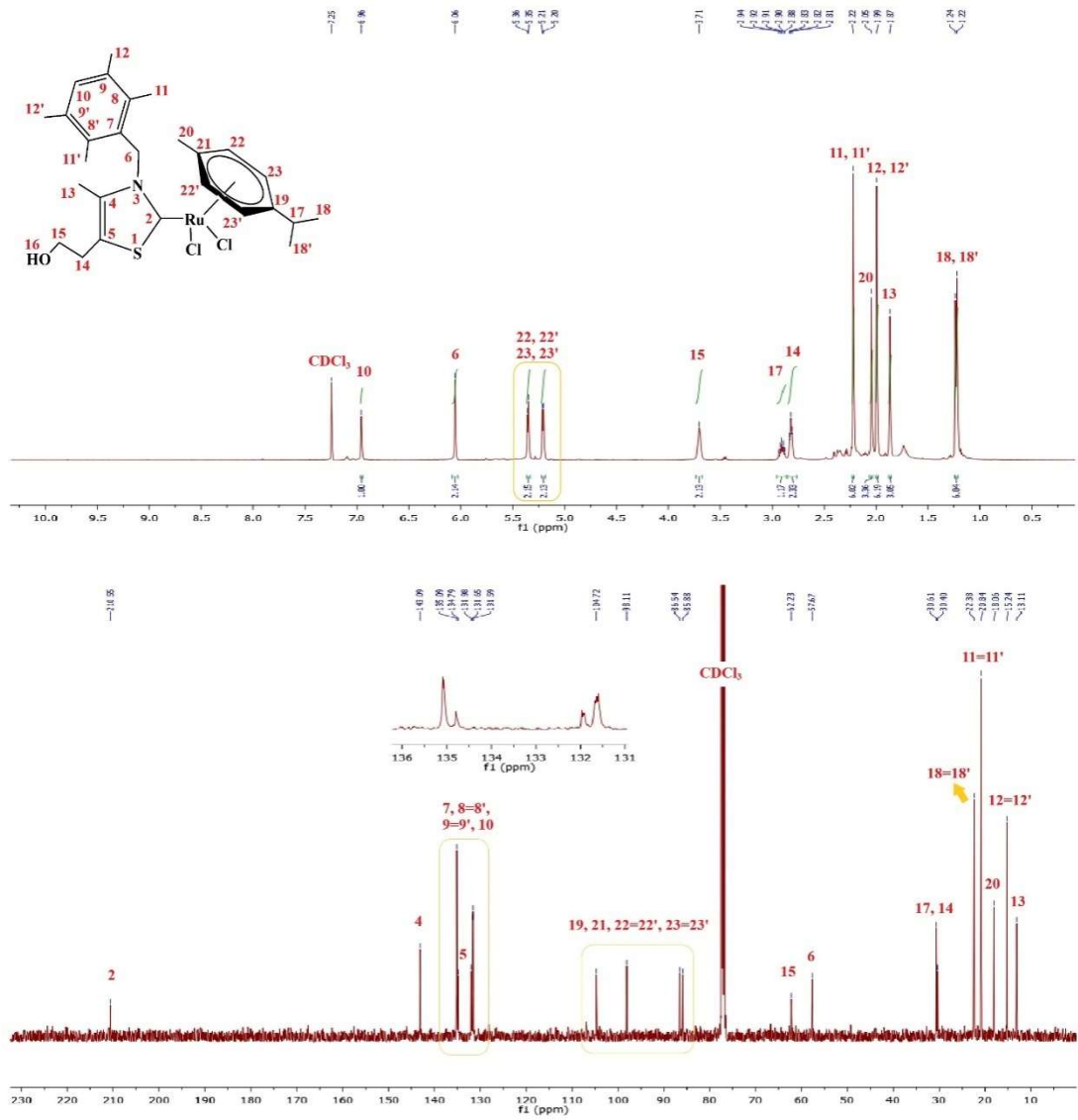
Konum	^1H -nmr (δ , ppm)	J (Hz)	^{13}C -nmr (δ , ppm)
2	-	-	211.9
4,5	-	-	135.9, 142.4
6	6.45 (d, 2H)	7.2	56.1
7-12	7.20-7.30 (m, 4H)	-	123.5, 126.9, 130.9, 131.3, 134.7, 135.0
13,14	2.41 (s, 3H), 1.98 (s, 3H)	-	19.3, 12.8
15-17	2.92 (br s, 2H), 3.75 (br s, 2H), 5.28 (s, 1H)	-	30.4, 62.1
18,19,21	2.72-2.78 (m, 1H), 1.17 (d, 6H), 2.16 (s, 3H)	6.8	30.4, 22.4, 19.4
20,22,23,24	5.00 (d, 2H), 5.16 (d, 2H)	7.2, 6.0	88.8, 89.1, 99.6, 104.6



Şekil 7.14: 2c bileşiğine ait ^1H - ve ^{13}C -NMR spektrumları

Tablo 7.12: 2c bileşiğine ait CDCl_3 'deki ^1H - ve ^{13}C -nmr verileri

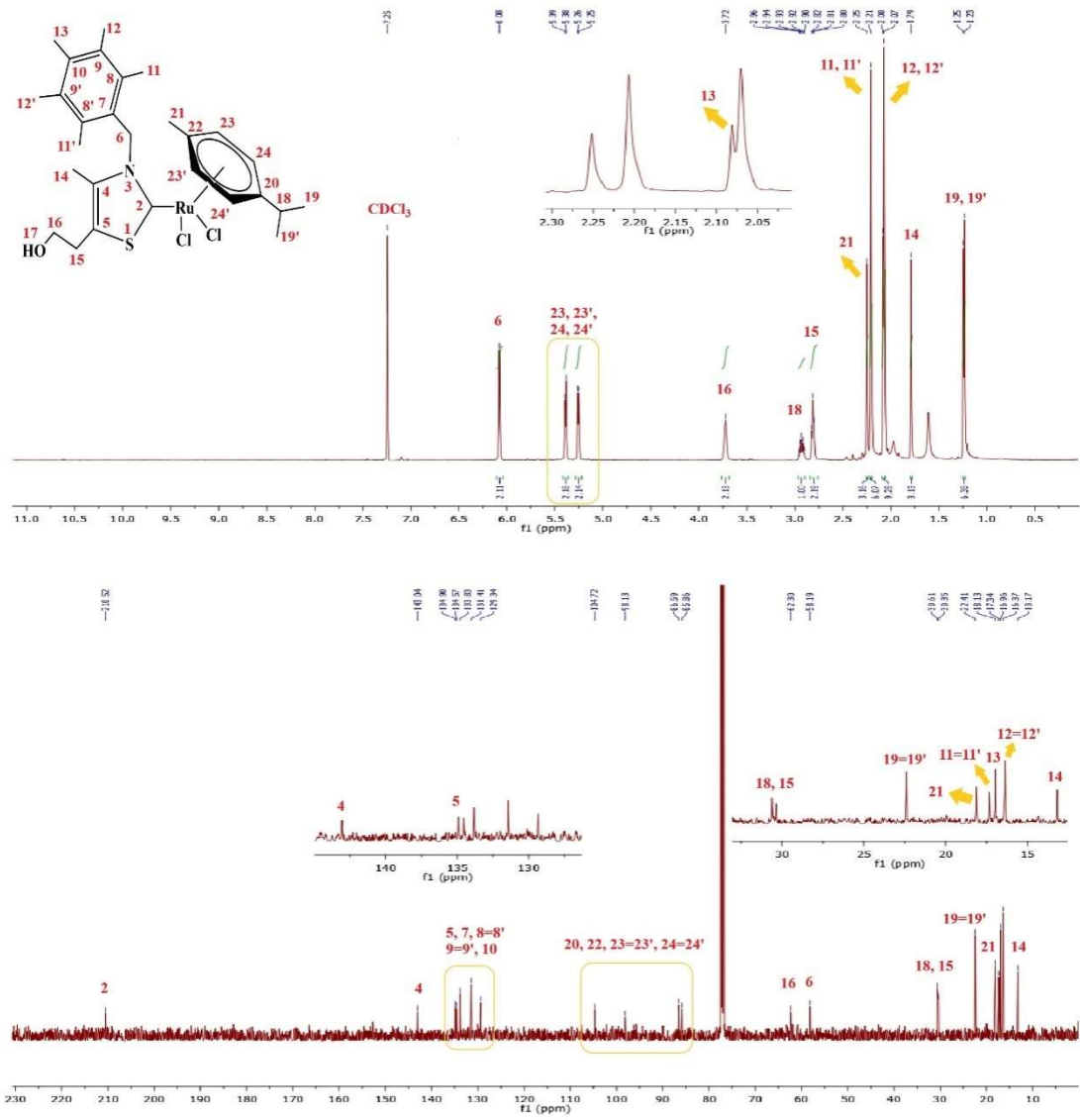
Konum	^1H -nmr (δ , ppm)	J (Hz)	^{13}C -nmr (δ , ppm)
2	-	-	210.5
4,5	-	-	136.9, 143.2
6	5.96 (s, 2H)	-	56.3
7-10	6.83 (s, 2H)	-	129.0, 130.9, 134.8, 134.9
11,12,13	2.06 (s, 6H), 2.03 (s, 3H), 2.00 (s, 3H)	-	20.7, 17.9, 12.9
14,15	2.84 (t, 2H), 3.69 (t, 2H)	6.0, 5.8	30.4, 62.0
17,18,20	2.85-2.91 (m, 1H), 1.22 (d, 6H), 2.25 (s, 3H)	7.2	30.5, 22.3, 19.8
19,21,22,23	5.13 (d, 2H), 5.32 (d, 2H)	6.0, 6.0	85.9, 86.2, 98.0, 104.6



Şekil 7.15: 2d bileşiğine ait ¹H- ve ¹³C-NMR spektrumları

Tablo 7.13: 2d bileşiğine ait CDCl₃'deki ¹H- ve ¹³C-nmr verileri

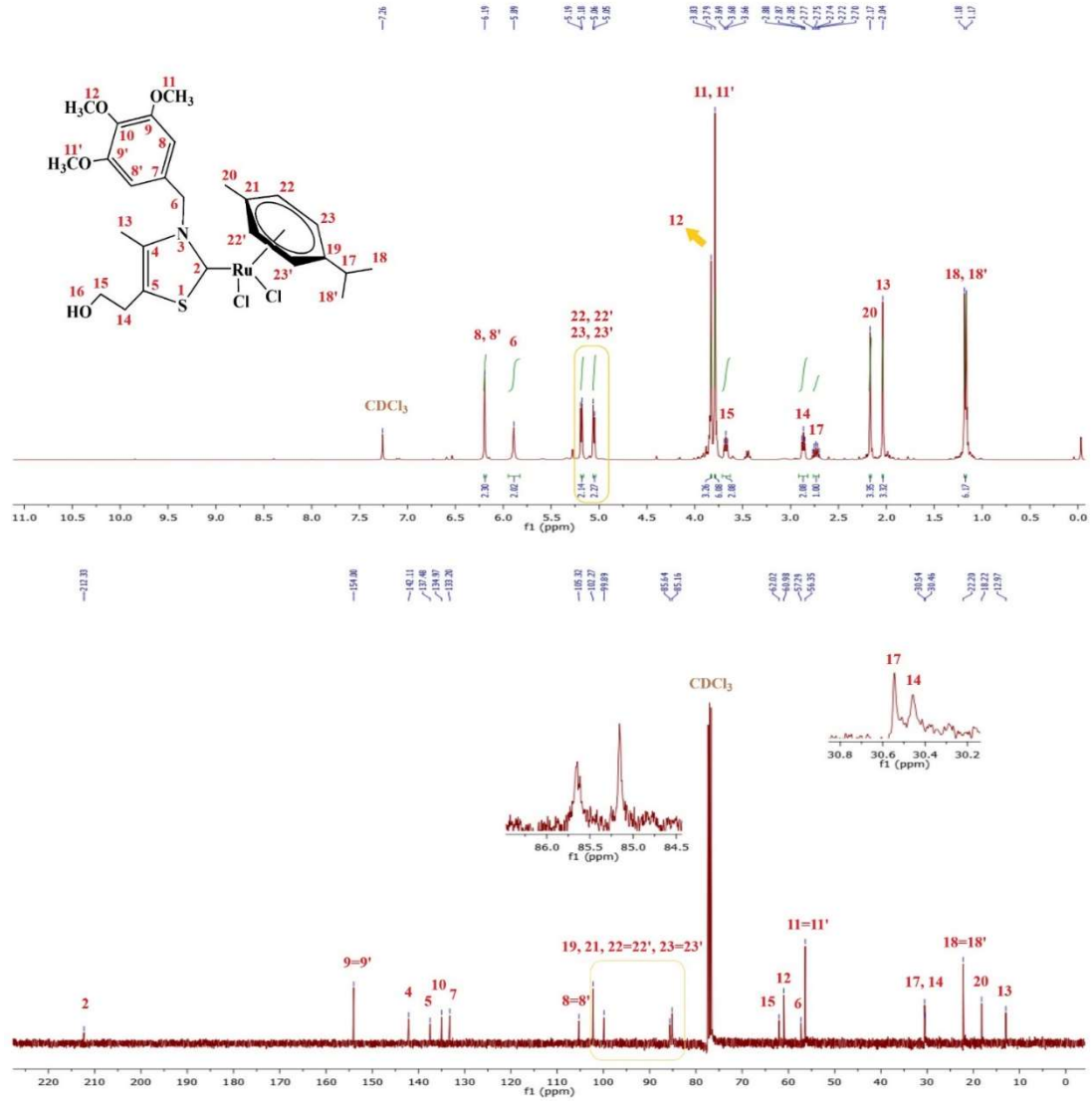
Konum	¹ H-nmr (δ, ppm)	J (Hz)	¹³ C-nmr (δ, ppm)
2	-	-	210.6
4,5	-	-	134.8, 143.1
6	6.06 (s, 2H)	-	57.7
7-10	6.96 (s, 1H)	-	131.6, 131.7, 131.9, 135.1
11,12,13	2.22 (s, 6H), 1.99 (s, 6H), 1.87 (s, 3H)	-	20.8, 15.2, 13.1
14,15	2.82 (t, 2H), 3.71 (br s, 2H)	5.8	30.4, 62.2
17,18,20	2.88-2.94 (m, 1H), 1.23 (d, 6H), 2.05 (s, 3H)	6.5	30.6, 22.4, 18.1
19,21,22,23	5.21 (d, 2H), 5.35 (d, 2H)	5.5, 5.5	85.9, 86.5, 98.1, 104.7



Şekil 7.16: 2e bileşiğine ait ^1H - ve ^{13}C -NMR spektrumları

Tablo 7.14: 2e bileşiğine ait CDCl₃'deki ^1H - ve ^{13}C -nmr verileri

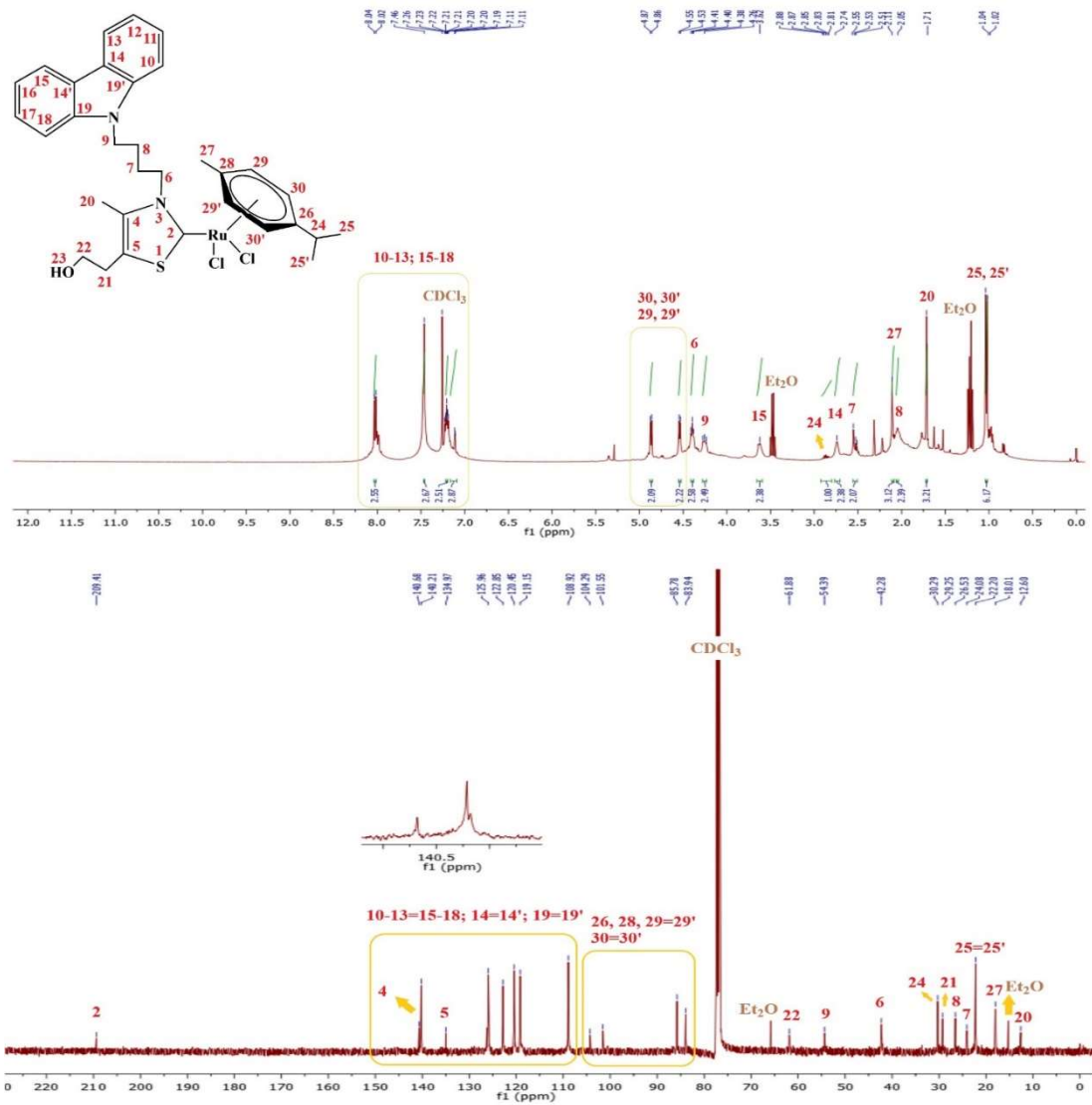
Konum	^1H -nmr (δ , ppm)	J (Hz)	^{13}C -nmr (δ , ppm)
2	-	-	210.5
4,5	-	-	134.9, 143.0
6	6.08 (s, 2H)	-	58.2
7-10	-	-	129.3, 131.4, 133.8, 134.6
11,12,13,14	2.21 (s, 6H), 2.07 (s, 6H), 2.08 (s, 3H), 1.79 (s, 3H)	-	17.3, 16.4, 16.9, 13.2
15,16	2.81 (t, 2H), 3.72 (br s, 2H)	6.0	30.4, 62.3
18,19,21	2.90-2.96 (m, 1H), 1.24 (d, 6H), 2.25 (s, 3H)	7.0	30.6, 22.4, 18.1
20,21-24	5.26 (d, 2H), 5.39 (d, 2H)	5.5, 5.5	85.9, 86.6, 98.1, 104.7



Şekil 7.17: 2f bileşiğine ait ¹H- ve ¹³C-NMR spektrumları

Tablo 7.15: 2f bileşiğine ait CDCl₃'deki ¹H- ve ¹³C-nmr verileri

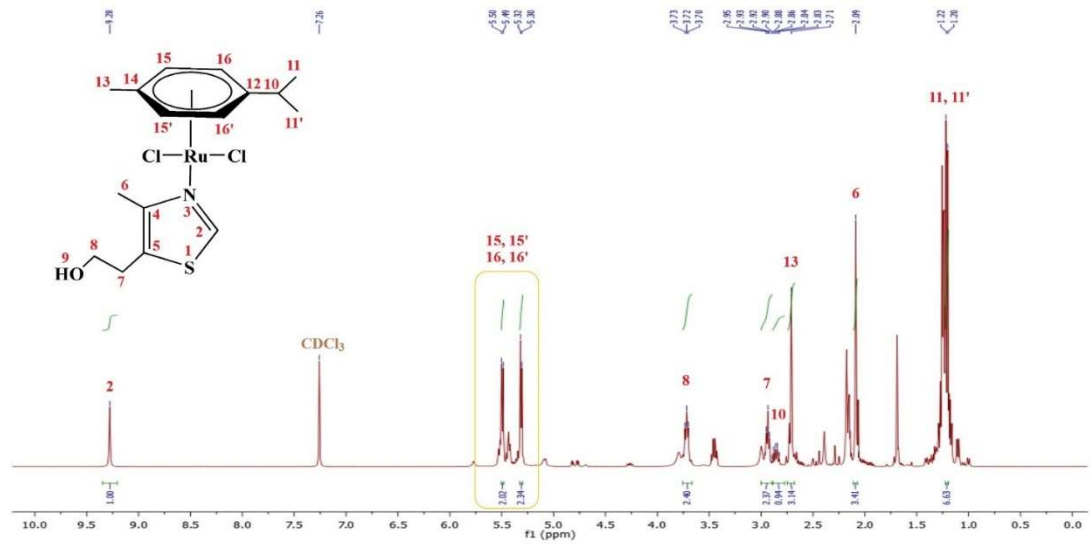
Konum	¹ H-nmr (δ, ppm)	J (Hz)	¹³ C-nmr (δ, ppm)
2	-	-	212.3
4,5	-	-	137.5, 142.1
6	5.89 (s, 2H)	-	57.3
7-10	6.19 (s, 2H)	-	105.3, 133.2, 134.9, 154.0
11,12,13	3.79 (s, 6H), 3.83 (s, 3H), 2.04 (s, 3H)	-	56.4, 60.9, 13.0
14,15	2.87 (t, 2H), 3.68 (t, 2H)	5.8, 6.6	30.4, 62.0
17,18,20	2.70-2.77 (m, 1H), 1.17 (d, 6H), 2.17 (s, 3H)	7.2	30.5, 22.2, 18.2
19,21-23	5.05 (d, 2H), 5.18 (d, 2H)	5.6, 5.6	85.2, 85.6, 99.9, 102.3



Şekil 7.18: 2g bileşiğine ait ^1H - ve ^{13}C -NMR spektrumları

Tablo 7.16: 2g bileşiğine ait CDCl₃'deki ^1H - ve ^{13}C -nmr verileri

Konum	^1H -nmr (δ , ppm)	J (Hz)	^{13}C -nmr (δ , ppm)
2	-	-	209.4
4,5	-	-	134.9, 140.7
6,9	4.40 (t, 2H), 4.26 (t, 2H)	5.8, 8.0	54.4, 42.3
7,8	2.53 (t, 2H), 2.05 (br s, 2H)	8.4	24.1, 26.5
10-19	7.11-7.23 (m, 4H), 7.47 (t, 2H), 8.03 (d, 2H)	2.6, 7.6	108.9, 119.2, 120.5, 122.9, 126.0, 140.2
20,21,22	1.71 (s, 3H), 2.74 (br s, 2H), 3.62 (br s, 2H)	-	12.6, 29.3, 61.9
24,25,27	2.81-2.90 (m, 1H), 1.03 (d, 6H), 2.11 (s, 3H)	7.2	30.3, 22.2, 18.0
26,28-30	4.54 (d, 2H), 4.87 (d, 2H)	5.6, 5.6	83.9, 85.8, 101.6, 104.3



Şekil 7.19: 3 bileşiğine ait ^1H spektrumu

Tablo 7.17: 3 bileşiğine ait CDCl_3 'deki ^1H -nmr verileri

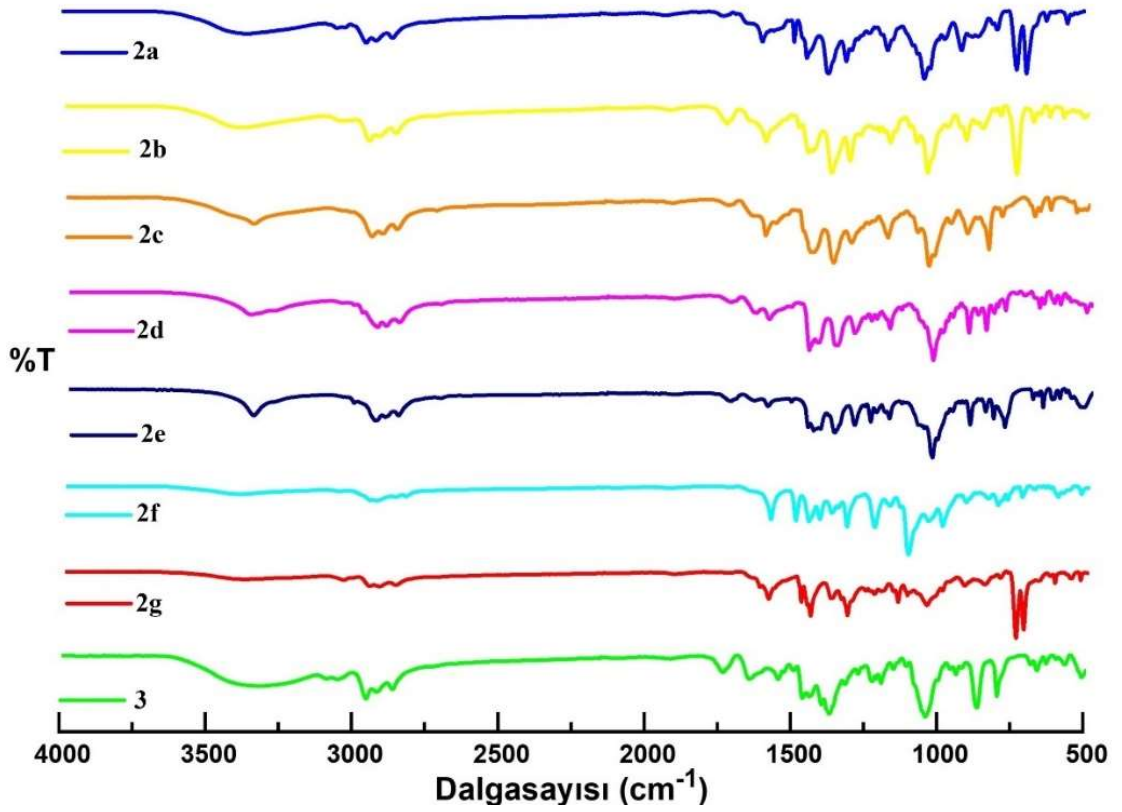
Konum	^1H -nmr (δ , ppm)	J (Hz)
2	9.28 (s, 1H)	-
4,5	-	-
6	2.09 (s, 3H)	-
7,8	2.93 (d, 2H), 3.72 (d, 2H)	6.0, 6.2
10,11,13	2.83-2.90 (m, 1H), 1.21 (d, 6H), 2.71 (s, 3H)	6.8
12, 14-16	5.31 (d, 2H), 5.49 (d, 2H)	6.0, 5.6

Tablo 7.18: Ru(II)-NSHC için N,S - C_{karben} değerleri

No	Ru- N,S - C_{karben} , δ -ppm
2a	211.9
2b	211.9
2c	210.5
2d	210.6
2e	210.5
2f	212.3
2g	209.4

Tablo 7.19: Ru(II)-NSHC komplekslerinin elemental analiz verileri

Bileşik	% (Bulunan / Hesaplanan)		
	C	H	N
2a	51.62/51.20	5.28/5.42	2.97/2.60
2b	52.43/52.07	5.22/5.64	2.79/2.53
2c	53.43/53.69	5.94/6.07	2.52/2.41
2d	53.82/54.44	5.85/6.26	2.64/2.35
2e	55.61/55.16	6.24/6.45	2.72/2.30
2f	50.04/49.60	5.77/5.60	2.28/2.22
2g	56.86/57.30	5.32/5.71	4.66/4.18



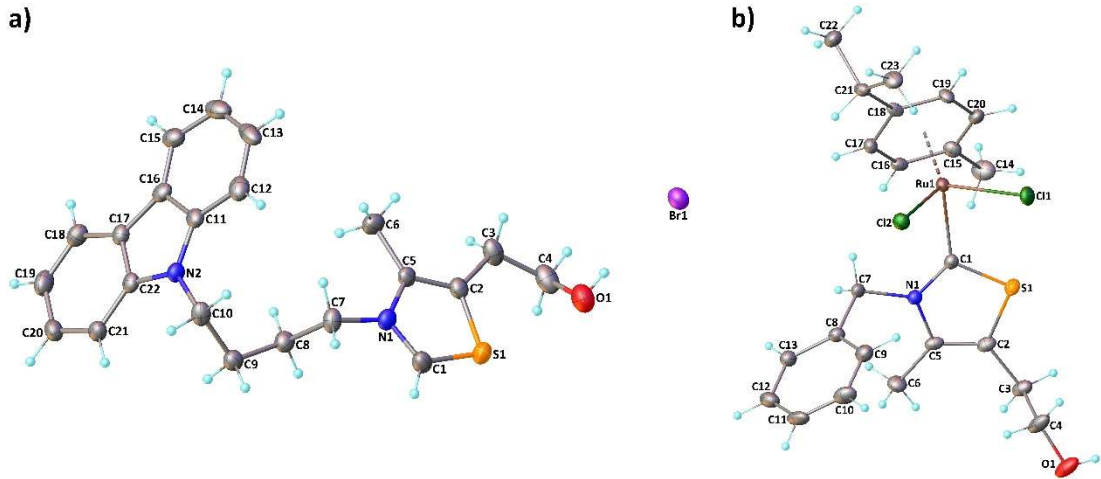
Şekil 7.20: 2a-g ve 3 bileşiklerininFT-IR spektrumları

Tablo 7.20: Tiyazolyum tuzları ve Ru(II) komplekslerinin FT-IR verileri (ν , cm^{-1})

Bileşik	(C=N) / (CN)
1a / 2a	1591 / 1608
1b / 2b	1590 / 1605
1c / 2c	1589 / 1610
1d / 2d	1596 / 1608
1e / 2e	1591 / 1612
1f / 2f	1595 / 1591
1g / 2g	1597 / 1594
1h	1600 (C=N)
3	1652 (C=N)

7.3 X-ray Kristalografik Yapı Tanımlaması

1g ve 2a'nın benimsenen atom etiketleme şemasına sahip moleküler yapıları Şekil 7.21'de gösterilirken, önemli bağ mesafeleri ve açıları Tablo 7.21'de listelenmiştir.



Şekil 7.21: 1g (a) ve 2a (b)'nin moleküler ortep yapısı. (H atomları keyfi yarıçaplı küçük küreler olarak gösterilmiştir. Açıklık sağlamak amacıyla, 2a'daki düzensiz etanol kısmının yalnızca büyük kısmı gösterilmiştir).

Tablo 7.21: 1g ve 2a için seçilmiş geometrik parametreler

Parametreler	1f	2a
Bağ Uzunlukları (Å)		
Ru1—Ct	-	1.696(4)
Ru1—Cl1	-	2.430(2)
Ru1—Cl2	-	2.423(2)
Ru1—C1	-	2.067(8)
Ru1—C _{arene}	-	2.140(8)-2.255(9)
S1—C1	1.683(8)	1.710(9)
S1—C2	1.731(8)	1.735(9)
N1—C1	1.315(9)	1.347(10)
N1—C5	1.394(9)	1.408(10)
Bağ Açıları (°)		
Cl1—Ru1—Cl2	-	87.65(8)
Cl1—Ru1—C1	-	86.9(2)
Cl1—Ru1—Ct	-	125.51(14)
Cl1—Ru1—C _{aren}	-	87.9(3)-158.9(2)
Cl2—Ru1—C1	-	87.3(2)
Cl2—Ru1—Ct	-	127.22(14)
Cl2—Ru1—C _{aren}	-	90.2(2)-160.8(3)
C1—Ru1—Ct	-	128.8(3)
C1—Ru1—C _{aren}	-	90.7(3)-160.3(3)
S1—C1—N1	112.7(6)	107.6(6)
C1—S1—C2	91.0(4)	93.6(5)
C1—N1—C7	119.9(7)	122.2(7)

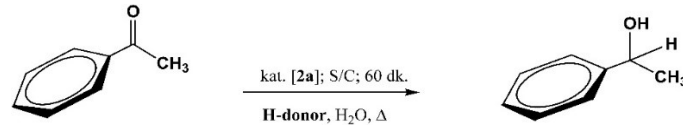
Not: Ct, **2a**'daki aren halkasının ağırlık merkezini temsil eder.

7.4 Katalitik Aktivite Çalışmaları

7.4.1 Katalitik Koşulların Optimizasyonu

Tezimizde, karbonil türevlerinin (keton ve aldehit) katalitik transfer hidrojenasyon (TH) yoluyla indirgenmesinde uygulanacak deneysel koşulların, optimizasyonu amacıyla bir seri deney yapılmıştır. Substrat olarak asetofenon, %0.1-%1.0 mmol arasında değişen oranlarda Ru(II)-NSHC katalizörü (**2a**) ve hidrojen donörü/baz olarak {KOH/PrⁱOH, HCOOH/Et₃N (5:2), HCO₂Na (2.5 mmol), HCO₂H (2.5 mmol)} seçilerek H₂O'da farklı sıcaklıklarda ve 60 dk. sürede optimizasyon deneyleri yapılmıştır (Tablo 7.22).

Tablo 7.22: Asetofenon'un transfer hidrojenasyonu optimizasyon deneyleri*



No	H-donör (mmol/mmol)	[2a] (mmol)	(S/C)	Δ (°C)	Dön. (%)
1	HCO ₂ H/ HCO ₂ Na (2.5/2.5)	(0.01)	100	25	15
2	HCO ₂ H / NEt ₃ (5.0/2.0)	(0.01)	100	25	24
3	HCO ₂ H / NEt ₃ (5.0/2.0)	(0.01)	100	50	46
4	HCO ₂ H / NEt ₃ (5.0/2.0)	(0.01)	100	82	84 ^a
5	HCO ₂ H / NEt ₃ (5.0/2.0)	(0.005)	200	82	32
6	HCO ₂ H / NEt ₃ (5.0/2.0)	(0.0025)	400	82	21
7	HCO ₂ H / NEt ₃ (5.0/2.0)	(0.001)	1000	82	15
8	HCO ₂ Na (2.5)	(0.01)	100	82	6
9	HCO ₂ H (5.0)	(0.01)	100	82	42
10	HCO ₂ H / NEt ₃ (5.0/2.0)	(0.0)	-	82	1
11	HCO ₂ H / NEt ₃ (5.0/2.0)	(0.01)	100	82	67 [†]
12	KOH/Pr ⁱ OH(0.15/4.0 ml)	(0.01)	100	82	77

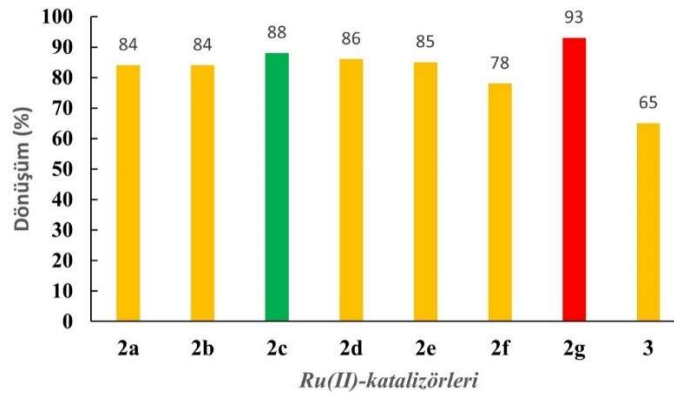
* Asetofenon (1.0 mmol); S/C : Substrat/katalizör; H₂O (4.0 ml), Süre: 60 dakika, Ar(g)altında.

[†] Katalizör, H-donor ve H₂O karışımı 82 °C'de 24 saat süreyle ısıtıldıktan sonra ortama asetofenon (1.0 mmol) eklendi.

^aTOF = 84

7.4.2 Transfer Hidrojenasyon Deneyleri

Tablo 20'deki optimize edilmiş koşullar kullanılarak, *N*-bağlı substitüentlerin etkinliğini karşılaştırmak amacıyla tüm Ru(II)-komplekslerinin (**2a-g** ve **3**) katalitik transfer hidrojenasyondaki katalitik etkinlikleri incelenmiştir (Şekil 7.21). Katalitik-TH reaksiyonunda asetofenon (model substrat), HCO₂H/NEt₃ (promoter) ve suda 82°C'de 1 saat sürede gerçekleştirildi (Şekil 7.21).



Şekil 7.22: Optimize edilmiş koşullarda Ru(II) komplekslerinin asetofenonun transfer hidrojenasyonundaki etkinliklerinin karşılaştırılması

Aynı koşullar altında, Ru(II)-NSHC kompleksleri (**2a-g**) metal-karben bağı içermeyen *N*-Ru koordineli Ru(II)-kompleksi (**3**)'e göre daha yüksek dönüşüm sergilemişlerdir (Şekil 7.22). Tablo 7.23'te **2c** ve **2g** kompleksleri kullanılarak, farklı tip aldehit ve ketonlarla (sterik olarak engellenmiş/engellenmemiş, elektron veren/çeken gruplarla) iyi verimlerde elde edilmiştir.

Tablo 7.23: Ru(II)-katalizörleri ile farklı keton ve aldehitlerin transfer hidrojenasyonu

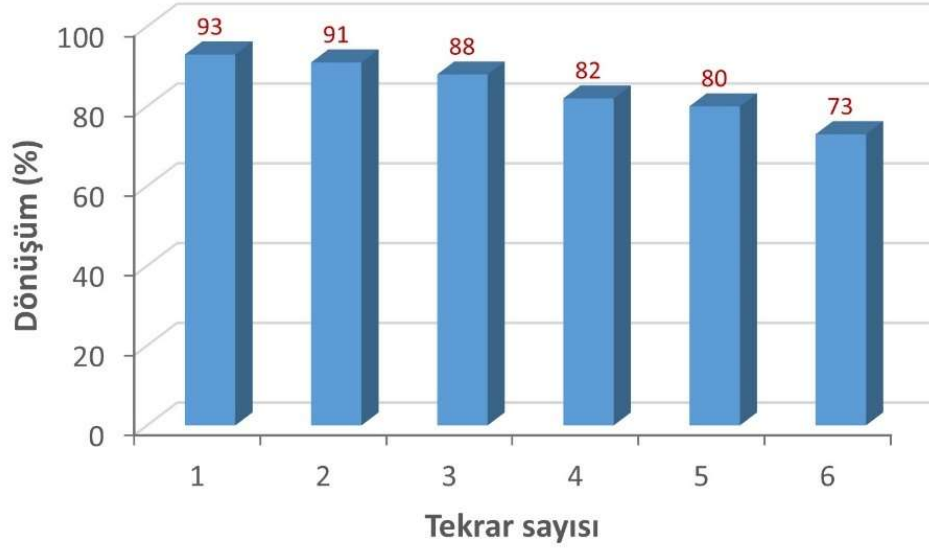
No	Substrat	Ürün	[Ru]	% Dön. ^a
1			2c	80
			2g	92
2			2c	74
			2g	90
3			2c	73
4			2g	86
			2c	68
5			2c	62
			2g	81
6			2c	64
			2g	72
7			2c	66
			2g	77
8			2c	38
			2g	46
9			2c	32
			2g	40

^aSubstrat (1.0 mmol), [Ru]= %1 mmol, HCO₂H/NEt₃ (5:2), H₂O (4.0 ml), 82°C, 60 dk. Örnekler süre sonunda reaksiyon ortamından alındı ve reaksiyonun ilerlemesi, standart olarak nitrobenzen kullanılarak GC ile izlendi. Dönüşümler iki deneyin ortalaması olarak alındı.

7.4.3 Tekrarlanabilirlik Deneyleri

Değerli metallerle çalışırken katalizörün geri dönüştürülmesi ek bir avantajdır. Bu nedenle, (**2g**) katalizörünün tekrar kullanılabilirliği, 82°C'deki su içerisinde asetofenon ve HCOOH/Et₃N kullanılarak, argon altında, 60 dk sürelerde bir seri deneyle yapıldı. Tepkimenin sonunda ürün sulu fazdan Et₂O'ya ekstrakte

edildi. Dönüşüm GC aracılığıyla hesaplandı. Sulu faz başka bir işlem için yeniden kullanıldı (Şekil 7.23). 6. kullanımda dönüşümün %70'lerde olduğu anlaşıldı.



Şekil 7.23: 2g katalizli asetofenonun sudaki transfer hidrojenasyonunda tekrarlanabilirlik

8. SONUÇ VE TARTIŞMA

Tez kapsamında, tiyazol halkası içeren Ru(II)-NSHC kompleksleri sentezlenmiş ve bunların karbonil türevlerinin suda katalitik transfer hidrojenasyondaki aktiviteleri incelenmiştir. Bu amaçla, **birinci aşamada** tiyazol yapısı olarak, Vitamin B1 analogu, 4-metil-5-hidroksietiltiyazol seçilmiş ve bunun steriklik/elektronik özellik bakımından farklı alkil halojenür türevleri ile etkileştirilmesiyle, tiyamin analogu-NHC öncüsü *N*-süstitüye tiyazolyum tuzları, {NSHC-H}⁺ X (**1a-h**) sentezlenmiştir. **İkinci aşamada** ise, NHC öncüsü tiyazolyum tuzlarının Ag₂O/[(*p*-sime)Cl₂Ru]₂ sisteminden in situ yöntemiyle Ag(I)-NHC kompleksi izole edilmeden transmetalasyon yöntemiyle literatürde tiyamin analogu taşıyan, yeni Ru(II)-NSHC kompleksleri “*diklor-{3-(alkil)-4-(metil)-5-(hidroksietil)tiyazolidin-2-iliden}(p-sime)rutenyum(II)*” (**2a-g**) sentezlenmiştir. Bununla birlikte, aynı koşullarda **1h** tuzu ile yapılan deney sonucunda beklenmedik *N*-Ru koordineli “*diklor-N-(4-(metil)-5-(hidroksietiltiyazol)(p-sime)rutenyum(II)*” (**3**) elde edilmiştir.

Tüm bileşikler katı formda hava oksijeni ve nemine karşı kararlıdır. Havaya açık çözelti formunda ise tuzlar kararlı iken, Ru(II)-kompleks çözeltileri zamanla bozunmaktadır. Argon altında ve de-gaze çözeltiler kullanılarak, kristallendirme yöntemiyle saflaştırılan bileşiklerin yapıları erime noktası, elemental analiz, FT-IR ve NMR spektroskopisi yöntemleri ile karakterize edilmiştir (Tuzlar : Bölüm 6.1.1-6.1.8, Kompleksler: Bölüm 6.2.1-6.2.8). **Son aşamada ise**, sentezlenen ve yapıları aydınlatılan Ru(II)-komplekslerinin (**2a-g** ve **3**) katalitik transfer hidrojenasyonundaki (CTH) aktiviteleri için, öncelikle, deneysel katalitik koşulların optimizasyonu belirlemek amacıyla; asetofenon, %0.01-%1.0 mmol arasında değişen oranlarda Ru(II)-NSHC katalizörü (**2a**) ve hidrojen donörü/baz olarak {KOH/PrⁱOH, HCOOH/Et₃N (5:2), HCO₂Na (2.5 mmol), HCO₂H (2.5 mmol)} seçilerek H₂O’da farklı sıcaklıklarda ve 60 dk. sürede bir seri deneyler yapılmıştır (Tablo 7.22). Daha sonra ise, belirlenen optimizasyon koşullarında tüm Ru(II)-komplekslerinin (**2a-g** ve **3**) asetofenonun transfer hidrojenasyonundaki aktiviteleri incelenmiş ve aktif katalizörler olarak **2c** ve **2g** belirlenerek, bunların diğer aldehit ve keton türevlerinin indirgenmesindeki katalitik etkinlikleri araştırılmıştır (Tablo 7.23).

N-süstitüyeli tiyazolyum tuzlarının, {NSHC-H}⁺X⁻ (**1a-h**) ¹H-nmr spektrumlarında, N,S-*CH* yapısındaki sp²-karbon atomuna bağlı asidik protonları sırasıyla δ 10.72, 10.61, 9.04, 8.78, 8.72, 10.86,10.02 ve 9.74 ppm'de rezonansa gelirken, N,S-*CH* sp²-karbon atomları ise ¹³C-nmr değerleri sırasıyla 157.0, 157.7, 153.4, 153.0, 152.8, 157.1, 156.6 ve 154.8 ppm'lerde görülmüştür (Tablo 7.9). Ru(II)-NSHC komplekslerinin ¹H- ve ¹³C-nmr spektrumlarında, tiyazolyum tuzlarının ¹H-nmr spektrumunda 8.72- 10.86 ppm aralığında görülen N,S-*CH* asidik protonunun kaybolması ve ayrıca ¹³C-nmr spektrumunda Ru(II)-C_{karben} karbonuna ait pikin ortaya çıkması hedeflenen Ru(II)-NSHC komplekslerinin (**2a-g**) oluşmasına yönelik güçlü bir ispat olarak belirlenmiştir. Ru(II)-NSHC komplekslerinin (**2a-g**) ¹³C-nmr spektrumlarında Ru(II)-C_{karben}'e ait olan karben karbonu pikleri sırasıyla 211.9, 211.9, 210.5, 210.6, 210.5, 212.3 ve 209.4 ppm'lerde görülmüştür (Tablo 7.18). Bununla birlikte, **1h** tuzu ile aynı şartlarda yapılan kompleksleştirme deneyi sonucunda izole edilen, metal-karben bağı içermeyen *N*-Ru koordineli "diklor-*N*-(4-(metil)-5-(hidroksietiltiyazol)(*p*-simen)rutenyum(II))" (**3**) kompleksinin ¹H-nmr spektrumunda N,S-*CH* asidik protonun **1h** tuzundakinden (9.74 ppm) farklı olarak 9.28 ppm'de gelmiştir. Ayrıca yapıda *t*-Bu grubunun deneysel koşullarda *t*-BuBr haline dönerek yapıdan uzaklaşmasından dolayı, Ru(II) kompleksi **3**'ün ¹H-nmr spektrumunda *t*-Bu'na ait pikler görülmediği gibi, *N*-Ru koordinasyonunda Ru-η⁶-*p*-simen grubuna ait pikler ortaya çıkmıştır ve spektrumda tüm integral oranları önerilen yapıda H'e karşılık gelmekte olup, yapının önerildiği şekliyle (Şekil 7.19) olduğu anlaşılmıştır.

1g, 3-[4-(9H-karbazol-9-il)bütül]-5-(2-hidroksietil)-4-metiltiyazol-3-yum katyonunun pozitif yükünün bir bromür anyonu ile dengelendiği bir tuz olarak kristalleşir. 1.683(8) Å'luk C1—S1 bağı uzunluğu, tekli ve çiftli bağı arasındaki ara karakteri belirtir (Bhabak ve diğ. 2011). Ek olarak, 1.315(9) Å'luk C1—N1 bağı uzunluğu bazı çift bağı karakterinin göstergesidir (Allen ve diğ. 1987). Bu bağı mesafeleri, tiyazol halka sisteminin kükürt ve nitrojen atomları arasındaki pozitif yükün dağılımını kanıtlar. Tiyazol ve karbazol halkaları arasındaki dihedral açı 63,2(3)°'dir (Şekil 7.21 ve Tablo 7.21).

2a, *p*-simen'in üç koordinasyon bölgesini işgal ettiği, iki klorür ligandı ve bir karbenik karbonun koordinasyonu tamamladığı "üç-bacaklı piyano taburesi" koordinasyon geometrisini benimser. Hidrokarbona olan bağlantının tek bir bağı olması koşuluyla, metal atomunun etrafındaki geometri bir tetrahedron olarak

görselleştirilebilir. Ct'yi aromatik halkanın ağırlık merkezi olarak belirtirsek Ru—Ct mesafesi 1,696(4) Å olur, C11—Ru1—Ct, C12—Ru1—Ct ve C1—Ru1—Ct açıları ise 125,51(14)°, 127,22(14)° ve 128,8(3)° olarak bulunur. Rutenyum atomu, 2,140(8)-2,255(9)Å Ru—C bağ mesafeleri ile *p*-simen halkasına π -bağlıdır. Ru1—C1 bağ mesafesi 2,067(8)Å iken Ru—Cl bağları 2,423(2) ila 2,430(2)Å aralığındadır. Kompleksin geometrik verileri literatürde bildirilen benzer komplekslerle oldukça uyumludur (Kaloğlu ve diğ. 2018; Kathuria ve diğ. 2020; Lam ve diğ. 2018; Shan ve diğ. 2015; Sarı ve diğ. 2020; Tay ve diğ. 2016; Wang ve diğ. 2020). Tiyazol ve benzen halkası arasındaki dihedral açı 76,9(5)°'dir. S7 ve M-12'deki tiyazol halkasının geometrik parametreleri karşılaştırıldığında S1—C1 ve N1—C1 bağlarının koordinasyona bağlı olarak arttığı görülmektedir. Ayrıca C1—S1—C2 ve C1—N1—C7 açıları genişledikçe S1—C1—N1 açısı daralır (Şekil 7.21 ve Tablo 7.21).

Ru(II)-NSHC komplekslerinin (**2a-g**), elemental analizleri ile hesaplanan ve deneysel bulunan% C, H ve N atom değerlerinin uyumlu olması (Tablo 7.19), erime noktaları, FT-IR spektrumlarında C=N bağında değişimler (Tablo 7.20, Şekil 7.20) ve ince tabaka ile alınan deneysel sonuçlar komplekslerin karakterizasyonunda deliller vermiştir. NHC öncüsü olarak kullanılan, tiyazolyum tuzları (**1a-h**) ve bunlardan hazırlanan NSHC ligantlı Ru(II)-kompleksleri (**2a-g**) ve *N*-Ru koordineli **3** kompleksi CH₂Cl₂, MeOH gibi polar çözücülerde iyi, H₂O'da ise hafif ısıtıldıklarında çözünürlerken, Et₂O, petrol eteri, heksan gibi polaritesi düşük çözücülerde daha az çözünürlüğe sahiptirler.

Organometalik komplekslerin katalizde kullanımı, sulu çözeltilerdeki düşük çözünürlükleri ve sınırlı stabiliteleri nedeniyle uzun süre esas olarak organik çözücülerle sınırlandırılmıştır. Ancak su, organik çözücülere göre birçok avantaja sahiptir. Bol miktarda bulunur, sağlığa zarar vermeden kullanımı kolaydır. Suda çözünebilir komplekslerin geliştirilmesi sadece “*yeşil kimya ilkeleri*” olarak adlandırılması nedeniyle değil, aynı zamanda yüksek seçiciliğe sahip moleküler katalizörlerin yumuşak koşullar altında uygulanmasına izin veren proseslerin oluşturulması açısından da ilgi çekicidir (Castanon ve diğ. 2018). Bu nedenle, tezimizde hazırlanan Ru(II)-komplekslerinin (**2a-g** ve **3**) katalitik koşullardaki sıcaklıkta (82°C) suda çözünmesi bizi suda transfer hidrojenasyon yapmaya teşvik etmiştir.

Transfer Hidrojenasyon (TH), işlemin daha yeşil olması ve aparatın daha basit olması nedeniyle geleneksel hidrojenasyona göre daha sık kullanılmaktadır

(Hey ve diğ. 2018; Pandey ve Choudhury 2020; Ohara ve diğ. 2012; Ramasamy ve Ghosh 2016; Wylie ve diğ. 2009; 2010; 2011; Wylie ve Morris 2013). Diğer taraftan homojen katalizörlerin üründen ayrılması ve katalizörün yeniden kullanılması, sürecin sürdürülebilirliği açısından çok önemli bir konudur. Bu bakımdan, su bazlı kataliz, katalizörü izole etmeden veya geri kazanmadan geri dönüşüm için en uygun çözümdür (Shaughnessy 2009; Velazquez ve Verpoort 2012). Burada, hazırlanan yeni Ru(II) komplekslerinin seçilen katalitik koşullarda suda iyi çözünmesi, aldehitlerin ve ketonların indirgenmesi için katalizörler olarak incelendi.

TH reaksiyonu, model substrat olarak asetofenon kullanılarak optimize edildi. Bunun için, sudaki HCOOH/HCOONa (FA/NFT), HCOOH/Et₃N (FA/TEA) ve *i*-PrOH (KOH), transfer iç H kaynağı (H-donör) olarak kullanıldı. Reaksiyon sıcaklığı 25°C ila 82°C arasında değiştirildi. Azeotropik FA/TEA (5/2) ile 82°C'de suda gerçekleştirilen reaksiyonlar, 60 dakikada ve 0.01 mmol katalizör (**2a**-model katalizör) oranında (S/C = 100) en yüksek 1-feniletanol dönüşümünü (%84) gösterdi (Tablo 7.22, no 4). Bu sonuç bize, çözeltinin sıcaklığı ve pH değerinin çok önemli olduğu gösterdi. Böylece, ısıtma işlemi 50°C'de dönüşüm %46'ya ulaştı ve azeotropik FA/TEA (pH~3) dönüşümleri kolaylaştırdığı anlaşıldı. Reaksiyonlar inert atmosfer altında gerçekleştirildi. Şekil 7.22'den görüldüğü gibi, aynı koşullar altında Ru(II)-NSHC kompleksleri (**2a-g**) metal-karben bağı içermeyen *N*-Ru koordineli Ru(II)-kompleksi (**3**)'e göre daha yüksek dönüşüm sergilemişlerdir (78-93>65 %, bahsedilen sırada). Ru(II)-NSHC kompleksleri arasında *N*-bütilkarbazol grubu içeren **2g** ve *N*-2,4,6-trimetilbenzil grubu içeren **2c**'nin en yüksek dönüşümleri sağladıkları görüldü (%88 ve %93). Tablo 7.23'te **2c** ve **2g** kompleksleri kullanılarak, 60 dk. sürede beklenen alkoller, sterik olarak engellenmiş/engellenmemiş, elektron veren/çeken gruplarla nispeten yüksek verimlerde (%32-92 aralığında) TH reaksiyonları ile kolaylıkla elde edilmiştir. Sterik engelli substratlarla daha düşük olmakla birlikte (Tablo 7.23-no: 8, 9) genel olarak elektron çekici ve alkilik gruplar bulduran substratlarla, **2g** katalizörü **2c**'ye göre daha yüksek ürün dönüşümü sağlamıştır (Tablo 7.23, no: 1-9). Ru(II)-NSHC kompleks **2g**'nin *N*-atomu üzerinde metalomisel oluşumunu destekleyebilen uzun zincirli alkil grubuna sahip olması nedeniyle (bütil-karbazol) alkilik-karbonil türevleri ile daha iyi substrat-katalizör etkileşimi sonucunda daha yüksek dönüşümleri neden olduğu düşünülebilir. *N* atomunda uzun alkil grupları taşıyan **2g** kompleksi, metalomisellerin oluşumunu

destekleyebilir, substrat alkil zinciri ile katalizör arasında güçlü bir etkileşime neden olarak karbonil indirgemelerini kolaylaştırabilirken (Ahlford ve diğ. 2008; Gökve diğ. 2013; Li ve diğ. 2012; Oruç ve diğ. 2016), bütül zincire bağlı karbazolün zayıf elektron verme yeteneğinden dolayı (Niu ve diğ. 2021) ve katalitik koşullarda Ru metali ile zayıf π -etkileşimi yaparak, katalitik-çevrimde metalin elektron eksikliğini telafi etme yeteneğinde bu kompleksin yüksek aktivitesine atfedilebilir.

Homojen katalizdeki sorunlardan biri olan kolay katalizör/ürün ayrımıyla ilişkili iki fazlı işlemler için suda çözünür katalizörler, ılımlı koşullar altında kullanılabilir (Anastas ve Eghbali 2010; Schaper ve diğ. 2013). Üstelik, değerli metallerle çalışırken katalizörün geri dönüştürülmesi ek bir avantajdır. Bu nedenle, **2g** katalizörünün tekrar kullanılabilirliği, 82°C'deki su içerisinde asetofenon ve HCO₂H/Et₃N kullanılarak, argon altında, 1.0 saat sürede incelendi. Reaksiyonun sonunda ürün sulu fazdan Et₂O'e ekstrakte edildi. Dönüşüm GC aracılığıyla hesaplandı. Sulu faz başka bir işlem için yeniden kullanıldı. Birinci döngüden altıncı döngüye dönüşüm %93'den %73'e gerçekleşti. **2g** kompleksinin altıncı döngüde bile yüksek dönüşüm sergilemesi suda yapılan homojen katalizör olarak kullanılabilirliğini göstermektedir.

Bu tezden elde edilen sonuçlar, çevreye zarar vermeyen bir solventin kullanımı, yenilenebilir hidrojen donörü ve kolay işlem ve saflaştırma, pratik uygulamalar için önemli bir avantaj sağlayacaktır. Bu çalışma, literatürde suda yapılan TH'nun sınırlı sayıda uygulamasına yenilik getirmesi bakımından önemlidir, yeni farklı elektronik özelliklere sahip, suda çözünür tiyamin analogu içeren Ru(II)-NSHC kompleksleri sentezlenerek, TH'nun oda koşullarında ve suda yüksek dönüşümlerde ve daha düşük katalizör oranlarında gerçekleştirilmesine yönelik çalışmalar yapılarak daha da geliştirilebilir.

9. KAYNAKLAR

Acar, H., “Synthesis of Some New Thiazolidine Substituted Compounds”, Bolu Abant İzzet Baysal University, Institute of Graduate Studies, Department of Chemistry, Bolu, (2023).

Agustine, “Whither Goest Thou, Catalysis”, *Catal. Lett.*, 146, 2393-2416, (2016).

Ahlford, K., Lind, J., Maler, L., Adolfsson, H., “Rhodium-Catalyzed Asymmetric Transfer Hydrogenation of Alkyl and Aryl Ketones in Aqueous Media”, *Green Chem.*, 10, 832-835, (2008).

Akkoç, S., “N-Heterosiklik Tuzların Sentezi ve Özellikleri” Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Malatya, (2012).

Alder, R.W., Allen, P.R., Murray, M., Orpen, A.G., “Bis(diisopropylamino)carbene”, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 35, 1121-1123, (1996).

Alder, R.W., Blake, M.E., “Bis (N-piperidinyl)carbene and Its Slow Dimerisation to Tetrakis-(N-piperidinyl)ethene”, *Chem. Commun.*, 1513-1514, (1997).

Alder, R.W., Butts, C.P., Orpen, A.G., “Stable Aminoxy and Aminothiocarbenes”, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 11526-11527, (1998).

Ali, S.H., Sayed, A.R., “Review of The Synthesis and Biological Activity of Yhiazoles”, *Synthetic Communications*, 51, 670–700, (2021).

Almassy, A., Nagy, C.E., Benyei, A.C., Joo, F., “Novel Sulfonated N-HeterocyclicCarbene Gold(I) Complexes: Homogeneous Gold Catalysis for The Hydration of Terminal Alkynes in Aqueous Media”, *Organometallics*, 29, 2484–2490, (2010).

Anastas, P.T., Kirchhoff, M.M., “Origins, Current Status, and Future Challenges of Green Chemistry”, *Acc. Chem. Res.*, 35, 686-694, (2002).

Anastas, P., Eghbali, N., "Green Chemistry: Principles and Practice", *Chem. Soc. Rev.*, 39, 301–312, (2010).

Andersson, P.G., Munslow, I.J., (Eds.), "Modern Reduction Methods", Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, (2008).

Anjaiah, S., Chandrasekhar, S., Gree, R., "Stetter Reaction in Room Temperature Ionic Liquids and Application to The Synthesis of Haloperidol", *Adv. Syn. Cat.*, 346, 1329-1334, (2004).

Api, A.M., Belsito, D., Botelho, D., Bruze, M., Burton, G.A., Buschmann, J., Dagnif, M.L., Datea, M., Dekantg, W., Deodhar, et al., "RIFM Fragrance Ingredient Safety Assessment, 4-methyl-5-thiazoleethanol", *Food and Chemical Toxicology*, 144, 111530, (2020).

Arduengo III, A.J., Tapu, D., "In Comprehensive Organic Functional Transformations II", (Eds A. R. Katritzky, R.J.K. Taylor) (Elsevier: Oxford), 1103, (2005).

Arduengo III, A.J., Harlow, R.L., Kline, M., "A Stable Crystalline Carbene", *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 361-363, (1991).

Arduengo, A.J. US patent 5077414, (1991).

Arduengo III, A.J., Rasika, H.V., Harlow, R.L., Kline, M., "Electronic Stabilization of Nucleophilic Carbenes", *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 5530-5534, (1992).

(a) Arduengo III, A.J., Davis, H.V.R., Dixon, D.A., Harlow, R.L., Klooster, W.T., Koetzle, T.F., "Electron Distribution in a Stable Carbene", *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 6812-6822, (1994).

(b) Arduengo III, A.J., Bock, H., Chen, H., Denk, M.K., Dixon, D.A., Green, J.C., Herrmann, W.A., Jones, N.L., Wagner, M.I., West, R., "Photoelectron Spectroscopy of a Carbene/Silylene/Germylene Series", *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 6641-6649, (1994).

Arduengo III, A.J., Goerlich, J., Marshall, W.J., "A Stable Diaminocarbene", *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 11027-11028, (1995).

(a) Arduengo III, Davidson, A.J.F., Dias, H.V.R., Goerlich, J.R., Khasnis, D., Marshall, W.J., Prakasha, T.K., An Air Stable Carbene and Mixed Carbene "Dimers", *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 12742-12749, (1997).

(b) Arduengo III, A.J., Goerlich, J., Marshall, W.J., “A Stable Thiazol-2-ylidene and Its Dimer”, *Liebigs Ann.*, 365-374, (1997).

Ayati, A., Emami, S., Asadipour, A., Shafiee, A., Foroumadi, A., “Recent Applications of 1,3-thiazole Core Structure In The Identification of New Lead Compounds And Drug Discovery”, *Eur. J. Med. Chem.*, 97, 699-718, (2015).

Balakumar, S., Keller, V., Shankar, M.V. (Eds.), “Nanostructured Materials for Environmental Applications”. Springer International Publishing, 485-519, (2021).

Baldwin, J.E., Branz, S.E., Walker, J.A., “The Radical Nature of The [1,3]-Sigmatropic Rearrangements of Electron-Rich Olefins”, *J. Org. Chem.*, 42, 4142-4144, (1977).

Baldwin, J.E., Walker, J.A., “Competing [1-3]- and [3,3]-Sigmatropic Rearrangements of Electron-Rich Olefins”, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 596-597, (1974).

Banti, D., Mol, J.C., “Degradation of The Ruthenium-Based Metathesis Catalyst $[\text{RuCl}_2(\text{CHPh})(\text{H}_2\text{IPr})(\text{PCy}_3)]$ with Primary Alcohols”, *J. Organomet. Chem.*, 689, 3113-3116, (2004).

Barath, E. “Hydrogen Transfer Reactions of Carbonyls, Alkynes, and Alkenes with Noble Metals in the Presence of Alcohols/Ethers and Amines as Hydrogen Donors”, *Catalysts*, 8, 671, (2018).

Baratta, W., Herrmann, W.A., Rigo, P., “Convenient Syntheses of Novel Ruthenium Catalysts Bearing *N*-Heterocyclic Carbenes”, *J. Organomet. Chem.*, 594, 489-493, (2000).

Baratta, W., Schütz, J., Herdtweck, E., Herrmann, W.A., Rigo, P., “Fast Transfer Hydrogenation Using a Highly Active Orthometalated Heterocyclic Carbene Ruthenium Catalyst”, *J. Organomet. Chem.*, 690, 5570-5575, (2005).

Bartholomew, C.H., Farrauto, R.J., “Fundamentals of Industrial Catalytic Processes”, John Wiley & Sons, (2011).

Behr, A., “Angewandte Homogene Katalyse”, Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim, ISBN: 978-3-527-31666-3, (2008).

Beig, N., Goyal, V., Bansal, R.K., “N-Heterocyclic Carbene: Thiazolylidene-Cu(I) Complexes: Microwave-Assisted Synthesis And Use As Catalyst In A3 Reaction”, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 198 (2023).

Bel Rhlid, R., Fleury, Y., Blank, I., Fay, L.B., Welti, D.H., Arce Vera, F., et al. “Generation of Roasted Notes Based on 2-Acetyl-2-Thiazoline and Its Precursor, 2-(1-hydroxyethyl)-4,5-dihydrothiazole, by Combined Bio and Thermal Approaches”, *J. Agric. Food Chem.*, 50(8), 2350-2355, (2002).

Bellotti, P., Koy, M., Hopkinson, M.N., Glorius, F. “Recent Advances in The Chemistry and Applications of N-Heterocyclic Carbenes”, *Nat. Rev. Chem.*, 5, 711-725, (2021).

Benhamou, L., Chardon, E., Lavigne, G., Bellemin-Laponnaz, S., Cesar, V., “Synthetic Routes to N-Heterocyclic Carbene Precursors”, *Chem. Rev.*, 111, 2705–2733, (2011).

Berrisford, D.J., Bolm, C., Sharpless, K.B., “Ligand-Accelerated Catalysis”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 34, 1059-1070, (1995).

Bertani, R., Mozzon, M., Michelin, R.A., “Reactions of Aziridine, Thiirane, And Oxirane with Isocyanide Ligands in Complexes of Palladium(II) and Platinum(II): Syntheses of Neutral Five-Membered Cyclic Diamino-, Aminothio-, and Aminooxycarbene Compounds”, *Inorg. Chem.*, 27, 2809-2815, (1988).

Bertrand, G., “Carbene Chemistry-Preface”, *J. Organomet. Chem.*, 690, 5397-6252,(2005).

Bhabak, K.P., Satheeshkumar, K., Jayavelu, S., Mugesh, G., “Inhibition of peroxynitrite- and peroxidase-mediated proteintyrosine nitration by imidazole- based thiourea and selenourea derivatives”, *Org. Biomol. Chem.*, 9(21), 7343–7350, (2011).

Bildstein, B., Malaun, M., Kopacka, H., Wurst, K., Mitterböck, M., Ongania, K.H., Opromolla, G. and Zanello, P., “N,N'-Diferrocenyl-N-Heterocyclic Carbenes and Their Derivatives”, *Organometallics*, 18, 4325-4336, (1999).

Biju, A.T., Wurz, N. E., Glorius, F., “N-Heterocyclic Carbene-Catalyzed Cascade Reaction Involving the Hydroacylation of Unactivated Alkynes”, *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 5970-5971, (2010).

Blasler, H.-U., Malan, C., Pugin, B., Spindler, F., Steiner, H. and Studer, M., "Selective Hydrogenation for Fine Chemicals: Recent Trends and New Developments", *Adv. Synth. Catal.*, 345, 103-151, (2003).

Boehme, C., Frenking, G., "Electronic Structure of Stable Carbenes, Silylenes, and Germylenes", *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 2039-2046, (1996).

Bourissou, D., Guerret, O., Gabbai, F.P., Bertrand, G., "Stable Carbenes", *Chem. Rev.*, 100, 39-91, (2000).

Braunstein, P., Naud, F., "Hemilability of Hybrid Ligands and the Coordination Chemistry of Oxazoline-Based Systems", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40, 680-699, (2001).

(a) Breslow, R., "Mechanism of Thiamine Action: Participation of a Thiazolium Zwitterion", *Chem. Ind.*, 26, 893, (1957).

(b) Breslow, R., "Rapid Deuterium Exchange in Thiazolium Salts", *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 1762-1763, (1957).

Breslow, R., "On the Mechanism of Thiamine Action. IV.1 Evidence from Studies on Model Systems", *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 3719-3726, (1958).

Bruker, APEX2, SAINT and SADABS. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, (2013).

Buron, C., Gomitzka, H., Romanenko, V.D., Bertrand, G., "Stable Versions of Transient Push-Pull Carbenes: Extending Lifetimes from Nanoseconds to Weeks", *Science*, 288(5467), 834-836, (2000).

Buxton, C.S., Blakemore, D.C., Bower, J.F., "Reductive Coupling of Acrylates with Ketones and Ketimines by a Nickel-Catalyzed Transfer-Hydrogenative Strategy", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 56, 13824-13828, (2017).

Byrne, F.P., Jin, S., Paggiola, G., Petchey, T.H.M., Clark, J.H., Farmer, T.J., Hunt, A.J., Robert McElroy, C., Sherwood, J., "Tools and Techniques for Solvent Selection: Green Solvent Selection Guides", *Sustain. Chem. Process.*, 4, 7, (2016).

Calo, V., Sole, R.D., Nacci, A., Schingaro, E., Scorgari, F., "Synthesis and Crystal Structure of Bis(2,3-dihydro-3-methylbenzothiazole-2-ylidene) palladium(II) Diiodide: The First Palladium Complex with Benzothiazole Carbene Ligands Suitable for Homogeneous Catalysis", *Eur. J. Org. Chem.*, 869-871, (2000).

Campbell, E.J., Zhou, H., Nguyen, S.T., “Catalytic MeerweinPondorfVerley Reduction by Simple Aluminum Complexes”, *Org. Lett.*, 3, 2391-2393, (2001).

Cardin, D.J., Cetinkaya, B., Lappert, M.F., Manojlov, L., Muir, K.W., “An Electron-Rich Olefin as aSource of Coordinated Carbene; Synthesis of Trans-PtCl₂[C(NPhCH₂)₂]PEt₃”, *Chem Commun.*, 400-401, (1971).

Cardin, D.J., Çetinkaya, B., Çetinkaya, E., Lappert, M.F., “Carbene Complexes. Part I. “Electron-Rich Olefins as aSource of Carbene Complexes of Platinum(II) and Palladium(II) and Some Experiments with (CF₃)₂CN₂”, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 514-522, (1973).

Castanon, E.B., Kaposi, M., Reich, R.M., Kühn, F.E., “Water-Soluble Transition Metal Complexes of Ruthenium(II), Osmium(II), Rhodium(III) and Iridium(III) with Chelating *N*-Heterocyclic Carbene Ligands in Hydrogenation and Transfer Hydrogenation Catalysis”, *Dalton Trans.*, 47, 2318-2329, (2018).

Cattoen, X., Gomitzka, H., Bourissou, D., Bertrand, G., “Amino-Aryl-Carbenes: Alternative Ligands for Transition Metals?”, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 1342-1343, (2004).

Cavell, K.J., McGuinness, D.S., “Redox Processes Involving Hydrocarbylmetal (*N*-Heterocyclic Carbene) Complexes and Associated Imidazolium Salts: Ramifications for Catalysis”, *Coord. Chem. Rev.*, 248, 671–681, (2004).

Cazin, C.S.J., Ed. “*N*-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis” (Springer: New York, (2011).

Chan, A., Scheidt, K.A., “Hydroacylation of Activated Ketones Catalyzed by *N*-Heterocyclic Carbenes”, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 4558-4559, (2006).

Chatterjee, A.K., Grubbs, R.H., “Synthesis of Trisubstituted Alkenes via Olefin Crossmetathesis”, *Org. Lett.*, 1, 1751, (1999).

Cheng, H., Xiong, M-O., Zhang, N., Wang, H-J., Miao, Y., Su, W., Yuan, Y., Chen, C., Verpoort F. “Efficient *N*-Heterocyclic Carbene/Ruthenium Catalytic Systems for the Alcohol Amidation with Amines: Involvement of Poly-Carbene Complexes”, *Chem Cat Chem.*, 10, 4338–4345, (2018).

Chien, S.W., Yen, S.K., Hor, T.S.A., “*N,S*-Heterocyclic Carbene Complexes”, *Aust. J. Chem.*, 63, 727-741, (2010).

Chowdhury, R.L., Backvall, J.-E., “Efficient Ruthenium-Catalysed Transfer Hydrogenation of Ketones by Propan-2-ol”, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1063-1064, (1991).

Chuah, G., Jaenicke, S., Zhu, Y., Liu, S., “Meerwein-Ponndorf-Verley Reduction over Heterogeneous Catalysts”, *Curr. Org. Chem.*, 10, 1639-1654, (2006).

Cioslowski, J., “Rigorous Interpretation of Electronic Wave-Functions. 4. Origins of The Unusual Stability of The 1,3-dimethylimidazol-2-ylidene Carbene”, *Int. J. Quantum Chem.*, 309-319, (1993).

Clapham, S.E., Hadzovic, A., Morris, R.H., “Mechanisms of The H₂-Hydrogenation and Transfer Hydrogenation of Polar Bonds Catalyzed by Ruthenium Hydride Complexes”, *Coord. Chem. Rev.*, 248, 2201-2237, (2004).

Clavier, H., Nolan, S.P., “*N*-Heterocyclic Carbene and Phosphine Ruthenium Indenylidene Precatalysts: A Comparative Study in Olefin Metathesis”, *Chem. Eur. J.*, 13, 8029-8036, (2007).

(a) Clement, N.D., Cavell, K.J., “Transition-Metal-Catalyzed Reactions Involving Imidazolium Salt/*N*-Heterocyclic Carbene Couples as Substrates”, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 43, 3845–3847, (2004).

(b) Clement, N.D., Cavell, K.J., Jones, C., Elsevier, C.J., “Oxidative Addition of Imidazolium Salts to Ni⁰ and Pd⁰: Synthesis and Structural Characterization of Unusually Stable Metal-Hydride Complexes”, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 43, 1277-1279, (2004).

Cohen, R., Graves, C.R., Nguyen, S.T., Martin, J.M.L., Ratner, M.A., “The Mechanism of Aluminum-Catalyzed Meerwein-Schmidt-Ponndorf-Verley Reduction of Carbonyls to Alcohols”, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 14796-14803, (2004).

Cole, M.L., Jones, C., Junk, P.C., “Studies of The Reactivity of *N*-Heterocyclic Carbenes with Halogen and Halide Sources”, *New J. Chem.*, 262, 1296-1303, (2002).

Connon, S.J., Dunne, A.M., Blechert, S., “A Self-Generating, Highly Active, and Recyclable Olefin-Metathesis Catalyst”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41, 3835-2838, (2002).

Corma, A., Navas, J., Sabater, M.J., “Advances in One-Pot Synthesis through Borrowing Hydrogen Catalysis”, *Chem. Rev.*, 118, 1410-1459, (2018).

Cotton, F.A., Wilkinson, G., Murillo, C.A., Bochmann, M., “Advanced Inorganic Chemistry”, sixth ed. John Wiley & Sons, Inc., New York, (1999).

Crabtree, R.H., “Homogeneous Transition Metal Catalysis of Acceptorless Dehydrogenative Alcohol Oxidation: Applications in Hydrogen Storage and to Heterocycle Synthesis”, *Chem. Rev.*, 117, 9228-9246, (2017).

Crabtree, R.H., “The Organometallic Chemistry of the Transition Metals”, third ed. John Wiley & Sons, Inc., New York, (2001).

Crudden, C.M., Allen, D.P., “Stability and Reactivity of *N*-Heterocyclic Carbene Complexes”, *Coord. Chem. Rev.*, 248, 2247-2273, (2004).

Csabai, P, Joo, F., “Synthesis and Catalytic Properties of New Water-Soluble Ruthenium(II)-*N*-Heterocyclic Carbene Complexes”, *Organometallics*, 23, 5640-5643, (2004).

Curzons, A.D., Constable, D.J.C., Mortimer, D.N., Cunningham, V.L., “So You Think Your Process is Green, How do You Know? Using Principles of Sustainability to Determine What is Green - a Corporate Perspective”, *Green Chem.*, 3, 1-6, (2001).

Czegeni, C.E., Papp, G., Katho, A., Joo, F., “Water-Soluble Gold(I)–NHC Complexes of Sulfonated IMes And SIMes and Their Catalytic Activity in Hydration of Alkynes”, *J. Mol. Catal. Chem.*, 340, 1-8, (2011).

Çetinkaya, B., Dixneuf, P., Lappert, M.F., “A General Synthesis of Transition-Metal Carbene Complexes: Cr⁰, Fe⁰, Ir^I, Ni^{II}, Pd^{II}, Pt^{II}, and Au^I Mono- and Oligo Carbene Species from Electron-Rich Olefins”, *Chem Commun.*, 168, 206-207, (1973).

Çetinkaya, B., Cetinkaya, E., Lappert, M.F., “Carbene Complexes. Part 112 Thermally-induced Isomerisations of trans-Platinum(II) and Palladium(II) Complexes and the Chemistry of the *cis*- and *Trans*-Isomers”, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 906-912, (1973).

Çetinkaya, B., Dixneuf, P., Lappert, M.F., “Carbene Complexes. Part VIII.1 Chromium(0), Iron(0), Rhodium(I), Iridium(I), Nickel(II), Palladium(II), Platinum(II), and Gold(I) Mono- and Oligo-Carbene Species from Electron-Rich Olefins”, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1827-1833, (1974).

(a) Çetinkaya, B., Özdemir, I., Dixneuf, P.H., “Synthesis and Catalytic Properties of *N*-Functionalized Carbene Complexes of Rhodium(I) and Ruthenium(II)”, *J. Organomet. Chem.*, 534, 153-158, (1997).

(b) Çetinkaya, B., Özdemir, I., Bruneau, C., “Ruthenium-Carbene Catalysts for The Synthesis of 2,3-Dimethylfuran”, *J. Mol. Catal A-Chem.*, 118(1), L1-L4, (1997).

Çetinkaya, B., Gürbüz, N., Seçkin, T., Özdemir, I., “Synthesis and Immobilization of *N*-Heterocyclic Carbene Complexes of Ru(II): Catalytic Activity and Recyclability for The Furan Formation”, *J. Mol. Cat. A.*, 184, 31-38, (2002).

Çetinkaya, E.A., Koç, A., Koç, H.K., Karabıyık, H., Karabıyık, H., Üstün, E., Özdemir, İ., “Synthesis, Characterization and Antimicrobial Properties of Silver Complexes Derived from 5,6-Dimethylbenzimidazol-2-ylidene”, *Polyhedron*, 237, 116383, (2023).

Danopoulos, A.A., Tsoureas, N., Macgregor, S.A., Smith, C., “Phosphine- and Pyridine-Functionalized *N*-Heterocyclic Carbene Methyl and Allyl Complexes of Palladium. Unexpected Regiospecificity of The Protonation Reaction of The Dimethyl Complexes”, *Organometallics*, 26, 253, (2007).

Danopoulos, A.A., Simler, T., Braunstein, P. “*N*-Heterocyclic Carbene Complexes of Copper, Nickel, and Cobalt”, *Chem. Rev.*, 119, 3730-3961, (2019).

Davis, J.H., Forrester, K.J., “Thiazolium-Ion Based Organic Ionic Liquids (OILs). Novel OILs which Promote The Benzoin Condensation”, *Tetrahedron Lett.*, 40, 1621-1622, (1999).

De Graauw, C.F., Peters, J.A., Van Bekkum, H., Huskens, J., “Meerwein-Ponndorf-Verley Reductions and Oppenauer Oxidations: An Integrated Approach”, *Synthesis*, 1994, 1007-1017, (1994).

De Pasquale, J., Kumar, M., Zeller, M., Papish, E.T., “Variations on an NHC Theme: Which Features Enhance Catalytic Transfer Hydrogenation with Ruthenium Complexes?”, *Organometallics*, 32, 966-979, (2013).

De Vries, J.G., Elsevier, C.J., (Eds.), “The Handbook of Homogeneous Hydrogenation”, Wiley-VCH, Weinheim, (2007).

Delaude, L., Demonceau, A., Noels, A.F., "Synthesis and Application of New *N*-Heterocyclic Carbene Ruthenium Complexes in Catalysis: A Case Study", *Curr. Org. Chem.*, 10, 203-215, (2006).

Demonceau, A., Noels, A.F., Saive, E., Hubert, A.J., "Ruthenium-Catalysed Ring-Opening Metathesis Polymerization of Cycloolefins Initiated by Diazoesters", *J. Mol. Catal.*, 76, 123-132, (1992).

Denk, M.K., Thadani, A., Hatano, K., Lough, A., "Steric Stabilization of Nucleophilic Carbenes", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 36, 2607-2609, (1997).

Dharmasena, U.L., Foucault, H.M., Dos Santos, E.N., Fogg, D.E., Nolan, S.P., "*N*-Heterocyclic Carbenes as Activating Ligands for Hydrogenation and Isomerization of Unactivated Olefins", *Organometallics*, 24, 1056-1058, (2005).

Dias, H.V.R., Jin, W., "A Stable Tridentate Carbene Ligand," *Tetrahedron Lett.*, 35, 1365-1366, (1994).

Diez-Gonzalez, S., Ed. "*N*-Heterocyclic Carbenes: From Laboratory Curiosities to Efficient Synthetic Tools", RSC: Cambridge, (2016).

Dince, C.C., Meoded, R.A., Hilvert, D., "Synthesis and Characterization of Catalytically Active Thiazolium Gold(I)-Carbenes", *Chem. Commun.*, 53, 7585-7587, (2017).

Ding, N., Zhang, W.H., Hor, T.S.A., "One-Step Entry to Olefin-Tethered *N,S*-Heterocyclic Carbene Complexes of Ruthenium with Mixed Ligands", *Dalton Trans.*, 41, 5988-5994, (2012).

Ding, N., J. Zhang, T.S.A. Hor, "Formation and Crystallographic Elucidation of Stable [4+2]-Coordinate Nickel(II) *N,S*-Heterocyclic Carbene (NSHC) Complexes", *Dalton Trans.*, 1853-1858, (2009).

Ding, N, Hor, T.S.A., "Ruthenium(II) *N,S*-Heterocyclic Carbene Complexes and Transfer Hydrogenation of Ketones", *Dalton Trans.*, 39, 10179-10185, (2010).

Dinger, M.B., Mol, J.C., "Degradation of The Second-Generation Grubbs Metathesis Catalyst with Primary Alcohols and Oxygen-Isomerization and Hydrogenation Activities of Monocarbonyl Complexes", *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2827-2833, (2003).

Dixon, D.A., Arduengo III, A.J., “Electronic-Structure of a Stable Nucleophilic Carbene”, *J. Phys. Chem.*, 95, 4180-4182, (1991).

Dixon, D.A., Dobbs, K.D., Arduengo III, A.J., Bertrand, G., “Electronic-Structure of Lambda-5-Phosphaacetylenes and Corresponding Triplet Methylene”, *J. Am. Chem.Soc.*, 113, 8782-8785, (1991).

Doan, V.D., Huynh, B.A., Le Pham, H.A., Vasseghian, Y., “Cu₂O/Fe₃O₄/MIL-101(Fe) Nanocomposite as a Highly Efficient and Recyclable Visible-Light-Driven Catalyst for Degradation of Ciprofloxacin”, *Environ. Res.* 201, 111593, (2021).

Dolomanov, O.V., Bourhis, L.J., Gildea, R.J., Howard, J.A.K., Puschmann, H., OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program”, *J. Appl. Crystallogr.*, 42(2), 339–341, (2009).

Dorta, R., Stevens, E.D., Scott, N.M., Costabile, C., Cavallo, L., Hoff, C.D., Nolan, S.P., “Steric and Electronic Properties of *N*-Heterocyclic Carbenes (NHC): A Detailed Study on Their Interaction with Ni(CO)₄”, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 2485-2495, (2005).

Dorwald, F.Z., “Metal Carbenes in Organic Synthesis”, *Wiley-Vch Verlag*, 1-5, (1999).

Doucet, H., Ohkuma, T., Murata, K., Yokozawa, T., Kozawa, M., Katayama, E., England, A.F., Ikariya, T., Noyori, R., “Trans-[RuCl₂(phosphane)₂(1,2-diamine)] and Chiral Trans-[RuCl₂(diphosphane)(1,2-diamine)]: Shelf-Stable Precatalysts for The Rapid, Productive, and Stereoselective Hydrogenation of Ketones”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 37, 1703-1707, (1998).

Douthwaite, R.E., Haussinger, D., Green, M.L.H., Silcock, P.J., Gomes, P.T., Martins, A.M., Danopolous, A.A., “Cationic Nickel(II) Complexes of Chelating *N*-Heterocyclic Carbenes”, *Organometallics*, 18, 4584-4590, (1999).

Duan, Y., Song, T., Dong, X., Yang, Y., “Enhanced Catalytic Performance of Cobalt Nanoparticles Coated with a *N,P*-Codoped Carbon Shell Derived from Biomass for Transfer Hydrogenation of Functionalized Nitroarenes”, *Green Chem.*, 20, 2821-2828, (2018).

Duin, M.A., Clement, N., Cavell, K.J., Elsevier, C.J., “C-H Activation of Imidazolium Salts by Pt(0) At Ambient Temperature: Synthesis of Hydrido Platinum Bis(carbene) Compounds”, *Chem. Commun.*, 3, 400-401, (2003).

Duran, M., “Biyolojik Aktif ve İlaç Öncüsü Olan Bazı Tiyazol Türevlerinin Sentezi Yapı-Etki İlişkilerinin Deneysel ve Teorik İncelenmesi”, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, (2006).

Dvorak, C.A., Rawal, V.H., “Catalysis of Benzoin Condensation by Conformationally-Restricted Chiral Bicyclic Thiazolium Salts”, *Tetrahedron Lett.*, 39, 2925-2928, (1998).

Eicher T, Hauptmann S, Speicher A. “The Chemistry of Heterocycles: Reactions, Synthesis, and Applications”, 3rd, Completely Revised and Enlarged Edition, Wiley-VCH, 199–200, (2012).

Eicher, T., Hauptmann, S., “The Chemistry of Heterocycles: Structures, Reactions, Synthesis, and Applications”, Ch. 5 (Wiley-VCH: Weinheim), (2003).

Enders, D., Breuer, K., Raabe, G., Runsink, J., Teles, J. H., Melder, J. P., Ebel, K., Brode, S., “Preparation, Structure, and Reactivity of 1,3,4-Triphenyl-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-5-ylidene, a New Stable Carbene”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 34, 1021-1023, (1995).

Enders, D., Balensiefer, T., “Nucleophilic Carbenes in Asymmetric Organocatalysis”, *Acc. Chem. Res.*, 37, 534-541, (2004).

Enders, D., Niemeier, O., Henseler, A., “Organocatalysis by *N*-Heterocyclic Carbenes”, *Chem. Rev.*, 107, 5606-5655, (2007).

Erdoğan, H., “İşlevsel grup içeren *N*-Heterosiklik Karben Komplekslerinin Sentezi ve Özellikleri”, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, (2017).

Everaere, K., Mortreux, A., Carpentier, J.-F., “Ruthenium(II)-Catalyzed Asymmetric Transfer Hydrogenation of Carbonyl Compounds with 2-Propanol and Ephedrine-Type Ligands”, *Adv. Synth. Catal.*, 345, 67-77, (2003).

Fahlbusch, T., Frank, M., Maas, G., Schatz, J., “*N*-Heterocyclic Carbene Complexes of Mercury, Silver, Iridium, Platinum, Ruthenium, and Palladium Based on the Calix[4]arene Skeleton”, *Organometallics*, 28, 6183-6193, (2009).

Flanigan, D.M., R-Michailidis, F., White, N.A., Rovis, T., “Organocatalytic Reactions Enabled by *N*-Heterocyclic Carbenes”, *Chem. Rev.*, 115, 9307-9387, (2015).

Fogler, S., "Handbook of Elements of Chemical Reaction Engineering", ISBN 970-26-0079-0, Pearson Ed., Mex., (2001).

(a) Fraser, P.J., Roper, W.R., Stone, F.G.A., "Cationic Cyclic Carbene Complexes of Iridium (III), Nickel (II), Palladium (II), and Platinum (II)", *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 102-105, (1974).

(b) Fraser, P.J., Roper, W.R., Stone, F.G.A., "Carbene Complexes of Iridium, Rhodium, Manganese, Chromium, and Iron Containing Thiazolidinylidene and Pyridinylidene Ligands", *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 760-764, (1974).

Fraser, P.J., Roper, W.R., Stone, F.G.A., "Cationic Cyclic Carbene or Carbon-Bonded Ylide Complexes of Iridium(III) and Platinum(II)", *J. Organomet. Chem.*, 50, C54-C56, (1973).

Fremont, P., Marion N. and Nolan, S.P., "Carbenes: Synthesis, Properties, and Organometallic Chemistry", *Coord. Chem. Rev.*, 253, 862-892, (2009).

Fischer, E.O., Maasböl, A., "On The Existence of a Tungsten Carbonyl Carbene Complex", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 3, 580-581, (1964).

Foubelo, F., Najera, C., Yus, M., "Catalytic Asymmetric Transfer Hydrogenation of Ketones: Recent Advances", *Tetrahedron: Asymmetry*, 26, 769-790, (2015).

Fournari, P., De Cointet, P., Laviron, E., "Heterocycles Synthesis and Physiocochemical Studies of 1-and 1,2-Substituted Imidazoles", *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2438-2446, (1968).

Fujita, K., Yamaguchi, R., "CP*Ir Complex-Catalyzed Hydrogen Transfer Reactions Directed Toward Environmentally Benign Organic Synthesis", *Synlett*, 560-571, (2005).

Gan, M.-M., Liu, J.-Q., Zhang, L., Wang, Y.-Y., Hahn, F.E., Han, Y.-F., "Preparation and Post-Assembly Modification of Metallosupramolecular Assemblies from Poly(*N*-heterocyclic carbene) Ligands", *Chem. Rev.*, 118, 9587-9641, (2018).

Garrison, J.C., Youngs, W.J., "Ag(I) *N*-heterocyclic Carbene Complexes: Synthesis, Structure, and Application", *Chem. Rev.*, 105, 3978-4008, (2005).

Geldbach, T.J., Dyson, P.J., “A Versatile Ruthenium Precursor for Biphasic Catalysis and Its Application in Ionic Liquid Biphasic Transfer Hydrogenation: Conventional vs Task-specific Catalysts”, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 8114-8115, (2004).

Gerhard, A.U., Leeper, F.J., “Synthesis of and Asymmetric Induction by Chiral Polycyclic Thiazolium Salts”, *Tetrahedron Lett.*, 38, 3615-3618, (1997).

Gong, Z., Narayana, Y.S., Lin, Y., Huang, W., Su, W., Li, Y., et al., “Rational Synthesis of Ruthenium-based Metallo-supramolecular Polymers as Heterogeneous Catalysts for Catalytic Transfer Hydrogenation of Carbonyl Compounds”, *Appl. Catal. B: Environ.*, 312, 121383, (2022).

Gladiali, S., Alberico, E., “Asymmetric Transfer Hydrogenation: Chiral Ligands and Applications”, *Chem. Soc. Rev.*, 35, 226-236, (2006).

a) Gleiter, R., Hoffmann, R., “Trimethylene and The Addition of Methylene to Ethylene”, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 1475-1485, (1968).

b) Gleiter, R., Hoffmann, R., "Stabilizing a Singlet Methylene", *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (20), 5457–5460, (1968).

Glorius, F., “*N*-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis” (Topics In Organometallic Chemistry), Springer Verlag, Berlin, (2006).

Gök, L., Türkmen, H., “Half-Sandwich η^6 -Arene–Ruthenium(II) Complexes Bearing 1-Alkyl(benzyl)-Imidazo[4,5-*f*][1,10]-Phenanthroline (IP) Derivatives: The Effect of Alkyl Chain Length of Ligands to Catalytic Activity”, *Tetrahedron*, 69, 10669-10674, (2013).

Green, J.C., Scurr, R.G., Arnold, P.L., Cloke, F.G.N., “An experimental and theoretical investigation of the electronic structure of Pd and Pt bis(carbene) complexes”, *Chem. Commun.*, 1963-1964, (1997).

Götze, J., “Optisch Aktive Cyaninfarbstoffe“, *Chem. Ber.*, 71, 2289 (1938).

Green, J.C., Scurr, R.G., Arnold, P.L., Cloke, F.G.N., “An Experimental and Theoretical Investigation of The Electronic Structure of Pd and Pt Bis(carbene) Complexes”, *Chem. Commun.*, 1963-1964, (1997).

Gunanathan, C., Milstein, D., “Bond Activation and Catalysis by Ruthenium Pincer Complexes”, *Chem. Rev.*, 114, 12024-12087, (2014).

Gupta, R.R., Kumar, M., Gupta, V., "Heterocyclic Chemistry II: Five-membered Heterocycles", Berlin: Springer, (1999).

Gurbuz, N., Özdemir, I., Çetinkaya, B., Renaud, J.L., Demersaman, B., Bruneau, C., "Regioselective Allylic Alkylation and Etherification Catalyzed by in Situ Generated *N*-Heterocyclic Carbene Ruthenium Complexes", *Tetrahedron letters*, 47, 535-538, (2006).

(a) Hahn, F.E., "Heterocyclic Carbenes", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45, 1348-1352, (2006).

(b) Hahn, F.E., Meier, N., Pape, T., "Synthesis of a Benzothiazol-2-ylidene Complex of Tungsten(0) and Transfer of The Ylidene Ligand to Rhodium(I)", *Z. Naturforsch. [B]*, 61b, 820-824, (2006).

Hahn, F.E., Jahnke, M.C., "Heterocyclic Carbenes: Synthesis and Coordination Chemistry", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 3122-3172, (2008).

Han, X., Koh, L.L., Weng, Z., Hor, T.S.A., "One-Step Formation of Cyclometallated Au(III) *N,S*-Heterocyclic Carbene: Crystallographic Analysis", *Dalton Trans.*, 7248-7252, (2009).

Hanks, T.W., Ekeland, R.A., Emerson, K., Larsen, R.D., Jennings, P.W., "Reactions of Diazomethane Derivatives with Platinum(II): a Facile Method for Platinum Ylide Preparation", *Organometallics*, 6, 28-32, (1987).

Hanks, T.W., Jennings, P.W., "Platinacyclobutanes on the Route to Cyclopropanation", *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 5023-5025, (1987).

Harrington, P.E., Tius, M.A., "A Formal Total Synthesis of Roseophilin: Cyclopentannelation Approach to The Macrocyclic Core", *Org. Lett.*, 1, 649-651, (1999).

Hassner, A., Lokanatha, Rai, K.M., "In Comprehensive Organic Synthesis"; Trost, B.M., Fleming, I., Eds.; Pergamon Press: Oxford, Vol. 1, 541-577, (1991).

Haque, R.A., Salman, A.W., Guan, T.S., Abdallah, H.H., "New *N*-Heterocyclic Carbene Mercury (II) Complexes: Close Mercury-Chene Interaction", *J. Organomet. Chem.*, 696, 3507-3512, (2011).

Heinemann, C., Thiel, W., "AB-Initio Study on The Stability of Diaminocarbenes", *Chem. Phys. Lett.*, 217, 11-16, (1994).

Heinemann, C., Muller, T., Apeloig, Y., Schwarz, H., "On The Question of Stability, Conjugation, and "Aromaticity" in Imidazol-2-ylidenes and Their Silicon Analogs", *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 2023-2038 (1996).

Hodala, J.L., Moon, D.J., Reddy, K.R., Reddy, C.V., Kumar, T.N., Ahamed, M.I., Raghu, A. V., "Catalyst Design for Maximizing C₅₊ Yields During Fischer-Tropsch Synthesis", *Int. J. Hydrogen Energy*, 46, 3289-3301, (2021).

Hopkinson, M.N., Richter, C., Schedler, M., Glorius, F. "An Overview of *N*-Heterocyclic Carbenes", *Nature*, 510, 485-496, (2014).

Herrmann, W.A., Elison, M., Fischer, J., Köcher, C., Artus, G.R.J., "*N*-Heterocyclic Carbenes([+]): Generation Under Mild Conditions and Formation of Group 8-10 Transition Metal Complexes Relevant to Catalysis", *Chem. Eur. J.*, 2, 772-780, (1996).

Herrmann, W.A., "*N*-Heterocyclic Carbenes: A New Concept in Organometallic Catalysis", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41, 1290-1309, (2002).

Herrmann, W.A., Elison, M., Fischer, J., Köcher, C., Artus, G.R.J., "Metal Complexes of *N*-Heterocyclic Carbenes: A New Structural Principle for Catalysts in Homogeneous Catalysis", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 34, 2371-2374, (1995).

Herrmann, W.A., Kocher, C., GooBen, L.J., Artus, G.R.J., "Heterocyclic Carbenes: A High-Yielding Synthesis of Novel, Functionalized *N*-Heterocyclic Carbenes in Liquid Ammonia", *Chem. Eur. J.*, 2, 1627-1636, (1996).

a) Herrmann, W.A., Goossen, L.J., Spiegler, M., "Functionalized Imidazoline-2-ylidene Complexes of Rhodium and Palladium", *J Organomet. Chem.*, 547 357-366, (1997).

b) Herrmann, W.A., Gerstberger, G., Spiegler, M., "Nickel(II) Complexes of *N*-Heterocyclic Carbenes", *Organometallics*, 16, 2209-2212, (1997).

Herrmann, W.A., Reisinger, C.P., Spiegler, M., "Chelating *N*-Heterocyclic Carbene Ligands in Palladium-Catalyzed Heck-Type Reactions", *J. Organomet. Chem.*, 557, 93-96, (1998).

Herrmann, W.A., Weskamp, T., Bohm, V.P.W., "Metal Complexes of Stable Carbenes", *Adv. Organomet. Chem.*, 48, 1-69, (2001).

Hey, D.A., Reich, R.M., Baratta, W., Kühn, F.E., “Current Advances on Ruthenium(II) *N*-Heterocyclic Carbenes in Hydrogenation Reactions”, *Coord. Chem. Rev.*, 374, 114-132, (2018).

Hill, F., “Organotransition Metal Chemistry”, first ed. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, (2002).

Hillier, A.C., Grasa, G.A., Viciu, M.S., Lee, H.M., Yang, C., Nolan, S.P., “Catalytic Cross-Coupling Reactions Mediated by Palladium/Nucleophilic Carbene Systems”, *J. Organomet. Chem.*, 653, 69-82, (2002).

Hirano, K., Biju, A.T., Piel, I., Glorius, F., “*N*-Heterocyclic Carbene-Catalyzed Hydroacylation of Unactivated Double Bonds”, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 14190+, (2009).

Huang, J., Nolan, S. P., “Efficient Cross-Coupling of Aryl Chlorides with Aryl Grignard Reagents (Kumada Reaction) Mediated by a Palladium/Imidazolium Chloride System”, *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 9889-9890, (1999).

Huang, J., Stevens, E.D., Nolan, S.P., Petersen, J.L., “Olefin Metathesis-Active Ruthenium Complexes Bearing a Nucleophilic Carbene Ligand”, *J. Am. Chem.Soc.*, 121, 2674-2678, (1999).

Huynh, H.V. “The Organometallic Chemistry of *N*-Heterocyclic Carbenes” Wiley: Hoboken, (2017).

Huynh, H.V., Ho, J.H.H., Neo, T.C., Koh, L.L., “Solvent-Controlled Selective Synthesis of a Trans-Configured Benzimidazoline-2-ylidene Palladium(II) Complex and Investigations of Its Heck-Type Catalytic Activity”, *J. Organomet.Chem.*, 690, 3854-3860, (2005).

(a)Huynh, H.V., Neo, T.C., Tan, G.K., “Mixed Dicarboxylato-Bis(Carbene) Complexes of Palladium(II): Synthesis, Structures, Trans-Cis Isomerism, and Catalytic Activity”, *Organometallics*, 25, 1298-1302, (2006).

(b) Huynh, H.V., Meier, N., Pape, T., Hahn, F.E., “Benzothiazolin-2-ylidene Complexes of Iridium(I)”, *Organometallics*, 25, 3012-3018, (2006).

Igau, A., Grutzmacher, H., Bacciredo, A., Bertrand, G., “Analogous Alpha, Alpha'-Bis-Carbenoid Triply Bonded Species-Synthesis of a Stable Lambda-3-Phosphinocarbene Lambda-5-Phosphaacetylene”, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 6463-6466, (1988).

Iglesias, M., Oro, L.A., “A Leap Forward in Iridium–NHC Catalysis: New Horizons and Mechanistic Insights”, *Chem. Soc. Rev.*, 47, 2772–2808, (2018).

Ikariya, T., Blacker, A.J., “Asymmetric Transfer Hydrogenation of Ketones With Bifunctional Transition Metal-Based Molecular”, *Acc. Chem. Res.*, 40, 1300-1308, (2007).

Jahnke, M.C., Hahn, F.E., “Introduction to *N*-Heterocyclic Carbenes: Synthesis and Stereoelectronic Parameters”, *N-Heterocyclic Carbenes: from Laboratory Curiosities to Efficient Synthetic Tools*, Silvia Diez-Gonzalez, second ed. The Royal Society of Chemistry, RSC Catalysis Series. No. 27, (2017).

Jafarpour, L., Nolan, S.P., “Simply Assembled and Recyclable Polymer-Supported Olefin Metathesis Catalysts”, *Org. Lett.*, 2, 4075, (2000).

Jazzar, R., Liang, H., Donnadiou, B., Bertrand, G., “A New Synthetic Method for The Preparation of Protonated-NHCs and Related Compounds”, *J. Organomet. Chem.*, 691, 3201-3205, (2006).

Jessop, P.G., Ikariya, T., Noyori, R., “Homogeneous Catalysis in Supercritical Fluids”, *Science*, 269, 1065-1069, (1995)

Jessop, P.G., Heldebrant, D.J., Li, X.W., Eckert, C.A., Liotta, C.L., “Reversible Nonpolar-to-Polar Solvent”, *Nature*, 436, 1102-1102, (2005).

Jia, W.-G., Han, Y.-F., Jin, G.-X., “Synthesis and Characterization of Binuclear Half-Sandwich Iridium and Rhodium Carbene Complexes Containing 1,2-Dichalcogenolato Carborane or Carbonato Ligands”, *Organometallics*, 27, 6035-6038, (2008).

Jokic, N.B., Straubinger, C.S., Li Min Goh, S., Herdtweck, E., Herrmann, W.A., Kühn, F.E., “Symmetrical Bis-(NHC) Palladium(II) Complexes: Synthesis, Structure, and Application in Catalysis”, *Inorg. Chim. Acta*, 363, 4181-4188, (2010).

Jo’o, F., “Aqueous Organometallic Catalysis”, Kluwer, Dordrecht, (2001).

Joule, J.A., Mills, K., “Heterocyclic Chemistry”, 5th Edition, Wiley, (2010).

Junge, K., Papa, V., Beller, M., “Cobalt-Pincer Complexes in Catalysis”, *Chem. Eur J.*, 25, 122-143, (2019).

Kaloğlu, M., Gürbüz, N., Sémeril, D., Özdemir, I., “Ruthenium(II)-(p-cymene)-N-Heterocyclic Carbene Complexes for the N-Alkylation of Amine Using the Green Hydrogen Borrowing Methodology”, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 10, 1236–1243, (2016).

Karakaş, H., Güzel, M., Ak, M., Kılınçarslan, R., Özdemir, N., “N,S-Heterocyclic Carbene Containing Benzothiazol-2-ylidene-Ru(II) and Pd (II) New Complexes Functionalized with Butyl Linked Carbazole Moiety: Synthesis, Characterization and Their Catalytic Efficiency and Electropolymerizations”, *Eur. Polym. J.*, 181, 111630, (2022).

Kashyap, S.J., Garg, V.K., Sharma, P.K., Kumar, N., Dudhe, R., Gupta, J.K., “Thiazoles: having diverse biological activities”, *Med. Chem. Res.*, 21, 2123-2132, (2012).

Kathuria, L., Reshi, N.U.D., Samuelson, A.G., “N-Heterocyclic Carbene (NHC)-Stabilized Ru⁰ Nanoparticles: In Situ Generation of an Efficient Transfer Hydrogenation Catalyst”, *Chem. Eur. J.*, 26(34), 7622–7630, (2020).

Katritzky, A.R., Karelson, M., Malhotra, N., “Heterocyclic Aromaticity”, *Heterocycles*, 32, 127-161, (1991).

Kellmar, H., “An MO Approach to the Dimerization of Methylene”, *Tetrahedron Lett.*, 38, 3337-3340, (1970).

(a) Kılınçarslan, R., Günay, M.E., Fırıncı, R., Denizaltı, S., Çetinkaya, B., “New Palladium(II)-N-heterocyclic carbene complexes containing benzimidazole-2-ylidene ligand derived from menthol: synthesis, characterization and catalytic activities”, *Appl. Organometal. Chem.*, 30, 268-272, (2016).

(b) Kılınçarslan, R., Sadıç, N., Çetinkaya, B., “Ag(I) complexes of benzimidazol-2-ylidene ligands: a study of catalytic efficiency towards three-component coupling reactions”, *Turk J. Chem.*, 40, 681-687, (2016).

Kılınçarslan, R., Sadıç, N., “Catalytic activity of N-heterocyclic carbene silver complexes derived from imidazole ligands”, *Inorg. and Nano-Met. Chem.*, 47(3), 462-466, (2017).

Kılınçarslan, R., Tuncer, H., Özdemir, N., Çetinkaya, B., “Vitamin B1 Based Thiazol-2-ylidene-Ru(II) Complexes: Recyclable Transfer Hydrogenation Catalysts in Water”, *Dalton Trans.*, 53, 9192-9197, (2024).

Kirmse, W., "Carbene Chemistry", 2nd Ed. Academic Press, New York, (1971).

Kitamura, M., Tokunaga, M., Noyori, R., "Asymmetric Hydrogenation of β -Keto Phosphonates: A Practical Way to Fosfomycin", *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 2931-2932, (1995).

Kluger, R., "Thiamin Diphosphate: A Mechanistic Update on Enzymic and Nonenzymic Catalysis of Decarboxylation", *Chem. Rev.*, 87, 863-876, (1987).

Knight, R.L., Leeper, F.J., "Synthesis of and Asymmetric Induction by Chiral Bicyclic Thiazolium Salts", *Tetrahedron Lett.*, 38, 3611-3614, (1997).

Knorr, L., "Synthese von Pyrrolderivaten", *Chem. Ber.*, 17, 1635-1642, (1884).

Ku, R.-Z., Huang, J.-C., Cho, J.-Y., Kiang, F.-M., Reddy, K.R., Chen, Y.-C., Lee, K.-J., Lee, J.-H., Lee, G.-H., Peng, S.-M., Liu, S.-T., "Metal Ion Mediated Transfer and Cleavage of Diaminocarbene Ligands", *Organometallics*, 18(11), 2145-2154, (1999).

Kuhn, N., Kratz, T., "Synthesis of Imidazol-2-ylidenes by Reduction of Imidazole-2(3h)-Thiones", *Synthesis-Stuttgart*, 561-562, (1993).

Kumar, A., Daw, P., Milstein, D., "Homogeneous Catalysis for Sustainable Energy: Hydrogen and Methanol Economies, Fuels from Biomass, and Related Topics", *Chem. Rev.*, 122, 385-441, (2022).

Kunz, P.C., Thiel, I., Noffke, A.L., Reiss, G.J., Mohr, F., Spingler, B., "Ruthenium Piano-Stool Complexes Bearing Imidazole-Based PN Ligands", *J. Organometal. Chem.*, 697, 33, (2012).

Lagaditis, P.O., Sues, P.E., Sonnenberg, J.F., Wan, K.Y., Lough, A.J., Morris, R.H., "Iron(II) Complexes Containing Unsymmetrical P-N-P' Pincer Ligands for the Catalytic Asymmetric Hydrogenation of Ketones and Imines", *J. Am. Chem. Soc.*, 136, 1367-1380, (2014).

Lam, N.Y.S., Truong, D., Burmeister, H., ve diğ., "From catalysis to cancer: toward structure-activity relationships for benzimidazol-2-ylidene-derived *N*-heterocyclic-carbene complexes as anticancer agents", *Inorg. Chem.*, 57(22), 14427-14434, (2018).

Lappert, M.F., “The Coordination Chemistry of Bivalent Group IV Donors; Nucleophilic-Carbene and Dialkylstannylene Complexes”, *J. Organomet. Chem.*, 100, 139-159, (1975).

Lappert, M.F., “The Coordination Chemistry of Electron-Rich Alkenes (Enetetramines)”, *J. Organomet. Chem.*, 358, 185-213, (1988).

Lapworth, A., “XCVI.-Reactions Involving The Addition of Hydrogen Cyanide to Carbon Compounds”, *J. Chem. Soc., Trans.*, 83, 995-1005, (1903).

Lavallo, V., Mafhouz, J., Canac, Y., Donnadieu, B., Schoeller, W.W., Bertrand, G., “Synthesis, Reactivity, and Ligand Properties of A Stable Alkyl Carbene”, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 8670-8671, (2004).

Lebeuf, R., Hirano, K., Glorius, F., “Palladium-Catalyzed C-Allylation of Benzoines and An NHC-Catalyzed Three Component Coupling Derived Thereof: Compatibility of NHC- and Pd-Catalysts”, *Org. Lett.*, 10, 4243-4246, (2008).

Lee, M.T., Hu, C.H., “Density Functional Study of N-Heterocyclic and Diamino Carbene Complexes: Comparison with Phosphines”, *Organometallics*, 23, 976-983, (2004).

Lee, H.M., Smith, D.C., He, Z.J., Stevens, E.D., Yi, C.S., Nolan, S.P., “Catalytic Hydrogenation of Alkenes by The Ruthenium-Carbene Complex HRu(CO)Cl(PCy₃)(IMes) (IMes = bis(1,3-(2,4,6-trimethylphenyl) imidazol-2-ylidene)”, *Organometallics*, 20, 794-797, (2001).

Leoni, A., Locatelli, A., Morigi, R. Rambaldi, M., “Novel Thiazole Derivatives: A Patent Review” (2008-2012. Part 2). *Expert Opin. Ther. Pat.*, 24 (7), 759-777, (2014); “Novel Thiazole Derivatives: A Patent Review” (2008–2012; Part 1), *Expert Opin. Ther. Pat.*, 24, 201-216, (2014).

Levin, E., Ivry, E., Diesendruck, C.E., Lemcoff, N.G., “Water in N-Heterocyclic Carbene-Assisted Catalysis”, *Chem. Rev.*, 115, 4607-4692, (2015).

Li, F., Hu, J.J., Koh, L.L., Hor, T.S.A., “Substituent-Dependent Structures and Catalysis of Benzimidazole-Tethered N-Heterocyclic Carbene Complexes of Ag(I), Ni(II) and Pd(II)”, *Dalton Trans.*, 39, 5231-5241, (2010).

Li, C.J., Chan, T.H., “Organic Reaction in Aqueous Media”, Wiley, New York, (1997).

Li, Y.-Y., Yu, S.-L., Shen, W.-Y., Gao, J.-X., “Iron-, Cobalt-, and Nickel-Catalyzed Asymmetric Transfer Hydrogenation and Asymmetric Hydrogenation of Ketones”, *Acc. Chem. Res.*, 48, 2587-2598, (2015).

Li, J., Tang, Y., Wang, Q., Li, X., Cun, L., Zhang, X., Zhu, J., Li, L., Deng, J., “Chiral Surfactant-Type Catalyst for Asymmetric Reduction of Aliphatic Ketones in Water”, *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 18522-18525, (2012).

Lin, J.C.Y., Huang, R.T.W., Lee, C.S., Bhattacharyya, A., Hwang, W.S., Lin, I.J.B., “Coinage Metal-*N*-heterocyclic Carbene Complexes”, *Chem. Rev.*, 109, 3561-3598, (2009).

Lindner, R., Wagner, C., Steinborn, D., “Synthesis of Trimethylplatinum(IV) Complexes with *N,N*- and *N,O*-Heterocyclic Carbene Ligands and Their Reductive C–C Elimination Reactions”, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 8861-8874, (2009).

Liu, S., Xiao, J., “Toward Green Catalytic Synthesis-Transition Metal-Catalyzed Reactions in Non-conventional Media”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 270, 1–43, (2007).

Loch, J.A., Albrecht, M., Peris, E., Mata, J., Faller, J.W., Crabtree, R.H., “Palladium Complexes with Tridentate Pincer Bis-Carbene Ligands as Efficient Catalysts for C-C Coupling”, *Organometallics*, 21, 700-706, (2002).

Lv, H., Kang, H., Zhou, B., Xue, X., Engle, K.M., Zhao, D., “Nickel-Catalyzed Intermolecular Oxidative Heck Arylation Driven by Transfer Hydrogenation”, *Nat. Commun.*, 10, 5025, (2019).

Maishal, T.K., Basset, J.-M., Boualleg, M., Coperet, C., Veyre, L., Thieuleux, C., “AgOC(CF₃)₃ An Alternative and Efficient Reagent for Preparing Transition Metal-NHC-Carbene Complexes”, *Dalton Trans.*, 6956-6959, (2009).

Maki, B.E., Chan, A., Phillips, E.M., Scheidt, K.A., “Tandem Oxidation of Allylic and Benzylic Alcohols to Esters Catalyzed by *N*-Heterocyclic Carbenes”, *Org. Lett.*, 9, 371-374, (2007).

Malacea, R., Poli, R., Manoury, E., “Asymmetric Hydrosilylation, Transfer Hydrogenation and Hydrogenation of Ketones Catalyzed by Iridium Complexes”, *Coord. Chem. Rev.*, 254, 729-752, (2010).

Marti, J., Castells, J., Lopezcalahorra, F., “Introduction to A Rational Design of Chiral Thiazolium Salts”, *Tetrahedron Lett.*, 34, 521-524, (1993).

Martin, D., Melaimi, M., Soleilhavoup, M., Bertrand, G., “A Brief Survey of Our Contribution to Stable Carbene Chemistry”, *Organometallics*, 30, 5304–5313, (2011).

(a)McGuinness, D.S., Cavell, K.J., Yates, B.F., “Unprecedented C-H Bond Oxidative Addition of The Imidazolium Cation to Pt⁰: A Combined Density Functional Analysis and Experimental Study”, *Chem. Commun.*, 355-356, (2001).

(b)McGuinness, D.S., Cavell, K.J., Yates, B.F., Skelton, B.W., White, A.H., “Oxidative Addition of The Imidazolium Cation to Zerovalent Ni, Pd, and Pt: A Combined Density Functional and Experimental Study”, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 8317–8328, (2001).

Meerwein, H., Schmidt, R., “Ein neues Verfahren zur Reduktion von Aldehyden und Ketonen”, *Justus Liebig Ann. Der Chem.*, 444, 221–238, (1925).

Metzger, J.V., Vincent, E.J., Chouteau J., Mille, G., “Properties and Reactions of Thiazole Ed. By Metzger J.V., The Chemistry of Heterocyclic Chemistry”, Weisberger A., Taylor E.C., John Wiley and Sons, New York, S. 9-368, (1979).

Michelin, R.A., Pombeiro, A.J.L., Da Silva, M.F.C.G., “Aminocarbene Complexes Derived From Nucleophilic Addition to Isocyanide Ligands” *Coord. Chem. Rev.*, 218, 75-112, (2001).

Miecznikowski, J.R., Crabtree, R.H., “Hydrogen Transfer Reduction of Aldehydes with Alkali-Metal Carbonates and Iridium NHC Complexes”, *Organometallics*, 23, 629-631, (2004).

Mishra, C.B., Kumari, S., Tiwari, M., “Thiazole: A Promising Heterocycle for The Development of Potent CNS Active Agents”, *European Journal of Medicinal Chemistry. Elsevier Masson SAS*, 92, 1–34, (2015).

Morris, R.H., “Asymmetric Hydrogenation, Transfer Hydrogenation and Hydrosilylation of Ketones Catalyzed by Iron Complexes”, *Chem. Soc. Rev.*, 38, 2282-2291, (2009).

Mouri K, Saito S, Yamaguchi S., “Highly Flexible π -Expanded Cyclooctatetraenes: Cyclic Thiazole Tetramers with Head-to-Tail Connection”, *Angew. Chem.-Int. Ed.*, 51, 5971-5975, (2012).

Movassaghi, M., Schmidt, M.A., “N-Heterocyclic Carbene-Catalyzed Amidation of Unactivated Esters with Amino Alcohols”, *Org. Lett.*, 7, 2453-2456, (2005).

Muehlhofer, M., Strassner, T., Herrmann, W.A., “New Catalyst Systems for the Catalytic Conversion of Methane into Methanol”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41, 1745-1747, (2002).

Munawar, M.A., Nadeem, S., “Thiazolium and Benzothiazolium Ionic Liquids, Ionic Liquids- Classes and Properties”, Prof. Scott Handy (Ed.), ISBN: 978-953-307-634-8, InTech, 23-64, (2011).

Mustafa, S.M., Nair, V.A., Chittoor, J.P., Krishnapillai, S., “Synthesis of 1,2,4-Triazoles and Thiazoles from Thiosemicarbazide and Its Derivatives”, *Mini-Rev. Org. Chem.*, 1, 375-385, (2004).

Nair, V., Bindu, S., Sreekumar, V., “N-Heterocyclic Carbenes: Reagents, Not Just Ligands!”, *Ang. Chem. Int. Ed.*, 43, 5130-5135, (2004).

Nair, V., Sreekumar, V., Bindu, S., Suresh, E., “Two Unprecedented Multicomponent Reactions Involving N-Heterocyclic Carbenes, Activated Acetylenes, and Aldehydes”, *Org. Lett.*, 7, 2297-2300, (2005).

Nair, V., Rajesh, C., Vinod, A.U., Bindu, S., Sreekanth, A.R., Mathen, J.S., Balagopal, L., “Strategies for Heterocyclic Construction Via Novel Multicomponent Reactions Based on Isocyanides and Nucleophilic Carbenes”, *Acc. Chem. Res.*, 36, 899-907, (2003).

Nemcsok, D., Wichmann, K., Frenking, G., “The Significance of π Interactions in Group 11 Complexes with N-Heterocyclic Carbenes”, *Organometallics*, 23, 3640-3646, (2004).

Narra, R.R., Unnithan, V.G., Wong, T.H., Guo, Z., “Thiamine Carbene Liganded Gold(I) Chloride Catalyzes An Efficient Aldehyde-Alkyne-Amine Coupling Reaction in Water”, *Green Chem.*, 25, 1920-1924, (2023).

Niu, R., Li, J., Liu, D., Dong, R., Wei, W., Tian, H., Shi, C., “A Versatile Carbazole Donor Design Strategy for Blue Emission Switching from Normal Fluorescence to Thermally Activated Delayed Fluorescence”, *Dyes and Pigments*, 194, 109581, (2021).

Noyori, R., Hashiguchi, S., “Asymmetric Transfer Hydrogenation Catalyzed by Chiral Ruthenium Complexes”, *Acc. Chem. Res.*, 30, 97-102, (1997).

Noyori, R., “Asymmetric Catalysis: Science and Opportunities (Nobel Lecture)”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41, 2008-2022, (2002).

Noyori, R., Koizumi, M., Ishii, D., Ohkuma, T., “Asymmetric Hydrogenation Via Architectural and Functional Molecular Engineering”, *Pure Appl. Chem.*, 73, 227-232, (2001).

Ochchipinti, G., Jensen, V.R., Törnroos, K.W., Froystein, N.A., Bjorsvik, H.-R., “Synthesis of A New Bidentate NHC–Ag(I) Complex and Its Unanticipated Reaction with The Hoveyda–Grubbs First Generation Catalyst”, *Tetrahedron*, 65, 7186-7194, (2009).

Oesper, R.E., “Alwin Mittasch”, *J. Chem. Educ.*, 25, 531-532, (1948).

Ohara, H., Wylie, W.N.O., Lough, A.J., Morris, R.H. “Effect of Chelating Ring Size in Catalytic Ketone Hydrogenation: Facile Synthesis of Ruthenium(II) Precatalysts Containing an *N*-Heterocyclic Carbene with A Primary Amine Donor for Ketone Hydrogenation and A DFT Study of Mechanisms”, *Dalton Trans.*, 41, 8797-8808, (2012).

Ohkuma, T., Ooka, H., Hashiguchi, S., Ikariya, T., Noyori, R., “Practical Enantioselective Hydrogenation of Aromatic Ketones”, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 2675-2676, (1995).

Ohkuma, T., Koizumi, M., Doucet, H., Pham, T., Kozawa, M., Murata, K., Katayama, E., Yokozawa, T., Ikariya, T., Noyori, R., “Asymmetric Hydrogenation of Alkenyl, Cyclopropyl, and Aryl Ketones. RuCl₂(xybinap)(1,2-diamine) as a Precatalyst Exhibiting a Wide Scope”, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 13529-13530, (1998).

O’Neill, B.J., Jackson, D.H., Lee, J., Canlas, C., Stair, P.C., Marshall, C. L., Huber, G.W., “Catalyst design with atomic layer deposition”, *Acs Catalysis*, 5, 1804-1825, (2015).

Opstal, T., Verpoort, F., “Synthesis of Enol Esters and Dimerization of Terminal Alkynes Catalyzed by Neutral and Cationic Vinylidene Ruthenium Complexes”, *Synlett*, 314-320, (2003).

Oruç, Z.I., “The *N,S*-Heterocyclic carbene complexes derived by benzothiazole”, Ege University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Master of Science Thesis, (2013).

Oruç, Z.I., Gök, L., Türkmen, H., Şahin, O., Büyükgüngör, O., Çetinkaya, B., “Piano-Stool Benzothiazol-2-ylidene Ru(II) Complexes for Effective Transfer Hydrogenation of Carbonyls”, *J. Organomet. Chem.*, 807, 36–44, (2016).

Öfele, K., “1,3-Dimethyl-4-imidazolinylidene-(2)-pentacarbonylchrom ein neuerübergangsmetall-Carben-Complex”, *J. Organomet. Chem.*, 12, 42-43, (1968).

Öfele, K., Herberhold, M.Z., “Photo-induzierte Substitution und Isomerisierung in oktaedrischen cis-Dicarben-Komplexen / Photo-induced Substitution and Isomerisation in Octahedral cis-Dicarbene Complexes”, *Naturforsch.*, 28b, 306-309, (1973).

Özdemir, İ., Yasar, S., Çetinkaya, B., “Ruthenium(II) *N*-Heterocyclic Carbene Complexes in The Transfer Hydrogenation of Ketones”, *Transition Metal Chem.*, 30, 831, (2005).

Özdemir, İ., Alıcı, B., Gurbuz, N., Çetinkaya, E., Çetinkaya, B., “In-situ Generated Palladium Catalysts Bearing 1,3-Dialkylperimidi-2-ylidene Ligands for Suzuki Reactions of Aryl Chlorides”, *J. Mol. Catal. A.*, 217, 37-40 (2004).

Paal, C. “Synthese Von Thiophen-und Pyrrolderivaten”, *Chem. Ber.*, 18, 367-371, (1885).

Palomero, O.E., Cunningham, A.L., Davies, B.W., Jones, R.A., “Antibacterial Thiamine Inspired Silver(I) and Gold (I) *N*-Heterocyclic Carbene Compounds”, *Inorg. Chim. Acta*, 517, 120152, (2021).

Pandey, M.K., Choudhury, J., “Ester Hydrogenation with Bifunctional Metal–NHC Catalysts: Recent Advances”, *ACS Omega*, 5, 30775-30786, (2020).

Pauling, L., “The Structure of Singlet Carbene Molecules”, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 688-689, (1980).

Peris, E., “Smart *N*-Heterocyclic Carbene Ligands in Catalysis”, *Chem. Rev.*, 118, 9988-10031, (2018).

Perrin, D.D., Armarego, D.R., Perrin, D.R., “Purification of Laboratory Chemicals”, Second Ed. Pergamon Pres., (1986).

Perry, M.C., Burgess, K., “Chiral *N*-Heterocyclic Carbene-Transition Metal Complexes In Asymmetric Catalysis”, *Tetrahedron: Asymm.*, 14, 951-961, (2003).

Perry, M.C., Cui, X., Powell, M.T., Hou, D.-R., Reibenspies, J.H. Burgess, K., “Optically Active Iridium Imidazol-2-ylidene-oxazoline Complexes: Preparation and Use in Asymmetric Hydrogenation of Arylalkenes”, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 113-123, (2003).

Pesch, J., Harms, K., Bach, T., “Preparation of Axially Chiral *N,N'*-Diarylimidazolium and *N*-Arylthiazolium Salts and Evaluation of Their Catalytic Potential in the Benzoin and in the Intramolecular Stetter Reactions”, *Eur. J. Org. Chem.*, 2025-2035, (2004).

Poyatos, M., Mata, J.A., Falomir, E., Crabtree, R.H., Peris, W., “New Ruthenium(II) CNCpincer Bis(carbene)complexes: Synthesis and Catalytic Activity”, *Organometallics*, 22, 1110, (2003).

Prat, D., Hayler, J., Wells, A., “A Survey of Solvent Selection Guides”, *Green Chem.*, 16, 4546–4551, (2014).

Promptongkaew, A., M´arquez, V.P., Kerdsamai, K., Praserttham, S., Praserttham, P., “Controlling The Fe₂O₃–SiO₂ Interaction: The Effect on The H₂S Selective Catalytic Oxidation and Catalyst Deactivation Prasertcharoensuk”, *Environ. Res.*, 215, 114354, (2022).

Pu, L., “1-1'-Binaphthyl Dimers, Oligomers, and Polymers: Molecular Recognition, Asymmetric Catalysis, and New Materials”, *Chem. Rev.*, 98, 2405-2494, (1998).

Rajasulochana, P., Preethy, V., “Comparison on Efficiency of Various Techniques in Treatment of Waste and Sewage Water a Comprehensive Review”, *Resour.-Effic. Technol.*, 2, 175–184, (2016).

Ramasamy, B., Ghosh, P., “The Developing Concept of Bifunctional Catalysis with Transition Metal *N*-Heterocyclic Carbene Complexes”, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1448-1465, (2016).

Rao, V.N., Preethi, V., Bhargav, U., Ravi, P., Kumari, Reddy, K.R., Aminabhavi, T.M., “Gram-Scala Synthesis of ZnS/NiO Core-Shell Hierarchical Nanostructures and Their Enhanced H₂ Production in Crude Glycerol and Sulphide Wastewater”, *Environ. Res.*, 199, 111323, (2021).

(a) Raubenheimer, H.G., Neveling, A., Cronje, S., Billing, D.G., “Synthesis and Characterisation of Pentacarbonyl(thiazolyl)manganese(0) Complexes and Their Conversion to Cationic 2,3-dihydro-thiazol-2-ylidene(pentacarbonyl) manganese(0) Compounds: The Crystal Structures of

$[(CO)_5Mn\{CN(H)CHCHS\}][CF_3SO_3]$ and $[(CO)_5Mn\{CN(H)C(CH_3)CHS\}][CF_3SO_3]$ ”, *Polyhedron*, 20, 1089-1095, (2001).

(b) Raubenheimer, H.G., Cronje, S., “Carbene Complexes Derived from Lithiated Heterocycles, Mainly Azoles, by Transmetallation”, *J. Organomet. Chem.*, 617, 170-181, (2001).

Raubenheimer, H.G., Kruger, G.J., Lombard, A.V.A., Linford, L., Viljoen, J.C., “Sulfur-Containing Metal-Complexes.12. Reactions of Alpha-Thio Carbanions with Carbene Complexes of The Type $[M(CO)_5(O(alkyl)Ar)]$ and with The Carbyne $[(\eta-5-MeC_5H_4)mn(CO)_2(CPH)][BCl_4]$ ”, *Organometallics*, 4, 275-284, (1985).

Raubenheimer, R.H., Scott, F., Roos, M., Ottea, R., “The Synthesis of Gold(I) Carbene Complexes Using 4-Methylthiazolylithium”, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1722-1723, (1990).

Raubenheimer, H.G., Scott, F., Kruger, G.J., Toerien, J.G., Otte, R., Zyl, W.V., Taljaard, I., Olivier, P., Linford, L., “Formation and Characterization of Neutral and Cationic Amino(thio)carbene Complexes of Gold(I) from Thiazolyl Precursors”, *J. Chem. Soc., DaltonTrans.*, 2091-2097, (1994).

Raubenheimer, H.G., Scott, F., Cronje, S., van Rooyenb, P.H., Psotta, K., “Synthesis and Crystallographic Characterization of Thiazolyl and Thiazolinylidene Complexes of Cyclopentadienyliron(II)”, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1009-1014, (1992).

Raubenheimer, H.G., Olivier, P.J., Lindeque, L., Desmet, M., Hrusak, J., Kruger, G.J., “Oxidative Addition of Mono and Bis(carbene) Complexes Derived from Imidazolyl and Thiazolyl Gold(I) Compounds”, *J. Organomet. Chem.*, 544, 91-100, (1997).

Raubenheimer, H.G., Stander, Y., Marais, E.K., Thompson, C., Kruger, G.J., Cronje, S., Deetlefs, M., “Group 6 Carbene Complexes Derived from Lithiated Azoles and The Crystal Structure of a Molybdenum Thiazolinylidene Complex”, *J. Organomet. Chem.*, 590, 158-168, (1999).

Reddy, N.L., Navakoteswara Rao, V., Mamatha Kumari, M., Kakarla, R.R., Ravi, P., Sathish, M., Karthik, M., Muthukonda Venkatakrishnan, S., “Nanostructured Semiconducting Materials for Efficient Hydrogen Generation”, *Environ. Chem. Lett.*, 16, 765–796, (2018).

(a) Reddy, C.V., Reddy, I.N., Ravindranadh, K., Akkinapally, B., Alonso-Marroquin, F., Reddy, K.R., Cheolho, B., Shim, J., “Effect of Noble Metal Ions Dopants on Solar Photoelectrochemical Water Splitting and Electrochemical Supercapacitive Performance of BiVO₄Hollow Tubes”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cell.*, 226, 111056, (2021).

(b) Reddy, P.V.G., Reddy, B.R.P., Reddy, M.V.K., Reddy, K.R., Shetti, N.P., Saleh, T.A., Aminabhavi, T.M., “A Review on Multicomponent Reactions Catalysed by Zero-Dimensional/One-Dimensional Titanium Dioxide (TiO₂) Nanomaterials: Promising Green Methodologies in Organic Chemistry”, *J. Environ. Manag.*, 279, 111603, (2021).

(c) Reddy, M.V.K., Rao, K.Y., Anusha, G., Kumar, G.M., Damu, A.G., Reddy, K.R., Shetti, N. P., Aminabhavi, T.M., Reddy, P.V.G., “In-Vitro Evaluation of Antioxidant and Anticholinesterase Activities of Novel Pyridine, Quinoxaline and S-Triazine Derivatives”, *Environ. Res.*, 199, 111320, (2021)

Reddy, C.V., Kakarla, R.R., Shim, J., Zairov, R.R., Aminabhavi, T.M., “Hydrothermally Derived Cr-doped SnO₂Nanoflakes for Enhanced Photocatalytic and Photoelectrochemical Water Oxidation Performance Under Visible Light Irradiation”, *Environ. Res.*, 217, 114672, (2023).

Regitz, M., “Nucleophilic carbenes: An incredible renaissance”, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 35, 725-728, (1996).

Ren, Y., Yang, Y., Chen, L., Wang, L., Shi, Y., Yin, P., et al., “Synergetic Effect of Cu⁰-Cu⁺Derived from Layered Double Hydroxides Toward Catalytic Transfer Hydrogenation Reaction”, *Appl. Catal. B: Environ.*, 314, 121515, (2022).

Robertson, A., Matsumoto, T., Ogo, S., “The Development of Aqueous Transfer Hydrogenation Catalysts”, *Dalton Trans.*, 40, 10304-10310, (2011).

Romero, P.E., Piers, W.E., “Direct Observation of a 14-electron Ruthenacyclobutane Relevant to Olefin Metathesis”, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 5032, (2005).

Rouf, A., Tanyeli, C., “Bioactive Thiazole and Benzothiazole Derivatives”, *Eur. J. Med. Chem.*, 97, 911-927, (2015).

Rowe, D., Ed., “Chemistry and Technology of Flavors and Fragrances”, Blackwell Publ. Ltd., Wiley, (2005).

Ruiz, J., Perandones, B.F., “Metal-Induced Tautomerization of Oxazole and Thiazole Molecules to Heterocyclic Carbenes”, *Chem. Commun.*, 2741-2743, (2009).

Sadıç, N., “*N*-Heterosiklik Karben Ag(I) Komplekslerinin Sentezi ve Üç Bileşenli Eşleşme (A₃) Tepkimesindeki Katalitik Aktivitelerinin İncelenmesi”, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya A.B.D., (2019).

Sarker, S.D., Nahar, L., “Chemistry for Pharmacy Students: General, Organic and Natural Product Chemistry”, John Wiley&Sons, Ltd, 156-157, (2007).

Sarı, Y., Gürses, C., Celepci, D.B., Keleştemur, Ü., Aktaş, A., Yüksel, Ş., Ateş, B., Gök, Y., “4-Vinylbenzyl and 2-morpholinoethyl substituted ruthenium (II) complexes: Design, synthesis, and biological evaluation”, *J. Mol. Struct.*, 1202, 127355, (2020).

Sasson, Y., Blum, J., “Dichlorotris(triphenylphosphine)ruthenium-Catalyzed Hydrogen Transfer from Alcohols to Saturated and α,β -unsaturated Ketones”, *J. Org. Chem.*, 40, 1887–1896, (1975).

Schaper, L.-A., Hock, S.J., Herrmann, W.A., Kühn, F.E., “Synthesis and Application of Water-Soluble NHC Transition-Metal Complexes”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 52, 270–289, (2013).

Schrock, R.K., “Alkylcarbene Complex of Tantalum by Intramolecular Alpha-Hydrogen Abstraction”, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 6796-6797, (1974).

Scholl, M., Trnka, T.M., Morgan, J.P., Grubbs, R.H., “Increased Ring Closing Metathesis Activity of Ruthenium-Based Olefin Metathesis Catalysts Coordinated with Imidazolin-2-ylidene Ligands”, *Tetrahedron Lett.*, 40, 2247-2250, (1999).

Schuster, M., Blechert, S., “Olefin Metathesis in Organic Chemistry”, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 36, 2036, (1997).

Scott, N.M., Nolan, S.P., “Stabilization of Organometallic Species Achieved by The Use of *N*-Heterocyclic Carbene (NHC) Ligands”, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1815-1828, (2005).

Seiders, T.J., Ward, D.W., Grubbs, R.H., “Enantioselective Ruthenium-Catalyzed Ring-Closing Metathesis”, *Org. Lett.*, 3, 3225-3228, (2001).

Shan, S.P., Xiaoke, X., Gnanaprakasam, B., Dang, T.T., Ramalingam, B., Huynh, H.V., Seayad, A.M., “Benzimidazolin-2-ylidene N-heterocyclic carbene complexes of ruthenium as a simple catalyst for the *N*-alkylation of amines using alcohols and diols”, *RSC Adv.*, 5(6), 4434-4442, (2015).

Shaughnessy, K.H., “Hydrophilic Ligands and Their Application in Aqueous-Phase Metal-Catalyzed Reactions”, *Chem. Rev.*, 109, 643-710, (2009).

Sheehan, J.C., Hunneman, D.H., “Homogeneous Asymmetric Catalysis”, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 3666-3667, (1966).

Sheehan, J. C., Hara, T. “Asymmetric Thiazolium Salt Catalysis of the Benzoin Condensation”, *J. Org. Chem.*, 39, 1196-1199 (1974).

(a) Sheldrick, G.M., “SHELXT-Integrated space-group and crystal-structure determination”, *Acta Crystallogr. A*, 71(1), 3-8, (2015).

(b) Sheldrick, G.M., “Crystal structure refinement with SHELXL”, *Acta Crystallogr. C*, 71(1), 3–8, (2015).

Sheldon, R.A., “Catalysis: The Key to Waste Minimization”, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 68, 381-388, (1997).

Shi, J., Gao, Y., Zang, L., Shen, Z., Peng, G., “Performance of Pd/Sn Catalysts Supported by Chelating Resin Pre-storing Reductant for Nitrate Reduction in Actual Water”, *Environ. Res.*, 201, 111577, (2021).

Siddiqui, N., Ahsan, W., Alam, S., Faiz Arshad, M., Alam, M.S., “Thiazoles: A Valuable Insight into the Recent Advances and Biological Activities”, *Int. J. Pharma. Sci. and Drug Res.*, 1, 136-143, (2009).

Singh, R., Kissling, R.M., Letellier, M.A., Nolan, S.P., “Transesterification/Acylation of Secondary Alcohols Mediated by *N*-Heterocyclic Carbene Catalysts”, *Org. Chem.*, 69, 209-212, (2004).

Singla, S., Sharma, S., Basu, S., Shetti, N.P., Reddy, K.R., “Graphene/Graphitic Carbon Nitride-Based Ternary Nanohybrids: Synthesis Methods, Properties, and Applications for Photocatalytic Hydrogen Production”, *FlatChem.*, 24, 100200, (2020).

Skell, P.S., Sandler, R.S., “Reactions of 1,1-Digalocyclopropanes with Electrophilic Reagents. Synthetic Route for Inserting a Carbon Atom Between The Atoms of a Double Bond”, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 2024-2025, (1958).

Sohn, S.S., Rosen, E.L., Bode, J.W., “N-Heterocyclic Carbene-Catalyzed Generation of Homo-enolates: γ -Butyrolactones by Direct Annulations of Enals and Aldehydes”, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 14370-14371, (2004).

Sole, D., Fernandez, I., “Advances in Transition-Metal Mediated Heterocyclic Synthesis”, Academic Press, First ed. Kindle Ed., (2018).

Sommer, W.J., Weck M., “Supported N-Heterocyclic Carbene Complexes in Catalysis”, *Coord. Chem. Rev.*, 251, 860-873, (2007).

(a) Song, J.J., Tan, Z.L., Reeves, J.T., Gallou, F., Yee, N.K., Senanayake, C.H., “N-Heterocyclic Carbene Catalyzed Trifluoromethylation of Carbonyl Compounds”, *Org. Lett.*, 7, 2193-2196, (2005).

(b) Song, C., Ma, C., Ma, Y., Feng, W., Ma, S., Chai, Q., Andrus, M.B., “Bis-Pyclophane N-Heterocyclic Carbene-Ruthenium Catalyzed Asymmetric Ketone Hydrosilylation”, *Tetrahedron Lett.*, 46, 3241-3244, (2005).

Stahl, L., “The Handbook of Homogeneous Hydrogenation”, 1st ed.; de Vries, J.G., Elsevier, C.J., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA: Weinheim, Vol. 1-3, Germany, (2007).

Stauffer, S.R., Lee, S., Stambuli, J.P., Hauck, S.I., Hartwig, J.F., “High Turnover Number and Rapid, Room-Temperature Amination of Chloroarenes Using Saturated Carbene Ligands”, *Org. Lett.*, 2, 1423-1426, (2000).

Stefane, B., Pozgan, F., “Metal-Catalysed Transfer Hydrogenation of ketones”, *Top. Curr. Chem.*, 374, 18, (2016).

Stetter, H., “Catalyzed Addition of Aldehydes to Activated Double Bonds-a New Synthetic Approach”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 15, 639-647, (1976).

Sues, P.E., Demmans, K.Z., Morris, R.H., “Rational Development of Iron Catalysts for Asymmetric Transfer Hydrogenation”, *Dalton Trans.*, 43, 7650-7667, (2014).

Sübner, M., Plenio, H., “Redox-Switchable Phase Tags for Recycling of Homogeneous Catalysts”, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 44, 6885-6888, (2005).

Tagaki, W., Tamura, Y., Yano, Y., “Asymmetric Benzoin Condensation Catalyzed by Optically-Active Thiazolium Salts in Micellar 2-Phase Media”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 53, 478-480, (1980).

Taleb, B., Jahjah, R., Cornu, D., Bechelany, M., Ajami, M.A., Kataya, G., Hijazi, A., El-Dakdouki, M.H., “Exploring Hydrogen Sources in Catalytic Transfer Hydrogenation: A Review of Unsaturated Compound Reduction” *Molecules*, 28, 7541, (2023).

Tay, B.Y., Wang, C., Phua, P.H., Stubbs, L.P., Huynh, H.V., “Selective hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone using *in situ* generated ruthenium nanoparticles derived from Ru–NHC complexes”, *Dalton Trans.*, 45(8), 3558-3563, (2016).

Trost, B.M., “On Inventing Reactions for Atom Economy”, *Acc. Chem. Res.*, 35, 695-705, (2002).

Tulloch, A.A.D., Danopoulos, A.A., Winston, S., Kleinhenz, S., Eastham, G., “*N*-Functionalised Heterocyclic Carbene Complexes of Silver”, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 4499-4506, (2000).

Ukai, T., Tanaka, R., Dokawa, T., “A New Catalyst for Acyloin Condensation”, *J. Pharm. Soc. Jpn.*, 63, 296-300, (1943).

VanLeeuwen, P.W.N.M., “Homogeneous Catalysis”, ISBN 1-4020-2000-7 (e-book), Published by Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston/London, (2003).

VanLeeuwen, P.W.N.M., “Homogeneous Catalysis: Understanding the Art”, first ed. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, (2004).

Vasu, G.R.P., Venkata, K.R.M., Kakarla, R.R., Ranganath, K.V.S., Aminabhavi, T.M., “Recent Advances in Sustainable *N*-Heterocyclic Carbene-Pd(II)-Pyridine (PEPPSI) Catalysts: A review”, *Environmental Research*, 225, 115515, (2023).

Velazquez, H.D., Verpoort, F., “*N*-Heterocyclic Carbene Transition Metal Complexes for Catalysis in Aqueous Media”, *Chem. Soc. Rev.*, 41, 7032-7060, (2012).

Verley, A., “The Exchange of Functional Groups Between Two Molecules. The Passage of Ketones to Alcohols and The Reverse”, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 37, 871-874, (1925).

Vougioukalakis, G.C., Grubbs, R.H., “Synthesis and Activity of Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts Coordinated with Thiazol-2-ylidene Ligands”, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 2234-2245, (2008).

Vyboishchikov, S.F., Bühl, M., Thiel, W., “Mechanism of Olefin Metathesis with Catalysis by Ruthenium Carbene Complexes: Density Functional Studies on Model Systems”, *Chem. Eur. J.*, 8, 3962-3975, (2002).

Wakamatsu, H., Blechert, S., “A Highly Active and Air-Stable Ruthenium Complex for Olefin Metathesis”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41, 794-+ , (2002).

Wang, W., Cui, L., Sun, P., Shi, L., Yue, C., Li, F., “Reusable *N*-Heterocyclic Carbene Complex Catalysts and Beyond: a Perspective on Recycling Strategies”, *Chem. Rev.*, 118, 9843–9929, (2018).

Wang, C.C., Wang, Y., Liu, R.J., Lin, K.J., Chou, L.K., Chan, K.S., “Bond Characterization of Chromium-Fischer Carbene Complexes: A Combined Study of Experiment and Theory”, *J. Phys. Chem. A*, 101, 8887-8901, (1997).

Wang, H.M.J., Lin, I.J.B., “Facile Synthesis of Silver(I)–Carbene Complexes. Useful Carbene Transfer Agents”, *Organometallics*, 17, 972-975, (1998).

Wang, X., Liu, S., Jin, G.X., “Preparation Structure, and Olefin Polymerization Behavior of Functionalized Nickel(II) *N*-Heterocyclic Carbene Complexes”, *Organometallics*, 23, 6002-6007, (2004).

Wang, D., Astruc, D., “The Golden Age of Transfer Hydrogenation”, *Chem. Rev.*, 115, 6621–6686, (2015).

Wang, W.-Q., Yuan, Y., Miao, Y., Yu, B.-Y., Wang, H.-J., Wang, Z.-Q., Sang, W., Chen, C., Verpoort, F., “Well-defined *N*-heterocyclic carbene/ruthenium complexes for the alcohol amidation with amines: The dual role of cesium carbonate and improved activities applying an added ligand”, *Appl. Organomet. Chem.*, 34, e5323, (2020).

a) Wanzlick, H.W., “Aspects of Nucleophilic Carbene Chemistry”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1, 75–80, (1962).

b) Wanzlick, H.W., “Aspects of Nucleophilic Carbene Chemistry”, *Angew. Chem.*, 74, 129-134, (1962).

Wanzlick, H.W., Schnherr, H.J., “Direct Synthesis of a Mercury Salt-Carbene Complex”, *Angew. Chem.* 80, 154-154 (1968); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 7, 141-142, (1968).

Wanzlick, H.W., H. J. Schonherr, H.J., “Chemie Nucleophiler Carbene, XVIII, 1) 1.3.4.5-Tetraphenyl-imidazoliumperchlorat”, *Liebigs Ann. Chem.*, 731, 176–179, (1970).

Wei, W., Keh, C.C.K., Li, C.-J., Varma, R.S., "Water as a Reaction Medium for Clean Chemical Processes", *Clean Technol. Environ. Policy.*, 7, 62–69, (2004).

Werkhoff, P., Guntert, M., Krammer, G., Sommer, H., Kaulen, J., "Vacuum headspace method in aroma research: flavor chemistry of yellow passion fruits", *J. Agric. Food Chem.*, 46, 1076, (1998).

Weskamp, T., Schattenmann, W.C., Spiegler, M., Herrmann, W.A., "Eine Neue Generation Von Ruthenium Katalysatoren für die Olefinmetathese", *Angew. Chem.*, 110, 2631-2633, (1998).

White, M.J., Leeper, F.J., "Kinetics of The Thiazolium Ion-Catalyzed Benzoin Condensation", *J. Org. Chem.*, 66, 5124-5131, (2001).

Whitner, T.C., "Review of Hydrogenation", *Oil Soap*, 16, 39-44, (1939).

Wolf, M.E., "Burger's Medicinal Chemistry Part II", (4th Ed.). New York: John Wiley and Sons, 2-45, (1979).

Wöhler, F., Liebig, J., "Studies on the Radical of Benzoic Acid", *Ann. Pharm.*, 3, 249-282, (1832).

Wylie, W.N.O., Morris, R.H., "Ester Hydrogenation Catalyzed by a Ruthenium(II) Complex Bearing an *N*-Heterocyclic Carbene Tethered with an "NH₂" Group and a DFT Study of the Proposed Bifunctional Mechanism", *ACS Catal.*, 3, 32-40, (2013).

Wylie, W.N.O., Lough, A.J., Morris, R.H., "Mechanistic Investigation of the Hydrogenation of Ketones Catalyzed by a Ruthenium(II) Complex Featuring an *N*-Heterocyclic Carbene with a Tethered Primary Amine Donor: Evidence for an Inner Sphere Mechanism", *Organometallics*, 30, 1236-1252, (2011).

Wylie, W.N.O., Lough, A.J., Morris, R.H., "Transmetalation of a Primary Amino-Functionalized *N*-Heterocyclic Carbene Ligand from an Axially Chiral Square-Planar Nickel(II) Complex to a Ruthenium-(II) Precatalyst for the Transfer Hydrogenation of Ketones", *Organometallics*, 28, 6755-6761, (2009).

Wylie, W.N.O., A. J. Lough, A.J., Morris, R.H., "The Hydrogenation of Molecules with Polar Bonds Catalyzed by a Ruthenium(II) Complex Bearing a Chelating *N*-Heterocyclic Carbene with a Primary Amine Donor", *Chem. Commun.*, 46, 8240-8242, (2010).

Xiao, X.-Q., Jin, G.-X., “Synthesis, Structure and Transmetalation of N-Heterocyclic Carbene Complex of Silver. Evidence of Halogen Exchange During The Synthetic Process”, *Dalton Trans.*, 9298-9303, (2009).

Xu, X., Luo, J., Li, L., Zhang, D., Wang, Y., Li, G., “Unprecedented Catalytic Performance in Amine Syntheses *via* Pd/g-C₃N₄Catalyst-Assisted Transfer Hydrogenation”, *Green Chem.*, 20, 2038-2046, (2018).

Yamakawa, M., Ito, H., Noyori, R., “The Metal-Ligand Bifunctional Catalysis: A Theoretical Study on The Ruthenium(II)-Catalyzed Hydrogen Transfer Between Alcohols and Carbonyl Compounds”, *J. Am. Chem. Soc.*, 122,1466-1478, (2000).

Yan, M., Jin, T., Ishikawa, Y., Minato, T., Fujita, T., Chen, L.-Y., Bao, M., Asao, N., Chen, M.-W., Yamamoto, Y., “Nanoporous Gold Catalyst for Highly Selective Semihydrogenation of Alkynes: Remarkable Effect of Amine Additives”, *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 17536–17542, (2012).

Yen, S.K., Koh, L.L., Hahn, F.E., Huynh, H.V., Hor, T.S.A., “Convenient Entry to Mono- and Dinuclear Palladium(II) Benzothiazolin-2-ylidene Complexes and Their Activities Toward Heck Coupling”, *Organometallics*, 25, 5105-5112, (2006).

Yen, S.K., Koh, L.L., Huynh, H.V., Hor, T.S.A., “Pd(II) Complexes of N,S-Heterocyclic Carbenes with Pendant and Coordinated Allyl Function and Their Suzuki Coupling Activities”, *Dalton Trans.*, 3952-3958, (2007).

(a) Yen, S.K., Koh, L.L., Huynh, H.V., Hor, T.S.A., “Mono- and dinuclear palladium(II) N,S-heterocyclic carbene complexes with N spacers and their Suzuki coupling activities”, *Chem. Asian J.*, 3, 1649-1656, (2008).

(b) Yen, S.K., Koh, L.L., Huynh, H.V., Hor, T.S.A., “Pd(II) complexes with mixed benzothiazolin-2-ylidene and phosphine ligands and their catalytic activities toward C-C coupling reactions”, *Dalton Trans.*, 699-706, (2008).

(a) Yen, S.K., Koh, L.L., Huynh, H.V., Hor, T.S.A., “Formation and Structures of Pd(II) N,S-Heterocyclic Carbene-Pyridyl Mixed-Ligand Complexes” *J. Organomet. Chem.*, 694, 332-338, (2009).

(b) Yen, S.K., Koh, L.L., Huynh, H.V., Hor, T.S.A., “Benzothiazolin-2-ylidene and Azole Mixed-Ligand Complexes of Palladium”, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 4288-4297, (2009).

(c) Yen, S.K., Young, D.J., Huynh, H.V., Koh, L.L., Hor, T.S.A., “Unexpected Coordination Difference in Geometric-Isomerism Between N,S- and N,N-Heterocyclic Carbenes in Cyclometallated Platinum(II)”, *Chem. Commun.*, 6831-6833, (2009).

Yigit, M., Yigit, B., Özdemir, İ., Çetinkaya, E., Çetinkaya, B., “Active Ruthenium-(N-Heterocyclic carbene) Complexes for Hydrogenation of Ketones”, *Appl. Organomet. Chem.*, 20, 322-327, (2006).

Yu, F., Zhang, R., Xie, C., Yu, S., “Polyether-Substituted Thiazolium Ionic Liquid Catalysts - a Thermoregulated Phase-Separable Catalysis System for The Stetter Reaction”, *Green Chem.*, 12, 1196-1200, (2010).

Zassinovich, G., Mestroni, G., Gladiali, S., “Asymmetric Hydrogen Transfer Reactions Promoted by Homogeneous Transition Metal Catalysts”, *Chem. Rev.*, 92, 1051-1069, (1992).

Zhao, C., Chen, S., Wu, P., Wen, Z., “Asymmetric Benzoin Condensation Catalyzed by Optical Active Micellar Thiazolium Salts”, *Acta Chim. Sin.*, 46, 784-790, (1988).

Zhao, Q., Meng, G., Nolan, S.P., Szostak, M., “N-Heterocyclic Carbene Complexes in C–H Activation Reactions”, *Chem. Rev.*, 120, 1981-2048, (2020).

Zuo, W., Lough, A.J., Li, Y.F., Morris, R.H., “Amine(imine)diphosphine Iron Catalysts for Asymmetric Transfer Hydrogenation of Ketones and Imines”, *Science*, 342, 1080–1083, (2013).

EKLER

10. EKLER

EK A

Table 1. 1g ve 2a için kristal verileri ve yapı iyileştirme parametreleri

Parametreler	1g	2a
CCDC deposu	2371356	2371357
Renk/şekil	Renksiz/blok	turuncu/blok
Kimyasal formül	(C ₂₂ H ₂₅ N ₂ OS) ⁺ ·Br ⁻	[RuCl ₂ (C ₁₀ H ₁₄)(C ₁₃ H ₁₅ NOS)]
Formül kütlesi	445.41	539.50
Sıcaklık (K)	296(2)	296(2)
Dalga boyu (Å)	0.71073 Mo K α	0.71073 Mo K α
Kristal sistem	Ortorombik	Monoklinik
Uzay grup	<i>Pca</i> 2 ₁ (No. 29)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (No. 14)
Birim hücre parametreleri		
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	14.6175(17), 8.5488(10), 16.184(2)	6.8769(17), 15.943(5), 21.767(6)
α , β , γ (°)	90, 90, 90	90, 90.731(11), 90
Hacim (Å ³)	2022.4(4)	2386.3(11)
<i>Z</i>	4	4
<i>D</i> _{calc.} (g/cm ³)	1.463	1.502
μ (mm ⁻¹)	2.150	0.983
Absorpsiyon düzeltmesi	Multi-tarama	Multi-tarama
<i>T</i> _{min.} , <i>T</i> _{max.}	0.6258, 0.7454	0.6790, 0.7428
<i>F</i> ₀₀₀	920	1104
Kristal boyutu (mm ³)	0.10 × 0.08 × 0.07	0.03 × 0.02 × 0.01
Difraktometre/ölçüm metod	Bruker D8 QUEST/ φ ve ω scan	Bruker D8 QUEST/ φ ve ω scan
Dizin aralıkları	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 18, -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8, -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19, -27 ≤ <i>l</i> ≤ 27
θ aralığı, veri toplama için (°)	2.382 ≤ θ ≤ 26.467	1.583 ≤ θ ≤ 26.457
Toplanan yansımalar	19706	42499
Bağımsız/gözlenen	4151/3027	4896/2917
<i>R</i> _{int.}	0.0478	0.1672
İyileştirme yöntemi	<i>F</i> ² deki tam matriks en küçük kareler	<i>F</i> ² deki tam matriks en küçük kareler
Veriler/kısıtlamalar/parametre	4151/1/246	4896/58/287
<i>F</i> ² de uyum iyiliği	1.059	1.089
Nihai <i>R</i> endeksleri [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0389, <i>wR</i> ₂ = 0.0915	<i>R</i> ₁ = 0.0823, <i>wR</i> ₂ = 0.1719
<i>R</i> endeksleri (tüm veri)	<i>R</i> ₁ = 0.0706, <i>wR</i> ₂ = 0.1305	<i>R</i> ₁ = 0.1596, <i>wR</i> ₂ = 0.2116
$\Delta\rho_{\max.}$, $\Delta\rho_{\min.}$ (e/Å ³)	0.55, -0.35	0.66, -1.26