

Yeni Ru-NHC Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Aminlerin Alkilasyonundaki Uygulamaları

Öznur DOĞAN ULU*¹

¹İnönü Üniversitesi, Kataliz Araştırma ve Uygulama Merkezi, 44280, Malatya

(Alınış / Received: 20.02.2018, Kabul / Accepted: 25.04.2018, Online Yayınlanma / Published Online: 24.05.2018)

Anahtar Kelimeler

Rutenyum katalizörü,
N-Alkilasyon,
Amin,
N-heterosiklik karben

Özet: Bu çalışmada, benzimidril grubu içeren benzimidazolyum tuzları ilk olarak Ag₂O ile etkileştirilerek Ag-NHC kompleksi elde edildi. Elde edilen Ag-NHC kompleksi izole edilmeden [RuCl₂(*p*-simen)₂]₂ ile etkileştirilerek iki yeni rutenyum *N*-heterosiklik karben (Ru-NHC) kompleksi sentezlendi. Sentezlenen komplekslerin yapıları ¹H-NMR, ¹³C-NMR, FT-IR ve elementel analiz yöntemleriyle karakterize edildi. Ayrıca, sentezlenen Ru-NHC kompleksleri, aminlerin alkoller ile alkilasyonu tepkimelerinde katalizör olarak kullanıldı. Alkilasyon tepkimesi, çevreye duyarlı ve ekonomik açıdan avantajlı olduğu için ödünç hidrojen metodolojisi yöntemi ile yapıldı. Bütün tepkimelerde %1 mol katalizör miktarı kullanıldı. Elde edilen sonuçlar katalizörlerin *N*-alkilasyon tepkimesinde aktif olduğunu gösterdi. Ayrıca bu çalışmada kullanılan katalizörler literatürdeki benzerleriyle kıyaslandığında aktivitelerinin yaklaşık olarak aynı olduğu görülmüştür.

The Synthesis and Characterization of Novel Ru-NHC Complexes and Application in Alkylation of Amines

Keywords

Ruthenium catalyst,
N-Alkylation,
Amine,
N-heterocyclic carbene

Abstract: In this work, benzimidazolium salts containing the benzhydryl group were firstly reacted with Ag₂O to obtain the Ag-NHC complex. Before the obtained Ag-NHC complex was isolated, two new ruthenium *N*-heterocyclic carbene (Ru-NHC) complexes were synthesized by reacting this complex with [RuCl₂(*p*-simen)₂]₂. The structures of synthesized complexes were characterized by ¹H-NMR, ¹³C-NMR, FT-IR and elemental analysis techniques. In addition, the synthesized Ru-NHC complexes were used as catalysts in the alkylation reactions of amines with alcohols. The alkylation reaction was carried out by the borrowed hydrogen methodology since it was environmentally sensitive and economically advantageous. In all reactions, 1 mol% of catalyst was used. The obtained results showed that the catalysts were efficient for *N*-alkylation reaction. In addition, the catalysts used in this study were found to be nearly similar in activity as compared to the literature.

1. Giriş

Azot atomu içeren bileşikler, tarım ilaçları, farmasotik ve fonksiyonel materyallerin üretimi gibi birçok uygulamaya [1] sahiptir ve bu tür bileşiklerin sentezi için çeşitli sentetik metotlar geliştirilmiştir [2-4]. Bu metotların yanı sıra, aminlerin *N*-alkilasyonu için, su dışında herhangi bir atık üretmeyen, etkili ve çevreye duyarlı 'ödünç hidrojen' metodu geliştirilmiştir [5]. Geçiş metal katalizli *N*-alkilasyon ilk kez Grigg [6] ve Watanable [7] tarafından yapılmıştır. Grigg rodyum katalizörü Watanable ise rutenyum katalizörü kullanarak, farklı aminlerin alkollerle alkilasyonu tepkimesini gerçekleştirmiştir.

Daha sonra farklı ligantlar içeren birçok Ru [8, 9], iridyum (Ir) [10, 11] ve demir (Fe)[12] kompleksleri bu katalitik sistemde kullanılmıştır.

Geçiş metal kompleksleri homojen katalizde etkin bir rol oynamaktadır. NHC'lerin bağlanma özellikleri (güçlü σ -donör, zayıf π -akseptör), havaya ve neme karşı kararlı olmaları bu ligantların fosfin gibi benzerlerine göre daha seçkin olmalarını sağlamaktadır. Bu komplekslerin ilk örneklerinin Öfele [13] ve Wanzlick [14] tarafından 1968'de yapılması ve daha sonra 1991'de Arduengo'nun ilk serbest ve kararlı karbeni [15] sentezlemesi bu komplekslerin kimya ve biyokimyanın birçok

*İlgili yazar: oznur.dogan@inonu.edu.tr

alanında uygulama bulmasını sağlamıştır [16-18]. Ru-NHC kompleksleri organometalik kimya ve katalizde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu komplekslerin, hidrojenasyon [19], hidrosilasyon [20], olefin metatezi [21] ve C-H aktivasyonu [22] gibi birçok tepkimede aktif rol oynaması dikkate değer bir ilgi çekmektedir. Ir-NHC komplekslerinin aminlerin alkollerle N-alkilasyonunu içeren birçok uygulaması [23-29] literatürde bulunurken Ru-NHC komplekslerinin sayısı oldukça az bulunmaktadır [30-34].

Bu çalışmada, benzhidril grubu içeren benzimidazolyum tuzları sentezlendi. Sentezlenen tuzların ilk önce Ag_2O ve daha sonra $[RuCl_2(p\text{-simen})]_2$ ile etkileştirilmesiyle Ru(II)-(p-simen)-NHC kompleksleri elde edildi. Elde edilen komplekslerin yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı (1H -NMR, ^{13}C -NMR, FT-IR ve elementel analiz). Ayrıca bu komplekslerin aminlerin alkollerle N-alkilasyonundaki aktiviteleri ödünç hidrojen metodolojisi kullanılarak incelendi.

2. Materyal ve Metot

Sentezlenen Ru-NHC kompleksleri argon gazı altında standart Schlenk tekniği kullanılarak hazırlanmıştır. Kimyasal ve çözücüler Sigma Aldrich ve Merck firmalarından temin edilmiştir. Çözücüler uygun kurutma yöntemleri kullanılarak saflaştırıldıktan sonra kullanılmıştır. Komplekslerin erime noktaları Electrothermal-9200 erime noktası cihazıyla belirlenmiştir. 1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Varian AS 400 Merkur spektrometresiyle 300 MHz'de alınmıştır. FT-IR spektrumu KBr pelletleri ile 400-4000 cm^{-1} aralığında ATI UNICAM 1000 spektrometresiyle alınmıştır. Bütün katalitik tepkimelerin sonucu Agilent 6890N GC ve Shimadzu 2010 Plus GC-MS sistemi kullanılarak belirlenmiştir.

2.1. Ru-NHC komplekslerinin genel sentez yöntemi

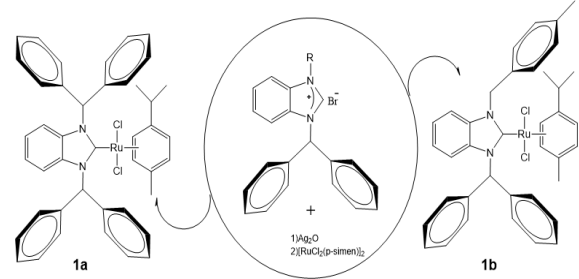
Sentezlenen Ru-NHC kompleksleri Ag-NHC transfer yöntemiyle elde edilmiştir (Şekil 1). Argon gazı altında, benzimidazolyum tuzu (1.0 mmol), Ag_2O (0.5 mmol) ve 4 Å moleküler elek diklorometan içerisinde 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışım selit üzerinden süzülükten sonra çözücü vakum yardımıyla uzaklaştırıldı. Elde edilen Ag-NHC kompleksi izole edilmeden $[RuCl_2(p\text{-simen})]_2$ ile diklorometan içerisinde 24 saat oda sıcaklığında ve karanlıkta etkileştirildi.

Elde edilen karışım selit aracılığıyla süzülükten sonra çözücü vakumda uzaklaştırılarak kırmızı-kahverengi ürün elde edildi. Elde edilen ürün diklorometan-dietileter ile tekrar kristallendirildi.

2.2. Ru-NHC katalizörlüğünde aminlerin alkilasyonu

Sentezlenen Ru-NHC komplekslerinin, pirolidin ve morfolinin farklı alkollerle alkilasyonundaki katalitik

aktiviteleri incelendi. Argon gazı altında, 1 mL toluen içerisinde karışan aminin (1 mmol) üzerine D-(p)-kamfor sülfonik asit (CSA) (%40 mol) eklendikten sonra bir dakika karıştırıldı. Karışımın üzerine Ru-NHC kompleksi (%1 mol) ve alkol (2.5 mmol) eklenerek 120 °C'de 16 saat karıştırıldı. Tepkime sonunda karışım silika üzerinden süzülükte. Ürünlerin kontrolü GC ve GC-MS cihazlarıyla yapıldı.



Şekil 1. Ru-NHC komplekslerinin genel sentez yöntemi

3. Bulgular

Sentezlenen Ru-NHC komplekslerinin yapıları FT-IR, elementel analiz, 1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektroskopik yöntemleriyle aydınlatılmıştır.

3.1. Dikloro-[1,3-di(benzhidril)benzimidazol-2-iliden](p-simen)rutenyum(II), 1a

Verim: (% 81; $\bar{\nu}_{(CN)} = 1495\text{ cm}^{-1}$, e.n.: 192-193 °C. 1H NMR (300 MHz, DMSO): δ 1.11 (d, 6H, $J = 7.5$ Hz, $(CH_3)_2CH-C_6H_4CH_3$); 2.40 (s, 3H, $(CH_3)_2CH-C_6H_4CH_3$); 2.52 (m, 1H, $(CH_3)_2CH-C_6H_4CH_3$); 4.39; 5.56 (d, 4H, $J = 6.0$ Hz, $(CH_3)_2CH-C_6H_4CH_3$); 6.71-7.57 (m, 24H, $CH(C_6H_5)_2$, C_6H_4); 9.0 (s, 2H, $CH(C_6H_5)_2$). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO): δ 17.8 ($(CH_3)_2CH-C_6H_4CH_3$); 22.7 ($(CH_3)_2CH-C_6H_4CH_3$); 30.4 ($(CH_3)_2CH-C_6H_4CH_3$); 65.8 ($CH(C_6H_5)_2$) 78.7; 90.1;101.3;107.8($CH_3)_2CH-C_6H_4CH_3$); 114.5;122.8;127.9;128.2;128.5;129.7;135.7; 139.1 ;140.4 ($CH(C_6H_5)_2$, C_6H_4); 193.2 (Ru-C_{karben}). % Element Analizi Hesaplanan $C_{42}H_{50}Cl_2N_2Ru$: C: 66.83; H: 6.68; N: 3.71. Bulunan: C: 66.81; H: 6.66; N: 3.68.

3.2. Dikloro-[1-(benzhidril)-3-(4 metilbenzil)benzimidazol-2-iliden](p-simen)rutenyum(II), 1b

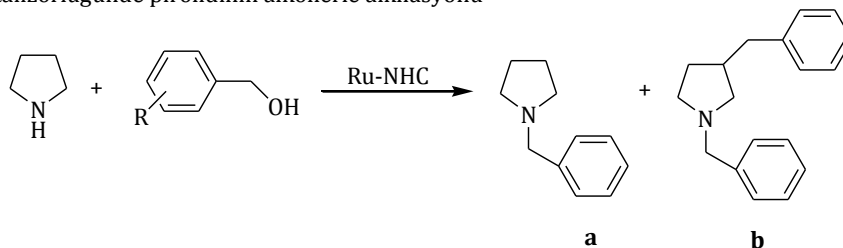
Verim: % 78; $\bar{\nu}_{(CN)} = 1478\text{ cm}^{-1}$, e.n.: 211-212 °C. 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 1.20 (d, 6H, $J = 9$ Hz, $(CH_3)_2CH-C_6H_4CH_3$); 1.66 (s, 3H, $(CH_3)_2CH-C_6H_4CH_3$); 2.34 (s, 3H, $CH_2-(C_6H_4)-4-CH_3$) 2.77 (m, 1H, $(CH_3)_2CH-C_6H_4CH_3$); 4.62;4.90;5.08;5.35 (d, 4H, $J = 9.0$ Hz, $(CH_3)_2CH-C_6H_4CH_3$); 5.99 (s, 2H, $CH_2-C_6H_4$); 6.68-7.49 (m, 18H, $CH(C_6H_5)_2$, C_6H_4 , $C_6H_4-CH_2$); 8.93 (s, 1H, $CH(C_6H_5)_2$). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ 18.3 ($(CH_3)_2CH-C_6H_4CH_3$); 21.6 ($CH_2-(C_6H_4)-4-CH_3$); 22.1 ($(CH_3)_2CH-C_6H_4CH_3$); 30.6 ($(CH_3)_2CH-C_6H_4CH_3$); 53.9 ($CH_2-C_6H_4$); 65.9 ($CH(C_6H_5)_2$); 82.6;86.0 ($CH_3)_2CH-C_6H_4CH_3$); 99.1; 105.7; 112.0 ;113.9; 115.1; 122.6; 127.6; 128.1; 129.0; 135.9; 137.1; 138.3; 139.2

(CH(C₆H₅)₂, C₆H₄, C₆H₄-CH₂); 192.9 (Ru-C_{karben}). % Element Analizi Hesaplanan C₃₈H₃₉Cl₂N₂Ru: C: 65.60; H: 5.65; N: 4.03. Bulunan: C: 65.58; H: 5.63; N: 4.0.

Karakterizasyonu yapılan komplekslerin pirolidin ve morfolinin farklı alkollerle alkilyonundaki katalitik aktiviteleri incelendi. Tepkime şartları benzil alkol

baz alınarak oluşturuldu. Tepkimeler argon gazı altında % 1 mol katalizör miktarı kullanılarak, CSA varlığında ve amin ve alkolün 1:2.5 mmol oranlarında gerçekleştirildi. Farklı alkoller kullanılarak gerçekleştirilen tepkimelerde elde edilen sonuçlar Tablo 1 ve Tablo 2'de özetlenmiştir.

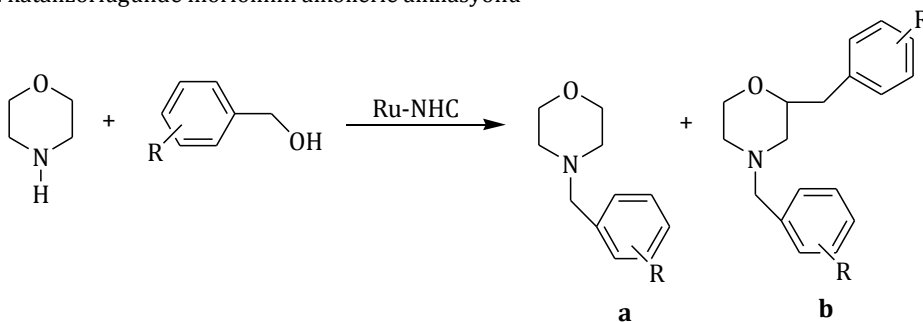
Tablo 1. Ru-NHC katalizörlüğünde pirolidin alkollerle alkilyonu



Katalizör	Alkol	Dönüşüm (%)	a (%)	b (%)
1a		83	64	36
1b		87	71	29
1a		80	77	23
1b		85	81	19
1a		89	93	7
1b		91	98	2

Tepkime Şartları: Pirolidin (1.0 mmol); alkol (2.5 mmol); CSA (% 40 mol); Ru-NHC (% 1 mol); toluen (1 mL); 120 °C, 16 saat.

Tablo 2. Ru-NHC katalizörlüğünde morfolinin alkollerle alkilyonu



Katalizör	Alkol	Dönüşüm (%)	a (%)	b (%)
1a		91	96	4
1b		93	100	0
1a		97	90	10
1b		95	92	8
1a		92	95	5
1b		94	98	2

Tepkime Şartları: Morfolin (1.0 mmol); alkol (2.5 mmol); CSA (% 40 mol); Ru-NHC (% 1 mol); toluen (1 mL); 120 °C, 16 saat.

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada elde edilen Ru-NHC kompleksleri Ag-NHC transfer yöntemiyle sentezlenmiştir. Ag-NHC komplekslerinin izole edilmeden $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})_2]$ ile etkileştirilmesiyle rutenyum kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen komplekslerin karakterizasyonu FT-IR, elementel analiz, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektroskopik yöntemleriyle yapılmıştır. Komplekslerin FT-IR datalarının 1478 ve 1495 cm^{-1} ($\bar{\nu}_{\text{CN}}$) bandında, $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumlarının 192.9 ve 193.2 ppm 'de (NCN) singlet olması Ru-karben bağının oluştuğunu gösteren iki kanıttır.

Rutenyum komplekslerinin katalizörlüğünde, pirolidin ve benzil alkol türevlerinin alkilasyonunda % 83-91 aralığındaki yüksek verimler GC ile gözlenmiştir ve sonuçlar Tablo 1'de özetlenmiştir. Pirolidinin benzil alkol türevleriyle alkilasyonu sonucunda hem N-alkilasyon hem de N-C(3)-dialkilasyon ürünleri farklı oranlarda oluşmuştur. Ürün analizleri GC-MS ile belirlenmiştir. Benzil alkol kullanıldığında ürün miktarları **1a** kompleksi için 64:36 oranındayken **1b** kompleksi için N-alkilasyon ürünün daha yüksek olduğu 71:29 oranında olduğu görülmüştür. Alkol olarak elektron sağlayıcı grup içeren *p*-metilbenzil alkol varlığında, **1b** kompleksinin N-alkilasyon ürününün oluşumunda daha seçici olduğu (81:19) gözlenmiştir. Aromatik halkada elektron çekici bir grup içeren *p*-metoksibenzil alkol kullanıldığında, % 89 ve % 91 ürün dönüşümü meydana gelmiş ve N-alkilasyon ürün miktarının daha yüksek olduğu görülmüştür. **1a** kompleksi için bu oran 93:7 iken **1b** kompleksinde 98:2 ile daha yüksektir.

Ayrıca, sentezlenen komplekslerin morfolinin alkollerle alkilasyonundaki aktiviteleri de incelenmiştir. **1a** kompleksi benzil alkol ve morfolinin alkilasyonunda katalizör olarak kullanıldığında % 91 ürün dönüşümü gözlenirken 96:4 oranlarında ürün miktarı gözlenmiştir. **1b** kompleksinin **1a** kompleksinden daha seçici olduğu ve tek ürün oluşumu gözlenmiştir. *p*-metilbenzil alkol ve *p*-metoksibenzil alkolle yapılan tepkimelerde %92-97 arasında ürün dönüşümü gerçekleşmiştir. **1a** ve **1b** komplekslerinin, *p*-metoksibenzil alkol kullanıldığında *p*-metilbenzil alkolle göre daha seçici olduğu görülmüş ve 95:5 ve 98:2 ürün oranları elde edilmiştir.

Tablo 1 ve Tablo 2 karşılaştırıldığında morfolinin N-alkilasyonunun pirolidine göre daha seçici olduğu görülmüştür. Benzil alkol kullanıldığında % 71 oranında N-alkil ürünü oluşurken bu oran morfolinde % 100 oranındadır. Aynı şekilde benzil alkol yerine *p*-metilbenzil alkol ve *p*-metoksibenzil alkol kullanıldığında pirolidinin alkilasyonunda % 80-91 ürün dönüşümü gözlenirken bu oran morfolinde %92-97 oranlarında daha yüksek ürün dönüşümüyle sonuçlanmıştır.

Sonuç olarak, benzhidril grubu içeren benzimidazolyum tuzlarının Ag_2O ve daha sonra $[\text{RuCl}_2(p\text{-simen})_2]_2$ ile etkileştirilmesi sonucu elde edilen Ru-NHC komplekslerinin ödünç hidrojen metodolojisi kullanılarak yapılan aminlerin benzil alkollerle alkilasyon tepkimesinde aktif katalizörler olduğu görülmüştür. Literatürdeki benzer tepkimeleriyle kıyaslandığında aktivitelerin yaklaşık olarak aynı olduğu belirlenmiştir. Özellikle morfolinin alkilasyonunda daha yüksek seçiciliğin olduğu gözlenmiştir.

Teşekkür

Bu çalışmada yardımlarını esirgemeyen hocalarım sayın Prof.Dr. İsmail ÖZDEMİR ve Prof.Dr. Nevin GÜRBÜZ'e çok teşekkür ederim.

Kaynakça

- [1] Lawrence, S.A. 2004. Amines: Synthesis, Properties and Applications, Cambridge University, Cambridge.
- [2] Shi, S.-L, Buchwald, S.L. 2015. Copper-Catalysed Selective Hydroamination Reactions of Alkynes. Nature Chemistry, 7 (2015), 38-44.
- [3] Kolesnikov, P.N., Yagafarov, N.Z., Usanov, D.L., Chusov, D.2015. Ruthenium-Catalyzed Reductive Amination without an External Hydrogen Source. Organic Letters, 17 (2015), 173-175.
- [4] Salomé, C., Schmitt, M., Bourguignon, J.-J. 2012. Novel Access to 1,4-benzodiazepin-2-ones via the Buchwald Reaction and Application to the Synthesis of Novel Heterocyclics. Tetrahedron Letters, 53 (2012), 1033-1035.
- [5] Ma, X., Su, C., Xu, Q. 2016. N-Alkylation by Hydrogen Autotransfer Reactions. 291-365. Guillena ,G., Ramón, D.J., ed. 2016. Hydrogen Transfer Reactions, Topics in Current Chemistry. Springer International Publishing, Switzerland, 387 s.
- [6] Grigg, R., Mitchell, T.R., Sutthivaiyakit, B.S., Tongpenyai, N. J.1981. Transition Metal-Catalysed N-alkylation of Amines by Alcohols. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, (1981),611-612.
- [7] Watanabe, T. Y., Oshugi, Y. 1981. The Ruthenium Catalyzed N-Alkylation and N-Heterocyclization of Aniline Using Alcohols and Aldehydes. Tetrahedron Letters, 22 (1981),2667-2770.
- [8] Bähn, S., Imm, S., Mevius, K., Neubert, L., Williams, J.M.J., Beller, M. 2010. Selective Ruthenium-Catalyzed N-Alkylation of Indoles by Using Alcohols. Chemistry A. European Journal, 16 (2010), 3590-3593.
- [9] Ma, W.M.J., James, T.D., Williams, J.M.J. 2013. Synthesis of Amines with Pendant Boronic

- Esters by Borrowing Hydrogen Catalysis *Organic Letters*, 15 (2013), 4850-4853.
- [10] Zou, Q., Wang, C., Smith, J., Xue, D., Xiao, J. 2015. Alkylation of Amines with Alcohols and Amines by a Single Catalyst under Mild Conditions. *Chemistry A. European Journal*, 21 (2015), 9656-9661.
- [11] Chang, Y.-H., Tanigawa, I., Takeuchi, K., Ozawa, F. 2016. Iridium(I) Complexes Bearing a Noninnocent PNP-Pincer-Type Phosphaalkene - Ligand: Catalytic Application in the Base-Free *N*-Alkylation of Amines with Alcohols. *European Journal of Inorganic Chemistry*, (2016), 754-760.
- [12] Yan, T., Feringa, B.L.T., Barta, K. 2014. Iron Catalysed Direct Alkylation Of Amines With Alcohols. *Natural Communications*, 5 (2014), 5602-5608.
- [13] Öfele, K. 1968. 1,3-Dimethyl-4-imidazolinylliden-(2)-Pentacarbonylchrom Ein Neuer Übergangsmetall Carben-Komplex. *Journal of Organometallic Chemistry*, 12 (1968), 42-43.
- [14] Wanzlik, H.-W., Schönherr, H.-J., 1968. Direct Synthesis of a Mercury Salt-Carbene Complex. *Angewandte Chemie*, 7 (1968), 141-142.
- [15] Arduengo, A.J., Harlow, L.R., Kline, M. 1991. A Stable Crystalline Carbene. *Journal Of American Chemical Society*, 113, (1991) 361-363.
- [16] Díez-González, S., Marion, N., Nolan, S.P. 2009. *N*-Heterocyclic Carbenes in Late Transition Metal Catalysis. *Chemical Reviews*, 109, (2009) 3612-3676.
- [17] Díez-González S. (Ed.), 2011. *N*-Heterocyclic Carbenes. From Laboratory Curiosities to Efficient Synthetic Tools, Royal Society of Chemistry, Cambridge, U.K.
- [18] Cazin C.S.J. (Ed.). 2011. *N*-Heterocyclic Carbenes In Transition Metal Catalysis And Organocatalysis, in: *Catalysis by Metal Complexes*, Vol. 32, Springer Dordrecht, The Netherlands.
- [19] Li, W., Wiesenfeldt, M.P., Glorius F. 2017. Ruthenium-NHC-Diamine Catalyzed Enantioselective Hydrogenation of Isocoumarins. *Journal Of American Chemical Society*, 7 (2017), 2585-2588.
- [20] Song, C., Ma, C., Ma, Y., Feng, W., Ma, S., Chai, Q., Andrus, M.B. 2005. Bis-Paracyclophane *N*-Heterocyclic Carbene-Ruthenium Catalyzed Asymmetric Ketone Hydrosilylation. *Tetrahedron Letters*, 46 (2005), 3241-3244.
- [21] Engl, P.S., Santiago, C.B., Gordon, C.P., Liao, W.-C., Fedorov, A., Copéret, C., Sigman, M.S., Togni, A. 2017. Exploiting and Understanding the Selectivity of Ru-*N*-Heterocyclic Carbene Metathesis Catalysts for the Ethenolysis of Cyclic Olefins to α,ω -Dienes. *Journal Of American Chemical Society*, 137(2017) 13117-13125.
- [22] Yasar, S., Dogan, O., Ozdemir, I., Çetinkaya, B. 2008. Ruthenium *N*-Heterocyclic-Carbene Catalyzed Diarylation of Arene C—H Bond. *Applied of Organometallic Chemistry*, 22, (2008), 314-318.
- [23] Gnanamgari, D., Sauer, E.L.O., Schley, N.D., Butler, C., Incarvito, C.D., Crabtree, R.H. 2009. Iridium and Ruthenium Complexes with Chelating *N*-Heterocyclic Carbenes: Efficient Catalysts for Transfer Hydrogenation, β -Alkylation of Alcohols, and *N*-Alkylation of Amines. *Organometallics*, 28 (2009), 321-325.
- [24] Wang, D., Guo, X.-G., Wang, C.-X., Wang, Y.-N., Zhong, R., Zhu, X.-H., Cai, L.-H., Gao, Z.-W., Hou, X.-F. 2013. An Efficient and Recyclable Catalyst for *N*-Alkylation of Amines and β -Alkylation of Secondary Alcohols with Primary Alcohols: SBA-15 Supported *N*-Heterocyclic Carbene Iridium Complex. *Advanced Synthesis Catalysis*, 355 (2013), 1117-1125.
- [25] Li, J.-Q., Andersson, P.G. 2013. Room Temperature And Solvent-Free Iridium-Catalyzed Selective Alkylation Of Anilines With Alcohols. *Chemical Communications*, 49 (2013), 6131-6133.
- [26] Costa, A.P., Viciano, M., Sanaú, M., Merino, S., Tejada, J., Peris, E., Royo, B. 2008. First Cp*-Functionalized *N*-Heterocyclic Carbene and Its Coordination to Iridium. Study of the Catalytic Properties. *Organometallics*, 27 (2008), 1305-1309.
- [27] Chang, Y.-H., Fu, C.-F., Liu, Y.-H., Peng, S.-M., Chen, J.-T., Liu, S.-T. 2009. Synthesis, Characterization And Catalytic Activity Of Saturated And Unsaturated *N*-Heterocyclic Carbene Iridium(I) Complexes. *Dalton Transactions*, (2009), 861-867.
- [28] Kuo, H.-Y., Liu, Y.-H., Peng, S.-M., Liu, S.-T. 2012. *N,N'*-Dialkylation Catalyzed by Bimetallic Iridium Complexes Containing a Saturated Bis-*N*-Heterocyclic Carbene (NHC) Ligand. *Organometallics*, 31 (2012), 7248-7255.
- [29] Bartoszewicz, A., Marcos, R., Sahoo, S., Inge, A.K., Zou, X., Martín-Matute, B. 2012. A Highly Active Bifunctional Iridium Complex with an Alcohol/Alkoxide-Tethered *N*-Heterocyclic Carbene for Alkylation of Amines with Alcohols. *Chemistry A. European Journal*, 18 (2012), 14510-14519.
- [30] Yu X.-J., He H.-Y., Yang L., Fu, H.-Y., Zheng, X.-L., Chen, H., Li, R.-X. 2017. Hemilabile *N*-Heterocyclic Carbene (NHC)-Nitrogen-Phosphine Mediated Ru (II)-Catalyzed *N*-Alkylation of Aromatic Amine with Alcohol

- Efficiently. *Catalysis Communications*, 95 (2017),54-57.
- [31] Kaloglu, N., Ozdemir, I., Gürbüz, N., Achard, M., Bruneau, C. 2016. Benzimidazolium Sulfonate Ligand Precursors And Application In Ruthenium-Catalyzed Aromatic Amine Alkylation With Alcohols. *Catalysis Communications*, 74 (2016), 33-38.
- [32] Şahin, Z., Gürbüz, N., Ozdemir, I., Şahin, O., Büyükgüngör, O., Achard, M., Bruneau, C. 2015. N-Alkylation and N,C-Dialkylation of Amines with Alcohols in the Presence of Ruthenium Catalysts with Chelating N-Heterocyclic Carbene Ligands. *Organometallics*, 34 (2015), 2296-2304.
- [33] Ozdemir, I., Demir Düsünceli, S., Kaloglu, N., Achard, M., Bruneau, C. 2015. Synthesis of Ruthenium N-Heterocyclic Carbene Complexes and Their Catalytic Activity for B-Alkylation of Tertiary Cyclic Amines. *Jornal of Organometallic Chemistry*, 799-800 (2015), 311-315.
- [34] Dogan Ulu, O., Gürbüz, N., Ozdemir, I. 2018. Alkylation of Cyclic Amines with Alcohols Catalyzed by Ru(II)Complexes Bearing N-Heterocyclic Carbenes. *Tetrahedron*, 74 (2018), 645-651.