



Jerónimo Garcia Miala

Licenciado em Ciências Engenharia Química e Bioquímica

Oxidação Catalítica da Água: Catalisadores Organometálicos de Ferro

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientadora: Dr^a. Beatriz Royo
Instituto de Tecnologia Química e Biológica – Universidade Nova
de Lisboa

Co-orientadora: Dr^a. Lorena Postigo
Instituto de Tecnologia Química e Biológica – Universidade Nova
de Lisboa

Júri:

Presidente: Prof. Dr.^a. Isabel Maria de Figueiredo Ligeiro da Fonseca

Arguente: Dr.^a. Patrícia Matias Reis Francisco

Vogal: Dr.^a. Beatriz Royo



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Outubro 2013

Oxidação Catalítica da Água: Catalisadores Organometálicos de Ferro

Copyright © [Nome completo do autor], Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Gostaria em primeiro lugar de agradecer a ITQB em conjunto com a UNL, pela oportunidade de desenvolver este trabalho. Gostaria também de agradecer a minha orientadora Dr^a. Beatriz Royo, bem como a minha co-orientadora Dr^a. Lorena Postigo e a todo pessoal do laboratório de catálise homogénea que sempre me ajudou durante este período.

Queria também agradecer a minha família, meus pais, irmãos que se encontram longe e aguardam pelo meu regresso. O vosso apoio incondicional, amor, carinho e incentivo são fulcrais para o meu bem-estar.

Aos meus amigos que sempre, nem o tempo nem a distancia nos vai separar, sei que posso sempre contar com vocês

Em último, agradeço a capoeira que tem sido o meu centro e a qual levo como filosofia de vida.

Resumo

A criação de catalisadores capazes de catalisar a reação de *splitting* da água, nomeadamente a oxidação da água são fundamentais para o desenvolvimento de sistemas capazes de produzir hidrogénio molecular, que é considerado um combustível verdadeiramente “verde”. A aplicação de catalisadores baseados em metais de transição preciosos como o irídio e o ruténio, já é conhecida em catálise da oxidação da água. No entanto a sua relativa toxicidade e escassez na crosta terrestre tornam vantajosa a procura de novos catalisadores baseados em metais de transição da primeira linha da tabela periódica, os quais são benignos e mais abundantes na crosta terrestre. O ferro é um exemplo deste tipo de metais e o seu uso em catálise para oxidação da água já foi provada, mas encontra-se ainda muito pouco explorada. O desenvolvimento destes catalisadores baseados em ferro podem vir a tornar possível o uso de sistemas catalíticos à grande escala, resolvendo potencialmente parte dos problemas energéticos do nosso planeta.

Palavras-chave: oxidação da água, catálise homogénea, complexos organometálicos, NHC, ferro.

Abstract

The creation of catalysts capable of catalyzing water splitting as well as water oxidation is fundamental for the establishment of systems that are capable of producing molecular hydrogen which is truly a “green” fuel. Water oxidation catalyst based on metals such as iridium or ruthenium are already known, but there is a down side to these catalyst, such as their toxicity and scarcity (high prices). This opens the door for the development of new water oxidation catalyst based on first row transition metal such as iron, cobalt and manganese. Iron is especially attractive because of its non-toxicity and high abundance in the Earth’s crust. There have already been a couple of studies that prove that iron can be an active catalyst for water oxidation but there is a lot more work to be done to fully explore the possibilities that this transition metal poses. The development of these catalysts can result in the creation of large scale water oxidation systems that could solve part of our planet’s energy problems.

Keywords: catalytic water oxidation, homogenous catalysis, organometallic complexes, NHC, iron.

Índice

INTRODUÇÃO	1
1. PROBLEMAS ENERGÉTICOS E AMBIENTAIS	1
2. OXIDAÇÃO CATALÍTICA DA ÁGUA	3
2.1. <i>Carbenos N-Heterocíclicos</i>	7
2.1.1. NHC com Grupos Funcionais Doadores	7
2.1.1.1. Quelatos	8
2.1.1.2. Hemilabilidade	8
2.1.1.3. Grupos Doadores Neutros	8
OBJETIVOS	11
SÍNTESE DOS LIGANDOS	13
1. INTRODUÇÃO	13
3.1. <i>Resultados e Discussão</i>	14
3.1.1. Preparação do ligando A	14
3.1.2. Preparação do ligando B	16
3.1.3. Preparação do ligando C	21
3.1.4. Preparação do ligando D	25
3.2. <i>Conclusão</i>	26
3.3. <i>Procedimento Experimental</i>	27
3.3.1. Materiais e Métodos	27
3.3.2. <i>Síntese e Caracterização</i>	27
CONCLUSÃO	31
TRABALHOS FUTUROS	33
BIBLIOGRAFIA	35

Índice de Figuras

Figura 1 - Consumo mundial energético, discriminado por tipo de combustível, em milhões de toneladas equivalentes de petróleo.....	2
Figura 2 - Representação do "blue dimer".	4
Figura 3 - Complexos metálicas com metais da primeira linha da tabela periódica, capazes de catalisar a reação de oxidação da água.....	5
Figura 4 - Espectro ^1H NMR do composto 3 (400 MHz, CDCl_3 , 300 K).....	15
Figura 5 - Espectro de ^1H NMR, em CDCl_3 a 400 MHz e 300 K, obtido para o composto 5. ...	18
Figura 6 - Espectro de ^1H NMR, em CDCl_3 a 400 MHz e 300 K, obtido para o composto 6 sem se proceder a destilação.....	18
Figura 7 - Espectro de ^1H NMR, em CDCl_3 a 400 MHz e 300 K, do resíduo obtido no recipiente de destilação, após tentativa de destilação do composto 6.....	19
Figura 8 - Espectro de ^1H NMR, em CDCl_3 a 400 MHz e 300 K, para o composto 7, após work-up da reação.	20
Figura 9 - Espectro de ^1H NMR, em CDCl_3 a 400 MHz e 300 K, obtido após destilação, agarrados as paredes do refrigerante, durante a destilação do composto 6.....	20
Figura 10 - Espectro de ^1H NMR, em CDCl_3 a 400 MHz e 300 K, do composto 8.	21
Figura 11 - Espectro de ^1H NMR, em CDCl_3 a 400 MHz e 300 K, do composto 9.	23
Figura 12 - Espectro de ^1H NMR, em CDCl_3 a 400 MHz e 300 K, do composto 9.	24

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Consumo energético mundial discriminado por fonte energética, em mil milhões de toneladas equivalentes de petróleo.....	1
--	---

Lista de Esquemas

Esquema 1 - Os complexos ativos na catálise têm ligandos tetradentados neutros com duas posições de coordenação cis- livres.	6
Esquema 2 - Ligandos tetradentados com apenas posições livres trans-, mostraram-se não ativos	6
Esquema 3 - Representação geral de um carbeno N-heterocíclico, com grupos substituintes (R) nos átomos de azoto, ligado a um metal (M).	7
Esquema 4 - Representação esquemática de um NHC com um grupo substituinte doador (D), formando um quelato com o metal de transição (M).	8
Esquema 5 - Representação de um ligando NHC substituindo com uma oxazolina quirál, com carácter doador.	9
Esquema 6 - Ligandos tridentados (A e C) e tetradentados (B e D) baseados em NHC.....	11
Esquema 7 - Conjunto dos ligandos propostos no âmbito desta tese.....	13
Esquema 8 - Acoplamento da bromo-oxazolina ao composto 3, para obtenção do ligando A. (13)	14
Esquema 9 - Síntese da 1-(1-metil-1-((4S)-isopropil-4,5-dihydrooxazol-2-il)ethyl)imidazol (3). (13).....	15
Esquema 10 - Reação de preparação da bromo-oxazolina.	16
Esquema 11 - Síntese do ligando B.....	17
Esquema 12 - Síntese do ligando C, a partir dos compostos 10 e 11.....	21
Esquema 13 - Síntese da 6-(clorometil)-2,2-bipiridina (10).	22
Esquema 14 - Reação para a preparação do 1-(2,4,6-trimetilfenil)-1H-imidazole (11).....	24
Esquema 15 - Síntese do ligando D.	25

Lista de Símbolos

DCM – diclorometano

ESI-MS - electrospray ionisation mass spectrometry (espectroscopia de massa por ionização de electrospray)

FSII - fotosistema II

FT-IR – espectroscopia infravermelhos com transformada de Fourier

IEA – Internacional Energy Agency

M-C – ligação metal-carbono

Mtoe - milhões de toneladas equivalentes de petróleo

NHC - carbeno N-heterocíclico

OEC – *oxygen envolving complex*

OTf – trifluorometanosulfonato

(^{Me2}Pytacn) - 1-(2'-piridilmetil)-4,7-dimetil-1,4,7-triazacilonona)

¹³C RNM – ressonância magnética nuclear de carbono 13

H¹ RMN - ressonância magnética nuclear de hidrogénio

THF - tetrahidrofurano

TON – turn over number (número de moléculas de O₂ produzidas/número de moléculas de catalisador usado)

TOF – Turn over frequency (TON.h⁻¹)

WOC – Water oxidation Catalyst



Introdução

1. Problemas Energéticos e Ambientais

Um dos maiores desafios para humanidade nos próximos tempos é a resolução dos problemas energéticos. Nomeadamente a dependência em combustíveis fósseis e as emissões de gases de estufa que isso acarreta, os quais são considerados o principal fator para o problema do aquecimento global. Os combustíveis fósseis (petróleo, carvão, gás natural) são considerados não sustentáveis e estima-se que desde o início da revolução industrial já se tenha esgotado mais de 50 % das reservas naturais mundiais. ⁽¹⁾ Ainda não existe uma resposta definitiva para este problema, mas a procura por alternativas já começou e existem já algumas combinações de possíveis soluções que pretendem dar resposta a este problema.

Tabela 1 - Consumo energético mundial discriminado por fonte energética, em mil milhões de toneladas equivalentes de petróleo. ⁽¹⁾

Fonte Energética	Consumo no Passado (Mtoe)			Projeções (Mtoe)	
	1990	2005	2010	2015	2020
Combustíveis Líquidos	3 437 (39 %)	4 269 (37 %)	4 564 (35 %)	4 899 (35 %)	5 194 (34 %)
Gás Natural	1 895 (22 %)	2 706 (23 %)	3 032 (24 %)	3 387 (24 %)	3 702 (24 %)
Carvão	2 248 (26 %)	3 087 (26 %)	3 533 (27 %)	3 977 (28 %)	4 327 (28 %)
Nuclear	514 (6 %)	693 (6 %)	726 (7 %)	791 (6 %)	869 (6 %)
Outros*	660 (8 %)	895 (8 %)	1 058 (8 %)	1 134 (8 %)	1 242 (8 %)
Total	8 754	11 650	12 912	14 188	15 334

*Outros corresponde a energias renováveis, nomeadamente geotérmica, solar, eólica e etc..

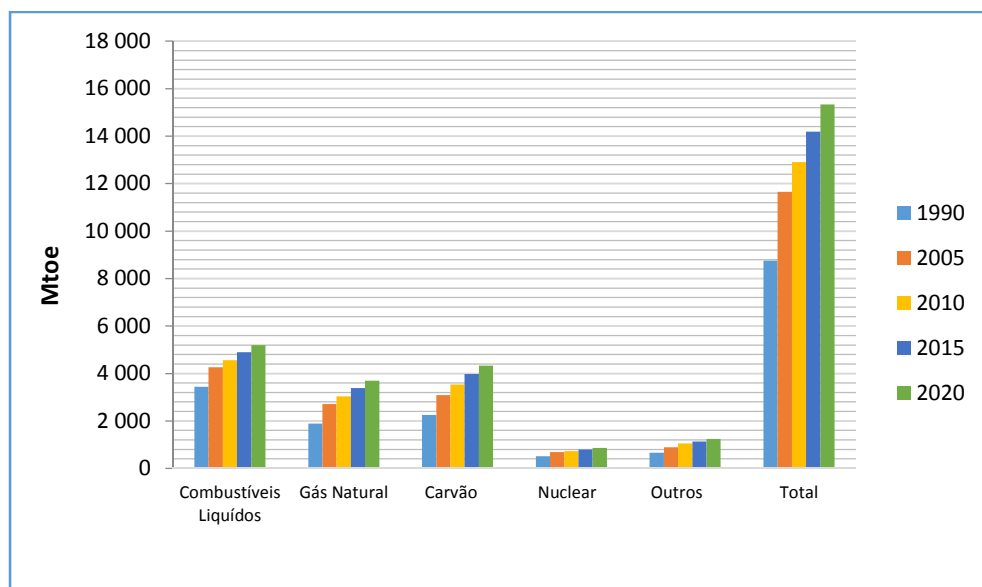


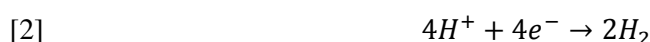
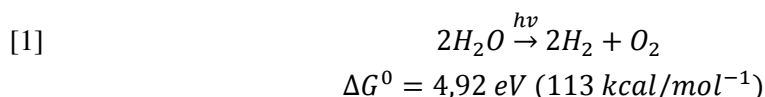
Figura 1 - Consumo mundial energético, discriminado por tipo de combustível, em milhões de toneladas equivalentes de petróleo. ⁽¹⁾

O consumo energético no planeta tem vindo a crescer continuamente, de um total de 8 754 Mtoe em 1990 para 12 912 Mtoe em 2010, com previsões de contínuo aumento no futuro, tanto a médio como a longo prazo, com uma projeção (Tabela 1) de 14 188 Mtoe para 2015 e 15 334 Mtoe em 2020. ⁽¹⁾ O consumo mundial de energia está repartido por várias fontes ou tipo de combustíveis (Tabela 1 e Figura 1) e é notório que o consumo não está repartido de modo igual, destacando-se os combustíveis fósseis (carvão, gás natural e petróleo) que correspondem a uma quota combinada superior a 80 % de todo consumo, tanto para o ano de 1990 como 2010. ⁽¹⁾ As projeções para o futuro a médio prazo estimam uma redução da quota do consumo de combustíveis fósseis, essencialmente devido aos esforços que se tem vindo a fazer para diversificar e dinamizar as fontes de energia. Esta diversificação tem sido feita com o aumento do consumo de energias renováveis, nomeadamente a solar, eólica e geotérmica, as quais representavam um total de 1 242 Mtoe para o ano de 2020, correspondendo a uma quota de 8 %. No entanto o aumento do consumo de energias renováveis por si só não consegue reduzir o consumo de combustíveis fósseis, pois a projeção do aumento total do consumo energético cresce sensivelmente ao mesmo passo (cerca de 15 %, de 2010 para 2020) que as energias renováveis. O hidrogénio, como combustível alternativo e “verde”, poderá ser uma solução para este problema, pois permite potencialmente a substituição direta do consumo de combustíveis fósseis, reduzindo-se assim o consumo de combustíveis fósseis e emissões gasosas poluentes.

2. Oxidação Catalítica da Água

A oxidação catalítica da água é um fenómeno que ocorre naturalmente em seres vivos como plantas, algas verdes e cianobactérias. Esta oxidação ocorre por intermédio dum processo chamado oxidação fotossintética da água, a qual ocorre nas tilacoides dos cloroplastos destes seres vivos. A enzima responsável por este fenómeno é o fotosistema II (PSII), tratando-se de um sistema de aglomerados de tetramangânês/cálcio (Mn_4Ca), também conhecido como *oxygen-involving complex* (OEC).⁽²⁾

A reação de *splitting* da água pode ser descrita pelas seguintes equações:



A reação de *splitting* da água [1], pode ser dividida em duas reações, a formação do H_2 e a oxidação da água, representadas respetivamente pelas equações [2] e [3]. Por esse motivo elas podem ser estudadas em separado. A equação [2] corresponde a transferência de quatro eletrões e quatro protões, formando-se o hidrogénio molecular, sendo a reação termodinamicamente favorável. A equação [3] corresponde a oxidação da água e é tida como o ponto limitante deste processo, pois requer um acréscimo, passo a passo, de potenciais de redução muito altos, para a transferência de múltiplos eletrões e por esse motivo é termodinamicamente desfavorável ($\Delta G^0 = 4,92 \text{ eV}$). Esta reação do ponto de vista cinético é bastante complexa, uma vez que envolve a formação da ligação oxigénio-oxigénio e requer a remoção de quatro eletrões e quatro protões da água.⁽³⁾⁽⁴⁾ Em sistemas sintéticos é usado um catalisador para diminuir a barreira energética da reação, funcionando de maneira semelhante ao OEC, na oxidação fotossintética da água. Este catalisador é geralmente um complexo molecular com um centro metálico simples (mononuclear) ou multinuclear (mais do que um núcleo metálico), estruturas macromoleculares ou ainda óxidos de nanoestruturas metálicas.⁽²⁾

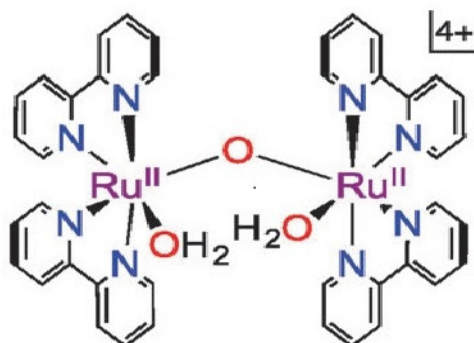


Figura 2 - Representação do "blue dimer".⁽⁵⁾

O primeiro catalisador sintético para a oxidação da água foi o "blue dímer" (Figura 2), como é conhecido e foi reportado por Meyer et al., em 1982. A instabilidade eletrónica deste sistema tornou difícil o seu estudo mecanístico e cinético. Os catalisadores que o sucederam tratavam-se também de sistema homometálicos contendo nunca menos de dois centros metálicos de ruténio ou manganês.⁽⁵⁾

A noção de que sistemas mononucleares pudessem acomodar quatro eletrões e quatro portões associados ao *splitting* da água, apenas ganhou tração em 2008^{(6) (7) (8)}, dando início a uma nova era na área de catálise homogénea da oxidação da água.

Uma vez provado a atividade catalítica dos sistemas mononucleares e determinado que a sua atividade é semelhante a dos sistemas multinucleares, houve uma mudança de paradigma nesta área. O uso de sistemas mononucleares trazia inúmeras vantagens tanto do ponto de vista cinético como mecanístico:^{(2) (5) (9) (10)}

- i) O *design*, síntese e caracterização dos ligandos é mais direta;
- ii) Os ligandos influenciam tanto a eficácia como a estabilidade do catalisador, e neste caso podem ser ajustados mais facilmente;
- iii) A relação entre a geometria e estrutura eletrónica, juntamente com a atividade catalítica podem ser estudados sistematicamente;
- iv) É relativamente mais simples fazer estudos mecanísticos, tanto do ponto de vista experimental como teórico;

Existem já alguns trabalhos sobre sistema mononucleares baseados no ruténio^{(6) (7) (8)} e no irídio^{(2) (5) (9) (11)}, mas a escassez destes metais, bem como os seus preços e toxicidade elevados, tornam atraente a procura de novos catalisadores mais económicos, baseados em metais de transição da primeira linha da tabela periódica.⁽¹²⁾ Esta abordagem aos sistemas mononucleares já foi posta em prática por alguns grupos científicos, usando-se metais como o manganês⁽⁹⁾, o cobalto^{(9) (10)}, e o ferro^{(3) (9)}, para criar sistemas catalíticos homogéneos (Figura 3). O ferro é par-

ticularmente atrativo em comparação aos restantes metais, pois trata-se do mais abundante na crosta terrestre (4,7 % m/m) e do seu caráter benigno. ⁽¹²⁾

O ferro, como complexo coordenado para catálise da oxidação da água, foi em uso pela primeira vez pelo grupo de Bernhard, em 2010. Bernhard usou ligandos macrocíclicos de tetra-amido (TAML) (Figura 3), um ligando provado útil em condições agrestes de oxidação, os complexos de ferro (III) apresentavam-se altamente ativos nos primeiros momentos do processo, mas sofriam desativação em menos de 20 segundos. ⁽⁵⁾

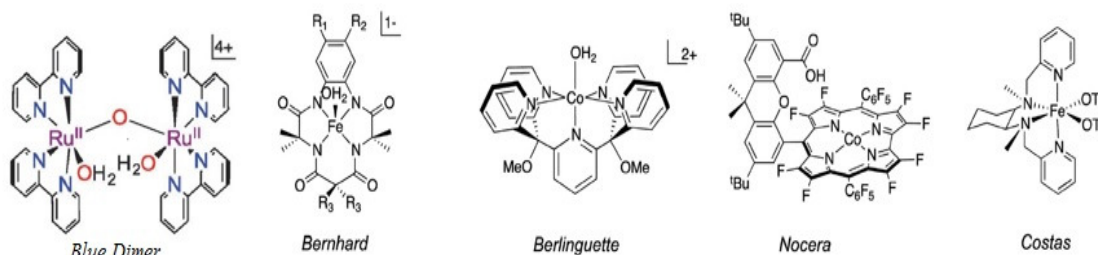
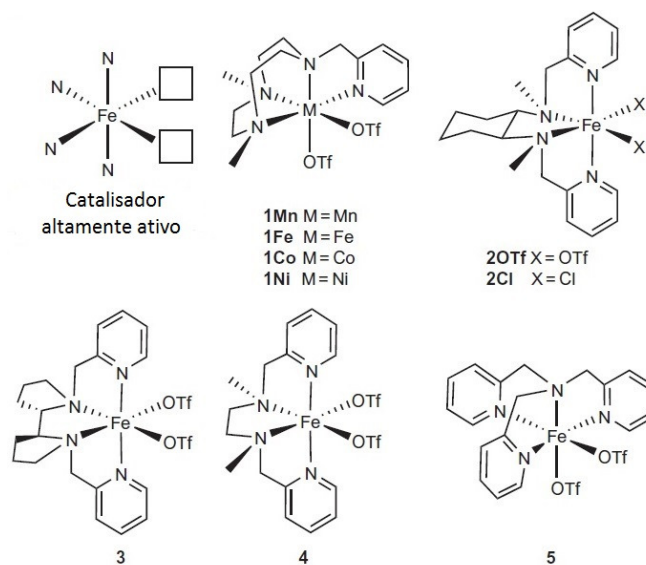
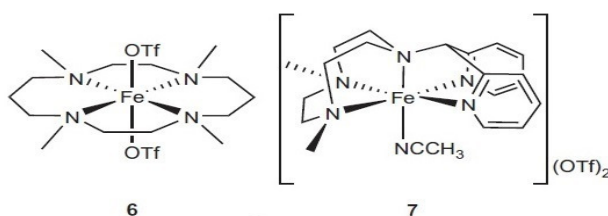


Figura 3 - Complexos metálicas com metais da primeira linha da tabela periódica, capazes de catalisar a reação de oxidação da água. ⁽⁵⁾

O trabalho de Costas ⁽³⁾ procedeu ao trabalho de Bernhard, usando o ligando tetradentado e quelato 1-(2'-piridilmetil)-4,7-dimetil-1,4,7-triazaciclononano ($^{Me2}Pytacn$), devido a sua capacidade de sustentar catalises de oxidação altamente ativas e também estabilizar estados de oxidação elevados. ⁽³⁾ Numa primeira triagem, coordenou-se o ligando ($^{Me2}Pytacn$) ao manganês, ferro, cobalto e níquel (Esquema 1) e verificou-se que apenas o complexo de ferro se mostrava cataliticamente ativo. Uma vez confirmado a atividade do complexo de ferro, passou-se explorar características estruturais necessárias para a catálise da oxidação da água. Concluiu-se que para que os complexos de ferro sejam ativos é necessária que estejam coordenados a ligandos tetradentados quelatos que formem fortes ligações com o centro metálicos e que tenham duas posições adjacentes livres (cis-) (Esquema 1 e Esquema 2). ⁽³⁾



Esquema 1 - Os complexos ativos na catálise têm ligandos tetradentados neutros com duas posições de coordenação cis- livres. ⁽³⁾



Esquema 2 - Ligandos tetradentados com apenas posições livres trans-, mostraram-se não ativos. ⁽³⁾

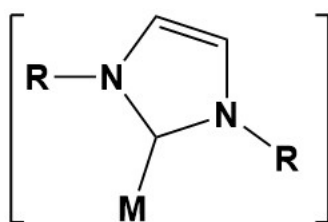
Os resultados deste estudo de Costas, sugerem que o uso de ligandos fortemente doadores, capazes de estabelecer ligações fortes e rígidas com o centro metálico são essenciais para a catálise da oxidação da água. É com base nestes resultados que optou-se por trabalhar especificamente com carbenos N-heterocíclicos, pois apresentam características que vão ao encontro dos requisitos estabelecidos anteriormente pelo trabalho de Costa.

2.1. Carbenos N-Heterocíclicos

O primeiro carbeno N-heterocíclico (NHC) a ser isolado foi conseguido em 1991 por Arduengo et al. O uso de complexos com NHC já haviam sido reportados pela primeira vez em 1968 por Öfele, Wanzlick e Schönherr, através de uma reação do sal de imidazol com o hidreto de um metal de transição. ⁽⁴⁾

O uso do NHC na área da química de complexos de metais de transição era inicialmente muito limitado, devido a falta de formas livres e estáveis do carbeno. Isto mudou drasticamente quando Arduengo et al. publicou pela primeira vez a descrição do primeiro carbeno livre estável. Esta nova descoberta propulsionou a investigação sobre a descrição das propriedades estéricas e eletrônicas desta nova classe de compostos e as suas ligações com metais de transição. Surgiram rapidamente também aplicações para estes novos compostos, nomeadamente o uso do NHC em catálise homogénea. ⁽⁴⁾

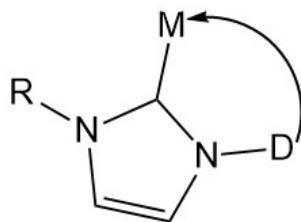
O NHC é um ligando doador- σ forte, capaz de criar uma ligação forte metal-carbono, aumentando a densidade eletrônica no centro metálico. Por este motivo as ligações metal-carbono do NHC são excepcionalmente estáveis, suportando temperaturas mais altas e apresentando também uma maior resistência a oxidação. ⁽⁴⁾



Esquema 3 - Representação geral de um carbeno N-heterocíclico, com grupos substituintes (R) nos átomos de azoto, ligado a um metal (M).

2.1.1. NHC com Grupos Funcionais Doadores

A procura de complexos cada vez mais estáveis, para o uso em catálise, levou ao uso de grupos substituintes com caracteres cada vez mais doadores, os quais são ligados ao NHC pelos átomos de nitrogénio, em suas “assas”. Estes novos avanços permitiram cada vez mais afinar as propriedades dos ligandos NHC, por intermédio de grupos substituintes com diversas propriedades como quelatos, hemilabilidade, tripodias, geometrias específicas, quiralidade e pinças, que vão ao encontro daquilo que se pretende no complexo final coordenado. ⁽⁴⁾



Esquema 4 - Representação esquemática de um NHC com um grupo substituinte doador (D), formando um quelato com o metal de transição (M).

2.1.1.1. Quelatos

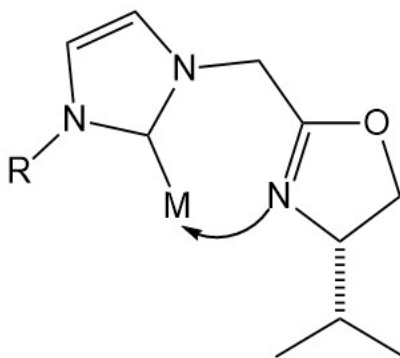
Ligandos capazes de estabelecer mais do que uma ligação ao centro metálico, são considerados quelatos. Esta propriedade é introduzido através de grupos substituintes (Esquema 4).⁽⁴⁾

2.1.1.2. Hemilabilidade

A hemilabilidade de um ligando consiste num ligando com pelo menos dois grupos doadores, com diferentes caracteres doadores, sendo um mais forte que o outro. O doador mais fraco tem a capacidade de sair da esfera de coordenação do metal, durante o decorrer da reação de catálise, criando um espaço livre de coordenação para o substrato. No entanto, uma vez que o grupo doador fraco se encontra ligado ao doador forte e portanto mantém-se nas imediações do metal, pode voltar a coordenar-se ao complexo metálico, estabilizando-o na ausência do substrato.⁽⁴⁾

2.1.1.3. Grupos Doadores Neutros

Para os NHC, existem três principais grupos funcionais neutros de nitrogénio, os que possuem aminas aromáticas (piridinas) nas cadeias laterais, os que possuem iminas e os que possuem oxazolinas. O uso de oxazolinas é muito frequente em NHC, devidas as suas excelentes propriedades como ligando doador e a facilidade com que se pode introduzir quiralidade, podendo-se incorporar duas propriedades num só grupo substituinte (Esquema 5).⁽⁴⁾



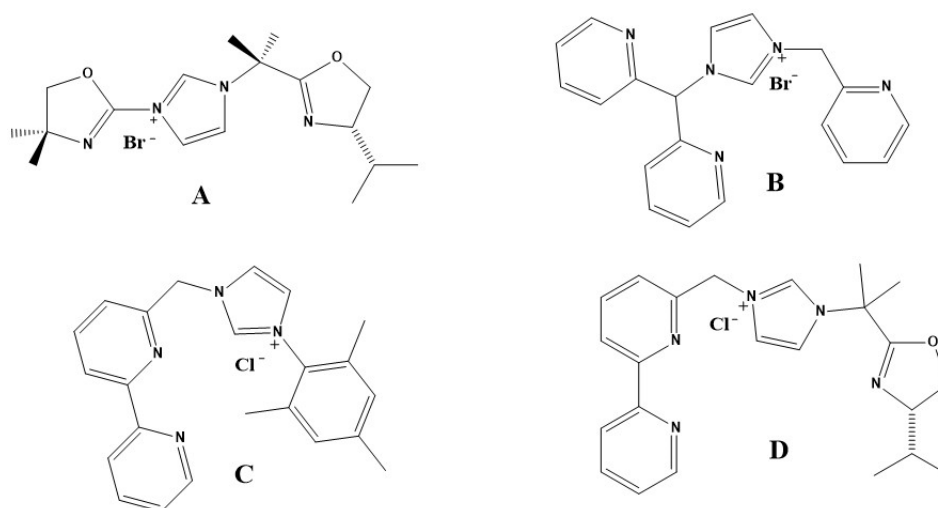
Esquema 5 - Representação de um ligando NHC substituindo com uma oxazolina quiral, com caracter doador.

2

Objetivos

Este trabalho teve como objetivo o desenho e a preparação de ligandos tridentados e tetradentados de NHC funcionalizados com grupos oxazolina e piridina, para sua posterior coordenação ao ferro.

O objetivo final é a preparação de catalisadores ativos para a reação de oxidação da água. Neste sentido, propomos a preparação dos compostos apresentados no seguinte esquema:



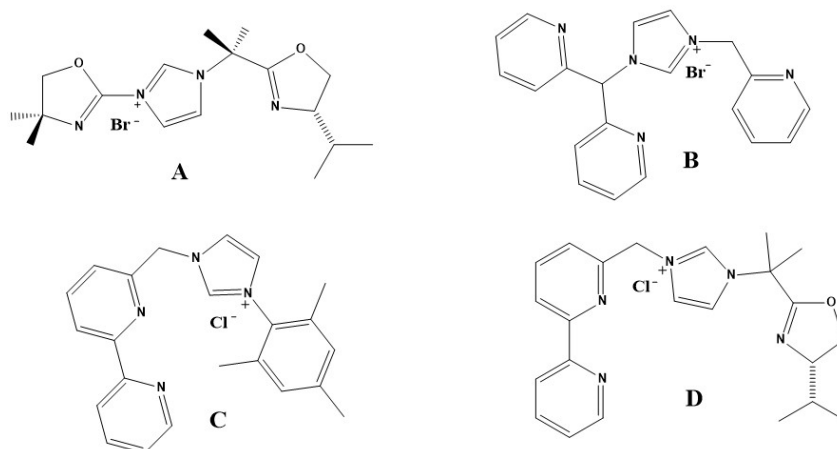
Esquema 6 - Ligandos tridentados (A e C) e tetradentados (B e D) baseados em NHC.

3

Síntese dos Ligandos

1. Introdução

O trabalho experimental desta tese visa a síntese dos ligandos apresentados no seguinte esquema:



Esquema 7 - Conjunto dos ligandos propostos no âmbito desta tese.

Todos os ligandos apresentados são baseados em NHC, pois o seu forte carácter doador- σ torna-os bastante atrativos para o uso em catálise da oxidação da água, pois conseguem aumentar a densidade eletrónica do centro metálico, estabilizando-o. Os grupos substituintes usados são baseados em espécies azotadas, mais precisamente piridinas e oxazolinas, devido ao ser carácter doador, de modo a auxiliar na estabilização do centro metálico. Embora todos os ligandos sejam quelatos, os ligando **A** e **C** são tridentados e os ligandos **B** e **D** são tetradentados. Os ligandos **A** e **D** apresentam quiralidade, devido ao carbono C2 do anel da oxazolina.

A preparação dos ligandos **A**, **C** e **D** será feita de forma modular, combinando-se diferentes grupos substituintes (metil-bipiridina e oxazolina) com os respectivos NHC.

Os ligandos **A**⁽¹³⁾ e **C**⁽¹⁴⁾ encontram-se descritos na literatura, usados em diferentes sistemas catalíticos, mas nunca associados ao ferro para catálise da oxidação da água. A descrição do ligando **A** na literatura corresponde ao mesmo composto, mas com um grupo isopropil no carbono C2 da oxazolina, em vez do grupo dimetil. Os ligandos **B** e **D** correspondem a compostos novos, nunca antes descritos ou caracterizados na literatura.

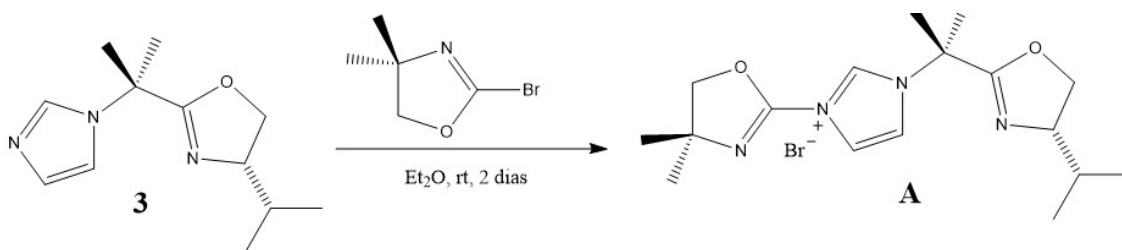
3.1. Resultados e Discussão

3.1.1. Preparação do ligando A

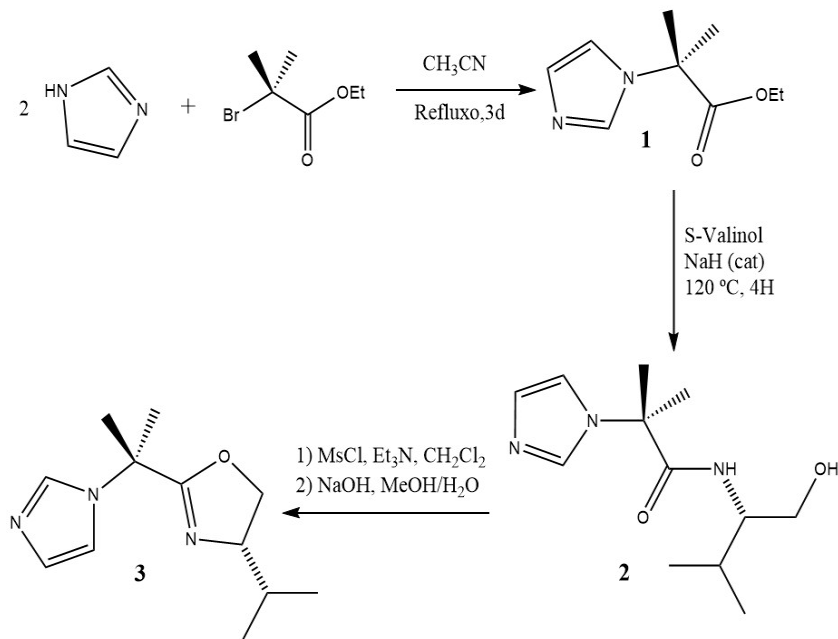
A preparação do brometo de 1-(4-dimetil-4,5-dihidrooxazol-2-il)-3-(1-metil-1-((S)-4-isopropil-4,5-dihidrooxazol-2-il)etil)imidazol (**A**) (Esquema 8) é feita pela reação entre o imidazol e o etil-2-bromoisobutirato, obtendo-se o éster 1-(1-etoxicarbonil-1-metiletil)imidazol (**1**) (Esquema 9).

A preparação prossegue com a combinação do éster (**1**) com o S-valinol, usando-se NaH como catalisador, resultando na amida correspondente, N-((S)-1-isopropil-2-hidroxi-2-(imidazol-1-il)-metilpropanamida (**2**) (Esquema 9).

A amida **2** obtida anteriormente, reage primeiramente com o cloreto de mesilo, na presença da trietilamina, dissolvidos em diclorometano (DCM) e num segundo passo com hidróxido de sódio (NaOH) em metanol/água, resultando então num líquido incolor correspondente a 1-(1-metil-1-((4S)-isopropil-4,5-dihidrooxazol-2-il)ethyl)imidazol (**3**) (Esquema 9), como mostra espectro ¹H NMR (Figura 4).



Esquema 8 - Acoplamento da bromo-oxazolina ao composto 3, para obtenção do ligando **A**.⁽¹³⁾



Esquema 9 - Síntese da 1-(1-metil-1-((4S)-isopropil-4,5-dihidrooxazol-2-il)etil)imidazol (**3**).⁽¹³⁾

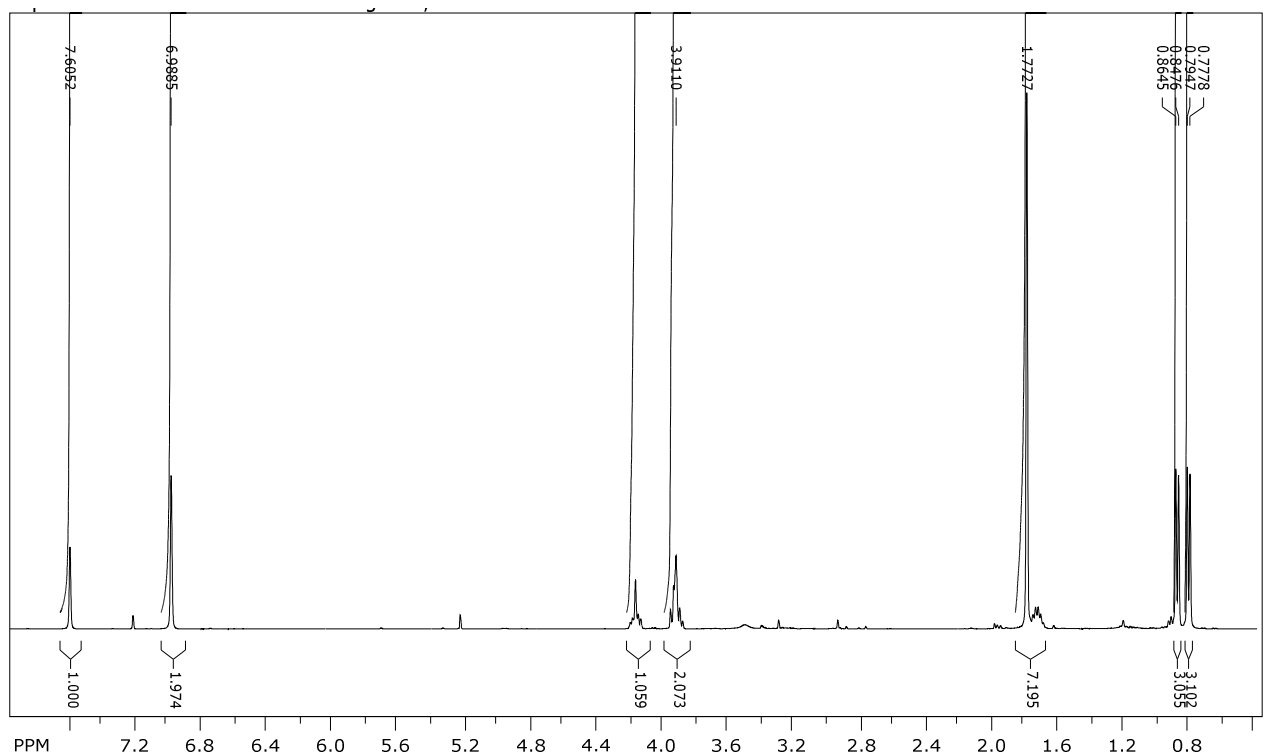
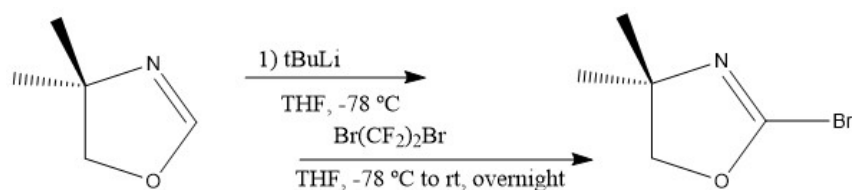


Figura 4 - Espectro ^1H NMR do composto **3** (400 MHz, CDCl_3 , 300 K).

Antes do acoplamento final para a preparação do ligando A, é necessário preparar a bromo oxazolina que ira reagir com o composto **3**, resultando no ligando A. A preparação da bromo oxazolina é feita *in situ* e encontra-se descrita na literatura ⁽¹⁵⁾ ⁽¹⁶⁾, sendo obtida a partir da dimetil oxazolina, em dois passos (Esquema 10). O primeiro passo corresponde a reação da oxazolina com tert-butilítio em THF a -78 °C. O segundo passo corresponde a adição do 1,2-dibromo-1,1,2,2-tetrafluoroetano. Esta reação não foi bem-sucedida, não sendo possível obter a bromo-oxazolina.

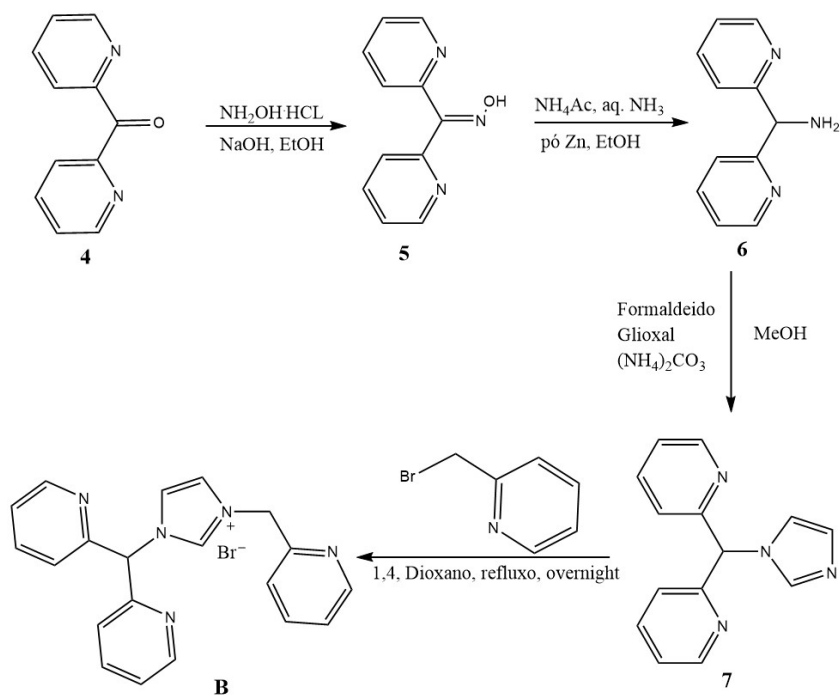
Uma vez que não foi possível obter a bromo-oxazolina para o acoplamento com o composto **3**, não foi possível fazer a reação final (Esquema 8) para a preparação do ligando A.



Esquema 10 - Reação de preparação da bromo-oxazolina ⁽¹⁵⁾.

3.1.2. Preparação do ligando B

O ligando B encontra-se não se encontra descrito na literatura, tratando-se também de um NHC tetradentado quelato, com grupos substituintes baseados na piridina. Neste trabalho propomos a síntese do novo ligando, mediante a reação da di-2-piridilmetanamina (**6**) com glioxal e formaldeído, na presença de óxido de manganês (MnO₂) e metanol, o que poderia gerar a formação do composto **7**. A sua posterior alquilação com brometopicolil, permitiria a obtenção do composto desejado **B**. O seu plano de síntese esta representado no Esquema 11.



Esquema 11 - Síntese do ligado B. ⁽¹⁷⁾ ⁽²¹⁾

A preparação tem início com a reação entre a di-2-piridil cetona (**4**) e a hidroxilamina hidrocloarada, dissolvidos em etanol e com a adição posterior do hidróxido de sódio, para se formam a di-2-piridil cetona oxima (**5**), na forma de um solido rosa e não branco como está descrito na literatura ⁽¹⁷⁾. Este tom rosa observado, indica a presença de impurezas, apesar da purificação do produto ter sido feita por precipitação com uma solução saturada de carbonato de sódio, como está indicado na literatura ⁽¹⁷⁾. A análise do espectro ¹H NMR mostra a presença do composto **5** (Figura 5).

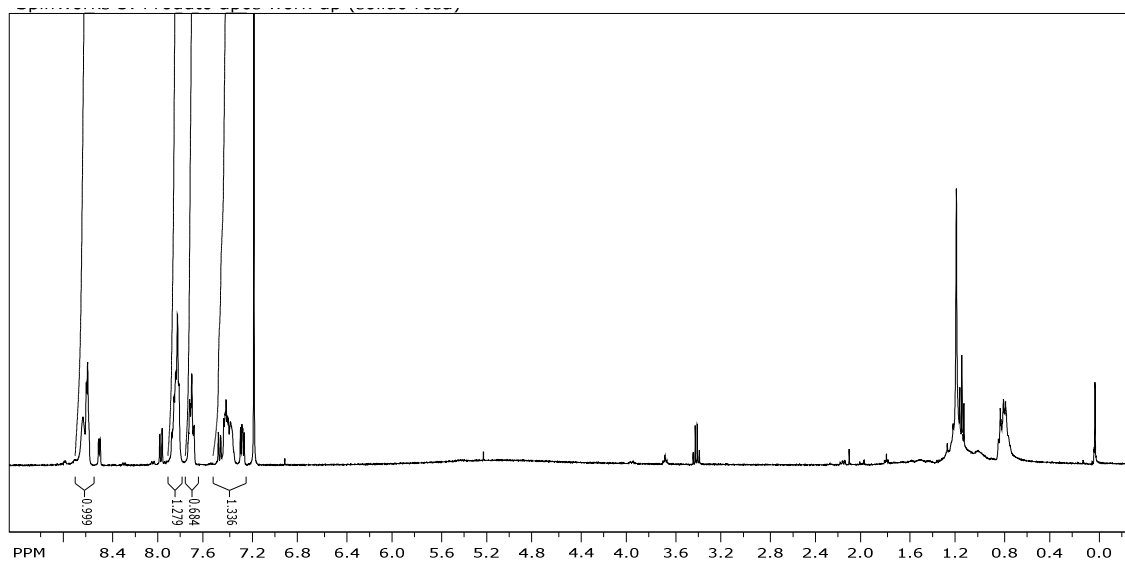


Figura 5 - Espectro de ^1H NMR, em CDCl_3 a 400 MHz e 300 K, obtido para o composto **5**.

Continuou-se então com a preparação do composto **6**, fazendo-o reagir com o composto **5** obtido anteriormente, acetato de amónia, uma solução aquosa de amónia concentrada, etanol e água, e com a posterior adição de zinco em pó. O composto **6** é obtida como um óleo amarelo claro. A análise do espectro ^1H NMR mostra que o produto encontra-se relativamente puro (Figura 6), por isso abdicou-se da destilação do mesmo, uma vez que na tentativa anterior isso resultou na degradação do produto, como mostram os espectros ^1H RMN (Figura 7 e Figura 9).

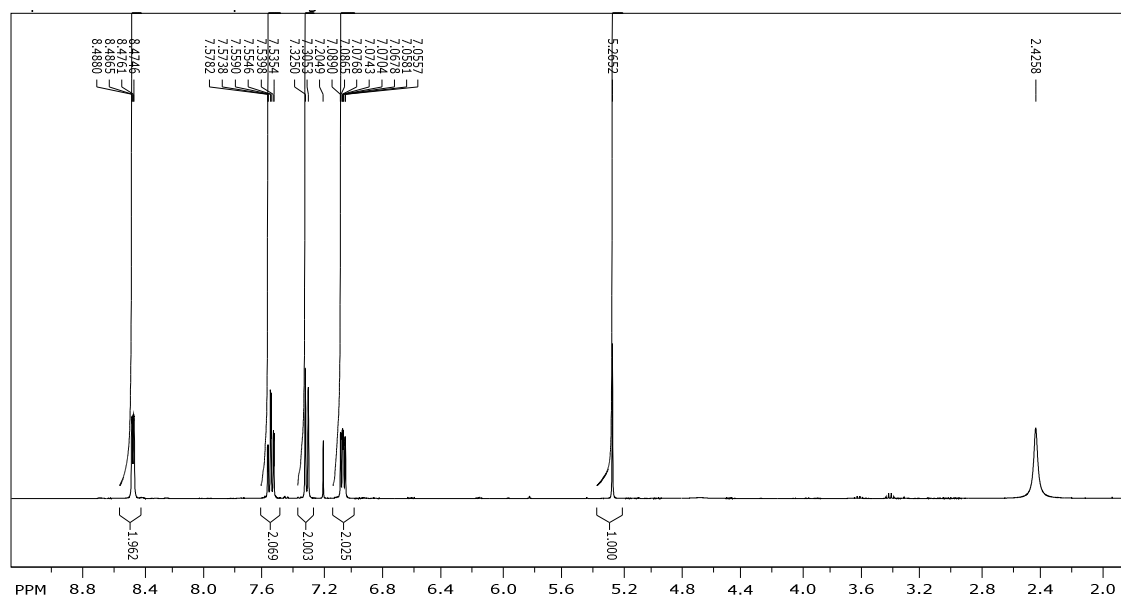


Figura 6 - Espectro de ^1H NMR, em CDCl_3 a 400 MHz e 300 K, obtido para o composto **6** sem se proceder a destilação.

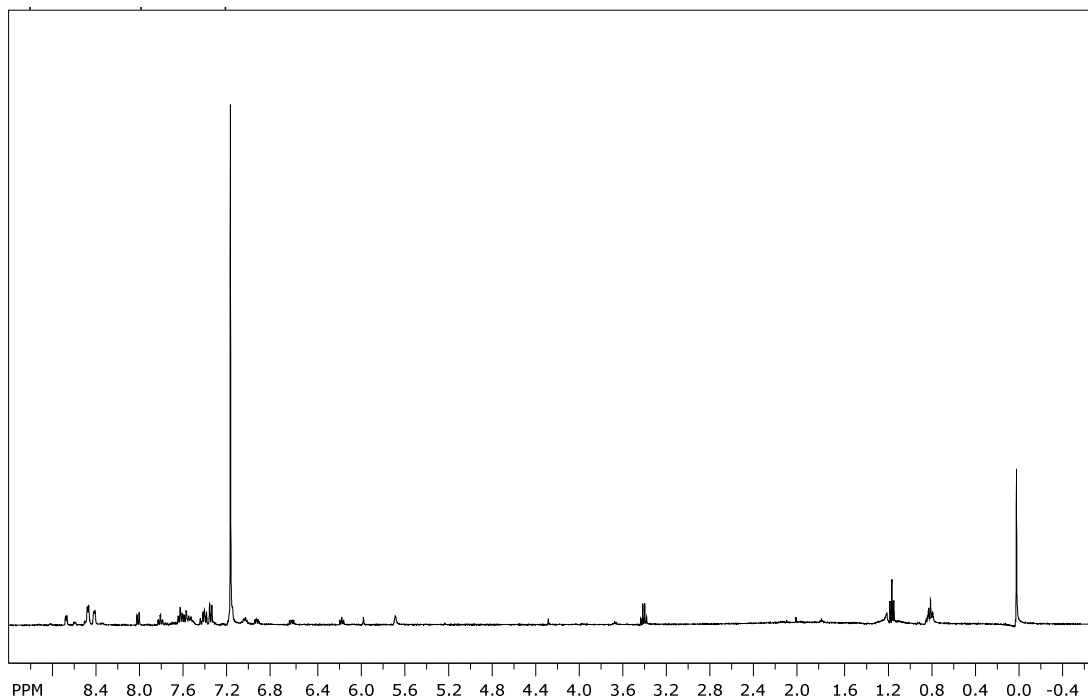


Figura 7 - Espectro de ^1H NMR, em CDCl_3 a 400 MHz e 300 K, do resíduo obtido no recipiente de destilação, após tentativa de destilação do composto **6**.

Assim sendo, prosseguindo-se com a preparação do ligando **B**, fazendo-se reagir, em solução de metanol, o composto **6** e formaldeído, seguido da adição de glioxal e carbonato de amónio. Esta reação não resultou na formação do produto desejado, (imidazol-1-il)(piridin-2-il)metilpiridina (**7**), como mostra a análise do espectro ^1H NMR (Figura 8).

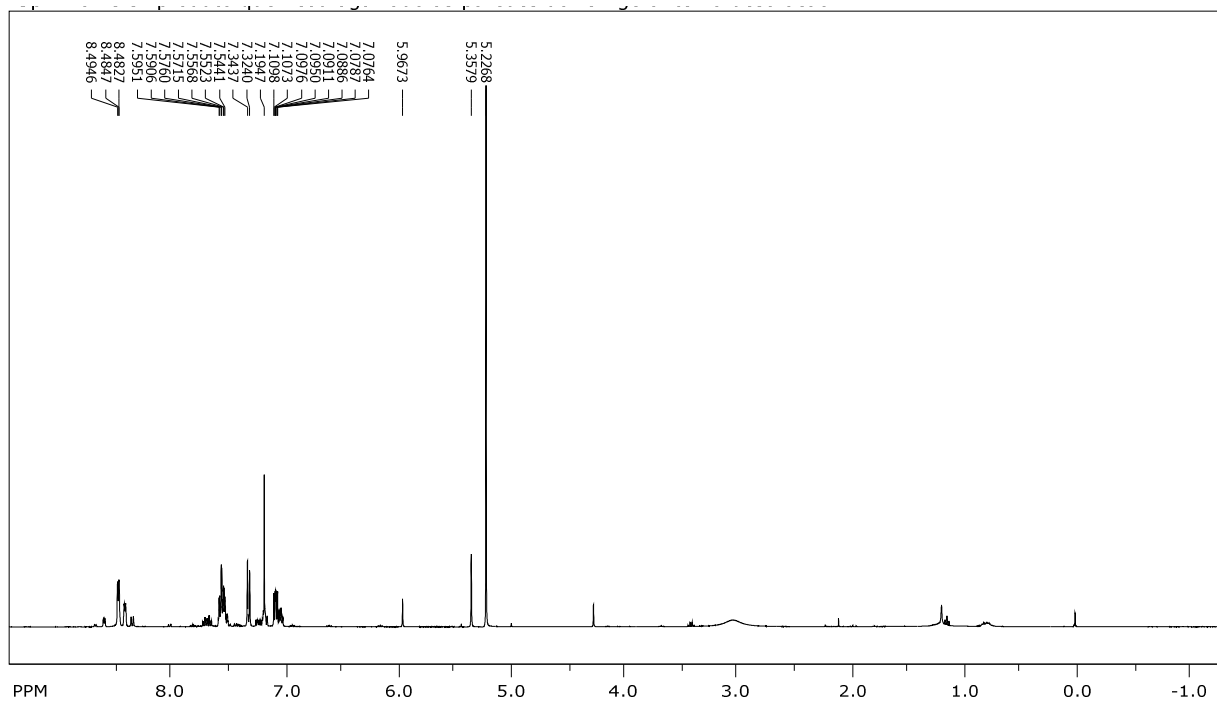


Figura 9 - Espectro de ^1H NMR, em CDCl_3 a 400 MHz e 300 K, obtido após destilação, agarrados as paredes do refrigerante, durante a destilação do composto **6**.

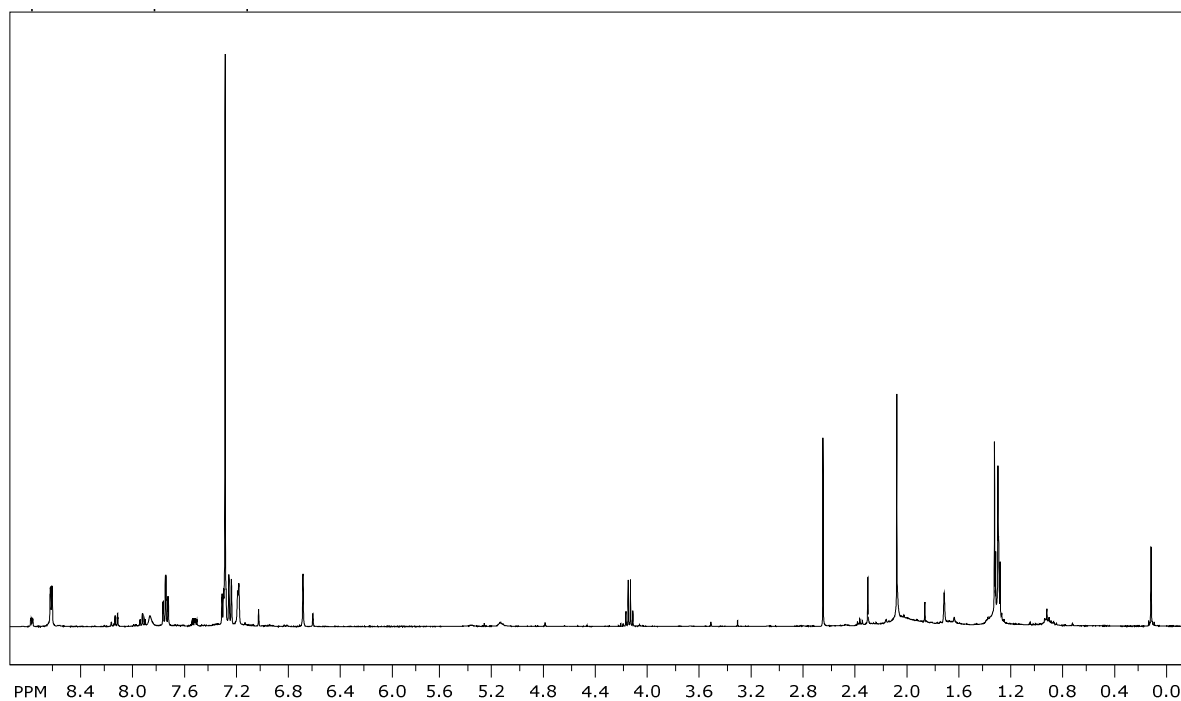
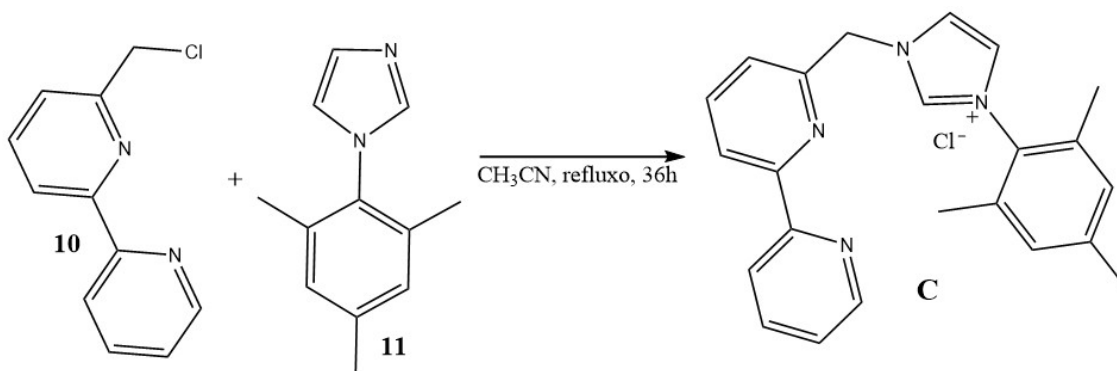


Figura 8 - Espectro de ^1H NMR, em CDCl_3 a 400 MHz e 300 K, para o composto **7**, após *work-up* da reação.

3.1.3. Preparação do ligando C

O ligando **C** é tridentado, quelato e encontra-se descrito na literatura⁽¹⁴⁾. Este ligando resulta da combinação (Esquema 12) da 6-(clorometil)-2,2-bipiridina (**10**) com a 1-(2,4,6-trimetilfenil)-1H-imidazole (**11**), os quais também tiveram de ser sintetizados em laboratório, uma vez que não se tratam de reagentes comerciais.



Esquema 12 - Síntese do ligando **C**, a partir dos compostos **10** e **11**.⁽¹⁴⁾

O composto **10** está publicado na literatura⁽¹⁸⁾. É sintetizado a partir da bipiridina, a qual reage com o metil-lítio (MeLi), em solução de éter etílico (Et₂O) (Esquema 13). O produto da reação anterior é redissolvido em diclorometano e é adicionado óxido de manganês (MnO₂). O produto obtido é a 6-metil-2,2'-bipiridina (**8**), na forma de um líquido incolor, na primeira fração da purificação por cromatografia em coluna de sílica gel, usando uma mistura de eluente com acetato de etilo/hexano. A análise do espectro ¹H NMR mostra que o produto foi obtido está relativamente puro (Figura 10).

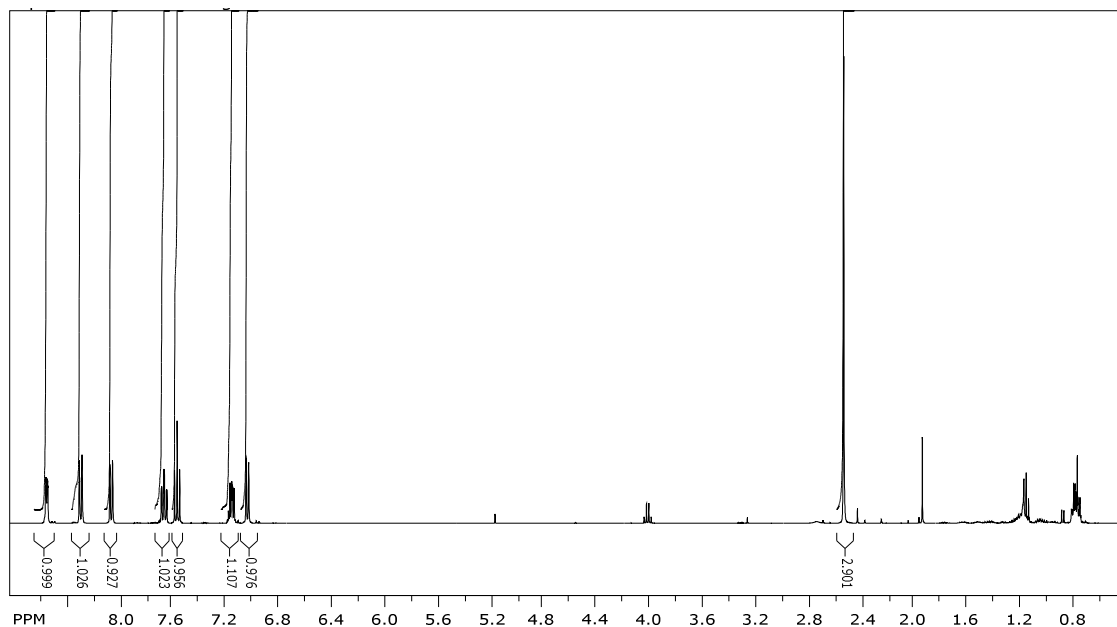
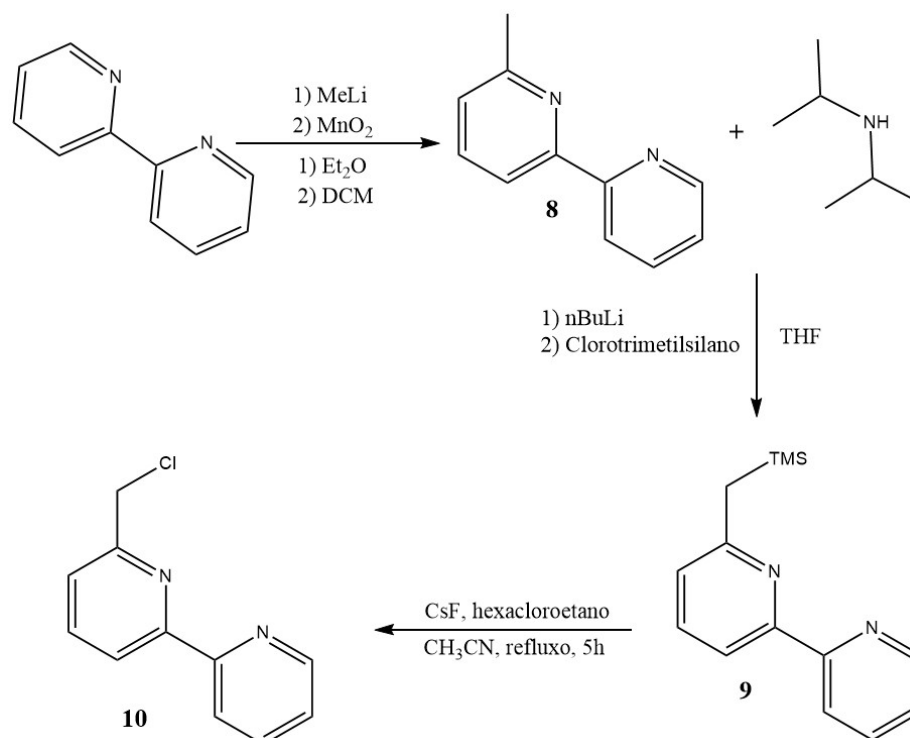


Figura 10 - Espectro de ¹H NMR, em CDCl₃ a 400 MHz e 300 K, do composto **8**.



Esquema 13 - Síntese da 6-(clorometil)-2,2'-bipiridina (**10**).⁽¹⁸⁾

O passo seguinte para a obtenção do composto **10** consiste na reação entre o composto **8** e a diisopropilamina. Em primeiro é preparado in situ, uma solução de diisopropilamina de lítio (LDA), em tetrahydrofurano (THF), fazendo reagir a diisopropilamina com o n-butillítio (nBuLi). Em seguida junta-se a solução de LDA em THF uma solução do composto **8**, também dissolvido em THF. Por fim é adicionado o clorotrimetilsilano para depois se obter o 6-(trimetilsilil)-2,2'-bipiridina (**9**), a qual foi usado no passo seguinte sem qualquer tipo de purificação, como está indicado na literatura⁽¹⁸⁾. A análise do espectro ¹H NMR (Figura 11) mostra que a reação não foi completa, pois o espectro apresenta as bandas características do reagente de partida (composto **8**), bem como os do produto (composto **9**), em proporções relativamente semelhantes.

A reação para obtenção do composto **9** foi repetida, fazendo-se alterações as condições reativas, de modo a que a reação ocorresse de modo completo, consumindo todo o reagente de partida (composto **8**). Estas alterações não estão no âmbito da descrição feita na literatura⁽¹⁸⁾.

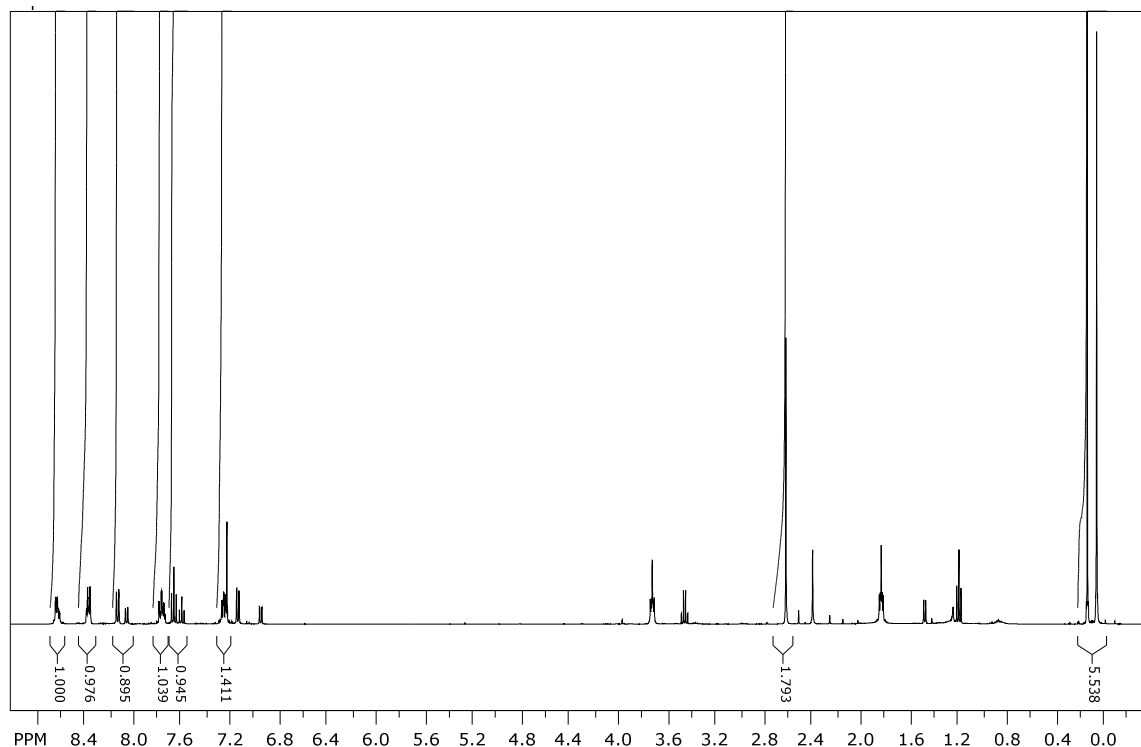


Figura 11 - Espectro de ¹H NMR, em CDCl₃ a 400 MHz e 300 K, do composto **9**.

- Usou-se um excesso de diisopropilamina correspondente a 2 equivalentes molares do composto **8**, bem como 2,4 equivalentes molares de nBuLi. Isto corresponde ao dobro dos equivalentes apresentados na literatura⁽¹⁸⁾.
- Usou-se ainda um excesso de clorotrimetilsilano de 2 equivalentes molares, em vez dos 1,3 como é apresentado na literatura⁽¹⁸⁾.
- Aumentou-se os tempos de reação, mais precisamente na preparação da solução de LDA/composto **8** e após a adição do clorotrimetilsilano. A adição do clorotrimetilsilano apenas é feita após duas horas da adição da solução do composto **8** à solução de LDA preparada in situ e deixou-se reagir por mais duas horas após a adição do clorotrimetilsilano.

A aplicação de todas estas alterações ao protocolo da literatura⁽¹⁸⁾, não resultou na formação do produto desejado. O espectro ¹H NMR (Figura 12) mostra a presença de um produto que não corresponde ao produto desejado.

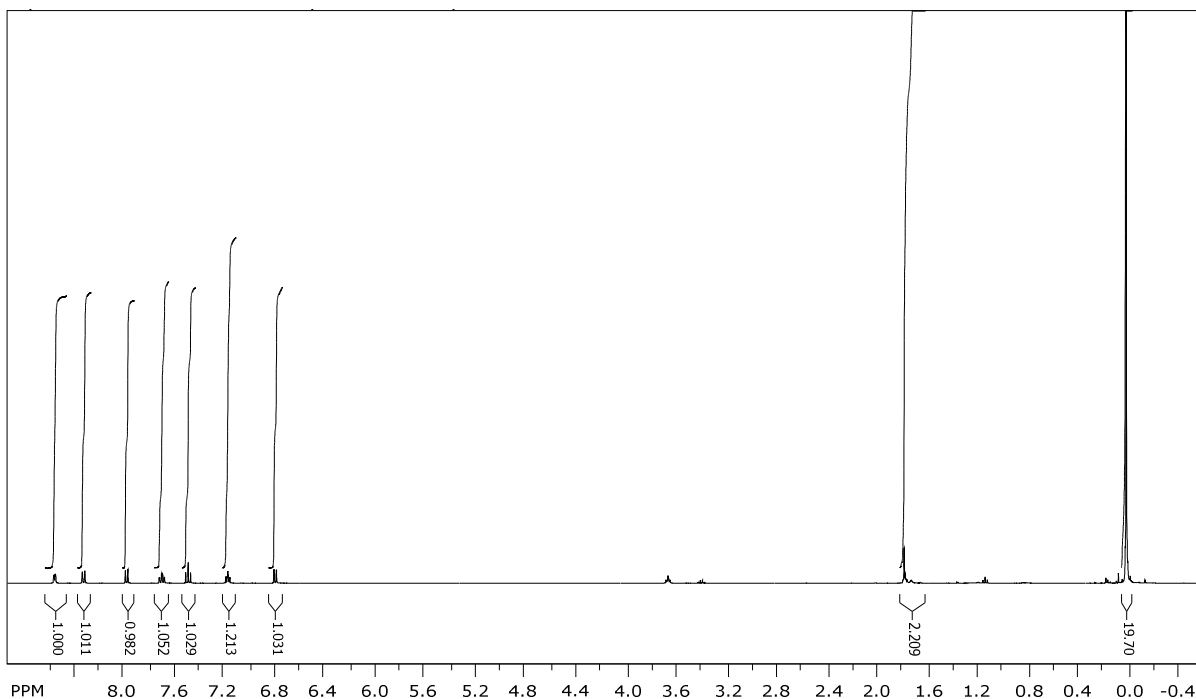
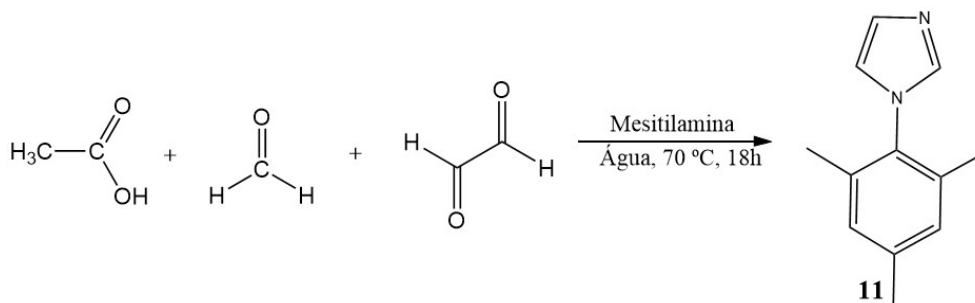


Figura 12 - Espectro de ^1H NMR, em CDCl_3 a 400 MHz e 300 K, do composto **9**.

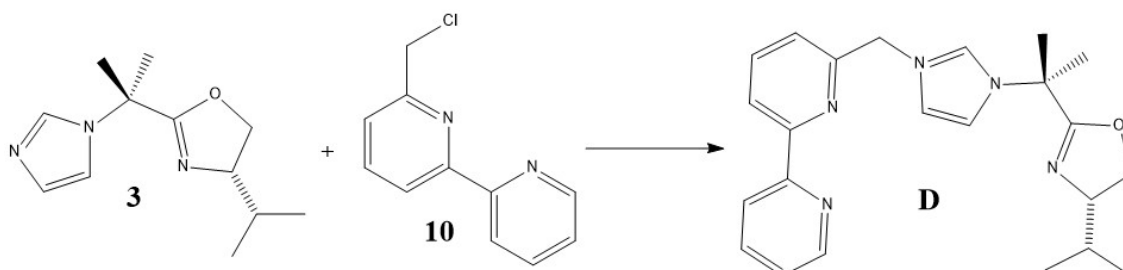
Não sendo possível preparar o composto **9**, não se procedeu a síntese do 1-(2,4,6-trimetilfenil)-1H-imidazole (**11**) (Esquema 14), nem do ligando C (Esquema 12), apesar de estarem ambos descritos na literatura⁽¹⁴⁾⁽¹⁹⁾.



Esquema 14 - Reação para a preparação do 1-(2,4,6-trimetilfenil)-1H-imidazole (**11**).⁽¹⁹⁾

3.1.4. Preparação do ligando **D**

O ligando **D** corresponde a um composto novo, não existindo qualquer descrição ou caracterização do mesmo na literatura. Não foi possível sintetizar este ligando, porque não se obteve composto **10** na preparação anterior.



Esquema 15 - Síntese do ligando **D**.

3.2. Conclusão

Infelizmente não foi possível concretizar com sucesso nenhuma das sínteses dos vários ligandos proposto nos objetivos, apesar de alguns deles estarem descritos na literatura.

A razão pela qual a reação de preparação do composto **10** não foi bem-sucedida, apesar das variações feitas as condições reativas, não é conhecida. O produto da reação mudou, mas nunca sendo o produto desejado.

A destilação do composto **6** resultou na degradação do produto devido muito provavelmente a um aquecimento excessivo do mesmo, levando em consideração que a literatura⁽¹⁷⁾ estabelece uma gama de temperatura para a destilação do produto, entre 146 e 154 °C.

A causa destes maus resultados estará com certeza relacionado com o operador, ou seja erros humanos da minha parte.

No entanto a realização de todas as estas experiencia trouxe várias novas aprendizagens em diferentes metodologias, nomeadamente a cromatografia, destilação em vácuo, extração líquido-líquido, filtração schlenk-schlenk, bem como operações na linha de vácuo e preparação de soluções in situ.

3.3. Procedimento Experimental

3.3.1. Materiais e Métodos

Todas as reações foram feitas em atmosfera inerte, usando azoto, segundo os métodos *Standard*. Quando necessário, os solventes foram secos segundo os métodos *Standard*.

Os espectros RMN foram feitos no equipamento Bruker Avance III 400 MHz, usando como solvente o clorofórmio deuterado (Cambridge Isotope Laboratories, Inc.).

A espectroscopia de massa foi feita nos nossos laboratórios no ITQB.

A síntese de todos os compostos foi feita segundo os procedimentos na literatura ⁽¹³⁾ ⁽¹⁷⁾ (20). Todos os reagentes comerciais foram usados tal como foram recebidos.

3.3.2. Síntese e Caracterização

Composto 1: 1-(1-etoxicarbonil-1-metiletil)imidazol

Etil-2-bromoisobutirato (9,752 g; 50 mmol) foi adicionado a uma solução de imidazol (6,8 g; 100 mmol) em acetonitrilo (60 ml) e colocou-se a mistura reacional a refluxar durante 3 dias. Evaporou-se o acetonitrilo e a mistura de óleo resultante foi dissolvida em acetato de etilo e lavada com uma solução aquosa de NaHCO₃ a 10 %. A fase orgânica é decantada e a fase aquosa é lavada com duas porções de acetato de etilo. A fase orgânica é secada com MgSO₄. Evaporou-se o solvente no rota-vapor. A mistura de óleo obtida foi então purificado por cromatografia em coluna de sílica, usando como eluente uma mistura de CH₂Cl₂/MeOH: 97/3, obtendo-se o produto como um líquido incolor (3,71 g; 40,5 %).

¹H NMR (CDCl₃): δ 7.61 (br t, 1H, CH Im), 7.01 (br t, 1H, CH Im), 6.97 (t, J = 1.3 Hz, 1H, CH Im), 4.11 (q, 3J = 7.1 Hz, 2H, CH₂ OEt), 1.76 (s, 6H, C(CH₃)₂), 1.16 (t, 3J = 7.1 Hz, 3H, CH₃ OEt).

Composto 2: N-((S)-1-isopropil-2-hidroxietil)-2-(imidazol-1-il)-metilpropanamida

(S)-valinol (1,076 g; 10,4 mmol) foi colocado num balão em conjunto com o produto sintetizado anteriormente (**1**) (1,911 g; 10,4 mmol), juntamente com uma quantidade catalítica de NaH (60 % em óleo mineral). A mistura foi aquecida a 120 °C durante 6 horas. O etanol formado durante a reação é removido em vácuo e o óleo viscoso obtido é dissolvido na quantidade mínima de diclorometano para depois ser precipitado pela adição de pentano. O precipitado branco foi isolado e seco em vácuo de modo a obter o produto como um pó branco (1,495 g; 60 %).

¹H NMR (CDCl₃): δ 7.54 (pseudo-t, J = 1.2 Hz, 1H, CH Im), 7.08 (pseudo-t, J = 1.2 Hz, 1H, CH Im), 7.04 (pseudo-t, J = 1.2 Hz, 1H, CH Im), 5.97 (d, 3J = 84 Hz, 1H, NH), 3.70-3.53

(m, 3H, (iPr)CH, CH₂), 1.84-1.78 (m, 1H, CH(CH₃)₂), 1.80 (s, 3H, C(CH₃)₂), 1.78 (s, 3H, C(CH₃)₂), 0.88 (d, 3J = 6.6 Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 0.81 (d, 3J = 6.6 Hz, 3H, CH(CH₃)₂).

Composto 3: 1-(1-metil-1-((4S)-isopropil-4,5-dihidrooxazol-2-il)etil)imidazol

É colocado num balão de fundo redondo o álcool (2) (1,495 g; 6,31 mmol) sintetizado anteriormente é dissolvido em diclorometano. A 0 °C é adicionado gota-a-gota Et₃N (2,2 ml; 15,78 mmol) e cloreto de mesilo (0,61 ml; 7,89 mmol). A solução laranja é deixada aquecer até a temperatura ambiente e após 2 horas, lavado com uma solução de NH₄Cl a 5 %. A fase orgânica é decantada e a aquosa extraída com duas porções de diclorometano. A fase orgânica é então seca com MgSO₄ e evaporada de modo a obter-se um óleo laranja que é imediatamente usado na reação seguinte. Uma solução aquosa de NaOH (2,2 g; 13,88 mmol) em MeOH/H₂O (1/1), foi adicionado o óleo laranja obtido na reação anterior e a mistura reacional foi refluxada durante 2,5 horas. Após a evaporação do metanol, a fase aquosa é extraída com diclorometano. A fase orgânica é seca com MgSO₄ e concentrada em vácuo. O óleo resultante é purificado por cromatografia de coluna em sílica com eluente de CH₂Cl₂/MeOH: 97/3, obtendo-se no final um líquido incolor como produto (759 mg; 62 %).

¹H NMR (CDCl₃): δ 7.65 (pseudo-t, J = 1.2 Hz, 1H, CH Im), 7.06-7.04 (m, 2H, CH Im), 4.26-4.18 (m, 1H, CH oxa), 4.02-3.95 (m, 2H, CH₂ oxa), 1.84 (s, 6H, (CH₃)₂), 1.81-1.76 (m, 1H, CH(CH₃)₂), 0.92 (d, 3J = 6.9 Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 0.85 (d, 3J = .9 Hz, 3H, CH(CH₃)₂).

Composto 5: di-2-piridil cetona oxima

Di-2-piridil cetona e hidrocloreto de hidroxilamina (0,5 g; 2,66 mmol) foram dissolvido em etanol. Hidróxido de sódio (0,532 g; 13,31 mmol) é adicionado lentamente a solução em agitação durante um período de 90 minutos. A solução tomou uma tonalidade laranja e formou um precipitado branco. A solução foi então colocada em refluxo durante 1h e depois arrefecida até temperatura ambiente. A mistura reacional foi tratada com água (2 ml) e HCl concentrado (1 ml). O etanol é removido no rota-vapor, resultando numa solução vermelho escuro. O produto foi precipitado com a adição de uma solução saturada de carbonato de sódio, isolado por filtração em vácuo, lavado com água fria e seco em vácuo a temperatura ambiente, obtendo-se então o composto 5 (391 mg; 73 %).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 298 K, TMS): δ 16.2 (br s, 1H, OH), 8.65 (d, J=5.4 Hz, 1H, H6 piridina), 8.63 (d, J=5.4 Hz, 1H, H6 piridina), 7.89 (dd, J=7.9 e 1.6 Hz, 1H, H3 piridina), 7.83 (m, 2H, H4 piridina), 7.65 (d, J=8.1 Hz, 1H, H3 piridina), 7.45 (td, J=6.1 e 1.7 Hz, 1H, H5 piridina), 7.35 (td, J=5.5 e 2.5 Hz, 1H, H5 piridina)

Composto 6: di-2-piridilmetanamina

O composto **5** (391 g; 1,96 mmol), acetato de amónia (350 mg; 4,45 mmol), amónia concentrada 25 % (7,4 ml; 100,59 mmol), etanol (5 ml), água (5 ml) foram combinados num balão de 100 ml. A solução foi posta em refluxo e adicionou-se zinco em pó (568 mg; 8,60 mmol), durante um período de 2h, observando-se a formação de gás, a solução tornou-se laranja e formou-se um sólido branco. O sólido foi removido por filtração em vácuo, o etanol foi removido no rota-vapor. Hidróxido de sódio (1,424 g; 35,62 mmol) foi acrescentado a solução, inicialmente produzindo um sólido branco que volta a dissolver-se à medida que o restante hidróxido de sódio foi acrescentado. A solução vermelho escuro foi extraído com duas porções de 15 ml de éter. O éter é removido do conjunto da fase orgânica, no rota-vapor, resultando no composto **6** (215 mg; 60 %).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS): δ 8.52 (d, $J=4.5$ Hz, 2H, H6 piridina), 7.57 (td, $J=7.7$ e 1.5 Hz, 2H, H4 piridina), 7.38 (d, $J=7.8$ Hz, 2H, H3 piridina), 7.08 (td, $J=6.0$ e 1.8 Hz, 2H, H5 piridina), 5.32 (s, 1H, CHNH_2), 2.54 (br s, 2H, CHNH_2).

Composto 8: 6-metil-2,2'-bipiridina

Uma solução de bipiridina (2,10 g; 13,4 mmol) em éter etílico é adicionado lentamente MeLi (8,4 ml; 13,4 mmol), a 0 °C, durante mais de 20 min. Após a adição a mistura reacional é aquecida até a temperatura ambiente agitada durante 4h. É acrescentado então brine a solução vermelho escuro, para lentamente terminar a reação. A fase orgânica é separada, seca com sulfato de magnésio e concentrada no rota-vapor. O resíduo dissolvido é redissolvido em diclorometano (40 ml) e acrescentou-se MnO_2 (4,633 g; 53,29 mmol). A mistura é agitada durante 3h e depois filtrada através de uma pá de celite. O filtrado recolhido é concentrada e o resíduo purificado por cromatografia em sílica usando 1:6 acetato de etilo/hexano, para se obter a bipiridina desejada, como um líquido amarelo claro (1,071 g; 47 %).

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 2.63 (s, 3H), 7.17 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 7.25-7.38 (m, 1H), 7.70 t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.80 (dt, $J = 8.0$, 1.8 Hz, 1H), 8.16 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 8.40 (aparente d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 8.67 (aparente ed, $J = 4.8$ Hz, 1H).

4

Conclusão

Os resultados obtidos durante a realização desta tese não alcançaram os objetivos traçados inicialmente. Por esse mesmo motivo também não foi possível desenvolver nenhuma tentativa de coordenado ao ferro nenhum ligando de NHC e posterior avaliação catalítica na oxidação da água.

A minha inexperiência em síntese orgânica é bastante visível através dos resultados obtidos, talvez um período mais longo de exposição a este tipo de trabalho pudesse trazer melhores resultados.

Durante a realização deste trabalho foram adquiridos muitos conhecimentos e competências que tornaram toda experiência positiva, apesar dos resultados experimentais menos positivos.



Trabalhos Futuros

Este trabalho teve como principal objetivo o desenvolvimento de ligandos orgânicos de NHC, baseados em piridinas e oxazolininas, de modo serem coordenados ao ferro com o intuito de catalisar a reação de oxidação da água. Os ligandos projetados neste trabalho não foram alcançados com sucesso, embora muito deles se encontrassem publicados na literatura. Isto sugere que deverá se optar por um *design* diferente dos ligandos, mantendo o uso de piridinas e oxazolininas.

Uma vez que se obtenha os ligandos, a sua coordenação ao ferro é outro passo essencial para continuação deste trabalho. Esta coordenação trará com certeza outros obstáculos, que terão de ser ultrapassados, de modo a se obter os complexos organometálicos, potencialmente catalisadores da reação de oxidação da água.



Bibliografia

1. Agency, International Energy. Key World Energy STATISTICS. 2012.
2. Rui Cao, Wenzhen Laia, Pingwu Du (2012) Catalytic Water Oxidation at Single Metal Sites, *Energy Environ. Sci.*, 5, 8134-8157.
3. Julio Lloret Fillol, Zoel Codolà, Issac Garcia-Bosh, Laura Gómez, Juan José Pla, Miquel Costas (2011) Efficient Water Oxidation Catalysts Based on Readily Available Iron Coordination Complexes, *Nature Chemistry*, 3, 807-813.
4. Olaf, Kühn (2010) *Functionalised N-Heterocyclic Carbene Complexes*, Wiley.
5. Derek J. Wasylenko, Ryan D. Palmer, Curtis P. Berlinguette (2013) Homogeneous Water Oxidation Catalysts Containing a Single Metal Site, *Chem. Commun*, 49, 218-227.
6. Javier J. Concepcion, Jonah W. Jurss, Joseph L. Templeton, Thomas J. Meyer (2008) One Site is Enough. Catalytic Water Oxidation by $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpm})(\text{OH}_2)]_2^+$ and $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpz})(\text{OH}_2)]_2^+$, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 16462-16463.
7. Neal D. McDaniel, Frederick J. Coughlin, Leonard L. Tinker, Stefan Bernhard (2008) Cyclometalated Iridium(III) Aquo Complexes: Efficient and Tunable Catalysts for the Homogeneous Oxidation of Water, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 210-217.
8. Huan-Wei Tseng, Ruifa Zong, James T. Muckerman, Randolph Thummel (2008) Mononuclear Ruthenium(II) Complexes That Catalyze Water Oxidation, *J. Inorg. Chem.*, 47, 11763-11773.

9. Xien Liu, Fengying Wang (2012) Transition Metal Complexes That Catalyze Oxygen Formation From Water: 1979-2010, *Coordination Chemistry Reviews*, 256, 1115-1136.
10. Sebastian Lossea, Johannes G. Vosc, Sven Rau (2010) Catalytic Hydrogen Production at Cobalt Centers, *Coordination Chemistry Reviews*, 254, 2492-2504.
11. Ralte Lalrempuia, Neal D. McDaniel, Helge Muller-Bunz, Stefan Bernhard, Martin Albrecht (2010) Water Oxidation Catalyzed by Strong Carbene-Type Donor-Ligand Complexes of Iridium, *Angew. Chem. Int.*, 49, 9765-9768.
12. Stephan Enthaler, Kathrin Junge, Matthias Beller. (2008) Sustainable Metal Catalysis with Iron: From Rust to a Rising Star?, *Angew. Chem. Int.*, 47, 3317-3321.
13. Nathanaelle Schneider, Vincent César, Stéphane Bellemin-Laponnaz, Lutz H. Gade (2005) Modular Assembly of a Chiral Bis(oxazolonyl)carbene: A New Meridionally Coordinating Tridentate Spectator Ligand, *Organometallics*, 24, 4886-4888.
14. Eran Fogler, Ekambaram Balaraman, Yehoshua Ben-David, Gregory Leitus, Linda, J. W. Shimon, David Milstein (2011) New CNN-Type Ruthenium Pincer NHC Complexes. Mild, Efficient Catalytic Hydrogenation of Esters, *Organometallics*, 30, 3826-3833.
15. Vincent César, Stéphane Bellemin-Laponnaz, Lutz H. Gade (2004) Cationic and Neutral Rhodium(I) Oxazolonylcarbene Complexes, *J. Inorg. Chem.*, 3436-3444.
16. Novachek, A. I. Meyers, Katherine A. (1996) Pd-Mediated Cross-Coupling of Aryl, Alkenyl, and Alkynyl Stannanes with Chiral 2-Bromo Oxazolines, *Tetrahedron Letters*, 37, 1747-1748.
17. Jin Chang, Susan Plummer, Elena S. F. Berman, Durwin Striplin, David Blauch (2004) Synthesis and Characterization of Bis(di-2-pyridylmethanamine)ruthenium(II), *J. Inorg. Chem.*, 43, 1735-1742.
18. Jianbiao Peng, Yoshito Kishi (2012) Air-Stable Heterobimetallic Catalysts to Effect Ni/Cr-Mediated Couplings with a ca. 1:1 Molar Ratio of Coupling Partners at Low Catalyst Loadings, *Org. Lett.*, 14, 86-89.
19. Giovanni Occhipinti, Hans-René Bjørsvik, Karl Wilhelm Törnroos, Alois Fürstner, Vidar R. Jensen (2007) The First Imidazolium-Substituted Metal Alkylidene, *Organometallics*, 26, 4383-4385.
20. Scott A. Savage, Adam P. Smith, Cassandra L. Fraser (1998) Efficient Synthesis of 4-, 5-, and 6-Methyl-2,2'-bipyridine by a Negishi Cross-Coupling Strategy Followed by High-Yield Conversion to Bromo- and Chloromethyl-2,2'-bipyridines, *J. Org. Chem.*, 63, 10048-10051.

21. Francys E. Fernández, M. Carmen Puerta, Pedro Valerga (2011) Half-Sandwich Ruthenium(II) Picolyl-NHC Complexes: Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity in Transfer Hydrogenation Reactions, *Oganometallics*, 30, 5793-5802.