

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Complexos de níquel(II) e paládio(II) contendo ligantes
calcogeno sulfonato: síntese e aplicação na oligomerização do
eteno.**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Mestre em Química

MIRIÃ TERRA DA COSTA

Prof. Dr. Rafael Stieler
Orientador

Porto Alegre, agosto de 2021.

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre (agosto/2018) e (agosto/2021), no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor Rafael Stieler. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Prof.^a Dr.^a Roberta Cargnelutti

Prof.^a Dr.^a Kátia Gusmão

Prof. Dr. Osvaldo Casagrande

Prof. Dr. Rafael Stieler

Aluna Miriã Terra da Costa

*Ao meu amor Eric, pelo apoio incondicional,
por trazer sua leveza e sorriso nos meus
momentos mais difíceis.*

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Luiz e Salete, por todo apoio e amor durante esta jornada.

Ao professor Rafael Stieler, por sua orientação, dedicação, por ter compartilhado seu conhecimento e estar sempre disposto a ajudar durante toda a realização neste trabalho.

Ao professor Diogo Lüdtke e seu aluno Eric Lopes, pela parceria, disponibilidade, por terem compartilhado seus conhecimentos e principalmente pela dedicação durante toda a realização da parte orgânica deste trabalho.

Ao professor Osvaldo Casagrande, por ter disponibilizado o seu laboratório, compartilhado seu conhecimento e estar sempre disposto a ajudar na realização deste trabalho.

Ao professor Thiago Barcellos, por ter compartilhado seu conhecimento e equipamentos utilizados nas análises de HRMS.

Ao professor Robson Oliboni, pela disponibilidade e por ter compartilhado seu conhecimento nos cálculos de DFT.

À professora Barbára Tirloni, pela disponibilidade e por ter compartilhado seu conhecimento na análise de DRX.

Aos professores e colegas do laboratório LAMOCA 110/310 pela amizade e troca de conhecimento.

Aos professores pela disponibilidade e participação na banca examinadora.

Ao corpo docente e funcionários do PPGQ/UFRGS.

À CAPES pela bolsa concedida.

ABREVIATURAS

[Al]/[Ni] - Relação molar entre o composto alquil alumínio e o pré-catalisador de níquel.

AOLs - α -Olefinas Lineares

APCI-HRMS - Espectrometria de Massa de Alta Resolução por Ionização Química por Pressão Atmosférica.

CG - Cromatografia Gasosa

CHN - Análise Elementar Carbono-Hidrogênio-Nitrogênio

COD - 1,5 Ciclo Octadieno

DCM - Diclorometano

DEPT 135 - *Distortionless Enhancement by Polarization Transfer*

DME - 1,2-Dimetoxietano

EASC - Sesquicloreto de etilalumínio

ESI-HRMS - Espectrometria de Massa de Alta Resolução por Ionização Electrospray

FR - Frequência de Rotação

IV - Infravermelho

MA - Metil Acrilato

MAO - Metilaluminoxano

NaBAF - Tetraquis 3,5-bis (trifluór-metil) fenil borato de sódio

PEAD - Polieteno de Alta Densidade

PELBD - Polieteno Linear de Baixa Densidade

PEUAPM - Polieteno de Ultra Alto Massa molecular

RMN - Ressonância Magnética Nuclear

THF - Tetrahidrofurano

TiBA - Triisobutilalumínio

TMA - Trimetilalumínio

TMEDA - Tetrametiletetodiamina

SUMÁRIO

RESUMO	X
ABSTRACT	XI
1. Introdução	1
2. Revisão bibliográfica.....	3
2.1. Catalisadores Ziegler-Natta	3
2.2. Catalisadores do tipo Brookhart.....	4
2.3. Catalisadores do tipo Drent.....	8
2.5. Catalisadores para oligomerização do eteno contendo átomos de calcogênio em sua estrutura	16
2.6. Síntese de calcogeno sulfonatos.....	20
3. Objetivos	25
3.1. Objetivo geral	25
3.2. Objetivos específicos.....	25
4. Resultados e Discussão	26
4.1. Síntese e caracterização dos pré-ligantes bidentados calcogeno sulfonato.....	26
4.2. Síntese e caracterização dos complexos de níquel(II) contendo os ligantes bidentados calcogeno sulfonatos	39
4.3. Reações de oligomerização do eteno empregando os complexos de níquel(II).....	51
4.4. Síntese e caracterização dos complexos de Paládio(II) contendo ligantes bidentados calcogeno sulfonatos	58
5. Conclusões	73
6. Parte experimental.....	74
6.1. Procedimentos gerais	74
6.2. Síntese dos materiais de partida	76
6.2.1 Síntese do disseleneto de difenila	76

6.2.2 Síntese do brometo de fenil selenelila.	77
6.2.3 Síntese da tiosuccinamida (29).....	77
6.2.4 Síntese do isopropil 4- metilbenzenosulfonato (25)	78
6.2.5 Síntese do cloro(1,5-ciclooctadieno)metil paládio(II).	79
6.3. Síntese dos pré-ligantes calcogeno sulfonato.	80
6.3.1 Síntese do 4-metil-2-(fenilselanil)benzenosulfonato de lítio (22) a partir do ácido para-tolueno sulfônico.	80
6.3.3 Síntese do éster isopropil 4-metil-2-(feniltio)benzenosulfônico (30)...	82
6.3.4 Síntese do 4-metil-2-(fenilselenil)benzenosulfonato de sódio (22). ...	83
6.3.5 Síntese do 4-metil-2-(tiofenil)benzenosulfonato sódio (31).....	84
6.4. Síntese dos pré-catalisadores.....	85
6.4.1 Síntese do NiClPy(4-metil-2-(fenilselenil)benzenosulfonato) (32).....	85
6.4.2 Síntese do NiBrPy(4-metil-2-(fenilselenil)benzenosulfonato) (33)	86
6.4.3 Síntese do NiClPy (4-metil-2-(tiofenil)benzenosulfonato) (34).....	86
6.4.4 Síntese do NiBrPy (4-metil-2-(tiofenil)benzenosulfonato) (35).....	87
6.4.5. Síntese do PdMePy(4-metil-2-(fenilselenil)benzenosulfonato) (36)	88
6.4.6. Síntese do PdMePy(4-metil-2-(tiofenil)benzenosulfonato) (37)	89
6.5. Reações de oligomerização	89
7. Referências.....	91
8. Anexos.....	95

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Gerações dos catalisadores Ziegler-Natta.	3
Figura 2. Catalisadores utilizados industrialmente na produção de α -olefinas.	15
Figura 3. Espectro de RMN ^1H para o sulfono éster 26 , em CDCl_3	33
Figura 4. Espectro de ressonância magnética nuclear de carbono ^{13}C para o seleno sulfonato 26 , em CDCl_3	34
Figura 5. Espectro de RMN ^1H para o Pré-ligante seleno sulfonato 22 , em MeOD-D_4	35
Figura 6. Espectro de RMN ^{13}C para o Pré-ligante seleno sulfonato 22 , em MeOD-D_4	36
Figura 7. Espectro de $^{13}\text{C-DEPT 135}$ para o pré-ligante 22 , em MeOD-D_4	37
Figura 8. Espectro de RMN ^{77}Se para o Pré-ligante 22 , em MeOD-D_4	38
Figura 9. Espectros de IV do composto 26 e do pré-ligante 22 sobrepostos. .	39
Figura 10. Espectro de massas de alta resolução APCI-HRMS(+) para o complexo 32 utilizando acetonitrila como solvente.	41
Figura 11. Padrão isotópico teórico e íon de relação massa/carga 712,8601 m/z.	42
Figura 12. Análise de MS/MS(+) isolando o íon 712,8601 m/z e uma carga de 5 eV.	43
Figura 13. Análise de MS/MS(+) isolando o íon 712,8606 m/z e uma carga de 25 eV.	43
Figura 14. Espectro de massas de alta resolução ESI-HRMS(+) para o complexo 32 utilizando metanol como solvente.	46
Figura 15. Padrão isotópico teórico e íon de relação massa/carga 463,9352 m/z para o composto 32	46
Figura 16. Espectro de IV do complexo 32	47
Figura 17. Estruturas otimizadas para isômeros do complexo 32 no nível BP86/def2-TZVP da teoria DFT. Estruturas a) triplete , b) singleto 1 (Cl trans ao Se) e c) singleto 2 (Cl cis ao Se).	48
Figura 18. Orbitais HOMO e LUMO para o singleto 2 do pré catalisador 32	49

Figura 19. Orbitais naturais responsáveis pelas interações descritas na Tabela 3. (a) Ligação NBO Ni-Se, (b) ligação NBO Ni-Cl, anti-ligante NBOs (c) Ni-Se e (d) Ni-Cl. Esses NBOs são formados principalmente por um orbital híbrido de Ni <i>sd</i> , um orbital <i>p</i> do Cl ou um orbital <i>p</i> do Se.....	51
Figura 20. Influência da temperatura na FR e na produção de α -C4 utilizando o sistema catalítico 32 /MAO. (20 min, [Al]/[Ni]=300, 20 bar).....	54
Figura 21. Influência do tempo de reação na FR e na massa de oligômeros utilizando o sistema catalítico 32 /MAO. ([Al]/[Ni]=300, 30 °C, 20 bar).....	55
Figura 22. Influência da razão molar [Al]/[Ni] na FR e na produção de α -C4 utilizando o sistema catalítico 32 /MAO. (20 min, 30 °C, 20 bar).....	56
Figura 23. Espectro de RMN de ^1H para o complexo 36 em CDCl_3	60
Figura 24. Espectro RMN ^{13}C para o complexo 36 , em CDCl_3	61
Figura 25. Espectro RMN ^{77}Se para o composto 36 , em CDCl_3	62
Figura 26. Espectro de massas de alta resolução APCI-HRMS(+) para o complexo 36 utilizando acetonitrila como solvente.....	63
Figura 27. Isolamento do íon 777,8581 <i>m/z</i> no método MS/MS com uma energia de 5 eV.....	63
Figura 28. Ampliação da quebra referente a 777,8581 <i>m/z</i>	64
Figura 29. Aumento da carga de colisão para o íon 777,8581 <i>m/z</i> (20 eV).....	65
Figura 30. Detalhamento dos picos para a massa 680,8745 <i>m/z</i> de estrutura III	65
Figura 31. Quebras a partir do aumento da energia de colisão para o íon 680,8754 <i>m/z</i>	66
Figura 32. Ampliação da quebra referente a 352,9059 <i>m/z</i>	68
Figura 33. Espectro de massa de alta resolução com ionização por electrospray ESI-HRMS(-) em metanol do complexo 36	68
Figura 34. Ampliação para os picos referentes a 432,8635 <i>m/z</i>	69
Figura 35. Espectros de IV do complexo 36	70
Figura 36. Projeção ORTEP da estrutura molecular do complexo 36 . Elipsóides térmicas com 50% de probabilidade.	71
Figura 37. Reator Parr utilizado nas reações de oligomerização.	90
Figura 38. Espectro de RMN ^{77}Se para o composto 26 , em CDCl_3	95
Figura 39. Espectro de RMN ^1H para o composto 30 , em CDCl_3	96
Figura 40. Espectro de RMN ^{13}C para o composto 30 , em CDCl_3	96

Figura 41. Espectro de RMN ^1H para o composto 31 , em MeOD- d_4	97
Figura 42. Espectro de RMN ^{13}C para o composto 31 , em MeOD- d_4	97
Figura 43. Espectro de RMN ^1H para o composto 37 , em CDCl_3	98
Figura 44. Espectro de RMN ^{13}C para o composto 37 , em CDCl_3	98
Figura 45. Espectro de IV do composto 26	99
Figura 46. Espectro de IV do composto 30	99
Figura 47. Espectro de IV do pré-ligante 22	100
Figura 48. Espectro de IV do pré-ligante 31	101
Figura 49. Espectro de IV do pré-catalisador 33	101
Figura 50. Espectro de IV do pré-catalisador 34	102
Figura 51. Espectro de IV do pré-catalisador 35	102
Figura 52. Espectro de IV do catalisador 37	103
Figura 53. Espectro de massas de alta resolução ESI-HRMS(-) para o pré-ligante 22 evidenciando o íon $[\text{M}]^-$ do composto.....	103
Figura 54. Espectro de massas de alta resolução ESI-HRMS(-) para o pré-ligante 31 evidenciando o íon $[\text{M}]^-$ do composto.....	104
Figura 55. Espectro de massas de alta resolução ESI-HRMS(-) para o composto 33 evidenciando o íon $[\text{M}-\text{Br}+\text{H}_2\text{O}]^+$ do composto.....	104
Figura 56. Espectro de massas de alta resolução ESI-HRMS(-) para o composto 34 evidenciando o íon $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ do composto.....	105
Figura 57. Espectro de massas de alta resolução ESI-HRMS(-) para o composto 35 evidenciando o íon $[\text{M}-\text{Br}+\text{H}]^+$ do composto.....	105

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Reação de polimerização do eteno com catalisador 1	4
Esquema 2. Reação de polimerização do eteno com catalisador 2	5
Esquema 3. Reação de oligomerização do eteno do pré-catalisador 3	6
Esquema 4. Reação de Oligomerização do eteno do pré-catalisador 4	6
Esquema 5. Mecanismo de copolimerização para catalisadores de Brookhart.	8
Esquema 6. Reação de copolimerização com monômero polar do catalisador de tipo Drent 5	8
Esquema 7. Mecanismo para catalisadores do tipo Drent.	9
Esquema 8. Reações de polimerização e copolimerização com o catalisador 6a e 6b	11
Esquema 9. Reações de polimerização com o catalisador 7	12
Esquema 10. Reação de oligopolimerização e co-oligomerização com o catalisador 8	13
Esquema 11. Reação de polimerização e copolimerização com o catalisador 9	14
Esquema 12. Reação de oligomerização do eteno com os catalisadores 10a,10b e 10c	17
Esquema 13. Reação de oligomerização do eteno com os catalisadores 11a e 11b	18
Esquema 14. Reação de oligomerização do eteno com o catalisador 12	19
Esquema 15. Reação de oligomerização do eteno com o catalisador 13	19
Esquema 16. Reação de oligomerização do eteno com o catalisador 14	20
Esquema 17. Mecanismo para a <i>orto</i> -litação coordenada por grupo diretor. .	21
Esquema 18. Mudança da reatividade durante a <i>orto</i> -litação.....	22
Esquema 19. Alguns GDM e sua classificação no direcionamento de metalação.	23
Esquema 20. Reações de substratos <i>orto</i> -litiados com dissulfeto de difenila.	24
Esquema 21. Síntese do seleno sulfonato de lítio.....	26
Esquema 22. Nova rota sintética para a síntese de calcogeno sulfonatos.....	27
Esquema 23. Rota alternativa para síntese do seleno sulfonato de sódio.	28
Esquema 24. Síntese da tiosuccinamida 29.....	30

Esquema 25. Síntese do composto 30 contendo enxofre.	30
Esquema 26. Desproteção dos compostos 26 e 30.	31
Esquema 27. Síntese dos complexos de níquel(II) (32-35).	40
Esquema 28. Estruturas geradas a partir do pico mãe 712,8606 m/z no modo MS/MS(+).	45
Esquema 29. Síntese dos complexos de Paládio(II) (36 e 37).	59
Esquema 30. Estruturas observadas a partir das quebras com o aumento da energia de colisão.	67
Esquema 31. Reações para obtenção do (PhSe) ₂	76
Esquema 32. Reação para formação do brometo de fenilselenenila.	77
Esquema 33. Síntese da tiosuccinamida 29	77
Esquema 34. Síntese do éster sulfonila 25	78
Esquema 35. Síntese do aduto PdMeCl(COD).	79
Esquema 36. Tentativa de síntese do composto 22 através do ácido para-tolueno sulfônico.	80
Esquema 37. Síntese do seleno éster 26	81
Esquema 38. Síntese do tio éster 30	82
Esquema 39. Síntese do seleno sulfonato de sódio 22	83
Esquema 40. Síntese do tio sulfonato de sódio 31	84
Esquema 41. Síntese do pré -catalisador 32	85
Esquema 42. Síntese do pré-catalisador 33	86
Esquema 43. Síntese do pré-catalisador 34	86
Esquema 44. Síntese do pré-catalisador 35	87
Esquema 45. Síntese do catalisador 36	88
Esquema 46. Síntese do catalisador 37	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Otimização da calcogenação eletrofílica do éster sulfônico.....	29
Tabela 2. Cargas naturais e a configuração eletrônica de valência do metal dos átomos na primeira esfera de coordenação do complexo 32	50
Tabela 3. Energias perturbativas de segunda ordem $E^{(2)}$ de interações do tipo doador-receptor nos NBO. (LP = par de elétrons isolados, ligação BD = par de elétrons ligantes e BD^* = par de elétrons anti-ligantes).....	50
Tabela 4. Otimização das condições reacionais na oligomerização do eteno utilizando o complexo 32 . ^a	52
Tabela 5. Oligomerização do eteno utilizando os pré-catalisadores 32 e 34 . ^a	56
Tabela 6. Principais comprimentos e ângulos de ligação da estrutura do complexo 36 . Desvios padrão entre parênteses.	72
Tabela 7. Principais bandas de absorção (cm^{-1}) observadas nos espectros de infravermelho para os compostos 26 e 30 e os pré-ligantes 22 e 31	106
Tabela 8. Principais bandas de absorção (cm^{-1}) observadas nos espectros de infravermelho para os complexos 32-37	107
Tabela 9. Os parâmetros geométricos selecionados para isômeros do complexo 32 . As distâncias estão em Angstroms e os ângulos em graus.	107
Tabela 10. As hibridizações e propriedades relevantes de NBOs envolvidas na	108
Tabela 11. Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento da estrutura cristalina calculada para o composto 36	108

RESUMO

Neste trabalho dois pré-ligantes calcogeno sulfonato (**22** e **31**) foram sintetizados e caracterizados por ressonância magnética nuclear de ^1H , ^{13}C e ^{77}Se , análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho e espectrometria de massas de alta resolução. A rota sintética para o preparo destes compostos, baseada na *orto*-litação de éster sulfônico, é inédita na literatura. A partir destes ligantes, quatro novos complexos de níquel(II) (**32-35**) e dois novos complexos de paládio(II) (**36-37**) foram sintetizados. Os complexos de níquel foram caracterizados por análise elementar (**34**), espectroscopia na região do infravermelho e espectrometria de massas de alta resolução. Para corroborar com a estrutura proposta para esta classe de complexos, cálculos teóricos baseados na Teoria do Funcional da Densidade foram realizados para um dos compostos (**32**). Os complexos de paládio foram caracterizados por ressonância magnética nuclear de ^1H , ^{13}C e ^{77}Se , espectrometria de massas de alta resolução e difratometria de raios X em monocristal (**36**). Dois complexos de níquel (**32** e **34**) foram testados como pré-catalisadores em reações de oligomerização de eteno. A variação do átomo de calcogênio na estrutura dos complexos demonstrou uma significativa influência sobre a atividade e seletividade dos sistemas estudados. Em condições otimizadas ($[\text{Al}/\text{Ni}] = 600$, $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$, tempo = 20 min, 20 bar de eteno), após ativação com metilaluminoxano, o pré-catalisador **34**, contendo o átomo de enxofre em sua estrutura apresentou alta Freqüência de Rotação ($72,3 \times 10^3$ (mol eteno) (mol Ni) $^{-1}$ (h) $^{-1}$), produzindo praticamente butenos (96,8%) com boa seletividade para 1-buteno (84,3%).

Palavras chaves: Calcogênio, sulfonato, níquel, paládio, oligomerização.

ABSTRACT

In the present work two chalcogenyl sulfonates pre ligands (**22** and **31**) were synthesized and fully characterized by magnetic nuclear resonance of ^1H , ^{13}C and ^{77}Se . Also elemental analysis, infrared spectroscopy and high-resolution mass spectroscopy were used in the characterization the synthetic route for the preparation of these compounds is based on the ortho lithiation of sulfonic esters, a novel protocol. Thus, four new nickel(II) complexes (**32-35**) and two new palladium(II) complexes (**36-37**) were prepared. The nickel complexes were characterized by elemental analysis (**34**), infrared spectroscopy, and high-resolution mass spectroscopy. To corroborated with the proposed structure for these class of complexes theoretical calculations based on density functional theory (DFT) were performed (**32**). The palladium complexes could be characterized by ^1H , ^{13}C and ^{77}Se magnetic nuclear resonance, high-resolution mass spectroscopy and X-ray diffraction of a single crystal (**36**). Two nickel complexes (**32** and **34**) were tested as pre catalysts for ethylene oligomerization reactions using MAO as cocatalyst. The chalcogen substitution (S and Se) showed significant influence on the selectivity and activity of the studied systems. Under the optimized conditions, ($[\text{Al}]/[\text{Ni}] = 600$, 20 min, 30 °C, 20 bar of ethylene), after activation with methylaluminumoxane, the pre-catalyst **34**, containing sulfur atom in its structure resulted in an increased the catalytic activity ($72,3 \times 10^3 \text{ mol (C}_2\text{H}_4) (\text{mol Ni})^{-1} (\text{h})^{-1}$), producing practically butenes (96,8%) with good selectivity for 1-butene (84,3%)

Keywords: Chalcogen, sulfonate, nickel, palladium, oligomerization.

1. Introdução

Atualmente as poliolefinas são responsáveis pela produção de aproximadamente 178 milhões de toneladas de plásticos por ano, o que representa mais da metade da produção mundial.¹⁻² A produção de poliolefinas começou com o trabalho pioneiro de Karl Ziegler e Giulio Natta, iniciado independentemente em 1950. Devido às suas descobertas com catalisadores à base de titânio e a produção de polipropileno, foram agraciados em 1963 com o Prêmio Nobel de química.³

Por outro lado, a demanda por materiais com propriedades físicas diferenciadas vem impulsionando o desenvolvimento de novos polímeros com estruturas de alto valor agregado.⁴ Essas propriedades são afetadas por vários fatores, como a uniformidade composicional, massa molecular, distribuição de massa molecular, e principalmente pela presença de quantidades controladas de ramificações inseridas na cadeia principal do polímero. Ainda, alguns comonômeros, como o 10-undecenoato de metila, possuem a vantagem de serem bio-renováveis, fato extremamente atraente para estudos que possam dar início a uma nova gama de copolímeros.⁵ Entretanto, enquanto a polimerização do eteno é empregada industrialmente em grande escala, a copolimerização deste com monômeros polares é um desafio e permaneceu desassistida por um longo tempo. Isso se deve ao fato de existirem poucos catalisadores de metais de transição capazes de tolerar monômeros polares em suas estruturas. Com isso, devido às suas naturezas menos oxofílicas, o uso de catalisadores de níquel e paládio vêm crescendo vertiginosamente nos últimos anos.⁶⁻⁷

Paralelamente, existe um grande interesse industrial em reações de oligomerização de eteno visando à obtenção de alfa-olefinas lineares (AOLs). AOLs são utilizadas principalmente como comonômeros para a produção de polietenos lineares de baixa densidade (PELBD) (fração α -C4-C8), na preparação de plastificantes (fração α -C6-C10), produção de detergentes e

¹ D. Sauter, M. Taoufik, C. Boisson, *Polymers* **2017**, 9, 185.

² C. Chen, *Nat Rev Chem* **2018**, 2, 6–14.

³ G. Wilke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5000–5008.

⁴ T. Rünzi, D. Fröhlich, S. Mecking, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 17690-17691

⁵ L. Montero de Espinosa, M. A. R. Meier, *European Polymer Journal* **2011**, 47, 837-852.

⁶ A. Berkefeld, M. Drexler, H. Möller, S. Mecking, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131 12613-12622.

⁷ C. Tan, C. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 7192–7200.

surfactantes (fração α -C12-C16), ou empregados como óleos lubrificantes (fração α -C30-C40). Sendo assim, ao decorrer do tempo vários sistemas catalíticos foram estudados visando alcançar catalisadores mais ativos e seletivos, com a intenção de diminuir etapas de produção. Desta forma, um enorme campo de pesquisa que se iniciou há meio século continua sendo objetivo de estudos até hoje.⁸

Desta maneira, nosso grupo de pesquisa tem grande interesse no estudo de reações de oligo- e polimerização de eteno. Neste trabalho será demonstrado o estado da arte para o desenvolvimento de catalisadores de níquel e paládio contendo ligantes fosfino sulfonato, bem como apresentaremos a síntese e caracterização de uma nova classe de catalisadores de níquel e paládio contendo ligantes calcogeno sulfonato. Além disso, foi realizada a aplicação dos complexos de níquel(II) em reações de oligomerização do eteno.

⁸ O. L. Sydora, *Organometallics* **2019**, 38, 997–1010.

2. Revisão bibliográfica

2.1. Catalisadores Ziegler-Natta

Os catalisadores do tipo Ziegler-Natta foram tão importantes ao longo do tempo que evoluíram em quatro gerações, sendo que as gerações subsequentes foram solucionando os problemas das gerações anteriores (Figura 1). A combinação de cloreto de titânio (TiCl_4) com trietil alumínio constitui a primeira geração dos catalisadores de Ziegler-Natta. Esses catalisadores produziam polipropileno com 90% de isotaticidade, mas apresentavam baixa reatividade, precipitados inorgânicos, baixa seletividade e meio heterogêneo. A fim de melhorar a estereoespecificidade e a atividade, os catalisadores de segunda geração foram desenvolvidos adicionando diéteres de cadeia (por exemplo, diisooamiléter) como doadores de elétrons. Os catalisadores da terceira geração introduziram MgCl_2 anidro como suporte, aumentando a área superficial e levando à uma maior atividade e densidade de ramificações mais baixa, produzindo PELBD. A quarta geração introduziu os catalisadores metalocênicos, baseados em metais de transição do grupo IV. São catalisadores de sítio único, produzindo polímeros bem definidos com baixa polidispersidade, minimizando subprodutos inesperados, bem como adaptando ainda mais a estrutura e as propriedades das poliolefinas. Com isso, a produção de polieteno de ultra alta massa molecular (PEUAPM) pode ser iniciada, levando a um material com maior resistência ao impacto quando comparado a qualquer termoplástico.⁹

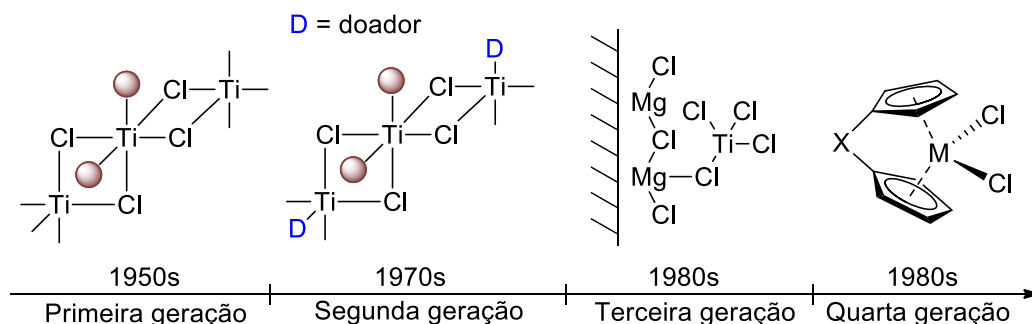


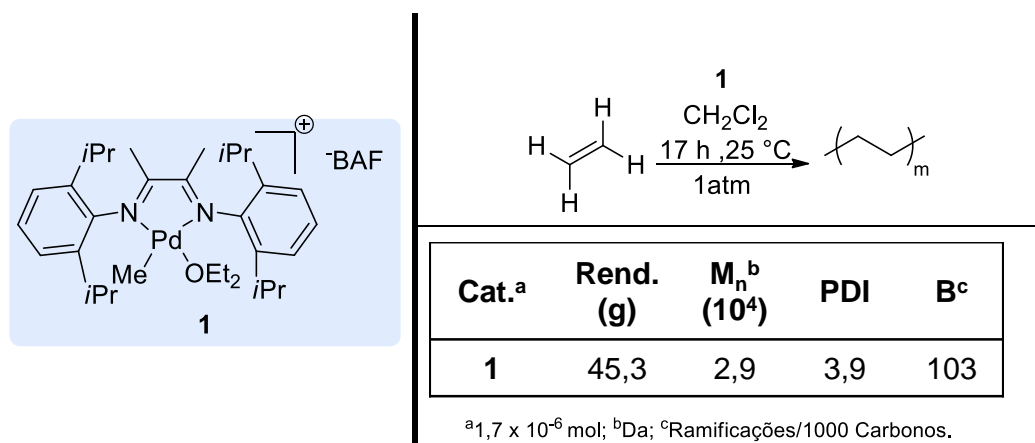
Figura 1. Gerações dos catalisadores Ziegler-Natta.

⁹ A. Keyes, H. E. Basbug Alhan, E. Ordóñez, U. Ha, D. B. Beezer, H. Dau, Y. Liu, E. Tsogtgerel, G. R. Jones, E. Harth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 12370–12391.

2.2. Catalisadores do tipo Brookhart

Brookhart e colaboradores desenvolveram sistemas catalíticos com paládio e níquel contendo ligantes α -diiminas em 1995,¹⁰ demonstrando os primeiros catalisadores de níquel relatados na literatura ativos para a polimerização do eteno capazes de causar mudanças na estrutura do polímero com a simples variação de pressão, temperatura, substituintes no ligante e metais de transição. Essas mudanças podem levar a formação de polímeros que podem apresentar alta taxa de ramificação, de estrutura totalmente amorfa, até um polímero linear de alta densidade para a época.

O catalisador **1**, quando aplicado à reação de polimerização de eteno resultou em um polímero com massa molecular de $2,9 \times 10^4$. Quando caracterizado através de RMN ^{13}C , o polímero mostrou uma extensa ramificação de 103 ramificações/1000 carbonos ao longo da cadeia principal, distribuída aleatoriamente com diferentes tamanhos (Esquema 1).

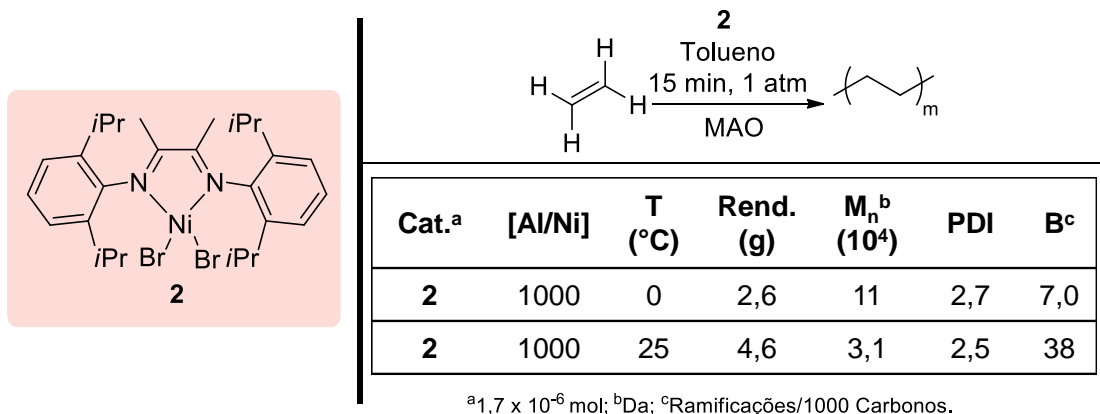


Esquema 1. Reação de polimerização do eteno com catalisador **1**.

Os pré-catalisadores de Ni, após ativados com o cocatalisador MAO, produziram polietenos que variaram de altamente lineares à ramificados, dependendo da condição de reação. O catalisador **2** produziu um grande aumento de ramificações na estrutura do polímero conforme o aumento da temperatura (Esquema 2). Quando a reação de polimerização foi realizada a 0 °C foi obtido um polímero com uma ramificação extremamente baixa de 7

¹⁰ L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414–6415.

ramificações/1000 carbonos. Porém, ao aumentar a temperatura, uma ramificação maior de 38 ramificações/1000 carbonos foi observada.

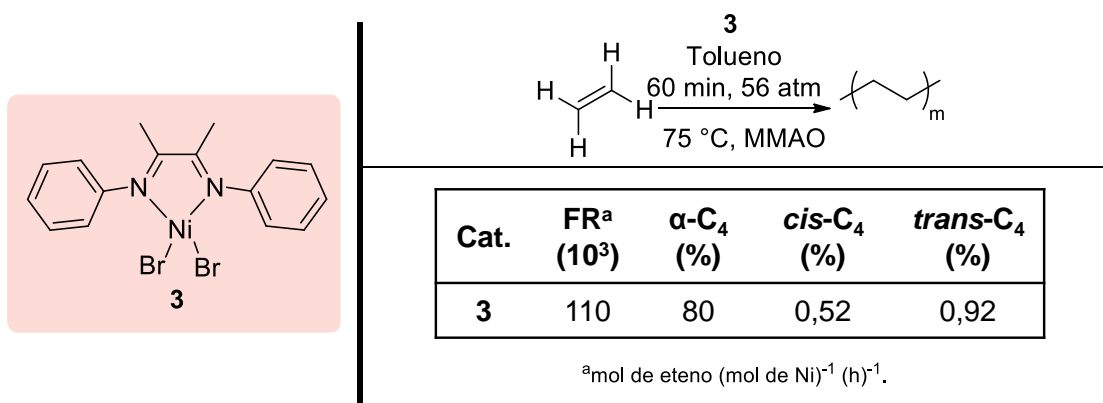


Esquema 2. Reação de polimerização do eteno com catalisador **2**.

Além disso, é importante destacar que foi realizado um estudo do mecanismo de reação de polimerização por RMN de hidrogênio ¹H e carbono ¹³C, mostrando que os substituintes volumosos nos grupos arila dos ligantes α-diiminas bloqueiam a troca associativa de olefinas retardando o mecanismo de transferência de cadeia.

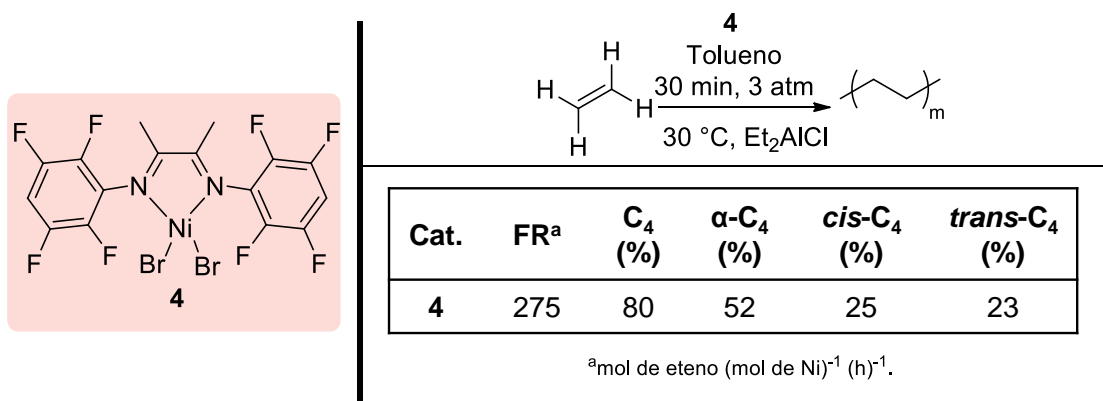
Brookhart e colaboradores, em 1997,¹¹ continuaram com os estudos de sistemas catalíticos contendo ligantes α-diiminas, entretanto desta vez sem os substituintes em posição *orto* no anel aromático, ou seja, um sistema catalítico menos volumoso. Surpreendentemente esses catalisadores foram ativos para a reação de oligomerização do eteno sugerindo que ao tirar os substituintes em posição *orto* leva a um aumento na taxa de transferência de cadeia resultando em catalisadores ativos para reação de oligomerização em vez de reação de polimerização. O pré-catalisador **3**, após ativado com o cocatalisador MMAO, apresentou uma alta frequência de rotação de 110 x 10³ (mol eteno) (mol Ni)⁻¹ (h)⁻¹ e uma boa seletividade para α-C4 de 80% (Esquema 3).

¹¹ C. M. Killian, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Organometallics* **1997**, 16, 2005–2007.



Esquema 3. Reação de oligomerização do eteno do pré-catalisador **3**.

Atualmente, com o objetivo de expandir os estudos de catalisadores contendo ligantes α -diimina ativos para a reação de oligomerização do eteno, Tuskaev e colaboradores produziram em 2016, sistemas catalíticos do tipo Brookhart com substituintes com átomo de flúor no anel aromático.¹² O pré-catalisador **4**, após ativado com o cocatalisador Et₂AlCl, apresentou uma frequência de rotação de 275 (mol eteno) (mol Ni)⁻¹ (h)⁻¹ e uma seletividade para α -C₄ de 52% (Esquema 4).



Esquema 4. Reação de Oligomerização do eteno do pré-catalisador **4**.

Brookhart e colaboradores, em 1996, relataram os primeiros catalisadores de metal de transição a copolimerizar eteno e propileno com monômeros polares. Os copolímeros produzidos foram de altos pesos molecular e altamente

¹² V. A. Tuskaev, S. C. Gagieva, D. A. Kurmaev, T. M. Zvukova, I. V. Fedyanin, B. M. Bulychev, *Inorganica Chimica Acta* **2016**, *442*, 167–171.

ramificados. Esse feito iniciou a denominada primeira classe de sistemas catalíticos de paládio com ligantes α -diimina conhecidos como “Catalisadores do tipo Brookhart”.¹³ Apesar de já terem sido descobertos anteriormente em 1995, como mencionados acima, somente aqui eles foram utilizados em reações de copolimerização.

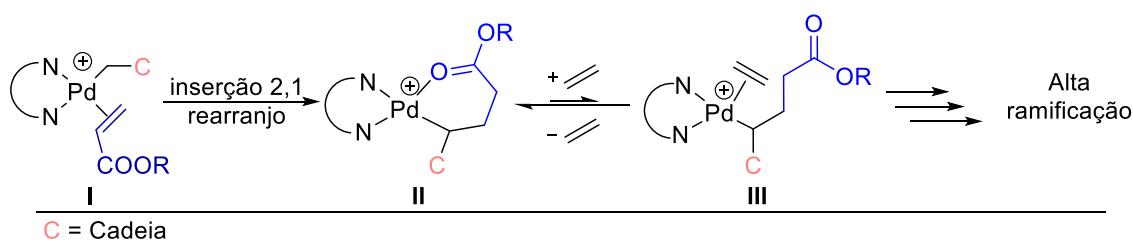
Devido aos promissores resultados desses estudos iniciais, grandes avanços na pesquisa sobre os sistemas catalíticos do tipo Brookhart foram feitas ao longo dos últimos anos. Diferentes modificações na estrutura dos complexos almejando um elevado desempenho do catalisador, tanto na polimerização quanto na copolimerização com monômeros polares, foram os principais focos de abordagem.¹⁴

O clássico catalisador de Brookhart é eficaz para a copolimerização de α -olefinas com acrilato de metila devido a um mecanismo *chain walk* de inserção 2,1 do acrilato de metila I (Esquema 5). Com isso, uma série de isomerizações ao longo da cadeia de polímero produz um anel estável de 6 membros, chamado paladaciclo II. É importante notar que a coordenação de outro comonômero MA ao paladaciclo estável não é possível, o que resulta na inserção única seletiva do monômero polar. A coordenação de uma olefina, no entanto, abre o quelato estável, produzindo uma espécie não quelada que está em equilíbrio com o paladaciclo III. A inserção da olefina restaura o catalisador à uma cadeia de polímero em crescimento, com MA incorporado no final da cadeia. O resultado é a formação de copolímeros altamente ramificados com os grupamentos polares incorporados nas extremidades das cadeias, diminuindo drasticamente a atividade da reação quando comparada com a reação de polimerização.¹⁵ O grande desafio observado pelos pesquisadores é encontrar um equilíbrio entre ligante e metal, que seja favorável à uma maior incorporação de grupamentos polares sem diminuir a atividade da polimerização.

¹³ L. K. Johnson, S. Mecking, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 267–268.

¹⁴ S. Dai, C. Chen, *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, 55, 13281–13285.

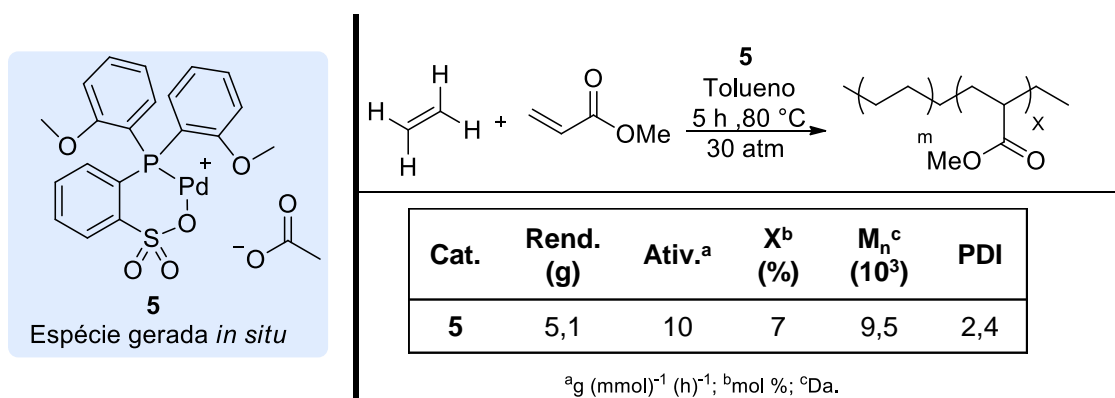
¹⁵ L. Guo, S. Dai, X. Sui, C. Chen, *ACS Catal.* **2016**, 6, 428–441.



Esquema 5. Mecanismo de copolimerização para catalisadores de Brookhart.

2.3. Catalisadores do tipo Drent

Em 2002, Drent e colaboradores apresentaram o primeiro exemplo de sistemas catalíticos de paládio com ligantes fosfino sulfonatos.¹⁶ O design desses ligantes, contendo os átomos de fósforo e oxigênio em sua estrutura, foi inspirado no processo SHOP, que é bastante eficiente para a oligomerização do eteno. A espécie **5**, gerada *in situ*, foi aplicada na copolimerização do eteno com monômeros polares, que levou a formação de um polímero altamente linear, caracterizado por RMN de ¹H e ¹³C, com comonômero MA incorporado de 7% ao longo da cadeia principal com atividade catalítica de 10 g (mmol)⁻¹ (h)⁻¹ (Esquema 6).



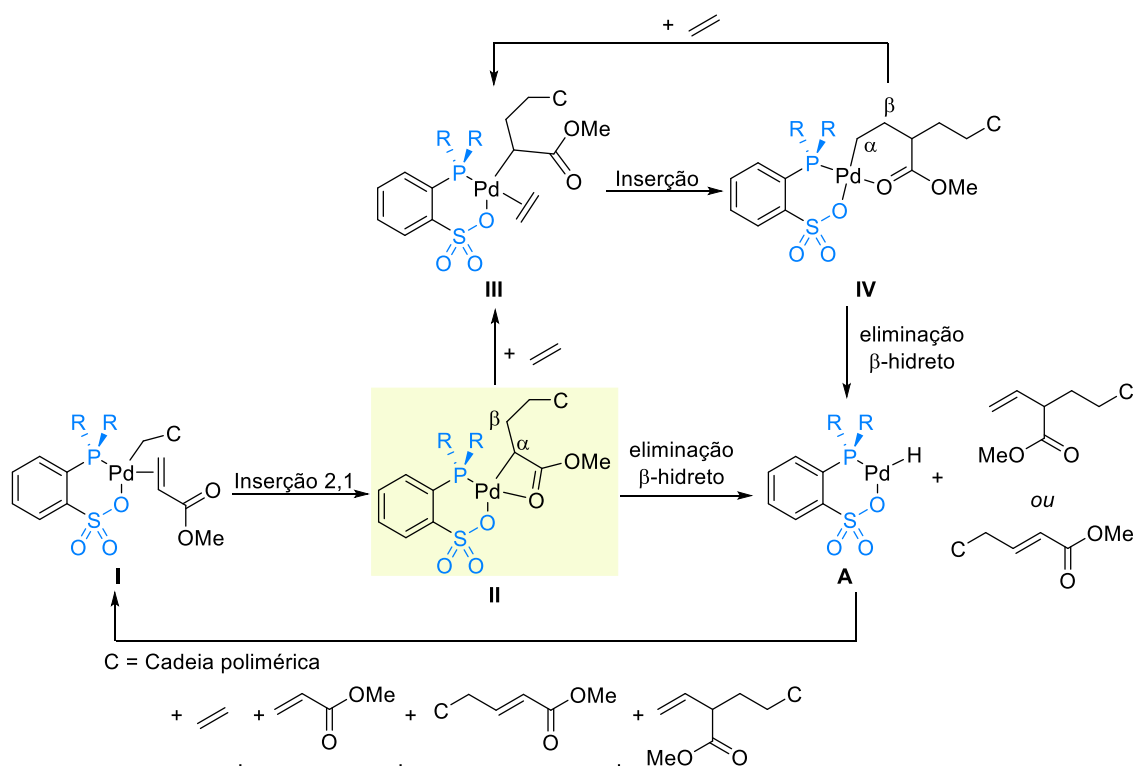
Esquema 6. Reação de copolimerização com monômero polar do catalisador de tipo Drent **5**.

Em contraste com os catalisadores do tipo Brookhart, que produzem polímeros altamente ramificados e com monômeros polares somente nas extremidades da ramificação, esse tipo de catalisador gerou um avanço na

¹⁶ E. Drent, R. van Dijk, R. van Ginkel, B. van Oort, Robert. I. Pugh, *Chem. Commun.* **2002**, 744–745.

copolimerização de eteno com monômeros polares, produzindo um polímero altamente linear, se tornando conhecido como catalisadores do tipo Drent.

Esses resultados são explicados pelo mecanismo de polimerização, que é diferente do conhecido para os catalisadores de Brookhart. Acredita-se que o mecanismo é bastante influenciado devido ao efeito de retirada de elétrons do grupo sulfonato, que suprime a coordenação do monômero polar no metal em um anel de 6 membros. Através do mecanismo, é possível observar uma inserção 2,1 inicial do monômero polar ao metal **I** levando a estrutura **II** (Esquema 7). Esse intermediário apresenta a formação de um anel de 4 membros estabilizado pela carbonila. Acredita-se que o efeito da sulfona é responsável por esse tipo de estrutura. Em seguida, pode ocorrer dois caminhos possíveis, uma nova incorporação de eteno levando a **III**, ou uma eliminação de hidreto levando a estrutura **A**, que leva a formação de **I** reiniciando o ciclo de polimerização.¹⁵



Esquema 7. Mecanismo para catalisadores do tipo Drent.

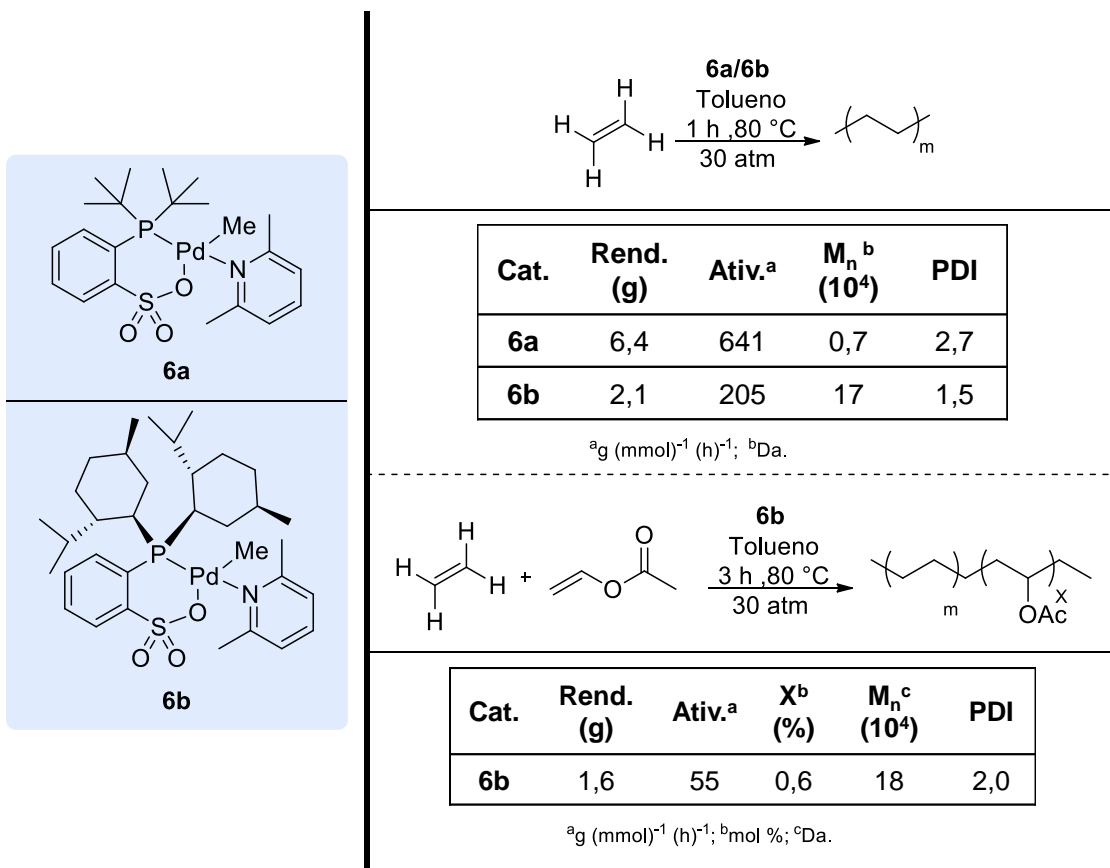
A partir de **III**, pode ocorrer uma nova inserção de eteno e levar a formação de **IV**. Como anteriormente, podem ocorrer dois caminhos, tanto uma nova

¹⁵ L. Guo, S. Dai, X. Sui, C. Chen, *ACS Catal.* **2016**, 6, 428–441.

incorporação de eteno, levando novamente a **III**, repetindo-se o processo de inserção em seguida, ou a eliminação de hidreto e formação da espécie **A**. Esse hidreto de paládio pode interagir com qualquer dupla formada levando ao aumento da cadeia linearmente. É importante ressaltar que o intermediário chave **II** é o grande responsável pela linearização da cadeia.

Esses tipos de catalisadores seguiram sendo explorados por Ota e colaboradores em 2014,¹⁷ que relataram baixas massas moleculares de copolímeros ao utilizar sistemas catalíticos de Pd com fosfina sulfonatos. Apesar de produzirem copolímeros lineares com monômeros polares, as massas moleculares dos copolímeros eram consideradas baixas ($<10^4$ g mol⁻¹). Para tentar resolver essa dificuldade, foi feito um estudo dos parâmetros estéricos das fosfinas utilizadas, para observar sua influência nas massas moleculares dos copolímeros (Esquema 8).

¹⁷ Y. Ota, S. Ito, J. Kuroda, Y. Okumura, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11898–11901.



Esquema 8. Reações de polimerização e copolimerização com o catalisador **6a** e **6b**.

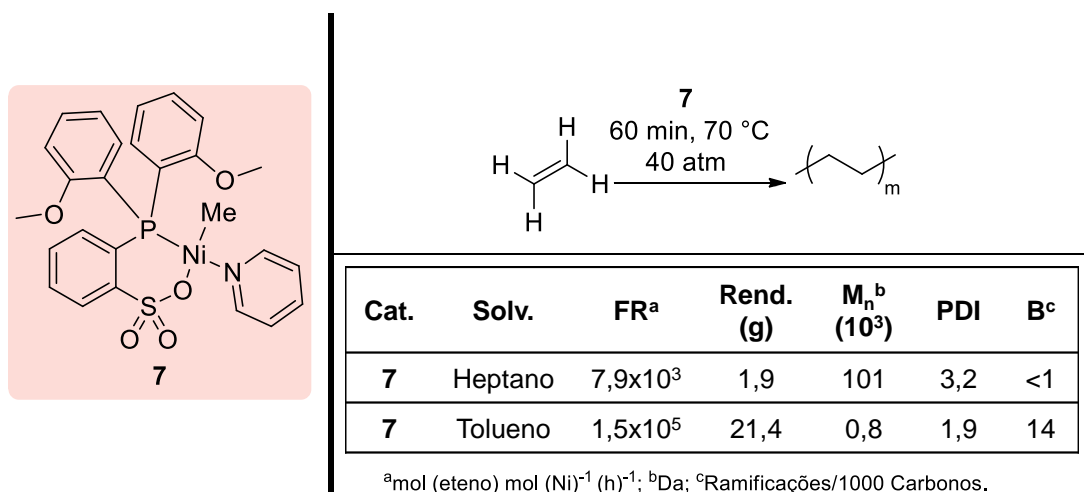
Nas reações de polimerização do eteno, o catalisador **6b**, mais volumoso, contendo o grupo mentil, apresentou um aumento na massa molecular de 17×10^4 , embora com uma diminuição da atividade catalítica **Ativ.** $205 \text{ g (mmol)}^{-1} (\text{h})^{-1}$ quando comparado com a atividade $641 \text{ g (mmol)}^{-1} (\text{h})^{-1}$ do catalisador menos volumoso **6a**.

Nas reações de copolimerização com acrilato de vinila, novamente o catalisador **6b** (com substituintes mentil) produziu copolímeros com massa molecular alta de 18×10^4 . No entanto, houve uma diminuição de incorporação de 0,6% do comonômero, sugerindo que o impedimento estérico em torno do Pd desfavorece a coordenação do monômero polar. Esses sistemas catalíticos de Pd conseguiram produzir copolímeros com um aumento na massa molecular de até duas ordens de magnitude.

A aplicação de catalisadores de paládio na copolimerização de olefinas com monômeros polares progrediu rapidamente. Entretanto, o uso dos catalisadores de níquel, abundante em nosso planeta e de baixo custo,

inicialmente não demonstrou uma alta aplicabilidade à copolimerização com monômeros polares devido a sua alta oxofilicidade.¹⁸ Inicialmente, foram relatados os complexos com ligantes fosfino sulfonato derivados de NiPhCl(PPh₃)₂, mas eles exibiram baixa atividade catalítica para a polimerização do eteno e um produto de baixa massa molecular.¹⁹

Guironnet e colaboradores, em 2008, desenvolveram o primeiro sistema catalítico de níquel contendo ligantes fosfino sulfonato com o aduto [(TMEDA)NiMe₂] (TMEDA = tetrametiletlenodiamina) (Esquema 9).²⁰ O catalisador **7** foi ativo em altas temperaturas (70 °C), além de ser dependente do tipo de solvente. Quando utilizado tolueno, a frequência de rotação **FR** foi de 7,9 x 10³ (mol eteno) (mol Ni)⁻¹ (h)⁻¹, e os polímeros produzidos foram de baixa massa molecular 0,8 x 10³ e ramificados.



Esquema 9. Reações de polimerização com o catalisador **7**.

Por outro lado, quando utilizado heptano como solvente, a **FR** foi de 1,5 x 10³ (mol eteno) (mol Ni)⁻¹ (h)⁻¹, e os polímeros produzidos foram de alta massa molecular de 101 x 10³ e lineares. Essa dependência do tipo de solvente mostra a importância da solubilidade das diferentes espécies ativas no meio reacional.

Em 2012, Ito e colaboradores relataram a primeira co-oligomerização de eteno com sistemas catalíticos de níquel contendo ligantes fosfino sulfonatos (Esquema 10).²¹ Os autores demonstraram que esses catalisadores de níquel,

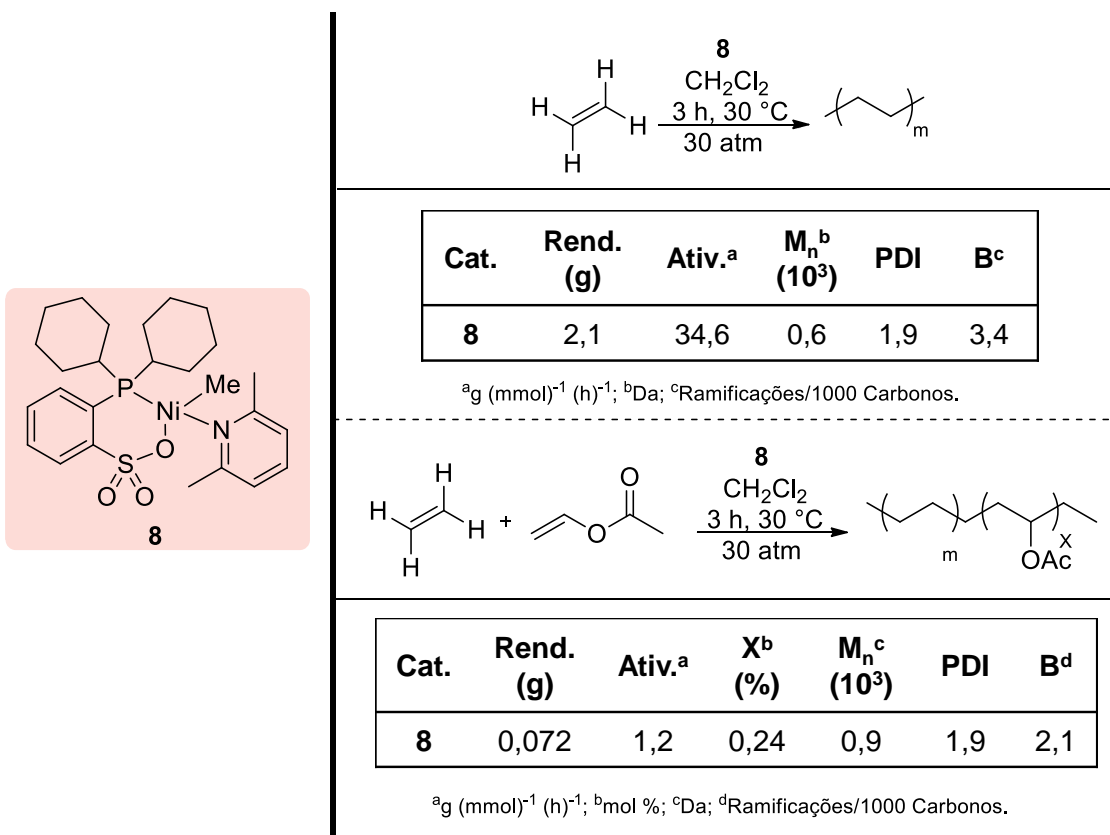
¹⁸ M. Chen, C. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 3094–3098.

¹⁹ R. J. Nowack, A. K. Hearley, B. Rieger, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2005**, *631*, 2775–2781.

²⁰ D. Guironnet, T. Rünzi, I. Göttker-Schnetmann, S. Mecking, *Chem. Commun.* **2008**, 4965.

²¹ S. Ito, Y. Ota, K. Nozaki, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 13807.

quando comparados com catalisadores de paládio, geralmente sofrem desvantagens, que incluem baixa estabilidade térmica (desativação do catalisador a 80 °C) e a produção de co-oligômeros de baixa massa molecular na presença de monômeros polares. O catalisador **8** foi ativo para as reações de oligopolimerização com atividade de 34,6 g (mmol)⁻¹ (h)⁻¹, produzindo oligoetenos com massas moleculares de 0,6 x 10³, e com ramificações de 3,4 ramificações/1000 carbonos.

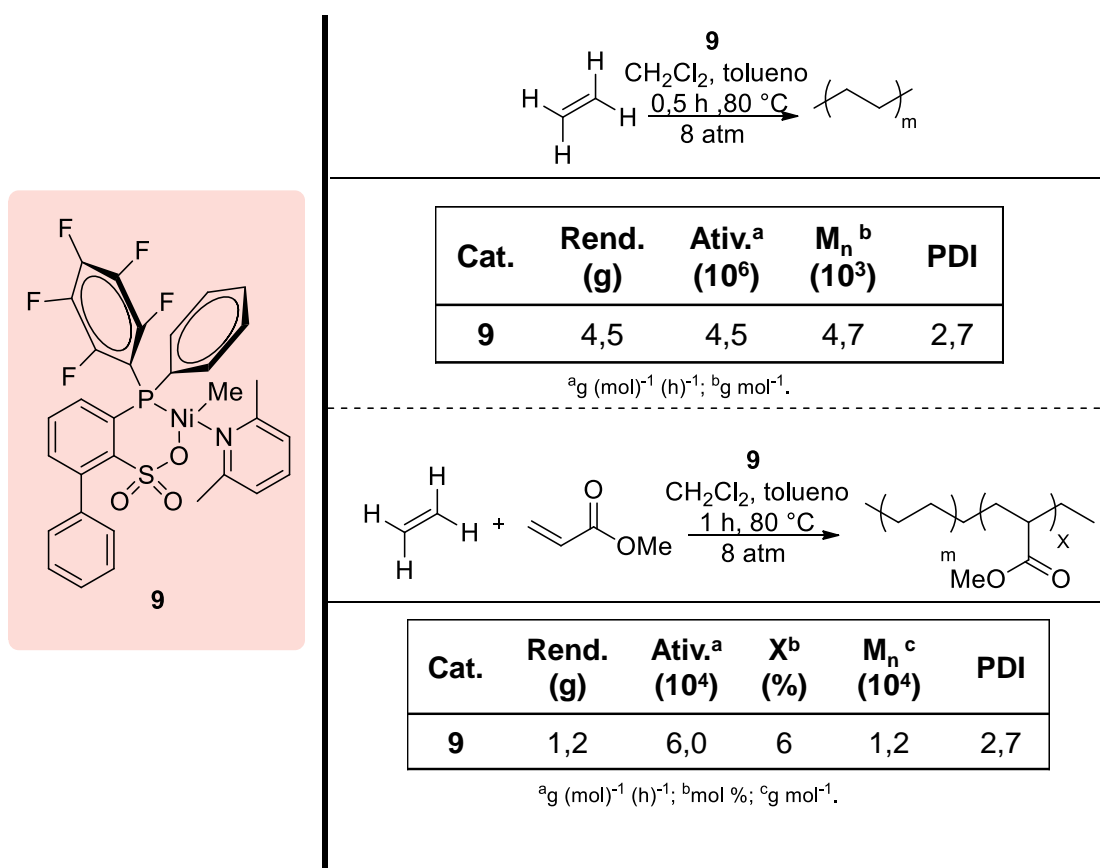


Esquema 10. Reação de oligopolimerização e co-oligomerização com o catalisador **8**.

O desempenho do catalisador **8** nas reações de co-oligomerização também foi avaliado, demonstrando uma baixa incorporação de 0,24% do comonômero acetato de vinila. Além disso, os co-oligômeros produzidos apresentavam poucas ramificações 2,1 ramificações/1000 carbonos e com massa molecular baixa 0,9 x 10³ g mol⁻¹.

Chen e colaboradores, em 2017, desenvolveram exemplos raros de catalisadores de níquel com substituintes volumosos em posições axiais do metal e em posições *orto* do ligante fosfino sulfonato, levando ao catalisador **9**

(Esquema 11).²² Esse catalisador apresentou um elevado desempenho, tanto na polimerização do eteno **Ativ.** $4,5 \times 10^6 \text{ g (mol)}^{-1} \text{ (h)}^{-1}$, quanto na copolimerização do eteno **Ativ.** $6,0 \times 10^4 \text{ g (mol)}^{-1} \text{ (h)}^{-1}$. Além disso, um grande escopo de diferentes monômeros polares pode ser utilizado, demonstrando uma alta tolerância de grupos funcionais na copolimerização. O catalisador também apresentou uma alta estabilidade térmica (80 °C) produzindo polieteno de massa molecular $4,7 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$, e copolímeros de alta massa molecular $1,2 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$.



Esquema 11. Reação de polimerização e copolimerização com o catalisador **9**.

Através desse estudo, foi possível observar o quanto a modificação no impedimento estérico e nas propriedades eletrônicas podem melhorar o desempenho do catalisador do tipo Drent nas reações de polimerização e copolimerização do eteno. Vale ressaltar que catalisadores de níquel geralmente são mais empregados em reações de oligomerização, sendo assim, esse é um

²² M. Chen, C. Chen, *ACS Catal.* **2017**, 7, 1308–1312.

importante salto para o desenvolvimento de novos catalisadores a base desse metal.

2.4. Processos industriais de oligomerização do eteno

Conforme descrito anteriormente, também existe um grande interesse industrial em reações de oligomerização de eteno visando à obtenção de AOLs.²³ Os principais processos de oligomerização de eteno aplicados na indústria atualmente são o *Alfabuto*²⁴ e o *Dimerso*²⁵ do Instituto Francês de Petróleo, e o processo *SHOP* (*Shell Higher Olefins Process*) da Shell, que utilizam níquel ou titânio como metais (Figura 2).²⁶

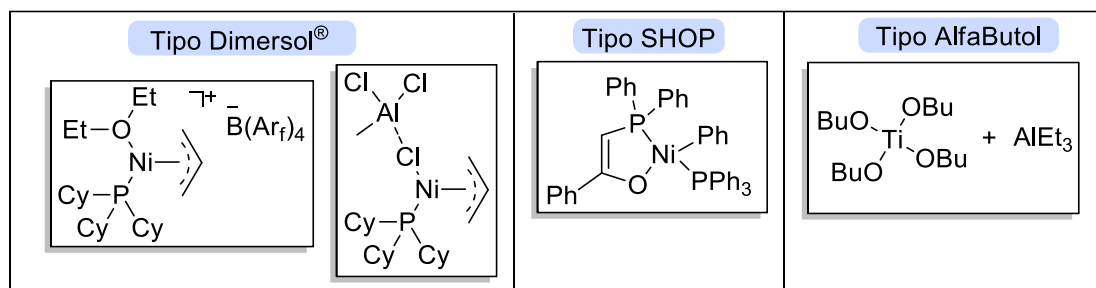


Figura 2. Catalisadores utilizados industrialmente na produção de α-olefinas.

Um grande exemplo da evolução dessa área foi a produção de AOLs e mono-olefinas lineares através de reações de oligomerização pela *Shell*, em 1965, devido a uma demanda interna da companhia. A empresa utilizava os produtos das reações de oligomerização principalmente em reações de hidroformilação para posterior produção de detergentes. Assim foi desenvolvido o processo SHOP.²⁷ Esse processo abriu portas para o desenvolvimento de novas técnicas de oligomerização, gerando muitos produtos industrialmente importantes. Cada fração gerada pelo processo é caracterizada pela quantidade de carbonos, o que também implica na sua aplicação posterior. As frações menores (C4-C8) são de extrema importância por serem co-mônômeros para a

²³ H. Olivier-Bourbigou, P. A. R. Breuil, L. Magna, T. Michel, M. F. Espada Pastor, D. Delcroix, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 7919–7983.

²⁴ N. LeQuan, D. Cruypelinck, D. Commereuc, Y. Chauvin and G. Leger, US Patent 4 532 370 (1985).

²⁵ Phung Nhu Hung; Roussel, Michel; Chauvin, Yves, FR Patent FR 2217064 (1974).

²⁶ Freitas, E. R.; Gum, C. R. Shell's Higher Olefins Process. *Chem. Eng. Prog.* **1979**, *75*, 73–76.

²⁷ W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12492–12496.

produção de PELBD. As frações maiores (C12-C24) podem ser utilizadas para produção de surfactantes, aditivos para lubrificantes e óleos sintéticos ou álcoois para plastificantes.²⁸ Com isso, a obtenção de catalisadores capazes de produzir seletivamente AOLs também torna-se altamente desejada.²⁹

2.5. Catalisadores para oligomerização do eteno contendo átomos de calcogênio em sua estrutura

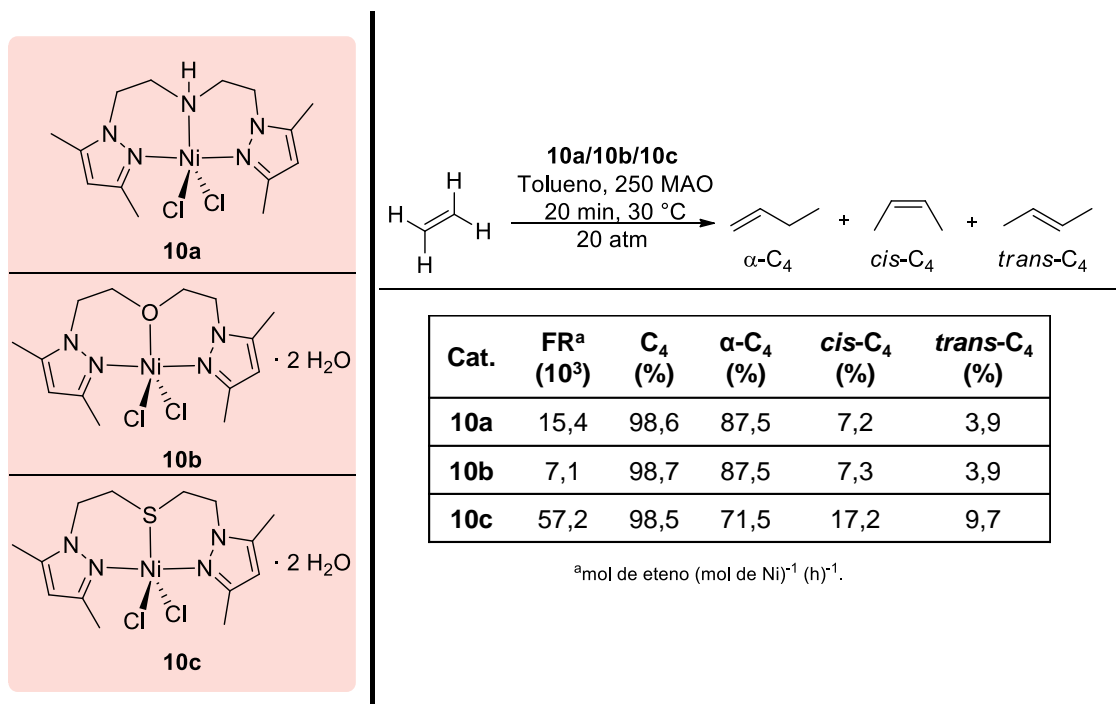
Durante os últimos anos nosso grupo de pesquisa vem investigando novos sistemas catalíticos aplicados às reações de oligomerização e polimerização do eteno. Dentre esses sistemas não metalocênicos destacam-se especialmente aqueles contendo átomos de calcogênio em suas estruturas. Conforme descrito anteriormente, também existe um grande interesse industrial e acadêmico em reações de oligomerização de eteno, principalmente devido à diversidade de aplicações dos produtos dessas reações e baixa seletividade dos processos industriais utilizados atualmente. Deste modo, serão relatados a seguir alguns avanços alcançados pelo nosso grupo de pesquisa nessa área nos últimos anos.

Ajellal e colaboradores, em 2006, relataram a síntese de pré-catalisadores de níquel contendo ligantes *bis*-pirazolil. A substituição do heteroátomo nitrogênio **10a** ou oxigênio **10b** pelo átomo de enxofre **10c** na estrutura do ligante também foi estudada (Esquema 12).³⁰ Todos os pré-catalisadores **10a-c** foram ativos para a reação de oligomerização do eteno após ativação com o MAO, e seletivos na produção de butenos. A alta eletronegatividade e dureza do oxigênio presente em **10b** diminuiu consideravelmente a frequência de rotação para $7,1 \times 10^3$ (mol de eteno) (mol de Ni)⁻¹ (h)⁻¹ quando comparado a **10a** com **FR** de $15,4 \times 10^3$ (mol de eteno) (mol de Ni)⁻¹ (h)⁻¹. Em ambos os casos, pode-se observar uma mesma seletividade para α -C₄ 86,3%.

²⁸B. Cornils, W. A. Herrmann, M. Beller, R. Paciello, Eds., Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds: A Comprehensive Handbook in Four Volumes, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2018**.

²⁹O. L. Sydora, *Organometallics* **2019**, 38, 997–1010.

³⁰ N. Ajellal, M. C. A. Kuhn, A. D. G. Boff, M. Hörner, C. M. Thomas, J.-F. Carpentier, O. L. Casagrande, *Organometallics* **2006**, 25, 1213–1216.

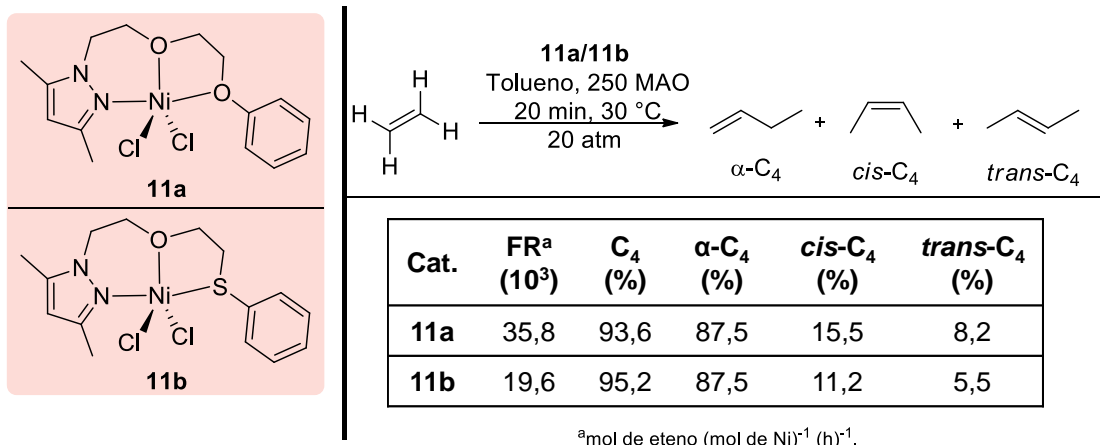


Esquema 12. Reação de oligomerização do eteno com os catalisadores **10a, 10b** e **10c**.

Por outro lado, quando um átomo maior e mais mole, como o enxofre, foi ligado ao metal **10c**, observou-se uma maior **FR** de $57,2 \times 10^3$ (mol de eteno) (mol de Ni)⁻¹ (h)⁻¹, porém, uma leve queda na seletividade $\alpha\text{-C}_4$ 70,4%.

Em 2011, Ulbrich e colaboradores avançaram nesse conceito com os estudos de sistemas catalíticos comparando éteres e tioéteres pendentos em ligantes tridentados (Esquema 13).³¹ A substituição do pirazol por um éter fenólico **11a** ou tioéter **11b** em um lado do ligante éter *bis*(pirazolil) **10b** levou à sistemas mais ativos. Por outro lado, a substituição de um grupo éter no catalisador **11a** por tioéter no catalisador **11b** demonstrou uma influência menor do que esperado para as reações de oligomerização do eteno. O catalisador **11b** demonstrou uma menor frequência de rotação **FR** de $19,6 \times 10^3$ (mol de eteno) (mol de Ni)⁻¹ (h)⁻¹ quando comparado com a frequência de rotação de $35,8 \times 10^3$ (mol de eteno) (mol de Ni)⁻¹ (h)⁻¹ do catalisador **11a**. Em contra ponto, nenhuma mudança significativa na seletividade foi observada.

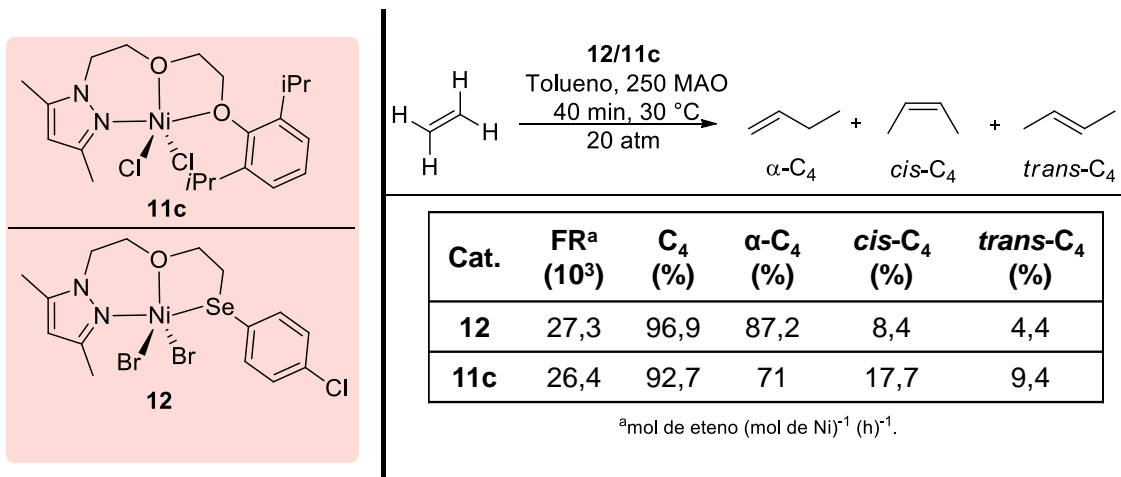
³¹ A. H. D. P. S. Ulbrich, A. L. Bergamo, O. de L. Casagrande, *Catalysis Communications* **2011**, *16*, 245–249.



Esquema 13. Reação de oligomerização do eteno com os catalisadores **11a** e **11b**.

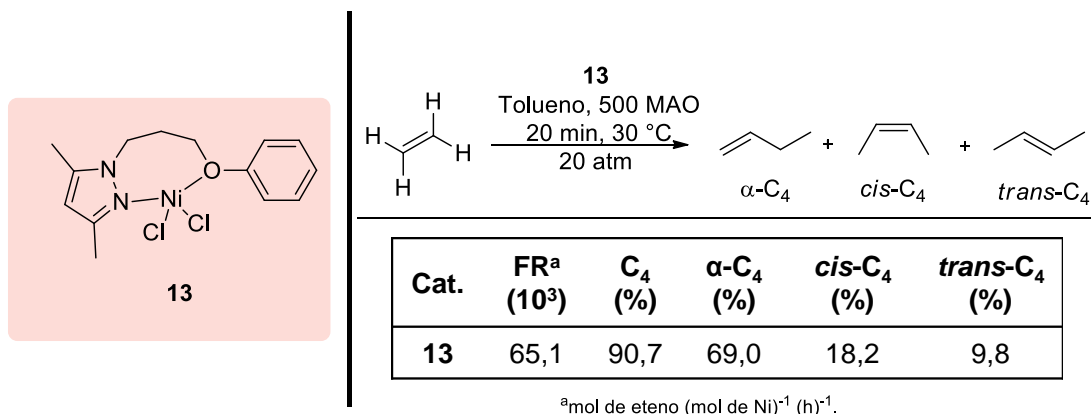
Nosso grupo de pesquisa, em 2018, relatou por Dresh e colaboradores catalisadores de níquel análogos aos anteriores, contendo um grupamento selenoéter pendente em sua estrutura **12** (Esquema 14).³² Em condições idênticas de reação (MAO; [Al]/[Ni] = 250; 20 bar de eteno; T = 30 °C; tempo = 40 min), o pré-catalisador **12** mostrou atividade similar **FR** de $27,3 \times 10^3$ (mol eteno) (mol Ni)⁻¹ (h)⁻¹ quando comparado com o pré catalisador **11c** com **FR** de $26,4 \times 10^3$ (mol eteno) (mol Ni)⁻¹ h⁻¹. No entanto, a coordenação do ligante arilselenil-éter-pirazolil ao centro de níquel atenua o efeito da isomerização paralela de 1-buteno em 2-butenos, levando à formação de um sistema catalítico mais seletivo (**12** = 84,5%; **11c** = 65,8%). Esse resultado foi de extrema importância para o nosso grupo de pesquisa, pois, o aumento na seletividade apresentada pelo ligante contendo o átomo de selênio em sua estrutura ampliou a gama de possibilidades de investigações para ligantes não convencionais relatados na literatura até o momento.

³² L. C. Dresch, C. H. Junges, O. de L. Casagrande, R. Stieler, *Journal of Organometallic Chemistry* **2018**, 856, 34–40.



Esquema 14. Reação de oligomerização do eteno com o catalisador **12**.

Em 2013, Ulbrich e colaboradores desenvolveram uma classe de complexos de níquel contendo ligantes bidentados pirazolil-éteres (Esquema 15).³³ Todos os catalisadores foram ativos em reações de oligomerização de eteno quando empregado cocatalisadores MAO ou EASC (*Sesquicloreto de etilalumínio*). Em condições otimizadas (MAO; [Al]/[Ni] = 500; 20 bar de eteno; T = 30 °C; tempo = 20 min), o pré-catalisador **13** apresentou boa frequência de rotação de 65,1 x 10³ (mol eteno) (mol Ni)⁻¹ (h)⁻¹ e seletividade moderada para **α-C₄** de 63%.

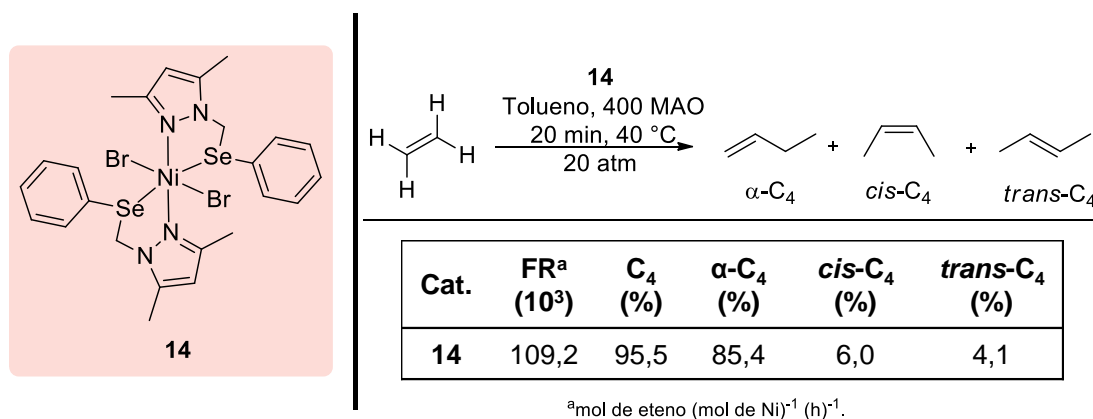


Esquema 15. Reação de oligomerização do eteno com o catalisador **13**.

Acreditando na potencialidade dos catalisadores contendo átomos de selênio em suas estruturas, nosso grupo de pesquisa relatou em 2016 novos

³³ A. H. D. P. S. Ulbrich, R. R. Campedelli, J. L. S. Milani, J. H. Z. dos Santos, O. de L. Casagrande, *Applied Catalysis A: General* **2013**, 453, 280–286.

pré-catalisadores de níquel contendo ligantes arilselenil-pirazol, análogos aos descritos por Ulbrich e colaboradores.³⁴ O pré-catalisador **14**, sob condições otimizadas (Esquema 16), produziu altas frequências de rotação de $109,2 \times 10^3$ (mol eteno) (mol Ni)⁻¹ (h)⁻¹ com boa seletividade para α -C₄ de 81,6%. Vale ressaltar que a 40 °C, o pré-catalisador **14** foi muito mais ativo que o pré-catalisador de níquel contendo ligante pirazolil-éter **13**, corroborando que ligantes à base de selênio são uma boa alternativa para a geração de sistemas catalisadores altamente ativos.



Esquema 16. Reação de oligomerização do eteno com o catalisador **14**.

2.6. Síntese de calcogeno sulfonatos

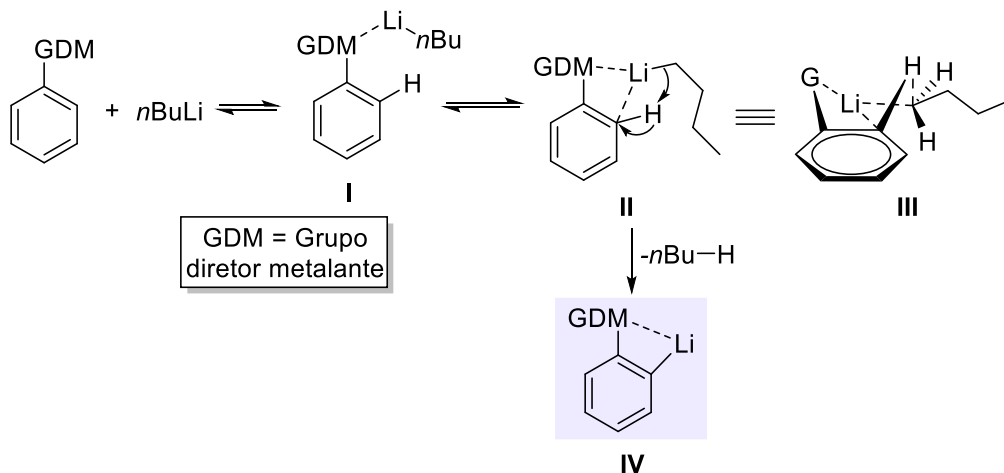
Devido à importância, já relatada acima, dos catalisadores do tipo Drent; e pelo interesse do nosso grupo de pesquisa no desenvolvimento dos sistemas catalíticos contendo átomos de calcogênio, resolvemos buscar na literatura estratégias para a síntese de um ligante contendo sulfonato e um átomo de calcogênio em sua estrutura.

Estrategicamente, a reação mais direta para a síntese desse tipo de ligantes, e dos derivados contendo calcogênio, é a *orto*-litação. Esse tipo de reação é de extrema importância, e vem sendo estudada por diversos pesquisadores.³⁵

³⁴ L. C. Dresch, B. B. de Araújo, O. de L. Casagrande, R. Stieler, *RSC Adv.* **2016**, 6, 104338–104344.

³⁵ (a) H. Gilman, R. L. Bebb, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, 61, 109–112. (b) G. Wittig, G. Pieper, G. Fuhrmann, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* **1940**, 73, 1193–1197. (c) P. Beak, V. Snieckus, *Acc. Chem. Res.* **1982**, 15, 306–312. (d) P. Beak, A. I. Meyers, *Acc. Chem. Res.* **1986**, 19, 356–363. (e) V. Snieckus, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 879–933. (f) M. Schlosser, *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, 44, 376–393. (g) K. R. Campos, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1069–1084.

De maneira a exemplificar como ocorre uma reação de *orto*-litação é descrito o mecanismo abaixo (Esquema 17). Por ser capaz de remover o hidrogênio ligado ao carbono sp^2 do anel aromático, a base mais utilizada nesse processo é o *n*-butil lítio.

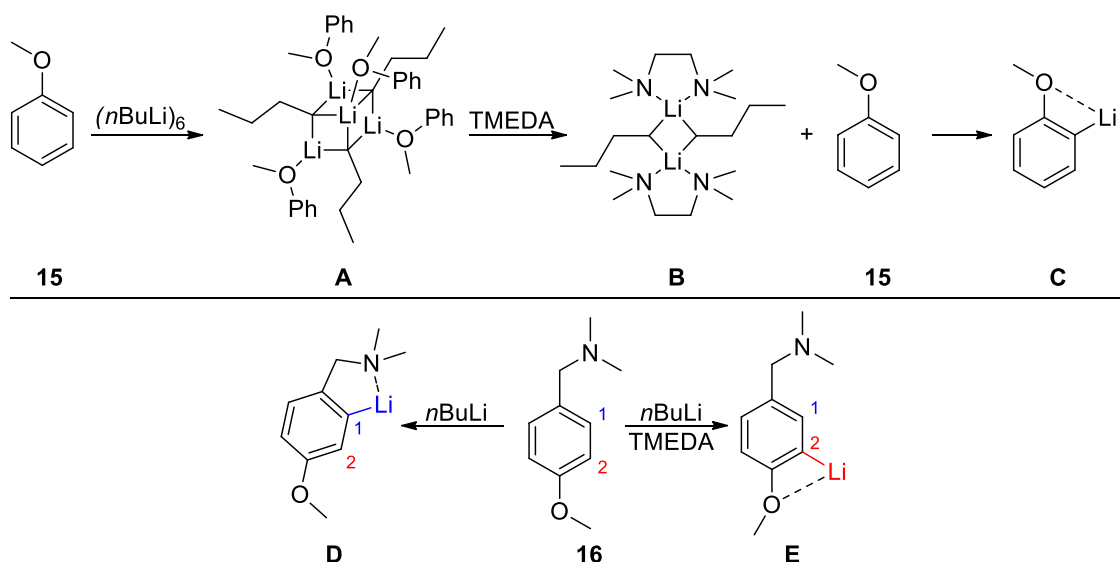


Esquema 17. Mecanismo para a *orto*-litação coordenada por grupo diretor.

Desta maneira, a primeira etapa é a quelação da base organolítica ao grupo diretor metalante (**GDM**) do anel aromático **I**. Em seguida, ocorre a abstração do hidrogênio em *orto*, estrutura **II**. Essa estrutura forma um anel de 6 membros representado em **III**, onde ocorre uma dupla estabilização pelo átomo de lítio. Em seguida, após eliminação de butano, ocorre a formação do produto da *orto*-litação **IV**, que irá reagir com o eletrófilo levando à formação do produto de interesse.³⁶

Em alguns casos, o grupo diretor pode formar estruturas estáveis **A** que impedem a remoção do hidrogênio em *orto*, como no caso do anisol **15** (Esquema 18).

³⁶ (a) H. J. Reich, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 7130–7178. (b) H. Gilman, J. W. Morton, in *Organic Reactions* (Ed.: John Wiley & Sons, Inc.), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, **2011**, pp. 258–304. (c) E. Jan, J. Andrzej, K. S. Aleksandra, *Current Organic Chemistry* **2006**, *10*, 1817–1848.



Esquema 18. Mudança da reatividade durante a *orto*-lithiação.

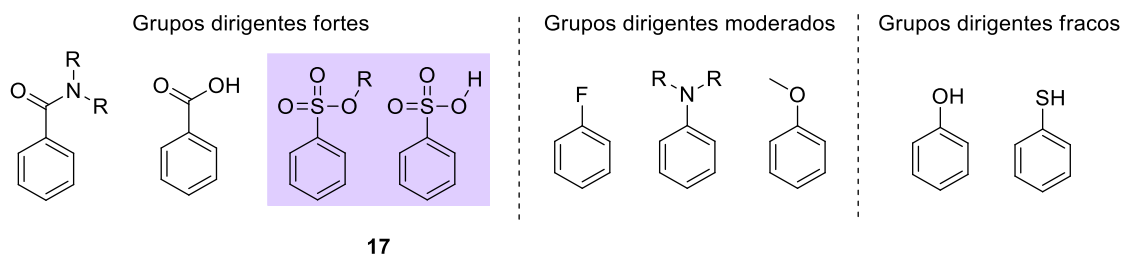
Nesses casos, é necessário utilizar aditivos (como, por exemplo, o TMEDA), para quebrar certas estruturas hexaméricas ou tetraméricas estáveis, levando à produção de intermediários mais reativos **B**, que levam ao produto da *orto*-lithiação desejado **C**. Sinteticamente esse fato é bastante interessante, pois ajuda a modular a reatividade levando à diferentes produtos, como no caso de **16**. Ao reagir esse composto com o *n*-butil lítio ocorre a formação do produto de *orto*-lithiação **D**, porém, quando utilizado um aditivo ocorre a formação da outra espécie reativa e subsequentemente ao produto de *orto*-lithiação **E**.

Além disso, o aditivo leva ao uso de menor quantidade de base, permitindo que a reação ocorra em temperaturas moderadas e com tempo de reação menor.³⁷

Como demonstrado anteriormente, os grupos dirigentes são de extrema importância no mecanismo das reações de *orto*-lithiação, mostrando que a abstração do hidrogênio é totalmente influenciada pelo mesmo. Assim, alguns grupamentos dirigentes estão descritos no Esquema 19. Esses grupamentos podem ser dirigentes fortes, moderados ou fracos, e devem ser capazes de

³⁷ J. Clayden, in *The Chemistry of Organolithium Compounds*, John Wiley & Sons, Ltd, **2004**, pp. 495–646.

coordenar a espécie alquil-lítio. Durante esse trabalho, será focado somente os grupamentos dirigentes fortes contendo éster sulfônico e ácido sulfônico **17**.³⁸



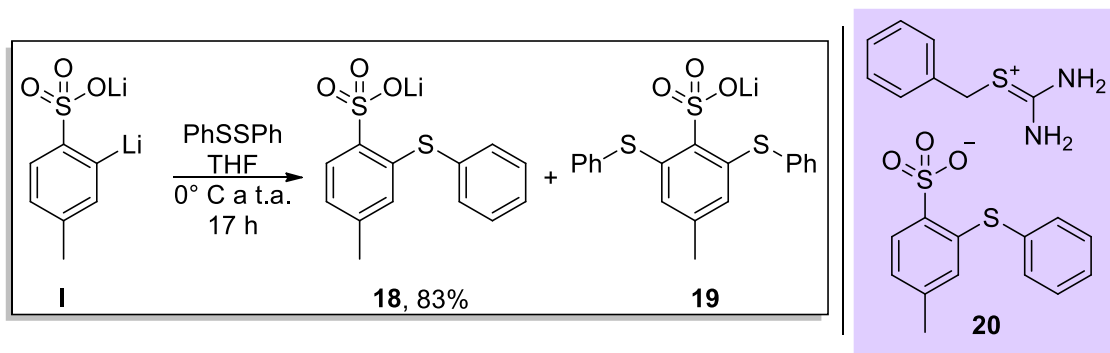
Esquema 19. Alguns GDM e sua classificação no direcionamento de metalação.

A busca na literatura de uma molécula orgânica com grupo dirigente sulfonato ou ácido sulfônico unida a átomos de calcogênios na posição *orto* mostrou-se escassa. Porém, foi encontrado um trabalho de Figuly e colaboradores que mostram a *orto*-litação de anéis aromáticos contendo ácidos sulfônicos (Esquema 20).³⁹ Quando adicionado dissulfeto de fenila no intermediário **I**, obteve-se uma conversão para o produto **18** de 83%. Porém, os autores não conseguiram realizar a separação do material de partida do produto e do subproduto de dupla sulfonilação **19**. A única maneira de isolar o produto mono sulfenilado foi através de uma troca iônica seguida por recristalização, gerando o produto **20**. Como mencionado anteriormente, nesse trabalho foi destacada a dificuldade de separação do produto desejado do sulfonato de lítio inicial, sendo a conversão calculada por RMN.

A dificuldade de relatos sobre calcogênios reagindo com sulfonatos de lítio também despertou grande interesse nesse trabalho, e nos motivou a iniciar os estudos de *orto*-litação para obtenção desses produtos.

³⁸ (a) J. N. Bonfiglio, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2833–2835. (b) L. A. Spangler, *Tetrahedron Letters* **1996**, *37*, 3639–3642.

³⁹ G. D. Figuly, J. C. Martin, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 3728–3729.



Esquema 20. Reações de substratos *orto*-litiados com dissulfeto de difenila.

Na literatura não existem exemplos que relatem essa transformação utilizando reagentes de selênio como eletrófilos da *orto*-litação.

3. Objetivos

3.1. Objetivo geral

O principal objetivo deste trabalho é a síntese de novos complexos de níquel(II) e paládio(II) contendo ligantes calcogeno sulfonato e sua aplicação em reações de oligo- e/ou polimerização do eteno.

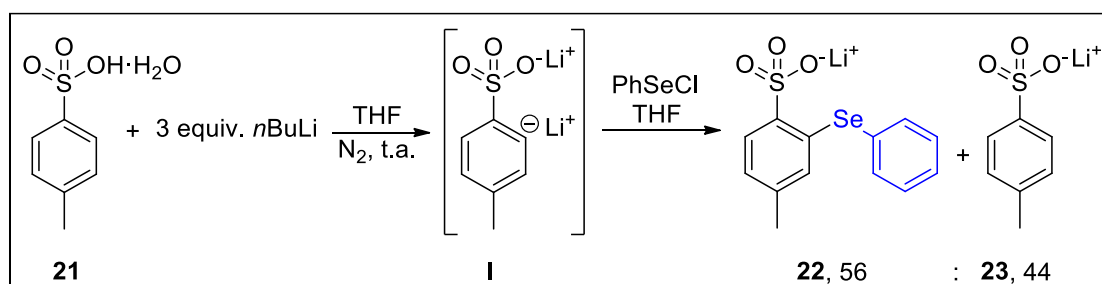
3.2. Objetivos específicos

- Sintetizar e caracterizar novos ligantes calcogeno sulfonato contendo átomos de enxofre e selênio em suas estruturas;
- Sintetizar e caracterizar novos precursores catalíticos de níquel(II) e paládio(II);
- Testar o desempenho catalítico destes complexos em reações de oligo- e/ou polimerização do eteno;
- Estudar a variação de alguns parâmetros reacionais como temperatura, tempo de reação e cocatalisador nas atividades e seletividades dos catalisadores;

4. Resultados e Discussão

4.1. Síntese e caracterização dos pré-ligantes bidentados calcogeno sulfonato

Inicialmente, para a síntese do ligante foi realizada uma reação de *orto*-litação do ácido *para*-tolueno sulfônico **21**. Esse tipo de reação realiza a quebra da ligação C-H através do *n*-butil lítio, levando a formação do intermediário **I**. Em seguida, foi realizada uma calcogenação eletrofílica com cloreto de fenil selenenila. Após a síntese, foram realizadas análises de RMN ¹H, em MeOD-D₄, e observado que apenas 56% de produto **22** havia sido formado, sendo que o restante se encontrava na forma de sulfonato de lítio **23** (Esquema 21). Uma série de métodos de purificação foi realizada, como cristalização e coluna cromatográfica, porém, devido a polaridade semelhante foi impossível realizar a separação.

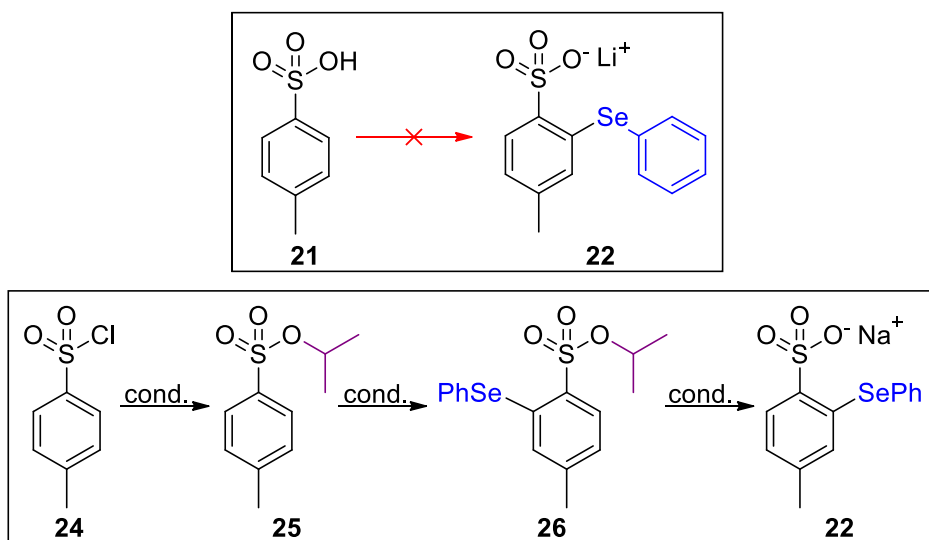


Esquema 21. Síntese do seleno sulfonato de lítio.

Como mencionado anteriormente, nunca existiu a síntese de compostos sulfonados com grupamentos seleno-éter. Apenas um exemplo com enxofre havia sido sintetizado, e os autores não realizaram a separação do produto e do material de partida, relatando a mesma dificuldade.³⁹

Visto isso, decidiu-se mudar a rota sintética para facilitar a separação dos produtos de interesse. Com isso, idealizou-se a síntese do éster de sulfonila **25**, a partir de cloreto de tosila **24**, seguida pela *orto*-litação do mesmo e calcogenação eletrofílica levando a **26**. Por fim, a formação do sal seria realizada por uma hidrólise (Esquema 22), tendo como resultado o mesmo ligante desejado do objetivo inicial **22**.

³⁹ G. D. Figuly, J. C. Martin, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 3728–3729.



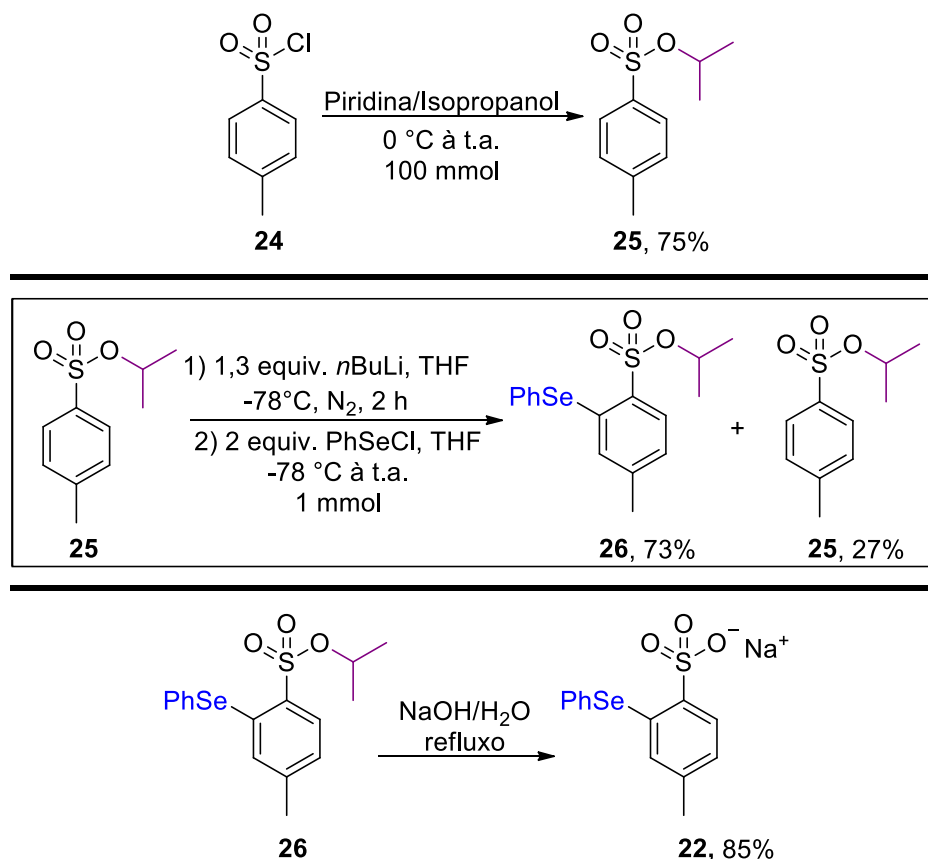
Esquema 22. Nova rota sintética para a síntese de calcogeno sulfonatos.

Inicialmente foi realizada a tosilção do isopropanol, utilizando isopropanol, piridina e cloreto de tosil **24**. Foi realizada a síntese a partir de uma metodologia descrita anteriormente na literatura.⁴⁰ Obteve-se o produto **25** como um óleo translúcido em 75% de rendimento e uma massa de 16 g, demonstrando a robustez da etapa inicial de proteção (Esquema 23). Em seguida, foi realizada a etapa de *orto*-litação do éster sulfônico **25**. Baseou-se em um relato de Spangler sobre quanto tempo deveria ocorrer a reação entre o éster sulfônico e a base de lítio.⁴¹ Após adicionou-se o eletrófilo de selênio ainda a -78°C e deixou-se o sistema reacional chegar à temperatura ambiente. Após esse tempo foi extraído e isolado o bruto reacional. Ao realizar análise de RMN ^1H , pode-se observar novamente a conversão parcial do material de partida (**26**, 73:27, **25**). Devido ao resultado promissor, e a grande facilidade de trabalhar com esses compostos em comparação ao sulfonato de lítio relatado anteriormente, foi realizada uma coluna cromatográfica e recristalização para isolar o produto **26** puro em 73% de rendimento (Esquema 23). Em seguida utilizando a mesma metodologia proposta por Spangler, foi feita a hidrólise do éster sulfônico, obtendo-se o produto **22** solúvel em água com 85% de rendimento (Esquema 23). Foi realizada análise de RMN ^1H do composto, e averiguou-se alta pureza. Porém, a dificuldade de manipulação devido à grande quantidade de água

⁴⁰ J. Granander, R. Sott, G. Hilmersson, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 4717–4725.

⁴¹ L. A. Spangler, *Tetrahedron Letters* **1996**, *37*, 3639–3642.

presente, aspecto pastoso e alta sensibilidade dos metais utilizados na etapa seguinte de complexação, resultou na busca de alternativas para obtenção desse sal.



Esquema 23. Rota alternativa para síntese do seleno sulfonato de sódio.

Com o resultado positivo para a calcogenação eletrofílica, decidiu-se realizar uma pequena tabela de otimização da condição reacional. Fixou-se a quantidade de horas necessárias para a litiação em duas e variou-se a quantidade de base utilizada. A quantidade de eletrófilo de selênio sempre foi o dobro da quantidade de base e, a menos que sinalizado, utilizou-se brometo de fenil selenenila como reagente. Como relatado anteriormente, a primeira síntese realizada foi obtida uma conversão de **26** em 73% e **25** em 27%, analisada por RMN ¹H (Entrada 1, Tabela 1). De maneira a verificar a influência de uma ligação mais polarizada do eletrófilo de selênio utilizou-se brometo de fenil selenenila como eletrófilo, porém observou-se o mesmo resultado (Entrada 2, Tabela 1). Devido à maior facilidade e disponibilidade de bromo em comparação com cloreto de sulfurila (para a obtenção do eletrófilo), decidiu-se utilizar o brometo de fenil selenenila como eletrófilo de selênio.

Tabela 1. Otimização da calcogenação eletrofílica do éster sulfônico.

X = Cl, Br

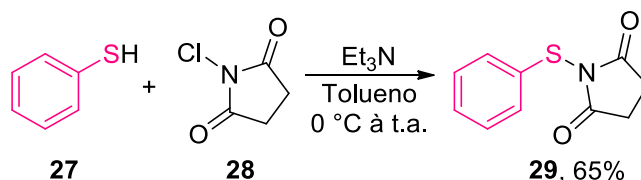
Entrada	Equivalentes <i>n</i> Buli	26:25 ^a
1 ^b	1,3	73:27
2	1,3	74:26
3	1,5	75:25
4 ^c	1,5	75:25
5	2,5	76:24
6 ^d	1,3	-

^a Conversão (RMN). ^b Utilizou-se cloreto de fenil selenenila como fonte eletrofílica de selênio. ^c A primeira etapa de litiação ocorreu por 6 horas. ^d Adicionou-se a base *n*-Butil lítio a -78 °C e em seguida removeu-se o sistema de refrigeração, deixando-se o sistema reagir por duas horas a temperatura ambiente seguida da adição do eletrófilo de selênio.

Decidiu-se aumentar a quantidade de base de forma a verificar se poderia ocorrer um aumento no rendimento, porém, mesmo com um tempo superior a 2 horas não se observou aumento do rendimento para a síntese do produto **26** (Entradas 3 e 4, Tabela 1). É possível observar ainda que mesmo uma quantidade significativa de base em excesso não elevou o rendimento para o produto **26** (Entrada 5, Tabela 1). Por fim, adicionou-se a base a -78 °C e em seguida removeu-se o sistema do resfriamento, deixando que a reação ocorresse à temperatura ambiente por duas horas. Após a adição do eletrófilo de selênio, observou-se grande decomposição, sendo impossível isolar o produto, ou definir o mesmo por cromatografia em camada delgada ou mesmo RMN ¹H (Entrada 6, Tabela 1). Com isso, após essa breve otimização, decidimos escolher a Entrada 2 como a melhor condição reacional para essa transformação.

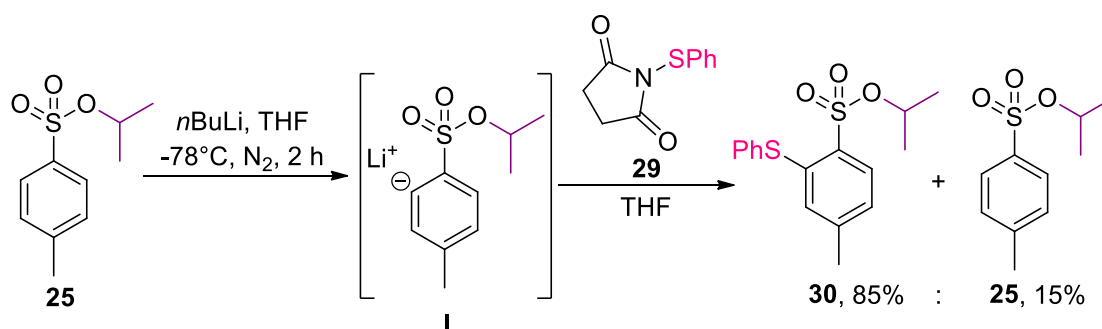
De maneira a expandir o escopo da reação para outro calcogênio, decidimos realizar a reação utilizando um eletrófilo de enxofre ao invés de selênio. Porém, devido à dificuldade de manusear cloretos e brometos de sulfenila, decidiu-se utilizar a tiosuccinamida **29**. Esse tipo de eletrófilo de

enxofre é relativamente conhecido e apresenta algumas vantagens, como potencial de purificação por coluna cromatográfica e estabilidade.⁴² Desta maneira, foi realizada a síntese da tiosuccinimida **29** a partir do tiofenol **27** e de *N*-cloro succinimida **28**, obtendo o eletrófilo em 65% de rendimento após coluna cromatográfica (Esquema 24).



Esquema 24. Síntese da tiosuccinamida **29**.

Com o material de partida em mãos, realizou-se novamente a reação de *orto*-litação do éster sulfônico **25**. Porém, devido a uma menor probabilidade de reações adversas, como transmetalização, apenas 1,1 equivalente do eletrófilo de enxofre **29** foi necessário. Após o término da reação, extração, e obtenção do bruto reacional realizou-se uma análise de RMN ¹H e pôde-se conferir uma conversão de 85% do produto **30**, resultando em um aumento de rendimento quando comparado ao derivado de selênio **26** (Esquema 25). Em seguida foi realizada coluna cromatográfica, e recristalização, onde o produto **30** foi isolado em 85% de rendimento.

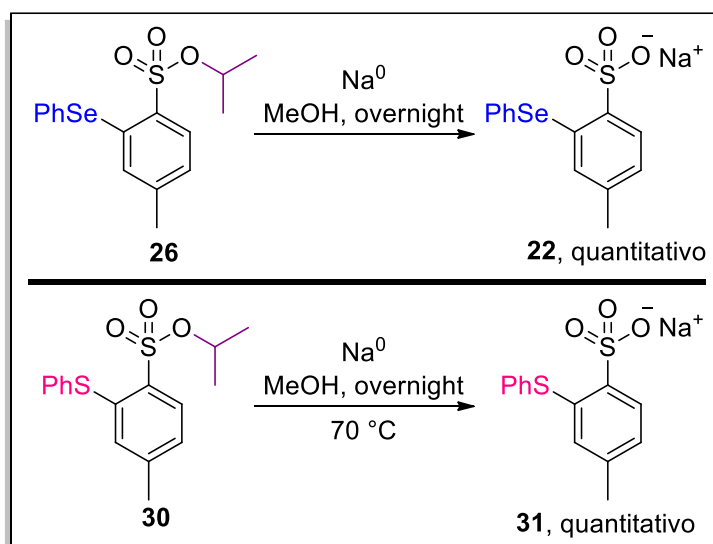


Esquema 25. Síntese do composto **30** contendo enxofre.

Com ambos os sulfono ésteres (**26**, **30**) em mãos, foi testada uma nova maneira de realizar a desproteção dos compostos, em uma etapa que não envolvesse o uso de água. Desta maneira, vislumbramos o uso de metóxido de

⁴² S. J. Singha Roy, S. Mukherjee, *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 6921–6925.

sódio para remover a isopropila do éster sulfônico. Inicialmente realizamos a desproteção para o composto contendo selênio, e obtivemos o sal de maneira quantitativa **22** (Esquema 26). Cabe ressaltar que a quantidade de metóxido de sódio utilizada foi equivalente a quantidade de sulfono éster, de maneira que não fosse necessária purificação, apenas a evaporação dos voláteis por rota evaporação seguida de bomba de alto vácuo. Devido a relatos na literatura de decomposição de metóxido de sódio⁴³, decidiu-se fazer a preparação do mesmo *in situ* com sódio metálico. Quando a reação foi realizada com o composto contendo enxofre, observou-se ser necessária temperatura de refluxo para ocorrer a desproteção, obtendo-se o produto **31** também de maneira quantitativa (Esquema 26).



Esquema 26. Desproteção dos compostos **26** e **30**.

Com os pré-ligantes purificados e isolados, e pelo fato de todos os compostos serem inéditos na literatura, realizou-se análise de RMN ^1H , ^{13}C e ^{77}Se , bem como espectrometria de massas de alta resolução (ESI-HRMS), análise elementar (CHN) e espectroscopia na região do infravermelho (IV) para todos os compostos. De maneira a exemplificar melhor a caracterização, será abordada uma breve discussão sobre os experimentos de RMN para o composto de selênio **26** e o pré-ligante **22**.

⁴³ R. Wethman, J. Derosa, V. T. Tran, T. Kang, O. Apolinar, A. Abraham, R. Kleinmans, S. R. Wisniewski, J. R. Coombs, K. M. Engle, *ACS Catal.* **2021**, *11*, 502–508.

Para o sulfono ester contendo selênio **26** é possível observar 5 sinais na região dos aromáticos (entre 8 e 6,5 ppm), onde o mais desblindado é referente a um dubleto de integral relativa a 1 hidrogênio presente em 7,88 ppm (Figura 3). A desblindagem desse hidrogênio ocorre devido ao grupo sulfona estar ligado de maneira próxima a ele (posição *orto*). O seguinte multiplete entre 7,67 e 7,64 ppm é referente aos dois hidrogênios em *orto* do anel aromático da fenila do selênio. O multiplete entre 7,45 e 7,40 ppm é referente aos 3 últimos hidrogênios do anel aromático conectado ao átomo de selênio. Em seguida, encontra-se um dubleto em 7,05 ppm com integral de 1 hidrogênio referente ao hidrogênio posicionado na posição *para* ao átomo de selênio. O último hidrogênio aromático é um singleto posicionado no anel aromático da sulfona na posição *orto* ao selênio, ou *meta* a sulfona. Já entre 4,95 e 4,75 ppm foi possível observar um septeto referente ao único hidrogênio da propila ligado ao carbono que está conectado ao átomo de oxigênio, o que explica a desblindagem desse sinal alquílico. Em 2,18 ppm está contido o sinal dos hidrogênios da metila ligada ao anel aromático da sulfona, e o último sinal em 1,37 ppm é referente aos 6 hidrogênios das metilas da isopropila.

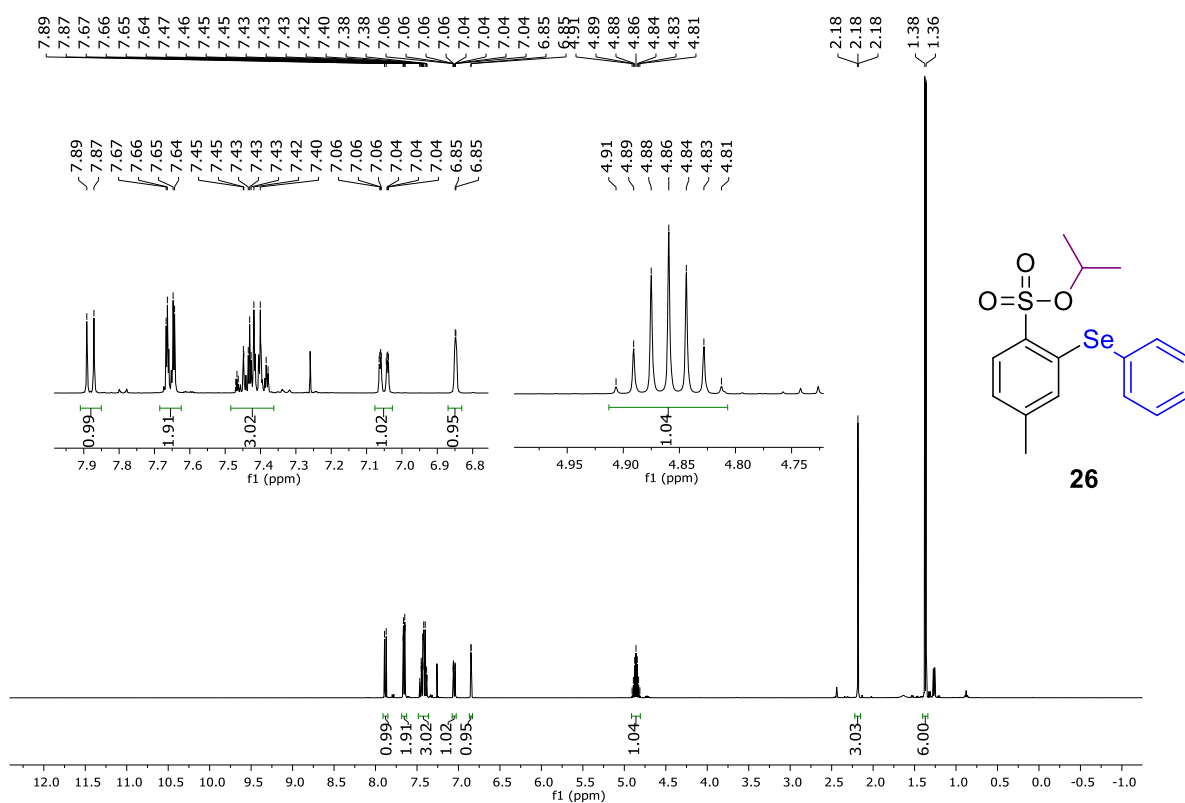


Figura 3. Espectro de RMN ¹H para o sulfono éster **26**, em CDCl₃.

Para o espectro de RMN ¹³C é possível observar todos os 10 picos referentes aos 12 carbonos aromáticos da molécula na região de 144,4 ppm até 126,7 ppm (Figura 4). Em 77,9 ppm é possível observar o carbono da isopropila, conectado diretamente ao oxigênio, e na região de 22 ppm os últimos dois carbonos da molécula, sendo os carbonos restantes da isopropila em 22,9 ppm e 21,6 ppm a metila conectada ao anel aromático da sulfona.

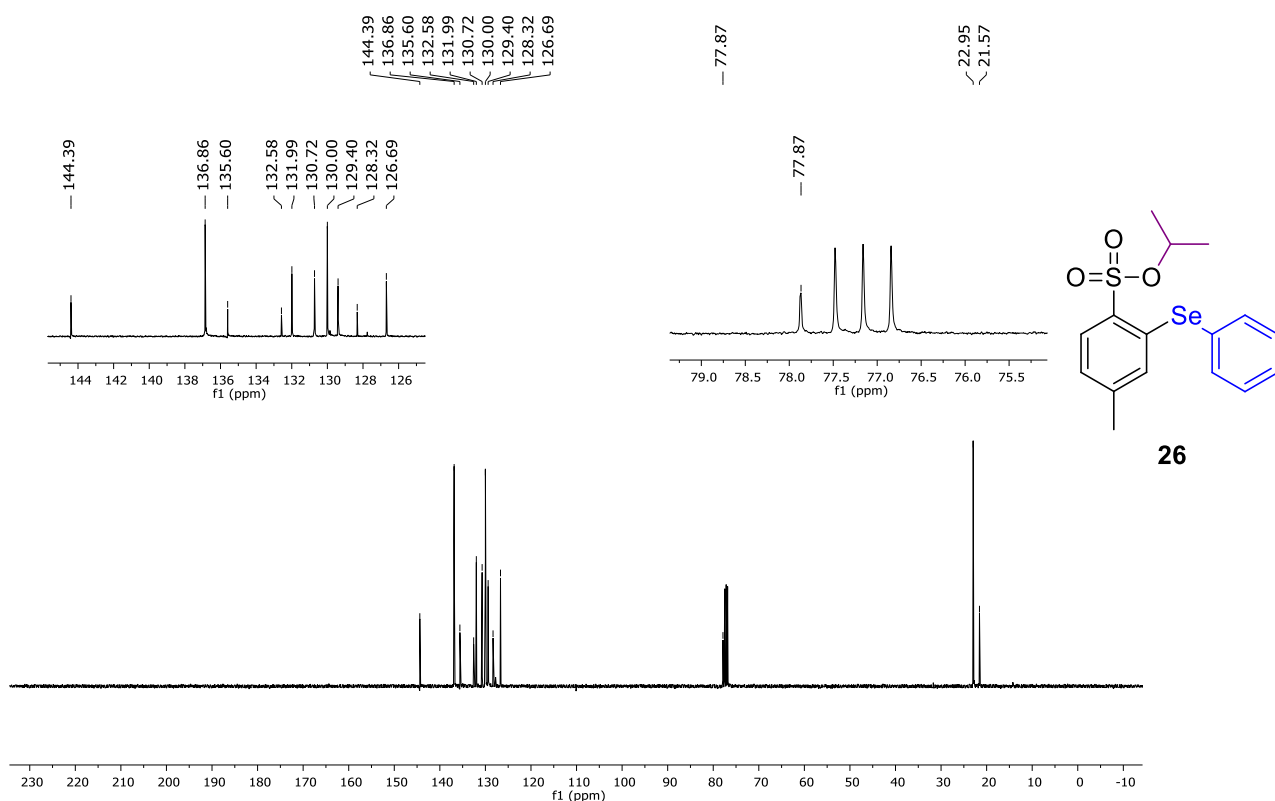


Figura 4. Espectro de ressonância magnética nuclear de carbono ^{13}C para o seleno sulfonato **26**, em CDCl_3 .

Para o pré-ligante **22** no RMN ^1H é possível observar 5 sinais na região dos aromáticos (entre 7,8 e 6,7 ppm) onde o mais desblindado é referente a um dubleto de integral relativa a 1 hidrogênio presente em 7,83 ppm (Figura 5). A desblindagem desse hidrogênio ocorre devido ao grupo sulfona estar ligado de maneira próxima a ele (posição *orto*). O seguinte multipletto entre 7,69 e 7,67 é referente aos dois hidrogênios em *orto* do anel aromático da fenila do selênio. O multipletto entre 7,44 e 7,36 é referente aos 3 últimos hidrogênios do anel aromático conectado ao átomo de selênio. Em seguida, encontra-se um dubleto em 6,9 com integral de 1 hidrogênio referente ao hidrogênio posicionado na posição *n* ao átomo de selênio. O último hidrogênio aromático é um singletto posicionado no anel aromático da sulfona na posição *orto* ao selênio, ou *meta* a sulfona. O último sinal em 2,08 ppm é referente os hidrogênios da metila ligada ao anel aromático da sulfona.

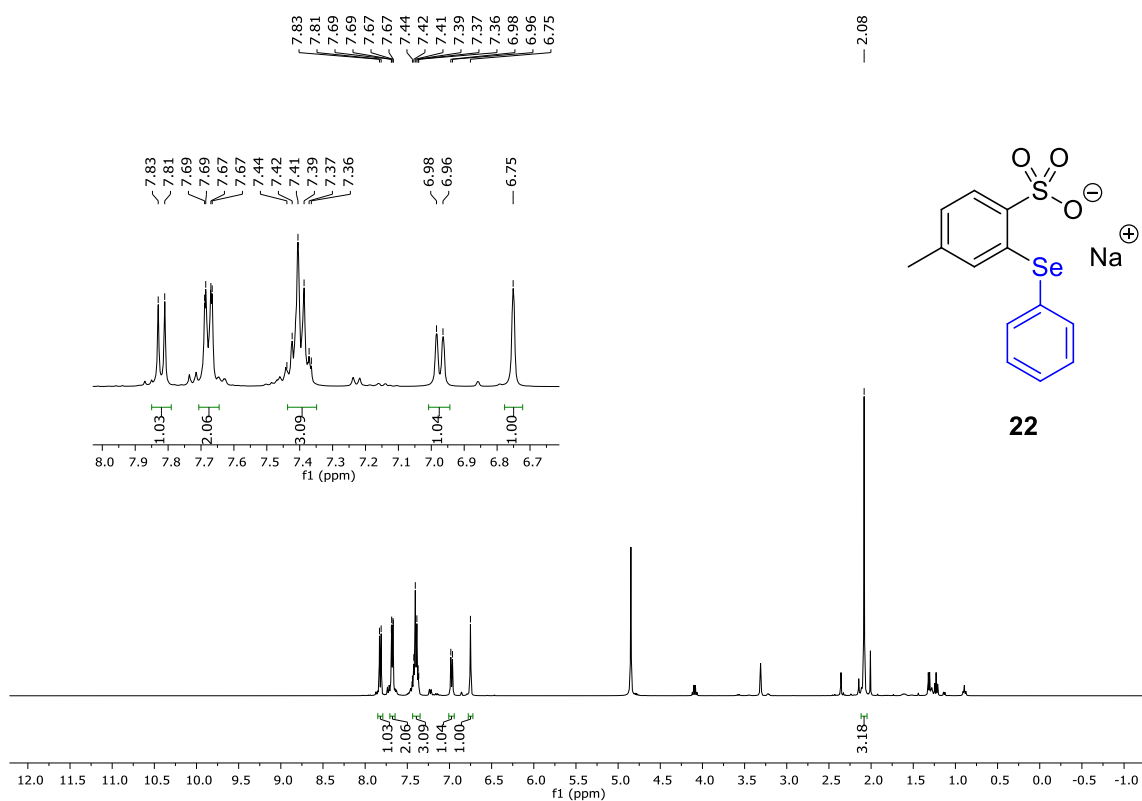


Figura 5. Espectro de RMN ^1H para o Pré-ligante seleno sulfonato **22**, em MeOD-D_4 .

Para o espectro de RMN ^{13}C é possível observar todos os 10 carbonos aromáticos da molécula na região de 141,7 ppm até 126,9 ppm (Figura 6). Em 21,1 ppm é possível observar a metila conectada ao anel aromático da sulfona. Em 141,7 ppm encontra-se o carbono quaternário **b** ligado diretamente ao grupo sulfonato. Em seguida, em 141,5 ppm, o carbono quaternário **c**, outro carbono quaternário do anel aromático do sulfonato ligado ao selênio. Em 137,8 ppm está contido o carbono **h** na posição *orto* ao selênio e seu equivalente. Em 134,0 ppm encontra-se outro carbono quaternário **e** conectado a metila do anel aromático do sulfonato. O próximo sinal em 131,8 ppm é referente ao carbono **a** na posição *orto* do anel aromático em relação ao sulfonato. Em 131,0 ppm encontra-se presente o carbono quaternário **g** da fenila aromático conectado ao átomo de selênio.

O próximo sinal em 130,7 ppm é referente ao carbono **i** e seu equivalente. Em 129,8 ppm encontra-se o carbono **f** na posição *meta* ao sulfonato. O próximo sinal é o outro carbono em *meta* **d** mais próximo do átomo de selênio em 129,0

ppm. O último sinal dos carbonos aromáticos é referente ao carbono sem equivalente do anel fenila **j** em 126,9 ppm.

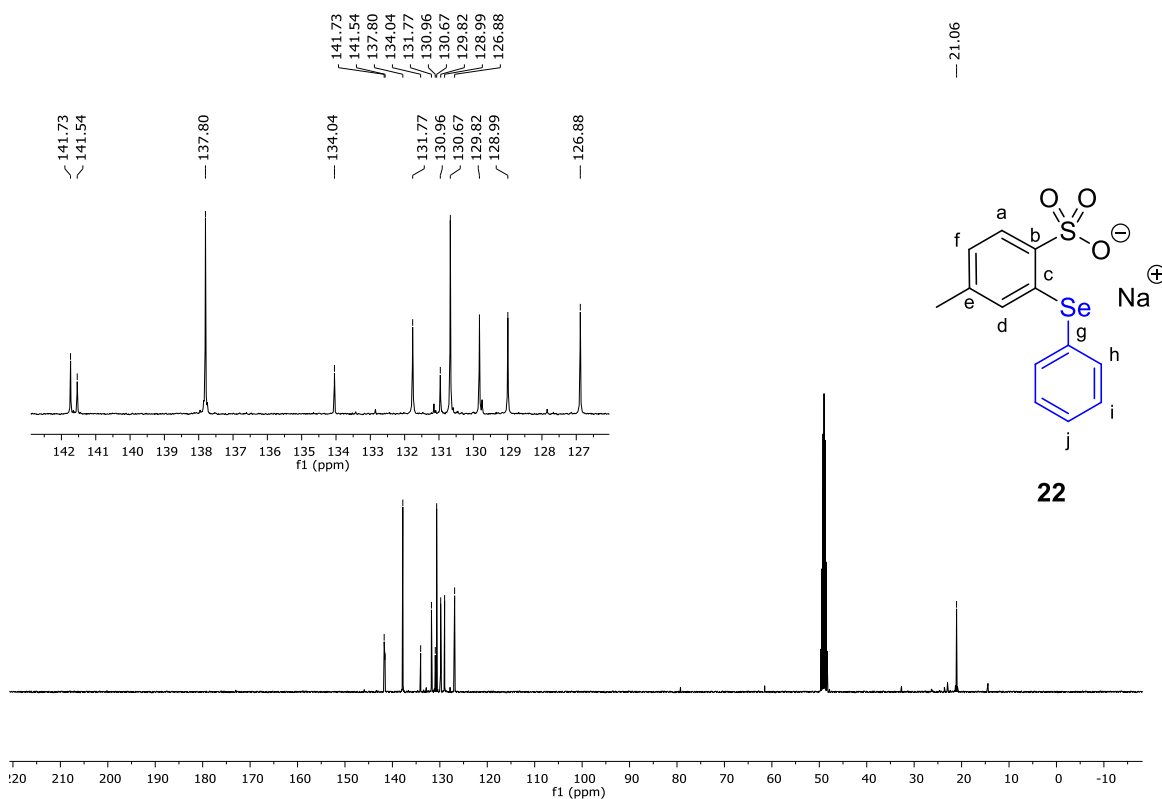


Figura 6. Espectro de RMN ^{13}C para o Pré-ligante seleno sulfonato **22**, em MeOD-D_4 .

De maneira a corroborar com os resultados obtidos através da análise de RMN ^{13}C , também foi realizado um experimento DEPT 135 (*Distortionless enhancement by polarization transfer*) para o pré-ligante **22** (Figura 7). Nesse experimento é possível observar a diferença entre carbonos ligados a um ou três hidrogênios, estando em uma fase, e carbonos ligados a dois hidrogênios, estando em fase oposta. Os carbonos quaternários não são possíveis de serem observados. No espectro a fase positiva é referente aos carbonos ligados a um ou três hidrogênios. A elucidação dos carbonos quaternários no RMN de ^{13}C foi realizada com auxílio do espectro de DEPT 135.

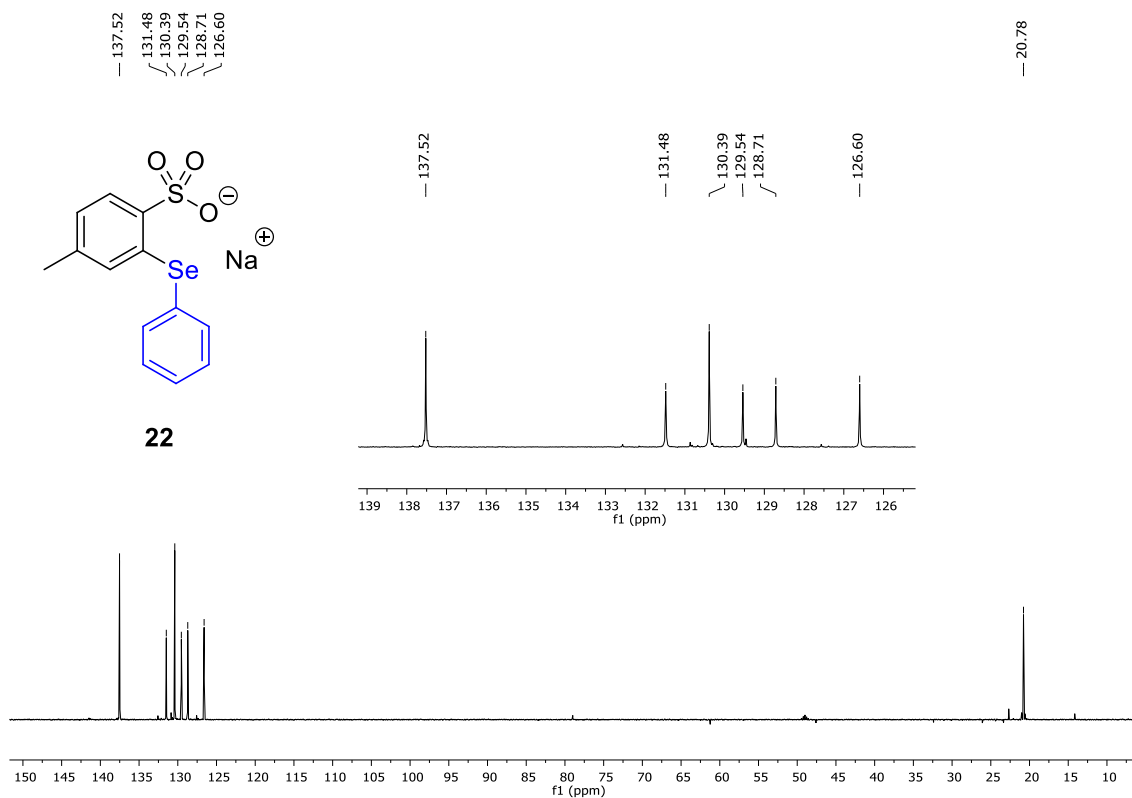


Figura 7. Espectro de ¹³C-DEPT 135 para o pré-ligante **22**, em MeOD-D₄.

Além disso, devido a um dos isótopos do núcleo de selênio apresentar spin $\frac{1}{2}$ foi realizada uma análise de RMN ⁷⁷Se. Nessa análise pode-se observar um sinal de selênio referente ao pré-ligante **22** em 430,33 ppm (Figura 8).

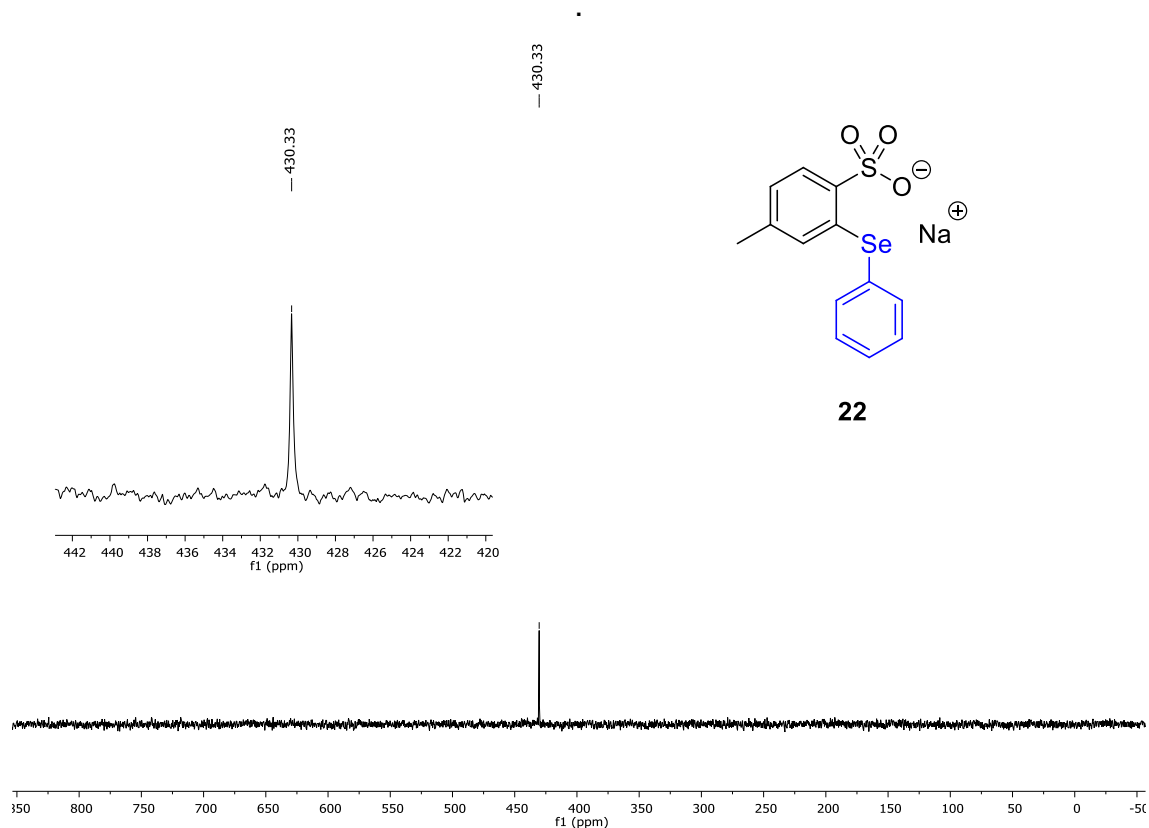


Figura 8. Espectro de RMN ^{77}Se para o Pré-ligante **22**, em MeOD- D_4

Abaixo, estão apresentados sobrepostos os espectros da região de infravermelho do composto **26** e do pré-ligante **22** (Figura 9), onde é possível observar as principais bandas características das moléculas. Podemos observar as bandas intensas de estiramento assimétrico $\nu_{as}(\text{S}=\text{O})$ e simétrico $\nu_s(\text{S}=\text{O})$ das sulfonas em aproximadamente $1350\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$. É interessante destacar o desaparecimento no espectro do pré-ligante **22** das bandas em 912 e 878 cm^{-1} no espectro do composto **26**, características do estiramento $\nu(\text{S}-\text{O}-\text{R})$ da ligação enxofre-oxigênio-isopropila indicando que houve a quebra da ligação enxofre isopropila. No anexo está contida a tabela 7 com as principais bandas contidas nos espectros de IV para os compostos sintetizados.

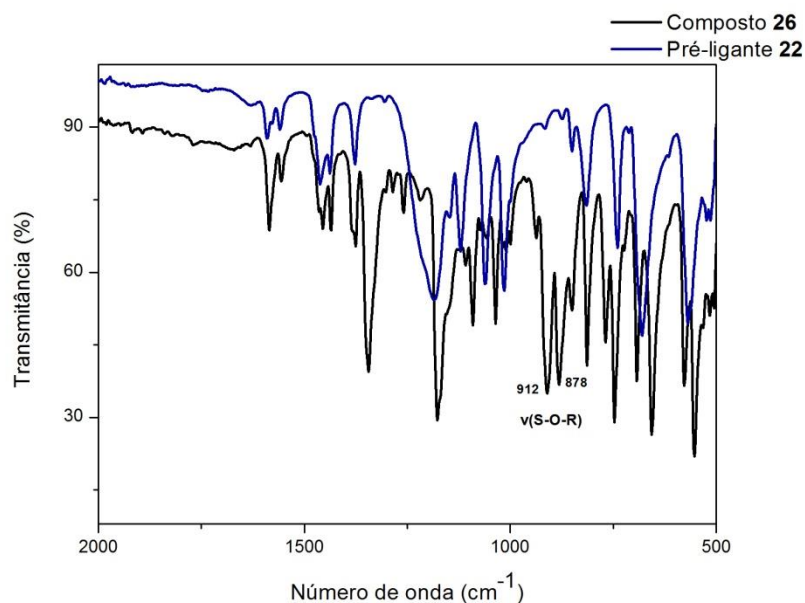


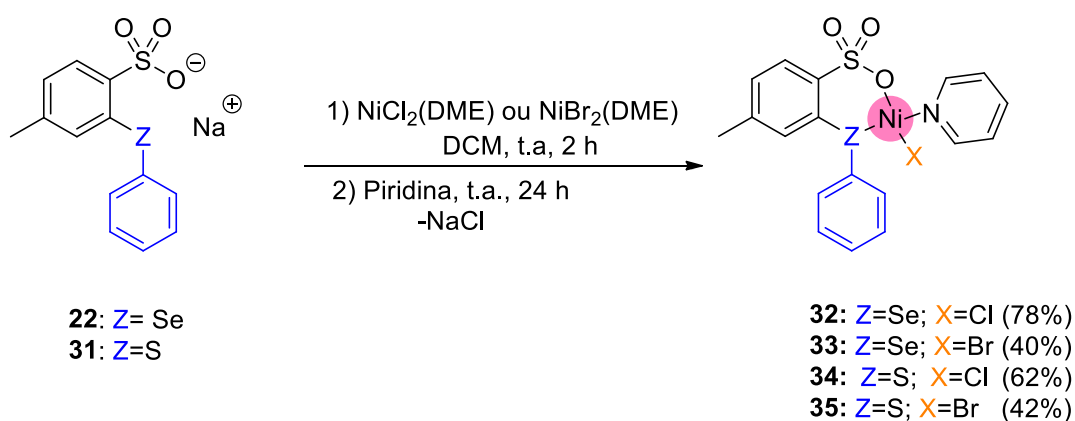
Figura 9. Espectros de IV do composto **26** e do pré-ligante **22** sobrepostos.

4.2. Síntese e caracterização dos complexos de níquel(II) contendo os ligantes bidentados calcogeno sulfonatos

A rota geral de síntese para os complexos de níquel(II) contendo os ligantes calcogeno sulfonatos é apresentada no Esquema 27. Os complexos foram preparados adicionando-se 1 equivalente de NiCl₂(DME) ou NiBr₂(DME) com 1 equivalente do pré-ligante (**22** ou **31**) em DCM, e deixado reagir por duas horas. Após esse período, foi adicionado 1 equivalente de piridina, e a reação foi mantida sob agitação a temperatura ambiente por 24 horas. O sal formado foi filtrado com cânula filtro, e a solução mãe evaporada sob vácuo. Ocorreu a formação dos complexos (**32-35**) como sólidos esverdeados com rendimentos variando de 40% a 78%. As estruturas dos complexos foram estabelecidas com base nas análises de espectroscopia na região do IV, ESI-HRMS (**32-35**), APCI-HRMS (**32**), análise elementar (**34**) e cálculo teórico (DFT) para **32**.

Esses complexos de níquel são extremamente sensíveis ao ar e à umidade, de modo que as tentativas de recristalização para as análises de difração de raios X em monocristal não foram bem sucedidas até o momento. Da mesma forma, os espectros de RMN ¹H dos complexos apresentaram sinais muito largos, de modo que os resultados obtidos até o momento foram inconclusivos. Complexos quadráticos de níquel(II) são diamagnéticos e

portanto, passíveis de serem analisados por RMN. Até o momento, não podemos confirmar se a presença dos sinais alargados nos espectros de RMN ocorre devido à decomposição dos complexos em solução, com a coordenação de uma ou mais moléculas de água ou solvente, ou se dá devido à distorções da geometria em relação à geometria ideal em solução. Resultados similares para complexos de níquel(II) contendo halogênio e ligantes salicilaldiminato haleto ⁴⁴ e pirrol-imina ⁴⁵ já foram descritos na literatura.



Esquema 27. Síntese dos complexos de níquel(II) (**32-35**).

Para tentar elucidar a estrutura do complexo **32**, foram realizadas análises de espectrometria de massas de alta resolução com ionização química à pressão atmosférica APCI-HRMS e espectrometria de massas de alta resolução com ionização por *electrospray* ESI-HRMS.

A primeira injeção foi realizada sem uma concentração exata da amostra. O solvente utilizado inicialmente foi acetonitrila e o método APCI(+) (referente à visualização de íons positivos). O espectro obtido pode ser observado na Figura 10, e apresenta diversos sinais com diferentes intensidades.

⁴⁴ J. Wang, L. Wan, D. Zhang, Q. Wang, Z. Chen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2013, 2093–2101.

⁴⁵ A. C. Pinheiro, A. H. Virgili, T. Roisnel, E. Kirillov, J.-F. Carpentier, O. L. Casagrande, *RSC Adv.* **2015**, 5, 91524–91531.

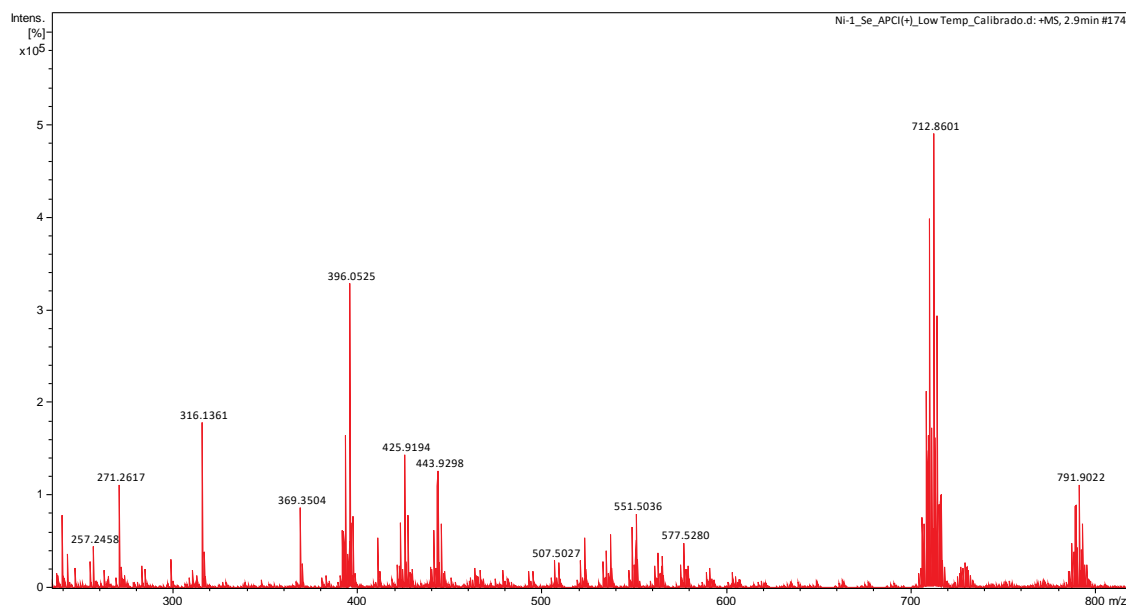


Figura 10. Espectro de massas de alta resolução APCI-HRMS(+) para o complexo **32** utilizando acetonitrila como solvente.

Dentre os picos observados, se destaca a relação massa/carga de 712,8601 m/z . Esse pico é referente a um átomo de níquel ligado à duas moléculas de ligante **22**. A comparação do íon de interesse com o padrão isotópico teórico está representado na Figura 11. Acredita-se que devido a uma alta concentração da amostra ocorra um agrupamento dos dois ligantes à um átomo de níquel, principalmente devido à perda do átomo de cloro durante o processo de ionização, e da piridina, devido à sua alta volatilidade.⁴⁶

⁴⁶ V. B. Di Marco, G. G. Bombi, *Mass Spectrom. Rev.* **2006**, 25, 347–379.

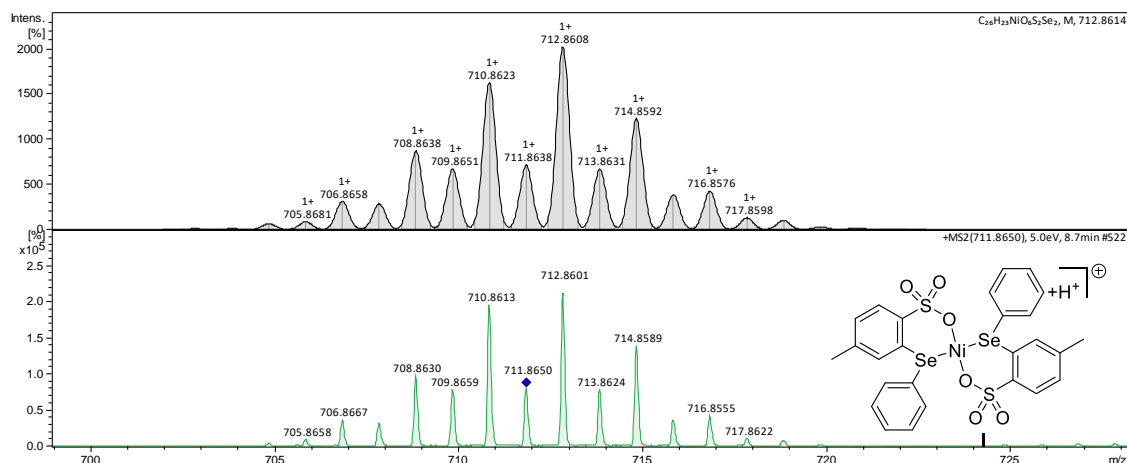


Figura 11. Padrão isotópico teórico e íon de relação massa/carga 712,8601 m/z .

Para investigar a natureza desse pico de alta intensidade, e na expectativa de se obter maiores informações sobre a estrutura do complexo, realizou-se uma análise *MS/MS* (massa/massa) isolando o pico de 712,8601 m/z . A análise de massas de alta resolução com o efeito de *MS/MS* isola um pico com massa desejada e a partir disso, pode-se mudar parâmetros como a quantidade de elétron-volts (eV). Esse aumento na descarga elétrica leva a quebras que ajudam a determinar a estrutura da molécula, além de sua massa exata. Desta maneira, inicialmente foi utilizada uma carga de 5 eV (observado no canto superior da Figura 12). A estabilidade da estrutura era tanta que somente com uma carga de 25 eV pode-se observar quebras e formação de novas estruturas a partir da isolada (712,8606 m/z , Figura 13).

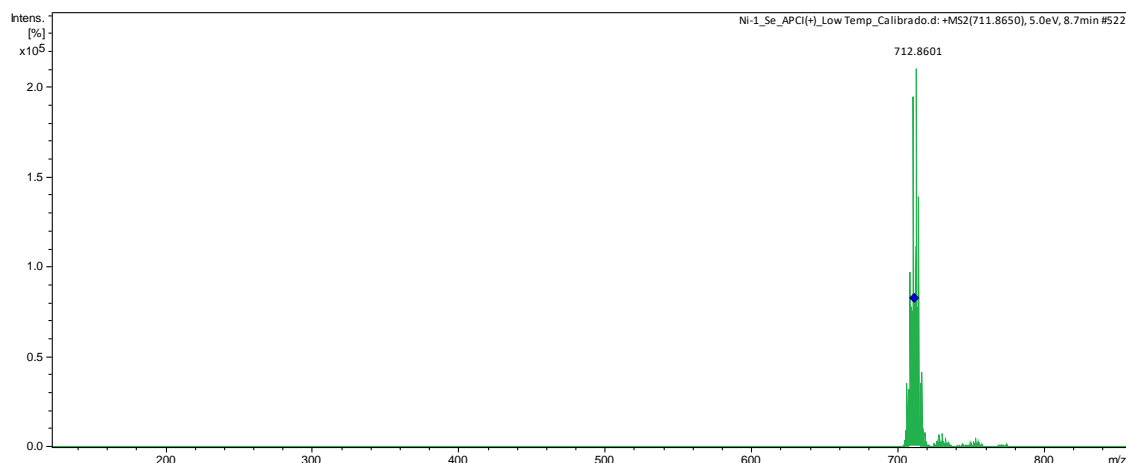


Figura 12. Análise de MS/MS(+) isolando o íon 712,8601 m/z e uma carga de 5 eV.

A partir do íon isolado e com uma carga de 25 eV, foi possível observar diversas quebras e a formação de íons de diferentes intensidades. É possível observar também que a maioria desses picos não está contida no primeiro espectro analisado (Figura 10), o que reforça que são fragmentos gerados a partir da quebra do íon 712,8606 m/z . Dentre os fragmentos, é possível observar um pico de alta intensidade com relação de massa/carga de 634,8130 m/z , e de menor intensidade um pico de 554,8568 m/z . Já com uma relação massa/carga menor existem três sinais consecutivos com diferença de uma molécula de água cada, 420,9131 m/z , 402,9026 m/z e 384,8920 m/z . Por fim, dois picos menores, sendo um em 322,9407 m/z e outro em 304,9356 m/z .

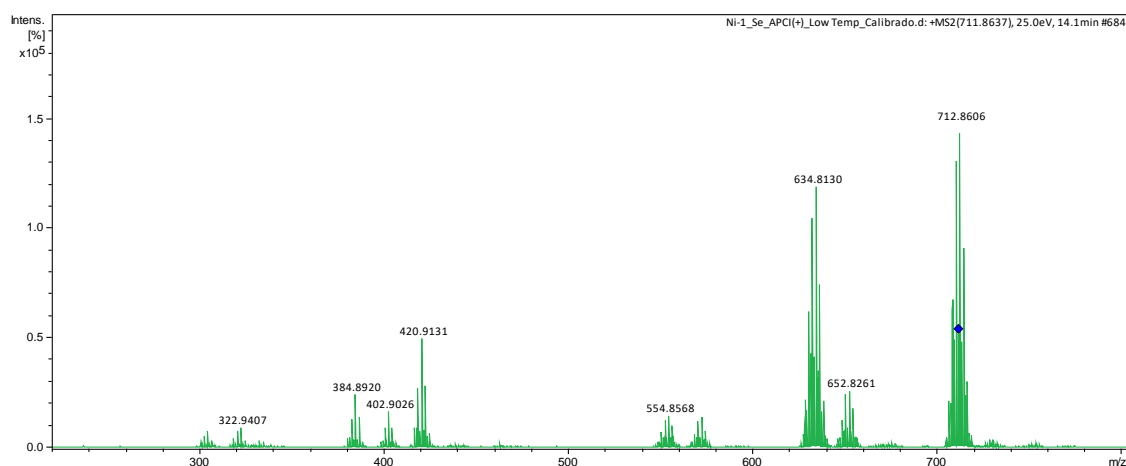


Figura 13. Análise de MS/MS(+) isolando o íon 712,8606 m/z e uma carga de 25 eV.

Conforme mencionado anteriormente, devido à alta concentração do complexo em relação ao solvente, durante o processo de ionização da amostra

ocorre a agregação do complexo **32** levando à formação da estrutura **I** (Esquema 28). Os íons encontrados no espectro de massas *MS/MS* representado na Figura 13 se referem às quebras derivadas da estrutura **I**. Entretanto, as diferentes estruturas obtidas a partir de **I** ajudam a corroborar com a estrutura proposta para o complexo **32**. Após o aumento da carga de 5 eV para 25 eV ocorreram diversas quebras. Seguindo uma ordem de massa pode-se observar uma primeira perda de fenila de um átomo de selênio levando a estrutura **II**, com o sinal em 634,8130 *m/z*. O pico em 652,8261 *m/z* é referente a mesma estrutura somando-se uma molécula de água. Em seguida, o próximo pico em 554,8568 *m/z* é referente a estrutura **III**, e se referente a perda de uma fenila juntamente a uma molécula de SO₃.

Os próximos três picos são referentes a molécula do ligante **22** ligado a um átomo de níquel, onde o primeiro pico referente a massa 384,8920 *m/z* é representado pela estrutura **IV**. Os outros dois picos em 402,9026 *m/z* e 420,9131 *m/z* são referentes a adição de uma e duas moléculas de água respectivamente. Esse sinal é de extremo interesse, pois demonstra todo o ligante **22** conectado ao átomo de níquel. O último pico em 304,9356 *m/z*, estrutura **V**, também se relaciona com o pico em 322,9407 *m/z* somando-se uma molécula de água. Este pico é de extrema importância, pois a partir dele é possível determinar a continuidade da ligação Se-Ni no complexo.

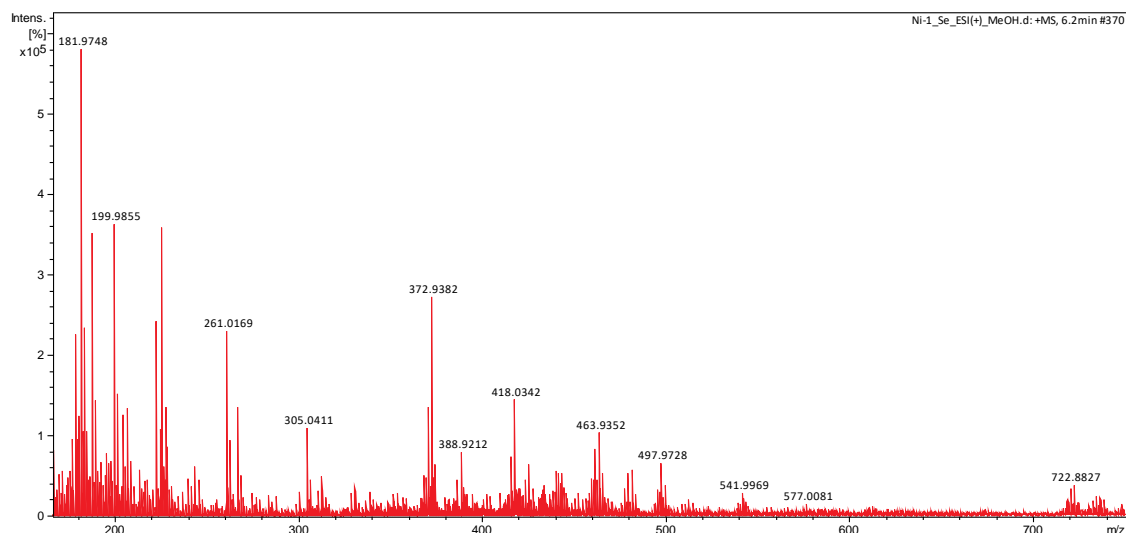


Figura 14. Espectro de massas de alta resolução ESI-HRMS(+) para o complexo **32** utilizando metanol como solvente.

Desta maneira, apesar da baixa intensidade do sinal em 463,9352 m/z, é possível observar o padrão isotópico característico do íon $[M-Cl]^+$ para o complexo **32** (Figura 15). A maioria dos outros sinais, infelizmente não apresenta o padrão isotópico de uma molécula contendo selênio, por isso não foram investigados minuciosamente.

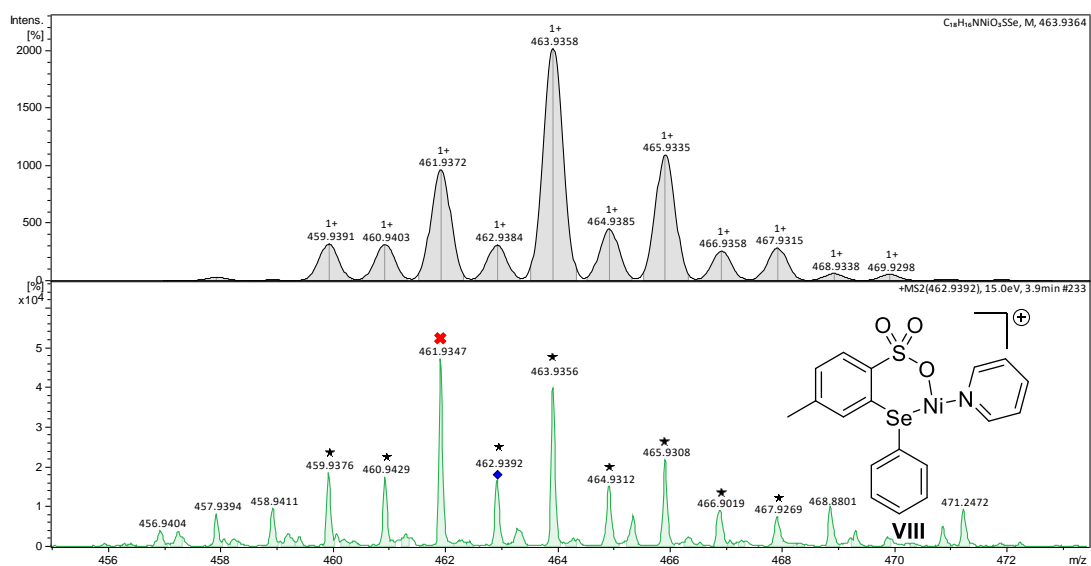


Figura 15. Padrão isotópico teórico e íon de relação massa/carga 463,9352 m/z para o composto **32**.

Análises de espectroscopia na região do IV também foram utilizadas como ferramenta complementar para a caracterização dos complexos. Como exemplo,

o espectro de IV do pré-catalisador **32** (Figura 26) que apresentou espectro similar ao do pré-ligante **22**, sendo que nenhum deslocamento significativo de bandas foi observado.

No anexo está contida a tabela 8 que apresenta as principais bandas contidas nos espectros de IV para os complexos de níquel. Ao comparar os outros complexos de níquel pode-se verificar também a similaridade com os espectros dos pré-ligantes com nenhum deslocamento significativo.

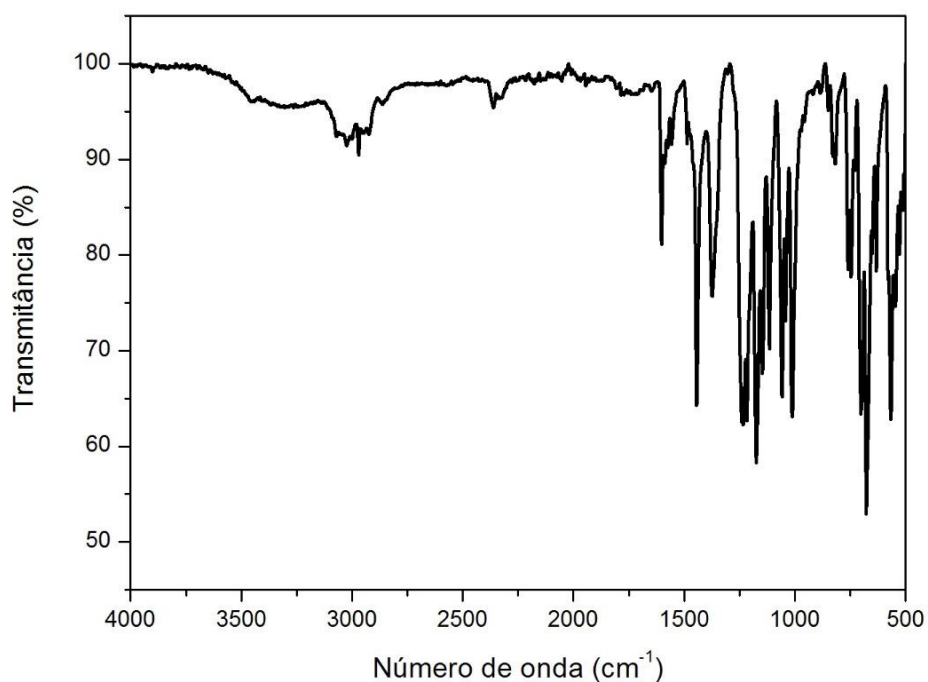


Figura 16. Espectro de IV do complexo **32**.

Como já relatado anteriormente, foram realizadas várias tentativas de recristalização dos compostos **32-35** com objetivo de caracterizá-los por difração de raios-x em monocristal. Apesar disso, todas as tentativas até o momento foram improdativas. A presença de apenas uma molécula de ligante e uma piridina coordenada ao átomo de níquel, comprovada através das análises de HRMS (**32-35**) e análise elementar (**34**), levantava ainda a possibilidade de duas geometrias de coordenação possíveis para esta classe de complexos: quadrática ou tetraédica distorcidas. Em razão disso, cálculos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) foram realizados para investigar a estrutura mais estável do complexo **32**. Três diferentes estruturas e

configurações eletrônicas foram consideradas: um **triplete**, um singleto com Cl *trans* ao átomo de Se (**singleto 1**) e um singleto com Cl *cis* ao átomo de Se (**singleto 2**). As estruturas otimizadas obtidas no nível de teoria BP86/def2-TZVP são mostradas na Figura 17.

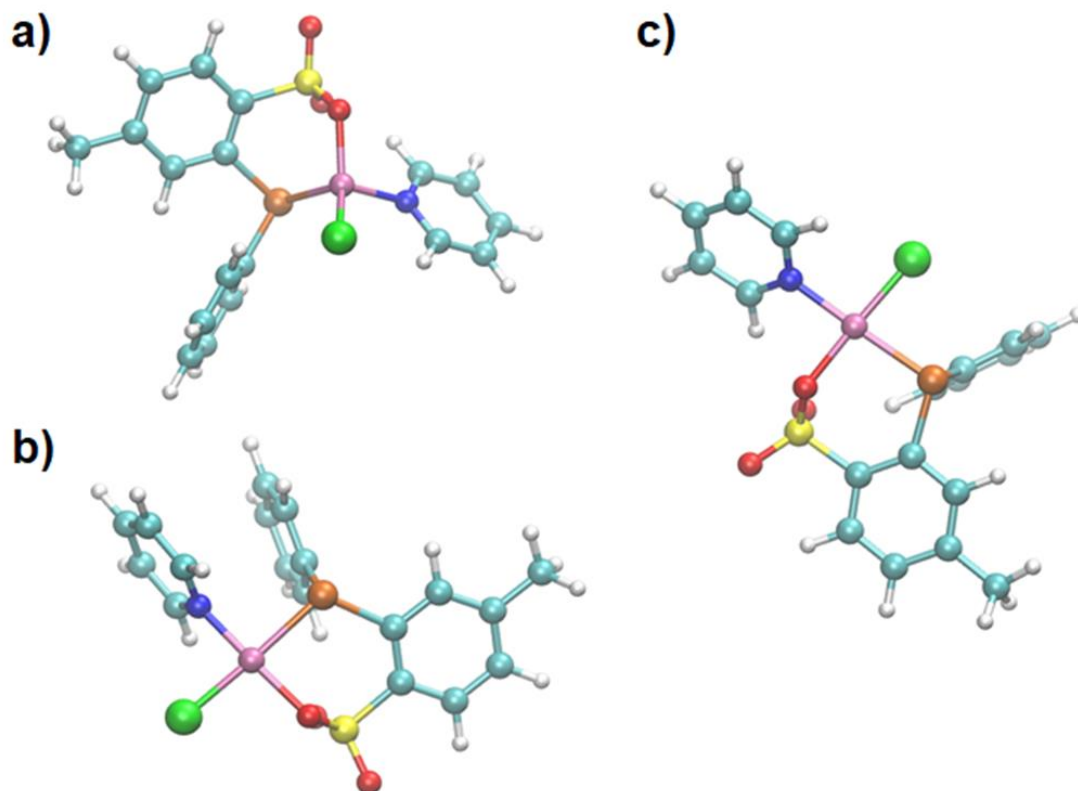


Figura 17. Estruturas otimizadas para isômeros do complexo **32** no nível BP86/def2-TZVP da teoria DFT. Estruturas a) **triplete**, b) **singleto 1** (Cl *trans* ao Se) e c) **singleto 2** (Cl *cis* ao Se).

Como esperado, a configuração tripleto gera uma estrutura tetraédrica e ambas as configurações singleto geram estruturas quadráticas distorcidas. Alguns parâmetros geométricos selecionados para as estruturas otimizadas estão resumidos no Anexo Tabela 9. As estruturas **triplete** e **singleto 1** são mais altas em energia em comparação com o **singleto 2**, com valores de ΔG (ΔE) de 14,2 (22,6) e 35,1 (35,2) kJ mol^{-1} , respectivamente. Deste modo, a estrutura singleto 2 é a mais estável entre as estruturas propostas.

Os parâmetros geométricos e eletrônicos da estrutura de energia mínima **singleto 2** também foram analisados. As distâncias e ângulos de ligação do **singleto 2** têm valores semelhantes em comparação com outros compostos de

níquel,⁴⁷ com ligações Ni-N e Ni-O na faixa de 1,8-1,9 Å. A ligação Ni-Se é ligeiramente menor (2,44 Å) quando comparada às ligações Ni-Se em complexos octaédricos (2,5-2,6 Å).³⁴ Os orbitais HOMO e LUMO para o **singleto 2** são mostrados na Figura 18. O HOMO está localizado principalmente sobre o orbital $d(z^2)$ do níquel, e o LUMO é deslocado sobre o orbital $d(x^2-y^2)$ do metal e os átomos diretamente ligados ao metal (Se, Cl, N e O).

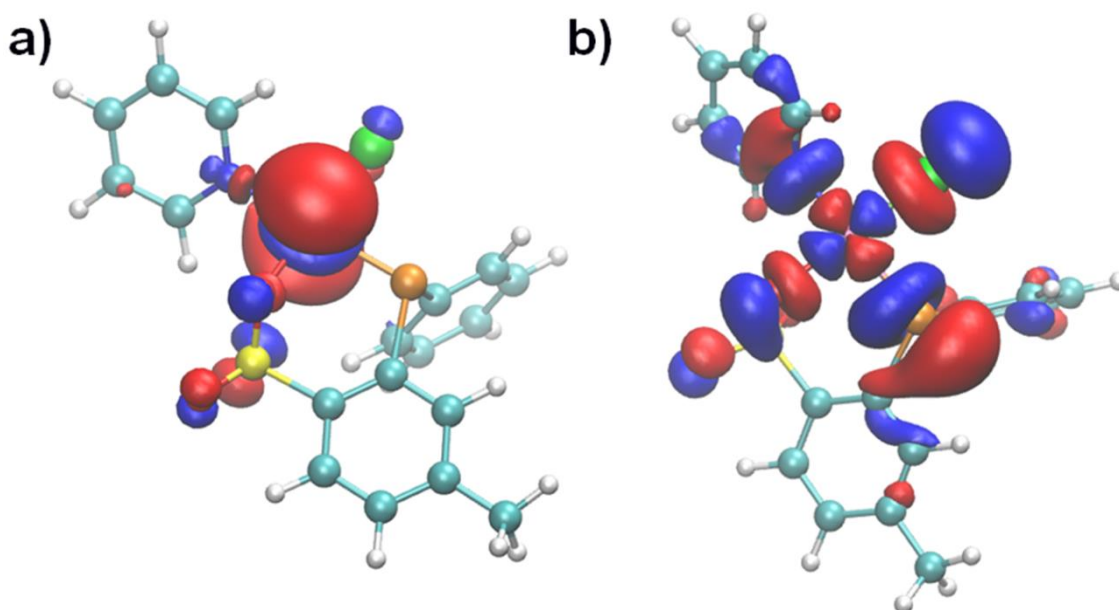


Figura 18. Orbitais HOMO e LUMO para o **singleto 2** do pré catalisador **32**.

Análise dos orbitais naturais de ligação (NBO) foram realizadas para investigar a estrutura eletrônica do complexo. As cargas naturais (*natural charge*) bem como a configuração eletrônica de valência (*natural electron configuration*) do metal e dos átomos na primeira esfera de coordenação estão representadas na Tabela 2. A carga natural no átomo de Ni é de 0,69e, significativamente menor do que a carga +2e esperada. Pelas cargas do ligante, pode-se identificar uma doação de carga dos átomos Se e Cl, com Se com carga positiva de + 0,57e e Cl com -0,52e em comparação com a carga -1e esperada.

⁴⁷(a) V. Torabi, H. Kargar, A. Akbari, R. Behjatmanesh-Ardakani, H. A. Rudbari and M. Nawaz Tahir. *J. Coord. Chem.* **2018**, 71, 3748-3762. (b) F. Schneck, F. Schendzielorz, N. Hatami, M. Finger, C. Würtele, and S. Schneider. *Angew. Chem.* **2018**, 130, 14690-14695. (c) H. Oshita, T. Suzuki, K. Kawashima, H. Abe, F. Tani, S. Mori, T. Yajima, Y. Shimazaki. *Dalton Trans.* **2019**, 48, 12060-12069.

³⁴ L. C. Dresch, B. B. de Araújo, O. de L. Casagrande, R. Stieler, *RSC Adv.* **2016**, 6, 104338–104344

Tabela 2. Cargas naturais e a configuração eletrônica de valência do metal dos átomos na primeira esfera de coordenação do complexo **32**.

Átomo	Carga natural (e)	Configuração eletrônica de valência
Ni	0,69502	[core] 4s(0,37) 3d(8,91) 4p(0,01) 4d(0,01)
Se	0,57159	[core] 4s(1,70) 4p(3,70) 4d(0,02) 5p(0,01)
Cl	-0,51641	[core] 3s(1,95) 3p(5,55) 3d(0,01)
N	-0,41430	[core] 2s(1,33) 2p(4,04) 3p(0,03) 3d(0,01)
O	-0,93502	[core] 2s(1,82) 2p(5,09) 3p(0,01) 3d(0,02)

As interações de energia perturbativa de segunda ordem relevantes entre os orbitais naturais de ligação estão resumidas na Tabela 3 e os orbitais naturais envolvendo essas interações são apresentados na Figura 19.

Tabela 3. Energias perturbativas de segunda ordem $E^{(2)}$ de interações do tipo doador-receptor nos NBO. (LP = par de elétrons isolados, ligação BD = par de elétrons ligantes e BD* = par de elétrons anti-ligantes).

Doador		Receptor		$E^{(2)} / \text{kcal mol}^{-1}$
Número	NBO	Número	NBO	
74	BD Ni-Se	127	BD* Ni-Cl	496,2
75	BD Ni-Cl	126	BD* Ni-Se	405,5
74	BD Ni-Se	126	BD* Ni-Se	107,0
57	LP Ni	126	BD* Ni-Se	61,35
57	LP Ni	127	BD* Ni-Cl	51,49

Os valores mais altos indicam um forte desvio de uma estrutura de Lewis idealizada na descrição da estrutura eletrônica do complexo. As fortes interações entre os orbitais ligantes e anti-ligantes das ligações Ni-Se e Ni-Cl indicam que uma alta deslocalização de elétrons entre essas ligações aumenta a estabilização da molécula. Este efeito poderia explicar a estabilidade do **singleto 2** sobre o **singleto 1**, onde os átomos de Cl e Se estão em posição *trans* entre si. Este resultado também é consistente com a carga natural mais positiva em Cl e Se. Além disso, duas outras interações importantes são identificadas entre o orbital *d* ocupado do átomo de Ni e os orbitais anti-ligantes Ni-Se e Ni-Cl. Esse

resultado indica que uma significativa doação de elétrons dos ligantes auxilia na estabilização do complexo.

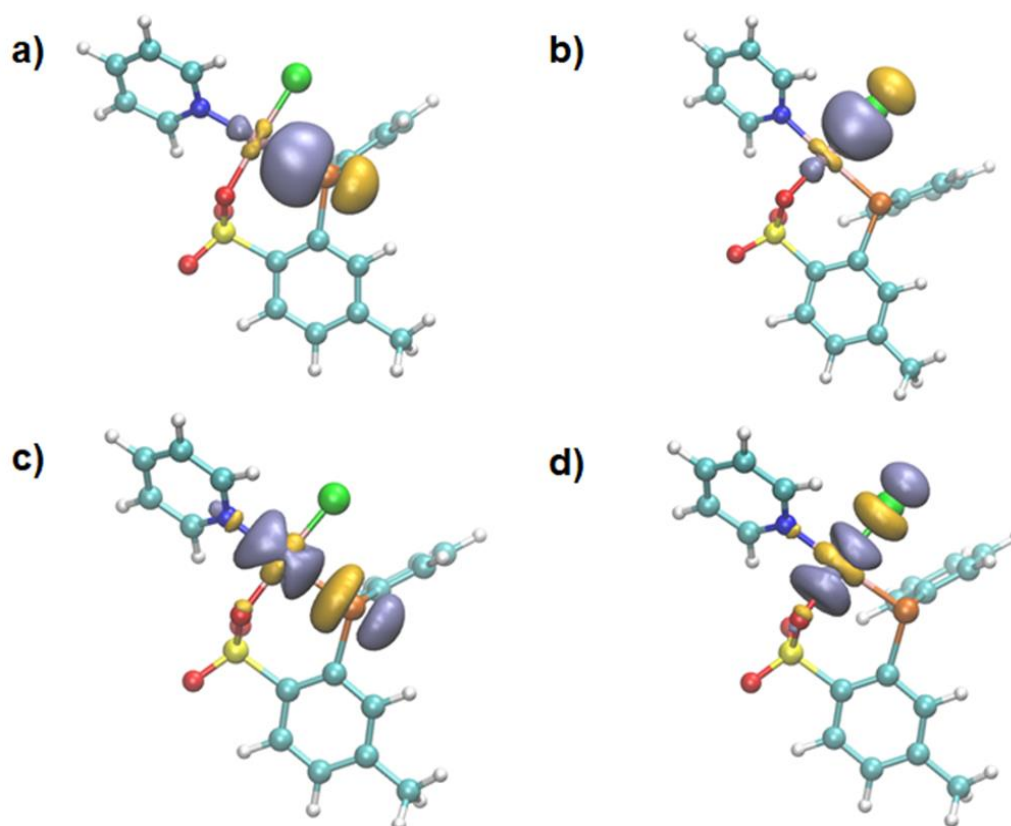


Figura 19. Orbitais naturais responsáveis pelas interações descritas na Tabela 3. (a) Ligação NBO Ni-Se, (b) ligação NBO Ni-Cl, anti-ligante NBOs (c) Ni-Se e (d) Ni-Cl. Esses NBOs são formados principalmente por um orbital híbrido de Ni sd , um orbital p do Cl ou um orbital p do Se.

4.3. Reações de oligomerização do eteno empregando os complexos de níquel(II)

Semelhante ao que ocorre com os catalisadores de Brookhart e Drent pouco impedidos, o complexo **32** quando ativado com MAO, levou a produção de oligômeros. As reações de oligomerização do eteno foram estudadas inicialmente empregando o complexo de níquel **32** como modelo, utilizando metilaluminoxano (MAO - 5% em massa total de Al) como cocatalisador. Todos os experimentos foram realizados em duplicatas apresentando um erro experimental de $\pm 10\%$. Na condição inicial ($[Al/Ni]= 300$, $T= 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, tempo= 20 min) o sistema catalítico **32**/MAO mostrou-se ativo para reações de

oligomerização do eteno com uma frequência de rotação (FR) de $32,6 \times 10^3$ (mol eteno) (mol Ni)⁻¹ (h)⁻¹ com seletividade de 81,3% para α -C₄ (Entrada 1, Tabela 4).

Como já citado anteriormente, existem apenas dois catalisadores contendo o átomo de selênio com aplicação para a oligomerização do eteno descritos na literatura. Assim, o complexo **32** foi selecionado para otimização das condições reacionais. No estudo da otimização das condições reacionais, investigou-se a influência do tipo de cocatalisador, temperatura, tempo de reação e razão molar [Al]/[Ni] sobre a FR e seletividade do sistema catalítico. Os resultados são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Otimização das condições reacionais na oligomerização do eteno utilizando o complexo **32**.^a

Entrada	[Al]/[Ni]	T (°C)	Tempo (min)	Olig. (g)	FR ^b (10 ³)	Seletividade (massa. %)			
						C ₄ (α -C ₄)	(<i>cis</i> -C ₄)	(<i>trans</i> -C ₄)	C ₆
1	300	30	20	3,0	32,6	94,9(85,7)	(9,2)	(5,1)	5,1
2	300 ^c	30	20	0,1	1,1	100(94,6)	(4,4)	(1,0)	0
3	300 ^d	30	20	0,9	9,7	43,7(88,4)	(11,6)	(0)	56,3
4	300	20	20	0,9	10,0	98,1(94,6)	(3,5)	(1,9)	1,9
5	300	40	20	2,0	21,3	94,2(80,1)	(12,6)	(7,3)	5,8
6	300	30	10	0,9	19,0	98,7(92,1)	(4,9)	(3,0)	1,3
7	300	30	30	3,8	27,5	96,0(87,8)	(7,6)	(4,6)	4,0
8	600	30	20	3,9	42,1	98,8(88,9)	(7,0)	(4,1)	1,2
9	900	30	20	3,0	32,1	99,1(91,1)	(5,6)	(3,3)	0,9

^a condições reacionais: catalisador **Ni1** = 10 μ mol, tolueno = 100mL, cocatalisador = MAO, P(eteno) = 20 bar. ^b Mol de eteno convertido por mol de níquel por hora, determinado por cromatografia gasosa. ^c mistura de cocatalisadores (150 equiv. de MAO + 150 equiv. de TMA).^d mistura de cocatalisadores (150 equiv. de MAO + 150 equiv. de TiBA).

Com o intuito de investigar o efeito de outros alquilaluminios no desempenho do pré-catalisador **32** fez-se o uso de outros cocatalisadores. A reação de oligomerização do eteno quando utilizada uma mistura de trimetilaluminio (TMA) e MAO, produziu uma baixa atividade de $1,1 \times 10^3$ mol (eteno mol) (mol Ni)⁻¹ (h)⁻¹ com seletividade para α -C₄ de 94,6% (Entrada 2,

Tabela 4). A mistura triisobutilaluminio (TiBA) e MAO também levou a uma redução no desempenho catalítico FR de $9,7 \times 10^3$ (mol eteno) (mol Ni)⁻¹ (h)⁻¹ e na produção de α -C₄ de 38,6%, porém com uma melhoria na fração de hexeno (C₆ = 56,3%) (Entrada 3, Tabela 4). Importante destacar que esses resultados em relação aos alquilaluminios TMA e TiBA estão em concordância com estudos publicados pelo nosso grupo com sistemas catalíticos de Ni(II).⁴⁸ Deste modo, optou-se por utilizar MAO como cocatalisador.

O estudo relacionado a variação de temperatura foi realizado visando avaliar a estabilidade térmica das espécies catalíticas, além de se obter a melhor temperatura para o sistema catalítico estudado (Figura 20). Quando se diminuiu a temperatura da reação de oligomerização de 30 °C para 20 °C, pode-se observar uma diminuição da FR de $32,6 \times 10^3$ (mol eteno) (mol Ni)⁻¹ (h)⁻¹ para $10,0 \times 10^3$ (mol eteno) (mol Ni)⁻¹ (h)⁻¹ (entradas 1 e 4), indicando possivelmente uma solubilidade maior do catalisador em tolueno à 30 °C, facilitando a formação de espécies ativas no meio reacional. Entretanto, na entrada 5, onde a temperatura foi aumentada a 40 °C, pode-se observar um decréscimo contínuo no desempenho catalítico com FR de $21,3 \times 10^3$ indicando a decomposição térmica parcial do catalisador e diminuindo o número de espécies catalíticas ativas. Também é possível observar uma tendência na diminuição da seletividade para α -C₄ com o aumento da temperatura, corroborando que o processo de isomerização de 1-buteno em butenos internos é favorecido com o aumento da temperatura.

⁴⁸ (a) C. H. Junges, L. C. Dresch, M. T. da Costa, B. Tirloni, O. L. Casagrande, R. Stieler, *Applied Organometallic Chemistry* **2019**, 33, e4887. (b) L. L. de Oliveira, S. M. da Silva, A. C. A. Casagrande, R. Stieler, O. L. Casagrande, *Applied Organometallic Chemistry* **2018**, 32, e4414.

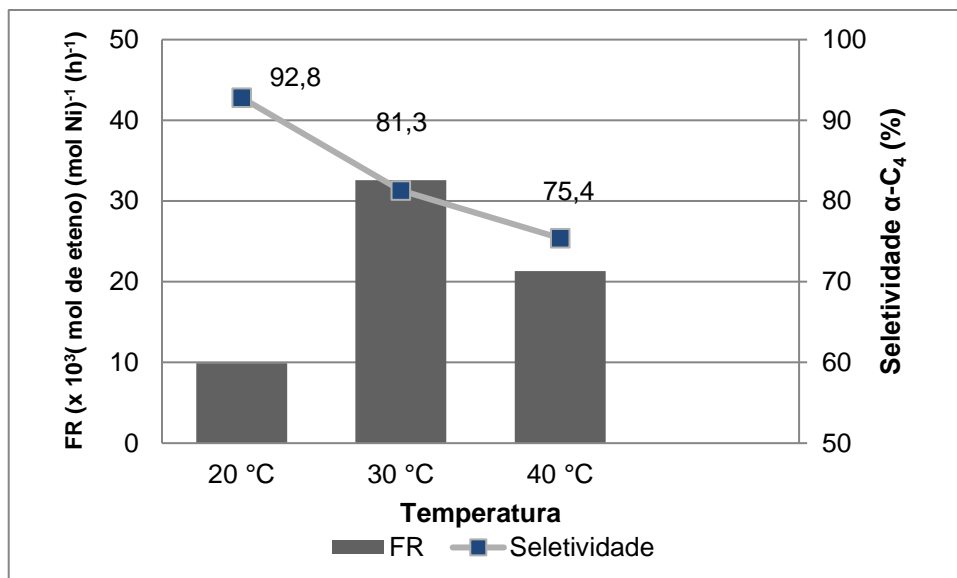


Figura 20. Influência da temperatura na FR e na produção de α -C $_4$ utilizando o sistema catalítico **32**/MAO. (20 min, [Al]/[Ni]=300, 20 bar).

As reações de oligomerização variando o tempo foram efetuadas no intervalo de 10, 20 e 30 min à 30 °C visando avaliar o tempo de vida do sistema catalítico **32**/MAO. Com o tempo de reação de 10 min o catalisador apresentou uma diminuição no desempenho catalítico de $19,0 \times 10^3$ (mol eteno) (mol Ni) $^{-1}$ (h) $^{-1}$ com uma produção de 0,9 g de oligômeros (Entrada 6, Tabela 4) quando comparado com o tempo de reação de 20 min com atividade catalítica de $32,6 \times 10^3$ (mol eteno) (mol Ni) $^{-1}$ (h) $^{-1}$ e produção de oligômeros de 3,0 g (Entrada 1, Tabela 5). Como pode ser visto na Figura 21 a relação entre o tempo de reação e a massa de oligômeros mostra que o sistema catalítico **32**/MAO se mantém ativo mesmo a 30 min, produzindo 3,8 g de oligômeros, porém com uma leve redução na FR de $27,5 \times 10^3$ (mol eteno) (mol Ni) $^{-1}$ (h) $^{-1}$ (Entrada 7, Tabela 4) indicando um longo tempo de vida das espécies ativas.

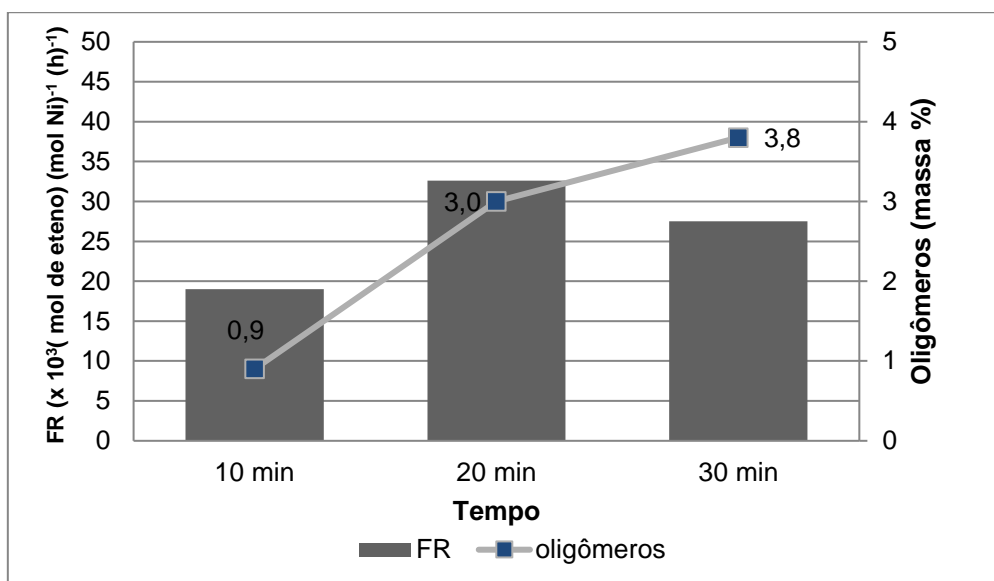


Figura 21. Influência do tempo de reação na FR e na massa de oligômeros utilizando o sistema catalítico **32**/MAO. ([Al]/[Ni]=300, 30 °C, 20 bar).

Através desses resultados foram realizados estudos relacionados à influência do cocatalisador MAO variando a razão molar [Al]/[Ni] de 300 a 900 (Tabela 5, entradas 1, 8 e 9). Como apresentado na Figura 22, os resultados mostram que a FR aumenta com o aumento da razão molar [Al]/[Ni] de 300 para 600 equivalentes ($32,6 \times 10^3$ para $42,1 \times 10^3$ (mol eteno) (mol Ni)⁻¹ (h)⁻¹). O aumento da quantidade do cocatalisador de 300 para 600 equivalentes confere um maior desempenho catalítico, podendo este resultado ser atribuído ao aumento do número de espécies catalíticas ativas no meio reacional e ao consumo de MAO por impurezas do solvente que podem acabar envenenando o catalisador.⁴⁹ Quando a razão molar foi aumentada para 900 equivalentes é possível observar um decréscimo no desempenho catalítico com FR de $32,1 \times 10^3$ (mol eteno) (mol Ni)⁻¹ (h)⁻¹, onde possivelmente a alta concentração de alquilalumínio pode saturar a esfera de coordenação da espécie ativa e dificultar a coordenação de moléculas de eteno ao centro metálico.⁵⁰ A seletividade para α -C₄ não teve uma variação significativa com a variação da relação [Al]/[Ni], com valores variando entre 81,3% e 90,3%.

⁴⁹ W. Zhang, W.-H. Sun, S. Zhang, J. Hou, K. Wedeking, S. Schultz, R. Fröhlich, H. Song, *Organometallics* **2006**, *25*, 1961–1969.

⁵⁰ Q. Shi, S. Zhang, F. Chang, P. Hao, W.-H. Sun, *Comptes Rendus Chimie* **2007**, *10*, 1200–1208.

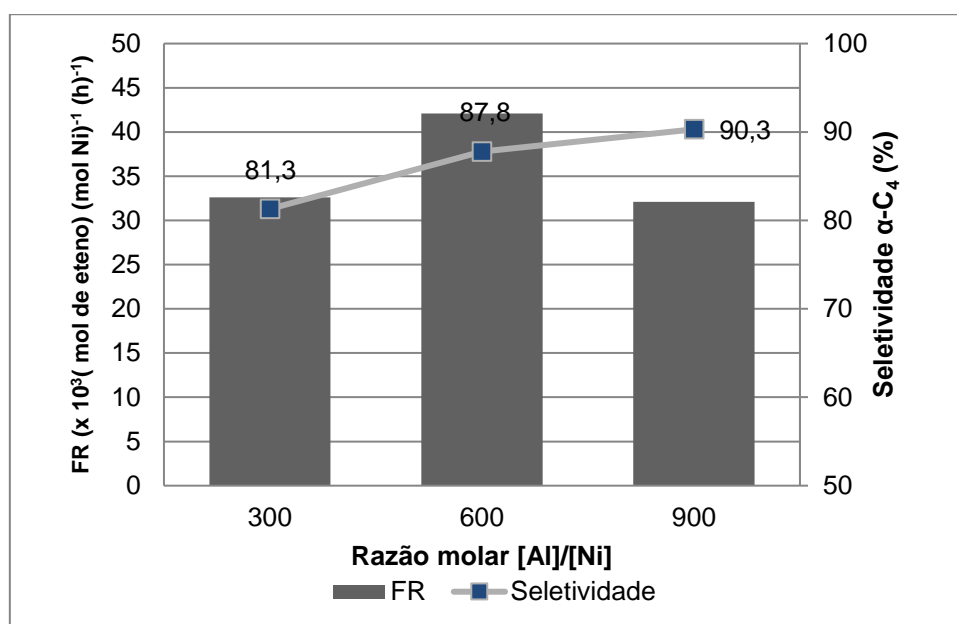


Figura 22. Influência da razão molar [Al]/[Ni] na FR e na produção de α -C₄ utilizando o sistema catalítico **32**/MAO. (20 min, 30 °C, 20 bar).

Após a otimização da reação utilizando o sistema catalítico **32**/MAO, o complexo **34** também foi testado como pré-catalisador para a reação de oligomerização do eteno, utilizando as condições otimizadas obtidas anteriormente (MAO, [Al/Ni] = 600, T = 30 °C, Tempo = 20 min). Os resultados são apresentados na Tabela 6. O pré-catalisador **34** também se mostrou ativo na reação de oligomerização do eteno com FR = 72,3 x 10³ (mol eteno) (mol Ni)⁻¹ (h)⁻¹ e seletividade para α -C₄ de 84,3% (entrada 10, Tabela 5).

Tabela 5. Oligomerização do eteno utilizando os pré-catalisadores **32** e **34**.^a

Entrada	Cat.	Olig. (g)	FR ^b (10 ³)	Seletividade (massa %)			
				C ₄ (α -C ₄)	(<i>cis</i> - C ₄)	(<i>trans</i> - C ₄)	C ₆
8	32	3,9	42,1	98,8(88,9)	(7,0)	(4,1)	1,2
10	34	6,7	72,3	96,8(87,1)	(8,4)	(4,5)	3,2

^acondições reacionais: pré-catalisador= 10 μ mol, tolueno= 100mL, cocatalisador= MAO, [Al/Ni] = 600, T= 30 °C, tempo= 20 min, P(eteno) = 20 bar; ^b Mol de eteno convertido por mol de níquel por hora, determinado por cromatografia gasosa.

Cabe-se destacar que os brometo complexos de níquel **33** e **35** já foram sintetizados e caracterizados por ESI-HRMS. Entretanto, devido à ambigüidade dos testes catalíticos realizados até o momento e à ausência de análise elementar para esses complexos, decidimos não discutir os resultados das atividades catalíticas para esses complexos.

Comparando a atividade catalítica apresentada pelos complexos **32** e **34**, onde a mudança na estrutura do complexo é apenas o átomo de calcogênio, o complexo **34** contendo o átomo de enxofre demonstrou ser bem mais ativo com FR de $72,3 \times 10^3$ (mol eteno) (mol Ni)⁻¹ (h)⁻¹ que o complexo **32** que possui o átomo de selênio com FR de $42,1 \times 10^3$ (mol eteno) (mol Ni)⁻¹ (h)⁻¹, alcançando quase o dobro de atividade. Observando as seletividades, o catalisador **32** foi um pouco mais seletivo para 1-buteno (87,8%) do que o catalisador **34** (84,3%).

Os resultados da busca na literatura com o objetivo de comparar o desempenho dos sistemas catalíticos **32**/MAO e **34**/MAO foram escassos. Além dos artigos citados na revisão bibliográfica,³⁰⁻³² não encontramos relatos de outros complexos de níquel contendo selênio em sua estrutura utilizados em reações de oligomerização do eteno. Além disso, não existem comparações entre complexos que possuem o átomo de selênio em sua estrutura ou o átomo de enxofre, pois sempre há uma mudança também no átomo de halogênio, condição reacional ou grupamentos orgânicos na estrutura dos complexos.³²⁻³⁴ Porém, ao observar o trabalho de Ulbrich e colaboradores³¹ verifica-se que a substituição de um grupo éter (mais duro) no catalisador **11a** por tioéter (mais macio) no catalisador **11b** levou a uma diminuição da atividade.

Sendo assim, o que se observa é que ainda faltam estudos que determinem o real e efetivo efeito da troca de átomos mais duros por outros mais macios na atividade desses catalisadores em reações de oligomerização. Desta maneira, surge um grande interesse em evoluir este trabalho utilizando os demais complexos sintetizados, além de ampliar a variedade de ligantes estudados.

³² L. C. Dresch, C. H. Junges, O. de L. Casagrande, R. Stieler, *Journal of Organometallic Chemistry* **2018**, 856, 34–40.

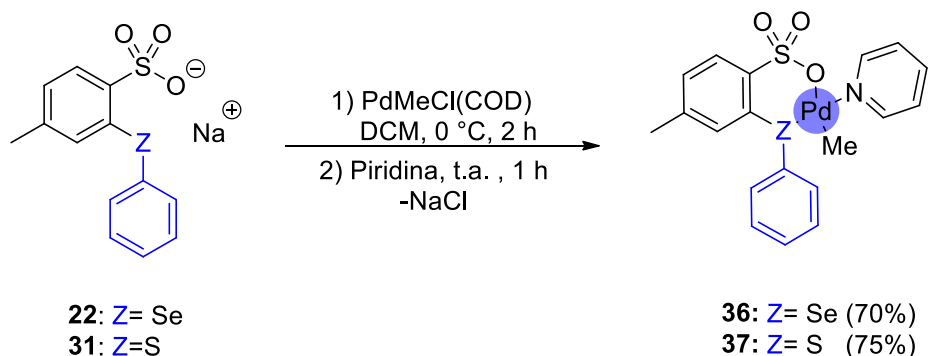
³⁴ L. C. Dresch, B. B. de Araújo, O. de L. Casagrande, R. Stieler, *RSC Adv.* **2016**, 6, 104338–104344.

É importante salientar ainda que apesar da similaridade dos ligantes calcogeno sulfonato, apresentados neste trabalho, com os ligantes fosfino sulfonato, apresentados durante a revisão bibliográfica, não foi possível fazermos uma comparação entre eles durante a discussão dos resultados pelo fato dos sistemas catalíticos com ligantes fosfinos sulfonatos serem sistemas seletivos para reação de polimerização do eteno e os sistemas calcogeno sulfonato relatados até o momento serem, por enquanto, seletivos para a reação de oligomerização. Em um futuro próximo ampliaremos nossos estudos visto que a busca na literatura apresentou alguns sistemas versáteis de níquel, onde a simples variação do solvente tolueno para hexano faz o sistema ser ativo para reação de polimerização do eteno.⁵¹

4.4. Síntese e caracterização dos complexos de Paládio(II) contendo ligantes bidentados calcogeno sulfonatos

A rota geral de síntese para os complexos de Paládio(II) contendo os ligantes calcogeno sulfonatos é apresentada no Esquema 29. Para a síntese dos compostos, 1 equivalente de PdMeCl(COD) foi reagido com 1 equivalente do pré-ligante (**22** ou **31**), em DCM por duas horas à 0 °C. Após foi adicionado 1 equivalente de piridina, deixando-se mais uma hora de reação até chegar a temperatura ambiente. O sal formado foi filtrado sob celite, e a solução mãe evaporada sob vácuo, ocorrendo assim a formação dos complexos (**36-37**) como sólidos de coloração marrom amarelado com rendimentos de 70% (**36**) e 75% (**37**). Os complexos foram caracterizados por análises de RMN ¹H, ¹³C e ⁷⁷Se, IV, ESI-HRMS, APCI-HRMS e difração de raios X em monocristal (**36**).

⁵¹ W. Keim, F. H. Kowaldt, R. Goddard, C. Krüger, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1978**, *17*, 466–467.



Esquema 29. Síntese dos complexos de Paládio(II) (**36** e **37**).

De maneira similar ao apresentado anteriormente, foram realizadas as análises de RMN ^1H , ^{13}C para os complexos **36** e **37** e ^{77}Se para o complexo **36**. Diferentemente do ocorrido no complexo de níquel, foi possível realizar as análises sem nenhuma dificuldade.

A partir do espectro de RMN ^1H do complexo **36** pode-se observar diversos sinais aromáticos e dois sinais alquílicos (Figura 23). O sinal mais desblindado se encontra como duplete de integral 2 referente aos hidrogênios mais desblindados da piridina, destacados como Ha. Em seguida, encontra-se outro duplete, em 8,01 ppm com integral relativa a 1 hidrogênio, referente ao hidrogênio Hd mais desblindado do sistema aromático do sulfonato. Em seguida, como um duplete pode-se observar os hidrogênios referentes a Hg, com integral relativa a 2. Logo em seguida encontra-se o único hidrogênio de integral 1 do anel piridínica como um tripleto referente a Hc em 7,84 ppm.

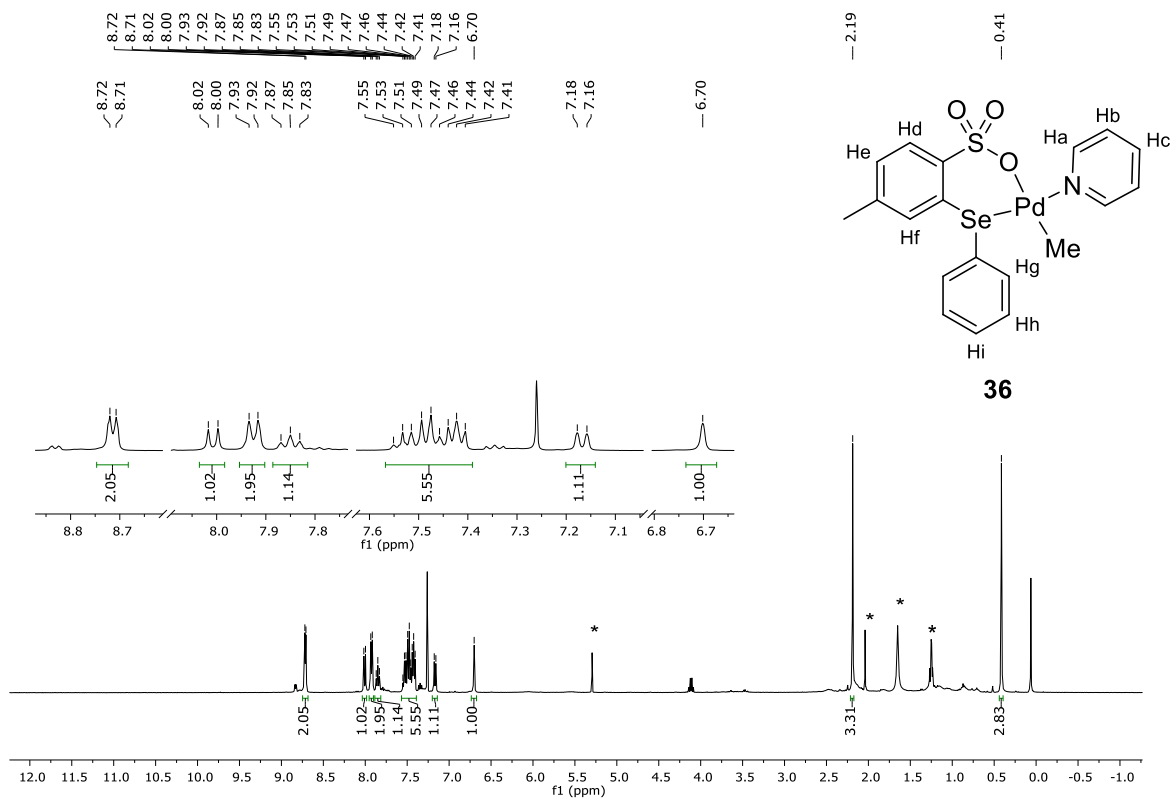


Figura 23. Espectro de RMN de ¹H para o complexo **36** em CDCl₃.

Em seguida, encontram-se três hidrogênios sobrepostos como Hb, Hh e Hi em uma integral relativa a 5 hidrogênios. Por fim, os últimos dois hidrogênios são referentes aos últimos hidrogênios do anel aromático do sulfonato. O primeiro é um dubleto referente a He de integral relativa a 1, em 7,17 ppm. Já o último é referente ao singlete Hf em 6,70 ppm com integral relativa a 1 hidrogênio. Os outros hidrogênios marcados no espectro são referente as duas metilas da molécula, tanto a ligada ao anel aromático do sulfonato, quanto a metila ligada ao paládio, em 2,19 ppm e 0,41 ppm, respectivamente. Os outros sinais observados são referentes a solvente, sendo acetato de etila, diclorometano, água e graxa.

Em sequência, se encontra o espectro de RMN de ¹³C. Nesse espectro pode-se observar todos os sinais de carbono referente aos 13 carbonos aromáticos da molécula, bem como os outros dois carbonos referente as metilas. Acredita-se que o sinal em 151,4 e 135,8 são referentes aos carbonos do anel piridínico a e b, respectivamente. O outro sinal piridínico se encontra em 131,9 ppm e é referente a c. O carbono 141,4 ppm é referente ao carbono quaternário aromático k ligado diretamente ao grupo sulfonato. Em 138,5 ppm encontra-se o

carbono mais desblindado ligado a um hidrogênio do anel aromático que contém o grupamento sulfonato referente ao carbono d.

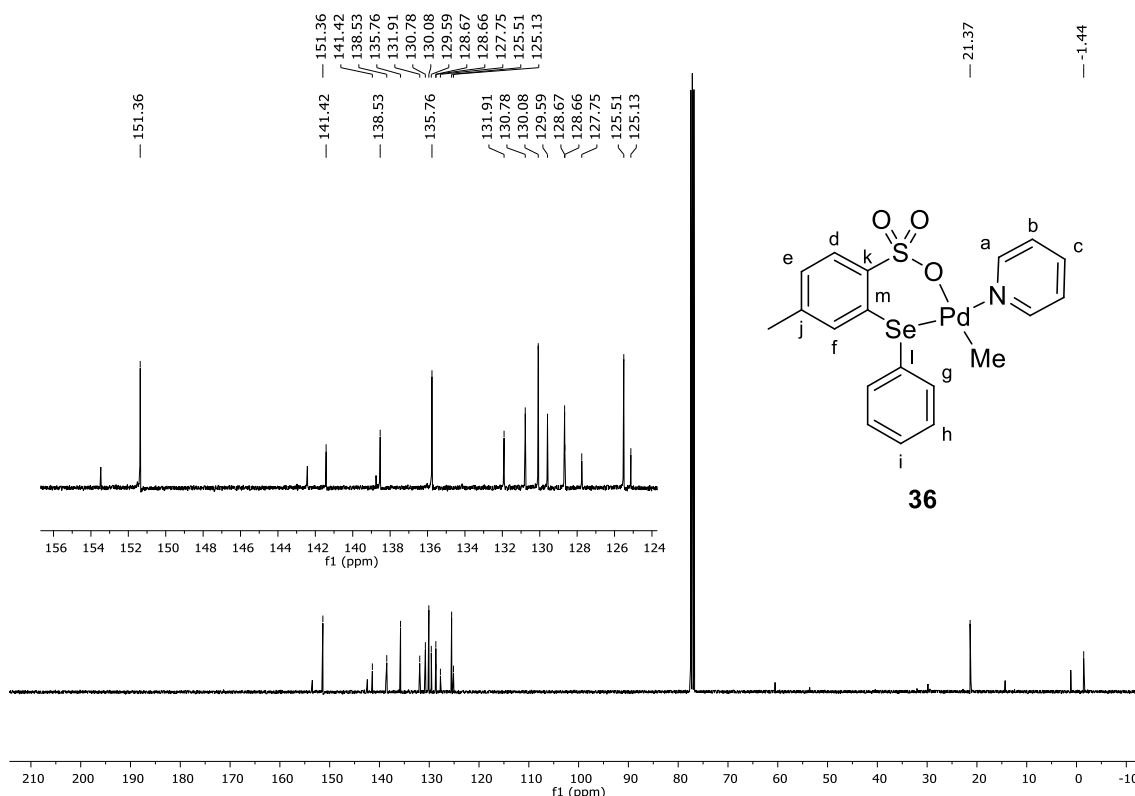
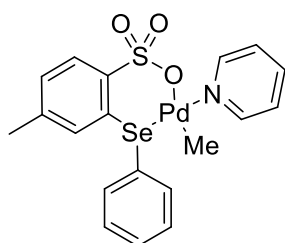
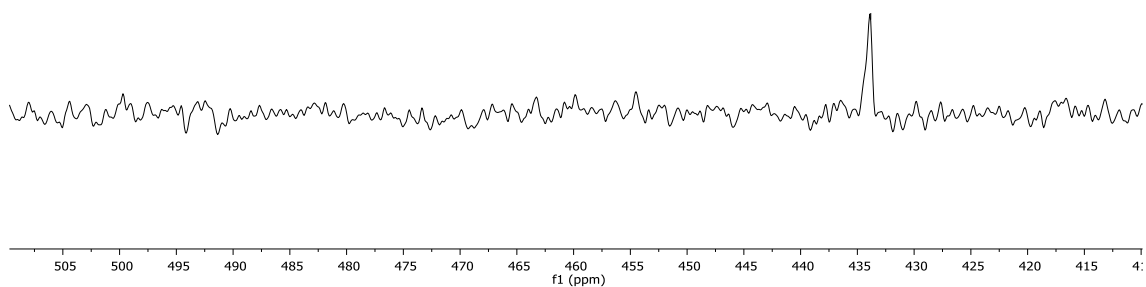


Figura 24. Espectro RMN ¹³C para o complexo **36**, em CDCl₃

Em 130,8 ppm está contido o carbono referente a e em seguida está o carbono referente a g e seu equivalente (130 ppm). Após em 129,6 ppm encontra-se o carbono referente a f. Em 128,6 existem dois sinais, quase sobrepostos, referente ao carbono i e ao carbono j, respectivamente. Os dois menores sinais dessa região, em 127,7 ppm e 125,1 ppm são referentes aos carbonos quaternários ligados diretamente ao selênio, sendo o mais desblindado referente ao carbono m e a o mais blindado referente ao carbono l. O último carbono representado nessa região é referente a h e seu equivalente (125,5).

O último espectro é referente à análise de RMN ⁷⁷Se para o complexo **36** (Figura 25). O espectro apresenta apenas um único sinal, com deslocamento químico de 433 ppm.

**36****Figura 25.** Espectro RMN ^{77}Se para o composto **36**, em CDCl_3 .

Similarmente como exposto para o complexo **32** também foi realizada uma análise de HRMS para o complexo **36**. Como anteriormente foi feito uma análise utilizando a fonte APCI(+), que causa ionização através de uma descarga elétrica. A partir do espectro de massas de alta resolução é possível observar principalmente picos mais largos e picos mais finos. O efeito de alargamento ocorre devido ao padrão isotópico do selênio e paládio. É possível observar os picos com massa 680,8754 m/z, 760, 8330 m/z e 777,8581 m/z (número não representado no espectro) com uma intensidade alta e padrão isotópico característico de estruturas contendo selênio e paládio. (Figura 26).

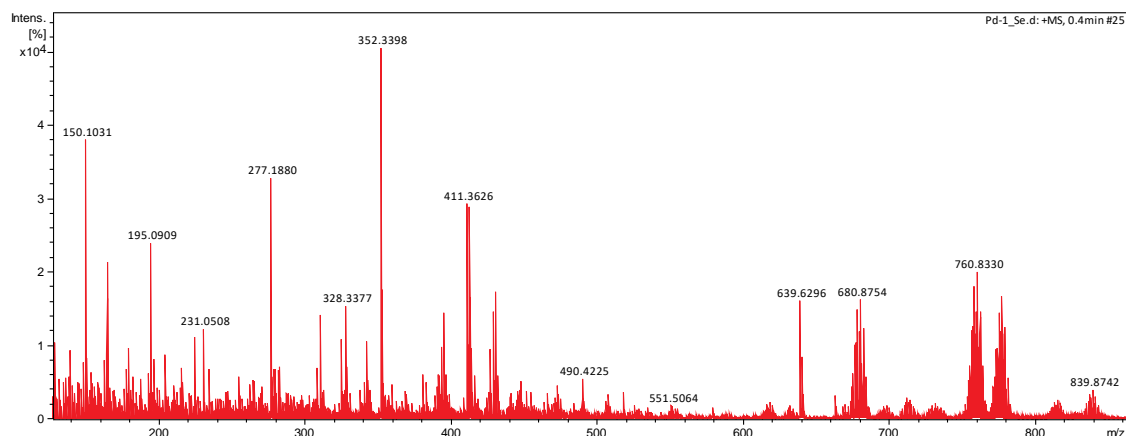


Figura 26. Espectro de massas de alta resolução APCI-HRMS(+) para o complexo **36** utilizando acetonitrila como solvente.

Ao isolar o íon $777,8581\ m/z$ através do processo *MS/MS* pode-se observar uma quebra com uma baixa carga de 5 eV (Figura 27). Essa quebra é referente ao íon $760,8330\ m/z$. O pico encontrado em $777,8581\ m/z$ corresponde estrutura **I** e é referente a soma de uma molécula de amônio a massa $760,8330\ m/z$ (a adição de uma molécula de amônio ou sódio não é incomum nessa técnica.) Devido à alta concentração da amostra e a técnica de ionização mais agressiva, assim como anteriormente observado para o complexo de níquel **32**, estas estruturas são referentes à duas moléculas de ligante coordenados ao metal.

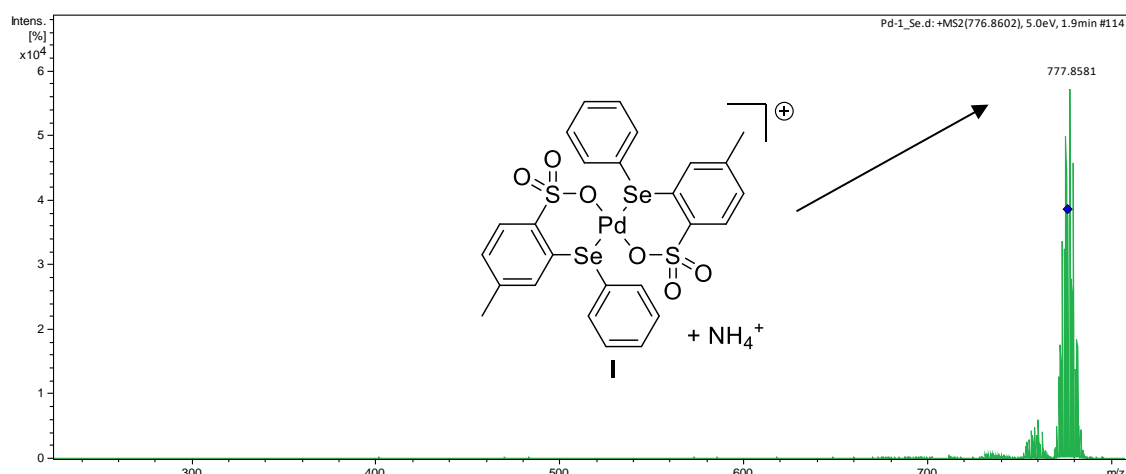


Figura 27. Isolamento do íon $777,8581\ m/z$ no método *MS/MS* com uma energia de 5 eV.

A Figura 25 apresenta uma ampliação dos picos encontrados em 760,8330 m/z e 777,8581 m/z , comparando com os padrões isotópicos teóricos para as estruturas propostas I e II. Apesar da intensidade, os picos relativos à estrutura II também seguem o padrão isotópico para a molécula. A comparação das massas calculadas (em cinza) mostra que apesar da adição de uma molécula de amônio, houve pouca mudança no padrão isotópico das estruturas, sendo esse padrão em sua maioria gerado pelos átomos de selênio e paládio.

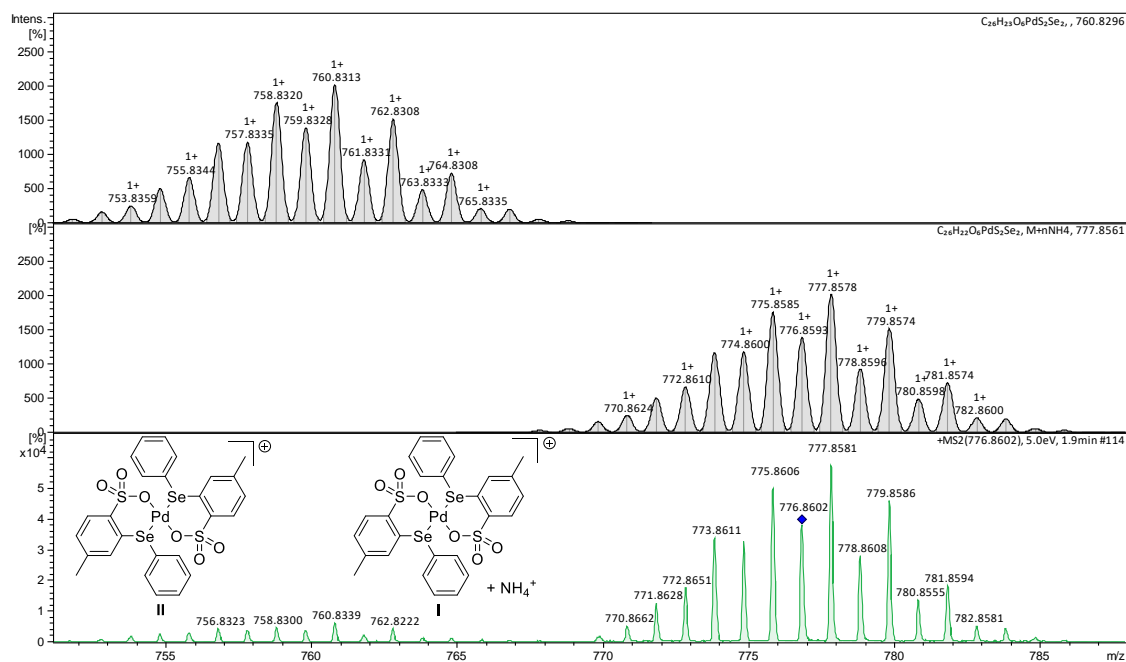


Figura 28. Ampliação da quebra referente a 777,8581 m/z .

Ao aumentar a carga de colisão para 20 eV pode-se observar uma grande diminuição do íon 777,8581 m/z e um aumento na intensidade do íon 680,8738 m/z (Figura 29). Se considerarmos o padrão isotópico do íon 680,8738 m/z quando comparado ao íon 760,8327 m/z ou 777,8581 m/z , pode-se observar uma grande semelhança.

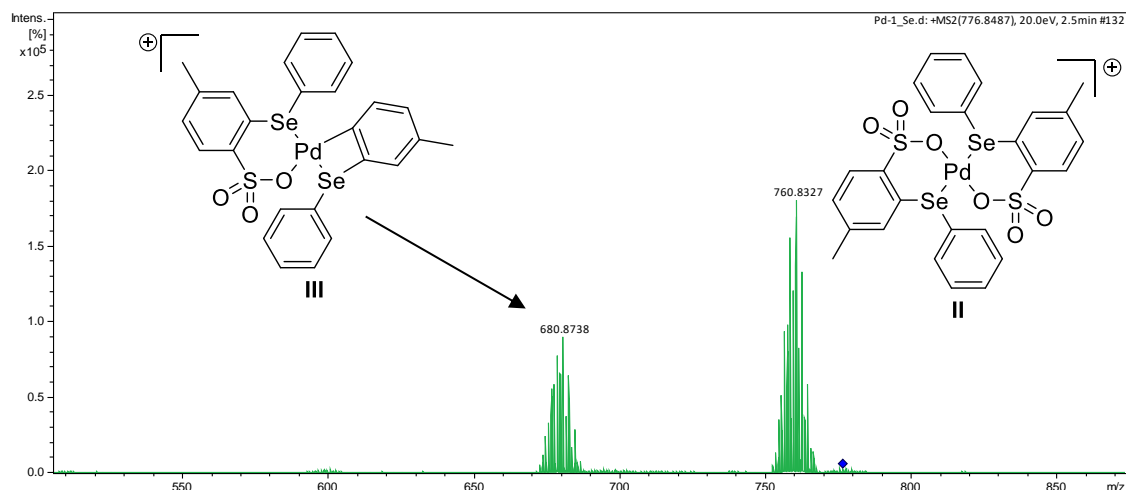


Figura 29. Aumento da carga de colisão para o íon 777,8581 m/z (20 eV).

Como mencionado, o padrão isotópico é bastante semelhante ao observado anteriormente para os outros íons, indicando que houve a perda de um grupamento diferente de selênio ou paládio (Figura 30). Assim, devido ao aumento da carga de colisão ocorreu a fragmentação da molécula para a estrutura III. Quando comparado a análise de APCI(+) do complexo de níquel **32**, onde há inicialmente a perda da fenila, percebe-se aqui que ocorreu primeiramente a perda do SO₃.

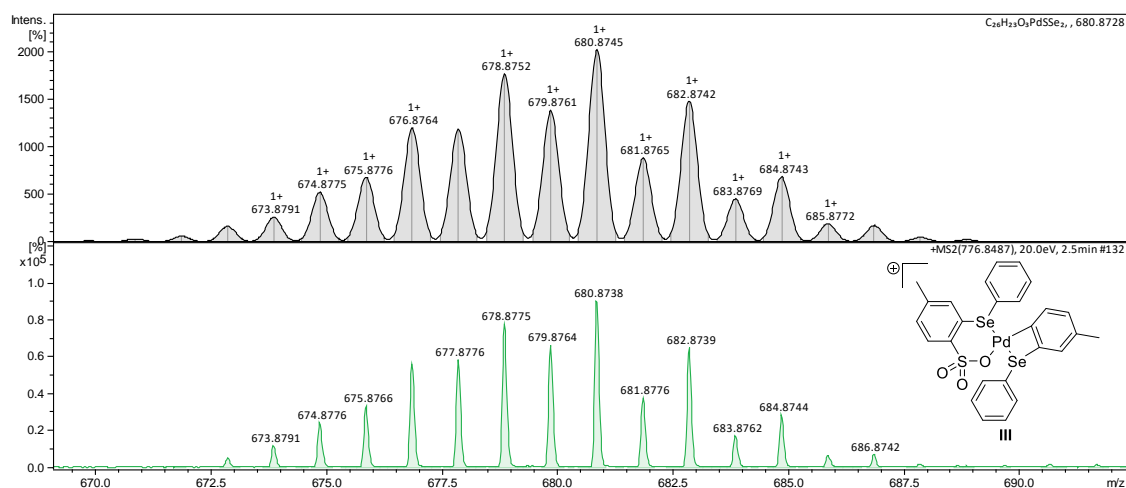


Figura 30. Detalhamento dos picos para a massa 680,8745 m/z de estrutura III.

Com isso, decidiu-se averiguar quais outras quebras poderiam surgir a partir do íon 680,8754 m/z (Figura 26) que poderiam ajudar a demonstrar a conexão metal selênio. Assim, isolou-se o íon 680,8754 m/z através do modo MS/MS do aparelho, e a partir disso pode-se observar diversas quebras com o

aumento da carga de colisão (Figura 31). Somente aumentando a carga de colisão para 20 eV que pode-se observar novas fragmentações.

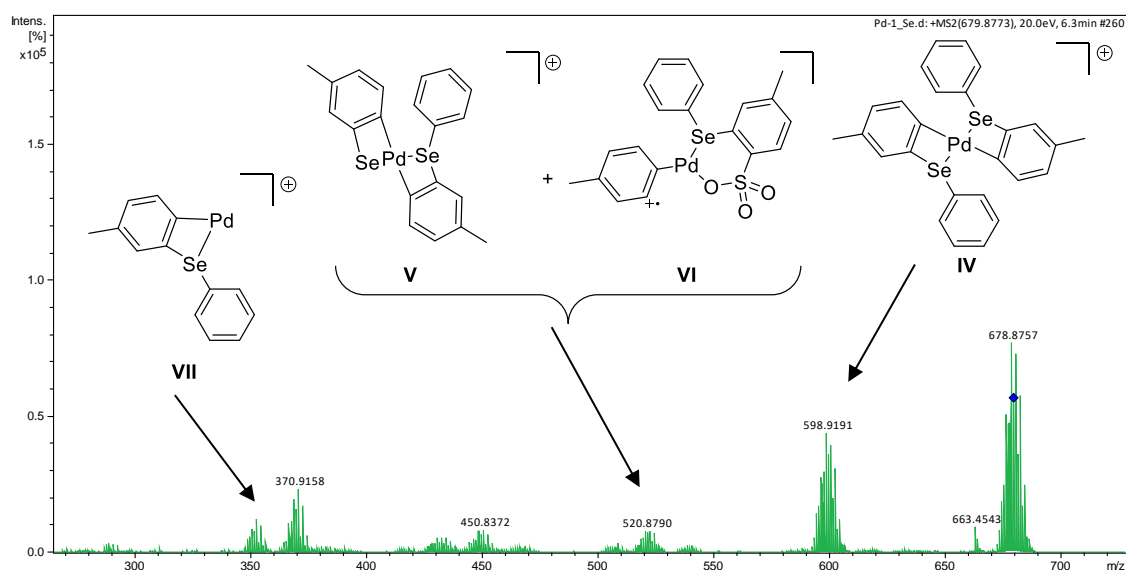
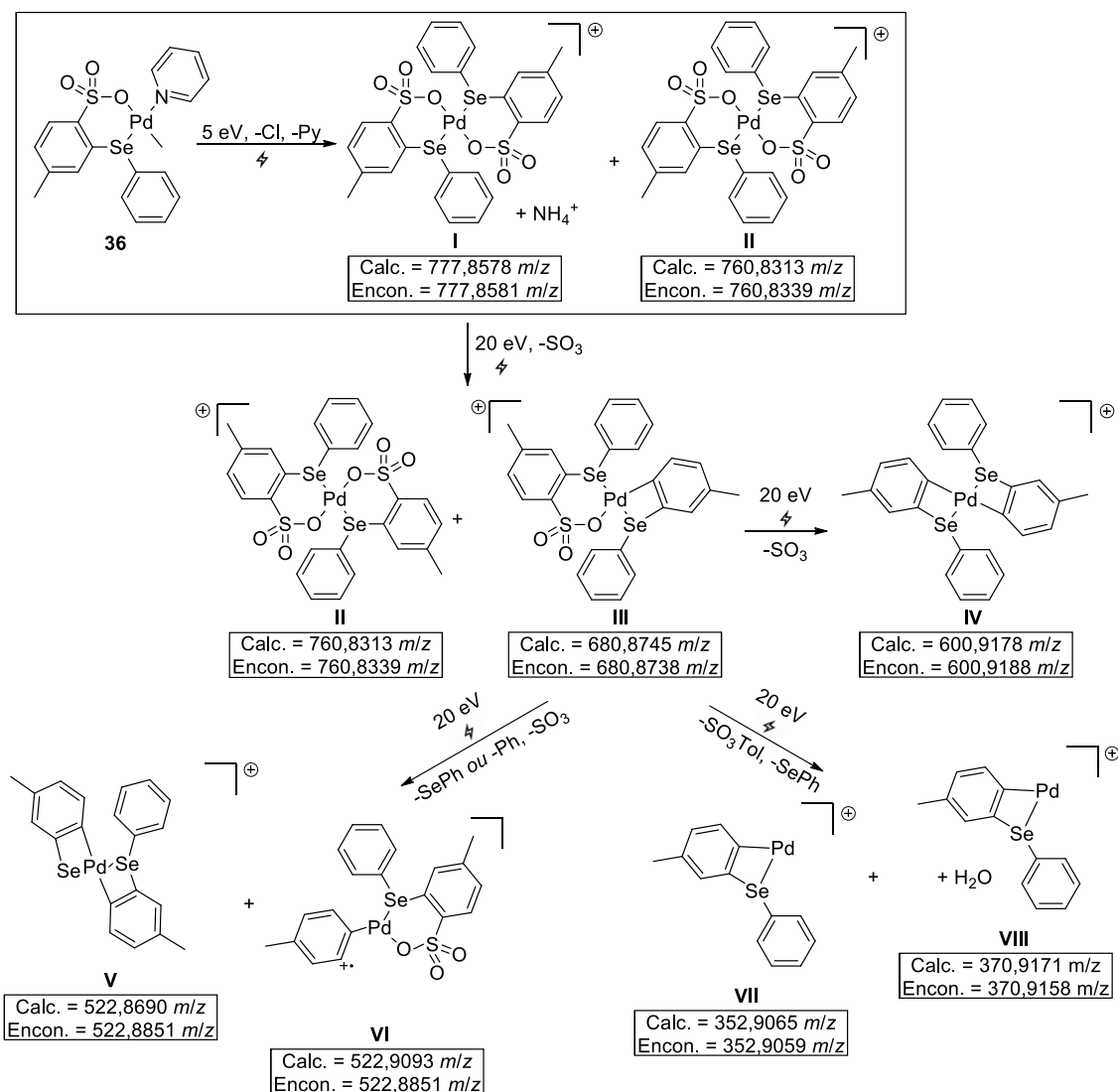


Figura 31. Quebras a partir do aumento da energia de colisão para o íon 680,8754 m/z .

Como avaliado anteriormente, ocorre uma nova perda de SO_3 a partir da estrutura **III** levando a estrutura **IV**. Seguindo os demais picos, em aproximadamente 520 m/z existe picos provenientes de uma sobreposição entre a estrutura **V** (que apresenta uma perda de fenila) e **VI** (que apresenta a exclusão da sulfona e do Se ligado ao anel aromático). Essas quebras não são cumulativas, todas elas são provenientes do íon 680,8754 m/z . Desta maneira, para melhorar a visualização, o Esquema 30 foi esboçado para elucidação.



Esquema 30. Estruturas observadas a partir das quebras com o aumento da energia de colisão.

Os picos com massa entre 400 e 500 ainda não puderam ser elucidados, restando assim os íons 370,9158 *m/z* e 352,9059 *m/z*. O íon 352,9059 *m/z*, similarmente ao que foi observado na análise do complexo de níquel, é referente a estrutura **VII** que apresenta o selênio conectado ao paládio (Figura 32). Além da massa exata, o padrão isotópico reafirma a presença de um átomo de selênio e um átomo de paládio em sua estrutura. Sendo assim, após diversas fragmentações da molécula ainda verifica-se o átomo de selênio ligado ao átomo de paládio, demonstrando a estabilidade desta ligação.

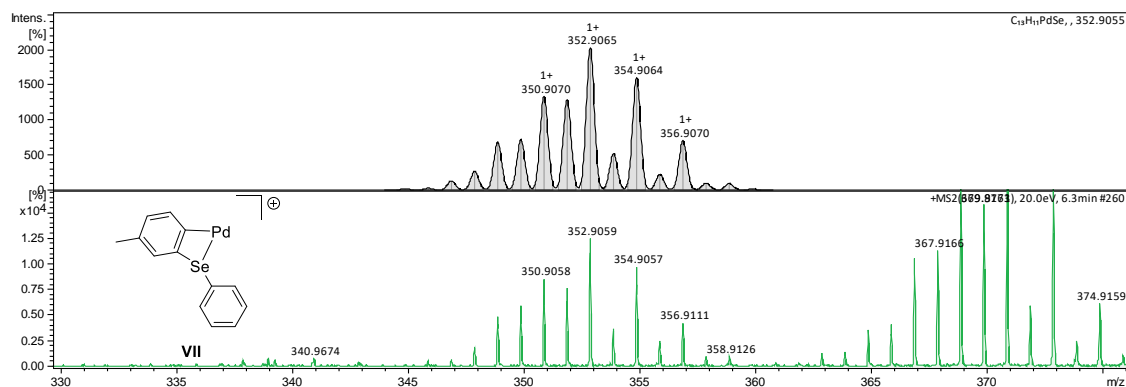


Figura 32. Ampliação da quebra referente a 352,9059 m/z .

Para o complexo de paládio **36**, foi impossível de observar o complexo na forma $[M-CH_3]^+$ ou $[M+H]^+$, tanto pelo método APCI(+) quanto ESI(+), seja em metanol ou acetonitrila. Porém, quando realizada a análise de espectrometria de massas com ionização por *electrospray* no modo negativo ESI(-) pode-se observar o íon relativo ao ligante conectado ao paládio. O sinal com maior intensidade, devido ao modo negativo, é o ligante. Esse fato se deve a alta detecção do ânion pelo equipamento (Figura 33). Dentre os picos com padrão isotópico de interesse, o mais importante é o íon 432 ,8635 m/z , destacado abaixo.

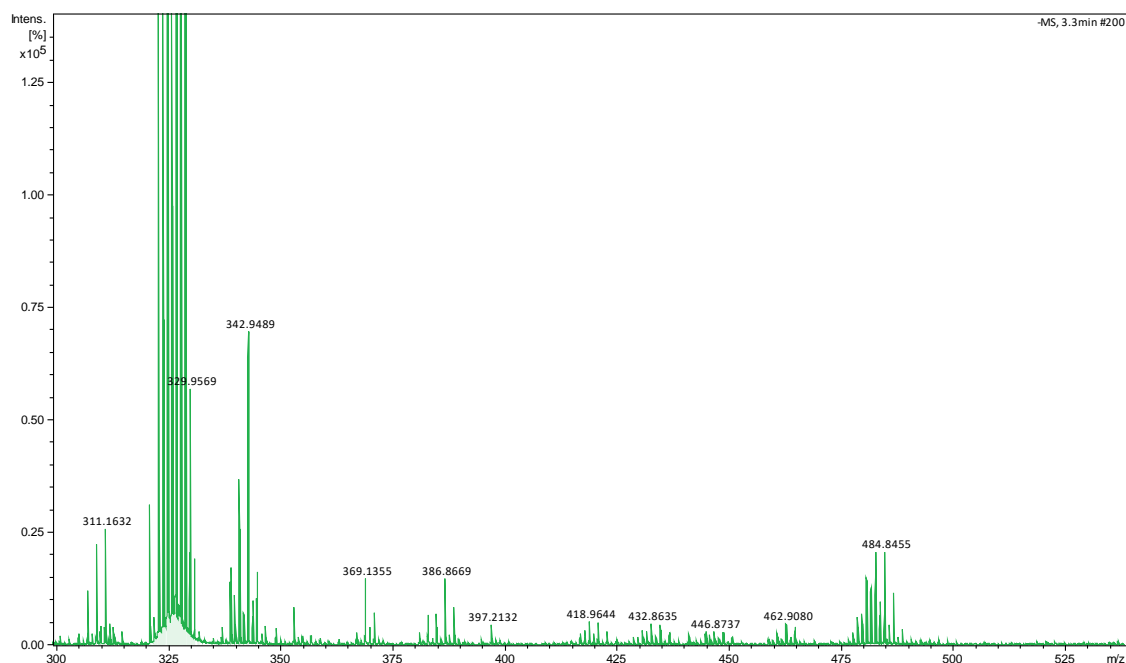


Figura 33. Espectro de massa de alta resolução com ionização por *electrospray* ESI-HRMS(-) em metanol do complexo **36**.

O pico em 432,8635 m/z é referente a estrutura **IX**, (Figura 34). Este pico apresenta padrão isotópico de um átomo de selênio e um átomo de paládio na molécula. Infelizmente não se pode observar o pico com massa/ carga relativa ao complexo contendo uma metila e/ou uma piridina. Os outros sinais representados apresentam sobreposições ou são referentes ao íon demonstrado mais água ou uma molécula de solvente.

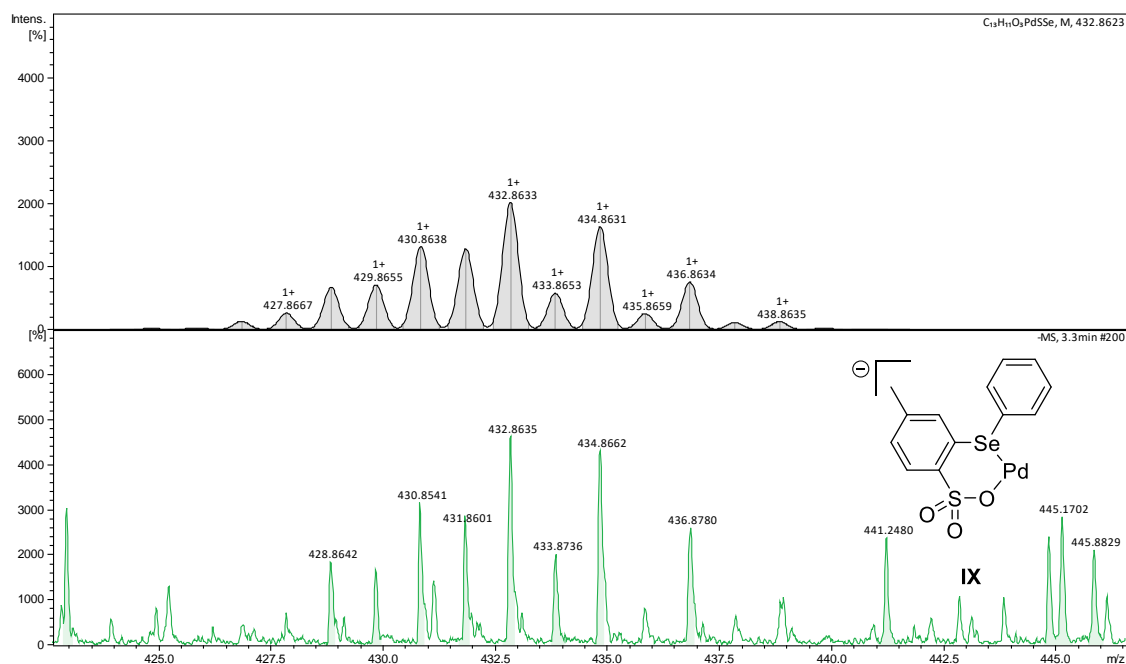


Figura 34. Ampliação para os picos referentes a 432,8635 m/z .

Análises de espectroscopia na região do IV também foram utilizadas como ferramenta complementar para a caracterização dos complexos de paládio (**36-37**). O espectro de IV do catalisador **36** (Figura 35) apresentou similaridade com o espectro do pré-ligante **22**, sendo que nenhum deslocamento significativo de bandas foi observado. Como mencionado anteriormente, a tabela 8 está disponível no anexos evidenciando as bandas principais encontradas nos espectros dos complexos de paládio.

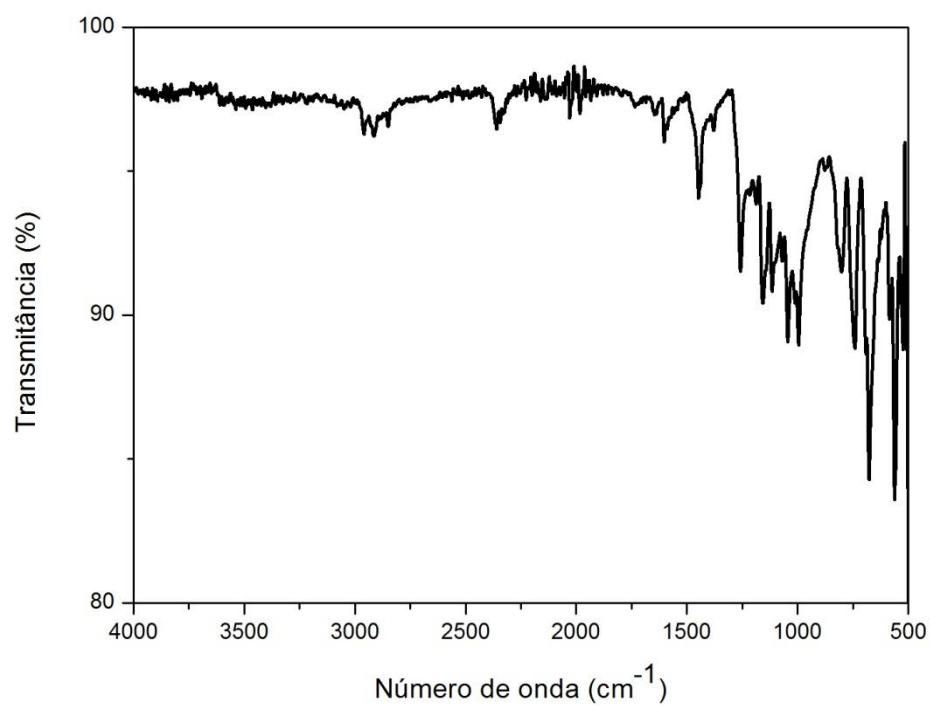


Figura 35. Espectros de IV do complexo **36**.

A análise de difração de raios X em monocristal foi feita para corroborar com a estrutura do complexo **36**. A estrutura obtida está representada na Figura 36 e a Tabela 6 apresenta os dados cristalográficos e de refinamento da estrutura cristalina do composto.

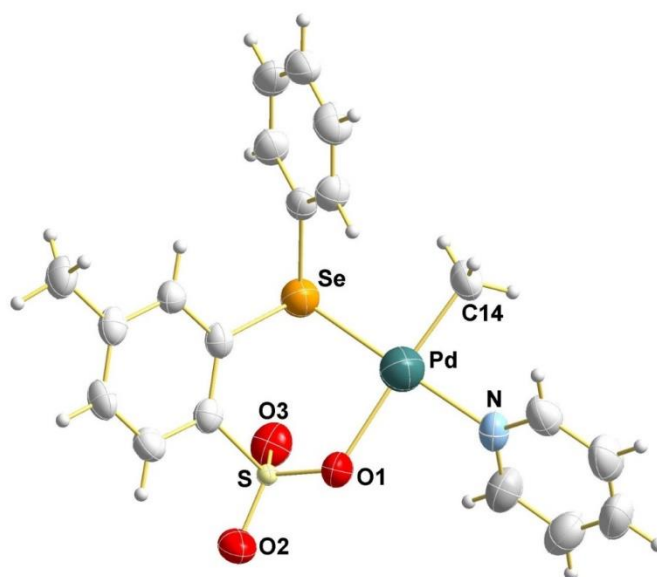


Figura 36. Projeção ORTEP da estrutura molecular do complexo **36**. Elipsóides térmicas com 50% de probabilidade.

A análise de difração de raios X em monocristal confirmou que o átomo central de paládio está tetracoordenado e apresenta uma geometria de coordenação quadrática distorcida, com a metila em posição *trans* à sulfona. Através da análise de difração de raios X em monocristal, também é possível observar que o átomo de selênio está coordenado ao centro metálico de paládio. O comprimento de ligação Pd-Se é 2,3917(6) Å, e está de acordo com as distâncias reportadas para outros complexos de Pd(II) descritos na literatura.⁵² Do mesmo modo, as ligações Pd-O(1) 2,200(3) Å e Pd-C(14) 2,020(4) Å são similares às dos complexos de paládio contendo ligantes fosfino sulfonato reportadas por Drent e colaboradores.⁵³ Os ângulos de ligação Se-Pd-O e Se-Pd-N são 92,47(7)° e 173,45(8)°, respectivamente, confirmando a geometria de coordenação quadrática distorcida para o átomo de paládio.

⁵² Z. Jian, M. C. Baier, S. Mecking, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 2836–2839.

⁵³H. Leicht, I. Göttker-Schnetmann, S. Mecking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3963–3966.

Tabela 6. Principais comprimentos e ângulos de ligação da estrutura do complexo **36**. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Pd-C(14)	2,020(4)	C(14)-Pd-N	88,12(15)
Pd-N(3)	2,077(3)	C(14)-Pd-O(1)	176,56(13)
Pd-O(1)	2,200(3)	N-Pd-O(1)	88,56(11)
Pd-Se	2,3917(6)	C(14)-Pd-Se	90,93(12)
		N-Pd-Se	173,45(8)
		O(1)-Pd-Se	92,47 (7)

Devido às atuais condições sanitárias vividas no Brasil, os complexos de Paládio(II) (**36-37**) ainda não puderam ser testados para as reações de poli/oligomerização do eteno. Em um futuro muito próximo será testada a aplicação desses complexos nessas reações.

5. Conclusões

No presente trabalho, dois ligantes calcogeno sulfonato foram sintetizados, isolados e caracterizados com rendimentos altos. Além de um dos compostos ser inédito, a rota descrita para a síntese e purificação destes compostos é inédita na literatura. A partir dos ligantes calcogeno sulfonato, quatro novos complexos de níquel(II) e dois novos complexos de Paládio(II) foram sintetizados e caracterizados em bons rendimentos.

A realização de cálculos teóricos (DFT), análise elementar e de espectrometria de massas de alta resolução (APCI-HRMS ou ESI-HRMS) ajudaram a elucidar a estrutura e a geometria quadrática para esta classe de complexos de níquel(II). Já os complexos de paládio(II) tiveram suas estruturas determinadas através de análises de RMN ^1H , ^{13}C e ^{77}Se , além de difratometria de raios X em monocristal para o composto **36**.

Os complexos **32** e **34**, quando ativados com metilaluminoxano, mostraram-se ativos para a reação de oligomerização do eteno. Na otimização das condições reacionais utilizando o complexo **32**, foi estudado o uso de diferentes cocatalisadores (MAO, TMA e TiBA) e variações na temperatura, tempo de reação e relação molar $[\text{Al}]/[\text{Ni}]$. Dentre os sistemas estudados, o sistema catalítico **34**/MAO apresentou a maior atividade ($\text{FR} = 72,3 \times 10^3$ (mol eteno) $(\text{mol Ni})^{-1} (\text{h})^{-1}$) com seletividade para $\alpha\text{-C}_4$ de 84,3%.

Finalmente, observou-se que esses complexos de níquel foram ativos para reações de oligomerização do etileno, possivelmente devido ao baixo impedimento estérico dos ligantes, semelhante ao que ocorre com os catalisadores de Brookhart e Drent menos volumosos. Desta maneira surgem algumas perspectivas e novos estudos a serem desenvolvidos, relacionados principalmente ao desenvolvimento de ligantes mais volumosos visando a obtenção de catalisadores ativos para reações de polimerização.

6. Parte experimental

6.1. Procedimentos gerais

Todas as manipulações envolvendo compostos sensíveis ao ar e/ou à umidade foram realizadas em câmara de luvas MBraun ou sob argônio seco usando técnicas de tubo de Schlenk. Tolueno, THF, DCM e hexano foram secos sobre um sistema de purificação de solvente MBraun MB-SPS-800. Acetonitrila foi destilada na presença de pentóxido de fósforo; metanol foi destilado na presença de Mg⁰ ativado por I₂. A vidraria utilizada foi deixada em uma estufa a 120 °C por 12 h e resfriada sob vácuo. Os gases tais como argônio (99,999% de pureza, fornecido pela White Martins) e eteno (grau polímero, White Martins) foram secos e desoxigenados utilizando sistemas adequados. Metilaluminoxano (MAO) (Witco, 5,21 % em peso total de Al em tolueno, com aproximadamente 20% de Trimetilalumínio TMA) foi utilizado como recebido. Os Reagentes NiBr₂(DME), NiCl₂(DME) e PdCl₂ foram adquirido da Sigma-Aldrich e usados sem tratamento prévio.

As análises de infravermelho foram realizadas no equipamento Espectrômetro Bruker Alpha-P, intensidade dos picos: F- forte; m – médio, f - fraco. Espectros de RMN ¹H, ¹³C e ⁷⁷Se foram obtidos em um espectrômetro Varian Inova 400 MHz ou Bruker Ascend 400 MHz operando a 25 °C. As Espectrometrias de Massas de Alta Resolução por Ionização Electrospray (ESI-HRMS) dos ligantes e alguns complexos de níquel foram realizadas em um espectrômetro Micromass Waters® Q-Tof no modo positivo em soluções de metanol ou acetonitrila secos e as análises restantes foram obtidas em um espectrômetro Bruker Micro TOF-QII 10416, da Universidade de Caxias do Sul. As análises de cromatografia gasosa foram realizadas em equipamento Agilent 7890A com coluna Petrocol DH (poli-metilsiloxano) (operando a 36 °C por 15 minutos seguido de aquecimento gradual de 5 °C por minuto até 250 °C), utilizando ciclohexano como padrão interno.

Todas as simulações teóricas (DFT) foram realizadas na Universidade Federal de Pelotas usando o pacote ORCA⁵⁴ com o conjunto de base funcional

⁵⁴ F. Neese, *WIREs Computational Molecular Science* **2012**, 2, 73-78.

BP86⁵⁵ e o conjunto de base def2-TZVP de Ahlrichs⁵⁶ com o conjunto de base auxiliar def2/J. A resolução de aproximação⁵⁷ de identidade⁵⁸ e correção de dispersão de Grimme⁵⁹ foi usada em todos os cálculos. Todas as estruturas otimizadas são confirmadas como pontos estacionários, pois nenhuma frequência imaginária foi encontrada. Análises dos orbitais naturais de ligação (NBO) foram realizadas com o programa NBO 7.0.⁶⁰

A coleta de dados de difração de raios X em monocristal foi realizada em um difratômetro Bruker D8 Venture Photon 100 utilizando a radiação de Mo K α (0,71073 Å), pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria. A estrutura foi solucionada empregando-se métodos diretos, através do programa SHELXS. Os refinamentos foram realizados com o pacote de programas SHELXL através do método de mínimos quadrados dos fatores estruturais R^2 , com os parâmetros de deslocamento térmico anisotrópicos para todos os átomos não hidrogenóides. Os átomos de hidrogênio foram refinados isotropicamente na forma de grupos vinculados geometricamente aos respectivos átomos não hidrogenóides. A representação gráfica da estrutura cristalina foi executada através do programa ORTEP.⁶¹

⁵⁵ a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098–3100. b) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822–8824.

⁵⁶ F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3297–3305.

⁵⁷ F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 1057–1065.

⁵⁸ F. Neese, F. Wennmohs, A. Hansen, U. Becker, *Chemical Physics* **2009**, 356, 98–109.

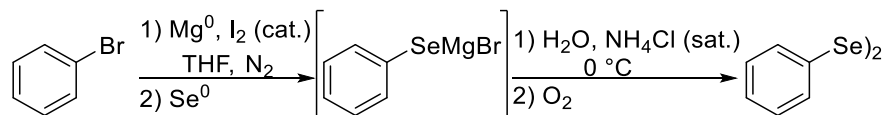
⁵⁹ a) L. Goerigk, S. Grimme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 6670. b) S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, 132, 154104.

⁶⁰ NBO 7.0. E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, P. Karafiloglou, C. R. Landis, and F. Weinhold, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI (2018).

⁶¹ G. M. Sheldrick, *Acta Cryst A* **2008**, 64, 112–122.

6.2. Síntese dos materiais de partida

6.2.1 Síntese do disseleneto de difenila ⁶²

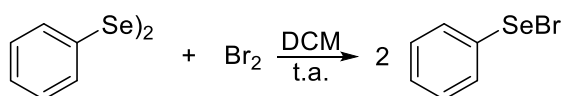


Esquema 31. Reações para obtenção do (PhSe)₂.

Em balão de duas bocas previamente flambado a vácuo com capacidade de 500 mL e munido com condensador de refluxo e barra de agitação magnética, sobre fluxo de nitrogênio, adicionou-se magnésio (PM= 24,31 g mol⁻¹, 4,62 g, 0,19 mol), alguns cristais de iodo molecular, e aqueceu-se o sistema com uma pistola de ar até a sublimação do iodo. Após resfriar, adicionou-se 100 mL de THF. Em seguida acrescentou-se bromobenzeno (PM= 157,01 g mol⁻¹, 20 mL, 0,19 mol, $\rho = 1,5 \text{ g cm}^{-3}$) em uma solução em THF (100 mL). A adição da solução de bromobenzeno foi feita gota a gota em uma taxa que impedisse o sistema reacional de atingir temperatura de refluxo. Após o total consumo do magnésio, adicionou-se selênio elementar (PM= 78,96 g mol⁻¹, 15 g, 0,19 mol) em porções (reação exotérmica) sem que a temperatura leva-se ao refluxo da reação e agitou-se a mistura por 3 horas após ter adicionado todo reagente. Adicionou-se um banho de gelo ao balão reacional e adicionou-se 50 mL de água, ainda com fluxo de nitrogênio. Em seguida, adicionou-se mais 50 mL de uma solução saturada de cloreto de amônio. Posteriormente, deixou-se o sistema reacional agitando por 12 horas em atmosfera aberta para que ocorresse a oxidação do selenol formado. Extraiu-se a mistura com acetato de etila e os voláteis foram removidos por rotaevaporação e por bomba de alto vácuo. O produto foi recristalizado em hexano quente e os cristais amarelos de (PhSe)₂ obtidos foram secos sob vácuo. (23,11 g, 78%) (Esquema 31).

⁶² H. J. Reich, J. M. Renga, I. L. Reich, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5434–5447.

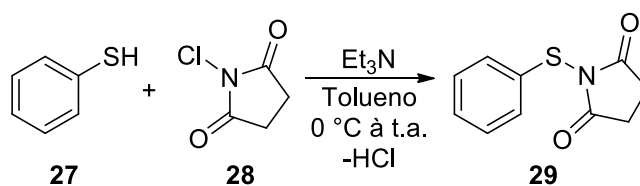
6.2.2 Síntese do brometo de fenil selenenila.⁶³⁶²



Esquema 32. Reação para formação do brometo de fenilselenenila.

Em um balão de duas bocas de 100 mL munido de funil de adição, barra de agitação magnética e fluxo constante de nitrogênio adicionou-se disseleneto de difenila (PM= 312,15, 6,24 g, 20 mmol) e diclorometano 20 mL. Em seguida, adicionou-se diclorometano no funil de adição (20 mL) e bromo molecular (PM= 159,80 g mol⁻¹, ρ = 3,1 g.cm⁻³, 3,196 g, 20 mmol) com o auxílio de uma seringa de vidro. Após iniciou-se a adição gota a gota da solução de bromo contida no funil de adição. Após, deixou-se que os reagentes reagissem por 1 hora. Removeu-se os voláteis por rotaevaporação e recristalizou-se o bruto com hexano quente e algumas gotas de éter etílico. Após uma nova recristalização da solução mãe isolou-se os cristais de brometo de fenil selenenila em 85% de rendimento (duas recristalizações) (Esquema 32).

6.2.3 Síntese da tiosuccinamida (**29**).⁴²



Esquema 33. Síntese da tiosuccinamida **29**.

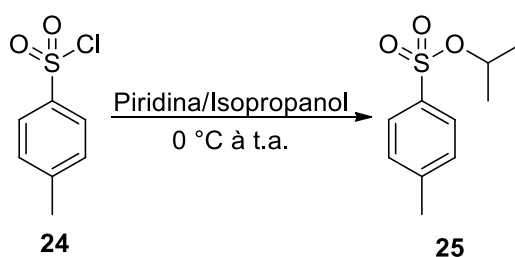
N-Cloro succinimida (PM= 133,53 g mol⁻¹, 0,66 g, 5 mmol) foi adicionada a uma solução sobre agitação de tiofenol (PM= 110,17 g mol⁻¹, 0,55 g, 5 mmol) em tolueno (20 mL) a temperatura ambiente sobre atmosfera inerte. Após 1 hora, a solução mudou de incolor para um amarelo alaranjado. Uma solução de trietil amina (PM= 101,19 g mol⁻¹, ρ = 0,726 g cm⁻³, 0,50 g, 5 mmol) em 8 mL de tolueno

⁶² H. J. Reich, J. M. Renga, I. L. Reich, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5434–5447

⁴² S. J. Singha Roy, S. Mukherjee, *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 6921–6925.

foi adicionada gota a gota por um período de 30 minutos. A mistura reacional resultante foi agitada a 40 °C por 16 horas antes de ser diluída com éter etílico (60 mL). O precipitado branco resultante foi filtrado e a solução resultante concentrada em vácuo para obter o produto bruto. Após coluna cromatográfica obteve-se o produto puro em 65% de rendimento (Esquema 33).

6.2.4 Síntese do isopropil 4- metilbenzenosulfonato (**25**)⁴⁰

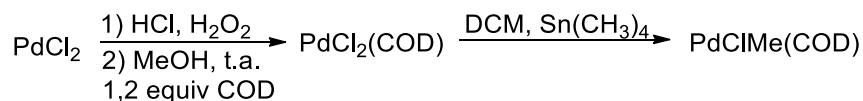


Esquema 34. Síntese do éster sulfonila **25**.

Em um balão Schlenk, munido de uma barra de agitação magnética, de 500 mL foi adicionado 2-propanol (PM= 60,10 g mol⁻¹, 6,00 g, 7,64 ml, 100 mmol, 1,0 equiv.) e 200 mL de piridina seca. A solução foi esfriada com banho de gelo a 0 °C e foi adicionado o cloreto de tosila (PM= 190,65 g mol⁻¹, 28,60g, 150 mmol, 1,5 equiv.) em pequenas porções por 15 min. A mistura ficou sob agitação por 24 horas em temperatura ambiente. Após esse período foi adicionado na mistura 200 g de gelo. Em seguida foi realizada uma extração com éter etílico (7 x 50 mL). A parte orgânica extraída foi lavada com uma solução aquosa de ácido clorídrico (6,0 M, 4 x 50 mL). Posteriormente foi lavada com uma solução aquosa de bicarbonato de sódio saturada (4 x 50 mL), e por fim com uma solução saturada de cloreto de sódio. Em seguida, a solução resultante foi seca com sulfato de sódio e o solvente removido no rotaevaporador e na bomba de alto vácuo. Obteve-se o produto em forma de um óleo amarelado (17,94, 85%) (Esquema 34).

⁴⁰ J. Granander, R. Sott, G. Hilmersson, *Tetrahedron* **2002**, 58, 4717–4725

6.2.5 Síntese do cloro(1,5-ciclooctadieno)metil paládio(II).⁶⁴



Esquema 35. Síntese do aduto PdMeCl(COD).

Em um béquer de 50 ml munido com barra de agitação magnética e um banho de gelo, foi adicionado cloreto de paládio (PM= 177,33 g mol⁻¹, 5,6 mmol, 1 g,) e ácido clorídrico (33%, 10 ml) gota a gota. Em seguida, foi adicionado lentamente peróxido de hidrogênio (30%, 5 ml) até todo o sólido ser dissolvido.⁶⁵ Por fim foi realizada uma filtração em celite e a solução foi transferida para um Schlenk sob agitação, sendo acrescidos 37,5 ml de metanol. Em seguida adicionou-se gota a gota o ciclo octadieno (PM= 108 g mol⁻¹, 1,2 equiv., 0,85 mL, ρ = 882 g cm⁻³). A mistura ficou sob agitação por 24 horas em temperatura ambiente. Após esse período, a mistura resultante foi filtrada e o sólido formado foi lavado com metanol (3 x 10 ml) e seco sob vácuo.⁶⁶ Em um tubo de Schlenk munido com barra de agitação magnética o sólido gerado PdCl₂(COD) foi adicionado e dissolvido em DCM (25 ml) e logo depois foi adicionado tetra metil estanho (PM= 178 g mol⁻¹, 1,2 equiv, 0,93 mL, ρ= 1,29 g cm⁻³). A mistura reacional ficou sob agitação por 24 horas. Após esse período, a solução resultante foi filtrada sob celite e o solvente foi evaporado com um banho de gelo sob vácuo. O sólido gerado foi lavado duas vezes com éter com o objetivo de remover o cloreto de trimetil estanho formado. O composto foi cristalizado em clorofórmio em forma de um sólido amarelo escuro (1,26 g, 85%) (Esquema 35).

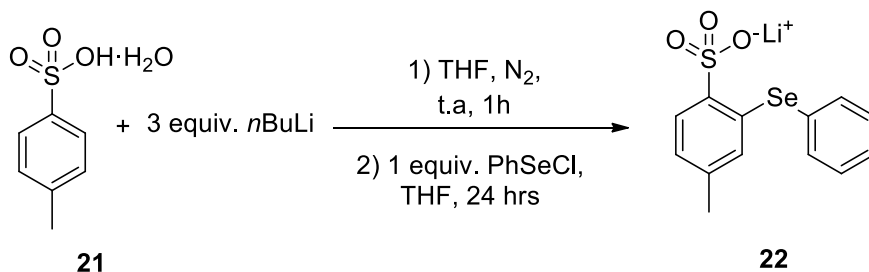
⁶⁴ R. E. Rulke, J. M. Ernsting, A. L. Spek, C. J. Elsevier, P. W. N. M. van Leeuwen, K. Vrieze, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5769–5778.

⁶⁵ Y.-Z. Hao, Y.-L. Zhang, L.-H. Wang, X.-Y. Ju, *TOCATJ* **2009**, *2*, 66–70.

⁶⁶ J. Chatt, L. M. Vallarino, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* **1957**, 3413.

6.3. Síntese dos pré-ligantes calcogeno sulfonato.

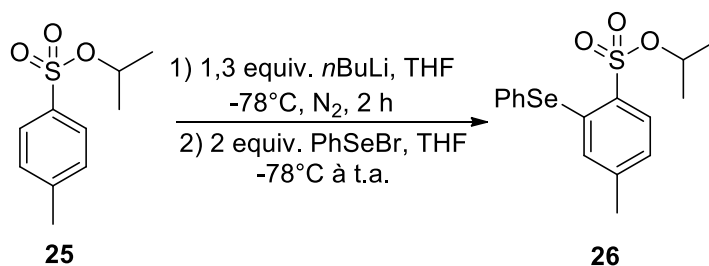
6.3.1 Síntese do 4-metil-2-(fenilselanil)benzenosulfonato de lítio (**22**) a partir do ácido para-tolueno sulfônico.



Esquema 36. Tentativa de síntese do composto **22** através do ácido para-tolueno sulfônico.

Em um balão Schlenk de 50 ml munido com barra de agitação magnética foi adicionado 5 ml de THF, e o ácido *para*-tolueno sulfônico (PM= 190,22 g mol⁻¹, 1 mmol, 0,190 g). Com o auxílio de uma seringa de 3 mL, foi adicionado gota a gota a base *n*BuLi (M = 2 mol L⁻¹, 3 equiv., 1,5 mL). A solução ficou sob agitação por 1 hora. Depois, foi adicionado o eletrófilo cloreto de fenil selenenila (PM= 191,52 g mol⁻¹, 1 mmol, 0,191 g) e a mistura ficou sob agitação em temperatura ambiente por 24 horas. Após esse período, evaporou-se os voláteis no rota evaporador e na bomba de alto vácuo. O bruto reacional foi submetido a uma coluna cromatográfica e não obteve-se o produto isolado. Outra tentativa para a purificação do produto foi a recristalização, mas que não obtivemos sucesso (Esquema 36).

6.3.2 Síntese do éster isopropil 4-metil-2 (fenilselanyl)benzenosulfônico (**26**).

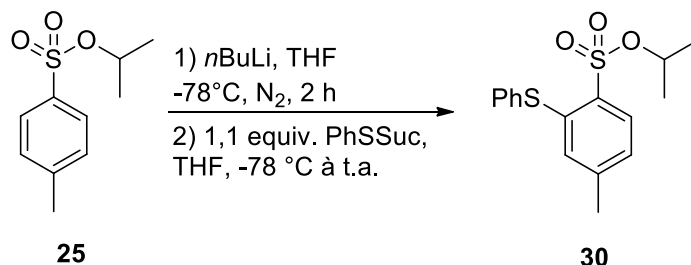


Esquema 37. Síntese do seleno éster **26**.

Em um balão Schlenk de 50 ml munido com barra de agitação magnética foi adicionado 5 ml de THF e o éster de sulfonila **25** (PM= 214, 06 g mol⁻¹, 1 mmol, 0,214 g). Em seguida, com uma seringa de 1 mL foi adicionado a -78 °C a base *n*BuLi (M= 2 mol L⁻¹, 1,3 equiv., 0,65 mL). A solução ficou sob agitação por 2 horas. Depois, foi adicionado o eletrófilo brometo de fenil selenenila (PM= 235,97 g mol⁻¹, 2 equiv., 0,470 g) ainda a -78 °C e a mistura ficou sob agitação em temperatura ambiente por 24 horas. Após esse período a reação foi extraída com acetato de etila (3 x 10 mL) e a fase orgânica lavada com H₂O (2 x 10 mL). Posteriormente, a fase orgânica foi seca com sulfato de magnésio, filtrada e o solvente foi evaporado no rota evaporador e na bomba de alto vácuo. O bruto reacional foi submetido a uma coluna cromatográfica (hexano/acetato de etila, 70:30) resultando em um óleo amarelado contendo uma mistura dos produtos **25** e **26**. Por fim, foi realizada uma recristalização com uma mistura de hexano e éter e obteve-se o produto isolado **26** em forma de cristais translúcidos (0,2701 g, 74%) (Esquema 37). ¹H RMN (CDCl₃, 400 MHz): δ 7,88 (d, *J* = 8,0 Hz, 1H), 7,67 – 7,64 (m, 2H), 7,47 – 7,38 (m, 3H), 7,05 (d, *J* = 8,1, Hz, 1H), 6,85 (s, 1H), 4,86 (sept, *J* = 6,3 Hz, 1H), 2,18 (s, 3H), 1,37 (d, *J* = 6,3 Hz, 6H). ¹³C RMN (CDCl₃, 100 MHz): δ 144,4, 136,9, 135,6, 132,6, 133,0, 130,7, 130,0, 129,4, 128,3, 126,7, 77,9, 22,9, 21,6. ⁷⁷Se RMN (CDCl₃, 100 MHz): δ 447,0. IV (ATR, cm⁻¹): ν 3399 (f), 3054 (f), 2979 (m), 2936 (f), 1893 (f), 1671(m), 1585 (f), 1455 (m), 1435(m), 1375 (F), 1344 (f), 1285 (f), 1259 (f), 1218 (F), 1177 (f), 1108 (f), 1091 (f), 1072 (F), 1058 (f), 1036 (m), 1018 (f), 1010 (f), 999 (f), 937(F), 902 (F), 878 (m), 865 (F), 814(m), 769 (m), 747 (F), 693 (F), 657 (F), 578 (m), 553 (F), 516 (f), 505 (f).

Análise Elementar calcd para C₁₆H₁₈O₃S₂ C: 52,03; H: 4,91 N: 0, encont. C: 51,56; H: 4,69; N: 0.

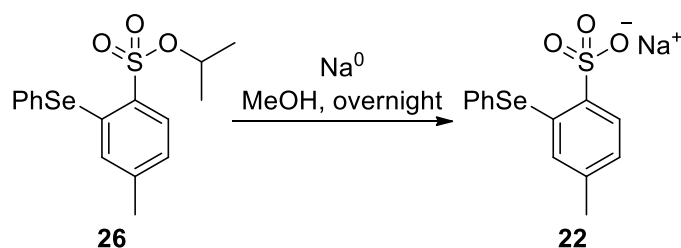
6.3.3 Síntese do éster isopropil 4-metil-2-(feniltio)benzenosulfônico (**30**).



Esquema 38. Síntese do tio éster **30**.

O composto **30** foi preparado utilizando-se o mesmo procedimento descrito para **26**, usando o éster de sulfonila (PM= 214, 06 g mol⁻¹, 1 mmol, 0,214 g), a base *n*BuLi (M= 2 mol L⁻¹, 1,3 equiv., 0,65 mL) e o eletrófilo tiosuccinimida (PM= 207,25 g mol⁻¹, 1.1 equiv., 0,228 g) Após purificação em coluna cromatográfica de sílica gel (hexano/acetato de etila, 90:10) e cristalização com hexano e éter etílico, **30** foi obtido como um sólido incolor (0,4106 g, 85%) (Esquema 38). **¹H RMN (CDCl₃, 400 MHz):** δ 7,88 (d, *J* = 8,0 Hz, 1H), 7,49 – 7,45 (m, 2H), 7,38 – 7,37 (m, 3H), 7,01 (d, *J* = 8,1 Hz, 1H), 6,78 (s, 1H), 4,83 (sept, *J* = 6,2 Hz, 1H), 2,17 (s, 3H), 1,34 (d, *J* = 6,3 Hz, 6H). **¹³C RMN (CDCl₃, 100 MHz):** δ 144,4, 139,4, 134,4, 132,0, 131,5, 130,5, 130,4, 129,8, 129,1, 126,2, 77,7, 22,7, 21,4. **IV (ATR, cm⁻¹):** ν 3064 (f), 2980 (f), 2935 (m), 1587 (m), 1561 (f), 1462 (m), 1444 (m), 1385 (m), 1375 (f), 1343 (F), 1306 (f), 1287 (f), 1261 (f), 1174 (F), 1147 (m), 1008 (f), 1092 (f), 1069 (m), 1043 (f), 1022 (m), 999 (f), 939 (f), 910 (m), 886 (F), 872 (F), 849 (m), 817 (f), 772 (m), 761 (F), 707 (m), 695 (m), 659 (F), 581 (f), 555 (F), 539 (F), 529 (m), 507 (m). Análise Elementar calcd para C₁₆H₁₈O₃S₂ C: 59,60; H: 5,63; N: 0, encont. C: 60,00; H: 5,10; N: 0.

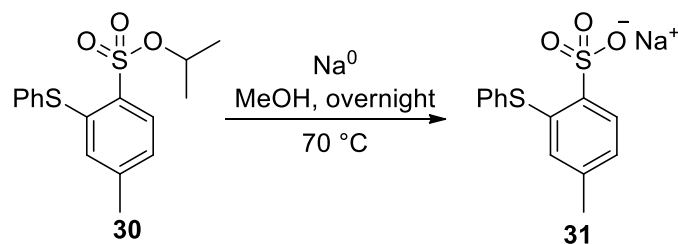
6.3.4 Síntese do 4-metil-2-(fenilselenil)benzenosulfonato de sódio (22).



Esquema 39. Síntese do seleno sulfonato de sódio 22.

Em um balão Schlenk de 50 ml munido com barra de agitação magnética foi adicionado 5 mL de metanol e o sódio metálico (PM= 22,99 g mol⁻¹, 5 mmol, 0,115 g) (por segurança a pesagem foi feita por diferença com hexano), e a mistura ficou sob agitação até o consumo total do sódio. Em seguida, foi adicionado o seleno sulfonato (26) (PM= 369,34 g mol⁻¹, 5 mmol, 1,845 g). A mistura ficou sob agitação por 24 hrs. Após, os voláteis foram evaporados no rotaevaporador e no vácuo. Por fim, obteve-se o produto seleno sulfonato de sódio na forma de um sólido amarelo (1,61 g, quantitativo) (Esquema 39). **¹H RMN (MeOD-d₄, 400 MHz):** δ 7,82 (d, *J* = 7,9 Hz, 1H), 7,69 – 7,67 (m, 2H), 7,44 – 7,36 (m, 3H), 6,97 (d, *J* = 7,9 Hz, 1H), 6,75 (s, 1H), 2,08 (s, 3H). **¹³C RMN (MeOD-d₄, 100 MHz):** δ 141,7, 141,5, 137,8, 134,0, 131,8, 131,0, 130,7, 129,8, 129,0, 126,9, 21,1. **¹³C RMN – DEPT 135 (MeOD-d₄, 100 MHz):** δ 137,5, 131,5, 130,4, 129,5, 128,7, 126,6, 20,8. **⁷⁷Se RMN (CDCl₃, 100 MHz):** δ 430,3. **IV (ATR, cm⁻¹):** ν 3415 (f), 3053 (f), 2921 (m), 2853 (f), 1630 (f), 1590 (f), 1559 (f), 1462 (f), 1437(f), 1377 (f), 1185 (F), 1147 (m), 1121 (m), 1061(F), 1015 (F), 916 (f), 850 (f), 815 (f), 740 (m), 712 (F), 680 (F), 569 (F), 523 (f), 514 (f). **ESI-HRMS (CH₃OH, m/z):** [M]⁻ calcd. para C₁₃H₁₁O₃SSe 326,9588, encont. 326,9600. Análise Elemental calcd para C₁₃H₁₁NaO₃SSe C: 44,71; H: 3,17; N: 0, encont. C: 44,25; H: 3,17; N: 0.

6.3.5 Síntese do 4-metil-2-(tiofenil)benzenosulfonato sódio (31)

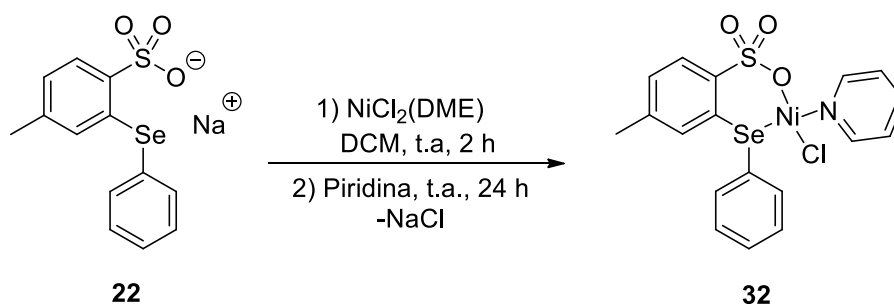


Esquema 40. Síntese do tio sulfonato de sódio **31**.

O composto **31** foi preparado utilizando-se o mesmo procedimento descrito para **22**, adicionando o sódio metálico (PM= 22,99 g mol⁻¹, 5 mmol, 0,115 g) tio sulfonato **30** (PM= 322, 44 g mol⁻¹, 5 mmol, 1,61 g), porém com temperatura de 70 °C. O produto **31** foi obtido como um sólido laranja (1,51 g, quantitativo) (Esquema 40). **¹H RMN (MeOD-d₄, 400 MHz):** δ 7,98 (d, *J* = 7,9 Hz, 1H), 7,58 – 7,56 (m, 2H), 7,43 – 7,40 (m, 3H), 6,99 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 6,80 (s, 1H), 2,12 (s, 3H). **¹³C RMN (MeOD-d₄, 100 MHz):** δ 141,8, 140,6, 137,7, 135,1, 135,0, 130,9, 130,5, 129,4, 129,1, 126,7, 21,1. **IV (ATR, cm⁻¹):** ν 3434 (f), 3057 (f), 2920 (f), 1590 (f), 1566 (f), 1465(f), 1438 (f), 1379 (f), 1185(m), 1123 (f), 1066 (m), 1018 (m), 918 (f), 871(f), 810 (f), 747(f), 677 (F), 616 (f), 571 (m), 535 (f), 514 (f), 504 (f). **ESI-HRMS (CH₃OH, m/z):** [M]⁻ calcd. para C₁₃H₁₁O₃S₂ 279,0144, encont. 279,0158. Análise Elementar calcd para C₁₆H₁₁NaO₃S₂ C: 51,64; H: 3,67; N: 0, encont. C: 51,48; H: 3,72; N: 0.

6.4. Síntese dos pré-catalisadores

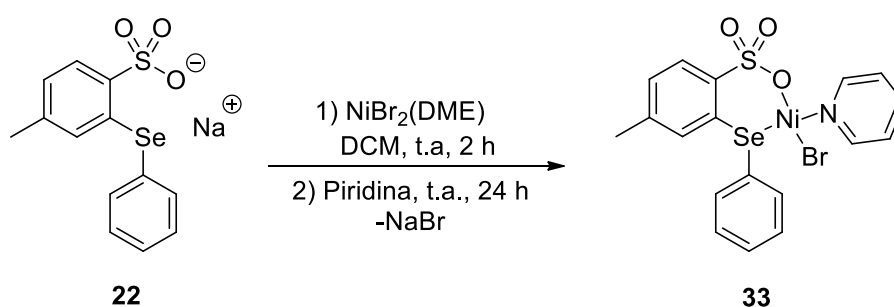
6.4.1 Síntese do NiClPy(4-metil-2-(fenilselenil)benzenosulfonato) (**32**)



Esquema 41. Síntese do pré -catalisador **32**.

Em um tubo Schlenk munido com barra de agitação magnética foi adicionado 10 ml de DCM e o aduto NiCl₂(DME) (PM= 219,72 g mol⁻¹, 0,220 g, 1 mmol). Em seguida, foi adicionado uma solução de **22** (PM= 349, 24 g mol⁻¹, 1mmol, 0,349 g,) em DCM (5 mL). A mistura reacional foi agitada por 2 horas em temperatura ambiente. Após esse período, foi adicionado piridina (PM= 79,1 g mol⁻¹, 1mmol, 80,61 μL, ρ= 0,982 g cm⁻³) gota a gota. A mistura ficou sob agitação magnética por 24 horas em temperatura ambiente. Após esse período foi realizada uma filtração com cânula-filtro e a solução resultante evaporada sob vácuo. O sólido formado foi lavado com hexano (3 × 10 mL). O complexo **32** foi obtido como um sólido verde claro (0,3891 g 78%) (Esquema 41). **IV (ATR, cm⁻¹):** ν 3330 (f), 3049 (f), 2969 (f), 1602 (f), 1462 (f), 1444 (F), 1374 (m), 1232 (F), 1173 (F), 1112 (m), 1057 (m), 1011 (F), 817 (f), 745 (m), 701 (F), 677(F), 632 (m), 566 (F). **ESI-HRMS (CH₃OH, m/z):** [M-Cl]⁺ calcd. para C₁₈H₁₆NNiO₃SSe 463,9358, encont. 463,9356.

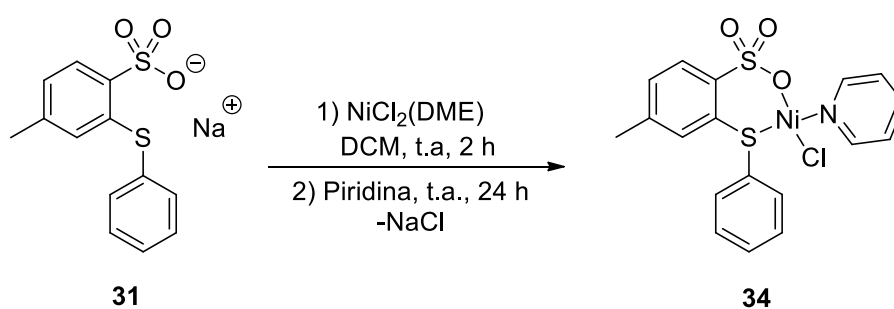
6.4.2 Síntese do NiBrPy(4-metil-2-(fenilselenil)benzenosulfonato) (**33**)



Esquema 42. Síntese do pré-catalisador **33**.

Esse complexo foi preparado seguindo o mesmo procedimento descrito para o pré-catalisador **32**, utilizando-se NiBr₂(DME) (PM= 308,62, 0,154 g, 0,5 mmol), o Pré-ligante **22** (PM= 349, 24 g mol⁻¹, 0,174 g, 0,5 mmol) e piridina (PM= 79,1 g mol⁻¹, 0,5 mmol, 40,30 μL, ρ= 0,982 g cm⁻³), obtendo-se **33** como um sólido amarelo escuro (0,1085 g, 40%) (Esquema 42). **IV (ATR, cm⁻¹):** v 3373 (m), 3052 (f), 2919 (f), 2853 (f), 1636 (f), 1590(m), 1558 (f), 1461 (m), 1437 (m), 1378 (f), 1210 (F), 1164 (F), 1112 (F), 1057 (F), 1012 (F), 1000 (m), 849 (f), 816 (m), 755 (F), 711 (F), 680 (F), 564 (F), 530 (m), 519 (m), 505 (m). **HRMS (APCI-TOF) m/z:** [M-Br+H₂O]⁺ calcd. para C₁₈H₁₉NNiO₄SSe 482,9548, encont. 482,9548.

6.4.3 Síntese do NiClPy (4-metil-2-(tiofenil)benzenosulfonato) (**34**)

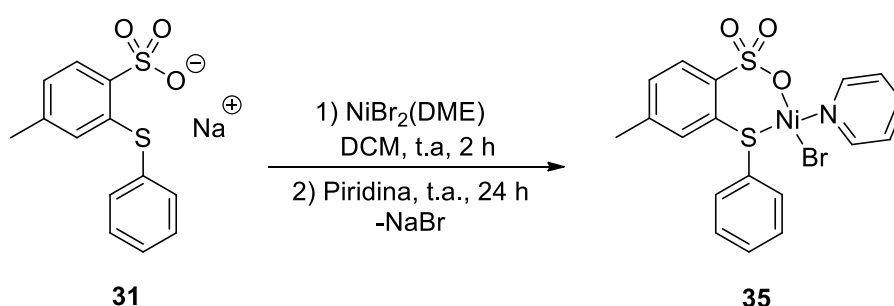


Esquema 43. Síntese do pré-catalisador **34**.

Esse complexo foi preparado seguindo o mesmo procedimento descrito para o pré-catalisador **32**, utilizando-se NiCl₂(DME) (PM= 219,72 g mol⁻¹, 0,144 g, 0,66 mmol, Pré-ligante **31** (PM= 302, 34 g mol⁻¹, 0,199 g, 0,66 mmol) e piridina (PM= 79,1 g mol⁻¹, 0,66 mmol, 53,20 μL, ρ= 0,982 g cm⁻³), obtendo-se o **34** como um

sólido amarelo esverdeado (0,1845 g, 62%) (Esquema 43). **IV (ATR, cm⁻¹):** v 3265 (f), 3049 (f), 2359 (f), 2177 (f), 1607 (f), 1589 (f), 1474 (f), 1439 (f), 1379 (f), 1437 (m), 1378 (f), 1163 (m), 1063 (F), 1010 (F), 872 (f), 816 (f), 750 (m), 675 (F), 564 (F), 537 (m), 518 (f). **Análise elementar** calculada para C₁₈H₁₆ClNNiO₃S₂: C, 47,77; H, 3,56; N, 3,09. Experimental: C, 48,62; H, 3,54; N, 3,12. **ESI-HRMS (CH₃OH, m/z):** [M-Cl]⁺ calcd. para C₁₈H₁₆NNiO₃S₂ 415,9925, encont. 415,9920.

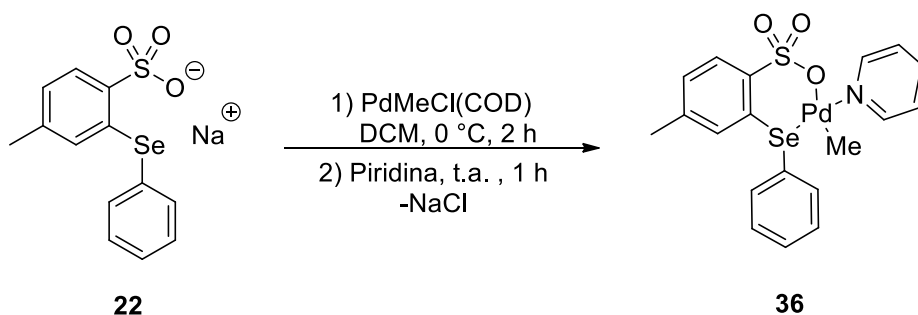
6.4.4 Síntese do NiBrPy (4-metil-2-(tiofenil)benzenosulfonato) (**35**)



Esquema 44. Síntese do pré-catalisador **35**.

Esse complexo foi preparado seguindo o mesmo procedimento descrito para o pré-catalisador **32**, utilizando-se NiBr₂(DME) (PM= 308,62 g mol⁻¹, 0,160 g, 0,52 mmol), Pré-ligante **31** (PM= 302, 34 g mol⁻¹, 0,157 g, 0,52 mmol) e a piridina (PM= 79,1 g mol⁻¹, 0,52 mmol, 41,91 μL, ρ= 0,982 g cm⁻³), obtendo-se **35** como um sólido amarelo escuro (0,1080 g, 42%) (Esquema 44). **IV (ATR, cm⁻¹):** v 3331 (f), 3050 (f), 2917 (f), 1607 (f), 1589 (f), 1473 (f), 1464 (f), 1447 (f), 1439 (f), 1379 (f), 1172 (m), 1121 (m), 1065 (F), 1044 (f), 1013 (F), 871 (f), 815 (f), 750 (m), 677 (F), 615 (f), 565 (F), 535 (m), 517 (f), 507 (f). **ESI-HRMS (CH₃OH, m/z):**[M+H-Br]⁺ calcd. para C₁₈H₁₇NNiO₃S₂ 417,0003, encont. 417,0001.

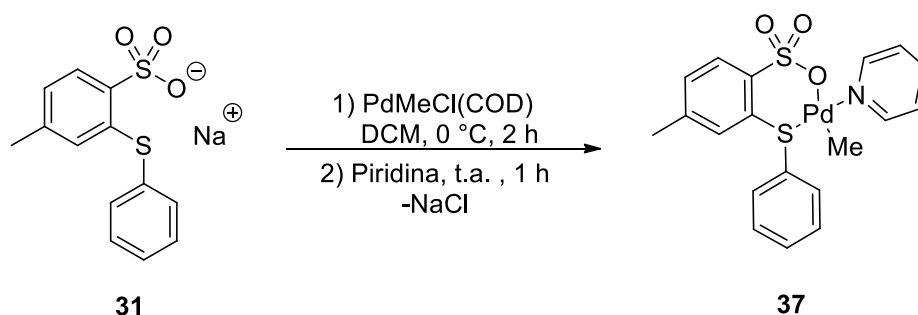
6.4.5. Síntese do PdMePy(4-metil-2-(fenilselenil)benzenosulfonato)
(36)



Esquema 45. Síntese do catalisador **36**.

Em um tubo de Schlenk munido com barra de agitação magnética foi adicionado 5 mL de DCM e PdMeCl(COD) (PM= 285,51 g mol⁻¹, 0,142 g, 0,5 mmol). Em seguida, foi adicionado uma solução de **22** (PM= 349, 24 g mol⁻¹, 0,5 mmol, 0,174 g) em DCM (5 mL) gota a gota a 0 °C. A mistura reacional foi agitada por 2 horas a 0°C. Após esse período, foi adicionado piridina (PM= 79,1 g mol⁻¹, 0,5 mmol, 40,31 µL, ρ= 0,982 g cm⁻³) gota a gota a 0 °C. A mistura ficou sob agitação por mais 1 hora até atingir a temperatura ambiente. Após esse período foi realizada uma filtração com celite e a solução resultante evaporada sob vácuo. O sólido formado foi lavado com acetato de etila (3 × 10 mL). O complexo **36** foi obtido como um sólido marrom amarelado (0,1844 g, 70%) (Esquema 45). **¹H RMN (CDCl₃, 400 MHz):** δ 8,71 (d, *J* = 5,0 Hz, 2H), 8,01 (d, *J* = 7,9 Hz, 1H), 7,93 – 7,92 (m, 2H), 7,85 (t, *J* = 7,6 Hz, 1H), 7,55 – 7,41 (m, 5H), 7,17 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 6,70 (s, 1H), 2,19 (s, 3H), 0,41 (s, 3H). **¹³C RMN (CDCl₃, 100 MHz):** δ 151,4, 141,4, 138,5, 135,8, 131,9, 130,8, 130,1, 129,6, 128,7, 128,7, 127,7, 125,5, 125,1, 21,4, -1,4. **⁷⁷Se RMN (CDCl₃, 100 MHz):** δ 433,8. **IV (ATR, cm⁻¹):** ν 3049 (f), 2959 (f), 2849 (f), 1647 (f), 1603 (f), 1474 (f), 1447 (f), 1379 (f), 1187 (f), 1115 (m), 1069 (m), 1012 (m), 878 (f), 802 (f), 751 (f) 692 (F), 623 (F), 586 (m), 564 (f). **ESI-HRMS (CH₃OH, m/z):** [M-CH₃-Py]⁻ calcd. para C₁₃H₁₁O₃PdSSe 432,8633, encont. 432,8635.

6.4.6. Síntese do PdMePy(4-metil-2-(tiofenil)benzenosulfonato) (**37**)



Esquema 46. Síntese do catalisador **37**.

Esse complexo foi preparado seguindo o mesmo procedimento descrito para o pré-catalisador **36**, usando PdMeCl(COD) (PM= 285,51 g mol⁻¹, 0,142 g, 0,5 mmol), Pré-ligante **31** (PM= 302,34 g mol⁻¹, 0,151 g, 0,5 mmol) e a piridina (PM= 79,1 g mol⁻¹, 0,5 mmol, 40,31 µL, ρ= 0,982 g cm⁻³), obtendo-se **37** como um sólido marrom alaranjado (0,1796 g, 75%) (Esquema 46). **¹H RMN (CDCl₃, 400 MHz):** δ 8,73 (dd, *J* = 6,4, 1,5 Hz, 1H), 8,10 (d, *J* = 8,0 Hz, 1H), 7,94 – 7,91 (m, 2H), 7,85 (tt, *J* = 7,7, 1,6 Hz, 1H), 7,46 – 7,41 (m, 5H), 7,21 (d, *J* = 7,8 Hz, 1H), 6,93 (s, 1H), 2,24 (s, 3H), 0,52 (s, 3H). **¹³C RMN (CDCl₃, 100 MHz):** δ 151,5, 141,5, 138,6, 134,1, 133,0, 131,6, 130,7, 130,2, 129,8, 129,5, 21,3, 1,1. **IV (ATR, cm⁻¹):** ν 3477 (f), 3056 (f), 2918 (f), 1604 (f), 1590 (f), 1473 (f), 1447 (f), 1379 (f), 1258 (m), 1189 (f), 1161 (F), 1119 (m), 1013 (f), 1052 (m), 997 (m), 867 (f), 823 (f), 802 (f), 753 (m), 692 (m), 675 (F), 586 (m), 564 (m), 549 (F), 535 (m), 525 (f), 512 (f). **ESI-HRMS (CH₃OH, m/z):** [M-CH₃]⁺ calcd. para C₁₈H₁₆NO₃PdS₂ 463,9607, encont. 463,9604.

6.5. Reações de oligomerização

As reações de oligomerização foram realizadas em um reator Parr de aço inoxidável, de 300 mL de capacidade total, com paredes duplas, equipado com agitação mecânica, controlador interno de temperatura e utilizando um fluxo contínuo de eteno (Figura 37). Antes de cada reação de oligomerização, o copo do reator foi seco em estufa a 120 °C por 5h e resfriado sob vácuo por aproximadamente uma hora.

Em uma reação em condições padrão, foram introduzidos no reator 90 mL de tolueno e 1,82 mL de MAO (equivalente a $[Al]/[Ni] = 300$). O sistema foi saturado com eteno e a reação iniciada com a adição do complexo de níquel ($[Ni] = 10 \mu\text{mol}$) suspenso em 10 mL de tolueno, seguido da pressurização do reator ($P = 20 \text{ bar}$) com alimentação contínua. Após 20 minutos, a reação foi interrompida e o reator resfriado com uma mistura de nitrogênio líquido e acetona, sendo despressurizado. O reator foi aberto e à mistura reacional foi adicionada uma quantidade conhecida de ciclohexano (padrão interno). A mistura foi, então, analisada por cromatografia gasosa acoplada a um detector de ionização por chama (CG – DIC).



Figura 37. Reator Parr utilizado nas reações de oligomerização.

7. Referências

1. D. Sauter, M. Taoufik, C. Boisson, *Polymers* **2017**, 9, 185.
2. C. Chen, *Nat Rev Chem* **2018**, 2, 6–14.
3. G. Wilke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5000–5008.
4. T. Rünzi, D. Fröhlich, S. Mecking, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 17690-17691.
5. L. Montero de Espinosa, M. A. R. Meier, *European Polymer Journal* **2011**, 47, 837-852.
6. A. Berkefeld, M. Drexler, H. Möller, S. Mecking, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 12613-12622.
7. C. Tan, C. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 7192–7200.
8. O. L. Sydora, *Organometallics* **2019**, 38, 997–1010.
9. A. Keyes, H. E. Basbug Alhan, E. Ordonez, U. Ha, D. B. Beezer, H. Dau, Y. Liu, E. Tsogtgerel, G. R. Jones, E. Harth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 12370–12391.
10. L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6414–6415.
11. C. M. Killian, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Organometallics* **1997**, 16, 2005–2007.
12. V. A. Tuskaev, S. C. Gagieva, D. A. Kurmaev, T. M. Zvukova, I. V. Fedyanin, B. M. Bulychev, *Inorganica Chimica Acta* **2016**, 442, 167–171.
13. L. K. Johnson, S. Mecking, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 267–268.
14. S. Dai, C. Chen, *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, 55, 13281–13285.
15. L. Guo, S. Dai, X. Sui, C. Chen, *ACS Catal.* **2016**, 6, 428–441.
16. E. Drent, R. van Dijk, R. van Ginkel, B. van Oort, Robert. I. Pugh, *Chem. Commun.* **2002**, 744–745.
17. Y. Ota, S. Ito, J. Kuroda, Y. Okumura, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 11898–11901.
18. M. Chen, C. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 3094–3098.
19. R. J. Nowack, A. K. Hearley, B. Rieger, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2005**, 631, 2775–2781.

20. D. Guironnet, T. Rünzi, I. Göttker-Schnetmann, S. Mecking, *Chem. Commun.* **2008**, 4965.
21. S. Ito, Y. Ota, K. Nozaki, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 13807.
22. M. Chen, C. Chen, *ACS Catal.* **2017**, 7, 1308–1312.
23. H. Olivier-Bourbigou, P. A. R. Breuil, L. Magna, T. Michel, M. F. Espada Pastor, D. Delcroix, *Chem. Rev.* **2020**, 120, 7919–7983.
24. N. LeQuan, D. Cruypelinck, D. Commereuc, Y. Chauvin and G. Leger, US Patent 4 532 370 (**1985**).
25. Phung Nhu Hung; Roussel, Michel; Chauvin, Yves, FR Patent FR 2217064 (**1974**).
26. Freitas, E. R.; Gum, C. R. Shell's Higher Olefins Process. *Chem.Eng. Prog.* **1979**, 75, 73–76.
27. W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 12492–12496.
28. B. Cornils, W. A. Herrmann, M. Beller, R. Paciello, Eds., *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds: A Comprehensive Handbook in Four Volumes*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2018**.
29. O. L. Sydora, *Organometallics* **2019**, 38, 997–1010.
30. N. Ajellal, M. C. A. Kuhn, A. D. G. Boff, M. Hörner, C. M. Thomas, J.-F. Carpentier, O. L. Casagrande, *Organometallics* **2006**, 25, 1213–1216.
31. A. H. D. P. S. Ulbrich, A. L. Bergamo, O. de L. Casagrande, *Catalysis Communications* **2011**, 16, 245–249.
32. L. C. Dresch, C. H. Junges, O. de L. Casagrande, R. Stieler, *Journal of Organometallic Chemistry* **2018**, 856, 34–40.
33. A. H. D. P. S. Ulbrich, R. R. Campedelli, J. L. S. Milani, J. H. Z. dos Santos, O. de L. Casagrande, *Applied Catalysis A: General* **2013**, 453, 280–286.
34. L. C. Dresch, B. B. de Araújo, O. de L. Casagrande, R. Stieler, *RSC Adv.* **2016**, 6, 104338–104344.
35. (a) H. Gilman, R. L. Bebb, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, 61, 109–112. (b) G. Wittig, G. Pieper, G. Fuhrmann, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* **1940**, 73, 1193–1197. (c) P. Beak, V. Snieckus, *Acc. Chem. Res.* **1982**, 15, 306–312. (d) P. Beak, A. I. Meyers, *Acc. Chem. Res.* **1986**, 19, 356–363. (e) V. Snieckus, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 879–933. (f) M. Schlosser,

Angewandte Chemie International Edition **2005**, *44*, 376–393. (g) K. R. Campos, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1069–1084.

36. (a) H. J. Reich, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 7130–7178. (b) H. Gilman, J. W. Morton, in *Organic Reactions* (Ed.: John Wiley & Sons, Inc.), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, **2011**, pp. 258–304. (c) E. Jan, J. Andrzej, K. S. Aleksandra, *Current Organic Chemistry* **2006**, *10*, 1817–1848.

37. J. Clayden, in *The Chemistry of Organolithium Compounds*, John Wiley & Sons, Ltd, **2004**, pp. 495–646.

38. (a) J. N. Bonfiglio, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2833–2835. (b) L. A. Spangler, *Tetrahedron Letters* **1996**, *37*, 3639–3642.

39. G. D. Figuly, J. C. Martin, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 3728–3729.

40. J. Granander, R. Sott, G. Hilmersson, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 4717–4725.

41. L. A. Spangler, *Tetrahedron Letters* **1996**, *37*, 3639–3642.

42. S. J. Singha Roy, S. Mukherjee, *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 6921–6925.

43. R. Wethman, J. Derosa, V. T. Tran, T. Kang, O. Apolinar, A. Abraham, R. Kleinmans, S. R. Wisniewski, J. R. Coombs, K. M. Engle, *ACS Catal.* **2021**, *11*, 502–508.

44. J. Wang, L. Wan, D. Zhang, Q. Wang, Z. Chen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 2093–2101.

45. A. C. Pinheiro, A. H. Virgili, T. Roisnel, E. Kirillov, J.-F. Carpentier, O. L. Casagrande, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 91524–91531.

46. V. B. Di Marco, G. G. Bombi, *Mass Spectrom. Rev.* **2006**, *25*, 347–379.

47. (a) V. Torabi, H. Kargar, A. Akbari, R. Behjatmanesh-Ardakani, H. A. Rudbari and M. Nawaz Tahir. *J. Coord. Chem.* **2018**, *71*, 3748-3762. (b) F. Schneck, F. Schendzielorz, N. Hatami, M. Finger, C. Würtele, and S. Schneider. *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 14690-14695. (c) H. Oshita, T. Suzuki, K. Kawashima, H. Abe, F. Tani, S. Mori, T. Yajima, Y. Shimazaki. *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 12060-12069.

48. (a) C. H. Junges, L. C. Dresch, M. T. da Costa, B. Tirloni, O. L. Casagrande, R. Stieler, *Applied Organometallic Chemistry* **2019**, *33*, e4887. (b) L. L. de Oliveira, S. M. da Silva, A. C. A. Casagrande, R. Stieler, O. L. Casagrande, *Applied Organometallic Chemistry* **2018**, *32*, e4414.

49. W. Zhang, W.-H. Sun, S. Zhang, J. Hou, K. Wedeking, S. Schultz, R. Fröhlich, H. Song, *Organometallics* **2006**, *25*, 1961–1969.

50. Q. Shi, S. Zhang, F. Chang, P. Hao, W.-H. Sun, *Comptes Rendus Chimie* **2007**, *10*, 1200–1208.
51. W. Keim, F. H. Kowaldt, R. Goddard, C. Krüger, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1978**, *17*, 466–467.
52. Z. Jian, M. C. Baier, S. Mecking, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 2836–2839.
53. H. Leicht, I. Göttker-Schnetmann, S. Mecking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3963–3966.
54. F. Neese, *WIREs Computational Molecular Science* **2012**, *2*, 73-78.
55. a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100. b) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.
56. F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
57. F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057–1065.
58. F. Neese, F. Wennmohs, A. Hansen, U. Becker, *Chemical Physics* **2009**, *356*, 98–109.
59. a) L. Goerigk, S. Grimme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 6670. b) S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
60. NBO 7.0. E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, P. Karafiloglou, C. R. Landis, and F. Weinhold, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI (2018).
61. G. M. Sheldrick, *Acta Cryst A* **2008**, *64*, 112–122.
62. H. J. Reich, J. M. Renga, I. L. Reich, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5434–5447.
64. R. E. Rulke, J. M. Ernsting, A. L. Spek, C. J. Elsevier, P. W. N. M. van Leeuwen, K. Vrieze, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5769–5778.
65. Y.-Z. Hao, Y.-L. Zhang, L.-H. Wang, X.-Y. Ju, *TOCATJ* **2009**, *2*, 66–70.
66. J. Chatt, L. M. Vallarino, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* **1957**, 3413.

8. Anexos

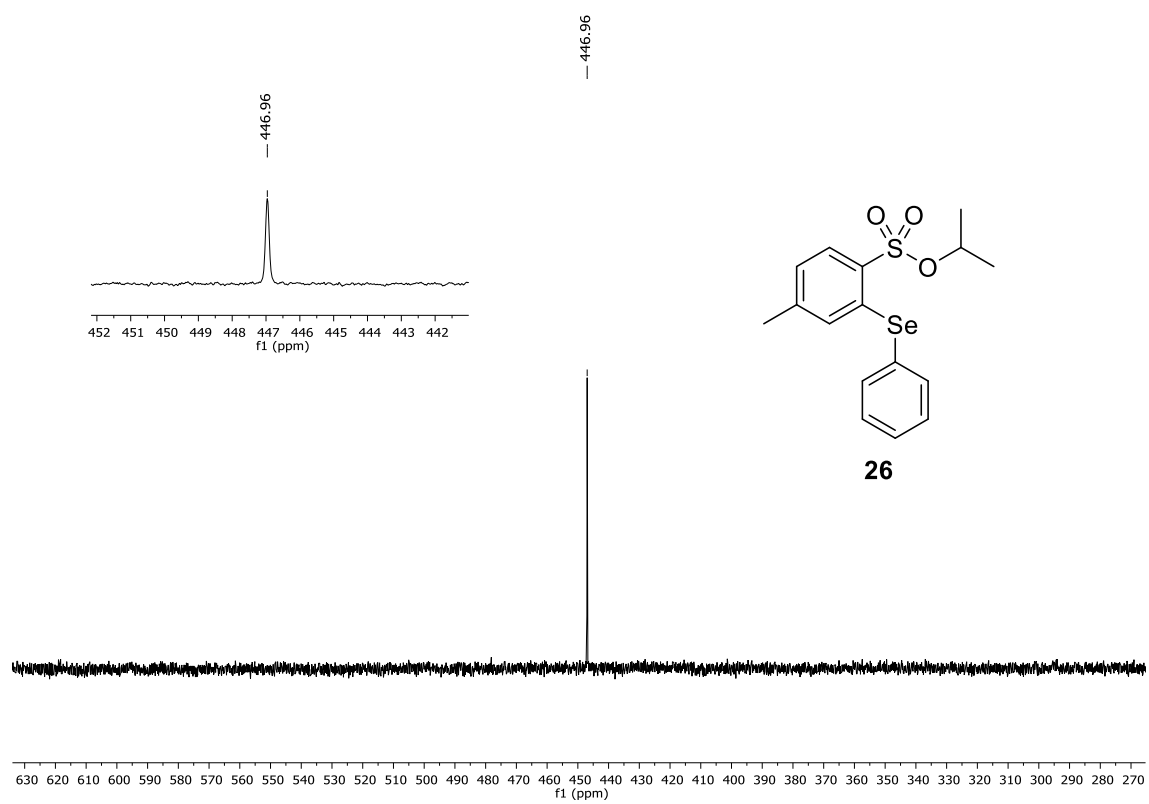


Figura 38. Espectro de RMN ^{77}Se para o composto **26**, em CDCl_3 .

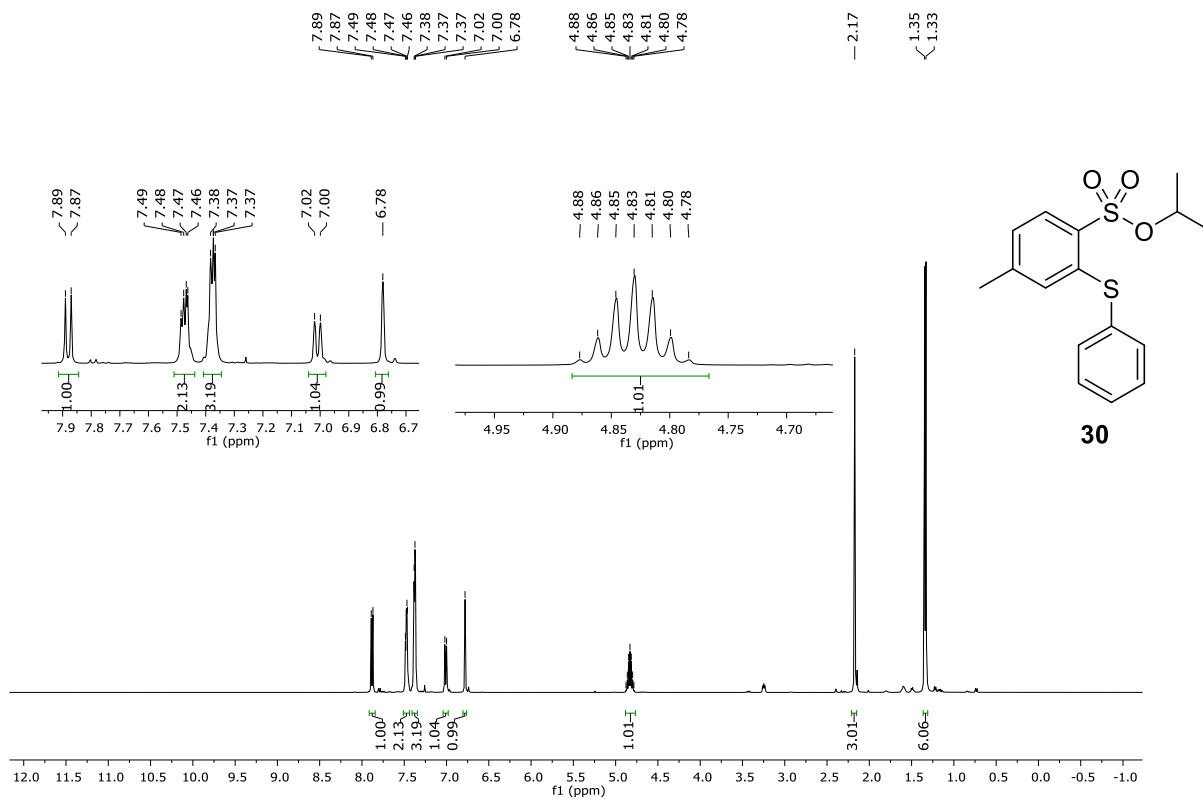


Figura 39. Espectro de RMN ¹H para o composto 30, em CDCl₃.

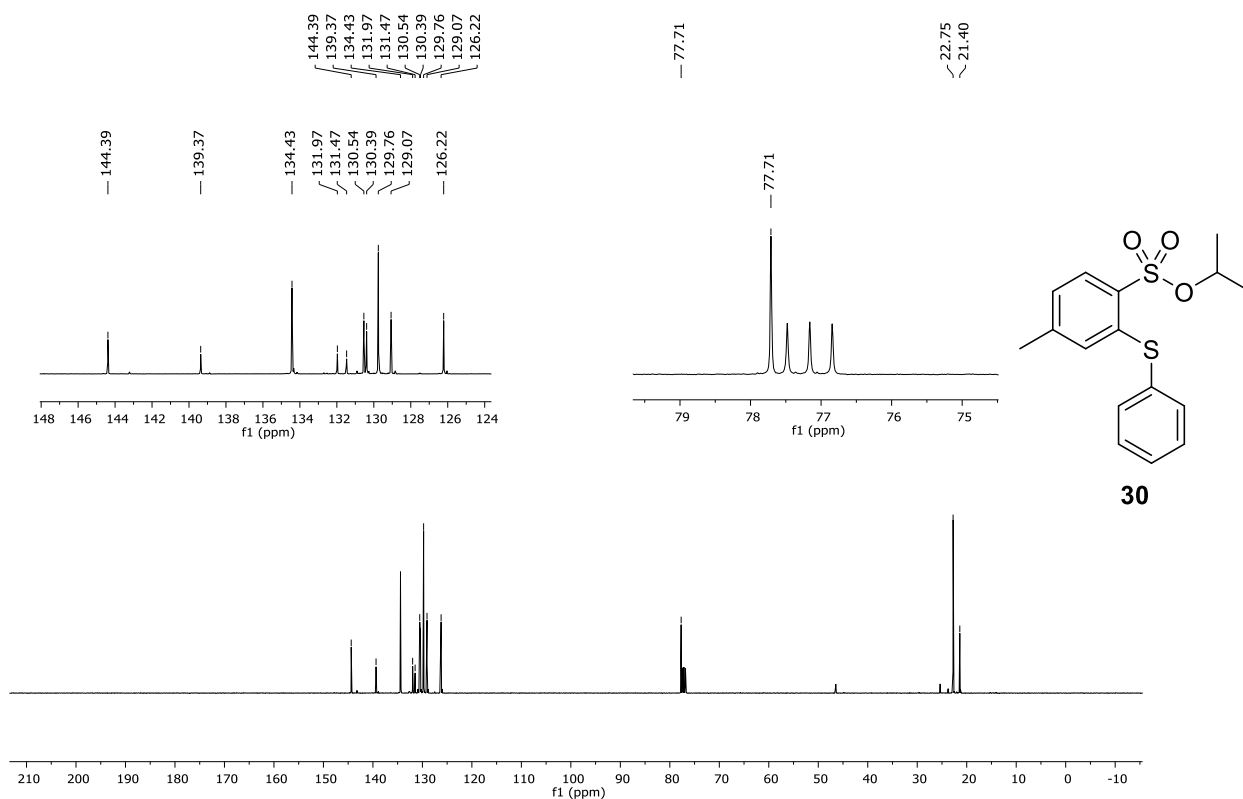


Figura 40. Espectro de RMN ¹³C para o composto 30, em CDCl₃.

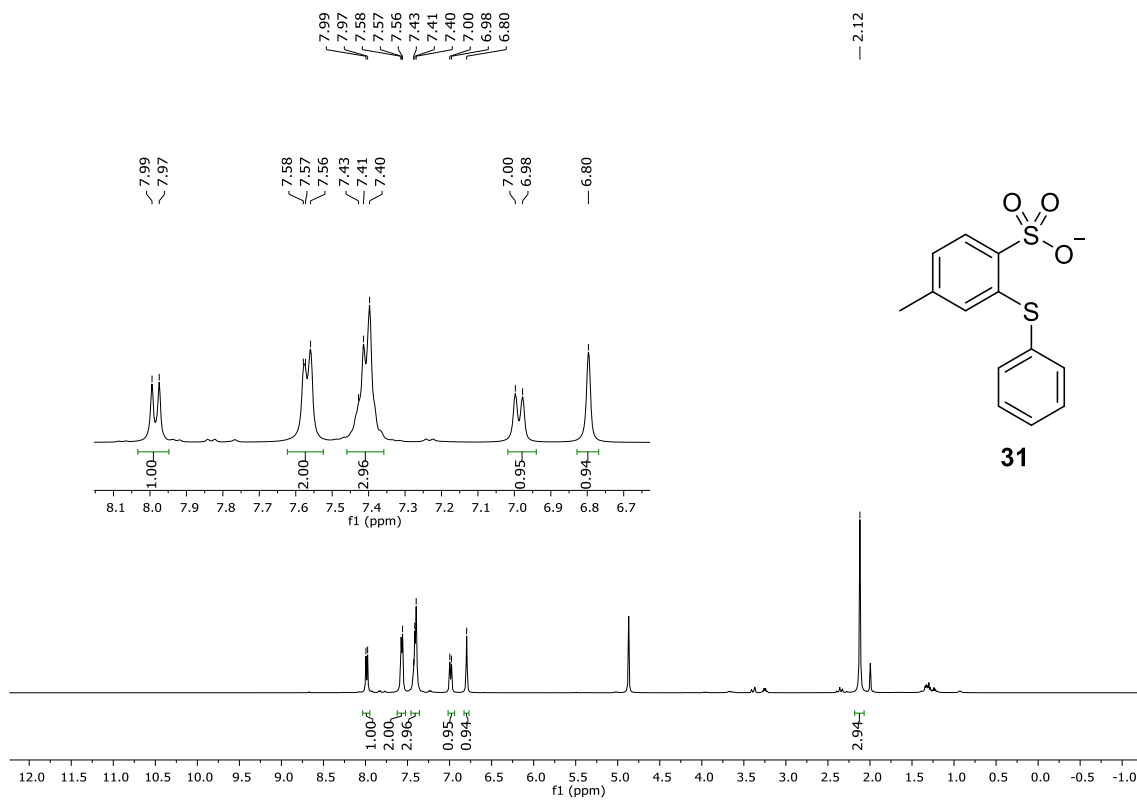


Figura 41. Espectro de RMN ¹H para o composto **31**, em MeOD-d₄.

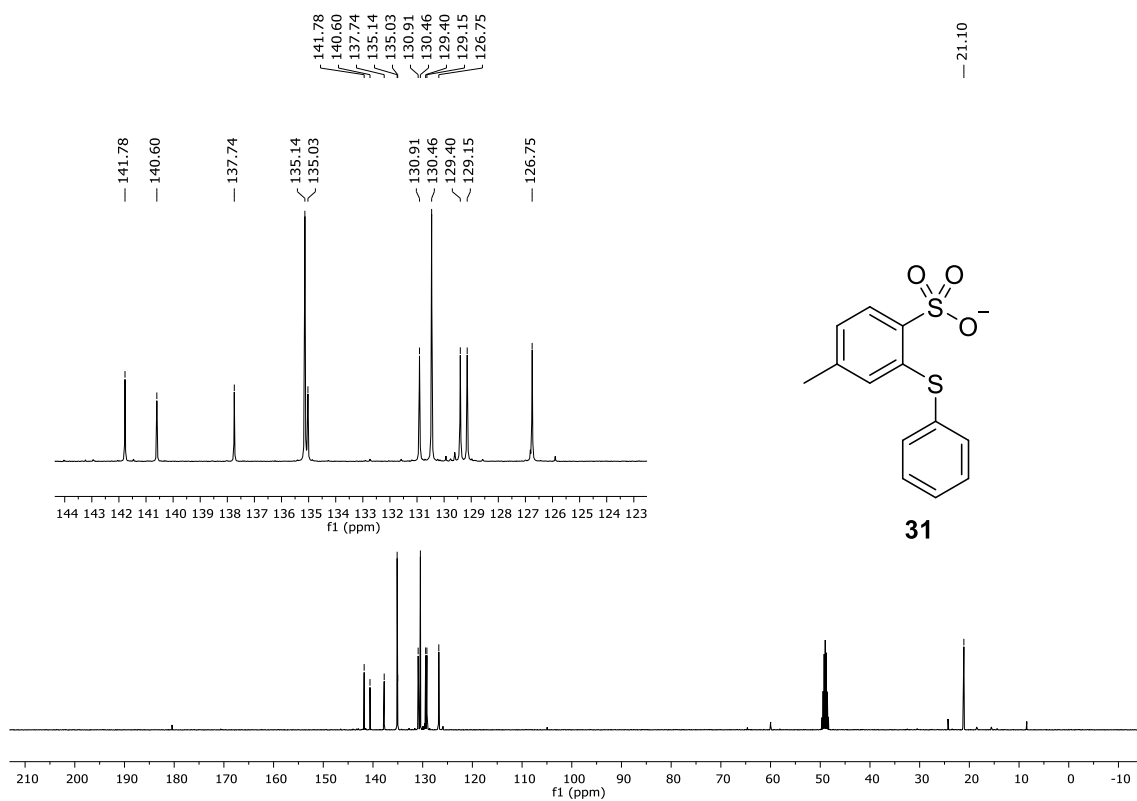


Figura 42. Espectro de RMN ¹³C para o composto **31**, em MeOD-d₄.

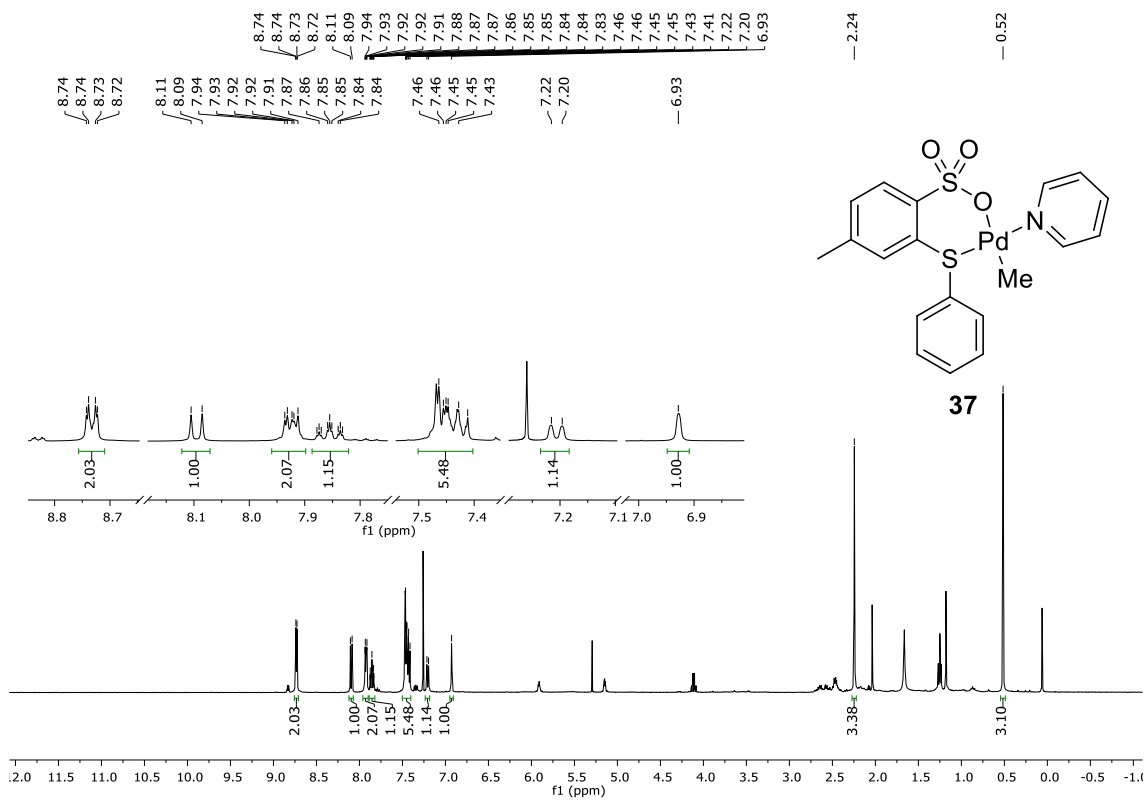


Figura 43. Espectro de RMN ¹H para o composto 37, em CDCl₃.

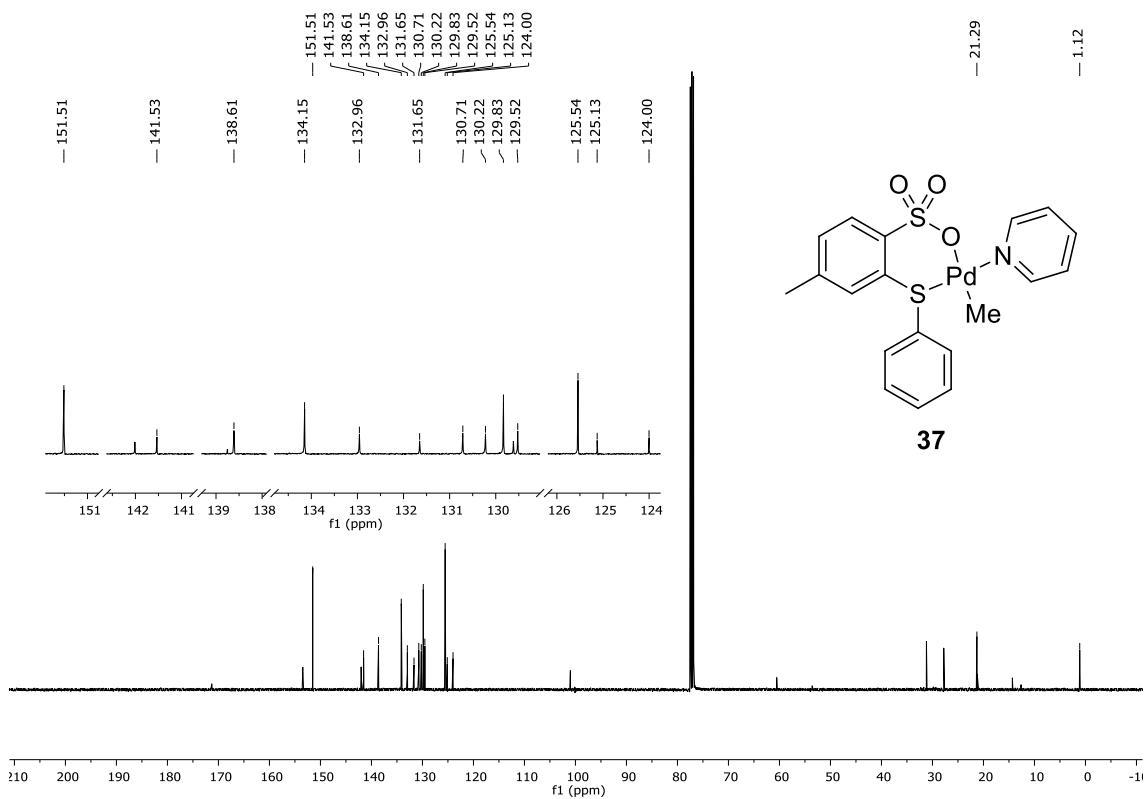


Figura 44. Espectro de RMN ¹³C para o composto 37, em CDCl₃.

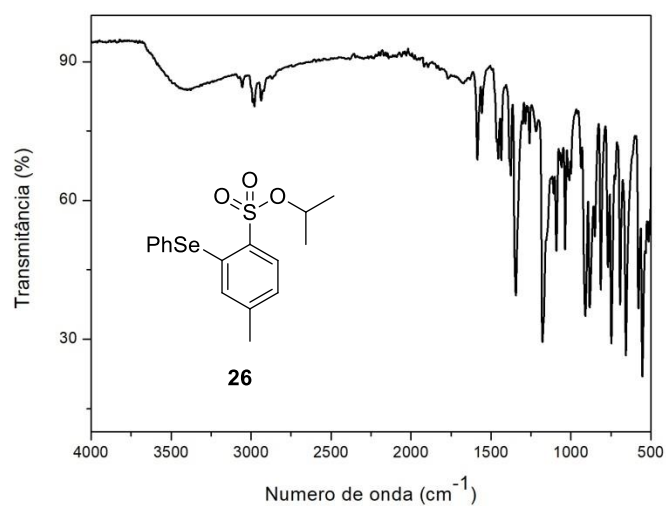


Figura 45. Espectro de IV do composto **26**.

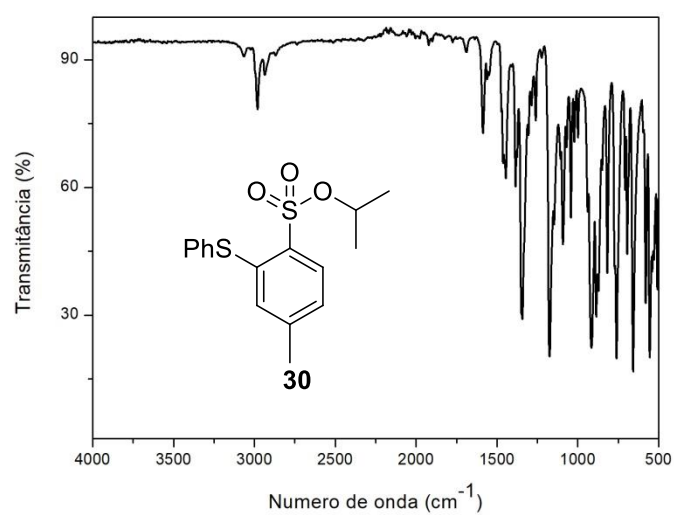


Figura 46. Espectro de IV do composto **30**.

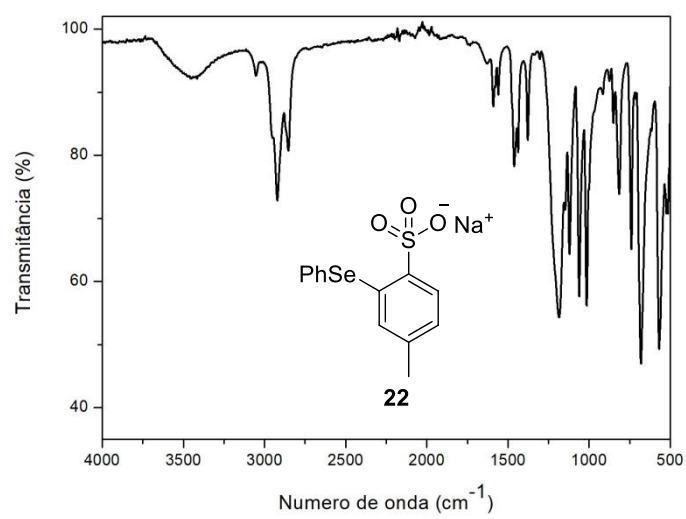


Figura 47. Espectro de IV do pré-ligante **22**.

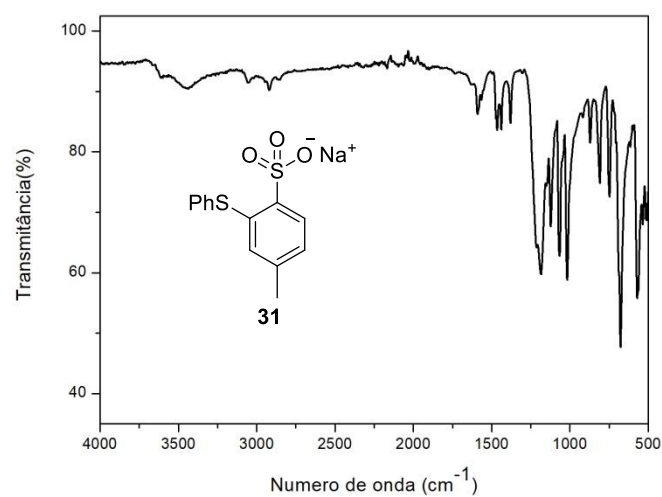


Figura 48. Espectro de IV do pré-ligante **31**.

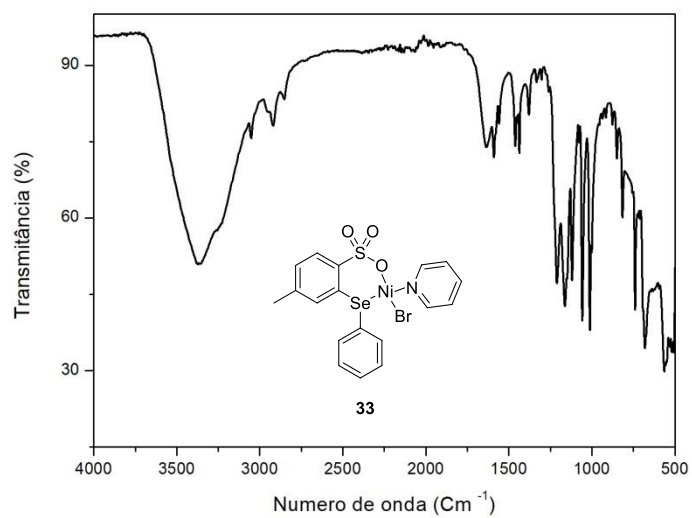


Figura 49. Espectro de IV do pré-catalisador **33**.

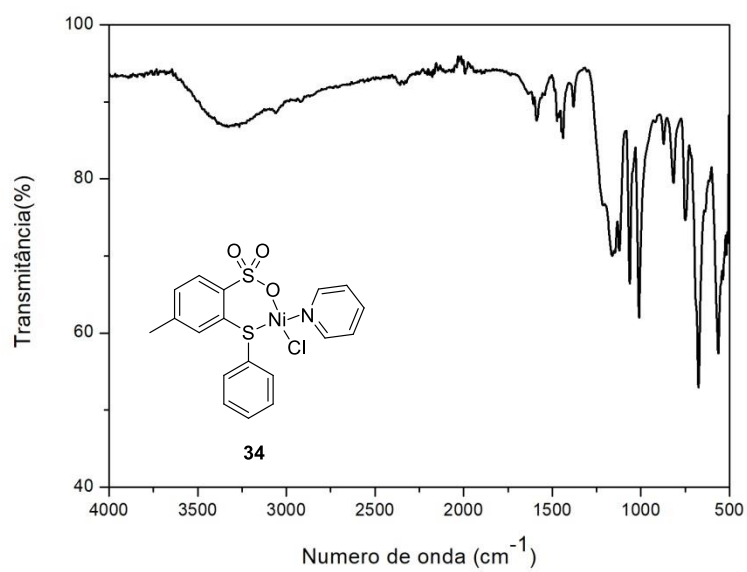


Figura 50. Espectro de IV do pré-catalisador **34**.

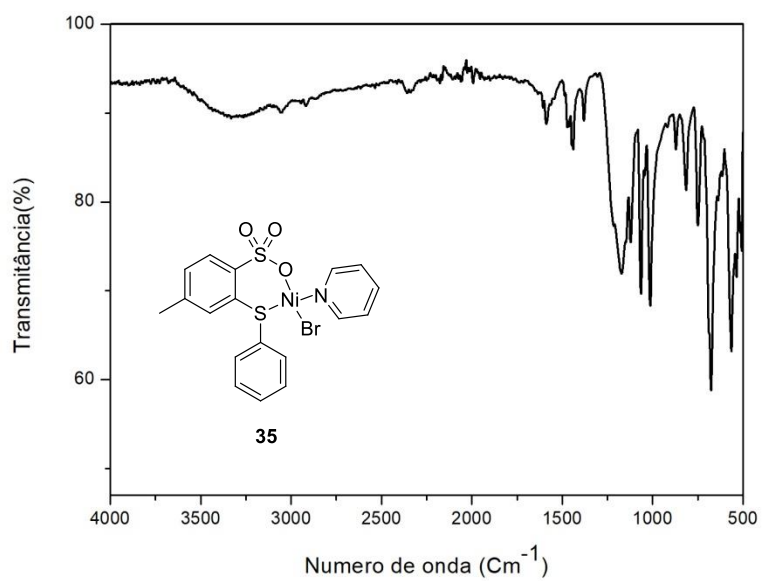


Figura 51. Espectro de IV do pré-catalisador **35**.

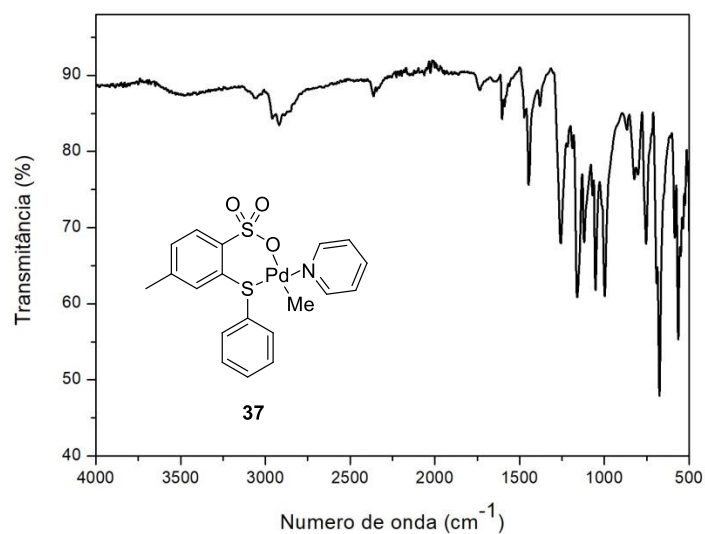


Figura 52. Espectro de IV do catalisador **37**.

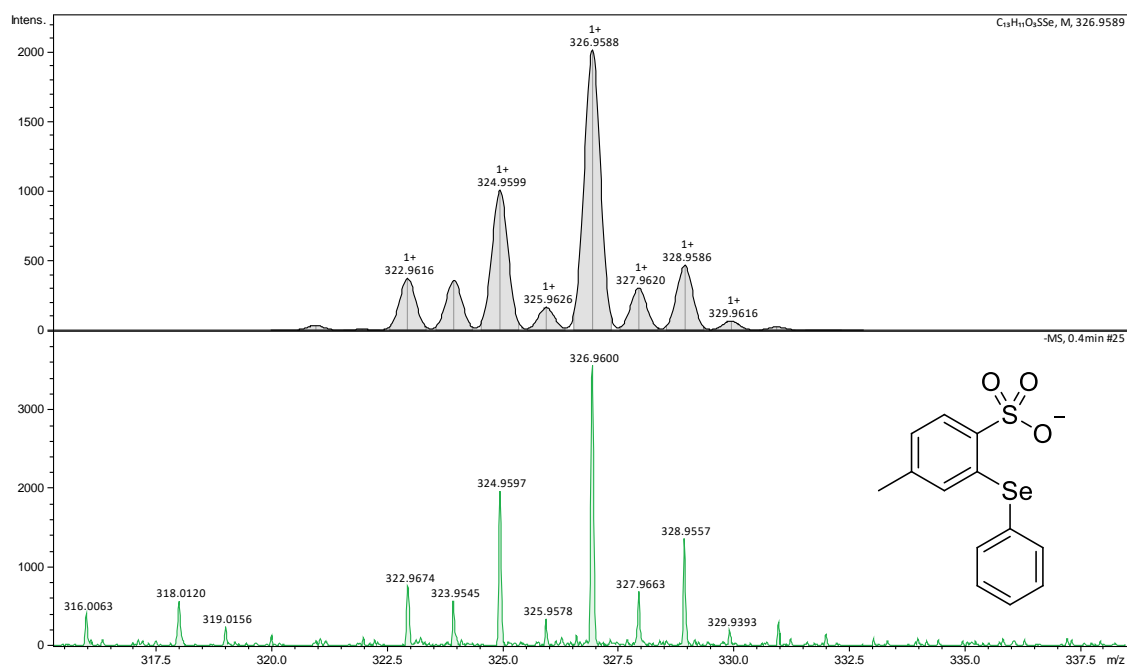


Figura 53. Espectro de massas de alta resolução ESI-HRMS(-) para o pré-ligante **22** evidenciando o íon $[M]^-$ do composto.

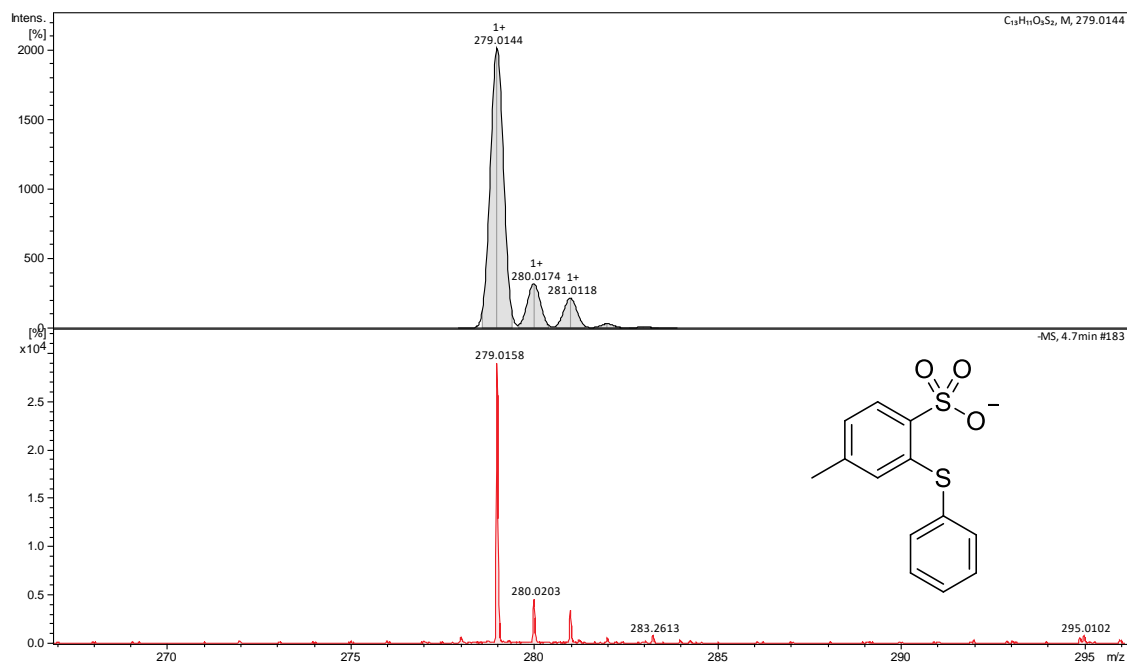


Figura 54. Espectro de massas de alta resolução ESI-HRMS(-) para o pré-ligante **31** evidenciando o íon $[M]^-$ do composto.

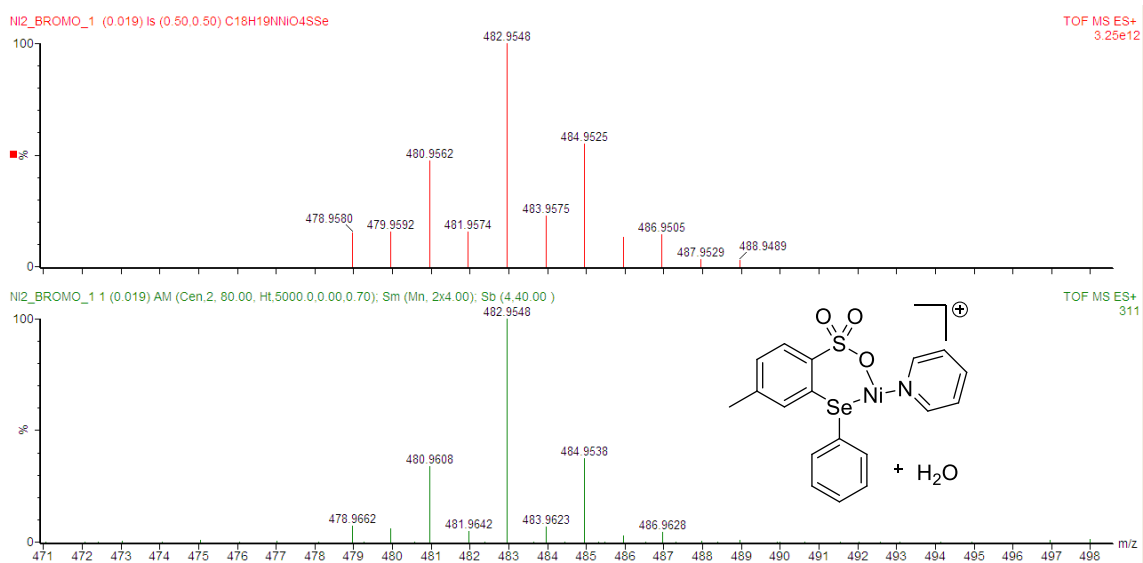


Figura 55. Espectro de massas de alta resolução ESI-HRMS(-) para o composto **33** evidenciando o íon $[M-Br+H_2O]^+$ do composto.

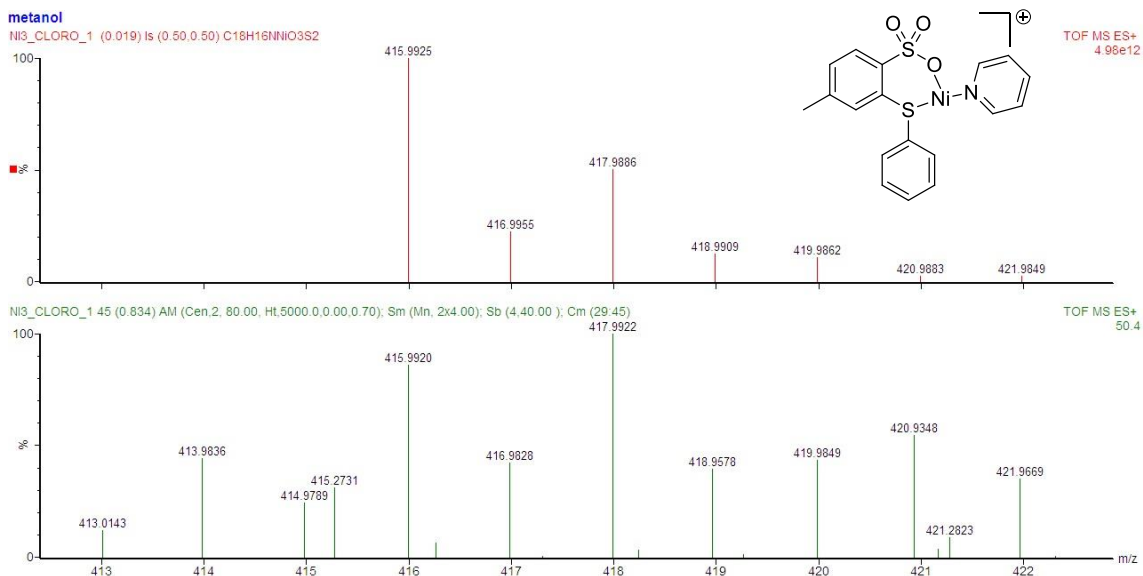


Figura 56. Espectro de massas de alta resolução ESI-HRMS(-) para o composto **34** evidenciando o íon $[M-Cl]^+$ do composto.

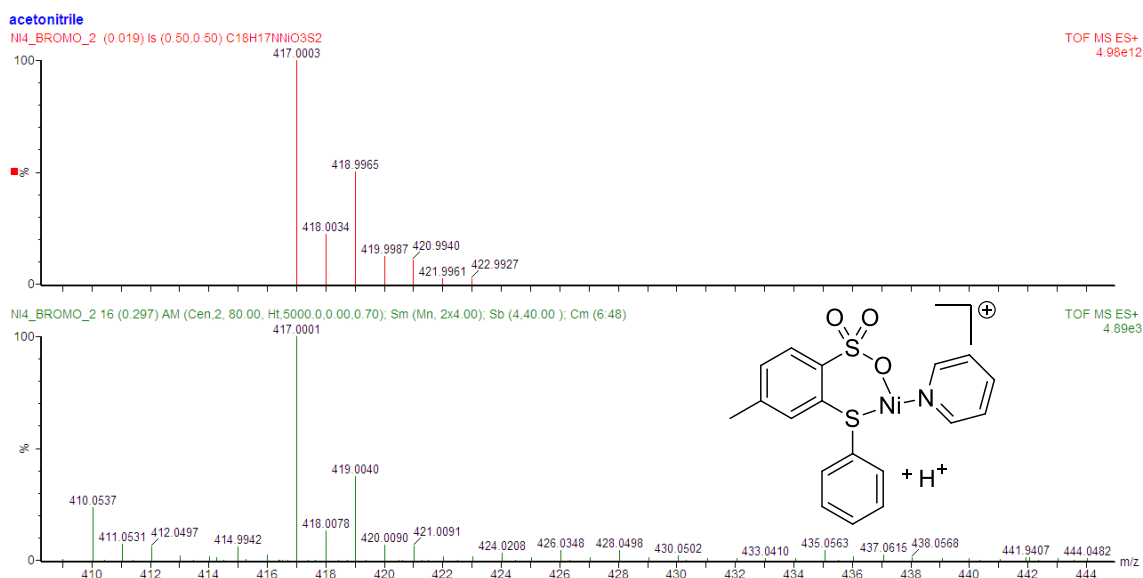


Figura 57. Espectro de massas de alta resolução ESI-HRMS(-) para o composto **35** evidenciando o íon $[M-Br+H]^+$ do composto.

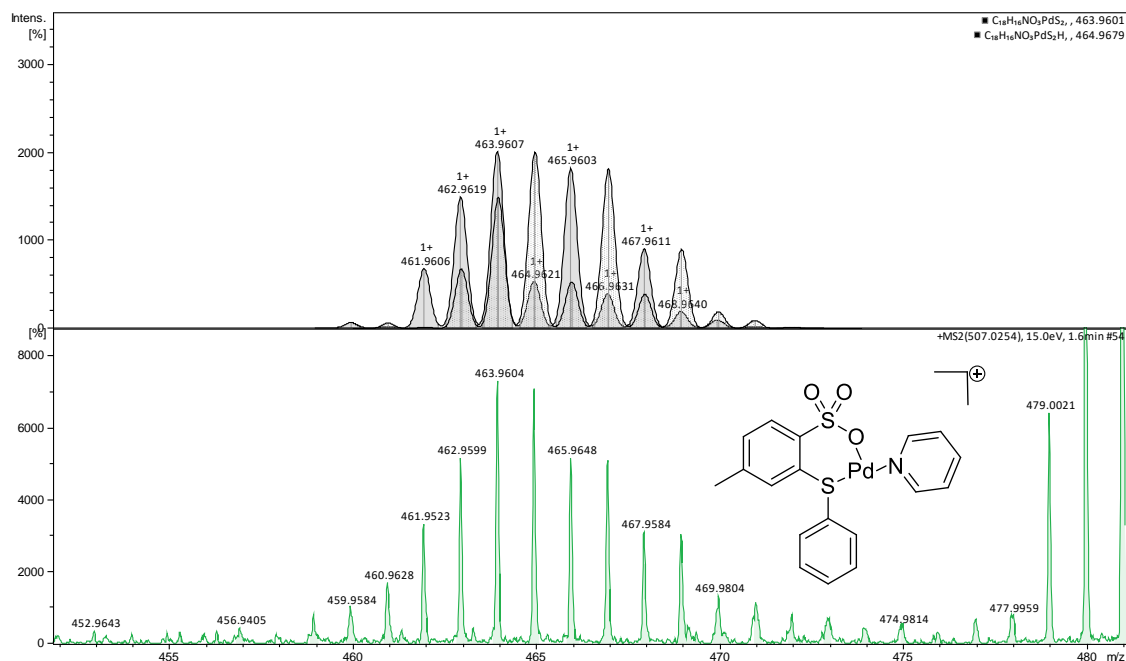


Figura58. Espectro de massas de alta resolução ESI-HRMS(-) para o composto **37** evidenciando o íon $[M-CH_3]^+$ do composto.

Tabela 7. Principais bandas de absorção (cm^{-1}) observadas nos espectros de infravermelho para os compostos **26** e **30** e os pré-ligantes **22** e **31**.

	26	30	22	31
ν_s (C-H)	3054	3064	3053	3057
ν (C=C)	1585	1587	1590	1590
	1455	1462	1462	1465
	1435	1444	1437	1438
ν_{as} (S=O)	1344	1343	1377	1379
ν_s (S=O)	1177	1174	1185	1185
δ_{ip} (C=C-H)	1072	1069	1061	1066
ν (S-O-R)	902	910		
	878	872		
δ_{op} (C=C-H)	747	761	740	747

ν = estiramento; ν_s = estiramento simétrico; ν_{as} = estiramento assimétrico, δ_{ip} = deformação no plano; δ_{op} = deformação fora do plano.

Tabela 8. Principais bandas de absorção (cm⁻¹) observadas nos espectros de infravermelho para os complexos **32-37**.

	32	33	34	35	36	37
ν_s (C-H)	3049	3052	3049	3050	3049	3056
ν (C=N) + ν (C=C)	1602	1636	1607	1607	1603	1604
	1462	1461	1474	1473	1474	1473
	1444	1437	1439	1447	1447	1447
ν_{as} (S=O)	1374	1378	1379	1379	1379	1379
ν_s (S=O)	1173	1164	1163	1172	1187	1189
δ_{ip} (C=C-H)	1057	1057	1063	1065	1069	1052
δ_{op} (C=C-H)	745	755	750	750	751	753

V = estiramento; V_s = estiramento simétrico; V_{as} = estiramento assimétrico, δ_{ip} = deformação no plano; δ_{op} = deformação fora do plano.

Tabela 9. Os parâmetros geométricos selecionados para isômeros do complexo **32**. As distâncias estão em Angstroms e os ângulos em graus.

Parâmetro	Tripleto	Singleteo 1	Singleteo 2
Ni-O	1,96	1,98	1,94
Ni-Se	2,44	2,35	2,30
Ni-N	1,99	1,89	1,93
Ni-Cl	2,18	2,16	2,17
O-Ni-Cl	134,4	92,7	172,3
Se-Ni-N	96,6	89,1	176,5
N-Ni-O	101,6	175,5	89,6
Se-Ni-Cl	115,3	175,7	85,1

Tabela 10. As hibridizações e propriedades relevantes de NBOs envolvidas na análise de perturbação de segunda ordem. (LP = par de elétrons isolados, ligação BD = par de elétrons ligantes e BD* = par de elétrons anti-ligantes.

Número	Orbital	Hibridização	Ocupância	Energia (eV)
57	LP Ni	<i>s</i> (1,93%) <i>d</i> 50,70 (98,06%)	1,98569	-1,38120
74	BD Ni-Se	(23,49%) 0,4847*Ni [<i>s</i> (49,67%) <i>p</i> 0,01 (0,51%) <i>d</i> 1,00 (49,82%)] + (76,51%) 0,8747*Se [<i>s</i> (10,08%) <i>p</i> 8,90 (89,69%)]	1,90071	-0,93168
75	BD Ni-Cl	(21,73%) 0,4661*Ni [<i>s</i> (46,48%) <i>p</i> 0,02 (0,92%) <i>d</i> 1,13 (52,60%)] + (78,27%) 0,8847*Cl [<i>s</i> (9,59%) <i>p</i> 9,40 (90,15%)]	1,92862	-0,99125
126	BD* Ni-Se	(76,51%) 0,8747*Ni [<i>s</i> (49,67%) <i>p</i> 0,01 (0,51%) <i>d</i> 1,00 (49,82%)] + (23,49%) -0,4847*Se [<i>s</i> (10,08%) <i>p</i> 8,90 (89,69%) <i>d</i> 0,02 (0,22%)]	0,36138	-0,87331
127	BD* Ni-Cl	(78,27%) 0,8847*Ni [<i>s</i> (46,48%) <i>p</i> 0,02 (0,92%) <i>d</i> 1,13 (52,60%)] + (21,73%) -0,4661*Cl [<i>s</i> (9,59%) <i>p</i> 9,40 (90,15%)]	0,30649	-0,84043

Tabela 11. Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento da estrutura cristalina calculada para o composto **36**.

Fórmula Molecular	C ₁₉ H ₁₉ NO ₃ PdSSe
Massa Molar (g)	526,77
Temperatura (K)	300(2)
Radiação; λ (Å)	Mo K α ; 0,71073
Sistema Cristalino; Grupo Espacial	Ortorrômico
Dimensões da Cella Unitária	
a (Å)	14,870(4)
b (Å)	14,562(3)
c (Å)	18,152(4)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
Volume (Å ³)	3930,5(16)

Z; Densidade Calculada (g . cm ⁻³)	1,780
Coeficiente de Absorção Linear (mm ⁻¹)	2,921
F(000)	2080
Tamanho do Cristal (mm ³)	0,163 x 0,156 x 0,050
Região de Varredura Angular θ (°)	2,256 - 30,573
Região de Varredura dos Índices	-21<=h<=20, -20<=k<=20, - 25<=l<=25
Reflexões Coletadas	82576
Reflexões Independentes [R(int) = 0,1273]	6023
Completo para $\theta = 25,242^\circ$	100,0%
Correção de Absorção	Multiscan
Máximos e Mínimos de Transmissão	0,7461 e 0,6853
Método de Refinamento	Matriz mínimos quadrados na F ²
Dados / Restrições / Parâmetros	623 / 0 / 237
Goodness-of-fit em F ²	1,009
Índices R Finais [$I > 2\sigma(I)$]*	R1 = 0,0439, wR2 = 0,0660
Índices R (Todos os dados)*	R1 = 0.1129, wR2 = 0.0801
Coeficiente de Extinção	n/a
Densidade Eletrônica Residual (e.Å ⁻³)	0,404 e -0,510

* Conforme definido pelo programa SHELXL⁸
