

# Aminofosforamidatos e iminofosforamidatos polidentados e complexos metálicos relacionados. Nova classe de catalisadores para polimerização de olefinas

Marcos C. de Souza (PQ)\*<sup>1</sup>, Leandro F. Pedrosa (PG)<sup>1</sup>, William P. de Macedo (PG)<sup>1</sup>, Gabriela de P. Pereira (IC)<sup>1</sup>, Helmut G. Alt (PQ)<sup>2</sup>, Christine Denner (PQ)<sup>2</sup> e Christian Görl (PQ)<sup>2</sup>.

(1) Universidade Federal Fluminense, Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química – CEG, Outeiro São João Batista, s/nº - Valonguinho. 24020-141 Niterói / RJ. gqomarc@vm.uff.br

(2) Anorganisch-Chemisches Laboratorium – Universität Bayreuth, 95440, Universitätsstrasse 30, 95447-Bayreuth, Alemanha.

Palavras Chave: aminofosforamidatos, iminofosforamidatos, polimerização de olefinas, catalisadores fosforamídicos

## Introdução

A indústria de poliolefinas movimenta bilhões de dólares anualmente, sendo um dos mercados que mais se desenvolve em todo o mundo<sup>1</sup>. Embora o foco maior das recentes pesquisas seja sobre o emprego de ligantes do tipo R-diimina ou R-diamina, com coordenação N-N, existe considerável volume de pesquisas em classes diferentes de ligantes, destacando-se as funções P-N, P-O e P=O<sup>2,3</sup>. Recentemente nosso grupo de pesquisa desenvolveu uma série de aminoalquilfosforamidatos (1) que apresentaram capacidade de complexação com os íons Ni<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> e Cd<sup>2+</sup> em meio aquoso, empregando os grupos NH<sub>2</sub> e NHP e P=O, separados por n grupos metileno, como ligantes<sup>4</sup>. Através da combinação das propriedades quelantes de amina e iminas com as do grupo fosforila, foram sintetizadas duas novas classes de ligantes: aminoalquilfosforamidatos substituídos (2) e iminofosforamidatos (3), (Figura 1), para as quais foram realizados testes de complexação com metais de transição selecionados. Os complexos preparados foram testados como catalisadores para a polimerização do etileno<sup>5</sup>.

## Resultados e Discussão

Os ligantes da série 2 foram sintetizados por reações de substituição nucleofílica das aminas correspondentes com o intermediário cloroalquilfosforamidato (4) e os ligantes imínicos (série 3) foram sintetizados pela reação dos aminoalquilfosforamidatos (1) com as dicetonas correspondentes (Figura 1). Foram realizados ensaios de complexação com os cátions Co<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> e V<sup>3+</sup>, selecionados em função da afinidade com os sistemas ligantes em estudo e da atividade demonstrada em outros sistemas como constituintes de catalisadores de polimerização de olefinas. Todos os complexos preparados foram ativados com MAO/tolueno e submetidos a testes de polimerização de etileno em atmosfera inerte, sob pressão de 10

barr e temperatura de 20°C ou 40°C. Todos os complexos de V<sup>3+</sup> mostraram atividade da ordem de 10<sup>5</sup> (g.mol<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>), enquanto os complexos dos demais cátions foram inativos.

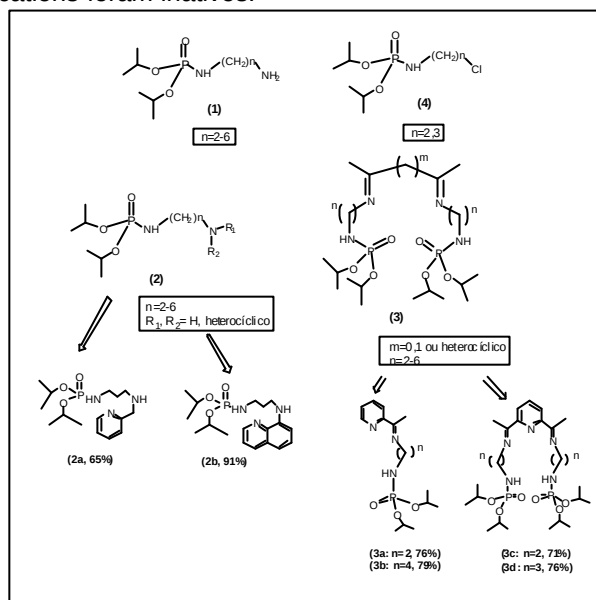


Figura 1. Aminoalquilfosforamidatos (1 e 2), iminofosforamidatos (3) e cloroalquilfosforamidatos

## Conclusões

Os complexos de V<sup>3+</sup> dos sistemas aminoalquilfosforamidato (2) e iminofosforamidato (3) indicam uma nova geração de catalisadores para polimerização de etileno.

## Agradecimentos

CAPES, DAAD, CNPq-PIBIC, FAPERJ

1- Brookhart, M., Ittel, S. D., and Johnson, L. K., *Chemical Reviews*, 100, (4), p.1169-1203, 2000.

2- Crudem, C. M.; Mikoluk, M. And D.; Sum., J. *J. Chem. Commun.*, 1154-1155, 2001.

3- Ly, T.Q. and Woollins, J. D., Bidentate Organophosphorus Ligands Formed via P-N Bond Formation: Synthesis and Coordination Chemistry, *Coordination. Chem. Rev.*, 176, p.451-481, 1998; Zhang, X., Chiral Phosphorus Ligands, *Preface, Tetrahedron: Asymmetry*, 15, p.2099-2100, 2004.

*Sociedade Brasileira de Química ( SBQ)*

4- Souza, M. C. de, Macedo, W. P. de, Torres, T. S., Pedrosa, L. F. and Alt, H. G., Selective Mono-phosphorylation of Aliphatic Diamines, *Phosphorus, Sulfur, Silicon and the Related Elements*, 181, p.1885-1893, **2006**.

5- Alt, Helmut G., Special Issue: Metallocene Complexes as Catalysts for Olefin Polymerization. [In: *Coord. Chem. Rev.*, 2006; 250(1-2)].