

NOVAS COMPLEXONAS DERIVADAS DE POLIAZAMACROCICLOS:  
ÁCIDO 1,4,8,12-TETRA-AZACICLOPENTADECANO-N,N',N'',N'''-  
TETRACÉTICO

Rita Delgado e J.J.R.Fraústo da Silva  
Centro de Química Estrutural  
Instituto Superior Técnico  
LISBOA

RESUMO

No presente trabalho apresentam-se os resultados de um estudo dos complexos do ácido 1,4,8,12-tetra-azaciclopentadecano-N,N',N'',N'''-tetracético (cPENTA), sintetizado no nosso laboratório. Determinaram-se as constantes de estabilidade dos complexos dos iões  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  e as funções termodinâmicas de formação dos complexos de  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ ; discute-se a sequência de protonação do ligando com base em estudos de RMN e a estrutura dos complexos do níquel e do cobalto com base nos respectivos espectros electrónicos e nos valores calculados das contribuições iónicas e covalentes das variações de entalpia na formação destes complexos.

ABSTRACT

In the present paper we present the results of a study of the complexes of 1,4,8,12-tetra-azacyclopentadecane-N,N',N'',N'''-tetracetic acid (cPENTA) which was synthesized in our laboratory. The stability constants of the complexes of  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  and the thermodynamic functions for the formation of the complexes of  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  have been determined. The sequence of protonation of the ligand is discussed on the basis of the results of a NMR study and the structure of the complexes of nickel and cobalt is analysed in terms of their respective electronic spectra and of the calculated fractions of the ionic and covalent contributions of the enthalpy changes on formation of these complexes.

INTRODUÇÃO

Os poliéteres macrocíclicos e os poliazamacrociclos têm sido muito estudados em anos recentes tanto pelo seu interesse como ligandos de geometria peculiar dotados de acentuada selectividade, como pela possibilidade, decorrente dessas mesmas características, de servirem como

modelos de determinados compostos biológicos (enzimas ou ionóforos) ou poderem ser utilizados em síntese orgânica ou na solubilização em meio orgânico de determinados sais minerais [1-4].

As possíveis aplicações analíticas destes ligandos têm sido também objecto de interesse por parte de alguns investigadores, já que a variação no tipo de átomos doadores (e a utilização de mais que um tipo de doador [5, 6]) conjugadas com variações no tipo e dimensão da cadeia macrocíclica podem conduzir a complexantes específicos, susceptíveis de utilização em técnicas de determinação quantitativa rápidas e precisas. Todavia, e sobretudo por razões associadas à baixa solubilidade em água destas substâncias, os esforços realizados neste domínio têm tido menor expressão e o número de técnicas desenvolvidas tendo estes reagentes como base é realmente escasso; os exemplos mais notáveis são provavelmente os da determinação colorimétrica de iões alcalinos após extracção com soluções de poliéteres macrocíclicos acoplados a grupos cromóforos [7].

As restrições impostas pela fraca solubilidade em meio aquoso deste tipo de ligandos pode ser ultrapassada, pelo menos em parte, por derivatização, introduzindo grupos hidrófilos no macrociclo, os quais poderão conter também outros doadores potenciais, tais como os grupos  $-NH_2$ ,  $-COO^-$  ou outros. Como é evidente, a introdução destes substituintes pode impor novas condições estereoquímicas e alterar as propriedades do ligando original, favorecendo ou não o objectivo em vista que é sempre o de obter um complexante poderoso, tão selectivo quanto possível, que possa servir de base a um método quantitativo interessante do ponto de vista prático.

Os poliazamacrociclos, com ou sem outros heteroátomos doadores, apresentam várias vantagens sob este ponto de vista, já pela versatilidade coordenativa dos átomos de azoto que contêm, já pela facilidade com que se podem introduzir substituintes ligados a estes átomos. Por exemplo, a introdução de grupos acetato  $-CH_2COO^-$  consegue-se frequentemente por simples condensação da poliamina correspondente com cloro ou bromoacetato em meio básico, obtendo-se um poliaminocarboxilato que é a versão cíclica dos compostos correntemente designados por "complexonas", largamente utilizados em química analítica.

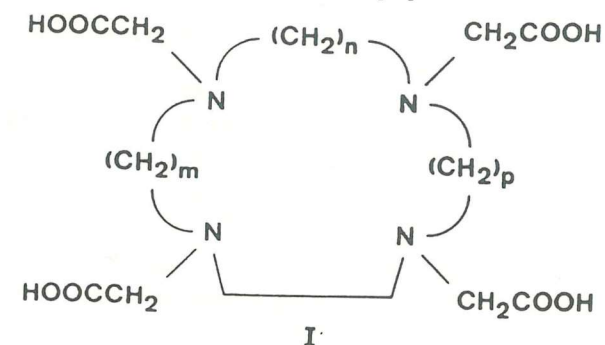
Acresce obviamente, neste caso, o interesse na possível maior selectividade do ligando resultante, que lhe pode ser conferida pelas particularidades estereoquímicas do macrociclo.

Em trabalhos anteriores apresentámos já os resultados

de estudos efectuados com uma série de complexonas derivadas de tetra-azamacrociclos de 12, 13 e 14 lados - ver fórmula geral (I). Algumas destas revelaram propriedades susceptíveis de poderem ser tomadas como base de aplicações analíticas com interesse, designadamente na determinação do cálcio [3] e na determinação do cobre [8]. Apresentam-se agora os resultados de um novo ligando desta mesma série, que sintetizámos pela primeira vez, com um maior número de átomos de carbono no anel macrocíclico.

Trata-se do ácido 1,4,8,12-tetra-azaciclopentadecano- $N,N',N'',N'''$ -tetracético, com um anel de 15 lados, que designaremos abreviadamente por cPENTA - ver fórmula geral I.

Para além de permitir uma perspectiva mais ampla dos efeitos dependentes do macrociclo, que não se resumem aos resultados da dimensão da cavidade central, procura-se verificar se a maior mobilidade interna da molécula deste novo ligando aproxima o seu comportamento do verificado com os ligandos análogos de estrutura não cíclica, o que, sendo de esperar até certo ponto, não é totalmente óbvio. Poderão, designadamente, ocorrer efeitos inesperados, decorrentes, por exemplo, de fenómenos de impedimento estereoquímico causados pela disposição dos átomos de carbono do anel, como acontece no caso do ácido diazaciclooctano- $N,N'$ -diacético [9].



- a -  $m = n = p = 2$  - ácido 1,4,7,10-tetra-azaciclododecano- $N,N',N'',N'''$ -tetracético (cDOTA)
- b -  $m = p = 2; n = 3$  - ácido 1,4,7,10-tetra-azaciclotridecano- $N,N',N'',N'''$ -tetracético (cTRITA)
- c -  $m = p = 3; n = 2$  - ácido 1,4,8,11-tetra-azaciclotetradecano- $N,N',N'',N'''$ -tetracético (cTETA)
- d -  $m = n = p = 3$  - ácido 1,4,8,12-tetra-azaciclopentadecano- $N,N',N'',N'''$ -tetracético (cPENTA)



## Parte Experimental

### Síntese e caracterização do ligando

O ácido 1,4,8,12-tetra-azaciclopentadecano-N,N',N'',N'''-tetracético foi preparado a partir da amina cíclica de origem comercial 1,4,8,12-tetra-azaciclopentadecano (Strem Chemicals, Inc.) por condensação com cloroacetato de lítio em solução aquosa, mantendo a temperatura da reacção entre 60<sup>o</sup>-65<sup>o</sup>C e o pH entre 7,5 -9,5 (por adição de LiOH 3 M), durante 15 dias. Nos últimos dias de reacção elevou-se a temperatura a 80<sup>o</sup> e o pH a 11.

A complexona obtida (produto impuro) foi esterificada em etanol saturado com HCl gasoso e mantida em refluxo durante 24 horas. O éster resultante foi dissolvido em H<sub>2</sub>O e o pH elevado até 12, sendo depois extraído com clorofórmio e lavado abundantemente com éter. Em seguida foi hidrolisado por refluxo em solução aquosa durante 48 horas e a solução amarela resultante foi passada, enquanto quente, por carvão activado. A solução assim obtida foi concentrada e passada através de uma coluna de resina aniónica (Dowex 1x8, 20-50 mesh, na forma OH<sup>-</sup>) e eluída com uma solução de HCl 0,1 M. Por evaporação do solvente à secura sob vácuo obteve-se um produto branco.

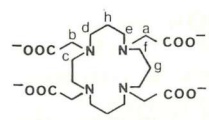
### Caracterização:

Ponto de fusão: 193-195<sup>o</sup>C (dec)

Análise elementar (massa molecular 591,5, obtido por titulação):

Obtido - N - 9,43%; H - 6,65% e C - 38,4%;  
Calculado - N - 9,46%; H - 6,93% e C - 38,5%  
para C<sub>19</sub>H<sub>41</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>O<sub>10</sub>

Espectro de RMN: <sup>1</sup>H (D<sub>2</sub>O - DTSS), pD\* = 1,60

	δ 4,02; 3,80 - 2 singletos (8H, grupos acetato <u>a</u> e <u>b</u> )
	δ 3,48 - tripleto (8H α-CH <sub>2</sub> , <u>e</u> e <u>f</u> )
	δ 3,29 - singleto (4H, <u>c</u> )
	δ 2,25; 2,15 - 2 quintupletos (6H, β-CH <sub>2</sub> <u>g</u> e <u>h</u> )

### Reagentes

Sais metálicos - usaram-se nitratos metálicos de grau analítico e as soluções foram preparadas em H<sub>2</sub>O desionizada e aferidas por titulação com EDTA.

A força iónica foi ajustada com soluções de nitrato de potássio (produto comercial pro-análise) ou nitrato de

tetrametilamónio (preparado a partir de hidróxido de tetrametilamónio e ácido nítrico e recristalizado em etanol com cerca de 20% de água).

Hidróxido de potássio ou de tetrametilamónio - as soluções de titulante isentas de CO<sub>2</sub> foram preparadas directamente dos produtos comerciais, a primeira a partir de ampolas Titrisol e a segunda a partir de soluções aquosas a 10% do produto comercial Merck, sob corrente de azoto. As soluções (~ 0,05 M) foram aferidas por titulação com ácido clorídrico 0,010 M. A ausência de carbonato foi testada regularmente e as soluções abandonadas quando a sua concentração era superior a 0,5% da concentração de hidróxido.

### Titulações potenciométricas

A montagem experimental foi descrita em trabalhos anteriores [3]; usou-se um aparelho CRISON DIGILAB 517 e um par de eléctrodos INGOLD (eléctrodo de vidro tipo V1330 e eléctrodo saturado de calomelanos tipo V1335). A temperatura foi controlada a 25,0 ± 0,1 <sup>o</sup>C por circulação de água termostatzada através da célula de titulação de parede dupla. A força iónica foi mantida em 0,10 M com nitrato de potássio ou de tetrametilamónio. A constante de autoprotólise da água foi considerada 1,68 . 10<sup>-14</sup> [20].

O eléctrodo de vidro foi calibrado em termos de concentração hidrogeniónica [H<sup>+</sup>] por titulação de soluções de ácido clorídrico e hidróxido de potássio com concentrações conhecidas e os valores lidos em mV. Os potenciais de junção dependentes de [H<sup>+</sup>] foram considerados desprezáveis (verificação através do traçado de curvas de Gran para soluções concentradas) sendo a relação entre f.e.m. medida e os valores calculados de [H<sup>+</sup>] considerada na sua forma mais simples E = E<sup>o</sup> + Q log [H<sup>+</sup>]<sub>o</sub>, nas zonas ácidas como nas básicas, com valores de E<sup>o</sup> apenas ligeiramente diferentes nas duas zonas consideradas. Nas zonas de pH intermédio (4,5 - 8,5) tomou-se um valor de E<sup>o</sup> médio (entre o valor da zona ácida e o da zona básica). Este procedimento foi testado utilizando complexonas com constantes de ionização bem conhecidas, tais como os ácidos etilenodiamina tetracético (EDTA) e nitrilotriacético (NTA).

### Titulações calorimétricas

A montagem experimental foi já descrita anteriormente [17]. As determinações foram realizadas com um aparelho TRONAC modelo 450. A reacção efectuou-se num vaso de vidro de 100 ml que continha a solução de nitrato metálico à força iónica de trabalho (0,10 M em Me<sub>4</sub>NNO<sub>3</sub>) e o



titulante - solução de ligando na forma completamente desprotonada - foi adicionado através de uma bureta de 2 ml, com uma velocidade de adição de  $0,383 \pm 0,003$  ml  $\text{min}^{-1}$ . O pH final das soluções foi sempre superior a 9. O banho termostatizado foi mantido a  $298,000 \pm 0,003$  K com um controlador de temperatura TRONAC modelo 40.

Outras medições

Os espectros de RMN foram obtidos num aparelho de 100 MHz JEOL 100 PTF acoplado a um computador JEOL 980 A; usou-se como solvente  $\text{D}_2\text{O}$  e como referência interna o sal de sódio do ácido 2,2,3,3-tetradeutero-3-(trimetilsilil) propiónico (DTSS).

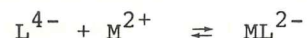
Os pontos de fusão foram determinados num aparelho REICHERT-THERMOVAR com microscópio incorporado e não foram corrigidos. As análises elementares foram realizadas num aparelho PERKIN-ELMER 240.

Cálculo das constantes de estabilidade

As constantes de estabilidade das várias espécies formadas foram obtidas a partir de dados experimentais utilizando um programa MINIQUAD [10], num computador DATA-GENERAL-ECLIPSE S/140. Os valores aproximados das constantes foram determinados através de programas de cálculo simples e melhorados por comparação da curva de titulação teórica e da curva experimental fazendo variar os valores das constantes até sobreposição das duas curvas. Utilizou-se para este efeito um computador WANG 2200 acoplado a um traçador de gráficos 2212. O melhor conjunto de valores obtido por este processo foi em seguida refinado pelo programa MINIQUAD, testando-se também modelos mais complexos que incluíam espécies possíveis mas menos prováveis. Os modelos seleccionados obedecem aos parâmetros estatísticos adoptados [11,12]: desvio padrão de todas as constantes inferiores a 10%, valor de  $R_2$  (factor de concordância) inferior a 0,003 e valores de  $\chi^2$ , para nível de confiança de 95% e 6 graus de liberdade, inferiores a 12,6. Os erros que afectam os valores das constantes (Tabelas I e III) são os dados directamente pelo programa, para um conjunto de curvas experimentais e não traduzem os erros experimentais totais que deverão situar-se nos limites de  $\pm 0,25$  [21,22].

Cálculo dos valores de  $\Delta H$

Os valores de  $\Delta H$  correspondentes à reacção



foram determinados pelos processos usuais [13] tendo em conta as correcções devidas ao calor de diluição do ligando e os efeitos de reacções laterais, nomeadamente a protonação das espécies  $\text{L}^{4-}$  e  $\text{LH}^{3-}$ ; a formação de complexos protonados do tipo MHL foi tomada em consideração mas as correcções resultantes não são significativas e foram desprezadas.

**RESULTADOS E DISCUSSÃO**

As curvas de titulação do ácido 1,4,8,12-tetra-azaclopentadecano-N,N',N'',N'''-tetracético só e na presença de iões metálicos apresentam-se na Figura 1, resumindo-se na Tabela I os resultados obtidos para as constantes de protonação do ligando.

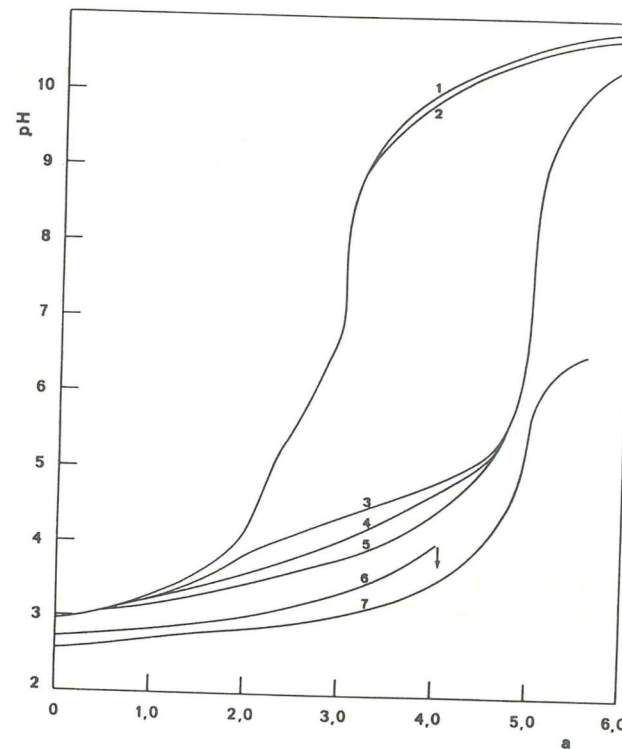


Fig.1 - Curvas de titulação do cPENTA(1) e deste ligando na presença de vários iões metálicos (relação metal-ligando 1:1): 2-Ca<sup>2+</sup>; 3-Co<sup>2+</sup>; 4-Zn<sup>2+</sup>; 5-Ni<sup>2+</sup>; 6-Cu<sup>2+</sup> e 7-Cu<sup>2+</sup> (relação metal-ligando 2:1).  
T = 25,0±0,1°C ;  $\mu = 0,10\text{M Me}_4\text{NNO}_3$  ;  
a - grau de neutralização do ligando



TABELA I

Constantes de protonação ( $\log K_i$ ) do ácido 1,4,8,12-tetra-  
-azaciclopentadecano-N,N',N'',N'''-tetracético (cPenta)  
T = 25,0 ± 0,1°C;  $\mu = 0,1$  M [(a) Me<sub>4</sub>NNO<sub>3</sub>; (b) KNO<sub>3</sub>]

	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_3$	$\log K_4$	$\log K_5$
(a)	10,982±0,009	9,681±0,009	5,68±0,03	3,80±0,04	2,59±0,05
(b)	10,896±0,009	9,651±0,009	5,52±0,03	3,51±0,03	2,18±0,06

$$K_i = \frac{[H_i L]}{[H_{i-1} L][H^+]}$$

Na realidade, o ligando tem oito centros básicos mas só se determinaram cinco constantes de protonação; as restantes têm valores mais baixos ( $\log K_i < 2$ ), difíceis de determinar com precisão na gama de concentrações estudada. Concentrações mais elevadas exigiriam um excessivo dispêndio de produto para a obtenção de resultados com escasso interesse para os fins em vista.

A atribuição dos vários valores de  $\log K_i$  aos diferentes centros básicos da molécula foi conseguida através do estudo da protonação por espectroscopia de RMN [14]. Assim, as três primeiras constantes correspondem à protonação preferencial de três funções amina terciária do anel macrocíclico, sendo de notar que  $\log K_3$  é bastante menor que  $\log K_1$  e  $\log K_2$  devido ao efeito de repulsão entre átomos de azoto protonados consecutivos; deste modo, as duas primeiras constantes (macroscópicas) correspondem essencialmente à protonação de átomos de azoto em posições opostas do anel macrocíclico.

Comparando estes resultados com os obtidos para os outros ligandos da família [3] verifica-se que a variação de tamanho do anel bem como o arranjo relativo das cadeias carbonadas entre átomos de azoto influencia fortemente os valores das constantes de protonação. Em geral, aumentando o comprimento dessa cadeias a protonação torna-se mais fácil, pois a repulsão entre átomos de azoto protonados atenua-se e nestas condições os valores de  $\log K_i$  aumentam [15, 16]. É curioso verificar que, na série de ligandos estudados [14], o cPENTA é o único que tem um anel macrocíclico suficientemente grande para permitir a protonação praticamente completa dos seus átomos de azoto - nos restantes ligandos as repulsões electrostáticas entre átomos de azoto protonados em

posições contíguas impedem a protonação total. Quanto aos restantes protões, o quarto deve protonar preferencialmente um grupo carboxilato ligado a um átomo não protonado (valor de  $\log K$  um pouco mais baixo que o correspondente ao anião acetato,  $\log K = 4,8$ ) e o quinto irá protonar grupos carboxilato ligados a átomos de azoto protonados (valor de  $\log K_5$  mais baixo). Os protões seguintes vão ligar-se simultaneamente aos restantes carboxilatos e ao átomo de azoto ainda não protonado do anel macrocíclico.

Quanto à formação de complexos com diferentes tipos de iões metálicos - alcalino-terrosos, da primeira série de transição e ainda o zinco - a tendência que vinha a ser detectada ao longo dos ligandos da família para diminuição da estabilidade com o aumento da dimensão do anel mantém-se no caso presente - Fig. 2 e Tabela II. Esta tendência é muito mais acentuada no caso dos iões alcalino-terrosos do que nos restantes, como se pode apreciar na Fig. 2, o que deverá estar relacionado com o diferente tipo de ligações envolvidas nos dois casos: essencialmente iónicas no primeiro e essencialmente covalentes no segundo, envolvendo um número de átomos inferior a 4 (o que torna a estabilidade menos dependente da dimensão do anel).

TABELA II

Constantes de estabilidade ( $\log K$ ) dos complexos formados por iões metálicos de diferentes tipos com o cPENTA.  
T = 25,0±0,1°C  $\mu = 0,10$ M [KNO<sub>3</sub> e Me<sub>4</sub>N NO<sub>3</sub> (a)]

$\log K^{(b)}$	Ca <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
MH <sub>3</sub> L	-	-	-	3,86±0,03	3,44±0,06	-	-
MH <sub>2</sub> L	-	-	-	4,57±0,05	5,74±0,06	7,96±0,01	5,14±0,03
MHL	2,74±0,03	-	-	10,32±0,01	11,72±0,01	14,29±0,01	10,64±0,02
ML	3,29±0,01	2,19±0,06	1,75±0,05	15,93±0,02	17,19±0,02	19,85±0,02	16,04±0,04
M <sub>2</sub> L	-	-	-	20,69±0,05	21,8±0,01	23,8±0,2	20,7±0,01

- (a) Os valores de  $\log K$  não variam com o electrólito de suporte.  
(b) Constantes correspondentes aos equilíbrios:  
M+H<sub>3</sub>L ⇌ MH<sub>3</sub>L, M+H<sub>2</sub>L ⇌ MH<sub>2</sub>L, M+HL ⇌ MHL, M+L ⇌ ML e  
2M+L ⇌ M<sub>2</sub>L ( $\log \beta_{M_2L}$ ).

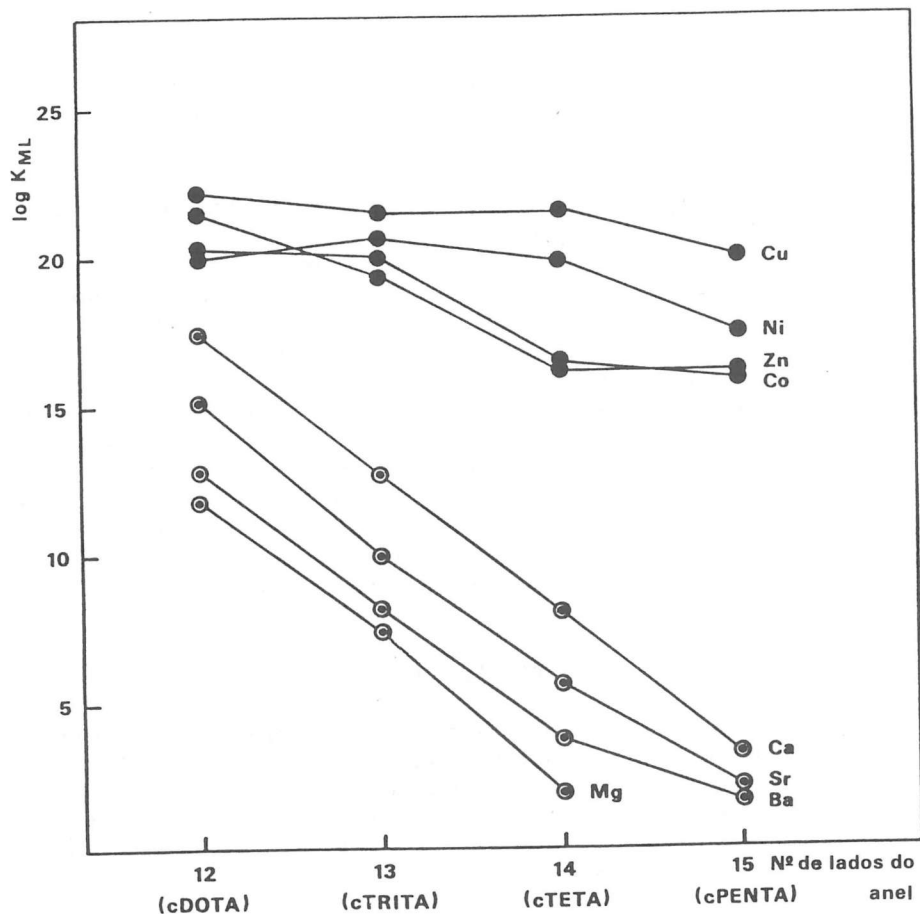


Fig.2 - Variação das constantes de estabilidade dos complexos formados pelos derivados N-acetato de tetra-azamacrociclos: cDOTA, cTRITA, cTETA e cPENTA (ver fórmula geral I)

Os valores da Tabela II carecem de alguns comentários; na verdade, no caso dos íons  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  é possível determinar valores para os complexos  $\text{MH}_3\text{L}$ ,  $\text{MH}_2\text{L}$  e  $\text{MHL}$ , além de  $\text{ML}$ , e ainda para a espécie  $\text{M}_2\text{L}$ . Deve todavia dizer-se que no modelo (Miniquad) em que a espécie  $\text{M}_2\text{L}$  é considerada são rejeitados os valores de  $K_{\text{MH}_2\text{L}}$  e  $K_{\text{MHL}}$ . Os parâmetros estatísticos neste modelo estão dentro dos limites estabelecidos, mas os desvios padrão das constantes são maiores, obtendo-se para  $\log K_{\text{MHL}}$  e  $\log K_{\text{ML}}$  valores geralmente mais baixos (até cerca de 0,4 unidades logarítmicas) do que os obtidos com o primeiro modelo. Dado que no sistema considerado todas as espécies são prováveis, optamos por apresentar todos os valores, salientando, todavia, que os de  $\log \beta_{\text{M}_2\text{L}}$  foram obtidos num modelo separado e não se compatibilizam exactamente com os relativos às outras espécies ainda que as diferenças sejam diminutas. O significado prático deste resultado é que na presença de um excesso de íon metálico em relação ao ligando, as espécies  $\text{MH}_3\text{L}$ ,  $\text{MH}_2\text{L}$  e  $\text{MHL}$  tornam-se menos importantes e o programa utilizado não consegue fazer convergir, dentro da sua exigência estatística, todos os sistemas de equações que utiliza para obter os valores das respectivas constantes. Os resultados apontam, como dissemos, para um envolvimento apenas parcial dos oito doadores do ligando nos seus complexos com os metais de transição, pelo que alguns ficarão disponíveis e com possibilidades de se coordenarem a um segundo átomo do elemento se este estiver em excesso. A afinidade residual para este segundo elemento central será obviamente menor e as diferenças entre os valores de  $\log \beta_{\text{M}_2\text{L}}$  e  $\log K_{\text{ML}}$ , cerca de 4,7 unidades logarítmicas, estão de acordo com o que seria de esperar.

A ordem de estabilidade dos complexos dos íons alcalino-terrosos segue, naturalmente, a ordem do potencial iónico respectivo, exceptuando-se, como habitualmente, o caso do magnésio devido às suas menores dimensões.

Para os metais de transição observa-se a ordem de estabilidade de Irving-Williams mas os valores das constantes de estabilidade são, em geral, mais baixos que os encontrados para os restantes ligandos da mesma série, especialmente no caso dos complexos de cobre e níquel, sendo, no entanto, bastante semelhantes às dos complexos do ligando cTETA (anel macrocíclico de catorze lados) no caso dos complexos de cobalto e zinco (ver Figura 2).

Deve salientar-se que as constantes de estabilidade dos complexos do cPENTA com os metais de transição são muito semelhantes às dos complexos correspondentes do

EDTA, reforçando a ideia de que nos primeiros não estão envolvidos os quatro átomos de azoto do ligando. Aliás, não será de estranhar que assim seja atendendo às exigências específicas de coordenação dos metais de transição e às disposições angulares a que os átomos doadores têm de obedecer para que haja uma coalescência efectiva dos orbitais apropriados do metal e desses átomos doadores para garantir as ligações.

Embora o cPENTA seja uma molécula relativamente flexível, a mobilidade dos seus átomos de azoto é limitada e a sua disposição relativa condicionada pelas cadeias do anel; deste modo o seu ajustamento simultâneo aos requisitos do metal torna-se virtualmente impossível. Os grupos carboxilato põem menos problemas, pois podem rodar em torno da ligação C-C trazendo os átomos de oxigénio para a esfera de coordenação do ião metálico, sendo de esperar que a interacção com estes (essencialmente electrostática) dependa bastante do raio iónico e da carga deste ião.

A determinação das funções termodinâmicas ( $\Delta H$  e  $\Delta S$ ) para alguns dos complexos dos metais de transição com o cPENTA, fornece-nos mais alguns dados em apoio da hipótese anteriormente avançada. Na Tabela III resumem-se os valores destas funções para a formação de complexos cPENTA com alguns iões metálicos.

TABELA III

Funções termodinâmicas para a formação de complexos de cPENTA com alguns metais de transição.

$$T = 298,000 \pm 0,003K \quad \mu = 0,10 (Me_4NNO_3)$$

$$\Delta G \text{ e } \Delta H \text{ em } kJ \text{ mol}^{-1}; \Delta S \text{ em } JK^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ (a)}$$

	$\Delta G$	$\Delta H$	$\Delta S$
Ni <sup>2+</sup>	-98,2	-17,2	272
Cu <sup>2+</sup>	-113,4	-46,0	226
Zn <sup>2+</sup>	-91,6	-12,1	226

(a) Os desvios padrão-médios para  $\Delta H$  e  $\Delta S$ , calculados para uma série de 6 titulações de EDTA tomado como ligando modelo, são  $\pm 0,8 kJ \text{ mol}^{-1}$  e  $1,5 JK \text{ mol}^{-1}$ , respectivamente.

Os valores de  $\Delta H$  são bastante baixos, especialmente quando comparados com os valores correspondentes dos ligandos com anéis de menor dimensão [17]. A diminuição dos valores absolutos de  $\Delta H$  para os complexos de um dado metal com os ligandos da série deve ser atribuída não só ao aumento da distância entre o metal e os átomos doadores do ligando, mas também a uma orientação progressivamente menos favorável dos pares electrónicos não partilhados dos átomos de azoto, situação que já se vinha a verificar para o cTETA (e em grau menos acentuado para o cTRITA) [17].

A separação do valor de  $\Delta H$  num termo dependente da temperatura (fundamentalmente devido às interacções electrostáticas) e outro independente da temperatura (essencialmente devido às interacções covalentes e factores estruturais) pode dar algumas indicações quanto ao número e tipo de átomos doadores coordenados ao metal [18]. Trata-se evidentemente de indicações grosseiras por resultarem de um tratamento matemático aproximado, incluindo simplificações discutíveis, pelo que devem ser encaradas como simples indicadores de tendência. A Tabela IV resume os resultados obtidos.

TABELA IV

Contribuições covalente ( $\Delta H_c$ ) e electrostática ( $\Delta H_e$ ) calculadas para complexos do cPENTA com alguns metais de transição. Unidades:  $kJ \text{ mol}^{-1}$ .

Ião Metálico	$\Delta H_c$	$\Delta H_e$	Nº de grupos coordenados (*)	
			-N	-COO <sup>-</sup>
Ni <sup>2+</sup>	-41,4	24,2	2	4
Cu <sup>2+</sup>	-66,5	20,5	2	3
Zn <sup>2+</sup>	-36,3	24,2	2	3

\* - número provável de átomos de N e de O que se coordenam aos metais de transição. Cálculos realizados com base nos valores das funções termodinâmicas dos complexos formados com os ligandos monodentados NH<sub>3</sub> e CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>.

De acordo com os valores desta Tabela só dois átomos de azoto do macrociclo parecem coordenar-se directamente



aos metais de transição (e 3-4 átomos de O dos carboxilatos) o que apoia as nossas conclusões anteriores, justificando a possibilidade de formação de espécies do tipo  $M_2L$ . Esta tendência só se começou a esboçar para o cTETA, não se verificando para os ligandos de menores dimensões de anel.

Por outro lado, os espectros electrónicos dos complexos de níquel e cobalto [19] - Figura 3 - mostram que estes complexos apresentam simetria pseudo-octaédrica com pequena deformação, ou seja, são complexos com estrutura bastante semelhante aos formados com alguns ligandos do tipo do ácido etilenodiamina-N,N'-diacético (EDDA) e do EDTA. Esta constatação está de acordo com a maior flexibilidade da molécula deste ligando (quando comparada com a dos ligandos de menores dimensões do anel), que impõe, portanto, menores restrições e satisfaz melhor os requisitos estereoquímicos do metal, ainda que não se coordene totalmente a este (em especial os seus átomos de azoto). O espectro de RPE do complexo 1:1 deste ligando com o ião  $Cu^{2+}$ , que analisámos noutra publicação [8], evidencia também a grande semelhança deste complexo com o formado pelo EDTA, apontando para uma vizinhança possível de dois átomos de azoto e dois átomos de oxigénio na esfera de coordenação próxima do metal, sendo o espectro típico de espécies tetragonais alongados segundo o eixo dos zz.

Pode assim concluir-se que o ligando estudado tem um comportamento que o aproxima das complexonas acíclicas correntes, como o EDTA (e o EDDA, no caso dos complexos de cobre), não exibindo características de selectividade especiais que o aconselhem para utilização em novos métodos analíticos complexométricos ou outros. Naturalmente, o facto de formar complexos com os iões alcalino-terrosos consideravelmente menos estáveis que os formados pelo EDTA poderá ter algum significado, na medida em que a interferência daqueles se torna menor quando, em virtude da presença de outros complexantes, as constantes de estabilidade condicionais dos complexos formados com os elementos de transição sejam mais baixas. Nestas condições, o recurso a esta complexona pode ter interesse.

O presente estudo permitiu confirmar algumas tendências que se começaram a esboçar com o ligando cTETA relativamente ao efeito do aumento de dimensão do anel macrocíclico na protonação, estabilidade e afinidade residual para a formação de complexos; o último ligando da série, com 16 lados no anel, deverá seguir estas tendências, não oferecendo motivos de interesse particular que requeiram esforço de investigação adicional.

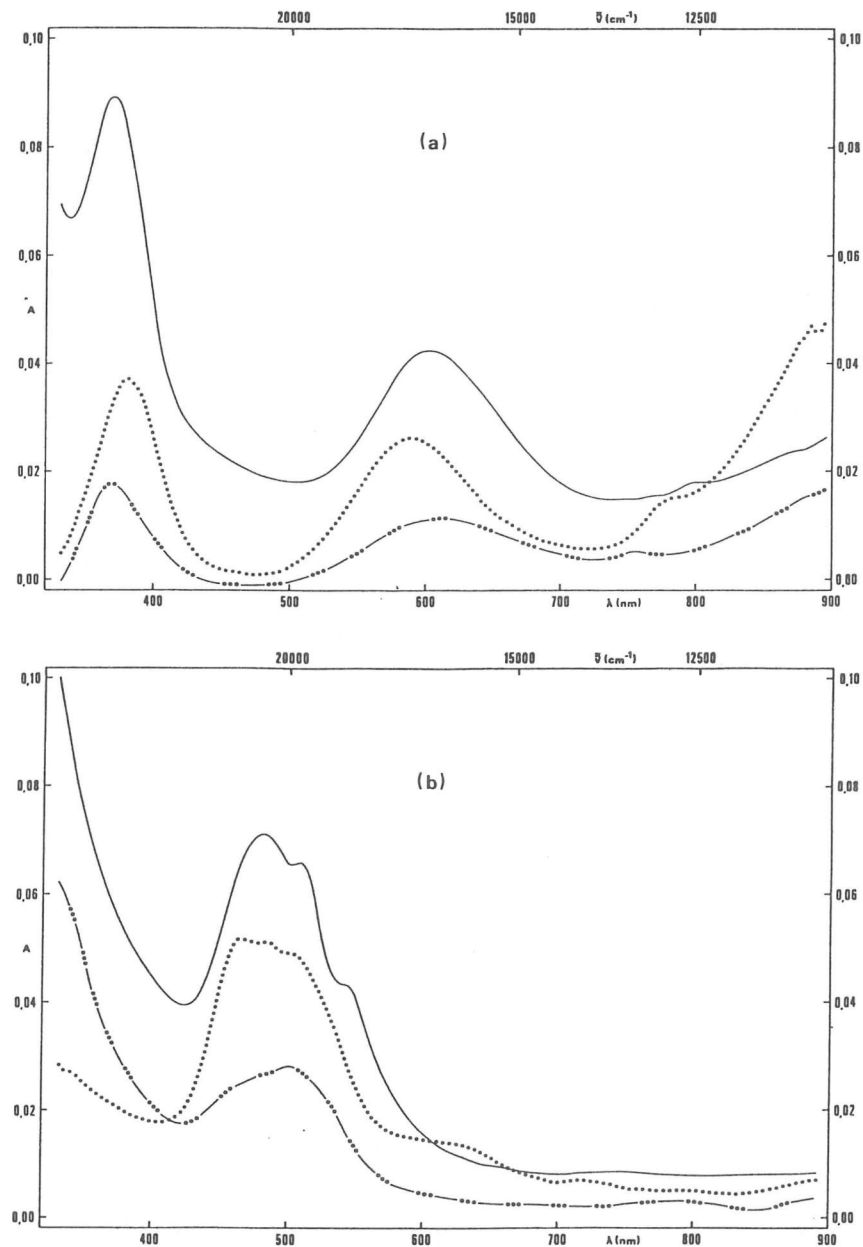


Fig. 3 - Espectros electrónicos dos complexos do ião  $Ni^{2+}$  (a) e do ião  $Co^{2+}$  (b) com os ligandos cPENTA (—); EDTA (.....) e EDDA (-----). Concentração dos complexos  $\approx 4 \times 10^{-4}$  M; pH=6



**Agradecimento:** Os autores agradecem à Doutora Eng<sup>a</sup>. M. Cândida Vaz a sua colaboração em diversos aspectos na realização deste trabalho e ao Instituto Nacional de Investigação Científica a sua participação financeira.

#### REFERÊNCIAS

- [1] J.-M. LEHN, *Structure and Bonding*, **16**, 1 (1973)
- [2] A.I. POPOV e J.-M. LEHN, em "Coordination Chemistry of Macrocylic Compounds", ed. G.A. Melson, 1979, pg. 537.
- [3] RITA DELGADO e J.J.R. FRAÚSTO DA SILVA, *Talanta*, **29**, 815 (1982)
- [4] K.P. BALAKRISHMAN, TH. A. KADEN, L. SIEGFRIED e A.D. ZUBERBUHLER, *Helv.Chim.Acta*, **67**, 1060 (1984)
- [5] C. ALLEN CHANG e M.E. ROWLAND, *Inorg.Chem.* **22**, 3866 (1983)
- [6] RITA DELGADO, J.J.R. FRAÚSTO DA SILVA e M.CÂNDIDA T. A.VAZ; *Polyhedron*, **6**, 29 (1987)
- [7] M.TAKAGI, H.NAKAMURA e K.UENO, *Anal.Lett.*, **10**, 1115 (1977); idem, *Busaki Kagaku (Jap.)* **11**, 2344 (1983), em inglês
- [8] RITA DELGADO, J.J.R. FRAÚSTO DA SILVA e M. CÂNDIDA T.A. VAZ, *Talanta*, **33**, 285 (1986)
- [9] D.F.AVERILL, J. IVAN LEGG e D.L.SMITH, *Inorg. Chem.*, **11**, 2344 (1972)
- [10] P.GANS, A.VACCA e A.SABATINI, *Talanta*, **21**, 53 (1974); idem *Inorg.Chim.Acta*, **18**, 237 (1976)
- [11] A.SABATINI e A.VACCA, *Coord.Chem.Rev.*, **16**, 161 (1975)
- [12] R.N.SYLVA e M.R.DAVIDSON, *J. Chem. Soc. Dalton*, 465 (1979)
- [13] B. J. EATONG, J. J. CHRISTENSEN e R. M. IZATT, "Experiments in Thermometric Titrimetry and Titration Calorimetry", ed. University Press, Provo, (Utah), 1974
- [14] JOSÉ R. ASCENSO, RITA DELGADO E J.J.R. FRAÚSTO DA SILVA, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 781 (1985)
- [15] A.P. LEUGGER, L. HERTLI e TH.A. KADEN, *Helv. Chim. Acta*, **61**, 2296 (1978)
- [16] E. SUET, A. LAOUVENAN, H. HANDEL e R. GUGLIELMETTI, *Helv. Chim. Acta*, **67**, 441 (1984)
- [17] RITA DELGADO, J.J.R. FRAÚSTO DA SILVA e M. CÂNDIDA T.A. VAZ, *Inorg. Chim. Acta*, **90**, 185 (1984)
- [18] G. DEGISCHER e G.H. NANCOLLAS, *J. Chem. Soc. (A)*, 1125 (1970)
- [19] RITA DELGADO, J.J.R. FRAÚSTO DA SILVA e M. CÂNDIDA T.A. VAZ, comunicação ao 7<sup>o</sup> Encontro Anual da Soc. Port.Química, Lisboa 1984. Acta do Encontro, pg.PB33.

- [20] R.W. RENFREW, R.S. JAMISON e D.C. WEATHERBURN, *Inorg. Chem.* **18**, 1584 (1979)
- [21] P.A. OVERVOLL e W. LUND, *Anal. Chim. Acta*, **143**, 153 (1982)
- [22] P. GANS, A. SABATINI e A. VACCA, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1195 (1985)

(Recebido 19 Outubro 1988)