



LIGANDOS MACROCÍCLICOS SINTÉTICOS ⁽¹⁾

Descrevem-se os principais tipos de ligandos macrocíclicos sintéticos, particularmente quanto aos processos de síntese e às suas aplicações, bem como alguns progressos recentes realizados neste domínio.

(1) Este artigo fundamenta-se em palestras proferidas no Centro de Química Estrutural do Instituto Superior Técnico e no Departamento de Química da Faculdade de Ciências do Porto, no âmbito das actividades da Linha 3 do Centro de Investigação em Química da Universidade do Porto (Instituto Nacional de Investigação Científica).

1 — INTRODUÇÃO

Compostos macrocíclicos diferem de compostos policíclicos pelas dimensões dos ciclos constituintes no que diz respeito ao número de lados, 9 ou mais. Deste modo, os compostos macrocíclicos definem uma cavidade de dimensões variáveis, sendo o número de lados contado ao longo do perímetro dessa cavidade.

Conhecem-se centenas de compostos macrocíclicos, tanto naturais como sintéticos, derivados de compostos alifáticos, aromáticos ou heterocíclicos [1], mas nem todos possuem, na sua estrutura, átomos coordenadores em posições convenientes para poderem funcionar como ligandos de catiões metálicos.

A vastidão do assunto impõe uma restrição a alguns tópicos. Assim, excluir-se-ão todos os ligandos macrocíclicos naturais e seus derivados e só se abordarão alguns tipos importantes de ligandos macrocíclicos sintéticos, com referência a alguns progressos muito recentes. Por conveniência, dividir-se-ão estes ligandos em duas classes:

- 1.^a Ligandos do tipo poliéter e derivados;
- 2.^a Ligandos azotados, particularmente heterocíclicos, e derivados;

classificação que é tão imperfeita como qualquer outra, pois é possível encontrar ligandos macrocíclicos sintéticos que constituem como que uma transição de uma daquelas classes para a outra ou que podem, indiferentemente, ser enquadrados numa delas.

O grande interesse que tem despertado e continua a despertar o estudo destes ligandos reside, por um lado, em propriedades químicas e bioquímicas únicas que apresentam e, por outro lado, na possibilidade do seu emprego como modelos de compostos biologicamente importantes [2]. A este respeito, são de salientar dois aspectos fundamentais: o transporte de catiões metálicos em organismos vivos e a fixação e transporte reversível e rápido de oxigénio atmosférico.

2 — LIGANDOS DO TIPO POLIÉTER E DERIVADOS

Estes ligandos contêm, fundamentalmente, átomos de oxigénio como átomos coordenadores, numa estrutura de poliéter, havendo derivados em que igualmente surgem átomos de enxofre e de azoto, principalmente.

O grande número de ligandos deste género levou, mesmo, à criação de um sistema de nomenclatura próprio, com designações um tanto curiosas.

Há várias categorias de ligandos deste tipo, diferindo quanto ao número de macrociclos e de átomos coordenadores.

2.1. — LIGANDOS MACROMONOCÍCLICOS

Estes compostos foram inicialmente estudados por Pedersen e colaboradores [3,4], quer quanto à síntese quer quanto às suas propriedades como ligandos, particularmente com catiões alcalinos e alcalino-terrosos.

A sua designação mais vulgar faz-se à sua custa dos

termos «coroa» ou «caranguejo», precedidos de um número que indica o número de lados do macrociclo e seguidos de um número que indica o número de átomos coordenadores, usando-se os prefixos «tia» e «aza» para indicar a substituição de oxigénio por enxofre e azoto respectivamente. Os ciclos são numerados a partir de um átomo de oxigénio do ciclo primitivo, de modo a atribuir os números mais baixos a eventuais substituintes. Alguns exemplos, indicados na fig. 1, esclarecerão estas designações. Todos estes ligandos são acessíveis comercialmente. Os primeiros ligandos macrocíclicos quadridentados do tipo tioéter foram sintetizados por ROSEN e BUSCH [5], por condensação, segundo o esquema in-

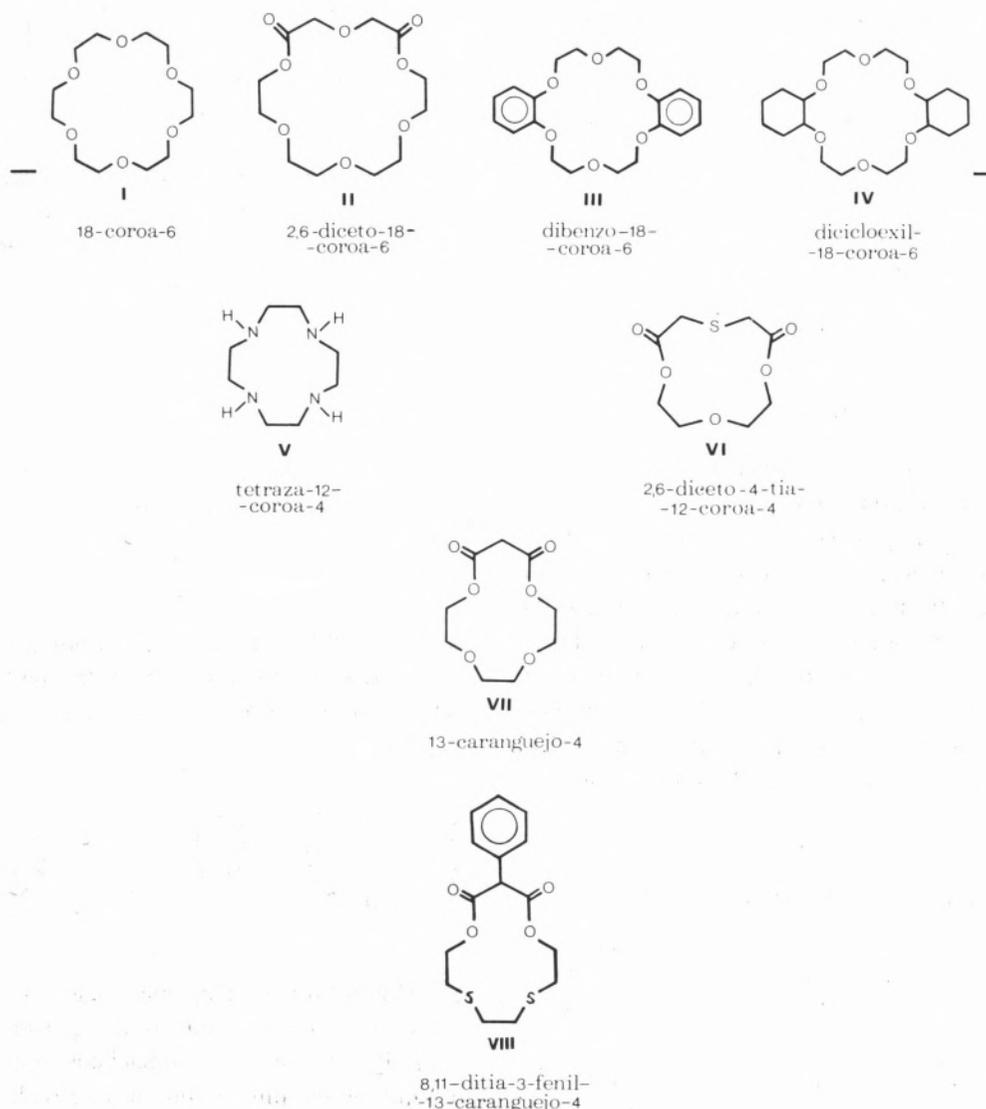


Fig. 1

dicado na fig. 2, que ilustra um processo de sintetizar estes ligandos, de que obtiveram complexos com, por exemplo, Ni(II), Co(III) e Rh(III).

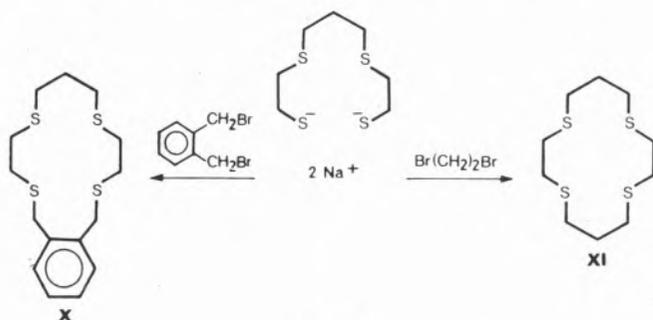


Fig. 2

Muito recentemente, DELDONNO e ROSEN [6] descreveram a síntese do ligando benzo-tetrafosfa-15-coroa-4, com a estrutura indicada na fig. 3, de que obtiveram complexos catiónicos de Ni(II) com diversos aniões.

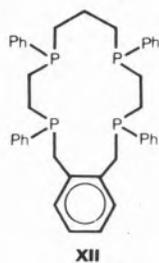


Fig. 3

Em geral, os ligandos macrocíclicos só com oxigênio têm maior afinidade para catiões de elementos representativos, ao passo que os que contêm azoto e enxofre têm, em geral, maior afinidade para catiões de metais de transição. Além disso, conduzindo convenientemente a síntese, podem-se obter ligandos com diferentes dimensões das suas cavidades, o que lhes confere uma certa selectividade quanto aos catiões que coordenam. Os valores indicados na Tabela 1 para as constantes de estabilidade, expressas

Tabela 1

Ligando	Catião metálico	$pK_{estab.}$
II (2,6-diceto-18-coroa-6)	K^+	3,10
	Na^+	2,79
	Ba^{2+}	2,5
19-caranguejo-6	K^+	2,55
	Na^+	1,8
	Ba^{2+}	1,41

em pK , dos complexos formados com alguns catiões alcalinos e alcalino-terrosos por dois destes ligandos, com diferentes dimensões das suas cavidades, ilustram esta selectividade.

2.2. — LIGANDOS MACROBICÍCLICOS E MACROTRICÍCLICOS

LEHN e colab. [7] sintetizaram os primeiros ligandos macrobicíclicos e macrotricíclicos, que designaram *criptandos*, chamando *criptatos* aos respectivos complexos, designações estas que traduzem um certo humor negro por parte dos seus autores. A seguinte frase é elucidativa:

«Imagine a chemical tomb; a repository or resting place for ions and small molecules; a sort of molecular vault. What a fascinating idea! In 1969, Dietrich, Lehn, and Sauvage at the Université Louis Pasteur in Strasbourg, France, reported such a class of compounds» [8].

Os primeiros compostos sintetizados foram os indicados na fig. 4 a que chamaram *criptandos*, de *criptata*. Estes ligandos macrobicíclicos formam complexos estáveis, os *criptatos*, com catiões alca-

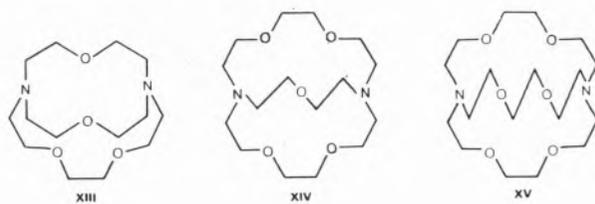


Fig. 4

línos e alcalino-terrosos, na proporção 1:1, ficando o catião metálico no centro da cavidade e coordenado tanto a átomos de oxigênio como de azoto (fig. 5).

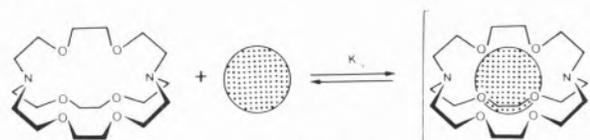


Fig. 5

Os *criptandos* tridimensionais rígidos formam complexos muito mais estáveis do que os complexos com ligandos macromonocíclicos tipo coroa, ao mesmo tempo aumentando a selectividade para um certo número de catiões [9].

Anos mais tarde, SARGESON [10] preparou complexos idênticos, só com átomos de azoto como átomos coordenadores, a que, no mesmo género de veia humorística, chamou *sepulcratos*, de sepulcro. A fig. 6 mostra a estrutura de dois sepulcratos e a fig. 7 um esquema de síntese.

Lehn e colab. conseguiram, igualmente, sintetizar ligandos macrotríclicos, fundamentalmente de

dois tipos: cilíndrico e esférico, como se indicam na fig. 8.

Exemplos desses ligandos e de complexos, mono e binucleares, são indicados nas fig. 9, 10 e 11.

Como a fig. 11 mostra, o ligando XXIII não protonado pode coordenar NH_4^+ ; se for biprotonado, pode coordenar H_2O e, sendo tetraprotonado, coordenar Cl^- .

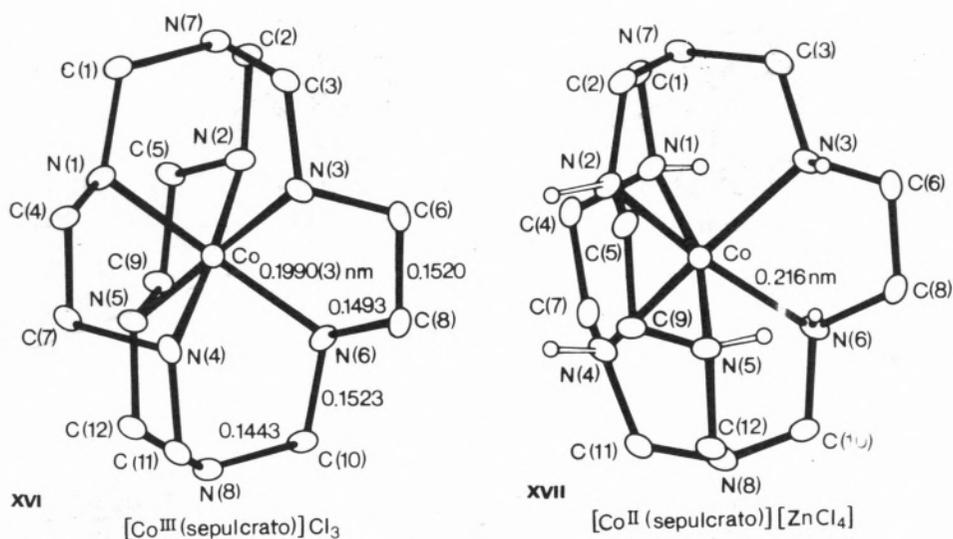


Fig. 6

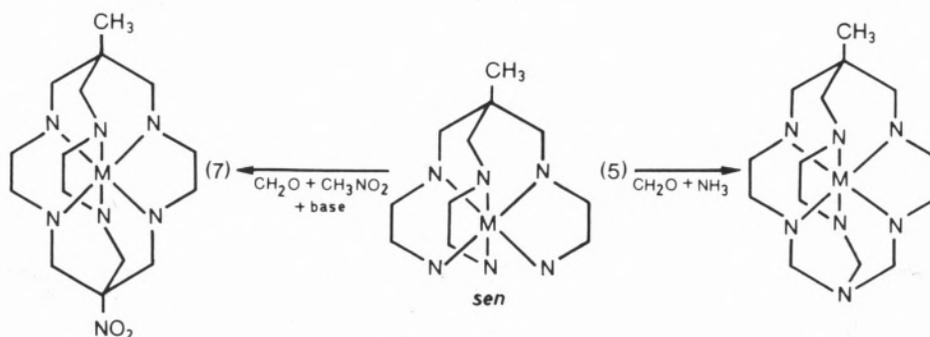


Fig. 7

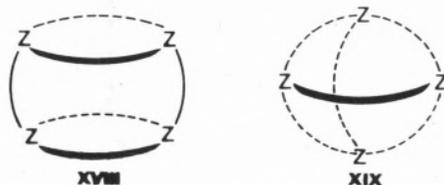


Fig. 8

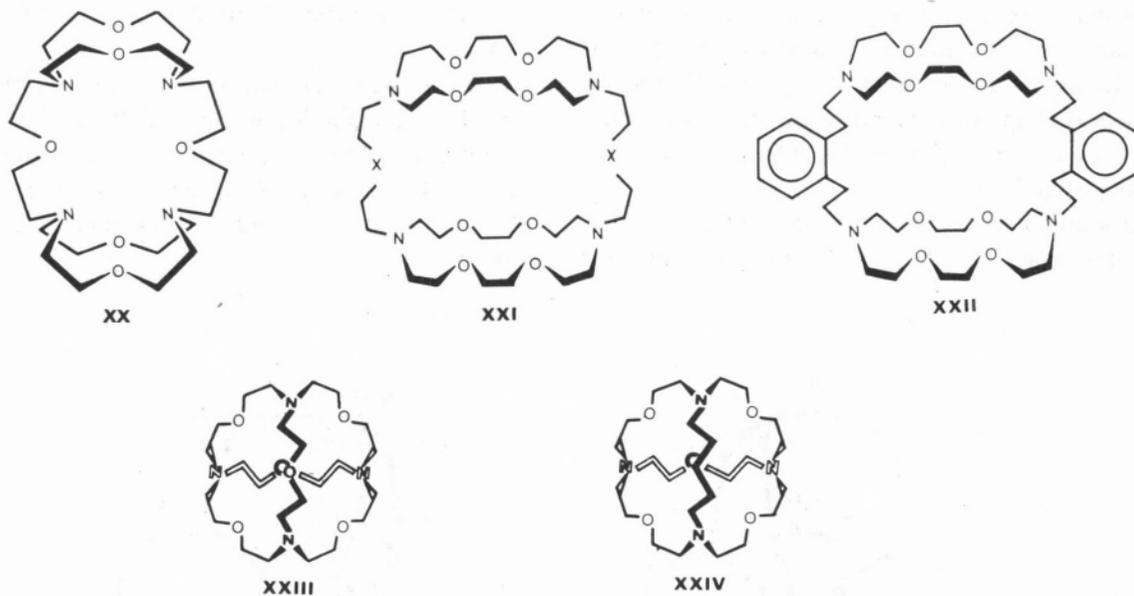


Fig. 9

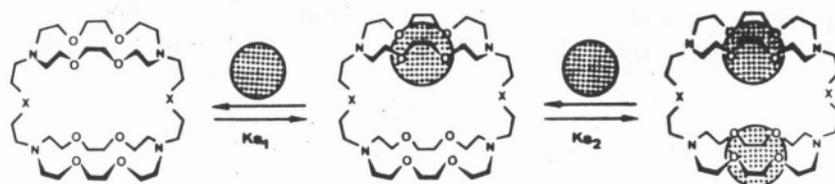


Fig. 10

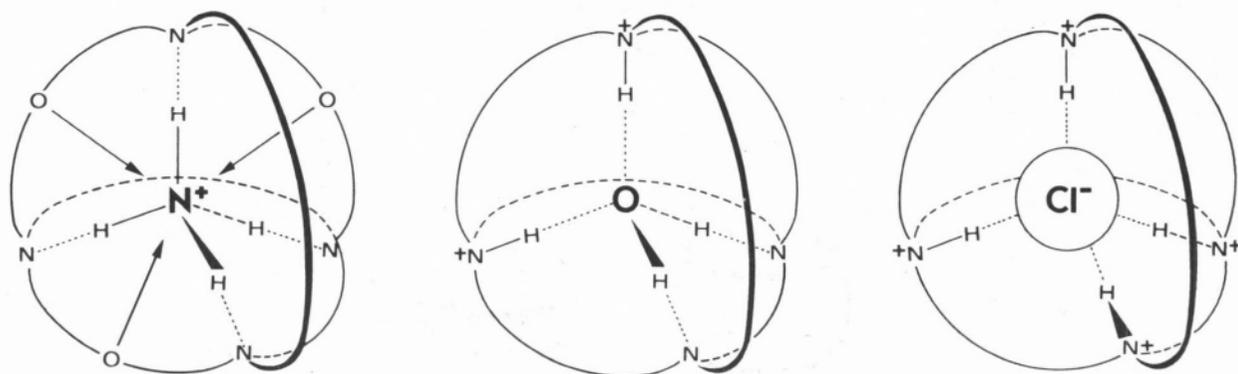


Fig. 11

2.3 — APLICAÇÕES

Este tipo de ligandos macrocíclicos e os respectivos complexos têm encontrado um número crescente de aplicações, de que se darão alguns exemplos.

2.3.1 — LIGANDOS LIVRES

Os ligandos livres têm sido utilizados em sínteses e purificações, como:

- 1 — Purificação de nitrilos líquidos por complexação com 18-coroa-6 e outros ligandos tipo coroa, recristalização do sólido e subsequente decomposição do complexo [11];
- 2 — Adição de cianeto de hidrogénio a uma ligação dupla sem usar HCN [12];
- 3 — Protecção de grupos fenólicos na síntese de flavonas [13];
- 4 — Esterificações selectivas [14];
- 5 — Preparação de arilfosfinas [15];
- 6 — Arilação e redução de sais de diazónio [15];
- 7 — Aumento de rendimento da síntese peptídica segundo Merrifield [16];
- 8 — Preparação quantitativa de fluoretos de sulfonilo [17];
- 9 — Preparação de cianoformiatos [18];
- 10 — Hidroxilação de derivados bromados aromáticos (substituição de Br por OH) [19];
- 11 — Hidrólise e descarboxilação directa de ésteres malónicos a ésteres alquílicos [20];
- 12 — Hidrólise selectiva de ésteres [21];
- 13 — Síntese de alenos e derivados de ciclopropano [22];
- 14 — Cisão oxidativa de α -halo, α -ceto e α -hidroxycarbonilos [23];
- 15 — Síntese de aldeídos a partir de derivados halogenados reactivos e cromato de potássio [24].

2.3.2 — COMPLEXOS

Citar-se-ão quatro das aplicações mais importantes:

- 1 — Transporte de catiões alcalinos e alcalino-terrosos através de membranas hidrófobas [25], com aplicação a eléctrodos selectivos de iões de membrana líquida;
- 2 — Separação de catiões alcalinos e alcalino-terrosos [26];
- 3 — Extracção de catiões para solventes orgânicos [27];

- 4 — Enriquecimento em isótopos, por extracção contínua em contracorrente [28], concentrando-se o isótopo mais pesado na fase aquosa (^6Li e ^7Li , por exemplo).

Grande parte destas aplicações são consequência de diferenças de estabilidade [29] dos complexos formados por ligandos macrocíclicos deste tipo com catiões alcalinos e alcalino-terrosos. A Tabela 2 mostra alguns valores típicos e a melhoria de selectividade que se consegue com criptandos.

Tabela 2

Ligando	Catião metálico	Log $k_{estab.}$
I	Na ⁺	0,8
	K ⁺	2,30
	Ca ²⁺	0,50
	Sr ²⁺	2,72
VII	Na ⁺	0,70
	K ⁺	0,74
	Ca ²⁺	—
	Sr ²⁺	1,95
XIV	Na ⁺	5,3
	K ⁺	3,9
	Ca ²⁺	6,9
	Sr ²⁺	7,3
XV	Na ⁺	3,0
	K ⁺	5,3
	Ca ²⁺	4,4
	Sr ²⁺	8,0

3 — LIGANDOS SINTÉTICOS
HETEROCÍCLICOS AZOTADOS E
DERIVADOS

Estes ligandos contêm, principalmente, átomos de azoto como átomos coordenadores, embora possam, também, conter outros átomos coordenadores, como oxigénio, enxofre, fósforo e outros. Nem sempre é fácil distinguir estes ligandos dos do tipo de derivados de poliéter, o que não deve constituir surpresa, dada a arbitrariedade da classificação feita. Talvez um critério a adoptar para a distinção seja o processo de síntese, pois os ligandos macrocíclicos que se irão referir a seguir correspondem a uma condensação de base de Schiff, quer directa quer indirecta.

3.1. — SÍNTESE

Estes ligandos macrocíclicos sintetizam-se, em geral, por um de dois processos, que se designarão *síntese directa* e *síntese assistida*.

3.1.1. — SÍNTESE DIRECTA

A síntese directa implica o isolamento do ligando orgânico macrocíclico que, depois, pode ser usado para a obtenção de complexos metálicos. A purificação e caracterização de um ligando livre pode ser mais fácil e mais perfeita do que a de um complexo metálico mas esta vantagem é, quase sempre, contrabalançada por rendimentos baixos. O pequeno rendimento das sínteses directas de ligandos macrocíclicos pode ser atribuído à competição com reacções de polimerização, embora este inconveniente seja minimizado se se efectuar a síntese em soluções muito diluídas. Alguns exemplos de sínteses directas serão, posteriormente, citados.

3.1.2 — SÍNTESE ASSISTIDA

Na síntese assistida («template synthesis») a ciclização é efectuada em presença de cатиões metálicos, obtendo-se o complexo do ligando macrocíclico com esses cатиões. Consegue-se, assim, em muitos casos, um aumento espectacular do rendimento da ciclização, em consequência de efeitos devidos a cатиões metálicos, colectivamente designados por «efeitos de assistência coordenativa».

Se o efeito director do cатиão metálico for um controle do mecanismo da reacção, influenciando os processos elementares, diz-se que se trata de um efeito *cinético*. No entanto, se o cатиão metálico deslocar equilíbrios existentes no sentido de favorecer a formação de complexos com ligandos macrocíclicos, aumentando o rendimento nestes ligandos, diz-se que se trata de um efeito *termodinâmico*.

Nalguns casos, é possível remover o cатиão metálico do complexo, usando um reagente apropriado, e obter o ligando livre; noutros casos, o ligando livre é instável e só se consegue obtê-lo sob a forma de complexo.

Por vezes, à custa de reacções de oxidação-redução de um complexo com um ligando macrocíclico, é possível obter derivados cíclicos que diferem dos

primitivos no grau de insaturação do ligando macrocíclico e sucede, até, que o novo macrociclo pode ser isolado no estado livre, por ser estável, muito embora isso não se consiga com o ligando macrocíclico inicial.

Exemplos destes casos de síntese assistida serão, igualmente, citados.

3.2 — MACROCÍCLOS TIPO CURTIS

A primeira série de ligandos macrocíclicos novos a ser descoberta e, talvez por isso, os que têm sido mais bem estudados são os tetrazadienos de Curtis. CURTIS [30] observou que, dissolvendo perclorato de tris-(etilenodiamina)níquel(II) em acetona anidra, a cor da solução mudava de azul violáceo para amarelo; o produto isolado era uma mistura do complexo de níquel com *trans*-dieno e *cis*-dieno (fig. 12) existindo o isómero *trans* nas formas *meso* e *racémica*.

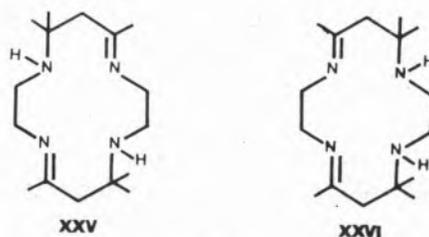


Fig. 12

Para a ciclização propôs-se um mecanismo que envolve condensação de Schiff e condensação aldólica [31], mecanismo que se apoia no isolamento de espécies intermediárias, como as indicadas na fig. 13.

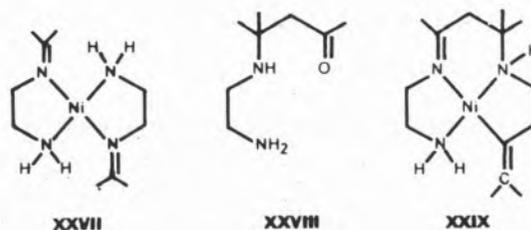


Fig. 13

O tamanho do anel macrocíclico pode ser variado por modificação da diamina primária ou do composto carbonílico alifático. Além disso, o grau de insaturação do ciclo também pode ser modificado

quer por alteração dos reagentes quer oxidando ou reduzindo o ligando inicialmente obtido [31], como se esquematiza na fig. 14.

O ligando macrocíclico livre é, também, o principal produto da reacção entre acetona e 1,2-diaminoetano em presença de percloratos de ferro(II) ou de magnésio, na ausência de água [32]. No entanto, nesta síntese directa obtém-se, só, o isómero *trans* ao passo que, na síntese assistida, obtém-se mistura de complexos dos isómeros *cis* e *trans*.

O ligando livre pode, igualmente, ser obtido por tratamento do complexo de Ni(II) com anião cianeto, que remove o catião sob a forma de $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$.

A partir do ligando livre, muitos outros complexos de catiões metálicos, geralmente de transição, foram preparados e estudados.

3.3. — MACROCICLOS DERIVADOS DE O-AMINOBENZALDEÍDO

O *o*-aminobenzaldeído tem um grupo amina primária e um grupo carbonílico em posição ideal para uma condensação de Schiff intramolecular.

Na ausência de catião metálico a condensação intramolecular dá origem a uma variedade de produtos, com predomínio do trímero e do tetrámero (fig. 15).

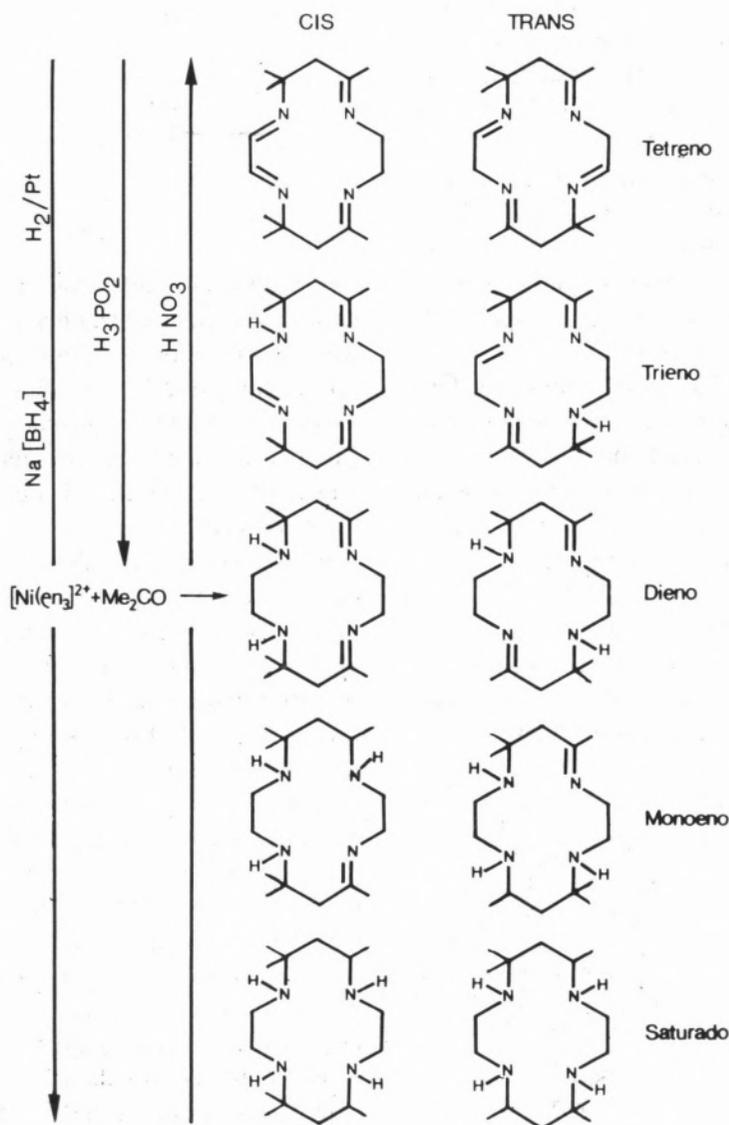
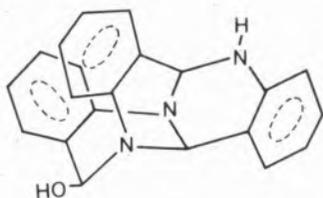


Fig. 14



Em presença de catiões metálicos, obtêm-se complexos de um de dois ligandos macrocíclicos, XXX e XXXI, conforme o catião (fig. 16).

Assim, por exemplo, com cobre(II), obtêm-se só o ligando tetradentado [33]; com catião vanadilo, só o tridentado [34]; com cobalto(II), mistura do tri e do tetradentado [35].

Desta forma, a condensação intramolecular do *o*-aminobenzaldeído constitui um exemplo quase único da estereo-selectividade de catiões metálicos em sínteses assistidas, pois as sínteses só diferem nos catiões utilizados.

Além dos complexos citados, muitos outros têm sido preparados e estudados. O ligando tetradentado tem uma configuração plana em torno do catião metálico, dando, para o complexo, uma geometria quadrada ou tetragonal, conforme a capacidade coordenadora dos anões presentes.

A cavidade do ligando tridentado é demasiadamente pequena para acomodar mesmo um catião metálico de transição; assim, ocupa uma face de um octaedro, sendo os outros três vértices ocupados ou por ligandos unidentados ou por uma segunda molécula do ligando tridentado, formando-se, neste caso, um complexo tipo «sandwich» [36].

Com excepção das porfirinas e das ftalocianinas, complexos com o ligando tetradentado são os complexos melhor caracterizados e melhor estudados de um ligando macrocíclico de dezasseis lados.

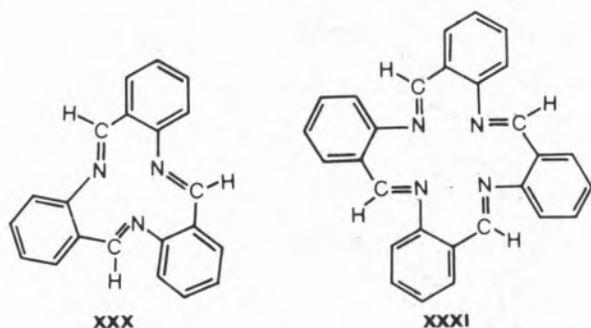


Fig. 16

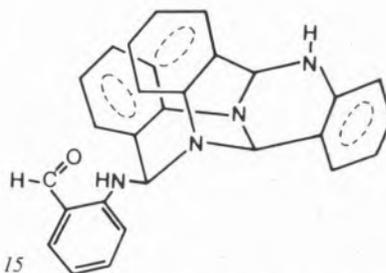


Fig. 15

3.4. — CICLAMA E ANÁLOGOS

A preparação da ciclama, XXXII (fig. 17) é um exemplo típico da vantagem que a síntese assistida tem, alguns casos, sobre a síntese directa de um ligando macrocíclico.

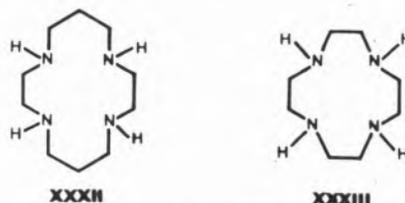


Fig. 17

Síntese directas publicadas em 1961 [37] e 1965 [38] eram morosas, conduziam a misturas de que era extremamente trabalhoso obter macrociclo puro e o seu rendimento era baixo. Por síntese assistida com níquel(II), como se esquematiza na fig. 18, e remoção do catião metálico com anião cianeto, obteve-se o ligando livre com elevada pureza e um rendimento excelente [39].

A partir de soluções etanólicas do macrociclo livre e de sais de catiões metálicos, facilmente se obtém uma grande variedade de complexos [38].

Dado que a ciclama é um macrociclo totalmente saturado, pode coordenar-se de dois modos diferentes, quer com todos os seus átomos dadores num mesmo plano quer numa forma dobrada. Resultam, daí, isómeros geométricos em complexos hexacordenados com ciclama e dois ligandos unidentados. Embora para esses isómeros se usem as designações *cis* e *trans* [38], elas não caracterizam bem os complexos, pois outros isómeros podem provir de diferentes configurações de átomos de azoto assimetricamente coordenados.

O principal estímulo para a síntese de complexos consistiu no estudo da cinética e mecanismo de reacções de substituição em complexos octaédricos de aminas, pois a ciclama é, quimicamente, muito

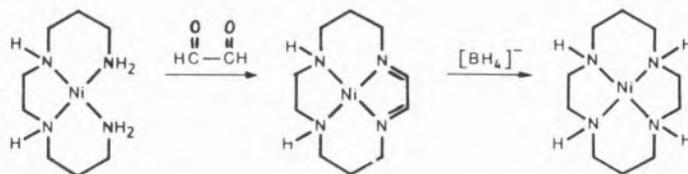


Fig. 18

semelhante a aminas usadas em estudos anteriores [40].

A ciclana, XXXIII (fig. 17), o macrociclo de doze lados análogos à ciclama, é demasiadamente pequeno para encerrar catiões metálicos de transição e, por isso, só se conhecem complexos do tipo *cis*[41]. Ligandos análogos com treze, quinze e dezasseis lados foram, também, posteriormente sintetizados. Esta série de ligandos permitiu estudar a relação entre as dimensões da cavidade do macrociclo [42], os comprimentos das ligações metal-átomo coordenador e o valor do parâmetro Dq do campo do ligando. Concluiu-se que há um tamanho ideal de cavidade do macrociclo para cada catião metálico e que tamanhos um pouco menores originavam ligações metal-átomo coordenador anormalmente fortes e valores muito elevados de Dq . Muito recentemente, KADEN e colab. [43] retomaram estes estudos nos aspectos cinético e termodinâmico.

3.5 — LIGANDOS DERIVADOS DE 2,6-DICARBONILPIRIDINAS

A condensação entre compostos carbonílicos e aminas primárias tem exercido um papel fundamental na síntese de ligandos macrocíclicos novos. Na síntese directa, por condensação do tipo base de Schiff, usa-se, em geral, um pouco de ácido como catalisador [44]. Se o átomo de azoto da amina primária for protonado, não pode atacar o átomo de carbono do grupo carbonilo, mas a protonação do grupo carbonilo realça a sua reactividade para reagentes nucleófilos. Para cada reacção de condensação haverá, portanto, uma acidez óptima para a qual a velocidade de reacção é máxima. O mecanismo proposto está esboçado na fig. 19 [44].

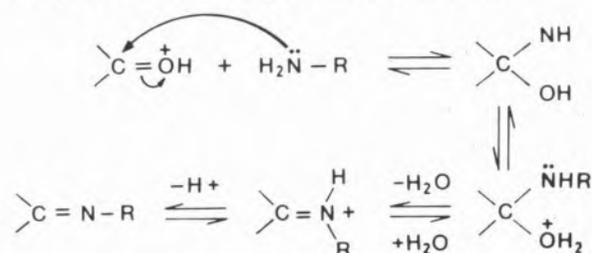


Fig. 19

Na síntese assistida, admite-se que o catião metálico exerce um papel análogo ao do prótão; coordenando-se ao carbonilo, activa-o para ataque nucleófilo, ao mesmo tempo que diminui a capacidade da amina primária para reagentes nucleófilos.

Como o oxigénio do grupo carbonilo é um dador bastante fraco para muitos catiões metálicos e pode ser facilmente deslocado da esfera de coordenação por moléculas de solvente, a incorporação de outros átomos dadores no componente carbonílico auxilia a complexação e, por isso, activa o grupo carbonilo para ataque nucleófilo. As 2,6-dicarbonilpiridinas estão precisamente nestas condições, pois contêm, entre os dois grupos carbonilo, um átomo coordenador, o átomo de azoto heterocíclico, para auxiliar à complexação.

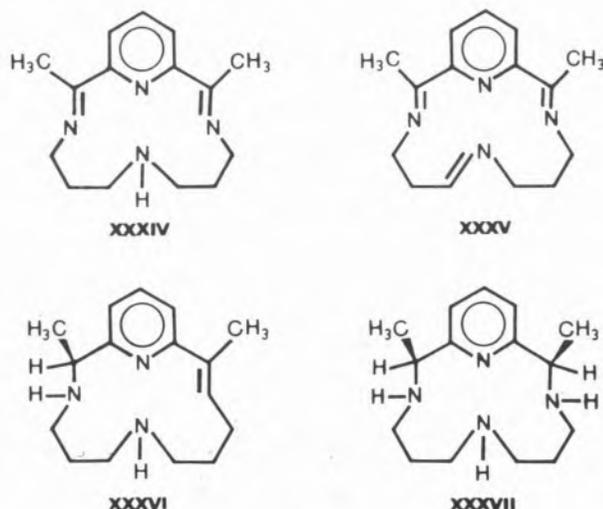


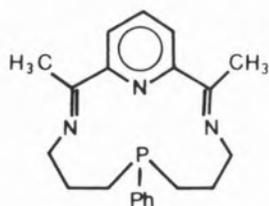
Fig. 20

BUSCH e colab. [45] foram os primeiros a utilizar estes princípios; por síntese assistida de 2,6-diacetilpiridina com 1,7-diamina-4-aza-heptano obtiveram uma série de complexos do correspondente ligando macrocíclico tetradentado, XXXIV (fig. 20), do tipo N_4 , tendo obtido, por exemplo, complexos com Fe(III), Ni(II) e Mn(II). Nos complexos, estes quatro átomos de azoto formam um quadrilátero empenado em torno do ião metálico, originando-se complexos tetra, penta ou hexacoordenados com ligandos unidentados convenientes.

Por hidrogenação e desidrogenação controladas do complexo macrocíclico de níquel(II), foi possível variar o número de ligações duplas e, no caso do ligando saturado, obter o macrociclo livre. Além disso, foi possível isolar dois dos isômeros configuracionais do macrociclo saturado, XXXVII (fig. 20). Variando o comprimento da cadeia da diamina primária e incorporando-lhe outros heteroátomos, como O, S e P, obtiveram-se bastantes outros ligandos macrocíclicos tetra, penta e hexadentados.

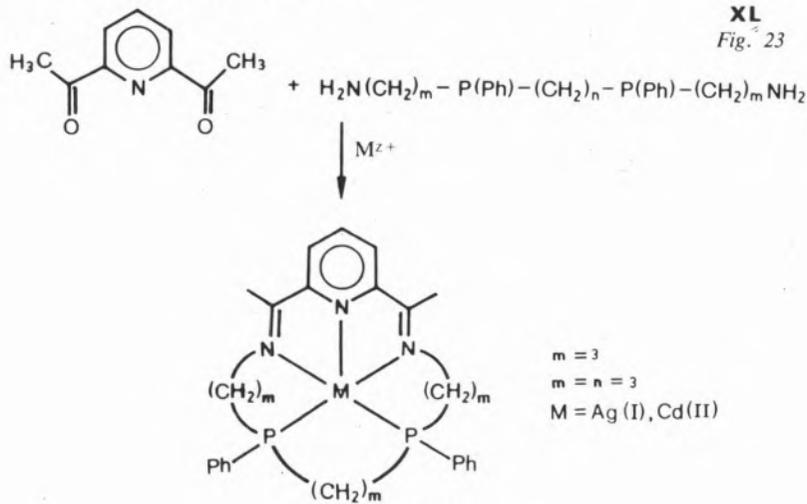
Estes ligandos, juntamente com outros uni e bidentados, deram, por sua vez, origem a um elevado número de complexos de cátions metálicos com geometrias correspondentes a números de coordenação pouco habituais: pentagonal plana, bipirâmide pentagonal e hexagonal, etc.

Alguns casos típicos serão citados. NAPIER e MEEK [46] foram os primeiros a descrever um ligando macrocíclico com um átomo de fósforo como átomo coordenador, XXXVIII (fig. 21), tendo obtido o correspondente complexo de níquel(II). Cerca de



XXXVIII
Fig. 21

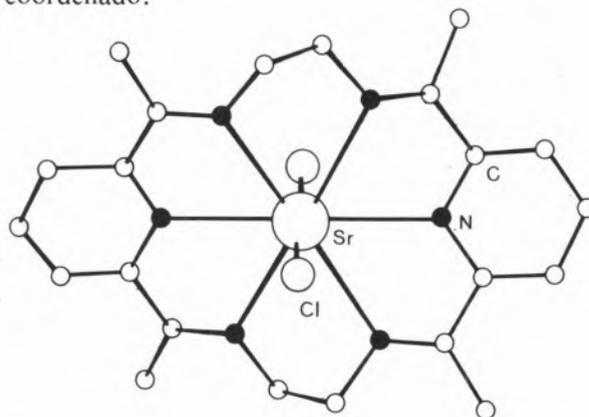
três anos mais tarde obtiveram-se os primeiros ligandos macrocíclicos com dois átomos de fósforo como átomos coordenadores [47], segundo o esquema da fig. 22.



XXXIX
Fig. 22

$m = 3$
 $m = n = 3$
 $M = \text{Ag (I), Cd (II)}$

A condensação com diaminas primárias na proporção 1:1, originando um macrociclo, só é possível para um comprimento razoável da cadeia da diamina. Para diaminas de cadeia curta, como *o*-fenilenodiamina e 1,2-etanodiamina, a formação de macrociclo exigiria a proporção 2:2. STOTZ e STOUFER [48] descreveram a síntese directa de um ligando macrocíclico de 18 lados por reacção entre 2,6-diacetilpiridina e *o*-fenilenodiamina bem como a sua síntese assistida por cobre(II). Há pouco mais de um ano, conseguiu-se a síntese assistida de um outro ligando macrocíclico de 18 lados [49] a partir de 2,6-diacetilpiridina e 1,2-etanodiamina na proporção 2:2. Um tanto surpreendentemente, a síntese só se conseguiu com cátions alcalino-terrosos e chumbo(II), tendo-se obtido os melhores rendimentos com bário(II). Os complexos obtidos são octacoordenados, como mostra a estrutura de Raios X do complexo com SrCl_2 (fig. 23), mas falharam todas as tentativas para obter o ligando livre por remoção do cátion coordenado.



XL
Fig. 23

Conseguiu-se, igualmente, sintetizar o ligando macrocíclico de 18 lados proveniente de 2,6-diformilpiridina e *o*-fenilenodiamina, na proporção 2:2, por síntese assistida também com catiões alcalino-terrosos e chumbo(II) mas, dos complexos, não se conseguiu obter o ligando livre [50]. O complexo de bário contém dois ligandos macrocíclicos por catião, pelo menos quando o anião é o perclorato, com os dois anéis em configuração alternada. Este é, possivelmente, o primeiro composto tipo sandwich que se obteve com um catião alcalino-terroso.

4 — COMPLEXOS POLINUCLEARES DE LIGANDOS MACROCÍCLICOS

A obtenção de complexos polinucleares de ligandos macrocíclicos depende, fundamentalmente, da estrutura do ligando. Podem, assim, considerar-se duas hipóteses:

- 1.^a) O ligando macrocíclico contém duas ou mais cavidades, cada uma das quais pode acomodar um catião;
- 2.^a) O ligando tem uma cavidade com dimensões tais que pode acomodar dois ou mais catiões.

Na primeira hipótese, trata-se, geralmente, de ligandos macropolicíclicos, como os ligandos macrotríclicos cilíndricos de Lehn, já citados. Um outro exemplo, distinto destes, é o ligando XLI, representado na fig. 24, que forma complexos neutros binu-

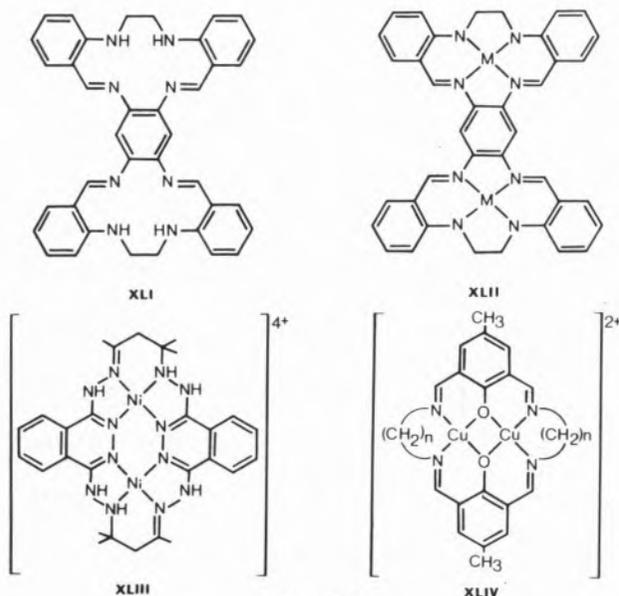


Fig. 24

cleares com níquel(II) e cobre(II) [51], e o do ligando XLIII (fig. 24), que forma um complexo binuclear de níquel(II).

Ligandos que satisfaçam à segunda hipótese são pouco numerosos. O macrociclo dibenzo-24-coroa-8, XLV (fig. 25), pode assumir uma configuração plana, acomodando dois íons potássio [52]. Cada um destes íons está coordenado a cinco dos átomos de oxigênio, atingindo o número de coordenação oito com dois íons tiocianato em ponte e uma molécula de benzeno.

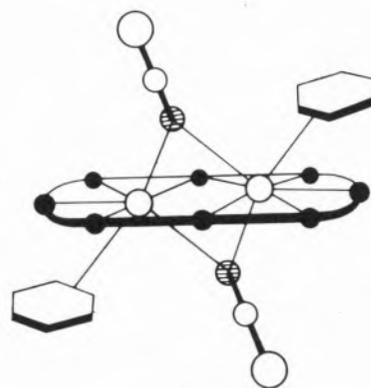
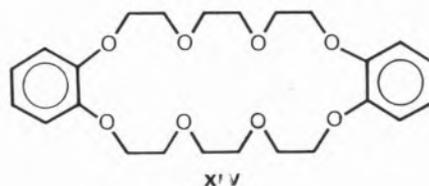


Fig. 25

O ligando XLIV (fig. 24) forma complexos binucleares com uma variedade de catiões metálicos da 1.^a série de transição. O complexo binuclear do cobre(II) tem os seis átomos coordenadores praticamente num mesmo plano e os dois íons cobre(II), em lados opostos desse plano, estão coordenados segundo uma geometria do tipo pirâmide quadrangular, átomos de oxigênio fenólico formando pontes entre esses dois íons, com um íon cloreto coordenado em posição axial.

Muito recentemente [53] descobriu-se que a condensação de 2,6-diacetilpiridina com 3,6-dioxaoctano-1,8-diamina, na proporção 2:2, em presença de $\text{Pb}(\text{NCS})_2$, originava o correspondente complexo

binuclear do macrociclo com 30 lados, XLVI (fig. 26). Reduzindo este complexo com $\text{Na}[\text{BH}_4]$, obteve-se o ligando livre XLVII completamente saturado [54], a partir do qual se conseguiu preparar alguns outros complexos binucleares.

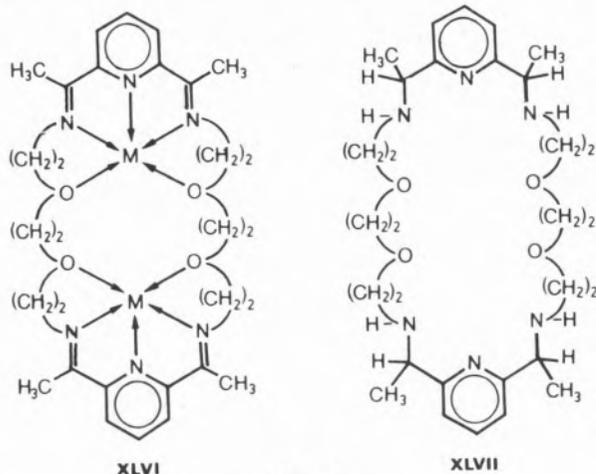


Fig. 26

Conforme se referiu no início, a vastidão do assunto impôs a selecção de alguns tópicos e, mesmo assim, não foram tratados com a profundidade que mereciam. Espera-se, no entanto, que tenha sido possível transmitir uma panorâmica geral sobre ligandos macrocíclicos de síntese e que se tenha despertado algum interesse pela investigação neste campo da Química, tão vasto mas tão atraente.

Recebido 20. Junho, 1979

ABSTRACT

The main types of synthetic macrocyclic ligands are reviewed, particularly with respect to the methods of synthesis and their applications, as well as some recent developments in this field.

BIBLIOGRAFIA

- [1] G. R. NEWKOME, J. D. SAUER, J. M. ROPER e D. C. HAGER, *Chem. Rev.*, **77**, 513 (1977).
- [2] D. H. BUSCH, *Acc. Chem. Res.*, **11**, 392 (1978).
- [3] C. J. PEDERSEN, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 7017 (1967).
- [4] C. J. PEDERSEN e H. K. FRENSDORFF, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, **11**, 16 (1972).
- [5] W. ROSEN e D. H. BUSCH, *J. C. S. Chem. Comm.*, 1969, 148.
W. ROSEN e D. H. BUSCH, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4694 (1969).
- [6] T. A. DELDONNO e W. ROSEN, *Inorg. Chem.*, **17**, 3714 (1978).
- [7] B. DIETRICH, J. M. LEHN e J. P. SAUVAGE, *Tetrahedron Lett.*, 1969, 2885.
B. DIETRICH, J. M. LEHN e J. P. SAUVAGE, *Tetrahedron Lett.*, 1969, 2889.
J. M. LEHN e F. MONTAVON, *Helv. Chim. Acta*, **59**, 1566 (1976).
J. M. LEHN, *Acc. Chem. Res.*, **11**, 49 (1978).
A. H. ALBERTS, R. ANNUNZIATA e J. M. LEHN, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 8502 (1977).
J. M. LEHN, J. SIMON e A. MORADPOUR, *Helv. Chim. Acta*, **61**, 2407 (1978).
B. DIETRICH, T. M. FYLES, J. M. LEHN, L. G. PEASE e D. L. FYLES, *J. C. S. Chem. Comm.*, 1978, 934.
J. M. LEHN, *Pure & Appl. Chem.*, **50**, 871 (1978).
(Outras referências nestes artigos)
- [8] Parish Chemical Company, «Crypts, Crabs, Crowns and Other Macrocyclic Ligands», Provo, Utah, U.S.A.
- [9] J. M. LEHN e F. MONTAVON, *Helv. Chim. Acta*, **61**, 67 (1978).
- [10] A. M. SARGESON, *Pure & Appl. Chem.*, **50**, 905 (1978).
A. M. SARGESON, *Chem. in Brit.*, **15**, 23 (1979).
(Outras referências nestes artigos)
- [11] C. L. LIOTTA, «U. S. Pat. 3, 997, 562», December 14, 1976.
- [12] C. L. LIOTTA, A. M. DABDOUB e L. H. ZALKOW, *Tetrahedron Lett.*, 1977, 1117.
- [13] G. L. H. RALL *et al.*, *Tetrahedron Lett.*, 1976, 1933.
- [14] C. L. LIOTTA, «First Symposium on Macrocyclic Compounds», Provo, Utah, August 15-17, 1977 (Brigham Young University).
- [15] G. W. GOCKEL, L. BLUM, S. M. KORZENOWSKI, *Tetrahedron Lett.*, 1977, 1871.
S. M. KORZENOWSKI e L. BLUM, *J. Org. Chem.*, **42**, 1469 (1977).
G. D. HARTMAN e S. E. BIFFAR, *J. Org. Chem.*, **42**, 1468 (1977).
- [16] R. W. ROESKE e P. D. GESSELLCHEN, *Tetrahedron Lett.*, 1976, 3369.
- [17] T. A. BIANCHINI e L. A. CATE, *J. Org. Chem.*, **42**, 1031 (1977).
- [18] M. E. CHILDS e W. P. WEBER, *J. Org. Chem.*, **41**, 3486 (1976).
- [19] T. YAMAGUCHI e H. C. VANDER PLAS, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **96**, 89 (1977).
- [20] D. M. HUNTER e R. A. PERRY, *Synthesis*, 1977, 37.

- [21] J. SAN FILIPPO, L. J. RAMANO, C. I. CHEM e I. S. VALENTINE, *J. Org. Chem.*, **41**, 586 (1976).
- [22] T. SASAKI, S. EGUCHI, M. OHNO e F. NAKATA, *J. Org. Chem.*, **41**, 2409 (1976).
- [23] J. SAN FILIPPO e C. I. CHEM, *J. Org. Chem.*, **41**, 1079 (1976).
- [24] G. GARDELLO, M. ORENA e S. SANDRI, *J. C. S. Chem. Comm.*, 1976, 190.
- [25] J. J. CHRISTENSEN, G. WEED, S. STARR e R. IZATT, «First Symposium on Macrocyclic Compound», Provo, Utah, August 15-17, 1977 (Brigham Young University).
- [26] E. BLASIUS, W. ADRIAN, K. P. JANZEN e G. FLANTE, *J. Chromatog.*, **96**, 89 (1974).
- [27] J. W. McDOWELL e R. R. SHOUN, «First Symposium on Macrocyclic Compounds», Provo, Utah, August 15-17, 1977 (Brigham Young University).
- [28] B. E. JEPSON e R. A. SCHWIND, «First Symposium on Macrocyclic Compounds», Provo, Utah, August 15-17, 1977 (Brigham Young University).
- [29] J. P. DIX e F. VÖGTLE, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, **17**, 857 (1978).
- [30] N. F. CURTIS, *J. Chem. Soc.*, 1960, 4409.
N. F. CURTIS, *J. Chem. Soc.*, 1964, 2644.
N. F. CURTIS, *J. Chem. Soc. (C)*, 1967, 1979.
- [31] N. F. CURTIS, *Coord. Chem. Rev.*, **3**, 3 (1968).
- [32] N. SADASIVAN e J. F. ENDCOTT, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 5468 (1966).
- [33] G. A. MELSON e D. H. BUSCH, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4834 (1964).
- [34] G. HANLEY e E. L. BLINN, *Inorg. Chem.*, **14**, 2865 (1975).
- [35] S. C. CUMMINGS e D. H. BUSCH, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 1924 (1970).
- [36] L. T. TAYLOR, S. C. VERGEZ e D. H. BUSCH, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3170 (1966).
R. M. WING e R. EISSL, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 1929 (1970).
- [37] H. STETTER e K. H. MAYER, *Chem. Ber.*, **94**, 1410 (1961).
- [38] B. BOSNICH, C. K. POON e M. L. TOBE, *Inorg. Chem.*, **4**, 1102 (1965).
- [39] E. K. BAREFIELD, *Inorg. Chem.*, **11**, 2273 (1972).
- [40] C. K. POON, *Coord. Chem. Rev.*, **10**, 1 (1973).
- [41] J. P. COLLMAN e P. W. SCHNEIDER, *Inorg. Chem.*, **5**, 1380 (1966).
- [42] L. Y. MARTIN, L. J. DEHAYES, L. J. ZOMPA e D. H. BUSCH, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 4046 (1974).
- [43] P. S. GRUNOW e T. A. KADEN, *Helv. Chim. Acta*, **61**, 2291 (1978).
A. P. LEUGGER, L. HERILI e T. A. KADEN, *Helv. Chim. Acta*, **61**, 2296 (1978).
- [44] J. D. ROBERTS e M. J. CASERIO, «Organic Chemistry», W. A. Benjamin Inc., 1965, New York, pág. 449-453.
- [45] J. D. CURRY e D. H. BUSCH, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 592 (1964).
- [46] J. R. NAPIER e D. W. MEEK, *J. C. S. Chem. Comm.*, 1974, 442.
- [47] J. O. CABRAL, M. F. CABRAL, M. G. B. DREW, A. RODGERS e S. M. NELSON, *Inorg. Chim. Acta*, **25**, L77 (1977).
- [48] R. W. STOTZ e R. C. STOUFER, *J. C. S. Chem. Comm.*, 1970, 1682.
- [49] J. O. CABRAL, M. F. CABRAL, W. J. CUMMINS, M. G. B. DREW, A. RODGERS e S. M. NELSON, *Inorg. Chim. Acta*, **30**, L313 (1978).
- [50] J. O. CABRAL, M. F. CABRAL, M. G. B. DREW, A. RODGERS e S. M. NELSON, «2º Encontro Nacional de Química», SA5.1, Porto, 1979.
- [51] E. B. FLEISCHER, L. SKLAR, A. K. TORRY, P. A. TASKER e F. B. TAYLOR, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **9**, 1061 (1973).
- [52] D. E. FENTON, M. MERCER, N. S. POONIA e M. R. TRUTER, *J. C. S. Chem. Comm.*, 1972, 66.
- [53] M. G. B. DREW, A. RODGERS, M. McCANN e S. M. NELSON, *J. C. S. Chem. Comm.*, 1978, 415.
- [54] S. M. NELSON, M. McCANN, V. McKEE e A. RODGERS, «Proceedings of the XIXth I.C.C.C.», Praha, 1978, 93.