



Por conveniência de paginação, este trabalho não vai publicado integralmente, continuando no próximo número da *Revista Portuguesa de Química*.

APLICAÇÃO DA EQUAÇÃO DE HAMMETT ÀS REACÇÕES DE COMPLEXAÇÃO (I)

J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA

Centro de Estudos de Química Nuclear (I. A. C.)
Instituto Superior Técnico — Lisboa

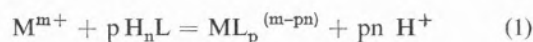
Na primeira parte deste trabalho examina-se o problema das ligações π metal-ligando e o tipo de evidência experimental que tem sido apresentado para apoiar a hipótese da sua formação. Em particular, discute-se a possibilidade de demonstrar a ocorrência destas ligações a partir dos valores das constantes de estabilidade de complexos onde elas possam existir. Para estruturar o método da análise dos resultados experimentais revêem-se sucintamente os fundamentos da teoria das correlações extra-termodinâmicas de energia livre e considera-se em pormenor o caso particular da equação de HAMMETT e de outras equações formalmente análogas a esta.

INTRODUÇÃO

ASPECTO GERAL DO PROBLEMA

ÂMBITO DO PRESENTE TRABALHO

Os complexos formados pelos iões metálicos com ligandos orgânicos ou inorgânicos apresentam, em geral, novas propriedades, muitas vezes com importância analítica. Qualquer discussão destas propriedades com vista ao seu aproveitamento prático tem de ter em conta tanto as características directamente utilizáveis das várias espécies, como sejam o seu espectro de absorção, o seu grau de solubilidade em solventes orgânicos, etc., como a posição de equilíbrio na respectiva reacção de formação:



Este factor é particularmente importante nos problemas relativos à sensibilidade e especificidade de reacções de identificação, bem como em todas as questões relacionadas com o doseamento complexométrico dos metais.

Torna-se, portanto, indispensável saber como variará a constante de equilíbrio da reacção (1) quando variam as características do metal M e do ligando L, ou as condições do meio em que a reacção se dá. Um dos principais objectivos da moderna Química Analítica teórica é, assim, a previsão destas variações com base nas propriedades particulares das espécies intervenientes, como sejam o estado de oxidação, dimensões, configuração electrónica, energias de ionização e electronegatividade, no que se refere ao elemento central, e basicidade, número e tipo de átomos doadores, polarizabilidade e estereoquímica, no que se refere aos ligandos. Em alguns dos nossos trabalhos anteriores examinámos algumas destas características e, em particular, o problema da formação de ligações duplas entre metais e ligandos, quando o metal actua não só como receptor mas também como doador de pares electrónicos.

Estas ligações provocam uma estabilização adicional dos complexos, que necessariamente se reflecte no valor da constante de equilíbrio da reacção (1); este facto teria, só por si, significado analítico, mas acontece ainda

que muitos dos processos colorimétricos de doseamento dos metais têm por base reagentes cuja característica mais notável é exactamente a de poderem actuar como receptores de electrões. Citamos, ao acaso, o 2,2'-dipiridil, a 1,10-fenantrolina, a 8-hidroxiquinolina e muitos outros de uso comum no laboratório. Por outro lado, existem também diversos metais cujo comportamento químico em solução está profundamente ligado à possibilidade de actuarem como doadores de pares electrónicos, como, por exemplo, o paládio, o ouro e a platina.

O reconhecimento do mecanismo microscópico determinante da reacção que se procura utilizar para fins analíticos conduz normalmente a melhoramentos nos reagentes e nos métodos; assim, por exemplo, a introdução de dois grupos fenilo nas posições 4 e 7 da 1,10-fenantrolina quase duplica o coeficiente de extinção molar do complexo respectivo com o ferro (II), porque o aumento do sistema de ligações conjugadas do ligando facilita a doação dos pares electrónicos do metal.

Os casos citados, entre muitos outros possíveis, permitem compreender o interesse suscitado por este problema e justificam as diversas tentativas que têm sido feitas para detectar a ocorrência das ligações π metal-ligando, quer através de técnicas instrumentais especializadas, quer por simples análise das constantes de estabilidade dos complexos onde essas ligações têm probabilidade de existir.

Foi este o caminho que seguimos em alguns dos nossos trabalhos, tendo, para o efeito, sugerido a introdução de um parâmetro — S_f — definido de tal modo que mede efectivamente a estabilização adicional causada pela formação de ligações π . Este parâmetro, não obstante possuir sentido físico e constituir um melhoramento em relação a outros propostos anteriormente, está sujeito a um certo número de restrições que limitam o seu emprego.

Teòricamente, porém, pode prever-se que algumas destas restrições desaparecem se se considerarem reacções de complexação de um só metal com uma série de ligandos de estrutura semelhante.

Ao tentar verificar esta ideia estudando reacções de piridinas substituídas com a prata (I), notámos que o factor cuja introdução havíamos sugerido era uma função linear do parâmetro σ de HAMMETT, e que a equação que exprimia esta função era formalmente análoga à proposta por este autor.

A equação de HAMMETT nunca tinha sido aplicada às reacções de complexação até ao momento em que publicámos os nossos primeiros resultados e, de um modo geral, não se considerava aplicável a este caso; trata-se, porém, de um problema cuja resolução tem o maior interesse, não só porque se consegue deste modo uma unidade formal entre estas reacções e muitas outras tipicamente orgânicas, mas também porque aquela equação permite previsões bastante rigorosas de constantes de equilíbrio, a partir de um número reduzido de dados experimentais.

Os nossos trabalhos desenvolveram-se, assim, com o duplo propósito de generalizar a aplicação da equação de HAMMETT às reacções de complexação e de utilizar as correlações $S_f - \sigma$ para demonstrar a ocorrência de ligações π metal-ligando em certos complexos; na presente Dissertação revêem-se os aspectos teóricos relacionados com ambos os temas e apresentam-se os resultados obtidos em alguns casos práticos.

O texto está organizado de acordo com esta ideia e assim, no primeiro capítulo, analisam-se sumariamente os métodos de determinação e o significado das variações de entalpia e entropia nas reacções de formação de complexos; no segundo capítulo examina-se o problema das ligações π metal-ligando e descrevem-se os métodos propostos para demonstrar a sua existência a partir de valores de constantes de estabilidade; no terceiro capítulo expõe-se a teoria das correlações termodinâmicas de energia livre, deixando-se deliberadamente de parte o estudo da influência das variações do meio na energia livre reaccional; no quarto capítulo discutem-se os diferentes efeitos causados por substituintes em núcleos aromáticos e apresenta-se a dedução da equação de HAMMETT, salientando o significado dos seus parâmetros característicos e revendo as suas limitações e generalizações; o quinto capítulo contém todo o material referente à aplicação desta equação às reacções de complexação, incluindo a dedução das expressões adequadas, análise de casos concretos e crítica dos resultados obtidos; no sexto e último capítulo retoma-se o problema das ligações π metal-ligando, revendo criticamente o progresso conseguido neste trabalho e as limitações do novo método proposto.

Deve dizer-se que o tratamento dos aspectos teóricos não pretende ser exaustivo e que se pressupõem conhecidos os princípios gerais da química dos compostos de coordenação.

Salvo indicação em contrário, consideram-se as reacções estudadas como tendo lugar em solução aquosa.

CAPÍTULO I

ALGUMAS CONSIDERAÇÕES SOBRE A ENERGÉTICA DAS REACÇÕES DE COMPLEXAÇÃO

1.1 — DETERMINAÇÃO DAS FUNÇÕES TERMODINÁMICAS NAS REACÇÕES DE COMPLEXAÇÃO

A análise rigorosa das reacções de complexação, tendo particularmente em vista o esclarecimento da natureza das forças que se exercem entre as diversas partículas presentes em solução, exige o conhecimento das variações energéticas que acompanham aquelas reacções. Ora a simples determinação das constantes de equilíbrio não resolve completamente o problema, pois estas constantes só estão relacionadas directamente com um valor particular da variação da energia livre de GIBBS nas reacções, isto é:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K \quad \text{I.1}$$

em que ΔG° é a variação de energia livre de GIBBS no estado de referência, R é a constante dos gases T é a temperatura em graus Kelvin e K a constante de equilíbrio da reacção de complexação.

Para uma caracterização termodinâmica completa necessitamos conhecer também, pelo menos, a variação de entalpia (ΔH°) e a variação de entropia (ΔS°). No entanto, uma vez que estas três funções estão relacionadas entre si pela expressão

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad \text{I.2}$$

teremos apenas que dispor de um processo de determinação independente de ΔH° ou ΔS° .

Para a determinação das variações de entalpia nas reacções de complexação pode seguir-se um método directo de medição calorimétrica ou um método indirecto de cálculo a partir dos valores a várias temperaturas das constantes de equilíbrio das reacções. Estes valores estão relacionados com a variação de entalpia pela equação da isóbara

$$\frac{d \ln K}{dT} = + \frac{\Delta H^{\circ}}{RT^2} \quad \text{I.3}$$

Esta equação pode escrever-se na forma

$$\frac{d \log K}{d(1/T)} = - \frac{\Delta H^{\circ}}{4,57} \quad \text{I.4}$$

onde figuram logaritmos decimais e a constante R foi substituída pelo seu valor.

ΔH° pode, pois, ser obtido a partir do coeficiente angular da recta representativa da variação de $\log K$ com $1/T$, o que implica que aquela função se mantenha constante na zona de temperaturas consideradas. Se a variação não for linear poderá utilizar-se o coeficiente angular da tangente à curva no ponto correspondente à temperatura de referência, ou determinar-se analiticamente aquela curva, tentando, por exemplo, uma equação do 2.º grau:

$$\ln K = a + b T + c T^2 \quad \text{I.5}$$

Nestas condições será

$$\frac{d \ln K}{dT} = b + 2 c T = + \frac{\Delta H^{\circ}}{RT^2} \quad \text{I.6}$$

É claro que este método está sujeito a erros consideráveis, além de exigir valores extremamente rigorosos das constantes de equilíbrio; na verdade, um erro de apenas 0,25 unidades logarítmicas corresponde a uma variação de $\Delta H^{\circ} = \pm 10$ Kcal/mole.

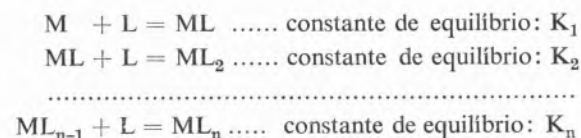
O único método digno de confiança é realmente o da determinação calorimétrica directa, que, como dissemos, apresenta dificuldades consideráveis, tanto teóricas como experimentais, particularmente quando em solução coexistem vários complexos.

De facto, a interacção dos metais com os ligandos é gradual, podendo definir-se para cada processo uma constante de equilíbrio parcial.

Admitindo, para simplificar (*), que as reacções de complexação correspondem ao esquema



ter-se-á:



(*) A omissão do solvente nestas equações só é justificável se a concentração dos reagentes for tão baixa que a actividade da água possa considerar-se constante em todas as determinações experimentais. A omissão é significativa quando isto não acontecer e quando se compararem complexos de tipo diferente, por exemplo, quelatos e não quelatos.

A constante de equilíbrio global, correspondendo à reacção $M + n L = ML_n$ será, evidentemente,

$$\beta_n = K_1 \cdot K_2 \dots K_n$$

Segundo os valores relativos de K_1, K_2, \dots, K_n , os complexos ML, ML_2, \dots , podem coexistir em solução, o que complica bastante os cálculos, tanto das próprias constantes de equilíbrio (designadas habitualmente por «constantes de estabilidade») como das variações de entalpia de que estamos tratando.

Há que efectuar, nestes casos, uma série de medidas dos calores de mistura de soluções de sais do metal M e do ligando L em concentrações variáveis, sendo necessário conhecer os calores de diluição dessas soluções para corrigir os valores experimentais obtidos.

O calor de mistura corrigido é uma média ponderada dos calores de formação dos vários complexos, o que se pode representar pela equação

$$\begin{aligned} \overline{\Delta H}^0 &= \alpha_1 \Delta H_1^0 + \alpha_2 \Delta H_2^0 + \dots + \alpha_n \Delta H_n^0 = \\ &= \sum_i \alpha_i \Delta H_i^0 \end{aligned} \quad 1.7$$

em que $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$ são as fracções dos complexos ML, ML_2, \dots, ML_n presentes em solução e $\Delta H_1^0, \Delta H_2^0, \dots, \Delta H_n^0$ os respectivos calores de formação no estado de referência.

Como

$$\beta_i = [ML_i] / [M] [L]^i,$$

será

$$\alpha_i = \beta_i [L]^i / \sum_{i=1}^n \beta_i [L]^i$$

e, após algumas transformações simples, obtém-se

$$\begin{aligned} \overline{\Delta H}^0 &= (\beta_1 \Delta H_1^0 [L] + \beta_2 \Delta H_2^0 [L]^2 + \dots + \\ &+ \beta_n \Delta H_n^0 [L]^n) / (\beta_1 [L] + \\ &+ \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_n [L]^n) \end{aligned}$$

ou

$$\overline{\Delta H}^0 = \frac{\sum_{i=1}^n \beta_i \Delta H_i^0 [L]^i}{\sum_{i=1}^n \beta_i [L]^i} \quad 1.8$$

sendo β_i a constante de estabilidade global da espécie ML_i .

Os valores de $\Delta H_1^0, \Delta H_2^0, \dots$, podem então calcular-se, se dispusermos de tantos valores experimentais de calores de mistura para diferentes concentrações de ligando

quantos os complexos que se formam. Deverão conhecer-se também, como é óbvio, as respectivas constantes de estabilidade e a concentração $[L]$ de ligando livre em cada ensaio.

As variações de entropia nas reacções de complexação obtêm-se depois por diferença, utilizando a equação 1.2; podem também obter-se por um método de cálculo análogo ao descrito para as variações de entalpia, a partir da equação

$$\frac{d \Delta G^0}{dT} = - \Delta S^0 \quad 1.9$$

Este processo enferma, porém, dos mesmos defeitos já apontados antes e não tem sido muito utilizado.

1.2 — SIGNIFICADO DAS FUNÇÕES TERMODINÂMICAS NAS REACÇÕES DE COMPLEXAÇÃO

Das expressões 1.1 e 1.2 infere-se que a formação de complexos é favorecida por variações de entalpia negativas e por variações de entropia positivas; vejamos, em maior pormenor, as causas destas variações.

a) Variações de entropia nas reacções de complexação. As variações de entropia nas reacções de formação de complexos, que, segundo ROSSOTTI (1a), designaremos por entropias ligacionais, podem ser devidas a:

1. Diminuição do número de partículas «livres» em virtude da reacção de complexação;
2. Variações na solvatação total dos reagentes e dos produtos de reacção;
3. Conversão da energia translacional das partículas reagentes (e também de energia rotacional, no caso de ligandos poliatômicos) em energia vibracional e rotacional das espécies complexadas.

A primeira causa conduz sempre a variações de entropias negativas e, portanto, desfavoráveis, contrariando a reacção de complexação; é o que se passa em fase gasosa, onde o número total de partículas necessariamente diminui.

A segunda causa poderá ocasionar variações de entropia positivas ou negativas, consoante os produtos da reacção forem menos ou mais solvatados que os reagentes. Assim, com ligandos polidentados obtêm-se normalmente variações positivas, pois, ao ocuparem as diversas posições em torno do metal, aqueles ligandos expulsam várias moléculas de água da respectiva esfera de coordenação primária. Também nos casos em que a formação dos complexos envolve uma neutralização parcial das cargas das partículas reagentes os produtos da reacção são menos solvatados e as variações de entropia são positivas. Com ligandos neutros estas variações são bastante menos acentuadas.

A conversão de energia translacional das partículas reagentes em energia vibracional e rotacional das espécies complexadas conduz normalmente a uma variação de entropia negativa, contrária à formação de complexos.

É um efeito claramente distinto dos anteriores quando os ligandos são polidentados, sendo por vezes um factor crítico na determinação da estabilidade relativa de certas espécies.

b) Variações de entalpia nas reacções de complexação. As variações de entalpia nas reacções de complexação derivam essencialmente da energia de interacção entre os elementos centrais e os ligandos, que pode decompor-se em três fracções hipotéticas (2):

1. Energia da interacção electrostática, do tipo ião-ião ou ião-dipolo: W ;
2. Energia de estabilização do campo dos ligandos: E ;
3. Energia das ligações covalentes σ e π : C .

A variação de entalpia ΔH° pode considerar-se a soma destas contribuições, embora na prática elas não sejam realmente independentes:

$$\Delta H^\circ = W + E + C \quad \text{I.10}$$

A energia da interacção electrostática W pode calcular-se facilmente conhecendo a carga das partículas, as suas dimensões, o seu momento dipolar e a sua polarizabilidade (3-6); muitas vezes este cálculo basta para explicar correctamente os valores experimentais das variações de entalpia em algumas reacções, particularmente as dos catiões com configuração electrónica de gás-inerte, para os quais o valor de E é nulo e o de C certamente muito baixo (2).

A energia de estabilização do campo dos ligandos — E — pode obter-se a partir dos espectros de absorção

dos complexos simétricos desses ligandos (7). É nula para iões dos tipos d^0 , d^5 (campo fraco) e d^{10} , dependendo, nos outros casos, da intensidade do campo do ligando considerado e do tipo da estrutura do complexo. Esta energia resulta da remoção da degenerescência dos orbitais d nos elementos centrais, por acção do campo eléctrico dos ligandos; a análise pormenorizada deste efeito está, contudo, fora do âmbito do presente trabalho, pelo que nos limitamos à sua simples indicação.

Resta-nos referir a energia das interacções covalentes — C —, cujo cálculo não é possível, dada a diversidade de factores que nela podem influir. De resto, esta energia é, sob o ponto de vista teórico, a grandeza de interesse que se procura obter no estudo termodinâmico das reacções de complexação; deduz-se, pois, a partir dos valores das entalpias ligacionais, e não estes a partir daquela.

Deve, no entanto, notar-se que necessitamos, para esse fim, de valores de ΔH° referentes à reacção em fase gasosa, enquanto que os valores experimentais se referem a reacções em solução e representam, portanto, as variações energéticas resultantes da substituição de moléculas de água pelo ligando considerado. O mesmo, aliás, acontece com a energia de estabilização do campo de ligandos, se for determinada para espécies em solução aquosa.

A entalpia ligacional referente à reacção $M_{(g)} + L_{(g)} = ML_{(g)}$ pode, em princípio, calcular-se por meio de um ciclo termodinâmico do tipo BORN-HABER, bastando para tal introduzir os calores de hidratação do ião metálico, do ligando e do próprio complexo; deve, porém, dizer-se que se conhecem poucos destes valores e que a sua determinação é bastante difícil. De qualquer modo, como para muitos fins é suficiente conhecer as variações energéticas que se verificam quando numa reacção geral de complexação se faz variar o metal M ou o ligando L , poderemos utilizar valores de energias livres, entalpias e entropias ligacionais em solução, tendo, no entanto, presentes as limitações que resultam deste modo de proceder.

REFERÊNCIAS GERAIS:

- F. J. C. Rossotti: «The thermodynamics of metal ion complex formation in solution», em «Modern Coordination Chemistry» — ed. J. Lewis e R. Wilkins — Interscience, Londres, 1960.
- M. Jones: «Elementary Coordination Chemistry», Prentice Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1964.

CAPÍTULO II

A FORMAÇÃO

DE LIGAÇÕES π METAL-LIGANDO

2.1 — A OCORRÊNCIA DE LIGAÇÕES π METAL-LIGANDO

A teoria clássica de LEWIS sobre os compostos de coordenação considerava-os como resultantes de reacções do tipo ácido-base, em que o metal, receptor de pares electrónicos, actuava como ácido e o ligando, doador de pares electrónicos, actuava como base.

Na realidade o problema não é assim tão simples e a avaliação correcta da energia das interacções covalentes tem de ter em conta, como vimos, o carácter parcialmente iónico da maioria das ligações químicas, o efeito do campo eléctrico dos ligandos e a possibilidade de formação de ligações duplas entre estes e os metais.

A dar-se esta última hipótese, há que distinguir ainda entre duas possibilidades; ou a ligação π adicional deriva da coalescência lateral de orbitais ocupados dos ligando com orbitais vagos do metal ou de orbitais vagos dos ligandos com orbitais ocupados do metal. O primeiro caso é relativamente restrito, mas existem alguns exemplos bem documentados, como o do complexo $(\text{CH}_3)_2\text{B} \leftarrow \text{N}(\text{CH}_3)_2$ (8) e o dos oxo-catiões dos elementos de transição mais leves, por exemplo, de Ti(IV) e do V(V) (9.10). Neste trabalho interessa-nos porém, fundamentalmente, o caso em que o metal actua como doador de electrões, fenómenos que só muito recentemente despertou a atenção dos químicos e sobre o qual existem apenas alguns trabalhos dispersos na literatura, tornando aconselhável uma breve revisão para melhor situar o problema.

A ideia das ligações duplas metal-ligando foi inicialmente proposta por LINUS PAULINO, para explicar um certo número de discrepâncias verificadas nos ciano-complexos e nos carbonilos e nitrosilos metálicos (11). Na verdade, em todos estes compostos as distâncias metal-átomo doador são mais curtas do que seria de esperar se existisse apenas uma ligação simples entre aquelas espécies e PAULINO postulou que o metal poderia efectuar uma retrodoação de pares electrónicos ao ligando, formando-se ligações π a reforçar as ligações simples originais. Esta retrodoação seria o processo pelo qual o metal se libertava do excesso de carga

negativa acumulada sobre ele devido à aceitação de pares electrónicos do ligando, conseguindo-se assim uma neutralidade efectiva do elemento central a que PAULINO atribuiu a especial estabilidade dos compostos considerados.

PHILLIPS, HUNTER e SUTTON utilizaram o mesmo argumento para explicar os baixos momentos dipolares e as reduzidas distâncias interatómicas verificadas nos complexos dos fosfina-óxidos (12) e CALVIN e WILSON explicaram análogamente a elevada estabilidade dos complexos das β -dicetonas (13).

O conceito de ligação π metal-ligando foi depois comentado e desenvolvido por SFRKIN e DYATKINA (14), mas só alguns anos mais tarde voltou a atrair as atenções gerais, após os trabalhos de CHATT e colaboradores sobre as afinidades de um grupo de ligandos (PCl_3 , PF_3 , $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ e CO) para com o trifluoreto de boro e com o cloreto de platina (II) (15, 16); na verdade, embora o trifluoreto de boro seja um dos ácidos de LEWIS mais fortes que se conhecem, não forma complexos estáveis com os ligandos indicados, contrariamente ao que acontece com o cloreto de platina (II), que é um ácido de LEWIS relativamente fraco.

BUSH verificou ainda que, embora o trifluoreto de azoto seja melhor doador de pares electrónicos que o trifluoreto de fósforo, a ajuizar pelo seu comportamento em relação ao trifluoreto de boro, também não forma complexos estáveis com o cloreto de platina (II), o que constitui uma observação complementar das anteriores (17). Estes factos só se podem explicar em termos de doação de electrões do metal aos ligandos e, pouco a pouco, têm vindo a acumular-se outras linhas de evidência no mesmo sentido.

Assim, CHATT determinou a estabilidade dos complexos do tipo $(\text{Pr}_3\text{L})_2 \text{Pt}_2\text{X}_4$, em que L representa um elemento do subgrupo Vb do Quadro Periódico, Pr é o grupo propil C_3H_7 e X um átomo de halogéneo, obtendo a ordem $\text{P} > \text{As} > \text{Sb} > \text{N} > \text{Bi}$, que é exactamente a ordem decrescente da tendência à doação de electrões, isto é, a ordem decrescente de basicidade dos ligandos Pr_3L (18).

Por outro lado, este autor e os seus colaboradores verificaram que os ligandos indicados eram *trans*-directores nos complexos de platina (II), enquanto que as aminas alifáticas simples são grupos *cis*-directores nos complexos correspondentes do mesmo metal (15, 16, 19), o que deverá estar relacionado com uma diferença nítida do carácter das ligações envolvidas.

A teoria simples de LEWIS falha igualmente ao tentar explicar a estabilidade dos complexos de metais em estados de oxidação baixos, com ligandos como o óxido de carbono, os isonitrilos, as fosfinas e arsinas, os ligandos azotados heterocíclicos (por exemplo, o 2,2'-dipiridil e a 1,10-fenantroline), as α -ditiocetonas e as moléculas orgânicas insaturadas (20). Em todos estes casos é necessário postular que, além das ligações sigma normais entre o ligando e o metal, se formam ligações de outra natureza, provavelmente do tipo proposto por PAULING (11), segundo um mecanismo discutido por CHATT e colaboradores (15, 16). Estes autores admitem que os metais podem, de facto, doar electrões aos ligandos, normalmente por intermédio de orbitais d ocupados que não participam noutras ligações, se esses ligandos possuírem orbitais disponíveis ou que possam tornar-se disponíveis, para coalescer lateralmente com os primeiros. Forma-se assim o que CHATT designou por ligações π dativas (15), sobrepondo-se às ligações sigma ligando-metal originais.

Deste modo, tornam-se mais claras as causas das invulgares estabilidades dos complexos acima citados e as afinidades relativas para com o trifluoreto de boro e para com o cloreto de platina da série de ligandos estudada por CHATT e col. (15, 16). De facto, tanto o etileno como o óxido de carbono, o tricloreto de fósforo e o trifluoreto de fósforo são bases de LEWIS fracas, mas todas elas possuem orbitais vagos (π^* no caso do etileno, p no caso do óxido de carbono e d no caso dos compostos de fósforo) que podem aceitar electrões d do elemento central; ora o boro não possui electrões d e não pode, assim, formar ligações π dativas, mas a platina (II) tem orbitais d completamente cheios e está, portanto, em condições ideais para as originar. O trifluoreto de azoto não possui orbitais disponíveis para aceitar electrões da platina (II), contrariamente ao que acontece com o trifluoreto de fósforo. Deste modo, embora o primeiro composto seja uma base mais forte que o segundo, não forma compostos estáveis com o cloreto de platina, conforme observado por BUSH (17).

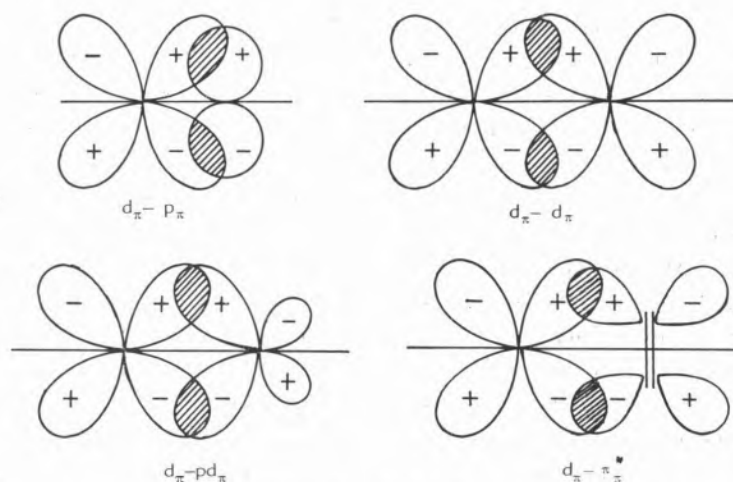


Fig. 1 — Os vários tipos de ligações π metal-ligando

Os ligandos podem utilizar, para este fim, orbitais p , d , híbridos pd ou orbitais anti-ligantes π^* ; formam-se então ligações que se designam habitualmente pelos símbolos $d_\pi - p_\pi$, $d_\pi - d_\pi$, $d_\pi - pd_\pi$ e $d_\pi - \pi_\pi^*$ e se representam esquematicamente na fig. 1.

A energia das interacções covalentes entre o ligando e o metal é assim aumentada, não só pela própria formação da ligação π mas também pelo concomitante reforço da ligação sigma, devido à maior aproximação entre o metal e o ligando e à remoção de carga negativa do elemento central, que o torna melhor receptor.

O efeito «trans» verificado por CHATT tem lugar porque a formação de uma ligação π num dado sentido decresce a densidade electrónica na metade oposta do orbital d que nela está envolvido; a posição oposta da molécula é, pois, a mais vulnerável a um ataque nucleófilo (19). A estabilidade dos compostos do tipo $(Pr_3L)_2Pt_2X_4$ varia na ordem descrita (18), também devido ao aumento da energia das ligações π na ordem $P > As > Sb$; a energia das ligações sigma diminui do azoto para o bismuto e o efeito global na estabilidade dos complexos é o indicado: $P > As > Sb > N > Bi$.

O mesmo se passa em todos os outros casos descritos, em especial com os metais em estados de oxidação baixos, nos seus complexos com isonitrilos, fosfinas, arsinas, ligandos azotados heterocíclicos e moléculas orgânicas insaturadas; a particular estabilidade destes complexos só se pode compreender em termos de uma retrodoação de electrões do metal aos ligandos.

Parece-nos, portanto, que a ocorrência deste tipo de ligação química está também suficientemente documentada; em alguns casos poderá haver lugar para dúvidas, talvez porque a energia das interacções correspondentes seja relativamente reduzida, mas, de um modo geral, é um facto provado e aceite pela maioria dos investigadores.

2.2 — FACTORES QUE INFLUEM NA ENERGIA DAS LIGAÇÕES π METAL-LIGANDO

Para que se processe a doação de electrões d do metal é necessário, em primeiro lugar, que o metal possua esses electrões e, em segundo lugar, que eles estejam expostos na camada de valência; segue-se que não poderão formar ligações π dativas os iões que possuam configurações electrónicas dos tipos $ns^2 np^6$ e $(n-1)d^{10} ns^2$, isto é todos os que possuem a configuração externa de gás inerte [Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ra^{2+} , Al^{3+} , Sc^{3+} , iões trivalentes dos lantanídeos, $Ti(IV)$, $Zr(IV)$, $Hf(IV)$ e $Th(IV)$] e ainda os iões In^+ , Tl^+ , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Sb^{3+} e Bi^{3+} .

Poderão formar ligações π os iões Cr^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , os mesmos elementos no estado de oxidação $+3$ (excepto o crómio) e o Ga^{3+} , bem como os iões dos elementos correspondentes da segunda e terceira séries de transição.

O Ti^{2+} , o V^{2+} e os iões correspondentes das respectivas famílias não deverão formar estas ligações, uma vez que possuem apenas 2 e 3 electrões d desemparelhados nos seus orbitais. Se o campo dos ligandos fosse forte e tetraédrico, poderia, em princípio, dar-se um acoplamento em níveis d no caso de V^{2+} e iões correspondentes, o que já possibilitava a doação de pares electrónicos; no entanto, não se conhece nenhum exemplo de complexo tetraédrico do *spin* baixo, e a hipótese deixa de ter realidade.

O problema da tendência dos diversos iões que indicámos para formar ligações π dativas é ainda bastante confuso e pouco mais se pode fazer que referir algumas ideias de ordem geral; consideraremos, no que se segue,

cada estado de oxidação de um dado elemento como uma espécie distinta e deixaremos de parte os casos em que este estado de oxidação é nulo ou negativo, pois o seu comportamento em solução não tem sido estudado sob o ângulo que aqui nos interessa em particular.

Para que um determinado elemento central ceda facilmente um *par* de electrões é necessário que as energias de ionização desses electrões sejam baixas e que a carga desse elemento central seja também reduzida; em princípio, os iões monovalentes como o cobre (I), a prata (I) e o ouro (I), deverão ser os melhores doadores de electrões, mas a falta de dados quantitativos não permite confirmar esta ideia.

No caso de iões M^{n+} , as energias de ionização a considerar deveriam ser I_{n+1} e I_{n+2} , podendo tomar-se um valor médio como representativo da tendência para a doação de electrões; este processo seria, sem dúvida, mais correcto do que a simples utilização de I_{n+1} (21), mas, de qualquer modo, é um critério discutível, pois o estado de oxidação do elemento central *no complexo* não é certamente $+n$ e a formação de ligações π não é independente da formação das ligações sigma. Admitindo como correcto o princípio da electroneutralidade de PAULING, as duas energias de ionização a considerar serão I_1 e I_2 e a ordem da tendência para a doação de electrões será a inversa da ordem natural de estabilidade dos complexos de IRVING-WILLIAMS (22).

Por outro lado, a «capacidade» de coalescência dos orbitais d dos metais, medida pelo respectivo integral de «coalescência» ou «sobreposição» com um orbital fixo do ligando, diminui regularmente do titânio ao cobre para cada estado de valência, conforme verificaram CRAIG & NYHOLM (23); o efeito destas duas características tende, portanto, a dar maiores possibilidades de formação de ligações π dativas aos primeiros elementos das séries de transição, o que é, no entanto, contrariado pelo reduzido número de electrões d de que estes dispõem. Assim, os doadores mais poderosos encontram-se a meio das séries de transição, devendo provavelmente considerar-se como tal o crómio, o manganês, o ferro e os elementos das respectivas famílias.

As condições acima indicadas referem-se especificamente à facilidade de doação de electrões por parte do elemento central; indirectamente, porém, a formação de ligações sigma fortes facilita também a formação de ligações π , já porque favorece a aproximação do metal e do ligando, já porque aumenta a blindagem interna do cerne metálico, diminuindo a força que o núcleo

respectivo exerce sobre os electrões exteriores. Existe, aliás, por assim dizer, um reforço sinérgico das ligações sigma e π , na medida em que também a retro-doação de electrões do metal favorece do mesmo modo a doação de electrões do ligando.

Ora a energia das ligações sigma depende, por um lado, da energia de ionização do ligando (ou, melhor, como dissemos, das duas primeiras energias de ionização do ligando) e, por outro, da electroafinidade do elemento central. Baixas energias de ionização do ligando e elevadas electroafinidades do elemento central originam ligações sigma fortes.

Os elementos que formam facilmente ligações π deverão, portanto, possuir energias de ionização baixas e elevadas electroafinidades e o mesmo se pode dizer dos ligandos que nelas participam.

Teria muito interesse verificar até que ponto os resultados experimentais confirmam esta ideia, mas o número de exemplos relativamente bem documentados que existe é bastante reduzido e, na maioria destes, poucos dados quantitativos há que possam servir de base de comparação.

Sob o ponto de vista qualitativo, reconheceu-se já que os elementos que evidenciam maior propensão para formar ligações π são o tálio, o mercúrio, a prata, o ouro, o paládio, a platina e o irídio; dentro destes, a platina é talvez o mais estudado, mas isso não significa que seja realmente o melhor doador. No grupo dos iões monovalentes obtém-se, em geral, a ordem $\text{Au}^+ > \text{Cu}^+ > \text{Ag}^+$, mas no grupo dos iões bivalentes a situação é ainda bastante confusa.

Em relação aos ligandos, menos ainda se pode dizer, pois só num número muito reduzido de casos se conhecem as respectivas energias de ionização e electroafinidades; a experiência mostra também que podem formar-se ligações π com os iões cloreto, brometo e iodeto, na ordem de energia decrescente $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$, e também com ligandos contendo enxofre, selénio, fósforo e arsénio, sendo a ordem de energias teórica $\text{P} > \text{As} > \text{Se} > \text{S}$, mas dependendo fortemente da electronegatividade dos grupos ligados a estes elementos (27). Podem também formar ligações π os ligandos contendo enlances múltiplos, como o óxido de carbono, os iões cianeto e tiocianato, as olefinas e muitos compostos aromáticos, incluindo os ligandos azotados heterocíclicos; nestes últimos casos, quanto maior for o grau de conjugação no ligando maior será a sua capacidade receptora, mas nada mais se pode afirmar além desta simples constatação qualitativa.

2.3 — DEMONSTRAÇÃO DA OCORRÊNCIA DE LIGAÇÕES π EM COMPLEXOS A PARTIR DE VALORES DE CONSTANTES DE ESTABILIDADE

Os dados experimentais normalmente utilizados para apoiar a hipótese da formação de ligações π em complexos são, sobretudo, de natureza espectroscópica: alterações das frequências de vibração dos espectros no infravermelho, estados de deslocalização electrónica por medida da ressonância paramagnética do electrão e, mais recentemente, variações anormais na frequência das transições $d-d$, não compatíveis com a intensidade do campo dos ligandos.

Os dados termodinâmicos referentes à formação dos próprios complexos têm sido pouco utilizados, não obstante oferecerem, em princípio, o meio mais simples para a verificação da ocorrência de efeitos «anormais». A razão deste facto reside, provavelmente, nas dificuldades associadas à determinação rigorosa das entalpias reaccionais, grandezas que se podem relacionar directamente com as energias de ligação; mas, desde que sejam respeitadas algumas condições limitativas, podem usar-se para o mesmo fim as energias livres reaccionais, relacionadas, como vimos, com as constantes de estabilidade dos complexos:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{ML}$$

Para que isso seja possível basta que se estudem séries de reacções isoentrópicas, ou que exista uma relação de proporcionalidade entre os valores de ΔS° e os valores correspondentes de ΔH° . O estudo de séries de reacções do tipo



é particularmente favorável, porque, desde que não se verifiquem variações irregulares na energia de estabilização do campo dos ligandos nem alterações do número de coordenação do metal, estas reacções são frequentemente isoentrópicas.

Encontram-se na literatura diversas observações, em que se atribuem desvios dos valores das constantes de estabilidade de certos complexos à formação de ligações π . Assim, WILLIAMS verificou esses desvios nos complexos de um mesmo ligando com pares de metais diferindo bastante na sua tendência para ceder elec-

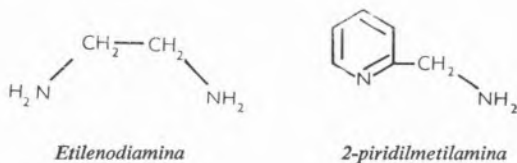
trões (24); por seu lado, AHRLAND, CHATT e DAVIES preferiram argumentar na base das razões entre as constantes de estabilidade do primeiro e segundo complexos de certos metais e ligandos que, segundo estes autores, se afastam bastante do valor estatístico expectável quando tem lugar a formação de ligações π (25). A primeira tentativa para estabelecer um método quantitativo destinado à avaliação do grau de formação destas ligações deve-se a GOLDBERG e FERNELIUS (26, 27); estes autores compararam constantes de estabilidade de complexos de aminas alifáticas com as constantes de estabilidade dos complexos correspondentes de análogos estruturais contendo átomos de azoto aromático. Como a diferença de constituição do ligando implica uma variação na sua basicidade (e, portanto, afecta a energia das ligações sigma formadas com o metal), GOLDBERG e FERNELIUS tentaram transpor esta dificuldade comparando «estabilidades das ligações metal-ligando por unidade de força básica de todos os átomos doadores», traduzidas na expressão

$$r = \Delta G_i^\circ / \{ (\Delta G_H^\circ)_1 + (\Delta G_H^\circ)_2 \}$$

para ligandos bidentados.

Utilizando esta relação, calculámos valores de r para alguns complexos de metais de transição com a etilenodiamina e com a 2-piridilmetilamina — tabela I.1. As diferenças Δr seguem a ordem de estabilidades de IRVING-WILLIAMS, mas, como vimos antes, não é esta a ordem a esperar para as estabilizações que resultam da formação de ligações π metal-ligando.

Assim, o parâmetro r , que, aliás, tem um significado físico pouco preciso, não pode medir aquelas estabilizações e a propriedade do método torna-se muito discutível.



Tentámos nós ladear as dificuldades, considerando, por um lado, as diferenças nos valores das constantes de estabilidade dos complexos formados por dois (ou mais) metais diferindo no seu poder doador, com um ligando que possa aceitar pares electrónicos e, por outro, as diferenças nos valores das constantes de estabilidade

dos complexos formados por um dado metal com dois (ou mais) ligandos diferindo na sua capacidade para aceitar pares electrónicos (28).

Desenvolvemos assim dois novos métodos de comparação de constantes de estabilidade, que adiante descreveremos em pormenor, uma vez que se relacionam directamente com os problemas discutidos nesta Dissertação e formam como que os seus antecedentes lógicos.

Antes disso, porém, convém examinar as aproximações envolvidas quando se utilizam valores de constantes de estabilidade, em vez de entalpias reaccionais, nas considerações sobre energias de ligação.

Na verdade, os valores de constantes de estabilidade $\log K_{ML}$, referem-se a equilíbrios do tipo



e, para que estes valores possam servir de base a argumentos relativos à interacção metal-ligando, é necessário que sejam paralelos às variações da entalpia reaccional, isto é, que as variações de entropia sejam constantes.

Tabela I.1

VALOR DA FUNÇÃO r DE GOLDBERG E FERNELIUS PARA COMPLEXOS ML

	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺
Etilenodiamina	0,25	0,34	0,44	0,62	0,33
2-piridilmetilamina	0,33	0,47	0,61	0,81	0,44
Δr	0,08	0,13	0,17	0,19	0,11

Valores de constantes de estabilidade coligidos na ref.^a (29).

Nem sempre assim acontece (28, 30) e verifica-se mesmo que, embora se escolha um grupo de iões intimamente relacionados, se obtêm frequentemente diferenças consideráveis nos valores de ΔS° ; por outro lado, mesmo quando estes valores são aproximadamente constantes para um certo grupo de iões e para um certo ligando, pode acontecer que a situação se modifique completamente ao considerar outro ligando diferente. Assim, de um modo geral, a hipótese da constância das variações de entropia nas reacções de complexação só deve ser

considerada como admissível quando os complexos formados têm estrutura e número de coordenação absolutamente idênticos e os iões centrais não diferem muito nas respectivas dimensões. De qualquer modo, deverá sempre ser sujeita a confirmação.

Vejamus como pode encarar-se este problema utilizando os métodos por nós propostos e a que fizemos referência.

Caso I:

Sejam

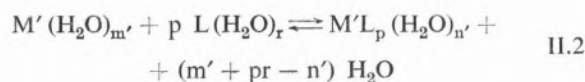
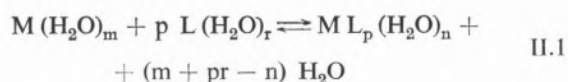
M — ião metálico — doador π ;

M' — ião metálico — não doador ou doador mais fraco que M;

L — ligando — receptor π ;

L' — ligando referência — não receptor ou receptor mais fraco que L.

As reacções a considerar para cada ligando são as seguintes:



Pretendendo comparar variações de energia livre ΔG° , em vez de variações de entalpia ΔH° , terá de ser $\Delta S^\circ = \Delta S'^\circ$

Ora

$$\Delta S^\circ = S^\circ(M L_p) + (m + pr - n) S^\circ(H_2O) - S^\circ(M) - p S^\circ(L)$$

$$\Delta S'^\circ = S^\circ(M' L_p) + (m' + pr - n') S^\circ(H_2O) - S^\circ(M') - p S^\circ(L) \quad II.3$$

em que $S^\circ(X)$ é a entropia padrão em solução da espécie X.

Para que $\Delta S^\circ = \Delta S'^\circ$, terá de ser

$$S^\circ(M L_p) + (m + pr - n) S^\circ(H_2O) - S^\circ(M) = S^\circ(M' L_p) + (m' + pr - n') S^\circ(H_2O) - S^\circ(M') \quad II.4$$

A primeira restrição a impor é que sejam iguais as variações de hidratação das espécies nas reacções II.1 e II.2. Nessas condições

$$S^\circ(M L_p) - S^\circ(M) = S^\circ(M' L_p) - S^\circ(M') \quad II.5$$

Esta igualdade só será satisfeita num limitado número de casos; no entanto, interessam-nos sobretudo *diferenças* de variações de entalpia, isto é, valores de $\Delta H^\circ - \Delta H'^\circ$, e a condição anterior modifica-se, passando a ser

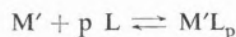
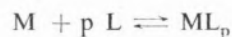
$$\{S^\circ(M L_p) - S^\circ(M)\} - \{S^\circ(M' L_p) - S^\circ(M')\} = \text{constante} \quad II.6$$

que é equivalente a

$$S^\circ(M L_p) - S^\circ(M' L_p) = S^\circ(M L'_p) - S^\circ(M' L'_p) \quad II.7$$

mais geral que II.5 e obedecida em grande número de casos em que a entropia das espécies depende fundamentalmente do ligando ou do metal (1b, 31-33). Nestas condições será lícito comparar variações de energia livre de GIBBS nas reacções II.1 e II.2, ou, o que é o mesmo, valores de constantes de estabilidade das espécies $M L_p$ e $M' L_p$.

Dadas as restrições apontadas, as reacções de formação destes complexos tomam uma forma mais simples:

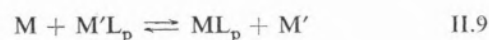


As constantes de estabilidade das espécies $M L_p$ e $M' L_p$ são, por definição,

$$\beta_p^{M L_p} = [M L_p] / [M] \cdot [L]^p \quad II.8$$

$$\beta_p^{M' L_p} = [M' L_p] / [M'] \cdot [L]^p$$

Subtraindo as duas equações anteriores, obtém-se um esquema representativo da competição entre os metais M e M' pelo ligando L



A constante de equilíbrio desta reacção é ⁽¹⁾

$$K = \frac{[ML_p][M']}{[M'L_p][M]} = \frac{\beta_p^{ML_p}}{\beta_p^{M'L_p}} \quad \text{II.10}$$

Considerando reacções idênticas com o ligando L', que, por hipótese, não pode formar ligações π ou tem menor tendência a formá-las do que L, é evidente que $K > K'$, pois o complexo ML_p será estabilizado em relação a $M'L_p$ por formação destas ligações. Então

$$\frac{\beta_p^{ML_p}}{\beta_p^{M'L_p}} > \frac{\beta_p^{ML'_p}}{\beta_p^{M'L'_p}} \quad \text{II.11}$$

Tomando logaritmos e subtraindo, obtém-se

$$\log \frac{\beta_p^{ML_p}}{\beta_p^{M'L_p}} - \log \frac{\beta_p^{ML'_p}}{\beta_p^{M'L'_p}} > 0 \quad \text{II.12}$$

Esta diferença é proporcional à diferença de variações de energia livre de GIBBS na reacção II.9 e na correspondente para o ligando L'. Mede, pois, a *estabilização* resultante da formação de ligações π nas condições de comparação estipuladas e pode constituir um parâmetro que designámos por S_f . Se os valores experimentais conduzirem a um parâmetro $S_f > 0$, poderemos concluir que se formarão ligações deste tipo entre o metal M e o ligando L; quanto maior for S_f mais fortes serão as ligações formadas.

Este método será, sobretudo, útil para complexos de ligandos neutros e, como as condições expressas pela equação II.7 são de facto bastante gerais, haverá uma certa latitude na escolha das referências.

Nas tabelas II.2, 3 e 4 dão-se alguns exemplos de aplicação, utilizando valores de constantes de estabilidade coligidos na ref.^a (29).

Tabela II.2

Ligandos X	$\log \beta_1^{AgX}$	$\log \beta_1^{TiX}$	$\log K$ ou K'	S_f
F ⁻ (L')	0,36	0,10	0,26	0
Cl ⁻ (L)	3,04	0,60	2,44	2,18
Br ⁻ (L)	4,38	0,88	3,50	3,24
I ⁻ (L)	8,13	0,72	7,41	7,15

Neste primeiro exemplo o ião de referência é o Ti^{+} , do tipo $(n-1)d^{10}ns^2$, que não pode ser doador π , e o ligando de referência é o F⁻, que, por seu lado, também não pode actuar como receptor de electrões. Os valores do parâmetro S_f evidenciam a ocorrência de ligações $d_{\pi}-d_{\pi}$ cuja intensidade aumenta na série $Cl^- < Br^- < I^-$, como seria de esperar na base das dimensões destes iões e extensão dos respectivos orbitais d .

Tabela II.3

Ligandos X	$\log \beta_1^{AgX}$	$\log \beta_1^{CdX}$	$\log K$ ou K'	S_f
$C_6H_5-N(CH_2COOH)_2-L'$	1,0	2,16	-1,16	0
$C_6H_5-As(CH_2COOH)_2-L$	5,37	1,0	4,37	5,43

Neste caso o ião de referência é o Cd^{2+} , isoelectrónico com Ag^+ mas com maior carga positiva (e, portanto, com menor tendência a ceder electrões); verifica-se claramente que a prata forma com o arsénio ligações π mais fortes, mesmo em relação às que se poderão formar com os orbitais antiligantes no ácido feniliminodiacético.

Tabela II.4

Ligandos X	$\log \beta_1^{AgX}$	$\log \beta_1^{CdX}$	$\log K$ ou K'	S_f
NH_3-L'	3,20	2,65	0,55	0
$3-NH_2C_6H_4SO_3^-L$	1,23	0,26	0,97	0,42
$4-SPhC_6H_4SO_3^-L$	1,67	0,67	1,0	0,45
$3-PPHC_6H_4SO_3^-L$	8,15	0,90	7,3	6,7

Com a mesma referência, verifica-se ainda neste caso que o ião Ag^+ forma ligações π fortes com o átomo de fósforo e ligações π fracas com os de enxofre e azoto aromático, facto igualmente de acordo com a teoria.

Este tipo de comparação pode ser feito gráficamente, representando valores de constantes de estabilidade dos complexos de uma série de metais com o ligando que pode actuar como receptor de electrões em função dos valores de constantes de estabilidade dos complexos

(1) Supõe-se, como habitualmente, que os coeficientes de actividade são controlados por adição de um excesso considerável de um electrólito inerte.

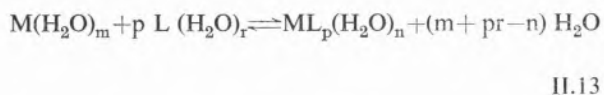
dos mesmos metais com outro ligando escolhido para referência. Obtêm-se relações lineares e pontos singulares para os metais que podem ceder electrões ao primeiro ligando.

Utilizámos já este tipo de comparação para os complexos dos ácidos piridil 2-metiliminodiacético e tetra-hidropirano 2-metiliminodiacético, por nós sintetizados (34, 35), e para os complexos da glicina e da C-alil-glicina (36); em ambos os casos os resultados obtidos sugerem apenas a ocorrência de ligações π nos complexos do ião Ag^+ .

Como se vê, neste método não é necessário introduzir correcções para as diferenças de basicidade dos ligandos, mas o que não se pode ignorar são os efeitos do campo dos ligandos nos metais e as diferenças de electronegatividade destes; deverão, portanto, restringir-se as comparações a iões de electronegatividade semelhante e com orbitais d não preenchidos, semipreenchidos ou completamente preenchidos.

Caso II:

Sejam M , L e L' definidos como no caso anterior; as reacções a considerar agora serão:



mantendo-se a simbologia anterior.

A condição para que se possam usar valores de variações de energia livre de GIBBS em vez de variações de entalpia, resulta de se considerar $\Delta S^\circ - \Delta S'^\circ = \text{constante}$, isto é:

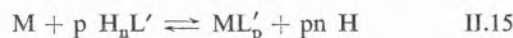
$$\{S^\circ(\text{ML}_p) - p S^\circ(L)\} - \{S^\circ(\text{ML}'_p) - p S^\circ(L')\} = \text{constante} \quad \text{II.14}$$

se as variações de hidratação das espécies forem as mesmas.

Esta condição é obedecida com bastante generalidade e para ligandos muito semelhantes, a constante é nula em grande parte dos casos.

Os valores das constantes de estabilidade a utilizar têm, no entanto, de ser corrigidos, tomando em conta as diferentes forças básicas dos ligandos, uma vez que a energia das ligações sigma é directamente proporcional a estas forças.

O melhor meio de o conseguir será tomar o ião H^+ como referência, considerando reacções do tipo de



A constante de equilíbrio desta reacção é

$$K' = \frac{[\text{ML}'_p] [\text{H}]^{pn}}{[M] [\text{H}_n\text{L}']^p} = \frac{\beta_p^{\text{ML}'_p}}{(\beta_n^{\text{H}_n\text{L}'})^p} \quad \text{II.16}$$

Para o ligando L , que, por hipótese, tem maior tendência a formar ligações π com M , obter-se-á um valor $K > K'$, pois os complexos ML_p serão estabilizados preferencialmente a ML'_p .

Então, tomando logaritmos

$$\log K - \log K' > 0$$

Ou

$$\log \frac{\beta_p^{\text{ML}_p}}{(\beta_n^{\text{H}_n\text{L}})^p} - \log \frac{\beta_p^{\text{ML}'_p}}{(\beta_n^{\text{H}_n\text{L}'})^p} > 0 \quad \text{II.17}$$

Pode introduzir-se o parâmetro S_f , tal como anteriormente, isto é, fazendo $S_f = \log K - \log K'$; quando $S_f > 0$, nas condições de comparação especificadas, a ocorrência de ligações π é provável, embora, como veremos mais tarde, seja necessário tomar em conta outros factores para tirar conclusões definitivas.

As tabelas II.5 e II.6 ilustram a aplicação do presente método, utilizando valores de constantes de estabilidade coligidos na ref.^a (29).

Tabela II.5

	H^+	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}
Etilenodiamina (L')	17,4	2,7	4,3	5,9	5,8	5,4
2,2' - Dipiridil (L)	6,0	2,6	4,2	5,7	5,0	4,5
$\log K'$	—14,7	—13,1	—11,5	—11,6	—12,0	
$\log K$	— 3,4	— 1,8	— 0,3	— 1,0	— 1,5	
S_f	11,3	11,3	11,2	10,6	10,5	

É evidente que os complexos do 2,2'-dipiridil estão estabilizados em relação aos da etilenodiamina e que os da 1,10-fenantrolina estão estabilizados em relação aos do 2,2'-dipiridil, o que era de esperar em virtude do aumento do sistema conjugado na 1,10-fenantrolina;

Tabela II.6

	H ⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺
2,2'-Dipiridil (L')	6,0	2,6	4,2	5,7	5,0	4,5
1,10-Fenantrolina(L)	5,0	4,5	5,9	7,0	6,3	6,4
log K'	-3,4	-1,8	-0,3	-1,0	-1,5	
log K	-0,5	+0,9	+2,0	+1,3	+1,4	
S _f	2,9	2,7	2,3	2,3	2,9	

não pode, no entanto, deixar de considerar-se um pouco surpreendente a relativa constância da estabilização, em especial tendo sido incluído também o ião Mn^{2+} , que possui cinco electrões não acoplados no estado de *spin*-livre. É claro que poderia admitir-se não ser este o caso, provando-o por medida do momento magnético dos complexos, mas, de qualquer modo, estamos a infringir as condições de comparação, pois para o grupo de iões escolhido haverá, pelo menos, que contar com diferentes energias de estabilização do campo dos ligandos.

A utilização deste método é, assim, susceptível de conduzir a resultados de interpretação duvidosa e a limitação da análise a apenas dois valores de constantes de estabilidade não contribui para o aconselhar; pode, no entanto, tornar-se um processo com muito interesse, se puderem remediar-se as suas principais dificuldades. Imediatamente se põe a hipótese de restringir as comparações aos complexos de um único metal com uma família de ligandos intimamente relacionados, tornando-se realmente possível elaborar um novo método nesta base, como consequência da aplicação da equação de HAMMETT às reacções de complexação.

Esta aplicação e toda a teoria em que ela se baseia, bem como a análise dos resultados obtidos com vistas ao estabelecimento de uma norma de previsão da ocorrência de ligações π metal-ligando em complexos, são, exactamente, objecto dos capítulos seguintes deste trabalho.

REFERÊNCIAS GERAIS:

K. B. Yatsimirskii e V. P. Vasil'ev: «Instability constants of Complex Compounds» — Pergamon Press, Oxford, 1960, p. 59.

CAPÍTULO III

TEORIA DAS CORRELAÇÕES

TERMODINÂMICAS DE ENERGIA LIVRE

3.1 — DEDUÇÃO DA EXPRESSÃO GERAL PARA CORRELAÇÕES LINEARES

No estudo de certas reacções é frequentemente útil comparar os efeitos de modificações estruturais nos reagentes, ou alterações no meio reaccional, com os efeitos correspondentes operados numa outra reacção que se toma para referência ou modelo.

Os valores que se comparam são, sobretudo, as variações de energia livre, entalpia ou entropia reacionais, mas as relações que se estabelecem entre estas grandezas não se enquadram rigorosamente dentro da estrutura formal da Termodinâmica clássica, pelo que alguns autores preferem designá-las por «correlações extratermodinâmicas» (37a).

De qualquer modo, o método de dedução destas correlações apoia-se bastante naquela ciência e se, em geral, não é necessário explicitar concretamente o mecanismo microscópico das reacções em causa, o facto é que a simples verificação da obediência às relações estabelecidas contribui muitas vezes para o esclarecimento daquele mecanismo, como se poderá apreciar nos diversos exemplos apresentados neste trabalho (1).

As correlações termodinâmicas mais vulgares são traduzidas por equações que apresentam um aspecto formal bastante simples, em geral do tipo

$$\Delta G_1^0 = \rho \Delta G_2^0 \quad \text{III.1}$$

em que os índices representam duas reacções distintas, (1) e (2), ou a mesma reacção em dois meios diferentes, problema do qual não nos ocuparemos aqui. Trata-se, neste caso de uma relação linear entre variações da energia livre, que é tanto mais perfeitamente obedecida quanto maior o grau de semelhança entre os processos (1) e (2).

(1) Neste trabalho o termo «mecanismo» é utilizado na sua aceção fenomenológica e não na sua aceção cinética.

Esta simplicidade formal não é simples coincidência e, pelo contrário, resulta de se compararem grandezas que podem considerar-se como funções aditivas da estrutura molecular, isto é, resultantes de contribuições individuais independentes dos grupos constitutivos das moléculas envolvidas nas reacções. É claro que nem sempre assim acontece e as correlações deduzidas a partir desta hipótese não serão, em princípio, universalmente válidas. Suponhamos, para concretizar esta ideia, que as funções em causa são entalpias padrão de formação; em primeira análise, poderíamos considerá-las como o somatório das contribuições atómicas com uma correcção estatística adequada, mas obteríamos provavelmente um valor desprovido de significado físico; melhor aproximação seria tomar as diversas ligações químicas nas moléculas como unidades estruturais, processo, aliás, corrente na estimativa de calores de formação. No entanto, até mesmo esta segunda aproximação pode não ser suficiente, se se pretender estudar uma reacção entre vários compostos; nessas condições, tornam-se importantes os efeitos de certos grupos estruturais sobre o centro reaccional, e não só os da vizinhança imediata como, frequentemente, os situados em zonas remotas daquele centro. Isto é, começam a tornar-se importantes os «efeitos dos substituintes», que só podem ser analisados com aproximações de ordem superior.

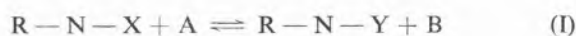
Apesar disto, vejamos que, em muitos casos, se pode conservar o conceito de aditividade antes invocado. Consideremos para isso um determinado composto R-N-X, em que R representa um grupo substituinte, N o grupo substituído e X o respectivo grupo funcional, e admitamos que cada uma destas unidades contribui com um termo aditivo para a energia livre padrão do composto, além de um outro termo correspondente à sua interacção mútua.

A energia livre padrão do composto R-N-X será portanto:

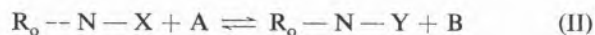
$$G^{\circ}(\text{R-N-X}) = G^{\circ}(\text{R}) + G^{\circ}(\text{N}) + G^{\circ}(\text{X}) + I^{\circ}(\text{R, N}) + I^{\circ}(\text{N, X}) + I^{\circ}_{\text{N}}(\text{R, X}) \quad \text{III.2 (1)}$$

em que $I^{\circ}(\text{R, N})$, $I^{\circ}(\text{N, X})$ e o $I^{\circ}_{\text{N}}(\text{R, X})$ são os termos correspondentes às interacções de R com N, N com X e R com X através de N.

Suponhamos agora que este composto reage com outro que representaremos por A, para dar os produtos R-N-Y e B, isto é:



Para uma reacção idêntica, mas com um composto $\text{R}_0\text{-N-X}$, em que se modificou o substituinte R, será



O efeito causado pela mudança de substituintes pode medir-se, por exemplo, pela diferença das variações de energia livre nas reacções I e II, o que representaremos por $\Delta_{\text{R}} \Delta G^{\circ} = \Delta G^{\circ}_{\text{I}} - \Delta G^{\circ}_{\text{II}}$.

As variações de energia livre $\Delta G^{\circ}_{\text{I}}$ e $\Delta G^{\circ}_{\text{II}}$ são dadas por

$$\Delta G^{\circ}_{\text{I}} = \bar{G}^{\circ}(\text{R-N-Y}) + \bar{G}^{\circ}(\text{B}) - \bar{G}^{\circ}(\text{R-N-X}) - \bar{G}^{\circ}(\text{A})$$

$$\Delta G^{\circ}_{\text{II}} = \bar{G}^{\circ}(\text{R}_0\text{-N-Y}) + \bar{G}^{\circ}(\text{B}) - \bar{G}^{\circ}(\text{R}_0\text{-N-X}) - \bar{G}^{\circ}(\text{A}) \quad \text{III.3}$$

Introduzindo a relação III.2 e subtraindo termo a termo, obtém-se simplesmente

$$\Delta_{\text{R}} \Delta G^{\circ} = I^{\circ}_{\text{N}}(\text{R, Y}) - I^{\circ}_{\text{N}}(\text{R, X}) + I^{\circ}_{\text{N}}(\text{R}_0, \text{X}) - I^{\circ}_{\text{N}}(\text{R}_0, \text{Y}) \quad \text{III.4}$$

Ou, associando os termos em R e R_0 ,

$$\Delta_{\text{R}} \Delta G^{\circ} = [I^{\circ}_{\text{N}}(\text{R, Y}) - I^{\circ}_{\text{N}}(\text{R, X})] - [I^{\circ}_{\text{N}}(\text{R}_0, \text{Y}) - I^{\circ}_{\text{N}}(\text{R}_0, \text{X})] \quad \text{III.5}$$

expressão que representa o efeito da variação do substituinte R numa reacção do tipo indicado.

Consideremos agora uma outra reacção, com compostos R-M-Z , em que se modificou o grupo substituído e o respectivo grupo funcional, conservando, porém, os substituintes; como a expressão III.5 é perfeitamente geral, poderemos escrever, para o caso em que a reacção dá origem ao produto R-N-W ,

$$\Delta_{\text{R}} \Delta G^{\circ} = [I^{\circ}_{\text{M}}(\text{R, W}) - I^{\circ}_{\text{M}}(\text{R, Z})] - [I^{\circ}_{\text{M}}(\text{R}_0, \text{W}) - I^{\circ}_{\text{M}}(\text{R}_0, \text{Z})] \quad \text{III.6}$$

Chamando à primeira série de reacções A e à segunda B, interessa estabelecer em que condições se pode

(1) Os termos I° são também, evidentemente, «energias livres»; o facto de os designarmos por um símbolo diferente deve-se apenas ao desejo de salientar o seu significado, tornando a exposição mais clara.

conseguir uma correlação entre $\Delta_R \Delta G_B^\circ$ e $\Delta_R \Delta G_A^\circ$, do tipo II.1:

$$\Delta_R \Delta G_B^\circ = \rho \Delta_R \Delta G_A^\circ \quad \text{III.7}$$

Examinando as expressões respectivas, verifica-se que não será possível obter qualquer correlação, a não ser que os coeficientes de interacção I° sejam factorizáveis, isto é, que possam exprimir-se na forma de um produto de dois parâmetros individuais, característicos de cada grupo, tal como se indica para $I_N^\circ(R, X)$:

$$I_N^\circ(R, X) = \tau_N \cdot \sigma_R \cdot \sigma_X \quad \text{III.8}$$

Nesta expressão, σ_R e σ_X são os parâmetros característicos dos grupos R e X, sendo τ_N uma constante de proporcionalidade própria do grupo N através do qual se transmitem os efeitos de R sobre X e que se designa por «factor de transmissão».

Substituindo os termos de interacção I° na expressão III.5 pelo seu valor, dado por expressões do tipo III.8, obtém-se:

$$\begin{aligned} \Delta_R \Delta G_A^\circ &= \tau_N [\sigma_R \sigma_Y - \sigma_R \sigma_X + \sigma_{R_0} \sigma_X - \sigma_{R_0} \sigma_Y] = \\ &= \tau_N (\sigma_Y - \sigma_X) (\sigma_R - \sigma_{R_0}) \end{aligned} \quad \text{III.9}$$

Analogamente, para III.6

$$\Delta_R \Delta G_B^\circ = \tau_M (\sigma_W - \sigma_Z) (\sigma_R - \sigma_{R_0}) \quad \text{III.10}$$

Dividindo III.10 por III.9 membro a membro vem:

$$\Delta_R \Delta G_B^\circ = \frac{\tau_M (\sigma_W - \sigma_Z)}{\tau_N (\sigma_Y - \sigma_X)} \cdot \Delta_R \Delta G_A^\circ \quad \text{III.11}$$

Podemos substituir $\tau_M (\sigma_W - \sigma_Z)$ por ρ_{MZW} e $\tau_N (\sigma_Y - \sigma_X)$ por ρ_{NXY} , parâmetros que só dependem do tipo do grupo substituído e das reacções consideradas (transformação de Z em W e de X em Y). Nessas condições, ficará

$$\Delta_R \Delta G_B^\circ = \frac{\rho_{MZW}}{\rho_{NXY}} \cdot \Delta_R \Delta G_A^\circ \quad \text{III.12}$$

Ou:

$$\Delta_R \Delta G_B^\circ = \rho \cdot \Delta_R \Delta G_A^\circ \quad \text{III.13}$$

em que

$$\rho = \frac{\rho_{MZW}}{\rho_{NXY}} \quad \text{III.14}$$

A expressão III.13 é idêntica a III.7, como pretendíamos demonstrar, e traduz de facto uma «correlação linear de energias livres».

Deve notar-se que nesta dedução se admitiram implicitamente diversas hipóteses limitativas, em particular as seguintes:

- O grupo substituinte N deve ser rígido para que as interacções dos substituintes com os grupos funcionais se dêem sempre à mesma distância;
- Não devem existir interacções *directas* entre o substituinte e o grupo funcional devidas a efeitos de ressonância ou a efeitos estereoquímicos (v. capítulo seguinte);
- Os termos de interacção devem referir-se a um só tipo de mecanismo e se isto não acontecer deverá existir uma relação de proporcionalidade entre os efeitos possíveis;
- Não deverão existir interacções particulares dos vários grupos considerados com o solvente;
- Os termos da interacção devem ser factorizáveis.

As três primeiras restrições podem reduzir-se à afirmação de que os substituintes e os grupos funcionais actuam entre si por um processo simples, de modo que a energia livre de interacção depende apenas de um par de variáveis independentes, uma característica do substituinte e outra do grupo funcional; normalmente tratar-se-á de uma interacção polar (v. capítulo seguinte), mas essa hipótese não é essencial para a dedução das equações.

Se houver mais que uma espécie de interacção, e, como veremos adiante, esse é o caso de algumas reacções de complexação em que há formação simultânea de

ligações sigma ligando-metal e ligações π metal-ligando, a equação III.2 deverá conter outros termos, por exemplo

$$\begin{aligned} G^{\circ}(\text{R-N-X}) = G^{\circ}(\text{R}) + G^{\circ}(\text{N}) + G^{\circ}(\text{X}) + I_1^{\circ}(\text{R}, \text{N}) + \\ + I_1^{\circ}(\text{N}, \text{X}) + I_{\text{N1}}^{\circ}(\text{R}, \text{X}) + I_2^{\circ}(\text{R}, \text{N}) + I_2^{\circ}(\text{N}, \text{X}) + \\ + I_{\text{N2}}^{\circ}(\text{R}, \text{X}) + \dots \end{aligned} \quad \text{III.15}$$

Analogamente ao que se fez no caso mais simples, poderíamos derivar as expressões para $\Delta_{\text{R}} \Delta G_{\text{A}}^{\circ}$ e $\Delta_{\text{R}} \Delta G_{\text{B}}^{\circ}$, que seriam:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{R}} \Delta G_{\text{A}}^{\circ} = \tau_{\text{N1}} (\sigma_{1\text{Y}} - \sigma_{1\text{X}}) (\sigma_{1\text{R}} - \sigma_{1\text{R}_0}) + \\ + \tau_{\text{N2}} (\sigma_{2\text{Y}} - \sigma_{2\text{X}}) (\sigma_{2\text{R}} - \sigma_{2\text{R}_0}) + \dots \\ \Delta_{\text{R}} \Delta G_{\text{B}}^{\circ} = \tau_{\text{M1}} (\sigma_{1\text{W}} - \sigma_{1\text{Z}}) (\sigma_{1\text{R}} - \sigma_{1\text{R}_0}) + \\ + \tau_{\text{M2}} (\sigma_{2\text{W}} - \sigma_{2\text{Z}}) (\sigma_{2\text{R}} - \sigma_{2\text{R}_0}) + \dots \end{aligned} \quad \text{III.16}$$

É claro que nestas condições, e de um modo geral, não haverá qualquer relação entre os valores de $\Delta_{\text{R}} \Delta G^{\circ}$, a não ser que os efeitos das interações sejam proporcionais ou que os parâmetros σ possam manter-se constantes, recaindo a diferença de mecanismos nos valores de τ ; a primeira hipótese é possível, mas a segunda é bastante improvável, tanto mais que a correlação linear exigiria que os factores de transmissão fossem também constantes para todos os substituintes considerados.

Em alguns casos de interacção múltipla o valor de $\Delta_{\text{R}} \Delta G^{\circ}$ pode considerar-se como uma combinação linear dos valores correspondentes para outras séries de reacções, B, C, D, etc., em que se verifique apenas um processo simples e independente. Isto é, pode fazer-se, por exemplo:

$$\Delta_{\text{R}} \Delta G_{\text{A}}^{\circ} = \rho_1 \Delta_{\text{R}} \Delta G_{\text{B}}^{\circ} + \rho_2 \Delta_{\text{R}} \Delta G_{\text{C}}^{\circ} + \dots \quad \text{III.17}$$

em que os coeficientes ρ_1 , ρ_2 , etc., tomam valores positivos ou negativos, consoante a reacção A considerada. A existência de interacções simultâneas pode levar a um desdobramento das correlações lineares da energia livre, obtendo-se na representação gráfica um feixe de rectas paralelas; um exemplo curioso desta ocorrência

encontra-se nos complexos do ião Ag^+ com diversas aminas primárias e secundárias, quando se representam as respectivas constantes de estabilidade em função das constantes de ionização dos ácidos conjugados daquelas aminas (38).

Deve notar-se ainda que na expressão III.15 considerámos os termos de interacção aditivos; se não for esse o caso, resta ainda o recurso de adicionar outros termos correctivos de ordem superior, o que não faremos para não sobrecarregar mais a exposição.

A quarta restrição apontada não requer comentário especial; é evidente que qualquer interacção particular com o solvente dará origem a variações irregulares de energia livre e alterará as correlações possíveis. Resta, pois, apenas a quinta restrição, que é a mais importante sob o ponto de vista formal; na verdade, esta requer a factorabilidade dos termos de interacção I° , que se admitiu como indispensável para a obtenção da expressão geral das correlações de energia livre. Vejamos em que condições se pode admitir esta propriedade como verdadeira.

Consideremos, em primeiro lugar, um composto R-N-X para referência e admitamos que, para este composto, o termo de interacção $I_{\text{N}}^{\circ}(\text{R}_0, \text{X}_0)$ é nulo; esta hipótese é lícita e equivale apenas a um deslocamento da referência absoluta desconhecida. Então, em virtude da expressão III.2, virá

$$\begin{aligned} G^{\circ}(\text{R-N-X}) = G^{\circ}(\text{R}) + G^{\circ}(\text{N}) + G^{\circ}(\text{X}) + \\ + I^{\circ}(\text{R}, \text{N}) + I^{\circ}(\text{N}, \text{X}) + I_{\text{N}}^{\circ}(\text{R}, \text{X}) \\ G^{\circ}(\text{R}_0 - \text{N} - \text{X}_0) = G^{\circ}(\text{R}_0) + G^{\circ}(\text{N}) + G^{\circ}(\text{X}_0) + \\ + I^{\circ}(\text{R}_0, \text{N}) + I^{\circ}(\text{N}, \text{X}_0) \end{aligned}$$

Logo

$$\begin{aligned} G^{\circ}(\text{R-N-X}) = G^{\circ}(\text{R}_0 - \text{N} - \text{X}_0) + [G^{\circ}(\text{R}) - \\ - G^{\circ}(\text{R}_0)] + [G^{\circ}(\text{X}) - G^{\circ}(\text{X}_0)] + \\ + [I^{\circ}(\text{R}, \text{N}) - I^{\circ}(\text{R}_0, \text{N})] + \\ + [I^{\circ}(\text{N}, \text{X}) - I^{\circ}(\text{N}, \text{X}_0)] + I_{\text{N}}^{\circ}(\text{R}, \text{X}) \end{aligned} \quad \text{III.18}$$

Por outro lado, podemos desenvolver $G^{\circ}(\text{R-N-X})$ em série de Taylor, admitindo, sem prejuízo do seu significado físico, que é uma função contínua de duas variáveis independentes, R e X , representando estas uma propriedade intrínseca dos grupos R e X , única res-

ponsável pela sua interacção mútua. Nestas condições, será:

$$\begin{aligned} G^0(R-N-X) &= G^0(R_0-N-X_0) + \\ &+ \left(\frac{\partial G^0}{\partial R} \right)_{R_0 X_0} (R-R_0) + \left(\frac{\partial G^0}{\partial X} \right)_{R_0 X_0} (X-X_0) + \\ &+ \left(\frac{\partial^2 G^0}{\partial R^2} \right)_{R_0 X_0} \cdot \frac{(R-R_0)^2}{2} + \\ &+ \left(\frac{\partial^2 G^0}{\partial X^2} \right)_{R_0 X_0} \cdot \frac{(X-X_0)^2}{2} + \\ &+ \left(\frac{\partial^2 G^0}{\partial R \partial X} \right)_{R_0 X_0} (R-R_0)(X-X_0) + \dots \quad \text{III.19} \end{aligned}$$

Os termos dependentes das variáveis R e X podem agrupar-se e, comparando o resultado obtido com a expressão III.18, conclui-se imediatamente que a sua soma terá de ser igual a

$$[G^0(R) - G^0(R_0)] + [I^0(R, N) - I^0(R_0, N)]$$

e

$$[G^0(X) - G^0(X_0)] + [I^0(N, X) - I^0(N, X_0)]$$

respectivamente. A soma dos termos que dependem das duas variáveis R e X , será portanto igual ao coeficiente de interacção $I_N^0(R, X)$, isto é:

$$I_N^0(R, X) = \left(\frac{\partial^2 G^0}{\partial R \partial X} \right)_{R_0 X_0} (R-R_0)(X-X_0) + \dots \quad \text{III.20}$$

Como o valor da derivada parcial $\left(\frac{\partial^2 G^0}{\partial R \partial X} \right)_{R_0 X_0}$

é constante, pois depende só do composto de referência R_0-N-X_0 , o coeficiente de interacção pode realmente separar-se em dois factores independentes, funções só de R e de X , como desejávamos demonstrar. O valor da derivada corresponde, por seu lado, ao factor de transmissão τ_N , em virtude da expressão III.8.

Deve, porém, notar-se que isto só é válido para pequenas variações de R e X , isto é, para pequenas modificações estruturais que não impliquem grandes diferenças na energia de interacção $R-X$. Para variações considerá-

veis, os termos de ordem superior em III.19 tornam-se importantes e ficará

$$\begin{aligned} I^0(R, X) &= (R-R_0)(X-X_0) \left[\left(\frac{\partial^2 G^0}{\partial R \partial X} \right)_{R_0 X_0} + \right. \\ &+ \left(\frac{\partial^3 G^0}{\partial R^2 \partial X} \right)_{R_0 X_0} \cdot \frac{(R-R_0)}{2} + \\ &+ \left. \left(\frac{\partial^3 G^0}{\partial R \partial X^2} \right)_{R_0 X_0} \cdot \frac{(X-X_0)}{2} + \dots \right] \quad \text{III.21} \end{aligned}$$

Nestas condições, o termo de interacção já não é factorizável, pois o coeficiente de $(R-R_0)(X-X_0)$ é função de R e X , e, normalmente, não deverão obter-se correlações lineares de energia livre.

REFERÊNCIAS GERAIS:

- J. E. Leffler e E. Grunwald: «Rates and equilibria of organic reactions», J. Wiley & Sons, New York, 1963.
J. Hine: «Physical Organic Chemistry», Mc Graw-Hill Book Co., New York — 1962 (2.^a edição).

CAPÍTULO IV

A EQUAÇÃO DE HAMMETT

4.1 — EFEITOS DE SUBSTITUENTES; GENERALIDADES

A introdução de certos substituintes nos compostos aromáticos tem um efeito por vezes espectacular nas suas reacções, tanto no caso em que o centro reaccional faz parte do próprio núcleo aromático como quando está situado numa cadeia lateral.

A teoria electrónica da valência permite explicar estes efeitos com relativa simplicidade e, embora em alguns casos haja ainda um certo desacordo entre os vários

autores, existe um conjunto de princípios bem estabelecidos que permite relacionar satisfatoriamente a estrutura dos compostos com a sua reactividade.

De um modo geral, podem considerar-se três tipos de *efeitos de substituintes*, afectando em maior ou menor grau as variações energéticas que têm lugar nas reacções químicas. Estes três tipos são os seguintes:

- a) Efeitos electrostáticos ou polares;
- b) Efeitos de ressonância ou conjugação;
- c) Efeitos estereoquímicos.

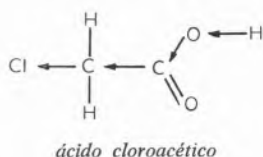
a) Efeitos polares

Os efeitos polares dos substituintes derivam da sua maior ou menor electronegatividade e são determinados pelas forças de COULOMB geradas pela separação de cargas na molécula considerada (39). Segundo a sua acção é transmitida através das ligações químicas ou através do espaço livre intramolecular, assim se subdividem em:

- a_1 Efeitos indutivos;
- a_2 Efeitos de campo.

Alguns autores, no entanto, pretendem que se trata apenas de duas maneiras diferentes de encarar o mesmo fenómeno (40), enquanto que outros opinam que ambos os efeitos têm lugar e são independentes (41, 42); foram mesmo feitas tentativas no sentido de determinar as respectivas contribuições (43), mas até ao presente não parece ter sido encontrada solução definitiva para o problema (44).

Na literatura de química orgânica é mais corrente a interpretação dos efeitos polares dos substituintes em termos de efeitos indutivos; os deslocamentos electró-



nicos resultantes indicam-se muitas vezes por pequenas flechas nas fórmulas dos compostos, como se exemplifica acima no caso do ácido cloroacético; esta representação tem, porém, o inconveniente de não pôr em evidência a diminuição do efeito indutivo através da cadeia (45) o que, aliás, é mais compreensível em termos de efeito de campo.

Própriamente quanto ao sentido de deslocamento, diz-se que os grupos com maior afinidade electrónica que o hidrogénio («grupos electroattractores») exercem um *efeito indutivo negativo* ($-I$) e os grupos com menor afinidade electrónica que o hidrogénio («grupos electrorepulsores») exercem um *efeito indutivo positivo* ($+I$). Na tabela IV.1 indicam-se os substituintes mais correntes, divididos segundo estas categorias.

Tabela IV.1

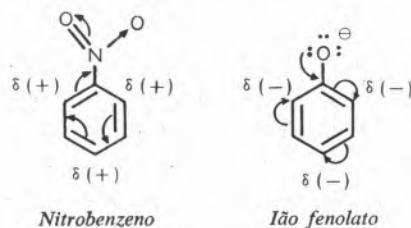
EFEITO INDUTIVO DE ALGUNS SUBSTITUINTES

Grupos $-I$		Grupos $+I$	
$-\text{NH}_3^+$	$-\text{CHO}$	$-\text{OR}$	$-\text{CH}_3$
$-\text{NR}_3^+$	$-\text{C}=\text{O}$	$-\text{SH}$	$-\text{CH}_2-\text{R}$
$-\text{NO}_2$	$-\text{F}$	$-\text{SR}$	$-\text{CH}-\text{R}_2$
$-\text{C}\equiv\text{N}$	$-\text{Cl}$	$-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{CR}_3$
$-\text{COOH}$	$-\text{Br}$	$-\text{CR}=\text{CR}_2$	$-\text{COO}^-$
$-\text{COOR}$	$-\text{OH}$	$-\text{C}\equiv\text{CH}$	

b) Efeitos de ressonância

Os efeitos de ressonância ou conjugação requerem já uma interpretação em termos da teoria dos orbitais moleculares (46, 47), mas, classicamente, podem considerar-se devidos à contribuição de várias formas canónicas para a molécula considerada, levando a uma distribuição real de cargas não aparente na fórmula habitual.

Estes efeitos fazem-se sentir ao longo do sistema de electrões π e envolvem as ligações múltiplas, os electrões não partilhados e camadas electrónicas externas incompletas (48). A «redistribuição» de cargas operada por ressonância em relação à forma canónica representada costuma indicar-se por meio de pequenas flechas curvas, tal como nos casos do nitrobenzeno e do ião fenolato abaixo representados:

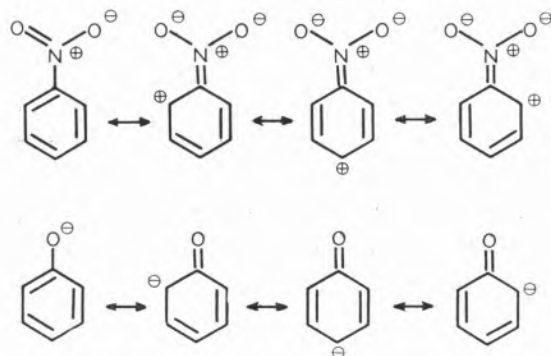


Nesta notação, os $\delta\delta$ representam cargas fraccionárias resultantes dos «deslocamentos» indicados.

De qualquer modo, é talvez preferível indicar o efeito em causad or meio de várias formas canónicas em

ressonância, método que tem a vantagem de estar mais de acordo com a definição.

Para os exemplos citados seria:



Tanto o primeiro método como o segundo põem claramente em evidência o «carácter alternado» dos átomos-constituintes do sistema conjugado e a existência de substituintes que provocam uma diminuição da densidade de carga no núcleo aromático ou um aumento da densidade de carga nesse núcleo. Os primeiros designam-se por grupos $-R$ e os segundos por grupos $+R$. Na tabela IV.2 apresentam-se os substituintes mais vulgares divididos nestas categorias, indicando também a sua classificação relativamente ao tipo de efeito indutivo que podem simultaneamente exercer.

Tabela IV.2

EFEITO DE RESSONÂNCIA DE ALGUNS SUBSTITUINTES

$+R, -I$	$-R, -I$	$+R, +I$
$-F$	$-NO_2$	$-O^-$
$-Cl$	$-C \equiv N$	$-S^-$
$-Br$	$-CHO$	$-CH_3$
$-I$	$-C=O$	$-CR_3$
$-OH$	$-R$	
$-OR$	$-COOH$	
$-OCOR$	$-COOR$	
$-SH$	$-CONH_2$	
$-SR$	$-SO_2R$	
$-NH_2$	$-CF_3$	
$-NR_2$		
$-NHCOR$		

Deve notar-se que o efeito de ressonância é maior para substituintes contendo átomos dos primeiros períodos do Quadro Periódico ($-F$, $-OH$, $-NH_2$); realmente, nestes casos, a energia, simetria e distribuição espacial

dos orbitais $2p$ respectivos são mais favoráveis para a conjugação ou coalescência com os orbitais π do núcleo aromático, do que quando se trata de orbitais com número quântico principal superior a 2.

Por outro lado, estes efeitos são também mais pronunciados quando os substituintes se encontram na posição *para* relativamente ao centro reaccional; na posição *meta* são reduzidos, e na posição *orto* são novamente importantes, o que põe mais uma vez em destaque o carácter alternado dos átomos constituintes do sistema conjugado. Nesta última posição, porém, há que ter em conta a possibilidade de existirem interacções estereoquímicas entre o substituinte e o centro reaccional, que podem falsear as conclusões estabelecidas sem atender a tal efeito.

c) Efeitos estereoquímicos

O efeito que consideramos em último lugar é o que primeiramente se reconheceu como fundamental para a interpretação de certos resultados «anormais» obtidos em muitas reacções químicas.

Pode definir-se efeito estereoquímico como aquele que um substituinte exerce pelo facto de ocupar espaço, mas sob esta definição simples abriga-se uma série de efeitos parciais que nem sempre se podem considerar separadamente. O principal deles resulta de possíveis forças de interacção directas, do tipo de VAN DER WAALS, entre o substituinte e o centro reaccional ou entre o substituinte e outra molécula reagente; estas interacções têm como resultado a deformação dos ângulos de valência na molécula substituída ou uma obstrução à aproximação das partículas reagentes. Designa-se habitualmente este efeito como «impedimento estérico» ou, talvez mais correctamente, «impedimento estereoquímico».

Podem, no entanto, existir outros efeitos diferentes do indicado, embora com a mesma origem, em especial os seguintes (49):

1. Inibição estereoquímica de ressonância;
2. Alteração da constante dieléctrica do espaço intramolecular através do qual se exerçam efeitos electrostáticos de campo;
3. Expulsão do solvente da vizinhança dos grupos funcionais, levando à alteração da entropia reaccional;
4. Formação de ligações de hidrogénio intramoleculares envolvendo os grupos funcionais.

No caso dos compostos aromáticos, os efeitos esteoquímicos são especialmente importantes para os derivados *orto*-substituídos, como já referimos, pelo que, dada a dificuldade de uma estimativa correcta de todas as contribuições parciais para esses efeitos, se tornou habitual considerar apenas derivados *meta* e *para* substituídos em estudos mecanísticos. Há, evidentemente, algumas excepções e o problema continua a merecer a atenção dos químicos teóricos, existindo hoje uma vasta literatura sobre o assunto.

4.2 — A EQUAÇÃO DE HAMMETT

O estudo do efeito dos substituintes sobre o mecanismo das reacções orgânicas, em particular das reacções de substituição, foi sempre um dos assuntos favoritos dos químicos orgânicos clássicos, que desenvolveram muitos esforços no sentido de relacionar, não só qualitativa como quantitativamente, a posição e o tipo de substituinte com as características termodinâmicas e cinéticas daquelas reacções.

A mais conhecida e mais útil das relações estabelecidas deve-se a L. P. HAMMETT, professor da Universidade de Colúmbia (U. S. A.). Este autor partiu da ideia de que, se uma série de substituintes nas posições *meta* e *para* de um núcleo benzénico tiver o mesmo efeito relativo em dois tipos diferentes de reacções, as constantes de velocidade e equilíbrio daquelas reacções devem estar relacionadas linearmente entre si; nessa base, estabeleceu uma equação em que os diversos substituintes são caracterizados por parâmetros especiais e que permite a previsão daquelas constantes, desde que um outro parâmetro característico da reacção em causa seja conhecido.

Realmente, ao representar, por exemplo, constantes de ionização de ácidos fenilacéticos substituídos em função das constantes de ionização dos ácidos benzóicos correspondentes, obtém-se uma linha recta (fig. 2) que pode traduzir-se pela equação

$$\log K = \rho \log K' + b \quad \text{IV.1}$$

onde K e K' representam as constantes de ionização acima referidas.

O mesmo aconteceria se, em vez dos ácidos fenilacéticos, se utilizassem outros compostos, como os ácidos fenilsulfónicos ou fenilbóricos substituídos, e se, em vez

de reacções de ionização, se considerassem reacções de tipo diferente — de esterificação ou de hidrólise, por exemplo —, usando sempre como referência os valores das constantes de ionização dos ácidos benzóicos.

Quer isto dizer que o fenómeno descrito pela equação IV.1 é absolutamente geral, o que sugere logo a possibilidade de prever constantes características de diversos tipos de reacções por simples analogia com as de um sistema que se tome para padrão.

Este foi o caminho seguido por HAMMETT, que escolheu para referência as constantes de ionização dos ácidos

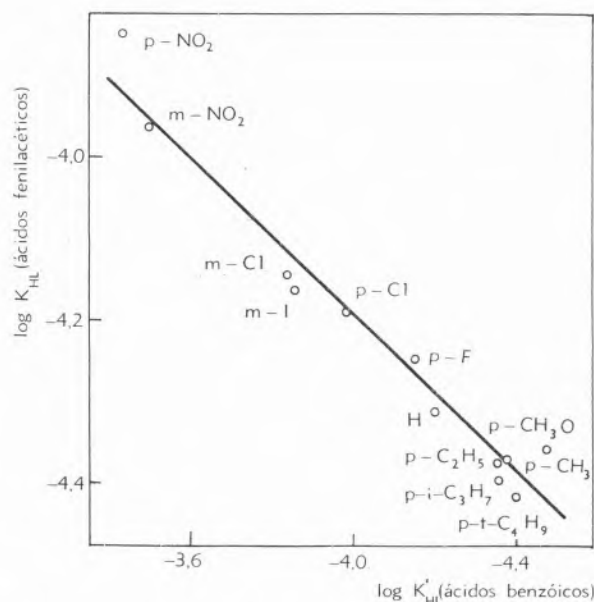


Fig. 2 — Relação entre os logaritmos das constantes de ionização dos ácidos fenilacéticos e dos ácidos benzóicos substituídos.

benzóicos substituídos, uma vez que então se conheciam já numerosos valores relativamente rigorosos daquelas constantes e se julgava perfeitamente esclarecido o mecanismo da respectiva reacção de ionização.

Representando por K a constante de equilíbrio de uma dada reacção e por K_0 a constante para a reacção correspondente com o reagente não substituído, obtém-se, a partir de IV.1

$$\log K = \rho \log K' + b \quad \text{IV.2}$$

$$\log K_0 = \rho \log K'_0 + b$$

Subtraindo termo a termo, vem

$$\log (K/K_0) = \rho \log (K'/K'_0) \quad \text{IV.3}$$

O valor de $\log (K'/K'_0)$ para o sistema de referência, em condições bem determinadas (constantes termodinâmicas, solvente água, temperatura 25,0 °C) é fixo e pode constituir um parâmetro característico do substituinte e da sua posição no núcleo benzénico, que se designa pela letra σ (sigma).

Nestas condições, IV.3 pode escrever-se

$$\log (K/K_0) = \rho \sigma \quad \text{IV.4}$$

forma habitual da conhecida «equação de HAMMETT». As condições de definição de σ mostram que este parâmetro é independente do tipo de reacção considerada e constitui uma medida quantitativa do *efeito polar* dos substituintes sobre um centro reaccional *situado numa cadeia lateral* do núcleo aromático; é, pois, uma medida da *densidade de carga* gerada naquele centro reaccional. Na tabela IV.3 apresenta-se uma série de valores de σ obtidos a partir das constantes de ionização dos ácidos benzóicos substituídos.

Uma análise sumária da equação IV.4, e em particular da que lhe deu origem — IV.3 —, revela imediatamente que a equação proposta por HAMMETT corresponde, de facto, a uma «correlação linear de energias livres». Na verdade, IV.3 pode escrever-se na forma

$$\Delta_R \log K = \rho \Delta_R \log K' \quad \text{IV.5}$$

e, como $\log K = -\Delta G^\circ / 2,303 RT$, virá

$$\Delta_R \Delta G^\circ = \rho \Delta_R \Delta G'^\circ \quad \text{IV.6}$$

expressão idêntica à obtida no capítulo anterior — equação III.13. Aliás, pode deduzir-se a equação IV.4 directamente a partir da expressão que exprime a variação de diferenças de energia livre nas reacções em que se modifica um substituinte, isto é:

$$\Delta_R \Delta G^\circ = I_N^\circ(R, Y) - I_N^\circ(R, X) + I_N^\circ(R_0, X) - I_N^\circ(R_0, Y) \quad \text{III.5}$$

Vimos também que, se o grupo N for rígido, de modo que as interacções entre o substituinte R e o centro

reaccional se dêem sempre à mesma distância, e tal que não permita interacções directas por ressonância

Tabela III.3

VALORES DO PARÂMETRO σ DE HAMMETT, BASEADOS NAS CONSTANTES DE IONIZAÇÃO DOS ÁCIDOS BENZÓICOS SUBSTITUÍDOS. Ref.^a (37)

Substituinte	meta	para
CH ₃	-0,069 ± 0,020	-0,170 ± 0,020
C ₂ H ₅	-0,07 ± 0,100	-0,151 ± 0,020
CH(CH ₃) ₂	—	-0,151 ± 0,020
C(CH ₃) ₃	-0,10 ± 0,03	-0,197 ± 0,020
C ₆ H ₅	0,06 ± 0,05	-0,01 ± 0,05
CF ₃	0,43 ± 0,10	0,54 ± 0,10
CN	0,56 ± 0,05	0,660 ± 0,020
COCH ₃	0,376 ± 0,020	0,502 ± 0,020
COOC ₂ H ₅	0,37 ± 0,10	0,45 ± 0,10
COOH	0,37 ± 0,10	0,45 ± 0,10
COO ⁻	-0,1 ± 0,1	0,0 ± 0,1
N ₂ ⁺	1,76 ± 0,20	1,91 ± 0,20
NH ₂	-0,16 ± 0,10	-0,66 ± 0,10
NHCH ₃	—	-0,84 ± 0,10
N(CH ₃) ₂	—	-0,83 ± 0,10
NHCOCH ₃	0,21 ± 0,10	0,00 ± 0,10
NO ₂	0,710 ± 0,020	0,778 ± 0,020
PO ₃ H ⁻	0,2 ± 0,1	0,26 ± 0,10
AsO ₃ H ⁻	—	-0,02 ± 0,10
OCH ₃	0,115 ± 0,020	-0,268 ± 0,020
OC ₂ H ₅	0,1 ± 0,1	-0,24 ± 0,10
OC ₆ H ₅	0,252 ± 0,020	-0,320 ± 0,020
OH	0,121 ± 0,020	-0,37 ± 0,04
OCOCH ₃	0,39 ± 0,10	0,31 ± 0,10
SCH ₃	0,15 ± 0,10	0,00 ± 0,10
SC ₂ H ₅	—	0,03 ± 0,10
SH	0,25 ± 0,10	0,15 ± 0,10
SCN	—	0,52 ± 0,10
SO ₂ NH ₂	0,46 ± 0,10	0,57 ± 0,10
SO ₃ ⁻	0,05 ± 0,10	0,09 ± 0,10
F	0,337 ± 0,020	0,062 ± 0,020
Cl	0,373 ± 0,020	0,227 ± 0,020
Br	0,391 ± 0,020	0,232 ± 0,020
I	0,352 ± 0,020	0,18 ± 0,10

ou efeitos estereoquímicos entre R e X ou Y, se pode escrever:

$$I_N^0(R, X) = \tau_N \cdot \sigma_R \cdot \sigma_X \quad \text{III.8}$$

em que σ_R e σ_X são parâmetros característicos dos grupos R e X e τ_N é o factor de transmissão dos efeitos polares através do núcleo N.

Nestas condições, a expressão III.5 transforma-se do seguinte modo:

$$\begin{aligned} \Delta_R \Delta G^0 &= \tau_N [\sigma_R \sigma_Y - \sigma_R \sigma_X + \sigma_{R_0} \sigma_X - \sigma_{R_0} \sigma_Y] = \\ &= \tau_N [\sigma_Y (\sigma_R - \sigma_{R_0}) - \sigma_X (\sigma_R - \sigma_{R_0})] \end{aligned}$$

Ou

$$\Delta_R \Delta G^0 = \tau_N (\sigma_Y - \sigma_X) (\sigma_R - \sigma_{R_0}) \quad \text{IV.7}$$

que pode escrever-se, substituindo $\Delta_R \Delta G^0$ por $2,303 RT \Delta_R \log K$,

$$2,303 RT \Delta_R \log K = \tau_N (\sigma_Y - \sigma_X) (\sigma_R - \sigma_{R_0}) \quad \text{IV.8}$$

Fazendo o parâmetro σ_{R_0} , correspondente ao núcleo não substituído, igual a zero e verificando que o termo $\sigma_Y - \sigma_X$ é uma constante que só depende do tipo de reacção considerada, obtém-se

$$\log (K/K_0) = \rho'_{NXY} \cdot \sigma_R \quad \text{IV.9}$$

onde

$$\rho'_{NXY} = \frac{\rho_{NXY}}{2,303 RT} = \frac{\tau_N (\sigma_Y - \sigma_X)}{2,303 RT} \quad \text{IV.10}$$

Obtém-se, portanto, uma expressão idêntica à «equação de HAMMETT», em que as constantes de equilíbrio K e K_0 são relacionadas por intermédio de dois parâmetros, um característico do substituinte R e outro característico do núcleo considerado e da reacção em que o grupo X é transformado em Y, isto é, do tipo de reacção.

A equação de HAMMETT é, pois, um caso particular da expressão mais geral para as «correlações lineares de energia livre», deduzida no capítulo anterior, como desejávamos demonstrar e como, afinal, é lógico.

4.3 — SIGNIFICADO DOS PARÂMETROS σ E ρ

Uma análise breve dos valores apresentados na tabela IV.3 permite concluir que os substituintes correspondendo a valores de σ positivos são electroattractores e os que correspondem a valores de σ negativos são electrepulsos. No entanto, não é possível identificar rigorosamente aqueles valores com o efeito indutivo, positivo ou negativo dos substituintes; na verdade, apesar da diferença na distância a que se exerce a sua acção, tudo indica que o efeito indutivo é praticamente o mesmo, quer o grupo considerado esteja na posição *meta*, quer na posição *para*. Quer isto dizer que a diferença dos valores de σ numa posição e noutra se deve, sobretudo, ao efeito de ressonância, que é, como vimos, mais importante na posição *para*.

De acordo com esta ideia, a diferença $\sigma_p - \sigma_m$ pode ser tomada como medida do efeito de ressonância de um dado substituinte (50), e na tabela IV.4 pode verificar-se que esta diferença se torna mais negativa à medida que o poder «electrodoador» por ressonância (+ R) dos grupos aumenta.

Tabela IV.4

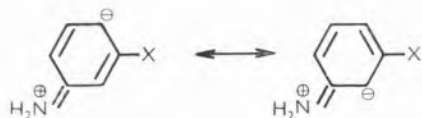
VALORES DE $\sigma_p - \sigma_m$ PARA VÁRIOS SUBSTITUINTES

Substituinte	$\sigma_p - \sigma_m$	Substituinte	$\sigma_p - \sigma_m$
COCH ₃	+ 0,13 ± 0,04	Br	-0,16 ± 0,03
CN	+ 0,10 ± 0,07	Cl	-0,15 ± 0,04
NO ₂	+ 0,07 ± 0,04	F	-0,28 ± 0,04
C ₆ H ₅	- 0,07 ± 0,10	OCH ₃	-0,39 ± 0,04
C(CH ₃) ₃	- 0,10 ± 0,05	OH	-0,49 ± 0,06
CH ₃	- 0,10 ± 0,04	OC ₆ H ₅	-0,57 ± 0,04

Assim, para grupos +R, como —OR, —SR, —NR₂, etc., deverá ser $\sigma_p < \sigma_m$, enquanto que para grupos —R, como —COR, —CN, —NO₂ e outros, deverá ser $\sigma_p > \sigma_m$.

Estas conclusões não podem considerar-se rigorosamente verdadeiras, até porque em alguns casos a ressonância com certos substituintes produz efeitos indutivos se-

cundários. É o que acontece, por exemplo com o grupo —NH_2 na posição *meta*; a contribuição de estruturas do tipo de



justifica a existência de uma certa polaridade negativa nos átomos de carbono adjacentes ao grupo funcional X e esta provoca um aumento do efeito indutivo do substituinte. O mesmo fenómeno é responsável pela alteração da ordem de efeito indutivo $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$, que seria de esperar na base da electronegatividade destes elementos.

Problemas como este justificam que ainda não se tenha conseguido uma interpretação quantitativa dos valores de σ em termos de ressonância e efeito indutivo, apesar de, nos últimos anos, terem aparecido contribuições importantes nesse sentido (51).

O que se disse para um único substituinte pode generalizar-se para vários substituintes, muito embora as condições impostas para a existência de uma correlação sejam mais dificilmente obedecidas.

Em casos simples, se os efeitos dos substituintes forem exclusivamente polares, é válida a equação

$$\Delta_R \log K = \rho \sum_i \sigma_i \quad \text{IV.11}$$

em que $\sum_i \sigma_i$ é o somatório dos respectivos valores de σ . Uma equação deste tipo pressupõe uma independência de efeitos daqueles substituintes, que, tal como na definição original de HAMMETT, se consideraram apenas nas posições *meta* e *para*, isto é, bem afastados do centro reaccional.

Em princípio, tanto a equação IV.11 como a equação simples de HAMMETT deveriam ser válidas para substituintes na posição *orto*, mas, como já fizemos notar, há que ter em conta a possível ocorrência de impedimentos estereoquímicos relativamente ao grupo funcional ou ao segundo reagente, o que poderá modificar as variações «normais» de energia livre nas reacções consideradas.

Resta considerar o parâmetro ρ , que, por seu lado, depende da natureza das reacções e das condições em que estas são efectuadas, podendo dizer-se que mede a sua susceptibilidade às variações de posição e tipo de substituinte.

Um valor de ρ positivo significa que as reacções são favorecidas pela diminuição de densidade de carga no centro reaccional; um valor de ρ negativo, que elas são favorecidas pelo aumento da densidade de carga nesse centro. Valores de ρ da ordem de zero não permitem conclusões acerca da influência dos substituintes, até porque bastará muitas vezes uma pequena alteração de temperatura para que aquele parâmetro varie, tomando então um sinal positivo ou negativo conforme os casos (37b).

Para a ionização dos ácidos benzóicos substituídos, em água e à temperatura de $25,0^\circ\text{C}$ é, por definição, $\rho = +1$; só nesta base é possível manter a uniformidade dos conceitos e obter valores de σ .

O valor de ρ é fundamental para a interpretação dos mecanismos reaccionais, devendo, no entanto, notar-se, que o seu significado depende da interpretação dada aos valores de σ . Na realidade, ρ é apenas um factor de proporcionalidade e qualquer discussão dos valores deste parâmetro requer uma análise cuidada da espécie de efeitos provocados na reacção em causa pela variação de substituinte.

O próprio HAMMETT reconheceu que a causa mais importante para alguns desvios encontrados, relativamente à sua equação original, era a existência simultânea de dois ou mais tipos de efeitos dos substituintes, em particular a possível interacção directa destes com os centros reaccionais ou fenómenos da conjugação.

É claro que, se estes efeitos forem independentes, poderemos introduzir termos adicionais na equação IV.4, tal como se fez para o caso mais geral (v. equação III.17). Virá então:

$$\Delta_R \log K = \rho' \sigma' + \rho'' \sigma'' + \dots$$

Admitindo que os efeitos considerados são funções regulares da natureza e posição do substituinte (os casos em que isto não aconteça dão origem a pontos singulares), a predominância de um ou outro efeito teria como consequência uma curvatura nos gráficos $\Delta_R \log K - \sigma$ (HAMMETT); em casos extremos de variação abrupta de mecanismo obtém-se mesmo um gráfico angular. As figuras 3a e 3b exemplificam estas hipóteses.

O comportamento exemplificado na figura 3a é o mais vulgar, encontrando-se, por exemplo, na reacção de ionização dos fenóis (51) e no caso das reacções de formação de complexos de platina (II) com estirenos substituídos (52).

Nestes casos não se pode calcular um valor de ρ , mas os próprios gráficos dão uma ideia dos efeitos operantes.

Nem sempre, porém, a multiplicidade de efeitos é evidente, podendo até passar despercebida pelo facto de se obterem correlações lineares normais; basta para isso que se explore apenas uma gama estreita de valores

seriam constantes para todos os tipos de reacções, o que não é lógico nem admissível.

O significado dos valores de ρ depende pois de significado dos valores de σ na reacção em causa e a análise destes deve preceder sempre a interpretação daqueles, tanto mais que a previsão teórica de valores de ρ parece ser ainda um alvo relativamente distante (53, 54).

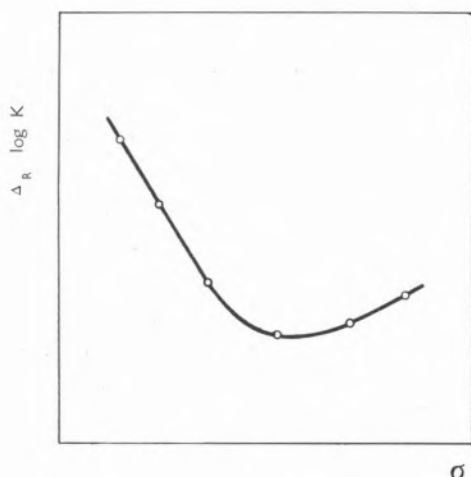


Fig. 3a — Variação gradual de mecanismo

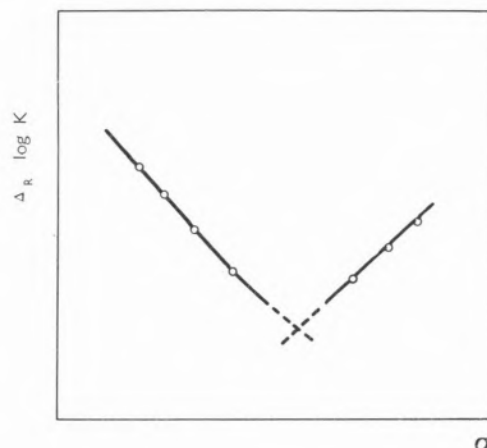


Fig. 3b — Variação abrupta de mecanismo

de σ , evidenciando apenas uma parte dos gráficos, ou que se verifique uma relação de proporcionalidade entre esses efeitos, o que equivale a transformar a equação IV.12 em

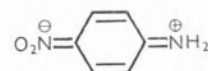
$$\Delta_R \log K = \rho' \sigma' + \rho'' \sigma'' + \dots = \rho' (\sigma' + \frac{\rho''}{\rho'} \sigma'' + \dots) = \rho' \sigma \quad \text{IV.13}$$

sendo $\sigma = \sigma' + \frac{\rho''}{\rho'} \sigma'' + \dots$. É claro que a existência de uma correlação nestas condições implica a constância de $\frac{\rho''}{\rho'}$, $\frac{\rho'''}{\rho'}$, etc., em toda a gama de substituintes; em princípio, porém, os valores de σ não deverão coincidir com os valores originais de HAMMETT, obtidos a partir das reacções de ionização dos ácidos benzóicos, o que não quer dizer que o mecanismo operante nesta reacção seja único. Na realidade não o é, como já vimos (vd. pág. 40), e os valores de σ determinados nesta base não podem ser de aplicação universal; se assim fosse, os cocientes ρ''/ρ' , ρ'''/ρ' , etc.,

4.4 — GENERALIZAÇÃO DA EQUAÇÃO DE HAMMETT

Conforme se disse na alínea anterior, uma das causas mais importantes para os desvios encontrados em certas reacções e com determinados substituintes é a possível interacção directa entre substituintes e centros reaccionais, devida a fenómenos de ressonância ou conjugação. Considerando, por exemplo, a correlação entre constantes de ionização de ácidos conjugados de anilinas substituídas e os valores do parâmetro σ de HAMMETT (fig. 4) verifica-se que os pontos para os substituintes $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_2\text{CH}_3$ e $-\text{COOC}_2\text{H}_5$ na posição *para* ficam acima da linha recta que relaciona satisfatoriamente todos os outros derivados.

Estes desvios são claramente devidos a efeitos de conjugação, o que no caso da *p*-nitroanilina pode justificar-se admitindo a contribuição da forma canónica seguinte, que não tem correspondente no caso dos ácidos benzóicos:



O mesmo acontece com os outros derivados indicados e, de um modo geral, quando: (a) o substituinte tem tendência para atrair electrões (substituinte $-R$) e o centro reaccional possui átomos com pares de electrões

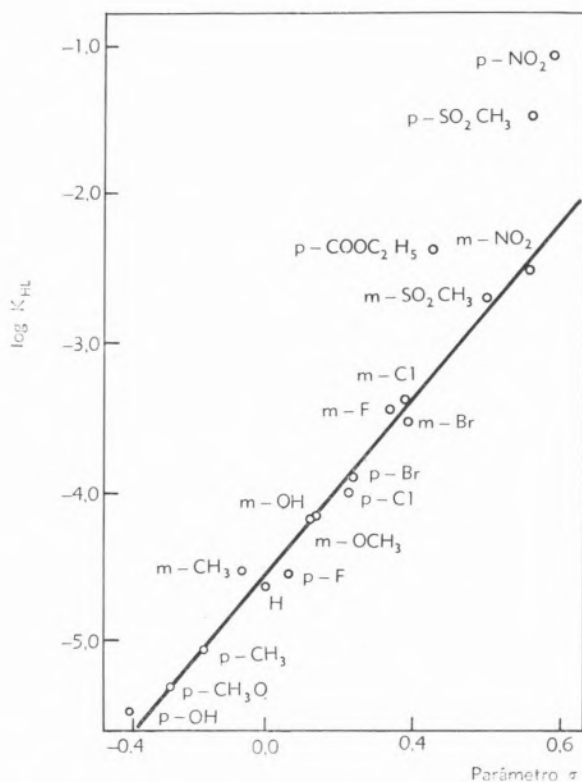


Fig. 4 — Correlação entre as constantes de ionização dos ácidos conjugados de anilinas substituídas e o parâmetro σ de HAMMETT.

não partilhados adjacentes ao núcleo aromático substituído; (b) o substituinte possui átomos com pares de electrões não partilhados adjacentes ao núcleo aromático substituído (substituinte $+R$) e o centro reaccional tem tendência para atrai-los.

Estes desvios levaram diversos autores a sugerir a introdução de novos conjuntos de parâmetros para os substituintes: um deles seria válido para reacções de anilinas, fenóis, etc., com substituintes possuindo uma tendência definida para atrair electrões, isto é, substituintes $-R$ (conjunto σ^-) (55); outro seria válido para substituintes susceptíveis de entrar em ressonância com o centro reaccional mas com tendência para ceder electrões, isto é, substituintes $+R$ (conjunto σ^+) (56, 57). Na tabela IV.5 apresentam-se valores do parâmetro σ^- e na tabela IV.6 os valores do parâmetro σ^+ .

Tabela IV.5

VALORES DO PARÂMETRO σ^- PARA SUBSTITUINTES NA POSIÇÃO PARA (1). Ref.^a (58)

Substituinte	σ^-	Substituinte	σ^-
COOH	+ 0,728	COCH ₃	+ 0,874
COOCH ₃	+ 0,632	CN	+ 1,000
COOC ₂ H ₅	+ 0,678	N ₂ ⁺	+ 3,15
COOCH ₂ C ₆ H ₅	+ 0,667	NO ₂	+ 1,270
CONH ₂	+ 0,627	SO ₂ CH ₃	+ 1,049
CHO	+ 1,126	CH = CHC ₆ H ₅	+ 0,619

Com estes parâmetros conseguem-se novamente boas correlações que podem traduzir-se por uma equação de HAMMETT generalizada

$$\Delta_R \log K = \rho \sigma' \quad \text{IV.14}$$

sendo σ' o parâmetro mais adequado para o substituinte no reagente considerado: σ , σ^+ ou σ^- .

Esta equação é, sobretudo, válida para reacções de anilinas, fenóis, tiofenóis e outros compostos em que se dão efeitos de conjugação pronunciados com certos substituintes.

Deve, porém, notar-se que não é muito justificável es colher conjuntos de valores de σ' bem definidos, pois o grau de conjugação substituinte-centro reaccional varia de sistema para sistema e poderão aparecer valores

Tabela IV.6

VALORES DO PARÂMETRO σ^+ . Ref.^a (57)

Substituinte	σ^+ meta	σ^+ para
CH ₃	- 0,066	- 0,311
<i>t</i> -C ₄ H ₉	- 0,059	- 0,256
OCH ₃	+ 0,047	- 0,778
C ₆ H ₅	+ 0,109	- 0,179
NH ₂	- 0,16	- 1,3
OH	—	- 0,92
COOH	+ 0,322	+ 0,421
COO ⁻	- 0,028	- 0,023
CN ⁻	+ 0,562	+ 0,659
F	+ 0,352	- 0,073
Cl	+ 0,399	+ 0,114
Br	+ 0,405	+ 0,150
I	+ 0,359	+ 0,135

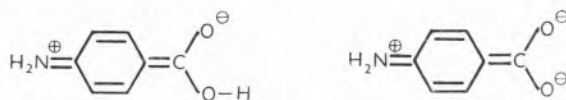
(1) Para os substituintes na posição *meta* os efeitos de conjugação são bastante reduzidos e podem utilizar-se os valores de σ (Hammett) — Tabela IV.3 —.

intermédios mais razoáveis que os de qualquer dos conjuntos fixos. Vários autores são desta opinião e, por exemplo, VAN BEKKUM, VERKADE e WEPSTER (59) preferiram seleccionar um certo número de substituintes primários para os quais os efeitos de ressonância directa com o centro reaccional fossem impossíveis, baseando uma única escala de valores de σ' nesses substituintes (escala σ^n — sigma normal). Também TAFT e LEWIS (60) seguiram um caminho análogo, definindo uma série de valores de σ^o para substituintes não susceptíveis de efeitos conjugativos directos com o centro reaccional. Em relação a estes valores de σ^n ou σ^o podem obter-se valores de ρ para cada reacção, utilizando novamente a equação de HAMMETT modificada:

$$\Delta_R \log K = \rho \sigma^n \quad \text{ou} \quad \Delta_R \log K = \rho \sigma^o \quad \text{IV.15}$$

A partir deste valor de ρ obtêm-se novos valores de σ' «secundários» ou «efectivos» para os restantes substituintes.

Este método é válido mesmo para os ácidos benzóicos, dado que alguns substituintes são susceptíveis de ressonância com os grupos $-\text{COOH}$ e $-\text{COO}^-$, por exemplo $-\text{NH}_2$:



Nestas condições deverão aparecer discordâncias acen tuadas entre alguns valores de σ^o e os valores correspondentes do parâmetro σ de HAMMETT.

Na tabela IV.6 apresentam-se diversos valores de σ^o , não só para os substituintes primários (flúor, cloro, bromo, iodo, metil, acetil e nitro) como para outros, em reacções onde não sofram efeitos de ressonância directa com o centro reaccional. Incluem-se os valores de σ (HAMMETT) para comparação. Deve notar-se que os valores de σ^n propostos por VAN BEKKUM & col. (59) diferem, por vezes apreciavelmente, de σ^o .

Além das reacções utilizadas para a definição da escala, muitas outras dão melhores correlações com σ^n ou σ^o do que com σ . É o caso das reacções de ionização dos ácidos fosfóricos (61) e dos iões piridínio em água (62) e a formação de pares iónicos entre ácidos benzóicos e 1,3-difenilguanidina em benzeno (63).

Estes novos parâmetros constituem um melhoramento considerável relativamente ao parâmetro original, tanto no que diz respeito à qualidade das correlações como

Tabela IV.7

VALORES DE σ^o (Ref.^a 51) E σ (Tabela IV.3)

Substituinte	σ^o meta	σ meta	σ^o para	σ para
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	-0,15	—	-0,44	-0,83
OCH_3	0,13	0,115	-0,12	-0,268
NH_2	-0,14	-0,16	-0,38	-0,66
F	0,35	0,337	0,17	0,062
Cl	0,37	0,373	0,27	0,227
Br	0,38	0,391	0,26	0,232
I	0,35	0,352	0,27	0,18
CH_3	-0,07	-0,069	-0,15	-0,170
CN	0,62	0,56	0,69	0,66
COOR	0,36	0,37	0,46	0,45
COCH ₃	0,34	0,376	0,46	0,502
NO_2	0,70	0,710	0,82	0,778

à sua utilização para a análise de efeitos conjugativos directos. Deve, no entanto, dizer-se que com substituintes como $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, e grupos com carga eléctrica, que podem sofrer fortes interacções com os solventes (ligações de hidrogénio ou de VAN DER WAALS), se obtêm também desvios importantes, que devem ser tomados em consideração. Em princípio, poderiam utilizar-se outros valores de σ' mais adequados, mas é discutível se isso será realmente conveniente, por conduzir a uma proliferação de parâmetros, diminuindo assim a utilidade destes.

Deve referir-se, em conclusão, que existem outras formas modificadas da equação de HAMMETT, das quais a mais importante é a conhecida «equação de TAFT» (64, 65):

$$\Delta_R \log K = \rho^* \sigma^* \quad \text{IV.16}$$

Esta equação é aplicável a compostos alifáticos em que o centro reaccional não faz parte de um sistema conjugado e em que o grau de interacção estereoquímica entre os substituintes e aquele centro não varia no decorrer das reacções.

Os símbolos utilizados têm o mesmo significado que nas equações anteriores e só σ^* , que se designa por «constante polar do substituinte» e representa o poder electroattractor desse substituinte através da cadeia alifática, varia no modo de definição. Na realidade,

a reacção que Taft tomou como base para aquela definição não é a ionização dos ácidos carboxílicos mas sim a hidrólise ácida e básica de ésteres α -substituídos. Este problema está, no entanto, fora do âmbito do presente trabalho, pelo que não nos alongamos mais nesta análise sucinta das modificações e extensões propostas para a equação de HAMMETT.

REFERÊNCIAS GERAIS:

- L. P. Hammett: «Physical Organic Chemistry», Mc Graw Hill Book Co., New York, N. Y., 1940.
 J. F. Jaffé: *Chemical Reviews*, **53**, 191-261 (1953).
 R. W. Taft Jr.: «Steric Effects in Organic Chemistry», J. Wiley & Sons, Inc. New York, N. Y., 1956, Capítulo 13.
 E. S. Gould: «Mechanism and Structure in Organic Chemistry», Holt, Rinehart and Winston, New York, N. Y., 1959, Capítulo 7.
 P. R. Wells: *Chemical Reviews*, **62**, 171-219 (1962).

σ_R	parâmetro característico do grupo R
σ_X	parâmetro característico do grupo X
τ_N	factor de transmissão através de N
ρ	parâmetro característico das reacções (HAMMETT)
σ	parâmetro característico dos substituintes (HAMMETT)
σ^+	parâmetro para substituintes +R
σ^-	parâmetro para substituintes -R
σ^0 e σ^u	parâmetro para substituintes que não sofrem efeito conjugativos
σ^*	parâmetro para substituintes em compostos alifáticos (TAFT)
σ'	parâmetro «efectivo» para os substituintes
S_f	factor de estabilização: $\Delta_R \log K_{ML_p} - p \Delta_R \log K_{HL}$
ρ'	coeficiente angular da correlação de S_f com σ' , característico das reacções de complexação
Δ_R	operador «diferença após substituição de R_o por R»
ln	logaritmo natural
log	logaritmo decimal
NITA	ácido nitrilotriacético
ACAC	acetilacetona
py	piridina
DBH	diacetil-bis (benzoil-hidrazina)
MPDE	éster dimetilico da mesoporfirina

SIMBOLOGIA. ABREVIATURAS

M	ião de um metal
L	ligando
[X]	concentração molar de X
$G^0(X)$	energia livre padrão de X, em solução, segundo GIBBS
$\bar{G}^0(X)$	energia livre molar parcial de X, em solução, no estado de referência, segundo GIBBS
ΔG^0	variação de energia livre padrão (energia livre ligacional)
$H^0(X)$	entalpia padrão de X, em solução
ΔH^0	variação da entalpia padrão (entalpia ligacional)
$S^0(X)$	entropia padrão de X, em solução
ΔS^0	variação da entropia padrão (entropia ligacional)
K_{ML}	constante de estabilidade estequiométrica do complexo ML
K_{HL}	constante de formação estequiométrica da espécie HL
$\beta_{ML_p}^{ML_p}$	constante de estabilidade global estequiométrica do complexo ML_p
R	substituinte
N	núcleo ou radical substituído
X	grupo que contém o centro reaccional
R	variável característica de R, responsável pela sua interacção com X
X	variável característica de X, responsável pela sua interacção com R

ABSTRACT

In the first part of this paper the problem of metal to ligand π -bonding and the type of experimental evidence brought in support of the hypothesis of its formation are examined and the possibility of demonstrating the occurrence of these bonds from the values of stability constants of complexes where they may exist, is discussed in particular. In order to establish the method of analysis of the experimental results, the theoretical foundations of the free energy extra-thermodynamic correlations are briefly reviewed and the special case of HAMMETT's equation and other formally analogous equations is considered in detail.