



Por conveniência de paginação, este trabalho não vai publicado integralmente, tendo sido iniciado no número anterior da *Revista Portuguesa de Química*.

## APLICAÇÃO DA EQUAÇÃO DE HAMMETT ÀS REACÇÕES DE COMPLEXAÇÃO (II)

J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA

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

*Na segunda parte deste trabalho discute-se a aplicação da equação de HAMMETT generalizada às reacções de complexação. Para complexos  $ML_p$ , esta equação toma a forma  $S_f = p\rho'\sigma'$ , sendo  $S_f$  função das constantes de estabilidade das espécies HL e  $ML_p$ , que se designa por «factor de estabilização». Apresentam-se 16 exemplos para os quais existem dados na literatura, verificando-se em todos os casos uma excelente correlação linear entre  $S_f$  e  $\sigma$ . Estas correlações dão informações de interesse sobre os factores que influenciam as reacções consideradas; assim, valores de  $\rho' > 0$  indicam que a reacção  $M + p HL \rightleftharpoons ML_p + pH$  é favorecida pela diminuição da densidade de carga no centro reacçãoal e  $\rho' < 0$ , qua a reacção é favorecida pelo aumento dessa densidade de carga. Se  $\rho' > \rho$ , em que  $\rho$  é o parâmetro da correlação  $\Delta_R \log K_{HL} = \rho \sigma$ , o complexo  $ML_p$  é estabilizado por ligações  $\pi$  metal-ligando; quando  $\rho' \leq \rho$  nada se pode concluir sobre a presença ou ausência destas ligações. A equação  $S_f = p\rho'\sigma'$  oferece vantagens em relação à equação tradicional  $\log K_{ML} = a \log K_{HL} + b$ , sobretudo quando a ocorrência de ligações  $\pi$  metal-ligando tende a dar valores pequenos para a.*

## CAPÍTULO V

### APLICAÇÃO DA EQUAÇÃO DE HAMMETT ÀS REACÇÕES DE COMPLEXAÇÃO

#### 5.1 — INTRODUÇÃO

Como vimos no capítulo anterior, a equação de HAMMETT é um caso particular da expressão mais geral das correlações termodinâmicas de energia livre; assim mesmo, existe um grande número de reacções para as quais ela se verifica e já em 1953 JAFFÉ apontava 3180 exemplos em que o desvio-padrão médio dos valores de  $\log (K/K_0)$  era apenas  $\pm 0,06$  (58).

É pois, de certo modo, surpreendente o facto de que até há relativamente pouco tempo não houvesse sido feita qualquer tentativa para aplicar esta equação, ou qualquer das suas versões modificadas, às reacções de complexação, tanto mais que muitos reagentes de interesse nestas participam também noutras reacções que a obedecem com toda a propriedade.

É certo que, no domínio das reacções de complexação, se tornou corrente a verificação empírica de correlações entre as constantes de estabilidade dos complexos e as constantes de ionização dos ligandos, quando estes são ácidos. Estas correlações são, em geral, expressas pela equação

$$\log K_{ML} = a \log K_{HL} + b \quad V.1$$

que foi utilizada pela primeira vez por BJERRUM (66) e depois deduzida com base em argumentos essencialmente termodinâmicos por DUNCAN (67) e por IRVING e H. ROSSOTTI (68). Estes últimos autores discutiram também as condições em que estas correlações e outras similares são possíveis, atribuindo os desvios mais pronunciados a efeitos de impedimento estereoquímico.

WILLIAMS e col. (69) consideraram, porém, esta atitude como excessivamente simplista, argumentando que uma equação do tipo V.1 não deve ser de aplicação universal, pois obriga a que as energias livres molares parciais das espécies ML e HL, isto é,  $\bar{G}_{ML}^0$  e  $\bar{G}_{HL}^0$ , sejam funções análogas das variáveis fundamentais do ligando L.

Esta condição nem sempre é obedecida e certamente não o será se a natureza da ligação química entre o metal e o ligando for diferente da natureza da ligação protão-ligando; assim acontece quando existem ligações  $\pi$  no complexo ML, uma vez que essas ligações não podem existir nas espécies HL. Posto o problema nestes termos, não é de surpreender que as excepções

e irregularidades verificadas nas tentativas de correlação entre valores de  $\log K_{ML}$  e de  $\log K_{HL}$  sejam normalmente atribuídas a efeitos estereoquímicos ou à formação daquelas ligações (24), embora outros efeitos particulares, em especial variações de solvatação das diversas espécies, sejam teoricamente de admitir e certamente mais importantes em muitos casos.

É compreensível o interesse que equações do tipo V.1 despertam nos químicos teóricos e nos experimentalistas, sobretudo nos que se dedicam aos problemas da química analítica; na verdade, a existência de uma correlação deste género não só contribui bastante para uma melhor estruturação das teorias sobre a formação de complexos em solução, como permite prever quantitativamente constantes de estabilidade desconhecidas e seleccionar complexantes mais adequados para efectuar determinadas reacções.

No entanto, apesar da semelhança formal entre a equação V.1 e as expressões que serviram de base à

A verificar-se esta hipótese, tornar-se-ia possível interpretar o mecanismo destas reacções e a sua natureza à luz dos conceitos aplicados com tanto sucesso no campo das reacções orgânicas, o que, além de constituir uma generalização importante daqueles conceitos, abriria também novos horizontes para as previsões quantitativas, cujo interesse já salientámos.

O primeiro passo neste sentido foi dado por nós, em colaboração com H. IRVING, num trabalho publicado em 1962 (70). Neste trabalho introduzimos empiricamente um parâmetro que designámos por  $S_f$  (*Stabilisation factor*), função das constantes de estabilidade das espécies ML e HL (v. p. 26), que verificámos variar linearmente com o parâmetro  $\sigma$  de HAMMETT numa série de complexos do ião  $Ag^+$  com piridinas substituídas.

Deve, no entanto, dizer-se que outros autores haviam já tentado relacionar constantes de estabilidade de complexos ML com este parâmetro, nomeadamente Joy e

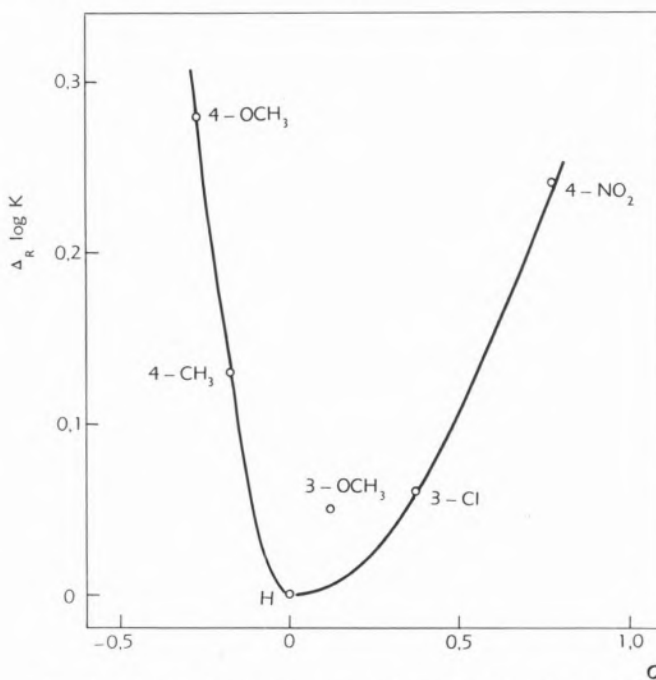


Fig. 5 — Correlação entre constantes de estabilidade relativas de complexos de platina (II) com estirenos substituídos e o parâmetro  $\sigma$  de HAMMETT.

dedução da equação de HAMMETT, os investigadores ligados à química dos compostos de coordenação não se aperceberam bem de que essa semelhança devia reflectir uma certa unidade de comportamento, sendo pois de esperar que a equação de HAMMETT fosse igualmente aplicável ao caso das reacções de complexação.

ORCHIN, num artigo sobre complexos da platina (II) com derivados do estireno (52), do qual só recentemente tomámos conhecimento. Neste trabalho, porém, os autores obtiveram uma relação não linear de  $\log K_{ML}$  com  $\sigma$  (fig. 5), levando-os à conclusão de que a equação de HAMMETT não era obedecida.

À luz da teoria exposta no capítulo anterior, é fácil interpretar o resultado obtido; na reacção em causa, os substituintes no núcleo aromático devem afectar em sentido contrário dois mecanismos reaccionais simultâneos e independentes, levando a uma correlação do tipo que exemplificámos antes (fig. 3a). Um destes mecanismos será a formação de uma ligação  $\sigma$  entre o orbital ligante do enlace etilénico na cadeia lateral do estireno (que admitiremos localizado) e um orbital híbrido  $dsp_2$  do ião platina (II); o outro será, provavelmente, a formação de uma ligação  $\pi$  dativa entre um orbital  $d$  deste ião e o orbital  $\pi^*$  antiligante do referido enlace etilénico.

De qualquer modo e apesar do insucesso da correlação, as conclusões de JOY e ORCHIN são essencialmente correctas e, aliás, no seu trabalho não estava em causa a aplicação da equação de HAMMETT às reacções de complexação; pretendia-se apenas relacionar as constantes de estabilidade dos complexos referidos com uma grandeza que medisse o efeito dos substituintes sobre a densidade de carga no centro reaccional. Esse é, realmente, o significado do parâmetro  $\sigma$  e, em vista do resultado obtido, seria, de facto, lógico concluir pela impossibilidade de correlações lineares entre constantes de estabilidade e este parâmetro, opinião mais tarde perfilhada por outros autores (71) e que, praticamente, se generalizou.

Os nossos trabalhos vieram demonstrar, no entanto, que tais correlações lineares são possíveis, desde que se utilize uma expressão adequada ao caso particular das reacções de complexação (28, 70, 72). Desenvolveremos a seguir este ponto de vista, apresentando a dedução desta expressão e diversos exemplos aos quais ela se aplica perfeitamente; conforme veremos, as correlações estabelecidas são gerais para reacções do tipo



em que L é um ligando contendo um núcleo aromático substituído; nada obsta, porém, a que se considerem séries de ligandos alifáticos, desde que se utilizem os valores de  $\sigma^*$  adequados a esse caso.

## 5.2 — DEDUÇÃO DAS EQUAÇÕES

As equações aplicáveis no caso das reacções de complexação foram por nós deduzidas empiricamente (28,70); apresentamos aqui a sua dedução em bases termodinâmicas (72) e verificaremos que se obtém

um resultado idêntico directamente a partir das expressões gerais para as correlações de energia livre deduzidas no capítulo III.

Consideremos duas séries de reacções A e B em que os reagentes diferem entre si pela natureza e posição de um grupo substituinte, mantendo-se as restrições enunciadas no capítulo anterior no que respeita a efeitos de conjugação directa entre substituintes e centro reaccional, a impedimentos estereoquímicos e a variações anormais de solvatação.

Em geral, as variações de energia livre padrão nas reacções são função de diversas variáveis  $x_1, x_2, \dots, x_n$ , o que se pode exprimir pela expressão

$$d \Delta G^\circ = \sum \left( \frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial x_i} \right)_T dx \quad V.2$$

No caso particular acima indicado, os mecanismos de todas as reacções, em cada série, são fundamentalmente os mesmos e estas variações podem considerar-se função de uma única variável —  $x$  — que numa teoria electrostática da reactividade pode identificar-se com a densidade de carga no centro reaccional (54).

Nestas condições podemos escrever

$$d \Delta G^\circ = \left( \frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial x} \right)_T dx \quad V.3$$

desde que se mantenham fixas, além da temperatura, todas as outras variáveis extrínsecas, isto é, pressão, força iónica e meio de reacção.

Supondo que  $\left( \frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial x} \right)_T$  é constante no intervalo de variação de  $x$ , o que está dentro das hipóteses iniciais, podemos integrar V.3, obtendo

$$\Delta G_i^\circ - \Delta G_o^\circ = \left( \frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial x} \right)_T (x_i - x_o) \quad V.4$$

E, como  $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ , virá

$$RT (\ln K_i - \ln K_o) = \left( \frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial x} \right)_T (x_o - x_i) \quad V.5$$

ou

$$RT \ln \frac{K_i}{K_o} = g_x (x_o - x_i) \quad V.6$$

onde

$$g_x \equiv \left( \frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial x} \right)_T \quad V.7$$

Aplicando a equação 4.6 às séries de reacções A e B, virá:

$$\begin{aligned} RT \ln \frac{K_i^A}{K_o^A} &= g_x^A (x_o - x_i)^A \\ RT \ln \frac{K_i^B}{K_o^B} &= g_x^B (x_o - x_i)^B \end{aligned} \quad V.8$$

Dividindo estas equações membro a membro, obtém-se, após algumas transformações simples,

$$\log \frac{K_i^B}{K_o^B} = \frac{g_x^B}{g_x^A} \cdot \frac{(x_i - x_o)^B}{(x_i - x_o)^A} \log \frac{K_i^A}{K_o^A} \quad V.9$$

Se as reacções A e B forem da mesma espécie, como é o caso das reacções de complexão de iões metálicos e de «complexação» de protões envolvendo os mesmos

ligandos, a fracção  $\frac{(x_i - x_o)^B}{(x_i - x_o)^A}$  é unitária (54). Pela mesma razão, poderemos, em princípio, admitir que  $\frac{g_x^B}{g_x^A}$  será constante, embora, em geral, diferente da unidade.

Representando este quociente por  $J_x^{AB}$ , parâmetro que medirá a influência relativa da densidade de carga x nas variações de energia livre de GIBBS nas séries de reacções A e B, será

$$\log \frac{K_i^B}{K_o^B} = J_x^{AB} \log \frac{K_i^A}{K_o^A} \quad V.10$$

Esta expressão relaciona as constantes de equilíbrio das séries de reacções A e B, podendo tomar a forma de uma equação a dois parâmetros se tomarmos uma das séries para referência, por exemplo a série A. Sendo assim, poderemos fazer

$$\log \frac{K_i^A}{K_o^A} \equiv X_i \quad V.11$$

e virá

$$\log \frac{K_i^B}{K_o^B} = J_x^{AB} \cdot X_i$$

Ou:

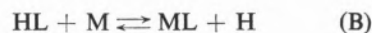
$$\Delta_R \log K^B = J_x^{AB} \cdot X \quad V.12$$

Designemos agora por A a série de reacções de formação das espécies HL, ácidos conjugados dos ligandos L, isto é



omitindo cargas e solventes por uma questão de simplicidade.

Se os ácidos HL não forem fortes, as reacções de complexação do metal M tomam a forma



que designaremos por B. Tanto na série de reacções A como na série B os vários ligandos diferem apenas pela natureza e posição de um substituinte num núcleo aromático, embora em princípio nada obste a que se possam também considerar compostos alifáticos.

As constantes de equilíbrio para as reacções da série B serão dadas por

$$K^B = \frac{[ML][H]}{[M][HL]} = \frac{[ML][H][L]}{[M][HL][L]} = \frac{K_{ML}}{K_{HL}} \quad V.13$$

sendo  $K_{ML}$ , a constante de estabilidade do complexo ML e  $K_{HL}$ , a constante de formação da espécie HL, definidas pelas expressões

$$K_{ML} = \frac{[ML]}{[M][L]} \quad \text{e} \quad K_{HL} = \frac{[HL]}{[H][L]} \quad V.14$$

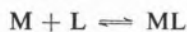
Nestas condições, o primeiro membro da expressão V.12 pode desenvolver-se do seguinte modo

$$\Delta_R \log K^B = \log K^B - \log K_o^B = \lg \frac{K_{ML}}{K_{HL}} - \log \frac{K_{ML_o}}{K_{HL_o}}$$

ou, o que é o mesmo,

$$\Delta_R \log K^B = \Delta_R \log K_{ML} - \Delta_R \log K_{HL} \quad V.15$$

O valor de  $\Delta_R \log K^B$  é assim proporcional à diferença de variações de energia livre nas reacções



quando se modifica o substituinte no ligando L; mede, portanto, a estabilização da espécie ML relativamente à espécie HL, pelo que o designaremos por  $S_f$ , factor de estabilização.

Por outro lado, X é igual ao logaritmo do quociente das constantes de formação das espécies HL e  $HL_o$ , sendo  $L_o$  o ligando não substituído; como as reacções de ionização dos ácidos conjugados destes ligandos seguem, em geral, a equação de HAMMETT, será  $X = \rho \sigma'$  e pode escrever-se

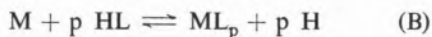
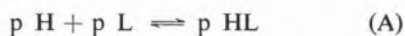
$$S_f = J_x^{AB} \cdot \rho \sigma' \quad V.16$$

Definindo  $\rho'$  tal que  $\rho' = J_x^{AB} \cdot \rho$ , será simplesmente

$$S_f = \rho' \sigma' \quad V.17$$

que é a nossa equação original e que evidencia a existência de uma relação linear entre  $S_f$  e o parâmetro  $\sigma'$  dos substituintes.

O que se disse para o caso de complexos ML, isto é, do tipo 1:1, pode dizer-se para complexos  $ML_p$ ; as séries de reacções a considerar são



Nestas condições

$$K^B = \log \frac{\beta_p^{ML_p}}{(K_{HL})^p} \quad V.18$$

e, portanto,

$$\Delta_R \log K^B = \log \frac{\beta_p^{ML_p}}{(K_{HL})^p} - \log \frac{\beta_p^{ML_o}}{(K_{HL_o})^p} \quad V.19$$

Ordenando de modo diferente, ficará

$$\Delta_R \log K^B = \Delta_R \log \beta_p^{ML_p} - p \Delta_R \log K_{HL} \quad V.20$$

Do mesmo modo que anteriormente, será

$$S_f = J_x^{AB} \cdot p \rho \sigma' \quad V.21$$

ou, finalmente,

$$S_f = p \cdot \rho' \sigma' \quad V.22$$

Esta é, portanto, a equação geral válida para reacções de complexação de metais com ligandos derivados de ácidos fracos, segundo o esquema



e que foi estabelecida admitindo a ausência de efeitos conjugativos directos entre os substituintes e o centro reaccional, a ausência de efeitos estereoquímicos e a regularidade das interacções dos reagentes com o solvente. Se a primeira destas condições não for obedecida, é ainda muitas vezes possível utilizar expressões análogas, desde que se use um parâmetro  $\sigma'$  conveniente, tal como vimos no capítulo anterior, mas, de um modo geral, a não obediência à segunda e terceira condições implica a impossibilidade da correlação entre  $S_f$  e  $\sigma'$ .

A interpretação destas correlações é feita em termos do sinal e valor de  $\rho'$  e depende do significado do próprio parâmetro  $\sigma'$ . Assim, uma vez que valores de  $\sigma'$  positivos correspondem a substituintes com tendência para atrair electrões, pode concluir-se que se  $\rho' < 0$ , a série de reacções B será favorecida por substituintes  $-I$ , isto é, por substituintes electroattractores; se  $\rho' > 0$ , a série de reacções B será favorecida por substituintes  $+I$ , isto é, por substituintes electrorepulsores. Deve, no entanto, recordar-se que não é possível identificar rigorosamente os valores de  $\sigma'$  com o efeito indutivo dos substituintes e que há que tomar em conta os efeitos de ressonância implícitos na definição daquele parâmetro.

Veremos na alínea seguinte diversos exemplos de aplicação da equação V.22, que permitem verificar em que medida estas correlações podem contribuir para o esclarecimento da natureza da ligação química entre ligan-



dos e metais envolvidos em reacções do tipo geral designado por B; antes, porém, notemos ainda que esta equação se pode derivar directamente a partir das expressões gerais obtidas no capítulo III deste trabalho, o que não é de estranhar, pois o processo de dedução é, de facto, equivalente. Compare-se, por exemplo, a equação III.13 (p. 43), com a equação V.10 (p. 92); dado que nesta última não se introduziram quaisquer hipóteses sobre a natureza das reacções às quais ela se aplica, infere-se imediatamente que deverá ser

$$\rho = J_x^{AB} \quad \text{V.23}$$

Na realidade, o mecanismo a que se referem os termos de interacção  $I^\circ$  (capítulo III, p. 42) pode identificar-se, sem prejuízo de generalidade, com a variação da densidade de carga no centro reaccional devida ao efeito polar dos substituintes; por outro lado, a variável  $x$  considerada na equação V.3 não necessita ser especificada e para que a correspondência entre as duas deduções seja completa apenas é necessário que em qualquer dos casos sejam obedecidas as condições restritivas impostas.

### 5.3 — APLICAÇÃO DAS EQUAÇÕES DEDUZIDAS A CASOS PRÁTICOS

Para verificar a generalidade da equação  $S_f = \rho \sigma'$ , deduzida na alínea anterior, consideraremos diversos exemplos de reacções de complexação referidos na literatura, em que se utilizaram séries de ligandos diferindo entre si pelo tipo e posição de um substituinte. Quase todos esses exemplos são de reacções com piridinas substituídas, citando-se, no entanto, casos em que intervêm anilinas, ácidos benzóicos e fenóis, bem como alguns ligandos especiais sintetizados recentemente.

Limitar-nos-emos em cada caso a breves apontamentos sobre o significado das correlações obtidas e também sobre as características individuais das reacções estudadas, embora este aspecto esteja um pouco fora do âmbito desta Dissertação. De facto, além da verificação das equações a que chegámos anteriormente, interessamos salientar em que medida os resultados obtidos podem contribuir para explicar o mecanismo microscópico das reacções, entendendo-se por este termo, o processo de formação das ligações entre o elemento central e o ligando, que, em princípio, admitiremos como tendo um carácter essencialmente covalente. Só na

medida em que tragam alguma luz a este problema ou se revistam de especial interesse é que faremos, portanto, alguns comentários sobre os exemplos escolhidos; mais ampla informação de índole particular deverá procurar-se na literatura original citada.

Este modo de proceder implica que algumas conclusões sejam aqui antecipadas, mas pareceu-nos preferível esta orientação, porque a apresentação seca e simples das correlações e conclusões finais tornar-se-ia não só pesada mas até, possivelmente, confusa.

#### Exemplo n.º 1: Complexos de prata (I) com piridinas substituídas

A prata forma com as piridinas complexos dos tipos  $AgL$  e  $AgL_2$ , isto é, 1:1 e 1:2; estes últimos foram objecto da nossa primeira nota sobre a aplicação da equação de HAMMETT às reacções de complexação (70) e referidos também no trabalho que se seguiu (72).

Nos quadros V.1 e V.2 apresentam-se os cálculos do factor  $S_f$  para cada um dos tipos de complexos, bem como os valores de  $\sigma'$  adequados a esta série de ligandos, que são, como vimos no capítulo anterior, os valores de  $\sigma^\circ$  «primários» e os valores de  $\sigma'$  «efectivos», deduzidos com base nos primeiros (73) (p. 54).

As constantes de estabilidade dos complexos de prata foram coligidas na monografia editada pela «Chemical Society» (29) e as constantes de ionização dos ácidos conjugados das diversas piridinas num trabalho recente de FISCHER, GALLOWAY e VAUGHAN (73). Todos estes valores foram determinados à temperatura de  $25,0 \pm 0,1^\circ C$ .

Quadro V.1

COMPLEXOS DE PRATA (I) COM PIRIDINAS SUBSTITUÍDAS (COMPLEXOS 1:1)

| Substituinte       | $\log K_{HL}$ | $\log K_{ML}$ | $\Delta_R \log K_{HL}$ | $\Delta_R \log K_{ML}$ | $S_f$ | $\sigma'$ |
|--------------------|---------------|---------------|------------------------|------------------------|-------|-----------|
| H                  | 5,21          | 1,97          | 0                      | 0                      | 0     | 0         |
| 3-CH <sub>3</sub>  | 5,67          | 2,00          | +0,46                  | +0,03                  | -0,43 | -0,08     |
| 4-CH <sub>3</sub>  | 6,03          | 2,03          | +0,82                  | +0,06                  | -0,76 | -0,14     |
| 3-OCH <sub>3</sub> | 4,78          | 2,58          | -0,43                  | +0,61                  | +1,04 | +0,07     |
| 4-OCH <sub>3</sub> | 6,58          | 2,28          | +1,37                  | +0,31                  | -1,06 | -0,23     |
| 3-NH <sub>2</sub>  | 6,04          | 2,17          | +0,83                  | +0,20                  | -0,63 | -0,14     |
| 4-NH <sub>2</sub>  | 9,12          | 2,80          | +3,91                  | +0,83                  | -3,08 | -0,65     |
| 4-COOH             | 4,90          | 2,04          | -0,31                  | +0,07                  | +0,38 | +0,05     |

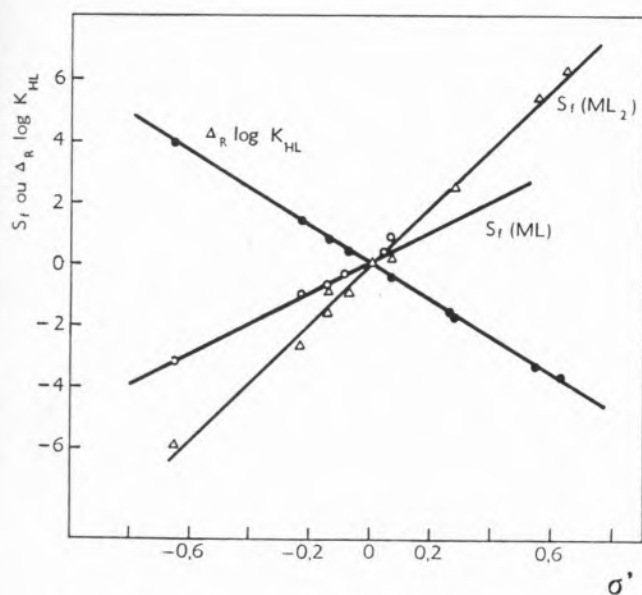
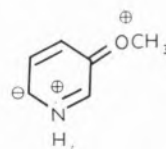


Fig. 6 — Correlações de  $S_f$  e  $\Delta_R \log K_{HL}$  com o parâmetro  $\sigma'$  para complexos 1:1 e 1:2 de prata (I) com piridinas substituídas.

Na fig. 6 apresentam-se as correlações obtidas, podendo verificar-se que  $S_f$  é uma função linear do parâmetro do substituinte; apenas os derivados 3-OCH<sub>3</sub> e 4-CONH<sub>2</sub> dão desvios apreciáveis, o que poderá ser devido a um erro na determinação das constantes de estabilidade, tanto mais que, relativamente à 3-metoxipiridina o desvio é positivo para os complexos 1:1 e negativo para os complexos 1:2.

Qualquer outra explicação em termos de valores exaltados do parâmetro  $\sigma'$ , em virtude da contribuição para a estrutura dos complexos de formas canónicas



para a estrutura real do ião 3-metoxipiridínio; o mesmo seria de esperar para o substituinte 3-NH<sub>2</sub>, uma vez que este grupo, tal como o grupo —OCH<sub>3</sub>, tem um carácter +R pronunciado, mas a verdade é que o valor de  $\sigma'$  neste caso é perfeitamente normal. Não foi sugerida qualquer explicação para este facto (73) e, portanto, talvez não seja correcto invocar um argumento análogo para justificar os desvios verificados relativamente às correlações apresentadas na fig. 6.

A qualidade destas correlações pode, por outro lado, ser apreciada através do valor do coeficiente de correlação  $r$  (74); para os complexos 1:1 obtém-se  $r = 0,995$ , sendo o valor teórico para  $N-2=6$  graus de liberdade igual a 0,925 a um nível de significância de 99,9%; para os complexos 1:2 obtém-se  $r = 0,995$ , sendo o valor teórico para  $N-2=9$  graus de liberdade igual a 0,847, ao mesmo nível de significância.

Em ambos os casos há, portanto, uma muito elevada probabilidade de existência de relações lineares entre  $S_f$  e  $\sigma'$ , como a fig. 6 deixava prever; a confirmação pelo cálculo do coeficiente de correlação é, porém, sempre necessária, pois a escala utilizada nos gráficos pode induzir em erro.

Os coeficientes angulares das rectas representativas destas correlações foram calculados pelos métodos dos mínimos quadrados, obtendo-se

$$\begin{aligned} \rho(\text{espécies HL}) &= -6,01 \\ \rho'(\text{complexos 1:1}) &= 4,79 \\ \rho'(\text{complexos 1:2}) &= 4,72 \end{aligned}$$

#### Quadro V.2

##### COMPLEXOS DE PRATA (I) COM PIRIDINAS SUBSTITUÍDAS (COMPLEXOS 1:2)

| Substituinte        | $\log K_{HL}$ | $\log \beta_{ML_2}$ | $\Delta_R \log K_{HL}$ | $\Delta_R \log \beta_{ML_2}$ | $S_f$ | $\sigma'$ |
|---------------------|---------------|---------------------|------------------------|------------------------------|-------|-----------|
| H                   | 5,21          | 4,35                | 0                      | 0                            | 0     | 0         |
| 3-CH <sub>3</sub>   | 5,67          | 4,35                | +0,46                  | 0                            | -0,92 | -0,08     |
| 4-CH <sub>3</sub>   | 6,03          | 4,39                | +0,82                  | +0,04                        | -1,60 | -0,14     |
| 3-OCH <sub>3</sub>  | 4,78          | 3,67                | -0,43                  | -0,68                        | +0,18 | +0,07     |
| 4-OCH <sub>3</sub>  | 6,58          | 4,44                | +1,37                  | +0,09                        | -2,65 | -0,23     |
| 3-CN                | 1,35          | 2,90                | -3,86                  | -1,45                        | +6,27 | +0,64     |
| 4-CN                | 1,86          | 3,08                | -3,35                  | -1,27                        | +5,43 | +0,55     |
| 3-NH <sub>2</sub>   | 6,04          | 5,21                | +0,83                  | +0,86                        | -0,80 | -0,14     |
| 4-NH <sub>2</sub>   | 9,12          | 6,20                | +3,91                  | +1,85                        | -5,97 | -0,65     |
| 3-CONH <sub>2</sub> | 3,40          | 3,22                | -1,81                  | -1,13                        | +2,49 | +0,28     |
| 4-CONH <sub>2</sub> | 3,61          | 3,01                | -1,60                  | -1,34                        | +1,86 | +0,27     |

Uma vez que  $\rho$  e  $\rho'$  medem a susceptibilidade das reacções a que se referem às variações de substituinte, deduz-se que a formação das espécies HL, isto é, dos iões piridínio (reacções A), é contrariada por substituintes que diminuam a densidade de carga no centro reacconal, enquanto que a substituição de H por M nestas espécies (reacções B) é favorecida por estes substituintes.

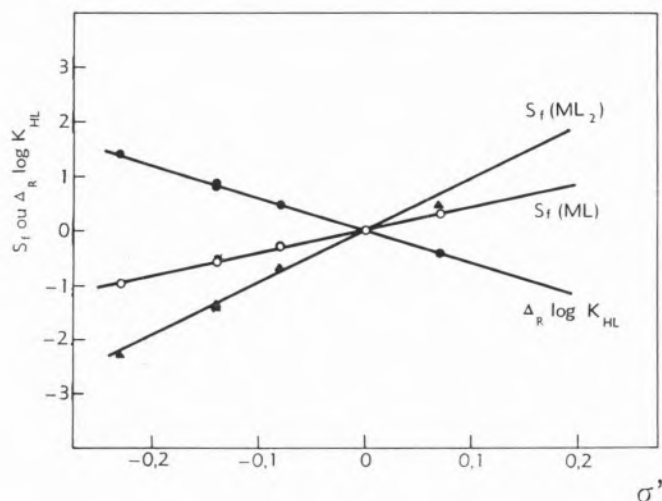
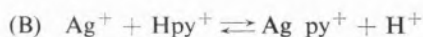
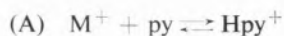


Fig. 7 — Correlações de  $S_f$  e  $\Delta_R \log K_{HL}$  com o parâmetro  $\sigma'$  para complexos 1:1 e 1:2 de cádmio (II) com piridinas substituídas.

Nos nossos primeiros trabalhos tomámos este facto como significando que a estabilização medida pelo parâmetro  $S_f$  era devida à formação de ligações  $\pi$  metal-ligando neste sistema, tal como fora previsto por MURMANN e BASOLO (75), mas viemos a reconhecer que esta interpretação era incorrecta — ou, pelo menos, não inteiramente correcta —, pelo que mais tarde a modificámos (76).

Este assunto é discutido em pormenor no capítulo vi deste trabalho.

Deve notar-se que os valores de  $\rho'$  para as correlações relativas aos complexos 1:1 e 1:2 são quase coincidentes, o que quer dizer que o efeito da variação do substituinte na reacção  $Ag + {}_2HL \rightleftharpoons AgL_2 + {}_2H$  é exactamente o dobro do efeito que se verifica na reacção  $Ag + HL \rightleftharpoons AgL + H$ , como facilmente se poderia deduzir com base nas energias livres molares parciais de cada uma das espécies. Esta coincidência confirma

a propriedade do presente tratamento e a correcção do cálculo das constantes de estabilidade dos vários complexos.

*Exemplos n.ºs 2, 3 e 4: Complexos de cádmio (II), zinco (II) e cobre (II) com piridinas substituídas*

O cádmio, o zinco e o cobre formam complexos de fórmula geral  $ML_p$  com as piridinas, em que  $p$  pode variar de 1 até 4, embora só no caso do sistema cobre-piridina sejam conhecidas as constantes de todos esses complexos (77).

Limitar-nos-emos nestes exemplos a apresentar os cálculos do factor  $S_f$  e as características das correlações obtidas, deixando para o capítulo seguinte alguns comentários sobre a natureza da ligação metal-piridinas, particularmente no que respeita à possibilidade de formação de ligações  $\pi$  nestes sistemas.

#### a) Complexos de cádmio (II)

Estes complexos foram estudados por DESAI e KABADI, que determinaram constantes de estabilidade globais para as espécies  $CdL$  e  $CdL_2$  (78).

Nos quadros V.3 e V.4 apresentamos o cálculo de  $S_f$  para estes complexos e na fig. 7 as correlações deste

Quadro V.3

#### COMPLEXOS DE CÁDMIO (II) COM PIRIDINAS SUBSTITUÍDAS (COMPLEXOS 1:1)

| Substituinte       | $\log K_{HL}$ | $\log K_{ML}$ | $\Delta_R \log K_{HL}$ | $\Delta_R \log K_{ML}$ | $S_f$ | $\sigma'$ |
|--------------------|---------------|---------------|------------------------|------------------------|-------|-----------|
| H                  | 5,21          | 1,25          | 0                      | 0                      | 0     | 0         |
| 3-CH <sub>3</sub>  | 5,67          | 1,40          | +0,46                  | +0,15                  | -0,31 | -0,08     |
| 4-CH <sub>3</sub>  | 6,03          | 1,50          | +0,82                  | +0,25                  | -0,57 | -0,14     |
| 3-NH <sub>2</sub>  | 6,04          | 1,52          | +0,83                  | +0,27                  | -0,56 | -0,14     |
| 3-OCH <sub>3</sub> | 4,78          | 1,11          | -0,43                  | -0,14                  | +0,29 | +0,07     |
| 4-OCH <sub>3</sub> | 6,58          | 1,65          | +1,37                  | +0,40                  | -0,97 | -0,23     |

Características das correlações:

$$\rho \text{ (espécies HL)} = -6,01$$

$$\rho' \text{ (complexos 1:1)} = 4,16$$

$$r \text{ (coeficiente de correlação)} = 0,999$$

Coefficiente de correlação teórico para  $N-2=4$  graus de liberdade, a um nível de significância de 99,9 % = 0,974.



factor com o parâmetro  $\sigma'$  «efectivo» para os substituintes considerados (73). A seguir aos quadros apresentam-se os valores dos parâmetros  $\rho$  e  $\rho'$  calculados pelo método dos mínimos quadrados, o coeficiente de correlação experimental e o coeficiente de correlação teórico calculado para um nível de significância de 99,9% (74).

Verifica-se, na figura 7, que se obtém uma excelente correlação linear entre o factor  $S_f$  e o parâmetro  $\sigma'$  utilizado.

Quadro V.4

## COMPLEXOS DE CÁDMIO (II) COM PIRIDINAS SUBSTITUÍDAS (COMPLEXOS 1:2)

| Substituinte       | $\log K_{HL}$ | $\log \beta_{ML_2}$ | $\Delta_R \log K_{HL}$ | $\Delta_R \log \beta_{ML_2}$ | $S_f$ | $\sigma'$ |
|--------------------|---------------|---------------------|------------------------|------------------------------|-------|-----------|
| H                  | 5,21          | 1,93                | 0                      | 0                            | 0     | 0         |
| 3-CH <sub>3</sub>  | 5,67          | 2,16                | +0,46                  | +0,23                        | -0,69 | -0,08     |
| 4-CH <sub>3</sub>  | 6,03          | 2,15                | +0,82                  | +0,22                        | -1,42 | -0,14     |
| 3-NH <sub>2</sub>  | 6,04          | 2,18                | +0,83                  | +0,25                        | -1,41 | -0,14     |
| 3-OCH <sub>3</sub> | 4,78          | 1,52                | -0,43                  | -0,41                        | +0,45 | +0,07     |
| 4-OCH <sub>3</sub> | 6,58          | 2,40                | +1,37                  | +0,47                        | -2,27 | -0,23     |

Características das correlações:

$$\rho \text{ (espécies HL)} = -6,01$$

$$\rho' \text{ (complexos 1:2)} = 4,51$$

$$r \text{ (coeficiente de correlação)} = 0,995$$

Coeficiente de correlação teórico para N=2=graus de liberdade, a um nível de significância de 99,9% = 0,974.

Os valores de  $\rho'$  são positivos, o que significa que as reacções de complexação são favorecidas pela diminuição da densidade de carga no centro reaccional. A semelhança dos valores deste parâmetro reflecte a consistência das constantes de estabilidade utilizadas, que neste exemplo não é notável.

## b) Complexos de zinco (II)

Os complexos de zinco (II) com piridinas foram também estudados por DESAI e KABADI (79); tal como no caso anterior foram determinadas constantes de estabilidade dos complexos ZnL, ZnL<sub>2</sub> e também de ZnL<sub>3</sub>, sendo de prever a existência do complexo ZnL<sub>4</sub>.

Quadro V.5

## COMPLEXOS DE ZINCO (II) COM PIRIDINAS SUBSTITUÍDAS (COMPLEXOS 1:1)

| Substituinte       | $\log K_{HL}$ | $\log K_{ML}$ | $\Delta_R \log K_{HL}$ | $\Delta_R \log K_{ML}$ | $S_f$ | $\sigma'$ |
|--------------------|---------------|---------------|------------------------|------------------------|-------|-----------|
| H                  | 5,21          | 1,09          | 0                      | 0                      | 0     | 0         |
| 3-CH <sub>3</sub>  | 5,67          | 1,23          | +0,46                  | +0,14                  | -0,32 | -0,08     |
| 4-CH <sub>3</sub>  | 6,03          | 1,30          | +0,82                  | +0,21                  | -0,61 | -0,14     |
| 3-NH <sub>2</sub>  | 6,04          | 1,34          | +0,83                  | +0,25                  | -0,38 | -0,14     |
| 3-OCH <sub>3</sub> | 4,78          | 0,90          | -0,43                  | -0,19                  | +0,24 | +0,07     |
| 4-OCH <sub>3</sub> | 6,58          | 1,53          | +1,37                  | +0,44                  | -0,93 | -0,23     |

Características das correlações:

$$\rho \text{ (espécies HL)} = -6,01$$

$$\rho' \text{ (complexos 1:1)} = 3,98$$

$$r \text{ (coeficiente de correlação)} = 0,999$$

Coeficiente de correlação teórico para N=2=4 graus de liberdade, a um nível de significância de 99,9% = 0,974.

Quadro V.6

## COMPLEXOS DE ZINCO (II) COM PIRIDINAS SUBSTITUÍDAS (COMPLEXOS 1:2)

| Substituinte       | $\log K_{HL}$ | $\log \beta_{ML_2}$ | $\Delta_R \log K_{HL}$ | $\Delta_R \log \beta_{ML_2}$ | $S_f$ | $\sigma'$ |
|--------------------|---------------|---------------------|------------------------|------------------------------|-------|-----------|
| H                  | 5,21          | 1,71                | 0                      | 0                            | 0     | 0         |
| 3-CH <sub>3</sub>  | 5,67          | 1,91                | +0,46                  | +0,20                        | -0,72 | -0,08     |
| 4-CH <sub>3</sub>  | 6,03          | 2,11                | +0,82                  | +0,40                        | -1,24 | -0,14     |
| 3-NH <sub>2</sub>  | 6,04          | 2,16                | +0,83                  | +0,45                        | -1,21 | -0,14     |
| 3-OCH <sub>3</sub> | 4,78          | 1,40                | -0,43                  | -0,31                        | +0,55 | +0,07     |
| 4-OCH <sub>3</sub> | 6,58          | 2,31                | +1,37                  | +0,60                        | -2,14 | -0,23     |

Características das correlações:

$$\rho \text{ (espécies HL)} = -6,01$$

$$\rho' \text{ (complexos 1:2)} = 4,45$$

$$r \text{ (coeficiente de correlação)} = 0,999$$

Coeficiente de correlação teórico para N=2=4 graus de liberdade, a um nível de significância de 99,9% = 0,974.

Nos quadros V.5 a V.7 apresenta-se o cálculo de  $S_f$  para estes complexos e, na fig. 8, as correlações deste factor com o parâmetro  $\sigma'$  «efectivo» para os substituintes considerados.

Tanto a fig. 8 como os coeficientes de correlação calculados mostram excelentes correlações lineares

entre  $S_f$  e  $\sigma'$ , sobretudo no caso dos complexos  $ZnL$  e  $ZnL_2$ ; para os complexos  $ZnL_3$  não é tão satisfatória, o que deve ser atribuído a erros cometidos nas determinações experimentais das constantes respectivas ou no seu cálculo.

Neste exemplo, como em todos os outros, as reacções

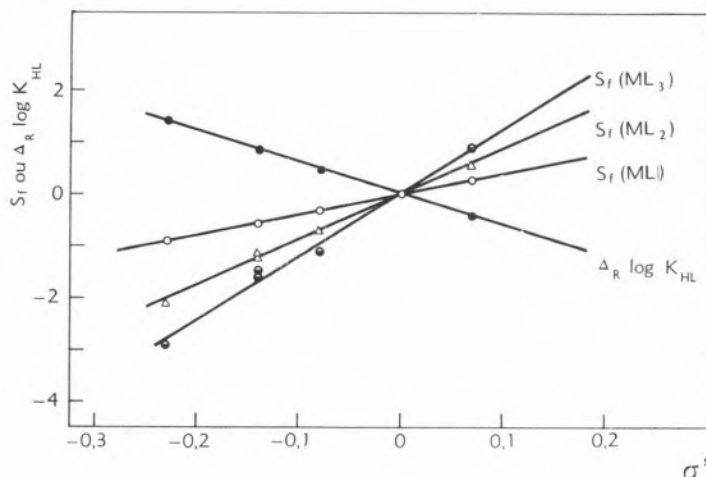


Fig. 8 — Correlações de  $S_f$  e  $\Delta_R \log K_{HL}$  com o parâmetro  $\sigma'$  para complexos 1:1, 1:2 e 1:3 de zinco (II) com piridinas substituídas.

Quadro V.7

COMPLEXOS DO ZINCO (II) COM PIRIDINAS SUBSTITUÍDAS (COMPLEXOS 1:3)

| Substituinte       | $\log K_{HL}$ | $\log \beta_{ML_3}$ | $\Delta_R \log K_{HL}$ | $\Delta_R \log \beta_{ML_3}$ | $S_f$ | $\sigma'$ |
|--------------------|---------------|---------------------|------------------------|------------------------------|-------|-----------|
| H                  | 5,21          | 1,92                | 0                      | 0                            | 0     | 0         |
| 3-CH <sub>3</sub>  | 5,67          | 2,18                | +0,46                  | +0,26                        | -1,12 | -0,08     |
| 4-CH <sub>3</sub>  | 6,03          | 2,85                | +0,82                  | +0,93                        | -1,49 | -0,14     |
| 3-NH <sub>2</sub>  | 6,04          | 2,78                | +0,83                  | +0,86                        | -1,63 | -0,14     |
| 3-OCH <sub>3</sub> | 4,78          | 1,54                | -0,43                  | -0,38                        | +0,91 | +0,07     |
| 4-OCH <sub>3</sub> | 6,58          | 3,08                | +1,37                  | +1,16                        | -2,95 | -0,23     |

Características das correlações:

$\rho$  (espécies HL) = 6,01

$\rho'$  (complexos 1:3) = 4,14

$r$  (coeficiente de correlação) = 0,959

Coefficiente de correlação teórico para  $N-2=4$  graus de liberdade a um nível de significância de 99 % = 0,917.

de complexação são favorecidas por substituintes que diminuem a densidade de carga no centro reaccional; os três valores de  $\rho'$  são semelhantes, reflectindo uma não mais que aceitável consistência das constantes de estabilidade utilizadas.

c) Complexos de cobre (II)

O único estudo completo sobre os complexos de cobre (II) com piridinas deve-se a BJERRUM (77), sendo, no entanto, limitado ao ligando não substituído. Não existe outro trabalho que trate especificamente deste tema e conhecem-se apenas valores dispersos de constantes de estabilidade de complexos  $CuL$  (29), alguns dos quais foram determinados no nosso laboratório.

No quadro V.8 apresenta-se o cálculo de  $S_f$  para estes complexos e, na fig. 9, a correlação deste factor com o parâmetro  $\sigma'$ .

Também neste caso há uma boa correlação linear entre  $S_f$  e  $\sigma'$  e, em virtude, do sinal positivo de  $\rho'$ , pode concluir-se que a reacção  $Cu + HL \rightleftharpoons CuL + L$  é favorecida pela diminuição da densidade de carga no centro reaccional.

Quadro V.8

## COMPLEXOS DO COBRE (II) COM PIRIDINAS SUBSTITUÍDAS (COMPLEXOS 1:1)

| Substituinte      | $\log K_{HL}$ | $\log K_{ML}$ | $\Delta_R \log K_{HL}$ | $\Delta_R \log K_{ML}$ | $S_f$ | $\sigma'$ |
|-------------------|---------------|---------------|------------------------|------------------------|-------|-----------|
| H                 | 5,21          | 2,41          | 0                      | 0                      | 0     | 0         |
| 3-CH <sub>3</sub> | 5,67          | 2,64          | +0,46                  | +0,23                  | -0,23 | -0,08     |
| 4-CH <sub>3</sub> | 6,03          | 2,82          | +0,82                  | +0,41                  | -0,41 | -0,14     |
| 3-OH              | 4,88          | 2,17          | -0,33                  | -0,24                  | +0,09 | +0,06     |
| 3-NH <sub>2</sub> | 6,04          | 2,80          | +0,83                  | +0,39                  | -0,44 | -0,14     |
| 4-COOH            | 4,90          | 2,35          | -0,31                  | -0,06                  | +0,25 | +0,05     |

Características das correlações:

 $p$  (espécies HL) = -6,01

 $p'$  (complexos 1:1) = 3,01

 $r$  (coeficiente de correlação) = 0,976

 Coeficiente de correlação teórico para  $N-2=4$  graus de liberdade, a um nível de significância de 99,9% = 0,974.

Os exemplos apresentados levam a crer que o comportamento de todos os complexos simples das piridinas é semelhante, variando apenas o valor do parâmetro  $\rho'$ ; esse valor diminui regularmente na ordem  $Cd > Zn > Cu$ , série de iões bivalentes considerada, e é curioso notar que essa é a ordem do aumento de  $I_2$ , segunda energia de ionização dos elementos respectivos (v. quadro V.9).

O reduzido número de casos estudados não permite mais do que a simples constatação desta tendência; o problema tem, porém, interesse bastante para tornar desejável a continuação dos trabalhos sobre estes sistemas.

Quadro V.9

 RELAÇÃO ENTRE O VALOR DE  $\rho'$  E A SEGUNDA ENERGIA DE IONIZAÇÃO DOS ELEMENTOS

| Elemento | $\rho'$ (complexos 1:1) | $I_2$ (eV) |
|----------|-------------------------|------------|
| Cd       | 4,16                    | 16,904     |
| Zn       | 3,98                    | 17,96      |
| Cu       | 3,01                    | 20,29      |

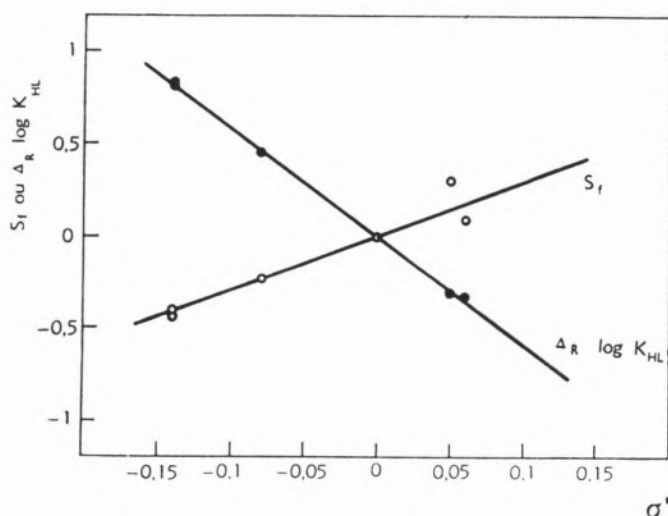
## Exemplo n.º 5: Complexos de prata (I) com anilinas substituídas

Os complexos de prata (I) com a anilina e seus derivados substituídos foram estudados por ARMEANU e LUCA (80), que determinaram constantes de estabilidade para as espécies  $AgL$ ,  $AgL_2$  e  $AgL_3$ , embora sejam de admitir espécies de ordem superior (25).

Consideraremos apenas os complexos 1:2, pois, tanto para os complexos 1:1 como para os 1:3, apenas foram determinados três valores susceptíveis de serem tratados segundo o método por nós proposto.

No quadro V.10 apresentam-se os cálculos do factor  $S_f$ , utilizando-se valores de  $\log K_{HL}$  referidos na literatura (81); o parâmetro do substituinte adequado à correlação é, como já vimos,  $\sigma^-$ .

Na fig. 10 pode apreciar-se uma satisfatória correlação linear entre os valores de  $S_f$  e  $\sigma^-$ ; o valor


 Fig. 9 — Correlações de  $S_f$  e  $\Delta_R \log K_{HL}$  com o parâmetro  $\sigma'$  para complexos 1:1 de cobre (II) com piridinas substituídas.

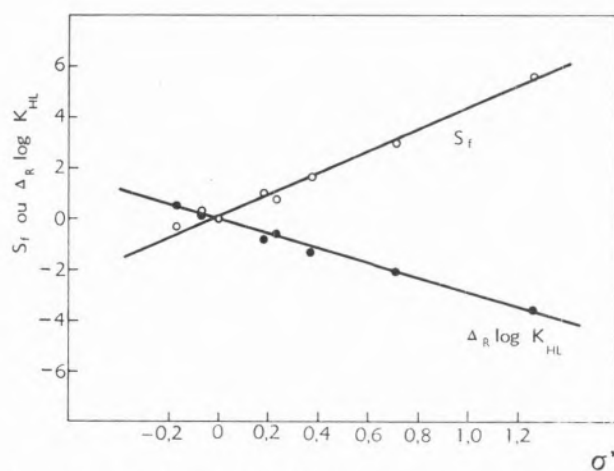


Fig. 10 — Correlação de  $S_f$  e  $\Delta_R \log K_{HL}$  com o parâmetro  $\sigma'$  para complexos 1:2 de prata (I) com anilinas substituídas.

calculado de  $\rho'$  é 2,17, mostrando que a reacção  $\text{Ag} + 2\text{HL} \rightleftharpoons \text{AgL}_2 + 2\text{H}$  é favorecida por substituintes que diminuam a densidade de carga no centro reaccional, embora este efeito não seja tão acentuado como no caso das piridinas. Também neste sistema é provável a existência de ligações  $\pi$  metal-ligando, embora, como veremos adiante, essa existência não se possa interir a partir dos valores das constantes de estabilidade.

Quadro V.10

COMPLEXOS DE PRATA (I) COM ANILINAS SUBSTITUÍDAS (COMPLEXOS 1:2)

| Substituinte      | $\log K_{HL}$ | $\log \beta_{ML_2}$ | $\Delta_R \log K_{HL}$ | $\Delta_R \log \beta_{ML_2}$ | $S_f$ | $\sigma'$ |
|-------------------|---------------|---------------------|------------------------|------------------------------|-------|-----------|
| H                 | 4,58          | 3,07                | 0                      | 0                            | 0     | 0         |
| m-CH <sub>3</sub> | 4,69          | 3,63                | +0,11                  | +0,56                        | +0,34 | -0,07     |
| p-CH <sub>3</sub> | 5,12          | 3,86                | +0,54                  | +0,79                        | -0,29 | -0,17     |
| m-NO <sub>2</sub> | 2,50          | 1,88                | -2,08                  | -1,19                        | +2,97 | +0,71     |
| p-NO <sub>2</sub> | 1,02          | 1,55                | -3,56                  | -1,52                        | +5,60 | +1,27     |
| m-Cl              | 3,34          | 2,13                | -1,24                  | -0,94                        | +1,54 | +0,37     |
| p-Cl              | 3,98          | 2,65                | -0,60                  | -0,42                        | +0,78 | +0,23     |
| p-I               | 3,78          | 2,50                | -0,80                  | -0,57                        | +1,03 | +0,18     |

Características das correlações:

- $\rho$  (espécies HL) = -2,81  
 $\rho'$  (complexos  $\text{ML}_2$ ) = 2,17  
 $r$  (coeficiente de correlação) = 0,990

Coefficiente de correlação teórico para  $N-2=6$  graus de liberdade, a um nível de significância de 99,0 % = 0,834.

Exemplo n.º 6: Complexos de cobre (II) com ácidos benzóicos substituídos

Estes complexos foram estudados por MAY e JONES num meio de dioxana e água em partes iguais (82). Os autores calcularam constantes de estabilidade para os complexos 1:1 e 1:2, tendo também verificado que essas constantes variavam inversamente com o parâmetro  $\sigma'$  efectivo para o meio escolhido; este trabalho é posterior à nossa primeira comunicação (70) e, embora os autores tenham trabalhado independentemente, é interessante notar que chegam a idênticas conclusões acerca do factor estabilizante daqueles complexos, a formação de ligações  $\pi$  metal-ligando.

Este ponto de vista foi, no entanto, posto em dúvida por YINGST e MC-DANIEL (83), que sugeriram a possibilidade de ser antes a formação de complexos polinucleares a causa responsável pelo comportamento observado. A argumentação destes autores não é, porém, muito convincente e, até prova mais con-

Quadro V.11

COMPLEXOS DE COBRE (II) COM ÁCIDOS BENZÓICOS SUBSTITUÍDOS (COMPLEXOS 1:1)

| Substituinte                      | $\log K_{HL}$ | $\log K_{ML}$ | $\Delta_R \log K_{HL}$ | $\Delta_R \log K_{ML}$ | $S_f$ | $\sigma'$ |
|-----------------------------------|---------------|---------------|------------------------|------------------------|-------|-----------|
| H                                 | 5,79          | 3,91          | 0                      | 0                      | 0     | 0         |
| m-F                               | 5,40          | 4,14          | -0,39                  | +0,23                  | +0,62 | +0,39     |
| p-F                               | 5,42          | 4,15          | -0,37                  | +0,24                  | +0,61 | +0,37     |
| m-Cl                              | 5,48          | 4,08          | -0,31                  | +0,17                  | +0,48 | +0,31     |
| p-Cl                              | 5,19          | 4,20          | -0,60                  | +0,29                  | +0,89 | +0,60     |
| m-Br                              | 5,32          | 4,11          | -0,47                  | -0,20                  | +0,67 | +0,47     |
| p-Br                              | 5,59          | 4,00          | -0,20                  | +0,09                  | +0,29 | +0,20     |
| m-I                               | 5,40          | 4,15          | -0,39                  | +0,24                  | +0,63 | +0,39     |
| p-I                               | 5,28          | 4,23          | -0,51                  | +0,32                  | +0,83 | +0,51     |
| m-t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | 5,67          | 4,00          | -0,12                  | -0,09                  | +0,21 | +0,12     |
| p-t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | 5,63          | 4,11          | -0,16                  | +0,20                  | +0,36 | +0,16     |
| m-OH                              | 5,85          | 3,88          | +0,06                  | -0,03                  | -0,09 | -0,06     |
| p-OH                              | 6,03          | 3,78          | +0,24                  | -0,13                  | -0,37 | -0,24     |
| m-NO <sub>2</sub>                 | 4,92          | 4,40          | -0,87                  | +0,49                  | +1,36 | +0,87     |
| p-NO <sub>2</sub>                 | 4,78          | 4,43          | -1,01                  | +0,52                  | +1,53 | +1,01     |
| p-OCH <sub>3</sub>                | 6,12          | 3,71          | +0,33                  | -0,20                  | -0,53 | -0,33     |
| p-CH <sub>3</sub>                 | 6,12          | 3,78          | +0,33                  | -0,13                  | -0,46 | -0,33     |

Características das correlações:

- $\rho$  (espécies HL) = -1,00  
 $\rho'$  (complexos 1:1) = 1,54  
 $r$  (coeficiente de correlação) = 0,998

Coefficiente de correlação teórico para  $N-2=15$  graus de liberdade, a um nível de significância de 99,9 % = 0,725.



cludente, parece-nos ser de manter a hipótese original.

Nos quadros V.11 e V.12 apresentam-se os cálculos do factor  $S_f$  e na fig. 11 as suas correlações com  $\sigma'$  «efectivo», calculado por meio da equação  $\Delta_R \log K_{HL} = \rho \sigma'$ , fazendo  $\rho = -1$ .

São de notar as excelentes correlações obtidas e a consistência dos valores de  $\rho'$  obtidos no caso dos complexos 1:1 e 1:2.

#### Exemplo n.º 7: Complexos de ferro (III) com fenóis substituídos

Os complexos do ferro (III) com fenóis substituídos foram estudados por JABALPURWALA e MILBURN (84, 85), que verificaram existir uma relação linear entre os va-

Quadro V.12

#### COMPLEXOS DE COBRE (II) COM ÁCIDOS BENZÓICOS SUBSTITUÍDOS (COMPLEXOS 1:2)

| Substituinte                      | $\log K_{HL}$ | $\log \beta_{ML_2}$ | $\Delta_R \log K_{HL}$ | $\Delta_R \log \beta_{ML_2}$ | $S_f$ | $\sigma'$ |
|-----------------------------------|---------------|---------------------|------------------------|------------------------------|-------|-----------|
| H                                 | 5,79          | 7,56                | 0                      | 0                            | 0     | 0         |
| m-F                               | 5,40          | 7,92                | -0,39                  | +0,36                        | +1,14 | +0,39     |
| p-F                               | 5,42          | 7,96                | -0,37                  | +0,40                        | +1,14 | +0,37     |
| m-Cl                              | 5,48          | 7,84                | -0,31                  | +0,28                        | +0,90 | +0,31     |
| p-Cl                              | 5,19          | 8,10                | -0,60                  | +0,54                        | +1,74 | +0,60     |
| m-Br                              | 5,32          | 7,96                | -0,47                  | +0,40                        | +1,34 | +0,47     |
| p-Br                              | 5,59          | 7,70                | -0,20                  | +0,14                        | +0,54 | +0,20     |
| m-I                               | 5,40          | 7,96                | -0,39                  | +0,40                        | +1,18 | +0,39     |
| p-I                               | 5,28          | 8,13                | -0,51                  | +0,57                        | +1,59 | +0,51     |
| m-t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | 5,67          | 7,65                | -0,12                  | +0,09                        | +0,33 | +0,12     |
| p-t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | 5,63          | 7,89                | -0,16                  | +0,33                        | +0,65 | +0,16     |
| m-OH                              | 5,85          | 7,45                | +0,06                  | -0,11                        | -0,23 | -0,06     |
| p-OH                              | 6,03          | 7,26                | +0,24                  | -0,30                        | -0,78 | -0,24     |
| m-NO <sub>2</sub>                 | 4,92          | 8,51                | -0,87                  | +0,95                        | +2,69 | +0,87     |
| p-NO <sub>2</sub>                 | 4,78          | 8,54                | -1,01                  | +0,98                        | +3,00 | +1,01     |
| p-OCH <sub>3</sub>                | 6,12          | 7,13                | +0,33                  | -0,43                        | -1,09 | -0,33     |
| p-CH <sub>3</sub>                 | 6,12          | 7,26                | +0,35                  | -0,30                        | -0,96 | -0,33     |

#### Características das correlações:

$\rho$  (espécies HL) = -1,00

$\rho'$  (complexos 1:2) = 1,53

$r$  (coeficiente de correlação) = 0,999

Coeficiente de correlação teórico para  $N-2=15$  graus de liberdade, a um nível de significância de 99,9 % = 0,725.

lores de  $\log K_{ML}$  e  $\log K_{HL}$ , atribuindo alguns desvios encontrados a diferenças nas entropias de formação daquelas espécies ou à formação de ligações duplas entre o ião  $Fe^{3+}$  e os iões fenolato.

Num dos nossos trabalhos (72) tínhamos concluído pela impossibilidade de correlação entre o factor  $S_f$  e o parâmetro  $\sigma$  de HAMMETT, justificando esta anomalia

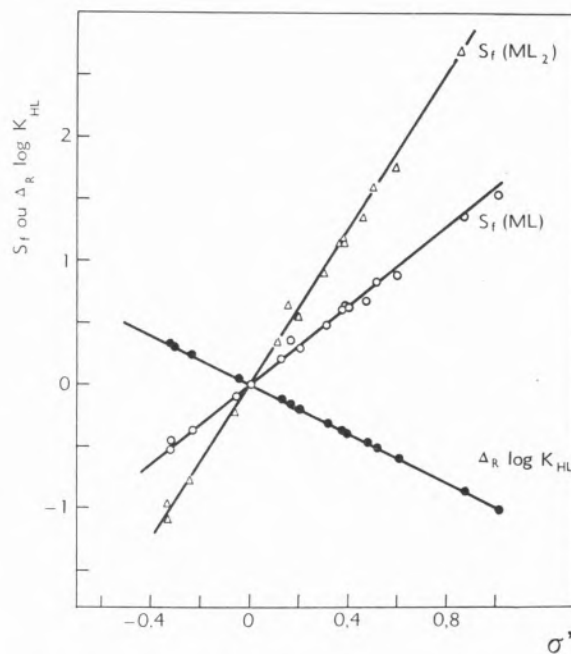
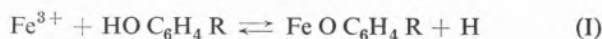


Fig. 11 — Correlações de  $S_f$  e  $\Delta_R \log K_{HL}$  com o parâmetro  $\sigma'$  para complexos 1:1 e 1:2 de cobre (II) com ácidos benzóicos substituídos.

pelo facto de o ião  $Fe^{3+}$  não ser um doador, mas sim um receptor  $\pi$  (69), e notando que mesmo para as constantes de ionização dos próprios fenóis não se conseguia uma correlação satisfatória com  $\sigma$ .

Utilizando os valores mais recentes dos mesmos autores (85), obtêm-se, no entanto, boas correlações lineares com  $\sigma'$ , conforme pode concluir-se a partir dos valores apresentados no quadro V.13 e na fig. 12.

O valor de  $\rho' = 0$  significa que a reacção



não é afectada por variações do substituinte, o que constitui um resultado curioso; na verdade, ou as variações de entalpia nas reacções

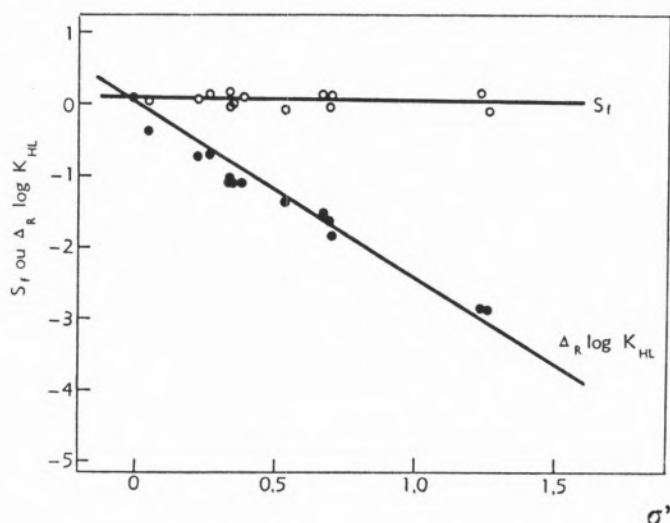
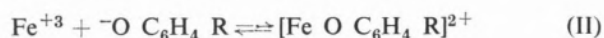


Fig. 12 — Correlações de  $S_f$  e  $\Delta_R \log K_{HL}$  com o parâmetro  $\sigma'$  para complexos 1:1 de ferro (III) com fenóis substituídos.



se compensam perfeitamente, ou o factor fundamental a considerar não é a variação de entalpia mas a variação de entropia na primeira reacção (I), que, evidentemente, não é afectada de um modo regular pela posição e tipo de substituintes.

A possibilidade de inclusão no quadro V.13 dos derivados *orto*-substituídos dá certo apoio a esta hipótese e, por seu lado, JABALPURWALA e MULBURN afirmam também que as variações de entropia são de capital importância para explicar o comportamento deste sistema (85); um futuro artigo já anunciado por estes autores deverá permitir confirmar estas previsões (1).

*Exemplos n.ºs 8 a 12: Complexos do ácido  $\alpha$ -di(carboximetil)amino- $\alpha$ -fenilacético e derivados com metais alcalino-terrosos e zinco*

IRVING e MILES (86) sintetizaram diversos compostos com propriedades complexantes, substituindo um átomo de hidrogénio num grupo metilénico do ácido nitrilotriacético (NITA) por um radical arílico com diversos substituintes na posição *para*.

Quadro V.13

COMPLEXOS DE FERRO (III) COM FENÓIS SUBSTITUÍDOS (COMPLEXOS 1:1)

| Substituinte      | $\log K_{HL}$ | $\log K_{ML}$ | $\Delta_R \log K_{HL}$ | $\Delta_R \log K_{ML}$ | $S_f$ | $\sigma'$ |
|-------------------|---------------|---------------|------------------------|------------------------|-------|-----------|
| H                 | 9,90          | 8,75(*)       | 0                      | 0                      | 0     | 0         |
| o-NO <sub>2</sub> | 7,04          | 5,99          | -2,86                  | -2,76                  | +0,10 | 1,24      |
| m-NO <sub>2</sub> | 8,04          | 6,95          | -1,86                  | -1,80                  | +0,06 | 0,71      |
| p-NO <sub>2</sub> | 7,02          | 5,74          | -2,88                  | -3,01                  | -0,13 | 1,27      |
| o-F               | 8,49          | 7,19          | -1,41                  | -1,56                  | -0,15 | 0,54      |
| m-F               | 8,81          | 7,77          | -1,09                  | -1,98                  | +0,11 | 0,34      |
| p-F               | 9,46          | 8,29          | -0,44                  | -0,46                  | -0,02 | 0,05      |
| o-Cl              | 8,33          | 7,26          | -1,57                  | -1,49                  | +0,08 | 0,68      |
| m-Cl              | 8,76          | 7,52          | -1,14                  | -1,23                  | -0,09 | 0,34      |
| p-Cl              | 9,10          | 7,95          | -0,80                  | -0,80                  | +0,00 | 0,23      |
| o-Br              | 8,22          | 6,98          | -1,68                  | -1,77                  | -0,09 | 0,70      |
| m-Br              | 8,75          | 7,65          | -1,15                  | -1,10                  | +0,05 | 0,39      |
| p-Br              | 9,06          | 8,00          | -0,84                  | -0,75                  | +0,09 | 0,27      |
| m-I               | 8,74          | 7,57          | -1,16                  | -1,18                  | -0,02 | 0,35      |

(\*) Valor calculado.

Características das correlações:

$\rho$  (espécies HL) = -2,42

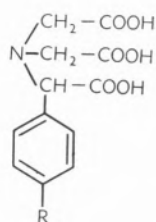
$\rho'$  (complexos 1:1) = 0,00

$r$  (coeficiente de correlação) = 0,988

Coefficiente de correlação teórico para  $N-2=12$  graus de liberdade, a um nível de significância de 99,9 % = 0,780.

(1) Durante a composição do presente trabalho foi publicado o artigo a que nos referimos (*J. Am. Chem. Soc.*, 89, 54 1967), confirmando, realmente, as nossas previsões.

Os ligandos resultantes correspondem à fórmula



e formam complexos de estabilidade comparável com a dos complexos do ácido de que derivam.

As reacções correspondentes podem ser interpretadas a partir das correlações de  $S_f$  com  $\sigma'$ , tal como o fizeram os autores acima indicados, embora este último parâmetro tivesse sido derivado para o caso particular dos ligandos considerados, de tal modo que o factor  $S_f$  fica com sinal contrário ao que se obtém utilizando o parâmetro  $\sigma$  de HAMMETT.

IRVING e MILES determinaram constantes de estabilidade para os complexos dos metais alcalino-terrosos e zinco, o que oferece uma oportunidade particularmente interessante para estudar o que acontece ao aplicar o nosso método a sistemas onde a formação de ligações  $\pi$  não é possível.

Nos quadros V.14 a V.18 apresentam-se os cálculos de  $S_f$ ; devido ao reduzido número de ligandos utilizados, não se determinaram coeficientes de correlação e indicam-se apenas os valores de  $\rho'$ . Os valores de

Quadro V.14

COMPLEXOS DO MAGNÉSIO (II) COM DERIVADOS SUBSTITUÍDOS DO ÁCIDO NITRILOTRIACÉTICO (COMPLEXOS 1:1)

| Substituinte     | $\log K_{HL}$ | $\log K_{ML}$ | $\Delta_R \log K_{HL}$ | $\Delta_R \log K_{ML}$ | $S_f$ | $\sigma'$ |
|------------------|---------------|---------------|------------------------|------------------------|-------|-----------|
| H                | 9,26          | 4,64          | 0                      | 0                      | 0     | 0         |
| Cl               | 8,88          | 4,45          | -0,38                  | -0,19                  | +0,19 | +0,23     |
| CH <sub>3</sub>  | 9,45          | 4,74          | +0,19                  | +0,10                  | -0,09 | -0,17     |
| OCH <sub>3</sub> | 9,51          | 4,75          | +0,25                  | +0,11                  | -0,14 | -0,19     |

Características das correlações:

$$\rho \text{ (espécies HL)} = -1,55$$

$$\rho' \text{ (complexos 1:1)} = 0,85$$

$K_{HL}$ , referem-se à ionização do protão ligado ao átomo de azoto (86).

Na fig. 13 apresentam-se as correlações de  $S_f$  com o parâmetro  $\sigma$  de HAMMETT, sendo curioso verificar que os valores de  $\rho'$  aumentam à medida que os complexos se tornam menos estáveis.

Esta conclusão não é óbvia e a ordem indicada verifica-se apenas na ausência de ligações  $\pi$  metal-ligando; em tais condições, a diferença  $\Delta_R \log K_{ML} - \Delta_R \log K_{HL}$ , diminui à medida que o metal M se torna mais pola-

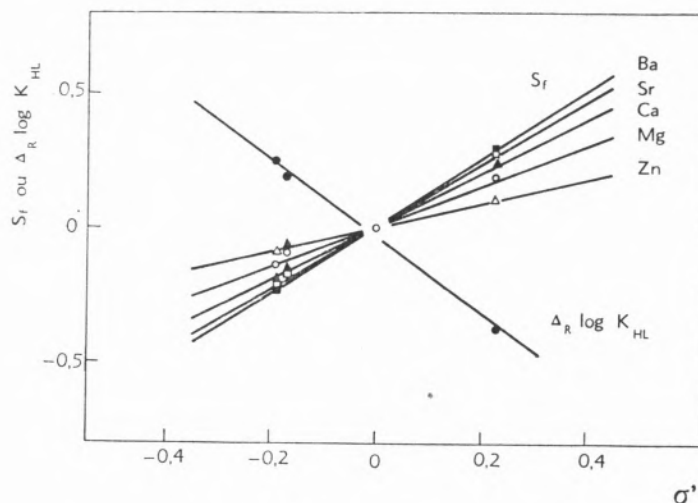


Fig. 13 — Correlações de  $S_f$  e  $\Delta_R \log K_{HL}$  com o parâmetro  $\sigma'$  para complexos 1:1 de bário (II), estrôncio (II), cálcio (II), magnésio (II) e zinco (II) com derivados do ácido  $\alpha$ -di(carboximetil)amino- $\alpha$ -fenilacético.

Quadro V.15

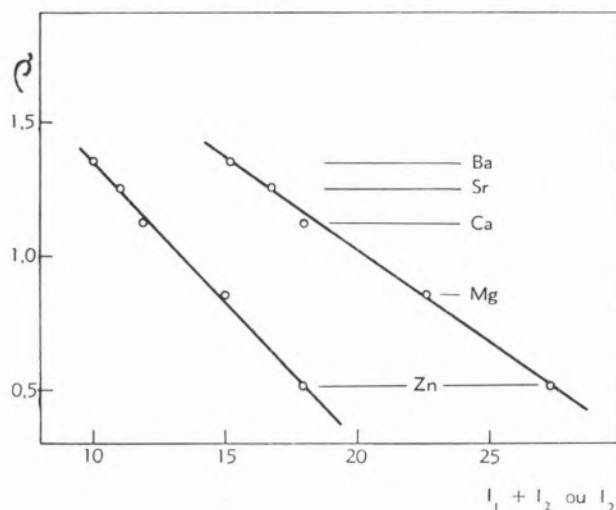
## COMPLEXOS DE CÁLCIO (II) COM DERIVADOS SUBSTITUÍDOS DO ÁCIDO NITRILOTRIACÉTICO (COMPLEXOS 1:1)

| Substituinte     | $\log K_{HL}$ | $\log K_{ML}$ | $\Delta_R \log K_{HL}$ | $\Delta_R \log K_{ML}$ | $S_f$ | $\sigma'$ |
|------------------|---------------|---------------|------------------------|------------------------|-------|-----------|
| H                | 9,26          | 6,17          | 0                      | 0                      | 0     | 0         |
| Cl               | 8,88          | 6,05          | -0,38                  | -0,12                  | +0,26 | +0,23     |
| CH <sub>3</sub>  | 9,45          | 6,22          | +0,19                  | +0,05                  | -0,14 | -0,17     |
| OCH <sub>3</sub> | 9,51          | 6,24          | +0,25                  | +0,07                  | -0,18 | -0,19     |

Características da correlação:

$$\rho' \text{ (complexos 1:1)} = 1,12$$

rizante, anulando-se quando este for tão polarizante como o próton e tornando-se negativa quando for mais polarizante que o próton. Vimos já um exemplo em que aquela diferença se anulava — o dos complexos de ferro (III) com os fenóis — e embora neste caso possa haver outra explicação em termos de variações anômalas de entropia, pode acontecer que a causa seja a que acima se indica. Tudo isto só é válido, porém, se os valores de  $\log K_{ML}$  aumentarem à medida que  $\sigma$  diminui, tal como acontece com os valores de  $\log K_{HL}$ ; nesse caso as ligações metal-ligando serão covalentes simples, da mesma natureza que as ligações entre o próton e o ligando.

Fig. 14 — Variação do parâmetro  $\rho'$  com a energia de ionização dos metais alcalino-terrosos e do zinco.

Quadro V.16

## COMPLEXOS DE ESTRÔNCIO (II) COM DERIVADOS SUBSTITUÍDOS DO ÁCIDO NITRILOTRIACÉTICO (COMPLEXOS 1:1)

| Substituinte     | $\log K_{HL}$ | $\log K_{ML}$ | $\Delta_R \log K_{HL}$ | $\Delta_R \log K_{ML}$ | $S_f$ | $\sigma'$ |
|------------------|---------------|---------------|------------------------|------------------------|-------|-----------|
| H                | 9,26          | 4,44          | 0                      | 0                      | 0     | 0         |
| Cl               | 8,88          | 4,35          | -0,38                  | -0,09                  | +0,29 | +0,23     |
| CH <sub>3</sub>  | 9,45          | 4,48          | +0,04                  | +0,04                  | -0,15 | -0,17     |
| OCH <sub>3</sub> | 9,51          | 4,49          | +0,25                  | +0,05                  | -0,20 | -0,19     |

Características da correlação:

$$\rho' \text{ (complexos 1:1)} = 1,25$$

Estes exemplos permitem também confirmar a nossa observação anterior acerca das variações do parâmetro  $\rho'$  com a energia de ionização dos metais; na verdade, como pode apreciar-se na fig. 14,  $\rho'$  varia linearmente, quer com a soma  $I_1 + I_2$  das duas primeiras energias de ionização respectivas, quer com apenas  $I_2$ , o que é normal, pois para estes elementos existe também uma relação linear entre  $I_1$  e  $I_2$ , tal como já demonstrámos num trabalho anterior (87). Para os metais alcalino-terrosos pode também obter-se uma excelente correlação linear entre o parâmetro  $\rho'$  e as electronegatividades dos elementos considerados, mas esta relação não é extensiva ao zinco que é um metal de um subgrupo B no Quadro Periódico.

Quadro V.17

## COMPLEXOS DE BÁRIO (II) COM DERIVADOS SUBSTITUÍDOS DO ÁCIDO NITRILOTRIACÉTICO (COMPLEXOS 1:1)

| Substituinte     | $\log K_{HL}$ | $\log K_{ML}$ | $\Delta_R \log K_{HL}$ | $\Delta_R \log K_{ML}$ | $S_f$ | $\sigma'$ |
|------------------|---------------|---------------|------------------------|------------------------|-------|-----------|
| H                | 9,26          | 4,28          | 0                      | 0                      | 0     | 0         |
| Cl               | 8,88          | 4,21          | -0,38                  | -0,07                  | +0,31 | +0,23     |
| CH <sub>3</sub>  | 9,45          | 4,31          | +0,19                  | +0,03                  | -0,16 | -0,17     |
| OCH <sub>3</sub> | 9,51          | 4,32          | +0,25                  | +0,04                  | -0,21 | -0,19     |

Características da correlação:

$$\rho' \text{ (complexos 1:1)} = 1,35$$



Quadro V.18

## COMPLEXOS DE ZINCO (II) COM DERIVADOS SUBSTITUÍDOS DO ÁCIDO NITRILOTRIACÉTICO (COMPLEXOS 1:1)

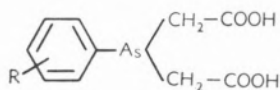
| Substituinte     | $\log K_{HL}$ | $\log K_{ML}$ | $\Delta_R \log K_{HL}$ | $\Delta_R \log K_{ML}$ | $S_f$ | $\sigma'$ |
|------------------|---------------|---------------|------------------------|------------------------|-------|-----------|
| H                | 9,26          | 9,78          | 0                      | 0                      | 0     | 0         |
| Cl               | 8,88          | 9,51          | -0,38                  | -0,27                  | +0,11 | +0,23     |
| CH <sub>3</sub>  | 9,45          | 9,90          | +0,19                  | +0,12                  | -0,07 | -0,17     |
| OCH <sub>3</sub> | 9,51          | 9,95          | +0,25                  | +0,17                  | -0,08 | -0,19     |

Características da correlação:

$$\rho' (\text{complexos 1:1}) = 0,51$$

## Exemplo n.º 13: Complexos de prata (I) com derivados substituídos do ácido fenilarsina-diacético

L. D. PETTIT e A. ROYSTON (88) sintetizaram diversos derivados do ácido fenilarsina-diacético substituídos no respectivo núcleo benzénico:



ácido fenilarsina-diacético substituído

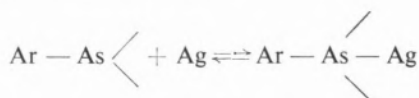
Estes compostos formam complexos moderadamente estáveis com a prata (I), mas não foi possível obter

valores para a associação do protão com o átomo de arsénio, pelo que o tratamento descrito nos exemplos anteriores não pode ser aplicado integralmente.

No entanto, PETTIT e ROYSTON usaram de um artifício que lhes permitiu conservar o formalismo por nós proposto, utilizando as constantes de ionização das anilinas substituídas e admitindo que estes valores eram proporcionais aos dos derivados correspondentes do ácido fenilarsina-diacético (89). Obtiveram assim duas correlações lineares entre os parâmetros  $S_f$  e  $\sigma'$ , uma para os derivados substituídos na posição *meta* e outra para os derivados substituídos na posição *para*.

A razão desta diferença de comportamento deve residir na desigualdade de efeitos conjugativos directos substituinte-átomo de azoto nas anilinas e substituinte-átomo de arsénio nos ligandos considerados; estes efeitos serão mais acentuados na posição *para*, como já vimos, originando assim o desdobramento da correlação simples que seria de esperar se se tivessem utilizado os valores de constantes de associação do protão com o átomo de arsénio.

Dado que estas constantes são, certamente, muito baixas, pensamos nós que talvez possa ignorar-se o equilíbrio correspondente, desde que as soluções não sejam muito ácidas, e considerar como série B (v. alínea 5.1) reacções do tipo



o que leva, como já vimos, à equação  $\Delta_R \log K_{ML} = \rho' \sigma'$ .

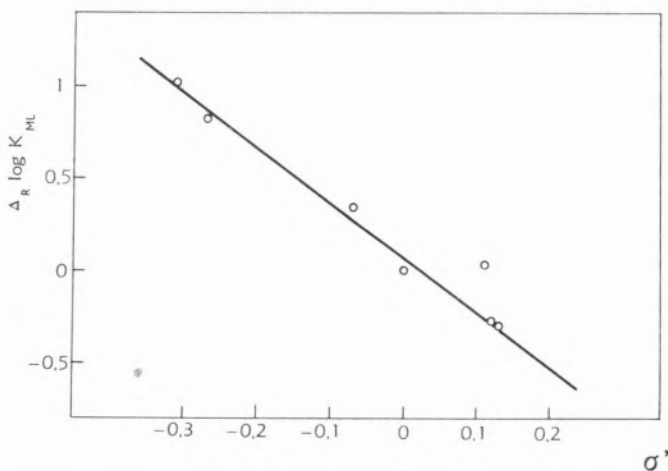


Fig. 15 — Correlação de  $\Delta_R \log K_{ML}$  com o parâmetro  $\sigma'$  para complexos 1:1 de prata (I) com derivados do ácido fenilarsina-diacético.

Utilizando valores de  $\sigma^+$  para os substituintes  $p\text{-CH}_3$  e  $p\text{-Cl}$ , obtém-se realmente uma boa correlação entre aqueles valores (v. quadro V.19), embora não seja possível explicar por que razão o parâmetro  $\sigma$  para o substituinte  $p\text{-OCH}_3$  é normal, dado que se trata também de um grupo  $+$  R.

A interpretação do gráfico obtido (fig. 15) também deixa lugar a dúvidas, pois o sinal negativo de  $\rho'$  leva a crer que a reacção indicada é favorecida pelo aumento de densidade de carga no centro reaccional, o que é estranho, em virtude da reduzida tendência do arsénio para se comportar como doador de electrões. Na verdade, este ligando não forma complexos estáveis com outros iões mais polarizantes que a própria prata (I), nem demonstra afinidade detectável pelo protão, pelo que a particular estabilidade dos seus complexos com aquele elemento é normalmente atribuída à possibilidade da formação de ligações  $\pi$  metal-ligando (25).

Quadro V.19

COMPLEXOS DE PRATA (I) COM DERIVADOS SUBSTITUÍDOS DO ÁCIDO FENILARSINA-DIACÉTICO (COMPLEXOS ML)

| Substituinte       | $\log K_{ML}$ | $\Delta_R \log K_{ML}$ | $\sigma'$ |
|--------------------|---------------|------------------------|-----------|
| H                  | 5,60          | 0                      | 0         |
| m-CH <sub>3</sub>  | 5,95          | +0,35                  | -0,07     |
| p-CH <sub>3</sub>  | 6,62          | +1,02                  | -0,31     |
| p-Cl               | 5,63          | +0,03                  | +0,11     |
| m-OCH <sub>3</sub> | 5,33          | -0,27                  | +0,12     |
| p-OCH <sub>3</sub> | 6,42          | +0,82                  | -0,27     |
| p-COO <sup>-</sup> | 5,30          | -0,30                  | +0,13     |

Características da correlação:

$$\rho' \text{ (complexos ML)} = -2,74$$

$$r \text{ (coeficiente de correlação)} = 0,977$$

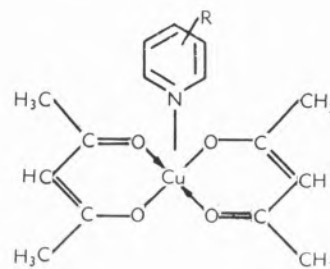
Coefficiente de correlação teórico para  $N=5$  graus de liberdade, a um nível de significância de 99,9 % = 0,951.

Este exemplo será talvez o mais apropriado para mostrar que existem ainda muitas lacunas no conhecimento destes problemas e que a atitude que começa a esboçar-se para se seguirem novos rumos na teoria da ligação química talvez seja realmente justificável.

Exemplo n.º 14: Aductos do acetilacetato de cobre (II) com piridinas substituídas

Neste exemplo o elemento central não é um ião metálico, mas um composto bem definido, o acetilacetato de cobre (II), cuja fórmula é  $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ , habitualmente representada por  $\text{Cu}(\text{acac})_2$ .

Trata-se de um complexo plano que pode combinar-se com uma molécula de piridina, tal como abaixo se representa



Aducto do acetilacetato de cobre (II) com uma piridina substituída

Se tomarmos o plano do acetilacetato de cobre como o plano XY, a formação do aducto com a piridina envolverá provavelmente a interacção de um orbital  $sp_2$  do átomo de azoto com o orbital  $d_{z^2}$  do metal para formar uma ligação sigma, sendo também de admitir como possível a interacção de orbitais  $d_{xz}$  ou  $d_{yz}$  do cobre com orbitais antiligantes do núcleo piridínico para formar ligações  $\pi$ . Se assim for, este núcleo terá uma orientação bem definida em relação ao plano do acetilacetato e não poderá rodar livremente em torno da ligação N—Cu, como aconteceria se essa ligação fosse simples.

Como veremos adiante, os resultados obtidos na aplicação do nosso método dão certo apoio a esta hipótese, embora, uma vez mais, não sejam inteiramente concludentes.

No quadro V.20 apresentam-se os cálculos do factor  $S_f$  para os aductos referidos; os valores das constantes de formação respectivas foram determinados por MAY e JONES, que, neste caso, não conseguiram obter qualquer correlação directa com o parâmetro  $\sigma$  de HAMMETT (90), embora, como pode verificar-se na fig. 16, isso seja possível com o nosso método.

Quadro V.20

 ADUCTOS DO ACETILACETONATO DE COBRE COM  
 PIRIDINAS SUBSTITUÍDAS (ADUCTO 1:1)

| Substituinte                       | $\log K_{HL}$ | $\log K$ | $\Delta_R \log K_{HL}$ | $\Delta_R \log K$ | $S_f$ | $\sigma'$ |
|------------------------------------|---------------|----------|------------------------|-------------------|-------|-----------|
| H                                  | 5,21          | 0,94     | 0                      | 0                 | 0     | 0         |
| 3-CH <sub>3</sub>                  | 5,67          | 0,78     | +0,46                  | -0,16             | -0,62 | -0,08     |
| 4-CH <sub>3</sub>                  | 6,03          | 1,04     | +0,82                  | +0,10             | -0,72 | -0,14     |
| 4-Cl                               | 3,83          | 0,75     | -1,38                  | -0,19             | +1,19 | +0,23     |
| 3-Br                               | 2,85          | 0,70     | -2,36                  | -0,24             | +2,12 | +0,39     |
| 3-CN                               | 1,35          | 0,83     | -3,86                  | -0,11             | +3,75 | +0,64     |
| 3-CH <sub>3</sub> CO               | 3,18          | 1,01     | -2,03                  | +0,07             | +2,10 | +0,38     |
| 4-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO | 2,68          | 1,26     | -2,53                  | +0,32             | +2,85 | +0,46     |

Características das correlações:

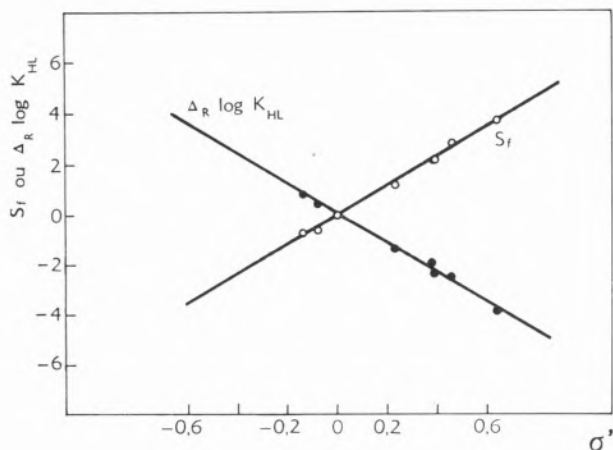
 $\rho$  (espécies HL) = -6,01

 $\rho'$  (aductos 1:1) = 5,78

 $r$  (coeficiente de correlação) = 0,997

Coeficiente de correlação teórico para N-2=6 graus de liberdade, a um nível de significância de 99,9 % = 0,925.

O valor de  $\rho'$  é 5,78, da mesma ordem de grandeza do valor de  $\rho$  que é 6,01; a formação dos aductos de piridina segundo a reacção  $\text{Cu}(\text{acac})_2 + \text{HL} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{acac})_2 \cdot \text{L} + \text{H}$  é, pois, fortemente favorecida pela diminuição de densidade de carga no centro reaccional, tal como a reacção  $\text{HL} \rightleftharpoons \text{L} + \text{H}$ .


 Fig. 16 — Correlações de  $S_f$  e  $\Delta_R \log K_{HL}$  com o parâmetro  $\sigma'$  para aductos 1:1 de acetilacetato de cobre (II) com piridinas substituídas.

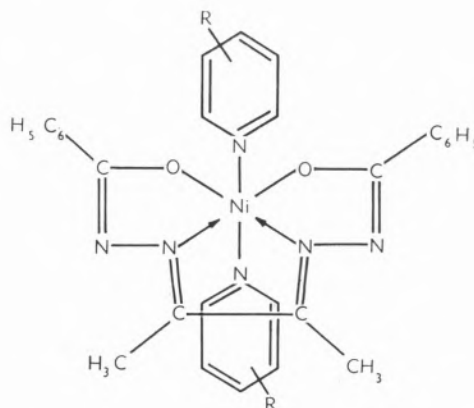
## Exemplo n.º 15: Aductos do diacetil-bis (benzoil-hidrazina) níquel (II) com piridinas substituídas

O complexo quadrangular plano diacetil-bis (benzoil-hidrazina) níquel (II) — NiDBH — pode combinar-se com duas moléculas de um ligando monodentado formando aductos hexacoordenados; as constantes de formação destes aductos, no caso em que os ligandos são diversas piridinas substituídas, foram determinadas em benzeno por SACCONI e VACCA (91).

A reacção que se dá neste solvente aprótico pode traduzir-se pelo esquema reaccional



e a estrutura dos aductos pode representar-se do seguinte modo:



Aducto do diacetil-bis (benzoil-hidrazina) níquel (II) com piridinas substituídas

Os autores não conseguiram detectar a formação de aductos pentacoordenados e apresentam constantes globais de formação dos bi-aductos, que interpretam aplicando o método por nós proposto (70, 72) para verificar a presença de ligações  $\pi$  níquel-piridinas. Conforme pode apreciar-se na fig. 17, elaborada a partir dos dados apresentados no quadro V.21, o parâmetro  $\rho'$  é positivo, o que significa que a reacção fictícia



(e não a anterior, uma vez que na definição de  $S_f$  in-

tervêm os valores de  $\log K_{HL}$ ) é favorecida pela diminuição da carga no centro reaccional, que é, obviamente, o átomo de azoto das piridinas.

No entanto, este facto não pode ser tomado como evidência para a formação de ligações  $\pi$  (76), contrariamente ao que havíamos sugerido antes, o que não quer dizer que essas ligações não existam neste sistema. Na realidade, SACCONI e VACCA verificaram que não obstante os calores da reacção de protonação da piridina e da piperidina serem, respectivamente, 4,8 e 12,2 Kcal/mole, indicando que a piridina é uma base mais fraca que a piperidina, o calor de reacção da piridina com o NiDBH (15,0 Kcal/mole) é mais elevado que o calor de reacção da piperidina com o mesmo composto (13,8 Kcal/mole) (92). Isto só pode significar que a ligação entre o átomo de níquel do NiDBH e a piridina tem um certo carácter duplo, já que a piperidina não pode formar tais ligações.

Por outro lado, SACCONI e VACCA verificaram também que o valor absoluto de  $\Delta H$  para a reacção  $NiDBH + 2L \rightleftharpoons NiDBH \cdot 2L$  diminui à medida que  $\sigma'$  se torna mais positivo, isto é, à medida que os substituintes diminuem a densidade de carga no centro reaccional.

Estas duas observações não são incompatíveis, significando apenas que a energia das ligações  $\pi$  é menor que a energia das ligações sigma correspondentes, e que o aumento da primeira, provocado pela introdução no núcleo da piridina de substituintes electroattractores, não compensa a diminuição da segunda.

#### Quadro V.21

#### ADUCTOS DO DIACETIL-BIS(BENZOIL-HIDRAZINA) NÍQUEL (II) COM PIRIDINAS SUBSTITUÍDAS (ADUCTOS 1:2)

| Substituinte                    | $\log K_{HL}$ | $\log \beta_2$ | $\Delta_R \log K_{HL}$ | $\Delta_R \log \beta_2$ | $S_f$ | $\sigma'$ |
|---------------------------------|---------------|----------------|------------------------|-------------------------|-------|-----------|
| H                               | 5,21          | 3,78           | 0                      | 0                       | 0     | 0         |
| 3-CH <sub>3</sub>               | 5,67          | 3,90           | +0,46                  | +0,12                   | -0,80 | -0,08     |
| 4-CH <sub>3</sub>               | 6,02          | 4,45           | +0,81                  | +0,67                   | -0,95 | -0,14     |
| 3,4-CH <sub>3</sub>             | 6,48          | 4,56           | +1,27                  | +0,78                   | -1,76 | -0,21     |
| 3,5-CH <sub>3</sub>             | 6,14          | 3,90           | +0,93                  | +0,12                   | -1,74 | -0,16     |
| 4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 6,03          | 4,65           | +0,82                  | +0,87                   | -0,77 | -0,14     |
| 3-NH <sub>2</sub>               | 6,04          | 4,08           | +0,83                  | +0,30                   | -1,36 | -0,14     |
| 4-NH <sub>2</sub>               | 9,12          | 5,60           | +3,91                  | +1,82                   | -6,00 | -0,65     |
| 3-CN                            | 1,35          | 1,74           | -3,86                  | -2,04                   | +5,68 | +0,64     |
| 3-OCOCH <sub>3</sub>            | 3,09          | 2,89           | -2,12                  | -0,89                   | +3,35 | +0,35     |
| 4-OCOCH <sub>3</sub>            | 3,49          | 2,54           | -1,72                  | -1,33                   | +2,11 | +0,28     |
| 3-Cl                            | 2,81          | 2,36           | -2,40                  | -1,42                   | +3,38 | +0,40     |

Características das correlações:

$\rho$  (espécies HL) = -6,01

$\rho'$  (aductos 1:2) = 4,31

$r$  (coeficiente de correlação) = 0,990

Coeficiente de correlação teórico para  $N-2=10$  graus de liberdade, a um nível de significância de 99,9 % = 0,828.

Deve ainda fazer-se uma observação acerca do cálculo dos valores de  $S_f$  neste sistema; na verdade, as constantes de formação dos aductos foram determinadas em benzeno e, logicamente, deveriam utilizar-se constantes de ionização dos iões piridínio determinadas no mesmo meio. Como não se conhecem estas constantes, utiliza-

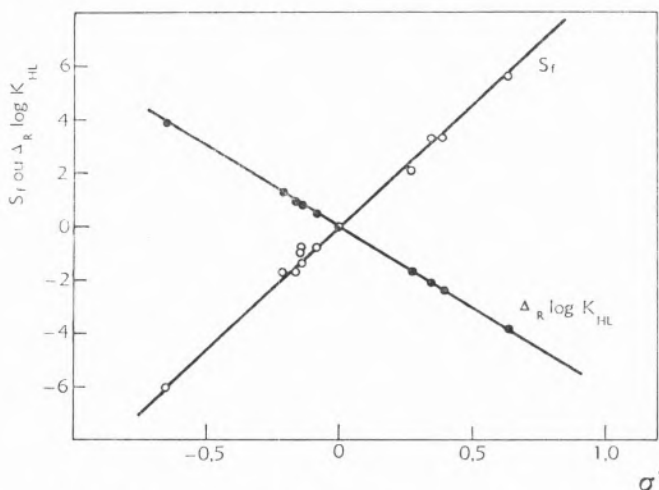


Fig. 17 — Correlações de  $S_f$  e  $\Delta_R \log K_{HL}$  com o parâmetro  $\sigma'$  para aductos 1:2 do diacetil-bis (benzoil-hidrazina) níquel (II) com piridinas substituídas.



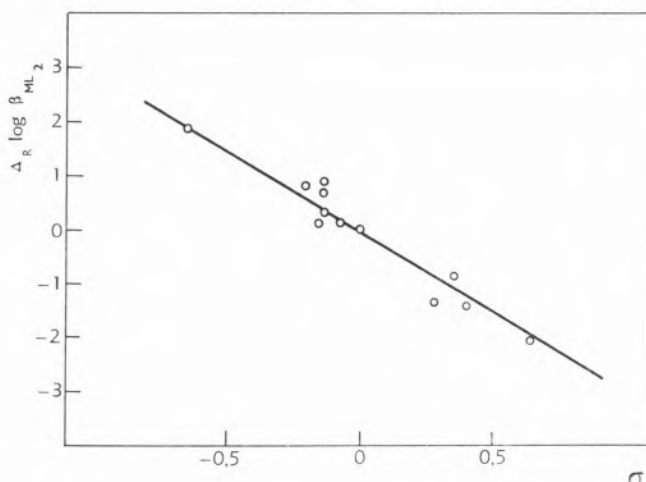


Fig. 18 — Correlação de  $\Delta_R \log \beta_2$  com o parâmetro  $\sigma'$  para aductos 1:2 do diacetil-bis(benzoil-hidrazina)níquel (II) com piridinas substituídas.

ram-se os valores obtidos em meio aquoso, admitindo implicitamente que a passagem de um solvente para outro introduz um termo constante nos valores de  $\log K_{HL}$ , que se anula nas diferenças  $\Delta_R \log K_{HL}$  (68). Se assim não for, e uma vez que se obtém uma boa correlação de  $S_f$  com  $\sigma'$ , terá de dar-se uma variação de  $\log K_{HL}$  proporcional aos próprios valores de  $\log K_{HL}$ , hipótese menos admissível que a primeira. Outra observação de interesse refere-se à utilização do parâmetro  $S_f$ ; de facto, neste exemplo, a reacção real não envolve espécies HL, e pode tomar-se a série de reacções  $Ni(DBH) + 2L \rightleftharpoons Ni(DBH) \cdot 2L$  como a série B na dedução anterior (v. alínea 5.2), o que dá lugar à equação  $\Delta_R \log \beta_2 = 2 \rho' \sigma'$ .

Na fig. 18 pode apreciar-se que se obtém, de facto, uma boa correlação linear entre  $\Delta_R \log \beta_2$  e  $\sigma'$ , o que não acontece nos casos em que as reacções reais envolvem espécies HL e as constantes de estabilidade são determinadas a partir do estudo dos equilíbrios respectivos.

*Exemplo n.º 16: Aductos da mesoporfirina-ferro (II) com piridinas substituídas*

A hemoglobina, a clorofila, a vitamina  $B_{12}$  e outras substâncias de igual interesse biológico possuem como parte integrante das respectivas moléculas um verdadeiro complexo, em que o elemento central (ferro, magnésio e cobalto, nos exemplos citados) é forte-

mente coordenado por um ligando macrocíclico tetrapirrólico. Esse complexo é quadrangular plano e tem a propriedade de se associar a outros ligandos que ocupam a quinta e sexta posição de coordenação do metal na direcção perpendicular àquele plano. Julga-se mesmo que o comportamento biológico das hemoproteínas e, provavelmente, da clorofila e da vitamina  $B_{12}$ , está ligado a este tipo de associação, envolvendo a formação de uma ligação química entre o metal complexado e um átomo coordenante da parte proteínica das moléculas; na hemoglobina, por exemplo, crê-se que se trata de um átomo de azoto do núcleo iminazólico da histidina, componente da parte proteica (globina) que se liga ao complexo de ferro (II) com a protoporfirina (heme).

A sexta posição de coordenação pode ser ocupada por outro átomo doador da mesma proteína ou de outra molécula, em geral pequena, como a água, o oxigénio, o óxido de carbono, etc.

A diversidade de funções daquelas substâncias deve estar relacionada com esta capacidade combinatória adicional das fracções metalo-orgânicas da sua estrutura, certamente devida ao tipo da configuração electrónica do metal complexado.

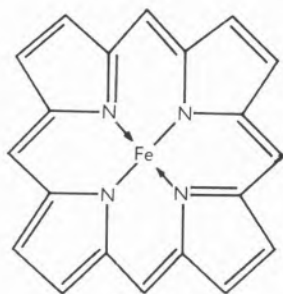
Têm sido feitos alguns estudos neste sentido, partindo de «modelos» das espécies naturais sem a parte proteica, isto é, de metal-porfirinas, em que se faz variar quer o elemento central, quer o tipo de porfirina; torna-se assim mais fácil estudar as tendências dos vários complexos para se associarem a novos ligandos,

uns doadores típicos, como a água, os álcoois, as aminas alifáticas, etc., e outros com a possibilidade de receber pares electrónicos do metal, como as piridinas, as quinolinas, o óxido de carbono, o oxigénio e outros.

Um sistema nestas condições é o complexo mesoporfirina-ferro (II), cuja estrutura pode representar-se por uma série de formas canónicas em ressonância, do tipo da adiante indicada.

Este composto, tal como os correspondentes de níquel (II), cobre (II), cobalto (II), manganês (II), prata (II) e ferro (III) é extremamente estável, e só com ácido sulfúrico concentrado se consegue dissociar (93). Tem, no entanto, uma elevada capacidade combinatória, associando-se a outros ligandos na direcção perpendicular ao plano da molécula, tal como acontece com a fracção complexa da hemoglobina de que é modelo.

LOWE e PHILLIPS (94) estudaram este comportamento, verificando uma particular afinidade para ligandos com carácter receptor, entre os quais as piridinas e o ião cianeto.



Complexo mesoporfirina-ferro (II)

Assim, os valores de  $\log \beta_2$  para a associação do complexo ferro (II)-éster dimetilico da mesoporfirina com a 4-aminopiridina com a 4-cianopiridina são, respectivamente, 4,0 e 5,8, embora a primeira ( $\log K_{HL} = 9,12$ ) seja um doador muito mais poderoso que a segunda ( $\log K_{HL} = 1,86$ ).

É claro que a estabilidade dos complexos depende tanto das propriedades receptoras do ligando como das suas propriedades doadoras e um método de estudo das reacções de complexação envolvendo o uso de parâmetros relacionados com as duas tendências, como é o caso do nosso factor  $S_F$ , tem aqui especial interesse.

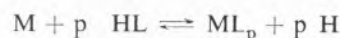
No quadro V.22 apresentamos os cálculos para uma série de bi-adtuctos de ferro (II)-éster dimetilico da me-

soporfirina com piridinas substituídas, cujas constantes de formação foram determinadas por LOWE e PHILLIPS (94).

Na fig. 19 pode apreciar-se a excelente correlação linear entre  $S_F$  e  $\sigma'$ , confirmada pela comparação entre os coeficientes de correlação experimental e teórico.

Obtém-se neste caso  $\rho' = 6,56$  e, portanto, superior em valor absoluto a  $\rho$ , que é, como nos primeiros exemplos e nos dois precedentes, igual a 6,01. Já no caso dos complexos de cobre (II) com ácidos benzóicos substituídos tivemos ocasião de salientar que este facto indica a predominância energética de ligações  $\pi$  metal-ligando nos complexos.

Na verdade, as reacções de complexação correspondem ao esquema



e  $\rho'$  só pode ser maior que  $\rho$ , em valor absoluto, se  $\Delta_R \log \beta_{ML_p}$  tiver sinal contrário a  $\Delta_R \log K_{HL}$ ; como a reacção de formação das espécies HL ( $H + L \rightleftharpoons HL$ ) é favorecida por substituintes que aumentam a densidade de carga no centro reaccional e dificultada por aqueles que diminuem a densidade de carga nesse centro, segue-se que na reacção de formação das espécies ML ( $M + L \rightleftharpoons ML$ ) dar-se-á exactamente o

Quadro V.22

ADUCTOS DO COMPLEXO FERRO (II)-ÉSTER DIME-  
TÍLICO DA MESOPORFIRINA COM PIRIDINAS SUBS-  
TITUÍDAS (ADUCTOS 1:2)

| Substituinte      | $\log K_{HL}$ | $\log \beta_2$ | $\Delta_R \log K_{HL}$ | $\Delta_R \log \beta_2$ | $S_F$ | $\sigma'$ |
|-------------------|---------------|----------------|------------------------|-------------------------|-------|-----------|
| H                 | 5,21          | 4,6            | 0                      | 0                       | 0     | 0         |
| 3-NH <sub>2</sub> | 6,04          | 4,2            | +0,83                  | -0,4                    | -2,1  | -0,14     |
| 4-NH <sub>2</sub> | 9,12          | 4,0            | +3,91                  | -0,6                    | -8,4  | -0,65     |
| 3-CN              | 1,35          | 5,1            | -3,86                  | +0,5                    | +8,2  | +0,64     |
| 4-CN              | 1,86          | 5,8            | -3,35                  | +1,2                    | +7,9  | +0,55     |
| 3-CH <sub>3</sub> | 5,67          | 5,2            | +0,46                  | +0,6                    | -0,3  | -0,08     |
| 4-CH <sub>3</sub> | 6,03          | 5,5            | +0,82                  | +0,9                    | -0,8  | -0,14     |

Características das correlações:

$\rho$  (espécies HL) = - 6,01

$\rho'$  (adtuctos 1:2) = 6,56

$r$  (coeficiente de correlação) = 0,996

Coeficiente de correlação teórico para  $N-2=5$  graus de liberdade, a um nível de significância de 99,9 % = 0,951.

contrário, o que só é possível se existirem ligações  $\pi$  entre M e L, sendo a sua energia superior à energia das ligações sigma ligando-metal.

É o caso do exemplo que estamos tratando, a confirmar a ideia já exposta por FALK e PHILLIPS com base em argumentos de outra natureza (93).

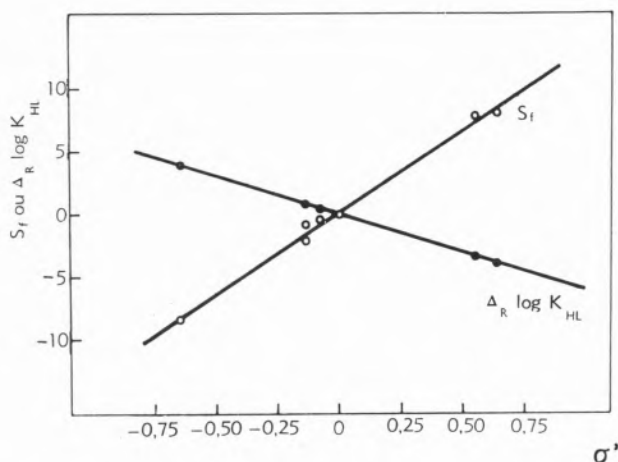


Fig. 19 — Correlações de  $S_f$  e  $\Delta_R \log K_{HL}$  com o parâmetro  $\sigma'$  para aductos 1:2 do complexo éster dimetilico da mesoporfirina-ferro (II) com piridinas substituídas.

O que se passa neste sistema deverá passar-se na hemoglobina natural, uma vez que o iminazol é também um receptor  $\pi$ , e, como consequência da interacção entre orbitais  $d_{xz}$  ou  $d_{yz}$  do metal com orbitais antiligantes daquele núcleo, ele deverá ser perpendicular ao plano da unidade «heme». É de crer que este facto tenha uma influência considerável no mecanismo das reacções biológicas em que a hemoglobina intervém, pois sabe-se que alguns aspectos do comportamento desta substância dependem da sua estereoquímica particular (93).

Este exemplo ilustra bem o interesse que o estudo dos agentes complexantes e dos equilíbrios químicos em solução está a suscitar na bioquímica actual; são mesmo de prever algumas espectaculares realizações, derivadas da utilização neste domínio das técnicas e conceitos característicos da moderna química analítica.

#### 5.4 — INTERCONVERTIBILIDADE DAS EQUAÇÕES

$$S_f = p \rho' \sigma' \quad \text{E} \quad \log K_{ML} = a \log K_{HL} + b$$

A utilidade da equação  $S_f = p \rho' \sigma'$  foi posta em dúvida por F. ROSSOTTI (95), com base no argumento

de que não apresenta vantagens apreciáveis em relação à equação  $\log K_{ML} = a \log K_{HL} + b$ , de uso mais geral.

É evidente que a maior ou menor generalidade de  $S_f = p \rho' \sigma'$  depende apenas do conhecimento dos parâmetros dos substituintes necessários para a correlação; de resto, as equações em causa são interconvertíveis, como facilmente se pode verificar; consideremos para isso as expressões

$$\log K_{ML} = a \log K_{HL} + b$$

$$\log K_{ML_0} = a \log K_{HL_0} + b \quad \text{V.32}$$

Subtraindo membro a membro, obtém-se

$$\log K_{ML} - \log K_{ML_0} = a (\log K_{HL} - \log K_{HL_0})$$

ou

$$\Delta_R \log K_{ML} = a \Delta_R \log K_{HL} \quad \text{V.33}$$

Subtraindo  $\Delta_R \log K_{HL}$  a ambos os membros na equação V.33, fica

$$\Delta_R \log K_{ML} - \Delta_R \log K_{HL} = (a - 1) \Delta_R \log K_{HL} \quad \text{V.34}$$

O primeiro membro desta equação é o factor  $S_f$ ; por outro lado, identificando  $\Delta_R \log K_{HL}$  com o produto  $\rho \sigma'$  obtém-se

$$S_f = (a - 1) \rho \sigma' \quad \text{V.35}$$

que corresponde à equação  $S_f = \rho' \sigma'$ , sendo  $(a - 1) \rho = \rho'$ . Para o caso de complexos  $ML_p$  estabelecer-se-ia análogamente uma equação com a forma

$$S_f = (a - p) \rho \sigma' \quad \text{V.36}$$

correspondendo a  $S_f = p \rho' \sigma'$ , sendo, portanto,

$$(a - p) \rho = p \rho' \quad \text{V.37}$$

e

$$a = p \left( 1 + \frac{\rho'}{\rho} \right) \quad \text{V.38}$$

Nestas condições, poderia, em princípio, esperar-se que tanto a equação  $S_f = p \rho' \sigma'$  como  $\log \beta_{ML_p} = a \log K_{HL} + b$

pudesse aplicar-se indiferentemente aos mesmos exemplos, afirmando ROSSOTTI (95) não ver particular vantagem na utilização da primeira.

Na realidade não é assim; é certo que, sempre que a equação  $\log \beta_{ML,p} = a \log K_{HL} + b$  se verifica, também  $S_f = p \rho' \sigma'$  se verifica, se se conhecerem os valores do parâmetro  $\sigma'$ , mas a inversa não é verdadeira, conforme se pode apreciar na fig. 20, em que se apresenta a correlação de  $\log \beta_2$  com  $\log K_{HL}$  para os aductos do complexo ferro (II) — mesoporfirina com piridinas substituídas (exemplo n.º 16).

O resultado obtido não permite sequer referir a existência de qualquer correlação e o cálculo do coeficiente de correlação  $r = 0,674$  confirma esta ideia (comparar com o coeficiente de correlação teórico para 5 graus de liberdade a um nível de significância de apenas 95 %, que é 0,707).

No entanto, com este mesmo exemplo obtivemos nós uma excelente correlação linear entre  $S_f$  e  $\sigma'$ , com  $r = 0,996$ ; por outro lado, o valor do coeficiente angular  $a$  calculado pelo método dos mínimos quadrados é  $-0,17$ , coincidindo rigorosamente com o obtido a partir da equação  $a = p \left( 1 + \frac{\rho'}{\rho} \right)$ , utilizando os valores de  $\rho'$  e  $\rho$  determinados no presente trabalho.

O mesmo se verifica nos restantes exemplos examinados anteriormente; em todos eles a correlação de  $S_f$  com  $\sigma'$  é melhor que a de  $\log K_{ML}$  com  $\log K_{HL}$  e os valores de  $a$  calculados a partir da nossa equação V.38

coincidem rigorosamente com os obtidos aplicando o método dos mínimos quadrados aos pares  $\log K_{ML}$  —  $\log K_{HL}$ .

A razão desta anomalia reside, em parte, no facto de  $a$  ser uma constante «composta» (o que só se evidencia após o nosso tratamento do problema), tornando-se muito sensível a erros experimentais quando  $\rho$  e  $\rho'$  são da mesma ordem de grandeza. Neste caso, em virtude de V. 38, o valor de  $a$  será próximo de zero, e isto verifica-se quando a formação de ligações  $\pi$  começa a tornar-se importante; nesta zona a utilização da equação  $S_f = p \rho' \sigma'$  oferece, assim, inegáveis vantagens.

Verifica-se ainda, mesmo que  $\rho$  e  $\rho'$  não tenham valores muito semelhantes, que a correlação de  $S_f$  com  $\sigma'$  é geralmente melhor que a de  $\log K_{ML}$  com  $\log K_{HL}$ ; não sabemos explicar concretamente a razão de ser desta disparidade, mas julgamos que se deve, possivelmente, a uma compensação de erros, resultante de se utilizarem no nosso método constantes de equilíbrio de reacções *reais* de complexação, que podem traduzir-se pelo esquema reaccional tantas vezes repetido:  $M + p HL \rightleftharpoons ML_p + p H$ .

A crítica apresentada por ROSSOTTI é, pois, desmentida pelos factos e não pode ser considerada pertinente.

Por outro lado, a equação  $S_f = p \rho' \sigma'$  foi deduzida em bases termodinâmicas e a sua verificação inclui as reacções de complexação dentro do grupo geral das reacções que seguem a equação de HAMMETT. Não está

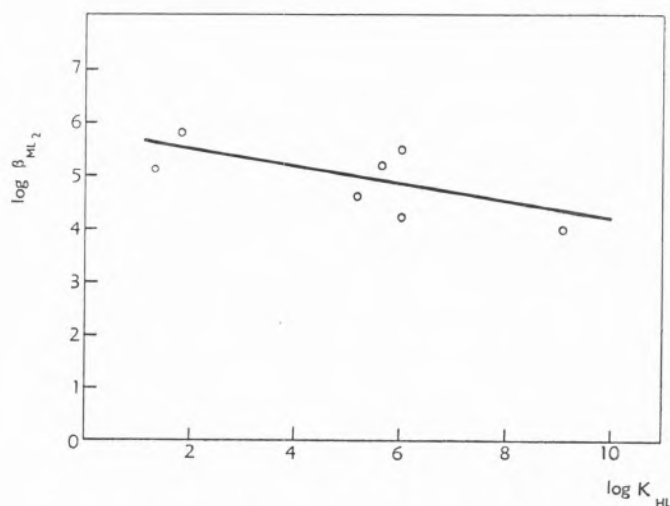


Fig. 20 — Correlação de  $\log \beta_2$  com  $\log K_{HL}$  para os aductos 1:2 do complexo éster dimetilico da mesoporfirina-ferro (II) com piridinas substituídas.



no âmbito deste trabalho nem é possível ainda discutir as vantagens desta generalidade de comportamento, mas é de crer, tal como em muitos outros casos, que futuros investigadores neste domínio tirem dela as devidas ilacções. De qualquer modo, deu-se já conta de uma aplicação de interesse: a previsão da ocorrência de ligações  $\pi$  metal-ligando em complexos, a partir dos valores das respectivas constantes de estabilidade. Sob o ponto de vista prático, a equação  $S_f = p \rho' \sigma'$  tem um interesse análogo ao da equação  $\log K_{ML} = a \log K_{HL} + b$ , permitindo prever quantitativamente constantes de equilíbrio desconhecidas; neste aspecto é, porém, de maior confiança, como se infere da discussão anterior.

O parâmetro  $\sigma'$  obtém-se facilmente a partir de duas determinações de constantes de equilíbrio e, dada a simplicidade dos sistemas envolvidos, é provável que possa vir a ser calculado com base em considerações teóricas.

A acumulação de dados experimentais e a efectivação deste cálculo constituem um programa de trabalho de mutio interesse para os anos que se seguem.

## CAPÍTULO VI

### UTILIZAÇÃO DA EQUAÇÃO $S_f = p \rho' \sigma'$ NA PREVISÃO DA OCORRÊNCIA DE LIGAÇÕES $\pi$ METAL-LIGANDO

Os exemplos estudados no capítulo anterior permitem tirar algumas conclusões de interesse acerca do problema da previsão da ocorrência de ligações  $\pi$  metal-ligando a partir de valores de constantes de estabilidade.

Realmente, à excepção dos derivados do ácido nitrilotriacético, todos os restantes ligandos utilizados podem receber pares electrónicos em orbitais vagos de diversos tipos, isto é, podem actuar como receptores  $\pi$ , e, embora o grau de formação destas ligações possa às vezes ser reduzido, existe já um conjunto de dados experimentais que não deixa dúvidas sobre a sua existência. A posição e o tipo dos substituintes nestes ligandos fazem variar a densidade de carga no centro reaccional e condicionam, assim, a formação tanto das ligações sigma ligando-metal como das ligações  $\pi$  metal-ligando; é óbvio que os substituintes que diminuem aquela densidade de carga devem facilitar a doação de electrões

por parte do metal, aumentando a energia das ligações  $\pi$ ; no entanto, esta diminuição da densidade de carga reduz também a energia das ligações sigma ligando-metal, pelo que as constantes de estabilidade individuais dos complexos, sendo afectadas em sentidos contrários, não dão, por si só, indicações seguras a respeito da intensidade dos efeitos operantes na reacção de complexação.

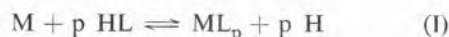
O problema pode, porém, como vimos, ser abordado de um modo diferente, aplicando a equação  $S_f = p \rho' \sigma'$  e analisando os valores resultantes para o parâmetro  $\rho'$ : se  $\rho' > 0$ , a reacção de complexação é favorecida pela diminuição da densidade de carga no centro reaccional; se  $\rho' < 0$ , a reacção é favorecida pelo aumento da densidade de carga no centro reaccional.

Inicialmente, interpretámos o facto de se obter  $\rho' > 0$  para diversos exemplos estudados como significando que os complexos  $ML_p$  eram estabilizados preferencialmente por ligações  $\pi$  metal-ligando, mas reconhecemos depois que esta interpretação não era correcta, tendo tido ocasião de corrigi-la num recente congresso sobre a química dos compostos de coordenação (76).

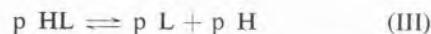
Mais tarde ainda, YINGST e MC DANIEL (83) criticaram também a nossa interpretação inicial, apresentando exemplos de sistemas em que a formação de ligações  $\pi$  é impossível mas em que as correlações obtidas têm valores de  $\rho'$  positivos. Esta preocupação mostra que, tal como nós, estes autores não se aperceberam que o que estava fundamentalmente incorrecto não era a interpretação em si, mas o significado do factor  $S_f$ . Na realidade, este parâmetro é definido como uma diferença:

$$S_f = \Delta_R \log \beta_{ML_p} - p \Delta_R \log K_{HL}$$

e é proporcional à variação de energia livre na reacção



O facto de  $\rho'$  ser positivo resulta apenas da circunstância de existirem dois equilíbrios sobrepostos nesta reacção:



Ora a *ionização* do ligando HL — reacção (III) — é favorecida pela *diminuição* da densidade de carga no



centro reaccional e corresponde a uma correlação da respectiva constante de ionização com  $\sigma'$  de coeficiente angular  $\rho$  positivo.

Nestas condições, se a reacção hipotética (II) for também favorecida pela diminuição da densidade de carga no centro reaccional (caso em que a doação de electrões do metal ao ligando é facilitada), o coeficiente angular da correlação de  $S_f$  com  $\sigma'$  será realmente positivo, mas maior que  $\rho$ ; se, pelo contrário, a reacção (II) for favorecida pelo aumento da densidade de carga no centro reaccional (o que não quer dizer que não existam ligações  $\pi$  metal-ligando, mas sim que a energia destas é menor que a energia das ligações sigma ligando-metal), então o coeficiente angular  $\rho'$  será, na maioria dos casos, positivo, mas menor que  $\rho$ .

Por outro lado, quanto mais polarizante for o ião metálico maior será o termo  $\Delta_R \log \beta_{ML_p}$  e menor será o valor de  $\rho'$  (v. exemplos n.ºs 8 a 12); se o ião metálico for mais polarizante que o protão poderá mesmo ter-se  $\rho' < 0$ . Quer dizer: o valor de  $\rho'$  só poderá tomar-se como indicativo da ocorrência de ligações  $\pi$  metal-ligando quando for positivo e maior, em valor absoluto, que  $\rho$ . Nessas condições, a razão  $\rho'/\rho$  ou, preferivelmente,  $(\rho' - \rho)/\rho$ , pode tomar-se como medida da energia destas ligações.

Nos restantes casos já nada pode afirmar-se, mas é evidente que, tratando-se de um metal bastante polarizante, quanto menor for a diferença entre  $\rho$  e  $\rho'$  maior será a probabilidade da existência de ligações  $\pi$  (v. exemplo n.º 14). Como consequência, sempre que a ordem normal da estabilidade crescente dos complexos dos diversos metais não coincida com a diminuição do valor de  $\rho'$ , é bastante provável que as alterações se devam à ocorrência daquelas ligações, embora esta verificação não seja, só por si, argumento suficiente para se formularem conclusões definitivas sobre este problema.

Note-se que estamos a admitir, implicitamente, que podemos utilizar valores de constantes de estabilidade (e, portanto de energias livres reaccionais) para formular hipóteses sobre a energia das ligações químicas.

Já antes fizemos algumas considerações a este respeito e concluímos que era uma atitude lícita tratando-se de reacções isoentrópicas ou de reacções em que exista uma dependência linear entre os valores de  $\Delta H^\circ$  e os valores de  $\Delta S^\circ$ . O factor  $S_f$ , aplicado a reacções  $M + p HL \rightleftharpoons ML_p + p H$ , é especialmente favorável,

pois estas reacções são frequentemente isoentrópicas. Com efeito

$$\begin{aligned} S_f &= \Delta_R \log K_{ML_p} - p \Delta_R \log K_{HL} \\ 2,303 RT S_f &= RT \left( \ln \frac{\beta_p^{ML_p}}{(K_{HL})^p} - \ln \frac{\beta_p^{ML_p'}}{(K_{HL}')^p} \right) = \\ &= -\Delta G_{ML_p}^\circ + p \Delta G_{HL}^\circ + \Delta G_{ML_p'}^\circ - p \Delta G_{HL'}^\circ = \\ &= (\Delta H_{ML_p'}^\circ - \Delta H_{ML_p}^\circ) + p (\Delta H_{HL}^\circ - \Delta H_{HL'}^\circ) - \\ &- T [(\Delta S_{ML_p'}^\circ - \Delta S_{ML_p}^\circ) - p (\Delta S_{HL}^\circ - \Delta S_{HL'}^\circ)] \end{aligned}$$

A expressão contida entre colchetes, que nos dá a diferença entre as variações de entropia da reacção correspondente ao ligando não substituído e da reacção correspondente ao ligando substituído, é, na grande maioria dos casos, constante, e provavelmente nula quando  $p=1$  (1b, 31-33). Isto significa que as diferenças de valores de  $\Delta G^\circ$ , medidas pelo factor  $S_f$ , são proporcionais às diferenças de valores de  $\Delta H^\circ$ , e, portanto, pode tomar-se o valor de  $\rho'$  como argumento para hipóteses sobre as ligações químicas entre metais e ligandos nas reacções de complexação, e em particular como indicativo da ocorrência de ligações  $\pi$ , sempre que seja, em valor absoluto, maior que  $\rho$ .

Em relação aos exemplos estudados no presente trabalho, só em dois sistemas parece poder concluir-se pela presença de ligações  $\pi$ : o dos complexos de cobre (II) com ácidos benzóicos (exemplo n.º 6) e o dos aductos de ferro (II) — mesoporfirina com piridinas (exemplo n.º 16); assim mesmo, ao primeiro destes foram postas algumas objecções com base em presumíveis erros na estruturação do cálculo das respectivas constantes de estabilidade (83).

Nos outros casos haverá que procurar evidência experimental de outra natureza para concluir se envolvem ou não a formação de ligações  $\pi$  metal-ligando; em princípio, é natural que assim aconteça, pois, como dissemos, à excepção dos derivados do ácido nitrilotriacético, todos os ligandos em causa são receptores potenciais, ainda que não muito fortes (25, 96). Por outro lado, a formação destas ligações não depende só do tipo de ligando receptor, mas também do metal

e de outros elementos que a ele estejam ligados; assim, no caso dos complexos de aminas heterocíclicas conjugadas, como a 1,10-fenantrolina e o 2,2-dipiridil, por exemplo, parece não haver dúvidas sobre a retrodoação de electrões do metal ao ligando (97), mas já nos complexos de piridinas simples o acordo não é uniforme e acontece até que observações experimentais idênticas são interpretadas de modo diverso por diferentes investigadores (98, 99).

Trabalhos recentes de NELSON e col. parecem, no entanto, demonstrar que, nestes casos, existem realmente ligações do tipo  $d_{\pi} - \pi_{\pi}^*$ , mas que o grau de retrodoação de electrões do metal depende da natureza de outros ligandos aniônicos presentes no complexo (100-102).

Assim, para reacções do tipo  $\text{CoL}_2\text{X}_2 + 2\text{L} \rightleftharpoons \text{CoL}_4\text{X}_2$ , em que L representa uma piridina substituída e X um doador aniônico, a relação  $K_I/K_{L_0}$  aumenta quando se substitui o ligando X por outro com maior capacidade doadora, se L for melhor receptor  $\pi$  que  $L_0$  (100, 101). Este facto só se pode explicar em termos de doação de electrões  $d$  do cobalto a orbitais antiligantes vagos das piridinas e pode mesmo estabelecer-se uma ordem de capacidade receptora para estes ligandos; segundo NELSON e col. essa ordem deverá ser isoquinolina  $\gg$  piridina  $<$  4-alquilpiridina  $<$  3-alquilpiridina  $<$  3,4 lutidina  $<$  3,5 lutidina.

Estas conclusões estão de acordo com a distribuição de carga na molécula das várias piridinas por efeito da retrodoação de electrões do metal (102, 103) mas, contrariamente ao que os autores afirmam (102), parece existir uma nítida influência da basicidade destes ligandos. Assim, quando X é o ião  $\text{SCN}^-$ , é perfeitamente possível estabelecer uma relação entre o nosso factor  $S_f$  para a reacção  $\text{Co(SCN)}_2\text{L}_2 + 2\text{HL} \rightleftharpoons \text{Co(SCN)}_2\text{L}_4 + 2\text{H}$  e o parâmetro  $\sigma'$  efectivo para os diversos substituintes; o valor de  $\rho'$  é superior a  $\rho$ , demonstrando que existe de facto uma estabilização preferencial por formação de ligações  $\pi$  metal-ligando. Julgamos que este comportamento deve ser geral e o facto de não se verificar satisfatoriamente quando X é o ião  $\text{Cl}^-$  resultará de erros experimentais na determinação das constantes; o valor de  $\rho'$  seria maior neste caso, de acordo com a teoria, e os valores disponíveis parecem confirmá-lo. Nestas condições, o aumento da relação  $K_I/K_{L_0}$ , utilizado por NELSON e col., é medido pela diferença  $S_f(\text{Cl}^-) - S_f(\text{SCN}^-)$ , com o que se consegue uma notável uniformização de critérios e uma perfeita identidade de conclusões.

A ideia do reforço do carácter doador dos metais pela coordenação de ligandos aniônicos é bastante sugestiva e lógica, na medida em que tanto a acumulação de carga no elemento central como a proximidade de um grupo carregado negativamente devem promover o «escoamento» dos electrões pelo único processo teoricamente previsível: a doação de pares electrónicos a ligandos receptores.

É possível que seja esta a razão pela qual o comportamento dos aductos de ferro (II) - mesoporfirina é concludente, enquanto que os exemplos de complexos simples das piridinas nada deixam prever; por outro lado, não pode deixar de verificar-se a influência decisiva do tipo de elemento central, justificando que no caso dos aductos do acetilacetato de cobre (II) (exemplo n.º 14) e do diacetil-bis(benzoil-hidrazina)-níquel (II) (exemplo n.º 15) não se observe idêntico comportamento. Estes resultados estão de acordo com a ideia de WILLIAMS (24) de que o ferro (II) é o doador mais potente da primeira série de transição, pelo menos no grupo dos iões bivalentes.

Sob o ponto de vista da demonstração da ocorrência de ligações  $\pi$  metal-ligando a partir de valores de constantes de estabilidade, julgamos não ser possível ir muito mais longe; a acumulação de dados experimentais e a sua interpretação em termos dos conceitos aqui desenvolvidos parecem-nos os objectivos imediatos de maior interesse. No seu aspecto teórico, porém, o problema está ainda numa fase primária e há um longo caminho a percorrer até se poderem formular conclusões definitivas.

## RESUMO

*Após uma análise sumária de diversos aspectos relacionados com a interpretação das variações entálpicas e entrópicas nas reacções de complexação, discute-se o problema das ligações  $\pi$  metal-ligando, revendo o tipo de evidência experimental que tem sido apresentada a seu favor. Analisam-se os diferentes factores que contribuem para a formação destas ligações e a possibilidade de demonstrar a sua ocorrência em complexos a partir dos valores das constantes de estabilidade respectivas.*

*Expõem-se em seguida os fundamentos da teoria das «correlações termodinâmicas de energia livre», verificando-se que podem obter-se correlações lineares entre as variações das energias livres reacionais causadas pela mudança de substituintes se determinadas hipóteses limitativas forem obedecidas, o que pode traduzir-se pela expressão geral  $\Delta_R \Delta G_B^0 = \rho \Delta_R \Delta G_A^0$ , relativa a duas séries de reacções A e B.*

Examinam-se depois os vários tipos de efeitos causados por substituintes em núcleos aromáticos e descreve-se o método seguido por HAMMETT para estabelecer a sua equação  $\Delta_R \log K = \rho \sigma$ . Verifica-se que esta equação é um caso particular da expressão geral das correlações termodinâmicas de energia livre e discutem-se as definições dos parâmetros  $\rho$  e  $\sigma$ ; relacionam-se os valores de  $\sigma$  com os efeitos indutivo e de ressonância dos substituintes e salienta-se a correspondência entre o sinal e o valor de  $\rho$  e o tipo de mecanismo reaccional operante na reacção considerada. Analisam-se também as correlações que se obtêm no caso de existirem mecanismos simultâneos independentes.

Apresentam-se em seguida algumas equações formalmente análogas à equação de HAMMETT — que podem considerar-se casos particulares de uma equação de HAMMETT generalizada —, nas quais, em vez do parâmetro  $\sigma$  definido por este autor, se utilizam conjuntos diferentes, designados pelos símbolos  $\sigma^+$ ,  $\sigma^-$ ,  $\sigma^0$  (ou  $\sigma^n$ ) e  $\sigma^*$ ; os dois primeiros são válidos para substituintes susceptíveis de provocar efeitos de conjugação directa com o centro reaccional, os dois seguintes para substituintes que não originam qualquer conjugação desse tipo e o último para substituintes em compostos alifáticos.

Finalmente, discute-se a aplicação da equação de HAMMETT (generalizada) às reacções de complexação, deduzindo-se as expressões adequadas a este caso. Introduce-se para tal um novo parâmetro, que se designa por «factor de estabilização»  $S_f$ , e que mede a estabilidade relativa das espécies ML e HL quando nas respectivas reacções de formação se modifica um substituinte no ligando L; este factor está relacionado linearmente com o parâmetro do substituinte, genericamente representado por  $\sigma'$ , por meio da equação  $S_f = \rho' \sigma'$  (ou  $S_f = \rho \rho' \sigma'$  no caso de complexos  $ML_p$ ), que é formalmente análoga à equação de HAMMETT. Apresentam-se em seguida dezasseis exemplos para os quais existem actualmente dados na literatura, verificando-se em todos uma excelente correlação linear entre o factor  $S_f$  e o parâmetro  $\sigma$ , adequado. Cada exemplo é analisado sumariamente, destacando-se o significado das correlações obtidas e alguns aspectos particulares do sistema considerado, para realçar a correspondência entre o sinal e o valor de  $\rho'$  e o mecanismo microscópico da reacção em causa. Treze destes exemplos envolvem reacções entre iões metálicos e diversos ligandos — piridinas, anilinas, fenóis, ácidos benzóicos, derivados do ácido fenilarsinadiacético e derivados do ácido nitrilotriacético; os restantes exemplos envolvem reacções de formação de aductos dos complexos planos bis(acetilacetona) cobre (II), diacetil-bis(benzoil-hidrazina)-níquel (II) e mesoporfirina dimetiléster-ferro (II) com piridinas substituídas.

Neste último caso chama-se a atenção para a analogia que o sistema apresenta com a hemoglobina natural, de que é modelo, e para o interesse que o estudo de sistemas deste tipo pode ter para o esclarecimento de certas reacções de natureza biológica. A análise dos resultados obtidos em todos estes exemplos permite verificar a generalidade da equação  $S_f = \rho' \sigma'$ , com o que se consegue uma unidade formal das correlações de energia livre nas reacções de complexação e muitas outras reacções de índole completamente distinta. Por outro lado, as correlações obtidas dão indicações de muito interesse sobre os factores que influenciam as reacções consideradas; assim, os valores de  $\rho' > 0$  indicam que a reacção  $M + p HL \rightleftharpoons ML_p + p H$  é favorecida pela diminuição da densidade de carga no centro reaccional; valores

de  $\rho' < 0$  indicam que a reacção é favorecida pelo aumento de densidade de carga no centro reaccional. Na ausência de ligações  $\pi$  metal-ligando, o valor de  $\rho'$  diminui à medida que os complexos se tornam mais estáveis, verificando-se que existe uma relação linear entre  $\rho'$  e as energias de ionização dos metais complexados; nessas condições é sempre  $\rho' \leq \rho$ , em valor absoluto. Valores de  $\rho' > \rho$  indicam que o complexo  $ML_p$  é estabilizado por ligações  $\pi$  metal-ligando e que a energia destas é superior à energia das ligações sigma ligando-metal; se isso não acontecer, obtém-se também  $\rho' \leq \rho$ , facto que, portanto, não pode ser tomado como provando a existência ou a ausência de ligações  $\pi$ . Refere-se, em todo o caso, que qualquer inversão na ordem de valores de  $\rho'$ , que deve decrescer à medida que o metal complexado se torna mais polarizante, poderá, em princípio, ser tomada como indicativa da existência daquelas ligações.

Conclui-se finalmente que, sob o ponto de vista prático e com vista à previsão de constantes de equilíbrio de reacções de complexação e de constantes de estabilidade de complexos, a equação proposta,  $S_f = \rho' \sigma'$ , oferece vantagens em relação à equação tradicional  $\log K_{ML} = a \log K_{HL} + b$ , sobretudo quando a ocorrência de ligações  $\pi$  metal-ligando tende a dar valores pequenos para  $a$ . Este é o caso de muitos reagentes de interesse analítico, pelo que a nova equação se reveste de particular interesse neste domínio.

## BIBLIOGRAFIA

1. F. J. C. Rossotti, «Modern Coordination Chemistry», ed. J. Lewis e R. Wilkins, Interscience, London, 1960, Capítulo I, (a) p. 20, (b) pp. 22-25.
2. K. B. Yatsimirskii, «Advances in the Chemistry of Coordination Compounds», ed. S. Kirschner, Mac Millan Co., New York, 1961, p. 98.
3. F. J. Garrick, *Phil. Mag.*, **9**, 131 (1930).
4. F. J. Garrick, *Phil. Mag.*, **10**, 71, 76 (1930).
5. F. J. Garrick, *Phil. Mag.*, **11**, 741 (1931).
6. F. J. Garrick, *Phil. Mag.*, **14**, 914 (1932).
7. T. M. Dunn e D. S. Mc Clure, «Some aspects of crystal field theory», Harper & Row, New York, 1965, pp. 38-58 e 77-95.
8. H. J. Becher e J. Goubeau, *Z. Anorg. Chem.*, **268**, 131 (1952).
9. C. Barraclough, J. Lewis e R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, 3552 (1959).
10. H. B. Gray e C. J. Balhausen, *Inorg. Chem.*, **1**, 111 (1962).
11. L. Pauling, «The Nature of the Chemical Bond», Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 1939, p. 250.
12. G. M. Phillips, J. S. Hunter e L. E. Sutton, *J. Chem. Soc.*, 146 (1945).
13. M. Calvin e K. W. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 2003 (1945).



14. Y. Syrkin e M. Dyatkyna, *Zh. Obshch. Khim.*, **16**, 345 (1946).
15. J. Chatt, *Nature*, **165**, 637 (1950).
16. J. Chatt e A. Williams, *J. Chem. Soc.*, 3061 (1951).
17. D. H. Bush, *J. Chem. Ed.*, **33**, 498 (1956).
18. J. Chatt, *J. Chem. Soc.*, 652 (1951).
19. J. Chatt, L. A. Duncanson e L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, 4456 (1955).
20. L. Orgel, «Transition-metal Chemistry», Methuen, London, 1960, pp. 69-85.
21. K. B. Yatsimirskii e V. P. Vasil'ev, «Instability Constants of Complex Compounds», Pergamon Press, Oxford, 1960, p. 78.
22. H. M. N. H. Irving e R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc.*, 3192 (1953).
23. D. P. Craig e R. S. Nyholm, «Chelating Agents and Metal Chelates», ed. F. P. Dwyer e D. P. Mellor, Academic Press, New York, 1964, cap. II, p. 83.
24. R. J. P. Williams, *Disc. Farad. Soc.*, **26**, 123 (1958).
25. A. Ahrland, J. Chatt, N. Davies e A. Williams, *J. Chem. Soc.*, 264, 277, 1403 (1958).
26. D. E. Goldberg e W. C. Fernelius, *J. Phys. Chem.*, **27**, 1248 (1959).
27. W. D. Horrocks, Jr. e R. C. Taylor, *Inorg. Chem.*, **2**, 723 (1963).
28. J. J. R. Fraústo da Silva, Memória apresentada à Academia das Ciências, Lisboa, 1963.
29. «Stability Constants», The Chemical Society Special Publication N° 17, London, 1964.
30. D. L. Wright, J. H. Holloway e C. N. Reilley, *Anal. Chem.*, **37**, 884 (1965).
31. P. George, G. I. H. Hanania e D. H. Irvine, *J. Chem. Phys.*, **22**, 1616 (1954).
32. P. George, G. I. H. Hanania e D. H. Irvine, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **75**, 759 (1956).
33. R. J. P. Williams, *J. Phys. Chem.*, **58**, 121 (1954).
34. J. J. R. Fraústo da Silva, «Studies on Metal Complexes», D. Phil. Thesis, Oxford, 1962.
35. H. M. N. H. Irving e J. J. R. Fraústo da Silva, *J. Chem. Soc.*, 945 e 1144 (1963).
36. J. J. R. Fraústo da Silva e A. Romão Dias, *Rev. Port. Química*, **8**, 1 (1966).
37. J. Leffler e E. Grunwald, «Rates and Equilibria of Organic Reactions», J. Wiley & Sons, New York, 1963, (a) p. 128, (b) p. 155.
38. R. J. Bruehlman e F. H. Verhoek, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1401 (1948).
39. A. E. Remick, «Electronic Interpretation of Organic Chemistry», J. Wiley & Sons, New York, 1949, cap. II.
40. A. E. Remick, *J. Chem. Phys.*, **9**, 653 (1941).
41. C. K. Ingold, «Structure and Mechanism in Organic Chemistry», Cornell Univ. Press, New York, 1953, cap. II.
42. A. V. Willi, *Chimia (Suíça)*, **13**, 257, 285 (1959).
43. J. D. Roberts e W. T. Moreland, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2167 (1953).
44. O. Exner e J. Jonás, *Collection Czech. Chem. Commun.*, **27**, 2296 (1962).
45. E. S. Gould, «Mechanism and Structure in Organic Chemistry», Holt, Rinehart & Winston, New York, 1959, p. 204.
46. C. A. Coulson, «Valence», Oxford Press, Oxford, 1961, p. 237.
47. C. Dickens e J. W. Linnett, *Quart. Rev. (London)*, **11**, 310 (1957).
48. J. Hine, «Physical Organic Chemistry», Mc. Graw Hill Book Co., New York, 1962, p. 92.
49. G. S. Hammond, «Steric effects in Organic Chemistry», J. Wiley & Sons, New York, 1956, cap. IX, p. 426.
50. J. Hine, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1126 (1959).
51. R. W. Taft Jr., *J. Phys. Chem.*, **64**, 1805 (1960) e referências indicadas neste artigo.
52. J. R. Joy e M. Orchin, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 306 (1959).
53. H. H. Jaffé, *J. Chem. Phys.*, **21**, 415 (1953).
54. P. R. Wells, *Chem. Rev.*, **63**, 171 (1963).
55. F. G. Bordwell e G. D. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1058 (1952).
56. R. W. Taft Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1045 (1957).
57. H. C. Brown e Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4979 (1958).
58. H. H. Jaffé, *Chem. Rev.*, **53**, 191 (1953).
59. H. van Bekkum, R. E. Verkade e B. M. Wepster, *Rec. Trav. Chim.*, **78**, 815 (1959).
60. R. W. Taft Jr. e I. C. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5343 (1959).
61. R. W. Taft Jr., S. Ehrenson, I. C. Lewis e R. E. Glick, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2209 (1953).
62. A. Bryson, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4871 (1960).
63. M. M. Davis e H. B. Hetzer, *J. Res. Nat. Bur. Std.*, **60**, 569 (1958).
64. R. W. Taft, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3120 (1952).
65. R. W. Taft, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4231 (1953).
66. J. Bjerrum, *Chem. Rev.*, **46**, 381 (1950).
67. J. F. Duncan, *Analyst*, **77**, 530 (1952).
68. H. Irving e H. Rossotti, *Acta Chem. Scand.*, **10**, 72 (1956).
69. J. Jones, J. Poole, J. Tomkinson e R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc.*, 2001 (1958).
70. H. M. N. H. Irving e J. J. R. Fraústo da Silva, *Proc. Chem. Soc.*, 250 (1962).
71. J. F. Tate e M. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3024 (1961).
72. J. J. R. Fraústo da Silva e J. Gonçalves Calado, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28**, 125 (1966).
73. A. Fischer, W. J. Galloway e J. Vaughan, *J. Chem. Soc.*, 3591 (1964).
74. V. V. Nalimov, «The Application of Mathematical Statistics to Chemical Analysis», Pergamon Press, Oxford, 1963, p. 133.
75. R. K. Murmann e F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3484 (1955).
76. J. J. R. Fraústo da Silva, «IX Conferência Internacional dos Compostos de Coordenação», St. Moritz (Suíça), Setembro, 1966.

77. J. Bjerrum, *Acta Chem. Scand.*, **18**, 843 (1964).
78. A. G. Desai e M. B. Kabadi, *J. Ind. Chem. Soc.*, **38**, 805 (1961).
79. A. G. Desai e M. B. Kabadi, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28**, 1279 (1966).
80. L. Armeanu e C. Luca, *Z. Physik. Chem. (Leipzig)*, **214**, 81 (1960).
81. A. Albert e E. P. Serjeant, «Ionization Constants of Acids and Bases», Methuen, London, 1962.
82. W. May e M. Jones, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 511 (1962).
83. A. Yingst e D. H. McDaniel, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28**, 2919 (1966).
84. R. M. Milburn, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2064 (1956).
85. K. E. Jabalpurwala e R. M. Milburn, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3224 (1966).
86. H. M. N. H. Irving e M. Miles, *J. Chem. Soc. (A)*, 727 (1966).
87. J. J. R. Fraústo da Silva, «Estudos com Complexonas», Tese de Doutoramento, Lisboa, 1964, p. 36.
88. L. D. Pettit e A. Royston, «Proceedings IX International Conference on Coordination Chemistry», St. Moritz (Suíça), 1966, p. 99.
89. L. D. Pettit, «IX Conferência Internacional dos Compostos de Coordenação», St. Moritz (Suíça), Setembro, 1966.
90. W. May e M. Jones, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 507 (1963).
91. L. Sacconi e A. Vacca, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, em publicação.
92. L. Sacconi, G. Lombardo e P. Paoletti, *J. Chem. Soc.*, 848 (1958).
93. J. E. Falk e J. N. Phillips, «Chelating Agents and Metal Chelates», I. Dwyer e D. Mellor Academic Press, New York, 1964, cap. 10.
94. M. B. Lowe e J. N. Phillips, trabalho não publicado, cf. ref. 93, p. 458.
95. F. J. C. Rossotti, «IX Conferência Internacional dos Compostos de Coordenação», St. Moritz (Suíça), Setembro, 1966.
96. C. K. Jorgensen, «Inorganic Complexes», Academic Press, Londres, 1963, p. 71.
97. F. H. Burtall e R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, 3570 (1952).
98. D. P. Graddon e E. C. Watton, *Austral. J. Chem.*, **18**, 507 (1965).
99. H. S. Gill, R. H. Nuttal, D. E. Scaife e D. W. A. Sharp, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **18**, 79 (1961).
100. H. C. A. King, E. Koros e S. M. Nelson, *J. Chem. Soc.*, 5449 (1963).
101. S. M. Nelson e T. M. Shepherd, *Inorg. Chem.*, **4**, 813 (1965).
102. J. de O. Cabral, H. C. A. King, S. M. Nelson, T. M. Shepherd e (em parte) E. Koros, *J. Chem. Soc. (A)*, 1348 (1966).
103. J. de Oliveira Cabral, «Síntese e Estudo de Complexos Moleculares Mistos de Cobalto (II) com Halogêneos e Piridinas», Dissertação, Porto, 1965.

## ABSTRACT

In the second part of this paper the application of a generalized HAMMETT equation to the complexation reactions is discussed. For complexes  $ML_p$  this equation takes the form  $S_i = p\rho'\sigma'$ ,  $S_i$  being a function of the stability constants of the complexes  $HL$  and  $ML_p$ , which is known as «stabilization factor». Sixteen examples, for which there exists data in the literature are presented; in every case it was found that there was an excellent linear correlation between  $S_i$  and  $\sigma$ . These correlations provide useful information about the factors that influence the reactions being considered; thus,  $\rho' > 0$  means that the  $M + p HL \rightleftharpoons ML_p + pH$  reaction is favoured by the decrease of the density of charge in the reactional center and  $\rho' < 0$ , means that it is favoured by the increase in that density of charge. If  $\rho' > \rho$ , where  $\rho$  is the parameter of the correlation  $\Delta_R \log K_{HL} = \rho \sigma$ , the complex  $ML_p$  is stabilized by  $\pi$ -bonding; when  $\rho' \leq \rho$  nothing can be concluded about the presence or absence of these bonds. The equation  $S_i = p\rho'\sigma'$  offers advantages relatively to the traditional equation  $\log K_{ML} = a \log K_{HL} + b$ , especially if the occurrence of  $\pi$  bonds tends to give small values for  $a$ .