



## COMPLEXOS DA C-ALILGLICINA

J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA

A. ROMÃO DIAS

Centro de Estudos de Química Nuclear (I. A. C.)

Instituto Superior Técnico — Lisboa

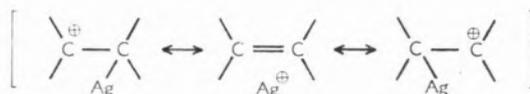
*Discute-se o problema da formação de ligações  $\pi$  metal-ligando entre catiões metálicos e olefinas em solução aquosa, apresentando-se constantes de estabilidade para os complexos da C-alilglicina com os iões  $H^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$ . Só no caso da prata parece existir uma ligação do tipo indicado; nos restantes casos a competição com o solvente continua a não ser favorável, embora a dupla ligação na C-alilglicina esteja em posição adequada para a formação de quelatos.*

A formação de complexos de metais com olefinas é hoje um facto bem estabelecido. O primeiro composto deste tipo de que há notícia foi preparado casualmente por ZEISE, em 1827, ao ferver uma solução etanólica de ácido cloroplátinico à qual adicionara cloreto de potássio (1). A análise do produto obtido levou-o a propor para ele a fórmula  $KCl.PtCl_2.C_2H_4.H_2O$ , onde figura explicitamente o etileno, mas esta proposta não foi bem aceite e encontrou mesmo a oposição de alguns investigadores consagrados na época, como, por exemplo, LIEBIG (2), em 1837.

Não obstante, trinta anos mais tarde, BIRNBAUM preparou compostos análogos com propileno e amileno (3) e, pouco depois, compostos destas e outras olefinas com o cobre (I), a prata (I), o mercúrio (II) e o paládio (II). A ideia de ZEISE foi então aceite e a convicção da existência de ligações químicas entre os metais e as olefinas generalizou-se, embora a natureza destas ligações fosse desconhecida e objecto de considerável controvérsia.

O problema evoluiu um pouco nos anos que se seguiram, principalmente por virtude dos trabalhos de GELMAN e colaboradores, na Rússia, mas foi sobretudo depois de 1945, com os trabalhos de CHATT e colaboradores, em Inglaterra, que os aspectos teóricos e experimentais deste novo domínio de investigação tomaram mais incremento, constituindo hoje uma nova ciência, com as suas características próprias bem definidas.

A primeira tentativa essencialmente correcta de interpretação da natureza da ligação química nestes compostos deve-se a WINSTEIN e LUCAS (1938), que explicaram a formação de compostos prata (I)-olefina admitindo uma ressonância entre as seguintes estruturas (4):



Até então, a ideia mais correntemente aceite era que o metal se ligava directamente a um dos átomos de carbono por uma ligação simples  $\sigma$  (5).

Em 1946, DEWAR (6) retomou o problema, postulando que a dupla ligação podia actuar como doadora de electrões para formar uma ligação coordenada vulgar, do tipo das que se encontram, por exemplo, nos complexos do amoníaco. Na verdade, até há relativamente pouco tempo, julgava-se que a formação de complexos covalentes era assegurada exclusivamente por ligações

deste tipo, isto é, ligações em que há doação de pares de electrões dos ligandos a orbitais vagos do metal. Ora este processo dá origem a uma acumulação de carga negativa sobre o elemento central, o que, para iões de carga baixa ou metais no estado de oxidação zero, pode limitar severamente a estabilidade dos compostos formados.

Porém, isto é exactamente o contrário do que se passa: os complexos mais estáveis das olefinas, que, aliás, são bases de Lewis extremamente fracas, formam-se sobretudo com iões monopositivos, como o cobre(I) e a prata(I) e com os metais zero-valentes, por exemplo a platina(0).

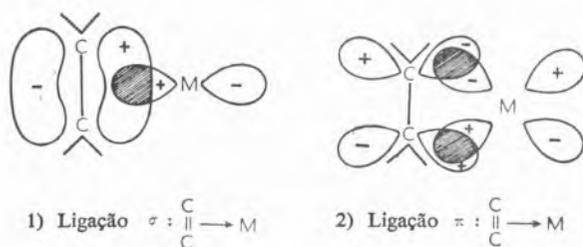
Para explicar esta anomalia, DEWAR (7) propôs então, em 1951, uma teoria mais satisfatória.

Segundo este autor, a necessidade de reduzir a acumulação de carga negativa sobre o elemento central quando este está num estado de oxidação baixo obriga a uma *retrodoação* dos electrões aos ligandos. Como esta retrodoação não se pode processar por ligações  $\sigma$ , pois os orbitais adequados do ligando estão todos preenchidos, só poderá dar-se por ligações de outro tipo, por exemplo por ligações  $\pi$ .

Assim a interacção metal-olefina poderá considerar-se composta por duas partes distintas:

1. Ligação  $\sigma$ , formada por coalescência do orbital  $\pi$  ligante da olefina com um orbital vago do metal;
2. Ligação  $\pi$ , formada por coalescência de orbitais  $d$  ocupados do metal com orbitais antiligantes vagos da olefina.

Isto é:



A ligação  $\sigma$  ligando  $\rightarrow$  metal origina um acréscimo de carga negativa sobre o elemento central e um defeito de carga negativa no ligando; a ligação  $\pi$  permite uma redistribuição de cargas mais de acordo com a tendência natural das partículas envolvidas. Na opinião de alguns autores, estes dois fenómenos reforçam-se sinergicamente (8), mas é difícil averiguar até que ponto isso acontece, pois não é possível prever o que se pas-

saria se apenas existisse um dos tipos de ligação acima descritos.

Aliás, como o tipo de orbitais que intervêm em cada uma das ligações não é o mesmo, tal sinergismo, a verificar-se, teria uma causa puramente electrostática, na medida em que a doação de electrões do ligando para formar ligações  $\sigma$  é contrariada por uma carga negativa elevada no elemento central.

A ocorrência das ligações  $\pi$  metal-ligando tem sido muito discutida e ainda hoje não há acordo uniforme sobre os sistemas em que se verificam; no entanto, conhecem-se diversos factos experimentais que deixam poucas dúvidas sobre a correcção da proposta de DEWAR.

Assim, por exemplo, a frequência da vibração de tensão (<sup>1</sup>) de  $\text{>C}=\text{C}<$  nos complexos é bastante inferior à das olefinas livres, o que corresponde a um enfraquecimento da ligação (presença de electrões do metal em orbitais antiligantes). A substituição de certos ligandos em complexos de metais doadores por outros com maior capacidade receptora resulta quase sempre num espectacular aumento de estabilidade; assim, o composto  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Ni}(\text{P}\phi_3)$  existe e o  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Ni}(\text{CO})_2$  nunca se conseguiu preparar, o que está de acordo com a teoria, uma vez que o fósforo é melhor receptor  $\pi$  que o carbono.

A própria orientação estrutural dos ligandos olefínicos nos seus complexos, como, por exemplo, no já mencionado sal de ZEISE, está de acordo com a hipótese de DEWAR, podendo compreender-se na base da geometria dos orbitais necessários para formar a ligação  $\pi$ . Igualmente convincentes são os resultados obtidos com algumas técnicas espectroscópicas relativamente recentes, em particular a da ressonância paramagnética do electrão (E.P.R.); com esta técnica podem determinar-se directamente as distribuições electrónicas nos complexos e em alguns casos, como o do hexacloroplatinato(II) de potássio, foi possível demonstrar que os electrões do metal passam parte do tempo nos orbitais do ligando (9). Evidentemente, isto só se justifica se existirem de facto ligações  $\pi$  metal-ligando.

Muito mais ambígua e problemática é a possibilidade de formação de ligações deste tipo em solução aquosa; o número de trabalhos dedicados a este tema é muito reduzido (4, 10) e os resultados não permitiram tirar conclusões suficientemente dignas de confiança, sobretudo porque os ligandos escolhidos formam complexos

(<sup>1</sup>) Tentativa de tradução para «stretching vibration», coerente com o espanhol «vibración de tensión».

pouco estáveis e a determinação das respectivas constantes de formação pode tornar-se difícil em tais circunstâncias.

Qualitativamente, foi, no entanto, possível postular a ocorrência de ligações duplas nos complexos de iões do tipo  $d^{10}$ , como a prata(I) e o cobre(I), parecendo ser este o efeito responsável pela sua particular estabilidade.

Por outro lado, a maioria dos critérios de avaliação quantitativa que têm sido propostos são bastante discutíveis e muitos não têm sequer significado físico.

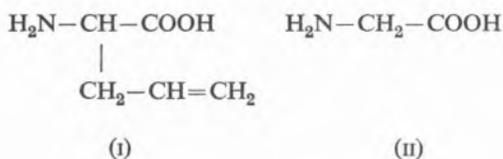
Recentemente, FRAÚSTO DA SILVA e GONÇALVES CALADO deduziram em bases termodinâmicas um parâmetro susceptível de ser interpretado como uma medida da estabilização adicional originada pela formação de ligações  $\pi$  (11). O método de comparação proposto no seu artigo é rigoroso, na medida em que tem significado físico e fundamento termodinâmico, tendo a sua eficácia sido comprovada em vários exemplos (11, 12).

É, todavia, um método limitado, pois só pode aplicar-se a famílias de ligandos aromáticos cujos membros diferem entre si pela posição e natureza dos grupos substituintes no núcleo fundamental.

A generalização a outros sistemas de ligandos é possível, mas as bases de comparação têm de ser modificadas, devendo obedecer a diversos requisitos respeitantes tanto aos ligandos como aos metais complexados (13).

No presente trabalho retoma-se o problema das ligações  $\pi$  metal-ligando em solução aquosa, introduzindo os critérios propostos nos artigos anteriores.

Escolheu-se para este estudo a C-alilglicina- $\pi$ , composto ainda não estudado como ligando, mas capaz de formar complexos de estabilidade apreciável por conter na sua molécula, além da ligação dupla, outros átomos doadores em posições adequadas. Deriva, aliás, da glicina- $\pi$ , que tem sido exaustivamente estudada sob este ponto de vista.



Poderão assim comparar-se os valores correspondentes das constantes de estabilidade dos complexos formados pelos dois compostos e deduzir daí não só o grau de intervenção da ligação dupla, mas, seguindo as ideias

expressas anteriormente (11, 13), o tipo de enlace estabelecido entre esta e o elemento central dos vários complexos em que intervenha.

## 2. — SECÇÃO EXPERIMENTAL

### 2.1 — REAGENTES

#### C-alilglicina

Utilizou-se neste trabalho C-alilglicina «puríssima» Fluka

#### Sais dos diversos metais estudados

Utilizaram-se cloretos ou nitratos p.a. dos metais, cujas soluções foram aferidas por métodos adequados, gravimétricos ou complexométricos

#### Hidróxido de potássio isento de carbonato

A solução de KOH isenta de carbonato, usada como titulante, foi preparada segundo SCHWARZENBACH e BIEDERMAN (14).

A sua força iónica foi ajustada a 0,100 M com nitrato de potássio, tendo em conta a neutralização do ião hidroxilo no decurso das titulações

#### Água

Toda a água utilizada neste trabalho foi água destilada desionizada, isto é, passada através de uma coluna de resina permutadora de leito misto.

### 2.2 — INSTRUMENTAÇÃO

As titulações foram efectuadas num conjunto especialmente montado para o efeito, utilizando como instrumento de medida um Radiometer pHM 4, equipado com o eléctrodo de vidro G 2025 B e com um eléctrodo de calomelanos saturado (15).

### 2.3 — TÉCNICA

A técnica utilizada para a calibração do aparelho de pH e para as titulações foi já descrita num trabalho anterior (15). As medidas foram feitas a 25,0°C e o valor de  $K_w = [\text{HO}^-][\text{H}^+]$  utilizado foi  $1.68 \times 10^{-14}$ . Os resultados experimentais obtidos nas titulações apresentam-se nas tabelas 1, 2 e 3, onde se indica também a concentração da solução de metal utilizada ( $C_M$ ), a concentração total do ligando ( $C_L$ ), a concentração do titulante ( $C_B$ ) e a proporção M:L entre a concentração total do metal e do ligando nas soluções tituladas.

Resultados das titulações:

Tabela 1

TITULAÇÃO DE C-ALILGLICINA À QUAL SE ADICIO-  
NOU A QUANTIDADE EQUIVALENTE DE HCl

$$C_L = 1,000 \times 10^{-3} \text{ M} \cdot C_B = 0,100 \text{ M}$$

v <sub>ml</sub>	pH	v	pH
0,00	3,149	1,20	8,600
0,10	3,198	1,30	8,870
0,20	3,252	1,40	9,050
0,30	3,312	1,50	9,240
0,40	3,382	1,60	9,351
0,50	3,470	1,70	9,475
0,60	3,571	1,80	9,600
0,70	3,704	1,90	9,718
0,80	3,898	2,00	9,832
0,90	4,251	2,10	9,950
1,00	6,137	2,20	10,069
1,10	8,180		

Tabela 2

TITULAÇÃO DE C-ALILGLICINA NA PRESENÇA DE  
VÁRIOS IÕES METÁLICOS

$$C_L = 1,000 \times 10^{-3} \text{ M} \cdot C_B = 0,100 \text{ M}.$$

$$C_M = 0,100 \text{ M (1); } 0,010 \text{ M (2,7,8); } 9,6 \times 10^{-4} \text{ M (3,4)}$$
  
$$\text{e } 9,7 \times 10^{-4} \text{ M (5,6)}$$

v (ml)	Ag <sup>+</sup>		Ni <sup>2+</sup>		Co <sup>2+</sup>		Cu <sup>2+</sup>	
	10:1	1:2	1:1	1:2	1:1	1:2	1:1	1:2
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
0,00	5,159	5,811	5,180	5,378	5,485	5,591	3,864	4,038
0,10	6,100	7,338	6,212	6,536	7,108	7,379	4,012	4,252
0,20	6,449	7,763	6,609	6,963	7,505	7,809	4,185	4,500
0,30	6,692	8,047	6,887	7,286	7,772	8,089	4,369	4,784
0,40	6,884	8,283	7,121	7,563	7,996	8,339	4,554	5,107
0,50	7,063	8,502	7,338	7,831	8,196	8,550	4,758	5,443
0,60	7,238	8,705	7,562	8,103	8,393	8,741	4,984	5,823
0,70	7,416	8,907	7,789	8,383	8,572	8,933	5,239	6,203
0,80	7,626	9,125	8,038	8,674	8,744	9,100	5,565	6,685
0,90	7,913	9,336	8,339	8,998	8,859	9,227	6,029	7,444
1,00	8,321	9,541	8,741	9,305	8,878	9,309	6,537	8,858
1,10	8,510	9,751	—	9,614	8,918	9,360	6,900	9,476
1,20	—	9,938	—	—	—	—	6,982	9,780

Tabela 3

TITULAÇÃO DE C-ALILGLICINA NA PRESENÇA DE  
VÁRIOS IÕES METÁLICOS

$$C_L = 1,000 \times 10^{-3} \text{ M} \cdot C_B = 0,100 \text{ M}$$

$$C_M = 1,0 \times 10^{-3} \text{ M (2, 3, 4, e 5); } 9,9 \times 10^{-4} \text{ M (1)}$$

v	Zn <sup>2+</sup>		Cd <sup>2+</sup>		Fe <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>
	1:2	1:1	1:2	1:2	1:2	1:2
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(5)
0,00	5,810	5,382	5,904	7,141	5,369	
0,05	—		7,089	7,775	—	
0,10	6,919	6,550	7,581	8,012	6,851	
0,15	7,210		7,856	8,170		
0,20	7,428	6,873	8,019	8,283	—	
0,25	7,581		8,159	8,378		
0,30	7,714	7,140	8,273	8,459	7,292	
0,35	7,824		8,391	8,529		
0,40	7,925	7,338	8,486	8,563	7,518	
0,45	8,025		8,570	8,633		
0,50	8,081	7,512	—	8,687	7,709	
0,55	8,151			—		
0,60	8,193	7,672	—		7,920	
0,65	8,226				—	
0,70	8,260	7,878	—		—	
0,75	8,297					8,167
0,80	8,228		—	—	8,427	
0,90	—		—	—	8,681	
0,95						
1,00	—		—	—	8,879	

## 3 — CÁLCULOS

A computação das constantes de ionização do ligando e de estabilidade dos seus complexos foi efectuada segundo o método descrito em pormenor num artigo anterior (15).

Os valores que se apresentam são as médias dos valores calculados para diversos pontos das titulações, sendo o seu desvio quadrático médio inferior a  $\pm 0,05$  unidades logarítmicas.

## 4 — RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas de titulação de C-alilglicina, só e na presença de diversos catiões metálicos, apresentam-se na fig. 1.

Nesta figura pode, de facto, verificar-se que este composto forma complexos de estabilidade apreciável com

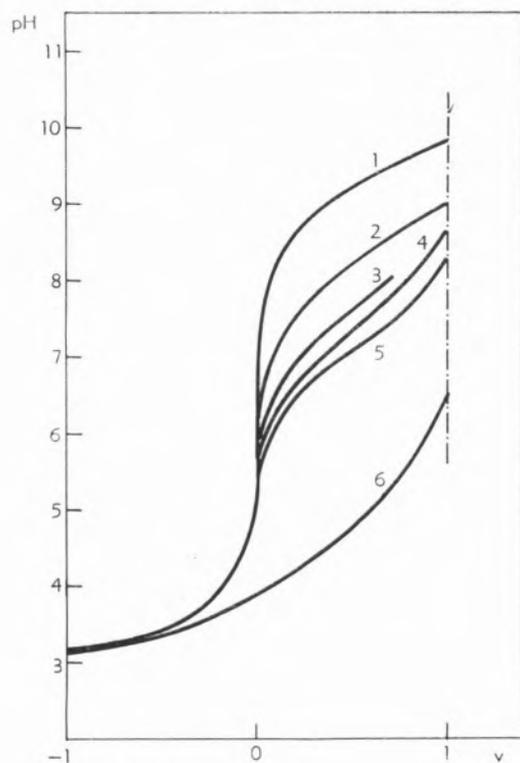


Fig. 1 — Curvas de titulação da C-alilglicina (1) e do mesmo composto na presença de quantidades equivalentes de diversos catiões: (2)  $\text{Co}^{2+}$ , (3)  $\text{Cd}^{2+}$ , (4)  $\text{Ni}^{2+}$ , (5)  $\text{Ag}^+$  (6)  $\text{Cu}^{2+}$ .

iões metálicos de diversos tipos. Os valores das constantes de estabilidade respectivas apresentam-se no quadro I, juntamente com os valores correspondentes para os complexos da glicina obtidos na bibliografia (16). Os valores apresentados neste quadro mostram que os complexos da C-alilglicina seguem a ordem de estabilidade de IRVING-WILLIAMS (17), como, aliás, acontece com os complexos da própria glicina simples. Não se determinou um valor de  $\log K$  para o  $\text{Mn}^{2+}$  devido a algumas dificuldades experimentais, mas é de crer, evidentemente, que seja inferior ao valor achado para o ferro — 3,73 — e provavelmente da ordem dos 2,5-3,0. É interessante verificar que o valor das primeiras cons-

tantes de ionização dos ligandos ácidos é praticamente o mesmo, embora haja uma diferença nos valores das segundas constantes. Para estas é mais baixo o valor da C-alilglicina, como seria de esperar na base de um efeito indutivo negativo do grupo alílico, embora surpreenda um pouco que a acção deste se manifeste tão nítida a uma distância relativamente longa. Na verdade, o segundo hidrogénio que se ioniza faz parte do radical  $-\text{NH}_3^+$ , num extremo da molécula da C-alilglicina, praticamente à mesma distância da dupla ligação a que se encontrava o primeiro hidrogénio ionizado, que fazia parte do grupo carboxílico  $-\text{COOH}$  e que não foi significativamente afectado.

Quadro I

CONSTANTES DE ESTABILIDADE ( $\log K$ ) DE DIVERSOS COMPLEXOS DA C-ALILGLICINA E DA GLICINA  
T = 25,0°C,  $\mu = 0,100 \text{ M}$  ( $\text{KNO}_3$ )

Ião	C-alilglicina		Glicina	
	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_1$	$\log K_2$
$\text{H}^+$	9,25	2,45	9,62	2,43
$\text{Ag}^+$	4,30	3,60	3,48	3,30
$\text{Ni}^{2+}$	5,21	4,46	5,86	4,78
$\text{Co}^{2+}$	4,03	3,84	4,66	3,80
$\text{Cu}^{2+}$	7,82	6,54	8,38	6,87
$\text{Zn}^{2+}$	4,63	4,23	5,42	4,59
$\text{Cd}^{2+}$	3,84	3,73	4,27	3,46
$\text{Pb}^{2+}$	4,70	4,50	5,40	4,35
$\text{Fe}^{2+}$	3,73	—	4,30	—

Outro resultado curioso deriva da comparação das constantes de estabilidade dos vários complexos. Na verdade, os valores obtidos para os complexos da C-alilglicina são uniformemente mais baixos que os obtidos para os da glicina; exceptua-se apenas o do complexo normal de prata, sugerindo a existência de um factor sobrestabilizante no complexo deste metal com a C-alilglicina.

Esta constatação torna-se mais clara quando se representam gráficamente os valores de  $\log K_1$  para os complexos da C-alilglicina (L) em função dos valores de

$\log K_1$  para os complexos da glicina (L') (fig. 2). IRVING e H. ROSSOTTI (18) demonstraram que se obtém uma correlação linear com coeficiente angular unitário e ordenada na origem igual a  $\log K_{HL} - \log K_{HL}'$  quando as interacções entre o metal ou ligandos são do mesmo tipo.

Mais concretamente, a relação teórica a esperar é

$$\ln K_{ML} - \ln K_{ML}' = \ln K_{HL} - \ln K_{HL}' + \frac{1}{RT} (-\bar{G}_{ML}^{\circ} + \bar{G}_{ML}'^{\circ} - \bar{G}_{HL}^{\circ} + \bar{G}_{HL}'^{\circ})$$

Se se obtiver

$$\log K_{ML} = \log K_{ML}' + (\log K_{HL} - \log K_{HL}')$$

terá de ser

$$(\bar{G}_{ML}'^{\circ} - \bar{G}_{ML}^{\circ} + \bar{G}_{HL}'^{\circ} - \bar{G}_{HL}^{\circ}) = 0,$$

o que implica que os valores de  $\bar{G}_{ML}^{\circ}$  e  $\bar{G}_{HL}^{\circ}$  dependem análogamente do ligando.

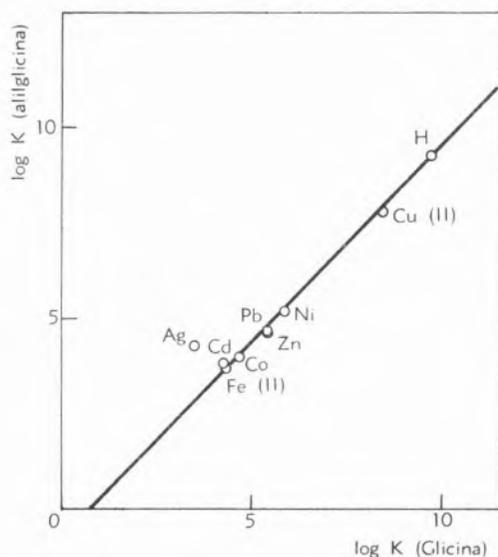


Fig. 2 — Relação entre as constantes de estabilidade ( $\log K$ ) dos complexos da C-alilglicina e da glicina.

Na fig. 2 verifica-se que se obtém de facto uma correlação linear entre os valores de  $\log K_{ML}$  e  $\log K_{ML}'$ ; o coeficiente angular da recta representativa da variação é na verdade unitário e a ordenada na origem aproximadamente igual ao valor teórico previsto.

O ponto referente ao complexo normal de prata está, porém, fora da recta e cerca de 1,4 unidades logarítmicas acima desta, o que equivale a uma sobrestabilização de aproximadamente 0,8 Kcal/mole para o complexo  $Ag^+$ -alilglicina.

Somos assim forçados a concluir que neste complexo há uma interacção da dupla ligação do grupo alílico com o elemento central, o que, com toda a probabilidade, não deve acontecer nos restantes complexos. Isto, aliás, está de acordo com a afirmação de WINSTEIN e LUCAS (4) de que em solução aquosa os iões  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Tl^+$  e  $Zn^{2+}$  não formam complexos com as olefinas.

O ganho de entropia que deveria resultar na reacção de complexação pelo facto de a ligação dupla estar numa cadeia lateral de um complexante bastante versátil, relativamente ao caso em que essa ligação dupla pertence a uma molécula sem outros centros complexantes<sup>(1)</sup>, como é o caso dos sistemas estudados por WINSTEIN e LUCAS (4), não é ainda suficiente para garantir a interacção com outros iões. É de crer que em solventes não coordenantes essa interacção possa ter lugar com maior generalidade, mas em solução aquosa haverá certamente moléculas de água coordenadas aos iões metálicos e será necessário um mínimo de energia para efectuar a substituição.

Não se vê vantagem em apresentar sugestões mais ou menos especulativas sobre a estrutura provável dos complexos estudados. Presume-se que tanto os complexos normais como os complexos 1:2 terão estruturas tetraédricas ou octaédricas com as restantes posições de coordenação ocupadas por moléculas de água. Em particular, as diferenças entre os valores de constantes de estabilidade dos complexos 1:2 correspondentes da C-alilglicina e da glicina não são significativas e é de crer que as suas estruturas sejam semelhantes.

Só em relação ao complexo de prata da C-alilglicina haverá limitações estruturais devido à interacção com a dupla ligação.

A natureza desta interacção é óbvia, mas pode confirmar-se utilizando o método proposto por FRAÚSTO

<sup>(1)</sup> Este argumento é análogo ao utilizado por alguns autores para explicar a fracção entrópica do «efeito de quelção». A ideia básica é que será mais «fácil», em termos de probabilidade, a coordenação de um átomo doador que pertença a uma molécula já previamente coordenada do que a de um que pertença a uma molécula independente, ou, o que é o mesmo, que a concentração «efectiva» do ligando na vizinhança do elemento central é maior no primeiro caso.

DA SILVA (13); neste método define-se um parâmetro  $S_p$ , segundo a expressão

$$S_p = \log (\beta_p^{ML_p} / \beta_p^{ML'_p}) - \log (\beta_p^{M'L_p} / \beta_p^{M'L'_p})$$

em que os  $\beta\beta$  são constantes de estabilidade globais, de ordem  $p$ , das espécies designadas pelos índices superiores.  $L$  e  $L'$  são ligandos diferindo na sua capacidade para receber electrões e  $M$  e  $M'$  iões metálicos diferindo no seu poder doador de pares electrónicos. O parâmetro  $S_p$  é proporcional à diferença de variações de energia livre de Gibbs em reacções do tipo de



para os ligandos  $L$  e  $L'$ . Se for  $S_p > 0$ , pode demonstrar-se que o complexo  $ML_p$  é estabilizado principalmente por ligações  $\pi$  metal-ligando.

Se se efectuarem os cálculos para os iões  $Ag^+$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ , todos do tipo  $d^{10}$ , tomando como referência o ião  $Pb^{2+}$ , que não pode formar ligações  $\pi$  por não ter níveis  $d$  expostos, obtém-se:

Ião	Log $\beta_1$		$\log \left( \frac{\beta_{ML}}{\beta_{ML'}} \right)$	$\log \left( \frac{\beta_{M'L}}{\beta_{M'L'}} \right)$	$S_p$
	C-alilglicina	Glicina			
$Ag^+$	4,30	3,48	+ 0,82	- 0,70	1,52
$Cd^{2+}$	3,84	4,27	- 0,43	- 0,70	0,27
$Zn^{2+}$	4,63	5,42	- 0,69	- 0,70	0,01
$Pb^{2+}$	4,70	5,40	- 0,70	- 0,70	0

Estes resultados mostram que o complexo de prata com a alilglicina deve ser estabilizado por ligações  $\pi$  com a dupla ligação; no complexo de cádmio poderá existir uma pequena interacção deste tipo, mas no de zinco, bem como nos dos restantes metais, é muito pouco provável que ela ocorra.

Embora ao aplicar este método ao grupo de iões estudados se tenham introduzido algumas hipóteses simplificativas, das quais a mais importante consiste em admitir que as variações de  $\log K_{ML}$ , com  $\log K_{HL}$ , para os diversos metais são muito semelhantes na zona de valores de  $\log K_{HL}$ , de 9,25 a 9,65, não é de crer que as conclusões sejam modificadas se esta hipótese não se verificar rigorosamente.

Chegamos, aliás, ao mesmo resultado a partir da fig. 2, que é, afinal, uma aplicação gráfica do nosso método de comparação; na verdade, os pontos sobre a recta que exprime a correlação  $\log K^{ML} - \log K^{ML'}$  correspondem a complexos com  $S_p = 0$  e os que ficam acima deste correspondem a complexos com  $S_p > 0$ , sendo, portanto, estabilizados por ligações  $\pi$ , como tínhamos já concluído.

### BIBLIOGRAFIA

1. Zeize, W. C., *Pogg. Annalen*, **9**, 632 (1827).
2. Liebig, J., *Liebigs Ann. Chem.*, **23**, 12 (1837).
3. Birnbaum, K., *Liebigs Ann. Chem.*, **145**, 67 (1868).
4. Winstein, S. e Lucas, H. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 836 (1938).
5. Kharasch, M. S. e Ashford, T. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1735 (1936).
6. Dewar, M. J. S., *J. Chem. Soc. (London)*, 406 (1946).
7. Dewar, M. J. S., *Bull. Soc. Chim. France*, **18**, C79 (1951).
8. Orgel, L., «Transition Metal Chemistry», Methuen, London 1960, p. 137.
9. Owen, J. e Stevens, K., *Nature*, **171**, 836 (1953).
10. Keefer, R. M., Andrews, L. J. e Kepner, R. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 3906 (1949) e ref.\*\* indicadas neste artigo.
11. Silva, J. J. R. F. e Calado, J. G., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28**, 125 (1966).
12. Vacca, A., Comunicação pessoal.
13. Silva, J. J. R. F., Memória apresentada à Academia das Ciências de Lisboa. Trabalho a publicar.
14. Schwarzenbach, G. e Biederman, W., *Helv. Chim. Acta*, **31**, 331 (1948).
15. Silva, J. J. R. F., *Rev. Port. Quím.*, **7**, 230 (1965)
16. «Stability Constants» — The Chemical Society Special Publication nº 17, London, 1964.
17. Irving, H. e Williams, R. J. P., *J. Chem. Soc.*, 3192 (1953).
18. Irving, H. e Rossotti, H., *Acta Chem. Scand.*, **10**, 72 (1956).

### ABSTRACT

The problem of  $\pi$ -bonding between metal-ions and ligands in aqueous solution is discussed and stability constants of complexes of C-allylglycine with  $H^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  and  $Pb^{2+}$  are presented. Only in the case of silver seems there to occur such a bond; in all the other cases, the competition with the solvent is not favourable, although the location of the double bond in C-allylglycine is adequate for chelate formation.