

D.L.A. de Faria* e P.S. Santos

Instituto de Química da Universidade de São Paulo - Cx. Postal. 20780 - São Paulo - SP

Recebido em 23/6/92; cópia revisada em 29/3/93

Molecular complexes have been the subject of a copious number of investigations mainly due to their extensive technological and scientific applications. The aim of this paper is to give an overview of the historical development of the theoretical models concerning such kind of complexes.

Keywords: molecular complexes; historical development.

INTRODUÇÃO

O interesse que o estudo de complexos moleculares estimula, pode ser explicado pela grande possibilidade de aplicações que encontram nos mais variados campos do conhecimento.

No caso de países menos desenvolvidos, um atrativo adicional pode ainda ser localizado na relativa simplicidade do instrumental envolvido: a intensa absorção que usualmente se origina da complexação, permite que espectrofotômetros ou mesmo colorímetros possam ser utilizados, para estudos cinéticos, por exemplo.

A par do interesse tecnológico, representado por exemplo pelos chamados metais orgânicos, os complexos moleculares têm presença constante nas diversas disciplinas que compõem o currículo do Químico, uma vez que frequentemente se constituem em intermediários em reações orgânicas e fenômenos de superfície, cromóforos em dosagens espectrofotométricas, entre outros vários exemplos.

Nesse quadro, este texto pretende contribuir com algumas informações que possibilitem, ao não especialista nesse campo, uma ampliação ainda que pequena, do conhecimento de aspectos principalmente históricos, relativos a esse tipo de composto.

O CONCEITO

Quando o interesse pelo estudo da estrutura molecular se manifestou, evidências puramente químicas como a composição das substâncias, existência de isômeros, etc, foram usadas por Frankland, Kolbe, Kekulé, Couper e Butlerov na elaboração da TEORIA DE VALÊNCIA¹, na qual a capacidade que os elementos possuem de se combinar, é caracterizada por um "número de valência". Observou-se, entretanto, que a estrutura de muitos compostos não poderia ser satisfatoriamente explicada com base nesses números: durante muito tempo, procurou-se o enquadramento desses compostos à teoria, através do aprimoramento de conceitos clássicos de valência. Devido ao insucesso dessas tentativas, classificaram-se os compostos em simples e complexos, sendo que eram chamados de simples, aqueles que seguiam o modelo então vigente.

Apesar da maior parte dos complexos estudados até então corresponder a íons complexos de metais, já se conheciam desde a metade do século passado², muitos exemplos de substâncias estáveis, que eram capazes de interagir com outras substâncias estáveis, resultando num produto que apresentava algumas propriedades novas, a despeito dos componentes originais preservarem em grande parte suas identidades. A essas

associações entre moléculas estáveis, deu-se o nome de "complexos moleculares", termo que é, aliás, bastante amplo e difícil de definir porque é empregado tanto para compostos de coordenação estáveis, como aqueles formados entre amônia e trifluoreto de boro, quanto para as fracas auto-associações existentes no benzeno ou na acetonitrila. A definição de Mulliken e Person arrola as principais características desse tipo de interação: "um complexo molecular é uma associação entre duas moléculas, mais forte do que as associações de van der Waals e com estequiometria definida. As moléculas participantes normalmente tem estrutura eletrônica de camada fechada (valência saturada); nos complexos fracos a identidade das moléculas originais é preservada em grande extensão".³

A quinidrona, um complexo molecular formado pela hidroquinona e pela quinona, pode ser citada como exemplo: preparada por Wöhler em 1844, seus cristais são verde escuros, enquanto que a quinona é amarela e a hidroquinona incolor.

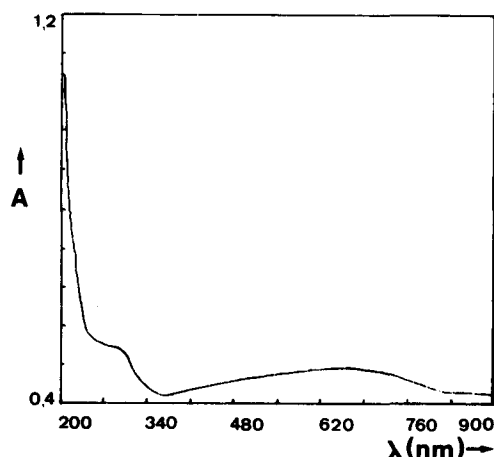
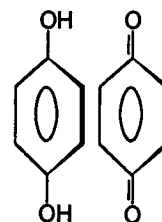


Figura 1. a) Quinidrona: complexo molecular formado entre a quinona e a hidroquinona; b) Espectro eletrônico da quinidrona.

Desde a constatação experimental da existência de complexos moleculares, vários modelos foram propostos no decorrer do tempo, buscando explicar a sua natureza, a qual foi objeto de discussões e controvérsias, mesmo depois de já ser conhecido que certos complexos poderiam ser encarados como resultantes de interações doador-receptor⁴ (D-A, do inglês "donor-acceptor"). Essa situação perdurou até a publicação em 1949, de um trabalho sobre a interação de benzeno com iodo⁵, onde os autores constataram a existência de uma absorção em 2900 Å que não poderia ser atribuída a nenhum dos componentes em separado. R.S. Mulliken^{6,7} relacionou essa banda nova à transferência de carga do benzeno para o iodo e desenvolveu um modelo usando o formalismo mecânico-quântico, o qual se adequa relativamente bem à maioria dos complexos moleculares conhecidos.

O desenvolvimento histórico dessas teorias, dos primórdios à proposição de Mulliken está sumarizado a seguir. Essa rota passa, necessariamente, pela discussão de complexos envolvendo substâncias aromáticas e nitrocompostos, para os quais se dispunha de uma quantidade apreciável de resultados experimentais.

A VALÊNCIA RESIDUAL

Pfeiffer⁸, considerando o fato de que a ligação em certos complexos era fraca, aventou a possibilidade da existência de "forças de valência residuais", as quais seriam saturadas com a complexação. A valência residual apareceria como resultado da modificação na valência do átomo, quando este constituisse uma molécula

A TEORIA DA LIGAÇÃO COVALENTE

Bennett e Willis^{9,4}, após haverem estudado complexos de substâncias aromáticas com nitrocompostos, supuseram que ligações covalentes se estabeleceriam entre o doador e o receptor, através do átomo de nitrogênio do nitrogrupo e um carbono do anel aromático (fig. 2).

Como argumentação para tal estrutura, os autores citam que os complexos são formados em razões molares simples e são altamente coloridos, sendo que nenhum desses fatos é consistente com o modelo de valência residual. A teoria da ligação covalente é refutada, entretanto, por pelo menos duas evidências: o equilíbrio envolvido na formação de complexos moleculares se estabelece muito rapidamente (o que significa energias de ativação muito pequenas, comparadas com aquelas presentes na formação de ligações covalentes) e a distância entre o doador e o receptor é muito maior do que a esperada^{10,11,12}.

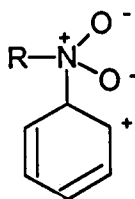


Figura 2. Modelo proposto por Bennett e Willis, para o complexo formado entre um nitrocomposto (R-NO₂) e benzeno.

A POLARIZAÇÃO E A FORMAÇÃO DE COMPLEXOS MOLECULARES

As entalpias de reação relativas à interação de nitrocompostos com hidrocarbonetos aromáticos são geralmente pequenas ($\Delta H = -18,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para o complexo de antraceno com nitrobenzeno), decrescem com mudanças de polarizabilidade na ordem:

antraceno > fenantreno > naftaleno > benzeno

e estão sujeitas a variações com mudanças no solvente. Isso levou Briegleb¹³ a propor que tais adutos seriam o resultado da atração eletrostática entre moléculas com momento dipolar permanente e substâncias não polares, que poderiam ser polarizadas por indução.

Numa pequena modificação dessa proposição, Briegleb e Schachowskoy¹⁴, ao observarem que a entalpia de reação para a formação de alguns complexos segue a ordem:

nitrobenzeno < m-dinitrobenzeno < s-trinitrobenzeno

concluíram que a estabilidade seria regida não pelo momento dipolar total, mas sim pelo momento da ligação entre cada substituinte e o anel aromático. Torna-se difícil porém, explicar por essa teoria, a capacidade que certas substâncias possuem em formar complexos, mesmo não tendo momento dipolar (por exemplo: benzeno com iodo); é também difícil aceitar que o modelo de Briegleb envolva transferência de carga suficiente para justificar as pronunciadas alterações na absorção de luz que acompanham a complexação.

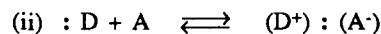
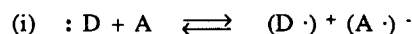
Bayliss e Brackenridge¹⁵ sugeriram que as mudanças verificadas na região ultravioleta do espectro eletrônico de soluções de nitrometano em uma mistura de solventes (um "ativo" e outro "não ativo") poderiam resultar inteiramente de perturbações físicas, causadas pela presença de moléculas do solvente "ativo" quando estas são incorporadas à estrutura de solvatação do cromóforo.

Outra proposição, feita a partir do estudo de sistemas envolvendo nitrocompostos e substâncias aromáticas, foi feita por Gibson e Loeffler¹⁶ e Hamick e Yule¹⁷: eles verificaram que quando tal sistema é submetido a um aumento de temperatura constante, ou aumento de pressão constante, ocorre a intensificação da cor do complexo. Baseados nessa observação, eles concluíram que durante colisões de moléculas propriamente orientadas, se produziria a transferência de elétrons de uma molécula para outra.

A TEORIA DO COMPLEXO IÔNICO

Weiss¹⁸ descreveu a interação de nitrocompostos ou quinonas com substâncias aromáticas, em termos da transferência de elétrons ($D + A \rightleftharpoons D^+A^-$); assim, doador e receptor permaneceriam juntos por forças eletrostáticas, sendo que a estabilidade do complexo deveria ser dependente do potencial de ionização do doador e da eletroafinidade do receptor.

Woodward¹⁹ propôs, numa modificação da teoria de Weiss, que o vínculo entre o doador e o receptor poderia ser descrito como uma ligação semipolar intermolecular. Nesse caso, colisões entre moléculas resultariam em transferência de carga, seguida pela formação de um agregado dipolar, onde as forças iônicas seriam responsáveis pela união das espécies (i); se houvesse, além disso, um certo grau de recobrimento dos orbitais, a ligação envolvida seria do tipo semipolar (ii):

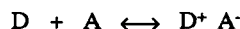


A principal crítica à suposição de Weiss, é que os valores das entalpias de reação usualmente encontradas para interações desse tipo, estão muito abaixo dos necessários para os processos de formação de sais²⁰ (para outras críticas, veja referência 21). Apesar disso, são conhecidos complexos que apresentam paramagnetismo.

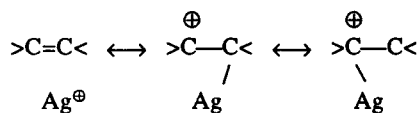
O COMPLEXO DE RESSONÂNCIA

Para contornar os problemas enfrentados pela teoria de Weiss, Brackmann²² propôs o termo "complexo de ressonân-

cia", para descrever a interação entre um doador e um receptor de elétrons:



Uma formulação similar, para os complexos de olefinas com íons prata, foi sugerido anteriormente por Pauling²³:



O modelo de Brackmann requer apenas um caráter iônico parcial para o complexo e propõe que o doador compartilhe um par de elétrons com o receptor, através de um processo similar ao que ocorre numa interação ácido-base de Lewis. Um ponto realmente importante no conceito de Brackmann, é a conclusão de que a cor do complexo não é determinada por cada componente e sim, pelo complexo como um todo.

Um artigo de Benesi e Hildebrand⁵, sobre a interação do I₂ com solventes aromáticos, foi de extrema importância para que, a partir de 1950, R.S. Mulliken iniciasse a publicação de uma série de trabalhos, onde busca a caracterização teórica dos complexos moleculares que veio a chamar de "complexos doador-receptor" ou "complexos de transferência de carga". Essa teoria, aceita atualmente devido à sua abrangência, postula que um complexo doador-receptor 1:1 no estado fundamental pode ser descrito por uma função de onda (Ψ_n) que envolve contribuições do estado não-ligado (Ψ_0) e, numa boa aproximação, uma contribuição dativa (Ψ_1):

$$\Psi_n \cong a \Psi_0 (D, A) + b \Psi_1 (D^+ \cdot A^-)$$

Devido à sua importância, essa teoria será discutida a seguir mais detalhadamente.

A TEORIA DE MULLIKEN

Na realidade, a teoria de Mulliken é a transposição em termos mecânico-quânticos, de algumas idéias que já vinham florescendo em modelos anteriores, particularmente nos de Weiss e Brackmann.

Mulliken usou o formalismo do método da ligação de valência, escrevendo a função de onda total do estado fundamental e excitado do complexo, como uma somatória de configurações de elétrons ao redor dos núcleos, assim, a função de onda do estado fundamental "n" de um complexo molecular D-A qualquer; é descrita como resultando de contribuições do estado não-ligado Ψ_0 (onde se incorporam as forças eletrostáticas e de dispersão) e um estado Ψ_1 , caracterizado pela transferência total de um elétron:

$$\Psi_n = a \Psi_0 + b \Psi_1 + \dots \quad (I)$$

O estado não-ligado é definido pela função de onda Ψ_0 , que tem a forma:

$$\Psi_0 = \Psi(DA) = A \Psi_A \Psi_D + \dots \quad (II)$$

onde A indica que o produto deve ser anti simétrico para todos os elétrons, e os termos indicados por +... representam outros efeitos de polarização.

A função de onda dativa (Ψ_1) por sua vez, corresponde à transferência de um elétron de D para A, com o estabelecimento de uma ligação covalente, usualmente fraca devido à distância entre D e A,

$$\Psi_1 = \Psi(D^+ \cdot A^-) + \dots \quad (III)$$

onde + ... representam novamente os termos de segunda ordem. Se A e D são moléculas neutras, um outro termo (Ψ_2) representativo da estrutura (D⁻A⁺), ou seja, D atuando como

ácido e A como base de Lewis, pode ter importância apreciável; por esse motivo, é possível utilizarem-se termos adicionais na equação (I):

$$\Psi_n = a \Psi_0 + b \Psi_1 + c \Psi_2 + \dots \quad (IV)$$

Mulliken²⁴ considerou que o estado fundamental do complexo é razoavelmente bem descrito apenas pela soma dos dois primeiros termos da equação (IV) e que Ψ_n é normalizada, então:

$$\int_V \Psi_n \Psi_n dV = 1 \equiv \int_V \Psi_n \Psi_n dV = \int_V (a \Psi_0 + b \Psi_1) (a \Psi_0 + b \Psi_1) dV$$

$$\int_V \Psi_n \Psi_n dV = \int_V (a^2 \Psi_0^2 + b^2 \Psi_1^2 + 2ab \Psi_0 \Psi_1) dV$$

$$\int_V \Psi_n \Psi_n dV = a^2 + b^2 + 2abS_{01}, \text{ onde } S_{01} = \int_V \Psi_0 \Psi_1 dV$$

$$a^2 + b^2 + 2abS_{01} = 1 \quad (V)$$

Deve ser observado que, quando os complexos moleculares são fracos, $a^2 \gg b^2$, já em compostos como BX₃.NR₃ (onde X corresponde a algum halogênio e R a algum grupo alquila) o caráter de ligação covalente aumenta e $a^2 < b^2$.

De maneira análoga, há um estado excitado descrito por uma função de onda Ψ_e :

$$\Psi_e = a^* \Psi_1 - b^* \Psi_0 + \dots \quad (VI)$$

$$\int_V \Psi_e \Psi_e dV = \int_V (a^* \Psi_1 - b^* \Psi_0) (a^* \Psi_1 - b^* \Psi_0) dV = 1$$

$$a^{*2} + b^{*2} - 2a^*b^*S_{01} = 1 \text{ com } S_{01} = \int_V \Psi_0 \Psi_1 dV \quad (VII)$$

Se a interação é fraca, S_{01} é aproximadamente zero e, desse modo, $a^* \cong a$ e $b^* \cong b$; disso decorre que, como $a^2 \gg b^2$ (para complexos fracos), o caráter do estado excitado será principalmente dativo, isto é, $a^{*2} \gg b^{*2}$.

No caso de complexos fracos, a teoria das perturbações de segunda ordem fornece uma descrição adequada da interação por transferência de carga; as relações expostas a seguir foram obtidas através desse tratamento.

A energia do estado fundamental é dada por:

$$E_n = \int_V \Psi_n \Psi_n dV / \int_V \Psi_n \Psi_n dV \equiv E_0 - (H_{01} - SE_{01})^2 / (E_1 - E_0) \quad (VIII)$$

$$\text{sendo: } E_0 \equiv \int_V \Psi_0 H \Psi_0 dV = H_{00}$$

$$E_1 \equiv \int_V \Psi_1 H \Psi_1 dV = H_{11}$$

$$H_{01} \equiv \int_V \Psi_0 H \Psi_1 dV$$

"H" é o operador Hamiltoniano para todos os núcleos e elétrons do complexo; E_0 é igual à soma das energias de A e D modificada por alguns tipos de energias de atração (originárias de forças de polarização iônicas, íon-dipolo, forças de dispersão de London, etc) e também por energia de repulsão devido à ação intereletrônica. E_1 tem significado semelhante mas inclui também energia de atração de ligação iônica e covalente; deve ser frisado que Ψ_0 e Ψ_1 precisam ter a mesma simetria, caso contrário H_{01} e S_{01} serão nulos, não ocorrendo portanto interação por transferência de carga.

Pode-se obter também desse tratamento, uma relação entre os coeficientes a e b da equação (I):

$$b/a = - (H_{01} - SE_1) / (E_1 - E_0) \quad (IX)$$

Procedendo-se do mesmo modo para o estado excitado:

$$E_e = E_1 + (H_{01} - SE_1)^2 / (E_1 - E_0) \quad (X)$$

$$b^*/a^* = - (H_{01} - SE_1) / (E_1 - E_0) \quad (XI)$$

A energia de transferência de carga é então escrita como:

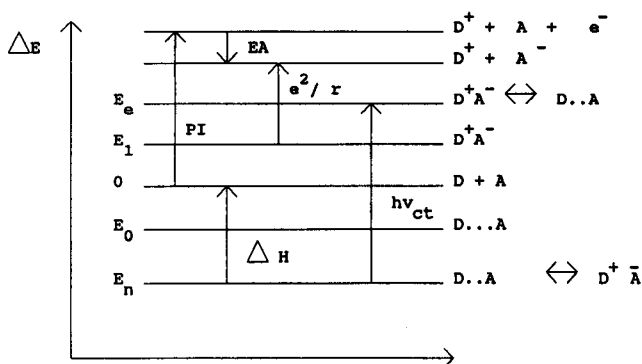


Figura 3. Diagrama dos níveis de energia relativos à interação doador-receptor segundo o modelo de Mulliken.

$$h_{ct} = E_e - E_n = E_1 - (H_{o1} - SE_1)^2 / (E_1 - E_0) - E_0 + (H_{o1} - SE_0)^2 / (E_1 - E_0)$$

$$h_{ct} = (E_1 - E_0) [1 + (H_{o1} - SE_1)^2 / (E_1 - E_0)^2 + (H_{o1} - SE_0)^2 / (E_1 - E_0)^2] \quad (XII)$$

$$h_{ct} = (E_1 - E_0) [1 + (b^*/a^*)^2 + (b/a)^2] \quad (XIII)$$

A partir deste ponto, várias aproximações podem ser feitas com o objetivo de se obter uma relação entre o potencial de ionização do doador e a energia da banda de transferência de carga. Da figura 3 depreende-se que:

$$E_1 - E_0 = PI - EA - e^2/r - E_0 \quad (XIV)$$

Se considerarmos que $b \ll a$ e $b^* \ll a^*$, ou seja, um complexo fraco, Ψ_n tem caráter essencialmente de Ψ_0 e Ψ_e essencialmente de Ψ_1 , então:

$$h_{ct} = PI - EA + C \text{ onde } C = \text{constante} \quad (XV)$$

Por outro lado, pode-se supor em um outro tipo de aproximação que:

$$EA + e^2/r + E_0 = \text{constante} = C_1 \text{ e, nesse caso} \quad (XVI)$$

$$E_1 - E_0 = PI - C_1 \quad (XVII)$$

Substituindo a equação (XVII) em (XII), chega-se a:

$$h_{ct} = PI - C_1 + (\beta_1^2 + \beta_0^2) / (PI - C_1) \quad (XVIII)$$

$$\text{onde } \beta_1 = H_{o1} - SE_1 \\ \beta_0 = H_{o1} - SE_0$$

Como o complexo é fraco, S é aproximadamente zero e $(\beta_1^2 + \beta_0^2)$ pode ser considerado constante, assim:

$$h_{ct} = PI - C_1 - C_2 / (PI - C_1) \quad (XIX)$$

Tanto (XV) quanto (XIX) mostram que há uma relação linear entre o potencial de ionização do doador e a energia da banda de transferência de carga. Isso pode ser verificado experimentalmente, como o demonstra a figura seguinte, que apresenta um gráfico do comprimento de onda da banda de transferência de carga, em função do potencial de ionização do doador. O exemplo apresentado foi extraído da referência 25 e refere-se a complexos de iodo com olefinas.

A intensidade de transição, determinada pelo momento dipolar de transição μ_{en} , também pode ser aproximadamente calculada através da expressão:

$$\mu_{en} = -e \int \Psi_e \sum r_i \Psi_n dV \quad (XX)$$

Tabela 1. Comprimentos de onda dos máximos de absorção (em nm) de complexos de olefinas com iodo²⁵.

Substância	PI / (eV)	$\lambda_{\text{máx.}}$ do complexo (nm) com I ₂
Octeno-1	9,52	275
Buteno-2	9,3	296
2-metil-propeno	9,35	292
Cicloexeno	9,2	295
2,3-dimetil-buteno-2	8,3	340

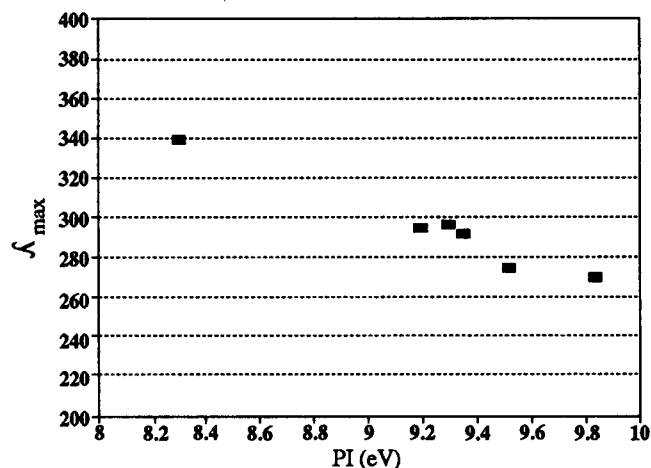


Figura 4. Diagrama do $\lambda_{\text{máx.}}$ de absorção (em nm) como função do potencial de ionização do doador de carga.

ou ainda,

$$\mu_{en} = a^*b \mu_1 - ab^* \mu_0 + (aa^* - bb^*) \mu_{o1} \quad (XXI)$$

$$\text{com } \mu_1 = -e \int \Psi_1 \sum r_i \Psi_1 dV \\ \mu_0 = -e \int \Psi_0 \sum r_i \Psi_0 dV \\ \mu_{o1} = -e \int \Psi_1 \sum r_i \Psi_0 dV$$

A equação (XXI) pode ser reescrita se considerarmos as equações (I) e (VI) e a ortogonalidade das funções de onda do estado fundamental e excitado:

$$\int \Psi_n \Psi_e dV = 0$$

$$\int (a \Psi_0 + b \Psi_1) (a^* \Psi_1 - b^* \Psi_0) dV = 0$$

$$(aa^* - bb^*) S = ab^* - a^*b \quad (XXII)$$

Substituindo então (XXII) em (XXI) tem-se a seguinte expressão:

$$\mu_{en} = a^*b (\mu_1 - \mu_0) + (aa^* - bb^*) (\mu_{o1} - S \mu_0) \quad (XXIII)$$

Na equação (XXIII) o termo mais importante é $(\mu_1 - \mu_0)$ o qual pode ser facilmente estimado por corresponder essencialmente à mudança no momento dipolar permanente que ocorre devido à transferência de carga de um orbital de D para outro de A, considerando os núcleos fixos.

Algumas limitações do modelo de Mulliken, podem ser encontradas nas referências 26 e 27.

CONCLUSÃO

Este texto não teve a pretensão de esgotar este assunto. Outros autores, além daqueles citados, deram contribuições importantes no estudo de complexos moleculares como é, inegavelmente, o caso de V. Gutmann que propôs um modelo empírico na discussão das interações intermoleculares, com a introdução de conceitos como "donor number" e "acceptor number", para descrever as potencialidades das substâncias como doadoras e receptoras de carga, respectivamente^{28,29}.

O formalismo desenvolvido por Mulliken e apresentado neste trabalho, pode também ser reescrito, usando o método dos orbitais moleculares, onde a excitação que leva à transferência de carga, é considerada como a transição de um orbital molecular ocupado (HOMO), característico do complexo como um todo, para um orbital molecular vazio (LUMO)³⁰. Os dois formalismos são, entretanto, equivalentes conforme Mulliken demonstrou³¹.

Há, ainda, alguns artigos de revisão que seguramente oferecem informações mais abrangentes e com outro enfoque, como aquele sobre interações ácido-base de Lewis³², além dos outros já mencionados ao longo do texto.

REFERÊNCIAS

1. Pauling, L.; *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell Univ. Press, New York, (1960), p. 1-3.
2. Foster, R.; *J. Phys. Chem.*, (1980), **84**, 2135.
3. Mulliken, R. S.; Person, W. B.; *Molecular Complexes*, John Wiley & Sons Inc., New York, (1969), p. 1.
4. (a) Willis, G. H.; Bennett, G. M.; *J. Chem. Soc.*, (1929), **256**; (b) Kuznetsov, V.I.; *Theory of Valence in Progress*, Mir Publishers, Moscou, 1980, p.115
5. Benesi, H. A.; Hildebrand, J. H.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1949), **71**, 2703 .
6. Mulliken, R. S.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1950), **72**, 600.
7. Mulliken, R. S.; Reid, C.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1954), **76**, 3869.
8. Pfeiffer, P.; *Organische Molekulanverbindungen*, 2^a ed., Ferdinand Enke Stuttgart (1927).
9. Bennett, G. M.; Wain, H.; *J. Chem. Soc.*, (1936), 1108 .
10. Andrews, J. S.; *Nature*, (1937), **140**, 583 .
11. Powell, H. M.; Huse, G.; Cooke, P. W.; *J. Chem. Soc.*, (1943), 153.
12. Wallwork, S. C.; Harding, T. T.; *Nature*, (1953), **40**, 171.
13. Briegleb, G.; *Z. Phys. Chem.*, (1932), **B16**, 249 .
14. Briegleb, G.; Schachowskoy, T.; *Z. Phys. Chem.*, (1932), **B19**, 255.
15. Bayliss, N. S.; Brackenridge, C. J.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1955), **77**, 3959.
16. Gibson, R. E.; Loefer, O. E.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1940), **62**, 1324.
17. Hammick, D. L.; Yule, R. B. M.; *J. Chem. Soc.*, (1940), 1539.
18. (a) Weiss, J.; *J. Chem. Soc.*, (1942), 245; (b) Weiss, J.; *J. Chem. Soc.*, (1943), 462.
19. Woodward, R. B.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1942), **64**, 3058.
20. Dewar, M. J.; *The Electronic Theory of Organic Chemistry*, Oxford Univ. Press, Amen House, Londres (1949); apud Andrews, L.; *Chem. Rev.*, (1954) **54**, 713.
21. Rapson, W. S.; Saunder, D. H.; Stewart, E. T.; *J. Chem. Soc.*, (1946), 1110.
22. Brackmann, W.; *Rec. Trav. Chim.*, (1949), **68**, 147.
23. Winstein, S.; Lucas, H. J.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1938), **60**, 836 .
24. Mulliken, R. S.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1952), **74**, 811.
25. Hastings, S. H.; Franklin, J. L.; Schiller, J. C.; Matsen, F. A.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1953), **75**, 2900.
26. Gutmann, V.; *Angew. Chem. Internat. Ed.*, (1970), **9**, 843.
27. Gutmann, V.; *Pure and Appl. Chem.*, (1979), **51**, 2197.
28. Gutmann, V.; *Coord. Chem. Rev.*, (1986), **15**, 475.
29. Bender, C. J.; *Chem. Soc. Rev.*, (1986), **15**, 475.
30. Dewar, M. J.; Lepley, A. R.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1961), **83**, 4560.
31. Mulliken, R. S.; Person, W. B.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1969), **91**, 3409.
32. Jensen, W. B.; *Chem. Rev.*, (1978), **78**, 1.

Publicação financiada pela FAPESP