

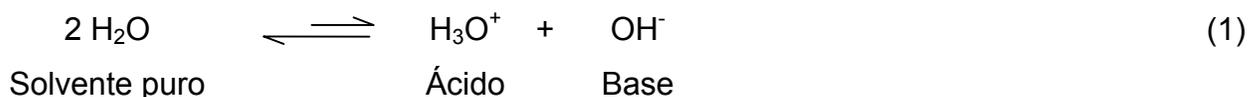
QUÍMICA DE ÁCIDOS E BASES

Conceitos de ácido-base

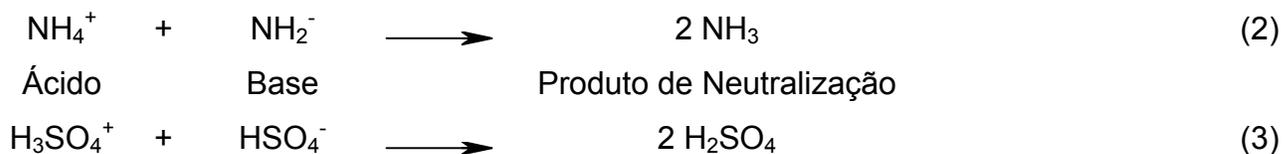
A primeira consideração que se deve ter a respeito dos ácidos e bases é que as chamadas "teorias" de ácido-base são, na realidade, definições de ácidos ou de bases; elas não são teorias no sentido da teoria da ligação de valência ou da teoria de orbitais moleculares. Na verdade podemos fazer um ácido ser qualquer coisa que queiramos - as diferenças entre os vários conceitos não se referem ao "certo" mas ao uso mais conveniente em uma situação particular. Todas as definições do comportamento ácido-base são compatíveis umas com as outras. De fato, um dos objetivos na apresentação que se segue, das várias definições diferentes, é enfatizar seus paralelismos e assim dirigir o estudante na direção de uma atitude cosmopolita diante dos ácidos e bases, o que dará a ele uma boa posição para lidar com as várias situações químicas, seja solução aquosa de íons, reações orgânicas, titulações não aquosas ou qualquer outra.

DEFINIÇÃO DE BRÖNSTED - LOWRY

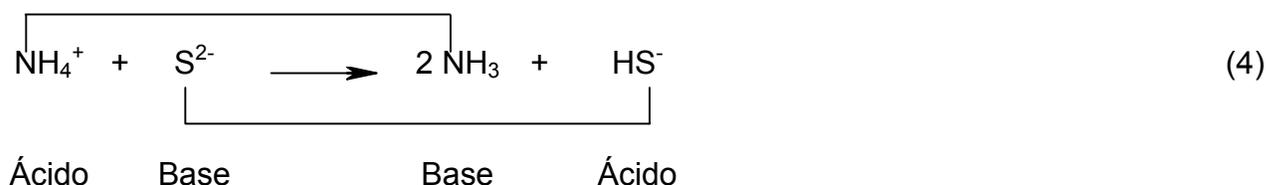
Em 1923 J.N. Brönsted e T.M. Lowry sugeriram, independentemente, que ácidos são definidos como doadores de prótons e bases aceitadores de prótons. Para soluções aquosas, a definição de Brönsted-Lowry não difere apreciavelmente da definição de Arrhenius de íons hidrogênio (ácidos) e íons hidróxidos (bases):



A utilidade da definição de Brönsted-Lowry está na sua habilidade de lidar com qualquer solvente, como amônia líquida ou ácido sulfúrico:



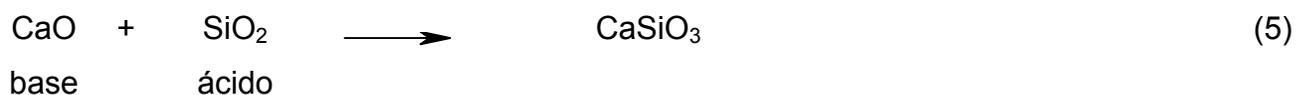
Além disso, outras reações de transferência de prótons que normalmente não seriam chamadas de neutralização mas que obviamente são de caráter ácido-base, podem ser tratadas de imediato:



As espécies químicas que diferem uma da outra apenas pelo próton transferido são chamadas conjugadas (conectadas na equação 4). Reações como as acima, ocorrem na direção da formação das espécies mais fracas. Em cada par conjugado, o ácido mais forte e a base mais forte reagem para formar o ácido e a base mais fracos. A ênfase que a definição de Brønsted-Lowry coloca na competição por prótons é uma das vantagens deste contexto, mas limita a flexibilidade do conceito. Entretanto, em se tratando de sistema com solvente protônico, a definição de Brønsted-Lowry é útil como nenhuma outra. As definições ácido-base dadas a seguir foram formuladas como uma tentativa de estender os conceitos de ácido-base para sistemas que não contêm prótons.

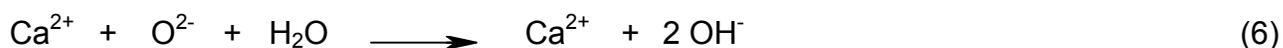
DEFINIÇÃO DE LUX - FLOOD

Ao contrário da definição de Brønsted-Lowry, que enfatiza os prótons como as principais espécies nas reações ácido-base, a definição proposta por Lux e estendida por Flood, descreve o comportamento ácido-base em termos do íon óxido. Este conceito foi desenvolvido para tratar sistemas não protônicos que não se enquadram na definição de Brønsted-Lowry. Por exemplo, em fundidos inorgânicos a altas temperaturas, ocorrem reações como:



A base (CaO) é um doador óxido e o ácido (SiO₂) é um aceitador óxido. A utilidade da definição de Lux-Flood é limitada a sistemas óxidos fundidos.

Esta abordagem enfatiza os aspectos de anidridos ácidos e básicos da química de ácido-base e certamente é útil, embora muitas vezes negligenciado. A base de Lux-Flood é um anidrido básico:



e o ácido de Lux-Flood é um anidrido ácido:



(Esta última reação é muito lenta na direção em que está escrita e a inversa, a reação de desidratação, é mais importante). A caracterização destes óxidos de metais e de não-metals como ácidos ou bases ajuda em trabalhos de racionalização, como por exemplo, o conversor básico de Bessemer na produção de aços. A identificação destas espécies ácida e básica mostra ser úteis no desenvolvimento de uma definição geral do comportamento ácido-base.

Uma escala de acidez foi proposta, na qual a diferença dos parâmetros de acidez do óxido metálico e do óxido não-metálico ($a_B - a_A$) é a raiz quadrada da entalpia de reação do ácido e da base (a água foi escolhida para calibrar a escala, tendo como valor 0,00). Portanto, para a reação (5), a entalpia de reação é -86 kJ mol^{-1} e os valores de "a" do CaO e do SiO₂ diferem de aproximadamente 9 unidades. Alguns valores de "a" estão listados na Tabela 1.

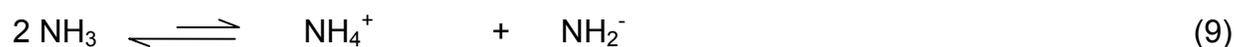
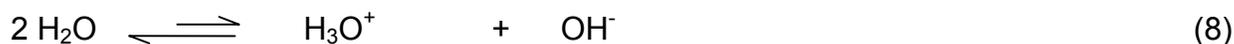
Tabela 1 - Parâmetros ácidos, a , para óxidos ácidos, básicos e anfóteros

Óxido	a	Óxido	a	Óxido	a
H ₂ O	0,0	FeO	-3,4	La ₂ O ₃	-6,1
Li ₂ O	-9,2	Fe ₂ O ₃	-1,7	Lu ₂ O ₃	-3,3
Na ₂ O	-12,5	CoO	-3,8	TiO ₂	0,7
K ₂ O	-14,6	NiO	-2,4	ZrO ₂	0,1
Rb ₂ O	-15,0	CuO ₂	-1,0	ThO ₂	-3,8
Cs ₂ O	-15,2	CuO	-2,5	V ₂ O ₅	3,0
BeO	-2,2	Ag ₂ O	-5,0	CrO ₃	6,6
MgO	-4,5	ZnO	-3,2	MoO ₃	5,2
CaO	-7,5	CdO	-4,4	WO ₃	4,7
SrO	-9,4	HgO	-3,5	MnO	-4,8
BaO	-10,8	B ₂ O ₃	1,5	Mn ₂ O ₇	9,6
RaO	-11,5	Al ₂ O ₃	-2,0	Tc ₂ O ₇	9,6
Y ₂ O ₃	-6,5	CO ₂	5,5	Re ₂ O ₇	9,0

Como podemos observar, o óxido mais básico é o Cs_2O , os óxidos anfóteros apresentam valores próximos de zero e o óxido mais ácido é o Cl_2O_7 , que é o anidrido do ácido perclórico.

DEFINIÇÃO DO SISTEMA SOLVENTE

Muitos solventes se autoionizam com a formação de espécies catiônicas e aniônicas, como faz a água:



Para o tratamento de reações ácido-base, especialmente de neutralização, muitas vezes é conveniente definir ácido como espécie que aumenta a concentração do cátion característico do solvente e base como a espécie que aumenta a concentração de ânion característico. As vantagens deste enfoque são as de conveniência. Pode-se tratar solventes não aquosos por uma analogia com água. Por exemplo:

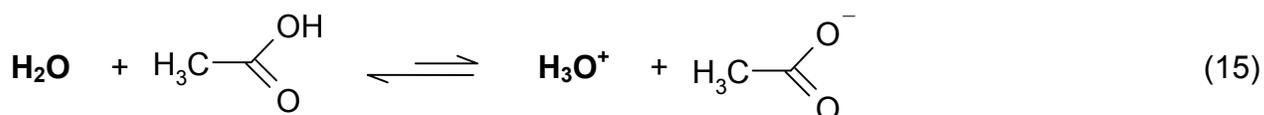
$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad (12)$$

$$K_{AB} = [\text{A}^+] [\text{B}^-] \quad (13)$$

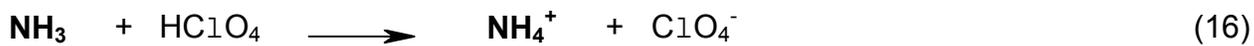
onde $[\text{A}^+]$ e $[\text{B}^-]$ são as concentrações das espécies catiônicas e aniônicas, características de um solvente particular. Escalas análogas à de pH da água podem ser construídas por similaridade, com o ponto neutro igual a $-1/2 \log K_{AB}$, embora na prática, se tenha feito pouco trabalho deste tipo. Alguns exemplos de dados deste tipo, para solventes não aquosos estão na Tabela 2. Entretanto, sob o ponto de vista, o efeito de "nivelção" surge naturalmente. Todos os ácidos e bases mais fortes que o cátion e o ânion característicos do solvente, serão "nivelados" pelos últimos. Ácidos e bases mais fracos que os do sistema do solvente permanecerão em equilíbrio com eles. Por exemplo:



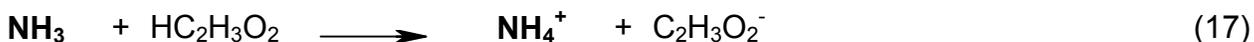
mas,



da mesma forma:



e



mas,

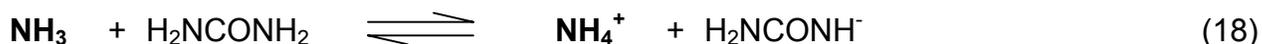


TABELA 2 - Produtos iônicos, intervalos de pH e pontos neutros de alguns solventes

Solvente	Produto iônico	Intervalo de pH	Produto Neutro
H ₂ SO ₄	10 ⁻⁴	0 - 4	2
H ₃ CCOOH	10 ⁻¹³	0 - 13	6,5
H ₂ O	10 ⁻¹⁴	0 - 14	7
C ₂ H ₅ OH	10 ⁻²⁰	0 - 20	10
NH ₃	10 ⁻²⁹	0 - 29	14,5

O conceito do sistema solvente tem sido extensivamente usado como um método de classificação de reações de solvólise. Por exemplo, pode-se comparar a hidrólise de haletos não metálicos com suas solvólises por solventes não aquosos:



Tem sido feito um uso considerável destas analogias, especialmente no que se refere a compostos de nitrogênio e suas relações com amônia como solvente.

Uma crítica ao conceito do sistema solvente é que ele se concentra em reações iônicas em soluções e nas propriedades químicas do solvente, negligenciando as propriedades físicas. Por exemplo, reações em oxiclreto de fósforo (=clreto de fosforila) foram sistematizadas em termos de autoionização hipotética:



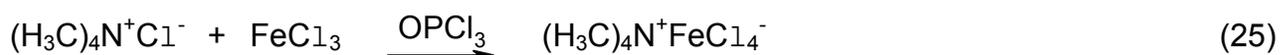
ou



Substâncias com maior concentração de íon cloreto podem ser consideradas básicas e substâncias que retiram íon cloreto do solvente, com a formação do íon diclorofosforila, podem ser consideradas ácidas:



Estudos extensivos de reações entre doadores de íons cloreto (base) e aceptadores de íon cloreto (ácido) foram conduzidos por Gutmann¹, que as interpretou em termos do equilíbrio acima. Um exemplo é a reação entre cloreto de tetrametilamônio e cloreto de ferro(III), que pode ser acompanhada por titulação ou por condutometria:



que foi interpretada por Gutmann em termos de:

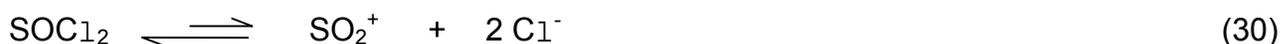


Meek e Drago² mostraram que a reação entre cloreto de tetrametilamônio e cloreto de ferro(III) ocorre de imediato em trietilfosfato [OP(OEt)₃], assim como em oxicloreto de fósforo [OPCl₃]. Eles sugeriram que as similaridades nas propriedades físicas dos dois solventes, principalmente na constante dielétrica, são mais importantes nesta reação do que as diferenças nas propriedades químicas, como a presença ou ausência de autoionização para formar íons cloretos.

Uma das principais dificuldades do conceito do sistema solvente é que na ausência de dados, tenta-se força-la mais do que seria justificável. Por exemplo, pode-se esperar que a reação de haletos de tionila com sulfitos em dióxido de enxofre líquido ocorram da seguinte forma, assumindo que ocorra a autoionização:



De acordo com isto, sais de sulfitos podem ser considerados básicos pois aumentam a concentração de íon sulfito. Pode-se esperar então que os haletos de tionila se comportem como ácidos devido à dissociação para formar íons tionila e haletos:



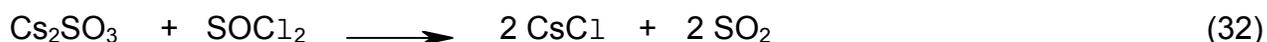
¹ V. Gutmann, Z. Anorg. Allgen. Chem., **270**, 179 (1952); Monatsh. Chem., **85**, 1077 (1954); J. Phys. Chem., **63**, 378 (1959); V. Gutmann, M. Baaz, Monatsh. Chem., **90**, 729 (1959); M. Baaz et al., *ibid.*, **91**, 548 (1960).

² D.W. Meek, R.S. Drago, J. Am. Chem. Soc., **83**, 4322 (1961).

A reação entre sulfito de céσιο e cloreto de tionila pode agora ser considerada como sendo uma reação de neutralização na qual os íons de tionila e os íons sulfito se combinam para formar moléculas de solvente:



Além disso, soluções de sulfito de céσιο e de cloreto de tionila em dióxido de enxofre líquido geram os produtos esperados:



Além disso, o comportamento anfótero do íon alumínio pode ser verificado no dióxido de enxofre tão prontamente quanto na água. Assim como o $\text{Al}(\text{OH})_3$ é insolúvel em água mas dissolve de imediato em soluções ácidas ou básicas, o $\text{Al}_2(\text{SO}_3)_2$ é insolúvel em dióxido de enxofre líquido. A adição de base (SO_3^{2-}) ou de ácido (SO^{2+}) faz o sulfito de alumínio se dissolver e ele pode ser reprecipitado por neutralização.

A aplicação do conceito do sistema do solvente na química do dióxido de enxofre líquido estimulou a elucidação de reações como a do sulfito de alumínio. Infelizmente não há nenhuma evidência direta da formação de SO^{2+} em soluções de haletos de tionila. De fato, há evidência do contrário. Quando soluções de brometo de tionila ou de cloreto de tionila são preparadas em dióxido de enxofre marcado, ^{35}S , quase não há troca. A meia vida para a troca é de cerca de dois anos ou mais. Se ocorresse ionização:



deveria-se esperar uma rápida mistura de enxofre marcado e não marcado nos dois compostos. A falta desta mistura rápida indica que a Eq. 33 ou a 34 (ou ambas) estão incorretas.

O fato do brometo de tionila marcado fazer troca com o cloreto de tionila indica que talvez a ionização mostrada na Eq. 34 realmente ocorra como:



Em um solvente com permissividade baixa como o dióxido de enxofre ($\epsilon = 15,6\epsilon_0$ a 0°C), a formação de íons altamente carregados como SO^{2+} é desfavorecida energeticamente.

Quando as espécies iônicas formadas em solução são conhecidas, a abordagem do sistema do solvente pode ser útil. Em solventes que não conduzem à formação de íons e dos quais pouco se conhece acerca da sua natureza ou da existência de íons, deve-se tomar cuidado. Nossa familiaridade com soluções aquosas de alta permissividade ($\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 88,0\epsilon_0$), caracterizada

pelas reações iônicas, tende a criar atitudes preconcebidas com relação a outros solventes e a tentar estender o conceito do sistema do solvente.

DEFINIÇÃO DE LEWIS

Em 1923, G. N. Lewis propôs a definição do comportamento ácido-base em termos de doação e aceitação do par de elétrons. A definição de Lewis é, talvez, a mais amplamente usada devido à sua simplicidade e larga aplicabilidade, especialmente no campo das reações orgânicas. Lewis definiu uma base como um doador de par de elétrons e ácido como um aceitador de par de elétrons. Além de todas as reações já discutidas, a definição de Lewis inclui reações nas quais não há formação de íons e nem íons hidrogênio, ou outros íons são transferidos:



A definição de Lewis engloba todas as reações incluindo íon hidrogênio, íon óxido ou interações com solventes, assim como a formação de adutos ácido-base como $\text{R}_3\text{N-BF}_3$ e todos os compostos de coordenação.

DEFINIÇÃO DE USANOVICH

A definição de Usanovich de ácidos e bases não foi amplamente utilizada, provavelmente devido a:

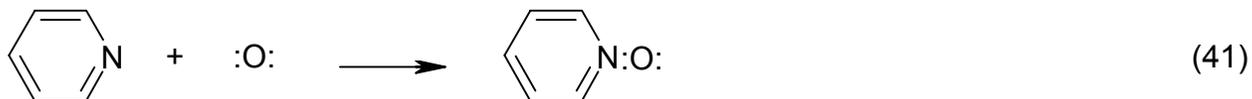
- 1) relativa inacessibilidade do original aos químicos que não lêem russo e
- 2) maneira confusa e cheia de meandros da definição original de Usanovich.

A definição de Usanovich inclui todas as reações de ácidos e bases de Lewis e amplia o conceito removendo as restrições de doação e aceitação de elétrons como compartilhamento de pares. A definição completa é a seguinte: ***um ácido é qualquer espécie química que reage com bases, fornece cátions ou aceita ânions ou elétrons e, em contrapartida, uma base é qualquer espécie que reage com ácidos, fornece ânions ou elétrons, ou combina com cátions.*** Embora, talvez desnecessariamente complicada, esta definição simplesmente abrange

todas as reações ácido-base de Lewis mais as reações de oxido-redução, que podem consistir na transferência completa de um ou mais elétrons. Usanovich também tratou da insaturação em certas reações ácido-base:



Infelizmente, muitas vezes a definição de Usanovich de ácidos e bases é casualmente confundida com a afirmativa que ela inclui de que "quase tudo da química e o termo "reação ácido-base" não é mais necessário; o termo "reação" é suficiente". Se certas reações químicas fossem chamadas de reações "ácido-base" simplesmente para distinguí-las de outras reações não-ácido-base, esta crítica seria válida. Entretanto, muitos pesquisadores que gostam de falar em termos de uma ou mais definições de ácidos-bases, o fazem devido ao grande poder de classificação que elas podem fornecer. Como exemplo, Pearson mostrou que a inclusão de muitas espécies, mesmo compostos orgânicos normalmente não considerados ácidos ou básicos, em seu princípio de ácidos e bases duros e moles, ajuda na compreensão da natureza das reações químicas. Infelizmente os químicos mostraram uma certa dose de obscurantismo e provincianismo nesta área. Como cada novo conceito que surge, este sofreu oposição daqueles que se sentem mal com definições novas. Por exemplo, assim que o sistema do solvente foi proposto, alguns químicos se recusaram a chamar as espécies envolvidas de ácidos e bases e insistiram que elas deveriam ser chamadas "análogos a ácidos" e "análogos a bases"! Isto é semântica, não química. Uma controvérsia similar ocorreu quando a definição de Lewis tornou-se amplamente usada e quando o conceito de Usanovich foi popularizado. Como este último inclui reações de oxi-redução, a crítica a ele foi especialmente veemente. Que a linha divisória entre doação - aceitação de par de elétrons (definição de Lewis) e oxidação - redução (definição de Usanovich) não é clara, pode ser visto pelo exemplo seguinte. O composto $\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}$, óxido de piridina (piridina-N-óxido), pode ser formado pela oxidação da piridina. Ela pode ser considerada um aduto de Lewis, de piridina com oxigênio atômico:



Já ninguém nega que esta é uma reação de oxi-redução, mesmo pensando que não ocorreu nenhuma transferência de elétrons entre espécies iônicas.

Um exemplo dos diferentes pontos de vista e diferentes gostos no assunto ácido-base foi fornecido ao autor na pós-graduação, quando assistia palestras de dois professores sobre química

de ácido-base. Um dizia que o sistema do solvente era muito útil mas que o conceito de Lewis ia mais longe por incluir a química de coordenação. O segundo usou a definição de Usanovich por ela incluir química de oxi-redução! Ao último deve-se creditar o fato dele ter notado que a separação era artificial e sugerido o exemplo da piridina-N-óxido acima.

Na presença de tal plethora de definições, pode-se bem perguntar qual a "melhor". Cada conceito, usado adequadamente, tem pontos fortes e fracos. Não há nada melhor a ser feito do que citar as observações conclusivas de uma das melhores discussões sobre os conceitos de ácido-base: "Realmente cada abordagem é correta até onde ela vai e é essencial conhecer os fundamentos de todas elas".

UM CONCEITO ÁCIDO-BASE GENERALIZADO

Uma justificativa para a discussão de um grande número de definições de ácido-base, incluindo algumas que são pouco usadas hoje, é ilustrar suas similaridades fundamentais. Todas definem ácido em termos de doador de espécies positivas (um íon hidrogênio ou o cátion do solvente) ou aceitador de espécies negativas (um íon óxido, um par de elétrons, etc). Uma base é definida como doadora de espécies negativas (um par de elétrons, um íon óxido, um ânion do solvente) ou aceitadora de espécies positivas (íon hidrogênio). Podemos generalizar todas estas definições definindo:

- 1) ***acidez como um caráter positivo de uma espécie química que diminui pela reação com uma base;***

analogamente,

- 2) ***basicidade é um caráter negativo de uma espécie química, que diminui pela reação com um ácido.***

As vantagens destas generalizações são de duas ordens:

- 3) incorpora o conteúdo informativo de várias outras definições de ácido-base;
- 4) fornece um critério útil para a correlação da força ácido-base com densidade eletrônica e estrutura molecular.

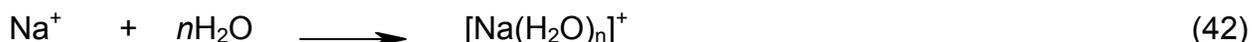
Alguns exemplos podem ser úteis para ilustrar esta abordagem. Deve-se ter em mente que os conceitos de ácido-base não explicam as propriedades observadas; elas repousam em princípios de estrutura e ligação. Os conceitos de ácido-base ajudam a correlacionar observações empíricas.

1. Basicidade de óxidos metálicos.

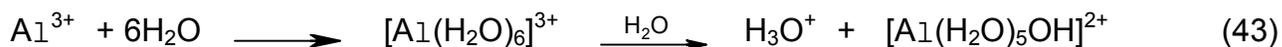
Num grupo da tabela periódica, a basicidade dos óxidos tende a aumentar de cima para baixo. Por exemplo, no Grupo 2, BeO é anfótero mas óxidos mais pesados (MgO, CaO, SrO, BaO) são básicos. Neste caso, a carga do íon metálico é a mesma em todas as espécies, mas o íon Be^{2+} está comprimido num volume muito menor, e seu efeito é mais pronunciado. Como resultado, BeO é mais ácido ou menos básico que os óxidos dos metais maiores. Neste caso, a "positividade" é uma questão de carga e tamanho do cátion. Isto está intimamente relacionado, de certo, com a habilidade de polarização de Fajans. O mesmo efeito é verificado nos óxidos do Grupo 13: B_2O_3 é ácido, Al_2O_3 é anfótero e do Grupo 3, onde o Sc_2O_3 é muito básico.

2. Reações de hidratação e hidrólise.

A razão de uma elevada carga por tamanho de um cátion, resulta num aumento da energia de hidratação, intimamente relacionado com a hidratação, e de fato, inseparável dela, exceto no grau, está o fenômeno da hidrólise. Em geral, falamos de hidratação se não ocorre reação além da coordenação de moléculas de água com o cátion:

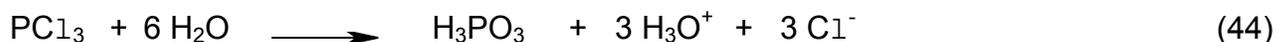


Neste caso de reações de hidrólise, a acidez (razão carga/tamanho) do cátion é tão grande que causa a ruptura das ligações H-O com a ionização do hidrato para produzir íons hidrônio:



Cátions que hidrolizam são os menores (por ex., Be^{2+}), ou os mais carregados (por ex., Fe^{3+} , Sn^{4+}), ou ambos, e têm alta densidade carga/tamanho. Valores de pK_h (log negativo da constante de hidrólise) são comparados com a razão (carga)²/(tamanho) na Tabela 3. A correlação é boa para elementos do grupo principal e La^{3+} , mas não tão boa para elementos de transição, especialmente para os mais pesados. A razão para o comportamento aparentemente anômalo de íons metálicos, como Hg^{2+} , Sn^{2+} e Pb^{2+} , não está completamente clara, mas pode estar relacionada com as suas "molezas".

O conceito de hidrólise pode ser estendido ao fenômeno bastante próximo da reação de haletos não metálicos com água:



Neste caso, a água ataca e hidrolisa não um cátion, mas um centro altamente carregado e pequeno, (o átomo de fósforo trivalente) devido ao efeito indutivo dos átomos de cloro.

Tabela 3 - Constantes de hidrólise, $pK_h^{(a)}$, e funções carga/raio.

Z^2/r		Elementos dos grupos principais e lantanídeos	Metais de transição mais leves e de pós-transição	Metais de transição mais pesados e de pós-transição
$C^2m^{-1} \times 10^{28}$	e^2A^{-1}			
2,0	0,78			$Ag^+ = 6,9$
2,2	0,86	$Na^+ = 14,48$		
2,8	1,11	$Li^+ = 13,82$		
6,9	2,68	$Ba^{2+} = 13,82$		
7,8	3,03	$Sr^{2+} = 13,18$		
8,9	3,45			$Hg^{2+} = 3,70$
9,0	3,51	$Ca^{2+} = 12,70$		
9,4	3,67		$Cd^{2+} = 11,70$	
10,3	4,0			$Pb^{2+} = 7,78$
10,6	4,12		$Mn^{2+} = 10,70$	
11,2	4,35		$Fe^{2+} = 10,1$	
11,6	4,52		$Co^{2+} = 9,6$	
11,7	4,55		$Zn^{2+} = 9,60$	
11,8	4,60		$Cu^{2+} = 7,53$	
11,9	4,65	$Mg^{2+} = 11,42$		
12,4	4,82		$Ni^{2+} = 9,40$	
17,4	6,78	$Be^{2+} = 6,50$		
19,7	7,68	$La^{3+} = 10,70:$		
19,7	7,69			$Bi^{3+} = 1,58$
19,8	7,73	Lantanídeos:		$U^{3+} = 1,50$
20,3	7,89			$Pu^{3+} = 6,95$
22,5	8,78			$Tl^{3+} = 1,15$
23,1	8,99	$Lu^{3+} = 6,6$		
24,6	9,57			$In^{3+} = 3,70$
26,1	10,2		$Sc^{3+} = 4,6$	
29,4	14,5		$Fe^{3+} = 2,19$	
29,6	11,5		$V^{3+} = 2,92$	
30,4	11,8		$Ga^{3+} = 3,40$	
30,6	11,9		$Cr^{3+} = 4,01$	
34,2	13,3	$Al^{3+} = 5,14$		
41,1	16,0			$Pu^{4+} = 1,6$
47,7	18,6			$Zr^{4+} = 0,22$
48,3	18,8			$Hf^{4+} = 0,12$

Ordem crescente da tendência de hidrólise - Causa: função carga / raio



→ Ordem crescente de tendência à hidrólise devido à estrutura eletrônica →

- 1) Valores de pK_h de K. B. Yatsimirskü, V. P. Vasil'ev, "Instability Constants of Complex Compounds", Pergamon, Elmsford, NY, 1960, exceto para Bi, Hf, Lu, Pu, Sc e Tl, que são de J. Bjerrum, G. Schwarzenbach, L. G. Sillen, ed., "Stability Constants of Metal-Ion Complexes: Part II, Inorganic Ligands", The Chemical Society, Londres, 1958. Para muitos elementos há considerável incerteza nas constantes de hidrólise não somente como resultado de erros experimentais, mas também por não terem sido corrigidos para diluição infinita.

3. Basicidade de aminas substituídas.

Em água, a amônia é uma base fraca, mas trifluoreto de nitrogênio não mostra basicidade. Na molécula de NH_3 , o átomo de nitrogênio tem carga parcial negativa devido a efeitos indutivos dos átomos de hidrogênio, mas na molécula de NF_3 ocorre o inverso. A substituição de um átomo de hidrogênio na molécula de amônia por um grupo que retira elétrons como $-\text{OH}$ ou $-\text{NH}_2$ também resulta em decréscimo de basicidade. Como todos os grupos alquila são normalmente elétrons-doadores (mais que o hidrogênio) com relação a elementos eletronegativos, podemos esperar que a substituição de um átomo de hidrogênio por um grupo metila aumente a basicidade do átomo de nitrogênio. Este efeito está mostrado na Tabela 4.

Tabela 4 - Basicidade da amônia ($\text{pK}_b = 4,74$) e aminas:

Substituição elétron-retirante menos básico			Substituição elétron-doadora mais básico	
←			→	
$\text{NH}_2\text{OH} = 7,97$	$\text{NH}_2\text{NH}_2 = 5,77$	$\text{MeNH}_2 = 3,36$	$\text{Me}_2\text{NH} = 3,29$	$\text{Me}_3\text{N} = 4,28$
		$\text{EtNH}_2 = 3,25$	$\text{Et}_2\text{NH} = 2,90$	$\text{Et}_3\text{N} = 3,25$
		$i\text{-PrNH}_2 = 3,28$	$i\text{-Pr}_2\text{NH} = 2,95$	
		$i\text{-BuNH}_2 = 3,51$	$i\text{-Bu}_2\text{NH} = 3,32$	$i\text{-Bu}_3\text{N} = 3,58$

Como esperado, a substituição de grupos alquila no lugar de um hidrogênio, na molécula de amônia, resulta em um aumento da densidade eletrônica no átomo de nitrogênio e um aumento da basicidade. A substituição de um segundo grupo alquila também aumenta a basicidade, embora menos do que o esperado para o efeito substitucional anterior. As triálquilaminas não mantêm esta tendência e surpreendentemente são tão fracas ou ainda mais fracas que as monoalquilaminas. Embora a explicação desta aparente anomalia seja bastante simples, ela não depende da densidade eletrônica.

4. Acidez de oxiácidos.

A força de um oxiácido depende de vários fatores que se relacionam com o efeito indutivo do átomo central do grupo hidroxila:

- 1) **a eletronegatividade inerente do átomo central.** Ácido perclórico, HClO_4 , e ácido nítrico, HNO_3 , estão entre os ácidos mais fortes conhecidos; ácido sulfúrico, H_2SO_4 , é apenas ligeiramente mais fraco. Ao contrário, ácido fosfórico, H_3PO_4 , é consideravelmente mais fraco e o ácido carbônico, H_2CO_3 , e o ácido bórico, H_3BO_3 , são ainda mais fracos;

- 2) **o efeito indutivo dos substituintes.** Embora o ácido acético, CH_3COOH , seja fraco, a substituição sucessiva de átomos de cloro no grupo metila aumenta a dissociação do próton até por exemplo, o ácido tricloroacético que é consideravelmente mais forte que o ácido fosfórico.

Para os oxiácidos inorgânicos, o número de átomos de oxigênio que circunda o átomo central é mais importante. Assim, na série dos oxiácidos de cloro, a força do ácido aumenta na sequência $\text{HOCl} < \text{HOClO} < \text{HOClO}_2 < \text{HOClO}_3$.

Os valores de pK_a dos oxiácidos de fórmula $\text{X}(\text{OH})_m\text{O}_n$ podem ser obtidos por:

$$\text{pK}_a = 10,5 - 5,0 n - \chi_x \quad (45)$$

onde χ_x é a eletronegatividade do átomo central. Tanto o efeito (a) como o efeito (b) estão incluídos na Equação 45.

A tendência à acidez dos oxiácidos de fórmula H_aXO_b podem ser correlacionadas em um conjunto de regras:

- (a) Os valores sucessivos de pK_a de um oxiácido diferem em cinco unidades: $\text{pK}_2 = \text{pK}_1 + 5$; $\text{pK}_3 = \text{pK}_2 + 5$, etc.
- (b) Para os vários valores de a e b, o valor de pK_1 podem ser estimados da seguinte forma:
- Se $a = b$, $\text{pK}_1 \approx 7$, ácido muito fraco, por ex., HClO , $\text{pK}_1 = 7,48$; H_3BO_3 , $\text{pK}_1 = 9,24$.
- Se $a = b - 1$, $\text{pK} = 2$, ácido fraco, por ex., HClO_2 , $\text{pK}_1 = 2,02$; H_2SO_3 , $\text{pK}_1 = 1,997$; H_3PO_4 , $\text{pK}_1 = 2,12$.
- Se $a = b - 2$, $\text{pK} = -3$, ácido forte, por ex., H_2SO_4 , $\text{pK}_1 = -3$, $\text{pK}_2 = 1,9$; HNO_3 , $\text{pK}_1 = -3$, $\text{pK}_2 = 1,4$.
- Se $a = b - 3$, $\text{pK}_1 = -8$, ácido muito forte, por ex., HClO_4 .

5. "Ácidos e bases fundamentais"

A familiaridade com a idéia de que a acidez e a basicidade estão relacionadas com a densidade eletrônica dos sítios reagentes e com a razão carga / tamanho, deve levar-nos a perguntar se existe uma espécie ácida ou básica mais forte que todas as demais. Uma pequena reflexão sugeriria que o próton tem a maior razão carga/tamanho. De certo, o próton nunca ocorre não coordenado ou não solvatado em sistemas químicos. Ele é um ácido muito forte para coexistir com qualquer base sem reagir. Mesmo um átomo de gás nobre, normalmente não considerado uma base, combinará com os prótons ácidos em excesso. A escolha do próton como a espécie de troca "característica" do conceito de Brønsted-Lowry não é fortuita.

Com relação à base fundamental, poderia se escolher vários íons pequenos, altamente carregados como H^- , F^- ou O^{2-} , que são básicos. Entretanto, o elétron parece ser o complemento

do próton. No entanto, o elétron isolado tem ainda menos justificativa como entidade química que o próton, mas são conhecidas soluções nas quais elétrons (solvatados, é lógico), são as espécies aniônicas! E, ainda mais interessante, estas soluções são muito básicas.

MEDIDAS DA FORÇA ACIDO - BASE

Não há um método universalmente satisfatório para medir a força de ácidos e bases e que se aplique a todos os sistemas. Em solventes protônicos como água, a força de ácidos e bases pode ser tratada adequadamente através de constantes de ionização em um contexto de Brønsted-Lowry. Uma das vantagens desta abordagem é a ênfase dada à natureza competitiva do equilíbrio ácido-base em solventes protônicos. Como o íon hidrogênio solvatado é o ácido mais forte que pode existir nestes solventes, a base conjugada de cada ácido compete por ele. A base mais forte reage com o íon hidrogênio para formar o ácido mais fraco, não dissociado. Além disso, como já vimos, os valores de pK_a e pK_b de ácidos e bases podem ser correlacionados com a eletronegatividade e com os efeitos indutivos, especialmente se os compostos que estão sendo comparados são estruturalmente semelhantes. Entretanto, os efeitos de solventes podem prejudicar seriamente as conclusões baseadas em dados em solução. Mas se houver mais interesse na natureza da reação do que em outros fatores, o uso adequado de valores de pK_a capacitará o usuário a fazer predições.

A comparação direta dos valores de pK_a dá somente uma estimativa qualitativa da força relativa de ácidos fracos e não permite uma comparação com ácidos fortes. Em 1974 foi apresentada uma escala quantitativa da força de ácidos e bases em qualquer sistema de solventes. A comparação entre dois ácidos ou duas bases é feita comparando-se as frações, α , de eletrólito ionizado, somadas sobre todas as concentrações molares, de 0 a 1. Isto é feito tomando-se a integral (S) da lei de diluição de Ostwald neste intervalo. Esta função é igual à unidade para um ácido ou base forte e tende a zero para ácidos e bases muito fracos. Por exemplo, uma comparação entre ácido hidrocloreto e ácido acético (HOAc) pode ser feita da seguinte forma: em água, $S_{HCl} = 1$ e $S_{HOAc} = 8,4 \times 10^{-3}$, de modo que $S_{HCl}/S_{HOAc} = 110$ e estima-se que o ácido hidrocloreto é cem vezes mais forte que o ácido acético. Para ácidos fracos, S_1/S_2 é aproximadamente equivalente a $(K_1 / K_2)^{1/2}$.

EFEITOS ESTÉRICOS

Nas reações entre ácidos e bases de Lewis, como aminas e boranos ou haletos de boro, substituintes volumosos em uma ou todas as espécies podem afetar a estabilidade de adutos ácido-base. Talvez o tipo mais direto de efeito seja o impedimento estérico simples entre substituintes de um átomo de nitrogênio e substituintes volumosos similares do átomo de boro. A Figura 1 mostra um esquema de um aduto entre moléculas de tripropilamina e trietilborano. Este fenômeno é conhecido como "pressão-F" ou frontal e pode ter um considerável efeito sobre a estabilidade do aduto, uma vez que os grupos alquilas tendem a varrer volumes grandes por fazerem rotação aleatória.

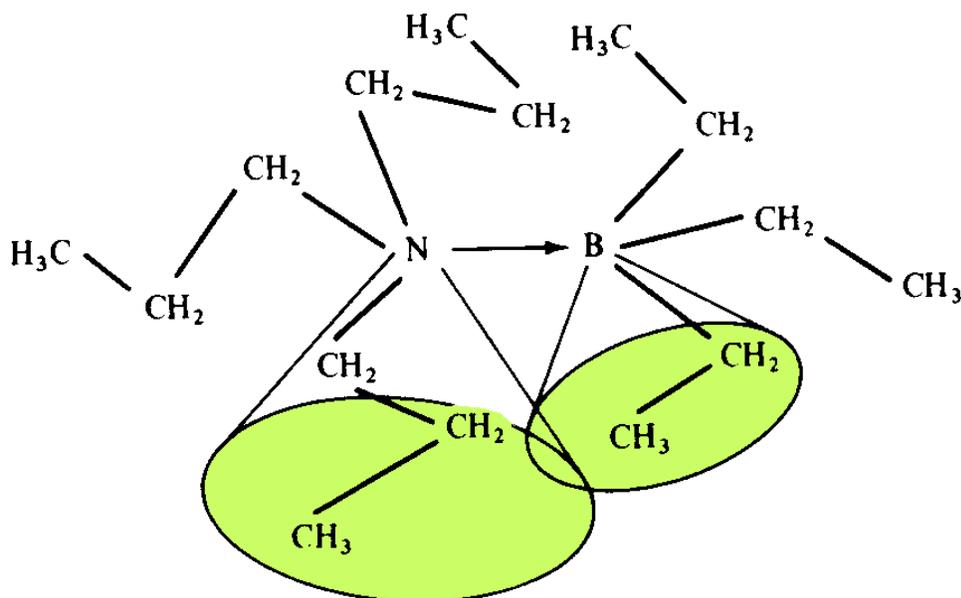


Figura 1 - Aduto de tripropilamina-trietilborano ilustrando o impedimento estérico entre os substituintes volumosos nos átomos de nitrogênio e boro.

Um segundo efeito, similar, é conhecido como "pressão-T" ou traseira. Resulta de uma necessidade estrutural dos átomos de nitrogênio das aminas de serem aproximadamente tetraédricos (sp^3) para efetivamente se ligarem pelo par isolado. Se os grupos alquila do átomo de nitrogênio forem suficientemente volumosos, presumivelmente eles podem forçar os ângulos de ligação das aminas a abrirem, aumentando o uso de caráter s nestas ligações e mais caráter p é deixado para o par isolado. O resultado extremo é a formação de uma molécula trigonal plana,

com o par isolado em um orbital p puro, pouco capaz de doação para um ácido (Ver Figura abaixo).

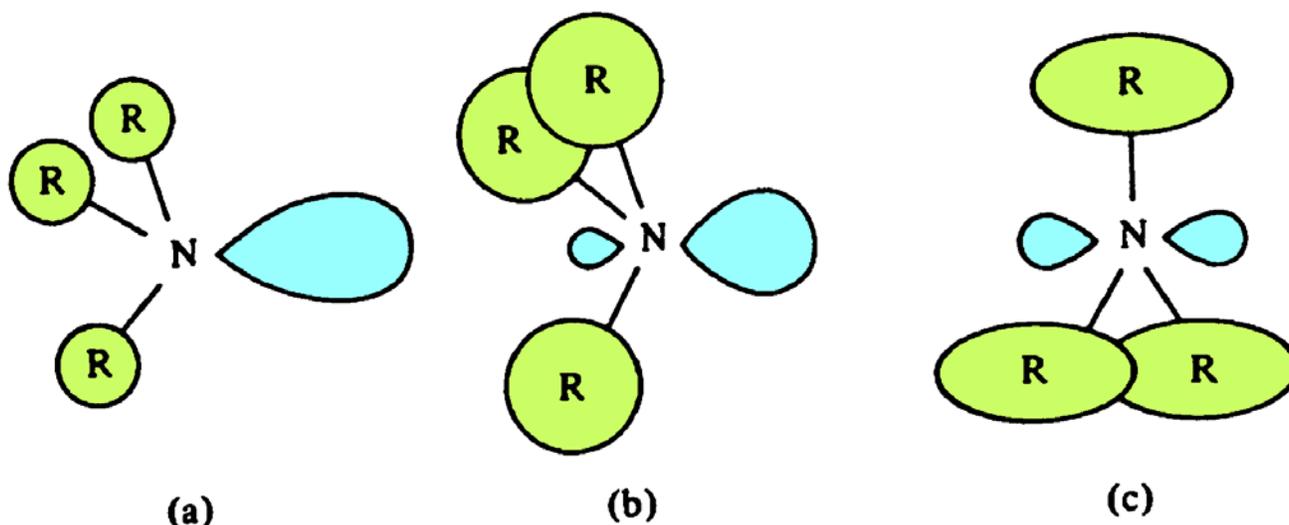
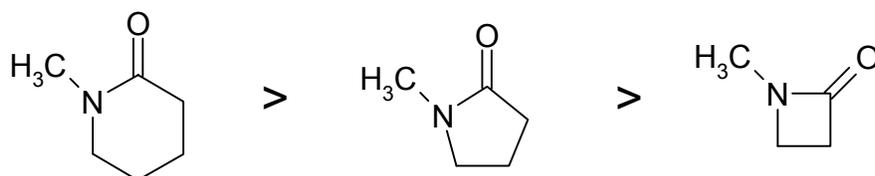


Figura 2 - Aminas substituídas com tensão traseira.

- a) Substituintes pequenos, sem tensão, boa base;
 (b) tensão moderada devido a substituintes de tamanho moderado e alguma hibridização;
 (c) substituintes extremamente volumosos, o átomo de nitrogênio é forçado a uma hibridização plana, $sp^2 + p$, base fraca.

Relacionada com a tensão traseira, mas menos compreendida, está a tensão-I (interna). Em aminas cíclicas e éteres como $(CH_2)_nO$, a basicidade varia com o tamanho do anel. Nestes compostos a hibridização (e assim a eletronegatividade e a capacidade de sobreposição) não somente do centro básico (N, O, etc) mas também dos átomos de carbono no anel, vão variar com o tamanho do anel, e não haverá uma regra simples para prever os resultados.

Quando o centro básico é um exociclo, como as lactamas, lactonas, etc, os resultados podem ser interpretados de um modo direto, análogo ao argumento usado anteriormente para bifenileno. Considere a série de lactamas:

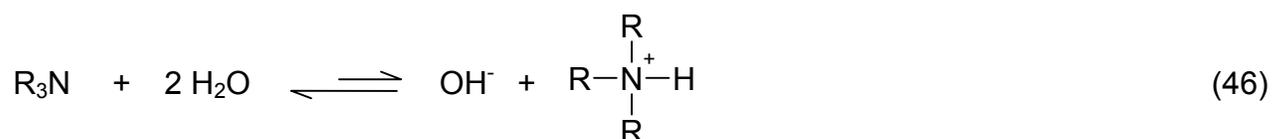


Como o tamanho do anel é reduzido, os ângulos de ligação internos devem ser reduzidos e a hibridização de átomos cíclicos tem menos caráter s e eletronegatividade mais baixa. Devido ao átomo de oxigênio exocíclico, o centro básico, o átomo de carbono do ciclo deve mostrar

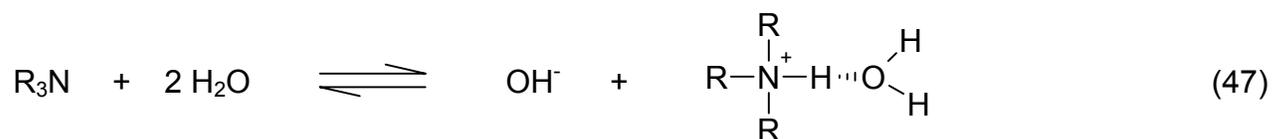
caráter s maior e eletronegatividade mais alta. Os grupos carbonila em compostos com anéis pequenos são portanto, menos básicos.

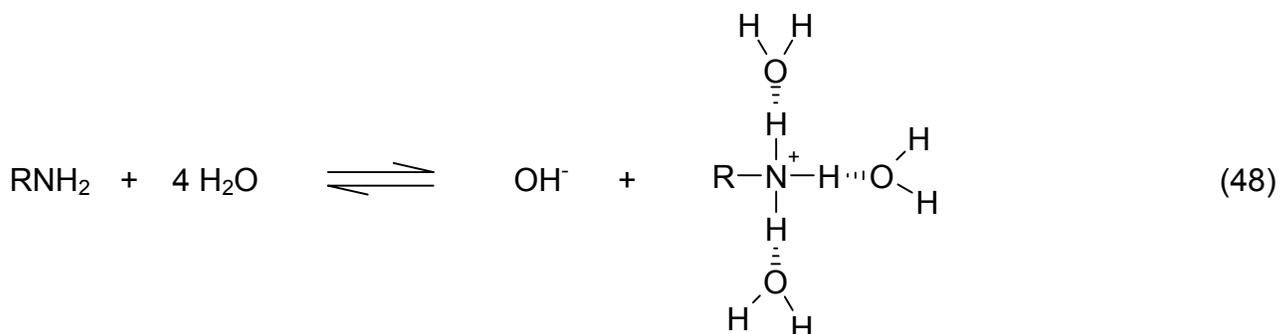
EFEITOS DE SOLVATAÇÃO E "ANOMALIAS" ÁCIDO - BASE

Deve-se considerar a tensão-F e a tensão-T, ou ambas, como responsáveis pelo comportamento não usual da redução de basicidade em trialquilaminas quando comparada com amônia e aminas mono- e bi- substituídas. A adição de três grupos alquila deve criar problemas estéricos para um átomo de nitrogênio pequeno. A tensão-F não pode ser responsável pela redução de basicidade de aminas terciárias, pois os valores de pK_a são medidos em solução aquosa e representam o equilíbrio:



e o próton que está sendo adicionado à base não tem requisitos estéricos por ser muito pequeno. Entretanto, a tensão-T pode estar envolvida, pois ela resulta de tensão intramolecular em uma molécula particular e esta explicação tem sido dada por conta do decréscimo da basicidade de trialquilaminas. Neste aspecto é interessante o fato de que se as basicidades de metilaminas forem medidas em fase gasosa, elas aumentam regularmente na ordem $NH_3 < H_3CNH_2 < (H_3C)_2NH < (H_3C)_3N$. Portanto a "anomalia" da basicidade da trimetilamina deve estar em algum efeito de solução. A solvatação através da ligação hidrogênio tenderá a aumentar a força aparente de todas as aminas porque os íons amônio, carregados positivamente, serão solvatados mais extensivamente. (ΔH de dez a cem vezes maior) do que as aminas não carregadas. Assim, a basicidade das aminas é aumentada em proporção à extensão da solvatação do íon amônio conjugado e as energias de solvatação são $RNH_3^+ > R_2NH_2^+ > R_3NH^+$. Este é o inverso da ordem de aumento de basicidade que resulta de efeitos eletrônicos (indutivos). Duas tendências opostas não lineares darão um máximo e um mínimo. Portanto não é surpresa encontrar um máximo de basicidade (medida em solução aquosa) para dialquilaminas.





Quando estas reações são analisadas pelo ciclo de Born-Haber, o efeito de solvatação pode ser facilmente notado. Quando cada ligação de hidrogênio, do átomo positivo de nitrogênio do íon amônio é substituído por um grupo alquil, o íon perde aproximadamente 30 kJ mol^{-1} da energia de hidratação.

Muitas das "anomalias", recentemente verificadas, são históricas: dados experimentais precisos para espécies em solução foram acumulados por décadas e teorias correspondentes foram sendo propostas muito antes de serem coletados os primeiros dados em fase gasosa. Por exemplo, verificou-se que a acidez da água e de álcoois segue a ordem $\text{H}_2\text{O} > \text{R}(1^\circ)\text{OH} > \text{R}(2^\circ)\text{OH} > \text{R}(3^\circ)\text{OH}$ e a explicação dada foi de que grupos alquila liberadores de elétrons aumentam a densidade eletrônica do átomo de oxigênio da base conjugada, tornando-a mais básica. Mas observe que as eletronegatividades de grupos alquila ligados e não ligados são praticamente idênticas, e se houver alguma tendência, os grupos com mais átomos de carbono serão ligeiramente mais eletronegativos: Me = 2,30, Et = 2,32, *i*-Pr = 2,34, *t*-Bu = 2,36. Estes grupos diferem entre si significativamente, apenas nas suas capacidades de carga. Assim, grupos altamente ramificados são melhores doadores (quando ligados a centros eletronegativos) e também melhores aceptadores (quando ligados a centros de baixa eletronegatividade). Paradoxalmente o O^- é pouco eletronegativo: *o átomo de oxigênio será estabilizado se a carga aniônica for deslocalizada*. Isto pode ser melhor acompanhado pelos grupos com maiores capacidades de carga. Em relação ao átomo de hidrogênio (1,0), as capacidades de carga dos grupos são Me = 2,8, Et = 3,4, *i*-Pr = 3,9 e *t*-Bu = 4,2. O resultado é que em reações de fase gasosa, sem energias de solvatação complicadoras, a ordem de basicidade é $\text{OH}^- > \text{R}(1^\circ)\text{O}^- > \text{R}(2^\circ)\text{O}^- > \text{R}(3^\circ)\text{O}^-$.

Então, por que a ordem de basicidade é invertida quando se passa de fase gasosa para solução? Novamente, efeitos de solvatação vencem efeitos eletrônicos inerentes. Como no caso das aminas, a ligação de hidrogênio é o fator predominante e, conforme crescem as porções

orgânicas dos íons, ele aumenta como uma bola de neve. O ânion perde a estabilidade especial de solvatação normalmente usufruída pelas moléculas neutras e assim aceita o próton mais facilmente. O aumento da basicidade do íon *t*-butóxido ocorre, não por causa de maior densidade eletrônica no oxigênio (ela é menor), mas porque falta ao ânion a estabilização da solvatação.

Apesar de algumas dissonâncias com "regras" aprendidas em cursos anteriores, é óbvio que a melhor medida da basicidade, inerente de uma espécie, é sua afinidade protônica em fase gasosa. Ela é definida como a entalpia da reação:



Ela pode ser obtida por uma técnica conhecida como espectroscopia de ressonância ciclôtrica iônica e por métodos relacionados com ela, que medem a competição de duas bases por um próton em fase gasosa. Portanto não é afetada por efeitos de solvatação. Até recentemente poucos dados deste tipo eram disponíveis, mas a técnica tem sido usada atualmente com bastante sucesso, numa ampla variedade de compostos.

INTERAÇÕES DE LEWIS EM SOLVENTES NÃO POLARES

De grande interesse corrente são as tentativas de calcular e correlacionar as forças de ácidos e bases de Lewis. Muitas delas tem sido medidas em fase gasosa e muita mais em solventes não polares, apróticos, nos quais, espera-se que os efeitos do solvente sejam minimizados. Há vários métodos disponíveis para cálculo das forças de ácidos e bases.

É comum igualar a extensão da interação de um ácido e de uma base com a entalpia da reação. Em alguns casos esta entalpia é medida por calorimetria direta: ΔH igual a "q" para um processo adiabático a pressão constante.

Muitas vezes a entalpia da reação é obtida pela medida da constante de equilíbrio de uma reação ácido-base sobre um intervalo de temperatura. Se for traçado o gráfico de $\ln K$ contra $1/T$, a inclinação será igual a $-\Delta H/R$. Assim, vários métodos experimentais têm sido propostos para medir a constante de equilíbrio por métodos espectroscópicos. Qualquer absorção diferente das absorções dos reagentes (do ácido ou da base) e do aduto ácido-base é uma fonte potencial de informação da magnitude da constante de equilíbrio que dá a concentração de duas das três espécies envolvidas no equilíbrio diretamente e a terceira indiretamente, a partir do conhecimento da estequiometria da reação. Por exemplo, considere a reação extensivamente estudada entre compostos orgânicos de carbonila e iodo. A frequência de absorção no infravermelho da carbonila

tem um deslocamento de frequência no aduto com relação ao composto de carbonila livre (Figura 3). Assim, a mistura em equilíbrio mostra duas bandas de absorção na região da carbonila no espectro e pode-se obter as concentrações relativas da carbonila livre e do aduto. Alternativamente, pode-se observar a absorção da molécula de iodo, I_2 , em 300-600 nm, na região visível. De novo, o aduto absorve em uma frequência diferente do iodo livre e os dois máximos de absorção dão informação acerca das concentrações relativas das espécies presentes.

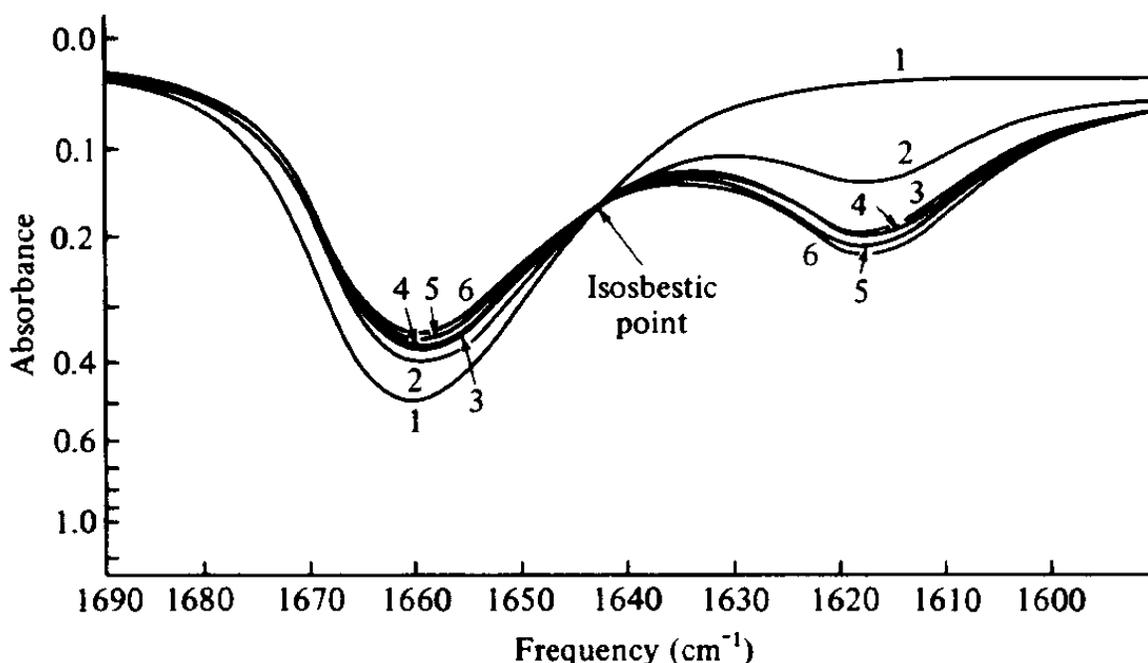


Figura 3 - Espectro de absorção na região do infravermelho do sistema iodo-dimetilacetamida:

(1) somente dimetilacetamida; (2-6) concentrações crescentes de iodo.

Pico a 1662 cm^{-1} é da dimetilacetamida livre, o que está em 1619 cm^{-1} é do aduto $DMA.I_2$.

Duas complicações podem impedir uma determinação simples da concentração de cada espécie em uma medida de absorbância na frequência escolhida. Embora a maioria das reações ácido-base de interesse resulte em uma estequiometria um para um, não se pode assumir isto a priori, e adutos dois para um e três para um também podem estar presentes. Felizmente, este é geralmente um ponto fácil de ser resolvido. A presença de um ponto isobestico ou ponto de absorção constante (Figura 3) é geralmente um critério confiável de que apenas duas espécies absorventes (o ácido ou a base livre e um único aduto) estão presentes.

O segundo problema é um pouco mais difícil. A separação entre o máximo de absorção do aduto e do ácido (ou da base) livre raramente é grande e assim há considerável sobreposição de

bandas. Se as absorvidades (ϵ) de cada espécie, em cada frequência, fossem conhecidas, seria simples atribuir uma proporção da absorvância total em uma dada frequência a cada espécie. Geralmente é relativamente simples medir a absorvidade de um ácido (ou base) livre na região de trabalho. Como freqüentemente é impossível preparar o aduto puro (na ausência de concentrações de equilíbrio de ácido e da base livres), sua absorvidade não pode ser medida. Entretanto, se o equilíbrio é estudado em duas concentrações diferentes de ácido (ou base), é possível estabelecer duas equações simultâneas em termos de duas incógnitas K e ϵ e resolvê-las.

Métodos alternativos, de medidas de entalpia de reações ácido-base, envolvem medidas de alguma propriedade física que dependa da força da interação. Em geral, estes métodos devem ser calibrados com relação a um dos tipos prévios de medidas, mas uma vez feito, ele pode muitas vezes ser estendido para reações que dificilmente podem ser medidas por outros meios. Um exemplo é o estudo de fenol como um ácido de Lewis. Fenol forma ligações de hidrogênio fortes com bases de Lewis, especialmente as que têm um átomo doador com carga negativa alta. A formação da ligação de hidrogênio altera a densidade eletrônica do grupo O-H do fenol e a frequência de estiramento do grupo OH na região do infravermelho. Uma vez que as frequências de uma série de adutos fenol-base foram usadas para calibração (Figura 4), é possível estimar a entalpia de formação do aduto de bases com grupos funcionais similares diretamente a partir dos espectros de absorção na região do infravermelho.

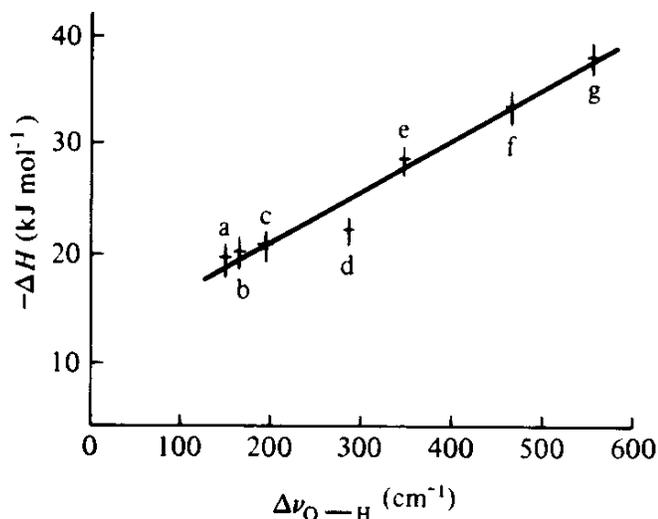


Figura 4 - Relação entre a entalpia de formação de adutos base-fenol e frequências de estiramento da ligação O-H no fenol.

Bases: (a) acetonitrila, (b) acetato de etila, (c) acetona, (d) tetrahidrofurano, (e) dimetilacetamida, (f) piridina, (g) trietilamina.

Um segundo método envolve a relação entre o caráter *s* e as constantes de acoplamento de RNM. Drago³ e colaboradores, mostraram que há uma boa correlação entre as constantes de acoplamento de ¹¹⁹Sn-H em adutos de clorotrimetilestanho-base e a força da ligação estanho-base. Sugeriram que as bases mais fortes forçam o estanho a re-hibridizar até uma extensão maior ($\cong sp^3$ no Me₃SnCl livre, $\cong sp^3d$ no limite do aduto de base forte) que as mais fracas e a mudança no caráter *s* das ligações Sn-C é refletida nas constantes de acoplamento.

SISTEMÁTICA DAS INTERAÇÕES DE ÁCIDO - BASE DE LEWIS

Drago e colaboradores propuseram vários meios de se expressar entalpias de reações em termos de parâmetros contribuintes de ácidos e bases. O primeiro foi:

$$-\Delta H = E_A E_B + C_A C_B \quad (50)$$

onde ΔH é a entalpia de formação de um aduto ácido-base de Lewis; E_A e C_A são parâmetros característicos do ácido, e E_B e C_B são parâmetros característicos da base. Os parâmetros E são interpretados como as susceptibilidades das espécies sob interação eletrostática ("iônica" ou dipolo-dipolo) e os parâmetros C são as susceptibilidades para formarem ligações covalentes. A partir disto, esperamos que ácidos que se liguem bem eletrostaticamente (E_A grande) formem os adutos mais estáveis com bases que se liguem eletrostaticamente (pois o produto $E_A E_B$ será maior). E inversamente, ácidos que se liguem bem covalentemente tenderão a formar adutos mais estáveis com bases que se liguem bem covalentemente. A Equação 50 funciona satisfatoriamente na predição da entalpia da reação de muitos ácidos e bases e é, de fato, a equação preferida para lidar com ácidos e bases neutros. A aplicação da Equação 50 pode ser ilustrada com a reação entre piridina ($E = 1,78$, $C = 3,54$) e iodo ($E = 0,50$, $C = 2,00$):

$$\begin{aligned} -\Delta H_{\text{calc}} &= E_A E_B + C_A C_B \\ &= (0,50 \times 1,78) + (2,00 \times 3,54) \\ &= (7,97 \text{ kcal mol}^{-1}) = 33,3 \text{ kJ mol}^{-1} \\ -\Delta H_{\text{exp}} &= (7,8 \text{ kcal mol}^{-1}) = 32,6 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned} \quad (51)$$

As publicações originais⁴ devem ser consultadas para detalhes dos cálculos destes parâmetros.

³ T.F. Bolles, R.S. Drago, J. Am. Chem. Soc., 88, 5730 (1966).

⁴ R.S. Drago, B.B. Wayland, J. Am. Chem. Soc., 85, 3571 (1965); R.S. Drago et al., J. Am. Chem. Soc., 93, 6014 (1971); R.S. Drago, Struc. Bond., 15, 73 (1973); R.S. Drago, et al., J. Am. Chem. Soc., 99, 3203 (1977).

Se uma ou ambas as espécies mudam, a formação do aduto será acompanhada de considerável transferência de densidade eletrônica da espécie negativa para a positiva.

ÁCIDOS E BASES DUROS E MOLES

Durante algum tempo os químicos de coordenação têm se preocupado com certas tendências na estabilidade de complexos metálicos. Uma das primeiras correlações foi a **série de estabilidade de Irving-Williams**. Para um dado ligante, a estabilidade dos complexos com metais di-positivos segue a ordem: $Ba^{2+} < Sr^{2+} < Ca^{2+} < Mg^{2+} < Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$. Esta ordem surge em parte devido ao decréscimo no tamanho dentro da série e em parte devido a efeitos do campo ligante. Uma segunda observação é que certos ligantes formam seus complexos mais estáveis com metais como Ag^+ , Hg^{2+} e Pt^{2+} e outros parecem preferir íons como Al^{3+} , Ti^{4+} e Co^{3+} . Ligantes e íons metálicos foram classificados como pertencentes ao tipo (a) ou (b) de acordo com suas ligações preferidas.

Íons metálicos da classe (a) incluem os íons de:

- metais alcalinos,
- metais alcalinos terrosos e
- metais de transição mais leves em seus estados de oxidação mais altos como Ti^{4+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} e o íon H^+ .

Íons metálicos da classe (b) incluem os íons de:

- metais de transição mais pesados e
- os estados de oxidação mais baixos, como Cu^+ , Ag^+ , Hg^+ , Hg^{2+} , Pd^{2+} e Pt^{2+} .

De acordo com suas preferências pelos íons metálicos das classes (a) ou (b), os ligantes podem ser classificados, respectivamente, nos tipos (a) e (b). A estabilidade destes complexos pode ser resumida da seguinte forma:

Tendência a complexar com íons metálicos da classe (a)	Tendência a complexar com íons metálicos da classe (b)
N>>P>As>Sb	N<<P>As>Sb
O>>S>Se>Te	O<<S<Se~Te
F>Cl>Br>I	F<Cl<Br<I

Por exemplo, fosfinas (R_3P) e tioéteres (R_2S) têm tendência muito maior a se coordenarem com Hg^{2+} , Pd^{2+} e Pt^{2+} enquanto que amônia, aminas (R_3N), água e íon fluoreto

preferem Be^{2+} , Ti^{4+} e Co^{3+} . Esta classificação mostrou ser muito útil na avaliação e previsão das estabilidades de compostos de coordenação.

Pearson sugeriu os termos "**duro**" e "**mole**" para descrever os membros das classes (a) e (b). Assim, um **ácido duro** é um **íon metálico do tipo (a)** e uma **base dura** é um ligante como amônia ou o íon fluoreto. E vice-versa, um **ácido mole** é um **íon metálico do tipo (b)** e uma **base mole** é um ligante como fosfina ou o íon iodeto. Uma discussão sobre os fatores operacionais nas interações de dureza e moleza será temporariamente adiada, mas deve-se notar que **espécies duras, tanto ácidos como bases, tendem a ser espécies pequenas, pouco polarizáveis** e que os **ácidos e bases moles tendem a ser grandes e mais polarizáveis**. Pearson sugeriu uma regra simples (chamada princípio de Pearson) para a predição da estabilidade de complexos formados entre ácidos e bases:

ácidos duros preferem se ligar a bases duras e

ácidos moles preferem se ligar a bases moles.

Deve-se notar que esta afirmativa não é uma explicação nem uma teoria, mas uma simples regra prática que nos permite predizer qualitativamente a estabilidade relativa de adutos de ácido-base.

CLASSIFICAÇÃO DE ÁCIDOS E BASES COMO DUROS OU MOLES

Além das espécies (a) e (b) discutidas acima e que fornecem um núcleo para um conjunto de ácidos e bases duros e moles, é possível classificar qualquer ácido ou base como duro ou mole pela sua aparente preferência por reagentes duros ou moles. Por exemplo, uma dada base, B, pode ser classificada como dura ou mole de acordo com seu comportamento no seguinte equilíbrio:



Nesta competição entre um ácido duro (H^+) e um ácido mole (CH_3Hg^+), uma base dura fará a reação ir para a esquerda, mas uma base mole fará a reação ir para a direita. O cátion **metilmercúrio** é conveniente por ser um ácido mole típico e, sendo monovalente, como o próton, simplifica o tratamento do equilíbrio. Listas completas de ácidos e bases duros e moles estão nas Tabelas 5 e 6.

Tabela 5 - Classificação dos ácidos duros e moles.

Ácidos duros:

H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , (Rb^+ , Cs^+)

Be^{2+} , $Be(CH_3)_2$, Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , (Ba^{2+}) . Sc^{3+} , La^{3+} , Ce^{4+} , Gd^{3+} , Lu^{3+} , Th^{4+} , U^{4+} , UO_2^{2+} , Pu^{4+}

Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , VO^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} , MoO^{3+} , WO^{4+} , Mn^{2+} , Mn^{7+} , Fe^{3+} , Co^{3+}

BF_3 , BCl_3 , $B(OR)_3$, Al^{3+} , $Al(CH_3)_3$, $AlCl_3$, AlH_3 , Ga^{3+} , In^{3+}

CO_2 , RCO^+ , NC^+ , Si^{4+} , Sn^{4+} , CH_3Sn^{3+} , $(CH_3)_2Sn^{2+}$

N^{3+} , RPO_2^+ , $ROPO_2^+$, As^{3+}

SO_3 , RSO_2^+ , $ROSO_2^+$

Cl^{3+} , Cl^{7+} , I^{5+} , I^{7+}

HX (moléculas com ligação hidrogênio)

Ácidos intermediários:

Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}

Rh^{3+} , Ir^{3+} , Ru^{3+} , Os^{2+}

$B(CH_3)_3$, GaH_3

R_3C^+ , $C_6H_5^+$, Sn^{2+} , Pb^{2+}

NO^+ , Sb^{3+} , Bi^{3+}

SO_2

Ácidos moles

$Co(CN)_5^{3-}$, Pd^{2+} , Pt^{2+} , Pt^{4+}

Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Cd^{2+} , Hg^+ , Hg^{2+} , CH_3Hg^+

BH_3 , $Ga(CH_3)_3$, $GaCl_3$, $GaBr_3$, Gal_3 , Tl^+ , $Tl(CH_3)_3$

CH_2 , carbenos

Aceitadores π : trinitrobenzeno, cloroanil, quinonas, tetracianoetileno, etc.

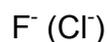
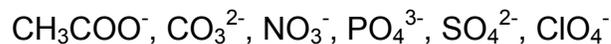
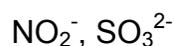
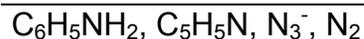
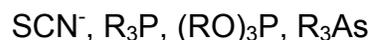
HO^+ , RO^+ , RS^+ , RSe^+ , Te^{4+} , RTe^+

BR_2 , Br^+ , I_2 , I^+ , ICN , etc.

O, Cl, Br, I, N, RO^\bullet , RO_2^\bullet

M^0 (átomos metálicos) e metais volumosos

Tabela 6 - Classificação das bases duras e moles

Bases duras:**Bases intermediárias****Bases moles**

Quando se considera a informação destas tabelas, um ponto importante a ser lembrado é que os termos mole e duro não têm uma linha divisória nítida entre eles. Isto é ilustrado à parte, numa terceira categoria, para ácidos e bases **"intermediários"**. E mesmo dentro de um grupo duro ou mole, nem todos os seus componentes têm dureza ou moleza equivalentes. Assim, embora todos os íons de metais alcalinos sejam duros, o íon césio maior e mais polarizável, é mais mole que o íon de lítio. Analogamente, embora o nitrogênio seja normalmente duro devido ao seu tamanho pequeno, a presença de substituintes polarizáveis pode afetar seu comportamento. Piridina, por exemplo, é suficientemente mais mole que a amônia para ser considerada intermediária.

FORÇA DE ÁCIDO - BASE E DUREZA E MOLEZA

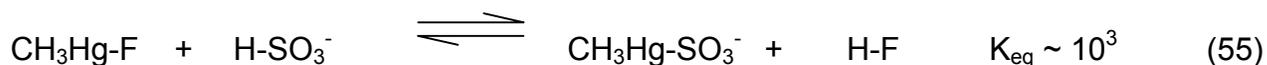
Dureza e moleza se referem em especial à estabilidade das interações duro-duro e mole-mole e devem ser cuidadosamente distinguidas da força ácido-base inerente. Por exemplo, OH^- e F^- são bases duras; já a basicidade do íon hidróxido é cerca de 10^{13} vezes a do íon fluoreto. Do mesmo modo, SO_3^{2-} e Et_3P podem ser consideradas bases moles mas a segunda é 10^7 vezes mais forte (com relação a CH_3Hg^+). É possível para um ácido ou base forte deslocar o mais fraco, mesmo que isto pareça violar o princípio de ácidos e bases duros e moles. Por exemplo, o íon sulfito, uma base mais forte e mais mole, pode deslocar o íon fluoreto, uma base dura e fraca, de um ácido duro, o próton:



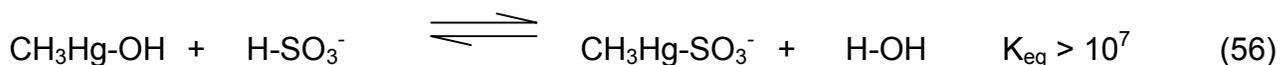
Do mesmo modo, o íon hidróxido, uma base dura e muito forte, pode deslocar o íon sulfito, uma base mole e mais fraca, do cátion metilmercúrio, um ácido mole:



Nestes casos, as forças das bases ($\text{SO}_3^{2-} > \text{F}^-$; $\text{OH}^- > \text{SO}_3^{2-}$) são suficientes para forçarem estas reações para a direita, apesar das considerações acerca de dureza-moleza. Entretanto, se ocorrer uma situação de competitividade na qual ambas, força e dureza-moleza, estão em jogo, a regra do duro-mole funciona:



mole-duro duro-mole mole-mole duro-duro



Ao considerar as interações ácido-base, é necessário considerar ambas, a força e a dureza-moleza. A Tabela 7 contém as forças de várias bases com relação ao próton (H^+) e ao cátion metilmercúrio (CH_3Hg^+). Bases como sulfito (S^{2-}) e trietilfosfina (Et_3P) são muito fortes com relação ao íon metilmercúrio e ao próton, mas é cerca de um milhão de vezes melhor com relação ao próton e, portanto, é dura. O íon fluoreto, F^- , não é uma base particularmente boa em relação a

estes ácidos, mas é ligeiramente melhor em relação ao próton como esperado devido ao seu caráter duro.

Tabela 7 - Basicidade em relação ao próton e ao cátion metilmercúrio.

Base	Átomo que faz a ligação	$pK_m^{(a)}$, (CH_3Hg^+)	$pK_d^{(b)}$, (H^+)
F^-	F	1,50	2,85
Cl^-	Cl	5,25	-7,0
Br^-	Br	6,62	-9,0
I^-	I	8,60	-9,5
OH^-	O	9,37	15,7
HPO_4^-	O	5,03	6,79
S^{2-}	S	21,2	14,2
$HOC_2H_4S^-$	S	16,12	9,52
SCN^-	S	6,05	~4
SO_3^{2-}	S	8,11	6,79
$S_2O_3^{2-}$	S	10,90	Negativo
NH_3	N	7,60	9,42
$p-NH_2C_6H_4SO_3^-$	N	2,60	3,06
$\phi_2PC_6H_4SO_3^-$	P	9,15	~0
$Et_2PC_2H_4OH$	P	14,6	8,1
Et_3P	P	15,0	8,8
CN^-	C	14,1	9,14

^(a) $pK_m = \log [CH_3HgB] / [CH_3Hg^+][B]$; ^(b) $pK_d = \log [HB] / [H^+][B]$

A importância da acidez inerente e de um segundo fator duro - mole está bem mostrada na série de Irving - Williams e em alguns quelatos com oxigênio, nitrogênio e enxofre (Fig. 5). A série de Irving-Williams de estabilidade crescente do Ba^{2+} ao Cu^{2+} é uma medida de acidez inerente crescente do metal (em grande parte devido ao tamanho decrescente). Sobrepondo-se a isto há o fator dureza-moleza segundo o qual espécies mais moles, que vêm no final da série, (quanto maior o número de elétrons d) favorecem ligantes $S > N > O$. Quanto mais duro os íons de metais de transição iniciais e os alcalino terrosos (poucos ou nenhum elétron d) se ligam preferencialmente na ordem $O > N > S$.

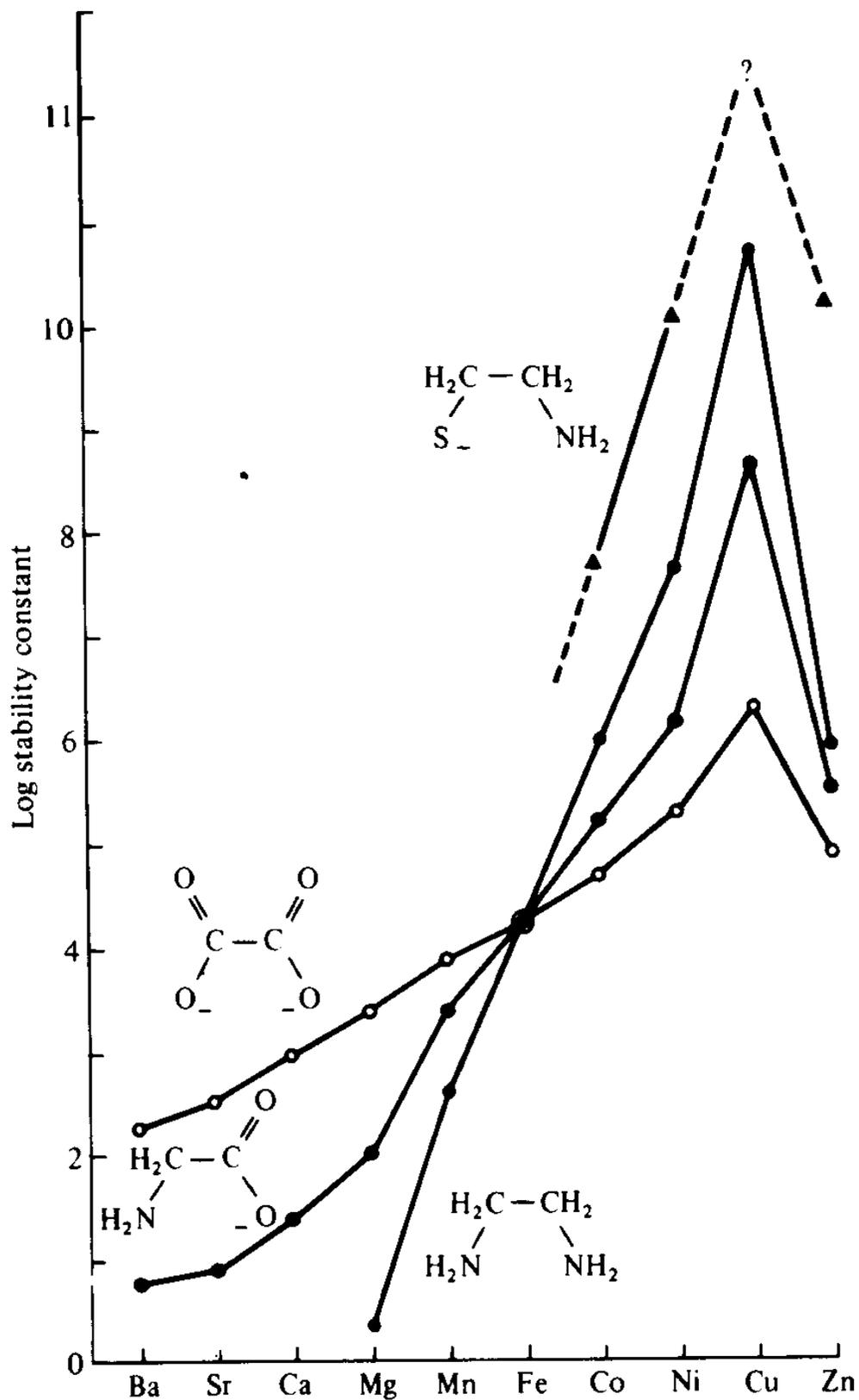
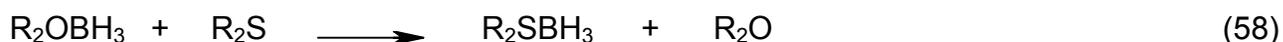


Figura 5 - O efeito Irving-Williams: a estabilidade crescente na série Ba - Cu decresce em Zn.

SIMBIOSE

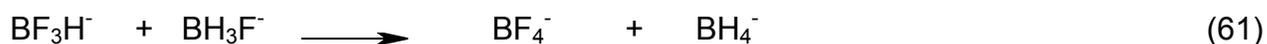
Conforme destacado acima, a dureza ou moleza de um sítio ácido ou básico não é uma propriedade inerente de um átomo em particular naquele sítio, mas pode ser influenciado pelos átomos substituintes. A adição de substituintes moles, polarizáveis, pode amolecer um centro duro e a presença de substituinte elétron-retirantes pode reduzir a moleza de um sítio. O átomo de boro ácido é intermediário entre duro e mole. A adição de três átomos de flúor duros, eletronegativos, endurece o boro e o torna um ácido de Lewis duro. E inversamente, a adição de três átomos de hidrogênio, moles, pouco eletronegativo, amolece o boro e o torna um ácido de Lewis mole. Exemplos da diferença na dureza entre estes dois ácidos de boro:



De modo similar, a molécula dura BF_3 vai preferir se ligar a um outro íon fluoreto, mas o ácido mole BH_3 vai preferir o íon hidreto mais mole:



Em uma reação competitiva, portanto, a seguinte reação vai ocorrer para a direita:



Os metanos fluoretados, isoeletrônicos com os acima, se comportam de maneira similar:



Jørgensen referiu-se a esta tendência dos íons fluoretos em favorecer a coordenação por um quarto fluoreto (o mesmo é verdade para hidretos) como "simbiose". Embora outros fatores possam funcionar se opondo à tendência simbiótica, ele tem efeito amplo na química inorgânica e ajuda a explicar a tendência dos compostos serem substituídos de modo simétrico em vez de terem substituintes misturados.

BASES TEÓRICAS DE DUREZA E MOLEZA

Embora a regra de duro-mole seja basicamente pragmática e permita a previsão de propriedades químicas, é interessante verificar as bases teóricas deste efeito. Neste aspecto não há unanimidade entre os químicos que se preocupam com a importância relativa dos vários fatores possíveis que devem afetar a força das interações duro-duro e mole-mole. Além disso, é provável que vários fatores possam ter importâncias diferentes; dependendo da situação em particular. As discussões seguintes devem ser consideradas como idéias preliminares em áreas de interesse relativamente novas; trabalho mais amplo provavelmente esclarecerá o quadro.

Uma explicação simples das interações duro-duro seria considerá-las como interações iônicas ou eletrostáticas em princípio. Para a maioria dos ácidos e bases duros típicos, espera-se que façam ligações iônicas como Li^+ , Na^+ , K^+ e OH^- . Como a interação eletrostática ou energia de Madelung de um par iônico é inversamente proporcional à distância interatômica, quanto menores os íons envolvidos, maior a interação entre o ácido e a base duros. Como uma explicação eletrostática não pode valer para a aparente estabilidade das interações mole-mole, sugeriu-se que o fator predominante aqui fosse o covalente. Isto tem boa correlação para os metais de transição, Ag, Hg, etc, visto que geralmente se assume que ligações como Ag-Cl são consideravelmente mais covalentes do que as correspondentes com metais alcalinos. Neste aspecto o poder de polarização e a polarizabilidade dos elétrons d se tornam importantes. Foi destacado que os ácidos realmente moles são os metais de transição com seis ou mais elétrons d , sendo que aqueles com configuração d^{10} (Ag^+ , Hg^{2+}) são extremamente bons. Sob este ponto de vista, os efeitos de polarização nas interações mole-mole parecem, em alguns aspectos, com as regras de Fajans, embora haja notáveis diferenças.

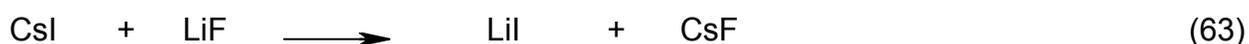
A ligação π tem sido sugerida como possível contribuinte das interações mole-mole. A ligação π ocorre mais prontamente com os metais que tem estados de oxidação baixos e grande número de elétrons d . Íons metálicos da classe (b) (ácidos de Lewis moles) satisfazem este critério. Além disso, a importância dos ligantes π , como monóxido de carbono, fosfinas, fosfitos e os halogênios mais pesados, são todos bases moles. A presença de orbitais d nos ligantes nestes casos, exceto no monóxido de carbono, aumenta a ligação π . Assim, os elementos do segundo período (N, O e F) estão excluídos deste tipo de interação.

Finalmente, deve-se destacar que as energias de dispersão de London aumentam com o aumento do tamanho e da polarizabilidade e assim deve estabilizar a ligação entre dois átomos grandes, polarizáveis (moles).

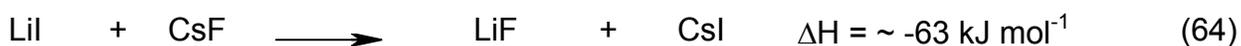
ELETRONEGATIVIDADE E DUREZA E MOLEZA

Em geral, espécies com eletronegatividade relativamente altas são duras e aquelas com eletronegatividade baixas são moles. Deve-se lembrar que estamos considerando íons e que embora Li, por exemplo, tenha eletronegatividade baixa, o íon Li^+ tem eletronegatividade relativamente alta, devido ao segundo potencial de ionização extremamente alto. Ao contrário, metais de transição em estados de oxidação baixos (Cu^+ , Ag^+ , etc) têm energias de ionização relativamente baixas e baixas eletronegatividades. O mesmo pode ser dito de bases duras e moles. Esta relação entre dureza e eletronegatividade ajuda a explicar o fato do grupo trifluormetila ser consideravelmente mais duro que o borano.

Pearson chamou a atenção para uma anomalia interessante entre a regra dos ácidos e bases duros e moles e o método original de Pauling de definição de eletronegatividade. De acordo com este último, a energia de ressonância iônica é proporcional ao quadrado da diferença de eletronegatividade entre os átomos constituintes. Literalmente, isto implicaria que quanto maior a estabilização que ocorre quando as ligações entre os elementos são formadas, maior a diferença de eletronegatividade, como em cério e fluoreto. Pode-se então prever a seguinte reação baseada na pressuposta estabilidade dominante resultante da energia de ressonância iônica Cs-F:



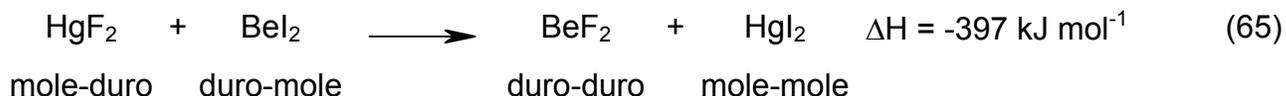
Experimentalmente verificou-se que o inverso é verdade - que a reação ocorre realmente:



Observe entretanto que a regra de ácido - base duro - mole funciona: as duas espécies mais duras (Li^+ , F^-) preferem uma à outra a as duas espécies mais moles (Cs^+ , I^-) também se preferem mutuamente.

A análise deste aparente paradoxo pode ser abordada em dois níveis. O mais simples é olhar os calores de atomização dos quatro compostos da primeira equação: $\text{LiF} = +573$, $\text{CsF} = +502$, $\text{LiI} = +347$, $\text{CsI} = +335$ (kJ mol^{-1}). Embora a interação duro-duro (LiF) forme a ligação mais forte como esperado, a interação mole-mole é a menos estável. Parece que a força diretora na segunda reação é a interação duro-duro e que isto faz a reação ocorrer para a direita, apesar da fraca interação mole-mole prejudicar. Pode-se obter que a segunda reação representa espécies predominantemente iônicas, nas quais as interações mole-mole "covalentes" não podem ocorrer, os mesmos resultados podem ser obtidos considerando as reações envolvendo espécies

mais típicas mole-mole:



Os calores de atomização das espécies envolvidas são: $\text{BeF}_2 = +1264$; $\text{HgF}_2 = +536$; $\text{BeI}_2 = +578$; $\text{HgI}_2 = +291$ (kJ mol^{-1}). A força diretora da reação ilustrada na Equação 65 consiste quase em sua totalidade das altas energias de ligação no BeF_2 , portanto, somos levados a crer que, pelo menos nestes exemplos, que a energia presumivelmente eletrostática da interação duro-duro é a principal força diretora.

Um exame mais profundo da situação envolve uma tentativa de partição da energia de ligação de uma molécula entre os vários tipos de energia: "covalente", "iônica", etc. Obviamente esta abordagem é um tanto artificial, mas como os químicos estão acostumados a pensar em termos destas energias, este tratamento pode ajudar a ilustrar o problema criado pelo "paradoxo de Pearson - Pauling".

Em um primeiro passo, podemos considerar as ligações que são completamente covalentes (no sentido em que ambos os átomos têm carga parcial zero). A Figura 6 contem um gráfico das energias de algumas ligações homopolares comuns contra as suas distâncias. O fator que mais se destaca nestes dados é a notável correlação entre energia e distância de ligação. Em geral, átomos pequenos formam ligações covalentes fortes e átomos grandes formam ligações covalentes mais fracas. Exceções aparentes a esta tendência são as ligações fracas O-O, N-N e F-F. Nestas moléculas, pares isolados em átomos pequenos e adjacentes causam repulsões fortes. Se não fossem estas repulsões as energias destas ligações seriam cerca de 350 - 400 kJ mol^{-1} . Como evidência de que a relativa instabilidade destas ligações resulta de repulsões entre pares isolados e não de alguma fraqueza inerente na habilidade de formação de ligações destes átomos, pode-se observar que a ligação tripla $\text{N}\equiv\text{N}$ é mais forte (941 kJ mol^{-1}) e mais curta (109,8 pm) que a ligação tripla $\text{C}\equiv\text{C}$ (837 kJ mol^{-1} ; 120 pm), como esperado. Deve-se notar que mesmo ligações entre átomos maiores contendo pares de elétrons isolados (Cl, S, Br, etc) são um pouco mais fracas que entre átomos comparáveis sem repulsões entre pares isolados (Si, Ge, Sn), embora presumivelmente as repulsões relaxem com o aumento da distância entre os átomos que se ligam.

Os dados da Figura 6 indicam que a interpretação das interações duro-duro (ligações entre átomos pequenos) como puramente eletrostáticas e entre átomos maiores (interações mole-mole) como ligações covalentes fortes não é precisa. A ligação covalente é mais forte entre

átomos pequenos que permitem uma boa sobreposição (a ligação homopolar mais forte é H-H, 431 kJ mol^{-1}).

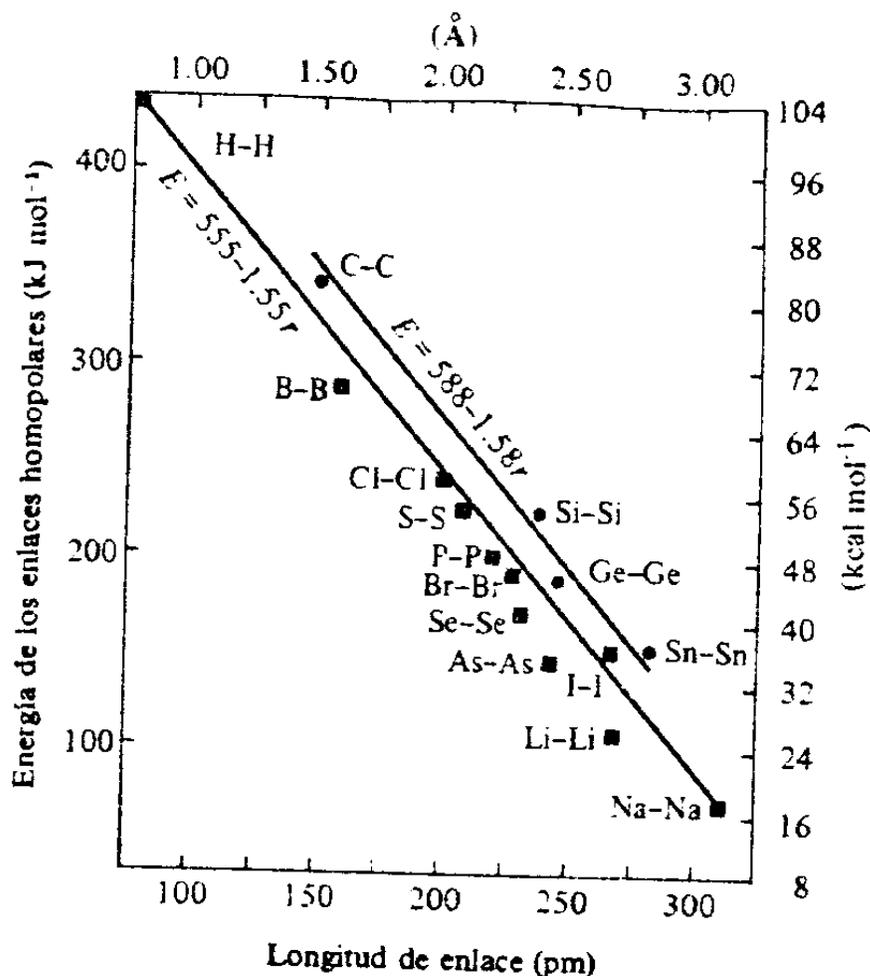


Figura 6 - Relação entre energia e distância de ligação para ligações homopolares.

A linha superior é somente para elementos do Grupo 14, a linha inferior é para o conjunto todo.

Ao estimar as contribuições para as energias de ligação em uma molécula (ou par iônico) como o LiF, devemos considerar as possibilidades destes dois átomos poderem formar uma ligação covalente forte, assim como a possibilidade de estabelecerem uma atração de Madelung forte (em um par iônico Li^+F^-). Isto não deve implicar que o fluoreto de lítio possa formar uma ligação covalente além de uma ligação iônica, mas ao invés dela, se for energeticamente mais factível, ou de forma mais real, uma ligação com caráter parte iônico e parte covalente, o que maximiza a energia da ligação. Tentativas de calcular as importâncias relativas destes dois métodos de ligação são somente aproximadas, mas indicam que cada uma contribui em apreciável extensão para o LiF.

Da energia total da ligação LiF (573 kJ mol^{-1}), aproximadamente um quarto vem da ligação covalente, metade da atração de Madelung (eletrostática) entre as cargas parciais dos átomos de Li e F (aproximadamente dois terços da carga eletrônica) e cerca de um quarto vem da transferência de carga parcial do átomo de lítio - menos eletronegativo - para o átomo de flúor, mais eletronegativo (isto corresponde grosseiramente à energia de ressonância iônica de Pauling).

O princípio de ácidos e bases duros e moles (ABDM) e o sistema $E_A E_B - C_A C_B$ foram propostos e desenvolvidos nos anos 60. Assim, como o princípio de ABDM emprega as noções de ligação eletrostática e covalente ao considerar dureza e moleza, é natural tentar uma correlação com os parâmetros E e C . O início dos anos 70 mostrou repetidas tentativas de se correlacionar as duas idéias, verificar qual a melhor ou melhorar suas bases teóricas. Por exemplo, Drago e Pearson discutiram a possível quantificação do princípio de ABDM com o sistema $E-C$, mas chegaram a conclusões diametricamente opostas. Drago sugeriu que o modelo de ABDM não se manteria mais.

Parte das dificuldades encontradas na comparação entre estas duas abordagens resulta dos diferentes modos que têm sido usados. A abordagem $E-C$ trata a interação de somente duas espécies de cada vez; tanto que quando são usados solventes não polares nestes estudos, os efeitos de solvatação são minimizados e os resultados são comparáveis às afinidades protônicas em fase gasosa. Ao contrário, o princípio de ABDM é geralmente aplicado nas reações de troca ou de competição do tipo:



Já vimos que em fase gasosa, a estabilidade de todos os haletos metálicos segue a ordem $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$, ao contrário da interpretação mais simples possível da regra de ABDM. Talvez este deva ser re-estabelecido como: **ácidos moles preferem se ligar a bases moles quando os ácidos duros estão preferencialmente ligados a bases duras**. Embora a regra de ABDM funcione em fase gasosa, até agora sua maior utilidade está no entendimento dos complexos em solução aquosa. Estes íons serão sempre hidratados, apesar disto não estar estabelecido explicitamente. Sob estas circunstâncias é surpreendente que a regra de ABDM funcione tão bem. Numa análise recente de ambos os enfoques, ABDM e $E-C$, concluiu-se que o princípio de ABDM funciona razoavelmente bem quando aplicado a complexação, mas não no conjunto de ácidos e bases de Drago-Wayland.

McDaniel e colaboradores apresentaram um meio gráfico de retratar algumas idéias

discutidas neste capítulo. Para a reação de ácidos e bases duros e moles:



Pode-se mostrar que a entalpia da ligação desta reação, ΔH_r , pode ser relacionada com as afinidades das bases para os dois ácidos como mostrado na Figura 7. Se as afinidades para um ácido duro (por ex., H^+) e um ácido mole (por ex., CH_3^+) forem lançadas em gráfico e forem desenhadas por elas, linhas de inclinação um, ΔH_r , para a reação pode ser medido pela distância entre as linhas ao longo das direções x ou y. Além disso, se duas bases caírem na mesma linha, elas podem ser igualmente moles. Se a linha para uma dada base está acima de outra, a primeira base será mais mole e a segunda mais dura. Finalmente, como a força está relacionada com a magnitude das interações ácido-base, quanto mais distante uma base está da origem, mais forte ela é.

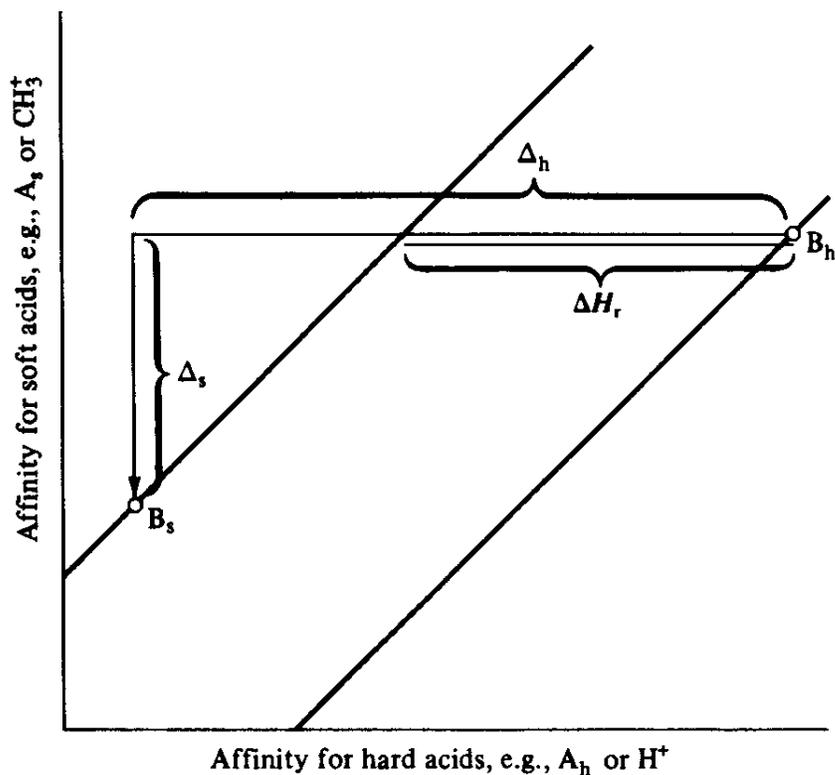


Figura 7 - Diagrama de McDaniel ilustrando os parâmetros ABDM.

No eixo vertical, a afinidade por ácidos moles; no eixo horizontal, a afinidade por ácidos duros. Δ_m é a diferença entre as afinidades das duas bases, B_m e B_d para o ácido mole, A . Δ_d é a diferença entre as afinidades das duas bases, B_m e B_d , para o ácido duro, A_d . A entalpia da reação é dada pela distância horizontal (ou distância vertical) entre as duas linhas de inclinação um.

Algumas bases típicas foram colocadas em um gráfico com suas afinidades protônicas e suas afinidades pelo cátion metil (Figura 8). A linha sólida foi traçada pelos pesquisadores originais como o mínimo quadrado apropriado de todos os dados e a linha tracejada foi adicionada para esta discussão, tomando-se como base os íons F^- e OH^- , com inclinação unitária. O leitor é compelido a encontrar pares análogos como I^- e F^- , SH^- e H^- , CN^- e NH_2^- e interpretar suas posições neste gráfico em termos de força inerente, dureza e moleza.

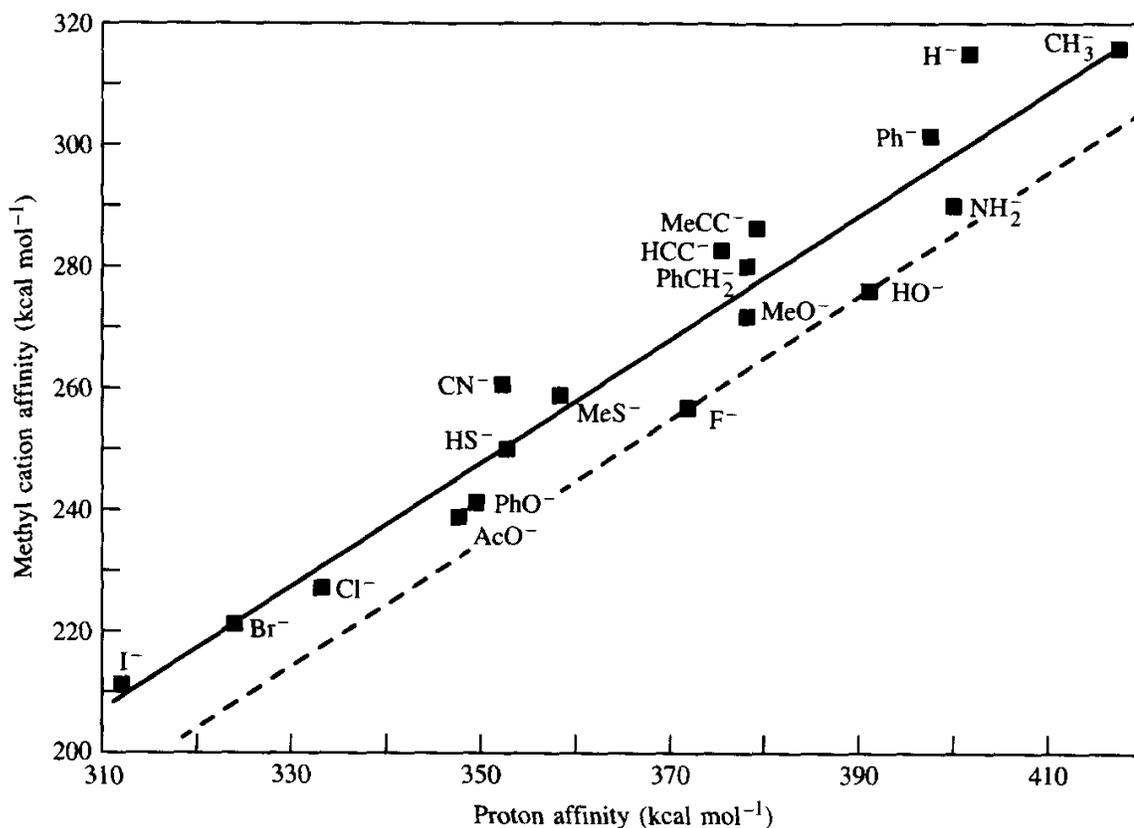


Figura 8 - Afinidade do cátion metílico contra afinidade protônica em espécies neutras.

O cátion metil pode ser considerado um ácido mais mole que o próton.

Recentemente Staley e colaboradores forneceram medidas diretas dos efeitos ABDM em energias de dissociação em fase gasosa entre metais de transição (onde o princípio sempre provou ser útil) e vários ligantes, duros e moles. Como esperado, Cu^+ (d^{10}) é significativamente mais mole que Co^+ (d^8), que por sua vez é mais mole que Mn^+ (d^6). Outros metais de transição como ferro e níquel mostram resultados similares. Uma comparação destes resultados para Co^+ e Mn^+ está representada na Figura 9. Há a esperada correlação das energias de dissociação para uma grande série de bases de oxigênio, a variação ao longo da linha resultante de diferenças em

substituintes, hibridização, eletronegatividade, etc. Entretanto, tão logo as bases de oxigênio são substituídas por bases mais moles como MeSH, EtSH, Me₂S e HCN, uma nova linha é gerada com o íon mais mole Co⁺ mostrando energias de dissociação ~30 kJ mol⁻¹ maiores. O leitor interessado deve buscar os artigos originais que contêm muito mais dados e figuras interessantes do que pode ser apresentado aqui. Resumindo, todos estes dados são consistentes com o efeito ABDM atuando na ausência de efeitos de solvente complicadores, para estabilizar tanto interações duro-duro como interações mole-mole, ou ambas.

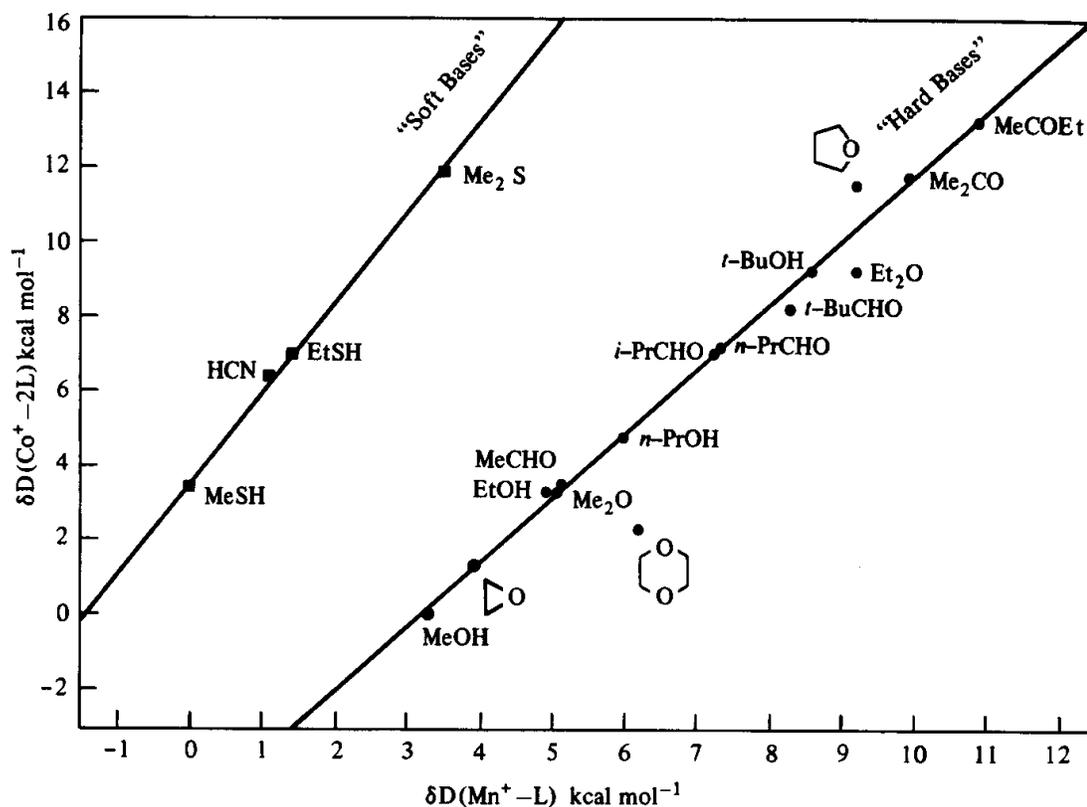


Figura 9 - Energias relativas de dissociação de ligantes para Mn⁺ e Co⁺.

Pontos zero para as escalas foram escolhidos arbitrariamente. Observe que para ligantes moles, MeSH, HCN, EtSH e Me₂SH, os pontos estão acima e à esquerda dos correspondentes para as bases de oxigênio. Isto indica ligação duro-duro (O-Mn⁺) ou ligação mole-mole (S-Co⁺) ou ambas, relativamente mais fortes.

Resumindo, a química de ácido-base é conceitualmente bastante simples, mas a multiplicidade de fatores envolvidos faz o tratamento mais elaborado. Até que mais conceitos unificadores sejam desenvolvidos, como sem dúvida acontecerá, será necessário aplicar a cada problema encontrado as idéias, regras e (quando houver) os parâmetros disponíveis para ele.