

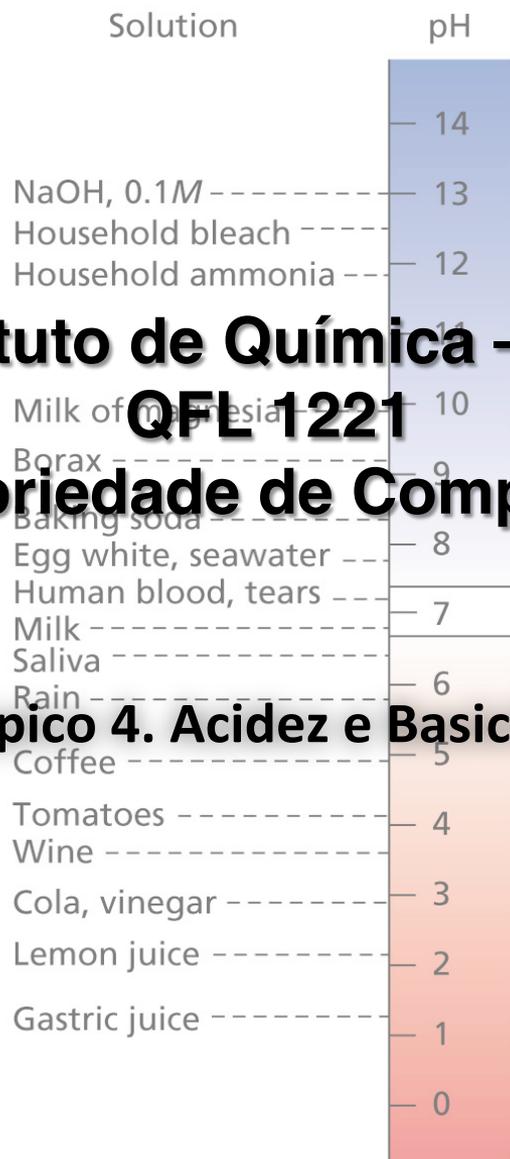


Instituto de Química – USP

QFL 1221

# Estrutura & Propriedade de Compostos Orgânicos

## Tópico 4. Acidez e Basicidade



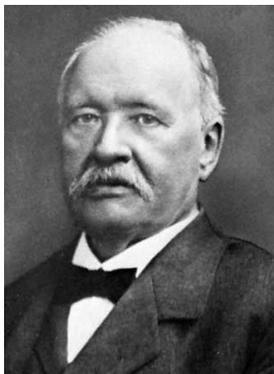


## Literatura recomendada

- **Clayden, Greeves, Warren, Wothers:** cap. 8
- **McMurry (6ª ou 7ª ed.):** cap. 2
- **Bruice (4ª ou 5ª ed.):** cap. 1 e 7
- **Solomons, Fryhle (9ª ed.):** cap. 3
- **Volhardt (4ª ou 5ª ed.):** cap. 2



# Acidez e Basicidade de Brønsted-Lowry



Svante A. Arrhenius

## Arrhenius:

- Um ácido é uma substância que ao reagir com a água produz íons hidrogênio ( $H^+$ ).
- Uma base é um composto que reage com a água produzindo íons hidróxidos ( $OH^-$ ).



Johannes N. Brønsted



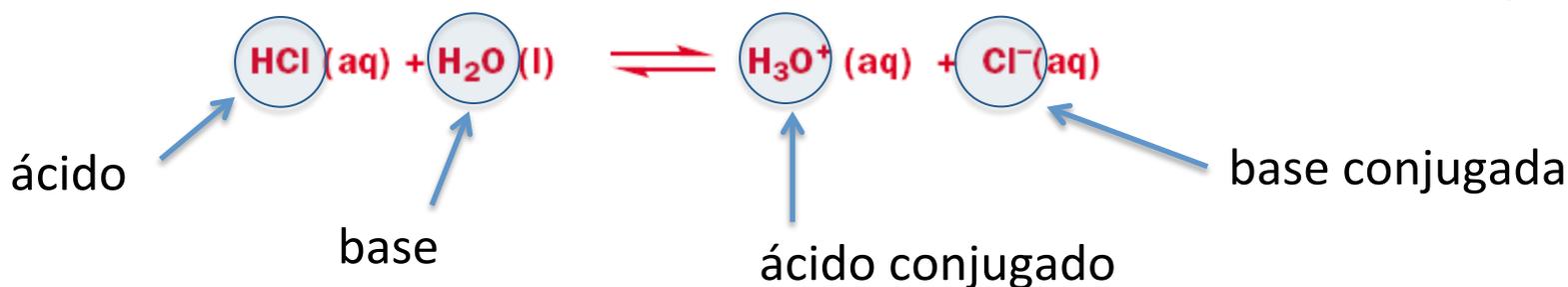
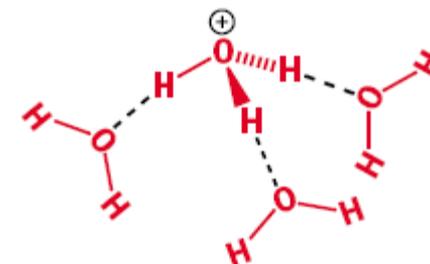
Thomas M. Lowry

## Brønsted-Lowry:

- Um ácido é doador de prótons ( $H^+$ ).
- Uma base é receptor de prótons.



# Acidez e Basicidade de Brønsted-Lowry





## Força dos ácidos

A água é anfiprótica, isto é, tanto recebe (base) como doa (ácido) prótons.



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

O produto iônico da água ( $K_W$ ) é:

$$K_W = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6} \text{ at } 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

O pH depende da concentração do ácido!!!



## Força dos ácidos

$$pK_a$$



$$K_{eq} = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH][H_2O]}$$

Como a concentração de  $H_2O$  (solvente) não varia significativamente, temos

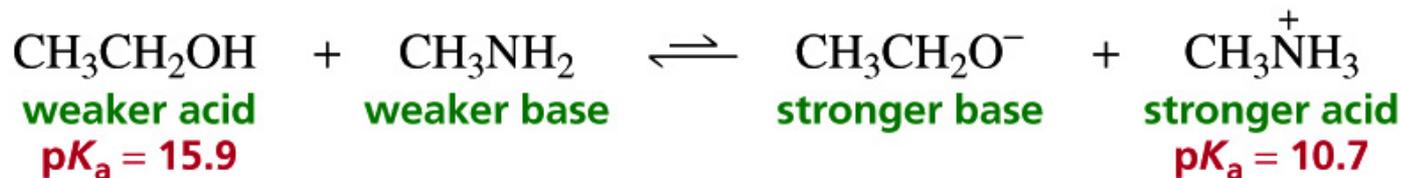
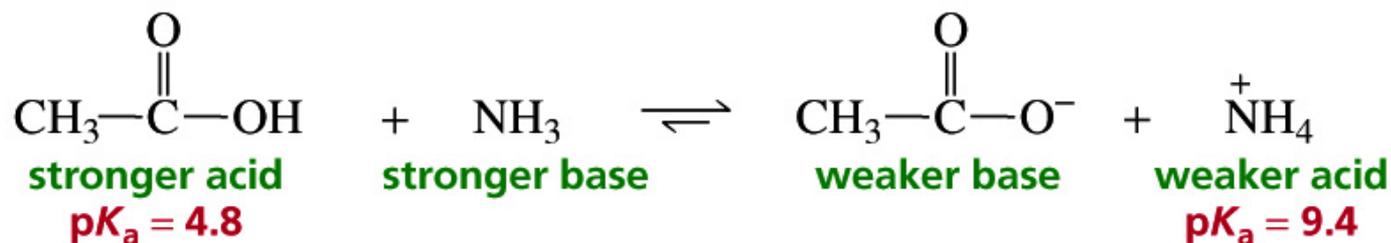
$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]}$$

$$pK_a = -\log K_a$$

# Acidez e Basicidade de Brønsted-Lowry

Ácidos doam prótons

Bases recebem prótons



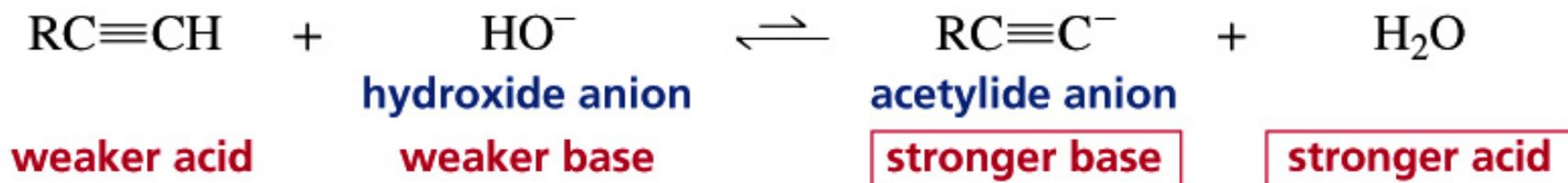
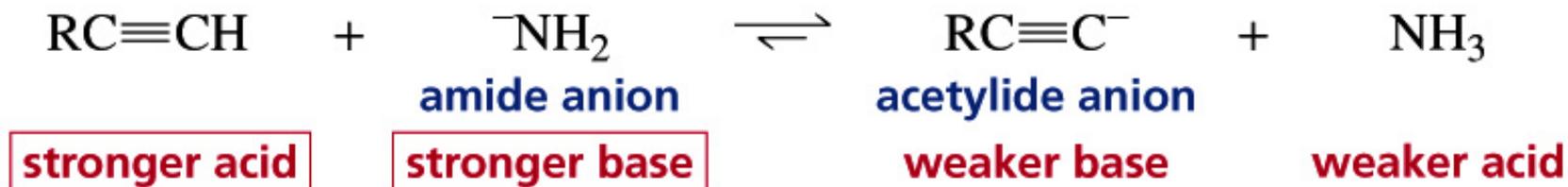
Ácidos/bases fortes reagem para dar ácidos/bases fracos

Ácidos/bases estáveis são ácidos/bases fracas



# Acidez e Basicidade de Brønsted-Lowry

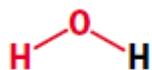
Quanto mais forte o ácido, mais fraca a base conjugada



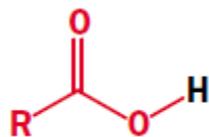


# Acidez e Basicidade de Brønsted-Lowry

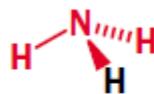
## Força dos ácidos



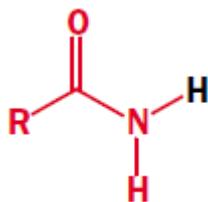
water  
 $pK_a$  15.74



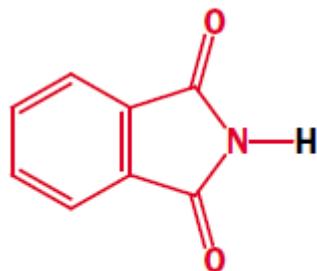
carboxylic acid  
 $pK_a$  ca. 5



ammonia  
 $pK_a$  ca. 33



amide  
 $pK_a$  ca. 17



phthalimide  
 $pK_a$  8.3

Acid	$pK_a$	Conjugate base
HI	ca. -10	$I^-$
HCl	ca. -7	$Cl^-$
$H_2SO_4$	ca. -3	$HSO_4^-$
$HSO_4^-$	2.0	$SO_4^{2-}$
$CH_3COOH$	4.8	$CH_3COO^-$
$H_2S$	7.0	$HS^-$
$NH_4^+$	9.2	$NH_3$
$C_6H_5OH$	10.0	$C_6H_5O^-$
$CH_3OH$	15.5	$CH_3O^-$
	20.0	
$CH\equiv C-H$	25	$CH\equiv C^-$
$NH_3$	33	$NH_2^-$
$C_6H_6$	ca. 43	$C_6H_5^-$
$CH_4$	ca. 48	$CH_3^-$

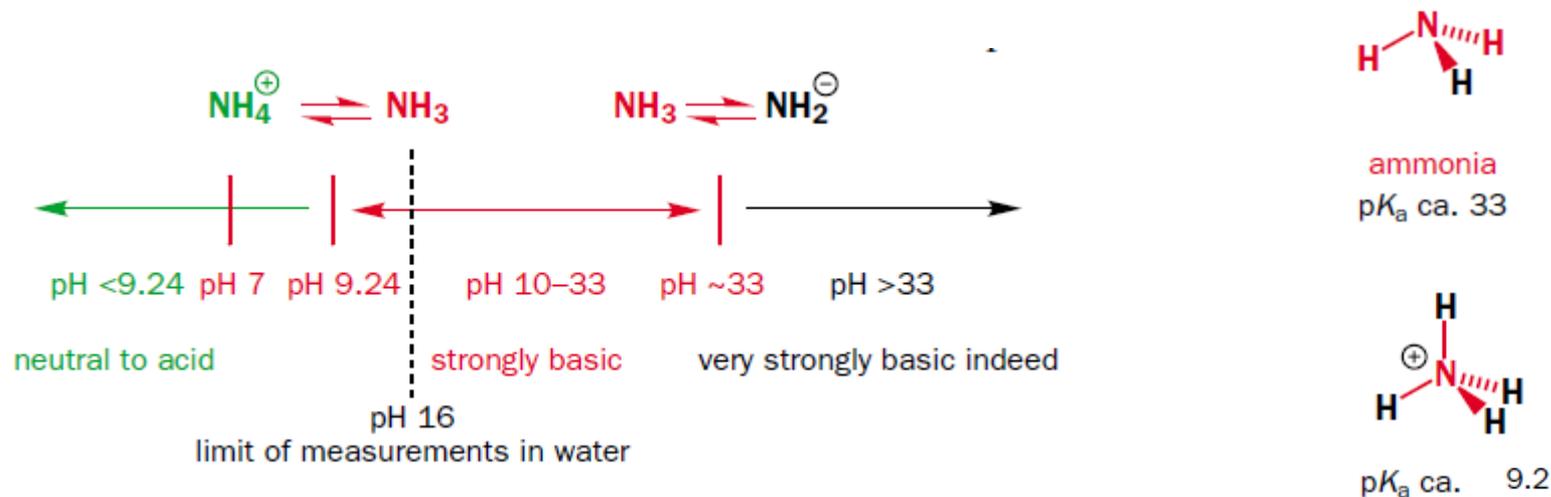
# Acidez e Basicidade de Brønsted-Lowry

## Força das Bases

Analogamente ao  $pK_a$ , a força das bases pode ser descrita pelo  $pK_b$ .

$$pK_a + pK_b = pK_w = 14$$

Porém, para a química orgânica, é mais fácil (e intuitivo) descrever a força de uma base através do  $pK_a$  de seu ácido conjugado. Essa constante leva o nome de  $pK_{aH}$ .





# Acidez e Basicidade de Brønsted-Lowry

Preste atenção quando o valor de  $pK_a$  refere-se ao ácido conjugado de uma base. Alguns livros diferenciam denominando o  $pK_a$  do ácido conjugado como  $pK_{aH}$ .



ácido conjugado



# Fatores que Influenciam a Acidez/Basicidade

- 1. Força da ligação ou dispersão da carga em átomo central: na Família;**
- 2. Eletronegatividade do átomo central: no Período**
- 3. Efeito do substituinte:**
  - a) Indutivo;
  - b) Ressonância;
- 4. Hibridização**



# 1. Força da Ligação/Dispersão da Carga do Átomo Central

Quando os átomos têm tamanhos muito diferentes, o ácido mais forte é aquele em que o próton liga-se ao maior átomo (variação na mesma família)

relative electronegativities:  $F > Cl > Br > I$

most electronegative (pointing to F)

largest (pointing to I)

relative stabilities:  $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$

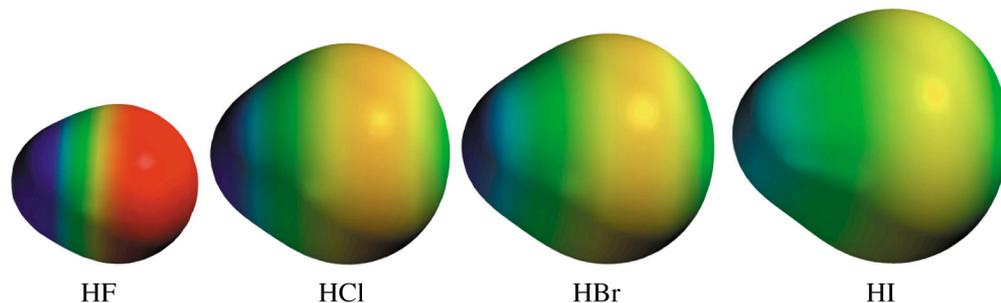
most stable (pointing to  $I^-$ )

## *Estabilidade da base correspondente*

relative acidities:  $HF < HCl < HBr < HI$

$pK_a$ : 3,2      -7      -9      -10

strongest acid (pointing to HI)





## 2. Eletreonegatividade do Átomo Central

Quando os átomos têm o mesmo tamanho, o ácido mais forte terá o seu próton ligado ao átomo mais eletreonegativo (variação no mesmo período)

			Eletreonegatividade	pK <sub>a</sub>
HF	$\rightleftharpoons$	H <sup>+</sup> + F <sup>-</sup>	3,98	3,2
H <sub>2</sub> O	$\rightleftharpoons$	H <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup>	3,44	15,7
NH <sub>3</sub>	$\rightleftharpoons$	H <sup>+</sup> + NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	3,04	ca.36
CH <sub>4</sub>	$\rightleftharpoons$	H <sup>+</sup> + CH <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2,55	ca.48

## 2. Eletronegatividade do Átomo Central

Quando os átomos têm o mesmo tamanho, a acidez é determinada pela eletronegatividade do átomo central, levando a estabilização da base correspondente

relative stabilities:  $\text{CH}_3^- < \text{NH}_2^- < \text{HO}^- < \text{F}^-$

most stable

relative acidities:  $\text{CH}_4 < \text{NH}_3 < \text{H}_2\text{O} < \text{HF}$

strongest acid

$\text{CH}_3\text{OH}$   
methanol  
 $\text{p}K_a = 15.5$

$\text{CH}_3\text{NH}_2$   
methylamine  
 $\text{p}K_a = 40$

## 2. Eletronegatividade do Átomo Central

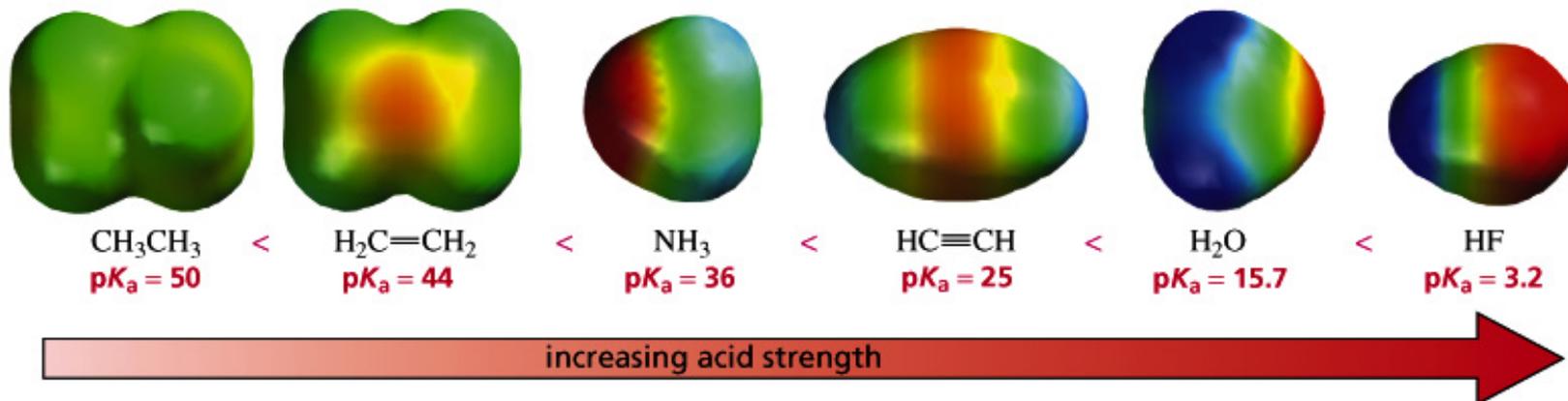
Table 1.9 The  $pK_a$  Values of Some Simple Acids

$\text{CH}_4$ $pK_a = 50$	$\text{NH}_3$ $pK_a = 36$	$\text{H}_2\text{O}$ $pK_a = 15.7$	$\text{HF}$ $pK_a = 3.2$
		$\text{H}_2\text{S}$ $pK_a = 7.0$	$\text{HCl}$ $pK_a = -7$
			$\text{HBr}$ $pK_a = -9$
			$\text{HI}$ $pK_a = -10$



# Eletronegatividade vs. Acidez

relative acid strengths



Força relativa da base



Base mais forte

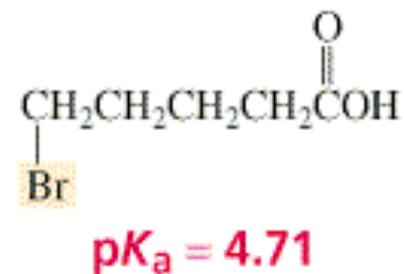
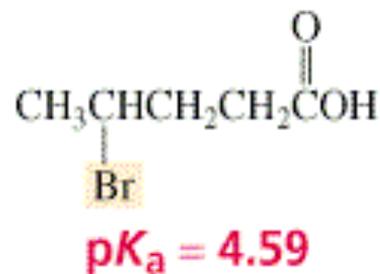
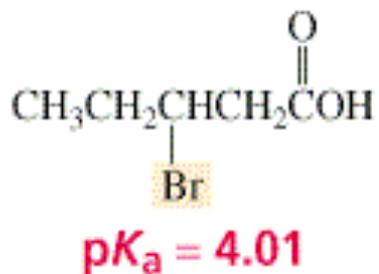
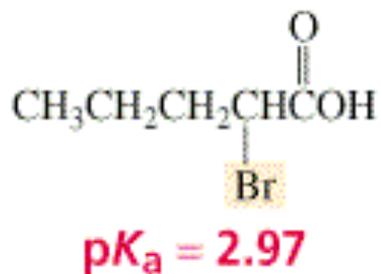
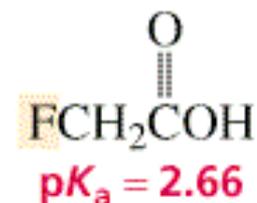
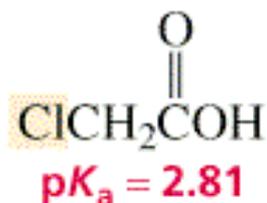
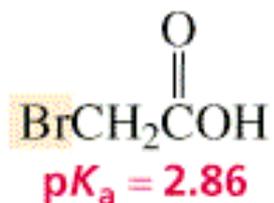
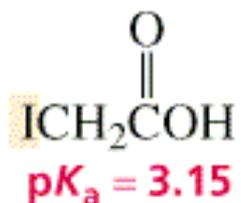
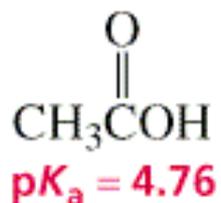
Base mais fraca



### 3. Efeito do Substituinte

#### a) Indutivo

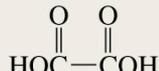
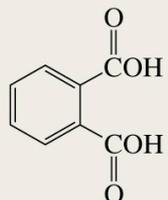
O efeito indutivo sacador de elétrons aumenta a acidez de um determinado ácido, pois estabiliza sua base conjugada



# Acidez de ácidos dicarboxílicos

O primeiro  $pK_a$  de ácidos dicarboxílicos é geralmente mais baixo do que de ácidos monocarboxílicos análogos.

- ✓ Efeito indutivo sacador de elétrons da carboxila substituinte,
- ✓ Formação de ligação de hidrogênio na base conjugada entre o carboxilato e a carboxila ainda contendo o próton.

Dicarboxylic acid	Common name	$pK_{a1}$	$pK_{a2}$
	Carbonic acid	3.58	6.35
	Oxalic acid	1.27	4.27
	Malonic acid	2.86	5.70
	Succinic acid	4.21	5.64
	Glutaric acid	4.34	5.27
	Adipic acid	4.41	5.28
	Phthalic acid	2.95	5.41

# 3. Efeito do Substituinte

## b) Ressonância

Ácido acético é mais ácido do que etanol



$$\text{pK}_a = 4.76$$

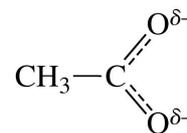
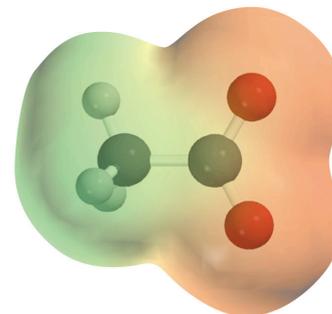
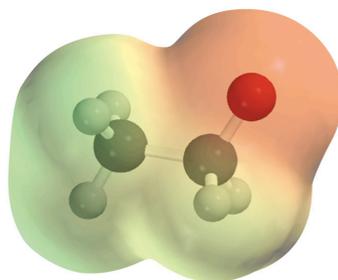
acetic acid



$$\text{pK}_a = 15.9$$

ethanol

A deslocalização de elétrons no ácido acético, através de ressonância, estabiliza a base conjugada





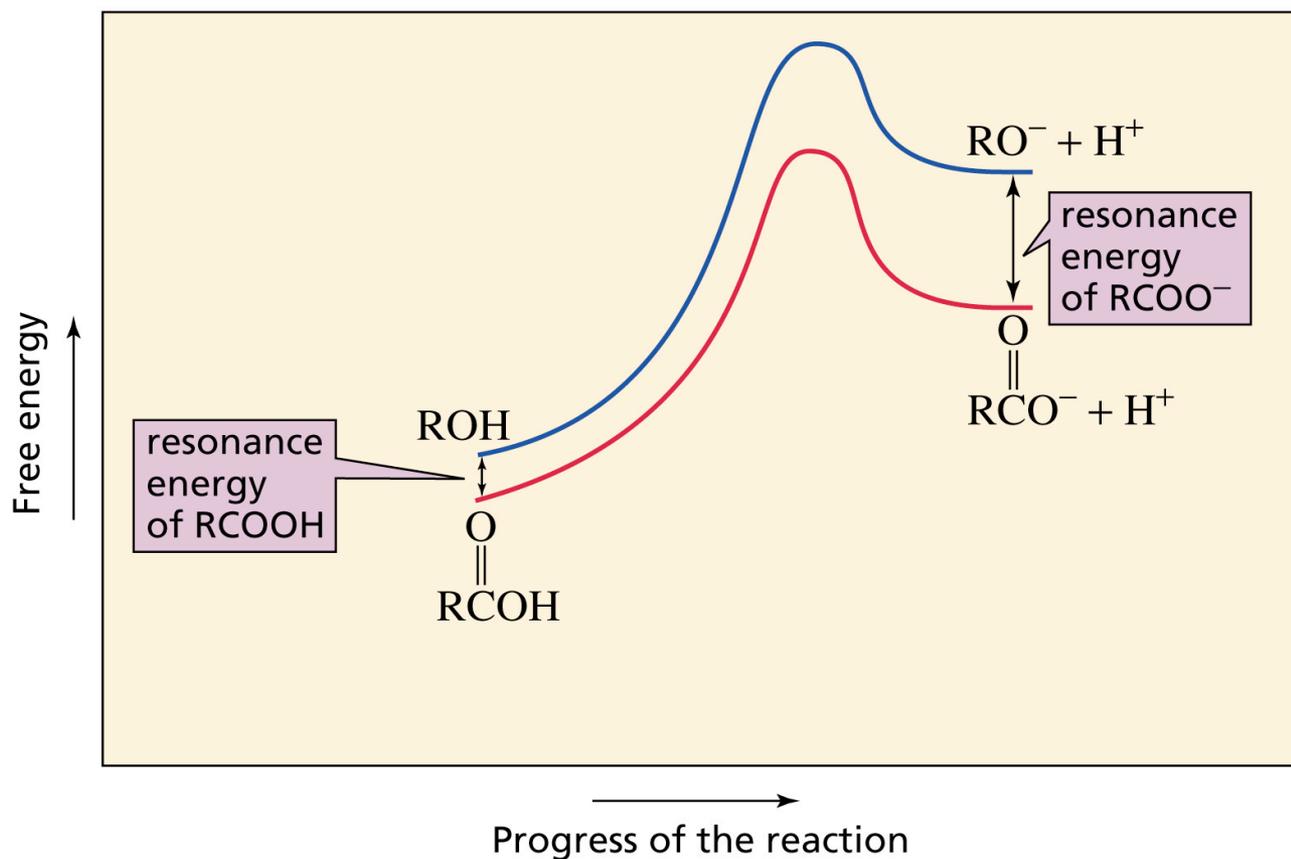
# Por que $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ é mais ácido do que $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ?



$$\text{pK}_a \approx 5$$



$$\text{pK}_a \approx 16$$





# Acidez de Compostos Contendo Grupos OH

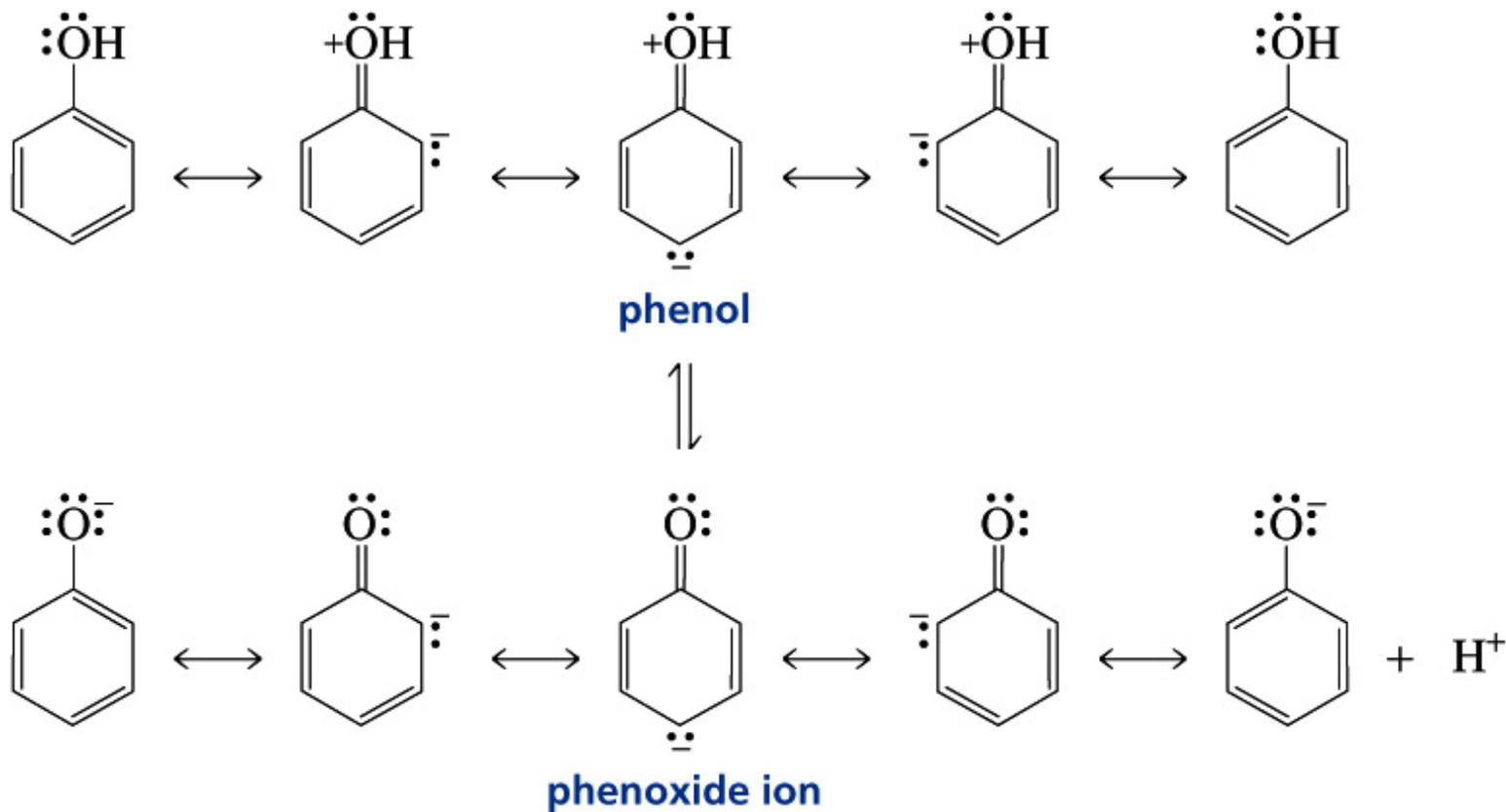
<b>Ácido:</b>	$\text{RSO}_2\text{OH}$	$\text{RCO}_2\text{H}$	$\text{ArOH}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{ROH}$
<b>pK<sub>a</sub>:</b>	0	5	10	15,7	>16

Porque esta sequência?

Porque o fenol é mais ácido que um álcool?

O que temos que considerar?

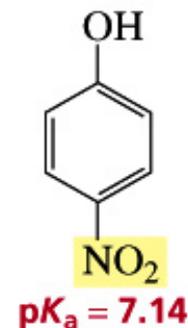
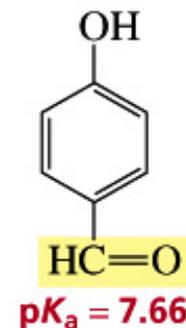
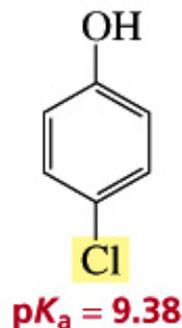
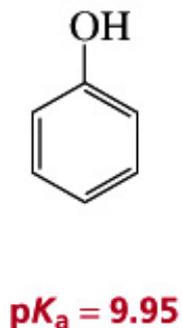
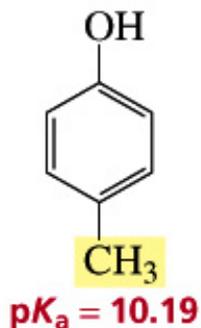
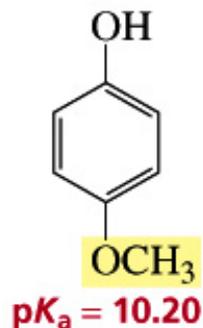
# Acidez de Fenol - Estabilização por Ressonância





# Acidez de Fenóis

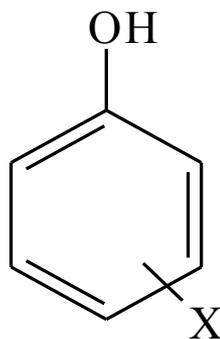
A presença de grupos sacadores de elétron por efeito indutivo ou de ressonância (mesomérico) aumenta a acidez



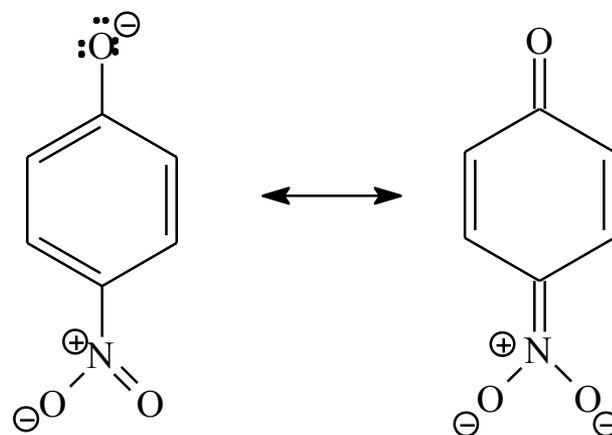
A presença de grupos doadores de elétron por efeito indutivo ou de ressonância (mesomérico) diminui a acidez



# Acidez de Fenóis



	pKa
H	9,25
o-NO <sub>2</sub>	7,23
m-NO <sub>2</sub>	8,35
p-NO <sub>2</sub>	7,14
2,4-(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	4,01
2,4,6-(NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	1,02





# Basicidade de Aminas

<b>Amina:</b>	$\text{NH}_3$	$\text{CH}_3\text{NH}_2$	$\text{PhNH}_2$
<b><math>\text{pK}_{\text{aH}}</math>:</b>	9,2	10,6	4,6

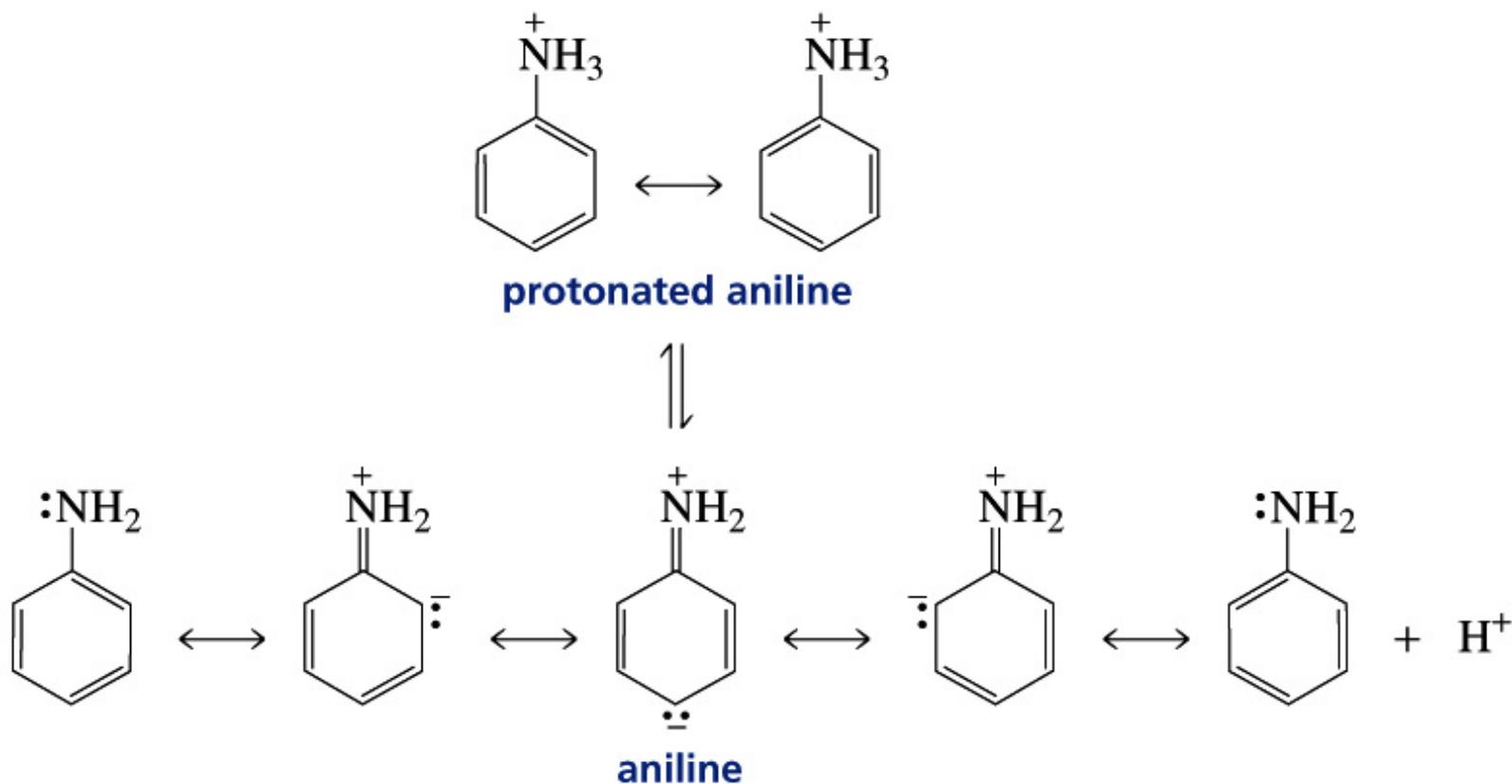
Porque esta sequência?

Porque a anilina é menos básica que uma amina alifática?

O que temos que considerar?



# Acidez da Anilina Protonada - Estabilização por Ressonância





# Acidez da Anilina Protonada – Efeito de Substituintes

<b>AMINA</b>	<b>pK<sub>a</sub></b>	<b>AMINA</b>	<b>pK<sub>a</sub></b>
PhNH <sub>2</sub>	4,62	PhNH <sub>2</sub>	4,62
Ph <sub>2</sub> NH	0,8	PhNHCH <sub>3</sub>	4,84
Ph <sub>3</sub> N	não básico	PhN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5,15

<b>AMINA</b>	<b>pK<sub>a</sub></b>	<b>AMINA</b>	<b>pK<sub>a</sub></b>
o-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NH <sub>2</sub>	- 0.28	o-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NH <sub>2</sub>	4,38
m-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NH <sub>2</sub>	2,45	m-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NH <sub>2</sub>	4,67
p-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NH <sub>2</sub>	0,98	p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NH <sub>2</sub>	5,17



# Acidez de Aminas

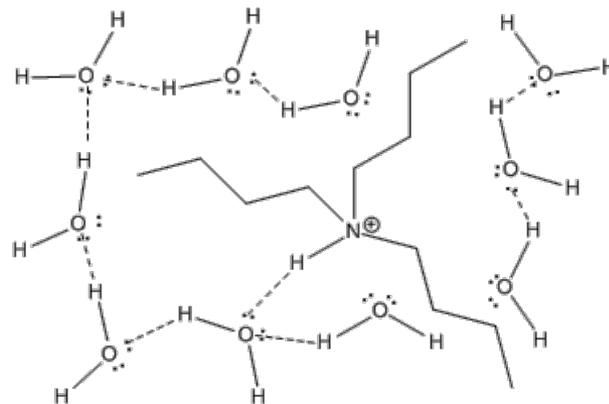
**Table 8.4**  $pK_{aH}$  values for primary, secondary, and tertiary amines

R	$pK_{aH}$ RNH <sub>2</sub>	$pK_{aH}$ R <sub>2</sub> NH	$pK_{aH}$ R <sub>3</sub> N
Me	10.6	10.8	9.8
Et	10.7	11.0	10.8
<i>n</i> -Pr	10.7	11.0	10.3
<i>n</i> -Bu	10.7	11.3	9.9

$pK_{aH}$  da amônia: 9,24

## Efeito do solvente

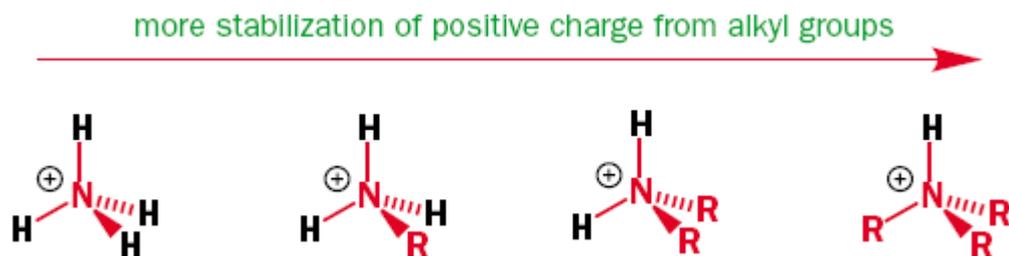
Aminas terciárias protonadas são pouco estabilizadas por solvatação.



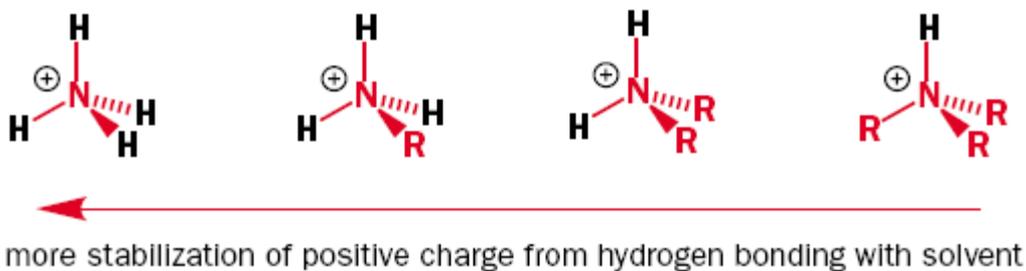


# Acidez de Aminas

A basicidade das aminas tende a aumentar com o efeito doador dos grupo R e diminuir com o efeito sacador.

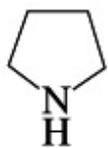


Porém, isto ocorre apenas em fase gasosa, pois quando um solvente é adicionado, as ligações de hidrogênio (entre o ácido conjugado da amina – íon amônio – e o solvente) estabilizam melhor a carga positiva aumentando o  $\text{pK}_{\text{aH}}$  das aminas.

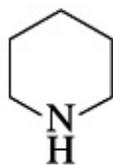




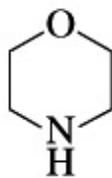
# Acidez de Aminas



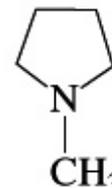
pyrrolidine  
 $pK_a = 11.27$



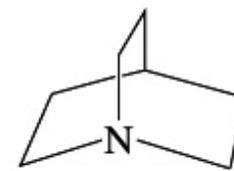
piperidine  
 $pK_a = 11.12$



morpholine  
 $pK_a = 9.28$



*N*-methylpyrrolidine  
 $pK_a = 10.32$



quinuclidine  
 $pK_a = 11.38$

the  $pK_a$  values are for the conjugate acids of the structures shown

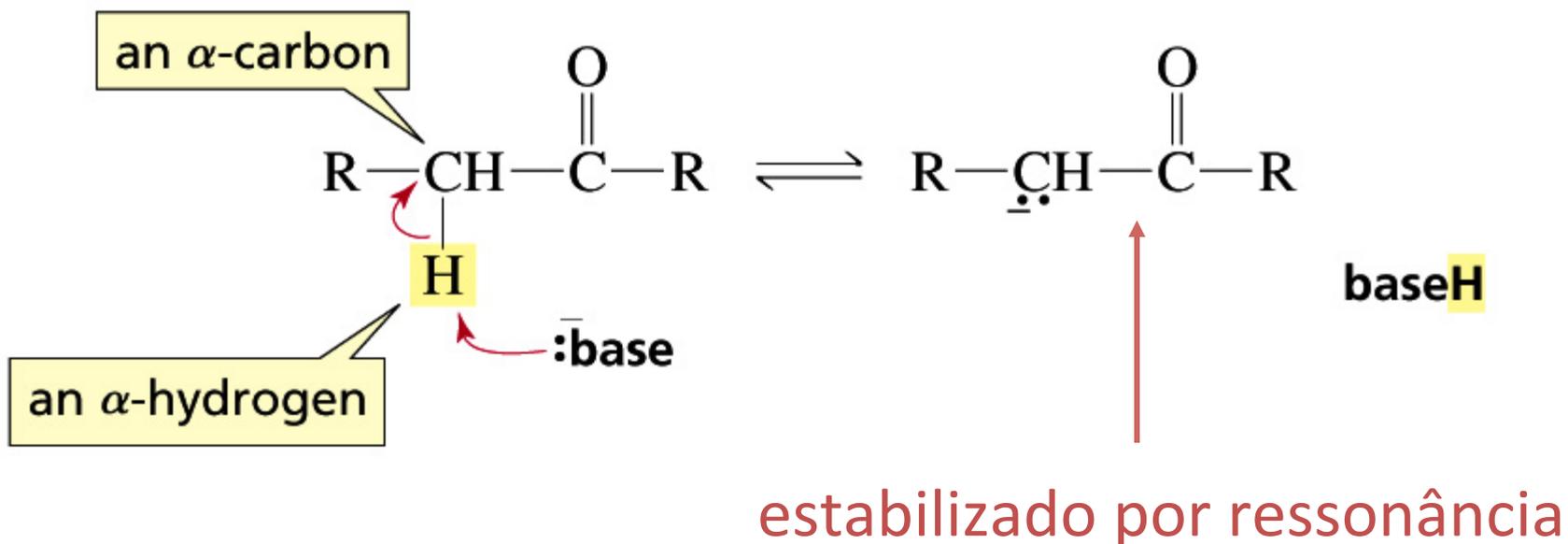
TABLE 21.1 The  $pK_a$  Values of Several Nitrogen Heterocycles

 $pK_a = -3.8$	 $pK_a = -2.4$	 $pK_a = 1.0$	 $pK_a = 2.5$	 $pK_a = 4.85$	 $pK_a = 5.16$
 $pK_a = 6.8$	 $pK_a = 8.0$	 $pK_a = 11.1$	 $pK_a = 14.4$	 $pK_a = \sim 17$	 $pK_a = \sim 36$

**Aminas alifáticas são mais básicas devido ao efeito indutivo doador de elétrons dos grupos alquílicos**



# O Hidrogênio- $\alpha$ é Ácido





# O Hidrogênio- $\alpha$ é Ácido

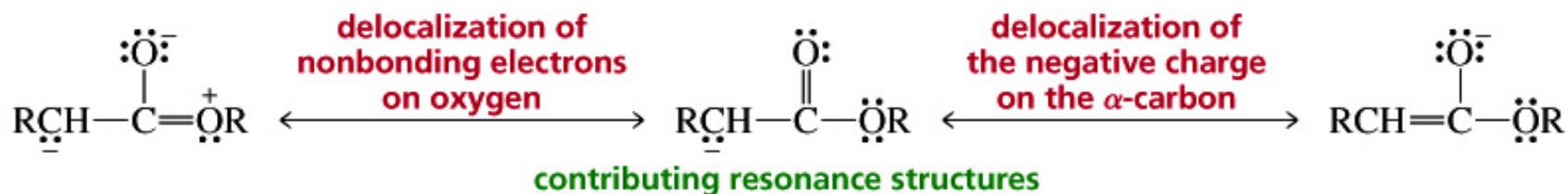
TABLE 19.1 The  $pK_a$  Values of Some Carbon Acids

	$pK_a$		$pK_a$
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2 \\   \\ \text{H} \end{array}$	30	$\begin{array}{c} \text{N}\equiv\text{CCHC}\equiv\text{N} \\   \\ \text{H} \end{array}$	11.8
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{H} \end{array}$	25	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{CH}_3\text{CCHCOCH}_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{H} \end{array}$	10.7
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N} \\   \\ \text{H} \end{array}$	25	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{CCHCCH}_3 \\   \\ \text{H} \end{array}$	9.4
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2\text{CCH}_3 \\   \\ \text{H} \end{array}$	20	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{CH}_3\text{CCHCCH}_3 \\   \\ \text{H} \end{array}$	8.9
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2\text{CH} \\   \\ \text{H} \end{array}$	17	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{CH}_3\text{CCHCH} \\   \\ \text{H} \end{array}$	5.9
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHNO}_2 \\   \\ \text{H} \end{array}$	8.6	$\begin{array}{c} \text{O}_2\text{NCHNO}_2 \\   \\ \text{H} \end{array}$	3.6



# O Hidrogênio- $\alpha$ é Ácido

Ésteres são menos ácidos do que aldeídos e cetonas

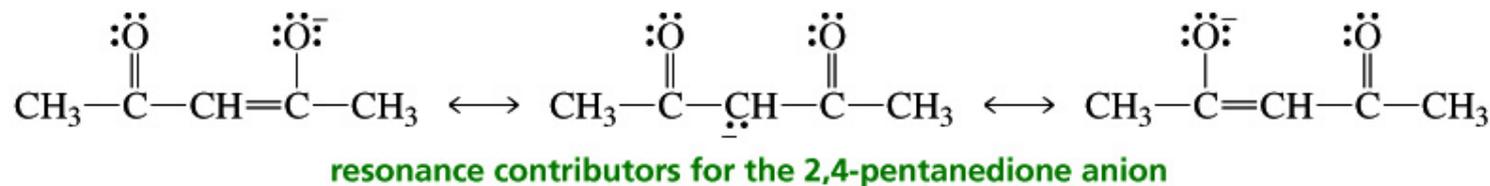
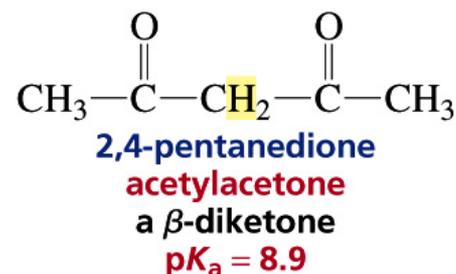
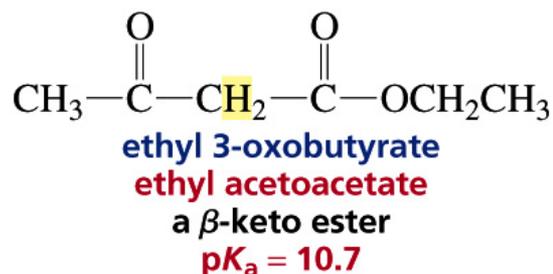


Os elétrons estão envolvidos em duas estruturas de ressonância distintas



# O Hidrogênio- $\alpha$ é Ácido

A acidez dos hidrogênios- $\alpha$  é atribuída a estabilização da carga por ressonância

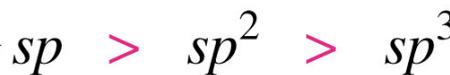




## 4. Hibridização

relative electronegativities of carbon atoms

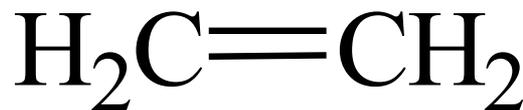
most  
electronegative



least  
electronegative



$$pK_a = 25$$



$$pK_a = 44$$



$$pK_a = 50$$

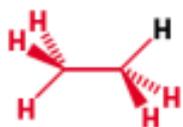
Quanto maior o caráter *s* da molécula, mais ácido o próton

# 4. Hibridização

## Hybridization can also affect the $pK_a$

The hybridization of the orbital from which the proton is removed also affects the  $pK_a$ . Since s orbitals are held closer to the nucleus than are p orbitals, the electrons in them are lower in energy, that is, more stable. Consequently, the more s character an orbital has, the more tightly held are the

electrons in it. This means that electrons in an sp orbital (50% s character) are lower in energy than those in an  $sp^2$  orbital (33% s character), which are, in turn, lower in energy than those in an  $sp^3$  orbital (25% s character). Hence the anions derived from ethane, ethene, and ethyne increase in stability in this order and this is reflected in their  $pK_a$ s. Cyanide ion,  $^-CN$ , with an electronegative element as well as an sp hybridized anion, is even more stable and HCN has a  $pK_a$  of about 10.



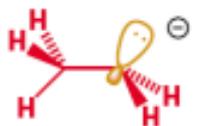
$pK_a$  ca. 50



$pK_a$  ca. 44



$pK_a$  ca. 26



lone pair of  $CH_3CH_2^-$   
in  $sp^3$  orbital



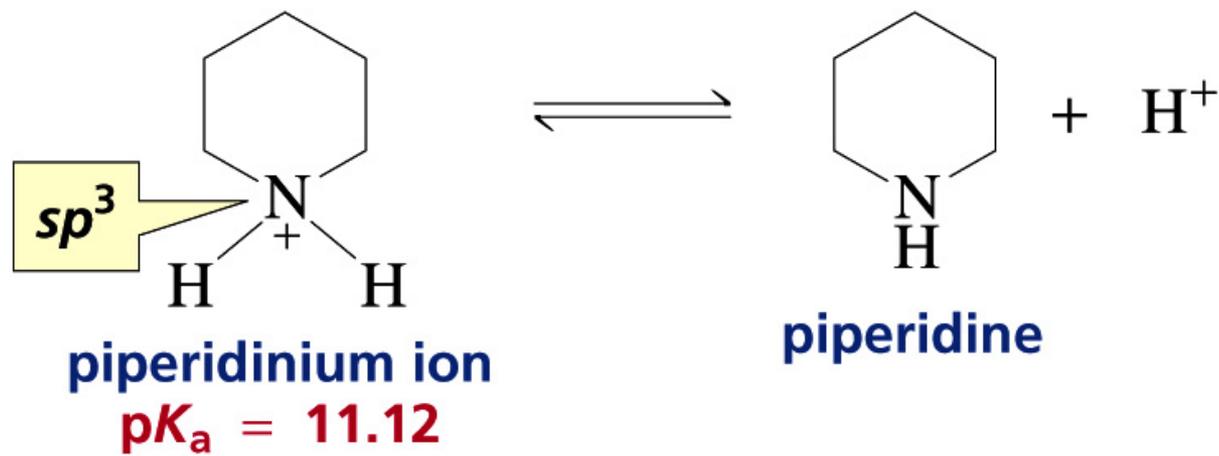
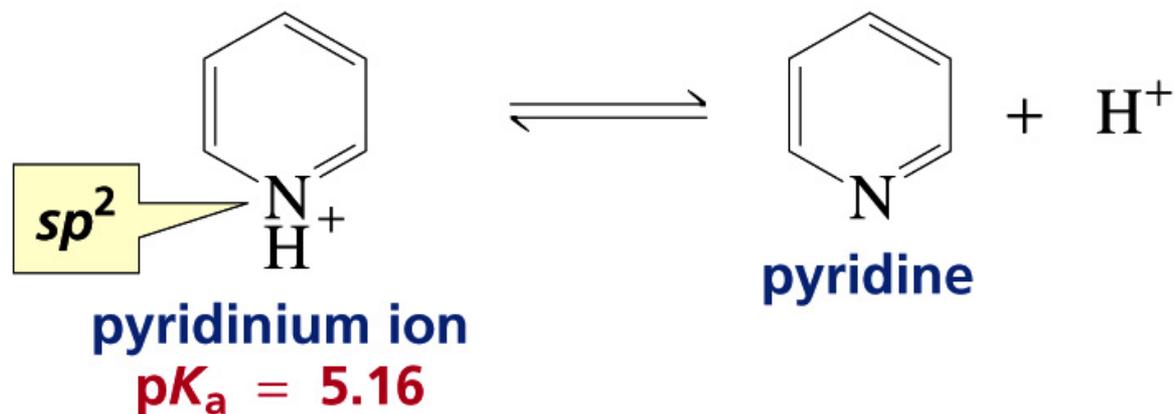
lone pair of  $CH_2=CH^-$   
in  $sp^2$  orbital



lone pair of  $HC\equiv C^-$   
in sp orbital



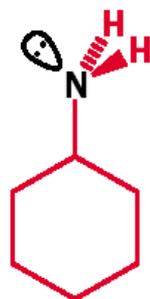
# 4. Hibridização





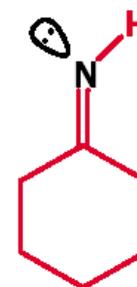
# Acidez de Aminas

Aminas, anilinas e iminas.



lone pair in sp<sup>3</sup> orbital

pK<sub>aH</sub> 10.7



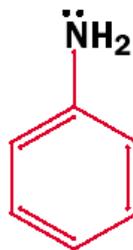
lone pair in sp<sup>2</sup> orbital

pK<sub>aH</sub> 9.2



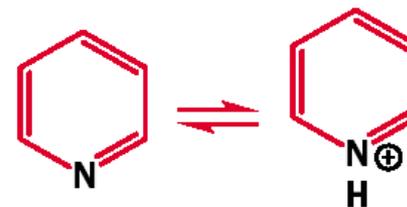
lone pair in sp orbital

pK<sub>aH</sub> ca. -10



aniline

pK<sub>aH</sub> 4.6

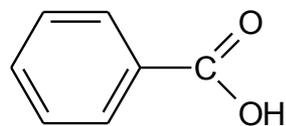


pyridine  
pK<sub>aH</sub> 5.2

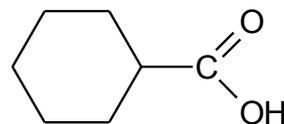
pyridinium  
cation



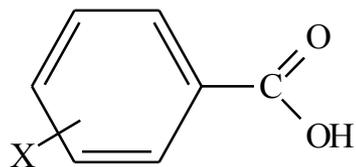
# Acidez de ácidos benzóicos



$pK_a = 4.20$



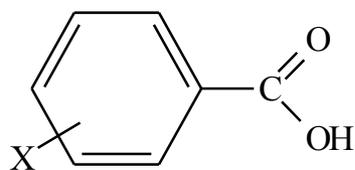
$pK_a = 4.87$



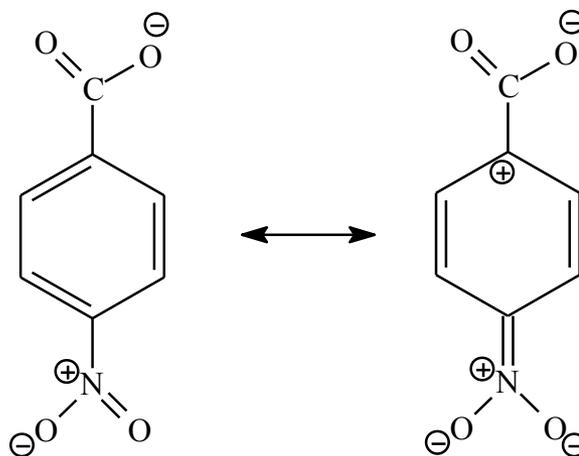
X	$pK_a$
H	4,20
m-CH <sub>3</sub>	4,24
p-CH <sub>3</sub>	4,34



# Acidez de ácidos benzóicos

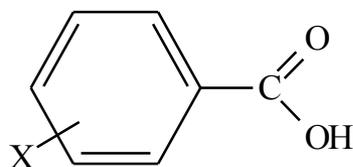


X	pKa
o-NO <sub>2</sub>	2,17
m-NO <sub>2</sub>	3,45
p-NO <sub>2</sub>	3,43
3,5-(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	2,83

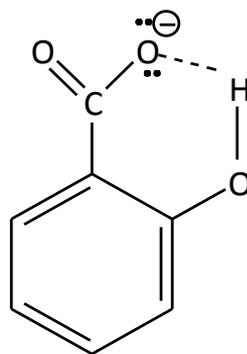




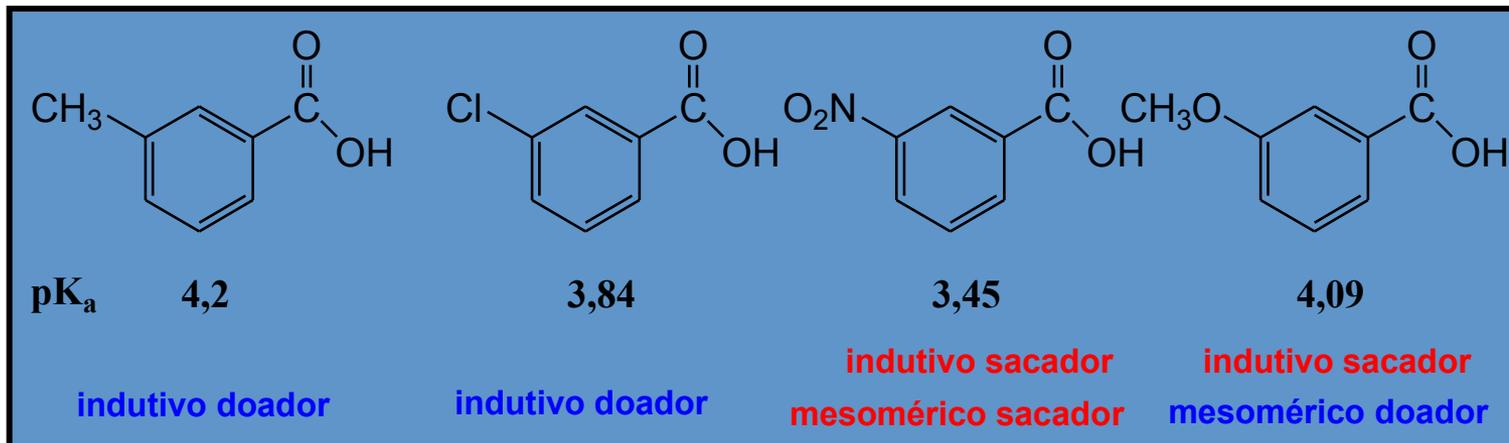
# Acidez de ácidos benzóicos



X	H	Cl	Br	OCH <sub>3</sub>	OH
o	4,20	2,94	2,85	4,09	2,98 (-I)*
m	4,20	3,84	3,81	4,09	4,08
p	4,20	3,99	4,00	4,47	4,58 (+M)



# Acidez de ácidos benzóicos



A maior acidez do ácido benzóico substituído ou não pode ser explicada pelo efeito indutivo sacador de elétrons de um carbono  $sp^2$  comparado com um  $sp^3$ , o qual estabiliza a base conjugada. Pode-se atribuir também ao substituinte fenila um efeito indutivo sacador

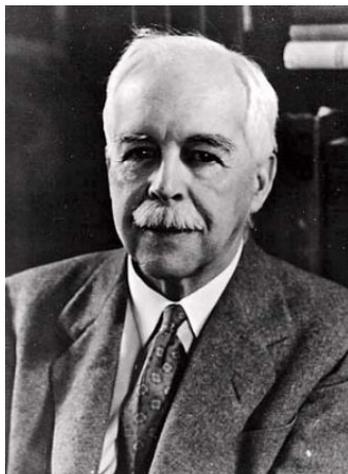
***Neste caso não existe ressonância entre o anel aromático e o carboxilato da base conjugada do ácido benzóico***

# Acidez e Basicidade de Brønsted-Lowry

Força das bases conjugadas pelo  $pK_{aH}$

Net Charge		Nuclear Charge		Hybridization		Delocalization		Inductive	
Conjugate Base	$pK_{aH}$	Conjugate Base	$pK_{aH}$	Conjugate Base	$pK_{aH}$	Conjugate Base	$pK_{aH}$	Conjugate Base	$pK_{aH}$
$\text{CH}_3-\ddot{\text{N}}^{\ominus}-\text{H}$	~37	$\text{CH}_3-\text{CH}_2^{\ominus}$	~42	$\text{CH}_3-\ddot{\text{C}}^{\ominus}$	~42	$\text{Cyclohexane-CH}_2^{\ominus}$	~50	$\text{CH}_3-\overset{\text{:O:}}{\parallel}{\text{C}}-\ddot{\text{O}}^{\ominus}$	4.8
$\text{CH}_3-\ddot{\text{N}}-\text{H}$	10.0	$\text{CH}_3-\ddot{\text{N}}\text{H}^{\ominus}$	~37	$\text{CH}_2=\ddot{\text{C}}^{\ominus}$	~40	$\text{Benzene-CH}_2^{\ominus}$	41	$\text{H}-\overset{\text{:O:}}{\parallel}{\text{C}}-\ddot{\text{O}}^{\ominus}$	3.7
$\text{CH}_3-\ddot{\text{O}}^{\ominus}$	16	$\text{CH}_3-\ddot{\text{O}}^{\ominus}$	16	$\text{HC}\equiv\text{C}^{\ominus}$	25	$\text{Cyclohexane-O}^{\ominus}$	16	$\text{F}_3\text{C}-\overset{\text{:O:}}{\parallel}{\text{C}}-\ddot{\text{O}}^{\ominus}$	0.0
$\text{CH}_3-\ddot{\text{O}}-\text{H}$	-1					$\text{Benzene-O}^{\ominus}$	10		

# Ácidos e Bases de Lewis



**Gilbert Newton Lewis**  
(sim, é o mesmo das  
estruturas de Lewis)

Lewis propôs uma teoria sobre ácidos e bases mais abrangente do que a proposta por Brønsted-Lowry. Para Lewis,

- Um ácido é um receptor de par de elétrons.
- Uma base é um doador de par de elétrons.

Notem que por essa definição, todo ácido/base de Brønsted é também um ácido/base de Lewis, mas o contrário não é necessariamente verdade.

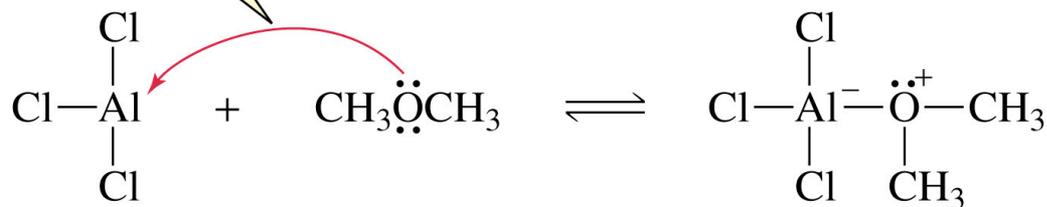
Um exemplo de reação de ácido e base de Lewis:

# Ácidos e Bases de Lewis

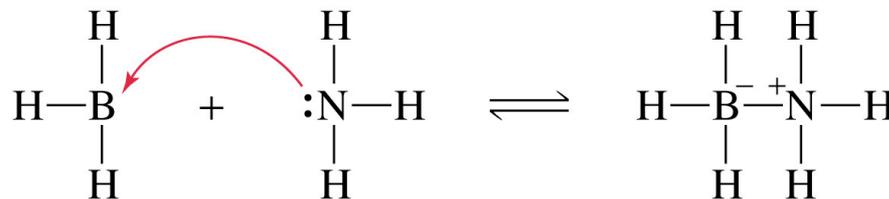
Ácido de Lewis: substância que aceita um par de elétrons

Base de Lewis: substância que doa um par de elétrons

the curved arrow indicates where the pair of electrons starts from and where it ends up



aluminum trichloride a Lewis acid + dimethyl ether a Lewis base



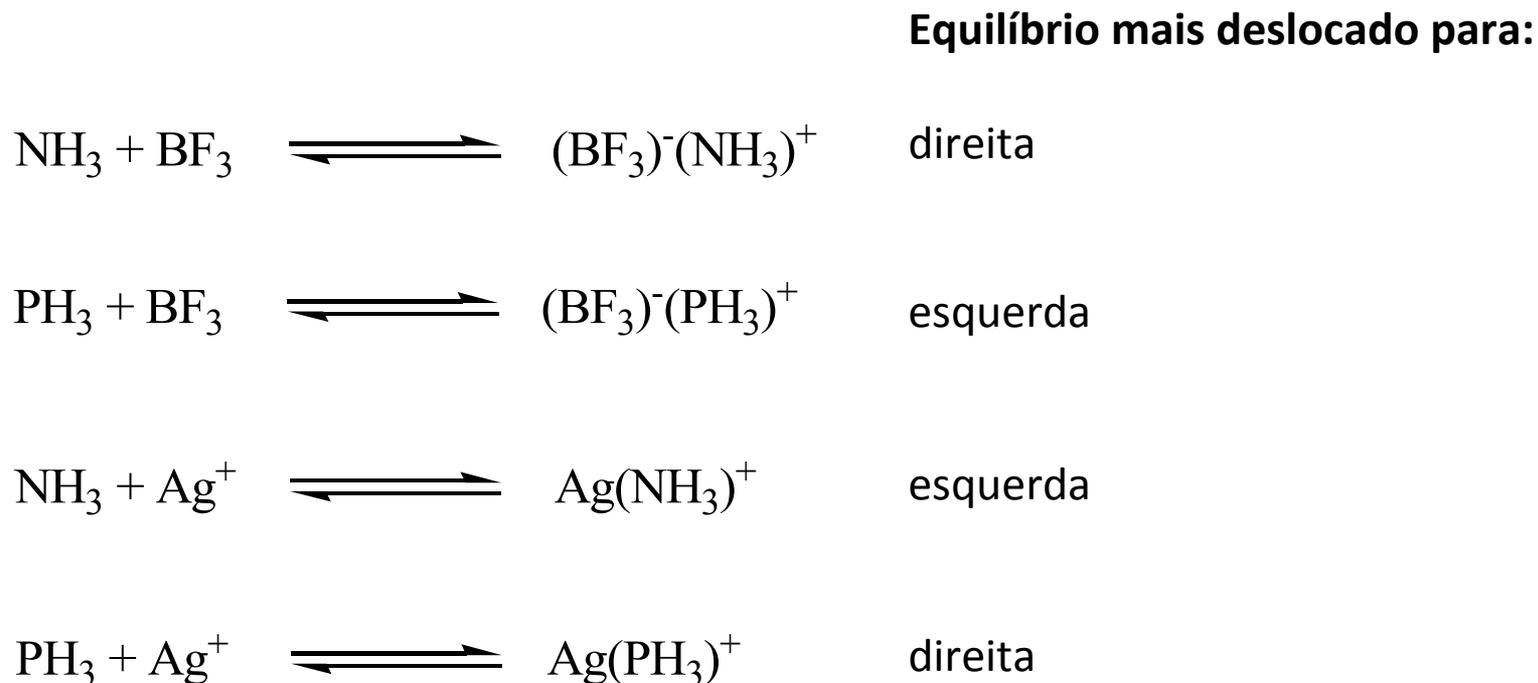
borane a Lewis acid + ammonia a Lewis base

# Ácidos e Bases de Lewis

## Força dos ácidos e bases de Lewis

Se o ácido de Lewis for particularmente o  $H^+$ , a reação em questão pode ser considerada uma reação de ácido/base de Brønsted e o  $pK_a$  (e  $pK_{aH}$ ) pode ser utilizado para inferir sobre a força de um ácido ou base.

Quando o ácido for diferente de  $H^+$  uma inspeção mais detalhada deve ser considerada. Observe os equilíbrios abaixo:



# Ácidos e Bases de Lewis Duros e Moles

<b>Base mole</b>	EN(↓)	P (↑)	facilmente oxidável	PE não ligado
<b>Base dura</b>	EN (↑)	P (↓)	não oxidável	PE muito ligado
<b>Ácido mole</b>	EN (↓)	P (↑)	densidade de carga + (↓)	PE orbitais p ou d (átomo central grande)
<b>Ácido duro</b>	EN (↑)	P (↓)	densidade de carga + (↑)	não tem PE (átomo central pequeno)

**EN:** Eletronegatividade; **P:** Polarizabilidade; (↓): baixo; (↑): alto; **PE:** Par de Elétron



# Ácidos e Bases de Lewis Duros e Moles

Bases Duras	Bases Moles	Bases Intermediárias
$\text{H}_2\text{O}$ $\text{OH}^-$ $\text{F}^-$ $\text{AcO}^-$ $\text{SO}_4^{2-}$ $\text{Cl}^-$ $\text{CO}_3^{2-}$ $\text{NO}_3^-$ $\text{ROH}$ $\text{RO}^-$ $\text{R}_2\text{O}$ $\text{NH}_3$ $\text{RNH}_2$	$\text{R}_2\text{S}$ $\text{RSH}$ $\text{RS}^-$ $\text{I}^-$ $\text{R}_3\text{P}$ $(\text{RO})_3\text{P}$ $\text{CN}^-$ $\text{RCN}$ $\text{CO}$ $\text{C}_2\text{H}_4$ $\text{C}_6\text{H}_6$ $\text{H}^-$ $\text{R}^-$	$\text{ArNH}_2$ $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ $\text{N}_3^-$ $\text{Br}^-$ $\text{NO}_2^-$
Ácidos Duros	Ácidos Moles	Ácidos Intermediários
$\text{H}^+$ $\text{Li}^+$ $\text{Na}^+$ $\text{K}^+$ $\text{Mg}^{2+}$ $\text{Ca}^{2+}$ $\text{Al}^{3+}$ $\text{Cr}^{3+}$ $\text{Fe}^{3+}$ $\text{BF}_3$ $\text{B(OR)}_3$ $\text{AlMe}_3$ $\text{AlCl}_3$ $\text{AlH}_3$ $\text{SO}_3$ $\text{RCO}^+$ $\text{CO}_2$ $\text{HX}$ (moléculas com ponte de hidrogênio)	$\text{Cu}^+$ $\text{Ag}^+$ $\text{Pd}^{2+}$ $\text{Pt}^{2+}$ $\text{Hg}^{2+}$ $\text{BH}_3$ $\text{GaCl}_3$ $\text{I}_2$ $\text{Br}_2$ $\text{CH}_2$ (carbenos)	$\text{Fe}^{3+}$ $\text{Co}^{2+}$ $\text{Cu}^{2+}$ $\text{Zn}^{2+}$ $\text{Sn}^{2+}$ $\text{Sb}^{3+}$ $\text{BMe}_3$ $\text{SO}_2$ $\text{R}_3\text{C}^+$ $\text{NO}^+$ $\text{C}_6\text{H}_5^+$

# Ácidos e Bases de Lewis Duros e Moles

- A "moleza" das bases diminui na seguinte ordem:



De acordo com o aumento de eletronegatividade e diminuição da polarizabilidade.

- Alcenos e anéis aromáticos são bases moles

(formam complexos com  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pt}^{2+}$  e  $\text{Hg}^{2+}$ , não com  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ ).

- Carbânions e o hidreto são bases moles.

• Bases com oxigênio e nitrogênio como átomo central são duros; com fósforo, enxofre e carbono como átomo central são moles.

- Anilinas e piridinas são bases intermediárias.

• Cátions pequenos são ácidos duros; cátions grandes são ácidos moles.

- O próton é um ácido de Lewis duro.

• Carbenos são ácidos moles, e carbocátions são ácidos intermediários.

# Ácidos e Bases de Lewis

## Dureza e Moleza

Os orbitais de fronteira (HOMO-LUMO) definem a dureza ou moleza dos ácidos e bases.

*Ácido  
duro*

————  
*LUMO*

↑↓  
*HOMO*

*Base de  
referência*

————  
*LUMO*

↑↓  
*HOMO*

*Ácido  
mole*

————  
*LUMO*

↑↓  
*HOMO*

Ácidos **moles** possuem o LUMO baixo (próximo do HOMO) o que favorece o entrosamento com o HOMO da base.

Ácidos **duros** possuem o LUMO alto (distante do HOMO), logo, o entrosamento com o HOMO da base não é tão significativo quanto as interações eletrostáticas decorrentes da reação.

# Ácidos e Bases de Lewis

## Dureza e Moleza

Os orbitais de fronteira (HOMO-LUMO) definem a dureza ou moleza dos ácidos e bases.

*Base  
dura*

————  
*LUMO*

↑↓  
*HOMO*

*Ácido de  
referência*

————  
*LUMO*

↑↓  
*HOMO*

*Base  
mole*

————  
*LUMO*

↑↓  
*HOMO*

Bases **moles** possuem o HOMO alto, o que favorece o entrosamento com o LUMO do ácido.

Bases **duras** possuem o HOMO baixo, logo, o entrosamento com o LUMO da base não é tão significativo quanto as interações eletrostáticas decorrentes da reação.

## Dureza e Moleza

### De forma geral

- Átomos ou moléculas com um centro doador/receptor de pares de elétrons pequenos (pouco polarizável) favorecem interações eletrostáticas e são considerados ácidos (receptores) ou bases (doadores) duros.
- Átomos ou moléculas com um centro doador/receptor de pares de elétrons grandes (muito polarizável) favorecem interações orbitales (HOMO-LUMO) e são considerados ácidos (receptores) ou bases (doadores) moles.
- Interações entre ácidos duros e bases duras, ou ácidos moles e bases moles são geralmente mais fortes (geram complexos mais estáveis) do que a interação entre ácidos moles e bases duras ou ácidos duros e bases moles.