

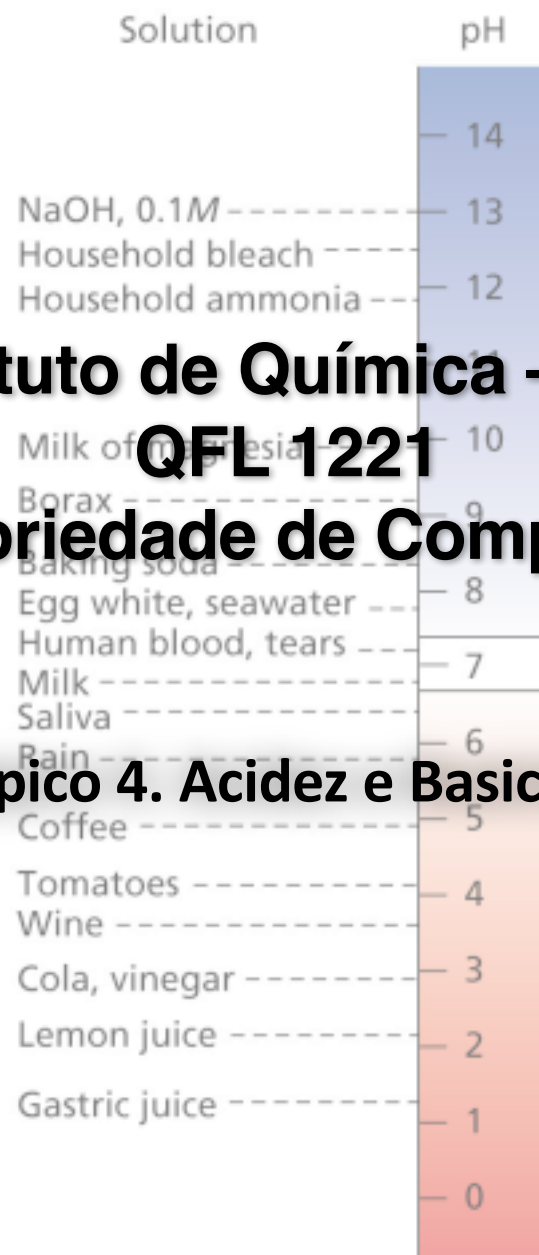


Instituto de Química – USP

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



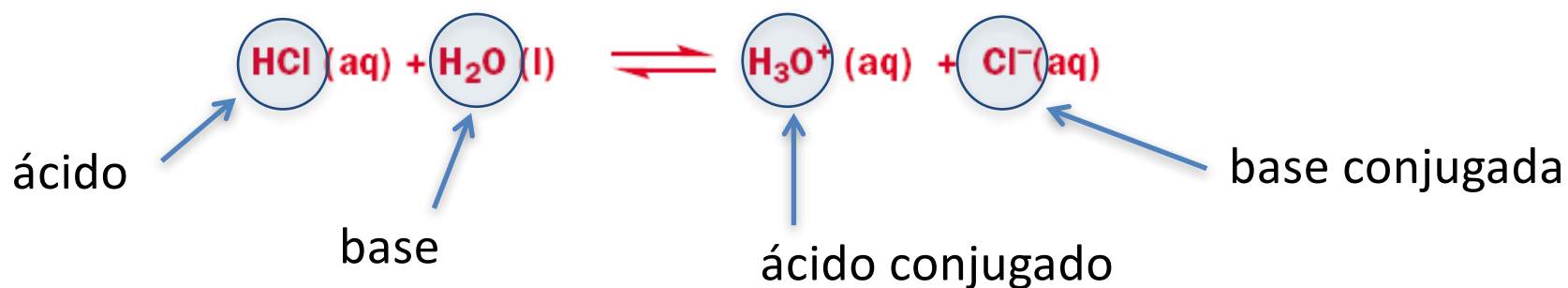
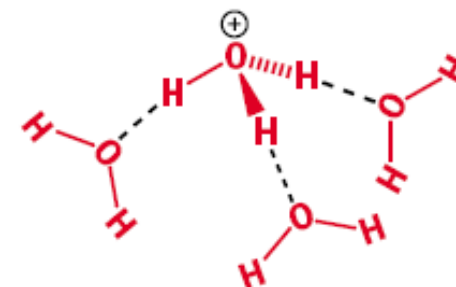
Thomas M. Lowry

Brønsted-Lowry:

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



Acidez e Basicidade de Brønsted-Lowry





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:

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

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

O pH depende da concentração do ácido!!!



Acidez e Basicidade de Brønsted-Lowry

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

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

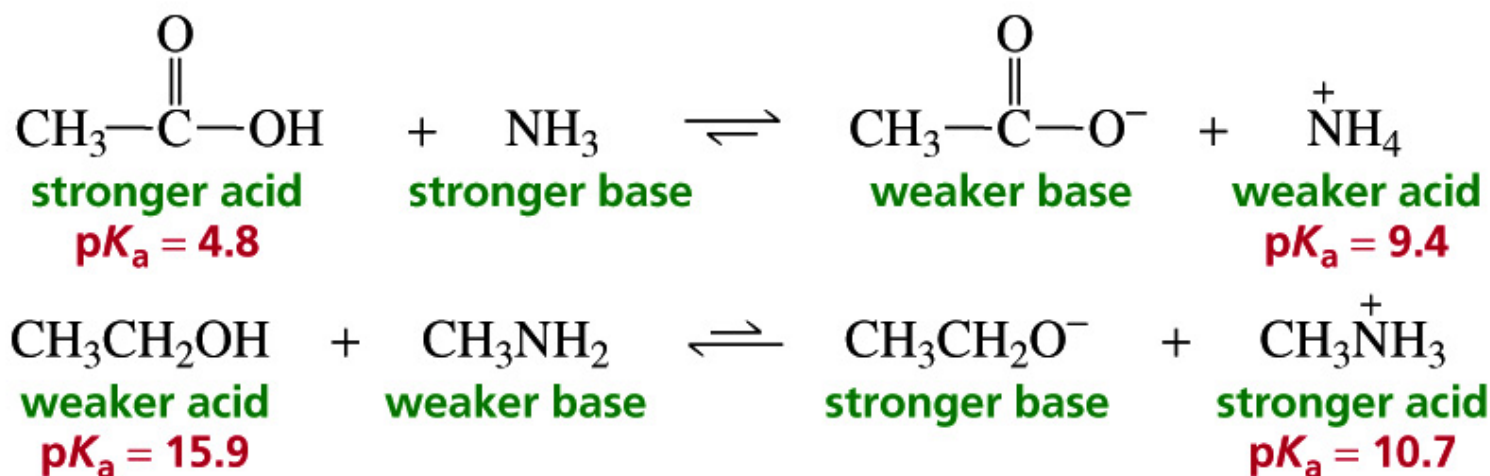
$$pK_a = -\log K_a$$



Acidez e Basicidade de Brønsted-Lowry

Ácidos doam prótons

Bases recebem prótons



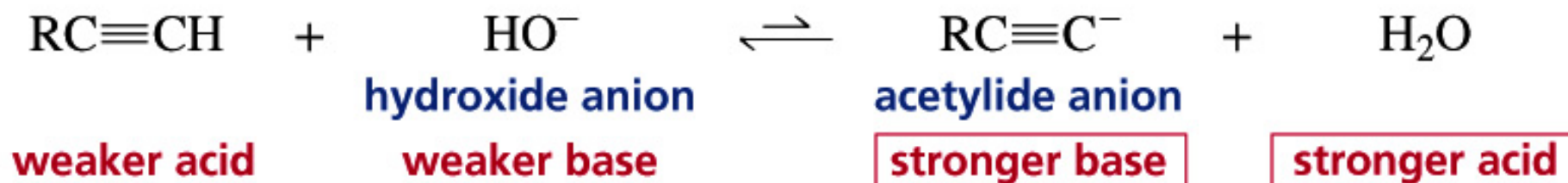
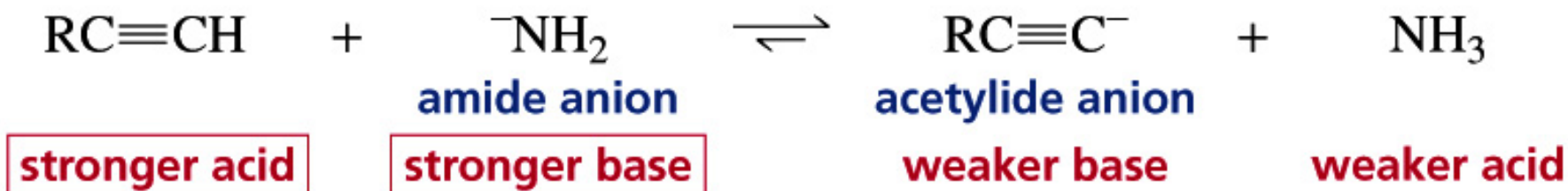
Ácidos/bases fortes reagem para dar ácidos/bases fracos

Ácidos/bases estáveis são ácidos/bases fracas



Acidez e Basicidade de Brønsted-Lowry

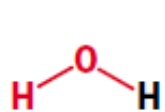
Quanto mais forte o ácido, mais fraca a base conjugada



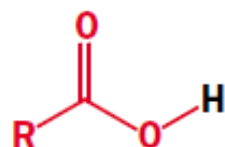


Acidez e Basicidade de Brønsted-Lowry

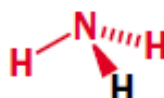
Força dos ácidos



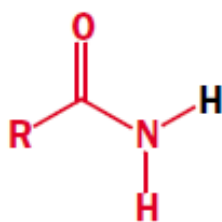
water
 pK_a 15.74



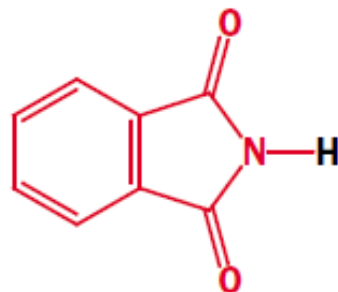
carboxylic acid
 pK_a ca. 5



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^-



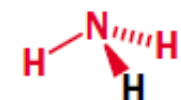
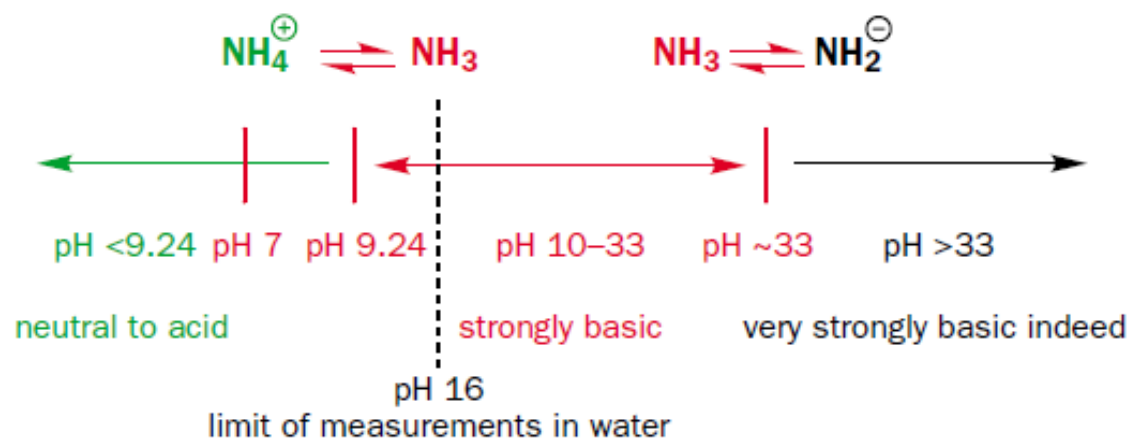
Acidez e Basicidade de Brønsted-Lowry

Força das Bases

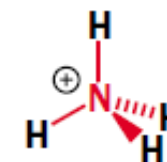
Analogamente ao pK_a , a força das bases pode ser descrita pelo pK_b .

$$pK_a + pK_b = pK_w = 14$$

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} .



ammonia
 pK_a ca. 33

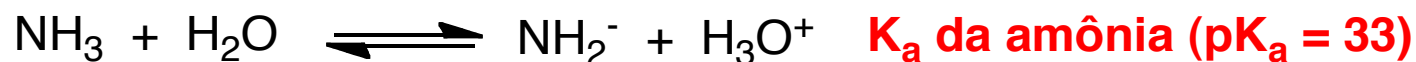


pK_a ca. 9.2



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} .

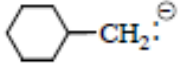
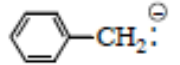
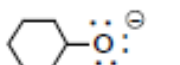
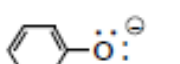


ácido conjugado



Acidez e Basicidade de Brønsted-Lowry

Força das bases conjugados pelo pK_{aH}

Net Charge		Nuclear Charge		Hybridization		Delocalization		Inductive	
<u>Conjugate Base</u>	pK_{aH}	<u>Conjugate Base</u>	pK_{aH}	<u>Conjugate Base</u>	pK_{aH}	<u>Conjugate Base</u>	pK_{aH}	<u>Conjugate Base</u>	pK_{aH}
$\text{CH}_3-\ddot{\text{N}}^{\ominus}-\text{H}$	~37	$\text{CH}_3-\text{CH}_2^{\ominus}$	~42	$\text{CH}_3-\ddot{\text{C}}\text{H}_2^{\ominus}$	~42		~ 50	$\text{CH}_3-\overset{\text{:O:}}{\parallel}{\text{C}}-\ddot{\text{O}}^{\ominus}$	4.8
$\text{CH}_3-\ddot{\text{N}}(\text{H})_2$	10.0	$\text{CH}_3-\ddot{\text{N}}\text{H}^{\ominus}$	~37	$\text{CH}_2=\ddot{\text{C}}\text{H}^{\ominus}$	~40		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		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						10		



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

largest

relative stabilities:

F⁻ < Cl⁻ < Br⁻ < I⁻

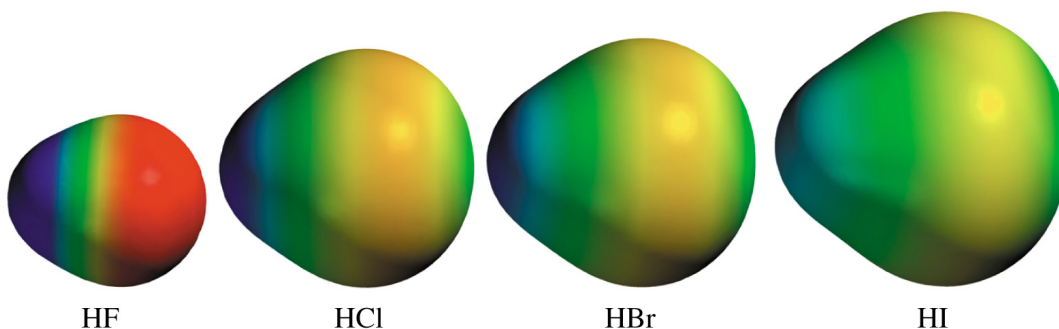
most
stable

Estabilidade da base correspondente

relative acidities:

HF < HCl < HBr < HI

strongest
acid



HF

HCl

HBr

HI



2. Eletronegatividade do Átomo Central

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

		Eletronegatividade	pK _a
HF	$\rightleftharpoons$ H ⁺ + F ⁻	3,98	3,2
H ₂ O	$\rightleftharpoons$ H ⁺ + OH ⁻	3,44	15,7
NH ₃	$\rightleftharpoons$ H ⁺ + NH ₂ ⁻	3,04	ca.36
CH ₄	$\rightleftharpoons$ H ⁺ + CH ₃ ⁻	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

CH_3OH
methanol
 $\text{p}K_a = 15.5$

CH_3NH_2
methylamine
 $\text{p}K_a = 40$



2. Eletronegatividade do Átomo Central

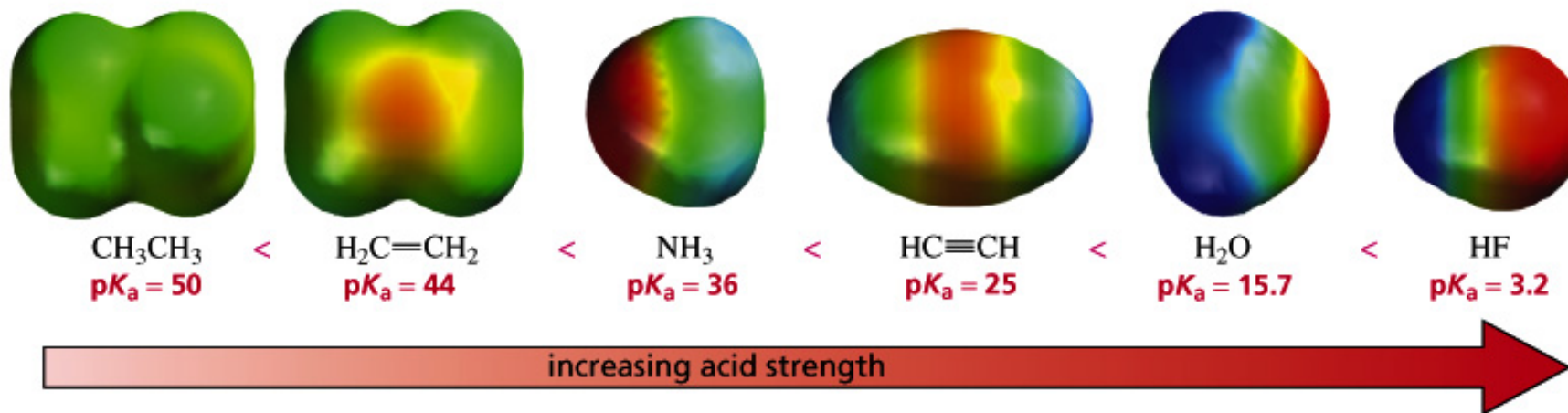
Table 1.9 The pK_a Values of Some Simple Acids

CH_4 $pK_a = 50$	NH_3 $pK_a = 36$	H_2O $pK_a = 15.7$	HF $pK_a = 3.2$
		H_2S $pK_a = 7.0$	HCl $pK_a = -7$
			HBr $pK_a = -9$
			HI $pK_a = -10$



Eletronegatividade vs. Acidez

relative acid strengths



Força relativa da base



Base mais
forte

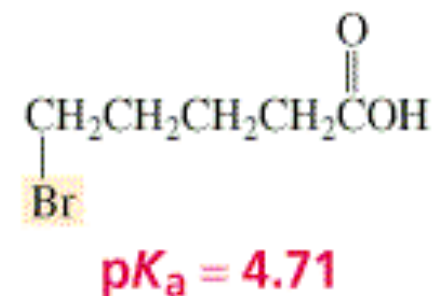
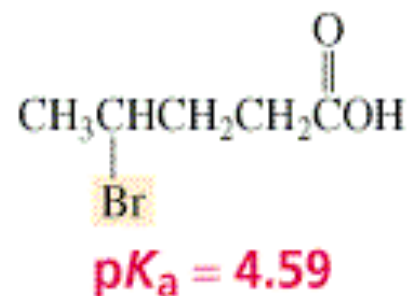
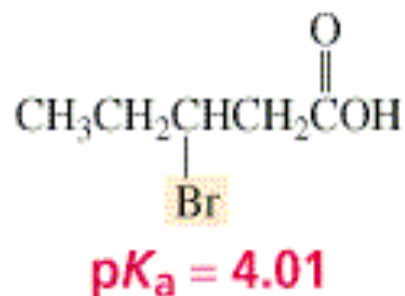
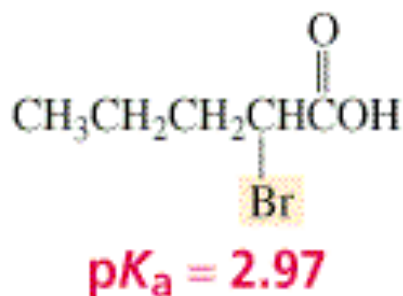
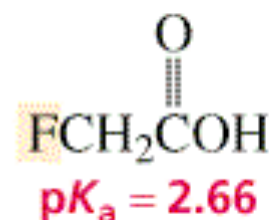
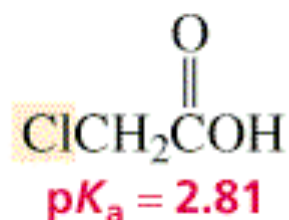
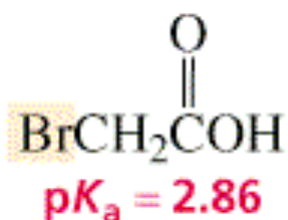
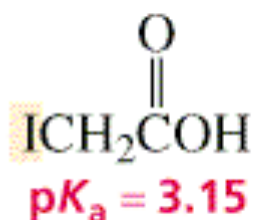
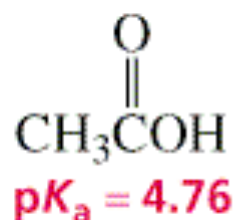
Base mais
fraca



3. Efeito do Substituente

a) Indutivo

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

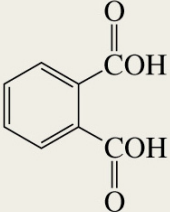




Acidez de ácidos dicarboxílicos

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.

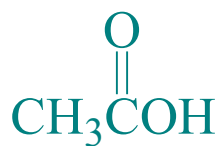
Dicarboxylic acid	Common name	pK_{a1}	pK_{a2}	$H-COOH$ 3,77	$HOOC-COOH$ 1,23
$\begin{array}{c} O \\ \\ HO-C-OH \end{array}$	Carbonic acid	3.58	6.35		
$\begin{array}{c} O \quad O \\ \quad \\ HO-C-C-OH \end{array}$	Oxalic acid	1.27	4.27	CH_3-COOH 4,76	$HOOC-CH_2-COOH$ 4,19
$\begin{array}{c} O \quad O \\ \quad \\ HO-C-CH_2-C-OH \end{array}$	Malonic acid	2.86	5.70		
$\begin{array}{c} O \quad O \\ \quad \\ HO-C-CH_2-CH_2-C-OH \end{array}$	Succinic acid	4.21	5.64		
$\begin{array}{c} O \quad O \\ \quad \\ HO-C-CH_2-CH_2-CH_2-C-OH \end{array}$	Glutaric acid	4.34	5.27		
$\begin{array}{c} O \quad O \\ \quad \\ HO-C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-C-OH \end{array}$	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



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

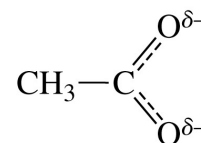
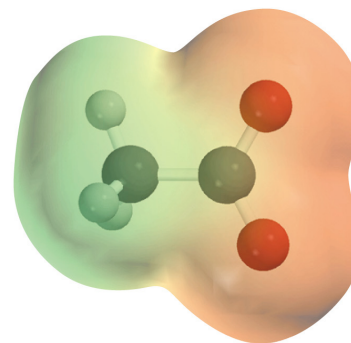
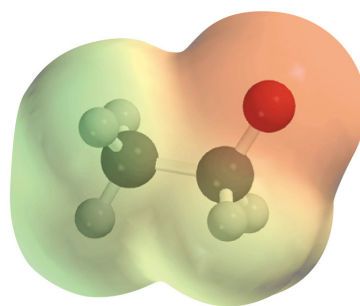
acetic acid



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

ethanol

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





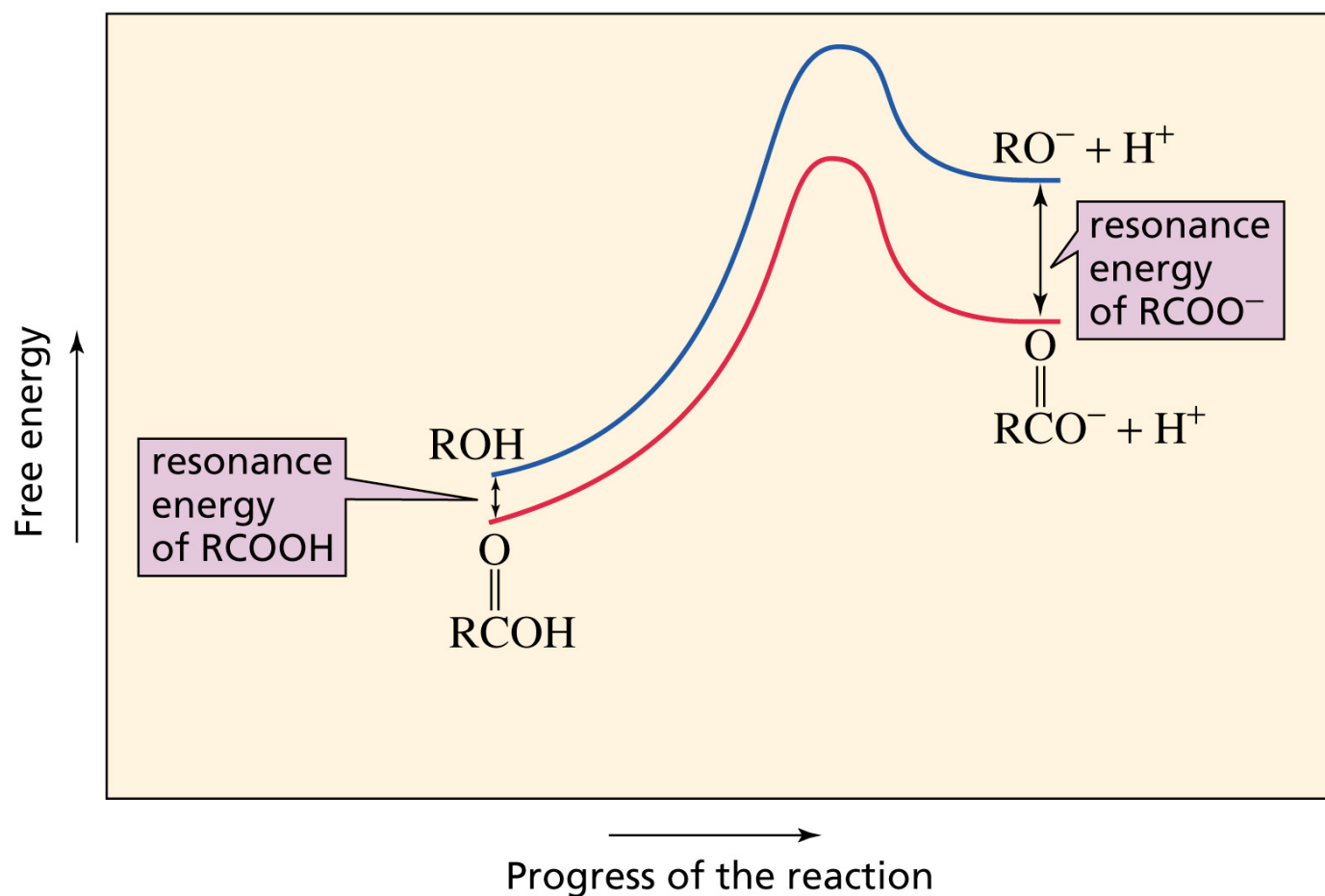
Por que $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ é mais ácido do que $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$?



$\text{pK}_a \approx 5$



$\text{pK}_a \approx 16$





Acidez de Compostos Contendo Grupos OH

Ácido	RSO_2OH	RCO_2H	ArOH	H_2O	ROH
pK_a	0	5	10	16	16

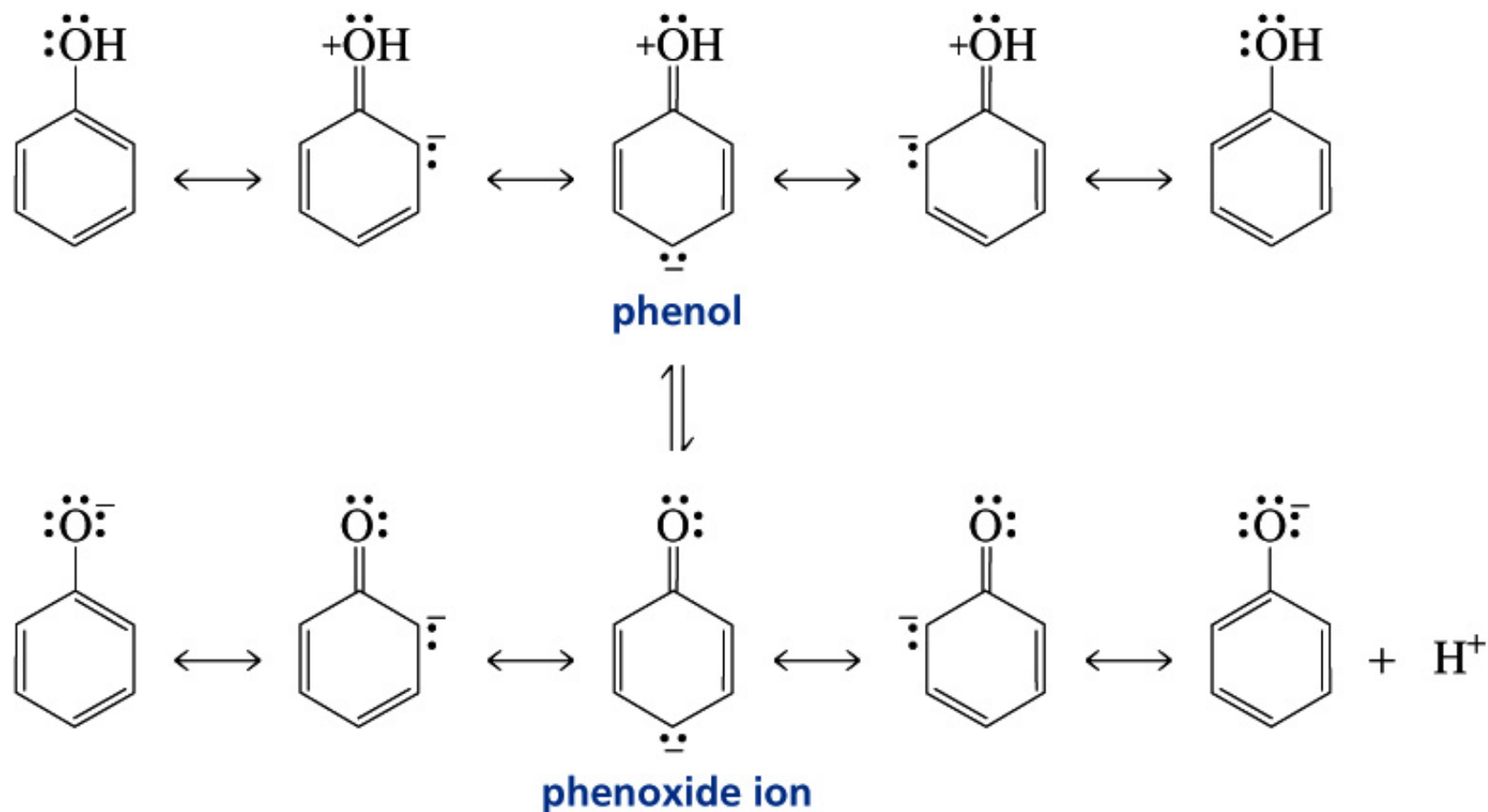
Porque esta sequência?

Porque o fenol é mais ácido que um álcool?

O que temos que considerar?



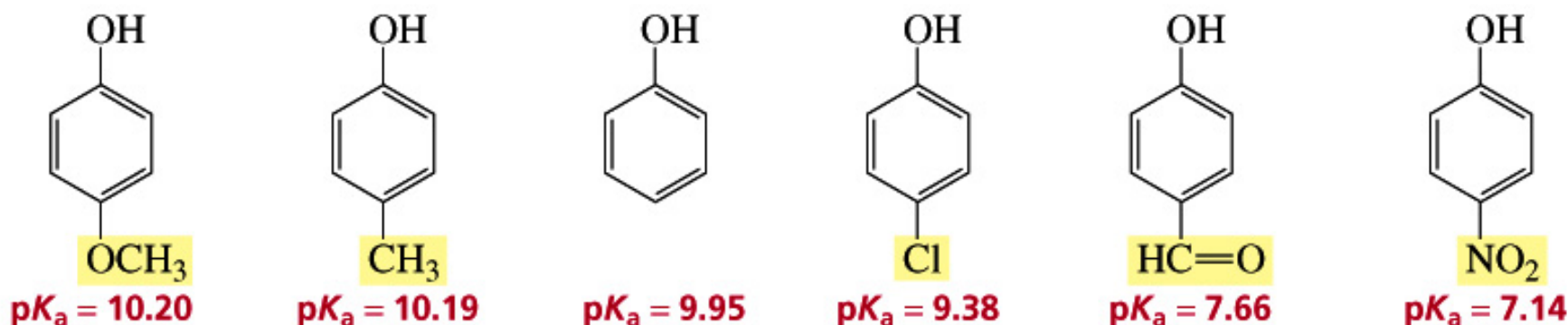
Acidez de Fenol - Estabilização por Ressonância





Acidez de Fenóis

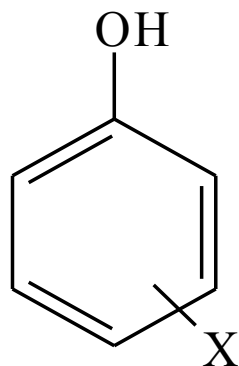
A presença de grupos sacadores de elétron por efeito indutivo ou de ressonância (mesomérico) aumenta a acidez



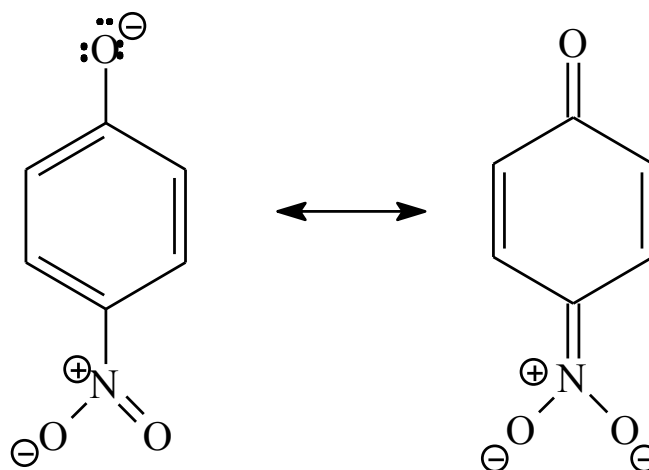
A presença de grupos doadores de elétron por efeito indutivo ou de ressonância (mesomérico) diminui a acidez



Acidez de Fenóis



	pK _a
H	9,25
o-NO ₂	7,23
m-NO ₂	8,35
p-NO ₂	7,14
2,4-(NO ₂) ₂	4,01
2,4,6-(NO ₂) ₃	1,02





Basicidade de Aminas

amina	NH_3	CH_3NH_2	PhNH_2
pK_{aH}	9,2	10,6	4,6

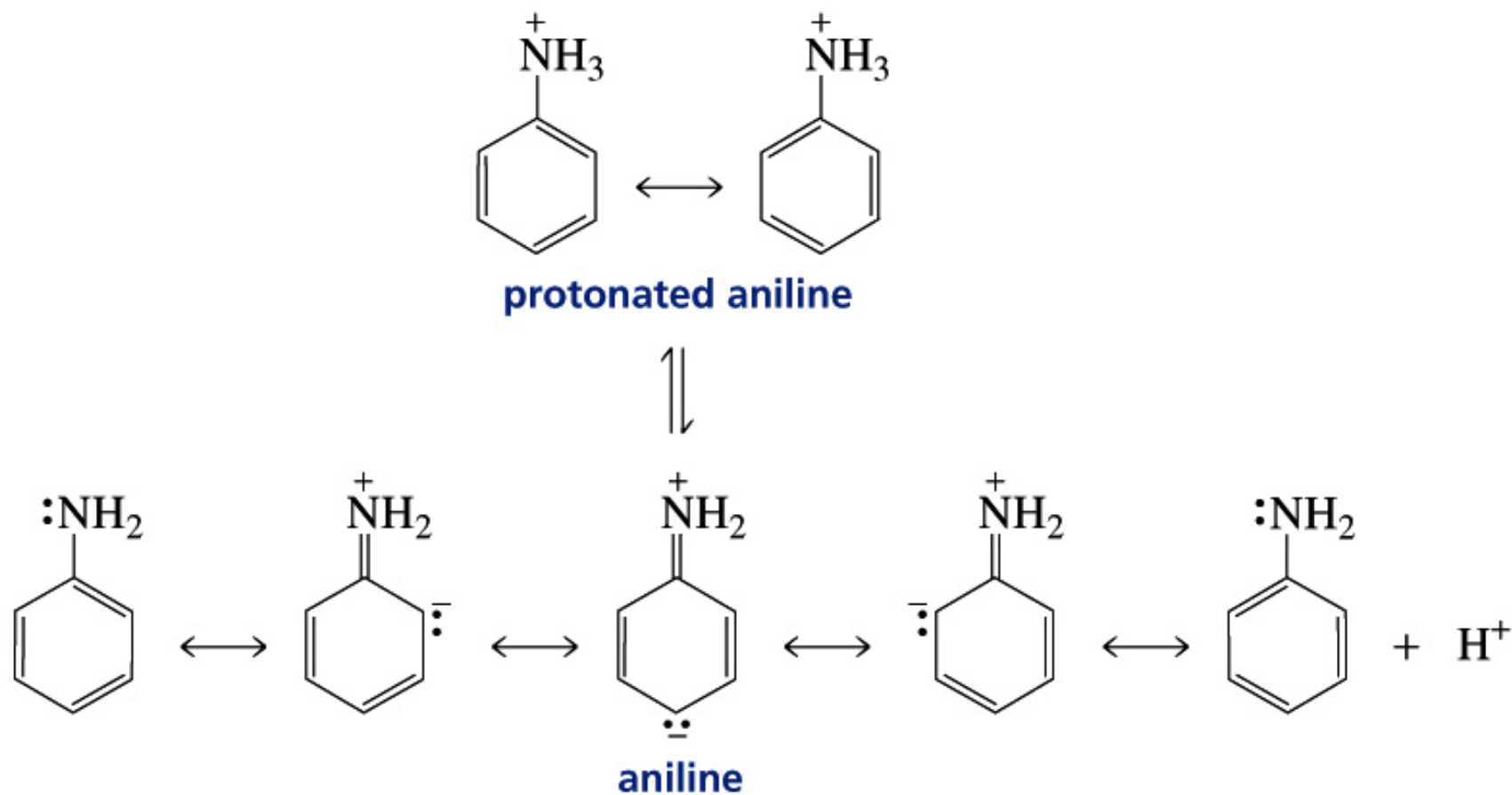
Porque esta sequência?

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

AMINA	pK_{aH}	AMINA	pK_{aH}
PhNH ₂	4,62	PhNH ₂	4,62
Ph ₂ NH	0,8	PhNHCH ₃	4,84
Ph ₃ N	ácido forte	PhN(CH ₃) ₂	5,15

AMINA	pK_{aH}	AMINA	pK_{aH}
<i>o</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄ -NH ₂	- 0.28	<i>o</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄ -NH ₂	4,38
<i>m</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄ -NH ₂	2,45	<i>m</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄ -NH ₂	4,67
<i>p</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄ -NH ₂	0,98	<i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄ -NH ₂	5,17



Acidez de Aminas

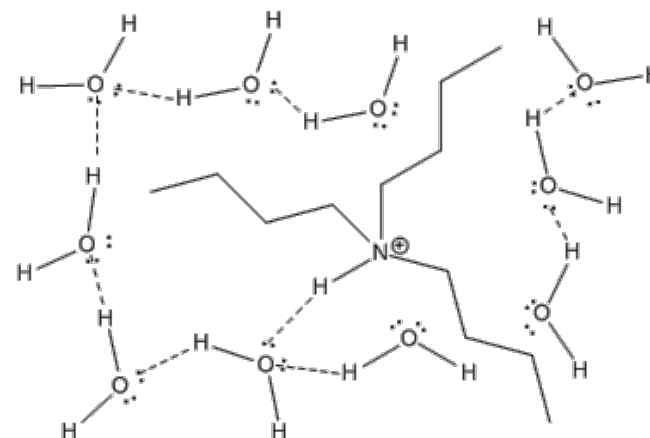
Table 8.4 pK_{aH} values for primary, secondary, and tertiary amines

R	pK_{aH} RNH_2	pK_{aH} R_2NH	pK_{aH} R_3N
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

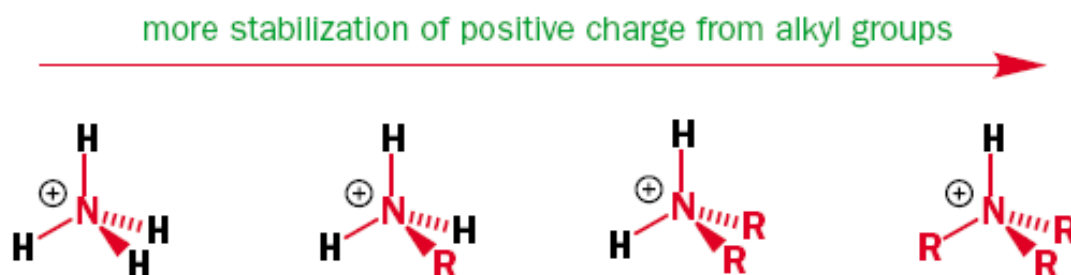
Aminas terciárias protonadas são pouco estabilizadas por solvatação.



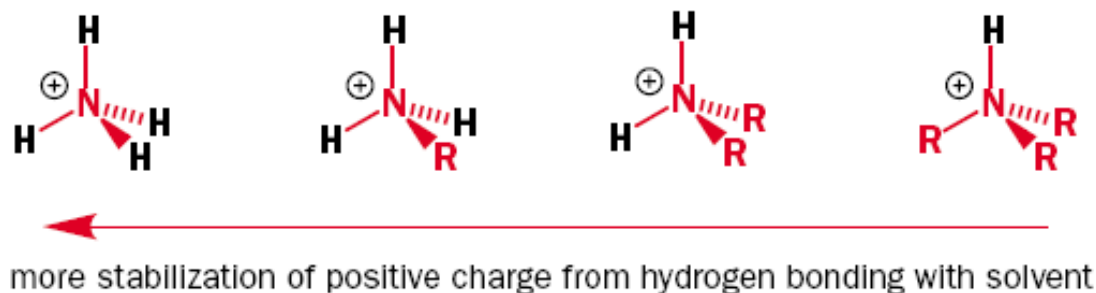


Acidez de Aminas

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

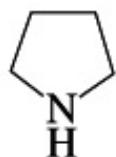


Porém, isto ocorre apenas em fase gasosa, pois quando um solvente é adicionado, as ligações de hidrogênio (entre o ácido conjugado da amina – íon amônio – e o solvente) estabilizam melhor a carga positiva aumentando o pK_{aH} das aminas.

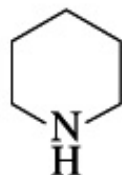




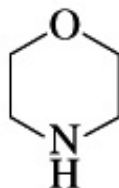
Acidez de Aminas



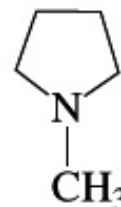
pyrrolidine
 $pK_a = 11.27$



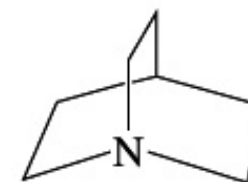
piperidine
 $pK_a = 11.12$



morpholine
 $pK_a = 9.28$



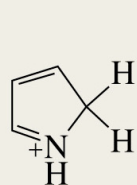
N-methylpyrrolidine
 $pK_a = 10.32$



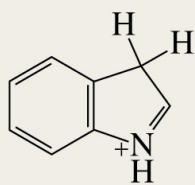
quinuclidine
 $pK_a = 11.38$

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

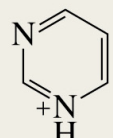
TABLE 21.1 The pK_a Values of Several Nitrogen Heterocycles



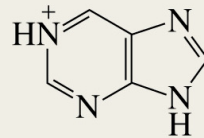
$pK_a = -3.8$



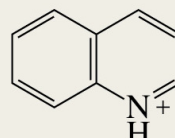
$pK_a = -2.4$



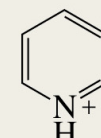
$pK_a = 1.0$



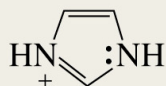
$pK_a = 2.5$



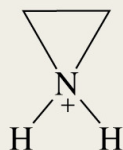
$pK_a = 4.85$



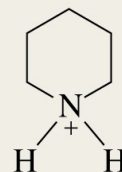
$pK_a = 5.16$



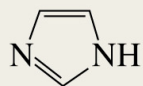
$pK_a = 6.8$



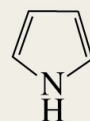
$pK_a = 8.0$



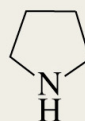
$pK_a = 11.1$



$pK_a = 14.4$



$pK_a = \sim 17$

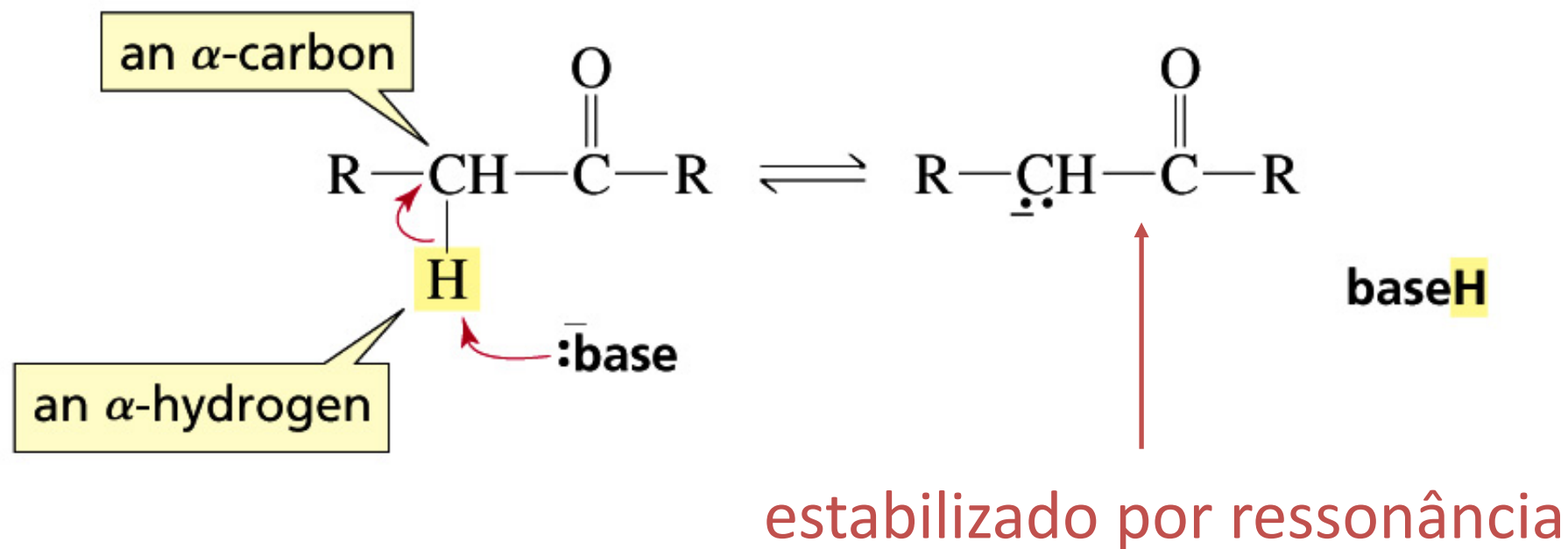


$pK_a = \sim 36$

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



O Hidrogênio- α é Ácido





O Hidrogênio- α é Ácido

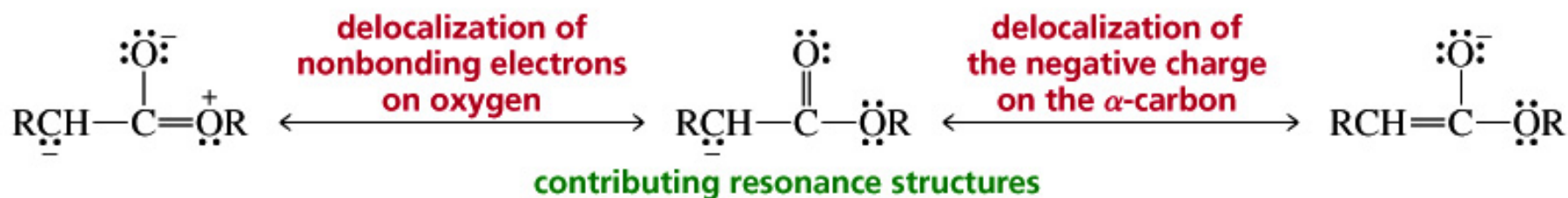
TABLE 19.1 The pK_a Values of Some Carbon Acids

	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	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CCHCCH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$	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- α é Ácido

Ésteres são menos ácidos do que aldeídos e cetonas

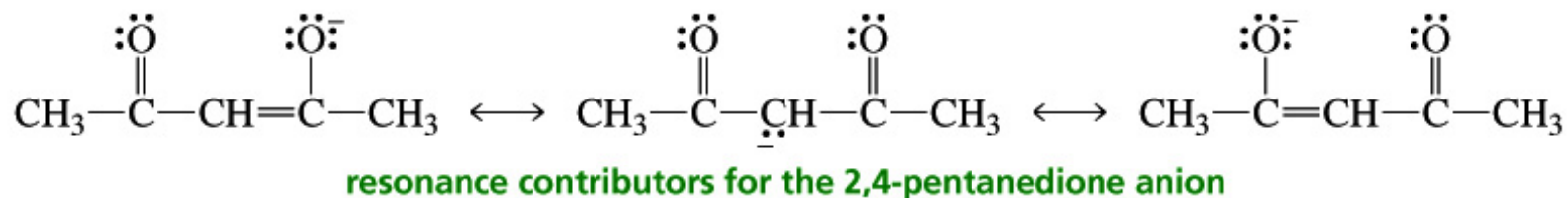
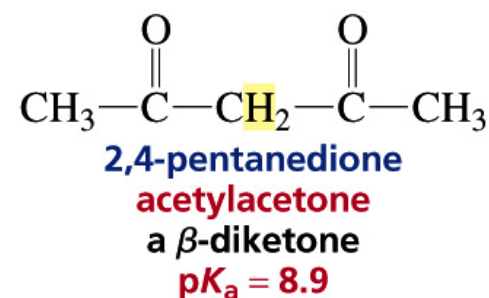
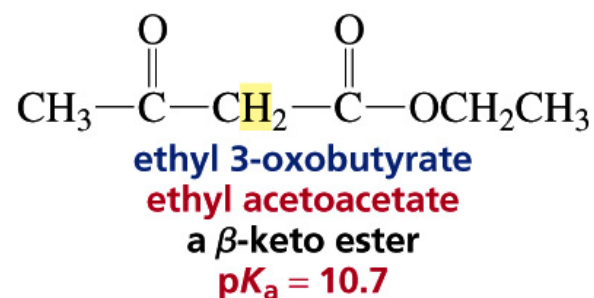


Os elétrons estão envolvidos em duas estruturas de ressonância distintas



O Hidrogênio- α é Ácido

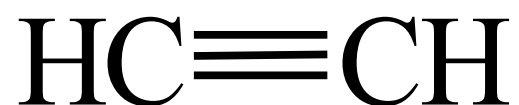
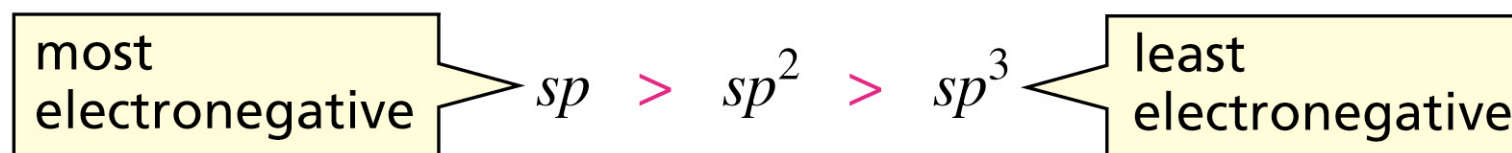
A acidez dos hidrogênios- α é atribuída a estabilização da carga por ressonância





4. Hibridização

relative electronegativities of carbon atoms



$$\text{p}K_{\text{a}} = 25$$



$$\text{p}K_{\text{a}} = 44$$



$$\text{p}K_{\text{a}} = 50$$

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

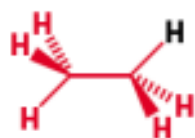


4. Hibridização

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.



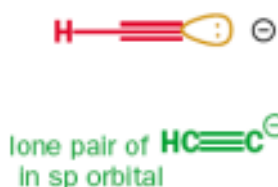
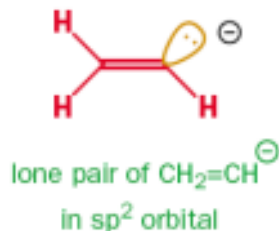
pK_a ca. 50



pK_a ca. 44

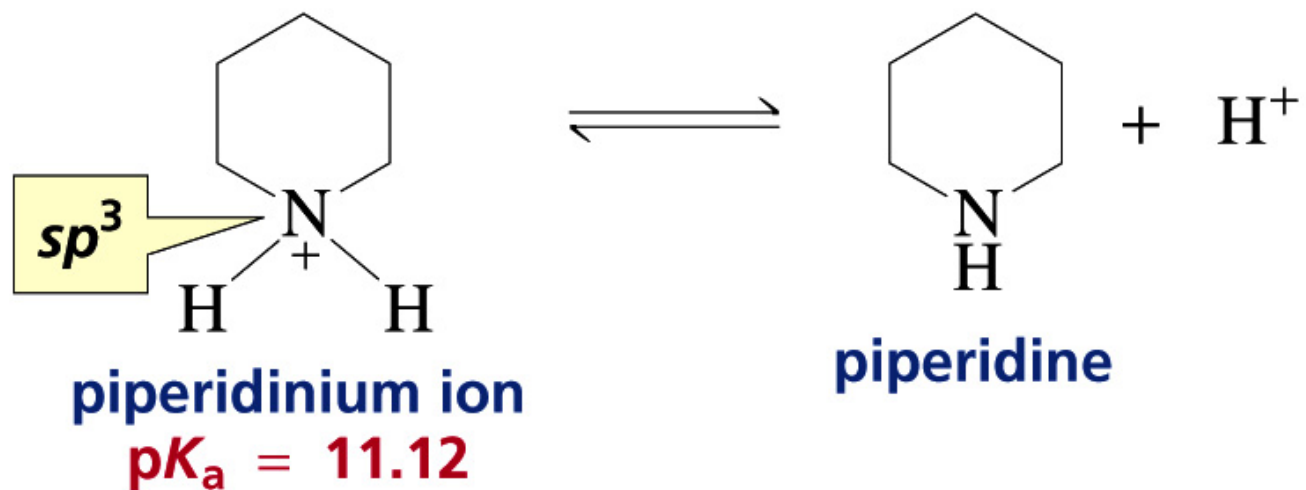
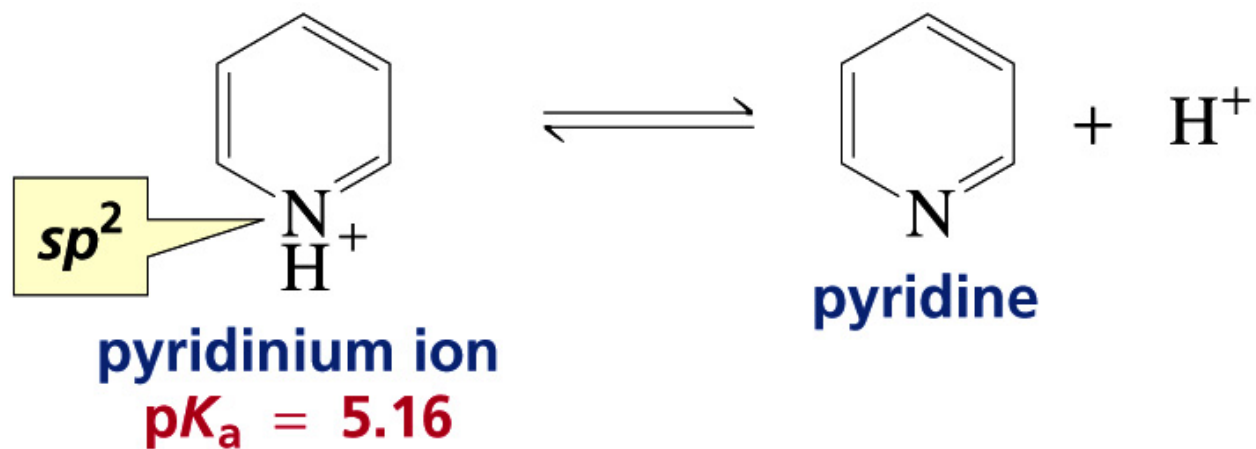


pK_a ca. 26





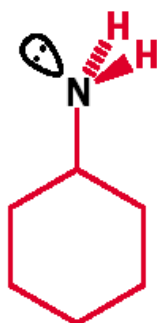
4. Hibridização





Acidez de Aminas

Aminas, anilinas e iminas.



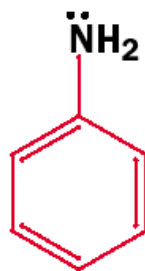
lone pair in sp^3 orbital

pK_{aH} 10.7

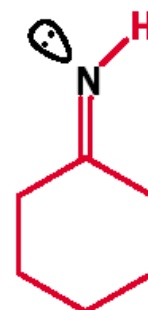


lone pair in sp orbital

pK_{aH} ca. -10

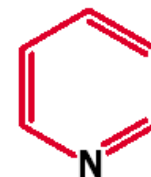


aniline
 pK_{aH} 4.6

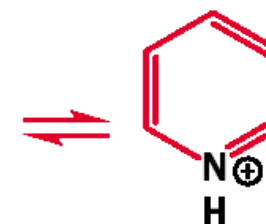


lone pair in sp^2 orbital

pK_{aH} 9.2



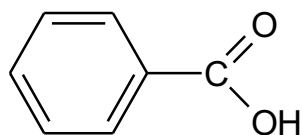
pyridine
 pK_{aH} 5.2



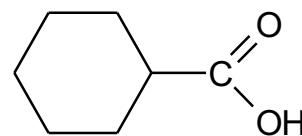
pyridinium
cation



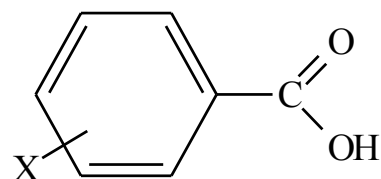
Acidez de ácidos benzóicos



$pK_a = 4.20$



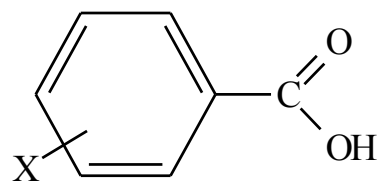
$pK_a = 4.87$



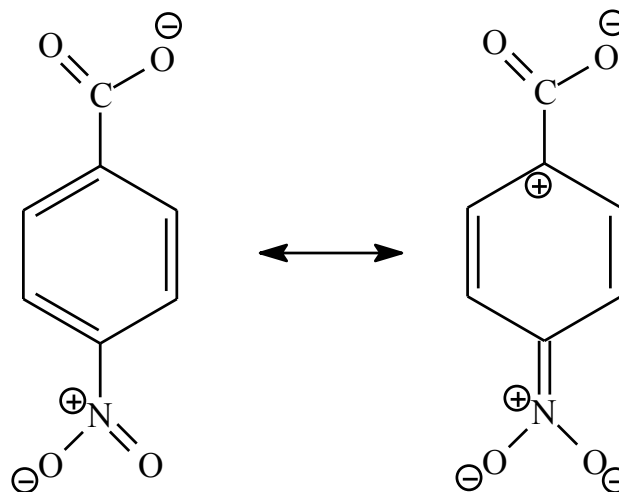
X	pK_a
H	4,20
m-CH ₃	4,24
p-CH ₃	4,34



Acidez de ácidos benzóicos

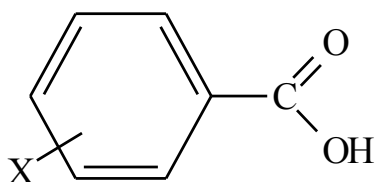


X	pKa
o-NO ₂	2,17
m-NO ₂	3,45
p-NO ₂	3,43
3,5-(NO ₂) ₂	2,83

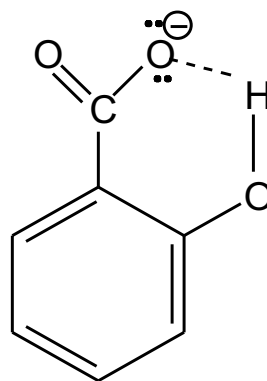




Acidez de ácidos benzóicos

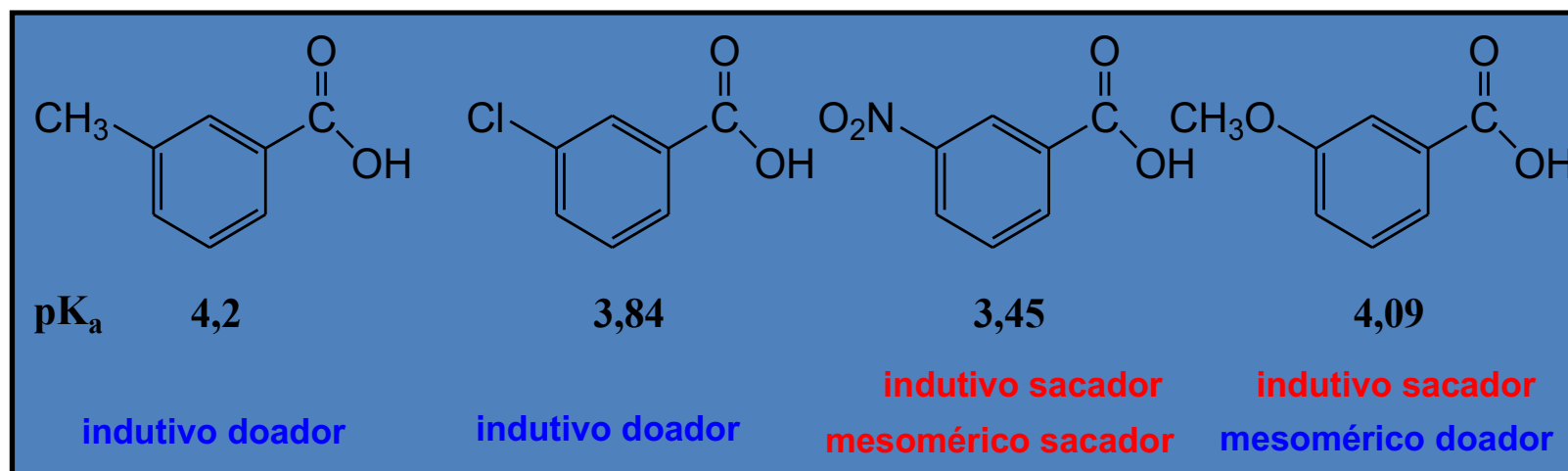


X	H	Cl	Br	OCH ₃	OH
o	4,20	2,94	2,85	4,09	2,98 (-I)*
m	4,20	3,84	3,81	4,09	4,08
p	4,20	3,99	4,00	4,47	4,58 (+M)





Acidez de ácidos benzóicos

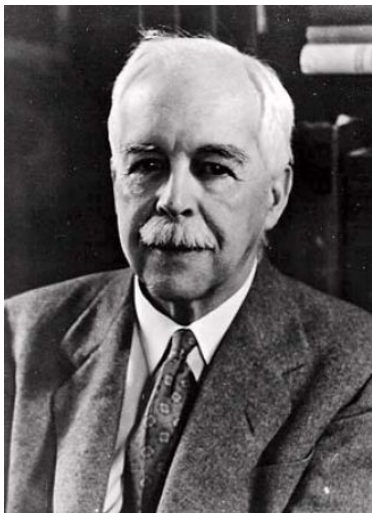


A maior acidez do ácido benzóico substituído ou não pode ser explicada pelo efeito indutivo sacador de elétrons de um carbono sp^2 comparado com um sp^3 , o qual estabiliza a base conjugada. Pode-se atribuir também ao substituinte fenila um efeito indutivo sacador

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



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:

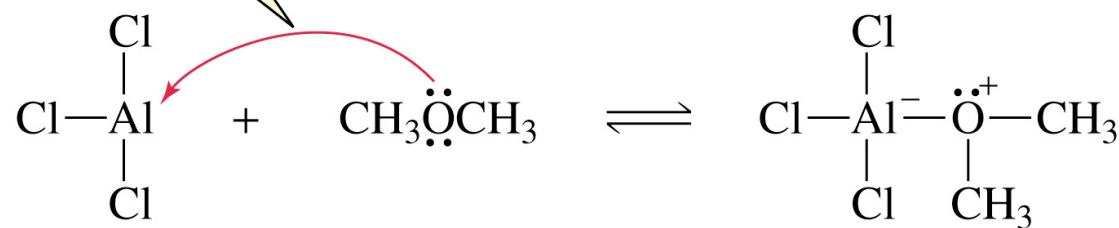


Ácidos e Bases de Lewis

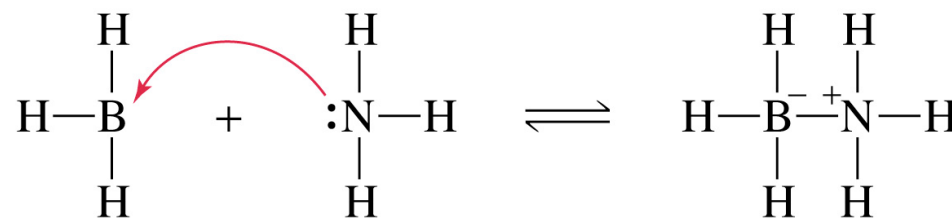
Ácido de Lewis: substância que aceita um par de elétrons

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 dimethyl ether
a Lewis acid a Lewis base



borane ammonia
a Lewis acid a Lewis base



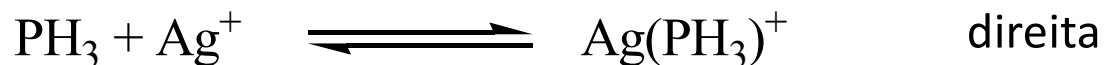
Ácidos e Bases de Lewis

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:

Equilíbrio mais deslocado para:





Ácidos e Bases de Lewis Duros e Moles

Base mole	EN(↓)	P (↑)	facilmente oxidável	PE não ligado
Base dura	EN (↑)	P (↓)	não oxidável	PE muito ligado
Ácido mole	EN (↓)	P (↑)	densidade de carga + (↓)	PE orbitais p ou d (átomo central grande)
Ácido duro	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
H_2O OH^- F^- AcO^- SO_4^{2-} Cl^- CO_3^{2-} NO_3^- ROH RO^- R_2O NH_3 RNH_2	R_2S RSH RS^- I^- R_3P $(\text{RO})_3\text{P}$ CN^- RCN CO C_2H_4 C_6H_6 H^- R^-	ArNH_2 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ N_3^- Br^- NO_2^-
Ácidos Duros	Ácidos Moles	Ácidos Intermediários
H^+ Li^+ Na^+ K^+ Mg^{2+} Ca^{2+} Al^{3+} Cr^{3+} Fe^{3+} BF_3 B(OR)_3 AlMe_3 AlCl_3 AlH_3 SO_3 RCO^+ CO_2 HX (moléculas com ponte de hidrogênio)	Cu^+ Ag^+ Pd^{2+} Pt^{2+} Hg^{2+} BH_3 GaCl_3 I_2 Br_2 CH_2 (carbenos)	Fe^{3+} Co^{2+} Cu^{2+} Zn^{2+} Sn^{2+} Sb^{3+} BMe_3 SO_2 R_3C^+ NO^+ C_6H_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 Ag^+ , Pt^{2+} e Hg^{2+} , não com Na^+ , Mg^{2+} e 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.



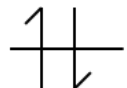
Ácidos e Bases de Lewis

Dureza e Moleza

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

*Base
dura*

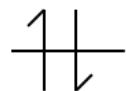
—
LUMO



HOMO

*Ácido de
referência*

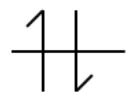
—
LUMO



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.



Ácidos e Bases de Lewis

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.