

La traducción al español del artículo clásico de R. G. Pearson, como compañía natural del artículo de Laura Gasque en este mismo número.

# Ácidos y bases duros y blandos\*

## Primera parte: Principios fundamentales

Ralph G. Pearson

### Hard and soft acids and bases. I. Basic principles

Según la definición de G. N. Lewis, una base es un átomo, molécula o ion que tiene al menos un par de electrones no compartido. Un ácido es, similarmente, una unidad en la cual existe al menos un orbital vacante en el cual puede acomodarse un par de electrones.

La típica reacción ácido base es:



La especie A:B puede llamarse compuesto de coordinación, aducto o complejo ácido-base. A la especie A se le llama usualmente *ácido de Lewis*, para evitar confusión con los ácidos de Brønsted. Una *base de Lewis*, B, es idéntica a una base de Brønsted, y también puede llamarse *ligante*. En el contexto de los mecanismos de reacción, a A se le suele llamar *electrófilo*, y a B, *nucleófilo*.<sup>1</sup>

Tal vez la reacción (1) representa la clase más importante de reacciones químicas. Analicemos todas las distintas reacciones que pueden considerarse dentro de este esquema: por ejemplo, todos los iones metálicos son ácidos de Lewis y usualmente se encuentran coordinados con varias bases (o ligantes) simultáneamente; si la combinación tiene carga eléctrica neta, tenemos un ion complejo; si la combinación es eléctricamente neutra, tenemos una molécula inorgánica común, como el SnCl<sub>4</sub>.

Prácticamente todos los cationes son ácidos de Lewis y todos los aniones son bases, de modo que todas las sales se consideran complejos ácido-base. El MgCl<sub>2</sub> en estado sólido consta del ácido Mg<sup>2+</sup> coordinado con seis ligantes Cl<sup>-</sup> vecinos. En disolución acuosa, el ion magnesio se encuentra coordinado con la base agua, formando el ion solvatado. El ion cloruro también forma un complejo ácido-base, vía enlaces de hidrógeno, en los que las moléculas de agua son ácidos de Lewis.

Los compuestos inorgánicos —como sólidos, líquidos, gases o en disolución—, son ejemplos de complejos ácido-base. Lo mismo puede decirse de los compuestos orgánicos.

En este caso el método consiste en partir mentalmente

a la molécula orgánica en dos fragmentos, uno de los cuales es un ácido de Lewis, y el otro una base. Por ejemplo, el alcohol etílico puede verse como formado por el etilcarbionio, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>, y el ion hidróxido OH<sup>-</sup>. De manera similar, el acetato de etilo puede concebirse como un ion acilo, CH<sub>3</sub>CO<sup>+</sup>, que es un ácido, y el ion etóxido, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sup>-</sup>, una base. Hasta un hidrocarburo puede “partirse” (conceptualmente) en un ácido como H<sup>+</sup> y un carbanión, CH<sub>3</sub><sup>-</sup> combinados. Pero es igual de válido pensar en el CH<sub>4</sub> como formado por CH<sub>3</sub><sup>+</sup> y H<sup>-</sup>.

Esta ambigüedad es, de hecho, universal entre las moléculas tanto orgánicas como inorgánicas. Aunque de entrada resulta confuso, es absolutamente necesario recurrir en ocasiones a una conceptualización y en ocasiones a otra, para explicar toda la variedad de reacciones en que estas moléculas participan. Es decir, el metano a veces reacciona como si se partiera en CH<sub>3</sub><sup>+</sup> y H<sup>-</sup>, y en otras ocasiones, como lo hiciera en CH<sub>3</sub><sup>•</sup> y H<sup>•</sup>. Además hay reacciones en las que se comporta como CH<sub>3</sub> y H, pero estas reacciones de radicales libres no serán tratadas aquí.

En el caso del acetato de etilo, la molécula puede verse como un complejo ácido-base según se explicó arriba, pero también es cierto que el acetato de etilo es un ácido y una base. Éste actúa como una base cuando forma complejos —a través de uno de sus átomos de oxígeno— con el protón o algún otro ácido de Lewis, pero actúa como un ácido cuando adiciona bases como el ion hidróxido a su grupo carbonilo. Tales procesos ácido-base son importantes en la hidrólisis de los ésteres catalizada por ácidos o por bases.

Debe hacerse notar que un grupo de átomos es a menudo llamado *ácido* o *base* aunque no tenga una existencia estable. Así, un ion carbonio como el CH<sub>3</sub><sup>+</sup> se considera un ácido de Lewis porque su estructura muestra que puede aceptar un par de electrones de una base. El romper a una molécula como el CH<sub>3</sub>Cl en un metilcarbionio y un cloruro no tiene nada que ver con la estabilidad de la especie CH<sub>3</sub><sup>+</sup>. Lo importante es que la mayoría de las reacciones del clorometano pueden verse como reacciones de intercambio del ion cloruro por otras bases, o del metilcarbionio por otros ácidos de Lewis. Así como el protón no existe libre en condiciones ordinarias, no es probable que el CH<sub>3</sub><sup>+</sup> exista como una especie libre.

Esto nos hace advertir que la ecuación (1) está sobreesimplificada. Lo que ocurre en realidad en la mayoría de los casos es la reacción de intercambio

\* Publicado originalmente en *J. Chem. Ed.*, 45, 581 (1968). Traducción de Laura Gasque Silva.

<sup>1</sup> Hayek, O., *Osters. Chem.-Zent.*, 63, 109, (1962) presenta una discusión general del problema de la terminología ácido-base.



En disolución, A' y B' son moléculas de disolvente, así que la mayoría de las interacciones disolvente-soluto, pueden considerarse también reacciones ácido-base. Una molécula polar siempre tendrá un sitio rico en electrones o básico y un sitio ácido, pobre en electrones.

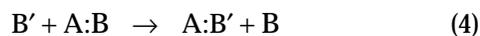
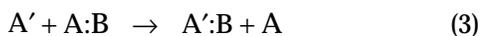
Otra clase de reacciones ácido base son los llamados complejos de transferencia de carga, que son los responsables de los distintos colores de las disoluciones de yodo al cambiar el disolvente. Muchos complejos de transferencia de carga se forman entre moléculas insaturadas con sustituyentes atrayentes de electrones, como el tetracianoetileno, con moléculas insaturadas con sustituyentes donadores de electrones, como el tolueno. A estos sistemas se les llama ácidos  $\pi$  y bases  $\pi$ , respectivamente.

Con todos estos ejemplos debe quedar claro que la mayor parte de la química puede verse como interacciones ácido-base. Se ha desarrollado recientemente una regla que se conoce como "el principio de ácidos y bases duros y blandos", que ayuda a comprender una gran cantidad de fenómenos químicos (Pearson, 1963, 1966 y 1967).

### Fuerza ácida y fuerza básica

De una manera cualitativa podremos decir que la combinación de un ácido de Lewis fuerte, A, con una base de Lewis fuerte, B, dará lugar a un complejo estable A:B.

De manera análoga, un ácido de Lewis débil y una base débil, darán lugar a un complejo menos estable. La fuerza de los ácidos y bases de Lewis puede definirse operacionalmente por medio de reacciones de competencia. Considérense las reacciones siguientes:



Si las reacciones proceden de la manera indicada, quiere decir que A' es un ácido más fuerte que A y que B' es una base más fuerte que B. Si fuera posible poner a todos los ácidos de Lewis en orden decreciente de fuerza, y lo mismo para todas las bases, podría predecirse la estabilidad de todos los posibles complejos ácido-base. Es decir, podríamos predecir qué reacciones podrían ocurrir en distintas condiciones, qué compuestos serían estables, etcétera.

Podríamos esperar que la constante de equilibrio de una reacción como la (1), estuviera dada por una ecuación del tipo

$$\log K = S_a S_b \quad (5)$$

donde  $S_a$  es una medida de la fuerza del ácido y  $S_b$  es una medida de la fuerza de la base.

Con esta ecuación podría predecirse correctamente hacia qué lado se llevarían a cabo reacciones como (3) y (4). Desde luego,  $S_a$  y  $S_b$  estarían también en función de la naturaleza del medio y de la temperatura. La fuerza "intrínseca" debería entonces estar referida a reacciones en fase gaseosa. Sería necesario hacer correcciones importantes por los efectos del disolvente, pero aun así, una ecuación como la (5), sería de lo más útil; con los valores de  $S_a$  para 100 ácidos de Lewis diferentes y 100 bases de Lewis, (en las mismas condiciones de disolvente y temperatura) podrían conocerse los valores de las constantes de formación de 10 000 complejos.<sup>2</sup>

Desafortunadamente no es posible obtener ningún orden universal de fuerza ácida o básica (Lewis 1923 y 1938). Si una serie de diferentes bases B' se usan frente a una referencia A:B, el orden de fuerza básica dependerá mucho de la naturaleza del ácido de referencia. Cuando A es, digamos  $Cr^{3+}$ , se obtendrá un orden de fuerza muy distinto que si A es  $Cu^+$ . De hecho los resultados obtenidos usando  $Cu^+$  y  $Cu^{2+}$ , también serán totalmente diferentes.

Estamos convencidos entonces, de que no existe una manera directa de evaluar la fuerza ácida y básica, aun estando de acuerdo en utilizar para la reacción (1) sólo información obtenida en fase gaseosa. Desde luego existe una escala de fuerza básica con respecto a un muy especial ácido de Lewis, el  $H^+$  (en agua). No debe nunca olvidarse que esta escala NO es válida para todos los ácidos de Lewis. Puede ser útil en un sentido general, al decirnos que algunas bases como el  $ClO_4^-$  son muy débiles, y que otras bases, como el  $H^-$ , son muy fuertes. Este ordenamiento burdo será válido solamente si las dos bases que se comparan son de fuerzas muy distintas.

No se ha definido una escala semejante para los ácidos de Lewis en disolución acuosa, en parte porque muchos de ellos se descomponen en agua. Para muchos otros, podría usarse una escala en la que el ion hidróxido sea la base de referencia. En disolución acuosa podríamos escribir ambas reacciones,



Al protón podría asignársele cualquier valor arbitrario de  $S_a$ . Elijamos el 9.0, por ejemplo. Esto llevaría a valores de  $S_b$  desde alrededor de 5 para una base fuerte como el

<sup>2</sup> Uno podría preguntarse en este punto por qué no se usan las energías libres de formación como propiedades fundamentales. La respuesta es que éstas involucran el conocimiento previo de la estabilidad de A:B. Estamos buscando un método que prediga las propiedades de A:B a partir de un conocimiento solamente de A y de B, en un medio dado.

$\text{CH}_3^-$ , hasta  $-1$ , para una base débil como el  $\text{I}^-$ . El valor de  $Sb$  para el ion hidróxido sería entonces  $(15.74/9) = 1.75$ . El número  $15.74$  es el  $\log_{10}$  de la constante de equilibrio para la ecuación (6), donde B es el ion hidróxido ( $55.5/1.0 \times 10^{-14}$ ).

Este valor de  $Sb$  para el  $\text{OH}^-$  nos lleva entonces a valores de  $Sa$  de  $5.9$  y  $8.6$  para el  $\text{Hg}^{2+}(\text{ac})$  y el  $\text{CH}_3^+(\text{ac})$ , respectivamente. Estos números vienen simplemente de las constantes de ionización ácida del  $\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$  y el  $\text{CH}_3\text{OH}_2^+$  aplicadas a la reacción (7). De nuevo, estos números son útiles para decirnos que el  $\text{H}^+$  y el  $\text{CH}_3^+$  son probablemente ácidos más fuertes que el  $\text{Hg}^{2+}$ . Sin embargo, no pueden combinarse con los valores de  $Sb$  previamente obtenidos para predecir exactamente las estabilidades de  $\text{CH}_3\text{HgH}_2\text{O}^+$ ,  $\text{HgI}(\text{H}_2\text{O})^+$ ,  $\text{CH}_3\text{I}$ , o  $\text{C}_2\text{H}_6$  en disolución acuosa. Sin embargo pueden darnos una idea aproximada acerca de algunas estabilidades. Lo que es más, habrá algunos ácidos de Lewis suficientemente semejantes al protón de modo que exista una relación tipo Brönsted entre las constantes de equilibrio,  $K_A$ , para la reacción



y la constante de equilibrio para la ecuación (6),  $K_A$ ,

$$K_A = GK_A^\alpha \quad (9)$$

En tales casos, la ecuación (5) será válida, ya que la (9) es simplemente otra forma de la ecuación con  $\alpha$  igual a  $Sa/S_H$

Como una ecuación como la (5) no es apropiada, sería lógico intentar una con más parámetros. Esto es, en lugar de tener sólo un parámetro,  $S$ , característico de cada ácido y cada base, sería necesario tener al menos dos. Una ecuación posible (aunque no la única), sería

$$\log K = SaSb + \sigma_a \sigma_b \quad (10)$$

donde  $\sigma_a$  y  $\sigma_b$  son parámetros del ácido y de la base que miden algo distinto de la fuerza. Por el momento le llamaremos "blandura", y más adelante quedará claro el por qué de este nombre.

Ecuaciones de la forma (10) han sido ya antes propuestas para representar información de velocidades de reacción o de equilibrio químico. Tales ecuaciones de cuatro parámetros son el paso necesario una vez que se encuentra que las ecuaciones de dos parámetros (relaciones lineales de energía libre) fallan. Por ejemplo, Drago y Wayland (1965) han sugerido la siguiente ecuación empírica

$$-\Delta H = E_A E_B + C_A C_B \quad (11)$$

que reproduce con precisión calores de reacción para ciertas reacciones de formación de complejos en disolventes no polares. Éstas son reacciones entre bases no cargadas y

ácidos de Lewis débiles como el  $\text{I}_2$  o el fenol, que forma enlaces de hidrógeno.

Los parámetros  $E$  en la ecuación (11) varían con la polaridad de los ácidos y las bases en tal forma que sugiere que el valor de su producto representa al enlace electrostático. Similarmente, los parámetros  $C$  varían en tal forma que pareciera que su producto representa al enlace covalente entre A y B. El calor de reacción,  $\Delta H$ , está íntimamente relacionado con los cambios en energía libre  $\Delta G^\circ$ , y por ende, con el logaritmo de la constante de equilibrio.

Otra ecuación de cuatro parámetros es la celebrada ecuación de Edwards, (1954)

$$\log (K/K_0) = \alpha E_n + \beta H \quad (12)$$

en la que  $E_n$  es una contribución del potencial redox, definida por  $E_n = E^\circ + 2.60$ , donde  $E^\circ$  es el potencial estándar de oxidación del proceso



$H$  es una medida de la fuerza básica frente al protón dada por  $H = 1.74 + pK_a$ .

Ambas definiciones están ajustadas para que  $H = 0$  y  $E_n = 0$  para el agua a  $25^\circ\text{C}$ .  $K_0$  es una constante cuando la base B es agua. La ecuación (14) bien podría llamarse la escala oxibásica (Davis, 1965); correlaciona con éxito una gran cantidad de datos cinéticos y termodinámicos.

Resulta interesante ver la forma en que  $\alpha$  y  $\beta$  dependen de la naturaleza del ion metálico. En la tabla 1 se muestra una compilación de valores de  $\alpha$  y  $\beta$  para la formación de un número de complejos metálicos con varias bases (Yingst, 1967). Puede verse que  $\beta$  es más grande cuando el ácido es pequeño y/o más cargado y es menor cuando el ácido es menos cargado y/o más grande. En otras palabras,  $\beta$  varía como se esperaría que variara  $Sa$  en la ecuación (5) y el término por el cual está multiplicado,  $H$ , es otra manera de expresar a  $Sb$ ; podemos entonces identificar al producto  $\beta H$  con  $SaSb$ . Esperamos entonces poder identificar al término  $\alpha E_n$  con  $\sigma_a \sigma_b$ . Para bases fácilmente oxidables como el  $\text{I}^-$   $\sigma_b$  es grande y pequeña para bases difíciles de oxidar, como el  $\text{F}^-$ . Entonces  $\alpha$  (o bien  $\sigma_a$ ) es grande para iones metálicos de radio grande, y/o carga pequeña y con electrones  $d$ . Para iones con las características opuestas, como el  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\sigma_a$  es pequeña.

Mientras que la ecuación de Edwards es de la forma de la ecuación (5), no es la única ecuación que puede emplearse, aun en disolución acuosa. Por ejemplo, puede desarrollarse una ecuación enteramente empírica, tal como la ecuación (11). De hecho, puede verse que si la ecuación (5), o la ecuación (10) fueran válidas, las ecuaciones de la forma

$$\log (K/K_0) = \gamma \log (K'/K_0') + \delta \log (K''/K_0'') \quad (14)$$

Tabla 1. Comparación de valores de  $\alpha$  y  $\beta$  para la ecuación de Edwards.

Acido de Lewis	$\alpha$	$\beta$
Hg <sup>2+</sup>	5.786	-0.31
Cu <sup>+</sup>	4.060	0.143
Ag <sup>+</sup>	2.812	0.171
Pb <sup>2+</sup>	1.771	0.110
Cd <sup>2+</sup>	2.132	0.171
Cu <sup>2+</sup>	2.259	0.233
Mn <sup>2+</sup>	1.438	0.166
Au <sup>3+</sup>	2.442	0.352
Mg <sup>2+</sup>	1.402	0.243
Zn <sup>2+</sup>	1.367	0.252
Ga <sup>3+</sup>	3.795	0.767
Fe <sup>3+</sup>	1.939	0.523
Ba <sup>2+</sup>	1.786	0.411
Ca <sup>2+</sup>	1.073	0.327
Al <sup>3+</sup>	0.749	1.339
H <sup>+</sup>	0.00	1.000
I <sub>2</sub>	3.04	0.000

Datos de Yingst y Mc Daniel (1967), excepto para el I<sub>2</sub>, de Edwards (1954).

deberían generalmente existir, en las que  $K$ ,  $K'$  y  $K''$  son cualquier serie de constantes de equilibrio relacionadas. Las constantes  $K'$  pueden asociarse a los valores  $H$  de la ecuación de Edwards y  $K''$  pueden ser valores para ácidos de Lewis típicos con propiedades opuestas a las del protón en la tabla 1, como el Hg<sup>2+</sup>.

Estos valores sugieren que el H<sup>+</sup> y el Hg<sup>2+</sup> pueden ser usados como referencias por tener comportamientos opuestos. Sin embargo, el CH<sub>3</sub>-Hg<sup>+</sup> resulta más conveniente por tener, al igual que el H<sup>+</sup>, posibilidad de reaccionar sólo con un equivalente de base, lo cual simplifica los cálculos. Además, se cuenta con una gran cantidad de información termodinámica de esta especie en medio acuoso, recopilada por Schwarzenbach.



Con estos dos ácidos de referencia podemos probar varias bases y ver si prefieren combinarse con uno u otro ácido. En la tabla 2 se presentan los valores de  $\log K$  para la reacción de intercambio (Schwarzenbach, 1965)



Lo importante a notar en esta tabla es que las bases cuyo átomo donador es F, O, N, prefieren combinarse con el H<sup>+</sup>, mientras que aquéllas en las que el átomo donador es P, S, Br, I, prefieren combinarse con el CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup>. Los átomos donadores del primer grupo son de alta electronegatividad, baja polarizabilidad, y difíciles de oxidar. A las bases que contienen estos átomos donadores les llamaremos bases "duras", para hacer énfasis que sujetan firmemente a sus electrones. Los átomos donadores de las otras bases son menos electronegativos, de alta polarizabilidad y más fáciles de oxidar. Las llamaremos bases "blandas", término que es descriptivo de lo poco sujetos que tienen a sus electrones.

### El principio de ácidos y bases duros y blandos

Podemos ahora clasificar a cada una de las bases imaginables en alguna de estas tres categorías: dura, blanda o intermedia. La tabla 3 muestra tal clasificación. La categoría intermedia toma en cuenta factores como la presencia de la insaturación en algunos donadores por nitrógeno, lo que hace a su nube electrónica más polarizable. También se registra en ella que el ion cloruro es menos blando que el ion bromuro, que a su vez es menos blando que el yoduro. Un aspecto importante es que la tabla 3 podría ser construida de dos maneras independientes: considerando las propiedades del átomo donador (fácilmente oxidable, polarizable, etcétera) o estimando el valor de la constante de equilibrio para la reacción (16). Los resultados serían los mismos, con algunas pocas

Tabla 2. Constantes de equilibrio en H<sub>2</sub>O a 25 °C para la reacción

$\text{CH}_3\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})^+ + \text{BH}^+ \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{HgB}^+ + \text{H}_3\text{O}^+$			
B	$\log K_{eq}$	B	$\log K_{eq}$
F <sup>-</sup>	-1.35	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1.3
Cl <sup>-</sup>	12.25	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	9.0
Br <sup>-</sup>	15.62	N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.3
I <sup>-</sup>	18.1	NH <sub>3</sub>	-1.8
OH <sup>-</sup>	-6.3	NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0.5
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-1.8	en	-1.8
HPO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-1.6	φ <sub>2</sub> PC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	9.0
S <sup>2-</sup>	7.0	φ <sub>3</sub> P	6.2
HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S <sup>-</sup>	6.6	CN <sup>-</sup>	5.0
SCN <sup>-</sup>	6.7	CH <sub>3</sub> <sup>-</sup>	30 (estimado)

Tabla 3. Clasificación de las bases.

Duras	Blandas*
H <sub>2</sub> O, OH <sup>-</sup> , F <sup>-</sup>	R <sub>2</sub> S, RSH, RS <sup>-</sup>
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	I <sup>-</sup> , NCS <sup>-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
Cl <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	R <sub>3</sub> P, R <sub>3</sub> As, (RO) <sub>3</sub> P
ROH, RO <sup>-</sup> , R <sub>2</sub> O	CN <sup>-</sup> , RNC, CO
NH <sub>3</sub> , RNH <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
	H <sup>-</sup> , R <sup>-</sup>
<b>Intermedias</b>	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N, N <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , N <sub>2</sub>	

\* El símbolo R representa un grupo alquilo o arilo.

excepciones. Por ejemplo, el Cl<sup>-</sup> tiene un afinidad enorme por el ion mercúrico, al igual que el Br<sup>-</sup> y el I<sup>-</sup>, y los valores de *Keq* en la tabla 2 son algo anómalos debido a esta razón. Tal vez el Cl<sup>-</sup> debería ser considerado una base intermedia.

Podemos proceder a realizar una clasificación equivalente de los ácidos de Lewis en tres categorías, incluyendo los intermedios. Simplemente nos preguntamos si el ácido en cuestión es como el protón que prefiere a las bases duras de la tabla 3, o como el CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup>, que prefiere a las bases blandas. Operativamente esto se puede hacer mejor utilizando el criterio de Swarzenbach (1956) y el de Ahrlund *et al.* (1958). Para complejos con diferentes átomos donadores, se han encontrado las siguientes secuencias de estabilidad

Ácidos clase (a) (duros)      N >> P > As > Sb  
    O >> S > Se > Te  
    F > Cl > Br > I

Ácido clase (b) (blandos)      N << P > As > Sb  
    O << S < Se < Te  
    F < Cl < Br < I

Si consideramos a cualquier ácido de Lewis, como el Cu<sup>+</sup>, NO<sup>+</sup>, I<sub>2</sub>, simplemente revisamos la literatura para ver cuál de los complejos, CuI o CuF es más estable, o si el Cu(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> es más estable que el Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>.

El término estable, tal como se usa normalmente, es ambiguo, y una definición estricta se referiría a las constantes de la reacción en agua, tal como:



En muchas ocasiones la información disponible está incompleta y es necesario llevar a cabo una variedad de

Tabla 4. Clasificación de ácidos de Lewis.

Duros	Blandos
H <sup>+</sup> , Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup>	Cu <sup>+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Au <sup>+</sup> , Tl <sup>+</sup> , Hg <sup>+</sup>
Be <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup>	Pd <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Pt <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup> , Co(CN) <sub>5</sub> <sup>2-</sup> , Pt <sup>4+</sup> , Te <sup>4+</sup>
Al <sup>3+</sup> , Sc <sup>3+</sup> , Ga <sup>3+</sup> , In <sup>3+</sup> , La <sup>3+</sup>	Tl <sup>3+</sup> , Ti(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , BH <sub>3</sub> , Ga(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
N <sup>3+</sup> , Cl <sup>3+</sup> , Gd <sup>3+</sup> , Lu <sup>3+</sup>	GaCl <sub>3</sub> , GaI <sub>3</sub> , InCl <sub>3</sub>
Cr <sup>3+</sup> , Co <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , As <sup>3+</sup> , CH <sub>3</sub> Sn <sup>3+</sup>	RS <sup>+</sup> , RSe <sup>+</sup> , RTe <sup>+</sup>
Si <sup>4+</sup> , Ti <sup>4+</sup> , Zr <sup>4+</sup> , Th <sup>4+</sup> , U <sup>4+</sup>	I <sup>+</sup> , Br <sup>+</sup> , HO <sup>+</sup> , RO <sup>+</sup>
Pu <sup>4+</sup> , Ce <sup>3+</sup> , Hf <sup>4+</sup> , WO <sup>4+</sup> , Sn <sup>4+</sup>	
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Sn <sup>2+</sup> , VO <sup>2+</sup>	I <sub>2</sub> , Br <sub>2</sub> , ICN
MoO <sup>3+</sup> , BeMe <sub>2</sub> , BF <sub>3</sub> , B(OR) <sub>3</sub>	trinitrobenzeno
Al(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , AlCl <sub>3</sub> , AlH <sub>3</sub>	cloranilo, quinonas, etc.
RPO <sub>2</sub> <sup>+</sup> , ROPO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	tetracianoetileno
RSO <sub>2</sub> <sup>+</sup> , ROSO <sub>2</sub> <sup>+</sup> , SO <sub>3</sub>	O, Cl, Br, I, N, RO, RO <sub>2</sub>
I <sup>7+</sup> , I <sup>5+</sup> , Cl <sup>7+</sup> , Cr <sup>6+</sup>	M <sup>o</sup> (átomos metálicos)
RCO <sup>+</sup> , CO <sub>2</sub> , NC <sup>+</sup>	superficies metálicas
HX (moléculas formadoras de puentes de hidrógeno)	CH <sub>2</sub> , carbenos
<b>Intermedios</b>	
Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Sn <sup>2+</sup> , Sb <sup>3+</sup> , Bi <sup>3+</sup> , Rh <sup>3+</sup> , Ir <sup>3+</sup> , B(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , SO <sub>2</sub> , NO <sup>+</sup> , Ru <sup>2+</sup> , Os <sup>2+</sup> , R <sub>3</sub> C <sup>+</sup> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> , GaH <sub>3</sub>	

interpolaciones para poder llegar a alguna conclusión (Pearson, 1963, 1966 y 1967). Sin embargo, usualmente es posible concluir que un ácido de Lewis prefiere a las bases duras o a las bases blandas de la tabla 3.

Cuando esto se hace para un número grande de ácidos de Lewis, se llega a los resultados que se muestran en la tabla 4. La lista del lado izquierdo está formada por los ácidos clase (a), y los del lado derecho, son los de clase (b). Sin embargo, en vez de utilizar esta nomenclatura, de origen histórico, usaremos otra que presenta ciertas ventajas.

Si examinamos a los ácidos de Lewis de clase a, encontramos que los átomos aceptores son pequeños, con alta carga positiva, y no contienen pares de electrones no compartidos en sus capas de valencia (no es necesario que un mismo ácido posea todas estas características). Ahora, todas éstas son propiedades que llevan a una alta electronegatividad y una baja polarizabilidad. Parece apropiado llamar "duros" a estos ácidos. Los ácidos de Lewis tipo b, de manera general, tienen átomos aceptores de gran tamaño, baja carga positiva, y suelen contener pares de electrones no compartidos (electrones *p* o *d*) en su capa de valencia. Estas propiedades conducen a una alta polarizabilidad y una baja electronegatividad. De nuevo, parece razonable llamar "blandos" a este tipo de ácidos de Lewis.

Al comparar las tablas 1 y 4 se ve que los ácidos de Lewis con valores grandes de  $\alpha$  y pequeños de  $\beta$  están todos

en el grupo de los blandos y aquéllos con valores pequeños de  $\alpha$  y grandes de  $\beta$  están en el grupo de los duros. Entonces podemos decir que los ácidos blandos forman complejos estables con bases que son altamente polarizables y buenos agentes reductores, y que no son necesariamente bases fuertes frente al protón. Los ácidos duros, de los cuales el mismo protón es un ejemplo típico, generalmente forman complejos estables con bases que son buenas bases frente al protón. La polarizabilidad, o las propiedades reductoras, juegan un papel menor.

Si colocamos a los átomos donadores de las bases más comunes en orden creciente de electronegatividad, tendremos: As, P < C, Se, S, I < Br < N, Cl < O < F. Los ácidos de Lewis blandos formarán complejos más estables con miembros situados a la izquierda de esta serie, mientras que los ácidos de Lewis duros formarán complejos más estables con los de el extremo derecho. Por ejemplo, el ion  $\text{La}^{3+}$  forma complejos sólo con donadores de N, O y F, o sea con bases duras.

Si aceptamos el sistema de nomenclatura utilizado en las tablas 3 y 4, puede enunciarse una regla muy simple con respecto a la estabilidad de los complejos ácido-base. La regla es: *los ácidos duros prefieren unirse a bases duras y los ácidos blandos prefieren unirse a bases blandas.*

Esta regla es una aseveración concisa que resume la información experimental compilada en las tablas 3 y 4. Es una aseveración de hecho y debe considerarse como una teoría o una hipótesis. Tales aseveraciones generalizadas, que abarcan una gran cantidad de hechos suelen recibir el nombre de leyes. Sin embargo, en la práctica científica moderna, se reserva el nombre de "ley" sólo a aquellas generalizaciones con formulaciones matemáticas precisas. Por esta razón, será mejor llamar a la mencionada regla "principio de ácidos y bases duros y blandos". Eventualmente, puede llegar a ser posible hacer predicciones cuantitativas basadas en ecuaciones similares a la ecuación (10).

Desafortunadamente no podemos esperar que la ecuación (10) sea exacta, ni siquiera aproximadamente exacta. Es muy simplista representar la complejidad de los cambios que ocurren cuando se combinan grupos donadores de electrones con grupos aceptores de electrones. Lo que sí podemos decir es que la ecuación (10) es mejor que la (5), ya que tiene más parámetros; es tan buena como las ecuaciones (11) y (12), ya que es simplemente el prototipo de cualquier ecuación de cuatro parámetros. Y lo que es más, las ecuaciones (11) y (12), aunque son muy buenas dentro de un universo limitado, no son capaces de reproducir datos acerca de un número grande de ácidos y bases de Lewis. Desde luego, en cualquier caso, si cambiáramos de disolvente, se necesitarían diferentes valores de todos los parámetros de estas ecuaciones.

En el caso del principio de ABDB, tenemos una muy simple, pero muy imprecisa ley, con un amplio universo de aplicación. A pesar de la falta de precisión, la regla sí parece tener considerable utilidad. Puede ser usada como herramienta de predicción; tal vez más importante aún, puede ser muy útil para correlacionar la muy vasta cantidad de información química que tenemos disponible en la actualidad.

### Estimaciones de la fuerza y de la dureza

Lo que se ha insinuado en la sección anterior es que se necesitan dos propiedades de un ácido y una base para hacer una estimación de la estabilidad del complejo que formen. Una propiedad es la que llamaremos fuerza intrínseca ( $S_a$  o  $S_b$  en la ec. (19); la otra es la dureza o blandura ( $\sigma_a$  ó  $\sigma_b$  en la misma ecuación). Aunque es posible definir escalas arbitrarias de fuerza y blandura, tales como la de  $pK_a$  para fuerza y  $pK_{\text{CH}_3\text{Hg}^+}$  para la blandura, dejémoslas indefinidas por el momento, y usemos definiciones cualitativas basadas en las propiedades de los ácidos y de las bases. Esto es, resulta deseable poder estimar la fuerza y la blandura de un ácido o una base apoyándonos en nuestro conocimiento de su composición química y sus estructuras electrónicas.

De hecho, hemos tenido desde hace tiempo tales reglas para estimar la acidez de Lewis o la fuerza básica. Sabemos que para los cationes, una mayor carga y un menor tamaño están asociados con los ácidos fuertes. Para los aniones, una mayor carga y un menor tamaño también aumentan la fuerza básica. Así, el  $\text{O}^{2-}$  es una base más fuerte que el  $\text{OH}^-$ , y también más fuerte que el  $\text{Se}^{2-}$ . Los iones  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{AlCl}^{2+}$ ,  $\text{AlCl}_2^+$ , y  $\text{AlCl}_3$  tendrán fuerzas ácidas intrínsecas sucesivamente menores. Los ácidos y bases constituidos por moléculas neutras tendrán fuerzas proporcionales a los dipolos locales en el sitio aceptor o donador. Los sustituyentes remotos también tienen efectos predecibles en la fuerza ácida o básica según sus capacidad de atraer electrones o según los dipolos locales que generen (Bell, 1959).

Desde luego, en química rara vez estamos interesados en las propiedades de un ion desnudo, tal como el  $\text{Al}^{3+}$ . En lo que estamos interesados, es en tratar con iones como éste en distintos entornos. Esto altera la naturaleza y la fuerza de los ácidos de Lewis involucrados. Desearíamos más bien saber que la fuerza los ácidos de Lewis  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5^{3+}$ ,  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}^{2+}$ , y  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_2^+$ , decrece monótonamente. En estos ejemplos el número de coordinación (número de moléculas de base o ligantes unidos al átomo central) ha sido reducido en uno para mostrar la unidad que constituye en sí al ácido de Lewis en cuestión. En la tabla 4 se lista una serie de iones; se refiere en todos los casos a los iones hidratados con un sitio de coordinación vacante, por ejemplo  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ ,  $\text{B}(\text{H}_2\text{O})_3^{3+}$ , etcétera. Tales iones acuo son ácidos



mucho más débiles que los que serían sus correspondientes iones desnudos hipotéticos.<sup>3</sup>

Así como podemos hacer suposiciones razonables acerca de la fuerza intrínseca de los ácidos y las bases, podemos hacer estimaciones acerca de la dureza o blandura. Esto es, en efecto, lo que se hizo al construir la tabla 3 por medio de simplemente analizar la naturaleza del átomo donador (electronegativo y no polarizable como el  $F^-$ , o polarizable y poco electronegativo, como el  $I^-$ ). Podemos también, sin mucha ambigüedad, asignar blandura creciente dentro de una serie relacionada. Así, en la serie  $SbR_3$ ,  $AsR_3$ ,  $PR_3$ ,  $NR_3$ , se espera que la blandura disminuya, al igual que en  $CH_3^-$ ,  $NH_2^-$ ,  $OH^-$ ,  $F^-$ . El efecto del estado de oxidación en un átomo donador fijo, es predecible; el azufre (IV) en el  $SO_3^{2-}$ , debe ser más duro que el azufre (-II) en el  $S^{2-}$ .

Es un tanto sorprendente que no parezca haber mucha diferencia en la dureza de  $H_2O$ ,  $OH^-$ , y  $O^{2-}$ . Las tres son bases muy duras con cualquier criterio y cualquier diferencia entre ellas está enmascarada por otros efectos. Hubiésemos esperado que la polarizabilidad (y por lo tanto la blandura) aumentara en el orden  $H_2O < OH^- < O^{2-}$ . Tampoco es fácil decidir si existe alguna diferencia en la dureza de varios donadores por oxígeno tales como  $CH_3COO^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ , etcétera.

Para los ácidos de Lewis, las propiedades que importan para determinar la blandura son el tamaño, la carga o el estado de oxidación, la estructura electrónica y los otros

grupos que tengan unidos. Tanto los metales como los no metales pueden ser átomos aceptores en complejos ácido-base. Para los elementos de valencia variable, usualmente se observa un aumento en la dureza al aumentar el estado de oxidación. Así, el  $Ni(0)$  (en el  $Ni(CO)_4$ , por ejemplo), es blando, el  $Ni(II)$  es intermedio, y el  $Ni(IV)$  es duro. El átomo de azufre en el grupo sulfenilo  $RS^+$ , es un ácido de Lewis blando, mientras que el átomo de azufre en el sulfonilo  $RSO_2^+$  es duro. El estado de oxidación formal va de  $-2$  hasta  $+6$ . En la tabla 4 se pueden encontrar otros ejemplos.

Existen excepciones al final de las series de transición. Es muy cierto que el  $Tl(III)$  es más blando que el  $Tl(I)$  y es muy probable que el  $Hg(II)$  sea más blando que el  $Hg(I)$ . La evidencia no está completa, pero es posible que el  $Pb(IV)$  sea más blando que el  $Pb(II)$ . Todos estos casos involucran al par inerte de electrones en el orbital  $5s$  ó  $6s$ . Al parecer, la presencia de electrones en estos orbitales en particular, disminuyen la blandura debido a un efecto pantalla en los electrones  $d$  más externos.

La importancia de los orbitales  $d$  en los iones metálicos, es muy grande. Como Ahrland señaló (1966), no existe ningún aceptor verdaderamente clase  $b$  o blando, que no tenga una capa  $d$  externa al menos semillena. Esto explica otra anomalía. Al ir a través de la primera serie de transición, del  $Ca$  al  $Zn$ , los potenciales de ionización de los átomos aumentan por un incremento en la carga nuclear efectiva. Esto podría interpretarse como que los átomos se vuelven más electronegativos, es decir, más duros, cuando vamos del  $Ca$  al  $Zn$  (Williams, 1966). De hecho, químicamente, los átomos se vuelven más blandos. Ésta es una consecuencia del aumento en el número de electrones  $d$ , un factor que tiene más peso que la electronegatividad.

Afortunadamente, para los elementos representativos, y para los no metales en particular, esta complicación no surge, y en ellos la blandura parece ser una predecible función del

<sup>3</sup> También en la fuerza básica son muy importantes los efectos de solvatación. Por ejemplo, el  $CH_3^-$  es una base mucho más fuerte que el  $OH^-$  en disolución acuosa. En la fase gaseosa, sin embargo, la fuerza básica de ambas es casi idéntica, es decir, la fuerza intrínseca del  $CH_3^-$  y el  $OH^-$ , son iguales. La diferencia es causada por la fuerte solvatación del  $OH^-$  en agua. Jolly, W.L., *J.Chem Educ.*, **44**, 304 (1967), tiene una discusión acerca de los efectos de solvatación.

estado de oxidación. Otro factor de igual importancia es la naturaleza de los grupos unidos al átomo central. Podemos ver en la tabla 4 que el  $\text{BF}_3$  es un ácido duro, mientras que el  $\text{BH}_3$  es un ácido blando. Experimentalmente, se encuentra que el  $\text{BF}_3\text{OR}_2$  es mucho más estable que el  $\text{BF}_3\text{SR}_2$ , mientras que para el  $\text{BH}_3$  ocurre lo contrario. El  $\text{BH}_3$  forma hasta un complejo con carbonilo,  $\text{BH}_3\text{CO}$ . La formación de complejos con monóxido de carbono es un buen criterio para probar el comportamiento blando.

Tanto en el  $\text{BH}_3$  como en el  $\text{BF}_3$  el boro se encuentra en un estado de oxidación formal de 3+; sin embargo, se observan marcadas diferencias en su comportamiento. La presencia de los muy duros iones fluoruro en el  $\text{BF}_3$  hacen más fácil la adición de otras bases duras. La presencia de los blandos hidruros en el  $\text{BH}_3$  hacen fácil la adición de bases blandas. Este importante efecto ha sido particularmente tratado por Jörgensen, quien acuñó el término "simbiosis" para describirlo (Jörgensen, 1964). Las bases blandas tienden a agruparse. A este efecto mutuamente estabilizante es al que se le llama simbiosis.<sup>4</sup>

La explicación de la simbiosis es sencilla: los duros ligantes  $\text{F}^-$  forman complejos con un gran carácter iónico. Así, el átomo de boro en el  $\text{BF}_3$  es parecido al  $\text{B}^{3+}$ , y por lo tanto duro. Los blandos ligantes  $\text{H}^-$  donan carga negativa extensivamente al átomo de boro en el centro de la molécula, por covalencia o por simple polarización. Como resultado de esto, el átomo de boro en el  $\text{BH}_3$  es casi neutro y, naturalmente, se vuelve blando.

La conclusión de que es la carga "real" sobre el átomo central, más que la carga "formal", la que determina la dureza, parece perfectamente lógica y, aunque complica la asignación de dureza o blandura en algunos casos, ayuda a explicar algunos fenómenos que parecerían sorprendentes (Basolo, 1964). Por ejemplo, la existencia de iones tales como el  $\text{AsS}_4^{3-}$  y  $\text{Mo}(\text{SCN})_6^-$  pueden racionalizarse a pesar del elevado estado de oxidación formal del átomo central. En el último caso, se cree que el ion tiocianato está unido por el azufre, no por el nitrógeno.

El modo enlazante del tiocianato a menudo se utiliza como un criterio de dureza o blandura. Se asume que el azufre es mucho más blando que el nitrógeno y por lo tanto será preferido por los ácidos blandos (Wayland, 1966). Se realizó un estudio sobre la complejación de los alquiltiocia-

natos,  $\text{RSCN}$ , y los alquilsotiocianatos,  $\text{RNCS}$ , frente al yodo como ácido de Lewis, que es blando, y frente al fenol, ácido de Lewis duro. Los tiocianatos,  $\text{RSCN}$ , con un átomo de nitrógeno terminal, actuando como donador, formaron complejos más estables con el fenol (puente de hidrógeno) que con el  $\text{I}_2$  (transferencia de carga). Con los isotiocianatos ocurrió exactamente lo contrario. Sin embargo, las diferencias fueron muy pequeñas y el criterio debe emplearse con cautela.

Nótese que al decir que el grupo  $\text{Mo}(\text{SCN})_5$  es un ácido de Lewis blando no decimos que el  $\text{Mo}(\text{V})$  sea un ácido blando. De hecho, el  $\text{MoO}(\text{NCS})_5^{2-}$  resulta tener a los tiocianatos coordinados por el nitrógeno (Mitchell, 1966). De manera similar, el  $\text{Rh}(\text{NH}_3)_5^{3+}$  es un ácido intermedio, mientras que el  $\text{Rh}(\text{SCN})_5^{2-}$  es un ácido blando (Schmidtke, 1965). Como Jörgensen (1966) señala, es muy posible que la mayoría de los elementos en un estado de oxidación muy alto podrían formar complejos conteniendo un número máximo de grupos blandos, si no fuera por una oxidación-reducción ( $\text{MnS}_4^-$ , por ejemplo). Sin embargo, las especies mixtas como  $\text{MnO}_2\text{S}_2$  deben ser inestables por no tener simbiosis estabilizante. ■

#### Literatura citada

- Ahrland, S., Chatt, J., y Davies, N.R., *Quart. Revs.*, (Londres) **12**, 265 (1958).
- Ahrland, S., *Structure and Bonding*, **1**, 207 (1966).
- Basolo, F. y Burmeister, J., *Inorg. Chem.*, **3**, 1587 (1964).
- Bell, R.P., *The Proton in Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, 1959, capítulo 7.
- Davis, R.E., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3010 (1965).
- Drago, R.S. y Wayland, B.B., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3571 (1965).
- Edwards, J.O., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1540 (1954).
- Jörgensen, C.K., *Inorg. Chem.*, **3**, 1587 (1964).
- Jörgensen, C.K., *Structures and Bonding*, **1**, 234 (1966).
- Lewis, G.N., *Valence and Structure of Atoms and Molecules*, The Chemical Catalog Co., Nueva York, 1923.
- Lewis, G.N., *J. Franklin Institute*, **226**, 293(1938).
- Mitchell, P.C.H., *Quart. Rev. (London)*, **20**, 103 (1966).
- Pearson, R.G., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3533 (1963).
- Pearson, R.G., *Science*, **151**, 172 (1966).
- Pearson, R.G., *Chemistry in Britain*, **3**, 103 (1967).
- Schwarzenbach, G. y Shellenberg, M., *Helv. Chim. Acta*, **48**, 28 (1965).
- Schwarzenbach, G., *Experientia Suppl.*, **5**, 162 (1956).
- Schmidtke, H.H., *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 2522 (1965).
- Wayland, B.B. y Gold, R.H., *Inorg. Chem.*, **5**, 154 (1966).
- Williams, R.J.P. y Hale, J.D., *Structure and Bonding*, **1**, 249 (1966).
- Yingst, A. y McDaniel, D.H., *Inorganic Chem.*, **6**, 1067 (1967).

<sup>4</sup> La simbiosis se contrapone con otros factores. De otra manera, todos los equilibrios del tipo



estarían desplazados hacia la izquierda. De hecho, pueden desplazarse hacia cualquier lado. El otro factor es probablemente el de la fuerza intrínseca que favorecería a la especie mixta si X y Y difieren mucho en fuerza básica.