

Trabajo de Investigación

ANÁLISIS ESTADÍSTICO DEL MODELO DE ÁCIDOS Y BASES DUROS Y BLANDOS

J.A. Chamizo y P. Sosa

División de Estudios de Posgrado,
Facultad de Química.Universidad Nacional Autónoma de
México.

04510 México, D.F.

Primera recepción: enero de 1994

Segunda recepción: marzo de 1995

I. INTRODUCCION

En los últimos treinta años se ha hecho un gran esfuerzo por sistematizar y entender la enorme cantidad de resultados experimentales relacionados con la estabilidad de los complejos formados por la asociación de aceptores de electrones (ácidos de Lewis) y los donadores de electrones (bases de Lewis)¹. De entre todos los intentos para abordar este problema, la clasificación de ácidos y bases duros y blandos (HSAB por sus siglas en inglés), propuesta por Pearson², ha sido especialmente exitosa por la gran cantidad de sistemas que abarca. No obstante, a lo largo de los años se le han encontrado importantes objeciones³, entre las que se encuentran:

- ¿Es la aplicabilidad de HSAB tan general como pretende?
- ¿Cuáles son las bases teóricas de HSAB?
- ¿Cuál o cuáles son las principales propiedades que definen si una especie es dura o blanda?
- ¿De qué manera se relacionan la fuerza de los ácidos y las bases con la caracterización de dureza blandura propuesta por HSAB?

Se han escrito muchos artículos a favor de la clasificación de HSAB y sus repercusiones en términos de reactividad y, también, se han escrito muchos otros en su contra. De hecho, a principios de los años ochenta, las objeciones contra HSAB parecían haber ganado la batalla. Así Arbelot y Chanon⁴ buscaron responder a la pregunta (a) por medio de un análisis estadístico demostrando que la aplicabilidad del principio HSAB era únicamente 25% de todas las posibles combinaciones ácido-base. Además la validez del principio, considerando únicamente el 25% de las interacciones, es del 60%.

Varios autores han desarrollado escalas de *dureza-blandura*⁵⁻¹⁷ con lo que tratan de responder a la pregunta (b), destacando entre todas ellas la propuesta por Klopman¹². Recientemente, el grupo de R.G. Parr^{14,19,23-26} desarrolló una explicación que pretende justificar teóricamente el principio HSAB a partir de la teoría de funcionales de la densidad¹⁵. Además de la importante contribución conceptual que representa la propiedad denominada *dureza absoluta*¹⁴⁻¹⁶, las investigaciones de Parr han devuelto el interés sobre este tema, espacio en el que se encuentra el presente trabajo.

Es interesante hacer notar que, a pesar de la gran cantidad de escalas propuestas, nadie ha intentado contestar la pregunta (c) de manera sistemática. El objetivo de este artículo, es identificar de manera sencilla cuáles propiedades de los iones los caracterizan como duros o blandos y en qué medida contribuye cada una de ellas.

Para ello tomamos las propiedades que han sido empleadas en la categorización de los iones^{1a} como especies duras o blandas, para posteriormente, a través de un análisis de regresión y correlación múltiple, poder estimar la contribución de cada propiedad a la *dureza-blandura*.

II METODOLOGIA

Las propiedades utilizadas como variables independientes fueron: polarizabilidad²⁷, P, potencial de

reducción²⁸, E^0 , energía de ionización^{3d}, I, tamaño³⁰, T, electronegatividad³¹, χ , estado de oxidación, Z; número de electrones en orbitales d, D; afinidad electrónica^{3d}, A.

Para investigar la relación entre la fuerza y σ (pregunta d), el coeficiente Z/r^3 (relación carga-tamaño) —identificado como una medida cualitativa de la fuerza de un ácido¹— fue incorporado como otra variable independiente. Como variable dependiente se consideró a la *dureza-blandura* σ . Por simplicidad se asumió una relación lineal entre las variables independientes y la variable dependiente.

Se emplearon los valores encontrados en la literatura²⁷⁻³¹ para las propiedades mencionadas de los iones monoatómicos (ácidos y bases) previamente clasificados por Pearson² según su comportamiento duro o blando. Para la *dureza-blandura* σ , se establecieron arbitrariamente los valores de $\sigma = -10$ para las especies duras, $\sigma = 0$ para las intermedias y $\sigma = 10$ para las blandas.

El análisis de correlación se hizo empleando un modelo jerárquico³² para investigar el comportamiento de dos o más propiedades actuando juntas. De este modo, se calcularon los coeficientes de determinación múltiples para todas las posibles combinaciones de dos, tres y cuatro propiedades. El modelo jerárquico fue empleado además porque permite conocer qué tanto mejora la descripción de la variable dependiente (σ) al agregar una nueva variable, aun cuando exista algo de correlación entre algunas o todas las variables independientes.

Todos los cálculos se realizaron empleando el paquete SPSS³³ del Programa Universitario de Cómputo en la Universidad Nacional Autónoma de México.

III. RESULTADOS Y DISCUSION

En la Tabla 1 se muestran los valores de los coeficientes de correlación simple, r , y de determinación r^2 . El último es interpretado como el porcentaje de variación de la variable dependiente (σ) que puede ser explicado por la relación entre σ y el parámetro correspondiente expresado en la ecuación de regresión lineal. Esto quiere decir, por ejemplo, que la polarizabilidad de los ácidos de Lewis explica únicamente el 21% de su dureza. De la tabla se puede observar que el potencial redox explica el 54% del comportamiento, en términos de *dureza-blandura*, de los ácidos.

La mejor correlación entre σ y conjuntos de dos, tres y cuatro propiedades se muestra en la Tabla 2. La combinación del potencial redox, la energía de ionización, el número de electrones en los orbitales d y el tamaño representan el 84% de la variación de σ (tamaño de la muestra 46 ácidos). El incorporar un quinto parámetro no modifica sustancialmente el valor de R^2 (coeficiente de determinación para la regresión múltiple).

Una buena medida de la importancia relativa de cada parámetro lo es el *coeficiente de determinación parcial*, r_p^2 . Este coeficiente está definido como la proporción de la variación en la variable dependiente que es explicada por cada variable independiente, manteniendo constantes a las demás. En la Tabla 3 se muestran los valores para estos coeficientes.

De esta manera el potencial redox emerge como el parámetro más importante en la caracterización de las especies como duras o blandas. Por sí mismo es capaz de explicar el 64% de las características de *dureza-blandura* de los ácidos manteniendo constantes I, D y T. De lo anterior, se desprende que la interacción con el disolvente es de primera importancia en el comportamiento de las especies como duras o blandas. Esto coincide con el hecho de que muchas de las escalas de *dureza-blandura* propuestas hasta hoy incorporan al disolvente de una u otra manera⁵⁻¹⁶.

El potencial redox y la energía de ionización explican más de tres cuartos de σ y puede ser interpretado como una medida de qué tan fuertemente tiene unidos los electrones de valencia la especie en cuestión.

La relación entre Z/r^3 y la fuerza de los ácidos ha sido derivada de reacciones de hidrólisis. Experimentalmente se ha encontrado que el valor de pK es menor (mayor fuerza) cuando la relación carga/tamaño es también grande. Sin embargo no hay que olvidar la presencia de factores electrónicos (como la presencia de electrones en orbitales d) que afectan la fuerza, como puede observarse al comparar los valores de pK para iones con la relación tamaño/carga similar^{3d}. De la Tabla 1 se puede observar la poca relación que hay entre este parámetro y la dureza, pero sin embargo no son realmente independientes. Esto tal vez explique el que la ecuación propuesta por Pearson para calcular la constante de equilibrio de cualquier reacción ácido-base en términos de fuerza y dureza²⁷ no ha sido empleada.

Tabla 1. Coeficientes de correlación y de determinación lineales simples entre las diferentes propiedades y la *dureza-blandura*, σ , cualitativa de los iones monoatómicos (ácidos y bases).

	ÁCIDOS			BASES		
	r	r ²	confianza	r	r ²	confianza
<i>EO</i>	0.732	0.54	99.9%	-0.794	0.63	80%
χ	0.631	0.40	99.9%	-0.864	0.75	90%
<i>D</i>	0.628	0.39	99.9%			
<i>P</i>	0.462	0.21	99.5%	0.909	0.83	95%
<i>Z</i>	-0.412	0.17	99.5%			
<i>I</i>	-0.400	0.16	99.0%			
<i>T</i>	0.377	0.14	99.0%	0.851	0.72	90%
<i>pK</i>	-			-0.850	0.72	80%
<i>A</i>	-			-0.667	0.45	70%
<i>Z/r³</i>	-0.383	0.15	99.0%			

Tabla 2 - Coeficientes de correlación lineal y de determinación múltiples, R y R^2 para los mejores conjuntos de 2, 3 y 4 propiedades para los ácidos.

Propiedades	R	R^2	Aumento en el valor de R^2
E^O	0.73	0.54	-
E^O-I	0.89	0.79	0.25
E^O-I-D	0.91	0.82	0.03
$E^O-I-D-T$	0.92	0.84	0.02

Tabla 3.- Coeficientes de determinación parcial, rp^2 , y de regresión para cada propiedad del conjunto de 4.

Propiedad	rp^2	a_j	confianza para los a_j
E^O	0.64	4.21	100.0 %
I	0.28	-0.26	99.9 %
D	0.20	0.45	99.7 %
T	0.13	6.45	98.3 %
intercepto		-1.64	

da, hasta donde conocemos, para explicar ninguna reacción debido tal vez a la dificultad por separar ambas propiedades.

Las bases fueron investigadas de manera semejante pero, considerando el pequeño tamaño de la muestra, su análisis estadístico debe tomarse con cautela. Los resultados aparecen también en la Tabla 1 donde la polarizabilidad resulta ser el parámetro más significativo en la caracterización de la dureza de estas especies.

IV. CONCLUSIONES

La identificación del potencial redox en los ácidos y de la polarizabilidad en las bases son las propiedades más importantes en la caracterización de la dureza blandura. Lo anterior permitirá clasificar cualitativamente nuevas especies utilizando estas propiedades.

El análisis estadístico aquí desarrollado se muestra como una manera simple y sencilla de reconocer características cuantitativas en propiedades cualitativas.

Por lo que respecta al modelo HSAB su cuantificación limita su potencialidad en la predicción de la reactividad química, la que reside fundamentalmente en su cualitatividad. Como el mismo Pearson escribió², HSAB "es un instrumento para organizar grandes cantidades de información química", de ahí su utilidad para el estudiante. La imposibilidad de separar dureza y fuerza y el reducido espacio en que el modelo funciona cuantitativamente nos permite compartir esta primera idea de su fundador.

* La ecuación es $\log K = S_a S_b + \sigma_a \sigma_b$ donde $S_a S_b$ corresponden a la fuerza intrínseca y $\sigma_a \sigma_b$ a la dureza-blandura de las especies. El primer problema consiste en que $\log K$, parámetro que usualmente se emplea para calcular la fuerza de un ácido o base, es ahora una combinación lineal de fuerza intrínseca (lo que sea que esto signifique) y dureza-blandura.

BIBLIOGRAFIA

1. a) W.B. Jensen, *The Lewis Acid-Base Concepts*; John Wiley, New York, 1980.
1. b) H.L. Finston, A.C. Rychman, *A New View of Current Acid-Base Theories*; John Wiley, New York, 1982.
2. a) R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* 1963, 85, 3553;
2. b) R.G. Pearson, *J. Chem. Ed.* 1968, 45, 581, 643.
2. c) R.G. Pearson, *Hard and Soft Acids and Bases*; Dowden, Hutchinson and Ross, Stroudsburg, P.A., 1973.
2. d) T.L. Ho, *Hard and Soft acids and bases in organic chemistry*; Academic Press, New York, 1977.
2. e) R.G. Pearson, *Coordination Chem. Rev.* 1990, 100, 403.
3. a) R.S. Drago, Kabler, R.A. *Inorg. Chem.* 1972; II, 3144.
3. b) R.S. Drago, *Inorg. Chem.* 1973, 12, 2211.
3. c) R.T. Meyers, *Inorg. Chem.* 1974, 13, 2040.
3. d) J.E. Huheey, *Inorganic Chemistry*, Harper Row, New York, 1983.
4. M. Arbelot, M. Chanon, *Nouveau J. Chim.* 1983, 7, 499.
5. A. Yingst, D.H. Mc. Daniel, *Inorg. Chem.* 1967, 6, 1067.
6. M. Misono, E. Ochiai, Y. Saito, Y. Yoneda, *J. Chem. Soc.* 1963, 85, 3533.
7. R.G. Pearson, R.J. Mawby, in *Halogen Chemistry*, V. Gutmann ed., Academic Press, New York, 1967.
8. S. Ahrland, *Chem. Phys. Lett.* 1968, 2, 303.
9. M. Misono, Y. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 1970, 43, 3680.
10. P.P. Singh, S. K. Srivastava, A.K. Srivastava, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1980, 42, 521.
11. P.P. Singh, L.P. Pathak, S. K. Srivastava, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1980, 42, 533.
12. G. J. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.* 1968, 90, 223.
13. C. Lawrence, M. Queigner-Cabanetos, T. Ozlembowska, R. Queigner, B. Wojtkowiak, *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 2567.
14. R.G. Parr, R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 7512.
15. J. Robles, J.L. Bartolotti, *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 3723.
16. R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 6801.
17. L. Komorowski, *Chem. Phys. Lett.* 1987, 134, 536.
18. R.F. Nalewajski, *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 944.
19. R. G. Parr, W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 4049.
20. W. Yang, Ch. Lee, S.K. Ghosh, *J. Phys. Chem.* 1985, 89, 5412.
21. M. Barkowitz, S.K. Ghosh, R. G. Parr, *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 6811.
22. R. G. Pearson, *J. Chem. Ed.* 1987, 64, 561.
23. Z. Zhou, R. Parr, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 7371.
24. Z. Zhou, R. Parr, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112; 5720.
25. R. Parr, P.K. Chattaraj, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113, 1854.
26. P.K. Chattaraj, H. Lee, R.G. Parr, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113, 1855.
27. S.S. Batsanov, *Refractometry and Chemical Structure*, Van Nostrand, Princeton, 1966.
28. F.A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley, New York, 1980.

29. a) A. Ringbow, *Complexation in Analytical Chemistry*, Interscience, London, 1963.
b) G. Charlot, *Química Analítica General, Soluciones Acuosas y no acuosas*. Toray-Masson, Barcelona, 1971.
30. R.D. Shannon, *Acta Cryst. A.*, 1976, 32, 751.
31. Escala de Pauling, referencia 3d.
32. a) J.Cohen, P.Cohen, *Applied Multiple Regression/Correlation Analysis for the Behavioral Sciences*, Laurence Erlbaum Pub. Hillsdale, New Jersey, 1975.
b) M. Hamburg, *Basic Statistics*, Harcourt Brace Jovanovich, New York, 1979.
33. M.L. Berenson, D.V. Levine, Godstein, M. *Intermediate Statistical methods and application. A computer Package approach*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J. 1983.
34. See for example R.S. Drago, D.C. Ferris, N Wong. *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 8953.

SEP

**S.E.I.T
D.G.I.T.**



**INSTITUTO TECNOLÓGICO DE
TIJUANA**

PRIMER SIMPOSIUM INTERNACIONAL

**"INVESTIGACIÓN QUÍMICA EN LA
FRONTERA"**

**CENTRO DE GRADUADOS
E
INVESTIGACIÓN**

28 y 29 de Septiembre 1995
Tijuana, B.C.

MAYORES INFORMES

Dr. Angel Licea Claverie
Centro de Graduados e Investigación
Instituto Tecnológico de Tijuana
Unidad Mesa de Otay, Zona Industrial
Apartado Postal 1166
22000 Tijuana, B.C. México

Tel. (66) 23-3772
Fax (66) 23-4043