

Azido eta base ez-organikoak



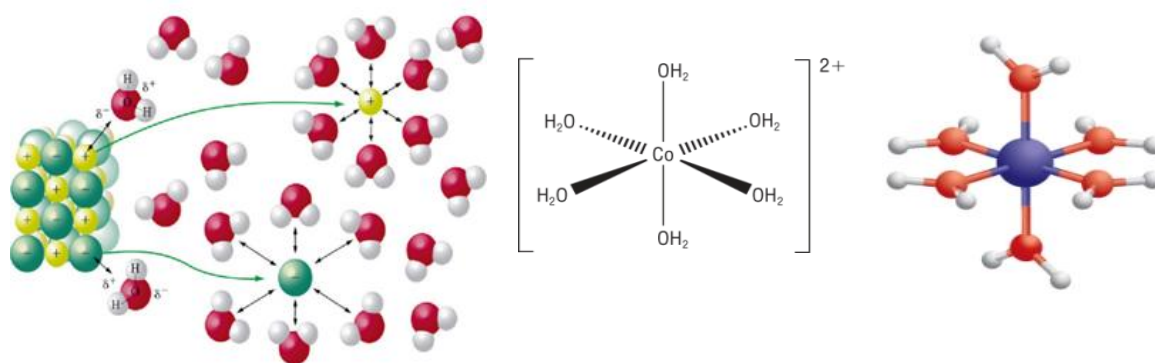
Lan hau Creative Commons-en Nazioarteko 3.0 lizentziaren mendeko Azterketa-Ez komertzial-Partekatu lizentziaren mende dago. Lizentzia horren kopia ikusteko, sartu <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/es/> helbidean.

12. Azido eta base ez-organikoak

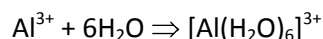
Azido eta baseen gaineko teoriak ezinbestekoak dira konposatu ez-organikoen jokabidea ukertzeko. Izan ere, kapitulu honetan Brønsted/Lowry eta Lewis-en teoretako kontzeptuak erabiliko ditugu hainbat espezie kimikoren portaera ulertzeko.

1. IOI METALIKOEN AZIDOTASUNA

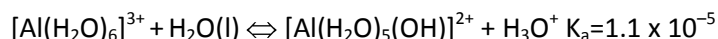
loi metalikoen karga-dentsitatea altuaenez, disolbatuz gero solbatatzen dira; ur molekulekin koordinatzen dira, alegia. Solbatazio-energia oso altua da, eta horregatik eratzten den konplexu solbatatuak, ur molekulak galdu beharrean, protoiak galtzeko joera daukate.



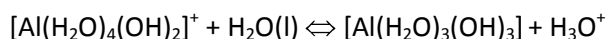
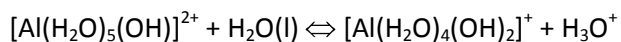
Adibidez, Al^{3+} katioiak $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ aquokonplexua eratzten du uretan disolbatuta:



Katioi solbatatua hidrolizatzen da:



Ikus daitekeenez, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ konplexuaren azidotasuna eta azido azetikoarena ($K_a = 1,8 \times 10^{-5}$) konparagarriak dira. Beraz, esan dezakegu $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ konplexuak azido ahula dela. Hori dela eta, katioi metalikoen azidotasuna aipatzen da, baina haien aquokonplexuek adierazten dute portaera hori, azido poliprotikoen jokabidea dute eta.



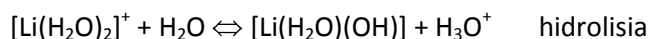
Izan ere, ez dugu ahaztu behar Al^{3+} eta $\text{Al}(\text{OH})_3$ sustantziak ingurune akuosoan daudenean $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ eta $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$ modura daudela. Horrela, aquokonplexuaren azidotasuna zenbat eta handiagoa, hidroxiloaren basikotasuna orduna eta txikiagoa da; eta alderantziz.

12. Azido eta base ez-organikoak

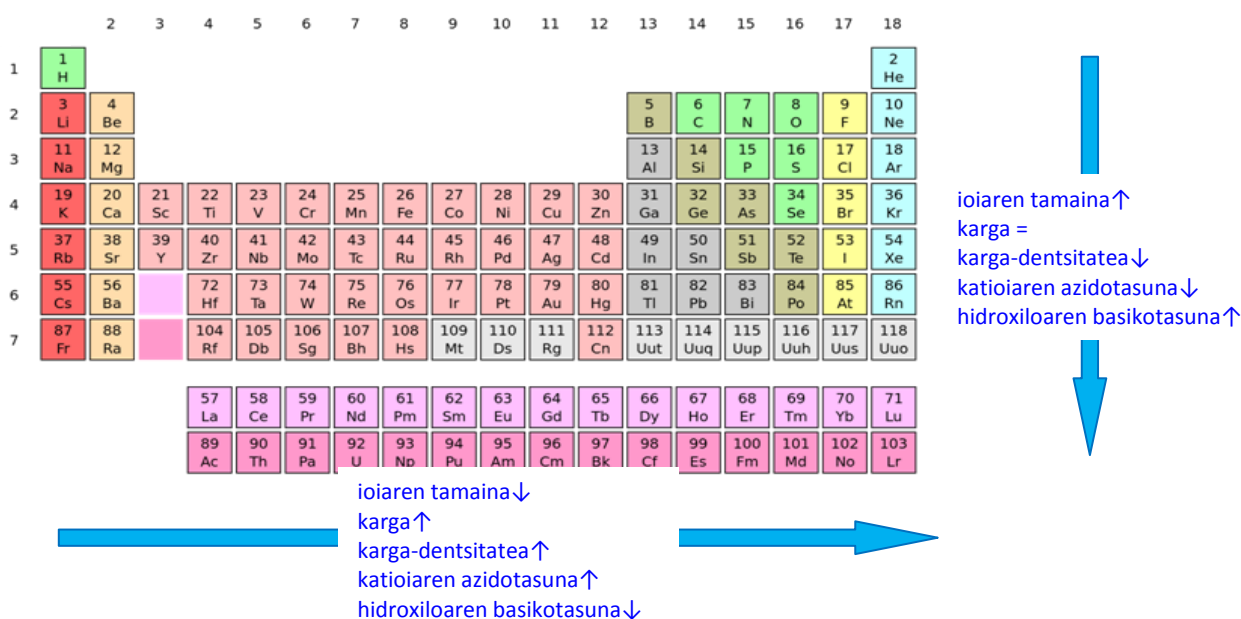
Beraz, $\text{Al}(\text{OH})_3$ uretan disolbatzen dugunean, ioiaren karga eta tamaina dira parametro adierazgarrienak konplexuaren azidotasunean. Izan ere, potentzial ionikoa (PI) eta karga-dentsitatea (KD) definitzen dira, horien berri izateko:

$$\text{PI} = \frac{\text{karga ionikoa}}{\text{erradio ionikoa}} \quad \text{KD} = \frac{\text{karga ionikoa}}{\text{bolumen ionikoa}}$$

Gas nobleen konfigurazioko metalen PI zenbat eta handiagoa izan, meta-ura lotura eta hidrolisi-maila orduan eta altuagoak dira; horregatik, azidotasunak gora egiten du. Karga dentsitateak gora egiten du taula periodikoan eskuinaldetik ezkerraldera eta goitik behera, eta beraz katioien azidotasunak gora egiten du zentzu berean. Modu berean, hidroxiloen basikotasunak eskuinaldetik ezkerraldera eta goitik behera. Hori dela eta, NaOH base sendoa da eta Na^+ , berriz, az azido modura jokatzen du. LiOH ($\text{pK}_b=+0,18$; $\text{K}_b = 10^{-0,18}$), ordea, NaOH ($\text{pK}_b=-0,2$; $\text{K}_b=10^{+0,2}$), baino base ahulagoa da eta Al^{3+} azido ahula.



Gas nobleen konfigurazioko ioi metalikoen eta haien baseen azidotasun eta basikotasuna



Gas nobleen konfigurazioko metaletan zailagoa da joera orokorrak ateratzea, polarizazio efektu nabaria dagoelako. Adibidez, Mg^{2+} -tik Hg^{2+} -ra dagoen aldaketa ulertzeko kontuan izan behar elektronegativotasunak gora egiten duela. Horrela metal-oxigeno lotura sendotzen da, eta errazago galtzen da protoia.

12. Azido eta base ez-organikoak

Ioia	pK _a
Mg ²⁺	3,1
Cu ²⁺	2,9
Zn ²⁺	2,7
Cd ²⁺	2,1
Hg ²⁺	1,8

2. HIDRAZIDOEN AZIDOTASUNA

Hidrazidoen azidotasuna ulertzeko hidrogenoari lotuta dagoen atomoaren tamaina eta elektronegatibotasuna hartu behar dira kontuan. Adibidez, CH₄-tik HF-ra azidotasunak gora egiten du, elektronegatibotasun gorakorra dagoelako periodoan ezkerraldeetik eskuinaldera. Horrela, lotura polarragoa da, eta azidotasuna altuagoa. Periodoetan, tamainaren efektua ez da horren garrantzizkoa: izan ere, C-ti. F-ra 0.2 Å-eko alde txikia dago. Taldeetan, berriz, tamaina da aldagai eraginkorrean azidotasunean. Izan ere, goitik behera goazela (adibidez, H₂O-tik H₂Te-ra) azidotasunak gora egiten du. Hots, hidrogenoari lotura dagoen atomoaren tamaina handitzean, (XH⁻) base konjokatuaren egonkortasunak gora egiten du, karga dentsitatea baxuagoa baita. Horrela, errazago galtzen da protoia. Taldeetan elektronegatibotasunaren aldaketa eta azidotasuna ez datoz bat; beraz, tamainaren efektua nabariagoa da.

Hidrazidoen pK_a balioak

CH ₄ 52	NH ₃ 35	H ₂ O 15,74	HF 3,17
	PH ₃ 27	H ₂ S 7,02	HCl -7,40
		H ₂ Se 3,80	HBr -9,00
		H ₂ Te 2,64	HI -9,50

Protoiekiko afinitatea neur daiteke, eta hori da protoia bat onartzean espezie batek askatzen duen energia. Beraz, basikotasunaren neurria da. Hots, hidrazidoen anioiek duten protoiekiko afinitatea azter daiteke, eta ondorio berberak ateratzen dira; alegia, basikotasunak behera egiten du ezkerraldeetik eskuinaldera eta goitik behera.

Protoiekiko afinitatea (Kcal·mol⁻¹)

H ⁻ 402	CH ₃ ⁻ 405	NH ₂ ⁻ 395	OH ⁻ 375	F ⁻ 367
		PH ₂ ⁻ 392	HS ⁻ 346	Cl ⁻ 331
		AsH ₂ ⁻ 374	HSe ⁻ 340	Br ⁻ 321

12. Azido eta base ez-organikoak

Protoiekiko afinitatearen gaineko datuek ez dute kontuan hartzen disoluzioan dagoen solbatazio-prozesua. Hori dela eta, HF azido fluorhidrikoaren sendotasuna azido modura aparte komentatu beharra dago. Izan ere, fluorra oso elektronegatiboa da, eta fluor-uroa bereziki txikia da. Horregatik, harenkarga-dentsitatea oso handia da, eta solbatazio-gaitasun altua du. Horregati, azido fluorhidrikoaren azidotasuna oso altua disoluzioan, gas egoeran baino askoz altuagoa. Hori dela eta, beirazko ontziak erasotzen ditu.

3. OXOAZIDOEN AZIDOTASUNA

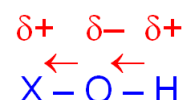
Oxoazidoetan hidrogenoa ez dago lotuta espeziearen atomo zentralarekin, baizik eta oxigenoarekin. Beraz, aldagai garrantzizkoenak haien azidotasuna ulertzeko dira elektronegatibotasuna eta karga-deslektzea.

Azido hipohalogenosen pK_a balioak

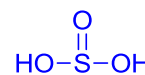
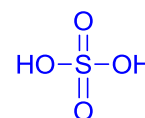
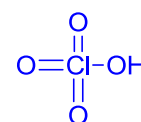
HClO	HBrO	HIO
7.2	8.69	10.64

Hidrazidoetan ikusitako joerak eta oxoazidoenak guztiz kontrakoak dira. Izan ere, oxoazidoetan bi lotura daude, eta oxigenoa dagoenez X atomo zentralaren gainean karga partzial positibo bat dago. Horrela, X atomo zentralaren zenbat eta txikiago izan, karga-dentsitate positiboa altuagoa da, eta horrela, efektu inductiboaren ondorioz, oxigenoak gehiago erakartzen du O-H loturaren elektroibikotea, azidotasuna handiagoa delarik.

Eragin bera du atomo zentralaren elektronegatibotasunaren handitzeak. Hori dela eta, HClO azido sendoena da, kloro atomoa txikiena eta elektronegatiboa baita.



Esan bezala, kargaren deslektzea da kontuan hartu beharreko beste aldagaia. Izan ere, base konjokatuaren karga deslektzea handia denean, anioia egonkortzen da, eta azidotasunak behera egiten du, protoiekiko afinitateak lez. Efektu hau H_2SO_4 ($pK_a=-2$) eta $HClO_4$ ($pK_a=-10$) azidoetan ikus daiteke. Horrela, S^{VI} eta Cl^{VII} daude H_2SO_4 eta $HClO_4$, hurrenez hurren. Beraz, kloroaren gainean karga-partzial positibo handiagoa dago, eta bestalde anioiaren karga negatiboaren altuagoa da SO_4^{2-} sulfatoan ClO_4^- perkloratoan baino. Zer esanik ez, hori harremanean dago beste aldagai batekin; alegia, hidrogenoarekin lotuta ez dauden oxigeno atomoen kopuruarekin. Horregatik, azido



12. Azido eta base ez-organikoak

perklorikoa sulfurikoa baino azidoago da. Azido sulfuriko eta sulfurosoa (H_2SO_3 , $\text{pK}_a=1.81$, S^{IV}) konparatzean, oxigeno atomoen kopuruaren eragina ere ikusten da.

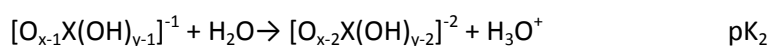
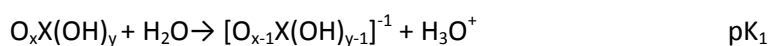
Oxiazido baten formula $\text{O}_x\text{X}(\text{OH})_y$ modura idatzita, Paulig-ek proposatu zuen ondokoa:

Oxoazido neutroetan: $\text{pK}_a \approx 8 - 5x$.

 $\text{O}_x\text{X}(\text{OH})_y$ azidoen x araberako pK_a balioak

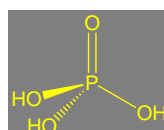
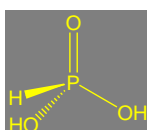
Cl(OH)	7,2	OC(OH) ₂	3,6	O ₂ Cl(OH)	-1,0	O ₃ Cl(OH)	-10
Te(OH) ₆	7,8	OCI(OH)	2,0	O ₂ N(OH)	-1,4		
B(OH) ₃	9,2	OI(OH) ₅	1,6	O ₂ S(OH) ₂	-2,0		
Si(OH) ₄	10,0	OP(OH) ₃	2,1				
		OHP(OH)	1,5				
		OSe(OH)	2,6				
		OAs(OH) ₃	2,3				

Azido poliprotikoetan, beraz, pK_a -ren balioek gora egiten dute 5 unitatean galdutako protoi bakoitzeko.

 **$\text{O}_x\text{X}(\text{OH})_y$ azidoen x araberako pK_n balioak**

	pK_1	pK_2	pK_3		pK_1	pK_2		pK_1	pK_2
Te(OH) ₆	7,8	11,2		OSe(OH) ₂	2,6	8,0	O ₂ S(OH) ₂	-2,0	1,9
OP(OH) ₃	2,1	7,4	12,7	OP(OH) ₂ H	1,8	6,6			
OAs(OH) ₃	2,3	6,9	11,5	OI(OH) ₅	1,6	7,0			

Hidroxiloen taldeen kopurua y izanik, haren eraginak solbatazio-prozesuekin du zerikusia. Izan ere, hidroxiloen taldeen kopuruak gora egin ahala, azidotasuna txikiagoa da. Solbatatzean, ur molekulek ematen diote karga negatiboa O-H loturari, eta polartasuna galtzen da. Hori dela eta, H_3PO_3 azido fosforoso (OP(OH)₂H), azido fosforikoa baino azidoagoa da (OP(OH)₃).



Hidroxiloen kopuruaren eragina erraz ikusten da, hidrogeno atomoen ordez metilo taldean jartzean. Metilo taldeak solbatatzen ez direnez, haien kopurua zenbat eta altuagoa, azidotasuna orduan eta altuagoa da.

12. Azido eta base ez-organikoak

Fosforoaren hainbat espezieren pK_1 balioak

Konposatua	pK_1	Konposatua	pK_1
$OP(OH)_3$	2,15	$OP(OH)_3 - H_3PO_4$	2,15
$OP(OH)_2(OCH_3)$	1,52	$OHP(OH)_2 - H_3PO_3$	1,50
$OP(OH)(OCH_3)_2$	0,76	$OH_2P(OH) - H_3PO_2$	1,00

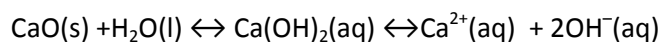
Ikusitako adibideak argi erakusten dute azidotasan eta egituraren arteko harreman estua. Hots, H_3PO_4 ($pK_a=1.5$) eta H_3AsO_4 ($pK_a=9.2$) konparatzean, ikusten da "azido" hitza ez dela egokia artsenikoaren kasuan, base modura jokatzeko duelako. Eta hori, Lewis-en egituran ikus daiteke.



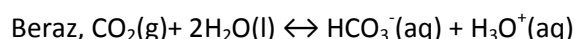
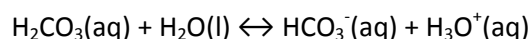
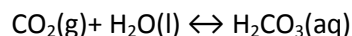
Laburbilduz, $O_xX(OH)_y$ oxoazidoetan azidotasan gora egiten du x balio altuekin eta y balio baxuekin.

4. SUSTANTZIA ANFOTEROAK

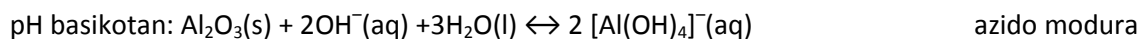
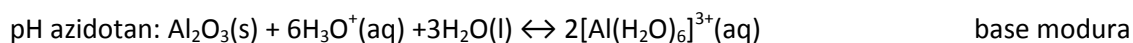
Oxido metalikoak orokorrean basikoak dira:



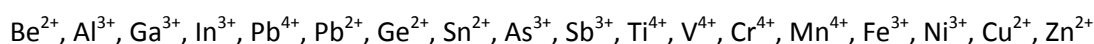
Oxido ez-metalikoak, ordea, azidoak ohi dira:



Sustantzia anfoteroek pH-aren arabeko jokabidea adierazten dute. Adibidez, Al_2O_3 oxido metalikoak azido zein base modura joki dezakete:

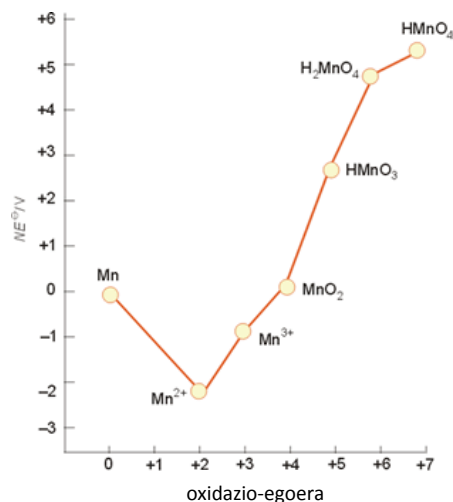


loi metalikoen artean makina bat dira anfoteroak.



12. Azido eta base ez-organikoak

Baina, zoritxarrez, ez dago argudio simple bat aurreikusteko zeintzuk diren halakoak. Orokorrean esan daitekeena trantsiziozko metaleen gainean ondokoa da: azidotasunak gora egiten duela ioien oxidazio-zenbakia altuetarako. Horrela Mn^{VII} eta Mn^{VI} azidoak dira (HMnO_4 eta H_2MnO_4), Mn^{IV} anfoteroa da (MnO_2), eta Mn^{3+} eta Mn^{2+} azidoak dira. Irudian, manganesoaren Frost-en diagrama dago. Hurrengo kapituluan ikusiko da nola eraiki mota honetako diagrama.



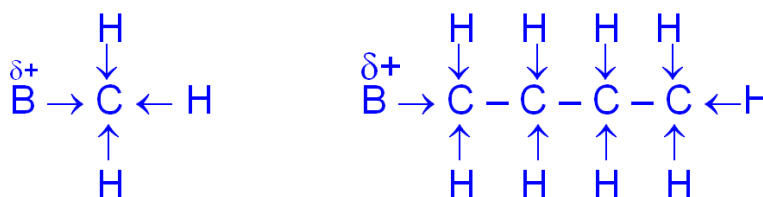
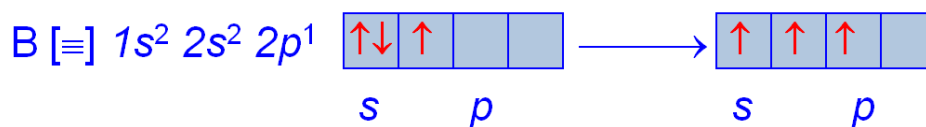
5. LEWIS-EN AZIDO ETA BASEAK

Lewis-en definizioan azidoek onartzen dituzte elektroik-bikoteak, baseak emaleak direlarik.

Lewis-en azidoen sendotasuna ulertzeko hainbat aldagai hartu behar dira kontuan: elektronegativotasuna, efektu inductiboa, eragozpen esterikoa, atzerako lutura eta konplexuen egonkortasuna.

Muturreko atomoen/taldeen elektronegativotasuna zenbat eta altuagoa izan, karga-dentsitate positiboa atomo zentralaren inguruan orduan eta txikiagoa da, eta horrela errazago onartuko du elektroik-bikote bat, azidotasuna handiagotzen delarik. Adibidez, $\text{B}(\text{CH}_3)$, BH_3 , BF_3 , segidan azidotasuna handiagotzen da ezkerraldeetik eskuinaldera $-\text{CH}_3$, $-\text{H}$ eta $-\text{F}$ taldeen elektronegativotasuna gorakorra baita zentzu berean.

Efektu inductiboa aztertzeko adibide bat erabiliko dugu, $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ eta $\text{B}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ konposatuekin. Konposatu bietan boroaren hibridazioa sp^2 da. Hots, p_z orbital bat hutsik dago, eta horretan sar daiteke basearen elektroik-bikotea.

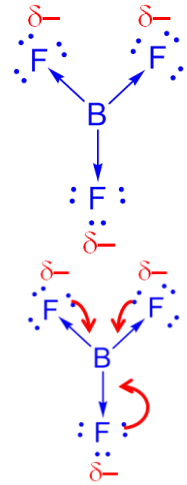


Karga-dentsitatea handiagoa da $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ konposatuan, eta horregatik haren azidotasuna txikiagoa da.

12. Azido eta base ez-organikoak

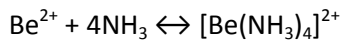
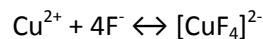
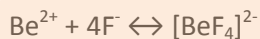
Eragozpen esterikoa kontuan hartuz, muturreko atomoen/taldeen tamaina zenbat eta txikiagoa, azidotasuna orduan eta altuagoa da. Beraz, aurreko adibidean hori ez da betetzen, baina kontuan izan behar da eragozpen efektuaren eragina beste aldagaiena baino askoz txikiagoa dela.

Boroaren halogenuroetan ikusten dugu azidotasuna handiagotzen dela ondorengo segidan ezkerretik eskuinaldera BF_3 , BCl_3 , BBr_3 . Segida honetan, elektronegativotasunak behera egiten du eskuinalderantz, eta tamainak gora. Beraz, aldagai hauen arabera azidotasuna gero eta txikiagoa izan beharko zen eskuinalderantz. Halere, kontrakoa gertatzen da, segida honetan efektu nabariena atzerako loturarena da. Izan ere, efektu hau nabariena denean, muturreko atomoak atzera ematen du karga partzialen parte bat, eta horrela loturaren ordena 1 baino handiagoa da.



Izan ere, π izaera pixka bat dauka lotura BF_3 konposatuan, eta horrek sendotasuna kentzen dio azidotasunari. Zer esnaik ez, efektu nabariena dago muturreko atomo elektronegatiboenarekin.

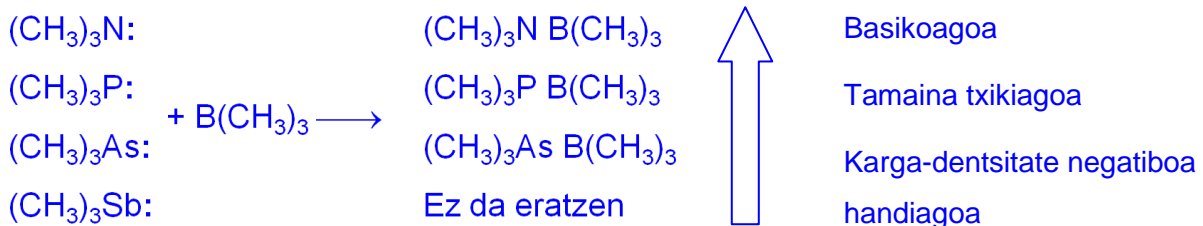
Konplexuen kasuetan azidotasuna inguruan dagoen basikotasunaren arabera da. Adibidez,



$[\text{BeF}_4]^{2-}$ konplexua $[\text{CuF}_4]^{2-}$ baino egonkorragoa da, baina $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ eta $[\text{Be}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ bikotean lehena da egonkorrena. Izan ere, Be^{2+} katioi txikia denez, konplexu egonkorrenak eratzen ditu ligando txikiekin; eta alderantziz.

Lewis-en baseen sendotasunean aldaketa periodokoak daude baldin eta eragozpen esteriko eta π loturarik ez badago.

Adibidez, 5. taldeko base metilatuak azido baten aurreko eragina aztertzean ikusten da taula periodikoan basikotasuna gero eta txikiagoa dela goitik behera. Izan ere, $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3$ konposatuak ez $-$ bese modura jokutzen du. Antimonio atomoa handiena da, eta beraz karga-dentsitate negatiboa txikiena du. Horregatik, elektro-bikotea emateko gaitasuna txikiena da.



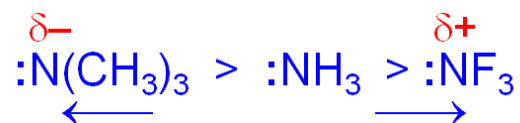
12. Azido eta base ez-organikoak

Periodoetan aldagai nabariak ondokoak dira: elektronegatibotasuna, parekatu gabeko bikoteen deslektzea eta muturreko atomoen/taldean izaera. Adibidez, $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, $\text{O}(\text{CH}_3)_2$ eta $\text{F}(\text{CH}_3)$ alderatzean ikusten da basikotasuna txikiagotzen dela periodoan ezkerretik eskuinaldera.



Atomo zentralaren elektronegatibotasunak gora egiten ezkerretik eskuinaldera, eta honek igo arazi beharko zuen basikotasuna baina badago beste eragin bat aurrekoa konpentsatzen duena: alegia, parekatu gabeko elektroik-bikoteen kopurua. Izan ere, kopuru hori zenbat eta handiagoa izan, orduan eta gehiago deslektzen da karga, eta horrek egonkortzen du espeziea. Horregatik, nitrogenuak dauka bere bikotea partekatzeko behar handiagoa.

Nitrogenoaren $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, NH_3 eta NF_3 baseak aztertzean, atomoen/taldean elektronegatibotasunari erreparatuko diogu. Horrela, ezkerretik eskumaldera basikotasunak gora egiten du atomoen/taldean elektronegatibotasunak gora egiten duelako, eta horrek kentzen dio karga-dentsitatea nitrogenuari.



Izan ere, $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ konposatuan nitrogenoaren gaineko karga negatiboa da, eta NF_3 basean, berriz, positiboa.