

Lucia Kiyomi Noda

Instituto de Química - Universidade de São Paulo - CP 26077, 05599-970 - São Paulo - SP

Recebido em 29/4/95; aceito em 31/8/95

SUPERACIDS: A BRIEF REVIEW. This article presents an overview of the superacids' chemistry. Superacids constitute a special class of acids much stronger than the usual mineral acids. In the last thirty years the interest in these systems has increased substantially, with emphasis on organic synthesis. The superacids can be useful as catalysts of several reactions not possible by using common catalysts. For example, methane, known by its chemical inertness, can be activated in a $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$ medium to undergo an electrophilic oligocondensation. Some methods to evaluate acidity of superacids are briefly discussed, together with the correspondent experimental techniques.

Keywords: superacids; catalysts; carbocations.

INTRODUÇÃO

Ácidos minerais, como ácido sulfúrico, nítrico, perclórico e fluorídrico, eram considerados, até pouco tempo atrás, os ácidos mais fortes existentes. Porém, esta visão mudou consideravelmente com a descoberta de ácidos muito mais fortes - até 10^{15} vezes - que o ácido sulfúrico. Apesar do termo "superácido" ter aparecido na literatura já em 1927¹, apenas nos últimos 30 anos, o estudo desses superácidos se desenvolveu de forma apreciável.

Trabalhos de revisão são encontrados na literatura²⁻¹², muitos deles tendo como autor o cientista naturalizado americano, George A. Olah, que recebeu recentemente o Prêmio Nobel de Química, justamente por seus trabalhos envolvendo superácidos.

Estes superácidos despertaram grande interesse em diversas áreas, particularmente em síntese orgânica, pois se tornou possível preparar carbocátions estáveis em solução, que antes só eram observados em fase gasosa. Muitas reações envolvendo hidrocarbonetos se tornaram extremamente simples com a utilização de superácidos, como por exemplo a ativação de metano, uma molécula considerada geralmente inerte, para a reação de oligocondensação eletrofilica.

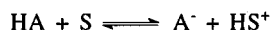
DEFINIÇÃO DE ACIDEZ

O conceito de acidez surgiu na antiguidade para descrever o sabor de alimentos e bebidas; em latim, *acidus* significa ácido, azedo; *acetum* significa vinagre.

A primeira definição clara de acidez foi dada por Arrhenius, que elaborou, entre 1880 e 1890, a teoria da dissociação iônica em água, para explicar as variações na força de diferentes ácidos¹³. Baseado em experiências de condutividade elétrica, definiu ácidos como substâncias que se dissociam em água, fornecendo o íon hidrogênio, enquanto bases, aquelas que se dissociam, fornecendo o íon hidróxido.

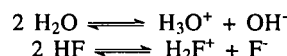
Em 1923, J. N. Brønsted generalizou este conceito para outros solventes¹⁴. Ácidos foram definidos como espécies doadoras de prótons e bases como espécies receptoras de prótons.

A dissociação de um ácido HA em solvente S pode ser escrita como um equilíbrio ácido-base:



levando à formação de um novo ácido HS^+ e uma base A^- . O par ácido-base que difere apenas por um próton é chamado de par conjugado ácido-base. Assim, HA é o ácido conjugado da base A^- , da mesma forma que HS^+ é o ácido conjugado da base

S. Muitos solventes são anfóteros ou anfipróticos, isto é, podem agir como ácidos ou bases, sofrendo auto-ionização. Exemplos:



Uma consequência óbvia desse conceito é que o grau de ionização de um ácido depende da basicidade do solvente no qual ele está dissolvido. É desse fato que advém a dificuldade de se estabelecer uma escala absoluta de acidez.

O conceito ácido-base foi generalizado para sistemas apróticos por G. N. Lewis¹⁵. Ácido foi definido como uma substância receptora de elétrons e base como uma substância doadora de elétrons. Assim, ácidos de Lewis seriam moléculas ou íons deficientes de elétrons, como por exemplo BF_3 e carbocátions, enquanto bases de Lewis seriam moléculas ou íons que têm pares de elétrons disponíveis, como éteres, aminas, etc. Na definição de ácido-base de Lewis, estão incluídos, logicamente os ácidos e bases de Brønsted.

MEDIDAS DE ACIDEZ

Muitos métodos para medida de acidez foram desenvolvidos para meios aquosos e não aquosos. A seguir são citados os mais comuns.

1. Escala de pH

A escala de pH está baseada na medida da atividade do íon H_3O^+ , ou simplificada, do íon H^+ , através da relação:

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$$

A atividade depende da natureza do meio, isto é, das interações soluto-soluto e soluto-solvente, portanto, depende do solvente utilizado e da força iônica do meio, no caso de eletrólitos.

Para a determinação da atividade do íon H^+ , mede-se o potencial de um eletrodo de hidrogênio em equilíbrio com a solução a ser testada. Porém, há duas restrições na medida de pH: ela foi definida apenas para soluções aquosas e para soluções diluídas de ácido (mais corretamente para soluções de força iônica baixa), de força iônica até ca. 0,1 M.

O intervalo de pH que pode ser medido está relacionado com a constante de autoprotólise do solvente, a água, já que:

$$\text{pK}_w = \text{pH}_3\text{O}^+ + \text{pOH}^-$$

Assim, se estendermos o limite de força iônica para soluções com concentração de até 1 M em H^+ ou OH^- , o pH mínimo de uma solução é zero e o máximo é igual ao pK_w , 14.

A escala de pH é, portanto, limitada, não permitindo sua utilização em muitas situações que não se enquadram nas condições acima mencionadas.

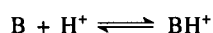
2. Funções de acidez

A medida de acidez de soluções mais concentradas de ácidos ou em meio não aquoso é feita através das funções de acidez, que se baseia no grau de transformação de uma base em seu ácido conjugado.

Função de acidez de Hammett

Hammett e Deyrup em 1932¹⁶ foram os primeiros a utilizar o método para medir a acidez, através da medida do grau de protonação de uma base fraca, usada como indicador.

O equilíbrio entre a base fraca e o seu ácido conjugado, em meio ácido, pode ser escrito como:



A constante de dissociação do ácido conjugado BH^+ é:

$$K_{BH^+} = a_{H^+} \cdot (a_B / a_{BH^+}) = a_{H^+} \cdot (c_B / c_{BH^+}) \cdot (f_B / f_{BH^+})$$

sendo a a atividade, c a concentração molar e f o coeficiente de atividade.

A função de acidez H_0 foi definida por Hammett e Deyrup como:

$$H_0 = -\log a_{H^+} \cdot (f_B / f_{BH^+}) = -\log K_{BH^+} + \log (c_B / c_{BH^+})$$

que fica na forma mais usual:

$$H_0 = pK_{BH^+} - \log (c_{BH^+} / c_B)$$

A partir da definição de H_0 , pode-se ver que para soluções mais diluídas, os coeficientes de atividade tendem a um, e portanto, a função de acidez de Hammett iguala-se ao pH.

A relação c_{BH^+} / c_B é medida por métodos espectroscópicos (absorção no ultra-violeta, ressonância magnética nuclear, ressonância magnética nuclear dinâmica). Hammett e Deyrup utilizaram aminas aromáticas como indicadores (p-nitroanilina, a base mais forte, com $pK=1.40$ e trinitroanilina, a mais fraca, com $pK=-9$), para estudar o sistema H_2O/H_2SO_4 até o limite de 100% H_2SO_4 .

A função de acidez de Hammett é válida apenas para uma série de indicadores para os quais $\log c_{BH^+} / c_B$ em função de H_0 seja linear com uma inclinação unitária, isto é, a relação entre os coeficientes de atividade f_B / f_{BH^+} deve ser constante para esta série de indicadores. Para que isso ocorra, os indicadores devem ter estruturas parecidas e os sítios básicos devem ser também semelhantes.

Além da função de acidez de Hammett, existem outras funções de acidez, que envolvem equilíbrios que não sejam de transferência de prótons.

Mais adiante, as técnicas experimentais de medida de acidez para os sistemas superácidos serão descritas detalhadamente.

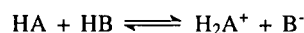
DEFINIÇÃO DE SUPERÁCIDOS

O termo "superácido" apareceu pela primeira vez na literatura química em 1927, num artigo de Connant e Hall¹. Ao estudarem a atividade de íon hidrogênio em solução ácida não aquosa, notaram que ácido sulfúrico e ácido perclórico em ácido acético glacial eram capazes de protonar bases orgânicas fracas, como aldeídos e cetonas, formando-se sais, o mesmo

não ocorrendo com estes ácidos em solução aquosa. Essas soluções foram chamadas de soluções superácidas. A alta acidez foi atribuída à ionização desses ácidos em ácido acético glacial, aumentando a concentração de $CH_3COOH_2^+$, que é uma espécie menos solvatada que o íon H_3O^+ em solução aquosa, portanto, mais propensa a transferir o próton para uma base.

Gillespie^{17,18} propôs uma definição arbitrária, mas amplamente aceita de superácidos, como sendo qualquer sistema ácido mais forte que ácido sulfúrico 100%, isto é, com $H_0 \leq -12$. Por exemplo, ácido fluorsulfúrico e ácido trifluormetanossulfônico são considerados superácidos com valores de H_0 de -15.1 e -14.1, respectivamente.

Para chegar a valores de acidez na faixa de superacidez, pode-se ter um sistema de ácidos conjugados, isto é, tendo-se inicialmente um ácido forte, adicionar um outro ácido mais forte, que irá aumentar a ionização do primeiro. Isto pode ser feito, adicionando-se a um ácido de Brønsted HA, um ácido de Brønsted HB mais forte:



ou, então, adicionando um ácido de Lewis forte L, que irá deslocar o equilíbrio de autoprotólise de ácido de Brønsted HA, devido à formação de um contraíon do ácido HA, o ânion LA^- , mais deslocado:



O segundo caso, de sistemas conjugados de ácido de Brønsted-ácido de Lewis, é o mais encontrado.

Com esses sistemas de ácidos conjugados, consegue-se um salto de acidez para um ácido HA de até 12 unidades de H_0 , para o caso do sistema HSO_3F/SbF_5 , e até ca. 19 unidades de H_0 , previsto teoricamente, mas, ainda não alcançado, para o sistema HF/SbF_5 .

A definição de superácidos dada por Gillespie refere-se apenas a ácidos de Brønsted. Para ácidos de Lewis, a definição foi estendida⁹, sendo considerados superácidos de Lewis, aqueles mais fortes que o cloreto de alumínio. Exemplos de superácidos de Lewis seriam haletos de elementos com valência elevada, como pentafluoretos de antimônio, arsênio, tantálio, nióbio e bismuto. A medida quantitativa da força de um ácido de Lewis é bastante difícil, porque não existe um padrão para a comparação da interação ácido-base, como a existente para os ácidos de Brønsted, em que a interação ácido-base envolve a transferência de prótons.

O sistema que forneceu acidez mais alta, pela escala de acidez de Hammett, foi $SbF_5(90\%)$ em HSO_3F , com $H_0 = -27$. Para o sistema HF/SbF_5 1:1 prevê-se acidez ainda mais alta, da ordem de -30.

O próton não solvatado ("nú") é impossível de ser obtido em solução, mas por comparação com estudos em fase gasosa e de protonação em soluções superácidas, a acidez é calculada (extrapolada) para a faixa de -50 a -60. Na figura 1 são mostrados os intervalos de acidez (H_0) de vários sistemas superácidos investigados, reportados na literatura.

SISTEMAS SUPERÁCIDOS

1. Superácidos de Brønsted

Ácido perclórico

O ácido perclórico anidro tem acidez de ca. -13, porém, frente a compostos orgânicos, há perigo de ocorrência de explosões violentas, e por isso, a sua utilização é bastante limitada.

Ácido fluorsulfúrico

O ácido fluorsulfúrico (HSO_3F) é o ácido prótico simples mais forte que se conhece, com $H_0 = -15.6$. Ele se apresenta no

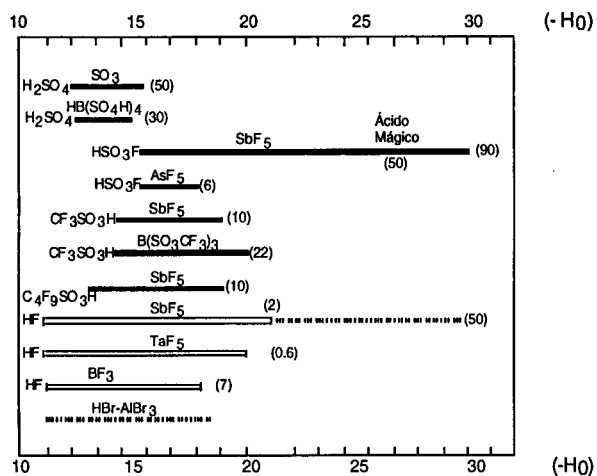


Figura 1. Faixas de acidez para os sistemas superácidos mais comuns. Barras cheias e vazias indicam medidas utilizando indicadores e barras tracejadas indicam valores estimados através de medidas cinéticas. Valores em parênteses indicam a porcentagem em moles do ácido de Lewis. Extraído da referência¹⁰.

estado líquido em uma ampla faixa de temperatura (-89 até 163°C), e é também termicamente estável, o que o torna um solvente superácido apropriado para a protonação de um grande número de bases fracas. O baixo ponto de congelamento é também vantajoso no estudo de reações de troca de próton em meio ácido, já que a uma temperatura tão baixa, como a conseguida com este ácido, a velocidade dessas reações diminui consideravelmente, tornando possível o seu estudo por ressonância magnética nuclear. Uma outra propriedade física importante desse ácido é a sua baixa viscosidade, o que não ocorre, por exemplo, com H₂SO₄ concentrado. É o solvente superácido mais utilizado.

Ácido trifluorometanossulfônico (CF₃SO₃H)

Também conhecido por ácido tríflico, é um ácido prótico bastante forte, com H₀ = -14.1. Assim como o ácido fluorsulfúrico, a faixa de temperatura em que ele se encontra no estado líquido é bastante ampla (-35 a 163°C), e sua viscosidade também é baixa, comparada ao ácido sulfúrico concentrado, o que lhe confere as mesmas vantagens citadas para o ácido fluorsulfúrico. O ácido tríflico tem algumas características favoráveis em relação ao HSO₃F, como o não deslocamento de fluoreto, mesmo por nucleófilos fortes e a ausência de ação sulfonante sobre compostos orgânicos.

Ácidos perfluorocalcanossulfônicos de cadeia maior (C_nF_{2n+1}SO₃H)

Os homólogos do ácido tríflico de cadeia maior, são também superácidos, porém, a acidez diminui com o aumento da massa molecular. Os ácidos de C₁ a C₄ são líquidos à temperatura ambiente, enquanto os de C₆ a C₁₀ são sólidos com pontos de fusão relativamente baixos.

A adição de fluoretos de metais de valência alta, como os pentafluoretos de antimônio, tantálio e nióbio, aumenta ainda mais a acidez desses superácidos de Brønsted.

2. Superácidos de Lewis

Pentafluoreto de antimônio (SbF₅)

É um líquido incolor, muito viscoso à temperatura ambiente, que fume em presença de umidade. Devido à sua sensibilidade à umidade, deve ser manipulado em atmosfera seca. É um agente oxidante poderoso e um agente fluorante moderado.

É o mais forte ácido de Lewis que se conhece, sendo por isso, utilizado para preparar carbocátions estáveis e na composição de superácidos conjugados. Porém, a facilidade com que é reduzido a um trifluoreto de antimônio é uma limitação em muitas aplicações.

Pentafluoreto de arsênio (AsF₅)

É um gás incolor à temperatura ambiente, que devido à sua alta toxicidade, precisa ser manipulado com muito cuidado. Por ser um ácido de Lewis forte, é usado na preparação de complexos iônicos e associado a um ácido de Brønsted, forma superácidos conjugados. Ele forma compostos de intercalação estáveis com grafite.

Pentafluoretos de tantálio e nióbio (TaF₅ e NbF₅)

Têm propriedades similares. São sólidos brancos, termicamente estáveis à temperatura ambiente. A baixa volatilidade e o alto potencial de redução são propriedades que os tornam adequados para serem usados como catalisadores em algumas reações envolvendo hidrocarbonetos, particularmente quando usados junto com catalisadores sólidos. São ácidos de Lewis fortes, sendo usados para complexar um grande número de doadores, tais como éteres, sulfetos, aminas, haletos, etc.

3. Superácidos conjugados Brønsted-Lewis.

Muitos sistemas envolvendo superácidos conjugados Brønsted-Lewis são conhecidos, como ácidos polissulfúricos (ácido sulfúrico concentrado contendo SO₃), HSO₃F/SbF₅, HSO₃F/SO₃, HSO₃F/AsF₅, HF/SbF₅.

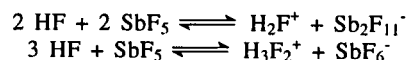
Em muitas reações catalisadas por ácidos de Lewis, como por exemplo as reações de Friedel-Crafts, o catalisador efetivo é um ácido de Lewis (AlCl₃, AlBr₃, BF₃, etc.) conjugado a um doador de prótons, como H₂O ou HCl, formando-se compostos como H⁺AlCl₄⁻, H⁺BF₄⁻. Estes ácidos conjugados têm valores de H₀ de ca. -15 a -16, maiores que de ácidos minerais usuais.

Dois sistemas superácidos usados frequentemente são HSO₃F/SbF₅ ("Ácido Mágico") e HF/SbF₅.

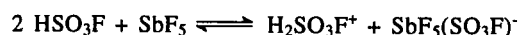
O "Ácido Mágico" foi desenvolvido no laboratório de G. Olah na década de 1960 com o objetivo de estudar carbocátions estáveis. O nome "Ácido Mágico" surgiu em 1966, neste mesmo laboratório, quando J. Lukas, um pós-doutorando alemão, colocou um pedaço de vela de Natal dentro de um recipiente com a mistura de ácidos (HSO₃F/SbF₅) e notou que ela dissolveu-se imediatamente. Ele obteve, então, um espectro de RMN de ¹H da solução resultante, e surpreendentemente, observou picos do cátion t-butila. Concluíram, então, que a longa cadeia parafínica da vela sofreu clivagens e isomerização até chegar ao cátion terciário, mais estável. Lukas e outras pessoas deste laboratório passaram a denominar este sistema superácido de "Ácido Mágico", que depois passou a ser uma marca registrada, e assim ficou conhecido na literatura química. É provavelmente o sistema superácido mais investigado e também o meio mais utilizado para a observação espectroscópica de carbocátions estáveis.

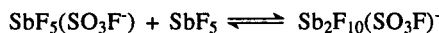
O aumento drástico da acidez dos ácidos HF e HSO₃F, com a adição de ácidos de Lewis é explicada devido à formação de polifluorcomplexos aniônicos, em que há delocalização da carga negativa. Alguns desses fluorcomplexos aniônicos que se formam seriam:

Sistema HF/SbF₅:



Sistema HSO₃F/SbF₅:





A concentração das várias espécies aniônicas depende da concentração relativa entre os componentes da solução superácida ($\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$, HF/SbF_5).

Para o "Ácido Mágico", as funções de acidez aumentam de -15.6 (HSO_3F puro) até -21.0 com a adição de 25% em moles de SbF_5 . O ácido fluorantimônico (HF/SbF_5) é ainda mais forte que o "Ácido Mágico", pois com a adição de 4% em moles de SbF_5 , o H_0 salta de -11.0 (HF puro) até -21.0. Ele apresenta também a maior faixa de acidez disponível, entre os superácidos, indo de $H_0 = -11.0$ até $H_0 = -28.0$ (que é o valor previsto teoricamente para uma mistura 1:1 de HF/SbF_5).

4. Sólidos superácidos

Catalisadores sólidos ácidos, como sílica-alumina e zeólitos, têm sido usados extensivamente na indústria do petróleo e em síntese orgânica. A principal vantagem em relação aos catalisadores líquidos ácidos é a facilidade de separação da mistura reacional, o que permite operação contínua, regeneração e reutilização do catalisador. Vantagens adicionais são a alta seletividade e atividade específica.

Devido à heterogeneidade dos superácidos sólidos, medidas precisas de acidez são difíceis de serem efetuadas e interpretadas. O método mais utilizado para estimar a acidez de um catalisador sólido é testar sua atividade catalítica em reações catalisadas por ácidos, bem conhecidas.

A obtenção de catalisadores sólidos superácidos pode ser feita de duas formas: aumentar a acidez intrínseca de um sólido ácido, adicionando um outro ácido ou suportar um líquido superácido em um sólido (que pode ser ácido ou não).

Óxidos metálicos tratados com ácidos de Brønsted

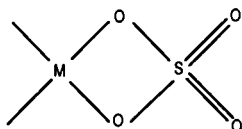
Hino e Arata¹⁹ obtiveram um catalisador sólido, TiO_2 contendo sulfato, obtido a partir de $\text{Ti}(\text{OH})_4$ e H_2SO_4 1N, calcinado a 500°C , ao ar, por 3 horas, que se mostrou ativo na isomerização de butano à temperatura ambiente. A sua acidez foi medida, obtendo-se $H_0 > -14.5$.

Estes autores também prepararam ZrO_2 contendo sulfato²⁰, que também é um catalisador superácido, tratando $\text{Zr}(\text{OH})_4$ com H_2SO_4 , calcinado posteriormente a ca. 600°C . O catalisador apresentou $H_0 = -16$ e foi capaz de isomerizar e craquear butano à temperatura ambiente.

Outros óxidos metálicos contendo sulfato também foram estudados, tendo sido também considerados superácidos, como Fe_2O_3 ²¹, Al_2O_3 ²², SnO_2 ²³ e HfO_2 ²⁴.

Além de H_2SO_4 , a obtenção de óxidos superácidos pode ser conseguida adicionando-se outros reagentes, como $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, SO_2 , SO_3 e H_2S^{25} .

Espectros fotoeletrônicos de raios-X e de absorção no infravermelho²⁶ mostraram que na estrutura do catalisador, o sulfato está ligado covalentemente ao íon metálico do óxido, como visto abaixo:



Observaram também que a área superficial específica do óxido de zircônio tratado com sulfato era muito maior que a do óxido não tratado, $187 \text{ m}^2/\text{g}$ e $100 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente, para amostras calcinadas a 500°C .

Em trabalhos recentes, verificou-se que a presença de metais como Fe, Mn e Zr no ZrO_2 sulfatado aumentava consideravelmente a sua estabilidade e também a atividade catalítica^{27, 28}.

Diversas reações utilizando estes superácidos, como craqueamento, isomerização, alquilação, acilação e oligomerização de hidrocarbonetos são descritas na literatura¹².

Óxidos metálicos tratados com ácidos de Lewis

Tanabe e colaboradores²⁹⁻³¹ prepararam sólidos superácidos, nos quais óxidos metálicos, como TiO_2 e SiO_2 e óxidos mistos, como $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ eram tratados com SbF_5 . Estes sólidos superácidos se mostraram bastante eficientes para reações de isomerização de butano e outros alcanos. A acidez desses sistemas era da ordem de -14 na escala de Hammett.

A característica de superacidez desses óxidos mistos foi atribuída ao aumento de acidez nos sítios ácidos de Lewis e de Brønsted, devido à ação coordenante do SbF_5 aos átomos de oxigênio^{30, 31}:

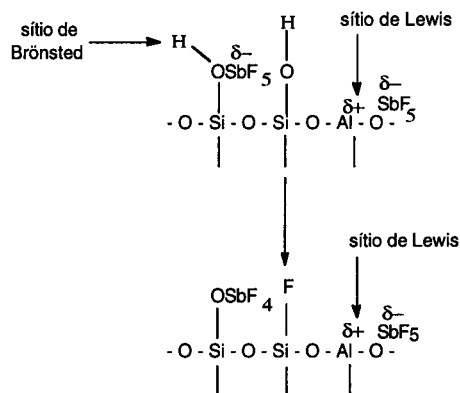


Figura 2. Sítios ácidos do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ tratado com SbF_5 ^{30, 31}

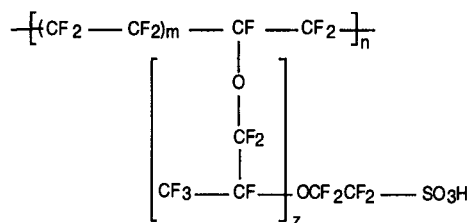
Ayame et al.³²⁻³⁴ verificaram que alumina clorada, preparada a partir da reação de Al_2O_3 com Cl_2 à alta temperatura, apresenta características superácidas com $H_0 \leq -14.52$. Este catalisador se mostrou eficiente para reações de isomerização de parafinas, como butano, pentano e ciclohexano³³.

Catalisadores obtidos a partir da reação de óxidos (SiO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 , TiO_2 ou MgO) com cloreto de alumínio (Al_2Cl_6) em solução de CCl_4 , por Drago & Getty³⁵⁻³⁸, apresentaram grau de acidez considerável, tendo sido utilizados para reações de craqueamento de hidrocarbonetos a 1000°C .

Nafion-H (Resina de ácido sulfônico perfluorado)

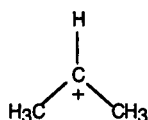
Nafion-H é uma marca registrada da Du Pont e tem sido usado como catalisador ácido em um grande número de reações orgânicas: desidratação de álcoois, substituições eletrofílicas aromáticas, polimerizações^{39, 40}.

Esta resina é um copolímero de tetrafluoretileno e monômeros como ácido perfluor - 3,6 - dioxo - 4 - metil - 7 - octenosulfônico:



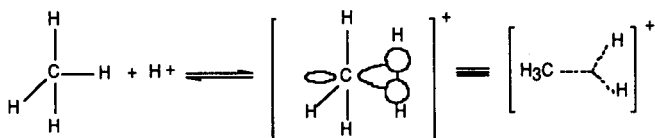
A estrutura acima pode ser separada em uma região hidrofóbica ($-\text{CF}_2\text{-CF}_2$) e uma região hidrofílica ($-\text{SO}_3\text{H}$), e a

interferência estérica. O carbono do íon carbênio contém seis elétrons de valência, e portanto, tem uma grande deficiência de elétrons. A denominação de íons de carbônio a este tipo de carbocátion, na literatura anglo-saxônica, é considerada incorreta, porque fazendo-se uma analogia com outros íons com terminação ônio, como amônio, sulfônio, fosfônio, etc., concluir-se-ia que ela deveria referir-se aos carbocátions de valência maior ou maior estado de coordenação. Porém, os carbocátions de maior valência não são os trivalentes, mas, sim, os pentavalentes ou de maior grau de coordenação (citados abaixo). O nome íon de carbênio, utilizado na literatura francesa e alemã pode ser tomado como correto, se considerarmos estes íons como carbenos protonados. Pode-se utilizar também a denominação de íon carbílio para estes carbocátions trivalentes. Um exemplo de íon de carbênio é o dimetilcarbênio:



As ligações químicas dos carbocátions trivalentes podem sempre ser descritas por ligações de dois centros-dois elétrons (estruturas de valência de Lewis).

2. Íons de carbônio pentacoordenado ou de maior grau de coordenação ("não clássicos"), que contém átomos de carbono pentacoordenado (ou de maior grau de coordenação), que não pode ser descrito por ligações simples de dois elétrons, mas sim, uma ligação de três (ou mais) centros-dois elétrons. O carbono do íon de carbônio fica rodeado por oito elétrons, embora dois (ou mais) destes elétrons estejam envolvidos em ligações multicêntricas, e portanto, o íon como um todo é deficiente em elétrons. Um exemplo de íon de carbônio é o íon metônio (formado a partir de metano e H^+), mostrado abaixo:



As linhas pontilhadas na estrutura representam os orbitais envolvidos nas ligações de três centros e o ponto de junção destas linhas não representam um átomo adicional.

A nomenclatura para os íons de carbênio e íons de carbônio, segundo a IUPAC, é encontrada na literatura¹⁰³.

REAÇÕES CATALISADAS POR SUPERÁCIDOS

1. Conversão de hidrocarbonetos saturados

As matérias primas orgânicas utilizadas na indústria química até o início deste século, eram principalmente compostos aromáticos obtidos a partir da destilação destrutiva do carvão e acetileno (obtido a partir de carvão de cálcio).

A utilização de gasolina como combustível, após a I Guerra Mundial levou ao início dos estudos de isomerização e craqueamento de frações do petróleo. Estas reações se faziam necessárias porque as frações mais leves do petróleo consistiam principalmente em hidrocarbonetos saturados de cadeia reta, que não eram apropriados para a composição da gasolina, devido à sua baixa octanagem (hidrocarbonetos mais ramificados possuem maior octanagem).

A necessidade de se conseguir matérias primas baratas fez com que as matérias primas até então existentes fossem substituídas pelo etileno, obtido a partir do craqueamento do petróleo.

As reações de craqueamento, isomerização e alquilação do petróleo efetuadas em escala industrial, utilizam catalisadores ácidos à temperatura de ca. 100°C (para isomerização) e metais nobres ou zeólitos à temperatura de 200-500°C (para craqueamento); capazes de ativar as ligações C-H e C-C de compostos parafínicos, de caráter fortemente covalente. A partir do início da década de 60, verificou-se que os superácidos podiam agir como hidrocarbonetos saturados, mesmo a temperaturas abaixo de 0°C. Essas reações realizadas a temperaturas mais baixas são vantajosas, pois permitem obter isômeros mais ramificados, além da economia de energia, o que levou a estudos extensivos sobre conversão de hidrocarbonetos, utilizando superácidos.

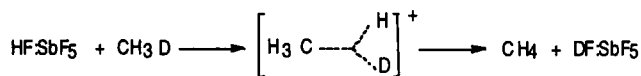
Mecanismo de protólise de ligações C-H e C-C

O passo fundamental nas reações de conversão de hidrocarbonetos catalisadas por ácido é a formação de carbocátions intermediários. Todos os estudos envolvendo isomerização, craqueamento e alquilação em meio ácido, concordam que um carbocátion trivalente (íon de carbênio) é o intermediário chave, porém, o modo de formação destas espécies reativas a partir de hidrocarbonetos saturados, foi motivo de controvérsia por muitos anos.

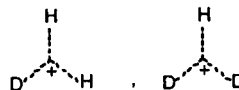
Os dois primeiros trabalhos em que se evidenciava a protonação de alcanos em condições superácidas, foram desenvolvidos independentemente por Olah e Lukas^{70, 71} e Hogeveen e colaboradores⁷². Reagindo-se n-butano ou isobutano em $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$ (Ácido Mágico), formava-se exclusivamente o cátion t-butila, observável a partir de um pico único a 4.5 ppm no espectro de RMN de ^1H . Com excesso de Ácido Mágico, a estabilidade do íon é notável, mesmo aquecendo-se a solução a 100°C.



Olah postulou que as reações de protólise de hidrocarbonetos saturados consistia num ataque eletrofílico às ligações covalentes C-H e C-C, cujo par de elétrons atua como doador σ , formando-se assim, uma ligação de três centros-dois elétrons. O íon de carbênio que se formaria, seria então, pentacoordenado. Uma evidência deste mecanismo proposto foram os estudos de troca de hidrogênio-deutério, utilizando-se deuterometano em $\text{HF}:\text{SbF}_5$ ⁷³:



e hidrogênio molecular (e deutério) em soluções superácidas⁷⁴, em que se postula a formação da espécie trigonal H_3^+ , que está de acordo com cálculos teóricos e estudos no infravermelho⁷⁵:



O papel desempenhado pelos carbocátions em diversas reações, como polimerização de olefinas, alquilação e oligocondensação de alcanos é abordado em alguns trabalhos de revisão⁷⁶.

2. Isomerização de alcanos

A isomerização de alcanos utilizando superácidos apresenta a vantagem já mencionada de poder ser realizada à temperatura ambiente ou até abaixo desta, enquanto os catalisadores usuais são ativos apenas a temperaturas acima de 80-100°C. A temperaturas mais baixas, além da economia de energia, há o favorecimento termodinâmico de formação de isômeros mais

ramificados. Na tabela abaixo é mostrada a distribuição dos isômeros do hexano a várias temperaturas.

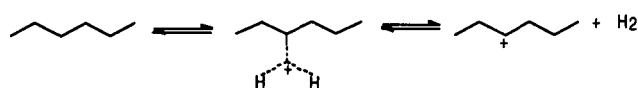
Durante o processo de isomerização de pentanos, hexanos e heptanos, pode ocorrer o craqueamento do hidrocarboneto, que é uma reação secundária indesejável. A reação de craqueamento pode ser suprimida em grande parte, adicionando-se hidrogênio, sob pressão. O efeito do hidrogênio é desativar sítios carbocatiônicos (pentacoordenados), diminuindo, assim, a possibilidade de clivagem de ligações C-C, responsável pelo craqueamento catalisado por ácidos.

Tabela 1. Distribuição de isômeros (%) nos equilíbrios termodinâmicos de isomerização de hexanos a várias temperaturas⁷⁷:

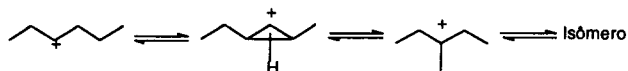
Hidrocarboneto	Temperatura (°C)			
	-6	38	66	93
2,2-dimetil-butano	57	38	28	21
2,3-dimetil-butano	11	10	9	9
2-metil-pentano	20	28	34	36
3-metil-pentano	8	13	15	17
n-hexano	4	11	14	17

As etapas envolvidas no mecanismo de isomerização de um hidrocarboneto (tendo como exemplo o hexano) são três:

a) Formação do íon carbênio:



b) Isomerização do íon carbênio, via deslocamento de hidreto, deslocamento de carbânions alquílicos e ciclopropano protonado (etapa de ramificação):



c) Transferência de hidreto do alcano para o íon carbênio incipiente:



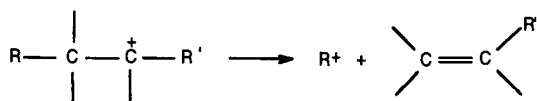
Além de hidrogênio, pode-se utilizar hidrocarbonetos, como o adamantano (que atua como transferidor de hidreto, diminuindo o tempo de permanência dos carbocátions na superfície do catalisador), reportado na reação de isomerização de heptano em ZrO₂/Pt/sulfato⁷⁸, em que se observou menor probabilidade de ocorrência de craqueamento, favorecendo-se a isomerização.

3. Craqueamento de hidrocarbonetos

A reação de craqueamento de hidrocarbonetos é de grande importância na refinação de petróleo, principalmente para obtenção de hidrocarbonetos na faixa da gasolina, a partir de óleos de alto ponto de ebulição.

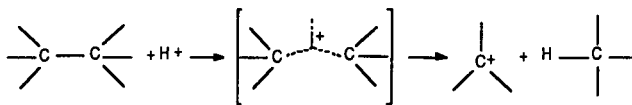
Com a utilização de superácidos, a clivagem de moléculas de hidrocarboneto pode ocorrer por duas vias:

a) protólise de uma ligação C-C, seguida pela cisão-β do íon carbênio:

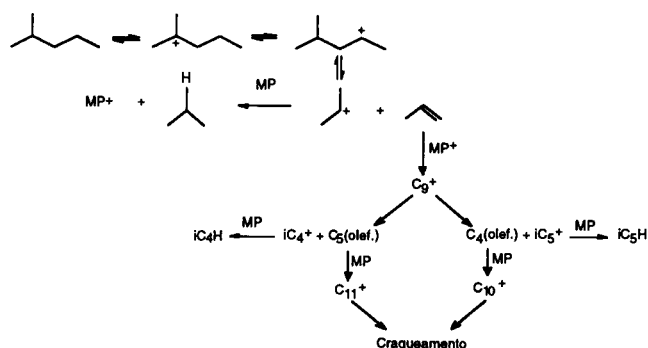


que ocorre também com outros catalisadores ácidos ou metálicos, como os zeólitos;

b) protólise direta de uma ligação C-C, formando um alcano de menor massa molecular e um íon carbênio de menor massa molecular:



A reação de craqueamento de 2-metil-pentano em SbF₅ intercalado em grafite^{52, 79} foi estudada num sistema em fluxo, sendo que um gráfico de distribuição dos produtos em função do tempo mostrou que propano era o produto inicial, enquanto isobutano e isopentano, os produtos principais, apareciam apenas após um certo tempo de reação. Baseado nestas observações, foi proposto um mecanismo para a reação de craqueamento de 2-metil-pentano (e de outros hexanos), em que a cisão-β do íon 2-metil-4-pentenil é o passo inicial do processo:



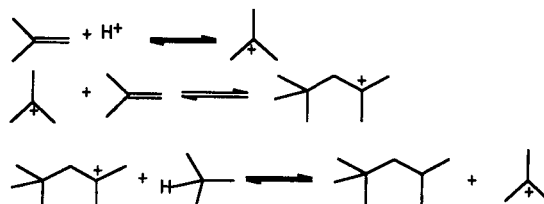
Esquema 2. Mecanismo para a reação de craqueamento de 2-metil-pentano em SbF₅ intercalado em grafite⁷⁹.

A proporção entre os alcanos mais leves e os mais pesados nas reações de craqueamento depende de diversas condições experimentais. Para o craqueamento de heptanos em SbF₅/HF, a formação de pentanos e hexanos é favorecida em soluções mais concentradas de SbF₅ e à alta temperatura. A produção de propano e isobutano é aumentada com pressões altas de hidrogênio⁸⁰.

4. Alquilação de alcanos

A alquilação de compostos alifáticos é bastante utilizada para produzir gasolinas de alta octanagem e outros compostos orgânicos.

A alquilação de um alcano por uma olefina, pode ser considerada de um ponto de vista mecanístico, como a alquilação de um íon de carbênio, formado a partir da protonação de uma olefina. A reação de isobutano e isobutileno, catalisada por ácido, tem o mecanismo abaixo¹⁰:

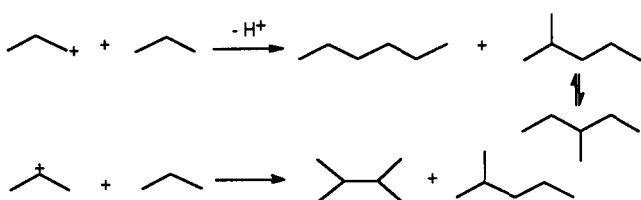


Como é aparente na última etapa, isobutano não é alquilado, mas sim, transfere um hidreto ao carbocátion C₄⁺, antes de ser

utilizado na etapa intermediária como um reagente eletrofílico (como cátion t-butila).

Reações típicas de alquilação envolvem propano, isobutano e n-butano e íons de carbênio t-butila ou sec-butila. Em meio superácido, estes íons de carbênio são preparados a partir dos correspondentes haletos de alquila e SbF_5 em SO_2ClF .

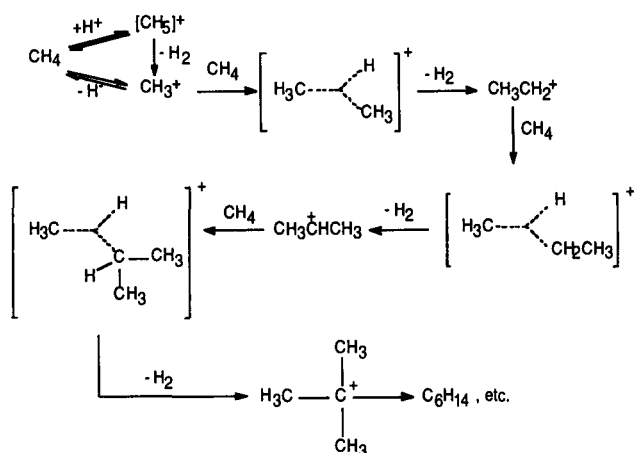
Transferência de hidreto entre íons de carbênio e alcanos é geralmente muito mais rápida que a reação de alquilação. Conseqüentemente, os produtos da alquilação são oriundos também de novos alcanos e íons de carbênio formados nas reações de transferência de hidreto. A reação de propilação de propano pelo cátion isopropila exemplifica esse fato. Os isômeros C_6 formados se distribuem em 2,3-dimetil-butano (26%), 2-metil-pentano (28%), 3-metil-pentano (14%) e n-hexano (32%), que é bem diferente do equilíbrio termodinâmico. A presença desses isômeros indica que não somente o cátion isopropila, mas também o cátion n-propila formado a partir de transferência de hidreto, estão envolvidos como intermediários (demonstrado por reações de troca de $^{13}\text{C}_2$ - $^{13}\text{C}_1$ no íon estável⁸¹):



5. Oligocondensação de alcanos de massa molecular baixa

A descoberta de que alcanos de massa molecular baixa, como metano e etano podiam ser policondensados em Ácido Mágico a 50°C , fornecendo principalmente hidrocarbonetos C_4 a C_{10} , na faixa da gasolina⁸², aumentou bastante o interesse na química dos superácidos.

O mecanismo da reação de oligocondensação mostra que o íon de carbônio pentacoordenado deve existir no estado de transição. Devido à alta reatividade de íons de carbônio primários e secundários nestas condições, a reação de alquilação é complicada por reações secundárias de transferência de hidreto e outras reações competitivas.



Esquema 3. Mecanismo da reação de oligocondensação de metano em Ácido Mágico⁸².

A polimerização de alcanos, como metano, etano, propano e butano em Ácido Mágico⁸³ levou à formação de oligômeros e polímeros bastante ramificados com massa molecular de até 700.

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS PARA A MEDIDA DE ACIDEZ

1. Método espectrofotométrico

A função de acidez de Hammett para o equilíbrio entre um indicador básico em meio ácido foi definida como:

$$H_0 = \text{p}K_{\text{BH}^+} - \log (c_{\text{BH}^+}/c_{\text{B}})$$

A medida de H_0 envolve portanto a medida de $\text{p}K_{\text{BH}^+}$ e da relação $c_{\text{BH}^+}/c_{\text{B}}$.

Medida de $c_{\text{BH}^+}/c_{\text{B}}$

Para um indicador, cujas formas formas ácida BH^+ e básica B, absorvam luz em um certo comprimento de onda λ , no UV-visível, as absorvidades molares de soluções com o indicador completamente na forma ácida e completamente na forma básica são $\epsilon^{\lambda}_{\text{BH}^+}$ e $\epsilon^{\lambda}_{\text{B}}$, respectivamente. Para uma solução em que o indicador está parcialmente ionizado, a sua absorvidade molar neste mesmo comprimento de onda é ϵ^{λ} (e aparente). Sabendo-se que:

$$\epsilon^{\lambda}(c_{\text{BH}^+}+c_{\text{B}}) = \epsilon^{\lambda}_{\text{BH}^+} \cdot c_{\text{BH}^+} + \epsilon^{\lambda}_{\text{B}} \cdot c_{\text{B}}$$

a relação $c_{\text{BH}^+}/c_{\text{B}}$ pode ser achada a partir da equação:

$$c_{\text{BH}^+}/c_{\text{B}} = (\epsilon^{\lambda}_{\text{B}} - \epsilon^{\lambda})/(\epsilon^{\lambda} - \epsilon^{\lambda}_{\text{BH}^+})$$

$\epsilon^{\lambda}_{\text{B}}$ e $\epsilon^{\lambda}_{\text{BH}^+}$ precisam ser medidos separadamente em soluções de composição diferente da solução em estudo.

Os primeiros trabalhos envolvendo estas medidas^{16, 84} utilizavam colorímetros; trabalhos posteriores^{17, 85-88} foram realizados com espectrofotômetros, que apresentam as vantagens de abranger uma região espectral mais ampla (até o ultra-violeta), além de fornecer maior precisão nas medidas e também uma maior monocromaticidade.

Medida de $\text{p}K_{\text{BH}^+}$

A definição de $\text{p}K_{\text{BH}^+}$ para um indicador BH^+ (forma ácida) é:

$$\text{p}K_{\text{BH}^+} = \log [c_{\text{BH}^+}/(c_{\text{B}} \cdot c_{\text{H}^+})] + \log [f_{\text{BH}^+}/(f_{\text{B}} \cdot f_{\text{H}^+})]$$

Para soluções aquosas diluídas, os coeficientes de atividade tendem ao valor unitário, ficando a expressão acima na forma:

$$\text{p}K_{\text{BH}^+} = \lim_{c_{\text{HA}} \rightarrow 0} [\log c_{\text{BH}^+}/c_{\text{B}} - \log c_{\text{H}^+}]$$

onde c_{HA} é a concentração de um ácido forte HA. A c_{H^+} pode ser calculada pela relação: $c_{\text{H}^+} = c_{\text{HA}} - c_{\text{BH}^+}$, assumindo que o indicador é introduzido em solução na forma não carregada. Assim, a partir dos valores de c_{HA} e da razão de ionização $c_{\text{BH}^+}/c_{\text{B}}$ (medida espectrofotometricamente), pode-se achar $\text{p}K_{\text{BH}^+}$, através de um gráfico de $\log (c_{\text{BH}^+}/c_{\text{B}}) - \log c_{\text{HA}}$ em função de c_{HA} , fazendo-se uma extrapolação para $c_{\text{HA}} \rightarrow 0$. Para concentrações de ácido até ca. 2 M, para as quais se utiliza indicadores básicos relativamente fortes, esta relação é linear, pois os efeitos de atração interiônica sobre os coeficientes de atividade praticamente se cancelam neste intervalo de concentração. Já para bases mais fracas, que seriam utilizadas em soluções mais concentradas de ácido ou para ácidos mais fortes, a determinação direta de $\text{p}K_{\text{BH}^+}$ não é mais possível. Utiliza-se então, um método comparativo com dois indicadores B e C. A diferença entre os pKs dos indicadores, medidos para a mesma solução é dada por:

$$\text{p}K_{\text{CH}^+} - \text{p}K_{\text{BH}^+} = \log (c_{\text{CH}^+}/c_{\text{C}}) - \log (c_{\text{BH}^+}/c_{\text{C}}) - \log [(f_{\text{C}}/f_{\text{CH}^+}) \cdot (f_{\text{BH}^+}/f_{\text{B}})]$$

Para dois indicadores de estruturas parecidas, que satisfaçam a condição $f_{\text{B}}/f_{\text{BH}^+} = f_{\text{C}}/f_{\text{CH}^+}$, isto é, que tenham comportamento

semelhante no intervalo de acidez considerado, pode-se negligenciar o último termo da equação acima, que fica, então, na forma:

$$pK_{CH^+} - pK_{BH^+} = \log (C_{CH^+}/C_C) - \log (C_{BH^+}/C_B)$$

Como a medida de razão de ionização pelo método espectrofotométrico só pode ser feita com suficiente precisão em uma certa faixa de acidez, que corresponde a aproximadamente duas unidades logarítmicas por indicador, utilizam-se dois indicadores que tenham faixas de acidez sobreponíveis.

Medindo-se, inicialmente, o pK de um indicador mais básico, por exemplo, B, pelo método da extrapolação, pode-se, então, determinar o pK de um outro indicador menos básico, C, pelo método de comparação. Um procedimento similar é utilizado para um indicador D em relação a C, e assim por diante, até cobrir toda a faixa de acidez que se deseja investigar. O método de comparação pode ser considerado válido se a diferença $\log (C_{CH^+}/C_C) - \log (C_{BH^+}/C_B)$ permanecer constante na faixa de acidez medida.

As medidas feitas por Hammett¹⁶, de razão de ionização, utilizando uma série de indicadores para o sistema H_2SO_4/H_2O , até H_2SO_4 100%, são mostradas na figura 3:

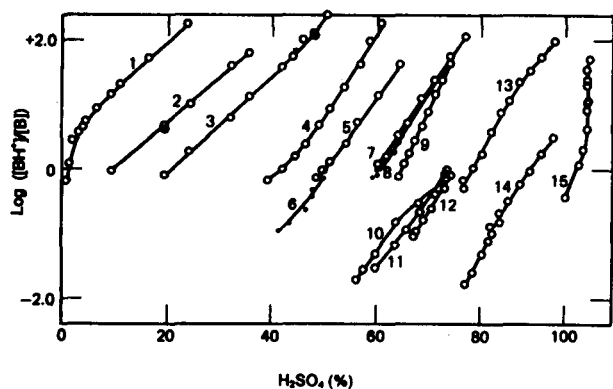


Figura 3. Razões de ionização medidas para uma série de indicadores no sistema $H_2O-H_2SO_4$ na faixa de 0-100% H_2SO_4 . Indicadores: (1) p-nitroanilina; (2) o-nitroanilina; (3) 4-cloro-2-nitroanilina; (4) p-nitrodifenilamina; (5) 2,4-dicloro-6-nitroanilina; (6) p-nitrozobenzeno; (7) 2,6-dinitro-4-metilnilina; (8) 2,4-dinitroanilina; (9) N,N-dimetil-2,4,6-trinitroanilina; (10) benzalacetofenona; (11) b-benzoilnaftaleno; (12) p-benzoilbifenila; (13) 6-bromo-2,4-dinitroanilina (14) antraquinona; (15) 2,4,6-trinitroanilina¹⁶.

Verifica-se que não há uma boa linearidade para todas as curvas, nem paralelismo perfeito entre elas. A explicação para os resultados não satisfatórios são as limitações do método colorimétrico utilizado e também porque o conjunto de indicadores escolhidos, abrangendo compostos químicos de estrutura bastante variada, não era adequado.

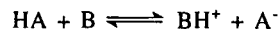
Jorgenson e Hartter⁸⁷ voltaram a estudar o sistema H_2O/H_2SO_4 , utilizando um conjunto de indicadores mais apropriado, composto apenas de anilinas primárias, cujos coeficientes de atividade comportam-se de maneira semelhante frente aos sistemas investigados.

Outros trabalhos estenderam as medidas de acidez para os sistemas superácidos, isto é, com $H_0 < -12$, utilizando como indicadores compostos nitroaromáticos. Gillespie, Peel e Robinson⁸⁸ investigaram os sistemas $H_2SO_4-SO_3$ (também conhecido como oleum) até 75% SO_3 , $H_2SO_4-SO_3$. Gillespie e Peel¹⁸ mediram a acidez de sistemas como $H_2SO_4-HSO_3F$, $H_2SO_4-SO_3$ e $H_2SO_4-SbF_5$. Embora a escala de acidez baseada nesses indicadores não possa ser considerada uma extensão satisfatória da escala de acidez baseada nos indicadores constituídos de anilinas primárias, foi demonstrado que eles se constituem num conjunto auto-consistente, podendo ser utilizados

para a medida de acidez em meios superácidos. Para alguns casos foi necessário determinar o pK da segunda protonação de alguns compostos polinitroaromáticos para se efetuar medidas em meios de alta acidez, para os quais não se dispunham de bases mais fracas.

2. Métodos de RMN

Técnicas de ressonância magnética nuclear são conhecidas há bastante tempo na determinação estrutural de compostos orgânicos e tem se mostrado bastante úteis em medidas de acidez. Considerando o equilíbrio geral ácido-base obtido quando B é dissolvido no ácido forte HA, pode-se definir a constante de velocidade k_p e k_d de protonação e desprotonação, respectivamente:



sendo a constante de equilíbrio termodinâmico relacionado a essas constantes de velocidade por:

$$K = [BH^+][A^-] / [HA][B] = k_p/k_d$$

Em estudos por ressonância, um parâmetro importante a considerar na obtenção de espectros de espécies em equilíbrio (p.e., BH^+), é o tempo de meia-vida (τ)^{89, 90}. O inverso do tempo de meia-vida é uma constante de velocidade de primeira ordem, chamada de velocidade de troca ($k=1/\tau$), que pode ser obtida a partir da análise da forma de linha das bandas do espectro de ressonância se $1 s^{-1} \leq k \leq 10^3 s^{-1}$. Podemos considerar três casos principais:

- (i) Condições de troca lenta: $k \leq 10^2 s^{-1}$. As espécies são observadas como se não houvesse troca.
- (ii) Condições mensuráveis de troca: $1 s^{-1} \leq k \leq 10^3 s^{-1}$. Pode-se calcular a velocidade de troca a partir da análise da forma de linha dos espectros.
- (iii) Condições de troca rápida: $k > 10^4 s^{-1}$. As bandas observadas aparecem como a média ponderada das bandas correspondentes às espécies participantes no equilíbrio.

Dependendo das condições utilizadas, vários métodos foram propostos e utilizados para calcular as razões de ionização de bases fracas em meio superácido.

Medidas de deslocamento químico

Em condições de troca lenta, não é possível medir a razão de ionização. Neste caso, bases fracas podem ser completamente protonadas em meio superácido e observadas diretamente por RMN. Porém, uma vez que as velocidades de protonação são limitadas por difusão, ($\sim 10^9 l mol^{-1} s^{-1}$), sob estas condições ($k \leq 10^2 s^{-1}$) o indicador estará totalmente na forma ácida "descrita" pelo espectro de RMN e nenhuma variável estará disponível para medir a razão de ionização.

Entretanto, em condições de troca rápida, o espectro de ressonância exibe a média ponderada das bandas das espécies intercambiantes. Dentro dos limites de sensibilidade de 5-95%, a razão de ionização pode ser medida tomando-se o deslocamento químico como uma variável. O cálculo é simplesmente baseado no deslocamento químico observado da linha média (δ_{obs}) supondo-se conhecidos os deslocamentos químicos da base indicadora (δ_B) e de sua forma ácida (δ_{BH^+}):

$$\delta_{obs} = (\delta_{BH^+} [BH^+] + \delta_B [B]) / ([BH^+] + [B])$$

Traçando-se a curva de variação do deslocamento químico contra a acidez, observa-se na figura 4 uma curva de titulação ácido-base e o pK_{BH^+} do indicador pode ser determinado deste modo. Este método foi proposto por Grunwald et al⁹¹ e depois aplicado por Levy et al⁹², que utilizou diversas cetonas e α -halocetonas para determinação de sua basicidade bem como da acidez do meio.

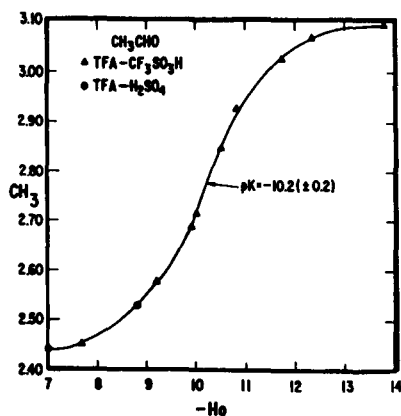


Figura 4. Variação do deslocamento químico de ^1H contra acidez: curva de protonação do acetaldeído⁹².

As principais vantagens deste método em relação ao método espectrofotométrico são:

- rapidez e variedade de núcleos (^1H , ^{13}C , ^{19}F e ^{17}O);
- insensibilidade às impurezas coloridas e ligeira decomposição do indicador;
- possibilidade de utilização em toda a faixa de acidez considerada;
- no caso de ^{13}C , insensibilidade ao meio;
- possibilidade de utilização com diversas bases, desde bases fracas contendo pares isolados em heteroátomos até hidrocarbonetos aromáticos simples;

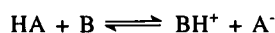
Medidas por análise de forma de linha (RMND)

Com o auxílio da Ressonância Magnética Nuclear Dinâmica (RMND), duas possibilidades podem ser consideradas para as condições de troca mensuráveis:

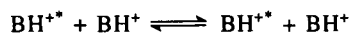
- a mudança da forma de linha pode ser diretamente relacionada à troca de próton;
- a mudança da forma de linha pode ser devida a um processo de troca separado e relacionado com a troca de próton.

Velocidade de troca direta

Considerando o equilíbrio:



dentro do qual está embutido um equilíbrio de troca de prótons:



a velocidade de troca de BH^+ (k_{BH^+}) está relacionada às constantes de velocidade como mostrado abaixo:

$$d[\text{BH}^+]/dt = k_d [\text{BH}^+] [\text{A}^-] - \text{velocidade de reação}$$

$$d[\text{BH}^+]/dt = k_{\text{BH}^+} [\text{BH}^+] - \text{velocidade de troca}$$

Igualando-se as duas expressões, obtemos:

$$k_{\text{BH}^+} = k_d [\text{A}^-] \quad (\text{a})$$

Do mesmo modo, para a base B, a velocidade de reação é:

$$d[\text{B}]/dt = k_p [\text{B}] [\text{HA}]$$

e a constante de velocidade de troca é dada por:

$$k_B = d[\text{B}]/dt [\text{B}]^{-1}$$

Igualando-se novamente, temos:

$$k_B = k_p [\text{HA}] \quad (\text{b})$$

Das equações (a) e (b), calculamos a razão de ionização:

$$[\text{BH}^+]/[\text{B}] = (k_p/k_{\text{BH}^+})[\text{HA}]$$

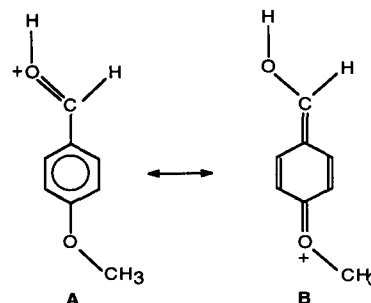
Quando o indicador B funciona como uma base de Hammett, a relação pode ser usada para determinar a função de acidez H_0 :

$$\text{H}_0 = \text{p}K_{\text{BH}^+} - \log (k_p [\text{HA}] / k_{\text{BH}^+})$$

Partindo da hipótese de que k_p é constante na faixa de acidez medida e o valor de k_{BH^+} de uma série de bases "sobrepostas" permanece mensurável (cada base cobrindo aproximadamente 3 unidades logarítmicas para uma dada concentração), Gold et al⁹³ investigaram a acidez do sistema $\text{HSO}_3\text{F}-\text{SbF}_5$ até a composição de 90 mol% de SbF_5 .

Velocidade de Troca Indireta

Neste caso, a forma de linha está indiretamente relacionada ao equilíbrio ácido-base. Além de medir velocidades de processos intermoleculares como troca de prótons, a técnica RMND tem sido frequentemente utilizada para medir velocidades de processos intramoleculares (p.e., mudanças conformacionais) que ocorrem na mesma escala de tempo. Quando a energia de ativação deste tipo de processo é significativamente diferente para as formas ácida e básica de um indicador, esta técnica pode ser utilizada para medir a relação de ionização como mostrado no seguinte exemplo. Compostos carbonílicos aromáticos apresentam uma barreira de ativação para rotação em torno da ligação fenil-carbonila cujo valor sofre substancial aumento com a protonação da carbonila⁹⁴. Por exemplo, o espectro de RMN do p-anisaldeído protonado à temperatura ambiente aparece como se a rotação estivesse bloqueada (como na forma mesomérica B):

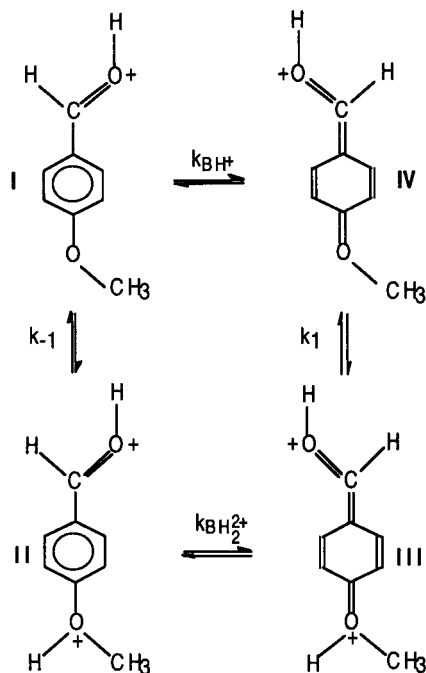


A energia de ativação ΔG_{BH^+} pode ser calculada pela análise da forma de linha das bandas do espectro RMN dependentes da temperatura. Em ácidos ainda mais fortes, o p-anisaldeído é diprotonado e, como o grupo metóxi está agora protonado e eletroatraente, conseqüentemente a barreira de rotação é muito menor ($\Delta G_{\text{BH}_2^{2+}} = 54\text{kJ/mol}$). Quando a composição do ácido está entre estes dois extremos (i.e., mono e diprotonado), o espectro de ressonância exibirá um espectro "médio" correspondente a um esquema de troca entre 4 sítios⁹⁵.

A análise da forma de linha dos espectros de RMN dependentes da temperatura fornece a velocidade global de troca, k_{obs} , que pode ser relacionada às razões de ionização do seguinte modo. Considerando o esquema 4, o processo de troca entre I e IV pode ocorrer de dois modos:

- (1) I e IV trocam-se diretamente por rotação interna;
- (2) I e IV trocam-se indiretamente por protonação, rotação interna e desprotonação.

As velocidades de protonação e desprotonação (k_1 e k_{-1}) são muito rápidas na escala de tempo de RMN, conforme



Esquema 4. Equilíbrios de protonação, desprotonação e rotação interna no *p*-anisaldeído⁹⁵.

demonstrado pela ausência de acoplamento mesmo nos ácidos mais fortes, e a consequência disto é que a velocidade observada k_{obs} pode ser considerada como sendo o resultado da competição direta entre os caminhos (1) e (2):

$$k_{obs} = k_{BH^+} [BH^+] + k_{BH_2^{2+}} [BH_2^{2+}], \text{ contanto que } [BH^+] + [BH_2^{2+}] = 1.$$

Uma vez que k_{BH^+} e $k_{BH_2^{2+}}$ podem ser calculados a qualquer temperatura a partir dos valores de ΔG_{BH^+} e $\Delta G_{BH_2^{2+}}$ medidos acima, a razão de ionização pode ser expressa como:

$$I = [BH_2^{2+}] / [BH^+] = (k_{BH^+} - k_{obs}) / (k_{obs} - k_{BH_2^{2+}})$$

Isto significa que a razão de ionização pode ser calculada com a condição de que $k_{BH^+} < k_{obs} < k_{BH_2^{2+}}$. Devido à grande diferença na energia de ativação entre os dois processos, k_{obs} é extremamente sensível à concentração de BH_2^{2+} .

Razões de ionização da ordem de 10^{-4} podem ser facilmente medidas. Pela técnica espectrofotométrica clássica e o método do deslocamento químico previamente abordado, pode-se estimar $\log I$ sobre cerca de duas unidades ($1 < I < 15$). Entretanto, considerando que a precisão de ΔG_{obs} estimada pela análise completa da forma de linha é de cerca de 2 kJ.mol^{-1} , a determinação de I pelo método de troca direta cobre aproximadamente cerca de 4 unidades de $\log I$ ($10^{-5} < I < 10^{-1}$) com o mesmo indicador.

A dependência de ΔG_{obs} com o conteúdo de SbF_5 em HSO_3F mostra que o método é bastante sensível quando I é muito pequeno⁹⁵. Entretanto, quando a razão de ionização atinge o valor de 0.5, quase toda a troca ocorre através do caminho de energia menor e por esta razão a velocidade observada é muito próxima do limite superior para possibilitar a determinação de I . Combinando este método com o do deslocamento químico (que é sensível na faixa de 0.05-20 para a razão de ionização), a acidez pode ser medida sobre mais que 5 unidades de H_0 usando o mesmo indicador. A figura 5 mostra a complementaridade dos dois métodos.

A despeito das vantagens evidentes dos métodos de ressonância, dois pontos têm de ser considerados quando se expressa os resultados das medidas de acidez. Primeiro, a concentração

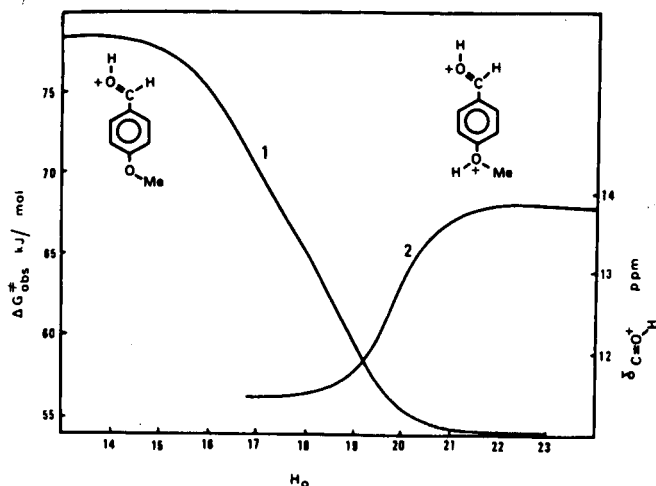


Figura 5. Complementaridade entre os dois métodos de ressonância: variação da acidez com a razão de ionização do indicador. (1): análise de forma de linha; (2): medida de deslocamento químico⁹⁵.

do indicador não pode ser negligenciada como no método espectrofotométrico e deveria ser levada em consideração nos cálculos de acidez, especialmente quando a espécie BH_2^{2+} está em baixa concentração. Segundo, aldeídos e cetonas que têm sido geralmente empregados nos métodos de ressonância não são bases de Hammett verdadeiras e a acidez assim medida deveria ser considerada apenas de modo relativo.

O estudo de catalisadores sólidos ácidos por RMN aumentou expressivamente devido ao desenvolvimento de técnicas especiais, principalmente "magic angle spinning" (MAS)⁹⁶⁻¹⁰². Moléculas "probe" como piridina e acetonitrila⁹⁸ são utilizadas para determinar os sítios ácidos de Brønsted e de Lewis.

AGRADECIMENTOS

A autora agradece ao CNPq pelo apoio financeiro, ao Prof. Oswaldo Felipe Jr. pela sugestão de escrita deste trabalho, ao Dr. Ivan P. A. Campos e ao Prof. Norberto S. Gonçalves pelas discussões e sugestões. A autora também agradece ao Prof. Dr. Oswaldo Sala pelo apoio constante durante a realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- Hall, N. F.; Conant, J. B.; *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, *49*, 3047.
- Gillespie, R. J.; *Acc. Chem. Res.* **1968**, *1*, 202.
- Howells, R. D.; Mc Cown, J. D.; *Chem. Rev.* **1977**, *69*.
- Olah, G. A.; *Chem. Eng. News* **1967**, *45*, 761.
- Olah, G. A.; *Science* **1970**, *168*, 1298
- Olah, G. A.; "Carbocations and Electrophilic Reactions", Wiley Interscience, New York, 1973.
- Olah, G. A.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 173.
- Sommer, J.; Olah, G. A.; *La Recherche* **1979**, *10*, 624.
- Olah, G. A.; Prakash, G. K. S.; Sommer, J.; *Science* **1979**, *206*, 13.
- Olah, G. A.; Prakash, G. K. S.; Sommer, J.; "Superacids", Wiley Interscience, New York, 1985.
- Tanabe, K.; Misono, M.; Ono, Y.; Hattori, H.; "New Solid Acids and Bases, Their Catalytic Properties", Tokyo Kodansha, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1989.
- Arata, K.; *Adv. Catal.* **1990**, *37*, 165.
- Arrhenius, S.; *Z. Phys. Chem.* **1887**, *1*, 631.
- Brønsted, J. N.; *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.* **1923**, *42*, 719.
- Lewis, G. N.; "Valency and Structure of Atoms and Molecules", American Chemical Society Monographs, The Chemical Catalog Co., New York, 1923.

16. Hammett, L. P.; Deyrup, A. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 2721.
17. Gillespie, R. J.; Peel, T. E.; *Adv. Phys. Org. Chem.* **1972**, *9*, 1.
18. Gillespie, R. J.; Peel, T. E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5173.
19. Hino, M.; Arata, K.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 1148.
20. Hino, M.; Arata, K.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 851.
21. Hino, M.; Arata, K.; *Chem. Lett.* **1979**, 1259.
22. Arata, K.; Hino, M.; *Appl. Catal.* **1990**, *59*, 197.
23. Matsushashi, H.; Hino, M.; Arata, K.; *Chem. Lett.* **1988**, 1027.
24. Arata, K.; Hino, M.; *React. Kinet. Catal. Lett.* **1984**, *25*, 143.
25. Jin, T.; Machida, M.; Yamaguchi, T.; Tanabe, K.; *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4396.
26. Yamaguchi, T.; Jin, T.; Tanabe, K.; *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 3148.
27. Hsu, C. Y.; Heimbuch, C. R.; Armes, C. T.; Gates, C. T.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1645.
28. Adeeva, V.; Lei, G. D.; Sachtler, W. M. H.; *Appl. Catal. A* **1994**, *118*, L11-L15.
29. Tanabe, K.; Hattori, H.; *Chem. Lett.* **1976**, 625.
30. Takahashi, O.; Yamaguchi, T.; Sakuhara, T.; Hattori, H.; Tanabe, K.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 1807.
31. Hattori, H.; Takahashi, O.; Takagi, M.; Tanabe, K.; *J. Catal.* **1981**, *68*, 132.
32. Ayame, A.; Ohta, K.; Izumizawa, T.; Sawada, G.; Zhang, G.; Sato, H.; Kakizaki, H.; *Shokubai* **1988**, *30*, 72.
33. Ayame, A.; Izumizawa, T.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 645.
34. Ayame, A.; Sawada, G.; Sato, H.; Zhang, G.; Ohta, T.; Izumizawa, T.; *Appl. Catal.* **1989**, *48*, 25.
35. Drago, R. S.; Getty, E. E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3311.
36. Drago, R. S.; Getty, E. E.; *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1186.
37. Drago, R. S.; Petrosius, S. C.; Chronister, C.; *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 367.
38. Drago, R. S.; Petrosius, S. C.; Kaufman, P. B.; *New J. Chem.* **1994**, *18*, 937.
39. Olah, G. A.; *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 330.
40. Olah, G. A.; Iyer, P. S.; Prakash, G. K. S.; *Synthesis* (1986) 513.
41. Saunders, M.; Budiansky, S. P.; *Tetrahedron* **1979**, *35*, 929.
42. Waller, F. J.; *Catal. Rev.* **1986**, *28*, 1.
43. Waller, F. J.; *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1987**, *15*, 69.
44. Waller, F. J.; Warren Van Scoyoc, R.; *Chemtech* **1987**, 438.
45. Bartlett, N.; Mcquillan, B. W.; "Intercalation Chemistry", in *Material Science and Technology Series*, Academic Press, New York, 1982.
46. Fosman, W. C.; Dziemisrowicz, T.; Leong, K.; Carl, D.; *Synt. Met.* **1983**, *5*, 77.
47. Lalancette, J. M.; Lafontaine, J.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 815.
48. Olah, G. A.; Kaspi, J.; *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 3046.
49. Yoneda, N.; Fukuhara, T.; Abe, T.; Suzuki, A.; Kudo, K.; *Chem. Lett.* **1981**, 1485.
50. Lalancette, J. M.; Fournier-Breault, M. J.; Thiffault, R.; *Can. J. Chem.* **1974**, *52*, 589.
51. Olah, G. A.; Kaspi, J.; Bukala, J.; *J. Org. Chem.* **1987**, *42*, 4187.
52. Le Normand, F.; Fajula, F.; Gault, F.; Sommer, J.; *Nouv. J. Chim.* **1982**, *6*, 411.
53. Laali, K.; Sommer, J.; *Nouv. J. Chim.* **1981**, *5*, 469.
54. Laali, K.; Muller, M.; Sommer, J.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 1088.
55. Heinermann, J. J.; Gaaf, J.; *J. Mol. Catal.* **1981**, *11*, 215.
56. Norris, J. F.; Saunders, W. W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1901**, *23*, R85.
57. Kehrman, F.; Wentzel, F.; *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1901**, 3801.
58. Gomberg, M.; *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1902**, *35*, 1822.
59. Bayer, A.; Villiger, V.; *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1902**, *35*, 1189, 3013.
60. Meerwein, H.; Van Emster, K.; *Chem. Ber.* **1922**, *55*, 2500.
61. Ingold, C. K.; "Structure and Mechanisms in Organic Chemistry", Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 1953.
62. Meerwein, H.; in "Methoden der Organischen Chemie"; 4a. ed., E. Müller Ed., Vol. VI/3, pag. 329, Thieme, Stuttgart, 1965.
63. Seel, F. Z.; *Anorg. Alg. Chem.* **1943**, *250*, 331.
64. Seel, F. Z.; *Anorg. Alg. Chem.* **1943**, *252*, 24.
65. Olah, G. A.; Toghlyesi, W. S.; Kuhn, S. J.; Moffatt, M. E.; Bastien, J. I.; Baker, E. B.; *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1378.
66. Olah, G. A.; Baker, E. B.; Evans, J. C.; Toghlyesi, W. S.; McIntyre, J. S.; Bastien, J. I.; *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1360.
67. Olah, G. A.; Commeyras, A.; De Member, J.; Bribes, J. L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 459.
68. Olah, G. A.; Schleyer, P. v. R.; "Carbonium Ions", Wiley Interscience, New York, Vol. I, 1968; Vol. II, 1970; Vol. III, 1972; Vol. IV, 1973; vol. V, 1976.
69. Olah, G. A.; *Top. Curr. Chem.* **1979**, *80*, 21.
70. Olah, G. A.; Lukas, J.; *J. Amer. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2227.
71. Olah, G. A.; Lukas, J.; *J. Amer. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 4739.
72. Bickel, A. F.; Gaasbeek, G. J.; Hogeveen, H.; Oelderick, J. M.; Platteuw, J. C.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1967**, 634.
73. Hogeveen, H.; Gaasbeek, C. J.; *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.* **1968**, *87*, 319.
74. Olah, G. A.; Shen, J.; Schlosberg, R. H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3831.
75. Oka, T.; *Phys. Rev. Lett.* **1980**, *43*, 531.
76. Olah, G. A.; *Makrom. Chem. Makrom. Symp.* **1988**, *13-14*, 97.
77. Singer, A.; "Paraffins", Pergamon Press, New York, 1968, 695.
78. Iglesia, E.; Soled, S. L.; Kramer, G. M.; *J. Catal.* **1993**, *144*(1), 238.
79. Le Normand, F.; Fajula, F.; Sommer, J.; *Nouv. J. Chim.* **1982**, *6*, 291.
80. Bassir, M.; Torck, B.; Hellin, M.; *Appl. Catal.* **1988**, *38*(2), 211.
81. Olah, G. A.; White, A. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5801.
82. Olah, G. A.; Schlosberg, R. H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2726.
83. Roberts, D. T., Jr.; Calihan, L. E. *J. Macromol. Sci. (Chem.)* **1973**, *A7*(8), 1629.
84. Hammett, L. P.; Paul, M. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, *56*, 827.
85. Braude, E. A.; *J. Chem. Soc.* **1948**, 1971.
86. Paul, M. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 3236.
87. Jorgenson, M. J.; Hartter, D. R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 878.
88. Gillespie, R. J.; Peel, T. E.; Robinson, E. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 5083.
89. Kessler, H.; *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 237.
90. Gunther, H.; "NMR Spectroscopy", Wiley, New York, 1980.
91. Grunwald, E.; Loewenstein, A.; Meiboom, S.; *J. Chem. Phys.* **1957**, *27*, 630.

92. Levy, G. C., Cargioli, J. D., Racela, W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 6238.
93. Gold, V.; Laali, K.; Morris, K. P.; Zdunek, L. Z.; *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1980**, 851.
94. Sommer, J.; Jost, R.; Drakenberg, T.; *J. Chem. Soc., Perk. II* **1980**, 363.
95. Sommer, J.; Canivet, P.; Schwartz, S.; Rimmelin, P.; *Nouv. J. Chim.* **1981**, *5*, 45.
96. Freude, D.; Oehme, W.; Schniedel, H.; Staudte, B.; *J. Catal.* **1977**, *49*, 123.
97. Freude, D.; Pfeifer, H.; Ploss, W.; Staudte, B.; *J. Mol. Catal.* **1981**, *12*, 1.
98. Freude, D.; *Adv. Colloid Interface Sci.* **1985**, *23*, 21.
99. Pfeifer, H.; Freude, D.; Kärger, J.; *Z. Phys. Chem. Leipzig* **1988**, *269*, 320.
100. Pfeifer, H.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1988**, *84*, 3777.
101. Hunger, M.; Freude, D.; Pfeifer, H.; *Catal. Today* **1988**, *3*, 507.
102. Ernst, H.; *Z. Phys. Chem. Leipzig* **1988**, *269*, 1073.
103. Vogel, P.; "Carbocation Chemistry" in "Studies in Organic Chemistry", V.21, Elsevier, 1985.

Publicação financiada pela FAPESP