

Lewis-savak és Lewis-bázisok

Lewis-savak: elektronhiányos molekulák vagy ionok, amelyek legalacsonyabb energiájú üres molekulapályájuk révén elektronpár befogadására alkalmasak, tehát elektronpár-akceptorok.

Lewis-bázisok: nemkötő- vagy π -elektronpárt tartalmazó, negatív töltésű ionok vagy semleges molekulák, tehát elektronpár-donorok.

Lewis-savak és Lewis-bázisok jellemző tulajdonságai

(a felsorolt tulajdonságok a Lewis-savak akceptor- és a Lewis-bázisok donoratómjára vonatkoznak).

		kemény	lágy
sav	méret	kicsi	nagy
	pozitív töltéssűrűség	nagy	kicsi
	nemkötő elektronpár a vegyértékhéjban	nincs	van
	elektronegativitás	nagy	kicsi
	polarizálhatóság	kicsi	nagy
bázis	vegyértékelektron kötése	erős	gyenge
	negatív töltéssűrűség	nagy	kicsi
	oxidálhatóság	nehéz	könnyű
	elektronegativitás	nagy	kicsi
	polarizálhatóság	kicsi	nagy

Példák:

Kemény savak

H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} ,
 BF_3 , $AlCl_3$, SO_3 , RCO^+ (acílium ion),
 CO_2 .

Lágy savak

Cu^+ , Ag^+ , Hg^+ , Hg^{2+} , I^+ , Br^+ , I_2 , Br_2
 $GaCl_3$, BH_3 , karbénok.

Kemény bázisok

H_2O , OH^- , F^- , CH_3COO^- , ROH ,
 RO^- , R_2O , NH_3 , RNH_2 .

Lágy bázisok

R_2S , RSH , RS^- , I^- , SCN^- , CN^- ,
 etén, benzol.

Kemény savak (hard acids) kemény bázisokkal (hard bases), lágy savak (soft acids) lágy bázisokkal (soft bases) reagálnak szívesen, vagyis a képződő komplexek stabilitása nagyobb, ha mindkét komponens egyaránt kemény vagy lágy.

A kemény savak legkisebb energiájú üres pályájának (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) az energiaértéke viszonylag magas. A kemény bázisok legnagyobb energiájú betöltött molekulapályájának (highest occupied molecular orbital, HOMO) energiaértéke viszont relatíve alacsony. Ennek megfelelően kemény savak és kemény bázisok esetében a HOMO-LUMO (határ-molekulapályák, frontier orbitals) közötti energiakülönbség aránylag

nagy, így jelentős energiacsökkenéssel járó HOMO-LUMO kölcsönhatás és kovalens kötés az ilyen molekulák között nem jön létre. A komplexet ilyen esetben erős elektrosztatikus kölcsönhatás, azaz ionos kötés tartja össze.

A lágú savak és lágú bázisok esetében a HOMO-LUMO energiakülönbség viszonylag kicsi, így a molekulapályák kölcsönhatása révén erős kovalens kötés jöhet létre, ami a komplexnek nagy stabilitást kölcsönöz. Kemény sav – lágú bázis vagy lágú sav – kemény bázis kölcsönhatásakor a komplex stabilitása kicsi, mert sem erős kovalens kötés, sem megfelelő nagyságú elektrosztatikus vonzás nem alakul ki a reakciópartnerek között.

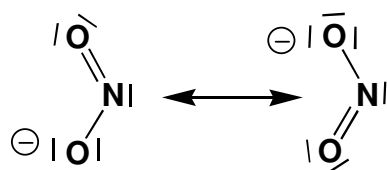
A kemény és lágú savakra, illetve bázisokra vonatkozó elmélet a nukleofilek és elektrofilek között lejátszódó reakciókra is alkalmazható. A kemény elektrofil kemény nukleofillel, a lágú elektrofil lágú nukleofillel reagál készségesebben.

A határ-molekulapályák elmélete (FMO-elmélet) szerint a kemény elektrofilek és a kemény nukleofilek kölcsönhatásában a HOMO-LUMO kölcsönhatás nem jelentős, a komplexet az ellentétes töltések vonzása tartja össze, ezért az ilyen reakciókat töltéskontrollált reakcióknak nevezzük. A lágú elektrofilek és a lágú nukleofilek reakciójában a HOMO-LUMO kölcsönhatás jelentős energianyereséggel jár, így ezeket a reakciókat pályakontrollált reakcióknak nevezzük.

A fentebb szereplő példákból látható, hogy a brómkation és a brómmolekula lágú elektrofilek, míg az etén (olefin) lágú nukleofil, így az elektrofil brómaddíció szén - szén többszörös kötésre pályakontrollált reakciónak tekinthető, tehát jogosult a HOMO-LUMO kölcsönhatás figyelembe vétele (lásd az elektrofil addícióknál). Ugyanez vonatkozik a Hg^{2+} ionok többszörös kötésre történő addíciójára is, lásd ugyanott.

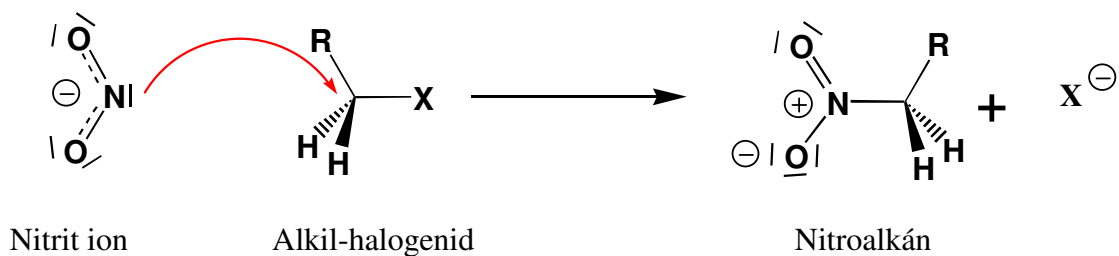
Ambidens nukleofilek

Számos nukleofilnek két (vagy több) eltérő sajátosságú (keményebb vagy lágúabb) reaktív centruma van. Az ilyen nukleofileket ambidens nukleofileknek nevezzük. Egy adott elektrofilel lejátszódó reakció kimenetelét több tényező befolyásolja (pl. kemény és lágú jelleg, ionasszociációk, oldószerhatás stb. $\text{S}_{\text{N}}1$ -típusú szubsztitúciókban inkább a kemény, $\text{S}_{\text{N}}2$ -típusú szubsztitúciókban inkább a lágú centrum vesz részt. Ambidens nukleofil pl. a nitrit anion, amelyből nitroalkán vagy alkil-nitrit keletkezhet fő termékként attól függően, hogy a lágúabb nitrogénatom, vagy a keményebb oxigénatom hajtja-e végre a támadást az alkil-halogenid elektrofil szénatomján.

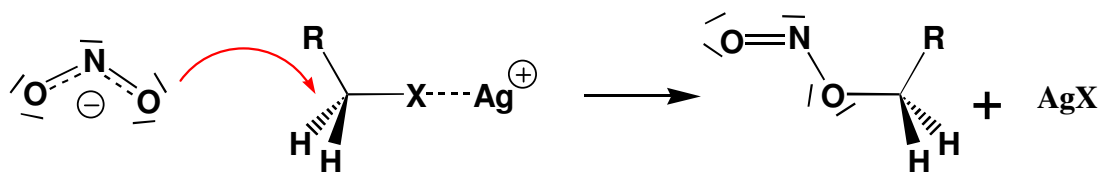


Nitrit ion: a határszerkezetek alapján a negatív töltés az oxigéneken delokalizálódik („keményebb” centrum), de a nitrogénnek is van magános elektrópárja („lágúabb” centrum).

$\text{S}_{\text{N}}2$ -típusú szubsztitúcióban az ambidens nukleofil lágúabb centruma, azaz a nitrogénatom hajtja végre inkább a nukleofil támadást és nitroalkán keletkezik (fő termékként).



Az ezüst ion elősegíti a halogenid ion leválását (a reakció „S_N1-szerűbb” lesz), az elektrofil centrum így keményebbé válik, ennek megfelelően a nitrit ion ez esetben inkább a keményebb nukleofil oxigéncentrumával reagál és alkil-nitrit keletkezik (fő termékként).



Az anionok nukleofilitása az oldószertől is függ. A kisméretű, nagy töltéssűrűségű kemény bázisok protikus oldószerekben hidrogénkötések kialakulása révén erősen szolvatálódnak, reakciókészségük ilyen körülmények között ezért kicsi. A nagy térkitöltésű, kis töltéssűrűségű lágy nukleofilek, különösen azok, amelyekben a negatív töltés delokalizálódhat, csak gyenge hidrogénkötést tudnak képezni, reaktivitásuk ezért protikus közegben is nagy. Dipoláris aprotikus oldószerekben (pl. dimetil-formamidban) viszont a kevésbé szolvatálódó kemény bázisok reaktívabbak, mint a polarizációs hatások révén jobban szolvatálódó lágy bázisok. Elektromos töltéssel nem rendelkező nukleofilek reaktivitása a periódusos rendszer oszlopaiban lefelé haladva növekszik.