

ACIDI E BASI di Lewis (1923-1930)

Acido: sostanza capace di accettare una coppia di elettroni (A)

Base: sostanza capace di donare una coppia di elettroni (:B)

[Per Brønsted, si parlava di trasferimento di protoni]

In una reazione acido-base di Lewis si forma il **complesso A-B**

L'acidità e basicità di Lewis sono concetti **termodinamici** (equilibri)

Il comportamento accettore o donatore in termini cinetici (velocità di reazione) viene caratterizzato dai termini **elettrofilo** e **nucleofilo**

In una reazione acido-base di Brønsted, il trasferimento di protoni avviene secondo :

$$HA + B \rightleftharpoons HB^+ + A^-$$

per Lewis, **non è HA l'acido**, ma H^+ , che accetta elettroni dalla base B

Quindi B è una base sia di Brønsted che di Lewis
(gli accettori di protoni sono anche donatori di elettroni)

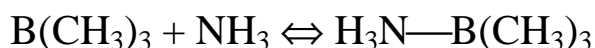
Per Lewis, HA **esibisce comportamento acido**, una volta che libera H^+ !

Quali classi di composti sono acidi di Lewis ?

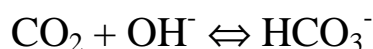
1. Cationi metallici, capaci di ricevere donazione da molecole d'acqua (idratazione) o altri leganti (basi di Lewis):



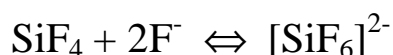
2. Molecole neutre che posseggono un ottetto **incompleto** (elettron deficienti) che reagiscono con donatori di elettroni :



3. Molecole neutre che posseggono ottetti **completi** ma che possono riarrangiare gli elettroni di valenza per un effetto donatore da parte di una base di Lewis :

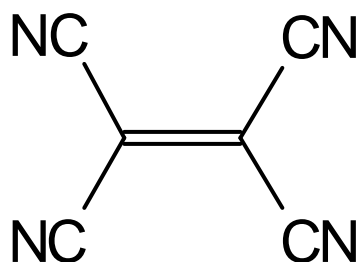


4. Molecole o ioni capaci di **espandere** l'ottetto per accettare una coppia di elettroni da una base di Lewis



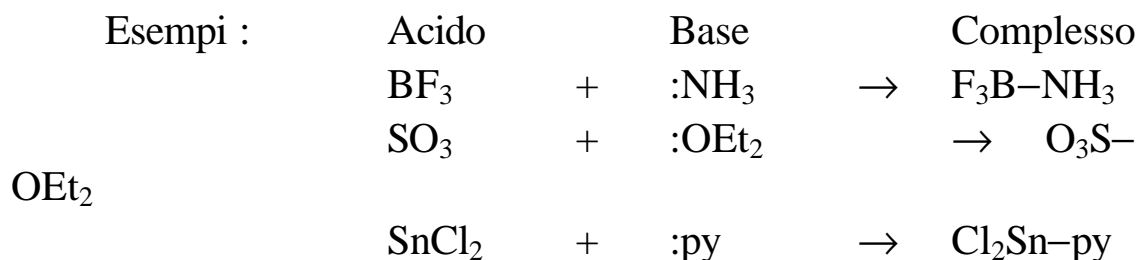
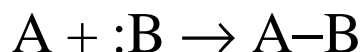
5. Molecole ad ottetto completo che possono utilizzare orbitali di non legame vuoti a bassa energia

Alogeni, Tetracianoetilene (TCNE) :



I tipi fondamentali di reazione acido-base di Lewis

1. Formazione del complesso (o addotto) in fase gassosa :



Tutte queste molecole esistono e sono stabili in fase **gassosa** (*nessun solvente è presente*): ciò permette di studiarne la natura e la termochimica in modo molto accurato

Dal punto di vista quantomeccanico, se $E_{\text{HOMO}(\text{B})} \approx E_{\text{LUMO}(\text{A})}$
 Si ha donazione di una coppia di elettroni da :B ad A

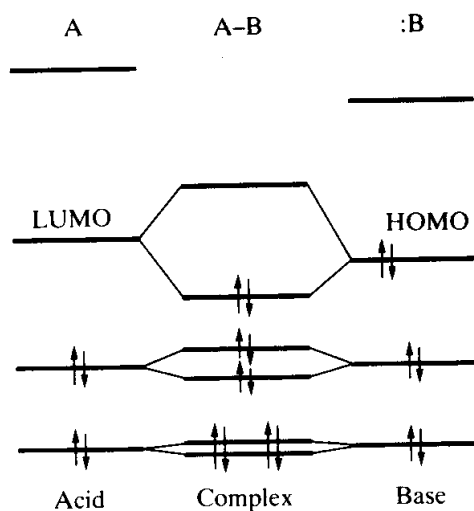
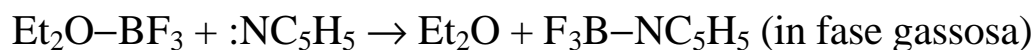
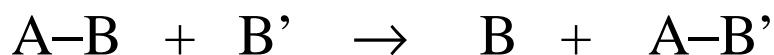
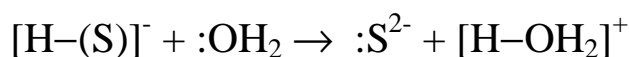
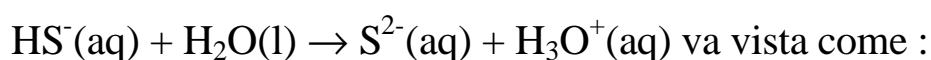


Fig. 6.1 Localized molecular orbital representation of the interaction between frontier orbitals in the formation of a complex between a Lewis acid A and a Lewis base :B.

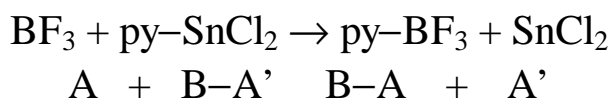
2. Reazioni di spostamento di una base di Lewis da parte di un'altra:
reazione di *sostituzione*



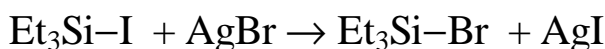
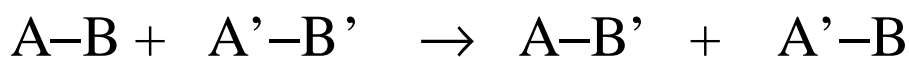
Tutte le reazioni acido-base di Brønsted sono reazioni di **spostamento**



E' possibile anche spostare non basi, ma acidi :



3. Reazioni di metatesi (scambio di partners) : *doppia sostituzione*



Perché avviene questa reazione e non quella opposta ? La spiegazione termodinamica sta nella maggior insolubilità di AgI (rispetto ad AgBr)

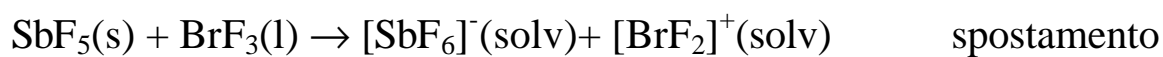
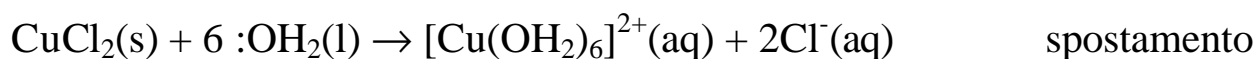
In soluzione acquosa : $AgBr + I^- \rightarrow AgI + Br^-$ che K_{eq} ha ?

$$K_{eq} = [Br^-]/[I^-] = [Ag^+][Br^-]/[Ag^+][I^-] = K_s(AgBr)/K_s(AgI) = 10^{-13}/10^{-17} = 10^4$$

4. Reazioni con solventi acidi o basici

Quasi tutti i solventi hanno capacità acide o basiche di Lewis
(tranne gli idrocarburi saturi !)

Quindi la reazione con un solvente è tipicamente una reazione di
spostamento (o, qualche volta, di **metatesi**) !



Forza degli acidi e basi di Lewis

Per la reazione : $A + :B \rightleftharpoons A-B$, la spontaneità è espressa da :

$$K_f = \frac{[A-B]}{[A][B]}, \text{ con } \Delta G^\circ = -RT \ln K_f$$

K_f = costante di formazione del complesso

Se scelgo un acido di riferimento comune A, posso valutare le stabilità relative (e la forza) delle basi B (in funzione delle K_f)

Se l'acido di riferimento è H^+ , $K_f = 1/K_a$!

Quali sono i fattori che influenzano la forza di A e B (ovvero K_f) ?

Tipicamente :

1. La forza del legame A–B (effetti elettronici)
2. L'entità del riarrangiamento elettronico e geometrico di A e B nella formazione del complesso
3. L'entità delle interazioni steriche tra i gruppi sostituenti su A e B
4. In soluzione, solvatazione di A, B ed A-B

Effetti elettronici

Per H^+ , dallo studio delle A_p (ed A_p') si osservava una diretta correlazione tra la forza degli acidi e la natura dell'eteroatomo coinvolto (HF, H_2O , NH_3 , CH_4 ; HF, HCl, HBr, HI)

Per la grande varietà degli acidi di Lewis, queste correlazioni non sono così evidenti

Dalla teoria hard-soft di R.G.Pearson, Arland, Chatt e Davies hanno separato acidi e basi in classi :

Per gli acidi,

Classe A sono quelli che legano preferenzialmente $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$

Classe B sono quelli che legano preferenzialmente $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$

Classe A : il legame dipende essenzialmente da un modello elettrostatico

$$\xi = z^2/r \quad \text{legame principalmente } \textit{ionico} ([AlF_6]^{3-})$$

HARD

Classe B, la forza del legame dipende dalla alta polarizzabilità
(risposta della nuvola elettronica alle perturbazioni)

legame principalmente *covalente* ($[HgI_4]_{2-}$)

SOFT

Regola empirica :

Acidi Hard tendono a legarsi a basi Hard

Acidi Soft tendono a legarsi a basi Soft

Table 6.1. The classification of Lewis acids and bases†

	Hard	Borderline	Soft
Acids	H^+, Li^+, Na^+, K^+ $Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}$ Cr^{3+}, SO_3, BF_3	$Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$ $Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}$ SO_2, BBr_3	$Cu^+, Ag^+, Au^+, Tl^+, Hg^+$ $Pd^{2+}, Cd^{2+}, Pt^{2+}, Hg^{2+}$ BH_3
Bases	F^-, OH^-, H_2O, NH_3 $CO_3^{2-}, NO_3^-, O^{2-}$ $SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, ClO_4^-$	NO_2^-, SO_3^{2-}, Br^- N_3^-, N_2 C_6H_5N, SCN^-	H^-, R^-, CN^-, CO, I^- SCN^-, R_3P, C_6H_6 R_2S

† The italicized element is the site of attachment to which the classification refers.

Anche molecole neutre possono essere acidi o basi (hard o soft)

Il fenolo C_6H_6OH si lega preferenzialmente a Et_2O piuttosto che a Et_2S : **H**

Lo iodio I_2 preferisce invece Et_2S : **S**

Come si interpreta dal punto di vista MO il comportamento **H-S** ?

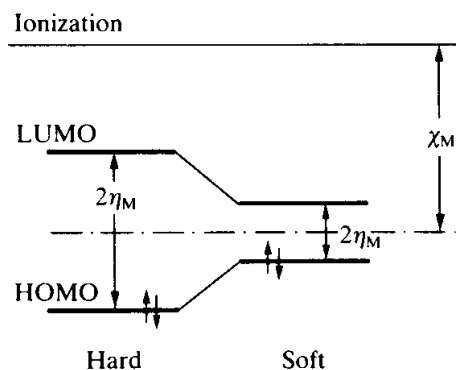


Fig. 6.2 The relation between the frontier orbital separation in a molecule and the molecular hardness η_M . Both molecules have the same absolute molecular electronegativity χ_M .

Di fronte ad una perturbazione dall'esterno, **H**, che ha HOMO e LUMO ben separati, non modifica per niente la sua distribuzione elettronica.
L'interazione coi leganti è elettrostatica. **H non è polarizzabile.**

Invece, **S**, che ha HOMO e LUMO più vicini, può riarrangiare, almeno in parte, la sua nuvola senza spendere troppa energia : **S è polarizzabile.**

Conseguenze chimiche della teoria H-S.

1. La classificazione degli elementi (Goldschmidt) in litofili (Li, Na, Ti, Al, Cr, etc.) e calcofili (Ag, Zn, Cd, Pb, Sn, Bi, etc.) era basata sull'osservazione delle affinità relative per O^{2-} , o S^{2-} (e selenio - tellurio)

Analogamente, i minerali *comuni* di Fe, Co, Ni e Cu sono *solfuri*, mentre il calcio si trova come carbonato (calcite), solfato(gesso) o fosfato (apatite)

2. Comportamento chimico di stati di ossidazioni diversi :

Alti stati di ossidazione : legame prevalentemente elettrostatico **H**

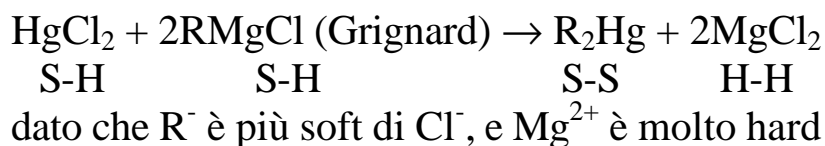
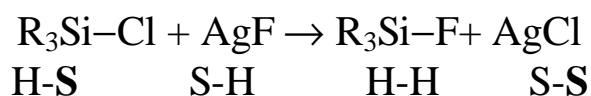
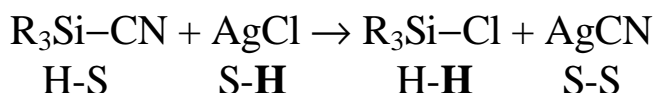
Bassi stati di ossidazione : grossa percentuale di covalenza **S**

F^- ed O^{2-} stabilizzano **alti** stati di ossidazione non comuni :

$Ag(II)$ in $[AgF_4]^{2-}$ ed AgO ; $Fe(VI)$ in $[FeO_4]^{2-}$; $Os(VIII)$ in OsO_4

Basi molto **soft** (CO, areni, etc.) stabilizzano **bassi** stati di ossidazione
 $Cr(0)$ in $Cr(CO)_6$ e $Cr(C_6H_6)_2$; $Co(-I)$ in $[Co(CO)_4]^-$; $Fe(-II)$ in $[Fe(CO)_4]^{2-}$!

3. Previsione della direzione di spontaneità in una reazione di metatesi



4. Previsione della modalità di coordinazione di basi **polidentate**

SCN^- può legare via S (soft) o via N (hard)

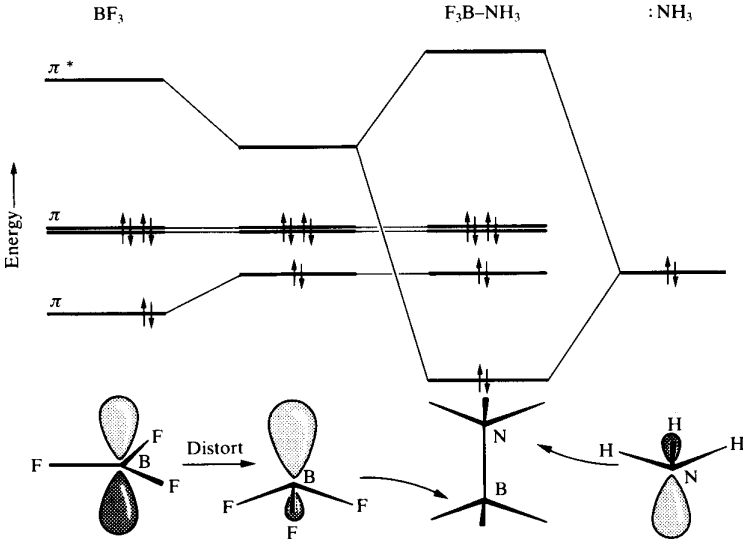
Acido tiocianico : $H-NCS$; complessi di Pt(II) : $Pt-SCN$

Riarrangiamenti strutturali

Quando sono in gioco effetti di questo tipo, c'è un contributo destabilizzante al ΔG° (perturbazioni allo stato fondamentale dei reagenti)

Esempio : Reazione di BF_3 con base ($:NH_3$)

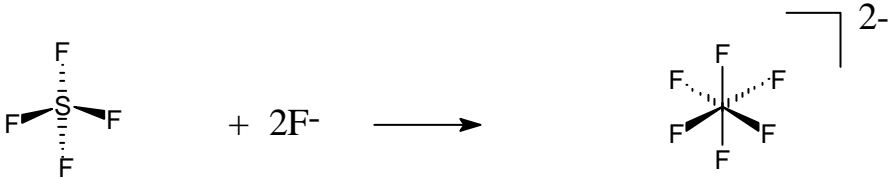
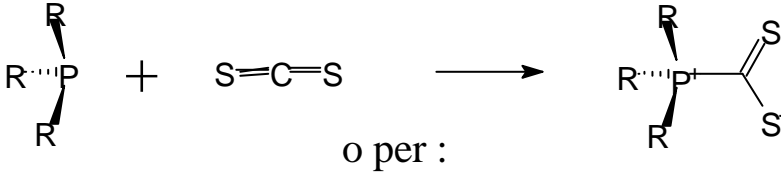
BF_3 (trigonale) diventa piramidale, con il LUMO non più di tipo p_z ma sp^3



Passaggi logici (meccanicistici ?) :

A) Distorsione ; B) Avvicinamento B-N ; C) Formazione del Legame

Analogamente per :



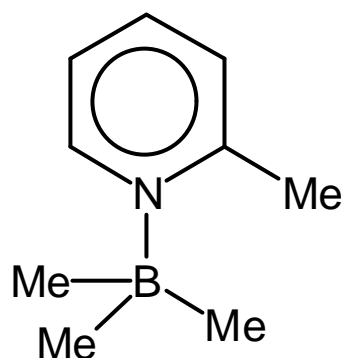
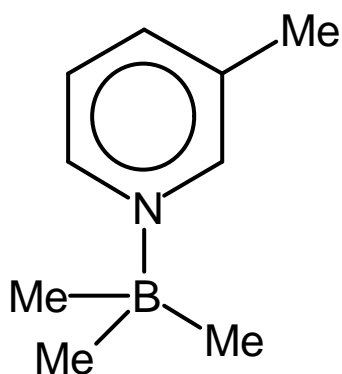
Effetti sterici

Per le reazioni di $B(CH_3)_3$ con piridine (ev. sostituite)

a)	$\Delta H^\circ = -71 \text{ kJ mol}^{-1}$	piridina
b)	$\Delta H^\circ = -74 \text{ kJ mol}^{-1}$	3-metilpiridina (meta)
c)	$\Delta H^\circ = -42 \text{ kJ mol}^{-1}$	2-metilpiridina (orto)

per b) c'è un *piccolo* effetto induttivo di $-CH_3$

per c) c'è una grossa destabilizzazione sterica (orto- CH_3)



Inoltre, se i sostituenti sul boro sono ramificati (tipo isopropile), la distorsione da planare trigonale verso piramidale sarà sfavorita :

$B(i-C_3H_7)_3$ è meno acido di $B(CH_3)_3$!

o anche, $P(C_2H_5)_3$ sarà meno basico di $P(C_2H_4)_3CH$ (biciclico)

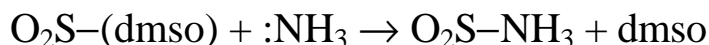
Influenze del solvente

I fenomeni di solvatazione, solubilità etc., possono essere ricondotti alle proprietà acido-base (di Lewis) dei solventi (oltre che alla costante dielettrica ϵ_r)

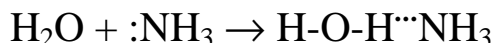
La maggior parte dei solventi ha carattere basico per la presenza di eteroatomi con doppietti liberi :

Acqua, alcoli, ammine, DMSO (ambidentato), DMF, acetone, acetonitrile

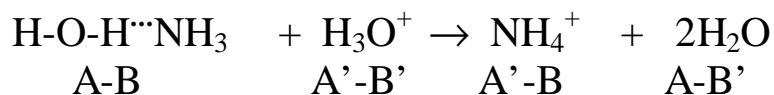
In questi solventi, le tipiche reazioni acido-base sono di **spostamento** :



La formazione di legami ad idrogeno è un effetto acido-base del solvente



che può rompersi per reazione di **metatesi**



Parametri empirici di solvatazione

Per le basi :B

Per la reazione $\text{SbCl}_5 + \text{B} \rightarrow \text{SbCl}_5\text{-B} \quad \Delta\text{H}^\circ$
 Reazione a 25°C in 1,2-dicloroetano (Gutmann, 1968)

D.N. (Donor Number) = $-\Delta\text{H}^\circ$ (in kcal mol⁻¹)

Per gli acidi, si usa l'**A.N. (Acceptor Number)**

Basato sul ³¹P NMR shift di PPh₃P=O : Scala 0 per esano e 100 SbCl₅

Table 6.2. Donor and acceptor numbers and relative permittivities (dielectric constants) at 25°C

Solvent	D.N.	A.N.	ϵ_r
Acetic acid		52.9	6.2
Acetone	17.0	12.5	20.7
Benzene	0.1	8.2	2.3
Carbon tetrachloride		8.6	2.2
Diethyl ether	19.2	3.9	4.3
Dimethylsulfoxide	29.8	19.3	45
Ethanol	19.0	37.1	24.3
Pyridine	33.1	14.2	12.3
Tetrahydrofuran	20.0	8.0	7.3
Water	18	54.8	81.7

Source: V. Guttman, *Coordination chemistry in nonaqueous solutions*. Springer-Verlag, Berlin (1968).

Alti D.N. Base Forte ; Alti A.N. Acido Forte

Correlazioni termodinamiche

Per una reazione acido-base di Lewis (in fase gassosa)

$$-\Delta H^\circ = E_A E_B + C_A C_B \text{ kJ mol}^{-1}$$

Equazione di Drago-Weyland

Table 6.3. Drago-Wayland parameters for some acids and bases*

	<i>E</i>	<i>C</i>
<i>Acids</i>		
Antimony pentachloride	15.1	10.5
Boron trifluoride	20.2	3.31
Iodine	2.05	2.05
Iodine monochloride	10.4	1.70
Phenol	8.86	0.904
Sulfur dioxide	1.88	1.65
Trichloromethane	6.18	0.325
Trimethylboron	12.6	3.48
<i>Bases</i>		
Ammonia	2.78	7.08
Benzene	0.23	2.9
Methylamine	1.30	5.88
<i>p</i> -Dioxane	2.23	4.87
Pyridine	1.17	6.40
Trimethylphosphine	0.84	6.55

* *E* and *C* parameters are often reported to give ΔH in kcal mol⁻¹; we have multiplied both by $\sqrt{4.184}$ to obtain ΔH in kJ mol⁻¹.

[E = elettrostatico ; C = covalente]

Errore tipico $\pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$

Esempi :

Formazione del complesso $(\text{CH}_3)_3\text{B}-\text{NH}_3$ $\Delta H^\circ(\text{oss}) = -57.5 \text{ kJ mol}^{-1}$

Eq. Drago-Weyland : $-\Delta H^\circ = 12.6 \times 2.78 + 3.48 \times 7.08 = 59.7 \text{ kJ mol}^{-1}$

Formazione del complesso $\text{O}_2\text{S}-\text{C}_6\text{H}_6$ $\Delta H^\circ(\text{oss}) = -4.2 \text{ kJ mol}^{-1}$

Eq. Drago-Weyland : $-\Delta H^\circ = 1.88 \times 0.23 + 1.65 \times 2.9 = 5.2 \text{ kJ mol}^{-1}$

Problema N.1 :

[E = elettrostatico ; C = covalente] :

queste le premesse del modello, ma non c'è correlazione specifica

Problema N.2 :

Il modello *fenomenologico* non permette di stimare correttamente valori di ΔH° particolarmente negativi

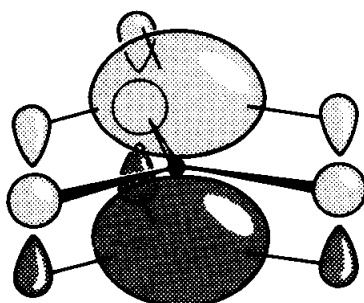
Acidi di Lewis tipici

Alogenuri di Boro BX_3 :

La stabilità dei complessi $\text{X}_3\text{B}-\text{D}$ aumenta nell'ordine $\text{BF}_3 < \text{BCl}_3 < \text{BBr}_3$

Sulla scorta di effetti sterici, e soprattutto elettronici ($\text{C}_\text{F} > \text{C}_\text{Cl} > \text{C}_\text{Br}$), ci aspetteremmo BF_3 molto più acido per effetto induttivo **-I**

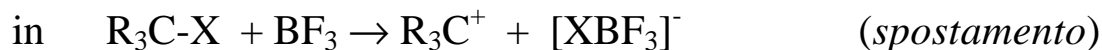
Invece, in BF_3 c'è grossa sovrapposizione $p(\text{F})$ con $p_z(\text{B})$: sono vicini nello spazio e simili in energia :



4 BX_3

Distorcere BF_3 a piramidale costa in termini di coniugazione $p-p$

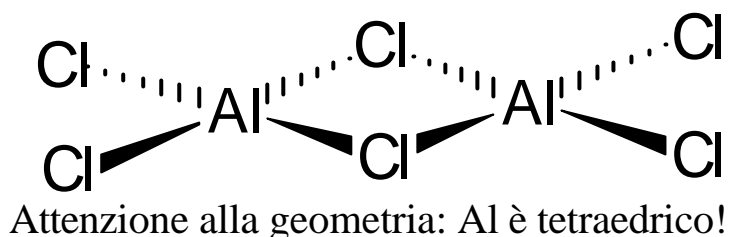
BF_3 è un acido molto utilizzato come catalizzatore industriale :
è capace di formare carbocationi astraendo gruppi basici (alogeni, OH)



BF_3 (è un gas) viene utilizzato in soluzione di Et_2O : $\text{Et}_2\text{O}-\text{BF}_3$

Alogenuri di Alluminio :

Mentre i vari BX_3 ($X=F, Cl, Br$) sono monomeri in fase gassosa, gli AlX_3 sono dimeri secondo Al_2X_6

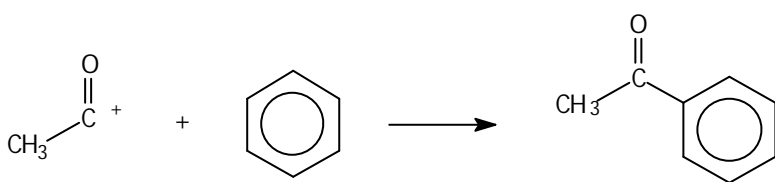
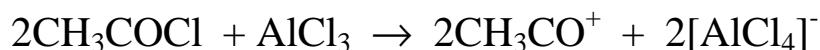


Questo perché nei periodi superiori al II, il coinvolgimento di orbitali p_z per fare legami multipli è molto limitata

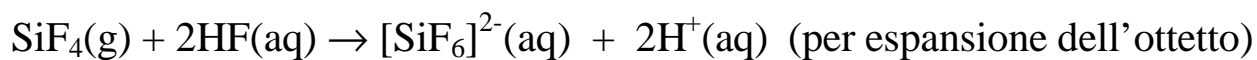
La dimerizzazione di $AlCl_3$ è un processo in cui ogni molecola monomerica si comporta sia da **acido** (Al) che da **base** (Cl)

$AlCl_3$ è un catalizzatore molto usato in chimica organica (e nell'industria delle materie plastiche), per le sue proprietà acide di Lewis.

Es. : Acilazione aromatica di Friedel-Crafts

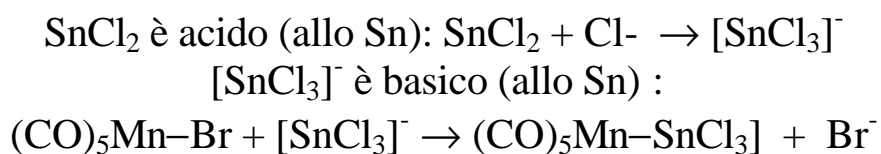


Complessi di silicio e stagno



HF è reattivo anche verso SiO_2 , da cui sposta O^{2-} (HF **corrode** il vetro)

L'acidità cresce *normalmente* nella sequenza $SiI_4 < SiBr_4 < SiCl_4 < SiF_4$
(non come BX_3)



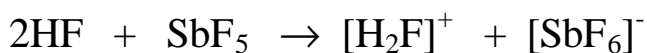
Sn: 6VE's; acido

Sn: 8VE's: base



Composti dell'antimonio :

SbF_5 è uno degli acidi di Lewis più studiati, e viene usato per produrre acidi di Lewis molto forti, come $[\text{H}_2\text{F}]^+$

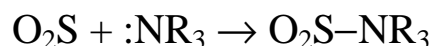


o il **superacido** $[\text{H}_2\text{SO}_2\text{F}]^+$, capace di protonare praticamente tutti i composti organici (tranne gli alcani)



Complessi dello zolfo

SO₂ è un acido di Lewis debole secondo :



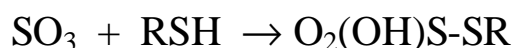
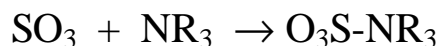
ma può comportarsi da base per donazione tramite doppietto all'O o allo S

Con SbF₅ lega tramite O : OSO-SbF₅

Con [Ir(PPh₃)₂(CO)Cl] (complesso a 16 VE) lega tramite S

SO₃ è una base di Lewis molto debole, donando all'O :

SO₃ è un acido di Lewis forte secondo :



Complessi degli alogeni

I₂ è viola nel solido, nel gas ed in soluzioni di cloroformio ; in solventi donatori (acqua, acetone od etanolo) è marrone. Come mai ?

Tipicamente, I₂ e Br₂ sono acidi di Lewis (anche in benzene)

Pertanto il colore dipende dalle interazioni acido-base :
il doppietto di O dona elettroni al LUMO (σ antilegante)

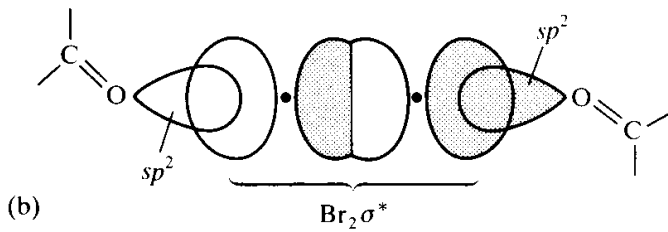
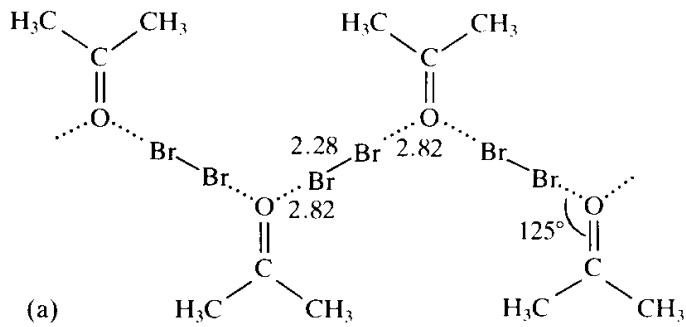
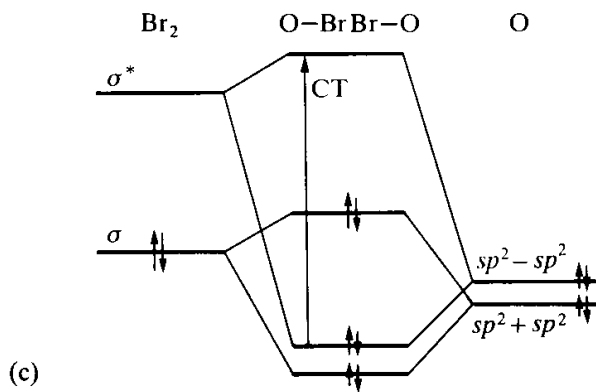


Fig. 6.4 (a) The structure of $(\text{CH}_3)_2\text{COBr}_2$ as shown by X-ray diffraction. (b) The orbital overlap responsible for complex formation. (c) A partial molecular orbital energy level diagram for the interaction of the σ and σ^* orbitals of Br_2 with the appropriate symmetry-adapted combinations of sp^2 orbitals on the two O atoms. The donor-acceptor charge-transfer band in the near UV is labeled CT.

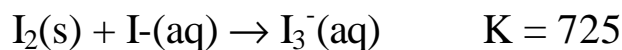


Complesso $\text{Br}_2 - \text{CH}_3\text{COCH}_3$

Studi cristallografici, quantomeccanici e spettroscopici :

In pratica, si stabilizza il σ^* per interazione con il doppietto basico
 La transizione visibile è una CT- Trasferimento di carica
 dalla Base \rightarrow LUMO(Br_2)

I_2 reagisce con ioduri secondo :



permettendo di solubilizzare I_2 in acqua (da solo, poco solubile)

Esistono diversi poliioduri, I_5 , I_7^- , etc.