

# Razvoj i kritički pristup pearsonovom konceptu kiselina i baza - HSAB teorija

---

**Medved, Marijana**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2021**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:422432>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-23**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**RAZVOJ I KRITIČKI PRISTUP PEARSONOVOM KONCEPTU  
KISELINA I BAZA – HSAB TEORIJA**

**ZAVRŠNI RAD**

**MARIJANA MEDVED**

**Matični broj: 486**

**Split, rujan 2021.**



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**  
**PREDDIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ KEMIJA**  
**KEMIJA**

**RAZVOJ I KRITIČKI PRISTUP PEARSONOVOM KONCEPTU**  
**KISELINA I BAZA – HSAB TEORIJA**

**ZAVRŠNI RAD**

**MARIJANA MEDVED**

**Matični broj: 486**

**Split, rujan 2021.**

**UNIVERSITY OF SPLIT**  
**FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**  
**UNDERGRADUATE UNIVERSITY STUDY OF CHEMISTRY**  
**CHEMISTRY**

**EVOLUTION AND CRITICAL APPROACH TOWARDS PEARSON  
CONCEPT OF ACIDS AND BASES – HSAB THEORY**

**BACHELOR THESIS**

**MARIJANA MEDVED**

**Parent number: 486**

**Split, September 2021.**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu  
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu  
Preddiplomski sveučilišni studij Kemija

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

Tema rada je prihvaćena na VI. elektronskoj sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta.

Mentor: izv. prof. dr. sc. Marijo Buzuk

Pomoć pri izradi: izv. prof. dr. sc. Marijo Buzuk

### RAZVOJ I KRITIČKI PRISTUP PEARSONOVOM KONCEPTU KISELINA I BAZA – HSAB TEORIJA

Marijana Medved 486

**Sažetak:** Ralph G. Pearson (1963.) je predstavio koncept koji objašnjava kemijsku reaktivnost, selektivnost, te stabilnost kemijskih vrsta. Kemijske vrste koje uključuju atome, molekule, ione i slobodne radikale, je kategorizirao na „tvrde“ i „meke“ Lewisove kiseline i baze. „Tvrde“ vrste su općenito malenog radijusa, velikog naboja, te niske polarizabilnosti, dok „meke“ vrste imaju suprotna svojstva. S vremenom su se mnogi dijelovi kemije objasnili korištenjem HSAB koncepta. Poput koordinacijskih spojeva, kompleksa prijenosa naboja, vezanja vodika, kompleks slobodnih radikala, interakcije otapala i otopljene tvari, čvrstih spojeva, itd. Uistinu, većina anorganskih i organskih spojeva se mogu smatrati kiselo-baznim kompleksima. Pearson je naglasio kako jedan od nedostataka HSAB teorije je korištenje samih izraza „tvrdo“ i „meko“ jer one ne znače isto što i jako i slabo. Što stvara problem prilikom kvantifikacije jakosti tvrdih i mekih kiselina i baza. Nemogućnost formiranja univerzalne skale Lewisove bazičnosti (kiselosti) uzrokuju postojanje mnogih skala kiselosti (bazičnosti). Iako, ove skale općenito nemaju međusobnu korelaciju, postoje korelacije unutar određenih skupina spojeva koje omogućavaju formiranje skala, u jednom općenitom obliku, za baze određene skupine spojeva, npr. skupina kisikovih baza. Te je stoga i dalje upitna kvantitativna primjena Lewisovog koncepta kiselina i baza.

**Ključne riječi:** Lewisove kiseline i baze, nukleofil, elektrofil, metalni ion, tvrde i meke kiseline i baze, polarizabilnost, bazičnost, kiselost, HSAB teorija, naboj, radijus

**Rad sadrži:** 28 stranica, 20 slika, 0 tablica, 0 priloga, 15 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav Povjerenstva za obranu:**

- |                                       |             |
|---------------------------------------|-------------|
| 1. doc. dr. sc. Ivana Škugor Rončević | predsjednik |
| 2. doc. dr. sc. Maša Buljac           | član        |
| 3. izv. prof. dr. sc. Marijo Buzuk    | mentor      |

**Datum obrane:** 28. rujna 2021.

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen** u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

## BACHELOR THESIS

**University of Split**  
**Faculty of Chemistry and Technology Split**  
**Undergraduate study of Chemistry**

**Scientific area: Natural sciences**

**Scientific field: Chemistry**

**Thesis subject** was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, electronic session no. VI.

**Mentor: Marijo Buzuk, Phd associate prof.**

**Technical assistance: Marijo Buzuk, Phd associate prof.**

### EVOLUTION AND CRITICAL APPROACH TOWARDS PEARSON CONCEPT OF ACIDS AND BASES – HSAB THEORY

Marijana Medved 486

#### Abstract

Ralph G. Pearson (1963) brought forth a concept by which chemical reactivities, selectivities, and stabilities of chemical compounds may be readily rationalized. Chemical species, including atoms, molecules, ions, and free radicals are categorized as “hard” and “soft” Lewis acids or bases. The “hard” species in general have small radius, high nuclear charge, and low polarizability, whereas “soft” ones possess the opposite characteristics. Over time, many parts of chemistry have been identified that can be rationalized by using the HSAB principle. Including coordination compounds, charge-transfer complexes, hydrogen bonding, free-radical complexes, solvent-solute interactions, solid-state compounds,. Indeed, most inorganic and organic molecules can be thought of as acid-base complexes, Pearson notes one of the pitfalls of the HSAB theory is that the adjectives “hard” and “soft“ don't mean the same as strong and weak. Which makes it difficult in general to quantify the strength of hard and soft acids and bases. The impossibility of establishing a universal scale of Lewis basicity (acidity) is the reason for the existence of many scales of acidity (basicity). Moreover, although these scales are generally not interrelated, there exist family-dependent relationships that permit ranking, in a rather general order, of bases belonging to a given chemical family, for example, the family of oxygen bases. Therefore, the skepticism about the quantitative usefulness of the Lewis concept of acids and bases still exists.

**Keywords:** Lewis acids and bases, nucleophile, electrophile, metal ion, hard and soft acids and bases, polarizability, basicity, acidity, HSAB theory, charge, radius

**Thesis contains:** 28 pages, 20 figures, 0 tables, 0 supplements, 15 references

**Original in:** Croatian

#### Defence committee:

- |   |              |
|---|--------------|
| 1. Ivana Škugor Rončević, PhD assistant prof. | chair person |
| 2. Nives Vladislavić, PhD. assistant prof.    | member       |
| 3. Marijo Buzuk, PhD associate prof.          | supervisor   |

**Defence date:** September 28 2021.

**Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in** Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35.

*Završni rad je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Marija Buzuka u razdoblju od svibnja do rujna 2021. godine.*



*Zahvaljujem se prvenstveno svom mentoru, izv. prof. dr. sc. Marijo Buzuk na izvrsnom mentorstvu, strpljenju i pomoći tijekom pisanja ovoga rada.*

*Također zahvaljujem svojoj obitelji na bezuvjetnoj potpori tijekom mog cjelovitog studiranja.*

*Veliko hvala kolegama i prijateljima na ohrabrujućim riječima, savjetima i pomoći tokom proteklih godina.*



## **ZADATAK:**

- Kritički pristupiti različitim definicijama HSAB teorije kiselina i baza
- Kritički razmotriti kriterije i parametre na kojima se temelje podjele kiselina i baza prema HSAB teoriji
- Kritički razmotriti mogućnost predviđanja anorganskih i organskih reakcija na osnovu podjele HSAB kiselina i baza
- Uočiti nedostatke i nedosljednosti HSAB kiselina i baza

## SAŽETAK:

Ralph G. Pearson (1963.) je predstavio koncept koji objašnjava kemijsku reaktivnost, selektivnost, te stabilnost kemijskih vrsta. Kemijske vrste koje uključuju atome, molekule, ione i slobodne radikale, je kategorizirao na „tvrde“ i „meke“ Lewisove kiseline i baze. „Tvrde“ vrste su općenito malenog radijusa, velikog naboja, te niske polarizabilnosti, dok „meke“ vrste imaju suprotna svojstva. S vremenom su se mnogi dijelovi kemije objasnili korištenjem HSAB koncepta. Poput koordinacijskih spojeva, kompleksa prijenosa naboja, vezanja vodika, kompleksa slobodnih radikala, interakcije otapala i otopljene tvari, čvrstih spojeva, itd. Uistinu, većina anorganskih i organskih spojeva se mogu smatrati kiselo-baznim kompleksima. Pearson je naglasio kako jedan od nedostataka HSAB teorije je korištenje samih izraza „tvrdo“ i „meko“ jer one ne znače isto što i jako i slabo. Što stvara problem prilikom kvantifikacije jakosti tvrdih i mekih kiselina i baza. Nemogućnost formiranja univerzalne skale Lewisove bazičnosti (kiselosti) uzrokuju postojanje mnogih skala kiselosti (bazičnosti). Iako, ove skale općenito nemaju međusobnu korelaciju, postoje korelacije unutar određenih skupina spojeva koje omogućavaju formiranje skala, u jednom općenitom obliku, za baze određene skupine spojeva, npr. skupina kisikovih baza. Te je s toga i dalje upitna kvantitativna primjena Lewisovog koncepta kiselina i baza.

**Ključne riječi:** Lewisove kiseline i baze, nukleofil, elektrofil, metalni ion, tvrde i meke kiseline i baze, polarizabilnost, bazičnost, kiselost, HSAB teorija, naboj, radijus

## SUMMARY

Ralph G. Pearson (1963) brought forth a concept by which chemical reactivities, selectivities, and stabilities of chemical compounds may be readily rationalized. Chemical species, including atoms, molecules, ions, and free radicals are categorized as “hard” and “soft” Lewis acids or bases. The “hard” species in general have small radius, high nuclear charge, and low polarizability, whereas “soft” ones possess the opposite characteristics. Over time, many parts of chemistry have been identified that can be rationalized by using the HSAB principle. Including coordination compounds, charge-transfer complexes, hydrogen bonding, free-radical complexes, solvent-solute interactions, solid-state compounds,. Indeed, most inorganic and organic molecules can be thought of as acid-base complexes, Pearson notes one of the pitfalls of the HSAB theory is that the adjectives “hard” and “soft“ don't mean the same as strong and weak. Which makes it difficult in general to quantify the strength of hard and soft acids and bases. The impossibility of establishing a universal scale of Lewis basicity (acidity) is the reason for the existence of many scales of acidity (basicity). Moreover, although these scales are generally not interrelated, there exist family-dependent relationships that permit ranking, in a rather general order, of bases belonging to a given chemical family, for example, the family of oxygen bases. Therefore, the skepticism about the quantitative usefulness of the Lewis concept of acids and bases still exists.

**Keywords:** Lewis acids and bases, nucleophile, electrophile, metal ion, hard and soft acids and bases, polarizability, basicity, acidity, HSAB theory, charge, radius

## SADRŽAJ

<b>1. TEORIJE KISELINA I BAZA</b> .....	1
<b>1.1. ARRHENIUSOVA TEORIJA KISELINA I BAZA</b> .....	1
<b>1.2. KONSTANTA DISOCIJACIJE KISELINA</b> .....	2
<b>1.3. BRØNSTED-LOWRYJEVA TEORIJA KISELINA I BAZA</b> .....	4
<b>1.4. LEWISOVA TEORIJA KISELINA I BAZA</b> .....	8
<b>2. PROBLEMATIKA LEWISOVE TEORIJE KISELINA I BAZA</b> .....	9
<b>3. PODJELA LEWISOVIH KISELINA I BAZA</b> .....	11
<b>3.1. KRITERIJI PODJELE LEWISOVIH KISELINA I BAZA</b> .....	11
<b>3.2. RAVNOTEŽA U OTOPINI</b> .....	14
<b>3.3. RAVNOTEŽA U PLINOVITOJ FAZI</b> .....	15
<b>3.4. FAKTORI KOJI ODREĐUJU STABILNOST VEZE</b> .....	16
3.4.1. PROBLEM CIJANIDA.....	17
<b>4. BAZE KAO ELEKTRON AKCEPTORI</b> .....	18
<b>5. PREDVIĐANJE KEMIJSKIH REAKCIJA U ANORGANSKOJ KEMIJI POMOĆU HSAB TEORIJE</b> .....	20
<b>5.1. UTJECAJ OTAPALA</b> .....	20
<b>5.2. FORMIRANJE KOMPLEKSA U VODENIM OTOPINAMA</b> .....	21
<b>5.3. PAULING-PEARSON PARADOKS</b> .....	22
<b>6. PREDVIĐANJE KEMIJSKIH REAKCIJA U ORGANSKOJ KEMIJI POMOĆU HSAB TEORIJE</b> .....	23
<b>6.1. PREDVIĐANJE SMJERA REAKCIJE</b> .....	23
<b>6.2. KRITIKA HSAB TEORIJE: NEMOGUĆNOST PREDVIĐANJA AMBIDENTATNE REAKTIVNOSTI</b> .....	25
<b>7. LITERATURA</b> .....	27

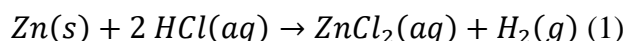
# 1. TEORIJE KISELINA I BAZA

Kiseline i baze proučavaju znanstvenici već tisućama godina, a sam pojam kiselina i baza dao je engleski istraživač Robert Boyle u 17. stoljeću. Boyle je 1675. godine primijetio da kiseline uzrokuju promjenu plave boje kod nekih biljnih tvari u crvenu, otapaju mramor te iz određenih minerala izlučuju sumpor [1,2].

Francuski znanstvenik Lavoisier je tijekom 18. stoljeća proveo mnogobrojne pokuse s gorenjem te je uočio da pri gorenju nemetala, poput sumpora, nastaju kiseli plinovi. Kako je za gorenje potreban kisik, pretpostavio je da je on sastavni dio svih kiselina. S toga, je upravo i nazvao kisik – *oxygen*, prema grčkom *oxy* i *gen*, koji znači „onaj koji radi kiseline“.

Početkom 19. stoljeća, engleski kemičar H. Davy pobio je Lavoisierovu teoriju koja kaže da sve kiseline sadrže kisik.

Sredinom 19. stoljeća francuski kemičar August Laurent pretpostavio je da sve kiseline sadrže vodik u sebi, pošto se on razvija u reakcijama metala s kiselinama [1]. Primjer jedne takve reakcije je reakcija cinka s klorovodičnom kiselinom [3]:



Bugoslav Šulek, hrvatski prirodoslovac i jezikoslovac je uveo hrvatski naziv kisika. Od latinske riječi *oxygenium* (*oxy*-kiselina i *genio*-tvorim), što je na hrvatskom kiselotvor ili tvoritelj kiseline. Iako je H. Davy pobio Lavoisierovu pretpostavku da sve kiseline imaju kisik u sebi, naziv kiselina zadržao se do danas [1].

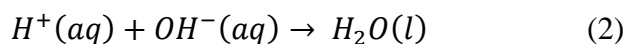
## 1.1. ARRHENIUSOVA TEORIJA KISELINA I BAZA

S. Arrhenius, švedski kemičar, je 1884. godine prvi definirao kiseline i baze uzimajući u obzir njihovu molekularnu prirodu. Tako je podijelio baze i kiseline ovisno o njihovom ponašanju u vodi i molekularnoj formuli na:

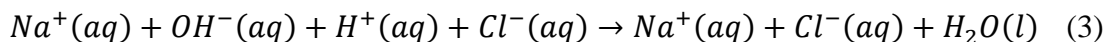
- Kiselina je tvar koja sadrži kovalentno vezani vodik i disocijacijom u vodi daje  $\text{H}_3\text{O}^+$
- Baza je tvar koja ima ionski vezani OH i disocijacijom u vodi daje  $\text{OH}^-$

Klasični primjeri Arrheniusovih kiselina su HCl, HNO<sub>3</sub> i HCN, a neki tipični primjeri baza su NaOH, KOH, Ba(OH)<sub>2</sub>.

Neutralizacijom po Arrheniusovoj teoriji se smatra reakcija između  $\text{H}^+$  dobivenog od kiseline i  $\text{OH}^-$  dobivenog od baze. Najbitnija stvar za uočiti kod ovakve neutralizacije da je neovisno koja baza, tj. koja kiselina se koristi, i koja sol nastaje,  $\Delta H_{rxn}^0$  iznosi - 55.9.kJ/mol. Pretpostavio je da je promjena entalpije uvijek jednaka jer je reakcija uvijek ista:



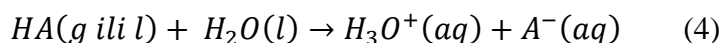
U otopini je prisutna otopljena sol, npr, NaCl u reakciji NaOH i HCl, tj. ioni na koje disocira, a koji su okruženi molekulama vode i nemaju utjecaj na  $\Delta H_{rxn}^O$ .



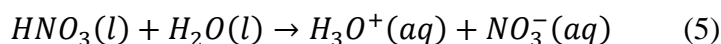
Nedostatak Arrhneiusove teorije je što se spojevi koji nemaju u sebi OH mogu ponašati kao baze, npr.  $NH_3$ ,  $PH_3$ . Također uzima u obzir samo reakcije koje se odvijaju u vodi [4].

## 1.2. KONSTANTA DISOCIJACIJE KISELINA

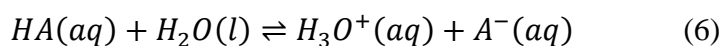
Kiseline i baze se klasificiraju prema njihovoj jakosti, odnosno koliko  $H_3O^+$ , tj.  $OH^-$  formiraju po molu otopljene tvari. Kako su kiseline i baze elektroliti, njihova jakost je povezana s njihovom elektrolitnom jakosti. Tako jaki elektroliti u potpunosti disociraju, a slabi samo djelomično. Dakle, jake kiseline u potpunosti disociraju u vodenom mediju:



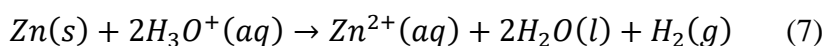
Primjer jedne takve kiseline je  $HNO_3$ :



Dok slabe kiseline disociraju samo djelomično u vodi:



Razlike u koncentracijama dobivenih hidronijevih iona kao posljedicu imaju znatno veću reaktivnost jakih kiselina s metalima poput cinka od slabih kiselina:



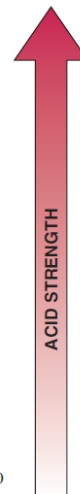
Konstanta disocijacije kiseline,  $K_a$  sadrži samo koncentracije vrsta kod kojih dolazi do značajne promjene. Tako se konstanta disocijacije kiseline za jednadžbu (4) prikazuje kao:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad (8)$$

Kao i ostale konstante ravnoteže,  $K_a$  vrijednost je ovisna o temperaturi sustava i govori koliko se kiselina disocirala, odnosno što je veća koncentracija  $H_3O^+$  pri ravnotežnom stanju, veća je vrijednost konstante i kiselina je jača. U Tablici 1. dane su vrijednosti  $K_a$  za određene slabe monoprotanske kiseline.

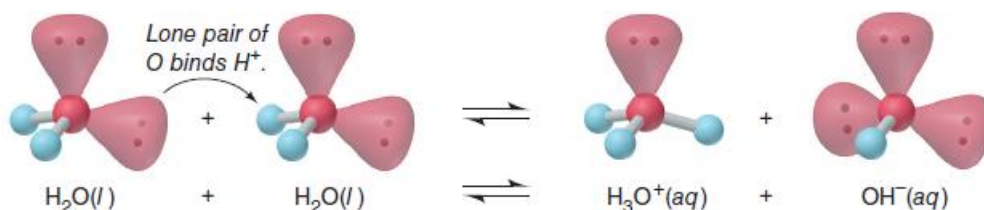


Name (Formula)*	Lewis Structure*	Dissociation Reaction	$K_a$
Chlorous acid (HClO <sub>2</sub> )		$\text{HClO}_2(aq) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(aq) + \text{ClO}_2^-(aq)$	$1.1 \times 10^{-2}$
Nitrous acid (HNO <sub>2</sub> )		$\text{HNO}_2(aq) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(aq) + \text{NO}_2^-(aq)$	$7.1 \times 10^{-4}$
Hydrofluoric acid (HF)		$\text{HF}(aq) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(aq) + \text{F}^-(aq)$	$6.8 \times 10^{-4}$
Formic acid (HCOOH)		$\text{HCOOH}(aq) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(aq) + \text{HCOO}^-(aq)$	$1.8 \times 10^{-4}$
Acetic acid (CH <sub>3</sub> COOH)		$\text{CH}_3\text{COOH}(aq) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(aq) + \text{CH}_3\text{COO}^-(aq)$	$1.8 \times 10^{-5}$
Propanoic acid (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH)		$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}(aq) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(aq) + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-(aq)$	$1.3 \times 10^{-5}$
Hypochlorous acid (HClO)		$\text{HClO}(aq) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(aq) + \text{ClO}^-(aq)$	$2.9 \times 10^{-8}$
Hydrocyanic acid (HCN)		$\text{HCN}(aq) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(aq) + \text{CN}^-(aq)$	$6.2 \times 10^{-10}$



**Slika 1.** Prikaz tablice  $K_a$  vrijednosti za određene monoprotonske kiseline pri 25°C [4].

Ključno svojstvo vode koje nam omogućuje kvantifikaciju  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  je djelomična disocijacija vode na  $\text{H}_3\text{O}^+$  i  $\text{OH}^-$ :



**Slika 2.** Ionizacija vode [4].

Ionski produkt vode,  $K_w$  pri 25°C iznosi:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad (9)$$

$\text{H}_3\text{O}^+$  i  $\text{OH}^-$  nastaju u jednakim količinama disocijacijom vode ( $10^{-7} \text{ M}$ , pri 25°C). Ako je koncentracija  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  veća od koncentracije  $[\text{OH}^-]$ , otopina je kisela, u obrnutom slučaju je lužnata. Pomoću ionskog produkta vode moguće je odrediti koncentraciju  $[\text{OH}^-]$  odnosno konstantu disocijacije baze,  $K_b$ .

Radi preglednosti se umjesto  $K_a$  koristi pH skala, koja se računa pomoću sljedeće jednačbe:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \quad (10)$$

Što je veći pH to je otopina više lužnata, tj. što je vrijednost pH niža to je otopina kiseliija [4].

### 1.3. BRØNDSTED-LOWRYJEVA TEORIJA KISELINA I BAZA

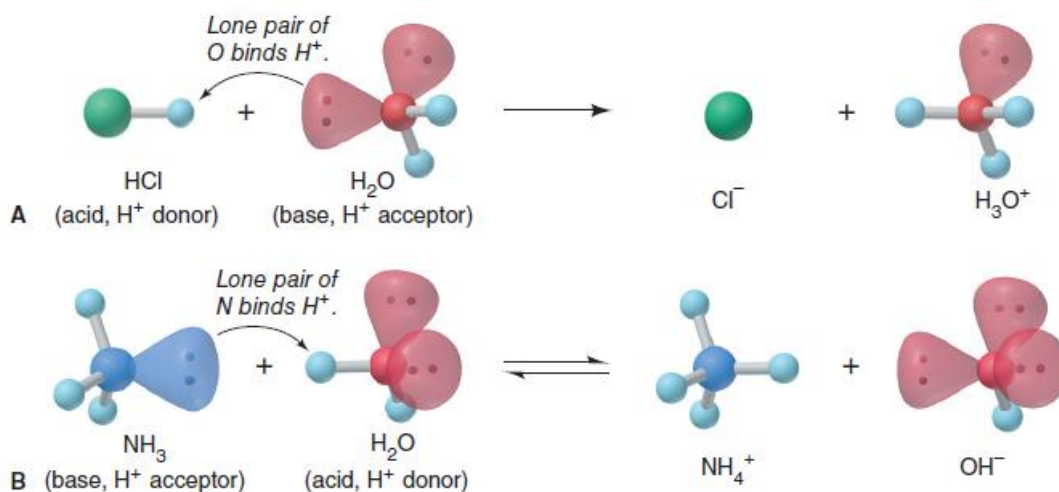
Brøndsted i Lowry su 1923. godine proširili definiciju kiselina i baza, čime su riješili ograničenja Arrheniusove teorije. Definirali su kiseline i baze kao:

- Kiselina je vrsta koja se ponaša kao proton donor te stoga uvijek u svojoj formuli sadržava atom vodika
- Baza je vrsta koja se ponaša kao proton akceptor, odnosno ima slobodni elektronski par kojima formira vezu s protonom.

Dakle, Brøndsted-Lowryjeve kiseline su identične Arrheniusovim kiselinama. No, pojam baza se znatno proširio. Kako je baza svaka vrsta koja se ponaša kao proton akceptor, baze više nisu ograničene samo na spojeve koje u svojoj strukturi imaju ionski vezani  $\text{OH}^-$ , kao npr.  $\text{NH}_3$ . Reakcija između kiseline i baze je reakcija transporta protona i ne mora se odvijati u vodi [4].

Korisnost Brøndsted-Lowryjeve definicije je to što razmatra bazičnost promatranih vrsta neovisno o otapalu, te prikazuje način za mjerenje jakosti baze mjerenjem njezinog afiniteta prema protonu [5].

Brøndsted -Lowry se fokusirao na reaktante i produkte reakcija baza i kiselina, za razliku od Arrheniusa koji je promatrao samo reaktante. U ovakvim reakcijama dolazi do nastajanja konjugiranih parova kiselina i baza. Kiselina koja reagira daje konjugiranu bazu, a baza koja reagira daje konjugiranu kiselinu:



**Slika 3.** Disocijacija kiseline ili baze u vodi kao Brøndsted-Lowryjeva kiselobazna reakcija [4].

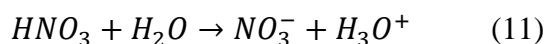
Na Slici 2. je prikazana disocijacija  $\text{NH}_3$  u vodi.  $\text{NH}_3$  se ponaša kao baza te prima proton od vode koja se ponaša kao proton donor. U obrnutoj reakciji, amonijev ion,  $\text{NH}_4^+$  reagira kao kiselina te donira svoj proton bazi  $\text{OH}^-$ . Dakle,  $\text{NH}_3$  i  $\text{NH}_4^+$  čine jedan par konjugirane

kiseline i baze, dok voda i  $OH^-$  čine drugi. Tablica 2. prikazuje nekoliko konjugiranih parova.

	Acid	+	Base	$\rightleftharpoons$	Base	+	Acid
			Conjugate Pair				
					Conjugate Pair		
Reaction 1	HF	+	H <sub>2</sub> O	$\rightleftharpoons$	F <sup>-</sup>	+	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
Reaction 2	HCOOH	+	CN <sup>-</sup>	$\rightleftharpoons$	HCOO <sup>-</sup>	+	HCN
Reaction 3	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	+	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	$\rightleftharpoons$	NH <sub>3</sub>	+	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Reaction 4	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	+	OH <sup>-</sup>	$\rightleftharpoons$	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	+	H <sub>2</sub> O
Reaction 5	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	+	N <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	$\rightleftharpoons$	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	+	N <sub>2</sub> H <sub>6</sub> <sup>2+</sup>
Reaction 6	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	+	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	$\rightleftharpoons$	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	+	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>

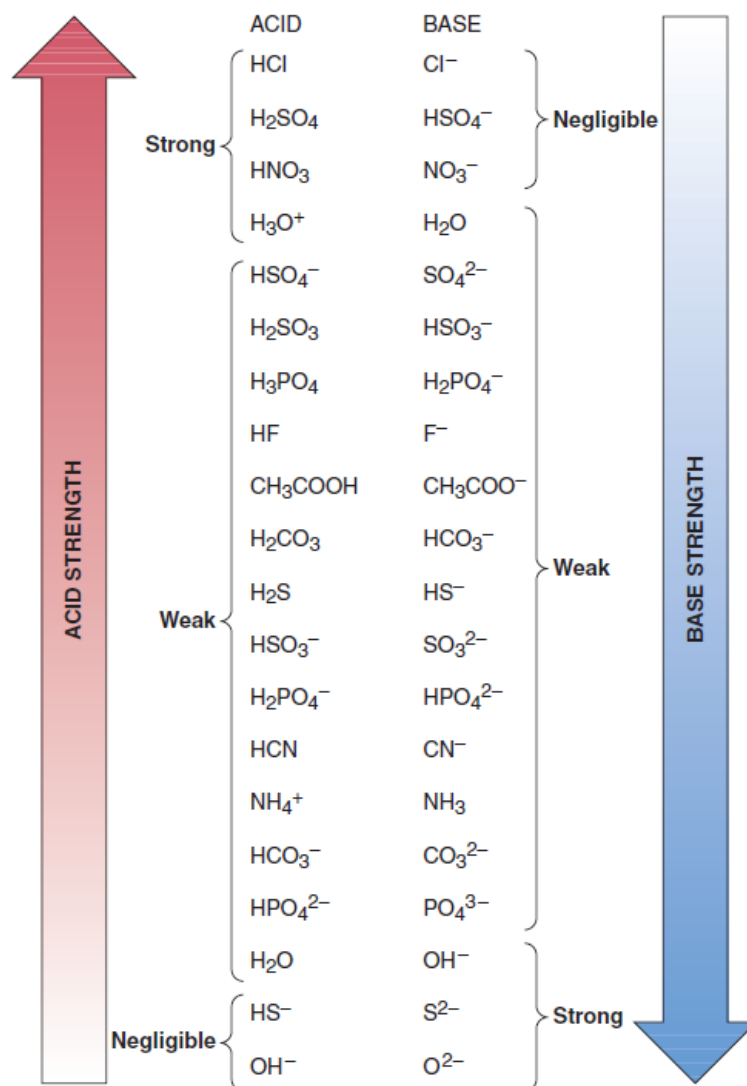
**Slika 4.** Prikaz tablice konjugiranih parova kiselina i baza u nekim reakcijama [4].

Reakcije se odvijaju u smjeru nastajanja slabijih kiselina i baza. Jaka kiselina se potpuno disocira, odnosno sve protone preda bazi, vodi, te nastaje slaba konjugirana baza kiseline. Npr.:



Jedina jaka kisela vrsta koja ostaje u vodi je  $H_3O^+$ , odnosno  $H_3O^+$  je najjača moguća kiselina u vodi.

Konjugirane parove razvrstavamo s obzirom na sklonosti da doniraju proton. Slabije kiseline imaju jaču konjugiranu bazu jer kiseline ne mogu donirati proton zbog jake konjugirane baze koja ostvaruje jaku vezu s protonom. Jakost kiseline ovisi o njezinoj sklonosti da donira proton, što ovisi o jačini veze protona i vrsti s koje se otpušta.



**Slika 5.** Jakost konjugiranih parova. Crvena strelica prikazuje povećanje kiselosti, dok plava povećanje bazičnosti [4].

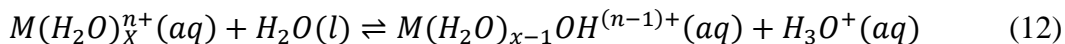
Sklonost otpuštanja protona ovisi o elektronegativnosti centralnog atoma (E) i jakosti veze E-H. Što je veća elektronegativnost središnjeg atoma to se proton lakše otpušta, tj. spoj je jača kiselina. Što je središnji atom većeg radijusa, E-H veza postaje duža i time slabija, a doniranje protona je lakše.

Acid strength:	HF	<<	HCl	<	HBr	<	HI
Bond length (pm):	92		127		141		161
Bond energy (kJ/mol):	565		427		363		295

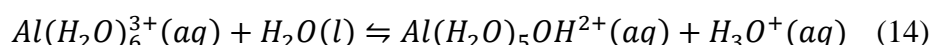
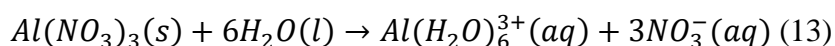
**Slika 6.** Jakost kiselina u ovisnosti o dužini veze E-H i energiji veze [4].

Iz Slike 6. uočava se da je HF najslabija kiselina u redosljedju kiselina halogena, a HI najjača.

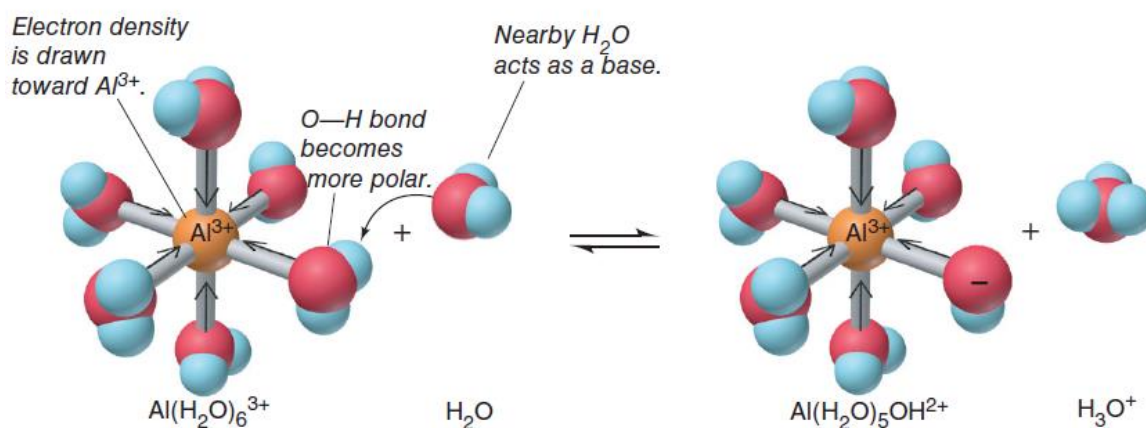
Vodne otopine nekih metalnih iona su kisele jer hidratizirani ion donira proton vodi. Ako je metal malenog radijusa i ima veliki oksidacijski broj, dolazi do slabljenja veze O – H unutar molekula vode, što za posljedicu ima olakšano otpuštanje protona s vode:



$M(H_2O)_x^{n+}$  je klasična Brønsted-Lowryjeva kiselina. Većina metala s 2+ i 3+ oksidacijskim stanjem se ponašaju kako je prikazano u reakciji (12). To su npr.  $Cr(H_2O)_6^{3+}$ ,  $Al(H_2O)_6^{3+}$  i  $Cu(H_2O)_4^{2+}$ .



Disocijacija  $Al(NO_3)_3$  i njegova hidratacija nije kiselo-bazna reakcija. No, reakcija (14) je kiselo-bazna reakcija.



**Slika 7.** Kiseli karakter aluminijevog iona u vodi [4].

Kiselost reakcije prikazane na Slici 7. dolazi od kationa, dok baza (voda) daje anion autoprotolize otapala (vode).

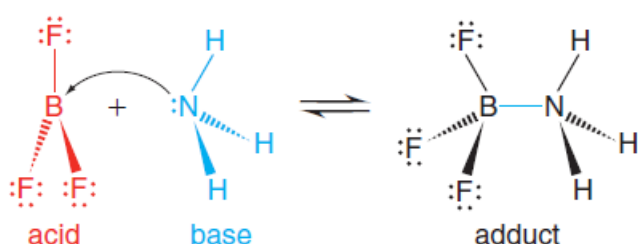
Zašto su sve jake baze i jake kiseline jednako jake u vodi? Jer je u vodi najjača moguća kiselina  $H_3O^+$  i najjača moguća baza  $OH^-$ . Dodatkom bilo koje jake kiseline u vodi dolazi do reakcije između kiseline i baze (vode) čime se formira  $H_3O^+$ . Dakle, promatra se kiselost  $H_3O^+$ . Jaka baza u vodi disocira u potpunosti dajući  $OH^-$  (čak i jake baze koje u svojoj strukturi ne sadrže OH poput  $K_2O$ ). Voda djeluje tako da izjednačava jakost svih jakih kiseline te svih jakih baza. S toga se za određivanje jakosti jakih kiseline mora koristiti slabija baza od vode, jer ima slabiji afinitet prema protonu, odnosno teže će se ponašati kao proton akceptor npr.  $CH_3COOH$  [3].

## 1.4. LEWISOVA TEORIJA KISELINA I BAZA

Dok se Brøndsted-Lowryjev koncept, fokusira na prijenos protona, pri definiranju kiselina i baza, Lewisova teorija je fokusirana na utjecaj elektronskog para. Lewis je definirao kiseline i baze kao:

- Kiselina je svaka vrsta koja se ponaša kao akceptor elektronskog para pri formiranju veze, što znači da mora imati praznu orbitalu u koju može prihvatiti spomenute elektrone. Time je znatno proširio što se smatra kiselinom. Tako su Lewisove kiseline npr.  $\text{CO}_2$  i ioni bakra koji ne sadrže vodik u svojoj formuli, čak je i sam proton Lewisova kiselina.
- Baza je svaka vrsta koja je donor elektronskog para pri formiranju veze. Dakle mora imati slobodni elektronski par. Lewisove baze su analogne Brøndsted-Lowryjevim bazama.

Produkt Lewisove kiselo-bazne reakcije je spoj koji sadrži novu kovalentnu vezu (adukt). Primjer takve jedne reakcije prikazan je na Slici 5.:



**Slika 8.** Reakcija kiseline  $\text{BF}_3$  i  $\text{NH}_3$  baze čime nastaje novi adukt  $\text{BF}_3\text{NH}_3$  [4].

$\text{BF}_3$  nema oktet na centralnom borovom atomu, te se stoga ponaša kao elektron akceptor. Dok, amonijak ima jedan slobodan elektronski par na dušikovom atomu, te se stoga ponaša kao elektron donor.

Lewisova teorija je znatno proširila značenje kiselo-bazne reakcije. Kod Arrheniusa to su bile reakcije između protona i  $\text{OH}^-$  čime se formirala voda. U Brøndsted-Lowryjevim kiselo-baznim reakcijama proton prelazi s jače kiseline na jaču bazu dajući slabiju kiselinu i slabiju bazu. Lewisova kiselo-bazna reakcija promatra doniranje i prihvaćanje elektronskog para pri čemu nastaje nova kovalentna veza [4].

## 2. PROBLEMATIKA LEWISOVE TEORIJE KISELINA I BAZA

Brønsted-Lowryjeva teorija koristi proton kao referentu kiselinu te je lako formirati skalu bazičnosti (kiselosti). Kvantitativno proučavanje reakcija protonske izmjene omogućuje mjerenje relativne jakosti Brønsted-Lowryjevih kiselina i baza. Provedeni su mnogobrojni pokusi izmjene protona kako u plinovitoj fazi tako i u vodi.

Lewisove kiseline su akceptori slobodnih elektronskih parova, dok su baze donori tih elektrona. U modernoj kemiji preferira se korištenje „gustoće naboja“ naspram „elektronskog para“. Sami proton je tako Lewisova kiselina jer može prihvatiti gustoću naboja u svojoj praznoj 1s atomskoj orbitali. Osnovna Lewisova kiselobazna reakcija se može prikazati reakcijom:



gdje tri točke označavaju vezu, A predstavlja Lewisovu kiselinu i B Lewisovu bazu.

U Lewisovim kiselobaznim reakcijama, što je jača kiselina, tj. baza, ravnoteža se pomiče sve više prema Lewisovom aduktu. Iz čega slijedi da se Lewisova bazičnost (kiselost) može definirati kao termodinamička sklonost reagirajuće vrste da se ponaša kao Lewisova baza (kiselina) i da se mogu uspoređivati konstante formiranja Lewisovih adukta za niz Lewisovih baza (kiselina) sa zajedničkom referentnom Lewisovom kiselinom (bazom).

U usporedbi s Brønsted-Lowryjevom definicijom kiselina i baza, Lewisova baza znatno širi značenje kiselina i baza. Česta kritika Lewisove teorije kiselina i baza je nemogućnost stvaranja univerzalne skale bazičnosti (kiselosti), kao što je to ostvareno kod Brønsted-Lowryjevih kiselina i baza. U Lewisovoj teoriji postoji referentnih kiselina (baza) koliko postoji i samih kiselina (baza) jer ne postoji niti jedan očiti razlog zašto bi se preferiralo korištenje jedne referentne kiseline (baze) naspram druge. Dakle, mogući broj skala Lewisove kiselosti (bazičnosti) je gotovo jednak broju mogućih referentnih kiselina (baza). Stoga možemo smatrati da je Brønsted-Lowryjeva teorija jednodimenzionalna, dok je Lewisova multidimenzionalna.

Kako konstante formiranja adukta ne ostaju konstantne promjenom referentne kiseline (baze), dolazi u upitnost mogućnost kvantitativne korisnosti Lewisove teorije kiselina i baza. Tako tendencija formiranja Lewisovog adukta, kod halogenih iona, može imati obrnuti redoslijed kada se promatraju dvije različite Lewisove kiseline. U vodi  $Fe^{3+}$  (Lewisova kiselina) se najlakše veže s fluoridnim ionom, a najslabije s jodidnim. Dok je kod reakcije s  $Hg^{2+}$  obrnuti redoslijed preferiranog vezanja. Ovaj obrat je objašnjen HSAB-ovom teorijom.

Samo zato što nije moguće formulirati univerzalnu skalu jakosti Lewisovih baza (kiselina) ne znači da se one ne mogu koristiti pri određivanju kvantitativnog ponašanja Lewisovih baza (kiselina) jer postoje skale jakosti konstruirane s obzirom na određenu referentnu Lewisovu kiselinu (bazu). Iako imaju ograničenu primjenu, u većini slučajeva

kemičarima nije potrebna univerzalna skala jakosti Lewisovih kiselina (baza). Na primjer, pri proučavanju interakcije lijeka s određenim proteinom i optimizaciji mreže vodikovih veza, dovoljna je skala koja je napravljena s obzirom na afinitet stvaranja vodikove veze, odnosno skala donora i akceptora vodikove veze. U drugim slučajevima, kemičarima su potrebni podaci u skupinama spojeva, npr. oksidima. Tada se može koristiti bilo koja skala Lewisove bazičnosti (kiselosti) jer postoje korelacije u ponašanju skupina među različitim skalama.

Mulliken je 1952. prvi preveo Lewisov koncept u kvantomehaničke pojmove, koji je opisao kiselobazne komplekse pomoću teorije valentne veze. A kasnije i Parr i Pearson (1963.) pri definiraju apsolutne tvrdoće kiselina i baza.

Jakost međudjelovanja između Lewisovih kiselina i baza se može izračunati iz:

- potencijalne energije međudjelovanja elektrona
- energije disocijacije kiselobazne veze
- entalpije veze
- Gibbsove energije nastajanja kompleksa

Prema IUPAC definiciji, koja je zasnovana na konstantama ravnoteže stvaranja kompleksa, samo je Gibbsova energija kompleksiranja relevantna za određivanje bazičnosti (kiselosti).

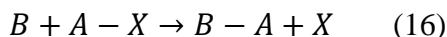
Mnogobrojne skale Lewisove bazičnosti i kiselosti omogućuju bolje predviđanje kemijskih i bioloških karakteristika koje su ovisne o Lewisovoj bazičnosti (kiselosti).

Uistinu, bazičnost (kiselost) su važni parametri u razumijevanju za razjašnjenje linearne ovisnosti energija solvatacije te odnosa strukture i svojstava spojeva, te njihove strukture i biološke aktivnosti [6].



### 3. PODJELA LEWISOVIH KISELINA I BAZA

#### 3.1. KRITERIJI PODJELE LEWISOVIH KISELINA I BAZA



gdje crtice označavaju veze, A predstavlja Lewisovu kiselinu i B Lewisovu bazu.

Brzina kemijske reakcije, u kojoj sudjeluje A-X (X je odlazna skupina), prvenstveno ovisi o bazičnosti B prema protonu, dok za druge vrste (npr. A-X' i/ili A'-X) ovisi prvenstveno o polarizabilnosti B. Umjesto brzine reakcije promatraju se konstante ravnoteže. Dakle, uspoređuje se relativna jakost baza, B i kiselina, A. Ako je referentna baza X, koja može biti i otapalo (te se u tom slučaju radi o ion-dipol vezi u spoju  $[A(X)]^+$ ), promatra se stabilnost kiselobaznog adukta B-A i stabilnost slobodne baze, odnosno odlazne skupine, X. U plinovitoj fazi nije potrebna prisutnost X.

Ovo razmatranje se temelji na pretpostavci ponašanja B kao donora „gustoće negativnog naboja“ i A kao njezin akceptor. Također pretpostavka je formiranje koordinacijske, kovalentne veze između B i A.

S obzirom na konstantu ravnoteže, kiseline se dijele u dvije kategorije:

- Kiseline koje tvore jaku vezu s bazama koje imaju veliki afinitet prema protonu.
- Kiseline koje tvore jaku vezu s visoko polarizabilnim ili nezasićenim bazama. Njihova bazičnost obično nema veliki utjecaj na smjer reakcije.

Prikazana podjela nije apsolutna i postoje vrste koje se vladaju između ovih dviju kategorija, ali ova klasifikacija je poprilično korisna.

Baze se dijele također u dvije skupine:

- Polarizabilne ili „meke“
- Nepolarizabilne ili „tvrde“

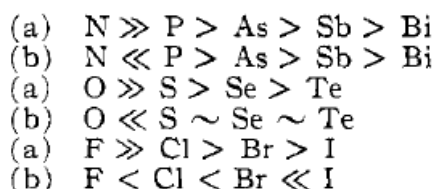
Moguće je da je baza meka i da ima veliki afinitet prema protonu, npr. sulfidni ion.

U koliko je koordinacijski atom iz 15., 16. i 17. skupine (većinom baze), tada su N, O i F najtvrđe baze iz svake skupine slijedno. Također ovi atomi imaju najveću bazičnost s obzirom na proton.

Atomi u svakoj skupini postaju mekši povećanjem atomske mase. Imaju manji afinitet prema protonu. To je zbog toga što energija formiranja veze B-H (H je proton) nije dovoljna kod polarizabilnijih molekula da nadvlada energiju potrebnu za redistribuciju gustoće naboja, međutim povećava im se moć koordinacije (zbog radijusa) za određivanje Lewisovim kiselinama.

Prije Pearsona Ahrland, Chatt i Davies su podijelili metalne ione kao kiseline u dvije skupine:

- Skupina (a): Oni koji tvore najstabilniji kompleks sa ligandom koji je prvi član svoje skupine = tvrde kiseline.
- Skupina (b): Formiraju najstabilniji kompleks sa drugim ili nižim članom skupine = meke kiseline



**Slika 9.** Redoslijed stabilnosti kompleksa ovisi o ligandu i tvrdoći metalnog iona [7]

Za metalne ione skupine (b) stabilnost kompleksa opada u nizu:  $C \sim S > I > Br > Cl \sim N > O > F$ . Za metalne ione skupine (a) nalazimo povećanje stabilnosti kompleksa u smjeru suprotnom od gore prikazanog niza. Međutim neki metalni ioni skupine (a) tvore komplekse s kisikom i fluorom u vodenim otopinama. Razlog ovomu proizlazi iz činjenice da su neke meke baze i snažni akceptori protona npr. sulfidni ion [7,8].

Kako je proton tipični ion skupine (a), tada će drugi **metali** skupine (a) tvoriti jake veze s ligandima (bazama) prema protonu bez obzira jesu li te baze tvrde ili meke. Suprotno, metalni ioni skupine (b) će tvoriti vezu sa svim mekim bazama bez obzira na njihov afinitet prema protonu [7].

Prema tome metalni ioni skupine (a) i (b) su analozi Edwards i Pearsonovim vrstama (vidi jednadžu (16) A-X) koje ovise o bazičnosti nukleofila prema protonu. U tom slučaju su oni analogni metalnim ionima skupine (a). Ukoliko se radi o Edwards-Pearsonovim vrstama koje su ovisne o polarizabilnosti nukleofila (vrste A-X' i/ili A'-X), tada se radi o analogima metalne skupine (b).

Tako je fosfatni ester elektrofilni reagens skupine (a) sa fosforovim atomom kao elektrofilnim centrom skupine. Dok je kisikov atom u peroksidu elektrofilni centar skupine (b).

Nukleofili se također mogu svrstati u kategorije ovisno o tvrdoći [7]. Tako je reaktivnost nekih vrsta u ovisi o bazičnosti nukleofila, dok reaktivnost drugih vrsta ovisi polarizabilnosti nukleofila. Ukoliko je centralni atom sličan protonu (npr. imaju veliki pozitivni naboj i mali broj elektrona) njegova reaktivnost ovisi o bazičnosti. Reaktivnost centralnih atoma koji imaju mali pozitivni naboj i mnogo elektrona ovise o polarizabilnosti [8].

Klasifikacija Lewisovih kiselina:

- Meke kiseline koje su karakterizirane velikom polarizabilnosti
- Tvrde kiseline koje su karakterizirane velikim nabojem i malim radijusom (velika gustoća naboja)

<b>HARD ACIDS</b> H <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup> , N <sup>3+</sup> , Cl <sup>3+</sup> , Gd <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Co <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , BF <sub>3</sub> , B(OR) <sub>3</sub> , AlCl <sub>3</sub> , SO <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> , RCO <sup>+</sup> , RPO <sub>2</sub> <sup>+</sup> , NC <sup>+</sup>	<b>SOFT ACIDS</b> M <sup>0</sup> (metal atoms), Cu <sup>+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Hg <sup>+</sup> , Pd <sup>2+</sup> , Pt <sup>2+</sup> , Co(CN) <sub>5</sub> <sup>2-</sup> , InCl <sub>3</sub> , BH <sub>3</sub> , RS <sup>+</sup> , Br <sub>2</sub> , RO <sup>·</sup> , RO <sub>2</sub> <sup>·</sup> , carbenes
<b>HARD BASES</b> H <sub>2</sub> O, OH <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> , CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , NH <sub>3</sub> , RNH <sub>2</sub> , ROH, R <sub>2</sub> O, RO <sup>-</sup>	<b>SOFT BASES</b> R <sub>2</sub> S, RSH, I <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , R <sub>3</sub> P, (RO) <sub>3</sub> P, CN <sup>-</sup> , RNC, CO, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , H <sup>-</sup> , R <sup>-</sup>
<b>BORDERLINE ACIDS</b> Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Sn <sup>2+</sup> , Ru <sup>2+</sup> , Rh <sup>3+</sup> , Ir <sup>3+</sup> , SO <sub>2</sub> , B(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , R <sub>3</sub> C <sup>+</sup> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	<b>BORDERLINE BASES</b> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N, N <sub>2</sub> , N <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>

**Slika 10.** Prikaz tablice klasifikacije kiselina i baza prema polarizabilnosti [9].

Raspodjela kiselina u navedene skupine temeljila se na nekoliko kriterija:

- **Meke kiseline** tvore komplekse s mekim bazama zanemarive bazičnosti. Poput CO, olefina, aromatskih ugljikovodika i dr.
- Ako brzina nukleofilne supstitucije ovisi o bazičnosti i u manjoj mjeri o polarizabilnost baze, tada će reakcija ravnotežnog vezivanja još manje ovisiti o polarizabilnosti baze.

Oba kriterija proizlaze iz činjenice da u prijelaznom stanju dolazi do povećanja koordinacijskog broja kod reakcija nukleofilne supstitucije i povećanog prijenosa negativnog naboja na kiseli atom A u A-X. Ovo rezultira povećanjem svojstava karakterističnih za skupinu (b) zbog jednog ili svih ovih razloga. Dakle, skupine (X) koje najlakše „prenose“ negativni naboj spadaju u meke baze (npr. hidridni i sulfidni ion). Tako je npr. za metalne ione OH<sup>-</sup> slabi nukleofil, ali jaki ligand. Povećanje stupnja oksidacije dovodi do porasta tvrdoće kiseline i obratno.

U koju će se skupinu kiseline određeni element (istog stupnja oksidacije) svrstati, ovisi također i o skupinama koje su vezane na njega (X u A-X), ne uzimajući u obzir bazu (B) s kojom koordinira.

Jakost veze koju formiraju bazni ioni ovisi o otapalu. Utjecaj je različit na tvrde i meke ione. S toga dolazi do obrata u slijedu vezivanja za halogene ione, a koji može biti posljedica promjene otapala. Zaključuje se da karakter skupine (a) ili (b) iona je funkcija okruženja. Vrsta otapala nema značajniji utjecaj na neutralne baze [7].

### 3.2. RAVNOTEŽA U OTOPINI

Kiselina  $\text{OH}^+$  u  $\text{HClO}$  (za razumijevanje pisano kao  $\text{HOCl}$ ) se svrstava u skupinu (b) na osnovu ravnoteže:



$$\Delta G^\circ = -7.6 \text{ kcal}$$

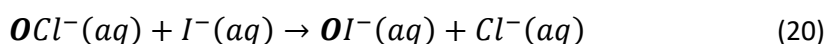


$$\Delta G^\circ = -23.4 \text{ kcal}$$

Na sličan način se objašnjava pripadnost kisikovog atoma ( $\text{O}^+$ ) u hipokloritu skupini (b):

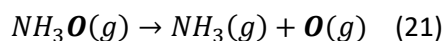


$$\Delta G^\circ = -5.9 \text{ kcal}$$

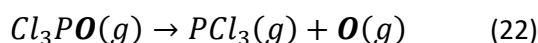


$$\Delta G^\circ = -18.6 \text{ kcal}$$

Ove tvrdnje imaju uporište u energiji veze u plinovitom stanju:

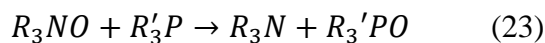


$$\Delta E < 44 \text{ kcal}$$

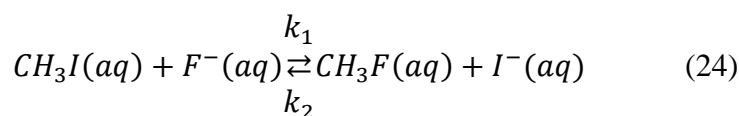


$$\Delta E = 119 \text{ kcal}$$

Entalpija formiranja  $\text{NH}_3\text{O}$  je pozitivnija od entalpije njegovog stabilnijeg izomera  $\text{NH}_2\text{OH}$ . Jača veza kod  $\text{PO}$  prema  $\text{NO}$  se također može objasniti lakoćom reakcije:



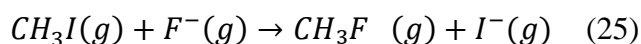
Kao što je već spomenuto, polarizabilnost ima znatno manji efekt na ravnotežno stanje, nego brzina reakcije. Za razliku od polarizabilnosti, bazičnost prema protonu ima znatno veći utjecaj. Tako na baze koje su anioni, otapalo ima znatan efekt. Bathgate i Moelwyn-Hughes su pokazali kako se u vodenoj otopini brzine polaznih i povratnih reakcija mogu koristiti za određivanje konstante ravnoteže za:



Pri 70°C konstanta ravnoteže reakcije (24) iznosi 5, što svrstava fluoridni ion u skupinu (a) baza. Reakcija je endotermna, no i dalje spontana, zbog povećanja entropije koja ukazuje na nastajanje CH<sub>3</sub>F naspram CH<sub>3</sub>I u vodi. Isti autori navode da je CH<sub>3</sub>I stabilniji od CH<sub>3</sub>Br što sugerira da je metilna skupina meka kiselina [7].

### 3.3. RAVNOTEŽA U PLINOVITOJ FAZI

Na osnovu topline formiranja (entalpija;  $\Delta H$ ) ili topline isparavanja (za reakcije u plinovitoj fazi) moguće je izračunati  $\Delta H$  ili  $\Delta E$  (energija cijepanja veze) za druge reakcije u plinovitoj fazi. Tako su Basolo i Pearson razmatrali sljedeću reakciju:



Za ovu reakciju promjena entropije je gotovo zanemariva te s toga konstante ravnoteže ovise o  $\Delta H$ . U Tablici 4. su dane vrijednosti  $\Delta H$  za razne reakcije u plinovitoj fazi.

HEATS OF GAS PHASE REACTIONS					
$\text{MX}(\text{g}) + \text{Y}^-(\text{g}) \longrightarrow \text{MY}(\text{g}) + \text{X}^-(\text{g})$					
Re-actants	Products	$\Delta H$ , kcal./mole <sup>a</sup>	Re-actants	Products	$\Delta H$ , kcal./mole <sup>a</sup>
HI/F <sup>-</sup>	HF/I <sup>-</sup>	-63	AlI <sub>3</sub> /F <sup>-</sup>	AlF <sub>3</sub> /I <sup>-</sup>	-72 × 3
LiI/F <sup>-</sup>	LiF/I <sup>-</sup>	-39	AsI <sub>3</sub> /F <sup>-</sup>	AsF <sub>3</sub> /I <sup>-</sup>	-68 × 3
CsI/F <sup>-</sup>	CsF/F <sup>-</sup>	-27	HI/Cl <sup>-</sup>	HCl/I <sup>-</sup>	-27
HgI/F <sup>-</sup>	HgF/I <sup>-</sup>	-12	LiI/Cl <sup>-</sup>	LiCl/I <sup>-</sup>	-18
I <sub>2</sub> /F <sup>-</sup>	IF/I <sup>-</sup>	-23	AgI/Cl <sup>-</sup>	AgCl/I <sup>-</sup>	-5
IBr/F <sup>-</sup>	BrF/I <sup>-</sup>	-11	I <sub>2</sub> /Cl <sup>-</sup>	ICl/I <sup>-</sup>	-2
CH <sub>3</sub> I/F <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> F/I <sup>-</sup>	-57	CH <sub>3</sub> I/Cl <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> Cl/I <sup>-</sup>	-25
CNI/F <sup>-</sup>	CNF/I <sup>-</sup>	-51	CH <sub>3</sub> Br/F <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> F/Br <sup>-</sup>	-45
NOI/F <sup>-</sup>	NOF/I <sup>-</sup>	-33	COBr <sub>2</sub> /F <sup>-</sup>	COF <sub>2</sub> /Br <sup>-</sup>	-61 × 2
HgI <sub>2</sub> /F <sup>-</sup>	HgF <sub>2</sub> /I <sup>-</sup>	-24 × 2			

**Slika 11.** Prikaz tablice toplina formiranja za reakcije u plinovitoj fazi [7].

Sve Lewisove kiseline spadaju u klasu (a) ako promatramo njihov afinitet prema halogenim ionima u plinovitom stanju. No, takva klasifikacija nije od naročite koristi, pošto su reakcije potpuno hipotetične. Kao što je već napomenuto, najčešće se promatra ravnoteža u vodenim otopinama. Utjecaj vode je očit ako uspoređujemo istu reakciju u vodenom mediju i plinovitoj fazi. Reakcija (25) je tako egzotermna u plinovitoj fazi, dok je reakcija (24) endotermna. Razlika postoji uglavnom zbog topline hidratacije iona. Tako jodidni ion ima najmanju toplinu hidratacije, dok fluoridni ion ima najveću od halogenih elemenata. Dakle, voda djeluje snižavanjem bazičnosti malenog (tvrđog) aniona s obzirom na veće (mekanije) anione. Ovaj utjecaj otapala je znatno manje izražen za neutralne baze.

Protična otapala će imati efekt najsličniji vodi (voda je isto protična). Dok, aprotična otapala, pogotovo ona koja su visoko polarizabilna, će znatno slabije raditi diferencijaciju između npr. fluoridnog i jodidnog iona. Općenito, kada se promatraju ioni poželjno je

prisustvo otapala. Otapalo obično omekšava kiseline, odnosno umjerava ih u skupinu (b) (najjači utjecaj ima voda).

Metali i nemetali mogu biti svrstani kako u skupinu (a) tako u skupinu (b). Budući da su svojstva skupine (a) mala polarizabilnost, a skupine (b) mala polarizabilnost, kiseline skupine (a) nazivamo tvrdima, a kiseline skupine (b) mekima.

Općenito vrijedi da tvrde kiseline preferirano reagiraju s tvrdim bazama, a meke kiseline s mekim bazama. Ovakva podjela kiselina i baza omogućava predviđanje stabilnosti [7].

### 3.4. FAKTORI KOJI ODREĐUJU STABILNOST VEZE

No, postoji puno primjera stvaranja stabilnih spojeva reakcijama tvrdih kiselina (baza) i mekih baza (kiselina). Ovo ukazuje na činjenicu da stabilnost veze ne ovisi samo o tvrdoći kiselina (baza), već i o drugim faktorima. Lewisova kiselobazna reakcija može se pisati kao:



gdje je  $\Delta E$  energija cijepanja veze.

Označimo sve druge faktore, koji su odgovorni za jakost veze u spoju A-B, osim tvrdoće, kao „intrinzične“  $S_A$  i  $S_B$ . Oni ovise o naboju i radijusu A i B. Kada bi postojala univerzalna skala jakosti kiselina i baza,  $S_A$  i  $S_B$  bi se mogle definirati jednadžbom:

$$-\Delta E = S_A S_B \quad (27)$$

No, kako takva skala ne postoji, prikazana jednadžba (27) nije validna. Zbog toga se jednadžba modificira tako da se uzme u obzir i tvrdoća:

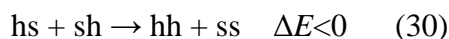
$$-\Delta E = S_A S_B + \sigma_A \sigma_B \quad (28)$$

gdje  $\sigma$  ima pozitivnu i negativnu vrijednost za meke i tvrde kiseline (baze), slijedno. Ovo dodatno učvršćuje HSAB princip.

U većini slučajeva nemamo reakciju tipa (26), već su obično to reakcije izmjene:



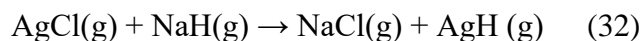
Ako su A i A' kiseline usporedive jakosti, a B i B' baze slične jakosti:



gdje h označava tvrdi, a s meku bazu, tj. kiselinu. Jednadžba (30) je zasnovana na jednadžbi (28), ali razmatra se samo relativna tvrdoća A i A', odnosno B i B' možemo obično uspoređivati ako su jednakog naboja. Na primjer:

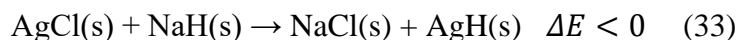


$$\Delta E = -12 \text{ kcal/mol}$$



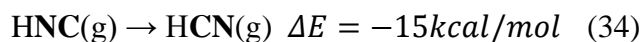
$$\Delta E = -33 \text{ kcal/mol}$$

Uspoređivanjem kiselina (baza) koje imaju isti naboj, gotovo se može zanemariti utjecaj okoline. Tako se reakcija (32) može jednostavno prikazati i u krutom stanju [7]:



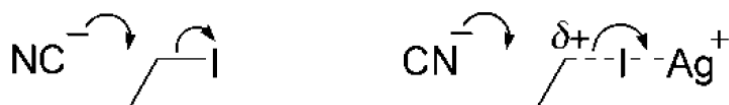
### 3.4.1. PROBLEM CIJANIDA

Postoje primjeri u kojima su obje kiseline (baze) unutar iste molekule ili iona, npr. cijanidni ion. Kod njega postoje dva moguća donora elektrona, te je lako zaključiti da je C-kraj mekši od N-kraja. U svim slučajevima, osim kod LiNC, primijećena je veća stabilnost kod C-vezanog izomera. Ovo je u skladu s eksperimentalnom činjenicom da su cijanidi znatno učestaliji od izocijanida.



Po HSAB kategorizaciji, proton spada među tvrde kiseline te bi stoga trebao tvoriti stabilniji spoj vezanjem na N-kraj cijanida. No, kako je jako malenog radijusa, vrlo je jaka kiselina, znatno snažnija od npr.  $\text{Ag}^+$  i  $\text{Na}^+$ , te u tom slučaju faktor jakosti iz jednadžbe (28) ima znatno veći utjecaj od polarizabilnosti. U plinovitoj fazi bazičnost C-kraja cijanida je  $10^{11}$  puta veća od N-kraja. Stoga, proton i većina drugih kiselina formiraju vezu na C-kraju. Samo jako tvrdi  $\text{Li}^+$  se veže na N-kraj [10].

Također je primijećeno da se elektrofilna alkilacija slobodnog cijanidnog iona odvija preferirano na C-kraju neovisno o mehanizmu supstitucije i tvrdoći elektrofila.



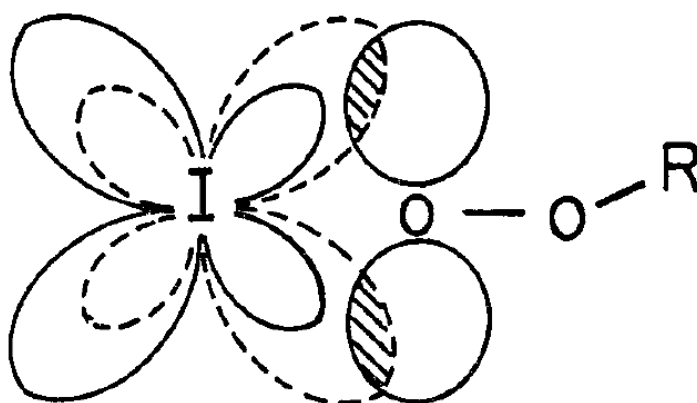
**Slika 12.** Elektrofilna alkilacija slobodnog cijanida [11]

HSAB teorija predviđa upravo suprotno. Prema teoriji preferira se vezivanje tvrdog elektrofila na N-kraj. Spojevi izocijanida nastaju samo s vrlo reaktivnim elektrofilom. Iz navedenog proizlazi da se reakcije alkilacije cijanida ne mogu predvidjeti pomoću HSAB teorije [11].

## 4. BAZE KAO ELEKTRON AKCEPTORI

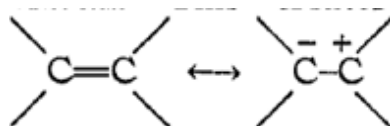
Visoka polarizabilnost je posljedica velikog broja orbitala u kojima se mogu pronaći elektroni. No, elektroni u orbitalama najveće energije se mogu „donirati“. Ove orbitale se lako deformiraju. Bazičnost i polarizabilnost ovise o različitim faktorima, npr. u razlikama svojstava jodidnog i fluoridnog iona. No, moguće je da oba faktora imamo kod iste molekule npr. sulfidni ion. Dakako, moguće je da oba faktora imamo kod iste vrste npr. sulfidni ion.

Neki jako reaktivni nukleofili imaju prazne orbitale koje su relativno niske energije (LUMO). Te prazne orbitale mogu primiti elektrone nukleofila u prijelaznom stanju (pobuđivanje). U nekim slučajevima te prazne orbitale mogu sadržavati gustoću naboja (elektrone) odlazne skupine. Jedan od takvih primjera je reakcija u kojoj jodidni ion (nukleofil, tj. baza) napada spoj u kojemu je kisik elektrofil, odnosno kiselina (npr. vodikov peroksid). Dolazi do odbijanja između neveznih p elektrona kisika i jodida (Paulijev princip isključenja). Hibridizacijom p i d orbitala jodida formiraju se dvije nove orbitale, jedna je orijentirana na suprotnu stranu od kisika te sadrži jedan elektronski par (gustoću naboja) kisika, kao što je prikazano na Slici 13.



**Slika 13.** Hibridizacija p i d orbitala jodida s peroksidom [8]

Visoka polarizabilnost nezasićenih sustava je dokazana molarnom refrakcijom tih spojeva. Ona proizlazi iz miješanja protuveznih molekularnih orbitala  $\pi$ -sustava s veznim orbitalama, čime se dobije polarna struktura npr.:



**Slika 14.** Primjer polarne strukture [8].

Važno je napomenuti da postoje točno definirana svojstva koja određuju polarizaciju molekularnih sustava. Efikasnost snižavanja energije pri nastajanju kompleksa jakom polarizabilnošću je funkcija supstrata A-X. Uvijek dolazi do barem malenog spuštanja



energije zbog fleksibilnosti koju daje sustavu. Kada se promatra afinitet prema protonu, efikasnost je gotovo zanemariva. Polarizabilnost ima najveći utjecaj na supstrate s velikim brojem elektrona u valentnoj ljusci. Pogotovo ako spomenute orbitale uzrokuju statičko odbijanje nukleofila [8].

## 5. PREDVIĐANJE KEMIJSKIH REAKCIJA U ANORGANSKOJ KEMIJI POMOĆU HSAB TEORIJE

### 5.1. UTJECAJ OTAPALA

Table 1  
Bond dissociation energies for  $A:B^+ = A^+ + :B$  in gas phase

$A:B^+$	$\Delta E$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	$A:B^+$	$\Delta E$
$Ag(H_2O)^+$	29.2	$Li(H_2O)^+$	36
$Ag(H_2S)^+$	32.4	$Li(H_2S)^+$	25
$Ag(H_2Se)^+$	34.8	$Li(H_2Se)^+$	24.5
$Ag(NH_3)^+$	43.3	$Li(NH_3)^+$	41
$Ag(PH_3)^+$	40.5	$Li(PH_3)^+$	27
$Ag(AsH_3)^+$	25.4	$Li(AsH_3)^+$	23
$Ag(HF)^+$	16.3	$Li(HF)^+$	23.5
$Ag(HCl)^+$	18.2	$Li(HCl)^+$	18.0
$Ag(HBr)^+$	21.0	$Li(HBr)^+$	17.0

Data from Ref. [10].

**Slika 15.** Prikaz tablice energija cijepanja veze određenih kationa u plinovitoj fazi [10].

Podaci iz Tablice 5. sugeriraju na nedostatak HSAB teorije jer je energija cijepanja veze kod  $Ag(NH_3)^+$  veća nego kod  $Ag(PH_3)^+$ . Ovo rezultira zaključkom da  $Ag^+$  spada u skupinu (b). No, ovdje se zanemaruje energija hidratacije jer se razmatraju reakcije u plinovitoj fazi. Tako je energija hidratacije za  $NH_3$  -8.1 kcal/mol i -3.6 kcal/mol za  $PH_3$ . Ova razlika je dovoljna da se nadvlada mala razlika u energiji veza kod  $Ag^+$ , ali ne i kod  $Li^+$ .

**Table 2**  
**Gas phase proton affinities (PA) of some neutral bases**

Base	PA (kcal mol <sup>-1</sup> )
HF	117
H <sub>2</sub> O	167
NH <sub>3</sub>	205
CH <sub>4</sub>	121
HCl	135
H <sub>2</sub> S	170
PH <sub>3</sub>	189
HBr	139
H <sub>2</sub> Se	171
AsH <sub>3</sub>	179

Data from Ref. [12].

**Slika 16.** Tablica prikaza protonskih afiniteta nekih neutralnih baza u plinovitoj fazi [10].

Protonski afiniteti H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S i H<sub>2</sub>Se prikazani na Slici 16, pokazuju vrijednosti koje se nisu mogle predvidjeti 1963. godine, kada je bilo poznato samo nekoliko vrijednosti protonskog afiniteta. Jakost veze se povećava s povećanjem radijusa donora gustoće negativnog naboja. Ujedno se bazičnost ne povećava, kako se polarizabilnost povećava. 1963. bi se očekivao obrnuti slučaj, kao što je to kod NH<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub> i AsH<sub>3</sub>. HF, HCl, HBr. Ove rezultate ne može objasniti jednačba (28), kao ni jednačba (30). Oni su specifični za plinovito stanje, ali ne i za otopine, gdje vrijednosti protonskog afiniteta odgovaraju pretpostavci HSAB teorije [10].

## 5.2. FORMIRANJE KOMPLEKSA U VODENIM OTOPINAMA

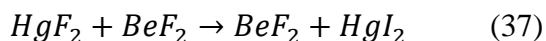
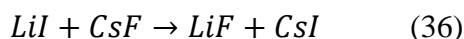
Formiranje kompleksa između metalnih iona i liganada u vodeni otopinama su od posebnog interesa. Konstante ravnoteže se određuju jednačbom:

$$\log K_1 = E'_A E'_B + C'_A C'_B - D_A D_B \quad (35)$$

K<sub>1</sub> je konstanta ravnoteže u vodi, pri 25°C za reakciju (26), E' u jednačbi (35), predstavlja mjeru ionske veze, a C' kovalentne veze i to su empirijski podaci dobiveni u vodi. D parametri prikazuju sterični utjecaj. D je zanemariv za katione velikog radijusa, ali ima veliki utjecaj kod kationa malenog radijusa. Time se naglašava još jedna razlika između reakcija u otopini i plinovitoj fazi. U otopini Lewisova kiselina tvori koordinacijsku vezu s molekulama vode. Sterični utjecaj nastaje kao posljedica interakcije liganda sa ovim molekulama vode [10].

### 5.3. PAULING-PEARSON PARADOKS

Prema HSAB teoriji tvrde kiseline se preferirano vežu s tvrdim bazama, a meke kiseline s mekim bazama. [11]. Ta definicija uspješno predviđa mnogobrojne reakcije poput:



Ove reakcije ilustriraju Pauling-Pearson paradoks. Prema Paulingovom konceptu elektronegativnosti CsF i HgF<sub>2</sub> bi trebali imati nižu energiju veze, odnosno biti stabilniji od LiF i BeF<sub>2</sub> jer je razlika u elektronegativnosti između njih veća.

No, zbog jakih elektrostatičkih interakcija između Li<sup>+</sup> i F<sup>-</sup>, tj. Be<sup>2+</sup> i F<sup>-</sup>, LiF je stabilniji spoj od CsF, odnosno BeF<sub>2</sub> je stabilniji od HgF<sub>2</sub>.

Najveći utjecaj na prikazane reakcije (36) i (37) ima stabilnost interakcije tvrdo-tvrdo koja nastaje između atoma malenog radijusa formiranjem ionske i/ili kovalentne veze. Interakcija meko-meko ima zanemarivi utjecaj na tok spomenutih reakcija osim kada su uključeni i drugi faktori (npr. π-vezanje). Prikazani eksperimentalni podaci potvrđuju stabilnost LiF i BeF<sub>2</sub> na Slici 17 [13].

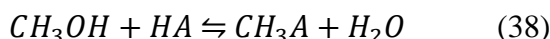
Li I	+	CsF	→	Li F	+	CsI	
Hard		-soft		Hard-		soft	
347		501		573		335	kJmol <sup>-1</sup>
Hg F <sub>2</sub>	+	BeI <sub>2</sub>	→	BeF <sub>2</sub>	+	HgI <sub>2</sub>	
Hard-Soft		Hard- Soft		Hard- Soft		Hard -Soft	
535		577		1262		292	kJmol <sup>-1</sup>

**Slika 17.** Vrijednosti energija veza različitih spojeva [13].

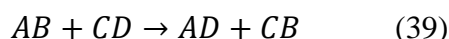
## 6. PREDVIĐANJE KEMIJSKIH REAKCIJA U ORGANSKOJ KEMIJI POMOĆU HSAB TEORIJE

### 6.1. PREDVIĐANJE SMJERA REAKCIJE

Ako se razmatraju organske kemijske reakcije pomoću HSAB teorije, lako je uočiti da je jednostavni metilni kation znatno mekanija Lewisova kiselina od protona. U ravnoteži poput ove:



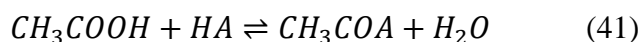
konstanta ravnoteže će imati veliku vrijednost ako je  $A^-$  mekana baza, npr. C, P, I, S. Budući da je ugljik elektronegativniji od vodika ( $\chi = 2.1$ ), te da je kisik ( $\chi = 3.5$ ) najelektronegativniji od svih mekih baza, ovaj porast konstantne ravnoteže se može pojasniti analizom jednadžbi (38) i (39):



$$\Delta H = 46(\chi_C - \chi_A)(\chi_B - \chi_D) \quad (40)$$

X u jednadžbi (40) predstavlja elektronegativnosti različitih elemenata, A i C predstavljaju Lewisove kiseline, a B i D Lewisove baze.

Jednadžba (40) pretpostavlja da ako ugljikov atom postane elektronegativniji od ugljika metilne skupine, dodatno će mu se povećati afinitet prema mekanim bazama niske elektronegativnosti. Upravo se zapaža obrnuti slučaj. Što ugljikov atom postaje elektronegativniji, to mu se smanjuje tendencija za stvaranje veza s mekim atomima. Iako je ugljikov atom acetata elektronegativniji od metilnog kationa, reakcija (41) ima malu konstantu ravnoteže ako A sadrži C, P, I, S... kao donore negativne gustoće naboja.



	$\Delta H_{\text{exp.}}$	$\Delta H_{\text{calc.}}^a$
$\text{BeI}_2 + \text{SrF}_2 = \text{BeF}_2 + \text{SrI}_2$	-48 kcal	+35 kcal
$\text{AlI}_3 + 3\text{NaF} = \text{AlF}_3 + 3\text{NaI}$	-94	+127
$\text{HI} + \text{NaF} = \text{HF} + \text{NaI}$	-32	+76
$\text{HI} + \text{AgCl} = \text{HCl} + \text{AgI}$	-25	+5
$\text{NOI} + \text{CuF} = \text{CuI} + \text{NOF}$	-10	+76
$\text{LaF}_3 + \text{AlI}_3 = \text{AlF}_3 + \text{LaI}_3$	-9	+84
$\text{CaO} + \text{H}_2\text{S} = \text{CaS} + \text{H}_2\text{O}$	-37	+25
$\text{CS}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{S}$	-16	+37
$\text{CS} + \text{PbO} = \text{PbS} + \text{CO}$	-71	+64
$\text{CH}_3\text{HgCl} + \text{CH}_4 = (\text{CH}_3)_2\text{Hg} + \text{HCl}$	-40	+5
$\text{CH}_3\text{HgCl} + \text{HI} = \text{CH}_3\text{HgI} + \text{HCl}$	-11	+5
$\text{COBr}_2 + \text{HgF}_2 = \text{COF}_2 + \text{HgBr}_2$	-85	+66
$2\text{CuF} + \text{CuI}_2 = 2\text{CuI} + \text{CuF}_2$	-25	+14
$2\text{TiF}_2 + \text{TiI}_4 = \text{TiF}_4 + 2\text{TiI}_2$	-51	+56
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} = \text{CH}_2(\text{OH})_2 + \text{CH}_4$	-20	+13
$\text{CH}_3\text{F} + \text{CF}_3\text{I} = \text{CH}_3\text{I} + \text{CF}_4$	-22	+69
$\text{CH}_3\text{F} + \text{CF}_3\text{H} = \text{CH}_4 + \text{CF}_4$	-19	+88

**Slika 18.** Prikaz tablice entalpija reakcija u plinovitoj fazi pri 25°C [14].

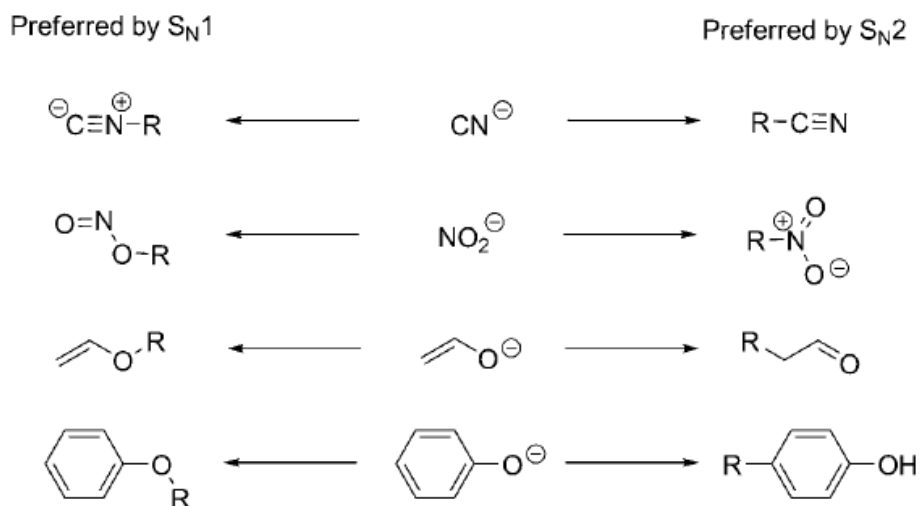
Velika odstupanja na Slici 18 između  $\Delta H$  eksperimentalno dobivenih i izračunatih pomoću jednadžbe (40) nisu posljedica lošeg izbora  $\chi$  vrijednosti elemenata. Nikakve promjene vrijednosti elektronegativnosti neće smanjiti dobivena odstupanja. Ako se uvedu novi parametri  $\chi_A$  i  $\chi_B$  itd., kako bi se povećalo preklapanje s reakcijom (39), tada oni neće više predstavljati elektronegativnost. Vrijednosti bi varirale s oksidacijskim stanje, položajem u periodnom sustavu elemenata, i efektima supstitucije na obrnuti način od onoga koji se očekuje od same elektronegativnosti.

HSAB teorija može poslužiti za predviđanje predznaka  $\Delta H$  reakcija poput (39). Kako bi reakcija bila egzotermna, najtvrdža Lewisova kiselina, A ili C, će formirati koordinacijske veze s najtvrdim Lewisovim bazama, B ili D. Najmekša kiselina će ostvariti koordinacijsku vezu s najmekšom bazom. Mekoća akceptora, tj. Lewisove kiseline se povećava unutar skupine, dok se tvrdoća povećava unutar grupe (ako su istog oksidacijskog stanja jer se tvrdoća povećava što je pozitivnije oksidacijsko stanje). Elektronegativni supstituenti se vežu s A ili C atomima. Za atome koji se ponašaju kao donori gustoće naboja, elektronegativnost se može koristiti kao mjera tvrdoće baze. Baze niske elektronegativnosti su mekše. HSAB teorija dobro predviđa  $\Delta H$  reakcija za koje koncept elektronegativnosti nije u stanju. Postoje određene iznimke kako je mala vjerojatnost da će se parametri A, B, C i D promijeniti dovoljno da se predvidi točno  $\Delta H$  reakcija [13].

## 6.2. KRITIKA HSAB TEORIJE: NEMOGUĆNOST PREDVIĐANJA AMBIDENTATNE REAKTIVNOSTI

Razumijevanje i kontrola reaktivnosti ambidentatnih liganada je od iznimne važnosti pri organskim sintezama. Kornblum i suradnici su primijetili da se povećanjem  $S_N1$  karaktera prijelaznog stanja, povećava se tendencija formiranja kovalentne veze s atomom veće elektronegativnosti. Obrnuto vrijedi za povećanje karaktera  $S_N2$ . Povećanjem  $S_N2$  karaktera prijelaznog stanja povećava se tendencija stvaranja veze sa atomom niže elektronegativnosti. Ovo objašnjenje proizlazi iz HSAB teorije.

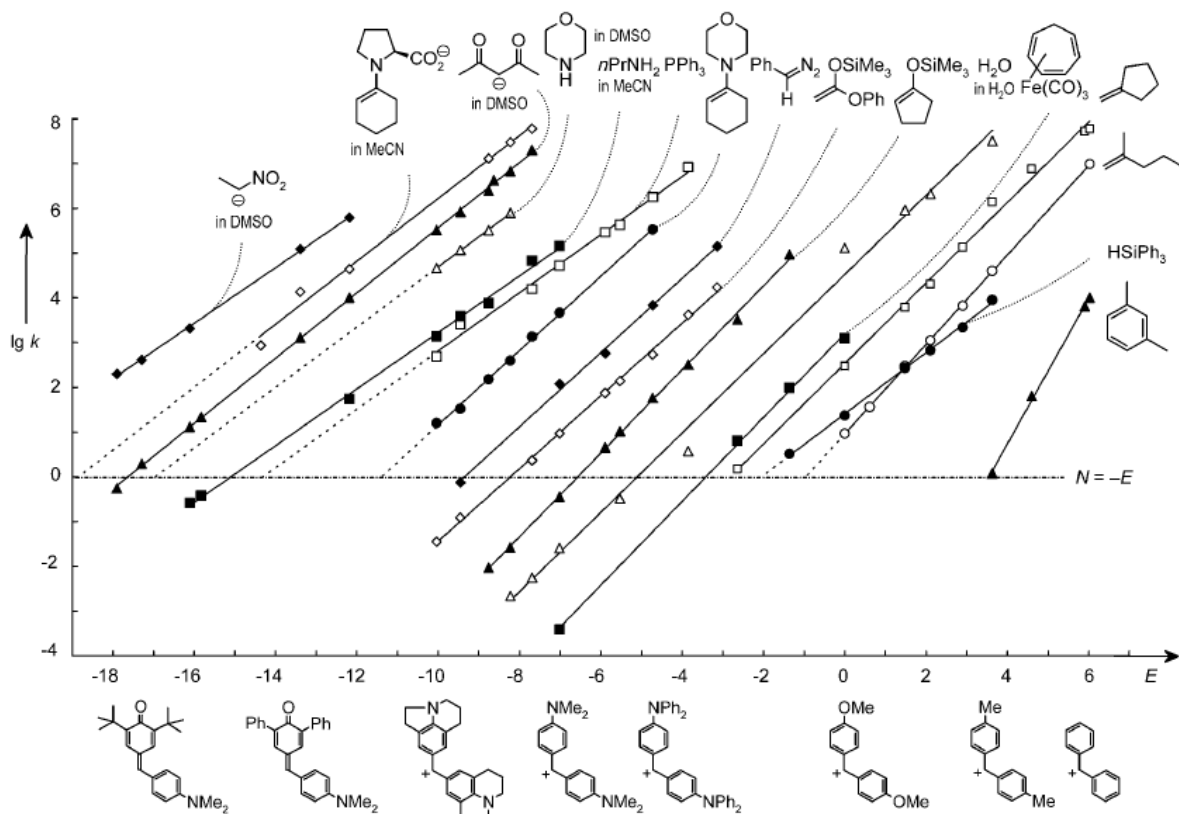
U March's Advanced Organic Chemistry bilo je rečeno kako u  $S_N1$  mehanizmu nukleofil napada karbokation, koji je tvrda kiselina. Dok u  $S_N2$  mehanizmu, nukleofil napada C-atom molekule koja je mekanija kiselina. Što je veća elektronegativnost ambidentatnog atoma nukleofila, nukleofil je tvrđa baza. Promjenom karaktera reakcija od  $S_N1$  prema  $S_N2$ , povećava se vjerojatnost da će ambidentatni nukleofil napadati sa atomom niže elektronegativnosti. Iz čega proizlazi da bi npr.  $CN^-$  promjenom iz  $S_N1$  prema  $S_N2$  trebao preferirano napadati s C-krajem kao što je prikazano na Slici 19.



**Slika 19.** Preferirani reakcijski putevi ambidentatnih nukleofila prema March's Advanced Organic Chemistry knjizi [15].

Gompper i Wagner su kritizirali nedostatak HSAB teorije u tome što ne pravi razliku između kinetičke i termodinamičke kontrole, iako u mnogobrojnim slučajevima različite kontrole rezultiraju različitim produktima. Također su primijetili kako determinacija, da li naboj ili polarizabilnost, ima veći utjecaj na smjer reakcije biva često određena tek iz eksperimentalnih podataka.

Tijekom godina istraživani su razni procesi i sa tvrdim i s mekim nukleofilom. Iako dolazi do povećanja tvrdoće elektrofila s lijeva na desno kako je prikazano na Slici 20, ne uočava se da su korelacijske linije između tvrdih nukleofila strmije od onih mekih nukleofila. Što bi trebao biti slučaj ako tvrdi nukleofili preferirano reagiraju s tvrdim elektrofilima.



**Slika 20.** Usporedba reaktivnosti različitih klasa nukleofila (u  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $20^\circ\text{C}$ ).  $\lg k$  vrijednosti naspram empirijskog elektrofilnog parametra  $E$  [15].

Nadalje, reaktivnost nukleofila prema 3-fenilmetil kationu i benzihidrilijevom ionu su približno jednake onima prema  $\text{CH}_3\text{I}$  ili  $\text{CH}_3\text{Br}$ . Iz čega proizlazi da slijed nukleofilnosti nije određen tvrdoćom elektrofilnog reakcijskog partnera kada je elektrofilni reakcijski centar ugljikov atom.

Iz ovoga proizlazi da HSAB teorija ne predviđa čak ni točna mjesta alkalizacije  $\text{NCS}^-$ ,  $\text{NC}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NCO}^-$ ,  $\text{RCHNO}_2^-$  koji su tipični primjeri ambidentatnih nukleofila, koji su se koristili za dokaz primjene principa [15].



## 7. LITERATURA

[1] Teorija o kiselinama i bazama (Pristupljeno: 17.9.2021.)

URL: <https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/4d903566-3e87-45ae-9299-e35942520b45/teorije-o-kiselinama-i-bazama.html>

[2] Elements and Atoms: Chapter 2 Robert Boyle, A Sceptical Chymist (Pristupljeno: 17. 9. 2021.)

URL: <https://web.lemoyne.edu/~giunta/ea/BOYLEann.html>

[3] Soli (Pristupljeno: 15.9.2021.)

URL: <https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/7b5e1fe5-86e2-4142-af6c-5197c4a08148/kemija-8/m01/j03/index.html>

[4] Silberberg M., Amateis P. 2015, *Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change*, 7. izmijenjeno i dopunjeno izdanje, 18. poglavlje, New York: McGraw-Hill Education.

[5] Bjerrum N. (1935). Acids, Salts and Bases. *Chem. Rev.*, vol. 16, no. 2, str. 287–304.

[6] Laurence C., Graton J., Gal J-F. (2011). An Overview of Lewis Basicity and Affinity Scales. *J. Chem. Educ.*, vol. 88, no. 12, str. 1651–1657.

[7] Pearson R. G. (1963). Hard and Soft Acids and Bases. *J. Am. Chem. Soc.* vol. 85, no. 22, str. 3533–3539.

[8] Edwards J. O., Pearson R. G. (1962). The Factors Determining Nucleophilic Reactivities. *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 84, no. 1, str. 16–24.

[9] Ritter S. (2003). Hard and Soft Acids and Bases: Ralph Pearson's qualitative principle provides a useful way to predict chemical reactivity. *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 81, no. 7, str. 50.

[10] Pearson R. G. (1995). The HSAB Principle – more quantitative aspects, *Inorganica Chimica Acta*. Vol. 240, no. 1 – 2, str. 93 – 98.

[11] Tishklov A. A., Mayr H. (2005). Ambident Reactivity of the Cyanide Ion: A Failure of the HSAB Principle. *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 45, no. 1, str. 142 – 145.

[12] Pearson R. G., (1968). Hard and Soft Acids and Bases, HSAB Part I: Fundamental principles. *J. Chem. Educ.* vol. 45, no. 9, str. 581 – 587.

[13] Pearson-Pauling Paradox : Hard And Soft Acids And Bases by Dr. Utra Chandrawat, URL: <https://www.youtube.com/watch?v=INrvDLVmFjU> (Pristupljeno: 18.7.2020.)

[14] Pearson R.G., (1968). Hard and Soft Acids and Bases, HSAB, Part II: Underlying theories. *J. Chem. Educ.* 1968, vol. 45, no.10, str. 643 – 648.

[15] Mayr H, Breugst M, Ofial A. R. (2011) Farewell to the HASB Treatment of Ambident Reactivity. *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 50, no. 29, str. 6470 – 6505.