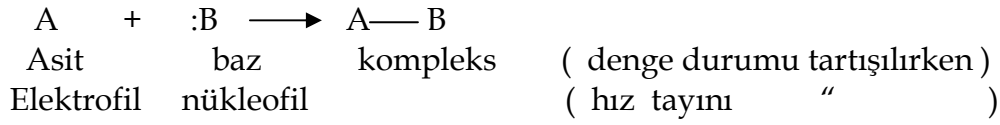


# LEWİS ASİT VE BAZLARI

Bronsted asit-baz kavramı moleküller arasındaki proton transferi üzerine odaklanır. Fakat bu tanım, proton transferi olmadan gerçekleşen ve benzer özellikler gösteren tepkimeler dikkate alındığında yetersiz kalır. Bu eksiklik G.N. Lewis ( 1923) tarafından önerilen daha genel asitlik kavramı ile düzeltilmiştir. Lewis tanımı 1930 lar da ancak kendini kabul ettirdi.

## Lewis Asit-baz tanımı

Elektron çifti alan (akseptör) maddeye Lewis asidi, elektron çifti veren(donor) maddeye Lewis bazı denir.

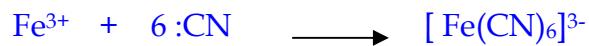
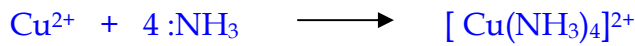


Bağlanmada baz tarafından sağlanan elektron çifti kullanılır(koordine kovalent bağ). Bazın öteki elektron çiftleri gösterilmez. Asitlik ve bazlık terimlerini, tepkimenin denge pozisyonlarını tartışırken kullanmak uygun olur. Elektron verme veya alma tepkimenin hızını tayin eden bir prosesle ilgili ise baz yerine nükleofil asit yerinde elektrofil terimleri kullanılır.

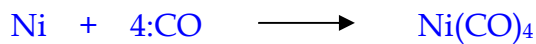
## Lewis Asit-baz örnekleri

Proton bir lewis asidir. Çünkü bir elektron çiftine bağlanabilir. Buna göre tüm Bronsted asitleri aynı zamanda birer Lewis asididir. Benzer şekilde, tüm Bronsted bazları da bir lewis bazıdır. Çünkü bir proton alıcısı , aynı zamanda bir elektron çifti vericisidir. Bununla birlikte proton, tanımın bir parçası olmadığı için çok çeşitli madde Lewis asit ve bazları olarak sınıflandırılabilir. Birkaç örnek aşağıda verilmiştir:

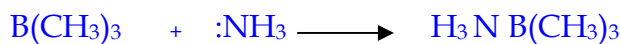
- Pek çok metal katyonu Lewis asitleri gibi davranır.



Hatta bazı nötral metal atomları da Lewis asitleri gibi davranır



- Oktedi tam olmayan molekül bir elektron çifti olarak oktedini tamamlayabilir.

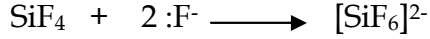


Burada  $B(CH_3)_3$  bir Lewis asididir.

- Oktedi tam olan bir molekül veya iyon değerlik elektronlarını yeniden düzenleyebilir ve ilave elektron çifti alabilir :



- Oktedi tam olan bir molekül veya iyon bir elektron çifti almak için oktedini genişletebilir.



Örnek: Aşağıdaki tepkimelerdeki Lewis asit ve bazları gösterin

- a)  $BrF_3 + F^- \longrightarrow [BrF_4]^-$   
b)  $(CH_3)_2CO: + I_2 \longrightarrow (CH_3)_2CO \cdots I_2$   
c)  $KH + HO \longrightarrow KOH + H_2$

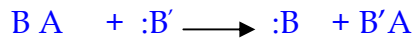
Cevap:

- a)  $BrF_3$  asit ,  $F^-$  baz  
b) aseton ( propanon ) baz,  $I_2$  asit; Oksijen, bağ yapmamış elektron çiftini  $I_2$  molekülünün boş bir antibağ orbitaline veriyor.  
c) iyonik hidrür ( $KH$ ),  $H^-$  iyonunu  $H_2O$  da  $H^+$  iyonunu verir .Bunlar birleşerek  $H_2$  ve  $KOH$  verir.  $KOH_{(k)}$  de  $OH^-$  baz ,  $K^+$  iyonu da çok zayıf asit olduğunu söyleyebiliriz.

## Tepkime türleri

### 1-Yer Değiştirme Tepkimeleri

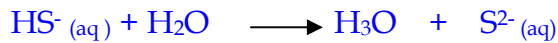
Bir Lewis bazı başka biriyle yer değiştirebilir



Örneğin



Tüm Bronsted proton transfer tepkimeleri bu türdür:

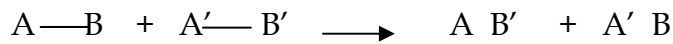


Bu tepkimede Lewis bazı  $H_2O$  , öteki Lewis bazı  $S^{2-}$  ile yer değiştirmiştir.

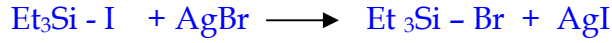
Bir asidin başka bir asitle yer değiştirmesi de mümkündür:

### 2- Karşılıklı yer değiştirme tepkimeleri (Metatesiz tepkimeleri )

Metatesiz tepkimesi ortakların karşılıklı yer değiştirmesidir.



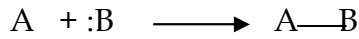
Metatesiz tepkimelerine çifte yer değiştirme tepkimeleri de denir. Örnek:



Bu tepkimede Br<sup>-</sup> bazı I<sup>-</sup> bazını çıkarır. I<sup>-</sup> bazı Ag<sup>+</sup> asidi ile ekstrakte edilir.

## LEWIS ASİT VE BAZLARININ KUVVETLERİ

Bronsted asit–baz kuvvetlerini tartışırken proton anahtar iyon idi. Lewis tanımında çok çeşitli elektron çifti alıcısını incelemek zorundayız. Bu nedenle çeşitli faktörler asit kuvvetlerini etkiler. Termodinamik olarak bir asidin asit kuvveti denge sabiti (veya Gibbs serbest enerjisi açısından) ile ifade edilir:



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

Şimdi genel bir :B bazı seçerek, A asidini değiştirerek bunların K<sub>f</sub> değerleri (veya pK<sub>f</sub> değerleri) ölçülerek kuvvet skalası oluşturabiliriz. Bununla birlikte farklı referans bazların farklı skala verebileceğini unutmamak gerekir. Referans asit H<sup>+</sup> olduğu zaman K<sub>f</sub> = 1 / K<sub>a</sub> olur. K<sub>a</sub> Bölüm 5 de tanımlanan asitlik sabitidir.

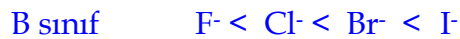
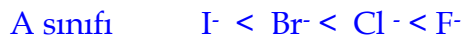
## Lewis asit ve baz kuvvetlerini etkileyen faktörler

Asit kuvvetini dört faktör etkiler:

- A--B bağ kuvveti,
- Asit ve bazın geometrisini yeniden düzenlemesi; bu kompleks oluşması için gerekir.
- Asit ve baz üzerindeki süstitüentler arasındaki sterik etkileşim.
- Çözeltide, asit baz ve kompleksin solvasyonu

## 1-Elektronik etkiler: Sert ve yumuşak asitler

Periyodik çizelgedeki tüm iyonların Lewis asit baz etkileşimi dikkate alındığında iyonların A ve B gibi iki temel sınıfa ayrıldığı görülür: Bunların halonjenür iyonları ile yaptığı komplekslerin oluşum sabitleri (K<sub>f</sub>) zıt sıralıdır.



A sınıfı asitlere **sert asitler**, B sınıfı asitlere **yumuşak asitler** denir. Al<sup>3+</sup> sert bir asite, Hg<sup>2+</sup> yumuşak bir asite örnek verilebilir. Sert asitlerde elektrostatik parametre (Z<sup>2</sup>/r) arttıkça bağ kuvveti (oluşum sabiti) artar. Bu hal bağlanmanın iyonik modele uyumunu gösterir. Yumuşak asitlerde polarize olabilme yeteneği arttıkça bağ kuvveti artar. Bu da bağlanmanın kovalent karakterini gösterir.

Benzer bir sınıflandırma nötr moleküler asitler ve bazlar içinde uygulanır. Örneğin Lewis asidi fenol,  $(C_2H_5)_2O:$  ile  $(C_2H_5)_2S:$  den daha kararlı bir kompleks oluşturur. Bu  $Al^{3+}$  'ün  $F^-$  'u  $Cl^-$  ' dan daha çok tercih etmesine benzer. Buna karşın Lewis asidi  $I_2$  ,  $(C_2H_5)_2S:$  ile daha kararlı bir kompleks yapar. Çünkü Fenol A sınıfı bir asit,  $I_2$  B sınıfı bir asittir.

**Sert asitler** grup içinde daha hafif bazik atomları bağlamayı tercih eder.



**Yumuşak asitler** her grupta zıt eğilim gösterir



Yukardaki açıklamalara göre şöyle bir genelleme yapabiliriz: **Sert asitler sert bazlarla ,yumuşak asitler yumşak bazlarla bağlanma eğilimi österir.** Bazı sert ve yumşak asitler Cizelge 6. 1 verilmiştir.

Cizelge 6. 1 Lewis asit ve bazlarının sınıflandırması

	Sert	Aradakiler	Yumuşak
Asitler	$H^+ ,Li^+ ,Na^+ ,K^+$ $Be^{2+} ,Mg^{2+} ,Ca^{2+}$ $Cr^{3+} ,SO_3 ,BF_3$	$Fe^{2+} ,Co^{2+} ,Ni^{2+}$ $Cu^{2+} ,Zn^{2+} ,Pb^{2+}$ $SO_2 ,BBr_3$	$Cu^+ ,Au^+ ,Ti^+ ,Hg^+$ $Pd^{2+} ,Cd^{2+} ,Pt^{2+} ,Hg^{2+}$ $BH_3$
Bazlar	$F^- ,OH^- ,H_2O ,NH_3$ $CO_3^{2-} ,NO_3^- ,O_2^{2-}$ $SO_4^{2-} ,PO_4^{3-} ,ClO_4^-$	$NO_2^- ,SO_3^{2-} ,Br^-$ $N^{3-} ,N_2$ $C_5H_5N$	$H^- ,R^- ,CN^- ,I^- ,CO$ $SCN^- ,R_3P ,C_6H_6$ $R_2S$

### Sertliğin Kimyasal Sonuçları

Sertlik ve yumşaklık kavramları inorganik kimyayı daha büyük oranda anlamamıza yardımcı olur. Örneğin yer kabuğunun yapısında yumuşak asitlerin yumuşak bazları, sert asitlerin sert bazları tercih ettikleri görülür\*.

Gerçekten silikat minerallerinde  $O^{2-}$  sert bazı,  $Li$  , $Na$  , $Ti$  , $Al$  , ve  $Cr$  sert asitler ile birlikte bulunur.  $Ag$  , $Zn$  , $Cd$  , $Pb$  , $Sb$  , $Bi$  yumşak asitler de yumşak baz  $S^{2-}$  ( veya selenür ve tellür ) ile birlikte bulunur.

**Örnek:**  $Ni$  , $Zn$  ve  $Cu$  'ın genel mineralleri sülfürleri şeklindedir. Buna karşın  $Al$  , oksit mineralinden ,  $Ca$  , karbonatından elde edilir. Yer kabuğunda bulunan bu mineraller sertlik yönünden açıklanabilir mi?

**Cevap:**  $O^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$  sert baz,  $S^{2-}$  ise yumşak bir bazdır. Ni, Zn ve Cu, Al ve Ca dan daha zayıf asitlerdir. Bu nedenle sert – sert ve yumuşak – yumuşak kuralı gözlenen bu sınıflamanın nedenini açıklar.

Sertlik – yumşaklık kavramı, preparatif koşulların seçimi ve tepkimelerin yönlerinin tahmini içinde faydalıdır. Yüksek değerlikli elementler genellikle sert asit merkezlerini oluştururlar ve sert bazlar ( $F$  ve  $O^{2-}$ ) tarafından kararlı yapılır. Örneğin Ag(II),  $[AgF_4]^-$  olarak. Fe (VI),  $[FeO_4]^{2-}$  olarak ve Os(VIII),  $OsO_4$  olarak bulunur.

Buna karşın düşük değerlikli elementler yumşak merkezler gibi hareket eder ve CO gibi yumşak bazlar ile tepkime verir. Örnek: Cr(0), CO ile  $Cr(CO)_6$  olarak veya benzenle,  $Cr(C_6H_6)_2$  olarak elde edilir.

Karşılıklı yer değiştirme (metathesis) tepkimelerinde sertlik kavramını bir rehber olarak kullanabiliriz.  $R_3Si^+$  sert bir asittir. Eğer  $AgX$  tuzunun anyonu  $R_3Si^+$ ’ kinden daha sert ise anyonlar yer değiştirir.

Tiyosiyanat,  $SCN^-$  çok dişli bir baz olarak davranır. Sert asit merkezine, örneğin Si atomuna N üzerinden, yumşak asit merkezine, örneğin Pt(II) ’ye S üzerinden bağlanır. Böylece bağlanma izomeri oluşur.

**Örnek:**  $NaBH_4$  den  $B_2H_6$  nın ,b) Grignard reaktifinden  $R_2Hg$ ’nın hazırlanması için yöntem önerin ?.

**Cevap: a)** Bor tri florür sert bir asittir. F sert bir baz, H- yumşak bir bazdır Bu nedenle sert – sert etkileşim sayısı artar.



b) karbanionik bazı  $R^-$ ,  $Cl^-$  iyonundan daha yumşaktır.  $Mg^{2+}$  iyonu  $Hg^{2+}$  iyonundan daha sert bir asittir. Bu nedenle tepkime, sert – sert ve yumşak – yumşak birleşmesini verir :



Sertlik ve yumşaklık kavramları yararlı olmakla birlikte kalitatif oldukları dikkate alınmalıdır. Bu nedenle farklı kimyasal konularda bunların sınırlılıkları ve güvenilirliklerinin bir değerlendirmesi yapılmalıdır. Konunun geri kalan örneklerini yaparken bu anlayışı kazanacağız. Özellikle yapısal değişimleri, sterik faktörleri ve solvasyonu aklımızda tutmalıyız.

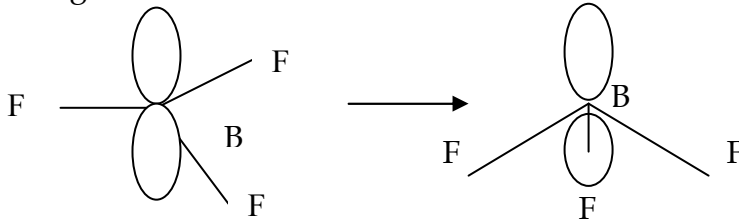
\* **Goldschmidt sınıflandırması :**

Yer kabuğunun üst katmanlarında çok çeşitli Na, K ve Ca alüminyum silikat mineralleri bulunur. Bu yapılarda yoğunlaşan elementlere **litophiles** denir (Yunanca taş anlamına gelen lithos dan). Cu, Zn ve As gibi d ve p blok metallerinin katyonları normal olarak sülfür iyonu ile beraber bulunur ve bunlara **chalcophiles** denir (yunanca bakır ve bronz anlamına gelen khalkons dan). Daha dış akıcı zonlar – hidrosfer ve atmosfer başlıca ametal

elementlerin küçük moleküler örneklerinden oluşmuştur :  $O_2$  , $N_2$  ve Ar içerir ve bunlara **atmophiles** denir. ( Yunanca buhar anlamına gelen atmos dan )

## 2- Yapısal Değişme ve Sterik Faktörler

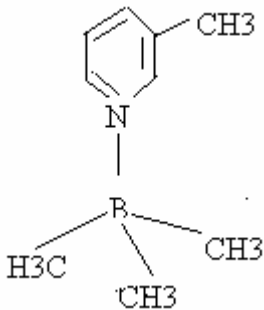
Şimdiye kadar kompleks oluşurken asit ve bazların orbitallerinin değişmediğini kabul ettik. Hâlbuki bazın asite katılması genel olarak birinde ya da her ikisinde de yeniden geometrik düzenlemeyi gerektirir. Bu yeniden düzenlenme, etkileşimin Gibbs serbest enerjisine büyük katkı sağlar. Buna örnek,  $BF_3$  bir amin bazı ile kompleks yaparken, önce  $BF_3$  üçgen düzlemden piramidale dönüşür. Sonra kompleks bağı oluşur(Şekil 6.3).Başka örnekler de verilebilir;  $CS_2$  'ün doğrusaldan açısala dönüşmesi (  $PR_3$  katılması) , tetrahedral  $SiF_4$  'ün oktahedral  $[ SiF_6 ]^{2-}$  dönüşmesi gibi.



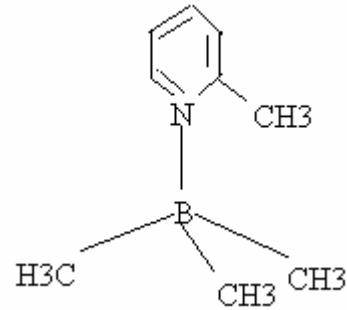
Şekil 6.3. Bir Lewis asidinin geometrisinin değişimi

Lewis asitliği üzerine **sterik etkileri** süstitüye piridinler ile tri metil borun tepkimelerinde görmek mümkündür. Piridin ile tri metil bor kompleks oluşturduğunda entalpi değişimi  $-71$  kJ/ mol dür. Eğer *meta* metil grubu piridine süstitüye olursa(1), metil grubunun elektron donör etkisi kompleksi kararlı yapar ve tepkime entalpisini  $3$  kJ/ mol daha fazla ekzotermik yapar . Bununla birlikte metil grubunun *orta* pozisyonuna geçmesi (2), tepkime entalpisinin  $29$  kJ/mol dolaylarında daha az ekzotermik olmasını sağlar.

Küçük bir asit (proton ) kullanıldığında aynı süstitüsyon piridin bazlığının çok az değiştirir. Bu kararsızlık bazın *orta* –metil ve asidin metil grupları arasındaki **sterik etkiye** atfedilir. Sonuç olarak süstitüentler ne kadar büyük (veya dallanmış) ise sterik etki o kadar büyük olur.



(1)



(2)

Örnek Aşağıdaki çiftlerden hangisinin daha kuvvetli kompleks oluşturacaklarını tahmin edin ?

a)  $\text{NH}_3$  ile  $\text{B}(\text{CH}_3)_3$  veya  $\text{B}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3$  (i= izo anlamında)

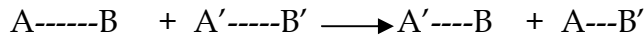
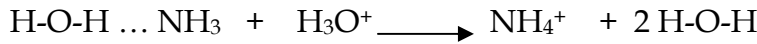
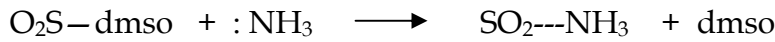
b)  $\text{BCl}_3$  ile bisiklik  $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{CH}$  veya  $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

Cevap :a) İki Lewis asidinden ilki daha küçük süstitüentler içerir. Dolayısı ile birincisinde sterik etki daha az,

b) Bisiklik Fosfin daha kuvvetli kompleks oluşturmalıdır. Çünkü  $\text{CH}_2$  grupları kompleksleştirici merkezden daha geriye doğru çekilir.

### 3-Çözgenlerin Asit ve bazlık özelliği

Çoğu çözgen ya elektron çifti alıcısı (acceptor) yada vericisidir (donor). Yani ya Lewis asidi yada bazıdır: Su, alkoller, eterler, aminler, dimetil sülfoksit,  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ , kısaca **dmsö** şeklinde gösterilir, asetonitril,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , gibi polar çözgenler **sert Lewis bazlarıdır**. **dmsö** çok dişli bir çözügene ilginç bir örnektir. Bunun "O" atomu sert donör, S atomu yumşak donördür. Asit ve bazların bir çözgenle tepkimesi yer değiştirme veya karşılıklı yer değiştirme şeklindedir:



Genel çözgenler arasında sadece doymuş hidrokarbonlar Lewis asit veya baz karakteri göstermezler. Bununla birlikte Doymamış hidrokarbonlar  $\Pi$  veya  $\Pi^*$  orbitalleri ile asit-baz gibi davranabilir. Halo alkanlar ( $\text{CHCl}_3$  gib) hafifçe asidiktir.

### Solvatasyon Parametreleri

Çözgenlerin bazlığını tepkime entalpilerini kullanarak kantitatif olarak ifade edebiliriz. Bunun için bir **referans asit seçilir**. **Victor Gutman** asit olarak **1,2 diklor etan** içinde çözülmüş sert  $\text{SbCl}_5$  Lewis asidini seçmiştir



$\Delta H^\circ$  'ın negatifine ( tarihsel nedenlerden dolayı birimler kkal / mol ) çözgenin **donör sayısı (DN) denir**. Donör sayısı ne kadar büyükse Lewis bazı o kadar kuvvetlidir. Bazı değerler Çizelge 6.2 de toplanmıştır.

Çözgen asitliğini ölçmek içinde **akseptör sayısı(AN)** önerilmiştir. Bu kez referans baz olarak **trietilen fosfin oksit** , (  $C_2H_5)_3PO$ : , kullanılır. Skala , bazın hegzandaki çözeltisi için sıfır (0) ,  $SbCl_5$  da 100 olarak alınır. Bu keyfi skalada donör sayılarına benzer sayılar elde edilir. Bunlardan bazıları Çizelge 6.2 verilmiştir. Akseptör sayısı ne kadar büyükse Lewis asidi o kadar kuvvetlidir.

Çizelge 6.2 Donör ve akseptör sayıları ve dielektrik sabitleri (25°C)

Çözgen	DN	AN	$\epsilon_r$
Asetik asit		52,9	6,2
Aseton	17,0	12,5	20,7
Benzen	0,1	8,2	2,3
Karbon tetraklorür		8,6	2,2
Dietil eter	19,2	3,9	4,3
Dimetilsülfoksit	29,8	19,3	45
Etanol	19,0	37,1	24,3
Piridin	33,1	14,2	12,3
Tetrahidrofuran	20,0	8,0	7,3
Su	18	54,8	81,7

Örnek :Hangi solvent ( sol) tepkimenin yazıldığı gibi olmasını sağlar ? çözgenin , sertlik , DN, AN ve  $\epsilon_r$  parametrelerinden hangisi en önemli ?

- a)  $AgClO_4 + n \text{ sol} \longrightarrow Agsol^+ + ClO_4^-$  sol= dmsö veya metanol
- b)  $F_3B \cdots NH_3 \longrightarrow BF_3 + NH_3$  sol= dimetil eter veya metanol
- c)  $CH_3Cl + I^- \longrightarrow CH_3I + Cl^-$  sol = dmf veya metanol
- d)  $CH_3I + NH_3 \longrightarrow CH_3 \cdots NH_3 + I^-$  sol =  $CH_3CN$  veya metil eter

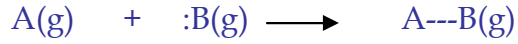
Cevap :

- a- dmsö .  $Ag^+$  yumşak bir asit olduğundan dmsö 'in yumşak donör atomu S üzerinden bağlanır.
- b- Metanol. Her iki çözgönde  $BF_3$  sert asidine karşı benzer bazlıktadır. Fakat metanol  $NH_3$ ' e karşı bir asit olarak davranır.( hidrojen bağı yaparak) Çünkü akseptör sayısına sahip.
- c- Metanol. Her iki çözgönde benzer bazlığa sahiptir. Fakat metanol , daha kuvvetli sert bir asittir. Akseptör sayısı daha büyüktür.  $Cl^-$  da sert bazdır
- d-  $CH_3CN$ . Her iki çözgönde orta derecede kuvvetli asit ve bazdır( AN ve DN kıyaslanabilir).  $CH_3CN$ ' nin daha yüksek bağıl geçirgenliği önemli faktördür.



## Termodinamik Korelasyonlar

Asit-baz etkileşim kuvvetlerini empirik parametreler kullanarak açıklamakta mümkündür. Gaz faz kompleks oluşum tepkimelerinin standart tepkime entalpilerini bulmak için **Drago-Wayland** aşağıdaki eşitliği önermişlerdir:



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

Burada E ve C parametreleri sırasıyla *elektrostatik ve kovalent* faktörleri gösterir. Gerçekte solvasyon hariç tüm faktörleri kapsar. Bazı bileşikler için parametreler Çizelge 6.3 te verilmiştir. Eşitlik,  $\pm 3$  kJ/mol den daha küçük sapmalarla oldukça doğru sonuçlar verir.

Çizelge 6.3 bazı asit ve bazların Drago -Wayland parametreleri

	E	C
<b>Asitler</b>		
Antimon penta klorür	15,1	10,5
Bor triflorür	20,2	3,31
İyot	2,05	2,05
İyot mono klorür	10,4	1,70
Fenol	8,86	0,904
kükürt dioksit	1,88	1,65
triklor metan	6,18	0,325
tri metil bor	12,6	3,48
<b>Bazlar</b>		
Amoyak	2,78	7,08
Benzen	0,23	2,9
Metil amin	1,30	5,88
p-dioksan	2,23	4,87
piridin	1,17	6,40
Tri metil fosfin	0,84	6,55

Drago -Wayland eşitliğinin en büyük dezavantajı sadece gaz faz tepkimeleri ve apolar(donor olmayan) çözümlerdeki asit-baz tepkimeleri ile sınırlı olmasıdır. Bunun anlamı temelde nötral moleküllerle sınırlıdır.

Parametrelerdeki eğilimleri açıklamak için maalesef henüz teorik bir yorum yapılamamaktadır. E ve C ye sadece elektrostatik ve kovalent faktörler demek yeterli değildir.

**Örnek :** Aşağıda verilen komplekslerin , kompleks oluşum entalpilerini tahmin edin

a)  $(\text{CH}_3)_3\text{B} \cdots \text{NH}_3$ ; b)  $\text{O}_2\text{S} - \text{C}_6\text{H}_6$

**Cevap:** Çizelge 6.3 den  $\text{B}(\text{CH}_3)_3$  için  $E_A = 12,6$  ,  $C_A = 3,48$

$\text{NH}_3$  için  $E_B = 2,78$  ,  $C_B = 7,08$

$$-\Delta H = 12,6 \cdot 2,78 + 3,48 \cdot 7,08 = 59,7 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{Deneyel değer} = -57,5 \text{ kJ/mol}$$

Benzer şekilde:  $\text{SO}_2$  için  $E_A = 1,88$  ,  $C_A = 1,65$

$\text{C}_6\text{H}_6$  için  $E_B = 0,23$  ,  $C_B = 2,9$

$$-\Delta H = 1,88 \cdot 0,23 + 1,65 \cdot 2,9 = 5,2 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{Deneyel değer} = -4,2 \text{ kJ/mol}$$

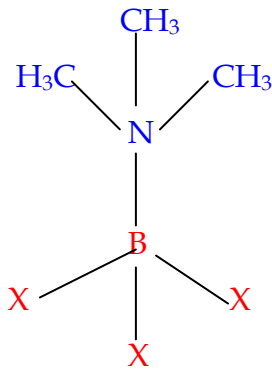
### Örnek Lewis asitleri :

Önceki konularda çeşitli Lewis bazlarından söz ettik: Halojenür iyonları ( $\text{X}^-$ ), aminler, fosfinler , su, alkoller, eterler ve sülfürler gibi . Fakat asitler konusunda daha az şey söyledik. Bu nedenle bu kısımda p blok asitlerine göz atacağız. **Lewis asitliği, bazın asite bağlanması üzerine yoğunlaşır.**

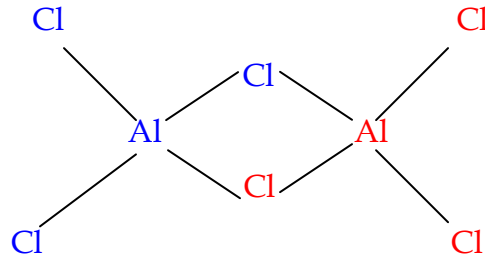
Periyodik tabloda s ve d blok metal ve katyonlarının hepsi Lewis asididir ve aynı anda farklı bazlarla kompleks oluşturma yeteneğine sahiptir. Örneğin  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  ,  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  kompleks iyonları. Biz burada daha çok p blok elementlerinin asitliği üzerinde duracağız.

### Bor ve Karbon grubu asitleri

Bor ve alüminyum halojenürler en tanınmış lewis asididir. Düzlem  $\text{BX}_3$  ve  $\text{AlX}_3$  moleküllerinde düzleme dik bir p orbitali bulunur(4). Bu boş orbital lewis bazından



(4)  $\text{X}_3\text{B} - \text{N}(\text{CH}_3)_3$



(5)  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$

bir elektron çifti ( lone pairs) kabul edebilir. Daha önce söylendiği gibi asit molekülü, kompleks oluşurken piramidale dönüşür (4).

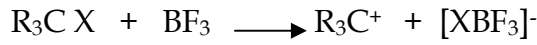
### Bor halojenürler

BX<sub>3</sub> asitlerinin oluşturduğu komplekslerin kararlılık sırası şöyledir:



Bu sıra halojenlerin bağlı elektronegatifliklerinden beklenin tersidir. Çünkü F 'un B ' dan en çok elektron çekerek, BF<sub>3</sub> molekülünün en kuvvetli asit yapması beklenir. Bu paradoks halojenlerin B atomu üzerindeki boş p orbitali ile  $\Pi$  bağı yapma olasılıkları dikkate alınarak çözülebilir. Kompleks oluşturabilmesi için  $\Pi$  bağının kırılarak serbest akseptör orbitalinin oluşması gerekir. En elektronegatif F atomu en sağlam  $\Pi$  bağı yapacağından en zayıf asit BF<sub>3</sub> olur.

BF<sub>3</sub> endüstriyel bir katalisör olarak yaygın olarak kullanılır. Örneğin **karbo katyon üretmek için** :



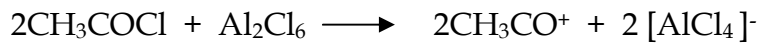
BF<sub>3</sub> bir gazdır. Dietil eterde çözülerek çözeltisi elde edilir ve bu şekilde kullanılır. Aslında çözünmenin kendisi bir Lewis asit-baz tepkimesidir; BF<sub>3</sub>, eterin oksijeni üzerindeki lone pairs üzerinden kompleks yapar.

Tetra flora borat anyonu [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> çok zayıf baz karakteri gösterir. B atomu dört bağla tam koordine olduğundan bu iyon inert bir anyondur.

### Alüminiyum Halojenürler

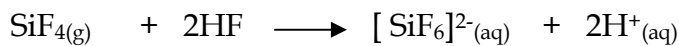
Bor halojenürlerin aksine alüminiyum halojenürler gaz fazda dimerleşir ; Al<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> formülüne sahip olur(5). Dimerleşme, 3. periyotta p orbitallerinin  $\Pi$  bağına katılma eğiliminin 2. periyota göre azaldığını gösterir. Aslında dimerleşmenin kendisi bir asit-baz tepkimesidir. Her Al atomu , öteki Al atomuna bağlı klor atomuna karşı bir asit olarak davranır.

AlCl<sub>3</sub> , bir Lewis asit katalisti olarak organik tepkimelerde yaygın olarak kullanılır. **Friedel-Craft alkilasyonu**( Aromatik bir halkaya R- bağlanması) ve açilasyonu( RCO- bağlanması ) klasik örneklerdir:



### Silisyum ve kalay kompleksleri

Karbondan farklı olarak Si oktetini genişletebilir:



Çok sert baz olan F<sup>-</sup>, protonun da yardımı ile SiO<sub>2</sub> deki yine sert bir baz olan O<sup>2-</sup>'nin yerine geçebilir. Bu nedenle Hidroflorik asit cama ( SiO<sub>2</sub>) karşı koroziftir. SiX<sub>4</sub> 'ün asitlik eğilimi BX<sub>3</sub>'kinin tersidir. Bu sıra, halojenlerin elektronegatiflikleri ile uyumludur



Kalay (II) klorür hem bir Lewis asidi hem de bir Lewis bazıdır. Asit olarak, klor iyonu ile [SnCl<sub>3</sub>]<sup>-</sup> kompleksini yapar. Kompleks, bağ yapmamış bir elektron çiftine sahip olduğu için, :SnCl<sub>3</sub> şeklinde yazılır. Buda bir baz olarak davranır; (CO)<sub>5</sub>Mn--SnCl<sub>3</sub> şeklinde metal - metal bağlı kompleks verir. Bu tür bileşikler inorganik kimyada daha çok ilgi toplamaktadır.

### Azot ve oksijen grubu asitleri

Azot grubunun daha ağır üyeleri en önemli Lewis asitlerini oluşturur. Bunların içinde en çok incelenen SbF<sub>5</sub> dür. Bu asit en kuvvetli bronsted asiti üretmek için kullanılabilir. Şu tepkime de bunu görebiliriz.

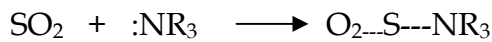


**Süper asit:** Hemen hemen tüm organik bileşikleri protone edebilen karışıma denir. Böyle bir asit HSO<sub>3</sub>F ve SO<sub>3</sub> karışımında SbF<sub>5</sub> çözülerek yapılabilir. karışımda meydana gelen pek çok tepkimeden en basiti şöyledir:



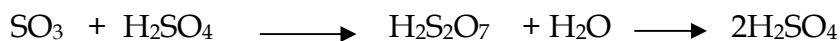
Burada protonlanmış florosülfirik asit güçlü bronsted asidi gibi davranır.

Kükürt dioksit hem bir Lewis asidi hem de bir lewis bazıdır. Asitliği zayıftır :

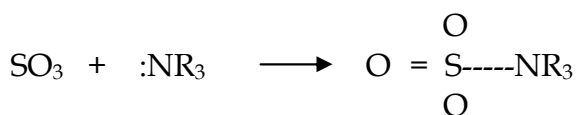


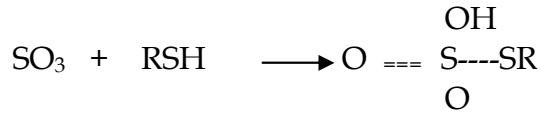
SO<sub>2</sub> çok dişli bir baz gibi davranır. Yumşak S veya sert O üzerindeki elektron çiftini verebilir.

SO<sub>3</sub> kuvvetli bir Lewis asididir. En klasik örnek su ile oldukça ekzotermik tepkime ile sülfürik asit oluşturmasıdır. Asidin ticari üretimde ısıyı uzaklaştırmak problem yaratır. Problem , onun asitliğinin başka bir yönü kullanılarak çözülür. Yani SO<sub>3</sub> önce H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözülerek **oleum(dumanlı sülfirik asit)** olarak bilinen kompleks karışım oluşturulur. Sonra su ile seyreltilir.



:NR<sub>3</sub> ve RSH bazları ile tepkimeleri de şöyledir:

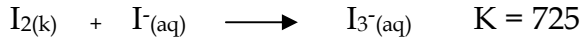




## Halojen Asitleri

$\text{Br}_2$  ve  $\text{I}_2$  moleküllerinin Lewis asitliğinden söz edebiliriz. Bunların asitliği biraz farklı bir yolla açıklanabilir.  $\text{I}_2$  molekülünün su, aseton veya etanoldeki çözeltisi kahve renklidir. Çözgendeki oksijen atomları üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti ile halojenin düşük enerjili  $\sigma^*$  orbitalinin etkileşimi sonucu oluşan kompleksin optik absorpsiyonu sonucu renk değişir. Daha açık söylenirse halojen molekülü boş  $\sigma^*$  orbitali ile Lewis asidi olabilmektedir.

Tri iyodür iyonu ( $\text{I}_3^-$ ), bir asit ( $\text{I}_2$ ) ile bir baz ( $\text{I}^-$ ) arasındaki kompleks oluşumuna bir örnektir. Bu oluşumdan moleküler iyodun suda çözülmesinde yararlanır.

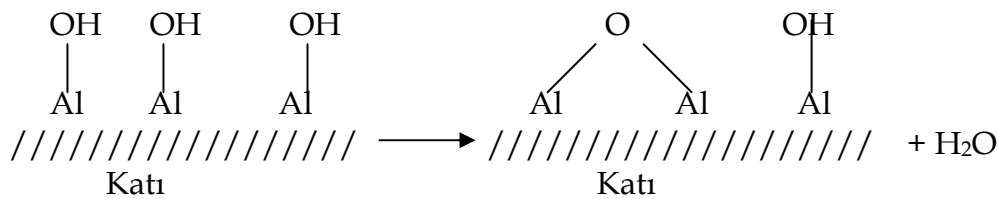


## Heterojen Asit baz tepkimeleri

İnorganik bileşiklerin bazı en önemli lewis asitliği tepkimeleri katı yüzeyinde oluşur. Örnek olarak **yüzey asitlerini** verebiliriz. Bunların geniş yüzey alanları ve yüzeyde de asit bölgeleri bulunur. Yüzey asitleri izomerizasyon, aromatik bileşiklerin alkilasyonu gibi petro kimya proseslerinde katalizör olarak kullanılır.

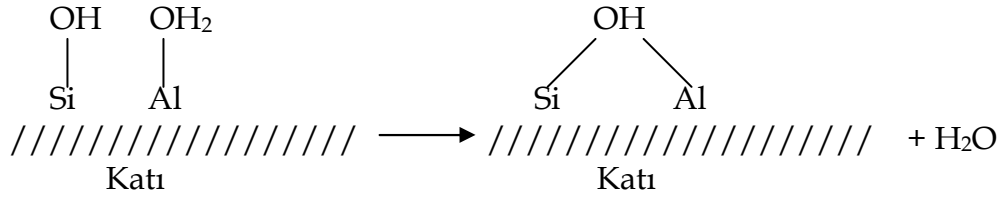
## Yüzey asitleri

**Alümina ve alümina silikatlar**: Alümina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) Al yüksek oksidasyon sayısı (III) nedeniyle bir yüzey asididir. Taze çöktürülmüş hidratlı alüminyum oksit  $150^\circ\text{C}$  üstünde ısıtıldığında dehidrasyon başlar ve yüzey şöyle bir değişime uğrar:



Böylece yüzeyde Lewis asidi olan  $\text{Al}^{3+}$  iyonları oluşur. Öte yandan protone olmamış  $\text{O}^{2-}$  iyonları da Lewis bazı olarak davranır. Bu asit-baz çifti daima birlikte üretilir. Fakat Lewis asit tarafları yüzey katalisti olarak daha önemlidir.

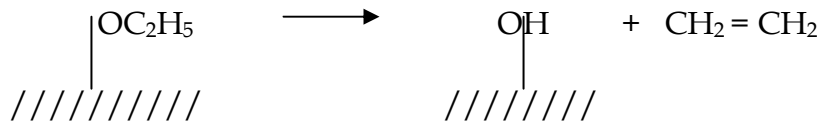
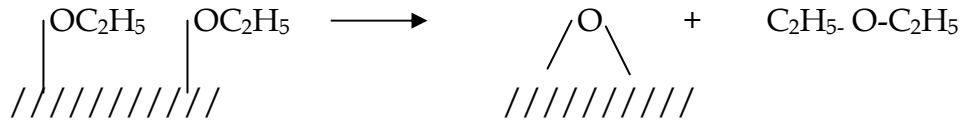
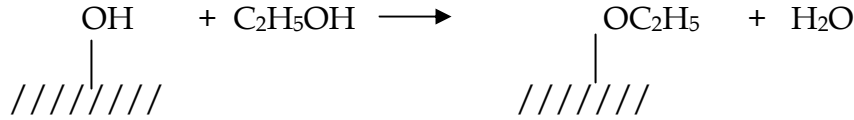
Alüminanın aksine alümina silikatlar kuvvetli bronsted asitliği gösterebilir. Yüzeyin oluşması  $\text{Si}(\text{OH})_4$  ile  $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  arasındaki kondansasyon tepkimesi ile gerçekleştiği düşünülür:



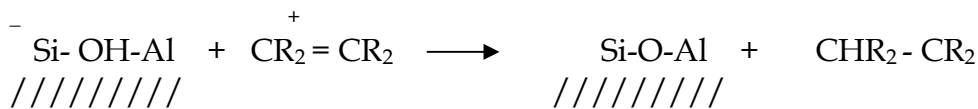
Bu şekilde  $\text{Al}^{3+}$  iyonunun küçük pozitif yükünü dengelemek için kalan  $\text{H}^+$  kuvvetli bronsted asidini üretir.

Yüzey asitlerinin kuvvetleri ve karakterleri çözeltilerdeki örneklere uygulanan benzer yöntemlerle incelenebilir. Yani yüzey asit tarafları bazla titre edilebilir. Hatta reaktif yüzey taraflarını incelemek için adsorblanan moleküllerin IR spektrometresini kullanmakta mümkündür. Örneğin Alümina yüzeyinin Lewis tarafları adsorblanan piridin'in IR spektrumuyla açıklanabilir. Bu  $\text{C}_5\text{H}_5\text{-N-BH}_3$  gibi basit Lewis kompleksinin IR spektrumuna kuvvetli benzerlik gösterir.

Organik dehidrasyon tepkimeleri yüzey asitleri üzerinde oluşabilir: Alkollerin eterlere ve alkenlere dönüşmesi örnek verilebilir.



Eğer bir yüzey bronsted asidi  $\text{C} = \text{C}$  çift bağını protone ederek bir karbokasyon oluşturursa, kationik alken polimerizasyonun katalizörü olarak kullanılabilir.



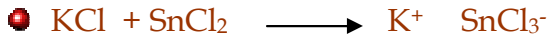
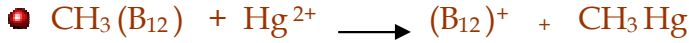
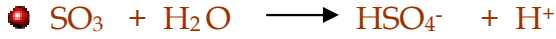
## **Silika yüzeyleri**

Silika yüzeyleri kolaylıkla Lewis asit taraflar üretmez. Çünkü -OH grupları  $\text{SiO}_2$  türevleri üzerine yapışık olarak bağlı kalır. Silika yüzeylerinin asitliği Bronsted asitliği orta derecededir( Asetik asitinki ile kıyaslanabilir). Bununla birlikte, daha önce belirttiğimiz gibi alümina silikatlar kuvvetli Bronsted asitliği gösterirler.

Silika Jellerin Bronsted asit tarafları kullanılarak gerçekleştirilen yüzey tepkimeleri çok çeşitli organik grupların ince kaplamalarını hazırlamak için kullanılır. Aşağıdaki gibi yüzey modifikasyon tepkimeleri bu uygulamaya örnek verilebilir.

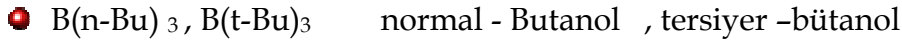
## SORULAR

1. Aşağıdaki tepkimelerinde, asit ve bazları belirtin, tepkimelerin yer değiştirme yada kompleks olumunu olduğunu karakterize edin, Lewis asitliği yanında Bronsted asitli gösteren maddeleri belirtin

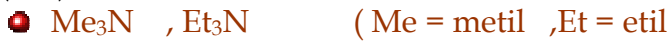


$\bullet$  Etanolün piridinde kolayca çözünmesi

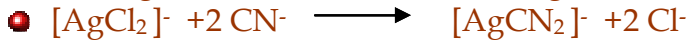
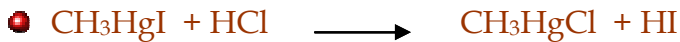
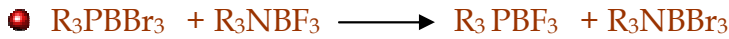
2. Aşağıda verilen asit gruplarında en kuvvetli olanı belirtin



3.  $\text{B}(\text{CH}_3)_3$  asidine karşı en bazik olanı



4. Sert - yumşak kavramlarını kullanarak aşağıdaki tepkimelerin denge sabitlerinin 1 den büyük olanlarını seçiniz ( aksi söylenmedikçe gaz fazda veya hidrokarbon çözeltisinde 25 derecede farz edin)



5.  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdots \text{PF}_2$  kompleksinin P ve N gibi iki bazik atomu var Biri  $\text{BF}_3$  ile öbürü  $\text{BH}_3$  bağlanır. Hangisi hangisi ile bağlanır? Neden?
6. Tri metil borun,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  ve  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  tepkimelerinin entalpileri sırasıyla -58 , -74 , -81 ve -74 kJ/mol dür. Tri metil amin de neden düşme olmuştur?
7.  $\text{SiO}_2$  camının HF le çözünme eşitliğini yazın. Tepkimeyi Lewis ve Bronsted asit baz kavramları yönünden yorumlayın.
8. Lewis asidi  $\text{AlCl}_3$  benzenin açılasyonunda katalizör olarak kullanılır. Alümina yüzeyinde benzer bir tepkimenin mekanizmasını önerin.
9. Civanın tek önemli minerali zinober ( cinnobar)  $\text{HgS}$  dir. Hâlbuki çinko doğada sülfür, silikat ve karbonat ve oksitleri şeklinde bulunur. Bu gerçeği yorumlayın.
10. Su, amonyaktan daha yüksek kaynama noktasına sahiptir. Ayrıca su tuzlar için amonyaktan daha iyi bir çözügendir. Fakat apolar organik bileşikler için kötü bir çözügendir. Bu ifadelerden ne anlarsınız?



