

## Theorie HSAB

\* La theorie HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) est une theorie mise en place par Pearson dans les années 1960 pour expliquer la reactivite de certaines especes. (Carey Sandberg p.16)

\* Elle est utile en controle cinetique, dans le cas du controle orbitalaire ou de charge

\* On classe les reactifs en deux categories : durs ou mous

• On definit la dureté:  $\eta = \frac{1}{2} (E_I + A_E)$

• On definit la mollesse:  $\sigma = \frac{1}{2} = \frac{Q}{E_I + A_E}$

} Analoge à "electronegativite" de Mulliken

avec  $E_I$  l'energie d'ionisation ( $E_I = E_{HO}$ )

$A_E$  l'affinite electronique ( $A_E = E_{BV}$ )

"Evolution"

↳ cf image "valeurs dureté"

• Un compose dur est un compose:

- Charge, avec charge localisee
- Peu polarisables (ou peu diffuses)
- Petite taille

↳ Acide dur: lacune, charge  $\oplus$ , BV haute ( $Li^+$ )

↳ Base dure: doublet, charge  $\ominus$ ; HO basse ( $F^-$ )

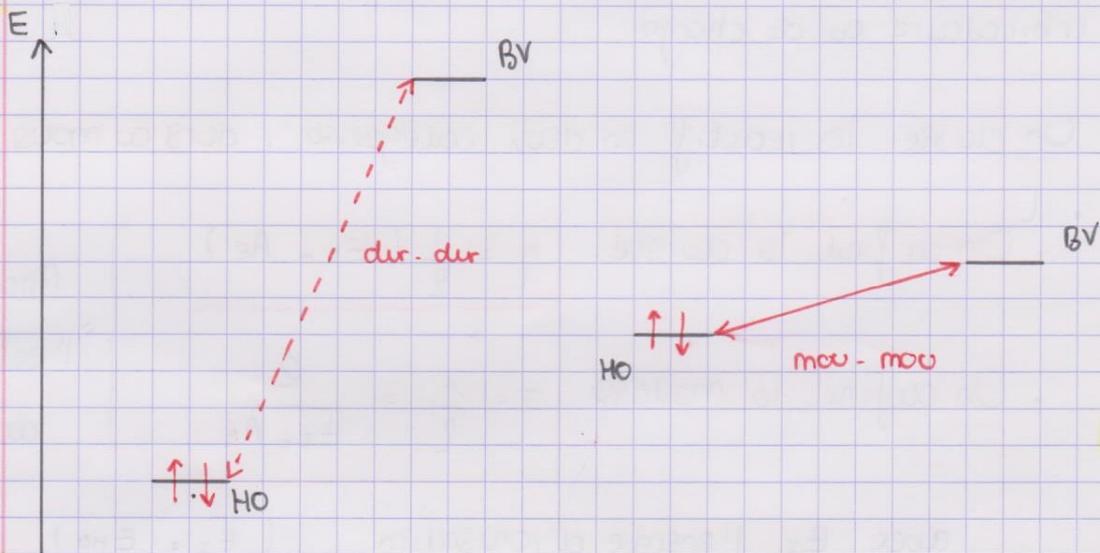
⚠ On parle d'acidite de Lewis et pas de Bronstead

- Un composé mou est

- Peu ou pas chargé, délocalisée
- Très polarisable (ou diffus)
- Gros

↳ **Acide mou**: peu de charge, BV basse ( $\text{Cu}^+$ ;  $\text{Hg}^{2+}$ )

↳ **Base dure**: peu de charge, HO haute ( $\text{I}^-$ ;  $\text{C}_6\text{H}_6$ )



⇒ Les réactifs de même nature réagissent ensemble

- dur-dur : contrôle de charge
- mou-mou : contrôle orbitalaire

Permet d'expliquer regioselectivité en chimie organo

- ↳ certaines parties d'une molécule sont dures ou molles
- ↳ cf image "enclate HSAB"
- ↳ voir  $\gamma$ -lure de soufre ou organomet +  $\alpha$ -énone