

dans le texte : Les acides et bases durs et mous). Nous allons développer quelques points de cette théorie afin de mieux comprendre ce résultat.

### Quelques définitions :

**Bases molles** : Ce sont des atomes de type donneur avec une faible électronégativité et une polarisabilité importante. Ce sont des atomes faciles à oxyder.

**Bases dures** : Ce sont des atomes de type donneur avec une électronégativité importante et une faible polarisabilité. Ce sont des atomes durs à oxyder.

**Acide mou** : Ce sont des atomes de type accepteur, volumineux, possédant une faible charge positive, qui contient une paire libre d'électrons (p ou d). Forte polarisabilité et faible électronégativité.

**Acide durs** : Ce sont des atomes de type accepteur, de petite taille avec une forte charge positive. Pas de paire libre d'électrons sur la couche de valence. Faible polarisabilité et électronégativité importante.

Pour les plus mathématiciens d'entre nous, sachez que la polarisabilité se calcule suivant la formule :

$$\eta = \frac{I - A}{2}$$

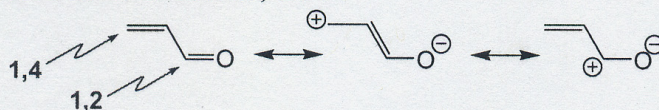
$\eta$  (éta) représente la dureté (en valeur absolue)  
 $I$  représente le potentiel d'ionisation  
 $A$  représente l'électronégativité.

Tout ceci nous mène directement à la classification des acides et des bases selon trois catégories : les durs, les mous et ceux qui sont à la frontière.

	Dur	Frontière	Mou
BASE	H <sub>2</sub> O, OH <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , AcO <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , ROH, R <sub>2</sub> O, NH <sub>3</sub> , RNH <sub>2</sub>	ArNH <sub>2</sub> , C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N, N <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	R <sub>2</sub> S, RSH, RS <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , R <sub>3</sub> P, (RO) <sub>3</sub> P, CN <sup>-</sup> , RCN, CO, H <sup>-</sup> , R <sup>-</sup> , C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
ACIDE	H <sup>+</sup> , Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Cr <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , BF <sub>3</sub> , AlMe <sub>3</sub> , AlCl <sub>3</sub> , AlH <sub>3</sub> , B(OR) <sub>3</sub> , SO <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> , RCO <sup>+</sup>	Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Sn <sup>2+</sup> , Sb <sup>3+</sup> , Bi <sup>3+</sup> , SO <sub>2</sub> , BMe <sub>3</sub> , NO <sup>+</sup> , GaH <sub>3</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> , R <sub>3</sub> C <sup>+</sup>	Ag <sup>+</sup> , Cu <sup>+</sup> , Pd <sup>2+</sup> , Pt <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , BH <sub>3</sub> , GaCl <sub>3</sub> , I <sub>2</sub> , Cs <sup>2+</sup> , Carbène, CH <sub>2</sub> <sup>+</sup> , Br <sub>2</sub>

Reste à voir la réactivité de ces entités. La règle est plutôt simple : *Les acides durs préfèrent former une liaison avec les bases dures, et les acides mous préfèrent former une liaison avec les bases molles (c'est la théorie HSAB).*

Revenons maintenant à notre problème : l'addition d'un organométallique sur une cétone  $\alpha,\beta$ -insaturée. Si l'on écrit les formes mésomères de cette cétone, on a :



On a donc deux sites chargés positivement, donc deux sites acides prêts à recevoir une base :

*une base molle attaquera en 1,4 sur le site mou*

*une base dure attaquera en 1,2 sur le site dur*

Voyons maintenant nos organométalliques :

- R-Li : Li<sup>+</sup> est un cation dur donc R<sup>-</sup> est une base dure. Conclusion R-Li va réagir sur le site dur et donc faire une addition de type 1,2.
- R-MgX : Mg<sup>2+</sup> est un acide dur mais moins dur que Li<sup>+</sup> (3 unités de moins) donc R<sup>-</sup> est une base moins dure dans le cas de RMgX. On fait donc de l'addition 1,2 (sur le site dur) mais aussi de l'addition 1,4 (sur le site mou). De façon à avoir une réaction régiosélective on ajoute du cuivre I qui est un acide mou, et donc rend R<sup>-</sup> plus mou. Ainsi seule l'addition 1,4 est faite. L'action d'un cuprate ferait elle aussi de l'addition 1,4.