

# Les statuts du savoir et la transposition didactique en chimie organique

## III - Les propriétés acido-basiques des composés organiques

**Raymond Le Goaller**\*/\*\* maître de conférences, **Aubin Loumouamou** docteur en didactique

**Summary :** Knowledge status and didactic transposition. III - The acido basic properties of the organic compounds.

Acido basic properties of organic species are, in university education, expressed in pKa terms and explained by molecular properties concepts. For long time experts and chemists are thinking that they are more explained by extrinsic than by intrinsic factors. This paper is concerned by the epistemologic evolution of this knowledge. The gap between experts message and teachers message is able to open a pedagogic problem.

**Mots clés :** Propriétés acido-basiques, épistémologie, transposition didactique, statuts des savoirs.

**Key-words :** Acido basicity properties, epistemology, didactic transposition, knowledge status.

Depuis 1964, plusieurs articles [1], parus dans des revues destinées à l'enseignement, ont attiré l'attention sur les risques que présente la prévision des propriétés des acides et des bases organiques en solution aqueuse à partir de la seule considération des effets électroniques moléculaires que sont les effets inductifs, mésomères et d'hybridation.

La survivance de ces théories dans l'enseignement donne une idée assez claire des résistances à l'évolution du savoir à enseigner, des difficultés de la transposition didactique et de l'inexorable accroissement de la distance entre savoirs savants et savoirs enseignés que nous avons déjà souligné à propos des additions électrophiles des halogénures d'hydrogène sur les composés éthyléniques [2]. La relation entre la science telle qu'elle se fait et telle qu'elle s'enseigne a été examinée dans d'autres disciplines [3], mais, à notre connaissance, assez peu en chimie. Dans cet article nous reprenons les points forts qui ont marqué, au cours de ce siècle, l'évolution de la pensée des chimistes, concernant ces propriétés acido-basiques. L'aventure des savoirs peut en effet expliquer les messages de l'enseignement. M. Artigue [4] par exemple, à propos des mathématiques, pense que : « Alors que l'école vit sur la fiction consistant à voir dans les objets d'enseignement des copies simplifiées mais fidèles des objets de la science, l'analyse épistémologique, en nous permettant de comprendre ce qui gouverne l'évolution de la connaissance scientifique, nous aide à prendre conscience de la distance qui sépare les économies des deux systèmes ».

\* Laboratoire interdisciplinaire de didactique des sciences expérimentales, bât. chimie recherche, BP 53, 38041 Grenoble Cedex 9. Tél. : 04.76.51.41.86. E-mail : rlegoall@club-internet.fr

\*\* Adresse actuelle : Le Champ carré n° 1, 38330 Montbonnot. Tél. : 04.76.90.04.49.

### Le savoir savant : aspect historique

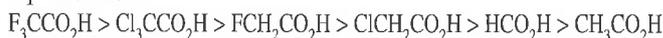
#### Les observations et les premières théories

L'histoire savante commence par une phase d'observation expérimentale et empirique : Ostwald, au début du siècle, montre que les acides chloroacétiques sont plus acides que l'acide acétique lui-même.

Dès 1916, G.N. Lewis [5] suggère à titre d'explication que le fait est dû au déplacement des électrons de la liaison O-H par les atomes de chlore électro-négatifs. La suggestion sera à l'origine de l'identification de l'effet inductif et s'intègre parfaitement à la théorie des mécanismes réactionnels d'Ingold, vers 1935. L'argument possède à cette époque le statut de « théorie », c'est-à-dire qu'il a une fonction explicative et est utilisé comme « preuve évidente » de l'effet inductif donneur des groupes alkyles et attracteur des atomes d'halogènes. Le thème donne lieu à de nombreuses études [5]. En choisissant bien les exemples, il est effectif qu'on peut montrer un parallélisme clair entre le nombre d'atomes d'halogènes substituants ainsi que celui des groupes alkyles, et le pKa en solution aqueuse, ce qui autorise le schéma suivant illustrant l'influence des groupes « attracteurs » et des groupes « donneurs » sur les pKa par leur contribution à la densité électronique de la liaison O-H et, par voie de conséquence, à l'énergie interne associée :



Par exemple, l'ordre d'acidité décroissante en solution aqueuse est :



On observe néanmoins de nombreuses inversions par rapport à l'ordre prévu, qui sont expliquées par des considérations particulières. Par exemple, Dippy [6], en 1939, explique l'abaissement de l'acidité accompagnant le passage de l'acide propionique à l'acide butyrique (actuellement propanoïque et butanoïque) par une éventuelle liaison hydrogène entre le OH et le CH<sub>3</sub> terminal. On peut trouver dans ce premier exemple l'illustration de la doctrine de T.S. Kuhn [7] : les organiciens découvrent des faits qui ne s'inscrivent pas correctement dans leur théorie des mécanismes réactionnels décrits dans le paradigme de Lewis, mais qui ne peuvent encore autoriser l'émergence d'un autre paradigme. Ils apportent donc des modifications de leur théorie sous forme d'exceptions qui vont se multiplier.

Plusieurs auteurs tels Wheland, Hammett, ou Waters, dans les années 40-45, doutent de la validité de la théorie, en faisant remarquer que cet effet peut se manifester sur l'enthalpie de la réaction, mais qu'il existe des réactions pour lesquelles les variations d'entropies sont décisives. Les organiciens (Ingold notamment) répondent que ce n'est pas le cas de la majorité des réactions organiques. Le fait est même érigé en principe : « *habituellement dans les réactions organiques, la variation d'entropie est faible* », qui trouve plusieurs applications, par exemple pour expliquer la régiosélectivité des additions électrophiles : la théorie résiste.

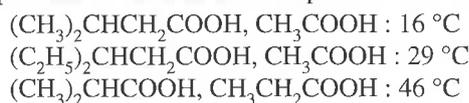
L'étude des pKa des couples ammoniums/amines va constituer le « noyau dur » des travaux. La série montre, en effet, une inversion dans l'ordre attendu : conformément à l'effet inductif des alkyles, l'ammoniac est moins basique que la méthylamine (20 fois), elle-même moins basique que la diméthylamine (1,5 fois), mais la triméthylamine n'est guère plus basique que l'ammoniac (3 fois). L'explication des chimistes suppose que dans ce cas, un effet stérique déstabilise la forme ammonium. Néanmoins, il n'est pas observé lors de la formation des complexes avec l'iode, pourtant bien plus volumineux que le proton, dans l'hexane. Les calculs théoriques montreront un peu plus tard que cet effet serait beaucoup trop faible pour constituer une justification [5d].

Le problème scientifique est rapidement bien défini : il s'agit de connaître l'origine de ces variations : « *phénomène primaire dû aux substances elles-mêmes ou effets indirects dus aux solutions* » dit H.C. Brown [9] qui tente une première détermination des basicités en phase vapeur en mesurant la pression résultant de la décomposition des sels d'ammoniums du triméthylbore, selon l'équilibre :



Ses résultats confirment l'ordre habituel, en situant la triméthylamine entre l'ammoniac et la méthylamine (mais l'encombrement de BMe<sub>3</sub> est sans doute incomparable à celui de H). Ils seront les derniers en faveur de la théorie.

- En 1952, Everett [10a] montre que les pKa des acides carboxyliques varient de façon non linéaire et différente selon les termes, avec la température et qu'il peut y avoir croisement des courbes obtenues, ce qui ne peut être expliqué par des propriétés moléculaires intrinsèques. Par exemple, les températures d'inversion des couples suivants sont : (le premier cité étant le plus fort en-dessous de la température d'inversion) :



Cette étude thermodynamique en fonction de la température permet d'accéder aux termes enthalpiques et entropiques. Elle montre sans ambiguïté que dans tous les cas, déterminés à 298 K, le terme enthalpique ΔrH° est très nettement inférieur au terme entropique TΔrS° et, qui plus est, varie en sens inverse de celui attendu de l'effet inductif, ce qui établit bien la prééminence de l'effet extrinsèque du solvant dans la dissociation de ces acides en solution aqueuse. Le *tableau I* (valeurs en joules/mol.) en donne quelques exemples :

**Tableau I.**

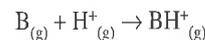
Acide	ΔrG° <sub>298</sub>	ΔrH° <sub>298</sub>	-TΔrS° <sub>298</sub>	ΔrC° <sub>p</sub>
HCOOH	21416	- 172	22120	- 175
CH <sub>3</sub> COOH	27145	- 439	27565	- 155
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	27824	- 753	28131	- 156

Dès 1952, il est donc parfaitement clair que ce sont les effets extrinsèques attribués à la solvation des espèces concernées par l'équilibre (et qui mettent en jeu un effet enthalpique et un effet entropique fort) qui déterminent en réalité l'acidité en solution aqueuse. Le résultat est confirmé par une autre étude sur les phénols [10b]. La théorie proposée par les organiciens, vers 1935, change de statut et devient une théorie naïve, non porteuse d'explication. L'exemple illustre la notion d'écologie des savoirs, qui naissent, vivent un temps dans une communauté et meurent, éliminés par d'autres savoirs ou croyances scientifiques.

### Première rupture épistémologique

A partir de ces travaux, les conceptions des experts se modifient radicalement et l'arrivée des techniques de spectrographies de masse, couplées à la méthode comparative proposée par Everett et consistant à étudier le comportement d'un couple acide/base par rapport à un couple de référence : (A<sub>1</sub>H + A<sub>2</sub><sup>-</sup> ⇌ A<sub>1</sub><sup>-</sup> + A<sub>2</sub>H) vont permettre un nouveau bond en avant en autorisant des mesures en phase gazeuse, donc au niveau moléculaire.

Munson [11] d'abord, montre que, dans cette phase, on observe pour les amines la séquence prévue par l'effet inductif : l'ordre NH<sub>3</sub> < CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> < (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH < (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N (< signifiant moins basique que) et que pour les alcools, conformément aux prévisions, l'ordre de basicité observé est bien : H<sub>2</sub>O < CH<sub>3</sub>OH < CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>, par contre, le méthanol se révèle plus acide que l'eau. L'argument « effet inductif » valable pour justifier la basicité ne l'est plus pour l'acidité d'une même espèce (ce qui a conduit certains à dire que les alkyles pouvaient être, selon les cas, attracteurs ou donneurs). Pour cet auteur, l'affinité protonique (PA) égale à l'opposé de la valeur de l'enthalpie de la réaction, constitue une mesure directe de la force de la base, le facteur entropique étant faible en phase gazeuse :



PA<sub>(B)</sub> = - ΔrH° peut être obtenu à partir de données thermodynamiques :

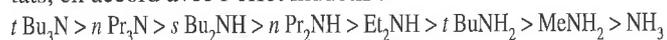
$$= - [\Delta_f H^\circ_{(BH^+)} - \Delta_f H^\circ_{(H^+)} - \Delta_f H^\circ_{(B)}]$$

Ce thème, « étude de l'acidité et de la basicité des espèces organiques en phase gazeuse » va constituer dès lors, un sujet fécond, aux résultats surprenants et déstabilisants pour les tenants de « l'explication classique ». L'étude bibliométrique

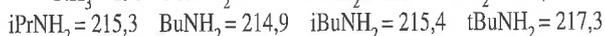
indique 370 publications de 1968 à 1996, le sujet se développant en deux périodes : la première (1965-1985) rapporte des observations expérimentales, utilisant des techniques de plus en plus évoluées, justifiées par des calculs thermodynamiques et la deuxième (1980-1996), des calculs théoriques dans le paradigme quantique dans le but de découvrir la cause ultime de ces propriétés [12]. Nous ne considérons ici que les cas les plus fréquemment rencontrés dans l'enseignement, c'est-à-dire, concernant les amines, les alcools, les acides carboxyliques et les phénols.

- Kebarlé [13] confirme les résultats de Munson et montre, en outre, que l'aniline et la pyridine sont (en phase gazeuse) des bases plus fortes que l'ammoniac, en dépit des effets inductifs et de résonance du phényl. La compétition entre aniline et cyclohexylamine révèle un transfert protonique de la cyclohexylamine à l'aniline avec un  $\Delta rG^\circ_{300}$  de l'ordre de 11 kcal.mol<sup>-1</sup>.

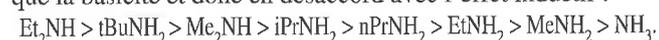
- Brauman et Blair [14] déterminent également la basicité relative des amines par spectroscopie de résonance cyclotronique et généralisent les résultats à de nombreux exemples montrant que l'ordre intrinsèque observé en phase gazeuse est différent de celui en phase aqueuse. Ils entreprennent une étude quantitative sur la base de cycles thermodynamiques utilisant les énergies de liaisons, les affinités électroniques, les potentiels d'ionisation, les enthalpies et entropies d'ionisation et de solvation des formes acides et basiques des couples, qui confirme l'ordre expérimental observé et qui sera poursuivie par deux autres équipes [15] aboutissant aux mêmes résultats, en accord avec l'effet inductif :



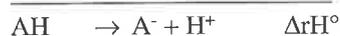
Ils quantifient les valeurs des basicités en termes d'affinité protonique : (en kcal. mol<sup>-1</sup>) :



Dans le même temps, Brauman et Blair [16] ont mesuré l'acidité des amines qui varie à peu près dans le même sens que la basicité et donc en désaccord avec l'effet inductif :



Comme la basicité, l'acidité est analysée en termes de calculs thermodynamiques comme étant la somme de plusieurs contributions, par exemple :



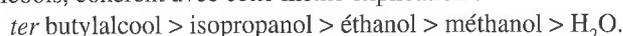
Selon les auteurs, il y a trois sources possibles aux explications des effets stabilisants des alkyles : l'effet inductif, de type dipolaire, mais il ne peut justifier aussi bien l'accroissement de l'acidité des amines que de leur basicité ; l'énergie de réhybridation qui stabilise, par exemple, les alcènes comparativement aux alcanes et les carbocations sp<sup>2</sup>, mais un tel effet ne peut être attendu pour stabiliser un ion ammonium relativement à une amine. En définitive, il reste un effet de polarisabilité qui consiste en une interaction charge-dipôle induit, susceptible de stabiliser à la fois des charges positives et des charges négatives et explique donc aussi bien l'accroissement de l'acidité que celui de la basicité des amines substituées par des groupes volumineux. Il constituerait la source majeure, mais non unique, de l'énergie de stabilisation, dont la valeur

peut être obtenue par la formule justifiant l'indépendance à la nature de la charge :

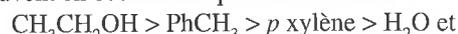
$$U(r) = -\frac{1}{2} \frac{\alpha q^2}{\epsilon r^4}$$

( $\alpha$  = polarisabilité,  $q$  la charge,  $\epsilon$  la constante diélectrique et  $r$  la distance).

- Les mêmes auteurs [17] établissent, toujours par les mêmes techniques, l'ordre d'acidité « intrinsèque » des alcools, cohérent avec cette même explication :

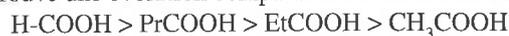


Ils trouvent en outre les séquences suivantes :



Dans la série des alcynes, le premier terme échappe à l'ordre général de stabilisation des anions.

Les acides carboxyliques ont été étudiés par Kebarlé [18] qui retrouve une évolution comparable à celle des alcools :



avec curieusement, comme pour les alcynes, une anomalie pour le premier terme : l'acide méthanoïque est plus fort que les acides substitués. L'analyse des résultats obtenus pour les acides halogénés est plus complexe et été reprise par la suite par L.M. Schwartz [1c] qui montre que, dans une série comportant le même halogène, le pKa (gaz) et l'enthalpie de réaction sont cohérents avec l'effet inductif attendu ( $\text{CF}_3\text{COOH} > \text{CF}_2\text{HCOOH} > \text{CFH}_2\text{COOH}$ ). Néanmoins, la séquence  $\text{BrCH}_2\text{COOH} > \text{ClCH}_2\text{COOH} > \text{FCH}_2\text{COOH}$  (confirmée par la série comportant deux atomes d'halogènes) doit faire appel aux deux effets : inductif et effet de polarisabilité agissant en sens opposés pour expliquer l'ordre des pKa et des enthalpies de réaction.

acide	pKa (aq)	pKa(gaz)	( $\Delta\text{H}^\circ - \Delta\text{H}^\circ_{\text{ref}}$ )(gaz)
CH <sub>3</sub> COOH (réf)	4,75	130	0 kcal.mol <sup>-1</sup>
FCH <sub>2</sub> COOH	2,59	122	- 10,9
F <sub>2</sub> CHCOOH	1,3	116,5	- 18,5
F <sub>3</sub> CCOOH	0,2	111,2	- 25,8
BrCH <sub>2</sub> COOH	2,90	119,4	- 14,5
ClCH <sub>2</sub> COOH	2,87	120,4	- 13,1

Par la suite, ces travaux sont confirmés, affinés et généralisés, notamment par Mc Iver et Bartness [19] qui discutent du rôle de différents substituants sur l'acidité de nombreux produits. Selon eux, les groupes alkyles interviennent par leur polarisabilité, les groupes phényles stabilisent l'anion par résonance et ont en phase gazeuse un effet plus grand qu'en phase aqueuse, les méthyles n'ont pas un très gros effet et il est complexe à analyser : effet donneur + effet de polarisabilité + effet d'hyperconjugaison. Après étude de l'acidité de 47 phénols substitués, ils concluent que : « *Previously accepted ideas regarding the scales of enhanced internal  $\pi$  electrons-delocalization effects are shown to be wrong* ». L'ordre d'acidité, établi en séries ortho, méta et para ne peut être expliqué qu'en considérant l'effet de polarisabilité :



Durant cette époque, plusieurs publications et revues [20] ont comparé les valeurs des acidités en phase gazeuse et dans différents solvants en séparant et discutant les facteurs moléculaires et les facteurs dus au solvant. L'acide benzoïque, par exemple, a un pKa de 4,2 dans l'eau, 9,4 dans le méthanol et 11 dans le DMSO [20a]. En phase gazeuse, les valeurs de pKa



bria continue to be a vexing one » [14d]. Ce sont Brauman et Blair qui vont affirmer : « *Intrinsic acidities may well be expected to differ drastically from solution acidities in which specific solvation, dispersion forces, and steric effects can be a large and determining factors* » [17].

La prise en considération de ce point de vue conduirait à modifier totalement l'intention didactique du message, puisque, à l'inverse de l'enseignement traditionnel, il partirait de l'idée que, malgré certaines apparences, les valeurs des pKa en solution aqueuse ne peuvent nullement être reliées à la structure des espèces concernées par une relation simple. Les valeurs thermodynamiques mesurées en solution aqueuse résultent de plusieurs contributions, intrinsèques et extrinsèques, pouvant agir dans le même sens ou en sens opposé, et sont difficilement prévisibles. En conséquence, le raisonnement linéaire causal devrait être remplacé par un raisonnement systémique. Doit-on considérer qu'il est hors de portée de l'étudiant ? ou trop long à mettre en œuvre ? ou simplement inutile à la formation des chimistes ?

Certains auteurs pensent que ces modes de pensée doivent être pris en compte dans l'enseignement. Selon W.B. Jensen [25] par exemple, la logique même de la chimie ne peut s'entendre qu'en considérant trois niveaux : molaire, moléculaire et électronique (ils sont tous trois mis en jeu ici), et selon A. Thiberghien « *Enseigner la science devrait impliquer tous les niveaux du savoir scientifique, c'est-à-dire les théories, les modèles et le champ expérimental* ». (En l'espèce, la théorie actuellement enseignée changerait de statut, prenant éventuellement celui de règle, puisqu'il est incontestable qu'en choisissant bien les exemples, « ça marche »).

Le choix peut, dès lors, se situer entre deux alternatives : le statu quo, relevant d'une légitimité historique et épistémologique, puisque c'est l'habitude et que les organiciens ont ainsi pensé à une certaine époque, ou bien une rupture impliquant un fort changement conceptuel. La nouvelle approche multifactorielle bénéficierait incontestablement d'une meilleure légitimité scientifique et gagnerait en cohérence chimique, ce qu'elle perdrait en pouvoir prédictif. Il est clair que selon l'alternative choisie, les réponses des étudiants à l'épreuve du concours signalé ci-dessus, seraient très différentes. Et qu'en serait-il de la notation ?

La question montre que ce désaccord avec le savoir qualifié de « savant » peut, et même doit nécessairement, conduire un jour ou l'autre à l'émergence d'un problème pédagogique, car si l'enseignement ne peut prendre en compte la totalité des savoirs experts, il ne peut non plus durablement se situer dans un point de vue opposé à leurs conceptions. Si l'on en croit Chevillard [27], en effet : « *la présence dans l'enseignement général d'un savoir à l'incertaine noblesse culturelle devient vite problématique. Et, à la limite, son enseignement en est si embarrassé qu'il en est rendu presque impossible... Le caractère savant possède une valeur libératoire, il affranchit l'enseignant d'une dette de légitimité sociale, allège son geste, instille en lui une assurance culturelle aisément reconnaissable* ».

Il appartient aux acteurs de l'enseignement, et sans doute en premier lieu aux auteurs et aux évaluateurs, régulateurs du savoir à enseigner, de proposer, s'ils les estiment souhaitables, de nouvelles approches plus cohérentes avec ce qui apparaît actuellement être... *L'Actualité Chimique*.

## Références

- [1] (a) Allen C.R., Wright P.G., *J. of Chem. Educ.*, **1964**, *41*, p. 251 ; (b) Calder G.V., Barton T.J., *ibid.*, **1971**, *48*, p. 339 ; (c) Schwartz L.M., *ibid.*, **1981**, *58*, p. 778 ; (d) Edward J.T., *ibid.*, **1982**, *59*, p. 354 ; (e) Hughes P., *Educ. in Chem.*, **1997**, p. 131.
- [2] Le Goaller R., Loumouamou A, *L'Actualité Chimique*, **1997**, *3*, p. 12 et 4, p.18.
- [3] Arsac G., Thiberghien A., Develay M., *La transposition didactique en mathématiques, en physique et en biologie*, IREM/LIRDIS, université Claude Bernard Lyon, **1989**.
- [4] Artigue M., *Recherche en Didactique des mathématiques*, **1989**, *10*, p. 241.
- [5] (a) Lewis G.N., *J. of the Am. Soc.*, **1916**, *38* p. 762 et *Valence*, Dover Publications, New York, **1966**, p. 142 ; (b) Hammett L.P., *Physical Organic Chemistry*, Mc Graw-Hill, New York, **1940** ; (c) Ingold C.K., *Structure and mechanism in organic chemistry*, Cornell University Press, New York, **1953** ; (d) Nagakura S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, *80*, p. 520.
- [6] Dippy, *Chemical Review*, **1939**, *25*, p. 151.
- [7] Kuhn T.S., *La structure des révolutions scientifiques*, Flammarion, Paris, **1972**.
- [8] Spitzer R., Spitzer K.S., *J. of the Am. Soc.*, **1948**, *70*, p. 1261.
- [9] Brown H.C., Bartholomay H., Taylor M.T., *J. of Am. Chem. Soc.*, **1944**, *66*, p. 435.
- [10] (a) Everett D.H., Landsman D.A., Pinset B.R.W., *Proceeding of the Royal Society*, **1952**, *A 215*, p. 403 ; (b) Fernandez L.P., Hepler L.G., *J. of Am. Chem. Soc.*, **1959**, *81*, p. 1783 et Hepler L.G., *ibid.*, **1963**, *85*, p. 3089.
- [11] Munson M.S.B., *J. of Am. Chem. Soc.*, **1965**, *87*, p. 2332.
- [12] Da Motta Netto J.D., Nascimento M.A.C., *J. of the Phys. Chem.*, **1996**, *100*, p. 15015.
- [13] Briggs J.P., Yamdagni R., Kebarle P., *J. of Am. Chem. Soc.*, **1971**, *93*, p. 7139 et **1972**, *94*, p. 5128.
- [14] (a) Brauman J.I., Blair L.K., *J. of Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, p. 5636 et 6561 ; (b) *ibid.*, **1969**, *91*, p. 2126 ; (c) *ibid.*, **1970**, *92*, p. 5986 ; (d) Brauman J.I., Riveros J.M., Blair L.K., *ibid.*, *93*, p. 3914.
- [15] (a) Bowers M.T., Aue D.H., Webb H.M., Mc Iver R.T., *J. of Am. Chem. Soc.*, **1971**, *93*, p. 4314 ; (b) Bowers M.T., Aue D.H., Webb H.M., *J. of Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94* p. 4726 ; (c) **1976**, *98*, p. 311 et 318 ; (d) Arnett E.M., Jones F.M., Taagepera M., Henderson W.G., Beauchamp J.L., Holtz D., Taft R.W., *J. of Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, p. 4724 ; (e) Henderson W.G., Taagepera M., Holtz D., Mc Iver R.T., Beauchamp J.L., Taft R.W., *J. of Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, p. 4728.
- [16] Brauman J.I., Blair L.K., *J. of Am. Chem. Soc.*, **1969**, *91*, p. 2126 et *ibid.* **1971**, *93*, p. 3911.
- [17] Brauman J.I., Blair L.K., *J. of Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, p. 6561 et *ibid.*, **1970**, *92*, p. 5986 et *ibid.*, **1971**, *93*, p. 4315.
- [18] Yamdagni R., Kebarle P., *J. of Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, p. 4050 et 6833.
- [19] Bartness J.E., Scott J.A., Mc Iver R.T., *J. of Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, p. 6046 et 6056 et Fujio M. F., McIver R.T., Taft R.W., *ibid.*, **1981**, *103*, p. 4017.
- [20] (a) Richtie C.D., Ushold R.E., *J. of Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, p. 2821 ; (b) Bolton P.D., Hepler L.G., *The chem. Soc. Quarterly Rev.*, **1971**, *25*, p. 521 ; (c) Cumming J.B., Kebarle P., *Can J. of Chem.*, **1978**, *56*, p. 1 (d) Bagno A, Scorrano G., *J. Chem. Soc. Perkin. Trans.*, **2**, **1991**, p. 14 ; (e) Bolton P.D., *J. of Chem. Educ.*, **1970**, *47*, p. 638.
- [21] Martin R.L., Shirley D.A., *J. of Am. Chem. Soc.*, **1974**, *96*, p. 5299 ; Davis D. W., Shirley D.A., *J. of Am. Chem. Soc.*, **1976**, *98*, p. 7898 ; Smith S.R., Thomas T.D., *J. of Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, p. 5459.
- [22] Gasteiger J., Hutchings M.G., *J. of Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, p. 6489.
- [23] Siggel M.R., Thomas T.D., *J. of Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, p. 4360.
- [24] Taft R.W., Koppel L.A., Topson R.D., Anvia F., *J. of Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, p. 2047.
- [25] Jensen W.B., *J. of Chem. Educ.*, **1998**, *75* ; *6*, p. 679, *7*, p. 817, *8*, p. 961.
- [26] Thiberghien A., Psillos D., Koumanas P., *International Science*, **1995**, p. 1-22.
- [27] Chevillard Y., *La Transposition didactique*, (La Pensée Sauvage, Grenoble), **1991**, p. 218.
- [28] Loumouamou A, Contribution à la transposition didactique en chimie organique, thèse UJF, Grenoble **1998**.
- [29] Cram D.J., Hammond G.S., *Organic Chemistry*, Mc Graw Hill, **1963**, p. 206.
- [30] Concours national DEUG, **1999**.