

# Avertissement à l'attention de l'étudiant : comment tirer le meilleur profit de cet ouvrage

## 1. Philosophie de l'ouvrage

J'ai conçu ce livre comme un outil d'*initiation* à la chimie organique moderne, qui est une *science expérimentale* s'appuyant, pour progresser, sur quelques concepts théoriques dont les aspects qualitatifs se comprennent assez aisément. C'est pourquoi cet ouvrage, très abondamment illustré par des réactions dont la mise en œuvre expérimentale est décrite aussi précisément que possible, comporte aussi les explications mécanistiques qui permettent de regrouper les réactions par types, afin d'en faciliter la mémorisation *raisonnée*.

Les molécules ne sont pas des objets ordinaires, que l'on peut démonter pour tenter de comprendre leur mode d'assemblage ou leur fonctionnement ; il est donc nécessaire de s'appuyer sur des *modèles théoriques* pour tenter d'y arriver. Les développements mathématiques de ces modèles, décrits dans les ouvrages de chimie organique physique, ont été soigneusement évités dans celui-ci et seuls les résultats directement utilisables y sont présentés.

La raison d'être économique de la chimie organique est son aptitude à produire des matériaux, des carburants, des médicaments, ..., mais comme toute activité humaine, elle est potentiellement accidentogène. Le grand public se souvient aisément des accidents, parce qu'il apparaît bien souvent après coup que la collectivité fait les frais d'une volonté privée de profit maximal ; c'est pourquoi la chimie organique a mauvaise presse. Ce faisant, le grand public oublie l'omniprésence de cette science dans tous les domaines de sa vie courante et, par conséquent, son caractère incontournable. Je me suis donc attaché à mentionner, autant que possible, les *applications pratiques* des réactions chimiques, dans le domaine des transports, des matériaux, des produits sanitaires ou phyto-sanitaires, mais j'ai tout aussi clairement fait état de la *dangerosité* de certaines molécules et des *risques collectifs* associés à certains choix économiques. J'espère ainsi contribuer à faire naître des vocations de chimistes enthousiastes *et* responsables. Cette volonté de situer cette science dans son contexte m'a amené à *citer* des ouvrages de chimie industrielle dans lesquels certaines applications sont développées plus longuement ; elle a aussi exercé une influence déterminante sur l'organisation de cet ouvrage, qui adopte un *plan axé sur la présentation des grandes familles de molécules organiques*, plutôt qu'un plan axé sur la présentation des grandes familles de réactions ou de mécanismes. Ce plan est très probablement le plus didactique pour des débutants et il m'a permis d'introduire de manière systématique, pour chaque famille de composés, trois paragraphes à caractère culturel autant que scientifique, qui n'auraient pas trouvé leurs places avec un autre plan :

- *état naturel*, qui mentionne les localisations principales, dans les mondes végétal et animal, de molécules importantes de la famille faisant l'objet du chapitre ;
- *usages*, qui présente les applications majeures des principales molécules de cette famille ;
- *écotoxicologie*, qui éclaire sur l'impact de l'emploi de certains composés ou familles de composés sur l'écosystème Terre.

S'agissant d'une initiation, cet ouvrage ne présente qu'un *nombre réduit* de réactions, sélectionnées selon plusieurs critères :

- en premier lieu, pour leur importance pratique *actuelle*, indépendamment de la date de leur découverte ou de leur importance historique ;
- en second lieu, pour leur facilité de compréhension. C'est pourquoi de nombreuses réactions, dites de transposition, impliquant d'importantes modifications structurales difficiles à visualiser, ont été omises ;
- en troisième lieu, pour leur similitude mécanistique avec de nombreuses autres, qui évite au débutant d'avoir à ouvrir de trop nombreux chantiers dans des univers entièrement nouveaux. C'est pourquoi les réactions photochimiques sont totalement absentes, de même que des pans entiers de la chimie organométallique, même si cette dernière est beaucoup plus développée dans cet ouvrage que dans la plupart des autres ouvrages généraux.

Des renvois bibliographiques, vers des ouvrages d'un niveau égal ou supérieur, permettront au lecteur curieux d'en savoir plus.

J'ai aussi tenté de montrer comment l'importance de telle réaction peut soudainement croître, par suite de la découverte d'une nouvelle application économiquement importante, ou décroître, par suite de la découverte d'une nouvelle réaction plus performante pour réaliser la même opération, ce qui veut dire que l'importance relative des réactions n'est pas une donnée pérenne à l'échelle de temps du siècle ! Bien qu'on ne puisse pas vous demander, en tant que débutant, de nommer toutes les réactions par le nom de leur découvreur, il m'a semblé utile de mentionner ces noms, et de dater ces découvertes, en particulier lorsqu'elles ont donné lieu à l'attribution d'un Prix Nobel de chimie, parce que ces informations pourront vous aider ultérieurement.

L'étude des mécanismes de réaction ou des réactivités relatives, dans une famille de molécules ou entre fonctions différentes, fait appel à deux modèles complémentaires de la liaison chimique, respectivement dits de la liaison de valence et des orbitales moléculaires, et à la notion d'acido-basicité au sens de Lewis, très similaire à l'acido-basicité au sens de Brønsted vue antérieurement, mais beaucoup plus complexe du fait de la variété de ses couples acides-bases. L'identification des centres acides ou basiques des molécules est facilitée par l'emploi de la couleur verte, pour les premiers, et rouge pour les seconds (voir parag. 4.5). Par ailleurs, une notion toute nouvelle, l'entropie, grandeur extensive de la température pour les scientifiques et mesure du désordre, a été introduite parce qu'elle est indispensable pour comprendre l'effet des variations de température, de pression ou de concentrations sur des réactions compétitives, situation fréquemment rencontrée.

J'ai fait le choix d'utiliser autant que possible un vocabulaire scientifique précis, plutôt que des périphrases. Vous découvrirez donc de très nombreux mots nouveaux, que j'ai fait suivre d'un <sup>G</sup> dont la présence vous renvoie, en cas de besoin, au glossaire placé en début d'ouvrage. Vous y trouverez des définitions puisées dans un ouvrage spécialisé ou une encyclopédie. Dans le même esprit, j'ai nommé un très grand nombre de composés en faisant usage de la nomenclature officielle, et comme dans les faits celle-ci n'est pas la seule en vigueur, j'ai aussi mentionné le ou les noms usuels de ces composés. Pour une équation chimique écrite de gauche à droite, j'ai nommé *substrat*, substrat et réactif(s) ou *réactifs*, le ou les composés apparaissant dans le *membre de gauche* et *produit(s)* ou produit(s) et *sous-produit(s)* celui ou ceux apparaissant à droite. Les verbes produire et sous-produire (absent du dictionnaire) sont utilisés pour décrire leur formation.

Le style retenu pour la rédaction d'un texte influe sans aucun doute sur sa facilité de compréhension. En particulier, la longueur des phrases et leur ponctuation sont déterminantes. J'espère avoir correctement maîtrisé l'une et l'autre. L'usage de locutions renvoyant à un mot d'une phrase précédente est parfois source d'incertitude en période d'apprentissage ; c'est pourquoi j'ai souvent choisi de répéter ce mot, afin de supprimer une éventuelle source d'ambiguïté, le style dût-il en souffrir.

Les parties de texte en italique constituent un signal de vigilance maximale quant à l'importance de leur signification.

Un livre est d'abord une impressionnante somme d'informations dont l'index devrait livrer la localisation. Je me suis attelé à ce très rude labeur en prenant modèle sur le meilleur index qu'il m'a été donné de compulsier (J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 3e éd.) et en l'adaptant aux spécificités de cet ouvrage.

## 2. Sur le contenu de l'ouvrage

A ce stade de votre lecture, vous avez déjà pris connaissance du sommaire annonçant les 18 chapitres que comporte cet ouvrage. Il est suivi d'un glossaire contenant les définitions d'environ 250 mots ou expressions, pour la plupart signalés dans le texte par un G placé en exposant (<sup>G</sup>), puis d'une table des matières très détaillée, qui reprend les trois premiers niveaux de subdivision des chapitres (ceux-ci en comportent fréquemment quatre et parfois cinq ; ces derniers niveaux sont cités dans l'index). Vous savez aussi que cet avertissement est précédé d'une courte introduction à caractère historique dans laquelle apparaissent les noms de ceux qui ont le plus contribué au développement de la chimie.

Viennent ensuite six chapitres de généralités :

- Le premier vous explique comment construire les molécules et déterminer leur géométrie, comment les représenter et en quoi l'usage des modèles permet de prévoir leur nature d'acide ou de base au sens de Lewis. Les différents types d'interactions entre molécules y sont aussi abordés.
- Le second vous explique comment construire le nom d'une molécule en faisant usage de règles strictes reconnues internationalement. Il est bref, parce qu'aride. Vous devriez vous y reporter régulièrement pour valider le mode de construction des noms que vous rencontrerez dans la suite de l'ouvrage. Pour le compléter, tous les chapitres traitant des fonctions chimiques débutent par un paragraphe de nomenclature.
- Le troisième chapitre aborde l'analyse conformationnelle de quelques molécules à liaisons simples, qui établit la relation entre géométrie dans l'espace et énergie de ces molécules.
- Le quatrième chapitre expose les différents types de relations spatiales pouvant exister entre des molécules nommées stéréoisomères, ayant la même formule développée plane, mais des aspects tridimensionnels différents.

Y figurent en particulier les notions de *diastéréoisomérisation* et d'*énantiomérisation*, tout à fait primordiales de nos jours. Un paragraphe sur les propriétés comparées des différents types de stéréoisomères le complète.

- Le cinquième chapitre détaille la *démarche méthodique* qui permet d'associer une formule tridimensionnelle à un produit de réaction. Pour y parvenir, le chimiste fait éventuellement appel à plusieurs *types de spectroscopies*, infrarouge, Raman, de résonance magnétique nucléaire (RMN). La seconde, très peu utilisée dans les laboratoires académiques, est généralement absente des manuels de cours. Elle a connu dans les années 1990 une révolution technologique, similaire à celle vécue par la RMN dans les années 1980, qui lui ouvre désormais les portes des ateliers de fabrication où elle n'a pas de concurrence dans l'analyse en ligne ; c'est pourquoi je l'ai amplement illustrée. Bien que la RMN occupe beaucoup de place dans ce chapitre, elle n'y est abordée que de manière fort superficielle et sous un angle plutôt historique, afin de bien vous faire comprendre pourquoi les chimistes ont accepté avec entrain d'utiliser des machines aussi complexes, aussi chères et à la maintenance astreignante.

- Le sixième chapitre aborde une notion nouvelle, l'*entropie*, dont l'introduction est strictement indispensable pour aborder l'effet d'une variation de la température sur des réactions compétitives. Les *origines de la réactivité chimique* y sont exposées, ainsi que l'intérêt de traiter les réactions en terme d'acidité et de basicité au sens de Lewis. Y figurent aussi un tableau contenant les  $pK_a$  de nombreux couples acide-base de Brønsted (tab. 3.2 (b) p. 148) et son pendant pour les acides et les bases de Lewis (p. 150). Viennent ensuite les propriétés des divers *intermédiaires réactionnels* et, enfin, un paragraphe *essentiel* passant en revue les propriétés des différentes *classes de solvants* et leur influence sur le cours des réactions.

Viennent ensuite *douze chapitres* traitant des *fonctions chimiques* :

- Le septième chapitre et les suivants traitent des *fonctions chimiques* ; leur présentation fait l'objet du paragraphe suivant. Le choix de l'*ordre de présentation* de ces fonctions est une décision stratégique pour un ouvrage d'initiation. J'ai supposé que dans vos études antérieures vous aviez déjà abordé les notions d'acido-basicité au sens de Brønsted, ainsi que l'oxydo-réduction. Dans cette hypothèse, les réactions des alcanes, des alcènes, des arènes et des dérivés halogénés sont celles qui introduisent le moins de notions nouvelles et font le plus appel à des réactifs inorganiques en sus des substrats organiques. J'ai donc choisi de les introduire en premier. Les alcools, les amines et les composés organométalliques viennent ensuite, mais les réactions de ces trois familles qui impliquent aussi un composé carbonylé ont été reportées dans les deux derniers chapitres, qui abordent la réactivité de ces derniers.

Viennent ensuite *deux compilations* et un *index* :

- Le 18<sup>e</sup> chapitre est suivi de deux compilations : l'une liste quelques noms de scientifiques passés à la postérité et l'autre les différentes *méthodes de préparation* des principales fonctions abordées dans l'ouvrage. Leur regroupement à cet endroit, plutôt que leur éparpillement dans chacun des chapitres 7 à 18, est justifié par la nature même de l'ouvrage : il n'est pas possible de présenter dans les premiers chapitres des méthodes de préparation qui font appel à des fonctions dont la réactivité vous est inconnue. Or de nombreuses fonctions abordées dans les premiers chapitres sont préparées à partir des fonctions abordées dans les derniers. Cette compilation comporte plus de 500 *entrées*, rattachées à un ou plusieurs des 100 *groupements fonctionnels* listés.

- Enfin vient un *index* comportant plus de 5 000 entrées, *concernant* aussi bien *le texte* que les exemples contenus dans *les tableaux*, dont le classement *n'est pas purement alphabétique* :

- premièrement, l'ensemble des composés constituant une famille chimique est regroupé sous une ou quelques entrées : *tous* les alcanes apparaissent ainsi sous l'entrée « Alcanes (composés) », tandis que les dérivés halogénés, *tous types confondus*, apparaissent sous l'entrée « Halogénoalcanes / dérivés halogénés (composés) » ; il en va de même pour les autres fonctions, avec quelques aménagements nécessités par la taille ou la diversité de certaines familles. Par exemple, les acides sont classés dans trois sous-familles : acides carboxyliques, acides oxygénés non carboxyliques et hydracides<sup>G</sup> ; l'existence de cette subdivision est signalée à l'entrée « Acides (composés) » par l'ajout d'une mention en italique « voir Acides carboxyliques, Acides oxygénés non carboxyliques et Hydracides ». De même, les alcools, les aldéhydes, les amines ou les cétones sont répartis en deux sous-familles : à l'entrée « Alcools (composés) » vous trouverez donc « voir aussi Diols-1,2 » et à l'entrée « Cétones (composés) » « voir aussi Cétones  $\alpha,\beta$ -éthyléniques ». Les composés organométalliques sont indexés d'après la nature de leur métal ; par exemple, ceux du lithium et du magnésium figurent respectivement sous les entrées « Organolithiums », « Organomagnésiums (di) » et « Organomagnésiums (halogénures d') », qui regroupent respectivement les composés de type  $RLi$ ,  $R_2Mg$  et  $RMgX$  ( $X =$  halogène). L'indexation des composés apparaissant dans cet ouvrage est assez complète, mais pas exhaustive : celle des molécules complexes ne bénéficiant pas d'un nom trivial a été omise. Toutefois, parmi ces dernières, celles pour lesquelles il est fait état d'une propriété particulière (insecticide, par exemple) sont indexées à cette propriété ;

- secondement, un regroupement par propriétés ou par types a été opéré, afin de faciliter certaines recherches. Par exemple, les molécules employées comme colorant sont regroupées sous cette entrée, qui comporte un renvoi vers l'entrée « Pigments », autre groupe de molécules utilisé pour colorer certains matériaux. De même, les composés azotés d'origine végétale sont regroupés sous l'entrée « Alcaloïdes », les molécules employées comme insecticide sont regroupées sous l'entrée « Insecticides », les molécules particulièrement dangereuses sous

l'entrée « Poisons », les molécules ayant un pouvoir sucrant sous l'entrée « Edulcorants » et toutes les matières dites « plastiques » dans le langage courant sous l'entrée « Matériaux macromoléculaires synthétiques », qui fait suite à l'entrée « Matériaux macromoléculaires naturels ». L'entrée « Médicinales (propriétés) » donne accès à toutes les molécules douées d'une telle activité incluses dans l'ouvrage, avec un classement par type d'activité (analgésique, antibiotique, ...). La rubrique « Solvants » offre un large panorama sur les possibilités d'emploi de tel ou tel composé comme milieu réactionnel.

J'attends de ces entrées un peu particulières, auxquelles j'ai consacré beaucoup de temps, qu'elles vous permettent d'exploiter au mieux le contenu de cet ouvrage.

### 3. Le contenu type d'un chapitre traitant d'une fonction

L'organisation retenue est la même pour ces douze chapitres :

- La *nomenclature* vient en premier. C'est l'occasion d'introduire des informations plus spécialisées que celles contenues dans le chapitre 2 ; les noms officiels et usuels de membres importants de la famille y figurent, associés éventuellement à une représentation de leur molécule.

- Les *propriétés physiques* viennent en second. La présence de quelques données chiffrées, températures de fusion ou d'ébullition, solubilités, vous permettra de construire des classifications interfamilles indispensables au laboratoire pour comprendre ou concevoir une démarche visant à séparer les constituants d'un mélange réactionnel.

- Les *propriétés spectroscopiques* viennent en troisième. Seules les plus importantes sont mentionnées. Un approfondissement de vos connaissances dans ce domaine implique la lecture d'ouvrages spécialisés, tels ceux dont les références figurent dans la bibliographie.

- L'*état naturel*, les *usages* et l'*écotoxicologie* viennent en quatrième. L'exhaustivité étant exclue pour le premier de ces trois paragraphes, j'ai généralement retenu la *proximité* comme critère de sélection. C'est pourquoi vous découvrirez au chapitre alcools-phénols-thiols les principaux constituants de quelques essences de plantes (menthe, patchouli, rose) ou de tanins, que vous côtoyez fréquemment, souvent sans le savoir. Pour le second paragraphe, l'importance des applications fut le premier critère de sélection, tandis que leur caractère remarquable fut le second. C'est pourquoi vous découvrirez au chapitre acides carboxyliques et composés apparentés les constituants des fibres synthétiques usuelles (polyesters, polyamides), mais aussi un mode d'immobilisation d'enzymes à l'aide de polyacrylamides réticulés ou des exemples de phéromones utilisées dans la lutte biologique contre les insectes prédateurs des cultures. Le paragraphe écotoxicologie vise en premier lieu à vous instruire des risques que VOUS courez et en second lieu de ceux que nous faisons courir à la planète.

- Les *origines de la réactivité* viennent en cinquième. Ce paragraphe présente de manière schématique les différentes formes de réactivité qui découlent des propriétés électroniques et électriques de la fonction chimique faisant l'objet du chapitre. C'est une introduction à la fin du chapitre.

- Les *paragraphes six et suivants* abordent les divers types de réactions de la (ou des) fonction(s) chimique(s) faisant l'objet du chapitre et en donnent des exemples concrets.

- La bibliographie dont la localisation est rappelée en bas de chaque page impaire vous donne accès à des références sélectionnées. Leur consultation vous familiarisera avec l'emploi et la confrontation de sources d'informations multiples, ainsi qu'avec l'usage des bibliothèques.

## 4. La présentation

### 4.1 Unités et notations

Je me suis conformé aux règles en vigueur en matière d'unités en adoptant le *kiloJoule* et les sous-multiples du mètre, *micromètre* et *picomètre* respectivement pour exprimer les énergies et les longueurs ; leurs abréviations respectives sont kJ, ou kJ mol<sup>-1</sup> lorsque cette énergie est rapportée à une mole de matière, μm et pm. Les préfixes micro (μ) et pico (p) correspondent respectivement à 10<sup>-6</sup> et 10<sup>-12</sup>. Notez que la notation kJ mol<sup>-1</sup> remplace la notation kJ.mol<sup>-1</sup>, plus ancienne. J'ai dérogé à ces règles pour exprimer les pressions, en utilisant le *Torr*, unité désuète, mais bien pratique, qui équivaut à un millimètre de mercure et l'*atmosphère* grandeur approximative par excellence, puisqu'elle dépend simultanément de l'altitude du lieu de travail et des conditions météorologiques, mais qui traduit parfaitement l'incertitude sur la valeur exacte de la pression pour la plupart des expériences conduites à pression atmosphérique, pour lesquelles la pression est rarement mentionnée. L'abréviation d'atmosphère est atm. ; Torr n'est pas abrégé (le *té* majuscule rappelle que ce mot est construit à partir du nom du célèbre mathématicien et physicien italien Torricelli).

Deux notations sont admises pour représenter les *grandeurs vectorielles* :

$\vec{X}$  ou *X*

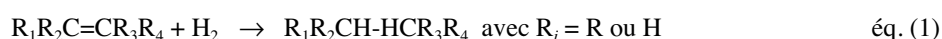
la seconde, qui fait usage des **caractères gras**, a été retenue.

## 4.2 Usage de l'italique

Sa finalité, déjà mentionnée dans le paragraphe 1, est de vous placer en état de vigilance maximale, eu égard à l'importance des parties du texte imprimées en *italique*.

## 4.3 Conventions de représentation des réactions

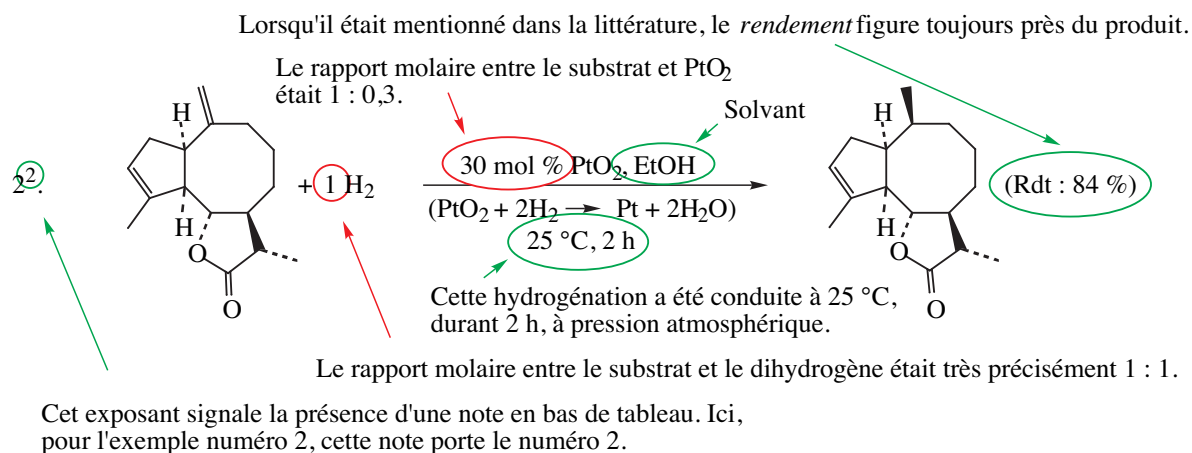
Les réactions sont représentées par des équations dans lesquelles apparaissent des symboles d'éléments et des coefficients chargés de rendre compte de la stœchiométrie. Ainsi, la combustion de l'hydrogène est-elle représentée par l'équation  $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ , dans laquelle le rapport 2 : 1 entre le dihydrogène et le dioxygène est un *rapport molaire*. Le coefficient 2 placé dans le membre de droite vise à assurer le respect de la loi de conservation de la matière. La flèche simple indique une réaction dont l'enthalpie de Gibbs est suffisamment grande pour que la réaction puisse-t-être considérée comme « totale », c'est à dire, de manière plus scientifique, dotée d'une constante d'équilibre  $K$  supérieure à  $10^4$  par exemple. Toutes les réactions nouvelles que vous découvrirez dans ce livre sont présentées de cette manière et, sauf erreur de ma part, elles sont équilibrées, mais s'agissant d'équations à caractère général, elles se présentent plutôt sous la forme suivante, dans laquelle  $R_i$  représente tout type de substituant hydrocarboné, ou un hydrogène si cela est explicitement mentionné :



L'indétermination concernant la nature de  $R_i$  signale une réaction à caractère général. La numérotation de l'équation, ici, équation (1) abrégée éq. (1), permet de s'y référer dans le texte et dans la compilation des méthodes de préparation des fonctions. Notez que, sauf exception, *cette numérotation reprend au numéro 1* à chaque nouveau paragraphe, choix qui donne le plus de souplesse lors de la préparation de l'ouvrage et évite de traîner des nombres à trois chiffres en fin d'ouvrage.

L'indétermination concernant la nature de  $R_i$  est levée dans le tableau regroupant les exemples choisis pour illustrer *concrètement* la réaction. S'agissant d'exemples concrets, la stœchiométrie de la réaction n'y est pas nécessairement respectée, parce que la totale conversion d'un substrat est généralement mieux assurée lorsque le réactif est en excès par rapport à la stœchiométrie. Dans ce tableau, les conditions *réelles* d'une expérience sont mises en évidence de plusieurs manières, comme le montre l'exemple suivant, qui est le second exemple du tableau 6 du chapitre 8 ; en outre, les autres conditions expérimentales, solvant, température, pression et durée de la réaction sont systématiquement mentionnées lorsqu'elles étaient disponibles, ainsi que le rendement, donnée primordiale d'une expérience :

Tableau 6 : Quelques exemples d'hydrogénation d'alcènes

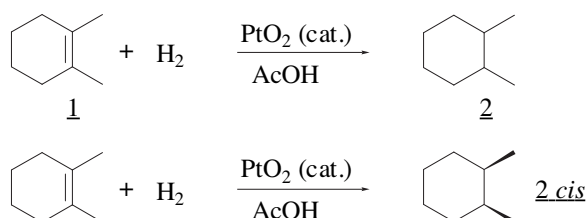


Parmi les réactions présentées dans cet ouvrage, même les moins utilisées par les chimistes auraient pu être illustrées par des dizaines d'exemples (les plus importantes par des milliers) ! Il existe donc une grande part d'arbitraire dans le tri que j'ai opéré. L'un des critères retenus est la présence de l'exemple dans une excellente série, nommée *Organic Syntheses*, parce que les *conditions expérimentales* qui y figurent ont été *vérifiées* et constituent donc des données de référence. En second, j'ai tenté de mentionner des applications industrielles importantes et en troisième, j'ai sélectionné des substrats qui permettent d'illustrer les diverses notions de sélectivité : chimio-, régio-, stéréo- sélectivités et conduisent, si possible, à des produits présentant un intérêt intrinsèque (médicament, parfum, ...). J'ai utilisé les *notes en bas de tableaux* pour attirer votre attention sur l'intérêt de tel ou tel exemple, en particulier lorsque le substrat est polyfonctionnel, ou lorsque le produit donne lieu à une

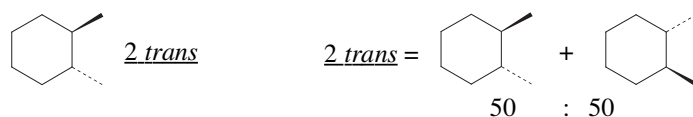
application qui mériterait de s'introduire dans votre patrimoine culturel personnel. C'est aussi une manière de vous rappeler régulièrement que la chimie organique est au service de l'Homme.

#### 4.4 Représentation de la stéréochimie des composés chiraux<sup>G</sup>

Le cours stéréochimique d'une réaction est l'une de ses caractéristiques les plus importantes. Il est donc indispensable d'en faire état. Prenons l'exemple de l'hydrogénation du 1,2-diméthylcyclohex-1-ène, **1**, qui produit du 1,2-diméthylcyclohexane, **2** [éq. (1)]. La représentation plane du produit ne donne aucune information sur sa stéréochimie et occulte l'information importante : les deux atomes d'hydrogène sont côte à côte dans le produit majoritaire, qui est donc le *cis*-1,2-diméthylcyclohexane, **2 cis**. Il est donc nécessaire d'utiliser une représentation en trois dimensions pour apporter cette information [éq. (2)] et dans ce cas l'information est *complète*. Il se forme



aussi un peu de *trans*-1,2-diméthylcyclohexane, **2 trans**. Toutefois, si l'on se contente de représenter **2 trans** comme ci-après à gauche, le lecteur dispose d'une *information incomplète*, parce que **2 trans** est une molécule *chirale*<sup>G</sup>, qui existe aussi sous une forme symétrique de la précédente (ci-après à droite). Comme ces deux composés *énantiomères* sont énergétiquement équivalents, ils apparaissent à la *même vitesse* dans le milieu réactionnel. En mentionner un seul constitue donc une *approximation* grossière, qui, à votre niveau, pourrait



signaler une *erreur* grossière de compréhension. Mentionner systématiquement les deux, lorsqu'il y a lieu, alourdi considérablement un texte. J'ai choisi cette seconde solution dans le *début du livre* afin de vous familiariser avec cette réalité ; ensuite, j'ai utilisé la première en mentionnant éventuellement dans une note en bas de tableau que « les produits chiraux sont obtenus sous forme racémique », c'est à dire un mélange 50 - 50 des deux *énantiomères* dont *un seul est, de fait, représenté*. Dans les derniers chapitres cette information est sous-entendue.

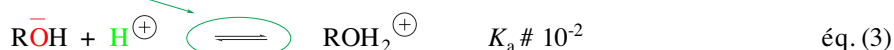
*La représentation spatiale d'une molécule chirale est nécessairement celle d'un seul de ses énantiomères. En fonction du contexte, il vous appartient de décider si le produit est (cas le plus général) ou non racémique.*

#### 4.5 Mise en évidence des centres réactifs et mécanismes réactionnels

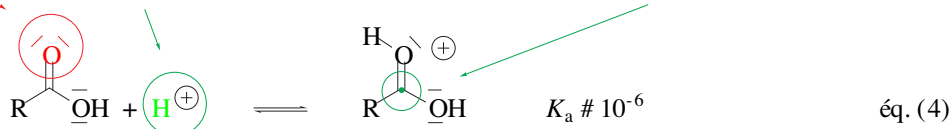
Dans cet ouvrage, deux couleurs, le **vert** et le **rouge**, sont substituées au noir pour faire respectivement ressortir les caractères **électrophile ou acide** et **nucléophile ou basique** de certains atomes ou électrons qui sont à l'origine d'une réaction donnée. Leur usage est *parcimonieux* et leur signification uniforme tout au long de l'ouvrage, afin que vous en perceviez immédiatement l'intérêt.

Par exemple, la formation d'un ester à partir d'un alcool et d'un acide carboxylique en présence d'une trace d'acide fort, qui sert de catalyseur, est décrite de la manière suivante :

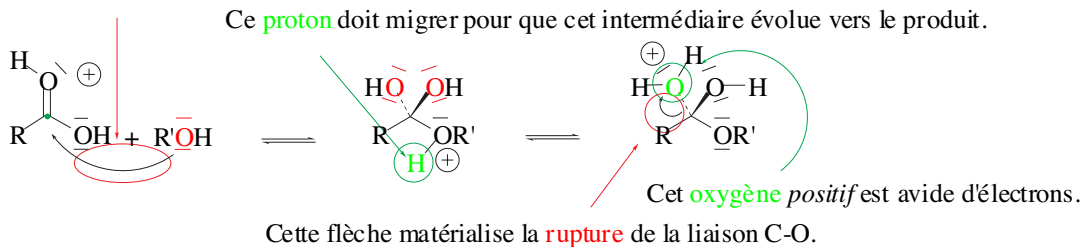
Equilibre acido-basique au sens de Lewis entre l'alcool et le catalyseur.



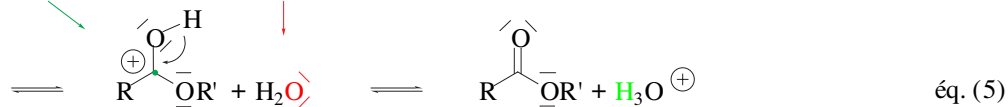
**Atome basique** par ses électrons non liants dont la protonation par un **acide fort** va accroître la réactivité électrophile de ce **carbone**.



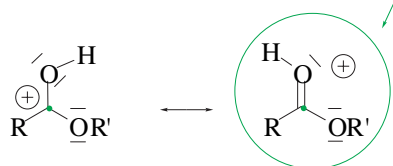
Cette flèche matérialise le mouvement des électrons.



La rupture de la liaison C-O entraîne la formation d'un **carbocation** et d'une molécule d'**eau**.



La représentation de ce **carbocation** prend en compte l'unique mouvement d'électrons encerclé en rouge à la ligne précédente. Toutefois, les informations contenues dans les chapitres **1** et **6** au sujet des effets mésomères vous permettent de savoir que l'écriture ci-après lui est équivalente. Elle n'est pas mentionnée afin de ne pas



alourdir le texte, mais en la visualisant mentalement vous comprenez que ce carbocation est la forme protonée de l'ester. Elle est strictement équivalente à la forme protonée de l'acide apparaissant dans le membre de droite de l'équation (4).

La présence exclusive de *doubles flèches* vous signale que toutes les *étapes* élémentaires d'un estérification sont *réversibles*, ce qui veut dire qu'elles apparaissent dans un ordre inversé lors de l'hydrolyse acide d'un ester.

La fin de l'équation (5) vous rappelle que l'estérification est une réaction de condensation dans laquelle l'ester est le produit et l'eau un sous-produit. Un proton s'y trouve aussi, ce qui confirme que celui-ci a un rôle de catalyseur.

Si l'usage de la couleur est un atout didactique, sa conséquence est un surcoût de fabrication considérable (supérieur à 100 % par rapport au noir et blanc), que j'ai tenté de réduire partiellement en remplissant les pages au-delà de ce à quoi l'édition moderne vous a habitués. Sans ce compromis, cet ouvrage n'aurait pu vous être proposé à un tel prix. Je vous conseille vivement de faire en outre l'acquisition d'une ou deux boîtes de *modèles moléculaires*, qui vous permettront de visualiser la représentation spatiale des molécules, et vous *aideront considérablement* pour passer de la vue dans l'espace à la représentation sur le papier, apprentissage *incontournable*, mais *souvent délicat* pour bon nombre d'entre vous. Enfin, n'oubliez pas de consulter vos enseignants si ce que j'ai écrit ne vous paraît pas si clair que cela ; il leur suffira le plus souvent de quelques dizaines de secondes pour lever vos doutes.

Bonne lecture.

