

Les travaux de Le Bel et van't Hoff de 1874 et notre enseignement

par J.C. COMPAIN
Lycée J. Decour, Paris

On trouve dans un manuel scolaire :

"En 1874, van't Hoff aux Pays-Bas et Le Bel à Paris donnèrent indépendamment l'un de l'autre une interprétation correcte du phénomène d'isométrie optique. Ils fondèrent tous deux leurs explications sur la nature tétraédrique de l'atome pour interpréter les phénomènes expérimentaux" (réf. 1, p. 49).

Il n'est pas rare de voir affirmé que deux recherches ont abouti simultanément et indépendamment au même résultat. Même si les deux savants se connaissaient et avaient eu une formation commune, (cf. encadré 1), un tel parallélisme étonne un peu. Cet article se propose de montrer qu'à l'origine, les deux travaux étaient de nature très différente et que c'est l'habitude, la facilité, le cours du temps qui les ont rendus homogènes et indiscernables.

LA QUESTION DE LA STRUCTURE MOLECULAIRE EN 1874

Le pouvoir rotatoire est un phénomène connu depuis longtemps. Au début du XIX^e siècle, le physicien Biot a étudié le comportement de divers solides comme le spath d'Islande et des solutions de produits naturels (réf. 10).

Ensuite c'est le jeune normalien Pasteur qui s'attaque à la question. Il montre que pour qu'une solution possède le pouvoir rotatoire, il faut que la molécule de substance dissoute ne soit pas superposable à son image dans un miroir. Cependant, Pasteur ne fait aucune hypothèse sur la forme des molécules en question, et se contente de donner des exemples macroscopiques de structures asymétriques : escalier à vis, moitié de chaise...

Une telle prudence est de mise à l'époque car la bataille de l'atomisme fait encore rage. Cette notion ne s'imposera vraiment qu'au congrès de Karlsruhe de 1860, et les plus farouches opposants de l'"hypothèse atomique" sont français, malgré la fécondité particulièrement évidente de la théorie.

En 1858, Kékulé et Couper ont proposé la notion de tétravalence du carbone. Il ne faut pas voir dans cette notion le résultat d'une théorie de la liaison chimique encore très inexistante. On peut visualiser cette notion de valence par l'image bien concrète et bien macroscopique de lien, de ficelle ou de crochet.

C'est dans ce contexte que sont formés les nouveaux chimistes de l'époque que sont van't Hoff et Le Bel. Ils étaient donc particulièrement bien placés pour s'attacher à déterminer la forme des molécules et la disposition des atomes en leur sein.

LE TRAVAIL DE LE BEL

Il s'agit de savoir si une substance en solution a ou n'a pas de pouvoir rotatoire. C'est cette propriété physique qui est au centre de ses préoccupations.

Il considère le cas de molécules formées d'un substrat quelconque mais à géométrie fixe et de quatre substituants monoatomiques ou non, mais pouvant être considérés comme ponctuels. Il développe les exemples du méthane, de l'éthylène et du benzène :

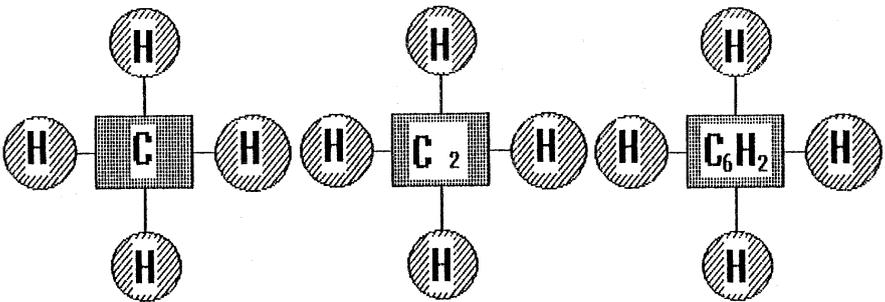


Schéma 1

Il envisage deux cas. Pour le premier, la considération géométrique implicite est la suivante : quatre points dans l'espace permettent de définir un repère d'espace. Si ces points sont différents, ils peuvent être classés selon une relation d'ordre. Le repère ainsi défini est orienté. Supposons que l'ordre de priorité soit $A < R < R' < R''$, on obtient les deux possibilités suivantes :

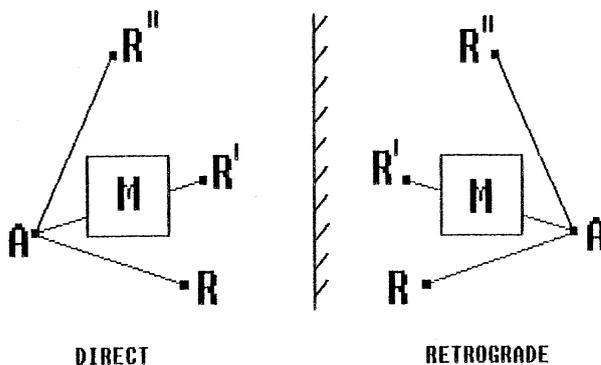


Schéma 2

Formulé sur l'exemple des molécules chimiques cela devient :

(réf. 5, p. 114, également réf. 7).

Considérons une molécule d'un composé chimique ayant la formule MA^4 ; M est un radical simple ou complexe combiné à quatre atomes A susceptibles d'être remplacés par substitution ; remplaçons trois d'entre eux par des radicaux monoatomiques simples ou complexes, différents entre eux et non identiques à M ; le corps obtenu sera dissymétrique. En effet, l'ensemble des radicaux R , R' , R'' , et A assimilés à des points matériels, différents entre eux forme lui-même un édifice non superposable à son image (...)

Il y a quelques cas exceptionnels. D'une part, lorsque les quatre substituants sont coplanaires, le plan qu'ils forment est aussi plan de symétrie, et la structure ne sera dissymétrique que si le substrat lui-même n'admet pas cette symétrie. D'autre part, lorsque l'introduction du substrat établit une symétrie, par exemple quand il est ou qu'il contient le symétrique de l'ensemble des substituants considérés.

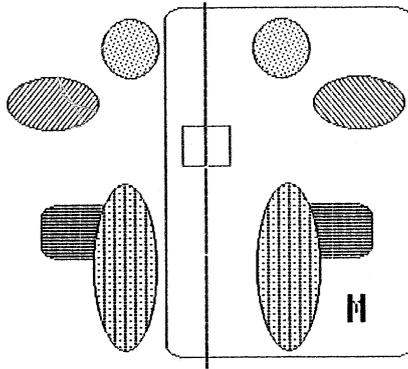


Schéma 3

Dans le second cas, la considération géométrique est la suivante : si une structure possède un plan de symétrie, on peut modifier les points qui sont contenus dans ce plan de symétrie sans la détruire.

(réf. 5)

Si dans notre type fondamental nous ne substituons que deux radicaux R et R', il pourra y avoir symétrie ou dissymétrie suivant la constitution de la molécule type MA⁴. Si cette molécule avait primitivement un plan de symétrie passant par les deux atomes A qui ont été remplacés par R et R', ce plan restera un plan de symétrie après la substitution ; le corps obtenu sera donc inactif.

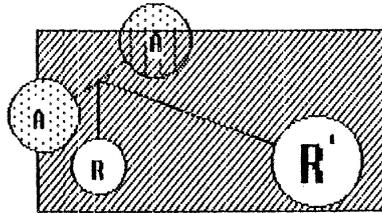
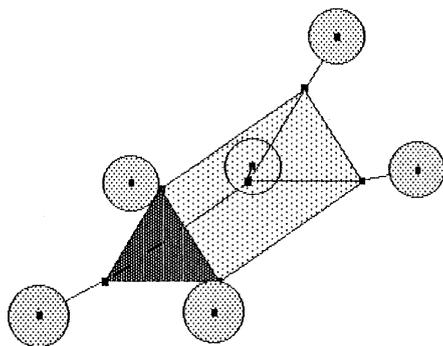


Schéma 4

Dans le cas du méthane et de ses dérivés, l'inexistence de dérivés disubstitués actifs et l'existence de dérivés actifs tri et tétrasubstitués le poussent à admettre pour structure de base un tétraèdre.

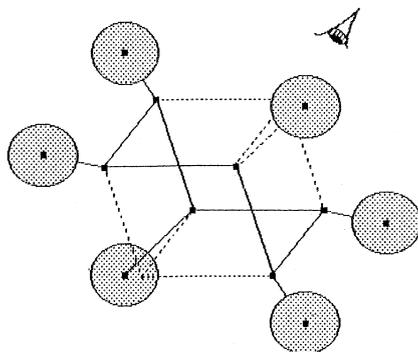
Dans le cas des alcènes, il estime que la question n'est pas définitivement tranchée, mais il propose l'étude de quelques cas qui permettraient de lever les doutes restants.

Le cas des dérivés du benzène est curieux : deux hypothèses de structures peuvent être envisagées. Dans la première, (schéma 5) le benzène aurait la forme d'un prisme. Dans l'autre, (schéma 6/7) les six atomes de carbone seraient aux sommets équivalents d'un rhomboèdre plus ou moins aplati et qu'une vue frontale permettrait de représenter selon l'hexagone de monsieur Kékulé. Il se trouve que la formule admise alors pour le camphre est erronée (cf. encadré 2). Cette faute en entraînant une autre, Le Bel opte pour la mauvaise structure.



STRUCTURE DU BENZENE : première hypothèse

Schéma 5



STRUCTURE DU BENZENE : seconde hypothèse

Schéma 6

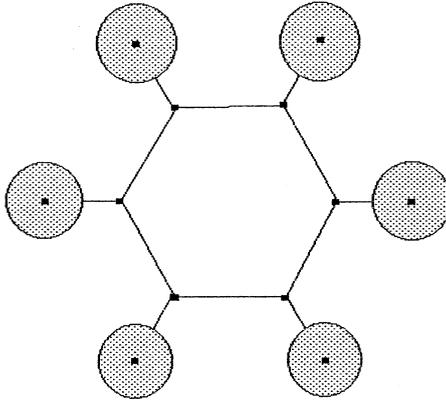


Schéma 7

LE TRAVAIL DE VAN'T HOFF

Le but poursuivi par van't Hoff est de nature différente. Il cherche à interpréter les cas d'isomérisie correspondant à une même formule développée plane. Il se limite exclusivement au cas des dérivés du carbone.

Il pose par principe que les affinités de l'atome de carbone sont dirigées vers les sommets d'un tétraèdre, et que cette géométrie est fixe, et confronte les déductions qui découlent de cette hypothèse avec les résultats expérimentaux.

En premier lieu, il constate que les cas d'isomérisie observés pour le méthane substitué correspondent à la réalité expérimentale : un seul isomère si deux substituants au moins sont identiques, deux si les quatre substituants sont différents.

(réf. 5, p. 120)

"Si les affinités du carbone sont saturées par quatre groupes différents l'on obtient deux tétraèdres qui sont l'image non-superposable l'un de l'autre, c'est-à-dire que l'on a affaire à deux formules de structure dans l'espace différentes entre elles."

GEOMETRIE DES ALCANES

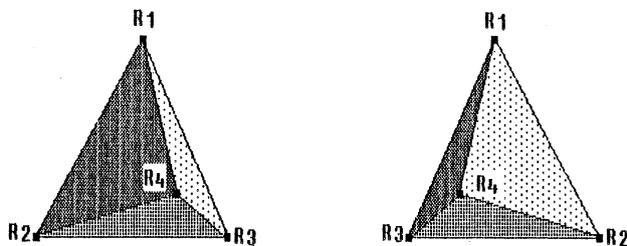


Schéma 8

Plus loin, il ajoute qu'il appellera "asymétriques" de tels atomes de carbone.

Par ailleurs, il remarque que toutes les substances optiquement actives connues possèdent au moins un atome de carbone "asymétrique" (cf. encadré 2). Par contre, il souligne que l'existence d'un atome de carbone asymétrique pourrait être une condition insuffisante d'activité optique.

Dans le cas des alcènes, les atomes de carbone sont réunis par deux sommets. Les substituants sont donc dans un même plan (schéma 9). Van't Hoff prévoit donc l'existence d'une isomérie Z/E. Nous n'accordons plus aujourd'hui une géométrie tétraédrique pour de tels atomes de carbone. Il est cependant remarquable qu'une théorie aussi rustique permette de dénombrer correctement les isomères et propose pour la molécule une géométrie très proche de celle que proposent les théories actuelles beaucoup plus sophistiquées.

GEOMETRIE DES ALCENES

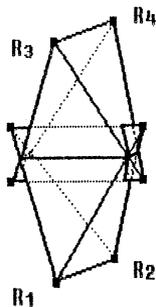


Schéma 9

Van't Hoff prévoit aussi la géométrie linéaire des alcynes par un raisonnement de même nature.

THÉORIE FORTE - THÉORIE FAIBLE

(réf. 4, p.188)

"Puisque rien n'est de soi équivalent, la force appartient à celui qui fait équivaloir ce qui ne l'était pas. Ainsi plusieurs agissent comme un seul."

Certes, les deux théories se rejoignent sur un point particulier, celui des composés à un atome de carbone tri ou tétra-substitué. Mais il s'agit, dans chaque optique, d'un cas très particulier : cas particulier de structures asymétriques pour la théorie de van't Hoff, cas particulier de structure carbonée pour la théorie de Le Bel.

La démarche des deux chercheurs est cependant très différente. Autant van't Hoff est déductif, autant Le Bel est inductif. Autant le premier restreint la portée de sa théorie aux seuls dérivés du carbone, autant l'autre propose une vision généraliste. Cependant, les théories vont s'attirer mutuellement, se confondre et s'absorber au point que l'on parle de nos jours de "la théorie de Le-Bel-et-van't-Hoff".

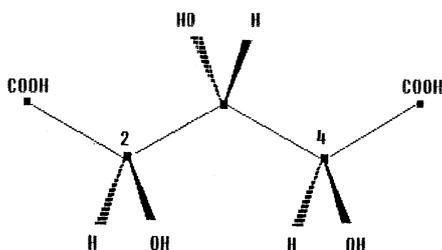
Dans cette lutte d'influence, le jeu n'est pas égal, et pour de nombreuses raisons. D'une part, l'intérêt que les chimistes portent à ces deux points de vue est très différent : ils sont vivement intéressés par une méthode permettant de prévoir l'existence possible ou impossible d'isomères inconnus, et qu'ils passent des heures à chercher, souvent en vain, au fond de leurs éprouvettes. Les considérations très géométriques et abstraites de Le Bel les séduisent manifestement moins, d'autant moins qu'il n'existe pas, au début, d'exemple de substance optiquement active ne comportant pas d'atome de carbone asymétrique.

D'autre part, l'activité optique n'est considérée par van't Hoff que comme un moyen, une technique expérimentale parmi d'autres permettant de distinguer deux isomères. Le Bel par contre place cette propriété au centre de ses préoccupations. Les chimistes de l'époque sont majoritairement du point de vue de van't Hoff et il faudra beaucoup de temps pour que l'activité optique passe pour autre chose qu'une curiosité de laboratoire.

Par ailleurs il ne faut pas négliger la notoriété progressivement très différente des deux hommes. (cf. encadré 1) Alors que, grand bourgeois un peu dilettante, Le Bel abandonne rapidement toute contrainte professionnelle et se retrouve presque en dehors du monde des chimistes d'importance, van't Hoff au contraire atteint des sommets de notoriété grâce à des travaux d'ailleurs indépendants de celui qui a été évoqué ici. Progressivement, c'est donc le point de vue de van't Hoff qui va s'imposer.

OU L'ON ABUSE DE LA THÉORIE DE VAN'T HOFF

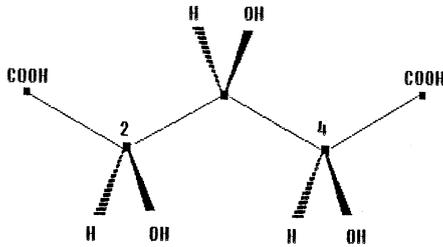
Pourtant, la définition même du carbone asymétrique pose problème. On connaît depuis longtemps des exemples de molécules dans lesquelles un atome de carbone est substitué, entre autres, par deux groupements qui sont image l'un de l'autre dans un miroir et qui sont non superposables (des exemples de ce type sont donnés schémas 10, 11). Alors que cet atome doit être appelé "asymétrique" selon la définition de van't Hoff, la molécule globale possède un plan de symétrie passant par cet atome. Elle n'est donc pas chirale. C'est pourquoi on donne parfois à ces atomes le qualificatif un peu gêné de "pseudo-asymétrique".



(2R,3r,4S)

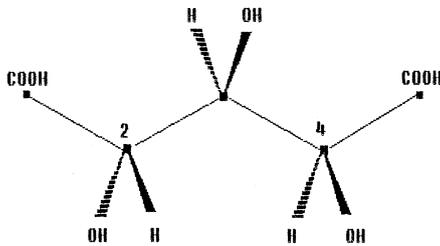
molécule symétrique

Schéma 10



(2R, 3S, 4S)
molécule symétrique

Schéma 11



(2S, 4S)
molécule asymétrique

Schéma 12

Cet exemple montre bien que les points de vue de van't Hoff et de Le Bel sont nettement différents. Van't Hoff, qui cherche à dénombrer des isomères, s'intéresse à un atome "stéréogène". Or le carbone pseudo-asymétrique est stéréogène : les deux dispositions différentes des substituants fournissent deux isomères symétriques. Si les deux substituants sont identiques, il ya un seul isomère dont la molécule est chirale.

A l'inverse, certains atomes ne relevant pas de la catégorie des atomes de carbone asymétriques, se voient attribuer, on ne sait pour-quoi, la responsabilité de l'activité optique. C'est le cas des allènes

substitués (schéma 13). On parle alors de carbone cryptoasymétrique (réf. 11) ! De fait, ils refusent, officiellement du moins, de se plier à la définition du carbone asymétrique...

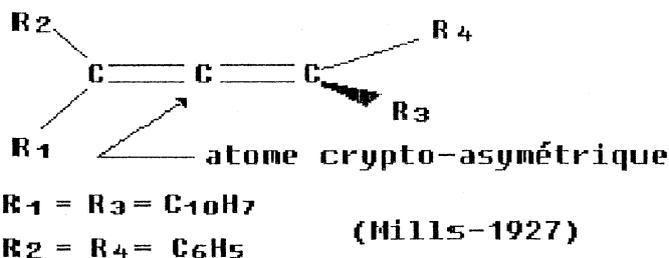


Schéma 13

La situation est encore plus artificielle quand à l'évidence on ne peut faire porter la responsabilité de l'activité optique à un atome en particulier. C'est le cas pour les biphenyles substitués (schéma 14), ou encore pour les structures à chiralité "topologique" dont un exemple à été synthétisé récemment (schéma 15 - les tronçons de l'hélice, de formule : $-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} -$ n'ont pas été détaillés pour en souligner le caractère asymétrique).

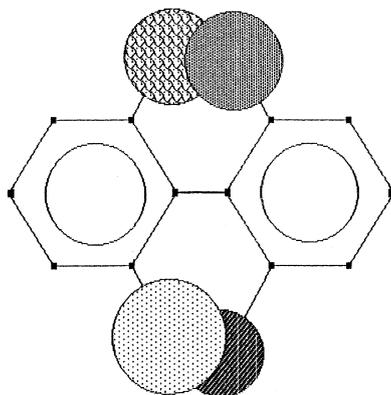


Schéma 14

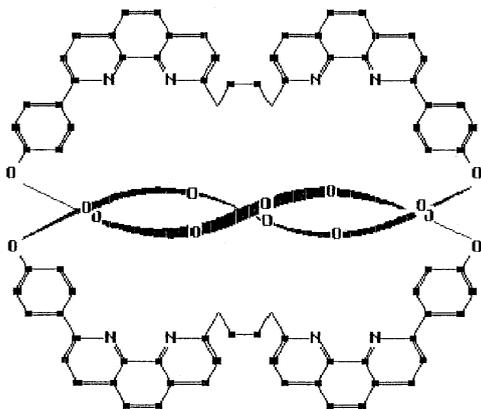


Schéma 15

LES DEUX THÉORIES ET L'ENSEIGNEMENT D'AUJOURD'HUI

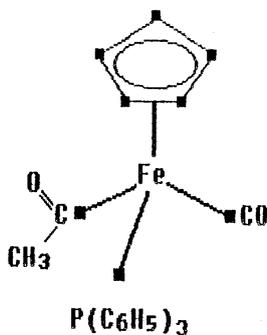
L'enseignement secondaire et l'enseignement en premier cycle universitaire comme dans les classes préparatoires reproduit largement cette primauté abusive du point de vue de van't Hoff. Ainsi par exemple, le programme de mathématiques supérieures précise, dans la partie chimie organique :

(réf. 9)

"Chiralité, énantiométrie ; configuration absolue R ou S d'un atome de carbone asymétrique", et en commentaires : "Les autres types d'énantiométrie dans une molécule ne seront pas étudiés."

On voit donc comment le caractère généraliste de la théorie de Le Bel est escamoté, même au niveau de ces grandes classes où les considérations mathématiques abstraites ne rebutent pas. On se prive ainsi d'exemples désormais nombreux de structures très simples à étudier dans la perspective de Le Bel : les ammoniums, les phosphines, les complexes tétraédriques de la chimie minérale (schéma 16), les adamantanes substitués (schéma 17) ou encore le cas plus compliqué des complexes en forme de bipyramide à base triangulaire qui peuvent généralement s'inter-converter (réf. 6).

"On ne peut qu'être frappé par la présence envahissante de l'atome de carbone, comme s'il était le seul à pouvoir occuper, avec son tétraèdre, l'espace à trois dimensions."



complexe chiral

Schéma 16

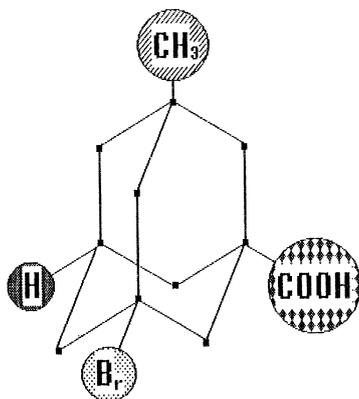


Schéma 17

Par ailleurs, on voit proposer de classer les types de stéréo-isomérisation en : "géométrique" pour les alcènes et les cycles, et "optique" pour la chiralité. Cette classification est inhomogène : on oppose une propriété expérimentale à une considération de structure. De plus il est abusif de refuser à la chiralité sa nature géométrique. (cf réf. 3, p. X)

Certains auteurs proposent même d'attribuer un pouvoir rotatoire à chaque atome de carbone asymétrique, la loi de Biot s'appliquant à la

concentration en carbone asymétrique. C'est ainsi que l'on lit, concernant les dérivés méso :

(réf. 2, p. 42)

"...les deux carbones ont des configurations opposées, donc des pouvoirs rotatoires opposées mais de même valeur absolue et la molécule constitue une sorte de racémique interne."

Or l'activité optique est une propriété de la totalité de la structure et ne peut être attribuée à l'effet d'un atome en particulier. Dans le cas contraire, la modification d'une partie de la structure éloignée de l'atome de carbone asymétrique ne devrait pas faire varier le pouvoir rotatoire. De même, on devrait pouvoir utiliser pour des atomes de carbone assez éloignés des lois d'additivité des pouvoirs rotatoires. L'expérience ne valide pas une telle proposition.

Plus encore, il est connu que le pouvoir rotatoire d'une substance peut dépendre fortement du solvant. La structure asymétrique est-elle alors réduite à la seule molécule de substance, ou faut-il considérer la disposition des molécules de solvant qui l'entourent et qui restent fixes pendant la durée, très brève, de l'interaction avec la lumière ?

CONCLUSION

Entre Le Bel et van't Hoff, l'histoire a donc tranché. Le point de vue qui prime est, aujourd'hui encore, le point de vue de van't Hoff, même dans les cas où, à l'évidence, c'est le point de vue de Le Bel qui est le meilleur.

Est-ce par une sorte de compensation mal placée que l'activité optique est aussi valorisée ? C'est la seule propriété qui semble pouvoir différencier deux isomères de ce type. On oublie les propriétés olfactives et gustatives souvent différentes des isomères ; on oublie la différence de solubilité du racémique et du corps pur, on oublie encore que les diagrammes binaires solide-liquide des deux isomères présentent des allures bien remarquables. Pourquoi ne pas parler dans ce cas d'isomérisation "gustative", "olfactive" ou "de cristallisation" ?

Encadré 1**Jacobus Henricus van't Hoff** : 1852-1911 (cf réf. 8)

Chimiste Hollandais.

Il fait de très brillantes études à l'Ecole polytechnique de Delft, il étudie les mathématiques à Leide, la chimie à Bonn, chez Kékulé puis à Paris, chez Wurtz où il rencontre Le Bel.

Il sera ensuite professeur à Utrecht, et à Berlin à partir de 1896.

Publication sur le carbone tétraédrique : septembre 1874.

Très rapide, visionnaire (ou rêveur), il se distingue aussi en cinétique. Il aura le prix Nobel de chimie 1901 pour ces travaux. Il retrouve la loi d'action des masses, alors qu'il ne connaissait pas les travaux de Gulberg et Waage. Il énonce la loi de l'isotherme de van't Hoff, et participe à la mise au point de la relation donnant la pression osmotique en fonction des concentrations en espèces dissoutes.

Achille Le Bel : 1847-1930

Chimiste Français né aux Pays-Bas.

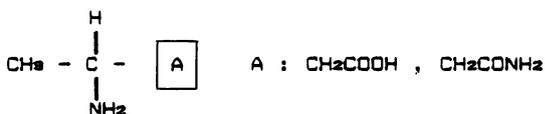
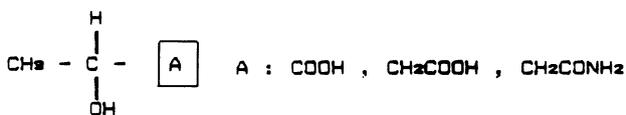
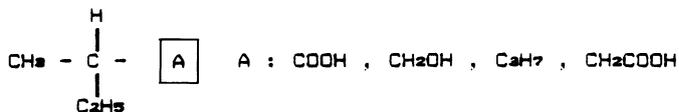
Il fait des études à l'école Polytechnique à Paris. Il est préparateur à l'Université de Strasbourg, puis assistant de Balard, puis de Wurtz chez qui il rencontre van't Hoff.

Publication sur l'asymétrie moléculaire : novembre 1874.

Il se retire assez rapidement de la recherche académique pour fonder un laboratoire privé où il mène des recherches personnelles. A partir de ce moment, il apparaît comme à l'écart de la communauté scientifique. On aura même des difficultés pour le faire élire à l'Académie.

Encadré 2

SUBSTANCES ACTIVES A FORMULE DEVELOPEE PLANE
CONNUE EN 1874



Le glucose, son alcool de réduction, son diacide d'oxydation et quelques sucres.

Le camphre, dont la formule admise est fausse, ce qui le place parmi les dérivés du benzène, et quelques dérivés du camphre.

BIBLIOGRAPHIE*Livres*

- (1) ALLIGER et Coll. : "Chimie organique" 1976, éd. Ediscience/McGraw-Hill, Paris.
- (2) ARNAUD P. : "Cours de chimie organique" 1975, éd. Bordas, Paris.
- (3) GRECIAS P. : "Chimie descriptive" 1988, éd. J.B.Baillièrè, Paris.
- (4) LATOUR B. : "Les microbes guerre et paix suivi de irréductions", 1984, éd. A.M. Métaillé.
- (5) PASTEUR L., VAN'T HOFF J.H., WERNER A. : "Sur la dissymétrie moléculaire" textes rassemblés et préfacés par Jacques J., 1986, éd. Christian Bourgois.

Périodiques et fascicules

- (6) BRAZIER J. : "Faut-il brûler le carbone asymétrique" in : Bulletin de l'Union des Physiciens n° 708, nov. 1988.
- (7) DUFOUR C. : "Stéréochimie en terminale D" in : Bulletin de l'Union des Physiciens n° 669, déc. 1984.
- (8) GROSSMAN R.B. : "Van't Hoff, Le Bel, and the development of stereochemistry : A Reassessment" in : Journal of Chemical Education 1989, vol 66 n° 1.
- (9) Ministère de l'Éducation Nationale : collection : Horaires, Objectifs, Programmes, Instructions : Mathématiques supérieures et mathématiques spéciales M, M', et P, P', 1988.
- (10) ROSMORDUC J. : "La découverte de la chiralité, de la polarisation rotatoire aux travaux de Pasteur sur la dissymétrie moléculaire" in : Bulletin de l'Union des Physiciens n°667, oct. 1984.

Encyclopédie

- (11) Encyclopedia universalis.