

La découverte de la chiralité, de la polarisation rotatoire aux travaux de Pasteur sur la dissymétrie moléculaire

par Jean ROSMORDUC,
Université de Bretagne Occidentale, Brest.

Le terme de « *chiralité* » est d'utilisation récente (1950-1960) selon l'*Encyclopedia Universalis* (1). Son emploi serait dû à CAHN, INGOLD, PRELOG et MISLOW. LORD KELVIN s'en était servi au début de ce siècle mais il ne semble pas que son exemple ait été suivi par ses contemporains (2). PASTEUR lui-même, qui mit le phénomène en évidence, parlait d'hémiédrie dissymétrique (ou non superposable). L'appellation d'« *hémiédrie énantiomorphe* », également aujourd'hui très répandue, si elle paraît remonter à MARBACH (3), ne survient pas non plus sous la plume de l'inventeur du vaccin antirabique.

Au-delà de l'intérêt philologique de l'évolution des termes scientifiques désignant la propriété physique, l'histoire de sa découverte est intéressante. Elle marque en effet l'un des aspects de l'évolution de l'optique au XIX^e siècle. Au départ, l'objet d'étude est la polarisation rotatoire, laquelle devient ensuite un moyen d'investigation de la structure de la matière.

L'EXPERIENCE D'ARAGO.

F. ARAGO, âgé de vingt-cinq ans en 1811, a été membre de l'une des premières promotions de la toute nouvelle Ecole Polytechnique. Il est secrétaire de l'Observatoire de Paris depuis 1805, membre de la section d'astronomie de la première classe de l'Institut depuis 1809. Il est brillant, un peu touche-à-tout, il manque par contre sans doute de persévérance dans ses recherches.

(1) Article « *Stéréochimie* », Vol. 15, p. 346-357.

(2) LORD KELVIN, « *Baltimore Lectures on Molecular Dynamics and the Wave theory of Light* », C.J. Clay and Sons, London, 1904, p. 436 et 619. Renseignement communiqué par M. Jean Billard.

(3) H. MARBACH, « *Ueber die Enantiomorphie und die optischen Eigenschaften von Krystallen des tesseralen Systems* », Poggendorff Annalen, t. XCIX, 1856, p. 451-466.

Comme presque tous les scientifiques de son temps, il est très fermement newtonien. Cela veut dire, entre autres, qu'il pense que la lumière est formée d'un flux de corpuscules. NEWTON lui-même était nettement plus interrogatif que ne le furent ses partisans du XVIII^e et du début du XIX^e siècle. La théorie qui domine en 1811 est celle de MALUS. Schématiquement, on peut dire qu'il admet que la lumière est formée de corpuscules de forme approximativement ellipsoïdale. Dans un faisceau de lumière naturelle, les axes de ces molécules sont orientés dans toutes les directions. Par traversée d'un cristal biréfringent, ou par réflexion sur un miroir, ces molécules s'orientent de manière à ce que leurs axes soient tous parallèles entre eux, comme des particules de fer sous l'action d'un aimant. Le faisceau est alors « polarisé » (4).

En ce début de 1811, ARAGO consacre un Mémoire aux couleurs des lames minces, sujet initialement étudié au XVII^e siècle par BOYLE, HOOKE et NEWTON, repris en 1802 par T. YOUNG, puis en 1807 par W. HERSCHELL (5). Il utilise divers matériaux transparents, s'employant à retrouver « l'échelle des teintes » décrite par NEWTON. Dans la suite de son étude, laquelle va faire l'objet d'un nouveau Mémoire, il rencontre des effets différents de ceux qu'il avait observés précédemment et qu'il englobe dans un premier temps sous l'appellation de « polarisation colorée ». Plus précisément, il constate deux effets différents : l'un avec une plaque de « talc de Moscovie » (le mica) ; l'autre avec une plaque de quartz « coupée perpendiculairement aux arêtes du prisme hexaèdre » c'est-à-dire perpendiculairement à l'axe optique, comme on le dira ultérieurement. Le premier sera ensuite baptisé « polarisation chromatique », le second « polarisation rotatoire ». C'est ce dernier qui nous intéresse. A noter qu'ARAGO démontre expérimentalement que l'apparition des deux phénomènes est due à l'utilisation de la « lumière du ciel bleu » qu'il avait auparavant démontrée être partiellement polarisée, contrairement à celle que diffuse un ciel couvert.

La technique du physicien est la suivante : la lumière polarisée (6) traverse la plaque de quartz. Elle est ensuite analysée

(4) Voir :

- A. CHAPPERT, « E.L. Malus (1775-1812) et la théorie corpusculaire de la lumière », Vrin, Paris, 1977,
- J. ROSMORDUC, « Les tribulations d'un terme scientifique : « pôle »... « polarisation », de la cosmologie de Platon à l'optique du XIX^e siècle », Rev. d'hist. des Sci., 1976, t. 29, n° 1, p. 51-62.

(5) Le Mémoire n'est publié qu'en 1817 par la Société d'Arcueil : « Mémoire sur les couleurs des lames minces », dans « Œuvres complètes de F. Arago », t. X, Paris, 1858, p. 1-35.

(6) La lumière du ciel bleu dans un premier temps, puis la lumière polarisée par réflexion sur une glace sans tain.

à l'aide d'une lunette prismatique de ROCHON. On obtient deux images colorées, les deux couleurs étant complémentaires. « La couleur de chaque image ne varie pas quand on fait tourner la plaque de quartz dans son plan. Quand on tourne l'analyseur de 180° dans un certain sens, l'une des images, qui était d'abord rouge, par exemple, devient successivement orangée, jaune, jaune verdâtre, vert bleuâtre, violacée et enfin rouge ; l'autre image reste toujours complémentaire sans qu'aucune d'elle passe jamais par une teinte neutre » (7).

L'interprétation que donne ARAGO est la suivante : à chaque couleur correspondrait une catégorie de « *molécules de lumière* ». La traversée du quartz entraînerait une rotation des axes de ces molécules, rotation différant avec la couleur, d'où la dispersion observée (8).

L'ŒUVRE EXPERIMENTALE DE BIOT ET L'INTERPRETATION DE FRESNEL.

Le travail d'exploration des lois de la polarisation rotatoire est, pour l'essentiel, l'œuvre de BIOT. Il le commence dès 1812 et ne cesse ensuite pratiquement plus de publier sur le sujet jusqu'à sa mort en 1862.

Il met au point en 1811, pour l'étude de la polarisation de la lumière à travers les cristaux (9), un montage polarimétrique qu'il conserve ensuite à quelques améliorations près. Le polariseur est un miroir, adapté sur une monture qui tourne à frottement doux à l'une des extrémités d'un tube métallique (10). Son inclinaison sur l'axe du tube est réglable à l'aide d'un petit cercle, de manière à ce que le rayon réfléchi, dirigé suivant cet axe, soit polarisé rectilignement. L'autre extrémité du tube porte une monture semblable à la précédente. Sa rotation est repérable, à l'aide d'un index, sur un cercle gradué. De plus cette monture porte un

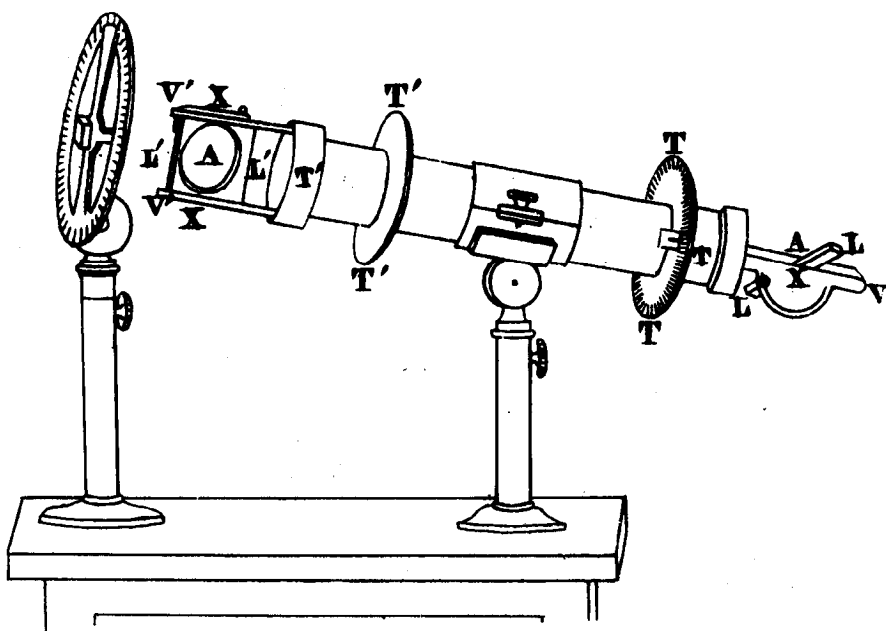
(7) E. MASCART, « *Traité d'optique* », t. II, Gauthier-Villars, Paris, 1891, p. 247.

(8) F. ARAGO, « *Mémoire sur une modification remarquable qu'éprouvent les rayons lumineux dans leur passage à travers certains corps diaphanes, et sur quelques autres nouveaux phénomènes d'optique* », Mém. de l'Inst., 1811, t. 12, p. 93-134.

(9) J.-B. BIOT, « *Mémoire sur de nouveaux rapports qui existent entre la réflexion et la polarisation de la lumière par les corps cristallisés* », Mém. de l'Inst., 1^{re} partie, 1811, p. 135-280.

(10) Parmi différentes matières, BIOT a plusieurs fois utilisé l'obsidienne pour fabriquer ses miroirs. C'est un verre naturel d'origine volcanique qui a servi au même usage à différents peuples anciens, aux Mayas par exemple.

disque annulaire, inclinable d'un angle connu autour d'une perpendiculaire à l'axe du tube. C'est sur cet anneau que se fixe la lame cristalline à étudier. L'analyseur est un prisme de spath achromatisé, solidaire d'un cercle divisé. Quand BIOT, par la suite, étudiera des liquides, le tube métallique du montage, initialement destiné à éviter les lumières parasites, servira à accueillir les tubes remplis des liquides actifs examinés (figure). Si le physicien a toujours conservé le miroir comme dispositif polariseur, il a employé successivement différents analyseurs : un miroir dans son premier montage de 1811, un spath, puis différents types de prismes biréfringents. Il en est de même de ses contemporains. Le prisme inventé par le physicien anglais W. NICOL en 1828 a été de plus en plus fréquemment utilisé, tant comme polariseur que comme analyseur.



Montage de BIOT.

Mais les physiciens du XIX^e siècle ont inventé quantité d'autres éléments de montages polarimétriques : prismes de Wol-

LASTON, de ROCHON, plus anciens ; prismes de GLAN, GLAZEBROOK, AHRENS, DE SÉNARMONT, FOUCAULT ; montage de NÖRREMBERG... (11).

La technique expérimentale de BIOT est la suivante : il commence par régler le polariseur. En l'absence du cristal actif, il tourne l'analyseur jusqu'à obtenir — pour une couleur donnée — le minimum de l'image extraordinaire. Il fixe alors le cristal et tourne l'analyseur pour retrouver ce minimum. La rotation de l'analyseur de l'une à l'autre position lui donne la modification apportée par le cristal. Un peu plus tard, il remplacera la lumière plurichromatique initiale par une lumière rouge, obtenue grâce à un filtre de cette couleur prêté par ARAGO. La méthode de BIOT a été assez largement utilisée par ses contemporains avant d'être supplantée par le polarimètre à pénombre de L. LAURENT en 1874 (12).

G. BRUHAT écrit : « Nous avons déjà dit que certaines substances, placées sur le trajet d'un faisceau de lumière polarisée, faisaient tourner le plan de polarisation : les polarimètres sont des appareils destinés à mesurer la valeur de cette rotation. Le problème de la polarimétrie se réduit donc à la détermination de l'azimut d'une vibration rectiligne » (13). Il s'agit là d'un énoncé « post-fresnellien ». BIOT, partisan de l'hypothèse corpusculaire en 1811 et sans doute jusqu'à la fin de sa vie, pense pour sa part repérer la direction de l'axe des molécules lumineuses après qu'elles aient traversé le quartz. Il essaye d'ailleurs de bâtir une théorie dite de la « polarisation mobile » qui rende compte des nouveaux phénomènes découverts. Contradictoire, compliquée et confuse (14), cette théorie confrontée, rapidement au succès des travaux de FRESNEL, a été bien vite abandonnée, y compris par ceux qui restaient newtoniens. L'on sait que FRESNEL, après avoir expliqué divers phénomènes (et notamment la diffraction) en supposant la vibration lumineuse longitudinale par rapport à la direction de propagation de l'onde, a démontré en 1821 qu'elle est transversale. Il envisage, au moins dès 1818,

(11) Voir :

- G. BRUHAT, « *Traité de polarimétrie* », Ed. de la Revue d'optique, Paris, 1930, p. 39-60,
- J. ROSMORDUC, « *La polarisation rotatoire naturelle, de la structure de la lumière à celle des molécules* », thèse, Brest, 1980, p. 209-237.

(12) L. LAURENT, « *Nouveau saccharimètre* », Journal de Physique, 1874, t. 3, p. 183-186.

(13) G. BRUHAT, op. cité note (11), p. 61.

(14) MASCART la qualifiera ultérieurement d' « échafaudage pénible », op. cité note (7), p. 11.

une explication de la polarisation rotatoire (15). Son interprétation définitive, celle que l'optique ondulatoire classique a conservé depuis lors, il la formule en 1822 (16) et la reprend en 1824 (17) dans un texte que VERDET a qualifié de « *couronnement de l'œuvre scientifique de Fresnel* » (18).

Ceci étant et malgré ses erreurs théoriques, c'est le patient et minutieux BIOT qui a établi les lois expérimentales de la polarisation rotatoire telles que nous les connaissons : proportionnalité de la rotation à l'épaisseur de substance active traversée, 1812 (19) ; variation de la rotation avec la couleur et décroissance du violet au rouge, 1812 (20), qu'il traduira ultérieurement de manière plus précise en écrivant : « *Il ne restait donc qu'à comparer les valeurs absolues des rotations dans chaque plaque pour les différents rayons simples. En le faisant, je reconnus qu'elles étaient réciproquement proportionnelles aux carrés des longueurs de leurs accès, ou aux carrés des longueurs de leurs vibrations dans le système des ondes* » (21).

En 1815, BIOT découvre, en partie fortuitement, que certains liquides sont, eux aussi, actifs. Ces liquides sont l'huile de térébenthine, « *l'huile essentielle de laurier* », « *l'huile essentielle de*

(15) A. FRESNEL, « *Mémoire sur les couleurs développées dans les fluides homogènes par la lumière polarisée* », « *Œuvres complètes d'Augustin FRESNEL* », t. I, Paris, 1866, p. 655-683.

(16) A. FRESNEL, « *Second Mémoire sur la double-réfraction que les rayons lumineux éprouvent en traversant les aiguilles de cristal de roche suivant des directions parallèles à l'axe* », « *Œuvres complètes...* », t. I, p. 731-751.

(17) A. FRESNEL, « *Second Mémoire sur la double-réfraction* », « *Œuvres complètes...* », t. II, Paris, 1868, p. 479-596.

(18) « *Œuvres complètes d'Augustin Fresnel* », note (b), p. 479. VERDET a été l'un des commentateurs de ces œuvres au moment de leur parution.

(19) J.-B. BIOT, « *Mémoire sur un nouveau genre d'oscillation que les molécules de lumière éprouvent en traversant certains cristaux* », *Mém. de l'Inst.*, 1812, t. 13, p. 1-371.

(20) J.-B. BIOT, « *Mémoire sur un nouveau genre d'oscillation que les molécules de lumière éprouvent en traversant certains cristaux* », *Mém. de l'Inst.*, 1812, t. 13, p. 256-257.

(21) J.-B. BIOT, « *Mémoire sur la polarisation circulaire et sur ses applications à la chimie organique* », *Mém. de l'Acad. des Sci.*, 1835, t. 13, p. 39-175.

citron », la dissolution d'alcool dans le camphre. SEEBECK découvre le même phénomène dans des solutions de sucre (22).

Autre fait important : *Biot met en évidence l'existence de deux sortes de quartz, l'une qui provoque une rotation de « l'axe de polarisation » de la lumière vers la droite, l'autre vers la gauche* (23).

L'ORIGINE DU POUVOIR ROTATOIRE.

Les créateurs de la cristallographie — WALLÉRIUS, ROMÉ DE L'ISLE et HAÛY notamment — ont considéré la biréfringence optique comme l'une des particularités possibles de certains cristaux. Ils n'en ont pas pour autant établi de rapport entre cette propriété et la structure des matériaux concernés (24). BUFFON, l'attribue à une structure lamellaire de ces milieux (25).

BIOT se penche attentivement sur le sujet, considérant que « ... ces phénomènes, lorsqu'ils se manifestent dans les corps solides avec les caractères de continuité qui leur sont propres, attestent l'existence d'un mode d'arrangement pareillement continu et fixe ; en un mot ils décèlent un système cristallin intérieur ; ils peuvent, en conséquence, servir pour constater cet état des corps... » (26).

Il va agir de même à l'égard de la polarisation rotatoire. A propos du quartz, il pense déjà que ses effets rotatoires traduisent des caractéristiques de sa constitution. Mais l'indice significatif est, pour lui, l'activité optique de certains liquides et notamment de certaines solutions. Il avance alors l'idée que, dans ce cas, la propriété est d'origine moléculaire. Le phénomène,

(22) J.-B. BIOT, « *Phénomènes de polarisation successive, observés dans les fluides homogènes* », Bull. de la Société Philomatique de Paris, 1815, p. 190-192.

Il y a eu une polémique entre BIOT et SEEBECK au sujet de la découverte de la polarisation rotatoire des liquides, chacun d'eux s'en attribuant la paternité. En ce qui concerne les solutions sucrées, de l'aveu même de BIOT, elle doit être attribuée au Physicien allemand.

(23) J.-B. BIOT, op. cité note (19), p. 262-263.

(24) Voir H. METZGER, « *La genèse de la science des cristaux* », rééd., A. Blanchard, Paris, 1969.

(25) G.-L.-L. de BUFFON, « *Les Minéraux* » dans « *Œuvres complètes de BUFFON* », t. VII, rééd., Paris, 1819, p. 395-96 et 405-408.

(26) J.-B. BIOT, « *Mémoire sur l'utilité des lois de polarisation de la lumière, pour reconnaître l'état de cristallisation et de combinaison, dans un grand nombre de cas où le système cristallin n'est pas immédiatement observable* », Mém. de l'Acad. des Sci., t. I, 1816, p. 275-346.

écrit-il, est dû à « ... une faculté propre à ces molécules (*) indépendamment de leur état d'agrégation » (27) [(*) celles du matériau actif]. Il démontre expérimentalement que, dans un mélange de plusieurs solutions actives, la rotation dépend d'une part des concentrations respectives des différentes substances, d'autre part de leur pouvoir rotatoire propre (28), ce qui, selon lui, achève « ... de prouver que la faculté de faire tourner les axes de polarisation appartient aux particules mêmes des substances qui en jouissent » (29). A noter qu'il en viendra ultérieurement, à partir de ce même type d'expériences, à définir ce qu'il nommera le « pouvoir rotatoire moléculaire » des corps (30). En attendant, il s'emploie à vérifier, dans le cas de l'essence de térébenthine, que la propriété existe encore quand le produit est à l'état de vapeur. Non sans risques, d'ailleurs, le montage ayant fini par exploser, déclenchant un incendie des locaux utilisés (31). Et BIOT, imperturbable, de conclure : « Cette dernière et importante expérience, en confirmant toutes les indications que nous avons tirées des précédentes, achève de montrer que le singulier pouvoir que certaines substances possèdent de faire tourner les axes de polarisation des rayons lumineux est une faculté individuelle à leurs particules ; faculté qu'elles ne peuvent perdre que lorsqu'elles cessent d'être elles-mêmes, par leur décomposition » (32).

Un élément nouveau va être apporté au dossier par J.-F. W. HERSCHELL. Examinant avec soin les cristaux de quartz, il découvre en 1820 l'existence de facettes qui sont, selon les cris-

(27) J.-B. BIOT, « Mémoire sur les rotations que certaines substances impriment aux axes de polarisation des rayons lumineux », Mém. de l'Acad. des Sci., t. II, 1817, p. 41-136.

Le concept de « molécule » n'a pas, chez BIOT, la signification que nous lui donnons aujourd'hui et qui est issue de l'évolution de la chimie pendant tout le XIX^e siècle. Les contemporains de BIOT, d'ailleurs, utilisent indifféremment « molécule », « corpuscule », « particule », etc., à l'exception peut-être d'« atome » lequel implique une prise de position en faveur d'une théorie atomique encore dans les limbes et très controversée.

(28) Id., p. 115-120.

(29) Ib., p. 119.

(30) J.-B. BIOT, « Méthodes mathématiques et expérimentales pour discerner les mélanges et les combinaisons chimiques définies ou non définies, qui agissent sur la lumière polarisée ; suivies d'applications aux combinaisons de l'acide tartrique avec l'eau, l'alcool et l'esprit de bois », Mém. de l'Acad. des Sci., t. 15, 1838, p. 93-279.

(31) J.-B. BIOT, op. cité note (27), p. 130-132.

(32) Id., p. 131-132.

taux, différemment disposées. Elles sont inclinées tantôt d'un côté, tantôt du côté opposé. De leur direction dépend le sens du pouvoir rotatoire du cristal. Si ces facettes, dénommées « *plagièdres* » par HÄÛY, sont inclinées vers la droite, le cristal est généralement dextrogyre. Dans le cas opposé, il est lévogyre (33). Même si BIOT a ultérieurement montré que la règle esquissée par HERSCHELL souffre des exceptions, elle n'en a pas moins marqué une étape importante de l'étude du problème. La question a été reprise par la suite par DELAFOSSE, BIOT et plusieurs autres physiciens (34). GAUDIN a réussi en 1839 à fondre du quartz et BIOT a alors démontré que, dans cet état, il est inactif, ce qui a ensuite amené PASTEUR à admettre « ... *que le cristal ne doit pas son hémiedrie, comme l'acide tartrique, à l'arrangement des atomes dans la molécule chimique, mais à l'arrangement des molécules physiques dans le cristal total...* » (35).

PASTEUR ET LA DISSYMETRIE MOLECULAIRE.

L'avancée décisive vient des travaux de PASTEUR sur l'acide tartrique et les tartrates.

L'histoire de la découverte de ces substances est en elle-même assez curieuse. Le dépôt qui se forme dans les tonneaux de vin, toujours communément appelé « *tartre* » dans les régions viticoles de France, a été recueilli par les alchimistes du Moyen Age. Par cristallisations successives dans l'eau, ils en extrayaient une matière blanche, baptisée « *crème de tartre* » ou encore « *pierre de vin* » (36). Les chimistes du XVIII^e siècle s'y intéressent. MARGGRAF lui ajoute de la chaux, déclenchant ainsi une réaction qui donne un composé nouveau. SCHEELE fait, en 1769, agir de l'acide sulfurique sur ce dernier produit et obtient un acide qu'il nomme « *acidum tartari* ». C'est l'acide tartrique, que ROUELLE LE JEUNE fabrique en 1771. Il est utilisé comme médicament et — surtout — pour fixer la couleur des textiles (37). Il ne faut pas

(33) J.-F.-W. HERSCHELL, « *On the rotation impressed by plates of Rock Crystal on the planes of polarization of the rays of light, as connected with certain particularities in its crystallisation* », Cambridge Phil. Soc. Trans., I, 1822, p. 43-52.

(34) Voir E. VERDET, « *Leçons d'optique physique* », Paris, 1869, p. 286-288.

(35) M. DELÉPINE, « *Isomérisme optique* », dans V. GRIGNARD et coll., « *Traité de chimie organique* », t. I, Paris, Masson, 1935, p. 857.

(36) N. LÉMERY, « *Cours de chimie* », Paris, 1713, p. 686-687, cité par F. DAGOGNET, « *Méthodes et doctrine dans l'œuvre de Pasteur* », P.U.F., Paris, 1967, p. 38-39 - « *tartre* » vient de l'arabe « *tartar* ».

(37) Voir J. NICOLLE, « *Pasteur - Sa vie/sa méthode/ses découvertes* », Marabout, Paris-Verviers, 1969, p. 43-47.

oublier le rôle important joué par la chimie des colorants (notamment ceux qui étaient employés par l'industrie textile) dans l'essor de la chimie fin XVIII^e et début XIX^e siècles.

En 1819, un fabricant alsacien d'acide tartrique, M. KESTNER, obtient, en traitant des tartrates dans son usine de Thann, des cristaux qu'il croit être d'acide oxalique. GAY-LUSSAC les analyse en 1826 et constate qu'ils ont les mêmes propriétés chimiques que ceux de l'acide tartrique mais quelques propriétés physiques (grosseur, solubilité...) différentes. Il baptise « *acide racémique* » la nouvelle substance en 1828 (38). BERZÉLIUS analyse les différents composés en 1830, démontre que les compositions des acides tartrique et racémique sont identiques et qu'ils ont même poids atomique, ce qui contribue à sa formulation du concept d' « *isomérisie* » (39). Il change à cette occasion l'appellation du second qui devient « *l'acide paratartrique* ».

Selon BIOT, c'est HERSCHELL qui a découvert les propriétés rotatoires de tartrates, en l'occurrence ceux de potassium et de sodium. BIOT lui-même les étudie, en 1835, ainsi que l'acide tartrique en solution qu'il reconnaît être également actif et dextrogyre, de même que la plupart de ses sels, à quelques exceptions près de quelques sels qui sont lévogyres (le tartrate d'alumine, par exemple) (40). En 1838, il démontre que, par contre, l'acide paratartrique et ses sels sont inactifs (41).

PASTEUR, en grande partie sous l'influence de BIOT, consacre à la question un travail de recherche dans le cadre de la préparation de ses thèses de doctorat de physique et chimie (42). Il pose dans l'introduction : « ... je regarde comme extrêmement probable que la disposition mystérieuse, inconnue, des molécules physiques, dans un cristal entier et fini de quartz, se retrouve

(38) De « *racemus* », raisin en latin.

J.-L. DE GAY-LUSSAC, « *Note sur un nouvel acide* », notice lue à l'Acad. Roy. des Sci., le 22-11-1826 ; voir M. DELÉPINE, op. cité note (35), p. 843-911 et J. NICOLLE, op. cité note (37).

(39) Cité par J. NICOLLE, op. cité note (37), p. 45-46.

(40) J.-B. BIOT, op. cité note (21).

(41) J.-B. BIOT, « *Sur l'emploi de la lumière polarisée pour manifester les différences des combinaisons isomériques* », C.R. de l'Acad. des Sci., t. VI, 1838, p. 663-669.

(42) Présentées à la Faculté des Sciences de Paris le 23 août 1847. Le sujet de la thèse de physique était le suivant : 1) « *Etude des phénomènes relatifs à la polarisation rotatoire des liquides* ». 2) « *Application de la polarisation rotatoire des liquides à la solution de diverses questions de chimie* ».

dans les corps actifs, mais, cette fois, dans chaque molécule prise en particulier ; que c'est chaque molécule, prise séparément dans un corps actif, qu'il faut comparer, pour l'arrangement de ses parties, à tout un cristal fini de quartz » (43).

Poursuivant son enquête, PASTEUR examine les cristaux de tartrates et ceux de paratartrates. Il constate que « ...l'acide tartrique et toutes ses combinaisons... (ont) des formes dissymétriques... Toutes ces formes tartriques (ont) individuellement une image dans la glace qui ne leur (est) pas superposable » (44). Le savant attribue à cette particularité de structure, qui existe aussi dans le quartz et qu'il pense exister dans les molécules des combinaisons tartriques, la responsabilité du pouvoir rotatoire. L'acide paratartrique et ses sels ne le possédant pas, PASTEUR suppose logiquement que leurs cristaux ne présentent pas cette dissymétrie. « ...la dissymétrie de la forme du tartrate correspondra à sa dissymétrie optique ; l'absence de dissymétrie de la forme dans le paratartrate correspondra à l'inactivité de ce sel sur le plan de la lumière polarisée, à son indifférence optique » (45). Il constate effectivement que les cristaux de tartrate de soude et d'ammoniaque examinés portent « ...les petites facettes accusatrices de la dissymétrie » (46). Mais, à son grand étonnement, il découvre que les cristaux du paratartrate correspondant les portent également. « L'idée heureuse me vint », écrit-il, d'orienter mes cristaux par rapport à un plan perpendiculaire à l'observateur, et alors je vis que dans cette masse confuse des cristaux du paratartrate il y en avait deux sortes sous le rapport de la disposition des facettes de dissymétrie. Chez les uns, la facette de dissymétrie la plus rapprochée de mon corps s'inclinait à ma droite, relativement au plan d'orientation dont je viens de parler, tandis que, chez les autres, la facette dissymétrique s'inclinait à ma gauche. En d'autres termes, le paratartrate se présentait comme formé de deux sortes de cristaux, les uns dissymétriques à droite, les autres dissymétriques à gauche » (47).

(43) Les œuvres complètes de PASTEUR ont été publiées en 1922 par les Editions Masson, le t. I étant entièrement consacré à la dissymétrie moléculaire. Sa thèse de physique est p. 19-30 et la citation choisie, p. 21.

(44) Id., p. 370.

(45) Id., p. 372. Les phrases citées sont extraites d'une conférence intitulée « la dissymétrie moléculaire », faite par PASTEUR le 22 décembre 1883 à la Société chimique de Paris. La découverte mentionnée a été faite en 1848 et fait l'objet de plusieurs textes du t. I des Œuvres de PASTEUR (p. 60-64, 65-80, 81-82, 83-120, etc.).

(46) Id., p. 371.

(47) Id., p. 371.

PASTEUR sépare alors manuellement les deux sortes de cristaux repérés dans le paratartrate et les dissout respectivement dans de l'eau. Il vérifie que la solution obtenue est dans un cas lévogyre, dans l'autre dextrogyre. Par contre, le mélange des deux solutions est inactif. Il en déduit qu'il existe un « *acide tartrique droit* » et un « *acide tartrique gauche* ». Ce que l'on a auparavant baptisé « *acide paratartrique* » est le mélange, en quantités égales, de ces deux formes, la rotation vers la droite du plan de polarisation de la lumière introduite par une moitié des cristaux étant globalement compensée par la rotation vers la gauche introduite par l'autre moitié (48).

Les hypothèses de PASTEUR sur l'origine moléculaire du pouvoir rotatoire des solutions ont fait l'objet de multiples expériences de vérification ultérieure sur les acides malique et aspartique et leurs sels, sur leurs combinaisons, sur le formiate de strontiane, le glucose, etc. (49). Elles ont été confirmées par plusieurs commissions nommées par l'Académie des Sciences, notamment celles composées de REGNAULT, BALARD, DUMAS et BIOT en 1848 (50) et 1849 (51), de CHEVREUL, DUMAS, REGNAULT, BALARD et BIOT en 1850 (52)... Et on peut dire que l'évolution, tant de la physique que de la chimie depuis un siècle, a encore conforté la théorie issue des travaux de PASTEUR. BRUHAT énonce ainsi ce qu'il appelle la « *loi de Pasteur* » : « *Quand l'arrangement des atomes dans une molécule est tel que la molécule n'est pas superposable à son image dans une glace, la substance correspondante peut exister sous deux formes différentes, douées de pouvoir rotatoire, et inverses optiques l'une de l'autre* » (53).

CONSEQUENCES DES DECOUVERTES DE PASTEUR.

PASTEUR démontre que la dissymétrie énantiomorphe peut être celle du cristal seul — dans le quartz et le cinabre, par exemple — ou celle de la molécule. DESCLOITZEAUX a par ailleurs, en 1857, montré qu'il existait des corps organiques comme le sulfate de strychnine, possédant à la fois le pouvoir rotatoire cristal-

(48) Après cette découverte, PASTEUR abandonnera le terme « *paratartrique* » pour reprendre celui de « *racémique* », toujours utilisé.

(49) Voir « *Œuvres de Pasteur* », t. I, p. 121-124, 125-154, 155-159, 160-188, 189-197, 198-202, 203-241...

(50) Rapport publié p. 415-423 du t. I des « *Œuvres de Pasteur* ».

(51) Id., p. 424-435.

(52) Id., p. 436-444.

(53) G. BRUHAT, op. cité note (11), p. 209.

lin et le pouvoir rotatoire moléculaire (54). Le cristal — ou la molécule — n'a ni plan, ni centre de symétrie car, s'il en avait, il serait superposable à son image dans un miroir. Il peut par contre posséder des axes de symétrie. PASTEUR cite parmi les figures répondant à cette condition : l'escalier tournant, une tige à feuilles insérées en spirales, une vis, une main, un tétraèdre irrégulier, une oreille, un œil, une coquille spiralee... (55).

La stéréochimie, créée séparément en 1874 par VAN'T HOFF et LE BELL, a puisé des arguments dans la théorie de la dissymétrie moléculaire. L'idée de la structure tétraédrique du carbone — inspirée par les travaux antérieurs de WISLICENTIUS, KÉKULÉ, COUPER, PATERNO, BOUTLEROV... — provient surtout de considérations relatives à l'insuffisance des formules chimiques planes. PASTEUR, en citant le tétraèdre irrégulier parmi les formes énantiomorphiques possibles, a toutefois facilité l'essor de cette science (56). Et la propriété rotatoire est aujourd'hui l'un des outils d'investigation de la chimie organique.

Les travaux de PASTEUR ont aussi débouché sur des connaissances plus générales relatives à la symétrie dans les phénomènes physiques, connaissances qui ont donné lieu à l'un des chapitres les plus intéressants de l'œuvre de Pierre CURIE (57). L'un des prolongements les plus controversés des études sur la dissymétrie moléculaire reste le rapport que certains ont établi entre l'existence de cette propriété et l'origine organique de la matière qui la possède. « Messieurs », déclare PASTEUR, « *une particularité singulière concerne la dissymétrie moléculaire. On trouve la dissymétrie établie dans un très grand nombre de principes immédiats des animaux et des végétaux, notamment dans les principes immédiats essentiels nécessaires à la vie. Tous les produits, pour ainsi dire, de l'œuf et de la graine sont dissymétriques.*

Il existe, sans doute, chez les animaux et les végétaux des principes immédiats, tels que l'urée et l'acide oxalique qui ne

(54) M. DELÉPINE, op. cité note (35), p. 857.

(55) « Œuvres de Pasteur », t. I, p. 329, 372-74...

(56) Voir :

- M. DELÉPINE, « La théorie du carbone asymétrique », Bull. de la Soc. Franç. de Chimie, 1925, 4, 37, p. 167-236,
- E.-L. ELIEL, F. BASOLO, « Éléments de stéréochimie », trad. franç., Ediscience, Paris, 1970, p. 1-8,
- J. JACQUES, « La naissance de l'idée de structure chimique et les savants du XIX^e siècle », Conf. du Palais de la Découverte, série D, n° 38, nov. 1955.

(57) Voir « Œuvres de Pierre Curie », Paris, 1908, p. 6-55.

sont pas dissymétriques ; mais ce sont des produits de seconde main, en quelque sorte, comparables à nos produits de laboratoire chez lesquels la dissymétrie est absente.

En d'autres termes, lorsque le rayon de lumière solaire vient à frapper une feuille verte et que le carbone de l'acide carbonique, l'hydrogène de l'eau, l'azote de l'ammoniaque et l'oxygène de cet acide carbonique et de cette eau forment des composés chimiques et que la plante grandit, ce sont des corps dissymétriques qui prennent naissance. Vous, au contraire, tout habiles chimistes que vous êtes, quand vous unissez par mille manières ces mêmes éléments, vous faites toujours des produits dépourvus de dissymétrie moléculaire... » (58).

Les expériences de PASTEUR lui-même, et celles de quelques autres savants du XIX^e siècle, ont effectivement montré que les synthèses en laboratoire, partant de produits eux-mêmes inactifs, ne conduisaient jamais qu'à un produit de synthèse inactif, contenant en égale quantité la forme droite et la forme gauche de la substance, c'est-à-dire à un racémique. Pour obtenir séparément l'une des deux formes, il faut soit partir d'un matériau lui-même actif, soit faire intervenir certains corps actifs, soit intervenir soi-même dans le processus (par exemple en triant les cristaux obtenus). Au contraire, dans le monde vivant, c'est l'une seulement des deux formes — et très souvent la même —, qui apparaît dans la majorité des cas. Certains courants « vitalistes » du XIX^e siècle ont affirmé qu'il s'agissait d'une preuve de l'existence d'une barrière infranchissable entre la matière minérale, et la matière organique, l'origine de cette dernière étant due à une mystérieuse « force vitale », propre à la Vie. PASTEUR a vainement tenté de parvenir à réaliser cette « synthèse asymétrique ». Ses positions philosophiques à ce propos, tout en étant relativement fluctuantes, ne l'ont jamais amené à soutenir les thèses de ceux qui, utilisant de plus sa démonstration de l'impossibilité de la « génération spontanée », avaient essayé de faire de son œuvre la caution scientifique de leur théorie (59).

Il faut dire que le problème de cette « synthèse asymétrique », s'il a reçu aujourd'hui quelques éléments ponctuels de réponse, reste sans solution satisfaisante et demeure du domaine des recherches contemporaines. Un argument de plus en faveur de « l'importance de la chiralité dans la chimie du monde vivant », pour reprendre l'intitulé du nouveau programme de terminale D.

(58) L. PASTEUR, op. cité note (45), p. 372-74.

(59) Voir J.-P. MATHIEU, « La synthèse asymétrique », Hermann, Paris, 1935.

BIBLIOGRAPHIE

-
- P. ARNAUD, J. COUDERT et L. LE GUILLY. — « *La stéréochimie en classes de première S et terminale D* », Société Française de Chimie, janvier 1984.
 - G. BRUHAT. — « *Traité de polarimétrie* », Ed. de la Revue d'optique, Paris, 1930.
 - A. CHAPPERT. — « *E.-L. Malus (1775-1812) et la théorie corpusculaire de la lumière* », Vrin, Paris, 1977.
 - M. DELÉPINE. — « *Isomérisation optique* » dans V. Grignard et coll., « *Traité de chimie organique* », t. I, Paris, Masson, 1935, p. 843-911.
 - O. DURUPHTY. — « *Isomérisation optique* », B.U.P. n° 648, novembre 1982, p. 163-172.
 - E.-L. ELIEL, F. BASOLO. — « *Eléments de stéréochimie* », trad. franç., Ediscience, Paris, 1970.
 - B. MAITTE. — « *La lumière* », Ed. du Seuil, Paris, 1981.
 - J.-P. MATHIEU. — « *La synthèse asymétrique* », Hermann, Paris, 1935 - « *Les théories moléculaires du pouvoir rotatoire naturel* », Gauthier-Villars, Paris, 1946.
 - H. METZGER. — « *La genèse de la science des cristaux* », rééd., A. Blanchard, Paris, 1969.
 - J. NICOLLE. — « *Pasteur - Sa vie/sa méthode/ses découvertes* », Marabout, Paris, Verviers, 1969.
 - L. PASTEUR. — « *Œuvres de Pasteur* », t. I « *La dissymétrie moléculaire* », Masson, Paris, 1922.
 - J. ROSMORDUC. — « *De Thalès à Einstein - Histoire de la physique et de la chimie* », Ed. Etudes Vivantes, Paris, Montréal, 1979 - « *La polarisation rotatoire naturelle, de la structure de la lumière à celle des molécules* », thèse, Brest, 1980 et A. Blanchard, Paris, 1983.
-