

Le problème de la structure en chimie organique

Autor(en): **Fétizon, M.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft. Wissenschaftlicher und administrativer Teil = Actes de la Société Helvétique des Sciences Naturelles. Partie scientifique et administrative = Atti della Società Elvetica di Scienze Naturali**

Band (Jahr): **154 (1974)**

PDF erstellt am: **23.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-90709>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

2. Le problème de la structure en chimie organique

M. Fétizon (Université de Paris-Sud, 91405 Orsay, France)

Les humoristes, qui dessinent un chimiste au travail, n'ont garde d'oublier la cornue, et, sur le tableau noir, quelques formules ésotériques, comme H_2O , H_2SO_4 : ces deux traits suffisent, semble-t-il, à caractériser ce genre de chercheur.

Bien sûr, la cornue n'est qu'un symbole: elle est devenue méconnaissable, et son lointain modèle classique ne se trouve plus guère que chez certains antiquaires. Par contre, l'idée de structure moléculaire est si fondamentale que le caricaturiste, par souci de simplification, la retient seule. Elle est à la base de la Chimie moderne: c'est elle qui permet de classer les innombrables substances organiques¹ et d'étudier les mécanismes des réactions. C'est la connaissance de la structure qui a fait de la Chimie une science, pourvue de lois générales, capable d'expliquer et de prévoir. Tout ceci paraît aujourd'hui bien naturel: ces idées n'ont pourtant été acceptées que bien tardivement, et avec beaucoup de réticences.

Pendant longtemps, la Chimie, ou pour mieux dire, l'Alchimie, était une science de mage: personne, sauf les initiés, n'en pouvait pénétrer le langage, qui, à défaut d'être précis, ne manquait pas d'une certaine poésie. La liqueur fumante de Libavius sonne tout de même mieux à l'oreille que sa traduction moderne tétrachlorure d'étain. C'était, en somme, le parler des sorcières de Macbeth, occupées à composer quelque drogue curative...

D'ailleurs, à l'époque de Shakespeare, Bacon ne prenait pas les chimistes très au sérieux: «Chymicorum autem genus, ex paucis experimentis fornacis philosophiam constituerunt phantasticam et ad pauca spectantem²» [1].

Une «force vitale», assurait-on, est nécessaire à l'élaboration des substances chimiques par les êtres vivants. Cette opinion a prévalu jusqu'au milieu du XIX^e siècle. La synthèse de l'urée par Wöhler en 1828,

¹ On appelait autrefois «Chimie organique» l'étude des propriétés des corps élaborés par les organismes vivants. Avec les progrès de la synthèse, ce vaste domaine s'est considérablement étendu, et la Chimie organique est maintenant la chimie des dérivés du carbone, naturels ou non. Les frontières avec la Chimie biorganique ou la Biochimie sont purement artificielles, et, d'ailleurs, bien difficiles à définir.

² Quant à la race des chimistes, à partir de quelques expériences avec des fourneaux, elle a fondé une philosophie imaginaire, qui ne s'applique à rien.

puis celle de l'acide acétique par Kolbe en 1845, à partir de composés typiquement minéraux, ne l'ont pas sérieusement entamée. Cette attitude a eu comme principal résultat une croyance dans le caractère particulier de la Chimie organique, qui ne pouvait être de même nature que la Chimie minérale ou biorganique, croyance qui a laissé des traces visibles aujourd'hui encore dans la division classique de l'enseignement. De plus, l'analyse seule était légitime, comme en témoigne cette profession de foi de Laurent en 1836: «Les chimistes font converger les composés hydrocarbonés vers des combinaisons de plus en plus simples, en suivant une marche inverse de celle de la nature végétale.»

Vers 1850, deux courants de pensée se manifestaient: celui des grands prêtres de la force vitale, que Berzelius commençait à tempérer³, et celui des jeunes – car il y eut des jeunes à toutes les époques – matérialistes pour la plupart, pour lesquels une conception aussi résolument métaphysique était inacceptable. Il y eut des escarmouches, puis de violents combats, d'où les imprécations homériques n'étaient pas exclues: on en trouve des échos dans la littérature chimique de l'époque. L'ange exterminateur a été ici Berthelot: pour prouver l'inanité du concept de force vitale, il a préparé, à partir de 1853, par voie uniquement synthétique, de nombreux produits organiques, comme le méthanol, l'acétylène ou le benzène.

La portée de ces travaux a été immense: une chimie rationnelle, basée sur la synthèse, était dès lors possible.

Et la notion de structure dans tout cela? Elle était passée provisoirement au second plan des préoccupations. Dumas avait perfectionné les méthodes d'analyse, et on se bornait à caractériser chaque nouveau composé par sa formule brute, qui reflétait sa composition centésimale.

Cependant, pour Berzelius, auteur de la théorie dualistique, les substances organiques ou minérales étaient constituées de «radicaux», supposés isolables au moins dans certains cas, et liés par des forces de nature électrique. C'était en somme une généralisation des idées de Faraday, dont les travaux sur l'électrolyse étaient bien connus, et une première tentative d'unification: les lois de la Chimie seraient les mêmes, quelle que soit l'origine des substances étudiées.

Cette hypothèse a été à l'origine de nombreuses recherches, qui n'avaient plus pour seul but l'analyse des substances organiques, c'est-à-dire leur destruction à peine contrôlée, mais déjà leur transformation.

Une moisson d'observations nouvelles en a résulté: l'un des mémoires les plus importants à cet égard a été celui de Liebig et Wöhler, en 1832 [3], qui ont pu transformer l'essence d'amandes amères (benzaldéhyde) en chlorure de benzoyle par action du chlore, et remplacer le chlore par divers groupes, par des réactions qui étaient déjà connues en Chimie minérale.

³ Si l'on entend par là (la force vitale) une force chimique particulière, inhérente à la nature vivante, on commet une erreur: on substitue, comme dans tant d'autres cas, un mot à une idée, et on s'en contente sans essayer de rien approfondir [2].

Très rapidement, on s'est aperçu que les propriétés de certaines substances avaient un air de parenté plus ou moins net. On le savait depuis longtemps pour les acides dont les molécules étaient réputées pointues⁴ d'après Lemery, et qui avaient donné lieu à diverses remarques intéressantes. Ainsi les acides changent la coloration de nombreux « principes » naturels, comme la teinture de tournesol ou le sirop de violette, et réagissent avec effervescence sur la craie.

De cette manière, des substances d'aspect très différent, comme l'acide du vinaigre (Essigsäure, ou acide acétique) et celui du benjoin (acide benzoïque) pouvaient être rangées dans la même catégorie.

Ces observations ne sont pas restées longtemps isolées. Ainsi, l'esprit de vin est connu depuis la plus haute Antiquité: la Bible relate l'un de ses premiers méfaits, mais il n'est pas sûr que Noé ait été un novateur.

On savait depuis longtemps (XIII^e siècle) que l'esprit de vin, traité par l'acide sulfurique, conduit à un produit très volatil, ou éther. En essayant de remplacer l'acide sulfurique par d'autres acides, on avait préparé, un peu au hasard des circonstances, différents « éthers ». Par exemple, avec l'acide chlorhydrique, Basile Valentin, au XV^e siècle, avait obtenu le « spiritus salis et vini », retrouvé plus tard de manière indépendante (Glauber, 1648; Gay Lussac, 1810) sous le nom d'éther chlorhydrique. Avec l'acide acétique, le Comte de Louraguais préparait l'« éther acétique » en 1759, et notait qu'à la différence de l'éther sulfurique, l'éther acétique chauffé avec la soude diluée redonne l'acide acétique et l'esprit de vin.

En 1818, Chevreul observe que le « blanc de baleine », traité par la soude diluée, conduit également à un acide nouveau, qu'il appelle margarique et à un corps neutre, l'éthyl. Dans les mêmes conditions, de nombreux corps gras fournissent des acides et un corps neutre, la glycérine, ainsi appelée à cause de son goût sucré⁵. Chevreul souligne immédiatement cette parenté, et suggère que la glycérine, l'éthyl et l'esprit de vin pourraient bien avoir en commun quelque chose de très profond. Ce n'est pourtant qu'un peu plus tard que Dumas, dans son « Traité de Chimie appliquée aux arts » (1847), montre que l'esprit de vin ou alcool⁶ est le prototype d'une famille de substances caractérisées par ce que Berthelot appelle bientôt la fonction alcool [5].

Il est remarquable que cette classification des produits organiques d'après leur fonction n'a été reconnue clairement que d'une manière assez tardive. La plupart des ouvrages de l'époque retiennent bien la fonction acide ou la fonction basique (les principaux représentants étant les alcaloïdes), mais ne s'aventurent guère plus loin. Il a fallu attendre 1880 environ pour que cette idée si féconde soit admise par tous!

⁴ «... L'acidité d'une liqueur consiste dans des particules de sel pointues, lesquels (sic) sont en agitation; et je ne crois pas qu'on me conteste que l'acide n'ait des pointes, puisque toutes les expériences le montrent: il ne faut que le goûter pour tomber dans mon sentiment... » [4].

⁵ de *γλυκυσ*, doux.

⁶ De l'arabe *al quochl*, le ténu, le subtil.

Restait à caractériser cette notion de fonction par un arrangement particulier d'atomes au sein de la molécule.

Là encore, que de difficultés!

Certes, depuis longtemps – les débuts strictement analytiques de la Chimie organique avaient encouragé cette tendance – on caractérisait une substance par sa formule brute. Mais de là à considérer la plus petite quantité concevable d'un composé défini (molécule) comme formée de «grains» de carbone, d'hydrogène, d'oxygène ou d'azote, la distance paraissait infranchissable. En 1854 encore Regnault confond atome et molécule et ne ménage pas ses sarcasmes aux tenants de la toute nouvelle théorie atomique. Pourtant, selon Dumas [6], les idées d'Ampère à ce sujet ont une allure étonnamment moderne: «Pour lui, dit-il en 1836, les molécules des corps auraient une électricité constante dont elles ne pourraient se séparer, et autour de chacune d'elles se formerait une enveloppe d'électricité contraire, neutralisée à distance par celle de la molécule. Chaque molécule d'hydrogène, par exemple, renfermerait une certaine quantité d'électricité positive, qui lui serait propre, et elle serait entourée d'une espèce d'atmosphère d'électricité négative.»

Quel chemin parcouru depuis l'interprétation ingénue de Chaptal [7]: «Il a suffi à l'Être Suprême de donner aux molécules de la matière une force d'attraction réciproque pour nécessiter l'arrangement que nous présentent les corps de cet Univers⁷.»

L'expression de «structure moléculaire» a été introduite en 1861 par Butlerov [8], mais qui, particulièrement en France, pensait que cette expression désignait autre chose qu'un artifice?

Certainement pas Dumas, qui, dans ses leçons de Philosophie Chimique, déconseillait formellement la théorie atomique aux nouveaux chercheurs. «C'est avec regret, dit-il, que je vois de jeunes chimistes, si capables de faire un usage précieux de tous leurs moments, en consacrer, même une petite partie, à combiner vaguement des formules d'une manière plus ou moins probable, plus ou moins possible.»

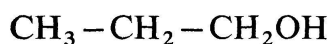
Certainement pas Berthelot non plus, qui, au faite de sa puissance, en 1876, écrivait dans la «Synthèse Chimique» que la théorie atomique n'était qu'un «système ingénieux et contesté», et que «ce serait méconnaître étrangement la philosophie des sciences naturelles et expérimentales que d'attribuer à de semblables mécanismes une portée fondamentale».

Heureusement, telle n'était pas l'opinion des jeunes chercheurs en général, ni de quelques anciens. Ainsi, le petit ouvrage de Würtz, leçons élémentaires de Chimie moderne (1871) destiné à l'enseignement, est-il écrit en notation atomique. Les concepts d'atome et de molécule sont clairement distingués. On y lit que le carbone est tétravalent, et on y trouve des formules développées, représentant l'enchaînement des atomes dans la molécule, pour un certain nombre de corps organiques.

L'un des premiers succès de la théorie atomique a été l'explication

⁷ On sent ici l'influence de la «Mécanique Céleste» de Laplace, sorte de couronnement de la théorie de l'attraction universelle de Newton.

du phénomène d'isomérisation, et la détermination du nombre d'isomères d'un corps donné. On appelle isomères deux substances distinctes qui ont la même composition centésimale et la même masse moléculaire. Ainsi, le propanol de Chancel (1853) et l'isopropanol de Friedel (1862) sont isomères, car on peut écrire deux structures différentes correspondant à la formule brute C_3H_8O (en notation moderne) et comportant le groupe fonctionnel $-O-H$, tenu pour responsable des propriétés de la fonction alcool.



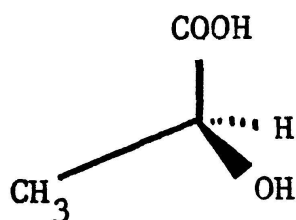
Propanol



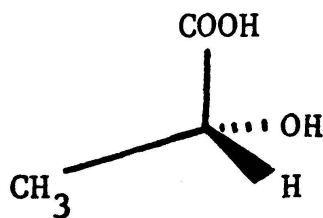
Isopropanol

Une fois reconnue la possibilité d'écrire la structure d'une molécule à l'aide d'une formule développée, il était tout naturel de penser que cette architecture moléculaire n'était pas un pur symbole à deux dimensions, mais devait pouvoir se représenter dans l'espace. A peu près simultanément, Le Bel et van't Hoff en 1874 ont montré comment on pouvait retrouver aisément toutes les isomérisations connues à l'époque à l'aide de règles simples, y compris une isomérisation d'un type plus subtil que celle existant, par exemple, entre le propanol et l'isopropanol, et qui est l'isomérisation optique.

Certaines substances d'origine naturelle ont, en solution, la curieuse propriété de faire tourner le plan de polarisation d'une lumière monochromatique. Ce phénomène était connu de Biot et de Fresnel dès 1816, mais c'est Pasteur qui, à partir de 1848, a relié, par une intuition géniale, l'activité optique et la dissymétrie moléculaire. Cette hypothèse s'interprète immédiatement dans la théorie de Le Bel et van't Hoff: pour qu'une substance soit active sur la lumière polarisée, elle doit être représentable par une structure moléculaire spatiale qui ne comporte ni plan, ni centre de symétrie. C'est le cas, par exemple, pour l'acide tartrique naturel. L'isomère à centre de symétrie, ou acide mésotartrique, est inactif. En particulier, une substance comportant un carbone substitué par quatre groupements différents possède ce que Le Bel et van't Hoff appellent un carbone asymétrique. Ainsi, l'acide lactique peut s'écrire à l'aide de deux structures, A et B, symétriques l'une de l'autre par rapport à un plan.



A



B

Si l'on a que des molécules du type A (ou du type B), on dispose d'un échantillon d'acide lactique optiquement actif. Au contraire, si on a autant de molécules A que de molécules B, l'échantillon est inactif par compensation: c'est, comme on dit, un racémique.

Les théories de Le Bel et van't Hoff, dont on vient de commémorer le centenaire, ont eu un retentissement considérable: il était juste qu'elles fussent combattues avec une âpreté et, parfois, une mauvaise foi confondantes.

Berthelot, novateur dans sa jeunesse, ennemi de la théorie atomique, leur oppose des arguments sans grande valeur, et Kolbe, autre pourfendeur de force vitale, tente de les ridiculiser, d'ailleurs sans succès. Malgré tout, cette théorie, ou stéréochimie, était encore considérée par quelques uns comme une «métaphysique illusoire» en 1901 [9].

Il est vrai qu'un problème demeurait, qui n'a été résolu que bien plus tard, en 1951. Doit-on, par exemple, attribuer la structure A ou B à l'acide lactique qui tourne le plan de polarisation de la lumière vers la droite?

Répondre à cette question pour n'importe quelle molécule optiquement active, ou, comme on dit maintenant, chirale⁸, c'est lui attribuer une configuration absolue.

Ce problème est maintenant résolu, après un demi-siècle de recherches difficiles, qu'E. Fischer, pour ne citer que les disparus, a initialement orientées et marquées de l'empreinte de son génie.

Peut-être n'est-il pas inutile d'illustrer cette rapide description de l'évolution des idées sur la structure en Chimie organique par un exemple. Dès le XVIII^e siècle, on avait isolé des calculs biliaires une substance solide, blanche, la cholestérine. Chevreul en 1815, au cours de ses investigations sur les corps gras, retrouve la cholestérine, la purifie, la caractérise par son point de fusion et sa composition centésimale, ce qui conduit à la formule brute $C_{27}H_{46}O$. Berthelot, en 1858, montre que la cholestérine donne un acétate et un benzoate, comme l'alcool ordinaire. De plus, le traitement par PCl_5 conduit à un «éther chlorhydrique» $C_{27}H_{45}Cl$, ce qui dénote un comportement analogue à celui de l'éthanol. La cholestérine est donc un alcool. Pour rappeler cette particularité, on va changer son nom en cholestérol.

En 1866, Wislicenius trouve que le cholestérol additionne une molécule de brome, comme l'éthylène: c'est donc aussi un dérivé éthylénique.

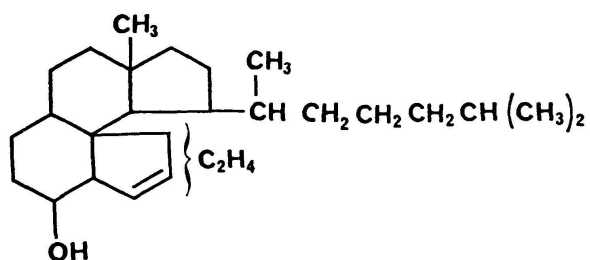
A partir de 1903, Diels et Windaus en Allemagne ont commencé une série de travaux qui devait aboutir, près de 30 ans plus tard, à l'élucidation de la structure du cholestérol, non sans qu'une formule partielle et fautive ait été proposée en 1928 par Windaus et Wieland. C'est seulement en 1932 que la structure correcte a été établie, puis entre 1932 et 1937 la stéréochimie relative des divers carbones asymétriques (il y en a 8 et, par conséquent, $2^7 = 128$ paires d'antipodes optiques possibles) et, enfin en 1951, la configuration absolue.

⁸ du grec *χείρ*, main.

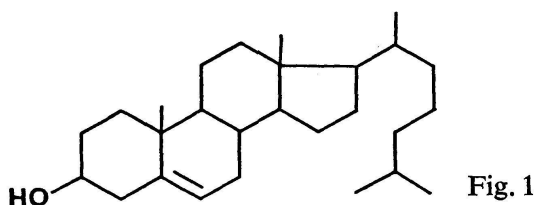
La synthèse totale a été magistralement réalisée par Woodward en 1952. On s'est posé enfin, et on a résolu la question de la formation du cholestérol dans les cellules vivantes, c'est-à-dire de sa biosynthèse. Mais c'est là le début d'une autre bien longue histoire...

Heureusement, la détermination de la structure de molécules, même beaucoup plus complexes que le cholestérol, ne prend plus un siècle et demi actuellement. L'introduction des méthodes physiques modernes, telles que la diffraction des rayons X, la résonance magnétique nucléaire, la spectrométrie de masse a transformé l'antique épopée en une affaire qui, le plus souvent, est de la pure routine.

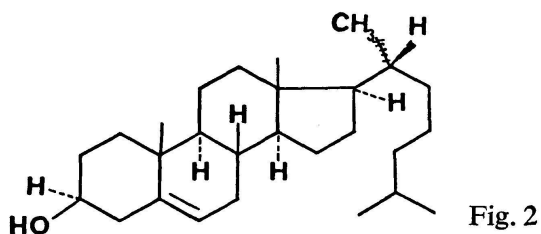
Cholesterol
Structure
Wieland (1928) Windau (1928)



Structure révisée
Diels (1932) Wieland (1932)



Cholesterol
Configuration absolue 1951



Bibliographie

1. F. Bacon, *Novum Organum* 1, 54 (1620).
2. J. Berzelius, *Traité de Chimie*, Paris 1849.
3. J. Liebig et L. Wöhler, *Liebig's Annalen*, 1832, 3, 249.
4. N. Lemery, *Cours de Chymie*, XII^e édition, Lyon 1724, p. 22.
5. M. Berthelot, *Ann. Chimie et Phys.*, 1856, 47, 351.
6. J. B. Dumas, *Leçons de Philosophie Chimique*, texte édition 1878 d'une Conférence du 11 juin 1836, p. 450.
7. C. Chaptal, *Elements de Chimie*, Paris 1803.
8. A. Butlerov, *Zeitschrift für Chem. und Pharm.*, 1861, 553.
9. G. Wyrouboff, *Bull. Soc. Franc. Minéral.*, 1901, 24, 77.