

Les méthodes physiques dans le *Traité*

Leur expression et leur impact dans l'histoire postérieure de la chimie organique

Jacques Metzger



Cet article s'inscrit dans la série publiée suite à la conférence du club Histoire de la chimie qui s'est tenue à Lyon le 19 juin 2003, consacrée à Victor Grignard et au *Traité de Chimie organique* (voir *L'Act. Chim.*, **2004**, 275, p. 35).

Résumé

Le *Traité de Chimie organique* de Victor Grignard, publié entre 1931 et 1955, comprend 23 volumes. La première partie du tome II décrit les méthodes physiques employées pour l'identification, l'analyse structurale et les propriétés physiques des molécules organiques. Édité en 1948, ce tome avait un choix très limité des méthodes physiques du moment, qui ont connu un développement explosif dans les 10 à 20 ans suivants. Néanmoins, les méthodes optiques, magnétiques, diélectriques développées à cette époque ont été finement analysées et ont suscité de nombreuses et utiles applications à l'analyse structurale de la chimie organique.

Mots-clés

Analyse structurale, molécules organiques, méthodes optiques, analyse magnétique, comportement diélectrique, histoire de la chimie, Grignard, *Traité de Chimie organique*.

Abstract

The physical methods developed in the *Grignard's Treatise* for the structural analysis of organic molecules, their expression and their impact in the posterior history of organic chemistry

The Grignard's Treatise, published in 1931-1955, comprises 23 volumes. The first part of volume II describes the main physical methods used for the identification, structural analysis and physical properties of organic molecules. First published in 1948, this work had a limited choice of physical methods, which were explosively developed ten to twenty years later. Nevertheless the optical methods (UV, visible, IR, Raman, X-rays), the dielectric and magnetic properties of the molecules were finely analysed and prompted useful applications to structural organic chemistry.

Keywords

Structural analysis, organic molecules, optical methods, magnetic analysis, dielectric behaviour, history, *Grignard's Treatise*.

Le *Traité de Chimie organique* de Victor Grignard a été rédigé et publié sur une période de 25 ans, de 1931 à 1955. Il comporte 23 volumes dont les quatre premiers ont été publiés sous la direction scientifique de Victor Grignard, puis les suivants, en 1949, sous la direction de V. Grignard, G. Dupont et R. Locquin. Dans tous les cas, ce *Traité* forme un ensemble tout à fait valable, en dépit de l'évolution considérable de la science au cours de ces 25 années.

La première partie du tome II qu'il m'a été proposé d'analyser et qui s'intéresse aux propriétés physiques des molécules et à leur exploitation dans des recherches structurales d'analyse et de synthèse, a été publiée en 1948. Elle comporte, dans sa première partie, six chapitres consacrés à l'étude des méthodes physiques des molécules développées à l'époque (*figure 1*).

Depuis cette époque, les méthodes physiques disponibles ont connu un développement considérable qui s'est prolongé jusqu'à aujourd'hui. C'est l'une des raisons pour lesquelles le *Traité* de Victor Grignard, en ce qui

concerne les mesures physiques, a dû être complété et mis à jour. C'est l'édition des *Monographies de Chimie organique* qui a rempli ce rôle, sous la direction de A. Kirrmann, M.-M. Janot et G. Ourisson, dans les années 1957.

La partie du *Traité* qui s'intéresse aux méthodes physiques d'analyse des molécules occupe donc la première partie du tome II. Dans le premier chapitre de ce tome, E. Darmois développe les propriétés optiques des combinaisons organiques [1] et met en évidence les propriétés de la lumière au contact des corps matériels :

- la **réfraction**, qui se traduit par un changement de direction du faisceau lumineux [2],
- la **dispersion**, qui se traduit par l'étalement des couleurs par le prisme et permet de définir la longueur d'onde des radiations,
- l'**absorption**, qui correspond à une diminution de l'intensité du rayonnement en fonction de ses longueurs d'onde [3].

**PROPRIÉTÉS OPTIQUES
DES COMBINAISONS ORGANIQUES**
Par E. DARMOIS.

RÉFRACTION
Réfraction moléculaire $R_m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d}$

POLARISATION ROTATOIRE NATURELLE
GÉNÉRALITÉS SUR LA LUMIÈRE POLARISÉE

POLARISATION ROTATOIRE MAGNÉTIQUE

**STRUCTURE DES MOLÉCULES
ET SPECTRES D'ABSORPTION**

SPECTRES DANS L'ULTRA-VIOLET
ET SPECTRES DANS LE VISIBLE
Par M^{me} P. RAMART-LUCAS.

SPECTRES DANS L'INFRA-ROUGE
Par JEAN LECOMTE.

SPECTRES DE FLUORESCENCE
Par A. ANDANT.

Figure 1.

Ces propriétés sont mises à profit pour caractériser une molécule par les relations établies entre l'absorption et la constitution moléculaire.

La réfraction des molécules, facile à mesurer, se traduit par un indice de réfraction dépendant de la longueur d'onde de la lumière réfractée et dans une faible mesure, de la température. La réfraction moléculaire est définie par la relation :

$$R_m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d}$$

où n est l'indice de réfraction pour la raie D du sodium, M , la masse moléculaire du composé et d , sa densité à l'état liquide.

C'est une relation directement reliée à la structure moléculaire. Il existe en effet une systématique d'additivité d'incrément atomiques et structuraux qui permettent de comparer la réfraction moléculaire mesurée et celle que l'on peut calculer pour une molécule de formule donnée. Cette méthode, largement utilisée (1910-1955), a permis l'identification de la structure de très nombreuses molécules et la discrimination de molécules isomères, éventuellement tautomères [4].

La description de la **polarisation rotatoire naturelle** met en évidence une propriété moléculaire directement liée à la structure de la molécule. Le pouvoir rotatoire moléculaire peut en effet être analysé en termes de structure moléculaire [5-6].

Un deuxième chapitre de l'analyse des méthodes physiques est proposé par Mme P. Ramart-Lucas. Il concerne les relations entre structures des molécules et spectres d'absorption dans le visible et l'ultraviolet. Après la description du phénomène d'absorption par les molécules de photons de fréquences bien définies, avec comme conséquence l'émission d'un spectre dans le domaine UV et visible, P. Ramart-Lucas présente les mesures de cette absorption particulière par les molécules, de certaines lumières de fréquences bien définies. Elle relie ces fréquences à la structure de ces molécules, définissant en particulier les groupes chromophores comme $>C=O$, $-NO_2$

et $N=N$. Suit une étude des différents cas de molécules possédant plusieurs chromophores. L'incidence de la configuration spatiale de ces molécules sur leurs spectres d'absorption est mise en évidence et permet l'étude fine des isomères (cis-trans) et diastéréoisomères. Enfin, une relation est établie entre l'absorption d'une molécule et sa réactivité chimique. En conclusion, la méthode physique basée sur l'absorption dans l'UV et le visible des molécules permet une approche structurale de ces molécules et de leur réactivité chimique [7].

Dans un troisième chapitre, une analyse analogue des spectres dans l'infrarouge permet à J. Lecomte de préciser les relations entre spectres IR et structure moléculaire. Les bandes d'absorption sont caractéristiques de groupements chimiques comme C-H, C=C, N-H, NO_2 , C-Cl..., ce qui permet une identification au moins partielle de la structure moléculaire. A l'époque de la rédaction de ce chapitre, J. Lecomte fait remarquer que « l'application du spectre infra-rouge à l'analyse chimique constitue une acquisition relativement récente et que cette technique doit être appliquée en complément d'autres techniques comme l'absorption U-V, les spectres de fluorescence et les spectres de diffusion (effet Raman) » [8-9].

A. Andant présente une étude des spectres de fluorescence des molécules organiques, très utiles en particulier pour suivre une purification réalisée par distillation ou cristallisation fractionnées [10-11] (figure 2).

**APPLICATION DES RAYONS X
A L'ÉTUDE
DES COMPOSÉS ORGANIQUES**
Par CH. MAUGUIN

EFFET RAMAN

APPLICATIONS DE LA SPECTROGRAPHIE RAMAN
A LA CHIMIE ORGANIQUE
Par M. BOURGUEL et L. PIAUX.

**PROPRIÉTÉS DIÉLECTRIQUES
ET CONSTITUTION CHIMIQUE**
Par PAUL PASCAL.

POLARISATION MOLÉCULAIRE

**PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES
ET CONSTITUTION CHIMIQUE**
Par PAUL PASCAL

POLARISATION MAGNÉTIQUE

Figure 2.

Dans un quatrième chapitre, l'application des rayons X à l'étude des composés organiques est présentée par C. Mauguin qui montre tout le parti que l'on peut tirer des spectres de diffraction des rayons X pour la détermination de la structure des molécules [12].

Plus important encore est le chapitre concernant l'effet Raman, rédigé par M. Bourguel et L. Piaux. Cet effet de diffusion de la lumière par les molécules, découvert en 1928 par Sir Venkata Raman, permet l'attribution de raies (fréquences Raman) à l'existence dans la molécule de liaisons particulières, et de déterminer ainsi, au moins partiellement, son architecture moléculaire [13].

P. Pascal présente un chapitre consacré à l'étude des propriétés diélectriques et la constitution chimique des molécules. Une molécule placée dans un champ électrique acquiert un moment électrique propre qui est lié à sa structure moléculaire. Certaines molécules possèdent un moment propre, en dehors de tout champ électrique ; elles sont polaires ou hétéropolaires et l'orientation de leurs composants peut renseigner sur leur constitution [14].

Le quatrième chapitre, présenté également par P. Pascal, est consacré à l'étude des propriétés magnétiques et la constitution chimique des molécules. Une substance, soumise à l'action d'un champ magnétique, subit une polarisation induite. Les composés organiques qui sont pour la plupart des corps diamagnétiques subissent dans le champ une aimantation de sens inverse de celui du champ et possèdent une aimantation moléculaire susceptible d'être comparée à celle que l'on peut calculer par une additivité de constantes atomiques et structurales. Cette additivité a été exploitée pour déterminer, ou confirmer, des structures moléculaires, mais également pour déterminer des équilibres tautomères [15].

P. Pascal consacre un court chapitre à la relation du parachor et de la constitution chimique. Utilisé autrefois, le parachor est une fonction de la tension superficielle, de la densité et du poids moléculaire des espèces, qui peut être calculée par additivité pour les molécules les plus diverses. Cette propriété a été utilisée pour comparer les structures moléculaires d'isomères [16].

Tel est, succinctement résumé, le contenu des méthodes physiques du *Traité de Chimie organique* de Victor Grignard, lors de sa publication entre 1940 et 1948. Il est certain qu'à l'époque, les méthodes physiques d'analyse structurale des molécules étaient tout à fait limitées, en particulier par l'absence de la littérature anglo-saxonne pendant l'Occupation de la France (1940-1944).

Rappelons ces méthodes physiques : propriétés optiques des composés organiques : réfraction moléculaire, dispersion, absorption, polarisation rotatoire moléculaire, spectrométrie d'absorption visible et ultraviolet, spectrométrie infrarouge, spectres de fluorescence, diagrammes de rayons X, effet Raman de diffusion, propriétés diélectriques et magnétiques moléculaires, parachor.

Toutes ces méthodes ont été largement utilisées jusqu'en 1950 environ avec l'apparition de méthodes physiques plus sophistiquées comme la résonance magnétique

nucléaire, la résonance paramagnétique électronique, la spectrométrie de masse, la spectrométrie hertzienne, la dispersion rotatoire optique et le dichroïsme circulaire optique, sans parler de la chromatographie dans toutes ses applications.

Je peux moi-même témoigner de l'apport important du *Traité* dans ces méthodes physiques pour les avoir utilisées à l'occasion de la préparation de ma thèse à Nancy, soutenue en 1948, et qui avait pour objet principal l'étude expérimentale et théorique de la structure de molécules susceptibles de présenter une tautomérie.

Cependant, il est certain que l'époque de parution du *Traité* pour les méthodes physiques s'est trouvée à la veille d'une véritable révolution de ces méthodes, et c'est pour cette raison que dix ans plus tard ont été éditées les *Monographies de Chimie organique* sur le thème « Structure et propriétés moléculaires », qui traitait des méthodes physiques nouvelles.

Références

- [1] Halban H., Ebert L., *Z. Physik. Chem.*, **1924**, 112, p. 333.
- [2] Lowry T.M., Allsopp G., *Proc. Roy. Soc. A*, **1931**, 133, p. 26.
- [3] Darmais E., *C. R. Acad. Sc.*, **1921**, 172, p. 1102.
- [4] Auwers K.V., *Z. Physik. Chem. A*, **1933**, 164, p. 33 et 44.
- [5] Darmais E., *Ann. Chim. Phys.*, **1911**, 22, p. 247 ; Darmais E., *Trans. Farad. Soc.*, **1914**, 10, p. 80.
- [6] Muller P.T., Thouvenot M., *C. R. Acad. Sc.*, **1909**, 149, p. 32 ; Jacob M., *Comptes Rendus Ac. Sc.*, **1926**, 182, p. 573.
- [7] Ramart-Lucas P., Grumez M., *Bull. Soc. Chim.*, **1933**, 53, p. 14.
- [8] Donzelot P., Divoux R., *J. Phys.*, **1934**, 5, p. 357.
- [9] Cabannes J., *Ann. de Phys.*, **1932**, 18, p. 285.
- [10] Fabre R., *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **1925**, 7, p. 1034 ; George G., Bayle E., *C. R. Acad. Sc.*, **1924**, 178, p. 1895.
- [11] Stark J., *Z. Elektrochemie*, **1912**, 18, p. 1011 et **1913**, 19, p. 397.
- [12] Bernal J.D., Crowfoot D., Robinson E., Wooster N., *Annual Reports Chem. Soc.*, Londres, **1933**, 30, p. 360.
- [13] Daure D., *Ann. Phys.*, **1929**, 12, p. 375.
- [14] Lowry T.M., *Trans. Farad. Soc.*, **1923**, 19, p. 497.
- [15] Grignard V., Mingasson G., *C. R. Acad. Sc.*, **1927**, 185, p. 1552 ; Vavon G., *C. R. Acad. Sc.*, **1921**, 172, p. 1231.
- [16] Francis C., Wilson T.E., *J. Chem. Soc.*, **1913**, 103, p. 2238 ; Sugden S., *J. Chem. Soc.*, **1928**, 133, p. 410.



Jacques Metzger

est professeur émérite de la Faculté des sciences de Marseille*.

* Faculté des sciences, Avenue Escadrille Normandie-Niemen, 13013 Marseille-Saint-Jérôme.

Affiches Nobel 2003

Quelques exemplaires des affiches illustrées des prix Nobel 2003 de chimie (intitulée « Les canaux cellulaires laissent filtrer leurs secrets ») et de physique (« Des écoulements sans résistance ») sont encore disponibles au siège de la SFC.

Réalisées par The Royal Swedish Academy of Sciences, elles ont été traduites par Richard-Emmanuel Eastes, Étienne Guyon et Jean Matricon. Jolies et pédagogiques, ces affiches sont diffusées en France par la Société Française de Chimie, la Société Française de Physique et l'Union des Professeurs de Physique et de Chimie. Leur format déplié est 82 cm x 58,4 cm.

Si vous souhaitez les recevoir, envoyez une enveloppe format 32,4 x 22,9 cm, libellée à votre adresse et affranchie (1,90 euros) à l'attention de Marie-Claude Vitorge, SFC, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris.