

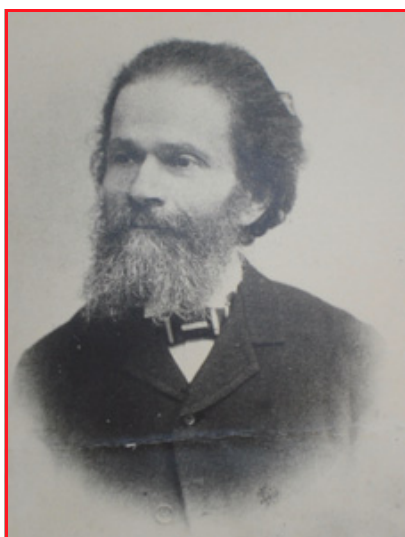
1857-2007 : 150 ans d'évolution de la chimie

Laurence Lestel et Igor Tkatchenko

Résumé	La Société Française de Chimie fête son cent cinquantième anniversaire. Cet article décrit l'évolution de la chimie pendant cette période, où s'épanouirent de nombreuses nouvelles branches de recherches, où se développèrent l'industrie chimique et des disciplines à la frontière de la chimie et de la physique, de la chimie et de la biologie, et où la chimie sut répondre au défi du développement durable.
Mots-clés	Histoire de la chimie, XIX-XX^e siècles, Société Française de Chimie, synthèse, structure, analyse, spectroscopies, industrie chimique.
Abstract	1857-2007: 150 years of chemistry evolution The French Chemical Society celebrates this year 150 years of activities. This paper recalls several aspects of the chemistry evolution during this period that witnessed the flourishing of its numerous domains, the rise of chemical industry, its increasing role at the borders with physics, biology and its essential contribution to sustainable development.
Keywords	History of chemistry, 19-20th centuries, Société Française de Chimie, synthesis, structures, analysis, spectroscopies, chemical industry.

En 1857 est créée une petite société de chimistes se réunissant à Paris. Prenant acte de sa stature nationale, elle se transforme en Société Chimique de France en 1906, puis, après avoir fusionné avec la Société de Chimie Physique, devient la Société Française de Chimie en 1984. Elle fête son cent cinquantième anniversaire cette année. À côté de ses consœurs créées en 1841 (the Chemical Society), 1867 (die Deutsche Chemische Gesellschaft), 1868 (la Société chimique russe), 1876 (the American Chemical Society) ou 1878 (la Société chimique du Japon), cette société a vu évoluer le monde de la chimie et des chimistes, de leurs connaissances et de leurs buts. Peut-on en quelques mots saisir l'ampleur de ces changements ?

En 1857, la synthèse organique est encore balbutiante. Berthelot a obtenu la formation de corps gras par la combinaison de la glycérine sur des acides en 1854, synthétise des composés organiques à partir de dérivés inorganiques (carbone et hydrogène) dans son célèbre « œuf électrique », finissant de mettre à mal le vitalisme. Son livre, *Chimie organique fondée sur la synthèse* (1860), eut un succès considérable et pose Berthelot comme le fondateur de cette discipline. Au même moment, Perkin dépose en Angleterre son brevet « Dying fabrics » (1856), qui décrit l'obtention de colorants à partir de résidus de distillation de la houille, ouvrant la voie de l'industrie de la matière colorante de synthèse. Après avoir déposé 152 brevets pour couvrir la mise au point du procédé industriel, BASF commence la production d'indigo de synthèse en 1897. Dans ces années cruciales se sont mises en place les structures qui permettront le développement de l'industrie de la chimie organique : les entreprises (BASF, Hoechst, Bayer, Ciba, Geigy, British Alizarine, les Usines du Rhône...); les laboratoires de recherche industriels,



Jacques Arnaudon (1829-1893), cofondateur et premier président de la Société Chimique de France (photo aimablement fournie par Josée Brienne-Jacques).

associés à la recherche académique ; la formation d'ingénieurs chimistes ; le génie chimique, terme introduit en Angleterre en 1887 par Davis, qui prend ensuite son essor au MIT.

Après avoir utilisé des réactions « simples » comme la nitration, la réduction ou l'oxydation de molécules organiques, les chimistes commencent à utiliser des réactions spécifiques à la chimie organique : préparation d'iodures d'alkylzinc par Frankland pour la synthèse d'hydrocarbures, synthèse de Williamson pour la préparation d'éthers, usage du sodium pour la condensation d'halogénures d'alkyle ou d'aryle par Wurtz, puis par Fittig. En 1877, Friedel et Crafts utilisent le chlorure d'aluminium anhydre comme catalyseur pour la condensation d'hydrocarbures aromatiques et d'halogénures d'alkyle. La réaction de Friedel et Crafts a permis la préparation de parfums, de produits

pharmaceutiques, de matières colorantes, puis de monomères. Modifiée afin d'être plus éco-compatible, elle est encore



aujourd'hui indispensable à l'industrie chimique. Quelques années plus tard, la réaction de Grignard (1900), qui permet l'obtention d'une très grande variété de produits organiques par réaction du magnésium avec des iodures organiques, connaîtra un engouement unique dans l'histoire de la chimie. Parmi les réactions utiles au développement de la synthèse organique, il faut citer l'utilisation de catalyseurs pour l'hydrogénation des oléfines étudiée par Sabatier et Senderens. Ces progrès de la chimie organique s'accompagnent de la mise en place de sa nomenclature lors du congrès de Genève d'avril 1892, après deux années de travail par la commission de nomenclature parisienne dirigée par Friedel.

Commence alors une compétition entre naturel et artificiel, entre produits issus de la nature, l'imitant, la dépassant. Pour comprendre les produits naturels, le chimiste les décompose puis tente leur synthèse. L'apothéose est la synthèse totale de la vitamine B12, entreprise par Woodward et son équipe à Harvard, en collaboration avec Eschenmoser de Zurich. Plus de cent chercheurs, dont Lehn, y ont participé. Elle fut achevée en onze ans et annoncée à Delhi en 1972.

Pour pallier à l'insuffisance des ressources, le chimiste trouve de nouvelles voies de synthèse : le carbonate de soude par le procédé Solvay, l'ammoniac par hydrogénation de l'azote, les hydrocarbures et le méthanol à partir du charbon. Le jeu est infini. Il s'élargit encore avec la découverte du fluor par Moissan, des gaz rares par Ramsay, des radioéléments par les Curie.

Le chimiste crée également des entités totalement nouvelles. Parmi celles-ci, les macromolécules. La chimie des polymères, qui prend son envol dans les années 1920 avec Hermann Staudinger, a conduit la communauté scientifique à proposer la synthèse de longues chaînes dont les propriétés physico-chimiques ont longtemps intrigué et ont commencé à être comprises grâce au concept de matière molle de de Gennes.

La connaissance de l'organisation de la matière molle au travers de la large palette d'interactions faibles entre molécules, non plus atomes, permet de concevoir une grande variété de matériaux artificiels aux performances améliorées, voire « intelligents », imitant les propriétés uniques de certains matériaux naturels. Elle a également favorisé le développement du domaine des cristaux liquides, ingrédients inséparables de notre vie quotidienne.

En même temps, la conception de nouvelles stratégies de synthèse et leur

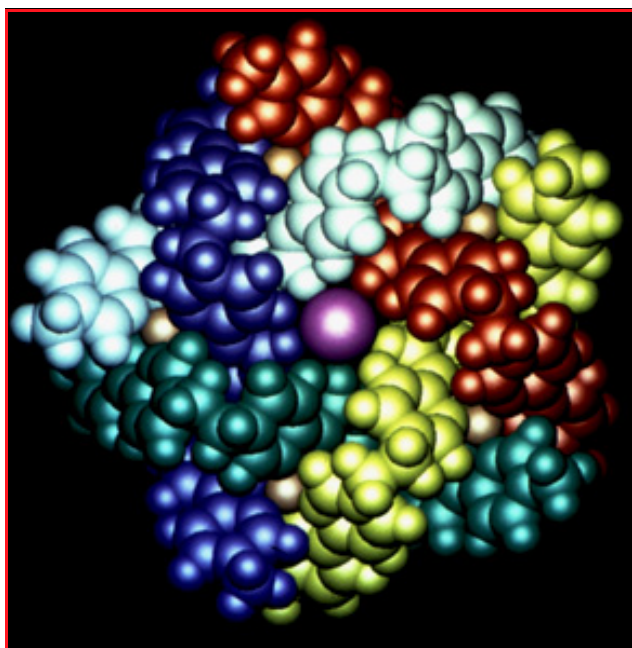
Courtesy of DuPont.



aboutissement industriel a conduit à des substituts des polymères naturels comme la soie (Nylon) et le caoutchouc (polychloroprène, polybutadiène, polyisoprène...). Plus près de nous, des matériaux nouveaux sont apparus avec l'obtention des polyesters et des polyoléfines au départ d'unités C_2-C_6 . Ces développements démontrent à nouveau la continuité existant entre recherche fondamentale et procédés industriels : l'exemple le plus éclatant est certainement la découverte des catalyseurs Ziegler-Natta, qui ont grandement contribué à l'essor de la pétrochimie.

Le développement des communications terrestres (chemin de fer, ponts métalliques) et maritimes dès la seconde moitié du XIX^e siècle, mais aussi de l'armement, a bénéficié des progrès de la métallurgie où se sont illustrés Bessemer, Thomas, Siemens et Martin pour l'obtention d'aciers à partir de la fonte, et Hall et Héroult pour l'électrolyse de l'alumine et le four à arc électrique. Cette vision scientifique de l'industrie est démontrée également par les nombreux travaux de Le Chatelier, professeur au Collège de France puis à la Sorbonne, tant pour la métallurgie que pour l'industrie des ciments. Bien que remontant au néolithique, la céramique est alors ré-examinée d'une manière beaucoup plus rationnelle conduisant à une diversification des propriétés et des applications, mais aussi à une meilleure compréhension de ces matériaux où les défauts sont à la fois inconvenients majeurs et sources de comportements originaux. La chimie du solide apparaît ainsi comme une discipline à part entière avec le congrès de Bordeaux, tenu en 1964. De chimie « dure », « mélanger et cuire », elle devient chimie douce grâce aux travaux notamment de Rouxel et Livage qui abordent, l'un le traitement chimique de matériaux préformés, l'autre l'élaboration de structures par des étapes contrôlées à partir de composés en solution (sol-gel). Substances naturelles et produits de synthèse se retrouvent encore une fois intrinsèquement liés lors de la répllication de structures comme les architectures minérales des diatomées ! Une approche complémentaire concerne les matériaux microporeux, sources de catalyseurs « à sélectivité de forme », de membranes, voire dans ses versions les plus élaborées « MOFs », de pièges et réservoirs d'espèces moléculaires.

L'exploration de nouvelles sources de produits naturels qui peuvent avoir des structures étonnantes, au nombre impressionnant de centres chiraux, montre la diversité des structures moléculaires, macromoléculaires et inorganiques. Un Alsacien, Werner, en proposant des arrangements spatiaux d'entités moléculaires autour d'un cation métallique pour décrire les complexes de coordination, a jeté les fondations de l'organisation à une échelle supramoléculaire. Un autre Alsacien, Lehn, a développé ce concept qui conduit, d'une manière raisonnée, de la chimie supramoléculaire à l'auto-organisation, puis à l'auto-assemblage d'entités de plus en plus complexes. La nature, en s'appuyant sur l'immense variété des modes de liaisons et d'interactions ion-ion, ion-molécule, molécule-molécule, a exploité cette notion qui mène à la complexité et finalement au vivant, capable d'auto-répllication. Cette démarche suggère que si ces interactions peuvent se défaire comme se faire, une réelle *chimie*



Entrelacs moléculaires (image aimablement fournie par Jean-Marie Lehn).

dynamique constitutive est à l'œuvre, fournissant des structures originales capables d'auto-réparation, une autre propriété liée au vivant.

Baucoup de ces développements n'auraient pas eu lieu si la structure des molécules organiques n'avait pas été comprise. C'est en 1858 que Kekulé propose de décrire les molécules organiques par leurs enchaînements carbonés, le carbone étant tétravalent. La même année, Couper, qui travaille chez Wurtz à Paris, présente devant la jeune Société Chimique de Paris ses idées sur les « forces d'attraction » qui existent entre les différents éléments d'une molécule organique, en fait les liaisons entre atomes. Les formules de Couper sont reprises par Meyer en Allemagne, par Boutlerov en France, qui propose le terme de « structure chimique » en 1864 « pour désigner l'enchaînement chimique ou la façon dont les atomes sont reliés entre eux dans un corps composé. » La même année, apparaît l'écriture chimique moderne, grâce à Brown qui représente les atomes par leurs symboles et chaque liaison par un trait. En 1874 est proposée la représentation tétraédrique du carbone, par van't Hoff et Le Bel, qui ouvre la voie des représentations tridimensionnelles des molécules organiques. On comprend ainsi pourquoi des corps de formules apparemment identiques sont en fait dissymétriques et dévient différemment la lumière. Si « seuls les produits nés sous l'influence de la vie sont dissymétriques, [...] tous les corps préparés dans nos laboratoires sont symétriques », nous dit Pasteur. Cependant, en 1894, Fischer, qui étudie la stéréospécificité des enzymes, déduit de ses observations la relation structurale « clé-serrure » entre un sucre et l'enzyme le transformant. Prelog, Kagan et bien d'autres sauront plus tard utiliser tous les raffinements de la synthèse asymétrique pour synthétiser des composés optiquement actifs.

Chacun d'entre nous se fait une représentation claire de l'atome chimique. Nous en avons oublié la très forte opposition à l'atome en France au XIX^e siècle. À cette époque, l'atome était un concept théorique introduit par

Dalton au début du XIX^e et adopté par l'ensemble de la communauté chimique au congrès de Karlsruhe de septembre 1860. En 1877, l'Académie des sciences fut le témoin d'une violente dispute entre Berthelot, opposé à l'atome, et Wurtz, défenseur de l'atomisme. Wurtz et ses nombreux élèves firent de la Société Chimique de Paris et de son *Bulletin* un véritable « camp retranché de l'atomisme » en France, ce qui leur permit petit à petit de convertir les chimistes français. Puis Bohr applique la théorie quantique au modèle de l'atome planétaire proposé par Rutherford en 1911. Pour décrire la liaison chimique, Lewis et Kossel développent en 1916 la règle de l'octet, basée sur le nombre d'électrons des couches externes. Hückel en Allemagne et Mulliken aux États-Unis proposent des interprétations mathématiques de la liaison chimique, à l'aide des orbitales moléculaires. C'est cependant Pauling qui sera le porteur de cette nouvelle approche de la liaison chimique, en introduisant l'hybridation des orbitales du carbone dans un article de 1931 et en publiant son fameux livre *The nature of the chemical bond* en 1939. Si cette période représente l'âge d'or de la liaison covalente, d'autres types d'interactions sont cependant déjà prises en compte, comme les liaisons datives introduites par Werner, les interactions de Lewis ou les liaisons faibles de type van der Waals que l'on retrouve dans la matière molle. La mise en évidence de la liaison hydrogène, illustrée par les travaux de Pimentel, a puissamment contribué à comprendre les interactions mises en jeu dans les systèmes biologiques : rappelons que la structure de l'ADN est gouvernée par les liaisons hydrogène que l'on retrouve également en chimie supramoléculaire. Parallèlement à cette diversité des modes de liaison, l'introduction de nouveaux concepts, le perfectionnement des moyens mathématiques, puis informatiques a conduit à des outils descriptifs puis prédictifs de ces liaisons, des propriétés qui en découlent. Quarante ans après les bases jetées par Schrödinger, les travaux de Hartree et Fock, puis de Kohn et de Pople débouchent sur des outils comme la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), maintenant incontournables pour expliquer propriétés physiques et chimiques.

Parallèlement au développement de cette écriture qui fait de la chimie une science qui possède son propre alphabet, le désir de compréhension de la réactivité chimique était également très fort. À la suite des travaux fondateurs de Carnot puis de Kelvin et Clausius, les développements de la thermodynamique ont conduit à la naissance de la chimie physique, confluence de la chimie et de la physique, où s'illustrèrent Le Chatelier, Gibbs, Arrhenius, van't Hoff et Ostwald, qui étaient le plus souvent autant chimistes que physiciens : Ostwald n'a-t-il pas mis au point le procédé d'oxydation de l'ammoniac ? Il est intéressant de noter les différences subtiles qui sont apparues depuis entre « physical chemistry » et « chemical physics », surtout si l'on considère les champs d'études microscopiques et maintenant nanoscopiques, où une nouvelle réactivité chimique est en train de naître. La chimie physique, comme les sciences analytiques, irrigue toutes les disciplines de la chimie et les jeunes générations négligent souvent son importance : elle est par exemple derrière la synthèse organique avec la classification de ses réactions fondamentales établie par Ingold !

Ces grandes avancées en chimie n'auraient pas eu lieu si les chimistes n'avaient élargi la palette des instruments analytiques à leur disposition, repoussant petit à petit les limites



Système RMN très haut champ à 800 MHz (18 Tesla).
© Bruker BioSpin.

de détection et les échelles temporelles. L'analyse centésimale introduite par Lavoisier et Priestley, Gay-Lussac et Thenard, Berzelius, Dumas, Liebig et Pregl, pour ne citer que les contributeurs les plus importants, a été complétée par l'analyse isotopique et la détermination des masses exactes des molécules par spectrométrie de masse à haute résolution. L'analyse séparative a connu des développements extraordinaires avec l'invention de la chromatographie par Tswett, un botaniste russe au nom prédestiné. Même si elle n'est vraiment utilisée par les chimistes que trente ans plus tard, pour la séparation de carotènes par Kuhn en 1931, la période après-guerre voit la généralisation de cette technique et de ses nombreuses alternatives récompensée par le prix Nobel de 1958 à Sanger. L'industrie pharmaceutique a su exploiter ces techniques séparatives pour obtenir des composés optiquement actifs à partir des mélanges racémiques.

Les spectroscopies d'émission et d'absorption s'appliquent maintenant à une gamme de fréquences extrêmement large fournissant des informations sur la structure et le mouvement des édifices chimiques. Ce développement va de pair avec une maîtrise grandissante des technologies nécessaires : Beckmann introduit ainsi en 1939 le premier spectrophotomètre UV-visible qui permet à Woodward d'accomplir sa thèse en un an (les premières règles de Woodward...). La spectrométrie de masse connaît un essor considérable, retombée du projet Manhattan. De même, l'accès aux radiofréquences de plus en plus élevées, l'utilisation de champs magnétiques de plus en plus intenses, ont profité aux techniques de résonance magnétique pour conduire par exemple aux spectromètres RMN à 1 GHz capables de résoudre la structure de protéines de plusieurs dizaines de milliers de dalton. Enfin, les ressources informatiques contemporaines ont permis de systématiser le recours aux transformations de Fourier en RMN, IR, RPE, spectrométrie de masse, etc.

La découverte des rayons X à l'aube du XX^e siècle a également contribué à la connaissance de la structure cristalline de molécules de plus en plus complexes. De fait, le développement de sources intenses et focalisées (rayonnement synchrotron), de détecteurs bidimensionnels

(une retombée des travaux de Charpak...) et de puissants outils de calcul complètent heureusement les études spectroscopiques de molécules et macromolécules.

Être toujours insatisfait, le chimiste cherche également à voir directement l'objet de ses études. Le développement de lentilles magnétiques a permis de visualiser par microscopie électronique des objets nanométriques et sub-nanométriques. La microscopie électronique par balayage a été primordiale pour le développement des matériaux et l'étude de leur comportement. Une étape nouvelle a été franchie avec les travaux de Rohrer et Binnig sur le microscope à effet tunnel (STM, « scanning tunneling microscopy ») et ses dérivés qui permettent l'observation à l'échelle atomique et l'écriture à cette échelle... en employant des atomes. Enfin, en utilisant des paquets cohérents d'électrons engendrés au moyen d'impulsions laser femtoseconde, Zewail parvient à unir les domaines spatial et temporel, ce qui permet avec un microscope électronique à haute résolution d'analyser la structure dynamique de matériaux inorganiques, organiques et biologiques, sans dommage pour les objets.

L'essor prodigieux du laser a largement ouvert le champ des études incluant le temps comme quatrième dimension. L'exploration du « Femtoland » par Zewail, associée à la modélisation des processus mis en jeu, offre des perspectives extraordinaires pour la compréhension de la réactivité chimique. D'autres méthodologies avec d'autres échelles de temps permettent également d'accéder à divers types d'événements chimiques. Ainsi, la voltamétrie cyclique aux très grandes vitesses de balayage contribue aux études mécanistiques de systèmes électroactifs ; le rayonnement synchrotron autorise des expériences de diffraction des rayons X résolues dans le temps, etc.

Assistons-nous à la naissance d'une chimie virtuelle ? Il faut espérer qu'elle ne fait que compléter la palette de la chimie. Pour revenir à Berthelot, rappelons en conclusion sa phrase « *Le chimiste crée l'objet de son étude.* » Les objets deviennent seulement plus complexes et offrent un bel avenir à la chimie et aux chimistes.

Remerciements

Nous souhaitons remercier les membres du Club Histoire de la chimie et les rédacteurs des biographies des anciens présidents de la Société Française de Chimie.



L. Lestel

Laurence Lestel

est maître de conférence au CNAM*.

Igor Tkatchenko

est directeur de recherche CNRS émérite**.



I. Tkatchenko

* Conservatoire National des Arts et Métiers, CDHTE, case I-161, 5 rue du Vertbois, 75003 Paris.
Courriel : lestel@cnam.fr

** CNRS-Université de Bourgogne/ICM/SymCat, 9 avenue Alain Savary, 21078 Dijon Cedex.
Courriel : tkatchen@u-bourgogne.fr