

La chimie française vers les mécanismes réactionnels (1800-1930)

Loïc Leclercq

Cet article est dédié au professeur Michel Bataille, à l'occasion de sa retraite de la chaire de chimie organique de l'Université d'Artois.

Remarque : les conventions d'époque sont utilisées dans cet article.

Résumé Cet article retrace l'histoire de l'arrivée des mécanismes réactionnels en France. Apparus au cours du XX^e siècle (1920-1945 pour l'Angleterre), ils finiront par être utilisés pour décrire la réactivité moléculaire. Néanmoins, en France, leur arrivée s'inscrit en deux principales étapes : la première, entre 1880 et 1930, correspondant aux mécanismes pré-électroniques, et la seconde, postérieure aux années 60, correspondant à la partie impliquant l'électronique (non traitée ici). Leur difficile percée provient à la fois du retard des chimistes français pris vis-à-vis de la théorie atomique au cours du XIX^e siècle, et également d'un point de vue « réductionniste » basé sur le rationalisme (positivisme). Cependant, les mentalités et les conceptions des Français vont évoluer jusqu'à repenser les rôles respectifs de la théorie et de l'expérience.

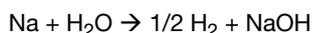
Mots-clés Mécanisme, atomes, équivalents, chimie électronique, énergétisme.

Abstract French chemistry towards mechanism of organic reactions (1800-1930)

This article describes the arrival history of electronic reactional mechanisms in France. Appeared in the course of the first quarter of the XXth century (1920-1945 in England), they will end up being used to describe molecular reactivity. However, in France, they arrived in two steps: the first, between 1880 and 1910, corresponding to pre-electronic mechanisms, and the second, in the 60's, corresponding to the party implicating electronics (untreated here). Their difficult breakthrough comes, at the same time, from the delay taken by French chemists with the atomic theory during the XIXth century, and also from a "reductionistic" point of view based on rationalism (positivism). However, French chemist's mentalities and conception are going to evolve until reconsider the respective roles of theory and experience in chemistry.

Keywords Mechanism, atoms, equivalents, electronic chemistry, energetic, history.

A fin d'imaginer les avancées de demain, il est toujours utile de comprendre comment nous sommes arrivés aux théories que nous utilisons actuellement comme références. Il est important de mentionner que, depuis l'Antiquité, l'une des premières questions des philosophes fut la description de la matière et de ses transformations. La question est fort complexe car elle fait appel à deux approches qui peuvent être considérées comme contradictoires. En effet, tout dépend du niveau où se place l'observateur : s'il est centré sur la seule observation de la transformation, l'approche est macroscopique ; une autre approche existe cependant, cette fois centrée sur l'imagination de particules constitutives (atomes) formant la matière, qui peuvent rentrer en réaction : l'approche est cette fois nanoscopique. Cependant, il a fallu franchir un certain nombre d'obstacles pour réaliser la synthèse entre ces deux points de vue. Aujourd'hui, tout chimiste reconnaît dans l'écriture suivante, l'action de l'eau sur le sodium :



L'équation chimique se lit à la fois au niveau macroscopique (*i.e.* réaction entre l'eau et le métal sodium) et au niveau nanoscopique (*i.e.* réaction entre les particules constituant les éléments mis en présence). En passant des alchimistes vers les chimistes, diverses représentations vont se succéder [1]. Ainsi, la théorie atomique est tantôt adulée, tantôt fustigée. Le début du XIX^e siècle est marqué par la

réapparition des atomes qui vont cependant devoir faire face à la théorie des équivalents. En France plus qu'ailleurs, la théorie atomique va perdurer et entraver l'apparition des mécanismes réactionnels électroniques. Le but de cet article est de replacer dans le contexte de l'époque la difficile percée des mécanismes réactionnels en chimie organique au cours de la période 1880-1930. Mais pour bien comprendre l'origine et les problèmes rencontrés par les chimistes français dans l'adoption des mécanismes, l'étude de la période 1800-1900 est également nécessaire. Ainsi, le présent article s'articule en quatre parties. Les deux premières rappelleront respectivement les problèmes théoriques qui ont divisé les chimistes au cours du XIX^e siècle et l'apparition des concepts clés pour la description des mécanismes pré-électroniques. La troisième, couvrant la période s'étalant de 1880 à 1910, permettra de mieux cerner l'approche pré-électronique des mécanismes en France. Enfin, la dernière partie mentionnera l'apparition des mécanismes dits électroniques dans la communauté scientifique internationale (1900-1930) et le scepticisme des Français à leur égard.

Le XIX^e siècle : la structure de la matière en question

La théorie des équivalents, créée entre 1777 et 1802 par Carl-Friedrich Wenzel (1740-1793) et Jeremias Benjamin

Richter (1762-1807), est basée sur la théorie des sels. Richter montre que les quantités de bases nécessaires à la neutralisation du même poids d'acide renferment la même quantité d'oxygène. Par conséquent, il existe un rapport massique entre la quantité d'oxygène et celle d'acide. La théorie des équivalents est ensuite redéfinie en 1814 par William Hyde Wollaston (1766-1828), comme la quantité pondérale d'un corps qui s'unit à un gramme d'hydrogène (par exemple 8 g d'oxygène s'unissent avec 1 g d'hydrogène pour former de l'eau). Jusque-là, dans cette théorie, les différents corps chimiques étaient officiellement considérés comme formés de substances élémentaires palpables, sans faire cependant référence aux atomes.

« L'idée que la matière n'est pas un continu homogène, envisager qu'à échelle assez fine elle doit se résoudre en une multitude de petits éléments, remonte aux origines de la pensée scientifique et l'esprit subtil des penseurs de la Grèce antique l'avait tout naturellement rencontrée » [2]. En 1808, John Dalton (1766-1844) introduit une représentation atomique en se basant sur la théorie des équivalents de Wollaston [3]. Il propose de représenter les atomes par des cercles qui possèdent une marque distinctive au centre : l'hydrogène à l'aide d'un point, l'azote une barre, le carbone est rempli de noir (en référence au charbon), etc. (figure 1). Les corps composés sont représentés par leurs atomes constitutifs (figure 1). Bien que très astucieux, la place prise par ces schémas est importante sur le papier. Jöns Jakob Berzelius (1779-1848) propose alors d'utiliser des lettres pour les représenter – les initiales des noms latins : H pour l'hydrogène, K pour le *Kalium* (potassium), Sb pour le *Stibium* (antimoine), etc. Ainsi, grâce à Berzelius, la formule de l'eau devient HO. Pour Dalton, HO signifiant alors : une fois un gramme d'hydrogène et une fois huit grammes d'oxygène, ce qui correspondait à un atome d'hydrogène pour un atome d'oxygène.

Pour Dalton, qui publie également une table de poids atomiques, le poids de l'atome d'hydrogène est pris comme référence unitaire. On peut faire remarquer que ces poids atomiques sont assez proches de la réalité pour les petites masses, mais s'en écartent pour les plus élevés [3]. Les

atomes représentent les portions suivant lesquelles les corps se combinent, les poids atomiques se confondent alors avec les équivalents.

Le problème et l'origine de la séparation des atomes et des équivalents vont venir de la définition des poids moléculaires et de l'introduction d'une autre définition des équivalents par Louis Joseph Gay-Lussac (1778-1850). Ce dernier parle cette fois en volume (pour les gaz) : pour l'eau, on a une combinaison de deux volumes d'hydrogène pour un volume d'oxygène [4]. L'écriture de l'eau devient alors H²O qui signifiait donc en équivalents : deux fois un gramme d'hydrogène et une fois seize grammes d'oxygène. On arrive ainsi, pour une même molécule, à deux formules qui traduisent les différentes façons de les obtenir, mais nullement la structure moléculaire de l'eau ! De plus, Berzelius, reprenant les travaux de Gay-Lussac, prend pour le poids atomique de l'hydrogène le poids d'un volume de ce gaz, le poids d'un volume d'oxygène étant représenté par 100. C'est ainsi que les deux notions vont se séparer. Mais la théorie de Dalton reste couramment utilisée ou confondue avec les équivalents jusqu'à la controverse des « atomes doubles ».

Les atomes doubles sont également introduits par Berzelius. Il admet que l'hydrogène ou le chlore sont formés par des atomes doubles, unis deux à deux et indissolubles, afin de représenter l'équivalent de ces gaz observés par Gay-Lussac. Ainsi selon lui, l'eau renferme un atome d'oxygène uni à un atome double d'hydrogène et l'acide chlorhydrique renferme un atome double d'hydrogène uni à un atome double de chlore. En un mot, aucune combinaison de l'hydrogène ou du chlore ne renferme moins de deux atomes de ces éléments. Les poids atomiques des éléments gazeux représentent alors les poids atomiques relatifs en volumes et pour certains gaz de deux atomes. Cependant, si les principes de Berzelius sur les poids atomiques constituent une réelle avancée, les atomes doubles l'ont conduit à des considérations inexactes. Par exemple, une molécule d'eau renferme deux atomes d'hydrogène et un atome d'oxygène ; mais deux atomes d'hydrogène s'unissent à deux atomes de chlore. Dans cette dernière combinaison, y a-t-il la formation d'une seule molécule, comme le voulait Berzelius ? Non, car la simple juxtaposition des éléments est une erreur. En effet, il ne rapporte pas les corps au même volume de vapeur, et tandis qu'il écrivait l'eau H²O égale à deux volumes, l'acide chlorhydrique, qu'il notait H²Cl², était représenté par quatre volumes de vapeur. Ainsi, si les équivalents de l'acide chlorhydrique représentent donc des atomes, il convient de prendre pour leurs poids atomiques des nombres doubles de ceux que Berzelius avait fixés d'après la considération des volumes. Cette notion d'atomes doubles entraîne le rejet de la théorie atomique dès 1840. Christian Gmelin (1792-1860) fut le premier à la rejeter car, comme le rapporte Louis-Édouard Grimaux (1835-1900) : « s'il y a des atomes doubles dont les atomes simples ne sont pas connus, il faut rejeter les poids atomiques de ces atomes simples ; et comme le poids de ces atomes doubles est celui des équivalents, revenons à la notation en équivalents [de Wollaston] » [5]. Les formules de l'eau et de l'acide chlorhydrique redeviennent ainsi HO et HCl. Les atomes, disait-on, ne sont en définitive qu'une hypothèse ; les équivalents sont une réalité basée sur des rapports massiques. C'est le début du positivisme : se borner aux faits, rien qu'aux faits. La position positiviste sera notamment incarnée par Berthelot en France. En effet, bien que plus empirique et plus pragmatique, la théorie des équivalents ne

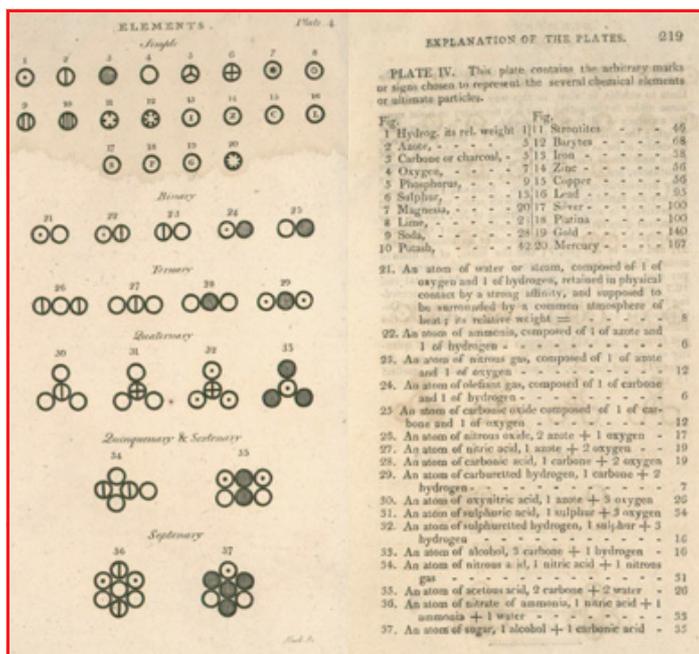


Figure 1 - Notation atomique de Dalton [3].

Encadré 1

**Équivalents et atomes :
des points de vue irréconciliables ?**

Équivalentistes

- point de vue réductionniste
- poids équivalents expérimentaux
- aucune hypothèse sur la structure du composé analysé
- symbolisme représentant les poids équivalents (interprétation des résultats bruts)
- expérimentation
 - inductivisme

Atomistes

- interprétation
- connaître la structure intime
- hypothèse sur la structure de la matière (atomes, molécules)
- symbolisme représentant la réaction et les modifications dans la structure atomique
- modélisation
- constructionnisme

Exemple de l'eau oxygénée

16 g d'oxygène + 1 g d'hydrogène
si les équivalents sont pris par rapport à l'eau HO (H = 1 et O = 8), on obtient : HO²
si l'on prend l'eau oxygénée comme référence, la formule de l'eau oxygénée sera HO et celle de l'eau H²O...

L'équation des atomistes traduit la réaction au niveau macroscopique et microscopique :
$$H_2 + O_2 = H_2O_2$$

nécessite aucune hypothèse quant à la structure de la matière par rapport à la théorie atomique (poids atomiques).

Cependant, depuis 1866, la théorie des équivalents était de nouveau « abandonnée en Angleterre, en Allemagne, en Italie, en Belgique [mais] est conservée dans l'enseignement officiel en France [où elle] est encore généralement professée » [4]. La notation atomique ne sera enseignée qu'à partir de 1893 dans l'enseignement secondaire et seulement plusieurs années après pour le supérieur. Ainsi en 1890, la théorie atomique ne fait toujours pas l'unanimité en France ! Le pays recèle un grand nombre d'anti-atomistes dans toutes les branches de la chimie, mais principalement en chimie organique. La lutte opposait les atomistes – Charles Adolphe Wurtz (1817-1884), Charles Friedel (1832-1899), Alfred Naquet (1834-1916), Paul Schützenberger (1829-1897), Armand Gautier (1837-1920), etc. – à des chimistes tels que Henri Sainte-Claire Deville (1818-1881) qui n'admettaient « ni les atomes, ni les molécules », et surtout Marcellin Berthelot (1827-1907) qui ne trouvait dans cette théorie qu'« un système ingénieux et contesté », reprochant à son collègue Wurtz de croire aux atomes comme si on pouvait les voir [6] (encadré 1). Et pourtant : « il y a vingt-cinq siècles peut-être, sur les bords de la mer divine, où le chant des aèdes venait à peine de s'éteindre, quelques philosophes enseignaient déjà que la Matière changeante est faite de grains indestructibles en mouvement incessant, Atomes que le Hasard ou le Destin auraient groupés au cours des âges selon les formes ou les corps qui nous sont familiers » [7]. Convaincu que la science peut seulement révéler des rapports entre phénomènes, Berthelot veut en rester aux équivalents qui seuls, à ses yeux, résultent de l'expérience (positivisme). Les efforts de Cannizzaro et des autres, qui permirent de rallier une majorité de chimistes organiciens à la notation atomique, n'eurent aucune influence sur Berthelot qui maintient la notation en équivalent jusqu'à la fin du XIX^e siècle en France... Ainsi, Victor Grignard (1871-1935) rapporte qu'il lui fut impossible d'obtenir des renseignements sur la notation atomique pendant ses études [8]. Le monopole de l'enseignement des équivalents et la censure dans l'enseignement supérieur étaient si grands que, pour institutionnaliser l'enseignement de la notation atomique, les rares défenseurs du système alternatif – Wurtz et Charles Lauth (1836-1913) – utilisent la création de l'École de physique et de chimie industrielle de Paris

ouverte en 1882. Cette dernière, sponsorisée par des industriels parisiens et le Conseil municipal de la ville de Paris, fut fondée en raison de l'annexion par l'Empire allemand de l'Alsace-Lorraine où était établie l'École de chimie de Mulhouse, l'une des plus prestigieuses écoles françaises de chimie de l'époque [9].

L'atome n'a pas encore tout à fait vaincu les équivalents qu'une autre lutte se dessine contre les tenants de l'énergétisme. Voici ce qu'en disait Pierre Maurice Marie Duhem (1861-1916) : « ce qu'il y a d'essentiel dans la véritable énergétique c'est qu'elle n'a besoin de recourir à aucune hypothèse » [10]. En effet, à partir des années 1880, les travaux des physiciens sur l'énergie furent exploités par de nouvelles disciplines, comme la physico-chimie et la thermodynamique chimique, auxquelles les noms de Jacobus Henricus van't Hoff (1852-1911), Josiah Willard Gibbs (1839-1903) et Wilhelm Ostwald (1853-1932) sont restés attachés. Vers la fin du XIX^e siècle, la physique se trouve impliquée dans une crise. En effet, l'évolution de la physique s'était faite, jusque-là, à partir d'une vision mécaniste du monde (modèle Newtonien). Plusieurs découvertes, la thermodynamique, la théorie cinétique des gaz et la théorie électromagnétique remirent ce modèle en question. Ostwald en Allemagne, ou Duhem en France, créent l'énergétisme (théorie qui faisait de l'énergie le concept fondamental à partir duquel tous les autres devaient être dérivés) afin d'unifier les différentes branches de la physique. L'énergétisme ne considérait la matière que comme un épiphénomène et conduisait à en nier l'existence. Ainsi en 1896, Friedel, qui préface le *Traité de chimie organique d'après les théories modernes*, retrace les péripéties ultimes de la théorie atomique face à l'énergétisme. En fait, cette préface est une réponse à un article d'Ostwald ayant pour titre « *La déroute de l'atomisme contemporain* » [11] dans lequel il dit : « impensable que dans l'oxyde de fer, le fer et l'oxygène existent encore quoique toutes leurs propriétés soit différentes. » Friedel répond : « Dans une réaction chimique, les divers corps réagissent entre eux et disparaissent en se fondant en une masse douée de diverses formes d'Énergie. C'est un non-sens que de prétendre que dans l'oxyde de fer, par exemple, le fer et l'oxygène n'existent plus, bien que la nouvelle substance obtenue n'ait plus de comparaison avec ses éléments constitutifs. Ce n'est là qu'une faiblesse de nos connaissances actuelles et de nos moyens qui fait que nous ne pouvons retirer de la « matière » que ce que nous y avons apporté, sous forme de fer et d'oxygène... Le fer dans l'oxyde de fer n'est plus du fer métallique, pas plus que l'oxygène n'est de l'oxygène gazeux ; tous deux en s'unissant, ont dégagé [de l'énergie], qui a fait des deux corps une matière nouvelle, [prête] à se résoudre en ses constituants, si on lui restitue l'énergie perdue... La manière la plus simple d'exprimer ses relations est celle employée par tous les chimistes... celle des atomistes » [12].

Ce qui manque toujours, c'est la distinction nette entre atome et molécule. Ainsi en 1860, Friedrich August Kekulé von Stradonitz (1829-1896) recense dix-neuf façons d'écrire l'acide acétique (figure 2) [13]. Kekulé et Karl Weltzien (1813-1870) organisent alors le premier congrès international de chimie de Karlsruhe les 3, 4 et 5 septembre 1860. Wurtz s'associe à ses collègues allemands pour l'organiser [14]. Certains chimistes confirmés refusent d'y participer tels Justus Liebig (1803-1873) et Friedrich Wöhler (1800-1882).

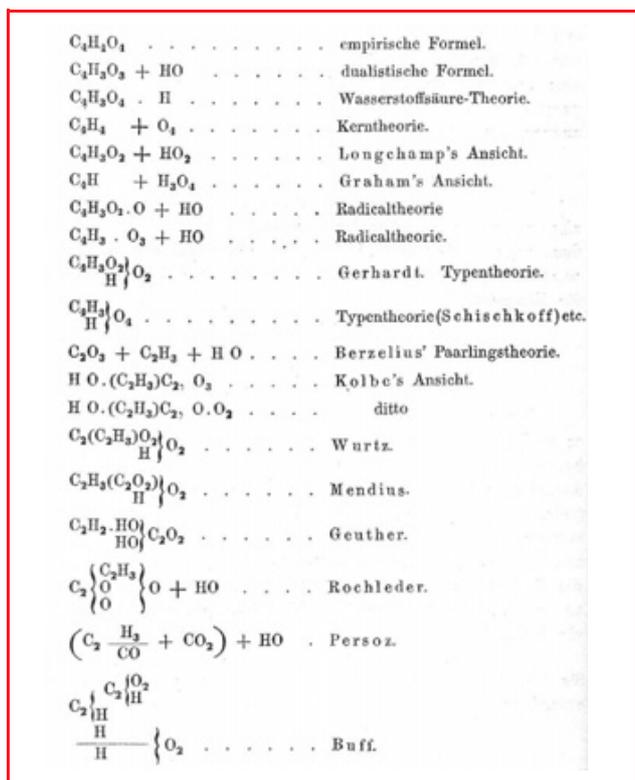


Figure 2 - Les dix-neuf formules de l'acide acétique recensées par Kekulé [13].

Durant ce congrès, il n'y a pas eu de grandes avancées, mais Stanislao Cannizzaro (1826-1910) distribua un fascicule, initialement prévu pour ses étudiants et basé sur les travaux d'Amedeo Avogadro (1776-1856), qui explique la différence entre atomes et molécules et qui marqua la plupart des participants. Ce congrès donna à Dimitri Ivanovitch Mendeleïev (1834-1907) l'idée de sa classification. Les concepts d'atomes et de molécules sont clarifiés grâce au congrès de Karlsruhe (figure 3). En marge de ces considérations théoriques, des concepts clés pour l'étude ultérieure des mécanismes vont faire leur apparition au cours du XIX^e siècle.

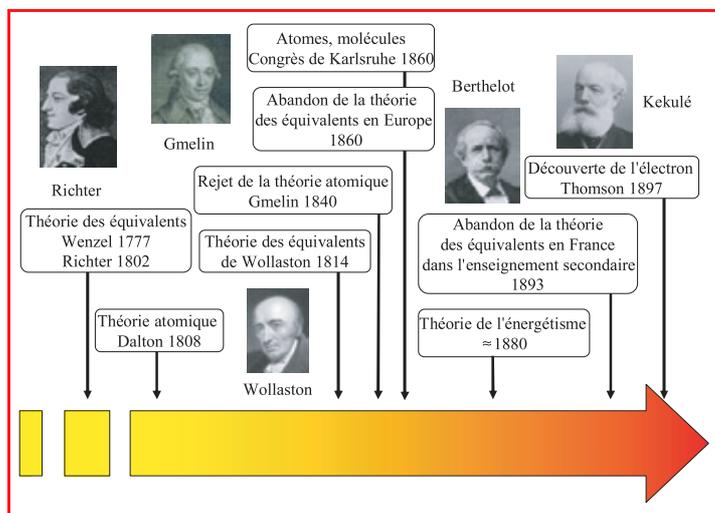


Figure 3 - Théorie des équivalents et théorie atomique (1800-1900).

L'arrivée de concepts clés au XIX^e siècle : liaisons et réactivité

En 1828, Wöhler brise la barrière entre les composés inorganiques et les substances organiques – *i.e.* synthèse de l'urée (composé organique) par chauffage du cyanate d'ammonium (composé minéral) [15]. Malgré le fait que certains chimistes lui aient objecté que l'urée est un produit excrété, et par conséquent un déchet, le résultat de cette synthèse montre clairement qu'il est possible d'obtenir par une voie synthétique un produit provenant du règne animal. La chimie organique, ainsi née, va connaître un développement fulgurant au cours du XIX^e siècle. Mais au fait, comment sont maintenus les atomes dans une molécule, par quelle « force » (liaison chimique) ?

Tentant d'expliquer l'électrolyse de l'eau, Humphrey Davy (1778-1829) suppose que les particules d'hydrogène entrant dans la composition de l'eau sont attirées par le pôle négatif de l'électrolyseur qui repousse les particules d'oxygène qui sont alors attirées par le pôle positif [16]. Ces idées vont permettre à Berzelius de développer en 1819 une théorie électrochimique élaborée qui affirme que les composés chimiques sont faits de composants chargés négativement et positivement : c'est la théorie dualistique [16]. La liaison chimique, qui était décrite jusque-là par la mécanique Newtonienne, passe vers un modèle « électrique » – c'est la naissance de la liaison ionique, qui sera cependant revisitée au début du XX^e siècle par Joseph John Thomson (1856-1940) et Walther Ludwig Julius Kossel (1888-1956) [17]. Liebig élabore une méthode pour doser le carbone et l'hydrogène dans les composés organiques [18]. Le concept est ensuite étendu à l'azote par Jean-Baptiste Dumas (1800-1884) et Auguste Laurent (1807-1853) [19]. Ces différentes découvertes donnent naissance à la théorie des types (proche des concepts modernes de groupes fonctionnels).

L'origine de la liaison de valence est due à Dumas et Laurent (1833-1840). Ils formulent la théorie de substitution après avoir observé que certains hydrogènes peuvent être remplacés par une quantité équivalente de chlore. Compte tenu de la polarité respective de ces deux éléments, la théorie de Berzelius est alors mise à mal. Le modèle de la liaison ionique ne permet donc pas d'expliquer la plupart des faits de la chimie organique. En 1852, Edward Frankland (1825-1899) parle de « capacité de saturation ». Chaque élément a ainsi une certaine capacité d'échange avec les autres éléments. En 1858, Kekulé émet le principe que les composés organiques sont constitués par des enchaînements d'atomes de carbone, ayant échangé entre eux une ou plusieurs unités de saturation (quatre saturations pour le carbone, figure 4) [20]. Entre 1858 et 1864, il développe sa théorie de la valence.

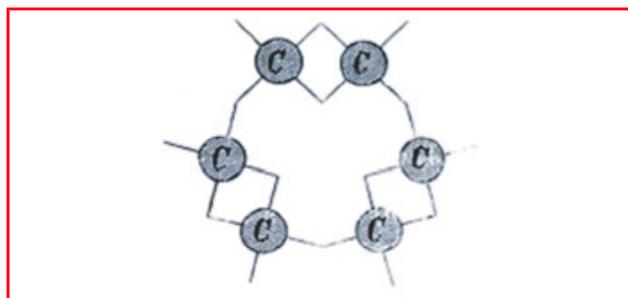
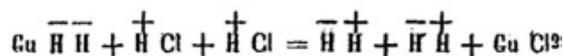


Figure 4 - Le benzène selon Kekulé [13].

Le dernier type de liaison, la liaison de coordination, est découverte par Alfred Werner (1866-1919), qui montre que des ions ou des molécules peuvent s'associer pour former des édifices moléculaires appelés complexes. À la fin du XIX^e siècle, on connaît donc trois types de liaisons : la liaison ionique, la liaison covalente et la liaison par coordination.

En parallèle de la notion de liaison chimique présentée précédemment, le problème de la « réactivité » moléculaire commence à être envisagé et la notion de radical est peu à peu introduite. Ainsi, en 1815, Gay-Lussac étudie les composés de la série du cyanogène. Il se rend compte que dans toutes ses expériences, il y a un CN qui reste inchangé : c'est le radical cyanogène [21]. En 1832, Wöhler et Liebig isolent le benzaldéhyde et observent qu'en le faisant réagir, le groupement C₇H₅O reste inchangé : c'est le radical benzoyle [22]. En 1834, Liebig constate que l'éther et l'éthanol ont une partie commune : le radical éthyle. En 1835, Dumas ajoute à la liste le radical méthyle. Ainsi, en 1839, Charles Frédéric Gerhardt (1816-1856) émet sa théorie des résidus ; lors d'une réaction chimique, il y a deux étapes : séparation des groupes atomiques (phase de séparation), et réarrangement des fragments pour former une nouvelle molécule (phase de copulation *via* des résidus) [23].

La théorie électrochimique de Berzelius va également permettre d'introduire la notion de polarité dans certaines réactions : « l'hydrogène de l'hydrure de cuivre montre une si grande tendance à s'unir à l'hydrogène de l'acide chlorhydrique par la raison qu'il se trouve dans ces deux combinaisons dans un état de polarité opposé. L'hydrogène est positif par rapport à l'hydrogène de l'hydrure de cuivre » [24] :



Cependant, des problèmes dus à la structure moléculaire bloquent toute élaboration de théories relatives à la réactivité : c'est le cas des molécules possédant des doubles liaisons. C'est en 1861 que Johann Josef Loschmidt (1821-1895) introduit le concept de double et de triple liaison (figure 5) [25].

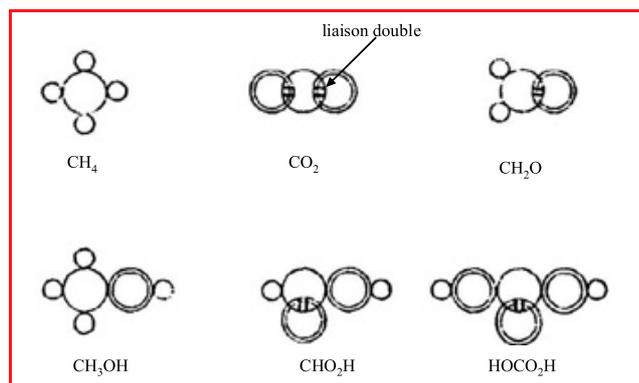


Figure 5 - Représentation moléculaire selon Loschmidt [25].

D'autres notions sont aussi développées : on parle de « lacunes » restantes sur le carbone (Kekulé), d'« atomicités latentes » (Frankland), d'« atomicité résiduelle » (Henry Armstrong (1848-1937)). La situation est telle que, vers 1880, des chimistes préfèrent ignorer ces considérations : toutes les « liaisons » sont simples ! Ce n'est qu'en 1899 que

Friedrich Karl Johannes Thiele (1865-1918) présente sa théorie de la valence partielle et tente une explication de la réactivité des molécules conjuguées : une double liaison étant la superposition d'une liaison simple et d'une liaison partielle « délocalisable », ce qui reprend la notion de « lacunes » restantes sur le carbone, introduite précédemment par Kekulé (figure 6) [26].

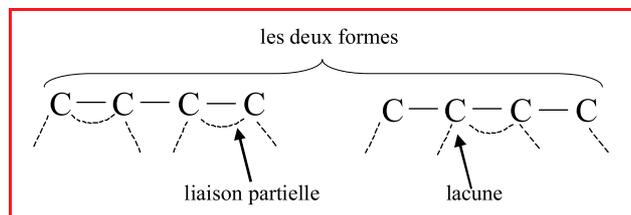


Figure 6 - Liaisons doubles dans le buta-1,3-diène selon Thiele [26].

Les concepts de liaison et de réactivité commencent donc à faire leur apparition au cours du XIX^e siècle (figure 7). Ainsi, à l'aube du XX^e siècle, la lutte entre atomes, équivalents et énergétisme touche à sa fin et la notion de mécanisme réactionnel va alors pouvoir être développée...

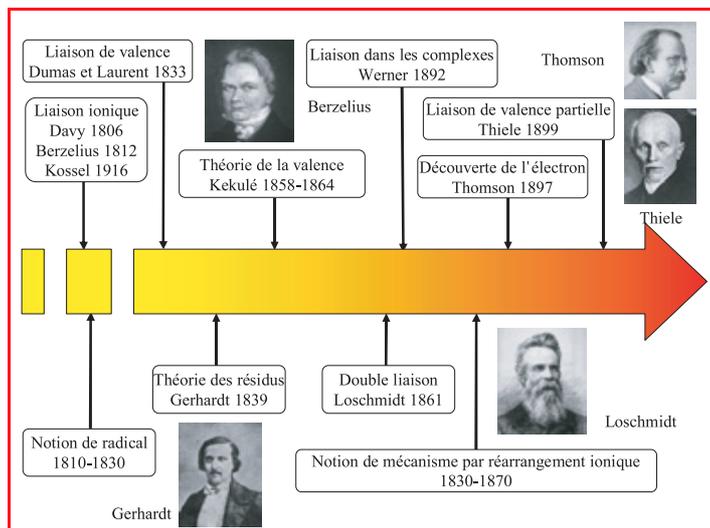


Figure 7 - Apparition des concepts clés pour l'étude des mécanismes pré-électroniques (1800-1900).

1880-1910 : triomphe des atomes et première approche des mécanismes réactionnels

« Les chimistes perçoivent chaque jour plus clairement les avantages de l'hypothèse atomique et de la notation qui en découle, et finalement les partisans de la notation des équivalents doivent de guerre lasse abandonner la lutte » [27]. Nous avons rappelé précédemment que Wurtz et Friedel sont tous deux des atomistes convaincus. À partir de 1890, l'un de leurs élèves, Auguste Béhal (1859-1941), va introduire la notation et la théorie atomique dans l'enseignement supérieur de l'École supérieure de pharmacie de Paris. « Après la célèbre querelle des équivalents et des atomes ou ceux-ci devaient triompher, la chimie organique, déjà renouée dans ses principes, devait prendre un développement considérable. C'est Wurtz, émule

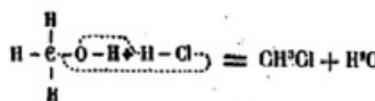
de Gerhardt et élève de Dumas, qui, puissamment, donna à ce mouvement l'impulsion [...] dont A. Béhal est le dernier représentant, animé de la chaleur d'une lutte qui avait soulevé des passions ardentes, voyait dans la chimie organique une illustration magnifique de la théorie atomique et une preuve péremptoire de la réalité des atomes » [28]. En 1896, Béhal sort le *Traité de chimie organique d'après les théories modernes* qui entraîna, avec l'évolution du contexte scientifique, la chute des derniers tenants de la théorie des équivalents. Toutefois, il est important de noter que la notation atomique est aussi adoptée par Naquet ou Gautier dans les manuels d'enseignement universitaire français et en recherche grâce aux articles de la Société chimique de Paris. Cependant, les deux notations cohabitent toujours aussi bien dans les universités que chez les éditeurs, entraînant une confusion chez les étudiants.

Le *Traité* d'Auguste Béhal fut une véritable « bible » de la chimie organique durant la première moitié du XX^e siècle, d'autant que deux autres éditions viendront l'actualiser : en 1901-1902 avec Eugène Choay (1861-1942) et en 1909-1911 avec Amand Valeur (1870-1927). Voici ce qu'en dit Friedel dans la Préface : « M. Béhal, qui a eu le mérite d'introduire le premier la notation atomique, et ce qui vaut mieux, les idées atomiques dans l'enseignement de l'École de Pharmacie, et qui est non seulement un chercheur plein d'entrain, mais un chercheur habile et heureux, a su donner à son [Traité], ce double caractère théorique et pratique » [12]. La forte personnalité de Béhal va lui permettre de convertir au « culte » de la chimie de nombreux jeunes internes en pharmacie [27], mais aussi les aînés comme le célèbre professeur Dastre, ancien élève de Claude Bernard qui « depuis la faculté des Sciences, vient timidement s'asseoir sur les gradins élevés de l'amphithéâtre, pour écouter le Professeur Béhal » [27]. Son empreinte est alors tellement forte qu'il devient le chef d'une école de pensée et l'on surnomme ses étudiants les « Béhaliens ». Il dirigea entre autres les travaux de Raymond Delaby (1891-1958), Ernest Fourneau (1872-1949), Charles Moureu (1863-1923), Marcel Sommelet (1877-1952) et Marc Tiffeneau (1873-1945) [27].

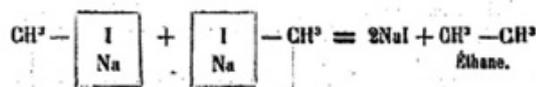
Pour faciliter la compréhension des faits et leurs enchaînements, Béhal va également utiliser de nouveaux symboles et « une nouvelle représentation qui sont alors les nouveaux outils » du chimiste organicien [27]. « [...] il serait vain et illusoire de supprimer les hypothèses et les symboles qui servent en chimie à enchaîner les faits, à représenter les transformations, à soutenir la mémoire, sans mettre en place quelque chose de plus satisfaisant. Ces hypothèses et ces symboles ont été chaque jour des guides fidèles dans la découverte de faits nouveaux, et personne ne pourrait contester l'action puissante qu'ils ont exercée pour le progrès de la chimie » [12].

Les mécanismes décrits par Béhal sont inspirés de la théorie de la valence et de la théorie des résidus. Chaque mécanisme est basé sur un processus de ruptures et de formations de liaisons. En plus de rappeler et d'élargir les notions d'intermédiaires réactionnels (isolables ou non), utilisés déjà en 1877 par son maître Friedel [29], Béhal décompose chaque mécanisme, dit complexe, en une somme de mécanismes élémentaires. Cette chimie mécanistique pré-électronique est appelée aujourd'hui vulgairement « chimie au lasso », terme introduit par Turks [30]. Pourtant, jusque dans les années 1965, les mécanismes et le symbolisme de Béhal seront utilisés dans de nombreux ouvrages de chimie organique, notamment par d'anciens étudiants [28, 31].

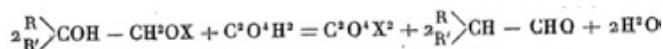
Pour mieux comprendre, regardons quelques-uns des mécanismes de Béhal. Dans le cas d'une réaction de substitution, « l'hydrogène de l'acide chlorhydrique se combine avec l'alcool pour donner de l'eau, et le chlore univalent a pris la place de l'alcool [12] », soit sous forme de schéma :



Voici le mécanisme de la réaction de Wurtz selon Béhal : « le sodium, en enlevant un atome d'iode au méthane iodé, donne naissance à un reste CH_3^- univalent ; celui-ci, ne pouvant exister à l'état de liberté [seul], sature sa valence libre par un autre reste CH_3^- et l'on obtient ainsi l'éthane [12] », soit sous forme de schéma :



L'une des forces de Béhal est de considérer les deux mécanismes précédents comme des mécanismes élémentaires qui vont servir de base aux mécanismes complexes comme cette synthèse, dite réaction de Béhal et Sommelet [32]. Publié en 1904, l'article mentionne une nouvelle voie d'accès aux aldéhydes branchés (ou aldéhydes *iso*) que seule la méthode de Darzens permettait alors d'obtenir. Le bilan de cette réaction s'écrit selon Béhal (X représente un alcoyle ou un résidu aromatique monovalent) :



Le mécanisme, proposé par Béhal et son étudiant Sommelet, est le suivant : « les acides permettent la déshydratation du monoéther d' α -glycol, qui, par perte d'une molécule d'eau, se transforme en éther oxyde d'un alcool vinylique ; l'eau réagit alors sur ce dernier pour former un hémiacétal qui passe alors sous sa forme stable d'aldéhyde » [32].

L'approche de Béhal permet donc de faciliter l'enseignement par l'utilisation d'un symbolisme, même si le mécanisme est la plupart du temps parfaitement empirique. Il convient de noter que cette contribution de Béhal n'est absolument pas connue. Par exemple, c'est à Tiffeneau que l'on attribue l'introduction des mécanismes réactionnels pré-électroniques à partir de 1906 [33]. Ce dernier ne fait qu'utiliser la méthode enseignée par son professeur (Béhal). L'œuvre de Béhal continuera donc par le biais de ces étudiants. Tiffeneau étudiera par exemple les réactions de migration [34], qu'il rationalisera en 1907 en utilisant les termes de « capacité d'affinité » et d'« aptitude migratoire ». Il distinguera également les termes « état de transition » et « intermédiaire » [33]. Les chimistes formés par Béhal vont, tout comme Tiffeneau, utiliser cette méthode de rationalisation des observations expérimentales qui perdurera en France jusqu'en 1965 dans la plupart des manuels universitaires.

À la fin du XIX^e siècle, de nombreux phénomènes radiatifs font leur apparition : i) les rayons cathodiques de William Crookes (1832-1919) apparaissent comme composés de projectiles électrisés négativement ; ii) les rayons X de Wilhelm Conrad Röntgen (1845-1923), électriquement neutres et très pénétrants ; iii) les rayons

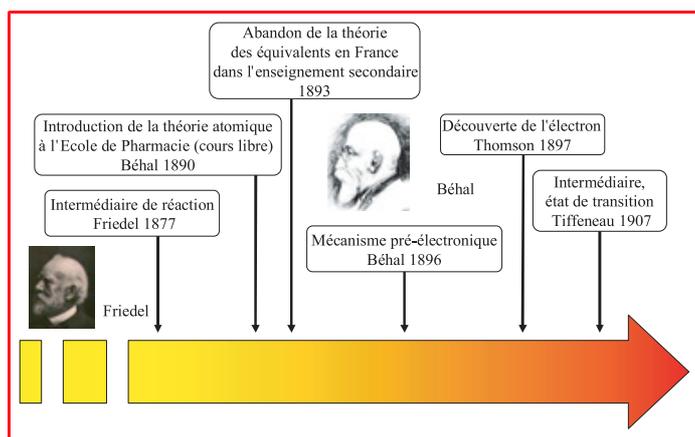


Figure 8 - Apparition des mécanismes pré-électroniques en France (1880-1910).

« uraniques » émis par un sel d'uranium, découverts en 1896 par Henri Becquerel (1852-1908). Cette dernière découverte va achever de clore le débat sur « l'existence » de l'atome. À peine la grande controverse entre atomistes et anti-atomistes est enfin close, qu'arrive la découverte d'un Anglais : celle de l'électron en 1897 par Thomson (1856-1940), en se basant sur les hypothèses de Crookes et Jean-Baptiste Perrin (1870-1942) (figure 8) [35]. L'électron va révolutionner la notion de réactivité chimique au début du XX^e siècle.

Approche cinétique et électronique des mécanismes : le doute des Français (1900-1930)

Au début du XX^e siècle, la structure de la matière ne faisant plus de doute, le problème de la réactivité chimique peut être envisagé avec la découverte de l'électron. L'histoire de la chimie électronique commence à l'aube du XX^e siècle avec la découverte des principaux intermédiaires réactionnels. En 1899, Julius Stieglitz (1867-1937) publie l'idée d'un carbocation [36]. Dès 1901, James Flack Norris (1871-1940) et Friedrich Kehrman (1864-1929) observent des solutions stables du cation triphénylméthylum [37] et Moses Gomberg (1866-1947) le radical trityle (figure 9) [38].

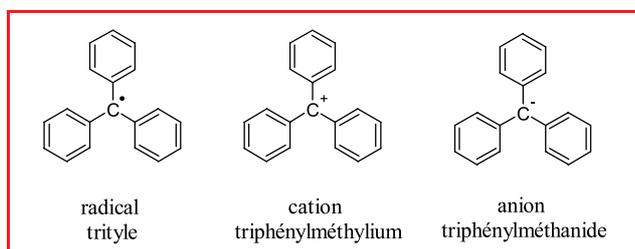


Figure 9 - Quelques intermédiaires.

Enfin, les carbènes sont proposés dès 1903 par Eduard Buchner (1860-1917) et Stephan Hediger, lors de la réaction de N_2CHCO_2Et sur le benzène [39]. En 1907, Reginald William Lane Clarke et Arthur Lapworth (1872-1941) publient l'idée d'un carbanion et un mécanisme pour la réaction de condensation du benzaldéhyde en présence d'ions cyanure [40]. En 1912, Hermann Staudinger (1881-1965) et Otto Kupfer montrent que le diazométhane forme le carbène CH_2 [41].

Parallèlement, l'étude des mécanismes, basée sur des études cinétiques, commence à être publiée par l'École anglaise : James Walker (1863-1935), Lapworth [42], Nevil Vincent Sidgwick (1873-1952)... [43]. Les effets électroniques, l'encombrement stérique (Kehrman et Victor Meyer (1848-1897) [44]) et la stéréochimie sont des concepts clés qui vont, avec les théories de la liaison chimique, de la résonance, des réarrangements et de l'aromaticité, permettre l'élaboration des mécanismes.

Au début du XX^e siècle, des progrès sont réalisés par Joseph Achille Le Bel (1847-1930) et Gilbert Newton Lewis (1875-1946) dans la description du déplacement nucléophile en terme moléculaire [45]. Dès 1911, Niels Henrik David Bohr (1885-1962) applique la théorie quantique au modèle planétaire d'Ernest Rutherford (1871-1937). En 1916, Lewis et Kossel développent la règle de l'octet. La même année, Lewis décrit l'idée de la liaison chimique. Elle sera revisitée en 1919 par Irving Langmuir (1881-1957).

Dans les années 1920, avec la généralisation des techniques physico-chimiques (cinétique et spectroscopie moléculaire), les idées de déplacements des électrons, pour expliquer les mécanismes des réactions, sont introduites par les Anglais Thomas Martin Lowry (1874-1936), Christopher Kelk Ingold (1893-1970) et Robert Robinson (1886-1975) (figure 10) [46-47].

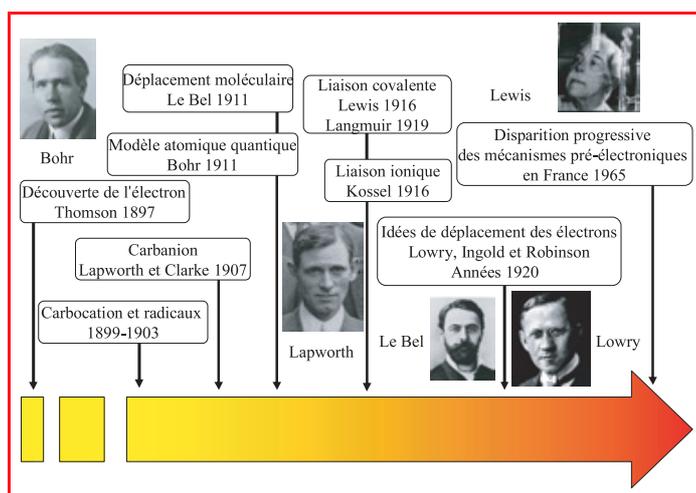


Figure 10 - Évolution des nouvelles théories sur la réactivité moléculaire (1900-1930).

Quelques aspects de leurs travaux peuvent être soulignés : l'étude de la stéréochimie des molécules, le développement du concept de mésomérie, l'introduction systématique de techniques physico-chimiques d'étude des molécules, la description des mécanismes des réactions d'élimination et de substitution [46]. Parallèlement, aux États-Unis, Robert Sanderson Mulliken (1896-1986) propose des interprétations mathématiques de la liaison chimique [48]. Ils ouvrent la voie de la chimie quantique qui va permettre de comprendre la structure des molécules organiques mais surtout leurs réactivités. Cependant, les réelles applications n'arriveront que plus tard avec Kenichi Fukui (1918-1998), Robert Burns Woodward (1917-1979) et Rold Hoffmann (1937-), puis avec les méthodes *ab initio* (1960-1980).

En France, malgré ces développements considérables en Europe, et principalement chez nos voisins anglais, l'intérêt pour la chimie électronique était pratiquement

inexistant [46]. Par exemple, les théories de Lewis et Langmuir à propos de la valence n'y font pas grande impression. Bien qu'elles soient également contestées dans leurs pays d'origine, elles sont complètement ignorées en France. L'origine de cette désaffection pour les nouvelles théories peut s'expliquer par plusieurs raisons :

- Les stigmates de la controverse entre atomes et équivalents ont conduit à une désaffection des étudiants pour la chimie. En effet, l'enseignement « local » de la théorie atomique, sur la seule décision de l'enseignant, entraîne une cohabitation des deux langages. Elle oblige les étudiants à jongler entre les deux théories et les deux notations. En 1876, le nombre total d'étudiants en sciences dans les universités françaises est de 293 (c'est le nombre d'étudiants en doctorat scientifique à l'Université de Leipzig !) [49].

- La Première Guerre mondiale va ralentir la recherche. Ce blocage s'explique entre autres par l'absence de crédit, la mobilisation des chimistes ou encore le glissement des recherches fondamentales vers une chimie appliquée (protection contre les gaz de combat par exemple). De plus, au lendemain de la guerre, les scientifiques français refusent toute collaboration avec leurs voisins allemands.

- L'omniprésence de Jean Perrin, qui avait pourtant apporté une contribution importante à la reconnaissance de l'atome au sein de la communauté scientifique française, sera un adversaire acharné de la chimie électronique et un défenseur actif de la chimie énergétique. De plus, en 1919, il élabore sa « théorie radiative » qui énonce que toute réaction est provoquée par une radiation lumineuse et que sa vitesse est déterminée par l'intensité de cette radiation [50]. Même si cette théorie n'est pas tout à fait fautive dans de très rares cas, dans le contexte de l'époque elle l'est ! [50]. Cependant, la renommée de Perrin fait que cette « théorie radiative » tient lieu de vérité chez la majorité des scientifiques français, mais pour Lowry, c'est un « phénomène imaginaire ». De plus, Perrin exerce un grand nombre de fonctions importantes qui lui permettent d'étendre sa domination, de l'université en passant par les jurys d'attribution des prix de chimie, jusqu'à la Société de Chimie Physique. En 1939, le *Journal de Chimie Physique* passe sous son contrôle, rien n'est alors publié des travaux de chimie physique moderne [46]. À l'occasion de deux meetings organisés à Paris par la Société Chimique de France et la Société de Chimie Physique, Lowry fera deux conférences sur les nouvelles théories. Cependant, Perrin n'étant ouvert à aucune de ces nouvelles théories, il continuera de défendre sa « théorie radiative » jusqu'à sa mort en 1942 [51].

- Les chimistes organiciens s'occupent de la synthèse (plutôt que de la théorie), d'autant qu'ils possèdent un ensemble d'explications sans relation avec les nouvelles théories qui leur convient tout à fait [52]. Parmi ces explications, on trouve les mécanismes de Béhal. La résistance de ces derniers est donc expliquée par le retard et l'absence de nouvelles théories en France. Ainsi, jusque dans les années 1965, les mécanismes de Béhal resteront largement enseignés à l'université et on les trouve encore à l'heure actuelle dans les cours de certains professeurs (bien qu'ils soient en voie d'extinction !).

- La politique et la gestion des universités françaises peuvent être mises en cause. La coutume de détenir de nombreuses positions académiques en même temps, le manque d'opportunités pour les jeunes chercheurs, le manque d'équipement des laboratoires et les faibles salaires des jeunes scientifiques sont des facteurs aggravants. Sur ce sujet, nous pouvons citer Jean Perrin qui s'exprime ainsi en

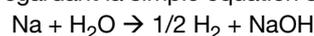
1936 : « *On fait de la Recherche en second lieu avec des appareils, mais en premier lieu avec des cerveaux, fâcheusement pourvus d'estomacs. J'avais donc cherché, et j'ai réussi à obtenir [...] le premier crédit annuel des quelques millions nécessaires à l'existence des chercheurs désignés à titre temporaire par un Comité dont la compétence devait être indiscutable* » [53]. L'absence d'un organisme de gestion de la recherche fait aussi cruellement défaut. C'est seulement le 19 octobre 1939 que le CNRS est créé, par décret du Président de la République, Albert Lebrun.

- Les chimistes de l'époque considéraient que les théories étaient comparables à des modes. Or les modes passent et d'autres suivent ! Ainsi, la majorité d'entre eux restent très attachés à leurs pratiques et sont très méfiants quant à l'usage des hypothèses (trace du positivisme prôné par Berthelot). Ce dernier cherchait à réduire la chimie aux faits et aux lois positives [54]. Les hypothèses et interprétations sont donc bannies de la chimie organique en France. En 1925, Henry Louis Le Chatelier (1850-1936), pourtant membre de l'Académie des sciences et grand chimiste, écrivait : « *que reste-il de la relativité, des isotopes et des quanta, quand on les dépouille des oripeaux dont on les a affublés ? Ce qui reste du chocolat Perron, quand on enlève les affiches dont les murs de Paris ont été couverts. C'est un chocolat comme les autres, que l'on peut manger sans inconvénient ; ce sont des hypothèses comme les autres que l'on peut prendre pour guides dans ses recherches, mais ce ne sont pas des découvertes* » [55].

- Enfin, même si certains scientifiques – Robert Lespiau (1867-1947) ou Charles Prévost (1899-1983) par exemple – étaient bien conscients de la nécessité d'introduire une approche théorique en chimie, l'utilisation d'un vocabulaire propre à la chimie française ne facilitait pas une lisibilité et une diffusion internationales. L'utilisation de ce vocabulaire « français » résulte du positivisme et d'un souci de simplification des nouvelles théories. Prenons le cas de Prévost, qui va simplifier bon nombre de notions car « les théories modernes de réactivité » exigent trop de mathématiques et physique et sont seulement applicables dans quelques champs étroits et pas forcément importants pour les étudiants [52]. Il va par exemple rechigner à enseigner des mécanismes de réaction qui ne peuvent pas être directement observés et préfère des versions « adaptées » des idées de Lapworth et Lowry. Dans les réactions ioniques, des coupures hétérolytiques sont supposées et les recombinaisons surviennent alors entre les ions de charges opposées. Toujours selon Prévost, cette « hypothèse ionique », même si elle n'explique pas tous les faits, a le grand avantage d'utiliser une langue très simple, d'être un moyen mnémotechnique et d'englober plusieurs théories empiriques. Il ne diffère pas essentiellement de la théorie moderne, dans les domaines où tous les deux sont applicables. Même s'il n'y a rien de fondamentalement mauvais dans la philosophie d'enseignement de Prévost, le fait de simplifier certaines théories entraîne une explication moins éclaircissante que la théorie originale, conduisant à bon nombre de notions inutiles. Dans les années 1950, la réputation de chimie organique française était à son niveau le plus bas [52].

Conclusion

Chacun d'entre nous se fait une représentation claire de l'atome en regardant la simple équation suivante :



Cependant en France, un retard considérable dans le développement des mécanismes réactionnels, de la chimie électronique et de la chimie quantique est observé. Ce dernier entraîne le « déclin » de la chimie française en comparaison à la chimie allemande ou anglaise. Les causes de ce « déclin » trouvent leur origine dans la controverse entre équivalents et atomes. Le manque de synchronisation sur le reste de la chimie européenne, la politisation du pouvoir scientifique (Perrin et Berthelot par exemple) et le développement de « théories » purement françaises peuvent aussi être soulignés. Ce n'est que dans les années 1965 que les nouvelles théories, notamment électroniques, feront leur apparition dans l'enseignement de la chimie organique au sein des universités françaises (Jacques Metzger, Marc Julia et Bianca Tchoubar par exemple), mais des « poches de résistance » restent encore présentes (Antoine Willemart, René Chaux, Charles Moureu, etc.)...

Références

- [1] Laugier A., Dumon A., D'Aristote à Mendeleïev : plus de 2 000 ans de symbolisme pour représenter la matière et ses transformations, *L'Act. Chim.*, mars 2001, p. 38.
- [2] Perrin J., *Traité de Chimie Physique. Les principes*, Gauthier-Villars, Paris, 1903.
- [3] Dalton J., *A New System of Chemical Philosophy*, 3 volumes, R. Bickerstaff, Londres, 1808.
- [4] Brown A.C., *On the theory of chemical combination*, Thèse, Université d'Édimbourg, 1861.
- [5] Grimaux E., *Équivalents, atomes, molécules*, Thèse, Faculté de médecine de Paris, 1866.
- [6] Eurin M., Guimiot G., *Chimie*, Hachette, Paris, 1959, p. 19.
- [7] Perrin J., *Les Atomes* (réédition), Gallimard, Paris, 1970.
- [8] Grignard R., *Centenaire de la Naissance de Victor Grignard 1871-1971*, Audin, Lyon, 1972, p. 30.
- [9] Shinn T., *The French Science Faculty System*, 1979, 10, p. 271.
- [10] Wojtkowiak B., *Histoire de la Chimie*, Tec & Doc, Lavoisier, Paris, 1968.
- [11] Ostwald W., La déroute de l'atomisme contemporain, *Revue générale des Sciences*, 1895, 21 et Lettre sur l'énergétique, *Revue générale des Sciences*, 1895, 24.
- [12] Béhal A., *Traité de chimie organique d'après les théories modernes*, O. Doin et Fils, Paris, 1896 et Béhal A., *Traité de chimie organique d'après les théories modernes*, O. Doin et Fils, Paris, 1909.
- [13] Kekulé A., *Lehrbuch der Organischen Chemie*, Verlag von Ferdinand, Enke, 1861, p. 58.
- [14] Leicester H.M., *The Historical Background of Chemistry*, John Wiley and Sons, 1956, p. 191.
- [15] Wöhler F., Ueber künstliche Bildung des Harnstoffs, *Ann. Phys. Chem.*, 1828, 88, p. 253.
- [16] Hudson J., *The History of Chemistry*, Chapman & Hall, New York, 1992.
- [17] a) Thomson J.J., On the structure of the atom, *Philos. Mag.*, 1904, 7, p. 237 et *Philos. Mag.*, 1913, 26, p. 792 ; b) Kossel W., Über Molekülbildung als Frage des Atombaus, *Annalen der Physik*, 1916, 49, p. 229.
- [18] Liebig J., *Manuel pour l'Analyse des Substances organiques*, traduit de l'Allemand par A.-J.-L. Jourdan, J.-B. Baillière, Paris, 1838.
- [19] a) Laurent A., Sur les chlorures de naphthaline, *Ann. Chim. Phys.*, 1833, 52, p. 275 ; b) Dumas J.B.A., Note sur la constitution de l'acide acétique et de l'acide chloracétique, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1839, 9, p. 813.
- [20] a) Kekulé A., Ueber die s. g. gepaarten Verbindungen und die Theorie der mehratomigen Radicale, *Ann. Chem. Pharm.*, 1857, 104, p. 129 ; b) Kekulé A., Ueber die Constitution und die Metamorphosen der chemischen Verbindungen und über die chemische Natur des Kohlenstoffs, *Ann. Chem. Pharm.*, 1858, 106, p. 129 ; c) Couper A.S., Sur une nouvelle théorie chimique, *Ann. Chim. Phys.*, 1858, 53, p. 488.
- [21] Gay-Lussac L.J., Recherches sur l'acide prussique, *Ann. Chim. Phys.*, 1815, 95, p. 136.
- [22] Liebig J., Wöhler F., Untersuchungen über das Radikal der Benzoesäure, *Ann. Chem. Pharm.*, 1832, 3, p. 249.
- [23] Laurent A., *Chemical Method*, traduit par Odling W., Cavendish Society, Londres, 1855, p. 37, 204.
- [24] Propos de Wurtz cités in Grimaux E., *Équivalents, atomes, molécules*, Thèse, Faculté de médecine de Paris, 1866, p. 58.
- [25] Loschmidt J., *Konstitutionsformeln der Organischen Chemie in Graphischer Darstellung*, Verlag Wilhelm Engelmann, Leipzig, 1913.
- [26] Thiele J., Zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 1899, 306, p. 87.
- [27] a) Duchon N., Lebert J., *Auguste Béhal de Lens à Mennecy*, Éditions Amattéis, Le Mée sur Seine, 1991 ; b) Leclercq L., Auguste Béhal : précurseur et visionnaire de la chimie organique moderne, *Rev. Hist. Pharm.*, 2007, 355, p. 329.
- [28] Grignard V., *Précis de Chimie organique*, Masson et Cie, Paris, 1937.
- [29] Bataille X., Bram G., La découverte de la réaction de Friedel et Crafts, *C. R. Acad. Sci., Chimie*, 1998, 1, p. 293.
- [30] La chimie au lasso n'est pas spécifiquement française : a) Fieser L.F., Fieser M., *Advanced Organic Chemistry*, Reinhold, New York, 1961 ; b) Edenborough M., *Organic Reaction Mechanisms. A Step by Step Approach*, Taylor and Francis, Londres, 1999.
- [31] Moureu C., Moureu H., Chovin P., *Notions fondamentales de Chimie organique*, Gauthier Villars, Paris, 1946.
- [32] Béhal A., Sommelet M., Sur une méthode de synthèse des aldéhydes, *C. R. Acad. Sci.*, 1904, 188, p. 89.
- [33] Bram G., Un maître des mécanismes réactionnels pré-électronique : Marc Tiffeneau (1873-1945), *C. R. Acad. Sci.*, 1996, 322, p. 584.
- [34] a) Tiffeneau M., Migration du groupe phényl. Structure des composés intermédiaires avec valence partielle, *C. R. Acad. Sci.*, 1906, 143, p. 684 ; b) Tiffeneau M., Sur la migration des migrations phénylique, *C. R. Acad. Sci.*, 1906, 143, p. 649.
- [35] Thomson J.J., Cathode Rays, *Phil. Mag.*, 1897, 44, p. 293 et *Nature*, 1897, 55, p. 453.
- [36] Steiglitz J., Constitution of salts of imidoethers and other carbimide derivatives, *Am. Chem. J.*, 1899, 21, p. 101.
- [37] a) Norris J.F., Non-existence of trivalent carbon, *Am. Chem. J.*, 1901, 25, p. 117 ; b) Norris J.F., Ingraham J.N., Sanders W.W., Triphenylchloromethane, *Am. Chem. J.*, 1901, 25, p. 54 ; c) Kehrman F., Wentzel F., Grundlegende Eigenschaften Kohlenstoff-und die Verfassung von triphenylmethyl, *Chem. Ber.*, 1901, 34, p. 3815 et 1902, 35, p. 622.
- [38] Gomberg M., Triphenylmethyl, ein fall von dreiwertigem kohlenstoff, *Chem. Ber.*, 1900, 33, p. 3150 et An instance of trivalent carbon: triphenylmethyl, *J. Am. Chem. Soc.*, 1900, 22, p. 757.
- [39] Buchner E., Hediger S., Benzonorcaradiene carbonsäure, *Chem. Ber.*, 1903, 36, p. 3502.
- [40] Clarke R.W.L., Lapworth A., An extension of the benzoin synthesis, *Pr. Chem. Soc.*, 1907, 23, p. 90 et *J. Chem. Soc.*, 1907, 91, p. 694.
- [41] Staudinger H., Kupfer O., Reaktionen von Methylenblau. Diazomethan, *Chem. Ber.*, 1912, 45, p. 501.
- [42] a) Lapworth A., The effect of halogens on compounds, which contain the carbonyl group, *J. Chem. Soc.*, 1904, 85, p. 30 ; b) Lapworth A., Reactions involving the addition of hydrogen cyanide to carbon compounds, *J. Chem. Soc.*, 1903, 83, p. 995.
- [43] Shorter J., Some pioneers of the kinetics and mechanism of organic reaction, *Chem. Soc. Rev.*, 1998, 27, p. 355.
- [44] a) Kehrman F., Ueber den einfluss der gegenwart von halogen-atomen und alkylresten im benzolkern auf die ersetzbarkeit des chinonsauerstoffs durch die isonitroso-gruppe, *Chem. Ber.*, 1888, 21, p. 3315 ; b) Meyer V., Ueber ein seltsames gesets bei der esterbildung aromatischer säuren, *Chem. Ber.*, 1894, 27, p. 510 ; c) Meyer V., Sudborough J.J., Das gesetz der esterbildung aromatischer säuren, *Chem. Ber.*, 1894, 27, p. 1580.
- [45] a) Delépine M.M., *Vie et Œuvres de Joseph-Achille Le Bel*, Dupont, Paris, 1949 et Le Bel J.A., *J. Chim. Phys.*, 1911, 9, p. 323 ; b) Lewis G.N., *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*, Chemical Catalog Co., New York, 1923, p. 113.
- [46] Nye M.J., *From Chemical Philosophy to Theoretical Chemistry*, University of California Press, Londres, 1993.
- [47] a) Lowry T.M., Studies of electrovalency. The polarity of double bonds, *J. Chem. Soc.*, 1923, 123, p. 822 ; b) Ingold C.K., Ingold E.H., The nature of the alternating effect in carbon chains. A discussion of aromatic substitution with special reference to the respective roles of polar and non-polar dissociation; and a further study of the relative directive efficiencies of oxygen and nitrogen, *J. Chem. Soc.*, 1926, p. 1310 ; c) Allan J., Oxford A.E., Robinson R., Smith J.C., The relative directive powers of groups of the forms RO and RRN in aromatic substitution, *J. Chem. Soc.*, 1926, p. 401.
- [48] Mulliken R., *Spectroscopy, molecular orbitals, and chemical bonding*, Nobel Lecture, 1966.
- [49] Rocke A.J., *Nationalizing Science Adolphe Wurtz and the Battle for French Chemistry*, MIT Press, Cambridge, 2001, p. 404.
- [50] Bataille X., Bram G., Fuchs A., Le retour de l'hypothèse radiative de Jean Perrin, *L'Act. Chim.*, nov.-déc. 1998, p. 47.
- [51] Charpentier-Morize M., *Perrin - Savant et homme politique*, Belin, Paris, 1997.
- [52] Bram G., Trong Anh N., The difficult marriage of theory and French organic chemistry in the 20th century, *J. of Molecular Structure*, 1998, 424, p. 201.
- [53] Perrin J., Discours d'investiture à la présidence de l'Académie, *C. R. Acad. Sci.*, 1936, 202, p. 19.
- [54] Berthelot M., Réponse à la Note de M. Wurtz relative à la loi d'Avogadro et à la théorie atomique, *C. R. Acad. Sci.*, 1877, 84, p. 1189.
- [55] Le Châtelier H., *Science et Industrie*, Flammarion, Paris, 1925.



Loïc Leclercq

est maître de conférences à l'UFR Chimie du Laboratoire de Chimie Organique et Macromoléculaire (LCOM), Lille*.

* LCOM, Oxydation & Physico-chimie de la Formulation, Bâtiment C6, Université Lille 1, UFR Chimie, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex. Courriel : loic.leclercq@univ-lille1.fr