

Gustave Vavon (1884-1953)

La catalyse par le noir de platine en 1913 et les facteurs stériques en chimie organique

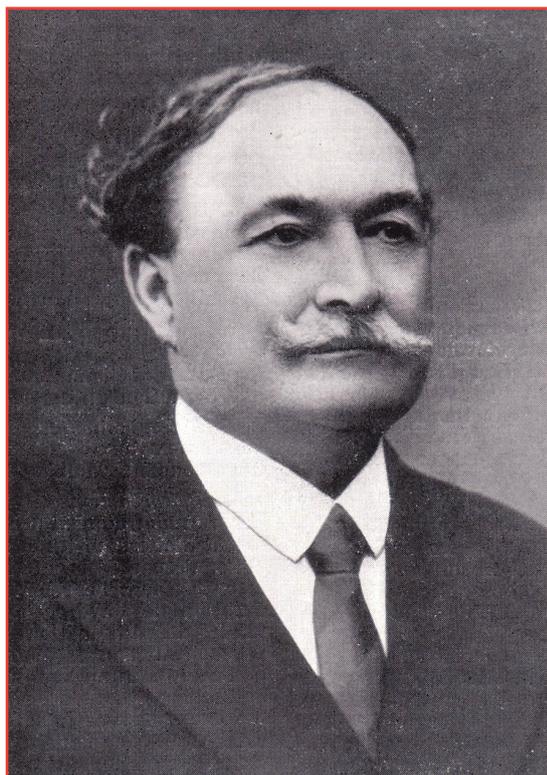
Josette Fournier

Résumé Le normalien Gustave Vavon (1884-1953) est un pionnier de la catalyse hétérogène (réductions par le noir de platine de Vavon), de la stéréochimie des dérivés cyclaniques et terpéniques (empêchement stérique) et de la synthèse asymétrique en chimie organique. Successeur de Victor Grignard à Nancy, des malheurs familiaux l'ont ramené à Paris et à l'École normale supérieure. Professeur remarquable, Vavon a formé de nombreux chercheurs, parmi lesquels Horeau et Conia. Il fut aussi un membre fidèle et actif de la Société Chimique de France.

Mots-clés **Gustave Vavon, platine de Vavon, catalyse hétérogène, empêchement stérique, synthèse asymétrique, histoire de la chimie.**

Abstract **Gustave Vavon (1884-1953): black platinum catalyst (1913) and steric factors in organic chemistry** Gustave Vavon (1884-1953) is a pioneer of heterogeneous catalysis (reductions with Vavon's platinum catalyst), of stereochemistry of cyclanic and terpenic compounds (steric hindrance) and asymmetric synthesis. He succeeded Victor Grignard in Nancy. Because of family sorrows, he leaved and came to Paris University and École normale supérieure. His students remembered him as a prominent teacher, between Vavon's searchers Horeau and Conia are well-known. Besides Vavon has been a regular and active member of the Chemical French Society.

Keywords **History, Gustave Vavon, catalytic reduction with Vavon's platinum, heterogeneous catalysis, steric hindrance, asymmetric synthesis, history.**



Gustave Vavon (1884-1953).

Il y a 60 ans cette année disparaissait Gustave Vavon, à qui l'on doit notamment de nombreuses avancées dans le domaine de la stéréochimie et la rédaction d'un chapitre sur ce sujet pour le *Traité de Chimie organique* coordonné par Victor Grignard.

Né le 30 décembre 1884, à la métairie Piot de Dampierre-sur-Bouhy dans la Nièvre, dans une famille de huit enfants, il est le fils de Pierre Auguste André Vavon et de Marie Alexandrine Giblin. Le 30 décembre 1919 il épouse à Dampierre Thérèse Minet (née le 24 février 1892), originaire de la même commune. Ils ont deux enfants, nés à Nancy, Marie Mathilde Madeleine (née le 30 octobre 1920) et Pierre Louis François (né le 31 décembre 1927). La perte de leur fille, le 28 janvier 1935, affecte cruellement Vavon. Il quitte Nancy pour Paris où un autre deuil l'atteint en la personne de son épouse. En 1939, il se remarie avec une parente de celle-ci. Il décède brutalement à Paris le 3 janvier 1953 et est inhumé le 5 à Saint-Amand-en-Puisaye.

Itinéraire universitaire et professionnel

Après des études secondaires brillantes à Nevers puis au collège Rollin à Paris, Gustave Vavon a effectué son service militaire d'octobre 1904 à octobre 1905. Admis à l'École polytechnique et à l'École normale supérieure (ENS), en 1905 il fait le choix de l'ENS. Il est licencié en physique et chimie et diplômé d'études supérieures en 1907, agrégé en 1908 (reçu 12^e). Une bourse d'études de deux ans, prolongée par une

bourse Commercy d'une année, lui permet de préparer une thèse dans le laboratoire de Robert Lespiau à l'ENS. À la rentrée 1911, il est nommé agrégé préparateur dans ce laboratoire. De 1912 à 1914, il enseigne la chimie minérale aux élèves de 2^e année et surveille les manipulations de 3^e année. Devant un jury présidé par Albin Haller, le 17 mai 1913, il soutient sa thèse dont le sujet principal s'intitule *Réductions catalytiques en présence de noir de platine. Application à la transformation en alcools des aldéhydes et des cétones*. Mobilisé le 4 août 1914 au 85^e régiment d'infanterie, il est envoyé au front le 10 septembre ; nommé sous-lieutenant le 20 septembre, il est blessé le 20 octobre et évacué.

Le 1^{er} août 1915, il est attaché, comme Victor Grignard (1871-1835), au Service du Matériel chimique de Guerre jusqu'à sa démobilisation en avril 1919. Toujours agrégé-préparateur à l'ENS, il remplace alors Grignard dans son cours de chimie organique à la Faculté des sciences de Nancy. En août 1919, il est agrégé-préparateur à l'ENS, délégué dans la fonction de chargé de cours de chimie industrielle dans cette faculté et, le 1^{er} novembre, il est chargé par arrêté rectoral du cours de chimie organique à la chaire de Grignard pour l'année ; en décembre, il cumule cette charge avec un cours de chimie organique au nouvel institut métallurgique et minier qu'il gardera jusqu'à son départ de Nancy. En 1920, il remplace Grignard comme professeur titulaire de la chaire de chimie organique. Il enseigne les fonctions organiques en licence et en préparation à l'agrégation. À partir de 1920, il donne un cours sur les parfums à l'Institut chimique de Nancy.

Le 30 mars 1935, il obtient d'être chargé des fonctions de maître de conférences de chimie organique à la Faculté des sciences de Paris, succédant à Pauline Ramart-Lucas promue à la chaire de chimie organique. Titularisé le 1^{er} décembre, il est aussitôt nommé professeur de chimie organique sans chaire au 1^{er} janvier 1936, en dehors du contingent normal, à la demande unanime du Conseil de la Faculté. Le 20 janvier, Nancy lui confère le titre de professeur honoraire. Le 1^{er} mars, le laboratoire qu'il dirige est rattaché à l'École pratique des hautes études (EPHE). De 1936 à 1944, il est chargé d'un cours complémentaire d'une heure semestrielle en chimie organique à l'ENS. À partir du 1^{er} octobre 1941, il est nommé professeur titulaire de la chaire d'analyse et mesures physiques (en remplacement de Marcel Guichard admis à la retraite et qui avait le titre de maître de conférences d'État intégré dans une chaire d'université). Au début de l'année 1942, il fait état d'un cours de chimie organique donné à l'Institut agronomique. Le 1^{er} juillet 1842, il est transféré dans la chaire de chimie organique en remplacement de Mme Ramart-Lucas mise à la retraite d'office par le gouvernement de Vichy, jusqu'au 1^{er} octobre 1944 où il est ramené dans la chaire précédente du fait de la réintégration de Mme Ramart-Lucas. Il donne un cours de stéréochimie dans les certificats de chimie générale et de chimie approfondie.

Le 1^{er} janvier 1948, il succède à Georges Dupont pour quatre ans au conseil de direction de la 2^e section de l'EPHE. Le 7 avril 1952, il est promu en classe exceptionnelle à compter du 1^{er} janvier.

Depuis le 14 juillet 1935, il est officier de l'instruction publique.

Le 31 mars 1938, il est fait chevalier de la Légion d'honneur. Nommé officier en juillet 1952, il décède avant la réception.

En 1944, il est présenté par la section de chimie à l'Académie des sciences de Paris qui l'avait déjà honoré en 1914 du prix Cahours, en 1917 du prix et de la Médaille Berthelot, en 1926 (pour partie) et 1937 du prix Jecker.

Il était membre de la Société chimique de France depuis 1910 ; il avait été membre non résidant du Conseil de la Société de 1922 à 1925, puis membre résidant en 1937-1938 et en 1947-1948, enfin vice-président en 1939, 1945, 1946 et 1950.

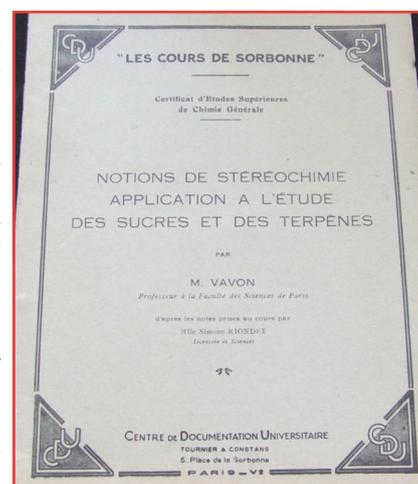
Le chercheur et le pédagogue

Annonçant le décès de Vavon à la Société chimique de France, le président Georges Chaudron souligne la régularité de sa production scientifique, l'unité de ses travaux et son aptitude à attirer de nombreux élèves et à collaborer avec eux : Alain Horeau, Charles Rivière, Jean Mathieu, Jean-Marie Conia sont de ceux-là. L'inspecteur d'académie Lamirand, qui rend compte de sa soutenance de thèse au recteur, loue la clarté de l'exposé « *concis sans sécheresse, méthodique et précis [...] plein d'entrain* », et même « *justement enthousiaste* ». Vavon sera toujours considéré comme un excellent professeur dont ses supérieurs soulignent la capacité de travail, l'aptitude à intéresser son auditoire et la présence soutenue à son laboratoire.

Georges Dupont, qui a rédigé son éloge dans le *Bulletin* de la Société et dans l'*Annuaire des anciens élèves de l'ENS*, loue son caractère, sa modestie, son bon sens, sa bonne humeur, sa tolérance et la sûreté de son jugement : « *Sa parole chaude et directe, la clarté de ses idées et de ses exposés avaient fait de lui l'un des professeurs les plus écoutés, les plus aimés.* » Il notait une « *remarquable homogénéité, entre trois sujets principaux : l'hydrogénation catalytique, la stéréochimie dans les séries cyclanique et terpénique,*

la synthèse asymétrique. » De 1919 à 1951, 66 diplômes d'études supérieures ou thèses d'université, d'État et d'ingénieur sont sortis du laboratoire de Vavon. Il est l'auteur ou le co-auteur d'une centaine d'articles. Ses années les plus productives sont 1927, 1928 et 1929.

En 1946 paraissait un ouvrage, cosigné de Vavon, René Dulou, chef de travaux à l'ENS, et Noël Lozac'h, alors chargé de cours à la Faculté des sciences de Lille. Intitulé *Manipulations de chimie organique*, ce livre était destiné à des étudiants avancés, élèves-professeurs, élèves-ingénieurs et doctorants. Conçu et rédigé dans le laboratoire de Vavon, il proposait des séries de manipulations enchaînées originales et faisait une place importante à la mesure des vitesses de réaction. L'ouvrage n'était pas un simple recueil de protocoles ; les rendements attendus et les constantes physiques des produits de réaction permettant leur identification étaient indiqués ; des compléments théoriques sur les méthodes, les transpositions et surtout la stéréochimie des réactions, ainsi que des références bibliographiques et d'excellents index, lui conféraient le statut d'un véritable et nouveau cours de chimie organique enseigné par l'expérience.



Cours de stéréochimie de Gustave Vavon publiés en 1953, d'après les notes prises au cours par Mlle Simone Riondet, « licenciée ès sciences ».

HYDROGÉNATIONS CATALYTIQUES EN MILIEU LIQUIDE PAR LE PLATINE ET LE PALLADIUM

Conférence faite au Collège de France
(Laboratoire de M. le professeur Ch. MOUREU)
le 15 juin 1927.

Par M. G. VAVON
Professeur à l'Université de Nancy.

A la suite des travaux de MM. Sabatier et Senderens, l'hydrogénation par les métaux réduits est entrée dans la pratique courante du laboratoire où elle a permis de préparer des substances aussi nombreuses que variées.

La technique employée par ces savants a donné naissance, par des modifications plus ou moins profondes, à plusieurs techniques parmi lesquelles l'une des plus fécondes est celle où l'on emploie le platine ou le palladium à froid et en milieu liquide.

Les premières hydrogénations systématiques par ce dernier procédé ont été effectuées il y a quelque vingt ans par le chimiste russe Fokin.

En 1906, dans un mémoire intitulé « Rôle des hydrures métalliques dans les réactions de réduction et nouvelles données pour élucider la constitution de quelques graisses et huiles de poisson (1) », Fokin développe les travaux de Marie et de Petersen sur l'hydrogénation électrolytique des corps gras non saturés et montre le rôle catalytique de certains métaux pulvérulents, comme le platine, le palladium, ou le nickel, qui par leur présence à la cathode, permettent d'effectuer ces hydrogénations plus rapidement ou plus complètement.

Rapprochant ces résultats de ceux de MM. Sabatier et Senderens, l'auteur pense que l'électrolyse n'est pas indispensable à la réaction : il essaye et réussit l'hydrogénation en employant l'hydrogène naissant préparé par le zinc et l'acide sulfurique dans le milieu même qui contient le catalyseur et le corps gras. Enfin, il donne une 3^e technique qui consiste à faire barboter un courant d'hydrogène dans le liquide à réduire, le catalyseur étant maintenu en

SOC. CHIM., 4^e SÉR., T. XLI, 1927. — Mémoires.

83

Première page de la publication de Vavon en 1927 dans le *Bulletin de la Société Chimique de France*.

Travaux scientifiques

Entre 1909 et 1914, Vavon invente l'**hydrogénation catalysée par le noir de platine** appelé « platine de Vavon ». Ce platine, noir pulvérulent, s'obtient en réduisant l'acide chloroplatinique PtCl_2H_2 par le méthanal : la réaction se produit quand, à la solution aqueuse des deux réactifs maintenue dans la glace, on ajoute lentement une solution concentrée de soude. Vavon a souligné l'importance de la préparation sur l'activité du catalyseur ; il a montré que l'oxygène est un promoteur du catalyseur et il a étudié le mécanisme de son empoisonnement par le sulfure de carbone. L'hydrogénation se produit sans chauffage ni compression. Le catalyseur est facilement régénéré. Son avantage sur le dispositif de Sabatier et Senderens est la possibilité de mesurer en continu le volume d'hydrogène absorbé, « *ce qui rend aisée l'étude des vitesses d'hydrogénation* ». Vavon a étendu le procédé à la réduction de composés carbonyles. Avec des cyclanones substituées, l'un des alcools stéréoisomères, *cis* ou *trans*, peut être obtenu préférentiellement. Il a ainsi préparé l'épicholestanol, point de départ de la synthèse de l'androstérone par Leopold Ruzicka, ainsi que des amines cycliques et des β -hydroxylamines par hydrogénation des oximes ou des imines. Il réussit à déhalogéner des dérivés aromatiques dibromés sur deux carbones voisins dans une chaîne latérale. Par sa méthode, l'hydrogénation de doubles liaisons conjuguées se fait en position 1,2. Le 15 juin 1927, il donne une

conférence au Collège de France (laboratoire de Charles Moureu) sur le sujet des *Hydrogénations catalytiques en milieu liquide par le platine et le palladium*. Supplanté par le nickel de Raney auquel il est l'un des premiers à s'intéresser et auquel il initie ses élèves (Horeau par exemple), le catalyseur de Vavon n'a pas connu la même notoriété. La catalyse par le noir de platine de Vavon est restée une méthode de laboratoire. Il faut cependant souligner la nouveauté d'une méthode douce sur laquelle insistent les rapporteurs de sa thèse (R. Lespiau et l'inspecteur d'académie Lamirand au recteur de Paris) et le suivi de l'avancement de la réaction par des mesures physiques de volume gazeux et de polarimétrie.

La seconde avancée de la chimie organique due à Vavon est la **notion théorique « d'empêchement stérique »**. Il avait constaté que l'hydrogénation des substances éthyléniques et des cétones est particulièrement difficile quand les substituants sont plus nombreux ou plus ramifiés au voisinage des doubles liaisons. Cette notion, dit-il, « *est un complément à la notion de fonction* ». La nouvelle attention portée aux facteurs stériques et à la stéréochimie caractérise son siècle. Vavon développe l'idée, due à F. Kehrman, dans deux conférences, l'une prononcée au laboratoire de Haller en 1924, l'autre pour la Société chimique de France en 1931. Ses « Applications de l'empêchement stérique à la détermination de l'isomérisation *cis-trans* dans les corps cycliques » sont le pivot de la seconde, déroulée comme une plaidoirie savante en faveur d'une thèse encore personnelle. Il l'a surtout fait connaître par sa contribution au *Traité de chimie organique* dont Grignard a dirigé les quatre premiers tomes et qui a été continué après lui sous la direction de Georges Dupont et René Locquin. Destiné à remplacer le *Traité* de Béhal et Valeur qui ne consacrait que 25 pages à la stéréochimie, le *Traité* de Grignard, en 23 volumes, commencé en 1931, s'est achevé en 1955 par l'édition d'une *Table alphabétique générale*. Vavon a rédigé 88 pages dans le tome II sur l'*empêchement stérique*. La stéréochimie était une branche récente, active et ouverte de la chimie, donc difficile à systématiser. C'est pourtant ce qu'il convient de faire dans un ouvrage aux objectifs didactiques, tant au niveau des concepts et des théories, des méthodes d'étude, de la langue que du choix des faits à privilégier. L'empêchement stérique était un sujet neuf, le chapitre n'a pas d'équivalent dans les ouvrages antérieurs ou contemporains parce qu'il est fondé essentiellement sur les travaux personnels de l'auteur et sur l'analyse de 232 références bibliographiques qui couvrent, de façon quasi exhaustive, la période internationale de 1872 à juillet 1933. Le choix de Vavon pour cet exercice s'imposait, les qualités didactiques de l'auteur l'ont couronné de succès. Vavon parcourt toute la chimie organique de son temps. Il ne fait aucune référence aux propriétés d'usage des produits rencontrés, ni domestiques, ni industriels. La séparation entre la « chimie pure » des savants et la chimie appliquée des arts se trouve consommée. Vavon ne néglige pas une interprétation thermodynamique de ses observations : examinant la formation de phényluréthanes, à partir d'alcools et d'isocyanate de phényle, et leur hydrolyse alcaline, il constate que les réactions sont plus rapides pour les dérivés de cyclanols α -substitués de la série *trans*, la déshydratation et l'oxydation chromique de ces cyclanols sont plus rapides, au contraire, pour la série *cis*, « *Dans ces réactions, dit-il, où la structure cis ou trans n'est pas conservée, l'empêchement stérique semble ne jouer aucun rôle. [...] Peut-être faut-il chercher là une cause énergétique et relier cette différence de vitesse au fait que le dérivé cis est l'isomère le moins stable* » et s'isomériser en dérivé *trans*.

Néanmoins, l'empêchement stérique est résolument, pour Vavon, un concept cinétique : « Si l'on mesure la vitesse (des réactions), on voit apparaître parfois de grandes différences entre corps ayant la même fonction. » Il ne caractérise pas la molécule isolée mais un couple de produits en réaction : « L'empêchement stérique présenté par une molécule est variable suivant le réactif qu'on lui oppose. » Le terme d'empêchement stérique, repris par Charles Prévost dans ses *Leçons de chimie organique*, qui le limite à l'hydrogénation catalytique, a séduit les auteurs anglophones qui s'en sont emparé sous les noms de « steric hindrance » ou « steric inhibition » ; on parle dans les manuels d'aujourd'hui d'encombrement ou de contrainte stérique, considéré comme une propriété de la molécule encombrée isolée et évaluée par des mesures ou des calculs d'énergie plutôt que par des mesures cinétiques.

La conception cinétique de Vavon a trouvé son épanouissement et un formidable prolongement dans les travaux sur les mécanismes réactionnels qui ont mobilisé les chimistes organiciens après la Seconde Guerre mondiale. Il faut noter en particulier l'attention pionnière portée par Vavon à l'influence du solvant sur la vitesse et l'orientation des réactions.

Enfin, Vavon réussit **les meilleures synthèses asymétriques** de son temps, c'est le troisième axe de ses travaux. Il prépare l'acide phényl-3-butanoïque par hydrogénation d'esters β -méthylcinnamiques d'alcools optiquement actifs, le menthol conduisant à 60 % d'acide dextrogyre. Il obtient aussi des alcools optiquement actifs par la réduction de cétones grâce au magnésien du chlorure d'isobornyle. Lui est due aussi l'alkylation de cétones α -hydrogénées par des bromures d'alkyle après sodation par l'amylate tertiaire de sodium, EtMe_2CONa , ou 2-méthylbutan-2-olate de sodium, en solution dans le toluène. Ces travaux ont été relayés par son élève, Jean-Marie Conia. L'agent de méthylation, dont la paternité revient à Vavon, moins actif que l'amidure, présente sur lui l'avantage d'être soluble dans les solvants organiques, parmi eux l'éther anhydre, ce qui permet d'opérer en phase homogène.

En conclusion

La chimie de Vavon marque l'évolution de la chimie organique vers une compréhension des mécanismes réactionnels. Il s'engage dans des sujets de recherche – catalyse, cinétique, stéréochimie – qui sont nouveaux et qui vont orienter toute la chimie organique de son siècle. On peut regretter l'absence de recours aux méthodes spectroscopiques, mais elles n'étaient alors guère accessibles aux chimistes organiciens non spécialisés.

Il convient d'insister sur les aspects didactiques des écrits de Vavon. On peut regretter la rareté des représentations stéréochimiques qui ne sont manifestement pas des outils habituels pour lui. Le contraste avec le chapitre traité par Ruzicka dans le *Traité de Grignard* démontre, soit un retard

de la chimie française qui avait pourtant donné à la science le carbone tétraédrique (Achille Le Bel, 1874), soit une aisance à voir mentalement des structures tridimensionnelles sans avoir besoin de représentations codifiées. Néanmoins, le souci didactique de Vavon est constant. En consignait toujours soigneusement les conditions opératoires et les rendements, ses conclusions vigoureuses ne sont jamais dogmatiques. Il réussit parfaitement à rendre compte d'une science qui est à la fois foisonnante, expérimentale et raisonnée, et mérite d'être considéré comme un exemple par ceux, chimistes, enseignants, journalistes, politiques, qui sont soucieux de se faire et de communiquer une image exacte de la chimie.

Principales publications

Gustave Vavon a publié ses travaux dans le *Bulletin de la Société Chimique de France*, les *Annales de Chimie*, le *Bulletin des combustibles liquides* et des *Notes aux Comptes rendus de l'Académie des sciences*. Une liste chronologique de 101 publications, articles, conférences et ouvrages de 1909 à 1953, suivie de la liste des 66 thèses et diplômes qu'il a dirigés, se trouve dans la notice rédigée par Georges Dupont (voir dans les références).

- Vavon G., Hydrogénations dans la série terpénique, *C.R. Acad. Sci.*, **1909**, 149, p. 997.
- Vavon G., Méthode de préparation des alcools aromatiques, *C.R. Acad. Sci.*, **1912**, 154, p. 359.
- Vavon G., Empêchement stérique et hydrogénation catalytique, *Revue générale des sciences*, **1924**, p. 505.
- Vavon G., Empêchement stérique. Application à l'étude de l'isomérisation des corps cycliques, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1931**, 49, p. 937.
- Vavon G., L'empêchement stérique, dans *Traité de chimie organique*, V. Grignard (ed.), tome II, **1936**, p. 851-939.
- Vavon G., Hydrogénations catalytiques en milieu liquide par le platine et le palladium, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1927**, 4^e série, 41, p. 1253.
- Vavon G., Dulou R., Lozac'h N., Manipulations de chimie organique, Masson & Cie, **1946**.

Références

- Archives nationales F/17/27487, AJ/16/1566 et LH 2669/69 ; Archives municipales de Nancy 1F 80 ; Muséum national d'histoire naturelle, notice sur les travaux scientifiques β 5314.
- Dupont G., Notice nécrologique Gustave Vavon (1884-1953), *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1953**, 5^e série, 20, p. 657-664.
- Dupont G., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1953**, 5^e série, 20, p. 249.
- Vavon (Gustave), *Annuaire des anciens élèves de l'ENS*, **1954**, p. 32.
- Prévost C., *Leçons de chimie organique*, SEDES, t. 1, **1949**.
- Blondel-Mégrelis M., Victor Grignard (1871-1935) : un chimiste français, prix Nobel de chimie 1912, *L'Act. Chim.*, **2012**, 369, p. 12.
- Fournier J., La stéréochimie dans le *Traité de Chimie organique* de Victor Grignard, *L'Act. Chim.*, **2005**, 283, p. 47.



Josette Fournier*

est professeur hors cadre des universités.

* 21 parc Germalain, F-49080 Bouchemaine.
Courriel : josette.fournier4@orange.fr

Connaissez-vous le site de l'AC ?

lactualitechimique.org



Alors, vite à votre souris !