

# Bianca Tchoubar, la révolution des mécanismes

Rose Agnès Jacquesy, André Loupy et Michel Gruselle



Née en Ukraine dans une secte originaire de Babylone et considérée comme maudite par les rabbins orthodoxes, Bianca Tchoubar (1910-1990) a, par sa singularité même et son influence, marqué les grandes mutations qu'ont connues, au milieu du XX<sup>e</sup> siècle, la chimie ainsi que le métier de chercheur. Après la Révolution d'Octobre, en 1920, un passage par Constantinople (Istanbul) puis Budapest, la famille puis Bianca elle-même rejoignirent Paris.

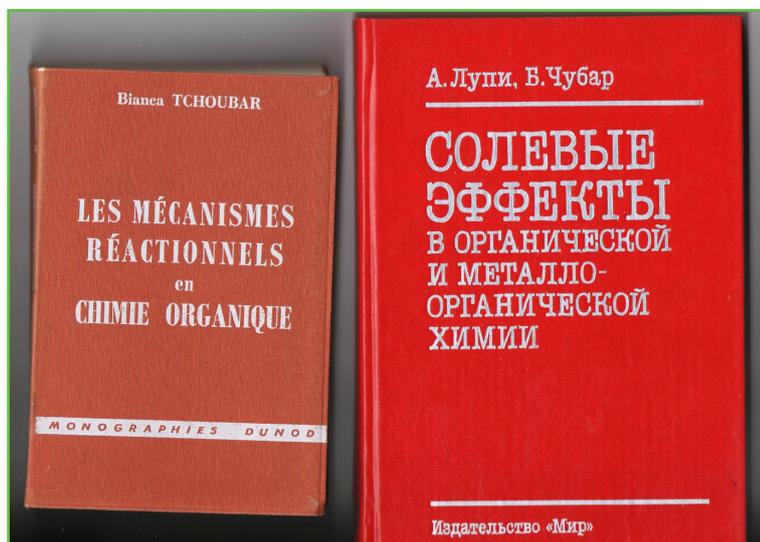
À 14 ans, elle commença sa scolarité française à l'École russe de la rue du Docteur Blanche, où elle rencontra la chimie en la personne de M<sup>lle</sup> Chamier, une ancienne collaboratrice, d'origine russe, de Marie Curie. Elle se convertit à la religion orthodoxe, mais rapidement et définitivement devint agnostique.

À 21 ans, licenciée ès sciences, sa vocation de chimiste bien ancrée, elle savait déjà qu'elle voulait étudier molécules et particules chargées pour son diplôme d'études supérieures, malgré une opposition déclarée de son maître, le professeur Paul Freundler. Volonté contre volonté, celle de la jeune Bianca prévalut et elle obtint son diplôme en 1932. Payée ensuite par la caisse noire du laboratoire de Marc Tiffeneau qui l'avait recrutée, elle publia avec lui sa première *Note aux Comptes rendus de l'Académie des sciences* en 1934, une année mouvementée, à Paris notamment. Légende ? On raconte que pendant les émeutes de février, elle chassa seule des étudiants excités en les aspergeant d'acroléine ! Très rapidement, sa force morale, sa détermination et sa grande culture lui valurent de diriger ses propres élèves. En 1937, à la naissance du CNRS, elle fut nommée stagiaire de recherche, ce qui en fait probablement la première femme recrutée comme chercheur au CNRS. En 1945, alors chef de laboratoire de chimie organique à l'Institut Fournier dans le service de Jeanne Lévy, elle fut promue attachée de recherche au CNRS.

C'est à l'instigation de Marc Tiffeneau que, déjà en possession d'un CV riche d'une quinzaine de publications et de la direction de plusieurs collaborateurs, elle prépara un doctorat, qu'elle ne soutint qu'en... 1946 : « Contribution à l'étude des extensions de cycles. Désamination nitreuse des aminométhyl-1 cyclanols-1 ». La guerre, et la résistance, sont certes responsables de ce retard. Sa famille (et Marc Tiffeneau également) fut très active, protégeant des résistants, des prisonniers, à qui elle fournissait de l'acide picrique pour que, craignant une épidémie de jaunisse, les nazis les relâchent... Mais ce n'est pas la seule raison. La

seule description de ses résultats expérimentaux ne suffisait pas à combler son avidité de savoir et de comprendre. Très tôt, elle avait, contre son intérêt immédiat, annoncé qu'elle était intéressée par les espèces chargées. Lorsqu'elle tenta de convaincre Tiffeneau que les « capacités affinitaires » et les « aptitudes migratoires » n'expliquaient pas grand-chose alors que les théories modernes sur la nature de la liaison chimique permettaient d'interpréter scientifiquement la désamination nitreuse avec extension de cycle, elle se heurta non pas à un refus, mais à un silence qui valait condamnation. Elle n'eut pas beaucoup plus de chance après la guerre avec Madame Pauline Ramart-Lucas qui devait approuver le principe de la soutenance, et qui était tout autant imperméable « aux théories fumeuses » de Bianca Tchoubar. Mais, modeste, elle proposa l'arbitrage du professeur Edmond Bauer, qui la rassurerait sur la qualité de la partie théorique. Il en fut enthousiasmé et présida même la soutenance, durant laquelle tout feu tout flamme, Bianca soutint les idées nouvelles sur la résonance et la mésomérie, ainsi que la formation intermédiaire de carbocations déjà postulée vingt ans plus tôt par Hans Meerwein, sans qu'elle ait pénétré les milieux scientifiques français.

Devenue chargée de recherche au CNRS après sa soutenance, elle attendit 1955 pour être nommée maître de recherche, les mandarins en place étant peu réceptifs « aux théories de l'école anglaise » et réticents à lui donner le grade que méritait sa fonction (selon l'adage toujours en vigueur, dissocier le grade et la fonction !). Cet état de fait lui valut le surnom affectueux, devenu usuel, de « déci-maître ». Reconnue « spécialiste » d'un domaine en pleine effervescence, elle fit plusieurs conférences en 1957-58 avant de publier en 1960 un bréviaire, le petit livre rouge orangé intitulé *Les mécanismes réactionnels en chimie organique*, qui connut un succès considérable et a été traduit en six langues. Son talent pédagogique et son influence s'étaient déjà exprimés dans un travail de réflexion mené avec quelques collègues sur les théories de la structure en chimie organique,



s'appuyant sur les principes édictés par Pauling, Ingold et quelques autres. L'importance de ce débat philosophico-scientifique, commencé en 1951 au sein de la section des sciences physiques de l'Académie des sciences d'URSS, avait échappé à nombre de chimistes français qui n'avaient pas perçu la révolution mentale que cela sous-tendait. C'est en 1960 que quelques pionniers fondèrent le GECCO (groupe d'étude de chimie organique, voir [1]). En 1961, Bianca fut nommée directrice de recherche et s'installa avec son équipe à Gif-sur-Yvette (Institut de Chimie des Substances Naturelles). La révolution avait gagné.

En février 1968, fut créé le groupe de recherches n° 12 au CNRS à Thiais, dont elle devint la responsable scientifique. Six nouvelles équipes vinrent s'ajouter au noyau initial de ses anciens collaborateurs de l'Institut Fournier, rassemblant ainsi près de 70 personnes et des thèmes de recherche variés.

## Au GR12 (raconté par André Loupy)

La personnalité (dans ses multiples dimensions) de Bianca Tchoubar a fortement marqué la vie scientifique au sein du groupe, dont elle fit un ensemble vivant, sur le plan humain et scientifique. Son intérêt manifeste pour tous les sujets développés au GR12, dont certains éloignés de ses préoccupations scientifiques personnelles, était particulièrement stimulant pour les chercheurs. Il n'est pas une publication parue avec le label GR12 qu'elle n'ait lue, revue et discutée, toujours avec cette exigence rigoureuse qui était une de ses marques. Articles corrigés certes, et sur lesquels elle passait du temps, mais sans jamais signer comme co-auteur, à cinq exceptions près en dix ans (sur 120 publications !). Pour ces cinq articles, il a fallu de longues discussions et d'âpres négociations. Et c'était finalement un grand honneur pour les auteurs de voir figurer son nom comme co-auteur.

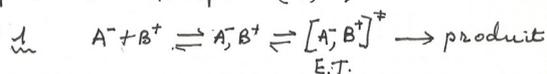
Un point essentiel de la vie du GR12 était la séance de séminaires du lundi matin. Un « jeune » venait y exposer ses travaux. Bianca siégeait au premier rang (dans un nuage de fumée) et discutait avec fougue le contenu, les conséquences et les développements à prévoir, le tout avec compétence et perspicacité. C'était un passage obligatoire, et très formateur, pour les thésards, même si parfois ils en sortaient un peu désarçonnés... Malgré sa bienveillance naturelle, sa non moins naturelle autorité, et passion, la rendait parfois un peu vive, avec des colères mémorables quoique de courte durée... qui étaient réservées aux gens qu'elle appréciait.

À titre d'exemple de son insatiable curiosité et de sa « dévotion » pour la science chimique dans toutes ses dimensions, elle s'est fortement impliquée dans le domaine nouveau des effets de solvants, et elle a aidé à ouvrir des perspectives totalement originales. Ma thèse, menée sous la direction de Jacqueline Seyden-Penne, une autre grande dame de la chimie, traitait de leurs effets sur des compétitions E2/SN2. On était là dans un domaine qui relevait clairement de la compréhension des mécanismes réactionnels en chimie organique, et dont elle était évidemment très curieuse. Les échanges étaient animés, et c'était fascinant de suivre ainsi la construction d'une réflexion scientifique ; rien de plus pédagogique pour un jeune chercheur.

À l'occasion d'un stage en chimie théorique à Orsay, sous la direction de Nguyen Trong Anh, j'ai découvert et me suis familiarisé avec l'application de la théorie des perturbations en chimie organique. Calculs de chimie quantique et contrôle orbital ou coulombien des réactions ont permis d'interpréter de nombreux résultats. Ces approches nouvelles, ouvrant de multiples possibilités, ne pouvaient que solliciter l'esprit d'une Bianca Tchoubar, toujours à l'affût de ce qu'elle ne connaissait pas encore. Le résultat concret a été trois publications communes, en relation avec son équipe et à l'appui d'études spectroscopiques infrarouge avec Jacques Corset (LASIR à Thiais) sur les interprétations des effets de sels.

Projet pour l'introduction à la mise au point sur « Effets de sels résultant des équilibres entre paires d'ions »

Il est très probable que toute réaction entre deux espèces chargées, l'une négativement ( $A^-$ ) et l'autre positivement ( $B^+$ ) doit passer transitoirement par une paire d'ions de contact constituée par ces deux espèces ( $A^-, B^+$ ) :



(E.T. : état de transition).

Il va de soi que la vitesse d'une telle réaction doit dépendre de la concentration de la paire d'ions intermédiaire :

$$v = k[A^-, B^+]$$

Il s'ensuit que tout facteur qui défavorise la formation de celle-ci doit obligatoirement ralentir la réaction globale ;  $v \propto$  lorsque  $[A^-, B^+] \downarrow$ . Ainsi elle doit être défavorisée par les solvants à forte constante diélectrique ainsi que par les solvants susceptibles de transformer les paires d'ions de contact en paires d'ions séparées par le solvant<sup>\*)</sup> :  $A^-, B^+ + S \rightleftharpoons A^- S B^+$

En 1978, Bianca Tchoubar, alors directrice de recherche CNRS, atteignait l'âge légal de la retraite et était, comme il était écrit élégamment, « rayée des cadres ». Une futilité pour un caractère comme le sien, fondamentalement rebelle. Elle et moi décidâmes d'écrire un livre (le second et dernier qu'elle signa) et qui connut lui aussi un beau succès. Publié chez Dunod puis traduit en anglais chez Wiley-VCH et en russe chez MIR, cet ouvrage traitait des effets de sels en chimie organique et organométallique. Cette rédaction nous prit trois bonnes années avec des rencontres hebdomadaires, souvent âpres et acharnées, mais toujours conviviales et constructives. Les mots de chaque phrase étaient discutés et pesés. Tout demandait explication et compréhension, rien n'était laissé dans l'ombre, dans l'approximatif. À cette même époque, alors que le GR12 vivait ses dernières années, s'est établie une relation forte avec Didier Astruc, avec qui a été réalisée sa dernière publication en 1992 (deux ans après sa mort) dans *Chemical Reviews*. Encore une histoire d'espèces chargées, de paires d'ions (voir photo du manuscrit de l'introduction des mains de Bianca ci-dessus).

Au cours des années 1980, en collaboration avec un autre esprit original, Georges Bram, qui fut de l'aventure du GR12, se sont développées de nouvelles recherches mettant en jeu des réactions de chimie organique sans solvant. Mais pour pouvoir s'en dispenser intelligemment et les simuler, il valait mieux avoir une bonne connaissance des effets de solvant. C'est là que la culture et la vivacité d'esprit de Bianca Tchoubar apportaient la touche de commentaires, de questions, qui nous stimulaient Georges et moi, et nous poussaient dans une voie relativement ingrate. L'utilisation des micro-ondes en synthèse organique a représenté une véritable innovation à l'origine d'une centaine de publications et de multiples collaborations, notamment à l'étranger. La compréhension du phénomène est devenue ultérieurement possible grâce à un raisonnement « à la Tchoubar », en analysant les mécanismes de réactions et notamment l'évolution des polarités des systèmes réactionnels lors du passage de l'état initial vers l'état de transition. Plus récemment, l'effet des micro-ondes (application d'un champ électromagnétique) peut

alors être considéré comme celui d'un solvant aprotique polaire mettant en jeu des interactions de type dipôles-dipôles entre les molécules (réactifs) polaires et le solvant ou le champ électrique.

### Bianca Tchoubar, les Shilov et la Russie soviétique (raconté par Michel Gruselle)

À partir de 1974, puis à l'époque de sa retraite « administrative », Bianca Tchoubar parlait de la réduction de l'azote moléculaire par des complexes de fer. Elle s'était lancée dans une chimie *terra incognita* pour elle, celle des métaux de transition, et l'avait fait avec un enthousiasme juvénile, appuyée sur une collaboration avec l'équipe d'Alexander E. Shilov qui était à l'époque l'un des grands spécialistes de l'activation de l'azote moléculaire. C'est au cours de ces quelques années de travail avec Bianca que j'ai pu mesurer son extraordinaire soif de comprendre et d'expliquer les phénomènes chimiques en leur cherchant une profonde rationalité. Ainsi, nous nous sommes plongés ensemble dans l'apprentissage de la chimie organométallique. Nous étions confrontés dans ce travail à des questions techniques et scientifiques. Au plan technique, Bianca rapportait de Moscou, dans ses valises, notamment des complexes zérovalents du fer, confinés dans des tubes de Schlenk sous azote. Nous les mettions en solution dans l'éther, sous courant d'azote, mais ils avaient une tendance désespérante à s'enflammer spontanément. Cela avait le don de provoquer chez elle de grandes colères et nous de nous décourager. Très vite, je fus envoyé à Moscou à l'Institut de physique chimie dont Nikolaï N. Semionov (prix Nobel de chimie 1956) était le directeur et A.E. Shilov (1930-2014) (que nous appelions Sacha) le vice-directeur, dans le cadre des accords CNRS/Académie des sciences de l'URSS. Dans leur laboratoire, l'azote arrivait directement sur la paillasse en provenance d'une réserve extérieure et, au contraire du nôtre, était ultra pur car destiné en priorité à l'industrie spatiale. L'Air Liquide nous a aidé à résoudre le problème et les complexes « soviétiques » ont cessé de s'enflammer spontanément. Le deuxième problème était d'ordre scientifique. Lorsque nous réduisons le chlorure ferrique par du phényl lithium obtenu à partir de bromo-benzène, le cours cinétique de la réduction de l'azote était nettement différent de celui que nous observions en utilisant du phényl lithium obtenu à partir du dérivé mercurique. Bianca était très enthousiasmée par ce résultat. Résultat surprenant, donc excitant, et vérifié en répétant les expériences à n'en plus finir, jusqu'à ce qu'elle découvre que la présence de bromure de lithium jouait un rôle essentiel : un effet de sel inattendu qu'elle interpréta bien vite en décrivant complètement le processus cinétique.

Au delà des complexes de fer, Bianca, lucide et enthousiaste, s'est prise de passion pour ce pays qu'elle avait quitté avec ses parents après la Révolution et redécouvert en se liant d'une amitié profonde avec Sacha et Alla, son épouse et collaboratrice. Elle passait du temps à Moscou, en fait surtout à Chernogolovka où était installée la famille Shilov. Chernogolovka est l'une des villes scientifiques construites dans la région de Moscou dans les années 1960. On doit sa fondation à Nikolaï N. Semionov. Sacha et Alla occupaient un « cottage » dans la troisième rue, à la limite de la grande forêt qui entoure la ville. Les échanges y étaient vifs, animés et fraternels, à base d'un mélange de science, de littérature, d'art, de philosophie, de souvenirs et de politique. Sur le mur de la cuisine, il ne manquait ni les couvercles de boîtes de camembert ni les étiquettes de « Bordeaux ». L'académicien/camarade



Alla, Bianca et Sacha, 1979.

Sacha était souvent sommé de s'expliquer en politique, et accessoirement de faire la vaisselle. « Notre mari », comme disait Bianca, le faisait avec bonne grâce et disons-le beaucoup de patience... Partageant leur intimité tandis que je travaillais sur la fixation de l'azote de 1976 à 1982, j'ai ressenti avec force les liens qui unissaient ces trois personnages aux caractères très affirmés, y compris après la disparition de Bianca. Sa présence n'échappait à aucune conversation, Alla commençait souvent ses phrases par : « Tu sais Bianca disait... » Les quelques publications qui restent de cette aventure humaine ne sont que le faible témoignage de ce que fut l'activité de Bianca en Russie, ce « grand pays immense » comme dit la chanson. Si le temps efface petit à petit les choses, il reste qu'à son échelle Bianca continue d'être présente dans la pensée des scientifiques russes contemporains, comme dans celle de nombre de nos collègues français.

[1] Lhomme J., Reisse J., Ouvrir la chimie aux mondes : Guy Ourisson (1926-2006), *L'Act. Chim.*, **2015**, 392, p. 20.



R.A. Jacquesy

#### Rose Agnès Jacquesy

est rédactrice en chef de *L'Actualité Chimique*<sup>1</sup>.

#### André Loupy

est directeur de recherche retraité du CNRS (Laboratoire des Réactions sélectives sur supports, Université Paris-Sud Orsay)<sup>2</sup>.

#### Michel Gruselle

est directeur de recherche émérite CNRS, Institut Parisien de Chimie Moléculaire, UMR 8232 CNRS/Université Pierre et Marie Curie<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> Courriel : redac-chef@actualitechimique.org

<sup>2</sup> Courriel : andre.loupy@cegetel.net

<sup>3</sup> Institut Parisien de Chimie Moléculaire, UMR 8232 CNRS/UPMC, 4 place Jussieu, F-75005 Paris.  
Courriel : michel.gruselle@upmc.fr



A. Loupy



M. Gruselle