

17^{me} Leçon

Propriétés physiques et constitution chimique.

Le mode d'association des atomes constituant d'une molécule, qu'on cherche à représenter par la formule de constitution, agit évidemment sur les propriétés physiques du corps considéré, comme sur les propriétés chimiques. L'examen des variations de ces propriétés physiques en fonction de la composition chimique et le rapprochement des résultats ainsi obtenus avec ceux que l'on déduit de l'étude des réactions constitue donc un procédé de recherche de la constitution du corps qui est de plus en plus fréquemment utilisé, bien qu'il ne repose pas, jusqu'ici sur une théorie d'ensemble bien établie.

Le problème est d'ailleurs difficile à énoncer nettement. Qu'est ce que comparer les propriétés de divers corps à leur constitution ?

Si les propriétés physiques peuvent généralement se traduire en coefficients numériques bien définis, il y a souvent plusieurs coefficients à considérer pour une même propriété et qui varient suivant les lois plus ou moins compliquées avec les conditions dans lesquelles on effectue les mesures. Il y aura donc, d'abord, à rechercher ce qu'on pourra choisir comme conditions de comparabilité pour divers corps.

D'autre part, la constitution chimique correspond à une idée difficile à exprimer par un ou des coefficients numériques ; c'est cependant ce qu'il faudrait obtenir pour chercher à relier ces grandeurs à celles qui définissent les propriétés physiques, par des fonctions dont la forme resterait à déterminer dans chaque cas. On est encore loin de cette recherche générale.

On a déjà indiqué qu'on avait d'abord fait un classement des propriétés des corps en additives, colligatives et constitutives.

Les propriétés additives sont celles qui peuvent s'exprimer pour un corps quelconque par une valeur numérique obtenue en additionnant les valeurs correspondantes aux différents atomes qui sont associés dans la molécule.

La seule propriété nettement additive que l'on considère

en chimie est la masse. (1) La loi de Lavoisier s'applique d'ailleurs aussi bien aux mélanges qu'aux espèces chimiques définies et ne peut servir à caractériser ces dernières.

Il n'y a également qu'une propriété qui soit nettement colligative (ou moléculaire, ou molaire) c'est à dire ne dépendant que du nombre des groupes d'atomes reliés ensemble (molécules ou ions) c'est la densité à l'état de gaz parfait. (Loi d'Avogadro). (2) D'autres propriétés approximativement colligatives, sont employées comme on sait pour déterminer les poids moléculaires (ou les modes d'association moléculaire), abaissements cryoscopiques et tonométriques, tensions superficielles, etc.

La plupart des propriétés n'étant ni additives, ni colligatives seront donc non pas des propriétés constitutives, ce qui paraît un terme impropre, mais soumises à des influences constitutives; c'est à dire qu'elles dépendront non seulement du nombre et de la nature des atomes qui forment la molécule, mais aussi de la façon dont ces atomes sont assemblés.

Par exemple on a constaté que dans une série homologue, les propriétés des termes successifs varient d'une manière régulière. Dans la figure 47 on a porté en abscisses les nombres d'atomes de carbone des divers carbures normaux de la série des paraffines, en ordonnées les températures d'ébullition soit des carbures eux mêmes, \bullet , soit de leur dérivé monochlorés, \times . Il est facile de voir que les points correspondants se rangent sur des courbes régulières et que les chiffres qu'ils représentent, peuvent, par suite être déterminés par des formules simples. Des résultats analogues s'observent pour les différentes propriétés. On a cherché à étendre ces relations à des corps correspondant à des séries et à des fonctions différentes et, comme première solution, à obtenu pour déterminer certaines propriétés, des formules additives dans lesquelles un terme serait attribué à chacun des atomes constituants, et un terme à chacune des particularités de constitution

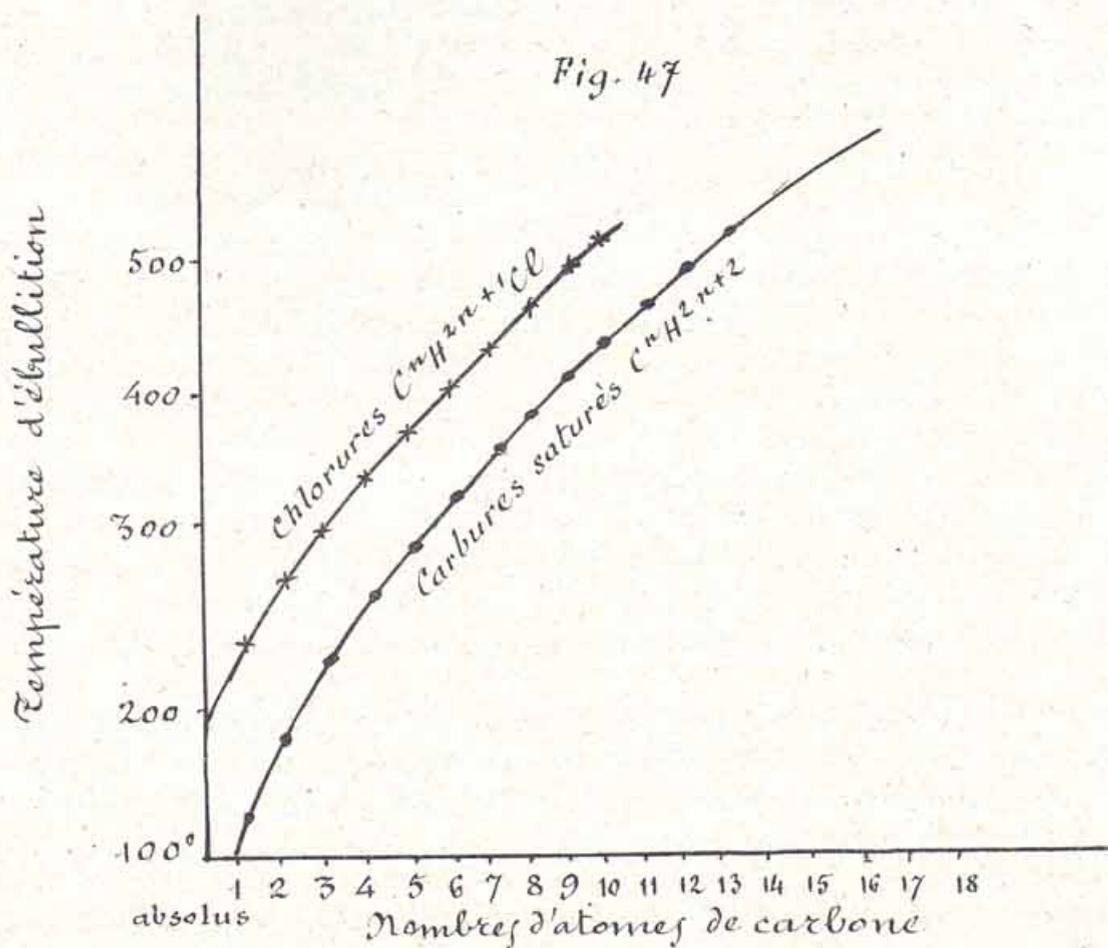
(1) Les lois d'additivité que l'on observe dans l'étude des spectres de rayons X (loi de Moseley) et dans celles des solutions électrolytiques (Loi des Modules) ne correspondent pas à une propriété additive des corps examinés, mais traduisent seulement ce fait que, dans les conditions des expériences, ces corps sont complètement dissociés soit en atomes, soit en ions.

La chaleur spécifique présente dans certaines conditions particulières, un caractère additif. La loi de Neumann et Westphal établit que la capacité calorifique moléculaire, à l'état solide, d'un composé chimique est approximativement égale à la somme des capacités calorifiques atomiques des éléments qui le constituent.

(2) On pourrait dire que la densité gazeuse est colligative « par définition »

dont l'influence paraît incontestable. Cela ne peut donner évidemment qu'une première approximation.

L'une des plus anciennes études de ce genre a porté sur les volumes moléculaires des composés organiques liquides.



Formule de Kopp pour les volumes moléculaires.

Kopp a proposé de comparer ces volumes mesurés à la température d'ébullition, sous la pression atmosphérique; il a cherché d'abord à représenter les résultats expérimentaux par une formule dans laquelle on additionnait le nombre d'atomes de chaque élément contenu dans la molécule, multiplié par un coefficient spécial à chaque élément; cela aurait correspondu à une propriété nettement additive; mais Kopp a trouvé qu'il était nécessaire de prendre ces coefficients différents pour un même élément suivant la façon dont il était lié par ses valences aux autres éléments. C'est là le type des influences constitutives.

Ainsi pour l'acétone, C^3H^6O , en appliquant la formule:

$$\text{Vol. molécul.} = 3 \times 11 + 6 \times 5,5 + 12,2$$

$\begin{matrix} C^3 & H^6 & O \end{matrix}$

on trouve le nombre 78,2; or l'expérience directe donne le nombre 77,6

(à la température d'ébullition, $56^{\circ},5$).

De même, pour l'aldéhyde C^2H^4O

$$\text{Vol. molécul.} = \underset{C^2}{2 \times 11} + \underset{H^4}{4 \times 5,5} + \underset{O}{12,2}$$

La somme est 56,2, alors que l'expérience donne 56,9.

Mais pour l'alcool méthylique, CH^4O , la formule ne donne plus de concordance avec l'expérience. Il faut changer le coefficient relatif à l'oxygène et écrire

$$\text{Vol. molécul.} = \underset{C}{11} + \underset{H^4}{4 \times 5,5} + \underset{O}{9,8}$$

on trouve alors 42,8 alors que l'expérience donne 42,6. Les chiffres 12,2 et 9,8 pour l'oxygène conviennent respectivement pour tous les cas où l'oxygène est lié au carbone soit par deux valences, comme dans l'aldéhyde et l'acétone soit par une valence, comme dans l'alcool méthylique.

L'emploi de ces coefficients permet donc de mettre en évidence une influence constitutive.

Dans les travaux de Kopp, effectués en 1855, il avait été établi que la comparaison donnait incontestablement des meilleurs résultats en prenant les volumes moléculaires à la température d'ébullition.

D'après les travaux qui ont servi à l'établissement de la formule de Van der Waals, le volume des molécules serait proportionnel au volume critique. Il serait donc rationnel de chercher à faire la comparaison des volumes moléculaires au point critique, ou à des états correspondants. Mais il se trouve que la température d'ébullition des différents liquides correspond à peu de chose près à la même fraction de la température critique. La concordance approximative trouvée par Kopp correspondrait donc à ce qu'il a bien rapproché les volumes des molécules dans des conditions comparables.

Réfraction moléculaire. Les phénomènes de réfraction qui sont étroitement liés aux variations de densité, ont donné lieu à des études du même genre, beaucoup plus étendues. Il a fallu d'abord choisir le coefficient sur lequel porterait les comparaisons. On a employé d'abord le pouvoir réfringent, $\frac{n-1}{d}$, (n étant l'indice de réfraction, d la densité), qui a donné des résultats peu satisfaisants, et l'on est arrivé ensuite à l'expression $\frac{M}{d} \frac{n^2-1}{n^2+2}$, qu'on appelle la réfraction moléculaire, M étant le poids moléculaire.

Cette expression répond sensiblement aux conditions qui paraissent nécessaires pour permettre la comparaison. Elle donne, pour un même corps, des résultats sensiblement indépendants de la température et de la pression, ainsi que de l'état physique, c'est à dire que l'on trouve le même résultat

que le corps soit solide, liquide ou gazeux.

ainsi, on trouve que l'expression $\frac{1}{d} \frac{n^2-1}{n^2+2}$ (n étant l'indice relatif à la raie D) est égale à 0.2061, pour l'eau liquide à 0°, comme pour l'eau liquide à 100°, et devient égale à 0.2068 pour la vapeur d'eau au-dessus de 100°.

Pour le sulfure de carbone, on trouve à l'état liquide, 0.2805 et à l'état de vapeur 0.2898.

Pour le chloroforme, 0.1790 à l'état liquide, 0.1790 à l'état de vapeur. On a donc la même grandeur qui paraît bien caractéristique du corps lui-même et indépendante des conditions de l'observation.

L'expression $\frac{n^2-1}{n^2+2}$ a été obtenue directement dans divers travaux théoriques (Lorenz et Lorentz) comme représentant le rapport du volume réellement occupé par les molécules au volume total. Ce serait donc le même phénomène que l'on étudierait, en considérant soit la réfraction moléculaire, soit le volume moléculaire au point d'ébullition. Les résultats généraux sont d'ailleurs concordants, on peut calculer approximativement la valeur de la réfraction moléculaire d'un composé en ajoutant les valeurs des réfractions atomiques des différents constituants augmentés de termes correctifs correspondant aux influences constitutives et notamment aux liaisons éthyléniques et acétyléniques.

Voici quelques chiffres donnés par Brühl (toujours par rapport à la raie D).

Carbone avec liaisons simples	2.501
Liaison éthylénique	1.707
Hydrogène	1.051
Oxygène de l'oxyhydrate OH	1.521
Oxygène des éthers oxydes	1.683
Oxygène du carbonyle CO	2.287
etc.	

Dans le cas de l'acétone, $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$, on aura

$$3 \times 2.501 + 6 \times 1.051 + 2.287 = 16.10$$

C³ H⁶ O

L'expérience donne 16.09; mais la concordance n'est pas toujours aussi parfaite.

Chaleurs de combustion. Parmi les nombreuses propriétés qui ont fait l'objet de recherches de même nature, on citera encore les chaleurs de combustion. Dans une même série homologue, on trouve des chiffres variant très régulièrement avec le nombre d'atomes.

Pour les carbures saturés, la chaleur de combustion du méthane, 213 cal.5 augmente de 158 cal.7 pour chaque addition de CH_2 .

Comme $213,5 = 158,7 + 54,8$ on aura pour $C^n H^{2n+2}$, la valeur $n \times 158,7 + 54,8$.

Pour les carbures éthyléniques, $C^n H^{2n}$, on devrait avoir $n \times 158,7$; on a trouvé en réalité $n \times 158,7 + 16$; ces 16 calories sont considérées comme représentant l'augmentation d'énergie interne de la molécule due à la présence d'une liaison éthylénique.

Pour les carbures acétyléniques, on trouve $n \times 158,7 - 7$. La formule étant $C^n H^{2n-2}$, on devrait avoir $n \times 158,7 - 54,8$; la différence $54,8 - 7 = 47,8$ représente donc l'apport de la liaison acétylénique (1)

En cherchant à généraliser ces résultats, on a proposé des formules pour calculer la chaleur de combustion des diverses fonctions organiques. La plus récente (Lemoult) pour les corps formés de carbone, d'hydrogène, est:

$$Q_m = 102 C + 27,5 H - \varepsilon (0,4) + K$$

C étant le nombre d'atomes de carbone, H le nombre d'atomes d'hydrogène, O le nombre d'atomes d'oxygène, ε et K recevant des valeurs différentes suivant la nature des groupements fonctionnels et des liaisons multiples existantes.

Par exemple, dans les corps autres que les carbures, K sera égal à zéro pour les corps sans liaisons multiples, à 16 s'il y a une liaison éthylénique, à 45 s'il y a une liaison acétylénique; ε sera égal à 45 pour les alcools primaires et secondaires, à 51 pour les alcools tertiaires et les phénols, à 33 pour les éthers oxydes, à 39 pour les aldéhydes, à 45 pour les cétones, à 53 pour les acides, 45 pour les éthers-sels, etc.

Si on considère l'acétylacétate de méthyle (éthanoxyacétate de méthyle).

$$CH_3 - CO - CH_2 - CO^2 CH_3$$

il y a 5 at. de C et 8 at. d'H $102 \times 5 + 27,5 \times 8$
 1 at. d'O dans une fonction cétone 45
 2 at. d'O d' éther-sel 45×2
595 cal.

l'expérience donne 594 calories.

(1) Cela peut être rapproché de la théorie des tensions précédemment signalée; sans trop insister sur ces conceptions, on peut remarquer que dans les cyclanes, l'écart entre les chaleurs de combustion observées et celles calculées d'après les éléments est notablement plus grand pour les chaînes en C^3 et C^4 , que pour les chaînes en C^5 et C^6 , sans cependant suivre exactement l'ordre des chiffres.

On a en effet pour

$C^3 H^6$	$3 \times 158,7 + 22,9$
$C^4 H^6$	$4 \times 158,7 + 24,7$
$C^5 H^{10}$	$5 \times 158,7 + 1,9$
$C^6 H^{12}$	$6 \times 158,7 + 0,1$

Susceptibilité magnétique. - Citons enfin les recherches tout à fait analogues relatives aux propriétés magnétiques. M. Jascal étudie la susceptibilité magnétique χ , définie par l'équation $\mu = 1 + 4\pi\chi$.

μ étant la perméabilité. Cette grandeur qui peut être déterminée avec beaucoup de précision, paraît s'adapter particulièrement bien aux formules d'additivité à la condition, il est vrai, de multiplier beaucoup le nombre des particularités de structure auxquelles on attribue un coefficient de correction spécial.

C'est ainsi qu'il a paru nécessaire de chiffrer l'influence:

a/ des différentes liaisons multiples (la première liaison éthylénique donnant un terme correctif égal à $+57 \times 10^{-7}$, la seconde un nouveau terme égal à $+53 \times 10^{-7}$, la troisième et les suivantes s'il y a lieu étant sans influence sensible).

b/ les différents noyaux cycliques ou polycycliques (noyau benzénique -15×10^{-7} , noyau naphthalénique -63×10^{-7} etc..)

c/ des différents modes d'attache de l'oxygène dans les fonctions oxygénées (-48×10^{-7} pour O lié à deux atomes différents, -35×10^{-7} pour O lié doublement à un C qui est relié à un autre O, $+18 \times 10^{-7}$ pour O lié doublement à un C qui ne porte pas d'autre O, etc..)

d/ de l'influence sur les groupements fonctionnels de la structure générale de la molécule et notamment de la position, ou de la distance au groupement des atomes de C, binaires, tertiaires ou quaternaires, etc.

En disséquant ainsi la formule de constitution et notant à part les moindres particularités, il est évidemment plus facile de trouver par addition une valeur correcte, mais le nombre des coefficients indépendants reste petit par rapport au nombre des composés auxquels on peut appliquer le calcul.

La concordance étant satisfaisante pour les corps sur la formule de constitution, de quels on n'a aucun doute, on pourra utiliser ces règles pour choisir entre deux formules pour un corps donné lorsque les essais chimiques laissent subsister quelque indétermination.

Exemple:

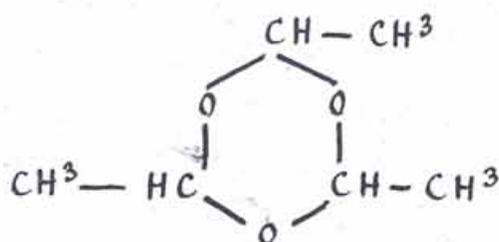
L'aldéhyde (éthanal) $\text{CH}_3 - \text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{matrix}$ donne les résultats suivants:

$$\begin{array}{r} 2 \text{ at. de C } (62,5 \times 2) - 125,0 \times 10^{-7} \\ 4 \text{ at. de H } (30,5 \times 4) - 122,0 \times 10^{-7} \\ 0 \text{ du groupe C=O} \quad + \quad 18 \times 10^{-7} \\ \hline = 229,0 \times 10^{-7} \end{array}$$

L'expérience donne -230×10^{-7}

On sait que l'aldéhyde forme un polymère, la paralaldéhyde, auquel on attribue la formule $(\text{CH}_3 - \text{CHO})_3$. Diverses formules de constitution ont été proposées pour ce corps; la détermination

de la susceptibilité magnétique paraît confirmer la formule de Kekulé dans laquelle la sonde se produirait par des atomes d'oxygène



On a en effet 6 at. de C	- 3.750 x 10 ⁻⁷
12 at d'H	- 366 x 10 ⁻⁷
3 at d'-O-	- 144 x 10 ⁻⁷
	- 885 x 10 ⁻⁷

L'expérience donne - .897 x 10⁻⁷.

Le cas est intéressant parce qu'il vérifie que l'oxygène qui était magnétique dans l'aldéhyde (C=O, +18,) est devenu diamagnétique dans le polymère (-O-, -48), comme le montre d'autre part l'étude des divers corps contenant soit C=O, soit -O-.

ainsi dans l'alcool éthylique CH³-CH²OH

$$\text{on compte } 2\text{C} + 6\text{H} = 308 \times 10^{-7}$$

$$\text{O du groupe } -\text{O}-\text{H} = \underline{48 \times 10^{-7}}$$

$$- 356 \times 10^{-7}$$

qui concorde avec le résultat expérimental direct, - 357 x 10⁻⁷, alors que comme indiqué plus haut, dans l'aldéhyde éthylique, on a dû compter l'oxygène comme magnétique avec la valeur +18.

On a essayé de s'appuyer sur ces méthodes pour choisir entre les différentes formules proposées pour le benzène qui ont été indiquées précédemment. Les résultats ne sont pas très probants, parce qu'étant donné l'importance que présentent les moindres particularités de structure, on ne peut admettre qu'une double liaison entre deux atomes de C du noyau ait le même effet qu'une liaison éthylénique dans une chaîne ouverte; néanmoins, le fait que les liaisons éthyléniques produisent une forte dépression du diamagnétisme qui ne se retrouve pas pour le benzène constitue une forte présomption en faveur des formules à valences centrees.

alors que dans le butadiène C²=CH-CH=CH², il faut tenir compte des deux liaisons éthyléniques et diminuer la valeur absolue des susceptibilités atomiques (4C+6H=433) de 110, pour obtenir le chiffre expérimental de - 323 x 10⁻⁷, dans le benzène la somme des valeurs atomiques (6C+6H, - 558) doit être augmentée de 16 unités, qui représenteront l'influence de la formation en noyau, pour obtenir le chiffre expérimental de - 574 x 10⁻⁷.

On signalera plus tard d'autres applications de cette intéressante méthode.

Spectres d'absorption. - L'absorption plus ou moins marquée des radiations correspondant aux diverses longueurs d'onde est caractérisée, pour un corps donné par la détermination de son spectre d'absorption. Pour donner à cette étude une forme quantitative, on mesure la variation d'intensité de chaque radiation qui, produit la traversée d'une certaine épaisseur du corps considéré, (ou d'une même épaisseur de solutions plus ou moins diluées). L'expérience montre que, si I_0 est l'intensité initiale, I l'intensité après traversée d'une épaisseur x du corps, on peut écrire

$$I = I_0 e^{-ax}$$

a étant un coefficient d'absorption, sensiblement constant pour chaque longueur d'onde, dans des conditions données. On peut donc pour un corps déterminé, tracer une courbe qui définira son spectre d'absorption en portant en abscisses les valeurs de la longueur d'onde (ou de la fréquence) et en ordonnées les valeurs de a . On obtient ainsi un tracé dans lequel les bandes d'absorption correspondent à des bosses ou des pointes du tracé.

Par exemple, le benzène dissous dans l'alcool donne un spectre d'absorption qui présente six ou sept bandes étroites pour des fréquences comprises entre 3.600 et 4.400, c'est à dire dans la région ultra violette du spectre. Dans les mêmes conditions, le toluène ne présente que quatre bandes, le paraxylène, deux, l'orthoxylène une seule. Le phénol dissous dans l'alcool donne aussi une seule bande d'absorption, large et très accentuée, allant de la fréquence 3.600 à la fréquence 3.800. Les figures 48 et 49 donnent les tracés relatifs au benzène et au phénol.

Quand l'absorption est localisée dans les régions du spectre non visible, ultra-violet ou infra rouge, le corps est dit incoloré; quand l'absorption a lieu dans la partie lumineuse du spectre, le corps est coloré; il prend une couleur complémentaire de l'ensemble des radiations lumineuses absorbées.

L'étude de l'absorption en général, et spécialement dans l'ultra-violet présente une importance théorique considérable qu'on ne fera que signaler en rappelant le rôle des considérations basées sur les études spectroscopiques dans le développement des conceptions sur la structure

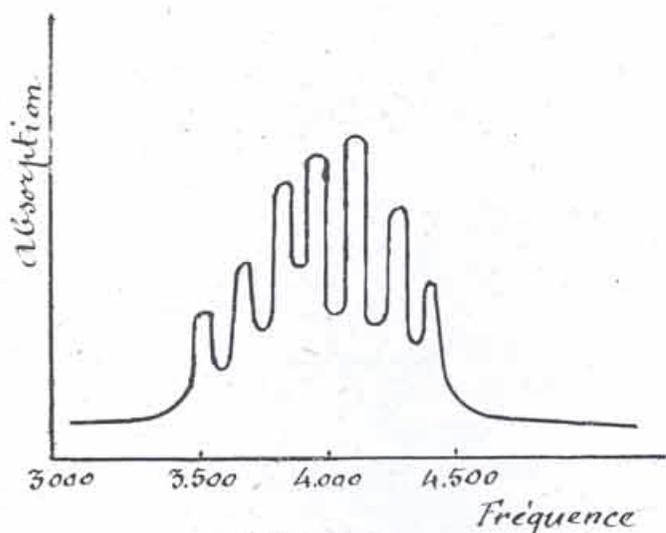


Fig. 48

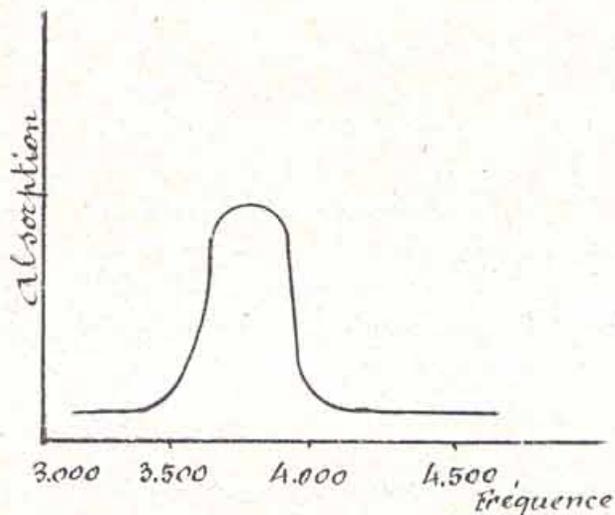
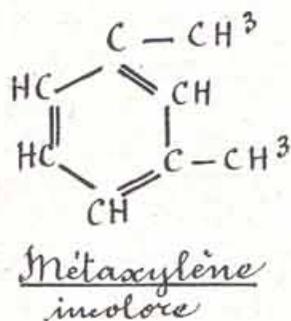
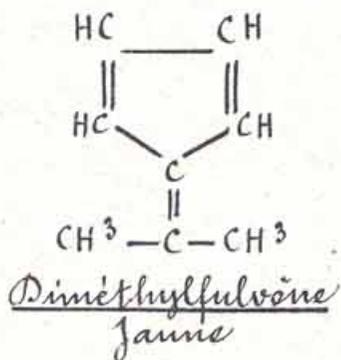


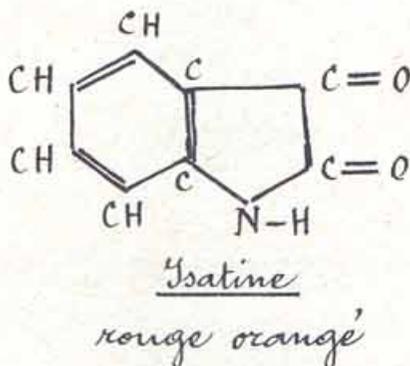
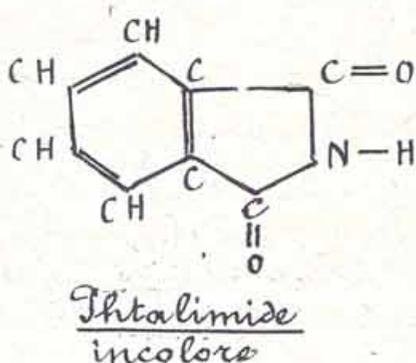
Fig. 49

son des atomes dans la molécule. En effet, deux corps isomères peuvent être l'un incolore, l'autre coloré.

Ainsi les xylènes (diméthylbenzènes) sont parfaitement incolores, et il existe un carbure isomère C^8H^{10} nettement coloré en jaune, qu'on appelle le diméthylfulvène et auquel on attribue la formule de constitution suivante :



Parmi les corps répondant à la formule brute $C^8H^6NO^2$, on connaît, en particulier, la phtalimide incolore, et l'isatine, colorée en rouge orange. On leur attribue les formules ci-dessous



de l'atome. L'absorption des radiations lumineuses intervient, d'autre part, dans un problème pratique très important, celui des matières colorantes, et a fait pour cette raison, l'objet de considérations qu'il est intéressant de résumer sommairement.

Coloration des composés organiques

Il faut d'abord souligner que la couleur d'un corps dépend certainement du mode de liai-

Ces exemples qu'on pourrait multiplier, établissent bien l'influence sur la production de la couleur, de la disposition relative des atomes.

Au point de vue des applications pratiques, il ne suffit pas qu'un corps soit coloré; il faut encore qu'il puisse se fixer (par teinture) sur certaines matières végétales ou animales, en gardant une coloration, plus ou moins modifiée; les corps qui possèdent cette propriété sont des colorants; s'ils se fixent suffisamment par eux-mêmes, ce sont des colorants substantifs; s'ils nécessitent une modification préalable de la matière à teindre, par l'emploi de mordants, ce sont des colorants adjectifs.

Ces différentes propriétés ont pu être rattachées à l'existence dans la molécule de divers groupements ou radicaux et à leur disposition relative, c'est à dire à la constitution chimique. On donnera un résumé succinct des conceptions qui ont permis de condenser de très nombreuses observations en un nombre restreint de règles empiriques mais néanmoins très utiles.

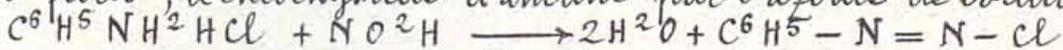
Chromophores et auxochromes. — Les matières colorantes artificielles dérivent à peu près toutes des carbures cycliques. Ces carbures généralement incolores, et les autres composés incolores qui s'y rattachent produisent des corps colorés, dits chromogènes, quand on introduit dans la molécule certains groupements d'atomes, que l'on appelle pour cela chromophores.

Un chromophore est donc un radical qui, introduit dans la molécule d'un corps incolore, le transforme en un chromogène coloré.

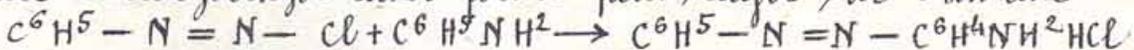
Pour que le chromogène devienne colorant, il faut que l'on introduise dans la molécule un nouveau groupe ou radical qui sera dit auxochrome. Par exemple, le benzène C^6H^6 est incolore. En le traitant par l'acide azotique, on peut lui ajouter le chromophore NO^2 ; le trinitrobenzène $C^6H^3(NO^2)^3$ est coloré en jaune, mais il n'est pas colorant; si on y trempe de la laine ou de la soie, il n'en modifie pas la couleur d'une façon durable. Si dans la molécule on introduit le groupement auxochrome OH , on obtient le phénol trinitré $C^6H^2(NO^2)^3OH$ (acide picrique), qui teint fortement la laine et la soie en jaune par simple immersion; c'est une matière colorante.

Autre exemple: en partant encore du benzène, on obtient par introduction dans la molécule du chromophore $-N=N-$, le chromogène azo-benzène $C^6H^5-N=N-C^6H^5$, fortement coloré en jaune orangé, mais pas colorant. Le groupe auxochrome NH^2 transforme l'azo-benzène en amino-azo-benzène $C^6H^5-N=N-C^6H^4NH^2$, qui a des propriétés colorantes très nettes et sera employé surtout à l'état de chlorhydrate d'amino-azo-benzène (1): $C^6H^5-N=N-C^6H^5NH^2HCl$

(1) Bien entendu, ces opérations n'ont pas besoin de se succéder dans l'ordre indiqué. Pratiquement, l'acide picrique est obtenu par nitration du phénol. Quant au chlorhydrate d'amino-azo-benzène, on l'obtiendra en traitant à froid, le chlorhydrate d'aniline par l'azotite de sodium



Le chlorure de diazobenzol ainsi formé peut réagir sur l'aniline



Les principaux chromophores sont :

Les radicaux $-N \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ des dérivés nitrés.

et $-N=O$ des dérivés nitrosés

Le radical carbonyle $=C=O$ des cétones et des quinones.
et le thiocarbonyle $=C=S$.

Le radical $-N=N-$ des dérivés azoïques

Les principaux auxochromes sont :

Les groupements oxyhydrile $-OH$
sulfhydrile $-SH$
amido-gène $-NH^2$

et les groupements plus complexes qui en dérivent, soit en substituant à l'hydrogène de NH^2 des radicaux alcooliques ou phénoliques, soit en les combinant pour obtenir :

les hydroxylamines $-NHOH$
les hydrazines $-NHNH^2$

etc.

On peut remarquer que ces corps présentent un autre genre de non saturation que celui des chromophores. Ils contiennent tous un élément à valences multiples, utilisant la valence minimum. L'azote y est trivalent, alors qu'il peut fonctionner comme pentavalent; le soufre y est divalent, alors qu'il peut être tétravalent et hexavalent, l'oxygène y est divalent, alors que, dans les composés oxovivants, il est tétravalent.

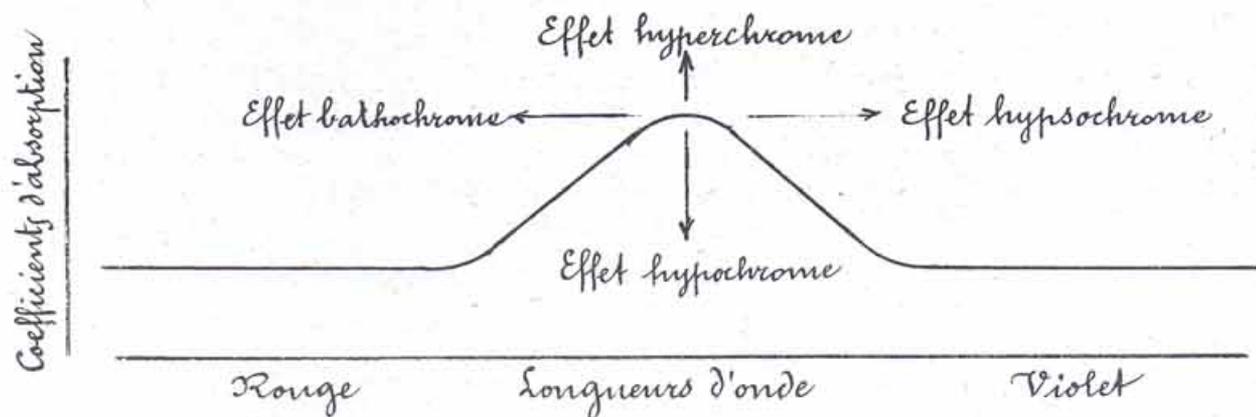
Les auxochromes communiquent aux molécules dans lesquelles ils existent des propriétés soit acides, soit basiques qui leur permettent d'être salifiés et de réagir sur les matières que l'on veut teindre. Les fibres animales (laine et soie) sont attaquées par les alcalis, et seront par conséquent traitées par des colorants acides; les fibres végétales au contraire, (coton, lin, etc.) sont altérées par les acides et seront teintes par des colorants basiques.

On ajoute souvent à la liste des auxochromes les radicaux acides $-SO^3H$ et $-CO^2H$, ainsi que les halogènes, qui facilitent la dissolution des colorants et leur communiquent la réaction acide. Ces corps sont plutôt employés comme adjuvants des auxochromes cités précédemment dont ils renforcent l'action. Ils n'agissent pas sensiblement sur la coloration, tandis que les auxochromes proprement dits la modifient souvent.

Effets des groupes substituants sur la coloration.

Pour définir les variations de la couleur on se reporte au procédé indiqué précédemment pour représenter les spectres d'absorption.

Si on considère un spectre n'ayant qu'une bande d'absorption plus ou moins large, les déplacements du sommet correspondant de la courbe d'absorption détermineront les changements de teinte; on se contente de les indiquer qualitativement et on cherche à les rapporter



à l'introduction ou à l'enlèvement de groupements déterminés dans la molécule.

Si l'introduction d'un groupement déplace l'absorption du côté des grandes longueurs d'onde on dit qu'il y a un effet bathochrome, on encore qu'il approfondit la couleur; dans le cas contraire l'effet est hypsochrome; la couleur est élevée.

On tient aussi compte, mais moins fréquemment, des variations d'intensité de l'absorption; si cette intensité augmente, l'effet est hyperchrome; il est hypochrome, si elle diminue; le corps tend à re-devenir incolore.

Cette terminologie un peu compliquée étant admise, on cherche quels sont les effets des divers groupements chromophores ou auxochromes. Les corps incolores ont généralement une zone d'absorption dans l'ultra violet. Si donc on les modifie par des effets bathochromes, on amènera d'abord l'absorption dans le violet et le bleu; la couleur résultante sera jaune; c'est celle qu'on obtient le plus fréquemment et le plus facilement; puis l'effet bathochrome continuant on passe d'abord à l'orangé et au rouge; si la bande s'étend sans dégager les parties d'abord recouvertes, la couleur s'assombrit; on passe au brun et au noir, si la bande reste d'une largeur limitée et ne recouvre pas tout le spectre, on passe après le rouge et successivement au violet au bleu et au vert. Ceci n'est qu'une indication grossière; en pratique on aura souvent plusieurs bandes pouvant apparaître ou disparaître à certains moments.

Effets des divers chromophores. - On a fait remarquer que les groupements chromophores présentent tous des liaisons doubles. Il semble que c'est la une des conditions principales de leur action et que le nombre et la disposition des liaisons doubles dans une molécule détermine sa coloration. Les liaisons multiples seules peuvent même jouer le rôle de chromophore, et c'est ce qui arrive dans les carbures colorés, ces corps assez rares, d'ailleurs, sont tous très loin de la saturation, et d'autant plus que la couleur est plus profonde. On a ainsi.

L'acénaphthylène coloré en jaune de formule $C^{12}H^8 (C^n H^{2n-16})$
 Le dibiphényle éthène coloré en rouge " $C^{26}H^{16} (C^n H^{2n-26})$
 Le chlorène " en vert " $C^{48}H^{26} (C^n H^{2n-70})$

Cette indication paraît générale et se retrouve avec l'un des chromophores les plus importants, le chromophore carbonyle $=C=O$.

L'action de ce groupement se trouve renforcée quand il se multiplie dans une molécule, spécialement suivant une disposition où les liaisons doubles alternent avec les liaisons simples.

Avec les chaînes ouvertes cela se présente pour les polycétones.

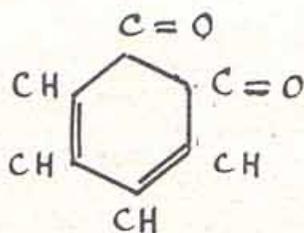
La benzophénone $C^6H^5 - \underset{\underset{O}{||}}{C} - C^6H^5$ est incoloré

La diphényléthane dione $C^6H^5 - \underset{\underset{O}{||}}{C} - \underset{\underset{O}{||}}{C} - C^6H^5$ est jaune

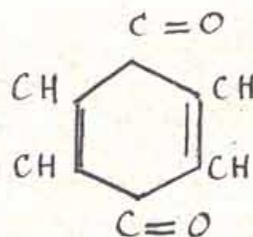
La diphényl propane trione $C^6H^5 - \underset{\underset{O}{||}}{C} - \underset{\underset{O}{||}}{C} - \underset{\underset{O}{||}}{C} - C^6H^5$ est jaune d'or

La diphényl butane tétrone $C^6H^5 - \underset{\underset{O}{||}}{C} - \underset{\underset{O}{||}}{C} - \underset{\underset{O}{||}}{C} - \underset{\underset{O}{||}}{C} - C^6H^5$ est rouge

Parmi les corps à chaîne fermée, cette disposition se rencontre dans les quinones, qui jouent un rôle capital dans les matières colorantes.



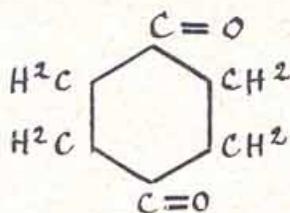
L'orthoquinone est jaune



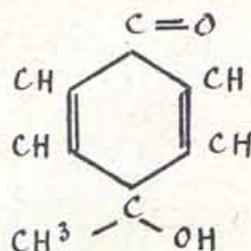
La paraquinone est rouge

La coloration disparaît dès que la forme du complexe quinonique est détruite, par disparition d'un seul des éléments, liaison éthylénique ou groupe carbonyle. C'est ainsi que

La cyclohexane dione 1.4
est incolore



Le méthyl quinol
est incolore



Dans le premier cas, l'hydrogénation a fait disparaître les liaisons éthyléniques du noyau sans toucher au groupes carbonyles; dans le second un seul des groupes carbonyles a été détruit et remplacé par $C \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$.

L'action d'un chromophore dépend donc non seulement du nombre mais aussi, et surtout de l'emplacement des positions qu'il

occupe dans la molécule; cette observation se traduit en règles empiriques telles que celle qu'on vient d'indiquer pour les « doubles liaisons conjuguées et croisées. »

Chaque chromophore a, d'autre part une action plus ou moins énergique, toutes choses égales d'ailleurs. C'est ainsi que le chromophore $=C=S$, qui est moins employé que le carbonyle $=C=O$, est beaucoup plus actif.

Les cétones simples sont incolores, comme on l'a vu tout à l'heure, tandis qu'un seul groupement $=C=S$ donne des corps fortement colorés.

La thioacétophénone et la thiobenzophénone, ou thiophénylméthane $C^6H^5-C(=S)-CH^3$ et benzène méthane thione $C^6H^5-C(=S)-C^6H^5$ sont colorées en bleu.

La différence de force des divers chromophores apparaît nettement aussi quand on compare les dérivés nitrés et nitrosés.

Le chromophore $-N=O$ agit beaucoup plus énergiquement que le chromophore $-N \leq \overset{O}{\underset{O}{}}$, et l'on peut remarquer qu'il correspond à un degré de saturation moindre, puisque l'azote y est trivalent.

Le nitrobenzène $C^6H^5NO^2$ est faiblement coloré en jaune

Le nitrosobenzène C^6H^5NO est nettement coloré en bleu.

Ses nitrosoxyènes, les dinitrosobenzènes, les nitrosonaphtalènes sont verts, à l'état fondu ou dissous.

A noter que les composés nitrosés présentent souvent des variations de couleur suivant leur état physique, ou suivant la température, ce qu'on interprète par la formation des polymères.

Le chromophore azoïque $-N=N-$, qui au point de vue de la force se classerait au dessous de CS et de NO , présente une importance pratique considérable; c'est par dizaines de mille qu'on compte les colorants azoïques. Les plus usités sont des corps de formule très compliquée; c'est d'ailleurs une règle, posée d'abord comme générale, (règle de Nietzki) mais qui doit être appliquée seulement à des séries de corps de même constitution, que la coloration augmente avec le poids moléculaire. Pour les azoïques les plus simples on voit que:

Le azométhane $CH^3-N=N-CH^3$ est déjà légèrement teinté

Le méthane-azo-benzène $CH^3-N=N-C^6H^5$ est coloré en jaune

Le azobenzène $C^6H^5-N=N-C^6H^5$ est coloré en orange.

Le benzène-azo-naphtalène $C^6H^5-N=N-C^{10}H^7$ est coloré en rouge

Les auxochromes, ainsi qu'on l'a déjà signalé, agissent non seulement pour développer la qualité colorante, mais ils modifient aussi la couleur; il faut donc classer ces groupements et leurs dérivés, suivant qu'ils produisent des effets bathochromes ou hypsochromes. Par exemple, l'addition d'auxochromes OH a un effet

nettement bathochrome.

Le nitrobenzène est jaune pale

Le nitrophénol est nettement jaune

L'anthraquinone est jaune

La dioxyanthraquinone est rouge (quinizarine)

La tétraoxyanthraquinone est rouge violacé (bordeaux d'alizarine)

L'hexaoxyanthraquinone est bleue (bleu d'anthracène).

Cet effet du groupe OH est accentué par la salification, obtenue par simple dissolution dans une solution alcaline.

Par contre, l'alcoylation du groupe OH c'est à dire la substitution d'un groupe alcoyle à l'hydrogène a un effet hypochrome.

Les observations de ce genre peuvent être multipliées indéfiniment; les exemples cités suffisent à montrer par quel procédé on peut diriger la recherche d'une coloration déterminée dans un groupe déterminé.

18^{me} Leçon

Activité optique des composés organiques

L'une des questions les plus importantes qui aient été soulevées par la comparaison des propriétés physiques des corps composés avec leur constitution chimique est celle qui concerne le pouvoir rotatoire ou suivant une expression fréquemment employée, l'activité optique.

On a déjà fait allusion à ce problème dans le cours de 1^{re} année, mais il mérite un examen plus approfondi. Bien que le pouvoir rotatoire d'un corps soit facile à définir et à déterminer numériquement, on n'a pu arriver jusqu'ici à aucune indication d'ordre quantitatif; on se borne donc à distinguer les corps en inactifs et actifs, ces derniers en lévoxyres et dévoxyres, et à chercher quelles particularités de structure caractérisent ces catégories.

Même sous cette forme restreinte, le problème ne peut être considéré comme complètement résolu; mais il constitue l'exemple où l'on a pu le plus nettement relier aux formules chimiques

des propriétés déterminées d'une façon complètement indépendante, et a conduit à des considérations importantes notamment sur la formation naturelle des corps organiques.

On sait que l'étude de la « dissymétrie moléculaire » a été inaugurée par Pasteur dont les travaux, bien que datant de près de quatre vingt ans, dominent encore complètement la question.

Pasteur posant en principe que la faculté de faire tourner le plan de la lumière polarisée correspond à une structure dissymétrique du milieu actif, a été amené à distinguer les corps en deux catégories, suivant qu'ils possèdent le pouvoir rotatoire seulement à l'état cristallisé, ou bien qu'ils le présentent à l'état liquide, dissous ou gazeux.

Dans ces derniers la dissymétrie ne peut être que moléculaire, c'est à dire correspondre à l'arrangement des atomes dans la molécule.

Pour caractériser cette dissymétrie, Pasteur indique que la molécule doit être construite de telle façon qu'elle ne soit pas superposable à son image dans un miroir plan. Il indique comme disposition de ce genre, l'hélice (dextrosum ou sinistrosum) la spirale, le tétraèdre irrégulier, la main gauche ou la main droite, etc.

Au lieu du mot dissymétrie qui est un peu trop général, on emploie souvent aujourd'hui celui d'énantiotropie ou d'énantiomorphisme.

Sans donner à sa conception une forme plus concrète, Pasteur en a déduit d'importantes conséquences; il admet que certains corps peuvent se présenter sous deux formes isomériques qui tout en contenant les mêmes atomes reliés de la même façon se différencient par les arrangements de ces atomes qui sont énantiomorphes, c'est à dire disposés comme un objet et son image dans un miroir plan.

Ces deux isomères doivent présenter exactement les mêmes propriétés physiques et chimiques et ne se distinguer que par leur action dans le phénomène dissymétrique de la rotation de la lumière polarisée. Ils doivent avoir des pouvoirs rotatoires égaux mais de sens contraire. L'un est lévogyre, l'autre dextrogyre; ce sont des inverses optiques ou des antipodes optiques.

Pasteur établit l'exactitude de cette conclusion par sa découverte de l'acide tartrique gauche, ou lévogyre, l'acide tartrique ordinaire étant droit ou dextrogyre, généralisant d'autres observations, Pasteur annonce que le mélange en parties équivalentes des deux inverses optiques donne un produit inactif par compensation, qui, dans certains cas se sépare en les deux inverses au moment de la cristallisation, mais, le plus souvent forme des cristaux spéciaux, parfaitement nets et exempts de toute facette dissymétrique. Ces corps inactifs mais susceptibles d'être dédoublés de diverses manières en deux corps actifs inverses portent le nom générique de racémiques, du nom du premier exemple connu (acide tartrique racémique).

Enfin cette conception de l'activité optique due uniquement à l'arrangement des atomes permet de concevoir l'existence dans certains cas, de dispositions symétriques ne différant de ceux de corps actifs que par cette symétrie. Pasteur a en effet découvert, l'acide mésotartrique, inactif par nature et non dédoublable, qui contient exactement les mêmes atomes que les acides tartariques actifs.

Ces résultats furent confirmés et étendus à de nombreux exemples par Pasteur d'abord, puis par de nombreux chimistes. « Le raisonnement et la série d'expériences qui aboutirent à cette « conclusion, dit Sir William Pope (1), sont rapportés dans la « conférence donnée par Pasteur à la Sté Chimique en 1860 avec « une telle précision et une telle clarté que, soixante ans plus tard, « nous n'y trouvons rien ni à expliquer ni à corriger. »

Un grand nombre de produits naturels élaborés par les plantes et les animaux, possèdent l'activité optique; mais aucun des nombreux corps obtenus dans le laboratoire par les procédés de la synthèse chimique ne présente ce caractère. Pasteur après avoir mis ce fait en évidence énonçait cette conclusion qui a soulevé des discussions passionnées. « ainsi se trouve introduite dans les « considérations sur les êtres physiologiques l'idée de l'influence « de la dissymétrie moléculaire des produits organiques naturels, « de ce grand caractère qui établit peut être la seule ligne de « démarcation bien tranchée que l'on puisse placer aujourd'hui « entre la chimie de la nature morte et la chimie de la nature « vivante. »

Pour poursuivre l'examen du débat soulevé entre ceux qui adoptaient les vues de Pasteur et ceux qui considéraient comme déjà abolie toute « démarcation » entre la chimie des produits naturels et celle des produits de synthèse, il manquait un procédé permettant de reconnaître, a priori, l'existence de l'activité optique dans un composé, même quand elle était masquée par compensation entre les deux inverses.

Ce critérium fut cherché par Le Bel dans la disposition des formules de constitution, établies d'après la théorie de la valence et comme traduction des réactions chimiques des corps composés.

Il fut amené ainsi à la représentation tétraédrique ou stéréochimique à laquelle Van 't Hoff arrivait de son côté, au même moment, par la considération des isoméries. Les formules de constitution, ainsi modifiées, devaient évidemment traduire plus exactement la réalité que ne pouvaient le faire des traces plans. Si, comme on le supposait; elles représentaient bien la disposition des atomes dans la molécule, on devait pouvoir y constater, la dissymétrie regardée par Pasteur comme la cause unique de l'activité optique.

Cette déduction a bien été vérifiée et l'on a trouvé une corrélation entre l'existence du pouvoir rotatoire et une dissymétrie

(1) Revue scientifique 24 Janvier 1920. page 34.

énantiotrope des formules de constitution.

Les produits de synthèse à formule dissymétrique sont donc inactifs parce qu'ils sont obtenus à l'état de racémiques, les deux dispositions inverses se formant simultanément en quantités égales.

Pour établir ce résultat, dont le grand intérêt provient de ce qu'il fait ressortir la corrélation entre données obtenues par des moyens complètement indépendants les uns des autres, il fallut dédoubler en inverses optiques les corps inactifs de synthèse dont la formule présentait une structure dissymétrique. Trois procédés de dédoublement des racémiques avaient été découverts par Pasteur dans ses études antérieures. En les exposera brièvement.

Dédoublement des racémiques par cristallisation spontanée. - Le premier de ces procédés est celui qui avait été observé fortuitement par Pasteur et l'avait conduit à sa découverte. On sait qu'en examinant les cristaux déposés par une solution du sel connu sous le nom de racémate de sodium et d'ammonium, Pasteur avait pu les séparer en deux groupes en se basant sur l'orientation de petites faces plagiédres.

Les cristaux des deux groupes avaient exactement les mêmes propriétés physiques et chimiques mais les uns étaient lévogyres, les autres dextrogyres. Le racémate se sépare donc, en cristallisant, en deux inverses optiques, qui peuvent être triés à la main, en se basant sur l'examen de la forme cristalline.

Ce procédé ne s'applique que d'une façon tout à fait exceptionnelle. Le plus souvent la cristallisation des mélanges racémiques donne lieu à un corps unique.

Par exemple, si on mélange en proportions équivalentes les acides tartriques droit et gauche retirés des sels isolés comme on l'a dit plus haut, la solution inactive laisse déposer des cristaux, tous identiques, d'acide tartrique racémique. Il en est de même pour les tartrates simples et pour beaucoup d'autres corps.

Ce phénomène exceptionnel a paru très surprenant et on en a donné diverses interprétations. On le comprend facilement aujourd'hui, en rapprochant les racémiques des sels doubles et utilisant les diagrammes d'équilibres établis pour ces corps.

Le diagramme relatif aux solutions aqueuses des tartrates droit et gauche de potassium, par exemple, comprendra trois nappes, s'il peut exister un sel double, le racémate de potassium.

Les parties du diagramme relatives aux deux tartrates seront identiques et placées ainsi que la surface correspondant au racémate, symétriquement par rapport au plan bissecteur.

Tous les mélanges formés de parties égales de deux tartrates, représentés par des points situés dans le plan bissecteur OBT, laisseront donc déposer des cristaux du sel double ou racémate.

D'après le diagramme, on voit facilement que la cristallisation ne donnera naissance à des cristaux séparés que dans le

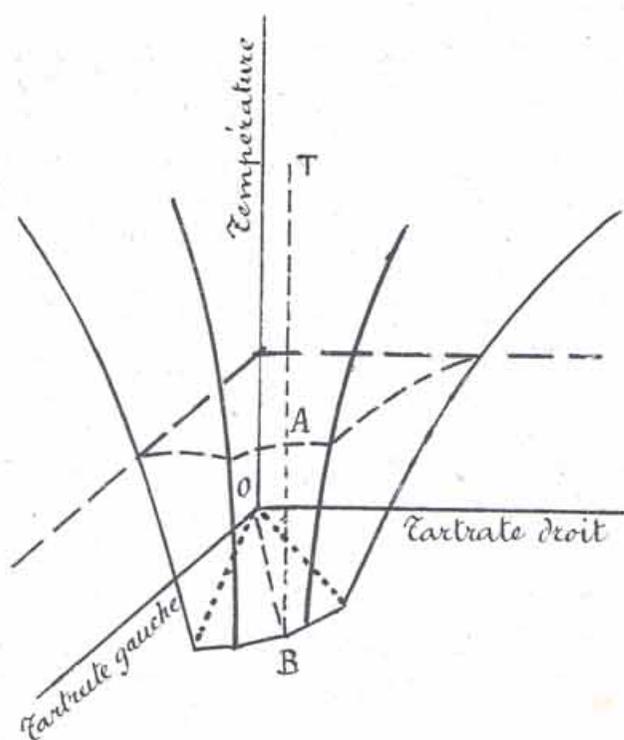


Fig. 50

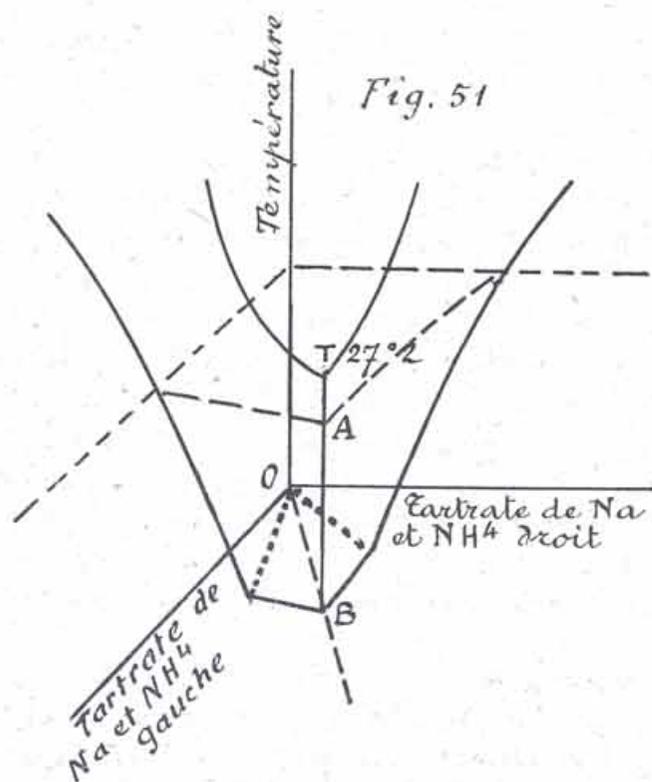


Fig. 51

cas où le domaine du sel double ne s'étend que sur un intervalle de température limité ne comprenant pas la température à laquelle s'effectue la cristallisation.

C'est ce qui se passe pour les tartrates doubles de sodium et d'ammonium; les deux tartrates, gauche et droit, se comportent aux basses températures comme des sels simples, c'est à dire donnant des courbes de solubilité que l'on peut tracer comme pour des sels simples. Le racémate auquel il peut donner naissance n'est stable qu'aux températures supérieures à 27°C . La surface qui correspond à la solubilité de ce qu'il a la forme reproduite sur la figure 51 et s'arrête en un point de transition T, correspondant à la température de 27°C .

On voit facilement que si on prend un mélange correspondant à la composition racémique, point représentatif situé dans le plan bissecteur OBT, elle laissera déposer des cristaux de racémate si la cristallisation a lieu au-dessus de 27°C ; au dessous, la cristallisation se fera en un point de la ligne BT et correspondra au dépôt simultané, en quantités égales, des deux sels droit et gauche.

Pour d'autres racémiques, on a des dispositions inverses; les tartrates de rubidium, par exemple, donnent un diagramme disposé comme l'indique la figure 52. Le racémate est stable ici aux basses températures. La

surface de solubilité ne dépasse pas un point T qui correspond à une température de 40°C .

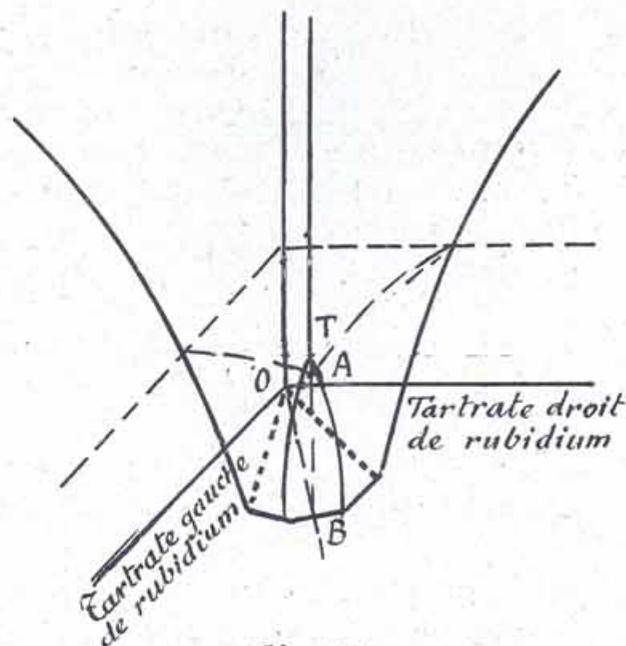


Fig. 52.

gauche, soit le sel droit, soit le racémate, suivant le germe que l'on emploie (Lactate de zinc et d'ammonium).

Dédoublément par combinaison avec un corps actif. — La symétrie parfaite des diagrammes de solubilité qui empêche normalement la séparation des inverses optiques par les molécules de cristallisation fractionnée, disparaît quand on fait intervenir un deuxième corps actif sous l'une de ses formes seulement.

Si par exemple on a un acide actif A sous forme d'un mélange racémique et qu'on le neutralise par la forme dextrogyre Bd d'une base active B, il pourra se former trois corps différents correspondant à la combinaison de Bd avec les deux inverses optiques de A, Ad et Al

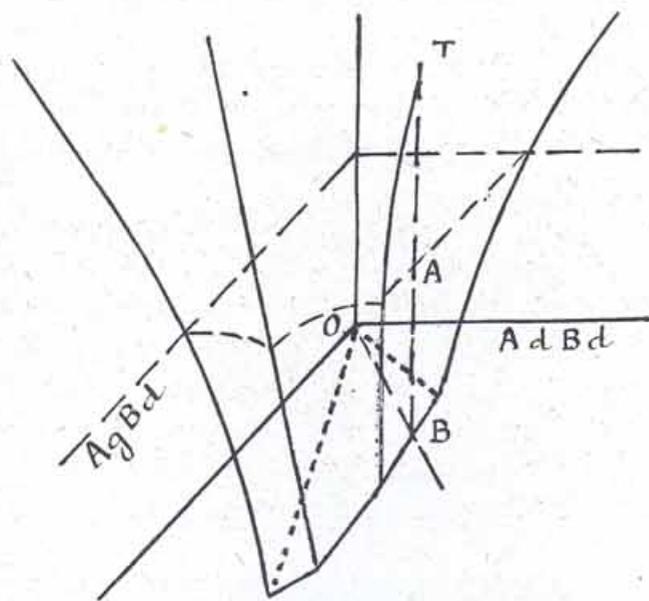


Fig. 53

au dessous de cette température, on fera cristalliser le racémate; au dessus on aura le mélange des deux inverses optiques.

Ce procédé de séparation ne s'applique donc que d'une façon exceptionnelle. Il faut cependant en signaler une variante qui consiste à préparer une solution saturée et à faire cristalliser par contact avec un cristal de l'un des corps actifs. Dans ces conditions même si on se trouve dans la zone de température où le racémate est stable, c'est le corps actif qui forme le germe qui cristallise seul.

On peut donc, de cette façon, faire cristalliser à partir de la même solution, soit le sel

et avec le racémique Ar. Le diagramme de solubilité de ces différents corps aura la même forme générale que ceux indiqués dans les paragraphes précédents, mais il ne sera plus symétrique; les surfaces de solubilité pourront être telles que le plan bissecteur OBT ne coupe que la surface correspondant au composé dextrogyre Ad Bd dans la région de température où l'on effectue la cristallisation, et, dans ces conditions une solution racémique de l'acide A neutralisée par Bd, laissera déposer, d'abord, du corps Ad Bd pur, d'où il sera

facile ultérieurement de séparer A d.

Ce procédé de dédoublement a d'abord été appliqué par Pasteur à l'acide tartrique racémique qu'il a combiné avec diverses bases dextrogyres, la cinchonine, la quinidine, la cinchonidine. Le sel formé par l'acide tartrique gauche et la cinchonidine, par exemple, est celui qui se dépose le premier, et l'on peut par suite, extraire de l'acide tartrique gauche d'une solution racémique. Avec la quinidine, c'est le sel formé par l'acide tartrique droit qui se dépose d'abord.

Ce procédé est très général; c'est le plus fréquemment utilisé. On emploie comme corps actifs soit des produits naturels comme la strychnine, la brucine, la morphine, la quinine, la cinchonine, etc. l'acide tartrique, l'acide lactique etc.. l'alcool amylique, l'alcool butylique, etc. etc., soit des produits de synthèse préalablement dédoubleés.

Les amines complexes donnent une série étendue de bases actives; parmi les acides actifs, il faut signaler spécialement ceux qui dérivent du camphre, l'acide bromo-camphre sulfonique, par exemple qui a servi à de nombreux dédoublements parce que c'est un acide énergique, monobasique, donnant des sels bien cristallisés, conditions qui ne se présentent pas avec l'acide tartrique, par exemple.

Dédoublement par action des moisissures ou des ferments. Enfin une troisième méthode de dédoublement des racémiques a été indiquée et appliquée par Pasteur; elle résulte directement de ses idées sur les relations qui existeraient entre les phénomènes de la vie végétale ou animale et la formation des corps optiquement actifs, et fait appel à l'intervention d'organismes vivants.

Essayant de cultiver du Penicillium Glaucum, moisissure extrêmement répandue, sur une solution contenant de l'acide tartrique racémique, Pasteur constata que cet organisme se développait en détruisant l'acide tartrique droit seulement, et que le liquide s'enrichissait graduellement en acide gauche.

Ce phénomène est assez général. Divers composés optiquement actifs peuvent être attaqués par différents organismes (ou par les diastases que sécrètent ces organismes) alors que leurs inverses optiques restent pratiquement inaltérés.

Cette méthode de séparation a été largement utilisée par Fischer dans l'étude des isoméries optiques des corps sucrés. Elle est souvent inutilisable parce que les composés organiques à dédoublement sont toxiques pour beaucoup d'organismes. On lui reproche, en outre, de détruire la moitié du corps en expérience et de laisser le corps résiduel souillé des produits de décomposition. Mais son importance théorique est très grande; elle met clairement en évidence que la faible différence que présentent les isomères optiques intervient dans les phénomènes physiologiques.

Dans le même ordre d'idées, on a signalé entre ces inverses,

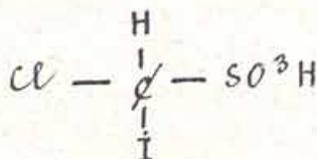
des différences perceptibles au point de vue de la saveur, de l'odeur, de la toxicité. L'asparagine dextrogyre a une saveur sucrée; l'isomère lévogyre est insipide. La nicotine du tabac, lévogyre, est beaucoup plus toxique que l'isomère dextrogyre préparé synthétiquement. Le camphre lévogyre, injecté à des chiens ou d'autres animaux, a une action toxique que l'on a évalué à treize fois plus grande que celle du camphre dextrogyre, etc.

On a donc divers procédés qui permettent de rechercher si un corps, optiquement inactif, est dédouble en inverses actifs, et on peut ainsi vérifier les déductions tirées de la formule chimique.

Carbone asymétrique. - Il est nécessaire de préciser ce qu'on entend par la formule de constitution dissymétrique. Le caractère qui a servi d'abord pour définir cette notion (et qui a même été présenté comme la condition nécessaire et suffisante de l'activité optique) est l'existence d'un atome de carbone dit asymétrique, c'est à dire relié par ses quatre valences à quatre éléments ou groupements monovalents différents.

Il est facile de constater que la figure par laquelle on représente le carbone asymétrique, dans la notation stéréochimique, c'est à dire un tétraèdre aux quatre sommets duquel sont placés des radicaux différents présente le caractère de l'énantiotropie; la figure n'est pas superposable à son image dans un miroir plan. Or les composés dont la formule présente cette particularité peuvent tous être obtenus sous forme d'isomères optiquement inverses.

Les premières vérifications de cet important résultat portaient sur des corps relativement compliqués et donnant lieu à des phénomènes secondaires qu'il fallut interpréter. Ce n'est qu'assez récemment qu'on a pu préparer des corps contenant un seul atome, lequel était asymétrique. Tel est le cas de l'acide chloro-iodo-méthane-sulfonique



qui a pu être dédouble en deux isomères nettement actifs en sens inverse. (1)

Pour les corps contenant plusieurs atomes de carbone, il est bon de considérer successivement les différents cas possibles.

Composés saturés à un carbone asymétrique

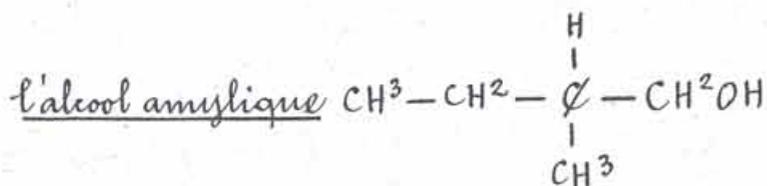
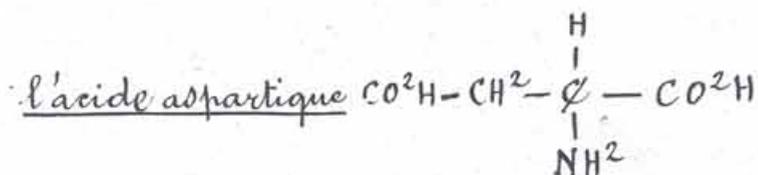
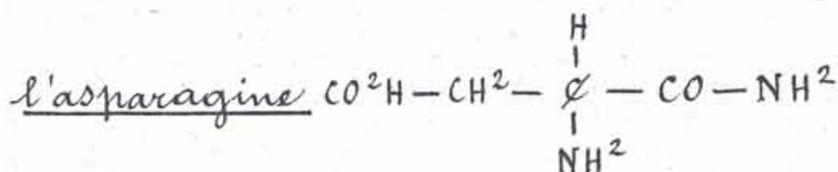
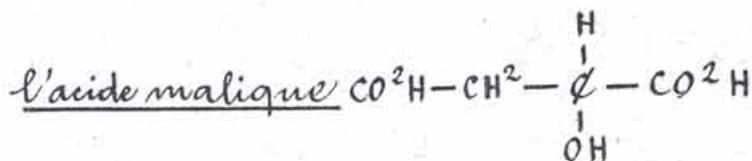
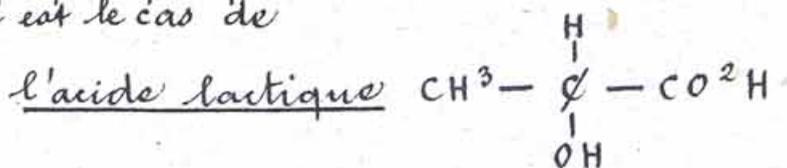
Prenons d'abord le cas des composés saturés. Les tétraèdres représentatifs des différents atomes de carbone sont alors réunis par un seul sommet; les dispositions possibles sont faciles à établir en tenant compte du principe de la liaison mobile; d'après lequel chaque répartition des atomes ou radicaux aux différents sommets ne donne lieu qu'à une seule position relative de deux tétraèdres contigus.

Si un seul des atomes de carbone est asymétrique (ce qui est

(1) On fait remarquer que ce corps contient moins de 5% de carbone.

facile à constater même sur la formule plane); les autres carbones ne modifient en rien le caractère énantiotrope de la formule stéréochimique qui peut être condensée en un seul tétraèdre.

Tel est le cas de



Pour ces corps, on peut établir un tracé tétraédrique présentant le caractère de l'énantiotropie, et on a isolé un isomère droit, un isomère gauche, et un racémique, inactif par compensation. (1)

Quand la formule présente plusieurs carbones asymétriques il peut se présenter plusieurs cas; on considérera les plus simples.

Composés saturés à deux carbones asymétriques.

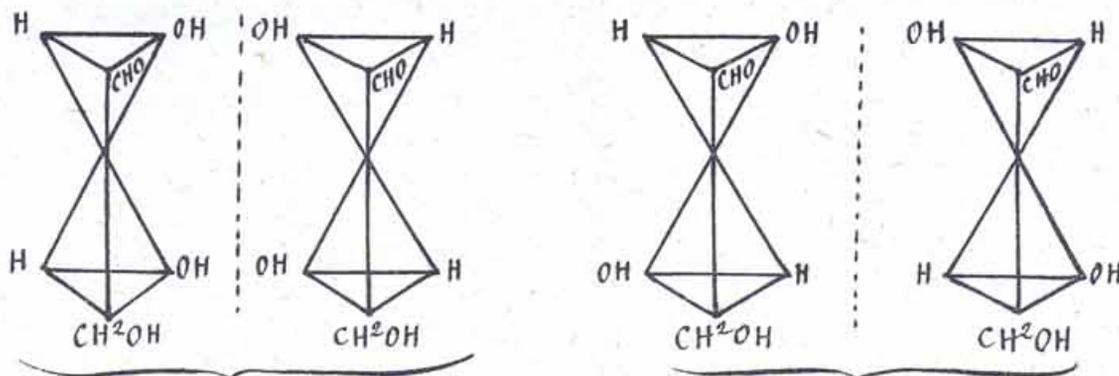
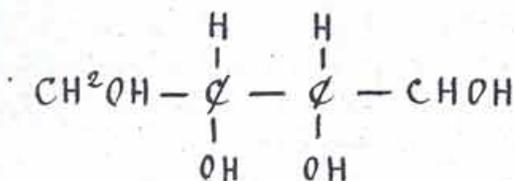
Si les groupements attachés aux sommets non joints ne sont pas les mêmes pour les deux tétraèdres, on peut obtenir quatre dispositions différentes, deux à deux symétriques par rapport à un plan.

On doit donc s'attendre à trouver deux groupes d'inverses optiques, donnant chacun un racémique, soit en tout six isomères différents par leurs propriétés optiques, deux dextrogyres, deux lévogyres.

(1) Il n'est généralement pas possible de déterminer quelle est la configuration qui correspond à l'isomère droit, et celle qui correspond à l'isomère gauche, on en prend une conventionnellement.

deux inactifs par compensation. (1)

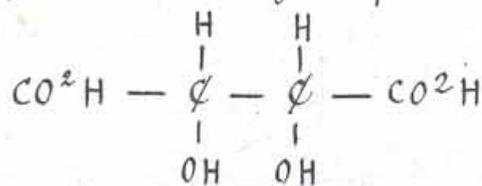
C'est bien ce que l'on a observé, notamment dans le cas des tétraoses étudiés par Fischer, composés en C^4 présentant une fois la fonction alcool primaire, deux fois la fonction alcool secondaire, et une fois la fonction aldéhyde.



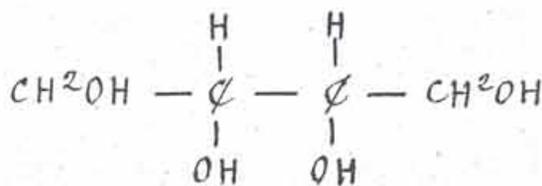
Inactifs par nature. Ce nombre d'isomères est réduit quand les radicaux placés aux sommets non joints sont les mêmes pour les deux tétraèdres; les deux tracés du groupe de droite deviennent alors identiques; ils correspondent à une configuration qui présente un plan de symétrie et n'a plus le caractère d'émaniotropie. L'isomère correspondant n'aura pas le pouvoir rotatoire; il sera inactif par nature, ou par compensation interne.

On aura donc deux isomères actifs seulement, un racémique, et un inactif par nature.

C'est en particulier, ce que l'on observe pour les acides tartriques, qui dérivent des tétraoses en remplaçant la fonction alcool primaire et la fonction aldéhyde par deux fonctions acides



acide tartrique



Erythrite

C'est aussi le cas de l'érythrite, corps en C^4 qui présente 4 fois la

(1) Chaque carbone asymétrique pouvant donner lieu à deux configurations différentes on multiplie par 2 le nombre des dispositions possibles quand on augmente d'une unité le nombre des carbures asymétriques de la chaîne (saturée); s'il y a n carbures asymétriques différents, on aura 2^n isomères actifs, dont 2^{n-1} lévogyres, et 2^{n-1} dextrogyres plus 2^{n-1} racémiques, inactifs par compensation.

fonction alcool (butane tétrol).

Or on trouve dans certains végétaux (l'orseille, par ex.) une erythrite optiquement inactive et qui n'a pu être dédoublée, et l'on a pu obtenir par synthèse un racémique et le dédoubler en deux erythrites inverses optiques. (Voir plus loin).

On n'a considéré que des corps dans lesquels les deux carbones asymétriques sont contigus; on a les mêmes résultats, quand cette condition n'est pas remplie, si les carbones intermédiaires ne modifiant pas la symétrie de la molécule.

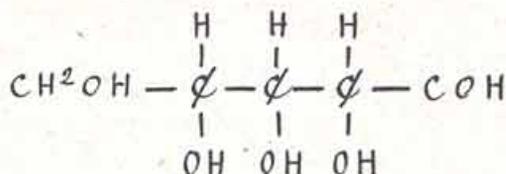
Composés saturés à trois carbones asymétriques.

On aura dans le cas général où les trois carbones sont liés à des radicaux différents, huit isomères actifs formant quatre groupes d'inverses optiques et par conséquent quatre racémiques.

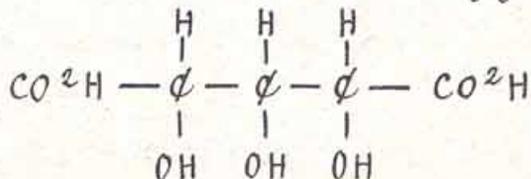
Le nombre des isomères est réduit, comme dans le cas précédent, quand les radicaux liés aux carbones asymétriques sont les mêmes.

Il faut aussi tenir compte de ce que, dans une chaîne présentant un nombre impair de carbones, le carbone central peut perdre le caractère asymétrique.

Par exemple dans les pentoses



On prévoit huit isomères actifs qui ont été obtenus par Fischer. Les acides correspondants (acides trioxyglutariques)



ne présentent que quatre isomères actifs; mais le carbone central n'est plus asymétrique. On l'appelle parfois carbone pseudo-asymétrique.

Nous retrouverons des exemples du même genre en étudiant les sucres.

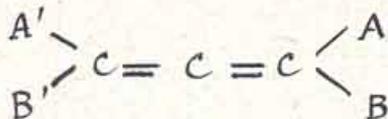
Composés à liaisons éthyléniques et composés cycliques.

Dans les chaînes à liaisons éthyléniques, le carbone asymétrique ne peut plus servir de caractère révélateur de l'énantiotropie. Un carbone lié à un autre par une double liaison ne rentre jamais dans la définition du carbone asymétrique, puisque deux de ses valences sont liées à un même élément.

Il existe cependant des composés ne présentant que des liaisons éthyléniques dans la chaîne carbonée et qui sont doués du pouvoir rotatoire. Il faut alors considérer les éléments de symétrie générale de la molécule et s'assurer directement qu'elle présente le caractère de l'énantiotropie.

On voit de suite qu'une molécule contenant seulement deux atomes de carbone doublement liés ne peut être énantiomorphe parce que le plan passant par les quatre sommets non situés sur l'arête commune des deux tétraèdres, (qui correspond à la double liaison) est toujours un plan de symétrie.

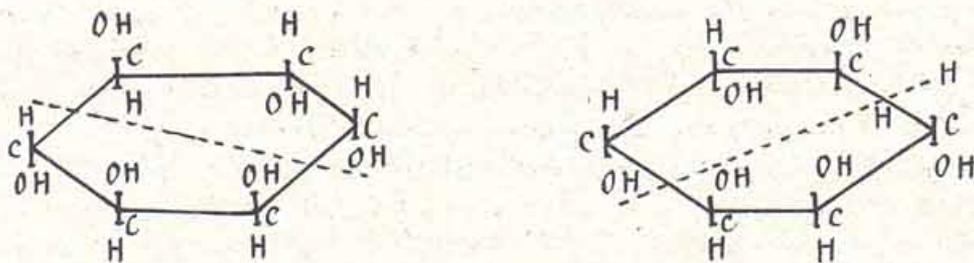
Mais s'il y a trois atomes de carbone à deux liaisons éthyliques il peut y avoir énantiomorphisme.



On n'a pas obtenu jusqu'ici de composés simples de ce type, mais des exemples analogues, dans lesquels interviennent des cycles, ont pu être réalisés. Les carbonés des chaînes aromatiques ne peuvent pas d'ailleurs être considérés comme asymétriques. On a cependant de nombreux composés cycliques qui présentent le pouvoir rotatoire.

On citera le cas des inosites qui sont des hexahydrophénols ou des cyclohexane hexols et répondent à la formule brute $C^6H^6(OH^6)$.

La formule stéréochimique des inosites, établie suivant le schéma hexagonal correspond aux tracés qui ont été donnés précédemment pour les dérivés cyclo-hexane; on peut le représenter comme ci-dessous



Les différentes positions que l'on peut donner aux 6H et aux 6OH par rapport au plan de la chaîne hexagonale permettent d'obtenir neuf tracés différents, dont deux seulement présentent le caractère de l'énantiotropie et ne sont pas superposables à leurs images. Ce sont ceux qui sont représentés dans la figure ci-dessus.

Or si les différentes formes d'inosites, fréquentes dans la nature (matières végétales et animales. Extrait de viande de bœuf en particulier) sont optiquement inactives, on a pu en obtenir aussi des formes actives. Maquenne à qui sont dus les travaux qui ont fixé la formule hexagonale de l'inosite et Lauret ont extrait une inosite dextrogyre, de la pinite qui en est l'éther monométhyle, une inosite lévogyre de la québrachite (écorce de québracho) et le mélange de ces deux corps en proportions équivalentes a fourni une inosite racémique.

Un certain nombre d'inosites inactives (scyllite, phénose, etc.) sont connues sans qu'on ait pu leur attribuer encore l'une ou l'autre des formules non énantiomorphes.

Les acides hydronphaliques obtenus par addition d'hydrogène à l'acide phtalique $C^6H^4(CO^2H)^2$, ainsi que leurs dérivés fournissent une série très nombreuse de composés dans lesquels on a, soit :

trois doubles liaisons, acides	phthaliques	-----	$C^6 H^4 (CO^2 H)^2$
deux doubles liaisons, acides	dihydrophthaliques	----	$C^6 H^4 (CO^2 H)^2 H^2$
une double liaison, acides	tétrahydrophthaliques	---	$C^6 H^4 (CO^2 H)^2 H^4$
pas de double liaison, acides	hexahydrophthalique	---	$C^6 H^4 (CO^2 H)^2 H^6$

Ces corps dont on peut facilement tracer les formules, ont été minutieusement étudiés par Baeyer qui a isolé les isomères actifs prévus d'après l'examen de la symétrie.

On indiquera seulement que les composés à trois doubles liaisons présentent un plan de symétrie passant par les six sommets des tétraèdres non situés sur le noyau hexagonal et ne peuvent donner, par suite de formes énantiotropes. Et, en réalité, on n'a jamais obtenu de dérivé du benzène qui fut optiquement actif.

Généralité des phénomènes d'activité optique.

Le pouvoir rotatoire des corps non cristallisés a d'abord été observé sur les composés du carbone parce qu'un grand nombre de corps organiques naturels sont optiquement actifs. Quand on a été en possession du principe de la dissymétrie moléculaire et des méthodes de dédoublement des mélanges inactifs par compensation, on a pu rechercher l'activité optique de nombreux composés de synthèse autres que les composés carbonés. De nombreux résultats positifs ont été ainsi obtenus; on peut dire que tout atome ayant une valence supérieure à trois peut donner des composés présentant au même titre que le carbone asymétrique les caractères de l'énantiotropie, et qu'il en résulte la présence du pouvoir rotatoire.

L'azote asymétrique a été surtout étudié, d'abord par Le Bel puis par plusieurs autres chimistes. On a obtenu aussi des composés actifs avec le soufre tétravalent, avec le sélénium, l'étain, le silicium, le phosphore, pentavalents, etc.. Enfin les notations stéréochimiques de Werner pour les complexes métalliques ont conduit à prévoir l'existence dans ces corps d'isomères optiques dont un grand nombre ont pu être vérifiées.

Toutes les constatations ainsi faites sont qualitativement conformes au principe de la dissymétrie moléculaire, mais on n'a pu obtenir d'indication précise sur la façon de prévoir la grandeur et même le sens du pouvoir rotatoire d'un corps donné. On a obtenu, à ce sujet, plutôt des résultats négatifs qu'il y a néanmoins intérêt à enregistrer.

On remarquera d'abord que l'asymétrie d'une molécule carbonée n'est pas facile à définir d'une façon très précise, Van E' Hoff pensait que les différents radicaux liés à un atome de carbone devaient présenter des différences d'action chimique pour que ce carbone fût réellement asymétrique. Cette réserve n'a pas été confirmée, et les complexes métalliques ont surtout contribué à la faire disparaître. On a signalé les nombreux complexes correspondant à la formule $[Me (R'')^3] X^3$ dans laquelle Me est un métal trivalent ayant un indice de coordination égal à 6, par exemple, le cobalt, le chrome, le fer, le rhodium.

R'' est un composé bivalent acide ou basique, par exemple l'éthylène diamine que l'on représente par en ($CH^2 NH^2 - CH^2 NH^2$).

X est un radical monovalent. (1)

Un grand nombre de ces corps ont pu être dédoublés en inverses optiques présentant un pouvoir rotatoire considérable.

Ces molécules ne contiennent qu'une substance unie à l'atome central de cobalt; elle ne sont d'ailleurs pas dépourvues de symétrie; le schéma octaédrique qui représente $[M e \bar{en}^3]$ possède un axe ternaire et trois axes binaires, mais il est nettement énantiomorphe. (Les éléments de symétrie sont les mêmes que ceux du quartz).

Malgré différentes tentatives, l'existence de l'activité optique n'a pu être reliée ni à la masse ni à la différence chimique des radicaux liés à un atome asymétrique; on sait seulement qu'elle apparaît dès que l'arrangement des atomes correspond à une figure non superposable à son image. Quant à la grandeur du pouvoir rotatoire, elle paraît dépendre beaucoup de la nature de l'atome asymétrique. C'est ainsi que les complexes métalliques donnent souvent des chiffres beaucoup plus forts que les composés du carbone. (2)

Malgré ce manque de précision numérique, la corrélation entre la symétrie de la formule de constitution et l'activité optique constitue un phénomène des plus remarquables. Sans employer de termes excessifs, Jaeger conclut de la façon suivante: « L'accord qui existe, dans la plupart des cas, entre la théorie et l'expérience est en somme, une preuve que notre représentation des molécules par les formules stéréochimiques, dérivées de l'hypothèse sur la direction des quatre valences du carbone, donne un compte assez exact des propriétés géométriques les plus fondamentales des dérivés du carbone. On peut admettre, à ce point de vue, que ces formules sont plus que de simples esquisses, et qu'elles correspondent réellement, au moins dans leurs traits essentiels, à la vraie configuration des atomes dans l'espace. »

(1) Cours de 1^{re} Année, page 66.

(2) Le pouvoir rotatoire moléculaire du sucre de canne, composé considéré comme très actif étant de 300° , celui de la cobalti-éthylène diamine est de 2700° . Werner a obtenu un composé complexe du cobalt pour lequel le pouvoir rotatoire atteint le chiffre énorme de 68.550° .