

# LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

## LE RADIUM

### LE POUVOIR ROTATOIRE OPTIQUE

Par le Professeur T. MARTIN LOWRY.

Conférence faite à la Société de Physique en avril 1934, traduite par M. René LUCAS.

**Sommaire.** — Les principales étapes de nos connaissances des phénomènes du pouvoir rotatoire sont rappelées brièvement — ainsi que les théories principales (théorie physique de Fresnel, théorie chimique ou moléculaire, théories électroniques) — On indique également les tentatives de calculs directs des pouvoirs rotatoires et des dispersions rotatoires pour les molécules les plus simples. Après avoir rappelé le dichroïsme circulaire des corps colorés actifs (effet Cotton), on montre que des anomalies semblables se manifestent dans les bandes d'absorption des aldéhydes et des cétones actives. L'origine des dispersions anormales des aldéhydes et des cétones est recherchée dans la théorie de la dissymétrie induite proposée il y a plusieurs années par Lowry et Walker.

**1. Théorie physique du pouvoir rotatoire.** — Le phénomène du pouvoir rotatoire a été découvert par le physicien français Biot en 1812. La théorie physique du pouvoir rotatoire a été décrite presque de suite par Fresnel.

Ainsi en 1820 Fresnel suggérait qu'un rayon polarisé rectilignement pouvait être résolu en deux rayons polarisés circulairement en sens opposés, et qu'on pourrait attribuer la rotation du plan de polarisation à un changement de la phase relative résultant des vitesses inégales des deux rayons. Un peu plus tard cette double réfraction circulaire était démontrée expérimentalement au moyen d'un prisme en quartz avec deux prismes compensateurs de verre, à la manière d'un spectroscopie à vision directe.

On sait bien que la réfraction, même dans un milieu transparent, est en liaison avec les bandes d'absorption de la lumière d'une longueur d'onde plus courte.

De la même manière on pouvait prévoir que la double réfraction circulaire doit être en liaison avec une absorption inégale des rayons circulairement polarisés à droite et à gauche. Ce phénomène était découvert en 1895 par Cotton (1), dans les tartrates colorés de cuivre et de chrome et on l'appelle toujours l'*effet Cotton*. Cotton a montré aussi que les phénomènes du dichroïsme circulaire et de la dispersion rotatoire anormale, dans les régions d'absorption, sont limités aux bandes d'absorption optiquement actives et que, si l'on ajoute une matière colorante à une solution de sucre, celle-ci

ne présente pas d'effet Cotton puisque les bandes d'absorption ne sont pas actives.

**2. Théorie chimique ou moléculaire du pouvoir rotatoire.** — Les milieux dans lesquels paraît le pouvoir rotatoire sont ou cristallins, comme le quartz, ou fluides, comme l'essence de térébenthine ou l'alcool amylique. Ils peuvent être donc ou isotropes ou anisotropes. Mais en tout cas il faut qu'ils soient dissymétriques. Ainsi, dans le quartz, Haüy avait observé qu'il existe deux types de cristaux avec des facettes hémihédriques. Ces cristaux ne sont pas du tout asymétriques, puisqu'ils possèdent un axe ternaire et trois axes binaires; mais leur symétrie est si abaissée que l'objet ne peut pas être superposé à son image dans un miroir.

C'est Pasteur qui a proposé, en 1848, de nommer cette symétrie dégénérée la *dissymétrie*.

La dissymétrie du quartz avait été liée par Herschel en 1820, à son pouvoir rotatoire. Il montrait que des plaques découpées dans des cristaux d'un type hémihédrique étaient dextrogyres pendant que les plaques découpées dans des cristaux de l'autre type étaient lévo-gyres.

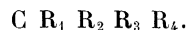
De la même manière Pasteur en 1848 attribuait le pouvoir rotatoire des liquides à l'existence de *molécules* qui ne pouvaient pas être superposées à leur image dans un miroir. Ce phénomène il l'a appelé la *dissymétrie moléculaire* (1). Ainsi, dans ses conférences faites à la Société Française de Chimie en 1860, il suggérait que

(1) COTTON, *C. R.*, 1895, 120, 989-1044; *Ann. Chim. Phys.*, 1896, 8, 347.

(1) PASTEUR, *Ann. Chim. Pharm.*, 1848 [3], 24, 443.

la structure du quartz pouvait être comparée à celle d'un escalier en spirale (ou à droite ou à gauche) construit de briques elles-mêmes symétriques mais pour la molécule dissymétrique il proposa le modèle d'un tétraèdre irrégulier.

Le modèle tétraédrique de Pasteur était précisé en 1874 quand le Bel <sup>(1)</sup> et van t'Hoff <sup>(2)</sup> attribuèrent une configuration tétraédrique aux quatre liaisons d'un atome de carbone. Ils montrèrent donc que tout composé naturel doué de pouvoir rotatoire possédait un *atome de carbone asymétrique*, c'est-à-dire un atome de carbone lié à quatre radicaux dissemblables, par exemple



De la même manière d'autres atomes peuvent être rendus asymétriques comme les ions ammonium  $\overset{+}{N} R_1 R_2 R_3 R_4$  ou les ions sulphonium  $\overset{+}{S} R_1 R_2 R_3 R_4$  ou une paire d'électrons non mis en commun remplace un de ces quatre radicaux. On sait aussi, en premier lieu par des travaux de Pope, que ces atomes asymétriques peuvent donner naissance au pouvoir rotatoire.

Aussi, des molécules qui ne contiennent pas d'atomes asymétriques peuvent être douées de pouvoir rotatoire pourvu qu'elles soient dissymétriques.

Par exemple l'ion cobaltioxalate  $Co(C^2O^4)^3$  possède comme le quartz un axe ternaire et trois axes binaires mais cet ion ne peut pas être superposé à son image dans un miroir. Alors cet ion est dissymétrique et donne naissance à des rotations optiques qui sont d'une grandeur remarquable.

### 3. Théories électroniques du pouvoir rotatoire.

— Pendant le vingtième siècle plusieurs théories électroniques de pouvoir rotatoire ont été proposées. Par exemple : 1° Drude <sup>(3)</sup>, en 1902, a attribué le pouvoir rotatoire aux ions ou électrons vibrant suivant des trajectoires spirales : 2° Born <sup>(4)</sup> a proposé en 1916 un système de quatre électrons couplés et, 3° Werner Kuhn <sup>(5)</sup> en 1929 a considéré un modèle comprenant une paire d'électrons liés dissymétriquement l'un à l'autre. Le modèle de Drude l'a conduit à une équation pour la dispersion rotatoire qui a été bien vérifiée expérimentalement dans les régions de transparence spectrale; et toute autre équation doit satisfaire à la condition préalable qu'elle doit se réduire à l'équation de Drude pour les longueurs d'onde plus grandes que celles des bandes d'absorption. Dans la région d'absorption ces trois théories donnent aussi une même relation entre l'absorption, le dichroïsme circulaire et la dispersion rotatoire.

Mais pour que les équations relatives à la dispersion rotatoire soient exactes, il faut, préalablement, que

<sup>(1)</sup> LE BEL, *Bull. Soc. Chim.*, 1874 [2], 22, 337.

<sup>(2)</sup> VAN T'HOFF, *Bull. Soc. Chim.*, 1875 [2], 23, 295; *La Chimie dans l'espace*, Rotterdam 1875.

<sup>(3)</sup> DRUDE, *Wied Ann.*, 1896, 48, 536.

<sup>(4)</sup> M. BORN, *Physik. Z.*, 1915, 16, 251; *Ann. Physik*, 1918, 55, 177.

<sup>(5)</sup> W. KUHN, *Z. Phys. Chem.*, 1929, 4, 14; *Trans. Farad. Soc.*, 1930, 26, 293.

l'équation relative à l'absorption exprime la forme réelle des bandes d'absorption optiquement actives.

Pour cette raison, les formules de Drude et Natanson, pour lesquelles on supposait que la forme des bandes d'absorption était déterminée par un amortissement ont été remplacées *premièrement* par les formules de Kuhn et Braun, qui supposaient que les fréquences étaient distribuées suivant la loi de Maxwell avec une échelle uniforme de fréquences et *deuxièmement* par les formules de Lowry et Hudson, qui trouvaient que les bandes d'absorption ne sont jamais symétriques sur une échelle de fréquences, mais étaient souvent symétriques sur échelle de longueur d'onde et ils développèrent donc une série d'équations qui expriment plus précisément qu'aucune autre formule les résultats expérimentaux.

4. **Calcul du pouvoir rotatoire.** — Les théories électroniques expriment assez bien la dispersion rotatoire, même dans la région d'absorption, mais elles n'ont jamais été mises sous une forme dont on pourrait faire usage pour prévoir la grandeur du pouvoir rotatoire d'une molécule dissymétrique. Cependant Hermann <sup>(1)</sup> a calculé le pouvoir rotatoire des cristaux dissymétriques de chlorate de sodium à l'aide des formules proposées par Born, et Hylleraas <sup>(2)</sup> a calculé la double réfraction et le pouvoir rotatoire du quartz dans la forme  $\beta$  (stable à haute température) en supposant que ces cristaux peuvent être regardés comme des réseaux d'ion silicium et d'oxygène  $O^{--} Si^{+++} O^{--}$ .

Afin de prévoir la grandeur du pouvoir rotatoire des molécules, il est commode de considérer, non les électrons isolés, ou par paires ou par groupes de quatre mais les octets complets qu'on trouve dans les atomes ou dans les radicaux.

Ainsi de Malleman <sup>(3)</sup> a fait usage d'un modèle comprenant quatre atomes aux sommets d'un tétraèdre irrégulier, en supposant que ces quatre atomes pourraient être regardés comme des sphères isotropes, d'un diamètre atomique connu.

Pour simplifier les calculs il supposait, aussi que trois des angles du tétraèdre étaient des angles droits. De cette manière il a trouvé pour la rotation spécifique d'une molécule  $CHClBrI$  la valeur  $\pm 3,92$ . Ce composé-ci n'a pas encore été préparé, mais la rotation est d'un ordre de grandeur acceptable.

Plus récemment des calculs semblables ont été faits par S.-F. Boys <sup>(4)</sup> pour un modèle comprenant quatre radicaux, en supposant que ces radicaux aux sommets d'un tétraèdre irrégulier pourraient être regardés comme des sphères isotropes d'un diamètre et d'une réfractivité connus. Cette supposition pourrait être admise pour les radicaux isostériques  $F, OH, NH^2, CH^3$ , où les noyaux sont tous inclus dans le nuage électronique de l'atome central, mais elle est certainement fautive pour les radicaux plus complexes

<sup>(1)</sup> HERMANN, *Z. Physik*, 1923, 16, 103.

<sup>(2)</sup> HYLLERAAS, *Z. Physik*, 1927, 44, 87.

<sup>(3)</sup> DE MALLEMAN, *C. R.*, 1925, 181, 298.

<sup>(4)</sup> S. F. BOYS, *Proc. Roy. Soc.*, 1934; A 144, 635.

comme — CH<sup>2</sup> CH<sup>3</sup> ou — CH<sup>2</sup> OH qui ne peuvent pas être sphériques ni isotropes. — Néanmoins Boys a pu prévoir le pouvoir rotatoire de quelques-uns des alcools et des amines les plus simples et les valeurs qu'il a déduites sont assez près des valeurs observées expérimentalement.

On pourrait donc conclure qu'un modèle simplifié comprenant quatre sphères isotropes aux sommets d'un tétraèdre irrégulier peut expliquer l'existence et la grandeur approximative du pouvoir rotatoire normal des molécules dissymétriques les plus simples, en fonction des dimensions linéaires des molécules et des réfractivités des radicaux.

**5. Calcul de la dispersion rotatoire normale des alcools.** — Pour éprouver la théorie moléculaire du pouvoir rotatoire, l'épreuve la plus simple est de comparer les dispersions prévues par cette théorie avec les dispersions réalisées expérimentalement puisque dans cette comparaison la forme et les dimensions linéaires de la molécule restent constantes et n'ont aucune importance.

En particulier on pourrait examiner (1) les dispersions normales des alcools dans une région de transparence spectrale et (2) les dispersions anormales de quelques aldéhydes et cétones dans la région d'absorption dans l'ultraviolet.

Les dispersions rotatoires de plusieurs séries d'alcools secondaires optiquement actifs ont été mesurées il y a presque vingt années par Lowry, Pickard et Kenyon (1).

Dans la région des observations visuelles ces rotations sont, non seulement normales, mais aussi « simples » c'est-à-dire qu'elles peuvent être exprimées très exactement par un seul terme de l'équation de Drude  $\alpha = K/(\lambda^2 - \lambda_0^2)$ . Le rapport de dispersion  $\alpha_{4358}/\alpha_{5461}$  avait la valeur moyenne :

1,652 pour les carbinols méthyliques	CH <sup>3</sup> CHO R.
1,660 » » » éthyliques	C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> CHO R.
1,663 » » » isopropyliques	C <sup>3</sup> H <sup>7</sup> CHO R.

La dispersion du premier membre de chaque série est un peu plus élevée, par exemple 1,661 au lieu de 1,652 pour le méthyl éthyl carbinol. Des valeurs plus élevées sont observées aussi dans l'alcool primaire amylique actif qui donne le rapport 1,700 et dans quelques alcools secondaires à chaînes latérales.

Les formules proposées par de Malleman et par Boys contiennent toutes les deux le terme  $1/\lambda^2$ . Ce terme lui-même conduit à un rapport  $\alpha_{4358}/\alpha_{5461} = 1,570$  en accord avec la loi des « carrés inverses » proposée par Biot. Ce rapport donc, doit être augmenté de 6 à 8 pour 100 pour donner les rapports de dispersion des deux alcools que j'ai choisis pour cette épreuve c'est-à-dire

l'alcool butylique secondaire	1,661
l'alcool amylique actif primaire	1,700

Les dispersions supérieures à celle de la loi des carrés inverses sont obtenues dans chaque formule par le produit des réfractivités des quatre radicaux, c'est-à-dire par le produit  $(n^2 + 2)^2 A_1 A_2 A_3 A_4$  dans la formule de de Malleman et  $(\mu^2 + 2)(\mu^2 + 5) R_1 R_2 R_3 R_4$  dans la formule de Boys (1) et de Malleman a remarqué il y a quatre années que son produit suffit pour donner des rapports qui tombent dans les limites des valeurs observées pour les composés organiques de ce type, c'est-à-dire avec un seul atome de carbone asymétrique.

Pour préciser cette étude il faut connaître les réfractivités atomiques du carbone, de l'hydrogène, et de l'oxygène, pour les deux raies du spectre du mercure. Ces valeurs ne sont pas incluses dans les tables, mais H.-F. Willis les a déduites en partant des valeurs données par Eisenlohr (2) pour les raies du sodium et de l'hydrogène. Les nombres sont reproduits dans le tableau suivant :

	[H]	[O]	[C]	[OH]	[CH <sup>3</sup> ]	[C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> ]	[CH <sup>3</sup> OH]
Hg 4 358 ..	1,122	1,540	2,465	2,662	5,831	10,376	7,371
Hg 5 461 ..	1,106	1,527	2,423	2,633	5,741	10,540	7,268
Rapport...	1,015	1,009	1,018	1,011	1,016	1,016	1,014

Pour les quatre radicaux OH, CH, H<sup>3</sup>, C<sup>2</sup>H<sup>5</sup>, de l'alcool butylique secondaire, le produit  $R_A R_B R_C R_D/\lambda^2$  de Boys donne une proportion 1,661 qui s'accorde assez étroitement avec le rapport observé. Mais la proportion pour les quatre radicaux H, CH<sup>3</sup>, C<sup>2</sup>H<sup>5</sup> et CH<sup>2</sup>OH de l'alcool amylique n'est que 1,666 tandis que la valeur observée est 1,700. En réalité, la valeur maxima donnée par ce produit n'est que

$$1,570 \times (1,016)^4 = 1,673$$

Les rapports théoriques sont augmentés par 0,8 à 1,0 p. cent par les facteurs  $(\mu^2 + 2)(\mu^2 + 5)$  ou  $(n^2 + 2)^2$  qui dépendent des indices moyennes de réfraction des milieux, mais la différence entre les rapports de dispersion observés dans les deux alcools ne s'explique pas au moyen des deux formules de la théorie moléculaire.

**6. Dispersion rotatoire anormale des aldéhydes et cétones.** — Il est intéressant de rechercher jusqu'à quel point la théorie moléculaire peut rendre compte de la dispersion rotatoire anormale pour des composés non saturés par exemple pour les cétones et les aldéhydes optiquement actifs. Les anomalies découvertes par Cotton dans les tartrates colorés de cuivre et de chrome comprennent des rotations maximum de signes opposés de chaque côté d'une rotation nulle située presque au milieu d'une bande d'absorption dans la région visible du spectre. Ces anomalies se retrouvent sous une forme plus frappante dans le cas des aldéhydes et des cétones, mais comme ceux-ci sont généralement incolores, les bandes d'absorption optiquement actives et les anomalies de dispersion rotatoire sont générale-

(1) DE MALLEMAN, *Trans. Farad. Soc.*, 1930, 26, 292.

(2) EISENLOHR, *Spectrochemie organischer Verbindungen*, 1912.

(1) LOWRY, PICKARD ET KENYON, *J. Chem. Soc.*, 1914, 405, 94.

ment observées seulement dans la région ultraviolette du spectre. Ainsi le pouvoir rotatoire spécifique du camphre vapeur, qui s'élève seulement à  $[\alpha]_d = +55^\circ$  pour le jaune du sodium, s'élève à un maximum positif  $[\alpha]^{1800} = +2000^\circ$  et passe alors à une valeur nulle à  $3020 \text{ \AA}$  <sup>(1)</sup>, avant de retomber à un maximum négatif  $[\alpha]^{1800} = 1860^\circ$ . Dans le cas le plus remarquable du tétra-acétyl  $\mu$  arabinose <sup>(2)</sup>,  $\text{H}[\text{CHOAc}]_4\text{CHO}$ , où les rotations partielles des trois atomes de carbone asymétrique semblent s'annuler complètement, une solution dans le chloroforme donna des maxima égaux et opposés  $[\alpha] = \pm 1200^\circ$ , de chaque côté d'une valeur nulle à  $2909 \text{ \AA}$  par rapport à

$$[\alpha]_D = -61^\circ,8 \text{ et } [\alpha]_{5461} = -76^\circ,5$$

**Réfractivité du groupe carbonyle.** — Les anomalies dans la région d'absorption qui sont si frappantes dans les courbes de dispersion rotatoire, sont tout à fait insignifiantes dans les courbes de dispersion. Ainsi, les courbes reproduites par Cotton pour les indices de réfraction des solutions alcooliques de colorants fortement colorés montrent des fluctuations seulement sur la seconde décimale, tandis que la première décimale est affectée pour un film de collodion coloré à la fuschine.

Les anomalies produites par le groupe carbonyle sont encore plus insignifiantes et ne peuvent se voir dans les courbes de Voellmy pour les réfractions de l'acétone et du cyclohexanone. Des mesures plus précises ont été faites récemment dans mon laboratoire par M. C.-B. Allsopp. Dans ce but, il a créé une méthode interférométrique par laquelle on peut mesurer la 4<sup>e</sup> décimale d'indice dans l'étendue spectrale transparente du visible à l'ultraviolet <sup>(3)</sup>. En outre, en utilisant des minces pellicules, il a pu mesurer les indices de réfraction d'une cétone à travers sa bande d'absorption.

Les valeurs numériques pour le cyclohexane,  $\text{C}^6\text{H}^{12}$ , le cyclohexanol,  $\text{C}^6\text{H}^{14}\text{OH}$  et pour l'hexahydrobenzoate d'éthyle  $\text{C}^6\text{H}^{14}\text{CO.O.C}^2\text{H}^5$  ne montrent pas d'anomalie dans la région transparente. D'autre part la courbe

pour le cyclohexanone,  $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{C}=\text{O}$  montre

une ondulation dans la région d'absorption, mais ceci correspond à une variation seulement de  $\pm 0,0013$  sur un indice de réfraction d'environ 1,49. Ceci est donc insignifiant en comparaison des anomalies dans les courbes de dispersion rotatoire.

La molécule de cyclohexane renferme six groupes méthylène, alors que la cyclohexanone renferme cinq groupes méthylène en plus du groupe carbonyle. La réfractivité du groupe carbonyle peut par suite être déduite des données numériques en retranchant de la réfractivité moléculaire de la cyclohexanone les 5/6 de la réfractivité moléculaire du cyclohexane. La

courbe résultante pour le groupe carbonyle montre encore une anomalie, mais celle-ci correspond à une étendue de  $\pm 0,08$  seulement sur la réfractivité d'environ 5,5, soit 1,4 pour 100 sur la réfractivité totale.

**7. Origine des dispersions rotatoires anormales des aldéhydes et cétones.** — Dans sa note aux Comptes rendus, de Malleman suggère que l'influence observée des atomes lourds et des électrons particulièrement mobiles (doubles liaisons) peut être exprimée à l'aide du produit des réfractivités réduites, mais dans une lettre du 14 mars 1934, il limite spécifiquement sa théorie aux régions spectrales de transparence. D'autre part, dans une communication verbale à la « Royal Society », Boys pré-entendait, avec une référence spéciale aux cétones optiquement actives, que les anomalies de dispersion rotatoire d'une molécule telle que le camphre pourraient être attribuées aux anomalies dans la dispersion de réfraction du radical contenant le groupe carbonyle, et par suite que la théorie de la « dissymétrie induite » proposée par Lowry et Walker, en 1924 <sup>(1)</sup>, n'était pas nécessaire.

Cette revendication est entièrement injustifiée. En effet, d'après les formules citées plus haut, la rotation peut seulement passer à la valeur zéro si la réfractivité du radical non saturé atteint aussi la valeur zéro. Les valeurs numériques citées ci-dessus montrent que la réfractivité du groupe carbonyle n'approche de la valeur zéro à aucun moment, puisque l'absorption est bien trop faible pour reproduire le phénomène trouvé par R. W. Wood sur la vapeur de sodium. Il est donc impossible d'expliquer les anomalies observées dans les dispersions rotatoires des aldéhydes et des cétones au moyen d'un produit de réfractivités, puisque pour les aldéhydes les réfractivités du groupe carbonyle seraient accrues par celle d'un atome d'hydrogène et, dans une cétone optiquement active, par celle d'un radical alcoyl, et seraient donc déplacées encore plus loin de l'axe de réfractivité nulle.

**8. Dissymétrie induite dans les aldéhydes et les cétones.** — Nous pouvons maintenant rechercher de manière plus précise dans quelles conditions les anomalies de réfractivité d'un groupe carbonyle pourraient donner naissance à une dispersion rotatoire anormale, aux termes de la « théorie moléculaire » de l'activité optique, dans l'expression des formules ci-dessus.

Pour cela, il est manifeste que la réfractivité des électrons qui est cause des bandes d'absorption optiquement actives doit être isolée de manière que la petite ondulation due à sa bande sera rattachée à l'axe de réfractivité nulle, au lieu d'être superposée sur une courbe décalée par rapport à l'axe. Ceci pourrait être effectué en considérant l'atome de carbone du groupe carbonyle d'une cétone optiquement active, comme un centre d'asymétrie additionnel. Les radicaux  $R_1$  et  $R_2$  dans le système interviendraient par leur deux réfrac-

<sup>(1)</sup> LOWRY and GORE, *Proc. Roy. Soc.*, 1932, A. 135, 13.

<sup>(2)</sup> HUDSON, WOLFROM and LOWRY, *J. Chem. Soc.*, 1933, 1179.

<sup>(3)</sup> LOWRY et ALLSOPP, *Proc. Roy. Soc.*, 1929, A 126, 165; 1931, A 133, 36.

<sup>(1)</sup> LOWRY et WALKER, *Nature*, 1924, vol. 113, p. 565; Lowry, *Nature*, 1933, vol. 131, 566.

tivités  $A_1$  et  $A_2$  ou  $R_A$  et  $R_B$  dans le produit d'asymétrie, tandis que les électrons mis en commun de la double liaison interviendraient par leurs réfractivités  $A_3$  et  $A_4$  ou  $R_C$  et  $R_D$ . Dans une cétone inactive, ces deux paires d'électrons sont certainement si semblables l'une à l'autre, qu'elles ne peuvent pas donner naissance au pouvoir rotatoire. En d'autres termes, il existe un plan de symétrie qui empêche le développement de la dissymétrie. Mais si la molécule elle-même était dissymétrique, alors cette double liaison devrait être polarisée à travers le plan qui contient les deux paires d'électrons, et ces deux paires cesseraient d'être équivalentes et pourraient être regardées comme deux radicaux dissemblables dans la théorie moléculaire du pouvoir rotatoire. Aussi, puisque ces réfractivités ne correspondent pas à des réfractions externes une ou deux d'entre elles peuvent passer à la valeur zéro au milieu de la bande d'absorption. Dans ces conditions, une faible anomalie dans la courbe de dispersion de réfringence peut donner lieu à de grandes anomalies dans les courbes de dispersion rotatoire.

Nous pourrions donc conclure, 1°, que la théorie moléculaire, dans sa forme originelle ne peut pas expliquer la dispersion rotatoire anormale des aldéhydes et des cétones dans la bande d'absorption du groupe carbonyle, mais, 2°, qu'on pourrait peut-être expliquer ces anomalies en postulant qu'il existe un nouveau centre d'asymétrie à l'intérieur du *groupe chromophore*. Cependant cette nouvelle condition est précisément celle qui était prévue, il y a dix années, par Lowry et Walker (1), en pro-

posant leur théorie de la dissymétrie induite.

Cette théorie était développée en vue d'expliquer le fait « que les équations de dispersion du camphre et de ses dérivés sont pour ainsi dire hantées par un terme de fréquence basse dont la période est caractéristique du groupe cétone (1). Jusqu'à cette date il a été généralement admis, en particulier par Tschugaeff (2), qu'un groupe chromophore pouvait contribuer, comme l'un des 4 radicaux différents au pouvoir rotatoire de l'atome asymétrique ou des atomes auxquels il était lié, exactement comme de Malleman et Boys l'ont impliqué dans leur formule, où un ou plusieurs des radicaux peut comprendre un groupe chromophore. D'autre part, Lowry et Walker suggéraient que les groupes chromophores pouvaient développer une « dissymétrie induite », d'où il résulterait qu'ils pouvaient eux-mêmes devenir optiquement actifs lorsque liés suffisamment solidement à un complexe asymétrique.

Les recherches que l'on vient de décrire montrent que les théories anciennes ne peuvent pas rendre compte de la rotation nulle aux environs du milieu de la bande d'absorption de l'ultra-violet, qui est caractéristique de la dispersion anormale des aldéhydes et des cétones. D'autre part, la théorie de la dissymétrie induite fournit les conditions qui sont essentielles pour l'application de la théorie moléculaire à ces anomalies et, par suite, est elle-même confirmée, c'est pourquoi j'ai raison d'être reconnaissant aux auteurs de cette théorie.

(1) LOWRY and WALKER, *Nature*, 1924, vol. 113, p. 565; LOWRY, *Nature*, 1933, vol. 131, 566.

(1) LOWRY and CUTTER, *J. Chem. Soc.*, 1925, 127, 613.

(2) TSCHUGAEFF and OGORODNIROFF, *Z. phys. Chem.*, 1913, vol. 85, pp. 507-8.