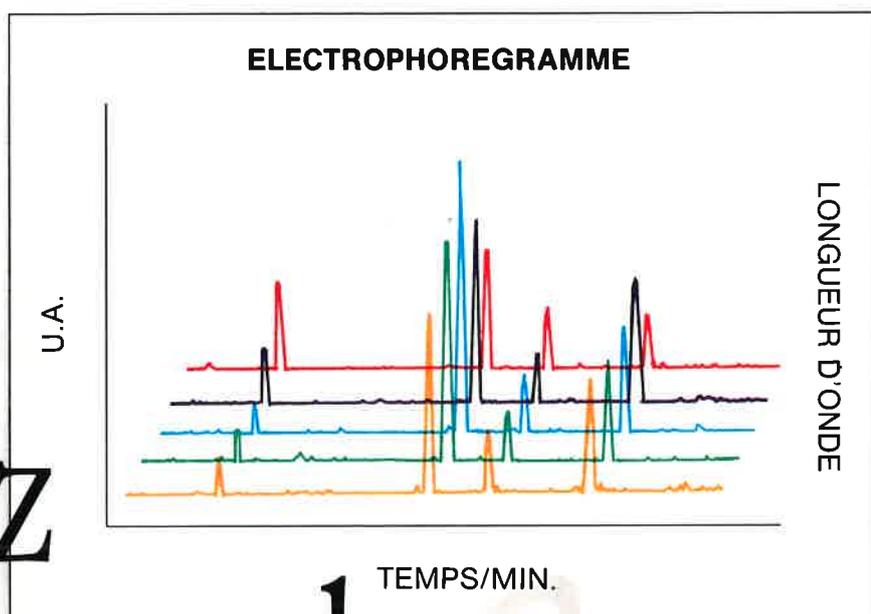


# l'actualité chimique



Ayez  
un regard  
plus précis  
sur vos données en EC.

 **Spectra-Physics**

  
Discover the Quality

**technisciences**



**LIBRAIRIE INTERNATIONALE**

103, rue La Fayette 75010 PARIS

TÉL. : (1) 42.85.50.44

**CHIMIE**



**INDUSTRIES  
CHIMIQUES**



**BIOLOGIE**



**PHARMACIE**



**INFORMATIQUE**

*Tous ouvrages  
français et étrangers*

*Abonnements  
aux périodiques  
de tous pays*

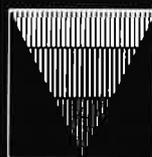
*Guides Dictionnaires  
Annuaire*

**Sur simple demande,  
service gratuit  
de nos catalogues**

**Conditions spéciales  
aux abonnés  
de l'actualité chimique**

# Analytica 90

12e Salon International



avec Congrès  
Analyse Biochimique  
et Instrumentale

**Techniques d'analyse  
innovatrices**

- ▶ Biologie, biotechnologie
- ▶ Biochimie
- ▶ Génétique, technologie des gènes
- ▶ Diagnostics médicaux
- ▶ Pharmacologie
- ▶ Analyse des denrées alimentaires
- ▶ Analyse de l'environnement
- ▶ Analyse industrielle

Renseignements, cartes d'entrée, catalogue, vols spéciaux:  
DH COMMUNICATION, 86, Rue de l'Amiral Roussin, 75015 Paris,  
tél. 48 42 02 62, télécopie 48 42 04 20

**Munich, du 8 au 11 mai 1990**

- L'Académie des sciences et l'environnement  
J. Aubouin 3
- Bioconversions et chimie fine  
R. Furstoss 6
- Les méthodes d'études des surfaces  
M. Laguës 17

## Pages d'histoire

- Histoire de la manufacture de produits chimiques de Javel  
J. Alban 36

## Informations et documents didactiques pour les enseignements de chimie

- Une transition de cette rubrique 42

## Livres 46

## Fiches catalyse

- N° 20 : Synthèse de l'acrylonitrile 53

## Petites annonces 51

## Table des annonceurs 52

### Comité de rédaction

**Président :** Marcel Bohy  
rédactrice,  
adjointe au président :  
Thérèse Chaudron

**Roland Audebert**  
ESPCI (Paris)

**Jean-Pierre Billon**

**Paul Caro**  
CNRS Meudon

**Alain Chauvel**  
IFP (Rueil-Malmaison)

**Marc Chérest**  
délégué publications (SFC)

**Pierre Clément**

**Henri Dangeard**

**Jean-Claude Depezay**  
Paris V

**Jean-Baptiste Donnet**  
président de la SFC

**Pierre Fillet**  
vice-président de la SFC

**Roland Gauguin**

**Michel Golfier**  
Université Paris-Sud

**Claude Jeanmart**  
Rhône-Poulenc

**Georges Maire**

**Jacques Metzger**  
IPSOI et Université Marseille

**Jacques Millet**  
EDF

**André Picot**  
ICSN (Gif-sur-Yvette)

**Jean Weill-Raynal**

### Fabrication

Jacqueline Zundel

### Relations extérieures, promotion et publicité

Gérard Perreau

### Directeur de la publication

Jean-Baptiste Donnet



Publication analysée par  
Chemical Abstracts Service

### Abonnements 1990

(6 numéros)

**Membres de la SFC et de la SCI**  
Les membres des deux sociétés bénéficient  
d'un prix d'abonnement préférentiel de 420 F  
(TTC) à cette revue.

#### Non-membres

France ..... 850 F (TTC)  
Europe et autres pays ..... 1 000 F  
(envoi par avion + 280 F)

Chèques au nom de la SFC, CCP 7078-60 U  
Paris

En vente uniquement au siège de la SFC.

### L'ACTUALITÉ CHIMIQUE

250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris  
Tél. : (1) 43.25.20.78.  
Télécopie : (1) 43.25.87.63.



# AUX ÉDITIONS DU CNRS

## HERBES, DROGUES ET ÉPICES EN MÉDITERRANÉE

Ouvrage collectif

Des jardins d'Adonis aux tiroirs des apothicaires, des caravanes du Caire au XVIII<sup>e</sup> siècle aux cales des chippers américains, herbes, drogues et épices furent toujours, au cours des siècles, l'objet d'une curiosité particulière autant que d'un commerce actif et lucratif, suscitant de grandes rivalités entre marchands. Les nombreux aspects - botanique, économique, social et culturel - de l'histoire de ces denrées, soulignent leur rôle important dans les sociétés méditerranéennes.

**16 × 24 - 186 pages**

**Prix : 130 F**

**ISBN 2-222-04238-0**

### BON DE COMMANDE

à compléter et à retourner accompagné de votre règlement aux PRESSES DU CNRS 20-22, rue Saint-Amand - 75015 Paris.

Prénom \_\_\_\_\_  
Profession \_\_\_\_\_  
Société ou Organisme \_\_\_\_\_  
N° \_\_\_\_\_ Rue \_\_\_\_\_ Commune \_\_\_\_\_  
Code Postal \_\_\_\_\_ Bureau distributeur \_\_\_\_\_ Pays \_\_\_\_\_  
N° de téléphone \_\_\_\_\_ N° de télex \_\_\_\_\_

Titre	N° ISBN	Quantité	Prix unitaire	Montant
_____	2.222 _____	_____	_____	_____
_____	2.222 _____	_____	_____	_____
_____	2.222 _____	_____	_____	_____

Participation - 15 F pour la France  
aux frais - 25 F pour l'Étranger pour un ouvrage  
de port  
- 10 F pour la France  
- 20 F pour l'Étranger pour les ouvrages suivants

Ci-joint mon règlement de \_\_\_\_\_ francs à l'ordre des PRESSES du CNRS par :  
chèque bancaire  chèque postal  mandat

Je vous autorise à débiter mon compte carte bleue Visa

N° \_\_\_\_\_ Date de validité de votre carte \_\_\_\_\_  
Date : \_\_\_\_\_ Signature obligatoire

20/22, RUE ST. AMAND  
75015 . PARIS . FRANCE  
TEL. : (1) 45 33 16 00  
TELEX 200 356 F  
R.C. PARIS B 334 317 021  
S.A. CAPITAL : 3.000.000 DE F  
C.C.P. PARIS 24 735 14 H

# L'Académie des sciences et l'environnement

Jean Aubouin

S'il est un mot qui fait "la une" des médias en ces années, c'est bien le mot environnement, avec toute la charge émotive qui l'accompagne ; le lancement par l'ONU d'une "décennie des risques naturels" ne fait que renforcer cette tendance.

Ainsi donc l'homme – du moins l'homme occidental – prend-il conscience de la fragilité du milieu dans lequel il vit, que, fort orgueilleusement, il appelle son environnement ; car une vision plus juste et plus modeste des choses l'aurait conduit à défendre la nature. Mais le choix des mots n'est pas innocent : en réduisant la nature à son environnement, l'homme la ramène au rôle utilitaire de n'être que son cadre de vie. Sans doute cette vision est-elle plus susceptible de mobiliser l'intérêt et les énergies, mais elle est quelque peu suspecte ; d'autant plus que dans le droit fil d'une incorrigible tendance de l'homme à se placer au centre du monde.

Pourtant, de ce point de vue, les déboires n'ont pas manqué : il fallut tout d'abord admettre que la Terre où nous vivons n'était pas le centre de l'Univers autour duquel celui-ci tournait. De cruels contestataires, Copernic, Kepler, Galilée au procès resté fameux – et d'ailleurs non encore révisé – l'en avaient exclue au profit du soleil ; en attendant que d'autres montrent que celui-ci n'était qu'une étoile parmi d'autres, et pas des plus brillantes d'ailleurs.

A peine étions-nous remis de cette nouvelle peu flatteuse pour notre orgueil, qu'il nous fallut convenir que nous n'étions pas non plus le centre de la création, ce que nous pouvions tout au moins espérer. Plus cruels encore, Lamarck, Darwin et d'autres nous en dissuadèrent, montrant que nous étions les derniers arrivés dans un monde infiniment plus vieux que nous et que, pour ne pas descendre des singes, ceux-ci étaient nos cousins.

Il ne nous reste plus qu'à nous croire si importants que nous puissions modifier définitivement ce monde où nous venons d'arriver : en mieux, et c'était hier l'optimisme du progrès ; en pire, et c'est aujourd'hui le pessimisme de l'écologie. Mais, dans les deux cas, nous restons au centre des affaires, ce qui sauvegarde notre amour-propre ; n'est-ce pas ce qu'exprime cette idée qui court, comme quoi l'homme, pour la première fois, pourrait faire "mourir la Terre" ? Belle confusion, car la Terre vivra encore les cinq milliards d'années qui lui restent impartis, quoi qu'il nous arrive.

Le concept d'environnement, tel qu'on l'exprime aujourd'hui, serait-il, en partie tout au moins, un dernier avatar passésiste de la pensée ? Préférons la nature, qui nous fait notre juste place.

Il est vrai que nous lui demandons beaucoup, surtout en ces années d'explosion démographique, laquelle est sans doute le vrai très grand problème que nous aurons à résoudre.

Pour les petites bandes paléolithiques vivant de cueillette et de chasse, la nature était inépuisable ; mais il était difficile d'y puiser. L'invention de l'outil, qui fut d'abord une arme, y aida. Du

Lors de la séance solennelle du 27 novembre 1989 de l'Académie des sciences, lecture a été faite de deux discours :

– *La science interpellée*, par Paul Germain, secrétaire perpétuel, et

– *L'Académie des sciences et l'environnement*, par Jean Aubouin, président.

C'est ce second texte que nous reproduisons ici, avec l'aimable autorisation de son auteur, car il aborde des sujets pour lesquels le chimiste se sent concerné au premier chef.

L'Académie se veut, et est, indépendante ; elle s'efforce donc de refléter de manière raisonnablement objective les progrès de la connaissance scientifique. C'est peut-être la raison pour laquelle on trouvera dans les lignes qui suivent, nombre d'observations importantes rarement exprimées devant un public de non-spécialistes.

C'est pourquoi il nous a semblé que ces propos ne devraient pas n'avoir été entendus que sous la Coupole.

même coup certaines pierres devenaient une précieuse ressource : la noire obsidienne des pays volcaniques comme l'Afrique orientale, berceau de l'humanité, le silex blond de certaines strates des bassins sédimentaires où l'homme se répandit. Des ateliers se localisèrent au voisinage des affleurements et l'on peut suivre les routes que suivirent ces précieux outils. Ainsi émergeait, à l'âge de la pierre, la notion de ressource minière qui ne ferait que s'étendre avec l'âge des métaux, puis de l'énergie.

Plus nombreux, plus éclairés, las sans doute de dépendre d'une cueillette et d'une chasse aléatoires, les hommes du néolithique se fixèrent à mesure même qu'ils inventaient l'agriculture qui mit l'eau au cœur des préoccupations. C'était la notion de ressource renouvelable qui apparaissait alors, dans la mesure où les pluies pouvaient au renouvellement de l'eau.

Très tôt donc, la nature fut pour l'homme pourvoyeuse de ressources renouvelables et de ressources non renouvelables. Ainsi conçue, elle était déjà notre environnement... Aujourd'hui, dans beaucoup de pays, notamment aux Amériques, ressources renouvelables et non renouvelables relèvent de directions, voire de ministères différents qui d'ailleurs en portent les noms.

Si, pendant longtemps, le cycle de l'eau a gouverné les civilisations agraires – et le fait encore aujourd'hui dans nombre de pays en voie de développement –, avec la révolution industrielle l'accent a été mis sur les ressources minières et énergétiques dont la recherche a bien souvent orienté l'histoire contemporaine. Avec la croissance démographique accélérée, l'inquiétude d'un manque est venue qu'exprima le Club de Rome, retrouvant sur ce

sujet particulier des accents que n'aurait pas désavoués Thomas Robert Malthus. Mais les géologues répondirent à cette angoisse, découvrant mines et gisements en abondance, d'autant plus que les progrès scientifiques et techniques autorisaient des conditions d'exploitation qu'on n'eût pas imaginées il y a peu. Aussitôt, les limites de l'inquiétude reculèrent à l'échelle de siècles, outre que les continents sont loin d'avoir été totalement prospectés et que les potentialités des océans restent entières. D'ailleurs, le cours des matières premières ou du baril de pétrole doit aujourd'hui plus à la politique qu'à la rareté, vos journaux le disent chaque jour, faisant preuve d'un optimisme tout aussi assuré que leur pessimisme d'hier ; car la croissance démographique est là qui introduit un facteur moins rassurant.

Tel est l'effet pervers du pessimisme excessif dont le Club de Rome donna l'exemple : tranquilisés, peuples et politiques oublient ce qu'il y avait de juste dans la réflexion, et deviennent sourds aux avertissements justifiés, ayant été trompés une fois. Pourtant le réveil viendra : les ressources minières et énergétiques ne sont pas inépuisables ; il serait bon de continuer à les rechercher et d'en optimiser l'utilisation. Mais qui écouterait la voix de la raison après l'effondrement de prévisions pessimistes proclamées à grand renfort de trompes ? Attendons la prochaine crise...

N'oublions pas la leçon : à trop annoncer le malheur sans le prouver, on justifie l'insouciance.

Ce sont donc maintenant les ressources renouvelables qui sont candidates au malheur annoncé.

On attendait l'eau, pourtant problème majeur, mais qui concerne moins les pays du Nord, il est vrai. C'est l'air qui se présente. On a pris conscience de la minceur de l'atmosphère et, l'industrie courant, la démographie galopant, de l'impact possible des activités humaines sur la composition de celle-ci.

Deux problèmes sont aujourd'hui à l'ordre du jour, l'ozone et le gaz carbonique, en attendant les prochains qui suivront. Arrêtons-nous un instant à ces deux dossiers, sans avoir l'ambition de les traiter.

Composant mineur de l'atmosphère, l'ozone n'en est pas moins essentiel en ceci qu'il absorbe les rayons ultraviolets du spectre solaire qui rendraient la vie difficile s'ils arrivaient au sol. Photosensible, la lumière solaire favorisant à la fois sa formation et sa décomposition, il se répartit d'une part dans la haute atmosphère – la stratosphère –, d'autre part dans la basse atmosphère où nous vivons – la troposphère.

Les accusés de détruire la couche d'ozone atmosphérique furent successivement les avions supersoniques, puis les chlorofluocarbures, appelés communément CFC.

En menaçant de devenir supersonique, l'aviation civile devint pour la haute atmosphère un danger que, curieusement, n'était pas l'aviation militaire. En volant dans la stratosphère, le Concorde allait labourer la couche d'ozone et y laisser une cicatrice à chaque voyage. On renonça au bel oiseau franco-britannique pour des raisons, il est vrai, économiques tout autant que politiques. Pour découvrir aujourd'hui que loin de détruire l'ozone, l'aviation supersonique en produit !

Maintenant, ce sont donc les CFC de nos pulvérisateurs et de nos circuits de réfrigération qui sont au banc des accusés, en ceci qu'ils catalysent la décomposition de l'ozone. Or, les observations des dernières années tendent à montrer que l'épaisseur cumulée de la couche d'ozone diminue, jusqu'à devenir très mince au printemps au niveau du grand vortex atmosphérique qui surmonte l'Antarctique, formant ce qu'on appelle communément le "trou d'ozone". Il y a, sans aucun doute, un motif suffisant d'inquiétude ; mais il convient de l'étayer solidement.

Or les mesures comparables entre elles sont relativement récentes : pour les plus alarmantes, elle ne couvrent pas la durée d'un cycle d'activité solaire de 11 ans, le cycle actuel étant proche de son minimum qui se situera en 1990. Quand elles ne sont pas contradictoires : après une période de décroissance, les mesures fai-

tes en 1988 redonnèrent à la couche d'ozone son épaisseur cumulée de 1982 ; tandis que la proportion d'ozone augmente d'une façon générale dans la partie basse de l'atmosphère ; mais, de nouveau, les mesures de 1989 redonnent des valeurs voisines de celles de 1987, d'une couche d'ozone derechef amincie.

Le bilan reste donc à faire sur un nombre d'années suffisant. Ce qui justifie tous les programmes d'observations scientifiques actuellement mis en route. Tandis que, dans le doute, il est normal de limiter la cause supposée de la destruction de l'ozone, la production des CFC ; mais en le faisant "raisonnablement" car, après tout, ils pourraient être innocents comme le fut hier le Concorde. Et il n'est pas définitivement exclu que le "trou" d'ozone – ou plutôt l'amincissement – antarctique soit un phénomène naturel et variable qui préexistait à sa découverte, tout comme l'Amérique existait avant Christophe Colomb. Le trou d'ozone, Amérique du ciel ? La question est peut-être plus qu'une boutade.

Si le problème de l'ozone est l'exemple de ceux sur lesquels on puisse agir de bout en bout, donc résoudre – on pourrait guérir la "maladie" de l'ozone, une fois celle-ci clairement identifiée –, la question du gaz carbonique illustre un autre aspect. La proportion de gaz carbonique varie naturellement dans l'atmosphère et on a de cette variation des données : précises et très nombreuses, depuis un siècle dans les pays qui se sont dotés de services météorologiques, très générales et à peine moins précises pour le passé lointain par les isotopes du carbone et de l'oxygène qui permettent de mesurer les paléotempératures dans les sédiments. Ainsi, l'analyse des gaz contenus dans les bulles d'air des glaces de l'Inlandsis antarctique a permis de connaître l'évolution de la composition de l'atmosphère en gaz carbonique et la variation climatique parallèle, très précisément pour les 30 000 dernières années, avec assez de précision jusqu'à 160 000 ans. Car le gaz carbonique qui fait écran aux radiations de grande longueur d'onde renvoyées par la Terre, assure, par "effet de serre", une élévation de température de l'atmosphère.

Les climats ont, en effet, drastiquement changé au cours des temps, bien avant l'apparition de toute industrie, bien avant l'apparition de l'homme. Sans remonter dans le lointain passé de la Terre qui témoigne de changements climatiques formidables, plus près de nous, pendant l'ère quaternaire, dans les derniers millions d'années, dans un cadre de continents et d'océans pratiquement identique à l'actuel, des pulsations climatiques se sont manifestées alternativement par des glaciations – alors, par exemple, le front des glaciers était à Londres et Amsterdam et, l'eau emmagasinée dans les glaces manquant aux océans, la Manche était vide – et des périodes interglaciaires plus chaudes – alors, les glaciers étant retirés dans les zones polaires et l'eau des glaces fondues restituée aux océans, la Manche redevenait une mer. A la variation climatique fut ainsi liée une variation du niveau marin. L'homme préhistorique fut témoin de ces grandes variations et dut et sut s'y adapter.

La dernière pulsation glaciaire remonte à quelques dizaines de milliers d'années : depuis, les glaces se sont retirées progressivement dans leur position actuelle et l'on peut considérer que la période que nous vivons est la fin – ou presque – d'un cycle interglaciaire. Par conséquent, il y a peu de chance que la mer monte "naturellement" plus haut qu'elle n'est actuellement, bien que la masse des glaces non fondues recèle un potentiel important d'élévation du niveau des océans. La probabilité géologique "naturelle" est plutôt celle d'un retour vers une nouvelle glaciation, donc vers un retrait des eaux.

Si donc, par effet de serre lié au gaz carbonique produit par l'activité humaine, la température de la surface de la terre devait augmenter – et donc les glaces continuer de fondre au-delà de ce qu'elles firent lors des autres périodes interglaciaires –, cela serait à l'encontre d'une évolution naturelle probable ; les deux phénomènes se soustrayant au lieu de s'additionner.

La question posée par le gaz carbonique est ainsi toute différente : il s'agit, cette fois, d'apprécier dans quelle mesure les activités humaines peuvent modifier un rythme naturel, dans quel sens et à quelle vitesse. Car, de toute façon, les climats et le niveau de

la mer varieront comme ils l'ont déjà fait, et cela sera perceptible à l'échelle des générations humaines.

Dans les régions stables – j'élimine ici celles qui bougent pour d'autres raisons liées à l'activité interne de la Terre –, les indices sont aujourd'hui d'une très lente élévation du niveau de la mer – de l'ordre du millimètre par an –, qui a pu être suivie avec beaucoup de précisions dans certaines régions, comme les marais maritimes d'Europe occidentale ou de l'Est de l'Amérique du Nord. Or la sédimentation s'y équilibre ou l'emporte sur la variation du niveau de la mer et parfois même les zones émergées s'accroissent globalement : le Marais poitevin était un golfe au Moyen Age, Brouage un port d'où partirent nos ancêtres pour le Canada, et l'on doit, aujourd'hui, défendre le Mont-Saint-Michel d'être rattaché à la côte. Cela, qui ne saurait servir de preuve, attire l'attention sur le fait que, si élévation du niveau de la mer il y a, il s'agit d'un phénomène maintenant très lent. Va-t-il s'accélérer de nouveau ?

Pour trancher, il faut des mesures de tous les facteurs qui concourent à la variation du climat, teneur en gaz carbonique, teneur en divers composants de l'atmosphère, température de celle-ci, etc., toutes mesures qui peuvent être faites du sol ou de l'espace. Il faut également mesurer le résultat global, c'est-à-dire la variation du niveau de la mer : un réseau de surveillance marégraphique devrait être conçu qui permette de suivre les variations de hauteur de la mer et les déplacements des lignes de rivage qui leur sont liées. A la vitesse qui est la leur, car tout est là : de toute façon, les rivages "bougeront", mais avec quelle rapidité ? Si l'on peut exclure les phénomènes catastrophiques – sauf là où des digues maintiennent des situations instables –, il est important de savoir si le niveau de la mer monte de l'ordre du millimètre par an, ce qui semble être le cas ou d'un centimètre par an – ce qui serait beaucoup comparé aux vitesses estimées lors des plus fortes fontes des glaces quaternaires, – ou moins, ou plus. Ce qui, de toute façon, laisserait très largement le temps de faire face à la situation, la fourchette étant donc de 1 m en mille ans à 1 m en cent ans dans l'hypothèse la plus pessimiste.

Rassurez-vous ou regrettez-le : ce n'est pas demain que vous irez à la plage à Paris.

Terminons par un paradoxe, en forme de flèche du Parthe. Oublions un instant les combustibles fossiles et la déforestation : à la fin d'une période interglaciaire, le futur le plus probable est le retour progressif à un âge glaciaire ; serait-ce plus exaltant ? Certes, le niveau de la mer baisserait à mesure même du développement de calottes glaciaires qui recouvriraient de nouveau l'Europe du Nord, l'Amérique du Nord, le Sud de l'Amérique latine et la plupart des chaînes de montagnes. Mais, serait-il plus agréable de voir les glaces s'avancer de nouveau – lentement, rassurez-vous – pour aller jusqu'à Londres ou recouvrir Lyon ? Serait-ce tellement utile de pouvoir traverser la Manche à pied sec pour aller se heurter au front des glaces qui recouvriraient les Iles britanniques ? Faudrait-il alors envisager de réchauffer l'atmosphère pour éviter ces non moindres catastrophes ? De mal-faiteur, le gaz carbonique industriel deviendrait-il alors un bien-faiteur ?

Je m'arrêterai sur cette boutade qu'autorise un discours académique.

Nombreux sont les composés de l'atmosphère, nombreux sont ceux produits par l'action humaine : tous sont potentiellement variables ; tous sont candidats à des effets néfastes. Ainsi, le premier sur la liste d'attente est maintenant le méthane – gaz des marais – : après le gaz carbonique des industries des pays du Nord, le méthane des rizières des pays du Sud ?

Il faut raison garder.

Il est bon que l'humanité se pose la question de gérer le patrimoine terrestre au moment même où le champ des possibilités s'élargit à l'Univers. Sans verser dans le malthusianisme, il est clair que nous ne pouvons pas éternellement exploiter la terre à un rythme toujours accéléré sans que des problèmes ne se posent. Mais il est non moins clair que des solutions existent à chacun des problèmes posés, et que le temps de mettre en œuvre ces solutions ne manque pas, pourvu qu'on n'attende pas une fois le problème identifié.

Car tout est là. Un problème n'est utilement posé que s'il est fondé sur des données scientifiquement établies ; sinon c'est un problème inutile, voire nuisible, dans la mesure où ayant inquiété sans raison l'opinion publique, la communauté scientifique, ainsi disqualifiée, ne serait plus écoutée même quand il le faudrait. Craignons la cacophonie des quartiers résidentiels aux dispositifs d'alarme si nombreux et peu fiables que personne ne prête plus attention à leur tintamarre.

C'est le défi de la rigueur, surtout de la rigueur dans leurs propos publics, qui est ainsi lancé aux scientifiques ; en ces temps médiatisés, c'est toute la réputation de la science qui est en cause.

Et prenons garde à l'obscurantisme rampant de cette fin de siècle, sorte de peur de l'an deux mil, qui s'avance masqué d'une science mal comprise, quand ce n'est pas vêtu de fausse science.

L'humanité crée des problèmes ; c'est son glorieux destin depuis que, s'arrachant au paradis terrestre, elle a choisi la connaissance. Mais elle s'est toujours donné les moyens de les résoudre, avançant ainsi sur les chemins du progrès.

Aujourd'hui, le temps est venu de gérer la planète. Gérons-la et donnons-nous les moyens de la gérer.

Pour sa part, l'Académie souhaite prendre sa place dans cette grande œuvre au niveau de réflexion qui est le sien. Son Comité académique de l'environnement, présidé par Claude Fréjacques, sera le creuset de cette réflexion. Vous pouvez en attendre une vision sereine, loin des chapelles, des modes et des intérêts, fondée sur une analyse scientifique solide, avec l'attitude positive que requiert l'avenir.

Car la science va continuer à progresser, à nous étonner, créant sans doute des problèmes, mais fournissant la solution dans le même temps.

Faisons à notre place et en notre temps ce que firent nos ancêtres depuis qu'ils se dégagèrent de l'animalité. Car si, à chaque fois, ils avaient choisi la voie pessimiste, nous ne serions pas, Mesdames et Messieurs, aujourd'hui où nous sommes, sous la Coupole, en cette séance solennelle, qui est notre fête annuelle en l'honneur des scientifiques que l'Académie a distingués.

Depuis ses premiers pas, l'humanité est condamnée à l'optimisme. Ne l'oublions pas.

# Roland Furstoss (\*) Bioconversions et chimie fine

*Le domaine des bioconversions est un aspect de la chimie organique qui a connu un développement relativement récent, mais particulièrement vigoureux. Le but essentiel du présent article, qui constitue le canevas d'un cours de maîtrise, est, en s'appuyant sur un certain nombre d'exemples illustratifs, d'inciter nos jeunes chimistes ou microbiologistes à tourner leurs regards vers un domaine a priori différent du leur, mais qui peut leur apporter un certain nombre d'outils fort appréciables et leur permettre d'acquérir un langage commun, nécessaire à une future collaboration dans ce domaine, plein d'avenir, des bioconversions.*

## Introduction

Le domaine des bioconversions est actuellement un aspect de la chimie organique fine que ni le chimiste organicien, ni le microbiologiste ne peuvent plus ignorer. Il est actuellement en pleine expansion et fournit au chimiste organicien un nombre croissant "d'outils" nouveaux et très performants, utilisables en synthèse organique fine. Cet article ne prétend en aucun cas constituer une revue exhaustive dévolue aux réactions de bioconversions. Son but est, bien plus modestement, de présenter en les illustrant par des exemples tirés de la littérature, un certain nombre de concepts et de potentialités propres ou impliquées dans les bioconversions.

## Définition d'une bioconversion

Afin d'éviter toute ambiguïté ultérieure, il convient tout d'abord de définir ce que le chimiste organicien appelle "une bioconversion". Il est actuellement admis, qu'une bioconversion est la transformation, catalysée par un système enzymatique, d'un substrat (A), à structure bien déterminée, en un produit (B) (fig. 1). Cette transformation, catalysée par un système enzymatique, est, dans la grande majorité des cas, effectuée en un nombre très restreint d'étapes (une seule en général). Le catalyseur enzymatique peut être mis en œuvre de diverses façons, à savoir : soit dans un être vivant (mammifère ou micro-organisme), soit dans des cellules végétales ou animales (isolées et cultivées), soit à l'aide d'enzymes extraites et plus ou moins purifiées.

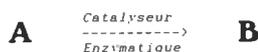


FIGURE 1. – Définition d'une bioconversion.

Bien que la première bioconversion digne de ce nom date de 1862, puisqu'elle a été décrite par Pasteur à propos de l'oxydation microbiologique de l'éthanol en acide acétique [1], le véritable développement des bioconversions est relativement récent et date d'une quarantaine d'années environ. En effet, un premier ouvrage concernant les bioconversions a été publié dès 1903 par Plimmer [2], mais ce n'est qu'à la fin des années cinquante que paraissent divers répertoires rassemblant les bioconversions

connues dans le monde [3-6]. Depuis lors, de nombreux livres ou revues concernant divers types de substrats, tels les terpènes, les alcaloïdes, les stéroïdes, etc., ont été publiés et témoignent de l'accroissement extrêmement important du nombre d'études menées dans ce contexte à l'échelle mondiale [7-10].

## Implication des bioconversions

Le développement récent et quasi exponentiel du nombre de publications dévolues à ce domaine résulte du fait de différents facteurs. Les deux raisons les plus évidentes qui expliquent ce développement sont : d'une part, le fait que les bioconversions sont impliquées dans des domaines variés (phytosanitaire, pharmacologie, parfumerie, arômes alimentaires, etc.), d'autre part, et surtout, la mise en évidence du fait que les enzymes possèdent des caractéristiques très intéressantes pour le chimiste organicien, en particulier en ce qui concerne leur spécificité (spécificité de substrat régio- et stéréospécificité) et leur aptitude à réaliser des réactions difficiles ou impossibles à effectuer par voie chimique classique (synthèse chirale ou hydroxylation d'atomes de carbone non activés par exemple).

Les deux exemples suivants permettent d'illustrer l'implication des bioconversions dans le domaine pharmacologique.

Le premier de ces exemples concerne la découverte, historique, des sulfamides. En effet, le *Prontosil*, molécule azoïque, avait été préparé en 1932 par Mietsch et Klarer dans les laboratoires de la société Bayer, et ceci dans le cadre d'une étude sur des molécules susceptibles de colorer spécifiquement certains micro-organismes. Un test biologique systématique *in vitro* avait indiqué que cette molécule était dépourvue de propriétés bactéricides jusqu'au jour où, en 1935, son activité antibactérienne a été mise en évidence par Domagk (IG Farben, à Elberfeld) dans le cadre de tests biologiques réalisés *in vivo*. Des études ultérieures ont montré que cette activité était due à la fission réductive microbiologique de la double liaison azote-azote, ce qui conduit à la formation d'un sulfamide (fig. 2). C'est donc grâce à cette bioconversion réalisée dans le tube intestinal des mammifères que la première famille d'agents antibactériens efficaces, celle des sulfamides, a été découverte. Il est fort intéressant de souligner, à ce propos, que cette découverte décrite dans la note devenue célèbre de Tréfouel et coll. [11] a donné le véritable coup d'envoi à la chimiothérapie moderne. De nombreux autres

(\*) Directeur de recherche CNRS. Laboratoire de chimie organique et bioorganique (URA CNRS 1320). Faculté des sciences de Luminy, Case 901, 70, route Léon Lachamp, 13288 Marseille Cedex 9.

exemples de ce type, qui concernent donc l'activation *in vivo* d'un médicament (une prodrogue) par bioconversion, sont actuellement connus dans le domaine pharmacologique.

Un deuxième aspect de l'implication des bioconversions dans le domaine pharmaceutique concerne la préparation de métabolites de médicaments. Ceux-ci doivent en effet être testés du point de vue de leur activité biologique (toxicité, biodégradabilité, etc.) lors des études préalables à la mise sur le marché d'une molécule biologiquement active. Dans de nombreux cas, la réalisation de ces études biologiques nécessite une synthèse de *novo* des métabolites souhaités, synthèse qui peut s'avérer être particulièrement laborieuse. Une technique différente, développée en particulier aux États-Unis par le groupe de Rosazza, consiste à étudier les bioconversions de ces substances. Ces auteurs ont en effet démontré que les métabolites microbiens ainsi obtenus sont souvent identiques à ceux formés chez l'animal, ce qui permet donc leur obtention, en quantité appréciable, en une étape unique de bioconversion [12]. Ceci est illustré par exemple par l'obtention de la 9-hydroxyellipticine, métabolite hépatique de l'ellipticine, alcaloïde doté de propriétés antitumorales (fig. 2). De la même manière, il a été montré que diverses prostaglandines sont présentes, dans le plasma sérial humain, sous forme de produits hydroxylés en position 19 [13]. Dans la mesure où ces métabolites constituent une proportion importante des dérivés détectés, il était fort intéressant de disposer d'une voie d'accès aisée à ces molécules afin de tester leurs activités biologiques propres. Là encore, les bioconversions réalisées à l'aide de champignons ont permis la transformation, en une étape unique, de diverses prostaglandines en leurs dérivés 19-hydroxylés. Ainsi, par exemple, la prostaglandine F<sub>2α</sub> est transformée, par une souche de *streptomyces*, en un mélange de produits hydroxylés en position 18 et 19 (rendements respectifs 20 et 24 %) (fig. 2) [14].

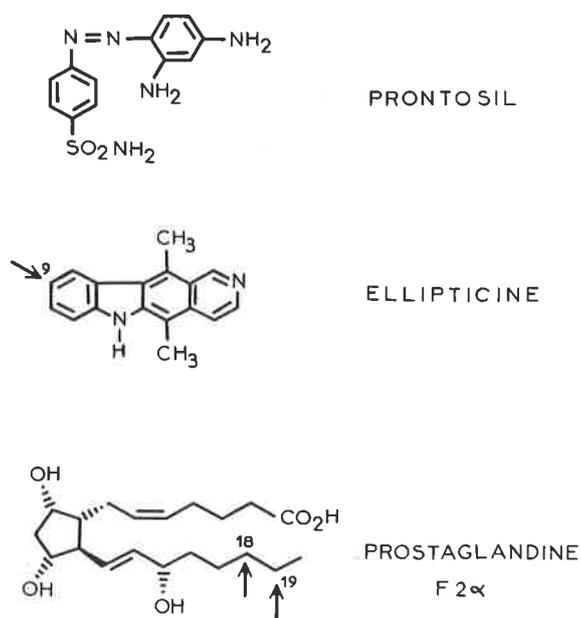


FIGURE 2. – Obtention de métabolites par bioconversion.

### Intérêt des bioconversions

Nous avons souligné précédemment le fait que l'intérêt principal des bioconversions réside dans l'aptitude des catalyseurs biologiques à réaliser des réactions hautement spécifiques. L'analyse détaillée des transformations microbiologiques permet de subdiviser cette spécificité en différents aspects :

- la spécificité du substrat : un catalyseur enzymatique est capable de sélectionner un seul substrat (ou type de substrat) parmi un mélange de diverses molécules,
- la spécificité de réaction : une enzyme est considérée générale-

ment comme ne catalysant qu'un seul type de réaction,

– la stéréospécificité : une bioconversion pourra avoir lieu avec une régiospécificité, une stéréospécificité et même une énantiospécificité parfaitement définies. Ceci pourra donc conduire :

- soit au dédoublement d'un mélange racémique (réaction énantiométrique),
- soit à la formation (plus ou moins exclusive) d'un seul énantiomère à partir d'un substrat prochiral (réaction "énantiogénique")\*.

#### \* Proposition de la Commission de Nomenclature de L'IUPAC

Une confusion extrême existe actuellement dans la littérature en ce qui concerne l'utilisation du terme "énantiosélectif", qui est utilisé aussi bien pour décrire :

- la synthèse d'un produit chiral à partir d'un synthon chiral (dans ce cas, le terme "énantiosélectif" nous semble être parfaitement inapproprié, la seule "sélection d'énantiomère" étant effectuée par le chimiste lui-même lors du choix du synthon chiral utilisé comme substrat de départ !),
- la différenciation cinétique observée entre deux énantiomères d'un mélange racémique (dans ce cas, la réaction est effectivement "énantiosélective") et, enfin,
- la transformation stéréospécifique d'un substrat prochiral en un produit chiral (ou aucune "sélection d'énantiomère" n'est possible dans le substrat de départ prochiral).

C'est pourquoi, nous proposons la dénomination "réaction énantiogénique" dans ce dernier cas. En effet on observe alors une réaction qui, tout en n'effectuant aucune "sélection" d'énantiomère sur le substrat (produit de départ) de la réaction génère préférentiellement (ou exclusivement) un énantiomère unique (voir, par exemple, la référence [40]).

Dans les deux cas, une molécule chirale sera formée. Ceci est particulièrement intéressant dans la mesure où l'obtention de molécules chirales est l'une des préoccupations actuelles importantes des chimistes organiciens, en particulier en ce qui concerne les composés à activité biologique. En effet, les deux énantiomères d'un mélange racémique possèdent très souvent des propriétés biologiques différentes, comme cela est illustré par les cas du limonène, du propranolol et de la thalidomide (fig. 3).

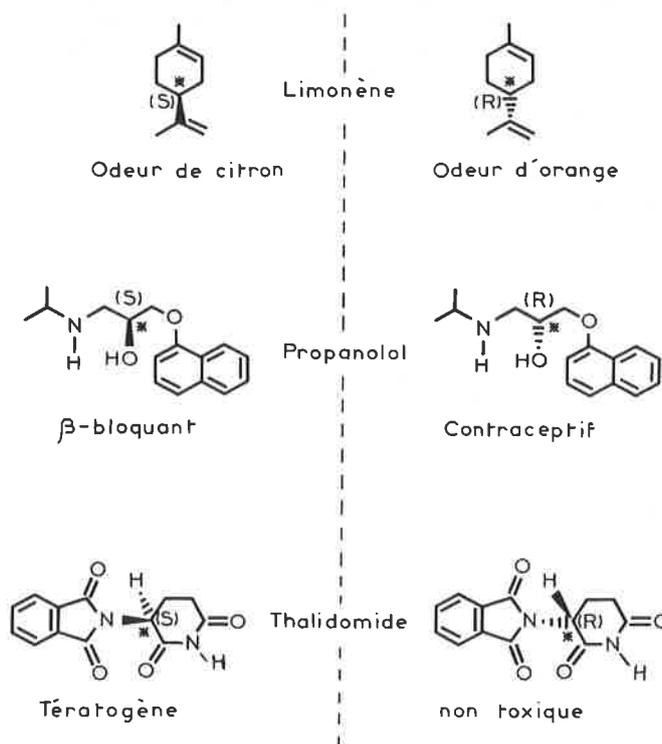


FIGURE 3. – Influence de la configuration absolue sur les propriétés biologiques de diverses molécules.

Il est donc évident que, dans les domaines industriels liés aux molécules douées d'activités biologiques (phytosanitaire, pharmacologie...), la préparation spécifique d'un énantiomère unique permettra des améliorations notables (diminution des doses, suppression d'effets secondaires, indésirables ou même rédhibitoires, etc.). Incontestablement, pour des molécules de ce type, on peut affirmer que "l'avenir est chiral".

Mise à part cette remarquable propriété des enzymes d'être d'excellents catalyseurs chiraux, l'utilisation d'enzymes en synthèse organique dispose de deux autres atouts actuellement irremplaçables par la chimie classique, à savoir :

- leur aptitude à réaliser des fonctionnalisations hautement sélectives d'atomes de carbone non activés (en particulier des hydroxylations). Cet aspect a été tout spécialement étudié dans le domaine des stéroïdes et a, là encore, ouvert la voie à la synthèse de molécules présentant un grand intérêt thérapeutique : les corticostéroïdes ;
- leur acceptation, par la législation en vigueur actuellement, comme catalyseurs utilisables pour la synthèse industrielle d'arôme alimentaires disposant du label "naturel".

### Réactions réalisables par bioconversion

L'examen de la littérature relative aux bioconversions indique que, mis à part de rares exemples telle la réaction de Diels-Alder, la plupart des réactions de base de la chimie organique peuvent être catalysées par les enzymes. Cela va des réactions simples telle l'hydrolyse de fonctions esters jusqu'à des réactions surprenantes comme l'addition de carbènes sur des oléfines [15] \*.

De façon schématique, les réactions réalisables peuvent être classées comme suit :

- **les hydrolyses** : de diverses fonctions, tels des esters, amides, uréthanes, époxydes, etc.
- **les oxydo-réductions** : oxydation d'alcools, réductions de doubles liaisons, de fonctions carbonyle, création de doubles liaisons éthyléniques, etc.,
- **les oxygénations** : qui, tout en étant des réaction d'oxydation, ont ceci de particulier qu'elles conduisent à l'incorporation d'un atome d'oxygène dans la molécule de départ : hydroxylations d'atomes de carbone non activés, hydroxylations de noyaux aromatiques, époxydations de doubles liaisons, réactions de Baeyer Villiger, clivage de liaisons C-C en dérivés carbonyle, etc.
- **les condensations** : acylations, estérifications, glycosidations, etc.,
- **les isomérisations** : transpositions de squelettes carbonés, etc.,
- **la formation de liaisons carbone-carbone** : aldolisations, etc.,
- **l'introduction d'hétérofonctions**.

La grande majorité des bioconversions décrites à l'heure actuelle concerne cependant les trois premières catégories de réactions. Celles-ci, en effet, s'avèrent être réalisables sur de très nombreuses molécules, présentant des structures extrêmement différentes, et ceci grâce à l'action de microorganismes ou d'enzymes divers. Les quatre derniers types de réaction, tout en étant fort intéressants, constituent souvent des étapes de biosynthèse présentant une spécificité de substrat élevée (certaines de ces enzymes n'admettent même qu'un substrat unique, ce qui est par exemple le cas pour la tartrate déshydrogénase) et s'avèrent donc être d'intérêt plus limité pour la synthèse organique.

Nous nous efforcerons, dans la suite de cet exposé, de décrire certains exemples particulièrement illustratifs pour chacune de ces trois catégories de réactions.

\* A notre connaissance, il s'agit cependant là d'un exemple unique de ce type de réaction.

## Quelques exemples illustratifs des bioconversions

### Les hydrolyses

#### Hydrolyses de fonctions esters

Il existe dans le monde vivant de très nombreuses hydrolases capables de catalyser l'hydrolyse de fonctions variées... portées par des substrats divers ! La fonction ester constitue toutefois le prototype de ces fonctions hydrolysables : grâce à leur énantiosélectivité et/ou à leur stéréospécificité, certaines de ces nombreuses hydrolases vont permettre la préparation de synthons chiraux. Ainsi, l'hydrolyse d'une époxyester racémique, décrite par Whitesides et coll., permet l'obtention de l'alcool (S) et de l'ester (R) (résiduel) optiquement actifs. Cette hydrolyse est réalisée par action de la lipase pancréatique de porc et conduit à des produits dont l'excès énantiomérique varie en fonction de la longueur de la chaîne carbonée portée par l'ester. On peut ainsi obtenir, sur des quantités de l'ordre de plusieurs grammes, l'ester résiduel présentant un excès énantiomérique avoisinant 90 % [16] (fig. 4). De la même manière, un cyanoester racémique dérivé du 1-naphtol peut être dédoublé par action d'une lipase de *Pseudomonas*. Ceci permet la préparation de son énantiomère (R) avec un excès énantiomérique de 87 % et l'accumulation, dans le milieu réactionnel, de l'ester résiduel de configuration (S) [17]. Ces synthons chiraux permettent l'accès direct, par voie chimique classique, à chacun des énantiomères du propanolol qui, comme nous l'avons signalé précédemment, possèdent des propriétés biologiques différentes, ce qui rend ce dédoublement particulièrement attrayant du point de vue pharmacologique.

Les hydrolases sont aussi capables de réaliser l'hydrolyse stéréospécifique d'un seul groupement énantiotopique porté par une molécule prochirale (réaction "énantiogénique" !). C'est ainsi, par exemple, que le bêta-aminoglutarate de méthyle peut être hydrolysé par l'estérase du foie de porc (PLE) pour conduire au monoacide (R) correspondant, qui provient de l'hydrolyse régio-sélective de la fonction ester proS. L'excès énantiomérique

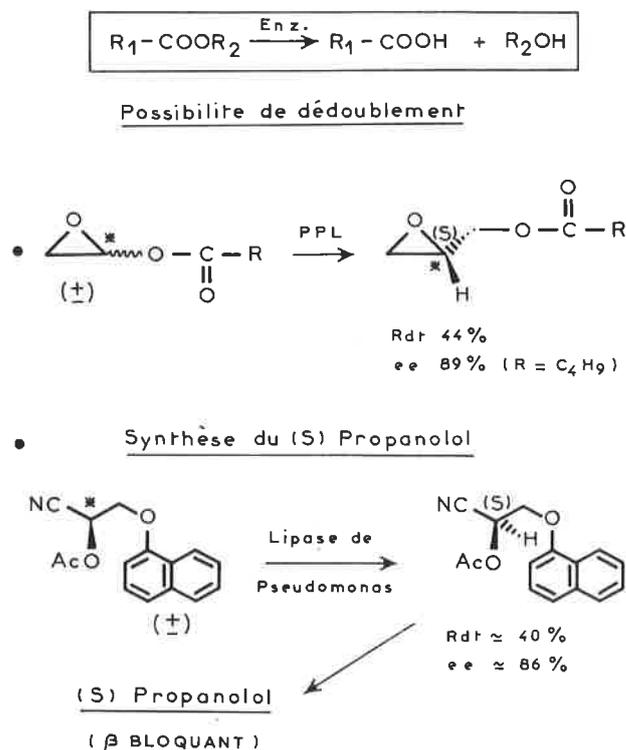


FIGURE 4. – Hydrolyse énantiosélective d'un ester racémique.

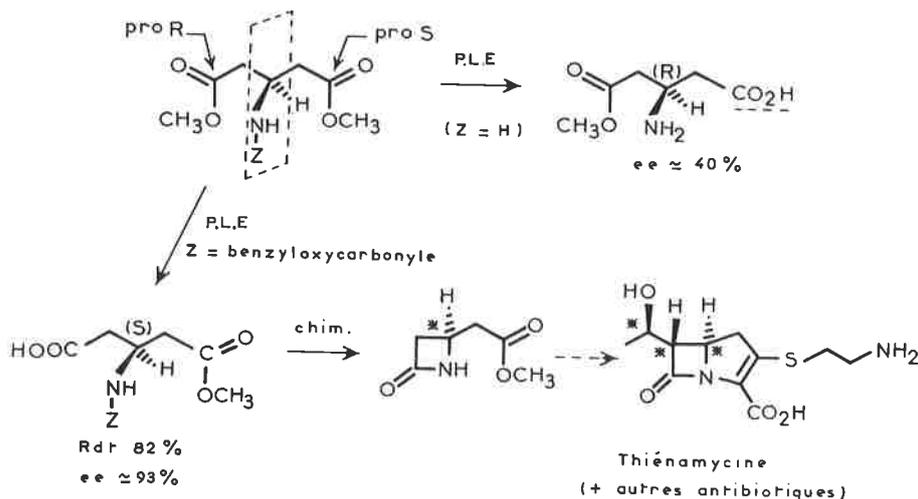
modeste ainsi obtenu (40 %) peut être grandement amélioré en substituant la fonction amine par une fonction benzyloxycarbonyle. C'est alors la fonction ester proR qui est hydrolysée sélectivement, ce qui conduit à l'ester de configuration absolue (S) avec un excellent excès énantiomérique (93 %). Des étapes chimiques subséquentes conduisent, à partir de ce synthon chiral, à divers antibiotiques bêta-lactamiques (telles la thiénamycine, la carpétimycine A ou l'asparénomycine C) sous la forme d'un énantiomère unique [18] (fig. 5).

La modification judicieuse des conditions expérimentales utilisées lors de la mise en œuvre des hydrolases peut aussi permettre de réaliser la réaction inverse de l'hydrolyse, à savoir la *synthèse* d'esters à partir d'acides et d'alcools. C'est ainsi, par exemple, que le menthol racémique, traité par la lipase de *Candida cylindracea* dans l'heptane en présence d'acide laurique, conduit à la formation énantiosélective de laurate de l-menthyle, obtenu ainsi avec un excès énantiomérique de 86 % [19] (fig. 6). Bien que cette réaction soit réalisée dans l'heptane, la présence d'un minimum d'eau est indispensable et il semble bien que, dans ces conditions, le microenvironnement de l'enzyme soit une phase aqueuse. L'utilisation de diverses enzymes en présence de solvants organiques est une voie de recherche particulièrement bien étudiée depuis plusieurs années. Dans de rares cas, l'utilisation de solvants organiques miscibles à l'eau, ou totalement anhydres, a aussi été décrite pour ce genre de réaction [20, 21].

Enfin, il faut signaler que diverses réactions de transestérification peuvent être réalisées dans des conditions expérimentales similaires. Ainsi, cette même lipase de *Candida cylindracea*, immobilisée sur un support solide, est capable de catalyser la transestérification énantiosélective de l'ester méthylique de l'acide 2(p-chlorophénoxy) propionique en présence de n-butanol. Ceci conduit à l'énantiomère (R) de l'ester correspondant, dérivé dont seul cet énantiomère possède des propriétés herbicides exploitées industriellement. L'énantiomère (S) résiduel du substrat pouvant être racémisé en milieu basique, le rendement global de la réaction atteint 81 %, l'excès énantiomérique obtenu étant supérieur à 97 %. Ces facteurs, ainsi que la concentration particulièrement élevée utilisable pour cette bioconversion (400 g/l), en font un procédé particulièrement attractif pour sa synthèse industrielle [22] (fig. 7).

### Hydrolyse de fonction amides

Comme nous l'avons souligné précédemment, les réactions d'hydrolyse enzymatique ne sont pas limitées aux fonctions ester. Ainsi, l'une des premières applications industrielles des bioconversions concerne-t-elle l'hydrolyse régiosélective de la fonction amide portée par la chaîne latérale de la pénicillines G, antibiotique obtenu par fermentation. Cette hydrolyse, réalisée grâce à l'action d'une pénicilline acylase d'*Escherichia coli* immobilisée, conduit à l'acide 6-aminopénicillanique (6-APA) qui sert de



### Réaction dans solvants organiques

Ex.

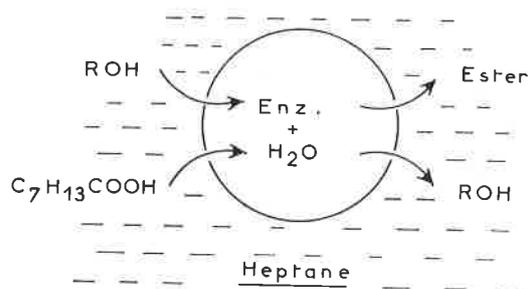
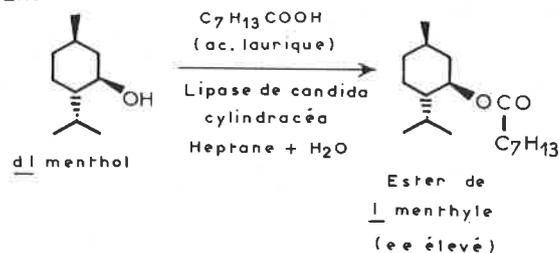


FIGURE 6. – Estérification énantiosélective catalysée par une lipase dans un solvant organique.

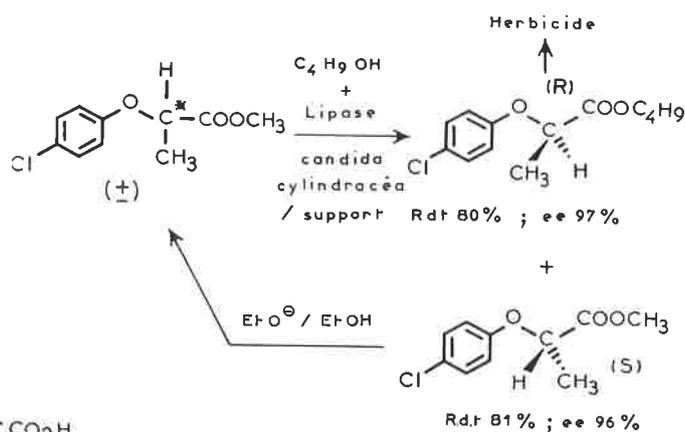
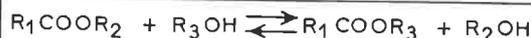


FIGURE 7. – Transestérification énantiosélective d'un ester racémique.

FIGURE 5. – Hydrolyse régiospécifique d'un diester prochiral.

“pierre à bâtir” pour la synthèse ultérieure de très nombreuses pénicillines modifiées, présentant des activités spécifiques plus élevées (moins d'effets secondaires) et une meilleure résistance aux phénomènes de désactivation qui sont la cause de diverses résistances microbiennes à ces antibiotiques [23] (fig. 8).

Le procédé Toray de synthèse de la L-lysine met en œuvre, lui aussi, l'hydrolyse d'une fonction amide (fig. 9). Ainsi, l'action d'un microorganisme (*Cryptococcus laurentii*) conduit à l'hydrolyse énantiosélective de l'énantiomère (S) de l'alpha-aminocaprolactame, produit facilement accessible par voie chimique. Il se forme ainsi un mélange de L-lysine et d'énantiomère résiduel ce dernier pouvant être racémisé *in situ* par action d'une racémase produite par un deuxième microorganisme, *Achromobacter obae*. Ceci permet donc de recycler cet énantiomère, si bien que ce procédé, mis en œuvre sur un substrat racémique, conduit à l'obtention de la seule L-lysine avec un rendement quasiment quantitatif et un excès énantiomérique supérieur à 99 % [24]. Là encore, la forte concentration utilisable pour cette réaction (100 g/l) permet de rendre ce procédé compétitif pour la synthèse industrielle de la L-lysine.

Il est aussi possible, comme dans le cas des esters, de modifier les conditions expérimentales de ces réactions pour réaliser la synthèse de fonctions amides. Ainsi, la synthèse industrielle par voie chimique de l'aspartame conduit, par condensation d'un dérivé de l'acide L-aspartique et de la L-phénylalanine, à un mélange d'alpha et de bêta-aspartame dans des proportions d'en-

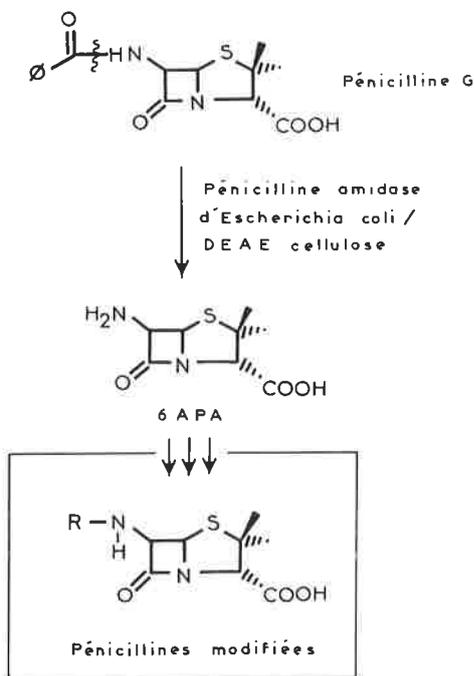


FIGURE 8. - Hydrolyse régiospécifique d'une fonction amide : synthèse industrielle du 6-APA.

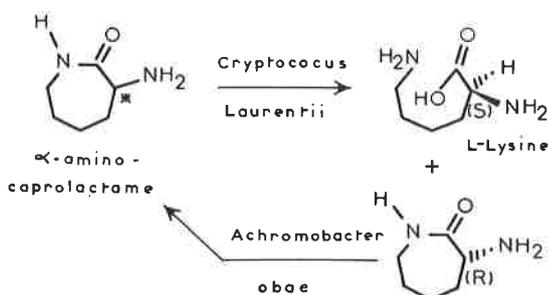


FIGURE 9. - Synthèse énantiosélective de la L-lysine à partir d'alpha-aminocaprolactame.

viron 70/30. Cependant la saveur amère du bêta-aspartame nécessite une séparation subséquente de ce mélange. Afin de pallier ce surcoût de procédé, une synthèse enzymatique mettant en œuvre une enzyme (thermolysine) extraite d'une souche thermorésistante, *Bacillus thermoproteolyticus*, a été mise au point récemment par la société japonaise Toyosoda. Cette enzyme, fixée sur des membranes placées dans des réacteurs fonctionnant en continu, catalyse la condensation régiospécifique en milieu solvant organique d'un dérivé de l'acide L-aspartique et de la phénylalanine racémique pour conduire sélectivement à un pré-curseur de l'alpha-aspartame (fig. 10). Le fait que cette condensation se fasse de façon régiospécifique, conjugué à la possibilité d'utiliser la phénylalanine racémique comme produit de départ, font de ce procédé un concurrent très compétitif de la synthèse chimique industrielle de cet édulcorant [25].

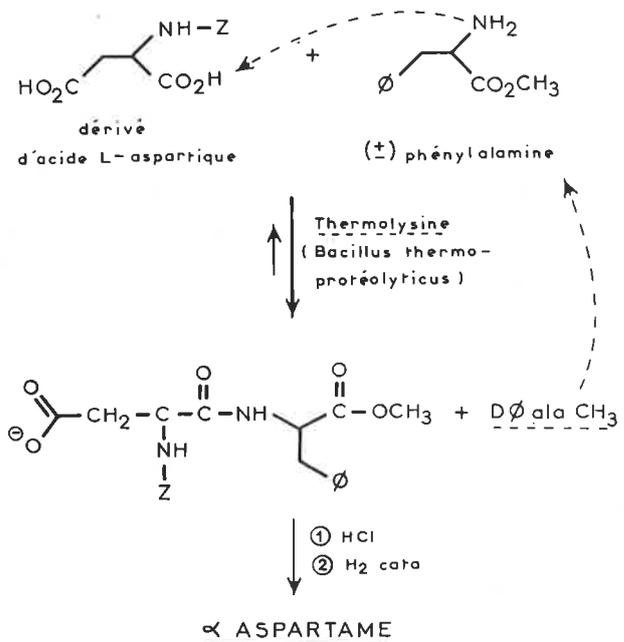


FIGURE 10. - Synthèse industrielle de l'alpha-aspartame (procédé Toyosoda).

### Hydrolyse et hydratation de fonctions nitrile

Un troisième type de fonction dont on peut réaliser l'hydrolyse par catalyse enzymatique est la fonction nitrile. Divers systèmes enzymatiques, telles des amidases ou des nitrilases, peuvent être utilisés pour effectuer cette hydrolyse. Initiés il y a plus de vingt ans à l'université de Montpellier, ces travaux ont débouché depuis peu sur une application industrielle, à savoir la synthèse de l'acrylamide par hydrolyse enzymatique de l'acrylonitrile (société Nitto) [26]. Une usine, qui devrait atteindre une production de 4000 t/an d'acrylamide, est actuellement en cours d'achèvement. Diverses extensions fort intéressantes de ces hydrolyses de nitriles, utilisant comme substrats de base des dinitriles, sont en cours d'évaluation et pourraient conduire prochainement à des applications industrielles majeures. Ainsi, l'hydrolyse sélective de l'une des fonctions nitrile et l'hydratation sélective de l'autre fonction permet d'accéder, à partir de ces dinitriles, à des molécules dissymétriques inaccessibles par voie chimique classique.

Une application intéressante de ces potentialités semble être envisagée par la société Novo dans ce contexte, à savoir la synthèse enzymatique du caprolactame, produit de base de l'industrie chimique lourde (synthèse du nylon-6). Cependant, la compétitivité de ce procédé par rapport à la synthèse chimique du caprolactame ne semble pas encore avoir été établie [27].

## Les oxydoréductions

Les oxydoréductions constituent un autre type de réaction que l'on sait bien réaliser par bioconversion. Comme les hydrolases, les oxydoréductases, enzymes qui catalysent ces transformations, sont omniprésentes dans le règne vivant. De nombreuses enzymes de ce type, capables de transformer des substrats divers et variés, ont été mises en œuvre et quelquefois isolées et identifiées. Des études fondamentales et extensives ont ainsi été conduites par divers groupes, dont celui de Prelog qui s'est particulièrement intéressé à l'alcool déshydrogénase de foie de cheval (HLADH) [28]. Il a ainsi été démontré que ces enzymes sont capables, dans de nombreux cas, de réaliser une attaque stéréospécifique sur une seule des deux faces énantiotopiques d'une fonction carbonyle (*fig. 11*). Ceci semble être dû à des interactions stériques impliquées par l'approche du coenzyme et de la fonction carbonyle, interactions liées essentiellement à l'encombrement stérique des substituants portés par la fonction carbonyle. L'intervention de ce facteur primordial permet d'expliquer que, plus la différence de "taille" entre ces deux groupements est importante, plus le positionnement du substrat est "non ambigu", et plus la stéréosélectivité de la réduction est élevée. Ceci conduit donc à une synthèse asymétrique qui fournit, dans la plupart des cas, l'alcool de configuration absolue (S) provenant de l'attaque, par le coenzyme (NADH) impliqué dans ces réactions, de la face *re* de la fonction carbonyle. Cette règle, connue sous la dénomination de "règle de Prelog", souffre cependant de plus en plus d'exceptions au fur et à mesure que de telles études se développent.

La littérature relative aux bioconversions foisonne d'exemples concernant ces oxydoréductions microbiologiques. Aussi avons-nous choisi, comme dans le cas des hydrolyses enzymatiques, de n'en citer que quelques-uns permettant d'illustrer leurs vastes potentialités.

Le premier de ces exemples (*fig. 12*) concerne la réduction d'une fonction carbonyle présente dans divers dérivés d'acétoacétates. Ainsi, il apparaît que, si la réduction de l'acétoacétate de méthyle par la levure de boulanger conduit à l'alcool de configuration (S) possédant un excès énantiomérique de 87 % (Rdt 23 %), la réduction de l'acétoacétate d'éthyle trifluoré en position 4 fournit l'alcool (R) ayant un excès énantiomérique inférieur ( $ee = 48\%$  pour un rendement de 75 %). La substitution du groupement méthyle C(4) par un atome de chlore conduit, de façon surprenante, à une inversion de la stéréosélectivité et à un alcool de configuration (S) présentant un excès énantiomérique de 55 %. L'augmentation progressive de l'encombrement stérique sur l'atome de carbone C(4) permet ainsi, comme prévu, d'augmenter considérablement l'excès énantiomérique du produit de réaction, le meilleur résultat étant obtenu avec un substituant phénylesulfoxyde ( $ee > 98\%$ ). Il est fort intéressant de constater que ce sulfoxyde peut être facilement hydrogénéolysé, en présence de nickel de Raney, pour conduire à l'hydroxy-3(R)-butanoate d'éthyle, énantiomère du produit obtenu par réduction directe de l'acétoacétate d'éthyle.

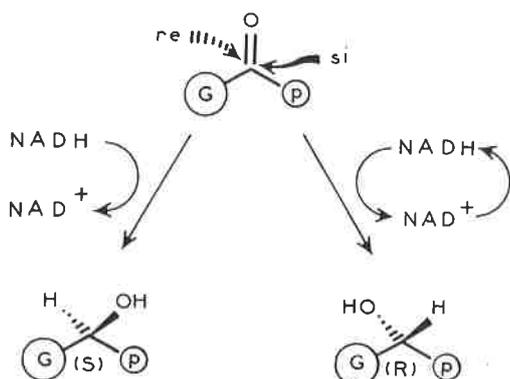


FIGURE 11. – Règle de Prelog : réduction d'une fonction carbonyle par une oxydo-réductase à NAD (P) H.

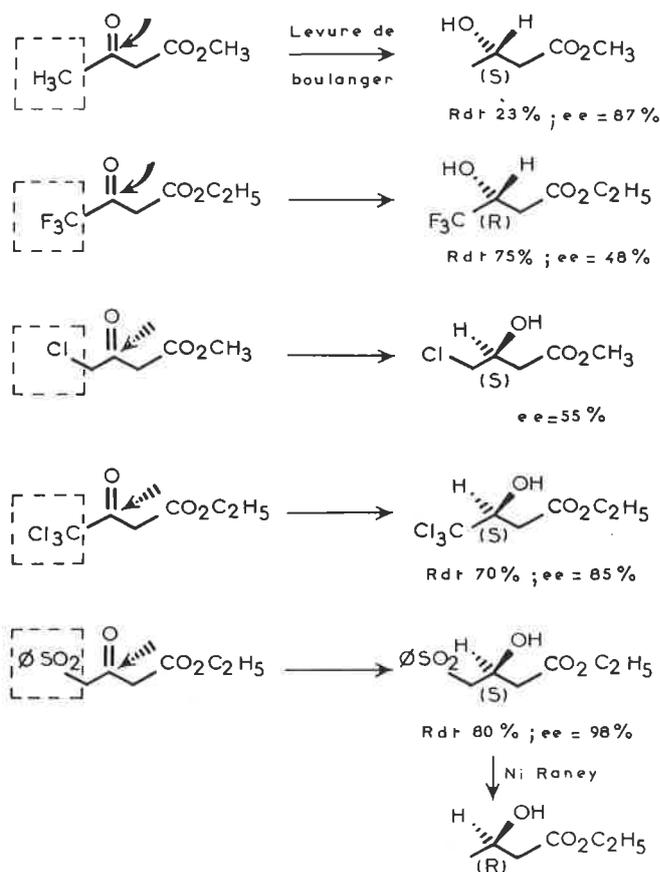


FIGURE 12. – Exemple d'influence des effets stériques sur la stéréosélectivité des oxydoréductions.

Une autre façon d'augmenter la différence d'encombrement stérique entre les deux substituants de cette fonction carbonyle consiste, bien évidemment, à augmenter la taille du substituant alkyle porté par la fonction ester. Ainsi, une étude systématique réalisée par Sih et coll. a montré que, si l'ester méthylique conduit à l'alcool de configuration (S) ( $ee = 87\%$ ), l'ester n-butyle obtenu est quasiment racémique, ce qui indique une réduction non stéréosélective de la fonction carbonyle (*fig. 13*). En revanche, cette même réduction, réalisée sur des esters dérivés d'alcools possédant plus de cinq atomes de carbone, conduit à une inversion de la stéréosélectivité de la réaction et à l'augmentation progressive de l'excès énantiomérique, qui atteint une valeur supérieure à 90 % pour des chaînes comportant plus de huit atomes de carbone. L'alcool ainsi obtenu a été utilisé par Sih et coll. pour réaliser la synthèse de la L-carnitine, produit important au niveau biologique puisqu'il est impliqué dans les phénomènes de transfert des acides gras [31].

Ces exemples illustrent bien la façon dont, à partir de concepts basés sur des différences d'encombrement stérique, il est possible de moduler les stéréosélectivités de ces oxydoréductions, de façon à optimiser les excès énantiomériques des produits obtenus. Il faut cependant souligner que, contrairement à ce que l'on pourrait envisager a priori, ces résultats proviennent, non seulement d'une variation de stéréosélectivité d'une enzyme en fonction des facteurs stériques impliqués, mais aussi de l'existence, dans de nombreux microorganismes, de diverses oxydo-réductases présentant des spécificités de substrat et des stéréosélectivités différentes.

Un dernier exemple d'utilisation de ces oxydo-réductions permet d'illustrer leur utilisation dans des réactions "inverses", c'est-à-dire dans des oxydations d'alcools, réalisables grâce à la modification des conditions expérimentales mises en œuvre. Cette réaction est impliquée, par exemple, dans la bioconversion fort originale qui concerne la déracémisation de la pantoyllactone, précur-

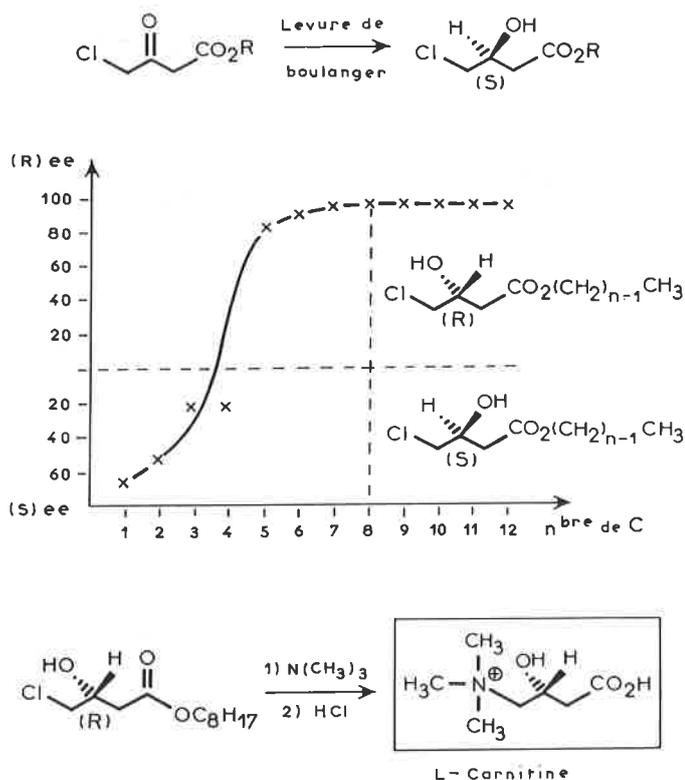


FIGURE 13. – Application d'une oxydo-réduction enzymatique à la synthèse de la L-carnitine.

seur clé de l'acide pantothénique (fig. 14). Ainsi, il a été décrit récemment que l'oxydation énantiosélective de la pantoyllactone racémique par *Rhodococcus erythropolis*, suivie de la réduction stéréosélective subséquente de la fonction carbonyle, ainsi formée, permet de préparer la (S)- pantoyllactone avec un rendement supérieur à 90 % et un excès énantiomérique égal à 95 %. Ce très bel exemple de bioconversion est, à notre connaissance, unique en son genre [32].

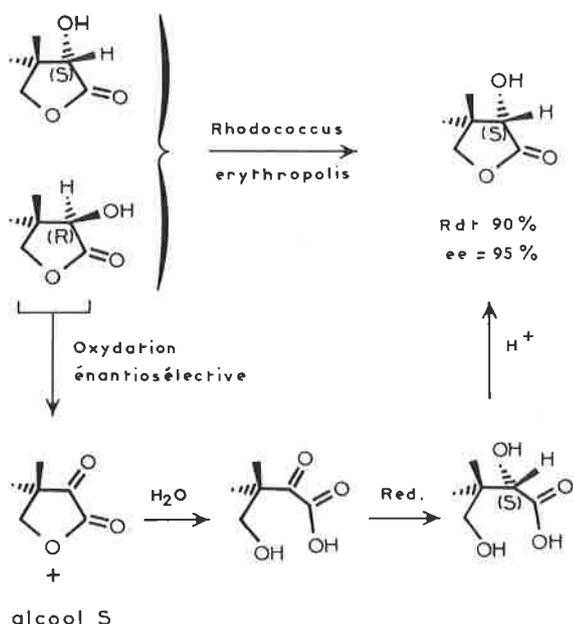


FIGURE 14. – Déracémisation de la pantoyllactone par bioconversion.

La formation de doubles liaisons constitue un autre type d'oxydo-réduction extrêmement intéressant, dans la mesure où elle a conduit à d'importantes applications dans le domaine des stéroïdes doués d'activités progestomimétiques ou estrogènes.

Ainsi, la déshydrogénation en position 1-2 est réalisée par de nombreux microorganismes comme par exemple *Arthrobacter simplex*. Ceci permet la synthèse industrielle de la prednisone (à partir de la cortisone) ou celle de la triamcinolone à partir de la 9  $\alpha$ -fluoro hydrocortisone [33] (fig. 15). De la même manière, la déshydrogénation de 19-norstéroïdes possédant une fonction carbonyle en 3 conduit à l'aromatisation du cycle A et à la formation de stéroïdes phénoliques comme par exemple l'équiline.



FIGURE 15. – Accès industriel à des stéroïdes par déshydrogénation en position 1-2.

## Les oxygénations

Les réactions d'oxygénation diffèrent des oxydo-réductions par le fait qu'elles conduisent à l'incorporation d'un ou plusieurs atomes d'oxygène dans la molécule de substrat. De par leurs potentialités, et en particulier dans la mesure où elles peuvent permettre de réaliser régio- et stéréospécifiquement des réactions actuellement impossibles à effectuer par voie chimique classique, l'utilisation de ces réactions constitue l'une des applications les plus fascinantes des bioconversions. En effet, divers types de substrats comportant des fonctions telles qu'une double liaison, un hétéroatome (atome d'azote et de soufre en particulier), une fonction carbonyle, un cycle aromatique ou des atomes de carbone non activés peuvent être oxydés lors de ces réactions (fig. 16). Selon le cas, le produit de réaction sera alors un époxyde (ou un diol résultant vraisemblablement de l'hydrolyse de cet époxyde), un oxyde d'amine ou un sulfoxyde, une lactone (résultant d'une réaction de Baeyer-Villiger sur le composé carbonylé), un phénol ou un alcool. L'intérêt de ces réactions réside essentiellement, soit dans le fait que les produits obtenus sont optiquement actifs (époxydes, sulfoxydes, lactones), soit dans le fait qu'elles sont irréalisables de façon régiospécifique par voie chimique (hydroxylation de cycles aromatiques ou d'atomes de carbone non activés). Dans la grande majorité des cas, les enzymes responsables de ces transformations sont des monooxygénases, c'est-à-dire des enzymes capables d'activer l'oxygène moléculaire pour additionner l'un des ses atomes sur le substrat organique, l'autre atome d'oxygène étant réduit en eau.

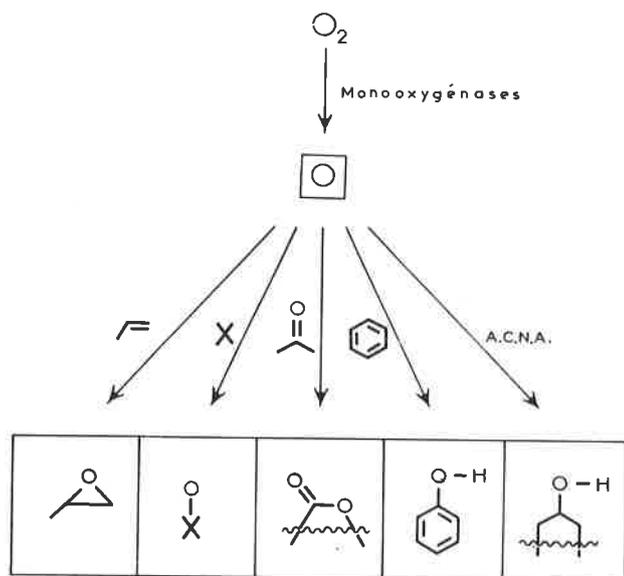


FIGURE 16. – Diverses réactions catalysées par des oxygénases.

### Époxydations

Bien qu'ayant été jusqu'à présent relativement peu étudiées, les époxydations microbiologiques d'oléfines sont des réactions particulièrement attrayantes. Ainsi, au milieu des années 70, l'annonce de la mise au point d'une voie enzymatique de production de l'oxyde de propylène souleva un intérêt considérable. Ce procédé, le procédé de Cetus, était fondé sur une suite de trois réactions catalysées chacune par une enzyme spécifique (fig. 17). Malheureusement, les progrès accomplis, dans le même temps, par la pétrochimie classique utilisant l'isobutane, abondant dans les gaz de pétrole de la Mer du Nord, rendirent rapidement le procédé Cetus incompétitif au niveau industriel.

Les époxydations biologiques appliquées à la chimie fine n'en restent pas moins fort intéressantes dans la mesure où elles conduisent à des époxydes optiquement actifs. La seule voie chimique permettant l'époxydation stéréosélective d'une double liaison, la réaction de Sharpless [34] souffre en effet d'une limitation structurale sévère dans la mesure où la présence d'une fonction alcool allylique est indispensable pour l'obtention d'un bon excès énantiomérique, alors que les époxydations enzymatiques ne présentent aucune limitation structurale de ce genre [35].

A l'heure actuelle, et bien que de nombreux exemples d'époxydations de doubles liaisons aient été observés sur des substrats divers comme, par exemple, les stéroïdes [36], la plupart des études réalisées dans le cadre de ce problème ont été effectuées sur des alcanes linéaires possédant une (ou deux) double liaison terminale et une chaîne possédant entre trois et huit atomes de carbone [37]. Quelques exceptions à cette règle concernent la syn-

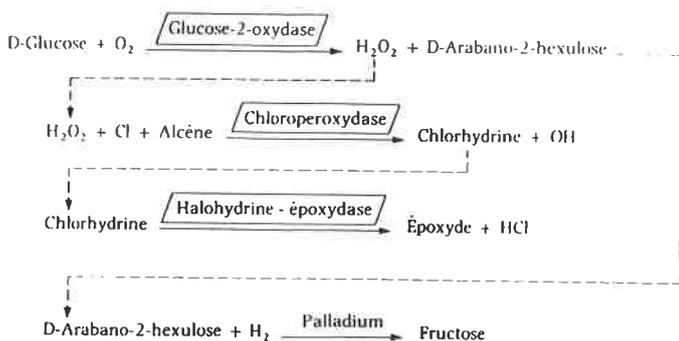


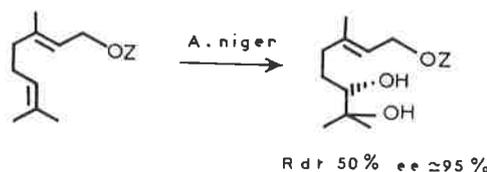
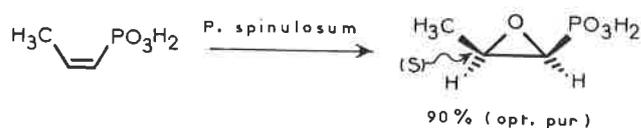
FIGURE 17. – Le procédé Cetus.

thèse de molécules douées d'activité biologique, par exemple l'obtention de la phosphonmycine (un antibiotique) (fig. 18) [38] et la synthèse du (S)-Atenolol, produit possédant une activité bêta-bloquante [39].

La transformation directe d'une oléfine prochirale en diol optiquement actif, qui passe vraisemblablement par un époxyde intermédiaire, permet aussi très avantageusement l'obtention de synthons nécessaires à la synthèse de diverses autres molécules à intérêt biologique. C'est ainsi, par exemple, que le phényl uréthane du géraniod peut être transformé, en une étape unique, en un diol présentant un excès énantiomérique supérieur à 95%. Ceci résulte de l'oxygénation régio- et stéréospécifique de la double liaison 6-7. [40].

De la même manière, il est possible de réaliser l'oxydation stéréospécifique de l'atome de soufre d'un sulfure pour conduire à un sulfoxyde chiral grâce à une réaction "énantiogénique". De façon tout à fait intéressante, en jouant sur la nature de micro-organisme choisi, il est possible de préparer l'un ou l'autre des deux énantiomères de ce sulfoxyde [41].

#### • d'une double liaison



#### • d'un atome de soufre

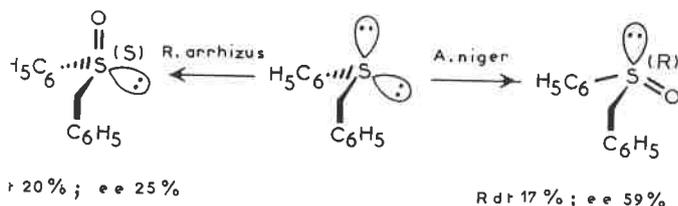


FIGURE 18. – Exemples d'oxygénation de doubles liaisons ou d'atomes de soufre.

### Réaction de Baeyer-Villiger

Un autre type de réaction actuellement impossible à réaliser de façon asymétrique par voie chimique est la réaction de Baeyer-Villiger. Des études développées récemment, entre autres par le groupe de Walsh et coll. ont montré que certaines souches d'*Acinetobacter*, étudiées initialement par Trudgill et coll., sont dotées d'une monooxygénase à flavine, baptisée "cyclohexanone oxygénase", capable de catalyser une telle transformation [42, 43]. Il a été démontré que celle-ci se fait avec rétention de configuration. Ces réactions peuvent donc conduire à la synthèse asymétrique de lactones, soit par réaction avec des substrats prochiraux [44, 45], soit par transformation énantiosélective d'un mélange racémique. Les excès énantiométriques des lactones ainsi obtenues

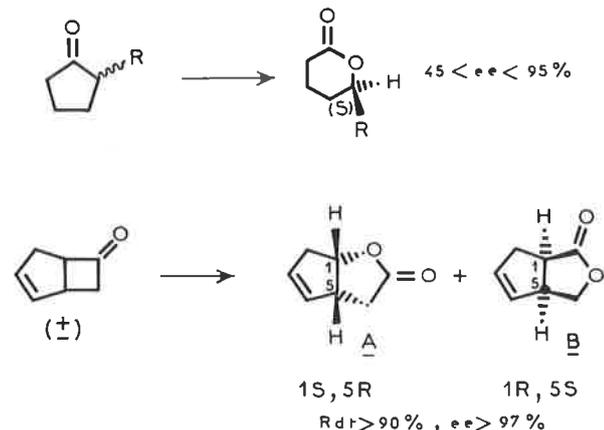
sont, dans certains cas, excellents (supérieurs à 95 %). De même, un résultat décrit précédemment par Azerad et coll. indique qu'une souche de champignons inférieurs (*Curvularia lunata*) est capable de réaliser une réaction de Baeyer-Villiger sur un céto cyclique qui permet la synthèse ultérieure de l'acide cis-chrysanthémique optiquement pur [46].

De la même manière, diverses cyclopentanones  $\alpha$ -alkylées peuvent conduire à des lactones optiquement actives. Ainsi, il nous a été possible de réaliser, en une seule étape, la synthèse du (S)-hexadécanolide. La cétone résiduelle ainsi obtenue peut, elle aussi, conduire en une seule étape chimique à l'énantiomère (R) qui présente un excès énantiomérique de 95 % [47] et qui est la phéromone de la reine de *Vespa orientalis* (fig. 19).

Dans ce même contexte, la bioconversion de la bicyclo [3.2.0] heptène-2-one-6 racémique conduit, avec un rendement quasi quantitatif, à un mélange de deux lactones optiquement actives présentant un excès énantiomérique supérieur à 97 %. Ce résultat est à remarquer, dans la mesure où la lactone A (1S, 5R) est l'un des produits clés les plus importants pour la synthèse de nombreuses prostaglandines. Il est aussi tout spécialement attrayant de par l'énantiosélectivité quasi parfaite de cette bioconversion. En effet, il s'agit là d'un cas, rare, où chacun des énantiomères de la cétone de départ est converti spécifiquement (via une réaction hautement régiosélective) en un produit différent [48].

Sans nul doute, il s'agit là d'une voie d'avenir permettant la synthèse de lactones optiquement actives qui, étant données leurs potentialités comme synthons chiraux, ouvre la voie à la préparation de nombreuses molécules naturelles énantiomériquement pures.

#### a) Substrats racémiques



#### b) Substrats prochiraux

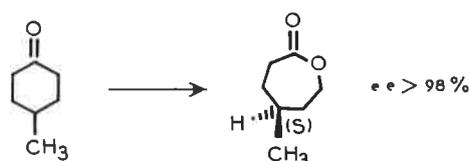


FIGURE 19. – Exemples de réactions de Baeyer-Villiger réalisées par voie enzymatique.

### Réactions d'hydroxylation

Les réactions d'hydroxylation réalisables grâce à l'utilisation de microorganismes méritent, à notre sens, une attention spéciale. Elles peuvent en effet être réalisées :

- soit sur des cycles aromatiques,
- soit sur des atomes de carbone non activés.

#### a) Oxydations de cycles aromatiques

Les réactions d'hydroxylation de cycles aromatiques sont particulièrement intéressantes dans la mesure où l'hydroxylation chimique en position para de noyaux aromatiques est quasiment impossible à réaliser de façon hautement régiospécifique. En revanche, divers exemples décrits dans la littérature indiquent que le processus biologique correspondant peut s'avérer être très régiosélectif. C'est ainsi que l'acétanilide ou divers uréthanes dérivés de l'aniline peuvent être hydroxylés régiospécifiquement en position para. Par exemple, nous avons montré que le Prophan (uréthane isopropylique utilisé couramment comme herbicide il y a quelques années) subit, sous l'action du champignon *Beauveria sulfurescens*, une hydroxylation régiospécifique dans cette position [49].

Il est aussi possible, en utilisant des microorganismes mutés, de réaliser l'oxydation du benzène ou du toluène. Ce procédé, mis au point par la société ICI en Grande-Bretagne, permet l'accès direct au "benzène cis glycol" (BCG), molécule de base de la synthèse de polymères techniques dont la fabrication industrielle semble être envisagée prochainement [50] (fig. 20).

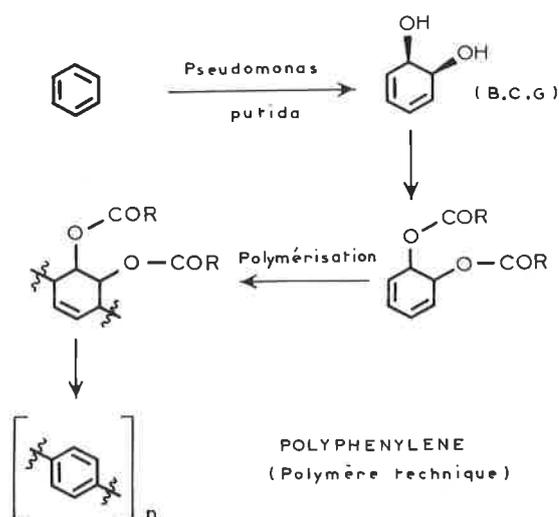


FIGURE 20. – Biooxydation du benzène.

#### b) Hydroxylation d'atomes de carbone non activés

Enfin "last but not least", il convient de souligner que certains systèmes enzymatiques, essentiellement les cytochromes p-450, permettent de réaliser l'hydroxylation d'atome de carbone non activés avec une grande efficacité et des sélectivités très généralement élevées. Ce type de transformation est à la base des deux bouleversements qui ont marqué le développement de la chimie des stéroïdes : d'une part, la 11- $\alpha$ -hydroxylation de la progestérone (préparée par transformation chimique de la diosgénine, extraite d'une liane mexicaine, la liane de Barbascio) ; d'autre part, la dégradation de la chaîne latérale des stéroïdes, qui a permis l'utilisation, pour réaliser l'hémisynthèse de nombreux stéroïdes, de produits naturels abondants et bon marché tels le cholestérol, le sitostérol ou le stigmasterol [51, 52] (fig. 21). Un certain nombre d'études ultérieures ont montré que de telles hydroxylation pouvaient être réalisées sur des substrats naturels divers comme les sesquiterpènes (fig. 22) ; cette approche a été exploitée comme étape clé de la transformation du patchouli en norpatchoulénol, ou du cédril en cédrénone, produits mineurs présents dans les huiles essentielles de patchouli ou de cèdre et qui comptent parmi les vecteurs olfactifs de ces extraits, très prisés en parfumerie [53, 54].

Diverses molécules non naturelles ont aussi été hydroxylées, parmi lesquelles l'acide isobutyrique constitue un exemple spectaculaire. En effet, l'hydroxylation stéréospécifique de l'un des

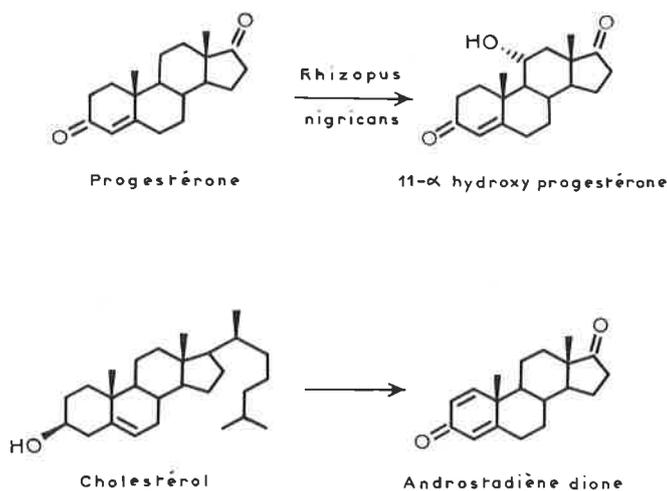


FIGURE 21. – Les deux applications industrielles primordiales dans la chimie des stéroïdes.

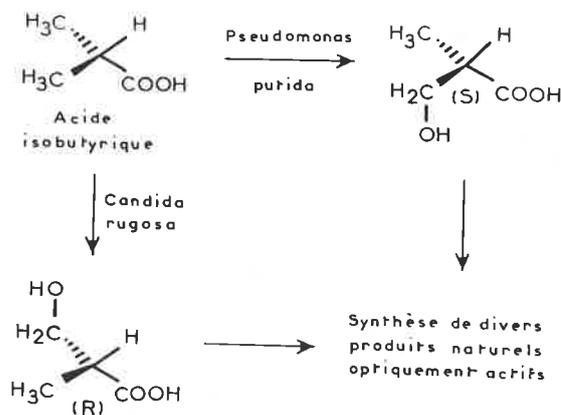


FIGURE 23. – Biohydroxylation régiospécifique de l'acide isobutyrique.

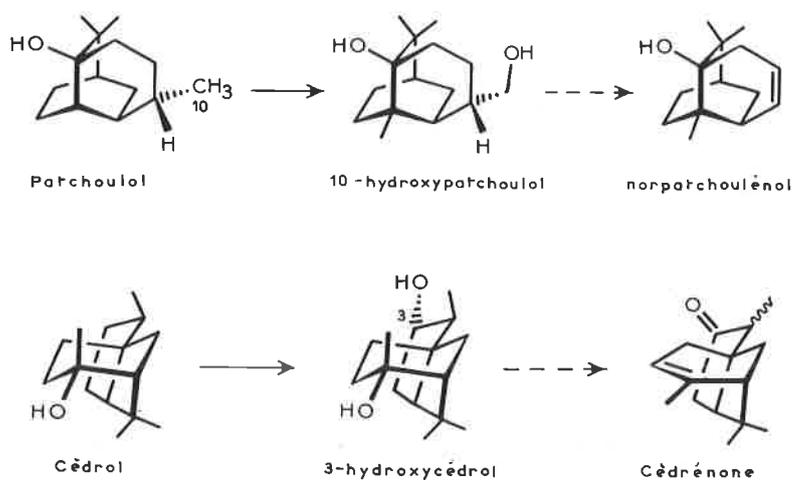


FIGURE 22. – Exemples d'utilisation des biohydroxylation pour l'accès à des molécules odoriférantes.

groupements méthyle énantiotopiques de cette molécule conduit à un synthon chiral de configuration (R) ou (S) selon le micro-organisme choisi [55, 56] (fig. 23). Les synthons ainsi obtenus ont été utilisés pour réaliser la synthèse de diverses molécules optiquement actives douées d'activités biologiques telle l'alpha-tocophérol (vitamine E) ou la muscone, molécule odoriférante extraite de glandes de bouquetins [57, 58].

## Conclusion

Les divers exemples que nous avons cités dans cet article ont été sélectionnés de façon à illustrer les diverses potentialités propres aux bioconversions. Ces techniques, utilisables avec souvent un minimum de matériel spécialisé et en mettant en œuvre des techniques microbiologiques de base facilement accessibles à un chimiste organicien, recèlent, comme nous avons essayé de le démontrer, un certain nombre de potentialités fort intéressantes, en particulier dans le domaine de la synthèse chirale. Ainsi, il est possible, soit de réaliser le dédoublement d'un mélange racémique (réaction "énantiosélective"), soit d'effectuer la transformation stéréospécifique d'un substrat prochiral ou la transformation régiospécifique de fonctions énantiotopiques diverses portées par des molécules ou des atomes de carbone prochiraux (réactions "énantiogéniques"). De même, diverses réactions d'oxyda-

tion permettent de réaliser des transformations difficiles (ou impossibles) à effectuer par voie chimique classique.

Comme nous l'avons précisé au début de cet article, il est bien évident que de nombreuses applications fort intéressantes de ces bioconversions ont été passées sous silence, c'est le cas, par exemple, de l'obtention d'acides aminés optiquement actifs, naturels ou non naturels, de configuration L ou D, qui nécessiteraient à eux seuls un article dévolu à leur obtention.

Étant données ces multiples potentialités, il est fort probable que, malgré les récents progrès décrits dans la littérature en ce qui concerne la synthèse chimique asymétrique, les bioconversions continueront à se développer fortement au cours des prochaines années et fourniront au chimiste organicien des voies de synthèse qui s'avéreront, dans certains cas, nettement plus performantes que les méthodes purement chimiques utilisées actuellement. Ces potentialités ont déjà été concrétisées par certains développements industriels de première importance et il est à prévoir que bien d'autres applications, tout aussi intéressantes, émergeront à court ou moyen terme. Les domaines dans lesquels ces techniques devraient vraisemblablement se développer dans un premier temps sont, à notre sens, la synthèse de molécules destinées à des applications agrochimiques ou pharmacologiques, ainsi que le domaine des arômes naturels à usage alimentaire. Sans nul doute, comme le souligne G. Calton dans un article récent, nous nous acheminons très rapidement vers "l'âge d'or des bioconversions" [59].

## Bibliographie

- [1] Pasteur (L.), *C.R. Acad. Sci.*, **1862**, 55, 28.
- [2] Plimmer (R.H.A.), The chemical changes and products resulting from fermentation, Longmans, Green and Company, Londres, **1903**.
- [3] Stodola (F.H.), Chemical transformations by micro-organisms, Wiley and Sons, New York, **1958**.
- [4] Wallens (L.L.), Stodola (S.H.), Jackson (R.W.), Type reactions in fermentation chemistry, Agricultural Research Service, USDA, **1959**.
- [5] Achrem (A.A.), Titov (Yu A.), Microbial transformations of steroids, Nauka Press, Moscou, **1966**.
- [6] Charney (W.), Herzog (H.L.), Microbial transformations of steroids, Academic Press, New York, **1967**.
- [7] Kieslich (K.), Microbial transformations of non-steroid cyclic compounds, Georg Thieme, Stuttgart et Wiley and Sons, New York, **1975**.
- [8] Pour des revues récentes, voir par exemple :
- a) Whitesides (G.M.), Wong (C.H.), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1985**, 24, 617 ;
- b) Jones (J.B.), *Tetrahedron*, **1986**, 42, 3351 ;
- c) Yamada (H.), et Shimizu (S.), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27, 622.
- [9] Mahato (S.B.), Banerjee (S.), Podder (S.), *Phytochem.*, **1989**, 28, 7.
- [10] Wong (C.H.), *Science*, **1989**, 244, 1145.
- [11] Trefouel (J.et T.), Nitti (F.), Bovet (D.), *C.R. de la Société de Biologie*, 23 novembre **1935**.
- [12] Rosazza (J.P.), Microbial transformations of bioactive compounds, CRC Press, New York, **1982**.
- [13] Hamberg (M.), Samuelson (B.), *J. Biol. Chem.*, **1966**, 241, 257.
- [14] Sebek (O.K.), Lincoln (F.H.), Schneider (W.P.), 5th Int. Cong., West Berlin (Abstr.), 17 mai **1976**.
- [15] Rasonyi (S.), Martinoni (B.), Buist (P.H.), Arigoni (D.), *Comptes Rendus de la Société Suisse de Chimie*, 21 octobre **1988**.
- [16] Ladner (W.E.), Whitesides (G.M.), *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 7250.
- [17] Matsuo (N.), Ohno (N.), *Tetrahedron Lett.*, **1985**, 26, 5533.
- [18] Ohno (M.), Enzymes in Organic Synthesis ; Ciba Foundation Symposium 111, Pitman, London, **1985**, p. 171.
- [19] Langrand (G.), Baratti (J.), Buono (G.), Triantaphylides (C.), *Tetrahedron Lett.*, **1986**, 27, 29.
- [20] Maltrason, *Methods Enzymol.*, **1988**, 137, 657.
- [21] Margolin (A.L.), Klivanov (A.M.), *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 3802.
- [22] Cambou (B.), Klivanov (A.M.), *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **1984**, 9.
- [23] Cawthorne (M.A.), Ger. P. 2 356 630/1974 ; *Chem. Abst.*, **1975**, 82, 15244.
- [24] Fukumura (T.), *Agric. Biol. Chem.*, **1976**, 40, 1687 ; **1977**, 41, 1327.
- [25] Oyada (K.), *Biocatalysis in Organic Media*, Elsevier, Amsterdam, **1987**.
- [26] Jallageas (J.C.), Arnaud (A.), Galzy (P.), *Advances in Biochemical Engineering* (A. Fiechter, ed.), Springer Verlag, Berlin, **1980**.
- [27] Godfredsen (S.E.), Ingvorsen (K.), Yde (B.), Andresen (O.), *Biocatalysts in Organic Synthesis*, Elsevier, Amsterdam, **1985**.
- [28] Prelog (V.), *Pure Appl. Chem.*, **1964**, 9, 119.
- [29] Seebach (D.), Renaud (P.), Bernd Scheizer (W.), Zuger (M.F.), Brienne (M.J.), *Helv. Chim. Acta*, **1984**, 67, 1843.
- [30] Nakamura (K.), Oshio (K.), Oka (S.), Ohno (A.), Yasui (S.), *Tetrahedron Lett.*, **1984**, 25, 3979.
- [31] Zhou (B.N.), Gopalan (A.S.), Van Middelsworth (F.), Shieh (W.R.), Sih (C.J.), *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 5925.
- [32] Shimizu (S.), Hattori (S.), Hata (H.), Yamada (H.), *Appl. Environ. Microbiol.*, **1987**, 53, 519.
- [33] Kieslich (K.), "Biotechnology", vol. 6a, Verlag Chemie, Weinheim, **1984**.
- [34] Pfenninger (A.), *Synthesis*, **1986**, 89.
- [35] May (S.W.), Enzymatic epoxidation reactions. *Enzyme Microb. Technol.*, **1979**, 1, 15.
- [36] Kadis (B.), Steroid epoxides in biologic systems. A review. *J. Steroid Biochem.*, **1978**, 9, 75.
- [37] Schwartz (R.D.), Mac Coy (C.J.), *Appl. Environ. Microbiol.*, **1977**, 34, 47.
- [38] White (D.F.), Birnbaum (J.), Meyer (R.T.), Broeke (J.T.), Chemerda (J.M.), Denain (A.L.G.), *Appl. Microbiol.*, **1971**, 22, 55.
- [39] Johnstone (S.L.), Philips (G.T.), Robertson (B.W.), Watts (P.D.), Bertola (M.A.), Koger (H.S.), Marx (A.F.), *Biocatalysis in Organic Media*, Elsevier, Amsterdam, **1987**.
- [40] Fourneron (J.D.), Archelas (A.), Furstoss (R.), *J. Org. Chem.*, **1989**, 54, 4686.
- [41] Auret (B.J.), Boyd (D.R.), Henbest (H.B.), Watson (C.G.), *Phytochem.*, **1974**, 13, 65.
- [42] Walsh (C.T.), Chen (Y.C.J.), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27, 333.
- [43] Donoghue (N.A.), Norris (D.B.), Trudgill (P.W.), *Eur. J. Biochem.*, **1976**, 63, 175.
- [44] Schwab (J.M.), Li (W.B.), Thomas (L.P.), *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 4800.
- [45] Taschner (M.H.), Black (D.J.), *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 6892.
- [46] Angelo (J. d'), Revial (G.), Azerad (R.), Buisson (D.), *J. Org. Chem.*, **1986**, 51, 40.
- [47] Alphan (V.), Archelas (A.), Furstoss (R.), *J. Org. Chem.*, **1990**, 55, 347.
- [48] Alphan (V.), Archelas (A.), Furstoss (R.), *Tetrahedron Lett., Biocatalysis*, **1990**, sous presse.
- [49] Vigne (B.), Archelas (A.), Fourneron (J.D.), Furstoss (R.), *Tetrahedron*, **1986**, 42, 2451.
- [50] Taylor (S.C.C.), Ribbons (D.W.), Slavin (A.M.Z.), Widowson (D.A.), Williams (D.J.), *Tetrahedron Lett.*, **1987**, 28, 6391.
- [51] a) Nagasawa (M.), Bae (M.), Tamura (G.), Arima (K.), *Agric. Biol. Chem.*, **1969**, 33, 1644 ;
- b) Sih (C.J.), Wang (K.C.), *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 1387 ;
- c) Holland (H.L.), *Chem. Soc. Rev.*, **1983**, 371.
- [52] Martin (C.K.A.), *Adv. Appl. Microbiol.*, **1977**, 22, 28.
- [53] Suhara (Y.), Iton (S.), Ogawa (M.), Yokose (K.), Sawada (T.), Sano (T.), Rinomiya (R.), Maruyama (H.B.), *Appl. Environ. Microbiol.*, **1981**, 42, 187.
- [54] Lamare (V.), Fourneron (J.D.), Furstoss (R.), Ehret (C.), Corbier (B.), *Tetrahedron Lett.*, **1987**, 28, 6269.
- [55] Shimazaki (M.), Hasegawa (J.), Kan (K.), Nomura (K.), Nose (Y.), Kondo (H.), Omashi (T.), Watanabe (K.), *Chem. Pharm. Bull.*, **1982**, 30, 3139.
- [56] Hasegawa (J.), Ogura (M.), Kanema (H.), Noda (N.), Kawaharada (H.), Watanabe (K.), *J. Ferment. Technol.*, **1983**, 60, 501.
- [57] Cohen (N.), Eichel (W.F.), Lopersti (R.J.), Neukom (G.), Saucy (G.), *J. Org. Chem.*, **1976**, 41, 3505.
- [58] Branca (Q.), Fischli (A.), *Helv. Chim. Acta*, **1977**, 60, 925.
- [59] Calton (G.), *Biofutur*, **1988**, 41.

## Introduction

La situation d'un utilisateur potentiel de techniques de surface lisant un article de revue consacré à ces techniques est semblable à celle d'un client à qui le restaurateur présenterait le menu, mais jamais la carte ! Tel maître queux expert en cuisine superficielle ne vous proposera que ses spécialités personnelles en dehors de l'inévitable steak frites-Auger-ESCA. L'outil idéal, le Gault et Millau des spectroscopies que l'on peut déguster ici ou là, reste malheureusement à écrire, et sans doute encore pour longtemps ! En effet, la diversité des approches est virtuellement infinie (voir le lexique en fin de cet article) et, de plus, celles-ci évoluent en permanence. A l'inverse, peut-être, de notre gastronome en herbe, l'utilisateur des surface-fast food est plus heureux : la cuisine y est d'une fiabilité parfaite, et sa saveur ne comporte aucune incertitude ni aucune surprise. Pour celui qui est plus exigeant, s'attaquer à une méthode moins routinière est toujours une expérience éprouvante : il lui faut bien souvent réaliser qu'elle est essentiellement... une auberge espagnole. Pour tirer parti au mieux d'une technique dans une utilisation non standardisée, on est toujours amené soit à contrôler de très près la cuisine, soit même à créer une nouvelle cuisine que, seule, on appréciera pleinement.

On classe habituellement les méthodes d'étude des surfaces dans un tableau à double entrée (tableau I), la photoémission étant l'exemple d'une famille de techniques qui remplit la case *photons* → *électrons*. Cet exemple est repris plus loin pour illustrer la

TABLEAU I.

		↑ signal mesuré				
		e <sup>-</sup>	atomes	ions	photons	etc.
↓ sonde incidente	e <sup>-</sup>					
	atomes					
	ions					
	photons	photo-émission				
	champ etc.					

\* Seuls sont pris en compte les sigles anglo-saxons (les plus utilisés), sauf exception (RMN, RPE,...).

diversité des situations physiques que l'on rencontre au sein d'une même case.

On trouvera, en annexe, un tel tableau (tableau III, non exhaustif), ainsi qu'un lexique des sigles \*\* les plus courants. Une telle présentation, satisfaisante pour l'esprit, est cependant peu utile en pratique : elle ne délimite ni des champs d'application déterminés, ni même des domaines où l'on mettrait en œuvre des principes physiques identiques. Il est également clair que certaines cases sont surpeuplées :

- exemple : [e<sup>-</sup> → e<sup>-</sup>],
- tandis que d'autres sont vides ou presque vides :
- exemple : [photons → ions].

## Principaux mécanismes physiques impliqués

Suivant le cas, les interactions de faisceau incident avec la cible étudiée peuvent être décrites tantôt par la nature "particule", tantôt par la nature "ondulatoire" de ce faisceau. Dans certains cas, il est cependant nécessaire d'utiliser les deux descriptions simultanément.

Les relations de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement du système (sonde + cible) sont toujours respectées et fournissent, en général, le cadre de base pour l'interprétation des mesures. Rappelons que :

Pour une particule : l'énergie cinétique	$E = 1/2 mv^2$
l'impulsion ou quantité de mouvement	$p = mv$
Pour un rayonnement : la fréquence	$\nu$
l'énergie	$E = h\nu$
l'impulsion	$p = h\nu/c$
le vecteur d'onde	$k = 2\pi\nu/c$
la longueur d'onde	$\lambda = 2\pi/k = c/\nu$

Etant données la multiplicité des interactions produites par une sonde donnée avec un système donné, et la diversité des informations utilisables pour l'analyse des mesures, tout l'art d'une spectroscopie consistera à sélectionner :

- une sonde (particules/rayonnement incidents, énergie, direction)
- des conditions d'analyse (particules/rayonnement émis, énergie, direction)

pour privilégier une information particulièrement recherchée et une interprétation la moins ambiguë possible. Par exemple, la description "particule" et la conservation de la quantité de mouvement seront privilégiées dans la spectroscopie RBS (Rutherford Backscattering) pour laquelle il suffit d'appliquer le formalisme classique du choc élastique de deux particules. Un autre exemple est fourni par la diffraction d'électrons lents (LEED) où

l'on utilise l'aspect ondulatoire et la conservation de l'énergie des électrons incidents. Dans ce cas, les transferts de quantité de mouvement subis par les électrons élastiques sont liés à la périodicité de la structure cristalline de surface et produisent des figures de diffraction caractéristiques.

La sonde incidente est caractérisée par son énergie cinétique  $E$ , sa fréquence  $\nu = E/h$ , son impulsion  $\vec{p} = \hbar \vec{k}$  (qui inclut sa direction de propagation), sa longueur d'onde  $\lambda = 2\pi/|\vec{k}|$ , éventuellement son spin, sa polarisation, etc. Les particules ou le rayonnement mesuré sont également caractérisés par leur énergie cinétique  $E'$ , leur fréquence  $\nu'$ , leur impulsion  $\vec{p}'$ , leur longueur d'onde  $\lambda'$ , etc. qui portent l'information attendue dans la mesure. Les types d'interaction de la sonde avec la cible sont en général nombreux, et produisent une grande variété de particules et de rayonnements excités. Ceux-ci peuvent à leur tour interagir de nouveau avec le système étudié, et ainsi de suite. On conçoit bien que les particules primaires (ou les rayonnements), issus d'une seule interaction, seront porteurs d'une information de nature différente de celle que portent les particules secondaires ayant subi de nombreuses interactions.

Chaque méthode de mesure consiste à isoler une famille donnée parmi ces particules et rayonnements, caractérisée par exemple par une fenêtre d'énergie cinétique  $\Delta E'$ , et d'impulsion  $\Delta p'$  centrée autour d'une valeur moyenne  $E'_0, p'_0$ .

### Particule et rayonnements primaires ou secondaires

Ce choix doit être fait de façon à sélectionner au mieux l'information recherchée. On peut, par exemple, étudier les particules primaires qui gardent une mémoire de la sonde incidente : c'est le cas de la photoémission résolue en angle, décrite plus loin, où les électrons étudiés gardent la mémoire de l'énergie  $h\nu$  des photons incidents. On peut également étudier les particules secondaires qui n'ont plus aucune mémoire des caractéristiques de la sonde incidente : c'est spécialement utile pour remonter à des propriétés moyennes du système étudié, après thermalisation des excitations. Par exemple, l'étude des électrons secondaires en photoémission renseigne sur la densité des états non occupés ; la mesure de l'intensité émise en fonction de  $h\nu$  se rapproche d'une mesure d'absorption du rayonnement incident qui serait confinée aux premiers nanomètres au voisinage de la surface (ceci est un exemple de méthode "duale" telle qu'elles sont définies plus loin). Au voisinage d'un seuil d'absorption, on peut ainsi réaliser des spectroscopies EXAFS et XANES, mais relatives à la région de surface.

### Paramètre physique pertinent

Certains paramètres expérimentaux – exemple : l'énergie  $E$  des particules (ou du rayonnement) incidentes ou émises – déterminent l'essentiel de la physique de l'interaction, et déterminent, par voie de conséquence, quels renseignements telle technique peut fournir, et à quelles quantités physiques ils seront applicables.  $E$  détermine l'intensité de l'interaction avec les électrons, les ions et éventuellement les noyaux de la cible.  $E$  détermine également la durée de l'interaction, ainsi que son extension spatiale autour de chaque atome : celle-ci diminue fortement quand  $E$  augmente (voir, par exemple, la différence entre la situation physique du SIMS et celle du RBS).

La longueur d'onde  $\lambda$  peut être un bon outil de mesure de la structure cristalline, par diffraction du rayonnement (ou des particules) incident, si elle correspond à l'échelle atomique :  $E =$  de 10 à 1 000 eV pour des électrons (LEED et RHEED), et les rayonnements X usuels de quelques keV.

Par ailleurs, la profondeur typique d'où provient l'information est principalement liée à l'énergie des particules, ou des rayonnements, incidents ou émis : c'est, bien entendu, la plus petite des deux longueurs caractérisant l'excitation et l'émission qui détermine la profondeur analysée. Quand il s'agit de photons et d'électrons de faible énergie, cette profondeur est limitée par les

TABLEAU II. – Profondeur de pénétration typique (ou profondeur explorée).

Energie (eV)	1	10 <sup>2</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>6</sup>
photons	1 000 Å	1 µm	1 mm	10 cm
e <sup>-</sup>	20 Å	10 Å	50 Å	500 Å

électrons (tableau II). Voici deux exemples où électrons et photons sont respectivement incidents ou émis, la microsonde X (EDX) et la photoémission.

### Profondeur déterminée par les processus inélastiques (EDX)

Dans la situation physique de l'EDX, des électrons de quelques centaines de keV excitent l'émission de rayons X. Ces électrons ont un libre parcours moyen de quelques centaines d'angströms. Cependant, tout électron secondaire d'énergie supérieure à quelques keV est susceptible d'exciter l'émission de rayons X : la poire (c'est le terme consacré), région du matériau atteinte par de tels électrons secondaires, a atteint une profondeur de l'ordre de 1 µm. Les faisceaux excitateurs peuvent atteindre des diamètres très faibles (quelques dizaines d'Å) quand ils proviennent de cathodes à émission de champ. La résolution d'une telle analyse est pourtant limitée par les dimensions latérales de la poire d'émission secondaire, également de l'ordre du micron.

### Profondeur déterminée par le libre parcours moyen (photoémission)

La figure 2 présente la profondeur d'échappement pour différents matériaux en fonction de l'énergie cinétique des électrons. Ces mesures sont approximativement regroupées sur une courbe universelle. On note, en particulier, que pour des électrons dont l'énergie cinétique se situe entre 10 eV et 1 000 eV, la profondeur effectivement testée reste voisine de 10 Å, avec un minimum d'environ 5 Å autour de 30-50 eV. Ce comportement traduit simplement les pertes d'énergie subies par l'électron, essentiellement dues à l'émission de plasmons. Les sondes électroniques basse énergie renseignent ainsi sur une région très voisine de la surface ; l'éventail de profondeur s'ouvre considérablement en dessous de 10 eV, zone par ailleurs mal connue.

Les mécanismes physiques impliqués dans les interactions sonde/surface sont très variés. A titre d'exemple, un zoom dans le tableau I sur la case photoémission – [photon → e<sup>-</sup>] – illustre la diversité de processus physiques que l'on rencontre, même au sein d'une seule famille (fig. 1).

### Exemple de la photoémission

#### Visible et proche UV

Pour des énergies de photon inférieures à environ 10 eV, le mécanisme d'excitation des photoélectrons est très complexe. On ne peut pas, en particulier, utiliser une décomposition de ce mécanisme en trois étapes – absorption, transport, émission –, bien que ceci ait longtemps été pratiqué par la communauté scientifique. L'intensité est en première approximation proportionnelle à la densité d'états jointe (JODS), produit de la densité d'états initiale  $n(E)$ , (états pleins) par la densité d'états finale  $n(E)_f$  (états vides). La profondeur testée est typiquement de 10 Å.

#### UV moyen et lointain

Entre 10 et 1 000 eV, les électrons de haute énergie cinétique reflètent la densité d'états initiale. Ils permettent même d'accé-

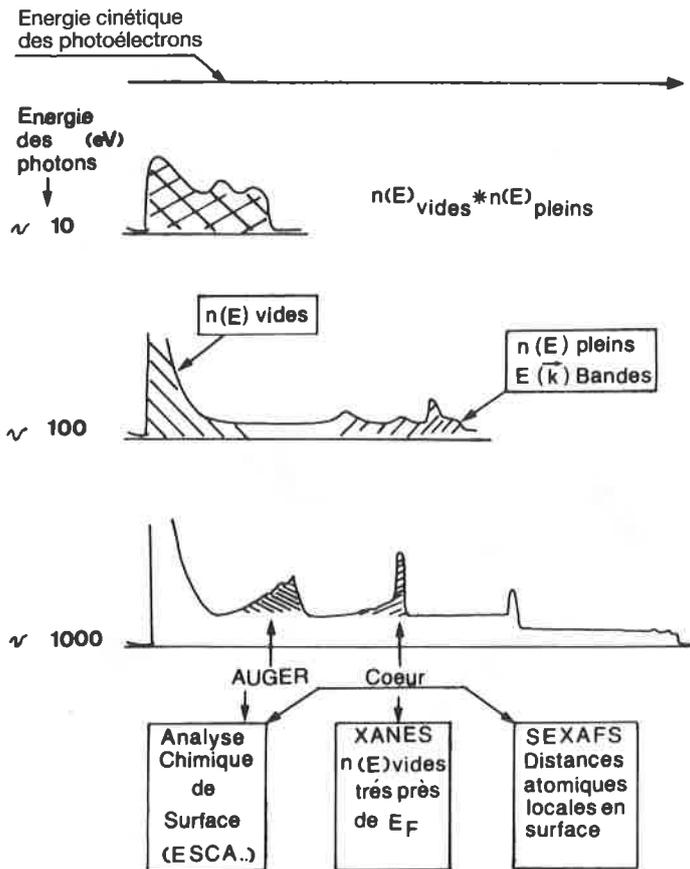


FIGURE 1. - Photoémission : distribution énergétique des électrons émis suivant la gamme d'énergie des photons incidents (représentation schématique).

der à la structure de bande au moyen d'une spectroscopie résolue en angle (voir le § consacré à l'ARPES). Ces électrons *primaires* sont clairement séparés des électrons *secondaires* qui constituent un pic très intense : pour les énergies cinétiques inférieures à environ 5 eV. De tels électrons de faible énergie cinétique ont subi de nombreuses collisions et n'ont plus de mémoire du processus d'excitation : les structures observées reflètent la densité d'états vides à l'énergie correspondante. Le simple fait que les structures dues aux électrons primaires soient bien séparées des structures dues aux électrons secondaires modifie, et simplifie profondément, la description physique pertinente. La profondeur testée est ici minimale : environ 5 Å, soit de l'ordre d'une couche atomique.

### Rayons X

Autour de 1 000 eV et au-dessus, les sections efficaces des orbitales mises en jeu pour la bande de valence diminuent considérablement. Parallèlement, des informations complètement nouvelles sont disponibles par l'analyse des pics de photoémission de niveaux de cœur, ainsi que des transitions Auger correspondantes. L'intensité de ces pics permet une *analyse chimique de surface* (voir le § ESCA). La variation de l'intensité photoémise en fonction de l'énergie donne des informations sur des quantités très différentes auxquelles on a généralement accès en étudiant l'absorption X : la densité d'états juste au-dessus du niveau de Fermi (technique XANES) et les distances et angles de liaison (technique EXAFS). Il y a pourtant une importante différence avec l'absorption X : une spectroscopie de photons X absorbés teste le volume du matériau, tandis qu'une spectroscopie d'électrons à 1 000 eV teste environ 20 Å au voisinage de la surface. Dans ce dernier cas, les techniques correspondantes sont dites *duales* des techniques de volume (XANES de surface, EXAFS de surface = SEXAFS).

Cet exemple, rapidement survolé, montre que de nombreux zooms seraient encore nécessaires à l'intérieur de chacun des trois domaines d'énergie de photons, en raison de la diversité des mécanismes physiques mis en jeu. On conçoit ainsi qu'une revue sur un thème aussi vaste que les méthodes d'étude des surfaces implique nécessairement le choix de quelques techniques exemplaires, ainsi qu'une présentation schématique de chaque méthode.

## Les idées directrices

Cette revue part des performances atteintes par les techniques dans quelques domaines clés tels que la sensibilité en profondeur et la résolution spatiale. Il est, par exemple, important de noter que les spectroscopies électroniques sont sensibles à une faible épaisseur de matière au voisinage de la surface (fig. 2), typiquement 20 Å à 10 eV d'énergie cinétique, 5 Å à 100 eV, 20 Å à 1 keV, 50 Å à 10 keV...

### La résolution spatiale

Elle a beaucoup évolué dans les dernières années : les possibilités de faire des images de surface, avec quelles résolutions ; éventuellement les possibilités de tracer des profils, sur quelle profondeur et avec quelle résolution ; ces points constituent un des axes de cet article.

### L'analyse

Les moyens pour dresser la liste des éléments contenus dans un matériau et leur concentration, mais également pour décrire les liaisons, l'énergie de ces liaisons, la distance entre premiers voisins, l'angle de liaisons, etc.

### La structure

La structure d'un matériau en volume ou en surface peut être

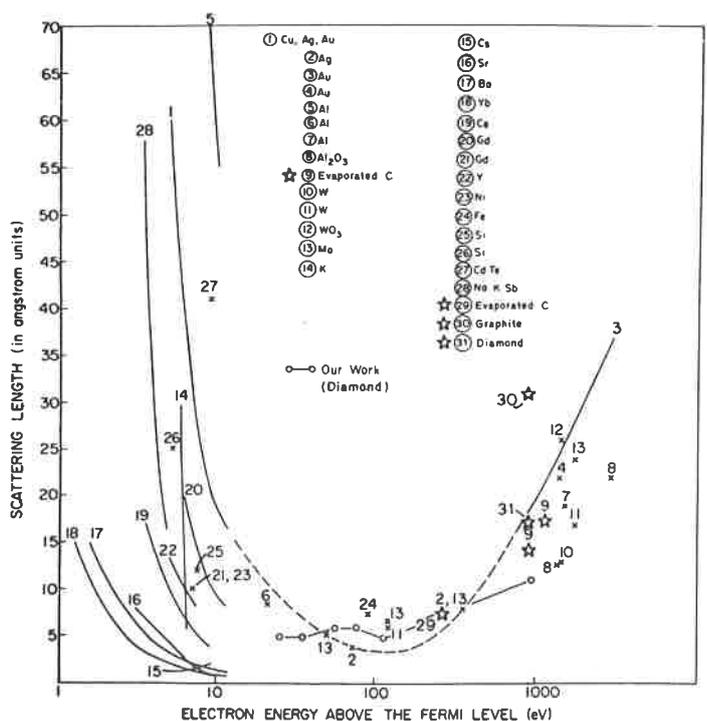


FIGURE 2. - Spectroscopies électroniques : profondeur moyenne d'échappement d'électrons élastiques (libre parcours moyen) en fonction de l'énergie à partir de  $E_F$  = énergie cinétique + travail d'extraction (Pate, *Surface Science*, 1986, 165, 83).

étudiée par diverses techniques, que ce soit la structure de matériaux cristallins, celle de matériaux désorganisés, éventuellement de liquides. Les deux techniques présentées plus bas (EXAFS et STM) n'utilisent pas la diffraction d'un rayonnement, comme c'est le cas par exemple du LEED, et sont donc applicables aux matériaux, cristallins ou non.

### L'utilisation des méthodes "duales"

(trois exemples en sont présentés ci-dessous)

Une même sonde incidente est utilisée pour deux méthodes basées sur l'analyse de deux signaux différents (fig. 3). Ces signaux sont issus, dans chacun des cas, de profondeurs très sensiblement différentes ; ces méthodes fournissent en quelque sorte une double pesée d'une même propriété en volume et en surface. Cette possibilité n'est pas suffisamment exploitée, bien qu'elle soit utilisable dans de nombreux cas.

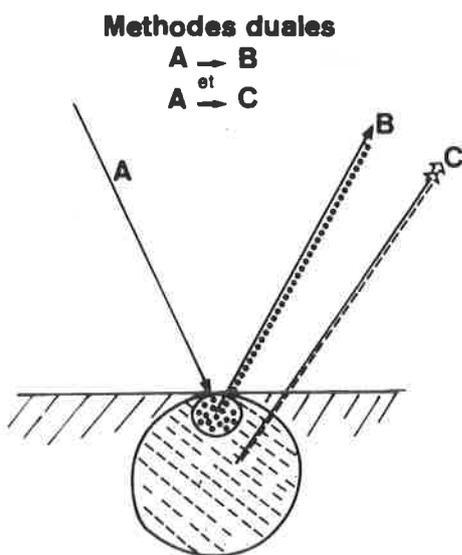


FIGURE 3. - Méthodes duales : deux spectroscopies qui utilisent la même sonde incidente, et deux types différents de particules (ou rayonnements) émis. La profondeur explorée étant souvent très différente (ex : 10 Å pour des électrons, 1 mm pour des photons), l'ensemble des résultats peut fournir une comparaison des mêmes propriétés en volume et à la surface.

### Méthodes d'étude de surface intrinsèques

Elles sont liées à une faible pénétration, ou à une faible profondeur d'échappement, dans le cas des électrons par exemple. Elles s'opposent à un autre type de méthode qui permet également d'étudier des surfaces : les méthodes d'étude du volume qui utilisent un marquage de la surface. L'on peut utiliser des types de marquage très divers. On emploie souvent un "repliement de la surface" : les mesures sont facilitées par les matériaux à grandes surfaces spécifiques.

Ceci sera illustré, plus loin, par l'exemple de la RMN et de la RPE appliquées à une interface solide/liquide.

D'autres caractéristiques de ces méthodes sont à prendre en compte. Par exemple :

### Le type de matériaux requis

pour une technique donnée, matériaux cristallins, plans, rugueux, solides, liquides, conducteurs, isolants, etc. Certaines limitations traditionnellement attachées à nombre de méthodes (par exemple, l'impossibilité d'étudier des isolants par les méthodes à sondes chargées) sont actuellement dépassées.

Le caractère plus ou moins destructif des différentes méthodes

ne sera pas discuté en détail, bien que cet aspect soit essentiel en pratique. Il est possible de classer schématiquement les méthodes d'étude de surface par le type de sonde incidente : les moins destructives sont en général celles qui utilisent des photons (ellipsométrie, XPS, ARPES,...). Viennent ensuite les sondes électroniques (Auger, LEED, microscopie...) qui peuvent modifier la surface par effet thermique ou par réaction chimique électroassistée. Enfin, les sondes ioniques sont généralement les plus destructives (SIMS, RBS,...).

La différence entre surface et volume est quelquefois difficile à établir. Il y a des nuances dans les définitions, et parfois cette différence ne tient qu'à une lettre comme en témoigne cette illustration particulièrement pédagogique (fig. 4).

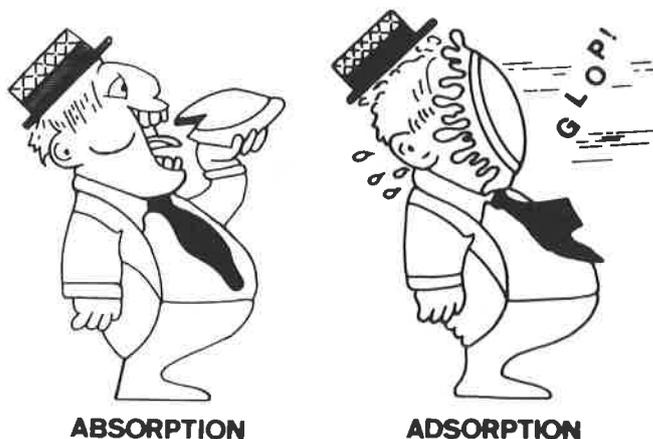


FIGURE 4. - A ceux qui dactylographient un texte sur la physico-chimie des surfaces pour la première fois...

## Les méthodes de surface intrinsèques

### L'étude des propriétés électroniques

#### La photoémission résolue en angle (ARPES ou ARUPS)

Mise au point expérimentalement au début des années 70, cette méthode permet l'accès le plus direct à la structure de bande des solides. C'est une méthode de surface – puisqu'on mesure des électrons émis – qui, paradoxalement, est le plus souvent appliquée à la détermination de propriétés du volume, situation opposée à celle des techniques présentées plus bas (fig. 5). Le principe en est le suivant : on mesure la distribution énergétique et angulaire des électrons émis par le matériau, sous l'influence de photons dont l'énergie est typiquement comprise entre 10 et 100 eV. Dans cette gamme d'énergie, la physique des processus mis en jeu se simplifie, ainsi que nous l'avons remarqué dans l'introduction. La direction dans laquelle un électron est émis renseigne directement sur le vecteur d'onde de l'état initial, avec une sensibilité maximale ( $1 \text{ \AA}^{-1}$  correspond typiquement à un angle d'émission de  $20^\circ$  par rapport à la normale pour des photons de 50 eV). La structure de bande s'en déduit par une méthode directe (en utilisant la position en énergie des pics, ce qui est toujours plus transparent que d'utiliser leur intensité ou leur forme), particulièrement simple dans le cas des matériaux bidimensionnels.

La figure 6 présente un exemple de structure de bandes obtenue pour des composés d'insertion du graphite du type  $\text{CsC}_8$  [1]. On a porté l'intensité émise en fonction de l'énergie cinétique, pour une série d'angles de détection des électrons. Le pic le plus important correspond à la bande  $\pi$  du graphite : l'information intéressante n'est pas liée à l'intensité mais uniquement à la posi-

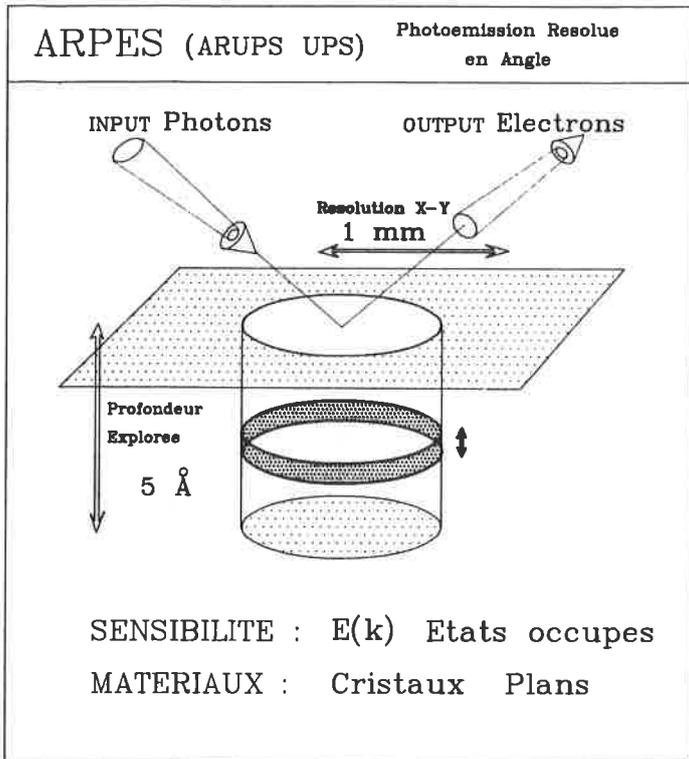


FIGURE 5. - Fiche d'identité de l'ARPES.

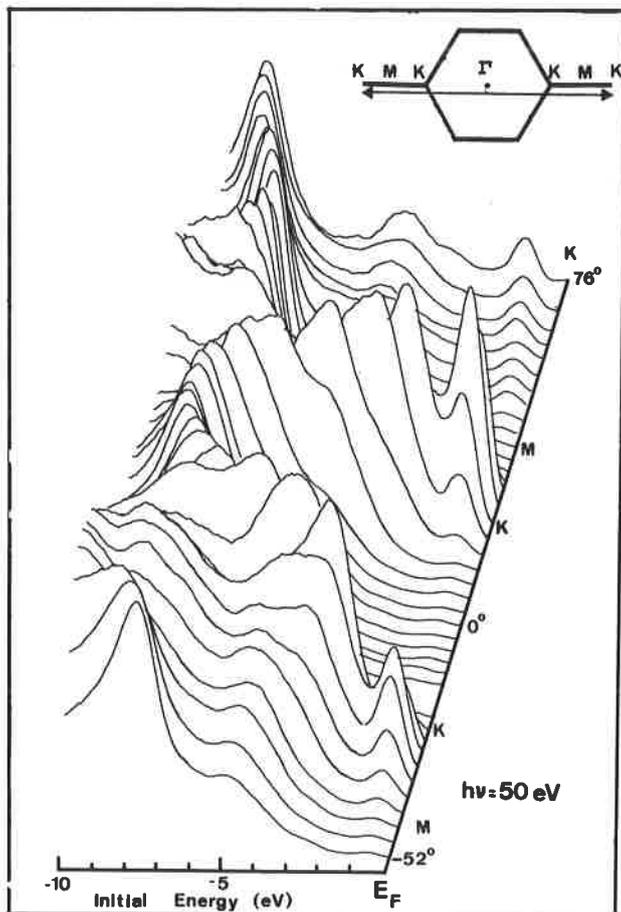


FIGURE 6. - ARPES : composé d'insertion  $\text{CsC}_8$ . Distribution en énergie des électrons photoémis en fonction de la direction d'analyse. En insert, le trajet correspondant dans la projection bidimensionnelle de la zone de Brillouin.

tion du pic. Les pics peuvent être reportés dans un diagramme énergie de liaison/vecteur d'onde (fig. 7).

Ces résultats sont en très bon accord avec les résultats de calculs théoriques, mis à part une structure qui apparaît au voisinage du niveau de Fermi et qui présente une faible dispersion (fig. 8). Cette bande qui n'est pas observée en volume présente pourtant une dispersion tridimensionnelle. Elle est ainsi liée à la surface

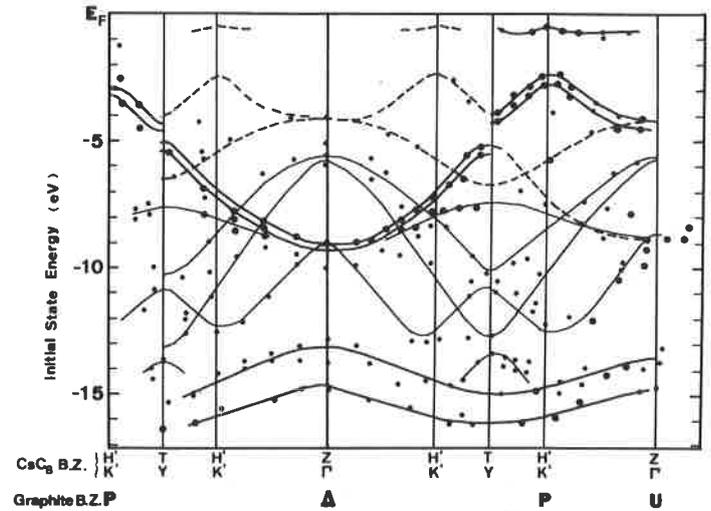


FIGURE 7. - ARPES : traduction directe de l'information de la figure 6 en terme de structure de bande bidimensionnelle.

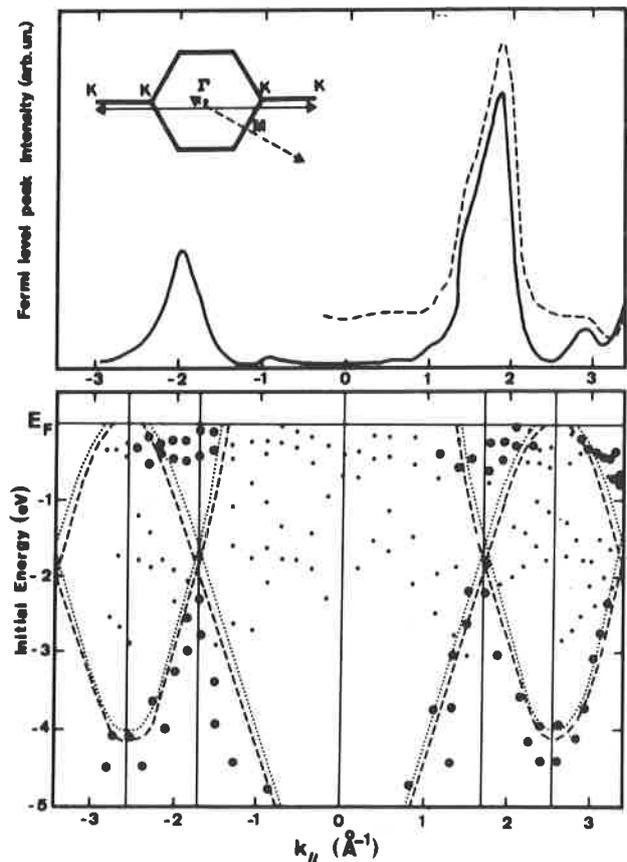


FIGURE 8. - ARPES : au voisinage de  $E_F$ , la structure de bande de  $\text{CsC}_8$  montre un niveau qui disperse peu. Il est probablement lié à une onde de densité de charge, stabilisée par la proximité de la surface (on n'observe pas d'onde de densité de charge dans ces matériaux en volume, bien que leur structure soit a priori favorable).

et au volume du matériau. C'est probablement une onde de densité de charge stabilisée par la surface [2]. On a souvent tenté de mettre en évidence des ondes de densité de charge dans des composés d'insertion du graphite, en raison d'une situation qui paraît spécialement favorable – comme dans les dicalcogénides –, mais sans succès. Ce serait ainsi la première évidence d'une onde de densité de charge, stabilisée au voisinage de la surface.

## Les méthodes d'analyse chimique

### Deux méthodes duales : la spectrométrie Auger et la microsonde électronique

C'est le premier exemple de méthodes duales. Des électrons incidents, d'une énergie de quelques keV, excitent différents types de particules : on peut effectuer une spectrométrie, soit des électrons émis – c'est la spectrométrie Auger –, soit des photons émis – c'est la microsonde X (fig. 9). Dans les deux cas, l'information utile concerne la composition chimique, mais, dans le premier cas, elle est liée aux trois premières couches atomiques du solide – information de surface –, alors que, dans le deuxième cas, l'analyse est relative au premier micron – information de volume. La spectroscopie Auger (AES) est une méthode microscopique qui permet maintenant de réaliser des images à l'échelle de 100 Å, ce qui ouvre des perspectives assez intéressantes pour l'étude de la matière divisée, des matériaux poreux, des grains, des poudres, etc. Dans le cas de la microsonde X, la résolution est limitée par la pénétration des électrons inélastiques en volume : on atteint environ 1 micron latéralement sur un solide et, dans le cas d'une lame mince, la résolution est approximativement égale à l'épaisseur de la lame.

Mises à part les utilisations traditionnelles de l'AES du type analyse, il faut souligner une spectroscopie moins fréquemment employée. En conservant l'exemple du graphite, le pic Auger correspondant à la transition KVV du carbone est très large (fig.

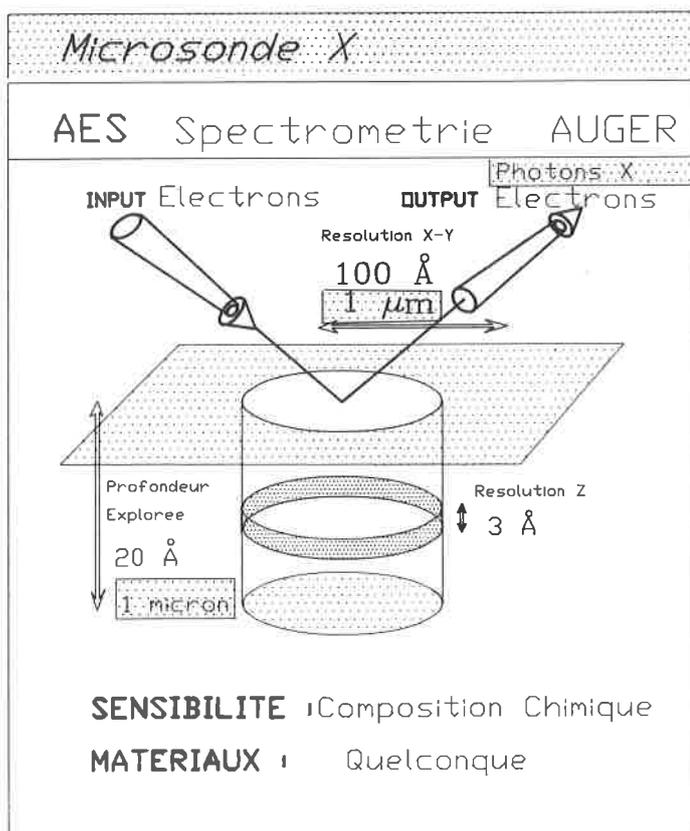


FIGURE 9. - Fiche d'identité de la microsonde X et de la spectroscopie Auger.

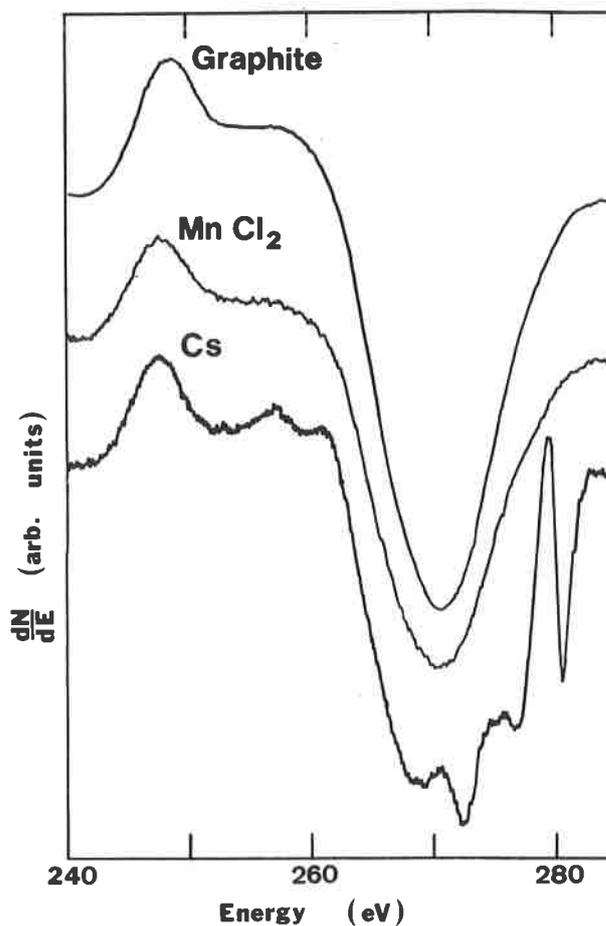


FIGURE 10. - AES : transition Auger KVV (K-valence-valence) du carbone dans le graphite et deux de ses composés d'insertion. Dans le cas du  $CsC_8$  la modification de la bande de valence du graphite apparaît clairement. Elle est également fortement modifiée pour  $(MnCl_2)_C_6$ , mais l'insertion ne se fait pas dans les toutes premières couches (figure 20) qui apparaissent ainsi comme du graphite pur.

10). Pourquoi ? D'après le modèle de Lander – modèle simple très utilisé –, la forme d'une telle transition est donnée en première approximation par l'autoconvolution de la densité d'état de la bande de valence. Celle-ci fait environ 25 eV de large, ce qui conduit à un pic Auger de 50 eV de large. La forme de cette transition est fortement modifiée dans les composés d'insertion du graphite donneurs tels que  $CsC_8$ . Ceci vient du fait que l'insertion modifie complètement la bande de valence du matériau. Le même pic dans les composés accepteurs tels que  $(MnCl_2)C_{4,5}$  présente des modifications extrêmement faibles. La bande de valence du matériau est également profondément modifiée dans le cas du chlorure de manganèse, mais l'insertion n'a pas lieu dans les premières couches [3]. Il existe, en quelque sorte, une répulsion du chlorure de manganèse par la surface. Il est montré plus loin que l'on peut remonter au profil de concentration du chlorure de manganèse en utilisant différentes informations présentes dans les spectres Auger ou ESCA.

On peut utiliser la transition KVV du carbone pour étudier la réactivité de surface, et observer comment se modifie la bande de valence au cours du temps. La figure 11 en présente un exemple : un échantillon de graphite contient une faible concentration de césium, telle qu'à 600 K on n'observe pratiquement aucune insertion au voisinage de la surface. On le laisse se refroidir et on voit apparaître l'insertion maximale lorsqu'il atteint la température ambiante. Contrairement au cas des composés accepteurs,

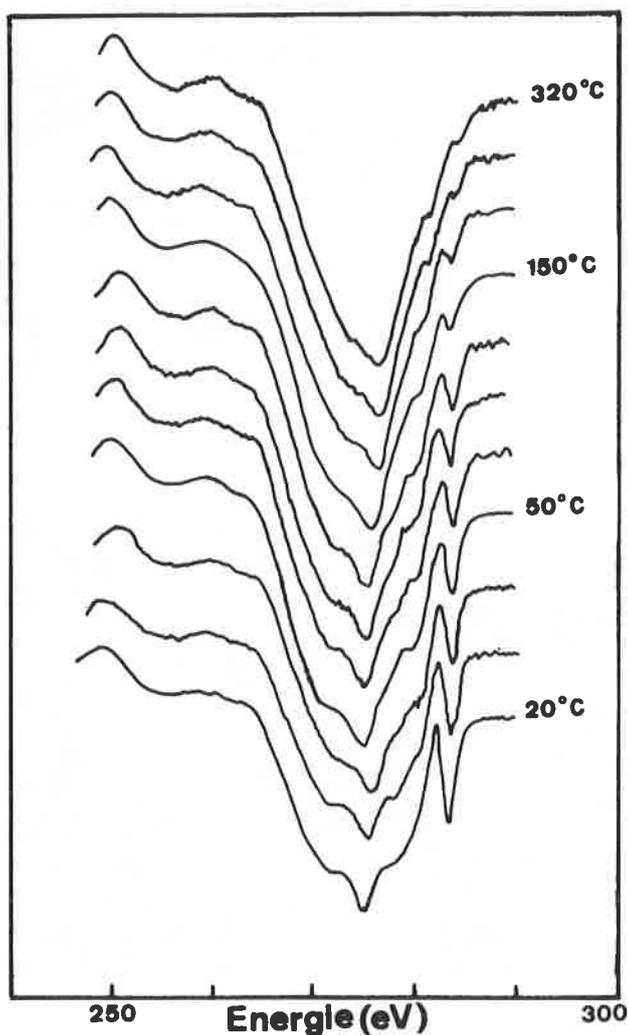


FIGURE 11. - AES : cinétique de variation de la forme de la transition C KVV d'un cristal de graphite contenant une faible concentration de césium, au cours d'un refroidissement de 600 K à 300 K.

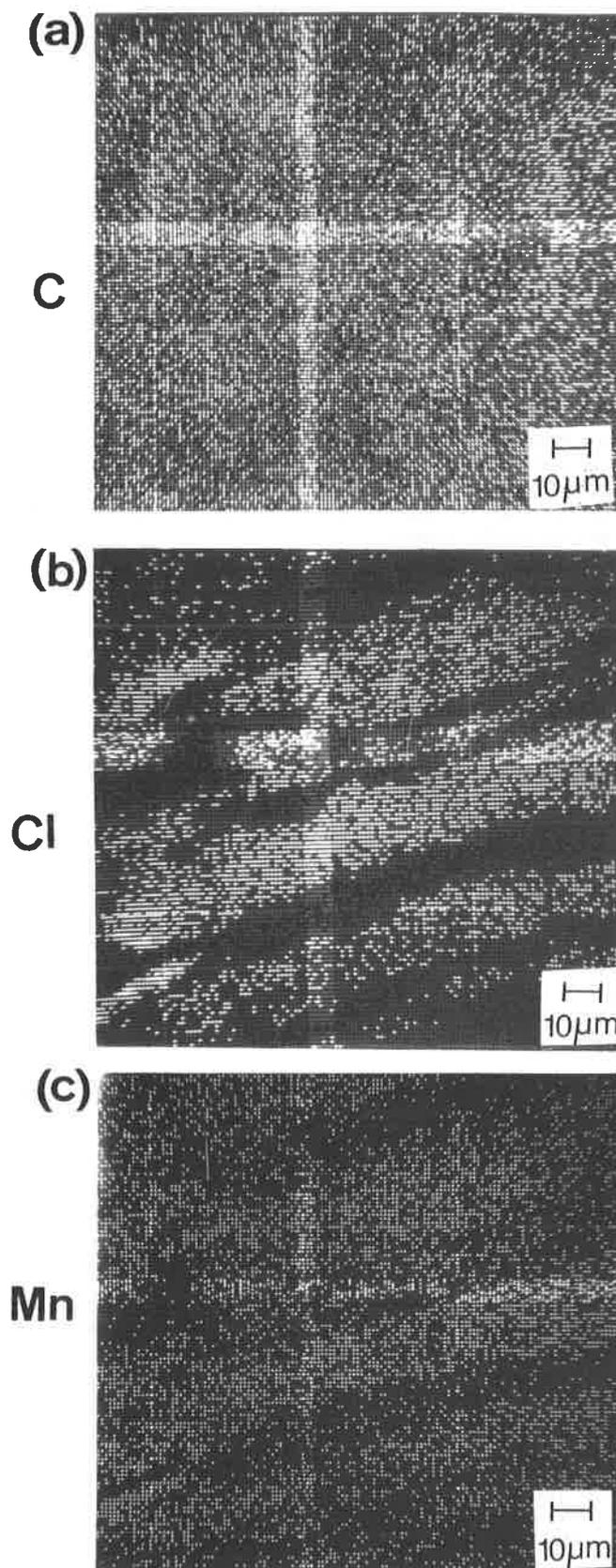
on met en évidence dans le cas du césium une attraction des couches insérées par la surface [4].

La figure 12 présente l'image Auger d'un composé d'insertion de  $MnCl_2$ . La figure 12 a est l'image Auger obtenue à partir de la transition KVV du carbone, bien homogène et ne présentant aucun accident particulier [3]. Les images Auger 12 b et c sont obtenues respectivement à partir de transitions du chlore et du manganèse. On retrouve la même structure pour ces deux éléments, ce qui suggère que le manganèse et le chlore restent en première approximation sous forme moléculaire. Les hétérogénéités de concentration de ce type sont cependant inattendues ! A la surface, la concentration de  $MnCl_2$  inséré est faible, mais elle est également très hétérogène.

La figure 13 présente une comparaison des décalages chimiques

FIGURE 12. - Microscopie Auger : images Auger d'un composé d'insertion de  $MnCl_2$  dans le graphite. a) image Auger obtenue à partir de la transition KVV du carbone, bien uniforme. Les images Auger b et c sont obtenues respectivement à partir de transitions du chlore et du manganèse. On retrouve la même structure pour ces deux éléments, ce qui suggère que le manganèse et le chlore restent en première approximation sous forme moléculaire. Les hétérogénéités de concentration de ce type sont cependant inattendues ! A la surface, la concentration de  $MnCl_2$  inséré est faible mais elle est également très hétérogène.

en énergie de différents éléments, pour la photoémission X (XPS ou ESCA présentée plus bas) et la spectroscopie Auger. Il est souvent dit, à tort, que la spectrométrie Auger n'a pas une résolution suffisante pour atteindre les décalages chimiques. Ce tableau montre une égalité approximative des décalages XPS et Auger, avec une supériorité en général pour l'Auger : les résolu-



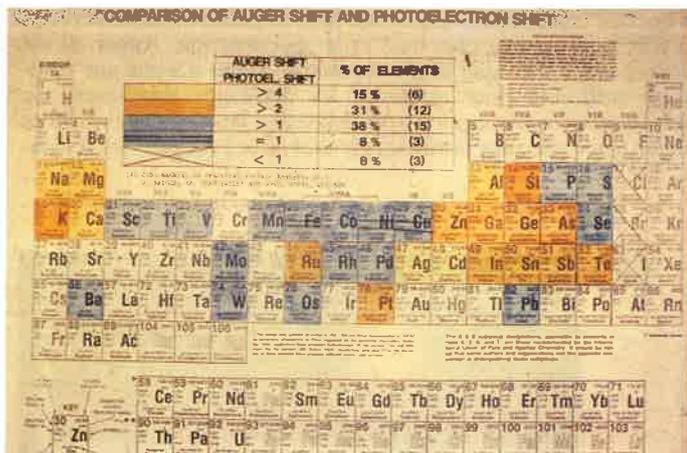


FIGURE 13. - Décalages chimiques : tableau de comparaison entre les valeurs observées par ESCA et par AES (document aimablement fourni par F. Pellerin, ISA-Riber).

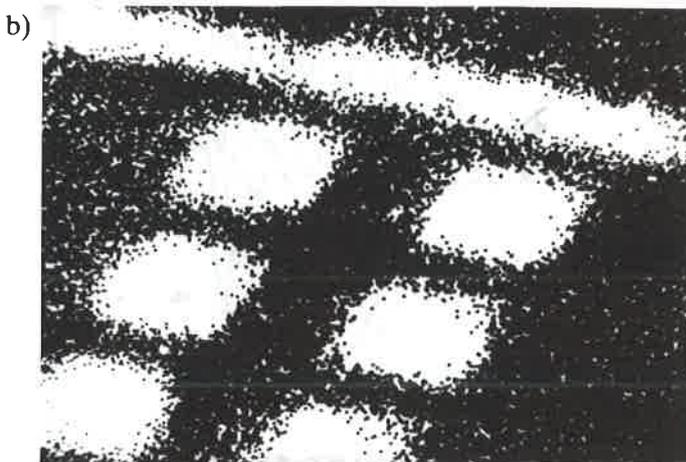
tions atteintes actuellement en spectrométrie Auger permettent de mesurer ces décalages dans la majorité des cas.

Dans le cas du silicium, si on regarde un pic lié à la transition KLL dont l'énergie est environ 1 600 eV, il y a 10 eV de décalage entre le pic du silicium pur et celui silicium oxydé dans la silice (fig. 14). La figure 15 montre l'utilisation de ces deux pics pour réaliser des images :

a) est l'image en électron secondaire d'une microstructure (la silice est en blanc et le silicium est en noir) où on a ménagé des fenêtres de 15 microns dans la silice qui permettent de voir le silicium ;

b) est la même image obtenue en utilisant le pic d'oxygène ;

c) est l'image du silicium pur, et



### Auger: Si KLL

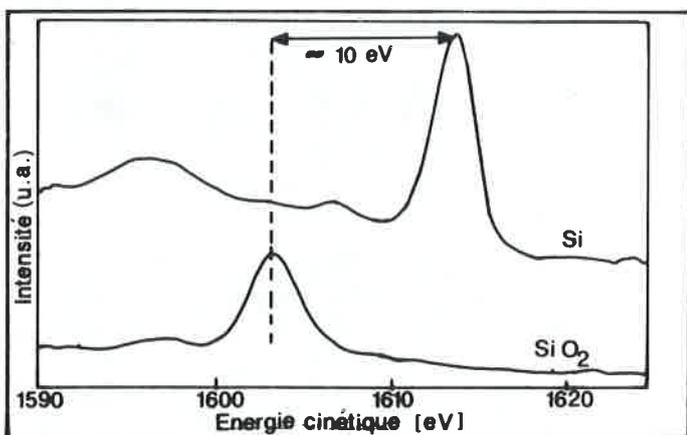
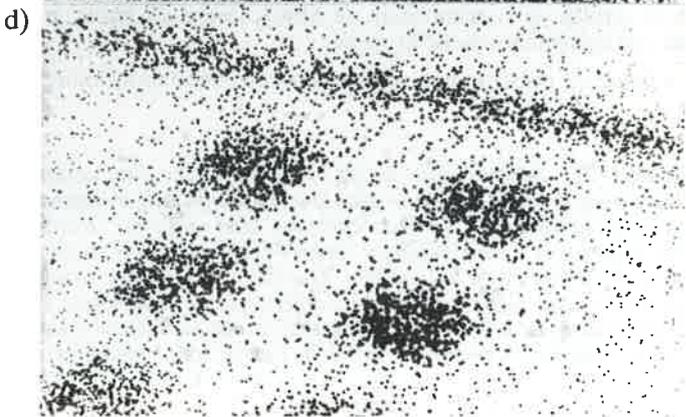


FIGURE 14. - AES : transition Si KLL dans le silicium et dans la silice (document aimablement fourni par F. Pellerin, ISA-Riber).

FIGURE 15. - Microscopie Auger : utilisation de la transition Si KLL pour réaliser des images. a : image en électron secondaire d'une microstructure (la silice est en noir et le silicium est en blanc) où on a ménagé des fenêtres de 15 microns dans la silice qui permettent de voir le silicium. b : même image obtenue en utilisant le pic d'oxygène. c : image de Si KLL correspondant au silicium pur et d : celle de Si KLL correspondant (document aimablement fourni par F. Pellerin, ISA-Riber).



d) celle du silicium oxydé. Il est ainsi possible d'utiliser les décalages chimiques en spectroscopie Auger et de réaliser des images du degré d'oxydation comme dans le cas présent.

### La photoémission X (XPS ou ESCA) et l'absorption X (méthodes duales)

Un autre exemple de méthodes duales est précisément fourni par l'XPS et l'absorption X (fig. 16). Ces techniques renseignent non seulement sur la composition chimique, mais également sur la liaison chimique puisque l'on peut atteindre une résolution en énergie de 100 meV. La figure 17 présente des seuils d'absorption X (input photon/output photon) pour divers composés du manganèse. Le seuil du manganèse se déplace en fonction de l'état d'oxydation. Il est possible d'utiliser cette propriété pour doser la quantité d'un élément suivant son degré d'oxydation ou sa valence. Cette technique a déjà été appliquée aux nouveaux composés supraconducteurs pour déterminer quelle est la proportion de  $Cu^+$ ,  $Cu^{2+}$  et  $Cu^{3+}$ . En effet, suivant un modèle couramment utilisé, les propriétés de ces supraconducteurs seraient liées à l'état de valence du cuivre. Le cuivre 3+ en tant que noyau localisé n'a cependant pas été clairement mis en évidence jusqu'à présent.

Dans le cas de mesures XPS, comme pour toutes les méthodes de surface, on doit considérer la question : la surface a-t-elle la même composition que le volume ? La figure 18 présente un spectre XPS de graphite : on observe un pic lié au niveau de cœur carbone 1s, et un pic lié à la transition Auger carbone KVV. Schématiquement, pour tout pic de niveau de cœur d'énergie de liaison E, il existe un pic Auger symétrique à une énergie cinétique voisine de E (fig. 19). Ce sont deux sources d'information relatives au même noyau, liées à des électrons d'énergies différentes, provenant donc de profondeurs moyennes différentes. Il est ainsi possible de reconstituer un profil de concentration à l'échelle de quelques monocouches. Cette

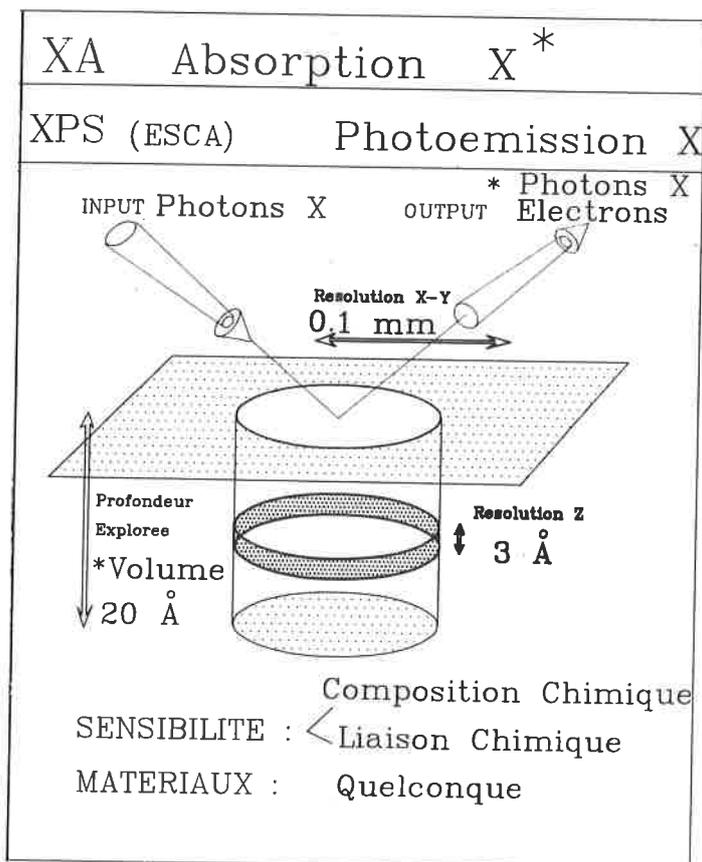


FIGURE 16. - Fiche d'identité de l'absorption X et de l'XPS.

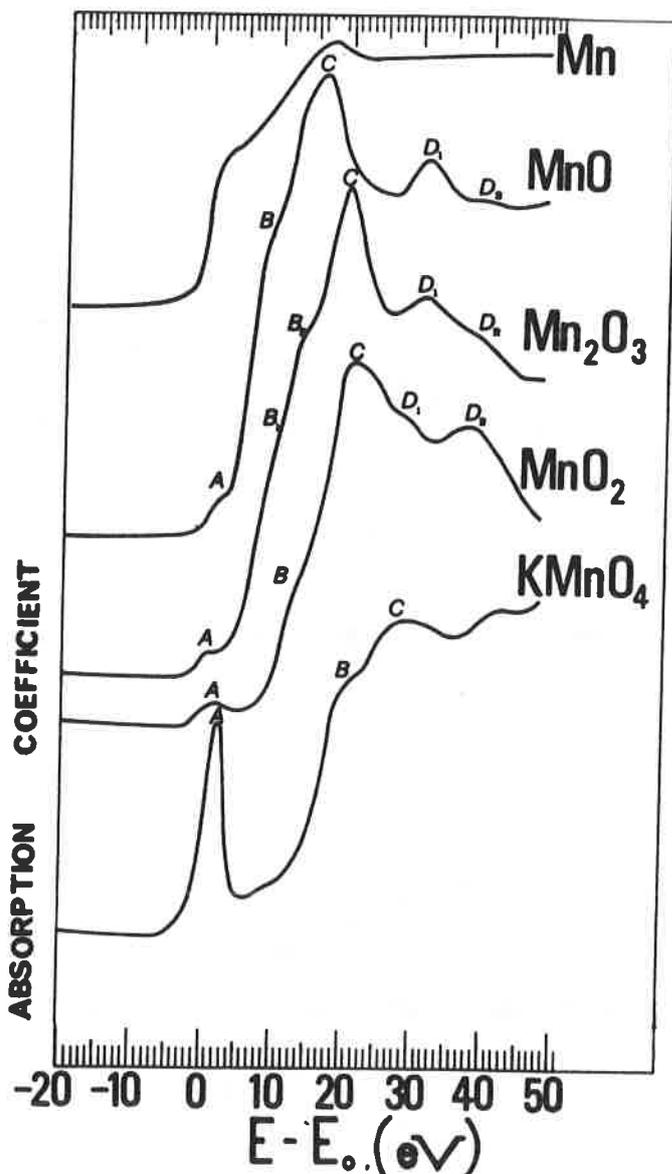


FIGURE 17. - Absorption X : seuil du manganèse dans différents composés (M. Belli et al., Solid State Commun., 1980, 35, 355).

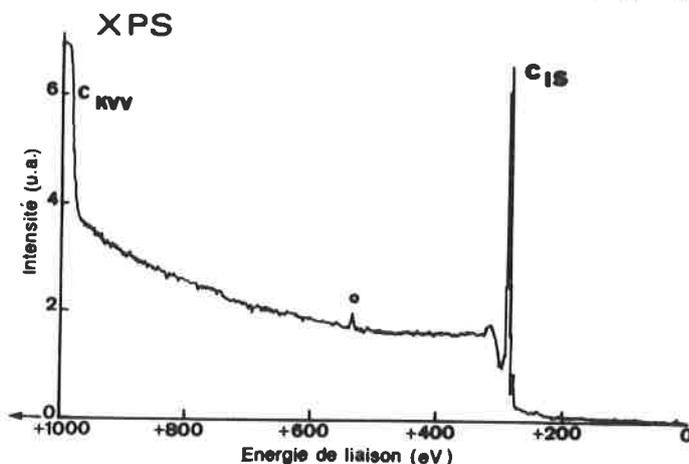


FIGURE 18. - XPS (ESCA) : spectre du graphite.

approche peut être utilisée également en spectroscopie Auger. La figure 20 présente la reconstitution du profil de concentration de  $MnCl_2$  dans les trois premières couches d'un composé d'insertion, pour sept points différents de la surface [3].

FIGURE 21. - Profil Auger-ESCA : quatre types d'information physique utilisables pour remonter à la profondeur d'où provient le signal. a : réduction de l'intensité d'une transition à concentration superficielle donnée. b : rapport de l'intensité de deux transitions d'un même atome (indépendant de la concentration superficielle). c : dépendance angulaire de l'intensité. d : intensité due aux pertes inélastiques (1<sup>re</sup> publication : *Physical Review B, Condensed Matter*, 3<sup>rd</sup> series, 1988, 38, 968).

On peut également utiliser la dépendance angulaire : des électrons émis en incidence rasante ont une plus grande sensibilité à la surface que des électrons émis en incidence normale. Un autre effet, moins souvent utilisé, est l'intensité de la traînée de pertes électroniques qui accompagne un pic de cœur. En effet, si un atome est sur la surface, le pic de cœur est parfaitement fin ; si maintenant il est situé en profondeur dans une matrice, il apparaît un front de pertes électroniques dont l'intensité dépend de la profondeur à laquelle est situé l'atome.

Ces effets sont en général utilisés séparément, mais il serait souhaitable de les utiliser simultanément pour reconstituer des profils qui seraient alors très fiables (fig. 21).

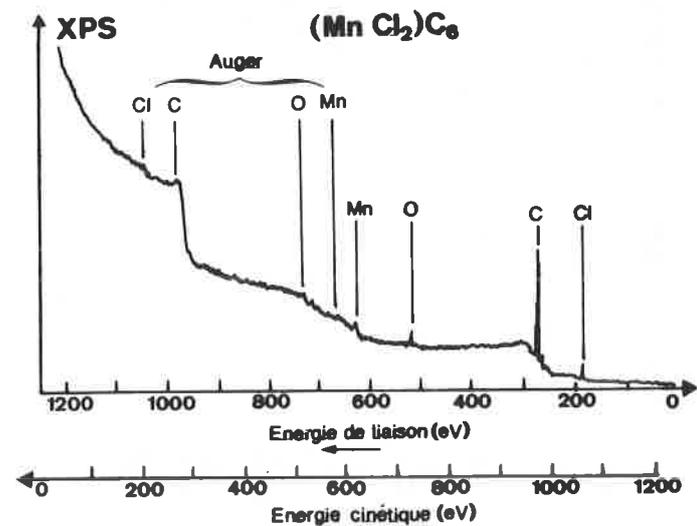


FIGURE 19. - Niveaux de cœur et transitions Auger : spectre XPS de  $(MnCl_2)C_6$ . Chaque élément présente deux pics caractéristiques : électrons photoémis à partir d'un niveau de cœur et électrons Auger.

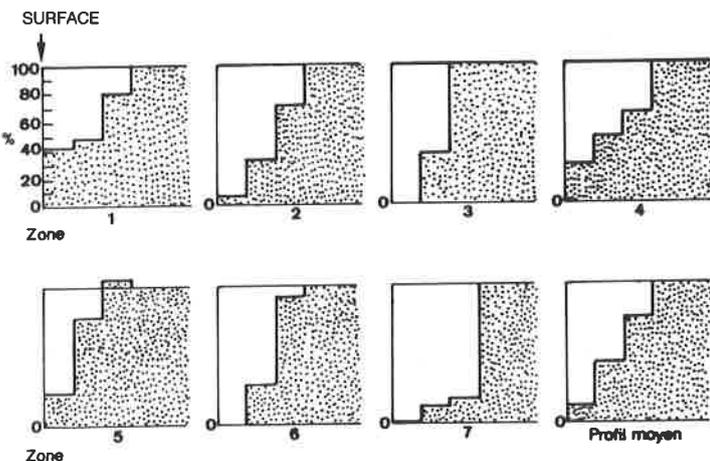


FIGURE 20. - Profil Auger-ESCA : reconstitution du profil de concentration de  $MnCl_2$  dans un composé d'insertion du graphite, à partir des intensités relatives des pics de cœur et des transitions Auger (fig. 19). (1<sup>re</sup> publication : *Physical Review B, Condensed Matter*, 3<sup>rd</sup> series, 1988, 38, 2, 972).

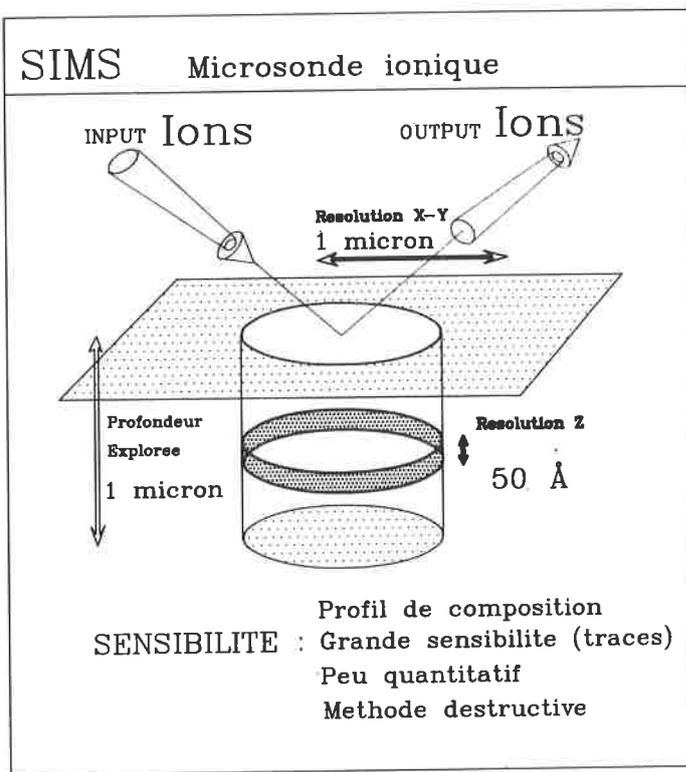
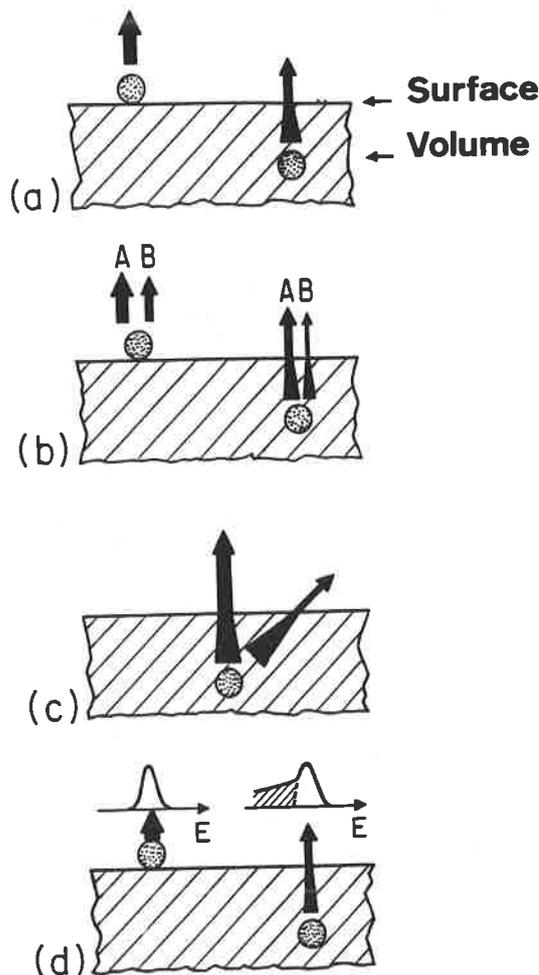


FIGURE 22. - Fiche d'identité de la microsonde ionique SIMS.

La résolution latérale de l'ESCA est de l'ordre du mm habituellement, mais certains systèmes focalisés à anode tournante permettent d'atteindre environ 10  $\mu\text{m}$ .

### La microsonde ionique (SIMS)

C'est une méthode destructive mais extrêmement sensible (fig. 22) : suivant les éléments, les limites de détection sont de l'ordre du ppm, mais peuvent atteindre le millième de ppm. La résolution en profondeur est de 50  $\text{\AA}$  environ. La résolution latérale peut atteindre 500  $\text{\AA}$  grâce à une sonde de type gallium liquide. La figure 23 présente un profil de concentration du bore dans le silicium, la concentration limite mesurée étant de l'ordre de  $10^{13}$  atomes par  $\text{cm}^3$  ! Si la sensibilité de cette méthode est remarquable, sa quantitativité n'est pas toujours absolue. La figure 24 montre un exemple un peu moins connu d'utilisation de la microsonde ionique ; il s'agit d'une glande digestive provenant d'une araignée de mer pêchée en baie de Seine [5]. La concentration de plutonium a été mesurée (de l'ordre de 100 ppm, c'est-à-dire assez importante), en cryodécapant la glande, puis en la fixant sur un substrat d'or. La figure 25 présente une glande thyroïde analysée par la même équipe dans les mêmes conditions.

### La rétrodiffusion Rutherford (RBS)

Le principe est de soumettre le matériau étudié à un faisceau

#### Profil SIMS

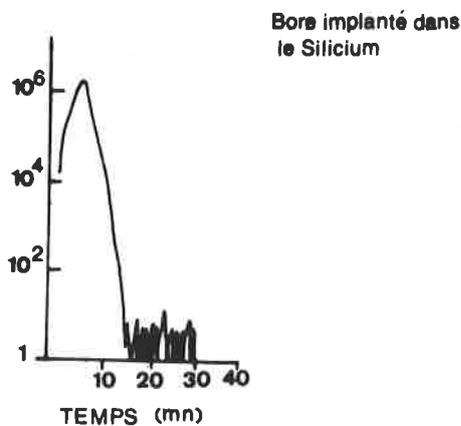


FIGURE 23. - SIMS : profil de bore implanté dans du silicium. La concentration la plus faible qui soit ici détectée correspond à  $4.10^{13}$  at/cm<sup>3</sup>, soit environ  $10^{-3}$  ppm (document aimablement fourni par F. Pellerin, ISA-Riber).



FIGURE 24. - SIMS : application à la recherche sur la pollution des organismes marins. Concentration du <sup>239</sup>Pu dans une araignée pêchée en baie de Seine (réf. [8]).

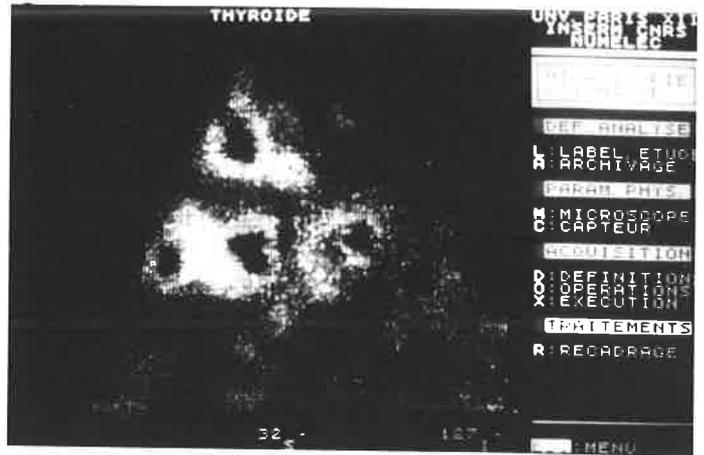


FIGURE 25. - SIMS : application médicale. Concentration du <sup>32</sup>S dans une glande thyroïde (réf. [8]).

d'ions, puis d'analyser l'énergie des ions rétrodiffusés (fig. 26). L'énergie des ions incidents étant élevée, de l'ordre du MeV, le processus d'interaction est simple à décrire : les chocs sont suffisamment rapides pour qu'un seul atome soit concerné ; un formalisme du type boules de billard est alors parfaitement suffisant pour rendre compte des interactions (fig. 27). La résolution spatiale typique est de quelques centaines de microns \*. La figure 28 montre une application de cette méthode à du graphite recouvert de silice et d'or ; le carbone et l'or ont des masses atomiques très différentes, ce qui produit un décalage important. L'on observe de fines couches d'oxygène, de silicium et d'or. La figure 29 présente un autre exemple : une lame mince d'alumine de 2 000  $\text{\AA}$  d'épaisseur. Le RBS est une très bonne méthode pour établir des profils quantitatifs.

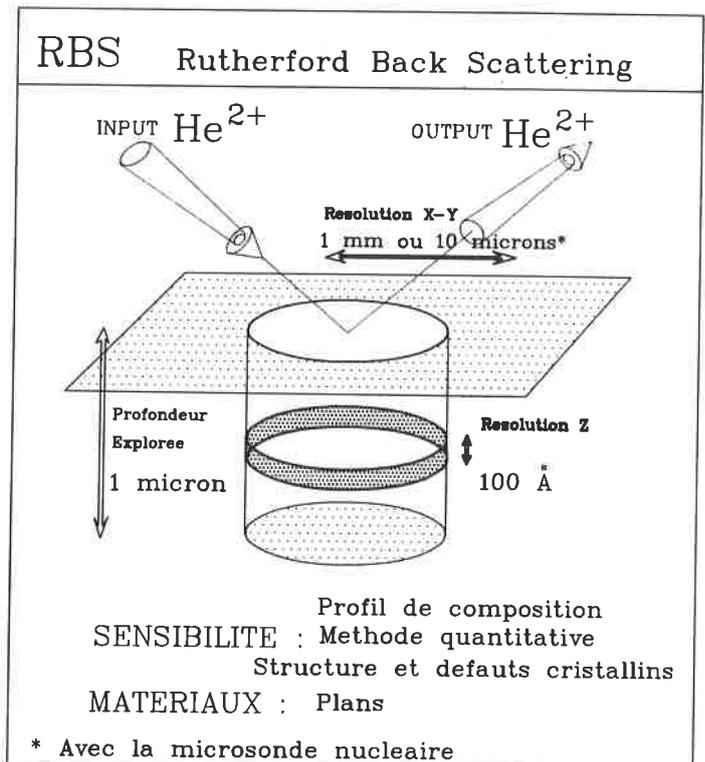


FIGURE 26. - Fiche d'identité de la rétrodiffusion Rutherford (RBS).

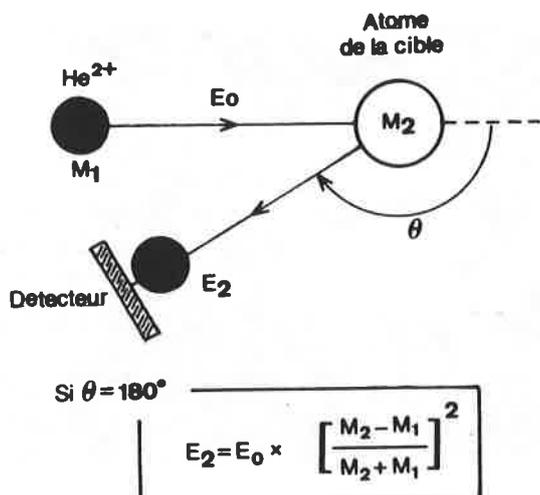


FIGURE 27. - RBS : principe de la mesure.

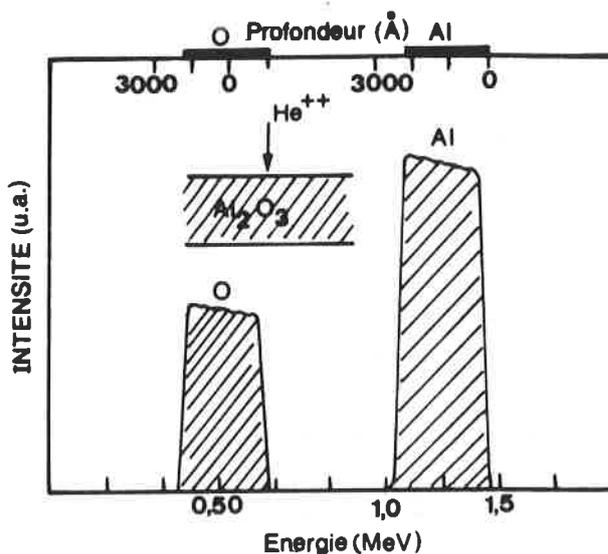


FIGURE 29. - RBS : profil de concentration de Al et O dans une lame mince d'alumine de 2 000 Å d'épaisseur (F. Pellerin, Riber).

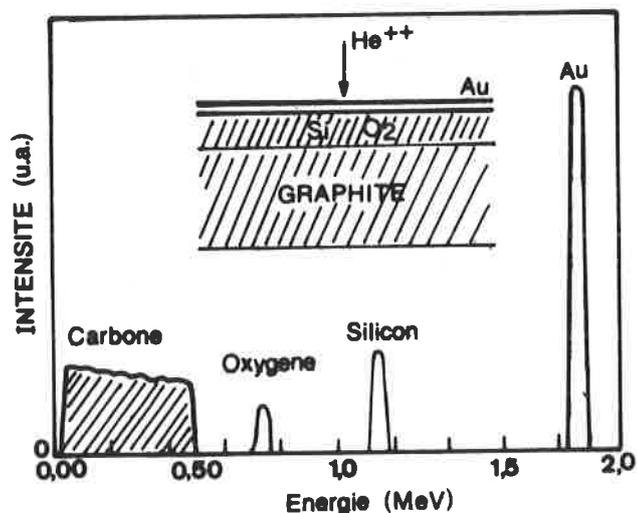


FIGURE 28. - RBS : application à du graphite recouvert de silice et d'or ; le carbone et l'or ont des masses atomiques très différentes ce qui produit un décalage important. L'on observe de fines couches d'oxygène, de silicium et d'or (F. Pellerin, Riber).

## Méthodes de structure

### La structure fine de l'absorption X (EXAFS) et la méthode duale (SEXAFS)

Cette méthode est fondée sur l'utilisation des interférences de la fonction d'onde de l'électron excité, dues à la présence des atomes voisins (fig. 30) ; le rayonnement incident est en général constitué de photons X, et l'on peut détecter soit des photons X - c'est alors l'EXAFS, une méthode de volume basée sur l'absorption X -, soit des électrons - des électrons Auger ou d'autres types d'électrons secondaires -, et c'est une méthode de surface dénommée SEXAFS. La figure 31 présente des spectres typiques. Le seuil d'absorption X est représenté suivant la polarisation du champ et l'inclinaison de l'échantillon. Au voisinage immédiat du seuil (0 à environ 30 eV), l'absorption renseigne sur la structure électronique des états vides (XANES), tandis que plus loin du seuil (de 30 à quelques centaines d'eV) c'est le signal EXAFS qui informe sur la position et la distance des atomes pre-

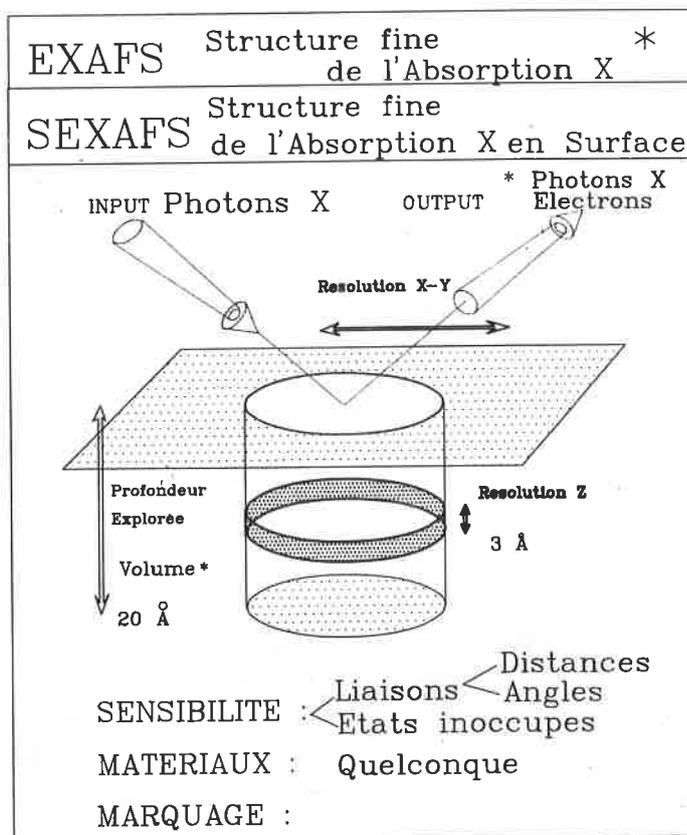


FIGURE 30. - Fiche d'identité de l'EXAFS et du SEXAFS.

miers voisins. La figure 32 présente comme exemple le cas d'un atome inséré dans du graphite, où trois types de liaisons avec le carbone C1, C2, C3 sont mises en évidence [6]. Les intensités varient très nettement suivant l'angle de détection, ce qui permet de calculer les angles que font les liaisons avec l'axe c du matériau. Les angles déduits sont 30°, 45° et 51°, à comparer à 27°, 45° et 53° effectivement observés dans le matériau.

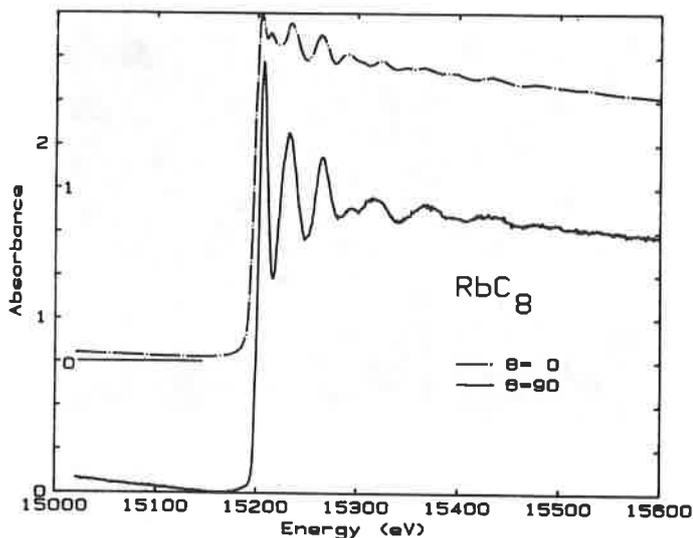


FIGURE 31. - EXAFS et XANES : seuil d'absorption X du rubidium dans le composé d'insertion  $RbC_8$  représenté suivant la polarisation du champ et l'inclinaison de l'échantillon. Au voisinage immédiat du seuil (0 à environ 30 eV), l'absorption renseigne sur la structure électronique des états vides (XANES), tandis que plus loin du seuil (de 30 à quelques centaines d'eV) c'est le signal EXAFS qui informe sur la position et la distance des atomes premiers voisins.

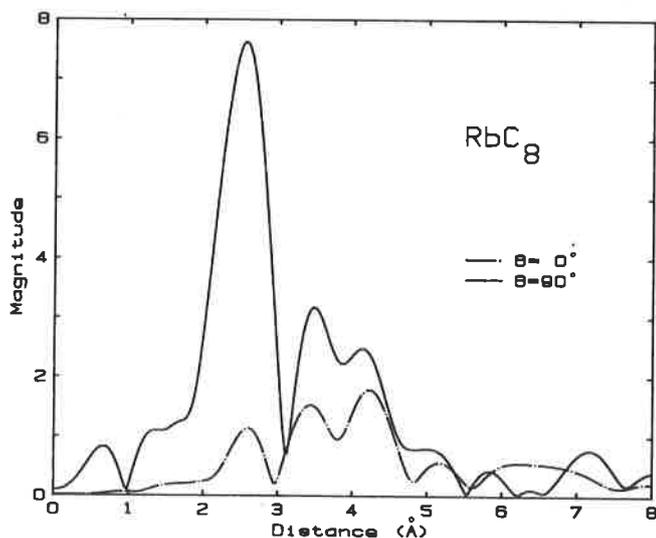


FIGURE 32. - EXAFS : atome Rb inséré dans du graphite, où trois types de liaisons avec le carbone sont mises en évidence. Les intensités varient très nettement suivant l'angle de détection ce qui permet de calculer les angles que font les liaisons avec l'axe c du matériau. Les angles déduits sont  $30^\circ$ ,  $45^\circ$  et  $51^\circ$  à comparer à  $27^\circ$ ,  $45^\circ$  et  $53^\circ$  effectivement observés dans le matériau.

### La microscopie tunnel (STM)

Cette méthode, le dernier exemple de méthode intrinsèque d'étude des surfaces, connaît une croissance exponentielle de par ses applications. Il faut mentionner qu'elle est utilisable pour les interfaces solide/gaz, mais en principe également pour les liquides, bien que cela soulève de nombreuses questions (fig. 33). Cette méthode peut fournir des informations tant sur la structure atomique de l'interface que sur les propriétés électroniques de l'interface. Il est à la limite possible de faire la spectroscopie d'un matériau à partir du courant extrait d'un seul atome de la surface.

Le principe est simple et bien connu : une pointe métallique très fine est placée face à l'échantillon ; on déplace soit la pointe, soit l'échantillon (sur la figure 34, c'est l'échantillon qui est déplacé par des céramiques piézoélectriques) et l'on trace la distance d'équilibre entre la pointe et l'échantillon en fonction de la position latérale de la pointe (on fonctionne en général à courant constant dans la pointe).

La figure 35 a présente une surface d'or [100] sur laquelle apparaissent des marches monoatomiques parfaitement résolues. La résolution peut atteindre verticalement le centième d'angström. L'échelle de la figure 35 a est très dilatée verticalement par rapport à l'échelle latérale. Ce type de spectroscopie permet de mettre en évidence directement des processus superficiels qui n'avaient jamais été clairement démontrés (ou même jamais envisagés). La figure 35 b illustre le cas de l'adsorption du soufre sur le cuivre (11,1,1). Cette face vicinale présente des marches régulièrement espacées, qui subissent un *facetage* (elles prennent une forme de ligne brisée) sous l'effet de l'adsorption de soufre. En effet, les sites d'adsorption à la lisière des marches comportent plus de voisins cuivre, et sont donc très favorables : le système adopte une nouvelle configuration pour minimiser son énergie libre en surface [9].

Un résultat spectaculaire de cette technique est l'élucidation de la surstructure  $7 \times 7$  que présente la face [111] du silicium. Cette structure est restée pendant longtemps une énigme ; elle pré-

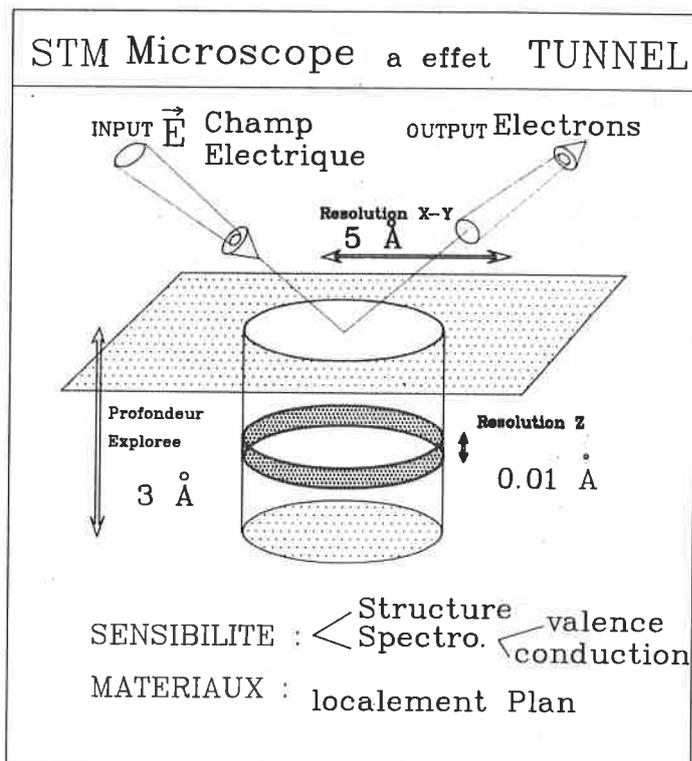


FIGURE 33. - Fiche d'identité du microscope à effet tunnel (STM).

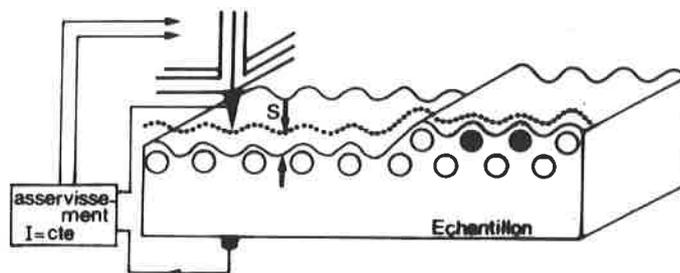


FIGURE 34. - STM : principe de la mesure.

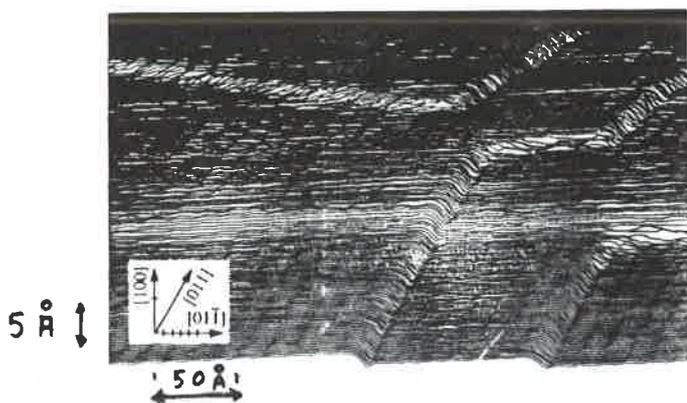


FIGURE 35 a. - STM : marches monoatomiques sur un plan  $|100|$  d'un cristal d'or (IBM J. of Research and Development, 1986, 30, p. 357, fig. 3).

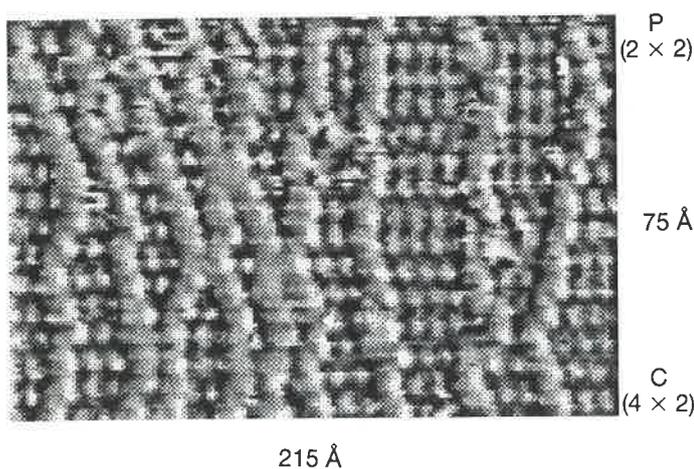
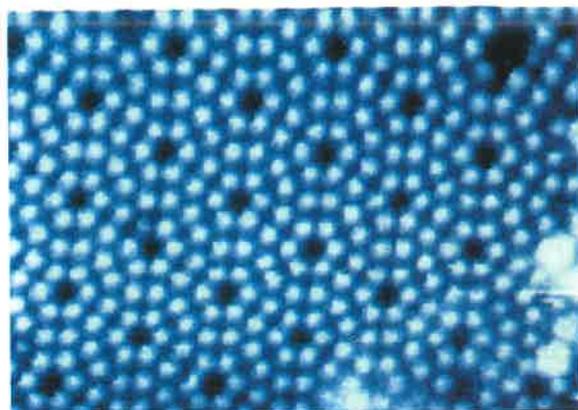


FIGURE 35 b. - STM : L'adsorption du soufre sur le cuivre (11.1.1). Cette face vicinale présente des marches régulièrement espacées, qui subissent un facettage (elles prennent une forme de ligne brisée) sous l'effet de l'adsorption de soufre. En effet, les sites d'adsorption à la lisière des marches comportent plus de voisins cuivre, et sont donc très favorables : le système adopte une nouvelle configuration pour minimiser son énergie libre en surface [9].

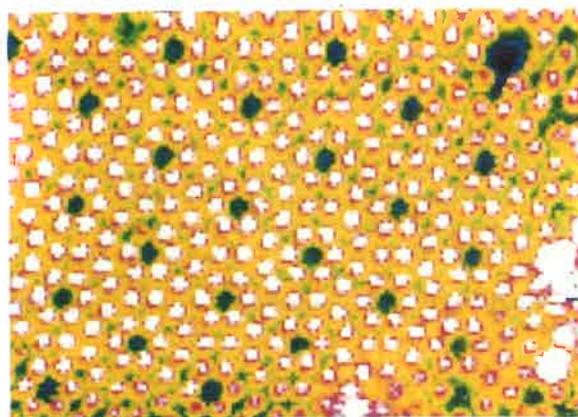
sente un diagramme de diffraction d'électrons lents  $7 \times 7$ , c'est-à-dire que la surface comporte une supermaille de 49 atomes. La figure 36 présente des images directes obtenues sur une surface de silicium de ce type, où chaque tache blanche représente un adatome (un atome de surface), les couronnes violettes représentent des hexagones dilatés par rapport au volume, et les points verts représentent les atomes de volume [7]. On a donc ici confirmation d'un modèle qui existait, avec de nombreuses informations supplémentaires.

La figure 37 présente un calcul dû à Lang, qui montre que le courant tunnel provient principalement de l'atome adsorbé (ici, un atome de sodium). On peut montrer que la dérivée du courant par rapport à la tension est proportionnelle à la densité d'états occupés ou inoccupés suivant le signe de la polarisation. La figure 38 a présente un signal obtenu dans le cas de l'or  $|111|$ , comparé à la densité d'état calculée. La figure 38 b présente des

FIGURE 38. - STM : on peut montrer que la dérivée du courant par rapport à la tension est proportionnelle à la densité d'états occupés ou inoccupés suivant le signe de la polarisation. a : signal obtenu dans le cas de l'or  $|111|$ , comparé à la densité d'état calculée. b : résultats obtenus dans le palladium. La densité d'états observée à la surface, au voisinage d'un atome donné, peut être sensiblement différente de celle du matériau en volume (IBM J. of Research and Development, 1986, 30, p. 414, fig. 2 et fig. 3).



(a)



(b)

FIGURE 36. - STM : élucidation par visualisation directe de la célèbre structure  $7 \times 7$  présentée à l'équilibre par le plan  $|111|$  du silicium (IBM J. of Research and Development, 1986, 30, p. 400, fig. 6). ● Si Adatome ; ● Si Atome de volume.

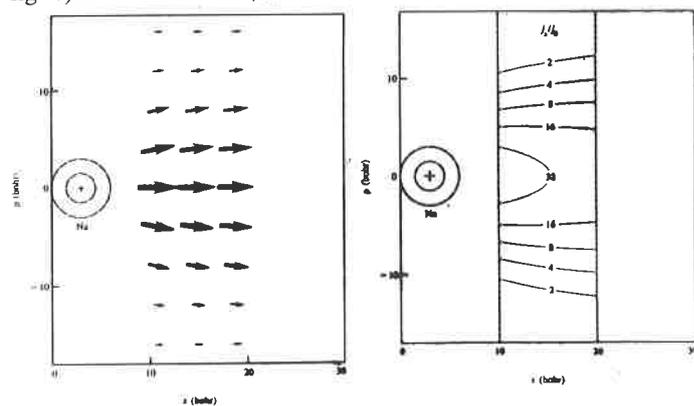
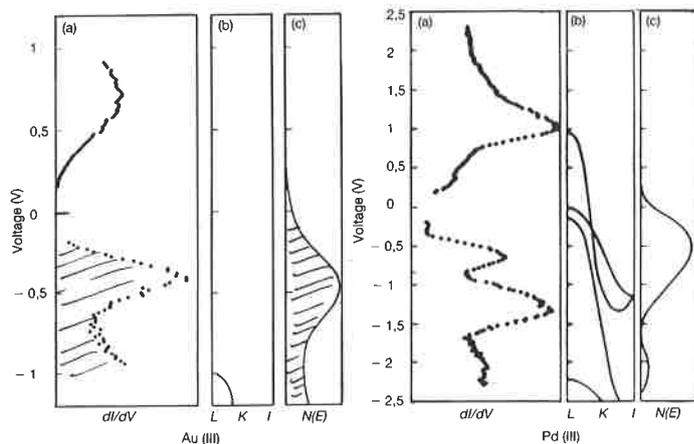


FIGURE 37. - STM : calcul suivant lequel le courant tunnel provient principalement de l'atome adsorbé (ici un atome de sodium) (IBM J. of Research and Development, 1986, 30, p. 377, fig. 4).



résultats obtenus dans le palladium. La densité d'états observée à la surface, au voisinage d'un atome donné, peut être sensiblement différente de celle du matériau en volume. On possède ainsi un moyen d'étude spécifique des propriétés électroniques locales de la couche superficielle d'un solide.

La figure 39 présente un virus bactériophage observé par spectroscopie tunnel [8]. Sa taille est d'environ 400 Å. Il est ainsi possible d'observer des objets biologiques par STM : les utilisations biologiques de cette technique semblent se développer actuellement.

Ce trop bref aperçu de quelques possibilités associées à la microscopie tunnel montre cependant que nous devons nous attendre à un développement et à des extensions du STM dans les prochaines années. De nombreuses études physiques ou chimiques des surfaces sont maintenant possibles, ouvrant ainsi de nouveaux champs ou recoupant de façon nouvelle des travaux antérieurs. Mais il y a plus ! Le principe du balayage spatial à l'échelle atomique peut être transposé en principe à d'autres types de sondes. Par exemple, des sondes mécaniques permettent déjà de réaliser de la microscopie à force atomique, des sondes chimiques pourraient permettre de recueillir ou d'implanter localement quelques atomes bien définis (micropipette), des sondes lumineuses issues d'un micro-orifice pourraient permettre une microscopie optique dont la résolution ne serait pas limitée par la longueur d'onde ou même des sondes permettant d'inscrire une information locale en surface.

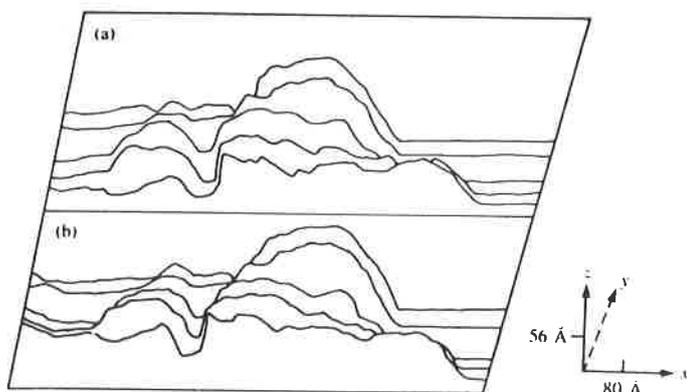
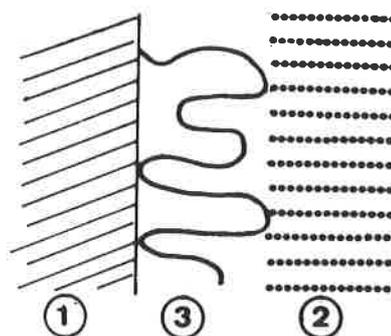


FIGURE 39. - STM : virus bactériophage observé par spectroscopie tunnel [8]. Sa taille est d'environ 400 Å (IMB J. of Research and Development, 1986, 30, p. 383, fig. 3).

## Méthodes d'analyse de volume appliquées à l'étude d'une surface

### Les méthodes de résonance appliquées à l'étude de l'interface silice-liquide

Dans ce cas, la résonance magnétique nucléaire utilise les noyaux suivants : le proton, le carbone 13 et le silicium 29 ; la RPE utilise des radicaux nitroxydes. La silice du substrat est soit de la silice de combustion, soit de la silice de précipitation, avec dans les deux cas une surface spécifique d'environ 300 m<sup>2</sup> par gramme. Dans la mesure où l'on dispose de groupements ou de radicaux "intéressants", sur le substrat, sur une couche adsorbée éventuelle, ou dans le solvant, il est possible d'avoir accès à des propriétés de molécules ou d'atomes présents dans chacune de ces phases (fig. 40). On mesure le temps de relaxation pour une espèce donnée ; on observe, dans le cas présent, deux types de temps de relaxation qu'on associe à deux espèces de chaînons dans la couche de polymère adsorbée\*.



Composition et structure des interfaces signaux spécifiques de la zone interfaciale

FIGURE 40. - RMN et RPE : ces techniques fournissent des informations sur les atomes présents dans chacune des trois phases en présence, le substrat (1), le solvant (2) et la phase adsorbée (3).

On peut caractériser le substrat lui-même : sur le substrat, les groupements OH peuvent, soit être isolés, soit être en bosquets ; cette information intéressante peut être obtenue par polarisation croisée entre le proton et le silicium. Il est ainsi possible de savoir quelle est la concentration respective de ces différents groupements.

Une autre information intéressante est constituée par le nombre de ponts siloxanes, de silanols, de silanols hydratés ; il faut souligner la difficulté de distinguer des silanols voisins, et des silanols jumeaux (ou géminés), c'est-à-dire liés au même silicium : il existe très peu de méthodes qui permettent de faire la différence entre ces deux types de groupements ; la spectroscopie infrarouge est par exemple incapable de les identifier (fig. 41).

Le principe de la méthode est l'étude de la polarisation croisée fondée sur le couplage entre le proton et, soit le carbone 13, soit

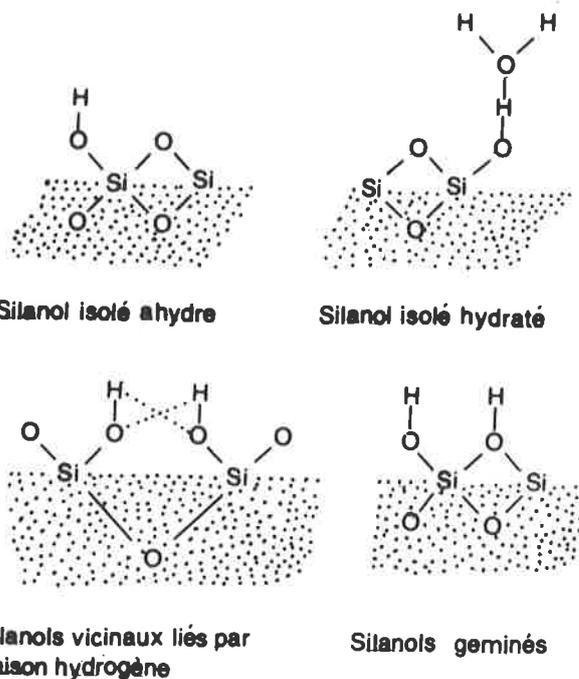


FIGURE 41. - RMN et RPE : possibilité de distinguer les ponts siloxanes et les silanols, silanols hydratés, isolés ou géminés (réf. [10]).

\* Il faut noter que la résolution latérale (habituellement, quelques centaines de microns) atteint environ 1 µm pour les microsondes nucléaires, telles que celle du laboratoire Pierre Sûte au CEN Saclay.

le silicium 29 ; une méthode de "double pesée" comparant les mesures avec polarisation croisée, puis sans polarisation croisée, permet une détermination très claire de la concentration de silicium comportant des groupements silanols géminés, des silanols isolés, ou des groupements siloxanes (fig. 42).

Pour l'étude de la couche adsorbée, on peut soit greffer, soit adsorber une chaîne qui sera étudiée en RMN soit par le carbone 13, soit par le proton. Elle sera marquée par des radicaux nitroxydes pour l'étude par RPE. L'étude a été faite ici pour des chaînes relativement courtes marquées à leur extrémité, mais on peut très bien concevoir de greffer le radical à n'importe quel point de la chaîne et donc de s'intéresser au comportement d'un groupement quelconque de la chaîne. L'interprétation des mesures est la suivante : le temps de relaxation des chaînons en solution est court (mouvement libre) tandis que celui des chaînons adsorbés est long (mouvement entravé) [10]. Il est ainsi possible de mesurer la quantité de chaînons marqués qui sont soit adsorbés, soit en solution (fig. 43). Le résultat est présenté ici, le spectre observé est un spectre composite que l'on peut reconstituer par simulation. On en extrait les populations de chaînons en solution et de chaînons adsorbés pour l'extrémité de la chaîne. Il

est par ailleurs possible de faire une étude thermodynamique en fonction du solvant, en fonction de la température ; on dispose ainsi un moyen d'étude puissant.

### L'ellipsométrie

Le type de marquage utilisé est, dans ce cas, l'indice de la couche superficielle. La figure 44 présente des résultats récents obtenus au LEP (Laboratoire d'électronique Philips) par une équipe du Collège de France pour étudier l'étalement d'une goutte de liquide [11]. La taille de la zone étudiée est d'environ deux centimètres sur deux centimètres, et l'épaisseur maximale est de 600 Å. On a porté en ordonnée  $\cos \Delta$ , quantité mesurée en ellipsométrie qui est sensiblement proportionnelle à l'épaisseur. La goutte ne s'écrase pas comme un volcan à son sommet ainsi que pourrait le laisser penser la figure. Cet effet est dû à la variation non linéaire de  $\cos \Delta$  dans cette gamme. Il faut souligner que l'ellipsométrie est ici utilisée comme méthode d'imagerie, avec une résolution de l'ordre de dix microns au carré, tout à fait suffisante dans les problèmes comme celui-ci.

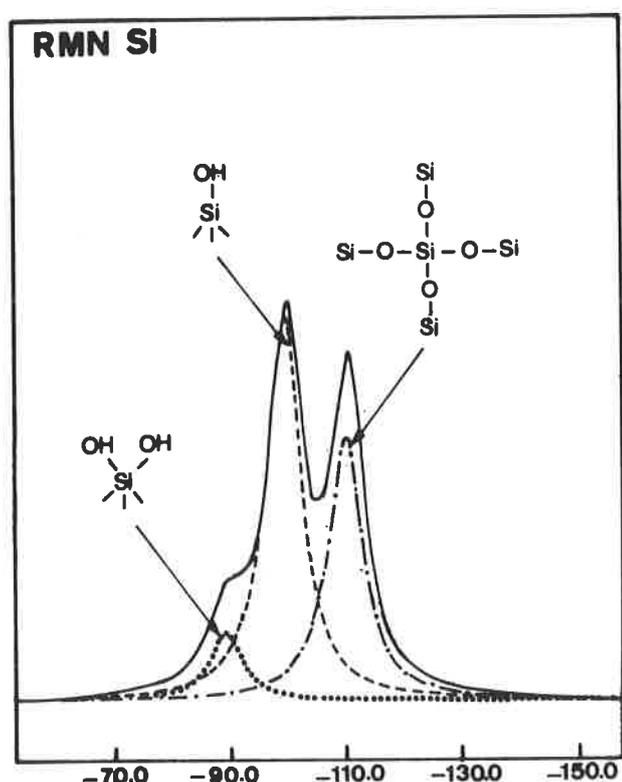
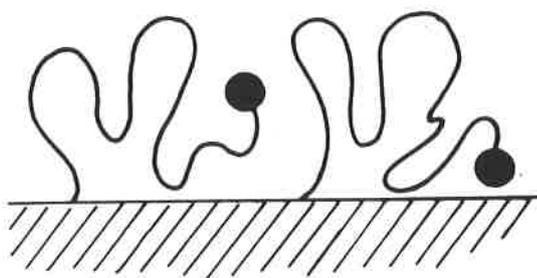


FIGURE 42. - RMN et RPE : le pic du  $^{29}\text{Si}$ , suivant que l'on utilise ou non la polarisation croisée, permet d'identifier les siloxanes, ainsi que les silanols isolés ou géminés (réf. [10]).



Modèle à deux états

FIGURE 43. - RMN et RPE : identification des chaînons dont l'extrémité est ou non adsorbée (réf. [10]).

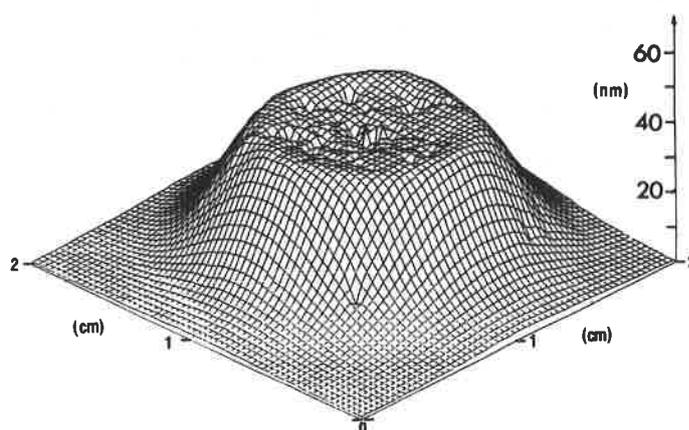


FIGURE 44. - Ellipsométrie : image tridimensionnelle d'une goutte de liquide étalée sur un plan (réf. [11]).

Un autre exemple également tiré des travaux du LEP : l'ellipsométrie cinétique *in situ* [12]. Elle permet d'enregistrer en temps réel la croissance de couches ultrafines (d'épaisseur nanométrique) réalisées par pulvérisation cathodique (fig. 45). Pour un composé homogène, la trajectoire est liée à l'indice optique, et l'abscisse sur cette trajectoire permet de déterminer l'épaisseur déposée. La précision de la mesure est de l'ordre du centième de nanomètre en épaisseur, et du pourcent en composition. Il est de plus possible de déterminer les processus de formation des interfaces par l'analyse des trajectoires au début des dépôts, et d'identifier ainsi des processus de diffusion, d'érosion, de compactage ou même une réaction chimique. Sur la figure 45, une partie de la croissance d'une multicouche rhodium/carbone est présentée. La diffusion du carbone dans le rhodium (0,5 nm) est suivie du lissage du rhodium par le carbone, puis de la croissance du carbone de faible rugosité. Quand la couche atteint 3,2 nm de carbone, le dépôt de rhodium commence par le compactage du carbone et se poursuit par une croissance homogène de rhodium (2 nm). Ces processus se reproduisent tout au long de l'empilement.

### Conclusion

En conclusion, le monde des techniques d'étude de surface est particulièrement diversifié. On y trouve pour l'essentiel les mêmes principes physiques et les mêmes objectifs que pour l'étude des propriétés de volume, avec, de surcroît, l'imbrication, parfois profonde, d'informations relatives à la surface et au volume du matériau étudié. Il serait ainsi illusoire de tenter de

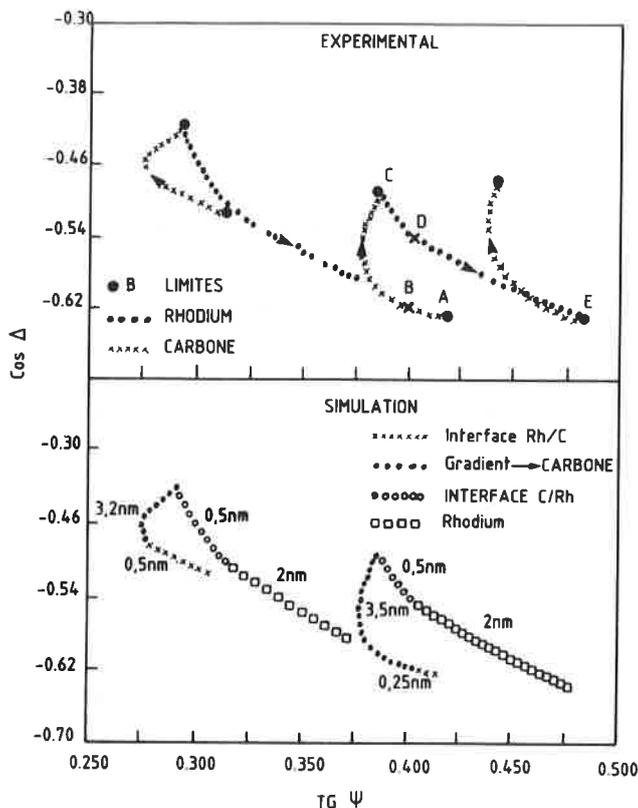


FIGURE 45. - Ellipsométrie : trajectoires correspondant à la croissance de multicouches rhodium/carbone (réf. [12]) :  
 A-B Diffusion de C dans Rh,  
 B-C Lissage du Rh puis croissance du C,  
 C-D Compactage du C,  
 D-E Croissance du Rh.

résumer l'ensemble de ces méthodes par quelques images et quelques règles schématiques.

Tout dépend de l'objectif poursuivi : il peut s'agir soit d'utiliser une technique largement éprouvée pour une mesure de routine, soit de rechercher une information qui nécessite une analyse en profondeur adaptée à la spécificité de la situation.

Exemples de situations de routine :

- analyse chimique quantitative et profil par RBS,
- analyse chimique semi-quantitative par ESCA ou Auger,
- analyse chimique semi-quantitative et profil par SIMS.

Exemples de situations spécifiques :

- analyse chimique quantitative par ESCA ou Auger (voir par exemple la réf. [3]),
- détermination d'une structure locale par EXAFS, etc.

Les mesures du type routine sont une minorité, souvent parce qu'il est délicat d'attribuer, a priori, une information à une région précise du voisinage de la surface. Dans la majorité des cas, il faut se constituer des étalons, rechercher la valeur de paramètres physiques non tabulés, et vérifier la pertinence des descriptions utilisées dans la situation spécifique considérée. Toute méthode a ses limites, et l'on a trop souvent tendance à les oublier dès qu'elle est devenue routine : on étend indûment le champ de validité et les interprétations. C'est, par exemple, le cas de l'analyse chimique ESCA ou Auger sur les systèmes commerciaux, dont les logiciels d'analyse quantitative sont aussi ambitieux dans leurs objectifs que rudimentaires dans leurs performances.

Pour bénéficier de la diversité considérable des méthodes qui apparaissent actuellement, il est nécessaire d'examiner en détail

les situations physiques. L'exemple de la microscopie à effet tunnel illustre parfaitement ceci : ce n'est pas une méthode de routine, mais quelle richesse d'approches nouvelles pour les surfaces !

*Remerciements* : Je souhaite remercier particulièrement Gilbert Schorsch et Daniel Marchand pour de nombreuses discussions et suggestions concernant le fond et la forme de cet article.

## Références

- [1] M. Laguës, D. Marchand et C. Frétygny, *Synthetic Metals*, **1985**, *12*, 263.
- [2] M. Laguës, J.E. Fischer, D. Marchand et C. Frétygny, *Solid State Commun.*, **1988**, sous presse.
- [3] M. Laguës, X. Hao et M.S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B*, **1988**, *38*, 967.
- [4] M. Laguës, D. Marchand et A.P. Legrand, *Phys. of Intercalation Compounds, Sol. State Sci.*, **1981**, *38*, 49.
- [5] C. Chassard-Bouchaud, Int. Symp. on Microchemical Techniques, Anvers, 25-29 août **1986**.
- [6] D. Bonnin, J. Bouat, P. Kaiser, C. Frétygny et F. Beguin, *J. Physique - Colloque C8*, **1986**, *47*, 865.
- [7] G. Binnig, H. Rohrer, F. Salvan, Ch. Gerber et A.M. Baro, *Surface Science*, **1985**, *152*, 17.
- [8] A.M. Baro, R. Miranda, J. Alaman, N. Garcia, G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber et J.L. Carrascosa, *Nature*, **1985**, *315*, 253.
- [9] S. Rousset, S. Gauthier, O. Siboulet, W. Sacks, M. Belin, et J. Klein, *Phys. Rev. Lett.*, **1989**, *63*, 1265.
- [10] A.P. Legrand, H. Hommel et L. Facchini, *Bull. Soc. Fr. Sci.*, **1985**, *6*, 1103 ; A.P. Legrand, *J. Chimie Physique*, **1987**, *84*, 1209.
- [11] L. Léger, M. Erman, A.M. Guinet-Picard, D. Ausséré et C. Stazieulle, *Phys. Rev. Lett.*, **1988**, *60*, 2390 ; L. Léger *et al.*, *Rev. Phys. Appl.*, **1988**, *23*, 1047.
- [12] Ph. Houdy, *Rev. Phys. Appl.*, **1988**, *23*, 1653.

## Bibliographie sur les méthodes d'étude des surfaces

- [13] Characterization of solid surfaces, P.F. Kane et G.B. Larabee. Plenum, New York (NY),
- [14] Handbook of surfaces and interfaces, L. Dobrzinsky, Garland, **1978**.
- [15] Chemistry and physics of solid surfaces, R. Vanselow et R. Howe, Springer Verlag, Heidelberg, **1986**.
- [16] Electron spectroscopy for surface analysis, H. Ibach, Springer Verlag, Heidelberg, **1977**.
- [17] Photoemission and the electronic properties of surfaces, B. Feuerbacher, B. Fitton et R.F. Willis, Wiley, Chichester, **1978**.
- [18] Practical Surface Analysis by Auger and XPS, D. Briggs et M.P. Seah, Wiley, Chichester, **1983**.

## Annexes

voir ci-après

\* Le travail présenté a été effectué en liaison avec les laboratoires Rhône-Poulenc.

# Annexes

TABLEAU III.

Sonde	Signal	e <sup>-</sup>	Ions	Atomes	Photons	Courant
e <sup>-</sup>	AEM AES EELS EIS EELS ELS HEED HREELS HREM HRTEM ILEED ILS LEED LEELS RHEED SEE SEM STEM TEM		EIID ESDI ESDIAD	ESDN SDMM	BIS CIS EDX EM EPMA LEEIXS	SEM
Ions	SLEEP		ICISS ISS LEIS RBS SIMS SIIMS	IMMA INS ISD SNMS	IEX IIRS IIXS NRS PIXE	
Atomes				FABMS MBRS MBSS	NIRS SCANIR	
Photons	ARPEFS ARPES ARUPS PEM PES SEXAFS SXAPS SXES UPS XEAPS XES XPS (ESCA)			LAMMA PD	ATR CL Ellipso EXAFS IRS LMP NEXAFS RAIR Raman XANES XES XRF	
Champ	AEAPS APS DAPS FEEM FEES FEM STM STS	FIM FIS		FDM FDS GDMS	GDOS	CPD SC
Température	TE			FD TPD TPR		

## Lexique

**Utilisation :** *A* analyse  
*E* structure électronique  
*S* structure  
*P* phonons  
*T* thermodynamique

Sigle	Util.	Signification
AEAPS	A	Auger Electron Appearance Potential Spectroscopy
AEM	A	Auger Electron Microscopy*
AES	A	Auger Electron Spectroscopy*
AIM	T	Adsorption Isotherm Measurements
APS	E	Appearance Potential Spectroscopy
ARPEFS	E	Angle Resolved PhotoEmission Extended Fine Structure
ARPES	E	Angle Resolved Photo Emission Spectroscopy*
ARUPS	E	Angle Resolved UV Photoemission Spectroscopy*
ASW	P	Acoustic Surface Wave Measurements
ATR	E	Attenuated Total Reflectance
BIS	E	Bremstrahlung Isochromat Spectroscopy
CIS	E	Characteristic Isochromat Spectroscopy
CL	E	CathodoLuminescence
CPD	E	Contact Potentiel Difference
DAPS	E	Disappearance Potential Spectroscopy
EDX (EPMA)	A	Electron Desexcitation X-ray Microprobe
EIID	A	Electron Induced Ion Desorption
EIS	A	Electron Impact Spectroscopy
ELS (EELS)	AE	Electron Energy Loss Spectroscopy
EM	A	Electron Microprobe
EPMA	A	Electron Probe X-ray MicroAnalyser
ESCA (XPS)	AE	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*
ESDI	A	Electron Stimulated Desorption of Ions
ESDN	A	Electron Stimulated Desorption of Neutrals
ESDIAD	A	Electron Stimulated Desorption - Ion Angular Distribution
EXAFS	S	Extended X-ray Absorption Fine Structure*
FABMS	A	Fast Atom Bombardment Mass Spectroscopy
FEEM (FEM)	S	Field Emission Electron Microscopy
FD	A	Flash Desorption
FDM	A	Field Desorption Microscopy
FDS	A	Field Desorption Spectroscopy
FEES	E	Field Electron Energy Spectroscopy
FIM	A	Field Ion Microscopy
FIS	A	Field Ion Spectroscopy
GDMS	A	Glow Discharge Mass Spectrometry

\* Techniques abordées dans cet article.

GDOS	A	Glow Discharge Optical Spectrometry	PIXE	A	Proton Induced X-ray Emission
HEED	S	High Energy Electron Diffraction	RAIR	PE	Reflection Absorption IR Spectroscopy
HREELS	P	High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy	RBS	A	Rutherford BackScattering*
HREM	S	High Resolution Electron Microscopy	REM	S	Reflection Electron Microscopy
HRTEM	S	High Resolution Transmission Electron Microscopy	RHEED	S	Reflection High Energy Electron Diffraction
ICISS	A	Impact Collision Ion Surface Scattering	SC	E	Surface Capacitance
IEX	A	Ion Excited X-ray fluorescence	SCANIIR	A	Surface Composition by Analysis of Neutral and Ion Impact Radiation
IIRS	A	Ion Impact Radiation Spectroscopy	SDMM	A	Scanning Desorption Molecule Microscopy
IIXS	A	Ion Induced X-ray Spectroscopy	SEE	E	Secondary Electron Emission
ILEED	S	Inelastic Low Energy Electron Diffraction	SEM	SE	Scanning Electron Microscopy
ILS	AE	Ionization Loss Spectroscopy	SIIMS	A	Secondary Ion Imaging Mass Spectrometry
IMMA	A	Ion Microprobe Mass Analysis	SIMS	A	Secondary Ion Mass Spectrometry*
IMXA	A	Ion Microprobe X-ray Analysis	SLEEP	AE	Scanning Low Energy Electron Probe
INS	A	Ion Neutralization Spectroscopy	SNMS	A	Sputtered Neutral Mass Spectroscopy
IRS	E	Internal Reflection Spectroscopy	SRS	E	Surface Reflectance Spectroscopy
ISD	A	Ion Stimulated Desorption	STEM	S	Scanning Transmission Electron Microscopy
ISS	A	Ion Surface Scattering	STM	SE	Scanning Tunnelling Microscopy*
ITS	EP	Inelastic Tunneling Spectroscopy	STS	SE	Scanning Tunnelling Spectroscopy*
LAMMA	A	Laser Mass Spectroscopy	SXAPS	E	Soft X-ray induced electron Appearance Potential Spectroscopy
LEED	S	Low Energy Electron Diffraction	SXES	A	Soft X-ray Emission Spectroscopy
LEEIXS	A	Low Energy Electron-Induced X-ray Spectrometry	TE	E	Thermoionic Emission
LEELS	AS	Low Energy Electron Loss Spectroscopy	TEM	S	Transmission Electron Microscopy
LEIS	A	Low Energy Ion Scattering	TPD	T	Temperature Programmed Desorption
LMP	A	Laser MicroProbe	TPR	T	Temperature Programmed Reaction Spectroscopy
MBRS	T	Molecular Beam Reactive Scattering	UPS	E	UV Photoemission Spectroscopy*
MBSS	T	Molecular Beam Surface Scattering	XANES (NEXAFS)	E	X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy*
NEXAFS (XANES)	E	Near Edge X-ray Absorption Fine Structure*	XEAPS	E	X-ray induced Electron Appearance Potential Spectroscopy
NIRS	A	Neutral Impact Radiation Spectroscopy	XES	A	X-ray Emission Spectroscopy
NRS	A	Nuclear Reaction Spectroscopy	XPS (ESCA)	AE	X-ray Photoemission Spectroscopy*
PD	A	PhotoDesorption	XRF	AE	X-ray Fluorescence
PEM	AE	PhotoElectron Microscopy			
PES	E	PhotoEmission Spectroscopy*			

# Histoire de la manufacture de produits chimiques de Javel

Jacques Alban \*

Au milieu du XVIII<sup>e</sup> siècle, l'Angleterre était le seul pays produisant industriellement de l'acide sulfurique par la technique des chambres de plomb.

Les bénéfices étaient substantiels, si bien que, en 1766, un industriel d'origine britannique, M. Holker, prit l'initiative d'établir au faubourg Saint-Sever, près de Rouen, une fabrique d'acide, fondée sur ce même procédé.

"Cette première manufacture d'huile de vitriol, construite en 1768-1769, ne suffit plus à la consommation du Royaume", déclare dix ans plus tard M. Delaconté, inspecteur des manufactures pour la Généralité de Paris, qui propose alors au sieur Léonard Alban [1], dont il connaît "l'intelligence dans cet art de la chimie" de lancer une fabrication nationale de ce produit.

Après des essais favorables, une société est constituée le 10 août 1776, entre les sieurs Alban et Peeters [2] pour créer un établissement à Epinay-sur-Seine, semblable à celui de Rouen, le premier des associés apportant son savoir-faire technique et commercial, le second les fonds, d'un montant de 25 000 livres. L'acte établi prévoit que la fabrication d'autres produits chimiques, dérivés de l'acide sulfurique, par exemple les eaux-fortes (acide nitrique), pourra être entreprise ultérieurement.

Le jour même de la signature, Peeters déclare n'être en fait qu'un prête-nom et que la société appartient à raison d'un tiers à MM. de la Ferté, Bourboulon et Buffault [3], eux-mêmes mandatés par le Comte d'Artois, frère du Roi, lequel a, sans doute, des intérêts financiers dans cette opération.

## Protectionnisme et écologie ne datent pas d'hier !

Peu de temps après cet accord, Peeters et Alban adressent un mémoire au Conseil Royal du Commerce, afin d'obtenir un arrêt qui autorise le fonctionnement de leur manufacture d'Epinay-sur-Seine ; ils demandent que les eaux-fortes et les huiles de vitriol qui y seront préparées puissent circuler librement dans tout le Royaume avec exemption des droits de sortie.

En août 1777, la petite manufacture d'Epinay fonctionne déjà correctement depuis quelques mois, sans autorisation légale, l'arrêt qui la concerne n'ayant pas encore été rendu ; passant outre, les entrepreneurs envisagent des travaux d'expansion, ce qui provoque la colère des habitants d'Epinay-sur-Seine, qui adressent aux autorités une requête dans laquelle ils se plaignent des nuisances occasionnées par l'exploitation de l'usine, située en plein village ; ils affirment que :

"le soufre brûlé, qui entre dans la composition de l'huile de vitriol et des eaux-fortes, exhale des vapeurs infectes et nuisibles non seulement à la santé des hommes, mais encore à celle des animaux, que ces vapeurs occasionnent des suffocations et des toux dont plusieurs habitants et bourgeois ont été incommodés ; ils exposent qu'elles sont destructrices des arbres, des plantes, légumes et autres végétaux qu'elles brûlent et dessèchent et que, si cet établissement était autorisé, ils se verraient obligés pour la conservation de leur santé, d'abandonner leur habitation et de cesser de cultiver leurs terres et jardins dont aucune production ne peut plus réussir".

En conséquence de cette plainte, qui préfigure singulièrement certaines des réactions "d'écologistes" contemporains, le Gouvernement ordonne de suspendre l'exploitation de la manufacture d'Epinay dans le délai d'un mois, jusqu'à ce que l'autorisation de fonctionner soit donnée sous certaines conditions.

22, rue d'Alsace, 93600 Aulnay-sous-Bois.

\* En collaboration avec P. Clément, ingénieur chimiste ESPCI - Dr Ing.

## Fondation de la manufacture de Javel

Devant ces difficultés, Peeters et Alban sollicitent un arrêt du Conseil pour transporter leur établissement dans un autre lieu de la région parisienne. En janvier 1778, MM. de la Ferté, Bourbonloulon et Buffault informent l'Administration qu'ils ont acquis dans la plaine de Grenelle, au lieu dit "Moulin de Javelle", un terrain propre à la création d'une manufacture et isolé de toute part. Ce terrain dépend de la paroisse de Vanves et est à une portée de fusil de l'enceinte de Paris. Cette acquisition étant réglée, Peeters et Alban, dans un second mémoire, précisent au même Conseil Royal du Commerce, qu'ils désirent se consacrer, à Javel, aux fabrications d'huile de vitriol, de sels vitrioliques (anciens noms des sulfates), des eaux-fortes et des autres "drogues" déjà produites à Epinay, espérant ainsi enlever ce commerce aux Anglais et aux Hollandais.

Les entrepreneurs se disent assurés du plus grand succès économique si le Gouvernement daigne les protéger, arguant que leurs produits sont d'un usage indispensable pour l'orfèvrerie, les monnaies, la préparation des cuirs et l'impression des toiles. Peeters et Alban renouvellent de plus les instances de leur précédent mémoire et souhaitent obtenir la permission d'acheter, hors douane, le salpêtre dont ils ont besoin ; ils demandent également que les bâtiments de la manufacture ne puissent être réquisitionnés pour le "logement des gens de guerre", et qu'ils soient exemptés des corvées, gardes et charges publiques pour certains de leurs ouvriers. Les entrepreneurs sollicitent enfin le titre de Manufacture Royale.

Bourbouloulon précise, en novembre 1779, que l'huile de vitriol produite à Javel, permet déjà de fabriquer de l'alun "factice" (sulfate double d'aluminium et de potassium) et de la couperose (sulfates métalliques) d'une qualité supérieure à celle que fournissent les industriels anglais.

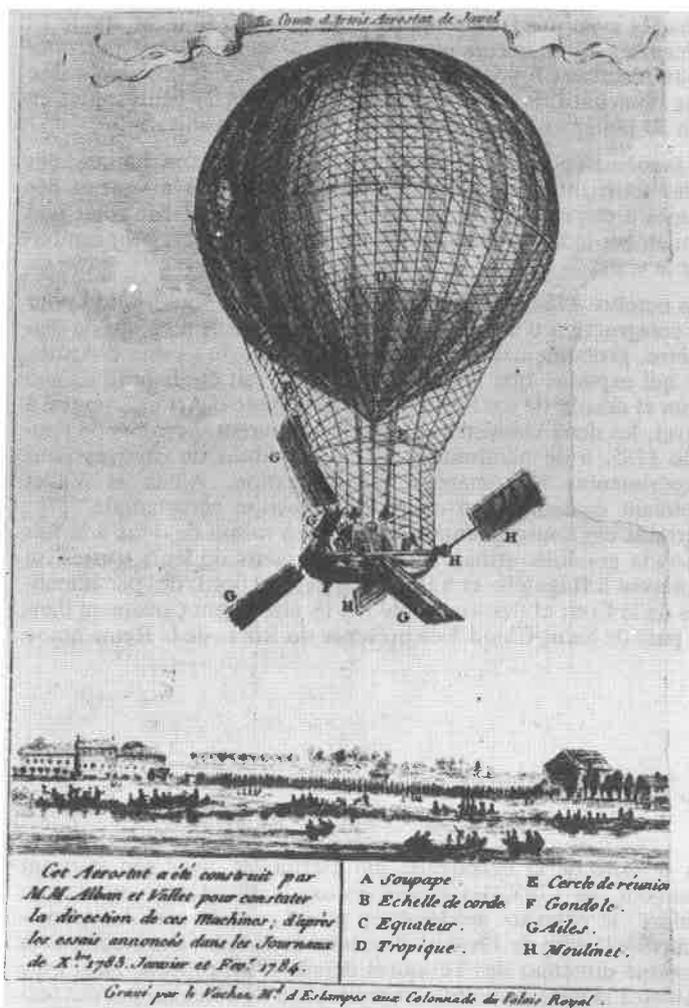
A la suite de contacts entre les diverses administrations concernées, l'autorisation définitive d'installer la manufacture à Javel est donnée assez rapidement, mais le titre de Manufacture Royale est refusé ainsi que la demande d'importer le salpêtre hors taxes. Quant à l'exemption des droits à la circulation et à la sortie du Royaume des produits chimiques, privilège dont profite la fabrique de Rouen, cette faveur est accordée pendant trois ans pour toutes les huiles de vitriol fabriquées en France.

En avril 1784, MM. de la Ferté, Bourbonloulon et Buffault achètent pour 16 000 livres au sieur Cadet de Vaux [4], une maison située au bord de la Seine, entre la manufacture, déjà opérationnelle, et le chemin d'Issy. La maison de Javel, son jardin entouré de murs et une promenade plantée en vieux ormes, servira de résidence au directeur de l'usine (la gravure de le Vachez, reproduite ici, illustre remarquablement l'exactitude de la description des lieux). L'acte de vente stipule que la totalité des biens acquis est réalisée pour le compte de la société fondée le 10 août 1776 par Alban et Peeters.

## Alban et Vallet, chimistes aéronautes

Un article de l'acte du 10 août 1776 avait donné au sieur Alban, outre le choix de ses ouvriers, le droit de s'adjoindre un collaborateur pour la conduite et les fabrications de l'entreprise, collaborateur qui ne sera pas rétribué par la société, mais payé sur le compte personnel de Léonard Alban. Ce dernier choisit ainsi pour le seconder un de ses amis, Mathieu Vallet [5], originaire comme lui de la Bresse.

Nommé directeur associé de l'usine de Javel, Mathieu Vallet jouera accessoirement avec Alban un rôle technique important dans le développement de l'aérostation pendant la période 1783-1785.



Le 9 juin 1784 à Versailles, un arrêt des Conseillers du Parlement accorde des lettres patentes \* portant privilège exclusif de quinze années, en faveur de la manufacture établie à Javel où se fabrique l'alun "factice" suivant un procédé original qui avait fait l'objet d'une communication à l'Académie Royale des Sciences en 1779. Quoique le moyen d'extraire l'alun de terres argileuses par l'action de l'acide vitriolique eût été décrit depuis longtemps, personne n'était parvenu jusqu'à cette date à le produire en une aussi grande quantité.

Le privilège exclusif accordé prévoit en outre la défense de troubler et d'imiter les méthodes industrielles de la manufacture de Javel, sous peine d'amende et de dommages et intérêts.

Dès l'invention des frères Montgolfier en 1783, M. Bourbonloulon avait en effet proposé à M. Cadet de Vaux les services de l'usine de Javel pour la mise au point d'une technique économique de production de l'hydrogène indispensable au gonflage des ballons. Vallet et Alban ont ainsi perfectionné une méthode pour produire, sur le lieu même du décollage, le gaz aérostatique par action de l'huile de vitriol sur de la limaille et des copeaux de fer. Avec le matériel proposé par les frères Robert et l'acide sulfurique produit à 10 sols la livre par l'usine de Javel, le professeur J.A.

\* Equivalentes aux brevets actuels.

Charles avait mis trois jours pour remplir son aérostat, qui le 1<sup>er</sup> décembre 1783, le conduisit à Nesles-la-Vallée. Grâce à un nouveau réacteur proposé par les chimistes de Javel, le ballon utilisé par Blanchard, le 2 mars 1784, sera gonflé en 27 heures, puis en 1 h 30 seulement pour son voyage du 18 juillet suivant [6].

A la même époque, M. Vallet expérimente, sur une barque, des ailes tournantes inspirées de celles des moulins à vent et des rames à clapet, afin de pouvoir les adapter pour contrôler non seulement le mouvement vertical d'un ballon, mais pour remonter le vent.

En octobre 1784, Alban et Vallet lancent une souscription pour la construction d'un gros ballon à hydrogène de 38 pieds de diamètre, probablement avec l'appui financier du Comte d'Artois, ce qui explique que "l'aérostat de Javel" ait été baptisé de son nom et décoré de ses armes. Avec le "Comte d'Artois", remis à Javel, les deux chimistes aéronautes se livrent, au cours de l'année 1785, à de nombreuses ascensions libres ou captives pour expérimenter leur matériel de navigation. Alban et Vallet publient également un cours de "direction aérostatique" [7] ; certains des souscripteurs étant admis à raison de deux à la fois dans la gondole, Alban et Vallet, au cours de leurs sorties, se posèrent à Bagatelle et à Bellevue, avec, à bord, des personnalités de la Cour et des souscripteurs. Ils atterrirent également dans le parc de Saint-Cloud \* en présence du Roi et de la Reine qui se

furent expliquer le fonctionnement de l'appareil et qui, semble-t-il, montèrent même dans la nacelle, sans toutefois prendre le risque d'un baptême de l'air en ballon libre.

Dans le cadre de leurs recherches aérostatiques, Alban et Vallet fabriquèrent un des premiers anémomètres, présenté à l'Académie des Sciences, appareil grâce auquel on peut mesurer la vitesse d'un aérostat en translation verticale ou horizontale.

A partir de 1786, il n'est jamais plus question d'aérostation dans l'histoire de l'établissement de Javel ; sur l'inventaire très détaillé de ce dernier, effectué en 1803, on ne trouve en effet aucune désignation de matériel concernant la fabrication ou le gonflage des aérostats.

Avec la fin de ses expériences aérostatiques, le nom de Mathieu Vallet disparaît même des activités de la manufacture ; il assiste encore comme témoin au mariage de Léonard Alban en 1786 et part pour l'Angleterre en 1787 où il fonde une industrie de blanchiment qui devient vite prospère ; il meurt à Liverpool en 1823 [8].

L'investisseur Jean-Baptiste Peeters n'a pas été cité une seule fois dans les affaires aérostatiques de Javel, mais on le retrouve toujours comme partenaire de Léonard Alban, dans toutes les activités se rapportant aux fabrications chimiques de la manufacture.

## L'eau de Javel

A la suite de la découverte par Berthollet, avec son assistant Bonjour, en 1785, des propriétés oxydantes et décolorantes du chlore, le chimiste académicien prend contact avec les animateurs de l'usine de Javel où il se rend deux fois ; Berthollet, déjà nommé directeur des Teintures depuis 1784, procède ainsi avec Alban à la mise au point d'un traitement de blanchiment des textiles à partir d'une solution aqueuse "d'acide muriatique oxygéné" (eau de chlore). Cette collaboration université/industrie ne fut pas sans nuages \*\* (déjà !) et ce savant reprocha longtemps aux chimistes de Javel d'avoir trouvé un intérêt lucratif dans le développement industriel, en France et en Angleterre, de la "liqueur de Javelle", développement dont il était le promoteur [9].

Pour préparer le chlore ("acide marin déphlogistique"), Berthollet avait modifié la méthode de Scheele en faisant agir de l'acide sulfurique dilué sur un mélange de sel marin et de bioxyde de manganèse. La lessive de Berthollet était elle-même obtenue par addition de l'eau de chlore dans de la potasse diluée.

Alban avait, en fait, perfectionné la méthode de Berthollet, imaginant de dissoudre directement le chlore gazeux dans une solution de carbonate de soude ou de potasse produisant ainsi un mélange d'hypochlorite et de chlorure de sodium ou de potassium, mélange facilement utilisable comme agent de blanchiment.

La publication des travaux de Berthollet ayant été traduite en anglais, le procédé du blanchiment fut vite adopté en Angleterre où il fut perfectionné grâce principalement à MM. Watt et Boulton [10].

L'établissement de Javel se trouvait être, en 1787, la seule manufacture de produits chimiques existant dans la région parisienne [11]. On y fabriquait essentiellement de l'huile de vitriol, mais aussi de l'acide nitreux, de l'acide marin (acide chlorhydrique)

\* Lettre du 20 septembre 1785 au Journal de Paris du 22 septembre 1785 n° 265.

\*\* Berthollet avait considéré avec mépris les recherches aérostatiques, les désignant comme " sottise ridicule qui étouffe les esprits " (lettre à M. Blagden du 6 septembre 1784 - archives de l'Académie des sciences).

ou esprit de sel, de la couperose verte (sulfate de fer), de la couperose blanche (sulfate de zinc), de la couperose bleue (sulfate de cuivre) ou vitriol de Chypre et du blanc de plomb (céruse).

Au commencement de l'année 1787, l'un des promoteurs de la fabrique de Javel, Antoine Bourboulon, part en Angleterre, laissant une situation financière assez confuse. Par mesure de sécurité, il prend le nom de Boneuil, retrouve Vallet et forme avec lui une société : Boneuil, Vallet and Co, à Liverpool. Vallet, de son côté, est associé avec Matthew Boulton à Soho, près de Birmingham [8]. Ainsi l'histoire de la manufacture de Javel se prolonge-t-elle en Angleterre grâce à Vallet et Bourboulon. En France, à la suite de diverses procédures, la société constituée en 1776 exclut la participation de Bourboulon à compter de mai 1787, mais elle continue avec les autres associés.

Au début de la Révolution, Léonard Alban réside toujours dans sa maison qui borde la manufacture, lieu dépendant de la paroisse de Vanves, ce qui lui vaut de figurer parmi les notables qui ont signé les cahiers de doléances présentés par cette commune. Durant cette période, la limite des territoires de Vanves et d'Issy est modifiée ; en conséquence, la manufacture dépend désormais de l'administration du canton d'Issy.

En octobre 1790, Peeters et Alban écrivent aux membres du Comité du Commerce de l'Assemblée Nationale, afin d'exposer les difficultés que l'établissement de Javel éprouve d'être asservi aux régisseurs des Poudres de l'Arsenal de Paris pour se procurer le salpêtre indispensable à leur industrie. Le prix d'achat du salpêtre dans les fabriques d'acide vitriolique intervenant à peu près pour le tiers dans la valeur de cet acide, les entrepreneurs demandent le droit d'acheter le salpêtre à la Compagnie des Indes, car il est vendu à un prix plus avantageux que celui de l'Arsenal qui en a le privilège. Alban et Peeters envisagent en outre de produire en grande quantité la soude et l'alun, peu accessibles à l'état naturel en France, mais indispensables aux teinturiers, blanchisseurs, verriers et savonniers. Or, on ne peut produire ces composés sans le concours de l'acide sulfurique qui entre pour moitié dans la composition et la fabrication de ces deux sels. Si le salpêtre pouvait être acheté librement, l'acide reviendrait moins cher et en conséquence la soude et l'alun "factices" seraient produits à bas prix et la manufacture pourrait soutenir la concurrence étrangère.

L'année suivante, Peeters et Alban s'insurgent à nouveau contre le privilège des organismes d'Etat pour la fourniture du salpêtre et envoient à ce sujet deux adresses à l'Assemblée Constituante. La première déclare que les sieurs Peeters et Alban sont les seuls à avoir réellement monté une fabrique de soude par l'intermédiaire de l'huile de vitriol, réalisée à cette date en petite quantité,

mais qu'ils espèrent accroître par la suite.

Dans cette note, les industriels de Javel rappellent avoir découvert par des travaux suivis depuis plusieurs années une liqueur particulière connue dans le commerce sous le nom de "lessive de Javel".

## La manufacture de Javel, usine de guerre révolutionnaire

Le Comité de Commerce de l'Assemblée Constituante repousse les demandes de Peeters et Alban, car les approvisionnements en salpêtre devaient être assurés en priorité en cas de guerre, toutefois le comité accepte que les producteurs d'acides minéraux puissent acheter le salpêtre brut au prix de la Régie.

En février 1792, Jean-Baptiste Buffault, l'un des fondateurs de la manufacture de Javel, décède à Paris ; ses fils [12], Philippe Jean-Baptiste et Alphonse Jean Buffault héritent de ses droits dans la société.

En juillet 1794, Jean-Pierre Papillon de la Ferté, autre investisseur associé de l'entreprise, est guillotiné place du Trône à Paris. Plus tard, ses héritiers transmettront leurs droits aux frères Buffault à la suite d'un accommodement financier.

Au cours de cette année 1794, le citoyen Alban, qui apparaît désormais seul dans les relations de Javel avec les autorités révolutionnaires, leur envoie un mémoire sur une façon originale de se procurer en abondance des "alcalis fixes végétaux" (ancien nom du carbonate de potasse) à partir des cendres de tabac et de maïs ou des marcs de raisins séchés.

Le besoin en soude industrielle se faisant sentir impérieusement, le Comité de Salut Public, par arrêté du 14 messidor an II (2 juillet 1794), invite les citoyens possesseurs de tout moyen pour

extraire ce produit stratégique, à livrer leur secret de fabrication au Gouvernement. Au même titre que d'autres chimistes, Alban envoie donc à la Commission formée à cet effet, une description des procédés expérimentés à Javel pour produire de la soude artificielle, mais seule la méthode mise au point par Leblanc depuis 1790, atteignait le but proposé ; le procédé Leblanc fut d'ailleurs rendu public pour que chacun pût l'exploiter librement.

Par ailleurs, la République en guerre recevait des demandes croissantes d'alun pour les besoins du commerce, de l'armée et des différents offices du pays ; l'extrême rareté de ce sel à l'état naturel engage donc les autorités à encourager toutes les initiatives pour en assurer une production artificielle ; le citoyen Alban propose à nouveau ses services, car il peut mettre en œuvre ses matières de base (acide sulfurique, argile et alcali) pour produire, sans prendre de bénéfice, 2 000 livres d'alun par decade, à condition toutefois de pouvoir disposer de salpêtre à bas prix pour la synthèse de l'acide sulfurique. La Commission du Commerce observe néanmoins que la fabrication de l'alun par l'huile de vitriol est un moyen très onéreux et que l'alun extrait des matières fossiles par des opérations connues est beaucoup plus économique ; les propositions du directeur de Javel resteront donc sans suite.

## La manufacture de Javel, du Directoire au second Empire

Après la tourmente révolutionnaire, Bourboulon qui était rentré discrètement en France en juillet 1792, revient à Paris en 1795 ; il critique les opérations faites pendant son absence, notamment son exclusion de l'association fondée à Javel, mais il exprime le désir de s'entendre avec les enfants de Jean-Baptiste Buffault, décédé, voulant régler définitivement tous les comptes relatifs à la société Peeters et Alban.

En 1797, Peeters n'étant qu'un prête-nom, les frères Buffault et Léonard Alban restent les seuls propriétaires de l'ancienne fabrique de Javel dont le contrat est expiré. Une nouvelle société pour la manufacture d'huile de vitriol et acides minéraux de Javel est fondée par acte passé le 6 floréal an V (25 avril 1797) ; la raison sociale en est "Buffault frères et Alban", les associés étant Philippe Jean-Baptiste Buffault, Alphonse Jean Buffault et Léonard Alban, chacun pour un tiers.

Entre Bourboulon et les fils Buffault s'élèvent des contestations sérieuses relatives à la résiliation des sociétés où existaient des intérêts communs, mais Antoine Bourboulon qui a pu se faire finalement laver du soupçon d'émigration, meurt à Paris le 2 août 1800 ; les héritiers Buffault et Bourboulon, effrayés par les procès à venir, croient plus convenable de s'entendre et de faire renaître entre eux l'amitié qui unissait leurs pères, si bien qu'une transaction est rédigée.

La société de Javel fonctionne ainsi jusqu'au décès de Léonard Alban, le 21 mars 1803. Un inventaire, réalisé le 5 septembre suivant, comprend les biens personnels du défunt avec les bâtiments, les hangars de stockage, les ateliers, le laboratoire \*, le matériel \*\*, les marchandises, dont 300 livres de lessive de Javel,

les matières premières ainsi qu'une écurie, trois chevaux constituant la seule source d'énergie mécanique de l'entreprise.

La société de Javel fondée en 1797, dont Léonard Alban était partenaire pour un tiers, est dissoute ; les frères Buffault restent donc seuls possesseurs de l'établissement.

Le règlement des comptes dus aux héritiers de Léonard Alban, par MM. Buffault, est réalisé les 19 juin 1809 et 20 juin 1812.

Un ancien négociant, Gabriel Grivel, est nommé directeur de la manufacture de Javel qui restera encore longtemps propriété des frères Buffault ; en 1825, elle sera dirigée par le célèbre chimiste A. Payen [13].

Philippe Jean-Baptiste Buffault, après la mort en 1844 de son frère, devient seul propriétaire de l'usine. Celle-ci est vendue le 15 mars 1846 à M.F. Fouché-Le Pelletier [14] qui en assume la direction depuis 1840 ; la vente comprend :

"La manufacture de produits chimiques, dite manufacture de Javel, située commune d'Issy, près de Paris, sur le bord de la Seine, avec maison d'habitation, hangars, bâtiments divers, chambres de plomb, jardin, ainsi que des pièces de terre et de pré d'une contenance de 6 ha 9 a 80 ca, pour le prix de deux cent cinquante mille francs".

L'acte de vente du 15 mars 1846 ne comporte aucune mention des produits fabriqués dans la manufacture ; cependant, plusieurs brevets d'invention et certificats délivrés à M. Fouché-Le Pelletier, dans les années qui suivirent l'achat de la manufacture, concernent la fabrication de l'acide sulfurique, des perfectionnements apportés aux appareils et aux procédés. La jouissance de

\* L'équipement du laboratoire est impressionnant : "une table, une casserole et une balance en cuivre" le tout prisé à 18,5 F !

\*\* Dont 3 chambres de plomb de 15 × 5 × 4 m, des broyeurs, pompes, évaporateurs, cristalliseurs, etc.



Pendant le siège de Paris de 1870-1871, l'usine reçut une quarantaine d'obus prussiens.

En 1875, la fabrique de Javel employait deux cents ouvriers ; cinq ans plus tard, la publication d'un "annuaire agricole" [18], sous les auspices de la manufacture, témoigne d'une nouvelle orientation vers la production d'engrais chimiques. Cet annuaire avait pour ambition d'être un "trait d'union entre la ferme et l'usine".

Malgré ce nouveau genre d'activité, les productions de l'usine déclinent à partir de 1887, si bien que les bâtiments sont, en 1889, affectés aux Entrepôts des Magasins Généraux ainsi qu'aux aciéries de France.

## Conclusion

Parmi les personnages qui ont participé à la création et au développement de la manufacture de Javel, Léonard Alban, chimiste et aéronaute, occupe une place prépondérante. Or, il se trouve que jusqu'à ce jour ses activités n'ont fait l'objet d'aucune publication. En revanche, un dictionnaire de biographie française [19] mentionne un Alban ou Albant (Aimé-Marie), maire de Bourg-en-Bresse en 1793, partisan d'Hébert, connu par ses excès dans la région de l'Ain pendant la Terreur et qui a rédigé une brochure [20] pour se disculper. L'auteur de cette biographie a commis une fâcheuse erreur en confondant Léonard Alban avec le maire de Bourg-en-Bresse. La gênante renommée d'Aimé Albant et la méprise sur leurs noms peut expliquer que tous deux furent exclus de la liste des hommes célèbres qu'a produit le département de l'Ain [21].

## Références et notes

- [1] Léonard Alban, chimiste, né le 6 avril 1741 à Pont-de-Veyle (Ain), mort à Javel, commune d'Issy (Seine), le 21 mars 1803.
- [2] Jean-Baptiste Peeters, bourgeois de Paris, beau-frère de Buffault [3].
- [3] Denis, Jean-Pierre Papillon de la Ferté, intendant des Menus plaisirs du Roi (1727-1794) ; Antoine Bourboulon, intendant des Menus plaisirs du Roi, trésorier général de Mme la Comtesse d'Artois (1737-1800) ; Jean-Baptiste Buffault, receveur général de la Ville de Paris (17...-1792).
- [4] Antoine, Alexis Cadet de Vaux, chimiste et agronome, fondateur en 1777 du *Journal de Paris* (1743-1828).
- [5] Mathieu Vallet, compatriote et ami de Léonard Alban (1734 Pont-de-Veyle - 1823 Liverpool).
- [6] Faujas de Saint-Fond, première suite de la description des expériences de MM. de Montgolfier, 1784, tome I, p. 168 à 176, tome II, p. 232.
- [7] Précis des expériences faites par MM. Alban et Vallet, et souscription proposée pour un cours de direction aérostatique, 1785.
- [8] John T. Towson, *The Mythologie of Aerostation*, 1873 ; Bill Wallace, note en anglais sur Mathieu Vallet, 31 mars 1974 ; Walter John Davies, communication privée sur son aïeul Vallet.
- [9] Fourcroy, cours de chimie (*Encyclopédie Méthodique*), 1792, tome II, Panckoucke, éditeur.
- [10] Michèle Goupil, Science pure et science appliquée dans l'œuvre de Cl. Berthollet, 1974 ; *Le chimiste Berthollet*, Paris, 1977.
- [11] M. Thiery, *Guide des Amateurs et des Etrangers Voyageurs à Paris*, 1787, tome II.
- [12] Philippe Jean-Baptiste Buffault, conseiller maître à la Cour des Comptes (1760-1850) ; Alphonse Jean Buffault, receveur général des finances de la Meuse (1762-1844).
- [13] Anselme Payen, chimiste français, membre de l'Académie des Sciences (1795-1871).
- [14] François Fouché-Le Pelletier, fabricant de produits chimiques, député de la Seine.

Ces terrains, situés le long du quai de Javel et entre les rues Cauchy et Leblanc, sont finalement récupérés en 1915 par la société Citroën pour y édifier une vaste usine de fabrication d'obus, puis d'automobiles qui sera elle-même désaffectée à partir de 1985.

A l'heure actuelle, ce vaste espace est compris dans l'opération d'aménagement de la zone ZAC Citroën-Cévennes du 15<sup>e</sup> arrondissement. Les travaux en cours ont bouleversé le terrain ; les créations nouvelles, jardins, bâtiments, voies de circulation ont pris la place des anciens lieux, il devient dès lors difficile de fixer, même approximativement, la place occupée par la fabrique du Comte d'Artois où fut mise au point la fameuse eau de Javel et où fut coulé le premier lingot d'aluminium.

Il serait regrettable, cela s'est déjà produit, qu'un chercheur tombe sur un texte qui réunit le maire de Bourg et le chimiste de Javel en un seul et même individu, le second en subissant un inévitable préjudice.

Cette mise au point paraissait nécessaire comme conclusion à l'histoire de la manufacture de Javel et de ses directeurs Alban et Vallet. Quelques publications anglaises ont, de leur côté, illustré le rôle de Vallet dans les progrès de la chimie industrielle et de l'aérostation [8].

J. Alban  
descendant de Mathieu, frère de Léonard Alban

- [15] Francis, Stanislas Meldon de Sussex, directeur d'une manufacture à Londres.
- [16] Henri Sainte-Claire Deville, *De l'aluminium, ses propriétés, sa fabrication et ses applications*, 1859.
- [17] Charles et Alexandre Tissier, attachés au laboratoire de l'usine de Javel comme chimistes chargés des essais.
- [18] *Annuaire agricole de Javel, 1881-1886* (Bibliothèque historique de la Ville de Paris, cote : 28670-in-8-6 vol.).
- [19] MM. Balteau, Barroux et Prévost (Letouzey et Ané, éd. 1932).
- [20] Aimé Albant, *maire de Bourg-en-Bresse à ses concitoyens - An III* (Bibliothèque historique de la Ville de Paris - cote : 106-908 n° 103-in-4).
- [21] Bossi, préfet de l'Ain, *Ouvrage des statistiques*, 1808, réédité en 1978.

## Documentation

- Archives Nationales (cote) F 12/652 - 1506 - 1508) et Minutier Central des notaires parisiens : pièces justificatives sur la création et l'exploitation de la manufacture de Javel.
- *Journal de Paris*, Lettres d'Alban et Vallet, 1783, 1784, 1785.
- Bachaumont, *Mémoires secrets*, tome 26, p. 300, 1784.
- Frochot, préfet de la Seine, *Etat de l'industrie parisienne en 1800*, pages 9, 22, 33 et 37.
- Louis Figuier - *les Merveilles de la science : les aérostats*, 1868, *les Merveilles de l'industrie : tome I, les soudes et les potasses*, tome II, le blanchiment, 1873 - 1876.
- G. Linge, *La Grande Industrie chimique*, tome II, p. 300 et 301, 1880 ; tome III, p. 241, 1881.
- Gaston Tissandier, *Histoire des ballons*, 1873-1890.
- Lucien Lambeau, *Histoire des Communes annexées à Paris en 1859*, Grenelle, 1914.
- Ch. Dollfus et H. Boucher, *Histoire de l'Aéronautique*, 1932.

# **INFORMATIONS ET DOCUMENTS DIDACTIQUES POUR LES ENSEIGNEMENTS SUPÉRIEURS DE CHIMIE**

*vers une nouvelle transition*

1990

UNE PUBLICATION REGROUPEE D'INFORMATIONS ET D'ABRÉGÉS

## **INFORMATIONS ET DOCUMENTS DIDACTIQUES pour les ENSEIGNEMENTS SUPÉRIEURS DE CHIMIE en langue française**

Le Service "Enseignements Supérieurs-Didactique de la Chimie (SESDiC)  
conservera la responsabilité de cette publication regroupée.

Secrétariat général : Laboratoire Chimie XIII, Faculté des sciences,  
40, av. du Recteur-Pineau, 86022 Poitiers Cedex (France).

Le "Réseau des Enseignants de Chimie en Langue Française" (RECLaF)  
conservera la responsabilité de la diffusion directe.

Secrétariat général : Service Chimie générale I, Université Libre de Bruxelles,  
50, av. Franklin Roosevelt, 1050 Bruxelles (Belgique).

### **Qui soutient cette publication regroupée ?**

*Pour cette publication regroupée, un soutien international est en cours d'élaboration. Cependant, elle bénéficie déjà des soutiens précédemment accordés en France au service SESDiC par la Délégation Générale à la Langue Française (service du Premier ministre), le ministère de la Recherche et de la Technologie (direction DIST), le ministère chargé de la Francophonie (ministère des Affaires étrangères).*

### **Les deux voies parallèles de diffusion de cette publication regroupée :**

- La voie directe :
  - affichage du *Journal mural* (informations et abrégés) dans les établissements d'enseignements supérieurs (universités, écoles d'ingénieurs, etc.),
  - diffusion du texte (de ces informations et abrégés) en réseau, par l'intermédiaire des correspondants SESDiC, en France et correspondants RECLaF pour les autres pays.
- La voie des revues de langue française :
  - publication dans ces revues, de ce même texte, sous la rubrique "Informations et documents didactiques pour les enseignements supérieurs de chimie".

### **Pour cette publication, un objectif principal :**

être concrètement utile à toutes celles et tous ceux qui enseignent la chimie en langue française dans les enseignements supérieurs (universités, écoles d'ingénieurs, etc.).

### **Quels documents, publications et informations adresser ?**

- Tout ce qui vous paraît présenter un intérêt didactique (ou pédagogique) pour les enseignements supérieurs de chimie en langue française.
- Où les adresser ?  
Secrétariat SESDiC - Laboratoire Chimie XIII, 40, avenue du Recteur Pineau, F-86022 Poitiers Cedex.

## ● Sommaire

### I - Éditorial

A travers les besoins didactiques de nos enseignements supérieurs de chimie, une nouvelle transition vers plus de synergie entre chimistes...

### II - La documentation en "didactique de la chimie"

Liste analytique mise à jour au 1<sup>er</sup> janvier 1990 des documents disponibles auprès du SESDiC.

### III - La série de documents "Glossaires"

- Le premier fascicule de cette série, par R. Borghi, M. Destriau, M. Lucquin (Gr. Fr. Combustion).
- Un second est en cours (cinétique chimique), par R.-I. Ben-Aïm (université Paris VI) et G. Scacchi (INP Nancy).
- Un appel de A. Marchand (CNRS-CRPP Bordeaux) en vue de la réalisation du troisième glossaire "Mots utilisés dans l'enseignement de la thermodynamique chimique".
- Un nouveau glossaire dans votre spécialité ?

### IV - La série de documents "Chimie science centrale"

- Rappels sur cette série.
- Un autre fascicule dont vous seriez l'auteur ?

### V - La série de "Documents didactiques de base"

- Rappel sur cette série.
- Quel document didactique de base dans votre spécialité ?

### VI - Informations et documents communiqués au SESDiC

- Nouveaux documents résultant de travaux de centres documentaires : "Données économiques, industrielles et géographiques concernant des produits inorganiques et métaux", de J.-L. Vignes (publication du Centre Documentaire EXC-1 et de l'Union des Physiciens).
- Nouveaux documents didactiques transmis par leurs auteurs : "Introduction à l'étude des biocapteurs", de J.-C. Niewadonski et G. Matricali.

Dans ce numéro de *L'Actualité Chimique*, vous trouverez ci-après :

- L'éditorial et, principalement, le texte du message adressé par Jean-Marie Lehn, prix Nobel de chimie 1987, à l'occasion du colloque ESCLIOL\*, récemment tenu à Lisbonne (novembre 1989).
- L'appel de A. Marchand (CNRS-CRPP Bordeaux) en vue de la réalisation coopérative du troisième glossaire "Mots utilisés dans l'enseignement de la thermodynamique chimique".
- La description abrégée d'un nouveau document didactique disponible auprès du Centre Documentaire (Centre EXC-1) : "Données économiques, industrielles et géographiques concernant des produits inorganiques et métaux", de J.-L. Vignes (ENS Cachan).

Les autres informations et documents didactiques signalés dans cette première "publication regroupée" (datée de février 1990), paraîtront dans le prochain numéro de *L'Actualité Chimique*.

\* ESCLIOL : Enseignement Supérieur de Chimie dans les Langues Internationales d'Origine Latine.

## Éditorial

Exceptionnellement, pour cause de "transition" :  
un éditorial

**A travers les besoins didactiques  
de nos enseignements supérieurs de chimie,**

**Une nouvelle transition vers plus de synergie**

**entre chimistes francophones  
entre chimistes d'expressions latines\*  
entre chimistes européens**

Depuis 1976, le réseau interuniversitaire francophone ReCoDic avait donné naissance, parmi bien d'autres fruits, à deux instru-

ments légers, dotés de la fonction de "vecteur d'information" : le bulletin d'informations didactiques "*Enseignements Supérieurs de Chimie*", et la revue d'abrévés "*Publications et Documents en Didactique de la Chimie*".

Puis, le service SESDiC et le réseau RECLaF en ont assuré, à partir de 1986, la publication et la diffusion.

Mais, depuis 1987, issue de ce même souci de synergie dont témoignaient les notions de réseaux et de coopération, naissait l'idée "expérimentale" d'une rubrique "Informations didactiques pour les enseignements supérieurs de chimie" au sein de la revue de la Société Française de Chimie : *L'Actualité Chimique*. Cette rubrique, qui a donné lieu, depuis 1987, à une publication approximativement trimestrielle, a donc constitué un maillage de plus au sein du "réseau des chimistes qui acceptent d'investir un peu de leur temps et de leur compétence au service de l'amélioration des enseignements supérieurs de chimie en langue française".

\* Notamment, de langues espagnole, française, italienne, portugaise.

D'où l'idée, dès 1989, de franchir encore un pas vers plus de synergie encore, en regroupant le bulletin *Enseignement Supérieur de Chimie* et la revue *Publications et Documents en Didactique de la Chimie* en une nouvelle, mais unique, rubrique à diffuser plus largement encore à travers les revues que lisent les chimistes. Cette rubrique regroupée, intitulée alors "Informations et documents didactiques pour les enseignements supérieurs de chimie", serait donc publiée, d'une part, dans de grandes revues telles que *L'Actualité Chimique* et, d'autre part, elle donnerait lieu, par traitement du texte, à la version "Journal mural" diffusée directement vers les établissements d'enseignements supérieurs, comme dans le passé.

De plus, toujours avec ce même souci de synergie, un accord, analogue à celui associant le SESDiC à la Société Française de Chimie, a été établi, en 1989, avec la Société Royale de Chimie de Belgique, permettant la publication de cette même rubrique dans la revue *Chimie Nouvelle* (première parution in *Chim. Nouv.*, juin 1989, vol. 7, n° 26, p. 756).

Et de nouveaux contacts, pris fin 1989, notamment au Canada, laissent espérer de nouveaux développements encore de cette synergie des chimistes francophones.

De plus, la "didactique de la chimie" peut maintenant bénéficier d'une coopération développée avec les chimistes de langues espagnoles, portugaises et italiennes.

En effet, le Colloque international, réuni en novembre dernier à Lisbonne et consacré aux enseignements supérieurs de chimie dans les langues internationales d'origine latine, peut constituer le point de départ d'une synergie élargie au niveau des chimistes d'expressions latines. A cet égard, le message que Jean-Marie Lehn, du comité d'honneur de ce colloque, a adressé à tous les participants ouvre bien des perspectives qui nous intéressent vivement (voir ci-après le texte de ce message de J.-M. Lehn).

Et cette coopération ouverte à Lisbonne entre chimistes belges, français, espagnols, italiens et portugais nous semble bien utile à la veille des échéances européennes de 1993.

Ici, nous disons utile en pensant à un possible et insidieux glissement vers une "langue scientifique unique de l'Europe"... la langue anglaise, bien sûr.

Car nous avons alors le devoir de rappeler :

- d'abord un fait d'évidence : il existe plusieurs grandes langues internationales, et, notamment au plan scientifique, le français est l'une d'elles,
- puis un axiome : toute uniformisation, linguistique ou autre, est facteur d'appauvrissement,
- enfin, un pronostic, déjà partiellement vérifié en chimie : entre la tour de Babel et "la" langue mondiale uniformisante (et donc appauvrissante), l'avenir semble appartenir à un multilinguisme équilibré.

Ainsi, parmi les "chimistes d'expressions latines" en Europe, depuis plusieurs années déjà, les "chimistes théoriciens", et plus récemment les spécialistes de "chimio-métrie", ou encore ceux des "interfaces et liaisons chimiques", communiquent fort bien entre eux de façon multilingue, usant simultanément de langues différentes, mais voisines, car toutes d'origine latine.

On le voit donc, la communication scientifique en Europe - et avec les pays d'Afrique et d'Amérique latine - peut progresser, sans pour autant subir un laminage linguistique appauvrissant.

Cette affirmation est notamment vraie pour ce qui concerne les enseignements supérieurs de chimie où nous avons su prouver notre vitalité en entreprenant de construire ensemble une "didactique de la chimie", valant mieux qu'une pâle copie de la "chemical education".

Mais votre contribution reste indispensable :

D'avance, et au nom de si nombreux chimistes concernés, merci de bien vouloir contribuer au développement de cette "didactique de la chimie" en nous adressant pour publication vos "informations et documents didactiques pour les enseignements supérieurs de chimie".

De même, la réalisation de votre projet didactique sera concrètement soutenue par le SESDiC en vue de ce développement de la didactique de la chimie : aussi, n'hésitez pas à nous proposer ce projet en précisant vos besoins pour le réaliser.

Maurice Gomel, professeur de chimie physique  
Secrétaire général du SESDiC (Service "Enseignements Supérieurs-Didactique de la Chimie")

## Un message de J.-M. Lehn

### **J.-M. Lehn, Prix Nobel de chimie 1987, s'adresse aux chimistes participant au Colloque International "Enseignement supérieur de chimie dans les langues internationales d'origine latine" (Lisbonne, novembre 1989).**

Si la chimie a sa propre langue, universelle, qui permet à tout chimiste de se faire comprendre de ses pairs, l'enseigner requiert l'utilisation d'une langue par laquelle l'enseignant puisse se faire comprendre au sein de sa communauté linguistique. Parce qu'elle est carrefour de disciplines, il est important que la chimie puisse s'enseigner dans le respect de la diversité linguistique afin d'être accessible au plus grand nombre et de participer à la diversité des cultures qui fait la richesse du patrimoine humain.

Je vois d'ailleurs l'avenir avec optimisme. Car, si le progrès technique dans sa phase industrielle a poussé et pousse encore à l'homogénéisation des moyens d'expression, le passage vers la haute technologie, rendue possible par les découvertes de la science,

devrait permettre dans un avenir pas trop lointain, et grâce à une traduction simultanée assistée par des matériels très performants, une communication de plus en plus aisée et fidèle, dans le respect de la diversité, des langues et des cultures et pas seulement de celles d'origine latine ou européenne !

Ainsi, l'homogénéité comme nécessité de la communication planétaire deviendra obsolète et les différences ne seront plus obstacles mais richesses.

En vous souhaitant un fructueux colloque et avec mes meilleurs sentiments.

Jean-Marie Lehn

## Nouveaux documents résultant de travaux de centres documentaires :

### Données industrielles, économiques, géographiques sur des produits inorganiques et métaux

J.-L. Vignes, ENS Cachan

Publication conjointe du Centre Documentaire Coopératif  
EXC-1 et de l'Union des Physiciens.

Présentation par l'auteur et les éditeurs :

Ce document (130 pages) regroupe des renseignements très utiles sur les gisements, les procédés d'élaboration, les productions françaises et mondiales des principaux produits chimiques inorganiques et des métaux. Trois parties principales :

– Grands produits chimiques inorganiques :

- Oxygène, chlorure de sodium, hydroxyde de sodium, chlore, eau de Javel, chlorure d'hydrogène et acide chlorhydrique, chlorates de sodium et de potassium, hydrogène, eau, ammoniac, acide nitrique, soufre, sulfure d'hydrogène et thiochimie, acide sulfurique, acide phosphorique, engrais.

- Carbone, dioxyde de carbone, silicium et silice, titane et oxyde de titane.

– Métaux :

- Fer et sidérurgie, aluminium et alliages d'aluminium, cuivre et alliages de cuivre, zinc, plomb, nickel, magnésium, antimoine, tungstène, cobalt, cadmium, mercure.

En annexe, certaines données globales et leur évolution au cours des dernières années.

Ce document doit constituer un outil très précieux pour les enseignants de chimie et les étudiants préparant le CAPES de sciences physiques. Ils y trouveront des données utiles et récentes (1988). Une mise à jour est prévue.

Modalités d'acquisition :

auprès de : Maurice Guérin, Centre Documentaire EXC-1,

Faculté des sciences, Laboratoire Chimie minérale, 40, av. du Recteur-Pineau, F-86022 Poitiers Cedex, contre remboursement des frais de duplication : 55 F (+ 20 F de frais d'expédition si vous ne bénéficiez pas de la franchise postale) en timbres ou chèque.

\*  
\*\*

## 3<sup>e</sup> Glossaire

### Glossaire des mots utilisés dans l'enseignement de la thermodynamique chimique :

un appel du Pr A. Marchand  
(Centre CNRS P. Pascal, Bordeaux)

La rédaction de ce glossaire est entreprise...

- avec votre collaboration ?
- nous l'espérons vivement !

Dans ce cas, le Pr André Marchand (Centre de Recherches CNRS P. Pascal – Université de Bordeaux I, Château Brivazac, F-33600 Pessac) vous remercie d'avance de bien vouloir lui communiquer votre nom et votre adresse.

Le programme "Glossaires" consiste à établir, dans chaque domaine de la chimie, une liste des termes qui constituent des obstacles dans la pédagogie (compréhension difficile pour les étudiants ou contenu sémantique variable selon les enseignants) et à leur donner un contenu clair sur lequel un accord général puisse être réalisé.

La série des "Glossaires pour les enseignements supérieurs de chimie en langue française" est un programme du Service "Enseignements Supérieurs-Didactiques de la Chimie" (SESDiC) soutenu par le ministère de la Recherche et de la Technologie et la DGLF (Service du Premier ministre).

Les objectifs, la nature et les modalités de ce programme ont été décrits dans *L'Actualité Chimique*, octobre 1986, p. 50.

**Note importante**

La plupart des analyses d'ouvrages faisant l'objet de cette rubrique émanent de la librairie **Technisciences** qui se tient à votre disposition pour vous les procurer.

**Technisciences**, 103, rue Lafayette, 75010 Paris. Tél. : (1) 42.85.50.44.

Pour le Benelux, s'adresser à STBC, 12, rue de Neufchâtel, B - 1060 Bruxelles, Belgique. Tél. : (02) 537.94.74 et 93.90.

### The Positive Muon as a Probe in Free Radical Chemistry

*E. Roduner*

Springer-Verlag, Berlin, 1988

Cette monographie s'adresse aux chimistes concernés par les radicaux libres organiques, leur cinétique de formation et leur spectroscopie. Expert dans l'application des muons à la chimie, l'auteur a obtenu en 1978 les premiers spectres de radicaux libres marqués au muonium, pseudo-atome formé d'un muon et d'un électron.

Un premier chapitre présente le muon positif  $\mu^+$ , le muonium noté  $\text{Mu}$ , qui se comporte durant sa brève existence comme un isotope de l'hydrogène, et les types de réactions chimiques auxquelles le muonium peut participer. Dans le chapitre 2 sont présentées les techniques expérimentales de rotation du spin du muon (RSmu, en anglais  $\mu\text{SR}$ ), développées à partir de 1957. Pour prendre réellement connaissance de la technique, le néophyte aura cependant besoin de consulter, par exemple, le livre de Walker ("Muonium and muonium chemistry", Cambridge University Press, 1983). Dans le chapitre 3, l'analyse des hamiltoniens de spin pour des radicaux libres marqués au muonium montre que les spectres de RSmu dépendent beaucoup du champ magnétique appliqué (entre quelques centaines et quelques milliers de gauss). Ces spectres sont fonctions de la durée de vie des radicaux qui dépend de leur cinétique de formation et de recombinaison.

En champ élevé, seul le doublet du muonium est observé, alors qu'en champ faible apparaît une structure supplémentaire permettant de mesurer le couplage hyperfin des autres noyaux du radical. L'excellente résolution inhérente à la RSmu donne accès à une détermination très précise de la répartition de la densité de spin électronique sur les ato-

mes. Dans le chapitre 4 sont présentés et discutés en détail les résultats obtenus sur le radical cyclohexadiényle. Les densités de spin mesurées à partir des spectres expérimentaux sont comparées à celles obtenues par différentes méthodes de calcul d'orbitales moléculaires. Le chapitre 5 est consacré aux effets de substituants sur les constantes de couplage hyperfin. Au chapitre 6 est étudié le "processus de formation des radicaux" et, au chapitre 7, la distribution des muons dans les benzènes substitués. Le chapitre 8 sur les réactions radicalaires aborde les effets isotopiques secondaires qui se manifestent sur les constantes de vitesse, les réactions de transfert d'électrons et d'échange de spin. Le chapitre 9 qui présente une vue d'ensemble sur les radicaux porteurs de muonium a un intérêt beaucoup plus général que les chapitres 5 et 7, et aurait dû apparaître après le chapitre 2.

Il manque à cette monographie, qui est le premier livre sur le sujet, une évaluation comparative des possibilités des techniques de RSmu et de résonance paramagnétique électronique. La lecture de l'ouvrage de Roduner suggère la RSmu comme une technique de choix pour l'étude des radicaux de très courte durée de vie en phase gazeuse ou liquide, et de leurs mécanismes réactionnels. Les techniques de RSmu paraissent donc appelées à se développer, bien qu'un accélérateur de particules soit nécessaire pour produire le faisceau de muons.

Edgar Soulié et Claude Chachaty

### Procédés de séparation par membranes. Transport, techniques membranaires, applications

*Jean-Pierre Brun*

Masson, 1989

Broché, 288 pages

Au cours de ces trente dernières années, les techniques de séparation par membrane se sont progressivement introduites parmi les procédés conventionnels de fractionnement et sont parfois parvenues à les compléter ou même à s'y substituer avantageusement. Elles présentent, en effet, l'intérêt d'être généralement moins coûteuses en énergie et de mettre en œuvre des installations modulaires aisément automatisables dont il est

facile d'adapter la taille à la production souhaitée et de régler le fonctionnement pour satisfaire les exigences de pureté imposées par l'usager. Ces nouvelles méthodes sont aujourd'hui l'objet d'une attention croissante de la part des industriels qui, dans diverses branches d'activité, ont quotidiennement à résoudre des problèmes de séparation, d'extraction, de purification ou d'ajustement de titre ou qui sont confrontés à la nécessité de traiter des effluents liquides ou gazeux afin d'en réduire les nuisances et de récupérer éventuellement certains constituants valorisables.

Parce qu'elles sont fondées sur l'inégale résistance qu'une barrière perméable offre au transport des divers constituants de la charge traitée, les techniques à membrane se distinguent nettement des procédés conventionnels qui mettent généralement en œuvre la répétition d'un équilibre physico-chimique tel que la vaporisation qui se produit, par exemple, au niveau de chacun des plateaux d'une colonne de rectification.

Pour promouvoir ces nouvelles méthodes il convient donc d'en exposer clairement les bases physico-chimiques et d'analyser, ensuite, méthodiquement le fonctionnement des systèmes équipés de membranes. Tel est manifestement le but vers lequel tend l'ouvrage de J.-P. Brun.

Dans une première partie, l'auteur analyse le transport de matière à travers la membrane afin de préciser l'origine de sa sélectivité. Il étudie également avec soin le phénomène de polarisation de concentration et les conséquences qu'il peut avoir sur l'efficacité du système. Particularisant ensuite son propos, il traite des différents comportements que présentent respectivement les films denses, les pellicules ionogènes et les barrières microporeuses.

Dans une deuxième partie, plus monographique, l'auteur présente successivement les différentes techniques de séparation par membrane qui ont déjà atteint le stade du développement industriel. Il décrit la mise en forme des barrières utilisées et donne des précisions sur la façon dont sont conçus les modules qui en sont équipés.

Enfin, la dernière section de l'ouvrage est consacrée aux recherches prospectives qui sont actuellement conduites afin d'élargir encore le champ d'application de ces nouveaux procédés. Dès à présent, il apparaît que les membranes assureront des fonctions de plus en plus importantes dans l'appareillage biomédical. Elles joueront aussi vraisemblablement un grand rôle dans la régula-

tion des fermenteurs et des bioréacteurs. On peut aussi fonder des espoirs sur les systèmes intégrés dans lesquels une réaction chimique est associée à un transport transmembranaire. Le couplage entre les deux phénomènes peut être mis à profit soit pour faciliter la transformation chimique, soit pour accélérer le transport de matière ou le rendre plus sélectif (transport facilité).

Au cours de ces dernières années, la science et la technologie des procédés à membrane s'est introduite dans les programmes des cycles terminaux (3<sup>e</sup> cycle) de l'enseignement supérieur dispensé dans la plupart des pays de la Communauté européenne. L'ouvrage de J.-P. Brun paraît donc en temps opportun et pourra être utilement consulté par les jeunes chercheurs dont les investigations s'engageront dans cette voie. On peut également le recommander aux élèves ingénieurs des options chimie, génie chimique, génie biochimique et sciences de l'environnement. Il sera aussi une précieuse source d'informations pour les ingénieurs déjà en place dans l'industrie et qui souhaiteraient s'informer des possibilités que leur ouvrent les techniques de séparation par membrane.

J. Néel

## Vient de paraître

**Computer-Aided Drug Design. Methods and Applications**, sous la direction de Thomas J. Perun, C.L. Propst.  
516 p., relié.  
*Marcel Dekker*, 1989.

**Solid-Liquid Separation**, sous la direction de Ladislav Svarovsky.  
616 p., relié.  
*Butterworths*, 1989.

**Principles of Polymer Systems** (3<sup>e</sup> édition), par Ferdinand Rodriguez.  
654 p., relié.  
*Hemisphere Publication*, 1989.

**Spectroscopic Characterization of Minerals and their Surfaces**, sous la direction de Lelia M. Coyne, Stephen W.S. McKeever, David F. Blake (ACS Symposium Series n° 415).  
492 p., relié.  
*American Chemical Society*, 1989.

**Chemical Modeling of Aqueous Systems II**, sous la direction de Daniel C. Melchior, R.L. Bassett (ACS Symposium Series n° 416).  
538 p., relié.  
*American Chemical Society*, 1989.

**Agriculture, Food Chemistry and the Consumer** (Euro Food Chem V, 2 vol.).  
742 p.  
*INRA Publications*, 1989.

**Modern NMR Spectroscopy. A Workbook of Chemical Problems**, par J.K.M. Sanders, E.C. Constable, B.K. Hunter.  
119 p., broché.  
*Oxford University Press*, 1989.

**C<sub>4</sub>-Hydrocarbons and Derivatives**, par J. Schulze.  
255 p., relié.  
*Springer-Verlag*, 1989.

**Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds** (Chemical Laboratory Practice), par E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon.  
415 p.  
*Springer-Verlag*, 1989.

**Heavy Metals in Soils**, sous la direction de B.J. Alloway.  
352 p.  
*Blackie and Son*.

**Physical Organic Chemistry. The Fundamental Concepts** (2<sup>e</sup> édition), par Calvin D. Ritchie.  
367 p., relié.  
*Marcel Dekker*, 1990.

**Reactive and Flexible Molecules in Liquids** (Nato ASI Series), sous la direction de Th. Dorfmueller.  
470 p., relié.  
*Kluwer Academic Publishers*, 1988.

**L'innovation. Un concept et une démarche nouvelle pour maîtriser l'innovation**, par Ph. Pichat.  
286 p., broché.  
*Chotard et Associés*, 1989.

**Secondary Ion Mass Spectrometry. Principles and Applications**, sous la direction de John C. Vickerman, Alan Brown, Nicola M. Reed.  
350 p., relié.  
*Clarendon Press*, 1989.

**Fundamentals of Enzymology** (2<sup>e</sup> édition), par Nicholas C. Price, Lewis Steven.  
544 p., broché.  
*Oxford Science Publications*, 1989.

**Packings and Stationary Phases in Chromatographic Techniques** (Chromatographic Science Series, vol. 47), sous la direction de Klaus K. Unger.  
843 p., relié.  
*Marcel Dekker*, 1990.

**Ultrasound in Synthesis** (Reactivity and Structure ; vol. 27), sous la direction de K. Hafner, J.-M. Lehn, C.W. Rees.  
185 p., relié.  
*Springer-Verlag*, 1989.

**A Dictionary of concepts in NMR**, par S.W. Homans.  
349 p., relié.  
*Oxford University Press*, 1989.

**Silicon-Bases Polymer Science. A Comprehensive Resource** (Advances in Chemistry Series n° 224), sous la direction de J.M. Zeigler, F.W. Gordon Fearon.  
828 p., relié.  
*American Chemical Society*, 1989.

**Radiation Curing of Polymeric Materials** (ACS Symposium Series n° 417), sous la direction de Charles E. Hoyle, James F. Kinstle.  
552 p., relié.  
*American Chemical Society*, 1989.

CENTRE NATIONAL  
DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE



## CNRSFormation

au service de l'Entreprise

### FORMATION DE LA PERSONNE COMPETENTE A LA RADIOPROTECTION OPTION IIB

STAGE AGREE

ORSAY

du 23 au 27 avril 1990 et  
du 9 au 10 mai 1990

sous la direction de F. Clapier et P. Rogelet  
droits d'inscription : 6000 F

### RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE ET SES APPLICATIONS Initiation

NANTES

du 28 mai au 1 juin 1990  
sous la direction de M. Martin  
droits d'inscription : 4600 F

### LES RISQUES CHIMIQUES AU LABORATOIRE

AUBIERE

du 20 au 22 juin 1990  
sous la direction de A. Roux  
droits d'inscription : 2000 F

Renseignements, programmes et inscriptions

### CNRSFormation

1 place Aristide Briand  
92195 Meudon Cedex

tél.(1) 45.34.99.42

**Introduction aux techniques de biochimie**, par David T. Plummer. 331 p. broché. *McGraw-Hill*, 1989.

**Math/Chem/Comp 1988**. Proceedings of an International Course and Conference on the Interfaces between Mathematics, Chemistry and Computer Science, Dubrovnik, Yugoslavia, 20-25 June 1988, sous la direction de A. Graovac. 588 p., relié. *Elsevier*, 1989.

**Heterocyclic Compounds** (supplements to the 2nd edition of Rodd's Chemistry of Carbon Compounds, vol. IV, part K), sous la direction de M.F. Ansell. 847 p., relié. *Elsevier*, 1989.

**Controlled Release - A quantitative Treatment** (Polymers, Properties and Applications, vol. 13), sous la direction de H.J. Cantow, H.J. Harwood, J.P. Kennedy. 250 p., relié. *Springer-Verlag*, 1989.

**The Handbook of Environmental Chemistry** (Reactions and Processes, vol. 2, part E), sous la direction de O. Hutzinger. 256 p., relié. *Springer-Verlag*, 1989.

**Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences. Theory and Practice**, sous la direction de J.C.G. Bünzli et G.R. Chopin.

448 p. *Elsevier*, 1989.

**Degradation and Stabilization of Polymers**. A series of Comprehensive Reviews (vol. 2), sous la direction de H.H.G. Jellinek, H. Kachi. 720 p. *Elsevier*, 1989.

**Structure Elucidation** (Studies in Natural Products Chemistry, Vol. 5, part B), sous la direction de Atta-ur-Rahman. 918 p. *Elsevier*, 1989.

**High Pressure Chemical Synthesis**, sous la direction de J. Jurczak, B. Baranowski. 518 p. *Elsevier*, 1989.

**Selected Topics in High Temperature Chemistry. Defect Chemistry of Solides** (Studies in Inorganic Chemistry, 9), sous la direction de Ø. Johannesen, A.G. Andersen. 412 p. *Elsevier*, 1989.

**Optical Techniques to Characterize Polymer Systems** (Studies in Polymer Science, 5), sous la direction de H. Büssler. 610 p. *Elsevier*, 1989.

**Structure and Reactivity in Reverse Micelles** (Studies in Physical and Theoretical Chemistry, 65), sous la direction de M.P. Pileni.

406 p. *Elsevier*, 1989.

**Statistical Methods in Applied Chemistry** (Physical Sciences Data, 39), par J. Czermanski, A. Iwasiewicz, Z. Paszek, A. Sikorski. 510 p. *Elsevier*, 1989.

**Degradation of Pesticides, Desiccation and Defoliation, ACh-Receptors as Targets** (Chemistry of Plant Protection, vol. 2), sous la direction de W.S. Bowers, W. Ebing, D. Martin. 265 p., relié. *Springer-Verlag*, 1989.

**The Natural Environment and the Biogeochemical Cycles**, par O. Hutzinger. 210 p., relié. *Springer-Verlag*, 1989.

**Biochimie 1 et 2. Cours et problèmes** (Série Schaum), sous la direction de P.W. Kuchel, G.B. Ralston. 311 p. + 238 p., brochés. *McGraw Hill*, 1989.

**Exercices de chimie organique** (pharmacie, 1<sup>er</sup> cycle. Conforme à la nouvelle nomenclature française), par O. Lafont, J. Mayrargue, M. Vayssière. 224 p. *Technique et Documentation*, 1989.

## XXII<sup>e</sup> OLYMPIADE INTERNATIONALE DE LA CHIMIE Paris, 8-17 juillet 1990

Pour la première fois en France, cette manifestation réunit une trentaine de participants.

Son but ?

- éveiller l'intérêt des élèves des lycées pour la chimie,
- faire ressortir le rôle formateur de cette discipline,
- mettre en valeur la chimie sous toutes ses formes et dans tous les domaines.

L'accueil et les discours officiels sont adressés en français, anglais, russe et allemand.

Le jury est international.

Les Olympiades existent également en physique et en mathématiques ; leur création en biologie et en informatique est envisagée.

En France, elles sont placées sous l'autorité du ministère de l'Education nationale, de la Jeunesse et des Sports. Collaborent à leur organisation l'Union des Industries Chimiques et les grandes entreprises chimiques, l'Union des Physiciens, la Société Française de Chimie, la Société de Chimie Industrielle et la Cité des Sciences et de l'Industrie de La Villette.

# FORMULA II

## 2<sup>e</sup> FORUM INTERNATIONAL PHYSICO-CHIMIE DE LA FORMULATION ET APPLICATIONS

Palais des Congrès, Toulouse (France)  
17-18-19 octobre 1990

Ce 2<sup>e</sup> Forum sur la FORMULATION en chimie et ses applications a inscrit à son programme scientifique 5 sessions

- I. Formulation et état de surface
- II. Réactivité et formulation
- III. Qualité, sécurité et environnement
- IV. Instrumentation, analyse et formulation
- V. Enseignement de la formulation

Chacune de ces sessions traitera des applications utilisées dans les secteurs industriels en particulier :  
Les matériaux polymères, les spécialités agro-alimentaires, les colles et adhésifs, les spécialités phytosanitaires, les spécialités pharmaceutiques, cosmétiques, peintures, etc.

### Renseignements :

SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE CHIMIE, Département Congrès  
250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris (France). Tél. : (1) 43 25 20 78 — Télécopie : (1) 40 46 83 80

### SOCIÉTÉ EUROPÉENNE DE SONOCHIMIE

Grenoble - France, 30 septembre - 4 octobre 1990



Depuis les ultrasons médicaux jusqu'aux synthèses industrielles, le domaine de la SONOCHIMIE ne cesse de s'agrandir.

Les chercheurs opérant dans ce nouveau domaine ont décidé d'unir leurs efforts en constituant une Société dont le premier Congrès se tiendra à Grenoble (France) du 30 septembre au 4 octobre 1990, sous les auspices du Centre National de la Recherche Scientifique et de l'Université Joseph Fourier.

Les **conférenciers** suivants exposeront leurs travaux, sur des sujets touchant aussi bien la biochimie et les phénomènes fondamentaux que les développements industriels : J. Berlan (Toulouse), S. Davidson (London), A. Henglein (Berlin), S. Ley (London), E. Lukevics (Riga), G. Cum (Messina), J. Einhorn (Grenoble), H. Heusinger (München), P. Lorimer (Coventry), J. Reisse (Brussels).

De courtes **communications**, orales ou par affiches, sont également prévues.

Les **frais de participation** devraient s'établir à *environ 2.500 FF*, comprenant repas et hébergement.

Pour plus de détail, compléter et expédier le bon ci-dessous, à :

Dr J.-L. Luche, LEDSS, Université Joseph Fourier, BP 53X, 34081 Grenoble Cedex France.

ou à :

Prof. T.J. Mason, School of Applied Chemistry, Coventry Polytechnic, Priory Street,  
Coventry CV1 5FB England.

### SOCIÉTÉ EUROPÉENNE DE SONOCHIMIE, 1<sup>er</sup> Congrès

Grenoble - France, 30 septembre - 4 octobre 1990



Je suis intéressé(e) par ce Congrès et je souhaite y participer

NOM :

Je présenterai probablement une communication orale/par affiche

Adresse :

# ANALUSIS

**Vous êtes chimiste,  
vous êtes analyste :  
une revue vous est destinée,  
il s'agit d'ANALUSIS**

Chaque année, vous pourrez y consulter quelque 800 pages de mémoires scientifiques répartis en 10 numéros. C'est, pour vous, la documentation sélectionnée indispensable à votre vie professionnelle.

Parmi les dossiers parus en 1989, nous pouvons relever :

- n° 6 : Automatisation et robotique de laboratoire
- n° 7 : Caractérisation des surfaces
- n° 8 : L'électrophorèse aujourd'hui
- n° 9 : Les lasers en analyse

et ceux au programme de 1990 :

- n° 2 (mars) : Les capteurs électrochimiques
- n° 3 (avril) : Les salles blanches

ainsi que les comptes rendus de manifestations :

- Salon du Laboratoire (n° 2, mars)
- Pittsburgh Conference (n° 4, mai)

Les adhérents de la Société de Chimie Industrielle, de la Société Française de Chimie et du GAMS peuvent bénéficier de conditions particulières pour s'abonner à ce périodique.

*Tous renseignements*

**SOCIÉTÉ DE CHIMIE INDUSTRIELLE  
28, rue Saint-Dominique - 75007 PARIS**

**Tél. : (1) 45.55.69.46**

**SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE CHIMIE  
250, rue Saint-Jacques, 75005 PARIS**

**Tél. : (1) 43.25.20.78**

## PETITES ANNONCES

### DONATION

Donation d'un spectrographe Hilger & Watts E777/210 de 1,70 m de focale (Czerny-Turner) + équipement. Enlèvement et transport à la charge du preneur.  
Tél. 47.36.69.51.

### A VENDRE

– Beilstein, 4<sup>e</sup> édition (1930-1940), tome 1 à 22.  
Faire offre à D. Lefort. Tél. (1) 46.87.33.55, p. 1126 ou : (1) 69.07.57.19 (numéro personnel).

– *Bull. Soc. Chim.*, 1955-1980 : *Science*, 1969-1973.  
Écrire à la Société Française de Chimie, sous le n° 315, qui transmettra.

– *Bull. Soc. Chim. France*, 1949-1976, relié ; *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1960-1970, relié ; *Biochimie*, 1971-1982 et *Pour la Science*, collection complète. Tél. : (1) 69.41.74.21 ou faire offre prix sous n° 316 à la revue qui transmettra.

– Collections presque complètes : *Chimie et Industrie-Génie Chimique*, 1918-1973 (avec quelques numéros spéciaux) ; *Analisis (Chimie Analytique)*, 1946-1973 ; *Énergie Nucléaire*, 1957-1973 ; *Produits et Problèmes Pharmaceutiques*, 1943-1970 ; *Corrosion-Traitements-Protection-Finition (Corrosion-Anticorrosion)*, 1953-1973 ; *Parfumerie-Cosmétiques-Savons*, 1945-1970.  
Faire offre à la Société de Chimie Industrielle, 28, rue Saint-Dominique, 75007 Paris. Tél. : (1) 45.55.69.46.

### DEMANDES D'EMPLOI

– J.F., 26 ans, Dr géochimie fondamentale, DUT chimie + maîtrise chimie physique, très apte aux relations publiques.  
Contacter : Mlle Philippe, 1, rue Campio Formio, 75013 Paris.  
Tél. : (1) 42.53.41.24.

– Maître de conférences en chimie à l'université Paris VI souhaiterait faire échange de poste avec un(e) collègue universitaire affecté(e) à Marseille, Nancy ou Metz.  
Écrire ou téléphoner à Lucile Aimoné, 51, rue du Général Leclerc, 54670 Custines. Tél. : 83.24.31.40.

**IMPORTANT**  
**CENTRE DE RECHERCHES**  
**PHARMACEUTIQUES**

**Région Parisienne**  
recrute

**pour son équipe de Chimie Analytique**

**CHERCHEUR**  
spécialisé en  
**SPECTROCHIMIE**

De formation Ingénieur et/ou Thèse Universitaire, expérimenté en méthodes spectroscopiques (IR, UV, RMN).

Merci de nous adresser lettre manuscrite + CV + photo à PUBLIVAL/12044 - 27, Route des Gardes 92190 MEUDON qui transmettra.

**IMPORTANT CENTRE de**  
**RECHERCHE**  
**PHARMACEUTIQUE**

**situé en**  
**Région Parisienne**  
recrute

**TECHNICIENS**  
pour ses équipes de recherche  
**pharmacologie**

Biologie ou Biochimie  
dans différents axes thérapeutiques  
**rhumatologie, cancérologie,**  
**cardiovasculaire,**

de niveau DUT ou BTS, avec si possible  
une expérience en laboratoire de recherche.

Merci d'adresser lettre manuscrite, C.V., photo  
et prétentions à PUBLIVAL/1113  
27 Route des Gardes - 92190 MEUDON  
qui transmettra.

**GROUPE  
CHIMIQUE  
RECRUTE  
SON**

**DIRECTEUR  
DE  
RECHERCHE**

**Région TOURAINE**

Un ingénieur diplômé d'une Grande Ecole (X, Mines, Normale Sup, ENSI Chimie), vous avez 10 à 15 ans d'expérience et maîtrisez les techniques de pointe utilisées en Recherche chimique.

Vous êtes intéressé par les applications industrielles de produits chimiques.

Notre centre occupe 40 personnes et est en développement.

Merci d'adresser votre dossier de candidature à Contesse Publicité, sous réf. 03/3206, 38 rue de Villiers, 92532 Levallois-Perret Cedex qui transmettra.

CONTESSÉ

**Table des annonceurs**

ANALYTICA 90 . . . . .	Couv. 2
CNRS (Éditions du) . . . . .	2
CNRS FORMATION . . . . .	47
FORMULA II . . . . .	49
HELVETICA CHIMICA ACTA . . . . .	Couv. 3
INTERFILTRA . . . . .	Couv. 4
SOCIÉTÉ EUROPÉENNE DE SONOCHIMIE . . . . .	49
SPECTRA-PHYSICS . . . . .	Couv. 1
TECHNISCIENCES . . . . .	Couv. 2

Directeur de la publication : Jean-Baptiste DONNET

© Société Française de Chimie. Toute reproduction ou représentation intégrale ou partielle, par quelque procédé que ce soit, des pages publiées dans la présente publication, faite sans l'autorisation de l'éditeur est illicite et constitue une contrefaçon. Seules sont autorisées, d'une part, les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective, et, d'autre part, les analyses et courtes citations justifiées par le caractère scientifique ou d'information de l'œuvre dans laquelle elles sont incorporées (Loi du 11 mars 1957, art. 40 et 41 et Code Pénal art. 425). Toutefois, des photocopies peuvent être réalisées avec l'autorisation de l'éditeur. Celle-ci pourra être obtenue auprès du Centre Français du Copyright, 6 bis, rue Gabriel Laumain, 75010 PARIS, auquel la Société Française de Chimie a donné mandat pour le représenter auprès des utilisateurs.

SPEI, 54420 PULNOY - Commission paritaire : 53953. Dépôt légal : janvier-février 1990.

# Synthèse de l'acrylonitrile

L'acrylonitrile est un grand intermédiaire de synthèse dont la production mondiale est de l'ordre de 4 Mt. Une unité moderne a une capacité de plus de 100 000 t/an. L'Europe de l'Ouest assure 30 % de la production mondiale, les États-Unis 29 %, les pays de l'Est 15 %, le Japon 13,5 %.

L'acrylonitrile est utilisé d'abord pour la production des fibres acryliques (41 %), des résines ABS/SAN (24 %), de l'adiponitrile (17 %), de l'acrylamide (5 %), des élastomères nitrile (3 %). On le retrouve dans la fabrication d'une foule d'autres produits : les polymères solubles dans l'eau, les adhésifs, les résines alkydes, les antioxydants, les colorants, les agents émulsifiants, les mousses, les insecticides, les peintures latex, les émulsions photographiques, les plastifiants, le cuir synthétique, etc. La synthèse de l'acrylonitrile se fait essentiellement par amoxydation du propylène. Le nom d'une société américaine, Sohio, maintenant BPCA : British Petroleum Chemicals America, est attaché au développement de cette synthèse. En effet, plus de 80 % des unités dans le monde utilisent le procédé Sohio. Celui-ci a deux particularités :

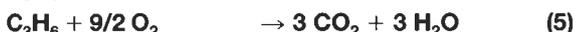
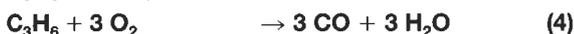
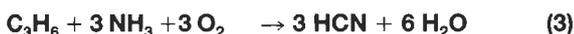
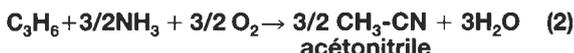
- il utilise un catalyseur performant,
- il utilise un réacteur lit fluide qui est très original dans le domaine de l'oxydation où, traditionnellement, on trouve des réacteurs à lit fixe multitubulaires.

## Principe

La réaction principale de synthèse est la suivante :



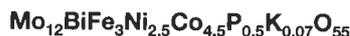
Les réactions donnant les sous-produits sont :



Il se forme aussi de petites quantités d'acroléine et d'acétone. L'acide cyanhydrique formé par la réaction (3) est, sur certaines plateformes industrielles, considéré comme un sous-produit intéressant car il conduit par réaction avec l'acétone à la synthèse du méthacrylate de méthyle.

## Les catalyseurs

Le catalyseur développé par Sohio est à base de molybdate de bismuth et sa formulation serait selon SRI [1] :



La phase active serait un molybdate de bismuth  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , n  $\text{MoO}_3$  déposé sur les autres molybdates de Fe, Ni et Co (molybdates de Ni et Co en solution solide) : il existe des analogies structurales entre les différents molybdates ainsi que des cohérences interfaciales. Ceci aurait pour effet de faciliter le transfert de  $\text{O}^{2-}$  et aussi de modifier les propriétés électroniques de la phase en surface.

Selon Grasselli (voir encadré) il est nécessaire d'avoir :

1/ Un site ( $\text{Bi}^{3+}$ ) qui réalise l'abstraction du H en  $\alpha$  du propylène (étape lente).

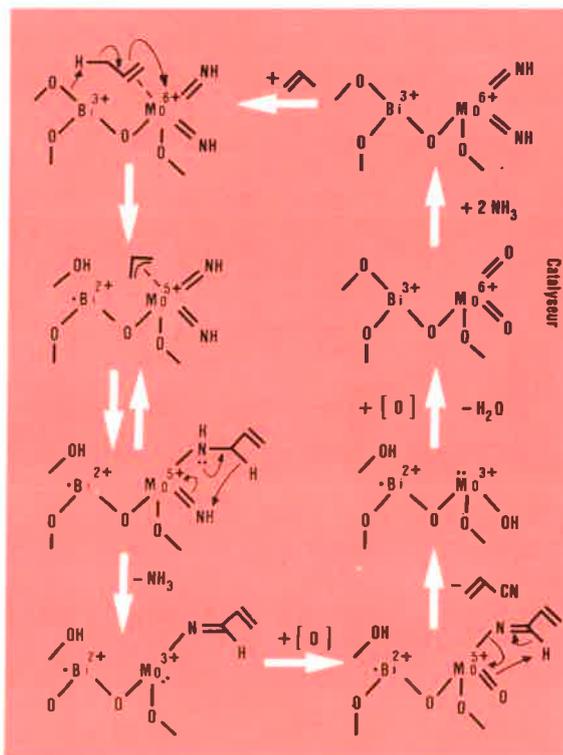
2/ Un site ( $\text{Mo}^{6+}$ ) qui active  $\text{NH}_3$ .

3/ Un composé red-ox ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ).

4/ Une matrice qui permet la diffusion rapide des anions  $\text{O}^{2-}$ .

Il faut noter qu'une nouvelle famille de catalyseurs de type Fe-Sb-O a été développée par Nitto.

## Mécanisme de la réaction sur molybdate de bismuth selon Grasselli



## Le procédé

La réaction d'amoxydation est très exothermique ( $\Delta H$  de la réaction principale = - 123 kcal/mole). La température de réaction se situe aux alentours de 400 °C. La conversion du propylène est supérieure à 98 %.

\* Le rendement en acrylonitrile :

$\frac{\text{nombre de moles d'acrylonitrile produit}}{\text{nombre de moles de propylène mis en jeu}}$

est de l'ordre de 78 %.

\* 1,5-2 % du propylène est transformé en acétonitrile,

\* 4-5 % du propylène est transformé en acide cyanhydrique,

\* moins de 1 % du propylène est transformé en acétone.

Le catalyseur se trouve fluidisé dans un réacteur muni à l'intérieur d'épingles de refroidissement (qui produisent de la vapeur) pour éliminer la chaleur de réaction ; en haut du réacteur se trouvent des cyclones qui séparent les grains de catalyseur (taille : 50-100 microns) des gaz réactionnels.

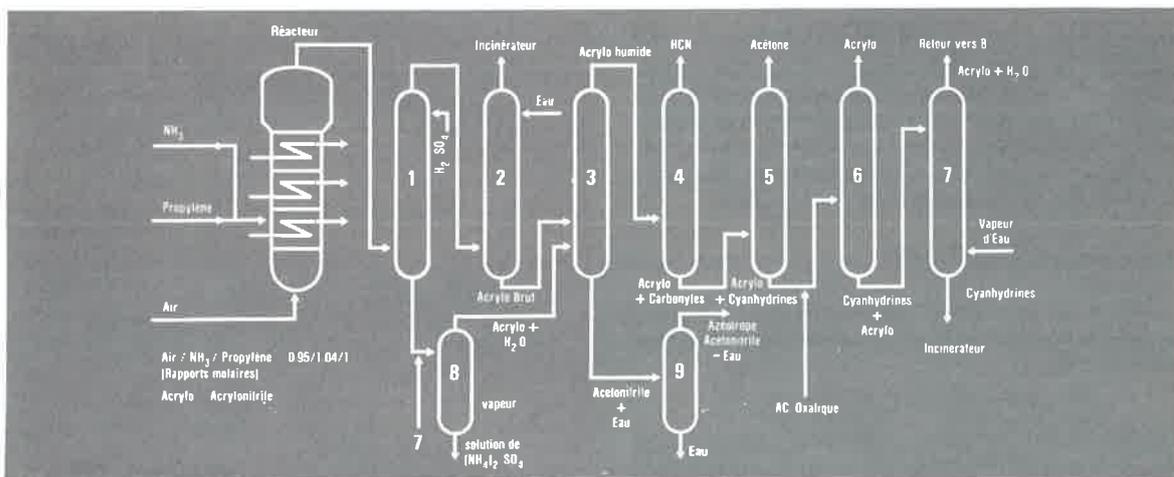
Ceux-ci, après un premier refroidissement, entrent dans une colonne de "quençh" (1). Dans celle-ci on injecte de l'acide sulfurique pour neutraliser l'ammoniac qui n'a pas réagi. On sort en fond le sulfate d'ammoniaque qui entraîne de l'acrylonitrile. Ce mélange est envoyé dans la colonne (8) où l'on récupère l'acrylonitrile par entraînement à la vapeur.

Les gaz sortant en tête (1) vont dans la colonne d'absorption à l'eau (2). En tête, les gaz contenant le propylène qui n'a pas réagi, le CO, le CO<sub>2</sub>, l'azote et l'oxygène restant vont vers une incinération. La solution sortant en bas (acrylonitrile brut) contenant les produits de la réaction hors CO et CO<sub>2</sub> va vers une colonne de distillation extractive où l'on sépare, en pied, l'acétonitrile et la majeure partie de l'eau et, en tête, l'acrylonitrile, les autres produits oxygénés saturés et l'acide cyanhydrique (température d'ébullition, acrylonitrile : 77,3 °C, acétone : 81,8 °C).

Le mélange acétonitrile-eau est traité dans la colonne (9) : en bas on récupère l'eau et, en tête, "l'azéotrope" acétonitrile-eau que l'on pourra soit incinérer, soit conduire à une installation de traitement (séchage + distillation) si l'on veut produire de l'acétonitrile pur. "L'acrylonitrile humide" est distillé dans la colonne (4). En tête sort l'acide cyanhydrique, en fond l'acrylonitrile et les carbonyles.

La colonne (5) sépare l'acétone en tête. Les produits de queue contiennent en petite quantité des cyanhydrines qui sont sensibles à la chaleur. On y ajoute de l'acide oxalique pour les stabiliser.

La colonne (6) donne en tête l'acrylonitrile pur et sort en queue les cyanhydrines avec un peu d'acrylonitrile (on laisse de l'acrylonitrile pour garder une température de bouilleur pas trop élevée). On récupère cet acrylonitrile par entraînement à la vapeur dans la colonne (8).



## Pour en savoir plus

[1] S.R.I. International - Process Economies Program - Acrylonitrile. Reports n° 17 et 17 A.

[2] Grasselli, 8th International Congress on Catalysis, 2-6 juillet 1984.

[3] C.E.H. Marketing Research Report, Acrylonitrile, January 1988.

Cette fiche a été préparée avec le concours de G. Hecquet.



SCHWEIZERISCHE  
CHEMISCHE GESELLSCHAFT  
Verlag Helvetica Chimica Acta  
Postfach, CH-4002 Basel

---

## HELVETICA CHIMICA ACTA

### Subscription

**Vol. 73, 1990**

sFr. 515.- + postage

32.- Europe

sFr. 515.- + postage

50.- Overseas

### Still available

#### Reprinted editions

Vols 1-27 (1918-1944)

Vol. 28 Out of print

#### Original editions

Vols 29-72 (1946-1989)

Please request our  
price list

# 5<sup>ème</sup> CONGRÈS MONDIAL DE LA FILTRATION ET INTERFILTRA 90

ACROPOLIS  
NICE  
FRANCE

du 5 au 8  
JUN  
1990



## 5<sup>ème</sup> CONGRÈS MONDIAL DE LA FILTRATION

Le V<sup>e</sup> Congrès mondial a pour thème principal la séparation par les filtres et les membranes. Il a pour objet l'adaptation des procédés aux nécessités du marché, aux économies d'énergie, et à la qualité de la vie.

S'inspirant de la devise "Connaître pour mieux chercher, chercher pour mieux connaître", les organisateurs ont privilégié l'échange de connaissances entre universitaires et professionnels. Le choix délibéré d'une large gamme de méthodes séparatives leur a semblé plus propice aux retombées technologiques que l'unité académique généralement plus propice aux avancées scientifiques.

## EXPOSITION INTERNATIONALE DE LA FILTRATION ET DES TECHNIQUES SÉPARATIVES

L'exposition INTERFILTRA 90 se tiendra sur 2.000 m<sup>2</sup> aux mêmes dates et lieu que le 5<sup>e</sup> Congrès Mondial. Cent Sociétés présenteront les matériels, les produits, et les procédés de la filtration, des techniques séparatives et des technologies à membranes.

L'exposition sera ouverte gratuitement tous les jours de 9 h 00 à 18 h 00 à tous les professionnels de la filtration et des techniques séparatives.

ET

TRANSFERT DE TECHNOLOGIE • POSTERS • CIRCUIT TECHNIQUE

COUPON RÉPONSE • à retourner à :

SFF, 21, Av. de la Division Leclerc. CACHAN. FRANCE. Tél. 33 (1) 46 65 18 34 - Téléx : 205 170 F - Fax : 33 (1) 46 63 26 00

VEUILLEZ M'ADRESSER  LE PROGRAMME DU CONGRÈS  \_\_\_\_\_ INVITATION(S) A L'EXPOSITION  
 LES CONDITIONS DE PARTICIPATION A L'EXPOSITION INTERFILTRA

NOM / Prénom \_\_\_\_\_ SOCIÉTÉ \_\_\_\_\_

Adresse : \_\_\_\_\_