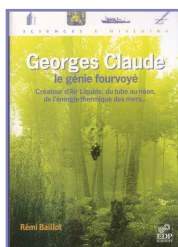


Livres



Georges Claude
Le génie fourvoyé

R. Baillot

490 p., 39 €

EDP Sciences, 2010

Cette volumineuse biographie d'un inventeur « fourvoyé », né au lendemain de Sedan (24 septembre 1870) et décédé en 1960, comporte de nombreuses photographies, un appareil de notes fourni et un index des noms qui en facilitent la lecture. Huit annexes documentent l'ouvrage : les caractéristiques des gaz cités ; un schéma des états du corps pur ; les diagrammes des phases de l'oxygène et de l'azote ; les références des articles de Claude dans *L'Industrie électrique*, *La lumière électrique* et *L'éclairage électrique*, de 1893 et 1894 ; une liste établie par Gérard Emptoz de 90 brevets d'invention déposés par Claude ou ses sociétés, de 1895 à 1920 ; celle de ses contributions et citations dans les *Comptes rendus de l'Académie des sciences* de 1893 à 1953 ; celle de ses œuvres – quinze ouvrages, un film et une revue, *L'étincelle électrique*, pendant plus de deux ans (1894-1897) – ; une liste de 24 collaborateurs et amis formés à l'EPCI ; une bibliographie (58 titres de 1955 à 2003).

L'auteur renouvelle avec le regard distancé de l'historien l'autobiographie parue en 1957 (*Ma vie et mes inventions*, Plon, 1957), largement citée ici dans un premier chapitre – l'ensemble en compte treize – qui brosse un tableau de la vie politique, des avancées scientifiques et du contexte familial qui ont accompagné les vingt premières années de Claude. N'ayant reçu d'enseignement que dans sa famille, celui-ci n'a connu d'autre école que l'École de Physique et Chimie industrielles dans laquelle il est admis en tant que boursier en 1886.

Claude est employé successivement (chap. 2) dans une ennuyeuse maison d'électricité, puis à l'Usine municipale d'électricité des Halles de Paris où il invente déjà un phasemètre ingénieux ;

sa rencontre avec d'Arsonval en 1893 au Collège de France détermine les débuts de sa carrière scientifique. Parallèlement, il est introduit dans le cénacle animé par le grand industriel Abakanowicz. La même année, il épouse sa cousine Mathilde Dupont. En 1894, il abandonne l'Usine des Halles pour créer sa revue, *L'étincelle électrique*, dans laquelle il relate toutes les prouesses de l'électricité et se montre polémiste virulent et réactionnaire contre l'inventeur Edison et contre les parlementaires : « *un tas de crève-la-faim* » qui gagnent 25 francs « *à ne rien faire* ». Désireux de se laisser du temps pour s'adonner à des travaux de recherche, il prend des collaborateurs mais s'oppose à eux.

En 1896, Abakanowicz lui procure des moyens de recherche et un emploi rémunéré chez Thomson-Houston ; il dépose son premier brevet avec Albert Hess sur le stockage de l'acétylène dans l'acétone sous pression. Abakanowicz offre aussi à la famille de Georges Claude des vacances fastueuses en Bretagne et crée la « Compagnie française de l'acétylène dissous » pour exploiter le brevet. Ces succès engagent Claude à vendre sa revue (à perte). Il pense déjà à la liquéfaction de l'air. Son obstination pour y parvenir fait l'objet du chapitre 3. Fort de ce nouveau succès, Claude nourrit des ambitions politiques et avec ses amis fonde à l'automne 1902 « L'air liquide, Société anonyme pour l'étude et l'exploitation des procédés Georges Claude ». Les étapes de son nouveau défi, l'obtention d'oxygène, sont décrites dans le chapitre 4, brouillées par le décès de sa fille emportée par le croup, par les soucis financiers de la société et les démêlés judiciaires sur la propriété industrielle.

Dans le chapitre 5, l'auteur dépeint un homme généreux avec ses amis qui s'enferme néanmoins dans ses travaux de développement d'applications (chalumeau oxycoupeur de métaux, prévention des accidents, obtention des gaz rares et invention du tube à néon...), se passionne pour l'aviation naissante, accumule les honneurs et durcit ses options politiques.

Vient la Grande Guerre, Claude est nommé membre de la Commission supérieure des inventions intéressantes l'armée (explosifs et industries chimiques), mais doit compter avec des lenteurs et une incompréhension militaires qui l'exaspèrent. Il met au point une bombe à oxygène, essayée avec succès dès le 19 septembre 1914 devant le président de la Commission

Paul Painlevé, puis lâchée sur l'ennemi le 24 septembre. Ordres, désaveux, essais, améliorations, ténacité pour convaincre de l'intérêt de son invention et en obtenir l'application font l'objet du chapitre 6. À la demande de Joffre, il s'attelle à la confection d'un canon à air comprimé que le premier échec conduit Joffre à abandonner. Il imagine des appareils de repérage des batteries ennemies par le son. Il passe de l'enthousiasme à la colère et au découragement absolu. Le 25 octobre 1915, Pétain et Joffre lui décernent la Croix de Guerre avec palme et la Légion d'honneur ; Claude en nourrira une reconnaissance sans borne à Pétain.

Il quitte l'armée mais se plonge aussitôt dans l'étude des gaz de combat. Il met au point un procédé de fabrication de l'oxychlorure de carbone. Le 16 avril 1916, il dépose un brevet de canon à brai qu'il ne réussit pas à imposer aux polytechniciens de l'artillerie. Il va accuser politiciens et polytechniciens de bêtise et d'irresponsabilité, ces « *deux fléaux que notre pays s'est forgé à lui-même* ». Le 8 novembre 1918, la Société d'encouragement pour l'industrie nationale lui décerne sa grande Médaille d'or, et le 12 novembre, Paul Appell présente favorablement sa candidature à l'Académie des sciences, à la section des Applications de la science à l'industrie. Il n'est pas élu. La remise du prix Nobel à Fritz Haber le scandalise. En 1919, il installe sa famille à Montereau. Il se félicite d'avoir contribué à la production de cyanamide aux États-Unis et de l'exploitation de ses brevets de liquéfaction-séparation pour extraire l'hélium des gaz de pétrole au Texas. Il convainc Saint-Gobain de s'allier à l'Air Liquide pour fonder la Société chimique de la Grande Paroisse, et il réussit à produire de hautes pressions qui rendent son procédé plus efficace que celui de Haber pour la synthèse de l'ammoniac. Il se démène contre la convention du ministre Loucheur, mais doit se résigner à l'installation en France d'une usine d'ammoniac selon le procédé Haber-Bosch. Il crie sa révolte dans la presse (18 février 1921) et s'il voit confirmer la supériorité de son procédé par une Commission scientifique présidée par Schloesing quant à sa simplicité et son prix, l'absence de cokerie au sud de la Loire fait néanmoins choisir le procédé concurrent acquis par dommage de guerre. Claude ne s'avoue pas vaincu mais n'évalue pas la convergence des politiciens,

blessés par l'impréparation du pays à affronter la guerre en 1914, pour favoriser un procédé public contre un procédé privé. L'usine Haber de Toulouse ne sera jamais rentable. Claude développe ses activités pour offrir un engrais à bas prix (potazote) ; il vend sa licence à Dupont de Nemours et à des firmes étrangères. Il fait vibrer les jeunes chimistes dans ses conférences, continue de chercher et obtient la consécration de ses efforts par son élection à l'Académie des sciences le 1^{er} décembre 1924. Il achète à Rueil un grand manoir, reçoit beaucoup, savants et maîtres du monde, mais il devient sourd. Visionnaire, il s'intéresse à l'énergie solaire et à l'énergie thermique des mers.

Inquiet de la chute des finances publiques françaises, il s'engage en politique en se présentant aux législatives de 1928. La campagne de dénigrement du candidat Claude vole bas. Bien qu'en tête au premier tour, il échoue de peu devant la coalition de ses adversaires. Il est blessé, sali, amer. Il est reçu le 3 mars 1930 à Berlin par la Société allemande de chimie. En septembre 1930, il réussit une expérience géniale de captage de l'énergie thermique de la mer à Cuba après de nombreux déboires vaincus par son extraordinaire ténacité.

Inquiet du crack de la bourse américaine, en février 1931, il dénonce pacifisme et péril aérien avec André Michelin qui meurt en avril. Avec quelques amis proches de l'Action française, il tente de fonder un nouveau mouvement dénommé « Ordre et bon sens ». Il est orgueilleux, vaniteux, tenace, soutenu par sa notoriété internationale. Il est fait officier de la Légion d'honneur le 27 avril 1933. Toujours en quête de l'énergie thermique des mers, il voyage en Grèce et au Spitzberg et finance seul l'achat d'un cargo à vapeur, le Tunisie, pour l'aménager en usine de réfrigération.

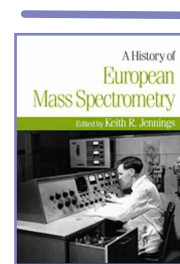
Il n'a pas digéré son échec aux élections de 1928, échange un abondant courrier avec Maurras et, courtisé par lui, il se rallie à sa pensée monarchique par haine du parlementarisme et patriotisme profond. Sa surdité contribue à l'isoler du réel. Il adhère à l'Action française, se convainc d'appartenir au *parti de l'intelligence* et à l'élite de France, il met à son engagement politique le même acharnement qu'à ses recherches. En 1935, son petit cousin André Claude réussit à mettre au point une lampe au krypton sur une idée poursuivie par Georges depuis 1918. André soutient les

recherches thérapeutiques de sa future épouse sur le tube au néon et crée l'industrie des tubes fluorescents. Le cargo-usine de Georges Claude est conduit au Brésil où l'expérimentation projetée connaît un échec terrible et coûteux, « *le plus cuisant*, dit Claude, *de toute ma carrière* », d'autant que ses autres entreprises connaissent des difficultés financières.

L'auteur nous détaille ensuite la dérive entêtée de l'inventeur dans l'élitisme et contre le Front populaire. Il se laisse subjugué par Mussolini et recueille 250 000 signatures pour la levée des sanctions contre l'Italie du Duce. Il se laisse séduire par la propagande allemande, puis s'abîme dans la collaboration sans cesser ses travaux : il met au point avec son fils et quelques autres un mélange d'ammoniac et d'acétylène qui propulse sa traction-avant Citroën à 120 km/h avec une autonomie de 500 km. Pétain le nomme dans les premiers membres de son Conseil national. Claude adopte tous les thèmes de Vichy et milite par des conférences, des réunions publiques et un suicide manqué à la strychnine pour convertir les opposants à sa cause. Son pétainisme dévotionnel le fâche avec Maurras. La dernière partie de cet ouvrage situe Georges Claude dans une histoire encore proche ; l'auteur est peut-être trop indulgent pour le savant égaré, jusqu'à en faire un martyr de la politique. Jusqu'à la Libération, Claude ne renie pas ses choix. Accusé à tort dans la presse d'avoir inventé le V-1 et d'avoir cédé son brevet aux Allemands, il est arrêté le 17 août 1944. Il est défendu par un grand avocat résistant, Maurice Ribet, qui obtient pour son client, plus heureux que Lavoisier, le témoignage de plusieurs savants (Paul Langevin, Gabriel Bertrand, Aimé Cotton, Casimir Monteil, Hackspill...). Il lui évite la peine de mort requise par le procureur. Claude continue avec acharnement ses travaux en prison. « *Pourrai-je encore servir ?* ». Soutenu par sa famille et beaucoup d'anciens collègues académiciens, il est libéré en janvier 1950, interdit de séjour dans la région et amnistié le 20 mai 1954.

Très documenté sur les travaux scientifiques et industriels de Georges Claude et sur le contexte historique de son itinéraire, cet ouvrage pose un grand nombre de questions sur le comportement du chercheur face à la fascination de la recherche, à la gloriole scientifique, à l'argent, à l'engagement politique : il mérite toute notre attention.

Josette Fournier



A history of European mass spectrometry

K.R. Jennings (ed)

285 p., 30 £

IM Publications, 2012

La société d'édition qui produit ce livre n'est autre que celle qui édite un des périodiques de notre domaine : *European Journal of Mass Spectrometry*. Il était donc dans ses cordes de proposer à notre communauté et aux amateurs d'histoire des sciences un ouvrage relatant l'histoire (européenne) de la spectrométrie de masse. Une histoire plus générale et destinée au grand public a été éditée par l'ASMS en 2002 [1]. Incidemment, l'année 2013 pourrait être considérée comme le centenaire de la naissance de la spectrométrie de masse [2]. On ne peut que louer le choix de Keith Jennings comme éditeur scientifique, compte tenu de sa longue expérience dans le développement de l'instrumentation et des applications. Les auteurs des onze chapitres de cet ouvrage sont sans doute bien connus des lecteurs.

Les plus jeunes pratiquants, qui n'ont quasiment connu que l'ESI et le MALDI, découvriront ce qu'ont été les débuts de la spectrométrie de masse faisant appel uniquement au champ magnétique pour l'analyse des ions (plus tard associé à un analyseur électrostatique), alors que ces appareils à secteurs sont maintenant cantonnés à des applications très spécifiques. Liés à ces appareils à secteurs, on trouvera au fil de la lecture l'origine de noms évocateurs pour certains (les moins jeunes ?) : MAT, AEI, et leur filiations (Finnigan, Kratos, VG, etc.). L'ouvrage comporte onze chapitres, dont je donne un aperçu ici.

Dans le chapitre introductif, « The foundations of mass spectrometry in Europe - The first fifty years », ainsi que dans la préface, Keith Jennings brosse un tableau rapide de l'origine de l'invention de la spectrométrie de masse par Joseph John Thompson (prix Nobel 1906) à Cambridge, et de son développement par Francis William Aston (Nobel 1922), tout en mentionnant les progrès faits sur les autres continents.

On peut aussi considérer que c'est en Europe, à l'Université de Vienne (Autriche), qu'est née en 1934 la théorie de l'optique ionique, avec les travaux de Josef Mattauch et Richard Herzog sur la double focalisation.

Le chapitre « Fundamentals » (Nico M.M. Nibbering) décrit l'évolution des idées sur la structure et la fragmentation des ions organiques. On peut y trouver les applications du marquage isotopique, des ions métastables, des réarrangements, la mise en évidence des adduits (ou complexes) ion/neutre, des ions distoniques, de la neutralisation-réionisation, de la photodissociation, des effets stéréochimiques, des réactions ion/molécule impliquant des cations métalliques. À propos de la neutralisation-réionisation, il est intéressant de mentionner le rôle précurseur de deux groupes français dont les travaux (publiés en français) sont restés peu cités et peu connus de la plupart d'entre nous : Roger Lavertu (en fait du groupe de Pierre Le Goff à Nancy) [3] et Marcel Devienne et collaborateurs (Laboratoire de Physique moléculaire des hautes énergies, Peymeinade, près de Grasse). Ce dernier revendiquera (en vain semble-t-il) tout ou partie de la paternité du FAB [4], qui est en général attribuée à Michael Barber (UMIST, Manchester). Il est dommage que ce petit laboratoire dirigé par F.M. Devienne n'ait pas obtenu une plus grande reconnaissance de ses travaux de spectrométrie de masse.

Les chapitres suivants sont surtout axés sur les développements de l'instrumentation. « GC/MS and LC/MS » (Andries Bruins) : la partie dédiée aux couplages chromatographiques montre bien toutes les difficultés rencontrées dans les premiers essais de couplage avec la chromatographie en phase gazeuse dans les années 1960-70, compte tenu du débit des colonnes remplies et des durées de balayage de plusieurs secondes des spectromètres à secteurs. On mesure les progrès faits depuis, avec le passage aux colonnes capillaires et aux petits détecteurs de masse quadripolaires qui ont fait de la GC/MS une technique de routine. Les problèmes de pompage, encore plus aigus dans le cas de la LC/MS, ont donné lieu à une multitude d'interfaces devenues obsolètes avec l'arrivée de l'ionisation à pression atmosphérique APCI et ESI. Il est intéressant de noter la contribution de Patrick Arpino et de la société française NERMAG (hélas défunte) aux développements des techniques de couplage.

« From field desorption to MALDI and to

the resurgence of time-of-flight mass spectrometry » : l'histoire des techniques de désorption-ionisation, écrite par Michael Karas, met en parallèle les développements des années 1970-1980 dans les domaines de la désorption de champ, du SIMS, de la désorption de plasma par le ^{252}Cf , le FAB, la désorption laser et enfin le MALDI, techniques essentiellement stimulées par les besoins analytiques dans le domaine des biomolécules. Par la nature pulsée de certaines sources de désorption (principalement les lasers), l'utilisation des analyseurs à temps de vol se développa, ce qui amena une amélioration constante de ce type de spectromètre. C'est le LAMMA (« laser microprobe mass analyzer »), microsonde laser à analyseur TOF de Leybold Heraeus (Allemagne), qui servit de point de départ à l'évolution vers le MALDI. Ces travaux aboutirent aux appareils commercialisés par Finnigan MAT (Allemagne et Angleterre).

Deux chapitres sont centrés sur Manchester et Brême, deux villes ayant joué un rôle déterminant dans les avancées industrielles de la spectrométrie de masse. « Mass spectrometry in Manchester » : l'histoire de Manchester a été fortement marquée par l'industrie du coton à partir du XVIII^e siècle, comme nous l'explique Bob Bateman dans son introduction sur l'histoire technique et scientifique de cette ville, qui fut l'un des berceaux européens de la spectrométrie de masse. Ce chapitre nous raconte comment une société spécialisée dans l'électromécanique et l'appareillage, Associated Electrical Industries (AEI, devenue Kratos en 1976), produisit le premier spectromètre européen. Les célèbres AEI MS9 et MS50, entre autres, deviendront des archétypes en leur temps. Dans les années 1960, une collaboration naît entre AEI et la jeune compagnie VG (Vacuum Generators, ultravide et systèmes électroniques), ce qui conduira à la production séparée par VG de leurs spectromètres Micromass, suivie d'une intense concurrence entre les deux entreprises. L'auteur note d'ailleurs les mouvements de personnes entre VG et AEI durant ces années 1960-70. On lira aussi comment sont nés les célèbres ZAB, ainsi que l'origine de ce sigle [5]. L'histoire récente très liée au MALDI et à l'ESI nous est plus familière, mais vous pourrez retrouver dans ce chapitre tous les détails de la complexe filiation de VG et de ses divisions, Micromass UK Ltd., Fisons et le partage entre Thermo Electron Corporation (qui avait déjà acquis Finnigan MAT...) et Waters

Corporation, société dans laquelle travaille l'auteur.

« Mass spectrometry in Bremen, a tribute to Dr Ludolf Jenckel » (Jochen Franzen) : la ville de Brême est aussi un haut lieu européen de la spectrométrie de masse. Dans ce chapitre, on trouvera une autre filiation de firmes célèbres dans notre communauté : MAT, Varian Associates, Finnigan, Thermo Electron, Fisher Scientific... Ce chapitre retrace l'origine des spectromètres MAT, du nom de la division « Mess und Analysen-Technik » (technique de mesure et d'analyse) de la firme Atlas-Werke. En dépit de l'opposition de la maison-mère, Ludolf Jenckel construisit, dans une cave d'hôpital louée pour l'occasion, un prototype qu'il termina en 1948. La série des spectromètres MAT (CH3, CH4, etc.) sortit de là. L'histoire de MAT continuera sous l'égide de Varian en 1967, puis de Finnigan en 1981. Les cinquante premières années de MAT sont relatées par Curt Brunnée en 1997 [6]. L'autre firme « brémoise » est apparue plus récemment dans le domaine de la spectrométrie de masse : Jochen Franzen relate les débuts de son entreprise avec le développement de spectromètres portables pour l'armée, qui aboutit au piège ionique quadripolaire CBMS (Chemical Biological Mass Spectrometer) permettant la MS/MS. Il ne faut pas oublier que c'est aussi un Allemand, Wolfgang Paul (Université de Bonn), qui inventa en 1953 le piège ionique quadripolaire avec Hans Georg Dehmelt (Nobel 1989). Bruker fit l'acquisition de l'entreprise de Jochen Franzen. Le piège quadripolaire développé pour l'armée équipera par la suite les LC/MS Agilent. Curieusement, l'arrivée de la FTICR chez Bruker est assez peu détaillée, presque moins que l'implantation de cette technique chez Thermo Finnigan, à Brême également.

« A short story about the life of Curt Brunnée » (Michael C. ten Noever de Brauw) : le nom de Curt Brunnée est sans doute connu de beaucoup d'entre nous, à cause du prix qui porte ce nom, et qui est attribué aux congrès IMSC (International mass spectrometry conference) depuis 1994. Jusqu'en 1991, date de sa retraite, Curt Brunnée a joué un grand rôle dans le progrès des instruments au sein de la société MAT à Brême. Le chapitre qui lui est consacré est une réimpression d'un article paru dans RCM [7]. On perçoit bien la place de la personnalité et des relations au sein des équipes dans la créativité des entreprises d'instrumentation. L'inventivité, l'imagination et la culture de Curt Brunnée ont marqué ceux qui ont pu

assister à ses conférences, dont une est retranscrite dans un panorama de l'instrumentation [8] que je vous engage à lire : en plus du fonctionnement des spectromètres, cet article vous apprendra bien d'autres choses.

« The European history of peptide and protein mass spectrometry » (Peter Roepstorff) : le chapitre sur la détection des peptides et des protéines montre que les premières études remontent aux années 1960. Les molécules de ce type devaient être complètement dérivées afin de pouvoir les volatiliser et d'obtenir leurs spectres d'ionisation électronique. Peter Roepstorff note que les biologistes ne furent convaincus de l'intérêt de la spectrométrie de masse qu'avec l'apparition des techniques de désorption-ionisation : désorption de plasma avec ^{252}Cf et temps de vol, FAB, et plus récemment MALDI et ESI. Paraphrasant Hans Christian Andersen, l'auteur conclut, qu'avec l'avènement de la protéomique, « le vilain petit canard s'est transformé en cygne ».

« Applications to small biomolecules and developments in Central and Eastern Europe » (Károly Vékey, avec des contributions de Mirek Ryska, et pour l'URSS de A.T. Lebedev et M.V. Kosevich) : ce chapitre consacré à l'Europe Centrale et de l'Est est un « medley » qui traite surtout de l'analyse des substances naturelles, des principes pharmaceutiques et applications cliniques. On y trouve aussi mention de travaux d'autres nations européennes. La partie sur l'URSS nous rappelle les contributions de ce pays au développement de l'ionisation chimique et aux inventions du réflectron et de l'accélération orthogonale, puis, dans la période postsoviétique, à la capture électronique dissociative, à la FTICR et à l'Orbitrap par des chercheurs ayant débuté leur carrière en Russie.

« Industrial and environmental applications » (Jim Scrivens) : l'industrie de la chimie et de la pharmacie avec ses demandes spécifiques ont conduit les sociétés d'instrumentation à créer ou améliorer des spectromètres adaptés. L'auteur a lui-même travaillé dans la société ICI (Imperial Chemical Industries, Swansea, R.-U.). On peut voir comment, sous l'impulsion de John Beynon, cette grande industrie a contribué à l'évolution des appareils AEI, en particulier le MS9. On remarque aussi la contribution à la recherche fondamentale qui peut émaner des grandes sociétés telles que Shell, Ciba-Geigy, Pfizer, Wellcome...

« Scientific societies and meetings in Europe » (Alison E. Ashcroft) : les sociétés

savantes et les divers congrès dédiés à la spectrométrie de masse sont les modes d'échange des acteurs du domaine et ont leur histoire européenne. Notre SFMS (Société Française de Spectrométrie de Masse) y est présente, ses présidents, secrétaires et trésoriers depuis 1985 sont répertoriés, ainsi que ses Journées françaises de spectrométrie de masse depuis 1980, avec leur organisateur et le lauréat du prix du jeune chercheur. Ce chapitre se termine par quelques pages sur la création en 1968, sur une initiative européenne, de deux journaux dédiés à la spectrométrie de masse : *Organic Mass Spectrometry* (Heyden & Son) et *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics* (Elsevier). Plus tard, c'est encore au Royaume-Uni que John Beynon incitera à lancer *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, qui paraîtra en 1987, éditée aussi par Heyden. On apprendra aussi que c'est Aimé Cornu (Centre d'Études Nucléaires, Grenoble) qui fut à l'origine de la publication à grande échelle des bibliothèques de spectres de masse à la suite d'une rencontre avec Gunther Heyden en 1966. C'est d'ailleurs cette rencontre qui initiera la vocation de l'éditeur pour la spectrométrie de masse.

Comme on le voit dans cette rapide analyse, cette histoire fait la part belle à la spectrométrie de masse organique. L'analyse isotopique, l'ICP-MS et le SIMS sont évoqués sans beaucoup de détail.

La France est assez peu présente dans cette histoire européenne, bien que quelques entreprises se soient distinguées dans le domaine, entre autres Nermag, un des pionniers des couplages LC/MS et dont le fameux spectromètre R 10-10 est encore mentionné dans des publications très récentes.

Les travaux du laboratoire de F.M. Devienne (cités plus haut) auraient mérité quelques commentaires. Le SIMS, quasiment absent du livre, a eu son heure de gloire en France avec les sociétés françaises Riber et Cameca [9], grâce aux travaux de Raimond Castaing et Georges Slodzian, sur l'imagerie SIMS, et dont les instruments (CAMECA-AME-TEK) sont encore en production.

Une autre lacune concerne l'histoire de l'ICR, avec juste deux courtes mentions des spectromètres FTICR de Finnigan (maintenant Thermo) à Brême (suite à l'achat de Nicolet) et Bruker. Bien sûr, les techniques ICR et FTICR nous viennent d'outre-Atlantique, mais les groupes de Rose Marx et Gérard Mauclair à Orsay, de Tino Gaumann à Lausanne et de Nico Nibbering à Amsterdam, et bien sûr Bruker, ont

largement contribué au progrès de la (FT)ICR. Il faut aussi mentionner les avancées européennes dans le domaine de la FTICR « portable », basées sur l'utilisation d'aimants permanents, par AlyXan [10] (Juvisy, en collaboration avec l'Université Paris Sud), et par Siemens (Karlsruhe, All.) [11].

L'ouvrage est de présentation agréable, abondamment illustré, surtout par des photos des acteurs de cette histoire scientifique. Un index détaillé, consultable en ligne [12], permet de localiser rapidement dans le texte les mentions des personnes, des appareils et des marques. Les plus « historiques » d'entre nous pourront y chercher leur nom, ou même leur photo... Tous ceux qui ont participé à cette histoire plus ou moins récente liront cet ouvrage avec plaisir (et nostalgie ?). Souhaitons qu'une prochaine édition vienne enrichir cette contribution à l'histoire des techniques.

Jean-François Gal

NB : durant la rédaction de ces notes, un rapport sur ce livre est paru dans la rubrique « Books and Software Reviews » de *Anal. Bioanal. Chem.* [13].

Notes et références (les adresses Internet et lien cités ont été vérifiés en mars 2013).

- [1] *Measuring Mass – From Positive Rays to Proteins*, M.A. Grayson (ed), Chemical Heritage Press, Philadelphie, 2002.
- [2] La première édition du livre de J.J. Thomson a exactement cent ans cette année : *Rays of Positive Electricity and their Application to Chemical Analysis*, Longman's Green & Co., 1913 ; la 2e édition peut être lue en ligne et aussi téléchargée (<http://archive.org/details/rayspositiveel00thomuoft>).
- [3] Lavertu R., Production d'un faisceau de radicaux libres par neutralisation d'ions et étude par spectrométrie de masse de leur réionisation, *Thèse de docteur-ingénieur (sciences)*, Nancy, 1966. Autres travaux publiés en français : a) Lavertu R., Catté M., Pentenero A., Le Goff P., Étude par spectrométrie de masse de la ré-ionisation d'un faisceau de particules produites par neutralisation d'ions, *C.R. Acad. Sci. Série C*, 1966, 263, p. 1099 ; b) Catté M., Lavertu R., Pentenero A., Le Goff P., Production d'un faisceau de radicaux libres par échange de charge à partir d'ions dérivés du méthane, *C.R. Acad. Sci. Série C*, 1966, 263, p. 1185.
- [4] Devienne F.M., Roustan J.C., Fast atom bombardment - A rediscovered method for mass spectrometry, *Org. Mass Spectrom.*, 1982, 17, p. 173.
- [5] L'acronyme ZAB vient de « zero alpha and beta aberration » : combinaison de géométries de secteurs électrique et magnétique conduisant à réduire la divergence angulaire et en énergie.
- [6] Brunnée C., 50 years of MAT in Bremen, *Rapid. Commun. Mass Spectrom.*, 1997, 11, p. 694.
- [7] ten Noever de Brauw M.C., A short story about the life of Curt Brunnée, *Rapid. Commun. Mass Spectrom.*, 1997, 11, p. 708.
- [8] Brunnée C., The ideal mass analyzer: fact or fiction?, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 1987, 76, p. 125 (errata : *ibid.* 1987, 79, p. R10).
- [9] a) de Chambost E., A history of Cameca (1954-2009), *Advances in Imaging and Electron Physics*, Chap. 1, Academic Press-Elsevier, 2011, Vol. 167 ; b) De Chambost E., *Histoire de Cameca - Voyage au Village des Ingénieurs Gaulois*, (autoédité) 2010 ; c) http://siteedc.edechambost.net/Histoire_de_C

ameca/Histoire_de_Cameca.html.

- [10] a) Mauclair G., Lemaire J., Boissel P., Belle G., Heninger M., MICRA: A compact permanent magnet Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometer, *Eur. J. Mass Spectrom.*, **2004**, *10*, p. 155 ; www.alytech.fr/btrap1000-fticrms.html.
- [11] www.apolloinstruments.fr/AutoFiles/doc/3861_Quantra%20-%20Technical%20Description.pdf
- [12] www.impublications.com/content/history-european-mass-spectrometry-index#overlay=node/747/edit
- [13] Danikiewicz W., Jennings K.R. (ed.), A history of European mass spectrometry, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2013**, *405*, p. 3011.



Les orfèvres de la lumière Une visite au synchrotron SOLEIL

M.-P. Gacoin
144 p., 25 €
Le Pommier, 2010

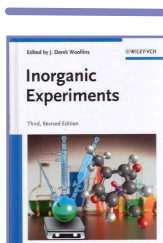
En 2006, on inaugurerait le Centre national de rayonnement synchrotron SOLEIL dont la décision politique de construction, qui avait été longue à prendre, avait eu lieu en 2000. Malgré les réticences politiques du moment, les techniciens, administratifs, ingénieurs et chercheurs de LURE, centre national de synchrotron vieillissant de l'époque, aidés par la communauté de ses utilisateurs, ont réussi à convaincre par la qualité de leurs arguments qu'il fallait construire SOLEIL. La décision avait donc été prise par Roger-Gérard Schwarzenberg, ministre de la Recherche, de construire SOLEIL à Saint-Aubin sur le plateau de Saclay. Une aventure humaine commençait. Elle était la continuation de l'aventure humaine du laboratoire LURE. Cette nouvelle aventure rassemblait les meilleurs experts des accélérateurs, de l'optique, des électroaimants... et d'excellents scientifiques qui s'impliquaient sans compter leurs temps dans la construction d'un centre d'excellence scientifique qui fut immédiatement reconnu comme l'une des meilleures machines, si ce n'est la meilleure machine du monde.

SOLEIL est un synchrotron dit de troisième génération, d'une très grande brillance, qui couvre continûment la gamme d'énergie de photons depuis l'infrarouge lointain jusqu'aux rayons X durs. Cette source de lumière est utilisée dans des domaines scientifiques

variés : de la physique de la matière condensée à la physique atomique et moléculaire, de la biologie aux sciences de l'environnement, de la Terre, de la matière molle au patrimoine. Pour ce qui concerne la chimie, les domaines où le rayonnement synchrotron amène des informations importantes vont de l'étude de la réactivité à l'énergie, aux matériaux, à la chimie du vivant, l'écotoxicité, l'Univers, le patrimoine, jusqu'à la chimie physique ou la diffraction. Un double numéro de *L'Actualité Chimique* a été consacré à l'apport du rayonnement synchrotron à la chimie (oct.-nov. **2011**, 356-357). Ce livre, magnifique par la qualité de ses photos, donne une très bonne idée de la haute technologie, de la passion, du fourmillement d'idées et des multiples allées et venues nationales et internationales que suscite cette aventure humaine.

Vincent Moncorgé, photographe, s'est immergé dans SOLEIL pendant plusieurs mois. Ce sont réellement les photos magnifiques d'un artiste qu'il nous livre. Même pour un utilisateur de SOLEIL, il nous le fait découvrir et admirer, capturant des moments de vie – les utilisateurs de SOLEIL vivant une tranche de vie qui dure parfois quelques semaines suivant leurs projets. Les photos permettent d'apprécier la réflexion intense des scientifiques. Ce livre est à conseiller même aux personnes qui n'ont jamais eu l'occasion d'utiliser un synchrotron. Le texte de Marie-Pauline Gacoin est très bien écrit ; responsable du service de communication de SOLEIL, elle a su donner des informations qui restent très sobres et accessibles à un public non aguerri. Préfacé par Yves Coppens, avec un avant-propos de Michel van der Rest (directeur général de SOLEIL), voilà un ouvrage à découvrir absolument !

Marc Simon



Inorganic experiments (3rd ed)

J.D. Woollins (ed)
456 p., 50 £
Wiley-VCH, 2010

Cet ouvrage est un recueil d'expériences de chimie inorganique, au sens le plus large du terme. Y sont décrits aussi bien des travaux relatifs à la

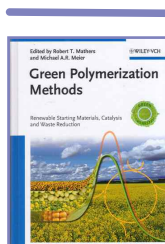
chimie des éléments d qu'à celle des éléments principaux, même si dans les faits, les premiers dominent. Près de 90 contributeurs ont participé à cette troisième édition qui comprend 18 nouvelles expériences, pour un total de l'ordre de 100. Ces dernières sont réparties en trois catégories : « introductives » (chap. 2), « intermédiaires » (chap. 3) et « avancées » (chap. 4), correspondant grosso modo aux niveaux L2/L3-M1 et M1-M2 de l'université.

Ainsi, pour les complexes métalliques, le chapitre 2 fait une large place à des expériences « classiques » de synthèse de complexes de coordination impliquant des ligands « simples », puis à la détermination de la stœchiométrie. Le chapitre 3 fait intervenir des synthèses de ligands exploitant l'effet « template », l'élaboration de composés organométalliques (dérivés du ferrocène, liaisons métal-métal). Le chapitre 4 aborde l'élaboration d'objets de plus grande nucléarité (polyoxométallates) ou synthétisés en vue de propriétés particulières (magnétisme, etc.). Dans chaque contribution (entre 3 et 5 pages), les synthèses sont validées par différentes techniques de caractérisation. La spectroscopie infrarouge prédomine, mais elle est à de nombreuses reprises appuyée par la RMN ou des mesures de magnétisme ou électrochimiques. À cet égard, un descriptif intéressant de la mise en œuvre des techniques analytiques est proposé au lecteur dans le chapitre 1, ainsi qu'un modèle de restitution des résultats.

Dans les faits, cet ouvrage s'adresse plutôt à un public étudiant de niveau master à la recherche d'idées pour des projets expérimentaux et, plus encore, à des enseignants souhaitant rénover leur offre de travaux pratiques. Dans cette optique, il aurait donc été intéressant que l'éditeur propose un tableau synoptique mettant clairement en avant les apports de chaque contribution, les titres donnés n'étant pas toujours très explicites, tout comme l'index. Une autre information importante concerne les durées approximatives des séances, lesquelles sont très rarement données, ce qui est dommage vu que ces contributions ont le mérite d'avoir été éprouvées auprès d'étudiants.

Ces remarques restent mineures et ne doivent pas occulter l'importance et la qualité de cette collection que l'on ne peut que recommander à la communauté des enseignants de chimie inorganique.

Franck Launay



**Green polymerization methods
Renewable starting materials,
catalysis and waste reduction**

R.T. Mathers, M.A.R. Meier (eds)

363 p., 138 €

Wiley-VCH, 2011

La science des polymères n'échappe évidemment pas aux principes d'une chimie verte en rapide expansion. L'usage de matières premières renouvelables est devenu un enjeu industriel majeur, en particulier pour l'élaboration de matériaux polymères devenus irremplaçables dans notre environnement quotidien et dont la synthèse est toujours essentiellement basée sur les ressources pétrolières. L'approche est double, avec d'une part la synthèse « verte » à partir de la biomasse (renouvellement annuel : 170 milliards de tonnes dont 95 % de polysaccharides) ou même du CO₂ de monomères ou précurseurs conduisant à des polymères conventionnels, et d'autre part l'élaboration, « verte » toujours, de polymères dégradables et/ou biodégradables respectueuses de l'environnement et susceptibles de remplacer les précédents. Depuis plusieurs décades, les recherches sont intenses dans les deux directions et des résultats importants ont été obtenus. Mais si la première démarche apparaît plus rapidement réalisable, la seconde demeure encore hypothétique à moyen terme. Les contraintes économiques associées sont évidemment un frein majeur au développement industriel. Un deuxième aspect, commun à toute la chimie verte, concerne l'optimisation des procédés d'élaboration, de modification ou de fonctionnalisation des polymères : usage de solvants « verts », augmentation des rendements, réduction ou élimination des réactions secondaires, développement de nouveaux procédés de catalyse homogène ou hétérogène (métallique, organocatalyse, biocatalyse), réduction des déchets, etc.

Ce livre est le premier du genre entièrement consacré à la *synthèse et la modification de polymères* qui, par leur méthode d'élaboration ou par leur nature, relèvent d'une démarche de développement durable. Écrits par des experts internationalement reconnus,

les 14 chapitres rassemblés ici demeurent, même s'ils sont focalisés sur les plus récents développements, des revues claires, détaillées et accompagnées d'un support bibliographique complet. Ils traitent d'exemples qui pourraient paraître ponctuels, mais qui sont en fait de vastes domaines illustrant parfaitement les orientations actuelles de la polymérisation « verte ».

Ces articles sont distribués en quatre parties relevant des considérations évoquées plus haut : utilisation de matières premières renouvelables ; conditions réactionnelles respectueuses de l'environnement ; procédés catalytiques d'élaboration de polymères (bio)dégradables ; biocatalyse et méthodes biomimétiques. La première partie est consacrée à l'obtention, à partir de la biomasse, de monomères ou précurseurs et des polymères dérivés. Elle fait l'objet de trois mises au point respectivement dévolues aux ressources renouvelables que sont les triglycérides (poly)insaturés (huiles végétales), les composés furaniques issus des sucres et/ou polysaccharides (voie furfural/xylanes), et enfin le glycérol. Ces trois revues rappellent brièvement l'histoire et se focalisent sur les résultats des dernières années. Pour ce qui est des huiles insaturées, les catalyseurs de dernière génération (Hoveyda-Grubbs) permettent l'obtention, par métathèse croisée ou non, de familles entières d'acides gras et d'esters ω-fonctionnels (hydroxylés, insaturés, etc.) qui, par condensation simple ou ADMET/ATMET, ouvrent la voie à de nombreux (co)polyesters et (co)polyamides de structures/architectures variées et issus exclusivement de la biomasse. Le furfural obtenu à partir du xylose (bagasses de canne, maïs, paille, etc.) est la voie verte d'obtention d'une grande variété de monomères furanniques qui conduisent par condensation, transestérification ou encore Diels-Alder, à de nouveaux polyesters, polyamides, polyuréthanes porteurs du cycle furane dans la chaîne. Ces (co)polymères linéaires, branchés ou réversiblement réticulés, présentent des propriétés modulables par la composition/structure qui, pour certains, peuvent être comparées à celles des homologues commerciaux issus du pétrole. Sa biodégradabilité, sa non-toxicité, sa disponibilité et son faible coût font du glycérol un des dérivés de la biomasse les plus courtisés par la chimie verte. Les avancées récentes en catalyse hétérogène ont là encore permis sa conversion catalytique en différents précurseurs et monomères en C₃ (glycidol, mono/diacides carboxyliques

fonctionnels, carbonates cycliques, propylène glycol, acide acrylique, acrylonitrile). Par comparaison à la traditionnelle voie propène, l'obtention de ces monomères industriels par conversion catalytique du glycérol avec une sélectivité élevée et des conditions douces pourrait devenir compétitive et contribuer ainsi à la préservation des ressources fossiles.

La seconde partie est consacrée à l'usage de conditions réactionnelles (solvants renouvelables, peu volatiles, peu toxiques) respectueuses de l'environnement. Le premier chapitre est une bonne mise au point, claire et complète, d'une part sur l'utilisation des monoterpènes (α et β-pinènes, dipentène) en tant que précurseurs des polymères verts que sont les résines terpéniques, et d'autre part sur leur usage potentiel en tant que solvants/agents de transfert renouvelables pour la polymérisation par ouverture de cycle (ROMP) des hydrocarbures cycliques insaturés et la polymérisation par catalyse métallocène de l'éthylène. Le second chapitre s'intéresse aux toutes dernières avancées relatives à la ROMP contrôlée des cyclooléfiniques en dispersion aqueuse à l'aide de catalyseurs Grubbs hydrosolubles, ainsi qu'à l'obtention de conjugués polymère-protéines par greffage par polymérisation radicalaire vivante en milieu aqueux de monomères hydrophiles, ouvrant la voie à une vaste famille de matériaux hybrides biosynthétiques. Le troisième chapitre, qui est plus un article qu'une revue, est consacré à l'utilisation du biodiesel (esters gras) comme solvant pour la polymérisation radicalaire en solution de monomères vinyliques conventionnels (MMA, VAc, St, etc.). Outre son caractère renouvelable, le biodiesel, non toxique, de faibles volatilité et viscosité, autorise des polymérisations à plus haute température qu'avec les solvants hydrocarbonés usuels. Sa disponibilité et son coût actuels pourraient en faire une alternative intéressante.

La troisième partie s'intéresse plus spécifiquement à la synthèse de quelques (co)polymères déjà bien identifiés pour leur biocompatibilité et leur biodégradation contrôlable. L'accent est mis sur la recherche de voies de synthèse vertes ou respectueuses de l'environnement, sur l'importance des processus catalytiques dans ces synthèses et sur la compréhension précise des réactions. Un premier chapitre est relatif à la polymérisation par ouverture de cycle (ROP) des carbonates cycliques, principalement du carbonate de triméthylène dont les (co)polymères sont largement

utilisés comme biomatériau (sutures, implants). Il s'agit d'une mise au point très actualisée allant de l'élaboration du monomère par des voies vertes évitant la voie phosgène classique jusqu'à une revue exhaustive des réactions de polymérisation utilisées, insistant en particulier sur les catalyses variées (métallique, organique, enzymatique) de l'ouverture du cycle. Le second chapitre relève du même esprit mais fait lui le point sur les polylactides, eux aussi des matériaux (bio)dégradables bien connus et utilisés. Le troisième est une revue de polymères variés (polyéthers, polyamides, polyuréthanes, polyurées, glycosilicones) porteurs de restes saccharidiques dans les motifs de la chaîne, leur conférant ainsi des propriétés particulières d'hydrophilie et de biodégradabilité. Le quatrième chapitre est une mise au point de l'obtention de polymères (bio)dégradables en utilisant spécifiquement la polymérisation radicalaire vivante/contrôlée. La dégradabilité est ici considérée en fonction de la grande variété d'architectures macromoléculaires (blocs, étoiles, brosse, hyperbranchements, etc..) et de la localisation

contrôlée des sites de dégradation autorisés par cette nouvelle méthode. Une dernière partie est consacrée aux synthèses biocatalytique et biomimétique de nouveaux monomères et polymères. Deux chapitres font le point des polymérisations et des modifications chimiques à l'aide des différentes classes d'enzymes (lipases, oxydoréductases, transférases, etc.) ainsi que des milieux réactionnels verts utilisables comme les liquides ioniques ou le scCO_2 . La biosynthèse du caoutchouc naturel est détaillée et présentée ici comme une polymérisation cationique avec une propagation cis-stéréorégulée sur le carbocation allylique terminal associé avec son contre-anion pyrophosphate au sein du site de la transférase. Un autre chapitre traite de nouveaux matériaux (co)polymères fonctionnels obtenus par polycondensation d'acides phénoliques de la famille coumarique, eux-mêmes issus de la biomasse. La présence d'un groupe aromatique dans ces précurseurs verts permet de rigidifier la chaîne et d'obtenir des polymères à

performances renforcées (haute tenue en température, propriétés thermotropes, cristallisation, filage et fibres à haute résistance, etc.) par rapport à celles des biopolyesters actuellement commercialisés et évoqués plus haut. Les propriétés de ces matériaux respectueux de l'environnement rivalisent avec celles des plastiques commerciaux. La voie semble particulièrement prometteuse mais il reste le problème du coût.

Ce livre est important car il considère et actualise la plupart des aspects liés au développement des polymérisations respectueuses de l'environnement, qu'il s'agisse de remplacer, par la synthèse verte, les sources fossiles des monomères actuellement utilisés pour les grands polymères commerciaux, ou de la synthèse biocatalytique pour le développement de matériaux (bio)dégradables à hautes performances et constituant une alternative verte aux matériaux actuels. Il sera très utile à tous les scientifiques, chercheurs, enseignants, industriels, qui souhaitent se familiariser avec ce vaste domaine.

Jean-Pierre Vairon



Nous sommes membres de
la Société Chimique de France,
et vous ?

**Rejoignez
le réseau
des chimistes :
votre association !**

www.societechimiquedefrance.fr

crédits photos : Renaud Hauray - © www.magdesign.info

Société Chimique de France