

## Livres

## CHIMIE MOLÉCULAIRE DES ÉLÉMENTS DE TRANSITION : Un dialogue entre théorie et expérience

François Mathey, Alain Sevin  
Broché, 300 p., 180 FF  
Éditions de l'École Polytechnique, 2000  
(pour commander : [www.polytechnique.fr](http://www.polytechnique.fr))

Cette seconde édition de l'ouvrage publié en 1991 reprend l'essentiel des cours enseignés à l'École polytechnique par les deux auteurs. On comprend mieux le sous-titre donné « un dialogue entre théorie et expérience », en fait, une description de résultats expérimentaux sélectionnés et leur explication théorique par le concept des orbitales frontières. Toutefois, l'ensemble des chapitres a été entièrement repris, avec l'ajout de thèmes, de réactions et de références bibliographiques nouveaux et un graphisme totalement revu : cette seconde édition est donc une mise à jour et à niveau complète.

Comme le rappellent les auteurs dans leur introduction « Brève histoire de la chimie organométallique », le développement, somme toute récent, de cette discipline est étroitement associé à la découverte de nouveaux types de liaison, générateurs de processus réactionnels inédits.

Le chapitre sur les « Notions fondamentales » introduit brièvement les différents types de ligands et leur contribution électronique selon les modèles covalent et ionique. Il explicite davantage la nature des liaisons métal-ligand sur la base des orbitales atomiques des métaux de transition et développe le concept introduit par R. Hoffmann de l'analyse des fragments  $ML_n$  en termes d'orbitales frontières (il est à noter qu'une annexe fournit les notions élémentaires permettant, par l'utilisation des tables de caractères de la théorie des groupes, de caractériser les différents types d'orbitales atomiques et moléculaires). Il présente ensuite les réactions élémentaires de ces édifices moléculaires en étendant les notions de réactions électrophiles et nucléophiles de la chimie organique et en introduisant les réactions plus spécifiques de la chimie organométallique : addition oxydante, élimination réductrice, couplage oxydant et découplage réducteur, insertion et désinsertion. Enfin, il est complété par des explications plus approfondies de l'origine de la réactivité au sein d'un complexe

entre un ligand alkyle (et hydrogène) et un ligand alcène : le traitement qualitatif présenté met en évidence les tendances antagonistes associées à la réactivité de chacun de ces ligands et fournit des règles simples d'orientation de la réaction dite d'insertion/désinsertion. Des exemples illustrent les différents processus décrits et renvoient à quelques références bibliographiques. Deux notions auraient pu être citées : l'Umpolung et la relation isolobale, car elles montrent toutes deux le caractère général et œcuménique de la chimie moléculaire.

Le chapitre sur les « Principales fonctions de la chimie organométallique » constitue le cœur de l'ouvrage. Les complexes hydrure, carbonyle, carbène et carbyne sont traités sous leurs aspects préparatif, structural et réactionnel. Ce traitement concis, mais complet, décrit les modes de liaison qui éclairent la réactivité observée et détaille un ou plusieurs exemples représentatifs pour chaque famille. Il en est de même pour les complexes alkyles, curieusement classés sous la rubrique « liaison  $\sigma$  métal-carbone » : dans le dialogue entre théorie et expérience, la théorie l'emporte ici dans le titre, car on ne voit aucune orbitale moléculaire dans ce paragraphe ! Il est vrai que ces aspects ont été traités dans le chapitre précédent. Par contre, la présentation théorique est bien développée pour la coordination  $\pi$ . Malheureusement, la trilogie « préparation, structure, réactivité » qui faisait tout l'intérêt des sections précédentes n'est pas au rendez-vous pour ces complexes qui ont beaucoup contribué à l'essor scientifique et industriel de la chimie organométallique. L'étudiant doit aller consulter l'article de Kealy et Pauson pour connaître la première préparation du ferrocène, considérée comme le point origine de la chimie organométallique, ou les articles de Hein, de Zeiss et Tsutsui pour apprendre la genèse des complexes du benzène avec le chrome... La section sur la liaison métal-métal qui suit est l'addition majeure de cette nouvelle édition. Même s'il ne s'agit pas au sens strict de chimie organométallique, l'intérêt de cette section qui allie aspects généraux et exemples (pratiquement limités aux systèmes bimétalliques) est de montrer la richesse des possibilités offertes par la combinaison d'orbitales atomiques des métaux de transition. Le chapitre s'achève avec une courte présentation des

complexes phosphorés. Du fait de leur importance en réactivité de complexes et catalyse, les ligands phosphanes sont décrits tant au niveau de leur synthèse que de leurs propriétés stériques et électroniques. La section est étendue aux autres familles de composés du phosphore stabilisés ou activés par coordination à un centre métallique, présentant ainsi les analogies entre chimie du carbone et du phosphore, démontrées par les travaux de l'un des auteurs.

Les deux chapitres suivants offrent quelques applications des composés des éléments de transition en synthèse stœchiométrique ou catalytique. Dans le premier domaine « Quelques applications en synthèse organique », quatre métaux font l'objet d'une présentation de leur emploi comme « cœur » du réactif : zirconium (hydrozirconation, benzyne-zirconocène), fer (réactif de Collman, complexes carbéniques cationiques du fer(II), complexes  $\eta^4$ -diène-fer-tricarbonyle), chrome (complexes  $\eta^6$ -arène-chrome-tricarbonyle) intervenant le plus souvent dans l'activation du substrat à transformer ou comme agent de réduction monoélectronique (iodure de samarium). A ce domaine, il faut en fait rajouter les complexes de carbènes et de carbynes pour lesquels la réactivité est abondamment décrite dans le chapitre précédent. Le second domaine « Quelques applications en catalyse homogène » traite de réactions fondamentales employées pour la plupart au niveau industriel, mais pas nécessairement en phase homogène. La réaction d'hydrogénation des alcènes est étendue à d'autres systèmes insaturés  $C=X$ , et permet d'introduire également la réaction inverse de déshydrogénation et les réactions apparentées d'hydrosilylation et d'hydrocyanation. Les réactions employant le monoxyde de carbone sont détaillées pour l'hydroformylation des alcènes, les synthèses de l'acide acétique et de l'éthylène glycol. Les réactions de condensations des alcènes et des diènes sont explicitées dans le cas des polymérisations de l'éthylène et du propylène et de la cyclooligomérisation du buta-1,3-diène. La réaction de métathèse des alcènes et des alcynes fait l'objet d'une présentation détaillée qui montre la potentialité de cette réaction en chimie fine. La catalyse énantiosélective est évoquée dans le cas de l'hydrogénation d'oléfines et de cétones prochirales,

de la réaction apparentée d'isomérisation (synthèse du *L*-menthol) et des réactions d'époxydation et de dihydroxylation. Une rubrique particulière est consacrée au palladium : les réactions « à nom » y fleurissent, avec le procédé Wacker, les couplages de Heck, Stille, Suzuki. Toutefois, si Trost est mentionné, un autre « grand », J. Tsuji, n'apparaît que dans une référence qui permet toutefois de tout apprendre sur le palladium en 560 pages ! Tout au long de ce chapitre, des informations complémentaires sont présentées sur de nouvelles mises en œuvre comme les milieux biphasiques (phosphines hydrosolubles) ou supercritiques (dioxyde de carbone).

Cet ouvrage a peu d'équivalents, y compris en langue anglaise. De lecture agréable - les approches théoriques sont de nature qualitatives -, il offre au lecteur désireux d'en savoir plus sur la chimie moléculaire des éléments de transition, des démarches et chemins originaux reliant préparation, structure, réactivité et applications. La curiosité de celui-ci est de plus satisfaite par un bon choix de références dans les deux premières parties. Des références générales (ouvrages, mises au point, etc.) auraient été les bienvenues pour les deux chapitres touchant les applications, tant celles-ci offrent de perspectives et de relations avec des sujets apparentés. Gageons que ce dialogue entre théorie et expérience contribuera à faire encore mieux connaître dans le monde francophone tous les apports d'un des domaines les plus dynamiques et prometteurs de la chimie... en attendant une incontournable version anglaise.

I. Tkatchenko

## CHIMIE ORGANIQUE. LES GRANDS PRINCIPES. COURS ET EXERCICES CORRIGÉS

John McMurry  
630 p.  
Dunod, 2000

Dunod publie la traduction française, par Christophe Darcel et Jacques Uziel, de cet ouvrage paru en 1998. En 615 pages d'un format agréable à manipuler (17 x 25) et d'épaisseur raisonnable, se trouve rassemblé en dix-sept chapitres un cours bien complet de chimie organique, destiné aux premiers cycles universitaires, spécialement ceux qui préparent aux études de biologie, médecine et pharmacie.

Le cours est agrémenté d'exercices corrigés et d'exercices complémentaires, d'un sommaire détaillé, d'un glossaire et d'un index fort utiles. Un second sommaire qui ne porte que sur les mécanismes réactionnels permet de faire une lecture moins traditionnelle, par mécanismes signalés, en marge, par une icône. Les résumés et mots clés qui concluent chaque chapitre sont d'intéressants auxiliaires pédagogiques.

L'édition est soignée, utilisant la couleur pour signaler, par exemple, les parties réactives dans les formules. L'illustration par de nombreuses figures, graphes, spectres et modèles moléculaires, vise à familiariser l'étudiant avec la stéréochimie. Des encarts présentent des applications à la médecine, à la vie quotidienne et à l'environnement. La chimie organique des processus biologiques n'est pas oubliée. Les rappels de chimie générale sont clairs, souvent suffisants (succincts en cinétique et thermodynamique), bien qu'ils n'évitent pas les écueils habituels : de quelle énergie parle-t-on ? pKa de l'eau à 15,74 ? Ignorance des activités. Les conditions opératoires, solvants, températures et pressions, rendements, sont généralement bien indiqués. Pourquoi, cependant, pérenniser l'usage de l'ångström de préférence au (pico)mètre pour les longueurs de liaison, et pourquoi traduire systématiquement les kJ en kcal ? Pourquoi avoir renvoyé au chapitre 13, à la fin de l'ouvrage, la détermination des structures et les spectroscopies, se privant d'utiliser ces outils fondamentaux du chimiste organicien tout au long de l'ouvrage ? Pourquoi ignorer les applications stéréochimiques de ces spectroscopies ? La projection de Fischer, qui ne s'applique pas à un composé monocarboné, n'est pas décrite avec assez de précision pour éliminer les difficultés auxquelles se heurtent couramment les étudiants : chaîne carbonée verticale, carbone de plus bas indice en haut. De même, les valeurs numériques de DL50 n'ont pas grand sens si l'on ne précise ni l'animal utilisé pour leurs déterminations ni la voie d'administration. Les grands chimistes auxquels sont dues nos connaissances et représentations sont évoqués, ainsi le système présenté paraît moins dogmatique, plus humain et susceptible d'évolutions que dans d'autres ouvrages. En conclusion, ce livre, bien présenté, équilibré, qui ne réduit pas la chimie organique à la synthèse, devrait séduire les collègues et étudiants et les encourager à faire un usage plus systématique des manuels imprimés

avec lesquels les notes manuscrites, prises en cours, ne sauraient rivaliser pour la précision et l'exactitude.

J. Fournier

## UN CHIMISTE AU PASSÉ SIMPLE

Jean Jacques  
236 p.  
Éd. Odile Jacob, 2000

Jean Jacques nous offre une relation de ses aventures de scientifique pleine d'humour et de tendresse. Il nous restitue l'atmosphère d'une enfance de l'après-guerre, la Grande, la Première, puis celle de son adolescence sous la menace d'une autre guerre, néanmoins temps d'éveil à la littérature, à l'art, à la citoyenneté. Il nous raconte ses débuts de chercheur auprès d'un maître historique, Marcel Delépine, cultivé, généreux et disponible, avec des moyens artisanaux et des méthodes... gustatives. Il nous raconte avec légèreté son expérience, ses peurs et ses chances de soldat et sa contribution de chimiste, avec d'autres scientifiques qui voulaient « faire quelque chose » à la libération de Paris. On assiste à sa rencontre avec Butenand, de la chimie des stéroïdes et de celle, à ses débuts, des phéromones, en 1945. Jean Jacques nous retrace l'histoire du bombycol et l'évolution des techniques qui permettent aux chimistes d'aujourd'hui de caractériser et de synthétiser d'autres phéromones utilisées dans la protection des forêts et des vignes. L'aventure, c'est aussi la fréquentation de César et de ses amis peintres et sculpteurs dans la décennie 50-60, et la certitude d'avoir œuvré comme chimiste, avec Gregory Pincus, « l'inventeur de la pilule contraceptive », à la révolution des mœurs la plus extraordinaire du XX<sup>e</sup> siècle. A l'occasion du récit de son témoignage, en tant qu'expert, dans la défense d'un enseignant de chimie guadeloupéen soupçonné de terrorisme, l'auteur nous fait toucher du doigt l'inintelligibilité de la langue des chimistes pour ceux qui ne la pratiquent pas par profession, et il nous convie avec gravité à la vigilance toujours d'actualité contre le racisme, les préjugés et la lâcheté. L'ouvrage se termine par une très jolie promenade au Jardin du Luxembourg, un brin nostalgique : « Est-il bien raisonnable de chercher la gloire ? ».

J. Fournier



## MIROIR DE LA CHIMIE

Pierre Laszlo  
330 p.  
Éd. Le Seuil, 2000

Pierre Laszlo nous dit sa passion pour une science originale qu'il choisit de parcourir en six aspects de six chapitres : des produits, des personnages, des façons de chimistes joliment intitulées « le théâtre chymique », des institutions, six ouvrages par lesquels leurs auteurs ont marqué le dernier demi-siècle, et six lieux où la chimie se révèle. « *L'articulation du livre, prévient-il, est sextomaniaque* ». Cette chronique est un témoignage sur les chimistes, et ne renie pas une intention prosélyte pour persuader la génération qui suit de se jeter dans l'aventure moléculaire, contre l'idée ambiante que la chimie est « *une science morte, quasi terminée, sans grandes nouveautés... vague parasite* (de la physique)... *pâle cousine* (de la biologie) ». Un « *essai bibliographique* » bien informé invite le lecteur à prolonger sa lecture. Ce n'est pas une autobiographie ; néanmoins, au détour des anecdotes qu'il rapporte et des choix qu'il fait, Pierre Laszlo dévoile ses motivations, ses craintes, sa culture qui n'est pas commune, historique, linguistique, artistique, économique et bien sûr chimique, le théâtre international de son activité, son souci de transmettre et de partager des souvenirs, des connaissances et une expérience singulière. Foisonnant et précis, à chaque page l'auteur ouvre des pistes aux curieux et tord le cou de légendes et préjugés tenaces, du rêve reptilien de Kekule à l'inocuité des produits naturels. J'aime qu'il dénonce l'attitude « *rigoriste et intégriste de la science* » lorsqu'elle devient exagérée et qu'elle stérilise l'imagination et la « *quête du vrai* ». L'auteur nous fait aimer Borodine qui protégeait par un second métier sa « *liberté créatrice* », excuse le patriote Fritz Haber et nous fait partager son admiration pour les intuitions pénétrantes d'Hélène Metzger, historienne de la chimie. On aime encore sa sympathie pour Darzens, autre non-conformiste qu'il cite : « *Le chimiste me paraît être un voyageur qui gravit une montagne sans limite... Et il lui vient un désir fou d'aller toujours plus loin, d'arriver là où il n'y aura plus rien que lui contemplant les splendeurs qu'il a laissées en arrière* ». Et on le sent fasciné par le multiple Linus Pauling « *remarquable pour son refus de se laisser enfermer*

dans un secteur disciplinaire étroit ». L'une des plus grandes vertus pour un intellectuel ? Le nomadisme. Les notices nécrologiques ? « *Il faut les lire... comme la représentation qu'une communauté, celle des chimistes en l'occurrence, se fait d'elle-même* ». La compétition, l'éthique, le devoir de popularisation, les représentations, les tensions, la genèse des découvertes, « *le plaisir intime d'avoir fait un progrès dans la compréhension* », la fonction des séminaires et colloques n'échappent pas à l'examen fouillé de Pierre Laszlo. Ce livre se déguste. Chaque chimiste, chercheur universitaire ou industriel, confrontant ses souvenirs, son expérience ou son image de la chimie et des chimistes à ceux de l'auteur, y découvrira de nombreux aspects originaux de la science telle qu'il a contribué à la faire ou dont il hérite.

J. Fournier

LES AIDES À L'ENVIRONNEMENT  
POUR ENTREPRENDRE

Chantal Richardeau  
280 p., 290 FF  
Société Alpine de Publications, nov. 2000

Pour mieux faire connaître les aides à l'environnement proposées au niveau national et européen, voire international, AFINEGE, par l'intermédiaire de son service « *Environnement j'écoute* » a publié un ouvrage qui recense les aides financières mais aussi d'assistance technique ou de conseils.

Cet ouvrage, préfacé par Michel Barnier, ancien ministre de l'Environnement, s'attache à décrire les aides financières spécifiques encourageant la compétitivité et les investissements novateurs en matière d'environnement, les choix des technologies ou productions nouvelles les mieux adaptées ainsi que celles permettant la mise en place de dispositifs de surveillance, d'économie d'eau ou d'énergie, de réduction ou de traitement de la pollution.

Les aides européennes sont largement décrites : le 5<sup>e</sup> Programme-cadre européen, les différentes aides ou structures européennes favorisant la participation et la mobilité des chercheurs ou encourageant les entreprises à s'engager dans des activités de recherche, les aides à l'exportation contribuant notamment à l'exportation de nouvelles technologies environnementales...

Cet ouvrage veut répondre aux besoins et attentes des directions générales, des directeurs R & D ou technique et d'une façon générale à tous ceux qui veulent se doter des moyens de créer une entreprise innovante : qu'il s'agisse de grands groupes, de PME-PMI, de créateurs techniques ou d'inventeurs.

## LIVRES PARUS

- **Analyse et caractérisation**  
(5 volumes à fascicules mobiles)  
500 à 600 p. par vol., 6 100 FF HT  
Techniques de l'Ingénieur
- **Sauvegarde des collections du patrimoine**  
La lutte contre les détériorations biologiques  
F. Flieder, C. Capderou  
256 p., 190 FF  
CNRS Éditions
- **New technology handbooks for the rubber industry :**
  - **Handbook of rubber bonding**  
sous la direction de B. Crowther
  - **Science and practice of mixing of rubber**  
N. Nakajima
  - **Rubber technologist's Handbook**  
Rapra Technology (UK), 2000
- **Modélisation et théorie des flammes**  
R. Borghi, M. Champion  
Relié, 432 p., 920 FF  
Éditions Technip, 2000
- **Chemistry, society and environment : A new history of the British chemical industry**  
Sous la direction de Colin Russel  
The Royal Society of Chemistry, 2000
- **Amiante : obligations et responsabilités**  
S. Musso-Gabai  
208 p., 281 FF  
Société Alpine de Publications
- **Boucles de régulation (3<sup>e</sup> éd.)**  
B. Pigeron, H. Mullot, A. Chaix,  
L. Felix, Y. Aubert  
347 p., 275 FF  
Bhaly Autoédition, 2000
- **Dictionnaire des sciences de la terre (franco-anglais)**  
M. Moureau, G. Brace  
Relié, 1 152 p., 970 FF  
Éditions Technip, 2000
- **Aéronomie. Physique et chimie de l'atmosphère**  
G. Kockarts  
Broché, 224 p., 197 FF  
De Boeck Université, 2000