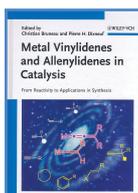


Livres



Metal vinylidenes and allenylidenes in catalysis
From reactivity to applications in synthesis

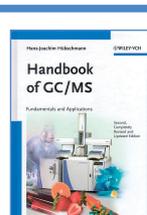
C. Bruneau, P.H. Dixneuf (eds)
338 p., 141,80 €
Wiley-VCH, 2008

Cet ouvrage collectif passe en revue les principales facettes de la chimie des complexes de métaux de transition porteurs de ligands vinylidènes ($M=C=CRR'$), allénylidènes ($M=C=C=CRR'$), ainsi que leurs rares homologues supérieurs de type cumulénylidène ($M=(C)_x=CRR'$, $x > 2$). Au cours des trente dernières années, les nombreuses études réalisées sur ces composés organométalliques dotés de fragments polyinsaturés riches en carbone ont permis de mieux comprendre leurs propriétés et leur réactivité. Elles ont également mis en évidence leur rôle dans l'activation des alcynes terminaux et des alcools propargyliques, ce qui a ouvert la voie à des applications catalytiques importantes en synthèse organique, *via* des réactions d'addition, de substitution et de cyclisation. Le réarrangement aisé des ligands allénylidènes en indénylidènes permet également de les utiliser comme précatalyseurs en métathèse des oléfines et d'énynes. Aucune monographie n'avait encore entrepris de faire la synthèse de ces diverses avancées et il convient de porter au crédit des éditeurs la sélection d'un panel international d'auteurs faisant autorité dans leurs domaines respectifs et la coordination d'un ouvrage de belle tenue qui devrait intéresser les chercheurs industriels et universitaires spécialisés en synthèse organométallique et en catalyse organique.

Le livre comporte dix chapitres articulés en trois grandes parties. La première débute par une présentation fort dense des complexes mononucléaires métal-vinylidène déjà synthétisés et de leurs réactions stœchiométriques. Les complexes métal-allénylidène et -cumulénylidène sont ensuite traités de la même manière avant une deuxième partie particulièrement claire et abordable pour les non-initiés, consacrée aux aspects théoriques de la chimie des composés métal-« carbène insaturé ».

La troisième et majeure partie de l'ouvrage donne un aperçu très complet des principales réactions catalytiques dans lesquelles des complexes vinylidènes et allénylidènes de métaux de transition sont impliqués. Les mécanismes réactionnels sont généralement bien décrits et illustrés par de nombreux schémas. Les discussions s'appuient sur une vaste bibliographie et couvrent la littérature jusqu'à fin 2007.

Lionel Delaude et Albert Demonceau



Handbook of GC/MS
Fundamentals and applications (2nd ed)

H.J. Hübschmann
720 p., 179 €
Wiley-VCH, 2008

Ce livre, essentiellement pratique, couvre la technologie de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS). Même si les revues spécialisées et les ouvrages généraux de spectrométrie de masse portent désormais plutôt l'accent sur les couplages à la chromatographie en phase liquide (LC/MS), les couplages GC/MS occupent toujours une place importante dans les laboratoires d'analyse et de contrôle, pour la recherche de traces d'une multitude de substances organiques. Des innovations sur ces appareillages et leurs modes d'application continuent d'être développées, justifiant d'en faire un constat actualisé, d'où l'intérêt de ce livre imposant.

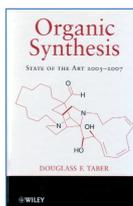
Cette deuxième réédition en anglais d'un ouvrage initialement rédigé en allemand est le fruit d'un seul auteur et à ce titre possède une grande homogénéité de style, sans redondances, comme on le voit parfois dans des ouvrages collectifs ou dans la réunion d'une collection d'articles coordonnés sur un même thème. On sent à le lire que l'auteur connaît bien son sujet, qu'il l'a longtemps lui-même pratiqué. Son parcours professionnel transpire aussi au travers des choix des sujets traités et des exemples d'équipements qu'il préfère décrire. Tous les nombreux exemples décrits ont été obtenus avec les équipements de la société d'instrumentation où l'auteur exerce désormais. Certains choix technologiques présentés sont parfois traités avec un peu plus

d'insistance lorsqu'ils ont débouché sur des réalisations de ce constructeur. On peut lire ainsi de nombreux détails intéressants sur les principes et les fonctionnements des analyseurs de type quadripolaire ou trappe tridimensionnelle, ainsi que de nombreux exemples d'applications qui les utilisent, mais bien moins de données sur les analyseurs à temps de vol. Ce biais compréhensible n'apparaît pas gênant car le domaine de la GC/MS est particulièrement vaste et l'auteur ayant accès à des données et des documentations de première main, les illustrations sont souvent claires et informatives.

Le livre est divisé en trois parties d'importances comparables : les aspects fondamentaux de chacun des différents éléments d'un ensemble GC/MS, en incluant les étapes de préparation d'échantillon, par exemple les techniques d'extraction. Certaines techniques récentes, encore peu présentes dans les laboratoires, telles la GC ultra-rapide ou la GC x GC (chromatographie bidimensionnelle optimisée) sont traitées de manière à initier les lecteurs encore peu sensibilisés à ces innovations récentes. À côté des descriptions technologiques, on trouve souvent la présentation de notions fondamentales sur les méthodes d'ionisation électronique ou chimique et sur les fragmentations qui en résultent. La deuxième partie, intitulée « Évaluation des analyses GC/MS », concerne le fonctionnement de l'appareillage GC/MS pris dans sa globalité, notamment la présentation des résultats, les comparaisons avec les bibliothèques spectrales, les méthodes d'analyses qualitatives et quantitatives. La troisième partie est une collection d'exemples d'analyses GC/MS, qui sont autant de fiches d'application s'articulant sur un paragraphe de présentation du problème, les principales conditions analytiques et quelques résultats sélectionnés. Ces exemples sont choisis dans les principaux secteurs où la GC/MS reste la méthode de choix, notamment l'analyse de résidus de polluants dans l'environnement ou dans l'alimentation, la détection de fraudes et de conduites addictives.

Ce livre sérieux et bien présenté sera utile aux ingénieurs et aux techniciens des laboratoires de contrôle et d'analyse devant prochainement utiliser, ou ayant déjà eu une première expérience avec un appareil de GC/MS. Ils y trouveront également un point d'entrée permettant de s'orienter ensuite vers une littérature générale particulièrement abondante.

Patrick Arpino



**Organic synthesis
State of the Art 2005-2007**

D.F. Taber
228 p., 95,90 €
Wiley, 2008

Les amateurs de synthèse organique retrouveront dans ce livre, qui comprend une centaine de thématiques dédiées à la méthodologie et à la synthèse totale, les développements récents considérés par l'auteur comme les plus importants publiés lors des années 2005-2007.

L'ouvrage est attractif et permet d'accéder rapidement à des informations pertinentes d'une discipline à la recherche continue de réactions et de transformations toujours plus efficaces en termes d'économie d'atomes et de sélectivité. Ainsi de nombreuses transformations synthétiques sont présentées : oxydations, réductions, réactions des alcènes, construction énantiosélective de carbones quaternaires, synthèse d'hétérocycles azotés et oxygénés, élaboration énantiosélective d'alcools/amines, préparation de dérivés aromatiques, chimie des groupes protecteurs, activation de liaison C-H, réaction de Diels Alder, etc. Cette présentation offre une vue d'ensemble qui n'est cependant pas exhaustive de l'activité des chercheurs du domaine de la synthèse organique. Quelques aspects de l'organocatalyse et de la catalyse organométallique sont présentés, par exemple la métathèse des oléfines, des enynes et les réactions de couplages croisés utilisant les complexes du palladium.

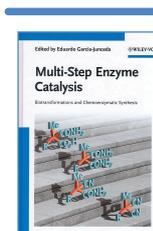
Ce livre contient également les réactions clés et considérées comme originales utilisées lors de synthèses totales de molécules naturelles complexes d'intérêt biologique : (-) litralisone, morphine, dolabelide D, (-) vindoline, (+) lycoridine, (-) sarain, (+) fusicoauristone, (+) rishirilide B, erythronolide A, etc.

Bien qu'agréable à lire, il manque parfois de précision ; l'auteur se contente par exemple d'indiquer « Pd cat » sans préciser la nature du ligand utilisé, le rôle de celui-ci étant pourtant majeur pour effectuer avec succès la transformation citée. Il est également

dommage de trouver dans un livre de cette qualité la même réaction et référence (p. 101 et 161).

L'auteur y présentant des exemples pertinents, ce livre constitue donc un ouvrage de référence s'adressant à un public de spécialistes expérimentés en synthèse organique et destiné en premier lieu aux chercheurs. Les enseignants-chercheurs pourront également y trouver une source d'inspiration pour leurs enseignements. Cet ouvrage est également destiné aux doctorants désireux d'approfondir leurs connaissances en synthèse organique.

Jean-Pierre Genet



**Multi-step enzyme catalysis
Biotransformations and
chemo-enzymatic synthesis**

E. Garcia-Junceda (ed.)
241 p., 101,30 €
Wiley, 2008

Ce livre à l'interface de la chimie et de la biologie aborde les dernières avancées dans le domaine des bioconversions. Celles-ci sont maintenant reconnues comme un outil de synthèse, que ce soit l'utilisation d'enzymes (biocatalyses) ou de microorganismes (biotransformations). Ces catalyseurs sont mis en œuvre pour des réactions régio- et/ou stéréo-sélectives avec les limitations dues aux spécificités des enzymes. Dès lors, comment augmenter les potentialités de la méthode ? Par exemple, comment passer d'un mélange racémique à un produit énantiomériquement pur ? Des approches alliant l'enzymologie à la chimie et/ou à la biologie moléculaire et consistant à associer plusieurs étapes dans le même réacteur ont été développées. Le livre rapporte ces stratégies

multi-étapes mettant en œuvre des systèmes simples – une enzyme associée à une étape non enzymatique ou plusieurs enzymes – ou des systèmes complexes impliquant des cellules entières génétiquement modifiées – clonage d'enzymes, assemblage de domaines de synthèses différentes. On peut remarquer que deux des dix chapitres se démarquent de ce contexte. L'un parce qu'il concerne une approche relevant plus de la fermentation dans le sens où la stratégie est la modification de la biosynthèse de produits naturels, et l'autre parce qu'il concerne ce que l'on appelle des synthèses chimioenzymatiques (intégration d'une bioconversion dans un schéma de synthèse d'un produit d'intérêt).

La synthèse asymétrique fait l'objet de cinq chapitres dont trois sont spécifiques (synthons hydroxylés, aminés et formation de liaisons carbone-carbone). Un chapitre est consacré à la préparation de glycoconjugués et un autre à celle de précurseurs d'ADN. Dans chaque chapitre, de nombreux exemples illustrent la méthode dans le dédoublement cinétique dynamique obtenu par association d'une enzyme et d'un réactif chimique, dans la régénération des coenzymes (réactions d'oxydoréduction) et dans la formation des substrats des enzymes comme les dérivés phosphorylés ou les nucléotides sucres. Un chapitre sur les enzymes d'oxydation est plus méthodologique et s'intéresse au problème de potentiels redox qui doivent être considérés dans les processus multi-enzymatiques.

Tous les chapitres sont écrits par des spécialistes du domaine concerné. On regrettera cependant que certains schémas ne soient pas plus explicites ainsi que des redondances. Cet ouvrage pluridisciplinaire, qui montre la complémentarité entre la chimie et la biologie pour la mise au point de synthèses éco-compatibles, s'adresse à un public déjà familiarisé avec les bioconversions.

Didier Buisson

Retrouvez la suite de cette rubrique sur
www.lactualitechimique.org,
en téléchargement libre sous format pdf
via le sommaire en ligne de ce numéro.

Vous y trouverez les analyses de *Nanoethics – The ethical and social implications of nanotechnology*, par M. Merad, *Les réacteurs nucléaires à caloporteur gaz*, par G. Etman, et *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées*, par G. Verkruysse et P. Pichat.