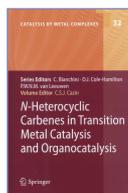


Livres



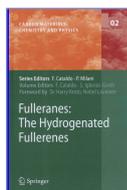
N-Heterocyclic carbenes in transition metal catalysis and organocatalysis
Série « Catalysis by metal complexes » (vol. 32)
C.S.J. Cazin (ed)
336 p., 147,65 €
Springer, 2011

Cet ouvrage coordonné par Catherine Cazin (Université de St Andrews) traite de la catalyse homogène avec les carbènes *N*-hétérocycliques (NHC), un domaine qui connaît un essor considérable depuis le milieu des années 1990. Aussi bien la catalyse par les métaux de transition que l'organocatalyse sont concernées. Le livre est organisé en 14 chapitres correspondant à des revues thématiques couvrant l'ensemble du domaine. Grâce à la contribution d'un large panel de chercheurs reconnus et très actifs dans le domaine, l'ensemble est très complet et parfaitement documenté. La bibliographie est également très importante et on y retrouve pratiquement toutes les contributions majeures jusqu'en 2010.

Si l'ouvrage est centré sur les applications catalytiques des NHC, associant ou non des métaux de transition, il couvre bien d'autres aspects de la chimie des carbènes et intéressera à ce titre le plus grand nombre. Le premier chapitre qui traite de la structure et des propriétés des NHC est particulièrement utile et constitue une introduction idéale, même si l'on peut regretter que la variété de structures aujourd'hui disponibles et la grande diversité des propriétés associées ne soit pas plus mises en avant, notamment en ce qui concerne les carbènes dits « anormaux » et les amino-alkyl-carbènes cycliques. Les dix chapitres suivants abordent les différentes réactions d'intérêt catalysées par les complexes de NHC (réactions de métathèse d'alcènes, de couplages croisés, mais aussi de polymérisation, d'addition, de cyclisation, d'oxydation...) de façon très détaillée et précise. Un chapitre est ensuite consacré à l'utilisation des NHC en organocatalyse, en particulier par la génération d'équivalents synthétiques des acyl-anions et dérivés. Mention aurait pu être faite également des applications en polymérisation par ouverture de cycle. Les deux derniers chapitres offrent des éclairages très intéressants et sans précédents sur les modes de décomposition des complexes de NHC et les procédés industriels mettant en jeu les NHC.

Vu le nombre important de revues et ouvrages parus sur les carbènes ces dernières années, on aurait pu craindre une certaine redondance. Ce n'est vraiment pas le cas et ce livre réussit à donner un état de l'art complet et actuel du domaine, dépassant largement le simple catalogue de transformations catalytiques. Il s'adresse aussi bien aux chercheurs expérimentés travaillant avec les NHC qu'aux étudiants dans leurs premières années de recherche qui souhaiteraient appréhender ce domaine très riche et particulièrement actif.

Didier Bourissou



Fullerenes: the hydrogenated fullerenes
Série « Carbon materials: chemistry and physics » (vol. 2)
F. Cataldo, S. Iglesias-Groth (eds)
278 p., 147,65 €
Springer, 2010

Comme le rappelle H. Kroto (prix Nobel 1996) dans la présentation de cet ouvrage, la préparation en 1985 de la molécule de C_{60} fut une découverte au sens originel du terme. En effet, cette molécule stable est un polyèdre régulier formé de 60 atomes de carbone qui a donné naissance à une famille de structures en cages appelées fullerènes. En replaçant ce livre dans un contexte plus large, cette identification, et ensuite sa synthèse permettant d'obtenir des quantités appréciables, ont été les éléments déclencheurs de travaux sur de nouvelles phases carbonées moléculaires. En effet, il y a trente ans, les phases allotropiques du carbone à l'état massif étaient connues : graphite, diamant et carbyne (phase peu stable). Après la découverte du C_{60} et de ses homologues, l'existence de nanotubes monofeuillets a été prouvée par microscopie électronique haute résolution, suivie par l'isolement d'un feuillet atomique ou graphène. Les travaux sur ces nouvelles phases sont en pleine expansion, notamment en nanoélectronique. Le point intéressant est que les phases moléculaires, comme celles classiques, ont été identifiées dans les charbons naturels, mais également dans les molécules d'origine interstellaire (avec des molécules polyaromatiques hydrogénées comme précurseurs du graphène). Ainsi les nanoparticules carbonées et leurs précurseurs sont des témoins significatifs de l'évolution de l'Univers : c'est dans ce contexte qu'est publié cet ouvrage.

Le livre comprend douze chapitres. La trame est formée par les conditions de synthèse des fulleranes, dérivés hydrogénés des fullerènes (C_{60} et C_{70}), leur caractérisation physico-chimique et leur comparaison issue de la détection de bandes d'émission ou d'absorption en astrophysique. Plusieurs chapitres concernent les conditions de préparation en laboratoire obtenues par fixation d'hydrogène, y compris pour les isotopes deutérés. Au chapitre 5, des mélanges de fulleranes ($C_{60}H_{2x}$) sont obtenus par addition directe du dihydrogène sous température et pression élevées. Cette étude est complétée par l'influence des hautes pressions qui permettrait d'obtenir la forme totalement hydrogénée $C_{60}H_{60}$ et de comparer avec l'hydrogénation des nanotubes, en liaison avec le problème d'un possible stockage réversible de l'hydrogène. Le chap. 6 présente l'ensemble des méthodes chimiques plus sélectives dans la préparation des différents dérivés et s'inscrivant dans le cadre de la chimie des fullerènes largement développée par ailleurs. Cette approche est poursuivie aux chap. 7 et 8 par l'étude des isotopes deutérés et de leur stabilité comparative en particulier par photolyse, problème

significatif rencontré en astrochimie. Les caractérisations spectroscopiques allant de l'IR à l'UV mais également l'absorption électronique permettent ensuite une identification précise pour une comparaison ultérieure avec les observations astrophysiques. Ce point de vue est développé au chap. 10 avec les études d'absorption IR réalisées à très basses températures comme dans le milieu interstellaire. Cette présentation est complétée par une étude en RMN (1H et ^{13}C) permettant d'identifier les différents isotopes en accord avec les diagrammes de Schlegel dont l'étude topologique est détaillée au chap. 12. Cette partie est à rapprocher de l'étude thermodynamique des hydrures de fullerènes, calculs des chaleurs spécifiques, enthalpies associées et équilibre des réactions d'hydrogénation ; cependant dans le chap. 4, les résultats obtenus à l'équilibre thermodynamique sont loin des conditions photochimiques rencontrés dans le cosmos. Un regret sur le plan chimique est d'une part l'absence de comparaison avec les composés fluorés isomorphes et d'autre part de ne pas considérer ces cages polyédriques comme des homologues supérieurs du cubane ou de l'adamantane (outre le problème du stockage endohédrique de l'hydrogène).

Leur rôle en astrophysique est abordé dans plusieurs chapitres en examinant la formation et la stabilité des fullerènes et fulleranes (également des particules graphitiques type oignons) dans le milieu interstellaire (chap. 1). Le rôle potentiellement joué par des structures non planaires est examiné au chap. 3 avec le mécanisme de recombinaison catalytique de l'hydrogène atomique, processus complémentaire ou antagoniste à la formation des fulleranes. Au chap. 8, une revue des contributions possibles des bandes d'extinction et d'émission IR-UV sont rappelées, montrant à la fois l'intérêt et la difficulté du sujet pour attribuer ces bandes.

Ces travaux montrent indéniablement les progrès réalisés dans l'identification des carbones moléculaires présents dans les étoiles et correspondant à leurs différents degrés d'évolution. Ainsi cet ouvrage collectif, qui démontre toute la richesse d'une approche interdisciplinaire, s'adresse principalement à un public de spécialistes.

Pierre Delhaes

Nous vous invitons à lire trois autres analyses sur www.lactualitechimique.org (fichier pdf en téléchargement libre *via* le sommaire en ligne de ce numéro) :

- **Aux origines de la chimie organique.**

Méthodes et pratiques des pharmaciens et des chimistes (1785-1835)
(S. Tomic), par J. Fournier.

- **Formulation des produits et matériaux. Concepts et applications**

(A.-M. Pensé-Lhéritier), par J.-C. Daniel.

- **Sustainable industrial chemistry.**

Principles, tools and industrial examples

(F. Cavani, G. Centi, S. Perathoner, F. Trifiro, eds), par E. Bordes-Richard.