

# l'actualité chimique



*Etre et Agir  
au cœur de la Santé*

ROUSSEL UCLAF 

# NOUS ON LES TROUVE EPATANTS LES CREATEURS !



"MON BALLON RÉSISTE MÊME AUX DENTS  
DE MON CHIEN"



"MES INTERVENTIONS SONT FACILITÉES"



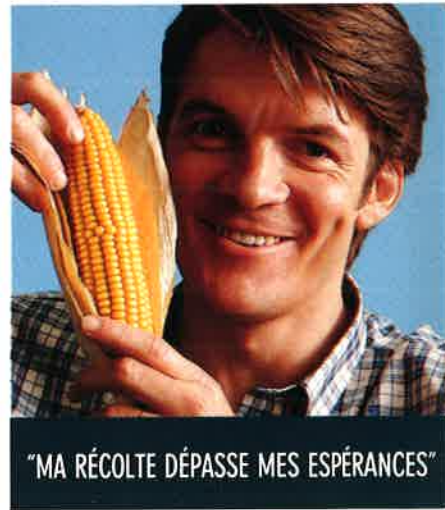
"L'EAU EST PURE DANS MA MAISON"



"MON CHANTIER TOURNE MIEUX"



"MA VOITURE EST SÛRE  
ET JE M'Y SENS BIEN"



"MA RÉCOLTE DÉPASSE MES ESPÉRANCES"

C'est vrai, les créateurs d'aujourd'hui sont épatants. Et la chimie d'ATOCHEM est là pour les aider.

Pour les aider à concevoir de nouveaux produits plus performants, plus sûrs. Pour leur permettre d'anticiper et de répondre aux exigences de la technologie de pointe comme à celles de la vie quotidienne.

ATOCHEM contribue activement, tant dans le domaine des matières plastiques que

dans celui de la chimie, au développement de secteurs d'activité aussi variés que la santé, le sport, l'agro-alimentaire, le bâtiment, l'automobile, le traitement de l'eau.

Les laboratoires pilotes d'ATOCHEM, ses centres de recherche, ses sites de production sont les partenaires actifs des entreprises. Chacun trouve dans cette collaboration étroite une source complémentaire de réussite. De nouvelles voies s'ouvrent à l'innovation.

**ATO**  
**ATOCHEM**

ef aquitaine

**UNE CHIMIE POUR LES CRÉATEURS**

- The Contribution of Pyrethroid Insecticides to Human Welfare **57**  
par M. Elliott
- Comment montrer qu'une réaction est radicalaire **71**  
par J. Fossey, J. Sorba, D. Lefort
- Le fluor élémentaire en synthèse inorganique **81**  
D. Devilliers, H. Groult, M. Vogler
- Le chimiste et les électriciens **89**  
J. Millet

## Enseignement

- La formation, l'emploi des physico-chimistes en RFA. Perspectives pour 1993 **93**  
H. Behret

## Informations générales

**96**

## Livres

**100**

Petites annonces **102**

Table des annonceurs **102**

## Fiche catalyse

- N° 21 : Synthèse de l'acétate de vinyle monomère **103**
- N° 22 : Addition de composés à méthylène actif sur des diènes conjugués **105**

### 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**

**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 EDITIONS DU CNRS

## REACTIVITE CHIMIQUE EN PHASE LIQUIDE

Ouvrage collectif

Cette réflexion et ces propositions font suite au rapport de prospective "Physique de la matière condensée", préparé à l'initiative du C.N.R.S. par un groupe que dirigeait P. Nozières, et publié en 1980 par la D.G.R.S.T.  
Les problèmes de la réactivité chimique et les liens entre les questions de réactivité et les problèmes du génie des procédés sont d'une importance capitale car ils se trouvent à la charnière de la recherche fondamentale et ses applications.

21 \*27 - 200 pages

Prix: 150 F

ISBN: 2-222-03841-3

### BON DE COMMANDE

à retourner aux PRESSES DU CNRS 20-22 rue Saint Amand 75015 Paris

Nom.....Prénom.....  
Profession .....  
N°..... Rue .....  
Code postal .....Commune ..... Pays.....

ISBN	Titres	Qté	PU	TOTAL
.....	.....	.....	.....	.....
.....	.....	.....	.....	.....
.....	.....	.....	.....	.....

TOTAL.....  
-pour un ouvrage : France 15 F - Etranger 25 F Frais de port .....  
les ouvrages suivants :France 10 F- Etranger: 20F TOTAL.....

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

20/22, RUE ST. AMAND  
75015. PARIS. FRANCE  
TEL. (1) 45 33 16 00  
FAX (1) 45 33 92 13  
TELEX 200 356 F  
R.C. PARIS B 334 317 021  
S.A. CAPITAL : 4.500.000 DE F  
C.C.P. PARIS 24 735 14 H

# The Contribution of Pyrethroid Insecticides to Human Welfare

Michael Elliott

*Cette conférence a été prononcée par le Lauréat du Prix de la Fondation de la Maison de la Chimie lors de la remise de ce Prix, le 29 mai 1989. Après avoir rappelé le développement des grandes catégories classiques d'insecticides : dérivés chlorés, phosphorés et carbamates, Michael Elliott décrit ici l'ensemble des travaux qui ont conduit à la découverte de l'activité remarquable de la deltaméthrine, 100 fois plus élevée que celle des pyréthrinés naturelles dont elle dérive et conserve l'innocuité pour les mammifères aux doses usuelles d'emploi. De plus, sa photostabilité et sa rémanence limitée en permettent l'usage en agriculture à des doses qui limitent le risque de développement d'espèces d'insectes résistantes.*

## Introduction

Mathematical models predict that the world population will rise from some  $4 \times 10^9$  persons in 1975 to  $6 - 6.5 \times 10^9$  by 2000 AD and attain  $10.2 \times 10^9$  the year 2095 [1]. Such detached forecasts, which ignore humanitarian considerations and assume no major political upheavals, revolutions or wars, nevertheless serve to emphasize the ponderous problems confronting responsible inhabitants of the earth, because each year more food, clothing, medical attention, shelter, energy and water must be provided. Table I indicates how insect pest species hamper accomplishment of such objectives ; the facts suggest that benevolent control of pests is a worthy endeavour. However, achievement of this objective is a task of such magnitude that much distinguished research has so far failed to establish procedures or products that are universally adequate or even generally applicable [2]. The alternative, traditional, solution is to apply insecticides, which must therefore be used frequently and on a large scale. For optimum efficiency and safety, insecticides with refined selective properties are desirable ; compounds with great activity to pest

species will permit low rates of application and thus diminish the risk of contaminating the environment, and at the same time exert the lowest adverse influence on benevolent insect species, on mammals and on men (table II). A simple indication of a favourable compound is one with a small median lethal dose ( $LD_{50}$ ) for the pest species combined with a large  $LD_{50}$  for all non-target organisms, producing a high safety ratio (M/I).

TABLE II. - *Selective, safe insecticides. Need.*

Insects : <i>Smallest</i> $LD_{50}$ (I) - highest potency
Mammals and non-target insects : <i>Biggest</i> $LD_{50}$ (M) = lowest potency
Safety ratio = $M/I > 1\ 000$ good < 10 poor
$LD_{50}$ = median lethal dose

TABLE I. - *Influence of insects on human welfare.*

1. Of 700,000 insect species, 10,000 can be regarded as pests.
2. 30 % of food grown feeds insects, not people.
3. Protection of crops is expensive, ca. \$ 6,000,000,000 annually.
4. Diptera are vectors of malaria, filariasis, schistosomiasis, trypanosomiasis and onchocerciasis, which debilitate and kill humans and cattle on an enormous scale.
5. Insects (e.g. the Spruce budworm) seriously attack seedling and mature forests.
6. Adverse effects of human and animal lice, fleas, bugs and ticks.
7. Migrant insect pests (e.g. locusts, armyworms) cause enormous crop losses.

## Classes of Insecticides

Such selective properties were certainly not characteristics of some of the early insecticides (figure 1). Inorganic compounds of arsenic, lead, calcium, zinc and sodium, etc., were as toxic to mammals as to insects, but could be used as insecticides because insect pests consumed the freshly treated crop, which man washed and ate only after a suitable safety period.

Lead arsenate remains very effective against the codling moth but is prohibited under current practice. Other commonly used insecticides were DNOC and related compounds and chloropirrin, both highly toxic and unpleasant to handle.

A number of naturally occurring compounds have been used to

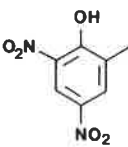


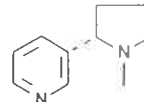
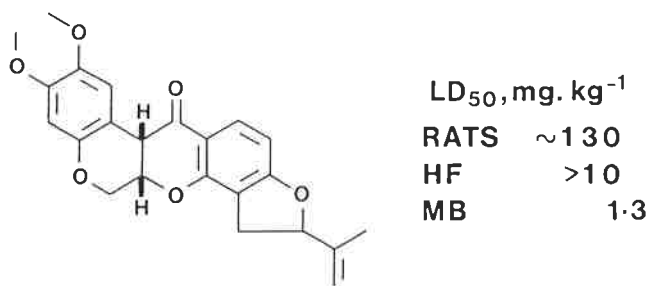
		LD <sub>50</sub> , mg. kg <sup>-1</sup>	
		INSECTS	RAT
<b>ARSENIC COMPOUNDS</b>	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; SALTS WITH:	30-300	50-150
	Pb (1894), Ca (1906) Cu, Zn, Na, etc.		
<b>CRYOLITE</b>	Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> (1929)	300	200
<b>DNOC</b> 1892		2-10	25-40
	or  CONTACT STOMACH		
<b>CHLOROPICRIN</b> 1908	 FUMIGANT	UNPLEASANT	

FIGURE 1. - Some early insecticides.

		LD <sub>50</sub> , mg. kg <sup>-1</sup>	
	RAT	50 - 60	
	HOUSEFLY	650 (typical of other insects)	
<b>NICOTINE</b>			

### ROTENONE & RELATED COMPOUNDS



### THE NATURAL PYRETHRINS

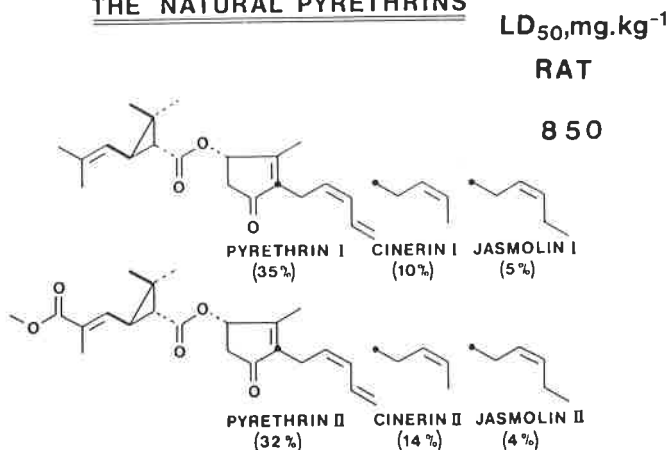


FIGURE 2. - Nicotine and most active related compounds.


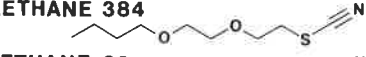
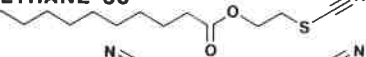
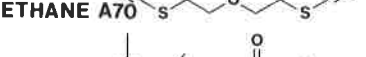
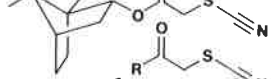
control insects for many years [3]. Rotenone and related compounds (figure 2) from dried and powdered species of Derris and

Lonchocarpus were established as insecticides in China long ago and were also used as fish poisons in the East Indies and South America. Nicotine was adopted as an insecticide after tobacco smoking became an accepted habit despite the fact that for man it is one of the most rapid acting and deadly poisons known. Of the important botanical insecticides the natural pyrethrins have the lowest toxicity to mammals (see LD<sub>50</sub> values in figure 2) but like rotenone and nicotine are restricted in their range of applications particularly for agriculture by supply problems and instability in the field.

## Synthetic Insecticides

The limitations for insect control associated with the products, natural and synthetic, reviewed above, stimulated the search for alternative synthetic compounds and led to the introduction of the first useful group, the alkyl thiocyanates (table III) in the 1930's. These were incorporated as knockdown agents in livestock insect sprays and were used to control aphids and white flies. Although they were irritant and by recent standards relatively poor insecticides, they were readily accessible by synthesis and improved variants might have been exploited if the outstanding properties of DDT had not been discovered in 1939.

TABLE III. - Thiocyanate insecticides.

		LD <sub>50</sub> , mg. kg <sup>-1</sup>	
		RAT	INSECT
	LORO		
	LETHANE 384	250	100-500
	LETHANE 60		
	LETHANE A70		
	THANITE	1000+	4800
KETONES ALSO ACTIVE			

## DDT

In a recent review to place in perspective the discovery of the insecticidal properties of DDT 50 years ago, Mellanby [4] concludes that this was "probably the most important development in the history of pest control"; moreover, "this finding was not the result of a lucky chance but the climax of a carefully planned scientific campaign". DDT is the substance which should "probably take first place among all chemicals for its contribution to saving human life".

Apart from significant activity towards a very broad range of insect pests, DDT and some related compounds had relatively low toxicity to mammals (figure 3). A particularly important property was stability adequate to form active residual films on a range of crops and surfaces so that direct spraying of pests was no longer necessary. DDT could be synthesized in simple plants; perhaps 30,000 tonnes was made in 1945 and over 100,000 tonnes per annum in the late 50's. DDT was thus established as sufficiently powerful and inexpensive for application in both developed and undeveloped countries; its efficacy was confirmed when

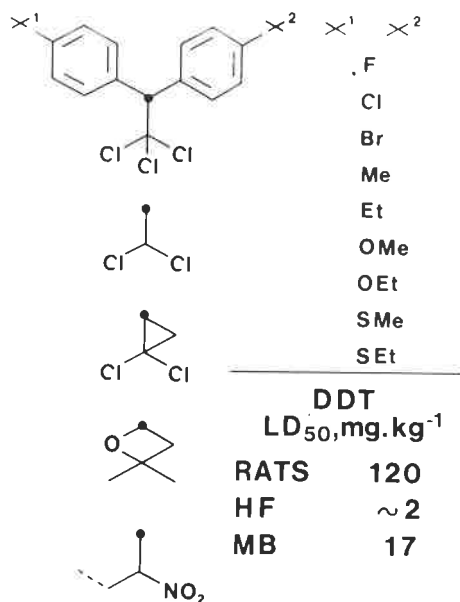


FIGURE 3. - DDT and related compounds.

it arrested a potential epidemic of typhus in Naples in 1943. Despite intensive research no closely related compounds seriously challenged its position.

## Chlorinated Insecticides

Following the precedent set by DDT other effective chlorinated insecticides (figure 4) such as lindane, aldrin, dieldrin, endosul-

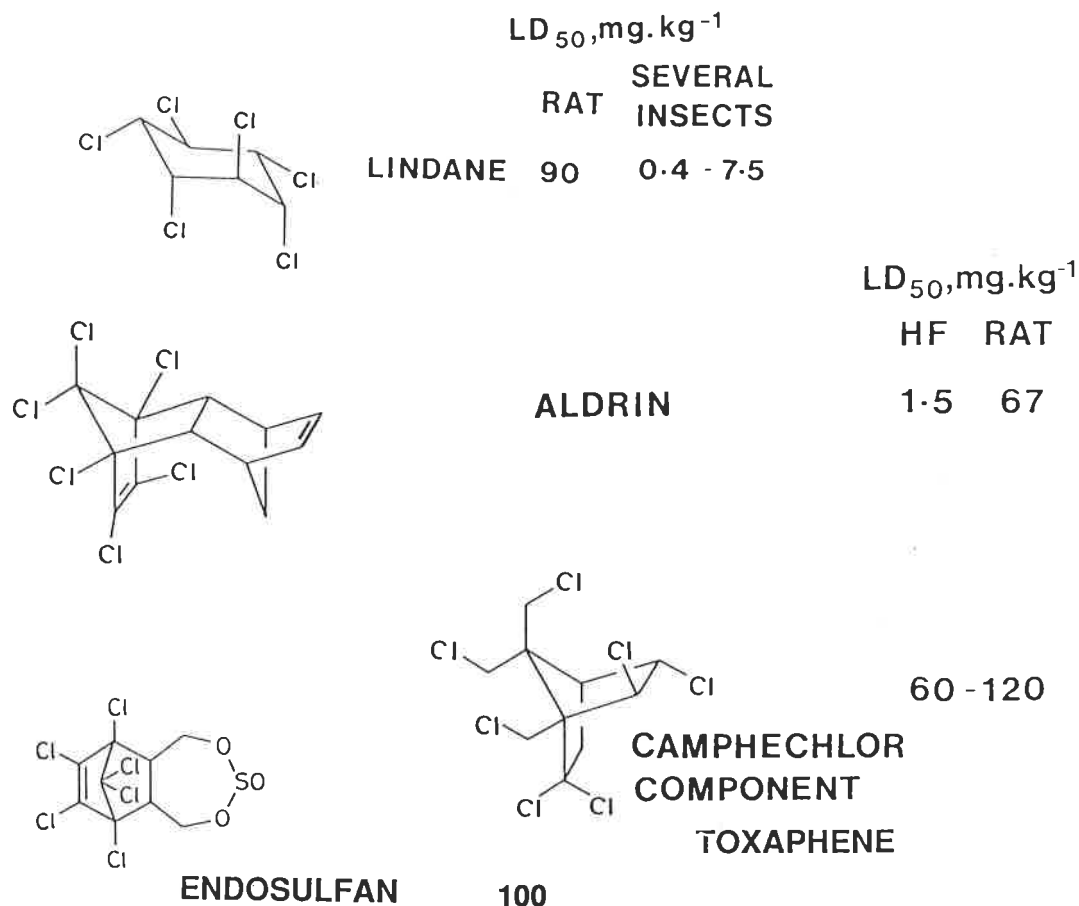


FIGURE 4. - Chlorinated insecticides.

fan and toxaphene were discovered. Some of these were more active than DDT but they were also more expensive and had higher mammalian toxicities. The undue persistence of unchanged or degraded residues of the organochlorine insecticides became progressively apparent ; when it was realised that their long term influence on the environment might be adverse, their use was severely restricted.

## Organophosphates and Carbamates

Another group of insecticides, the organophosphates (table IV) was discovered in the course of wartime development of chemical warfare agents. Despite high mammalian toxicity (e.g., parathion) these compounds had good activity against many agricultural and veterinary pests. Some compounds e.g., dimethoate, possessed systemic activity and therefore controlled sap sucking pests such as aphids effectively.

Carbamates (figure 5) were a third large group of insecticides discovered and developed since the second world war. These compounds were readily synthesized and had valuable activity against soil pests as well as showing some systemic properties (aldicarb) ; however mammalian toxicity of some members of the group was high.

## Applications of Insecticides

Unlike the organochlorine compounds, the organophosphates and carbamates did not persist unduly in the environment and so were more acceptable. As the world economy expanded, with the need for more food and the increasing tendency to cultivate

TABLE IV. - Organophosphate insecticides.

		LD <sub>50</sub> , mg.kg <sup>-1</sup> Rat
$\begin{array}{c} \text{S} \\    \\ (\text{EtO})_2\text{P}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2(p) \\ \text{Parathion 1944} \end{array}$	contact, stomach	13
$\begin{array}{c} \text{S} \\    \\ (\text{EtO})_2\text{P}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{SEt} \\ \text{Phorate 1954} \end{array}$	systemic, contact, soil	4
$\begin{array}{c} \text{S} \\    \\ (\text{MeO})_2\text{P}-\text{S}-\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{Me} \\ \text{Dimethoate 1956} \end{array}$	systemic, contact	550
$\begin{array}{c} \text{S} \\    \\ \text{EtO} \text{P} \text{PrS} - \text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SMe}(p) \\ \text{Sulprofos 1976} \end{array}$	cotton	300

TABLE V. - World use of insecticides (approximate values in £ millions).

Class	1974
Carbamates	220
Organophosphates	500
Organochlorines	160
Pyrethroids, nicotine, rotenone, etc.	18
ca.	900

rous pests of cotton such as the bollworm. *Heliothis zea*, and the tobacco budworm, *Heliothis virescens*, where control was lost or was only possible with repeated levels of organophosphates (e.g., parathion) so high that they endangered the health of operators. In some cotton growing areas of Mexico and Texas, for example the crisis was acute\*.

## Photostable Synthetic Pyrethroids

The lessen the adverse economic impact of such pest control failures emergency registration was granted to two insecticides of a new class, photostable pyrethroids. The compounds in question had each been developed about 1973. They were, respectively, Fenvalerate, a product from the research efforts of the Sumitomo Chemical Company in Japan and Permethrin, developed in the course of a fundamental study of the relationship between chemical structures and insecticidal activity initiated by Charles Potter in 1948 in the Department of Insecticides and Fungicides, Rothamsted Experimental Station.

Both new compounds controlled the resistant cotton pests very successfully at effective field rates much below those which had become necessary with the longer established insecticides (table VI). These results were typical of those which stimulated the rapid commercial development of the photostable synthetic pyrethroids, a class which included compounds with outstanding properties such as deltamethrin.

## Pyrethrum at Rothamsted Experimental Station

Insecticides derived from plants and the relationship between insecticidal activity and chemical structure had been studied in the Insecticides and Fungicides Department at Rothamsted since the time of Frederick Tattersfield (table VII).

For a significant period, pyrethrum plants had been grown in the garden of the Ministry of Agriculture, Milton Road, Harpenden [5] and seeds were supplied to Kenya to help establish the growing industry there. Before he became Head of Department of Insecticides and Fungicides in 1948, Charles Potter had shown that films of the natural pyrethrum in heavy white oil persisted

\* *Insect Resistance, Mexico and Texas, 1977* : "Without alternative insecticides to control outbreaks of tobacco budworms resistant to organochlorines, carbamates and organophosphates, many farmers saw their cotton yields, destroyed... Cotton farms were abandoned, gins, compresses and cotton seed oil mills were closed ; farm workers were forced to migrate from the area ; the entire economic and sociological structure of the area's small villages and rural communities was affected".  
D.G. Bottrell and P.L. Adkisson, 1977.  
Consequence : emergency registration of permethrin and fenvalerate.

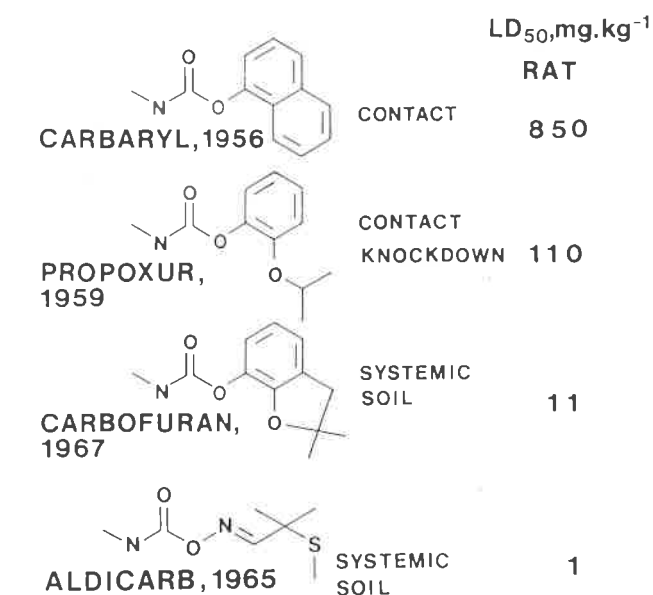


FIGURE 5. - Carbamate insecticides.

crops in monoculture, dependence upon synthetic chemical insecticides expanded so that by 1974 their total value was nearly £900 million. In contrast, the value of the natural insecticides used was only about 2 % of this total (table V).

Organophosphates, carbamates and organochlorine compounds were used on agricultural and horticultural crops on a very big scale ; of all the applications, protection of cotton, very important economically, consumed more synthetic insecticides than any other (figure 6). Organochlorine compounds (DDT, toxaphene and endosulfan), carbamates (carbaryl) or organophosphates (parathion, fenitrothion) were used alone or in combination according to availability and to judgement of the pest control operators. With such continued unregulated application insects infesting many crops worldwide began to develop high levels of resistance. Particularly serious situations arose with lepidopte-



TABLE VI. - Comparison of some insecticides.

	Effective field rate	LD <sub>50</sub> (rats)	Acceptable daily intake (man)
	g.a.i.ha <sup>-1</sup>	mg.kg <sup>-1</sup>	mg.kg <sup>-1</sup>
Permethrin	100-150*	430-4000*	0.05 *
Fenvalerate	25-250*	450*	0.02 *
Deltamethrin	10-25	140-5000*	0.01 *
Parathion	> 500	3.6-13*	0.005*
Endosulfan	> 500	76-240*	0.008*
DDT	> 750	120*	0.02 *
Carbaryl	250-2000*	850*	0.01 *

\* Source : The Pesticide Manual, ed. C.R. Worthing, 1987.

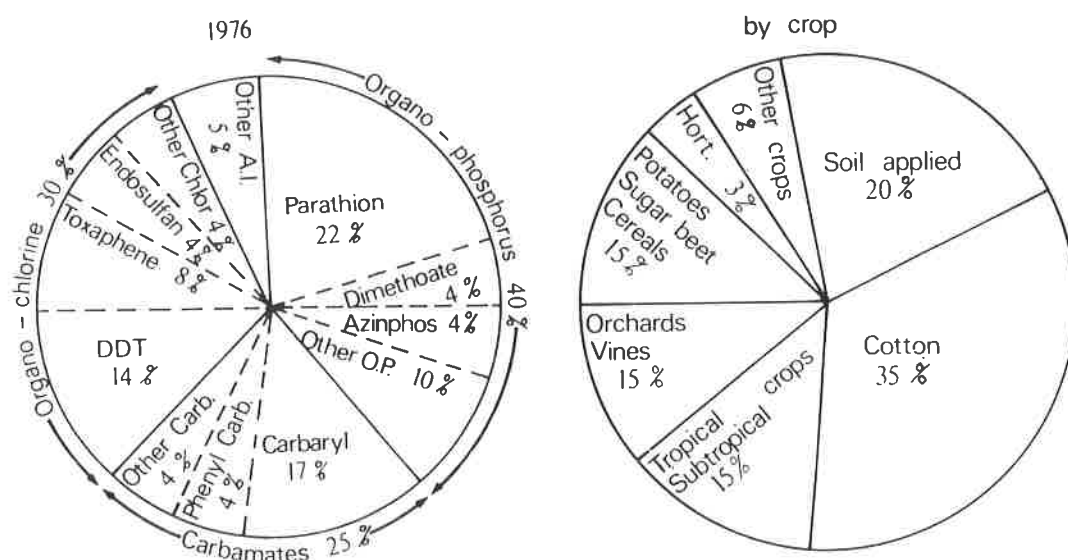


FIGURE 6. - Agricultural insecticides.

TABLE VII. - Rothamsted and insecticides.

1918 : F. Tattersfield heads Department of Insecticides and Fungicides. Systematic studies of structures and insecticidal activities. Chemistry, cultivation and analysis of pyrethrum.  
 1927 : Harpenden pyrethrum seeds to Kenya.  
 1935 : C. Potter sprays pyrethrum in warehouses.  
 1948 : Potter starts multi-disciplinary investigations of insecticides. Structure and activity of pyrethrum and allethrin.

adequately in the dark to control insect infestations of grain in warehouses [6]. Recognising from this work, and other experience, the value of the natural compounds (table VIII), he decided that a detailed examination of the relationship between their biological properties and their chemical constitution would be a rewarding investigation. From the beginning of the work scientific curiosity to explain why plant-derived compounds should affect insects so powerfully and rapidly, yet barely influence mammals was a strong incentive.

## The Natural Pyrethrins

The natural pyrethrins occur in the flowers of *Tanacetum* (*Chrysanthemum*) *cinerariaefolium* which grow particularly well on the

TABLE VIII. - Natural pyrethroids.

The natural pyrethrins, from the flowers of *Chrysanthemum cinerariaefolium*, have :

- High toxicity to insects.
- Rapide action against insects.
- Low toxicity to mammals.
- Low stability, especially in sunlight.

They are therefore extremely effective and safe insecticides which do not persist in the environment, are ideal for use indoors and to protect foodstuffs, but too unstable to control agricultural pests.

Equator at altitudes above 5000 ft., but also flourish at other locations. Harvesting in Kenya, a primary source, is by hand picking up of to 3 flushes a year. The product is therefore relatively expensive and the supply depends on the available labour and climatic-conditions ; to obtain the optimum yield of insecticide, the flowers must be picked when they are just completely open.

In comparison with other classes of insecticides, the natural pyrethrins have a most favourable combination of properties, very suitable for a fundamental study to discover the structural basis for their activity. Moreover at the start of the work at Rothamsted there appeared little danger that it would overlap or duplicate commercial interest.

Most features of the constitution of the natural esters (figure 7) were established in 1910-1916 by the Swiss chemists Staudinger and Ruzicka who published their work in 1924. Their structures were refined in detail, with syntheses by LaForge, Schechter and their co-workers in the U.S.A.. (1935-1952), and by Crombie and Harper in the U.K. (1942 onwards). Essentially they are chiral esters of isobutenyl substituted dimethyl cyclopropane carboxylic acids with methyl cyclopentenolones having Z-pentadienyl or related side chains [7]. Pyrethrin I is principally associated with the killing action of the pyrethrum mixture and pyrethrin II, which has the more polar methoxycarbonyl side chain, with the rapid knockdown action. Very few of the structural features of the natural esters can be changed or eliminated without significant loss of insecticidal activity. Optical conformation and various sites of unsaturation are especially important (figure 8).

Although Staudinger and Ruzicka's structure for pyrethrin I (figure 9) was wrong in detail, it suggested to them in a remarkable way some compounds to synthesize that contained the essence of a number of future practical advances. For example, their cyclopentenolone chrysanthemate with an allyl side chain representing the natural diene had some insecticidal activity (in a mixture

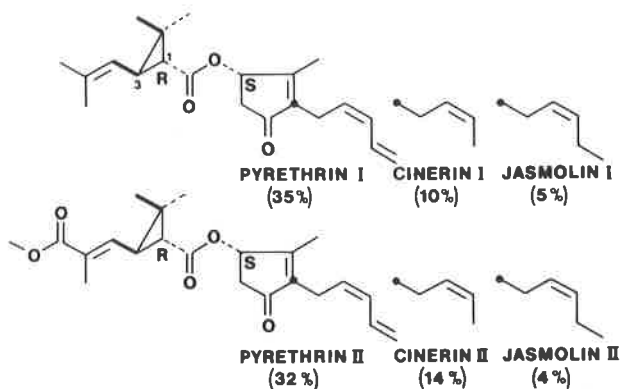


FIGURE 7. - The natural pyrethrins (Staudinger and Ruzicka, Laforge et al. Harper et al., Crombie et al.).

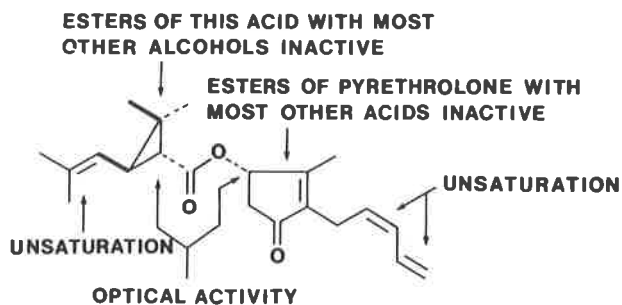


FIGURE 8. - Structure and insecticidal activity.

TABLE IX. - Variation of relative potency of natural pyrethrins and allethrin with insect species.

	Mustard beetle	Saw-toothed grain-beetle	Diamond back moth (larvae)	Potato aphid	Housefly
Natural pyrethrins (six esters mixed)	100	100	100	100	100
(±)-Allethronyl (+)- <i>trans</i> -chrysanthemate	40	48	400	12	150
(±)-Allethronyl (±)- <i>cis, trans</i> -chrysanthemate	20	41	180	6	300

(after Elliott, Needham & Potter, 1950).

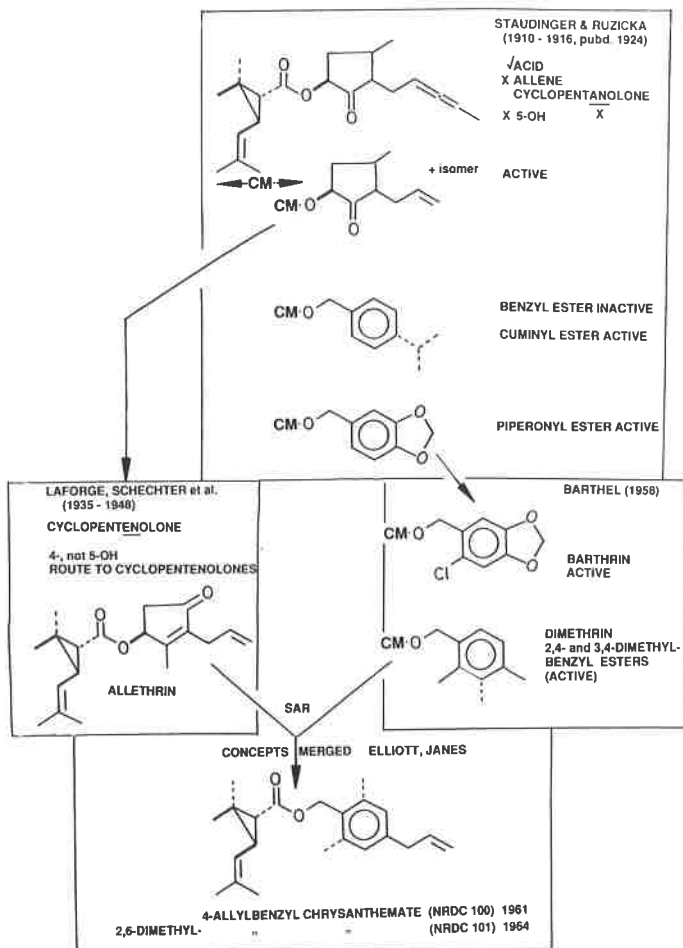


FIGURE 9. - Pyrethroid alcohols : 1.

with an isomer) foreshadowing the first commercial synthetic pyrethroid allethrin ; this was prepared in 1946 by Schechter when he had amended the alcohol structure and developed his new cyclopentenolone synthesis.

Staudinger and Ruzicka also found activity in cuminy and piperonyl chrysanthemates, but none in benzyl chrysanthemate. Even then, therefore, their results indicated the need for a substituent on the alcohol nucleus, on the side remote from the acid. Examination of benzyl chrysanthemates was pursued by Barthel who made the 6-chloropiperonyl ester and more important, 3,4- and 2,4-dimethylbenzyl chrysanthemates, called dimethrin.

An early stage in our development of active pyrethroid esters at Rothamsted was when we combined the concepts implicit in the structures of allethrin and dimethrin to produce the significantly active esters 4-allyl- and 4 allyl-2,6-dimethylbenzyl chrysanthemates.


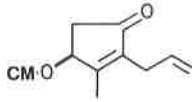
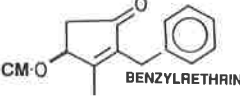
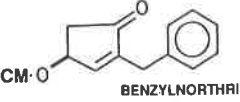
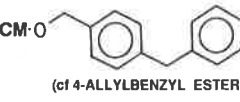
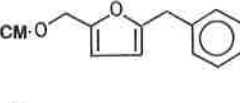
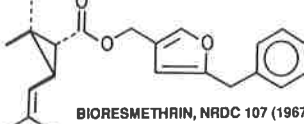
	LD <sub>50</sub> , mg.kg <sup>-1</sup>		
	Housefly	Mustard beetle	Rat
 PYRETHRIN I, reconstituted from naturally derived (1R,trans)-chrysanthemic acid and S-pyrethrolone monohydrate	30	0.3	420
 S-BIOALLETHRIN (from LAFORGE)	6	12	800
 BENZYLRETHRIN		5	
 BENZYLNORTHTRIN		1.5	
 (cf 4-ALLYLBENZYL ESTER)		2.5	
 		12	
 BIORESMETHRIN, NRDC 107 (1967)	0.6	0.5	8000

FIGURE 10. – Pyrethroid alcohols : 2.

Another phase in our progress at Rothamsted was based on the finding that pyrethrin I, with its diene side chain, was 40 times more active than the corresponding allethrin isomer, kindly given to us by LaForge, to one of our test species, the mustard beetle (*Phaedon cochleariae* Fab.) ; as had been widely established, allethrin was more active than the natural compound (5 times in our test) to houseflies (*Musca domestica* L.). (For simplicity, the results in figure 10 refer to single isomers tested at a later date ; the initial comparisons were of the mixed natural pyrethrins with partly resolved or fully racemic compounds as shown in table IX).

The result with mustard beetles stimulated us to examine benzyl substituted esters with the naïve, but in practice perhaps justified concept, that a phenyl group could simulate the natural Z-pentadienyl function *in vivo*. Since this compound was active and one without a methyl group on the cyclopentenone ring was even more so, we changed the central nucleus to furan (another five-membered) and investigated many variations (not shown) which maintained the cyclopropane and benzyl groups in roughly similar relative dispositions. Eventually this path of investigation led to bioresmethrin, the first synthetic pyrethroid with activity comparable to that of pyrethrin I against a range of insect species and the very valuable, but unanticipated bonus of considerably diminished mammalian toxicity. (LD<sub>50</sub>Rat 8000 mg.kg<sup>-1</sup> instead of 420 or 800 ; figure 10).

Despite its favourable insecticidal activity and low mammalian toxicity, bioresmethrin and its racemic relative resmethrin were little if at all more photostable under practical conditions than

the natural pyrethrins and allethrin, so that the accepted and limited range of applications of these insecticides was not much extended.

## Photostable Pyrethroids

In earlier work, 4-allylbenzyl chrysanthemates had been shown to be more active than the corresponding 3- and 2-allyl isomers. For a period we assumed that a similar relationship would hold for 4- and 3-benzylbenzyl chrysanthemates. However, in 1969, the decision to test this in practice was taken, and unexpectedly, the 3- isomers were found to be more active than the 4-benzyl compounds synthesized earlier (figure 11). The potency of the 3-benzyl compounds also provided a convenient opportunity to dismiss an earlier speculation [8] that a methylene group in the alcohol side chain might be a feature important for activity because the equivalent phenoxy compound was of similar activity.

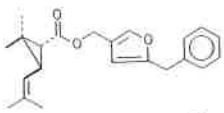
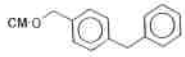
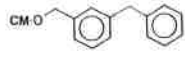
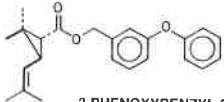
	LD <sub>50</sub> , mg.kg <sup>-1</sup>	
	Housefly	Mustard beetle
	0.6	0.5
	15	25
	4	1
 3-PHENOXYBENZYL CHRYSANTHEMATE	2	0.7

FIGURE 11. – Pyrethroid alcohols : 3 (1969).

The new, achiral furan alcohol, or the equivalent 3-phenoxybenzyl alcohol provided a more convenient and effective component for examining the influence of changes in acid structure on ester activity than allethrolone, used previously in a number of studies. The relative effectiveness of the optical and geometrical isomers of chrysanthemic acid could be assessed without complication from an alcoholic asymmetric centre e.g. cimethrin (figure 12). The enhanced insecticidal activity of the ethano chrysanthemate, RU 11679, discovered by Velluz, Martel and Nominé stimulated our examination of a large number of other variations at that site, including, in succession monochlorovinyl (en route to ethynyl) and then dischlorovinyl. The enhanced activity of the ester of the latter variation, an isostere of chrysanthemic acid, suggested a survey of related compounds. In particular, not only was the combination with 3-phenoxybenzyl alcohol more active than might have been predicted from previous structure-activity studies but it was also much more stable in light than other synthetic pyrethroids examined (figure 13). The photolabile sites (trans-methyl and furan ring) which Casida *et al.* (figure 14) identified in resmethrin were not present in the new esters. The racemic compound permethrin was quickly brought into commercial production and was one of the insecticides first given emergency clearance for use on cotton (see above, p. 60).

## Deltamethrin

The effectiveness of permethrin stimulated examination of accessible related compounds, among them those derived by substitution at the  $\alpha$ -benzylic position (figure 15). Chen and Barthel had not obtained more active variants of piperonyl chrysanthemate

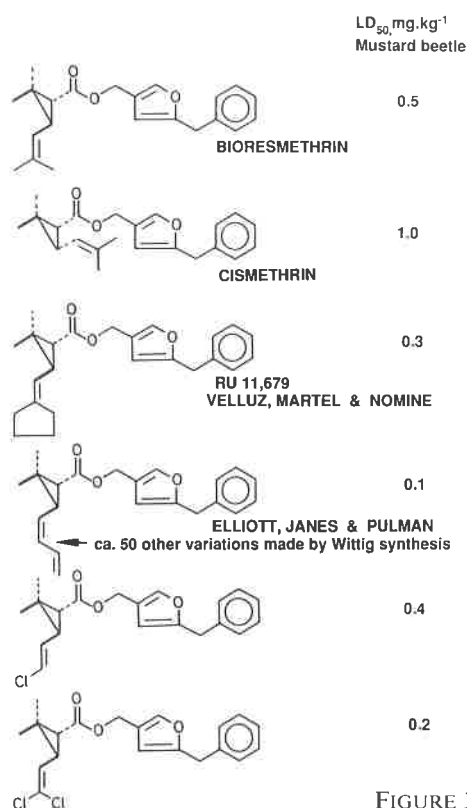


FIGURE 12. – Pyrethroid acids.

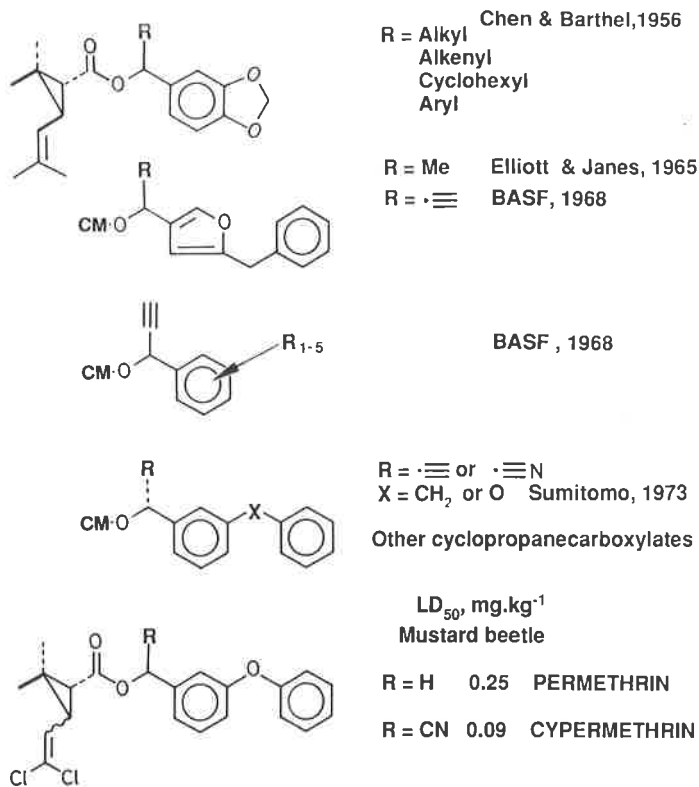


FIGURE 15. – Origin of  $\alpha$ -cyanobenzyl esters.

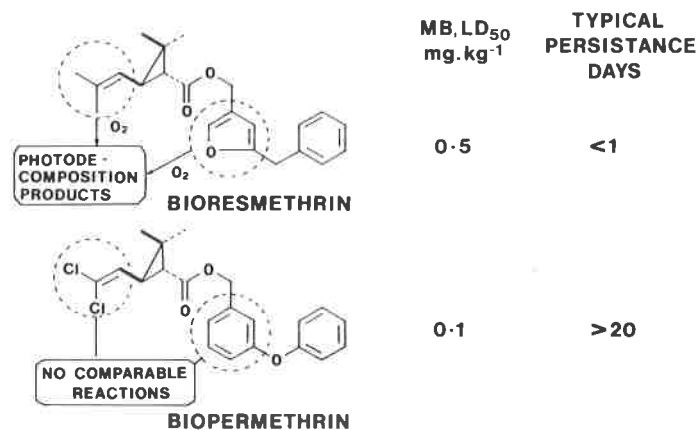
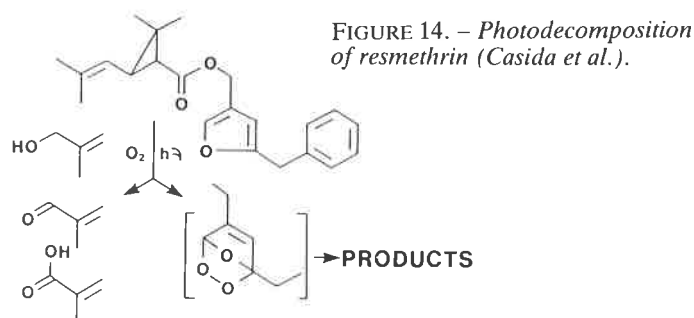


FIGURE 13. – Development of first photostable pyrethroid.

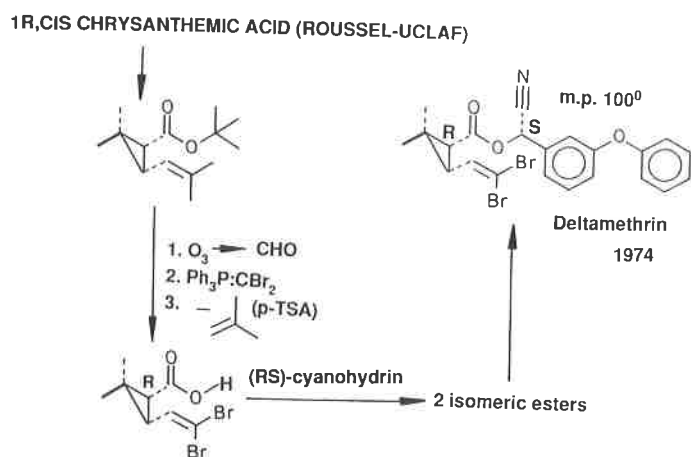


by introducing alkyl, alkenyl, cyclohexyl or aryl substituents there.  $\alpha$ -Methyl- and  $\alpha$ -ethynyl substituents did not improve the activity of furylmethyl or benzyl chrysanthemates. The Sumitomo chemists made the key discovery that  $\alpha$ -ethynyl and particularly  $\alpha$ -cyano-benzylbenzyl and 3-phenoxybenzyl chrysanthem-

ates had activity equal to or greater than the parent compounds. We found that an  $\alpha$ -cyano group approximately trebled the activity of permethrin, which was already greater than that of most known insecticides.

Introduction of the  $\alpha$ -cyano group into permethrin created a new chiral centre and raised the possibility that the two optical isomers might differ in potency. Optical resolution of easily racemised alcohols such as cyanohydrins is not readily achieved and we failed in initial attempts to regenerate optically active alcohols from esters with conventional resolving acids. We therefore decided to esterify the racemic cyanohydrin with an optically active acid known to give insecticidal esters. Based on experience that in the pyrethroid field *cis* substituted cyclopropane acids tended to crystallize more readily than *trans* and general knowledge of the relatively high melting points of brominated compounds, we chose to make a [1*R*, *cis*] dibromovinyl acid for later esterification (figure 16). The required acid was obtained from [1*R*, *cis*]-chrysanthemic acid (generously given to us by Dr Martel of Roussel Uclaf), by a Wittig reaction on the chiral aldehyde generated by ozonolysis, as indicated. When the mixture of two isomeric cyanohydrin esters from the racemic alcohol was cooled in hexane, one isomer, later designated NRDC 161 or deltamethrin, crystallized. After recrystallization this was found to be much more active than the liquid isomer which remained in the mother liquor; this less active isomer was also accessible from the product of the action of D-oxynitrilase on the aldehyde and hydrogen cyanide. The isomer, m.p. 100°, was much more active as an insecticide than any previous compound examined (see figure 16) and was later found to persist long enough on foliar surfaces to control pest infestations efficiently, but to be degraded to innocuous residues after a suitable period.

The absolute configuration of deltamethrin was determined by Dr John Owen of the Molecular Structures Department of Rothamsted by X-ray crystallographic evidence (figure 17) and confirmed a deduction made by indirect argument based on NMR evidence [9]. Extended tests showed that deltamethrin was considerably more active (figure 18) and more photostable, as predicted, than pyrethrin I; the sample of pyrethrin I used in this



S (Confirmed X-Ray) Cyanohydrin Ester (Crystalline)  
 R Cyanohydrin Ester (Liquid) from aldehyde + HCN with D-Oxynitrilase

	Relative Potency*	Life in Soil** (months)
DELTAMETHRIN	400	1
DDT	1	48

\* Mean for 10 insect species  
 \*\* Depending on conditions

FIGURE 16. - Optical resolution of cyanohydrin esters ; synthesis of deltamethrin (NRDC 161).

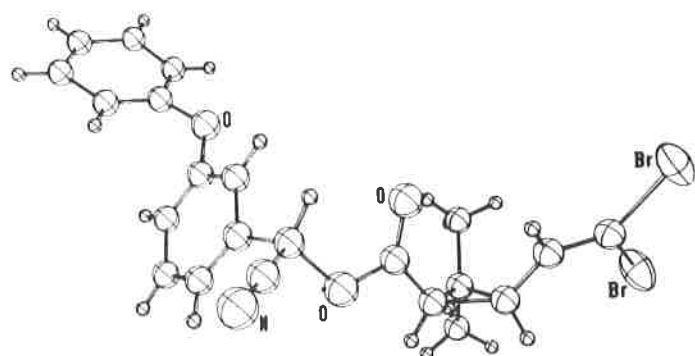


FIGURE 17. - NRCD 161 (1974).

comparison was obtained by reconstitution from purified, naturally derived constituents (figure 7).

The chemists of Roussel Uclaf had developed elegant, unique and efficient routes to [1R,trans]- and [1R,cis]-chrysanthemic

and related acids and so were in a special position to manufacture deltamethrin\*. By conducting the final crystallization of deltamethrin in the presence of triethylamine or a suitable alternative base, the less active liquid isomer in the mother liquor was continuously isomerized to give eventually 100 % of the desired crystalline product. Deltamethrin or "Decis" was thus brought rapidly and efficiently to commercial availability, to occupy a unique place in the armoury of insecticides. Figure 19 indicates the range of potent, photostable, cyclopropane pyrethroids now available following the introduction of permethrin, cypermethrin and deltamethrin (NRDC 143, 149 and 161, respectively).

## Fenvalerate

Another important range of photostable pyrethroids includes fenvalerate, discovered by the Sumitomo Chemical Company, and with permethrin, first given emergency registration for use on cotton (figure 20). In screening a range of esters of accessible acids with the furan alcohol or the related 3-phenoxybenzyl alcohol, the Sumitomo chemists detected activity in that derived from  $\alpha$ -ethylphenyl acetic acid. Optimization of this lead gave the  $\alpha$ -cyano-3-phenoxybenzyl ester of  $\alpha$ -isopropyl-4-chlorophenyl acetic acid (fenvalerate) now also available in the resolved SS form as asana.

## Selectively Potent Insecticides

At the beginning of the discussion, the desirability of insecticides with selective potency between insects and mammals was indicated (table II). An important characteristic of natural and synthetic pyrethroids is their different behaviour in insects and in mammals (table X). Their favourable toxicological properties include their ability to penetrate rapidly to and interact with their sites of action in insects, probably sodium channels of nerve membranes, where a compounds such as deltamethrin is active at concentrations as low as  $10^{-12}M$ . In contrast, following external or oral administration to mammals, the pyrethroids are largely converted by hydrolytic and oxidative mechanisms to polar metabolites (figure 21). These are eliminated in the faeces or urine unchanged or as conjugates before sensitive sites are reached. The importance of the route of administration is indicated by the contrasting toxicities of pyrethroids to birds (very low) and to fish

\* Voir L'Actualité Chimique, décembre 1986, p. 5.

### MEDIAN LETHAL DOSES (mg. kg<sup>-1</sup>)

	PHAEDON COCHLEARIAE	PERIPLANETA AMERICANA	MUSCA DOMESTICA	ANOPHELES STEPHENSII	GLOSSINA AUSTENI
 <b>PYRETHRIN I</b> UNSTABLE, VISCOUS LIQUID	0.25	0.33	16	2.4	0.37
 <b>DELTAMETHRIN</b> STABLE, CRYSTALLINE (M.P. 100°)	0.032	0.056	0.03	0.02	0.004

FIGURE 18. - Pyrethrin I and deltamethrin compared.



[1R] TRANS

[1R] CIS

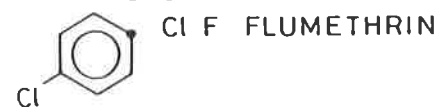
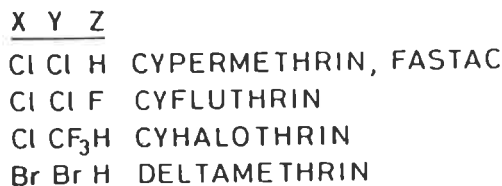
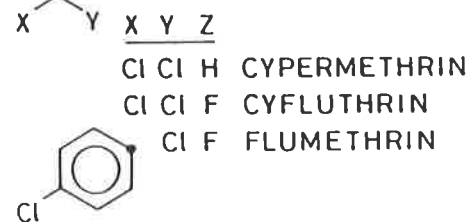
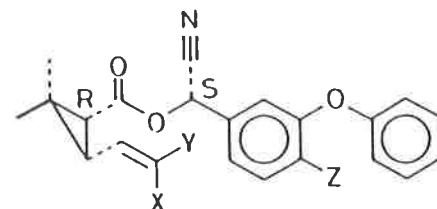
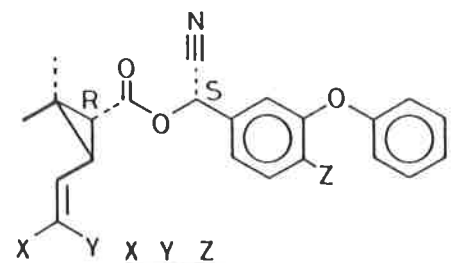
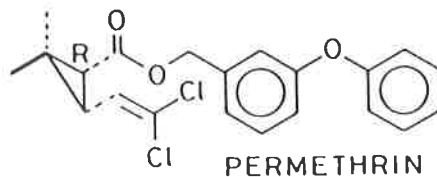
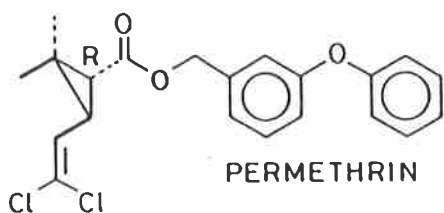


TABLE X. - Selective potency of pyrethroids between insects and mammals.

In insects : Pyrethroids penetrate rapidly to action sites (voltage sensitive sodium channels) without detoxification		
in mammals : Pyrethroids are converted to polar metabolites which are excreted before or after conjugation ; sensitive centres not accessible ;		
Deltamethrin, LD <sub>50</sub> , mg.kg. <sup>-1</sup>	} x 13,000	
Housefly (topical)		0.01
Rat (oral)		130

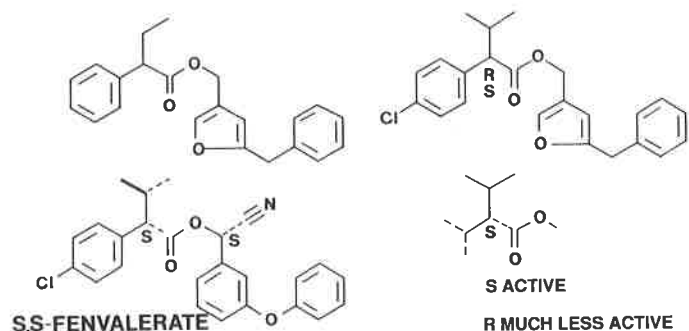


FIGURE 20. - Development of fenvalerate (Ohno et al. ; Sumitomo Chemical Co., 1973).

nished by adsorption onto competing lipophilic material on river banks, in ponds and onto organic matter suspended in the aqueous medium.

## Pyrethroids in the Environment

Pyrethrin I (and the other natural esters), allethrin and resmethrin are powerful insecticides with low mammalian toxicities associated with their efficient metabolism at one or more sites (figures 22). These compounds are also degraded photochemically, so they are not suitable for applications (e.g., protection of field crops) needing stability in light.

Similarly the hazard to mammals in using permethrin, cypermethrin and deltamethrin is low because they retain multiple sites at which they are metabolized in biotic systems. Although they are still susceptible to some photochemical degradation, the reactions by which the proceeds are much slower, because these more stable compounds absorb light and transfer the energy intramolecularly relatively less efficiently.

The synthetic pyrethroids are effective at lower rates of application (table II) in the field than are required for other insecticide

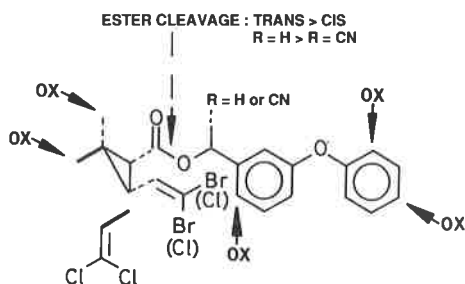
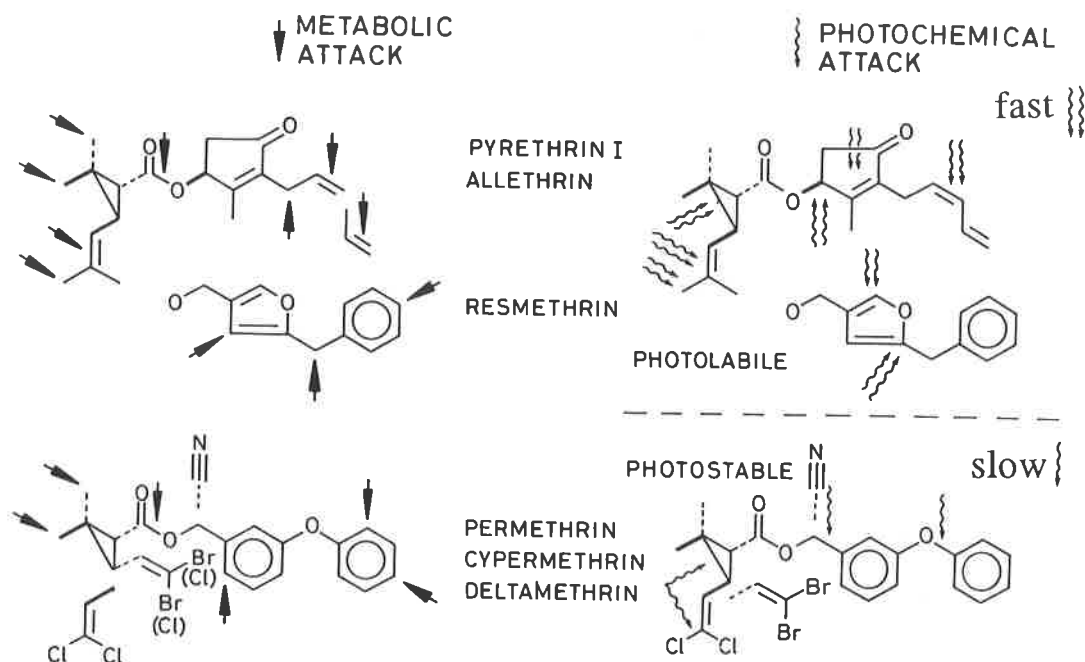


FIGURE 21. - Metabolism of pyrethroids. Nature and extent of metabolism reactions depend on media and environment. Glycine, glucuronide, sulphate, etc. conjugates of polar metabolites (after Casida).

(generally high) to which pyrethroids in water gain access into the bloodstream via the gills. Measurements under idealized laboratory conditions indicate that the more stable pyrethroids are indeed toxic to fish, but in practice the impact of the pyrethroids is less serious than might have been predicted because their concentration in aqueous media is much dimi-

FIGURE 22. - *Metabolism and photochemistry of pyrethroids (after Casida).*



groups because they are in general more active, as indicated by median lethal doses for five species (figure 23). They are sufficiently stable to persist on crops for 7-30 days whilst insect infestations are controlled. Residues reaching the soil are then metabolized by routes comparable to those in other biotic systems and give polar products which are bound to soil particles, where they are further degraded. Residues of non-polar products do not persist and accumulate to contaminate the environment (figure 24).

In contrast, with chlorinated hydrocarbon insecticides (e.g., DDT) products of aerobic or non-aerobic decomposition are non-polar and may persist for years under some circumstances.

Further, nearly all the pyrethroid insecticides have low vapour pressures and are not transmitted throughout the environment by air currents close to land and water surfaces: DDT and some related compounds are known to be translocated in this way.

Pyrethroids are lipophilic compounds like the chlorinated hydrocarbon insecticides, as indicated by their high octanol-water partition coefficients (figure 25) and differ in the respect from carba-

mates and some organophosphates. Pyrethroids therefore are unlikely to show systemic properties, but can be expected to perform in some respects similar to chlorinated hydrocarbon compounds, which they may replace for some applications, but at much lower rates (figure 23).

Table XI compares the toxicities to mammals and to insects of a number of insecticides and other established toxic agents such as strychnine, cyanide and some toxins. Deltamethrin, for example shows a similar level of potency to insects as does tetrodotoxin to mammals, but deltamethrin is much less toxic to mammals. Bioresmethrin is remarkable in its selectivity indicated by the relative levels of its potencies to insects and to mammals.

## Resistance

If insects did not develop tolerance to insecticides, the present

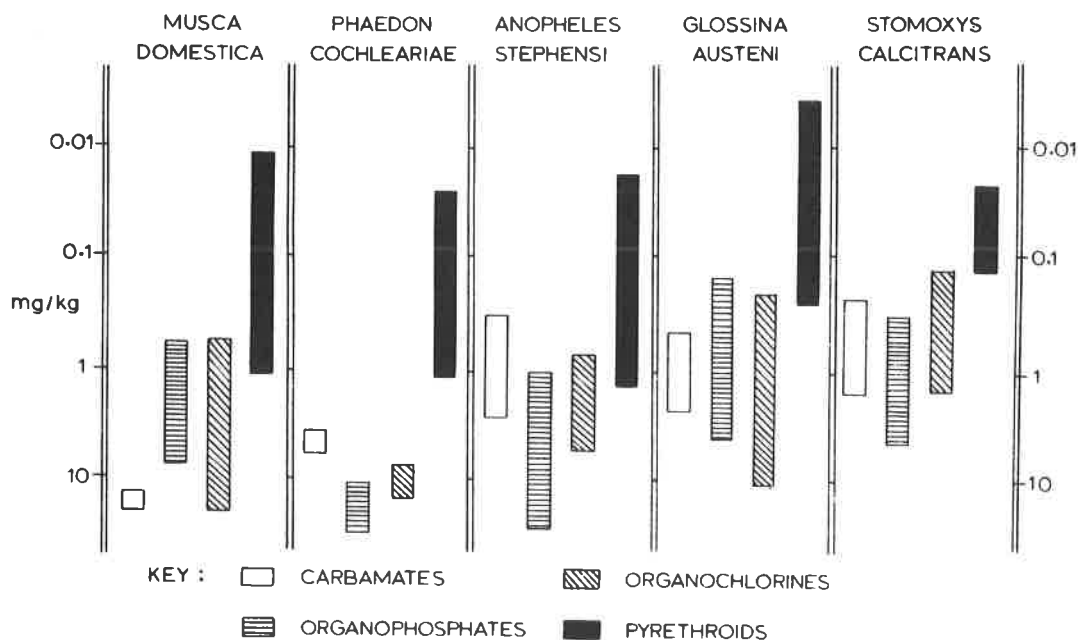


FIGURE 23. - *LD<sub>50</sub> values of insecticides in mg/kg.*

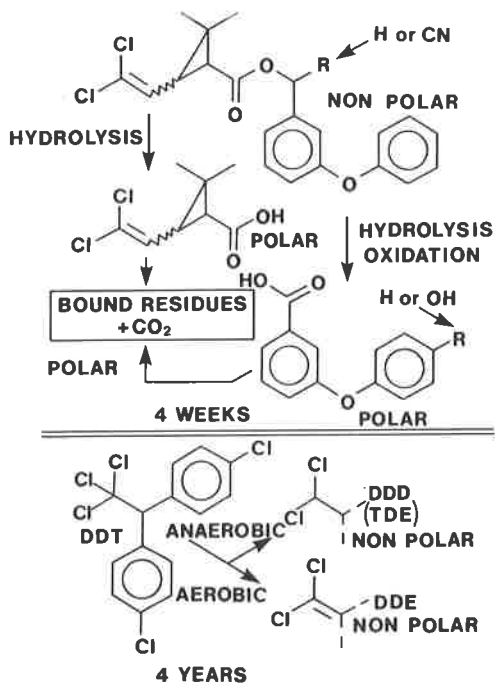
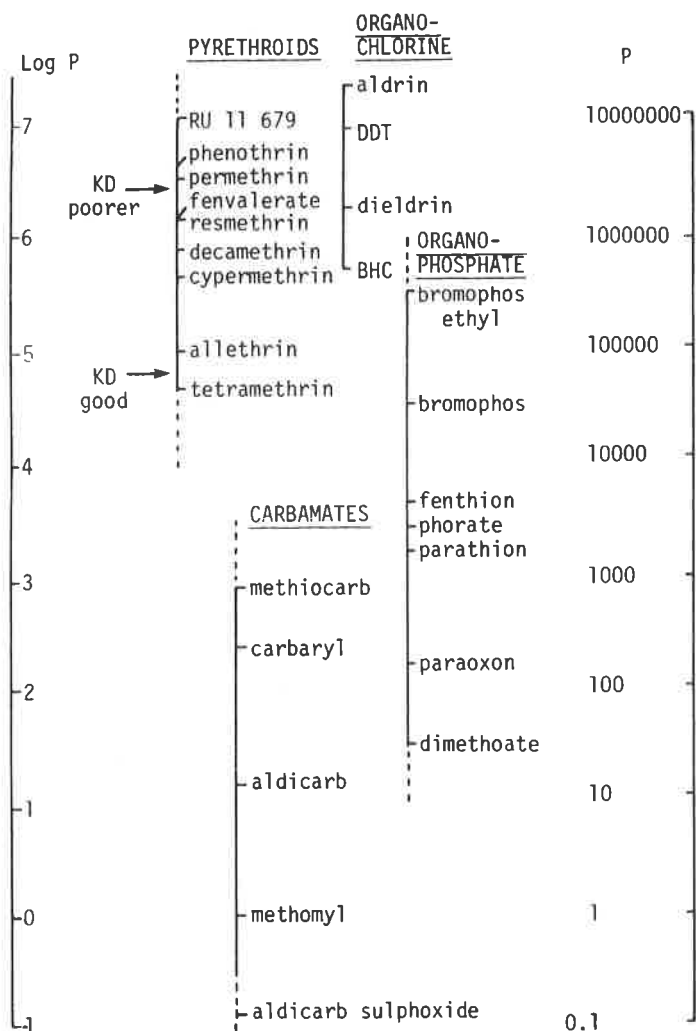


FIGURE 24. TABLE XI.

Pesticide	Toxic dose (mg/kg)			
	to mammals	to insects		
Biosmethrin	10 000			
Malathion				
Pirimiphos-methyl				
Permethrin				
Carbaryl				
Rotenone			Nicotine	
Fenvalerate, Pyrethrin I				
Dimethoate				
Diazinon, DDT				
Deltamethrin			100	
Nicotine				
Dieldrine				
Dinitro-orthocresol				
Strychnine				
Cyanide				
Parathion				
Aldicarb	1	Carbaryl Malathion DDT, Aldicarb Dinitro-orthocresol Diazinon, Rotenone Pirimiphos-methyl Parathion Permethrin Dimethoate Dieldrin Fenvalerate Pyrethrin I Biosmethrin		
Curare				
Sodium fluoro-acetate				
Dimethyl mercury				
Tetradotoxin			0.1	Deltamethrin
Sarin, Tabun, Soman...				
Botulinium toxin				
			0.00002	



P = octanol-water partition coefficient

FIGURE 25. - Polarities of insecticides.

#### Insect resistance 1950-present

1950-1970 : Successive use of different insecticide groups gave broad cross-resistance.

1988 : 400 species resist insecticides of one or more groups. For 60-70 species, chemical control difficult now or soon.

Improvements on pyrethroids will henceforth be rare or expensive.

Therefore, *Insecticide Resistance Management* - R.M. Sawicki, Rothamsted :

- Fewer treatments minimize resistance development.
- Biological methods and alternative agricultural practices decrease pest populations.

In : Zimbabwe, Egypt, Australia, U.S.A. (cotton belt).

#### Procedure with pyrethroids :

- Restricted sprays lower selection pressure and permit dilution with genes from non-resistant pests.
- Long-term efficacy retained by application only during maximum flowering and fruiting - otherwise use non-pyrethroids.

Where tested, such strategies have been effective so far however continued vigilance and co-operation between all.

range of insecticides of the various classes would probably be adequate to deal with the majority of control problems. However, the extensive use of successive groups of insecticides has induced broad cross resistance in the important insect pest species. This is especially significant with the widely dispersed resi-

TABLE XII. - Increased global insecticide costs if pyrethroid resistance became established (US \$ mm).

Crop outlet	Current insecticide costs	Costs if resistance occurred	Increase in costs	
			\$MM	%
Fruit/nuts	1,000	1,295	295	29
Vegetables	625	860	235	38
Corn	490	555	65	11
Rice	1,040	1,105	65	6
Others	1,405	1,715	310	22
	4,560	5,530	970	21
Cotton	1,540	2,930	1,390	90
	6,100	8,460	2,360	39

(Ian A. Watkinson, 1989).

dues of DDT which have induced resistance to other lipophilic insecticides.

Carefully managed applications of insecticides of all classes are essential to maintain effectiveness at the highest possible level. However continued vigilance and co-operation between all concerned with production of crops and their protection from pests is essential.

Dr Ian Watkinson [12] has estimated the cost of protecting various crops from insect attack and how much more expensive treatments would be if pests became considerably more resistant to pyrethroids (table XII). A possible 90 % increase in the cost of producing cotton worldwide is particularly striking.

## Contribution of Pyrethroid Insecticides to Human Welfare

The figures assembled by Dr Watkinson serve to quantify in some respects the worldwide influence of the pyrethroid insecticides on Man's affairs. Synthetic pyrethroids are estimated to have been used to treat 70 millions ha of agricultural crops in 1987 (table XIII). In financial terms their contribution by controlling pests infesting food and fibre crops and transmitting disease rose over little more than a decade at least 40 fold to above \$ 1300 millions per annum, with more than \$ 800 millions associated with the long term research project initiated by Charles Potter at Rothamsted in 1948.

## Conclusion

In this review I am conscious that I have given a necessarily simplified and highly condensed description of the development of some of the photostable pyrethroids, emphasizing work at Rothamsted. I have paid less than adequate tribute to much distinguished work by other research groups in both non-industrial and industrial laboratories which directly or indirectly influenced our progress.

I acknowledge my deep and sincere gratitude to a succession of mentors and colleagues without whose help and guidance this work would not have progressed. Amongst these I wish to mention first, the late Stanley H. Harper who started the most important chemical investigations of pyrethrum in the United Kingdom in 1942 and introduced both Leslie Crombie and myself to the subject, and next, Charles Potter who initiated and continually stimulated the work on pyrethroids at Rothamsted. Norman Janes has been my close collaborator and colleague since 1962

TABLE XIII. - Applications of pyrethroids (1987).

	%
Cotton	46
Fruit and vegetables	22
Other crops	17
Animals	9
Non-agricultural	6
Value :	\$ 1 345 millions
BTG-licensed compounds :	\$ 820 millions

(Source : County NatWest Wood Mac).

and all the significant advances were made with him, and with David Pulman (1970). A number of colleagues performed essential bioassays for us with expert ability and devotion and we benefited greatly by collaboration with the staff of the Medical Research Council Laboratories in Carshalton and the members of the Pesticide Chemistry and Toxicology Laboratory in the University of California, at Berkeley, U.S.A. We are most grateful to the National Research Development Corporation (now the British Technology Group) for almost continuous support since 1961. A number of important agrochemical firms, particularly Roussel Uclaf in France, have contributed most effectively to the practical realization and exploitation of Rothamsted research.

### Acknowledgments :

S.H. Harper (1942), L. Crombie (1946), C. Potter (1948), P.H. Needham (1948), R.M. Sawicki (1956), N.F. Janes (1962), A.W. Farham (1963), J.E. Casida (1969), D.A. Pulman (1970), I.J. Graham-Bryce (1972).

The National Research Development Corporation (British Technology Group) (1961), The Medical Research Council (1965), Michel-Cotts, Welcome, I.C.I. (U.K. and U.S.A.), Shell, Roussel Uclaf/Procida, Sumitomo, F.M.C., Penick.

## Références

- [1] R.M. Salas, The State of World Population. United Nations Fund for Population Activities, 1983.
- [2] For general discussions and leading references, see (a) The Pest and Disease Control Handbook, 3rd Edition. The British Crop Protection Council : Chapter 1, L. Broadbent, 1989 ; (b) Chemicals for Crop Improvement and Pest Management, M.B. Green, G.S. Hartley and T.F. West, 3rd Edition, Pergamon

Press, 1987 ; (c) Pesticide Application : Principles and Practice (ed. P.T. Haskell), Clarendon Press, Oxford, 1985 (losses and damage associated with insect pests).

[3] For an excellent historical perspective on many compounds see R.L. Metcalf, Organic Insecticides, New York, Interscience, 1955.

[4] K. Mellanby, in Progress and Prospects in Insect Control, BCPC Monograph No. 43 (ed. N.R. McFarlane), p. 1, 1989.

[5] For accounts of early development of pyrethrum at Rothamsted and in Kenya see miscellaneous articles in Pyrethrum Post, Volume 1, Nos 1-4 ; C.B. Gnadinger, "Pyrethrum Flowers", 2nd ed., McLaughlin Gormley King Co., Minneapolis, 1936 ; Gnadinger, C.B. (1936-1945), "Pyrethrum Flowers", supplement to 2nd ed., McLaughlin, Gormley King, Minneapolis, Minnesota.

[6] C. Potter, *Annals of Applied Biology*, 1935, 4, 769.

[7] For leading references see : M. Elliott and N.F. Janes, *Chemical Society Reviews*, 1978, 7, 473.

[8] M. Elliott, *Pyrethrum Post*, 1951, 2, No. 3 18.

[9] M. Elliott, A.W. Farnham, N.F. Janes, P.H. Needham and D.A. Pulman, *Nature*, 1974, 248, 710.

[10] M. Elliott, *Chemistry and Industry*, 1958, 685.

[11] N. Ohno, K. Fujimoto, Y. Okuno, T. Mizutaru, M. Nirano, N. Itaya, T. Honda and H. Yoskioka, *Pesticide Science*, 1976, 7, 241.

[12] Ian A. Watkinson. Proceedings of a conference : Pyrethroid Insecticides : A Benefit for Mankind ? American Association for the Advancement of Science, San Francisco, January 15-20, 1989.

## TPS

Transnational Training Project in Polymer Science and Technology  
Forthcoming 5-day Postdoc Courses in 1990 and 1991  
Location : University of Maastricht, Netherlands

### Facets of Supermolecular Order in Polymers

August 27 - 31, 1990

Course director : A. Keller, Bristol

### Polymerization Reaction Engineering

September 17 - 21, 1990

Course director : A. Hamielec, Hamilton, Canada

### Polymer Synthesis (Step Polymerization)

October 29 - November 2, 1990

Course director : A. Gandini, Grenoble

### Polymer Synthesis (Chain Polymerization)

November 5 - 9, 1990

Course director : A. Gandini, Grenoble

### Degradation and Stabilization of Polymeric Materials

October 22 - 26, 1990

Course director : G. Camino, Torino

1991 :

### Advanced Analytical Methods for Polymers :

#### Scattering and Polymers

Course directors : J.S. Higgings, London  
and H. Benoit, Strasbourg

### Calorimetry and Thermal Analysis on Polymers

Course director : V.B.F. Mathot, Geleen

### Advanced Materials Science Of Polymers

Course director : H.H. Kausch, Lausanne

For information, please contact  
R. Koningsveld, Polymer Institute  $\Sigma$ II  
P.O. Box 1043 ; 6160 BA Geleen, Netherlands

Phone (31) (4490) (29772) ; Fax : (31) (4490) (29577)

Change during fall of 1990 :

Phone : (31) (46) (529772) ; Fax : (31) (46) (529577)



Jacques Fossey <sup>1</sup>  
Janine Sorba <sup>1</sup>  
Daniel Lefort <sup>2</sup>

# Comment montrer qu'une réaction est radicalaire

Le problème se pose souvent, en chimie organique, de savoir si un processus est radicalaire ou non. Pour un bon nombre de réactions, la réponse positive a été fournie depuis longtemps mais, face à toute la panoplie des transformations moléculaires qui se présentent au chimiste organicien ou au biochimiste, la question reste d'actualité. A titre d'exemple, citons la formation des réactifs de Grignard, la réduction des halogénures par les métaux ou encore les isomérisations catalysées par le coenzyme B12.

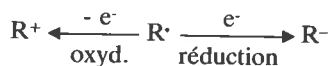
L'observation directe d'un radical libre, espèce ayant un électron non apparié, par des méthodes physiques telles que la RPE, la polarisation nucléaire induite chimiquement (PANIC)... apporte de précieux renseignements sur la structure et les réactions éventuelles des radicaux. Sans minimiser l'importance de ces méthodes, nous consacrerons cet article à l'examen d'un certain nombre de réactions chimiques qui sont caractéristiques des radicaux libres et qui peuvent, de ce fait, être utilisées comme preuve du caractère radicalaire du ou des intermédiaires intervenant au cours d'une réaction.

Selon que les radicaux sont "persistants" ou "fugaces" [1], c'est-à-dire que leur durée de vie est supérieure ou inférieure à  $10^{-3}$  s environ, leur mise en évidence n'a pas le même degré de difficulté. Pour les radicaux fugaces, en particulier, on devra faire appel à des réactions rapides. Dans cette optique et dans la mesure de nos connaissances actuelles, les constantes de vitesse absolue des réactions décrites seront données.

En principe, la méthodologie est simple : au milieu réactionnel, on ajoute un composé organique susceptible de donner avec un radical une réaction rapide et caractéristique, d'où le nom de "piège à radicaux". On observera le ou les produits formés et les modifications de vitesse de la réaction. La difficulté est, bien entendu, d'éviter une confusion avec un processus ionique possible.

Les radicaux libres ont des caractéristiques réactionnelles très différentes de celles des espèces ioniques. Les effets liés à la polarisation des liaisons, si classiques dans les réactions de substitution nucléophile par exemple, sont absents dans les réactions de substitution homolytique. Les effets de solvatation très importants en chimie ionique le sont beaucoup moins en chimie radicalaire. En revanche, les réactions de couplage, interdites entre deux espèces chargées positivement et négativement, sont très exothermiques (formation d'une liaison) et courantes entre radicaux.

Un radical libre occupe une situation redox intermédiaire entre un cation et un anion :



Il se montre *électrophile* quand il a tendance à capter un électron (réduction) et *nucléophile* dans l'autre cas (oxydation). Cette distinction peut s'expliquer en termes d'interaction entre les orbitales frontières. Quand celle-ci est forte entre l'orbitale simplement occupée (SO) du radical et l'orbitale la plus basse vacante (BV) du substrat, le radical a un caractère nucléophile. Si au contraire l'interaction est forte entre la SO et l'orbitale la plus haute occupée (HO) du substrat, le radical a un caractère électrophile. La philicité d'un radical est une caractéristique cinétique, fonction des niveaux d'énergies relatifs des SO, BV et HO. En clair, un même radical peut donc être électrophile avec un substrat et nucléophile avec un autre.

Les réactions permettant de détecter la présence de radicaux libres peuvent se classer en quatre familles :

- transfert d'hydrogène ou d'halogène,
- couplage,
- isomérisation ou réarrangement,
- réaction d'addition.

Avant d'examiner les cas précis de chacune de ces familles, quelques principes fondamentaux des réactions radicalaires doivent être rappelés.

## I - Principes fondamentaux des réactions radicalaires

La réactivité d'un radical lors d'une réaction est mesurée par la constante de vitesse de cette réaction. A la suite d'une étude en fonction de la température, on obtient l'énergie d'activation  $E_a$  et le facteur préexponentiel  $A$  qui sont aussi des mesures de la réactivité du radical.

Ces caractéristiques d'une réaction radicalaire sont également reliées à l'enthalpie de la réaction, à des facteurs stériques ou entropiques et à des effets polaires.

### *Facteurs enthalpiques*

Pour décrire l'influence de l'enthalpie de la réaction, nous pren-

<sup>1</sup> Laboratoire des mécanismes réactionnels, DCMR, École Polytechnique, 91128 Palaiseau.

<sup>2</sup> Laboratoire d'électrochimie, catalyse et synthèse organique, CNRS, 2, rue Henri Dunant, 94320 Thiais.

drons comme exemple la réaction de transfert d'hydrogène appelée usuellement substitution homolytique d'ordre 2 (schéma 1).

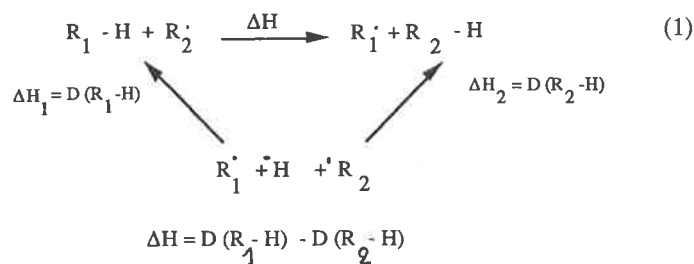


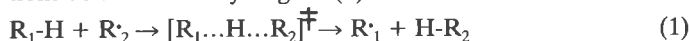
Schéma 1.

Cette réaction est l'une des plus courantes des radicaux libres. Dans les années trente Evans et Polanyi [2, 3] ont montré que l'énergie d'activation de la réaction est corrélée avec l'enthalpie de la réaction : plus elle est favorable, plus  $E_a$  est faible. Comme l'enthalpie de la réaction est égale à la différence entre l'énergie de la liaison rompue et l'énergie de la liaison formée (cf. schéma 1), tout facteur énergétique qui affaiblit la liaison rompue et renforce la liaison formée abaisse l'énergie d'activation de la réaction.

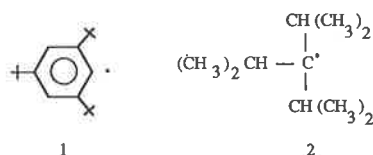
Il en découle que les radicaux  $R\cdot$  dont la liaison R-H est forte sont très réactifs et que ceux dont la liaison est faible se forment facilement. On admet, généralement, que plus la liaison R-H est forte moins le radical est stable et vice versa. La stabilité d'un radical augmente avec l'hyperconjugaison (un radical tertiaire est plus stable qu'un radical secondaire lui-même plus stable qu'un radical primaire), la conjugaison avec une double liaison (radicaux allylique et benzylique) ou un doublet libre. Ainsi, les radicaux phényle et alcoyle sont très réactifs alors que les radicaux allylique ou benzylique le sont beaucoup moins ; ces derniers se forment donc plus facilement que les premiers par transfert d'hydrogène. Toutefois on connaît des exemples contraires à cette règle réactivité-stabilité à cause d'effets particuliers.

### Facteurs stériques

Étant donné la structure colinéaire de l'état de transition, les effets stériques sont généralement peu importants dans les réactions de transfert d'hydrogène (1).



Toutefois, quand l'encombrement stérique est très important autour du centre radicalaire, la réactivité diminue beaucoup : c'est le cas, par exemple, des radicaux tri-tert-butyl-2,4,6 phényle 1 et tri-isopropyle 2 :



qui sont très peu réactifs (persistants) comparés aux radicaux phényle et alkyle primaires.

### Facteurs polaires

L'énergie de l'état de transition d'une réaction radicalaire sera d'autant plus faible que le transfert de charge du radical vers le substrat, ou inversement du substrat vers le radical, sera plus important [3-6]. La réaction est donc favorisée si le radical attaquant est électrophile (ou nucléophile) et le radical formé nucléophile (ou électrophile). Ainsi le radical tBuO $\cdot$ , électrophile, arrache l'atome d'hydrogène 20 fois plus rapidement au cyclohexane qu'à l'acétonitrile bien que les deux réactions aient la

même exothermicité (environ 10 kcal/mole) [7], mais le radical formé est nucléophile dans le premier cas et électrophile dans le second (schéma 2).

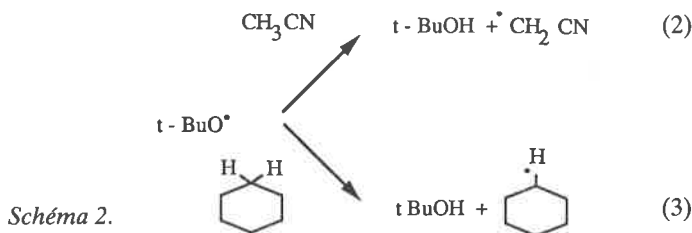


Schéma 2.

Les effets polaires sont à l'origine de régiosélectivités différentes selon la nature du radical. Ainsi un radical neutre ou légèrement nucléophile comme CH $_3\cdot$  arrache préférentiellement les H en  $\alpha$  du carbonyle d'un ester alors que CH $_3O\cdot$ , radical électrophile, arrache les H en  $\alpha$  de l'oxygène [3, 8] (schéma 3).

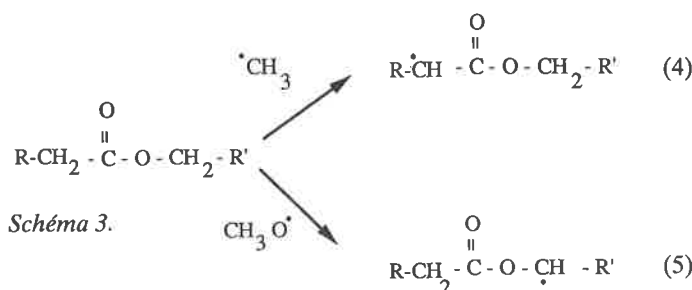


Schéma 3.

## II - Réactions de transfert d'hydrogène

La réaction de transfert d'hydrogène :



est générale pour les radicaux libres. C'est d'ailleurs une de leurs caractéristiques que de réagir même avec des liaisons C-H non activées.

Toutefois, pour réaliser le piégeage d'un radical  $R\cdot$ , il faut disposer d'une réaction de faible énergie d'activation et de constante de vitesse élevée (voir tableau I). Compte tenu de ce que nous avons écrit précédemment, un bon donneur d'hydrogène répondant à cet objectif est un composé dont la liaison  $\Sigma$ -H est de faible énergie. Nous remarquerons, au passage, que bon nombre de solvants utilisés en chimie organique tels que le cyclohexane, THF, DMF, HMPT, éthanol, etc. peuvent jouer le rôle de donneur d'hydrogène, avec plus ou moins d'efficacité il est vrai. De ce point de vue, le benzène est inerte.

La preuve d'existence du radical  $R\cdot$  consiste alors à identifier RH.

Dans certains cas, le radical fourni  $\Sigma\cdot$ , stable et peu réactif (propriété corrélative de la faible énergie de  $\Sigma$ -H) n'a pas d'autre possibilité que de réagir avec lui-même pour donner un dimère,



processus dont l'énergie d'activation est nulle ou très faible dans la plupart des cas.

La présence conjointe de RH et de  $\Sigma$ - $\Sigma$  constitue une des meilleures preuves du caractère radicalaire de la réaction.

De plus, un bon donneur  $\Sigma$ -H conduisant à un radical stable  $\Sigma\cdot$  joue un rôle inhibiteur quand la réaction est en chaîne (voir paragraphe VII).

Nous donnerons quelques exemples de donneurs d'hydrogène parmi les plus utilisés comme pièges à radicaux.

TABLEAU I. - Constantes de vitesse de réactions d'arrachement de H.

R· + H-S $\xrightarrow{k_{arr.}}$ RH + S·				
(alkyle)				
Donneur H-S	Radical R·	E <sub>a</sub> kcal/mol	k <sub>arr.</sub> (25 °C) M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	Ref.
Bu <sub>3</sub> SnH	Primaire	3,7	2,4 × 10 <sup>6</sup>	[80]
	Secondaire	3,47	1,5 × 10 <sup>6</sup>	[80]
	Tertiaire	2,95	1,8 × 10 <sup>6</sup>	[80]
	Cyclohexyle	3,97	2,1 × 10 <sup>6</sup>	[80]
	Benzylique	5,6	3,6 × 10 <sup>4</sup>	[80]
Bu <sub>3</sub> GeH	Primaire	4,7	1 × 10 <sup>5</sup>	[11]
	Secondaire	5,52	0,18 × 10 <sup>5</sup>	[11]
Et <sub>3</sub> SiH	Primaire		7 × 10 <sup>3</sup>	[81]
	Tertiaire		3 × 10 <sup>3</sup>	[81]
(c.C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> PH	Primaire		1 × 10 <sup>6</sup>	[81]
	Benzylique	6,3	2,5 × 10 <sup>3</sup>	[80]
Cyclohexadiène-1,4	Primaire		4,8 × 10 <sup>5</sup>	[81, 17]
	Benzylique ou allylique		< 10 <sup>2</sup>	[17]
PhSH	Primaire	1,8	9,2 × 10 <sup>7</sup>	[9]
	Secondaire	1,7	1,05 × 10 <sup>8</sup>	[9]
	Tertiaire	1,5	1,5 × 10 <sup>8</sup>	[9]
	Benzylique	3,8	3 × 10 <sup>5</sup>	[82]
THF	Primaire		6 × 10 <sup>3</sup>	[81]
	Tertiaire		2 × 10 <sup>3</sup>	[81]

## II-1 - Phénols, thiols et thiophénols

Compte tenu des énergies de dissociation des liaisons O-H et S-H :

	PhO-H·	RS-H	PhS-H
Énergie de dissociation (k <sub>cal</sub> /mole)	↑	↑	↑
	88	85	75

on peut prévoir que le thiophénol est le meilleur piège à radicaux des trois. Effectivement, les constantes de vitesse de transfert d'hydrogène pour des radicaux primaires, secondaires ou tertiaires sont de l'ordre de 10<sup>7</sup> à 10<sup>8</sup> M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> [9], alors qu'avec un thiol RSH elles sont environ 10 à 100 fois inférieures.

## II-2 - Hydrures métalliques

Les hydrures de trialkyl silicium, germanium et étain constituent une gamme très intéressante de donneurs d'hydrogène. Du fait de la différence entre les énergies de dissociation de la liaison M-H [10] :

	R <sub>3</sub> Sn-H	R <sub>3</sub> Ge-H	R <sub>3</sub> Si-H
Énergie de dissociation (k <sub>cal</sub> /mole)	↑	↑	↑
	74	82	90

la réactivité d'un radical carboné suit la séquence (voir constantes de vitesse, tableaux I à III) :



TABLEAU II. - Constantes de vitesse de réactions d'arrachement de H par les radicaux phényle et t-butoxyle.

Radical R·	Donneur H	k <sub>arr.</sub> (25 °C) M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	Réf.
Phényle (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	THF	4,8 × 10 <sup>6</sup>	[83]
	Bu <sub>3</sub> GeH	2,6 × 10 <sup>8</sup>	[84]
	Bu <sub>3</sub> SnH	5,9 × 10 <sup>8</sup>	[84]
	PhSH	1,9 × 10 <sup>9</sup>	[24]
t-Butoxyle (t-BuO·)	Et <sub>3</sub> SiH	5,7 × 10 <sup>6</sup>	[85]
	THF	8,3 × 10 <sup>6</sup>	[86]
	Cyclohexadiène-1,4	5,4 × 10 <sup>7</sup>	[86]

TABLEAU III. - Constantes de vitesse d'addition de radicaux sur des oléfines.

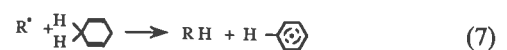
R· + $\begin{array}{c} \diagup \\ C=C \\ \diagdown \end{array} \xrightarrow{k_{add.}} \begin{array}{c}   \\ R-C-C \\   \end{array}$			
Radical	Oléfine	k <sub>add.</sub> M <sub>3</sub> <sup>-1</sup> · 25 °C	Réf.
R-CH <sub>2</sub> (primaire)	CH <sub>2</sub> =CH-CO <sub>2</sub> Me	0,6 × 10 <sup>5</sup>	[87]
	id.		
id.	CH <sub>2</sub> =CH-CN	5,9 × 10 <sup>5</sup>	[88]
	styrène	9,3 × 10 <sup>4</sup>	[88]
$\begin{array}{c} R \\ \diagdown \\ C-H \\ \diagup \\ R \end{array}$	CH <sub>2</sub> =CH-CN	4,3 × 10 <sup>6</sup>	[89-90]
Cyclohexyle t.BuO·	CH <sub>2</sub> =CH-CO <sub>2</sub> Me	1 × 10 <sup>6</sup>	[91]
	Norbornène	1,09 × 10 <sup>6</sup>	[92]

L'hydrure de tributylétain est environ 20 fois plus réactif que l'hydrure de tributylgermane pour un radical primaire et 80 fois pour un radical secondaire [11-15].

Les composés de l'étain ayant l'inconvénient d'être toxiques, on peut éventuellement les remplacer par le (triméthylsilyl) silane (Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>SiH dont l'énergie de dissociation de la liaison Si-H est à peu près la même que celle de Bu<sub>3</sub>Sn-H [16].

## II-3 - Cyclohexadiène-1,4

Les deux doubles liaisons du cyclohexadiène-1,4 confèrent à la liaison allylique C-H une énergie de dissociation faible (74 kcal/mol) [17] ; un radical réagit par transfert d'hydrogène plutôt que par addition sur une double liaison :



Le radical cyclohexadiényle, peu réactif, réagit avec un autre radical pour donner du benzène :



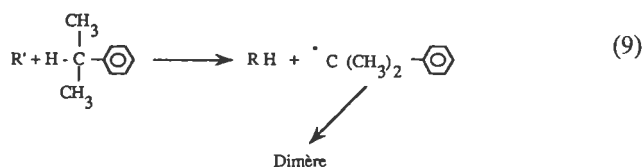
Pour chaque molécule de RH formée, on trouve 1/2 mole de C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> [18].

## II-4 - Dicyclohexylphosphine

Les phosphines en général ont une liaison P-H de faible énergie, environ 77 k cal/mole ; parmi celles-ci, la dicyclohexylphosphine est couramment utilisée et se montre un meilleur piège que le cyclohexadiène-1,4 [19]. Toutefois son pK, de 38 environ, est suffisamment faible pour en faire un donneur de proton avec les carbanions simples ; ceux-ci peuvent être piégés par la t-butylamine qui ne réagit pas avec les radicaux libres [20].

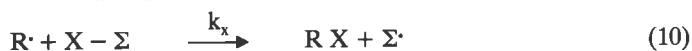
## II-5 - Cumène

Le cumène, dont la liaison C-H benzylique tertiaire est faible (79 k cal/mole), réagit facilement avec les radicaux carbonés non stabilisés ; le radical benzylique obtenu, très stable, conduit au dimère que l'on identifie aisément [21].



## III - Transfert d'halogène

Un radical peut être identifié sous forme de dérivé halogéné résultant d'une réaction de transfert :



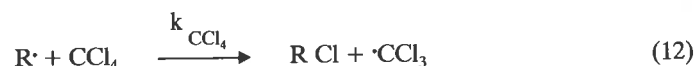
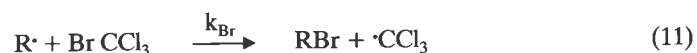
Comme dans le cas du piégeage par transfert d'H, il faut choisir un agent X-Σ qui permette une réaction rapide.

A l'exclusion du fluor qui, pour des raisons enthalpiques, n'est pas transféré, la constante de vitesse  $k_x$  varie beaucoup avec la nature de l'halogène et suit la séquence :

$$k_{\Sigma I} > k_{\Sigma Br} > k_{\Sigma Cl}$$

L'iode et les composés iodés sont de très bons agents de transfert. Quand  $R \cdot = n$ -octyle et  $\Sigma =$  aliphatique ou cycloaliphatique,  $k_x$  est environ  $10^6$ ,  $10^3$  et  $10^2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  respectivement pour  $X = I, Br$  et  $Cl$  [22]. Les composés iodés permettent ainsi de piéger très efficacement les radicaux libres intermédiaires au cours d'une réaction [23].

Pour piéger les radicaux par transfert de Br ou de Cl, on utilise  $\text{BrCCl}_3$  et  $\text{CCl}_4$  qui se montrent plus réactifs que les halogénures d'alkyle :



Avec  $\text{CCl}_4$ , les valeurs de  $k_{Cl}$  sont de l'ordre de  $10^4$  à  $10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  pour un radical tertiaire ou primaire et de  $10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  pour un radical très réactif tel que le phényle [24-26].

Le bromotrichlorométhane est encore un meilleur agent de transfert ; le rapport  $k_{Br}/k_{Cl}$ , fonction de la structure du radical, passe de 150 à 700 et à 1 700 respectivement pour un radical phényle, octyle et benzyle [27]. Dans cet exemple, le radical le moins réactif se montre effectivement le plus sélectif.

Dans chaque cas,  $\text{BrCCl}_3$  ou  $\text{CCl}_4$ , on obtient un radical  $\cdot \text{CCl}_3$  peu réactif qui donne le dimère  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  comme dans l'exemple du cumène cité plus haut.

L'identification de  $\text{RBr}$  ou de  $\text{RCl}$  et de  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  constitue une preuve quasi irréfutable du caractère radicalaire de la réaction.

## IV - Couplage avec un radical stable

Le piégeage d'un radical peut être effectué par couplage avec un autre radical :

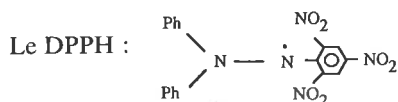


Cette réaction inverse de la rupture homolytique, très exothermique, a une énergie d'activation nulle ou très faible. La constante de vitesse est de l'ordre de  $10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ . En général les radicaux produits au cours d'une réaction ont une concentration très faible ; l'addition d'un radical stable, composé que l'on peut ajouter au milieu réactionnel en quantité connue, permet de piéger le premier radical de façon quantitative compte tenu de la constante de vitesse élevée.

La présence d'un radical est détectée par l'identification du dimère  $\text{R-R}'$  ou par l'action sur la vitesse quand il s'agit d'un mécanisme en chaîne.

De nombreux radicaux stables peuvent être utilisés dans cette perspective [28] ; nous donnerons, ici, seulement quelques exemples.

### IV-1 - Diphenyl picrylhydrazyle (DPPH)

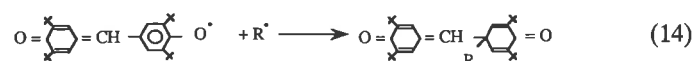


est un composé cristallisé, violet, que l'on peut conserver plusieurs mois à l'abri de la lumière. C'est sans doute le radical stable le plus anciennement connu et utilisé comme piège, en particulier dans les processus radiolytiques ou de polymérisation.

Le site de fixation d'un radical  $R \cdot$  piégé varie avec la nature de celui-ci, soit sur  $-N \cdot$  soit sur le phényle [28]. La disparition du DPPH est suivie par spectrophotométrie UV (525 nm), le produit de couplage étant légèrement jaune en solution. On peut ainsi déterminer la vitesse d'apparition des radicaux  $R \cdot$ . Toutefois, le DPPH est difficilement utilisable en présence de composés peroxydiques [29].

### IV-2 - Galvinoxyle

Ce radical, dont la stabilité est due, comme pour le DPPH, au phénomène de délocalisation de l'électron célibataire, est un excellent piège à radicaux aussi bien alkyle qu'alkoxy ou alkylperoxy, le couplage ayant lieu en général sur l'atome de carbone [28, 30-31] :



Galvinoxyle

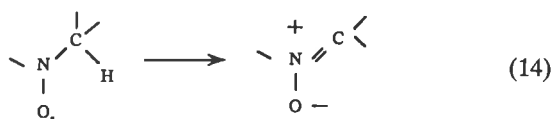
Comme dans le cas du DPPH, la disparition du galvinoxyle est suivie par spectrophotométrie UV.

### IV-3 - Radicaux nitroxyle

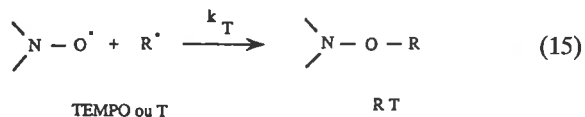
Certains radicaux nitroxyle stables, tels que le tétraméthyl-2,2,6,6-pipéridine-N-oxyle (TEMPO) ou le tétraméthyl-1,1,3,3-isoindoline oxyde-2 (T) sont utilisés comme pièges à radicaux :



Leur stabilité est due à la protection stérique et à l'absence d'H en  $\alpha$  qui évite la transformation en nitronne [28] :



La constante de vitesse  $k_T$  de la réaction :



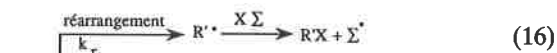
est d'environ de  $1,2 \times 10^9$ ,  $8 \times 10^9$  et  $5 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  respectivement pour des radicaux carbonés primaires, tertiaires ou benzyliques primaires, aussi bien pour TEMPO [32] que pour T [33]. Des constantes de vitesse aussi élevées permettent d'effectuer des piégeages de façon quantitative.

Les alkoxyamines RT obtenues peuvent être isolées et identifiées. Étant donné la faiblesse d'une liaison O-O, les radicaux nitroxy ne donnent pas de produits de couplage avec les radicaux centrés sur l'oxygène.

## V - Réactions de réarrangement

Nous entendons par réarrangement, ou isomérisation, tout processus monomoléculaire de transformation d'un radical en un autre radical par rupture et formation concomitantes de liaison  $\sigma$  ou  $\pi$ , c'est-à-dire : transfert intramoléculaire d'atomes ou de groupe d'atomes, ouverture de cycle et cyclisation.

Comme dans le cas des additions (paragraphe VI), il est nécessaire de terminer la réaction en utilisant un agent de transfert d'hydrogène ou d'halogène  $X\Sigma$ . On est alors confronté au problème compétitif :



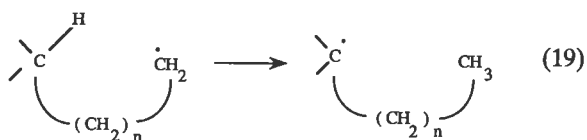
En admettant que les radicaux  $R'$  et  $R''$  ne donnent pas d'autres réactions, on peut écrire :

$$\frac{|R'x|}{|Rx|} = \frac{k_r |R'|}{k_x |R''|} = \frac{k_r}{k_x} \frac{1}{|X\Sigma|} \quad (18)$$

le choix de  $X\Sigma$  (voir paragraphe II et III) est fonction de  $k_r$  et de  $k_x$  dont beaucoup de valeurs sont connues.

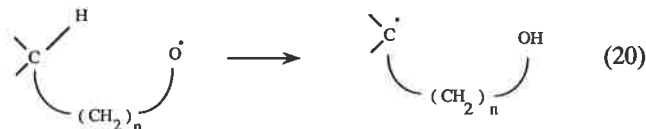
### V-1 - Transfert intramoléculaire d'atomes

Les migrations d'atome d'hydrogène de carbone à carbone :



sont très régiosélectives à la différence des transferts d'hydrure par les carbocations. Dans le cas des chaînes aliphatiques saturées, les transferts observés entre radical primaire et H secondaire sont essentiellement 1,5 ( $n = 3$ ) et 1,6 ( $n = 4$ ) ; le rapport

$k_{1,5}/k_{1,6}$  est égal à 3,3 [34]. Avec les radicaux alkoxy :



on observe une meilleure régiosélectivité avec un rapport  $k_{1,5}/k_{1,6} = 10$  [35]. Pour chaque type de radicaux, les énergies d'activation des transferts 1,5 et 1,6 sont égales et la différence entre  $k_{1,5}/k_{1,6}$  vient du facteur entropique.

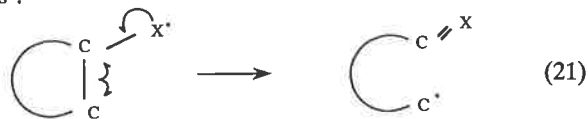
La nature de H (sec., tert., allylique ou benzylique) a évidemment une influence sur la constante de vitesse de transfert intramoléculaire. Dans le cas de la réaction (19), la présence d'un phényle en position 6 dans la chaîne aliphatique rend le transfert 1,6 majoritaire par rapport au transfert 1,5 [36].

Rappelons, enfin, la réaction bien connue de Hoffmann-Löffler-Freytag où un radical aminyle protoné effectue sélectivement un transfert intramoléculaire 1,5 d'hydrogène [2].

Au contraire, quand il s'agit d'atomes de Br ou de Cl, au lieu d'hydrogène, le transfert 1,2 est très nettement favorisé [37, 38].

### V-2 - Réactions d'ouverture de cycle

Les réactions d'ouverture de cycle par un processus de  $\beta$ -fragmentation sont caractéristiques des radicaux libres et très courantes :



Les exemples donnés dans le tableau IV méritent quelques commentaires. En raison des différences de tension, l'ouverture d'un

TABLEAU IV. - Réactions d'ouverture de cycle.

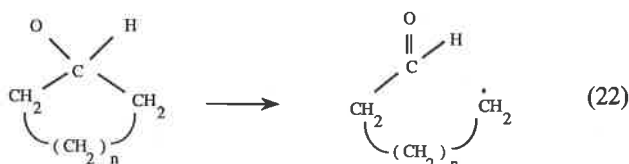
	Radical initial	Radical final	k 25 °C s <sup>-1</sup>	Réf.
1			1 x 10 <sup>8</sup>	[93-94]
2			2,5 x 10 <sup>7</sup>	[95]
3			> 10 <sup>5</sup>	[39-96]
4			?	[39-96]
5			4,7 x 10 <sup>3</sup>	[97]
6			8,7 x 10 <sup>5</sup>	[97]
7			5 x 10 <sup>6</sup>	[98]
8			?	[40]
9			4,7 x 10 <sup>8</sup> (80 °C)	[43]
10			1,1 x 10 <sup>7</sup> (80 °C)	[43]



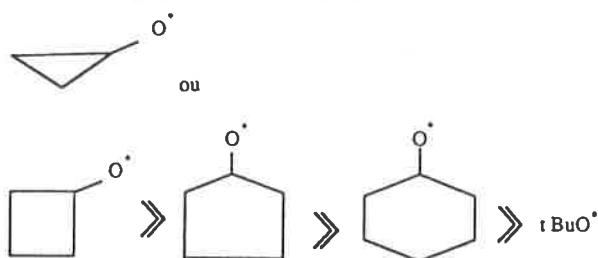
cyclopropane est beaucoup plus rapide que celle d'un cyclobutane. La stabilisation du radical "ouvert" joue un rôle sur la vitesse de réaction (lignes 5 et 6). La régiosélectivité d'ouverture des époxydes dépend de la nature des substituants et on obtient un radical soit carboné, soit alcoyle (lignes 3 et 4) ; une telle réaction ne semble pas pouvoir se faire par un carbanion [39].

Le  $\beta$ -pinène est un bon piège à radicaux dont l'addition donne un radical "pinanique" qui conduit à un autre radical par ouverture du cycle à 4 carbones (ligne 8). Une réaction de transfert très rapide est nécessaire si on veut conserver la structure du radical bicyclique de départ [40].

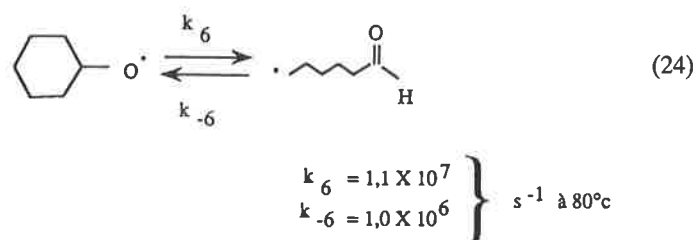
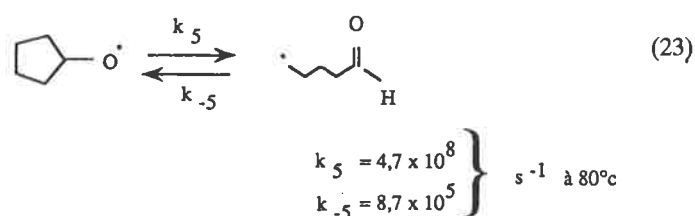
Les radicaux cycloalkyloxyde subissent avec plus ou moins de facilité la réaction de  $\beta$ -fragmentation selon la taille du cycle :



Ce processus est exothermique quand  $n = 0, 1, 2$  ou  $4$ , mais endothermique pour  $n = 3$  et la séquence de vitesse d'ouverture est [41].

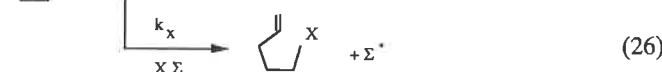
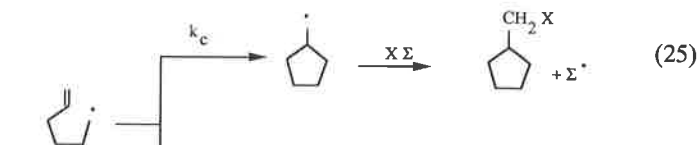


De façon plus précise, il a été montré que les réactions de  $\beta$ -fragmentation des radicaux cyclopentyl-oxyle et cyclohexyl-oxyle sont réversibles et les constantes de vitesse ont été déterminées [42, 43] :



### V-3 - Réactions de cyclisation

Étant donné leur intérêt en synthèse, les réactions de cyclisation radicalaire ont été particulièrement étudiées [37, 44]. Le modèle le plus utilisé a été certainement celui du radical hexen-5 yle-1 qui donne lieu à un système compétitif et pour lequel la valeur de  $k_c$  a été déterminée avec précision par plusieurs méthodes [45] :



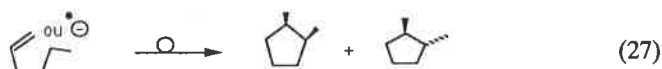
Ce modèle a été exploité dans une double perspective :

- obtenir des informations quantitatives sur une réaction dont on sait déjà qu'elle est radicalaire en utilisant le système compétitif du type (25) + (26) ;

- apporter la preuve de l'existence d'un radical libre intermédiaire par l'identification du composé cyclopentanique. La validité de cette preuve par cyclisation n'est pas toujours sans ambiguïté, en particulier lors de la réaction des halogénures organiques avec des nucléophiles pour établir si l'on a un mécanisme  $S_N2$  ou par transfert monoélectronique. Deux excellents articles ont fait le point sur ce problème [46, 47].

Dans l'hypothèse d'un intermédiaire ionique au lieu de radicalaire, on sait que les carbocations et les carbanions donnent respectivement des cycles à 6 [37] et à 5 chaînons [48]. Dans ce dernier cas, il peut donc y avoir ambiguïté. Toutefois les réactions par carbanion présentent des différences notables qui permettent de les distinguer des réactions radicalaires :

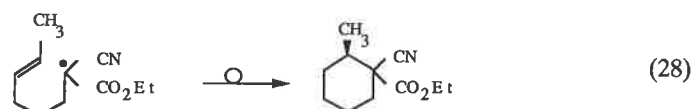
- la cyclisation carbanionique est environ  $10^8$  à  $10^{10}$  fois plus lente [49] ;
- on observe une isomérisation de position de la double liaison résultant d'un transfert de proton 1,4 [50] ;
- la stéréosélectivité de cyclisation d'un motif méthyl-1 hexène-5 :



est de 4,5 en faveur du composé *cis* dans le cas d'une réaction radicalaire et, au contraire, très nettement en faveur du composé *trans* pour une cyclisation carbanionique [48, 51, 52] ;

- un carbanion peut être piégé par la *t*-butylamine qui, en revanche, est un mauvais donneur radicalaire d'hydrogène [53].

Une remarque doit être faite à propos de la stabilité du radical initial ; si celui-ci est peu stable, radical primaire (25) ou secondaire (27), la réaction de cyclisation, sous contrôle cinétique, donne exclusivement le produit à 5 chaînons. Si, au contraire, le radical initial est suffisamment stabilisé, l'addition intramoléculaire devient alors réversible et la réaction, sous contrôle thermodynamique, peut conduire majoritairement à un produit cyclohexanique [54] :



D'autres réactions de cyclisation à partir de radicaux carbonés ou alcoyle, sur des doubles ou triples liaisons, sont connues ; pour certaines, les constantes de vitesse ont été déterminées et nous donnons quelques exemples dans le *tableau V*.

Le réarrangement du radical diméthyl-3,3 butène-1 yle-4, qui suit un processus de cyclisation/fragmentation, est bien adapté aux milieux fortement basiques [55] :

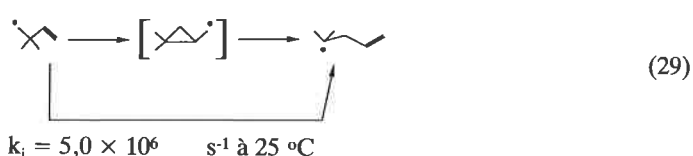


TABLEAU V. - Réactions de cyclisation.

	Radical initial	Radical cyclisé	k 25 °C s <sup>-1</sup>	Réf.
1			2,5 × 10 <sup>5</sup>	[45]
2			1 × 10 <sup>5</sup>	[45]
3			3,3 × 10 <sup>5</sup>	[45]
4			5 × 10 <sup>8</sup>	[99]
5			3,9 × 10 <sup>3</sup>	[100]
6			6 × 10 <sup>8</sup>	[101]
7			1 × 10 <sup>9</sup> (80 °C)	[37]

On dispose ainsi d'un bon nombre de réactions de fragmentation et de cyclisation dont les constantes de vitesse sont connues ; elles constituent ainsi des points de repère et, à ce titre, sont appelées "free-radical clocks" par K. Ingold [56] que nous traduirons par "chrono-radicaux". Cette panoplie, ou "horlogerie", permet, en association avec les constantes de vitesse de réaction de transfert (chap. II et III), de réaliser les conditions expérimentales adéquates pour apporter la ou les preuves d'un mécanisme radicalaire.

## VI - Addition sur des composés insaturés

La méthode de piégeage par addition est un peu plus complexe que les précédentes et de mise en œuvre moins facile, car elle comporte deux étapes :

- addition sur un composé insaturé pour donner un autre radical :



- transformation de ce radical en produit non radicalaire par des réactions de :

- transfert H ou X  $RM^{\bullet} \xrightarrow[\text{ou X}]{H} RMH \text{ ou } RMX$
- dimérisation  $2RM^{\bullet} \rightarrow RMMR$
- oxydation  $RM^{\bullet} \rightarrow R(-H)M + H^+$

Pour atteindre le but fixé, le choix du système ne peut pas être quelconque. Il faut prendre un composé insaturé qui soit à la fois très réactif et porteur de caractéristiques radicalaires. La réaction de terminaison (transfert, dimérisation ou oxydation) de  $RM^{\bullet}$  ne doit pas apporter de confusion avec celles de  $R^{\bullet}$ . Bien que de très nombreux composés insaturés donnent des réactions d'addition, seulement peu d'entre eux ont des chances de succès comme preuve indiscutable de réaction radicalaire.

### VI-1 - Oléfine + agent de transfert



Une oléfine terminale comme l'hexène-1 est plus réactive qu'une oléfine disubstituée ; pour des raisons principalement stériques, l'addition se fait sur le carbone le moins substitué. Cette régiosélectivité anti-Markovnikov (effet Kharasch) est déjà en elle-même une indication de processus radicalaire. Dans ce cas d'oléfine terminale ( $R' =$  aliphatique), la réaction de transfert (31) n'est pas toujours univoque et entre en compétition avec celle de télomérisation.

Une oléfine pauvre en électrons, beaucoup plus réactive vis-à-vis des radicaux nucléophiles, donne de meilleurs résultats ; à titre d'exemple, le radical cyclohexyle réagit 1 700 fois plus rapidement sur l'acrylate de méthyle et 6 000 fois plus sur l'acrylonitrile que sur l'hexène-1 [57]. De plus, le radical intermédiaire formé :



électrophile, est peu réactif sur une autre molécule d'acrylonitrile, évitant ainsi la télomérisation.

Dans le cas de telles doubles liaisons appauvries en électrons, les conditions réactionnelles doivent permettre d'éviter la confusion avec une réaction de Michael.

Le norbornène, du fait de la tension de cycle, est plus réactif qu'une oléfine terminale et constitue un bon piège à radicaux [58] :



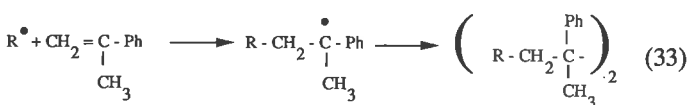
De plus, le norbornène présente un intérêt décisif comme piège à radicaux : le radical norbornyle-2 intermédiaire ne subit pas de réarrangement de squelette comme dans le cas des carbocations.

Rappelons à ce propos que les migrations 1,2 d'hydrogène ou d'un groupement alkyle, très classiques dans la chimie des ions carbénium (transposition de Wagner-Meerwein), sont inexistantes à partir des radicaux carbonés correspondants.

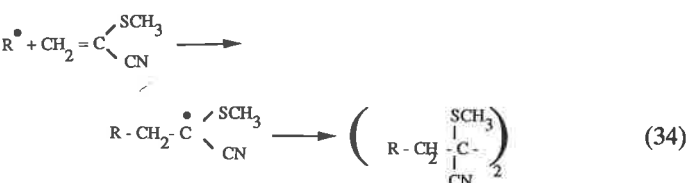
Pour obtenir correctement le produit d'addition 1/1 par ce système, on doit évidemment adapter les concentrations en oléfine et en agent de transfert en fonction des constantes de vitesse  $k_a$  et  $k_t$ , de façon à éviter la télomérisation et le piégeage direct de  $R^{\bullet}$  par  $H-\Sigma$ . Les données des tableaux I, II et III fournissent quelques éléments pour résoudre ce problème.

### VI-2 - Oléfine + dimérisation

L'utilisation d'une oléfine conduisant par addition d'un radical à un autre radical stable dont la seule réaction est la dimérisation peut être une méthode élégante de piégeage. C'est le cas de l' $\alpha$ -méthylstyrène [59] :



ou d'une oléfine captodative [60] :



### VI-3 - Oléfine + oxydation

L'oxydation par des sels métalliques du radical "adduit" en composé éthylénique est un moyen de terminer le piégeage d'un radical par addition sur un composé insaturé [2, 61, 62] :

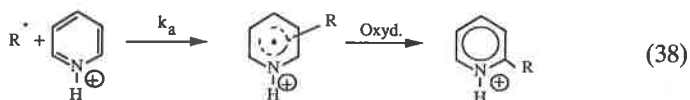


Le système devient catalytique quand la production de radicaux résulte elle-même d'une réaction redox :



### VI-4 - Base hétéroaromatique protonée

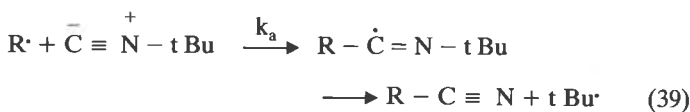
Si la réaction étudiée est effectuée en milieu acide, une base hétéroaromatique constitue un bon piège à radicaux. On sait en effet qu'un radical nucléophile, ce qui est le cas de bon nombre de radicaux carbonés, s'additionne rapidement sur la base protonée pour conduire au produit de substitution par oxydation [5].



La constante de vitesse  $k_a$  est de  $2,7 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  pour un radical primaire avec la quinoxaline protonnée [63], c'est-à-dire environ 100 fois supérieure à la valeur observée pour une oléfine terminale déficiente en électrons comme l'acrylate de méthyle (tableau III). Si la quinoxaline n'est pas protonnée, la valeur de  $k_a$  est beaucoup plus faible.

### VI-5 - Isonitrile

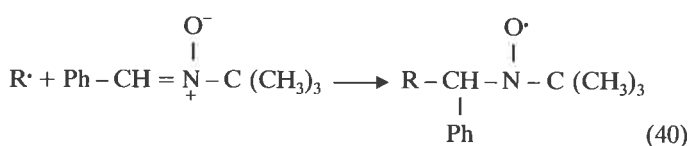
L'isonitrile permet de piéger les radicaux et d'obtenir directement un produit non radicalaire avec formation d'une liaison C-C par un processus d'addition-fragmentation [64] :



En général,  $k_a$ , de l'ordre de  $10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  à  $100^\circ\text{C}$  [65], est supérieure à celle de la vitesse de transfert d'hydrogène avec diverses molécules du milieu, sauf si celui-ci contient un bon donneur d'H tel que  $\text{HSnBu}_3$ .

### VI-6 - Nitro et nitroso [66, 67]

L'addition d'un radical sur une nitro :



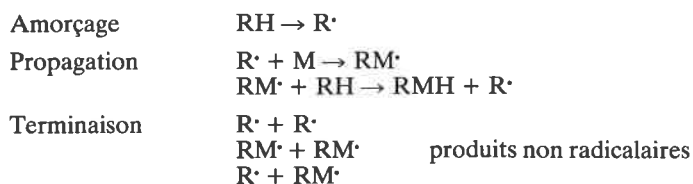
ou sur un composé nitroso :



conduit dans chaque cas à un radical nitroxy stable ; en général, celui-ci est observé en RPE qui permet à la fois d'identifier le radical  $\text{R}^\bullet$  et de suivre la vitesse d'apparition des espèces radicalaires [2, 67]. Toutefois, dans certains cas, le radical nitroxy peut être isolé et identifié [68].

## VII - Cinétique

Les réactions radicalaires ont souvent lieu par un processus en chaîne dont nous rappelons le schéma de principe :



Deux critères significatifs d'un tel mécanisme peuvent être utilisés pour apporter la preuve d'une réaction radicalaire en chaîne : l'ordre cinétique global et l'action des inhibiteurs.

### VII-1 - Ordre cinétique global

Selon la réaction de terminaison envisagée, symétrique ou croisée, l'ordre exprimé par rapport à RH en cinétique formelle peut être 0,5 ou 1 et 3/2 si RH est à la fois l'amorceur et le substrat [69]. Pratiquement, on trouve des valeurs proches, mais non rigoureusement égales à 0,5 - 1 ou 3/2.

Le fait d'obtenir un ordre cinétique fractionnaire est donc une indication d'un mécanisme radicalaire en chaîne.

### VII-2 - Action des pièges à radicaux : inhibition

Si on ajoute un produit qui réagit rapidement avec  $\text{RM}^\bullet$  ou  $\text{R}^\bullet$  pour conduire à un autre composé stable (radicalaire ou non), peu réactif donc incapable d'effectuer l'une des deux réactions de propagation, la chaîne est interrompue, la vitesse globale décroît et la quantité de produit RH diminue. Il s'en suit qu'une très faible quantité d'inhibiteur suffit pour ralentir fortement la vitesse. Un tel composé, que l'on appelle inhibiteur pour la circonstance, appartient à l'une des familles que l'on vient de décrire :

#### VII-2.1. Bon donneur d'H

Cumène, cyclohexadiène-1,4, dicyclohexylphosphine, phénols et thiophénols. L'expérimentateur doit être prévenu du caractère non systématique d'un inhibiteur en fonction de la nature de celui-ci, donc du mécanisme d'action ; l'absence d'effet ne signifie pas obligatoirement que la réaction n'est pas un processus radicalaire en chaîne. A titre d'exemple, l'hydroquinone se montre sans effet sur une réaction radicalaire d'autooxydation d'organoborane, pourtant établie comme telle [102]. Les hydrures métalliques, quant à eux, peuvent difficilement être utilisés avec des molécules polyfonctionnelles, car les radicaux  $\text{R}_3\text{Sn}^\bullet$ , en particulier, réagissent rapidement avec les halogènes et les liaisons carbone-hétéroatome (C-O, C-S, CSe) [70].

#### Donneur d'halogène

L'iode est un bon piège à radicaux, donc un bon inhibiteur ; les constantes de vitesse sont respectivement de l'ordre de  $10^{10}$  et  $10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  pour les radicaux très réactifs comme le phényle [24] et plus stables comme le radical benzyle [71].

#### VII-2.2. Radicaux stables

Les DPPH et galvinoxyle ainsi que les radicaux nitroxy sont très utilisés étant donné la possibilité de suivre la réaction par spectrophotométrie UV.

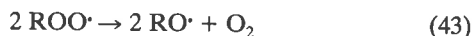
#### VII-2.3. Addition

Les oléfines, telles que le styrène,  $\alpha$ -méthylstyrène ou captodatiens conduisant à un radical stable, jouent un rôle efficace d'inhibiteur. L'oxygène mérite une attention particulière ; triplet à l'état fondamental, il réagit comme un biradical :



La constante de vitesse de cette réaction est effectivement très grande, de l'ordre de  $5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ , à température ambiante, pour des radicaux pourtant stabilisés tels que tert. butyle, benzyle ou cyclohexadiényle [72]. Néanmoins, une très grande stabilisation par différents effets peut conduire à une inertie vis-à-vis de  $\text{O}_2$ ; l'exemple historique est celui du radical de Koelsch [73].

Le radical peroxy  $\text{ROO}\cdot$  est peu réactif ( $D(\text{ROO-H}) = 88 \text{ kcal/mole}$ ), aussi bien pour les transferts d'hydrogène que pour les additions sur des systèmes insaturés, donc peu propice à effectuer la propagation de chaîne. L'évolution, à température ambiante, est la dismutation :



mais celle-ci est lente, compte tenu de la faible concentration habituelle des radicaux  $\text{R}\cdot$  donc de celle de  $\text{ROO}\cdot$ .

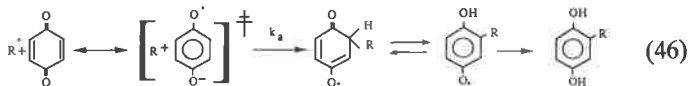
La grande réactivité de  $\text{O}_2$  avec les radicaux  $\text{R}\cdot$  et celle, très faible, de  $\text{ROO}\cdot$  expliquent le rôle inhibiteur de l'oxygène ; par récurrence, le ralentissement d'une réaction par action de  $\text{O}_2$  est une forte présomption de mécanisme radicalaire en chaîne.

Formellement, l'identification de l'hydroperoxyde  $\text{ROOH}$  ou de l'alcool  $\text{ROH}$  constituent une indication en faveur de la présence d'un radical  $\text{R}\cdot$ .

Toutefois, on ne doit pas oublier que  $\text{O}_2$  peut réagir avec un carbanion :



La *benzoquinone* est un bon piège à radicaux par addition, donc un excellent inhibiteur :



La réaction est rapide avec les radicaux nucléophiles [66, 74, 75] ; pour un radical primaire  $k_a = 2 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  à 70 °C et seulement de  $1 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  avec un diène conjugué comme le butadiène. La vitesse est moins grande avec les radicaux électrophiles ; en particulier les radicaux-cations aminyle ne réagissent pas [74].

## VIII - Pièges à électron

Les substitutions radicalaires nucléophiles ( $\text{S}_{\text{RN}}1$ ) se déroulent selon un mécanisme en chaîne dont certaines étapes se font par transfert monoélectronique [76, 77]. De tels mécanismes sont inhibés ou supprimés par addition de pièges à radicaux décrits précédemment, mais de façon plus spécifique en utilisant des composés fortement accepteurs d'électron, appelés pour la circonstance "pièges à électron", tels que le p-dinitrobenzène ou la benzophénone [76, 78, 79].

## Conclusion

Pour détecter la présence d'un radical au cours d'une réaction, nous avons deux catégories de méthodes :

- offrir au radical la possibilité d'effectuer une réaction d'arrachement d'hydrogène ou d'halogène, d'addition sur un composé insaturé ou de duplication avec un radical stable ;
- introduire dans la molécule dont on veut préciser le mécanisme de la réaction un élément de structure dont l'évolution est

caractéristique d'un processus radicalaire (fragmentation ou cyclisation).

Dans les deux cas, on est amené à identifier un produit de réaction qui se forme quelquefois en quantité minime. En général, on a affaire à un système compétitif, le ou les radicaux ayant plusieurs voies de réaction possibles ; la connaissance des constantes de vitesse prend alors toute sa signification à la fois pour adapter les conditions de la réaction et pour interpréter les résultats. C'est dans ce but que nous avons rassemblé quelques valeurs.

Dans la première méthodologie, l'addition d'un composé organique a souvent un effet "inhibiteur", c'est-à-dire que la réaction est ralentie ou parfois supprimée ; c'est le cas de  $\text{O}_2$ , hydroquinone, quinones, radicaux stables. Ce ralentissement ou cette suppression est déjà une forte présomption sinon une preuve d'un mécanisme radicalaire.

Un seul test n'est souvent pas suffisant pour établir avec certitude le caractère radicalaire des intermédiaires. De plus, il arrive qu'un même produit puisse être formé simultanément par voie radicalaire et ionique, l'exemple le plus connu étant sans doute celui de la cyclisation à 5 chaînons ; la part quantitative revenant à chacun n'est pas facile à déterminer ; toutefois les caractéristiques de l'un et l'autre mécanismes permettent d'effectuer la différenciation.

Nous remercions les Dr S. Zard (École Polytechnique) et B. Maillard (Bordeaux) ainsi que les professeurs D. Astruc et J.M. Surzur pour la lecture critique du manuscrit.

## Bibliographie

- [1] D. Griller et K. Ingold, *Accounts Chem. Res.*, **1976**, *8*, 13.
- [2] D. Nonhebel et J. Walton, *Free-radical chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge, **1974**.
- [3] J. Tedder, *Tetrahedron*, **1982**, *38*, 313.
- [4] D. Nonhebel, J. Tedder et J. Walton, *Radicals*, Cambridge University Press, Cambridge, **1979**.
- [5] F. Minisci, *Topics Current Chem.*, **1976**, *62*, 1.
- [6] F. Minisci et A. Citterio, *Advances in Free-Radical Chemistry*, **1980**, *6*, 65.
- [7] L. Johnston, M. Tencer et J. Scaiano, *J. Org. Chem.*, **1986**, *51*, 2806.
- [8] J. Tedder, *Angew Chem. Int. Ed. Engl.*, **1982**, *21*, 401.
- [9] J. Franz, B. Bushaw et M. Alnajjar, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 268.
- [10] R. Jackson, *J. Organometallic Chem.*, **1979**, *116*, 17.
- [11] J. Luszytk, B. Maillard, S. Deycard, D. Lindsay et K. Ingold, *J. Org. Chem.*, **1987**, *52*, 3509.
- [12] L. Johnston, J. Luszytk, D. Wayner, A. Abeywickreyna, A. Beckwith, J. Scaiano et K. Ingold, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 4594.
- [13] K. Ingold, J. Luszytk et J. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 343.
- [14] J. Franz, R. Barrows et D. Camaioni, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 3964.
- [15] J. Luszytk, B. Maillard, D. Lindsay et K. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 3578.
- [16] B. Giese, B. Kopping et C. Chatgililoglu, *Tetrahedron Letters*, **1989**, *30*, 681.
- [17] J. Hawari, P. Engel et D. Griller, *Internat. J. Chem. Kin*, **1985**, *17*, 1215.
- [18] E. Ashby et J. Argyropoulos, *J. Org. Chem.*, **1985**, *50*, 3274.
- [19] E. Ashby et D. Coleman, *J. Org. Chem.*, **1987**, *52*, 4554.
- [20] M. Alnajjar et H. Kuivila, *J. Org. Chem.*, **1981**, *46*, 1053.
- [21] D. Bryce-Smith, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 1603.
- [22] M. Newcomb, R. Sanchez et J. Kaplan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 1195.
- [23] D. Curran, *Synthesis*, **1988**, 417 et 489.

- [24] R. Kryger, J. Lorand, N. Stevens et N. Herron, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 7589.
- [25] C. Chatgililoglu, *J. Org. Chem.*, **1986**, *51*, 2871.
- [26] D. Jewel, L. Mathew et J. Warkentin, *Canada J. Chem.*, **1987**, *65*, 311.
- [27] C. Rüchardt, *Angew. Chem. Internat. Ed. Engl.*, **1986**, *9*, 830.
- [28] A. Forrester, J. Hay et R. Thomson, Organic chemistry of stable free radicals, Academic Press, Londres, **1986**.
- [29] K. Tokumaru, T. Kajiwara et O. Simamura, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 1675.
- [30] K. Ingold. In Free Radicals (J. Kochi ed.), Wiley, Chichester, **1973**, vol. I, p. 65.
- [31] P. Bartlett et T. Funahashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, *84*, 2596.
- [32] J. Chateaneuf, J. Luszyk et K. Ingold, *J. Org. Chem.*, **1988**, *53*, 1629.
- [33] A. Beckwith, V. Bowry et G. Moad, *J. Org. Chem.*, **1988**, *53*, 1632.
- [34] J.Y. Nedelec et D. Lefort, *Tetrahedron*, **1975**, *31*, 411.
- [35] J.Y. Nedelec, M. Gruselle, A. Triki et D. Lefort, *Tetrahedron*, **1977**, *33*, 39.
- [36] D. Lefort et J.Y. Nedelec, *Tetrahedron*, **1982**, *38*, 2681.
- [37] A. Beckwith et K. Ingold. In Rearrangements in Ground and Excited States (P. de Mayo, ed.), Academic Press, Londres, **1980**, vol. I, p. 161.
- [38] R. Freidlina et A. Terentev, Advances in Free Radical Chemistry (G. Williams, ed.), Heyden, Londres, **1980**, vol. 6, p. 1.
- [39] A. Johns, J. Murphy, C. Patterson et N. Wooster, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1987**, 1238.
- [40] J. Fossey, D. Lefort et J. Sorba, *J. Org. Chem.*, **1986**, *51*, 3584.
- [41] H. Tagagi, N. Washida, H. Bandow, H. Akimoto et M. Okuda, *J. Phys. Chem.*, **1981**, *85*, 2701.
- [42] A. Beckwith et B. Hay, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 230.
- [43] A. Beckwith et B. Hay, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 2674.
- [44] (a) C. Chatgililoglu, K. Ingold et J. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 7739.  
(b) J.M. Surzur, Reactive Intermediates (R. Abramovitch, ed.), vol. 2, p. 121, **1982**.
- [45] J. Luszyk, B. Maillard, S. Deycard, D. Lindsay et K. Ingold, *J. Org. Chem.*, **1987**, *53*, 3509.
- [46] M. Newcomb et D. Curran, *Accounts Chem. Research*, **1988**, *21*, 206.
- [47] E. Ashby, *Accounts Chem. Research*, **1988**, *21*, 414.
- [48] G. Boche, *Topics Current Chem.*, **1988**, *146*, 27.
- [49] W. Bailey, J. Patricia, C. Delgobbo, R. Jarret et P. Okar-ma, *J. Org. Chem.*, **1985**, *50*, 2000.
- [50] J. Garst, J. Pacificci, C. Felix et A. Nigam, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 5974.
- [51] J. Garst et J. Hines, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 6443.
- [52] E. Ashby, T. Pham et B. Park, *Tetrahedron Letters*, **1985**, *26*, 4692.
- [53] G. Smith, H. Kuivila, R. Simon et L. Sultan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 833.
- [54] M. Julia, J.M. Surzur et L. Katz, *Bull. Soc. Chim. France*, **1969**, 1109.
- [55] M. Newcomb, W. Williams et E. Crumpacker, *Tetrahedron Letters*, **1985**, *26*, 1183.
- [56] D. Griller et K. Ingold, *Accounts Chem. Research*, **1980**, *13*, 317.
- [57] B. Giese et G. Kretschmar, *Chem. Ber.*, **1983**, *116*, 3267.
- [58] A. Feiring, *J. Org. Chem.*, **1985**, *50*, 3269.
- [59] M. Kharasch, E. Simon et W. Nudenberg, *J. Org. Chem.*, **1953**, *18*, 338.
- [60] L. Stella, Z. Janousek, R. Merenyi et H. Viehe, *Angew. Chem. Internat. Ed. Engl.*, **1978**, *17*, 691.
- [61] J. Kochi, Free Radicals, Wiley, Chichester, **1973**, vol. I, p. 591.
- [62] M. Julia et D. Mansuy, *Bull. Soc. Chim. France*, **1974**, 1678.
- [63] A. Citterio, F. Minisci, O. Porta et G. Sesama, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 7960.
- [64] G. Stork et P. Sher, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 6765.
- [65] L. Singer et S. Kim, *Tetrahedron Letters*, **1974**, 861.
- [66] Y. Maeda et K. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 4975.
- [67] E. Jantzen, *Accounts Chem. Research*, **1971**, *4*, 31.
- [68] M. Iwamura et N. Inamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1970**, *43*, 856.
- [69] E. Huysen, Free-Radical Chain Reactions, Wiley, New York, **1970**.
- [70] W. Neuman, *Synthesis*, **1987**, 665.
- [71] M. Gazith et R. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, *77*, 6091.
- [72] B. Maillard, K. Ingold et J. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 5095.
- [73] P. Lazlo, *Nouv. J. Chim.*, **1987**, *11*, 379.
- [74] A. Citterio, *Tetrahedron Letters*, **1987**, 2701.
- [75] D. Veltwisch et K. Asmus, *J. Chem. Soc. Perkin II*, **1982**, 1147.
- [76] N. Kornblum, *Angew. Chem. Internat. Ed. Engl.*, **1975**, *14*, 734.
- [77] J. Bunnett, *Accounts Chem. Research*, **1978**, *11*, 413.
- [78] R. Beugelmans, M. Bois-Choussy et B. Bouet, *Tetrahedron*, **1983**, *39*, 4153.
- [79] R. Scamehorn et J. Bunnett, *J. Org. Chem.*, **1977**, *42*, 1449.
- [80] J. Franz, N. Suleman et M. Alnajjar, *J. Org. Chem.*, **1986**, *51*, 19.
- [81] M. Newcomb et S. Park, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 4132.
- [82] J. Franz, M. Alnajjar, R. Barrows, D. Kaisaki, D. Camaioni et K. Suleman, *J. Org. Chem.*, **1986**, *51*, 1446.
- [83] J. Scaiano et L. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 3609.
- [84] L. Johnston, J. Luszyk, D. Wayner, A. Abeywickreyna, A. Beckwith, J. Scaiano et K. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 4594.
- [85] J. Luszyk, B. Maillard et K. Ingold, *J. Org. Chem.*, **1986**, *51*, 2457.
- [86] H. Paul, R. Small et J. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 4520.
- [87] B. Giese, *Chem. Ber.*, **1985**, *117*, 3175.
- [88] A. Citterio, F. Minisci, A. Arnoldi, R. Pagano, A. Parravicini et O. Porta, *J. Chem. Soc. Perkin II*, **1978**, 519.
- [89] T. Corona, A. Citterio, M. Ghirardini et F. Minisci, *Tetrahedron*, **1977**, *33*, 793.
- [90] B. Giese, *Angew. Chem. Internat. Ed. Engl.*, **1983**, *22*, 753.
- [91] B. Giese et S. Lachhein, *Angew. Chem. Internat. Ed. Engl.*, **1981**, *20*, 967.
- [92] P. Wong, D. Griller et J. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 5106.
- [93] B. Maillard, D. Forest et K. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, *98*, 7024.
- [94] M. Newcomb et A. Glenn, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *11*, 275.
- [95] M. Newcomb, S. Park, J. Kaplan et D. Marquardt, *Tetrahedron Letters*, **1985**, *26*, 5651.
- [96] J. Murphy, C. Patterson et N. Wooster, *Tetrahedron Letters*, **1988**, *29*, 955.
- [97] B. Maillard et J. Walton, *J. Chem. Soc. Perkin II*, **1985**, 443.
- [98] Y. Maes et K. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 328.
- [99] A. Abeywickreyna et A. Beckwith, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1986**, 464.
- [100] D. Griller, P. Schmid et K. Ingold, *Canada J. Chem.*, **1979**, *57*, 831.
- [101] A. Beckwith et B. Hay, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 4415.
- [102] M. Midland et H. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, *93*, 1508.

### Énergies de dissociation de liaison

- J. Kerr, *Chem. Rev.*, **1966**, *66*, 465.  
G. Leroy, *Internat. J. Quantum Chem.*, **1983**, 271.  
K. Egger et A. Cocks, *Helv. Chim. Acta*, **1973**, *56*, 1516.



D. Devilliers  
H. Groult  
M. Vogler

# Le fluor élémentaire en synthèse inorganique

L'isolement du fluor par Henri Moissan en 1886 valut à ce dernier le prix Nobel de chimie en 1906. Récemment, C. Wakselman rappelait dans *L'Actualité Chimique* (en novembre 1986) les propriétés remarquables de cet élément, liées à sa position particulière dans le tableau périodique ; il énumérait les différentes méthodes de fluoration des molécules organiques et les propriétés des composés ainsi synthétisés. Il ressort de cette étude bibliographique que la fluoration des molécules organiques par le fluor pur est rarement utilisée car cette méthode, souvent brutale et peu sélective, peut engendrer une destruction partielle de la chaîne carbonée. On lui préfère des agents fluorants plus "doux" et/ou plus sélectifs, généralement préparés à partir de fluor élémentaire.

Il faut également signaler que l'agressivité du fluor, les difficultés liées à son transport et à sa manutention sont un frein à son utilisation.

Dans la présente étude bibliographique, nous nous proposons de passer en revue les procédés industriels les plus récents concernant la fabrication de composés fluorés à partir de fluor élémentaire et de donner la liste de leurs applications actuelles et potentielles. L'accent a été mis sur les produits qui pourraient apporter des débouchés nouveaux pour le fluor élémentaire.

L'article s'articule autour de neuf chapitres qui passent en revue les fluorures correspondant aux éléments : C, N, P, Sb, S, halogènes, gaz rares, uranium et quelques autres métaux (on notera que

$\text{BF}_3$ , important catalyseur Friedel-Crafts, étant produit par l'action de HF sur l'acide borique, n'entraîne pas dans le champ de la présente étude). Nous avons cru utile d'ajouter un chapitre supplémentaire qui traite de l'utilisation directe du fluor élémentaire dans le cadre d'applications non synthétiques.

Nous montrons, ainsi, qu'en plus de la synthèse de composés bien connus ( $\text{UF}_6$ ,  $\text{SF}_6$  et divers agents fluorants) apparaissent certaines utilisations nouvelles du fluor élémentaire, parmi lesquelles :

- préparation des fluorures de graphite,
- préparation de fluorures pour les dépôts chimiques en phase vapeur (CVD avec  $\text{WF}_6$ ),
- traitement de surfaces ( $\text{F}_2$  et  $\text{NF}_3$ ),
- préparation des "vecteurs de fluor" (*fluorine carriers*) permettant de transporter le fluor sous forme moins dangereuse. Ces composés, qui sont gazeux ( $\text{NF}_3$ ), liquides ( $\text{IF}_3$ ) ou solides (sels de perfluoroammonium,  $\text{CoF}_3$ ), ont la propriété de se décomposer à température plus ou moins élevée en engendrant du fluor. Leur utilisation en laboratoire ou dans des petites unités industrielles de fluoration de molécules organiques à haute valeur ajoutée permettrait de résoudre le délicat problème du transport, du stockage et de la manutention des bouteilles de fluor élémentaire et d'ôter ainsi aux utilisateurs potentiels de cet élément leur appréhension légitime.

## 1. Fluorures de graphite

Les fluorures de graphite, de formule générale  $\text{CF}_x$  ( $0 < x < 1,24$ ) se présente sous forme de poudres dont la couleur varie du noir au blanc selon le coefficient stoechiométrique  $x$  et le mode de préparation. Résistant aux acides minéraux, ils sont décomposés par l'hydrogène (entre 400 et 500 °C), par KI (entre 360 et 500 °C) et par le carbonate de potassium (à 310 °C). La composition chimique ainsi que la structure cristalline de ces composés dépendent fortement de la température de préparation et de la structure du carbone de départ. Les  $\text{CF}_x$  possèdent une très faible énergie interfaciale, ce qui engendre une très faible « mouillabilité » par les solvants usuels. Leur conductivité dépend fortement du coefficient stoechiométrique  $x$  : elle est divisée par  $10^7$  lorsque  $x$  passe de 0,3 à 0,5 (pour  $x > 0,5$ , le composé est isolant). Ils présentent généralement une grande stabilité thermique à haute température.

Les  $\text{CF}_x$  peuvent être préparés par fluoration directe de graphite ou de différentes variétés de carbone, entre 300 °C et 600 °C au

moyen de fluor élémentaire : un mélange de  $(\text{CF})_n$  et de  $(\text{CF}_{0,5})_n$  est obtenu lorsque  $400 \leq T \leq 600$  °C ; le poly(monofluore de carbone)  $(\text{CF})_n$  est obtenu seul entre 600 et 640 °C ; vers 375 °C, on obtient essentiellement  $(\text{CF}_{0,5})_n$ .

Nombre de leurs utilisations sont liées à leur résistance à l'oxydation, à leur faible tension superficielle ou à leur stabilité thermique.

CF est utilisé comme lubrifiant solide à haute température. Plus généralement, il est ajouté à des huiles, en particulier l'huile moteur, afin d'améliorer leurs propriétés lubrifiantes. Grâce à sa faible tension superficielle, CF sert au recouvrement de matériaux de construction afin de les protéger contre le gel, l'eau, la neige. Il sert de matériau cathodique dans des piles à haute densité d'énergie au lithium ; mais, dans ce cas, du noir de carbone ou du

graphite doit être ajouté à la masse active afin d'améliorer sa conductivité électrique. Ces piles nécessitent l'emploi d'un électrolyte non aqueux qui "mouille" le fluorure de graphite, par exemple une solution de  $\text{LiClO}_4$  dans le carbonate de propylène. Ces piles présentent un double avantage par rapport aux piles conventionnelles carbone/zinc : leur f.e.m. est doublée (de l'ordre de 3 V) et la densité d'énergie est cinq fois plus importante. Toutefois, leur coût élevé limite leur percée commerciale aux domaines pour lesquels la miniaturisation est un élément primor-

dial (montres, appareils photos, ...).

Une autre voie potentiellement prometteuse concerne la synthèse de composés d'intercalation à partir de carbone ou de graphite, de fluor et d'un fluorure métallique tel que  $\text{LiF}$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{CuF}_2$  ou  $\text{VF}_5$ ,  $\text{TaF}_5$ ,  $\text{NbF}_5$ . Certains de ces composés ternaires ont une conductivité électrique élevée voisine de celle du graphite, ce qui permet de les envisager comme nouveaux matériaux électroconducteurs.

## 2. Trifluorure d'azote

$\text{NF}_3$  et les sels de perfluoroammonium sont les seuls composés azote-fluor présentant actuellement un intérêt commercial.

$\text{NF}_3$  est un gaz toxique et incolore, très stable (T sol. : - 206,8 °C ; T ébul. : - 129 °C), facilement stockable et manipulable à température ambiante. Il n'est pas affecté à température ordinaire par la présence d'eau, de solution basiques diluées ou de solutions acides. Il constitue malgré tout un agent oxydant puissant à température élevée et peut être utilisé pour la fluoration de composés organiques (ces réactions présentant l'inconvénient d'être parfois explosives).

$\text{NF}_3$  est obtenu par électrolyse d'un sel fondu  $\text{NH}_4\text{F-nHF}$  ou par fluoration directe de  $\text{NH}_3$  ou de  $\text{NH}_4\text{F-HF}$  par le fluor élémentaire, ou encore par l'électrolyse des sels fondus  $\text{KF,nHF}$  contenant du fluorure d'ammonium ou un composé azoté (urée, amide...). Sa production industrielle devrait connaître un essor notable dans les prochaines années compte tenu de l'importance de ses applications.

$\text{NF}_3$  est préféré au fluor dans les lasers chimiques à haute énergie du fait de sa facilité de manipulation à température ambiante ; lasers à xénon, à HF/DF. C'est un agent de fluoration de molécules organiques (macromolécules) ou inorganiques.

Il permet la synthèse de verres fluorés ou de fibres de verres fluorés. En fait, ces verres fluorés ne sont pas réalisés directement à partir de  $\text{NF}_3$  mais après que celui-ci se soit décomposé (T >

700 °C) en fluor.  $\text{NF}_3$  peut être considéré comme un "vecteur de fluor" sûr et peu dangereux.

Il sert pour le décapage "à sec" (*dry etching*) des surfaces dans la fabrication de semi-conducteurs. Ce décapage était auparavant effectué en milieu humide par  $\text{NH}_4\text{F-HF}$ . De nouvelles techniques très prometteuses se développent actuellement utilisant des composés fluoro-carbonés ou  $\text{NF}_3$  ; ce dernier est utilisé de préférence : il est certes plus toxique, mais présente l'avantage de ne laisser aucune trace de carbone à la surface.

Parmi les autres composés azote-fluor, les sels de perfluoroammonium, tels que  $\text{NF}_4\text{AsF}_6$  ou  $\text{NF}_4\text{SbF}_6$ , semblent présenter un intérêt potentiel. Ils sont obtenus par la fluoration de  $\text{NF}_3$  au moyen de fluor élémentaire ou de fluorure de krypton en présence de  $\text{SbF}_5$  ou de  $\text{AsF}_5$  ( $100 \leq T \leq 200$  °C et  $50 \leq P \leq 200$  atm) ; leur intérêt principal est qu'ils se décomposent très rapidement au-dessus de 300 °C en  $\text{NF}_3$  et en fluor et peuvent, par conséquent, servir à transporter le fluor sous forme solide. Les sels de perfluoroammonium sont des agents fluorants en chimie organique. Une autre application pour la propulsion des fusées a été proposée dans la littérature.

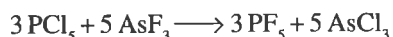
En conclusion, les composés azote-fluor énoncés ci-dessus semblent présenter un fort intérêt potentiel dans la mesure où ils peuvent être considérés comme des vecteurs de fluor sous forme gazeuse ( $\text{NF}_3$ ) ou solide (sels de perfluoroammonium), de manipulation bien plus facile que celle du fluor élémentaire.

## 3. Composés phosphore-fluor

Seuls  $\text{PF}_3$  et  $\text{PF}_5$  sont actuellement susceptibles de présenter un intérêt commercial.

$\text{PF}_5$  est le premier composé phosphore-fluor à avoir été synthétisé (en 1876). C'est un gaz incolore, toxique, hygroscopique, (T sol. : - 93,8 °C ; T ébul. : - 84,6 °C), de structure bipyramide trigonale. Il fume très fortement au contact de l'air et réagit immédiatement avec l'eau, engendrant intermédiairement  $\text{POF}_3$  pour aboutir à l'acide fluoro-phosphorique ; en présence de faibles traces d'humidité, on ne forme que  $\text{POF}_3$  et HF.  $\text{PF}_5$  réagit avec les amines, les aldéhydes, les sulfoxides, les nitriles et les cétones pour former des composés d'addition. Il ne corrode ni le verre ni les métaux.

Il a été préparé pour la première fois à partir de  $\text{PCl}_5$  et  $\text{AsF}_3$  selon la réaction d'échange suivante :



Pour des raisons de commodité de manipulation, HF, AgF, SbF<sub>3</sub>, PbF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub> ou le fluorure de benzoyle, ont été rapidement préférés à  $\text{AsF}_3$ .  $\text{PF}_5$  peut être également obtenu à partir de  $\text{PF}_3$  en présence de fluor seul ou avec du chlore ou bien par décomposition thermique de certains hexafluorophosphates (tels que  $\text{NaPF}_6$  ou  $\text{KPF}_6$ ) ou de sels de diazonium entre 300 °C et 1 000 °C.

Il est essentiellement utilisé comme catalyseur industriel notamment pour les réactions de Friedel-Crafts. Il se comporte en effet comme un acide de Lewis. Il peut aussi servir de source de phosphore pour l'implantation d'ions dans les semi-conducteurs.

$\text{PF}_3$  est un gaz incolore, sans odeur, qui ne fume pas à l'air, qui réagit lentement avec l'eau, mais immédiatement avec les bases usuelles (T sol. : - 151,5 °C ; T ébul. : - 101,8 °C). La structure est une pyramide trigonale.  $\text{PF}_3$  doit être manipulé avec beaucoup de précautions ; en effet, c'est le plus toxique des composés phosphore-fluor : sa toxicité est liée au fait qu'il peut, comme CO, former des complexes avec l'hémoglobine.

$\text{PF}_3$  est beaucoup moins réactif que  $\text{PF}_5$ . Malgré tout, il forme de nombreux composés avec Ni, Pt, Fe ou Mo. Sa réactivité est due à la présence d'une paire d'électrons libres sur l'atome de phosphore.

Il est généralement préparé par fluoration de  $\text{PCl}_3$ . La réaction d'échange nécessite l'utilisation de  $\text{AsF}_3$  ou de  $\text{SbF}_3$  en présence d'un catalyseur ( $\text{SbF}_5$  de préférence) ou bien l'utilisation d'un autre agent fluorant tel que  $\text{CaF}_2$ , AgF,  $\text{ZnF}_2$  ou NaF.

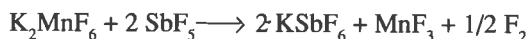
Il est utilisé principalement pour produire  $\text{PF}_5$  par fluoration directe avec du fluor élémentaire.

## 4. Pentafluorure d'antimoine

Bien que commercialisé,  $\text{SbF}_5$  est actuellement peu utilisé. Mais il pourrait occuper dans l'avenir une place plus importante dans l'industrie chimique grâce à ses propriétés de fluoration et à son fort pouvoir oxydant.

$\text{SbF}_5$  est un liquide incolore, toxique, hygroscopique, très visqueux à température ambiante (T sol. :  $7^\circ\text{C}$  ; T ébul. :  $142,7^\circ\text{C}$ ). Il peut être stocké dans du verre Pyrex, à condition que toute trace d'humidité ait été éliminée. Il réagit spontanément avec l'eau pour former un dihydrate de formule  $\text{SbF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Il est généralement stocké sous forme de  $\text{SbF}_5$ -HF anhydre (1 %) afin d'éviter toute polymérisation de  $\text{SbF}_5$ . Il est préparé à partir de trifluorure d'antimoine ( $\text{SbF}_3$ ). Celui-ci est un solide cristallin blanc, soluble dans l'eau, l'acide fluorhydrique et les solvants polaires, et qui est obtenu par dissolution de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  dans l'acide fluorhydrique (concentration minimale 55 %), suivie d'une évaporation jusqu'à séchage total. Après sublimation, les vapeurs de  $\text{SbF}_3$  sont mises au contact de fluor gazeux, engendrant  $\text{SbF}_5$  qui est ensuite distillé. La littérature fait également état d'un autre procédé de fabrication, beaucoup moins développé, consistant à chauffer à reflux du pentachlorure d'antimoine en présence de HF en excès dans un ballon en aluminium ou en platine.

Le principal intérêt commercial de  $\text{SbF}_5$  réside dans son aptitude à catalyser la synthèse de télomères. Il suscite actuellement un intérêt nouveau, car son action sur  $\text{K}_2\text{MnF}_6$  conduit à la formation de fluor élémentaire à une température de  $150^\circ\text{C}$  selon la réaction :



Cette réaction pourrait être utilisée pour la préparation de petites quantités de fluor pur, sans traces de  $\text{CF}_4$ , utilisable par exemple dans l'industrie des semi-conducteurs.

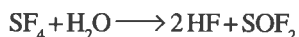
$\text{SbF}_5$  est également utilisé pour la formation de composés d'intercalation du graphite. Ces composés, toxiques et inflammables, ont une conductivité supérieure à celle du graphite et peuvent être utilisés comme acides de Lewis dans les réactions de Friedel-Crafts, pour la trans-alkylation des alkyl-benzènes, et peuvent avoir une utilisation potentielle comme matériau superconducteur.  $\text{SbF}_5$ , en présence de  $\text{NF}_3$  et de  $\text{F}_2$ , engendre à température et pression élevées des sels de perfluoroammonium qui se décomposent au-dessus de  $300^\circ\text{C}$  en  $\text{NF}_3$  et  $\text{F}_2$  et qui, de ce fait, présentent un grand intérêt pour le transport de fluor sous forme solide.  $\text{SbF}_5$  intervient également dans de nombreux secteurs d'activité moins importants, mais amenés à se développer dans les années à venir. Nous noterons, par exemple, son emploi en tant que catalyseur dans la synthèse de polyesters aux excellentes propriétés de surface (application dans les fibres textiles) ; il intervient également dans la saturation de doubles liaisons dans les chaînes linéaires d'oléfines ou dans les cycles aromatiques, dans le cracking et l'isomérisation du n-heptane, dans la transformation isomérique de perfluorodiènes et de perfluoroamines tertiaires, dans la fluoration superficielle de certains plastiques, d'halogénures d'alkyle ou de quelques oxydes et chlorures inorganiques tels que  $\text{MoCl}_5$ ,  $\text{WCl}_6$ ,  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ , ... et, enfin, dans le dopage de polymères conducteurs.

## 5. Composés soufre-fluor

Parmi les nombreux composés soufre-fluor, deux seulement présentent un intérêt industriel :  $\text{SF}_4$  et  $\text{SF}_6$ .

### a) Tétrafluorure de soufre

$\text{SF}_4$  (T sol. :  $121^\circ\text{C}$  ; T ébul. :  $-40,4^\circ\text{C}$ ) est un gaz incolore, ininflammable, qui possède une odeur fortement irritante semblable à celle de  $\text{SO}_2$ . Il est très réactif notamment vis-à-vis de l'eau :



Cette réaction limite son utilisation à des milieux anhydres. Sa haute toxicité rend sa manipulation industrielle difficile.

Le tétrafluorure de soufre peut être synthétisé de différentes manières :

- fluoration directe du soufre par le fluor ou un agent fluorant tel que  $\text{XeF}_2$  ou  $\text{CoF}_3$ ,
- réaction de  $\text{SCl}_4$  avec HF ou de  $\text{SCl}_2$  avec  $\text{Cl}_2$  et HF en présence de  $\text{CCl}_4$ ,
- oxydation du soufre ou d'un composé soufré par un fluorure d'uranium,
- réaction entre  $\text{SCl}_2$  et AM-nHF où AM représente une amine (quinoléine, pyridine) et  $1 < n < 4$ .

Du fait de sa haute réactivité,  $\text{SF}_4$  est utilisé dans de nombreuses applications industrielles :

- pour améliorer l'imperméabilité de certains matériaux tels que le bois, le papier kraft, le coton, la laine, les films d'acétate de

cellulose, la cellophane ;

- dans la préparation d'élastomères à haut pouvoir lubrifiant et dans le traitement de noirs de carbone pour la préparation de caoutchouc vulcanisé ;

- comme agent fluorant en chimie organique pour la préparation de composés possédant le motif  $\text{CF}_3$  à partir de cétones, ou le motif  $\text{CF}_3$  à partir d'amides, d'esters, d'acides carboxyliques ; en chimie inorganique, pour la préparation des fluorures  $\text{MF}_x$  à partir des oxydes ou des sulfures correspondants ;

- dans le traitement des tuiles, dans le but d'améliorer leur résistance au gel ;

- pour le dopage de fibres optiques ;

- pour la synthèse de perfluoropolyéthers ou de perfluoroesters utilisés comme fluides lubrifiants à haute température et/ou dans un environnement très corrosif.

Malgré toutes ces applications, l'utilisation industrielle de  $\text{SF}_4$  est limitée en raison de sa haute toxicité ; il occasionne en effet de graves problèmes pulmonaires et de multiples irritations.

### b) Hexafluorure de soufre

Préparé pour la première fois en 1902 par H. Moissan et P. Lebeau, l'hexafluorure de soufre est un gaz incolore, inodore, incombustible et non toxique.  $\text{SF}_6$  solide se sublime à  $-63,9^\circ\text{C}$ . Quasiment inerte du point de vue chimique et biologique, il ne réagit pas avec l'eau, la potasse caustique, les acides forts, et peut être chauffé au-

dessus de 500 °C sans se décomposer. Toutefois, à très haute température ou en présence soit d'arc électrique, soit de certains métaux, SF<sub>6</sub> se décompose lentement, engendrant des sous-produits toxiques. L'inactivité chimique de SF<sub>6</sub> résulte de l'inaccessibilité de l'atome de soufre entouré par six atomes de fluor dans la molécule octaédrique. SF<sub>6</sub> a une grande rigidité diélectrique et une vitesse de recombinaison élevée, après dissociation par décharges électriques. C'est en outre un bon agent isolant acoustique et thermique.

La méthode de synthèse de SF<sub>6</sub> la plus employée consiste à brûler du soufre en présence de fluor gazeux. Le SF<sub>6</sub> ainsi produit doit être purifié, car il contient des traces de SOF<sub>2</sub>, de SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> et de fluorures toxiques tels que S<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, SF<sub>4</sub> et S<sub>2</sub>F<sub>10</sub>; le mélange gazeux est, dans un premier temps, lavé dans un épurateur par pulvérisation de KOH, afin d'éliminer la majeure partie des composés hydrolysables (S<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, SF<sub>4</sub>, HF, F<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, etc.); il passe ensuite à travers un tube métallique à 400 °C pour pyrolyser S<sub>2</sub>F<sub>10</sub> en SF<sub>4</sub> et SF<sub>6</sub>. Un ultime lavage, au moyen d'une solution alcaline, est également nécessaire pour éliminer les dernières traces de composés hydrolysables. Le gaz passe ensuite à travers une colonne desséchante avant d'être purifié sur du charbon, distillé puis stocké. Notons que le fluor élémentaire n'est pas nécessaire à la préparation de SF<sub>6</sub>. Celui-ci peut en effet être obtenu par pyrolyse de SF<sub>3</sub>Cl, ce dernier étant synthétisé par réaction du soufre ou du chlorure de

soufre sur du chlore et un complexe amine-HF. La production électrochimique de SF<sub>6</sub> a également été brevetée.

Les propriétés originales de SF<sub>6</sub> lui confèrent des utilisations très spécifiques.

En raison de ses propriétés diélectriques et de son aptitude à piéger des électrons résultant d'arcs électriques, 90 à 95 % du SF<sub>6</sub> produit sont utilisés dans l'équipement électromécanique : coupe-circuits haute tension ; stations électriques compactes très sûres, qui ne nécessitent que très peu d'entretien ; isolation de lignes coaxiales haute tension dans des régions difficiles ou protégées (cette utilisation reste limitée en raison de son coût élevé). SF<sub>6</sub> est également utilisé dans diverses applications mineures, représentant 5 % de sa production : isolation (accélérateurs de particules électrostatiques ; équipements pour rayons X ; double vitrage) ; traitement de surface (amélioration de l'hydrophobie et de la résistance à l'eau du papier kraft ; décapage du silicium). Par ailleurs, en raison de son inactivité, il est utilisé en médecine et en météorologie et dans le secteur de l'industrie métallurgique, où une atmosphère de SF<sub>6</sub> protège le magnésium de l'oxydation.

SF<sub>6</sub> occupe une place très importante dans l'industrie du fluor. En 1986, le marché mondial était estimé entre 5 000 et 7 000 tonnes/an.

## 6. Fluorures d'halogènes

Quatre fluorures halogénés présentent un intérêt commercial : ClF<sub>3</sub>, BrF<sub>3</sub>, BrF<sub>5</sub> et IF<sub>5</sub>. Leurs différents modes de préparation ainsi que leur structure sont décrits dans la littérature. ClF<sub>3</sub> et BrF<sub>3</sub> présentent une structure en T, IF<sub>5</sub> et BrF<sub>5</sub> forment une pyramide tétragonale. Leur facilité de manipulation et de stockage font qu'ils sont très souvent préférés au fluor. A température ambiante, BrF<sub>3</sub> et IF<sub>5</sub> sont des liquides jaunes ; BrF<sub>5</sub> est un liquide incolore, tandis que ClF<sub>3</sub> est un gaz incolore (qui cristallise en un solide blanc). Tous ces composés sont toxiques ; ClF<sub>3</sub> est considéré comme le plus dangereux, provoquant brûlures et irritations multiples.

Les fluorures d'halogènes réagissent avec de nombreux éléments non métalliques excepté l'azote, les gaz rares et l'oxygène ; l'eau se décompose violemment à leur contact. ClF<sub>3</sub> et BrF<sub>3</sub> ont la propriété de réagir avec les molécules organiques, ces réactions s'accompagnant de combustion et d'explosion. Le verre Pyrex n'est pas attaqué en-dessous de 100 °C. Certains métaux, sous l'action de ces composés, sont recouverts par un film fluoré passivant. ClF<sub>3</sub> est ainsi employé dans le domaine de l'énergie nucléaire pour protéger le métal de certaines canalisations contre la corrosion par UF<sub>6</sub>. Les halogénures métalliques (autres que les fluorures) réagissent avec tous les fluorures d'halogènes, engendrant des fluorures métalliques et les halogènes correspondants. Le plus haut degré d'oxydation d'un métal peut être obtenu avec ClF<sub>3</sub>.

Plusieurs centaines de tonnes de ClF<sub>3</sub>, BrF<sub>3</sub>, IF<sub>5</sub> sont produites chaque année. ClF<sub>3</sub> peut être obtenu par la fluoration directe du chlore. Le mélange gazeux ainsi formé est introduit dans un tube de nickel porté à ~ 290 °C, la température étant contrôlée afin d'éviter la décomposition de ClF<sub>3</sub> en F<sub>2</sub> et ClF à haute température. BrF<sub>3</sub> et BrF<sub>5</sub> sont synthétisés en phase gazeuse à partir de F<sub>2</sub> et de Br<sub>2</sub>.

IF<sub>5</sub> est préparé par fluoration de I<sub>2</sub> ou de I<sub>2</sub>O<sub>5</sub> par le fluor élémentaire ou des agents fluorants tels que AgF<sub>2</sub>, ClF<sub>3</sub>, BrF<sub>3</sub>, SF<sub>4</sub>.

Toutes ces fluorures d'halogènes sont utilisés comme agents fluorants, leur efficacité pouvant être classée par ordre décroissant :



mais aussi pour leur très fort pouvoir oxydant ; ainsi, ClF<sub>3</sub>, le plus réactif chimiquement, peut être utilisé pour la synthèse de UF<sub>6</sub> à partir d'uranium. Il est employé, comme BrF<sub>3</sub>, pour couper des tiges de forage pétrolier lorsque le trépan doit être abandonné au fond du puits à la suite d'un incident. Cette méthode consiste à projeter un jet de ClF<sub>3</sub> ou de BrF<sub>3</sub> ; la très vive réaction oxydante qui a lieu occasionne la rupture quasi instantanée du tube d'acier.

IF<sub>5</sub> (T sol. : 9,4 °C ; T ébul. : 100,5 °C) peut être considéré comme le composé ayant le plus d'intérêt commercial, car c'est une source de fluor liquide facilement stockable, qui ne se décompose qu'au dessus de 400 °C. Il peut jouer le rôle de solvant et a des propriétés de fluoration sélective en chimie organique que les autres composés n'ont pas. Il entre, notamment, dans le processus de fabrication de perfluoroalcanes (lubrifiants, réfrigérants ou intermédiaires dans la synthèse de composés fonctionnels perfluorés). Il est utilisé, en outre, pour le décapage des surfaces de semi-conducteurs.

Des matériaux hautement conducteurs peuvent être obtenus par dopages de polymères tel que le polyacétylène. Ce dopage est généralement effectué par des métaux alcalins, mais peut être réalisé à partir de IF<sub>5</sub>. Les matériaux nouveaux ainsi obtenus sont promis à un avenir certain, ils sont déjà utilisés comme matériaux actifs dans des batteries rechargeables de faible puissance, comme semi-conducteurs, comme matériaux d'électrode aux propriétés spécifiques (en chimie analytique, dans les piles à combustible, en catalyse électrochimique, en protection contre la corrosion, dans divers détecteurs). Ils trouvent également des applications dans le blindage électromagnétique, dans l'affichage électronique, pour les écrans anti-radars et enfin comme composants électroniques.

De nombreuses autres applications mineures concernent par exemple le décapage des surfaces des semi-conducteurs, la synthèse de composés d'intercalation du graphite à partir de BrF<sub>3</sub> ou ClF<sub>3</sub>. ClF<sub>3</sub> a été proposé comme carburant spatial, ou comme agent fluorant pour la fabrication d'huiles thermostables.

Parmi les autres composés halogène-fluor, IF et BrF sont utilisés pour la synthèse de composés aromatiques iodés ou bromés. Dans la mesure où le fluor est moins cher que le brome et l'iode, cette méthode permet de réaliser des économies substantielles car le sous-produit est HF, au lieu de HBr et HI comme pour les réactions directes avec les halogènes Br<sub>2</sub> et I<sub>2</sub>.



## 7. Fluorures de gaz rares

La mise en évidence par Bartlett de l'oxydation du xénon par  $\text{PtF}_6$  a été le point de départ du développement de la chimie des gaz rares. Les premiers composés synthétisés furent  $\text{XeF}_4$  et  $\text{XeF}_2$ . Les recherches se sont ensuite poursuivies sur le krypton, le xénon et le radon. Les travaux sur le radon furent très vite limités par la radioactivité très intense de cet élément.  $\text{XeF}_6$  et  $\text{KrF}_2$  ont été synthétisés plus récemment.

Bien qu'il soit stable dans les solutions aqueuses acides ou neutres,  $\text{XeF}_2$  réagit immédiatement avec les solutions basiques pour engendrer un dégagement de xénon et d'oxygène. L'hydrolyse de  $\text{XeF}_4$  et de  $\text{XeF}_6$  est une réaction instantanée qui peut être dangereuse dans certains cas.  $\text{XeF}_2$ , solide cristallin incolore, peut être préparé en chauffant dans un récipient en nickel un mélange de xénon et de fluor : une forte pression en fluor et des températures suffisamment basses favorisent la formation de  $\text{XeF}_2$ , alors qu'un excès de xénon permet la synthèse de  $\text{XeF}_4$ .  $\text{XeF}_4$  peut être obtenu par dismutation de  $\text{XeF}_2$  pour  $T > 623$  K. Tous ces composés peuvent être préparés par fluoration directe du xénon par le fluor élémentaire.

$\text{KrF}_2$  est un solide cristallin incolore, très volatil, thermodynamiquement instable, devant être manipulé avec beaucoup de précautions. C'est un composé au très fort pouvoir oxydant qui permet la synthèse de composés à haut degré d'oxydation tel que l'hexafluorure d'or  $\text{AuF}_6$ .  $\text{KrF}_2$  est préparé, à la température de l'azote liquide, à partir d'un mélange de fluor et de krypton que l'on irradie par rayonnement gamma ou par des UV ou que l'on soumet à une décharge électrique.

## 8. Hexafluorure d'uranium

Dès 1909, O. Ruff synthétisa l'hexafluorure d'uranium en faisant réagir du fluor élémentaire sur du pentachlorure d'uranium à  $-40$  °C. Pendant longtemps,  $\text{UF}_6$  ne suscita que très peu d'intérêt, si ce n'est pour des études en laboratoire. Depuis la découverte de la fission nucléaire, de très nombreuses recherches ont été entreprises : en effet,  $\text{UF}_6$  est un composé stable, possédant une volatilité relativement élevée qui rend possible la séparation des isotopes de l'uranium par diffusion gazeuse.

L'hexafluorure d'uranium est un gaz incolore au dessus de  $65$  °C et un solide blanc à température ambiante (T sublimation :  $56$  °C). Il est très hygroscopique, engendrant du fluorure d'uranyle  $\text{UO}_2\text{F}_2$  et du HF. Il ne réagit pas avec l'oxygène, l'azote, le dioxyde de carbone et les halogènes (en phase gazeuse) ; la présence d'impuretés métalliques lui confère une coloration jaune.

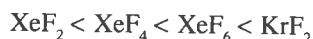
$\text{UF}_6$  ne nécessite pas de hautes températures pour sa manipulation ; il peut être transporté sous forme solide avec très peu de risque. Il peut être stocké dans des récipients en verre. C'est un bon agent fluorant ; il permet, par exemple, de préparer  $\text{CClF}_3$  à partir de  $\text{CCl}_4$ , et d'oxyder  $\text{AgF}$  en  $\text{AgF}_2$ .

Les procédés de fabrication de l'hexafluorure d'uranium sont nombreux ;  $\text{UF}_6$  s'obtient facilement en faisant réagir le fluor élémentaire ou un agent fluorant puissant tel que certains fluorures métalliques ( $\text{CoF}_3$ ) ou halogénés ( $\text{BrF}_3$ ,  $\text{ClF}_3$ ) sur de l'uranium métallique ou un oxyde de ce métal ; il peut également être obtenu

par action du tétrafluorure de soufre sur l'un quelconque des oxydes d'uranium.

Bien que les voies de synthèse de ce composé soient nombreuses, seule l'action du fluor gazeux sur le tétrafluorure d'uranium est utilisée actuellement.

Les premières techniques industrielles consistaient à fluorer  $\text{UF}_4$  au moyen du fluor élémentaire, dans un réacteur à flamme (procédé à sec), selon la chaîne :



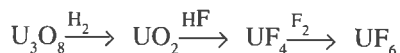
Un autre procédé, utilisant un réacteur à lit fluidisé, fut ensuite élaboré (procédé humide) :

Ces deux procédés industriels sont encore en usage actuellement.

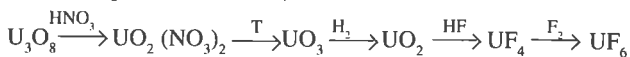
La production de  $\text{UF}_6$  constitue le principal débouché du fluor élémentaire (55 % de la production totale en 1984). On notera que  $\text{UF}_6$  est fabriqué directement sur le site de production du fluor afin d'éviter le stockage ou le transport de ce dangereux halogène. Le secteur de l'énergie nucléaire consomme la majeure partie de l' $\text{UF}_6$  dans le procédé de séparation des isotopes d'uranium par diffusion gazeuse. Le reste est utilisé comme oxydant sélectif en chimie organique.

La production de  $\text{UF}_6$  constitue le principal débouché du fluor élémentaire (55 % de la production totale en 1984). On notera que  $\text{UF}_6$  est fabriqué directement sur le site de production du fluor afin d'éviter le stockage ou le transport de ce dangereux halogène. Le secteur de l'énergie nucléaire consomme la majeure partie de l' $\text{UF}_6$  dans le procédé de séparation des isotopes d'uranium par diffusion gazeuse. Le reste est utilisé comme oxydant sélectif en chimie organique.

Ces deux procédés industriels sont encore en usage actuellement.



Un autre procédé, utilisant un réacteur à lit fluidisé, fut ensuite élaboré (procédé humide) :



Ces deux procédés industriels sont encore en usage actuellement.

La production de  $\text{UF}_6$  constitue le principal débouché du fluor élémentaire (55 % de la production totale en 1984). On notera que  $\text{UF}_6$  est fabriqué directement sur le site de production du fluor afin d'éviter le stockage ou le transport de ce dangereux halogène. Le secteur de l'énergie nucléaire consomme la majeure partie de l' $\text{UF}_6$  dans le procédé de séparation des isotopes d'uranium par diffusion gazeuse. Le reste est utilisé comme oxydant sélectif en chimie organique.

## 9. Autres fluorures métalliques

### a) Trifluorure de cobalt

CoF<sub>3</sub> se présente sous la forme d'une poudre marron, hygroscopique, très toxique et difficilement manipulable. Il réagit spontanément avec l'eau, en libérant de l'oxygène et un précipité noir contenant du cobalt. Il réagit aussi violemment avec Na, Al, P, S, et I<sub>2</sub>.

CoF<sub>3</sub> peut être réduit par l'hydrogène à l'état de CoF<sub>2</sub> à 400 °C ; il possède la propriété remarquable de se décomposer rapidement en CoF<sub>2</sub> et en fluor à des températures plus élevées, de l'ordre de 600 °C. C'est un agent fluorant et oxydant très puissant.

Le difluorure de cobalt (CoF<sub>2</sub>) est fabriqué par réaction de HF anhydre sur du carbonate de cobalt. CoF<sub>3</sub> peut être préparé par fluoration de CoCl<sub>2</sub> ou de CoF<sub>2</sub> à l'aide de fluor élémentaire ou bien par action de ClF<sub>3</sub> (ou NF<sub>3</sub>) à haute température sur le cobalt ou sur Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

CoF<sub>3</sub> est considéré comme un "vecteur solide de fluor". En effet, lorsqu'on élève la température au-dessus de 600 °C, CoF<sub>3</sub> se décompose en engendrant CoF<sub>2</sub> et F<sub>2</sub> ; il peut être recyclé par la réaction inverse.

CoF<sub>3</sub> est utilisé en synthèse organique pour la préparation d'hydrocarbures perfluorés, pour la fluoration d'alcènes, de substrats aromatiques ou de groupements fonctionnels (éthers, cétones, amines...) pour remplacer des atomes d'hydrogène par des atomes de fluor dans les hydrocarbures halogénés, ou pour saturer des doubles liaisons.

CoF<sub>3</sub> trouve également des applications en chimie minérale. Lorsque la température est élevée et les temps de contact sont longs, des composés perfluorés sont généralement obtenus. Ainsi CoF<sub>3</sub> est capable de convertir de nombreux oxydes métalliques en fluorures de degré d'oxydation élevé. CoF<sub>3</sub> peut servir à la synthèse de SF<sub>6</sub>. Dans le domaine nucléaire, une méthode d'estimation de la teneur en uranium des minerais est basée sur la réaction de fluoration de l'oxyde d'uranium :

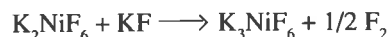


CoF<sub>3</sub> a, en outre, été proposé comme matériau comburant solide en raison de ses propriétés oxydantes.

### b) Composés nickel-fluor

La littérature relate l'existence de sels complexes de Ni(III) ou Ni(IV). Ces sels sont préparés à partir d'un agent fluorant très puissant et d'un mélange de nickel et d'halogénures alcalins. Ils ont comme formule générale : X<sub>2</sub>NiF<sub>6</sub> ou X<sub>3</sub>NiF<sub>6</sub>, avec X = Na, Cs, K...

K<sub>2</sub>NiF<sub>6</sub>, qui est commercialisé, peut être obtenu par fluoration d'un mélange de KCl et de NiCl<sub>2</sub> à 275 °C au moyen du fluor élémentaire. Ce sel complexe est capable d'oxyder l'ion fluorure en fluor :



Du fluor est également engendré par réaction sur le pentafluorure d'antimoine.

Le bis-(tétrafluoroammonium) hexafluoronickélate, de formule [(NF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>NiF<sub>6</sub>], est un agent fluorant en milieu HF anhydre. Il est préparé à partir de Cs<sub>2</sub>NiF<sub>6</sub> et de NF<sub>4</sub>SbF<sub>6</sub> en milieu HF anhydre. Il peut aussi servir de source de fluor ou comme comburant solide hautement énergétique.

### c) Hexafluorure de tungstène

L'hexafluorure de tungstène, WF<sub>6</sub>, est un gaz incolore à température ambiante. A la pression atmosphérique et pour une température de 17 °C, il se condense en un liquide jaune pâle et cristallise à 2,5 °C en un solide blanc. WF<sub>6</sub> est hydrolysé facilement en WO<sub>3</sub> et HF. De ce fait, il est irritant et corrosif pour la peau et les voies respiratoires. Il est soluble dans de nombreux solvants organiques. C'est un oxydant doux et un faible agent fluorant.

L'hexafluorure de tungstène peut être préparé par réaction de HF, SbF<sub>5</sub> ou de AsF<sub>5</sub> sur du pentachlorure de tungstène, mais également en faisant réagir directement le fluor élémentaire sur du tungstène solide réduit en poudre, dans un réacteur à flamme vers 300 °C.

WF<sub>6</sub> est utilisé principalement pour la réalisation de dépôts chimiques en phase vapeur (*chemical vapor deposition*, plus couramment appelée CVD). Ce procédé permet d'obtenir des couches de tungstène d'épaisseur variable sur des substrats isolants ou conducteurs. Elles présentent une forte résistance à l'usure mécanique et à la corrosion vis-à-vis de la plupart des réactifs chimiques, même à haute température.

La réalisation de tels dépôts met en jeu soit la réduction de WF<sub>6</sub> par l'hydrogène à température élevée, soit la décomposition thermique de WF<sub>6</sub> ou la réaction de dismutation.

Des revêtements de tungstène de haute pureté, quelquefois allié à une faible quantité de rhénium, sont couramment réalisés industriellement par CVD. Sont ainsi fabriqués des anticathodes pour la production de rayons X, des collecteurs d'énergie solaire ; ce procédé trouve, en outre, une application en électronique, pour la métallisation de surfaces de silicium. MoF<sub>6</sub> est également proposé pour réaliser, toujours par CVD, des dépôts de molybdène de très haute pureté utilisables en électronique.

Par ailleurs, WF<sub>6</sub> est un catalyseur de polymérisation d'oléfines à basse température et d'alkylation d'aromatiques.

## 10. Autres applications du fluor

Mises à part les utilisations citées plus haut pour la synthèse inorganique et celles en chimie organique qui ont fait l'objet d'un article détaillé dans cette revue, le fluor élémentaire a été souvent proposé pour le traitement de surface de divers matériaux tels que le diamant (pour améliorer la résistance à l'oxydation et la lubrification), les semi-conducteurs, les polymères. En ce qui

concerne ces derniers, le résultat de la fluoration est l'amélioration de la résistance aux huiles ou aux solvants. Dans l'industrie automobile, par exemple, on traite des réservoirs d'essence, en polyéthylène, par le fluor élémentaire, qui forme à leur surface une barrière chimique protectrice diminuant d'un facteur 100 la perméabilité vis-à-vis de l'essence.



## Bibliographie générale :

- [1] *Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie*, Syst. n° 5 : "Fluor" Suppl. 2, Springer Verlag, Berlin, 1980.
- [2] "Inorganic Fluorine Compounds" in *Kirk Othmer Encycl. Chem. Technol.*, M. Grayson et D. Eckroth (eds.), 3rd ed., vol. 10, Wiley, New York, 1980, p. 655.
- [3] *Inorganic Solid Fluorides - Chemistry and Physics*, P. Hagenmuller (éd.), Academic Press, Orlando, 1985, p. 331.
- [4] *Fluorine, the First Hundred Years*, R.E. Banks, D.W.A. Sharp et J.C. Tatlow (eds.), Elsevier Sequoia, Lausanne, 1986.
- [5] N. Watanabe, T. Nakajima et H. Touhara : *Studies in Inorg. Chem.*, Vol. 8 (Graphite Fluorides), Elsevier, Amsterdam, 1988.
- [6] "Inorganic Fluorine Compounds" : J. Aigueperse, P. Mollard, D. Devilliers, M. Chemla, R. Faron, R. Romano et J.P. Cuer in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, vol. A 11, VCH, Weinheim, 1988, p. 307.

### **LE GÉNIE DES PROCÉDÉS VOUS INTÉRESSE** **Adhérez au "Groupe Français de Génie des Procédés"**

(Association régie par la loi du 1<sup>er</sup> juillet 1901  
et membre de la Fédération Européenne de Génie Chimique)

#### **OBJECTIFS DU GFGP**

- Promouvoir le Génie des Procédés tant dans l'Enseignement Supérieur, la Recherche, l'Industrie qu'auprès des étudiants, des élèves et professeurs des lycées et collèges, et plus généralement du public.
- Favoriser entre industriels, chercheurs et enseignants l'échange des connaissances et des méthodes nécessaires à l'élaboration et à l'optimisation des procédés industriels de transformation de la matière et de l'énergie.
- Rassembler les industriels qui mettent en œuvre des procédés dans les grandes branches de l'Industrie Française.
- Maintenir le dialogue entre les acteurs du Génie des Procédés et les Pouvoirs Publics.
- Etablir des liens entre les organisations poursuivant les mêmes objectifs en France et à l'Étranger.
- Faciliter la publication et la diffusion des travaux concernant le Génie des Procédés et organiser pour ce faire des journées, colloques et conférences.
- Analyser en permanence la situation du Génie des Procédés en France, recenser les besoins et promouvoir les recherches correspondantes.

#### **LES PRESTATIONS DU GFGP**

- La lettre de liaison "Procédique", source d'informations sur le Génie des Procédés.
- L'annuaire du GFGP.
- Les compte rendus des groupes de travail du GFGP dans les domaines suivants : Formation, Recherche et Industrie, Prospective Scientifique et Technique, Relations Internationales, Colloques et Congrès, Publications, Traitement de l'Information, Agitation-Mélange, Séparations, Réacteurs, Génie de l'élaboration des matériaux, Génie agro-alimentaire et biotechnologique.
- L'organisation de colloques, congrès, tables rondes, journées d'études, dont le congrès bisannuel du Génie des Procédés (réduction des frais d'inscription pour les membres du GFGP).

*Pour toute information concernant l'association GFGP, s'adresser à :*

#### **GROUPE FRANÇAIS DE GÉNIE DES PROCÉDÉS**

Siège social : ENSIC, 1, rue Grandville - B.P. 451 - 54001 NANCY CEDEX  
Tél. : 83.35.21.21 (Muriel Haudot, Prof. A. Storck ou Prof. J. Villermaux)

# Consult the Experts

The Gmelin Handbook is the indispensable compendium and reference work in inorganic chemistry and related sciences. It provides a comprehensive, critically evaluated review of experimental and theoretical data of all chemical elements and their compounds, including organo-metallic compounds. Gmelin now consists of more than 600 volumes. Since 1982 all volumes have been published in English. The volumes illustrated are among the latest supplements.

**GMELIN HANDBOOK**  
of Inorganic Chemistry

**GMELIN HANDBOOK**  
of Inorganic Chemistry

**S**  
Sulfur-Nitrogen  
Compounds  
Part 5  
1990

**GMELIN HANDBOOK**  
of Inorganic Chemistry

**Sc, Y,  
La-Lu**

C 11a  
Compounds with  
Boron  
1990

**GMELIN HANDBOOK**  
of Inorganic Chemistry

**Th**

Supplement  
Volume A 5  
Analysis. Biology  
1990

**GMELIN HANDBOOK**  
of Inorganic Chemistry

**Ti**

Organotitanium  
Compounds  
Part 5  
Di- and Polynuclear  
Compounds  
1990

**W**

Supplement  
Volume A 5a  
Electrochemistry

1990

For further information,  
Complete Catalog,  
Alphabetical Reference  
Chart, please write to



**Springer-Verlag**  
Berlin Heidelberg New York  
London Paris Tokyo Hong Kong  
Dept. New Media/Handbooks  
Tiergartenstr. 17  
D-6900 Heidelberg

## PREMIÈRE ÉCOLE INTERNATIONALE D'ÉTÉ DE CHIMIE SUPRAMOLÉCULAIRE de la Structure à la Réactivité

16-28 septembre 1990, Strasbourg, France

Les domaines s'étendront aux questions théoriques et structurales, Synthèse et Réactivité, Reconnaissance Moléculaire et Catalyse, jusqu'aux applications modernes.

Sont prévus des Séminaires pratiques sur l'utilisation des Graphiques Moléculaires et des Banques de Données.

Contactez les organisateurs :

J.L. ATWOOD  
Department of Chemistry  
University of Alabama  
Tuscaloosa, AL 35486 (USA)  
Tel. : 205-348 5954  
Fax : 205-348 8426

G. TSOUCARIS  
C.N.R.S. Faculté de Pharmacie  
Université de Paris-Sud  
92290 Châtenay-Malabry (F)  
Tél. : 33 (1) 46 83 56 23  
Fax : 33 (1) 46 61 20 14

## La chimie est entrée dans toutes les industries

Depuis les vingt dernières années, toutes les industries : construction, électronique, alimentaire, aviation, automobile, etc. font largement appel au chimiste. Elles recrutent d'ailleurs environ 50 % des anciens élèves des ENSI de chimie.

## Malgré des différences de langage, chimiste et électriciens se comprennent

Les besoins en chimie de l'industrie électrique sont particulièrement importants comme nous le verrons plus loin. Chaque science et chaque technique comporte son langage et même son argot. Ce langage, qui permet à chacun de s'exprimer de manière plus précise sur ses problèmes et ses actions, n'empêche pas les échanges, mais la façon de raisonner de chacun est différente ; l'électricien connaît des lois phénoménologiques qui lui permettent de calculer ses machines. Le chimiste s'attache au microscopique, les lois concernant la molécule s'appliquant aussi à la mole. Les énergies en électrons-volts, les distances en nanomètres rendent compte des propriétés chimiques et cristallographiques des corps. Il est vrai que le chimiste sait aussi raisonner au niveau du mégajoule (ou avec des unités plus anciennes comme la calorie ou la thermie). Il est vrai aussi que le l'électricien s'habitue, par le truchement de l'électronique des semi-conducteurs, aux bandes d'énergies exprimées en électrons-volts.

## C'est du côté des conducteurs et isolants que se développe une science chimique

En effet, la construction des machines tournantes, des transformateurs, le transport de l'énergie électrique nécessitent à la fois des conducteurs et des isolants performants, c'est-à-dire évitant au maximum les pertes par effet joule ou électromagnétique.

La conductivité électronique des métaux est due à un nuage d'électrons libres par rapport au réseau rigide d'ions métalliques.

Le graphite, molécule plane, possède des électrons de liaison  $\sigma$  et des électrons  $\pi$  libres dans chaque plan, ce qui fait que la

conductivité électrique du graphite est anisotrope : la résistivité dans le plan d'un cristal parfait (axe a) est de  $0,5 \cdot 10^{-4}$  ohm.cm et perpendiculairement (axe c) de l'ordre de l'ohm. cm.

Il est par conséquent possible d'obtenir des conducteurs en orientant les cristaux dans un tube ou sur une plaque. L'utilisation de produits d'intercalation du graphite a conduit à des résistivités encore plus faibles dues à l'échange d'électrons entre la substance insérée et les couches planes de carbone. C'est le cas des métaux alcalins (potassium et rubidium) et des halogènes pour lesquels on peut citer, en France, les travaux de Herold.

Le long du plan, la résistivité du potassium-graphite n'est que de  $5 \cdot 10^{-6}$  ohm.cm, à comparer à celle du cuivre  $1,6 \cdot 10^{-6}$  ohm.cm. On peut aussi insérer des molécules :  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ . Tous ces corps ont le défaut de ne pas être stables à l'air humide et leur utilisation, qui a été envisagée il y a 10 ans, suppose un filage dans un tube métallique étanche.

En revanche, dans la mesure où l'intercalation est réversible, on peut envisager leur utilisation comme électrodes de stockage. On préfère d'ailleurs dans ce cas, au graphite, d'autres corps cristallisant en feuillets comme l'oxyde de vanadium  $\text{V}_2\text{O}_5$  et le sulfure de titane  $\text{TiS}_2$ . Ces composés font déjà l'objet d'essais dans les accumulateurs, car ils sont à la fois des conducteurs électroniques et des réserves d'énergie sous forme ionique.

## Les polymères organiques peuvent être d'excellents isolants ou des conducteurs électriques

### *Les polymères ont déplacé les isolants minéraux*

L'utilisation du verre, de l'amiante, du mica, de la porcelaine a été longtemps essentielle pour l'isolement des bobinages de machines tournantes ou de transformateurs et les supports de lignes. Le développement de l'emploi des polymères a permis d'alléger, d'améliorer les isolations, augmentant leur résistance à la température, aux sollicitations électriques et d'environnement (humidité, agents chimiques).

C'est ainsi que les polymères naturels (gutta-percha, cellulose) ont été remplacés par le polychlorure de vinyle, puis par des polymères plus résistants mécaniquement, de meilleure tenue diélectrique et/ou fonctionnant à des températures plus élevées :

le polyéthylène, le polypropylène, éventuellement réticulé par irradiation, les résines époxydes, les polyimides, etc. Le polyéthylène basse densité, par exemple, a une résistivité de  $10^{14}$  ohms.cm.

Le remplacement, comme diélectrique liquide, des huiles de pétrole des transformateurs par des produits chlorés a satisfait longtemps les utilisateurs. Les risques d'incendie étaient limités. Depuis la prise en considération émotionnelle par les médias des incendies d'askarels (nom générique des Pylalènes), les chimistes ont dû chercher d'autres molécules. Les mono- et dibenzyl-toluène et le polyfluorure de vinylidène (PVDF) pour les condensateurs et le tétrachlorobenzyl toluène pour les transformateurs ont été proposés ainsi que les huiles silicones utilisées aux États-Unis.

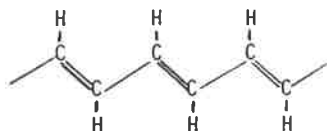
En fait, la situation est aujourd'hui suivante : 80 % des transformateurs d'EDF sont refroidis et isolés à l'huile. Dans l'industrie, 80 % des transformateurs étaient au Pylalène. Vidés et rincés au trichloréthylène (par Tredi), ils sont en général réutilisables à l'huile. Seule la prime d'incendie s'en trouve doublée... Les huiles de silicones ne brûlent pas mais font un épais brouillard de silice que les pompiers n'aiment pas. Dans un certain nombre de cas, un isolant de qualité (PVDF, par exemple) permettrait de se contenter d'un refroidissement par simple circulation d'air.

### Vers des polymères à conduction métallique

Dans un cycle comme le benzène ou dans les hétérocycles, la possibilité d'avoir plusieurs configurations résonnantes facilite le passage des électrons d'une liaison à l'autre et les chimistes organiciens avaient remarqué depuis longtemps que les molécules colorées (dans lesquelles les électrons ont plusieurs états d'énergie) portent des groupes chromophores dans lesquels les électrons peuvent se déplacer à l'intérieur de la molécule ; c'est le cas, en particulier, des chaînes à doubles liaisons conjuguées.

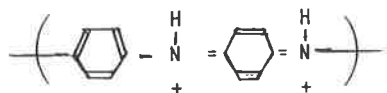


Il était donc possible de créer de longues chaînes comportant ces structures. La plus simple est la molécule de polyacétylène obtenue à partir de la polymérisation de l'acétylène.

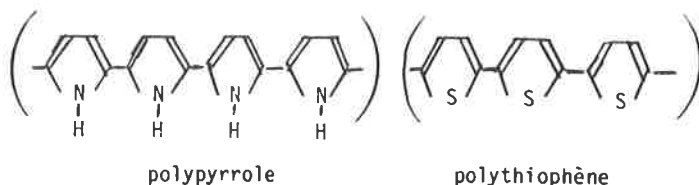


Chaque atome de carbone est lié de manière forte à deux atomes de carbone et un atome d'hydrogène, le quatrième électron est un électron  $\pi$ . L'ensemble des orbitales, ou probabilité de présence des électrons, se recouvre et les charges peuvent ainsi circuler. Cette macromolécule a été étudiée en 1977 par Mac Diarmid, Heeger et Shirikawa.

Un autre polymère a été étudié et son utilisation est brevetée en France dès 1968 par R. Buvet et Jozefowicz. C'est la polyaniline.



Citons encore le polypyrrole, étudié au centre nucléaire de Grenoble par Geniès, et le polythiophène, étudié par Garnier à Thiais après l'équipe Mac Diarmid.



On peut également citer les polytriphénylènes. Tous ces polymères sont des polymères conducteurs intrinsèques dont la conductivité ne dépasse pas  $10^2$  ohms $^{-1}$ .cm $^{-1}$ . Leur utilisation comme blindage électromagnétique s'est développée aux États-Unis. L'utilisation comme blindage électromagnétique s'est développée aux États-Unis. L'utilisation de dopants, tels que le lithium ou l'iode, modifie la densité électronique en apportant ou retirant un électron de l'orbitale, défaut qui se propage grâce au recouvrement des orbitales dû à la conjugaison des liaisons  $\pi$ . La conductibilité extrinsèque engendre une conductivité cent fois meilleure.

En dopant ainsi le polyacétylène polymérisé en très longues chaînes régulières grâce à un catalyseur très doux et en soumettant ensuite ces chaînes à une traction destinée à les rendre parallèles, la BASF (Naarman) a obtenu une conductivité égale à celle des métaux :  $1,5 \cdot 10^5$  ohm $^{-1}$ .cm $^{-1}$ , le quart de celle du cuivre.

Ce résultat est, en lui-même, révolutionnaire. Il n'est pas interdit de penser que d'autres polymères, traités de façon différente, présenteraient eux aussi des conductivités remarquables. Ces travaux ouvrent des perspectives très larges en matière de circuits, d'électrochimie et de photoélectrochimie. En effet, dès maintenant, ces polymères ont une conductivité et une capacité de stockage ionique suffisante pour en faire des accumulateurs légers utilisant un électrolyte dopé au perchlorate de lithium.

Les sociétés japonaises Bridgestone, Seiko, Showa Denko, Matsushita, Toshiba, comme d'ailleurs Varta en Allemagne, produisent des prototypes de base de polypyrrole, de polyacétylène dopé au perchlorate de lithium, à anode de lithium, d'aluminium-lithium ou de polyacétylène dopé au lithium. Cette dernière a une f.e.m. de 2,5 volts, la batterie lithium polypyrrole ayant une f.e.m. de 4 volts avec une capacité massique de 90 Ah/kg, contre 30 pour les accumulateurs au plomb classiques.

### D'autres conducteurs, électroniques ou ioniques, ont été découverts ou inventés récemment

L'ammoniac liquide est connu depuis longtemps comme conducteur électronique. Son emploi est rendu difficile par la nécessité de le maintenir à la pression atmosphérique et à une température inférieure à  $-77,7$  °C. Formant avec les sels des ammoniacates stables à la température ordinaire (semblables aux hydrates), l'ammoniac peut ainsi être utilisé à l'état solide (J. Badoz, Paris ; De Backer, Lille).

De nouvelles molécules, les cryptants (J.-M. Lehn) et les éthers-couronnes peuvent être utilisés pour la capture des métaux alcalins comme le lithium, le sodium, le potassium. Le métal reste capturé à l'état d'ion et rejette à l'extérieur un électron. Si le solvant dans lequel se fait la réaction est de l'ammoniac liquide, ou une amine liquide, on obtient une solution de molécules complexées et d'électrons ou, avec un excès de métal alcalin, des anions alcalins. On peut, en évaporant le solvant, obtenir des solides cristallisés électrodes et alcalures. Ces corps constituent une nouvelle famille de matériaux conducteurs.

Dans les électures, les électrons piégés remplacent des atomes négativement chargés. Les interactions des électrons avec le reste du cristal confèrent à ces matériaux des propriétés optiques et électroniques spécifiques.

### *Les supraconducteurs dans l'azote liquide*

Le phénomène de supraconductivité est connu depuis Kamerlingh Onnes, mais ce n'est que depuis 20 ans qu'ont été mis au point des alliages, dont le plus performant est un alliage de niobium et de germanium (le niobium-titane est également utilisé, supportant des champs critiques de plusieurs dizaines de teslas !), fonctionnant dans l'hélium liquide. Des alternateurs et des transformateurs à grande densité d'énergie ont été construits. Mais c'est surtout dans le domaine des grands aimants que ces alliages ont permis une percée par suite des très grands champs obtenus. Actuellement, l'imagerie médicale (il ne faut pas dire RMN, car le "nucléaire" fait peur au malade) représente les deux tiers du marché des supraconducteurs classiques.

Les travaux de Ravau à Caen sur des oxydes de formule générale  $Ba_x La_{3-x} Cu_3 O_{7-3y}$  et de structure perovskite ont permis aux physiciens d'IBM de reconnaître leurs propriétés extraordinaires de supraconducteurs à 30 K, ce qui a valu à G. Bednorz et A. Muller le prix Nobel 1987.

Les équipes françaises, stimulées par ces résultats, se sont groupées pour parvenir à des corps de propriétés encore meilleures. Une véritable course est entamée dans le monde avec les Américains et les Japonais pour créer des supraconducteurs fonctionnant à 90 K, c'est-à-dire dans l'azote liquide, beaucoup moins dispendieux que l'hélium. Pour le moment l'application aux gros aimants est exclue pour ces «nouveaux» supraconducteurs, le filage de phases céramiques convenable paraissant difficilement surmontable. La réalisation de couches minces pourrait ouvrir des possibilités en électronique (jonctions Josephson, Squids).

### *Les résistances parafoudre*

Enfin, le chimiste a créé des semi-conducteurs polycristallins pour la protection des lignes et des circuits contre les surtensions ; d'éclateurs en métal ou en carbone, on est passé au parafoudre en céramiques, à base de carbure de silicium, perfectionné vers 1955 par Millet et Tetzner par introduction de métaux à émission secondaire anormale, puis, depuis 1975, aux céramiques à base d'oxyde de zinc.

## **Les applications de l'électricité concernent en premier lieu des chimistes**

Une science et une technique commune aux électriciens et aux chimistes - l'électrochimie - doivent leur développement à l'équipement des chutes d'eau à la fin du 19e siècle. Les usines ont d'abord été consacrées à la production du chlore, de la soude et de l'hydrogène, puis de l'aluminium, enfin des métaux alcalins comme le sodium et le potassium, activité accélérée par les besoins de l'industrie nucléaire, et de métaux réfractaires comme le zirconium et le hafnium. Bien d'autres métaux pourraient être produits par cette technique et l'on peut citer les travaux récents sur la production des alliages plomb-calcium et du titane. L'emploi de membranes séparatrices fluorosulfonées et d'électrodes de titane ruthéniées a d'ailleurs permis d'améliorer considérablement la production de l'industrie du chlore et de la soude.

La synthèse électrochimique organique se développe lentement,

malgré un début prometteur avec la dimérisation de l'acrylonitrile par Monsanto, conduisant à l'hexaméthylènediamine, précurseur du nylon 6-6.

Une grande partie des synthèses de la chimie organique concerne des réactions de réduction ou d'oxydation.

Les réactions d'oxydoréduction peuvent se faire électrochimiquement au moyen des électrons en milieu aqueux ou organique. On sait que les réductions se font à la cathode par apport d'électrons, et les oxydations à l'anode par départ d'électrons. En présence d'eau, la réduction de l'ion  $H^+$  permet d'apporter de l'hydrogène.

De même, on peut faire des réactions de décarboxylation (Kolbe) et de dimérisation. C'est ainsi qu'ont pu être obtenues la réduction du glucose en sorbitol et celle du xylose en xylitol, la préparation des pinacols à partir de cétones, l'acide gluconique à partir du glucose (synthèse de la vitamine C), la transformation de la cystine en cystéine. Plusieurs de ces réactions ont atteint le stade industriel.

Lorsque l'on envisage de faire électrochimiquement une réaction de la chimie organique, il faut s'assurer d'abord qu'il existe un électrolyte pouvant dissoudre le produit réactif. C'est en milieu aqueux que l'électrolyse se fera avec le minimum d'énergie, mais cela n'est pas toujours possible. On peut alors avoir recours aux émulsions, ce qui introduit un corps supplémentaire : le tensioactif. Les conditions des réactions en milieu micellaire ont été étudiées par Martinet (Clermont-Ferrand). Les réactions de réduction hydrogénantes se feront mieux en utilisant des électrodes formées d'un métal dans lequel l'hydrogène se dissout comme le nickel, le cuivre.

L'avantage de la réaction électrochimique, c'est que les conditions d'énergie (potentiel et densité de courant) dans lesquelles elle est réalisée sont très bien définies et que, par suite, elle est beaucoup plus sélective, ce qui la rend précieuse en chimie fine où le prix du produit de départ compte plus que l'énergie dépensée. En revanche, son utilisation sera toujours déterminée par les conditions économiques du moment.

Des développements récents concernent les réactions indirectes électrochimiques : réaction de Grignard à partir d'une anode de magnésium, réduction par amalgame de sodium régénéré en continu, oxydation par bichromate régénéré.

De même, la production et la régénération électrochimique en continu de catalyseurs ont donné lieu à des applications industrielles : Fe(0) complexé Petit, Ni(0) complexé Perichon.

## **La chimie des membranes, une chance pour l'industrie chimique, l'industrie alimentaire et même la production d'électricité**

Les membranes sont de minces pellicules généralement solides, mais aussi éventuellement liquides, qui opposent une inégale résistance au passage des constituants d'un fluide (Aptel).

Leur utilisation constitue une nouveauté par rapport aux procédés thermiques. En effet, elles permettent des séparations sans changement de phase, ce qui évite de dépenser la chaleur latente. De plus, elles sont à l'origine de procédés de séparation en continu.

Rappelons les principaux procédés :

- l'osmose inverse : on exerce sur la solution une pression supérieure à sa pression osmotique, de manière à forcer le solvant du milieu le plus concentré vers le milieu plus dilué. Ce procédé permet de séparer les sels et les molécules solubles : il s'applique

au dessalement de l'eau de mer et à la concentration des jus de fruits ;

- l'ultrafiltration : elle permet de concentrer des solutions macromoléculaires : elle s'applique aux protéines du lait et du blanc d'œuf et aux bains de peinture par électrophorèse ;

- la microfiltration : qui sépare des constituants des suspensions ou émulsions, particulièrement en chimie alimentaire ou dans les préparations biologiques ;

- la perméation gazeuse qui permet la séparation du gaz, soit en utilisant la loi de Graham par séparation, par diffusion à travers des trous (cas de l'hexafluorure d'uranium), soit une différence de solubilité des gaz dans la membrane (oxygène, hydrogène) ;

- la pervaporation : elle utilise la différence de solubilité et de migration d'une vapeur à travers une membrane polymérique. Elle est particulièrement utile pour la séparation eau-alcool ;

- la dialyse : elle utilise la différence de pression osmotique due à des impuretés contenues dans une solution, cette différence permettant une élimination continue vers une solution d'épuration. L'exemple typique est l'hémodialyse rénale ;

- l'électrodialyse : sous l'action d'un champ électrique les anions peuvent migrer à travers une membrane anionique et les cations à travers une membrane cationique. Ce procédé permet de déminéraliser l'eau de mer, le lactosérum, les jus de fruits, et de préparer le chlore par le procédé "à membrane".

- Les membranes utilisées sont soit minérales, soit organiques dans les procédés tels l'ultrafiltration et la microfiltration. Elles sont constituées d'une ou plusieurs couches percées de trous minuscules (0,1 à 10 µm) ; elles sont faites de matières organiques ou minérales : cellulose, polyacrylonitrile, polysulfone, carbone, zircone. Les membranes traversées par solubilité (dialyse, perméation) sont des films polymériques.

Les membranes d'électrodialyses sont constituées de films de polymères (polystyrène, polypropylène) fonctionnalisés par action chimique ou par greffage sous rayonnement. Les fonctions fixées peuvent être des anions ( $\text{SO}_3^-$ ) des cations ( $\text{NH}_4^+$ ) ou des complexes (éthylène-diamine).

L'élaboration des membranes séparatrices est devenue l'objet d'une industrie.

Leurs applications industrielles sont nombreuses : commencées avec le dessalement de l'eau de mer, elles concernent maintenant la concentration des jus de fruits (tomate, raisin, orange), les séparations des constituants du lactosérum, des protéines du blanc d'œuf, la désalcoolisation des boissons alcoolisées, la séparation de l'alcool en vue de son application comme solvant ou carburant.

La production d'électricité peut utiliser avec profit les membranes à la place des résines échangeuses d'ions pour la fabrication d'eau déminéralisée et peut s'envisager pour la décontamination continue des circuits primaire et secondaire des réacteurs à eau pressurisée.

Comme nous l'avons vu précédemment, selon leurs fonctions, on peut distinguer les membranes à trous, les membranes perméables par dissolution et les membranes fonctionnalisées. Les premières utilisant un phénomène physique et les dernières un phénomène électrochimique.

Or, les recherches récentes montrent que cette distinction est beaucoup trop arbitraire. Par exemple, la recherche des conditions optimales de fonctionnement d'une résine à trous conduit à éviter le colmatage. En ultrafiltration, l'emploi d'une résine comportant des charges de même signe que celle du colloïde à filtrer permet à la fois d'augmenter le débit et la sélectivité. L'utilisation de membranes fonctionnalisées permet aussi de meilleures propriétés de sélectivité en pervaporation.

Enfin, l'utilisation de membranes à seuil de coupure suffisamment petit permet la production d'eau stérile pour les besoins hospitaliers ou ceux de l'industrie alimentaire et de l'industrie pharmaceutique.

Les industries électriques, celle de la production d'électricité comme celle de la construction des machines et celle des appareils d'utilisation, sont un débouché considérable pour les produits de la chimie, beaucoup plus important que celui de l'électronique dont on parle bien davantage. Il est vrai que les deux domaines ont une frontière. Les supraconducteurs en seront sans doute l'illustration.

## Fiches catalyse

A l'intérieur de la division "Catalyse", *L'Actualité Chimique* a commencé en 1987 la publication d'un ensemble de fiches qui, dans une forme claire et concise, font le point sur les divers aspects des phénomènes catalytiques et sur leurs applications industrielles.

A ce jour, 20 fiches sont parues :

1. Clusters hétérométalliques.
2. Les zéolithes et tamis moléculaires synthétiques.
3. La désulfuration des fractions pétrolières : l'HDS.
4. Synthèse industrielle de l'acide acétique par carbonylation du méthanol.
5. Les procédés Dimersol et Alphabutol.
6. La carbonylation de l'acétate de méthyle.
7. Les zéolithes naturelles.
8. Procédé et catalyse Claus.
9. Le craquage catalytique en lit fluide.
10. Époxydation des oléfines par hydroperoxydes d'alkyle.
11. Traitement catalytique des gaz d'échappement.
12. Supports en alumine - procédés de fabrication.
13. Ligands et complexes.
14. Ligands et catalyse.
15. Catalyse Ziegler-Natta.
16. Texture et structure des catalyseurs par l'image.
17. Microscopie analytique (composition des catalyseurs à l'échelle nanométrique).
18. Les mesures de surface et de porosité.
19. La réduction catalytique sélective des oxydes d'azote.
20. Synthèse de l'acrylonitrile.

Deux nouvelles fiches paraissent dans ce numéro de *L'Actualité Chimique* :

21. Synthèse de l'acétate de vinyle monomère.
22. Addition de composés à méthylène actif sur des diènes conjugués.

Ces fiches sont disponibles à la Société Française de Chimie au prix unitaire de 20 F TTC.



## La formation, l'emploi des physico-chimistes en RFA \*

Docteur Heinz Behret Perspectives pour 1993

La formation universitaire des chimistes en RFA présente des caractéristiques spécifiques qui seront tout d'abord rappelées brièvement ; seront examinées ensuite les perspectives d'emploi dans les aspects suivants :

- les conditions de l'emploi et du travail d'un physico-chimiste,
- la sécurité du travail d'un chimiste,
- le marché de l'emploi des femmes chimistes.

En 1988, 1 400 chimistes ont terminé leurs études qui ont été sanctionnées par le titre de "Diplom-Chemiker". Cependant, il est important de noter que 90 % d'entre eux ont prolongé leur scolarité en entreprenant une thèse de doctorat (Dr rer. nat ou Dr-Ing.).

44 établissements d'enseignement supérieur sont habilités, en RFA, à délivrer les titres de "Diplom-Chemiker" et de "Doktor". Ces établissements (répertoriés sur le *tableau I*) sont de quatre types : U = Universität, TU = Technische Universität, TH = Technische Hochschule, GH = Gesamthochschule. Il faut souligner que la scolarité, spécialement pour les formations techniques, est particulièrement longue en Allemagne. En effet, l'entrée dans la vie scolaire se situe à l'âge de six ou sept ans, mais le baccalauréat n'est obtenu qu'après treize ans, à l'âge de dix-neuf ou vingt ans. Ensuite, il faut en moyenne 6,5 années supplémentaires pour obtenir le titre de "Diplom-Chemiker" et encore trois (ou 3,5) années supplémentaires pour le doctorat. Cette situation est, depuis longtemps, dénoncée en Allemagne comme absurde, mais malheureusement, jusqu'à présent, les efforts entrepris pour réduire cette durée n'ont pas eu de succès. On a même observé, au cours des cinq dernières années, une légère augmentation des durées moyennes d'obtention des diplômes cités ci-dessus. La conséquence la plus évidente en est que, lorsque les jeunes docteurs chimistes allemands commencent à chercher un emploi, leurs jeunes collègues chimistes français ont déjà plusieurs années d'activité professionnelle derrière eux. La question se pose de savoir si la qualification supérieure du doctorat en vaut véritablement la peine en Allemagne.

Si l'on admet que les qualités requises dans l'exercice professionnel de la chimie sont avant tout l'initiative dans le travail scienti-

fique et le fondement correct du jugement, il est certain qu'un travail de recherche tel que la thèse de doctorat est le mieux à même de prouver que le jeune ingénieur dispose effectivement de ces qualités. A cet argument objectif, il faut ajouter un autre

TABLEAU I. - *Etablissements délivrant les titres de "Diplom-Chemiker et de "Doktor"*

TH	Aachen	U	Karlsruhe
U	Bayreuth	GH	Kassel
FU	Berlin	U	Kiel
TU	Berlin	U	Köln
U	Bielefeld	U	Konstanz
U	Bochum	U	Mainz
U	Bonn	U	Marburg
TU	Braunschweig	TU	München
U	Bremen	U	München
TU	Clausthal	U	Münster
TH	Darmstadt	U	Oldenburg
U	Dortmund	U	Osnabrück
UGH	Duisburg	UGH	Paderborn
U	Düsseldorf	U	Regensburg
U	Erlangen-Nürnberg	U	Saarbrücken
UGH	Essen	UGH	Siegen
U	Frankfurt am Main	U	Stuttgart
U	Freiburg i. Br.	U	Tübingen
U	Gießen	U	Ulm
U	Göttingen	U	Würzburg
U	Hamburg	UGH	Wuppertal
U	Hannover		
U	Heidelberg		
U	Kaiserslautern		

U = Universität ; TU = Technische Universität ;  
TH = Technische Hochschule ; GH = Gesamthochschule.

TABLEAU II. - *Equivalence des degrés universitaires*

	France	Rép. Féd. d'Allemagne
Qualification (minimum) Cat. A	Maître ès Sciences	Diplom-Chemiker (Dipl.-Chem.) Diplom-Ingenieur (Dipl.-Ing.) staatl. geprüfter Lebensmittelchemiker
Qualification supérieure (Cat. A)	Diplôme d'Etudes Supérieures Spécialisées (D.E.S.S.) Diplôme d'Etudes Approfondies (D.E.A.) Ingénieur (reconnu par la Commission des Titres) Docteur de 3 <sup>e</sup> cycle Docteur Ingénieur Docteur ès Sciences	Doktor (Dr. rer. nat.) Doktor (Dr.-Ing.)

(Lit. : ECCC, London 04.88).

argument de fait qui veut que, dans la situation actuelle des mentalités en RFA, sans doctorat, les perspectives de trouver un emploi dans l'industrie sont minimales, ou du moins, réduites.

Par ailleurs, la question est souvent posée de l'utilité d'acquérir une spécialisation dans une deuxième discipline. Il est certain que la recherche, de plus en plus interdisciplinaire, apprécierait des chimistes qui seraient capables d'étudier une deuxième matière sans perdre trop de temps. La conséquence certaine d'un tel choix sera, en tout cas, le prolongement des études avec, comme conséquence, de se trouver à la sortie en concurrence avec d'autres candidats beaucoup plus jeunes. Ce genre de décision est certainement difficile à prendre et il est prudent, pour ce genre d'affaires, de demander le conseil non seulement de professeurs mais, également, de chimistes déjà engagés dans l'industrie.

Depuis quelques années, l'équivalence des degrés universitaires ou, plus exactement, la qualification professionnelle, est réglée au plan de la Communauté européenne. Ces règles ont été fixées par l'European Community Chemistry Committee à Londres (*tableau II*).

L'acceptation de ces équivalences ne pouvait en elle-même changer la situation actuelle qui ne voit qu'un très petit nombre de chimistes français travaillant en Allemagne. En vérité, lorsque l'on consulte les grandes entreprises chimiques allemandes qui embauchent des chimistes étrangers qualifiés, il apparaît avant toute autre chose que ceux-ci doivent avoir de bonnes connaissances de l'allemand et de l'anglais.

### Les conditions de l'emploi et du travail d'un physico-chimiste

Ce que je vais dire du cas des physico-chimistes a une portée, je crois, assez générale, mais il est évident que d'autres aspects particuliers pourraient être mis en avant pour d'autres domaines tels que la biochimie, la chimie macromoléculaire, la chimie minérale, etc.

On peut dire, d'une manière générale, que les perspectives offertes par l'industrie aux docteurs en chimie-physique ou aux docteurs ayant de très bonnes connaissances en chimie-physique sont vraiment bonnes et ce, non seulement dans la chimie proprement dite, mais également dans beaucoup d'autres branches industrielles. Les méthodes physiques et mathématiques sont en effet un outil indispensable lorsqu'il s'agit d'obtenir des résultats

quantitatifs sur des substances et des systèmes complexes, sur leurs transformations et leurs réactions.

L'identification des structures internes des solides, de l'organisation de leur surface connaît un essor tout à fait remarquable aussi bien au niveau de la recherche que de celui de la production industrielle. Les industries mécaniques, céramiques, métallurgiques et celles des matières plastiques offrent aujourd'hui de vastes champs d'application à ces techniques que seul le physico-chimiste domine pleinement.

Bien sûr, l'accomplissement de l'ensemble de ces tâches exige des appareils modernes et compliqués, mais il demande avant tout de l'expérience et d'excellentes connaissances en chimie, une intelligence associative et un bagage mathématique convenable.

Les industries électriques et électroniques, métallurgiques, verreries et céramiques offriront, dans la perspective de 1993, les meilleures chances aux physico-chimistes par rapport à d'autres spécialités.

Lorsque l'on interroge les grandes sociétés de stature internationale comme BASF, Bayer ou Hoechst, mais aussi les grandes entreprises plus typiquement "allemandes" telles que Merck, Cassella, Degussa, Heraeus, Henkel, Hüls, Metallgesellschaft, Rutgers, on constate que toutes proposent des profils de carrière analogues et maintenant classiques pour les jeunes chimistes. La plupart d'entre eux débiteront avec les problèmes de la recherche industrielle plus ou moins appliquée dans laquelle ils jouissent d'une certaine liberté ou, disons, d'une liberté relativement grande dans le cadre des buts et des fins qui sont fixés par la stratégie de l'entreprise.

Les chimistes spécialisés, par exemple en chimie organique, se consacrent à la synthèse de substances nouvelles, pharmaceutiques ou macromoléculaires ; ils peuvent encore tenter d'améliorer ou de simplifier la voie de synthèse d'un produit déjà connu, non seulement pour des raisons financières, mais de plus en plus pour des raisons liées aux exigences de l'environnement.

Après quelques années de recherche appliquée, qui trouve parfois son aboutissement dans une production semi-industrielle, les chimistes de l'industrie prennent la responsabilité d'un produit ou d'un secteur de production, puis d'une production complète. Ce que je viens de dire est naturellement valable pour toute la communauté européenne, car les grandes entreprises, depuis des années, ont déjà organisé leur production sur le plan européen.

### La sécurité du travail des chimistes

Les accidents du travail (soumis à déclaration) dans l'industrie chimique allemande sont minutieusement enregistrés par la Berufsgenossenschaft (BG), qui est, entre autres, une association préventive des accidents du travail. L'évolution de la fréquence des accidents pour 1 000 employés est reportée sur la *figure 1*. Cette figure rappelle une situation que l'on observe

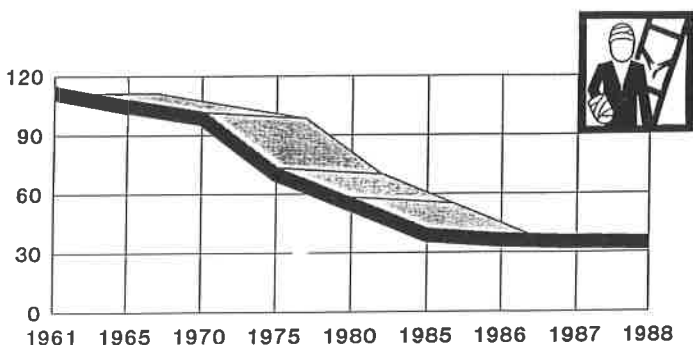


FIGURE 1. - *Accidents de travail 1961-1988, par mille employés.*

d'ailleurs dans tous les grands pays industrialisés, à savoir une réduction remarquable du taux de fréquence au cours de ces trente dernières années. Il faut ajouter également que ce taux actuel est très inférieur à celui de presque toutes les autres branches de l'activité industrielle. On peut noter, enfin, que la plupart de ces accidents sont liés à des problèmes de transport et pas typiquement à un danger de nature "chimique".

## Le marché de l'emploi des femmes chimistes

Si j'aborde maintenant ce sujet, ce n'est pas parce que tout le monde parle d'émancipation, mais simplement parce que les perspectives d'emploi des femmes chimistes sont aujourd'hui bonnes.

Je dois tout d'abord rappeler qu'entre 1970 et 1975, on a observé une augmentation brutale de la proportion d'étudiantes qui entreprenaient leurs études de chimie, et, depuis dix ans, leur proportion se maintient à peu près au niveau actuellement observé de 33 %.

Selon la durée des études, le nombre des femmes qui obtenaient le diplôme ou qui présentaient une thèse de doctorat augmentait dans la même mesure quelques années plus tard. Le graphique de la figure 2 illustre clairement l'évolution de cette situation.

Cependant, la répartition de l'emploi des femmes dans les différents domaines professionnels ne correspond pas à celle de leurs collègues masculins ; le nombre de femmes embauchées dans l'industrie chimique ne reflète pas la proportion observée au niveau des étudiants, et ceci en dépit de l'affirmation répétée que les femmes chimistes sont toujours les bienvenues.

Cependant, lorsque l'on questionne les services du personnel des grandes entreprises, on apprend que le pourcentage des femmes qui postulent à un emploi dans ces entreprises est très inférieur au pourcentage de celles qui ont effectivement achevé leurs études dans la même période.

Je voudrais faire remarquer que lorsqu'il n'y a pas de frein psychologique, les femmes chimistes se retrouvent en grand nombre dans certaines activités : pour ne pas parler du domaine classique de la documentation, je signalerai simplement qu'en Allemagne, les Lebensmittelchemiker, c'est-à-dire les chimistes qui travaillent dans les industries et les administrations publiques du secteur agro-alimentaire, sont traditionnellement composés à peu près de 55 % de femmes chimistes et seulement de 45 % de collègues masculins, proportion qui s'est maintenue à peu près stable au cours de ces vingt dernières années.

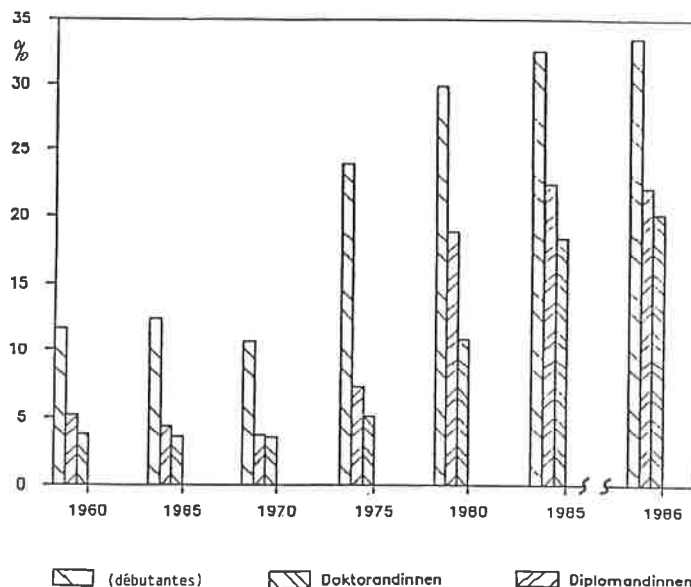


FIGURE 2. – Pourcentage des étudiantes en chimie (RFA).

En terminant, je voudrais revenir sur les perspectives pour 1993. Les résultats de l'industrie chimique en France ont été excellents l'an dernier puisque sa croissance en volume a été d'environ 9 %. Plus encore, la progression des investissements de 11 % est remarquable. On peut donc dire que les perspectives pour les chimistes français sont bonnes et que, à partir de 1993, elles seront identiques à celles de leurs collègues allemands. Aujourd'hui, on peut dire qu'il y a un domaine pour lequel les chimistes français sont en meilleure position : en Allemagne, les restrictions d'ordre légal sont beaucoup plus rigides qu'en France, lorsqu'il s'agit de lancer un nouveau produit sur le marché. Une loi fédérale (BImSch) permet à une personne quelconque de s'opposer au lancement d'un nouveau produit. Il en résulte une multiplication des procédures légales dont on peut se demander si elles ne seront pas à terme dissuasives quant au développement de la recherche en général.

Quoi qu'il en soit, il est évident que nous devons désormais porter sur la chimie un regard qui soit moins "français" ou moins "allemand", qu'"européen".

## INFORMATIONS GÉNÉRALES

### L'industrie chimique en France : 1989, une année encore remarquable

Avec une production en volume de 6 % supérieure à celle de 1988, laquelle avait elle-même dépassé de 6,8 % le volume de 1987, la chimie française continue à afficher globalement une belle efficacité et une bonne santé.

Efficacité puisque, comme en 1988, la chimie est encore en avance sur l'ensemble de la production industrielle (+ 4 %) et davantage encore sur celui de la production intérieure brute nationale.

Cette efficacité continue de se concrétiser dans la bonne tenue de nos échanges extérieurs (tableau 1) puisque ceux-ci devraient encore dégager un excédent de l'ordre de 22 milliards, proche de celui de 1988. Ceci est d'autant remarquable que, on le sait, l'industrie dans son ensemble a, par ailleurs, vu son résultat global plonger de - 40 à - 60 milliards de francs.

Tout ceci a été acquis dans un conjoncture financière satisfaisante, puisque l'Union des Industries Chimiques estime à 350 milliards le chiffre d'affaires des industries adhérentes en 1989. Ce chiffre est en progression de 10 % sur l'année précédente, 4 % sont imputables aux prix. La conjoncture soutenue, sauf en fin de période et pour certains polymères en particulier, a permis, dans l'ensemble, de compenser largement la dérive inflationniste.

Pour la première fois, l'UIC a procédé à une estimation globale de la marge brute d'auto-financement dégagée par la branche. Elle évalue celle-ci à 30 GF. Ceci a permis aux investissements industriels de faire un nouveau bon en avant, ceux-ci progressant de 18 % en volume par rapport à 1988 pour atteindre le niveau record de 21 GF. Ces chiffres montrent que 1989, contrairement à des

prévisions pessimistes, a permis à la chimie française de poursuivre l'amélioration de ses structures financières et industrielles, puisqu'elle a pu tout à la fois réduire son endettement et améliorer largement son outil productif, d'autant plus que la part des investissements affectés à des augmentations de capacité ou aux lancements de fabrications nouvelles s'est élevée l'année dernière à 50 %.

Tous les secteurs n'ont pas connu exactement la même évolution et, c'est quasiment une tradition maintenant, on a noté un léger recul de la production des engrais, ce qui fait que la chimie minérale dans son ensemble n'a progressé que de 2 %. La chimie organique elle-même n'a pas dépassé 3 % en volume ; et les matières plastiques, progressant de 5 % en volume au niveau de la production, ont vu le solde de leurs échanges extérieurs se dégrader quelque peu, contrairement à la tendance des années passées.

C'est donc à nouveau du côté de la parachimie qu'il faut se tourner pour trouver les chiffres les plus spectaculaires sous-tendant la croissance de nos industries chimiques.

En effet, si, en 1988, la parachimie représentait 170 des 317 milliards de chiffre d'affaires des industries chimiques, cette année la parachimie devrait compter pour 190 des 350 GF déjà cités.

A l'intérieur de cet ensemble, à tout seigneur tout honneur, la pharmacie conforte sa position de leader, croissant de 74 GF à 95 GF environ l'an dernier. Plus spectaculaire encore a été la progression de 13,5 % en chiffre d'affaires de l'ensemble des parfums et cosmétiques, qui a ainsi atteint les 40 milliards. Dans un marché difficile, les produits sanitai-

res ont bien tiré leur épingle du jeu, progressant de 7 % en volume. Il n'est pas jusqu'aux peintures - dont les gains sont traditionnellement modestes -, qui n'aient pas marqué elles aussi une avance importante : + 8 % sur 1988.

Profitant de sa traditionnelle présentation de l'Union, Jean-Claude Achille, son président, a analysé quelques uns des grands facteurs qui marqueront à n'en pas douter l'évolution de notre chimie pour la dizaine d'années qui reste à courir dans ce siècle. Sans aborder les aspects strictement technologiques, voire scientifiques, qui sous-tendent cependant fondamentalement l'activité, c'est essentiellement d'un point de vue économique (fig. 1) qu'il a analysé le fonctionnement international de l'industrie chimique française. Il faut tout d'abord rappeler que si, depuis 10 ans, la France a vu, pour l'ensemble de ses exportations, sa part dans le commerce international régresser d'environ deux points, en revanche, l'industrie chimique française a réussi à maintenir sa position autour de 10 % de l'ensemble des exportations chimiques totales de la zone de l'OCDE (fig. 2), qui regroupe, faut-il le rappeler, l'essentiel des grands pays industrialisés de l'ensemble du monde. On peut également remarquer que souvent les excellents résultats à l'exportation de notre chimie ne sont obtenus que grâce aux PVD. Ceci est vrai et on peut remarquer (fig. 3) que nos échanges étaient, au cours des neuf premiers mois de 1989, à peu près équilibrés avec l'ensemble Europe-USA-Japon, l'essentiel de l'excédent provenant du «reste du monde». Cependant, si l'on examine l'évolution de la ventilation des exportations par zone entre 1980 et 1989, le phénomène essentiel est bien un basculement de 6 points environ des PVD en direction des pays de l'OCDE, et en particulier une amélioration de la part de nos exportations en direction de l'Amérique du Nord et du Japon. En outre, il faut souligner que, tandis que notre production intérieure croissait de près de 40 % en volume au cours de la même période, nos exportations progressaient de leur côté de 64 %.

Cependant, le phénomène le plus important observé à la fin de la présente décennie ne concerne pas le développement de nos exportations proprement dites mais celui des activités de la chimie française implantée à l'étranger.

Une enquête, réalisée par l'UIC auprès de 8 grands groupes, fait apparaître qu'en 1980 la production sur le sol français représentait à peu près 70 % de l'activité, et la production dans les autres pays 30 %.

En 1988, la France représentait 60 % et les autres pays 40 %. On peut noter que l'an dernier, dans le cas de Rhône-Poulenc, les chiffres d'affaires se répartissaient presque

Tableau 1.- Structure des échanges de produits chimiques de la France en 1989.

	A l'exportation		A l'importation	
	1984	9 mois 1989	1984	9 mois 1989
Produits de base	36,5 %	33,3 %	49,5 %	44,2 %
Pharmacie-Cosmétiques	20,4 %	23,6 %	5,3 %	8,9 %
Autres p. parachimie	9,1 %	8,3 %	12,2 %	13,0 %
Matières plastiques	14,7 %	16,4 %	14,8 %	17,5 %
Caoutchoucs synthétiques	4,0 %	2,7 %	1,9 %	1,7 %
Autres produits	15,3 %	15,7 %	15,7 %	14,6 %
	100 %	100 %	100 %	100 %

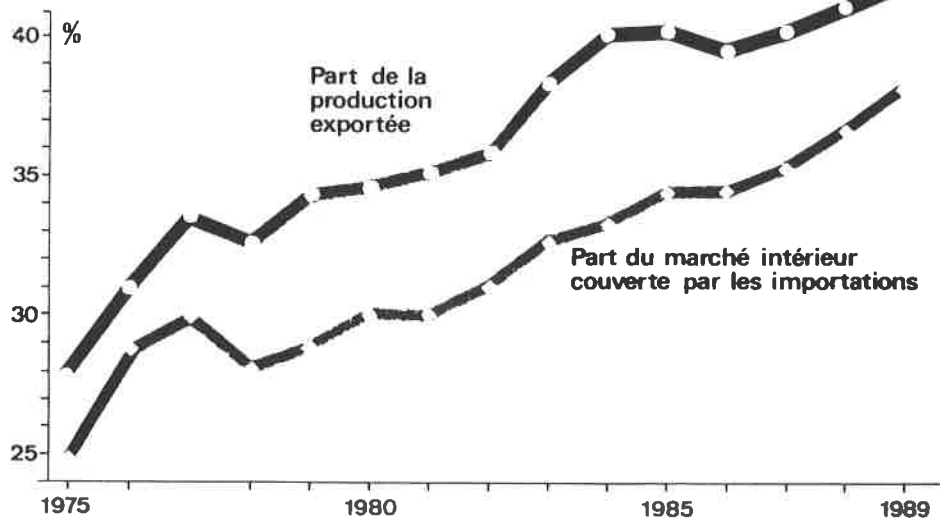


Fig. 1.- L'industrie chimique française : taux d'exportation, taux d'importation (1975-1989).

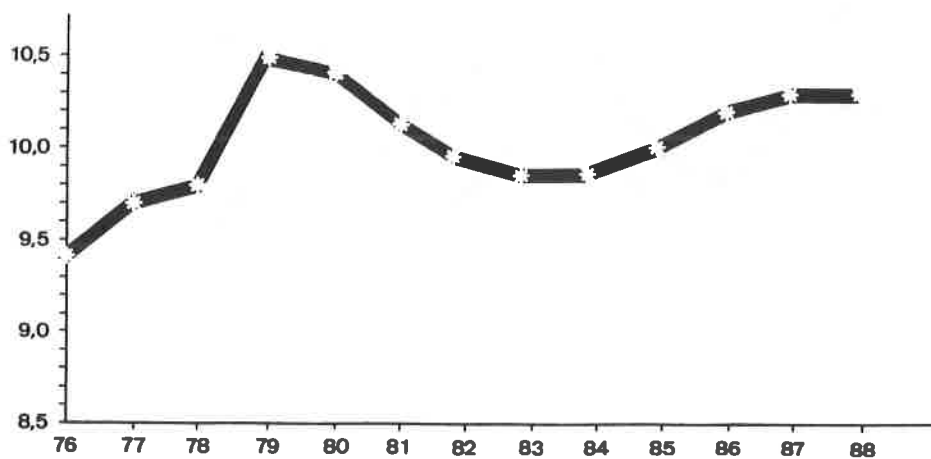


Fig. 2.- Part des exportations chimiques de la France dans les exportations totales de l'OCDE, en dollars.

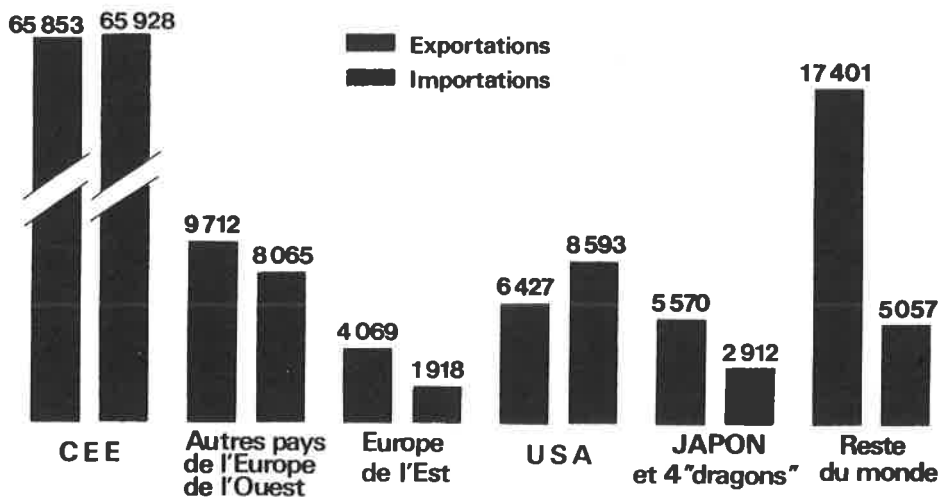


Fig. 3 - Échanges extérieurs de la chimie française par zones géographiques, 9 mois 1989 (en millions de francs). Evolution en volume (1980 = 100).

par moitié entre la production française et la production extérieure, la production sur le sol national étant elle-même à son tour à peu

près exportée pour moitié. C'est un phénomène général pour les grandes entreprises chimiques européennes et les ratios atteints

CENTRE NATIONAL  
DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE



**CNRSFormation**

au service de l'Entreprise

**Initiation aux méthodes de spectroscopie laser : applications aux matériaux biologiques et à la détection de traces**

**ORSAY**

du 17 au 21 septembre 1990  
sous la direction de M. Gaillard  
droits d'inscription : 6000 F

**Spectrométrie d'absorption atomique dans les flammes et les fours**

**Initiation**

**BONDY**

du 8 au 12 octobre 1990  
sous la direction de M. Pinta  
droits d'inscription : 4000 F

**Analyse quantitative de gaz par spectrométrie de masse**

**LYON - VILLEURBANNE**

du 1er au 5 octobre 1990  
sous la direction de D. BIANCHI  
droits d'inscription : 6000 F

**RMN haute résolution homo et hétéronucléaire : méthodes multimpulsionnelles et 2D**

**STRASBOURG**

du 24 au 28 septembre 1990  
sous la direction de J.P. Kintzinger  
droits d'inscription : 5700 F

Renseignements, programmes et inscriptions

**CNRSFormation**

1 place Aristide Briand  
92195 MEUDON CEDEX  
Téléphone : (1) 45.34.99.42  
Télécopie : (1) 46.26.28.49

aujourd'hui par Rhône-Poulenc étaient déjà ceux des grandes entreprises allemandes au milieu des années 80.

Pour aboutir à ces résultats, il a fallu que la chimie française se décide à son tour, bien des années après les chimies allemande ou anglaise, à se lancer dans d'importantes opérations d'actifs industriels (fig. 4). Ainsi les achats, qui n'avaient jamais dépassés quelques centaines de millions de francs annuels jusqu'en 1985, ont brusquement bondi à 12 milliards de francs en 1986, 5 en 1987 et, après un creux à 1,7 en 1988, ont atteint le record historique de 23 milliards de francs l'année dernière. Il faut souligner que ces acquisitions ont été réalisées pour l'essentiel en chimie fine, parachimie et pharmacie et, principalement, aux Etats-Unis.

Evidemment, l'essentiel de ces opérations a été réalisé par nos leaders et ils s'inscrivent donc dans le vaste mouvement de concentration et de restructuration des portefeuilles qui touchent aujourd'hui l'ensemble de la chimie mondiale.

Un autre chapitre, évidemment tout à fait d'actualité immédiate celui-là, concerne les perspectives des relations que notre chimie pourra établir avec l'ensemble des pays de l'Est (fig. 5).

Nos échanges avec le Comecon se sont caractérisés, au cours des années 1980, essentiellement par deux choses :

- nous sommes le second pays de l'OCDE pour l'importance de nos échanges, aussi bien à l'importation qu'à l'exportation. Nous sommes cependant largement devancés par la RFA, qui a toujours été le premier exportateur et qui, de second importateur après nous en 1980, est devenu aujourd'hui premier devant nous ;

- seule des pays de l'OCDE, la France a eu, au cours de ces dernières années, une politique d'échange nettement régressionniste puisque les flux se sont réduits entre 1980 et 1987 de quelques 30 % dans chaque sens, alors qu'ils connaissent en général des croissances non négligeables chez nos partenaires. Ce recul de la France, que l'UIC dit corollaire de l'effort délibéré d'accroître nos échanges avec les PVD au cours de la même période, a fait que globalement les échanges avec les grands pays industrialisés occidentaux et le Comecon ont pratiquement stagné en dollar courant, il faut le souligner, les importations se situant autour de 6,3 G\$ et leurs exportations n'atteignant pas la moitié de ce chiffre, autour de 2,3 G\$.

L'UIC rappelle que, actuellement, la part des pays de l'Est dans la production chimique mondiale ne doit guère dépasser 15 % en volume. Encore ces estimations sont-elles très difficiles puisqu'il n'existe pas de statistiques comparables en monnaie concernant les chiffres d'affaires, les valeurs ajoutées, encore moins les investissements ou les dépenses de recherche, évidemment. On est donc obligé de se contenter de quelques statistiques très générales concernant l'acide sulfurique, l'éthylène, les engrais azotés ce qui, à la fiabilité de fonctionnement des unités près, peut être comparé à la situation de nos pays occidentaux, mais ne va tout de même pas très loin. Dès que l'on aborde les grands intermédiaires, on est complètement démuné et on sait bien que réunir dans un ensemble

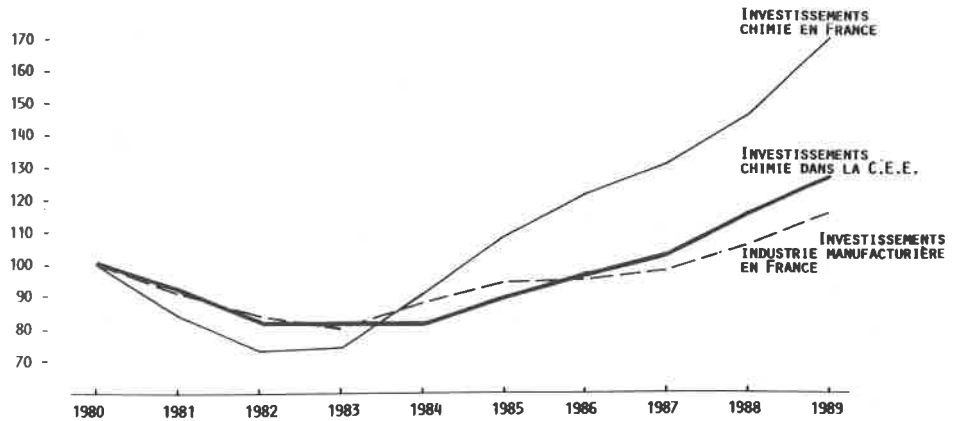


Fig. 4 - Dépenses d'investissement industrie chimie et industrie manufacturière.

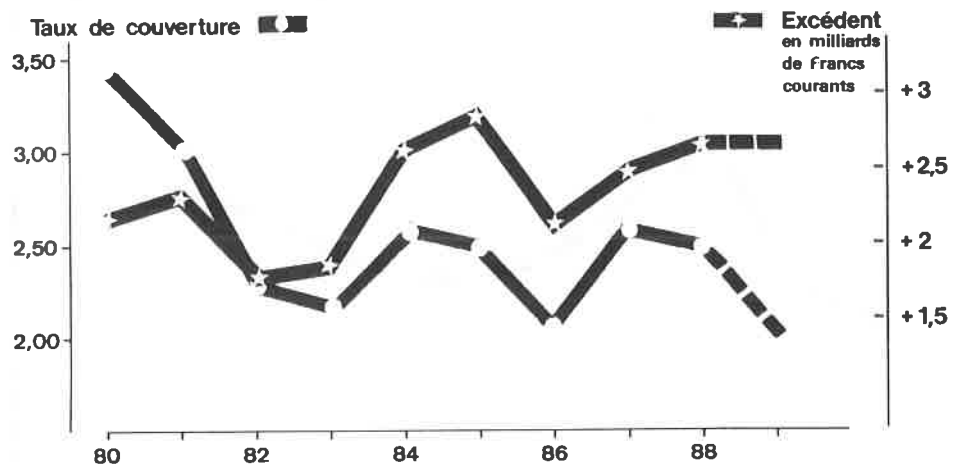


Fig. 5 - Évolution de la balance des échanges de produits chimiques française avec les pays de l'Est, entre 1980 et 1989, (estimations).

indifférencié « toutes les matières plastiques artificielles et synthétiques », cela ne veut pas dire grand chose ou, plus vraisemblablement, c'est une façon de cacher un retard technologique évident qu'il n'est jamais très agréable de mettre au grand jour.

En dehors de l'URSS, dont les tonnages de production annoncés en éthylène et en matières plastiques sont un peu supérieurs à ceux de la France, les autres membres du Comecon n'ont que des chimies relativement peu développées. La RDA, qui englobait, il ne faut pas l'oublier, quelques fleurons de l'IG Farben (comme Leuna et Pisteritz), en est encore restée jusqu'ici à la carbochimie fondée sur les lignites.

L'abandon de cette activité « pour des raisons écologiques » traduit peut-être un début de prise de conscience dans un domaine que les visiteurs occidentaux, ces dernières années, n'avaient pas manqué d'observer comme n'étant pas prioritaire. La Hongrie, avec une compétence traditionnelle en chimie, ce pourrait être à l'avenir un atout intéressant pour d'éventuels accords avec des sociétés occidentales (cela lui permettait surtout jusqu'à présent de reproduire tranquillement certaines molécules actives occidentales sans se préoccuper de protection industrielle).

Qu'il s'agisse de la conception, de la conduite et de l'entretien des installations industrielles de production, qu'il s'agisse de la recherche, qu'il s'agisse de l'adaptation commerciale aux marchés, des méthodes de gestion des entreprises en général et de la coordination économique de l'ensemble, on connaît peu de choses de la situation exacte au sein du Comecon. Cependant, l'opinion prévaut que nous sommes aujourd'hui en face d'un ensemble économique et industriel qui devra connaître de profondes mutations pour pouvoir fonctionner de manière cohérente avec le nôtre.

L'UIC souligne, néanmoins, que les choses peuvent aller assez vite surtout si certains pays (on se doute lesquels) décident d'apporter rapidement et massivement leurs capitaux et leur savoir-faire, dans des conditions juridiques acceptables, dans ces pays. L'UIC fait également remarquer que, hors l'URSS, l'ensemble du Comecon ne représente qu'une centaine de millions d'habitants dont le pouvoir d'achat équivaut à celui d'une trentaine de millions d'habitants de la CEE. C'est peu aujourd'hui, mais si une coopération et des échanges s'établissent dans le calme, alors, ce pourrait être pour la chimie européenne, un des éléments majeurs pour la décennie qui vient.



## Une nouvelle organisation pour Rhône Poulenc

Rhône-Poulenc vient de mettre en place une nouvelle organisation reposant sur cinq secteurs (dont deux sont inchangés, la Santé et l'Agrochimie) :

- Intermédiaires organiques et minéraux,
- Spécialités chimiques,
- Fibres et polymères,
- Santé,
- Agrochimie.

M. Philippe Tripart (R-P Chimie de base) devient responsable du secteur Intermédiaires organiques et minéraux. Il est assisté de M. François Guinot (R-P Chimie minérale fine).

MM. Michel de Rosen (R-P Fibres) et Bertrand Louvet (R-P Spécialités chimiques) restent à la tête respectivement des secteurs Fibres et polymères et Spécialités chimiques.

Cette réorganisation s'explique par l'objectif principal de la direction de responsabiliser les équipes opérationnelles et de rééquilibrer les secteurs stratégiques après les dernières acquisitions. Les décisions pourront ainsi prendre en compte plus facilement les positions amont et aval. Le groupe est ainsi doté, depuis le 2 avril, d'une structure plus décentralisée en constituant des ensembles permettant une gestion plus efficace et une meilleure exploitation des synergies industrielles, logistiques, de marketing et de R & D.

La politique à dix ans et la rentabilité d'un domaine particulier continueront à se juger au niveau des SBU (Single business units). Il existe 57 de ces unités.

## Le molybdène et le tungstène pourront-ils se substituer au platine et au rhodium ?

Dans une note parue aux *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, série II, du 15 mars, Marc Ledoux, Cuong Pham-Huu, Sophie Marin, Michel Weibel et Jean Guille ont présenté un certain nombre de résultats intéressants obtenus au Laboratoire de catalyse de l'Université Louis Pasteur à Strasbourg, concernant l'utilisation de Mo et W en remplacement du platine dans certains systèmes catalytiques.

L'idée n'est pas nouvelle et les auteurs rappellent que, depuis une vingtaine d'années, de nombreuses équipes, à la suite de celle dirigée par Boudart aux USA, avaient étudié la possibilité d'utiliser les carbures du groupe 6 à la place des métaux de la mine du platine dans la composition d'un certain nombre de catalyseurs, l'idée sous-jacente étant que la présence d'atomes de carbone dans le réseau de ces métaux en déforme légèrement la

### Les cinq secteurs de R-P

Le secteur *Intermédiaires organiques et minéraux* (21 GF de chiffre d'affaires estimé 1990 - 21000 personnes) regroupe les activités des actuelles divisions Minérale fine et Chimie de base, moins les intermédiaires pour fibres, plastiques et polymères.

Le regroupement de cet ensemble vise à rapprocher des activités de mêmes caractéristiques en terme de métiers industriels ou d'approche commerciale.

Le secteur *Spécialités chimiques* (17 GF de CA estimé 1990 - 11 000 personnes) regroupe les activités de l'actuelle division Spécialités chimiques renforcée des récentes acquisitions (RTZ, GAF-SSC, Miranol, Marschall Dairy Products).

Le secteur *Fibres et polymères* (16 GF de CA estimé 1990 - 18000 personnes) regroupe les activités de l'actuel secteur Fibres, les intermédiaires fibres, plastiques et polymères, les Plastiques techniques et les Films.

Il rassemble ainsi l'ensemble des chaînes polyamide et polyester depuis les intermédiaires utilisés dans la production des polymères jusqu'aux matériaux issus de leur transformation en fibres, films et plastiques techniques.

Ces activités se caractérisent par une forte approche marché avec un effort de R & D et d'application soutenu.

Le secteur *Santé* (17,8 GF en 1989 - 23000 personnes) exerce son métier en santé humaine et animale.

Le secteur *Agrochimie* (10,5 GF en 1989 - 8000 personnes) couvre la protection des cultures, les technologies des semences, les jardins et les espaces verts.

structure électronique, rapprochant celle-ci du platine.

Pour obtenir des résultats satisfaisants, le problème est d'obtenir des carbures de grande surface spécifique, celle-ci étant par ailleurs débarrassée des oxydes superficiels qui se forment dès que ces produits sont mis à l'air.

Pour obtenir une grande surface spécifique, les auteurs procèdent par déposition en phase vapeur, sous pression réduite et à une température de 1200 °C de l'oxyde métallique sur du charbon actif à grande surface spécifique (de l'ordre de 1200 m<sup>2</sup> par gramme), les carbures Mo<sub>2</sub>C et WO<sub>2</sub>C se forment avec dégagement de CO. Si les surfaces spécifiques sont réduites au cours de cette opération, elles s'élevaient encore néanmoins à plusieurs centaines de mètres carrés par gramme.

Pour réaliser la destruction des traces d'oxyde en surface des carbures obtenus, les auteurs procèdent à leur réduction en présence de traces de platine (inférieur à 500 ppm).

L'activité catalytique des carbures obtenus a été étudiée sur la réaction de réformage de l'hexane. On sait en effet que le réformage au platine de l'essence de distillation directe du pétrole, riche en alcanes linéaires, permet de produire de grandes quantités d'hydrocarbures aromatiques, indispensables pour la production des carburants à haut indice d'octane. Les résultats qui ont été obtenus avec des carbures de molybdène et de tungstène de surfaces spécifiques comprises entre 200 et 400 m<sup>2</sup> par gramme, activées ou non par environ 500 ppm de platine, conduisent aux résultats suivants :

- les traces de platine ne présentent aucune activité catalytique propre détectable, ceci étant montré par les sélectivités complètement différentes de celles que l'on observe avec les catalyseurs classiques au platine déposé sur alumine.

Si le platine n'a pas d'activité catalytique proprement dite, en revanche sa présence en traces permet de multiplier l'activité catalytique des carbures par 5 ou 10 par rapport aux carbures purs.

Il faut cependant remarquer que l'action de ces carbures s'accompagne d'un très fort craquage avec production d'hydrocarbures légers moins intéressants.

Le développement actuellement en cours de l'emploi des pots catalytiques pour les automobiles dans l'ensemble des pays industrialisés rendait évidemment très attrayant l'essai de ces catalyseurs pour ce type d'opération. Il semble que les résultats obtenus par les chercheurs soient tout à fait intéressants, aussi bien pour l'oxydation du CO que pour la réduction des NOx. Cependant, ceux-ci reconnaissent que la température minimale de fonctionnement de ces catalyseurs est d'environ 200 °C, supérieure à celle des catalyseurs au platine sur alumine actuellement utilisés. Ceci est un inconvénient grave dans la mesure où l'on sait qu'un des problèmes majeurs de la circulation urbaine est la faiblesse des distances parcourues par trajet ne laissant guère le temps aux catalyseurs d'atteindre des températures convenables de fonctionnement. Sur ce point, les auteurs font cependant remarquer que les catalyseurs conventionnels, sensibles aux risques de surchauffe, sont relativement éloignés des moteurs. Les carbures étant plus résistants de ce point de vue, les masses catalytiques qui les contiendraient pourraient être rapprochées des échappements et être ainsi plus rapidement mises en température, d'autant que leur conductibilité thermique est excellente.

Cependant, il resterait le problème de la sonde lambda qui pilote l'alimentation du moteur laquelle ne peut, sauf erreur, fonctionner à des températures excessivement élevées.

Quoiqu'il en soit, les études poursuivies à Strasbourg sur ce nouveau type de catalyseur paraissent tout à fait prometteuses, en particulier dans la mesure où des essais de durée ont fait apparaître des résultats tout à fait encourageants quant au maintien des activités observées initialement. C'est sans doute là un des points les plus importants qui, s'il se confirme, pourrait bien ouvrir de remarquables perspectives industrielles à ces composés.

**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.

**Inorganic Chemistry**

*D.F. Shriver, P.W. Atkins,  
C.H. Langford*  
Oxford University Press, 1990

Ces trois auteurs appartiennent à trois pays anglophones. Leur objectif est de fournir à leurs universités une méthode d'enseignement de la chimie inorganique. Ce domaine de nos connaissances s'est prodigieusement développé au cours des dernières décennies ; sa croissance s'accélère actuellement. Cette science est interdisciplinaire, le chimiste fait appel aux physiciens pour comprendre la structure et la réactivité des atomes et des molécules.

Il était illusoire de traiter exhaustivement un tel sujet en se fixant une limite de 700 pages. Les auteurs renvoient dès l'introduction au *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*, respectable ouvrage qui occupe plus de dix mètres de rayonnage dans les bibliothèques.

La systématique des éléments fondée sur le tableau périodique est devenu secondaire. On ne porte plus d'attention à l'évolution des réactions, des propriétés des produits formés, des degrés d'oxydation lorsqu'on passe du premier élément d'une colonne à ses homologues supérieurs.

Le choix des auteurs se porte sur les modèles physiques (mécanique quantique et ondulatoire, combinaisons linéaires d'orbitales atomiques, interactions ondes-matière, règles de sélection liées à la symétrie, influence d'un champ magnétique, thermodynamique, etc.). Il y a banalisation des modèles considérés jusqu'à présent comme sujets de pointe.

Douze des dix-neuf chapitres pourraient former un livre de chimie physique. Tous les concepts théoriques actuels sont traités, quelquefois sommairement ; les balbutiements de la symétrie des molécules sont présentés, puis le lecteur est confronté avec

les tables de caractères des groupes de symétrie. Toutefois, les auteurs ont, entretemps, renvoyé le lecteur à divers ouvrages afin de permettre la transition.

Cet ouvrage constitue un excellent résumé de plusieurs livres de chimie physique ; les explications sont toujours claires, semblent suffisantes et convaincantes. Les illustrations fort nombreuses soutiennent l'exposé ; les faits sont consignés sous forme de diagrammes ou de tableaux, ils sont donc absents du texte et semble être la conséquence logique de lois ou de règles empiriques.

L'étudiant aura peut-être des difficultés à assimiler les déductions. Par exemple, p. 291, la liaison hydrogène existe pour chaque atome H situé entre deux atomes d'éléments plus électronégatifs non métalliques. Sur le tableau 9.6 apparaissent en dehors des cas classiques (F, O, N) également S et Cl. Une liaison hydrogène dans H<sub>2</sub>S reprend sa juste valeur si l'on note les énergies de cette liaison par rapport à la liaison covalente. Ces faits corrects rappellent que la chimie joue avec les nuances : la pédagogie ancienne les exagérât en tout ou rien pour les faire correspondre avec les réalités des faits.

La lecture d'un tel livre est passionnante pour un vieux routier de l'enseignement de chimie minérale. Il salue avec reconnaissance les modèles acquis par le passé, souvent avec beaucoup de peine. Il est tout étonné de la clarté des explications qui facilitent l'acquisition de modèles ardu. Mais l'ancien reste médusé de son ignorance des multiples applications de ces modèles. Il doit réviser des faits acquis et noter nombre de faits nouveaux. Par exemple, le petit paragraphe traitant de BN est fort complet. Contrairement à mon opinion, BN type blende n'est pas plus dur que C diamant. La bibliographie de ce livre est excellente.

Ce livre vaut la peine d'être lu par tout enseignant et tout chercheur de chimie inorganique. Pour les étudiants, il contient le fil d'Ariane conduisant à la connaissance.

Il faut reprocher à ce livre de présenter les produits de la chimie sous forme aseptisée : des formules, des dessins, des propriétés physiques intéressantes. Le danger semble absent en chimie inorganique. Citons, par exemple, la p. 382 qui relate la synthèse de l'ion azoture (N<sub>3</sub><sup>-</sup>) basé associée à l'acide azothydrique (HN<sub>3</sub>) de pK<sub>a</sub> = 4,77. Deux lignes plus loin, on lit que les azotures de Pb et de Hg explosent au choc. Mais le caractère doublement dangereux de HN<sub>3</sub> n'est pas mentionné : poison aussi violent que HCN, explosif au choc.

Ce fait n'est pas unique : la nocivité des com-

posés de Be, As Po et de bien d'autres n'est pas indiquée.

Quels que soient les motifs de cette lacune, il faudrait y remédier pour que ce livre obéisse aux règles de la sécurité en chimie.

Raymond Wey

**Structure and Reactivity**

*J.F. Liebman et A.G. Greenberg,*  
VCH Publishers, 1988, 367p.

Le premier chapitre, écrit par P. Politzer et J.S. Murray décrit comment calculer les indices de déviation à la « normalité » pour les liaisons constitutives de molécules contraintes (cyclopropane, cyclobutane, tétraédrane etc.). Ces indices sont ensuite utilisés pour classer les intensités de contraintes dans divers exemples. Cette utilisation est basée sur la proposition que ces indices, combinés aux calculs de potentiel électrostatiques, informent sur les parties de l'espace moléculaire qui devraient être électrophiles et celles qui devraient être nucléophiles.

C.L. Klein et E.D. Stevens font ensuite le point de l'étude expérimentale des densités électroniques et des potentiels électrostatiques au moyen de la mesure en haute résolution des intensités de diffraction X. La difficulté des études expérimentales de ce type croît, au pire, comme le carré du nombre d'atomes de la molécule étudiée, alors que la difficulté des calculs théoriques croît comme la puissance quatrième de ce nombre d'atomes. L'intérêt de l'approche expérimentale est illustré par la description des résultats obtenus sur quelques molécules d'intérêt biologique (opiacées, cancérogènes, neurotransmetteurs), quelques complexes de métaux de transition et de systèmes qui contiennent des liaisons hydrogène. Ce chapitre est bien construit, objectif, et montre combien le domaine est riche de promesses.

D. Crçmer et E. Kraka retournent aux molécules contraintes dans le troisième chapitre. L'objectif de cet excellent chapitre est d'analyser les racines mêmes de la notion de contrainte moléculaire et son évolution dans les différentes modélisations qui ont traité de ce concept. Il n'y a pas moins de dix types de contraintes recensées. Cette notion de contrainte a mobilisé les efforts de brillants esprits depuis Adolf von Baeyer en 1885.

Les propriétés physiques, chimiques et spectrométriques des lactames bicycliques pon-

tées et torsés (twisted) font l'objet du chapitre 4 écrit par A. Greenberg. Y. Mitsuhashi examine ensuite les conséquences des effets polaires sur la stabilité des liaisons carbone-carbone rompues par des processus homolytiques, hétérolytiques ou péricycliques. Le chapitre 6, écrit par T.M. Krygowski, se propose de démontrer que l'on peut calculer les contributions des différentes représentations canoniques à une structure lorsqu'on possède une détermination expérimentale précise de la géométrie de cette molécule. Ce mode de calcul est ensuite appliqué à certains dérivés benzéniques et complexes de transfert de charge. S. Lyer et N. Slogg examinent la chimie moléculaire des explosifs, des combustibles et de la pyrotechnie. La compréhension des mécanismes réactionnels mis en jeu dans ces réactions a considérablement progressé ces dix dernières années; cependant beaucoup reste encore à faire. R. Schultz et A. Schweig terminent cet ouvrage en décrivant comment les techniques d'isolement en matrice et la spectroscopie photoélectronique UV ont permis l'étude de molécules très réactives, telles que le cyclobutadiène, l'*o*-benzène, les xylylènes, les isobenzofulvènes, les silabenzènes ou germa-benzènes.

L'ensemble de l'ouvrage est agréable à lire. Le côté « structure » est plus développé que son côté « réactivité ». Il constitue un très bon ouvrage de référence en chimie organique physique.

M. Chanon

### Analyse : Rings, Clusters and Polymers of Main Group and Transition Elements

sous la direction de H.W. Roesky

Rassemblé sous un titre générique assez vague « Cycles, clusters et polymères d'éléments du groupe principal et de transition », le contenu de l'ouvrage publié sous la direction de H.W. Roesky s'adresse à des communautés très différentes de chimistes.

La partie la plus importante, du moins par sa diversité (8 chapitres), est inorganique et encadre une seconde partie sur des hétérocycles purement organiques (3 chapitres).

Les trois premiers chapitres sont consacrés à l'étude de clusters et de polymères de deux éléments du bloc principal, le bore et le silicium, dont la partie structurale est la plus développée.

Les trois chapitres suivants, délibérément organiques, sont consacrés aux hétérocycliques du germanium, du phosphore et enfin aux azaphospholes. Synthèse mais également réactivité de ces composés avec quelques données caractéristiques de RMN forment un ensemble schématique très dense et complet sur ces trois sujets.

Les chapitres restants traitent des complexes d'éléments de transition ayant un comportement remarquable dans les domaines électrochimique et catalytique :

- Les analogues des complexes carbido, dans

lesquels le carbone est remplacé par un élément des colonnes IV et VI A ainsi que les complexes de phosphinidènes et leurs homologues présentent des propriétés oxydoréductrices particulières.

- Les métallahétérocycles peuvent conduire à des polymères conducteurs et forment pour certains un nouveau type de semi-conducteurs.

- Les clusters enfin terminent cet ensemble. L'exposé ne s'est pas voulu exhaustif mais uniquement critique en faisant ressortir les comportements les plus significatifs de ces composés.

En conclusion, l'approche réalisée dans cet ouvrage couvre à la fois un ensemble de sujets vaste mais disparate. La bibliographie y est abondante et permet aux utilisateurs de cerner l'essentiel des résultats publiés dans un des domaines traités. En revanche, en aucun cas, les quelques données spectroscopiques, structurales, électrochimiques présentées ici ne permettent à ce livre d'en faire un ouvrage de référence suffisant à lui-même.

F. Mathey

### Dictionnaire of Colloid and Surface Science

Paul Becher

Marcel Dekker, New York et Bâle, 1990

Cet ouvrage se propose de présenter de courtes définitions des termes, concepts et unités d'utilisation courante dans le domaine des colloïdes et des surfaces couvrant un champ en croissance rapide tant au plan scientifique qu'en ce qui concerne les utilisations, il donne aussi de brèves références bibliographiques.

L'auteur, Paul Becher, a fondé et dirige une firme connue de consultants à Wilmington (Delaware, USA); ancien élève du Polytechnic Institute de Brooklyn, longtemps dirigé par Herman Mark, il est auteur ou co-auteur de nombreux ouvrages dans le domaine des émulsions et il est responsable (éditeur) de la section « Surfactants et Détergents » (section 46) des Chemical Abstracts.

Tel qu'il est présenté ce livre répond incontestablement à un besoin et il rendra de grands services dans tous les laboratoires ayant à connaître de problèmes liés aux colloïdes.

Les définitions sont cependant souvent trop simples, sinon simplistes, et contiennent parfois des approximations voire des erreurs (par exemple « apolaire » ne devrait pas être défini par des interactions de van der Waals; l'équation de Young qui est donné n'est pas la bonne; les interactions de London ont lieu entre dipôles instantanés et non induits, etc.).

Quelques fautes d'impression (exemple micropore défini par les limites 100-150 nm au lieu de 1 à 1,5...).

On regrette aussi l'absence de références aux normes internationales (IUPAC en particu-

lier) qui, dans ce domaine comme dans d'autres, rendent les plus grands services.

Il faut donc souhaiter que cet ouvrage qui peut être conseillé dans tous les laboratoires de polymères, colloïdes et tensio-actifs fasse l'objet, lors d'une deuxième édition, d'une sérieuse révision.

J.-B. Donnet

### La Détonation des Explosifs Condensés

Roger Cheret

Collection CEA, série scientifique, Masson

Cet ouvrage se propose de montrer l'évolution des connaissances au cours des deux dernières décennies dans un domaine, la détonation, généralement réservé à un cercle restreint de spécialistes représentant néanmoins des disciplines aussi variées que la mécanique, la thermochimie et, depuis peu de temps, la chimie quantique.

Les quatre parties de l'ouvrage, édité en deux volumes, traitent respectivement de :

- La description mécanique et thermodynamique de l'onde de détonation considérée comme un cas particulier d'écoulement réactif initialisé par une onde de choc. Il fait appel à des développements mathématiques élaborés dont les retombées physiques ne seront pas toujours évidentes pour un lecteur non averti.

- L'analyse des mécanismes moléculaires de décomposition explosive part du concept groupement explosophore et présente les processus d'excitation moléculaire et électronique susceptibles de conduire à la rupture de la liaison sous choc.

S'agissant d'un domaine de recherche nouveau et en évolution, les hypothèses sont essentiellement étayées par des résultats de corrélation entre différentes molécules en attendant que les techniques de spectroscopie ultrarapide qui sont présentées aient rempli les espoirs que l'on met en elles.

- La génération de la détonation à partir de points chauds correspondant à des défauts physiques et dont on explique les mécanismes de chauffage par onde de choc. Le couplage des équations de l'écoulement et d'une cinétique de décomposition est ensuite décrit.

- L'inventaire des moyens d'observations et de mesure propres à l'étude des ondes de détonation. Faisant appel à l'optique géométrique et interférométrique, à la radiographie-éclair et à l'électronique rapide, ces techniques sont présentées en vue d'aider l'utilisateur qui appréciera les conseils qui lui sont donnés.

Cette partie traite aussi de la prévision numérique des écoulements réactifs.

On notera qu'un des intérêts de cet ouvrage est la richesse de sa bibliographie bien actualisée.

C. Fauquignon

## Vient de paraître

**Chromatography/Fourier Transform Infrared Spectroscopy and its Applications** (Practical Spectroscopy Series, vol. 10), par Robert White.  
344 p., relié.  
Marcel Dekker, 1990.

**Field Desorption Mass Spectrometry** (Practical Spectroscopy Series, vol. 9), par Lazlo Prokai.  
304 p., relié.  
Marcel Dekker, 1990.

**Chromatographic Analysis of Pharmaceuticals** (Chromatographic Science Series, vol. 49), sous la direction de John A. Adamovics.  
671 p.  
Marcel Dekker, 1990.

**Multidimensional Chromatography. Techniques and Applications** (Chromatography Science Serie, vol. 50), sous la direction de Hernan J. Cortes.  
424 p. relié.  
Marcel Dekker, 1990.

**Introduction to the Theory of Benzenoid Hydrocarbons**, par Ivan Gutman, Sven J. Cyvin.  
152 p. relié.  
Springer-Verlag, 1989.

**New Fluorinating Agents in Organic Synthesis**, sous la direction de Lev. S. German, Stanislav V. Zemskov.  
283 p., relié.  
Springer-Verlag, 1989.

**Resonant Heterogeneous Processes in a Laser Field** (Proceedings of the Institute of General Physics, Acad. of Sciences of the URSS), sous la direction de V. A. Kravchenko, A. N. Orlov, Yu. N. Petrov, A. M. Prokhorov.  
253 p.,  
Nova Science, 1989.

**Comprehensive Analytical Chemistry : Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis** (vol., 24), par B. Dziunikowski.  
452 p.  
Elsevier, 1990.

**Foundations of Colloid Science** (vol. 1), par Robert J. Hunter.  
684 p., broché.  
Oxford University Press, 1990.

**L'atomisation électrothermique en spectrométrie d'absorption atomique**, par Michel Hoening, Anne-Marie de Kersabiec.  
296 p., cartonné.  
Masson, 1990.

**Abrégé de chimie organique : Généralités, série aliphatique, biomolécules**, tome 1 ; série cyclique, biomolécules, tome 2 (Collection abrégés de pharmacie) par Marcel Miocque, Claude Combet Farnoux, Henri Moskowitz.  
312 p. et 304 p., brochés  
Masson, 1990.

**Second Quantized Approach to Quantum Chemistry. An Elementary Introduction**, par Peter R. Surjan.  
197 p., relié.  
Springer-Verlag, 1989.

**Handbook of Powder Technology**, vol 8 : **Gas Fluidization**, par M. Pell.  
126 p.  
Elsevier, 1990.

**Advances in the Theory of Benzenoid Hydrocarbons**, par Ivan Gutman, Sven J. Cyvin.  
289 p., relié.  
Springer-Verlag, 1990.

## PETITES ANNONCES

### DEMANDES D'EMPLOI

Cherche d'urgence post-doc en chimie organique, analytique.  
Rajabi-Nassab F., 83, rue Martainville, 76000 Rouen. Tél. : 35.98.66.55.

J.F. 23 ans, BTS chimie, déterminée, aimant esprit d'équipe et travail soigné, cherche emploi. Possède véhicule et permis B.  
Contacter : M<sup>lle</sup> Dubruille Sylvie, 16, chemin de la Cavignon, 91100 Corbeille Essonnes. Tél. : 60.88.04.18.

### Table des annonceurs

ATOCHEM .....	Couv. 2	GRUPE FRANÇAIS DE GÉNIE	
CNRS FORMATION .....	97	DES PROCÉDÉS .....	87
ÉCOLE INTERNATIONALE D'ÉTÉ		NICOLET .....	Couv. 4
DE CHIMIE SUPRAMOLÉCULAIRE	88	POLYMER INSTITUTE	
ÉDITIONS DU CNRS .....	56	AND TECHNOLOGY .....	70
FORMULA 90 .....	Couv. 3	ROUSSEL-UCLAF .....	Couv. 1
		SPRINGER VERLAG .....	88

### OFFRE D'EMPLOI

**CENTRE de RECHERCHE PHARMACEUTIQUE** recrute

# TECHNICIEN DUT

**Mesures Physiques**

**expérimenté dans les techniques suivantes : Infra rouge, U.V., R.M.N.**

Merci de bien vouloir écrire avec CV et photo à PUBLIVAL/4077 - 27, Route des Gardes 92190 MEUDON qui transmettra.

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.



# Synthèse de l'acétate de vinyle monomère

## Deux grands procédés de synthèse catalytique

L'acétate de vinyle monomère (AVM) est un intermédiaire chimique produit en tonnage important et croissant par l'industrie chimique mondiale (de 2 millions de tonnes en 1976 à plus de 4 en 1986). Les plus gros producteurs sont dans l'ordre les États-Unis, le Japon et l'Europe de l'Ouest.

Il est utilisé pour l'essentiel en chimie des polymères (polyacétates de vinyle, alcool polyvinylique, copolymères). Ces polymères ont des applications dans des domaines variés : peintures, adhésifs, textiles et papier.

## Synthèse à partir de l'acétylène

### La réaction

C'est le procédé le plus ancien. Il utilise comme matières premières l'acétylène et l'acide acétique. La réaction mise en jeu est la vinylation de l'acide :



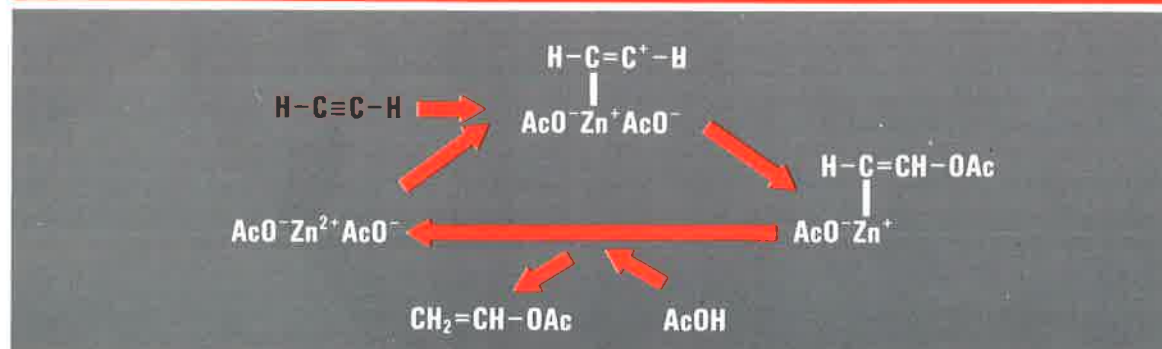
qui est exothermique de 28,3 kcal par mole d'AVM produite.

### Le catalyseur

Il est constitué d'acétate de zinc imprégné sur du charbon actif. Le mécanisme réactionnel est moléculaire et implique une partie du sel de zinc, celle qui est en interaction chimique avec la surface du charbon.

La température de travail est augmentée progressivement de 150-170 à 200-220 °C pour compenser la désactivation du catalyseur.

## Le mécanisme réactionnel



## Le procédé

L'acétylène est mélangé avec un défaut d'acide (rapport molaire acétylène/acide de 3 à 10) à une pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique (et limitée en valeur maximale afin de réduire les risques d'autodécomposition de l'acétylène).

Ces réactifs "tournent en rond" entre le réacteur multitubulaire ou en lit fluide où la conversion de l'acide est d'environ 60 %, une colonne d'absorption de l'AVM à l'acide acétique ou de condensation, la zone d'introduction des réactifs neufs et le compresseur.

Le mélange AVM-acide est ensuite séparé, puis chacun des composants est distillé séparément. L'acide acétique non converti est recyclé dans les réactifs.

### PERFORMANCES CATALYTIQUES

Sélectivité par rapport à l'acide	98 - 99 %
Sélectivité par rapport à l'acétylène	95 - 97 %
Productivité	100 à 150 g/h/l
Durée de vie	Quelques mois

## L'économie du procédé

Le prix de revient de l'AVM obtenu par ce procédé est très lié à celui de l'acétylène et de l'acide acétique. Cela pénalise des procédés fondés sur l'acétylène issu du carbure de calcium. En revanche, l'utilisation d'acétylène obtenu par pyrolyse oxydante du méthane du gaz naturel est économiquement compétitive.

Proportion des capacités de production d'AVM ex acétylène selon les pays

	U.S.A.	Japon	Europe de l'Ouest
1976	10 %	30 %	62 %
1981	9 %		47 %

## Synthèse à partir de l'acétylène

### La réaction

Il s'agit d'un procédé plus récent utilisant comme matières premières l'éthylène, l'acide acétique et l'oxygène.

C'est une oxyacétylation :



réaction qui se trouve être encore plus exothermique : 44 kcal par mole d'AVM produite.

### Le procédé

L'acide acétique est vaporisé, mélangé à l'éthylène et l'oxygène dans des proportions permettant d'éviter les risques d'explosion (moins de 10 % d'oxygène). Les réactifs sont introduits dans un réacteur multitubulaire à une pression de 5 à 10 bars. Pour maintenir une bonne sélectivité, la conversion de l'acide, réactif en défaut par rapport à l'éthylène, est limitée à 20 %. En sortie de réacteur, l'AVM, l'eau et l'acide sont condensés.

Les légers contiennent du CO<sub>2</sub> qui est séparé par absorption et de l'éthylène qui est recyclé.

### Le catalyseur

Il s'agit de palladium allié avec de l'or ou du platine sur un support résistant à l'acide acétique (silice ou alumine) et promu par des acétates alcalins. Il travaille entre 150-200 °C.

PERFORMANCES CATALYTIQUES

Sélectivité par rapport à l'acide	96 - 98 %
Sélectivité par rapport à l'éthylène	89 - 93 %
Productivité	200 à 300 g/h/l

### L'économie du procédé

Elle est également très liée au prix des matières premières, en l'occurrence l'éthylène et l'acide acétique. Ce procédé s'est développé beaucoup aux États-Unis grâce à l'accessibilité de l'éthylène obtenu par vapocraquage de l'éthane, matière première de moindre coût.

A capacité égale, l'investissement est plus important que pour le procédé ex-acétylène. D'une manière générale, ce sont essentiellement les conditions économiques locales d'achat des matières premières qui favorisent un des deux procédés au détriment de l'autre.

## Pour en savoir plus

• B.A. Morrow, *J. Catal.*, 1984, 86, 328.

• Stanford Research Institute, Report 109.

Cette fiche a été réalisée avec le concours de O. Legendre.



# Addition de composés à méthylène actif sur des diènes conjugués

## Nouveau procédé utilisant des complexes aquasolubles du rhodium

La littérature mentionne l'addition de composés à méthylène actif sur des diènes conjugués en présence de catalyseurs homogènes au palladium, platine, nickel et cobalt. En général, avec des ligands neutres monodentates (par exemple, la triphénylphosphine), on obtient des composés d'addition 1 : 2 (1 mole méthylène actif pour 2 moles de diènes) alors qu'en présence de ligands bidentates, (par exemple le bis(diphénylphosphino)- 1,2 éthane), la réaction s'oriente vers la formation de produits d'addition 1 : 1, avec des régiosélectivités ne dépassant pas 80 %.

### Le nouveau procédé

Il s'agit de l'addition régiosélective de composés à méthylène (ou méthine) actif sur des

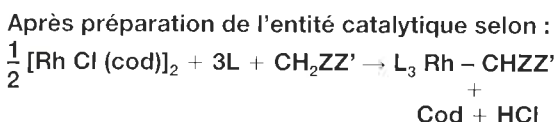
diènes-1,3 substitués (brevet européen 44 771, 10 juillet 1980) :



La sélectivité de l'addition est supérieure à 98 % et la répartition des isomères  $\alpha/\beta$  est égale à 45/55.

### Le mécanisme réactionnel

La structure des produits formés (régiosélectivité de l'addition du composé à méthylène actif) ainsi que la position de la double liaison (isomère  $\alpha$  et  $\beta$ ) permettent de proposer un mécanisme réactionnel résumé dans la figure ci-contre.

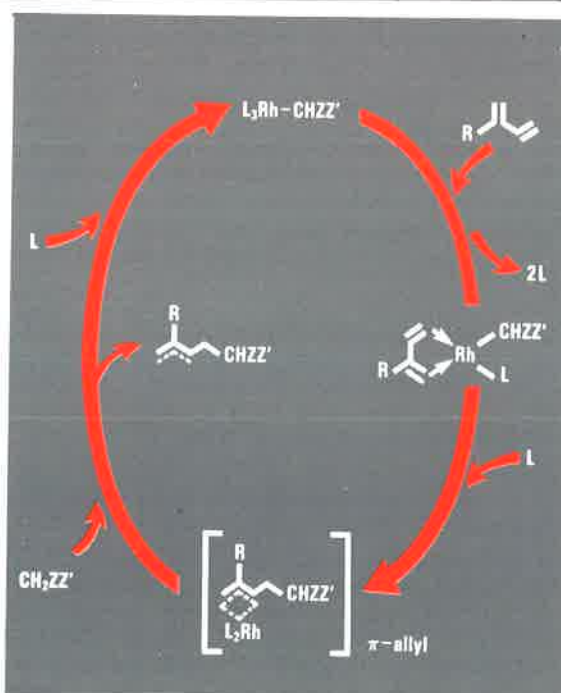


L = TPPTS

Cod = cyclooctadiène

L'addition du motif CH<sub>2</sub>ZZ' est rendue possible après activation du diène-1,3 par coordination à l'atome de rhodium.

L'origine de la régiosélectivité particulière de la réaction peut être attribuée à la formation d'un intermédiaire  $\pi$ -allylique qui est ensuite protoné en position 1 ou 3 par transfert avec une molécule de composé à méthylène actif.



## Les réactifs utilisés et les produits formés

– Comme diènes-1,3 substitués

essentiellement l'isoprène (R = CH<sub>3</sub>), le myrcène (R = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>) et le β.farnésène (R = C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>).

– Comme composés à méthylène (ou méthine) actif (CH<sub>2</sub>ZZ')

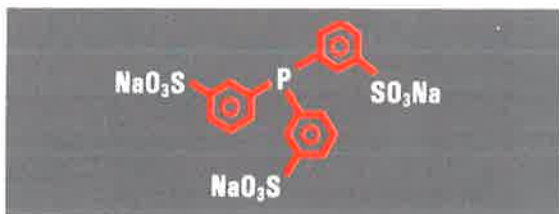
De nombreux composés peuvent être utilisés. Plusieurs exemples illustratifs de réactifs mis en jeu et de produits formés sont représentés dans le tableau 1.

## Le catalyseur et sa mise en œuvre

La réaction d'addition est conduite très sélectivement par l'emploi d'un catalyseur soluble dans l'eau, constitué d'un sel de rhodium et d'une phosphine sulfonée. Le catalyseur type comprend :

– Un sel de rhodium : soit le dimère [RhCl]<sub>2</sub>, soit des sels de rhodium moins élaborés (nitrate, sulfate).

– Un ligand : une phosphine sulfonée, le sel trisodique de la tri-(méta-sulfophényl)phosphine.



Cette phosphine (TPPTS), obtenue par sulfonation de la triphénylphosphine, est très soluble dans l'eau (environ 100 g par litre à 20 °C). Elle permet de préparer des solutions aqueuses catalytiques :

Sel de rhodium + TPPTS

dans lesquelles le rhodium est maintenu par interaction avec le doublet libre de l'atome de phosphore trivalent.

– De l'eau comme solvant.

– Une base pour amener le pH à 7.

La réaction a lieu en mettant en contact par agitation la phase aqueuse catalytique avec les réactifs, à une température comprise entre 20 et 100 °C. Il s'agit donc d'un procédé biphasique

## Pour en savoir plus

- J. Tsuji, *Organic Syntheses with Palladium Compounds*, Springer Verlag, Berlin, 1980.
- R. Baker et R.J. Popplestone, *Tetrahedron Letters*, 1978, n° 38, 3575.

liquide/liquide pour lequel le taux de transformation des réactifs dépend de la durée de l'agitation.

Les produits organiques sont séparés par simple décantation de la phase aqueuse contenant le catalyseur, d'où la possibilité de la recycler.

Tableau 1 : Exemples de produits formés par addition de quelques composés à méthylène actif sur l'isoprène et le myrcène

CH <sub>2</sub> ZZ'	DIENES - 1,3	ISOPRENE	MYRCENE
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_3 \end{array}$ ACÉTYLACÉTONNE			
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{O} - \text{CH}_3 \end{array}$ ACÉTYLACÉTATE DE METHYLE			
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{PhSO}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_3 \end{array}$ PHENYL SULFONYLACÉTONNE			
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_3 \end{array}$ HYDROXY - ACÉTONNE			
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 \end{array}$ METHYL - 2 CYCLOPENTADIONE - 1,3			
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{CH}_2 - \text{N} - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{N} - \text{C} - \text{CH}_2 \end{array}$ DIPHENYL - 1,2 DIOXOPYRAZOLIDINE - 3,5			
$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 - \text{R} \end{array}$ PHENOLS			
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{N} \\   \\ \text{O} \end{array}$ MORPHOLINE			

## Conclusion

Caractérisé par une excellente régiosélectivité et sa facilité de récupération et de recyclage du catalyseur, ce procédé permet d'obtenir des précurseurs d'intermédiaires pour la synthèse de vitamines, de parfums et de substances biologiquement actives.

*ters*, 1978, n° 38, 3575.

• D. Morel, G. Mignani et Y. Colleville, *Tetrahedron Letters*, 1985, n° 26, 6337.

• D. Morel, G. Mignani, Y. Colleville et C. Mercier, *Ibid*, 1986, n° 27, 2591.

Cette fiche a été préparée avec le concours de D. Morel.



# Exposition et Forum International de la Formulation en Chimie

## FORMULA 90

Est une plateforme de rencontres scientifiques, techniques et commerciales au niveau international.

Le Forum et l'Exposition sont consacrés aux spécialités chimiques, à leur formulation, leurs propriétés physicochimiques, leur caractérisation et le développement de leurs applications dans les principaux secteurs suivants :

- Matériaux polymères - Caoutchoucs
- Spécialités agro-alimentaires
- Revêtements et adhésifs
- Détergents
- Spécialités phytosanitaires
- Produits auxiliaires textiles
- Spécialités pharmaceutiques et cosmétiques
- Lubrifiants

L'ensemble congrès-exposition, posters, conférences, restauration, situé en un même lieu, près du centre ville, accueillera au Parc des Expositions, sur 5.000 m<sup>2</sup>, les sociétés de produits chimiques, les centres et le matériel de recherches, le matériel et les équipements industriels, les sociétés de service, les banques de données spécialisées, la presse professionnelle et les centres de formation.

**EXPOSITION INTERNATIONALE  
ET 2<sup>e</sup> FORUM  
DE LA FORMULATION EN CHIMIE  
TOULOUSE 17-19 OCTOBRE 1990**

### COUPON - INFORMATIONS

- Veillez m'adresser  Le programme des conférences  
 Invitation(s) à l'exposition FORMULA 90  
 Les conditions de participation à l'exposition FORMULA 90

NOM/Prénom \_\_\_\_\_

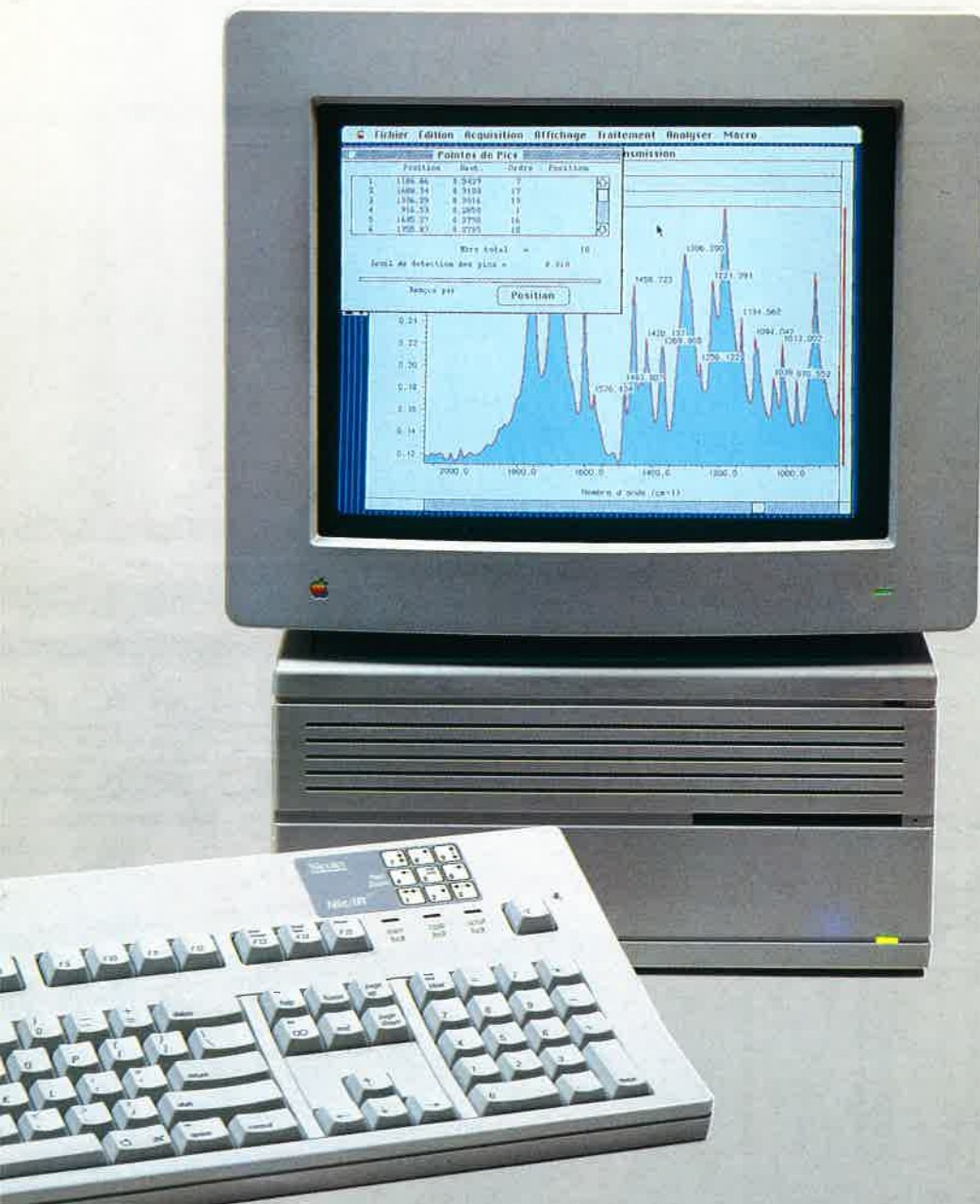
Adresse \_\_\_\_\_

Société \_\_\_\_\_

Tél. \_\_\_\_\_



# L'ANALYSE INFRAROUGE ENCORE PLUS FACILE ...



... AVEC LA CONVIVIALITÉ  
DU MACINTOSH II