

l'actualité chimique

Mensuel - Octobre-Novembre 2006 - N° 301-302

Fluor et produits fluorés à l'aube du XXI^e siècle

A l'occasion du centenaire
du prix Nobel d'Henri Moissan



Avec le soutien de



RÉDACTION

Rédacteur en chef : Paul Rigny
Rédactrice en chef adjointe :
 Séverine Bléneau-Serdel
Secrétaire de rédaction : Roselyne Messal
Webmestre : Jérémie Meyer de Ville
<http://www.etage-13.com>

Comité des rubriques :

Recherche et développement : Paul Rigny, Industrie : Gilbert Schorsch, Enseignement et formation : Michel Boyer, TP : Nicolas Cheymol, Histoire de la chimie : Marika Blondel-Mégrelis, Comment ça marche ? : Véronique Nardello-Rataj, A propos de : Bernard Sillion, En bref : Séverine Bléneau-Serdel, Actualités de la SFC et Agenda : Roselyne Messal, Livres et médias : Yves Dubosc

Comité de rédaction :

P. Arpino, A. Audibert-Hayet, X. Bataille, H. Belhadj-Tahar, M. Blanchard-Desce, E. Bordes-Richard, D. Bouveresse, J. Buendia, C. Cartier dit Moulin, J.-C. Daniel, R.-E. Eastes, K. Fajerwerg, E. Florentin, J.-P. Foulon, J. Fournier, J.-F. Lambert, A. Marquet, H. Chalopin-Méjean, N. Moreau, A. Ouali, P. Pichat, A. Picot, M. Poite, B. Sillion, E. Soulié, H. This, M. Verdagner, P. Vermeulin, C. Viel, D. Vivien

Partenariat : CNRS, Fondation Internationale de la Maison de la Chimie, Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale (Inserm)

L'Actualité Chimique bénéficie du soutien du Ministère de la Culture et de la Communication (Délégation générale à la langue française et aux langues de France)

Publication analysée ou indexée par :
 Chemical Abstracts, base de données PASCAL

ÉDITION

Société Française de Chimie
 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris
 Tél. : 01 40 46 71 64 - Fax : 01 40 46 71 61
 Courriel : redaction@lactualitechimique.org
<http://www.lactualitechimique.org>

Directeur de la publication : Armand Lattes,

président de la Société Française de Chimie

Imprimerie : SPEI, BP 26, 54425 Pulnoy

Maquette articles : e-Press, Casablanca Technopark, Route de Nouaceur, Casablanca (Maroc)

Maquette hors articles : Mag Design
<http://www.magdesign.info>

ISSN 0151 9093

PUBLICITÉ

EDIF, Le Clemenceau, 102 avenue Georges Clemenceau, 94700 Maisons-Alfort
 Tél. : 01 43 53 64 00 - Fax : 01 43 53 48 00
edition@edif.fr, <http://www.edif.fr>
 Index des annonceurs : p. 2

© SFC 2006 - Tous droits réservés

Dépôt légal : octobre-novembre 2006

Toute représentation ou reproduction, intégrale ou partielle, fait sans le consentement de l'auteur, ou des ayants droits, ou ayant cause, est illicite (loi du 11 mars 1957, alinéa 1er de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal. La loi du 11 mars 1957 n'autorise, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, que les copies et les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective d'une part, et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration.

TARIFS 2006 - L'ACTUALITÉ CHIMIQUE

(11 numéros par an)

Particuliers : France 95 € - Étranger 100 €

Institutions : France 195 € - Étranger 205 €

Lycées : France 110 € - Étranger 130 €

Membres de la SFC (hors membres associés) :

abonnement inclus dans la cotisation

Abonnement : SFC, Nadine Colliot

250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris

Tél. : 01 40 46 71 66 - Fax : 01 40 46 71 61

adhesion@sfc.fr

Prix de vente au numéro : 32 € (port inclus)

Recherche fondamentale et confidentialité



Une vieille lune, que l'on croyait bien affaiblie, a manifesté qu'elle conservait un certain éclat : la recherche fondamentale serait incompatible avec la conclusion de contrats industriels à clauses de confidentialité. A l'occasion de l'Université d'automne de l'association « Sauvons la Recherche », qui s'est tenue fin septembre et sur laquelle nous reviendrons dans le prochain numéro, les débats, en général très sensés, ont pourtant repris cette assertion. Plusieurs intervenants de la salle se sont montrés indignés que « des fonds publics puissent servir au privé » et à la tribune, certains ont entonné le couplet du « devoir absolu de publier tout de suite sans accepter de restriction ou de délai ». Les chimistes retrouvent là le parfum de l'année 1975, où la signature d'un contrat entre Rhône-Poulenc et le CNRS avait amené un rassemblement de chercheurs au quai Anatole France. La pratique d'aujourd'hui est que les laboratoires de chimie (entre autres) trouvent une part importante de leurs moyens par des collaborations avec l'industrie, et sans que cela ne nuise à leur qualité scientifique et à leur renommée internationale. Cela avait presque failli faire oublier que l'idéologie d'une recherche qui serait « pure » parce qu'elle ne collaborerait pas avec des utilisateurs potentiels reste latente dans l'université française. Ce positionnement, d'un refus de voir la demande de la société à la recherche, n'est heureusement pas majoritaire ; il faudrait cependant l'éradiquer. Il est nourri, peut-on penser, par le grave sous-financement de certains laboratoires universitaires, qui ne peut

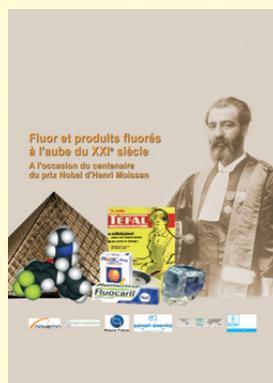
que susciter des frustrations. Mais des crédits ne sauraient suffire : pour remédier à cette incompréhension, il faudrait aussi de la transparence. Les règles des collaborations entre laboratoires et industrie doivent faire l'objet d'une charte de référence : règles pour le financement de la recherche commune, règles pour la publication des résultats, partage de la propriété industrielle (brevets). Sur tous ces points, le CNRS a des pratiques bien rodées. Il conviendrait certainement de les faire connaître pour que les bénéficiaires communs – ceux du laboratoire et ceux de l'industrie – puissent être appréciés, et que disparaisse tout reste de césure idéologique entre la recherche fondamentale et de grands pans de la société.

L'Actualité Chimique est très fière de vous présenter ici le numéro thématique « Fluor et produits fluorés à l'aube du XXI^e siècle ». La découverte d'Henri Moissan, la molécule de fluor, est le résultat de la démarche d'un expérimentateur amateur de défis ; elle apparaît, cent ans plus tard, comme ayant irrigué tous les secteurs de la chimie. Cet élément permet aujourd'hui de spectaculaires applications majeures présentes (polymères - Téflon®, polychlorofluoroéthylène (PCTFE), membranes Nafion® pour les piles à combustible ; métallurgie de l'aluminium ; secteur de l'énergie : le combustible nucléaire pour lequel l'hexafluorure d'uranium est un intermédiaire ou les piles à lithium qui utilisent un électrolyte fluoré ; secteur de la santé : plusieurs médicaments dans les grandes pathologies et l'imagerie médicale qui utilise l'isotope 18 du fluor à vie courte) et en promet beaucoup pour le futur, en particulier dans les domaines de la santé et des matériaux. Hommage soit rendu pour cette belle publication aux auteurs des vingt-six articles et au très important travail du coordonnateur.

Paul Rigny
 Rédacteur en chef

Recherche fondamentale et confidentialité, par **P. Rigny**

1



Fluor et produits fluorés à l'aube du XXI^e siècle 5-149

À l'occasion du centenaire du prix Nobel de chimie d'Henri Moissan

Coordinateur : Alain Tressaud

Couverture : En isolant le fluor, que l'on trouve à l'état naturel par exemple dans la fluorine (© Stan Celestian, Glendale Community College), Henri Moissan (photographie © Musée Moissan) a permis à de nombreuses applications de voir le jour dans des domaines très variés. Parmi celles-ci : le Teflon® de la poêle Tefal (© Conservatoire SEB, Lyon), la molécule de fluoxétine (agent actif antidépresseur - Prozac®, Laboratoire Lilly France), le dentifrice au fluor (comme le nouveau Fluocaril® « nuit » de Procter & Gamble Pharmaceuticals France), ou encore le traitement par des polymères fluorés de la Pyramide du Louvre. Vous en découvrirez bien d'autres à travers ce numéro. Conception Mag Design (www.magdesign.info).

En bref

150

Livres et médias

154

Agenda

156

Actualités de la SFC

157

Nous remercions nos sponsors Arkema, Bayer CropScience, Groupe SEB, Pierre Fabre Médicaments, Sanofi-Aventis, Solvay Fluor GmbH & Solvay Organics GmbH, dont la participation financière a permis l'édition de ce numéro.

Index des annonceurs

Agilent Technologies	p. 7	EDP Sciences	p. 87
Alfa Aesar	p. 15	European Chemistry Congress	p. 4
BASF	p. 67	IFP	p. 33
Bayer CropScience	p. 77	Solvay Fluorés France	4 ^e de couv.
Borochem	p. 143	TCI Europe	p. 25
Chemcad	p. 160, 3 ^e de couv.	TS Pharma	p. 105
Coatex	p. 129	UdPPC	p. 26
EDIF	p. 18		

Régie publicitaire : EDIF, Le Clemenceau, 102 avenue Georges Clemenceau, 94700 Maisons-Alfort
Tél. : 01 43 53 64 00 – Fax : 01 43 53 48 00 – edition@edif.fr – <http://www.edif.fr>

Fluor et produits fluorés à l'aube du XXI^e siècle	5-149
Introduction, historique et hautes températures	5
L'importance des produits fluorés dans notre vie quotidienne, cent ans après le prix Nobel de chimie attribué à Henri Moissan, par A. Tressaud	5
Aspects historiques de l'isolement du fluor. Les travaux d'Henri Moissan et de ses collaborateurs directs jusqu'au début du XX ^e siècle, par C. Viel	8
La purification du bore et le four électrique, par J. Fournier	16
Chimie du bore et du silicium : application aux matériaux composites céramiques pour utilisation à haute température, par R. Naslain et A. Guette	19
Généralités	27
Les caractéristiques physico-chimiques particulières du fluor : une voie pour des applications décisives au XX ^e siècle, par M. Leblanc	27
Nouvelles voies de synthèse	34
Following in the footsteps of Henri Moissan: unexpected discoveries ranging from NF_4^+ to the chemical synthesis of fluorine and polynitrogens, par K. Christe	34
Metastable fluorides and potent oxidizers: their preparation in liquid anhydrous HF, at room and lower temperatures, par B. Zemva et N. Bartlett	37
Le fluor, élément clé pour l'énergie nucléaire. Synthèse électrochimique du fluor de 1886 à 2006, par H. Groult , F. Lantelme , D. Devilliers , C. Belhomme , B. Morel , F. Nicolas et J.-P. Caire	40
La chimie des fluorés d'Arkema. Partie I - Historique et développement, par G. Guilpain et F. Domingues Dos Santos	47
La chimie des fluorés d'Arkema. Partie II - Des CFC aux HFC, par P. Bonnet et E. Lacroix	52
Tendances et défis en chimie organique du fluor, par B. Langlois , S. Ratton et J.-M. Paris	56
Fluorinated superacidic systems, par G.A. Olah , G.K.S. Prakash et A. Goeppert	68
Fluorations catalytiques : préparation d'hydrofluorocarbures (HFC), par S. Brunet	73
L'utilisation du fluor dans l'élaboration de solides microporeux cristallisés, par T. Loiseau et G. Férey	78
Fluor et santé	83
Le fluor : un élément incontournable en chimie médicinale, par J.-P. Bégué et D. Bonnet-Delpon	83
Composants et systèmes auto-assemblés hautement fluorés pour le diagnostic et la thérapie, par M.P. Krafft et J.G. Riess	88
Les molécules marquées au fluor-18 : synthèse et application en imagerie médicale, par F. Dollé , C. Perrio , L. Barré , M.-C. Lasne et D. Le Bars	93
Biomatériaux fluorés pour la chirurgie cardio-vasculaire, par C. Baquey et R. Guidoin	99
Fluor et environnement	106
Traitement des eaux destinées à la consommation humaine : éliminations domestique et industrielle du fluor en excès, par M. Pontié , C.K. Diawara , A. Lhassani et J.-C. Schrotter	106
Is organofluorine sustainable? Life cycle consideration of the manufacture and use of organofluorine compounds, par J.H. Clark et S.J. Tavener	113
Fluor, matériaux fluorés et nouvelles technologies	117
La saga des verres fluorés, par M. Poulain et J. Lucas	117
Fluorine-carbon materials, par T. Nakajima , H. Touhara et F. Okino	119
Les élastomères thermoplastiques fluorés : synthèse, propriétés et applications, par B. Améduri et B. Boutevin	123
Direct fluorination of polymer vessels and membranes. Enhancement of barrier and gas separation properties, par A.P. Kharitonov , L.N. Kharitonova , R. Taeye , G. Ferrier , E. Durand et A. Tressaud	130
Le fluor dans les dispositifs de stockage et de conversion électrochimique de l'énergie : une omniprésence incontournable ?, par C. Iojoiu , F. Alloin et J.-Y. Sanchez	135
A short story of Nafion [®] , par P.R. Resnick	144
Prix Henri Moissan	148
Le prix international Henri Moissan, par P. Hagenmuller	148

2008
SEPTEMBER 16-20
TORINO, ITALY



2ND
**EUCHEMS
CHEMISTRY
CONGRESS**

www.euchems-torino2008.it



**CHEMISTRY:
THE GLOBAL SCIENCE**



SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA

RSC | Advancing the
Chemical Sciences



GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER



SOCIÉTÉ
FRANÇAISE
DE CHIMIE



CONSIGLIO NAZIONALE DEI CHIMICI



L'importance des produits fluorés dans notre vie quotidienne

Cent ans après le prix Nobel de chimie attribué à Henri Moissan

Le 10 décembre 1906, il y a cent ans, était décerné le premier prix Nobel de chimie à un Français : Henri Moissan⁽¹⁾. Vingt ans auparavant, ce grand savant avait isolé le fluor et avait par la suite initié la chimie des hautes températures grâce à son four électrique [1]. Les propriétés de fondant de certains minéraux fluorés (de *fluere*, couler en latin) ont été reconnues de longue date. Dès la Renaissance, les fluorures étaient utilisés pour abaisser le point de fusion de divers minerais et les rendre plus fluides, et c'est l'utilisation de la cryolite (Na_3AlF_6) dans la synthèse électrolytique de l'aluminium qui permit en fin de XIX^e siècle la formidable expansion de la sidérurgie de ce métal. Durant tout le XIX^e siècle, d'André-Marie Ampère et Humphrey Davy jusqu'à Edmond Frémy, de nombreux savants avaient tenté sans succès d'isoler cet halogène dont l'extrême réactivité avait eu raison de tous les essais. La description de la personnalité d'Henri Moissan et des conditions qui permirent ces découvertes exceptionnelles seront décrites en détails dans les pages suivantes par les biographes du savant.

L'une des finalités principales de ce numéro est de faire le point sur les nombreuses avancées technologiques qui sont aujourd'hui encore redevables aux idées et découvertes de ce grand savant, que ce soit dans le domaine du fluor et des produits fluorés, mais également dans celui de la chimie des hautes températures, notamment la synthèse du bore, matière première pour de nombreux matériaux composites.

En ce qui concerne le fluor, qui n'a pas entendu les slogans publicitaires vantant les bénéfices de cet élément pour notre hygiène bucco-dentaire ? Mais qui pourrait imaginer que nous côtoyons cet élément dans bien des instants de notre vie quotidienne et qu'il est présent dans les domaines les plus variés, en chimie bien évidemment, mais également en biologie, médecine, agrochimie, nouvelles technologies, transformation de l'énergie, etc. ?

De par ses propriétés spécifiques (réactivité et pouvoir oxydant élevés, ainsi que très forte électronégativité de l'ion F^-), le fluor a donné naissance à une chimie et à des applications tout à fait originales. De nos jours, on compte plus de 600 000 composés contenant au moins un atome de fluor, et la chimie du fluor et des produits fluorés permet des avancées dans des domaines extrêmement variés [2].

• En **chimie**, l'apport des produits fluorés est considérable dans des domaines divers :

- Les polymères fluorés, comme le Teflon[®], dont la remarquable résistance à la corrosion a révolutionné certaines utilisations [3] : conditionnement de produits très réactifs, récipients culinaires « n'attachant pas », matériaux pour implantations cardio-vasculaires, membranes échangeuses d'ions, traitement de surface de tissus par Gore-Tex[®].

- Les nouvelles molécules à propriétés hautement sélectives : composés fluorosulfurés utilisés comme stéroïdes, dérivés de l'acide trifluoré, sucres, vitamines.

- Les milieux superacides servant à la production de carburants à haut indice d'octane.

- Les tensioactifs employés pour la protection des surfaces (tissus, moquettes, cuir) et la lutte contre l'incendie.

- Les matériaux fluorés à propriétés spécifiques : catalyseurs, pigments colorés, capteurs chimiques, biomatériaux [4].

- Les nanocomposites à base de silanes fluorés et de silice, de métal et polymères fluorés à propriétés ultra-hydrophobes, de membranes sélectives pour filtration de gaz.

- Les traitements de surface à des fins de protection de notre patrimoine culturel, couches anti-graffiti et anti-reflets, absorbeurs UV, protection automobile.

- Les composantes de batteries, piles à combustible, électrolytes solides à base de conducteurs ioniques.

• En **biologie et médecine**, il existe des molécules fluorées à propriétés anticancéreuses, anti-inflammatoires, antibiotiques, neuroleptiques ou antihypertenseurs [5-6]. Des matériaux biomimétiques utilisent les propriétés de la fluoroapatite, l'un des principaux constituants de notre squelette. Les substituts fluorés du sang sont utilisés pour les transfusions d'urgence. Les perfluorocarbures servent en chirurgie vitréorétinienne lors d'opérations du décollement de la rétine. Dans la détection précoce des cancers, la tomographie à émission de positrons (TEP) qui utilise un radio-isotope du fluor, le ^{18}F , permet l'obtention d'images de très haute qualité du fonctionnement de nos organes, tissus ou cellules.

• En **agrochimie**, la moitié des molécules à propriétés herbicides, fongicides ou insecticides contiennent un ou plusieurs atomes de fluor.

• En **microélectronique**⁽²⁾, le fluor et les gaz fluorés occupent une place stratégique dans la chaîne de production des composants en silicium, car ils permettent l'élimination de toutes traces d'impuretés à la surface du semi-conducteur qui seraient réhibitoires pour le bon fonctionnement de nos ordinateurs. Les verres fluorés à base de métaux lourds entrent dans la composition de fibres lasers, d'amplificateurs optiques ou de guides d'ondes pour microlasers en télécommunications [4].

• Dans le **stockage et la conversion de l'énergie** [7], le fluor peut être considéré comme la pierre angulaire du cycle nucléaire, car c'est grâce à l'hexafluorure d'uranium (UF_6) que l'enrichissement isotopique en ^{235}U peut être réalisé. Par ailleurs, les membranes perfluorées de type Nafion[®] constituent le cœur des piles à combustible les plus performantes.

• En matière d'**environnement**, un formidable défi a été lancé ces dernières années aux chimistes du fluor [2, 8].

Dans la seconde moitié du XX^e siècle, les chlorofluorocarbones (CFC) très stables en température et en pression ont été très largement utilisés comme fluides réfrigérants dans les machines frigorifiques, gaz propulseurs, aérosols. Après la découverte de leur implication dans l'appauvrissement de la couche d'ozone [9], leur bannissement définitif a été décidé lors de réunions internationales sur l'environnement (Protocoles de Montréal et de Kyoto). En moins de dix ans, des résultats spectaculaires ont été obtenus et l'aboutissement des recherches de groupes industriels et universitaires a permis de proposer de nouvelles formulations et substitués qui ont ainsi fortement ralenti ce type de dégradation de notre atmosphère.

Dans ce numéro spécial consacré à la commémoration du centenaire du prix Nobel d'Henri Moissan, une soixantaine de spécialistes vous font découvrir un panorama des recherches qui, à ce jour, sont toujours redevables aux découvertes de ce grand savant. Plusieurs contributions proviennent de collègues étrangers, spécialistes internationaux du sujet, qui vous proposent leur analyse sur des sujets brûlants tels que les produits hyperoxydants, les milieux superacides ou la place du fluor dans la chimie verte.

Ainsi, bien que la découverte du fluor ait maintenant un peu plus de cent ans, le fabuleux destin de cet élément semble n'être à ce jour qu'à ses prémices, tant les ouvertures apportées dans de très nombreux domaines de la science apparaissent prometteuses.

Alain Tressaud, coordinateur du numéro

Notes

- (1) Parmi les cérémonies qui commémorent en 2006 le centenaire de cet événement, citons :
- Le **colloque honorant la mémoire d'Henri Moissan et faisant le point sur les avancées les plus significatives de ces dernières décennies**, le 10 novembre à la Maison de la Chimie, Paris (<http://www.sfc.fr/moissan.pdf>).
 - L'**exposition « Henri Moissan : l'homme et son œuvre scientifique »** à la Faculté de Pharmacie (4 avenue de l'Observatoire, Paris 5^e) courant octobre.

- Une **exposition au Musée Bossuet** de Meaux (77), ville où il demeura, du 14 octobre au 31 décembre.
 - Le **18^e Symposium international sur la chimie du fluor**, à Brème, du 30 juillet au 4 août, lors duquel le 7^e Prix international Henri Moissan a été décerné (voir p. 149).
 - L'**inauguration d'un monument Henri Moissan** à Meaux le 9 décembre.
 - L'émission d'un **timbre** le 14 octobre simultanément à Paris et à Meaux.
 - Un **numéro spécial du Journal of Fluorine Chemistry** à paraître fin 2006.
- (2) Signalons que seule l'utilisation de fenêtres en fluorures minéraux tels que CaF₂ associée à des lasers ultraviolets permettra d'effectuer dans un très proche avenir des lithographies à l'échelle nanométrique (10⁻⁹ m) multipliant ainsi par plusieurs puissances de dix le stockage d'informations.

Références

- [1] Flahaut J., Viel C., The life and scientific work of Henri Moissan, *Fluorine – The first hundred years (1886-1986)*, R.E. Banks, D.W.A. Sharp, J.C. Tatlow (eds), Elsevier Sequoia, **1986**, p. 27-42. Voir également le site web http://www.culture.fr/Groups/archives_et_histoire/article_57_fr
- [2] *Advances in Fluorine Science*, A. Tressaud (ed.), Elsevier-Amsterdam, dont les deux premiers volumes consacrés à *Fluorine & Environment* sont parus en 2006.
- [3] Améduri B., Boutevin B., *Well-Architected Fluoropolymers*, Elsevier, Amsterdam, 2004.
- [4] *Advanced Inorganic Fluorides: Synthesis, Characterization and Applications*, T. Nakajima, A. Tressaud, B. Zemva (eds), Elsevier, 2000.
- [5] Bégue J.-P., Bonnet-Delpon D., *Chimie bioorganique et médicinale du fluor*, EDP Sciences, **2005**.
- [6] *Biomedical Frontiers in Fluorine Chemistry*, I. Ojima, J.R. McCarthy, J.T. Welch (eds), American Chemical Society, **1996**.
- [7] *Fluorinated Materials for Energy Storage*, T. Nakajima, H. Groult (eds), Elsevier B.V., **2005**.
- [8] Weinstein L.H., Davison A., *Fluorides in the Environment: Effect on Plants and Animals*, CABI Publishing, Cambridge, **2004**.
- [9] Molina M.J., Rowland F.S., Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom catalyzed destruction of ozone, *Nature*, **1974**, 249, p. 810.



Alain Tressaud

est directeur de recherche CNRS à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée*.

* ICMCB-CNRS, Université Bordeaux 1, 87 avenue Dr. Albert Schweitzer, 33608 Pessac. Tél. : 05 40 00 63 01. Fax : 05 40 00 27 61. Courriel : tressaud@icmcb-bordeaux.cnrs.fr



Timbre à l'effigie d'Henri Moissan. Création et gravure d'Yves Beaujard d'après des photos provenant de la Faculté de Pharmacie (Paris 5^e). © La Poste, 2006.

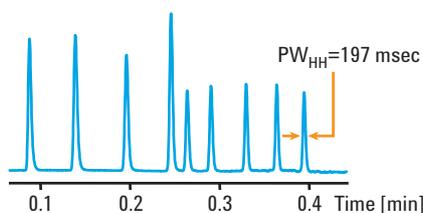
Nous aurions pu l'appeler :

Systeme CPL ultra rapide à hyper résolution méga précis super dimensionnable...



...mais nous pensons que les chiffres valent mieux que les mots

All the Performance. All the Time.



Systeme CPL Agilent série 1200 Rapid Resolution

- Jusqu'à 15 fois plus rapide que la CLHP traditionnelle
- Résolution en hausse de 60%
- Cycle d'analyse de 30 secondes
- Efficacité de 30000 plateaux
- Capacité > 600 pics

www.agilent.com/chem/1200RRE5

Les performances, ça se mesure. Ça tombe bien car ce qui est nouveau sur le nouveau système CPL Agilent série 1200 Rapid Resolution, ce sont justement les performances. En l'associant à la deuxième génération de colonnes CPL ZORBAX RRHT 1,8 μm Agilent, vous pouvez analyser des échantillons plus rapidement et avec une résolution plus élevée que jamais, sans aucun compromis sur la qualité des données – et exploiter quand même toute méthode CLHP traditionnelle. En outre, les services très souples et complets qui sont le gage d'un fonctionnement permanent à des performances maximales vous confortent dans votre choix. Après tout, la série Agilent 1200 capitalise sur la plate-forme de la série 1100 et s'appuie sur une fiabilité démontrée par plus de 60000 systèmes installés dans le monde entier.



Agilent Technologies

Aspects historiques de l'isolement du fluor

Les travaux d'Henri Moissan et de ses collaborateurs directs jusqu'au début du XX^e siècle

Claude Viel

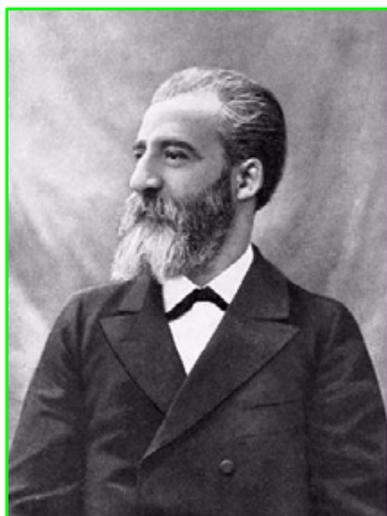
Résumé L'isolement du fluor constitua un défi pour de nombreuses générations de chimistes, par suite de sa réactivité exceptionnelle avec la plupart des éléments et composés chimiques ; il attaque, entre autres, à température ordinaire le verre et les différents matériaux d'expérience, à l'exception du platine. En opérant à très basse température (- 50 °C) l'électrolyse du fluorure d'hydrogène liquide rendu conducteur par une petite quantité de bifluorure de potassium fondu (fluorure acide de potassium) (KF.HF), Henri Moissan isola ce corps simple le 26 juin 1886. Il en perfectionna la préparation, étudia systématiquement ses propriétés physiques et sa réactivité chimique et prépara, seul ou avec certains de ses élèves (Lebeau, Meslans, Poulenc), des fluorures inorganiques et des dérivés organofluorés, un certain nombre d'entre eux ayant fait l'objet de recherches personnelles de ces mêmes collaborateurs.

Mots-clés Henri Moissan, fluor, isolement, propriétés, fluorures inorganiques, dérivés organofluorés, historique.

Abstract **Historic of fluorine isolation: studies of Henri Moissan and his "advanced students" until the beginning of XX^e century**

The fluorine isolation has been a challenge for many chemist generations as a result of its very great reactivity with the glass and the different experimental instruments, except platinum. Electrolysing at - 50 °C liquid hydrogen fluoride containing a small amount of potassium bifluoride (KF.HF), Henri Moissan isolated fluorine on June 1886. Then he perfected its preparation method, studied systematically its physic properties and its chemical reactivity, prepared, alone or with "advanced students" (Lebeau, Meslans, Poulenc), some inorganic fluorides and organofluorocompounds.

Keywords Henri Moissan, fluorine, isolation, properties, inorganic fluorides, organofluorocompounds, historic.



Henri Moissan (1852-1907).

En 1906, le prix Nobel de chimie était attribué pour la première fois à un savant français, Henri Moissan, professeur à l'École supérieure de Pharmacie de Paris, puis à la Sorbonne, pour deux découvertes fondamentales : l'isolement du fluor, et la mise au point du four électrique qui porte son nom et qui ouvrait la voie à la chimie des hautes températures.

Lors de l'isolement du fluor en 1886, Henri Moissan avait 34 ans. A elle seule, cette découverte magistrale aurait pu lui valoir largement le prix Nobel.

Après le fluor, Moissan orienta ses travaux vers la synthèse du diamant, et pour cela, il lui était nécessaire d'obtenir des températures très élevées et de très fortes pressions. En 1892, alors qu'il a 40 ans, il met au point un four électrique qui lui permettra d'obtenir des températures de l'ordre de 3 500 °C, les plus élevées alors connues.

Ces deux découvertes fondamentales ont eu des conséquences scientifiques et économiques incalculables. L'année 2006, année du centenaire de l'attribution de ce prix Nobel, se caractérisera par toute une série de manifestations nationales en l'honneur d'Henri Moissan. Elles coïncideront, à quelques mois près, avec le centième anniversaire de la mort de ce grand scientifique disparu en février 1907, deux mois après avoir reçu la très haute distinction de l'Académie royale des sciences de Suède.

Cette mise au point présente ses travaux sur le fluor, son isolement, sa réactivité chimique, l'obtention et l'étude de fluorures inorganiques et de composés organofluorés, ainsi que ceux de ses élèves, Paul Lebeau, Maurice Meslans et Camille Poulenc, réalisés jusqu'aux premières années du XX^e siècle.

L'isolement du fluor

Après s'être orienté vers la chimie minérale en étudiant pour sa thèse de doctorat ès sciences, soutenue en 1880, les oxydes de la famille du fer, puis tout naturellement ceux du chrome, Moissan [1-2], devenu professeur agrégé à l'École supérieure de Pharmacie de Paris en 1882, décida de frapper un grand coup en entreprenant d'isoler le fluor.

Son ambition scientifique était grande. C'était un homme de défi et un habile expérimentateur. Rien ne lui paraissait impossible.



Edmond Frémy (1814-1894).

Edmond Frémy était passé tout près de la solution [5], mais qu'il était réservé à Henri Moissan d'isoler effectivement le fluor. Frémy a longtemps revendiqué la paternité de cet isolement car, lors de l'électrolyse des fluorures de calcium ou de potassium fondus, il avait en effet constaté le dégagement d'un gaz décomposant l'eau avec production d'acide fluorhydrique. Toutefois, à la température à laquelle il opérait, Frémy ne pouvait aller plus loin dans l'isolement du fluor, et s'il écrit en 1890 « *J'ai donc isolé le fluor* » dans sa dernière Notice de travaux, dans une lettre datée du 1^{er} juin 1891 retrouvée dans les archives de l'Académie des sciences, il appuie chaleureusement la candidature d'Henri Moissan à l'Académie, lui reconnaissant entièrement la paternité de la découverte : « *Vous savez que l'isolement du fluor par M. H. Moissan est une des plus grandes découvertes de la chimie minérale ; elle peut avoir pour la science des conséquences incalculables.* »

Étudiant les travaux de ses devanciers, Moissan fut vite convaincu qu'il fallait aborder le problème de l'isolement du fluor par d'autres voies. C'est ainsi qu'il étudia tout d'abord la décomposition de composés fluorés gazeux (fluorures de silicium, de bore et d'arsenic, tri- et pentafluorures de phosphore) sous l'influence de la température élevée obtenue par les décharges électriques fournies par la bobine d'induction de Ruhmkorff. Il étudia ensuite l'action du platine au rouge sur les fluorures de phosphore et de silicium. Ces essais lui ayant montré la présence fugitive de petites quantités de fluor, il en conclut à l'impossibilité effective d'isoler ce corps simple à température élevée et en déduisit alors que seule l'électrolyse de sels fluorés, à basse température, pouvait le conduire au succès. C'est ainsi qu'il aborda l'électrolyse du trifluorure d'arsenic qui, formé à partir d'un corps solide, l'arsenic, et d'un corps gazeux, le fluor, devait pour lui être le « candidat » idéal pour l'isolement du fluor. Il montra qu'on pouvait rendre ce sel meilleur conducteur par addition d'un fluorure métallique, et que le bifluorure de potassium (fluorure acide de potassium, « sel de Frémy ») (KF.HF) fondu était le composé qui donnait le meilleur résultat. Lors de ces expériences, il constata que la décomposition du trifluorure d'arsenic s'effectue bien, mais que le gaz formé est absorbé aussitôt par le trifluorure qui est transformé en pentafluorure, composé qu'il essaya vainement de préparer pour le soumettre à l'électrolyse. Il procéda alors, avec succès cette fois, à l'électrolyse à basse

C'est ainsi que dès 1883, il porte ses efforts sur l'isolement de ce corps simple dont l'existence n'était plus mise en doute, mais qui n'avait pu être encore isolé par suite de sa réactivité exceptionnelle avec la plupart des éléments et composés chimiques. C'est ce qui explique que les efforts de plusieurs générations de chimistes pour obtenir cet élément étaient restés vains [3-4]. Il convient toutefois de signaler ici qu'en 1856,

température (- 50 °C) du fluorure d'hydrogène, liquide à cette température, préparé selon Frémy par décomposition du bifluorure de potassium fondu, et rendu conducteur par une petite quantité de bifluorure résiduelle. L'électrolyse avait été conduite dans un tube en U en platine, avec des électrodes de même métal, et le gaz obtenu, le fluor, à peine teinté en jaune, très toxique, s'avérait un oxydant puissant, enflammant les matières organiques à son contact et s'unissant directement, souvent violemment, avec tous les éléments sauf l'azote [6].

Pour la première fois, le fluor avait été préparé en quantité notable et nettement caractérisé.

Henri Moissan a toujours reconnu l'importance extrême des travaux de Frémy dans le domaine de l'isolement du fluor, écrivant : « *...le Mémoire de ce savant comportait un si grand nombre d'expériences, qu'il semble avoir découragé les chimistes, arrêté l'essor de nouvelles études. Depuis 1856, date de la publication du Mémoire de M. Frémy, les recherches sur l'acide fluorhydrique et l'isolement du fluor sont peu nombreuses. La question paraît subir un temps d'arrêt.* » Effectivement, il y eut fort peu de travaux réalisés jusqu'au début des recherches de Moissan en 1883 [4].

Le 28 juin 1886, Henri Debray annonçait à l'Académie des sciences le succès de Moissan et présentait une courte Note de celui-ci [6], dans laquelle il manifeste son extrême prudence justifiée par les insuccès subis par ses devanciers : « *On me permettra de ne pas tirer de conclusions définitives de cette action du courant sur l'acide fluorhydrique. On peut faire, en effet, diverses hypothèses sur la nature du gaz dégagé ; la plus simple serait que l'on se trouve en présence de fluor...* » Suite à cette Note, l'Académie désigna une Commission composée de chimistes de renom (Berthelot, Debray et Frémy), qui fut chargée de constater l'exactitude des travaux de Moissan [7]. Pour la circonstance, celui-ci prépara avec de multiples soins du fluorure d'hydrogène particulièrement pur. L'expérience tourna à l'échec car, par suite de la conductivité électrique trop faible du fluorure d'hydrogène pur, l'électrolyse ne put s'effectuer. La Commission repartit fort déçue. Moissan trouva rapidement l'explication de cet échec : lors de sa première expérience, une petite quantité de bifluorure de potassium avait été entraînée, rendant ainsi le fluorure d'hydrogène conducteur. L'échantillon préparé pour l'expérience devant la Commission de l'Académie était pur, anhydre et isolant. Il convenait donc d'ajouter une petite quantité de bifluorure de potassium pour rendre le fluorure d'hydrogène conducteur. Avoir compris cela fut le trait de génie de Moissan. La Commission convoquée de nouveau put constater le dégagement de fluor et son extraordinaire réactivité [7].

Le 19 juillet 1886, Moissan publie une seconde Note [8] confirmant les observations de la première, mais c'est seulement dans la troisième en date du 26 juillet [9] qu'il conclut de l'ensemble de ses expériences : « *Le gaz que l'électrolyse dégage de l'acide fluorhydrique anhydre ou du fluorhydrate de fluorure [de potassium] fondu est donc bien le fluor.* »

Pour la petite histoire, rappelons qu'un collègue de Moissan a rapporté que le 26 juin 1886, date de la mémorable expérience, Madame Moissan, qui encourageait sans cesse son mari dans ses recherches, promenait leur fils Louis âgé de dix-sept mois dans l'avenue de l'Observatoire, précisément devant les murs du laboratoire où elle savait que se tentait une expérience décisive. Elle attendait, anxieuse, le résultat lorsque peu avant midi, une fenêtre s'ouvrit et Henri Moissan lui cria joyeusement : « Ca

marche ! » Le fluor était isolé ! Cette expérience eut lieu dans un laboratoire des locaux provisoires établis rue Michelet (près de l'actuelle Faculté de pharmacie) pour remplacer momentanément ceux de la vieille Sorbonne alors en cours de démolition, et que Henri Debray et Charles Friedel avaient mis à la disposition de Moissan pour qu'il y effectue ses recherches. En effet, bien que professeur agrégé à l'École de pharmacie depuis 1882, il n'y disposait d'aucun laboratoire [1].

Avec l'isolement du fluor, l'un des plus difficiles problèmes de la chimie minérale venait de recevoir sa solution [10-11].

Recherches postérieures à l'isolement du fluor

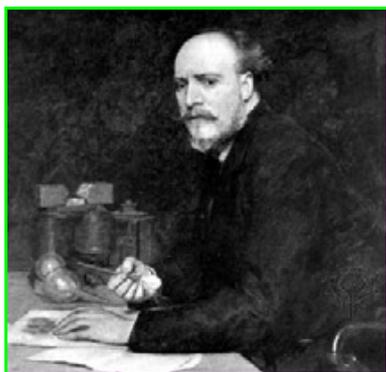
Ayant isolé le fluor, Moissan en perfectionna la préparation et poursuivit seul ou avec des élèves et des collaborateurs, certains aux noms prestigieux, l'étude des propriétés de ce corps simple, de sa réactivité et de l'obtention de certains composés fluorés inorganiques et de dérivés organofluorés, chapitre original qui ouvrait la voie à un important champ de recherches [4, 11-13]. Ces études sur le fluor l'occupèrent quasi exclusivement jusqu'en 1891.

Propriétés physiques du fluor

Le fluor est un gaz dont l'odeur rappelle à la fois celle de l'ozone et de l'acide hypochloreux. Sa couleur est plus jaune que celle du chlore.

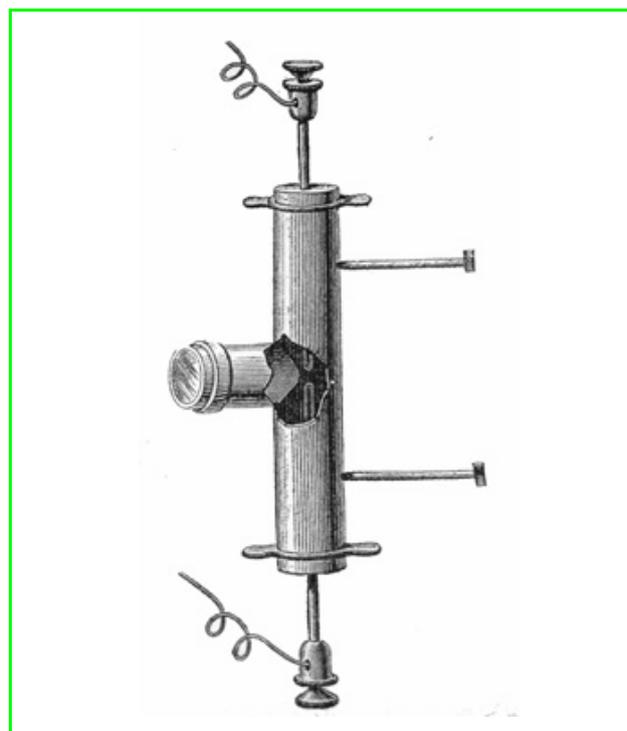
En possession du fluor parfaitement pur, Moissan étudia son spectre. Il en détermina les raies en comparant le spectre fourni par l'étincelle éclatant dans une atmosphère de fluor ou dans divers composés fluorés gazeux (fluorure d'hydrogène, tétrafluorure de silicium, trifluorure et pentafluorure de phosphore, tétrafluorure de carbone). Pour les composés attaquant le verre, il opérait dans un tube en platine fermé aux deux extrémités par des cylindres en fluorite (fluorure de calcium naturel) laissant passer deux électrodes en platine ou en or se faisant face dans le tube et s'arrêtant à quelques millimètres l'une de l'autre devant un tube latéral fermé lui aussi par une lame de fluorite transparente permettant d'observer l'étincelle au spectroscope (voir figure). Pour les composés n'attaquant pas le verre, il opérait dans des tubes de Salet, classiques en spectroscopie. Ses expériences ont montré que les raies du fluor sont au nombre de treize dans le rouge.

Pour déterminer la densité du fluor, qu'il estima à 1,265 (actuellement 1,513), Moissan utilisa un flacon à densité classique, mais entièrement en platine.



Sir James Dewar (1842-1923).

Concernant la liquéfaction du fluor, les premiers essais de Moissan ont montré que cet élément ne présentait aucun indice de liquéfaction à $-95\text{ }^{\circ}\text{C}$. Avec James Dewar, il réussit à liquéfier le fluor dans un appareil en platine, en mettant à profit l'abaissement considérable de température produit par l'évaporation rapide de l'air ou de l'oxygène liquide. Pour Moissan et Dewar, le point d'ébullition du



Appareil conçu par Moissan pour déterminer le spectre du fluor [4].

fluor est voisin de $-185\text{ }^{\circ}\text{C}$ (en fait $-188\text{ }^{\circ}\text{C}$). Ces chercheurs ont observé la formation d'un composé blanc très détonant, probablement un peroxyde de fluor, lors de l'action de l'halogène sur l'oxygène liquide. Ils ont d'autre part montré qu'à une température voisine de son point de liquéfaction, le fluor est sans action sur le silicium, le bore, le carbone, le soufre, le phosphore, le fer, etc., et que seuls les composés hydrogénés du carbone comme le benzène et l'essence de térébenthine possèdent une affinité très grande pour l'halogène et sont encore enflammés.

Moissan a par ailleurs déterminé la masse molaire atomique du fluor dans trois séries d'expériences, en décomposant les fluorures de sodium, de calcium et de baryum par l'acide sulfurique. Il a obtenu le chiffre moyen de 19,05, alors qu'elle est en fait de 18,998. Comme on le voit, une excellente concordance entre ces valeurs.

Réactivité chimique du fluor

En possession du fluor, dont il perfectionna la méthode de préparation, Moissan étudia l'action de cet halogène sur la plupart des non-métaux et des métaux, ainsi que sur un très grand nombre de composés inorganiques. Ce sont ces recherches qu'il poursuivit exclusivement jusqu'en 1891.

Avec les non-métaux

Il montra que l'hydrogène se combine à froid avec le fluor, même à l'abri de la lumière ; ce fut le premier exemple connu de la combinaison de deux corps simples gazeux sans l'intervention d'une énergie étrangère. Par ailleurs, Moissan et Berthelot déterminèrent les enthalpies de formation du fluorure d'hydrogène et de l'acide fluorhydrique.

L'iode et le brome se combinent au fluor, mais pas le chlore. Si le fluor est sans action sur l'oxygène même à $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, il attaque le soufre à froid, le sélénium et le tellure

à température ordinaire. Il n'agit pas sur l'azote, mais sur le phosphore, l'arsenic et l'antimoine, en formant des trifluorures ou des pentafluorures selon la concentration de fluor mise en jeu. Le bismuth ne se combine pas à froid et n'est attaqué que superficiellement au rouge sombre. Le bore et le silicium réagissent avec incandescence dès la température ordinaire et les fluorures correspondants prennent naissance. Les différentes variétés de carbone sont attaquées inégalement par le fluor, ce qui permet de les distinguer : le noir de fumée et le charbon de bois deviennent incandescents dans un courant de fluor, le graphite et le charbon de cornue ne se combinent qu'au voisinage du rouge sombre, le diamant peut être maintenu au rouge sans altération dans un courant de fluor. Lorsqu'elles se combinent au fluor, les diverses variétés de carbone conduisent à des fluorures de carbone gazeux. Moissan a de plus montré que ces réactions avec le carbone sont caractéristiques du fluor.

Avec les métaux

Le sodium et le potassium se combinent avec incandescence et conduisent aux fluorures alcalins. Le thallium et le calcium réagissent également, mais avec une énergie moindre, en donnant les fluorures correspondants. Le fer, le magnésium et l'aluminium en poudre sont transformés en fluorures avec incandescence. Le chrome, le manganèse, le zinc et l'étain pulvérisés ne se combinent avec le fluor que vers 200 °C : la réaction se produit avec incandescence. Le plomb est rapidement attaqué à chaud, mais à froid, l'attaque est lente. Le cuivre ne se combine qu'au rouge sombre, l'attaque est toutefois faible. Le mercure réagit à froid, l'argent dès 100 °C, l'or n'est attaqué qu'au rouge sombre, comme le platine, le palladium, l'iridium et le ruthénium. Dans tous les cas, Moissan a montré qu'il se formait des fluorures.

Action sur les composés inorganiques et organiques

Le fluor décompose les halogénures d'hydrogène avec production de lumière et formation du fluorure d'hydrogène, l'halogène étant ainsi libéré : le chlore demeure libre, mais le brome et l'iode réagissent sur le fluor pour donner les fluorures de brome et d'iode. Avec les hydracides, la réaction est violente et se complique par suite de la réaction du fluor avec l'eau. L'action sur l'eau est très vive : il y a formation d'acide fluorhydrique et d'oxygène plus ou moins chargé d'ozone. Le sulfure d'hydrogène est détruit par le fluor avec production de lumière et formation de fluorure d'hydrogène et de fluorure de soufre. Le fluor brûle dans une atmosphère de dioxyde de soufre et attaque l'acide sulfurique en conduisant à des oxyfluorures de soufre. Il réagit avec incandescence avec l'ammoniac, sur l'acide nitrique, le trichlorure et le pentachlorure de phosphore avec lesquels il donne respectivement du trifluorure et du pentafluorure de phosphore. Il se combine avec le trifluorure de phosphore en donnant du pentafluorure. Le trioxyde d'arsenic et le trichlorure d'arsenic sont attaqués avec formation de trifluorure d'arsenic. L'anhydride borique et le trichlorure de bore sont décomposés avec incandescence et formation de trifluorure de bore et d'oxygène dans le premier cas, de trifluorure de bore et de chlore dans le second. La silice est attaquée à froid avec incandescence et formation de tétrafluorure de silicium et d'oxygène, alors que le tétrachlorure de silicium réagit à 40 °C, avec formation de tétrafluorure mélangé à du chlore. Ni le monoxyde de carbone, ni le dioxyde de carbone ne réagissent à froid avec le fluor,

mais le sulfure de carbone, liquide ou en vapeurs, et le tétrachlorure de carbone vers 30 °C entrent en réaction et il se forme des fluorures de soufre et du carbone avec le premier composé, du tétrafluorure de carbone avec le second. De même, le cyanogène est décomposé avec production d'une flamme blanche.

Les chlorures, bromures et iodures métalliques réagissent plus ou moins vigoureusement à froid avec le fluor, certains avec incandescence, d'autres, rares, à chaud ou au rouge sombre seulement (chlorures et bromures de chrome, mercure, zinc, iodure de cuivre) ; il se forme les fluorures. La plupart des cyanures, ferrocyanures et sulfocyanures sont attaqués à froid. Rares sont les oxydes qui réagissent à froid avec le fluor [oxydes de nickel (II) et (III), oxyde de plomb (IV)], la plupart exigent le concours de la chaleur, certains sont portés à l'incandescence (chaux, baryte) ; les fluorures sont formés dans tous les cas. Certains sulfures (alcalins, alcalino-terreux, antimoine) sont transformés à froid en fluorures, d'autres exigent le concours de la chaleur. Les nitrures réagissent en conduisant aux fluorures, de même pour les phosphures qui, en plus, donnent du pentafluorure de phosphore ; la réaction ayant lieu à température ordinaire pour certains, à 100 °C ou à température plus élevée encore pour d'autres. Les sulfates sont décomposés, en général à température élevée, avec formation des fluorures métalliques correspondants et d'oxyfluorure de soufre. Les nitrates résistent très généralement à l'action du fluor et certains ne réagissent qu'au rouge sombre (nitrates d'argent, de plomb), ou même pas du tout (potassium) ; les fluorures se forment. Les phosphates, les carbonates et les borates sont plus aisément attaqués par le fluor, certains à froid, d'autres à chaud ou au rouge sombre ; il y a formation du fluorure métallique, et d'oxyfluorure de phosphore pour les phosphates.

Sur les composés organiques, Moissan a montré que l'action du fluor était généralement très violente, se manifestait avec incandescence et conduisait à la destruction complète du dérivé avec formation de fluorure d'hydrogène et de carbone, une partie de ce dernier étant transformée en tétrafluorure de carbone. C'est le cas pour les carbures d'hydrogène, les dérivés hydrogénés (pour lesquels concurremment l'halogène est mis en liberté), les alcools, les aldéhydes et cétones, les acides, qui en règle générale, sont rapidement détruits. Moissan a par ailleurs montré que l'action du fluor diminue avec l'accumulation des fonctions oxygénées dans la molécule. Ainsi, le glucose, le saccharose, l'acide citrique et l'acide tartrique résistent à froid à l'action du fluor. De même, la paraffine, corps cireux formé d'un mélange d'hydrocarbures saturés à longues chaînes (40 à 60 carbones et plus), n'est que lentement attaquée à froid par le fluor, alors que légèrement chauffée, elle s'enflamme.

Obtention de fluorures inorganiques

Moissan et ses élèves, Camille Poulenc surtout, Paul Lebeau et Maurice Meslans, ont décrit l'obtention et les propriétés de fluorures inorganiques. Pour leur préparation, quatre types de réactions ont été mis à profit : action directe du fluor sur un métal ou un sel, action du fluorure d'hydrogène sur un sel approprié ou sur un métal à haute température, action de l'acide fluorhydrique sur un sel, double décomposition entre un fluorure et un sel. Certains fluorures inorganiques avaient été décrits auparavant, obtenus par voie de double décomposition essentiellement, mais les méthodes utilisées par Moissan et ses élèves

conduisent très généralement à des rendements supérieurs, à des composés plus purs ou encore plus facilement isolables. A côté de l'obtention des fluorures à l'état pur, il y eut l'étude de leurs propriétés et de leur réactivité qui fut menée à peu près systématiquement. Sous peine d'alourdir outre mesure cette présentation, nous ne signalerons que les principaux fluorures obtenus et leurs méthodes de préparation, renvoyant au *Dictionnaire de Chimie* de Wurtz pour de plus longs développements [12].

Le fluor étant un élément extrêmement réactif, rares sont les fluorures préparés par l'action directe de ce corps simple sur un sel, un métal ou un non-métal. Comme exemples de fluorures ainsi obtenus, citons le fluorure de brome, le pentafluorure d'iode, le pentafluorure d'arsenic à partir du trifluorure, les fluorures de soufre, de platine, de palladium et d'or, ces trois derniers se formant au rouge sombre. Henri Moissan, le premier, a signalé l'obtention du tétrafluorure de carbone par action du fluor sur les diverses variétés de carbone, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone ; le mode de préparation le plus commode qu'il ait rapporté réside dans l'action du fluorure d'argent sur les vapeurs de tétrachlorure de carbone.

L'action du fluorure d'hydrogène sur un métal ou un sel métallique s'effectue à une température de l'ordre de 1 000 °C, et c'est par cette voie qu'ont été obtenus le trifluorure d'aluminium, les fluorures de cuivre (I) et (II), de fer (II) et (III), de cobalt, de nickel, de chrome et de zinc, par exemple. Rapportons encore qu'Edmond Frémy a obtenu le fluorure de plomb par passage d'un courant de fluorure d'hydrogène dans une suspension d'hydrocarbonate de plomb (céruse).

Quelques rares fluorures ont été préparés par action de l'acide fluorhydrique sur un sel, comme le fluorure de fer (II) et le fluorure d'argent (I). Ces fluorures sont hydratés et il convient de les déshydrater par chauffage pour obtenir les sels anhydres cristallisés ; cette méthode générale d'obtention des fluorures anhydres a été utilisée par Guntz et Poulenc, entre autres.

La méthode par voie sèche, mettant à profit la double décomposition entre un fluorure et un sel, est assurément celle qui a été la plus employée par Moissan et son élève Camille Poulenc. Le plus généralement, c'est le bifluorure de potassium [fluorure acide de potassium, (KF.HF)] qui a été utilisé, à la fois comme réactant et comme fondant, la réaction s'effectuant à haute température. Rappelons que c'est Frémy qui, le premier, prépara ce sel par action du fluorure d'hydrogène sur le fluorure de potassium. Parmi les fluorures obtenus par Poulenc à partir du bifluorure de potassium, il convient de citer entre autres les fluorures de potassium, de calcium, de baryum, de cadmium, de plomb et de nickel. Quelques rares exemples de fluorures illustrent la double décomposition entre un fluorure simple et un sel. Mentionnons la préparation par Moissan du fluorure de calcium par action du fluorure de potassium sur le chlorure de calcium (sel obtenu également par Becquerel à partir du fluorure d'ammonium), du trifluorure d'arsenic à partir du fluorure de calcium et du trioxyde d'arsenic, du trifluorure de phosphore par action du phosphore de cuivre sur le fluorure de plomb, et du pentafluorure par action du trifluorure d'arsenic sur le pentabromure de phosphore (ce qui donne un composé très pur), ou sur le pentachlorure comme Thorpe l'a décrit en premier lieu.

Plusieurs méthodes de préparation ont pu être rapportées par Moissan et Poulenc pour un même fluorure : c'est le cas pour le trifluorure de phosphore, le fluorure de

nickel, le fluorure double de nickel et de potassium ou d'ammonium, etc. Pour cette partie, nous renvoyons le lecteur aux monographies du *Dictionnaire de Chimie* de Wurtz et aux références citées [12].

Il faut mentionner encore l'obtention par Moissan ou Poulenc de fluorures mixtes par action des fluorures de phosphore ou d'arsenic sur les halogènes, l'oxygène ou le soufre (trifluoro-dichlorure, -dibromure et -diiodure de phosphore, oxyfluorure et sulfofluorure de phosphore, entre autres).

De même, Poulenc a préparé des fluorures doubles en utilisant la réaction mettant en jeu, à haute température, un fluorure ou un chlorure métallique et le bifluorure de potassium (fluorures doubles de nickel et de potassium, de cadmium et de potassium, de zinc et de potassium, de cobalt et de potassium), ou encore l'action d'un fluorure ou d'un chlorure métallique sur un fluorure (fluorures doubles de nickel et d'ammonium, de cobalt et de potassium). Certains autres fluorures doubles ont été décrits par divers auteurs [12]. Rappelons ici que le bifluorure de potassium (KF.HF) avait été décrit par Frémy en 1856 et avait, comme l'on sait, permis à Moissan d'isoler le fluor, rendant conducteur le fluorure d'hydrogène, et alors possible son électrolyse. Moissan a par ailleurs obtenu deux homologues du bifluorure de potassium : KF.2HF et KF.3HF, par action du fluorure d'hydrogène sur le bifluorure de potassium de Frémy ; leur enthalpie de formation a été déterminée par Guntz [14].

Signalons pour terminer que Paul Lebeau a étudié les fluorures et oxyfluorures gazeux ou liquides du soufre, du sélénium, d'azotyle, les fluorures de chlore et de brome [15].

Synthèse de dérivés organofluorés

Ce sont surtout les travaux précurseurs de Moissan et plus encore ceux de son élève Maurice Meslans qu'il convient de présenter ici puisqu'auparavant, rares étaient les composés organiques fluorés connus. L'historique peut en être brièvement retracé [13]. Ainsi en 1782, Scheele essaie en vain d'estérifier l'esprit de vin (alcool) par le fluorure d'hydrogène. En 1835, Dumas et Péligot, les premiers, préparent le fluorure de méthyle par action de l'acide méthylsulfurique sur le fluorure de potassium, alors qu'en 1856 Frémy observe la formation de fluorure d'éthyle lors de l'action de l'éthylsulfate de potassium sur le bifluorure de potassium. En 1881, Sydney Young tente de préparer des fluorures d'alkyles par action du fluorure d'argent sur les iodures d'alkyles ; il échoue cependant par suite de l'emploi de fluorure d'argent hydraté. En 1888, Henri Moissan, le premier, prépare des fluorures d'alkyles par réaction du fluorure d'argent anhydre sur les halogénures d'alkyles, également par action d'autres fluorures, en particulier du trifluorure d'arsenic, sur ces mêmes halogénures. Meslans a également préparé un certain nombre de dérivés organofluorés par action des fluorures métalliques sur les chlorures d'alkyles et les chlorures d'acyles, alors que Chabrié, par chauffage en tube scellé du fluorure d'argent avec des composés chlorés organiques, obtenait les fluorures correspondants.

En série aromatique, les premiers dérivés ont été préparés dans les années 1870-1885. Citons les travaux de Schmidt et Gehren, de Lenz, et de Paterno et Oliveri sur les acides fluorobenzoïques et analogues, ceux de Wallach et de Wallach et Henssler sur le fluorobenzène, le fluoronitrobenzène, la fluoroaniline, ses sels et dérivés, ceux encore de Guenez, qui prépara le fluorure de benzoyle,

obtenu ensuite par Meslans par action du fluorure de zinc sur le chlorure de benzoyle.

Présentons maintenant les travaux de l'École de Moissan, et tout spécialement ceux de Maurice Meslans [13], regroupés en quatre classes :

Estérification des alcools par l'acide fluorhydrique

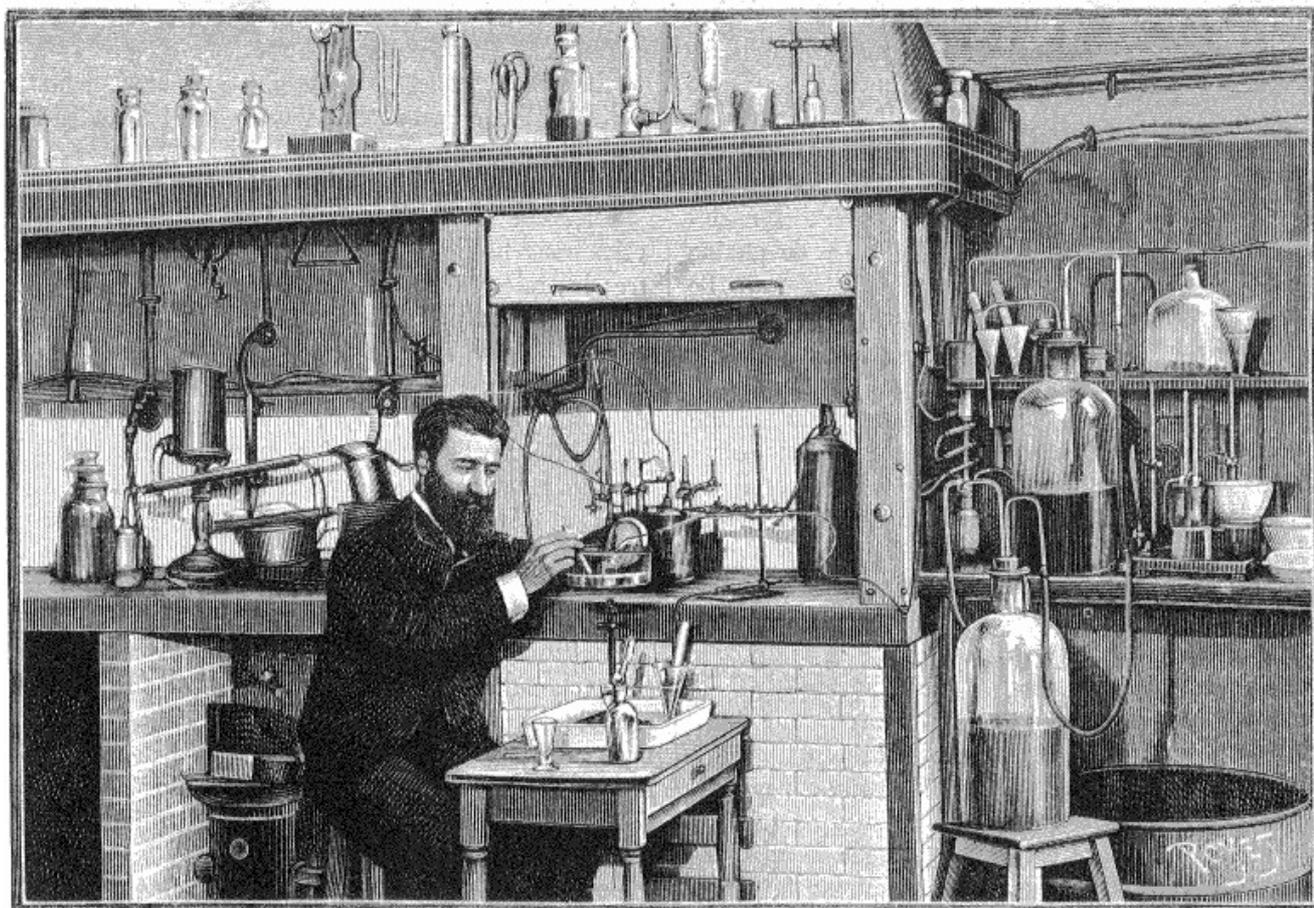
Meslans a consacré un important travail à ce sujet. Il s'est proposé de déterminer les vitesses d'estérification d'alcools par l'acide fluorhydrique dans différentes conditions expérimentales (influence du temps et de la durée de réaction, d'un excès d'alcool, d'un excès d'acide, de l'eau, de la nature de l'alcool), et d'en comparer les résultats avec ceux fournis par les autres hydracides. Le mode expérimental choisi présente des difficultés toutes spéciales, dues entre autres à ce que l'acide attaque le verre. Pour procéder à ces études, Meslans mit au point un appareil entièrement métallique. De ses nombreuses expériences, il aboutit aux conclusions que l'action de l'acide fluorhydrique sur les alcools, tout en reliant ce composé aux autres hydracides, présente cependant un caractère particulier en relation avec la stabilité de ses combinaisons vis-à-vis de l'eau et des alcools et, par certains côtés, le rapproche de l'acide sulfurique. D'autre part, malgré les conditions un peu différentes de l'estérification par l'acide fluorhydrique, les fluorures d'alkyles présentent des propriétés qui les rapprochent des chlorures d'alkyles correspondants, avec néanmoins une stabilité plus grande et un point d'ébullition plus bas.

Fluorures d'alkyles

Signalé par Dumas et Péligot, le fluorure de méthyle a été préparé à l'état pur par Moissan et Meslans en faisant réagir le fluorure d'argent anhydre sur l'iodure de méthyle dans un appareil en laiton. De même, Moissan a obtenu le fluorure d'éthyle pur par action du fluorure d'argent sec sur l'iodure d'éthyle. Meslans, utilisant également le fluorure d'argent et les chlorures, bromures ou iodures d'alkyles, a élargi la série des fluorures en obtenant ceux de propyle normal, d'isopropyle, d'isobutyle (avec Moissan) et d'allyle. Il en étudia les propriétés.

Dérivés fluorés du méthane et de l'éthane

Le fluorure de méthylène et le fluorure d'éthylène (1,2-difluoroéthane) sont des gaz qui ont été obtenus pour la première fois par Chabrié, par chauffage en tube scellé, vers 180-200 °C, des chlorures correspondants avec le fluorure d'argent sec. La préparation du fluoroforme a été publiée par Chabrié, qui a fait réagir le fluorure d'argent sur le chloroforme, et peu après par Meslans, qui l'a obtenu par action de ce même fluorure métallique sur l'iodoforme et qui en a étudié les propriétés. Enfin, rappelons que le tétrafluorure de carbone a été préparé par Moissan par action du fluorure d'argent sur le tétrachlorure de carbone, ou encore par action directe du fluor sur le carbone, le chloroforme et le tétrachlorure de carbone.



Henri Moissan préparant le fluor dans son laboratoire de l'École de Pharmacie à Paris.

Fac-similé d'une photographie instantanée à la poudre-éclair (article de G. Tissandier, « La Nature », 875, 22 février 1890, p. 1777-1179).

Fluorures d'acyles

Meslans a appliqué à la préparation de ces composés la réaction d'un fluorure métallique sur un chlorure d'acyle. Le fluorure de zinc conduit aux meilleurs résultats, comme cela ressort des diverses expériences réalisées avec le chlorure d'acétylène en particulier. Ainsi à froid, le fluorure d'argent est sans action sur le chlorure d'acétylène et il convient de chauffer à 150 °C en tube scellé, ou de faire passer la vapeur de chlorure d'acétylène à 300 °C sur le fluorure d'argent, pour obtenir du fluorure d'acétylène. Les rendements ne sont guère satisfaisants. Le trifluorure d'arsenic réagit énergiquement avec le chlorure d'acétylène à température ordinaire et permet de préparer le fluorure d'acétylène dans un appareil en cuivre ou en plomb. Ce procédé donne de bons rendements, mais le fluorure d'acylène est souillé de chlore et d'arsenic. Le trifluorure d'antimoine réagit facilement avec le chlorure d'acétylène vers 30-35 °C, et le fluorure de zinc vers 50 °C ; on obtient un excellent rendement en fluorure d'acétylène, que l'on distille en fin de réaction au-dessous de 20 °C (il est gazeux au-dessus). Outre le fluorure d'acétylène, dont il a déterminé les propriétés comme pour tous les autres fluorures d'acyles préparés, Meslans a obtenu les fluorures de propionyle, de butyryle normal (avec Girardet), d'isovaléryle (avec Guardet) et de benzoylène. Pour obtenir de bons rendements en fluorures d'acyles, les fluorures métalliques doivent être soigneusement desséchés.

Dosage des dérivés fluorés

Plusieurs méthodes de dosage avaient été mises au point pour permettre la détermination du fluor dans les composés inorganiques [16]. Pour les dérivés organofluorés, Moissan a dû modifier la méthode de dosage par combustion, à l'époque ordinairement utilisée pour les composés organiques. Pour cela, il effectue la combustion du composé organique fluoré dans un tube métallique, au moyen d'oxyde de cuivre et d'oxyde de plomb. Ce dernier retient tout le fluor à l'état d'oxyfluorure de plomb, et la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone sont recueillis classiquement dans des tubes de verre pesés auparavant, contenant respectivement de la ponce imbibée d'acide sulfurique concentré et une solution de potasse concentrée [16]. En ce qui concerne le dosage du fluor dans les fluorures d'alkyles gazeux, Meslans a mis au point un procédé rapide et précis qui consiste à effectuer la combustion complète, en présence d'oxygène, du composé organique fluoré sous l'effet de la chaleur produite par un fil de platine porté à l'incandescence par une pile Bunsen. Il se forme de la vapeur d'eau, du dioxyde de carbone et du fluorure d'hydrogène. Ces deux derniers sont absorbés par un volume connu d'une solution titrée de potasse. On dose l'excès de potasse, puis on ajoute un volume déterminé d'acide sulfurique titré. On chauffe pour chasser le dioxyde de carbone alors libéré, titre l'excès d'acide, et déduit la quantité de fluorure d'hydrogène formé et, par suite, la masse de fluor dans l'échantillon dosé [16].

Conclusions

Comme il ressort de cette présentation, l'apport de Moissan à la chimie du fluor a été considérable, non seulement par l'isolement de l'halogène qui s'est montré être un défi pour de nombreuses générations de chimistes, mais encore par l'étude de ses propriétés, physiques et

chimiques, et l'obtention de nombreux fluorures, la plupart inconnus alors ou mal définis. Avec certains de ses élèves, il a fait œuvre de pionnier. Si Camille Poulenc, surtout, et Paul Lebeau se sont distingués dans le domaine des fluorures inorganiques, c'est Maurice Meslans qui, incontestablement, a développé la chimie des composés organofluorés, voie ouverte par son maître.

Dans le domaine du fluor et de ses composés inorganiques et organiques, Moissan et ses élèves ont fait preuve de qualités expérimentales remarquables, concevant bien souvent les appareils appropriés aux réactions étudiées et les construisant pour certains en métal à cause de la très grande réactivité du fluor et de certains de ses dérivés avec la verrerie de laboratoire.

Il faut signaler enfin que Moissan a été aussi un précurseur en matière de toxicologie (il occupait à l'époque cette chaire à l'École de pharmacie de Paris), en comparant sur des cobayes l'action anesthésique des fluorure et chlorure d'éthyle : si le dérivé chloré présente bien des propriétés anesthésiques (rapportées dès 1831), le composé fluoré, par contre, en paraît dépourvu.

Références

- [1] Lebeau P., Notice sur la vie et les travaux de Henri Moissan, *Bull. Soc. Chim. France*, **1908**, 4^e série, tome 3-4, n° 3, p. I-XXXVIII, portrait de Moissan.
- [2] Flahaut J., Viel C., The life and scientific work of Henri Moissan, *Fluorine – The first hundred years (1886-1986)*, R.E. Banks, D.W.A. Sharp, J.C. Tatlow (eds), Elsevier Sequoia, Lausanne, **1986**, p. 27.
- [3] Viel C., Il y a cent ans, Henri Moissan isolait le fluor, *Nouveau Journal de Chimie*, **1986**, 10, p. 575.
- [4] Moissan H., *Le fluor et ses composés*, G. Steinheil, Paris, **1900** (on trouvera dans cet ouvrage un historique des recherches réalisées sur le fluor antérieurement à Henri Moissan, avec les références bibliographiques s'y rapportant).
- [5] Frémy E., Recherches sur les fluorures, *Ann. Chim. Phys.*, **1856**, 3^e série, tome 47, p. 5.
- [6] Moissan H., Action d'un courant électrique sur l'acide fluorhydrique anhydre, *C.R. Acad. Sc. (Paris)*, **1886**, 102, p. 1543.
- [7] Debray H., Rapport fait au nom de la Section de Chimie, sur les recherches de M. Moissan relatives à l'isolement du fluor, *C.R. Acad. Sc. (Paris)*, **1886**, 103, p. 850.
- [8] Moissan H., Sur la décomposition de l'acide fluorhydrique par un courant électrique, *C.R. Acad. Sc. (Paris)*, **1886**, 103, p. 202.
- [9] Moissan H., Nouvelles expériences sur la décomposition de l'acide fluorhydrique par un courant électrique, *C.R. Acad. Sc. (Paris)*, **1886**, 103, p. 256.
- [10] Moissan H., Recherches sur l'isolement du fluor, *Ann. Chim. Phys.*, **1887**, 6^e série, tome 12, p. 472.
- [11] Meslans M., Fluor, *Dictionnaire de Chimie pure et appliquée*, A. Wurtz (ed), Librairie Hachette, Paris, **1901**, 2^e suppl., tome 4 (F-G), p. 171-180 (et réf. citées).
- [12] Lebeau P., Fluorures inorganiques, *Dictionnaire de Chimie pure et appliquée*, A. Wurtz (ed), Librairie Hachette, Paris, **1901**, 2^e suppl., tome 4 (F-G), p. 213-223 (et réf. citées).
- [13] Lebeau P., Fluorures organiques, *Dictionnaire de Chimie pure et appliquée*, A. Wurtz (ed), Librairie Hachette, Paris, **1901**, 2^e suppl., tome 4 (F-G), p. 223-234 (et réf. citées).
- [14] Guntz A., Recherches thermiques sur les combinaisons du fluor, Thèse de doctorat ès sciences (Paris), Gauthier-Villars, Paris, **1884**.
- [15] Picon M., Paul Lebeau, *Centenaire de la Société Chimique de France*, Masson, Paris, **1957**, p. 228-231.
- [16] Lebeau P., Fluor (analyse), *Dictionnaire de Chimie pure et appliquée*, A. Wurtz (ed), Librairie Hachette, Paris, **1901**, 2^e suppl., tome 4 (F-G), p. 180-186 (et réf. citées).



Claude Viel

est professeur honoraire à la Faculté de Pharmacie de Châtenay-Malabry*.

Il est l'auteur de l'ouvrage *Henri Moissan, pharmacien, premier Français prix Nobel de Chimie* (Pharmathèmes, Paris, 2006, 168 p., 39 €).

* 77 avenue de la Tranchée, 37100 Tours.
Courriel : claude.viel@wanadoo.fr

Alfa Aesar[®]
A Johnson Matthey Company

2006-2007

Produits Chimiques Catalogue Tout-En-Un

**Le nouveau catalogue inclut les gammes combinées de
Alfa Aesar, Lancaster Synthesis et Avocado Organics**

Une gamme de produits étendue

Avec l'ajout des produits de la gamme Lancaster Synthesis, le catalogue Alfa Aesar propose désormais plus de 27000 produits, depuis les building-blocks organiques aux organométalliques complexes, des catalyseurs innovants aux produits inorganiques de haute pureté.

Plus de 2000 nouveaux produits

Les nouvelles molécules poussent à l'innovation. Nous avons ajouté des milliers de nouveaux produits exclusifs dans ce catalogue, incluant des building-blocks rares, des composés innovants de screening et des catalyseurs de pointes.

Des références techniques et bibliographiques

Afin de renforcer la valeur de référence de ce catalogue, des milliers de produits sont accompagnés de notes applicatives et de références bibliographiques.

Appendices techniques

Sept appendices suivent les listes de produits, mettant en valeur des sujets d'intérêt scientifique actuels et reprenant les produits de la gamme Alfa Aesar / Lancaster / Avocado liés à ces sujets.

Mention des synonymes et référencement croisés

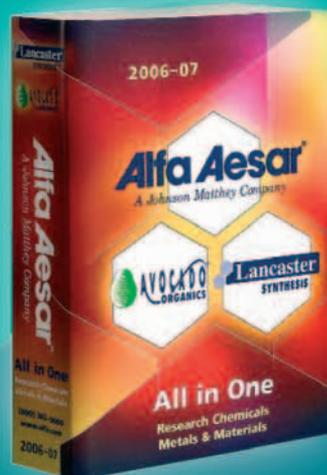
Afin de s'assurer que vous trouverez le produit désiré, le catalogue mentionne désormais plus de 12000 synonymes. De plus, du fait des doublons créés par la combinaison des gammes, la liste de produit indique les références redondantes ainsi que les références désormais actives. Enfin, la section Produits est indexée par numéro de Chemical Abstract Service (CAS), code produit et formule brute.

www.alfa-chemcat.com (US)
www.alfa-chemcat.com (Europe)



Demandez votre copie dès aujourd'hui

**Maintenant vous avez
réellement le choix !**



Bureaux de Vente Alfa Aesar

North America

26 Parkridge Rd
Ward Hill, MA 01835 USA
Tel: 1-800-343-0660 or 1-978-521-6300
Fax: 1-800-322-4757 or 1-978-521-6350
Email: info@alfa.com

Germany

Zeppelinstr. 7
D-76185 Karlsruhe GERMANY
Tel: 00800 4566 4566 or +49-721-84007-280
Fax: 00800 4577 4577 or +49-721-84007-300
Email: Eurosales@alfa.com

United Kingdom

Shore Road, Port of Heysham Industrial Park
Heysham, Lancashire LA3 2XY ENGLAND
Tel: 0800-801812 or +44 (0)1524-850506
Fax: +44 (0)1524-850608
Email: UKsales@alfa.com

France

15 Rue de L'Atome, Zone Industrielle
67800 Bischheim, Strasbourg, France
Tel: 0800 03 51 47 or +33 03 88 62 26 90
Fax: +33 03 88 62 26 81
Email: frventes@alfa.com

La purification du bore et le four électrique

Josette Fournier

Résumé	Henri Moissan recevait le prix Nobel de chimie en 1906 « <i>en reconnaissance des grands mérites dont il a fait preuve dans ses recherches sur l'isolement de l'élément fluor</i> », mais aussi « <i>pour l'introduction du four électrique au service de la science.</i> »
Mots-clés	Henri Moissan, four électrique, bore, hautes températures.
Abstract	The purification of boron and the electric furnace Henri Moissan was awarded the Nobel Prize in chemistry « <i>for his investigation and isolation of the element fluorine</i> », but also « <i>for the electric furnace named after him.</i> »
Keywords	Henri Moissan, electric furnace, boron, high temperatures.

Recherches sur le bore

Le 17 mai 1907, à l'occasion des festivités du cinquante-naire de la Société Chimique de France, Armand Gautier prononçait une conférence intitulée « Les cinquante premières années de la Société Chimique de France », où il retraçait l'itinéraire scientifique des présidents successifs de la société. Au sujet de Moissan, il reprenait les termes de l'éloge qu'il avait prononcé à l'Académie de médecine, dès le 26 février :

« *En 1892, par son beau travail sur le bore et ses combinaisons, Moissan prélude à ses recherches sur la préparation, à l'état de pureté, des éléments les plus réfractaires. La même année, il construisait son four électrique et disposait dès lors d'une source intense d'énergie qui allait lui permettre de réaliser toute une chimie nouvelle. La plus haute température maniée jusque-là dans nos laboratoires n'atteignait pas 2 000 ° ; Moissan obtient d'emblée 3 500 ° dans son four électrique. [...] Le bore, l'uranium, le manganèse, le chrome, le tungstène, le vanadium, le titane, le molybdène, qui n'étaient connus jusqu'à lui qu'à l'état de carbures ou de carbazotures, sont préparés à l'état pur et en grandes quantités à la fois.* »

Les publications de Moissan au sujet du bore et de ses composés s'étendent sur la décennie 1891-1900. Dans plusieurs communications à l'Académie des sciences [1], Moissan examine les essais de ses prédécesseurs, Davy, Gay-Lussac et Thenard, Deville et Woehler, Berzélius. Il a préparé des échantillons en suivant leurs protocoles expérimentaux, les a analysés : la plus forte teneur en bore n'atteint pas 72 % de borate de sodium, il a repris, dit-il, « *l'étude de l'action du magnésium sur l'acide borique* », initiée par Phipson (1864), poursuivie par Francis Jonnes (1879) et surtout par Winckler (1890). Il étudie la variation des quantités relatives de bore et de borures produits par la méthode de Winckler en fonction de la proportion de magnésium et de la pureté des réactifs. Avec 70 g de magnésium « *en tournure très fine, préparée spécialement pour l'éclairage des objets à photographier* » et débarrassé « *des parcelles de fer qu'il peut contenir au moyen d'un aimant* », et 210 g d'acide borique en grand excès, pulvérisé, anhydre (B_2O_3), « *refondu récemment au creuset de platine* »

et bien exempt de soude, chaux ou silice, dans un creuset de terre placé un quart d'heure dans un « *fourneau Perot* » au rouge vif, il obtient un produit marron qu'il purifie longuement par des lavages acides (HCl et HF). Son rendement n'excède pas 42 % et la pureté du bore obtenu atteint, selon lui, 95 %. Le bore pur à plus de 99 % est un produit du XX^e siècle.

Outre la méthode de Moissan, le bore a été préparé par la réduction du trichlorure au moyen du dihydrogène dans un arc à électrodes de cuivre (Weintraub, 1909, et Kroll, 1918), puis par électrolyse d'un mélange d'oxydes de bore et de magnésium avec du fluorure de magnésium à 1 100 ° dans un creuset de charbon (anode) avec cathode de fer ou de carbone (Andrieux, 1929). Moissan aimait s'entourer de disciples. Ses recherches sur le bore ont été poursuivies, en France, par ses élèves et leurs collaborateurs : Hackspill, Stieber et Hocart obtiennent du bore cristallisé en 1931 ; Hackspill et Cueilleron préparent du bore finement divisé à partir du tribromure réduit par le dihydrogène dans un arc à électrodes de tungstène en 1944. En 1966, Pichat et Cueilleron procèdent à partir du trichlorure : en opérant dans un four à induction à parois froides, ils évitent la corrosion du quartz ou de l'alumine par BCl_3 et la pollution du bore formé par les chlorures de silicium et d'aluminium. L'année suivante, Pichat et Forest obtiennent du bore pulvérulent en réduisant le trichlorure par l'alliage eutectique Na-K à une température n'excédant pas 400 °C.

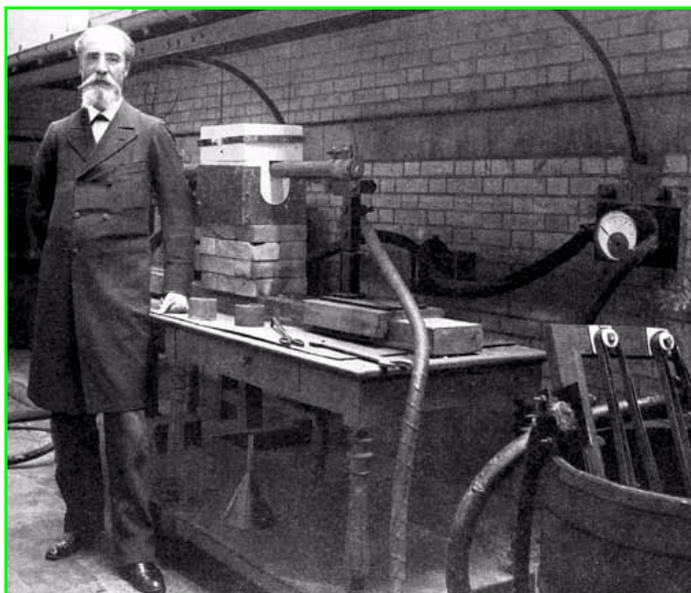
La méthode de dosage du bore (Gooch), longue et délicate, par voie chimique et gravimétrique, que Moissan avait perfectionnée et qu'il utilisait, consistait à traiter un échantillon par l'acide nitrique en tube scellé pour transformer le bore en acide borique. L'acide était séparé par un entraînement au moyen de vapeur d'éthanol, puis mis en contact dans un creuset de platine avec de la chaux hydratée préalablement pesée à l'état anhydre. Après évaporation et calcination, la masse de borate de calcium qui s'était formé était déterminée par pesée, et l'on en déduisait la masse de bore dans l'échantillon. En 1966, Philippe Pichat mettait au point le dosage, dans le bore, du carbone par spectrométrie d'absorption, et d'impuretés métalliques par spectrographie d'émission [2-3].

Le bore est utilisé dans la confection de fibres composites (usages militaires, navettes spatiales, avions

supersoniques) et d'alliages anti-abrasion (traitement de surface, poudres pour polissage, disques de frein). L'isotope ^{10}B (19,8 %) qui absorbe fortement les neutrons (10^4 à 10^6 eV) est utilisé dans la protection contre les radiations (réacteur accidenté de Tchernobyl).

Le four Moissan

Lors de la remise du prix Nobel de chimie à Moissan, le professeur Peter Klason, président de l'Académie royale des sciences de Suède, rendait hommage à l'ingéniosité de l'inventeur et soulignait l'impulsion que ses travaux « à l'aide du four électrique, ont donné dans le monde technique. »



Moissan et son four électrique à la Faculté des sciences de Paris.

Moissan se proposait de synthétiser le diamant. La présence de quelques diamants, dont le plus gros n'atteignait pas un millimètre de diamètre, dans une météorite provenant d'Arizona constituée essentiellement de fer, l'amena à étudier la solubilité du carbone dans le fer et ses alliages. En 1892, on ne disposait au laboratoire que du chalumeau oxyhydrique qui avait permis à Henri Sainte-Claire Deville de fondre le platine ($1\ 773^\circ$). Par ce moyen, Moissan n'obtint pas de diamant. Le 22 février 1907, Louis Bouveault, qui présidait la Société Chimique de France, exprimait en séance l'émotion ressentie à la nouvelle de sa disparition soudaine, renvoyant à une notice à venir l'évocation de l'œuvre de Moissan : « Je crois cependant utile de faire ressortir l'impression de volonté tenace, d'énergie passionnée qui s'en dégage. Jamais M. Moissan ne s'est laissé arrêter par des difficultés d'ordre expérimental ou matériel, ni décourager par des échecs répétés. »

Son élève, Paul Lebeau, a confirmé la passion, l'esprit de décision, la séduction et la ténacité de son maître (20 mai 1953, Congrès d'électrochimie, Paris) :

« Chaque soir, avant la fermeture du laboratoire, Moissan avait l'habitude de me convoquer dans son bureau pour établir le bilan du travail de la journée, et préciser le programme du lendemain. C'est au cours de l'une de ces conversations journalières qu'il décida de remplacer dans le four de Deville, le chalumeau par l'arc électrique. Le schéma du four fut vite tracé. Il sera constitué par un bloc de chaux vive divisé à la scie en deux parties sensiblement égales :

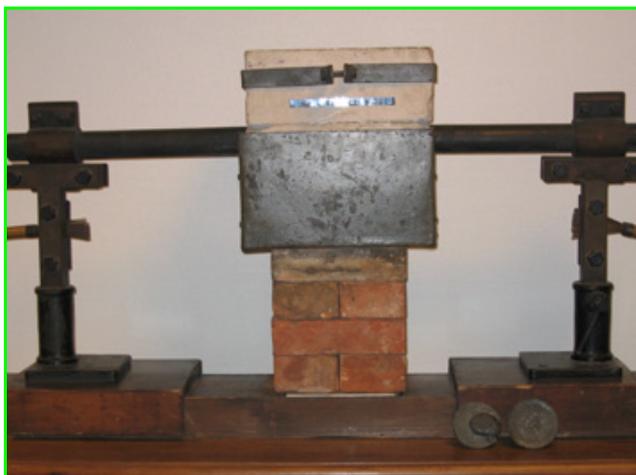
l'une comportera une rainure médiane permettant le glissement de deux baguettes cylindriques semblables à celles utilisées dans les lampes à arc et aura, en outre, en son milieu, une cavité destinée à recevoir un petit creuset de charbon ; les baguettes, maintenues dans les mâchoires de deux supports universels mobiles, pourront être placées de telle sorte que l'arc que l'on fera jaillir entre elles se trouvera immédiatement au-dessus du creuset.

Dès le lendemain matin, le bloc de chaux, les baguettes et les autres accessoires furent réunis, et le four rapidement construit. Le creuset, dont la cavité pourrait à peine contenir un petit pois fin, fut sculpté dans un fragment de charbon de cornue et rempli d'un mélange intime d'oxyde de chrome et de charbon de sucre. La deuxième partie du bloc de chaux formera le couvercle, et il ne manquera plus que le courant électrique. On ne pouvait songer à utiliser la batterie des 90 éléments Bunsen, que son emploi fréquent pour la préparation du fluor avait mise dans un état lamentable. Mais, dans l'un des amphithéâtres de l'École était installée une lanterne à projections alimentée par le courant fourni par une petite dynamo Gramme actionnée par un volumineux moteur à gaz de quatre chevaux. Moissan se rendit près de deux collègues assumant la garde de la précieuse machine, qui lui donnèrent l'autorisation de s'en servir et de s'installer dans la cave où elle voisinait avec son moteur. L'installation fut instantanée, moteur et dynamo consentirent à tourner, l'arc jaillit et voulut bien se maintenir assez docilement. Après quinze minutes, l'expérience fut arrêtée. Dans le creuset restait un granule métallique de chrome plus ou moins carburé. En moins de deux jours, on put également observer la réduction des oxydes de divers métaux réfractaires : manganèse, molybdène, tungstène et vanadium, etc.

Ce fut avec un ravissement non dissimulé que Moissan examina ces minuscules lingots. Il avait immédiatement apprécié la grande valeur de ces résultats, malgré leur modeste apparence. Il avait eu, de suite, la conception d'une nouvelle chimie, celle des Hautes Températures, dont il peut être considéré comme le véritable créateur. »

Le concept d'oxydes réputés infusibles disparaissait. Pour Henri Le Chatelier (*Leçons sur le carbone*, 1908), « Le grand mérite de Moissan a été de voir de prime abord que l'obtention de températures inconnues jusque-là dans les laboratoires devait nécessairement conduire à des résultats nouveaux. » Le 12 décembre 1892, Moissan présentait la *Description d'un nouveau four électrique* à l'Académie des sciences [4a], ainsi que l'*Action d'une haute température sur les oxydes métalliques* [4b] : « Sous l'action d'une haute température, variant entre $2\ 000^\circ$ et $3\ 000^\circ$, la magnésie, la chaux, la strontiane cristallisent, puis fondent avec rapidité ; l'acide borique, le protoxyde de titane, l'alumine sont rapidement volatilisés et les oxydes de la famille du fer, stables aux hautes températures, fournissent des masses fondues, hérissées de petits cristaux. »

Le premier four subit de nombreuses améliorations : dimension, puissance, substitution à la chaux vive du marbre, plus facile à travailler, résistant aux chocs thermiques et meilleur isolant (notamment avec Violle, au CNAM). Dès 1894, le four est commercialisé par la maison Lequeux. La synthèse du diamant demeura une préoccupation constante de Moissan. Il chauffait des blocs de fonte saturée de charbon à $3\ 000^\circ$, trempés ensuite dans l'eau glacée ou le plomb fondu ; ces blocs se transformaient en enveloppes d'acier rigide enfermant la fonte en fusion, au sein desquelles se développait une pression énorme due à l'expansion volumique de la fonte lorsqu'elle se solidifie. Pression et température



Four électrique exposé au Musée Moissan (Faculté des sciences pharmaceutiques et biologiques, Université René Descartes, Paris 5).

conjuguées conduisaient parfois la vapeur de carbone échappée de la fonte à cristalliser. Le 6 février 1893, Moissan annonçait à l'Académie qu'il avait extrait de minuscules diamants des blocs attaqués par les acides.

La même année, il préparait le carbure de calcium et d'autres carbures (Ba, Sr, Al) [5] ; sur le premier, produit industriellement, ont longtemps reposé la préparation de la cyanamide calcique, engrais azoté et source d'ammoniac avant la généralisation du procédé Haber en 1913, et celle de l'acétylène utilisé pour l'éclairage et la soudure au chalumeau, après la découverte de sa solubilisation sous pression dans l'acétone par Georges Claude (1897).

En 1930, la production mondiale de carbure de calcium atteignait déjà 1 400 000 tonnes.

Conclusions

En définitive, ce qui caractérise les travaux de Moissan sur le bore et le four électrique et qui justifie la renommée mondiale dont il a joui de son vivant, c'est la rupture quantitative que ces travaux ont introduite relativement à ceux qui les ont précédés. Ainsi, c'est le progrès opéré dans la pureté du bore, passée d'un coup de 72 à 95 %, qui a permis l'étude et l'usage des propriétés du corps simple, réducteur puissant de dureté exceptionnelle. Et ce sont les températures atteintes dans son four, passées de 2 000 à 3 500 °C, qui, à l'aube du XX^e siècle, ont ouvert le champ d'une nouvelle chimie.

Références

- [1] Moissan H., *C.R. Acad. Sc.*, **1892**, 114, p. 319, 392 et 617 ; *C.R. Acad. Sc.*, **1893**, 116, p. 924 et 1087 ; reprises dans : *Annales de Chimie et de Physique*, **1895**, 7^e série, VI, p. 296-322.
- [2] Pichat P., thèse n° 379, Université de Lyon, **1966**.
- [3] Pichat P., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1967**, p. 242-243 et 2606-2609.
- [4] Moissan H., *C.R. Acad. Sc.*, **1892**, CXV, a) p. 1031-1033; b) p. 1034-1036.
- [5] Moissan H., a) *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1894**, 11, p. 1002-1014 ; b) *C.R. Acad. Sc.*, **1894**, 118, p. 501-506.



Josette Fournier

est professeur hors classe des universités*.

* 21 parc Germalain, 49080 Bouchemaine.
Courriel : Josette.FOURNIER3@wanadoo.fr



Depuis 1988

Les Editions D'Île de France

Expérience,
la différence

102, avenue Georges Clemenceau
94700 Maisons-Alfort
Tél. : 01 43 53 64 00 • Fax : 01 43 53 48 00
e-mail : edition@edif.fr

Votre contact : André BERDAH

Régisseur exclusif
de la revue Actualité Chimique

Web : www.edif.fr

Chimie du bore et du silicium

Application aux matériaux composites céramiques pour utilisation à haute température

Roger Naslain et Alain Guette

Résumé

Grâce à son four à arc électrique, Henri Moissan a été l'un des tout premiers chercheurs à avoir synthétisé les borures, carbures, nitrures et siliciures réfractaires, dont SiC, B₄C et BN. Ces matériaux sont les constituants des composites fibreux à matrice céramique (C/C, C/SiC et SiC/SiC), développés soixante ans plus tard pour des applications structurales à haute température. Toutefois, les composites à matrice céramique (CMC) sont élaborés à température plus modérée pour ménager les fibres. Ils sont constitués d'une architecture fibreuse céramique densifiée, par exemple par infiltration chimique en phase vapeur, par une matrice céramique, les deux constituants étant couplés par l'intermédiaire d'un matériau d'interphase (carbone graphitique ou BN-hexagonal) dont le rôle est de dévier les fissures matricielles et d'éviter la rupture prématurée des fibres. Les CMC sont des céramiques tenaces et résistant aux chocs. En revanche, ils sont sensibles à l'oxydation. On améliore leur résistance en atmosphère oxydante en utilisant un revêtement ou mieux, une matrice autocicatrisante multicouche comportant des déviateurs de fissures et des formateurs d'oxyde fluide cicatrisant.

Mots-clés

Céramique, composite, carbone, SiC, BN, B₄C.

Abstract

Chemistry of boron and silicon: applications to ceramic composite materials for high temperature uses

Henri Moissan, with his electric arc furnace, has been one of the very first researchers to produce refractory borides, carbides, nitrides and silicides, including SiC, B₄C and BN. These materials are actually the constituents of the ceramic matrix composites (C/C, C/SiC and SiC/SiC), developed sixty years later for structural applications at high temperatures. However, ceramic matrix composites (CMCs) are fabricated at lower temperatures to take into account the fragility of the fibers. They consist of a ceramic fiber architecture densified, e.g. by chemical vapor infiltration, with a ceramic matrix, both constituents being coupled through an interphase material (graphitic carbon or hexagonal-BN) whose role is to deflect matrix microcracks and prevent the early failure of the fibers. CMCs are tough and damage-tolerant ceramics. Conversely, they are oxidation-prone. Their oxidation-resistance can be improved with the use of a coating or better with that of a multilayered self-healing matrix combining mechanical fuses (for crack deflection) and compounds forming fluid healing oxides.

Keywords

Ceramics, composite, carbon, SiC, BN, B₄C.

Les composites à matrice céramique ou CMC (par exemple C/C, C/SiC ou SiC/SiC), dits thermostructuraux*, sont généralement constitués d'une architecture fibreuse (fibres de carbone ou de carbure de silicium) enrobée dans une matrice céramique (elle-même en carbone ou carbure de silicium), ces deux constituants étant couplés par l'intermédiaire d'un matériau d'interphase* (carbone graphitique ou nitrure de bore hexagonal) sous la forme d'un film mince (100 à 200 nm) [1-2]. Ils ont été développés pour pallier la fragilité inhérente aux céramiques et permettre leur emploi dans des structures destinées à travailler à hautes températures. La résistance aux chocs des CMC est directement liée à la propriété qu'a le matériau d'interphase d'arrêter ou/et de dévier les fissures qui se créent sous charge dans la matrice, et d'éviter ainsi une rupture catastrophique.

Le lien entre les CMC et les travaux de Moissan est double. D'une part, les CMC non-oxydes (les plus développés) font largement appel à des composés réfractaires du silicium et du bore, comme SiC, BN, B₄C ou SiB_x, que Moissan a été

l'un des tout premiers à synthétiser sous forme cristallisée à l'aide d'un dispositif expérimental – le four électrique à arc (voir encadré 1) – d'une grande simplicité et très performant [3-4]. D'autre part, les CMC sont mis en œuvre à hautes températures (jusque vers 3 000 °C) – comparables pour certaines d'entre elles à celles mises en œuvre par Moissan – dans les moteurs-fusée, les turboréacteurs aéronautiques et les turbines à gaz.

Cet article a pour objet de présenter comment les CMC sont préparés, de décrire succinctement leurs principales propriétés, en soulignant le rôle tenu par la chimie du bore, du carbone et du silicium.

L'élaboration des CMC

Considérations générales

Les CMC sont préparés à partir du renfort fibreux généralement en trois étapes : (i) dépôt du matériau d'interphase*

Glossaire

Les mots indexés dans le glossaire sont repérés par un * dans le texte.

Barbotine : suspension stable d'une poudre céramique dans un liquide.

CMC : composites à matrice céramique. Ils sont nommés en précisant d'abord la nature des fibres, puis celle de la matrice.

CVI : « chemical vapor infiltration », infiltration chimique en phase vapeur.

HAP : hydrocarbure aromatique polycyclique.

Interphase : film mince à faible résistance au cisaillement, déposé sur les fibres et destiné à dévier les fissures matricielles.

Matériaux thermostructuraux : matériaux de structure destinés à une application à haute température.

Matrice autocicatrisante (ou « self-healing ») : matrice contenant une ou plusieurs phases susceptibles de former un ou plusieurs oxydes fluides, en atmosphère oxydante, cicatrisant les fissures matricielles.

PIP : « polymer impregnation and pyrolysis », procédé d'imprégnation-pyrolyse de polymère.

Préforme : architecture fibreuse, bi- ou tridimensionnelle, fabriquée en utilisant les procédés de l'industrie textile et employée comme matériau de départ pour la fabrication des CMC.

RCC : régime de cinétique chimique.

RMI : « reactive melt infiltration », infiltration réactive par un liquide.

RTM : régime de transport de masse.

SI/HPS : « slurry impregnation/high pressure sintering », infiltration par une barbotine et frittage sous charge.

(pyrocarbone ou BN-hexagonal) par voie gazeuse, (ii) imprégnation du renfort par la matrice et densification, (iii) dépôt éventuel d'un revêtement extérieur. L'infiltration de la matrice dans le renfort fibreux peut être conduite de diverses manières. Dans le procédé CVI* décrit ci-après, on utilise un précurseur gazeux, la matrice se déposant *in situ* à température modérée [7]. Dans le procédé PIP*, le précurseur de la matrice est un polymère (fondu ou en solution), à taux de conversion élevé en céramique, comme un polycarbosilane (PCS) pour le carbure de silicium, et la densification est réalisée à l'aide de cycles d'imprégnation (PI) et de pyrolyse (P) à température modérée, jusqu'à atteindre la densité recherchée [8]. Dans le procédé RMI*, utilisé principalement pour la matrice SiC, le renfort fibreux est d'abord consolidé par un peu de carbone, puis infiltré par du silicium liquide (à $T > 1\,420\text{ °C}$) qui réagit avec ce carbone pour former *in situ* SiC [9]. Enfin, la matrice peut être obtenue par une approche céramique (procédé SI/HPS*). Dans ce cas, le renfort est imprégné à l'aide d'une barbotine* et le matériau est densifié à haute température sous charge [10-11]. Les fibres étant des matériaux très fragiles, la préférence est souvent donnée aux procédés mis en œuvre à basse température et basse pression (CVI ou PIP), les procédés RMI et SI/HPS étant utilisés lorsque l'on recherche des composites à faible porosité résiduelle.

La voie CVI : le procédé de référence

Dans le procédé CVI*, le matériau de départ est une préforme fibreuse multidimensionnelle nD (avec $n = 2$ ou 3) présentant une porosité de 50 à 70 %. Les divers constituants du composite y sont successivement déposés à moyenne température (900-1 200 °C) et sous basse pression

Encadré 1

Le four électrique à arc

Dans le four électrique à réverbère développé par Henri Moissan, un arc est établi entre deux électrodes de graphite. La chaleur générée par l'arc est concentrée dans une petite cavité au sein d'un matériau isolant où l'on place soit un creuset, soit un tube horizontal pour les réactions conduites en atmosphère contrôlée. Les températures dans la cavité peuvent être supérieures à 3 000 °C et sont atteintes en un temps très court. Le dispositif a permis de fondre la plupart des oxydes réfractaires (dont la magnésie et la chaux) et même de sublimer le carbone ($T_s \approx 3\,600\text{ °C}$). Il a permis également à Moissan d'effectuer la synthèse de nombreux composés réfractaires sous forme pure et cristallisée, tels que SiC [3, 5], B₄C (formulé Bo⁶C, cette formulation entrant dans le domaine d'homogénéité de cette phase [3, 6], et de nombreuses autres combinaisons réfractaires de type carbures, borures et siliciures, en quantités significatives.



Version de base du four électrique de Moissan [3].

(quelques kPa à quelques dizaines de kPa) par réaction chimique, à partir de précurseurs gazeux (figure 1) [7]. On utilise ici la propriété qu'ont les éléments B, C, Si et N de former des combinaisons volatiles (hydrures ou halogénures) dont la pyrolyse, la réduction à l'hydrogène ou des réactions entre espèces conduisent à des composés covalents ou ionocovalents (B₄C, SiC, SiB_x, BN) de grande stabilité thermique. A titre d'illustration, la figure 2 donne quelques unes des équations chimiques correspondant à ces réactions, pour déposer les

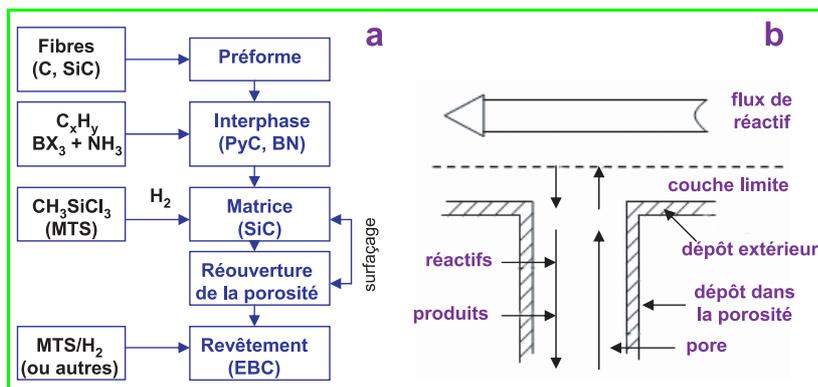


Figure 1 - Principe du procédé CVI : (a) étapes successives et (b) phénomènes impliqués.

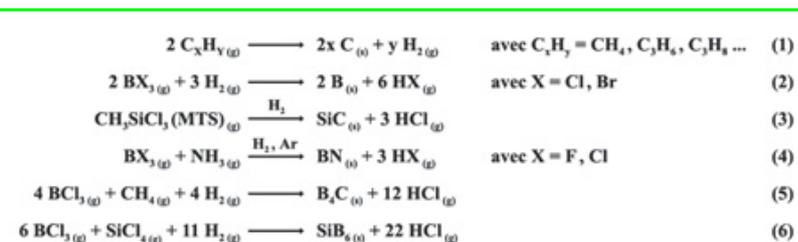


Figure 2 - Équations de bilan utilisées dans le procédé CVI.

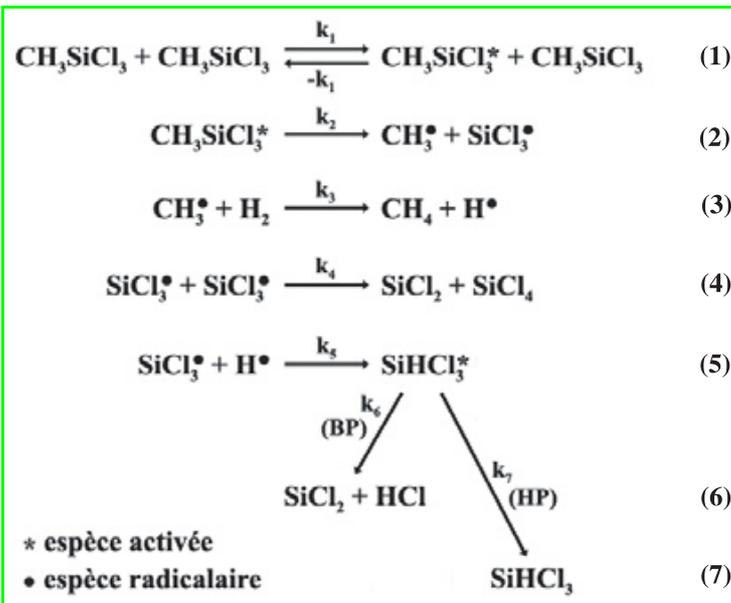


Figure 3 - Mécanisme chimique proposé pour la décomposition du méthyltrichlorosilane (MTS) en phase homogène en présence d'hydrogène (adapté de [14]).

matériaux d'interphase (pyrocarbone, BN-hexagonal), les matrices et les composants de revêtement (carbone, bore, SiC, B₄C, SiB_x, avec ici x = 6). En fait, il ne s'agit là que d'équations de bilan. Dans la réalité, les mécanismes de dépôt sont très complexes et font intervenir à la fois des réactions en phase homogène donnant naissance à des espèces intermédiaires gazeuses (radicaux libres par exemple) dont certaines sont les véritables précurseurs, ainsi que des réactions hétérogènes se produisant au contact de la surface chaude du substrat, i.e. de la préforme fibreuse. A titre d'exemple, on admet que le pyrocarbone se déposant suivant l'équation de bilan (1) peut se former à partir de diverses espèces intermédiaires plus ou moins déshydrogénées (espèces en C₂, C₃, C₆ ou HAP_s*, dans le cas du propane) avec des microtextures et donc des propriétés différentes. On dit ici que la phase gazeuse a subi une *maturation* avant la formation du solide [12-13]. De même et ainsi que l'illustre la figure 3, on admet que lors du dépôt de SiC à partir du méthyltrichlorosilane (MTS) selon l'équation de bilan (3), la liaison Si-C est d'abord rompue en phase homogène pour donner les espèces intermédiaires radicalaires CH₃* et SiCl₃* qui se combinent ensuite entre elles ou avec l'hydrogène. Les espèces CH₃*, d'une part, SiCl₃* et SiCl₂, d'autre part, pourraient être les véritables précurseurs gazeux de SiC (figure 4) [12, 14]. Enfin, lors du dépôt de BN, à partir de BF₃-NH₃, on pense qu'il se formerait de même des espèces intermédiaires labiles comme BF₃:NH₃ dans la phase gazeuse et BF₂-NH₂* adsorbée à la surface du substrat [15].

Deux types de phénomène interviennent lors du dépôt d'un solide à partir de précurseurs gazeux : (i) des

réactions chimiques et (ii) des transports de masse (des réactifs et des produits de réaction) dans la phase gazeuse. Chacun d'entre eux peut être cinétiquement limitant. A titre d'illustration, la figure 5 présente les diagrammes cinétiques afférents au dépôt de SiC et de BN dans les systèmes MTS-H₂ et BF₃-NH₃-Ar, respectivement [14-15]. Quand la cinétique de dépôt est contrôlée par les réactions chimiques, on associe à chaque domaine RCC*, des lois cinétiques donnant la vitesse de dépôt R en fonction de la température et des pressions partielles. Ces lois sont de la forme :

$$R = A \exp(-E_a/RT) P_i^{n(i)} \cdot P_j^{n(j)} \quad (I)$$

avec $i \neq j$, A une constante, E_a l'énergie d'activation apparente, P_i et P_j les pressions partielles des espèces i et j, et n(i) et n(j) les ordres apparents relatifs aux espèces i et j (figure 5).

Pour un système chimique donné, la nature du dépôt dépend des conditions expérimentales. Il peut être monophasé ou polyphasé, amorphe ou cristallisé, et dans ce dernier cas, texturé. Ainsi, les dépôts obtenus à partir du précurseur MTS-H₂ peuvent-ils être constitués d'un mélange SiC + C pour les faibles valeurs du rapport $\alpha = \text{H}_2/\text{MTS}$ ($0 < \alpha < 5$), d'un mélange SiC + Si pour les valeurs élevées ($\alpha > 10$) et être monophasés (SiC-β de type blende) pour les valeurs intermédiaires. De même, à α donné, la nature du dépôt dépend des paramètres T et P. A titre d'illustration, la figure 6 montre un dépôt monophasé de SiC-β cristallisé et texturé (direction <111> de SiC-β perpendiculaire au substrat) réalisé dans le domaine RTM* (limitation cinétique par le transport de masse) et un dépôt biphasé SiC + Si nanocristallisé isotrope, réalisé dans le domaine RCC2 (limitation cinétique par les réactions chimiques).

Sous sa forme usuelle, le dépôt d'un solide au sein d'une préforme* est conduit en conditions isotherme-isobare (I-CVI), ce qui revient à dire (figure 7) que : (i) la préforme est placée à l'intérieur d'une chambre d'infiltration à paroi chaude et que sa température est uniforme en première approximation, et (ii) les transferts de masse dans son réseau de pores s'y font principalement par diffusion. Pour

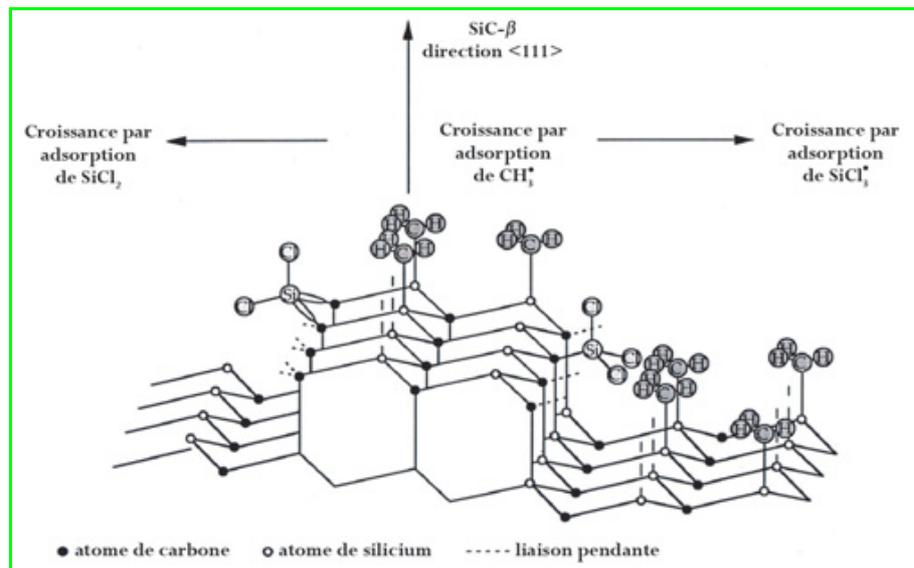


Figure 4 - Schéma de croissance du carbure de silicium sur un plan (111) de SiC-β (adapté de [14]).

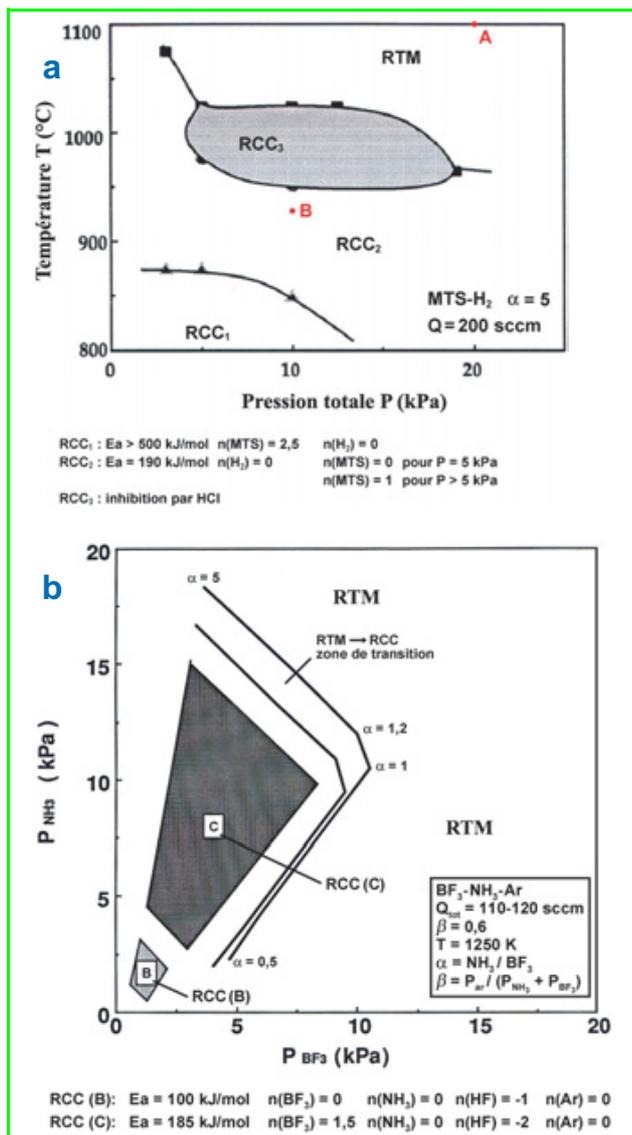


Figure 5 - Diagramme cinétique (a) : pour le dépôt de SiC dans le système MTS-H₂ et paramètres des lois cinétiques pour les domaines RCC1 et RCC2 (adapté de [14]) ; (b) : pour le dépôt de BN dans le système BF₃-NH₃-Ar et paramètres des lois cinétiques pour les domaines RCC(B) et RCC(C) (adapté de [15]).

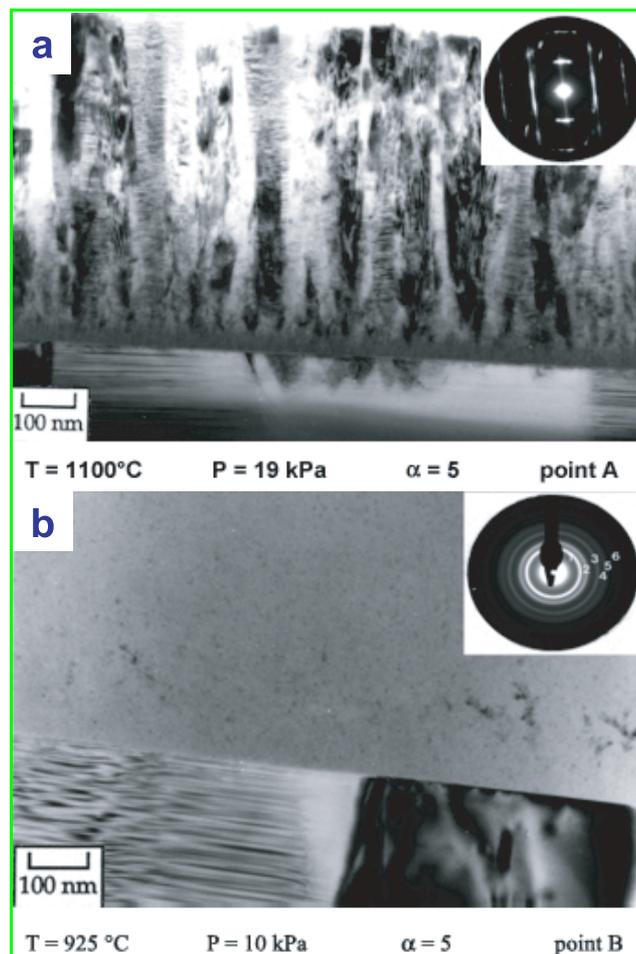


Figure 6 - Dépôts obtenus à partir du précurseur MTS-H₂. (a) : SiC-β texturé et (b) : mélange SiC + Si nanocristallisé isotrope, correspondant aux points A et B de la figure 5a (adapté de [14]).

extérieur. Il est possible enfin d'accélérer le processus de densification en appliquant, sur chaque préforme, un gradient de température (TG-CVI) – le cœur étant plus chaud que la périphérie – ou/et un gradient de pression (F-CVI) [7, 16]. Le procédé perd toutefois une bonne partie de sa flexibilité.

favoriser le dépôt à cœur et permettre une densification homogène, il convient d'abaisser la vitesse de dépôt – donc la température (équation (I)) – pour que le processus soit principalement contrôlé par les réactions chimiques, ainsi que la pression pour augmenter le libre parcours moyen des molécules dans la phase gazeuse et faciliter leur diffusion [16]. Dans ces conditions, le procédé a une grande flexibilité et plusieurs préformes peuvent être traitées simultanément. En contrepartie, la vitesse de dépôt est lente, la densification pouvant requérir plusieurs centaines d'heures. Comme elle devient de plus en plus difficile au fur et à mesure que la taille des pores diminue, elle est généralement arrêtée lorsque la porosité résiduelle globale est de l'ordre de 10 à 15 %. La figure 8 montre une micrographie en coupe d'un composite 2D-SiC/SiC préparé par I-CVI. Cette porosité favorise la corrosion en profondeur. C'est pour cette raison qu'on la ferme à l'aide d'un dépôt

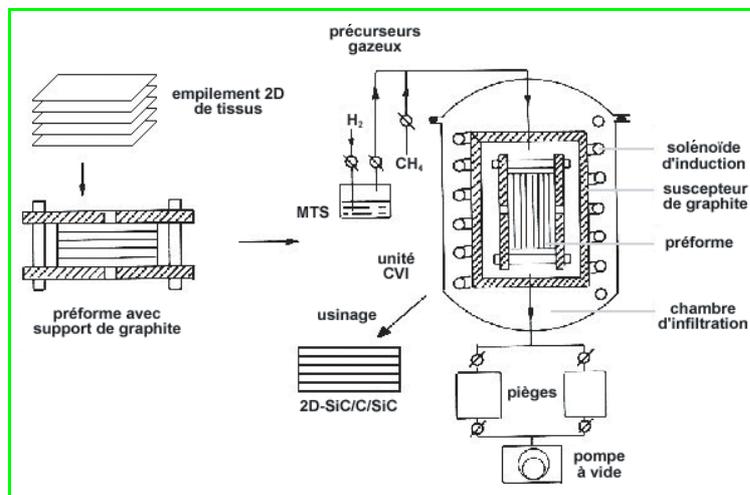


Figure 7 - Schéma de principe d'élaboration par CVI d'un composite fibreux de type 2D-SiC/SiC.

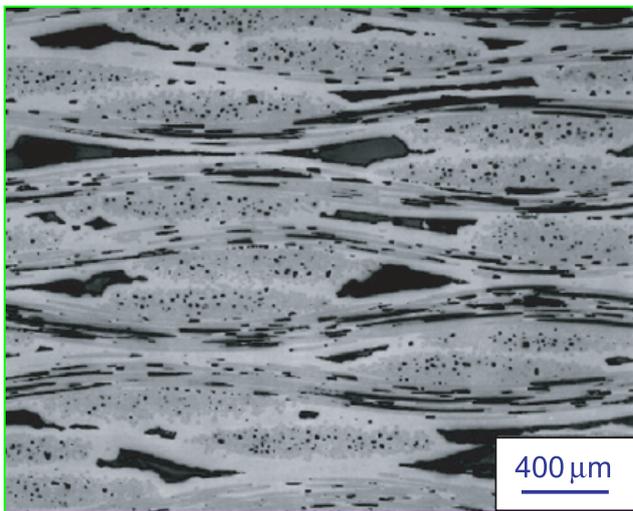


Figure 8 - Vue en coupe d'un composite 2D-SiC/SiC élaboré par CVI montrant les fils densifiés orientés dans les directions X (horizontale) et Y (perpendiculaire à la coupe), la matrice SiC interfil (en clair) et la porosité résiduelle (en noir) (adapté de [14]).

Propriétés

Comportement mécanique et interphase

Lorsqu'ils sont sollicités en traction dans la direction des fibres, les CMC* présentent dans un large domaine de température, un comportement *élastique endommageable*. Leur courbe de traction est caractérisée par un domaine linéaire (élasticité) suivi d'un domaine non linéaire lié à des phénomènes d'endommagement à l'échelle de la microstructure. Ces phénomènes sont : la multifissuration de la matrice, la déviation des fissures matricielles par l'interphase*, le glissement fibre/matrice sur la longueur déliée et la rupture des fibres les plus faibles, tous ces phénomènes se produisant avec absorption d'énergie. La rupture finale intervient, de manière non catastrophique, avec déchaussement des fibres et nouvelle absorption d'énergie [17]. De ce fait, les CMC sont des matériaux tenaces, tolérants à l'endommagement si l'interface entre fibre et matrice a été optimisée, ce qui est précisément le rôle du matériau d'interphase.

Il est généralement admis que les meilleurs matériaux d'interphase sont les matériaux à structure cristalline en

feuilletés. Les feuillets, faiblement liés entre eux (comme dans les pyrocarbones graphitiques ou le nitrure de bore hexagonal), étant déposés par I-CVI (équations (1) et (4) de la *figure 2*) parallèlement à la surface des fibres, facilitent ainsi la déviation des fissures matricielles et évitent la rupture prématurée des fibres par effet d'entaille (l'interphase agit comme un fusible mécanique) [2]. A titre d'illustration, la *figure 9a* montre la déviation d'une fissure matricielle dans une interphase de pyrocarbone anisotrope au sein d'un composite SiC/SiC, ce phénomène se répétant jusqu'à saturation (*figure 9b*) quand on progresse dans le domaine de non-linéarité jusqu'à la rupture finale [2, 17-18]. Lorsqu'il est bien cristallisé, le nitrure de bore présente l'avantage d'avoir une meilleure résistance à l'oxydation que le pyrocarbone [19]. Enfin, il est possible de remplacer, de façon séquentielle et à l'échelle nanométrique, une partie du pyrocarbone ou du nitrure de bore par du carbure de silicium, encore plus résistant à l'oxydation, tout en conservant l'aptitude de l'interphase à dévier les fissures matricielles. Ces nouvelles interphases multicouches nanostructurées sont déposées par P-CVI (*figure 9c*) [2, 20].

Résistance à l'oxydation et matrice autocicatrisante

Les CMC à base de céramique non-oxyde (C, SiC, BN) sont sensibles à l'oxydation lorsqu'ils sont maintenus sous charge (fissuration matricielle) de façon prolongée en atmosphère oxydante. L'oxygène, diffusant par la porosité résiduelle et le réseau de microfissures matricielles, se porte, ainsi que l'illustre l'*encadré 2* au niveau de la zone interfaciale fibre/matrice et réagit avec le matériau d'interphase [21]. Il se crée ainsi autour de chaque fibre en contact avec l'atmosphère, un pore annulaire dont la profondeur L_p croît avec le temps. L'oxygène doit alors diffuser le long de ce pore pour continuer à réagir avec l'interphase (ici, de pyrocarbone) tout en réagissant avec les parois du pore, i.e. la fibre et la matrice, en formant de la silice dans le cas d'un composite SiC/SiC. Si la température est basse (500-900 °C) et l'interphase de forte épaisseur (≈ 500 nm), la vitesse de formation de SiO_2 est trop lente pour fermer le pore. L'oxydation se fait alors en profondeur, détruisant le couplage fibre/matrice et détériorant la fibre. Au contraire, si la température est élevée (1 100-1 300 °C) et l'interphase de plus faible épaisseur (50 à 100 nm), la vitesse de formation de SiO_2 devient rapide et l'entrée du pore peut se boucher très rapidement (en quelques minutes).

L'oxydation s'arrête et le composite est dit « autocicatrisant ». On a cherché à promouvoir le processus d'autocicatrisation en introduisant dans la matrice des phases susceptibles de former des oxydes fluides (pour boucher les pores les plus fins et cicatrifier les fissures matricielles) lorsque le composite est exposé en atmosphère oxydante et ceci dans tout le domaine de température considéré.

Dans les composites à matrice autocicatrisante* multicouche, ceci est réalisé en remplaçant la matrice monophasée (de SiC par exemple) par une matrice où alternent des couches d'épaisseur

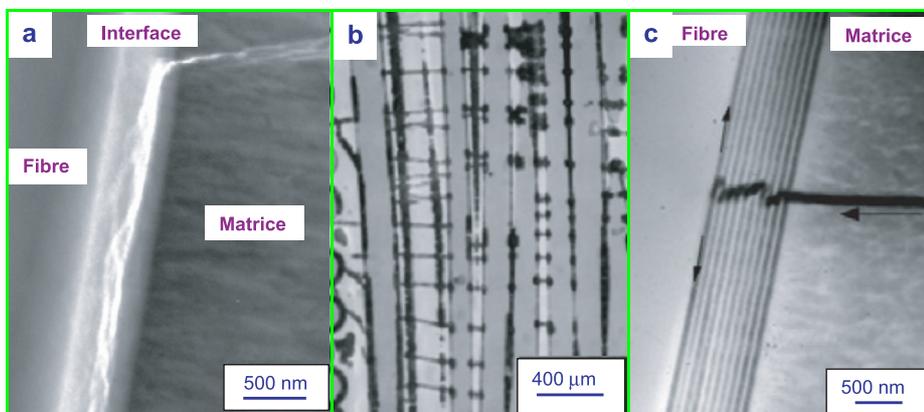


Figure 9 - Matériaux d'interphase feuilletés.

(a) : déviation d'une fissure matricielle dans une interphase de pyrocarbone ; (b) : multifissuration matricielle dans un composite 1D-SiC/SiC et (c) : déviation d'une fissure matricielle dans une interphase multicouche (PyC-SiC)₁₀ nanostructurée (adaptées de [18], [17] et [20] respectivement).

Encadré 2

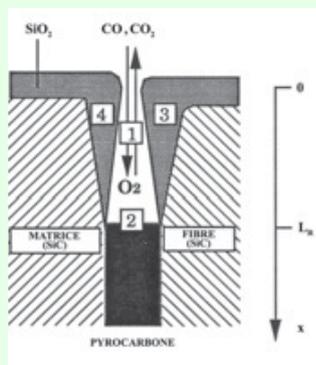
Phénomènes d'oxydation
dans les composites à matrice base SiC

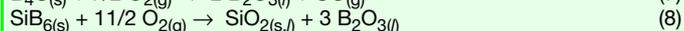
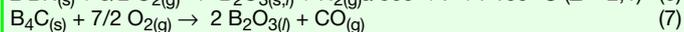
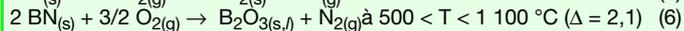
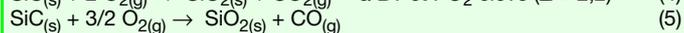
Figure adaptée de [21].

Les constituants des CMC non oxyde sont sensibles à l'oxydation. Leur oxydation dépend des conditions d'essai et du design des matériaux. Elle est dite active quand tous les produits d'oxydation sont gazeux (1) et passive quand au moins l'un d'entre eux est condensé (2). Δ est le rapport entre le volume d'oxyde formé et celui de céramique consommé. L'oxyde est protecteur s'il est couvrant ($\Delta > 1$) et adhérent :

(1) oxydation active :



(2) oxydation passive :



nanométrique de fusible mécanique X (avec X à base de PyC ou de BN) et des couches de céramiques non-oxyde Y, Y' formateur d'oxyde cicatrisant dans le domaine de température considéré (avec Y = SiC et Y' = B₄C ou SiB_x par exemple). La fluidité de l'oxyde cicatrisant dépend de la composition des phases Y et Y' et de leurs proportions. La figure 10 montre un exemple de composite modèle de ce type où X est à base de pyrocarbone, Y = SiC et Y' = B₄C, la séquence (X-Y-X-Y') étant répétée. L'épaisseur des couches (déposées par P-CVI, figure 2) croît, de plus, quand on s'éloigne de la surface des fibres [22]. Lorsque ce type de matrice se microfissure, l'oxygène est arrêté par les phases Y et Y' loin de la surface des fibres (qui se trouvent ainsi mieux protégées, dans un large domaine de température), la durée de vie sous charge à 1 200 °C pouvant dépasser le millier d'heures [22-23]. Le même concept est utilisé pour concevoir des revêtements protecteurs autocicatrisants.

Applications et conclusion

Les composites fibreux à matrice céramique (C/C, C/SiC et SiC/SiC), bien que relativement jeunes, ont reçu des applications où les conditions de température et de chargement mécanique peuvent être extrêmes, de par leur réfractarité et leur résistance aux chocs. Les composites C/C sont largement utilisés dans les moteurs-fusée, où la température peut atteindre durant quelques minutes celles (supérieures à 3 000 °C) générées par le four réverbère à arc électrique utilisé par Moissan pour la synthèse des borures, carbures et siliciures réfractaires. Ils sont également employés pour la fabrication des disques de freinage. Les composites à matrice SiC (C/SiC et SiC/SiC), à matrice autocicatrisante*,

bien que beaucoup plus récents [24], sont des matériaux thermostrostructuraux* de choix pour des applications à température plus modérée (1 000-1 500 °C), mais de longue durée et en atmosphère corrosive (moteurs aéronautiques et turbines à gaz de cogénération).

Dans un domaine différent mais où les conditions de service sont tout aussi sévères, les composites SiC/SiC sont considérés comme des matériaux de structure potentiels pour les réacteurs nucléaires haute température du futur. Même s'ils sont élaborés dans des conditions différentes (pour prendre en compte la fragilité des fibres céramiques), tous ces matériaux réfractaires sont bien ceux qu'Henri Moissan a synthétisés et caractérisés dans son travail de pionnier à la fin du XIX^e siècle. On ajoutera enfin que l'arc électrique a été le premier outil utilisé récemment par S. Iijima pour fabriquer les nanotubes de carbone [25]. Nul doute que nanotubes et nanofibres céramiques (C, SiC, BN...) entreront à court terme – les premières recherches sont en cours – dans la composition des composites céramiques de nouvelle génération [23-24].

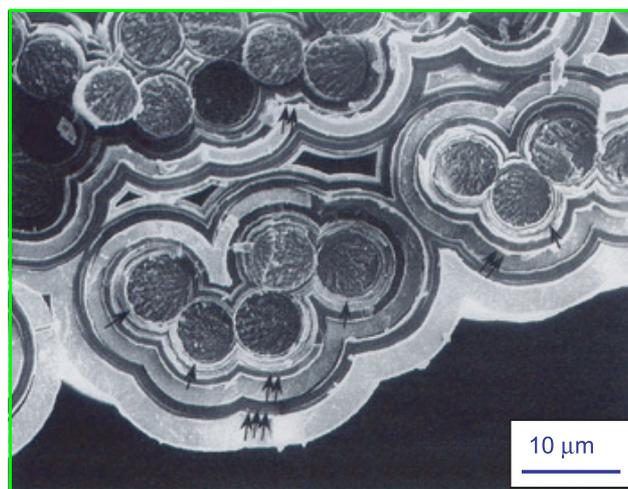


Figure 10 - Composite modèle à matrice autocicatrisante, infiltrée par P-CVI, de séquence X-Y-X-Y'.

Simple flèche : séquence entourant les fibres élémentaires ; double flèche : séquence entourant un groupe de fibres ; triple flèche : séquence entourant un fil (adapté de [22]).

Références

- [1] Naslain R., SiC-matrix composites: non-brittle ceramics for thermostructural application, *Intern. J. Appl. Ceram. Technol.*, **2005**, 2, p. 75.
- [2] Naslain R., Ceramic matrix processed by CVI: highly tailorable non-brittle ceramics for thermostructural applications, *The Art of Ceramics: The Blend of Art and Science in Technology*, N. Claussen (ed), Techna, Faenza, **2001**, p. 13-85.
- [3] Moissan H., *Le four électrique*, Steinheil, Paris, **1887**.
- [4] Naslain R., Guette A., Rebillat F., Langlais F., Bourrat X., Boron-bearing species in ceramic matrix composites for long-term aerospace applications, *J. Solid State Chem.*, **2004**, 177, p. 449.
- [5] Moissan H., Préparation et propriétés du siliciure de carbone cristallisé, *Comptes Rendus*, **1893**, CXVIII, p. 425.
- [6] Moissan H., Préparation et propriétés du borure de carbone, *Comptes Rendus*, **1894**, CXVIII, p. 556.
- [7] Langlais F., Chemical vapor infiltration processing of ceramic matrix composites, *Comprehensive Composite Materials*, A. Kelly, C. Zweben (eds), Elsevier, Amsterdam, **2000**, vol. 4 (P. Warren, ed.), p. 611-644.
- [8] Ziegler G., Richter I., Suttro D., Fiber-reinforced composites with polymer-derived matrix: processing, matrix formation and properties, *Composites: Part A*, **1999**, 30, p. 411.
- [9] Hillig W.B., Melt-infiltration - A generic process for making ceramic matrix composites, *Ceramic Transactions*, N.P. Bansal (ed), Amer. Ceram. Soc., Westerville, OH, **1993**, 38, p. 3-26.

- [10] Nakano K., Suzuki K., Drissi-Habti M., Kanno Y., Processing and characterization of 3D carbon fiber reinforced silicon carbide and silicon nitride composites, *Ceramic Transactions*, N. Takeda *et al.* (eds), Amer. Ceram. Soc., Westerville, OH, **1998**, *99*, p. 157-165.
- [11] Katoh Y., Dong S.-M., Kohyama A., A novel processing technique of silicon carbide-based ceramic composites for high temperature applications, *Ceramic Transactions*, A. Kohyama *et al.* (eds), Amer. Ceram. Soc., Westerville, OH, **2002**, *144*, p. 77-86.
- [12] Langlais F., On the chemical steps involved in the chemical vapour infiltration processing of ceramic matrix composites, *Ann. Chim. Sci. Mat.*, **2005**, *30(6)*, p. 579.
- [13] Vignoles G., Langlais F., Descamps C., Mouchon A., Le Poche H., Reuge N., Bertrand N., CVD and CVI of pyrocarbon from various precursors, *Surf. Coatings Technology*, **2004**, *188-189*, p. 241.
- [14] Loumagne F., CVD du carbure de silicium à partir de $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{H}_2$: processus homogènes et hétérogènes, caractérisation microstructurale, *Thèse de doctorat*, Univ. Bordeaux 1, **1993**.
- [15] Prouhet S., Cinétique de la CVD du nitrure de bore dans le système $\text{BF}_3\text{-NH}_3\text{-Ar}$: application aux matériaux composites SiC/SiC à interphase BN, *Thèse de doctorat*, Univ. Bordeaux 1, **1991**.
- [16] Naslain R., CVI composites, *Ceramic Matrix Composites*, R. Warren (ed), Blackie, Glasgow, **1992**, p. 199-244.
- [17] Guillaumat L., Microfissuration des CMC : relation avec la microstructure et le comportement mécanique, *Thèse de doctorat*, Univ. Bordeaux 1, **1994**.
- [18] Droillard C., Élaboration et caractérisation de composites à matrice SiC et à interphase séquencée C/SiC, *Thèse de doctorat*, Univ. Bordeaux 1, **1993**.
- [19] Naslain R., Dugne O., Guette A., Sévely J., Robin-Brosse C., Rocher J.P., Cotteret J., Boron nitride interphase in ceramic matrix composites, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **1991**, *74*, p. 2482.
- [20] Bertrand S., Amélioration de la durée de vie de composites SiC/SiC à interphases nanoséquencées $(\text{PyC/SiC})_n$ et $(\text{BN/SiC})_n$, *Thèse de doctorat*, Univ. Bordeaux 1, **1998**.
- [21] Filipuzzi L., Oxydation des composites SiC/SiC et de leurs constituants : approche expérimentale, modélisation et influence sur le comportement mécanique, *Thèse de doctorat*, Univ. Bordeaux 1, **1991**.
- [22] Lamouroux F., Bertrand S., Pailler R., Naslain R., Cataldi M., Oxidation-resistant carbon fiber reinforced ceramic-matrix composites, *Composites Sci. Technology*, **1999**, *59*, p. 1073.
- [23] Vandelbulcke L., Fantozzi G., Goujard S., Bourgeon M., Outsanding ceramic matrix composites for high temperature applications, *Adv. Eng. Mater.*, **2005**, *3*, p. 137.
- [24] Christin F., A global approach to fiber nD architectures and self-sealing matrices: from research to production, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **2005**, *2(2)*, p. 97.
- [25] Iijima S., Carbon nanotubes, *MRS Bulletin*, nov. **1994**, p. 43.
- [26] Park J.-Y., Hwang H.-S., Kim W.-J., Kim J.-I., Son J.-H., Oh B.-I., Choi D.-J., Fabrication and characterization of SiCf/SiC composite by CVI using the whiskering process, *J. Nucl. Mater.*, **2002**, *307-311*, p. 1227.
- [27] Yang W., Araki H., Kohyama A., Katoh Y., Hu Q., Suzuki H., Noda T., Tyranno-SA/SiC composite with SiC nanowires in the matrix by CVI process, *J. Nucl. Mater.*, **2004**, *329-333*, p. 539.



R. Naslain

Roger Naslain

est professeur émérite à l'Université Bordeaux 1 et directeur honoraire du Laboratoire des composites thermostructuraux^{*1}.

Alain Guette

est professeur à l'Université Bordeaux 1 et directeur de ce même laboratoire^{*2}.



A. Guette

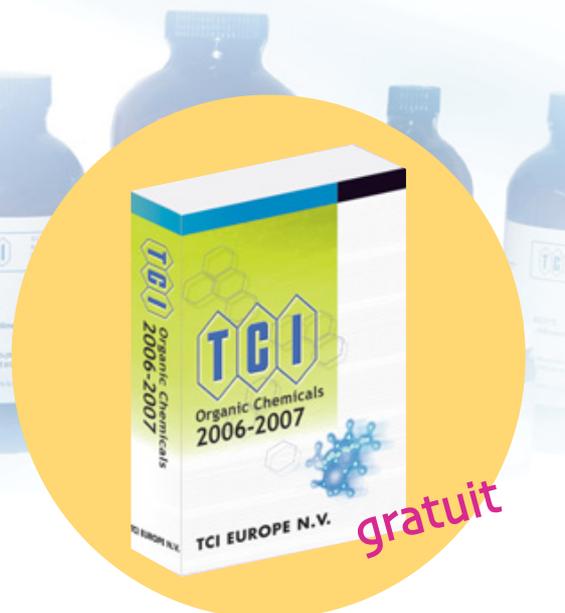
* Laboratoire des composites thermostructuraux, UMR 5801 (CNRS-UB1/CEA-SAFRAN), Domaine universitaire, 3 allée de La Boétie, 33600 Pessac.

¹ Tél. : 05 56 84 47 05. Fax : 05 56 84 12 25.
Courriel : naslain@lcts.u-bordeaux1.fr

² Tél. : 05 56 84 47 08. Fax : 05 56 84 12 25.
Courriel : guette@lcts.u-bordeaux1.fr

Pour tous nos clients en Europe!

Nous livrons tous nos produits directement de LA BELGIQUE.



TGI Catalogue 2006 - 2007 en Euros

- ✓ 18 000 produits chimiques organiques
- ✓ 1 000 nouveaux produits
- ✓ encore plus de propriétés physiques
- ✓ encore plus de structures chimiques

.... et **DES PRIX PLUS BAS** pour beaucoup d'articles!

Demandez aujourd'hui votre exemplaire!

**TGI EUROPE N.V.**

00 800 46 73 86 67 • +32 (0)3 735 07 00
Fax +32 (0)3 735 07 01
sales@tcieurope.be • www.tcieurope.be

<Head Office>

TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.
(formerly Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.)
www.tokyokasei.co.jp

Une association active

de professeurs
de l'enseignement secondaire,
de l'université, de chercheurs...

Des échanges au niveau régional
des journées nationales :
conférences, visites, formations...



Des partenariats :



Un bulletin scientifique

Le Bup physique chimie...



Publication mensuelle : articles scientifiques, applications pratiques,
vie de l'association, réflexion sur l'évolution de l'enseignement...

...et sa base documentaire et de textes
BUPDOC

Contacts

Siège social et courrier :

44, boulevard Saint-Michel - 75270 PARIS CEDEX 06

Secrétariat administratif (adhésion et abonnement) :

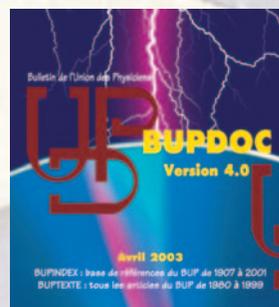
☎ 01 43 25 61 53 ☎ 01 43 25 07 48

Adhésion et abonnement par Internet :

udp.bup@udp-bup.org

Secrétariat général de l'association :

secretariat.national@udppc.asso.fr



Toutes les références
de tous les articles (1907-2001)
et 20 ans d'articles plein texte (1980-1999)

Vous êtes enseignant ? chercheur ?

Envoyez-nous des articles scientifiques, historiques, pédagogiques...

Secrétariat de la rédaction du bulletin : lebup.secretaire@udppc.asso.fr

Venez découvrir notre association, nos activités, le bulletin, le forum...

<http://www.udppc.asso.fr/>

Rejoignez-nous

- ◆ en vous abonnant au bulletin
- ◆ en adhérant à l'association

Les caractéristiques physico-chimiques particulières du fluor

Une voie pour des applications décisives au XX^e siècle

Marc Leblanc

Résumé

Cet article propose une revue des principales caractéristiques physico-chimiques du fluor et de ses associations covalentes, ioniques ou mixtes. L'existence des isotopes ^{18}F et ^{19}F , l'influence de l'électronégativité élevée du fluor, sa très grande réactivité, la faible charge électrique de l'ion fluorure sont mentionnées, ainsi que l'effet inducteur du fluor, la stabilité des liaisons C-F ou H-F et la forte association intermoléculaire de HF liquide anhydre. Les propriétés résultantes sont illustrées à partir de grands exemples d'applications en chimie organique ou inorganique : les fluorocarbones moléculaires (CFC, HFC) ou macromoléculaires (PTFE), les catalyseurs fluorés, l'insertion de groupements CF, CF_2 ou CF_3 dans les molécules d'intérêt thérapeutique, les milieux superacides, la séparation isotopique de l'uranium ^{235}U et ^{238}U à partir de UF_6 , l'électrolyse de l'alumine en flux de cryolithe Na_3AlF_6 et AlF_3 , les cristaux et verres de fluorures à transparence élevée et leur émission laser dans le domaine infrarouge.

Mots-clés

Fluor, fluorure, catalyse, électrolyse, séparation isotopique.

Abstract

The peculiar physical and chemical properties of fluorine: a guide to cutting-edge applications for the XXth century

A review of the important physical and chemical constants of fluorine and covalent or ionic fluorine compounds is reported. The existence of ^{18}F et ^{19}F isotopes, the influence of the electronegativity of fluorine, the reactivity of fluorine gas and the small electric charge of fluoride ion are mentioned, together with the inductive effect of fluorine, the high stability of C-F or H-F bonds and the strong intermolecular association in anhydrous liquid HF. The resulting properties are illustrated by several applications taken from organic or inorganic chemistry: molecular (CFC or HFC) or polymeric (PTFE) fluorocarbons, fluoride catalysts, superacidic media, ^{235}U et ^{238}U isotope separation from UF_6 , alumina electrolysis in cryolite Na_3AlF_6 , AlF_3 , CaF_2 flux, laser emission and high transparency of fluoride crystals and glasses in the IR range.

Keywords

Fluorine, fluoride, catalysis, electrolysis, isotope separation.

La présence quotidienne des fluorures, additionnés dans l'eau potable ou dans les dentifrices, est bien connue. Le but premier est de renforcer l'émail des dents par substitution des ions hydroxyle OH^- par les ions F^- dans l'apatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$. Ce solide minéral, de formulation plus complexe en réalité, est également retrouvé au niveau du squelette osseux. Des mécanismes d'échange et de diffusion, qui peuvent être relativement rapides, y interviennent et il est évident que les propriétés spécifiques de l'ion fluorure F^- s'y exercent. Les lignes qui suivent vont donc s'attacher à décrire quelques facettes du comportement des ions F^- ainsi que de F_2 et HF [1].

L'élément et ses associations

Une caractéristique physique essentielle de l'élément fluor est de ne posséder qu'un seul isotope naturel stable, le fluor ^{19}F , et qu'un seul isotope artificiel radioactif, le fluor ^{18}F , de période de demi-vie $\tau_{1/2} = 109,5 \pm 0,5$ min [2]. Une application d'importance découlant de l'existence d'un seul isotope naturel est l'utilisation de UF_6 pour la séparation isoto-

pique de l'uranium ^{235}U et ^{238}U . La particularité de l'isotope ^{18}F est d'être émetteur $\beta^+ \gamma$. La synthèse possible de molécules marquées par ^{18}F , sélectivement stockées ou assimilées au niveau de sites biologiques d'intérêt, permet donc la visualisation de tumeurs (tomographie par émission de positons) ou la connaissance de cycles métaboliques.

La chimie du fluor est spécifique et des apports décisifs en termes d'applications ont jalonné l'histoire de l'élément au cours du siècle dernier [3]. Une introduction simple à cette chimie se doit, pour être didactique, de rappeler quelques propriétés essentielles [4] de l'élément et de ses associations, qu'elles soient de type covalent, ionique ou mixte.

La structure électronique de sa couche de valence, $2s^2 2p^5$, classe le fluor en première position de la famille des halogènes (tableau I). Le fluor est l'élément le plus électro-négatif ($\chi = 4,0$) et le plus oxydant ($E_{-1/2\text{F}_2/\text{F}^-}^0 = 2,87$ V) du tableau périodique. L'énergie de dissociation de F_2 ($E_d = 158$ kJ.mol $^{-1}$) est faible par comparaison à celle de O_2 , N_2 ou Cl_2 . Il en résulte une très grande réactivité du fluor à l'état gazeux ; ceci explique les difficultés rencontrées par Henri Moissan pour isoler F_2 en 1886 (électrolyse d'une solution de KF dans HF anhydre à -20 °C).

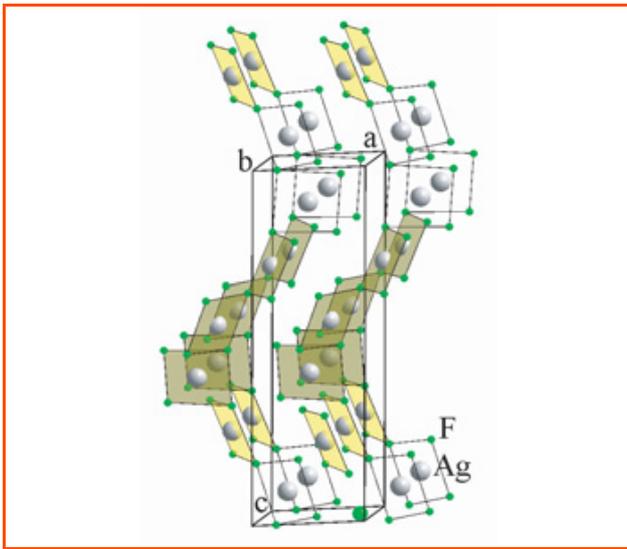


Figure 2 - Structure cristalline de AgF_3 constituée de files $\infty[\text{AgF}_2\text{F}_{2/2}]$ de polyèdres AgF_4 plans carrés.

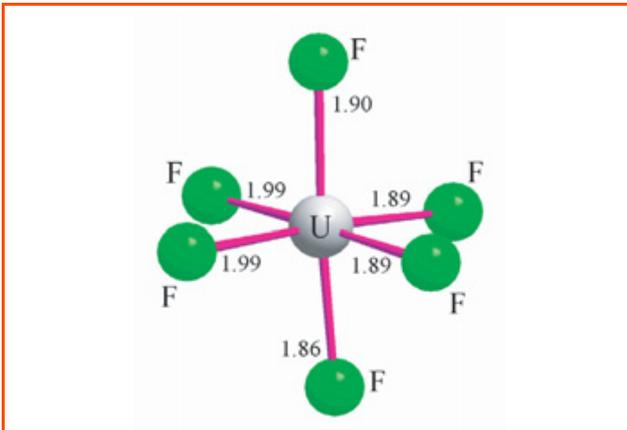


Figure 3 - Structure moléculaire de UF_6 dans UF_6 cristallisé.

tendance à l'ionicité est également marquée pour les fluorures des éléments des blocs d et f, ainsi que pour l'aluminium. Des degrés d'oxydation élevés sont atteints [8], en particulier lorsque F_2 est préalablement photodissocié : AgF_3 (figure 2), CoF_3 , MnF_4 , NiF_4 , ReF_7 , OsF_8 ; ces composés sont des oxydants puissants. Le caractère moléculaire s'affirme pour les degrés d'oxydation les plus élevés, UF_6 ($T_s = 56^\circ\text{C}$) (figure 3), WF_6 ($T_f = 1,9^\circ\text{C}$, $T_{\text{eb.}} = 17,1^\circ\text{C}$). Cette propriété est mise à profit dans la séparation isotopique de l'uranium ou le dépôt de tungstène métallique à l'aide des phases UF_6 ou WF_6 à l'état gazeux. L'exemple des fluorures d'uranium est significatif : la distance moyenne U-F décroît lorsque le degré d'oxydation augmente, de même que la coordination et la connectivité des polyèdres UF_n (tableau II et figure 4). De façon générale, les fluorures ioniques ont des températures de fusion plus basses que celles des oxydes des mêmes cations au même degré d'oxydation : AlF_3 , $T_s = 1\,545^\circ\text{C}$, Al_2O_3 , $T_f = 2\,055^\circ\text{C}$. Le terme énergie électrostatique, qui dépend de la charge de l'anion, est en effet défavorable pour les fluorures : $E_M = -\frac{Nz^+z^-e^2}{4\pi\epsilon_0r_0}$ (A , constante de

Tableau II - Évolution de la coordination de l'uranium, de la distance moyenne $\langle d_{\text{U-F}} \rangle$, de la dimensionnalité et de la connectivité des polyèdres dans les fluorures d'uranium.

	Coordinnence	$\langle d_{\text{U-F}} \rangle$ (Å)	Dimensionnalité	Connectivité
UF_3	8	2,47	3D	$\text{UF}_{6/3}\text{F}_{2/2}$
UF_4	8	2,28	3D	$\text{UF}_{8/2}$
U_2F_9	9	2,29	3D	$\text{UF}_{9/2}$
UF_5	6	2,09	1D	$\text{UF}_{4}\text{F}_{2/2}$
UF_6	6	1,92	0D	UF_6

Madelung, z^+ , z^- , charges des cations et anions, r_0 , distance cation-anion) ; la charge de F^- est évidemment moitié de celle de O^{2-} , alors que les distances r_0 sont très proches ($d_{\text{Al-F}} = 1,797 \approx d_{\text{Al-O}} = 1,856 \text{ \AA}$). Cette faible charge contribue également à ce que les énergies de phonons soient basses dans les fluorures, de métaux lourds en particulier. De ce fait, l'intérêt des fluorures est manifeste : comme fondants, dont l'utilisation est largement antérieure à la découverte du fluor, comme verres, bien que leur tendance à la recristallisation soit plus grande que celle des verres d'oxydes, comme matrices laser pour émission dans l'infrarouge ou comme pigments. La découverte simultanée de l'électrolyse de l'aluminium par Hall et Héroult en 1890 est ainsi liée à la basse température de fusion d'un bain fluoré et à la dissolution non négligeable de Al_2O_3 dans ce bain.

L'acide fluorhydrique en solution aqueuse est un acide faible ($\text{pK}_a = 3,06$). La base de Brønsted conjuguée F^- est plus faible que OH^- ; c'est une base dure et sa polarisabilité est faible (tableau I). La précipitation de fluorures à partir de solutions aqueuses va donc, en fait, conduire à des hydroxyfluorures où le taux de substitution x des ions F^- par OH^- peut être éventuellement importante. C'est le cas de $\text{Al}_2[(\text{OH})_{0,45}\text{F}_{0,55}]_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, de type pyrochlore, contrairement à $\text{La}[(\text{OH})_x\text{F}_{1-x}]_3$ et aux phases de type hollandite $\text{Fe}_{0,8}\text{Cr}_{0,2}\text{O}[(\text{OH})_x\text{F}_{1-x}]$ ou de type bronze hexagonal $\text{HTB-M}[(\text{OH})_x\text{F}_{1-x}]_3$ ($M = \text{Al, Fe, Cr}$) où la substitution est faible.

Les paragraphes suivants vont préciser le rôle du fluor, déjà effleuré, dans un certain nombre de réactions qui ont ouvert la voie à des applications majeures au cours du siècle passé.

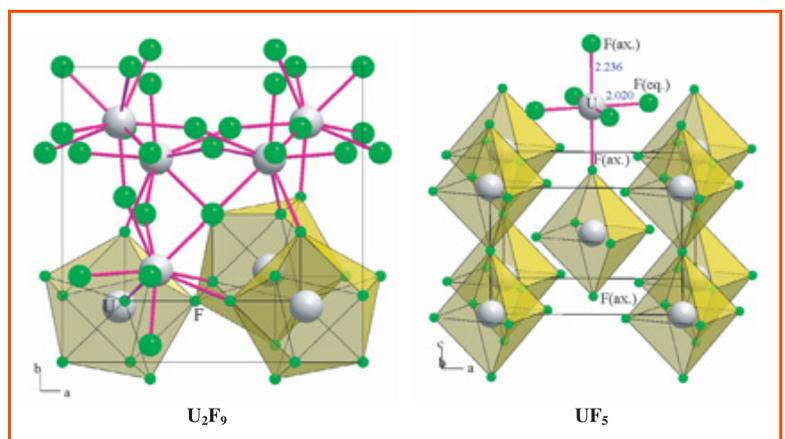
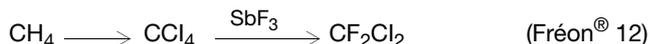


Figure 4 - Structures cristallines de U_2F_9 et UF_5 .

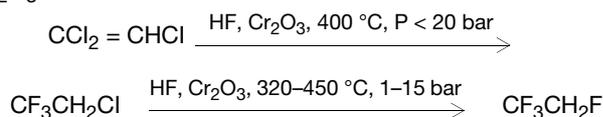
Stabilité de la liaison C-F dans les fluorocarbones

Les réactions d'échange Cl/F, trouvées initialement en série aliphatique par Swartz en 1892 puis en série aromatique par Balz et Schiemann en 1927, ont permis de développer une chimie très riche de fluorures organiques moléculaires (introduction des Fréons[®] par Midgley en 1928), puis une chimie des polymères fluorés (découverte du Teflon[®] par Plunkett en 1938).

Toutes les méthodes de préparation des fluorocarbones moléculaires utilisent un réactif fluorant (HF, CoF₃...) associé à un catalyseur, un même fluorure pouvant jouer simultanément les deux rôles (SbF₃ par exemple). La synthèse, réalisée à partir des oléfines, est conduite en deux étapes :



Les Fréons[®] ou CFC sont non toxiques et non inflammables ; ils présentent une bonne capacité calorifique jointe à une enthalpie de vaporisation élevée. En raison de leur impact sur la couche d'ozone après libération dans l'atmosphère, ces CFC ont vu diminuer fortement leur production, de 1 Mt en 1988 à 50 000 t en 1997, au profit d'hydrofluorocarbones HFC tels que CF₃CH₂F. L'un des procédés de synthèse de CF₃CH₂F à partir du trichloréthylène fait intervenir des réactions d'addition et d'échange Cl/F par HF gaz en présence d'un catalyseur, en particulier Cr₂O₃ :



Le catalyseur Cr₂O₃ est préalablement activé sous un courant de HF gaz. Il est supposé qu'une fluoration, au moins superficielle, intervient pour donner une forme cristalline de CrF₃, la variété HTB (« hexagonal tungsten bronze ») (figure 5). Dans cette variété de CrF₃, des octaèdres CrF₆ construisent des cavités à section hexagonale où des molécules d'eau ou de HF peuvent être présentes. Il a été démontré récemment qu'une légère substitution F⁻/OH⁻ intervenait, mais que l'acidité de Brønsted ainsi créée était plutôt défavorable à cette catalyse [9]. Les sites de Lewis, liés à la présence de sites anioniques lacunaires en surface, sont donc

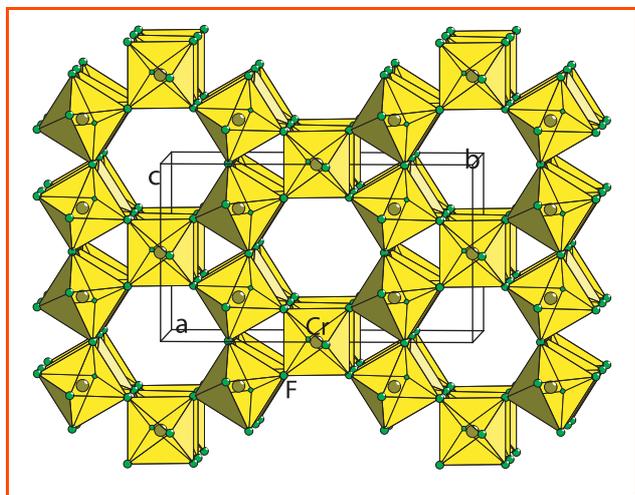


Figure 5 - Structure cristalline de la variété HTB de CrF₃.

plutôt responsables de l'activité catalytique ; ces lacunes (□) peuvent provenir de la substitution $2\text{F}^- \rightarrow \text{O}^{2-} + \square$ ou de la présence de cations métalliques à des degrés d'oxydation plus élevés.

Un autre HFC, l'heptafluoropropane CF₃CHFCF₃, est utilisé maintenant pour l'extinction des feux, en remplacement des Halons[®] CF₃Br et CF₂ClBr, gaz à effet de serre contribuant également à la destruction de l'ozone.

Les fluoropolymères ont reçu de très larges applications technologiques en raison de leur faible constante diélectrique, $\epsilon = 2,1$ pour le Teflon[®] (isolation des conducteurs haute tension), de leur excellente résistance chimique (autoclaves pour la dissolution d'échantillons à analyser). Leur énergie de surface, $\gamma_{\text{solide}} = 5-20 \text{ mJ.m}^{-2}$, est faible par comparaison à celle de SiO₂ ($\gamma_{\text{solide}} = 100 \text{ mJ.m}^{-2}$) par exemple ; leur mouillabilité par la majorité des solvants (énergie de surface γ_{liquide}) est donc faible et l'angle de contact θ est grand (figure 6). En effet, cet angle est relié aux énergies de surface, du liquide, du solide et de l'interface solide-liquide, par la relation de Young :

$$\gamma_{\text{liquide}} \cos\theta = \gamma_{\text{solide}} - \gamma_{\text{solide/liquide}}$$

Une valeur faible de γ_{solide} entraîne une valeur faible et même négative de $\cos\theta$.

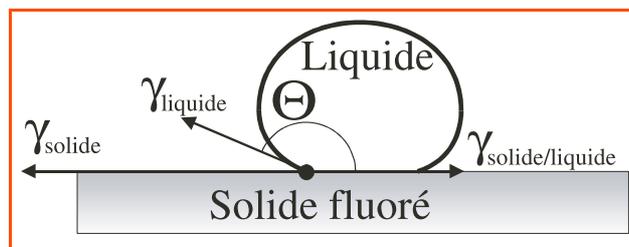
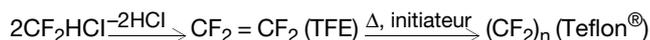


Figure 6 - Angle de contact θ entre une goutte de liquide non mouillant et un solide.

L'élaboration du polytétrafluoroéthylène (PTFE ou Teflon[®]) comporte une étape intermédiaire de synthèse du tétrafluoroéthylène (TFE) :



La réaction à température ambiante entre le fluor et le carbone graphite C_g est catalysée par HF et conduit, pour de faibles rapports F/C, à une intercalation réversible d'anions F⁻ entre les feuillets graphène plans (hybridation sp² du carbone) ; des électrons π du feuillet graphène sont transférés vers le fluor :



Ces phases C_xF ($x \geq 3$) sont des cathodes de piles au lithium (2-3 V, 600-800 mAh.g⁻¹). Pour des rapports F/C élevés, des liaisons covalentes s'établissent entre C et F, et pour $x = 1,0$, les feuillets en nid d'abeille du graphite ne sont plus plans et l'hybridation du carbone est alors sp³. Ces composés sont des lubrifiants par exemple.

La séparation isotopique de l'uranium

L'existence d'un seul isotope naturel du fluor, le fluor ¹⁹F, la structure moléculaire de UF₆, qui implique une température de sublimation relativement basse (56 °C), et sa stabilité (E_d = 288 kJ.mol⁻¹ pour la réaction UF₆ + hv → UF₅ + F) [10]

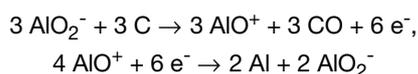
permettent la séparation la plus efficace des isotopes ^{235}U et ^{238}U de l'uranium [11]. Il n'existe, en effet, que deux molécules de masses différentes, $^{235}\text{U}^{19}\text{F}_6$ et $^{238}\text{U}^{19}\text{F}_6$ (quatre pour UCl_6). Le processus de diffusion de UF_6 est conduit entre 80 et 100 °C au travers de membranes poreuses d'alumine vis-à-vis desquelles la réactivité de UF_6 est faible. Une méthode de centrifugation est également possible et constitue d'ailleurs la technologie d'avenir.

La préparation de UF_6 n'est pas réalisée à partir d'oxydes d'uranium (VI), l'oxyfluorure stable UO_2F_2 étant obtenu. La cinétique de fluoration de UO_2F_2 par F_2 (2 mol) est lente ; de ce fait, les oxydes d'uranium (VI) sont préalablement réduits sous hydrogène en oxyde d'uranium UO_{2+x} . Cet oxyde est alors fluoré sous HF gaz (4 mol) pour donner UF_4 , qui est ensuite oxydé par F_2 gaz (1 mol) :



Les flux de fluorures et l'électrolyse de l'alumine

La cryolithe Na_3AlF_6 est un minéral naturel, maintenant produit par précipitation à partir du mélange de solutions d'aluminate de sodium NaAlO_2 et d'acide fluorhydrique. Na_3AlF_6 présente une température de fusion de 1 009 °C et l'alumine Al_2O_3 ($T_f = 2\,055\text{ }^\circ\text{C}$) se dissout dans Na_3AlF_6 liquide à raison de 10 à 15 % en poids ; la température de solidification du mélange eutectique formé s'abaisse alors à 962 °C et les espèces ioniques AlO_2^- et AlO^+ sont formées. Une composition légèrement différente, où CaF_2 est introduit, est utilisée pour l'électrolyse de l'alumine au niveau industriel : Na_3AlF_6 80-85 %, AlF_3 5-7 %, CaF_2 5-7 %, Al_2O_3 2-8 %. Les anodes sont des barres en carbone ; l'aluminium fondu ($T_f = 660,1\text{ }^\circ\text{C}$) est formé au fond de la cuve d'électrolyse, également en carbone, qui constitue la cathode. La tension appliquée est de 4,5 V pour une densité de courant de 1 $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Les réactions qui interviennent à l'anode et à la cathode sont respectivement :



La transparence infrarouge et les fluorures pour l'optique

L'intérêt apporté aux fluorures, cristallisés [12] ou vitreux [13], est lié à leur gamme de transmission particulièrement étendue et à l'efficacité quantique élevée d'émission des éléments 4f, ou terres rares REE (« rare earth element »), introduits comme dopants. Plusieurs compositions de verres sont indiquées au *tableau III*, accompagnées de quelques caractéristiques [14]. En raison de l'ionocité des liaisons REE-F, les probabilités de transition 4f-4f dans les fluorures y sont plus faibles que dans les oxydes et les durées de vie des

niveaux excités y sont plus longues. Vers l'infrarouge, la transparence, limitée par des processus d'absorption multiphonons de faible énergie (excitation de vibrations de réseau), est élevée ; les énergies de phonons mises en jeu sont de l'ordre de 500 cm^{-1} , aussi bien dans les cristaux (465 cm^{-1} dans CaF_2 , 490 cm^{-1} dans LiYF_4), que dans les verres (580 cm^{-1} pour ZBLAN). La fenêtre de transparence se ferme donc au-delà de $5\text{ }\mu\text{m}$ pour ZBLAN, de $10\text{ }\mu\text{m}$ pour CaF_2 , alors que la silice SiO_2 est absorbante à partir de $3\text{ }\mu\text{m}$ (bande de vibration Si-O à $1\,100\text{ cm}^{-1}$). La situation relative des fluorures et oxydes est inverse pour la transmission vers l'ultraviolet : fermeture vers $0,25\text{ }\mu\text{m}$ (5 eV) pour les fluorures, vers $0,16\text{ }\mu\text{m}$ (8 eV) pour la silice. Il faut noter que la substitution des ions oxyde par les ions fluorure, de polarisabilité plus faible, abaisse les indices, comme ceci a été observé dans des couches transparentes conductrices $\text{SnO}_2:\text{F}$ et $\text{ZnO}:\text{F}$.

L'émission laser peut être obtenue dans des cristaux massifs mais aussi dans des fibres de fluorures, aussi bien dans le visible que dans l'infrarouge ou l'ultraviolet. Le développement de ces sources laser dans l'infrarouge ouvre la voie à de multiples applications : la détection de polluants atmosphériques (Lidar), l'analyse biochimique ou la chirurgie, en particulier. Par exemple, une émission à $4,34\text{ }\mu\text{m}$ a été obtenue avec des cristaux de $\text{LiYF}_4:\text{Dy}^{3+}$ et à $2,35\text{ }\mu\text{m}$ dans une fibre ZBLAN dopée thulium Tm^{3+} . Des guides d'onde de sections micrométriques ont également été réalisés en verres de fluorures, par dépôt sous vide ou par échange ionique [15]. Les fonctions de multiplexage et d'amplification y sont recherchées pour le transport de l'information.

Conclusion

En l'espace d'un siècle, il est absolument évident que les fluorures, le fluor et l'acide fluorhydrique ont pris une place irremplaçable dans de multiples procédés de chimie organique ou inorganique. Les fluorures sont réellement devenus des matériaux pour la catalyse, l'optique, la réfrigération... En dépit des contraintes liées à leur élaboration et à leur usage, leur rôle ne semble pas devoir décroître, tant leurs champs d'investigation s'élargissent. Il faut citer, en ce sens, le domaine tout à fait récent de la biochimie du vivant.

Remerciements

L'auteur remercie vivement Alain Demourgues (ICMB, Bordeaux), Bertrand Morel (Comurhex, Pierrelatte), Brigitte Boulard et Vincent Maisonneuve (LdOF, Le Mans) pour une lecture attentive du manuscrit.

Références

- [1] *Inorganic Solid Fluorides: Chemistry and Physics*, P. Hagenmuller (ed), Academic Press, Lausanne, **1985**.
- [2] O'Donnell T.A., Fluorine, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, J.C. Jr Bailar, H.J. Emeleus, R. Nyholm, A.F. Trotman-Dickenson (eds), Pergamon Press, Oxford, **1975**, 2, p. 1009.
- [3] Dolbier W.R. Jr., Fluorine chemistry at the millennium, *J. Fluorine Chem.*, **2005**, 126, p. 157.
- [4] Wakselman C., La chimie du fluor, cent ans après Moissan, *L'Act. Chim.*, nov. **1986**, p. 20.
- [5] Downs A.J., Adams C.J., Chlorine, bromine, iode and astatine, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, J.C. Jr Bailar, H.J. Emeleus, R. Nyholm, A.F. Trotman-Dickenson (eds), Pergamon Press, Oxford, **1975**, 2, p. 1107.
- [6] Olah G.A., One hundred years of carbocations and their significance in chemistry, *J. Org. Chem.*, **2001**, 66, p. 5943.

Tableau III - Compositions, fenêtres de transparence (μm), indices et propriétés thermiques de quelques verres fluorés (températures en °C).

Acronyme	Composition	T_g	T_x	T_f	Fenêtre	n
ZBLAN	$53\text{ZrF}_4\text{-}20\text{BaF}_2\text{-}4\text{LaF}_3\text{-}3\text{AlF}_3\text{-}20\text{NaF}$	262	352	455	0,2-8,0	1,498
PZG	$39\text{PbF}_2\text{-}29\text{ZnF}_2\text{-}32\text{GaF}_3$	266	304	543	0,3-8,0	1,574
PBI	$20\text{PbF}_2\text{-}25\text{BaF}_2\text{-}50\text{InF}_3\text{-}5\text{YF}_3\text{-}2\text{AlF}_3\text{-}5\text{SrF}_2$	283	351	608	0,3-8,3	1,547
BIZYbT	$30\text{BaF}_2\text{-}30\text{InF}_3\text{-}20\text{ZnF}_2\text{-}10\text{YbF}_3\text{-}10\text{ThF}_4$	337	447	550	0,3-8,2	1,517

- [7] Fahy J., Duflos A., Ribet J.-P., Jacquesy J.-C., Berrier C., Jouannetaud M.-P., Zunino F., *Vinca* alkaloids in superacidic media: a method for creating a new family of antitumor derivatives, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, p. 8576.
- [8] emva B., Lutar K., Jesih A., Casteel W.J. Jr., Wilkinson A.P., Cox D.E., Bartlett N., Thermodynamically unstable fluorides of nickel: NiF₄ and NiF₃; syntheses and properties, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, p. 10025.
- [9] Vimont A., Lavalley J.-C., Francke L., Demourgues A., Tressaud A., Daturi M., Infrared study of the surface properties of HTB-type Al-, Cr-, Fe-hydroxyfluorides, *J. Phys. Chem.*, **2004**, *108*, p. 3246.
- [10] Lewis W.B., Zeltmann A.H., Opto-acoustic spectroscopy and the energy of photodissociation of uranium hexafluoride, *J. Photochem.*, **1980**, *12*, p. 51.
- [11] Lee J.A., Marples J.A.C., The actinides, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, J.C. Jr Bailar, H.J. Emeleus, R. Nyholm, A.F. Trotman-Dickenson (eds), Pergamon Press, Oxford, **1975**, *5*, p. 5.
- [12] Fouassier C., Luminescent properties of fluorides, *Advanced Inorganic Fluorides*, T. Nakajima, B. emva, A. Tressaud (eds), Elsevier, Lausanne, **2000**, p. 315.
- [13] Adam J.L., Optical properties and applications of fluoride glasses, *Advanced Inorganic Fluorides*, T. Nakajima, B. emva, A. Tressaud (eds), Elsevier, Lausanne, **2000**, p. 235.
- [14] France P.W., Drexhage M.G., Parker J.M., Moore M.W., Carter S.F., Wright J.V., *Fluoride Glass Optical Fibers*, Blackie, Glasgow, **1990**.
- [15] Vasiliev I., Guy S., Jacquier B., Boulard B., Gao Y., Duverger C., Adam J.L., Haquin H., Couchaud M., Fulbert L., Cassagnettes C., Room F., Barbier D., Propagation losses and gain measurements in erbium doped fluoride glass channel waveguides by use of a double-pass technique, *Applied Optics*, **2005**, *44*, p. 4678.



Marc Leblanc

est professeur à l'Université du Maine et directeur du Laboratoire des oxydes et fluorures*.

* Laboratoire des oxydes et fluorures, Faculté des sciences et techniques, Université du Maine, 72085 Le Mans Cedex 9.
Tél. : 02 43 83 35 60.
Courriel : marc.leblanc@univ-lemans.fr

Functionalised Metal Fluorides - FUNFLUOS

Topic for 2004-2007: Understanding materials phenomena

FUNFLUOS, the 6th Framework programme of the EU targets a specific branch of material science - solid metal fluorides with functionalised surfaces. The project involves both fundamental and applied research combining innovative synthesis methods with highly sophisticated characterisation, simulation /modelling and applications. The objective is to explore the upper limits of surface area, porosity, acidity and thermal stability possible for these materials. Processes to control, tailor and modify target characteristics of the relevant materials for specific applications will be established.

Main activities and objectives of the project

Activities	Objectives
<p>Synthesis:</p> <ul style="list-style-type: none"> • sol-gel routes to fluorides • micro-wave hydrothermal routes • plasma fluorination • surface modification • use of non-conventional precursors (aerogels, xerogels...) 	<p>Development of highly innovative synthetic routes.</p> <p>Preparation of fluorides or fluorinated materials with:</p> <ul style="list-style-type: none"> • unconventionally high surface areas, porosities and Lewis acidities • tailored surface characteristics
<p>Advanced characterisation:</p> <ul style="list-style-type: none"> • focus on the methods to investigate highly disordered solids • in situ monitoring • advanced surface science techniques 	<p>Understanding the chemical and physical phenomena related to:</p> <ul style="list-style-type: none"> • the preparation of different precursors • the fluorination or fluoride formation processes • the modification of surface • the formation of high surface areas and highly Lewis acidic fluorides or fluorinated materials
<p>Theory:</p> <ul style="list-style-type: none"> • theoretical elaboration of experimental results • simulation/modelling of surface processes • theoretical models, predictive modelling 	<p>Establishing the theoretical background and models for simulation and modelling</p>
<p>Application-oriented research:</p> <ul style="list-style-type: none"> • catalytic tests in model and industrially relevant fluoro-organic and organic syntheses • highly reactive solids as fluorinating agents • fluoride-based nanopowders 	<p>Development of strong Lewis acid solid catalysts as possible replacements for homogeneous catalysts such as SbF₅ or AlCl₃</p> <p>Solid fluoride-based materials with tailored bulk and surface characteristics</p> <p>Functionalised fluoride-based nanomaterials used as pigments and in optics and other fields of application</p>

Consortium members: Humboldt-Universität zu Berlin, Berlin, Germany (Prof. E. Kemnitz); Centre National de la Recherche Scientifique, ICMCB, Bordeaux, France (Prof. A. Tressaud); LCS, Caen, France (Prof M. Daturi); University of Glasgow, Glasgow, UK (Prof. J. M. Winfield); Jožef Stefan Institute, Ljubljana, Slovenia (Dr. T. Skapin); University of Manchester, Institute of Science and Technology, Manchester, UK (Dr. S.L.M. Schroeder); Pharpur GmbH, Augsburg, Germany (Dr. D.-H. Menz); Imperial College London, London, UK (Prof. N. M. Harrison)

Contact:

Coordinator: Prof. Erhard Kemnitz, Berlin (erhard.kemnitz@chemie.hu-berlin.de)
Dissemination officer: Dr. Alain Tressaud, Bordeaux (tressaud@icmcb-bordeaux.cnrs.fr)
<http://www.funfluos.com>



INNOVER

POUR UN
DÉVELOPPEMENT DURABLE
DANS LE DOMAINE
DE L'ÉNERGIE ET DES TRANSPORTS



IFP

1 et 4 avenue de Bois-Préau – 92852 Rueil-Malmaison Cedex – France
Tél. : +33 1 47 52 60 00 – Fax : +33 1 47 52 70 00 – www.ifp.fr

IFP-Lyon

BP 3 – 69390 Vernaison – France
Tél. : +33 4 78 02 20 20 – Fax : +33 4 78 02 20 15 – www.ifp.fr

Following in the footsteps of Henri Moissan

Unexpected discoveries ranging from NF_4^+ to the chemical synthesis of fluorine and polynitrogens

Karl Christe

Résumé En suivant les traces d'Henri Moissan : découvertes inédites depuis la synthèse chimique du fluor jusqu'aux cations NF_4^+ et polynitrogénés

C'est en suivant la voie tracée par Henri Moissan que la synthèse du fluor par voie chimique a été découverte. Par ailleurs, dans le but de trouver des propulseurs de plus en plus puissants, toute une nouvelle chimie a été mise en place, conduisant à la découverte d'espèces extrêmement originales tels les cations fluorés NF_4^+ et ClF_6^+ , l'oxyfluorure de chlore ClF_3O_2 , les anions XeF_5^- et IF_5^- en configuration pentagonale planaire et les cations polynitrogénés N_5^+ et $\text{C}(\text{N}_3)_3^+$.

Mots-clés Moissan, synthèse chimique du fluor, propulseurs énergétiques, cations polynitrogénés, azotures, ion tétrafluoroammonium.

Abstract Following the fluorine isolation by Henri Moissan, this article gives the highlights of a new chemistry including the following areas: syntheses of the tetrafluoroammonium and hexafluorochlorine(VII) cations and of chlorine trifluoride-dioxide, the chemical synthesis of elemental fluorine, the synthesis of pentagonal-planar AX_5 species, and polynitrogen and polyazide chemistry.

Keywords Moissan, chemical synthesis of fluorine, polynitrogen chemistry, tetrafluoroammonium cation, polyazides.

Henri Moissan was a true trailblazer. A learned watchmaker and pharmacist, working in plant physiology, he turned to inorganic chemistry, obtained his doctor's degree with a thesis on pyrophoric iron and iron oxides, then worked on nickel, manganese and chromium oxides and within two years he solved the most challenging inorganic chemistry problem of his generation, the synthesis and characterization of elemental fluorine. Using fluorine, he successfully synthesized many novel fluorides, but soon turned his attention to other great challenges, such as the preparation of synthetic diamonds, high temperature chemistry using an electric arc furnace, and metal hydride chemistry [1]. The versatility and legendary vision of his approaches are truly amazing and I cannot think of anyone who has inspired our own work in a similar way. In this brief review, some highlights of our own work are recounted. Although our work does not approach in any way the boldness and ingenuity of Moissan's discoveries, it nevertheless has repeatedly challenged existing views and dogmas.

Syntheses from tetrafluoroammonium and hexafluorochloronium ions to chlorine trifluoride dioxide

During the late nineteen fifties and early nineteen sixties, extensive efforts were undertaken in the United States to discover novel and more powerful rocket propellants for the race to the moon. One promising candidate was the unknown tetrafluoroammonium cation, NF_4^+ . However, the synthesis of this species presented formidable problems. First of all, theoreticians had predicted that this species should be too unstable to exist. Secondly, its parent molecule, NF_5 , is nonexistent. Therefore, a synthesis was required

that involved the use of NF_3 and the equivalent of an F^+ cation which was also synthetically unavailable. These difficulties did not deter us, and in 1965 at Stauffer Chemical in Richmond, California, we discovered, using low-temperature glow-discharge, the NF_4^+ cation [2]. It is noteworthy that the conditions were so well chosen that the experiment succeeded on the first attempt. In subsequent work at Rocketdyne, we prepared and characterized a large number of different NF_4^+ salts and pioneered their use as solid propellant NF_3/F_2 gas generators for chemical HF/DF lasers that are used in the antimissile defense system. We have developed the technology to prepare these exotic materials on a kilogram scale. With the syntheses of $(\text{NF}_4^+)_2\text{NiF}_6^{2-}$ and $\text{NF}_4^+\text{XeF}_7^-$, we have achieved the ultimate goal of making salts that contain more usable fluorine per volume than liquid fluorine itself.

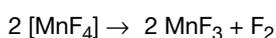
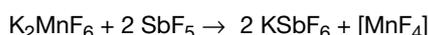
Another tall task was the synthesis of ClF_6^+ because, as in the case of NF_4^+ , the corresponding parent molecule, ClF_7 , does not exist. Its successful synthesis was achieved by us at Rocketdyne in Canoga Park, California. Surprisingly, the approaches that had worked so well for NF_4^+ were ineffective, and the powerful oxidizers PtF_6 or KrF^+ had to be used to oxidatively fluorinate ClF_5 [3].

However, the most challenging synthesis in the halogen fluoride area was that of ClF_3O_2 . It required the burning of 200 g of platinum wire in liquid fluorine to make PtF_6 , reacting that at low-temperature with FClO_2 to prepare small amounts of ClO_2F_2^+ in erratic yields, and then running a series of chemical displacement and separation reactions to isolate about 3 mmol of the extremely reactive ClF_3O_2 . The complete identification, characterization, and reaction chemistry of this compound was carried out with these 3 mmol [4]. Due to the great difficulty of this synthesis, no further work in this area has ever been reported since then.

The chemical synthesis of elemental fluorine

Another notable achievement in preparative chemistry, without doubt, was the first chemical synthesis of elemental fluorine. It exemplified our willingness to challenge existing beliefs. For one and a half centuries, chemists had unsuccessfully attempted to synthesize elemental fluorine by purely chemical methods, and by 1986 every major textbook stated that Moissan's electrochemical synthesis was the only possible way to prepare fluorine. This, however, was no deterrent to attempt the chemical synthesis of fluorine. For the celebration of the Centenary of the discovery of fluorine by Moissan, which was held in 1986 in Paris, I successfully prepared in a three-day *tour de force* elemental fluorine by purely chemical means from starting materials which were known already in the days of Moissan.

The chemical synthesis of elemental fluorine was amazingly easy (see figure 1). It was based on the simple recognition that the anions of high oxidation states of transition metal fluorides are considerably more stable than their corresponding neutral parent molecules or cations and the rudimentary knowledge of the principle that stronger acids can displace weaker acids from their salts. It, therefore, required only the selection of a high oxidation state transition metal fluoride anion, such as $[\text{MnF}_6]^{2-}$ which can be prepared in aqueous HF solution from manganese(+IV) oxide, and its displacement reaction with the stronger acid SbF_5 , as shown by the following three equations:



Because the resulting MnF_4 is thermodynamically unstable, it spontaneously decomposes to MnF_3 and elemental fluorine. These results were presented in 1986 in Paris at the Centenary of the discovery of fluorine by Moissan and, thus, with exquisite timing a 150-year old dogma was shattered [5].

Pentagonal-planar species

Another contribution from our group, which had a major impact on synthetic inorganic chemistry, was the development of a synthesis for truly anhydrous tetramethylammonium fluoride [6] that is often referred to in the literature as "naked fluoride" or "Christe reagent". It provided a source of highly soluble fluoride ion in combination with a chemically inert counter-ion and has led to a renaissance in high coordination number chemistry. It allowed the preparation and structural study of many new simple anions with coordination numbers greater than six. Typical examples for these types of ions from our group include $[\text{IF}_5\text{O}]^{2-}$, the first example of a pentagonal-bipyramidal AX_5OE species, $[\text{TeF}_6\text{O}]^{2-}$, the first example of a pentagonal-planar AX_5XO species, $[\text{IF}_5\text{O}_2]^{2-}$, the first example of a pentagonal-bipyramidal AX_5O_2 species, and $[\text{SbF}_7]^{2-}$ and $[\text{BiF}_7]^{2-}$, the first examples of hepta-coordinated pnictogens. With $[\text{SbF}_7]^{2-}$ and $[\text{BiF}_7]^{2-}$ [7], two highly stable and simple new compounds were prepared that previous investigators must have frequently encountered but missed, because of their preconceived convictions that octahedral SbF_6^- and BiF_6^- had already reached their maximum coordination numbers.

The synthesis of the XeF_5^- anion represents another landmark achievement [8]. It was the first pentagonal

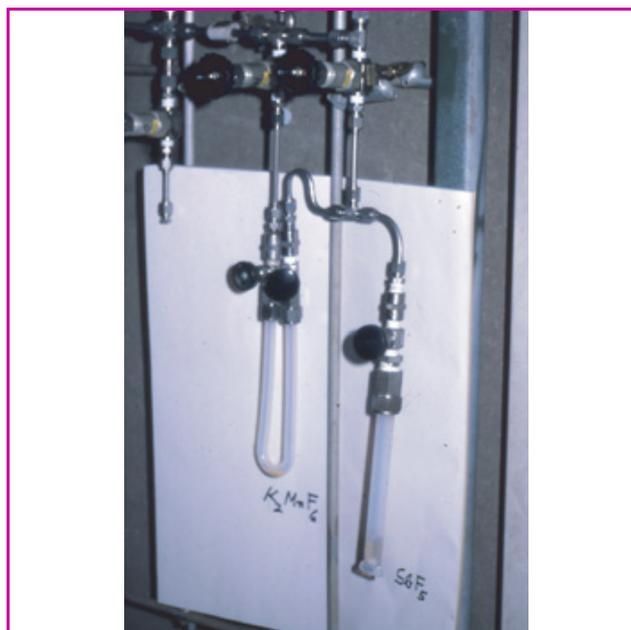


Figure 1 - Experimental set-up used for the chemical synthesis of elemental fluorine.

planar AX_5 -type compound (see figure 2) ever prepared, and as of today only two such compounds are known. The second one, $[\text{IF}_5]^{2-}$, has also been prepared by our group [9]. Interestingly, the XeF_5^- anion had previously been prepared by a Russian group but had not been recognized as such and was assigned incorrectly to an octahedral $[\text{XeF}_6]^{2-}$ anion. As with $[\text{SbF}_7]^{2-}$ and $[\text{BiF}_7]^{2-}$, thinking along conventional lines had prevented them from making an important new discovery.

Lewis acidity scale

Our group has also made important contributions to general chemistry by the development of quantitative scales for oxidizer strengths [10] and Lewis acidities [11]. The quantitative Lewis acidity scale is a very important contribution to chemistry because until now no such scale existed. This scale is bound to become as important in Lewis acid chemistry as is the well accepted pH scale for Brønsted acids. It demonstrates the broad and systematic approach our group has taken when tackling difficult chemical problems.

Polynitrogen and polyazide chemistry

Our recent interest has been concentrated on High Energy Density Materials (HEDM) and, in particular, on polynitrogen and polyazido chemistry. Our group has prepared

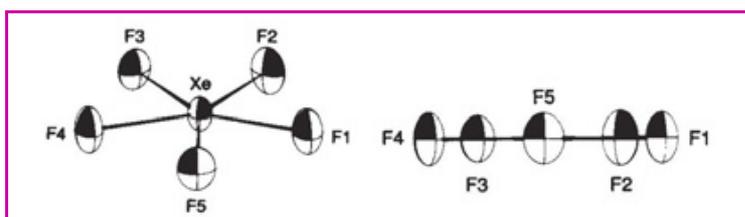


Figure 2 - Pentagonal-planar structure of the XeF_5^- anion, as determined by x-ray crystallography.

and characterized highly energetic salts, such as $C(N_3)_3^+ClO_4^-$ and $C(N_3)_3^+N(NO_2)_2^-$ [12], but clearly the most spectacular achievement was the synthesis of the N_5^+ cation [13]. For more than 100 years, only one stable homonuclear polynitrogen species, the azide anion, N_3^- , had been known [14]. The synthesis of polynitrogen compounds is extremely challenging because of their high endothermicity and the resulting difficulties of handling these often very explosive materials. Surprisingly, $N_5^+SbF_6^-$ is thermally stable up to 70 °C and can be prepared safely on a multi-gram scale. This discovery has received much public acclaim (see figure 3), even in daily newspapers, such as *The New York Times* and *The London Times*, and has been hailed by *Chemical & Engineering News* as “one of the top five achievements in chemistry in 1999”. The quote from Pamela Zurrer in *Chemical & Engineering News*, describing this work, very aptly characterized this work: “*The achievement strikes me as the essence of what chemists do, stripped about as bare as it can be: Chemists make interesting new stuff.*” Up to date, our group has synthesized and characterized a total of 13 different N_5^+ salts, including spectacular compounds such as $N_5^+P(N_3)_6^-$ and $N_5^+B(N_3)_4^-$ [15].

Another spectacular polynitrogen species recently discovered by our group is the *cyclo*- N_5^- anion [16] which has also received considerable publicity. This anion is isoelectronic with the cyclopentadienide anion and might lead to a completely inorganic counterpart to ferrocene chemistry.

During the past two years, our group has prepared and characterized a large number of exciting polyazido compounds, such as $As(N_3)_3$, $Sb(N_3)_3$, $As(N_3)_5$, $Sb(N_3)_5$, $Sb(N_3)_6^-$, $Te(N_3)_4$, $Te(N_3)_5^-$, $[Te(N_3)_6]^{2-}$, $Ti(N_3)_4$, $[Ti(N_3)_6]^{2-}$, $Nb(N_3)_5$, $Ta(N_3)_5$, $Nb(N_3)_6^-$, $Ta(N_3)_6^-$, $Nb(N_3)_5 \cdot CH_3CN$, $Ta(N_3)_5 \cdot CH_3CN$, $Mo(N_3)_6$, $W(N_3)_6$, $Mo(N_3)_7^-$, $W(N_3)_7^-$, $NMn(N_3)_4^-$, $NW(N_3)_4^-$, and $OW(N_3)_4$. Most of these compounds are novel and constitute the first representatives of binary azides of their respective groups in the periodic system. They are extremely energetic and very difficult to handle and, therefore, represent the ultimate challenge to synthetic chemists.

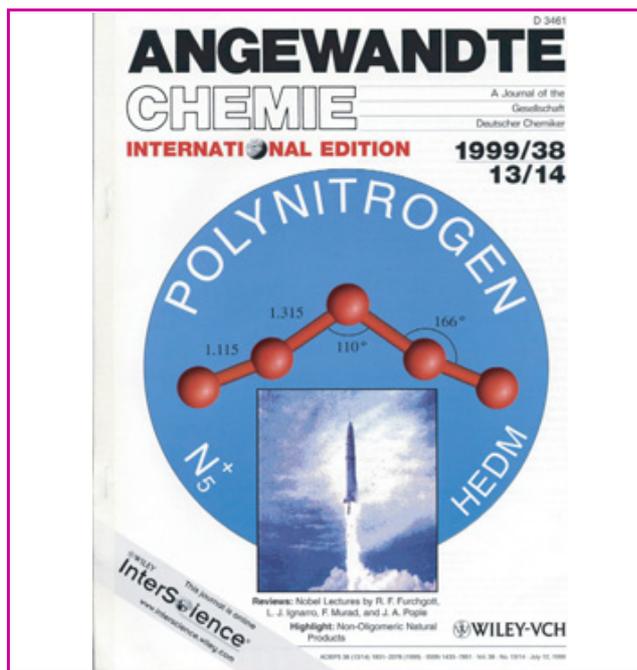


Figure 3 - Cover page from the *Angewandte Chemie* issue in which the N_5^+ synthesis was published.

Acknowledgments

In the limited space available here, I have been able to touch only upon a very small portion of our work and have selected only several areas which I thought might be of general interest to a broader audience and, also, are more closely related to the fields in which Henri Moissan has excelled. His work and example have been a great inspiration to all of us.

I am deeply indebted to my colleagues and collaborators whose names are given in the cited references. Without their help and devotion, this work could have never been accomplished. We are also grateful for financial support over the years from the Office of Naval Research, the Air Force Office of Scientific Research, the Army Research Office, the Defense Advanced Research Projects Agency, and the National Science Foundation.

References

- Viel C., *Henri Moissan his Life and his Work*, Special publication edited on the occasion of the international Symposium “Centenary of the Fluorine Discovery”, Paris, France, August 25-29, 1986.
- Christe K.O., Guertin J.P., Pavlath A.E., The tetrafluoronitronium (V) cation, NF_4^+ , *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **1966**, 2, p. 83.
- Christe K.O., The hexafluorochlorine (VII) cation, ClF_6^+ , *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **1972**, 8, p. 741; Christe K.O., Wilson W.W., Wilson R.D., Coordinatively saturated fluoro cations. Oxidative fluorination reactions with KrF^+ salts and PtF_6 , *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, p. 2058.
- Christe K.O., Chlorine trifluoride dioxide, ClF_3O_2 , *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **1972**, 8, p. 457; Christe K.O., Wilson R.D., Chlorine trifluoride dioxide, ClF_3O_2 . synthesis and properties, *Inorg. Chem.*, **1973**, 12, p. 1356.
- Christe K.O., Chemical synthesis of elemental fluorine, *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, p. 3721.
- Christe K.O., Wilson W.W., Wilson R.D., Bau R., Feng J., Syntheses, properties and structures of anhydrous tetramethylammonium fluoride and its 1:1 adduct with trans-3-amino-2-butene nitrile, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, p. 7619.
- Christe K.O., Drake G.W., Dixon D.A., Boatz J.A., Seven-coordinated pnicogens. Synthesis and characterization of the SbF_7^{2-} and BiF_7^{2-} dianions and a theoretical study of the AsF_7^{2-} dianion, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, p. 8392.
- Christe K.O., Curtis E.C., Mercier H.P., Sanders J.C.P., Schrobilgen G.J., Dixon D., The pentafluoroxenate (IV) anion, XeF_5^- ; the first example of a pentagonal planar AX_5 species, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, p. 3351.
- Christe K.O., Wilson W.W., Drake G.W., Dixon D.A., Boatz J.A., Gnann R.Z., Pentagonal planar AX_5 species: synthesis and characterization of the iodine (III) pentafluoride dianion, IF_5^{2-} , *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, p. 4711.
- Christe K.O., Dixon D.A., A quantitative scale for the oxidizing strength of oxidative fluorinators, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, p. 2978.
- Christe K.O., Dixon D.A., McLemore D., Wilson W.W., Sheehy J.A., Boatz J.A., On a quantitative scale for Lewis acidity and recent progress in polynitrogen chemistry, *J. Fluor. Chem.*, **2000**, 101, p. 151.
- Petrie M.A., Sheehy J.A., Boatz J.A., Rasul G., Prakash G.K.S., Olah G.A., Christe K.O., Novel high-energy density materials. Synthesis and characterization of triazidocarbenium dinitramide, -perchlorate, and -tetrafluoroborate, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, p. 8802.
- Christe K.O., Wilson W.W., Sheehy J.A., Boatz J.A., N_5^+ : a novel homoleptic polynitrogen ion as a high energy density material, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, p. 2004.
- Curtius T., The azide anion, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1890**, 23, p. 3023.
- Haiges R., Schneider S., Schroer T., Christe K.O., New high energy density materials. Synthesis and characterization of $N_5^+P(N_3)_6^-$, $N_5^+B(N_3)_4^-$, $N_5^+HF_2 \cdot nHF$, $N_5^+BF_4^-$, $N_5^+PF_6^-$, and $N_5^+SO_3F^-$, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, p. 4919.
- Vij A., Pavlovich J.G., Wilson W.W., Vij V., Christe K.O., Experimental detection of the pentaazacyclopentadienide (pentazolite) anion, *cyclo-N_5^-*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, p. 3051.



Karl Christe

is Professor at Loker Research Institute and Department of Chemistry, Los Angeles (USA)*.

* Loker Research Institute and Department of Chemistry, University of Southern California, Los Angeles, CA, 90089-1661, USA.
Phone: +1 (213)-740-3552.
Fax: +1 (213)-740-6679.
E-mail: kchriste@usc.edu

Metastable fluorides and potent oxidizers

Their preparation in liquid anhydrous HF, at room and lower temperatures

Boris Žemva and Neil Bartlett*

Résumé Préparation à basses températures et en milieu HF anhydre de fluorures métastables, oxydants très puissants

La faible électronégativité d'un degré d'oxydation dans un anion permet l'obtention de cations à hauts degrés d'oxydation, tels que Ni^{IV} , Au^{V} , Ag^{III} . Ces degrés d'oxydation sont facilement atteints en milieu fluorure d'hydrogène anhydre et liquide (aHF) et sont en outre favorisés lorsque du fluor élémentaire est produit *in situ* par photodissociation. Des tubes et récipients réalisés en polymères perfluorés transparents permettent de mener à bien de telles synthèses. Des fluorures binaires faiblement solubles dans aHF peuvent ainsi être obtenus à partir de leurs anions à degré d'oxydation élevé, à l'aide de forts accepteurs d'ions F^- . NiF_4 , NiF_3 et AgF_3 , qui peuvent être préparés de cette manière, sont thermodynamiquement instables par rapport à la perte de fluor. L'électronégativité du degré d'oxydation dans le fluorure binaire est plus élevée que dans l'anion, d'où son état métastable. Lorsqu'un fort accepteur d'ions F^- transforme ce fluorure binaire en une espèce cationique, l'électronégativité est renforcée. Ainsi, les cations Ag^{III} et Ni^{IV} sont-ils des oxydants monoélectroniques supérieurs à KrF^+ . Ils sont capables d'arracher un électron aux anions hexafluorés MF_6^- de tous les métaux de la série du platine. Toute cette chimie est réalisée à température ambiante.

Mots-clés Hauts degrés d'oxydation, fluorure d'hydrogène anhydre, oxydants, électronégativité, métaux de la série du platine.

Abstract The low electronegativity of an oxidation state in an anion enables high oxidation states, e.g. Ni^{IV} , Au^{V} , and Ag^{III} , to be easily attained in liquid anhydrous HF (aHF), made basic with fluoride-ion donors. The oxidation state can be enhanced if elemental fluorine is photo-dissociated. Teflon valves and lines, especially transparent and kinetically stable fluorocarbon containers for the aHF solutions, provide for this. Binary fluorides, that are of low solubility in aHF, can be displaced by stronger F^- acceptors from their high oxidation-state anions. NiF_4 , NiF_3 , and AgF_3 , which can be made in this manner, are thermodynamically unstable with respect to loss of fluorine. The electronegativity of the oxidation state in the binary fluoride is higher than in the anion (hence the metastability) and when a strong F^- acceptor converts the binary fluoride into a cationic species, the electronegativity is further enhanced. Thus cationic Ag^{III} and Ni^{IV} are superior to KrF^+ , as one-electron oxidizers. They are able to remove the electron from all platinum-metal hexafluoro-anions, MF_6^- , to liberate the hexafluorides. All of this chemistry can be achieved at or below room temperature.

Keywords High oxidation states, liquid anhydrous HF, oxidizers, electronegativity, platinum-metals.

As in other aspects of fluorine chemistry, Henri Moissan was a pioneer of the fluorides of the less reactive elements, including the noble metals [1]. The extent of the chemistry of these elements, however, greatly increased in the late forties with the work of Professor Emeléus and his coworkers at Cambridge, with their exploitation of bromine trifluoride as both solvent and fluorinating agent [2]. In particular, A.G. Sharpe's work established several new fluorides of the coinage metals and relatively easy routes to them [3].

More recently, the availability of transparent polyfluorocarbon plastic tubing, and its remarkable kinetic inertness to elemental fluorine and other oxidizers, has provided the means for further extending the range of fluorides, including some that are thermodynamically unstable with respect to loss of fluorine [4]. In addition, with the use of anhydrous hydrogen fluoride (aHF) as solvent, in the fluoropolymer

containers, it has proved possible to prepare the most potent oxidizers yet known to us. This has been achieved with less than one atmosphere of pressure of fluorine, at room temperature or below [5-6].

In the P.L. Robinson research group at Newcastle, M.A. Hepworth was a mentor to N. Bartlett. They made the first samples of PdF_2 free of elemental palladium. This initiated Bartlett's interest in noble-metal chemistry: PdF_2 was shown to be the first high-spin Pd^{II} compound [7]. This is in harmony with its rutile structure [8]. It is of historical interest that a subsequent fruitless search for PtF_2 [9] led to the discovery of O_2PtF_6 [10]. That, in turn, led to XePtF_6 [11]. Sharpe had previously shown that when PdBr_2 was dissolved in BrF_3 , an adduct $\text{BrF}_3 \cdot \text{PdF}_3$ was obtained, pyrolysis of which gave black paramagnetic PdF_3 [3] (later shown to be $\text{Pd}^{\text{II}}\text{Pd}^{\text{IV}}\text{F}_6$ [12]). Yet he also observed that when PdBr_2 was

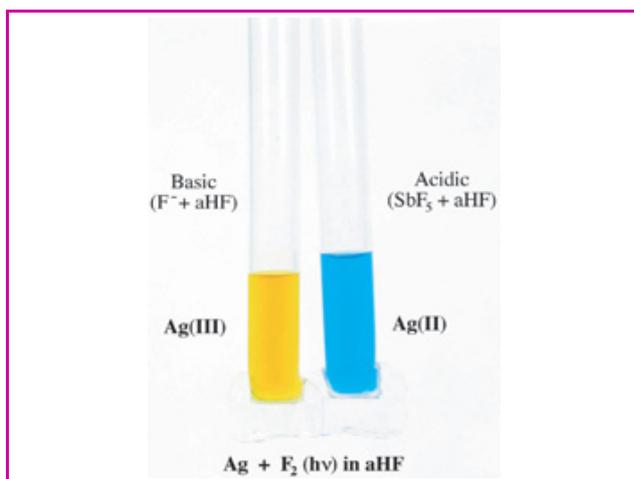


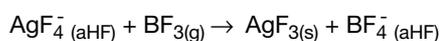
Figure 1 - Photo-fluorination of silver gives: 1) in basic aHF, orange AgF_4^- (aHF) (left), and 2) in acidic aHF, blue Ag^{2+} (aHF) (right).

dissolved in BrF_3 made basic with good F^- donors, yellow diamagnetic Pd^{IV} salts were formed [3]. This impact of bases on the making of Pd^{IV} was reinforced by the finding of W.J. Quail, that even selenium tetrafluoride (the reducing agent used to make PdF_2 , and a relatively weak base) was basic enough to make $[\text{PdF}_6]^{2-}$ salts [13]. Eventually it was realized that the reason for this ease of formation of $[\text{PdF}_6]^{2-}$ salts lay in the lower electronegativity of an oxidation state when in an anion. The difficulty that P.R. Rao had in making PdF_4 , and the ease of its reduction [14], contrasted with the ready synthesis of $[\text{PdF}_6]^{2-}$ salts. This was consistent with the electronegativity of Pd^{IV} being higher in the binary fluoride than in the anion. Of course this implied that a cationic oxidation state should have the highest electronegativity. Such interpretations had important consequences in our later work.

Exploiting anhydrous HF (aHF) as a solvent

Our interest in the nature of “silver trifluoride” as first reported [15], coincided with the centennial celebration of the discovery of elemental fluorine by Moissan, and disclosure of the first chemical route to elemental fluorine, as demonstrated by K.O. Christe at that meeting [16]. It was immediately evident to us that polymeric acid fluorides ought to be precipitated from solution in aHF, by good F^- acceptors. AgF_3 was expected to be isostructural with AuF_3 [17], and therefore polymeric. The long, low-temperature liquid range, and high dielectric constant of aHF [18], made it especially attractive as a solvent, for the preparation of what were likely to be thermodynamically unstable binary fluorides.

The preparation of genuine AgF_3 was soon achieved in Ljubljana. In that work we took advantage of the local expertise in making and handling the potent oxidizers KrF_2 [19] and XeF_6 . With the latter acting as base, and the former as the oxidizer, room temperature preparation of aHF-soluble $\text{XeF}_5^+\text{AgF}_4^-$ [20] from AgF_2 was made in high purity. Addition of BF_3 precipitated the bright red solid AgF_3 [21]:



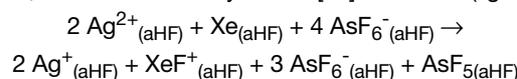
It was easily washed free of $\text{XeF}_5^+\text{BF}_4^-$, which is highly soluble in aHF. The synthesis of NiF_4 and the three forms of NiF_3 quickly followed [22]. These, and AgF_3 , are all thermo-

dynamically unstable with respect to loss of elemental fluorine. But the reagents KrF_2 and XeF_6 are costly and dangerous except in experienced hands, so efforts were soon made to find simpler and easier routes to such high oxidation state species.

It was quickly realized that the fluorocarbon containers withstood photochemical activation of F_2 (sunlight sufficed) and that, in combination with strongly basic aHF, made high oxidation-state anionic species such as AgF_4^- , and NiF_6^{2-} accessible, at room temperature or below [5-6]. With this approach, it was even possible to make salts such as Li_2NiF_6 [6] for which the original high temperature, high fluorine pressure approach, of W. Klemm and E. Huss [23] did not work.

A practical problem in the synthesis of the thermodynamically unstable binary fluorides from their alkali (A) salts is the generally low solubility of byproduct salts, such as AEF_4 and AEF_6 , in aHF, with $\text{E} = \text{B}, \text{As}, \text{Ge}$. Usually A_2EF_6 salts have higher aHF solubility. By using GeF_4 as F^- acceptor, the thermodynamically unstable binary fluorides such as AgF_3 and the nickel fluorides, prepared from their potassium salts, could be easily freed from contaminants [5] at low temperatures.

Because of the higher electronegativity of an oxidation state in a cation it was soon realized that by using acidified aHF, it should be possible to generate lower oxidation states. This is nicely indicated (figure 1) where photo-fluorination of silver in basic aHF generates AgF_4^- salts, whereas in acidic aHF the oxidation limit is Ag^{II} . Similarly, it proved possible to make [24] true paramagnetic Au^{II} salts by maintaining strongly acidic conditions during the fluorination of metallic gold in aHF. Oxidation of silver was also limited in acid (to Ag^{II}) but in accord with its high electronegativity, this Ag^{II} was shown to be a potent oxidizer, as its reduction by xenon [25] illustrates (figure 2):



This is consistent with the second ionization potential of silver (21.5 eV), which is the highest of any metal (other than alkali metals). O_2 (which has a similar first ionization potential to Xe (~12 eV) [26] is less polarizable, and therefore less soluble in aHF than Xe. For similar reduction of $\text{Ag}^{2+} (\text{aHF})$ by O_2 , it is necessary to cool the solution to ~210 K [27].

The potent oxidizing properties of $\text{Ag}^{2+} (\text{aHF})$ stimulated interest in achieving cationic Ag^{III} , which, it was believed, could be an oxidizer of unsurpassed power. It had already been noticed that the dissolution of AgF_3 in acidified aHF, to give Ag^{II} salts [21, 27], occurred with slow evolution of F_2 , this hinted that cationic Ag^{III} might be living long enough to be an efficient oxidizer. G.M. Lucier quickly showed [27] that acidified AgF_3 in aHF was able to efficiently liberate PtF_6

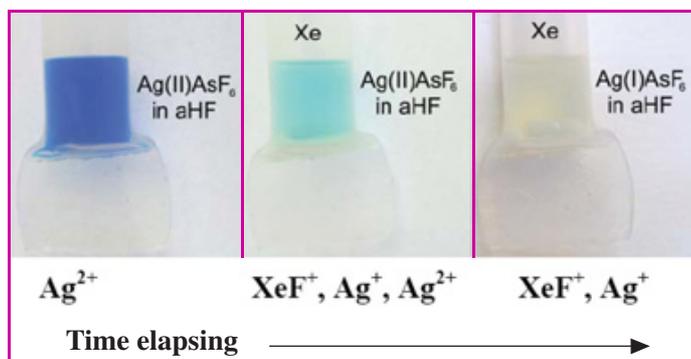


Figure 2 - Reduction of blue $\text{Ag}^{2+} (\text{aHF})$ to colorless $\text{Ag}^+ (\text{aHF})$ by xenon at ~20 °C.

(~ 72%) and RuF_6 (~ 50%) from their MF_6^- salts. It was even possible to achieve low yields (~ 18%) of RhF_6 , which is otherwise extremely difficult to make [28]. The generation of the red gas PtF_6 by room temperature oxidation with cationic Ag^{III} (possibly $\text{AgF}_2^+(\text{aHF})$) is shown (figure 3):

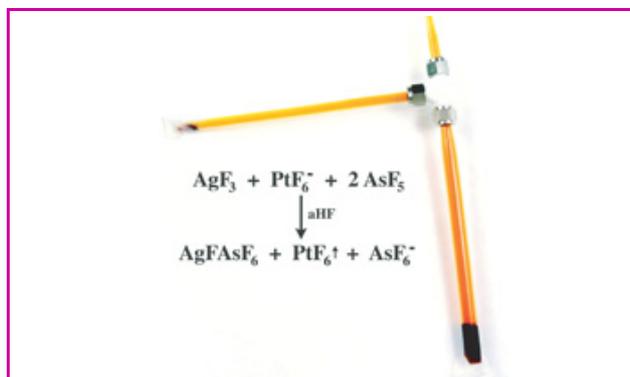
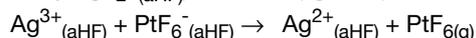


Figure 3 - Oxidation of $\text{PtF}_6^-(\text{aHF})$ by $\text{Ag}^{\text{III}}(\text{aHF})$, in acidic aHF, to PtF_6 (red vapor), at ~ 20 °C.

Although neither this oxidizer nor cationic Ni^{IV} was able to liberate AuF_6 from its monoanion [29], we can be sure that these reagents are the most potent oxidizers yet made. Hitherto, KrF^+ has had that distinction [30], but as R.J. Gillespie, and G.J. Schrobilgen found [31], the compound $\text{KrF}^+\text{PtF}_6^-$ does not release PtF_6 , but decomposes with loss of Kr, and F_2 , and formation of PtF_5 .

Experimental

It was essential to avoid components able to reduce the high oxidation state species. Metals were excluded. Valves, as illustrated previously [32], were of Teflon. Because Kel-F is attacked by oxidizers like PtF_6 , the Kel-F stem is protected by a Teflon tip. Fluorocarbon tubing used for containers was drawn, blown or sealed after being softened in a small non-luminous Bunsen flame. T-shaped decanters, joined by way of a valve to the vacuum line by a length of fluorocarbon tubing, were made using Swagelock Teflon T's. The aHF solvent was dried using K_2NiF_6 . Apparatus was pretreated with F_2 and dry aHF.

Acknowledgements

Research support from the Director, Office of Energy Research, Office of Basic Energy Sciences, Chemical Sciences Division, of the US Department of Energy under Contract nr DE-AC-03-76SF00098, and the Slovenian Research Agency are gratefully acknowledged. The authors also thank Gašper Tavčar for figure 2.

References

- [1] Moissan H., *Le fluor et ses composés*, G. Steinheil, Paris, 1900.
- [2] Sharpe A.G., Emeléus H.J., Chemistry of the inter-halogen compounds. Part I, The reactions of bromine trifluoride with metallic halides, *J. Chem. Soc.*, 1948, p. 2135.
- [3] Sharpe A.G., Simple and complex fluorides of some noble metals, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 3444.
- [4] Žemva B., Lutar K., Jesih A., Casteel W.J. Jr., Bartlett N., A general method for the synthesis of polymeric binary fluorides exemplified by AgF_3 , NiF_4 , RuF_4 , and OsF_4 , *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1989, p. 346.
- [5] Lucier G.M., Whalen J.M., Bartlett N., High yield room temperature syntheses of KAgF_4 and AgF_3 and the preparation and unit cell of LiAgF_4 , *J. Fluorine Chem.*, 1997, 89, p. 101.
- [6] Whalen J.M., Lucier G.M., Chacón L., Bartlett N., The room temperature conversion of nickel difluoride to hexafluoronickelate(IV) salts of alkali cations, *J. Fluorine Chem.*, 1997, 88, p. 107.

- [7] Bartlett N., Hepworth M.A., Pure palladium difluoride, *Chemistry and Industry*, 1956, p. 1425.
- [8] Bartlett N., Maitland R., The crystal structure of palladium difluoride, *Acta Cryst.*, 1958, 11, p. 747.
- [9] Bartlett N., Lohmann D.H., Fluorides of the noble metals. Part III, The fluorides of platinum, 1964, *J. Chem. Soc.*, p. 619.
- [10] Bartlett N., Lohmann D.H., Dioxygenyl hexafluoroplatinate(V), $\text{O}_2^+[\text{PtF}_6]^-$, *Proc. Chem. Soc.*, 1962, p. 115; *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 5253.
- [11] Bartlett N., Xenon hexafluoroplatinate(V), $\text{Xe}^+[\text{PtF}_6]^-$, *Proc. Chem. Soc.*, 1962, p. 218.
- [12] Tressaud A., Wintenberger M., Bartlett N., Hagenmuller P., Détermination de la structure cristallographique et magnétique du trifluorure de palladium Pd(II)Pd(IV)F_6 par diffraction neutronique, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1976, 282, Série C, p. 1069.
- [13] Bartlett N., Quail J.W., The preparation of palladium difluoride and complex fluorides of palladium in selenium tetrafluoride, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 3728.
- [14] Bartlett N., Rao P.R., New fluorides of palladium: Palladium(II) hexafluoropalladate(IV) and related compounds and palladium tetrafluoride, *Proc. Chem. Soc.*, 1964, p. 393.
- [15] Bougon R., Lance M., Synthèse et caractérisation du trifluorure d'argent: AgF_3 , *C.R. Sciences Acad. Sci., Ser. 2*, 1983, 297, p. 117.
- [16] Christe K., Chemical synthesis of elemental fluorine, *Inorg. Chem.*, 1986, 25, p. 3721.
- [17] Einstein F.W.B., Rao P.R., Trotter J., Bartlett N., The crystal structure of gold trifluoride, *J. Chem. Soc. (A)*, 1967, p. 478.
- [18] O'Donnell T.A., Comprehensive Inorganic Chemistry, A.F. Trotman-Dickenson (ed), Pergamon Press, Oxford, New York, 1973, 2, p. 1038-1047.
- [19] Slivnik J., Smalc A., Lutar K., Žemva B., Frlec B., A new method for the preparation of krypton difluoride, *J. Fluorine Chem.*, 1975, 5, p. 273.
- [20] Lutar K., Jesih A., Leban I., Žemva B., Bartlett N., The crystal structures of $\text{XeF}_5^+\text{MF}_4^-$ (M = Ag and Au) and their relevance to the basicity and oxidizability of MF_4^- , *Inorg. Chem.*, 1989, 20, p. 3467.
- [21] Žemva B., Lutar K., Jesih A., Casteel W.J. Jr., Wilkinson P., Cox D.E., Von Dreele R.B., Borrmann H., Bartlett N., Silver trifluoride: preparation, crystal structure, some properties, and comparison with AuF_3 , *J. Amer. Chem. Soc.*, 1991, 113, p. 4192.
- [22] Žemva B., Lutar B., Chacón L., Fele-Beuermann M., Allman J., Shen C., Bartlett N., Thermodynamically unstable fluorides of nickel: NiF_4 and NiF_3 syntheses and some properties, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1995, 117, p. 10025.
- [23] Klemm W., Huss E., Fluorokomplexe I. Eisen-, kobalt-, nickel- und kupferkomplexe, *Z. Anorg. Chem.*, 1949, 258, p. 221.
- [24] Elder S.H., Lucier G.M., Hollander F.J., Bartlett N., The synthesis of Au(II) fluorocomplexes and their structural and magnetic properties, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1997, 119, p. 1020.
- [25] Žemva B., Hagiwara R., Casteel W.J. Jr., Lutar K., Jesih A., Bartlett N., The spontaneous oxidation of xenon to Xe(II) by cationic Ag(II) in anhydrous hydrogen fluoride solutions, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1990, 112, p. 4846.
- [26] Levin R.D., Lias S.G., Ionization potential and appearance potential measurements 1971-1981, NSRDS-NBS 71, US Department of Commerce, Washington, DC 20234, October 1982.
- [27] Lucier G.M., Shen J., Casteel W.J. Jr., Chacón L., Bartlett N., Some chemistry of high oxidation state transition metal fluorides in anhydrous HF, *J. Fluorine Chem.*, 1995, 72, p. 157.
- [28] Botkowitz P., Lucier G.M., Rao P.R., Bartlett N., The crystal structure of $\text{O}_2^+\text{RuF}_6^-$ and the nature of $\text{O}_2^+\text{RhF}_6^-$, *Acta Chim. Slov.*, 1999, 46(2), p. 141.
- [29] Graudejus O., Wilkinson A.P., Chacón L.C., Bartlett N., M-F interatomic distances and effective volumes of second and third transition series MF_6^- and MF_6^{2-} anions, *Inorg. Chem.*, 2000, 39, p. 2794.
- [30] Gillespie R.J., Schrobilgen G.J., The hexafluorobromine(VII) cation, BrF_6^+ : preparation of $\text{BrF}_6^+\text{AsF}_6^-$ and $\text{BrF}_6^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ and characterization by fluorine-19 nuclear magnetic resonance spectroscopy, *Inorg. Chem.*, 1974, 13, p. 1230.
- [31] Gillespie R.J., Schrobilgen G.J., The KrF^+ and Kr_2F_3^+ cations. The preparation of $\text{KrF}^+\text{MF}_6^-$, $\text{KrF}^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$, $\text{Kr}_2\text{F}_3^+\text{MF}_6^-$, and $\text{Kr}_2\text{F}_3^+ \cdot x\text{KrF}_2$. MF_6^- salts and their characterization by fluorine-19 nuclear magnetic resonance and Raman spectroscopy, *Inorg. Chem.*, 1976, 15, p. 22.
- [32] Casteel W.J. Jr., Lohmann D.H., Bartlett N., Room temperature preparations of second and third transition series tetrafluorides and a possible new structure type for OsF_4 and RhF_4 , *J. Fluorine Chem. (Christe issue)*, 2001, 112, p. 165.



B. Žemva

Boris Žemva

est directeur du Département de Chimie Inorganique & Technologie de l'Institut Jožef Stefan (Ljubljana, Slovénie)*.

Neil Bartlett

est professeur émérite à l'Université de Californie (Berkeley, E.-U.)**.



N. Bartlett

* Jožef Stefan Institute, Jamova 39, 1000 Ljubljana (Slovenia).
E-mail: boris.zemva@ijs.si

** Chemical Sciences Division, Lawrence Berkeley National Laboratory, and Department of Chemistry, University of California, Berkeley, California 94720 (USA).
E-mail: nbartlett@LBL.gov

Le fluor, élément clé pour l'énergie nucléaire

Synthèse électrochimique du fluor de 1886 à 2006

Henri Groult, Frédéric Lantelme, Didier Devilliers, Céline Belhomme, Bertrand Morel, François Nicolas et Jean-Pierre Caire

Résumé Parmi les sujets d'importance économique capitale, la maîtrise de l'énergie reste l'une des priorités du XXI^e siècle. Dans ce contexte, la préparation du fluor par électrolyse d'un sel fondu fluoré par Henri Moissan fut sans conteste l'une des découvertes majeures des siècles précédents. En effet, en plus de ses très nombreuses applications dans des domaines d'activité très variés (médecine, pharmacologie, médecine, agrochimie...), le fluor occupe une place essentielle dans ce que l'on a coutume d'appeler le cycle du combustible nucléaire : il est un maillon indispensable pour la préparation du UF₆ utilisé dans le procédé d'enrichissement de l'uranium employé dans les centrales nucléaires. Du fait de l'augmentation de la demande énergétique dans tous les pays industrialisés et émergents, la demande d'uranium enrichi et par voie de conséquence celle de F₂ devrait croître fortement. Cet article aborde les diverses évolutions du procédé de préparation du fluor, ainsi que son utilisation dans le cycle du combustible.

Mots-clés Henri Moissan, KF-2HF, fluor, UF₆, enrichissement isotopique.

Abstract **Electrochemical synthesis of fluorine from 1886 to 2006: fluorine, a key-element for nuclear energy**
The preparation of fluorine gas by electrolysis of molten fluorides by Henri Moissan was one of the most important discoveries in chemistry during the last century. Indeed, in addition to its use in many industrial fields (microelectronic, surface cleaning, pharmacology, medicine...), fluorine gas is involved in the development of nuclear energy since it is directly used for the preparation of UF₆, the process gas for isotopic enrichment of uranium. Due to the increase of the energy demand in industrialized and emergent countries, the production of UF₆ and thus of fluorine is bound to increase significantly during the next decades. The aim of this paper is to present the process which has been used to produce fluorine from the origin to the present. The use of fluorine in the nuclear field will be also discussed.

Keywords Henri Moissan, KF-2HF, fluorine, UF₆, isotopic enrichment.

Le fluor doit son étymologie à la fluorine, CaF₂, dont les propriétés de fondant métallurgique – c'est-à-dire de composé qui permet la fusion, l'écoulement (du latin *fluere*, couler) – sont connues depuis plusieurs siècles. Même si de nombreux composés contenant des fluorures étaient déjà utilisés bien avant la découverte d'Henri Moissan, ce n'est qu'en 1886 que ce dernier réussit la synthèse de F₂ par électrolyse d'un sel fondu contenant du fluorure de potassium déshydraté (KF) dissous dans de l'acide fluorhydrique anhydre (HF).

De nos jours, le fluor produit peut atteindre des niveaux de pureté très élevés et trouve ainsi des applications dans des secteurs industriels très variés. Il est principalement utilisé pour la préparation de SF₆ (diélectrique), de NF₃ (agent de nettoyage et de gravure en microélectronique), de WF₆ (dépôt par CVD), de ClF₃ (microélectronique, nettoyage des barrières de diffusion, gaz incendiaire), mélange de F₂ et N₂ (imperméabilisation des réservoirs d'essence de voiture), et surtout d'hexafluorure d'uranium UF₆ (séparation des isotopes de l'uranium). On estime qu'environ 60 % de la production mondiale de F₂ est affectée à la production de UF₆. De fait, le fluor élémentaire fait partie intégrante de ce que l'on appelle couramment le « cycle du combustible » et constitue à ce titre un maillon indispensable pour la préparation de l'électricité *via* les centrales nucléaires. La société française Comurhex, filiale d'AREVA NC, occupe le 1^{er} rang au niveau européen et le 2^e au niveau mondial pour la prépa-

ration du fluor. Elle est en outre le leader mondial pour la production de UF₆ sur son site de production. Depuis 1962, l'usine AREVA/Comurhex de Pierrelatte, située sur le site nucléaire du Tricastin, effectue la deuxième étape de conversion de l'uranium (UF₄ → UF₆) commencée à l'usine de Malvési (concentrés miniers → UF₄).

Cet article résume les différentes évolutions du procédé depuis la découverte d'Henri Moissan jusqu'aux électrolyseurs utilisés par AREVA/Comurhex pour la préparation du fluor. Nous évoquerons brièvement les recherches menées dernièrement pour la compréhension et l'amélioration du procédé d'électrolyse avant de montrer l'importance stratégique de ce gaz dans le cycle du combustible nucléaire.

Le procédé de fabrication du fluor

Rappelons tout d'abord quelques propriétés de ce gaz : dans les conditions normales de température et de pression, le fluor est un gaz d'odeur irritante, difficile à liquéfier. Il est très toxique par inhalation (pouvant provoquer un œdème pulmonaire parfois mortel), très corrosif pour les yeux, le système respiratoire et la peau. C'est l'un des corps les plus réactifs de toute la chimie : il réagit avec quasiment toutes les substances hormis trois gaz rares (néon, argon et hélium) et certains alliages spéciaux. Dans tous ses composés, il prend la valence - 1 (ou 0 dans F₂). Son énergie de dissociation est très faible (153 kJ/mole) et son énergie de liaison

très forte : F-C (490 kJ/mol), F-H (570 kJ/mol), ou F-S (330 kJ/mol). Enfin, son point d'ébullition est faible (- 188 °C).

Les cellules d'électrolyse

Le fluor est produit par électrolyse d'un sel fondu de composition KF-xHF. HF pur présente en effet une faible conductivité ionique (10^{-6} S/cm) et il est donc nécessaire de le rendre conducteur par ajout d'un fluorure métallique (KF). Le diagramme de phases (figure 1) a été établi par Cady en 1934 [1]. Seuls les deux composés définis KF-HF et KF-2HF présentent une faible valeur de la pression de vapeur de HF, p_{HF} , au voisinage de leur température de fusion.

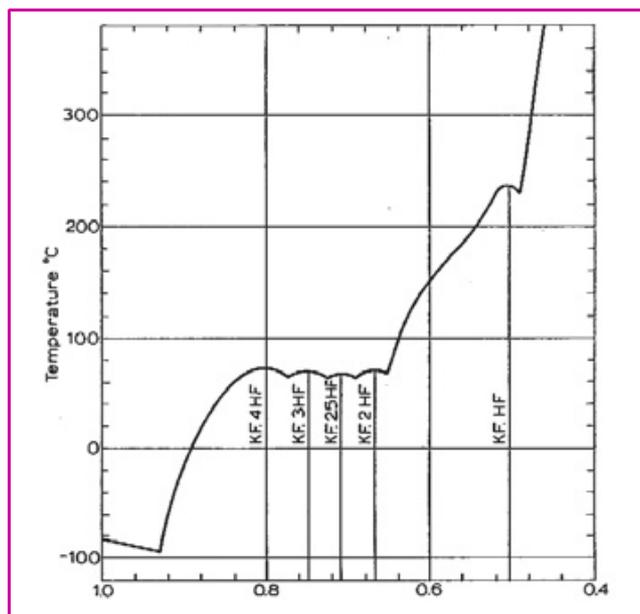


Figure 1 - Diagramme de phases du système KF-xHF (d'après [1]).

Les cellules « basses températures »

Bien que l'existence du fluor ait été connue dès le début du XIX^e siècle, grâce notamment aux travaux d'André-Marie Ampère en France et Humphry Davy en Angleterre, personne avant Henri Moissan n'avait réussi à isoler ce gaz en raison de sa grande réactivité. Quelques années auparavant, Edmond Frémy avait presque touché au but en électrolysant des fluorures de calcium et potassium fondus au moyen d'une électrode positive en platine. Il avait effectivement constaté que cette électrode était attaquée au cours de l'électrolyse sous l'effet d'un gaz doté d'une activité chimique exceptionnelle, si exceptionnelle que Frémy ne parvint pas à le recueillir ! En 1886, Henri Moissan, se basant sur les travaux de son illustre prédécesseur, effectua l'électrolyse de l'acide fluorhydrique contenant des traces de fluorure de potassium dans une cellule constituée d'un tube en U en platine à basse température (<0 °C). Il se dégagait alors de l'hydrogène au pôle négatif et un gaz inconnu au pôle positif, qu'il identifia comme étant du fluor gazeux ou du perfluorure d'hydrogène. C'est en effectuant ensuite l'électrolyse du fluorhydrate de potassium qu'il démontra que ce gaz, entièrement absorbé par du fer rougi (formation de fluorure de fer) et sans dégagement d'hydrogène, ne pouvait être du perfluorure d'hydrogène. C'est ainsi qu'Henri Moissan réussit à isoler le fluor [2]. Cependant, les bains « basses températures » trop volatils (tension de HF) n'ont jamais donné lieu à des développements industriels probants.

Les cellules « hautes températures »

La première cellule d'électrolyse de ce type construite par Argo en 1919 fonctionnait avec un sel de Frémy de composition KF-HF à 250 °C [3]. Le récipient en cuivre jouait le rôle de cathode, l'anode était en graphite (inutilisable dans les conditions opératoires de Moissan). Même si un développement industriel a été répertorié, notamment en Allemagne dès la Seconde Guerre mondiale, ce procédé a été abandonné en raison de sa température d'utilisation qui engendre des difficultés majeures pour maintenir un titre HF constant et une pollution du fluor par le CF₄ produit par la corrosion du graphite.

Les cellules « moyennes températures »

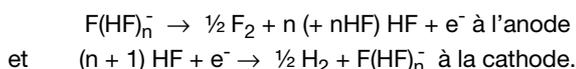
Pour remédier à la pollution du fluor par le CF₄, Lebeau et Damiens proposèrent l'électrolyse de KF-3HF à 65 < T < 75 °C [4]. Le récipient en cuivre qui contenait le sel servait de cathode, l'anode étant en nickel. Cady préconisait l'utilisation de KF-2,2HF à 75 °C car la pression de vapeur de HF au-dessus de ce sel fondu est encore plus faible que pour KF-3HF. De fait, la composition de l'électrolyte peut varier dans un domaine assez large sans entraîner de variations notables de la température d'utilisation.

Description du procédé actuel

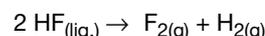
Les cellules industrielles actuelles [5-6] sont cataloguées dans la rubrique cellules « moyennes températures » car elles utilisent un sel fondu de composition KF-2HF (40,8 w% HF) à environ 95 °C. L'optimisation du procédé actuel est le fruit de plusieurs années de recherche et développement sur l'étude des mécanismes réactionnels aux électrodes et par voie de conséquence, l'optimisation des matériaux d'électrodes [7-12], l'étude des propriétés physico-chimiques de l'électrolyte et de sa modélisation [9, 13-14], la modélisation de la cellule d'électrolyse grâce notamment à un modèle numérique, électrocinétique et thermique couplé à un modèle de mécanique des fluides diphasiques [15-16].

Les problèmes inhérents à l'utilisation d'anodes en graphite ont été résolus en remplaçant ce dernier par du carbone non graphité. Les cellules AREVA/Comurhex opèrent à 6 kA (densité de courant de 12 A.dm⁻²) avec des anodes en carbone parallélépipédiques et des cathodes en acier. Le corps de cellule est en acier recouvert de Mone⁽¹⁾. Les cellules ne comportent pas de séparateur des compartiments anodique et cathodique tels que des diaphragmes, mais une simple garde hydraulique. De ce fait, contrairement au procédé chlore-soude où les électrodes peuvent être proches de quelques millimètres seulement, il est nécessaire d'espacer de plusieurs centimètres l'anode et la cathode de façon à éviter toute recombinaison parfois explosive des gaz formés (F₂ et H₂).

Lors de l'électrolyse de KF-2HF, les ions mis en jeu dans les réactions électrochimiques sont les ions F⁻ solvatés par (HF)_n, avec n = 1 à 5 [13-14]. Le fluor et l'hydrogène sont produits respectivement à l'anode et à la cathode suivant les deux demi-réactions :



La réaction globale s'écrit :



Le procédé de dégagement de fluor [5-20] est caractérisé par un bon rendement électrique avoisinant 0,9, mais surtout

par un rendement énergétique très faible d'environ 0,3. Les faibles rendements énergétiques induisent un coût de production élevé par rapport aux grandes électrolyses que sont celles du chlore ou de l'aluminium mais supportable compte tenu du faible tonnage à produire (production mondiale ~ 15 000 t/an). Bien que le potentiel thermodynamique de décomposition de HF soit d'environ 2,9 V [19], une différence de potentiel anode-cathode comprise entre 8,5 et 10 V doit être appliquée aux bornes des électrolyseurs industriels pour obtenir une densité de courant de 12 A.dm⁻². La tension aux bornes d'une cellule industrielle se décompose en quatre contributions majeures : la tension de décomposition de HF (3,1 V si l'on ajoute au potentiel thermodynamique de décomposition de HF l'endothermicité de la réaction), la chute ohmique dans l'électrolyte (≈ 2,8 V), la surtension cathodique (≈ 0,2 à 0,5 V), et la surtension anodique (≈ 2,5 à 3,5 V). L'importante chute ohmique observée résulte de la distance qui sépare l'anode de la cathode, comme indiqué ci-dessus. La surtension anodique est sans conteste la plus importante parmi tous les procédés électrolytiques de préparation de composés inorganiques. La compréhension de son origine a fait l'objet ces dernières années de nombreuses recherches fondamentales dont l'issue a permis de mieux comprendre le mécanisme complexe de décharge des ions fluorures et de modifier les conditions opératoires pour la préparation du fluor [20]. Par exemple, il a longtemps été admis que la surtension anodique était due à la formation d'un film fluorocarboné solide très isolant composé de fluorures de graphite (noté CF_x) à la surface du carbone au cours de l'électrolyse. Le transfert d'électrons s'effectuerait au travers de ce film par effet tunnel comme dans le cas d'un transfert électronique classique au travers d'un semi-conducteur ; en d'autres termes : le film fluorocarboné agirait ainsi comme une barrière inhibitrice pour le franchissement des électrons lors de la réaction de dégagement de fluor. Les très faibles valeurs de coefficient de transfert anodique sont effectivement en accord avec un tel mécanisme incluant l'effet tunnel à travers un film passif. Pour un tel mécanisme, la probabilité de transfert des électrons dépend de l'épaisseur et de la hauteur de la barrière de potentiel. Le film fluorocarboné s'intercale entre le conducteur électronique constituant l'électrode (carbone) et le couple redox en solution (F₂/F(HF)_n⁻). L'interface électrode/électrolyte était classiquement décrite par la structure en « sandwich » suivante : C/CF_x/F₂/KF-2HF.

Toutefois, les bulles de fluor générées sur une anode horizontale (figure 2a) sont lenticulaires et fortement adhérentes à la surface des anodes de carbone. La question évidente qui découle de cette observation est la suivante : comment des densités de courant très importantes (pouvant dépasser les 1 A.cm⁻²) arrivent-elles à circuler au travers de l'interface électrode/électrolyte si l'on considère à la fois un recouvrement complet de l'électrode par du fluor gazeux et la présence d'un film très isolant en surface du carbone ? Pour tenter d'y répondre, notre attention s'est plus particulièrement portée non seulement sur l'étude des propriétés électroniques et de la composition du film fluorocarboné, mais aussi sur l'influence du transfert de masse à l'interface électrode/électrolyte en dépit du fait que, de prime abord, ce phénomène ne devrait pas être un facteur limitant pour la cinétique

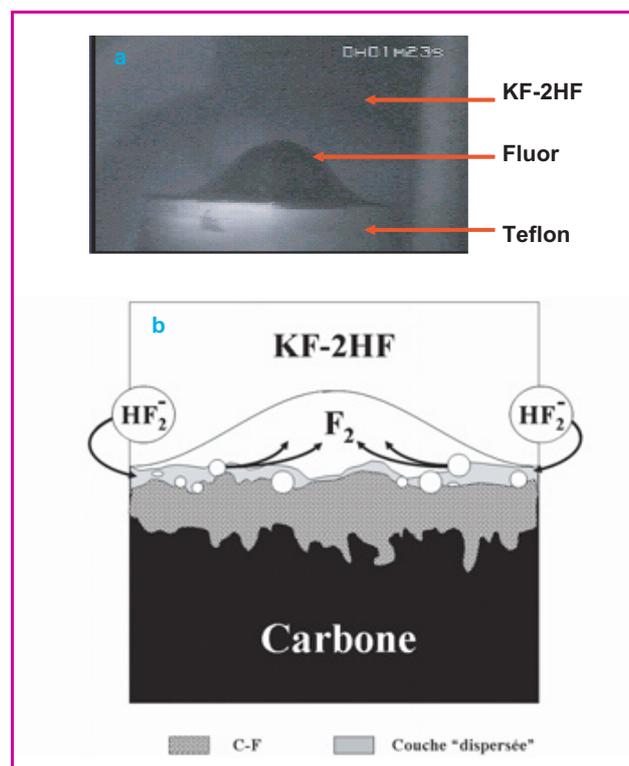


Figure 2 - a) Bulle de fluor générée dans KF-2HF sur anode de carbone brute dont la surface électroactive horizontale est dirigée vers le haut de la cellule ($\varnothing = 1.6$ cm) ; b) Représentation schématique de l'interface C/KF-2HF.

réactionnelle, l'électrolyse mettant en jeu le constituant majoritaire du bain.

Des techniques électrochimiques « classiques » (voltamétrie cyclique et impédancemétrie) ont été couplées à des observations *in situ* et à des méthodes d'investigation physico-chimiques telles que la microscopie à champ proche. A titre d'illustration, un chronoampérogramme caractéristique est présenté en figure 3. A $t = 0$, une impulsion potentiostatique est appliquée à l'électrode : la densité de courant, j , atteint rapidement une valeur maximale ; ensuite, une lente décroissance de j est observée jusqu'à une valeur constante différente

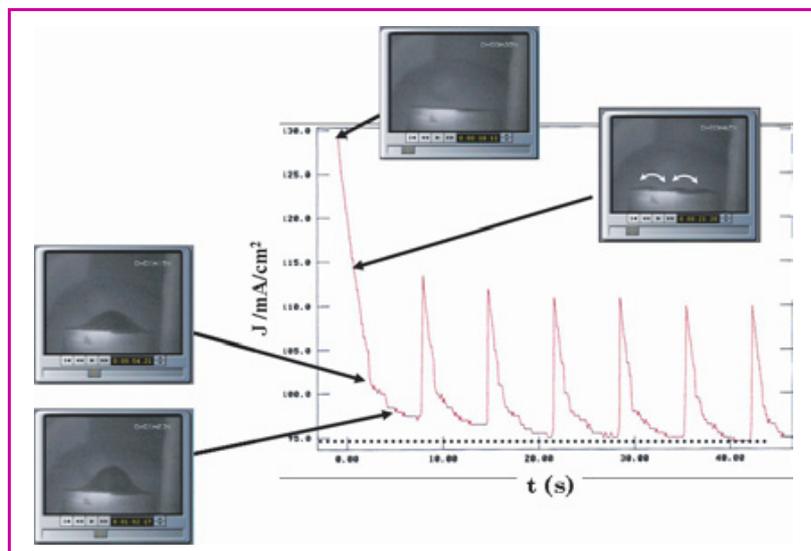


Figure 3 - Chronoampérogramme obtenu sur anode de carbone dans KF-2HF. Potentiel imposé : $E = 4,5$ V vs Cu/CuF₂.

de 0. La coalescence latérale des bulles de fluor continue jusqu'au recouvrement total de la surface de l'électrode. Lorsque le volume de la bulle de fluor atteint sa taille maximale, la bulle de gaz se dégage de la surface de l'électrode et la densité de courant atteint un nouveau maximum inférieur à celui obtenu au début de l'impulsion. La densité de courant observée, même après recouvrement total de l'électrode par le gaz, n'atteint jamais une valeur nulle, contrairement à ce qui est attendu. Ces analyses, complétées par des tests par impédancemétrie et voltamétrie cyclique, nous ont permis de proposer une nouvelle représentation schématique de l'interface carbone/KF-2HF [21] faisant intervenir une couche hétérogène et conductrice (dite couche « dispersée ») dans laquelle coexistent l'électrolyte liquide (KF-2HF) et le fluor dissous à saturation. Cette couche, dans laquelle le courant circule, s'intercale entre le film mince fluorocarboné présent à la surface du carbone et la bulle de gaz qui croît par diffusion du fluor (figure 2b).

L'étude des propriétés du film fluorocarboné a mis en œuvre de nombreuses techniques d'analyse physico-chimiques (DRX, spectrométrie Raman, XPS, STM/AFM⁽²⁾...). Parmi celles-ci, la microscopie à champ proche a apporté de précieuses informations. Les images obtenues en STM avec des échantillons de graphite HOPG⁽³⁾ bruts et fluorés dans KF-2HF sont présentées à titre d'illustration en figure 4 [22]. Ce matériau a été sélectionné car il permet d'obtenir la résolution atomique. Dans le cas de l'échantillon brut (figure 4a), la symétrie hexagonale typique du HOPG après clivage est observée : seulement la moitié des atomes de carbone d'un graphène génère une densité électronique importante en raison de la structure feuilletée du graphite. Dans le cas du HOPG fluoré électrochimiquement dans KF-HF, trois zones distinctes ont été mises en évidence à la surface du HOPG : i) une zone isolante avec perte de la structure hexagonale initiale où sont *a priori* générés des fluorures de graphite (CF_x) à caractère isolant et dont les liaisons C-F sont de type covalent ; ii) une zone conductrice où l'on observe une perte de la structure hexagonale initiale due à l'insertion d'ions F(HF)_n⁻ pour former un composé conducteur de type GIC (« graphite intercalation compound ») de formule générale C_x(HF)_yF ; iii) une zone conductrice avec conservation de la structure hexagonale initiale (figure 4b) où est généré un autre composé conducteur de type GIC de formule générale C_{2n}F (figure 4c). Des analyses ESCA⁽²⁾ ont montré que les liaisons C-F dans les composés de type C_x(HF)_yF et C_{2n}F étaient bien de type ionique et/ou semi-ionique. Le recouvrement des orbitales moléculaires observé sur ces images résulte de la présence de ces liaisons C-F en surface. Des analyses complémentaires de réactivité locale par AFM sur ces

mêmes échantillons fluorés ont permis de mettre en évidence une grande hétérogénéité en terme de résistivité résultant de la présence de composés conducteurs (de type GIC) et isolants (de type CF_x), en bon accord avec les mesures de conductivité électrique effectuées par impédance-métrie. Ainsi, le développement des techniques physico-chimiques d'analyse nous a permis de considérer autrement les conclusions énoncées auparavant dans la littérature quant à la nature et aux propriétés électriques du film fluorocarboné formé sur les anodes de carbone au cours de l'électrolyse.

La représentation pertinente de l'interface carbone/KF-2HF proposée a également contribué à comprendre l'origine de la surtension anodique totale : elle résulte à la fois du film solide fluorocarboné présent à la surface du carbone et de la couche dite « dispersée » dans laquelle s'écoule le courant.

Une attention toute particulière a été portée à l'étude du dégagement de fluor à proprement parlé et aux problèmes de tension superficielle à l'interface électrode/électrolyte, en s'appuyant sur le modèle proposé pour la représentation de cette interface. L'interprétation des résultats obtenus par des techniques transitoires (chronopotentiométrie et chronoampérométrie) a permis de mieux comprendre le mécanisme complexe mis en jeu lors du procédé électrolytique qui fait intervenir non seulement les transferts de charge électrochimiques, mais aussi les propriétés de l'interface carbone/fluor. Le rôle important des forces capillaires, des tensions superficielles et de la pression interne a été démontré. Pour décrire l'ensemble de ces phénomènes, nous avons élaboré un modèle réactionnel dont la pertinence a été validé par le bon accord entre les prévisions déduites des méthodes de la simulation numérique et les résultats expérimentaux, y compris la géométrie atypique des bulles de gaz à la surface de l'électrode horizontale [23].

Comme nous l'avons indiqué, la fabrication du fluor à l'échelle industrielle trouve sa genèse dans le développement de l'énergie nucléaire, notamment en France. Aussi, nous nous proposons de montrer dans le paragraphe suivant, pourquoi ce gaz constitue aujourd'hui un élément clé dans le domaine de l'énergie nucléaire.

Le fluor dans le cycle du combustible nucléaire

Exposé du contexte énergétique actuel

La France s'est engagée dès la fin de la Seconde Guerre mondiale à promouvoir l'énergie nucléaire, notamment par la création du CEA en 1945. Mais ce n'est que lorsqu'il fut confronté aux problèmes de l'approvisionnement en énergie

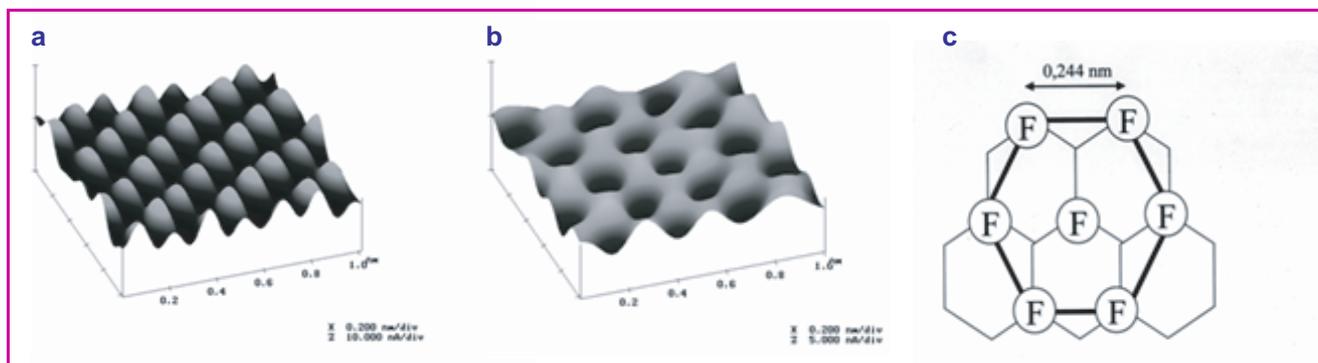


Figure 4 - a) Image STM d'un échantillon d'HOPG brut ; b) Image STM d'un échantillon d'HOPG fluoré électrochimiquement dans KF-2HF ; c) Représentation schématique dans le plan d'HOPG fluoré dans KF-2HF.

La diffusion gazeuse

Ce procédé est utilisé en France à l'usine Eurodif du Tricastin (1/4 de la capacité mondiale en service d'enrichissement). Son principe repose sur la légère différence de masse entre les deux isotopes de l'uranium. L' UF_6 circule au travers de micropores dont le rayon est faible comparé au libre parcours moyen des molécules. Les molécules plus légères ($^{235}\text{UF}_6$) franchissent plus rapidement ces barrières de diffusion que celles contenant de l' $^{238}\text{UF}_6$. La fraction enrichie est envoyée à l'étage d'enrichissement supérieur alors que la fraction appauvrie est retournée à l'étage précédent. Cette opération est renouvelée 1 400 fois pour atteindre des taux d'enrichissement compris entre 3 et 5 %, rejetant l'uranium épuisé aux environs de 0,2 %.

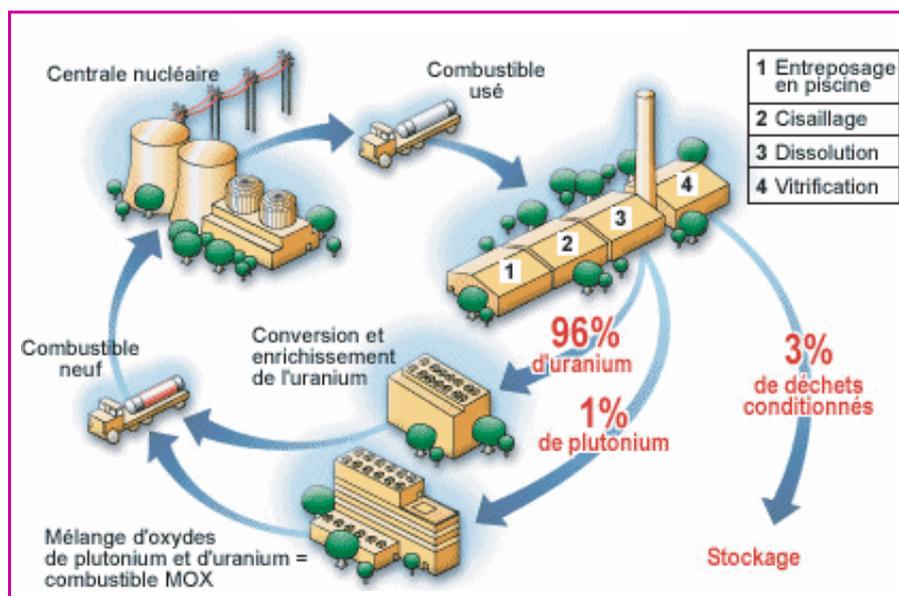


Figure 6 - Traitement et recyclage du combustible usé (Source : AREVA NC).

L'ultracentrifugation

Elle est également basée sur le principe de la différence de masse entre isotopes. L' UF_6 est introduit dans des centrifugeuses tournant à haute vitesse : les molécules les plus légères se concentrent au cœur de la centrifugeuse ; il s'établit une séparation verticale avec un gradient du plus léger en haut au plus lourd en bas. La fraction enrichie est récupérée par une écope en tête de centrifugeuse et on soutire l'appauvri du bas de la centrifugeuse. Des milliers de centrifugeuses en cascade sont nécessaires pour disposer de capacités industrielles compatibles avec les besoins d'un parc électronucléaire. AREVA NC a décidé d'utiliser cette technologie pour remplacer à terme l'usine d'enrichissement par diffusion gazeuse trop consommatrice d'énergie (puissance demandée de 2 500 MW).

L' UF_6 enrichi est ensuite converti par réduction chimique en oxyde d'uranium (UO_2) et conditionné sous forme de petites pastilles d'une dizaine de grammes qui sont frittées à haute température. Ces pastilles sont ensuite introduites dans de longs tubes métalliques en alliage de zirconium (« crayons ») hermétiquement scellés, regroupés en assemblages combustibles⁽⁴⁾. Ceux-ci seront insérés dans le cœur du réacteur où ils séjourneront en moyenne entre quatre et cinq ans avant d'être renouvelés.

Conclusions et perspectives

Comme nous l'avons indiqué dans ce document, la production d'électricité d'origine nucléaire devrait connaître un essor considérable au cours des prochaines décennies pour répondre à la demande énergétique mondiale sans cesse croissante. Malgré les avantages qu'offre le nucléaire en terme de coût du kWh produit et d'indépendance énergétique, le problème majeur que rencontre cette filière réside dans la gestion des déchets, et ceci en dépit des récents développements technologiques. Toutefois, le recyclage à l'échelle industrielle des matières radioactives contenues dans les combustibles nucléaires usés est une opération industriellement réalisée dans un petit nombre de pays (France, Russie, Royaume-Uni). En France, l'Andra⁽⁵⁾ est chargée du stockage des déchets, tandis que AREVA NC traite le combustible usé. Ainsi, 96 % du combustible usé

en masse est récupéré. L'uranium avec une teneur en uranium fissile voisine de l'uranium naturel pourra suivre le même cycle d'enrichissement que celui décrit précédemment (figure 6). Ce recyclage permet ainsi d'économiser 15 % des besoins en uranium naturel. Le plutonium extrait (1 %) permet la fabrication d'un nouveau combustible appelé « MOX » (« Mixed OXides ») composé d'un mélange d'oxydes d'uranium et de plutonium. Ce combustible est déjà utilisé dans un tiers des réacteurs 900 MW français à eau pressurisée : la fission d'un gramme de plutonium permet de produire autant d'électricité que deux tonnes de pétrole. Les déchets ultimes (3 % du combustible non recyclable, hautement radioactifs) sont incorporés et immobilisés dans une matrice de verre. Ils refroidissent ainsi pendant environ 30 à 40 ans avant leur transfert dans un site de stockage définitif.

Malgré tout, il convient d'avoir à l'esprit que la production d'électricité nucléaire présente l'énorme avantage de ne pas participer à l'émission de dioxyde de soufre (SO_2), d'oxyde d'azote (NO_x) et de dioxyde de carbone (CO_2), qui contribuent notamment à l'effet de serre. L'ensemble du parc électronucléaire français évite ainsi le rejet annuel de 300 millions de tonnes de CO_2 .

Dans le contexte énergétique mondial actuel, et si l'on considère que les procédés de fabrication de l' UF_6 et d'enrichissement de l'uranium ne changeront pas lors des prochaines décennies, la demande d' UF_6 (et par voie de conséquence celle de F_2) devrait augmenter considérablement. En outre, la demande en fluor de haute pureté est forte, notamment dans le domaine de la microélectronique. Aussi, la poursuite des efforts de recherche déployés ces dernières années s'avère indispensable pour proposer des améliorations industriellement viables au procédé d'électrolyse actuel afin de répondre à cette demande.

Remerciements

Nous souhaitons rendre hommage à la mémoire du Professeur Marius Chemla, qui a initié au laboratoire LI2C-UMR 7612 les recherches sur la production électrolytique du fluor, en lui dédiant cet article. Nous tenons également à remercier tout particulièrement Michel Combet et Alain

Colisson (Laboratoire R & D, AREVA/Comurhex, Pierrelatte) dont le savoir-faire expérimental a permis la réalisation d'une grande partie des expérimentations très délicates menées au cours de ces dernières années. Nos remerciements vont aussi à Serge Durand-Vidal (Laboratoire LI2C-UMR 7612, Paris) pour les analyses en microscopie à champ proche présentées dans cet article et à Michel Vogler (Laboratoire LI2C-UMR 7612, Paris) pour son aide lors de la rédaction.

Notes

- (1) Monel : alliage de cuivre et de nickel résistant à la corrosion (nom déposé).
- (2) DRX : diffraction des rayons X ; XPS ou ESCA : spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X ; STM/AFM : microscopie à effet tunnel/à force atomique.
- (3) HOPG : « highly oriented pyrolytic graphite ».
- (4) Assemblage combustible : ensemble formé d'éléments combustibles et chargé d'un seul tenant dans un réacteur nucléaire.
- (5) Andra : Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs.

Références

- [1] Cady G.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1934**, *56*(7), p. 1431.
- [2] Moissan H., *C.R. Acad. Sci.*, **1886**, *102*, p. 1543 ; *103*, p. 202 ; *103*, p. 256.
- [3] Argo W.L., Mathers F.C., Humiston B., Anderson C.O., *Trans. Electrochem. Soc.*, **1919**, *35*, p. 335.

- [4] Lebeau P., Damiens A., *C.R. Acad. Sci.*, **1925**, *181*, p. 917.
- [5] Jaccoud M., Nicolas F., *Techniques de l'Ingénieur*, **1990**, p. J6020-J1453.
- [6] Devilliers D., Tillement O., Vogler M., *L'Act. Chim.*, **1992**, *1*, p. 5.
- [7] Devilliers D., Thèse de doctorat d'État, Université Pierre & Marie Curie (UPMC), Paris, **1984**.
- [8] Lamirault S., Thèse de l'UPMC, Paris, **1987**.
- [9] Rouquette S., Thèse de l'UPMC, Paris, **1989**.
- [10] Teisseyre B., Thèse de l'UPMC, Paris, **1988**.
- [11] Groult H., Thèse d'HDR de l'UPMC, Paris, **2003**.
- [12] Rouquette-Sanchez S., Ferry D., Picard G., *J. Electrochem. Soc.*, **1989**, *136*, p. 3299.
- [13] Simon C., Thèse de l'UPMC, Paris, **2001**.
- [14] Simon C., Cartaillet T., Turq P., *J. Chem. Phys.*, **2002**, *117*, p. 3772.
- [15] Roustan H., Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, **1998**.
- [16] Roustan H., Caire J.-P., Nicolas F., Pham P., *J. Appl. Electrochem.*, **1998**, *28*, p. 237.
- [17] Rudge A.J., *Industrial Electrochemical Processes*, A.T. Khun (ed), Elsevier, Amsterdam, **1971**, Chap. 1.
- [18] Pletcher D., *Industrial Electrochemistry*, Chapman and Hall, London, **1982**, Chap. 5.
- [19] Devilliers D., Lantelme F., Chemla M., *J. Chim. Phys.*, **1979**, *76*, p. 428.
- [20] Groult H., Simon C., Mantoux A., Lantelme F., Turq P., *Fluorinated Materials for Energy Conversion*, T. Nakajima, H. Groult (eds), Elsevier, **2005**, Chap. 1.
- [21] Groult H., Lantelme F., *J. Electrochem. Soc.*, **2001**, *148*, p. E13.
- [22] Groult H., Devilliers D., Durand-Vidal S., Nicolas F., Combel M., *Electrochim. Acta*, **1999**, *44*, p. 2793.
- [23] Lantelme F., Groult H., *J. Electrochem. Soc.*, **2004**, *151*, p. D121.
- [24] <http://www.arevagrroup.com>
- [25] Blanpain P., Capus G., Palussière J.-C., *Chimia*, **2005**, *59*, p. 894.



H. Groult



F. Lantelme



D. Devilliers



C. Belhomme



B. Morel



F. Nicolas



J.-P. Caire

Henri Groult (auteur correspondant) est directeur de recherche au CNRS, **Frédéric Lantelme** est directeur de recherche honoraire au CNRS et **Didier Devilliers** est professeur à l'Université Pierre & Marie Curie (Paris 6), Laboratoire LI2C¹.

Céline Belhomme est ingénieur de recherche et **Bertrand Morel** est ingénieur - chef de service contrôle qualité et R & D chez AREVA/Comurhex².

François Nicolas est ingénieur, responsable R & D chez AREVA³.

Jean-Pierre Caire est maître de conférence au LEPMI/ENSEEG⁴.

¹ Laboratoire LI2C, CNRS UMR 7612, Université Pierre & Marie Curie, 75005 Paris.

Tél. : 01 44 27 35 34. Fax : 01 44 27 38 56.

Courriels : groult@ccr.jussieu.fr, frl@ccr.jussieu.fr, devill@ccr.jussieu.fr

² AREVA/Comurhex, Laboratoire R & D, BP 29, 26701 Pierrelatte Cedex.

Tél. : 04 75 50 29 70. Fax : 04 75 50 28 82.

Courriels : cbelhomme@comurhex.fr, bmorel@comurhex.fr

³ BUC, AREVA NC, BP 16, 26701 Pierrelatte Cedex.

Tél. : 04 75 50 42 65. Fax : 04 75 50 42 06.

Courriel : francois.nicolas@areva.com

⁴ LEPMI/ENSEEG, Domaine Universitaire, 1130 rue de la Piscine, BP 75, 38402 Saint-Martin d'Hères Cedex.

Tél. : 04 76 82 66 37. Fax : 04 76 82 67 09.

Courriel : Jean-Pierre.Caire@lepmi.inpg.fr

La chimie des fluorés d'Arkema

Partie I - Historique et développement

Gérard Guilpain et Fabrice Domingues Dos Santos

Résumé	L'expertise historique d'Arkema dans le domaine de la chimie du fluor a permis de développer des familles de produits dans des applications telles que la réfrigération, les agents d'expansion pour mousses d'isolation thermique et les solvants de précision. L'article retrace les enjeux techniques concernant les produits mis au point en tant que substituts des CFC (chlorofluorocarbures).
Mots-clés	Chlorofluorocarbures (CFC), fluides frigorigènes (HCFC, HFC), agents d'expansion, solvants.
Abstract	History and development of fluorinated products at Arkema The skill of Arkema in fluorine chemistry allowed the development of chemicals in areas of refrigeration, blowing agents for insulation polymer foams and precision cleaning. The article describes the technical challenges which were perfected in order to implement CFCs (chlorofluorocarbons) substitutes.
Keywords	Chlorofluorocarbons (CFC), refrigerants (HCFC, HFC), blowing agents, solvents.

La meilleure signalétique de l'implication d'Arkema dans le domaine des composés fluorés est l'adresse de l'usine et du centre de recherche travaillant depuis plus de 50 ans sur la chimie des fluorés à Pierre Bénite en région lyonnaise, à savoir rue Henri Moissan, prix Nobel en 1906 pour sa contribution à la chimie du fluor.

Des origines aux CFC

L'origine de la chimie d'Arkema prend naissance au début du XX^e siècle avec les premières productions d'une usine de fabrication d'acide sulfurique et d'acide fluorhydrique, ce dernier produit permettant de produire des composés fluorés destinés à l'industrie de l'aluminium. L'acide fluorhydrique était fabriqué à partir du traitement de minerai de spath fluor que l'on exploitait à l'époque dans les monts du lyonnais. Le minerai était chargé manuellement et traité par l'acide sulfurique dans des cornues avec des agitateurs actionnés manuellement. Les conditions de sécurité n'avaient rien de commun avec les exigences actuelles d'hygiène et sécurité d'Arkema.

L'expansion de cette chimie du fluor s'est confirmée au sein de l'entreprise après la Seconde Guerre mondiale, avec la mise au point de procédés de production de chlorofluorocarbures (CFC), lesquels étaient nés outre-Atlantique au cours des années 1930 afin d'être utilisés dans les réfrigérateurs comme agents de réfrigération.

Les CFC, le HCFC 22 et les halons (bromotrifluorométhane par exemple) seront ainsi mis au point et utilisés dans cinq applications principales : fluides frigorigènes, agents d'expansion de mousses de polymère (mousses souples et mousses flexibles), solvants, propulseurs d'aérosols et agents d'extinction. Ces produits, considérés comme le « miracle de la chimie » à l'époque, car exempts de toxicité et d'inflammabilité grâce aux atomes d'halogènes liés aux atomes de carbone, ont atteint leur production industrielle maximale au cours des années 1980.

Le protocole de Montréal sur les substances appauvrissant la couche d'ozone

Les travaux scientifiques menés depuis les années 1970 (démonstration de la relation existant entre décomposition photochimique des CFC (figure 1) ou des halons, formation de radicaux chlorés ou bromés avec impact destructif sur l'ozone corrélée à la démonstration de la baisse de concentration de l'ozone stratosphérique au-dessus du pôle Sud) ont conduit pour la première fois la communauté internationale à étudier une thématique d'environnement global.

L'approche visait d'une part à étudier scientifiquement sous l'égide des Nations unies et en lien étroit avec les industries concernées le phénomène de disparition de l'ozone, lequel joue un rôle fondamental dans la protection du globe terrestre vis-à-vis de certains rayonnements ultraviolets, à cerner l'ensemble des substances à l'origine

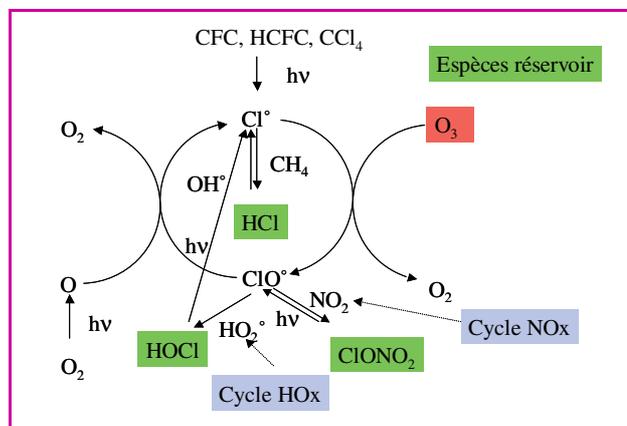


Figure 1 - Cycle catalytique simplifié de destruction de l'ozone stratosphérique en présence de chlore.

de cette disparition, et à envisager d'autre part une réglementation internationale sur le sujet. La conclusion de ces travaux aboutit alors à l'élaboration d'une réglementation communément dénommée protocole sur la couche d'ozone, avec en 1987 sa première version intitulée protocole de Montréal, visant à supprimer les substances ayant un impact sur la couche d'ozone avec un calendrier d'élimination associé à la fois aux familles chimiques considérées (CFC, HCFC, halons, trichloroéthane...), mais également fonction des zones géographiques de production. Le protocole aboutit ainsi à un calendrier d'élimination pour les pays dits développés, c'est-à-dire économiquement aptes à mettre au point et à utiliser rapidement des substituts au travers de recherches et d'investissements industriels associés. Un autre calendrier fut élaboré pour les pays en voie de développement bénéficiant d'un délai de substitution plus important (supérieur à une décennie). Les dates d'élimination furent établies sur la base de scénarii estimant qu'il faudrait environ un siècle pour revenir à la concentration de la couche d'ozone stratosphérique existant dans les années 1960 (figure 2), ce laps de temps important étant lié à la durée de vie des substances dans l'atmosphère (environ un siècle pour le CFC 12 par exemple). Parallèlement, les Nations unies mandatées par les gouvernements adhérant au protocole mirent en place des comités techniques pour suivre l'évolution de la couche d'ozone, mais également pour évaluer la qualité des substituts mis au point par l'industrie.

Le défi de la substitution

Face à cette problématique, l'industrie chimique et les industries utilisatrices de ces substances durent investir de façon massive dans la recherche, la caractérisation des

Nomenclature des composés organofluorés

Depuis 1957, une règle de nomenclature a été adoptée pour identifier les composés organofluorés ; règle pour les dérivés du méthane, de l'éthane et des cycloalkanes, puis pour les fluoropropanes, fluorobutanes fluoroalcènes et les fluoroéthers⁽²⁾. La codification se compose de quatre chiffres : le premier correspond au nombre d'insaturations, le second correspond au nombre d'atomes de carbone diminué de 1, le troisième au nombre d'atomes d'hydrogène augmenté de 1, et le dernier au nombre d'atomes de fluor. Le code commence par le premier chiffre non nul. Pour les composés insaturés, le nombre d'insaturation précède le code. A partir du code d'une molécule, pour compléter sa formule brute, on ajoute les atomes de chlore en respectant les insaturations.

Dans le cas d'isomères, une série de lettres minuscules est placée en fin de formule. Pour les dérivés de l'éthane, la molécule la plus symétrique correspondant à une codification donnée n'aura pas de lettre, puis une lettre est affectée selon l'ordre alphabétique au fur et à mesure de l'asymétrie de l'isomère. Ainsi pour les dérivés de l'éthane, on aura les désignations suivantes : 125 pour le pentafluoroéthane ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$) ; 134 pour le dérivé tétrafluoré le plus symétrique ($\text{CHF}_2\text{HCHF}_2$) et 134a pour son isomère ($\text{CHF}_3\text{HCH}_2\text{F}$) ; 141b pour le dichlorofluoroéthane de formule brute CFCl_2CH_3 ou encore 1122 pour le chlorodifluoroéthène (CF_2CHCl). Pour les fluoroéthers, le code est précédé de la lettre E. Dans les applications de réfrigération, le code est précédé de la lettre R. Une classification spécifique, suivant la norme ASHRAE 34, permet d'identifier les mélanges utilisés dans la réfrigération ; la série 500 regroupant les mélanges azéotropiques, la série 400, les mélanges zéotropiques ou quasi-azéotropiques.

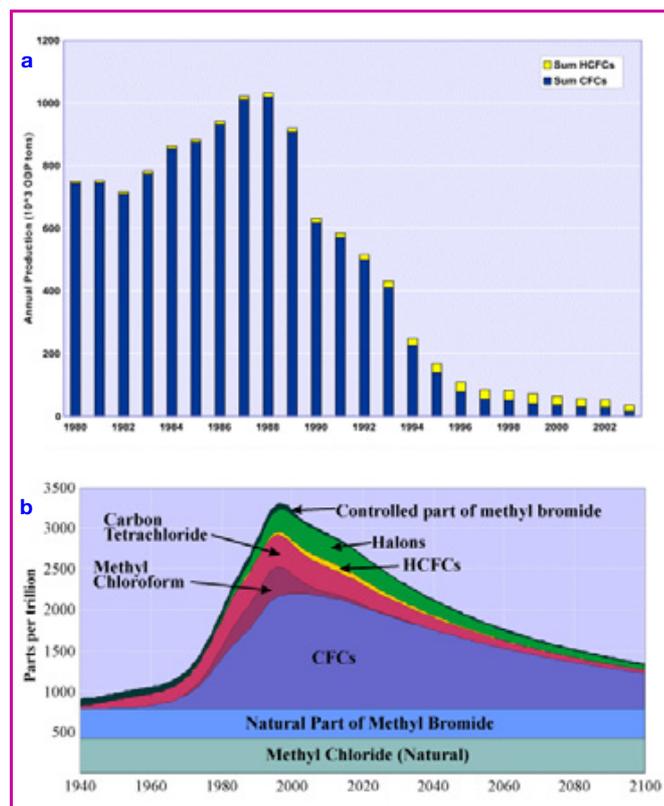


Figure 2 - a) Production mondiale recensée des substances ayant un potentiel de destruction de l'ozone de 1980 à 2003 ; b) Prévision de l'évolution de la présence des halogènes dans la stratosphère, suite au protocole de Montréal concernant les espèces détruisant la couche d'ozone. (Source : AFEAS⁽¹⁾).

propriétés toxicologiques et environnementales et la production des substituts.

Pour l'industrie chimique, le défi a consisté à concevoir d'une part une génération de produits de transition permettant l'utilisation de certains équipements existants, et d'autre part une famille de produits sans aucun impact sur la couche d'ozone.

Ces molécules ont été conçues à partir de structures chimiques dans lesquelles les atomes de chlore et de brome, ayant une forte implication dans les mécanismes photochimiques de décomposition de l'ozone, sont substitués partiellement ou totalement par des atomes d'hydrogène, totalement inertes vis-à-vis de l'ozone. La première génération de produits transitoires aboutit à la famille des nouvelles molécules de HCFC (hydrochlorofluorocarbures), la génération suivante étant celle des HFC (hydrofluorocarbures).

Le cahier des charges de ces produits était de conserver les propriétés de toxicité et d'inflammabilité les plus faibles possibles, des propriétés applicatives équivalentes voire supérieures à celles des produits proscrits par la réglementation, et de vérifier le moindre effet (HCFC) ou l'innocuité totale (HFC) de ces molécules vis-à-vis de la couche d'ozone.

Les principales applications des hydrofluorocarbures

Les composés organofluorés ont des propriétés physiques bien particulières découlant en grande partie de la forte énergie de liaison carbone-fluor : grande inactivité chimique, faible inflammabilité, tension de surface faible,

température d'ébullition faible, et faible conductivité thermique.

D'un point de vue environnemental, deux grandeurs caractérisent leur impact :

- L'ODP (« ozone depletion potential ») caractérise pour chaque composé son potentiel de destruction de l'ozone dans des mécanismes chimiques tels que ceux illustrés à la figure 1. La référence de ce paramètre est le CFC 11 dont l'ODP est égale à 1. Pour un produit donné, l'impact sur la couche d'ozone correspondra aux volumes de gaz mis en jeu et multipliés par l'ODP.

- Le GWP (« global warming potential ») caractérise le potentiel radiatif d'un composé donné en prenant comme référence le dioxyde de carbone. Le GWP multiplié par les volumes émis dans l'atmosphère permet de caractériser la contribution d'une substance au phénomène d'effet de serre.

Compte tenu de leurs propriétés physiques, de leur impact nul sur la couche d'ozone et de leur non-toxicité, les HFC sont des composés de choix pour la conception de fluides frigorigènes, d'agents d'expansion et de solvants de nettoyage. Leur usage doit néanmoins se faire dans une logique de limitation des émissions afin de minimiser leur impact potentiel sur le phénomène de l'effet de serre.

Les fluides frigorigènes

La majorité des installations frigorifiques fonctionnent sur le principe du cycle à compression de vapeur décrit de façon idéale sur le diagramme enthalpique donné en figure 3. La figure 4 schématise une installation fonctionnant selon un tel cycle. La production de froid repose sur l'évaporation d'un liquide à basse pression produisant la basse température. Une étape de compression de la vapeur formée élève la température, ce qui permet au fluide de céder de la chaleur au milieu ambiant et donc de retourner à la forme liquide. Le cycle est bouclé par un retour à basse pression à l'aide d'un organe de détente.

Les applications des fluides frigorigènes sont variées : froid domestique, froid commercial, froid de transport, climatisation mobile, centralisée ou industrielle etc. Chaque application apporte son propre cahier des charges (température du froid à produire, température du milieu extérieur, taille de l'installation frigorifique, quantité d'énergie nécessaire...), auquel il convient de répondre par le fluide le mieux adapté. Le choix de ce dernier se fera selon des critères :

- de sécurité : fluides ininflammables et non toxiques ;

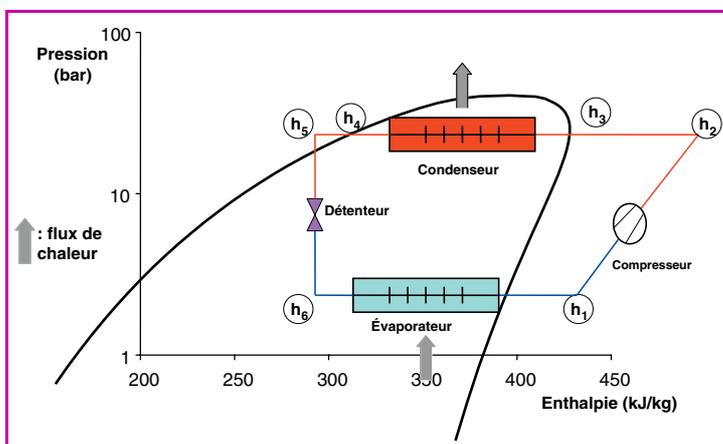


Figure 3 - Cycle froid à compression de vapeur.

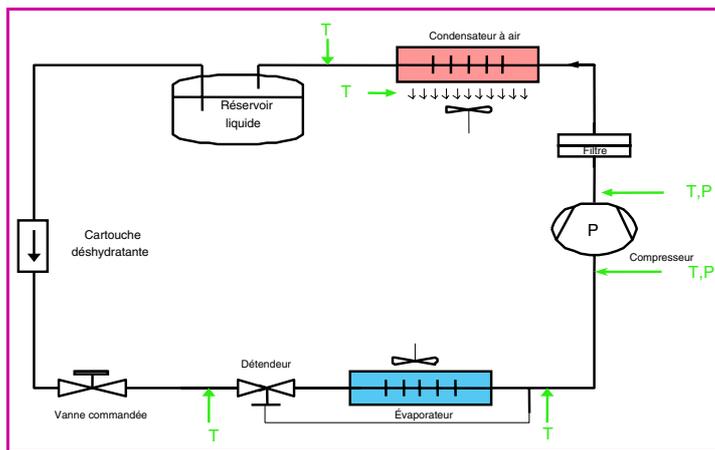


Figure 4 - Schéma d'une installation frigorifique à compression de vapeur.

- techniques : propriétés thermophysiques (température d'ébullition, température critique, chaleur latente...), performance (puissance et efficacité), stabilité vis-à-vis des lubrifiants, des joints élastomères etc. ;
- de facilité de maintenance et d'utilisation (favorisation des corps purs, des mélanges azéotropiques ou quasi-azéotropiques) ;
- environnementaux : aucun effet sur la couche d'ozone (ODP = 0), faible impact vis-à-vis de l'effet de serre ;
- économiques.

Un intense effort de recherche et de développement à la fin de la précédente décennie a permis la mise au point de fluides adaptés à base d'HFC, se substituant progressivement aux fluides des générations précédentes (CFC et HCFC) pour les installations nouvelles ou existantes. Des progrès scientifiques notables, au-delà de la mise au point de ces fluides frigorigènes, ont été faits dans le domaine de la thermophysique. La caractérisation des échanges thermiques avec des mélanges azéotropiques a nécessité la conception de modèles et d'équations thermodynamiques associées (tension de vapeur, densité en phase liquide, chaleur spécifique etc.).

Les enjeux pour demain sont le développement de fluides et de technologies qui, conformément aux accords de Kyoto, devront limiter l'impact sur l'effet de serre.

Les agents d'expansion

On distingue deux grandes familles de mousse de polymères destinée à l'isolation thermique : les mousses thermodurcissables et les mousses thermoplastiques.

Parmi les mousses thermodurcissables, citons les mousses polyisocyanurates rigides, polyuréthanes rigides, flexibles, semi-flexibles, les mousses phénoliques. Les mousses polyuréthanes sont obtenues en faisant réagir un polyol formulé, contenant un agent d'expansion liquide volatile et un isocyanate en présence de catalyseur (amine). L'exothermie de la réaction vaporise l'agent d'expansion, donnant au matériau final sa structure cellulaire, de densité allant de 20 à 300 kg/m³. L'agent d'expansion présent à l'état de gaz dans la mousse confère 50 % des propriétés d'isolation thermique du matériau ainsi obtenu. Après la génération des CFC, le produit de prédilection pour cette application fut le HCFC 141b, dont l'utilisation est interdite depuis janvier 2004 en Europe, en Australie et au

Japon. Différentes technologies de substitution s'implantent avec principalement des agents d'expansion à base d'hydrocarbures (pentane, cyclopentane...) et d'HFC liquides (365mfc, 245fa, 227ea...). Les HFC permettent d'obtenir des agents d'expansion ininflammables et de conduire à des polyols formulés ininflammables. Leur très faible conductivité thermique confère enfin des propriétés isolantes aux mousses finales qui rend leur utilisation particulièrement adaptée pour les applications que sont les panneaux d'isolation pour le bâtiment, le transport frigorifique, les réfrigérateurs...

Pour l'autre grande famille de mousses polymères, les mousses thermoplastiques (polystyrène), un agent d'expansion gazeux est introduit directement pendant le procédé d'extrusion. Le HFC 142b précédemment utilisé se voit substitué par l'utilisation de dioxyde de carbone, d'hydrocarbures et d'HFC (134a, 152a...). Les HFC apportent là également leur qualité de faible inflammabilité, leur facilité d'utilisation à des pressions adaptées et leur faible conductivité thermique assurant une meilleure isolation.

Solvants

Dans le domaine des solvants, la technologie de nettoyage en machine a été largement utilisée avec les CFC pour le traitement de surface de pièces de haute technologie. La technologie des solvants nécessite :

a) d'avoir le mouillage maximal de la surface à nettoyer, les pièces pouvant aller de métaux précieux jusqu'à des polymères fragiles. Parmi les caractéristiques thermodynamiques de mouillage, les solvants fluorés et notamment les HFC apportent un mouillage très élevé du fait de leur faible tension de surface (voir *tableau I*) et permettent un traitement de pièces complexes (pièce mécanique à nombreux alésages par exemple) et une productivité élevée grâce à un séchage rapide.

b) d'avoir un pouvoir solvant adapté à la salissure ou à la pollution à traiter sur une pièce sans altérer cette dernière. La famille des fluorés (CFC, puis les substitués HCFC et HFC) ont des caractéristiques tout à fait adaptées à ce paramètre. La détermination des paramètres de solubilité ou paramètres de Hansen (voir *encadré*) montre que cette famille de produits est peu agressive vis-à-vis des supports à traiter. La technologie des HFC a été mise au point avec l'apparition de formulations associant des molécules fluorées avec d'autres solvants, notamment oxygénés, afin de retrouver des niveaux de paramètres de solubilité du type polaire ou hydrogène voisins de ceux des corps purs que sont le CFC 113 et le HCFC 141b (*tableau I*).

c) d'être adaptés aux machines de traitement de surface par solvant et d'être ininflammables. Les différentes générations de solvants fluorés présentent des points d'ébullition compatibles avec cette application (température d'ébullition proche de 40 °C, donc distillables en machine), tout en présentant des caractéristiques de faible toxicité et

Les paramètres de solubilité

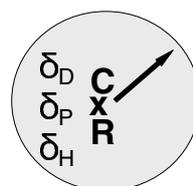
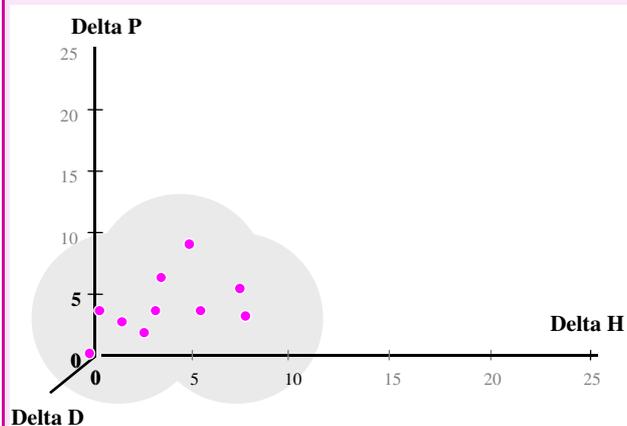
Le paramètre de solubilité, $\delta = [\Delta E/V]^{1/2}$, est une propriété intrinsèque d'une molécule, ΔE et V étant respectivement l'énergie de cohésion et le volume molaire des molécules.

Dans le cas d'une substance à dissoudre, telle qu'une salissure bien identifiée, il est possible, à l'aide des paramètres de solubilité, de prédire le degré d'interaction entre cette substance et un solvant : plus la valeur de δ de la substance à dissoudre ressemble à celle du solvant, plus la solubilité est grande.

Hansen a développé une théorie qui considère que le paramètre de solubilité est le résultant de la contribution des forces de dispersion, polaire et de lien hydrogène de chaque molécule. Ainsi, il peut s'écrire : $\delta_T = (\delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2)^{1/2}$, avec δ_T : paramètre total de solubilité, δ_D : paramètre de solubilité dû aux forces de dispersion, δ_P : paramètre de solubilité dû aux forces polaires, δ_H : paramètre de solubilité dû aux liens hydrogène. Le degré d'interaction entre le solvant et le matériau à dissoudre peut être évalué à l'aide de cette théorie en se servant de l'équation suivante :

$$A = ((\delta_D^M - \delta_D^S)^2 + (\delta_P^M - \delta_P^S)^2 + (\delta_H^M - \delta_H^S)^2)^{1/2}$$

où les exposants M et S représentent respectivement le matériau polymère et le solvant.



Sphère de solubilité d'une résine définie par son rayon et son centre, à l'intérieur de laquelle se trouvent les bons solvants de la résine.

d'ininflammabilité. Sur ce dernier point, le HFC 365mfc (pentafluorobutane) a été formulé en association avec d'autres solvants afin d'être utilisé sans risque d'inflammabilité.

Que ce soit pour l'élimination de salissures de pièces destinées aux industries de pointe, d'eau ou des flux de soudure, les solvants fluorés restent la meilleure solution industrielle chaque fois qu'une extrême propreté de surface doit être obtenue. C'est le cas en électronique (nettoyage des circuits, défluxage), en nettoyage de précision (mécanique, horlogerie, optique), dans l'industrie aérospatiale ou dans le secteur médical.

Conclusion

Le protocole de Montréal, première réglementation liée à un problème d'environnement planétaire global (la dégradation de la couche d'ozone), a provoqué

Tableau I.

	acétone	CFC 113	HCFC 141b	HFC 365mfc
Tension superficielle γ (mN/m à 25 °C)	3,7	18,7	18,4	13,3
Paramètre de solubilité (cal/cm ³) ^{1/2}	δ_P	0,8	2,8	0
	δ_H	0	1,4	0

une recherche de substitution d'une famille de produits chimiques (CFC, HCFC). Cette approche technologique, dans laquelle Arkema a joué un rôle majeur, a été partagée avec les industries utilisatrices de ces produits. Les substituts ainsi mis au point (HFC ou mélanges à base d'HFC) sont dorénavant promus par Arkema avec une approche d'utilisation responsable vis-à-vis de l'effet de serre au travers de solutions de minimisation d'émission (confinement dans des équipements hermétiques pour les fluides frigorigènes, renforcement de l'efficacité de condensation des vapeurs d'une machine solvant par exemple).

Notes

- (1) AFEAS : Alternative Fluorocarbons Environmental Acceptability Study 2003 data (www.afeas.org).
- (2) Norme ASHRAE 34 (American Society of Heating Refrigerating Air Conditioning Engineers).



G. Guilpain

Gérard Guilpain¹

est directeur adjoint du Centre de Recherche Rhône-Alpes d'Arkema*. Ingénieur chimiste, il est titulaire d'un doctorat de chimie physique.

Fabrice Domingues Dos Santos²

est responsable du service

Oxygénés fluorés aminés de ce même centre*. Ingénieur physico chimiste, il est titulaire d'un doctorat de physico-chimie des polymères.



F. Domingues Dos Santos

* Arkema, Centre de Recherche Rhône-Alpes, rue Henri Moissan, BP 63, 69493 Pierre-Bénite Cedex.

¹ Tél. : 04 72 39 80 11. Fax : 04 72 39 84 27.

Courriel : gerard.guilpain@arkemagroup.com

² Tél. : 04 72 39 88 18. Fax : 04 72 39 80 28.

Courriel : fabrice.domingues-dos-santos@arkemagroup.com

Le Réseau français du fluor-CNRS

Principaux objectifs du Réseau français du fluor :

- promouvoir les activités liées au fluor et aux produits fluorés dans divers secteurs de la chimie, des nouvelles technologies (maîtrise de l'énergie, électronique et opto-électronique), des sciences du vivant et de l'environnement ;
- développer et fédérer les compétences nationales sur des objectifs ciblés ;
- sélectionner des thèmes valorisant les complémentarités entre les divers groupes et l'innovation aux interfaces des domaines d'activités ;
- favoriser les échanges entre l'industrie et les établissements publics sur le plan de la recherche et du développement, ainsi que des applications ;
- constituer une structure efficace qui permette de répondre aux demandes des industriels et aux divers appels d'offres ;
- assurer une mission d'expertise sur les thèmes choisis.
- maintenir un suivi avec les programmes régionaux, nationaux (GdR, Programme Matériaux, CNRT, Réseaux technologiques MRCT...) et internationaux (7^e PCRD ; réseaux similaires existant à l'étranger : ACS aux États-Unis, RSC en Grande-Bretagne, JSPS au Japon, GdCh en Allemagne ; séminaires franco-japonais sur le fluor en chimie inorganique et en électrochimie...).

Des tables rondes à thèmes transdisciplinaires sont organisées tous les ans : « Fluor et sciences du vivant » (déc. 2002), « Fluor et énergie » (oct. 2003), « Fluor et traitements de surface » (nov. 2004), « Fluor et santé » en 2006.

Le réseau regroupe cinq filières thématiques :

- Filière I : **Méthodologie en synthèse organique intégrant la biocatalyse.**
Coordinateurs : L. Saint-Jalmes (Rhodia), B. Langlois (Lyon), C. Portella (Reims).
- Filière II : **Méthodologie en chimie minérale, science des matériaux.**
Coordinateurs : P. Maestro (Rhodia), B. Morel (Comurhex), A. Tressaud (Bordeaux).
- Filière III : **Polymères et tensioactifs : physico-chimie et modélisation, traitements de surface.**
Coordinateurs : B. Améduri (Montpellier).
- Filière IV : **Fluor et sciences pour le vivant.**
Coordinateurs : D. Bonnet-Delpon (Châtenay-Malabry), C. Baquey (Inserm, Bordeaux).
- Filière V : **Fluor, énergie et nouvelles technologies.**
Coordinateurs : J.L. Adam (Rennes), P. Maestro (Rhodia), B. Améduri (Montpellier).

Le comité de pilotage du réseau, coordonné par Alain Tressaud, est formé de l'ensemble des coordinateurs des cinq filières et des représentants de chaque organisme comme l'exigent les statuts. La liste des laboratoires impliqués dans le réseau est disponible sur le site Internet.

Le réseau s'est entouré de **partenaires industriels** : Comurhex (Pierrelate), Rhodia (Boulogne-Billancourt), Arkema (CRRA, Pierre Bénite), L'Air Liquide (Paris), Inserm, CEA, Solvay-Fluor...

Pour en savoir plus : <http://www.reseau-fluor.fr>

La chimie des fluorés d'Arkema

Partie II - Des CFC aux HFC

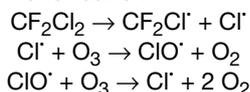
Philippe Bonnet et Éric Lacroix

Résumé	La prise de conscience de l'impact des CFC sur la couche d'ozone a conduit la communauté internationale à mettre sur pied le protocole de Montréal en 1987 et le « US Clean Air Act » en 1990 pour en interdire l'utilisation. Les industriels producteurs de CFC se sont alors lancés dans de vastes programmes de R & D visant à les remplacer par des produits de substitution ne contenant plus de chlore : les hydrofluorocarbones (HFC), commercialisés dès le début des années 90. La synthèse de ces composés s'effectue par des procédés de fluoration avec l'acide fluorhydrique. La catalyse mise en jeu dans ces procédés, qui peuvent être conduits en phase gaz ou en phase liquide, connaît depuis une quinzaine d'années de nombreux développements qui ont débouché sur la mise sur le marché d'une gamme étendue de HFC. Arkema, l'un des leaders mondiaux de fourniture des HFC, poursuit son développement dans le respect des nouvelles réglementations, telles que le protocole de Kyoto, visant à réduire les gaz à effet de serre.
Mots-clés	Chlorofluorocarbones (CFC), hydrofluorocarbones (HFC), acide fluorhydrique, catalyse, fluoration, procédés.
Abstract	The chemistry of fluorinated products: from CFCs to HFCs The high ozone depletion potential of CFCs led the international community to set up regulations such as the "Montreal protocol" in 1987 and the "US Clean Air Act" in 1990 whose objective was the ban of CFCs. The CFC producers have therefore launched important R&D programs to substitute CFCs by non chlorine containing-products (hydrofluorocarbons or HFCs), available on the market since the beginning of the 90's. The synthesis of these products deals with fluorination processes with fluorhydric acid. For more than 15 years, important developments have been made in the field of catalysis used in these processes (gas and liquid phase) and have given the access to a wide range of HFCs. Arkema, which is one of the leaders in this field, will pursue its development regarding new regulations such as the "Kyoto protocol" for the reduction of greenhouse gases.
Keywords	Chlorofluorocarbons (CFC), hydrofluorocarbons (HFC), fluorhydric acid, catalysis, fluorination, processes.

Ozone et effet de serre : la substitution des CFC

Depuis les années 30 jusqu'à la fin des années 80, les chlorofluorocarbures (CFC) ont occupé une place essentielle dans la chimie industrielle du fluor. Ces composés, constitués comme leur nom l'indique uniquement de fluor, de carbone et de chlore, présentent des caractéristiques chimiques ou physiques originales (très stables, ininflammables, faibles conductivités thermique et électrique...). Leurs propriétés et la possibilité de les produire à faible coût ont assuré leur essor industriel dans des domaines d'application très variés comme les fluides frigorigènes, les agents d'expansion de mousse, les gaz propulseurs d'aérosols et les solvants. La production annuelle mondiale était estimée à 1 100 000 tonnes en 1980.

Cependant, leur grande stabilité est également à l'origine de leur principal défaut, mis en évidence dès 1974 par Rowland et Molina [1] (prix Nobel en 1995) : les CFC ne se décomposent que très lentement et génèrent au niveau de l'ozone stratosphérique des radicaux chlore qui, par un mécanisme catalytique, détruisent l'ozone stratosphérique indispensable à la vie terrestre :



Dans les années qui suivirent, l'implication des CFC dans la destruction de la couche d'ozone fut confirmée et la population mondiale fut sensibilisée à ce risque majeur. C'est ainsi qu'en 1987, une majorité des nations ratifièrent le protocole de Montréal, qui fut révisé plusieurs fois par la suite (Londres en 1990, Copenhague en 1992...). Ce protocole visait une réduction progressive de l'utilisation et de la production des CFC, pour finalement les interdire.

Dès lors, un défi industriel se présentait aux producteurs de CFC, puisque malgré quelques applications (ex : aérosols) qui tolèrent la substitution des CFC par des composés non fluorés, il était nécessaire d'identifier et de produire, dans des délais limités, des substituts aussi performants mais sans danger pour la couche d'ozone.

D'importants programmes de recherche ont donc été lancés pour identifier et valider par des tests applicatifs de nouvelles molécules, mais également pour développer des procédés industriels. Dans le domaine des composés fluorés, la première alternative a consisté à proposer les hydrochlorofluorocarbures (HCFC) qui contiennent encore des atomes de chlore, mais qui sont moins stables que les CFC. Cette plus faible stabilité se traduit par une dégradation des produits avant d'atteindre l'ozone stratosphérique. La substitution ultime consiste à proposer des molécules fluorées ne contenant plus d'atome de chlore : les

hydrofluorocarbures (HFC), qui conservent les propriétés liées à la présence d'atomes de fluor, mais sont sans effet sur la couche d'ozone. La contribution de chaque molécule au réchauffement terrestre est également prise en compte pour sélectionner les produits de substitution.

C'est ainsi que de nouveaux HFC ont été identifiés et développés : 134a (CF₃-CH₂F), 32 (CH₂F₂), 125 (CF₃-CF₂H), 143a (CF₃-CH₃), 365 mfc (CF₃-CH₂-CF₂-CH₃), 245fa (CF₃-CH₂-CHF₂), 227ea (CF₃-CHF-CF₃)... Le passage au stade industriel a nécessité la mise au point de nouveaux procédés devant intégrer la plus faible stabilité de ces molécules. Au niveau de la synthèse chimique, une stabilité moindre signifie une réactivité plus élevée, susceptible d'imposer de nouvelles contraintes lors de la production industrielle. En effet, la présence d'atomes d'hydrogène dans ces molécules se traduit par une formation plus importante de sous-produits lors de la synthèse, certains d'entre eux pouvant désactiver les catalyseurs et imposer des étapes de purification complexes. Par ailleurs, des conditions opératoires plus sévères sont parfois nécessaires pour introduire les derniers atomes de fluor et accéder aux HFC.

Le résultat d'un effort important de la recherche aussi bien au niveau industriel qu'universitaire a permis de contourner la plupart de ces difficultés. Ces améliorations sont principalement basées sur la mise au point de nouvelles conditions de fluoration et le développement de nouvelles formules catalytiques plus sélectives.

Une vingtaine d'années après la mise en place de la réglementation sur les CFC, force est de constater que le pari est globalement réussi. En effet, leur production est arrêtée dans les pays industrialisés et une trentaine d'unités industrielles d'HFC sont opérationnelles. De nouvelles capacités de production d'HFC sont annoncées afin de satisfaire le marché (par exemple l'unité F32 d'Arkema aux États-Unis en février dernier). De nouveaux substituts (éthers fluorés...) sans effet sur la couche d'ozone, et à faible effet de serre par ailleurs, sont en cours de développement.

Parmi les industriels leaders mondiaux dans la production d'HCFC et d'HFC, se trouvent de grandes sociétés chimiques telles que Arkema, Asahi Glass, Daikin, DuPont de Nemours, Honeywell, Ineos, Solvay... qui étaient déjà impliquées dans



Micropilote de fluoration du centre de recherches d'Arkema à Pierre-Bénite.

la production de CFC. Ceci confirme que la plupart de ces industriels ont réussi, avec des moyens importants certes, à réagir dans des délais très courts et à relever ce défi.

Le fluor

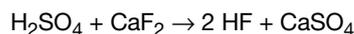
Dans l'ordre d'abondance, le fluor est le 13^e élément présent dans la croûte terrestre (0,06 à 0,07 %). Isolé pour la première fois par Henri Moissan en 1886, c'est l'élément le plus électronégatif de la classification des éléments. A l'état naturel, il est présent dans quelques plantes, mais il existe principalement sous forme de minerai, la fluorite (ou spath fluor) qui contient 50 % de CaF₂ (fluorure de calcium) et dont les principales sources de production se trouvent en Chine, au Mexique et en Afrique.

Après concentration du minerai, on distingue deux types de produits :

- le spath fluor dit « acide » ou « chimique », sous forme de poudre, contenant plus de 97 % de CaF₂, destiné surtout aux applications chimiques ;
- le spath fluor « métallurgique », qui se présente en grains, contenant moins de 97 % de CaF₂.

Dans certaines applications, le spath fluor peut être concurrencé, comme source traditionnelle de fluor, par la transformation de l'acide fluosilicique, sous-produit de l'industrie des engrais phosphatés.

L'acide fluorhydrique (HF), qui est le composé fluoré le plus utilisé dans l'industrie chimique, est fabriqué à partir du spath fluor après attaque par l'acide sulfurique H₂SO₄ :



Le spath fluor est donc la source incontournable de fluor pour la filière des produits fluorés. L'accès à ce minerai est stratégique pour assurer le développement des industriels concernés.

Les techniques de fluoration, réactions chimiques permettant l'introduction du fluor

Ces technologies mettent en jeu des agents de fluoration. Ces agents sont très nombreux et leur utilisation dépend de la sophistication de la molécule dans laquelle est introduit l'atome de fluor. Schématiquement, il est possible de distinguer les technologies aboutissant à la création d'une liaison C-F et celles aboutissant à la création de liaison C-C (dans ce cas, le carbone entrant apporte le fluor).

Création d'une liaison carbone-fluor

Elle met en jeu différents types d'agents fluorants :

L'acide fluorhydrique ou le fluor élémentaire F₂

Trois technologies se partagent l'utilisation de HF ou F₂ :

- la fluoration en phase liquide, très largement répandue pour toute synthèse d'échange Cl/F ou d'addition de HF sur une double liaison (HFC, dérivés de l'acide trifluoroacétique, aromatiques fluorés). Cette technologie a lieu sous pression, à température modérée, avec un réacteur type réacteur agité classique et le plus souvent des acides de Lewis comme catalyseurs, parmi lesquels SbCl₅ est de loin le plus utilisé ;
- la fluoration en phase gaz, utilisée comme précédemment pour l'échange Cl/F et pour l'addition de HF sur une double liaison, mais à plus haute température et avec des catalyseurs à base de chrome ;

- la fluoration électrochimique, réalisée en présence de HF, qui a pour effet de transformer une liaison C-H en C-F par substitution d'un atome d'hydrogène par un atome de fluor (procédé Simmons). Cette technologie conduit à des produits fluorés utilisés dans les tensioactifs, les produits textiles ou les perfluorocarbones.

Les autres agents de fluoration

Pour introduire du fluor dans des composés plus complexes, on fait appel à divers types d'agents de fluoration (voir les nombreux exemples de chimie fine et de composés de chimie médicinale cités dans la référence [2]) :

- les réactifs nucléophiles (attaque de F⁻), qui concernent, sans être exhaustif, de nombreux fluorures métalliques à base d'antimoine (SbF₅), de plomb (PbF₂(OCOCH₃)₂), de césium (CsSO₄F), de cobalt (CoF₃), de tungstène (WF₆), de xénon (XeF₂)..., mais également des sels alcalins (KF), des ammonium ou phosphonium fluorés (tBu₄NF.2HF, tBu₄PF), les complexes amines de HF (Et₃N.HF, pyridines) ou les fluoroaminosulfuranes (dont le plus connu est le DAST) ;
- les réactifs électrophiles (attaque de F⁺), qui concernent des fluorosulfonimides ((C₆F₅)SO₂)₂NF, composés récents tendant à remplacer des composés tels que les hypofluorites (CF₃OF, CH₃COOF) ou certains agents inorganiques au xénon ou au cobalt.

Création d'une liaison carbone-carbone

Difluorométhylation/trifluorométhylation

Les réactifs de difluorométhylation concernent principalement CF₂HCl (F22) ou CF₂Br₂ et sont utilisés pour introduire un motif CF₂ dans une molécule, tandis que les réactifs de trifluorométhylation, qui permettent l'introduction d'un motif CF₃, concernent par exemple le réactif de Rupert développé récemment (CF₃(CH₃)₃Si).

Télomérisation

La télomérisation consiste à insérer une oléfine dans une liaison C-halogène (C-I ou C-Cl par exemple) de façon à créer des liaisons C-C. Cette technologie a été largement développée par Arkema pour la synthèse de produits de revêtement textile et de tensioactifs – activité cédée en 2000 à la société DuPont de Nemours.

Polymérisation

Le domaine des polymères fluorés comprend, entre autres, deux polymères majeurs : le polytétrafluoroéthylène (PTFE), commercialisé par DuPont de Nemours sous la marque Téflon[®] et utilisé dans l'isolation électrique et le revêtement d'ustensiles de cuisine, et le polyfluorure de vinylidène (PVDF), commercialisé par Arkema sous la marque Kynar[®] et utilisé dans le revêtement des câbles pour l'extraction pétrolière. Les monomères correspondants sont des composés insaturés (CF₂=CF₂ pour le PTFE[®] et CH₂=CF₂ pour le PVDF[®]). La réaction qui conduit à créer cette insaturation est le plus souvent une réaction de pyrolyse à haute température (300-500 °C).

Les catalyseurs de fluoration avec HF

Comme indiqué précédemment, on distingue deux types de procédés de fluoration avec HF :

- les procédés en phase liquide, qui sont opérés sous pression à des températures inférieures à 150 °C et

requièrent une catalyse homogène dans laquelle le catalyseur est soluble dans le milieu réactionnel ;

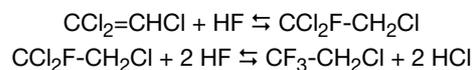
- les procédés en phase gaz, qui sont opérés à des températures supérieures à 250 °C et requièrent une catalyse hétérogène gaz-solide et plus rarement liquide-solide.

Ces techniques étaient déjà utilisées pour produire les CFC ; cependant, le passage à des substrats hydrogénés s'est traduit par la formation plus importante de sous-produits (oléfines qui ont tendance à former des lourds, sous-produits surhalogénés résultant de réactions de chloration...) et par la nécessité de rechercher des conditions plus fluorantes pour parvenir à substituer les atomes de chlore désactivés. C'est pourquoi le développement des HFC a nécessité la mise au point de nouvelles conditions de fluoration par HF anhydre et par le développement de catalyseurs plus sélectifs.

Par ailleurs, de nouvelles techniques de purification ont été développées (piégeage sur tamis, distillation extractive, post-catalyse à basse température...) afin de produire des HFC avec des spécifications très sévères, notamment pour la pharmacie.

Catalyse de fluoration avec HF en phase liquide

A quelques procédés non catalytiques près qui concernent certaines monofluorations ou difluorations de groupements CCl₃, les procédés de fluoration en phase liquide sont catalysés par un acide de Lewis halogéné. Par exemple, la première étape d'une des synthèses possibles du tétrafluoro-1,1,1,2 éthane (CF₃-CH₂F ou F134a) qui est utilisé dans la réfrigération automobile, consiste en une première addition de HF sur le trichloréthylène suivie de deux échanges Cl-F pour finalement conduire au chloro-1 trifluoro-2,2,2 éthane (CF₃-CH₂Cl ou F133a). Ces réactions sont catalysées par SbCl₅ :



De façon générale, les catalyseurs de fluoration en phase liquide sont à base d'éléments présents dans les colonnes 4 (Ti... [3]), 5 (Nb, Ta... [4]), 6 (Mo...), 14 (Sn... [5]) et 15 (Bi, As, Sb... [6]) du tableau périodique des éléments. Parmi tous ces composés, SbCl₅ et plus spécifiquement les entités Sb(V)Cl_xF_y, entités dont les premières synthèses ont été réalisées par Swarts en 1895 [7], sont les catalyseurs les plus actifs. D'un point de vue mécanistique, Sb(V)Cl_xF_y forme une entité super acide de type SbCl_xF_{y+1}H⁺. L'échange Cl/F peut être concerté ou procéder *via* l'attaque d'un carbocation suivie d'une addition de F⁻, tandis que l'addition d'HF sur une double liaison peut procéder *via* deux types d'attaques, nucléophile (F⁻) ou électrophile (H⁺).

Comme mentionné précédemment, SbCl₅ est le catalyseur le plus utilisé dans la plupart des procédés en phase liquide. Dans le futur, les améliorations de tels procédés passent par l'élimination des principaux inconvénients présentés par SbCl₅ :

- réduction de Sb(V) → Sb(III) (espèce inactive) qui conduit les procédés industriels à être co-alimentés avec du chlore afin de réoxyder Sb(III) ou empêcher Sb(V) de se réduire,
- formation de lourds,
- corrosion avec HF nécessitant l'utilisation de matériaux adaptés.

Actuellement, l'utilisation de nouveaux catalyseurs de fluoration à base de liquides ioniques [8-9] ou de nouveaux types de réacteurs qui sont actuellement mis au point chez Arkema cherchent à répondre à ces préoccupations [10].

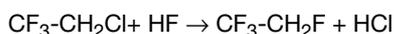
Catalyse de fluoration avec HF en phase gaz

Les catalyseurs mis en jeu en catalyse de fluoration en phase gaz avec HF sont à base d'oxyde de Cr(III) tel que Cr₂O₃. Ils peuvent être massiques ou supportés, les principaux supports étant constitués de charbon actif, alumine ou alumine fluorée.

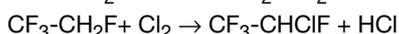
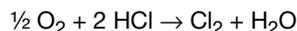
Pour être actif, ce type de catalyseur requiert une activation par l'HF qui a pour but la création de liaisons Cr-F aboutissant à des oxydes mixtes oxyfluorés. Une des difficultés dans ce type d'activation est la quantité d'eau générée qui, en présence d'HF, peut conduire à des corrosions sur métal très importantes :



La plupart des réactions avec HF mettent en jeu des échanges d'halogène chlore/fluor à partir de composés organiques hydrohalogénés saturés ou insaturés. La phase gaz permet, à la différence de la phase liquide, la substitution d'un atome de chlore désactivé. L'un des exemples le plus connu est la réaction de substitution du dernier chlore du 1-chloro 2,2,2 trifluoroéthane (CF₃-CH₂Cl ou F133a) qui requiert une température élevée 350 °C et conduit au 1,1,1,2 tétrafluoroéthane (F134a) [11] :



La présence de molécules organiques hydrogénées dans le milieu réactionnel ouvre la possibilité de former des précurseurs d'oligomères ou de « coke » par réaction de déshydrohalogénéation. Le cokage qui conduit à la désactivation du catalyseur constitue donc l'un des principaux inconvénients de ce type de réaction et nécessite la plupart du temps d'ajouter un oxydant tel que l'air pour maintenir l'activité catalytique [12]. Cet ajout va cependant contribuer à diminuer la sélectivité car la réaction de Deacon entre HCl (produit par échange d'halogène) et O₂ conduit à du chlore qui va lui-même réagir sur les produits de la réaction et donner des composés indésirables :



Des efforts de recherche importants ont été entrepris pour limiter cette baisse de sélectivité. La plupart des stratégies retenues concernent l'ajout d'éléments dans la formulation catalytique. Citons parmi les plus connus : le nickel [13-14], le zinc [15] ou le manganèse [16].

L'implication d'Arkema dans les produits fluorés

Historiquement, l'acide fluorhydrique est l'un des produits de base de l'usine Arkema de Pierre-Bénite depuis les années 20 et a d'abord contribué à la production de fluorure alcalin. La première fabrication de Forane[®] F11 et F12 a été mise en service en 1949 et la production a atteint 50 000 t/an à la fin des années 70. Les CFC Forane[®] F113, F114 et F115 ont été industrialisés au milieu des années 60 ainsi que l'HCFC Forane[®] F22. Entre la fin des années 60 et la fin des années 80, un très grand nombre de produits fluorés (dérivés aromatiques, HFP, intermédiaires en C2) ont été étudiés, mais aucun n'a été industrialisé. Puis la fin des années 80 a ouvert la période de l'expérimentation des nouveaux HCFC et des HFC avec la mise en service en 1992 des unités de Forane[®] F134a (réfrigérant) et de Forane[®] F141b (agent d'expansion des mousses), suivie d'une nouvelle unité de F134a à Calvert City aux États-Unis, après



Vue partielle du Centre de Recherche Arkema de Pierre-Bénite.

le rachat de la société Pennwalt par Atochem en 1987. En 1996, ce fut au tour de l'usine de Zaramillo en Espagne de démarrer une unité de Forane[®] F143a, suivie en 2002 de la première unité de fabrication en Europe de Forane[®] F32.

Dans un autre registre, le Centre de Recherche de Pierre-Bénite a été également partie prenante pour la synthèse de UF₆, utilisé dans le procédé industriel d'enrichissement de l'uranium que la France avait souhaité développer dans les années 50 dans le cadre de son indépendance énergétique. Enfin, pour terminer le panorama complet des produits fluorés d'Arkema, il faut citer le trifluorure de bore BF₃ dont la production a démarré en 1949, plus récemment les complexes de BF₃ qui sont produits depuis 1996 sur le site de Pierre-Bénite, ainsi que le PVDF qui est un polymère fluoré.

Arkema continuera dans le futur à être un acteur dans le domaine des fluorés. Elle vient d'ailleurs d'annoncer un nouvel investissement aux États-Unis visant à produire le Forane[®] F32 (difluorométhane).

Références

- [1] Molina M.J., Rowland F.S., *Nature*, **1974**, 249, p. 810.
- [2] Bégué J.-P., Bonnet-Delpon D., *Chimie bioorganique et médicinale du fluor*, EDP Sciences-CNRS Éditions, Coll. Savoirs Actuels, **2005**.
- [3] Laroche Industries USP 5449843.
- [4] DuPont de Nemours USP 5196615.
- [5] Solvay USP 5714653.
- [6] Atofina Chemicals (Arkema Inc.) USP 6479718.
- [7] Swarts F., *Bull. Acad. Belgique*, **1895**, 29(3), p. 874.
- [8] Atofina (Arkema) USP 6881698.
- [9] Bonnet P., Liquid-phase HF fluorination, *Multiphase Homogeneous Catalysis*, B. Cornils, W.A. Hermann, I.T. Horvath, W. Leitner, S. Mecking, H. Olivier-Bourbigou, D. Vogt (eds), Wiley, **2005**, p. 535-542.
- [10] Arkema USP 6955789.
- [11] Elf Atochem (Arkema) USP 5731481.
- [12] Elf Atochem (Arkema) USP 5900514.
- [13] Elf Atochem (Arkema) USP 5932776.
- [14] Elf Atochem (Arkema) USP 6649560.
- [15] ICI USP 5763707.
- [16] DuPont de Nemours USP 4766620.



P. Bonnet

Philippe Bonnet

est ingénieur et chef de projet au Centre de Recherche Rhône-Alpes d'Arkema* où il travaille sur les développements des procédés de fluoration.

Éric Lacroix

a été chef de service au Centre de Recherche Rhône-Alpes d'Arkema*, en charge des études de procédés.



E. Lacroix

* Arkema, Centre de Recherche Rhône-Alpes, rue Henri Moissan, BP 63, 69493 Pierre-Bénite Cedex.
Adresse actuelle : Arkema Research Center, 900 First Avenue, King of Prussia, PA 19406, USA.
Courriel : philippe.bonnet@arkemagroup.com

Tendances et défis en chimie organique du fluor

Bernard Langlois, Serge Ratton et Jean-Marc Paris

Résumé La chimie organique du fluor est une science qui ne s'est réellement développée que depuis la Seconde Guerre mondiale, mais qui connaît depuis une croissance spectaculaire, en raison de ses applications biologiques (pharmacie, agrochimie) et de la découverte de nouveaux matériaux. Une recherche active, tant académique qu'industrielle, est menée depuis trente ans avec succès. De nombreux outils ont été développés mais beaucoup de défis restent à relever, comme la maîtrise de l'utilisation de F_2 dans des conditions douces ou l'introduction stéréosélective d'atomes de fluor ou de groupements fluorés.

Mots-clés Fluor, acide fluorhydrique, fluorure d'hydrogène, composés organiques fluorés.

Abstract Trends and challenges in organic fluorine chemistry

Organofluorine chemistry is a science which has been really developed only since World War II, but that shows a spectacular growth, essentially because of its biological applications (pharmaceuticals, agrochemicals) and the appearance of new materials. A tremendous and successful research, both from the academic world and the chemical industry, is carried out from the 70's. Numerous tools have been developed but many challenges have to be overcome, such as the control of the fluorine use under mild conditions or the stereoselective introduction of fluorine atoms as well as fluorinated moieties.

Keywords Fluorine, hydrofluoric acid, hydrogen fluoride, organofluorine compounds.

Historique

Le fluor a toujours semblé, au premier abord, un élément mystérieux et fascinant, d'autant que la compréhension de

ses propriétés et de sa réactivité, surtout dans le domaine de la chimie organique, est un phénomène récent si l'on compare les connaissances que l'on en a à celles accumulées à propos de ses congénères que sont le chlore (découvert par K.W. Scheele en 1774) ou le brome (découvert par A.J. Balard en 1824). Par exemple, alors que A.L. Lavoisier n'éprouve pas la nécessité de préciser les premières mises en évidence de l'acide chlorhydrique ou de l'acide bromhydrique, il précise, dans la seconde édition de son *Traité élémentaire de chimie*, à propos de « l'acide fluorique » (acide fluorhydrique) que : « C'est à M. Margraff que nous devons la première connaissance de cet acide ; mais il ne l'a jamais obtenu que combiné à une quantité considérable de silice : il ignorait d'ailleurs que ce fut un acide particulier [...] M. le duc de Liancourt, dans un Mémoire imprimé sous le nom de M. Boulanger, a étendu beaucoup plus loin nos connaissances sur les propriétés de l'acide fluorique ; enfin M. Scheele semble avoir mis la dernière main à ce travail » [1]. Et Lavoisier ajoute ingénument : « Il ne reste plus aujourd'hui qu'à déterminer quelle est la nature du radical fluorique » (en termes actuels : à isoler l'élément fluor !).

C'était sans compter avec la très grande affinité de l'acide fluorhydrique pour la silice, qui a retardé son isolement à l'état pur jusqu'aux travaux de Gay-Lussac et Thénard, qui l'ont obtenu hydraté en 1809-1810 [2-3], puis de Frémy qui l'obtint anhydre en 1856 seulement [3]. Un autre frein fut sa haute toxicité, que nous décrivit de façon apocalyptique Louyet en 1846 [4] : « Il est nécessaire de prendre les plus grandes précautions pour se préserver de l'atteinte des vapeurs fluorhydriques [...] car elles agissent avec la plus grande énergie sur l'économie animale. [...] Outre les douleurs aiguës sous les ongles, l'inflammation momentanée des yeux, la fatigue de la vue, on est atteint de maux de poitrine, d'irritation prolongée du larynx, de crachements épais et parfois sanglants et il faut beaucoup de temps pour se rétablir. [...] Le révérend Th. Knox a failli en mourir ; le mal n'a disparu qu'en faisant usage de l'acide cyanhydrique pendant six mois (!). M. George Knox en a ressenti les effets pendant trois années, et a dû aller à Naples

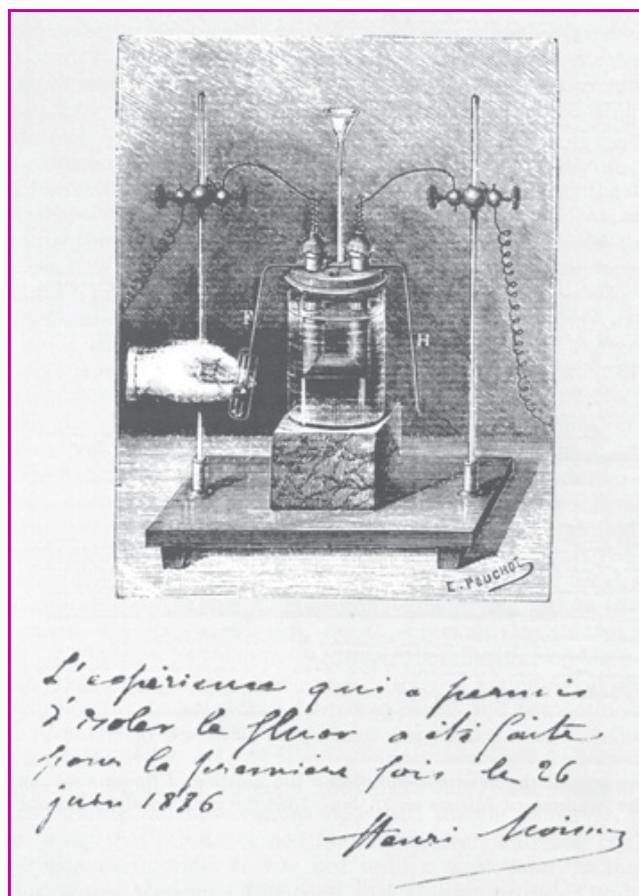


Figure 1 - L'expérience historique d'Henri Moissan (vue d'artiste !) [28].

pour se rétablir. Quant à moi ma santé en a été profondément altérée, et j'ai craché le sang à plusieurs reprises. » Pour tout dire, Louyet y laissa la vie... et Moissan lui-même reconnaît que « le fluor aura raccourci ma vie de dix ans » [5]. Ceci explique probablement que A.M. Ampère ait voulu changer le nom de fluor (adopté par H. Davy en 1813 en remplacement d'oxy-fluorique) pour celui de phtore (du grec « destructeur ») [6].

Il aura donc fallu presque un siècle, pendant lequel pas moins de seize chimistes, et non des moindres (H. Davy, A.M. Ampère, M. Faraday, E. Frémy...), ont échoué dans cette entreprise, pour que se réalise la prédiction de Lavoisier, à savoir l'isolement du fluor par Henri Moissan le 26 juin 1886, 112 ans après celui du chlore (figure 1) !

Cependant, si l'isolement du fluor a eu des conséquences presque immédiates en chimie minérale, il n'en a pas été de même en chimie organique puisque, dans l'ouvrage rédigé en 1900 par Moissan et exclusivement consacré au fluor [7], les composés fluorés organiques n'occupent que 26 des 303 pages, et encore s'agit-il essentiellement du fluorure de méthyle, du fluorure d'éthyle et du fluorure d'isobutyle. En fait, les composés organiques fluorés sont restés des curiosités de laboratoire jusqu'au début des années 1930, alors que la chimie organique du chlore, dopée par la Première Guerre mondiale (et ses gaz de combat...), avait atteint le stade industriel depuis longtemps. Quelques jalons doivent cependant être mentionnés [8], comme la synthèse du fluorure de méthyle par Dumas et Péligot en 1835, celle du fluorure d'éthyle par Frémy en 1855 et la transformation du chlorure d'acétyle en fluorure d'acétyle par Borodine en 1863. Durant cette période, le travail le plus remarquable fut celui du chimiste belge Frédéric Swarts (probablement l'un des plus grands noms de la chimie organique du fluor) (figure 2) qui, de 1890 à 1930, a patiemment étudié la réactivité des composés fluorés, en particulier ceux dérivés de l'acide trifluoroacétique, et mis au point les réactifs à base de trifluorure d'antimoine pour substituer un ou plusieurs atomes de chlore par des atomes de fluor, ce qui a abouti à la première synthèse du (trifluorométhyl)benzène, produit de la plus haute importance en chimie fine.

En fait, cette relative stagnation peut être liée à une remarque que faisait déjà Moissan en 1900 dans la préface de son livre [3] : « Trop confiants dans le parallélisme des réactions, nous ne nous servons, le plus souvent, pour préparer de nouveaux composés du fluor, que de l'analogie qu'ils doivent présenter avec les composés chlorés, bromés et iodés. Nous n'employons pas la méthode expérimentale dans toute sa rigueur. [...] Ce sont surtout les différences et non pas les analogies qui devraient nous attirer. A ce point de vue, l'étude des composés fluorés réserve encore bien des surprises. » Oh combien !

Néanmoins, si la chimie des produits aliphatiques fluorés a peu évolué jusque dans les années 1930, la synthèse des composés fluorés aromatiques a progressé, lentement mais continûment, car il a longtemps suffi pour cela d'adapter des techniques relativement standard [8]. Dès les années 1870, Schmitt et Von Gehren (1870) puis Lenz (1877) étudient la décomposition des sels d'arènediazonium par l'acide fluorhydrique concentré, méthode qui sera perfectionnée par Ostwald et Scherer en 1934 pour le compte de I.G. Farben, en opérant dans le fluorure d'hydrogène anhydre, ce qui préfigure les procédés industriels actuels (vide infra). A la même époque, Paterno et Oliveri (1882), puis Wallach et Heuser (1888), décrivent la décomposition des N,N-dialkyl-aryltriazènes par HF, méthode qui sera réétudiée dans les années 1980, malheureusement sans débouché industriel. S'ensuit la mise

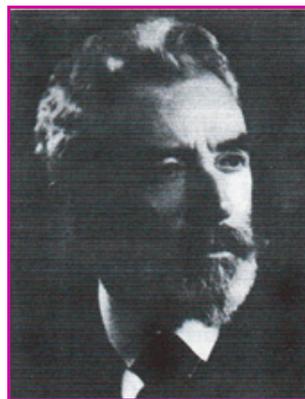


Figure 2 - Frédéric Swarts (1866-1940) [8].

au point de la décomposition thermique des fluoroborates d'aryldiazonium par Schiemann en 1927, méthode qui, après amélioration, s'avère toujours pratique pour préparer des fluoroarènes au laboratoire, sans équipement spécifique, et aussi pour marquer des substrats aromatiques au fluor 18 (utilisation en tomographie par émission de positons). Enfin, les premières synthèses de 2,4-dinitrofluorobenzène, utilisant la substitution nucléophile aromatique du 2,4-dinitrochlorobenzène à l'aide de fluorures alcalins, ont été étudiées par Holleman entre 1905 et 1915. Améliorée par Gottlieb en 1936, cette technique préfigurera le procédé de fluoration aromatique « par échange d'halogènes » (procédé « Halex », vide infra).

Donc, dans les années 1930, un certain nombre des grands outils de la chimie organique du fluor étaient décrits. Restaient à trouver les motivations qui allaient déclencher le développement de cette chimie. Quatre grands événements vont provoquer cette révolution [8] :

- La découverte de fluides réfrigérants remplaçant l'ammoniac par Thomas Midgley (ingénieur de la Société Frigidaire Co., filiale de General Motors) en 1928. Ce fut le point de départ de la saga des CFC, avec la production, dès les années 1930, de CFCl_3 (F11), CF_2Cl_2 (F12), $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$ (F113), $\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{Cl}$ (F114), puis de CHF_2Cl (F22). Ceci a permis, à la suite des travaux de Henne (figure 3), le développement industriel des méthodes de fluoration par échange d'halogènes à l'aide de fluorure d'hydrogène anhydre, technique qui reste encore l'outil majeur pour la production de (trifluorométhyl)arènes à grande échelle (vide infra).
- La découverte fortuite du polytétrafluoroéthylène (PTFE), plus connu sous la marque Téflon®, par R.J. Plunkett (DuPont de Nemours) en 1938 (figure 4). Les propriétés



Figure 3 - Albert Leon Henne (1901-1967) [8].



Figure 4 - Roy J. Plunkett en 1938 (à droite) [8].

remarquables de ce polymère vont induire une étude poussée, y compris sur le plan industriel, de toute une série d'oléfines fluorées et de leur polymérisation avec, en particulier, la naissance du poly(chlorotrifluoroéthylène) (PCTFE) et du polyfluorure de vinylidène (PVDF), le plus employé des polymères fluorés à l'heure actuelle.

- Le projet Manhattan [9], lancé dès 1941 par le gouvernement américain pour la fabrication d'une bombe nucléaire. La nécessité de produire de l'hexafluorure d'uranium en grande quantité, pour procéder à l'enrichissement isotopique de l'uranium, a induit une recherche technologique intensive sur les générateurs de fluor (UF_6 résulte de la fluoration de UF_4 par F_2), essentiellement menée par G.H. Cady, L.A. Bigelow et W.T. Miller, son élève (figure 5). Il a ensuite fallu trouver des matériaux résistant à UF_6 , produit très corrosif, c'est-à-dire concevoir des liquides caloporteurs, des lubrifiants et des polymères ne contenant que du carbone et du fluor. Il en a résulté un développement important des réactions de fluoration par F_2 en phase gazeuse, de la fluoration par le trifluorure de cobalt (vecteur de fluor encore utilisé dans les années 1980). S'y ajoute la perfluoruration électrochimique (« procédé Simons » d'électrolyse d'un mélange de substrat hydrocarboné et de fluorure d'hydrogène), découverte en 1941, mais publiée seulement en 1949 pour des raisons stratégiques évidentes, qui est encore très utilisée de nos jours pour la production de tensioactifs très performants.

- La mise en évidence, dès les années 1960 et au fur et à mesure que le nombre de nouvelles molécules fluorées progressait de façon vertigineuse, des modifications surprenan-

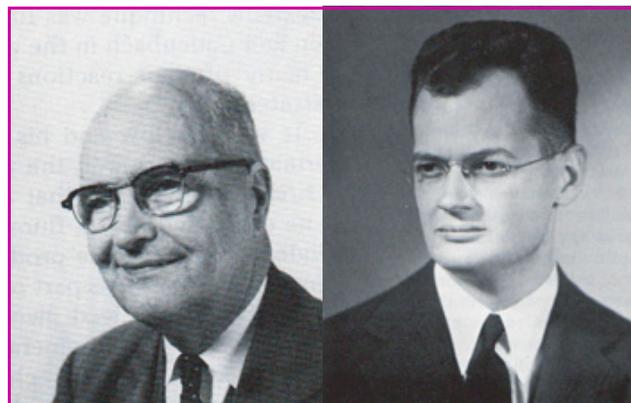


Figure 5 - Lucius Aurelius Bigelow (1892-1973), à gauche [8], et William T. Miller en 1941 [9].

tes apportées, sur le plan biologique, à un substrat organique par l'introduction d'un ou plusieurs atomes de fluor. Ces constatations ont alors fait entrer la chimie organique du fluor dans le domaine de la chimie fine, de la pharmacie et de l'agrochimie. Avec les matériaux, ces applications constituent toujours l'un des moteurs les plus puissants du développement de ce domaine.

La chimie organique du fluor est donc une science très jeune, comparée à celle des autres halogènes, qui n'a pu prendre son essor que par la levée de verrous technologiques importants, liés à la difficulté de manipulation de réactifs comme HF ou F_2 et à l'extrême pouvoir oxydant de ce dernier, mais aussi par la compréhension, parfois chaotique jusqu'en 1945, des réactivités inhabituelles des composés fluorés. Mais la valeur n'attend pas le nombre des années et, depuis ce démarrage spectaculaire, cette discipline a fait, et fait encore, l'objet d'une recherche très vivace dont les retombées sont importantes dans de nombreux domaines. Qu'en est-il de nos jours ?

Le développement de la chimie organique du fluor au cours des trente dernières années

Par ses caractéristiques électroniques et stériques, l'atome de fluor confère à la molécule qui le contient des propriétés tout à fait remarquables dans des domaines d'applications nombreux et variés (figure 6) : pharmacie, biomédical,



Figure 6 - Exemples d'applications du fluor.

a) La fluoxétine (Prozac®) : l'un des médicaments fluorés les plus connus ; b) Les liquides « perfluorés », qui peuvent dissoudre de grandes quantités de gaz : une souris peut survivre en respirant dans ces milieux saturés en oxygène (respiration « liquide ») ; c) Les tensioactifs à longue chaîne perfluorée, qui sont les plus efficaces pour stabiliser les mousses utilisées dans l'extinction des grands incendies (cliché aimablement fourni par Martial Pabon, DuPont de Nemours France) ; d) La membrane Gore-Tex® en PTFE (structure microscopique à droite), imperméable à l'eau en phase liquide (donc à la pluie) et permettant d'évacuer l'eau en phase gazeuse (donc la transpiration) [29].

imagerie médicale, phytosanitaire, colorants, cristaux liquides, tensioactifs, agents extincteurs, polymères...

Pour cette raison, les composés organofluorés occupent une place importante dans la recherche et le développement des nouveaux principes actifs, monomères ou produits de spécialités. De ce fait, le nombre de nouveaux produits fluorés, ainsi que celui des publications et brevets qui les décrivent, sont en progression constante et soutenue depuis la fin des années 1960 [10] (figure 7).

Incontestablement, la majeure partie de ces composés est destinée aux applications biologiques (pharmacie et agrochimie) : actuellement, environ 40 % des molécules phytosanitaires et 25 % des molécules pharmaceutiques sur le marché ou en développement avancé comportent au moins un atome de fluor. Cet engouement est dû à la modification importante des propriétés biologiques d'une molécule induite par l'introduction d'un atome de fluor ou d'un motif fluoré tel que CF_3 ou, plus récemment, CHF_2 , SCF_3 , OCF_3 , SCHF_2 et OCHF_2 [11]. Ces modifications sont liées aux caractéristiques intrinsèques de l'atome de fluor [12], à savoir :

- un faible rayon de Van der Waals (1,47 Å), intermédiaire entre celui de l'hydrogène (1,20 Å) et celui de l'oxygène (1,52 Å) : le remplacement d'un atome d'hydrogène ou d'une fonction OH par un fluor modifie donc modérément le volume de la molécule ;
- une polarisabilité nettement plus faible que celle de l'hydrogène et de l'oxygène (F : 0,557 Å³ ; H : 0,667 Å³ ; O : 0,820 Å³) et la plus forte électronégativité de tous les éléments (F : 3,98 ; O : 3,44 ; Cl : 3,16). Les liaisons C-F sont donc toujours très polarisées, les répartitions électroniques des molécules fluorées sont très différentes de celles de leurs homologues hydrogénées, et les fonctions protiques proches du motif fluoré sont acidifiées (par exemple, l'imidazole présente un pK_a de 7,1 alors que ses homologues fluorés en position 2 ou 4 possèdent un pK_a de 2,4) ;
- une très forte hydrophobie apportée par les motifs fluorés aux molécules qui les portent, ce qui améliore leur biodisponibilité en facilitant leur passage transmembranaire (figure 8). Cette hydrophobie est quantifiée par le paramètre Π_R de Hansch, attaché à chaque substituant R et issu de la mesure du coefficient de partage entre l'eau et le *n*-octanol d'un aromatique PhR rapporté à celui du benzène (tableau I).

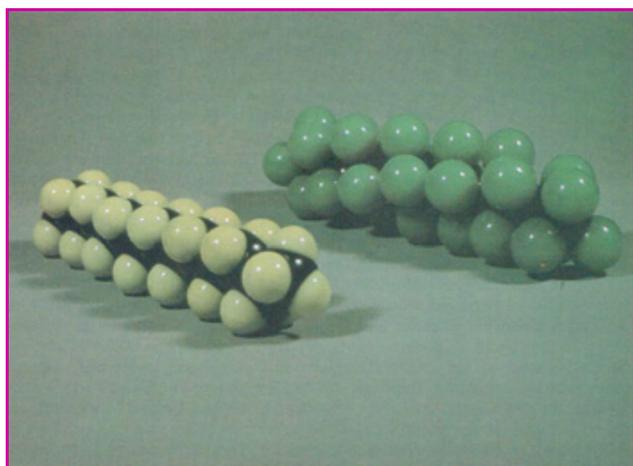


Figure 8 - La conformation hélicoïdale d'une chaîne de poly(tétrafluoroéthylène) (en vert, pas de l'hélice : 26 CF_2), qui permet de minimiser les répulsions coulombiennes entre les atomes de fluor, est très différente de la conformation « zig-zag » d'une chaîne de poly(éthylène) (en blanc). Elle explique l'inertie chimique et l'hydrophobie des composés perfluorés [29].

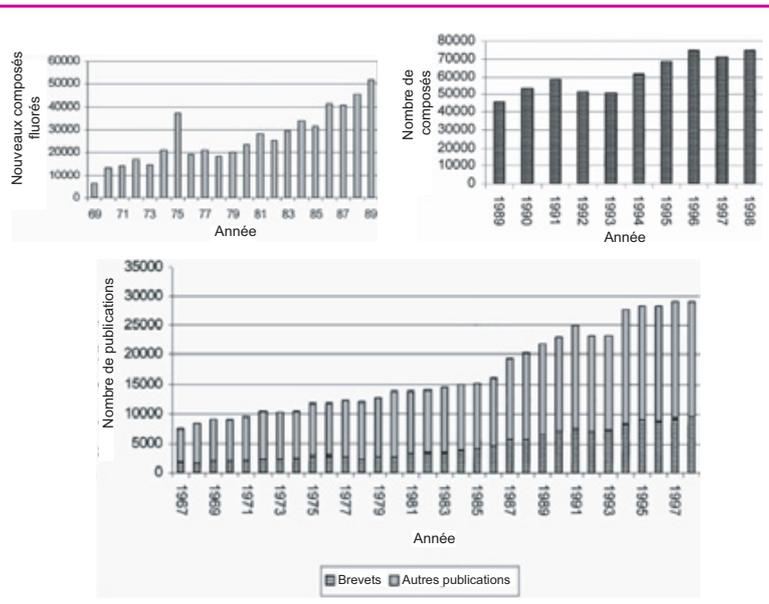


Figure 7 - Évolution du nombre de produits fluorés et de publications liées [10].

Ces applications expliquent l'attrait que présente la chimie des organofluorés pour les sociétés industrielles et, depuis les années 1970, cette grande famille de composés connaît une croissance très forte en chimie fine, croissance qui serait encore plus élevée, au niveau industriel, si elle n'était pas limitée par les difficultés techniques et économiques qu'occasionne l'introduction de l'atome de fluor à l'échelle industrielle. Néanmoins, un travail considérable a été réalisé depuis trente ans par les chercheurs pour trouver des réponses à un certain nombre de problèmes fondamentaux, mais aussi aux nombreux défis synthétiques et techniques caractérisant ce domaine.

Avancées de la recherche fondamentale

Durant cette période, la recherche académique s'est orientée dans plusieurs directions :

Réponses à des problèmes fondamentaux

- L'atome de fluor étant très électronégatif, peut-on s'attendre à ce que, à l'instar de l'oxygène, il soit un bon accepteur de liaison hydrogène ? Cette question fait encore l'objet d'un débat, en particulier à l'initiative de D. O'Hagan et de J. Dunitz [13]. En effet, s'il est depuis longtemps admis que l'ion fluorure peut participer à des liaisons hydrogène, l'examen, dans les années 1990, des banques de données cristallographiques, maintenant bien étoffées en composés fluorés, n'a

Tableau I - Constantes de Hansch Π_R de différents substituants fluorés.

$\Pi_R = \log P(\text{PhR}) - \log P(\text{PhH})$ (eau/*n*-octanol).

$\Pi_R > 0$: substituant hydrophobe, $\Pi_R < 0$: substituant hydrophile.

	Π_R		Π_R
H	0,00	F	+ 0,14
CH_3	+ 0,56	CF_3	+ 0,88
OCH_3	- 0,02	OCF_3	+ 1,04
SCH_3	+ 0,61	SCF_3	+ 1,44
SO_2CH_3	- 1,63	SO_2CF_3	+ 0,55
NHSO_2CH_3	- 1,18	NHSO_2CF_3	+ 0,92

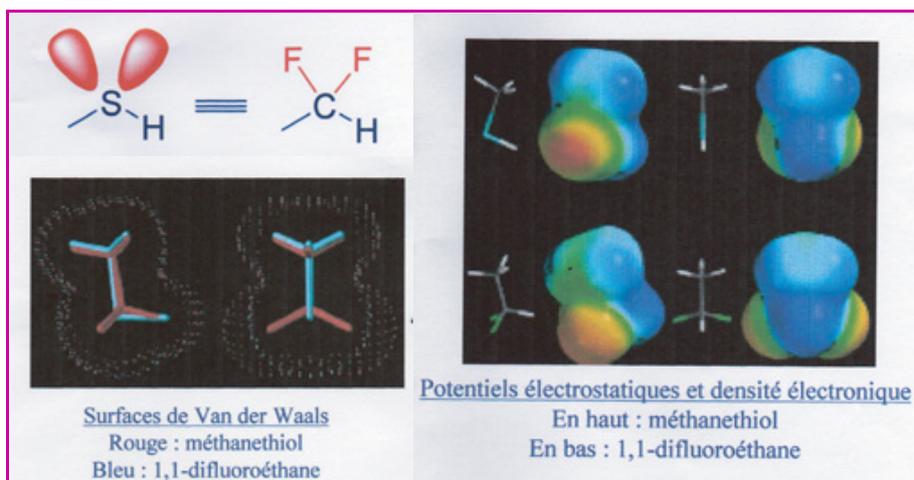


Figure 9 - Le motif CHF_2 mime parfaitement la fonction thiol, tant sur le plan stérique qu'aux niveaux électronique et électrostatique.

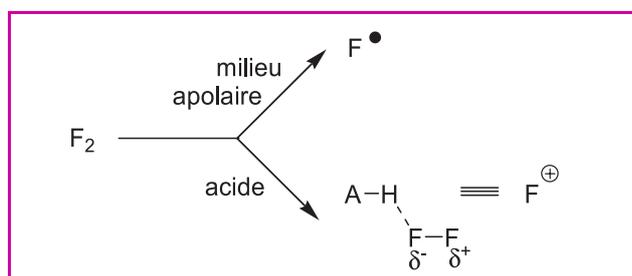


Figure 10 - Modes de dissociation de F_2 .
 $D(\text{F-F}) = 155 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ($\text{Cl-Cl} = 242 \text{ kJ.mol}^{-1}$), $E^\circ = 2,65 \text{ V}$ (vs H^+) ($\text{Cl-Cl} = 1,36 \text{ V}$).

révélé que peu de produits où la distance entre un atome d'hydrogène et un atome de fluor lié à un carbone est suffisamment courte pour être compatible avec une liaison hydrogène. Un consensus se dessine néanmoins pour admettre que le fluor peut être un faible accepteur de liaison hydrogène (interactions de l'ordre de 8 à 13 kJ/mol) alors que l'énergie de la liaison hydrogène avec l'oxygène est comprise entre 21 et 42 kJ/mol.

- Quelle est la taille d'un groupement fluoré ? En effet, si l'atome de fluor possède un faible rayon de Van der Waals, il apparaît souvent plus volumineux dans nombre de réactions ou de processus biologiques. De même, le volume du groupe CF_3 est expérimentalement assimilé à celui d'un motif isopropyle. Cela résulte du fait que les interactions coulombiennes avec un atome aussi électronégatif que le fluor doivent être prises en compte. B.E. Smart a bien résumé la situation [14] : « *Bien que la plus grande taille du fluor, par rapport à l'hydrogène, soit fermement établie, il n'est pas rare de rencontrer des publications revendiquant l'absence d'effet stérique du fluor. Il n'y a rien d'inconsistant à cela, mais la confusion peut provenir d'une mauvaise compréhension de la différence*

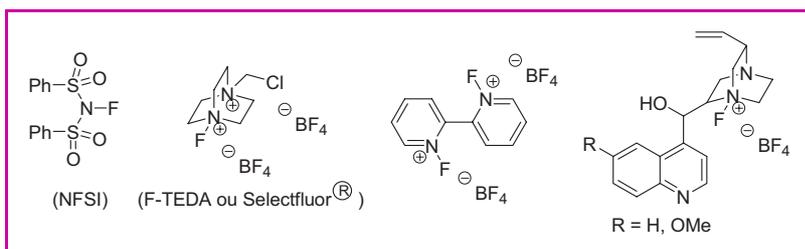


Figure 11 - Réactifs de fluoration électrophile.

entre la « taille » stérique, qui est une propriété moléculaire intrinsèque, et « l'effet » stérique, qui est un phénomène extrinsèque. La taille stérique (rayon ou volume de Van der Waals) est un terme absolu, mais le fait qu'il cause ou non un effet stérique est entièrement dépendant de la nature de l'état de transition pour le processus particulier considéré qui définit le degré d'interaction coulombienne entre l'atome ou le groupe en question et les autres atomes. Il est sans signification de se demander si le fluor a un effet stérique sans spécifier le processus chimique ou physique impliqué. »

Ouverture vers la chimie bioorganique

L'utilisation de différents motifs fluorés en pharmacochimie s'est largement développée ces trente dernières années [11, 15]. Comme indiqué précédemment, les substituants OCF_3 et SCF_3 , qualifiés de super-halogènes du point de vue électronique, apportent une hydrophobie importante. Les groupements OCHF_2 et SCHF_2 , qui possèdent des hydrogènes relativement acides, permettent de créer des liaisons hydrogène avec les sites récepteurs. Il est aussi courant maintenant de substituer différentes fonctions organiques par des groupes fluorés susceptibles de mimer leur interaction avec les récepteurs enzymatiques. Par exemple, F peut remplacer OH, CF_2 un oxygène, $\text{C}=\text{CF}_2$ un $\text{C}=\text{O}$, CF_2H est isostérique et isoélectronique de SH (figure 9), et $\text{C}=\text{C}(\text{F})-$ peut mimer une liaison peptidique. Ces entités sont largement utilisées pour synthétiser des pseudo-peptides ou des mimes de nucléosides résistant à la métabolisation, donc plus efficaces.

Mise au point de nouveaux réactifs [15]

De nouveaux réactifs de fluoration comme le DAST (Et_2NSF_3) ou son analogue Deoxofluor®, plus stable donc utilisable industriellement, de même que des difluorométhylédiamines tétrasubstituées (*vide infra*), ont été développés pour substituer des fonctions alcools par un fluor ou transformer des groupes carbonyles en motifs CF_2 . Ils remplacent avantageusement le tétrafluorure de soufre, très toxique.

En revanche, le fluor moléculaire a été peu utilisé en synthèse organique, jusqu'aux années 1990, du fait de sa grande réactivité car il engendre très facilement, à partir de liaisons C-H, des réactions radicalaires en chaînes arborescentes, difficiles à contrôler, ce qui exclut d'une part de calquer la chimie organique du fluor sur celle du chlore et, d'autre part, limite une extrapolation industrielle. Cependant, sous l'impulsion de R.D. Chambers [16], il est maintenant possible d'utiliser le fluor comme un pur électrophile en le polarisant ($\text{F}^{\delta+}-\text{F}^{\delta-}$) en milieu acide fort. On peut alors le mettre en œuvre à température ambiante (figure 10), ce qui ouvre de nouvelles perspectives.

Le fluor moléculaire restant cependant de manipulation délicate sans installation adaptée, des réactifs de fluoration électrophile, plus coûteux mais d'emploi aisé, ont été développés (figure 11). Certains sont chiraux et permettent des transferts de chiralité intéressants (e.e. = 60 à 70 %) [17].

Développement de la synthèse par synthons

Depuis les années 1970, on assiste à une floraison extraordinaire de nouvelles molécules fluorées, de masse moléculaire relativement faible mais fonctionnelles ou polyfonctionnelles, dont la réactivité est maintenant bien connue et maîtrisée, et qui peuvent être utilisées comme briques de construction d'une quantité presque infinie de produits plus

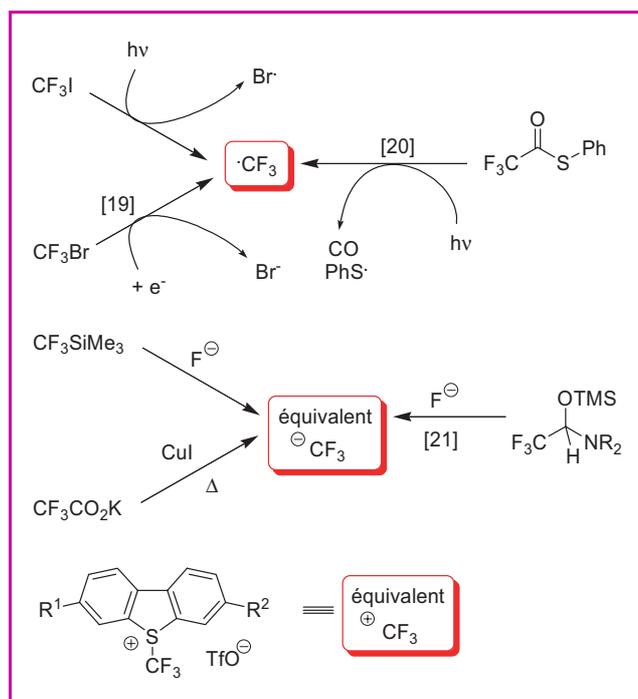


Figure 12 - Techniques de trifluorométhylation.

élaborés. Elles sont maintenant accessibles à partir d'un catalogue de plus en plus étoffé de précurseurs industriels.

Développement de méthodes de fluoroalkylation directe

La préparation de produits organiques fluorés par la méthode des synthons est toujours la plus employée de nos jours, mais cette technique souffre cependant de quelques inconvénients :

- chaque molécule-cible doit être élaborée par un enchaînement spécifique de réactions ;
- les précurseurs disponibles ne permettent pas toujours d'envisager la synthèse la plus courte et la plus économique ;
- le groupement fluoré est introduit très tôt dans la chaîne réactionnelle, ce qui n'est pas très économique.

Depuis le début des années 1990, on assiste donc à une recherche soutenue de méthodes d'introduction directe de motifs fluorés (en particulier CF_3), méthodes qui soient suffisamment générales pour permettre le greffage sur des substrats élaborés, donc dans une étape tardive de la synthèse. En ce qui concerne la trifluorométhylation, réaction de ce type la plus étudiée, des techniques et des réactifs ont été élaborés pour engendrer le radical $\cdot\text{CF}_3$, des équivalents du cation $^+\text{CF}_3$ ou des équivalents de l'anion $^-\text{CF}_3$ (instable à l'état libre) [15, 18-21]. Quelques-unes de ces méthodes sont illustrées dans la figure 12.

La fluoroalkylation énantiosélective

Bien que travaillée par plusieurs équipes universitaires, la trifluorométhylation énantiosélective reste aujourd'hui un défi majeur dans la mesure où quelques molécules trifluorométhylées bioactives chirales sont déjà sur le marché (figure 13). En effet, les tentatives connues de trifluorométhylation énantiosélective sont en nombre très limité et demeurent encore décevantes puisque le transfert de chiralité ne dépasse généralement pas 50 % à l'heure actuelle [22].

Une recherche intensive dans de nombreux pays (Europe, États-Unis, Ukraine, Japon, Chine...) a donc amené la connaissance de la chimie organique du fluor, ainsi que de

ses applications potentielles, à un stade de maturité avancé en quelques décennies seulement. Qu'en est-il au niveau des réalisations industrielles ?

Avancées industrielles en chimie fine

Des systèmes de fluoration originaux et élégants sont découverts périodiquement au niveau académique, mais leur transposition à l'échelle industrielle ne se concrétise que dans peu de cas. Les véritables percées industrielles demeurent rares. Par contre, les travaux portant sur les techniques traditionnelles ont permis une amélioration significative des systèmes existants. Les sociétés industrielles, leaders du domaine, ont ainsi acquis une très grande maîtrise de leurs procédés de fluoration.

Les synthons fluorés, d'autre part, permettent l'introduction sur les substrats non pas du seul atome de fluor mais des groupements fluorocarbonés souhaités. Il s'agit d'une autre démarche adoptée plus récemment par les chimistes impliqués en chimie fine pour faire face aux difficultés souvent rencontrées pour introduire sélectivement l'atome de fluor sur un substrat. Il existe de nombreux travaux de recherche dont certains ont déjà donné lieu à des réalisations industrielles.

Procédés de fluoration directe en chimie fine

A l'échelle industrielle, il existe trois réactifs permettant l'introduction de l'atome de fluor sur un substrat organique. Deux d'entre eux sont utilisés à une très large échelle. Rarement en compétition, ces deux réactifs et les réactions correspondantes sont très souvent complémentaires :

- l'acide fluorhydrique (HF), dont la mise en œuvre en chimie fine s'inspire de la forte expertise accumulée en chimie de base, dans les procédés de synthèse des CFC et HFC ;
- le fluorure de potassium (KF), une alternative à HF lorsque ce dernier n'est pas envisageable.

Le troisième réactif est le fluor élément (F_2) qui est utilisé pour des applications encore très limitées à ce jour. Alors que F_2 réalise la fluoration par un processus électrophile/oxydant, HF et KF procèdent par processus nucléophile de substitution d'un groupement libérable nucléofuge.

• Réactions de fluoration par HF et KF

Ces réactions peuvent se faire, selon le substrat et la nature du groupement libérable, dans des conditions douces ou, au contraire, peuvent exiger des conditions très dures. La nature du solvant et la présence éventuelle d'un catalyseur sont des facteurs qui jouent souvent un rôle prépondérant sur le déroulement de la réaction de fluoration. Dans le cas de HF, la réaction de fluoration peut se dérouler en phase liquide [23] ou en phase vapeur [24]. Les principes de ces grandes

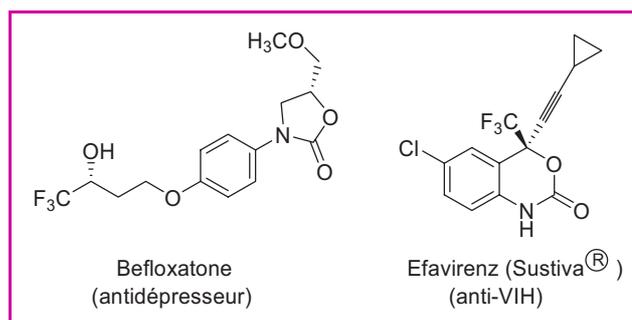


Figure 13 - Molécules trifluorométhylées bioactives chirales.

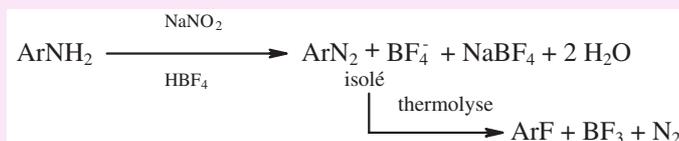
Encadré 1

Principes des grandes techniques de fluoration

Techniques de fluoration par HF en phase liquide

• Le groupement libérable est $-N_2^+$

* Réaction de Balz Schiemann :



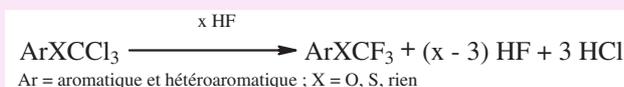
* Et sa variante :



Ces deux techniques sont encore très largement utilisées à l'échelle industrielle malgré leurs nombreux et importants inconvénients (produits dangereux, toxiques, corrosifs, rejets élevés...).

• Le groupement libérable est un halogénure, en général Cl

* Échange Cl/F sur un groupement $-\text{CCl}_3$:



Cette réaction très générale est réalisée à basse température (0 à 20 °C) et pression atmosphérique ou à haute température (80 à 120 °C) et pression élevée (10 à 20 atm) selon les substrats. Il s'agit d'une technique très performante (productivité élevée, pas de rejet salin...), mais qui exige un grand savoir-faire dans sa mise en œuvre industrielle.

* Et une variante, encore au stade du développement [23] :

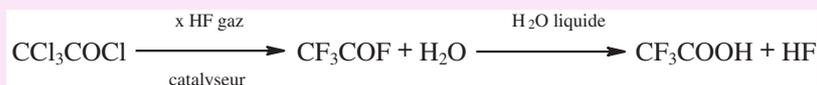


Selon les conditions, il est possible d'accéder à - A -, - B - ou - C - sélectivement.

Techniques de fluoration par HF en phase gazeuse

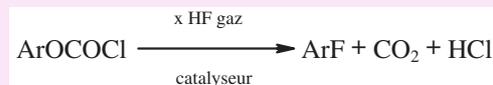
• Le groupement libérable est un halogénure, en général Cl

* Échange Cl/F sur un groupement $-\text{CCl}_3$ aliphatique :



C'est principalement par cette technique, qui présente de nombreux avantages techniques et économiques, qu'est fabriqué l'acide trifluoroacétique. Le procédé alternatif, toujours en place, mettant en jeu les CFC comme matière première, n'est plus compétitif aujourd'hui.

* Remplacement $-\text{O}-\text{CO}-\text{Cl}/\text{F}$:

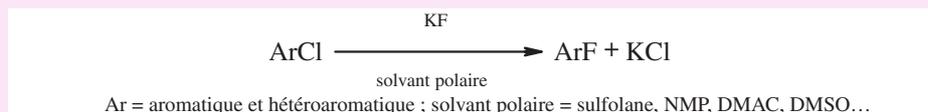


Cette technique est très générale (pour les produits qui supportent les hautes températures), mais n'a été exploitée qu'au stade pilote à ce jour [24].

Techniques de fluoration par KF

• Le groupement libérable est un halogénure, généralement chlorure, rarement bromure

* Échange Cl/F en série aromatique ou hétéroaromatique :



La réaction est très générale et peut être conduite entre 80 et 250 °C selon les substrats. Dans certains cas rares, en l'absence de solvant, la température est supérieure à 300 °C. Les performances de la réaction sont liées à la qualité de KF (granulométrie, humidité...).

* Échange Cl/F sur un groupement chlorocarboné d'une fonction éther :

Exemple de réaction où fluoration par KF et fluoration par HF liquide sont utilisées industriellement :

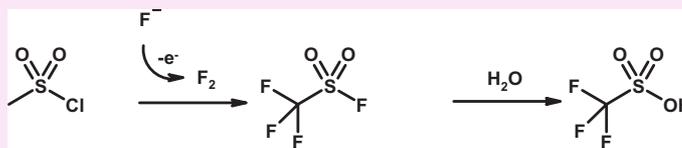


Encadré 2

Techniques de fluoration par F_2

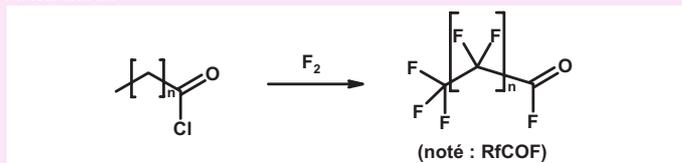
Perfluoruration de groupes hydrocarbonés saturés

* Perfluoruration d'un groupement méthyle par F_2 électrogénéré

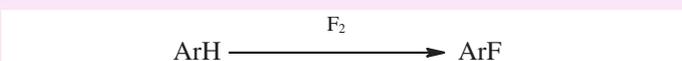


Il s'agit d'un des deux procédés utilisés pour produire l'acide triflique.

* Perfluoruration de chaînes hydrocarbonées



Fluoruration en série aromatique



La réaction doit être conduite à l'aide de F_2 dilué dans l'azote et à basse température. Cette technique, qui souffre d'une sélectivité médiocre due à la grande réactivité du fluor, n'a pas connu de concrétisation industrielle à grande échelle.

techniques utilisées à l'échelle industrielle au moyen de procédés en batch ou en continu sont illustrées dans l'encadré 1.

- Réactions de fluoruration par F_2

Elles sont encore peu appliquées à l'échelle industrielle pour de multiples raisons :

- les contraintes réglementaires relatives à la manipulation de F_2 (transport, stockage...);
- la très forte réactivité de F_2 qui affecte sa sélectivité, l'amenant à être plus souvent oxydant (dégradation) qu'agent fluorant ;
- le prix relativement élevé qui en fait un agent fluorant réservé aux molécules à très haute valeur ajoutée, lorsque sa forte réactivité permet néanmoins une sélectivité convenable ;
- bien qu'attrayant par son principe de réaction, et même si les travaux récents de R.D. Chambers *et coll.* sur la fluoruration par F_2 en milieu acide fort laissent entrevoir des possibilités de développement industriel, F_2 n'a pas trouvé à ce jour de débouchés pouvant s'accommoder des inconvénients mentionnés ci-dessus. Les exemples de l'encadré 2 montrent quelques réactions mettant en œuvre F_2 .

Nouveaux réactifs de fluoruration en chimie fine

Au cours des dix dernières années, plusieurs sociétés ont développé de nouveaux réactifs fluorants procédant par différents mécanismes, par exemple le DAST, le Deoxofluor® d'Air Products Co. ou le DFI de Mitsui Chemicals. Ces réactifs sont onéreux et leur application est réservée à des produits eux-mêmes très chers (principes actifs pharmaceutiques principalement). Les exemples de l'encadré 3 donnent une idée des réactions qui peuvent être réalisées avec ces réactifs qui sont aujourd'hui commercialisés.

Les réactifs de fluoruration électrophile récemment mis au point par le monde académique commencent à intéresser les industriels car ils permettent d'introduire l'atome de fluor dans des conditions douces et quelquefois de manière énantiomérique (encadré 3).

Procédés de synthèse

d'organofluorés à l'aide de synthons fluorés

Dans certains cas, il est possible d'introduire le (ou les) atome(s) de fluor en même temps que leur proche environnement au moyen d'un synthon fluoré qui réagit avec le substrat. Plusieurs conditions doivent être réunies pour cela :

- l'existence et la disponibilité d'un synthon capable d'apporter le groupement fluorocarboné souhaité,
- la maîtrise de la réactivité de ce synthon,
- la compétitivité de cette voie de synthèse par rapport aux voies alternatives.

Quelques exemples typiques de synthons sont mentionnés dans les figures 14 et 15, autour desquels des « arbres-produits » ont été élaborés.

Il existe de nombreux exemples de grands procédés exploités aujourd'hui pour lesquels toutes ces conditions sont réunies et qui n'ont pas d'autre alternative réelle (cas de l'anesthésique isoflurane, par exemple) (encadré 4). Un autre exemple très récent est la nouvelle synthèse de l'acide triflique (encadré 4), pour lequel deux procédés de fabrication industrielle existent et se concurrencent aujourd'hui :

- l'un fait appel à une fluoruration directe : fluoruration par F_2 électrogénéré (procédé exploité par la société japonaise Central Glass) ;
- l'autre utilise CF_3COOH comme synthon qui apporte directement le motif CF_3 (procédé découvert, mis au point et exploité par la société française Rhodia).

Le cas du procédé « triflique » mettant en jeu la chimie de CF_3COOH est sans aucun doute la plus récente et la plus importante des innovations scientifiques et techniques dans le domaine de la chimie organique du fluor ayant abouti à une concrétisation industrielle et commerciale [25].

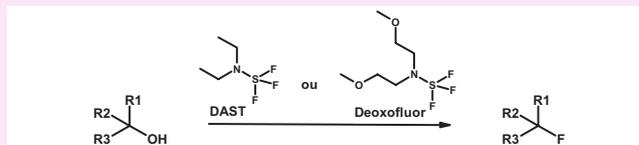
Ce concept de trifluorométhylation nucléophile par les sels de l'acide trifluoroacétique a été étendu à un grand nombre de cibles (trifluorométhyl sulfures, aromatiques trifluorométhylés) pour lesquelles il n'existe pas de voie de synthèse

Encadré 3

Réactifs de fluoration

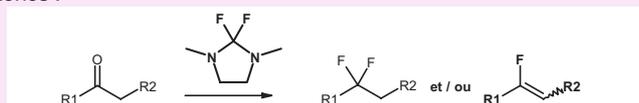
Réactifs fluorés transformant une fonction oxygénée en fonction fluorée

* Transformation d'alcools en dérivés fluoro :

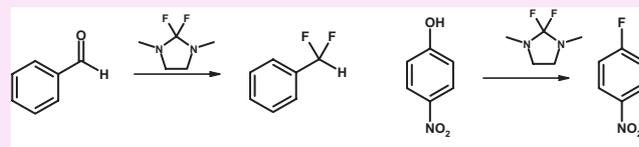


Le Deoxofluor® est plus stable que le DAST et est préférable industriellement.

* Transformation de fonctions cétones :



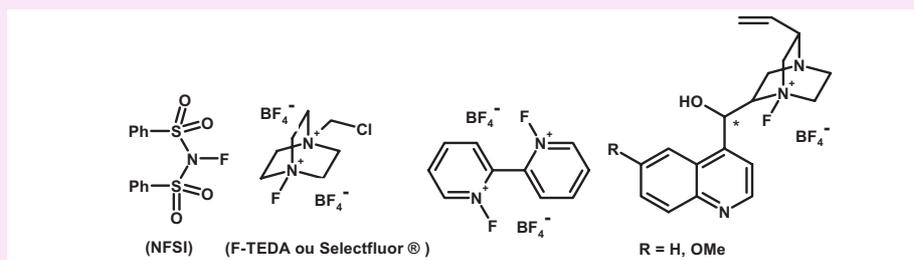
Exemples :



Réactifs de fluoration électrophile

Ces réactifs permettent d'introduire un atome de fluor sur des sites riches en électrons.

Dans certains réactifs, le fluor électrophile a été mis dans un environnement asymétrique, ce qui peut donner lieu à des réactions stéréosélectives :



Exemples :

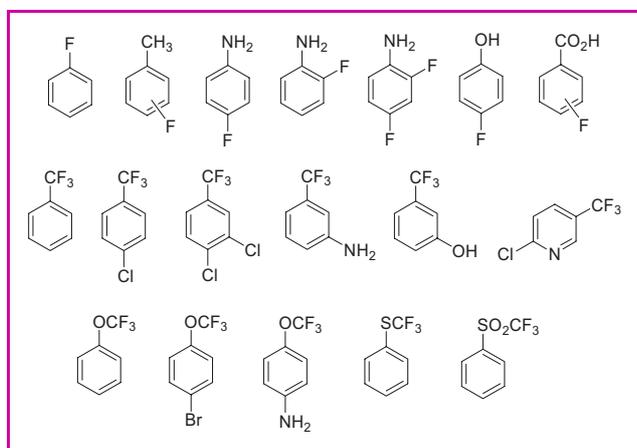
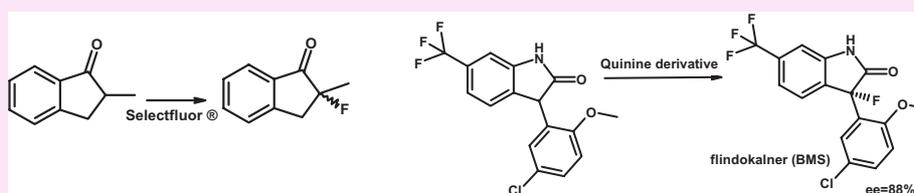


Figure 14 - Intermédiaires aromatiques industriels.

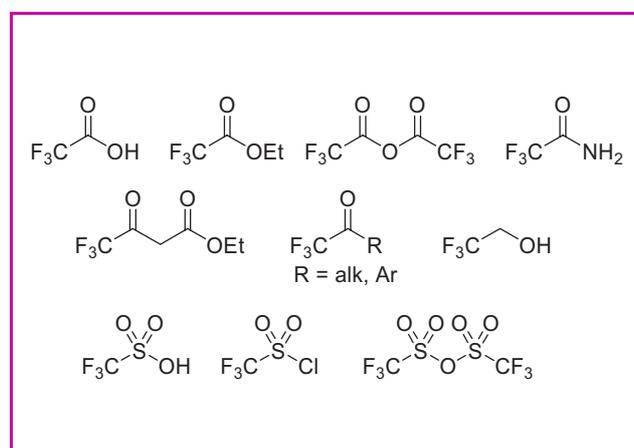


Figure 15 - Intermédiaires aliphatiques industriels.

alternative extrapolable. Des réalisations industrielles ont déjà été enregistrées [26].

Des dérivés de l'acide trifluorique permettent également de mettre en œuvre des trifluorométhylations radicalaires et constituent de nouveaux building-blocks pour l'industrie pharmaceutique (encadré 4) [27]. De même, des sous-produits de la synthèse de l'acide trifluoroacétique, comme $\text{XCF}_2\text{CO}_2\text{H}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), sont des synthons pour l'introduction de groupement CF_2 (encadré 4).

Tendances et perspectives

Les techniques de fluoration n'ont pas donné lieu, ces dernières années, à de véritables percées industrielles. Les conditions de mise en œuvre des réactions sont telles que les grands produits qui en sont issus restent des intermédiaires de structures simples (intermédiaires dits « amont »), considérés aujourd'hui comme des produits à faible valeur ajoutée (fluorés aromatiques en particulier). La plupart des producteurs occidentaux n'investissent plus dans de nouvelles

unités de fabrication ou de nouvelles capacités de production en Europe ou aux États-Unis. A ce jour, la production d'une bonne majorité des grands intermédiaires de base est réalisée dans des pays à faible coût de main d'œuvre (Chine et Inde).

Cependant, dans le cadre d'une chimie verte, il serait souhaitable d'étudier des méthodes de fluoration sans solvant, n'engendrant pas de sels minéraux, mais aussi susceptibles d'améliorer les synthèses qui demeurent difficiles d'accès aux hétérocycles fluorés, familles d'un grand intérêt pour leurs propriétés biologiques en particulier.

Peut-être les avancées prometteuses faites dans la méthode de fluoration purement électrophile par F_2 en milieu acide permettront-elles un développement industriel dans un avenir proche, mais cette technique demeurera chère et exigera la maîtrise de normes de sécurité strictes dans sa mise en œuvre à grande échelle.

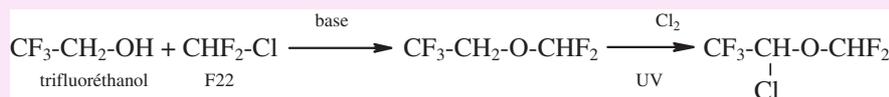
Enfin, les composés bioactifs porteurs d'un centre stéréogène devant actuellement être fournis sous forme énantiopure, il est impératif de développer de nouveaux réactifs fluorants chiraux. Le début de ce siècle en a vu apparaître

Encadré 4

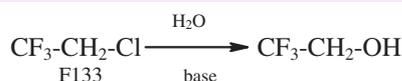
Réactions des synthons fluorocarbonés

Utilisation de synthons fluorés issus des procédés CFC et HFC

Une illustration est la synthèse de l'anesthésique isoflurane, procédé industriel mis en œuvre à l'échelle de plusieurs centaines de tonnes par an :



L'un des procédés industriels d'accès à l'intermédiaire trifluoréthanol consiste à hydrolyser le F133 :

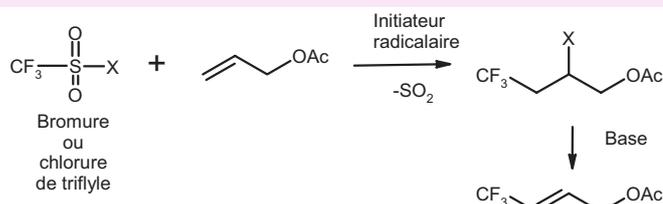


Utilisation de nouveaux synthons fluorés non liés aux procédés CFC et HFC

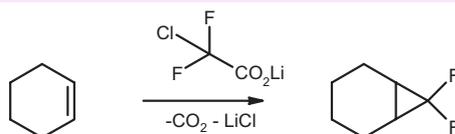
* Nouveau procédé de fabrication de l'acide trifluorique, indépendant des procédés CFC et HFC et qui contourne la difficulté d'une fluoration directe :



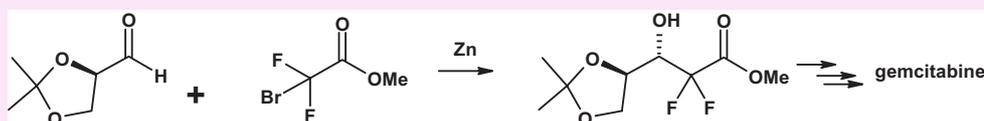
* Nouveaux synthons de trifluorométhylation radicalaire, voie de synthèse exploitée au niveau industriel :



* Nouveau synthon fluoré pour réaction de difluorocyclopropanation, principe utilisé pour la production du zosuquidar d'Éli Lilly :



* Nouveau synthon fluoré pour l'introduction de CF_2 :



quelques représentants, utiles pour la fluoration électrophile [17], mais ils ne peuvent être préparés à partir de F₂. D'autres devront donc être conçus pour pallier cet inconvénient.

Les techniques d'introduction directe de groupements fluorocarbonés ont été beaucoup développées au cours des vingt dernières années par les équipes académiques comme par les leaders industriels occidentaux et japonais, très actifs dans le domaine. Certaines de ces techniques sont encore couvertes par des brevets ; elles ont ouvert des champs d'investigation nouveaux. Les plus anciennes mettent en jeu des synthons fluorés en provenance de la chimie des CFC, puis des HFC. Les plus récentes visent à se démarquer de ces matières premières peu pérennes pour des raisons écologiques.

Un domaine probable d'innovation pour la prochaine décennie est la découverte et le développement de nouveaux synthons fluorés, n'ayant pas leur origine dans les CFC et HFC et donnant la possibilité d'introduire des groupements fluorés plus élaborés dans des conditions douces (R_fC-S, R_fC-N, R_fC-O, groupements fluorés chiraux, groupements possédant un nombre restreint d'atomes de fluor, comme F₂CH-R, ou portant des halogènes différents, comme FCHCl-R, etc.).

Par ailleurs, des molécules trifluorométhylées chirales bioactives sont mises sur le marché aujourd'hui alors que les excès énantiomériques dans la trifluorométhylation énantio-sélective ne dépassent pas 50 % à l'heure actuelle. La mise en œuvre de méthodes énantiosélectives reste donc également un défi majeur dans la chimie du fluor et des composés organofluorés.

La disponibilité de synthons « élaborés sur mesure » et la maîtrise de leur réactivité permettraient l'introduction plus tardive du fluor dans des synthèses multiphasées plus convergentes de nouvelles structures complexes et fragiles.

Remerciements

Les auteurs remercient François Metz (Rhodia Recherches*) de sa contribution pour l'apport de certaines informations contenues dans cet article.

*Rhodia Recherches, Centre de Recherche et de Technologie de Lyon, 85 avenue des Frères Perret, 69192 Saint-Fons Cedex.

Références

- [1] Lavoisier A.-L., *Traité élémentaire de chimie, présenté dans un ordre nouveau et d'après les découvertes modernes*, 2^e éd., Cuchet, Paris, 1793, tome 1, p. 263.
- [2] Würtz C.A., *Dictionnaire de chimie pure et appliquée*, Hachette, Paris, 1868, tome 2, p. 1468.
- [3] Moissan H., *Le fluor et ses composés*, G. Steinheil, Paris, 1900, p. 4-12.
- [4] Banks R.E., Isolation of fluorine by Moissan: setting the scene, *Fluorine, the first hundred years (1886-1986)*, R.E. Banks, D.W.A. Sharp, J.C. Tatlow (eds), Elsevier, Sequoia, Lausanne, 1986, chap. 1, p. 3-26 et références citées.
- [5] Stock A.E., Notice nécrologique de Henri Moissan, *Ber.*, 1907, 40, p. 5099.
- [6] Ampère A.M., *Ann. Chim. Phys.*, 1816, 2, p. 5. Ampère ne fut pas suivi, sauf par les chimistes russes (même actuels), sous l'impulsion de G.H. Hess (1802-1850) dans son *Traité de chimie* de 1831, et par les chimistes grecs.
- [7] Moissan H., *Le fluor et ses composés*, G. Steinheil, Paris, 1900, p. 240-266. L'auteur reconnaît lui-même, dans sa préface, que « nos connaissances sur les composés organiques du fluor sont très limitées. »
- [8] Banks R.E., Tatlow J.C., Synthesis of C-F bonds: the pioneering years, 1835-1940, *Fluorine, the first hundred years (1886-1986)*, R.E. Banks, D.W.A. Sharp, J.C. Tatlow (eds), Elsevier, Sequoia, Lausanne, 1986, chap. 4, p. 71-108 et références citées.
- [9] Goldwhite H., The Manhattan Project, *Fluorine, the first hundred years (1886-1986)*, R.E. Banks, D.W.A. Sharp, J.C. Tatlow (eds), Elsevier, Sequoia, Lausanne, 1986, chap. 5, p. 109-132.
- [10] Schofield H., *J. Fluorine Chem.*, 1999, 100, p. 7.
- [11] Bégué J.P., Bonnet-Delpon D., *Chimie bioorganique et médicinale du fluor*, EDP Sciences, CNRS Éditions, Coll. Savoirs Actuels, Paris, 2005.
- [12] Smart B.E., Characteristics of the C-F systems, *Organofluorine Chemistry, Principles and Commercial Applications*, R.E. Banks, D.W.A. Sharp, J.C. Tatlow (eds), Plenum Press, New York, Londres, 1994.

- [13] a) Howard J.A.K., Hoy V.J., O'Hagan D., Smith G.T., *Tetrahedron*, 1996, 52, p. 12613; b) Dunitz J.D., Taylor R., *Chem. Eur. J.*, 1997, 3, p. 89; c) Akorta I., Rozas I., Elguero J., *J. Fluorine Chem.*, 2000, 101, p. 233.
- [14] Smart B.E., *J. Fluorine Chem.*, 2001, 109, p. 3.
- [15] Hiyaama T., *Organofluorine Compounds, Chemistry and Applications*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 2000.
- [16] a) Chambers R.D., Skinner C.J., Hutchinson J., Thomson J., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1996, p. 605; b) Chambers R.D., Skinner C.J., Thomson J., Hutchinson J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, p. 17; c) Chambers R.D., Hutchinson J., Sparrowhawk M.E., Sandford G., Moilliet J.S., Thomson J., *J. Fluorine Chem.*, 2000, 102, p. 169.
- [17] Ma J.A., Cahard D., *Chem. Rev.*, 2004, 104, p. 6119.
- [18] McClinton M.A., McClinton D.A., *Tetrahedron*, 1992, 48, p. 6555.
- [19] Tordeux M., Langlois B., Wakselman C., *J. Org. Chem.*, 1989, 54, p. 2452.
- [20] a) Billard T., Roques N., Langlois B.R., *J. Org. Chem.*, 1999, 64, p. 3813; b) Billard T., Roques N., Langlois B.R., *Tetrahedron Lett.*, 2000, 41, p. 3069.
- [21] Langlois B.R., Billard T., *Synthesis*, 2003, 2, p. 185.
- [22] a) Iseki K., Nagai T., Kobayashi Y., *Tetrahedron Lett.*, 1994, 35, p. 3137; b) Hagiwara T., Kobayashi T., Fuchikami T., *Main Group Chem.*, 1997, 2, p. 13; c) Roussel S., Billard T., Langlois B.R., Saint-Jalmes L., *Chem. Eur. J.*, 2005, 11, p. 939.
- [23] Saint Jalmes L., *J. Fluorine Chem.*, 2006, 127, p. 85.
- [24] Garcia H., Gilbert L., Rochin C., Ratton S., Brevet européen 427603 (Rhône-Poulenc), 1990.
- [25] Forat G., Mas J.M., Saint Jalmes L., Brevet européen 733614 (Rhône-Poulenc), 1995.
- [26] Roques N., *J. Fluorine Chem.*, 2000, 107, p. 311.
- [27] Rhodia, Brevet français 2849025 (A1 20040625).
- [28] Flahaut J., Viel C., The life and scientific work of Henri Moissan, *Fluorine, the first hundred years (1886-1986)*, R.E. Banks, D.W.A. Sharp, J.C. Tatlow (eds), Elsevier, Sequoia, Lausanne, 1986, chap. 2, p. 33.
- [29] R.E. Banks, J.C. Tatlow, A guide to modern organofluorine chemistry, *Fluorine, the first hundred years (1886-1986)*, R.E. Banks, D.W.A. Sharp, J.C. Tatlow (eds), Elsevier, Sequoia, Lausanne, 1986, chap. 11, p. 227-284.



B. Langlois

Bernard Langlois

est directeur de recherche au CNRS et responsable de l'équipe Synthèse, électrosynthèse et réactivité des composés organiques fluorés au sein de l'UMR 5181 (Méthodologie de synthèse et molécules bioactives), située sur le campus de l'Université Claude Bernard Lyon 1 à Villeurbanne¹.

Serge Ratton

a été directeur de recherche et développement de la chimie fine chez Rhône-Poulenc puis Rhodia. Il est aujourd'hui gérant associé d'une société de conseil en chimie fine² pour la synthèse de molécules organiques et leur procédé industriel de fabrication.



J.-M. Paris

Jean-Marc Paris

a été directeur du Programme antibactériens de Rhône-Poulenc Rorer, puis directeur scientifique pour la chimie organique et les biotechnologies du Centre de recherches de Rhodia à Lyon³. Il est aujourd'hui détaché à mi-temps au CNRS dans le Laboratoire de biochimie de l'ENSCP.

¹ Université Claude Bernard Lyon 1, Laboratoire SERCOF, UMR CNRS 51, 43 bd du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex. Tél. : 04 72 44 81 63. Fax : 04 72 43 13 23.

Courriel : Bernard.Langlois@univ-lyon1.fr
² SRT Expertise & Conseil, 11 rue de la Rochette, 38090 Vaulx-Milieu.

Tél. : 06 75 69 63 29. Fax : 04 74 94 68 25.
Courriel : ratton.serge@wanadoo.fr

³ ENSCP, Laboratoire de biochimie (UMR CNRS 7573), 11 rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris.

Tél. : 01 44 27 67 54. Fax : 01 44 27 67 01.
Courriel : jean-marc.paris@enscp.fr

Contribution invisible. Succès visible.

Contribution invisible – Cela ne se voit pas à l'œil nu mais nos additifs pour bitume contribuent au développement durable : ils permettent de raccourcir la durée des travaux et de réduire les coûts d'entretien tout en rendant nos routes plus robustes et plus résistantes aux intempéries, augmentant ainsi leur durée de vie.

Succès visible – De telles solutions, nous les développons et les optimisons en partenariat avec nos clients de nombreuses branches industrielles. Optimisation des procédés et de la qualité ainsi que réduction des coûts constituent pour eux les résultats bien visibles de ce partenariat. Jour après jour, nous contribuons à la réussite de nos clients et à l'amélioration de la qualité de vie pour tous. www.basf.fr

 **BASF**

The Chemical Company*

* L'entreprise de la chimie

Fluorinated superacidic systems

George A. Olah, G.K. Surya Prakash and Alain Goeppert

Résumé

Systèmes superacides fluorés

Dans les superacides, des acidités plusieurs milliards de fois plus élevées que celle de l'acide sulfurique concentré ont été obtenues. Dans la plupart de ces superacides, le fluor très électronégatif joue un rôle essentiel. Dans les systèmes superacides, l'acidité élevée et la faible nucléophilicité des contre-ions ont rendu possible la préparation et l'observation en solution de cations stables et à longue durée de vie, en particulier des carbocations, espèces très réactives qui n'avaient été auparavant observées qu'en phase gazeuse. Les carbocations étant des intermédiaires réactionnels dans de nombreuses réactions chimiques catalysées par des acides, leur étude et leur meilleure compréhension peuvent aider à diriger une réaction dans un sens voulu afin de former les produits désirés. De nouvelles synthèses organiques, impossibles dans des acides ordinaires, incluant la synthèse d'hydrocarbures importants d'un point de vue économique, sont possibles dans les superacides. La capacité des superacides à transformer les hydrocarbures, relativement inertes, et même le méthane, a permis d'ouvrir un nouveau et fascinant domaine de la chimie.

Mots-clés

Superacide, carbocation, fluor.

Abstract

In superacids, extremely high acidities in excess of many billion times that of concentrated sulfuric acid have been obtained. In most of these superacids, electronegative fluorine is an essential element. The high acidity and extremely low nucleophilicity of the counterions in superacidic systems have made it possible to prepare in solution, stable, long-lived cations, particularly carbocations, which are very reactive species and had formerly been observed only in the gas phase. Carbocations, being intermediates in numerous acid catalyzed chemical reactions, their study and better understanding can make it possible to govern their reaction to form desired products. Novel organic syntheses that can not be achieved in ordinary acidic media are possible in superacids, including synthesis of economically important hydrocarbons. The unique ability of superacids to bring about hydrocarbon transformations, which are otherwise relatively unreactive, and even to activate methane opened a new and fascinating field in chemistry.

Keywords

Superacid, carbocation, fluorine.

Chemists for long considered Brønsted mineral acids such as sulfuric, nitric, perchloric and hydrofluoric acids to be the strongest acid systems attainable. That view changed considerably with the discovery of strong acid systems that are hundreds of millions, even many billions of times stronger than 100% sulfuric acid. Such acid systems are termed "superacids". The key element of most of these superacids is fluorine, which is truly an extraordinary element showing unique properties correlated with its higher electronegative character compared to the other elements of the periodic table.

Brønsted (protic) superacids

The name "superacid" was first suggested by James Bryant Conant in 1927 to describe acids such as perchloric and sulfuric acids in acetic acid that were stronger than conventional mineral acids and able to protonate certain weak bases such as aldehydes and ketones. This initial proposal was, however, not further followed or used in the literature. It was only in the 1960s that Ronald J. Gillespie proposed an arbitrary, but since then widely accepted definition of superacids, defining them as any acid system that is stronger than 100% sulfuric acid. This definition referring to the superacidity of Brønsted (proton donor) acids is only arbitrary. There is therefore no sharp distinction between an acidic and superacidic medium, but more of a

transition to acidic systems able to protonate increasingly weak bases. In fact, the concept of acidity can only be defined in relation to a reference base. Various physical, electrochemical and spectroscopic methods are available to measure protic (Brønsted) superacid strengths using Hammett's acidity constant measurements ($-H_0$ value, a logarithmic scale) (see *insert 1*). Sulfuric acid has an $-H_0$ of 12. Subsequently, all Brønsted acids having an $-H_0 > 12$ are considered as superacids. Anhydrous hydrogen fluoride (HF), fluorosulfonic acid (FSO₃H), trifluoromethanesulfonic acid (CF₃SO₃H) and teflic acid (TeF₅OH) are examples of fluorine containing Brønsted acids that exceed the acidity of pure sulfuric acid with $-H_0$ values ranging from 14 to 15.

Lewis superacids

Gillespie's definition of superacids relates only to Brønsted acid systems. Lewis acids (electron acceptors), on the other hand, also cover a wide range of acidities extending beyond the strength of such most frequently used systems as AlCl₃ and BF₃. In extending the concept of superacidity, Olah, Prakash and Sommer therefore suggested the use of anhydrous aluminum trichloride, the most widely used Friedel-Crafts catalyst, as the arbitrary unit to define Lewis superacids. Lewis acids stronger than anhydrous aluminum trichloride are thus categorized as Lewis superacids [1]. They include among others: BF₃, SbF₅, AsF₅, TaF₅, NbF₅,

Insert 1

Acidity measurements

A number of methods are available for estimating the Brønsted acidity of a solution. The best known and widely used is the direct measurement of hydrogen ion activity (a_{H^+}) used in defining the pH: $pH = -\log a_{H^+}$.

This can be achieved by measuring the potential of a hydrogen electrode in equilibrium in a dilute acid solution. In highly concentrated acid solutions, however, the pH concept is no longer applicable, and the acidity must be related to the degree of transformation of a weak base with its conjugated acid. This method was developed in the 1930s by Hammett and Deyrup. The bases used for these acidity measurements (nitrotoluene, nitroaniline, nitrobenzene, etc.) were consequently named Hammett bases, and lead to the Hammett acidity function H_0 :

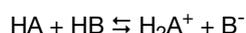
$$H_0 = pK_{BH^+} - \log \frac{BH^+}{B}$$

B is the basic form of the Hammett base and BH^+ the acid form. H_0 replaces pH and pK_{BH^+} is the dissociation constant representative of the base used. The ionization ratio BH^+/B is generally measured by spectroscopic means (UV, NMR, etc.). The Hammett acidity function is a logarithmic scale on which 100% sulfuric acid has an $-H_0$ of 12.

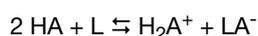
$B(OSO_2CF_3)_3$ and $Sb(OTeF_5)_5$. Measuring the exact strength of these Lewis acids remains, however, a difficult task. Some effort toward this direction is being made [2].

Conjugated Brønsted-Lewis superacids

To reach acidities beyond the limit of simple Brønsted superacids ($-H_0 \approx 15$), a strong acid has to be added to an even stronger acid in order to increase the ionization. This can be achieved by dissolving a strong Brønsted acid, HB, capable of ionizing in the medium:



or by adding a strong Lewis acid (L) which will shift the autoprotonation equilibrium by forming a more delocalized counterion of the strong acid:



Conjugated Brønsted-Lewis superacids include polysulfuric acids (oleums) which are SO_3 containing sulfuric acid. With 50 mol% SO_3 in H_2SO_4 , an $-H_0$ value of 14.5 is reached. Much higher acidities can be obtained by the addition of Lewis acid fluorides such as SbF_5 , NbF_5 or AsF_5 to HF, HSO_3F and CF_3SO_3H (see figure 1). Two superacid systems used very frequently are HSO_3F-SbF_5 , also called Magic Acid (see insert 2), and $HF-SbF_5$. By addition of SbF_5 to HF and HSO_3F , the acidity of the medium increases dramatically, reaching several million times that of sulfuric acid. The acidity, $-H_0$, of HSO_3F increases from 15.1 to 21.0 on addition of 25 mol% of SbF_5 , multiplying the acidity by about a million times. $HF-SbF_5$ mixtures are even stronger. As shown in figure 2, with 5 mol% SbF_5 , the $-H_0$ is already close to 21.0, a thousand times stronger than the value obtained with HSO_3F-SbF_5 with the same SbF_5 concentration. The acidity increases further with higher SbF_5 concentrations. Such high acidities, however, are difficult to exactly measure. Values in excess of $-H_0 = 26$ have been estimated for 1:1 $HF-SbF_5$ solutions.

If we take as an example $HF-SbF_5$ solutions, the very high acidity can be explained by the extraordinary affinity of

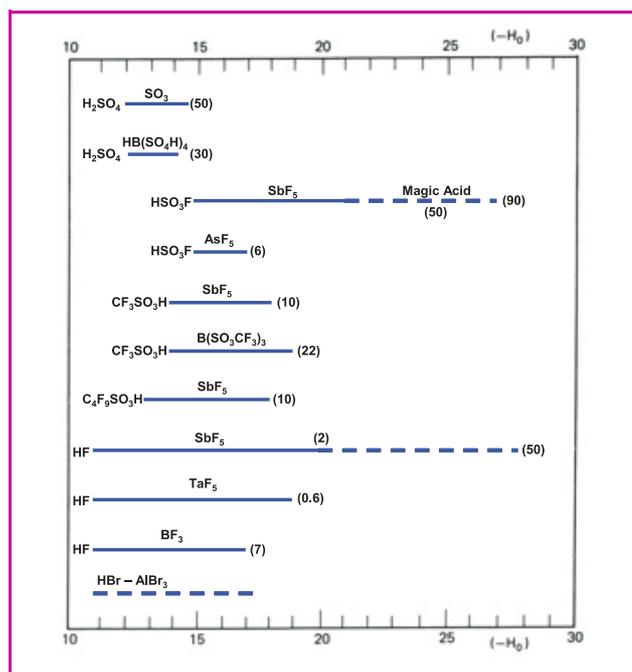


Figure 1 - Acidity ranges for the most common superacids. The broken bar are estimated values, in () mol% Lewis acid [1].

Insert 2

Origin of the "Magic Acid"

The name "Magic Acid" of HSO_3F-SbF_5 originated in George A. Olah's laboratory at Case Western Reserve University in the winter of 1966. The HSO_3F-SbF_5 superacid was extensively used in this group to generate stable carbocations. One day, his postdoctoral student, Joe Lukas, put a small piece of Christmas candle left over from the lab party into the acid system and found that it dissolved readily. He then ran a proton NMR measurement of the solution and to the amazement of everybody, obtained a sharp spectrum of the *t*-butyl cation. The long-chain paraffin, of which the candle is made, had undergone extensive cleavage and isomerization to form the more stable tertiary cation. It impressed researchers in the lab so much that they began to nickname the acid system Magic Acid. The name stuck and soon other started to use it too. It is now a registered trade name and has found its way into the chemical literature.

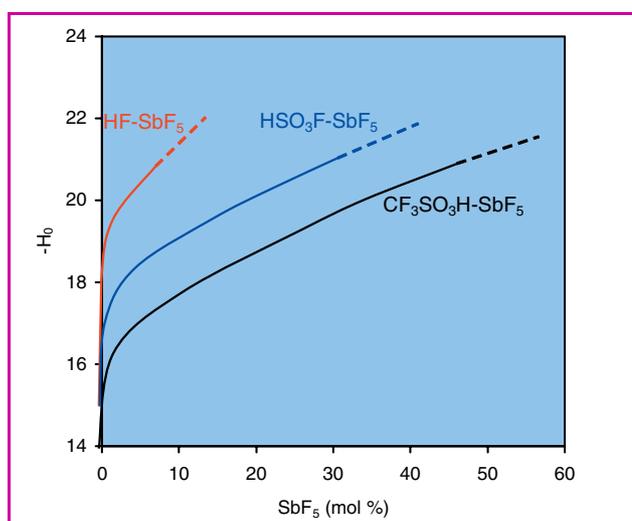


Figure 2 - $-H_0$ measurement of different superacids as a function of SbF_5 concentration (adapted from [3]).

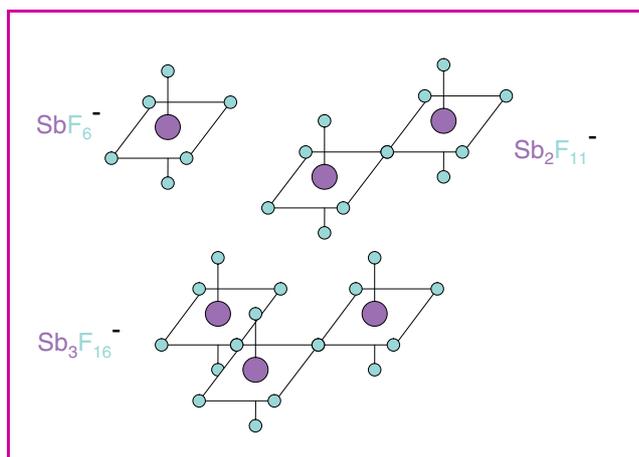
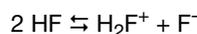
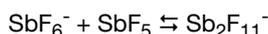
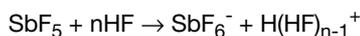


Figure 3 - Examples of anions present in HF-SbF₅ superacid systems.

antimony pentafluoride (SbF₅) for the fluorine anions F⁻ formed in the autoprotection reaction of HF:



The reaction equilibrium is shifted to the right, producing more protic species and increasing the acidity. The addition of SbF₅ to HF leads first to the formation of the monomeric anion, SbF₆⁻. With increasing concentrations of SbF₅ in the media, and consequently increasing acidities, larger anions are formed: Sb₂F₁₁⁻, Sb₃F₁₆⁻ and Sb₄F₂₁⁻. The structures of these anions are presented in *figure 3*. In these complex and bulky fluoro-anions, the negative charge is highly dispersed. They are consequently very weak nucleophiles and show low reactivity. The formation of these large counter-ions with very low basicity and nucleophilicity is essential to the superacid character of the media:



HF plays both the role of acid and solvent. The protons formed by reaction with SbF₅ are solvated by unionized HF and form hydrogen bonded chain-like species. The structures of the formed cations depend on the concentration of SbF₅. At lower concentrations, enough unionized HF is present to form long chains: H₇F₆⁺, H₈F₇⁺ or longer. However, at higher SbF₅ concentrations, where less unionized HF is present, the less solvated species, H₃F₂⁺ and H₂F⁺ are present in increasing concentrations (*figure 4*) [4].

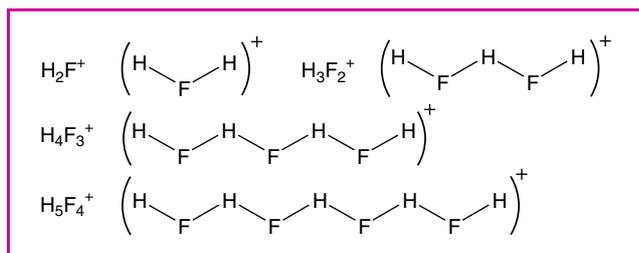


Figure 4 - Examples of cationic species present in HF-SbF₅ superacid systems.

Related superacid systems in which SbF₅ is replaced by AsF₅, TaF₅, NbF₅ or BF₃ are lower in acidity than Magic and fluoroantimonic acids. Systems combining SbF₅ with triflic acid and higher perfluoroalkanesulfonic acids (C_nF_{2n+1}SO₃H) have also been studied. Other stable anions including AuF₆⁻, Sb(OTeF₅)₆⁻, CB₁₁F₆H₆⁻ have been utilized, but their parent acids have not been studied in any detail [5-6].

Solid superacids

As chemical applications of superacids became important, efforts were made to attach them to solid supports. The main advantage compared with liquid acid catalysts is the ease of separation from the reaction mixture, which allows continuous operation as well as regeneration and reutilization of the catalyst. Because of their extreme chemical reactivity, SbF₅, HF-SbF₅ and HSO₃F-SbF₅ can be immobilized only to a limited numbers of supports including fluorinated alumina, fluorinated resins, graphite and fluorinated graphite. On such carriers, at temperature as low as 70°C, HF-SbF₅ and HSO₃F-SbF₅ readily isomerize straight-chain alkanes such as n-hexane and n-heptane. However, relatively fast deactivation as well as leaching problems limited the applicability of these catalysts. Solid polymeric perfluorinated sulfonic acids, especially DuPont's Nafion-H[®] ionic resin have also been extensively studied as solid superacid catalysts. Many transition metal oxides and sulfates as well as zeolites and other silicoaluminates containing Brønsted (proton donor, often OH groups) sites, Lewis type (electron acceptor) sites or both have also shown superacid character, although generally only at higher temperatures. Zeolites are for example widely used in large quantities in the petrochemical industry for the cracking of heavy petroleum fractions.

Applications of superacids

The high acidity and extremely low nucleophilicity of the counter ions of superacidic systems is especially useful for the preparation of stable, electron deficient cations, including carbocations. Many of these cations, which were formerly suggested only as fleeting metastable intermediates in many organic reactions and were detectable only in the gas phase in mass spectrometric studies, can be conveniently studied in superacid solution. New chemical transformations and synthesis that are not possible using conventional acids can also be achieved with superacids. These include transformation and syntheses of many industrially important hydrocarbons. The unique ability of superacids to bring about hydrocarbon transformations, even to activate methane (the principal component of natural gas) for electrophilic reactions, has opened up a fascinating new field in chemistry.

Superacids such as Magic Acid or fluoroantimonic acid have made it possible to prepare stable, long-lived carbocations, which are too reactive to exist as stable species in less acidic media. To understand carbocations is essential to understand chemistry. By knowing what carbocations look like and how they react, it is possible to govern their reactions to form products we require. Stable superacidic solutions of a large variety of carbocations have been obtained. Many of structurally diverse carbocations as well as related acyl cations and acidic carboxonium ions and other heteroatom stabilized carbocations have been prepared in superacidic solutions, even isolated as stable

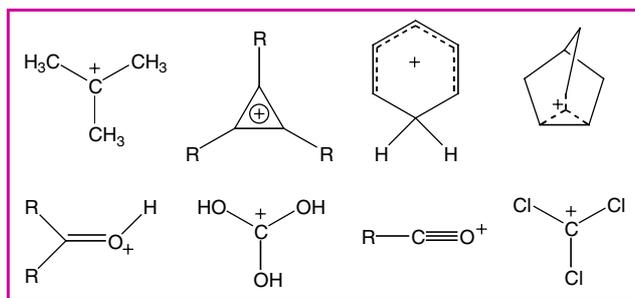


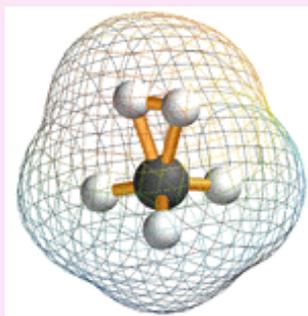
Figure 5 - Examples of stable cations that have been prepared in superacidic solutions.

salts and characterized by X-ray crystallography [1]. Some of the examples are shown in *figure 5*. Many noble gas cations have also been investigated with interesting counteranions (XeOTeF_5^+ can for example be combined with $\text{Sb}(\text{OTeF}_5)_6^-$) [7].

The astonishing acidity of Magic Acid and related superacids allows protonation of exceedingly weak bases. Not only all conceivable π -electron (such as olefins, acetylenes and aromatics) and n -donors (such as ethers, amines and sulfides) but also weak σ -electron donors such as saturated hydrocarbons including the parent alkane methane are protonated. The ability of superacids to protonate saturated hydrocarbons (alkanes) rests on the ability of the two-electron two-center covalent bond to share its bonded electron pair with empty orbitals (π - or σ -) of a strongly electron deficient reagent such as a protic acid. The so-called carbonium ions formed are pentacoordinated species in which two electrons are delocalized over three centers (see *insert 3*). These are, however, very unstable and react further to form species with a trivalent center: carbenium ions (*figure 6*).

Insert 3

The methonium cation



Due to their unstable nature, carbonium ions are extremely short-lived and therefore difficult to observe and characterize. The smallest of them is the protonated form of methane: methonium ion CH_5^+ . The methonium ion was first discovered by mass spectrometry in the 1950s and has also been reported in superacid solutions. Its actual structure remained, however,

elusive. Elucidating the nature of CH_5^+ and similar carbocations is important because they are highly reactive intermediates in the transformations of hydrocarbons catalyzed by strong acids. Numerous experimental and theoretical studies trying to understand the fundamental nature of CH_5^+ have been conducted over the years. It is, however, only last year that the first low resolution broad-frequency infrared spectrum of CH_5^+ has been observed, giving experimental indication to the intimate structure of this species. Despite highly unstable and fluxional nature of CH_5^+ , which seems to have a constantly fluctuating structure, this experimental study found that this species can be considered as a CH_3^+ cation to which a H_2 molecule has been linked by a three center two electron bond.

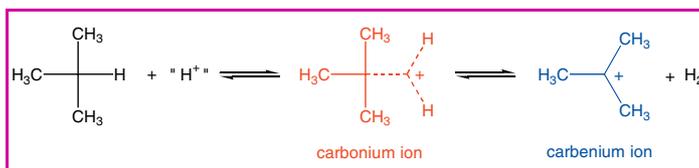


Figure 6 - Formation of carbonium and carbenium ions in superacids: example of isobutane.

Superacids are suitable catalysts for a number of chemical transformations, particularly of hydrocarbons. Straight chain alkanes with five to eight carbon atoms, as found in petroleum, have considerably lower octane numbers than their branched isomers and are thus not suited for use in internal combustion engines running on gasoline. To provide the world with the large amounts of high octane gasoline needed to sustain our modern transportation system, there is therefore a need for higher octane branched isomers. Isomerization of straight chain alkanes, which can be catalyzed by superacids is one possibility. Isomerizations are generally carried out under thermodynamically controlled conditions and lead to equilibria. The ionic equilibria in superacid systems generally favor increasing amounts of higher octane branched isomers at lower temperatures. An other process to obtain high octane gasoline which can also be easily carried out under superacidic conditions is alkylation, which is the combination of an alkene with an alkane to form a longer, branched alkane (*figure 7*).

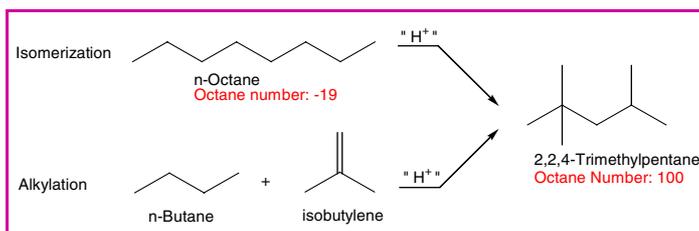


Figure 7 - Example of products obtained in isomerization and alkylation reactions of hydrocarbons

In fact, mixtures of branched alkanes are obtained in both reactions.

Even polymerization of saturated hydrocarbons including methane to gasoline range hydrocarbons have been effected under superacid treatment [8]. Many important organic transformations such as alkylation, ionic hydrogenation, carbonylation, halogenation, nitration, hydroxylation, amination, etc. of aromatics as well as alkanes can be conveniently carried out under superacidic catalysis [1]. In many such reactions, superelectrophilic activation of the electrophile occurs leading to enhanced reactivity. Many inorganic sulfur, selenium, tellurium and halogen cations can also be generated in superacid medium.

References

- [1] Olah G.A., Prakash G.K.S., Sommer J., *Superacids*, Wiley Interscience, New York, 1985.
- [2] Christie K.O., Dixon D.A., McLemore D., Wilson W.W., Sheehy J.A., Boatz J.A., On a quantitative scale for Lewis acidity and recent progress in polynitrogen chemistry, *J. Fluorine Chem.*, 2000, 101, p. 151.
- [3] Jost R., Sommer J., Tracking the limits of superacidity, *Rev. Chem. Intern.*, 1988, 9, p. 171.
- [4] Culmann J.-C., Fauconet M., Jost R., Sommer J., Fluoroanions and cations in the HF-SbF_5 superacid system. A ^{19}F and ^1H NMR study, *New J. Chem.*, 1999, 23, p. 863.

- [5] Lehmann J.F., Schrobilgen G.J., Structural and vibrational characterization of $[\text{KrF}][\text{AuF}_6]$ and $\alpha\text{-}[\text{O}_2][\text{AuF}_6]$ using single crystal X-ray diffraction, Raman spectroscopy and electron structure calculations, *J. Fluorine Chem.*, **2003**, 119, p. 109.
- [6] Mercier H.P.A., Moran M.D., Sanders J.C.P., Schrobilgen G.J., Suontamo R.J., Synthesis, structural characterization, and computational study of the strong oxidant salt $[\text{XeOTeF}_5][\text{Sb}(\text{OTeF}_5)_6]\cdot\text{SO}_2\text{ClF}$, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, p. 49.
- [7] Mercier H.P.A., Moran M.D., Schrobilgen G.J., Steinberg C., Suontamo R.J., The syntheses of carbocations by use of the noble-gas oxidant, $[\text{XeOTeF}_5][\text{Sb}(\text{OTeF}_5)_6]$: the syntheses and characterization of the CX_3^+ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{OTeF}_5$) and $\text{CBr}(\text{OTeF}_5)_2^+$ cations and theoretical studies of CX_3^+ and BX_3 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{OTeF}_5$), *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, p. 5533.
- [8] Olah G.A., Prakash G.K.S., Sommer J., Superacids, *Science*, **1979**, 206, p. 13.



G.A. Olah



G.K.S. Prakash



A. Goeppert

George A. Olah, Nobel Prize in Chemistry (1994), and **G.K. Surya Prakash** are Professors, **Dr. Alain Goeppert** is a scientist at Loker Hydrocarbon Research Institute, Los Angeles*.

* Loker Hydrocarbon Research Institute and Department of Chemistry, University of Southern California, University Park, Los Angeles, CA 90089-1661 (USA).

DuPont Plunkett Awards 2007

L'innovation avec les fluoropolymères



DuPont lance un appel à candidatures pour l'édition 2007 de son concours Plunkett Awards – ainsi nommé en hommage à Roy J. Plunkett, le scientifique de DuPont qui découvrit le polytétrafluoréthylène en 1938.

Ce concours a pour objet de distinguer les innovations ou améliorations apportées par des transformateurs ou des utilisateurs à des produits usinés commercialisés depuis le 1^{er} juillet 2001, dans lesquels un ou plusieurs fluoropolymères de DuPont constitue un composant essentiel (DuPont™ Teflon®, DuPont™ Tefzel® et DuPont™ Zonyl®, proposés sous la forme de films, fibres, traitements de finition, revêtements, résines et additifs fluorés).

Inscription jusqu'au 31 décembre 2006

• <http://www.plunkett.teflon.com>

Fluorations catalytiques : préparation d'hydrofluorocarbures (HFC)

Sylvette Brunet

- Résumé** Les procédés catalytiques sont utilisés notamment dans la préparation sélective des substitués aux chlorofluorocarbones (CFC), tel que $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ (hydrofluorocarbure) utilisé comme agent de réfrigération en remplacement de $\text{CF}_2\text{ClCClF}_2$. Une meilleure connaissance du catalyseur et des mécanismes mis en jeu est alors nécessaire pour augmenter la sélectivité en produits fluorés recherchés.
- Mots-clés** **Catalyse, acide fluorhydrique, hydrofluorocarbures, oxyde de chrome, acide de Lewis.**
- Abstract** **Catalytic fluorinations: the synthesis of hydrofluorocarbon (HFCs)**
Catalytic processes in the fluorine chemistry are developed for example in the selective preparation of substitutes of chlorofluorocarbons, such as the hydrofluorocarbon $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ used as a refrigeration agent to replace the $\text{CF}_2\text{ClCClF}_2$. A better understanding of the catalyst and of the various mechanisms involved is required in order to increase the selectivity towards the wanted fluorinated products.
- Keywords** **Catalysis, hydrofluoric acid, hydrofluorocarbons, chromium oxide, Lewis acid.**

La catalyse

Le marché de la catalyse est un marché à forte valeur ajoutée fortement transversal vis-à-vis des différentes applications industrielles dans le raffinage, la pétrochimie, la chimie de spécialité et la chimie fine. La catalyse est aujourd'hui très répandue dans ces processus de production, et l'on estime que près de 80 % des procédés chimiques présentent au moins une étape catalytique.

Parmi les technologies concurrentes, la chimie organique classique est souvent peu sélective, ce qui devient un handicap face aux problèmes d'environnement liés à la nécessité d'abaisser la quantité de sous-produits même non nocifs ; la catalyse permet d'y remédier et, de plus, présente des avantages en matière de gains « d'étapes » dans la réalisation des processus chimiques, tout en utilisant des réactifs moins coûteux. Les synthèses non catalytiques peuvent être utilisées quand les produits mis en œuvre sont très complexes et trop fragiles. Lorsque le milieu réactionnel et le catalyseur constituent une seule phase, on dit que la catalyse est homogène. Inversement, si le milieu réactionnel et le catalyseur constituent deux phases différentes (par exemple gaz et solide), on dit que la catalyse est hétérogène. Les enzymes, catalyseurs essentiels pour les réactions biologiques du monde animal, entrent dans le domaine de la catalyse enzymatique.

La substitution des CFC

Dans le domaine des réactions de fluoration, un exemple important concerne la préparation des substitués aux chlorofluorocarbures (CFC). En effet, il a été reconnu que ces composés qui étaient quotidiennement utilisés dans la vie courante (comme fluides frigorigènes, agents d'expansion des mousses, gaz propulseurs, solvants...) étaient à l'origine de la décomposition de la couche d'ozone, car les CFC ne se décomposent que dans la haute atmosphère en libérant des radicaux chlore qui initient la décomposition de l'ozone

(voir encadré). La communauté internationale s'est alors mobilisée et plusieurs protocoles (Montréal 1987, Londres 1990, Copenhague 1992, Pékin 1999...) ont imposé aux cosignataires de ces différents protocoles l'abandon de tous ces produits à l'horizon 2000. Dans les années 1990, la mise au point de composés capables de substituer les CFC sans présenter les mêmes risques pour l'environnement a été un véritable défi pour l'industrie chimique. Ces substitués devaient posséder des propriétés physiques analogues à celles des CFC et avoir un impact nul sur la couche d'ozone et le plus faible possible sur l'effet de serre.

Les travaux de recherche se sont orientés vers des molécules moins stables, d'abord par l'introduction d'hydrogène dans leur structure (HCFC, substitués de première génération), puis vers des molécules ne contenant plus de chlore : les hydrofluorocarbures (HFC, substitués de deuxième génération), répondant à ces critères, que l'on utilise majoritairement dans les systèmes de réfrigération (figure 1).

Si la préparation des CFC peut être effectuée à partir de molécules perchlorées très réactives par simple réaction d'échange chlore/fluor en présence d'acide fluorhydrique, en revanche, la préparation des HFC est beaucoup plus complexe. En effet, la présence d'hydrogène dans la molécule défavorise la réaction d'échange chlore/fluor. En outre, elle fragilise la molécule, ce qui tend à fabriquer des sous-produits indésirables lors de la synthèse. Le

Décomposition de l'ozone en présence de CFC

Exemple de CF_2Cl_2 :

$\text{CF}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CF}_2\text{Cl}^* + \text{Cl}^*$ (sous l'action des UV)

Destruction de l'ozone par le chlore atomique

$\text{Cl}^* + \text{O}_3 \rightarrow \text{ClO}^* + \text{O}_2$

Dimérisation

$\text{ClO}^* + \text{ClO}^* \rightarrow \text{ClO}-\text{ClO}$

Régénération du chlore atomique

$\text{ClO}-\text{ClO} \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{Cl}^*$ (en présence d'UV)

Bilan : $2 \text{O}_3 \rightarrow 3 \text{O}_2$

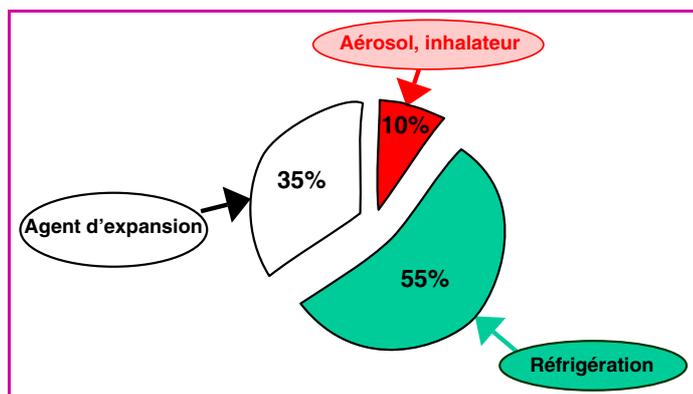


Figure 1 - Répartition de l'utilisation des HFC.

développement de nouveaux procédés a donc été nécessaire, entraînant un coût deux à trois fois plus important pour les HFC par rapport aux CFC. Les principales sociétés impliquées dans le développement des substituts sont DuPont de Nemours et Honeywell aux États-Unis, Arkema en France, Daikin Ltd et Asahi Glass Ltd au Japon, Solvay en Belgique, ainsi qu'un nombre croissant de sociétés chinoises.

On doit remarquer que cette plus grande difficulté de la synthèse des HFC entraîne un coût de fabrication plus élevé et a par conséquent favorisé l'usage d'autres molécules non fluorées pour substituer les CFC dans certaines applications. Le résultat est que l'on produit environ dix fois moins d'HFC que de CFC auparavant dans le monde.

L'exemple de la synthèse du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (F134a)

Ainsi, la production et la commercialisation du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$) ont commencé dans les années 1990, celui-ci étant principalement utilisé dans les systèmes de réfrigération et dans la climatisation automobile afin de remplacer le dichlorodifluorométhane (CCl_2F_2).

Les différentes voies de préparation de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$, qui est un exemple typique de l'utilisation de procédés catalytiques multi-étapes faisant intervenir de la catalyse homogène et de la catalyse hétérogène, sont donc développées.

Différentes voies de synthèse de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ (figure 2) impliquant des réactions d'addition d'HF, d'échange chlore/fluor et d'hydrogénolyse à partir principalement d'oléfines chlorées sont envisageables [1-2]. Deux principales voies industrielles ont été développées : l'une à partir du perchloroéthylène et l'autre à partir du trichloréthylène [3-4]. Ces deux voies mettent en jeu des procédés de fluoration multi-étapes en phase gazeuse et/ou liquide, en présence d'acide fluorhydrique.

Les réactions en phase liquide sont généralement conduites à des températures moins élevées qu'en phase gazeuse et font appel à des installations plus simples. En conséquence, les procédés en phase liquide sont plus économiques en termes d'investissement et de consommation énergétique et ils présentent de meilleures sélectivités en HFC. Cependant, les degrés de fluoration atteints sont moins élevés, ce qui conduit à compléter ces procédés ou à les remplacer par des procédés en phase gazeuse quand le niveau de fluoration visé est élevé.

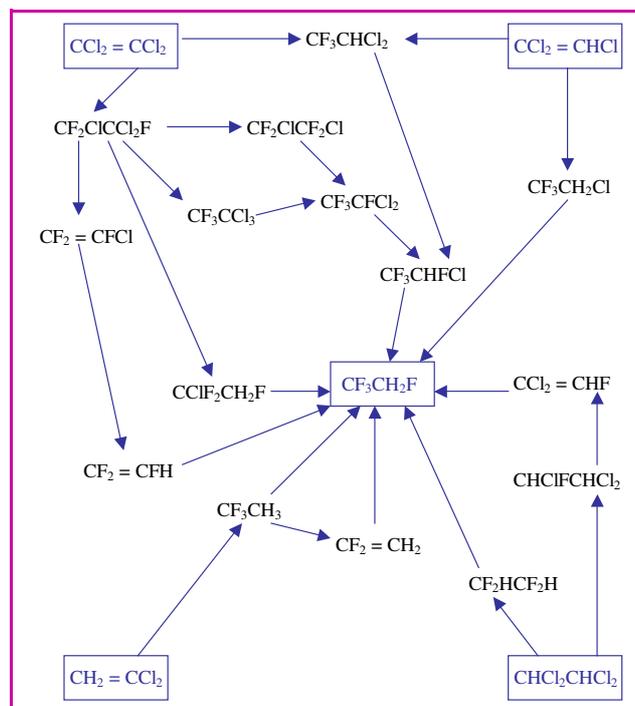
Au niveau industriel, le choix stratégique d'une voie dépendra de la facilité d'accès à la matière première (coût, qualité et quantité), de la complexité du procédé (nombre d'étapes, nécessité de recyclages, etc.), et surtout de la maîtrise de chacune des étapes du procédé : rendements (conversion et sélectivité), durée de vie des catalyseurs, stabilité opératoire, rejets gazeux et liquides, qualité du produit fini obtenue, difficulté technologique (corrosion, fiabilité, etc.).

Ainsi, dans l'exemple du $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$, la voie partant du trichloréthylène nécessite seulement deux étapes réactionnelles, alors que celle partant du perchloroéthylène en exige au moins trois comme l'indique la figure 2. On préférera donc *a priori* la première, bien que la seconde puisse s'avérer compétitive si d'une part l'on a un accès facile et peu coûteux à la matière première, et si d'autre part l'on sait maîtriser les rendements de chacune des étapes à des valeurs élevées.

Compte tenu de l'enjeu industriel (élaboration de procédés et mise en production dans un délai très court, moins de dix ans), une intense activité de recherche a été conduite dans l'industrie et le monde académique sur différents aspects :

- identification des différentes réactions impliquées, des mécanismes mis en jeu et des sites catalytiques de manière à améliorer l'activité des catalyseurs utilisés ou l'élaboration de nouveaux catalyseurs ;
- la mise en évidence des différentes sources de désactivation des matériaux catalytiques (réactions et corrosion des installations).

Deux étapes clés sont particulièrement détaillées : la transformation du perchloroéthylène (correspondant à la formation d'un produit intermédiaire) et du 1,1,1-trifluoro-2-chloroéthane (correspondant à la dernière étape dans la fabrication du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$). Ces réactions mettent en œuvre respectivement des procédés en catalyse homogène et hétérogène.

Figure 2 - Différentes voies possibles permettant la synthèse de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$.

Transformation du perchloroéthylène en phase liquide en présence du système catalytique HF-SbCl₅

La fluoration de CCl₂=CCl₂, molécule peu réactive (double liaison perhalogénée symétrique), fait intervenir les principales réactions mises en jeu lors de la préparation de produits fluorés à partir de dérivés chlorés insaturés : addition d'HF et échanges successifs Cl/F. Les catalyseurs utilisés en phase liquide sont à base d'halogénures d'acides de Lewis (Sb, Nb, Ta, Sn, Ti) en présence d'acide fluorhydrique comme agent fluorant. Le système catalytique HF/SbCl₅ demeure le plus performant pour les échanges chlore/fluor, mais cette efficacité ne doit pas faire oublier que le mélange constitué par HF et SbCl₅ forme un milieu réactionnel ayant des propriétés proches des milieux superacides très corrosifs, pouvant être responsable d'une forte dégradation des installations. Seule une longue expérience de la maîtrise des réglages des alimentations en réactifs et en SbCl₅ a permis de surmonter cette difficulté au niveau industriel.

Les réactions de fluoration en phase liquide sont effectuées en général en autoclave à température modérée (de l'ordre de 90 à 150 °C) et sous pression modérée (de 1 à 10 bar), en présence d'acide fluorhydrique et d'un acide de Lewis (SbCl₅). L'entité active (catalyseur) est alors constituée par un mélange de chlorofluorures d'antimoine (SbCl₃F₂ et/ou SbClF₄) résultant de la réaction entre HF et le pentachlorure d'antimoine, comme indiqué dans le tableau I où sont reportés les résultats de la comparaison de l'activité fluorante des divers halogénures d'antimoine de structure connue à ceux obtenus par fluoration *in situ* de SbCl₅ par HF [5].

Cependant, quelle que soit la composition de l'halogénure mixte d'antimoine, une réduction importante de l'antimoine du degré d'oxydation V au degré d'oxydation III est bien mise en évidence. Celle-ci interviendrait très majoritairement (environ 80 %) lors des échanges Cl/F (figure 3) et dans une moindre mesure (20 %) avec les parois en acier inoxydable des installations [6]. Cette réduction est la principale source de désactivation car ces systèmes deviennent alors inactifs en fluoration lorsqu'ils sont réduits. Cet inconvénient est le plus souvent surmonté par l'injection de chlore dans les réacteurs industriels pour réoxyder l'antimoine au degré V. Le procédé perd alors en sélectivité, donc en rendement, car on tend alors à générer des sous-produits chlorés (figure 4). Toutefois, on a montré qu'un gain d'activité (de 50 %) et de sélectivité pouvait être obtenu en

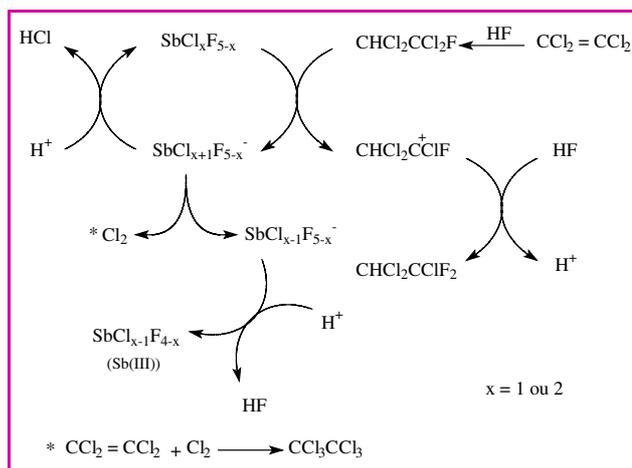


Figure 3 - Cycle catalytique de réduction de Sb^V lors de la fluoration du perchloroéthylène.

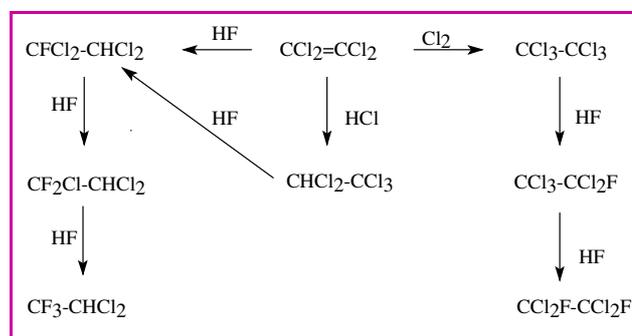


Figure 4 - Transformation du perchloroéthylène en présence du système catalytique HF-SbCl₅.

associant deux halogénures (TiCl₄ et SbCl₅ dans un rapport 25/75), dont l'un est un excellent accepteur d'ions Cl⁻ (SbCl₅) renforçant l'acidité du système et favorisant ainsi les réactions d'addition d'HF et de substitution Cl/F mises en jeu lors des réactions de fluoration. En effet, le complexe TiF³⁺,SbCl_xF_{6-x}⁻ facilite la réaction d'addition d'HF par complexation de la double liaison, mais surtout l'échange chlore/fluor par activation de la liaison carbone-chlore. Le principal agent fluorant est SbCl_xF_{6-x}⁻,H⁺. De plus, la présence de TiCl₄ ralentirait la réduction de Sb^V en Sb^{III} [7-8].

Transformation de CF₃CH₂Cl en phase gazeuse en présence de catalyseurs à base d'oxyde de chrome

La fluoration de CF₃CH₂Cl est particulièrement difficile du fait de la présence du groupement -CF₃ et requiert des conditions plus drastiques. C'est la raison pour laquelle sa fluoration en CF₃CH₂F est réalisée en phase gazeuse à une température d'environ 380 °C et en présence d'un catalyseur solide (à base d'oxyde de chrome massif ou supporté sur alumine partiellement fluorée) et d'acide fluorhydrique comme agent de fluoration [9-12]. Dans ces conditions opératoires, d'autres réactions sont aussi observées telles que la déshydrofluoruration (ou élimination d'HF) qui conduit à la formation de CF₂=CHCl, principal sous-produit de la transformation de CF₃CH₂Cl, et la réaction de Deacon qui conduit à la formation de Cl₂ par réaction entre

Tableau I - Transformation de CCl₂=CCl₂ en présence de différents halogénures mixtes d'antimoine commerciaux. Comparaison des activités des sels chlorofluorés de l'antimoine.

Catalyseur	Conversion (%)	CHCl ₂ -CCIF ₂ (%)	CHCl ₂ -CCl ₂ F (%)	Chlorés (%)	Sb ^{III} (%)
SbCl ₅ non préfluoré	47	46	38	16	71
SbCl ₅ préfluoré	57	57	31	12	57
SbCl ₄ F	58	54	33	13	72
SbCl ₃ F ₂	52	53	37	10	64
SbCl ₂ F ₃	68	70	22	8	69
SbClF ₄	70	66	26	8	40

l'oxygène (lorsque celui-ci est ajouté au milieu réactionnel) et le chlorure d'hydrogène libéré lors de la fluoration de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ en $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$. La présence d'oxygène déplace donc les équilibres de formation des oléfines vers la formation de sous-produits chlorés (CF_3CHCl_2 et CF_3CHClF) (figure 5).

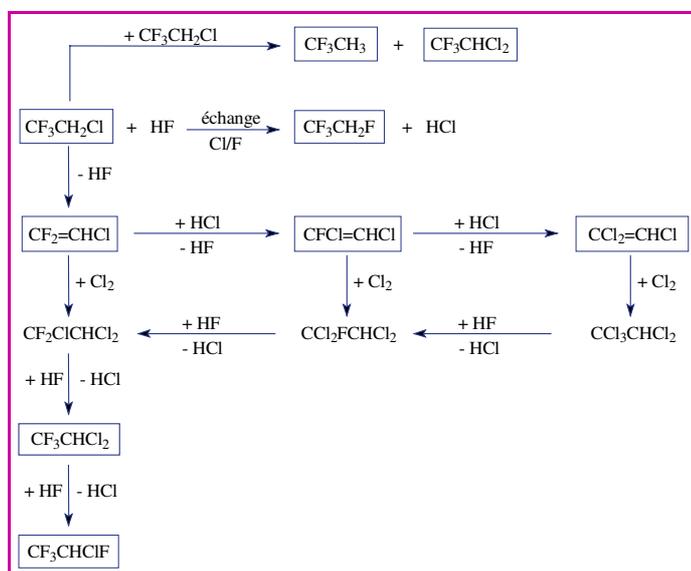


Figure 5 - Transformation de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ sur oxyde de chrome fluoré en présence d'HF et d'oxygène.

En présence d'un excès d'HF, la formation de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ est majoritaire, tandis que les réactions secondaires (réaction de Deacon et de déshydrofluoration) constituent les principales sources de désactivation du catalyseur et de perte de sélectivité en produit de fluoration désiré.

Une méthodologie développée à l'échelle du laboratoire a permis de mesurer séparément les activités de catalyseurs à base d'oxyde de chrome pour la réaction principale (fluoration de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$) et pour les deux réactions secondaires mentionnées ci-dessus. De plus, cette méthode pour apprécier les performances des catalyseurs de manière satisfaisante présente l'avantage d'être rapide et peu onéreuse. Il a alors été possible d'identifier les différents paramètres de l'oxyde de chrome intervenant dans la transformation de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ afin de favoriser la réaction de fluoration par rapport aux réactions secondaires. Le catalyseur actif est tout d'abord fluoré sous l'action de l'acide fluorhydrique. Les sites actifs pour les différentes réactions (caractérisés à l'aide de diverses techniques de caractérisation : infrarouge, microscopie électronique...) seraient des atomes de chrome réversiblement oxydables. En revanche, la maîtrise de la force acide de Lewis de ces derniers est un paramètre important car il permet de favoriser la réaction de fluoration par rapport à la réaction de déshydrofluoration qui requiert une acidité de Lewis plus grande. Par conséquent, il est important d'empêcher une fluoration trop importante du solide qui a pour effet d'augmenter son acidité. La présence d'oxygène est aussi nécessaire à la surface du catalyseur afin de maintenir du fluor labile et d'éviter une fluoration irréversible du solide. Il est possible de modifier les propriétés de ces atomes de chrome par l'ajout d'un second métal tel que le zinc (rapport atomique : $\text{Zn}/(\text{Zn} + \text{Cr}) = 0,15$). Ce dernier permettrait à la fois de diminuer la force acide de Lewis, d'augmenter la

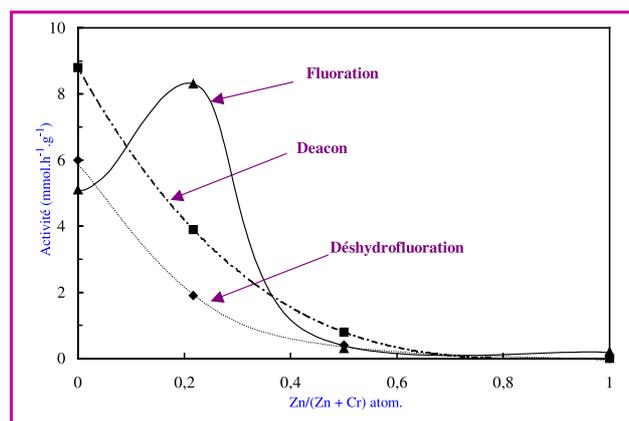


Figure 6 - Activité des catalyseurs Zn-Cr/AlF₃ pour la fluoration de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$, la réaction de Deacon et la déshydrofluoration de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ en fonction de la teneur en zinc ($T = 380^\circ\text{C}$, $\text{HF}/\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl} = 4$).

dispersion des métaux à la surface du support, et par conséquent de promouvoir la réaction de fluoration au détriment des réactions secondaires (figure 6) [13].

Conclusion et perspectives

L'utilité de procédés catalytiques n'est plus à démontrer, mais à travers cet exemple, nous avons voulu mettre en valeur qu'il était possible de les utiliser dans des conditions drastiques (température, présence de mélanges très corrosifs tels que l'acide fluorhydrique et l'acide chlorhydrique), et surtout d'élaborer des matériaux catalytiques très actifs et sélectifs, et résistants dans ces conditions opératoires. Le développement des HFC a permis de faire de gros progrès dans les domaines de la catalyse homogène et hétérogène en obligeant la communauté scientifique à mieux comprendre les mécanismes d'activation/désactivation des catalyseurs utilisés, condition indispensable pour mettre au point des procédés viables économiquement. En effet, la durée de vie des systèmes catalytiques impliqués et leur maîtrise dans des conditions extrêmes de corrosivité étaient un défi difficile à relever.

Enfin, la chimie du fluor étant actuellement en plein essor, notamment dans la fabrication d'intermédiaires fluorés pour l'industrie pharmaceutique et agrochimique, la mise au point de procédés catalytiques performants devra permettre leur préparation sélective, condition indispensable pour minimiser la génération de sous-produits de réaction pouvant poser des problèmes écologiques et conduire à des coûts d'élimination excessifs.

Remerciements

L'auteur remercie la société Arkema (en particulier Éric Lacroix et Sylvain Perdrioux, successivement chef de service du service Catalyse et Procédés) pour son soutien financier.

Références

- [1] Manzer L.E., *Science*, **1990**, 249, p. 31.
- [2] Manzer L.E., *Catalysis Today*, **1992**, p. 13.
- [3] Bear R., Gumpbrecht W., US 5045634 DuPont de Nemours, **1991**.
- [4] Garcia F., Lacroix E., EP 0657409A1 Elf Atochem S.A., **1998**.
- [5] Brunet S., Batiot C., Moriceau P., Thybaud N., *J. Mol. Cat.*, **1999**, 142, p. 233.
- [6] Lavergne D., thèse de doctorat, Université de Poitiers, **2004**.

- [7] Brunet S., Batiot C., Barrault J., Blanchard M., *J. Chem. Soc., Chem. Com.*, **1994**, p. 867.
 [8] Brunet S., Batiot C., Calderon M., *J. Mol. Cat A. Chem.*, **1996**, *108*, p. 11.
 [9] Brunet S., Requieme B., Colnay E., Barrault J., Blanchard M., *Appl. Catal. B*, **1995**, *5*, p. 305.
 [10] Brunet S., Requieme B., Matouba E., Barrault J., Blanchard M., *J. Catal.*, **1995**, *152*, p. 70.
 [11] Brunet S., Boussand B., Rousset A., André D., *Appl. Cat. A: General*, **1998**, *168*, p. 57.
 [12] Brunet S., Boussand B., Martin D., *J. Catal.*, **1997**, *171*, p. 287.
 [13] Loustaunau A., thèse de doctorat, Université de Poitiers, **2003**.



Sylvette Brunet

est chargée de recherche CNRS au Laboratoire de catalyse en chimie organique (LACCO) de Poitiers*.

* LACCO, UMR 6503, Faculté des sciences, avenue du Recteur Pineau, 86002 Poitiers Cedex.
 Tél. : 05 49 45 36 27. Fax : 05 49 45 38 97.
 Courriel : sylvette.brunet@univ-poitiers.fr

Your Partner for Growth



Bayer CropScience is an innovative world-leading company in the areas of crop protection, plant biotechnology and seeds, as well as non-agricultural pest control.

We are strongly committed to building our growth in Research and Development, consequently we have one of the highest R&D budgets in the agro industry and an extensive network of 9 main R&D sites distributed over three continents. An international team works in centers of excellence across the world, ensuring our innovation is always close to the market and the diverse climatic and geographical conditions which affect crops.

By using the latest technology, combined with expertise in fields such as functional genomics, biochemistry, scientific computation and, of course, chemistry as well as biology, our scientists have produced an extremely promising crop protection development pipeline. Bayer CropScience is also highly involved in Fluorine chemistry. The presence of this atom in many new compounds, that are currently in the product portfolio, add various unique properties.

Bayer CropScience, a subsidiary of Bayer AG with annual sales of about EUR 6 billion, is one of the world's leading innovative crop science companies in the areas of crop protection, non-agricultural pest control, seeds and plant biotechnology. The company offers an outstanding range of products and extensive service backup for modern, sustainable agriculture and for non-agricultural applications. Bayer Crop Science has a global workforce of about 19,000 and is represented in more than 120 countries.

www.bayercropscience.com

Bayer CropScience SA
 16 rue Jean-Marie Leclair
 69266 Lyon Cedex 09
 FRANCE



Bayer CropScience



L'utilisation du fluor dans l'élaboration de solides microporeux cristallisés

Thierry Loiseau et Gérard Férey

Résumé

La voie fluorure constitue l'une des méthodes de synthèse pour l'élaboration de matériaux microporeux cristallisés de type zéolithe (silicates, phosphates, germanates...). On attribue plusieurs rôles joués par les ions fluorures au cours du traitement hydrothermal, utilisé pour la formation de ces composés. Le fluor est un agent minéralisateur bien connu et contribue à la formation de phases pures bien cristallisées. Il permet aussi d'abaisser le pH de réaction et facilite ainsi l'insertion d'autres cations métalliques sur le réseau minéral. Mais très souvent, les atomes de fluor sont localisés dans des petites cavités de la structure et interagissent avec des éléments métalliques en modifiant leur coordinence. Plusieurs configurations sont alors observées. Le fluor est inséré dans de petites cages sans modifier le type structural. Il peut favoriser la formation d'unités de construction cubiques spécifiques de type D4R dans laquelle il se trouve piégé, ou encore participer à la formation d'unités de construction spécifiques dans lesquelles les atomes de fluor appartiennent à la sphère de coordination du métal. Ils se trouvent alors en position pontante (sommets et/ou arêtes communs). Dans ce cas, des types structuraux inédits avec des charpentes tridimensionnelles à larges pores ont été obtenus.

Mots-clés

Composés microporeux, charpente ouverte, fluor, zéolithes, phosphates.

Abstract

The use of fluorine for the synthesis of crystalline microporous compounds

The fluoride route is a synthesis method used for the formation of crystalline zeolite-like microporous materials (silicates, phosphates, germanates...). Several roles are assigned to the fluoride anions during the hydrothermal treatment. Fluorine is a well known mineralizing agent and contributes to the formation of well crystallized pure phases. Lower pH values can be obtained and this makes easier to incorporate other metal cations on the mineral network. However, the fluorine atoms are often located in small cavities of the framework and interact directly with metals with a coordination change. Several configurations are observed. Fluorine is inserted within small cages without any modification of the structural type. It may favor the formation of specific cubic building units (D4R type) in which it is trapped, or participates to the formation of building bricks for which fluorine atoms belong to the coordination sphere of the metal. They can be in bridging position (corner- or/and edge-sharing). In this case, new original structural types with extra-large open frameworks have been obtained.

Keywords

Microporous compounds, open-framework, fluorine, zeolites, metal phosphates.

La famille des solides microporeux

Les matériaux microporeux [1] font l'objet de nombreuses études en raison de leurs innombrables applications dans des domaines aussi variés que ceux de la catalyse, l'adsorption sélective des gaz, la filtration et les échangeurs d'ions. Parmi ces solides, on trouve la famille des aluminosilicates de type zéolithe qui sont connus depuis le XVIII^e siècle sous leurs formes naturelles (découverte du minéral stilbite par Cronstedt en 1756). Ces composés cristallisés ont la particularité de présenter des structures atomiques tridimensionnelles constituées de cavités avec différentes géométries (cages, tunnels...) et des tailles de pores bien définies pouvant aller jusqu'à 15 Å environ. D'un point de vue structural [2], le réseau inorganique est organisé à partir de la connexion d'entités tétraédriques TO_4 ($T = Si$ ou Al) partageant tous leurs sommets entre eux, qui génère des architectures très ouvertes avec des fenêtres délimitées par 8, 10, 12, 14 atomes T (voire 18, 20 ou 24 dans d'autres familles de composés). Ces solides sont obtenus par voie hydrothermale (pression autogène, $T < 250$ °C) dans des conditions de pH basiques, requises pour la réactivité de la

silice dans les systèmes aqueux. Bien que ces matériaux soient considérés comme des phases métastables des formes denses de type quartz SiO_2 , leur stabilité thermique peut atteindre 1 000 °C. L'association de ces différentes propriétés (porosité, stabilité thermique, large variété chimique) présente donc un grand intérêt pour l'industrie.

La recherche de nouveaux édifices tridimensionnels est une quête continue et de nouveaux systèmes chimiques sont sans cesse explorés. Au cours des cinquante dernières années, plusieurs révolutions se sont ainsi opérées. Les cations alcalins (NaOH, KOH, etc.), employés habituellement par les chimistes lors du traitement hydrothermal pour reproduire les formes naturelles des zéolithes, ont été remplacés progressivement par des molécules organiques basiques (amines) appelées généralement agents structurants organiques ou « template », qui permettent l'organisation des pores. Cette substitution a permis non seulement l'élaboration de nouveaux réseaux inorganiques en raison de leurs configurations géométriques très variées, mais aussi de diminuer la quantité d'aluminium sur le réseau inorganique jusqu'à parvenir à des formes microporeuses purement siliciques (silicalite-1 ou ZSM-5⁽¹⁾, de type MFI⁽²⁾). Puis à

partir du début des années 80, Flanigen et ses collaborateurs de l'Union Carbide Corporation ont développé de nouvelles générations de matériaux microporeux, les aluminophosphates ($\text{AlPO}_4\text{-n}$, n se référant à un type structural), à partir de l'analogie structurale des formes denses de la silice (quartz) et des aluminophosphates (berlinite). Ces études ont ensuite été étendues aux autres éléments du tableau périodique en commençant par les atomes métalliques de la colonne IIIA, puis les métaux de transition. Plus récemment, les familles des germanates et des composés hybrides mixtes organiques-inorganiques à base de carboxylates métalliques (MOF pour « metal-organic frameworks ») ont vu le jour [3].

Ces matériaux microporeux sont constitués principalement à partir d'une matrice oxyde et l'utilisation de l'élément fluor dans la préparation de ces matériaux est assez récente. Elle est mentionnée une première fois en 1978, dans un brevet de Flanigen et Patton [4] décrivant la formation hydrothermale de la silicalite-1 (MFI) dans un milieu réactionnel légèrement basique. Le but était d'étudier la possibilité d'introduire des ions minéralisateurs tels que les anions fluorures, qui se substituent aux ions hydroxydes afin de diminuer le pH des réactions. Depuis cette date, différents groupes ont repris l'idée et développé diverses techniques de travail dans le but de modifier les conditions de synthèse ou d'obtenir des solides présentant de nouvelles architectures tridimensionnelles spécifiques incorporant le fluor [5-6].

Les silicates

L'utilisation des anions fluorures a fait l'objet d'une méthode de synthèse originale, développée par Guth et Kessler à Mulhouse dans les années 80 [7]. Avec son rôle de minéralisateur, l'ion fluorure contribue à la formation de phases plus homogènes et mieux cristallisées. Il semble que la vitesse de cristallisation et le taux de nucléation soient plus faibles ; ceci permet probablement de diminuer le taux de défauts cristallographiques et par conséquent d'améliorer la qualité des cristaux obtenus. Dans certains cas, on observe une augmentation considérable de la taille des cristallites qui peuvent atteindre des dimensions de l'ordre du millimètre dans des systèmes réactionnels incluant également des solvants organiques (mélange pyridine/HF) [8]. Cependant, l'addition du fluor dans le milieu hydrothermal modifie considérablement le pH de la solution qui peut être neutre ou légèrement acide. Dans ces conditions, la silice et l'alumine sont normalement très peu solubles. Mais Guth et Kessler ont suggéré que les ions fluorures contribuent à la mise en solution de ces oxydes par l'intermédiaire des complexes fluorés (SiF_6^{2-}), permettant la cristallisation des zéolithes à des pH moins élevés (pH 5-9). De plus, la relative instabilité des complexes fluorés du silicium favorise son incorporation et conduit à des phases plus riches en silicium. Cette méthode facilite ainsi l'insertion d'autres métaux (B, Fe, Ga, Ge, Ti...) qui forment des espèces peu solubles (précipitation d'hydroxydes) ou qui condensent difficilement à des pH très élevés.

La zéolithe silicique de type MFI [5] obtenue en milieu fluoré fut particulièrement étudiée et la localisation des anions fluorures dans le réseau inorganique a été établie avec précision. Ils sont présents dans des positions assez inhabituelles, au sein de petites cavités de la charpente, dans des cycles comprenant quatre unités TO_4 (figure 1), en interaction préférentielle avec quelques atomes de silicium qui voient leur coordinence augmentée à V (bipyramide

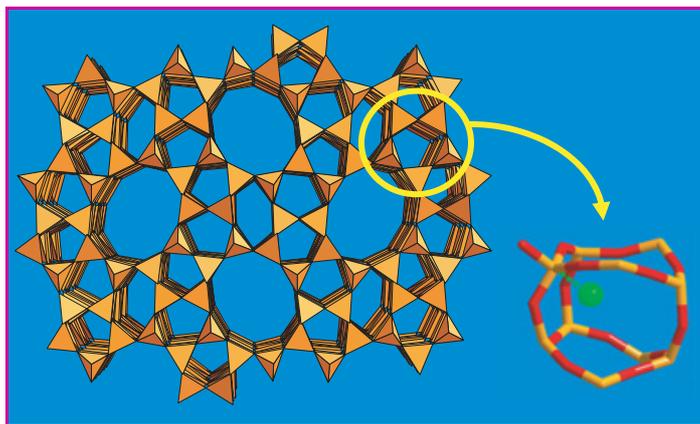


Figure 1 - Vue de la zéolithe silicalite-1 (forme silicique de la ZSM-5 - MFI) avec le détail de la position du fluor piégé dans des petites cavités $[4^15^26^2]$ définies par les fenêtres pentagonales.

Le fluor interagit préférentiellement avec des atomes de silicium ($d_{\text{Si-F}} = 1,915(3) \text{ \AA}$) en induisant localement une modification de sa coordinence (bipyramide trigonale SiO_4F au lieu de tétraédrique SiO_4).

trigonale, SiO_4F) au lieu de IV (tétraédrique, SiO_4). Une distance caractéristique Si-F de $1,915(3) \text{ \AA}$ est alors observée par diffraction des rayons X, corroborée par des résultats RMN qui indiquent une distance légèrement supérieure ($2,08(3) \text{ \AA}$). Cette situation se retrouve dans de nombreux aluminosilicates [5] tels que la ferrierite (FER), la mordénite (MOR) ou la chabazite (CHA), avec des distances Si-F variant de $1,7$ à $2,1 \text{ \AA}$. Cette configuration particulière du fluor induit des signatures RMN caractéristiques avec des déplacements chimiques qui varient entre -140 et -150 ppm pour ^{29}Si et entre -56 et -78 ppm pour ^{19}F . De plus, la présence du fluor dans la synthèse oriente la formation spécifique de nouveaux réseaux de zéolithes tels que ITQ-4 ou SSZ-42 (IFR) et ITQ-3 (ITE)⁽³⁾ préparés par Corma [9] à Valence ou Zones [6] à Richmond (Chevron-Texaco) à la fin des années 90. Enfin, dans d'autres topologies (octadecasil type $\text{AST}^{(4)}$, ITQ-12 et ITQ-13), le fluor se retrouve piégé au centre de petites cages cubiques type D4R, comprenant huit unités TO_4 au sommet d'un cube T_8O_{20} (figure 2). Il est alors caractérisé par une valeur plus élevée du déplacement chimique RMN, aux alentours de -38 ppm (^{19}F). Il est à noter qu'en l'absence du fluor, ces zéolithes ne peuvent pas être élaborées. Le fluor offre donc un rôle de stabilisateur pour certaines charpentes, et une fonction de « template » ou structurant lui a été attribuée, au même titre que celle jouée par les molécules organiques. Le plus souvent, les solides obtenus sont exempts de défauts

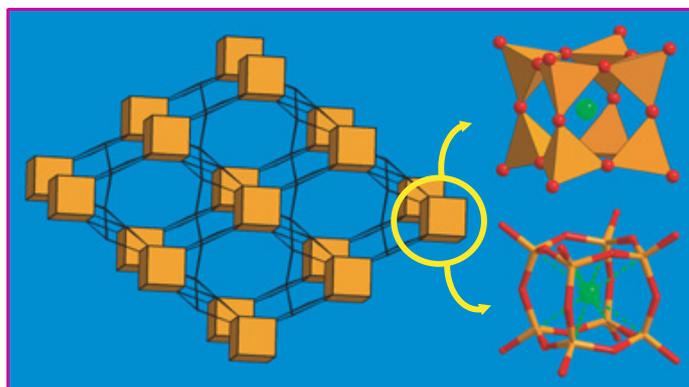


Figure 2 - Vue de la zéolithe ITQ-12 (ITW) montrant l'assemblage des unités cubiques de construction type D4R $[4^6]$ piégeant un atome de fluor (en vert).

cristallographiques. Ce phénomène aurait pour origine le piégeage des anions fluorures dans la charpente minérale, qui compenseraient en partie les charges positives du structurant organique. Cela aurait pour effet de diminuer la concentration des espèces Si-O^- au sein du cristal qui éviterait la stabilisation de défauts du type Si-OH , empêchant ainsi la formation de liaisons $\text{Si-O}\cdots\text{HO-Si}$ [10].

Les phosphates métalliques

La méthode des fluorures a également été étendue par Kessler à la synthèse des phosphates microporeux à base d'aluminium ou de gallium. Puis cette voie de synthèse a été très largement employée par notre groupe et ceux de Cheetham (Santa Barbara, États-Unis), Morris (St Andrews, Écosse) ou Nenoff (Albuquerque, États-Unis) pour la formation de nouveaux solides poreux oxyfluorés. Les premières tentatives ont porté sur l'élaboration d'aluminophosphates et des types structuraux connus ont ainsi été reproduits. Cependant, l'aluminium offre une plus grande variété de coordinence (tétraédrique, bipyramide trigonale ou octaédrique) que le silicium et très souvent, le fluor est directement incorporé dans la charpente. On observe une augmentation de la coordinence de l'aluminium qui peut être V (AlO_4F) ou VI (AlO_4F_2). C'est le cas des formes chabazite (CHA) et gismondine (GIS) [5] pour lesquels il existe des unités de construction comprenant deux atomes d'aluminium en coordinence octaédrique (au lieu de tétraédrique dans les formes aluminosilicates) et partageant une arête commune de fluor. Il peut également adopter une deuxième configuration (dans $\text{AlPO}_4\text{-16}$ de type $\text{AST}^{(4)}$) dans laquelle il se retrouve piégé dans une cavité cubique D4R comme précédemment décrit dans les silicates.

Mais les efforts de recherche ont surtout concerné la famille des phosphates de gallium, pour lesquels de nouvelles phases inédites à charpentes très ouvertes ont été découvertes. Le gallium possède les mêmes caractéristiques cristallochimiques que l'aluminium, avec néanmoins une flexibilité plus aisée pour le changement de coordinence, et il en résulte la formation de nouveaux réseaux beaucoup plus complexes avec plusieurs types d'environnements pour le gallium. L'origine de cet engouement fut la découverte du gallophosphate clovélite par Kessler en 1991 (figure 3) [11]. Ce matériau possède l'une des plus grandes porosités connues jusqu'à ce jour dans le domaine des zéolithes à

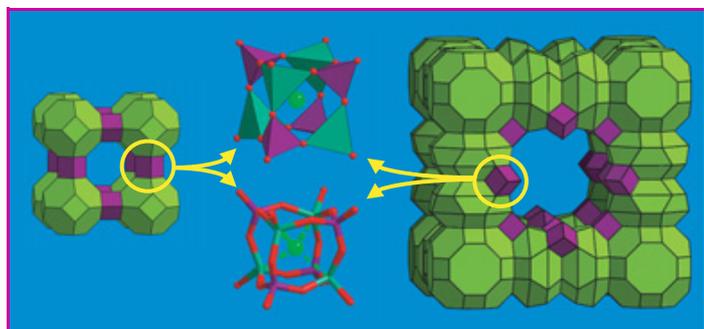


Figure 3 - Représentation des structures de gallophosphates de type LTA (gauche) et clovélite (droite).

Ces deux topologies sont décrites à partir de l'unité cubique D4R comprenant quatre groupements phosphates et quatre groupements GaO_4 en stricte alternance. Un atome de fluor se trouve présent au centre de la cavité cubique.

base d'unités tétraédriques. Sa structure cubique est construite à partir de l'assemblage des modules D4R (piégeant un atome de fluor) exclusivement qui s'arrangent pour former un système tridimensionnel de tunnels en forme de trèfle à quatre feuilles (« clover » en anglais), avec un diamètre de pore de 13,2 Å. La forme GaPO-LTA ou le $\text{GaPO Mu-2}^{(5)}$, incluant des unités D4R, ont également été synthétisés par la même équipe et ces observations avaient permis d'avancer l'hypothèse d'un rôle structurant ou « template » du fluor qui stabiliserait des configurations cubiques du type D4R. Cet atome est facilement caractérisable par RMN ^{19}F avec un déplacement chimique proche de - 70 ppm (- 90 ppm pour les AlPO s). Un examen attentif de la configuration du fluor dans les D4R montre que cet atome est souvent décentré et interagit préférentiellement avec un, deux ou trois des atomes de gallium, induisant ainsi une distorsion géométrique de polyèdre de coordination du métal concerné (sa coordinence devient alors une bipyramide trigonale). Il est à noter que certaines études mentionnent également l'existence d'une molécule « HF » [12] et non un anion fluorure au centre du cube D4R.

D'autre part, le fluor peut participer plus directement à la sphère de coordination du gallium qui possède alors une coordinence V (GaO_4F) ou VI (GaO_4F_2). La famille de composés ($\text{ULM-n}^{(6)}$ et $\text{MIL-n}^{(7)}$) que nous avons synthétisés peut se décrire à partir d'un petit nombre de briques de construction, contenant quatre (tétramère : Ga_2P_2), six (hexamère : Ga_3P_3) ou huit centres métalliques (octamère : D4R ou Ga_4P_4). Dans cette série, on observe la formation de ponts μ_2 fluor (ou fluor/hydroxyl) entre les atomes de gallium qui ont une coordinence V et VI [13-14]. Par exemple, la brique hexamérique contient trois groupements phosphate connectés à un atome de gallium central en coordinence octaédrique lié à deux atomes de gallium en coordinence bipyramide trigonale (figure 4). Ces motifs peuvent être utilisés à la manière d'un jeu de Lego pour générer de nouvelles structures poreuses ; leur assemblage se retrouve dans de nombreuses charpentes qui sont obtenues en modulant l'orientation des briques de construction et/ou ajoutant d'autres types d'unités (ex : D4R), permettant ainsi d'augmenter la taille des tunnels. Des charpentes délimitant des tunnels à 10 (ULM-3 et ULM-4), 12 ($\text{TREN-GaPO}^{(8)}$), 16 (ULM-5 et ULM-16) ou 18 polyèdres (MIL-31 , MIL-46 et MIL-50) ont été synthétisées avec ces briques de construction hexamériques. Enfin, comme dans les silicates, le fluor est susceptible d'adopter une configuration terminale, caractérisée par des distances Ga-F plus courtes ($\text{GaPO}_4\text{-CJ2}$: 1,903(2) Å ; $\text{TMP-GaPO}^{(9)}$: 1,79(2) Å ; Mu-3 : 1,824(1)-1,862(1) Å). L'autre caractéristique de ces phosphates oxyfluorés est l'existence de liaisons hydrogène fortes entre les fluors et les groupements ammonium des molécules organiques utilisées comme agent structurant. Les ions fluorures agissent ici comme des points d'ancrage préférentiel du structurant organique sur la charpente minérale. Il en résulte des distances M-F plus longues que les distances M-O (ex : $\text{Ga-F} \approx 2,0$ Å et $\text{Ga-O} \approx 1,90$ Å) en raison des interactions fluor \cdots ammonium. Si le fluor permet d'orienter et stabiliser la formation de certains types structuraux de phosphates métalliques lors de la synthèse, il constitue cependant un inconvénient majeur puisqu'il diminue la stabilité thermique de ces phases. Cela est probablement dû à l'existence des liaisons hydrogène fortes fluor-ammonium, qui une fois rompues, déstabilisent la charpente minérale, entraînant des distorsions trop importantes dans les briques de construction lors du départ du fluor. Ces

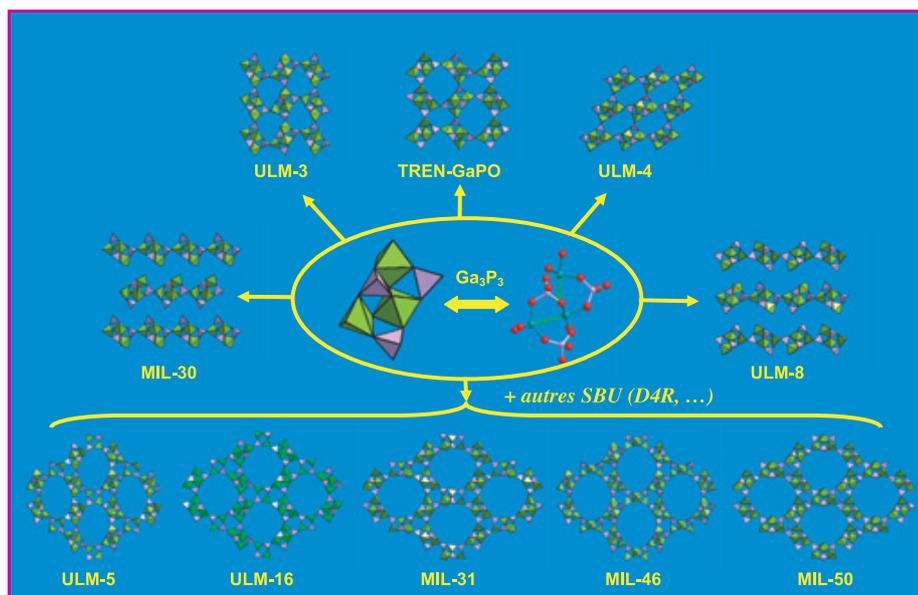


Figure 4 - Liste des phosphates de gallium fluorés à charpente ouverte construits à partir de l'unité de construction (SBU) hexamérique Ga_3P_3 .

Le fluor est en situation pontante entre deux atomes de gallium qui sont en coordinences V (bipyramide trigonale) et VI (octaèdre).

solides se décomposent généralement au cours du retrait du structurant organique lors de l'étape de la calcination [15].

Les germanates

Malgré sa position dans le tableau périodique, le germanium a très peu été étudié, en comparaison avec l'élément parent, le silicium. Cependant, il offre des propriétés cristallographiques proches de celui-ci (formes quartz GeO_2 et SiO_2 identiques), et présente aussi des types différents de coordinence (tétraédrique, bipyramide trigonale et octaédrique) en raison d'un rayon atomique plus grand (distances associées Ge-O $\approx 1,76 \text{ \AA}$ et Si-O $\approx 1,61 \text{ \AA}$). L'élaboration de solides poreux à base de germanium date de 1991 avec les travaux de Ruren Xu [16] (Changchun, Chine), mais il fallu attendre la fin des années 90 pour voir apparaître les résultats les plus remarquables dans ce domaine. En présence de fluor, les caractéristiques spécifiques au germanium sont assez proches de celles observées dans la cristallographie de phosphates de gallium ou d'aluminium fluorés. En effet, les trois types d'environnements coexistent également dans ces composés. Au regard des structures déjà analysées dans ce système, il semble que l'on peut définir trois types de briques de construction qui caractérisent la cristallographie. On observe ainsi des unités du type $\text{Ge}_9\text{O}_{22}\text{X}_4$, $\text{Ge}_8\text{O}_{20}\text{X}$ (de type D4R) et $\text{Ge}_7\text{O}_{18}\text{X}$ (avec X = OH ou F) pour lesquelles les trois types de coordinence IV, V et VI sont présents (figure 5) ; cela permet une plus grande flexibilité pour la

formation de réseaux tridimensionnels. En 2001, le germanate ASU-16⁽¹⁰⁾ a ainsi été caractérisé avec une charpente ouverte à base de briques $\text{Ge}_7\text{O}_{18}\text{F}$, constituée par des tunnels limités par 24 polyèdres [17].

L'existence des unités cubiques de type D4R présente un intérêt significatif pour les germanates et fait l'objet de nombreuses études récentes. En effet, une nouvelle série de composés mixtes silicium-germanium a été décrite par les équipes de Corma [18] (Valence, Espagne) et Patarin [19] (Mulhouse) ; elle présente des systèmes inédits de réseaux croisés de tunnels délimités par 10, 12 ou 14 unités TO_4 , offrant ainsi de nouvelles perspectives quant aux applications en catalyse. Il s'avère que de nombreuses structures nouvelles obtenues sont décrites à partir de l'unité D4R (un atome de fluor est situé au centre de cette cage et est caractérisé par un signal RMN ^{19}F à $\approx -10 \text{ ppm}$). Il semble que l'addition de germanium en présence

des ions fluorures stabilise la formation de ces nouvelles charpentes à base de D4R, alors que leurs équivalents purement siliciques ne sont pas synthétisés (ASU-7 ou ASU-9). Une analyse géométrique des différentes structures, réalisées aux États-Unis par O'Keeffe (Tempe) et Yaghi (Ann Arbor), révèle une différence notable des angles T-O-T dans ces structures [20]. En effet, les angles Si-O-Si sont habituellement de l'ordre de $145\text{-}150^\circ$ dans les zéolithes, alors que les angles Ge-O-Ge peuvent varier de 150 à 130° . Ce cas est particulièrement vérifié dans la structure d'ASU-9 dans laquelle les angles Ge-O-Ge sont de $130\text{-}133^\circ$. Cette

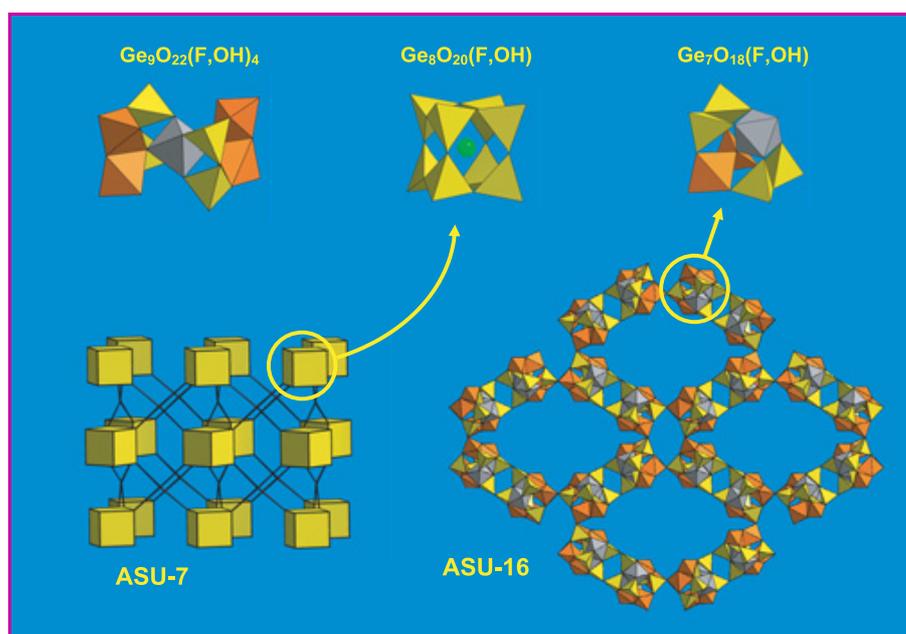


Figure 5 - Les germanates fluorés : représentation des principales briques de construction $\text{Ge}_9\text{O}_{22}(\text{F},\text{OH})_4$, $\text{Ge}_8\text{O}_{20}(\text{F},\text{OH})$ ou D4R et $\text{Ge}_7\text{O}_{18}(\text{F},\text{OH})$.

Le composé ASU-7 est construit uniquement à partir de la connexion de briques D4R (insérant un anions F^- ou OH^- au centre de la cage cubique). ASU-16 présente une charpente à larges pores (délimités par 24 polyèdres) se décrivant à partir de la connexion de briques $\text{Ge}_7\text{O}_{18}(\text{F},\text{OH})$.

topologie n'existe pas pour les silicates. Il semble donc que le paramètre géométrique des angles T-O-T soit à l'origine de la stabilisation d'un réseau donné et que le nombre de phases à base de D4R soit plus important dans la famille des germanates que dans celles des silicates en raison de contraintes angulaires moins fortes pour le germanium.

Conclusion

A l'origine utilisé comme agent minéralisateur pour la synthèse de matériaux microporeux, le fluor a permis d'accroître le nombre de possibilités d'arrangements atomiques dans les réseaux tridimensionnels à larges pores et de nouveaux édifices poreux ont ainsi été découverts dans les différents systèmes de type zéolithes (silicates, germanates, phosphates d'aluminium ou de gallium). Outre son rôle classique de ligand d'un élément métallique T (T = Al, Ga, Si, Ge...), il présente la particularité de stabiliser une entité de construction spécifique, constituée par une cavité cubique octaédrique T_8O_{20} (D4R) dont il occupe le centre. Cette unité est présente dans les différentes familles énumérées précédemment et constitue assez souvent l'une des conditions géométriques pour la formation de nouvelles charpentes poreuses offrant potentiellement des applications dans le domaine de la catalyse, notamment pour la pétrochimie.

Notes

Les différents types structuraux de zéolithes et leurs dérivés phosphates sont désignés par un code de trois lettres ; ex : MFI pour Mobil number Five (nom commercial : ZSM-5). Dans cette classification, les structures sont décrites à partir d'unités de construction secondaires (« Secondary Building Unit » ou SBU) avec une désignation spécifique : par exemple, le motif D4R (« Double 4-Ring ») constitue une brique de type cubane (voir [2]).

- (1) ZSM : Zeolite Socony Mobil (États-Unis).
- (2) MFI : Mobil number Five (nom commercial : ZSM-5).
- (3) ITQ-n : Institute of Technologia and Quimica (Valence, Espagne) ; SSZ : « standard oil synthetic zeolite » ; IFR : ITQ-4, MCM-48, SSZ-42 ; ITE : ITQ-3.
- (4) AST : octadecasil.
- (5) GaPO-LTA : phosphate de gallium, Linde Type A ; Mu-n : Mulhouse.
- (6) ULM-n : Université Le Mans.
- (7) MIL-n : Materials of Institut Lavoisier (Versailles).
- (8) TREN : tris(2-aminoéthyl)amine.
- (9) TMP : tétraméthyl 1,3-diaminopropane.
- (10) ASU-n : Arizona State University (États-Unis).

Références

- [1] Cheetham A.K., Férey G., Loiseau T., Open-framework inorganic materials, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, p. 3268.
- [2] Baerlocher C., Meier W.M., Olson D.H., Atlas of zeolite framework types, 5th revised ed., Elsevier, Amsterdam, **2001** ; accès internet : <http://www.iza-structure.org/databases>.
- [3] Férey G., Microporous solids: from organically templated inorganic skeletons to hybrid frameworks... ecumenism in chemistry, *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, p. 3084.
- [4] Flanigen E.M., Patton R.L., US Patent n° 4073865, **1978**.
- [5] Caullet P., Paillaud J.-L., Simon-Masseron A., Souliard M., Patarin J., The fluoride route: a strategy to crystalline porous materials, *C.R. Chimie*, **2005**, *8*, p. 245.
- [6] Zones S.I., Hwang S.-J., Elomari S., Ogino I., Davis M.E., Burton A.W., The fluoride-based route to all silica molecular sieves; a strategy for synthesis of new materials based upon close-packing of guest-host products, *C.R. Chimie*, **2005**, *8*, p. 267.

- [7] Guth J.L., Kessler H., Wey R., New route to pentasil-type zeolites using a non alkaline medium in the presence of fluoride ions, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1986**, *28*, p. 121.
- [8] Kuperman A., Nadimi S., Oliver S., Ozin G.A., Garcès J.M., Olken M.M., Non-aqueous synthesis of giant crystals of zeolites and molecular sieves, *Nature*, **1993**, *365*, p. 239.
- [9] Corma A., Towards a rationalization of zeolite and zeolitic materials synthesis, Proceedings of the 14th Int. Zeolite Conf., E. Van Steen, L. Callanan, M. Claeys (eds), Cape Town, South Africa, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2004**, *154*, p. 25.
- [10] Koller H., Wölker A., Villaescusa L.A., Diaz-Cabañas M.J., Valencia S., Cambor M.A., Five-coordinated silicon in high-silica zeolites, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, p. 3368.
- [11] Estermann M., McCusker L.B., Baerlocher C., Merrouche A., Kessler H., A synthetic gallophosphate molecular sieve with a 20-tetrahedral-atom pore opening, *Nature*, **1991**, *352*, p. 320.
- [12] Taulelle F., Samoson A., Loiseau T., Férey G., ULM-18, a fluorinated gallium phosphate with perforated layers : XRD and NMR structure determination and HF localization in a D4R, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, p. 8588.
- [13] Sassoie C., Marrot J., Loiseau T., Férey G., Utilization of cyclopentylamine as structure-directing agent for the formation of fluorinated gallium phosphates exhibiting extra-large pore open frameworks with 16-ring (ULM-16) and 18-ring channels (MIL-46), *Chem. Mater.*, **2002**, *14*, p. 1340.
- [14] Beitone L., Marrot J., Loiseau T., Férey G., Henry M., Huguenard C., Gansmüller A., Taulelle F., MIL-50, an open-framework GaPO with a periodic pattern of small water ponds and dry rubidium atoms: a combined XRD, NMR and computational study, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, p. 1912.
- [15] Girard S., Gale J.D., Mellot-Draznieks C., Férey G., Framework stability on nanoporous inorganic structures upon template extraction and calcination: a theoretical study of gallophosphate polymorphs, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, p. 1040.
- [16] Cheng J., Xu R., Syntheses and characterization of two novel germanium dioxide frameworks with occluded ethylenediamine (EDA) and 1,3-propylenediamine (1,3-PDA), *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, p. 483.
- [17] Plévert J., Gentz T.M., Laine A., Li H., Young V.G., Yaghi O.M., O'Keeffe M., A flexible germanate structure containing 24-ring channels and with very low framework density, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, p. 12706.
- [18] Corma A., Diaz-Cabañas M.J., Martinez-Triguero J., Rey F., Rius J., A large-cavity zeolite with wide pore windows and potential as an oil refining catalyst, *Nature*, **2002**, *418*, p. 514.
- [19] Paillaud J.L., Harbuzaru B., Patarin J., Bats N., Extra-large-pore zeolites with two-dimensional channels formed by 14 and 12 rings, *Science*, **2004**, *304*, p. 990.
- [20] O'Keeffe M., Yaghi O.M., Germanate zeolites: contrasting the behavior of germanate and silicate structures built from cubic T_8O_{20} units (T = Ge or Si), *Chem. Eur. J.*, **1999**, *5*, p. 2796.



T. Loiseau

Thierry Loiseau

est directeur de recherche CNRS à l'Institut Lavoisier de l'Université de Versailles*.

Gérard Férey

est professeur à l'Université de Versailles* et membre de l'Institut de France.



G. Férey

* Institut Lavoisier, UMR CNRS 8180, Université de Versailles Saint-Quentin en Yvelines, 45 avenue des États-Unis, 78035 Versailles Cedex.

Tél. : 01 39 25 43 73. Fax : 01 39 25 43 58.

Courriels : loiseau@chimie.uvsq.fr, ferey@chimie.uvsq.fr

Le fluor : un élément incontournable en chimie médicinale

Jean-Pierre Bégué et Danièle Bonnet-Delpon

Résumé Les propriétés intrinsèques de l'atome de fluor confèrent aux molécules organofluorées des propriétés uniques, qui sont de plus en plus exploitées dans le domaine pharmaceutique. L'effet du fluor est illustré par quelques exemples sélectionnés en chimie médicinale.

Mots-clés Fluor, médicaments, inhibiteurs d'enzyme, métabolisme, antitumoraux.

Abstract Fluorine: an invaluable tool in medicinal chemistry
Fluoroorganic compounds exhibit unique properties and their potential is increasingly being exploited in the pharmaceutical fields. Along these lines, it is shown how fluorine is involved in medicinal chemistry through some selected examples, with a special focus on effects on metabolism and design of enzyme inhibitors.

Keywords Fluorine, drug design, enzyme inhibitor, metabolism, antitumor.

Henri Moissan isole le fluor élémentaire en 1886 et reçoit le prix Nobel pour cette découverte vingt ans plus tard. C'est à la Faculté de Pharmacie de Paris, un lieu apparemment non destiné à de tels travaux, que Moissan menait ces études fondamentales. Il ne pouvait imaginer les retombées de la découverte du fluor, et les applications importantes survenues par la suite dans de très nombreux domaines. Un siècle plus tard, l'apport de la chimie du fluor dans le domaine des sciences de la vie, et en particulier en chimie médicinale, est capital. Cette histoire est assez édifiante dans le débat entre recherche fondamentale et recherche finalisée.

L'essor de la chimie médicinale du fluor

Pendant des décennies, le fluor élémentaire est resté une curiosité de laboratoire. Seuls ses dérivés inorganiques faisaient l'objet d'études, avec toutefois déjà des applications industrielles comme la métallurgie de l'aluminium. C'est un hasard, et non la programmation de la recherche, qui a déclenché le véritable développement de la chimie du fluor, en particulier en chimie organique. Cet essor est en effet une conséquence directe du projet Manhattan, décidé pendant la Seconde Guerre mondiale, destiné à mettre au point l'arme nucléaire aux États-Unis. Un enrichissement isotopique de l'uranium naturel en isotope radioactif était nécessaire pour mener à bien le projet. Le procédé d'enrichissement choisi, la diffusion gazeuse, nécessitait de disposer de l'uranium sous forme de gaz. L'hexafluorure d'uranium (UF_6) fut choisi, et pour sa production en tonnage important, l'acide fluorhydrique et le fluor élémentaire se devaient d'être disponibles à l'échelle industrielle. L'industrie du fluor pouvait alors naître. De puissantes sociétés, comme DuPont de Nemours, ont très vite tiré parti de ces nouvelles possibilités. Grâce à d'énormes efforts de recherche fondamentale et technologique, un nouveau domaine était né : la chimie de dérivés hautement fluorés. L'une des premières applications a été le développement de nouveaux matériaux aux propriétés exceptionnelles, et certains polymères fluorés sont

connus de tous sous leurs noms de marque (Teflon®, Tefal®, Gore-Tex®, etc.).

La chimie organique et bioorganique du fluor n'a émergé qu'au début des années 1950. En deux ou trois ans, des découvertes essentielles ont été réalisées : les anesthésiques généraux fluorés, les propriétés antitumorales du fluorouracile, et surtout les extraordinaires effets biologiques résultant de l'introduction du fluor dans les corticostéroïdes, découverts par Josef Fried [1] (figure 1). Les propriétés

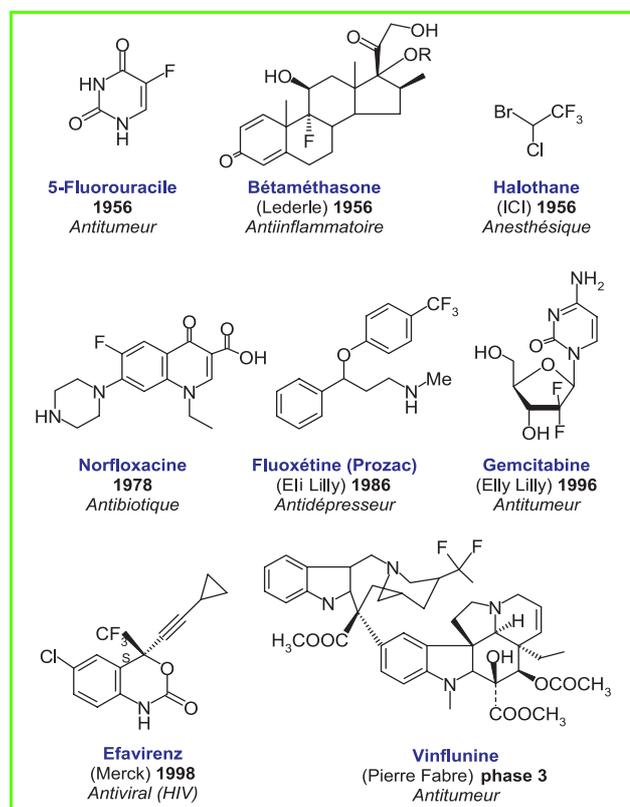


Figure 1 - Quelques étapes en chimie médicinale du fluor.

biologiques du fluorouracile et celles des fluorocorticoïdes montraient que la présence d'un seul atome de fluor dans une molécule pouvait profondément modifier le comportement d'une molécule vis-à-vis de son environnement biologique. Ce fut une étape conceptuelle déterminante. Tous ces composés sont encore des médicaments majeurs.

Malgré ces remarquables découvertes, la chimie médicinale du fluor n'a pas connu immédiatement l'engouement attendu, et les efforts sont restés plus orientés vers la chimie des matériaux que vers la chimie bioorganique. Cette attitude s'explique peut-être par le fait qu'une source traditionnelle d'inspiration des chimistes organiciens est la Nature, or il n'existe quasiment pas de composés naturels organofluorés [2]. Le seul connu à l'époque, l'acide fluoroacétique, est un poison violent, ce qui n'engendrait probablement pas de grandes motivations. Il a fallu attendre les années 1970 pour que la chimie organique du fluor connaisse une véritable expansion. Les progrès énormes réalisés en méthodologie de synthèse ont rendu accessibles des molécules de plus en plus variées et complexes, et ont ainsi permis l'essor rapide de la chimie médicinale du fluor. Son importance est largement illustrée par le nombre exceptionnel de médicaments fluorés actuellement sur le marché pharmaceutique ou en développement. Ainsi, les parts de marché des composés fluorés sont passées de 2 % en 1970 à 8 % en 1980, 13 % en 1990, et 18 % en 2000, avec six produits dans le « top 12 ».

Il faut souligner qu'outre les domaines les plus divers de la pharmacopée, les composés fluorés sont également très présents dans le domaine des matériaux biocompatibles et dans le domaine phytosanitaire. Ils représentent ainsi près de 50 % du marché en agrochimie (3 % en 1970, 10 % en 1980, 28 % en 1990).

Les effets du fluor

Cette courte revue présente un aperçu des effets potentiels de la présence d'atomes de fluor sur l'activité biologique d'une molécule et tente, par quelques exemples, d'expliquer l'importance des composés fluorés en chimie médicinale. La notion d'« effet du fluor » englobe un grand nombre de phénomènes, et malgré la quantité croissante de données acquises, de nombreuses questions sur le rôle du fluor se posent encore, cinquante ans après les premières découvertes de médicaments fluorés. La compréhension et la rationalisation des phénomènes sont actuellement encore fragmentaires, mais les efforts actuels permettent une progression rapide.

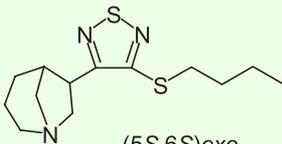
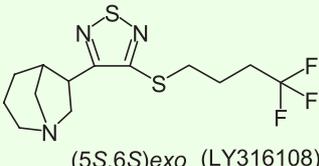
La plupart des stratégies permettant d'exploiter, en chimie médicinale, les propriétés de l'atome de fluor dans une molécule reposent sur sa taille et sa très grande électronégativité. En effet, sa petite taille permet à une molécule peu fluorée d'être reconnue par la macromolécule cible du substrat naturel. D'autre part, l'électronégativité confère une très grande force à la liaison C-F, ce qui a pour conséquence une plus grande inertie chimique que la liaison C-H. Ainsi, le fluor est souvent introduit à la place d'un hydrogène d'une molécule bioactive pour bloquer un site métaboliquement sensible. Dans d'autres stratégies, les caractéristiques de l'atome de fluor, ou de groupes fluoroalkyles comme par exemple le trifluorométhyle, sont utilisées pour moduler les propriétés physico-chimiques et structurales de la molécule.

Ainsi, la distribution électronique, l'acidité de la molécule, les liaisons hydrogène, l'hydrophobicité et la conformation de la molécule sont affectées [3-5]. Ces modulations sont utilisées pour augmenter l'affinité du principe actif avec la protéine cible et pour favoriser les phénomènes de transport. Nous tenterons d'illustrer ces différents concepts à l'aide d'exemples significatifs.

La stabilité métabolique

La stabilité métabolique d'une substance active (ou médicament) est l'un des facteurs clés qui détermine sa biodisponibilité, c'est-à-dire la possibilité d'atteindre sa cible biologique. Une molécule exogène doit être absorbée, et pour cela franchir de multiples barrières : intestinale, hémato-encéphalique, cellulaires... Dès qu'elle pénètre dans l'organisme, la molécule subit des processus qui tendent à son élimination. L'oxydation par les enzymes du foie (enzymes à cytochromes P450), la formation de glycoconjugués pour l'élimination rénale et l'hydrolyse par le milieu acide de l'estomac dans le cas de l'administration orale, sont les voies principales qui diminuent la concentration d'une molécule exogène. On conçoit donc que renforcer la stabilité métabolique est un but essentiel pour favoriser l'action d'un médicament sans augmenter les doses administrées. Ainsi, le *tableau I* montre l'exemple d'un ligand de récepteur muscarinique où le remplacement du groupe CH_3 par un groupe CF_3 n'altère pas l'affinité pour le récepteur, mais protège ce site de l'hydroxylation par les enzymes à cytochrome P450. La concentration plasmatique de la molécule est largement augmentée [6].

Tableau I - Effet de la substitution par des atomes de fluor sur le métabolisme oxydatif : concentration plasmatique d'un analgésique muscarinique LY316108 [6].

	Ki (nM) (récepteur M)	Concentration plasmatique (ng/kg) (après 1 h, 30 mg/kg p.o.)
 (5S,6S)exo	0,45	21
 (5S,6S)exo (LY316108)	0,40	805

D'autre part, par son effet électroattracteur, un substituant fluoré défavorise le développement d'une charge positive sur un carbone voisin. Cette propriété est bien exploitée dans les exemples reportés en *figures 2* et *3*. Les processus hydrolytiques de métabolisation du ddl et du ddA (*figure 2*) ou du glycol de l'artémisinine (*figure 3*) impliquent la formation d'ions oxonium. La présence d'un substituant fluoré en α , ou même en β , ralentit la formation d'un tel intermédiaire, ce qui a pour effet l'amélioration de la biodisponibilité [7-8]. Dans le cas des dérivés d'artémisinine, il en résulte une extraordinaire augmentation de l'activité antipaludique *in vivo*, alors que les activités *in vitro* des composés fluorés et non fluorés sont comparables.

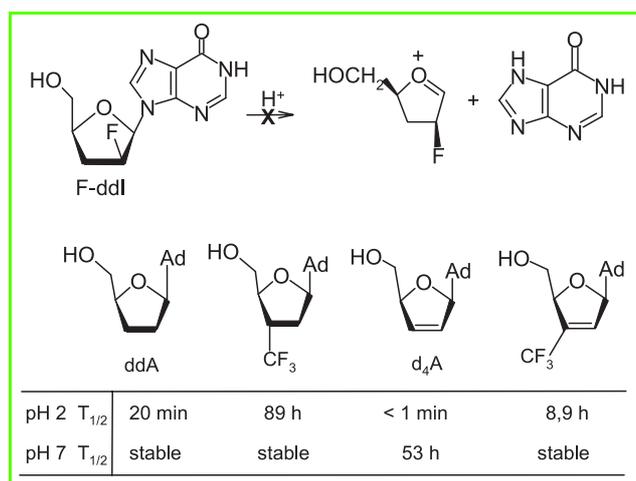


Figure 2 - Effet protecteur du fluor vis-à-vis du métabolisme hydrolytique : stabilité hydrolytique de dérivés fluorés du ddl et ddA [7].

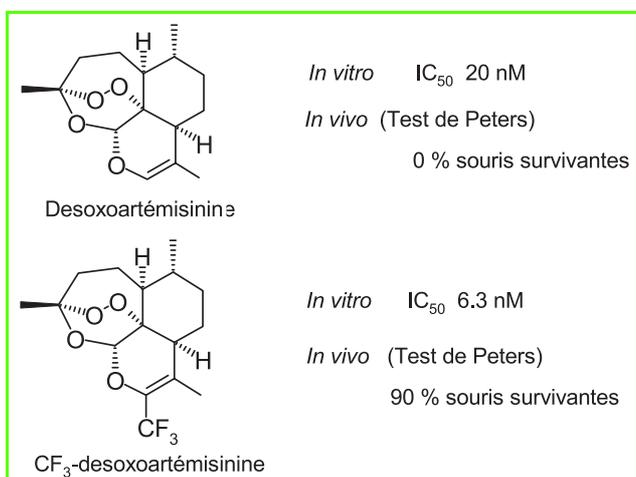


Figure 3 - Effet protecteur du fluor vis-à-vis du métabolisme hydrolytique : activité antipaludique de dérivés fluorés et non fluorés d'artémisinine [8].

La présence d'atomes de fluor peut également empêcher, en limitant le métabolisme oxydatif, la formation d'espèces réactives électrophiles qui sont souvent à l'origine de la toxicité d'un médicament.

L'acidité ou la basicité

L'acidité ou la basicité d'une molécule est fortement affectée par la présence d'atomes de fluor [3]. Ainsi, le pKa d'acides ou d'alcools fluorés est réduit de plusieurs unités par la présence d'un groupe CF₃ en α . Cette acidité accrue a pour conséquence le renforcement des liaisons hydrogène (voir *tableau II*), ce qui peut contribuer à augmenter les interactions et donc l'affinité d'une substance active pour sa cible biologique. C'est le cas par exemple d'alcools α -difluoro- ou trifluorométhylés [3-5].

Inversement, la basicité des amines est fortement réduite par la présence d'un groupe CF₃ en β , et même en γ . Ainsi, une amine β -CF₃ n'est pas protonée à pH physiologique [5], ce qui influe bien entendu sur le transport et l'absorption de la molécule.

La lipophilie

La lipophilie d'une molécule est un facteur qui joue également un rôle très important pour le transport et l'absorption. Le terme « lipophilie » est souvent mal approprié aux molécules fluorées qui sont en fait le plus souvent hydrophobes. Ces deux caractères vont cependant généralement de pair dans le cas des molécules non fluorées. En série aliphatique, les effets de la fluoration sont subtils, puisqu'elle peut à la fois engendrer une hydrophobicité et la création de dipôles favorables à une solubilité dans l'eau. En revanche, en série aromatique, l'introduction de substituants tels que CF₃, O-CF₃ ou S-CF₃ augmente la lipophilie de la molécule. Cette approche est particulièrement développée dans le domaine de l'agrochimie où des molécules très lipophiles sont généralement recherchées. Au contraire, dans le domaine pharmaceutique, les molécules trop lipophiles sont le plus souvent exclues, en raison de leur mauvaise solubilité dans l'eau et d'une éventuelle toxicité. L'introduction d'atomes de fluor est donc plutôt utilisée pour moduler ou optimiser la lipophilie (log *P*).

Les effets conformationnels

Induits par la présence d'atomes de fluor, les effets conformationnels résultent de multiples facteurs : effets stériques, liaisons hydrogène, effets hydrophobes, interactions dipôle/dipôle, répulsion électronique, effet gauche... Ils ont donc un rôle déterminant pour l'affinité avec la macromolécule, mais sont encore insuffisamment rationalisés. Ils devraient jouer un rôle important pour moduler l'affinité d'un principe actif pour la protéine cible. Un exemple typique concerne l'augmentation de la cytotoxicité de taxoïdes, lorsque le phényle de la chaîne isosérine est remplacé par un groupe CF₃ (*tableau III*). Des études conformationnelles ont démontré que ce remplacement modifie fortement l'équilibre conformationnel des taxoïdes en milieu hydrophile, sans qu'il soit possible, bien sûr, d'en déduire que cet effet est responsable d'une meilleure activité antitumorale [9].

La conception d'inhibiteurs d'enzymes

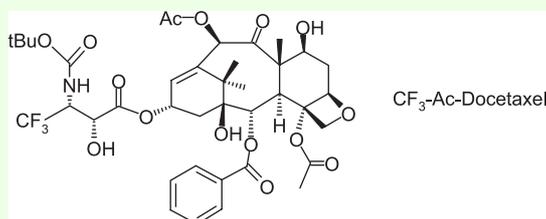
L'utilisation de « l'effet du fluor » dans la conception d'inhibiteurs d'enzymes est une autre stratégie importante en chimie médicinale. Dans la mesure où l'atome de fluor ou d'autres groupements fluorés sont capables de mimer stériquement et électroniquement diverses fonctions (H, OH, O-R, etc.) tout en induisant une réactivité chimique différente, des analogues fluorés de substrats d'enzymes ont été conçus pour interférer avec les processus biologiques. L'inhibition de la thymidilate synthase par le 5-fluorouracile est l'exemple le plus fameux de cette approche [3-4]. Depuis, les chimistes médicaux se sont illustrés, par leur créativité et

Tableau II - pKa et caractère donneur (α_2^H) et accepteur (β_2^H) de liaison hydrogène d'alcools et d'amines fluorés.

	pKa	α_2^H	β_2^H
CH ₃ -CH ₂ -OH	15,9	0,33	0,44
CF ₃ -CH ₂ -OH	12,4	0,57	0,18
CH ₃ -CH ₂ -NH ₂	10,7	0	0,70
CF ₃ -CH ₂ -NH ₂	5,9	0	0,36

Tableau III -Activité antitumorale (IC₅₀ en nM) du paclitaxel (Taxol®), du docetaxel (Taxotère®) et de l'acétyl CF₃-docetaxel sur plusieurs lignées de cellules tumorales [9].

IC₅₀: concentration qui inhibe 50 % de la croissance des lignées cellulaires humaines : A-121 (carcinome ovarien), A-549 (carcinome du poulmon non à petites cellules - par opposition à carcinome du poulmon à petites cellules), HT-29 (carcinome du colon), MCF-7 (carcinome mammaire), MCF-7-R (carcinome mammaire résistant à l'adriamycine).



	A-121 (ovaire)	A-549 (NSCLC)	HT-29 (colon)	MCF-7 (sein)	MCF-7-R (sein)
Paclitaxel (Taxol®)	6,3	3,6	3,6	1,7	300
Docetaxel (Taxotère®)	1,2	1,0	1,2	1,0	235
CF ₃ -Ac-Docetaxel	0,3	0,2	0,4	0,2	17

leur savoir-faire, dans ce domaine de conception rationnelle, dont voici quelques exemples :

- Les trifluorométhylcétones ont été conçues comme inhibiteurs d'enzymes hydrolytiques. La grande électrophilie du carbonyle des trifluorométhylcétones stabilise les intermédiaires tétraédriques résultant de l'addition de nucléophiles. Lorsque ce nucléophile est l'hydroxyle du site actif d'une estérase ou d'une protéase à sérine, cet intermédiaire tétraédrique très stable mime l'état de transition de la réaction enzymatique. Ne pouvant évoluer vers les produits d'hydrolyse, il bloque l'enzyme. Les trifluorométhylcétones sont des inhibiteurs très puissants de ces enzymes hydrolytiques [3-4, 10].

- La présence d'atomes de fluor dans un pseudo-substrat est capable de défavoriser la formation d'un état de transition cationique dans une réaction enzymatique, ce qui peut provoquer l'inhibition irréversible de l'enzyme. Cette stratégie est fructueuse pour l'inhibition de glycosidases et de glycosyltransférases [3, 11].

- Les fluorophosphonates sont des exemples légèrement différents de cette stratégie. Les phosphonates ont été développés comme analogues non sécables de phosphates, et donc comme inhibiteurs de phosphatases et de kinases. Cependant, le remplacement de l'oxygène du phosphate par un CH₂ s'accompagne d'une diminution de l'acidité, préjudiciable à l'affinité pour l'enzyme. Les fluorophosphonates ont été conçus pour augmenter l'activité inhibitrice. L'introduction d'atomes de fluor électroattracteurs permet de récupérer l'acidité perdue. Ainsi, les difluorophosphonates se sont révélés être de bien meilleurs inhibiteurs de protéine tyrosine kinases que les phosphonates non fluorés [3-4].

- « L'effet du fluor » occupe une place de choix dans la conception d'inhibiteurs irréversibles d'enzymes et de

« substrats-suicide » (« based-mechanism inhibitors »). Cette stratégie d'inhibition implique la transformation d'un pseudo-substrat, par l'enzyme elle-même, en une entité suffisamment réactive pour réagir avec un résidu du site actif avant diffusion. C'est le cas d'un substrat fluoré dans une réaction enzymatique impliquant le développement d'une charge négative sur un carbone voisin du fluor, et provoquant ainsi la β-élimination d'un ion fluorure (figure 4). Cette réaction engendre une espèce électrophile, de type accepteur de Michael, qui peut être très réactive vis-à-vis d'un nucléophile catalytique de l'enzyme et former un adduit. La conséquence en est l'inhibition irréversible de l'enzyme. Cette stratégie a été particulièrement développée pour inhiber des enzymes à phosphate de pyridoxal, telles que les racémasés d'acides aminés, les transférases, etc. [3-4]. Un exemple est l'inhibition, par la difluorométhyl ornithine (*eflornitine*), de l'ornithine décarboxylase, une enzyme clé de la biosynthèse des polyamines. C'est le seul médicament efficace dans le traitement de la phase cérébrale de la trypanosomiase (maladie du sommeil). La conception de substrats-suicide est également efficace pour l'inhibition d'autres enzymes comme les monoamine oxydases (MAO), la ribonucléotide diphosphate réductase (RDRP) avec le développement clinique de la *tezacitabine* actuellement en phase 3 pour le traitement de tumeurs [12]. Un autre exemple élégant est la conception d'un inhibiteur de la D-Ala-D-Ala dipeptidase microbienne, par introduction d'un groupe difluorométhyle en para d'un noyau phényle (figure 5) [13].

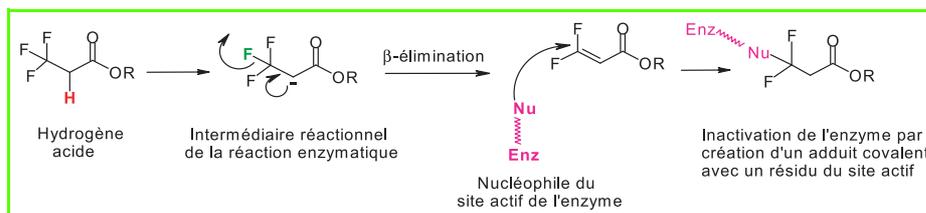


Figure 4 - Exemple d'inhibition irréversible d'enzyme par un « substrat-suicide » fluoré.

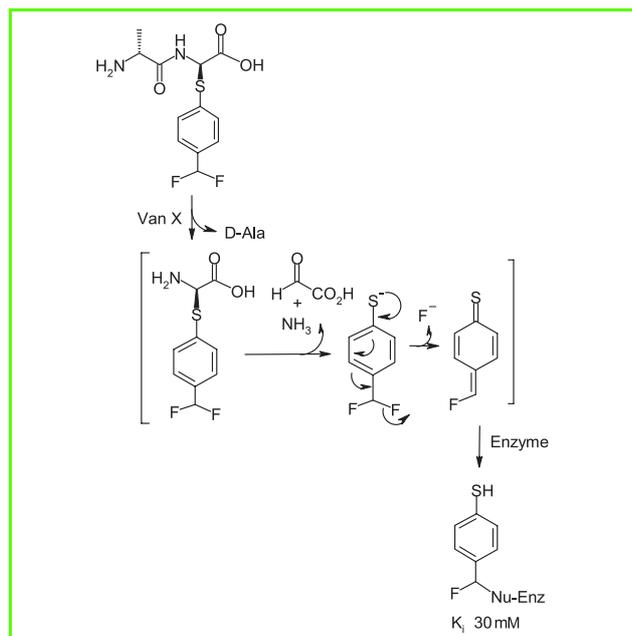


Figure 5 - Inhibition de la D-Ala-D-Ala dipeptidase par un substrat-suicide fluoré [13].

Conclusion

Grâce aux progrès rapides de la chimie du fluor durant ces vingt dernières années, de nouvelles méthodologies puissantes de synthèse et des motifs structuraux fluorés originaux et variés sont disponibles. En conséquence, la conception de nouveaux médicaments, aux structures de plus en plus sophistiquées, en est facilitée. La compréhension des multiples effets sur le comportement biologique d'une molécule, induits par la présence d'atomes de fluor, s'affine également grâce à de nombreuses études dans des domaines biologiques variés. La chimie du fluor est devenue incontournable en chimie bioorganique et médicinale.

Références

- [1] Fried J., Sabo E.F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, 76, p. 1455.
- [2] a) O'Hagan D., Harper D.B., *J. Fluorine Chem.*, **1999**, 100, p. 127 ;
b) Dong C.J., Huang F.L., Deng H., Schaffrath C., Spencer J.B., O'Hagan D., Naismith J.H., *Nature*, **2004**, 427, p. 561.
- [3] Bégué J.-P., Bonnet-Delpon D., *Chimie bioorganique et médicinale du fluor*, EDP Sciences/CNRS Éditions, Paris, **2005**.
- [4] Edwards P.N., *Organofluorine Chemistry: Principles and Commercial Applications*, R.E. Banks, B.E. Smart, J.C. Tatlow (eds), Plenum Press, New York, **1994**, p. 502-509.
- [5] Böhm H.J., Banner D., Bendels S., Kansy M., Kuhn B., Müller K., Obst-Sander U., Stahl M., *ChemBioChem*, **2004**, 5, p. 637.
- [6] Mitch C.H., Brown T.J., Bymaster F.P., Calligaro D.O., Dieckman D., Merrit L., Peters S.C., Quimby S.J., Shannon H.E., Shipley L.A., Ward J.S., Hansen K., Olesen P.H., Sauerberg P., Sheardown M.J., Svedberg M.D.B., Suzdak P., Greenwood B., *J. Med. Chem.*, **1997**, 40, p. 538.
- [7] a) Ford Jr H., Siddiqui M.A., Driscoll J.S., Marquez V.E., Kelley J.A., Mitsuya H., Shirasaka T., *J. Med. Chem.*, **1995**, 38, p. 1189 ; b) Jeannot F., Mathé C., Gosselin G., *Nucleosides, Nucleotides & Nucleic Acids*, **2001**, 20, p. 755.
- [8] Chorki F., Grellepois F., Ourévitch M., Crousse B., Chameau S., Grellier P., Charman W.N., McIntosh K.A., Pradines B., Bonnet-Delpon D., Bégué J.-P., *J. Med. Chem.*, **2004**, 47, p. 1423.
- [9] Ojima I., Kuduk S.D., Slater J.C., Gimi R.H., Sun C.M., Chakravarty S., Ourévitch M., Abouabdellah A., Bonnet-Delpon D., Bégué J.-P., Veith J.M., Pera P., Bernacki R.J., *Biomedical Frontiers of Fluorine Chemistry*, I. Ojima, J.R. McCarthy, J.T. Welch (eds), ACS Symp. Ser. 639, Washington DC, **1996**, p. 158-181.
- [10] a) Gelb M.H., Svaren J.P., Abeles R.H., *Biochemistry*, **1985**, 24, p. 1813 ;
b) Imperiali B., Abeles R.H., *Biochemistry*, **1986**, 25, p. 3760.
- [11] Namchuk M., Braun C., Withers S.G., *Biomedical Frontiers of Fluorine Chemistry*, I. Ojima, J.R. McCarthy, J.T. Welch (eds), ACS Symp. Ser. 639, Washington DC, **1996**, p. 279.
- [12] McCarthy J.R., Sunkara P.S., Matthews D.P., Bitonti A.J., Jarvi E.J., Sabol J.S., Resvick R.J., Huber E.W., van der Donk W.A., Yu G., Stubbe J.A., *Biomedical Frontiers of Fluorine Chemistry*, I. Ojima, J.R. McCarthy, J.T. Welch (eds), ACS Symp. Ser. 639, Washington DC, **1996**, p. 246.
- [13] Araoz R., Anhalt E., René L., Badet-Denisot M.A., Courvalin P., Badet B., *Biochemistry*, **2000**, 39, p. 15971.



J.-P. Bégué

Jean-Pierre Bégué

est directeur de recherche
CNRS émérite.

Danièle Bonnet-Delpon

est directeur de recherche
CNRS au laboratoire BIO-
CIS* (BIOMolécules, Con-
ception, Isolement, Synthèses).



D. Bonnet-Delpon

* BIOCIS, UMR CNRS 8076, Molécules fluorées, Faculté de Pharmacie, Université Paris XI, Rue J.-B. Clément, 92296 Châtenay-Malabry Cedex.
Tél. : 01 46 83 57 38.
Courriel : danièle.bonnet-delpon@cep.u-psud.fr



EDP SCIENCES, 86 ans d'édition au service de la science...



Exercices de chimie des solides

Jean-François Marucco

Cet ouvrage regroupe des exercices dont les bases ont été données dans le manuel de Chimie des solides (voir ci-dessous). La plupart des sujets traités présentent un aspect pratique : c'est le cas de la thermodynamique, discipline appliquée à la synthèse d'oxydes complexes et aux équilibres solides-gaz. Un grand nombre de ces exercices provenant de résultats expérimentaux issus de la recherche, ces derniers peuvent également servir de thème à des manipulations de travaux pratiques.

256 pages - 25 euros
Octobre 2006 - ISBN 2-86883-916-9



Chimie bioorganique et médicinale du fluor

Jean-Pierre Bégué et Danièle Bonnet-Delpon

Ce livre offre à partir d'exemples récents une approche critique du rôle joué par le fluor sur le comportement d'une molécule vis-à-vis d'un environnement biologique. Conçu comme le premier outil complet dédié à ce domaine, cet ouvrage s'adresse aux étudiants de Master et de Doctorat, aux chercheurs en chimie organique et en biochimie s'intéressant à la chimie bioorganique et médicinale, ainsi qu'aux chercheurs de l'industrie pharmaceutique.

Collection Savoirs Actuels - 380 pages - 42 euros
2005 - ISBN 2-86883-757-3



Chimie des solides

Jean-François Marucco

Cet ouvrage définit les bases de la chimie des solides. Il regroupe les cours dispensés en licences et masters de chimie, chimie physique, sciences physiques et sciences des matériaux, ainsi qu'aux élèves des écoles d'ingénieurs en chimie. De nombreux exemples, figures et exercices permettent d'illustrer les différents domaines traités.

Jean-François Marucco est professeur de chimie à l'Université de Paris XI (Orsay). La plupart des exemples choisis dans cet ouvrage relèvent de son activité de recherche.

565 pages - 59 euros
2004 - ISBN 2-86883-673-9



Physique des solides

Neil W. Ashcroft et N. David Mermin

Le "Ashcroft-Mermin", ainsi que les physiciens des solides l'appellent, est le meilleur ouvrage sur le sujet au niveau international. Il reste irremplaçable et largement utilisé dès le 2^e cycle universitaire. Il précise les aspects les plus traditionnels de la physique des solides et associe pédagogie, rigueur et homogénéité malgré la grande variété des domaines traités.

Neil W. Ashcroft et N. David Mermin, tous deux mondialement connus dans leur domaine, sont professeurs de physique théorique de la matière condensée aux États-Unis.

1012 pages - 65 euros
2002 - ISBN 2-86883-577-5

En vente chez votre libraire habituel ou à EDP Sciences - 17, av. du Hoggar - BP 112 - 91944 Les Ulis Cedex A

Commandez directement en ligne sur www.edpsciences.org

Composants et systèmes auto-assemblés hautement fluorés pour le diagnostic et la thérapie

Marie Pierre Krafft et Jean G. Riess

Résumé

Les fluorocarbures (FC) combinent une inertie chimique et biologique exceptionnelle avec une forte capacité de dissolution des gaz, une extrême hydrophobie, ainsi qu'une lipophobie prononcée. Leur très faible solubilité dans l'eau permet de stabiliser les microbulles injectables qui servent d'agent de contraste en échographie. Ces agents permettent de diagnostiquer plus efficacement les anomalies cardiaques, tant structurelles que fonctionnelles. Des émulsions de FC submicroniques, stables et injectables, stériles et prêtes à l'emploi ont été formulées, qui permettent de délivrer de l'oxygène aux tissus et, par exemple, de réduire le recours à la transfusion sanguine en chirurgie. Le transport d'O₂ sous la forme de microbulles osmotiquement stabilisées par un FC est également étudié. Des microbulles et émulsions ciblées sont destinées au diagnostic moléculaire par échosonographie ou par imagerie de résonance magnétique, et à la délivrance ciblée de médicaments. Divers systèmes dispersés basés sur des composants fluorés, tels qu'émulsions et microémulsions, directes ou inverses, vésicules et tubules, sont étudiés comme vecteurs de médicaments. La voie pulmonaire est particulièrement attrayante. Des fluorocarbures gazeux pourraient entrer dans la composition de nouveaux surfactants pulmonaires de remplacement. Des matériaux hautement fluorés servent en ophtalmologie et en chirurgie réparatrice.

Mots-clés

Perfluorocarbure, microbulle, diagnostic, ultrasons, imagerie par résonance magnétique, émulsions, transport d'oxygène, substitut du sang, surfactant pulmonaire, ciblage, imagerie moléculaire, vectorisation du médicament, chirurgie réparatrice.

Abstract

Highly fluorinated components and colloids for diagnosis and therapy

The exceptionally strong intramolecular binding and weak intermolecular cohesiveness of liquid FCs result in unique combinations of outstanding chemical and biological inertness, high O₂- and CO₂-dissolving capacities, and extreme hydrophobicity, as well as pronounced lipophobicity. The low water solubility of FC gases allows development of stable injectable micron-size gas bubbles that serve as contrast agents for ultrasound diagnosis. The FC gas compensates for Laplace pressure and arterial pressure, thus opposing dissolution of the microbubbles in the blood. Several such FC-based microbubble contrast agents have been approved by the EMEA or FDA in the recent years. Targeted microbubbles and emulsion droplets are now being investigated that allow molecular imaging of disease using ultrasound or magnetic resonance, as well as drug delivery. Injectable FC emulsions for *in vivo* oxygen delivery require use of a FC that is readily excreted, capable of producing stable emulsions and easy to manufacture. Perfluorooctyl bromide, a slightly lipophilic FC, fulfills these conditions. Stable, heat sterilized, ready-for-use submicron-size FC-in-water emulsions were obtained with phospholipids as emulsifiers. Addition of perfluorodecyl bromide reduces droplet growth through molecular diffusion. *In vivo* oxygen delivery has been established through preclinical experimentation and human clinical trials. Various FC-based colloids, including emulsions, reverse emulsions, vesicles, etc., may find applications in controlled drug delivery. Other FCs are used in ophthalmology. Some FCs have potential for lung surfactant replacement. Highly fluorinated polymers are widely used in reconstructive surgery.

Keywords

Perfluorocarbon, microbubble, diagnosis, ultrasound, magnetic resonance imaging, emulsion, oxygen delivery, blood substitute, lung surfactant, targeting, molecular imaging, drug delivery, reconstructive surgery.

Les fluorocarbures (FC) et les chaînes perfluoroalkyles (F-alkyles) sont connus pour leurs propriétés spécifiques [1-2]. Ces propriétés n'ont rien de mystérieux : elles dérivent directement des caractéristiques électroniques et dimensionnelles de l'atome de fluor. Il en découle, en particulier, un contraste extrême et unique entre la force des liaisons intramoléculaires (les plus fortes rencontrées en chimie organique) et la faiblesse de la cohésion intermoléculaire. Ces interactions conduisent souvent à des propriétés, ou combinaisons de propriétés, qui ne peuvent pas être obtenues

avec des matériaux non fluorés. Citons, pour une volatilité donnée, une solubilité dans l'eau beaucoup plus faible que celle que l'on peut atteindre avec tout autre composé. De même, c'est la combinaison d'une capacité de dissolution des gaz inégale et d'une extrême inertie biologique qui crée le potentiel d'un transporteur d'oxygène injectable. C'est d'ailleurs, contrairement à ce qui se passe pour la plupart des substances médicamenteuses, l'inertie chimique et biologique inégale des FC qui est la base commune à l'essentiel de leur potentiel d'applications biomédicales. Cette inertie

est illustrée par le fait qu'il est tout à fait possible de boire un FC par litres, ou de remplir les poumons d'un patient d'un FC liquide, sans qu'il en résulte d'effets secondaires notables. Plus rigides et plus volumineuses que les chaînes alkyles analogues, dotées d'une extrême hydrophobie, jointe à une liphobie prononcée, les chaînes perfluorées tendent à se ségréger et à s'auto-assembler (grâce à un effet hydrophobe augmenté d'un effet lipophobe) en films, membranes, vésicules et autres édifices supramoléculaires stables et généralement nanocompartimentés [2-3].

Parmi les propriétés des FC qui participent à leur potentiel biomédical, citons encore les pressions de vapeur bien plus élevées que celles des analogues non fluorés de masse moléculaire similaire, les tensions superficielles les plus faibles que l'on sache atteindre, des compressibilités et des coefficients d'étalement élevés, des indices de réfraction et des susceptibilités magnétiques proches de ceux de l'eau, une densité pratiquement double de celle de l'eau, l'absence de protons et la disponibilité d'une sonde ^{19}F abondante et sensible pour la RMN. Les alcanes semi-fluorés pourraient jouer un rôle particulier comme composants de systèmes fluorés pour le biomédical dans la mesure où leur inertie biologique et leur mécanisme d'excrétion semblent s'apparenter à ceux des FC, alors que leur caractère amphiphile leur donne une capacité marquée à s'auto-associer et à participer ainsi à l'élaboration de systèmes supramoléculaires.

Un diagnostic plus sûr

Des microbulles élastiques injectables, stabilisées par un gaz fluoré, ont été développées pour servir d'agent de contraste pour le diagnostic par ultrasons. Ces microbulles agissent comme réflecteurs et résonateurs lorsqu'elles sont soumises à un champ d'ondes ultrasonores. En l'absence de FC, des microbulles d'air injectées dans le sang se dissolvent très rapidement sous l'action conjointe de la pression artérielle et de la pression de Laplace, trop rapidement pour permettre un examen radiologique efficace. L'introduction du FC, qui est beaucoup moins soluble dans l'eau que les gaz respiratoires, stabilise les microbulles osmotiquement et prolonge significativement leur persistance intravasculaire (*figure 1*) [4]. De plus, les microbulles interagissent avec les ondes ultrasonores incidentes et génèrent des harmoniques. La manipulation des ondes incidentes et le filtrage de la fréquence d'émission permettent de retenir les seuls harmoniques et de dégager ainsi une image spécifique des microbulles et, par conséquent, des tissus qui en contiennent, c'est-à-dire principalement les cavités cardiaques, les vaisseaux et capillaires sanguins. Il en résulte une amplification considérable du contraste entre tissus sains et pathologiques. L'utilisation de telles microbulles en échocardiographie permet de diagnostiquer des anomalies cardiaques structurales ou fonctionnelles. La destruction contrôlée des microbulles par une impulsion ultrasonore de forte intensité permet de visualiser et quantifier la perfusion des organes en suivant la réapparition de bulles nouvelles apportées par le flux sanguin.

Dans ce domaine, les recherches s'orientent maintenant vers l'ingénierie de microbulles fluorées dont la persistance intravasculaire est accrue, ainsi que de microbulles ciblées, capables de reconnaître la signature moléculaire (plutôt que les signes anatomiques) d'une pathologie ; on parle alors d'imagerie moléculaire [5-6]. Pour cela, des anticorps et autres ligands, susceptibles de reconnaître des antigènes exprimés à la surface de cellules-cibles malades, sont fixés à la surface des microbulles (*figure 2*). On peut ainsi localiser précisément et spécifiquement un caillot sanguin, une plaque d'athérome (« cholestérol »), une zone d'inflammation ou une région d'angiogenèse liée au développement d'une tumeur. D'autres microbulles fluorées sont destinées à servir de vecteurs de médicaments ou de gènes. Ces microbulles peuvent également être ciblées et le relargage de la charge médicamenteuse dans les tissus à traiter peut être déclenché par une impulsion ultrasonore. L'association bulles/ultrasons peut aussi servir d'outil thérapeutique : elle permet, par exemple, de disloquer des caillots sanguins, en présence ou non d'un agent thrombolytique. Enfin, l'emploi de microbulles d'oxygène est envisagé pour l'oxygénation de tissus et organes menacés d'ischémie. La découverte récente d'un effet synergique stabilisant entre un amphiphile fluoré composant la paroi de la microbulle et le gaz fluoré interne (*figure 3*), et la possibilité d'une maîtrise accrue des caractéristiques des bulles, devraient faciliter ces projets [7].

Toujours dans le domaine du diagnostic, des émulsions de FC ciblées permettent aussi l'imagerie de diverses pathologies grâce à leur signature moléculaire spécifique (*figure 2*) [6]. La fixation, grâce par exemple à des intégrines spécifiques de gouttelettes sur la surface d'un organe ou d'un tissu, induit en effet une amplification remarquable de la réflexion des ultrasons. Alors que le contraste causé par des gouttelettes de FC isolées est faible, une fine couche de gouttelettes contiguës se comporte comme un film de FC continu et crée une interface réfléchive efficace. L'incorporation de matériel paramagnétique, tel qu'un complexe de gadolinium, permet aussi d'exploiter le phénomène en imagerie de résonance magnétique (IRM). Citons encore les recherches qui utilisent, en IRM, la présence du noyau ^{19}F ou l'exclusion du proton. On peut ainsi localiser et suivre l'absorption puis l'élimination d'un FC *in vivo*. On peut également dresser la carte et suivre les variations de l'oxygénation tissulaire, ou détecter des tissus tumoraux très vascularisés, grâce à la pertur-

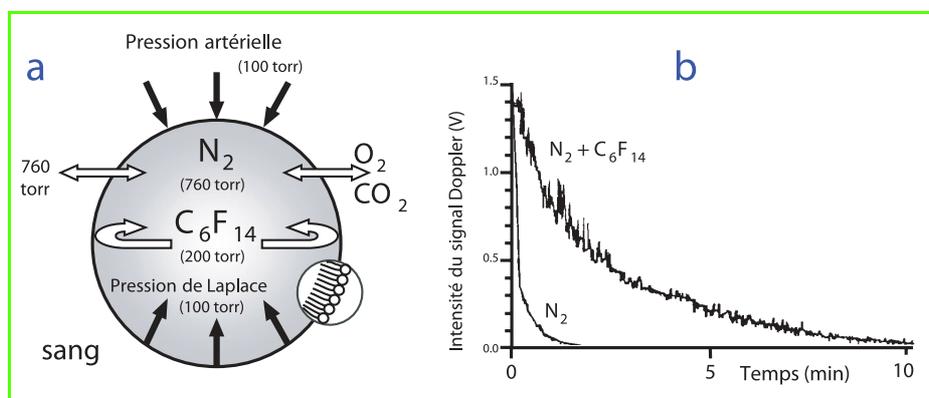


Figure 1 - a) Le concept de stabilisation osmotique des microbulles par un fluorocarbure : la pression partielle du FC contrebalance l'action combinée de la pression de Laplace et de la pression sanguine. Les gaz du sang, solubles dans l'eau, diffusent librement à travers la paroi de la bulle ; b) Décroissance comparée du signal ultrasonore (signal Doppler) chez le lapin, en fonction du temps, de microbulles contenant ou non du perfluorohexane.

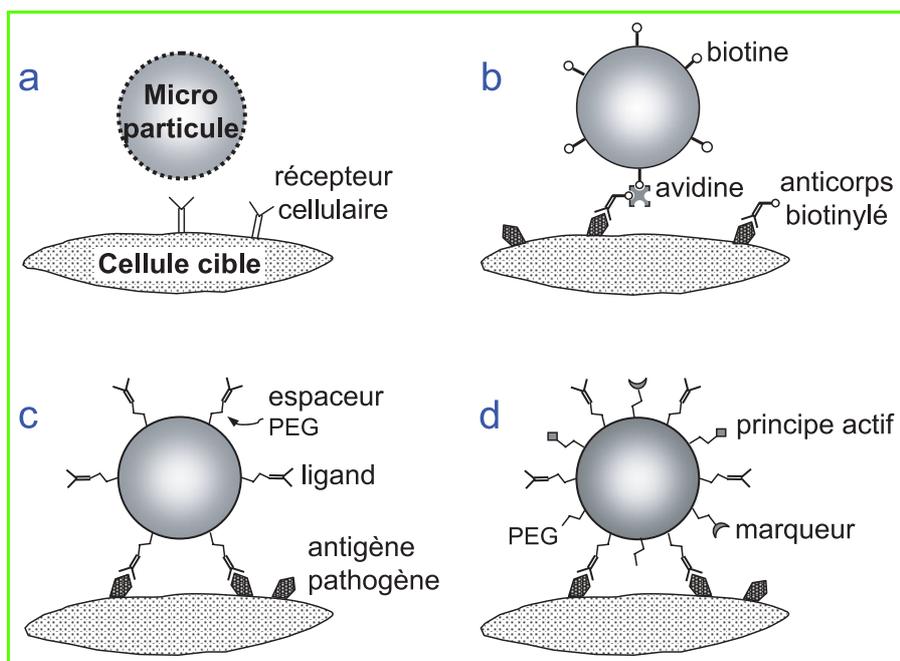


Figure 2 - Représentation schématique de diverses stratégies de ciblage de microbulles ou de gouttelettes d'émulsions de FC pour l'imagerie moléculaire et la délivrance du médicament. a) ciblage passif grâce à l'aptitude de certains composants membranaires (par exemple, l'albumine ou la phosphatidylsérine) à se lier à des récepteurs exprimés à la surface de la cellule cible ; b) liaison, grâce à des interactions biotine/avidine, à des anticorps ou autres ligands capables de reconnaître des antigènes spécifiques d'une pathologie ; c) liaison covalente de tels ligands, généralement *via* un espaceur poly(éthylène glycol), à un composant de la paroi de la particule ; d) fixation simultanée sur une particule ciblée d'éléments induisant une furtivité, de principes actifs et marqueurs (par exemple, un chélate de Gd^{3+} pour l'IRM (adapté de [16])).

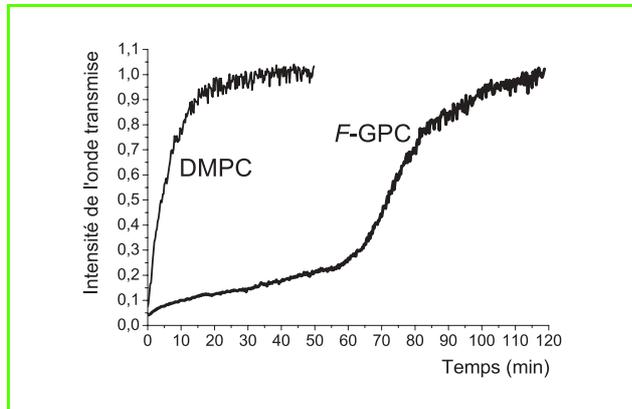


Figure 3 - Variation de l'intensité ultrasonore transmise en fonction du temps à 25 °C pour des microbulles contenant du perfluorohexane et stabilisées a) par le dimyristoylphosphatidylcholine (DMPC) et b) par un phospholipide fluoré analogue du DMPC (F-GPC). Les demi-vies des microbulles possédant des parois de DMPC et de F-GPC sont respectivement de 5 et 70 minutes.

bation causée par le dioxygène, paramagnétique, sur la relaxation de ^{19}F . Des patches de FC commercialement disponibles permettent d'améliorer la qualité des images en IRM du proton lorsque des techniques de saturation des graisses sont employées. L'absence de protons dans un FC facilite l'examen du système digestif par IRM du proton. Enfin, certains FC opaques aux rayons X du fait d'un atome de brome ont permis d'imager le contenu de ganglions, ce qui pourrait être utile pour évaluer l'avancement d'un cancer.

Oxygéner les tissus, prévenir l'ischémie tissulaire

L'évaluation d'émulsions de FC pour la délivrance d'oxygène aux tissus se poursuit. Le fait qu'aucun « substitut du sang », qu'il soit à base de FC ou d'hémoglobine, n'ait encore atteint le marché après plusieurs décennies de recherche signifie que l'entreprise était bien plus ardue qu'il n'avait été anticipé [8-9]. Rappelons que les FC administrés dans la circulation ne sont pas métabolisés et sont excrétés avec l'air exhalé. Parmi les émulsions actuellement en cours d'évaluation clinique, il faut citer Oxygent™, une émulsion à 60 % en poids par volume de FC, principalement du bromure de perfluorooctyle, émulsifié à l'aide de phospholipides. Le choix de ce fluorocarbure, très légèrement lipophile grâce à son atome de brome terminal polarisable, est le fruit d'un compromis entre stabilité de l'émulsion et vitesse d'excrétion du FC (qui augmente et diminue, respectivement, lorsque le poids moléculaire augmente). L'addition d'un faible pourcentage de bromure de perfluorodécyle, moins soluble dans l'eau que le bromure de perfluorooctyle, a permis de ralentir la

diffusion moléculaire (mûrissement d'Ostwald). La taille des gouttelettes de FC est d'environ 160 nm après stérilisation thermique. Des essais cliniques ont eu lieu aux États-Unis, au Canada, en Europe, et maintenant en Chine. La capacité de cette émulsion de délivrer O_2 est bien établie. Son emploi en chirurgie, par exemple, a permis d'éviter ou de réduire significativement le recours à la transfusion sanguine (figure 4) [10].

Les conditions d'utilisation du produit restent cependant à préciser. Le protocole d'emploi, qui associait l'émulsion à une hémodilution normovolémique aiguë* dans le but d'économiser au maximum le sang du patient, a dû être abandonné. Une hémodilution trop poussée peut en effet se révéler dangereuse, même en présence de l'émulsion [11]. La raison d'être d'un transporteur d'oxygène « substitut du sang » a évolué. Les progrès réalisés en matière de sécurité du sang, consécutifs à l'épidémie de sida, rendent quasi impossible la comparaison du sang et de ses substituts sur ce plan. Reste la pénurie endémique de sang que connaissent certains pays, l'absence d'efficacité immédiate du sang stocké, la question de ses effets immunodépresseurs, et les situations d'urgence où l'on ne dispose pas de sang [8]. L'économie de sang humain reste une autre préoccupation. Les indications thérapeutiques des émulsions de FC tendent à se réorienter vers des usages différents de ceux du sang transfusé et des situations où l'oxygénation tissulaire ne peut pas être assurée efficacement par celui-ci. Il s'agit, par exemple, de la protection d'organes sensibles, en particulier du cerveau, pendant une opération chirurgicale, du traitement de l'ischémie cérébrale ou de la moelle épinière, de la sensibilisation de tumeurs à la radio- et la chimiothérapie, du traitement des crises d'anémie falciforme, etc. [8-9].

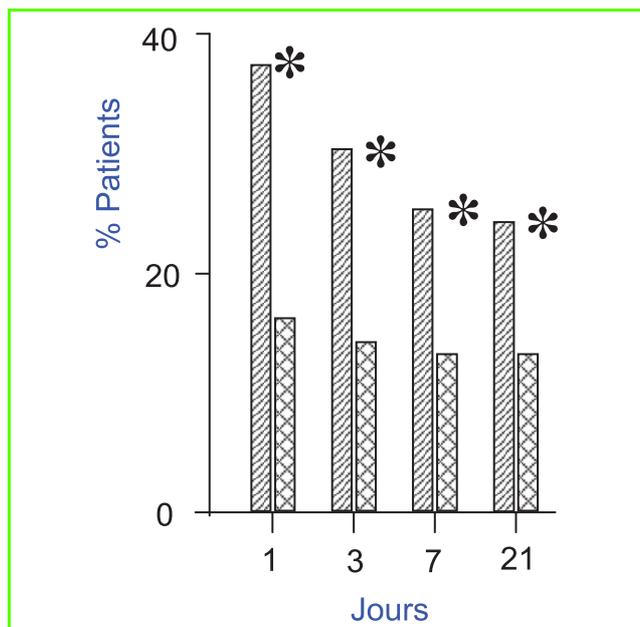


Figure 4 - Pourcentage des patients n'ayant pas nécessité de transfusion sanguine dans la population cible (perte sanguine ≥ 20 mL/kg) après 1, 3, 7 et 21 jours.

Première barre : patients traités avec Oxygent™ ; deuxième barre : groupe témoin. * $p < 0,05$ entre groupes (adapté de [10]).

FC et émulsions de FC facilitent la préservation de cellules et organes isolés destinés à la transplantation. On peut citer, par exemple, la préservation de pancréas humains à l'aide d'un système biphasique FC/milieu nutritif aqueux. Cette méthode permet d'augmenter significativement le rendement d'isolation des cellules pancréatiques responsables de la sécrétion d'insuline (les îlots de Langerhans) et de mieux préserver leur fonction [12]. Des émulsions de fluorocarbures ont également permis la formation de pseudo-îlots, susceptibles de produire de l'insuline, à partir de cellules β adhérentes qui, normalement, ne produisent pas d'insuline.

Parallèlement, de nouvelles émulsions, très stables et plus fines, ont été obtenues ; elles combinent phospholipides et alcanes semi-fluorés dans le film interfacial. D'autres travaux visent à rendre les gouttelettes moins « visibles » par le système réticuloendothélial chargé de les éliminer du flux sanguin. Enfin, de nouvelles formulations, utilisant des microbulles d'oxygène osmotiquement stabilisées par un FC et/ou des surfactants fluorés, sont à l'étude. Les premières évaluations chez l'animal de ce nouveau type de transporteur d'oxygène sont prometteuses [9].

Délivrer le médicament : la voie pulmonaire

Des matériaux fluorés peuvent participer à la vectorisation de principes actifs, qui tient une part grandissante dans le développement d'un médicament. De nombreux systèmes dispersés organisés fluorés ont été conçus dans ce but, tels qu'émulsions et microémulsions, directes ou inverses (eau-dans-FC), émulsions multiples et émulsions-gels. Citons également les vésicules, tubules et autres systèmes auto-assemblés stables, compartimentés et à perméabilité réduite, susceptibles de contenir, protéger et cibler une substance active. L'emploi d'émulsions de FC ciblées et de microbulles ciblées, stabilisées par des FC et chargées par exemple d'agents anticancéreux, est actuellement très étudié.

Certaines des caractéristiques des FC, dont l'inertie, la fluidité, les faibles tensions de surface et les coefficients d'étalement parfois positifs, ont inspiré de nombreux travaux sur la ventilation liquide et les applications impliquant la voie pulmonaire [13-14]. Des effets anti-inflammatoires notables, liés à la neutralisation d'espèces réactives de l'oxygène et de cytokines pro-inflammatoires, ont été observés lors de l'administration intrapulmonaire de FC liquides ou gazeux. La voie pulmonaire pourrait aussi permettre de refroidir rapidement l'organisme et de protéger ainsi le cerveau après un infarctus, une attaque cérébrale ou pendant une opération cardiovasculaire ou neurochirurgicale.

Cette voie, du fait de l'énorme surface de contact qu'offrent les alvéoles, est également propice à la délivrance du médicament. Une émulsion inverse, chargée en principe actif, peut par exemple être délivrée à l'aide d'un inhalateur-doseur pressurisé. On peut ainsi envisager l'administration d'agents vasodilatateurs, d'antibiotiques, d'anti-oxydants et de matériel génétique.

La découverte récente d'un effet fluidifiant des FC gazeux sur un film de dipalmitoylphosphatidylcholine (DPPC) ouvre des perspectives de développement de nouveaux surfactants pulmonaires, susceptibles de fournir un traitement du syndrome de détresse respiratoire. Ce syndrome frappe en particulier les nouveaux-nés prématurés, déficients en surfactant pulmonaire. Le DPPC est le composant majeur du surfactant pulmonaire natif, mais en l'absence des protéines qui l'accompagnent normalement, il tend à former des films semi-cristallins lors de l'expiration, films qui ne se ré-étaient pas facilement à la surface des alvéoles pulmonaires lors de l'inspiration. Le FC, en empêchant la formation de la phase semi-cristalline du phospholipide (figure 5), ou en la dissolvant si elle est déjà formée, pallie cette déficience [15].

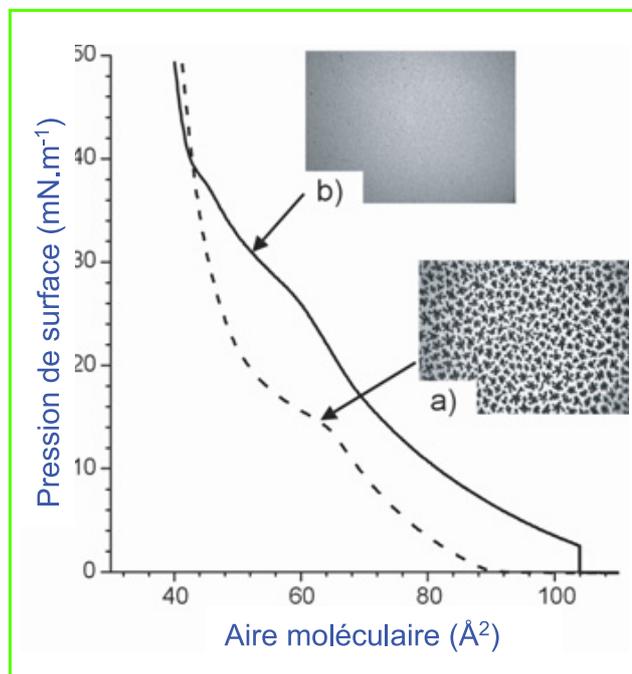


Figure 5 - Isotherme de compression d'une monocouche de dipalmitoylphosphatidylcholine (DPPC) sous azote (ligne en pointillés).

Les domaines semi-cristallins (a) sont visibles à partir de $10 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Au contraire, la monocouche reste fluide jusqu'à $40 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ (absence de domaines semi-cristallins (b), lorsque l'azote est saturé en bromure de perfluorooctyle (ligne continue).

Autres matériaux fluorés, autres applications

Divers FC liquides ou gazeux sont utilisés en ophtalmologie comme tamponnade (destinée à maintenir la rétine en place), en particulier pour le traitement des détachements de la rétine, et comme liquides de substitution, permettant ainsi des biopsies importantes du corps vitré. Des lentilles de contact faites de polymères fluorés, ce qui augmente leur perméabilité aux gaz, sont à l'étude.

L'emploi de gels de fluorocarbures pour des applications topiques ou la protection de l'épiderme contre des milieux agressifs ou toxiques est prometteur.

D'autres matériaux hautement fluorés sont utilisés en chirurgie reconstructrice. Du poly(tétrafluoroéthylène) (PTFE, Téflon) ayant subi des traitements particuliers est largement utilisé pour la fabrication de cathéters, de prothèses vasculaires, de sièges de valves cardiaques, ainsi qu'en chirurgie plastique faciale.

Une préoccupation constante de ces recherches est d'établir et comprendre l'impact des chaînes fluorées sur la formation, la structure, la dynamique, les caractéristiques et les propriétés des assemblages que forment les composants hautement fluorés, afin de mieux pouvoir maîtriser ces caractéristiques et les propriétés qui en découlent.

De nombreuses pistes restent à explorer. Il s'agit de préciser, comprendre et apprendre à utiliser les nombreux phénomènes observés chemin faisant, et qui résultent des attributs spécifiques et uniques des composés hautement fluorés. D'autres découvertes viendront nécessairement enrichir nos connaissances et l'arsenal de nos moyens de lutte pour une meilleure santé.

Note et références

*L'hémodilution normovolémique aiguë consiste en un retrait de sang peu avant une opération chirurgicale et son remplacement simultanément par une solution saline ou colloïdale.

- [1] Krafft M.P., Riess J.G., Highly fluorinated amphiphiles and colloidal systems, and their applications in the biomedical field. A contribution, *Biochimie*, **1998**, *80*, p. 489.
- [2] Riess J.G., Fluorous micro- and nanophases with a biomedical perspective, *Tetrahedron*, **2002**, *58*, p. 4113.
- [3] Fluorinated colloids and interfaces, M.P. Krafft (ed.), *Curr. Opin. Colloid Interf. Sci.*, **2003**, *8*, p. 213.
- [4] Schutt E.S., Klein D.H., Mattrey R.M., Riess J.G., Injectable microbubbles as contrast agents for diagnostic ultrasound imaging: the key role of perfluorochemicals, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, p. 3218.
- [5] Riess J.G., Fluorocarbon-based injectable gaseous microbubbles for diagnosis and therapy, *Curr. Opin. Colloid Interf. Sci.*, **2003**, *8*, p. 259.
- [6] Cyrus T., Winter P.M., Caruthers S.D., Wickline S.A., Lanza G.M.,

Magnetic resonance nanoparticles for cardiovascular molecular imaging and therapy, *Future Drugs - Expert Rev. Cardiovasc. Ther.*, **2005**, *3*, p. 705.

- [7] Gerber F., Krafft M.P., Waton G., Vandamme T.F., Microbubbles with exceptionally long life. Synergy between shell and internal phase components, *New J. Chem.*, **2006**, *30*, p. 524.
- [8] Riess J.G., Injectable oxygen carriers (blood substitutes). Raison d'être, chemistry, and some physiology, *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, p. 2797.
- [9] Riess J.G., Krafft M.P., Fluorocarbon emulsions as *in vivo* oxygen delivery systems: background and chemistry, *Blood Substitutes*, R.M. Winslow (ed.), Elsevier, Amsterdam, **2006**, p. 259.
- [10] Spahn D.R., Waschke K.F., Standl T., Motsch J., Van Huynegem L., Welte M., Gombotz H., Coriat P., Verkh L., Faithfull S., Keipert P., Use of perflubron emulsion to decrease allogeneic blood transfusion in high-blood-loss non-cardiac surgery: results of a European phase 3 study, *Anesthesiology*, **2002**, *97*, p. 1338.
- [11] Keipert P.E., Oxygent™, a perfluorochemical-based oxygen therapeutic for surgical patients, *Blood Substitutes*, R.M. Winslow (ed.), Elsevier, Amsterdam, **2006**, p. 312.
- [12] Matsumoto S., Kuroda Y., Perfluorocarbon for organ preservation before transplantation, *Transplantation*, **2002**, *74*, p. 1804.
- [13] Riess J.G., Fluorous materials for biomedical uses, *Handbook of Fluorous Chemistry*, J.A. Gladysz, D.P. Curran, I. Horváth (eds), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, p. 521.
- [14] Wolfson M.R., Shaffer T.H., Pulmonary applications of perfluorochemical liquids: ventilation and beyond, *Paediatric Resp. Rev.*, **2005**, *6*, p. 117.
- [15] Gerber F., Krafft M.P., Vandamme T.F., Goldmann M., Fontaine P., Preventing crystallization of phospholipids in monolayers: a new approach to lung surfactant therapy, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *118*, p. 2749.
- [16] Lanza G.M., Wickline S.A., Targeted ultrasonic contrast agents for molecular imaging and therapy, *Progr. Cardiovasc. Dis.*, **2001**, *44*, p. 13.



M.P. Krafft

Marie Pierre Krafft

est directrice de recherche CNRS à l'Institut Charles Sadron à Strasbourg*. Elle anime l'équipe « Systèmes organisés fluorés à finalités thérapeutiques (SOFFT) ».



J.G. Riess

Jean G. Riess

est conseiller scientifique et consultant au MRI Institute (États-Unis)**.

* SOFFT, Institut Charles Sadron, UPR 22, 6 rue Boussingault, 67000 Strasbourg.

Courriel : krafft@ics.u-strasbg.fr

** MRI Institute, University of California, 410 Dickinson St, San Diego, CA 92103, États-Unis.

Courriel : jriess@allp.com

**L'Actualité Chimique vous invite
à visiter son site web**

**Retrouvez la revue dès maintenant
sur <http://www.lactualitechimique.org>**

Découvrez les sciences chimiques à l'interface des sciences de la vie et de la physique.

Consultez les brèves et archives en ligne.

Les molécules marquées au fluor-18

Synthèse et application en imagerie médicale

Frédéric Dollé, Cécile Perrio, Louisa Barré, Marie-Claire Lasne et Didier Le Bars

Résumé

La tomographie par émission de positons (TEP) est l'une des techniques d'imagerie médicale les plus performantes disponibles actuellement. Son développement est lié à celui de molécules marquées par un atome émetteur de positons (β^+). Parmi ceux-ci, le fluor-18, produit à l'aide d'un cyclotron, est un radionucléide de choix en raison de sa durée de vie relativement longue (109,8 min) et de l'énergie relativement faible du positon émis. Sous forme électrophile ($[^{18}\text{F}]\text{F}_2$ ou réactifs dérivés), le fluor-18 substitue généralement un hydrogène ou un métal porté par un carbone vinylique ou aromatique. La présence de l'isotope stable (fluor-19) dans les radiotraceurs synthétisés limite leur utilisation en imagerie médicale. La forme nucléophile (monofluorure alcalin, le plus souvent $\text{K}[^{18}\text{F}]\text{F}$), obtenue par irradiation d'eau enrichie, est très utilisée, essentiellement dans des réactions de substitutions aliphatiques ou (hétéro)aromatiques, pour la synthèse de radiotraceurs à haute activité spécifique. Plusieurs exemples de ces traceurs radiofluorés utilisés en TEP sont présentés, ainsi que quelques unes de leurs applications *in vivo* chez l'Homme.

Mots-clés

Fluor-18, radiotraceur, positon, radiosynthèse, imagerie médicale, tomographie.

Abstract

Fluorine-18-labelled molecules: synthesis and application in medical imaging

Positron emission tomography (PET) is one of the more powerful available techniques for medical imaging. It relies on the use of molecules labelled with a positron emitter (β^+). Among those emitters, fluorine-18, available from a cyclotron, is a radionuclide of choice because of its relatively long-half-life (109.8 min) and the relatively low energy of the emitted-positron. The electrophilic form of fluorine-18 ($[^{18}\text{F}]\text{F}_2$ or reagents derived from $[^{18}\text{F}]\text{F}_2$) is mainly used for hydrogen or metal substitutions on aromatic or vinylic carbons. The presence of the stable isotope (fluorine-19) in the radiotracers limits their use in medical imaging. The nucleophilic form of fluorine-18 (alkaline monofluoride, $\text{K}[^{18}\text{F}]\text{F}$, the most used), obtained from irradiation of enriched water, is widely used in aliphatic and (hetero)aromatic substitutions for the synthesis of radiotracers with high specific radioactivity. Some examples of radiofluorinated tracers used in PET are presented, as well as some of their *in vivo* applications in human.

Keywords

Fluorine-18, radiotracer, positron, radiosynthesis, medical imaging, tomography.

Le fluor-18 est actuellement le radio-isotope émetteur de positons* de choix pour le développement de radiopharmaceutiques* pour l'imagerie par tomographie par émission de positons (TEP), et le fort accroissement de l'utilisation du 2- $[^{18}\text{F}]\text{fluoro-2-désoxy-D-glucose}$ ($[^{18}\text{F}]\text{FDG}$) en oncologie clinique en est l'une des meilleures illustrations. La TEP est une technique d'imagerie fonctionnelle non invasive à haute résolution et sensibilité qui permet de quantifier des processus biologiques et pharmacologiques spécifiques chez l'Homme. Elle constitue la technologie d'imagerie la plus avancée disponible actuellement pour étudier *in vivo* des interactions moléculaires, et représente la méthode de choix pour déterminer la distribution, la pharmacocinétique et la pharmacodynamique d'un composé. Son développement est directement lié à la possibilité de disposer d'une structure moléculaire appropriée, marquée avec un atome émetteur de positon comme le fluor-18 (un radiotraceur).

Au cours de la dernière décennie, un nombre important d'articles a été publié concernant l'utilisation du fluor-18 pour la synthèse de nouveaux radiotraceurs et leurs études *in vivo*, en particulier chez

l'Homme. Les raisons d'un tel intérêt pour le fluor-18 sont liées aux propriétés physiques et nucléaires de ce radio-isotope (tableau I). Sa période (d'environ deux heures) et sa décroissance principalement en positon (97 %) de faible énergie (635 keV maximum) et de court parcours* linéaire moyen dans les tissus (2,3 mm) sont particulièrement avantageuses en terme de résolution et de dosimétrie. Le fluor-18 peut être produit de façon fiable et routinière à l'échelle de plusieurs curies* (plusieurs GBq*), et grâce à sa période suffisamment longue, un radiopharmaceutique marqué au fluor-18 peut être utilisé dans des services de médecine nucléaire situés en dehors de son site de production.

Tableau I - Propriétés des atomes émetteurs de positons usuels.

Isotope	Demi-vie ($t_{1/2}$)	Radioactivité spécifique (GBq/mol)	Émission β^+ (%)	Énergie cinétique maximale du β^+ (keV)	Parcours moyen dans l'eau (mm)
^{15}O	2,07 min	$3,4 \cdot 10^{12}$	99,9	1723	8,20
^{13}N	9,96 min	$6,9 \cdot 10^{11}$	100,0	1190	5,39
^{11}C	20,4 min	$3,4 \cdot 10^{11}$	99,8	961	4,11
^{18}F	109,8 min	$6,3 \cdot 10^{10}$	96,9	635	2,39

Le fluor-18 a été utilisé pour le marquage de nombreuses molécules d'intérêt biologique relativement simples ou complexes [1-2], incluant des macromolécules de haut poids moléculaire telles que des peptides, protéines ou oligonucléotides [3-5]. La chimie du fluor-18 présente toutefois plusieurs difficultés. Tout d'abord, le marquage isotopique est théoriquement limité à des molécules possédant déjà dans leur structure un atome de fluor (seule près d'une molécule d'intérêt thérapeutique sur trois en possède un). Il est alors possible de substituer, par un fluor, l'un des atomes d'une molécule non fluorée initialement, bonne candidate à des études par TEP. Dans ce cas, les propriétés biologiques de cette nouvelle molécule devront être vérifiées, l'introduction de cet atome de fluor entraînant très souvent des modifications des propriétés physiques et, par conséquent, biologiques de la molécule initiale. Ensuite, les radiosynthèses sont soumises aux contraintes liées à la radioactivité (radioprotection), à la demi-vie* courte du radio-isotope (« chimie rapide ») et, parfois, à la nécessité d'obtenir le radiopharmaceutique avec une haute radioactivité spécifique* (« chimie à l'état de traces »). L'ensemble de la synthèse, incluant la purification finale (le plus souvent par chromatographie liquide haute performance) et la formulation du radiopharmaceutique (pour une administration majoritairement par voie intraveineuse), doit être réalisé dans les délais les plus courts, nécessitant l'incorporation du radio-isotope le plus tardivement possible dans le schéma réactionnel. Même si certaines approches multi-étapes ont été décrites, la plupart des radiosynthèses de radiotraceurs ayant fait l'objet d'études *in vivo* chez l'Homme n'impliquent pas plus de deux étapes, dont la primordiale est celle de radiofluoruration. Grâce au développement de modules de synthèse totalement automatisés, ces radiosynthèses ont été optimisées en terme de temps de réalisation.

D'un point de vue chimique, les méthodes d'introduction d'un atome de fluor-18 dans une structure chimique font appel à des réactions de fluoruration soit électrophiles à partir du fluor moléculaire $[^{18}\text{F}]\text{F}_2$, soit nucléophiles à partir de l'ion fluorure $[^{18}\text{F}]\text{F}^-$ [1-2]. Ces méthodes de radiofluoruration sont discutées ci-après et illustrées par la radiosynthèse d'un ou plusieurs radiopharmaceutiques(s) validés *in vivo* ou en cours de validation.

Synthèse de molécules marquées au fluor-18

Radiosynthèses utilisant le fluor-18 électrophile

Le fluor-18 « électrophile » est produit par irradiation de gaz néon enrichi en F_2 (2 %) selon la réaction nucléaire $[^{20}\text{Ne}(d,\alpha)^{18}\text{F}]$, et est obtenu sous forme de $[^{18}\text{F}]\text{F}_2$ gazeux. Il est le plus souvent utilisé tel quel (réactif alors faiblement régiosélectif) ou transformé en acétyl $[^{18}\text{F}]$ hypofluorite ($\text{CH}_3\text{COO}[^{18}\text{F}]\text{F}$) moins réactif [1-2]. L'addition de gaz F_2 non marqué (entraîneur*) étant nécessaire lors de la production du radio-isotope, tous ces réactifs et *a fortiori* les produits de fluoruration sont obtenus avec une faible radioactivité spécifique (< 750 MBq/ μmol ou 20 mCi/ μmol). En conséquence, ces réactifs ne sont utilisés que pour la radiosynthèse de composés ne nécessitant pas une haute radioactivité spécifique, et ne présentant pas de toxicité aux doses injectées.

Les radiofluorations électrophiles exigent des structures électroniquement enrichies et correspondent le plus souvent à des fluorations de dérivés vinyliques ou aromatiques, ainsi qu'à des fluorodémétallations *via* des dérivés stannylés (cf. par exemple [6]). Les rendements radiochimiques* maximum sont limités à 50 % (dans le difluor $[^{18}\text{F}]\text{F}_2$, un seul des deux atomes de fluor est marqué et est incorporé dans le réactif ou le produit). La radiofluoration électrophile, délicate à mettre en œuvre, a été la première méthode utilisée pour préparer le 2- $[^{18}\text{F}]$ fluoro-2-désoxy-D-glucose ou $[^{18}\text{F}]\text{FDG}$. Elle reste actuellement la méthode de choix pour la préparation de la $[^{18}\text{F}]$ fluoro-L-DOPA (figure 1) [6-7].

Radiosynthèses utilisant le fluor-18 nucléophile

Le fluor-18 « nucléophile » est produit le plus souvent par irradiation d'une cible d'eau enrichie en oxygène-18 (> 95 %) selon la réaction nucléaire $[^{18}\text{O}(n,p)^{18}\text{F}]$. Il est obtenu sous forme d'anion fluorure $[^{18}\text{F}]\text{F}^-$ en solution aqueuse avec une radioactivité spécifique élevée (> 185 GBq/ μmol). L'anion fluorure-18 ainsi obtenu, et dont le contre-cation est contrôlé par addition de carbonate de potassium, est transformé en

Glossaire

Les mots indexés dans le glossaire sont repérés par un * lors de leur première citation dans le texte.

Becquerel (Bq) : correspond à une désintégration par seconde (dps). C'est l'unité de radioactivité du Système International (SI).

Curie : 1 Ci est égal au nombre de désintégrations par seconde (dps) pour 1 g de radium (1 Ci = $3,70 \cdot 10^{10}$ Bq).

Demi-vie ou période d'un radionucléide ($t_{1/2}$) : temps pour lequel la moitié des atomes initiaux disparaissent. La désintégration suit une cinétique du 1^{er} ordre. $t_{1/2} = \text{Ln}2/\lambda = 0,693/\lambda$ (où λ représente la constante de désintégration du radionucléide).

Entraîneur (en anglais : « carrier ») : isotope stable ajouté volontairement ou non au milieu réactionnel.

Libre parcours moyen : distance moyenne parcourue par le positon lors de la désintégration du radionucléide.

Positron (en anglais : « positron ») : nom donné à l'anti-électron, ou électron positif.

Radioactivité spécifique (RAS) : nombre de désintégrations par unité de temps (en Ci ou en Bq) et par mole d'un composé marqué donné. La radioactivité spécifique maximale est atteinte lorsque le radionucléide est pur. La RAS est liée à la période du radionu-

cléide. Pour une mole du radionucléide considéré, elle est égale à N fois $\text{Ln}2/t_{1/2}$ (en Bq si $t_{1/2}$ est exprimé en secondes), où N est le nombre d'Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23}$) et $t_{1/2}$ la période du radionucléide considéré.

Radiopharmaceutique : abrégé de « médicament radiopharmaceutique » désignant tout médicament qui contient un ou plusieurs isotopes radioactifs (radionucléides) incorporés à des fins médicales.

Rendement radiochimique : pour une réaction de marquage, fraction, exprimée en pourcent, de l'activité d'un radionucléide déterminé présent à l'origine de la réaction chimique et incorporée au final dans la molécule marquée. Le rendement radiochimique peut être corrigé de la décroissance de ce radionucléide pendant le temps de marquage ou non (dans ce cas, il est précisé : rendement radiochimique en fin de synthèse).

Tomographie (du grec *tomé* : coupe, et ainsi : représentation en coupes) : technique radiologique qui consiste à reconstruire le volume d'un objet (le corps humain dans le cas de l'imagerie médicale) à partir d'une série de mesures déportées à l'extérieur de l'objet.

espèce nucléophile par élimination de l'eau. Un cryptand (Kryptofix-222) est souvent ajouté afin de renforcer la nucléophilie du fluorure « nu » [8]. L'étape de dessiccation peut être évitée en utilisant un liquide ionique comme milieu réactionnel de fluoration [9]. Les substitutions nucléophiles sont réalisées dans un solvant polaire aprotique (DMSO ou acétonitrile le plus souvent), sous chauffage conventionnel à des températures de 120 à 150 °C ou sous activation micro-ondes (100 W) pendant un temps court (1-2 min). Les rendements radiochimiques sont très dépendants des substrats de départ [1-2].

La plupart des radiopharmaceutiques marqués au fluor-18 ont été synthétisés par substitution nucléophile en série aliphatique et série *homoaromatique*. En série aliphatique, la réaction de substitution est habituellement réalisée à partir de dérivés halogénés ou de sulfonates (mésylate, tosylate, nosylate ou triflate). La radiosynthèse du [¹⁸F]FDG constitue l'exemple le plus connu [8]. Le [¹⁸F]fluoromisonidazole ([¹⁸F]FMISO) [10] et la [¹⁸F]fluorothymidine ([¹⁸F]FLT) [11-12] sont synthétisés selon cette même voie (figure 2). Les réactions de substitution en série *homoaromatique* nécessitent des noyaux aromatiques porteurs d'un substituant très électro attracteur (e.g. un groupe nitro-, cyano- ou acyl) placé en *para* (ou éventuellement en *ortho*) du groupe partant (e.g. un halogène, un nitro- ou un triméthylammonium) [13-15]. La radiosynthèse du [¹⁸F]MPPF a été choisie comme exemple représentatif de cette réaction (figure 3) [13]. Les substitutions nucléophiles aromatiques avec l'anion [¹⁸F]fluorure ont récemment été étendues aux structures pyridiniques [16]. Comme pour les radiofluorations nucléophiles aliphatiques, seul un bon groupe partant est en général nécessaire (un halogène, ou mieux un groupe nitro- ou triméthylammonium). La présence d'un substituant très électro attracteur, activant l'hétérocycle, n'est recommandée que dans le cas d'une fluoration en position *mé*ta. La radiosynthèse du [¹⁸F]F-A-85380 [17] illustre cette réaction (figure 4).

Les structures chimiques bioactives complexes de haut poids moléculaire, telles que les oligonucléotides, les peptides et les protéines, sont de plus en plus proposées comme radiopharmaceutiques et leurs applications semblent très prometteuses [18-20]. Le radiomarquage de ces macromolécules est le plus souvent réalisé par conjugaison d'un réactif marqué au fluor-18, avec une fonction choisie de la macromolécule. Cette stratégie présente l'avantage de permettre d'utiliser des conditions drastiques pour la préparation du réactif marqué, la conjugaison de ce dernier à la macromolécule pouvant être ensuite réalisée dans des conditions douces pour préserver son intégrité.

Plusieurs réactifs marqués au fluor-18 sont décrits dans la littérature (figure 5), comme le *N*-4-[¹⁸F]fluorobenzoate de succinimide ([¹⁸F]SFB) [21] (marquage des macromolécules de type peptidique ou protéique par couplage de la fonction

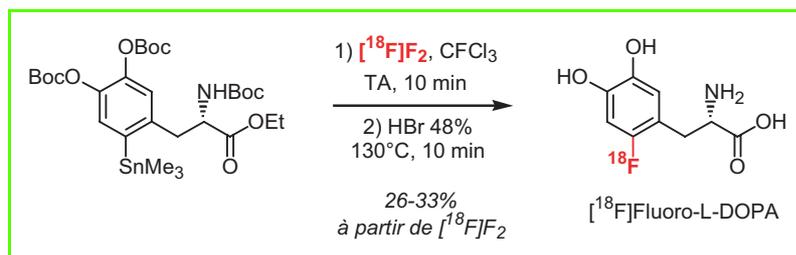


Figure 1 - Radiofluoration électrophile.

La fluoro-L-DOPA permet la mesure du stockage, de la dégradation et du turnover de la dopamine intracérébrale. La dopamine joue un rôle important dans le contrôle du mouvement (maladie de Parkinson), dans la psychose et la schizophrénie.

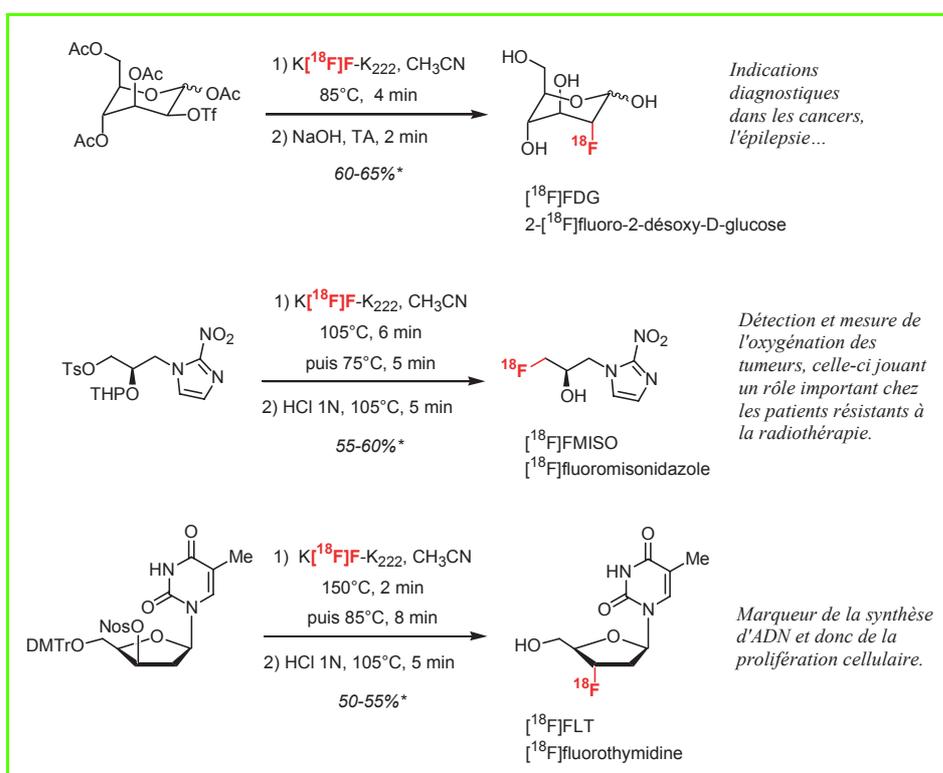


Figure 2 - Radiofluorations nucléophiles aliphatiques.

* : rendement radiochimique calculé à partir de K[¹⁸F]F et corrigé de la décroissance.

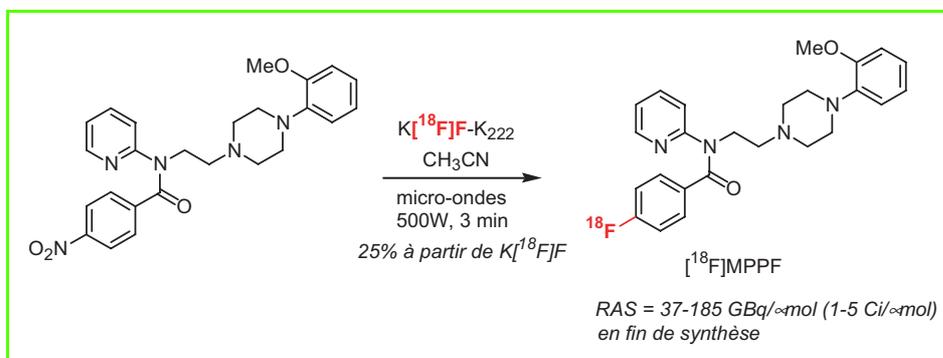


Figure 3 - Radiofluoration nucléophile *homoaromatique*.

Le MPPF est un antagoniste des récepteurs sérotoninergiques de sous-type 5-HT_{1A}. Il est utilisé pour étudier la distribution et la densité de ces récepteurs ainsi que leurs modifications en fonction des variations de sérotonine. Les récepteurs 5-HT_{1A} sont impliqués dans les pathologies neurodégénératives et psychiatriques.

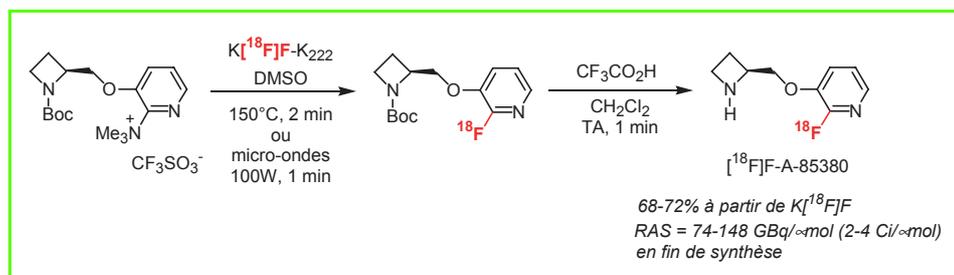


Figure 4 - Radiofluorination nucléophile hétéroaromatique.

Le F-A-85380 est un ligand destiné à l'étude des récepteurs nicotiques de sous-type $\alpha_4\beta_2$. Ces récepteurs sont impliqués dans les processus d'apprentissage et de mémoire, ceux-ci étant fortement affectés dans certaines pathologies (ex : maladie d'Alzheimer).

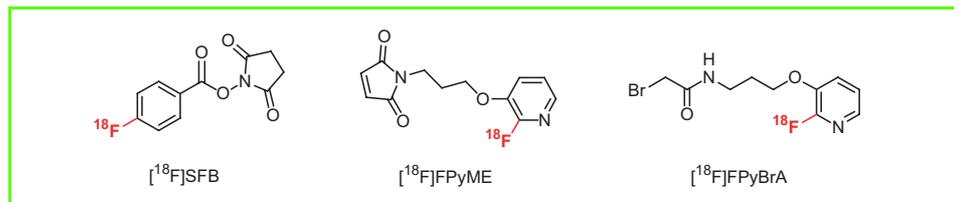


Figure 5 - Réactifs pour le marquage au fluor-18 de peptides, protéines et oligonucléotides.

amine d'un résidu aminoacide par exemple). Des réactifs, plus chimiosélectifs, ont également été préparés, comme la 1-[3-(2-[^{18}F]fluoro-pyridin-3-yloxy)-propyl]-pyrrole-2,5-dione ($[^{18}\text{F}]\text{FPyME}$) [22-23] (permettant l'alkylation d'une fonction thiol), ou le *N*-[3-(2-[^{18}F]fluoropyridin-3-yloxy)-propyl]-2-bromoacétamide ($[^{18}\text{F}]\text{FPyBrA}$) [5] (permettant l'alkylation de groupements phosphorothioates nécessaires à la radiosynthèse de structures oligonucléotidiques).

Application en imagerie médicale et/ou en biologie

Quelques caractéristiques de la tomographie par émission de positons (TEP)

Lors de sa désintégration radioactive, le fluor-18 émet un positon. Ainsi créé, le positon parcourt, dans la matière environnante, un chemin dépendant de son énergie cinétique initiale (parcours moyen). Quand sa quantité de mouvement devient quasiment nulle, l'ultime choc avec un électron produit une réaction d'annihilation où les deux particules en présence, électron et positon, disparaissent pour donner naissance à deux photons d'énergie égale (511 keV), émis à 180° l'un de l'autre. La TEP est basée sur la détection de ces deux rayonnements (figure 6). La rétroprojection de l'ensemble des lignes de coïncidence, issues des événements radioactifs, permet de reconstruire un volume 3D dont sont extraits les plans de coupe tomographiques du corps entier ou des organes étudiés (cerveau ou coeur, par exemple). Des modèles mathématiques complexes permettent ensuite de convertir les données brutes en données quantifiées, en débit, consommation de traceur, affinité et densité de récepteurs par exemple.

Le $[^{18}\text{F}]\text{FDG}$

Plus de neuf examens TEP sur dix utilisent le $[^{18}\text{F}]\text{FDG}$. Ce médicament radiopharmaceutique, le seul qui possède une AMM (Autorisation de Mise sur le Marché) en France, a été commercialisé à partir de 1998. Plusieurs laboratoires industriels de radiopharmacie sont en mesure de le délivrer tous les jours dans les services de médecine nucléaire équipés de caméra TEP. Ainsi, plusieurs dizaines de milliers d'examens utilisant le $[^{18}\text{F}]\text{FDG}$ ont été réalisés en France en 2005. Le principe d'un tel examen repose sur le fait que le $[^{18}\text{F}]\text{FDG}$ est transporté dans la cellule comme le glucose et est transformé en $[^{18}\text{F}]\text{FDG-6-phosphate}$. Toutefois, à la différence du glucose, et en raison de la présence du fluor en position 2, le $[^{18}\text{F}]\text{FDG-6-phosphate}$ n'est pas métabolisé et s'accumule dans la cellule à une vitesse proportionnelle à la captation du glucose.

La concentration intracellulaire du $[^{18}\text{F}]\text{FDG-6-phosphate}$ reflète donc directement le besoin énergétique de la cellule. L'imagerie TEP du $[^{18}\text{F}]\text{FDG}$ dans un organisme mettra en évidence toutes les zones présentant une variation du métabolisme glucidique, en particulier dans les tumeurs dont la consommation énergétique est exacerbée lors de la prolifération. Le $[^{18}\text{F}]\text{FDG}$ est aussi utilisé pour le diagnostic de cancers (poumon, intestin, voies aéro-digestives supérieures, lymphomes, mélanomes) et plus récemment, pour celui de l'épilepsie pharmacorésistante. La figure 7 présente deux images corps entier de la captation du $[^{18}\text{F}]\text{FDG}$ et met en évidence soit une tumeur isolée (a), soit une tumeur donnant lieu à des métastases (b). Cet examen permettra d'orienter le traitement du patient vers la chirurgie ou la radiothérapie couplée à une chimiothérapie.

Autres marqueurs de tumeurs

Le $[^{18}\text{F}]\text{FDG}$ n'est toutefois pas le marqueur de tumeur universel. Des acides aminés marqués qui s'incorporent dans

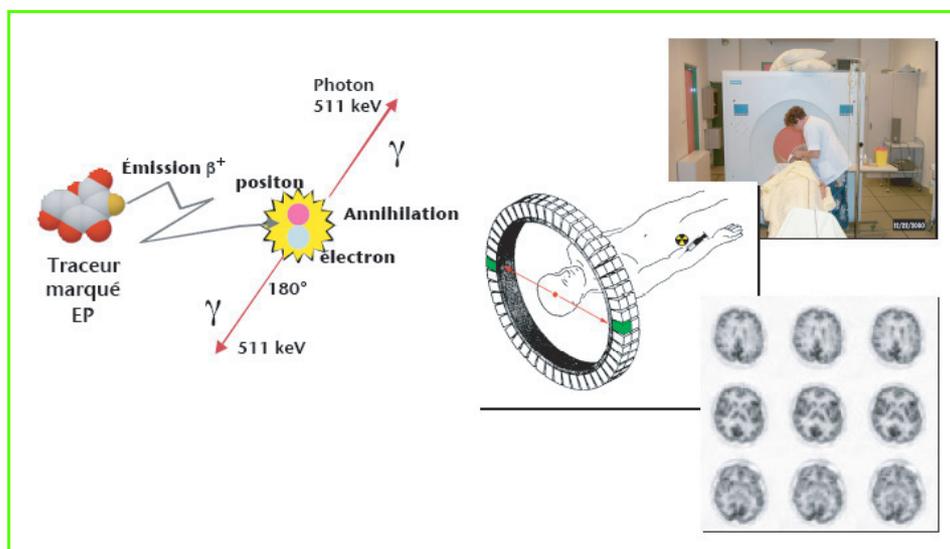


Figure 6 - Principe de la tomographie par émission de positons (TEP).

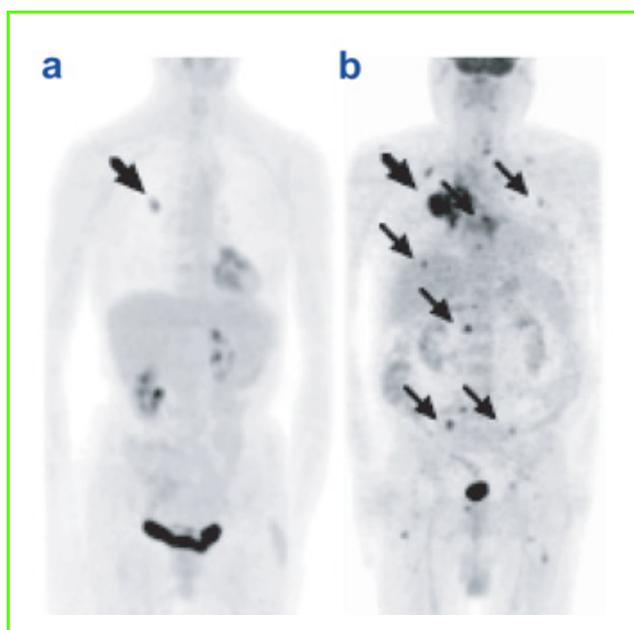


Figure 7 - Captation du $[^{18}\text{F}]\text{FDG}$ chez deux patients. L'image (a) met en évidence une tumeur isolée de petite taille et l'image (b) une tumeur plus large et ayant donné lieu à des métastases. On notera la fixation physiologique du $[^{18}\text{F}]\text{FDG}$ (cerveau, cœur, rein, foie, vessie). Crédit photo Cermep.

les protéines comme la $\text{O}-[^{18}\text{F}]\text{fluorométhyl-L-tyrosine}$ [24] (figure 8), des précurseurs de la membrane cellulaire comme la $[^{18}\text{F}]\text{fluorocholine}$ [25] (figure 8), ou des composés qui s'incorporent dans l'ADN comme la 3'-désoxy-3'- $[^{18}\text{F}]\text{fluorothymidine}$ [11] ($[^{18}\text{F}]\text{FLT}$, figure 2) peuvent lui être préférés. Ces traceurs présentent une meilleure spécificité tumorale que le $[^{18}\text{F}]\text{FDG}$, en particulier dans les tumeurs cérébrales où le rapport de captation tumeur sur tissu environnant est minoré par la consommation glucidique physiologique des neurones. Par ailleurs, le $[^{18}\text{F}]\text{FDG}$ présente de faux positifs dans certains cas (inflammation par exemple).

La $[^{18}\text{F}]\text{fluoro-L-DOPA}$

L'un des points forts de la TEP est la possibilité d'imager, *in vivo* et de manière non invasive, la pharmacologie de la neurotransmission chez l'Homme ou l'animal. La variété des traceurs marqués au fluor-18 (ou au carbone-11) que propose la radiochimie des isotopes émetteurs de positons permet d'obtenir des informations pertinentes sur l'ensemble de la neurotransmission, sous son versant pré-synaptique (inhibiteurs ou substrats d'enzymes de synthèse de neuromédiateurs), post-synaptique (traceurs marqués permettant la différenciation des sous-types de récepteurs), et recapture de la fente synaptique vers le neurone pré-synaptique.

Une illustration de la mesure de la synthèse d'un neuromédiateur est fournie par les études du système dopaminergique avec la $[^{18}\text{F}]\text{fluoro-L-DOPA}$. La L-DOPA est le substrat de l'enzyme de synthèse de la L-dopa-

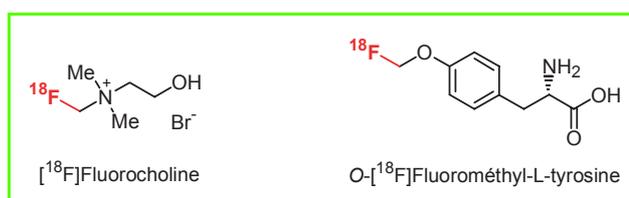


Figure 8 - Structures chimiques de la $\text{O}-[^{18}\text{F}]\text{fluorométhyl-L-tyrosine}$ et de la $[^{18}\text{F}]\text{fluorocholine}$.

mine, médiateur impliqué dans le contrôle du mouvement dans les structures centrales du cerveau (noyaux gris centraux). La $[^{18}\text{F}]\text{fluoro-L-DOPA}$ suit la même voie enzymatique et permet donc de mesurer l'activité de synthèse de la dopamine. La déficience de cette biosynthèse se traduit par des pathologies telles que la maladie de Parkinson, dont l'imagerie TEP utilisant la $[^{18}\text{F}]\text{fluoro-L-DOPA}$ met en évidence une diminution de fixation du traceur dans le striatum par suite de la diminution du nombre des cellules produisant la dopamine. L'un des traitements proposés pour cette maladie neurodégénérative est la greffe de cellules fœtales dans les noyaux gris centraux, de façon à récupérer une production satisfaisante du neuromédiateur. L'image TEP de la figure 9 montre une reprise de la synthèse de la dopamine chez le patient après greffe.

Conclusion

Malgré une chimie très dépendante du substrat et de la qualité du réactif radiofluoré, de nombreux traceurs marqués au fluor-18 sont maintenant accessibles pour des études TEP. Obtenus avec une radioactivité spécifique élevée, ils sont les seuls actuellement à permettre la visualisation et la quantification *in vivo* de récepteurs présents en très faibles quantités, particulièrement dans le cerveau. Ainsi, plusieurs systèmes de neurotransmission (sérotoninergique, dopaminergique, cholinergique) font l'objet d'études dynamiques approfondies, non réalisables par les autres techniques d'imagerie (imagerie par résonance magnétique et tomographie monophotonique par exemple). Toutefois, l'utilisation des radiotraceurs est limitée à la découverte des molécules présentant les propriétés appropriées à leur imagerie *in vivo* (affinité et sélectivité pour le récepteur, passage de barrières

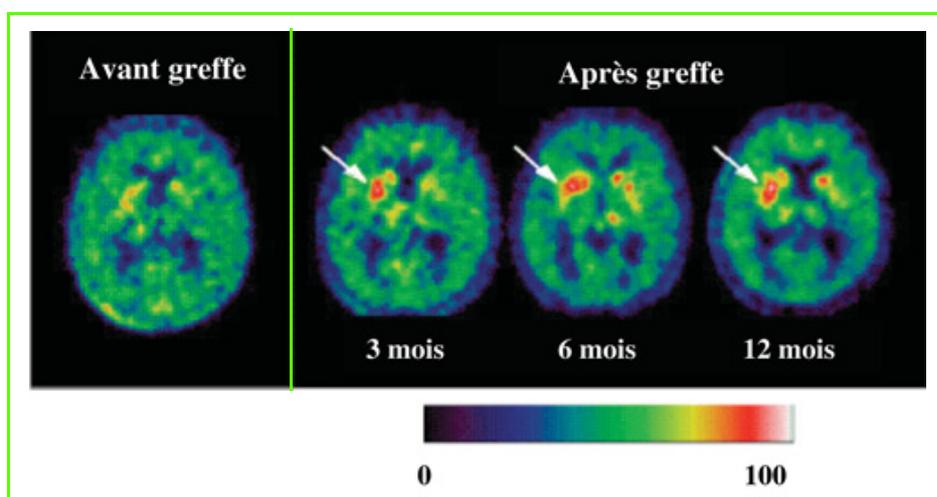


Figure 9 - Maladie de Parkinson : captation striatale* de la $[^{18}\text{F}]\text{fluoro-L-DOPA}$ avant et après la greffe de cellules fœtales chez un malade en phase avancée de la maladie. Crédit photo SHFJ-CEA. * Captation striatale : quantité du traceur fixé dans (ou capté par) le striatum (région du cerveau).

biologiques...), et à celle de réactifs fluorés sélectifs et performants avec de nombreux substrats. L'avènement de nouvelles technologies (microfluidique [26], microréacteurs [27]) et le développement de sources de fluor électrophile ayant une radioactivité spécifique élevée [28] permettent d'envisager des avancées significatives dans la chimie du fluor-18.

Remerciements

Les auteurs remercient Fabienne Gourand², Françoise Hinnen¹, Bertrand Kuhnast¹, Dirk Roeda¹ et Frank Sobrio² pour leurs efficaces contributions.

Références

- [1] Lasne M.-C., Perrio C., Rouden J., Barré L., Roeda D., Dollé F., Crouzel C., Chemistry of β^+ -emitting compounds based on fluorine-18, *Topics in Current Chemistry*, W. Krause (ed.), Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, **2002**, 222, p. 201.
- [2] Welch M.J., Redvanly C.S., *Handbook of Radiopharmaceuticals. Radiochemistry and Applications*, M.J. Welch, C.S. Redvanly (eds), Wiley Interscience, **2003**, p. 1.
- [3] Okarvi S.M., Recent progress in fluorine-18 labelled peptide radiopharmaceuticals, *Eur. J. Nucl. Med.*, **2001**, 28, p. 929.
- [4] Wilbur D.S., Radiohalogenation of proteins: an overview of radionuclides, labeling methods and reagents for conjugate labelling, *Bioconj. Chem.*, **1992**, 3, p. 433.
- [5] Kuhnast B., Lagnel-de Bruin B., Hinnen F., Tavitian B., Dollé F., Design and synthesis of a new [¹⁸F]fluoropyridine-based haloacetamide reagent for the labeling of oligonucleotides: 2-Bromo-N-[3-(2-[¹⁸F]fluoro-pyridin-3-yloxy)-propyl]-acetamide, *Bioconj. Chem.*, **2004**, 15, p. 617.
- [6] Dollé F., Demphel S., Hinnen F., Fournier D., Vaufrey F., Crouzel C., 6-[¹⁸F]Fluoro-L-DOPA by radiofluorodestannylation: a short and simple synthesis of a new labelling precursor, *J. Labelled Comp. Radiopharm.*, **1998**, 41, p. 105.
- [7] Füchtner F., Angelberger P., Kvaternik H., Hammerschmidt F., Peric Simovc B., Steinbach J., Aspects of 6-[¹⁸F]fluoro-L-DOPA preparation: precursor synthesis, preparative HPLC purification and determination of radiochemical purity, *Nucl. Med. Biol.*, **2002**, 29, p. 477.
- [8] Hamacher K., Coenen H.H., Stoecklin G., Efficient stereospecific synthesis of NCA 2-[¹⁸F]fluoro-2-deoxy-D-glucose using aminopolyether supported nucleophilic substitution, *J. Nucl. Med.*, **1986**, 27, p. 235.
- [9] Kim H.W., Jeong J.M., Lee Y.S., Chi D.Y., Chung K.H., Lee D.S., Chung J.K., Lee M.C., Rapid synthesis of [¹⁸F]FDG without an evaporation step using ionic liquid, *Appl. Radiat. Isot.*, **2004**, 61, p. 1241.
- [10] Oh S.J., Chi D.Y., Mosdzianowski C., Kim J.Y., Gil H.S., Kang S.H., Ryu J.S., Moon D.H., Fully automated synthesis of [¹⁸F]fluoromisonidazole using a conventional [¹⁸F]FDG module, *Nucl. Med. Biol.*, **2005**, 32, p. 899.
- [11] Oh S.J., Mosdzianowski C., Chi D.Y., Kim J.Y., Kang S.H., Ryu J.S., Yeo J.S., Moon D.H., Fully automated synthesis system of 3'-deoxy-3'-[¹⁸F]fluorothymidine, *Nucl. Med. Biol.*, **2004**, 31, p. 803.
- [12] Teng B., Wang S., Fu Z., Dang Y., W. Liu L., Semiautomatic synthesis of 3'-deoxy-3'-[¹⁸F]fluorothymidine using three precursors, *Appl. Radiat. Isot.*, **2006**, 64, p. 187.
- [13] Le Bars D., Lemaire C., Ginovart N., Plevenaux A., Aerts J., Brihaye C., Hassoun W., Leviel V., Mekhsian P., Weissmann D., Pujol J.F., Luxen A., Comar D., High-yield radiosynthesis and preliminary *in vivo* evaluation of p-[¹⁸F]MPPF, a fluoro analog of WAY-100635, *Nucl. Med. Biol.*, **1998**, 25, p. 343.
- [14] Sobrio F., Amokhtari M., Gourand F., Dhilly M., Dauphin F., Barré L., Radiosynthesis of [¹⁸F]Lu29-024: a potential PET ligand for brain imaging of the serotonergic 5-HT₂ receptor, *Bioorg. Med. Chem.*, **2000**, 8, p. 2511.
- [15] Katounina T., Besret L., Dhilly M., Petit-Taboué M.C., Barbelivien A., Baron J.C., Dauphin F., Barré L., Synthesis and biological investigations of [¹⁸F]MR18445, a 5-HT₃ receptor partial agonist, *Bioorg. Med. Chem.*, **1998**, 6, p. 789.
- [16] Dollé F., Fluorine-18-labelled fluoropyridines: advances in radiopharmaceutical design, *Curr. Pharm. Design*, **2005**, 11, p. 3221.
- [17] Dollé F., Dolci L., Valette H., Hinnen F., Vaufrey F., Guenther I., Fuseau C., Coulon C., Bottlaender M., Crouzel C., Synthesis and nicotinic acetylcholine receptor *in vivo* binding properties of 2-fluoro-3-(2(S)-2-azetidinylmethoxy)pyridine: a new positron emission tomography ligand for nicotinic receptors, *J. Med. Chem.*, **1999**, 42, p. 2251.
- [18] Tavitian B., Terrazzino S., Kuhnast B., Marzabal S., Stettler O., Dollé F., Deverre J.-R., Jobert A., Hinnen F., Bendriem B., Crouzel C., DiGiamberardino L., *In vivo* imaging of oligonucleotides with positron emission tomography, *Nature Medicine*, **1998**, 4, p. 2467.
- [19] Tavitian B., *In vivo* imaging with oligonucleotides for diagnosis and drug development, *Gut*, **2003**, 52, p. 40.
- [20] Tavitian B., Oligonucleotides as radiopharmaceuticals. Molecular Imaging, *E. Schering Research Foundation Workshop*, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, **2004**, 49, p. 1.
- [21] Wester H.J., Hamacher K., Stöcklin G., A comparative study of N.C.A. fluorine-18 labeling of proteins via acylation and photoactivation, *Nucl. Med. Biol.*, **1996**, 23, p. 365.
- [22] de Bruin B., Kuhnast B., Hinnen F., Yaouancq L., Amessou M., Johannes L., Samson A., Boisgard R., Tavitian B., Dollé F., 1-[3-(2-[¹⁸F]Fluoropyridin-3-yloxy)propyl]pyrrole-2,5-dione: design, synthesis and radiosynthesis of a new [¹⁸F]fluoropyridine-based maleimide reagent for the labeling of peptides and proteins, *Bioconj. Chem.*, **2005**, 16, p. 406.
- [23] Dollé F., Preparation of [¹⁸F]-labeled maleimides, their use for marking macromolecules for medical imaging, *PCT Int. Appl.*, **2004**, WO 2004/02984.
- [24] Ishiwata K., Kawamura K., Wang W.F., Furumoto S., Kubota K., Pascali C., Bogno I., Iwata R., Evaluation of O-[¹¹C]methyl-L-tyrosine and O-[¹⁸F]fluoromethyl-L-tyrosine as tumor imaging tracers by PET, *Nucl. Med. Biol.*, **2004**, 31, p. 191.
- [25] DeGrado T.R., Coleman R.E., Wang S., Baldwin S.W., Orr M.D., Robertson C.N., Polascik T.J., Price D.T., Synthesis and evaluation of ¹⁸F-labeled choline as an oncologic tracer for positron emission tomography: initial findings in prostate cancer, *Cancer Research*, **2000**, 61, p. 110.
- [26] Gillies J.M., Prenant C., Chimon G.N., Smethurst G.J., Perrie W., Hamblett I., Dekker B., Zweit J., Microfluidic reactor for the radiosynthesis of PET radiotracers, *Appl. Rad. Isot.*, **2006**, 64, p. 325.
- [27] Lee C.C., Sui G., Elizarov A., Shu C.J., Shin Y.S., Dooley A.N., Huang J., Daridon A., Wyatt P., Stout D., Kolb H.C., Witte O.N., Satyamurthy N., Heath J.R., Phelps M.E., Quake S.R., Tseng H.R., Multistep synthesis of a radiolabeled imaging probe using integrated microfluidics, *Science*, **2005**, 310, p. 1793.
- [28] Bergman J., Solin O., Fluorine-18-labeled fluorine gas for synthesis of tracer molecules, *Nucl. Med. Biol.*, **1997**, 24, p. 677.



F. Dollé



L. Barré



D. Le Bars

Frédéric Dollé est responsable du groupe de production des radiopharmaceutiques au sein du Service hospitalier Frédéric Joliot-CEA d'Orsay¹.

Cécile Perrio est chargée de recherche CNRS et **Louisa Barré** est directrice de l'UMR CEA 2E Groupe de développements méthodologiques en tomographie par émission de positons à Caen².

Marie-Claire Lasne est professeur des universités³.

Didier Le Bars est maître de conférences à l'Université Claude Bernard de Lyon, praticien hospitalier, et responsable du département tomographie par émission de positon, GIE CERMEP Imagerie du vivant⁴.



C. Perrio



M.-C. Lasne

¹ CEA, Service hospitalier Frédéric Joliot, Groupe de production des radiopharmaceutiques, 4 place du Général Leclerc, 91401 Orsay Cedex.

Tél. : 01 69 86 77 04.

Courriel : frederic.dolle@cea.fr

http://www-dsv.cea.fr/shfj_radiochimie

² UMR CEA 2E, Centre Cyceron, boulevard Becquerel, BP 5229, 14044 Caen Cedex.

C. Perrio : Tél. : 02 31 47 40 81. Courriel : perrio@cyceron.fr

L. Barré : Tél. 02 31 47 02 24. Courriel : barre@cyceron.fr

³ CNRS, Département Chimie, 3 rue Michel Ange, 75794 Paris Cedex 16.

Tél. : 01 44 96 41 35. Courriel : marie-claire.lasne@cns-dir.fr

⁴ UMR CNRS 5181, GIE CERMEP Imagerie du vivant, Méthodologie de synthèse et molécules bioactives, 59 boulevard Pinel, 69003 Lyon.

Tél. : 04 72 68 86 03.

Courriel : lebars@univ-lyon1.fr

Les biomatériaux fluorés pour la chirurgie cardio-vasculaire

Charles Baquey et Robert Guidoin

Résumé

Le développement des matériaux macromoléculaires et de leurs applications, consécutif à celui de la pétrochimie au XX^e siècle, n'a pas ignoré le secteur biomédical, où ces matériaux occupent une large place parmi les dispositifs dont disposent médecins et chirurgiens pour traiter leurs patients. Parmi ces dispositifs, certains sont à usage unique (seringues, tubulures de perfusion...); d'autres sont introduits dans le corps des patients pour une durée *a priori* illimitée (prothèses articulaires, substituts vasculaires, cristallins artificiels, fils de suture...). Dans le domaine cardio-vasculaire, l'usage de biomatériaux polymères a induit des progrès considérables, avec notamment les substituts artériels à base de textiles synthétiques qui ouvrent une alternative thérapeutique au remplacement de segments artériels lésés. Le polytéréphtalate d'éthylène (PET) occupe une position dominante parmi les matériaux utilisés pour cette application. Il est fortement concurrencé par le polytétrafluoroéthylène expansé (PTFE), connu pour son inertie chimique et sa grande stabilité thermique et qui possède beaucoup d'atouts par rapport au PET (biostabilité, stérilisable par la chaleur), même si comme ce dernier, il ne répond pas parfaitement au cahier des charges à satisfaire pour la confection de substituts artériels. Il est toutefois envisageable de pallier ce déficit d'adéquation sur certains points en pratiquant des traitements de surface propres à améliorer son hémocompatibilité ou en s'adressant à d'autres polymères fluorés.

Mots-clés

Biomatériaux, polymères fluorés, chirurgie cardio-vasculaire.

Abstract

Fluorinated biomaterials for cardiovascular surgery

The biomedical area did not miss the tremendous development of macromolecular materials and their applications which has followed the rapid expansion of petrochemistry during the XXth century. These materials are widely used to design a lot of medical devices which are at physicians' disposal to care patients. Some of these devices are disposable (syringes, tubings...), whereas others are implanted in the body for an unlimited time (joint prostheses, vascular substitutes, artificial lens, suture thread...). Considering the cardio-vascular area, the introduction of polymeric materials induced outstanding advances, as the design of arterial substitutes from synthetic fabrics, thus opening a new therapeutic option for the replacement of diseased arterial segments. The polyethyleneterephtalate (PET) takes a prominent place among the materials used for this application, but it meets the strong competition of the expanded polytetrafluoroethylene (ePTFE), which has many assets (biostability, heat sterilisable) in comparison to the PET, even if like the latter, it does not satisfy all the requirements a material used for the making of arterial substitutes has to comply with. However different approaches are proposed in order to improve the situation, either surface processings specifically designed to increase the PTFE hemocompatibility, or the choice of other fluorinated polymers.

Keywords

Biomaterials, fluorinated polymers, cardiovascular surgery.

Du fait de lésions congénitales ou d'une pathologie évolutive de la paroi, les artères peuvent devenir impropres à un acheminement satisfaisant du sang vers les organes et les tissus et exposer les patients concernés à un infarctus du myocarde par exemple, ou bien à une rupture d'anévrisme entraînant une hémorragie souvent fatale. Depuis les travaux pionniers de Gluck qui ouvrirent la voie à la chirurgie vasculaire moderne en pratiquant pour la première fois le remplacement d'un segment de carotide par un greffon veineux d'origine autologue* [1], ces patients peuvent bénéficier d'une chirurgie réparatrice ou de remplacement, disposant de matériels. Elle ne répond sans doute pas complètement au cahier des charges dont il va être question plus loin, mais permet toutefois de pallier certains des déficits fonctionnels dont ils souffrent. A la suite des travaux de Gluck, les matériaux les plus divers, y compris métaux et verre, furent utilisés pour fabriquer des substituts vasculaires; mais ce n'est qu'en 1952 que Woorhees *et al.* rapportèrent les premiers

résultats obtenus avec des prothèses souples fabriquées à partir d'un matériau non biologique [1].

L'analyse qui va suivre met en évidence les critères à satisfaire par un matériau utilisé au contact du sang circulant et plus particulièrement par un substitut artériel, à la lumière des connaissances acquises sur la relation sang circulant/paroi. Cette démarche rationnelle, essentiellement documentée par des études postérieures à 1970, n'est cependant pas celle qui a prévalu, les chirurgiens ayant adopté vingt ans plus tôt des solutions pragmatiques basées notamment sur l'emploi de matériaux polymères parmi lesquels le polytéréphtalate d'éthylène (PET), puis le polytétrafluoroéthylène (PTFE) se sont rapidement imposés.

Relation sang/paroi

Les interactions du sang, ou plus précisément des macromolécules du plasma et des cellules sanguines, avec

Glossaire

Les mots indexés dans le glossaire sont repérés par un * lors de leur première citation dans le texte.

Anaphylatoxines : molécules produites au cours de la mise en œuvre des réactions de défense de l'organisme contre des éléments étrangers.

Anastomose : raccord vaisseau naturel/prothèse.

Artérite de stade III ou IV : déficit fonctionnel des artères, notamment des membres inférieurs, se traduisant par des signes cliniques dont la sévérité s'apprécie en particulier par le périmètre de marche du patient (longueur du parcours réalisable avant l'apparition de douleurs dans les jambes).

Autologue : se dit d'un tissu ou de cellules provenant de son organisme à soi et administré(s) à soi.

Compliance mécanique : capacité de dilatation circonférentielle relative sous l'effet d'un gradient de pression (voir *tableau I*).

Embole : corps solide, liquide ou gazeux, étranger ou non, qui, entraîné par la circulation, oblitère un vaisseau et provoque une embolie ou une lésion des tissus normalement irrigués par ce vaisseau.

Endothélisation endoluminale : recouvrement de la face interne (en regard de la lumière du conduit) d'un vaisseau ou d'une prothèse artérielle par une monocouche de cellules endothéliales.

Endothélium : couche de cellules, dites endothéliales, qui tapissent la face interne de la paroi des vaisseaux, et constituant l'intima.

Femoro-poplité : désigne la portion d'artère dont le trajet emprunte la face postérieure du genou.

Fibrine : la fibrine résulte de la transformation du fibrinogène, protéine en solution dans le plasma sanguin (3 g/L). Sous l'effet de la thrombine en particulier, les molécules de fibrinogène sont amputées de fragments peptidiques générant de ce fait ce que l'on appelle des « monomères de fibrine » aptes à s'assembler sous l'influence d'un facteur enzymatique particulier pour donner un réseau de fibrine insoluble qui constitue l'armature du caillot sanguin.

Hyperplasie péri-anastomotique : prolifération anormale des cellules de la paroi artérielle au voisinage d'une anastomose.

Invasion transmurale : développement de capillaires sanguins à travers la paroi de la prothèse.

Néointima : structure tissulaire qui recouvre plus ou moins complètement la surface interne des prothèses artérielles, et qui exprime des fonctions très éloignées de celles d'une intima naturelle (voir *endothélium*) du fait de l'absence de cellules endothéliales.

Phénomènes de vortex : tourbillons localisés d'un fluide en mouvement (écoulement) résultant de singularités géométriques du conduit.

Réseau vaso vasorum : réseau de capillaires sanguins qui permet l'irrigation sanguine de la paroi d'un vaisseau à partir du sang circulant dans ce vaisseau.

Rôle chimiotactique : susceptible d'induire la migration d'une cellule (un globule blanc par exemple) guidée par le gradient de concentration de la substance en cause ; la cellule cherche à se rapprocher de la source génératrice de la dite substance, un site inflammatoire en général.

la paroi d'une prothèse sont gouvernées par plusieurs paramètres : la morphologie et les caractéristiques physico-chimiques superficielles de la paroi prothétique d'une part, et les conditions d'écoulement du sang dans la prothèse d'autre part.

Rôle de la tension superficielle

La tension superficielle ou l'énergie libre superficielle d'un matériau correspond à la capacité résiduelle de liaison

de sa surface. Ce paramètre, le plus souvent composite, résulte de la contribution de divers types ou groupes d'atomes constituant des sites hydrophobes ou hydrophiles, chargés ou polaires. Ainsi, la plupart des surfaces peuvent être décrites comme une mosaïque dont les éléments contribuent localement et de manière spécifique à la capacité résiduelle de liaison de l'ensemble. Les caractéristiques individuelles de ces éléments et leur répartition microtopographique déterminent, à travers une première série d'interactions avec l'eau et les petits solutés, la nature et le mode d'adsorption des protéines plasmatiques lorsque le sang vient en contact avec le matériau en cause.

Scénario des interactions sang/matériau

La phase initiale de ce scénario qui vient d'être décrite peut être à l'origine de changements de conformation des protéines au cours de leur adsorption [2], et éventuellement de leur activation quand le changement conformationnel subi est propice à leur interaction avec une autre protéine. C'est ainsi que peut s'amorcer une suite de réactions en cascade conduisant à la génération de thrombine, enzyme pivot de la coagulation du sang. Des mécanismes similaires peuvent induire l'activation du système du complément (appelé ainsi parce qu'il assure la défense de l'hôte vis-à-vis d'intrus en complément du système immunitaire), conduisant à la génération d'anaphylatoxines* qui ont entre autres effets un rôle chimiotactique* vis-à-vis des globules blancs et la capacité d'induire l'adhérence de ces cellules à la paroi des vaisseaux. Les plaquettes sanguines adhèrent volontiers à des surfaces étrangères (cette adhérence pouvant être abolie par un film d'albumine pré-adsorbée sur ces surfaces [3]), ce qui provoque leur activation, un processus auto-accélééré responsable de leur agrégation et générateur de thrombine.

Rôle de la morphologie superficielle et des conditions d'écoulement du sang sur ses interactions avec un matériau

Pour les matériaux compacts ou poreux à porosité fermée, il est préférable que la surface en contact avec le sang soit la plus lisse possible afin de limiter les risques de traumatisme auxquels se trouveraient exposées les cellules sanguines. S'agissant de matériaux poreux tels les tricots ou tissus de polytéréphtalate d'éthylène (PET), ou les pseudo-feutres de polytétrafluoroéthylène expansé (PTFEe) dont il va être question plus loin, tous matériaux dont la surface est pour le moins accidentée à l'échelle des dimensions des cellules sanguines, la pratique chirurgicale abolit les effets de cette morphologie en exploitant le recouvrement de la surface du matériau par une couche de fibrine* imperméable et relativement lisse, recouvrement consécutif à la coagulation du sang au contact du matériau.

Les interactions du sang avec un matériau, et les phénomènes d'adsorption des protéines plasmatiques en particulier, dépendent également des modes d'écoulement et du taux de cisaillement résultants [4] qui prévalent au voisinage de sa surface, et qui sont modulés par les caractéristiques morphologiques de celle-ci. En effet, et selon Léonard [5], les concentrations en protéines actives de la coagulation dans la zone interfaciale sont fortement

dépendantes des conditions locales d'écoulement, car elles résultent à la fois de phénomènes biochimiques et de phénomènes de transport (*convection/diffusion*) qui peuvent concentrer des espèces activées préférentiellement en certains points. Parallèlement, plaquettes et leucocytes (polynucléaires neutrophiles et monocytes) peuvent être activés à leur tour par ces fortes concentrations locales de protéines activées de la coagulation, et à l'occasion des collisions intercellulaires favorisées par des flux turbulents ou des flux captifs caractéristiques de phénomènes de vortex*.

Nous évoquerons un peu plus loin l'intérêt pour la confection de prothèses vasculaires, de matériaux susceptibles d'être recouverts par un endothélium*, précieux pour ses fonctions anticoagulantes, mais l'expression correcte de celles-ci requiert des conditions adéquates d'écoulement du sang au contact des cellules, les contraintes de cisaillement étant susceptibles de modifier leur activité de synthèse et de sécrétion.

Toutes ces considérations indiquent combien il est important dans la conception d'un substitut vasculaire de s'attacher à ce que ses propriétés mécaniques dynamiques soient les plus proches possibles de celles des vaisseaux sur le trajet duquel il est interposé, afin que le flux sanguin qui le traverse ne subisse pas de perturbations propres à se traduire par l'apparition de zones de turbulences ou de vitesses de cisaillement élevées à la paroi.

Cahier des charges d'un biomatériau à usage cardio-vasculaire

Quelle que soit l'application visée en matière de réparation ou de substitution vasculaire, plusieurs exigences fondamentales doivent être satisfaites. Les matériels utilisés pour le remplacement des artères (et donc les matériaux constitutifs de ces matériels) doivent avoir une résistance mécanique suffisante pour supporter pendant des années les contraintes exercées par la pression sanguine pulsée. Ils doivent avoir une biocompatibilité adéquate, critère d'autant plus facile à satisfaire que les vaisseaux à réparer ou à remplacer ont un plus grand diamètre. Enfin, ils doivent être biocompatibles, c'est-à-dire capables de promouvoir l'adhérence et la cicatrisation des tissus adjacents sans inflammation ni fibrose excessive ou autres effets indésirables. Les matériaux chimiquement stables et inertes comme les polyesters, de type PET, et le polytétrafluoroéthylène peuvent donc s'avérer avantageux. La mise en œuvre de ces matériaux sous forme de textiles tissés ou tricotés pour le PET et le PTFE (initialement), ou sous forme non tissée pour le PTFE, conduit à l'obtention de conduits tubulaires à paroi poreuse facilitant cette cicatrisation. En fait, la porosité pariétale permet une invasion transmurale* de capillaires sanguins, susceptibles de constituer une source de cellules pour l'endothélialisation endoluminale* et d'assurer l'alimentation en oxygène et en nutriments de la néointima* comme le fait le réseau *vasorum** à travers la paroi des vaisseaux natifs. Cette microvascularisation pariétale contribue à renforcer les défenses de l'hôte contre l'infection dont le risque est objectivement accru par l'implantation d'une prothèse à la surface de laquelle les bactéries adhèrent volontiers. La résistance à l'adhésion bactérienne constitue donc aussi un critère de sélection pour ces biomatériaux en général, et pour les matériaux de prothèses vasculaires en particulier.

Il faut naturellement trouver un compromis entre les avantages apportés par cette porosité et la perte de sang consécutive à la mise en charge de la prothèse. En fait, la fuite sanguine s'arrête du fait de la coagulation du sang au contact de la surface artificielle ; la perte ayant toutefois été, à juste titre, jugée inacceptable compte tenu des risques transfusionnels auxquels elle pouvait exposer les patients, les fabricants ont proposé à partir des années 80 des prothèses à paroi étanche, l'étanchéité étant assurée par une imprégnation du matériau poreux par une solution d'albumine [6] ou de collagène, la protéine absorbée étant réticulée dans un second temps. Ce réticulum protéique étant progressivement résorbé *in vivo* en quelques jours, la porosité structurelle redevient disponible pour un envahissement capillaire éventuel.

Une compliance mécanique* (voir *tableau I*) équivalente à celle des artères naturelles est aussi une qualité attendue de la part des prothèses artérielles chargées d'acheminer un flux sanguin pulsatile. L'onde de pression associée à ce flux doit pouvoir transiter au travers d'un segment vasculaire sans être perturbée par des sauts d'impédance mécanique (responsables potentiels de l'apparition d'ondes réfléchies énergétiquement pénalisantes) dus à des variations de compliance. Les propriétés viscoélastiques de leur paroi composite permettent en effet aux artères naturelles d'accroître leur diamètre sous l'influence d'une augmentation de la pression sanguine de manière non linéaire : plus la pression augmente, plus l'accroissement relatif de diamètre est faible (*tableau I*). Cette similitude de compliance entre artère naturelle et prothèse empêche(ra)it la conversion du régime laminaire de flux sanguin en régime turbulent lors de la traversée des anastomoses (raccord vaisseau naturel/prothèse), le régime turbulent étant responsable de variations importantes du taux de cisaillement au voisinage de la paroi dont les conséquences, déjà évoquées, sont dommageables à plus d'un titre (lésions intimes, activation plaquettaire, hyperplasie péri-anastomotique*, formation de faux anévrysmes...).

Tableau I - Évolutions comparées de la compliance d'une artère naturelle et d'une prothèse vasculaire en PTFEe, en fonction de la pression sanguine.

Compliance : capacité de l'artère à augmenter son volume sous l'effet de l'accroissement de la pression sanguine

$$\frac{\Delta V / V \times 100}{\Delta P} \quad \text{en \% / mm Hg}$$

Pression sanguine (mm Hg)	60	80	100	120
Artère fémorale	6,5	4,7	4,1	3,8
PTFEe	0,9	0,85	0,78	0,8

Enfin, les substituts artériels artificiels doivent pouvoir être raccordés aux vaisseaux de l'hôte par suture (*figure 1*), le seul procédé dont dispose le chirurgien en l'occurrence, le raccordement ainsi effectué devant être stable dans le temps et étanche. C'est cette dernière condition qui a été déterminante de l'intérêt porté par les chirurgiens aux matériaux textiles synthétiques, tissés ou non, ou tricotés. Les paragraphes qui suivent retracent les différentes étapes de l'évolution des matériaux à usage cardio-vasculaire et présentent quelques solutions prospectives envisagées pour améliorer leurs performances.

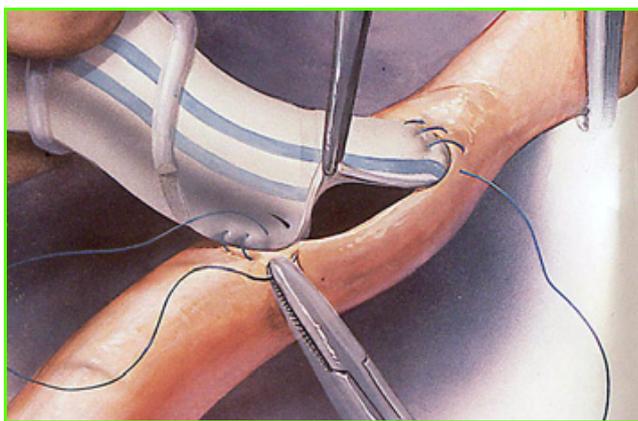


Figure 1 - Raccordement par suture d'une prothèse vasculaire en PTFEe à un vaisseau naturel *ex vivo*.

Du PTFE aux prothèses vasculaires en Téflon microporeux

Parmi ces matériaux, deux polymères – le polytéréphtalate d'éthylène (PET) et le polytétrafluoroéthylène (PTFE) – occupent une place prépondérante, et c'est naturellement du second, découvert en 1938 par Roy J. Plunkett, dont il sera surtout question ici. La perfluoruration de l'éthylène génère le monomère vinylique à la base de l'homologue perfluoré du polyéthylène (PE), et selon la teneur en propylène de l'hydrocarbure de départ, d'homologues perfluorés de copolymères statistiques d'éthylène et de propylène (Téflon FEP). Compte tenu de la forte énergie des liaisons C-F, le PTFE est extrêmement stable ; de masse moléculaire élevée, il est insoluble dans tous les solvants organiques usuels, et résistant à des températures relativement hautes pour un polymère, puisqu'il peut être utilisé en service continu à 260 °C. Compte tenu de la forte électronégativité du fluor, il est également ininflammable et doté d'une grande inertie chimique en général. C'est ainsi que son énergie libre superficielle (18 ergs/cm²) est la plus basse comparée à celle des matériaux polymères usuels et en fait le matériau polymère hydrophobe de référence ; cette hydrophobie est vraisemblablement responsable des changements conformationnels (dont les conséquences biologiques ont déjà été évoquées) subis par les protéines s'adsorbant à sa surface. Son point de fusion supérieur à 320 °C et sa viscosité exceptionnellement élevée à l'état fondu interdisent sa mise en œuvre par les procédés utilisés pour les thermoplastiques classiques. Un procédé de transformation spécifique, inspiré de la métallurgie des poudres, a donc dû être développé pour élaborer des tubes souples, conformes aux désirs des chirurgiens. Des tubes obtenus par extrusion à haute température d'un mélange de pastilles de PTFE et de naphthalène, assurant initialement un rôle de lubrifiant, sont soumis à des cycles d'étirement sous contrainte thermique ; ce traitement, conduit à température proche du point de fusion, favorise la coalescence des cristallites de PTFE, a pour effet d'éliminer le naphthalène résiduel, et altère fortement la structure de la paroi des tubes en générant une porosité ouverte à pores communicants dont le volume global représente une part significative du matériau, appelé dès lors polytétrafluoroéthylène expansé (PTFEe).

La paroi des tubes souples ainsi obtenus (figure 2) apparaît constituée de couches de courts rubans (quelques

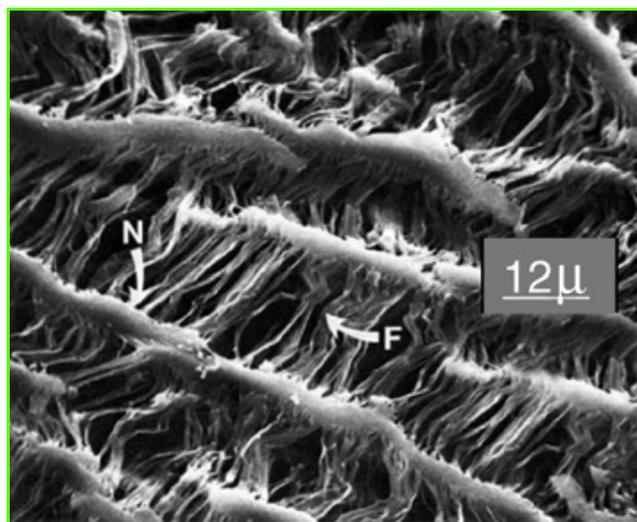


Figure 2 - Structure du PTFEe telle qu'elle apparaît en microscopie électronique à balayage.

microns à quelques dizaines de microns) de polymère circulairement orientés, qui s'entrecroisent pour former des zones plus denses de matière (nodules (N)) et que relie de nombreux et fins filaments ou fibrilles (F), orientés longitudinalement. Les tubes en PTFEe sont tout à fait maniables du point de vue du chirurgien, et suturables en toute sécurité (figure 1). Ils ont cependant l'inconvénient d'être sensibles à la plicature (collabage sous l'effet d'une courbure axiale trop serrée) et à l'écrasement sous l'effet compressif des tissus. Pour empêcher ces phénomènes, certains fabricants ont proposé de haubaner la paroi par un jonc hélicoïdal de polypropylène (figure 3), mais l'effet abrasif constaté de ce dernier sur le Téflon microporeux de la paroi des prothèses en service expose le patient à d'autres risques potentiellement plus graves.

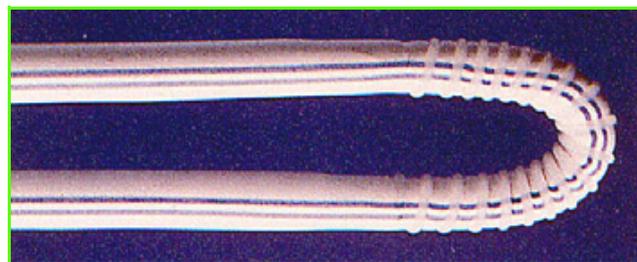


Figure 3 - Prothèse vasculaire en PTFEe renforcée par un jonc de polypropylène qui empêche l'écrasement du conduit en cas de courbure trop serrée.

Place du PTFE dans l'évolution de l'état de l'art du remplacement ou de la réparation des vaisseaux

A l'instar du PET, devenu beaucoup plus populaire par la suite sous des dénominations commerciales variées (Dacron aux États-Unis, Rhodergon en France, Dallon dans les Pays de l'Est), le PTFE a été initialement utilisé sous forme de fils pour confectionner des prothèses vasculaires tissées ou tricotées. Les modèles tissés, dans lesquels deux jeux de fils appelés chaîne et trame s'entrecroisent à angle droit, s'effilochent facilement aux anastomoses*. Pour les modèles

tricotés, dans lesquels les jeux de fils s'entrebouclent au lieu de s'entrecroiser, l'effilochage est moins important mais demeure très présent, compte tenu des caractéristiques des fibres de polytétrafluoroéthylène.

Dans les modèles originaux proposés par Edwards [7] après les essais d'Harrison [8], les extrémités s'effilocheaient aisément, surtout après une coupe en biseau. Toutefois, les performances cliniques étaient satisfaisantes malgré une cicatrisation aléatoire. Les prothèses conduisirent à des ruptures aux anastomoses lorsque la soie était employée comme suture, cette dernière étant partiellement biodégradable, alors même que le Téflon, lui-même constitutif des fibres, demeure pratiquement inaltérable, même après plusieurs décennies d'implantation [9]. Néanmoins, les prothèses artérielles en PTFE tissées furent rapidement délaissées au bénéfice des prothèses artérielles en fils de polyester (PET), celles-ci devant être concurrencées secondairement par les prothèses en Téflon microporeux, également désigné par le sigle PTFEe ou par ses dénominations commerciales : Gore-Tex®, Impra®, Vitaflon®...

Les prothèses artérielles en Téflon microporeux

Le Téflon microporeux fut d'abord utilisé par Ben Eiseman en 1972 [10] dans les oxygénateurs à membrane des circulations extracorporelles (CEC). Constatant certains avantages liés à l'usage de ce matériau (moindres dommages aux cellules sanguines, pas de déplétion de protéines, peu ou pas de dépôt de caillots ni de libération d'embolies*), l'équipe de Ben Eiseman chercha à étendre ses applications. C'est ainsi qu'elle implanta chez le porcelet des tubes en Téflon microporeux comme substituts de la veine porte, de la veine cave inférieure et de la veine iliaque externe, avec 80 % de perméabilité à deux mois sur 27 procédures. En clinique humaine, trente-deux mois après la pose d'un tel greffon comme substitut de la veine porte chez un patient pancréatectomisé pour cancer, le greffon était toujours perméable. De tels succès incitèrent les deux fabricants majeurs, WL Gore et Impra, et les chirurgiens vasculaires à promouvoir l'emploi de tels conduits comme substituts artériels, et de nombreuses équipes menèrent des études expérimentales qui démontrèrent les performances de ces conduits en différents sites d'implantation.

La première série clinique de pontages femoro-poplités* impliquant quinze patients présentant une artérite sévère de stade III ou IV* et ne disposant pas de veine saphène utilisable, fut rapportée par Campbell en 1976 [11] : le taux de perméabilité à huit mois était de 87 %. Cette prothèse suscita le plus grand intérêt des chirurgiens et Veith [12] se fit le promoteur et le défenseur des prothèses en Téflon microporeux en rapportant une expérience clinique impressionnante. Quelques chirurgiens cardiaques l'employèrent dans des pontages aorto-coronariens, mais cette dernière application fut sans lendemain.

L'analyse de prothèses artérielles en Téflon microporeux recueillies lors d'autopsies ou de réopérations confirme l'excellente biostabilité du matériel, pour autant qu'il ait été posé avec précaution. Les rares ruptures et déchirures observées proviennent soit de la technique chirurgicale, soit de la prolifération fibreuse, plus fréquente dans les modèles non gainés [13-14]. Suite en effet à quelques déconvenues quant à la stabilité de la paroi prothétique, les deux fabricants majeurs déployèrent des efforts considérables pour garantir la stabilité au long cours de ces prothèses

artérielles. WL Gore ajouta une gaine externe très fine, également en Téflon microporeux, et pratiquement étanche.

Comment améliorer les performances fonctionnelles des prothèses artérielles en PTFEe

Compte tenu de ce qui précède, il apparaît que ces prothèses doivent être améliorées sur deux points : au moins l'hémocompatibilité d'une part, qualité indispensable si ces prothèses sont destinées au remplacement d'artères de petit calibre (diamètre < 4,5 mm), et leurs propriétés mécaniques dynamiques d'autre part.

Les solutions proposées au premier de ces points passent par deux approches qui ne s'appliquent d'ailleurs pas spécifiquement au PTFEe dans leur principe. La première considère comme inévitable l'enclenchement de la cascade de la coagulation du sang, génératrice de thrombine dès le contact de celui-ci avec le matériau prothétique, et propose de doter ce dernier, par des modifications chimiques appropriées, de la capacité de catalyser l'inhibition de la thrombine par son inhibiteur circulant naturel, l'antithrombine. Parmi les modifications proposées, figurent la fixation covalente d'héparine [15], glycosaminoglycane (GAG) particulier (*figure 4*) dont l'activité catalytique sur la réaction thrombine-antithrombine est bien connue, ou des polymères synthétiques secondairement fonctionnalisés de manière à leur conférer des propriétés catalytiques mimant celles de l'héparine [16].

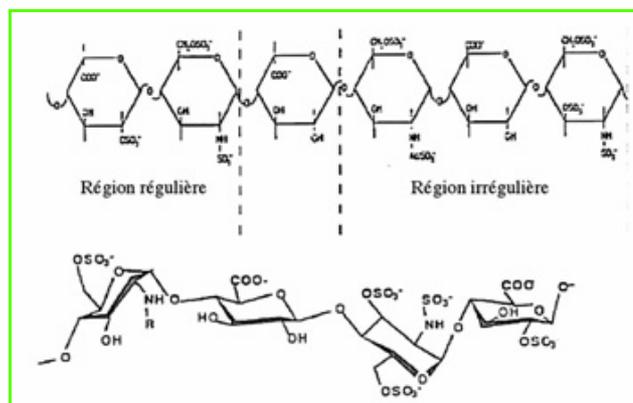


Figure 4 - Structure moléculaire de l'héparine, l'un des rares sinon le seul glycosaminoglycane (GAG) dans lequel certains motifs osamine ont la fonction amine amidifiée par l'acide sulfurique.

La deuxième approche vise la prévention du déclenchement de la cascade de la coagulation sanguine en empêchant, de manière non spécifique, l'adsorption des protéines de la phase contact, et leur activation consécutive aux changements de conformation résultants, compte tenu du caractère fortement hydrophobe du PTFE. Cette prévention pourrait être obtenue de manière pragmatique en pré-adsorbant de l'albumine humaine. De manière plus rationnelle, l'adsorption irréversible de protéines en général, et de protéines de la coagulation en particulier, peut être empêchée par la présence à la surface du PTFE d'une couche hydrophile, dont des molécules de polyéthylène glycol peuvent être le constituant principal. La fixation de ces molécules nécessite une pré-fonctionnalisation superficielle du PTFE pouvant être obtenue *via* le traitement plasma qui

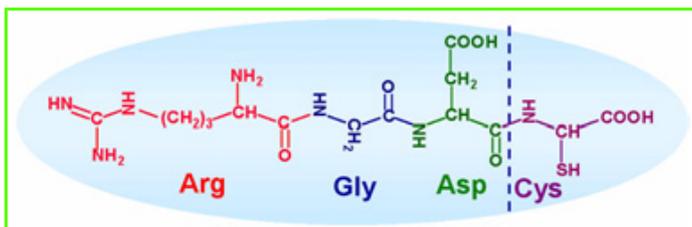


Figure 5 - Exemple d'oligopeptide contenant la triade RGD (arginine-glycine-acide aspartique) et un résidu cystéine terminal, dont le groupe thiol est exploitable pour lier le peptide à des surfaces fonctionnalisées en conséquence.

sera brièvement décrit plus loin. Mais la prévention la plus efficace de la coagulation du sang au contact de la paroi des prothèses artérielles sera sans doute obtenue par le recouvrement *in vitro* de cette paroi par les cellules endothéliales, naturellement chargées de réguler la relation entre le sang circulant et les parois vasculaires. L'obtention d'un tel recouvrement nécessite de doter la surface concernée de propriétés pro-adhésives vis-à-vis de ces cellules ; celles-ci peuvent être apportées par des ligands peptidiques fixés sur cette surface et spécifiquement reconnus par des récepteurs membranaires spécialisés (intégrines) disponibles à la surface de ces cellules. Ces ligands sont caractérisés par la présence dans leur séquence de la triade RGD (arginine-glycine-acide aspartique) (figure 5), triade que l'on trouve en particulier dans la séquence des protéines des matrices extracellulaires (collagène, fibronectine, vitronectine...). De tels ligands peuvent donc aussi être apportés sur une surface prothétique, par induction de celle-ci, par une solution de collagène ou d'autres protéines des matrices extracellulaires. De façon à mieux contrôler leur accessibilité et leur densité de répartition, des peptides pro-adhésifs de synthèse peuvent être utilisés ; de tels peptides ont pu être fixés par l'intermédiaire d'un bras espaceur ($\text{NH}_2\text{-PEG-NH}_2$) sur du PTFE préalablement fonctionnalisé par greffage d'acide acrylique induit par un traitement plasma, et le gain d'affinité des surfaces ainsi traitées pour les cellules endothéliales a pu être démontré [17].

S'agissant du deuxième critère à considérer pour améliorer les performances fonctionnelles des prothèses artérielles en PTFE, les propriétés mécaniques dynamiques en l'occurrence, les marges de manœuvre sont très limitées compte tenu des caractéristiques mécaniques intrinsèques de ce matériau. Diverses voies ont toutefois été explorées, certaines basées sur une optimisation de la forme (design) des prothèses, d'autres sur le recours à des polymères fluorés ayant un module d'élasticité moins élevé.

En ce qui concerne l'optimisation de la forme, le recours à des prothèses tronconiques (à la place de substituts tubulaires rigoureusement cylindriques), plus conformes à la réalité anatomique des segments vasculaires à remplacer, a été proposé et documenté par des études théoriques et expérimentales. Des prothèses de ce type en PTFE ont été commercialisées, mais leurs avantages cliniques n'ont pas pour autant été démontrés. Le choix d'une section prothétique ovale offre la possibilité d'accroître la compliance des substituts vasculaires du simple fait de l'arrondissement de la section et de l'accroissement concomitant de son aire sous l'effet d'une augmentation de la pression sanguine ; cependant, cette possibilité ne s'est

pas concrétisée par une commercialisation significative de prothèses artérielles conformes à ce concept.

La faible capacité relative d'étirement réversible du PTFE, incompatible avec la confection de substituts artériels compliants, a incité les spécialistes à se tourner vers d'autres matériaux polymères conjuguant l'inertie chimique et la biostabilité du PTFE avec un comportement mécanique se rapprochant de celui des élastomères. Dès lors, le polydifluorure de vinylidène (PVDF) et surtout les copolymères de PVDF et de HFP (hexafluoropropylène), de par leurs propriétés pseudo-élastomères, ont retenu leur attention. Pour l'instant, seul le PVDF disponible commercialement sous forme de fils, contrairement aux copolymères PVDF-HFP, et permettant de ce fait de confectionner des conduits tubulaires tricotés préfiguratifs de substituts vasculaires, a fait l'objet d'études visant l'amélioration de son hémocompatibilité conformément aux principes exposés précédemment [18].

Conclusion

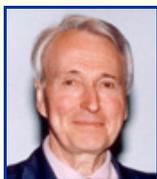
Trois décennies après leur introduction, les Téflons microporeux font plus que jamais partie de l'« armementarium » des chirurgiens vasculaires, que ce soit pour les dérivations femoro-poplitées [11-12] ou pour les dérivations artério-veineuses pour l'hémodialyse [19]. La biostabilité des Téflons microporeux a surmonté l'épreuve du temps et selon les fabricants, plus de deux millions de prothèses en Téflon microporeux ont été mises en place à travers le monde depuis le lancement commercial. Le tube blanc souple auquel les chirurgiens vasculaires se sont accoutumés pour les pontages fémoro-poplités n'a guère subi de modifications depuis son introduction. Des parois plus minces facilitent la pose, l'enduit de gélatine évite les saignements aux points de suture. Ce matériel présente en fait un défi à la logique du chercheur : il n'est pas compliant, il cicatrise peu et mal, il présente très souvent une surface lumineuse colonisée mais passive et susceptible de redevenir thrombogène sous l'effet d'un stimulus [20].

En dépit de résultats cliniques spectaculaires, il n'apparaît pas que les prothèses en Téflon microporeux surpassent objectivement l'autogreffe veineuse, qui demeure la référence indiscutable. Par ailleurs, les études cliniques ne démontrent pas d'avantage réel pour ces prothèses en position fémoro-poplitée par rapport à celles en polyesters. Quoi qu'il en soit, et faute de veine disponible, le chirurgien vasculaire privilégie le Téflon microporeux et pourrait avoir le choix entre divers produits concurrents, dès lors que les brevets originels sont « échus ». Il convient cependant de recommander la prudence avant de sélectionner l'un ou l'autre de ces produits sur la seule base de son prix de vente, et de s'assurer de son équivalence, voire de sa supériorité, aux modèles originaux. Pour des applications encore plus exigeantes, comme le remplacement d'un segment d'artère coronaire, l'absence de matériel prothétique compétent demeure, et le recours à d'autres matériaux (incluant éventuellement d'autres polymères fluorés) et à des stratégies d'élaboration de substituts vasculaires basés sur les concepts de l'ingénierie tissulaire offre sans doute une perspective de solution.

Références

- [1] Dennis C., Brief history of the development of vascular grafts, Modern vascular grafts, P.N. Sawyer (ed.), New York, McGraw-Hill, 1987, p. 1.

- [2] Hoffmann A.S., Principles governing biomolecule interactions at foreign interfaces, *J. Biomed. Mater. Res.*, **1974**, p. 3.
- [3] Bordenave L., Caix J., Basse-Cathalinat B., Baquey C., Ducassou D., Étude radioisotopique de l'affinité plaquettaire de divers matériaux pour l'évaluation de leur hémostaticité, *Rech. et Ing. Bioméd.*, **1987**, 9(6), p. 283.
- [4] Kim S.W., Lee R.G., Adsorption of blood proteins onto polymer surfaces, *Applied Chemistry at Protein Interfaces*, R. Baier (ed.), *Adv. Chem.*, **1976**, 145, p. 218.
- [5] Léonard E.F., *Hemostasis and thrombosis*, W. Coleman, J. Hirsch, V.S. Marder, E.W. Salzman (eds), J.B. Lippincott, Philadelphia, **1982**, p. 755.
- [6] Domurado D., Guidoin R., Marois M., Martin L., Gosselin C., Awad J., Albuminated dacron prostheses as improved blood vessel substitutes, *J. Bioeng.*, **1978**, 2, p. 79.
- [7] Edwards W.S., Progress in synthetic graft development: an improved crimped graft of Teflon, *Surgery*, **1959**, 45, p. 298.
- [8] Harrison J.H., The use of Teflon as a blood vessel replacement in experimental animals, *Surg. Gynecol. Obstet.*, **1957**, 104, p. 81.
- [9] Couture J., Guidoin R., King M., Marois M., Textile Teflon arterial prostheses: how successful are they?, *Can. J. Surg.*, **1984**, 27, p. 575.
- [10] Eiseman B., Birnbaum D., Leonard R., Martinez F.J., A new gas permeable membrane for blood oxygenators, *Surg. Gynecol. Obstet.*, **1972**, 135, p. 732.
- [11] Campbell C.D., Brooks D.H., Webster M.W., Bahnton H.T., The use of expanded microporous polytetrafluoroethylene for limb salvage. A preliminary report, *Surgery*, **1976**, 79, p. 485.
- [12] Veith F.J., Gupta S.K., Ascer E. *et coll.*, Six-year prospective multicenter randomized comparison of autologous saphenous vein and expanded polytetrafluoroethylene grafts in infra-inguinal arterial reconstruction, *J. Vacc. Surg.*, **1986**, 3, p. 104.
- [13] Formichi M., Jausseran J.M., Guidoin R. *et coll.*, Analyse de prothèses artérielles en Téflon microporeux après exérèse chirurgicale, *J. Mal. Vasc.*, **1986**, 11, p. 248.
- [14] Formichi M., Guidoin R., Jausseran J.M. *et al.*, Expanded PTFE prostheses as arterial substitutes in man: late pathological findings in 73 excised grafts, *Ann. Vasc. Surg.*, **1988**, 2, p. 14.
- [15] Baquey C., Beziade A., Ducassou D., Blanquet P., Intérêt du greffage radiochimique de monomères vinyliques pour améliorer l'hémostaticité des matériaux artificiels. I. Tentative d'association covalente d'héparine au Dacron, *ITBM*, **1981**, 2(4), p. 378.
- [16] Migonney V., Baquey C., Basse-Cathalinat B., Masson B., Winnock S., Ducassou D., Serne H., Labarre D., Fougnot C., Jozefowicz M., *Life Support Systems*, **1983**, p. 227.
- [17] Baquey C., Palumbo F., Porte-Durrieu M.-C., Legeay G., Tressaud A., d'Agostino R., Plasma treatment of expanded PTFE offers a way to a biofunctionamization of its surface, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, **1999**, p. 255.
- [18] Marmey P., Porté M.C., Baquey C., PVDF multifilament yarns grafted with polystyrene induced by gamma-irradiation: influence of the grafting parameters on the mechanical properties, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, **2003**, 208, p. 429.
- [19] Haimov H., Giron F., Jacobson J.H. 2nd, The expanded polytetrafluoroethylene graft: three years' experience with 362 grafts, *Arch. Surg.*, **1979**, 114, p. 673.
- [20] Chignier E., Guidollet J., Heinen Y. *et coll.*, Macromolecular, histological ultrastructural et immunocytochemical characteristics of the neointima developed within PTFE vascular grafts-experimental study in dogs, *J. Biomed. Mat. Res.*, **1983**, 17, p. 623.



Charles Baquey

est directeur de recherche honoraire à l'Unité de recherche Biomatériaux et réparation tissulaire à l'Université de Bordeaux 2*.

Robert Guidoin

est professeur de chirurgie à la Faculté de médecine de Québec au Canada**.



C. Baquey

* Unité de recherche Biomatériaux et réparation tissulaire (Inserm U577), Université Victor Segalen Bordeaux 2, 146 rue Léo Saignat, 33076 Bordeaux Cedex.

Tél. : 05 57 57 14 88. Fax : 05 56 90 05 17. Courriel : charles@baquey.com

** Université Laval, Faculté de médecine, Département de chirurgie (biomatériaux), Pavillon Ferdinand-Vandry, Québec G1K7P4, Canada.

Tél. : +1 (418) 525-4466. Fax : +1 (418) 656-3821. Courriel : robertguidoin@hotmail.com



Original Vectorisation Technologies
dedicated to API
TS PHARMA M.T.S & N.P.T.S Systems
For a new targeting system concept

An extensive knowledge in hemifluorinated carriers
dedicated to pharmaceutical and cosmetic active compounds

- Active compounds protection
- Increase bioavailability
- Specific Cell and tissue targeting
- Pharmacodistribution, modulation of new and existing API
- Increase activity
- Better tolerance

Customer's benefits

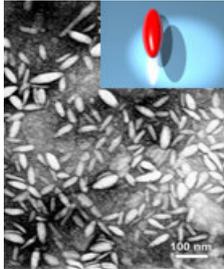
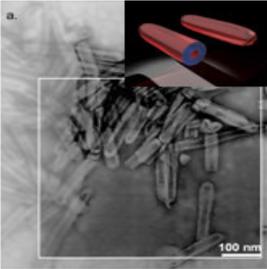
- Feasibility studies (economical and technical part)
- Pharmacological in vitro and in vivo studies. selection and validation.
- GMP synthesis
- Pilot batches production and industrial transfer studies

Example of Medical application fields

Oncology : Adriamycine, 5-Fu, Taxol, melphalan...

Neurology : PBN derived antiradical amphiphilic compounds

Protein carrier for vaccine

830 chemin de Vergon, 13 510 Eguilles - France -
tel : +33 (0)4 91 11 88 36 / fax : +33 (0)4 91 11 88 01
email : tspharma@wanadoo.fr

Traitement des eaux destinées à la consommation humaine

Éliminations domestique et industrielle du fluor en excès

Maxime Pontié, Courfia K. Diawara, Abdelhadi Lhassani, et Jean-Christophe Schrotter

Résumé La problématique de l'élimination de l'excès d'ions fluorure présents dans les eaux destinées à la consommation humaine est un thème scientifique aux multiples facettes qui nécessite une approche pluridisciplinaire tant les opérations de traitement mises en œuvre sont nombreuses. Cet article est un état de l'art du domaine ; il présente un tour d'horizon actuel des traitements possibles à deux échelles différentes : à l'échelle domestique, avec des procédés rustiques d'adsorption employant des matériaux locaux, et à l'échelle industrielle avec la nanofiltration pour une défluoruration sélective d'eaux saumâtres hyperfluorurées. Des résultats récents d'essais menés par nanofiltration ont montré leur pertinence à l'échelle industrielle sur des eaux en région endémique au Sénégal et le caractère prometteur de cette opération pour un dessalement partiel et sélectif des eaux saumâtres en remplacement de l'osmose inverse.

Mots-clés Défluoruration sélective, nanofiltration, osmose inverse, eaux saumâtres, développement durable.

Abstract **Domestic and industrial defluorination for drinking waters**
This article is a review of all the processes reported for drinking water defluorination at both domestical and industrial scales. Recent results dedicated to the comparison of reverse osmosis and nanofiltration for a selective defluorination of drinking waters in Senegal are discussed.

Keywords Selective defluorination, nanofiltration, reverse osmosis, brackish waters, sustainable development.

Le fluor est l'un des éléments les plus abondants de la croûte terrestre. On le rencontre sous forme de fluorine (CaF_2), de biotite $((\text{Mg,Fe})_2\text{Al}_2(\text{K,H})(\text{SiO}_4)_2)$, de cryolithe ($\text{Na}_3(\text{AlF}_6)$) et de fluoro-apatite ($\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$). Ces minéraux étant peu solubles dans l'eau, la concentration des ions fluorure dans les eaux de surface est généralement faible. Cependant, les caractéristiques physico-chimiques de certains sels et des nappes d'eau (températures élevées par exemple) au contact de ces roches favorisent la dissolution des minéraux contenant du fluor.

La présence d'ions fluorure en excès dans les eaux destinées à la consommation humaine est alors à l'origine d'intoxications graves. Comme tout oligo-élément, le fluor est nécessaire et bénéfique pour l'organisme humain à de faibles concentrations, mais toxique à plus fortes doses. En effet, à partir de 0,5 mg/L en ions fluorure, une eau joue un rôle prophylactique, mais dès 0,8 mg/L, le risque de fluorose débute et devient fort au-dessus de 1,5 mg/L. La norme admise varie dans un domaine de concentration de 0,7 à 1,5 mg/L pour des températures de 12 à 25 °C [1].

Les premières atteintes sont d'ordre esthétique avec des taches caractéristiques sur les dents (fluorose dentaire). Au Sénégal, comme dans de nombreux autres pays du monde, les études montrent qu'à partir de 2 mg/L, tous les enfants sont atteints et que 60 % d'entre eux ont des fluoroses graves pour des teneurs voisines de 4 mg/L.

Des atteintes plus graves encore concernant les os et les articulations (fluoroses osseuses) sont observées lorsque l'eau contient plus de 7 mg/L (figure 1). Ces photographies, et en particulier la radiographie de la main, laissent apparaître des excès de matière au niveau des articulations : il s'agit



Figure 1 - Illustration d'une fluorose osseuse de la main : main d'un tailleur sénégalais après 15 années d'exposition à une eau de boisson contenant plus de 4 mg/L de F^- en région endémique (Fatick, Sénégal).

d'une accumulation de fluorure de calcium, CaF_2 , sur l'os, sous la forme cristallographique cubique face centrée, alors qu'initialement la structure de l'os est amorphe [2-3].

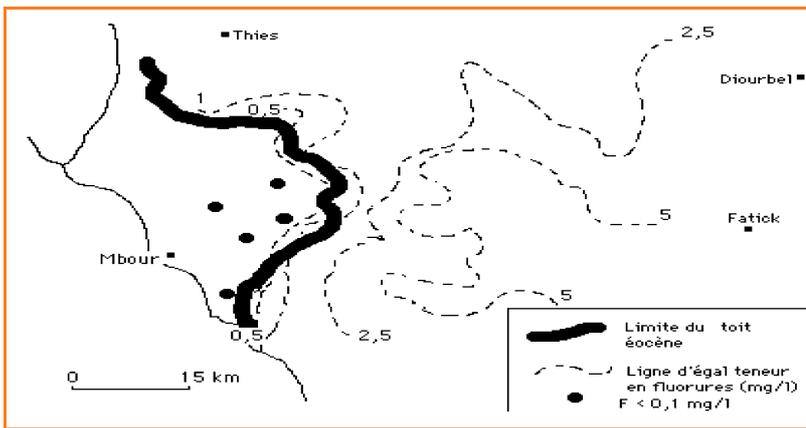


Figure 2 - Schéma montrant la relation teneur en F/toit éocène⁽²⁾ phosphaté dans la nappe paléocène de la région de Mbour (Sénégal) (d'après [4]).

La cartographie des teneurs en fluor des eaux du bassin du Sénégal indique que les fortes valeurs se localisent dans les zones où la présence de gisements de phosphates est constatée et dans les zones de gisements reconnus. Les caractéristiques physico-chimiques proches des sols phosphatés et des sols fluorés expliquent la présence du fluor là où il y a des phosphates. En effet, le fluorure de calcium ayant des propriétés voisines du phosphate de calcium, on les trouve généralement associés dans la nature sous forme de fluoro-apatite.

C'est la raison pour laquelle dans les pays producteurs de phosphates (Tunisie, Algérie, Sénégal, etc.), on observe souvent des problèmes de fluoroses, dus essentiellement aux eaux destinées à la consommation humaine. Les eaux les plus riches en fluorures sont souvent légèrement saumâtres ; il n'est pas nécessaire de défluorurer toutes les eaux domestiques, mais seulement les eaux destinées à la consommation humaine.

Pour détailler cette corrélation entre indices phosphatés des sols et présence d'eaux hyperfluorurées, on peut prendre l'exemple de la zone de Mbour-Thiès-Diourbel-Fatick au Sénégal (figure 2). Des eaux très chargées en ions fluorure circulent dans un paléokarst⁽¹⁾ situé sous une couche quasi-continue de sédiments phosphatés ; la concentration en ions fluorure chute dès l'interruption de cette couverture pour se trouver en dessous de 0,1 mg/L au-delà. Dans les régions phosphatées, les eaux en provenance des nappes captives peuvent avoir couramment des concentrations qui varient de 5 à 15 mg/L selon la saison. Exceptionnellement, des pointes maximales jusqu'à 20 mg/L peuvent être rencontrées.

En France, l'inventaire cartographique réalisé par le Ministère des Affaires sociales et de la Solidarité nationale (1985) montre que les eaux de consommation les plus chargées en ions fluorure se regroupent dans le bassin parisien et dans le bassin aquitain, où là aussi les indices phosphatés des sols jouent un rôle majeur. Dans le bassin parisien, les concentrations en ions fluorure dans les différentes nappes peuvent varier entre 0,3 et 12 mg/L. Dans le bassin aquitain, la présence d'eaux assez fortement fluorurées a été mise en évidence avec des teneurs variant entre 0,6 et 4,2 mg/L.

Chimie du fluor dans les eaux

Les eaux souterraines

Les eaux souterraines se chargent en fluor après lessivage de roches phosphatées probablement par dissolution des

apatites fluorées dont la solubilité augmente avec la température des nappes considérées (à $T > 35\text{ °C}$). Le niveau de saturation des eaux dépend principalement du déplacement de l'équilibre (1) de formation de la fluorine (CaF_2) :

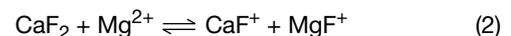


La teneur en calcium, l'équilibre des eaux en calcite (CaCO_3), gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), et la formation de complexes calciques (CaSO_4 , CaHCO_3^+ , CaCO_3) sont des facteurs importants pour le déplacement de cet équilibre.

Les eaux du bassin du Sénégal peuvent être soit sous-saturées, soit sur-saturées en fluorine. Pour les eaux sous-saturées, c'est le rôle de l'écoulement dans le réservoir qui est prépondérant. En effet, un forage peut modifier la nature des écoulements et la vitesse d'échange des sels minéraux entre le réservoir et la nappe. Pour les eaux sur-saturées, l'équilibre de formation de la fluorine contrôle la concentration en ions fluorure.

Les eaux de mer

Dans le cas des eaux de mer, les rejets d'acide fluorhydrique le long du littoral sont rapidement nocifs pour le milieu marin environnant, le pouvoir tampon de l'eau de mer n'étant pas illimité. Dans l'eau de mer, la solubilité totale en fluorine est essentiellement due au complexe formé avec les ions magnésium MgF^+ . Si l'on rejette du fluorure de calcium, il se dissout partiellement suivant l'équilibre suivant :



La solubilité totale dans l'eau de mer du fluor (MgF^+ , CaF^+ , F^-) est de l'ordre de $3,8 \cdot 10^{-3}$ mole/L, soit 70 mg/L en ions F^- . On y rencontre habituellement une concentration qui varie de 0,8 à 1,4 mg/L. Cette concentration en fluorure soluble peut rester constante dans un large domaine de pH. Le risque de contamination par la chaîne trophique est alors plus important que par la voie aqueuse directe (absorption cumulative par les animaux marins).

En raison d'échanges ioniques, les eaux en provenance des nappes captives doivent être soigneusement contrôlées. La directive de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) donne une teneur limite à 1 mg/L pour les fluorures. La directive des Communautés européennes donne un tableau de concentrations maximales admissibles variables suivant la température moyenne de l'aire géographique considérée, ceci pour tenir compte de la consommation quotidienne d'eau en fonction de la chaleur ambiante. Ainsi, elle préconise 1,5 mg/L de 8 à 12 °C et 0,7 mg/L de 25 à 30 °C. Les normes américaines donnent des valeurs s'échelonnant de 1,4 à 2,4 mg/L selon la température. La valeur moyenne retenue par l'ensemble des organismes de normalisation est de 1 mg/L à 20 °C. Sauf cas particuliers, la concentration des eaux de surface est généralement inférieure à 1 mg/L. En France, une étude réalisée en 1974 par le Ministère de la Santé fait apparaître que globalement 90,7 % des eaux distribuées ont une teneur inférieure à 0,3 mg/L. Quelques sites isolés présentaient des teneurs supérieures à 1 mg/L et un seul atteignait 6 mg/L. Cette enquête épidémiologique a poussé le gouvernement français à proposer l'implémentation de fluor dans l'alimentation sous la forme de cachets de NaF chez la femme enceinte, le nouveau-né et les jeunes enfants (de moins de huit ans).

Tableau I - Teneurs en ions fluorure de diverses eaux françaises (en mg/L).

Eaux minérales plates		Eaux minérales gazeuses		Eaux de sources	
Charrier	0,5	Perrier	0,4	Airline	0,97
Contrexéville Pavillon	0,7/0,29	St Galmier-Badoit	1,3	Amanda	2,4
Contrexéville Source Légère	0,5	Vals St Jean	0,8	Chantereine	0,68
Evian Cachat	0,07/0,5	Bassin de Vichy	9,4	Ogeu Centrale	0,05
Hépar	0,6	Vichy Célestins	4,5	Pierval	0,09
Vittel Grande Source	0,4	Vichy Hôpital	7,2	Roxane	0,05
Volvic Clairvic	0,2	Vichy St Yorre	8,6		

problème de santé publique (comme au Sénégal, en Mauritanie, au Maroc, en Tunisie, etc.), semble être de traiter le principal vecteur de fluorose, c'est-à-dire l'eau.

Les techniques de défluoruration des eaux

Elles sont de deux sortes : les procédés chimiques (précipitation), et les procédés physico-chimiques classiques (adsorption, échange d'ions) et à membranes (électrodialyse, osmose inverse et nanofiltration).

Les eaux minérales

Certaines eaux minérales sont connues pour renfermer des teneurs importantes en fluorures comme cela est indiqué dans le *tableau I*. Les différences de composition en F⁻ des eaux dites « minérales » obligent le consommateur à en changer régulièrement ; cela est d'ailleurs bien compréhensible, notamment si l'on considère la concentration en F⁻ présente dans les eaux de Vichy (jusqu'à huit fois la norme préconisée !).

Les eaux de surface

Dans les eaux de surface, la présence de fluorures est surtout liée aux rejets des unités de production d'acide phosphorique et d'engrais phosphatés, ainsi qu'à ceux des usines d'aluminium dont le principe de fabrication repose sur l'électrolyse d'une solution d'alumine dans la cryolithe fondue (AlF₃, 3 NaF). Les opérations particulières susceptibles d'introduire des poussières fluorées dans l'atmosphère sont le broyage, la calcination, la fusion des minéraux contenant du fluor et le traitement électrochimique pour la fabrication de l'aluminium. Dans ces installations, les efforts (tours de lavage) faits pour diminuer la pollution atmosphérique peuvent avoir pour conséquence un accroissement de la charge en fluor des eaux de surface par les rejets liquides. Le rejet de certains déchets fluorurés en mer peut provoquer des bouleversements sur l'écosystème marin ; ce problème est encore peu soulevé aujourd'hui.

L'eau de mer

L'eau de mer contient des hydrogénocarbonates qui ont des propriétés amphotères à une concentration de 0,15 g/L (soit 2,5.10⁻³ mol/L), c'est-à-dire qu'elles ont un certain pouvoir tampon vis-à-vis des acides ou des bases. Elle contient également du magnésium à la concentration de 1,29 g/L (5,3.10⁻² mol/L) et du calcium à 0,4 g/L (1,02.10⁻² mol/L).

La pollution atmosphérique, la combustion du charbon et l'activité volcanique conduisent aussi à une élévation de la teneur en fluorures dans les précipitations atmosphériques.

Le déplacement des populations des zones touchées vers d'autres régions serait parfois indispensable, mais ne peut réellement être envisagé en raison du manque d'information des populations touchées sur l'origine de l'intoxication et aussi du poids des croyances locales. Le transport d'eau destinée à la consommation humaine vers les zones touchées est possible, mais l'évolution de la qualité de l'eau en fonction du mode de transport et de stockage est très importante et va dans le sens d'une dégradation importante. En définitive, le meilleur moyen de limiter l'intoxication fluoritrique dans les pays touchés où l'excès de fluor dans l'eau destinée à la consommation humaine est un véritable

Traitements chimiques des eaux hyperfluorurées

La précipitation [5]

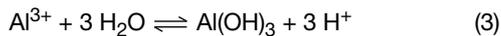
Compte tenu de la faible insolubilité des fluorures, il est difficile d'effectuer des traitements par précipitation de fluorures insolubles pour le traitement des eaux destinées à la consommation humaine. Des produits de solubilité de sels de fluorures sont donnés dans le *tableau II*. En pratique, peu de composés permettent de limiter la concentration en fluorures dans les eaux au-dessous des normes. Toutefois, le traitement à la chaux [Ca(OH)₂] peut être utilisé pour traiter des effluents industriels contenant de l'acide fluorhydrique (HF). Il faut toutefois remarquer qu'au-delà d'une certaine concentration en calcium, des complexes solubles tels que CaF⁺ se forment.

Tableau II - Produits de solubilité de certains sels de fluorures en fonction de la force ionique de la solution (T = 20 °C).

Composés insolubles	Force ionique	pKs
CaF ₂	0	10,47
	0,1	9,8
MgF ₂	0	8,15
	0,1	7,6
PbF ₂	0	5,57
	0,1	6,9

Il est à noter que pour la limite en F⁻ de 1 mg/L à 20 °C, cela correspond à une concentration en calcium de 5.10⁻⁵ mole/L. Pour obtenir cette valeur, il faudrait une concentration en calcium libre supérieure à 0,045 mol/L (soit 1,8 g/L). Pour un sujet consommant 1,5 L d'eau quotidiennement, cela correspondrait à une ingestion de 2,7 g de calcium par jour. Cette teneur est à ajouter aux 800 mg de calcium dont l'organisme a besoin chaque jour chez un sujet normal, soit alors 3,5 g de calcium ingérés quotidiennement. On peut se demander si une ingestion de cet ordre peut avoir des effets toxiques sur l'organisme. Lorsque l'on s'intéresse au métabolisme du calcium dans l'organisme, on apprend que pour un sujet adulte mâle de 70 kg, son organisme contient 1,2 kg de calcium réparti à 99 % dans le squelette. Au niveau des mécanismes d'assimilation du calcium par l'organisme, on sait que celui-ci peut s'adapter à des teneurs faibles (inférieures aux 800 mg ingérés quotidiennement, aliments + eau) en utilisant une proportion plus élevée du calcium ingéré. On sait aussi que la majeure partie du calcium non utilisé par l'organisme est éliminée dans les urines. On peut alors supposer que l'organisme mette en jeu ses systèmes d'élimination dans le cas d'une hypercalcémie. Cette même concentration de 0,045 mol/L est par contre impossible à atteindre avec le magnésium.

Lorsque l'on ajoute un sel d'aluminium à une solution contenant des fluorures, il se produit d'abord une hydrolyse de l'aluminium suivant la réaction :



Avec le sulfate d'aluminium, on a alors :



Dans les deux cas, cela provoque une acidification de la solution : il y a formation d'espèces du type AlOF ou plus probablement $\text{Al}_6\text{OH}_{15}\text{F}_3$. En présence de fluorures, il y a coprécipitation de l'hydroxyde formé avec le fluorure d'aluminium et formation d'un oxyfluorure d'aluminium. La solution obtenue est débarrassée de ses fluorures, mais est acidifiée et chargée en d'autres anions venant du sel d'aluminium ajouté.

Avec le polysulfate d'aluminium, qui est déjà partiellement hydrolysé, l'augmentation de la salinité et de l'acidité est moins importante [6] :

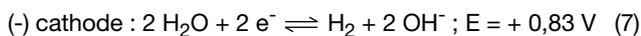
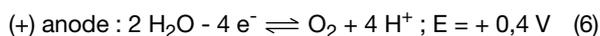


Toutefois, les procédés chimiques restent difficiles à mettre en œuvre : ils sont généralement discontinus, et nécessitent une maintenance, des investissements importants et coûteux (ouvrages de génie civil, installations de séparation...). Les coûts de traitement (un euro par jour et par consommateur) s'en ressentent et ne sont pas acceptables par les populations des pays du Sud.

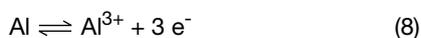
En ce qui concerne le traitement des eaux destinées à la consommation humaine, il existe *a priori* des procédés physico-chimiques d'échange d'ions et surtout de membranes qui seraient plus efficaces et plus faciles d'emploi, comme nous le verrons par la suite. Les traitements chimiques peuvent toutefois rester valables pour le traitement de grosses quantités de fluorures ou d'acide fluorhydrique dans des effluents, mais il reste encore à mettre au point une technologie simple, efficace et économique de mise en œuvre.

L'électrocoagulation [7]

Il s'agit d'un procédé électrochimique qui permet, au cours du traitement d'épuration des eaux fluorurées, de produire des microbulles d'oxygène et d'hydrogène suivant les réactions :



En remontant à la surface, ces bulles finement divisées (< 10 μm) vont entraîner les matières en suspension, les hydrocarbures, les colloïdes, et arriver ainsi à une clarification totale des solutions. De plus, l'oxygène naissant, très réactionnel, fait office d'oxydant puissant et permet aux molécules organiques de se scinder plus facilement, favorisant un traitement biologique ultérieur éventuel. L'hydrogène produit à la cathode est utilisé comme réducteur et permet d'hydrogéner les molécules organiques, les rendant moins réfractaires à l'oxydation. L'électrocoagulation met en œuvre une seconde réaction électrochimique, qui permet de générer au cours du traitement des cations solubles d' Al^{3+} suivant la réaction :



Ces réactions ayant lieu en milieu légèrement alcalin (pH compris entre 6,5 et 8), les cations se transforment immédiatement en leurs hydroxydes correspondants qui, de

par leur réactivité, permettent une coprécipitation des hydroxydes des autres métaux.

En résumé, le traitement des effluents très chargés en F^- (> 100 mg/L) serait envisageable par les traitements chimiques, alors que pour le traitement des eaux destinées à la consommation humaine, d'autres techniques sont recommandées, en particulier les techniques à membranes, et plus spécialement la nanofiltration.

Traitements physico-chimiques classiques des eaux hyperfluorurées

L'échange d'ions

L'échange d'ion est un procédé qui utilise des résines ioniques ayant une certaine affinité pour l'ion fluorure. Malheureusement, les résines actuelles sont souvent peu spécifiques pour ce type d'application. En effet, l'affinité des échangeurs d'ions vis-à-vis de l'ion fluorure est généralement plus faible que pour les autres ions ; il s'en suit une élimination préalable de tous les autres anions, ce qui n'est pas toujours souhaitable et provoque un surdimensionnement des installations ainsi qu'une surconsommation de réactifs de régénération.

Le *tableau III* présente la sélectivité de différents anions par rapport à la sélectivité de l'ion hydroxyde pour deux types courants de résines anioniques.

Tableau III - Sélectivités relatives des anions sur résines anioniques fortes.

Anions	Type 1 ($-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)^{3+}$)	Type 2 ($-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}^+$)
OH^-	1	1
I^-	175	17
NO_3^-	65	8
Cl^-	22	2,3
HCO_3^-	6	1,2
F^-	1	0,3

Les problèmes du devenir ou de l'élimination des réactifs régénérants et des coûts de régénération des résines limitent fortement l'utilisation de ce procédé.

L'adsorption [8-10]

Les seuls traitements chimiques vraiment utilisables consistent en fait en une adsorption, sur des oxydes ou des hydroxydes, avec une forte influence du pH (minimum de solubilité des hydroxydes, ou point isoélectrique des oxydes), ou en une permutation d'ions avec des anions (phosphates, carbonates...). Les procédés d'adsorption mettent en œuvre essentiellement un phénomène de physisorption très rapide qui peut être suivi, du fait de la diffusion dans les pores, d'un phénomène de fixation chimique beaucoup plus lent. Les fluorures ont la propriété de s'adsorber sur différents composés minéraux (comme l'apatite ($3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2, \text{CaCO}_3$) où l'ion carbonate peut être remplacé par les ions fluorure pour donner une fluoroapatite insoluble), mais également sur l'alumine, le charbon actif, la chaux enrichie de magnésie, et aussi des poudres ou des charbons d'os (*tableau IV*).

Le traitement par précipitation avec l'aluminium, l'adsorption sur alumine activée ou sur charbon d'os (contenant des phosphates) relèvent de ces techniques.

Tableau IV - Capacités de défluoruration de différents adsorbants chimiques.

Matériaux	Hydroxyde d'aluminium	Charbon actif	Apatite	Charbon d'os	Alumine activée
Capacité utile (g/L de F ⁻ par g de matériau)	0,05	0,2	0,3	1	3,3

Comme on peut l'observer dans le *tableau IV*, le meilleur adsorbant est l'alumine activée ; elle donne actuellement les meilleurs résultats. La zircone devrait donner des résultats encore supérieurs en raison de la stabilité des complexes formés. Il resterait alors à étudier le coût de l'opération et les possibilités de régénération des colonnes d'adsorption. En ce qui concerne l'alumine activée, la régénération au sulfate d'aluminium ou à l'acide sulfurique donne de bons résultats.

On peut également envisager l'utilisation d'adsorbants disponibles sur place : noix de coco carbonisée, attapulгите (adsorbants minéraux), ou bien encore des cendres noires volatiles (« fly ash ») issues des centrales thermiques. Même si leur pouvoir de fixation pour l'ion fluorure est faible, l'abondance de ces matériaux diminue le coût de l'opération. Il s'agit là d'études menées dans le cadre d'une défluoruration à l'échelle domestique. L'utilisation d'adsorbants locaux a permis de réaliser des colonnes de défluoruration très simples, tant dans leur conception que dans leur utilisation, et de réaliser des traitements à petite échelle de très faible coût de revient.

Traitements physico-chimiques par les procédés à membranes [11-18]

Parmi les nombreux procédés à membranes, des expériences de défluoruration d'eaux destinées à la consommation humaine ont été menées en mettant en œuvre les procédés d'électrodialyse, d'osmose inverse (OI), et plus récemment, de nanofiltration (NF). Dans ce paragraphe sera présentée une comparaison des performances de la NF et de l'OI vis-à-vis d'eaux destinées à la consommation humaine prélevées au Sénégal et présentant à la fois une hyperfluoruration et une salinité excessive. L'électrodialyse a été écartée du fait du manque de sélectivité vis-à-vis des ions fluorure des membranes actuelles et de l'absence de désinfection. La NF et l'OI font partie intégrante des procédés de séparation à membranes qui font appel à un gradient de pression pour leur fonctionnement. Comme illustré dans le *tableau V*, les procédés à membranes de NF et d'OI concernent le domaine des très faibles diamètres de pores (< 1 nm).

La nanofiltration est une technique de séparation utilisant une membrane qui permet le fractionnement de solutés dont la masse molaire se situe entre 100 et 1 000 g/mol, alors que l'osmose inverse concerne les solutés de masses molaires inférieures à 100 g/mol ; ces deux procédés fonctionnant par perméation sous pression.

En NF par contre, il est possible de réaliser un dessalement partiel d'une eau saumâtre en évitant une reminéralisation après traitement, et de fixer le taux d'abattement en sel souhaité en jouant sur les paramètres opératoires (pression transmembranaire, taux de conversion, force ionique). Par ailleurs, il est intéressant de noter qu'en NF, du fait d'une plus grande ouverture des pores, la perméabilité hydraulique est environ cinq fois celle obtenue en OI (*figure 3a-b*). De plus, le passage plus important de solutés en NF s'accompagne d'un abaissement de la pression osmotique.

Tableau V - Caractéristiques comparées des techniques d'osmose inverse et de nanofiltration.

Technique	Osmose inverse	Nanofiltration
Diamètre des pores (nm)	Membrane dense < 0,5	≈ 1
Rétention des molécules ou des sels (%)	Sels > 95 %	Petites molécules (M ≈ 300 g/mol) et selon le type de sel : 20 à 95 %
Mécanisme de transfert de matière	Solubilisation-diffusion	Solubilisation-diffusion + convection
Pression (bar)	> 30	< 20
Prétraitement et post-traitement	Indispensables : limitation du colmatage physique et chimique	Simplifiés
Production (L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹)	10 à 60	50 à 100
Énergie consommée (kWh.m ⁻³)	2 à 10	0,5 à 2
Procédés concurrents	Évaporation Électrodialyse Échange d'ions	Échange d'ions Chromatographie

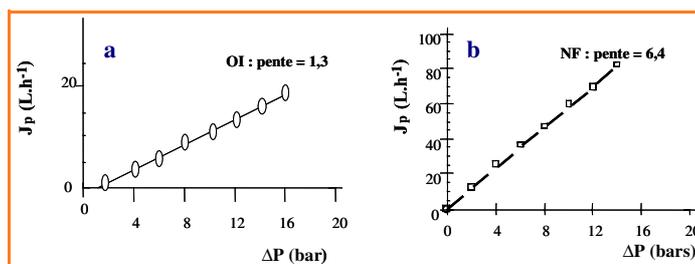


Figure 3 - a) débit de filtration en fonction de la différence de pression transmembranaire en osmose inverse (surface de membrane = 1 m²) ; b) flux de filtration en fonction de la différence de pression transmembranaire en nanofiltration (surface de membrane = 1 m²).

La comparaison de la potabilisation d'une eau saumâtre (salinité totale d'environ 2 g/L) hyperfluorurée contenant 13 mg/L de F⁻ par OI et NF a contribué à mettre en évidence les avantages très spécifiques de la NF sur l'OI (*tableau VI*). On a pu observer des teneurs en ions fluorure très au-dessus de celles habituellement rencontrées dans cette zone (3 à 6 mg/L). Ceci s'expliquait d'une part par le fait que les prélèvements avaient été réalisés au cours d'une période de sécheresse particulièrement longue (1970-1990) et en fin de saison sèche.

Tableau VI - Analyse de l'eau brute (EB), nanofiltrée (NF) et osmosée (OI).

(*) TH = (Ca²⁺ + Mg²⁺), 1 °F = 10 mg/L de CaCO₃ ; (**) en mg/L de KMnO₄.

	Salinité (mg/L)	TH (*) (°F)	pH	Cl ⁻ (mg/L)	F ⁻ (mg/L)	Oxydabilité à chaud (mg/L) (**)
EB	2025	4,55	8,35	655	13,5	2,66
NF	230	0	7,95	85	0,7	1,63
OI	30	0	7,2	10	0,05	0,5
Eau potable	300-500	8-12	6,5-9	< 250	< 1,0	< 10

Par contre, la dureté de ces eaux assez faible, puisqu'elle ne dépassait pas 5 °F, imposait alors de rajouter du carbonate ou du phosphate de calcium avant consommation, de manière à rétablir l'équilibre calco-carbonique de l'eau. D'autre part, il faut savoir que les eaux puisées dans des nappes d'eaux profondes (~ 300 m de profondeur) ne présentent qu'une faible turbidité (< 0,5 NTU⁽³⁾), ce qui limite le colmatage organique éventuel des membranes.

Cependant, un post-traitement de chloration permettait ensuite de conserver la qualité de l'eau destinée à la consommation humaine lors du stockage. Enfin, la rétention de la quasi-totalité du calcium et du magnésium après l'opération de NF ne permettait pas alors une distribution de cette eau sans un réajustement de leur niveau par ajouts de carbonate de calcium. Depuis, les membranes de NF ont évolué vers des matériaux fonctionnalisés, en particulier avec l'élaboration de la membrane NF200 (société Dow) qui présente une couche active greffée de groupements $-SO_3^-$. Cette nouvelle membrane devrait s'avérer intéressante car elle est susceptible de laisser passer jusqu'à 50 % du calcium présent initialement dans l'eau brute.

Des essais récents menés sur différentes membranes commerciales de NF et d'OI (basse pression) ont confirmé ces premiers résultats à l'échelle industrielle. Toutefois, le choix d'une membrane donnée est directement fonction de la connaissance du comportement des membranes vis-à-vis des solutions à traiter. Or dans le domaine des eaux saumâtres hyperfluorurées, il y a autant de qualités d'eaux que de natures d'aquifères, et tout particulièrement en NF, le comportement des membranes est très influencé par la composition des eaux mises en présence. Les études menées à l'heure actuelle tentent de comparer les performances des membranes commerciales de NF et d'OI par la détermination de caractéristiques pertinentes (perméabilité hydraulique, rétention, rugosité de surface, comportement convectif ou diffusionnel) sous différentes conditions opératoires (pression, force ionique, taux de conversion), afin d'établir une classification de celles-ci pour mieux conseiller le futur utilisateur dans le choix de la meilleure membrane possible pour l'application envisagée.

Coûts des couplages de la NF et de l'OI avec les énergies renouvelables

Concernant le couplage des énergies renouvelables (photovoltaïque et éolienne) avec les procédés d'OI et de NF, il faut savoir qu'il ne concerne que les petites installations (< 50 m³), l'expérience française dans le domaine (avec le CEA dans les années 1980) a montré un coût du m³ d'eau produite de 6,2 euros avec l'eau de mer et l'énergie solaire, de 7 €/m³ pour l'énergie éolienne. Pour les eaux saumâtres (d'environ 3 g/L), le prix de revient du m³ d'eau douce est de 1,2 à 1,5 €; comparativement, le coût du transport par citerne sur une distance de 400 km est d'environ 30 €/m³.

Quand aux coûts énergétiques, la compétitivité de l'énergie photovoltaïque par rapport aux énergies conventionnelles n'est assurée que pour des demandes en énergies inférieures à 10/12 kWh/j. Seules les unités de dessalement photovoltaïques ayant des capacités de production inférieure à 10-12 m³/j sont acceptables en OI, alors que l'on peut doubler ce chiffre avec la NF. Toutefois, ce type de couplage reste limité aux unités de dessalement de petites capacités (< 20 m³/j), bien adaptées pour des sites isolés (îles) (figure 4).



Figure 4 - Première unité mobile d'osmose inverse implantée au Sénégal en 1994, campement villageois de Palmarin, région de Mbour (études préliminaires menées dans le cadre d'un projet sénégal-nippon, Université de Dakar, EPT, 1993).

Conclusion

La problématique de l'élimination de l'excès d'ions fluorure présents dans les eaux destinées à la consommation humaine est un thème scientifique aux multiples facettes qui nécessite une approche pluridisciplinaire. Les opérations de traitement mises en œuvre sont très nombreuses (échange d'ions, précipitation chimique, adsorption, électrodialyse, électrocoagulation, dialyse ionique, osmose inverse et plus récemment nanofiltration).

Aujourd'hui, les besoins des populations concernées sont de deux ordres : (i) à l'échelle domestique, par la mise en œuvre de systèmes rustiques d'adsorption employant des matériaux locaux (charbons d'os, de noix de coco et résidus de combustion des centrales thermiques, attapulgit, etc.), pas chers et suffisants pour de petites productions d'eau destinée à la consommation humaine ; (ii) à l'échelle industrielle, pour des besoins plus importants (populations urbaines touchées, par exemple Kaolack ou Fatick au Sénégal) et pour lesquels la nanofiltration s'avère à l'heure actuelle être le seul traitement efficace pour réaliser une défluoruration sélective des eaux saumâtres hyperfluorurées (pour des salinités totales < 5 g/L). Toutefois, des efforts de classification et de sélection des membranes commerciales restent à effectuer afin de faciliter le choix de l'utilisateur.

Enfin, des unités mobiles sont également envisageables, couplées à des alimentations énergétiques photovoltaïques ou éoliennes, mais elles restent limitées à des productions journalières de 10 à 20 m³.

Remerciements

Les auteurs remercient le MEDRC (Middle East Desalination Research Center) pour le financement du projet n° 004AS05 (co-tutelle de thèse de H. Dach entre la Faculté des Sciences et Techniques de Fès (Maroc) et l'Université d'Angers. Un grand merci également au professeur Michel Rumeau et à Hervé Buisson sans lesquels ces travaux n'auraient pas eu lieu.

Notes

- (1) Paléokarst : karst fossile, c'est-à-dire bassin ne servant plus à la circulation de l'eau ; le terme karst est relatif à un paysage façonné dans les roches solubles carbonatées (karst pour carbo).
- (2) Éocène : il y a environ 50 millions d'années.
- (3) NTU : « Nephelometric turbidity unit », unité de turbidité, grandeur permettant d'estimer l'opacité d'une solution.

Références

- [1] Pontié M., Rumeau M., Ndiaye M., Diop C.M., Sur le problème de la fluorose au Sénégal : bilan des connaissances et présentation d'une nouvelle méthode de défluoruration des eaux de boisson, *Cahiers Santé*, 1996, 6, p. 27.
- [2] Dean H.T., Classification of mottled enamel diagnosis, *J. Am. Dent. Assoc.*, 1934, 21, p. 1421.
- [3] Sy M.H., Sene P., Diouf S., *Fluorose osseuse au niveau de la main*, Société d'Édition de l'Association d'Enseignement Médical des Hôpitaux de Paris, 1996, 15(2), p. 109.
- [4] Travi Y., Hydrogéologie et hydrogéochemie des aquifères du Sénégal, *Sciences géologiques*, Mémoire n° 95, 1993.
- [5] Dahi E., Mtaló F., Njalo B., Breghenj H., Defluoridation using the Nalgonda technique in Tanzania, 22nd WEDC Conference, 1996.
- [6] Parthasarathy N., Buffle J., Haerdi W., Combined use of calcium salts and polymeric aluminium hydroxide for defluoridation of waste waters, *Water Res.*, 1986, 20(4), p. 443.
- [7] Yang C.L., Dluhy R., Electrochemical generation of aluminium sorbent for fluoride adsorption, *J. of Hazardous Materials*, 2002, 94(3), p. 239.
- [8] Srimulari M., Pragathi A., Karthikeyan J., A study on removal of fluorides from drinking water by adsorption onto low-cost materials, *Environ. Pollut.*, 1998, 99, p. 285.
- [9] Wang W., Li R., Tan J., Luo K., Yang L., Li H., Li Y., Adsorption and leaching of fluoride in soils of China, *Fluoride*, 2002, 35(2), p. 122.
- [10] Agarwal M., Rai K., Shrivastav R., Dass S., Defluoridation of water using amended clay, *J. of Cleaner Produc.*, 2003, 11, p. 439.
- [11] Garmes H., Persin F., Sandeaux J., Pourcellin G., Mountadar M., Defluoridation of groundwater by a hybrid process combining adsorption and Donnan dialysis, *Desalination*, 2002, 145, p. 287.
- [12] Amor Z., Bariou B., Mameri N., Taky M., Nicolas S., Elmidaoui A., Fluoride removal from brackish water by electrodialysis, *Desalination*, 2001, 133, p. 215.
- [13] Lhassani A., Rumeau M., Benjelloun D., Pontié M., Selective demineralisation of water by nanofiltration application to the defluoridation of brackish water, *Water Res.*, 2001, 35, p. 3260.
- [14] Diawara C.K., Lô Sidi M., Rumeau M., Pontié M., Sarr O., A phenomenological mass transfer approach in nanofiltration of halide ions for a selective defluorination of brackish drinking water, *J. of Membrane Science*, 2003, 219, p. 103.
- [15] Pontié M., Diawara C.K., Rumeau M., Streaming effect of single electrolyte mass transfer in nanofiltration: potential application for the selective defluorination of brackish drinking waters, *Desalination*, 2002, 151, p. 267.
- [16] Essis-Tome H., Diawara C.K., Dlasse-Sarr A., Pontié M., Caractérisations électrocinétiques de membranes de nanofiltration : optimisation du choix du matériau pour la défluoruration des eaux de boisson, *J. Soachim*, 2004, 17, p. 1.
- [17] Diawara C., Paugam L., Pontié M., Schlumpf J.P., Jaouen P., Quemener F., Influence of chloride, nitrate and sulphate on the removal of fluoride ions by using nanofiltration membranes, *Separation Science and Technology*, 2005, 40(16), p. 3329.
- [18] Hilal N., Al-Zoubi H., Darwish N.A., Mohammad A.W., Abu Arabi M., A comprehensive review of nanofiltration membranes: treatment, pretreatment, modelling and atomic force microscopy, *Desalination*, 2004, 170, p. 281.



M. Pontié

Maxime Pontié

(auteur correspondant)

est professeur, animateur du groupe Membranes et électrochimie au sein du Club Français des Membranes, et responsable du groupe Analyses et procédés (GAP) à l'Université d'Angers¹.



C.K. Diawara



A. Lhassani

Courfia Kéba Diawara

est maître de conférences, responsable de l'équipe Membranes et environnement au Laboratoire de chimie analytique et minérale de l'Université Cheikh Anta Diop de Dakar².



J.-C. Schrotter

Abdelhadi Lhassani

est professeur, responsable de l'équipe Membrane et dessalement au Laboratoire de chimie appliquée de la Faculté des Sciences et Techniques de Fès³.

Jean-Christophe Schrotter

est directeur du département Membrane à Anjou-Recherche, Veolia Water⁴.

¹ Université d'Angers, UFR Sciences, GAP, 2 bd Lavoisier, 49045 Angers Cedex 01.

Tél. : 02 41 73 52 07. Fax. : 02 41 73 53 52.

Courriel : maxime.pontie@univ-angers.fr

² Équipe Membranes et environnement, Laboratoire de chimie analytique et minérale, Université Cheikh Anta Diop, Dakar, Sénégal.

Tél. : (+221) 825 02 02. Fax : (+221) 824 63 18.

Courriel : courfia@ucad.sn.

³ Équipe Membrane et dessalement, Laboratoire de chimie appliquée, Faculté des Sciences et Techniques, BP 2202, Fès, Maroc.

Tél. : (+212) 65 74 35 70. Fax : (+212) 55 60 82 14.

Courriel : a_Lhassani@yahoo.fr

⁴ Département Membrane, Anjou-Recherche, Veolia Water, Chemin de la Digue, BP 76, 78603 Maisons-Laffitte.

Courriel : jean-christophe.schrotter@veolia.net

« Comment ça marche ? »

Agroalimentaire, carburants, colles, cosmétiques, matériaux, peintures, pharmacie, produits d'entretien...

La rubrique de *L'Actualité Chimique* qui répond à vos questions sur la chimie de votre quotidien.

Proposez-nous vos sujets, vos projets d'articles...

Coordinatrice de la rubrique : Véronique Nardello-Rataj (Université de Lille)

Courriel : veronique.rataj@univ-lille1.fr - Tél./fax : 03 20 33 63 69.



Is organofluorine sustainable?

Life cycle consideration of the manufacture and use of organofluorine compounds

James H. Clark and Stewart J. Tavener

Résumé	Considérations sur le cycle de vie de production et d'utilisation des dérivés organiques fluorés Les composés organiques dérivés du fluor font partie intégrante de notre société. Cependant, de nombreuses inquiétudes concernant leur toxicité ainsi que leur persistance dans l'environnement ont amené à reconsidérer l'usage d'entre eux. Les risques et bénéfices liés à ces composés tout à fait uniques sont analysés dans cet article et le cycle de vie des principaux types de dérivés organiques fluorés y sont étudiés afin d'analyser les principales sources d'inquiétudes.
Mots-clés	Composés organofluorés, fluoro-aromatiques, composés perfluorés, synthèse, cycle de vie, toxicité, environnement, développement durable.
Abstract	Organofluorine compounds have become integrated into the infrastructure of modern society. However, concerns over toxicity and persistence in the environment are causing reassessment of the use of many industrial organofluorine products. A risk-benefit analysis of these unique compounds and life-cycle studies of the major types of organofluorine compounds are conducted in this article in order to identify and address the real issues of concern.
Keywords	Organofluorine compounds, manufacturing, fluoro-aromatics, perfluorinated compounds, sustainability, life cycle, environment.

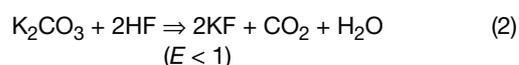
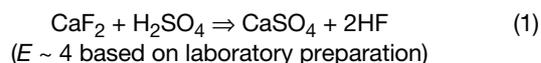
Organofluorine compounds – from selectively fluorinated aromatics in electronics and pharmaceuticals to perfluorinated compounds in textiles and coatings – have become integrated into the infrastructure of modern society [1]. However, concerns over toxicity and persistence in the environment are causing a careful reassessment of the use of many industrial organofluorine products [2]. Increasingly demanding legislation will threaten the continued use of many of these through enforced authorisation and restrictions, while pressure from environmental action groups and non-governmental organisations will encourage users to seek less controversial alternatives [3]. It is vital that we seek a more rational risk-benefit analysis of these unique compounds and look at the full life-cycles of the major types of organofluorine compounds so that we can identify and seek to address the real issues of concern.

The simplest form of a life-cycle for a chemical involves feedstocks, production, use and fate. Transportation is not included here but with increasing fuel costs and concerns over CO₂ emissions, it is clearly important when the total environmental footprint is to be calculated. The first stage for manufacture of any organofluorine chemical will involve the extraction of calcium fluoride and its conversion to hydrogen fluoride. Subsequent processes to produce the required fluorinating agent will depend on the particular product. Pre-processing to produce the organic substrate must also be considered and in some cases may be very resource-intensive and wasteful (*figure 1*).

We need not be concerned about the long-term availability of HF: there are known world reserves of fluor spar

circa 400 × 10⁶ tonnes, with an annual world production of *circa* 5 × 10⁶ tonnes in 2003 [4]. Any future shortfalls in fluor spar as a precursor for HF are likely to be met from fluorosilicic acid by-product in phosphoric acid production. Similarly, the other major chemicals used *en route* to the principle fluorinating agents (F₂, HF, KF and other metal fluorides) may be considered as sustainable. Furthermore, their price is not expected to increase at a particularly fast rate in the foreseeable future although the market distortions resulting from regional industrial growth in Asia are unpredictable.

A number of chemical metrics are now in place to help assess the efficiency and environmental impact of chemical processes [5]. One of the most popular of these is the *E-factor*, the mass ratio of by-products to desired product. The pre-processing steps for converting the mineral into useful fluorinating agents are energy-intensive and wasteful with poor mass efficiency (equation 1). Extending this pre-processing to the preparation of KF, a commonly used fluorinating agent for facile nucleophilic substitutions, only slightly increases the *E-factor* (equation 2).



Let us consider the organic stream of the pre-processing stage in the organofluorine life-cycle (*figure 1*): long-term sustainability could be under threat due to diminishing

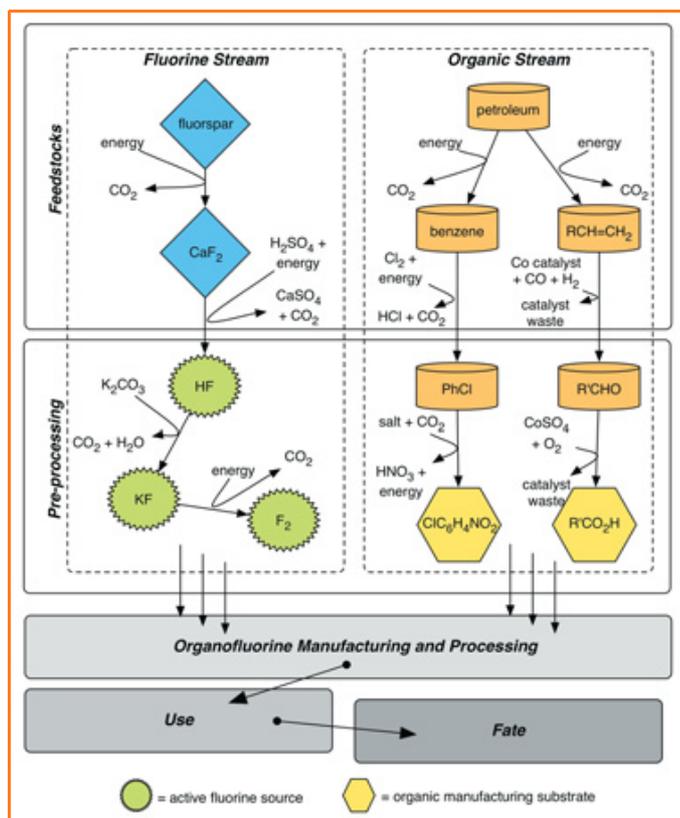
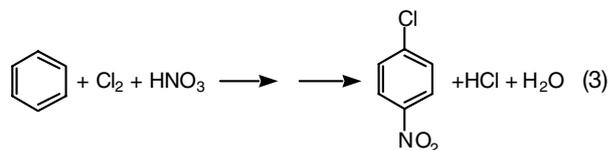


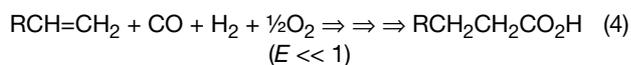
Figure 1 - Critical factors in the life cycle of organofluorine chemical products.

petroleum reserves and the increasing costs of petrochemicals in a highly competitive market. The high premium for organofluorine compounds compared to most other uses for these raw materials will help offset this. The processes which convert the petrochemical feedstocks into substrates for fluorination may be hazardous, wasteful and energy-consuming, and are liable to resource limitations. For example, conversion of benzene into 4-chloronitrobenzene (equation 3) does not have an especially large *E*-factor, yet this hides the hazards of handling chlorine and strong mineral acids, and the potentially explosive aromatic nitration process, for which it is more difficult to develop a system of metrics.



(*E* ~ 3, based on laboratory preparation)

In contrast, the conversion of an alkene to a carboxylic acid is an efficient, catalytic, low-waste process as reflected in the low *E*-factor (equation 4).



In the second stage of the life-cycle, the intermediate organic substrate is reacted with the fluorinating agent as shown with typical examples in figure 2 (nucleophilic aromatic fluorination, i.e. "halex", and electrochemical perfluorination).

Selective fluorination of an aromatic substrate can be accomplished by a number of routes, principally halogen exchange (halex, as shown here in the examples), Balz-Schiemann and direct fluorination. A fourth route based on oxidative fluorination using CuF_2 is also worth considering and has been described as "environmentally friendly", although a full and comparative consideration of resources and process including energy is required [6]. A superficial analysis of the four routes is shown in table 1. Despite the inherent atom efficiency advantages of direct fluorination, health and safety issues take precedent, although these are more difficult to quantify. Thus the halex route has traditionally been the method of choice, despite its need for a multi-stage substrate activation process (indicated in the organic stream in figure 1) and the slow, energy-demanding and high waste fluorination step (figure 2a). Halex technology in particular is accessible to many chemical manufacturing facilities and, with an open global market, low labour costs in emerging nations, and variable degrees of regulatory control, this will continue to be an attractive option for manufacturing molecules with such high added value. Safer direct fluorination methods such as the use of intensive processing (for example *microreactors* which work with very small reaction volumes [7]) should be taken up by specialised industries that can handle highly reactive reagents such as F_2 . This will require construction of new plant, but we can expect return on this investment as the costs of waste disposal and energy continue to escalate.

Perfluorination can be accomplished by electrochemical fluorination (ECF) processes. The advantage of this technology from a lifecycle consideration is the use of HF, the closest useful fluorinating agent to the raw material (figure 1). The most obvious process advantage is that the reaction is one step although fluorination of the functional (carboxyl) group may require a final hydrolysis (to yield an acid) or other process to give the desired product. There are, however, process restrictions, with a limited choice of anode materials (normally nickel alloys) and there are major safety concerns over the use of highly corrosive and toxic anhydrous HF as well as risks associated with the formation of by-products such as the explosive OF_2 (from fluorination of any water present). The two major flaws from an environmental impact consideration are:

(i) low reaction yields with by-products from degradation, rearrangement and other reactions catalysed by the highly acidic medium;

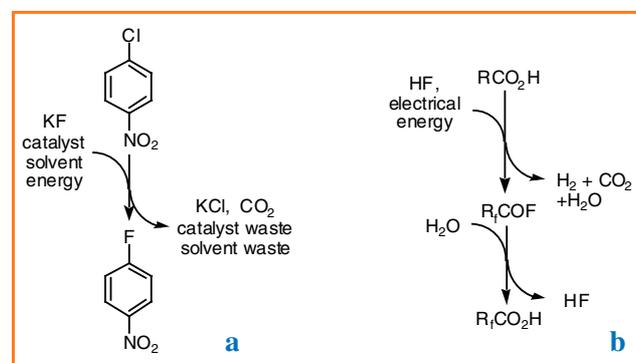
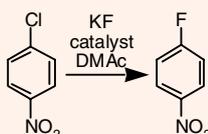
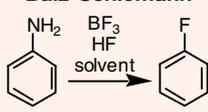
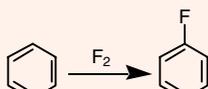
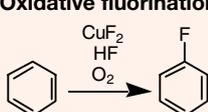


Figure 2 - Critical factors in the second stage of the life-cycles for representative organofluorine chemicals (R_f = perfluorinated alkyl group).

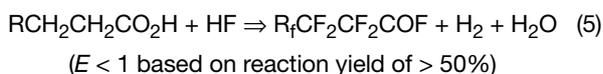
a: halex reaction; b: electrochemical perfluorination.

Table 1 - Evaluation of four common methods for manufacturing fluoroaromatics.

Route	Pre-processing (organics)	Atom efficiency	Waste	Health and safety	Energy	Other costs	Complexity
Halex 	Considerable: 2 stage route from hydrocarbon	low-moderate	salt solvent catalyst	medium	high	moderate	three steps from resource
Balz-Schiemann 	Considerable: 2 stage route from hydrocarbon	low-moderate	salt lost solvent	high (unstable intermediate)	medium	moderate-high	four steps from resource
Direct fluorination 	none, except where substituents are required	high	acid (neutralised to form salt)	high	medium (cooling)	high (F ₂ resistant reactor)	one/two steps from resource
Oxidative fluorination 	none, except where substituents are required	high (if Cu is catalytic)	acid (neutralised to form salt)	medium	high	moderate-high (HF resistant reactor)	one/two steps from resource

(ii) high energy requirements of electrochemical synthesis.

If the reaction efficiency is improved, then the actual atom efficiency is very good since H₂ and water are the only by-products (equation 5):



High energy consumption and health and safety issues remain as major concerns but given the above properties and effects the product can achieve, these may be considered worthwhile even in the light of more rigorous environmental assessment.

The final stages in the organofluorine chemical life-cycle, use and fate, have been the subject of considerable recent attention and ever-stricter chemicals legislation including REACH will continue to place highly functional synthetic chemicals such as organofluorine compounds under the spotlights [8].

Selectively functional compounds that contain small numbers of fluorine atoms are physiologically active and indeed, many of the products on the market are sold for use in pharmaceutical and agrochemical applications. A remarkable number of the new products in these sectors are partially fluorinated, and fluoroaromatics are particularly abundant here. Some compounds are extremely toxic, notably those containing the -CH₂F group such as monofluoroacetates which have been extensively used to control rodents and vertebrate pests. While some uses may be questionable when health hazards are considered alongside life-cycle analysis, medicinal applications seem secure for the foreseeable future. The substitution of less active substances with modern fluorine-containing drugs has generally led to a marked reduction in dosage which itself is likely to be beneficial in terms of resource, risk, transport, packaging and fate, although other factors must be taken into consideration. Lightly fluorinated molecules can be

expected to break down in the environment, releasing fluoride and forming less active organic compounds [9].

Ironically, it is the physiologically inert, less active, highly and perfluorinated chemicals that are proving to be less sustainable in use. The long-term stability and inertness of perfluorinated compounds gave them their special value, yet now these same properties are endangering their continued use. This has led to a number of bans, restrictions and phase-outs. The global warming potential of perfluorocarbons is extremely high – 10,000 times that of CO₂ – and it is believed they can persist in the atmosphere from 2,000-50,000 years [10]. This has resulted in considerable restrictions in use, for example through a voluntary agreement by the semiconductor industry in the USA [11]. Heavily fluorinated chemicals including perfluorocarboxylic acids, sulfonates and amides have been found to be highly persistent in the environment and in many cases to be bioaccumulative and toxic. There is an enormous volume of literature reporting for example, the detection of such substances in humans, mammals and other species [12]. Indeed, it has been suggested that the most notorious of these, perfluorooctane sulfonate (PFOS), is one of the most “apocryphal examples of 20th Century experimentation” [13]. 3M surprised the world in 2000 when they announced their elimination of PFOS-related products despite the buoyant growth in the market for the “Scotchguard” products as, in subsequent assessment, the US Environmental Protection Agency expressed concern over the combined persistence, bioaccumulation and toxicity of these chemicals [14]. It seems unlikely that perfluorinated and highly fluorinated chemicals will survive the enormous negative publicity and enforced restrictions, and future applications are likely to be very specialized.

The remarkable and complex effect of fluorination has led to an unparalleled diversity of molecular properties – from the highly active to the highly inert. In these environmentally

conscious days, the choice of molecule for any application must be based on sustainability and environmental impact as well as performance and cost. Apart from the general concern over the long-term availability of some petrochemical feedstocks, there are few obvious concerns over the sustainability of organofluorine compounds. The environmental impact of the manufacturing processes is sometimes high, yet could be improved by investment in new manufacturing plant. The critical issues for organofluorine compounds are very much use and fate related. For lightly-fluorinated compounds, high activity coupled with relatively facile degradation pathways may be expected to give a favourable risk-benefit balance: the large effect for low dose (be it in pharmaceuticals, agrochemicals, or electronic materials) and acceptable environmental impact is a desirable combination of factors for future growth. In contrast, highly fluorinated compounds offer excellent properties and product durability but only at what appears to be an unacceptably high environmental cost, making their future viability seem much less secure.

The authors thank Fabien Dewarte for translation of the abstract.

Notes and references

- [1] See, for example, *Fluorine Chemistry at the Millennium*, R.E. Banks (ed), Elsevier, 2000.
- [2] a) Tavener S.J., Clark J.H., Fluorine: friend or foe? A green chemist's perspective, *Advances in Fluorine Science*, A. Tressaud (ed), Elsevier, 2006, vol. 2, p. 183; b) Tavener S.J., Clark J.H., *J. Fluorine Chem.*, 2003, 123, p. 31.
- [3] See, for example, issues of *The ENDS Report*, published by the Environmental Data Service, London, which contains monthly updates on new policy and legislation affecting the chemical industry.
- [4] a) Miller M.M., *U.S. Geological Survey Minerals Yearbook 2003: Fluorspar Report*, 2003; *ibid* 2001, *ibid* 1998; b) *Mineral Profile: Fluorspar*, British Geological Society, Nottingham, July 2003.
- [5] Lancaster M., *Green Chemistry: An Introductory Text*, R. Soc. Chem., Cambridge, 2002.
- [6] Subramanian M.A., Manzer L.E., *Science*, 2002, 297, p. 1665; b) Subramanian M.A., Calvarese T.G., Emerging greener synthetic routes to hydrofluorocarbons: metal fluoride mediated oxyfluorination, *Advances in Fluorine Science*, A. Tressaud (ed), Elsevier, 2006.
- [7] a) Chambers R.D., Spink R.C.H., *Chem. Commun.*, 1999, p. 833; b) Chambers R.D., Fox M.A., Holling D., Nakano T., Okazoe T., Sandford G., *Lab on a Chip*, 2005, 5, p. 191.
- [8] <http://europa.eu.int/comm/environment/chemicals/reach.htm>
- [9] See, for example: a) Key B.D., Howell R.D., Criddle C.S., *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31, p. 2445; b) Neilson A.H., Allard A.-S., Chapter 6, *The Handbook of Environmental Chemistry, Vol. 3, Part N: Organofluorines*, A.H. Neilson (ed), Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 2002.
- [10] See, for example: a) *Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks 1990-2003*, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, 2005; b) *Internation. Panel on Climate Change, Third Assessment Report - Climate Change 2001, Chapter 4*, Cambridge University Press, 2001.
- [11] Semiconductor Industry Association, San Jose, California, press release 19 May 2005; see, for example: http://www.sia-online.org/backgrounders_environment.cfm
- [12] For example: a) Kannan K., Corsolini S., Falandysz J., Fillman G., Senthil Kumar K., Loganathan B.G., Ali Mohd M., Olivero J., Van Wouwe N., Ho-Yang J., Aldous K.M., *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 38, p. 4489; b) Giesy J.P., Kannan K., *Environ. Sci. Technol.*, 2001, 35, p. 1339.
- [13] www.ourstolenfuture.org/NewScience/oncompounds/PFOS/2001-04pfos-problems.htm
- [14] Kropp T., Houlihan J., *Evaluating Human Health Risks from Exposure to Perfluorooctanoic Acid (PFOA)*, February 10 2005, Environmental Protection Agency, Washington DC, <http://www.epa.gov/sab/pdf/kropp-ewg.pdf>



J.H. Clark

James H. Clark (corresponding author) is Professor of industrial and applied chemistry and **Stewart J. Tavener** is Research Fellow in clean technology, at the University of York (UK)*.



S.J. Tavener

* Clean Technology Centre, Department of Chemistry, University of York, York, YO10 5DD, United Kingdom.
Emails: jhc1@york.ac.uk; slt4@york.ac.uk



Futur système de classification et d'étiquetage des produits chimiques

8 décembre 2006 à Paris

Ingénieurs, enseignants, personnels de la recherche : vous êtes tous concernés.

L'Europe choisit l'harmonisation internationale : c'est l'arrivée de nouveaux symboles et indications de danger, de nouvelles règles de classification des produits chimiques.

L'unité de Prévention du risque chimique du CNRS organise une après-midi d'information gratuite sur le futur système global harmonisé (SGH).

• <http://www.prc.cnrs-gif.fr/sgh.htm>

La saga des verres fluorés

Marcel Poulain et Jacques Lucas

Résumé	Cet article retrace l'histoire des verres fluorés, de leur découverte due au hasard jusqu'à leur mise en œuvre, leur développement industriel et leurs nombreuses applications (fibres optiques, fibres lasers...).
Mots-clés	Verre fluoré, histoire, fibre optique, laser.
Abstract	History of fluorinated glasses Starting from the discovery of the fluoride glass (by a mere chance), this article shows their implementation, their industrial development, opening the way to several applications (infrared fibers, glass fiber laser, fluoride glass fiber optics...).
Keywords	Fluoride glass, history, laser, fluoride glass fiber optics.

Quoi de plus frustrant qu'une manip ratée ? Et pourtant cela peut être la chance de votre vie. Lorsqu'un beau matin de 1974 Michel Poulain ouvrit son tube réactionnel dans le Laboratoire de chimie minérale de Rennes, il fut d'abord étonné par la taille des cristaux qu'il contenait. Puis il pesta en constatant que ces cristaux étaient amorphes aux rayons X. Pouvaient-ils imaginer à cet instant que sa vie de chercheur allait en être bouleversée, et qu'il passerait les vingt-cinq années suivantes à synthétiser une dizaine de nouveaux verres chaque jour ? De quoi entrer dans le *Livre Guinness des records*.

Cet accident heureux fut le point de départ d'une véritable aventure. C'est un peu par hasard que le nouveau verre ne finit pas dans la poubelle : des études spectroscopiques en cours (lasers miniaturisés et « up-conversion », déjà !) laissaient penser qu'il y avait peut-être quelque chose à tirer de ce matériau. Et ce fut la première publication sur le sujet [1].

On allait ensuite en tirer une première thèse, le temps d'explorer plus systématiquement les domaines de composition, les propriétés, et d'optimiser la méthode de préparation. Une chose apparaissait certaine : ce verre était différent des verres connus par sa chimie, sa structure et sa composition. De là à penser qu'il avait des propriétés physiques et des applications spécifiques, il n'y avait qu'un pas. Pas qui fut franchi dans l'insouciance et l'enthousiasme les plus complets. Des contacts furent établis avec les industriels du fluor (Comurhex) et du verre (Sovirel), puis avec les télécoms (CNET) et les lasers (Livermore Lab., Quantel). De tous côtés, l'accueil favorable constituait une incitation à aller de l'avant. Pourtant, les perspectives d'applications demeuraient bien imprécises : transmission infrarouge, lasers, fibres optiques ? La résistance chimique aux agents fluorants peut-être ? Ce dernier domaine qui flattait le chimiste semblait le plus prometteur. En fait, ce fut le seul qui ne déboucha jamais.

L'incertitude sur le marché des verres fluorés, largement confirmée par les trente années qui suivirent, explique (et justifie) la prudence des industriels quand il fut question de développement. Il était urgent d'attendre. Face à cet immobilisme annoncé, la réaction de l'équipe fut le saut dans l'inconnu. Avec ce qu'il faut d'audace et d'inconscience, on décida de prendre en charge cette étape de développement,

et pour cela de se lancer dans l'aventure industrielle. En 1978, ce n'était pas l'usage, même si l'idée flottait déjà dans l'air. L'initiative fut saluée et encouragée, mais le chemin restait à tracer.

Sur les entrefaites, le sujet des verres fluorés devint à la mode [2]. L'intérêt de la communauté scientifique fut d'abord limité, puis s'accrut progressivement pour devenir incontournable. Les chercheurs américains et japonais y prirent une part prépondérante, soulignant en particulier les perspectives de réalisation de fibres à pertes optiques ultra faibles. Des budgets considérables furent investis en recherche et développement. Ce fut un nouveau défi que de rester compétitif dans cet environnement. La disproportion des moyens humains et financiers dont disposaient les Rennais ne jouait pas *a priori* en leur faveur. Ils y parvinrent pourtant.

Tout comme les fleurs se fanent, les modes passent. La découverte des supraconducteurs à haute température critique porta le coup de grâce à un sujet qui n'avait plus l'attrait de la nouveauté. Les laboratoires télécoms continuèrent plus longtemps, avec énergie, jusqu'à ce que les restructurations et l'évolution des technologies ne les amènent aussi à jeter l'éponge. Entre-temps, les fibres et composants en verres fluorés sont devenus des produits commerciaux. L'entreprise créée par les chercheurs occupe toujours une position de leader face à plusieurs concurrents japonais et nord-américains [3]. La science du verre y a trouvé son compte. Le verre de fluorozirconate « ZBLAN » est devenu un matériau standard, et sa structure maintenant élucidée apparaît comme l'exception la plus flagrante aux célèbres règles de Zachariasen. Les fibres en verre fluoré sortent des laboratoires et les rêves d'applications commencent à se concrétiser.

Mise en œuvre

Les verres de fluorures lourds comportent plusieurs composants afin de leur donner une stabilité suffisante vis-à-vis de la dévitrification. L'élément majeur est le fluorure vitrificateur, soit ZrF_4 et HfF_4 pour les verres de fluorozirconates, AlF_3 pour les fluoroaluminates, InF_3 et GaF_3 pour les verres de fluoroindates. Les autres fluorures sont les

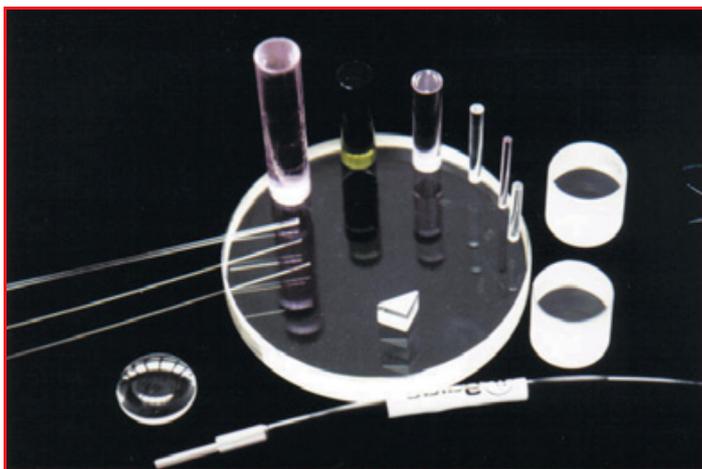


Figure - Échantillons de composants et fibres optiques en verre fluoré.

alcalins, alcalino-terreux et quelques autres. Ces verres ne contiennent pas d'oxydes, donc aucun vitrificateur classique [4].

Les verres sont fabriqués par fusion des fluorures purs en atmosphère anhydre et légèrement oxydante. Le mélange liquide présente une très faible viscosité qui favorise son homogénéisation. Il est ensuite refroidi et coulé dans un moule métallique. Les échantillons solides sont finalement recuits, taillés et polis. La *figure* montre quelques échantillons massifs typiques obtenus de cette façon. Des fibres optiques sont élaborées à partir de préformes, celles-ci se présentant sous forme de cylindres de verre associant deux verres différents au centre et à la périphérie. Elles sont élaborées par des techniques verrières classiques et conduisent, après étirage, à des fibres comportant un cœur et une gaine optique [5]. Suivant la géométrie et la composition, on obtient des fibres monomodes, multimodes et des fibres actives par dopage avec des terres rares.

Applications

Les composants optiques massifs ont des propriétés voisines de celles de la fluorine monocristalline CaF_2 et leur utilisation est limitée à des cas précis correspondant à des contraintes particulières de taille ou de biréfringence.

Une autre application en plein développement se rapporte au refroidissement par flux laser. Dans le cas particulier de verres fluorés dopés avec de l'yttrium, l'irradiation à une longueur d'onde voisine de $1 \mu\text{m}$ génère une émission lumineuse d'énergie supérieure. Le phénomène implique un apport d'énergie vibrationnelle de la part du matériau, entraînant son refroidissement. C'est la faible énergie de phonon du verre fluoré qui lui confère un rendement très attractif [6].

Les fibres sont utilisées pour l'instrumentation infrarouge et certains types de capteurs, par exemple pour les mesures thermiques basées sur l'émission infrarouge. La spectrométrie déportée constitue un autre champ d'application. On peut ainsi mesurer en ligne l'indice d'octane dans les raffineries ou la teneur en fluorure d'hydrogène dans des usines d'aluminium. Des fibres optiques spéciales ont été développées pour coupler des télescopes optiques dans l'infrarouge moyen

à $2,7 \mu\text{m}$. Elles sont en service pour le grand télescope européen (VLT) et aussi à l'observatoire de Hawaï.

La transmission de puissance laser constitue un autre domaine d'application. Les faibles pertes optiques à $2,94 \mu\text{m}$ sont un atout réel pour le couplage au laser YAG: Er utilisé en ophtalmologie, dermatologie et pour les traitements dentaires. De tels lasers médicaux avec un câble de sortie en verre fluoré sont en usage depuis plusieurs années.

Les fibres dopées avec des ions de terres rares ont servi à fabriquer des amplificateurs optiques pour les différentes bandes télécom. L'énergie vibrationnelle réduite de la matrice vitreuse permet de réaliser des lasers par conversion ascendante d'énergie (« up-conversion »). Ceci revient à produire de la lumière visible à partir de diodes de pompage infrarouges, puissantes et peu chères. Un autre domaine de développement se rapporte aux sources lasers aux longueurs d'onde supérieures à $2 \mu\text{m}$.

L'aventure des verres fluorés est exemplaire à bien des égards. Il s'agit d'abord d'une démarche globale qui dépasse le cadre strictement scientifique pour inclure entre autres choses la mise en œuvre technologique, la création et la gestion d'entreprise. Parmi les leçons que l'on peut tirer, on doit retenir l'évaluation des échelles de temps : les réalisations sont en général plus lentes que prévues et les applications demandent beaucoup plus de temps à émerger qu'on ne le prévoit. Pour autant, les inévitables tâtonnements et erreurs d'appréciation qui ont émaillé ce parcours peuvent servir d'encouragement aux entrepreneurs qui pourraient avoir peur de se tromper. Seuls ceux qui ne font rien ne se trompent pas, et seuls les morts ne courent plus aucun risque !

Références

- [1] Poulain M., Poulain M., Lucas J., Brun P., Verres fluorés au tétrafluorure de zirconium. Propriétés optiques d'un verre dopé au Nd^{3+} , *Mat. Res. Bull.*, **1975**, *10*, p. 243.
- [2] Drexhage M.G., Moynihan C.T., Bendow B., IR transmitting glasses, *Laser Focus*, **1980**, *10*, p. 62.
- [3] www.leverrefluore.com
- [4] Poulain M., Halide glasses, *J. Non Cryst. Solids*, **1983**, *56*, p. 1.
- [5] *Fluoride glass fiber optics*, I. Aggarwal, G. Lu (eds), Academic Press, New York, **1992**.
- [6] Graydon O., Laser fridge comes of age, *Opto & Laser Europe*, juin **2005**.



M. Poulain

Marcel Poulain

est professeur à l'Université Rennes 1¹.

Jacques Lucas²

est professeur émérite à l'Université Rennes 1, Laboratoire « Verres et Céramiques », et membre de l'Académie des sciences.



J. Lucas

¹ Université Rennes 1, Matériaux photoniques, Campus Beaulieu, Bât. 10, 35042 Rennes.

Tél. : 02 23 23 62 63. Fax : 02 23 23 69 72.

Courriel : marcel.poulain@univ-rennes1.fr

² Courriel : jacques.lucas@univ-rennes1.fr

Fluorine-carbon materials

Tsuyoshi Nakajima, Hidekazu Touhara et Fujio Okino

Résumé

Matériaux carbonés fluorés

Les carbonés fluorés constituent d'excellents matériaux pour batteries primaires à ion Li et de possibles candidats pour anodes de batteries secondaires à ion Li utilisant des solvants organiques. Les nanocarbones fluorés tels que les fullerènes et nanotubes fluorés présentent des propriétés uniques. Cet article fait le point sur les résultats les plus récents obtenus sur les batteries lithium/fluorure de graphite, $[\text{Li}/(\text{CF})_n]$, les nouvelles techniques de fluoration de matériaux anodiques et les voies de synthèses, propriétés structurales et liaisons chimiques dans les nanocarbones fluorés.

Mots-clés

Matériaux carbonés fluorés, fluoration, batteries lithium, nanocarbones, fullerènes fluorés, nanotubes fluorés.

Abstract

Historical aspect on the synthesis, structures and properties of fluorinated carbon materials has been summarized. Fluorinated carbon materials are excellent cathodes of primary lithium battery and new candidates of anode for secondary lithium battery. The fluorinated nanocarbons such as fluorinated fullerenes and carbon nanotubes show unique structures and properties. The present review surveys the history of fluorinated carbon materials and recent topics on primary lithium/graphite fluoride ($\text{Li}/(\text{CF})_n$) battery, new approach employing fluorination techniques to anode material of secondary lithium battery, and synthesis, structures and chemical bonds of fluorinated nanocarbons.

Keywords

Fluorinated carbon materials, fluorination, lithium battery, nanocarbon, fluorinated fullerene, fluorinated carbon nanotube.

It was reported by Ruff and Bretschneider in 1934 that the reaction of elemental fluorine with graphite at 420°C yielded gray graphite fluoride, $\text{CF}_{0.92}$ with hydrophobic and electrically insulating properties [1]. In 1947, a paper was published by Rüdorff and Rüdorff on the preparation of $\text{CF}_{0.676}$ - $\text{CF}_{0.988}$ at 410 - 550°C and a structure model of $(\text{CF})_n$ with sp^3 bonds was proposed [2]. The covalent nature of C-F bond [3-4] and IR spectrum of graphite fluoride [5] were also reported. Watanabe and his coworkers published several papers on the carbon anode reaction (anode effect) in electrolytic production of elemental fluorine [6-7]. Margrave and his coworkers reported the synthesis, structure and thermodynamic properties of graphite fluoride [8-10]. Lubricative properties of graphite fluoride were also examined at this time; the results were summarized in the monographs [11-12]. Fluorine reacts with graphite in the presence of an acidic fluoride at room temperature, yielding fluorine-intercalated graphite, C_xF with ionic ~ covalent C-F bond. Rüdorff and Rüdorff first reported the synthesis of stage-1 C_xF with composition of $\text{C}_{3.6}\text{F}$ - $\text{C}_{4.0}\text{F}$ and structure model of C_4F [13]. Lagow *et al.* also prepared C_4F using a mixture of elemental fluorine and HF [14]. From the beginning of 1980s, several groups (Nakajima, Bartlett, Selig and their coworkers) studied the synthesis, structures and physical and chemical properties of C_xF . Hamwi, Touhara, Tressaud and their coworkers also reported the synthesis and properties on fluorinated graphite. The results are summarized in the monographs [11, 15-16]. Cardinaud and Tressaud published a review on the surface modification of carbon materials by plasma treatment using CF_4 [17]. Recently, Hagiwara *et al.* reported new data on the structures of graphite fluoride and C_xF [18].

Fluorinated carbons as cathode of primary lithium battery

Many efforts were made to manufacture primary lithium batteries using lithium anode and organic solvents. Metal fluorides (CuF_2 , NiF_2 , CdF_2 etc.), chlorides (CuCl_2 , AgCl , SOCl_2 , POCl_3 etc.), sulfides (Ni_3S_2 , CuS etc.) and oxides (MoO_3 , SO_2 , Ag_2CrO_4 etc.) were investigated as cathodes of primary lithium batteries [19]. These materials were not suitable for the practical use as cathodes. It was found that the best cathode material was graphite fluoride, $(\text{CF})_n$ [11, 20-22]. It was about 30 years ago that primary $\text{Li}/(\text{CF})_n$ battery was commercialized by Matsushita Industries Ltd in Japan. The $\text{Li}/(\text{CF})_n$ battery was the first widely usable battery using lithium anode and organic solvents. *Figure 1* shows the practical $\text{Li}/(\text{CF})_n$ batteries.

Graphite fluoride is prepared by the fluorination of carbon materials using fluorine gas in the temperature range of 350 to 600°C . Two crystal forms, $(\text{CF})_n$ and $(\text{C}_2\text{F})_n$ are known [11, 18, 20]. In the case of a high crystalline graphite such as natural graphite, $(\text{CF})_n$ is obtained at high temperatures close to 600°C while $(\text{C}_2\text{F})_n$ is formed in a limited temperature range of 350 to 400°C . Between these temperatures, a mixture of $(\text{CF})_n$ and $(\text{C}_2\text{F})_n$ is prepared. Only $(\text{CF})_n$ is obtained from a low crystalline carbon such as petroleum coke.

$(\text{CF})_n$ gives a flat discharge potential between 2 and 3 V relative to Li reference electrode and high discharge capacity of ~ 800 mAh/g [11, 20-21]. $(\text{C}_2\text{F})_n$ has the higher discharge potential than $(\text{CF})_n$ because $(\text{C}_2\text{F})_n$ contains active fluorine atoms bonded to sp^2 carbons. The discharge capacity of $(\text{C}_2\text{F})_n$ is, however, lower than that of $(\text{CF})_n$ due to its lower



Figure 1 - $\text{Li}(\text{CF})_n$ batteries (National Lithium Batteries Technical Handbook, 1985).

fluorine content. Practical batteries use $(\text{CF})_n$ prepared from petroleum coke.

Recently, new fluorinated carbon materials with high cathode performance are requested for the medical application. New candidates of the cathode are $(\text{CF})_n$ synthesized from the carbon obtained by the decomposition of graphite oxide [11, 20-21], $(\text{C}_2\text{F})_n$ prepared from graphite between 350 and 400°C [11, 20], fluorine-graphite intercalation compound, C_xF prepared at room temperature [11, 15, 22], and graphite fluoride prepared by refluorination of C_xF at high temperatures [23]. The $(\text{CF})_n$ prepared from the residual carbon has large discharge capacities of ~ 850 mAh/g and high energy densities of ~ 1930 Wh/kg. C_xF prepared at room temperature has the higher discharge potential than $(\text{CF})_n$ prepared at high temperatures. Graphite fluorides obtained by high temperature refluorination of C_xF samples which are prepared at room temperature also have high discharge capacities and energy densities [23].

Application of fluorination techniques to anode of secondary lithium battery

It was in 1990 that lithium ion secondary battery was first proposed by Sony Co. Ltd. For the development of secondary (rechargeable) lithium battery with high performance, the importance of fluorine chemistry is rapidly increasing. High crystalline graphite is mainly used as anode material of lithium ion battery. Several methods of surface modification such as surface oxidation, surface fluorination and carbon coating have been applied to improve the anode characteristics of carbon materials [22]. High temperature fluorination of carbon materials by elemental fluorine easily proceeds with formation of C-F covalent bonds accompanying carbon-carbon bond breaking. In the case of natural graphite samples (≈ 7 , ≈ 25 and ≈ 40 μm , BET surface area: 4.8, 3.7 and 2.9 m^2/g , respectively), light fluorination (F_2 : 3×10^4 Pa, 200°C~350°C, 2 min) increased specific surface areas by 39-78% and small mesopores with

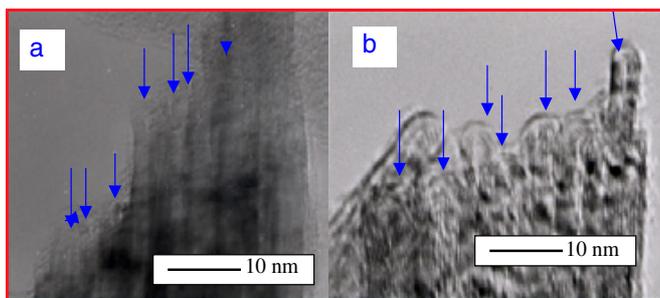


Figure 2 - Graphitized petroleum coke (PC2800) (a) and that fluorinated by F_2 (3×10^4 Pa) at 400°C for 2 min (b).

diameters of 1.5-2 nm and 2-3 nm [22, 24-25]. Plasma-fluorination using CF_4 effectively fluorinates only thin surface layers of graphite to change the surface structure [26]. Charge/discharge cycling experiments showed that surface fluorination of these natural graphite samples by elemental fluorine and plasma treatment increased their discharge capacities to 380~390 mAh/g, which are higher than the theoretical capacity of graphite, 372 mAh/g, corresponding to fully lithium-intercalated graphite, LiC_6 [22, 24-26].

On the other hand, petroleum cokes graphitized by heat-treatment at 2300, 2600 and 2800°C (PC2300, PC2600 and PC2800) have different surface structure from natural graphite. During the graphitization at 2300-2800°C, surface oxygen is removed as CO, accompanying carbon-carbon bond breaking. Resulting dangling bonds are combined with each other during the graphitization process, giving closed edge plane as shown in figure 2a [27]. Coulombic efficiencies (= discharge capacity/charge capacity) at 1st cycle were 71.9%, 67.0% and 65.4% for PC2300, PC2600 and PC2800 at 60 mA/g, respectively, while those of petroleum coke samples heat-treated at 1860 and 2100°C were 90.2% and 90.5%, respectively [22, 27-28]. Light fluorination opened the closed edge surface of graphitized petroleum coke as shown in figure 2b, highly increasing the first coulombic efficiencies of PC2300, PC2600 and PC2800 to 84.1%, 79.1% and 83.6%, respectively, i.e. reducing their irreversible capacities (table I) [22, 27-28]. Plasma-fluorination using CF_4 is also effective for opening the closed edge surface of graphitized petroleum cokes, increasing their first coulombic efficiencies.

Table I - First coulombic efficiencies (%) for petroleum coke samples at a current density of 60 mA/g.

Fluorination temperature (°C)	Petroleum coke					
	PC	PC1860	PC2100	PC2300	PC2600	PC2800
Non-fluorinated	72.3	90.2	90.5	71.9	67.0	65.4
300°C	47.4	83.3	87.1	84.1	79.1	83.6

Syntheses, structures and chemical bonds of fluorinated nanocarbons

Fluorination is one of the most effective chemical methods to modify and control physicochemical properties of carbon materials [29-31]. Some visual demonstrations are made to show how effectively fluorination can modify nanocarbon materials. Figure 3a shows activated carbon

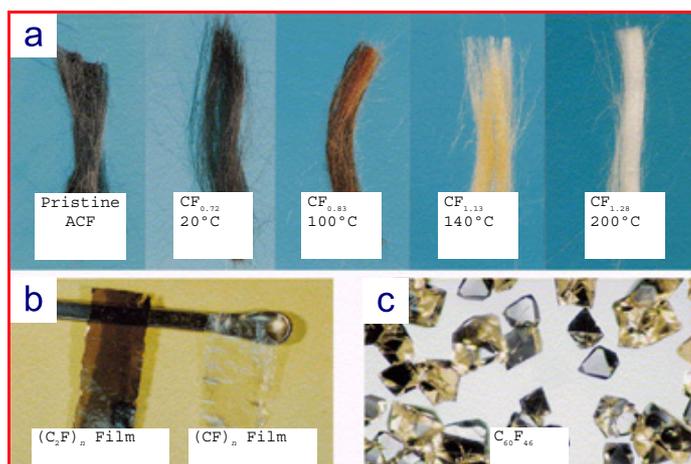


Figure 3 - (a): activated carbon fibers before fluorination, and fluorinated under F_2 (1×10^5 Pa) for seven days at 20, 100, 140 and 200°C; (b): fluorinated carbon films, dark transparent $(C_2F)_n$ and transparent $(CF)_n$; (c): single crystals of fluorinated fullerene $C_{60}F_{46}$.

fibers (ACFs) fluorinated at different temperatures [32]. ACF consists of fibrous aggregates of nano-sized graphite. The colors of fluorinated ACFs (F-ACFs) vary from black, through brown and yellow, to white. The F/C atomic ratio ($CF_{0.72}$ - $CF_{1.28}$) and color are strongly dependent on the fluorination conditions. The characteristic variation in the color of the F-ACFs indicates the progressive change of C-F bonding nature from ionic to covalent bond, hence the electronic structure of F-ACFs. Figure 3b shows fluorinated HOPG (highly-oriented pyrolytic graphite) films as comparison materials towards nanocarbons. The transparent film is graphite fluoride $(CF)_n$ and the dark and transparent film is $(C_2F)_n$. The former is a stage-1-type fluorine-graphite intercalation compound made by the direct fluorination of graphite at 600°C and the latter a stage-2-type compound at 400°C. Figure 3c shows single crystals of fluorinated fullerene $C_{60}F_{46}$. The $C_{60}F_{46}$ powder was made by the direct fluorination of fullerene C_{60} at 225°C under F_2 (1×10^5 Pa) for two days [33]. The single crystals were grown by subliming $C_{60}F_{46}$ powder. $C_{60}F_{46}$ powder before crystal growth looks white. It is amazing that brown/black C_{60} is transformed into transparent single crystals, which resemble diamond in appearance. This resemblance is explained by the electrical insulating nature of both diamond and $C_{60}F_{46}$. However, $C_{60}F_{46}$ crystal is very fragile while diamond is very hard. This is explained by the differences in structure and chemical bonding of the two materials. $C_{60}F_{46}$ is a molecular solid with inter-molecular van der Waals interactions and intra-molecular C-F and C-C covalent bonds, while diamond has an infinite network of covalent C-C bonds. The difference in colors of C_{60} and $C_{60}F_{46}$ resembles that of graphite and graphite fluoride $(CF)_n$. As demonstrated above, fluorination of nanocarbons can change their structural and electronic properties in a very wide range.

A series of investigations have been carried out on fluorination of nanocarbons such as fullerenes [34-35], single-walled carbon nanotubes (SWNTs) [36], double-walled carbon nanotubes (DWNTs) [37], multi-walled carbon nanotubes (MWNT) [31], cup-stacked carbon nanotubes [38] and carbon nanohorns [39]. The behavior of DWNTs towards fluorination is particularly interesting [37]. DWNTs were fluorinated with F_2 (1×10^5 Pa) at 200°C for 5 h. The stoichiometry of the fluorinated DWNTs determined by XPS

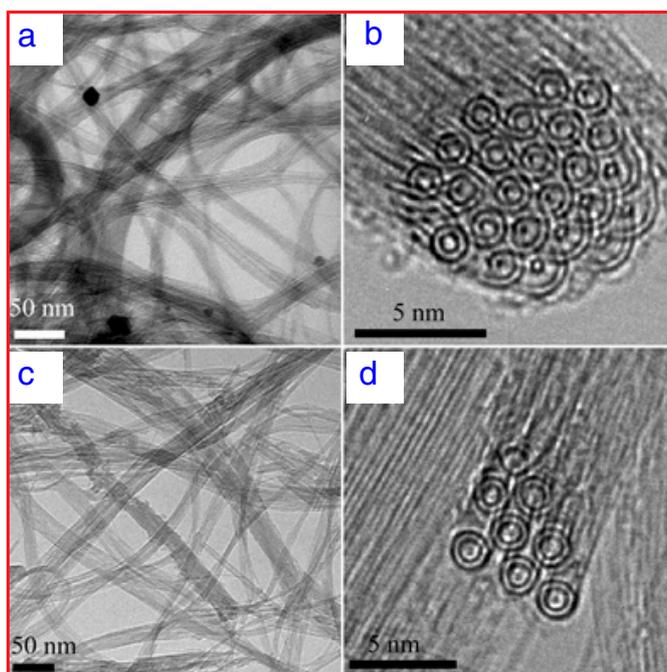


Figure 4 - (a): low-resolution and (b): high-resolution cross-sectional TEM images of the pristine DWNTs; (c): low-resolution and (d): high-resolution cross-sectional TEM images of the fluorinated DWNTs.

was $CF_{0.30}$ with C-F covalent bonds. TEM images of the pristine and fluorinated DWNTs (F-DWNTs) are shown in figure 4. The low-resolution images show that DWNTs exist mainly in bundles both before and after fluorination. The high-resolution (HR) images show that DWNTs are hexagonally packed. It is noteworthy that double-walled cylindrical shells are clearly observed for the F-DWNTs. The hexagonal packing structure is disturbed probably due to the fluorine atoms bound to the outer shells of DWNTs. By tuning the electronic property of only the outer shell and by controlling the dispersability of DWNTs without disrupting the double-layered concentric shell morphology through fluorination, we envisage these chemically modified DWNTs to be useful in the fabrication of novel sensors, nanocomposites and electronic devices, e.g. a nano-sealed-wire with an inner conducting "SWNT" sealed coaxially by an outer insulating "F-SWNT" can be prepared by fluorination of DWNTs. The fluorination chemistry of nanocarbons is extensive and diverse, and is expected to bring about further development in energy-related applications such as lithium cells, electric double layer capacitors, fuel cells [40], gas storage, and synths for the preparation of new forms of nanocarbons.

References

- [1] Ruff O., Bretschneider O., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1934**, 217, p. 1.
- [2] Rüdorff W., Rüdorff G., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1947**, 253, p. 281.
- [3] Bigelow L.A., *Chem. Rev.*, **1947**, 40, p. 83.
- [4] Palin D.E., Wadsworth K.D., *Nature*, **1948**, 162, p. 925.
- [5] Rüdorff W., Brodersen K., *Z. Naturforsch.*, **1957**, 126, p. 595.
- [6] Watanabe N., Ishii M., Yoshizawa S., *J. Electrochem. Soc. Jpn.*, **1961**, 29, p. 177, p. 180.
- [7] Watanabe N., Inoue M., Yoshizawa S., *J. Electrochem. Soc. Jpn.*, **1963**, 31, p. 113.
- [8] Lagow R.J., Badachhape R.B., Wood J.L., Margrave J.L., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1974**, p. 1268.
- [9] Lagow R.J., Badachhape R.B., Wood J.L., Margrave J.L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, p. 2628.
- [10] Mahajan V.K., Badachhape R.B., Margrave J.L., *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **1974**, 10, p. 1103.

- [11] Nakajima T., Watanabe N., *Graphite Fluorides and Carbon-Fluorine Compounds*, CRC Press, Boca Raton, FL, **1991**.
- [12] Tsuya Y., *Fluorine-Carbon and Fluoride-Carbon Materials: Chemistry, Physics and Applications*, T. Nakajima (ed), Marcel Dekker, New York, **1995**, Chapter 10.
- [13] Rüdorff W., Rüdorff G., *Chem. Ber.*, **1947**, *80*, p. 417.
- [14] Lagow R.L., Badachhape R.B., Ficalora P., Wood J.L., Margrave J.L., *Synth. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **1972**, *2*, p. 145.
- [15] Nakajima T., *Fluorine-Carbon and Fluoride-Carbon Materials: Chemistry, Physics and Applications*, T. Nakajima (ed), Marcel Dekker, New York, **1995**, Chapter 1.
- [16] Nakajima T., *Advanced Inorganic Fluorides: Synthesis, Characterization and Application*, T. Nakajima, B. emva, A. Tressaud (eds), Elsevier, Amsterdam, **2000**, Chapter 15.
- [17] Cardinaud C., Tressaud A., *Advanced Inorganic Fluorides: Synthesis, Characterization and Application*, T. Nakajima, B. emva, A. Tressaud (eds), Elsevier, Amsterdam, **2000**, Chapter 14.
- [18] Sato Y., Itoh K., Hagiwara R., Fukunaga T., Ito Y., *Carbon*, **2004**, *42*, p. 2897, p. 3243.
- [19] Fukuda M., Iijima T., *National Technical Report*, **1974**, *20*, p. 35.
- [20] Watanabe N., Nakajima T., Touhara H., *Graphite Fluorides*, Elsevier, Amsterdam, **1988**.
- [21] Nakajima T., *J. Fluorine Chem.*, **1999**, *100*, p. 57.
- [22] Nakajima T., *Fluorinated Materials for Energy Conversion*, T. Nakajima, H. Groult (eds), Elsevier, Amsterdam, **2005**, Chapter 2.
- [23] Hamwi A., Guérin K., Dubois M., *Fluorinated Materials for Energy Conversion*, T. Nakajima, H. Groult (eds), Elsevier, Amsterdam, **2005**, Chapter 17.
- [24] Nakajima T., Koh M., Singh R.N., Shimada M., *Electrochim. Acta*, **1999**, *44*, p. 2879.
- [25] Gupta V., Nakajima T., Ohzawa Y., Iwata H., *J. Fluorine Chem.*, **2001**, *112*, p. 233.
- [26] Nakajima T., Gupta V., Ohzawa Y., Koh M., Singh R.N., Tressaud A., Durand E., *J. Power Sources*, **2002**, *104*, p. 108.
- [27] Li J., Naga K., Ohzawa Y., Nakajima T., Iwata H., *J. Fluorine Chem.*, **2005**, *126*, p. 1028.
- [28] Nakajima T., Li J., Naga K., Yonoshima K., Nakai T., Ohzawa Y., *J. Power Sources*, **2004**, *133*, p. 243.
- [29] Touhara H., Okino F., Fluorinated fullerenes, *Advanced Inorganic Fluorides: Synthesis, Characterization and Applications*, Chapter 17, T. Nakajima, A. Tressaud, B. emva (eds), Elsevier, **2000**, p. 555-590.
- [30] Touhara H., Okino F., *Carbon*, **2000**, *38*, p. 241.
- [31] Touhara H., Inahara J., Mizuno T., Yokoyama Y., Okanao S., Yanagiuch K., Mukopadhyay I., Kawasaki S., Okino F., Shirai H., Xu W.H., Kiyotani T., Tomita A., *J. Fluorine Chem.*, **2002**, *114*, p. 181.
- [32] Touhara H., Kadono K., Watanabe N., Braconnier J.-J., *J. Electrochem. Soc.*, **1987**, *134*, p. 1071.
- [33] Okino F., Kawasaki S., Fukushima Y., Kimura M., Nakajima T., Touhara H., *Fullerene Sci. Technol.*, **1996**, *4*, p. 873.
- [34] Kawasaki S., Aketa T., Touhara H., Okino F., Boltalina O.V., Gol'dt I.V., Troyanov S.I., Taylor R., *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, p. 1223.
- [35] Yao A., Matsuoka Y., Komiyama S., Yamada I., Suito K., Kawasaki S., Okino F., Touhara H., *Solid State Sci.*, **2002**, *4*, p. 1443.
- [36] Kawasaki S., Komatsu K., Okino F., Touhara H., Kataura H., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2004**, *6*, p. 1769.
- [37] Muramatsu H., Kim Y.A., Hayashi T., Endo M., Yonemoto A., Arikai H., Okino F., Touhara H., *Chem. Commun.*, **2005**, p. 2002.
- [38] Touhara H., Yonemoto A., Yamamoto K., Komiyama S., Kawasaki S., Okino F., Yanagisawa T., Endo M., Fluorination of cup-stacked carbon nanotubes, structures and properties, *Functional Carbon Nanotubes*, D.L. Carroll, B. Weisman, S. Roth, A. Rubio (eds), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **2005**, 858E, HH12.3.1-6.
- [39] Hattori Y., Kanoh H., Okino F., Touhara H., Kasuya D., Yudasaka M., Iijima S., Kaneko K., *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, p. 9614.
- [40] Touhara H., Electrochemical properties of fluorinated carbon nanotubes, *Fluorinated Materials for Energy Conversion*, T. Nakajima, H. Groult (eds), Elsevier, **2005**, Chapter 4.



T. Nakajima



F. Okino

Tsuyoshi Nakajima

est professeur à l'Aichi Institute of Technology (Japon)¹.

Hidekazu Touhara

et Fujio Okino

sont professeurs à la Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University (Japon)².



H. Touhara

¹ Department of Applied Chemistry, Aichi Institute of Technology, Yakusa, Toyota 470-0392, Japon.

Tél. : +81 565 48 8121 (ext. 2201).

Fax : +81 565 48 0076.

Courriel : nakajima-san@aitech.ac.jp

² Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University, Tokida, Ueda 386-8567, Japon.

Tél. : +81 268 21 5393. Fax : +81 268 21 5391.

Courriels : htouhara@shinshu-u.ac.jp

fuokino@shinshu-u.ac.jp

Bientôt la fin de la thèse... Campagne 2007, c'est parti !



La fin de la thèse approche ?

Vous allez soutenir entre mai 2007 et avril 2008 ? Il est grand temps de penser à votre avenir professionnel !

Faites le point sur vos compétences et vos projets grâce au programme « valorisation des compétences » de l'Association Bernard Gregory : le Nouveau Chapitre de la Thèse.

Date limite de candidature : décembre 2006

• <http://www.abg.asso.fr/display.php?id=2245>

Les élastomères thermoplastiques fluorés

Synthèse, propriétés et applications

Bruno Améduri et Bernard Boutevin

Résumé Un élastomère thermoplastique (ETP) est un polymère contenant à la fois des domaines élastomères (ou amorphes caractérisés par de faibles températures de transition vitreuse) et des zones thermoplastiques (ou cristallines). Après avoir brièvement rappelé quelques ETP non fluorés commerciaux de référence, cet article recense les ETP fluorés présentant des architectures contrôlées : copolymères à blocs obtenus par polymérisation par transfert d'iode et copolymères greffés. A côté de ces ETP commerciaux, il existe divers ETP fluorés de synthèse tels que ceux composés de perfluoropolyéthers, d'oligomères téléchéliques à base d'alcènes fluorés, ou de silicones hybrides fluorés qui présentent des plateaux caoutchoutiques remarquables. Les propriétés et applications de ces polymères fluorés de hautes valeurs ajoutées – destinés à des joints d'étanchéité pour l'aéronautique, des matériaux biomédicaux ou des revêtements haute résistance – sont présentées dans cet article.

Mots-clés **Élastomères thermoplastiques fluorés, polymérisation radicalaire par transfert d'iode, polymères à blocs, polymères greffés, fluorosilicones hybrides.**

Abstract **Synthesis, properties and applications of fluorinated thermoplastic elastomers**
A thermoplastic elastomer (TPE) is a segmented polymer containing both elastomeric (or amorphous) domains characterized by a low glass transition temperature and crystalline (or thermoplastic) zones. After briefly recalling the commercially available nonfluorinated TPEs, this article displays the fluorinated TPEs which exhibit well-defined architectures: block copolymers synthesized by iodine transfer polymerization and graft copolymers. Beside these commercial TPEs, a wider series of synthetic fluorinated TPEs has also been obtained in academic or industrial laboratories. They can be composed of perfluoropolyethers, of telechelic oligomers based on fluoroalkenes, of fluorinated hybrid silicones endowed with remarkable rubbery plateau. The properties and applications of these high value added-fluoropolymers (involved in O-rings and gaskets for aerospace or other biomedical items and even in high resistance coatings) are presented.

Keywords **Fluorinated thermoplastic elastomers, iodine transfer polymerization, block copolymers, graft copolymers, hybrid fluorosilicones.**

Les élastomères sont des polymères indispensables du fait de leurs applications dans le domaine de l'aéronautique ou de l'aérospatiale (principalement pour les joints d'étanchéité), et il existe une très grande variété d'élastomères hydrocarbonés (variant des polyoléfinés aux silicones, mais aussi d'autres plus complexes). Cependant, cet ensemble de produits nécessite d'être réticulé pour prétendre trouver des applications, ce qui limite totalement leur réutilisation. Ceci a incité les chercheurs à imaginer des polymères comportant à la fois des phases souples et, pour remplacer les zones réticulables, des zones rigides – caractérisées par des températures de transition vitreuse (T_g) ou de fusion (T_m) élevées. C'était une certaine forme de nanostructuration avant l'heure.

On trouve des élastomères thermoplastiques dans le commerce : copolymères triblocs polystyrène-*b*-polybutadiène-*b*-polystyrène, SBS (Kraton[®] G de Shell), copolymères diblocs polyester-*b*-polyéther (Hytrel[®] de DuPont), ou copolymères à base de polyamide (Pebax[®] d'Arkema).

Parallèlement, le domaine des polymères fluorés s'est développé pour les applications « haut de gamme », en

particulier celles nécessitant de hautes températures et de hautes résistances chimiques, et l'on trouve pour ce type de produits, la même évolution que pour les matériaux hydrocarbonés, à savoir un passage des élastomères classiques réticulables tels que le Viton[®] à des élastomères thermoplastiques greffés ou à blocs [1].

Cet article a pour but de présenter aussi bien les rares produits commercialisés actuellement que les produits issus de laboratoires universitaires ou industriels, beaucoup plus nombreux.

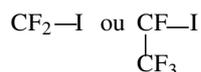
Synthèse d'élastomères thermoplastiques fluorés (ETP) commerciaux

Il n'existe que deux produits ayant atteint le niveau industriel : un copolymère tribloc (homologue du copolymère hydrocarboné tribloc SBS, mais en série fluorée) de la société Daikin, et un copolymère greffé commercialisé par Central Glass.

ETP fluorés à blocs commerciaux

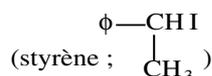
Ce sont les plus anciens sur le marché et ils ont le privilège d'être le résultat d'une recherche très avancée en polymérisation radicalaire, puisque ce sont les premiers ou l'un des tous premiers exemples de polymérisation radicalaire contrôlée. Cette importante avancée en chimie radicalaire est due à Tatemoto [2], chercheur de la société japonaise Daikin, et à ses recherches consacrées à l'« iodine transfer polymerisation » (ITP).

Le concept est basé sur la faible énergie de liaison des groupes iodofluoroalkylés tels que (l'énergie de la liaison C-I est d'environ 45 kJ/mol) :



Cette faible énergie a pour conséquence qu'à température moyenne (ou haute *a fortiori*), la liaison C-I est réversible et que la constante de transfert qui lui est associée est élevée, ce qui permet de rendre réactive toutes les molécules correspondantes.

Le concept a été beaucoup plus étudié une vingtaine d'années plus tard par l'équipe de Matyjaszewski [3], d'abord avec le « transfert dégénératif » dans le cas du couple :



et, encore plus récemment, avec les procédés « radical addition fragmentation chain transfer » (RAFT) [4] et « macromolecular design through interchange of xanthate » (MADIX) [5] à base de dithioesters, de xanthates, de trithiocarbonates et même de thiurams (ou dithiocarbamates). Le concept, faisant intervenir des espèces « vivantes » $\text{P}^\circ_{\text{p}}$ (et

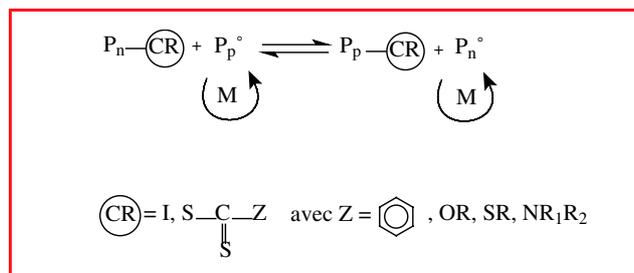


Figure 1.

donc réactives) et des espèces « dormantes » $\text{P}_p\text{—CR}$, peut être schématisé selon la figure 1.

A la fin des années 1970, Tatemoto [2] a préparé des copolymères di- et triblocs en utilisant les connaissances généralement admises sur les associations de monomères fluorés entre eux ou avec des monomères hydrocarbonés pour obtenir des segments souples ou rigides.

La synthèse, en deux étapes,

est résumée dans la figure 2. Le symbole A représente un ensemble de deux, trois ou quatre monomères fluorés facilement (co)polymérisables dans les conditions d'ITP (le segment $(\text{A})_n$ est considéré mou ou « soft »), caractérisé par une faible température de transition vitreuse (T_g variant de -33 à -1 °C), tandis que B correspond à un ou deux monomères (co)polymérisable(s) (la séquence $(\text{B})_n$ dure ou « hard » présentant des températures de fusion T_m variant de 160 à 267 °C). Le tableau 1 représente les nombreuses possibilités de combinaisons. Cependant, la

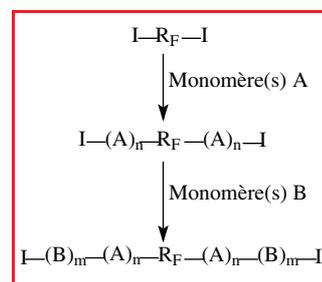


Figure 2.

Tableau I - Polymérisation par transfert d'iode d'alcènes fluorés pour la synthèse d'élastomères thermoplastiques fluorés : copolymères triblocs à base de segments durs et souples (n.d. : non donné) [1].

a) CTFE : chlorotrifluoroéthylène, E : éthylène, FVA : acide acétique perfluorovinyle, HFP : hexafluoropropène, P : propène, PMVE : perfluorométhylvinyléther, TFE : tétrafluoroéthylène, VDF : fluorure de vinylidène.

b) tétrapolymérisation avec moins de 1 mol.% de $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{F}_{12}-\text{CH}=\text{CH}_2$.

c) tétrapolymérisation avec moins de 1 mol.% du mélange $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{F}_{12}-\text{CH}=\text{CH}_2/\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{F}_4-\text{CH}=\text{CH}_2/\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{F}_4-\text{CH}=\text{CH}_2/\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{F}_4-\text{CH}=\text{CH}_2$.

Bloc souple ^{a)}	% comonomère dans le bloc souple	Segment dur	Rapport souple/dur (wt%)	T _g (°C)	T _m (°C)	[Réf.]
I[(VDF) _x HFP] _y I	n.d.	PVDF	n.d.	n.d.	160	2a
I[(VDF) _x HFP] _y I	n.d.	poly(E-alt-TFE)	n.d.	n.d.	220	2a
I[(CTFE) _x (VDF) _y] _z I	45/55	poly(E-co-CTFE)	85/15	- 6	247	2c
I[(CTFE) _x (VDF) _y] _z I	45/55	poly(E-co-TFE)	90/10	- 8	252	2c
I[(VDF) _x (FVA) _y] _z I	n.d.	PVDF	n.d.	n.d.	n.d.	2b
I[(TFE) _x P] _y I	55/45	poly(E-co-TFE)	80/20	- 1	267	7
I[(VDF) _x HFP(TFE) _y] _z I ^{b)}	56/19/25	PVDF	80/20	- 12 à - 15	165	8a-b
I[(VDF) _x HFP(TFE) _y] _z I	35/40/25 (wt)	poly(E-alt-TFE)	n.d.	- 8	222	2a
I[(VDF) _x HFP(TFE) _y] _z I	50/30/20	poly(E-co-HFP-co-TFE)	85/15	n.d.	n.d.	2b
I[(VDF) _x HFP(TFE) _y] _z I ^{b)}	54/21/25	poly(E-alt-TFE)	80/20	- 13	266	8a
I[(VDF) _x PMVE(TFE) _y] _z I ^{b)}	62/19/19	PVDF	80/20	- 30	160	8a-c
I[(VDF) _x PMVE(TFE) _y] _z I	73/17/10	poly(E-co-TFE)	72/28	- 33	254	7
I[(VDF) _x PMVE(TFE) _y] _z I ^{b)}	n.d.	poly(E-co-TFE)	n.d.	- 13 à - 15	266	8a-b
I[(VDF) _x PMVE(TFE) _y] _z I ^{b)}	57/23/20	poly(E-co-TFE-co-PMVE)	75/25	n.d.	180	8c
I[(TFE) _x P(VDF) _y] _z I	n.d.	poly(E-co-TFE)	85/15	- 13	262	7
I[(TFE) _x E(PMVE) _y] _z I	45/19/36	poly(E-co-TFE)	71/29	- 16	245	7

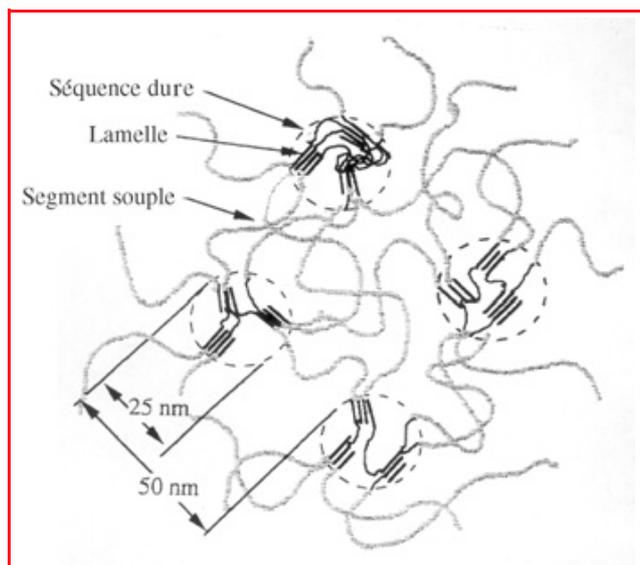


Figure 3 - Microstructure d'un copolymère de type Daiel® (courtoisie de Daikin).

présence d'homopolymère (A)_n est inévitable compte tenu des réactions de transfert au cours de la première étape et de la présence des réactions d'amorçage direct par l'amorceur radicalaire.

Le produit commercialisé par Daikin sous la marque Daiel® est le premier ETP mis sur le marché; sa microstructure est donnée figure 3 et quelques propriétés mécaniques sont indiquées dans le tableau II.

Tableau II - Caractéristiques thermiques et mécaniques de deux élastomères thermoplastiques fluorés commerciaux.

E : éthylène, TFE : tétrafluoroéthylène, VDF : fluorure de vinylidène, T_m : température de fusion de la phase rigide, T_g : température de transition vitreuse du segment souple, T_D : température de décomposition, E' : module d'Young, ε_e : élongation à la rupture, σ_R : contrainte à la rupture.

Copolymère	Daiel®		Cefral Soft®
	E/TFE	VDF	
T _m (°C)	220	160	162-165
T _g (°C)	- 9	- 10	- 25
T _D (°C)	380	400	380
E' (MPa)	5	4	80-100
ε _e (%)	650	1 000	500
σ _R (kN/m ²)	29	31	110-120

Pour augmenter les propriétés mécaniques des copolymères, divers chercheurs ont été amenés à procéder à des réticulations chimiques (par exemple par irradiation [6]). De même, la société DuPont Performance Elastomers a produit une nouvelle génération de Viton® [7]. Puis plus récemment, la société Ausimont (devenue Solvay Solexis depuis 2003) a breveté une autre méthode (qui a conduit aux produits Tecnoflon®) pour améliorer ces propriétés, en utilisant un diène fluoré (tel CH₂=CH-C₆F₁₂-CH=CH₂) au cours de la synthèse afin d'augmenter le nombre de liaisons CF₂-I, conduisant ainsi à une réticulation mineure qui correspond à une nette amélioration des propriétés [8] (tableau III). Un schéma de cette synthèse est représenté sur la figure 4. Cette technologie est appelée « branching and pseudoliving technology » par rapport à la technologie de Daikin dite « pseudoliving ».

Tableau III - Propriétés mécaniques et élastiques des copolymères à blocs après pressage (180 °C pendant 5 min) et recuit (150 °C pendant 4 h). Comparaison entre des copolymères à blocs synthétisés par « pseudo living polymerization » et la technologie « branching and pseudo living polymerization » [2b]. E' : module d'Young, ε_e : élongation à la rupture.

Propriétés	Polymérisation « pseudo living » (Daikin)	Technologie « branching and pseudo living » (Ausimont)
E 100 % (MPa)	5	6
Force de traction (MPa)	9,9	11,8
ε _e (%)	410	230
Dureté (Shore A)	80	72
« Compression set » (ASTM) :		
100 °C 24 h (%)	60	23
150 °C 24 h (%)	rupture	29

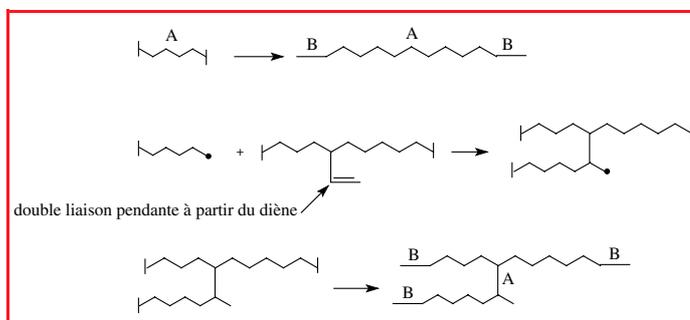


Figure 4 - Polymérisation via la « pseudobranching and living technology » d'Ausimont (Solvay-Solexis).

Ces deux matériaux présentent des propriétés mécaniques et élastiques très intéressantes (tableau III). Par exemple, le Daiel® possède encore un retour élastique (ou « compression set ») de 60 % et un allongement à la rupture de plus de 400 % après un traitement thermique à 100 °C pendant 24 h.

ETP fluorés greffés

La synthèse d'ETP greffé [9] repose sur une technologie basée sur les travaux d'Otsu [10]. Elle consiste en la copolymérisation radicalaire de monomères porteurs d'un ou de plusieurs substituant(s) amorceur(s), tel que le t-butylperoxy-carbonate d'allyle (TBPAC), avec des monomères fluorés (fluorure de vinylidène (VDF) et chlorotrifluoroéthylène (CTFE)) à des températures très inférieures à celles de la décomposition de ces substituants amorceurs (voir le schéma réactionnel en figure 5). Ainsi, le squelette carboné du copolymère est souple tandis que les segments latéraux sont rigides. Ces copolymères sont commercialisés par la société Central Glass sous la marque Cefral Soft® [9].

Applications des ETP fluorés commerciaux [1-2, 6-9]

Ces élastomères thermoplastiques sont utilisés dans de nombreux domaines (figure 6) :

- Tout d'abord et principalement pour les « joints » (toriques ou spéciaux) utilisés pour l'industrie chimique, électronique

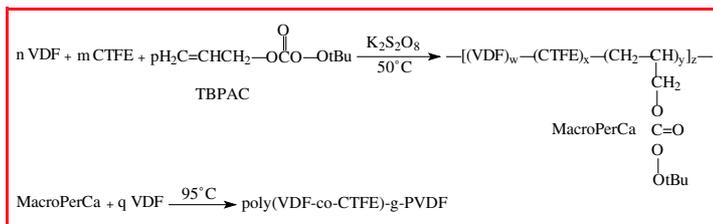


Figure 5 - Schéma réactionnel de la synthèse d'ETP greffé (Cefral soft de la société Central Glass).



Figure 6 - Articles préparés à partir d'ETP (courtoisie de Daikin).

(semi-conducteurs) et aéronautique. On demande à de tels joints une haute pureté et une très bonne résistance chimique, ainsi qu'une résistance au gonflement dans des solvants de polarités variées.

- Ensuite, pour les films ou les revêtements à l'intérieur des tubes pour le transport de l'eau (très pure) ou de fluides très corrosifs (tel l'acide fluorohydrique). Le cahier des charges exige qu'ils soient ininflammables.

- Pour les câbles électriques, qui doivent aussi présenter des propriétés d'ininflammabilité, de résistance chimique et thermique, et évidemment de très faibles constantes diélectriques.

- Enfin, pour toutes les applications où l'on veut éviter les contaminations, telles que les articles biomédicaux aseptisés par des rayonnements gamma ou les lentilles ophtalmiques souples.

Synthèses d'ETP non commerciaux (recherche)

Les travaux de recherche concernent plus spécialement les copolymères multiblocs qui mettent en œuvre des oligomères téléchéliques (ou dérivés α,ω -difonctionnels) contenant des segments fluorés généralement utilisés pour leurs stabilités thermique et thermooxydative. Ces travaux sont beaucoup plus variés et il est très difficile d'être exhaustif. On peut cependant les classer arbitrairement en trois grands groupes : ceux contenant des polyéthers fluorés, ceux mettant en œuvre les élastomères fluorés obtenus par copolymérisation de monomères fluorés variés,

et ceux faisant intervenir des copolymères porteurs de groupes fluorés et d'autres segments (par exemple silicones). Pour chaque technique, un exemple est donné ci-après.

ETP à base de polyéthers fluorés [1]

Nature des précurseurs

Trois grands types de synthèses sont actuellement mis en œuvre :

- celles basées sur les peroxydes de tétrafluoroéthylène : les Fomblin[®] commercialisés par Ausimont (maintenant Solvay-Solexis) (figure 7) ;

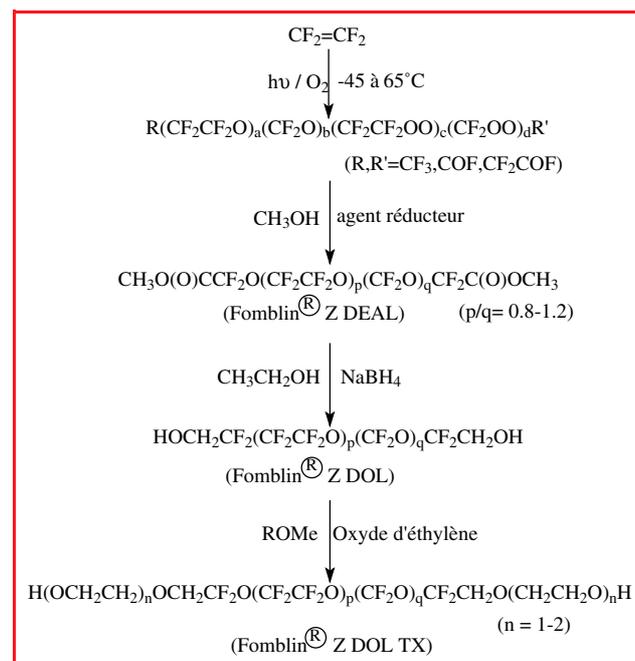


Figure 7 - Synthèse de Fomblin[®] ZDOL TX (Ausimont/Solvay-Solexis).

- celles basées sur la polymérisation de l'oxyde de perfluoropropène : les Krytox[®] produits par DuPont (figure 8) ;

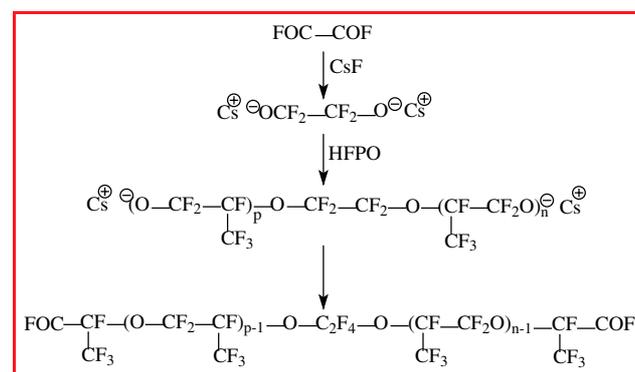


Figure 8 - Synthèse d'oligomères Krytox[®] téléchéliques par polymérisation anionique par ouverture de cycle d'oxyde d'hexafluoropropène (HFPO), selon le procédé DuPont.

- celles issues de la polymérisation cationique par ouverture d'oxéthanes fluorés : les Demnum[®] commercialisés par la société Daikin (figure 9).

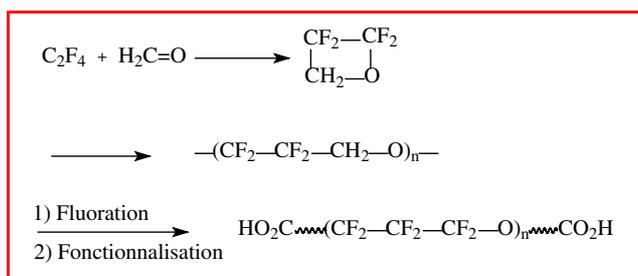


Figure 9 - Synthèse d'oligomères Demnum® par polymérisation cationique par ouverture d'oxéthanes fluorés (procédé Daikin).

Utilisation de ces précurseurs pour la synthèse d'ETP

Divers polyuréthanes (PU) ont été synthétisés par la société Ausimont (figure 10a) [11]. Les diols HO-R_H-OH utilisés comme allongeur de chaîne, sont les produits classiquement employés dans la synthèse des polyuréthanes tels que le 1,4-butane diol. Ces polymères présentent un comportement élastomère sur une large plage de température (- 75 à 100 °C), une morphologie multiphasée et de très bonnes propriétés de surface (tension superficielle $\gamma \sim 15$ mN/m). Cependant, la faiblesse de ces produits provient évidemment des fonctions uréthanes entre les segments fluorés.

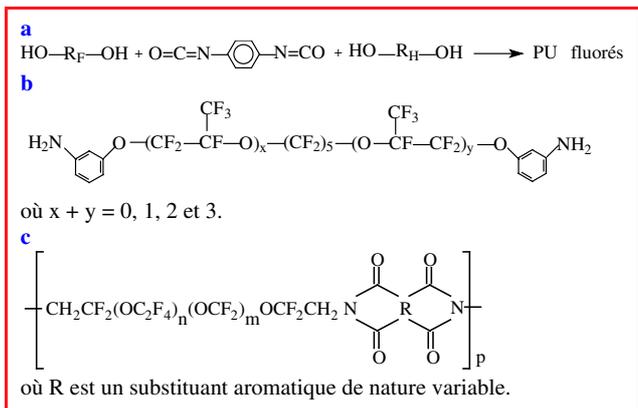


Figure 10.

Il existe beaucoup d'autres synthèses de polymères thermostables dans lesquels ces polyéthers jouent le rôle de segments souples : les diamines téléchéliques par exemple (figure 10b), utilisées pour la synthèse de nouveaux polyamides fluorés et polyimides présentant des thermostabilités élevées [12]. De même, les travaux d'Ausimont [13] ont conduit à des polyimides fluorés originaux (figure 10 c).

ETP à base d'oligomères téléchéliques de monomères fluorés

La synthèse de copolymères poly(aryléthersulfone)-b-PVDF (PAES-b-PVDF) est résumée sur la figure 11. Elle consiste à coupler des α,β -dibromooligomères téléchéliques du VDF avec des α,ω -diphénols oligomères d'arylène éther sulfonés [14]. Là encore, les polymères sont hétérophasés et les deux transitions observées pour des masses molaires respectives de 1 200 pour le PVDF et de 4 900 (ou 9 000) pour la polysulfone sont - 54 °C et 105 °C (ou 167 °C). Les stabilités thermiques sont excellentes (supérieures à 400 °C). L'optimisation du bloc fluoré devrait permettre une amélioration des propriétés à basses températures.

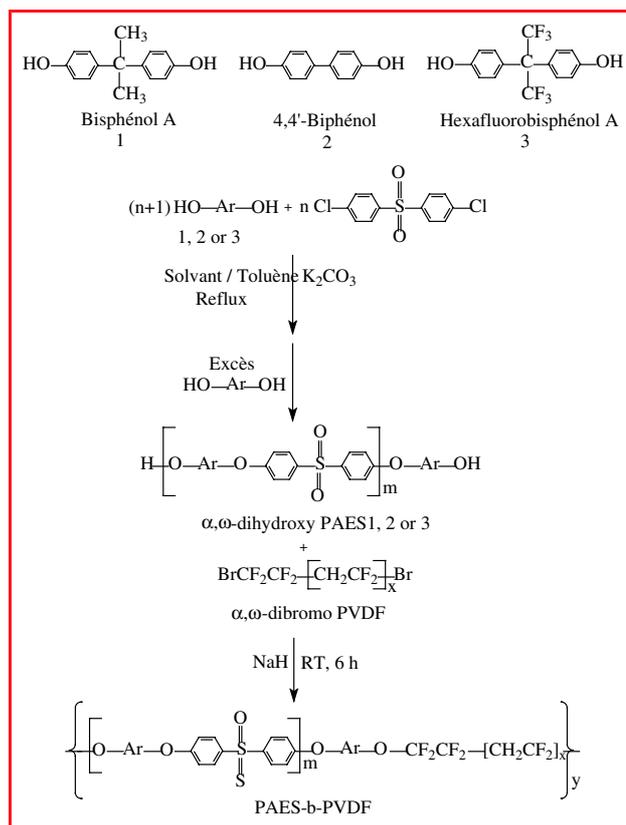


Figure 11 - Synthèse de copolymères à blocs poly(aryl éther sulfone)-b-PVDF [14].

Un autre exemple est donné sur la figure 12 à partir des travaux de DuPont sur des oligomères du tétrafluoroéthylène [15].

Dans ce domaine, les recherches peu nombreuses sur les oligomères téléchéliques expliquent le peu d'exemples d'ETP.

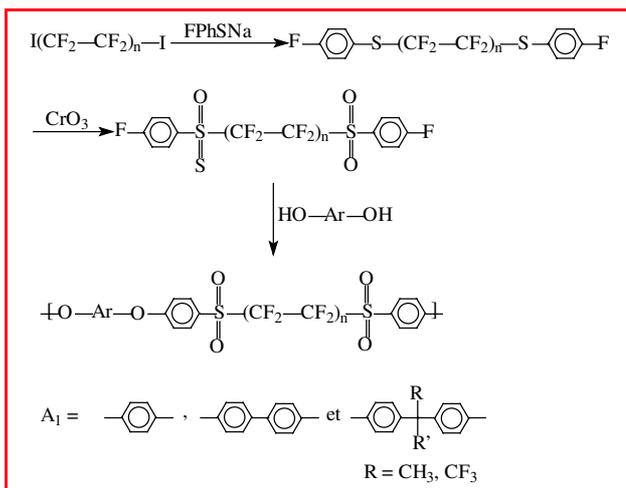


Figure 12 - Synthèse de copolymères à blocs poly(aryl éther sulfone)-b-PTFE [15].

ETP à base de silicones hybrides fluorés

Il s'agit du copolymère multibloc contenant des segments polyimides partiellement fluorés et des blocs polysiloxanes

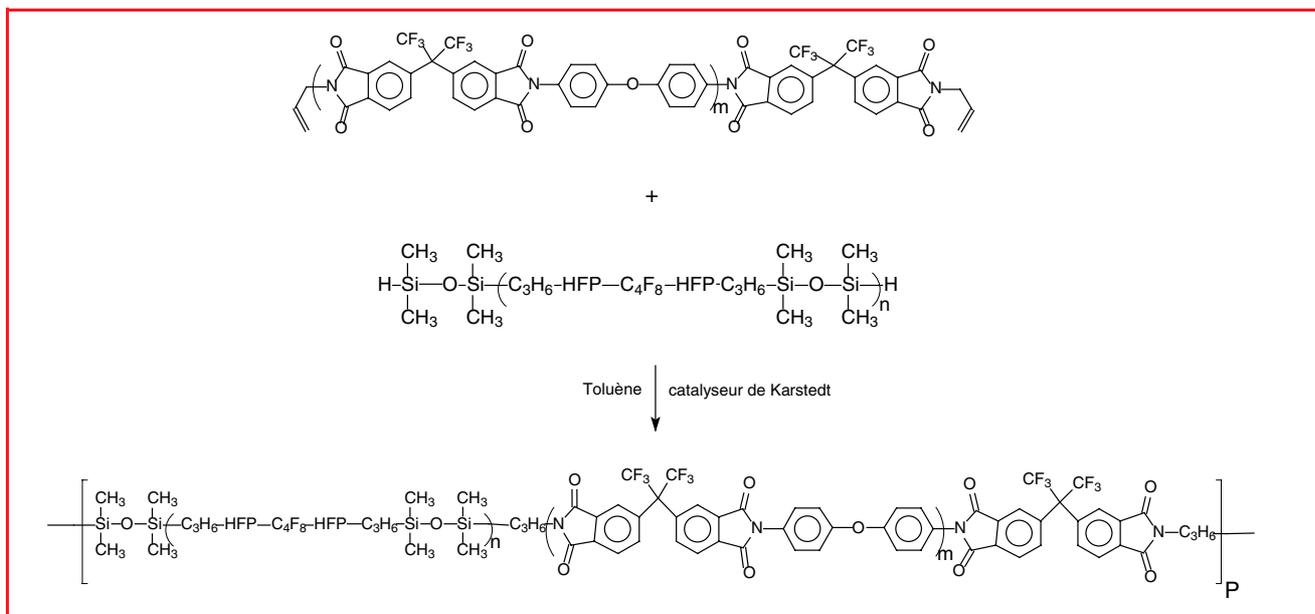


Figure 13 - Élastomères thermoplastiques fluorés basés sur des copolymères fluorés poly(imide)-b-poly(fluorosiloxanes) [16].

Tableau IV - Propriétés thermiques et de surface [16] d'élastomères thermoplastiques polyimides-b-polyfluorosiloxanes de structure :

% massique imide	Tg par DMA (°C)		γ_s (mN/m)
	de - 120 à + 75 °C	de + 50 à + 230 °C	
0 (homopolysiloxane)	- 49 (par DSC)	-	-
15	- 31	+ 176	26,7
19	- 31	+ 190	25,9
38	- 16	+ 191	28,0
40	- 30	+ 196	28,4
56	- 19	+ 180	29,6
100 (homopolyimide)	-	+ 290 (par DSC)	-

DMA, DSC, HFP et γ_s désignent respectivement l'analyse dynamique mécanique, la calorimétrie différentielle à balayage, l'hexafluoropropène et la tension de surface.

hybrides à chaîne fluorée obtenus par polyhydrosilylation (figure 13). Nous avons fait varier les structures, les longueurs des deux segments (tableau IV), et surtout les modes de jonctions entre les deux blocs pour obtenir les meilleures propriétés mécaniques [16]. Leurs propriétés thermodynamiques mécaniques, par comparaison aux principaux ETP non fluorés, sont données sur la figure 14. Ces résultats montrent clairement que l'on a obtenu sur une très large plage de température (de - 50 °C à + 200 °C) un plateau caoutchoutique quasiment parfait, ce qui fait de ces copolymères polyimides-b-polyfluorosiloxanes des ETP extrêmement performants.

Conclusion

Bien qu'il n'existe encore que très peu d'ETP sur le marché, les produits fluorés ont déjà une bonne place puisque deux d'entre eux sont déjà arrivés au stade commercial. Cependant, ces produits sont encore perfectibles pour augmenter la plage de température d'utilisation, en particulier à basses températures (mais diminuer la Tg de la phase souple en deçà de - 40 °C est un

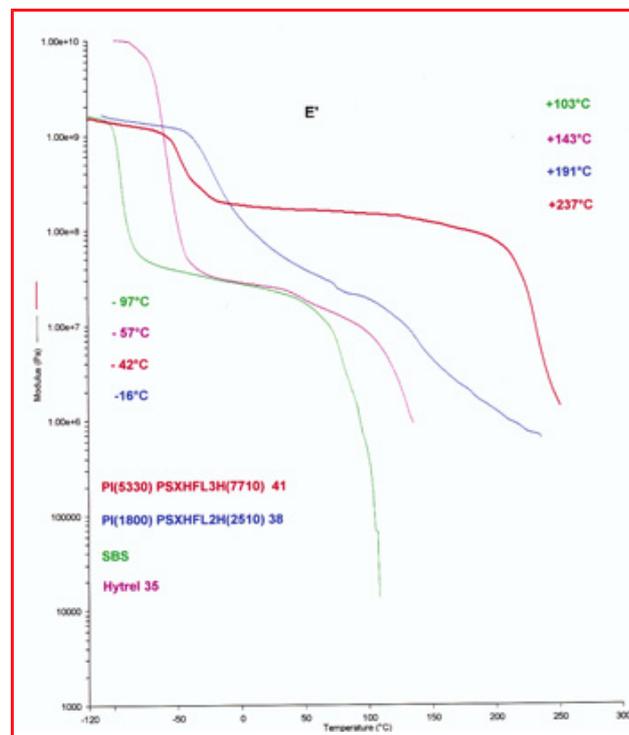


Figure 14 - Propriétés thermodynamiques mécaniques de divers élastomères commerciaux (SBS et Hytrel® 35) et de synthèse (PI-PSXHFL).

SBS, Hytrel® 35 et PI-PSXHFL représentent respectivement des polystyrène-b-polybutadiène-b-polystyrènes (Kraton® G de Shell), des copolymères diblocs polyester-b-polyéther (DuPont) et des copolymères polyimides-b-polyfluorosiloxanes.

réel défi). Le « challenge » consiste à préparer des matériaux possédant des propriétés excellentes sur une large gamme (de - 60 à + 300 °C par exemple). De plus, le cahier des charges requiert aussi des propriétés thermooxydatives, de tenue thermique, de résistance aux gonflements dans les solvants polaires et non polaires (en particulier pour l'aéronautique et l'aérospatiale). En outre, il ne faut pas

négliger les propriétés mécaniques et de retour à la compression élastique (« compression set ») qui sont demandées aux joints et aux « sealants ». Il y a donc encore beaucoup de recherche à faire pour cumuler autant de propriétés.

Remerciements

Les auteurs remercient les sociétés Dow Corning (Midland, États-Unis) et Daikin (Settsu-shi, Japon) pour leurs aides financières ainsi que Sébastien André, Francine Guida-Pietrasanta, Amédée Ratsimihety et Alain Rousseau pour leurs contributions scientifiques.

Références

- [1] Améduri B., Boutevin B., *Well-Architected Fluoropolymers: Synthesis, Properties and Applications*, Elsevier, Amsterdam, **2004**.
- [2] a) Tatemoto M., *Intern. Polym. Sci. and Technol.*, **1985**, *12*, p. 85 ; b) Tatemoto M., Shimizu T., *Modern Fluoropolymers*, J. Scheirs (ed), John Wiley & Sons, New York, **1997**, Chap. 30, p. 566-576 ; c) Yagi T., Tsuda N., Noguchi T., Sakaguchi K., Tanaka Y., Tatemoto M., Brevet Europ. EP 0,422,644 (Daikin), **1990**.
- [3] Matyjaszewski K., Gaynor S., Wang J.S., *Macromolecules*, **1995**, *28*, p. 2093.
- [4] a) Le P., Moad G., Rizzardo E., Thang S.H., PCT Int. Appl. WO 9801478 A1 980115 (DuPont de Nemours), **1998** ; b) Moad G., Mayadunne R.T.A., Rizzardo E., Skidmore M., Thang S.H., Kinetics and mechanism of RAFT polymerization, *Advanced in Controlled/Living Radical Polymerization*, K. Matyjaszewski (ed), ACS series, **2003**, *854*, p. 520-535.
- [5] a) Charmot D., Corpart P., Michelet D., Zard S., Biadatti T., PCT Int. Appl. WO 9858974 (Rhodia Chimie), **1999** ; b) Charmot D., Corpart P., Adam H., Zard S., Biadatti T., Bouhadir G., *Macromol. Symp.*, **2000**, *150*, p. 23.
- [6] Tatemoto M., Brevet Europ. EP 0,404,239 (Daikin Ind.), **1990**.
- [7] Carlson P.D., Brevet Europ. EP 0,444,700 A2 (DuPont), **1991**.
- [8] a) Arcella V., Brinati G., Albano M., Tortelli V., Brevet Europ. EP 0683186 (Ausimont), **1995** ; b) Arcella V., Brinati G., Albano M., Tortelli V., Brevet Europ. 661,312 (Ausimont), **1995** ; c) Gayer U., Schuer T., Arcella V., Brinati G., Albano M., Tortelli V., Brevet Europ. 1,231,239 (Ausimont), **2002**.
- [9] a) Kawashima S., Yosamura T., Brevet Japon JP 5,930,847 (Central Glass), **1984**, Chem. Abstr. 101 73689v ; b) Kawashima S., Yasumura T., Brevet Américain US 4,472,557 (Central Glass), **1984** ; c) Kawashima S., Fusso Jushi Handbook, T. Satokawa (ed), *Xikfan Kogyo Shinbunsha*, Tokyo, **1990**, p. 671-686 ; d) Katoh E., Kawashima C., Ando I., *Polymer J.*, **1995**, *27*, p. 645.
- [10] Otsu T., *Makromol. Chem.*, **1989**, *190*, p. 915.
- [11] Tonelli C., Trombetta T., Scicchiatano M., Simeone G., Ajroldi G., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1996**, *59*, p. 311.
- [12] Chapman T.P., Marra K.G., *Macromolecules*, **1995**, *28*, p. 2081.
- [13] Strepparola E., Caporiccio G., Monza E., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1984**, *23*, p. 600.
- [14] Yang Y., Shi Z., Holdcroft S., *Europ. Polym. J.*, **2004**, *40*, p. 531.
- [15] a) Harris J.E., Johnson R.N., *Encyclopedia of Polym. Sci. Acad. Engineering (2nd ed.)*, Wiley, New York, **1988**, *13*, p. 196-211 ; b) Feiring A.E., *J.M.S. Pure Appl. Chem.*, **1994**, *A31*, p. 1657-1673.
- [16] André S., Guida-Pietrasanta F., Rousseau A., Boutevin B., Caporiccio G., *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **2004**, *42*, p. 200.



B. Améduri

Bruno Améduri et Bernard Boutevin sont directeurs de recherche CNRS à l'Institut Fédératif Gerhardt de Montpellier*.



B. Boutevin

* Institut Fédératif Gerhardt, Laboratoire de chimie macromoléculaire, UMR CNRS 5076 – ENS Chimie Montpellier, 34296 Montpellier Cedex 5. Courriels : bruno.ameduri@enscm.fr, bernard.boutevin@enscm.fr



**Innovation, Dynamisme,
Flexibilité.
Notre expertise
vous est dédiée.**

www.coatex.com

35, rue Ampère - 69730 GENAY
Tél. 04 72 08 20 00 - Fax 04 72 08 20 30

coAtex
Additives Designers

Direct fluorination of polymer vessels and membranes

Enhancement of barrier and gas separation properties

Alexander P. Kharitonov, Larisa N. Kharitonova, Reiner Taege, Grant Ferrier, Étienne Durand et Alain Tressaud

Résumé **Augmentation par fluoruration directe de l'étanchéité des récipients en polymères et de la sélectivité des membranes séparatrices de gaz**

La fluoruration directe des polymères présente de nombreux avantages au niveau industriel. En effet, en raison de la forte exothermicité des principales étapes élémentaires, la fluoruration se produit spontanément dès la température ambiante dans la plupart des cas. De plus, c'est une technologie sèche qui permet de traiter des objets en polymère de formes très variées. Ces caractéristiques de la fluoruration directe font que cette méthode est largement utilisée dans l'industrie pour améliorer l'étanchéité des réservoirs à essence en polymère ainsi que celle des récipients de stockage de produits toxiques, et également pour renforcer les propriétés d'adhésion. Elles permettent aussi d'améliorer fortement la sélectivité des membranes polymères pour la séparation des gaz.

Mots-clés **Fluoruration directe, polymères, étanchéité, technologie sèche, réservoirs à essence, membranes polymères.**

Abstract Direct fluorination of polymers has many advantages when applied to industry problems. Due to the high exothermicity of the main elementary stages, fluorination proceeds spontaneously at room temperature which is convenient for industrial applications purposes. Direct fluorination is a dry technology and polymer articles of any shape can be treated. These features of direct fluorination have initiated a wide industrial utilization for the enhancement of the barrier properties of automotive polymer fuel tanks and vessels for storage of toxic and volatile liquids and also for the enhancement of adhesion properties. Gas separation properties of polymer membranes can be also highly improved.

Keywords **Direct fluorination, polymers, barrier properties, dry technology, polymer fuel tanks, polymer membranes.**

Fluorinated polymers have a set of unique properties such as enhanced chemical stability, thermostability, good barrier properties, etc. [1-6]. However practical use of fluoropolymer articles is restricted due to their high cost and complexity of synthesis. Very often application properties of polymer goods are defined mainly by their surface properties. Hence it is not necessary to fabricate articles from fluoropolymers but it is simpler, cheaper and more convenient to apply a surface treatment of articles made from commonly used polymers. Direct fluorination of polymers is a heterogeneous reaction of gaseous F_2 and its mixtures with a polymer surface. Direct fluorination has many advantages when applied to industry problems. Due to the high exothermicity of the main elementary stages, fluorination proceeds spontaneously at room temperature which is very convenient for industrial applications purposes. It is a dry technology and polymer articles of any shape can be treated. There are safe and reliable methods to neutralize (by converting into the solid phase) unused F_2 and the end-product HF. Direct fluorination of polymers is a surface modification process: only ~ 0.01 - $1 \mu\text{m}$ thickness of the material is modified. Bulk properties of fluorine treated polymer articles remain unchanged.

These features of direct fluorination have initiated a wide industrial utilization for enhancement of the barrier properties of automotive polymer fuel tanks, vessels for storage of toxic and volatile liquids and also for enhancement of adhesion properties. Gas separation properties of polymer membranes can be also highly enhanced by direct fluorination.

Surface treatment of polymers

The following polymers were investigated: high density and low density polyethylene (HDPE, six varieties, and LDPE, two varieties), polyvinylfluoride (PVF), polyvinylidene fluoride (PVDF), polystyrene (PS), poly(ethylene terephthalate) (PET), polymethylmethacrylate (PMMA), poly(phenylene oxide) (PPO, two varieties), polyimide Matrimid® 5218 (PI), poly(4-methyl-pentene-1) (PMP), polypropylene (PP), sulfonated polyetheretherketone (SPEEK), block-copolymer of sulfone and butadiene (Seragel® S3760/3), polyvinyltrimethylsilane (PVTMS), polycarbonatesiloxane Carbosil® (PCS), polysulfone Udel 3500 (PSul), polyvinylalcohol (PVA), epoxy resin (ER).

The following standard methods were used: Fourier IR spectroscopy, spectroscopy in the visible and near UV

Why surface properties of polymers should be modified?

Advantages of polymers	Disadvantages of common polymers
Low cost (very often)	Poor adhesion and printability (often)
Processable:	Bad barrier properties (often)
Films, bottles, fuel tanks, membranes, pipes etc. can be fabricated	Low permeability/selectivity correlation for polymer membranes
	Often low antibacterial properties
	Large coefficient of friction
	Low chemical resistance
Two routes to enhance commercial properties which are defined by the surface layer properties:	
High cost	Low cost
Synthesis of new polymers (e.g. fluorinated polymers)	Surface modification

region of spectra, refractometry, electron microscopy, gas-chromatographic and volumetric measurement of transport properties of polymer membranes, measurement of the surface energy and permeation of petrol through polymer films. Two original interference methods were developed to study the kinetics of the growth of thickness of fluorinated layer *in situ* and density of fluorinated thin polymer layers (over 0.5-10 μm).

In all studied polymers, fluorination resulted in (a) disruption of C-H bonds followed by fluorine atoms addition and (b) saturation of double (conjugated) C=C bonds with fluorine. C-N and C-Si bonds are mainly disrupted and F atom is attached to C atom. When the thickness of fluorinated layer exceeds $\sim 1 \mu\text{m}$, the degree of fluorination is close to unity for the case of studied polymers, excluding HDPE, LDPE, PVF and PVDF. Oxygen admixture results in a formation of controlled amount of C=O-containing groups, e.g. -COF, which are transformed into -COOH under moisture action. Concentration of C=O-containing groups inside fluorinated layer (i.e. amount of C=O-containing groups per one monomeric unit) does not depend on the thickness of fluorinated layer and is increased with concentration of oxygen in fluorinating mixture. For some polymers (PS, PPO, LDPE), almost any monomeric unit may include (when polymers are treated with $\text{F}_2\text{:O}_2 \sim 1$ mixture) C=O-containing groups.

Visible region transmittance spectra of fluorine treated films exhibit interference features and consist of a set of equidistance (in wavenumber scale) maxima and minima, due to the following reason: fluorine treated polymers consist of substantially (in many cases- practically totally fluorinated) fluorinated layer and virgin (unmodified) layer, which are separated by a very narrow ($\ll 0.1 \mu\text{m}$ in thickness) transient reaction zone. The main chemical conversion processes proceed inside that reaction zone. The formation of fluorinated layer is limited by penetration of molecular fluorine through fluorinated layer to untreated one. For all the studied polymers, the following dependence of the thickness δ_F of fluorinated layer on treatment duration t was observed:

$$\delta_F = A \cdot t^{0.5} = B \cdot (p_F)^k \cdot t^{0.5} + \text{const} \quad (1)$$

where A depends on F_2 , O_2 , He, Ar, N_2 and HF partial pressures and temperature. "const" value can be neglected for all the polymers excluding HDPE, LDPE and PVF. B and

k values for different polymers are shown in table I. O_2 and HF inhibit the rate of formation of fluorinated layer, but N_2 , Ar and He presence in fluorinating mixture weakly influence kinetics of fluorination.

The rate of formation of fluorinated layer increases with temperature. Would the A value be represented as $A \sim A_0 \cdot \exp(-E_{act}/RT)$, the activation energy E_{act} be equal to 13.4 kJ/mole, 28.1 kJ/mole and 34.2 kJ/mole for LDPE (density 0.918 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), HDPE (density 0.945 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) and HDPE (density 0.949 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) respectively. An average density of fluorinated PVTMS, PS, PET and PPO does not depend on the thickness δ_F of fluorinated layer over $\delta_F = 0.5\text{-}10 \mu\text{m}$ and markedly exceeds density of virgin polymers (table II). Density of fluorinated PI increases from 1.24 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (virgin polymer) to $\sim 1.9 \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ when δ_F rises from 0 to 5-8 μm . Refraction indexes of fluorinated polymers (for the case when oxygen is not added to fluorinating mixture) are close to 1.37-1.41.

Long-lived peroxy RO_2^* and fluororadicals were observed in all the fluorinated polymers (up to $2.4 \cdot 10^{20}$ radicals per cm^3 of fluorinated layer); radicals are placed inside fluorinated layer only. The amount of those radicals was decreased by a factor of 2 in several hours (in 1 to 15 hours, depending on the polymer nature). Peroxy radicals are formed due to oxygen admixture in fluorine, absorbed oxygen and water in polymer bulk and on the reaction vessel walls.

Additional modification of a polymer surface can be arranged *via* grafting of monomers with double bonds to long-lived radicals. The maximum thickness of a grafted layer of acrylonitrile reached 7.5% and 80% with respect to the thickness of fluorinated layer of PI and PVTMS respectively.

It was shown that endothermic dissociation of molecular fluorine $\text{F}_2 \rightarrow \text{F}^* + \text{F}^*$ cannot be regarded as the main path of initiation of the chain fluorination process. Initiation proceeds *via* exothermic reactions of molecular fluorine with $-\text{CH}_2-$ monomeric units or with double (conjugated) bonds. Possible chain continuation and termination were proposed.

Change of chemical composition and density of the surface polymer layer under fluorination results in surface energy change. Total surface energy γ , its polar and dispersion components depend on treatment conditions. Direct fluorination of PP and PI results in increase of γ . For the case of PVTMS, input of polar component into the total energy depends on treatment conditions and can be varied over wide range.

Enhancement of barrier properties

At the present time, the most commercially significant application (on industrial scale) of direct fluorination of polymeric goods is the enhancement of their barrier properties of automotive HDPE (high density polyethylene) fuel tanks and pipes. The loss of petrol (due to a diffusion of liquids through tank walls) can be reduced upon direct fluorination by a factor of 50-100. At present time alcohol is added to petrol to enhance ignition, and permeability of petrol-alcohol mixtures through walls of fluorinated tank is increased as compared with permeability of undiluted petrol. Indispensable presence of oxygen in fluorinating mixture and in the reaction vessel results in formation of polar groups

Table I - k and B value (see formula 1), composition of fluorinating mixture and treatment temperatures T .

Polymer	Fluorinating mixture	T (K)	B ($\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-0.5}$)	k
PS	F_2	293 ± 1	0.14	0.67
PCS	F_2	296 ± 2	0.09	0.81
PPO (molecular weight 224,000)	F_2	293 ± 1	0.14	0.76
PPO (molecular weight 34,000)	F_2	296 ± 2	0.073	0.53
PVTMS	F_2	294 ± 1	0.095	0.65
PVTMS	$20\%\text{F}_2 + 80\%\text{He}$	294 ± 2	0.079	0.60
PVTMS	$5\%\text{F}_2 + 95\%\text{He}$	294 ± 2	0.082	0.64
PVTMS	$2\%\text{F}_2 + 98\%\text{He}$	294 ± 2	0.054	0.50
PI	F_2	295 ± 2	0.073	0.41
PI	$10\%\text{F}_2 + 90\%\text{N}_2$	295 ± 2	0.19	
PET	F_2	295 ± 2	0.080	0.45
PVA	F_2	295 ± 2	0.025	0.48
ER	F_2	295 ± 2	0.070	0.52
S3760/3	F_2	295 ± 2	0.037	0.60
PMP (RT181)	F_2	295 ± 2	0.049	
PMP (RT181)	$94\%\text{F}_2 + 5\%\text{HF} + 1\%\text{O}_2$	295 ± 2	0.025	
PP (20PCT)	F_2	295 ± 2	0.34	0.66
PP (40HST)	F_2	295 ± 2	0.22	0.65
LDPE (density $0.926 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	F_2	295 ± 2	0.017	0.56
LDPE (density $0.926 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	$9.7\%\text{F}_2 + 90.3\%\text{He}$	295 ± 2	0.018	0.57
LDPE (density $0.918 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	F_2	295 ± 2	0.020	0.52
PSul (Udel 3500)	F_2	295 ± 1	0.046	0.43
SPEEK	F_2	297 ± 1	0.057	0.70
70% SPEEK + 30% PSul	F_2	297 ± 1	0.069	0.73
PVDF	F_2 ; F_2 & UV-irradiation	295-430	0	-

such as -COF and -COOH and peroxy radicals on the polymer surface. Those radicals may take part in reactions resulting in scission of polymer chains and formation of polar groups. All the mentioned factors result in worsening of polymer barrier properties when petrol-alcohol mixtures are used. In industry, temperature of fuel tanks at the end of fluorination is around $55\text{--}65^\circ\text{C}$; time interval available for termination of radicals cannot exceed 15-20 minutes; treatment technology should be a "dry" one. We have proposed that treatment of freshly fluorinated HDPE with gases, reacting very quickly with radicals, may result in enhancement of barrier properties of fluorinated HDPE. The kinetics of self-terminations of long-lived radicals and kinetics of the reactions of long-lived radicals with several gases has been studied at room temperature and at $55\text{--}65^\circ\text{C}$. Kinetic curves for radical termination at $20\text{--}22^\circ\text{C}$ are similar each to other: radical concentration is decreased by a factor of 2 in 4-10 hours after removing of fluorine from the reaction vessel. Termination kinetics of radicals for the case of fluorinated HDPE (Finanthen®, density $0.949 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) and temperatures 22 and 64°C is shown in the figure 1.

Increase of temperature results in a significant increase of the termination rate. Additional treatment of fluorinated HDPE with triethylamine results in remarkable increase of termination rate both at 22°C and around 60°C . In the latter case, the amount of radicals is decreased by an order of magnitude in 15-20 minutes, but in the case of absence of triethylamine, only by a factor of ~ 2 .

To study the influence of treatment of freshly fluorinated HDPE films (density 0.949 and $0.945 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) with various gases on HDPE barrier properties, a set of comparative experiments has been carried out. To minimize amount of formed polar groups, fluorine was purified from oxygen admixture. HDPE films were treated with undiluted fluorine at 0.036 bar pressure and $21 \pm 1^\circ\text{C}$ during 125 minutes. Control fluorinated samples were not treated with gaseous radical quenchers, other films were treated just after fluorination. Mixtures of petrol grade "CEC-RF-02-99 Oxy 08-1.2" ("Haltermann", Germany) and 5% of methanol or 10% of ethanol were used. Petrol and alcohol were dried. Permeability of petrol-alcohol mixtures through HDPE films was studied at room temperature and at 40 ± 0.5 . Triethylamine was found to be the best radical quencher. Optimum treatment conditions (gas pressure, treatment duration and temperature) to provide best barrier properties of freshly fluorinated HDPE films were determined. Treatment at those conditions results in enhancement of the barrier properties (i.e. decrease of permeability) of HDPE (density $0.949 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) by a factor of 3.3 with respect to mixtures of 5% of methanol and 95% of petrol as compared to the case, when the film were fluorinated only but not treated additionally with triethylamine. When

mixtures of 10% of ethanol and 90% of petrol were used, above mentioned treatment resulted in a decrease of the HDPE permeability to the same value as for the case of 5% methanol + 95% petrol mixture. Treatment of HDPE (Lupolen®, density $0.945 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) with triethylamine provided the same effect as for the case of HDPE (Finanthen®, density $0.949 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). The developed method can be successfully used to decrease permeabilities of petrol-alcohol mixtures through fluorinated HDPE. The described above method was patented [7].

Table II - Density of virgin ρ_V and fluorinated ρ_F polymers.

Polymer	ρ_V ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	ρ_F ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
PET	1.46	1.75
PS	1.05	2.05
PVTMS	0.85	1.73
PPO	1.07	1.72

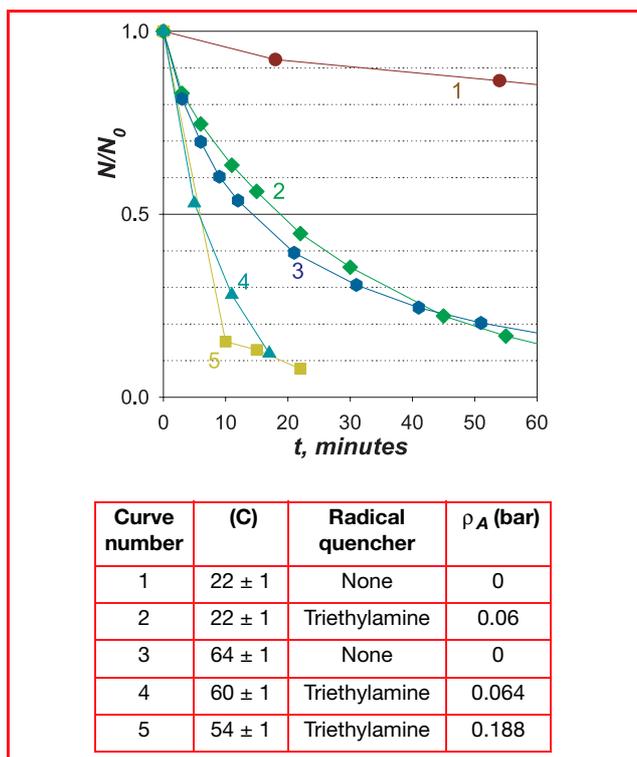


Figure 1 - Dependence of the relative amount of peroxy radicals N/N_0 in fluorinated HDPE (density $0.949 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) on storage duration t . Treatment temperature T , radical quencher and its pressure P_A are indicated in the table.

Enhancement of gas separation

Polymeric membranes can be used for the separation of a set of gas mixtures, such as He-CH₄, H₂-CH₄, H₂-CO₂, CO₂-CH₄, CO₂-N₂, CH₄-N₂, H₂-N₂, O₂-N₂, CO₂-H₂S, CH₄-CO₂-H₂-He etc. There is a common problem in gas separation when polymeric membranes are used: membranes with high gas permeability often have a low gas separation factor and on the contrary, membranes with high separation factor have low permeability value (figure 2). The best membrane materials should lie at the upper right corner of the figure 2, but at present time, no materials, placed above the straight line in the figure 2, were synthesized. So the following solution should be provided: fluorinate commercially available membrane which possesses high permeability but low selectivity. Direct fluorination results in a significant decrease of permeability of large size gases (CH₄, C₂H₆, CO₂ etc.) as compared with those of small size (H₂, He etc.). The selectivity of the membrane for (large size-small size) pairs of gases will be enhanced without significant reduction of the permeability value with respect to small size molecules. The selectivity values for He/CH₄ mixture separation are shown in the figure 2 for virgin and fluorinated membranes and modules. It is evident that selectivity values for fluorinated membranes are placed above the straight line. Moreover, decrease of He permeability after fluorination is relatively small.

As it was mentioned above, direct fluorination results in a more significant decrease of permeability of large size gases (CH₄, C₂H₆, CO₂ etc.) as compared with those of small size (H₂, He etc.). Hence fluorination of hollow fiber polyimide membrane modules resulted in a significant – by a factor of 47 and 7 respectively – increase of selectivity of separation

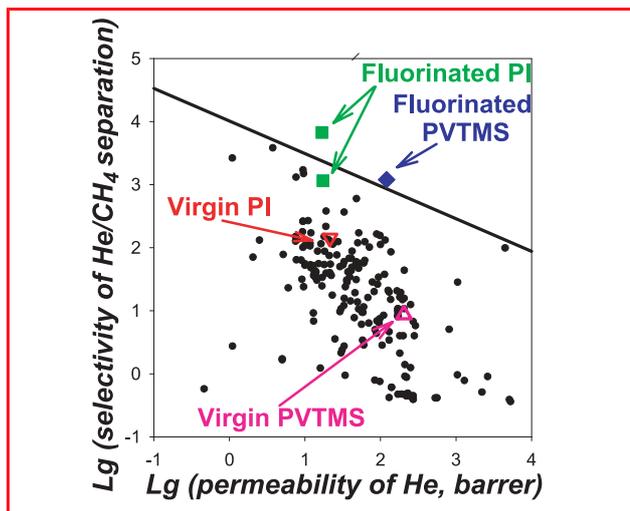


Figure 2 - Dependence of selectivity of He/CH₄ mixture on He permeability (logarithm scale).

Black points-literature data on polymeric membrane materials: ∇ - virgin polyimide hollow fiber modules; \blacksquare - fluorinated polyimide hollow fiber modules; \blacktriangle - virgin PVTMS membrane; \blacklozenge - PVTMS membrane treated with 40%O₂ + 60%F₂ mixture.

for He/CH₄ and CO₂/CH₄ mixtures. The permeability of He was not practically changed in that case. Selectivity of separation of He/CH₄ mixture depended on the treatment conditions and was increased by a factor of 100 when F₂-O₂ mixture was used for the treatment. Hence the direct fluorination of PVTMS membranes and polyimide Matrimid 5218 hollow fiber modules provides the possibility to “over jump” the so-called “Robeson boundary” (straight line in the figure 2), which limits the correlation “permeability-selectivity” for all the previously synthesized membrane materials. It can be concluded that the direct fluorination of flat membranes and hollow fiber modules can be successfully used to enhance their gas separation properties.

The results of the described research can be used in industry to decrease the loss of alcohol-containing petrol due to its diffusion through walls of automotive polymer fuel tanks. In food and medical industry, fluorination of polymer film packaging results in a substantial decrease of the oxygen permeability and hence leads to the decrease of the rate of food and medicine degradation. In chemical and petrochemical industry, fluorinated polymer membranes can be successfully used to enhance the purification of natural gas from CO₂ and hydrogen from CO, or to enhance the separation of biogas components, of hydrogen and helium from the natural gas, of hydrogen from the exhaust gases of petroleum-chemistry industry, in ethylene synthesis and from the exhaust gases of petroleum-chemistry industry, etc. In metallurgy industry, fluorine treated polymer membranes can be used as a cheaper alternative for the neon separation from the exhaust gases.

The research has been partially supported by ISF (grants NJG000, NJG300), INTAS (grant 96-1277), NWO (grant 047.007.006) and Air Products Plc (UK) (four contracts).

Surface treatment of elastomers

Interesting results have been also obtained in the case of surface treatment of elastomers, namely nitrile gloves, made

Commercial applications of the direct fluorination of polymers

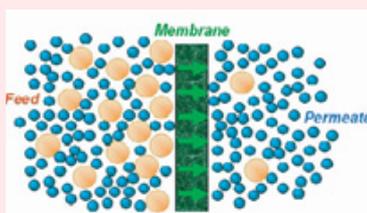
Enhancement of the barrier properties (permeability decrease)

- Automotive polymer fuel tanks
- Polymer containers and bottles for storage of volatile and toxic liquids
- Decrease of oxygen permeability of polymer films used for storage of food and medicine



Enhancement of separation selectivity

- Polymer membranes and hollow fiber modules



Enhancement of adhesion and printability

- Polymer fibers and films
- Automotive articles (bumpers, panels etc.)



Decrease of friction coefficient

Enhancement of bioresistance

Increase of the chemical resistance of a polymer surface

of carboxylated nitrile butadiene rubber latex, using either direct fluorination (10% F₂-gas diluted in N₂) or plasma-enhanced fluorination in radio-frequency cold plasmas using fluorinated gases (CF₄, CHF₃). Mechanisms of fluorination of these co-elastomers can be proposed on the basis of the assignment of the different components of the XPS spectra. Several mechanisms are observed depending on the fluorination conditions: although the modification of nitrile gloves is already effective for fluorination reactions at room temperature, an important activation is observed for experiments carried out at 90°C. When the treatments are carried out at room temperature, a gradual fluorination

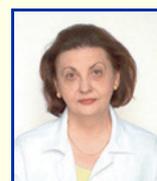
occurs: in the case of 10% diluted F₂ gas, monofluorinated C-F groups are the species most found at the surface and perfluoro groups CF_n are present in lower amount. An addition reaction takes place at the -(CH=CH)- double bonds of the polybutadiene entities, leading to -(CHF-CHF)- units. Whatever the fluorination method, thermal activation yields a more massive fluorination of the surface that finally leads to perfluorinated -(CF₂)- groups and terminal -CF₃ groups [8].

References

- [1] Lagow R.J., Margrave J.L., *Progr. in Inorg. Chem.*, **1979**, 26, p. 162.
- [2] Jagur-Grodzinski J., *Progr. in Polymer Sci.*, **1992**, 17, p. 361.
- [3] Kharitonov A.P., Taege R., Ferrier G., Teplyakov V.V., Syrtsova D.A., Koops G.H., *J. Fluorine Chem.*, **2005**, 126, p. 251.
- [4] Kharitonov A.P., *J. Fluorine Chem.*, **2000**, 103, p. 123.
- [5] Anand M., Hobbs J.P., Brass I.J., *Organofluorine Chemistry: Principles and Commercial Applications*, R.E. Banks, B.E. Smart, J.C. Tatlow (eds), Plenum Press, New York, **1994**, p. 469-481.
- [6] Kharitonov A.P., Kinetics and mechanism of the direct fluorination of polymers, Doctor of Science Thesis, Chernogolovka, Russia, **2005**.
- [7] Taege R., Ferrier G., Kharitonov A.P., European Patent Application EP1609815A1, Publ. 28 Dec. **2005**.
- [8] Durand E., Labrugère C., Tressaud A., Renaud M., *Plasmas & Polymers*, 2002, 7, p. 311.



A.P. Kharitonov



L.N. Kharitonova



R. Taege



G. Ferrier



A. Tressaud



E. Durand

Anatoly P. Kharitonov et **Larisa N. Kharitonova** sont chercheurs à l'Institute of Energy Problems of Chemical Physics (Branch), Russian Academy of Sciences¹.

Reiner Taege est ingénieur chez Air Products GmbH².

Grant Ferrier est ingénieur chez Air Products plc³.

Alain Tressaud est directeur de recherche CNRS et **Étienne Durand** assistant-ingénieur à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée à Bordeaux⁴.

¹ Institute of Energy Problems of Chemical Physics (Branch), Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow Region, 142432, Russie. Courriel : khariton@binep.ac.ru

² Air Products GmbH, Hutterstrasse 50, 45527 Hattingen, Allemagne. Courriel : TAEGER@airproducts.com

³ Air Products plc, Weston Road, Crewe, Cheshire CW1 6BT, Royaume-Uni. Courriel : FERRIEG@airproducts.com

⁴ Institut de Chimie de la Matière Condensée, ICMCB-CNRS, Université Bordeaux 1, 33608 Pessac, France. Courriel : tressaud@icmcb-bordeaux.cnrs.fr

Le fluor dans les dispositifs de stockage et de conversion électrochimique de l'énergie

Une omniprésence incontournable ?

Cristina Iojoiu, Fannie Alloin et Jean-Yves Sanchez

Résumé

Cet article fait le point sur les molécules et macromolécules fluorées et perfluorées utilisées ou utilisables dans les dispositifs électrochimiques de stockage et de conversion de l'énergie. Ceux-ci trouvent tout naturellement leur place dans les nouvelles technologies de l'énergie, avec les batteries au lithium et les piles à combustible à membrane polymère qui ont encore d'importantes marges de progression, tant en matière de performances que de sécurité et de coût. Les avantages inhérents au fluor, notamment son pouvoir électro-attracteur et la tenue en oxydation des liaisons carbone-fluor, en font un élément de choix pour la recherche de nouveaux anions organiques à charge délocalisée, utilisables tant dans les batteries au lithium que dans les piles à combustible. Quant aux squelettes macromoléculaires fluorés et perfluorés, ils font actuellement la référence pour les ionomères de piles à combustible et sont également d'excellents candidats pour une utilisation en batterie lithium-ion. Cet article, loin d'être exhaustif, met aussi l'accent sur les aspects économiques qui influent sur les choix de matériaux et conditionnent le futur des recherches amont.

Mots-clés

Batteries au lithium, piles à combustible, sels de lithium, ionomères, anions organiques perfluorés.

Abstract

Fluorine, omnipresent in devices of electrochemical storage and conversion of energy: unavoidable?

This paper is focused on the fluorinated and perfluorinated molecules and macromolecules used or usable in electrochemical storage and conversion of energy. These ones which figure indisputably among new technologies of energy include lithium batteries and fuel cells based on polymeric membranes both having extensive progress margins in terms of performances, safety and cost. The advantages inherent in fluorine, in particular to its electron-withdrawing effect and to the oxidation stability that it provides to the carbon-fluorine bond make it an asset for the research of new organic anions with well-delocalized negative charge, usable both in lithium batteries and fuel cells. As for fluorinated and perfluorinated macromolecule backbones, they are currently the reference in fuel cell ionomeric membranes and are also good candidates for a use in lithium-ion batteries. This paper far from being exhaustive emphasizes also the economical aspects which influence the material selection and govern the future of basic researches.

Keywords

Lithium batteries, fuel cells, lithium salts, ionomers, perfluorinated organic anions.

L'épuisement des ressources fossiles, l'impact climatique des gaz à effet de serre en constante progression et la pollution urbaine concourent à placer les nouvelles technologies de l'énergie (NTE) au cœur des débats et programmes de recherche tant en Europe, qu'aux États-Unis ou en Asie. Il n'est pas question ici d'entrer dans un débat souvent biaisé, en particulier lorsqu'il s'agit de traction électrique, et nous nous cantonnerons à quelques arguments qui devraient être consensuels. D'une part, le parc de véhicules thermiques est à la fois le responsable premier de la production de CO₂ et de la pollution urbaine. D'autre part, il paraît *a priori* plus facile de traiter des sources de pollution localisées et en nombre limité, par exemple des centrales électriques ou des unités de production d'hydrogène, que de dépolluer des millions de sources de pollution itinérantes. Enfin, un élément souvent occulté et que les citoyens apprécieraient de voir porter au centre du débat a trait à la pollution sonore. Or, mis à part le

bannissement total des véhicules des centres villes, seule la traction électrique permettrait d'éliminer cette pollution sonore.

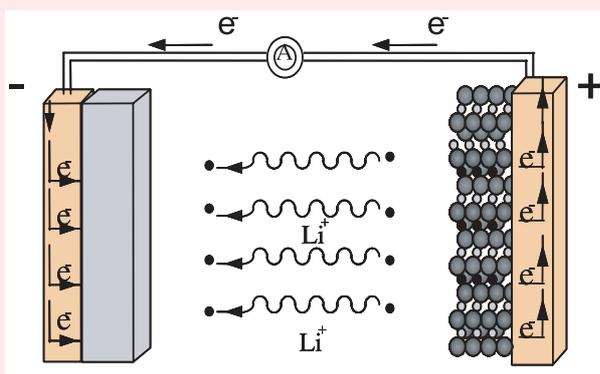
Les progrès dans le secteur de l'énergie seront tributaires de trois acteurs : les politiques, les industriels et les universitaires (scientifiques mais aussi sociologues et urbanistes). Les aspects économiques sont essentiels, car gains environnementaux peuvent aller de pair avec profits, et seront donc abordés dans cet article.

Complémentarité des NTE & NT2E

Les NTE les plus en vogue sont probablement l'énergie solaire, l'énergie éolienne et les sources d'énergie électrochimiques, batteries et piles à combustibles, ces dernières pouvant être regroupées dans une rubrique « nouvelles technologies électrochimiques de l'énergie » ou NT2E. Nouvelles ? Non. Perfectibles ? Pour la plupart,

Encadré 1

Les accumulateurs lithium - polymère



Les accumulateurs lithium-polymère utilisent une électrode négative en lithium métal et une électrode positive constituée d'un matériau d'intercalation du lithium (le plus souvent un oxyde de vanadium), d'un conducteur électronique et d'un électrolyte polymère. Ce dernier, sous forme de membrane, constitue l'électrolyte présent entre les électrodes.

Les accumulateurs lithium-ion utilisent deux électrodes composites composées d'un matériau d'intercalation du lithium à bas potentiel (proche de 0 V vs Li/Li^+ pour l'électrode négative et à haut potentiel, vers 4,4 V vs Li/Li^+ pour l'électrode positive), d'un électrolyte liquide et d'un liant polymère. L'électrolyte, séparant ces deux électrodes, est obtenu en imbibant un séparateur microporeux d'un électrolyte liquide. Lors de la charge, les ions Li^+ sont réduits à l'électrode négative et oxydés à l'électrode positive ; lors de la décharge, les réactions inverses ont lieu. Les ions sont transportés d'une électrode à l'autre *via* l'électrolyte qui a une conductivité purement ionique.

certes, à condition que les vrais verrous soient successivement levés. Souvent présentées comme compétitrices, on gagnerait à les percevoir comme complémentaires. L'énergie solaire comme l'éolienne sont régies par la nature et doivent s'accommoder des rythmes circadiens, saisonniers, mais aussi des vents dominants. Leur gestion impose donc le stockage des excédents d'énergie et la palliation des déficits. Bien gérer se résume souvent à bien stocker. Ainsi le stockage électrochimique *via* des batteries est bien adapté pour autant que les densités d'énergie volumique et massique soient les plus fortes possibles et l'autodécharge la plus faible possible. Bien que des progrès appréciables aient jalonné l'histoire scientifique et technologique des quinze dernières années, de réelles marges de progression subsistent sur les différents composants des batteries : électrode négative, électrode positive, électrolyte. Une

alternative au stockage, sur batterie, des excédents d'énergie pourrait être la fabrication par électrolyse du combustible hydrogène. Non contaminé par le monoxyde de carbone, celui-ci pourra être utilisé dans les piles à combustible à hydrogène PEMFC (« proton exchange membrane fuel cells ») sans polluer les catalyseurs à base de platine, un métal noble dont la cherté est notoire, mais dont la rareté est moins bien connue. Au sein même des NT2E, la compétition est indéniable mais là encore, on oublie trop souvent la complémentarité. Si l'hybridation de batteries et de piles à combustible dans la traction paraît *a priori* plus difficile que l'hybridation moteur électrique-batteries-moteur thermique, elle produirait des véhicules 100 % électriques et doués d'une grande autonomie. Ainsi les batteries pourraient être sollicitées au démarrage et lors des appels de puissance, le régime de base et la recharge des batteries étant assurés par la pile à combustible. La *figure 1* évoque les interactions potentielles entre quelques-unes de ces sources d'énergie.

Contexte industriel vs progrès des NT2E

Nous nous sommes arbitrairement limités d'une part aux batteries lithium-polymère et lithium-ion (*encadré 1*), et d'autre part aux piles à combustible PEMFC en écartant, en dépit de leurs performances, les batteries NiMH qui n'utilisent pas de molécules fluorées.

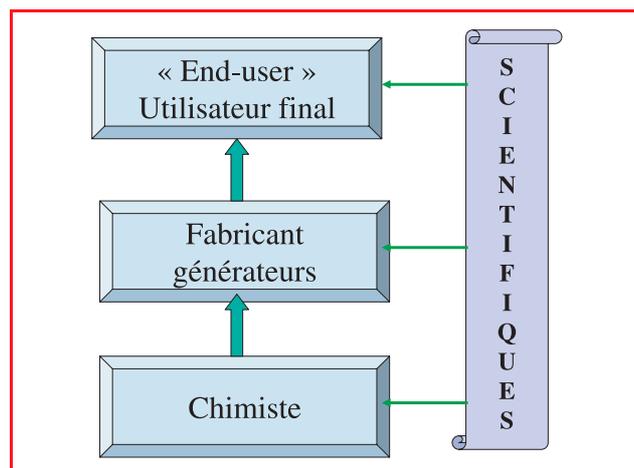


Figure 2 - Association des différents métiers permettant la promotion de nouvelles sources d'énergie.

En matière de sources d'énergie électrochimiques, les progrès passent d'abord par la recherche académique, mais aussi par la R & D et la production industrielle. Le développement de nouveaux produits résulte de la synergie entre quatre métiers (*figure 2*). L'utilisateur ou « end-user », souvent un électrotechnicien, spécifie le produit. Le fabricant de batteries est fondamentalement un électrochimiste qui connaît relativement bien les matériaux inorganiques mais est moins familier avec les matériaux organiques. A la hiérarchisation des métiers s'ajoute souvent la difficulté de communication. Le chimiste est le plus éloigné du produit mais détient paradoxalement les clefs des futurs gains de performances. Ces gains sont aussi tributaires d'un investissement en R & D, qui rétrécit comme une peau de chagrin au fur et à mesure que la perspective de mise

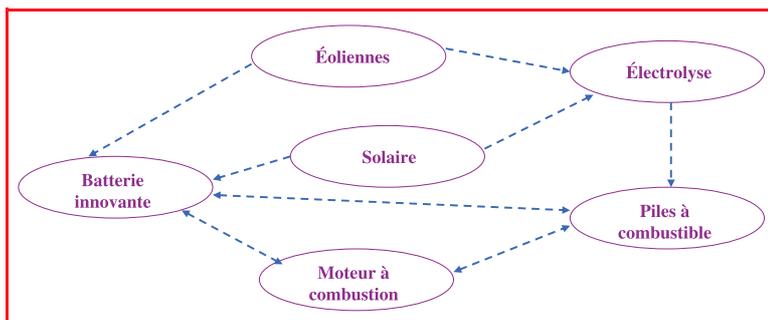


Figure 1 - Interactions potentielles entre les différentes sources d'énergie.

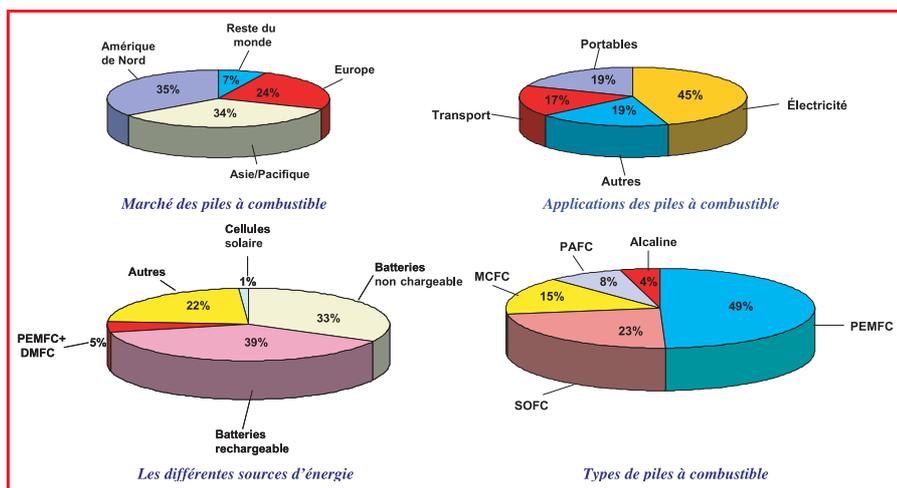


Figure 3 - Prévisions de marché des différentes sources d'énergie et de la place des piles à combustible pour les années 2010-2015.

DMFC : « direct methanol fuel cell » ; MCFC : « molten carbonate fuel cell » ; PAFC : « phosphoric acid fuel cell » ; PEMFC : « proton exchange membrane fuel cell » ; SOFC : « solid oxide fuel cell ».

sur le marché s'éloigne. Avec une prévision de mise sur le marché autour de 2010-2015, l'effort de R & D de la plupart des « grands chimistes » sur les PEMFC ne va guère au-delà d'une vieille technologie. Or, absence de nouveaux matériaux rime avec stagnation des générateurs commerciaux et *a fortiori*, avec difficulté d'émergence de nouveaux générateurs comme les PEMFC. Enfin, s'agissant de nouveaux concepts et de nouveaux matériaux, les scientifiques ont un rôle clef en matière d'innovation, de caractérisation et de compréhension et peuvent intervenir en collaboration avec un ou plusieurs des métiers, comme ce fut le cas dans plusieurs projets du réseau national Piles à combustible (PACo).

Une étude de marché commanditée en 2001 dans le cadre du projet ECOPAC [1] du réseau PACo situait les NT2E à l'horizon 2010 (figure 3). Il en ressort que l'essor des piles à combustible se produira sur trois pôles : États-Unis/Canada pour l'Amérique du Nord, Asie et Europe, avec un net avantage pour l'Asie et l'Amérique du Nord. Les prévisions pour les différents types d'applications les hiérarchisent selon 1) la production d'électricité 2) la traction électrique, et 3) l'électronique, les piles PEMFC y occupant la première position. Les prévisions sur l'évolution du marché de l'électronique portable montrent l'émergence de la pile à combustible, mais sa part resterait minoritaire. Un regard plus global sur ce marché invite à la modestie pour l'ensemble des NT2E, car même si la part de marché des batteries rechargeables, notamment lithium-ion, devrait nettement progresser entre 2000 et 2010, elle restera inférieure à celle des batteries non rechargeables.

NT2E : divergences et similitudes des batteries et PEMFC

D'un point de vue thermodynamique, les PEMFC (encadré 2) échangeant avec le milieu extérieur matière (gaz, H₂O liquide), chaleur et électricité, sont des systèmes ouverts alors que les batteries, qui ne sont pas sensées échanger de matière avec l'extérieur, peuvent être considérées comme des systèmes fermés. Le contenu énergétique de la batterie est stocké dans les électrodes alors que celui de la PEMFC est externe à la pile. De ce fait,

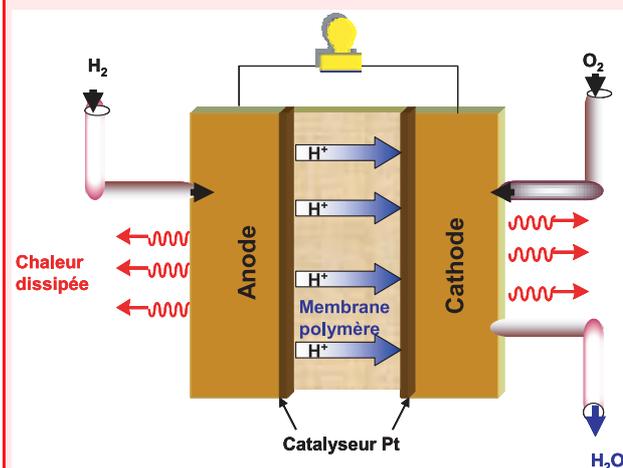
la première est sujette à autodécharge, mais pas la seconde. La recharge d'une PEMFC prendrait le temps d'un plein d'essence alors que la multiplication de charges rapides dégrade la batterie. Les deux types de générateur ont aussi des points communs : ils utilisent tous deux des molécules, sels ou macromolécules fluorés. Ainsi, dans les PEMFC comme dans les batteries au lithium, la contribution majeure à la résistance interne du générateur procède de l'électrolyte, conducteur exclusivement ionique. La conductivité d'un électrolyte de batterie ou de PEMFC dépend de la concentration en ions et de leur mobilité. Toutefois, la communauté scientifique et technologique doit être sensibilisée à l'importance de l'épaisseur d'électrolyte, un gain d'un facteur 100 sur la tenue mécanique agissant, à niveau de sécurité constant, sur la chute ohmique comme un gain de conductivité du même facteur. Des électrolytes nanocomposites utilisant des solutions de sel perfluoré en milieu polyéther ont permis ce gain [2].

Batteries au lithium

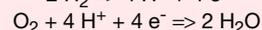
On distinguera deux types de batteries au lithium : les batteries lithium polymère à électrode négative de lithium

Encadré 2

Les piles à combustible PEMFC



Les réactions à l'anode et à la cathode sont respectivement :



Les piles à combustible à membrane, dites PEMFC, utilisent des catalyseurs à base de platine, sensibles à l'empoisonnement par le monoxyde de carbone.

Dans le schéma ci-dessus, les protons formés à l'anode sont véhiculés par l'eau à travers la membrane porteuse de groupes acides (généralement sulfoniques). Un assèchement côté anode de la membrane rend nécessaire l'humidification de l'hydrogène. Simultanément, la réaction électrochimique produit de l'eau à la cathode qui s'ajoute à celle véhiculant les protons. Si cette eau n'est pas évacuée, la pile court le risque d'être noyée.

métallique, et les batteries lithium-ion qui utilisent comme négative un composé d'insertion du lithium, souvent du graphite lithié. Les deux types de batteries recourent à des molécules fluorées.

Batterie lithium-polymère

Son avantage majeur tient à l'utilisation de lithium, le plus léger des métaux qui, avec environ -3 volts vs ENH (électrode normale à hydrogène), a le plus bas potentiel standard d'oxydation. La capacité massique du lithium métal # 3,8 Ah/g doit être en toute rigueur réévaluée en fonction de l'excès de lithium utilisé qui peut atteindre jusqu'à cinq fois la stœchiométrie. Les batteries non rechargeables à électrolyte liquide sont largement commercialisées, mais il n'y a pas de production de masse de batteries rechargeables à négative de lithium et à électrolyte liquide, car durée de vie et performances sont bien en deçà de celles des batteries lithium-ion.

En revanche, l'utilisation d'électrolytes polymères accroît considérablement durée de vie et performances des batteries, dites lithium-polymère. Inadaptées aux exigences du marché de l'électronique en raison de leurs faibles conductivités, elles sont par contre bien adaptées à la traction électrique ou à la fourniture d'électricité UPS (« uninterruptible power sources »).

Le terme d'électrolyte polymère, galvaudé et même souvent utilisé pour qualifier des gels, est source de confusion. Un électrolyte polymère, solution d'un sel dans un solvant macromoléculaire exempt de tout solvant moléculaire, doit répondre à une double exigence de stabilité thermomécanique et de forte conductivité ionique. Ces contraintes, de même qu'une instabilité au lithium métal, disqualifient les polymères fluorés. Aprotiques, les polyéthers auront de faibles AN (« accepteur number »), mais une forte valeur de DN (« donor number ») est plausible pour des polyéthers de type poly(oxyéthylène), POE, dont le pouvoir de solvation du cation Li^+ excède celui d'un éther-couronne comme le 12-crown-4 [3] (encadré 3). Une constante diélectrique autour de 5 et un faible AN imposent de sélectionner les sels de lithium d'acides très forts ou de superacides. Les sels non fluorés les plus conducteurs en solvant POE sont LiI et LiClO_4 . Si le premier est instable en oxydation, le second est susceptible d'explosion. Parmi les sels fluorés inorganiques, on recense des sels de type LiXF_n ($X = \text{As}, \text{B}, \text{P}, \text{Sb}$), LiSbF_6 n'étant pas utilisable car l'antimoine au degré d'oxydation +5 doit se réduire en +3. Plus généralement, tous ces sels sont susceptibles de libérer l'acide de Lewis correspondant selon $\text{LiXF}_n \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{XF}_{n-1}$ [4-5]. Or ces acides de Lewis, comme PF_5 ou BF_3 , dégradent les POE. Les sels organiques fluorés sont, pour la plupart, beaucoup plus stables.

On peut recenser quatre familles d'anions : les perfluorosulfonates $\text{R}_f\text{-SO}_3^-$, les perfluorosulfonimidures ($\text{R}_f\text{-SO}_2$) ($\text{R}'_f\text{-SO}_2\text{N}^-$), les carbanions $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_{3-n}\text{H}_n\text{C}^-$, avec $n=0$ ou 1, et les perfluorosulfonyl phénates. Elles ont en commun des substituants perfluorosulfonyl qui, exerçant un effet fortement électro-attracteur, diminuent la densité électronique et favorisent donc la

Encadré 3

Les électrolytes

La conductivité des électrolytes 1:1 utilisés dans les batteries au lithium et les PEMFC est proportionnelle à la concentration en ions et à leurs mobilités. La première, qui diffère de la concentration en sel, dépend de la dissociation, et donc de la constante diélectrique ϵ du solvant. L'affinité du solvant pour les anions et cations conditionne l'efficacité de la solvation des paires d'ions et ions libres. La solvation des cations procède d'une interaction donneur-accepteur, où la basicité de Lewis du solvant est déterminante, la basicité comparative des solvants usuels étant quantifiée par une échelle de « donor numbers » (DN). La solvation des anions est d'autant plus efficace que DN est grand. A l'inverse, c'est l'acidité de Lewis du solvant, exprimée par son « accepteur number » (AN), qui conditionne la solvation des anions. L'eau, véhicule du proton dans les PEMFC, a tout à la fois une forte ϵ et de forts AN et DN. Par contre, les mélanges de solvants moléculaires des batteries lithium-ion ont de fortes ϵ et d'assez forts DN ; mais, pour des raisons de stabilité en réduction, de faibles AN. Quant à la mobilité des ions, elle dépend de la viscosité du milieu et de leurs interactions avec les molécules de solvant.

dissociation du sel. Lorsque $\text{R}_f = \text{CF}_3$, le triflate de lithium est moins conducteur que le trifluorométhyl sulfonimidure de lithium, LiTFSI [6], sel dont la synthèse fut mise au point par Foropoulos *et al.* [7], ou que le carbanion tertiaire [8-9] initialement synthétisé par Turowsky *et coll.* [10]. Les calculs *ab initio* montrent que la délocalisation de la charge négative, essentielle en milieu aprotique, décroît dans l'ordre imidure > carbanion secondaire >> sulfonate [11]. Étendus aux paires d'ions A^-, Li^+ , ces calculs montrent que quel que soit l'anion, le cation Li^+ donne un complexe bidenté impliquant deux oxygènes (figure 4).

Ceci expliquerait, d'une part que la dureté absolue (« absolute hardness ») de l'anion imidure soit supérieure à celle de l'anion sulfonate et, d'autre part, sa plus grande stabilité en oxydation.

La performance d'un électrolyte ne doit pas s'évaluer sur la seule base de sa conductivité, σ , mais doit aussi prendre en compte le nombre de transport cationique t_+ , qui correspond à la part du courant transporté par le cation et est, de ce fait, compris entre 0 et 1. Un faible t_+ génère, sous polarisation électrique, d'importants gradients de concentration

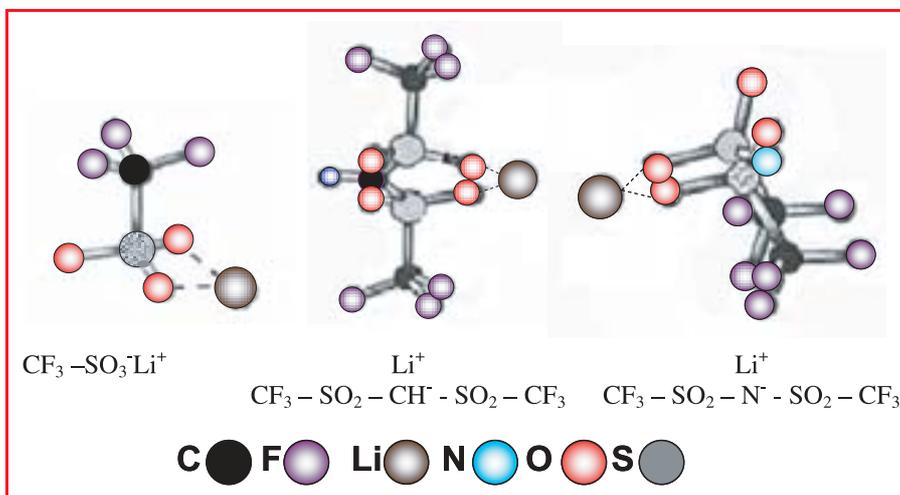


Figure 4 - Conformations stables pour différents sels de lithium.

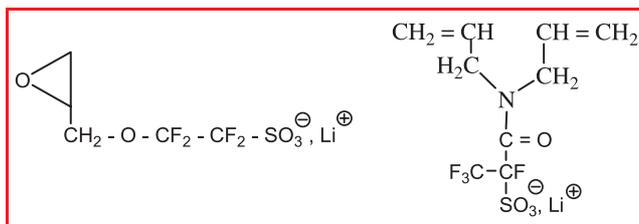


Figure 5 - Sels de lithium fluorés polymérisables.

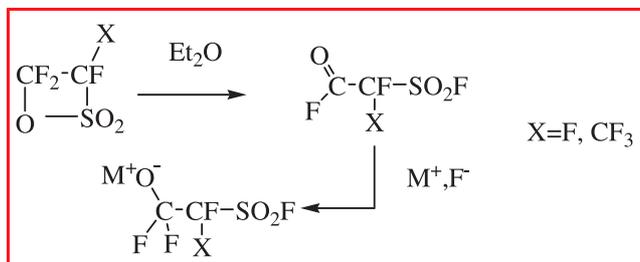


Figure 6 - Préparation d'alcoolates perfluorés.

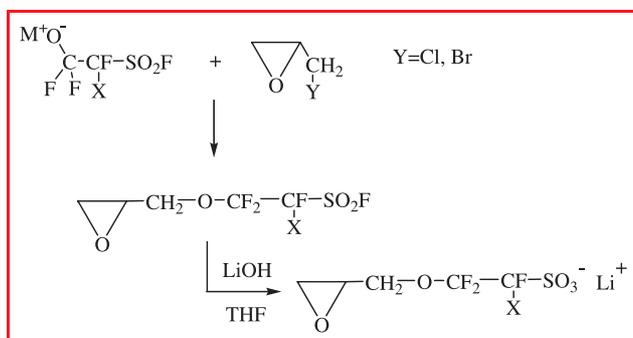


Figure 7 - Synthèse d'oxiranes perfluorosulfonés [13-14].

en sel néfastes aux performances de la batterie. Il est de fait plus pertinent pour comparer les électrolytes de se référer à leur conductivité cationique $\sigma_+ = \sigma_t$. Exception faite des perfluorosulfonates, des valeurs de t_+ nettement inférieures à 0,5 ont été déterminées pour de nombreux sels dissous dans des POE amorphes et réticulés [12]. Cette forte mobilité anionique, corollaire des faibles valeurs de t_+ , trouve son origine dans la faible affinité de polyéthers aprotiques pour l'anion, i.e. leur faible AN. La raison première du choix de carbanions et imidures volumineux tenait à leur aptitude à délocaliser la charge négative, mais on pouvait aussi en attendre une mobilité réduite. Paradoxalement, leurs t_+ sont pourtant parmi les plus faibles et leurs σ_+ maximales s'avèrent inférieures à celles obtenues avec LiI ou LiClO₄. Il apparaît que la taille des anions, tout au moins des anions flexibles, n'altère pas leur mobilité.

De fait, seule la fixation, *via* une liaison covalente, de l'anion sur un réseau tridimensionnel permet d'obtenir un conducteur unipolaire cationique $t_+ = 1$. Elle impose la synthèse de sels de superacides organiques ayant une fonction polymérisable, soit par ouverture de cycle, soit par polyaddition comme le montre la *figure 5*.

Ces sels sont préparés à partir des sultones de perfluoroalcène selon les procédés décrits ci-après.

Pour la fabrication des oxiranes perfluorosulfonés, le schéma réactionnel est le suivant : dans un premier temps, l'ouverture de la sultone, catalysée par divers nucléophiles, conduit à un isomère acyclique qui est un fluorure double d'acide carboxylique et sulfonique. Traité par du fluorure de césium ou d'argent, celui-ci donne un alcoolate perfluoré (*figure 6*). Celui-ci, qui est un nucléophile faible, peut réagir par substitution nucléophile sur l'épichlorhydrine ou l'épibromhydrine (*figure 7*) selon la réaction décrite par Gard *et coll.* [13]. Le fluorure de sulfonyle est converti en sel de lithium par traitement avec une suspension de LiOH dans le THF, la réaction étant quantitative [14].

La synthèse de l'amide portant la fonction perfluorosulfonate est réalisée à partir de l'isomère acyclique (*figure 8*). En exploitant la différence de réactivité entre les fluorures d'acide carboxylique et sulfonique, il est possible d'obtenir sélectivement l'amide carboxylique, l'obtention du sulfonate de lithium à partir du fluorure de sulfonyle s'effectuant selon le même procédé que précédemment.

La chimie macromoléculaire permet d'associer au sein des mêmes chaînes polymères l'unité monomère ionique à d'autres fonctionnalités. A titre d'exemple, le terpolymère (*figure 9*) réunit trois fonctions : ionique, de solvant macromoléculaire (conférée par les séquences polyéthers), et post-polymérisable par voie radicalaire qui permet, à travers la formation d'un réseau tridimensionnel, de garantir la tenue mécanique du film d'électrolyte et un t_+ unitaire.

Mais la perte de mobilité anionique conduit à une baisse de conductivité, les meilleures performances pour un électrolyte polymère totalement réticulé n'atteignant 0,1 mS/cm qu'à 87 °C [15].

De nombreux sels organiques à substituant oligoéther ont été proposés, en particulier pour diminuer la mobilité anionique et également pour plastifier des électrolytes polymères à base de POE. Mais la plupart des anions fixés en bout de chaîne des oligoéthers sont des alkyl ou arylsulfonates, peu conducteurs en milieu POE, des anions de superacides tels les perfluorosulfonates améliorant nettement la conductivité [16]. Des oligoéthers à anion perfluorosulfonimides ont aussi été synthétisés [17] et testés en milieu POE. Leur conductivité inférieure à celle de

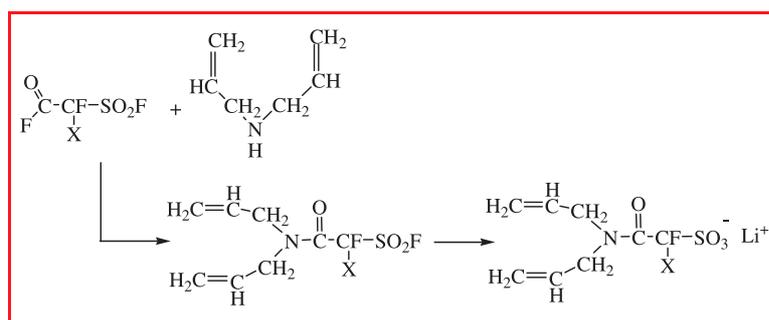


Figure 8 - Synthèse de diallyl amide perfluorosulfoné [13].

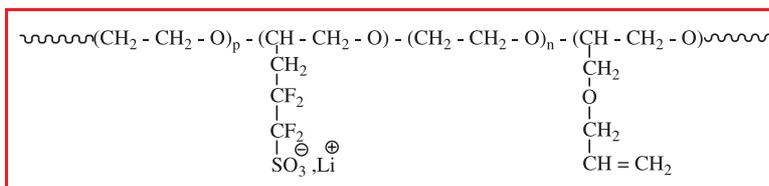


Figure 9 - Exemples d'ionomères multifonctionnels [15].

LiTFSI pourrait s'accompagner d'une augmentation de t_+ . Des anions perfluorés peuvent aussi être modifiés afin d'introduire des fonctionnalités additionnelles, comme des groupes polaires, pour induire localement une augmentation de la constante diélectrique [16], ou (et) des groupes éther pour interagir avec le cation Li^+ . De fortes conductivités cationiques ont été obtenues, en complexe avec des polyéthers réticulés amorphes, pour les deux sels dont les anions multifonctionnels sont représentés *figure 10*.

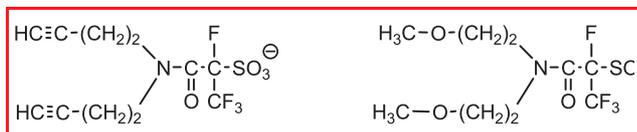


Figure 10 - Exemples d'anions multifonctionnels [16].

Domaine peu exploré, car impliquant des compétences en chimie organique du fluor et en synthèse macromoléculaire, les polyéthers à transport unipolaire cationique mériteraient un effort de recherche accru pour en améliorer les conductivités.

Batteries lithium-ion

Ces batteries, qui devraient être majoritaires sur le marché de l'électronique nomade à l'horizon 2010, doivent fonctionner à basse température, ce qui impose un électrolyte liquide. Alors que dans les batteries lithium-polymère, les molécules fluorées se limitent au sel de lithium, le spectre de composés fluorés utilisés en batteries lithium-ion est beaucoup plus large et inclut les polymères, les sels, les solvants et les additifs.

Polymères fluorés

Des polymères fluorés comme le polyfluorure de vinylidène PVdF ou des copolymères PVdF-HFP de VdF avec l'hexafluoropropène HFP, de formule :



$m=0$: PVdF, $m=1$: PVdF-HFP

interviennent dans la formulation de l'électrode positive, mais souvent aussi de la négative. Toute batterie à électrolyte liquide suppose l'utilisation soit d'un séparateur macroporeux, soit d'un polymère dense « gélifié » par l'électrolyte liquide. L'utilisation de séparateurs à base de polyoléfine de type polyéthylène et ou polypropylène est très répandue, mais la mauvaise affinité entre électrolytes polaires et séparateur apolaire se traduit par une perte significative de conductivité pouvant atteindre un facteur > 10 [18]. Dès 1973, Feuillade *et coll.* [19] préconisaient d'utiliser une version « gélifiée » pour réaliser des batteries au lithium en « film mince », et notamment un copolymère fluoré et réticulé de VdF [20]. Vingt ans plus tard, Tarascon *et coll.* brevetaient la batterie lithium-ion plastique [21]. Une voie médiane consiste à élaborer une membrane de PVdF macroporeuse par inversion de phase [22] dont le cliché montre une structure en dentelle (*figure 11*).

L'affinité entre l'électrolyte et le PVdF permet de limiter la perte de conductivité à un facteur < 4 [23], la bonne rétention de l'électrolyte dans la porosité permettant l'élaboration de batteries souples répondant au cahier des charges de l'application GSM et améliorant le fonctionnement des

batteries à charge rapide [24]. Toutefois, à l'inverse des séparateurs commerciaux à base de polyéthylène ou de polypropylène, la tenue mécanique de la membrane macroporeuse de PVdF est affectée par le gonflement de la phase polymère [25]. Un article de revue récent traite d'électrolytes associant des polymères fluorés [26].

Sels fluorés

De nombreux sels fluorés ont été proposés [27], mais pour l'heure, les sels ou mélanges de sels utilisés recourent massivement à l'utilisation de LiPF_6 , qui contribue à la formation d'une couche de passivation stable sur la négative indispensable à la longévité de la batterie. De plus, les électrolytes à base de LiPF_6 sont les plus conducteurs et le sel est l'un des moins coûteux. LiTFSI assure un haut niveau de conductivité aux électrolytes mais, tout comme le triflate de lithium, il provoque à 4 V vs Li/Li^+ une corrosion des collecteurs de courant en aluminium utilisés, côté positive. Pour y pallier, tout en conservant une fonction sulfonimide, il a été proposé de lui substituer le LiBETI bis(perfluoroéthylsulfonyl) imidure de lithium, $(\text{CF}_3-\text{CF}_2-\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ [28], ou des sels de type $(\text{CF}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ [29]. Le carbanion tertiaire $(\text{CF}_3-\text{SO}_2)_3\text{CLi}$ pourrait aussi être utilisé car comme avec le BETI, l'attaque du collecteur n'intervient qu'au-dessus de 4,3 V vs Li/Li^+ . D'autres sels sont rassemblés dans la *figure 12* [30-32].

La masse molaire, critère de choix des fabricants de batteries, et l'application « téléphone portable » qui tire les coûts vers le bas, défavorisent l'émergence de sels, dont la masse molaire et le coût sont nettement plus élevés que ceux de LiPF_6 .

Solvants et additifs fluorés

Des solvants fluorés ont été proposés pour augmenter la stabilité en oxydation des électrolytes, le point éclair et le point d'ébullition et améliorer leur tenue au feu [33-34]. Des additifs fluorés [35] ont été également proposés pour assurer la solvation des anions en solvants aprotiques. En interagissant avec l'anion, ils le ralentissent, ce qui améliore le transport cationique. A notre connaissance, ils n'ont été utilisés qu'en électrolyte liquide mais pourraient, sous réserve de leur stabilité avec le lithium métal, être étendus aux électrolytes polymères.

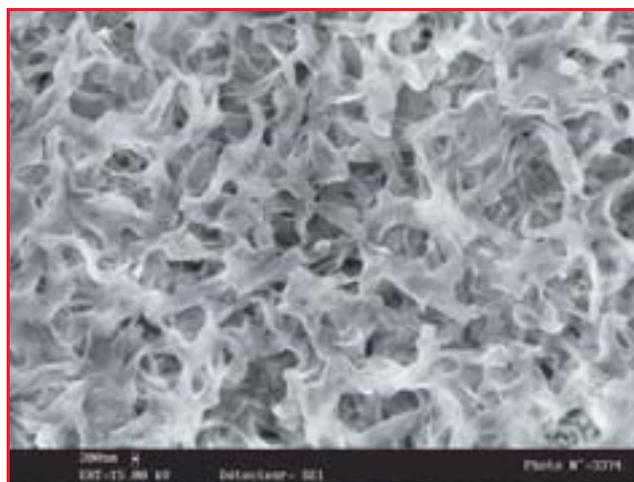


Figure 11 - Membrane de PVdF macroporeuse obtenue par inversion de phase [22].

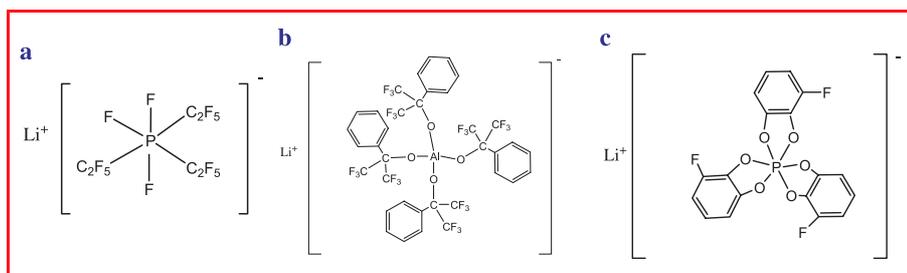


Figure 12 - Exemples de sels de lithium fluorés (a : [30], b : [31], c : [32]).

Piles à combustible PEMFC

La pile dite à méthanol direct (« direct methanol fuel cell ») n'est actuellement pressentie ni pour la production d'électricité, ni pour la traction ; mais des gains de performance, liés à des augmentations de température qui impliqueraient des améliorations de membrane, pourraient renouveler l'intérêt pour cette technologie qui a l'avantage de stocker un combustible liquide. Nous nous limiterons dans le cadre de cet article à la pile PEMFC.

Bien qu'à l'heure actuelle plusieurs verrous, en relation avec le coût de la PEMFC, soient bien identifiés, comme par exemple le coût des plaques bipolaires, des études effectuées pour le compte du DOE (Department Of Energy) [36] montrent que dans un contexte de production de masse, le coût global « matériaux » représenterait 70 à 80 % du coût de la PEMFC, avec une part importante due à l'AME (assemblage membrane-électrode). Ce numéro spécial incluant un historique relatif au Nafion® (voir l'article de P.R. Resnik), dont la formule est représentée dans la figure 13, nous ne l'aborderons donc pas en détail. Ce remarquable ionomère combine la stabilité thermomécanique conférée par le squelette polytétrafluoroéthylène et la présence de segments latéraux porteurs d'une fonction superacide, dont on peut attendre une forte aptitude à la dissociation. On connaît par ailleurs les limitations en température des membranes Nafion®, leur coût actuellement prohibitif mais qui pourrait baisser en cas de production de masse, et le questionnement relatif à la facilité de recyclage. Plus récemment, il a été publié que le Nafion® est lui aussi sensible à des dégradations qui procèdent d'attaques par des radicaux OH• sur les extrémités de chaîne qui, bien que ne reformant pas le monomère, s'apparenteraient à des dépolymérisations [37]. D'autres ionomères se rapprochant de la formule du Nafion® sont commercialisés comme le Flemion® d'Asahi Glass, le Fumion® de Fumatech et l'Hyflon® de Solvay, beaucoup plus hydrophile [38].

D'autres ionomères perfluorés, à fonction ionique sulfonimidure (figure 14) et non plus perfluorosulfonate, ont été proposés par Desmarteau *et al.* [39]. Les performances en conductivité sont améliorées, mais on peut s'interroger sur l'impact de cette chimie sur les coûts et sur la tenue thermo-mécanique des membranes.

Parmi les squelettes non plus perfluorés mais partiellement fluorés, on notera les polymères revendiqués par Ballard [40] (figure 15). La sensibilité aux oxydants et radicaux libres de la position benzylique du polystyrène est supprimée par sa fluoruration, mais la réactivité en polymérisation radicalaire du trifluoro-styrène est faible, ce qui devrait conduire à de faibles masses molaires et donc, à de médiocres propriétés mécaniques.

D'autres approches impliquant soit le greffage de groupes ioniques par modification chimique de copolymères VdF/HFP, soit la terpolymérisation de monomères fluorés sulfonés ou sulfonables après copolymérisation ont été récemment menées par Améduri *et coll.* [41] et Taguet [42].

Les membranes sont considérées comme le verrou principal de la technologie, et de nombreuses recherches sont financées pour trouver des substituts à l'ionomère de

référence, le Nafion® ; car même en utilisant celui-ci, la durée de vie des prototypes de PEMFC n'excède pas le millier d'heures en mode de fonctionnement discontinu, qui est celui de l'application traction. Pour s'affranchir d'une part des difficultés liées à la gestion de l'eau, d'autre part de la pollution des catalyseurs de platine par le monoxyde de carbone, enfin de la difficile gestion thermique d'une pile qui dissipe près de 50 % d'énergie sous forme de chaleur, les constructeurs automobiles préconisent des PEMFC fonctionnant à des températures supérieures à 130 °C. Privés d'eau, les ionomères (Nafion®, polymères aromatiques sulfonés et autres) deviennent quasiment des isolants à cette température. L'adjonction de charges hydrophiles ou/et conductrices protoniques au Nafion® permettrait de maintenir la conductivité et la tenue mécanique jusque vers 100-120 °C. Mais ce gain de température est insuffisant pour répondre au cahier des charges de la traction électrique. Seules des ruptures scientifiques et technologiques permettront de répondre à cette demande. Si l'on exclut une

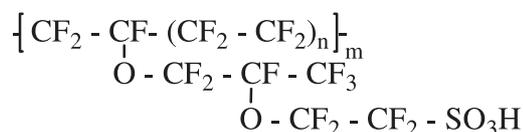


Figure 13 - Formule chimique du Nafion®.

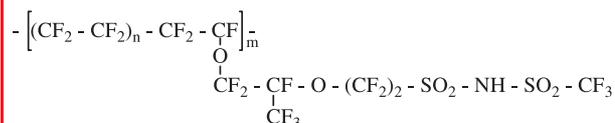


Figure 14 - Ionomère perfluoré à fonction ionique sulfonimidure [39].

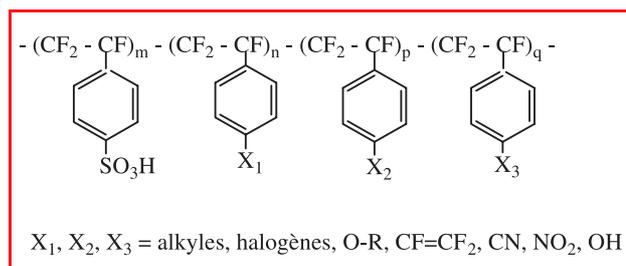


Figure 15 - Ionomère à base de polystyrène partiellement fluoré [40].

pressurisation des PEMFC permettant de maintenir l'hydratation des membranes au-dessus de 120 °C, il faudra inventer des conducteurs protoniques à l'état anhydre, fluorés, partiellement fluorés ou non fluorés, capables de fonctionner à haute température sur des milliers d'heures. C'est là l'un des objectifs du projet national CLIPPAC [43].

Un effort ciblé sur les membranes, de la chimie macromoléculaire jusqu'aux procédés de mise en œuvre, et sur l'optimisation de l'interface électrode/membrane s'avère donc incontournable. Une attention toute particulière doit être portée à la préparation des membranes (élimination de toutes traces d'acides utilisés pour le traitement de la membrane), et à la précision et reproductibilité des mesures de conductivité. Ainsi, une compilation d'une vingtaine de conductivités du Nafion 117 publiées, dans les mêmes conditions de température et d'humidité relative, révèle un écart de 1 000 % entre les valeurs extrêmes, et de nombreuses valeurs montrant un écart de près de 300 % autour d'une valeur moyenne [44].

Conclusions

Dans les NT2E ciblés par cet article, il y a de la place pour de nouveaux polymères, sels ou ionomères qui permettraient d'améliorer sensiblement les performances et la sécurité des générateurs. Les matériaux moléculaires et macromoléculaires fluorés sont, sinon incontournables, tout au moins très pertinents pour ces applications. Cela n'exonèrera pas la communauté scientifique et industrielle d'un effort de recherche orienté d'une part vers la mise au point de procédés de fabrication « propres », d'autre part sur des études de toxicité et de recyclage des produits. Longtemps parent pauvre des programmes nationaux et européens sur les PEMFC, les membranes polymères sont désormais prioritaires. Dans le domaine des matériaux pour batteries, l'accent est surtout mis sur la chimie du solide, en premier lieu les cathodes puis les anodes, les électrolytes étant moins largement étudiés. C'est dommage et pourtant les sujets de recherche ne manqueraient pas. Ainsi, quel serait l'impact d'un électrolyte à transport unipolaire cationique sur la croissance dendritique sur électrode de lithium métallique par rapport à un électrolyte classique à transport bipolaire (anion et cation) ? Qu'en serait-il des réactions d'insertion avec un électrolyte unipolaire cationique ? Ces types de recherches imposent d'associer des compétences en chimie du solide, en chimie macromoléculaire et en électrochimie. La communauté nationale, riche de talents, devrait s'en préoccuper...

Notes et références

- [1] ECOPAC du réseau PACo rassemblait trois industriels (SAGEM, BATSCAP, ERAS-Labo), quatre laboratoires universitaires (LEPMI, LMOPS, Laboratoire de Rhéologie, IMN), ainsi qu'un EPIC (établissement public à caractère industriel et commercial) (CEA Le Ripault).
- [2] a) Cavallé J.-Y., Dufresne A., Paillet M., Samir Azizi M.A.S., Alloin F., Sanchez J.-Y., Matériau à conduction ionique renforcé, son utilisation dans les électrodes et les électrolytes, Brevet FR2841255, Demande internationale PCT/FR03/01908, 2002 ; b) Azizi Samir M.A.S., Alloin F., Gorecki W., Sanchez J.-Y., Dufresne A., Nanocomposite polymer electrolytes based on poly(oxyethylene) and cellulose nanocrystals, *J. Phys. Chem. Part B*, 2004, 108, p. 10845.
- [3] Sylla S., Électrolytes polymères à conduction unipolaire cationique, Thèse INPG, Grenoble, 1992.
- [4] Armand M., Sanchez J.-Y., Gauthier M., Choquette Y., Polymeric materials for lithium batteries, *The Electrochemistry of Novel Materials, Frontiers in Electrochemistry*, J. Lipkowsky, P.N. Ross (eds), VCH Publishers, New York, 1994, p. 65.
- [5] Lemordant D., Blanchard F., Bossier G., Caillon-Caravanier M., Carré B., Chagnes A., Montigny B., Naejus R., Physicochemical properties of fluorine-containing electrolytes for lithium batteries, *Fluorinated Materials for Energy Conversion*, T. Nakajima, H. Groult (eds), Elsevier, Oxford, 2005, Chap. 7, p. 305.
- [6] Sylla S., Sanchez J.-Y., Armand M., Electrochemical study of linear and crosslinked POE-based polymer electrolytes, *Electrochim. Acta*, 1992, 37, p. 1699.
- [7] Foropoulos J., Desmarteau D.D., Synthesis, properties and reactions of bis(trifluoromethyl)sulfonyl imide, $(CF_3SO_2)_2NH$, *Inorg. Chem.*, 1984, 23, p. 3720.
- [8] Dominey L.A., Koch V.R., Blakley T.J., Thermally stable lithium salts for polymer electrolytes, *Electrochim. Acta*, 1992, 37, p. 1551.
- [9] Benrabah D., Baril D., Sanchez J.-Y., Armand M., Gard G., Comparative electrochemical study of new poly(oxyethylene)-lithium salt complexes, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1993, 89, p. 355.
- [10] Turowsky L., Seppelt K., Tris[(trifluoromethyl)sulfonyl]methane, $HC(SO_2CF_3)_3$, *Inorg. Chem.*, 1988, 27, p. 2135.
- [11] a) Benrabah D., Arnaud R., Sanchez J.-Y., Perfluorosulfonate-polyether based single ion conductors, *Electrochim. Acta*, 1995, 40, p. 2437 ; b) Arnaud R., Benrabah D., Sanchez J.-Y., Theoretical study of CF_3SO_3Li , $(CF_3SO_2)_2NLi$, and $(CF_3SO_2)_2CHLi$ ion pairs, *J. Phys. Chem. B*, 1996, 100, p. 10882.
- [12] a) Watanabe M., Nishimoto A., Effects of network structures and incorporated salt species on electrochemical properties of polyether-based polymer electrolytes, *Solid State Ionics*, 1995, 79, p. 306 ; b) Alloin F., Benrabah D., Sanchez J.-Y., Comparative ion transport in several polymer electrolytes, *J. Power Sources*, 1997, 68, p. 372.
- [13] Armand M., Sanchez J.-Y., Sylla S., Monomères dérivés de sultones perhalogénées et polymères obtenus à partir de ces monomères, Brevet français n° 92.02027, 21 février 1992.
- [14] Chen L.F., Mohtasham J., Gard G.L., New polyfluoroalkoxysulfonyl fluorides, *J. of Fluorine Chem.*, 1990, 46(1), p. 21.
- [15] Benrabah D., Sylla S., Alloin F., Sanchez J.-Y., Armand M., Perfluorosulfonate polyether based single ion conductors, *Electrochim. Acta*, 1995, 40, p. 2259.
- [16] Ollivrin X., Alloin F., Le Nest J.F., Benrabah D., Sanchez J.-Y., Lithium organic salts with extra functionalities, *Electrochim. Acta*, 2003, 48, p. 1961.
- [17] Mandal B.K., Filler R., New fluorine-containing plasticized low lattice energy lithium salt for plastic batteries, *J. of Fluorine Chem.*, 2005, 126, p. 845.
- [18] Dijan D., Étude et développement de séparateurs pour une nouvelle architecture de batteries Li-ion à charge rapide, Thèse INPG, Grenoble, 2005.
- [19] Feuillade G., Cheneaux B., Perche P., Electrochemical thin-layer elements, 1973, Brevet FR 2230091.
- [20] Feuillade G., Perche P., Ion-conductive macromolecular gels and membranes for solid lithium cells, *J. Appl. Electrochem.*, 1975, 5, p. 63.
- [21] a) Godz T., Schmutz C.N., Tarascon J.-M., Rechargeable lithium intercalation battery with hybrid polymeric electrolyte, US Patent 5296318, 1994 ; b) Tarascon J.-M., Godz T., Schmutz C.N., Shokoohi F., Warren P.C., Performance of Bellcore's plastic rechargeable Li-ion batteries, *Solid State Ionics*, 1996, 86, p. 49.
- [22] a) Boudin F., Thèse, Paris 6, 1999 ; b) Boudin F., Andrieu X., Jehoulet C., Olsen I.L., Microporous PVdF gel for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 1999, 81-82, p. 801.
- [23] Saunier J., Alloin F., Sanchez J.-Y., Caillon G., Thin and flexible lithium-ion batteries: investigation of polymer electrolytes, *J. of Power Sources*, 2003, 119-121, p. 454.
- [24] Martinet S., Dijan D., Lignier H., Sanchez J.-Y., Séparateur polymère pour accumulateur au lithium, Dépôt FR n°04 51059, 2004.
- [25] a) Saunier J., Alloin F., Sanchez J.-Y., Barrière B., Plasticized microporous poly(vinylidene fluoride) separators for lithium-ion polymer batteries. I: Swelling behavior of dense membranes with respect to a liquid electrolyte. Characterisation of the swelling equilibrium, *J. of Polym. Science, Part B: Polym. Phys.*, 2004, 42, p. 532 ; b) Saunier J., Alloin F., Sanchez J.-Y., Barrière B., Plasticized microporous poly(vinylidene fluoride) separators for lithium-ion batteries. II: Poly(vinylidene fluoride) dense membrane swelling in a liquid electrolyte. Characterisation of the swelling kinetics, *J. of Polym. Science, Part B: Polym. Phys.*, 2004, 42, p. 544.
- [26] Sanchez J.-Y., Alloin F., Saunier J., PVdF based polymers for lithium batteries, *Fluorinated Materials for Energy Conversion*, T. Nakajima, H. Groult (eds), Elsevier, 2005, Chap. 14, p. 305.
- [27] Geiculescu O.E., Creager S.E., Desmarteau D.D., Fluorinated electrolytes based on lithium salts of strong Bronsted acids, *Fluorinated Materials for Energy Conversion*, T. Nakajima, H. Groult (eds), Elsevier, 2005, Chap. 10, p. 223.
- [28] Kita F., Sakata H., Sinomoto S., Kawakami A., Kamizori H., Sonoda T., Nagashima H., Nie J., Pavlenko N.V., Yagupolskii Y.L., Characteristics of the electrolyte with fluoro organic lithium salts, *J. Power Sources*, 2000, 90, p. 27.
- [29] Kita F., Kawakami A., Nie J., Sonoda T., Kobayashi H., On the characteristics of electrolytes with lithium imide salts., *J. Power Sources*, 1997, 68, p. 307.
- [30] Barthel J., Buestrich R., Gores H.J., Schmidt M., Wuhr M., A new class of electrochemically and thermally stable lithium salts for lithium battery electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, 1997, 144, p. 3866.
- [31] Tsujikawa S., Nolan B.G., Takase H., Fauber B.P., Strauss S.H., Conductivities and electrochemical stabilities of lithium salts., *J. Electrochem. Soc.*, 2004, 151, p. A1418.

- [32] Nanbu N., Tsuchiya K., Shibasaki T., Sasaki Y., Lithium tris[3-fluoro-1,2-benzenediolato(2-)-O,O] phosphate as a novel lithium salt for lithium battery electrolytes, *Electrochem. and Solid-State Letters*, **2002**, 5, p. A202.
- [33] Smart M.C., Ratnakumar B.V., Ryan-Mowrey V.S., Surampudi S., Prakash G.K.S., Hu J., Cheung I., Improved performance of lithium-ion cells with the use of fluorinated carbonate-based electrolytes, *J. Power Sources*, **2003**, 119-121, p. 359.
- [34] Takehara M., Watanabe S., Nanbu N., Ue M., Sasaki Y., Synthesis of fluorinated dimethyl carbonates by direct fluorination, *Synthetic Communications*, **2004**, 34, p. 1367.
- [35] McBreen J., Lee H.S., Yang X.Q., Sun X., New approaches to the design of polymer and liquid electrolytes for lithium batteries. *J. Power Sources*, **2000**, 89, p. 163.
- [36] Carlsson E.J., Kopf P., Sinha J., Sriramulu S., Yang J., Cost analysis of PEM fuel cell systems for transportation, dec. **2005**, Subcontract Report NREL/SR-560-39104.
- [37] Curtin D.E., Lousenberg R.D., Henry T.J., Tangeman P.C., Tisa M.E., Advanced materials for improved PEMFC performance and life, *J. Power Sources*, **2004**, 131, p. 41.
- [38] Arcella V., Troglia C., Ghielmi A., Hyflon ion membranes for fuel cells, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2005**, p. 7646.
- [39] Appleby A.J., Velev O.A., Leheloco J.-G., Parthasarthy A., Srinivasan S., Desmarteau D.D., Gillette M.S., Ghosh J.K., Polymeric perfluoro bis-sulfonimides as possible fuel cell electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, **1993**, 140, p. 109.
- [40] Wei J., Stone C., Steck A.E., Copolymers of trifluorostyrene and substituted trifluorostyrene and ion-exchange membranes formed therefore, US Patent 5,422,411, **1995**.
- [41] Souzy R., Améduri B., Functional fluoropolymers for fuel cell membranes, *Fluorinated Materials for Energy Conversion*, T. Nakajima, H. Groult (eds), Elsevier, **2005**, Chap. 21, p. 469.
- [42] Taguet A., Greffage d'amines et de phénates sur des copolymères fluorés pour l'élaboration de membranes électrolytes pour piles à combustible, Thèse Université Montpellier 2, **2005**.
- [43] CLIPPAC, PAN-H, réunit les laboratoires LACCO (UMR 6503), SERCOF (UMR 5181), LMOPS (UMR 5041), LEPMI (UMR 5631), Rhéologie (UMR 5520), BPM (UMR 6522), RMN en milieu orienté (UMR 8074), LI2C (UMR 7612) et la PME ERAS Labo.
- [44] Iojoiu C., Genova-Dimitrova P., Maréchal M., Sanchez J.-Y., Chemical and physicochemical characterizations of ionomers, *Electrochim. Acta*, **2006**, 51, p. 4789.



C. Iojoiu



F. Alloin



J.-Y. Sanchez

Cristina Iojoiu est chercheur CNRS (chimiste des polymères), **Fannie Alloin** est chercheur CNRS (électrochimiste), et **Jean-Yves Sanchez** est professeur au Laboratoire d'électrochimie et de physicochimie des matériaux et des interfaces (LEPMI), Saint-Martin-d'Hères*.

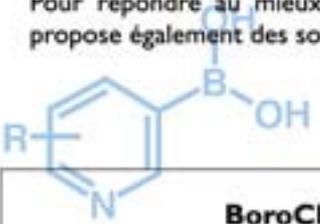
* LEPMI, UMR 5631 CNRS-INPG-UJF, BP 75. 38402 Saint-Martin-d'Hères Cedex.
Courriels :
Christina.ijoiu@enseeg.inpg.fr
Fannie.alloin@lepmi.inpg.fr
Jean-Yves.Sanchez@enseeg.inpg.fr



BOROCHÉM
boron building blocks for chemists

BoroChem conçoit et fabrique des molécules organo-borées rares destinées aux équipes de RID (chimie, pharmacochimie, agrochimie, ...). Son catalogue de produits chimiques présente près de 400 références.

Pour répondre au mieux à vos besoins, BoroChem propose également des solutions sur mesure.



BoroChem SAS
Immeuble Emergence
7, rue Alfred Kastler - 14000 CAEN
Tél. : 02 31 94 50 73

Demandez notre catalogue complet sur : info@borochem.fr
Visitez notre site : www.borochem.fr

A short history of Nafion[®]

Paul R. Resnick

Résumé

Une courte histoire du Nafion[®]

Le Nafion[®] est une résine échangeuse d'ions entièrement fluorée, formée d'une colonne vertébrale ne contenant que des groupes CF_n sur laquelle sont branchés des groupements d'acide sulfonique. La combinaison unique des diverses propriétés de ce matériau, telles que la forte acidité, la stabilité chimique et thermique conduit à un produit exceptionnel à beaucoup d'égards. Il est en effet utilisé comme catalyseur acide, membrane en électrosynthèse, séparateur dans les piles à combustible et dans les systèmes de séchage de gaz. Initialement, la synthèse du Nafion[®] était considérée par DuPont comme un exemple de recherche fondamentale plutôt qu'appliquée.

Mots-clés

Nafion[®], histoire, résine échangeuse d'ions, électrosynthèse, piles à combustible.

Abstract

Nafion[®] is a fully fluorinated ion exchange resin consisting of a fluorinated backbone and pendant sulfonic acid groups. The combination of strong acidity, chemical and thermal stability results in a unique material with many uses: acid catalyst, membrane in electrosyntheses, separator in fuel cells and in gas dryers. The synthesis of Nafion[®] by DuPont was an example of fundamental rather than applied chemical research.

Keywords

Nafion[®], history, perfluorinated, ion exchange resin, electrosynthesis, fuel cells.

Nafion[®], introduced by DuPont in the 1960's was the first commercially produced perfluorinated ion exchange resin. It is a completely fluorinated polymer containing pendant sulfonic acid groups and combines the chemical, thermal and oxidative stability of perfluorinated polymers such as polytetrafluoroethylene with the strong acid properties of a fluorinated sulfonic acid. Nafion[®] is a copolymer of tetrafluoroethylene and the perfluorovinyl ether, perfluoro(4-methyl-3,6,-dioxaoct-7-ene) sulfonic acid, CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂SO₃H (figure 1).

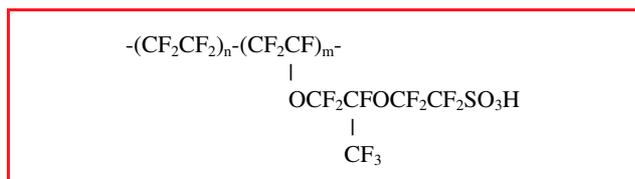


Figure 1 - The structure of Nafion[®].

A brief history

A product announcement by DuPont in September 1969 described Nafion[®] known originally as XR in the following way:

"A new thermoplastic polymer family – offering features of both fluorocarbon polymers and ion exchange resins – has been developed by DuPont's Plastics Department.

The new composition is currently called XR. It is expected to provide unique property advantages for electrochemical, aerospace, and chemical industries.

Based on advanced fluorocarbon chemistry, the polymer exhibits such features of fluorocarbons and ionomers as ionic conductivity, permeability, transparency, toughness,

chemical inertness, flexibility and adhesion to most substrates.

DuPont identifies XR polymer as a perfluorosulfonic acid copolymer that contains no covalently bonded hydrogen or chlorine. Therefore, it can operate in strong oxidizing media at high temperatures with long term chemical stability.

The fluorinated polymer contains pendant sulfonic acid groups, which produce an exceptionally strong acid resin. The number of sulfonic acid groups can be varied to provide different ion exchange capacity, electrical and mechanical properties.

The polymer is unique in its chemical, thermal and oxidative stability. The limits of stability have not been determined, but tests indicate it is stable at elevated temperatures for prolonged periods in such severe environments as potassium hydroxide, hydrogen peroxide, and nitric, phosphoric, and sulfuric acids.

One of the first uses of the material has been in film form by General Electric as a solid electrolyte in a 350-watt fuel cell developed for NASA. The solid electrolyte of the fuel cell is a thin but tough sheet of perfluorosulfonic acid copolymer, to which metallic electrodes are bonded. Hydrogen fuel and oxygen are continually supplied to opposite sides of the cell. General Electric evaluated a number of materials for the electrolyte and chose DuPont's new product because of its chemical inertness."

The development of Nafion[®] at DuPont had its genesis in the late 1950's with three fundamental chemical discoveries. First was the preparation and commercialization of Surlyn[®], a family of hydrocarbon ionomers based on copolymers of ethylene and methacrylic acid by Richard Rees in the Polychemicals Department of DuPont [1]. Second was the preparation and rearrangement of 2-hydroxytetrafluoroethanesulfonic acid β-sultone to fluorosulfonyldifluoroacetyl

fluoride by David England in the DuPont Central Research Department [2-3]. Third was the preparation of the first perfluorinated epoxide, hexafluoropropylene oxide (HFPO) by Herbert Eleuterio in the Polychemicals Department of DuPont [4]. His discovery was key to the development of Nafion[®]. The chemistry of HFPO was elucidated by the Exploratory Research Group in the Polychemicals Department under the direction of W. Frank Gresham (*figure 2*).

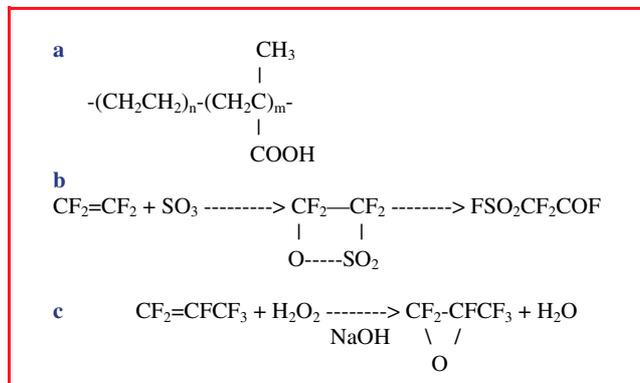


Figure 2 - The genesis of the development of Nafion[®]: a) Surlyn[®]; b) D.C. England; c) HFPO.

This research group also discovered a general route for the preparation of perfluorovinyl ethers based on HFPO [5]. Reaction of a perfluorinated acyl fluoride with HFPO catalyzed by fluoride ion yielded a perfluorinated 2-alkoxypropionyl fluoride that could be decarboxylated to give a perfluorovinyl ether. These vinyl ethers were shown to copolymerize with tetrafluoroethylene and led to the commercialization of Teflon[®] PFA, Kalrez[®] as well as other products. An example of a vinyl ether synthesis is shown (*figure 3*).

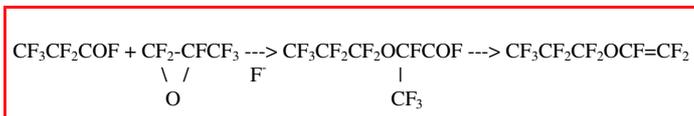


Figure 3 - Example of a vinyl ether synthesis.

As noted, this same exploratory research in the Polychemical Department of DuPont also developed the hydrocarbon ionomer Surlyn[®]. This led to the exploitation of England's synthesis of FSO₂CF₂COF as the starting material to prepare a perfluorinated vinyl ether containing a sulfonyl fluoride group. The sulfonyl fluoride could then be converted to a sulfonic acid after copolymerization with tetrafluoroethylene to give a perfluorinated ionomer. When this work was started, no specific application or product was the goal of the project. It was believed that a perfluorinated ionomer would have an unusual combination of properties that would make it useful for some unspecified commercial or industrial application. This was a clear example of a technology push project that was common for DuPont at that time but rare at present. Please also note that the syntheses of HFPO, 2-hydroxytetrafluoroethanesulfonic acid β-sultone and FSO₂CF₂COF in themselves were also the result of technology push research projects with no specific final product as the goal.

The reaction of FSO₂CF₂COF and HFPO gave a one to one condensation product in very high yield. Unfortunately, all attempts at decarboxylation of this product lead not to the

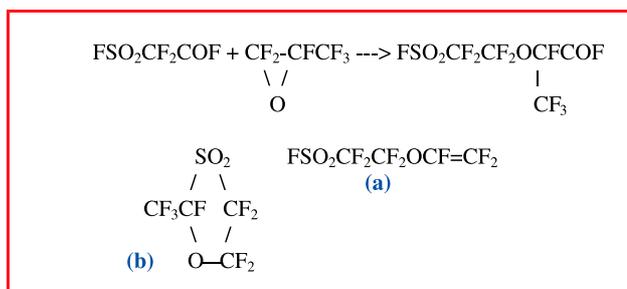


Figure 4.

desired vinyl ether (*figure 4a*), but quantitatively to a cyclic sulfone (*figure 4b*). The vinyl ether was ultimately synthesized by a number of routes and is under active investigation as a commercial monomer [6]. The successful preparation of a perfluorinated vinyl ether containing a sulfonyl fluoride was done by Don Connolly by the addition of two moles of HFPO to FSO₂CF₂COF. The subsequent decarboxylation gave a vinyl ether rather than cyclization to an unfavored eight membered ring cyclic sulfone [7]. This was the synthetic route to PSEPVE, the comonomer in Nafion[®] (*figure 5*).

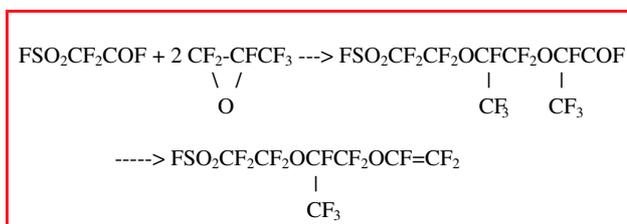


Figure 5 - PSEPVE: the comonomer in Nafion[®].

PSEPVE was copolymerized by Connolly with tetrafluoroethylene as well as with other monomers to give a variety of polymers containing sulfonyl fluoride groups [7]. The copolymer with tetrafluoroethylene is thermoplastic and can be molded or extruded into a variety of shapes and forms. Once the sulfonyl fluoride form is hydrolyzed into either a sulfonate salt or the sulfonic acid, molding or extrusion is either impossible or extremely difficult. In practice the copolymer in the sulfonyl fluoride form is fabricated into the desired shape and subsequently hydrolyzed to the desired ionic form.

Properties and applications

The structure and physical properties of Nafion[®] have been the subject of many research studies since its commercialization. An excellent recent review of the structure of Nafion[®] by Mauritz and Moore has been published recently [8].

The sulfonic acid form of Nafion[®] containing pendent -OCF₂CF₂SO₃H groups is a strong acid equivalent in strength to trifluoromethylsulfonic acid. Unlike hydrocarbon based sulfonic acid resins such as Dowex-50, the sulfonic acid form of Nafion[®] is stable in corrosive environments and at elevated temperatures. These properties make Nafion[®] an excellent catalyst for a wide variety of organic reactions. Its use as an acid catalyst has been described in a series of publications by George Olah. The early work has been summarized in reviews [9]. The low surface area of Nafion[®] beads and film was a drawback to its use as an acid catalyst.

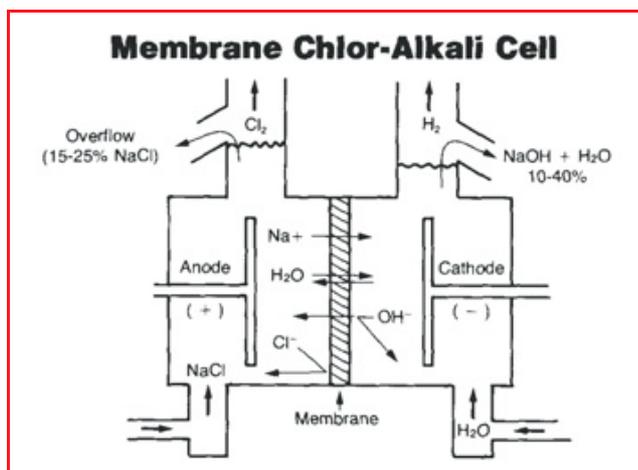


Figure 6 - Membrane chloralkali cell.

However, the preparation of a nanocomposite of Nafion[®] and silica, Nafion[®] SAC, with a surface area of greater than 200 m²/g results in increased reaction rates with decreased amount of catalyst [10]. It is interesting to note that the increase in reaction rate between Nafion[®] SAC and Nafion[®] beads is much less in systems where the reaction mixture can swell the Nafion[®] beads.

The first planned commercial application of Nafion[®] was its use as an acid catalyst for the preparation of glycolic acid. Process development proved that Nafion[®] was an excellent catalyst in the planned reaction but the application was not commercialized when an entirely different synthetic route was chosen. At present Nafion[®] is used as an acid catalyst in a number of proprietary commercial processes.

It was recognized from the start that Nafion[®] possessed a combination of properties such as ionic conductivity along with thermal and chemical stability that would be useful in electrochemical applications in harsh environments. One of the first uses of Nafion[®] to exploit these properties was as a membrane in the chrome plating industry. Nafion[®] was a component of electrolytic cells used to restore the plating liquor continuously by selectively removing the iron, copper, nickel and aluminum impurities and at the same time oxidizing any reduced chromium. The result was a greatly reduced waste stream of highly acidic metal contaminated waste chrome plating solution.

Nafion[®] was also the membrane material used in an electrochemical unit for the generation sodium hypochlorite from aqueous sodium chloride. The hypochlorite product was used for the disinfection of sewage and for purification of swimming pool water and had the advantage of eliminating the use and hazards associated with the handling of chlorine.

These relatively small uses of Nafion[®] led to the development of the membrane process for the coproduction of sodium hydroxide and chlorine. The use of perfluorinated membranes such as Nafion[®] as the key component in the commercial production of sodium hydroxide and chlorine was revolutionary. For almost one hundred years, these materials had been produced by the electrolysis of sodium chloride using either an asbestos diaphragm or a mercury electrode [11]. Nafion[®] changed everything and for the last twenty years all new plants built worldwide have used the membrane process. The development and commercial acceptance of this process took time. Even today a large number of older mercury and diaphragm plants are still operating. However, the lower operating costs, ease of

operation and the purity of the products are superior in the membrane process and the old mercury and diaphragm plants are being phased out, giving way to membrane based facilities [12].

The sulfonic acid form of Nafion[®] membrane had a major problem. There was appreciable back migration of hydroxide ion through the membrane from the cathode compartment to the anode compartment resulting in low current efficiency and impurities in the products. This migration needed to be minimized or eliminated completely in order to produce a commercially viable membrane based chloralkali cell (figure 6). The final membrane structure was required to be stable for thousands of hours under the conditions of the chloralkali process, i.e. 90° with up to 50% aqueous sodium hydroxide in the cathode compartment and chlorine in the anode compartment. The Nafion[®] backbone and sulfonic acid was stable under these conditions, so a series of variations were tested to meet the desired goals.

The first attempt was the preparation of a Nafion[®] bimembrane constructed of a lower equivalent weight Nafion[®] sulfonic acid facing the anode and a thin layer of higher equivalent weight Nafion[®] sulfonic acid facing the cathode. This construction was stable in the chloralkali environment and significantly reduced back migration of hydroxyl ion. This reduction in back migration was not high enough to produce the desired current efficiency and it had the additional drawback of increasing the voltage of the cell. The next three variations all involved the conversion of a thin layer of the sulfonic acid to sulfonamides, -OCF₂CF₂SO₂NHR, by treatment of the sulfonyl fluoride polymer with either ammonia, methylamine or ethylene diamine (figure 7). The three sulfonamides were stable enough to be used as membranes in chloralkali cells. However, there was still too much back migration of hydroxide ion which resulted in insufficient current efficiency. This coupled with high cell voltage resulted in power consumption that was too high for large scale commercial installations.

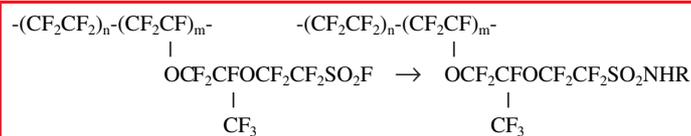


Figure 7.

The problem was resolved by the construction of a Nafion[®] bimembrane consisting of a thin layer of a perfluorinated carboxylic acid polymer bonded to a thicker layer of the perfluorinated sulfonic acid Nafion[®]. The carboxylate layer was positioned to face the cathode compartment and almost completely eliminated back migration of hydroxyl ion resulting in high cell current efficiency. The perfluoro carboxylate polymer chosen was analogous to the sulfonate polymer (figure 8). The monomer

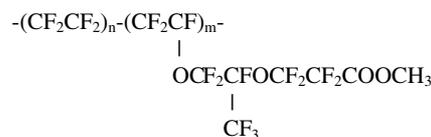


Figure 8 - Carboxylate polymer.

Le prix international Henri Moissan

Paul Hagenmuller

Le prix international Henri Moissan fut créé à l'issue du symposium de 1986 qui s'était tenu à Paris pour commémorer le centenaire de l'isolement du fluor par ce grand savant en juin 1886. La finalité de ce prix, telle qu'initialement désirée par les deux co-présidents du symposium, Paul Hagenmuller et Pierre Plurien, était de récompenser un chercheur de stature internationale ayant œuvré dans les domaines du fluor et des produits fluorés.

Durant ces vingt dernières années, le prix a été décerné sept fois, à l'occasion des symposiums internationaux sur la chimie du fluor (ISFC) qui ont lieu tous les trois ans (*tableau I*). Pendant toute cette période, Roland Bougon s'est acquitté de la tâche d'administrateur du prix avec l'aide d'un collège d'électeurs choisis parmi les spécialistes mondiaux du fluor.

A partir de 2006, et selon la volonté de son défunt président, Pierre Potier, la Fondation de la Maison de la Chimie se chargera de la gestion du prix de manière à donner une structure pérenne à ce prix prestigieux.

Le lauréat est désigné par un collège composé d'une cinquantaine d'éminents spécialistes du fluor, bien représentatifs des divers domaines scientifiques ainsi que des pays dans lesquels la chimie du fluor tient une bonne place. Ces électeurs sont choisis par le comité scientifique du prix sous la présidence du président de la Fondation de la Maison de la Chimie. Le *tableau II* donne la composition de ce comité scientifique en 2006.

L'élection se fait en deux temps : en premier lieu, chaque électeur propose un maximum de cinq noms. Les personnes qui sont sélectionnées pour le second tour sont celles qui ont obtenu le plus grand nombre de voix avec une marge significative par rapport aux suivants. Cette liste de noms (six en 1997, quatre en 2000, six en 2003) est envoyée au collège des électeurs qui, dans un second vote, choisissent deux noms au maximum. Le vainqueur est celui qui a obtenu le plus grand nombre de suffrages, mais le prix peut être partagé lorsqu'il y a égalité, comme ce fut le cas en 1988.

Lors du vote de 2006, quatre scientifiques ont été sélectionnés après le premier tour : Darryl D. DesMarteau (Clemson Univ., États-Unis), Herbert Roesky (Göttingen Univ., Allemagne), Konrad Seppelt (Berlin Freie Univ., Allemagne) et Gary Schrobilgen (McMaster Univ., Canada). C'est finalement Darryl D. DesMarteau qui a reçu le plus grand nombre de suffrages au second tour et a donc été élu Prix Henri Moissan 2006 (voir *encadré*). Le prix lui a été décerné le 3 août dernier à Bremen lors du 18th International symposium of fluorine chemistry, lors d'une session dédiée au centenaire du prix Nobel d'Henri Moissan.

Tableau I - Les récipiendaires du prix international Henri Moissan.

Année	Prix Henri Moissan	Remise du prix
1988	George Cady University of Washington Seattle, États-Unis Neil Bartlett University of California Berkeley, États-Unis	12 th ISFC, 1988 Santa Cruz Californie, États-Unis
1991	Harry J. Emeléus University of Cambridge Royaume-Uni	13 th ISFC, 1991 Bochum, Allemagne
1994	Robert N. Hazeldine UMIST, University of Manchester Royaume-Uni	14 th ISFC, 1994 Yokohama, Japon
1997	Paul Hagenmuller Université de Bordeaux I France	15 th ISFC, 1997 Vancouver, Canada
2000	Karl Christe USC, Los Angeles et Edwards Air Force Base, California États-Unis	16 th ISFC, 2000 Durham, Royaume-Uni
2003	Richard Chambers University of Durham Royaume-Uni	17 th ISFC, 2005 Shanghai, Chine

Tableau II - Composition du comité scientifique en 2006.

Présidents d'Honneur	Paul Hagenmuller Pierre Plurien	Co-président de l'Institution du prix Moissan (1986-2005) Co-président de l'Institution du prix Moissan (1986-2005)
Président	Bernard Bigot	Président de la Fondation de la Maison de la Chimie
Administrateur scientifique	Alain Tressaud	Bordeaux
	Bruno Ameduri	Montpellier
	Richard Chambers	Durham (G.-B.), Lauréat 2003 du prix Moissan
	Marc Leblanc	Le Mans
	Michel Pouchard	Bordeaux, Membre de l'Académie des sciences
	Herbert Roesky	Göttingen (All.), membre étranger de l'Académie des sciences
	Claude Wakselman	Versailles

Darryl D. DesMarteau, prix Henri Moissan 2006

Né en 1940 dans le sud-ouest du Kansas, Darryl DesMarteau rejoint Seattle en 1950. C'est là, à l'Université de Washington, qu'il obtient son BS en chimie en 1963, puis son PhD en 1966 sous la direction de Georges H. Cady, grand spécialiste du fluor. Après un début de carrière académique à Northwestern University, il devient professeur à l'Université du Kansas en 1977. Finalement, il intègre l'Université de Clemson (Caroline du Sud) où il devient chef du Département de chimie en 1982 et Tobey-Beaudrot professeur de chimie en 1989.

Ses pôles d'intérêt sont très vastes et concernent essentiellement la synthèse et les propriétés de composés hautement fluorés. Ses projets de recherche vont de la préparation de nouveaux composés bioactifs par l'intermédiaire de fluorations sélectives à l'utilisation de fluoropolymères fonctionnalisés pour application dans des domaines relatifs à la conversion de l'énergie : piles à combustible et batteries à ion lithium. Il

s'intéresse également à des fluoropolymères et générateurs photoacides pour microlithographie, et à la conception de synthons, précurseurs de nouveaux types de matériaux.

Darryl DesMarteau a plus de 300 publications et brevets à son actif. Il a assuré la direction de plus de 25 PhD et 40 chercheurs post-doctoraux. Parmi les prix et récompenses qu'il a obtenus, on peut citer : bourse Alfred P. Sloan (1975-1977), Prix ACS pour travail créatif en chimie du fluor (1983), Prix d'Excellence du Gouverneur de Caroline du Sud (1988), Prix Alexander von Humboldt (1989), Prix Charles H. Stone, ACS (1993), Prix de l'Innovation dans les piles à combustible (2004). Darryl DesMarteau est une nature passionnée qui s'investit également dans la construction de voitures et les courses automobiles.



Darryl DesMarteau au volant de sa Datsun 240Z 1973 # 9 (9 en l'honneur du numéro atomique du fluor) lors du rallye automobile « Blueridge Mountain », Caroline du Nord, 2003.

Signalons que le diplôme du prix Henri Moissan est accompagné d'un chèque de 15 000 euros et que le choix du lauréat peut être motivé soit par une carrière totalement dédiée au fluor, soit par des résultats récents et tout à fait exceptionnels.

**Paul Hagenmuller**

est professeur émérite de l'Université Bordeaux 1* et membre d'une quinzaine d'Académie des sciences.

* ICMCB-CNRS, 87 avenue Dr. A. Schweitzer, 33608 Pessac.

Tél. : 05 40 00 63 25. Fax : 05 40 00 27 61.

Courriel : hagenmuller@icmcb-bordeaux.cnrs.fr

MIEC-JIREC 2007

22-25 mai 2007 à la Rochelle



12^e MIEC : Multimédia et informatique dans l'enseignement de la chimie

23^e JIREC : Journées de l'innovation et de la recherche pour l'enseignement de la chimie

Appel à communication sur le thème « Chimie et développement durable »

• **Communications** : Image de la chimie dans la société (rôle des médias et de l'enseignement) ; Le développement durable : avènements incertains ; Pollution de l'air, pollution marine, leurs conséquences ; Pas de développement durable sans la chimie ; La chimie verte du carbone renouvelable ; Lutte contre la pollution (innovations) ; Le développement durable dans l'entreprise ; Les nouveaux matériaux et le développement durable ; Le véhicule propre (batteries) ; Agenda 21, chimie et enseignement ; Quelle éducation au développement durable...

• **Tables rondes** : Le rôle des médias et de l'enseignement sur l'image de la chimie dans la société ; La chimie à l'interface des disciplines est incontournable pour un développement durable ; Chimie propre et dépollution : quelle éducation et quel enseignement au développement durable ?

• **Pour les innovations dans l'enseignement de la chimie, multimédias et informatique en chimie** : Nouveautés dans le domaine des TICE en chimie ; Didactique, TICE et chimie ; Stratégie des éditeurs dans les TICE ; Évaluations d'expériences TICE en chimie ; L'indexation des ressources ; TIC et formation continue ; Ressources en open-source ; L'UNT en sciences ; Les sites Chimie et développement durable ; Outils et fonctions de base d'une plate-forme pédagogique ; Exemple d'utilisation de l'Université en Ligne dans l'enseignement ; Mise en place des Universités numériques thématique en sciences...

• http://www.univ-lr.fr/MIEC-JIREC_2007

Distinctions

Roger Kornberg, prix Nobel 2006



L'Américain Roger D. Kornberg, professeur de médecine à la Faculté de médecine de Stanford en Californie, a reçu en octobre dernier le prix Nobel de chimie pour ses recherches sur l'un des

éléments clés de la vie, la transcription des gènes, marchant ainsi sur les traces de son père, Nobel de physiologie et médecine en 1959 pour ses recherches sur l'ADN.

Les travaux de Roger Kornberg ont permis d'imager par cristallographie le mécanisme de la transcription au niveau moléculaire, notamment dans le cas d'une cellule eucaryote.

• http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2006/chemadv06.pdf

Prix international Olivier Kahn



Remise du prix international Olivier Kahn à Wolfgang Wernsdorfer, par le coordinateur du réseau Magmanet, le professeur Dante Gatteschi (Florence), au centre, et Michel Verdaguer (Paris), à gauche.



Le prix Olivier Kahn, créé par le réseau d'excellence Magmanet⁽¹⁾, honore la mémoire d'Olivier Kahn.

Disparu il y a sept ans, ce talentueux scientifique, spécialiste de magnétisme moléculaire, fut aussi le président de la division Chimie de coordination de la SFC. Le prix distingue, tous les deux ans, un jeune scientifique européen ayant obtenu sa thèse depuis moins de dix ans et ayant contribué de manière significative au progrès du magnétisme moléculaire en Europe. Attribué par un jury international de six personnes, le prix comporte une médaille à l'effigie d'Olivier Kahn, frappée par la Monnaie de Paris, et 10 000 euros.

Le premier prix international Olivier Kahn a été remis cette année lors du congrès européen de magnétisme moléculaire qui s'est tenu du 10 au 15 octobre à Tomar (Portugal). Le lauréat est un jeune physicien allemand, **Wolfgang Wernsdorfer**, directeur de recherche au laboratoire Louis Néel (CNRS) à Grenoble⁽²⁾. Depuis sa thèse, il a développé un dispositif unique, le microSQUID, pour mesurer les propriétés magnétiques de nanosystèmes magnétiques : nanoparticule unique (de quelques nanomètres) ou très petits cristaux moléculaires. Il collabore avec la plupart des groupes travaillant dans le monde à la synthèse de moléculaires-aimants. Dans un article publié dans le premier numéro de *Nature Nanotechnology*⁽³⁾, il décrit un dispositif « nanoSQUID » utilisant UN nanotube de carbone pour mesurer l'aimantation d'UNE seule molécule. Wolfgang Wernsdorfer donnera une conférence invitée au cours des journées de la division Chimie de coordination (Paris, 22-23 janvier 2007, voir p. 158).

(1) <http://www.magmanet-eu.net/index.php>

(2) <http://lab-neel.grenoble.cnrs.fr/themes/nano/>

(3) <http://www.nature.com/nnano/journal/v1/n1/pdf/nnano.2006.54.pdf>

Høst Madsen Medal 2007

Le professeur **Patrick Couvreur**, directeur du Laboratoire de physico-chimie, pharmacotechnie, biopharmacie de l'Université Paris-Sud, a reçu la « Høst Madsen Medal 2007 ». Le dernier Français à avoir obtenu cette distinction est le professeur R. Paris en 1980.

Ce prix scientifique international, distribué tous les deux ans par l'International Pharmaceutical Federation, est l'un des plus prestigieux dans le domaine de la pharmacie et du médicament.

Les recherches de Patrick Couvreur et de son équipe concernent principalement la vectorisation des médicaments. Il a été le premier à introduire le concept de vecteur nanoparticulaire biodégradable pour l'administration de molécules pharmacologiquement actives [1]. Ces recherches ont débouché, dans le domaine du cancer, à proposer un nouveau médicament, actuellement testé en phase clinique (phase II/III).

[1] voir par exemple : Andrieux K., Desmaële D., D'Angelo J., Couvreur P., *Nanotechnologies et nouveaux médicaments*, *L'Act. Chim.*, 2003, 269-270, p. 135.

AZF, cinq ans après

Cinq ans déjà ! Une immense explosion, ce 21 septembre 2001, détruisait l'un des rares sites industriels chimiques de la région toulousaine, provoquant la mort de 30 personnes, tandis que 5 000 étaient blessées et que 27 000 logements étaient détruits ou endommagés.

La cause de ce désastre : un stock de nitrate d'ammonium, produit très simple, dont les chimistes connaissent parfaitement les propriétés et les dangers depuis plus de cent ans. Mais danger n'implique pas forcément un risque de cette importance avec des conséquences aussi dramatiques, et cela d'autant plus que les accidents précédents permettaient de prendre les précautions nécessaires pour la sécurité du site !... Et pourtant... cinq ans après, on ignore encore les causes réelles de cette catastrophe !

Un excellent article, paru dans le périodique *Charlie Hebdo* du 20 septembre dernier*, signé par la journaliste Sylvie Coma, résume parfaitement la situation et permet de comprendre le désarroi des chimistes, incapables de donner une explication scientifique rationnelle à cet événement.

Deux heures après l'explosion, il n'était pas possible de dire que « l'origine en était accidentelle ». Cinq ans après, nous ne pouvons toujours pas nous prononcer ! Nous devons à la mémoire des personnes disparues, à ceux et à celles qui ont souffert physiquement ou matériellement, de continuer à rechercher la vérité : nous le ferons !

Armand Lattes

Ami d'un défunt,

Père d'un sinistré, Chimiste

* Cet article est disponible sur le site de la SFC : www.sfc.fr/AZF/AZF-CH060920.pdf

Recherche et développement

Des supercondensateurs à haute densité d'énergie

Des chercheurs de l'équipe de Patrice Simon au Centre interuniversitaire de recherche et d'ingénierie des matériaux (CIRIMAT, CNRS-Université Paul Sabatier de Toulouse) et de l'Université de Drexel (Philadelphie, États-Unis) ont mis au point un procédé permettant d'augmenter considérablement la quantité d'énergie stockée par des supercondensateurs.

Les matériaux utilisés classiquement dans les supercondensateurs sont des carbones que l'on a plongés dans un liquide contenant des ions positifs et négatifs, puis soumis à un courant électrique. Ils possèdent de très grandes surfaces de façon à pouvoir stocker le plus de charges possible. A titre d'exemple, 1 gramme de ces matériaux a une surface équivalente à la moitié d'un terrain de football ! L'étendue de ces surfaces est due à la présence de pores d'un diamètre compris entre 2 et 20 nm (soit 10 000 fois plus fins qu'un cheveu). Cette dimension est un compromis entre une taille trop importante, qui conduirait à une trop faible augmentation de la surface, et une taille trop petite qui empêcherait les ions d'y pénétrer. Ces restrictions quant à la structure des matériaux à utiliser limitaient jusqu'à présent la quantité d'énergie stockée dans les supercondensateurs.

Les chercheurs ont travaillé sur des carbones dérivés de carbures (CDC), matériaux qui permettent de contrôler très précisément la taille des pores formés. Ils ont montré que, contrairement à ce qui était admis jusqu'à présent, les pores d'une dimension inférieure à 1 nm contribuent de façon importante au processus de stockage de charges, augmentant ainsi la densité d'énergie de ces systèmes de plus de 50 % !

Ces travaux devraient permettre le développement d'une nouvelle génération de supercondensateurs à haute densité d'énergie, ouvrant ainsi la voie à des applications dans le domaine des transports (notamment en accélérant le développement des véhicules « propres », électriques ou hybrides, ou utilisant des piles à combustible) et des secteurs industriels dans lesquels les supercondensateurs sont déjà largement utilisés (sauvegarde de mémoire par exemple).

• Source : CNRS, 14/09/2006.

Chmiola J., Yushin G., Gogotsi Y., Portet C., Simon P., Taberna P.L., Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer, *Science*, 22 septembre 2006, 313(5794), p. 1760.

Création d'un Réseau français de chimie théorique

Le Réseau français de chimie théorique a été créé en octobre dernier. Il rassemble les chercheurs travaillant dans le domaine de la chimie théorique, définie comme « l'étude théorique de la structure et de la dynamique des systèmes chimiques et physico-chimiques ». Il existe actuellement en France une grande diversité de thématiques : les systèmes étudiés sont aussi bien des molécules isolées que des systèmes périodiques et des systèmes complexes (milieu condensé peu ou pas organisé, macromolécules d'intérêt biologique ou technologique) et les modes d'approche incluent à la fois les théories de base, la méthodologie des calculs et le développement de simulations en relation avec des problèmes spécifiques de physico-chimie (spectroscopie, dynamique réactionnelle, réactivité, par exemple).

Le but de ce réseau est d'appuyer et de renforcer au niveau national et international cette diversité. Le réseau est une structure de communication et de collaboration entre

chercheurs et de mise en commun de moyens et d'expertise de formation. Ses principaux objectifs sont de :

- développer le rôle de la chimie théorique à l'intérieur de la communauté des chimistes et, plus généralement, entre collègues scientifiques ;
- renforcer les liens entre chimistes théoriciens et susciter de nouvelles collaborations et de nouvelles recherches théoriques ;
- sensibiliser, préparer et former un vivier d'étudiants au meilleur niveau ;
- et créer des interactions avec des regroupements similaires à l'étranger. Pour y arriver, le réseau est susceptible de :
- soutenir (y compris financièrement) diverses actions de concertation : congrès, écoles d'été, mini colloques nationaux ;
- préparer des actions communes avec les regroupements étrangers (écoles d'été) ;
- créer et maintenir un outil de communication sous la forme d'un site web ;
- attribuer un label national « chimie théorique » à toute formation de master satisfaisant un certain nombre de critères, et regroupant, par pôles, les étudiants intéressés.

• <http://www.chimietheorique.fr>

Une nouvelle Fondation à l'Académie des sciences

L'Académie souhaitant promouvoir une réflexion approfondie sur les relations entre science et alimentation, une nouvelle Fondation a vu le jour en avril 2006 : la **Fondation Science et Culture alimentaire**.

Ses objectifs concernent la pratique culinaire au sens large, avec des questions scientifiques comme la transformation chimique des aliments, et les problèmes de santé publique liés à l'alimentation, hautement d'actualité. La Fondation animera tous les secteurs scientifiques évoqués et tentera de stimuler une activité scientifique dans des pôles régionaux. Hébergée par l'Académie des sciences, elle bénéficie entre autres du soutien d'organismes publics comme l'INRA ou le Ministère de la Recherche.

Organes de réflexion, d'échanges de connaissances scientifiques et technologiques, six « divisions » (Science, Art, Technologie, Éducation-formation, Hygiène-sécurité-réglementation, Communication-événements) et des pôles régionaux sont chargés de mettre en œuvre les programmes de la Fondation. En Franche-Comté, le premier Pôle régional, dénommé « Louis Pasteur, innovation alimentation, santé », est déjà actif depuis avril 2006. A partir du 8 décembre prochain, des ateliers expérimentaux du goût seront organisés pour le grand public. A noter aussi une conférence sur « Le French paradoxe et les vins » le 1^{er} mars 2007.

Deux autres conférences se tiendront à Besançon : « De la matière à la vie : la chimie ? La chimie ! » (22 décembre 2006) et « Intolérances et allergies alimentaires » (7 juin 2007).

Roselyne Messal

• Fondation Science et culture alimentaire : 23 quai de Conti, Paris 6^e. Tél. : 01 44 41 43 67. <http://www.academie-sciences.fr/fondations/FSCA.htm>



Une réalisation de Pierre Gagnaire.
Photo : S. Bléneau-Serdel.

Industrie

GSK investit 500 millions d'euros dans son site de Saint-Amand-les-Eaux

Le 29 septembre dernier, le groupe anglo-saxon GlaxoSmithKline (GSK) a dévoilé à la presse le choix de Saint-Amand-les-Eaux (Pas-de-Calais) pour l'implantation d'une unité importante de production de vaccins. L'installation devrait générer 600 emplois directs (dont 300 d'ici à 2009).



© GSK

Cet investissement est l'un des plus gros dans le secteur pharmaceutique réalisé en France depuis plusieurs années. L'usine doit produire l'un des nouveaux vaccins majeurs mis au point par GSK : le Cervarix®, un vaccin contre le virus du papillome humain (HPV) à l'origine de cancers du col de l'utérus. La richesse de son portefeuille de nouveaux vaccins en phase clinique a également été mise en avant : notamment un vaccin contre les gastro-entérites infantiles, un vaccin amélioré contre la grippe à l'intention des personnes âgées et un vaccin combiné contre différents types de méningites.

Jean-Pierre Garnier, « chief executive officer », a expliqué que le choix de la France pour l'implantation du site tenait beaucoup à la formation, à la technicité du personnel pour conduire des procédés très délicats, ainsi qu'à la qualité de l'écoute que les responsables de GSK ont toujours trouvés auprès des administrations nationales et régionales.

Il faut souligner que le groupe poursuit cette aventure industrielle, en misant sur une recherche innovante, et en espérant trouver des synergies avec les pôles de compétitivité Santé mis en place récemment.

Séverine Bléneau-Serdel

BASF, Dow et Solvay s'unissent pour la production d'oxyde de propylène dans une usine respectueuse de l'environnement

Le 27 septembre dernier, Jürgen Hambrecht, « chairman of the board of the executive directors » de BASF, Andrew Liveris, PDG de Dow, et Christian Jourquin, président du comité exécutif de Solvay, ont tenu une conférence de presse pour donner des informations sur leur projet commun de construction sur le site BASF d'Anvers d'une usine de production d'oxyde de propylène à partir de propylène et de peroxyde d'hydrogène, d'une capacité de 300 000 t/an, selon le nouveau procédé HPPO mis au point par BASF et Dow. Cette unité sera approvisionnée en peroxyde d'hydrogène par une nouvelle usine de production d'une capacité de 230 000 t/an réalisée par Solvay et BASF sur le site d'Anvers. Ces

deux unités devraient être opérationnelles en 2008. La cérémonie officielle de lancement des travaux a eu lieu en présence du Premier Ministre belge, Guy Verhofstadt.

La nouvelle technologie innovante HPPO offre des avantages primordiaux par rapport aux procédés existants :

- en matière économique : investissement 25 % moins élevé, pas d'infrastructure pour le traitement des sous-produits car le procédé ne fournit que de l'oxyde de propylène et de l'eau, mise en œuvre simplifiée par suite de l'utilisation de deux matières premières seulement ;
- en matière environnementale : réduction de 70 à 80 % du rejet d'eaux résiduelles, réduction de 35 % de la consommation d'énergie, réduction des infrastructures.

BASF et Dow ont des droits égaux sur cette technologie (brevets communs et brevets au nom de chacune des firmes) et disposeront chacun de la moitié de la production d'oxyde de propylène. La production de peroxyde d'hydrogène sera effectuée selon une technologie Solvay dans une co-entreprise entre Solvay et BASF dont Dow est un partenaire financier.

Aucune précision chiffrée n'a été donnée

quant au montant de l'investissement (nombre à trois chiffres en millions d'euros !). L'usine emploiera environ trente personnes. BASF et Dow envisagent d'autres projets utilisant la technologie HPPO en Asie et aux États-Unis (site BASF de Geismar en Louisiane). Aucune indication n'a été donnée quant à l'éventualité d'autres coopérations entre ces sociétés.

L'oxyde de propylène est un intermédiaire pour la production de propylène et dipropylène glycols, d'éthers de propylène glycols et de polyuréthanes. C'est un marché annuel de 10,5 milliards de dollars avec une croissance de 3 à 4 % par an.

Ce nouveau projet est l'illustration de la volonté de coopération des grandes entreprises chimiques mondiales (BASF et Dow sont respectivement les numéros 1 et 2 mondiaux de l'industrie chimique), ainsi que du maintien de la compétitivité de l'Europe occidentale pour la chimie de base. Les orateurs ont néanmoins attiré l'attention des pouvoirs publics sur la nécessité d'un prix compétitif de l'énergie.

Yves Dubosc

Arkema : un premier bilan

Pour Arkema, l'heure est aux premiers résultats après sa séparation du groupe Total en mai dernier. Présent dans plus de 40 pays, avec 18 400 collaborateurs, 90 sites industriels, six centres de recherche en France, aux États-Unis et au Japon et des marques internationalement reconnues, Arkema est un acteur de la chimie mondiale qui occupe des positions de leader sur ses principaux marchés. Fort de son indépendance, il se transforme en un « groupe compétitif, en pleine croissance, avec une bonne performance de ses résultats », comme l'a déclaré son président directeur général, Thierry Le Hénaff, en septembre dernier. L'introduction récente d'Arkema en bourse (mai 2006) est suivie par la stabilisation prometteuse de son titre autour de 30 €. Au second trimestre 2006, il réalise un chiffre d'affaires de 1 531 M€, en hausse de + 3 % par rapport au 2^e trimestre 2005, avec un résultat d'exploitation courant de 76 M€ en hausse de + 9 %, et un résultat net positif de 28 M€.

Cette hausse résulte d'une croissance des prix de vente sur l'ensemble des trois pôles (+ 3,9 %) qui a largement compensé la baisse des volumes intervenue principalement sur le pôle Produits vinyliques (- 1 %). Sur le trimestre, le poids respectif des trois



Le site industriel de Fos-sur-Mer.

pôles est demeuré identique par rapport au 2^e trimestre 2005 : 23 % des ventes pour les produits vinyliques, 43 % pour la chimie industrielle et 34 % pour les produits de performance, avec une augmentation du chiffre d'affaires pour les produits de performance de + 5,6 %, de + 1,2 % pour les produits vinyliques et + 2,8 % pour la chimie industrielle (ce dernier pôle résistant bien malgré la baisse des marges unitaires acryliques). Le développement des volumes Produits de performance, la bonne tenue des marges dans la chlorochimie et la politique d'augmentation des prix de vente sur l'ensemble des métiers ont permis de compenser en partie la hausse des coûts des matières premières et de l'énergie, ainsi que la baisse des marges unitaires dans les acryliques dont les niveaux au 2^e trimestre 2005 étaient exceptionnels.

Sur les six plans majeurs de restructuration prévus, ceux relatifs aux secteurs PMMA Plaques Europe, Thiochimie France, Siège social ont été mis à exécution ; restent la Thiochimie US (fin 2006), la Chlorochimie et les Résines Urée Formol prévus pour 2007. Ces efforts de productivité entraînent une baisse importante des effectifs (1 400 personnes environ), baisse justifiée pour l'amélioration des résultats comme l'a argumenté Thierry Le Hénaff, qui souhaite par ailleurs améliorer la compétitivité des meilleurs sites (Lavéra et Fos pour le chlorure de vinyle monomère, Balan et Berre pour le polyvinyle chloré) et renforcer l'implantation mondiale du groupe.

Pour l'année 2006, Arkema estime que le résultat net devrait être positif (de + 10 à 15 % par rapport à 2005). Le niveau des investissements devrait être maintenu en 2006 autour de 350 M€ (dont 50 M€ pour le plan de consolidation de la chlorochimie), avec des efforts soutenus sur la productivité et de nouveaux développements, notamment sur le pôle Produits de performance où la priorité est mise fin 2006

(déjà + 10 % en septembre). Des fermetures ont déjà été réalisées (usine de Villers-Saint-Paul pour les résines arrêtée au mois de juin, unité de production de spécialités du phosphore à Pierrefitte-Nestlas entraînant de nouvelles capacités de production à Shanghai pour les spécialités chimiques), et d'autres mesures ont été mises en œuvre comme la rationalisation des unités de produc-

tion de poudres fines Rilsan® à Serquigny pour les polymères techniques, la concentration des productions de dérivés étain sur l'unité de Carrollton aux États-Unis pour les additifs. Les produits de performance comprenaient six secteurs : Polymères techniques, Spécialités chimiques, Additifs, Peroxydes organiques, Agrochimie et Résines urée formol. Après la disparition du secteur Résines (fermeture du site de Leuna en Allemagne), la fusion des secteurs Additifs et Peroxydes organiques, mise en œuvre au 1^{er} janvier 2007, permettra une économie de 5 M€ avec une meilleure compétitivité industrielle. Arkema attend aussi des succès prometteurs en R & D avec un budget constant de 5 % de son chiffre d'affaires : nouveau développement dans les tamis moléculaires (hydrocarbures et oxygène médical), des poudres polyamides ultrafines pour la cosmétologie, le développement de sa technologie Certincoat CVD pour la production de verres plats à faible émissivité entraînant des partenariats industriels avec des verriers asiatiques de rang mondial. Poursuite de la réduction des coûts, accélération du processus de transformation, gestion sélective du portefeuille, poursuite de la simplification de l'organisation, meilleure maîtrise des frais généraux, sensibilisation du personnel aux efforts de productivité (rémunération du management davantage liée à la performance de la société) : « *les fondations ont été mises en place et sont de bon augure pour la suite* », a conclu Thierry Le Hénaff.

Roselyne Messal

Enseignement et formation

Formation en toxicologie-toxicochimie

Chimistes, physiciens, biologistes... l'Association Toxicologie-Chimie (ATC) organise une formation longue (150 h)

en toxicologie-toxicochimie qui s'appuie sur la chimie pour comprendre la toxicité et l'impact sur l'environnement des produits chimiques. L'objectif essentiel de cette formation originale est la prévention des risques chimiques toxiques et environnementaux.

Cette formation, placée sous la responsabilité scientifique d'André Picot (directeur honoraire au CNRS) et de Maurice Rabache (ingénieur recherche et formation HC), se déroulera à Paris. Elle comporte trois jours d'actualisation des connaissances en chimie, physicochimie, biologie et quatre modules d'une semaine qui ont pour thèmes centraux : les produits chimiques et leurs cibles biologiques en relation avec la toxicité ; les bases en toxicologie moléculaire ; les grands processus toxiques et les composés à toxicité sélective ; les produits chimiques en milieu de travail et l'évaluation des risques toxiques.

La prochaine session est programmée au premier semestre 2007. Elle débutera les 17, 18 et 19 janvier et se terminera le 8 juin par le module 4.

- Contact pédagogique et administratif : Maurice Rabache, 6 square Rosny-Ainé, 75013 Paris. Tél. : 01 45 88 74 07 ou 06 22 70 54 58. Courriel : maurice.rabache@noos.fr
- Jérôme Tsakiris. Tél. : 08 70 32 99 37 ou 06 33 54 72 37.

Le site du département Chimie du CNRS fait peau neuve

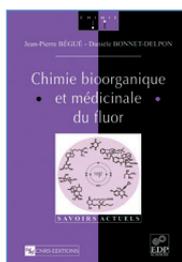
En ligne depuis quelques jours, ce nouveau site s'ouvre sur une sélection d'actualités du département et des laboratoires qui lui sont rattachés ; vous y trouverez aussi une rubrique consacrée à la stratégie menée par le CNRS dans ce domaine de recherche.

Le site a pour vocation d'être un espace d'animation destiné à la communauté des chimistes, pour qui il centralise des éléments d'information en matière d'appels d'offre, de politique industrielle, etc. Les « non-initiés » ne sont pas oubliés, avec la publication, par exemple, d'un espace qui leur est totalement dédié : « La chimie pour tous », où l'on trouve une liste de chercheurs animateurs, des expériences amusantes et une sélection de photographies.

Notons qu'il existe même un espace dédié au partenariat entre *L'Actualité Chimique* et le département de Chimie !

- <http://www.cnrs.fr/chimie>

Livres



Chimie bioorganique et médicinale du fluor

J.-P. Bégué et D. Bonnet-Delpon

366 p., 42 €

EDP Sciences/CNRS Éditions, 2005

Cet ouvrage, extrêmement bien documenté et très complet, apporte un éclairage contemporain et original sur un domaine de la plus brûlante actualité qui est l'utilisation, en croissance forte et continue, des composés organiques fluorés en pharmacie et, plus généralement, en biologie. En effet, la plupart des médicaments majeurs actuels contiennent dans leur molécule au moins un atome de fluor qui amène des activités remarquables et conduit très souvent, quand il est possible de les déterminer, à des modes d'action originaux. Ce domaine est l'objet, probablement pour longtemps encore, d'une recherche intensive en pharmacie et pour toutes les grandes classes de médicaments. Il en est de même en agrochimie, qui ne fait cependant pas l'objet de cet ouvrage. Le mode d'action biologique de nombre de composés fluorés induit encore moult débats à l'heure actuelle. C'est l'une des grandes vertus de cet ouvrage que d'en rendre compte et de rassembler la plupart des données disponibles et des pistes actuellement proposées, mais surtout d'essayer d'apporter une rationalisation à tous ces éléments, y compris ceux en cours d'évaluation. C'est en ce sens que l'impact de cet ouvrage dépasse largement le cadre des spécialistes de la chimie organique et de la biochimie des composés fluorés. De surcroît, ce livre comble une lacune criante dans la mesure où les quelques rares ouvrages existants qui abordent cette question sont assez succincts, et pour la plupart déjà anciens, alors que celui-ci intègre les publications les plus récentes.

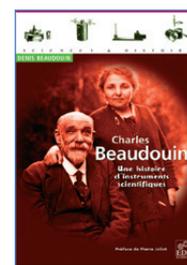
Il est divisé en huit chapitres. Le premier brosse un tableau critique de l'influence d'un ou plusieurs atomes de fluor sur les propriétés structurales, physiques, électroniques et réactionnelles des molécules qui les portent. Il est traité de manière originale en rassemblant des informations souvent éparpillées dont la confrontation est riche d'enseignements. Bien entendu, ce chapitre ne prétend pas à l'exhaustivité, comme cela est d'ailleurs annoncé dans le préambule, mais les arguments et les références sont choisis avec soin dans un but très didactique. Le deuxième chapitre, relatif aux méthodes de préparation des composés organiques fluorés, ne prétend pas non plus à l'exhaustivité, mais il existe plusieurs autres ouvrages très complets qui font autorité en la matière. Ce chapitre mérite les mêmes éloges que le précédent. Il s'avèrera fort utile aux non-spécialistes de la chimie du fluor, qui pourront y trouver les éléments indispensables à l'élaboration de produits fluorés et aux différentes stratégies de synthèse.

La très grande originalité de ce livre réside surtout dans les chapitres 3 à 8 qui ont directement trait à l'action biologique des molécules fluorées et aux différentes classes de composés bioactifs, qu'ils soient déjà développés à l'échelle industrielle ou non. Les exemples sont judicieusement choisis, y compris parmi des composés dont le développement n'a pas abouti si cela apporte un élément de réflexion intéressant ; ils illustrent clairement l'approche de la compréhension des processus biologiques ou l'élaboration d'une recherche rationnelle d'activité.

Le chapitre 3, à lui seul, est une revue critique passionnante des paramètres influant sur l'activité biologique des produits fluorés. Il met en regard des arguments qui avaient rarement été rassemblés jusqu'ici et a le mérite de proposer une tentative de rationalisation, même si l'on peut ne pas être toujours en complet accord.

Cet ouvrage est donc tout à fait remarquable et unique en son genre. On ne peut que recommander sa lecture à un public très large de chimistes organiciens, de chimistes « médicaux » et de biochimistes car il ne peut que devenir un « incontournable ». A mettre dans toutes les bibliothèques !

Bernard Langlois



Charles Beaudouin Une histoire d'instruments scientifiques

D. Beaudouin

288 p., 35 €

EDP Sciences, 2005

Cet ouvrage sera plus précisément utile aux physiciens, l'auteur adhérant sans questionnement à l'idée que les instruments « scientifiques » sont nécessairement destinés à opérer des « mesures » ; le sujet est cependant traité d'un point de vue suffisamment général pour intéresser tous les scientifiques.

Le livre est organisé en trois parties complémentaires mais autonomes. La première présente la biographie d'un constructeur d'instruments scientifiques diversifiés et l'histoire de l'entreprise résolument familiale qu'il a fondée en 1903. L'auteur analyse les alliances et les circonstances, familiales, géographiques, politiques et économiques, qui ont amené son grand-oncle, Charles Beaudouin, sorti de la modeste École des chauffeurs mécaniciens de Paris et demeuré constamment en contact étroit avec des concepteurs et chercheurs du monde universitaire, médical, militaire ou industriel, à installer un atelier à Paris au 7 rue Blainville dans des locaux loués, puis à s'agrandir en 1907 au 31 rue Lhomond, en s'attachant dès 1910 les services d'un ingénieur EPCI (École municipale de physique et chimie industrielles de Paris), Henri Gondet, qui demeurera dans l'entreprise pendant 36 ans avant d'être sollicité par Frédéric Joliot-Curie pour prendre la direction du laboratoire CNRS de Bellevue. L'entrée dans l'entreprise de son neveu, Paul Beaudouin, aussi ingénieur EPCI, coïncide avec la construction d'un vaste atelier et de bureaux aux 1-3 rue Rataud. L'auteur rend compte des opportunités dues à la guerre 1914-1918 et à la progressive disponibilité de l'énergie électrique. Il nous fait participer aux tribulations de l'entreprise pendant la Seconde Guerre mondiale et met en lumière le

rôle des femmes de la famille qui ont su diriger l'affaire et choisi, à tort ou à raison, de lui conserver son caractère familial. Après le décès prématuré de Paul Beaudouin (62 ans), et « l'impossible transmission » dans la famille, c'est à une autre femme, « d'expérience et de caractère », Madeleine Gocza, collaboratrice de Paul depuis 20 ans, qu'est revenue la difficile tâche de céder l'entreprise. Celle-ci disparaît sans aucun licenciement de salariés, rachetée par Alcatel fin 1970. Dans la seconde partie, la plus riche pour l'histoire des sciences et des techniques, l'auteur décrit des instruments construits par l'entreprise Charles Beaudouin (calorimétrie, spectrographie, techniques du vide et micromanipulateurs). Il s'appuie sur des notices d'appareils, illustrant son texte de nombreuses photographies et schémas d'archives, et recense les lieux où ces appareils ont été acquis et utilisés, et ceux où ils sont conservés. Enfin la troisième partie, plus courte, dresse un inventaire, préalable à une histoire, des constructeurs d'instruments scientifiques qui se sont succédés dans le triangle Académie des sciences-Observatoire-Muséum, avant et après la Révolution. Les chimistes seront intéressés particulièrement par ceux concernant la verrerie, le petit matériel de laboratoire et la fourniture de produits chimiques, bien que traités par l'auteur comme marginaux (nous en relevons une preuve dans l'anachronisme qui attribue à la Maison Bourbouze (p. 273) à partir des années 1860, la création ou le perfectionnement d'instruments pour « les chimistes Berthollet, Dumas, Pouillet, Dulong [...] », sachant que trois d'entre eux avaient disparu bien avant cette date et sans discuter ici la qualification de chimiste donnée à Pouillet). On regrettera que cet inventaire soit limité à Paris pour la France, et que l'installation de constructeurs et de distributeurs étrangers ne soit pas mieux distinguée.

Dans sa conclusion, l'auteur émet des hypothèses sur les causes de la disparition rapide de ce type d'entreprise dans la décennie 1970 après les incontestables succès dans l'instrumentation scientifique qui ont suivi la Seconde Guerre mondiale ; il appelle à une histoire de l'évolution de l'instrument de recherche et d'enseignement dans les dernières quarante années. Un grand intérêt de l'ouvrage réside dans les questions que l'auteur soulève tout au long de sa rédaction. Des notes de bas de pages, bien

informées, sont complétées par une bibliographie, peut-être trop exclusivement française. L'ouvrage se recommande encore par son illustration très abondante et la qualité de l'impression.

Josette Fournier

A signaler

Advances in fluorine science Fluorine & environment

A. Tressaud (ed)

Vol. 1 : 296 p., 95 £

Vol. 2 : 318 p., 95 £

Elsevier, 2006

Parution en 2007 des trois volumes consacrés à « Fluorine & health ».

Advanced inorganic fluorides Synthesis, characterization and applications

T. Nakajima, B. Zemva, A. Tressaud

(eds)

716 p., 289 €

Elsevier, 2000

Chemistry Today

Focus on fluorine chemistry

Articles de deux hors-séries

en ligne sur :

<http://www.teknoscienze.com>,

rubrique « supplements »

Fluorides in the environment: effect on plants and animals

L.H. Weinstein, A. Davison

320 p., 140 \$

CABI Publishing, Cambridge (MA),

2004

Fluorinated materials for energy conversion

T. Nakajima, H. Groult (eds)

592 p., 203,90 €

Elsevier, 2005

Fluorinated surface, coatings and films

ACS symposium series 787

D.G. Castner, D.G. Grainger

256 p., 149,50 \$

Oxford University Press, 2001

Fluorinated surfactants and repellents (2nd ed)

E. Kissa (ed)

640 p., 219,95 \$

Marcel Dekker, 2001

Fluorine in organic chemistry

R. Chambers

424 p., 105 £

Blackwell Publ., 2004

Handbook of fluorous chemistry

J.A. Gladysz, D.P. Curran, I.T. Horvath

(eds)

624 p., 202,50 €

Wiley, 2004

Modern fluoroorganic chemistry

Synthesis, reactivity

and applications

P. Kirsch

308 p., 145 €

Wiley VCH, 2004

Organofluorine chemistry

K. Uneyama

339 p., 89,50 £

Blackwell Publ., 2006

Well-architected fluoropolymers

Synthesis, properties

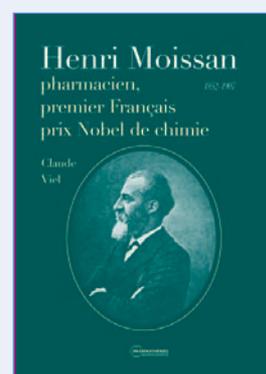
and applications

B. Améduri, B. Boutevin

479 p., 189 €

Elsevier, 2004

(voir *L'Act. Chim.*, 300, p. 58)



Henri Moissan, pharmacien, premier Français prix Nobel de chimie

C. Viel

168 p., 39 €

Pharmathèmes Édition, 2006

L'auteur, passionné d'histoire et de chimie, raconte avec beaucoup de talent le parcours d'Henri Moissan à travers sa jeunesse, sa vie scientifique et son œuvre. Cet ouvrage, abondamment illustré et d'une grande richesse, est le fruit de plusieurs années de recherche.

13-17 novembre 2006



Matériaux 2006

Dijon

- <http://www.materiaux2006.net>

29 novembre-1^{er} décembre 2006

Catalysis for sustainable energy production

Florence (Italie)

- <http://www.idecat.org>

2-5 décembre 2006

9th ISAB

International symposium on applied bioinorganic chemistry

Naples (Italie)

- <http://www.cirpeb.unina.it/naples2006>

6-7 décembre 2006



12^e Journées de formulation

Compiègne

- <http://www.utc.fr/formulation06>

14-19 janvier 2007

18th Winter fluorine conference

Fluorine: enabling element of modern chemistry

St Petersburg Beach (FL, États-Unis)

- <http://membership.acs.org/F/FLUO/18WFC/index18WFC.htm>

25-26 janvier 2007

abc Technologies 2007

Automation beyond chemistry

Basel (Suisse)

- <http://www.abctechnologies.ch>

28-31 janvier 2007

IFPAC 2007

21st International forum on process analytical chemistry

Baltimore (MD, États-Unis)

- <http://ifpac07.org>

31 janvier-2 février 2007

SCM-3

3rd International symposium on the separation and characterization of natural and synthetic macromolecules

Amsterdam (Pays-Bas)

- <http://www.ordibo.be>

4-9 février 2007

Manapro XII

International symposium on marine natural products

Queenstown (Nouvelle-Zélande)

- <http://www.manapro12.co.nz>

7-9 février 2007

Aquaterra 2007

World forum on water, ground management and engineering

Amsterdam (Pays-Bas)

- <http://www.aquaterraforum.nl>

11-14 mars 2007

FloHet VIII

8th Annual heterocyclic IUPAC sponsored conference

Gainesville (FL, États-Unis)

- <http://www.arkat-usa.org>

26-28 mars 2007

Chemindix 2007

7th International conference and exhibition on chemistry in industry

Manama (Bahrein)

- <http://www.chemindix.org/>

15-21 avril 2007

17th International conference on phosphorus chemistry

Xiamen (Rép. Pop. de Chine)

- <http://www.iupac.org/symposia/2007.html>

24-26 avril 2007

GPE 2007

1st International congress on green process engineering

Toulouse

- <http://inpact.inp-toulouse.fr/GPE2007>

14-18 mai 2007

AchemAsia 2007

7^e Salon et congrès international sur le génie chimique, la protection de l'environnement et la biotechnologie

Pékin (Rép. Pop. de Chine)

- <http://www.dechema.de>

22-25 mai 2007



MIEC-JIREC 2007

Multimédia et informatique, innovation et recherche pour l'enseignement de la chimie

La Rochelle

Appel à communication sur le thème « Chimie et développement durable »

- http://www.univ-lr.fr/MIEC-JIREC_2007

15-20 juillet 2007

XVth ESFC

European symposium on fluorine chemistry

Prague (Rép. Tchèque)

- <http://www.vscht.cz/15esfc>

16-18 juillet 2007



SFC'07 : 150 ans de la SFC

« Chimie du futur, futur de la chimie »

Paris

- <http://www.sfc07.fr/fr>

Réunions scientifiques liées au fluor

Symposiums internationaux

Depuis 1962, un symposium international sur la chimie du fluor (ISFC) se tient tous les trois ans, suivi l'année d'après par un symposium européen (ESFC) : 15th ESFC, 15-20 juillet 2007 à Prague (Rép. Tchèque) ; 19th ISFC, été 2009 à Jackson Hole (États-Unis) ; 16th ESFC, été 2010 à Ljubljana (Slovénie).

Tous les deux ans, la Division du fluor de l'ACS organise la « Winter Fluorine Conference » en Floride. Par ailleurs, des journées à thèmes liées au fluor et aux matériaux fluorés sont régulièrement organisées dans des réunions ou assemblées des sociétés savantes en Allemagne (GDCh), aux États-Unis (National and Pacificchem meetings, ACS), en Grande-Bretagne, au Japon (JSPS) et en Russie. La coopération entre les organismes français et étrangers se traduit par des réunions telles que les rencontres inter-sibériennes (ISIF) ou les séminaires franco-japonais sur la chimie du fluor*.

* Reims, 12-13 juillet 2007, sur invitation.

Contacts : tressaud@icmcb-bordeaux.cnrs.fr ou charles.portella@univ-reims.fr

Réunions francophones

Après le 6^e colloque, organisé par Bernard Pucci (Avignon) à L'Isle-sur-la Sorgue en mai 2005, le **prochain colloque francophone sur la chimie organique du fluor** se tiendra du **27 au 30 avril 2008** à La Rochelle.

- Contact : sylvette.brunet@univ-poitiers.fr

Vous trouverez d'autres manifestations sur le site de la SFC : <http://www.sfc.fr>, rubrique **Manifestations**.

Grands prix 2006

Prix Le Bel

• Charles Mioskowski



Directeur de recherche au CNRS, Charles Mioskowski, est directeur du Laboratoire de synthèse organique de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg et chef du service de Marquage moléculaire et de chimie bioorganique au CEA/Saclay.

Après des études effectuées à l'École de chimie de Strasbourg, il entreprend une thèse sur le thème des sulfoxydes chiraux qu'il soutient en 1978. Il effectue ensuite un stage post-doctoral à l'Université d'Harvard sous la direction du professeur E.J. Corey.

Charles Mioskowski a développé son activité de recherche dans des domaines très variés, allant de la méthodologie en synthèse organique aux nanosciences, en passant par la réalisation de nombreuses synthèses totales. Auteur de plus de 350 publications et de 25 brevets, il est Médaille de bronze du CNRS, lauréat du prix Jungfleisch de l'Académie des sciences et du Grignard-Wittig Award.

Prix Süe

• Maryvonne Hervieu et Claude Michel



Maryvonne Hervieu assure la direction du Centre de microscopie électronique des matériaux de Caen ainsi que la co-direction, avec Claude Michel, du groupe « Synthèse et cristallochimie de nouveaux oxydes » du laboratoire CRISMAT créé en 1986 par le professeur Raveau.

- **Maryvonne Hervieu**, ingénieur de l'ENSCC, est professeur à l'École Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Caen. Maître-assistant en 1971 à l'Institut des Sciences de la Matière et du Rayonnement et chargée de cours à l'École nationale polytechnique d'Alger jusqu'en 1975, elle est nommée professeur en 1986. Elle assure la responsabilité du master Recherche

et de l'enseignement en chimie inorganique de l'UFR des sciences de l'Université de Caen.

Maryvonne Hervieu commence ses travaux de recherche dans le Laboratoire d'Alfred Deschanvres, sous la direction de Bernard Raveau, soutient une thèse de docteur-ingénieur en 1971, puis un doctorat ès sciences physiques en 1980. Ses activités sont orientées vers la recherche de nouveaux oxydes à propriétés physiques particulières et l'étude de leurs phénomènes de non-stœchiométrie afin d'en comprendre les mécanismes structuraux et les relations avec les propriétés physiques. L'observation des nanostructures et des « anomalies du réseau » dévoilant les mécanismes de stabilisation des phases, elle a privilégié les potentialités de la microscopie électronique en transmission pour aborder les « problèmes » de la chimie du solide permettant d'alimenter la créativité. Parmi les points forts de ses travaux, citons : la chimie douce dans les pyrochlores, les titanates en feuillets, les bronzes phosphates, les cuprates et oxycarbonates supraconducteurs, l'étude des traces créées par les ions lourds dans différents oxydes, les oxydes de manganèse à propriétés de magnétorésistance et la compréhension des phénomènes de mises en ordre des charges et des orbitales, les structures tubulaires, les misfits cobaltites à propriétés thermoélectriques, les premiers oxydes de type fullerenoïde et des familles originales d'oxydes composites à tunnels, à structures modulées et cisillées.

Elle est co-auteur de plus de 700 publications dans des journaux internationaux, quatre brevets, quinze participations à des ouvrages, 57 conférences invitées et a encadré 34 thèses. Elle a reçu en 1990 le prix de la division Chimie du solide, et en 1988, avec l'équipe travaillant sur les supraconducteurs, la Médaille d'argent du CNRS ; elle est Chevalier de l'Ordre national du Mérite et officier des Palmes académiques.

- **Claude Michel** est professeur émérite à l'Université de Caen où il a fait ses études supérieures et a été nommé assistant en 1970. En 1967, il commence ses travaux de recherche dans le laboratoire d'Alfred Deschanvres, sous la direction de Bernard Raveau. Il soutient une thèse de 3^e cycle en 1971, puis un doctorat ès sciences physiques en 1974. En 1988, il est nommé professeur dans le département de mesures physiques de l'IUT de Caen, et en prend la direction en 2002.

Claude Michel est un physico-chimiste du solide, spécialisé dans la diffraction

par les rayons X et les neutrons des oxydes de métaux de transition, dont le souci permanent est de relier la structure du matériau avec ses propriétés physiques : délocalisation des ions thallium dans les tunnels de la structure pyrochlore et propriétés d'échange d'ions et de conduction ionique, propriétés de conduction électrique en liaison avec la valence mixte du cuivre dans des oxydes de type pérovskite ou dérivés. Cette dernière étude, commencée à la fin des années 1970, va conduire quelques années plus tard à la découverte des supraconducteurs à haute température critique qui va enflammer la communauté scientifique pendant une dizaine d'années. Plus récemment, l'étude des oxydes de cobalt à structure lamellaire désaccordée a permis un bond en avant dans la recherche de matériaux susceptibles d'intervenir dans la conversion de l'énergie.

Il est co-auteur de près de 400 publications parues dans des revues nationales et internationales, dix brevets, et a assuré la direction de vingt thèses. Il a reçu le prix Saulze de Freycinet (Académie des sciences) en 1996.

Prix des divisions 2006

Catalyse

• Philippe Bonnet et Jean-François Paul

Ingénieur au Centre de recherche Rhône-Alpes d'Arkema, **Philippe Bonnet** est un spécialiste de la fluoration catalytique. Il a en particulier développé un tout nouveau procédé de fluoration en phase liquide utilisant des liquides ioniques, ce qui permet de limiter la désactivation du catalyseur et d'améliorer sensiblement sa sélectivité. Le procédé est en cours d'industrialisation. Il est actuellement chef de projet Monde pour le HFC F32.

(Ndlr : il est l'auteur d'un des articles de ce numéro spécial).

Diplômé de l'ENS-Lyon, professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille dans l'unité de catalyse et de chimie du solide (sous la direction d'Edmond Payen), **Jean-François Paul** est un spécialiste de la chimie théorique appliquée aux catalyseurs d'hydrotraitements d'une part et aux catalyseurs d'oxydation ménagée d'autre part. Il a développé récemment des méthodes de modélisation moléculaire pour des applications aux spectroscopies « operando » (RPE, XANES...).

La remise des prix s'est déroulée lors

du GECAT qui a eu lieu à Mittelwihr, près de Colmar, du 30 mai au 1^{er} juin.

Chimie de coordination

• Dominique Matt

Dominique Matt, 54 ans, est directeur de recherche CNRS à l'Institut de Chimie de Strasbourg. Titulaire d'une thèse d'État obtenue en 1980 sous la direction de Pierre Braunstein, il a effectué deux stages post-doctoraux, l'un comme assistant à l'ETH de Zurich sous la direction du professeur Venanzi, et le second au Hauptlaboratorium de la BASF-Ludwigshafen. Entré au CNRS en 1983 dans l'équipe de Pierre Braunstein, il a participé au programme de valorisation du dioxyde de carbone, et a contribué en particulier à la découverte d'un système très performant PdII/phosphine pour la co-oligomérisation catalytique butadiène-CO₂. En 1990, l'École des Hautes Études de l'Industrie Chimique de Strasbourg, alors dirigée par Jean-Claude Bernier, lui a donné de nouvelles ouvertures, et il a pu créer sa propre équipe, le « Groupe de chimie inorganique moléculaire », dont la thématique principale était la synthèse de ligands hybrides et de coordinats à mobilité réduite, ainsi que leurs applications en chimie de coordination et catalyse. Promu directeur de recherche en 1991, il s'est intéressé en particulier à l'élaboration d'extractants polyphosphorés pour la complexation sélective d'ions métalliques. L'une des retombées importantes de ses travaux fut la découverte de complexants des lanthanides ayant une sélectivité remarquable pour le praséodyme. Cette période a marqué le point de départ de ses activités de recherche en catalyse supramoléculaire, qui constituent aujourd'hui son axe principal de recherche, centré sur la chimie des métallo-cavitands dérivés des calixarènes, résorcinarènes et cyclodextrines. Ses résultats récents les plus significatifs concernent la synthèse de complexes moléculaires associés à un centre catalytique confiné dans un espace cavital, ainsi que la découverte de catalyseurs très performants bâtis sur des plateformes calixarène et cyclodextrine. Sept brevets résultent de ses activités de recherche (avec cinq extensions), déposés au nom des entreprises CEA, SNPE, BASF, ULP. Notons qu'il collabore avec la société américaine Genzyme pour la mise au point d'un procédé industriel de production d'acides aminés utilisant des ligands synthétisés dans son laboratoire.

Dominique Matt est l'auteur de 157 publications et a fait récemment plusieurs très belles couvertures des périodiques européens *Angewandte Chemie* et *Chemistry*. Il a donné plus de 90 conférences dans le monde, et dispense un cours de chimie organométallique à l'Université de Saarbrücken depuis 1999.

Divisions

Chimie de coordination

22-23 janvier 2007

Journées de la division

Paris

Ce rendez-vous annuel est organisé en 2007 par le Laboratoire de chimie inorganique et matériaux moléculaires de l'Université Pierre et Marie Curie. Ouvertes à tous les chimistes, ces journées sont l'occasion de faire le point sur les avancées récentes dans tous les domaines de la chimie de coordination et organométallique et de leurs applications en chimie du vivant, nanosciences, développement durable, etc. Le programme prévoit des conférences plénières, une conférence du lauréat du prix 2006 de la division, Dominique Matt, et un grand nombre de communications orales et par affiches. Une conférence sera également présentée par le premier lauréat du prix international Olivier Kahn, prix attribué à un jeune scientifique européen. Ce prix honore la mémoire d'Olivier Kahn, talentueux scientifique et ancien président de la division (voir p. 150).

• sfccoord@upmc.fr

Chimie organique

5 décembre 2006

Journée d'automne

Paris

Au programme de cette journée qui se tiendra à l'ENSCP :

- *The total synthesis of (—)-Colombiasin A, (—)-Elisapterosin B and Cavicularin*, par D. Harrowven (Southampton).

- *Marqueurs luminescents à base d'ions lanthanide : synthèse, propriétés et marquage des protéines*, par N. Weibel, prix de thèse Sigma-Aldrich 2006.

- *Chimie des iodés hypervalents : considérations mécanistiques et applications en synthèse de substances naturelles*, par S. Quideau (Bordeaux), prix Acros 2006.

- *Réactions domino modulables : quelques applications en synthèse*, par S. Arseniyadis (ICSN, Gif-sur-Yvette).

- *Vers une utilisation du potentiel synthétique des outils organostanniques dans une approche chimie verte*, par J.-P. Quintard (Nantes).

- *Processus péricycliques et produits naturels*, par R. Rodriguez (Marseille), prix Fournier-SFC 2006.

- *L'importance de la créativité en chimie organique vis-à-vis des succès de la chimie médicinale*, par P. George (Sanofi-Aventis), prix Industriel 2006 de la division.

- *Design of new metal catalysis for asymmetric synthesis*, par H. Yamamoto (Chicago), conférencier Pierre Fabre.

• janine.cossy@espci.fr

Publication des actes du congrès Formula IV

Le congrès Formula IV a été organisé à Londres du 4 au 7 juillet 2005 par la SFC et la Royal Society of Chemistry ; c'était la première fois que le congrès était organisé hors de France.

Les actes du congrès viennent de paraître dans un numéro spécial de *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* (vol. 288, p. 1-184, 2006) avec le sous-titre : « Frontiers in formulation science ». Les vingt-deux conférences formant ce volume sont regroupées selon plusieurs thèmes : micro et nanostructures, poudres, agents de surface, émulsions et microémulsion, rhéologie. Les contributions ont pratiquement toutes pour finalité d'accompagner une étude fondamentale avec une orientation applicative.

Formula V se tiendra à Potsdam (Allemagne) du **19 au 22 novembre 2007**. Cet autre incursion des congrès Formula créés en France en 1987 dans un pays important de la communauté européenne contribuera à faire émerger une communauté de chercheurs dont le point de vue allie les aspects industriels et fondamentaux des spécialités chimiques.

Claude Trainer

• Les articles peuvent être consultés sur le site du journal : <http://www.sciencedirect.com/science/issue/5233-2006-997119998-630465>

Sections régionales

Centre-Ouest

14-15 décembre 2006

Journées de la section

Poitiers

Les communications orales et les séances par affiches porteront sur tous les aspects de la chimie (applications de la chimie analytique ; chimie organique, chimie à l'interface de la biologie ; chimie du solide et inorganique), tandis que les conférences plénières seront réservées aux méthodes d'analyses :

- *IR et Raman, deux techniques indispensables à l'analyse chimique*, par F. Montigny (Tours).
- *Application de la spectroscopie Mössbauer à la biophysique*, par J.-N. Rimbart (Poitiers).
- *Le couplage LC/ESI-MS : exemples d'applications en chimie organique, bio-organique et inorganique*, par S. Pilard (Plateforme analytique d'Amiens).
- *La résonance magnétique nucléaire : un outil pour l'étude des matériaux polymères dans l'état solide*, par P. Palmas (CEA Le Ripault).
- *Analyse de spéciation des métaux et métalloïdes dans l'environnement*, par

M. Bueno (UPPA, Pau).

- *Approche extraction phase solide et LC-MS pour les études de dégradation des pesticides*, par S. Néliu (INRA Versailles).

- *Couplage LC-MS : exemples d'applications en pharmacocinétique et toxicologie*, par N. Venisse (Poitiers).

Un prix de communication orale et un prix d'affiche, réservés aux doctorants et jeunes docteurs, seront remis à l'issue des journées.

• Charles.kappenstein@univ-poitiers.fr

Parrainages

11-15 décembre 2006

ElecMol'06

3rd International meeting in molecular electronic

Grenoble

La conférence portera sur les thèmes suivants :

- Single molecules and quantum dots: junctions, memories and switches ;
- Organic electronics: materials and devices ;
- Organic optoelectronics and photonics: materials and devices ;
- Carbon nanotubes and nanowires: synthesis and devices ;

Du nouveau à la SFC

- Une neuvième division vient de voir le jour à l'issue du dernier Conseil d'administration : **la division Chimie industrielle**. Elle sera plus particulièrement chargée de renforcer les relations entre les milieux industriels et académiques de la chimie.
- Le Conseil a également donné son accord pour la création du **groupe Biotechnologie** qui rassemblera des membres d'Adebiotech et du club de Bioconversion en chimie organique.
- Enfin, les **nouveaux Statuts** et le Règlement intérieur 2006 (modifiés par l'Assemblée générale extraordinaire du 29 juin 2004) ont été **approuvés** par arrêté ministériel du 4 juillet 2006.

- Self-assembly and supramolecular architectures ;
- Scanning probe microscopies and near field approaches ;
- Molecular theoretical modelling ;
- Bioinspired approaches and biomimetic devices.

• <http://www.elecmod.org>

Le premier Congrès Européen de Chimie

Environ 2 500 participants (dont plus de 1 500 jeunes chercheurs) étaient présents en août 2006 à Budapest pour ce premier congrès européen (programme complet et résumés disponibles sur le site du congrès).

Cinq conférences plénières ont été présentées :

- La « 4^e » dimension de la chimie, le temps, a été introduite par A.H. Zewail qui a traité de l'apport à la biologie des relations structures 3D/temps. La technique – révolutionnaire selon J.M. Thomas [1] – de la microscopie électronique ultra-rapide à « paquets d'électrons cohérents » mise au point au Caltech ouvre de nouvelles perspectives, non seulement pour l'étude dynamique des systèmes biologiques, mais aussi pour les matériaux inorganiques et organiques dans des conditions plus douces.
- L'évolution de la matière (donc de la chimie) vers la complexité a été résumée par J.-M. Lehn qui a introduit la notion d'une « 5^e » dimension de la chimie liée à la constitution de l'édifice chimique. Ce nouveau paradigme s'exprime par la chimie dynamique constitutionnelle et la chimie combinatoire dynamique. La réactivité des imines et encore plus des acylhydrazones [2] a

été citée comme moyen de parvenir à une adaptation par sélection : en route vers une « chimie darwinienne » ?

- Plus terre à terre, la conférence de K. Wüthrich, a montré qu'avec un tube RMN à 1 euro, un peu d'outils informatiques pour 100 keuros... et un cryo-aimant à 30 Meuros (le coût du bâtiment n'a pas été mentionné), il était maintenant possible d'accéder à la structure en solution de protéines de plusieurs milliers de dalton et d'aborder la génomique structurale [3].

- De la terre au ciel, P.J. Crutzen a brossé un sombre tableau de l'actuelle période géologique : l'anthropocène, déjà évoquée en 1928 par V.I. Vernadsky (le fondateur de la géochimie). Il a évoqué dans son exposé les possibilités de « contrôler » le réchauffement actuel dû aux gaz à effet de serre en augmentant l'albedo terrestre [4] : science fiction ou réalité de demain ?

- Toujours dans la perspective de notre évolution, G.A. Olah a plaidé pour une économie basée sur l'emploi du méthanol comme « pierre philosophale ». « The Methanol Economy » est une marque déposée par l'Université de Californie du Sud et serait la source d'énergie (piles à combustible) et de

briques élémentaires (C₂-C₄ et BTX) pour la chimie industrielle de demain. Le développement de ce concept fait l'objet d'un ouvrage [5].

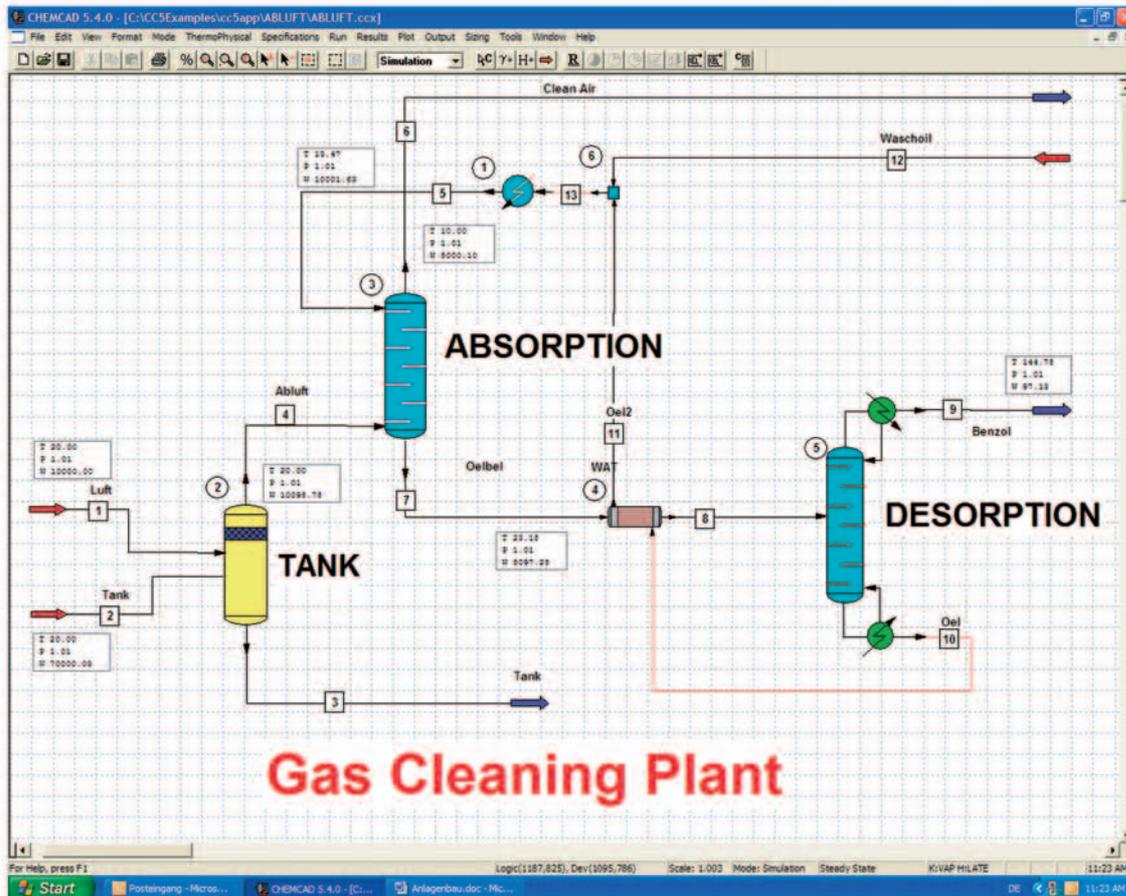
Une session spéciale a été consacrée aux « Young Chemist Awards ». La médaille d'or est revenue à J. Nischke (Université de Genève) et les deux médailles d'argent à L. Cronin (Université de Glasgow) et J. García Martínez (Université d'Alicante). Des mentions spéciales ont distingué deux doctorantes : E. Barros de Carvalho (Université de Porto) et I.A. Koval (Université de Leyde). La qualité des travaux et l'enthousiasme de tous les candidats montrent que la chimie est bien vivante et a encore de beaux jours devant elle.

A suivre du **16 au 20 septembre 2008** à **Turin** !

Igor Tkatchenko

Notes et références :

- ¹ <http://www.euchems-budapest2006.hu>
- ² <http://www.euchems-torino2008.it>
- [1] *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, p. 5563-5566.
- [2] *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2004**, *101*, p. 8270-8275.
- [3] *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2005**, *102*, p. 1901-1905.
- [4] *Climatic Change*, **2006**, *77*, p. 211-219.
- [5] G.A. Olah, A. Goeppert, G.K. Surya Prakash, *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*, Wiley-VCH, **2006**.



Calculating complex plants with columns, heat exchangers, reactors, pumps, pipes and other equipment is the daily duty of plant technology engineers.

A flowsheet of the plant is drawn by CHEMCAD, data is entered and the whole process is simulated. The results match the reality to such a great extent that practical studies are not necessary anymore. CHEMCAD enables the engineer to optimise existing plants and design new processes.

The above example simulates gas washing. The air is saturated in a tank with the contained liquid and has to be cleaned in a washing column. Heavy boiling washing oil is added from above. The charged air is reduced successfully whereas the washing oil is pre-heated, desorbed in a stripper column and led back cooled down in a circuit.

By using CHEMCAD almost the entire processes of chemical, petro-chemical, mechanical, environmental and pharmaceutical plants can be simulated.

Please take advantage of CHEMCAD by evaluating its efficiency during a 4 weeks test. This enables you to become familiar with CHEMCAD by solving engineering problems. We will assist and support you.

What are the features of CHEMCAD? CHEMCAD contains more than 2000 components in a database, gases, liquids, solids, electrolytes, models of equation of state for real gases and phase equilibriums. The commonly used unit operations like distillation, reactor, pump, compressor, valve, filter, cyclone etc. for steady state and dynamic simulation are also integrated.

The handling of CHEMCAD is simple and intuitive, the programme is very effective, the simulation is quick and the results are excellent. CHEMCAD enables you to create your process more quickly. With CHEMCAD you will obtain mass and energy balances.

CHEMCAD can be extended by new components, unit operations, symbols for flow sheets and can be connected with Excel, thus being adaptable to special needs and wishes.

Online Process Simulation of chemical plants with CHEMCAD

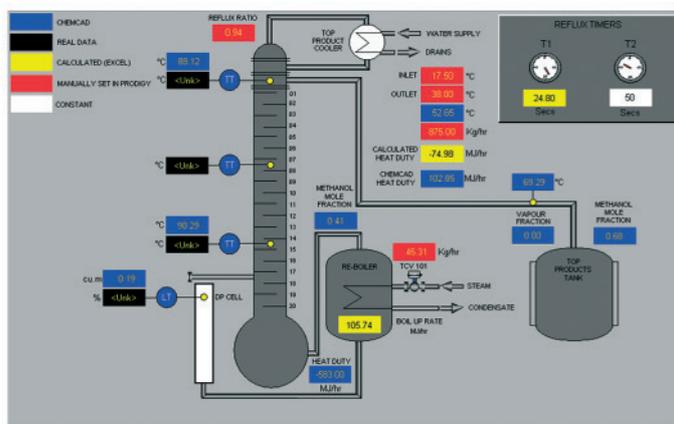
For almost 20 years now CHEMCAD has been used as a tool to simulate technical process. Results in full adequation with plant data can be obtained with CHEMCAD. Moreover, it is possible to work online between CHEMCAD simulation and the plant in order to support the unit operation.

In the early days, tests were successfully carried out with the DOS version in Chem. Werke Hüls, AG, Marl, and in the Univ. of Applied Sciences Ostfriesland, Emden.

An interface enabling the exchange of data and commands between CHEMCAD and an external program during the simulation was generated in version 5.4. This transfer of data runs via Windows and, therefore, will be able to run with all Windows standard programs. Excel being one of those, the online simulation can be done using it.

The aim of online simulation is to support the plant operation by simultaneous automatic CHEMCAD simulation and data exchange.

Chemical plants are usually visualised and controlled by process control systems (PCS). Modern PCS also allow the display of data in Excel which coming from CHEMCAD as it can be seen in the following picture



Visualisation of CHEMCAD data in a process control system

The data transfer between CHEMCAD and Excel can easily be done in 2 different ways:

The first and most easy-to-do method is the “Mapping“ tool. This tool allows moving CHEMCAD data in an Excel position and/or to be read from there. The second method is to exchange in Excel VBA data with CHEMCAD.

The advantage of mapping is the guidance by menus which enables the user to set up a data transfer without having specific programming knowledge. Alternatively VBA handles more easily large numbers of data. The user himself can decide which data transfer methods he wants to go for. Examples are available for both methods.

Not only data can be exchanged but also commands. This is necessary in order to run the simulation manually from Excel, i.e. via PCS. Therefore simulation results can be obtained at any time. On the other hand CHEMCAD can be adjusted in such a way that the simulation is performed automatically in steps. In this case the operator will see directly in the plant the results returned by CHEMCAD.

Until now the parameters of the plant had to be entered in CHEMCAD manually. The results were given in a printed report and then evaluated for the plant. But this was time-consuming and a new online simulation, doing this procedure automatically, was introduced. Consequently, changes of plant parameters during the process immediately lead to new results in the CHEMCAD simulation. As the calculation time in CHEMCAD is considerably quicker than the the plant itself, results of the simulation are available before an incident can occur allowing the operator to act on time. Moreover, CHEMCAD is able to calculate and recommend counteractions directly. A preset point can be given to the controller if a quick reaction is required.

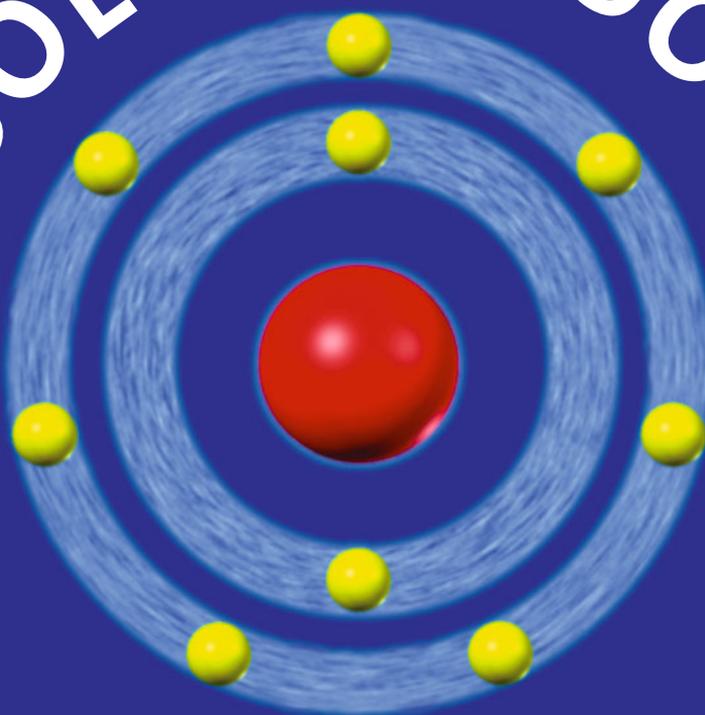
If online simulation is used over a longer period of time one can observe deviations of some typical plant parameters, such as efficiencies and fouling. Unknown and hard-to-access parameters like number of theoretical plates or reaction kinetics will be obtained by reconciliation. It is possible to optimise plants more quickly and in a safe way by using the online system.

The system can be extended. CHEMCAD simulations can be included in a data system by using excel which is connected not only to plant but to a project also. Thus many CHEMCAD simulations can be connected e.g. a partial plant connected to another with other data or calculation programs. They can be treated either individually or from a management level.

Excel is used in chemical engineering for calculations and data management. CHEMCAD’s ability to connected to every program based on the Microsoft standard make it the best tool to work with on- or off-line.

SOLVAY

SOLVAY FLUOR



**La compétence au service
de la chimie du Fluor.
Partout dans le monde.**

**Fluides frigorigènes Solkane®
Flux de brasage NOCOLOK®
Hexafluorure de Soufre
Fluorés inorganiques
Hexafluorobutadiène (SIFREN® 46)
Agents d'extinction Solkaflam®**

25, Rue de Clichy
75 442 Paris Cedex 09
Tel: +33 1 40 75 82 56
Fax: +33 1 40 75 80 53
Solvay-Fluores-France@solvay.com
www.solvay-fluor.com

**Solvay
Fluorés France**



la Passion du Progrès®

Groupe Chimique et Pharmaceutique