

Le fluor, un élément qui vous veut du bien



Réseau Français du Fluor - CNRS

Le Réseau Français du Fluor

Frédéric Leroux

Le fluor est omniprésent dans notre vie quotidienne et l'intérêt pour les composés moléculaires fluorés a connu une croissance spectaculaire ces deux dernières décennies. À l'heure actuelle, plusieurs centaines de milliers de molécules contiennent au moins un atome de fluor. Elles ont trouvé des applications essentielles dans les sciences de la vie, la médecine, la pharmacologie, l'imagerie médicale, les traitements phytosanitaires, les matériaux... Les multiples facettes des biomatériaux fluorés et des médicaments s'illustrent par des exemples allant de la céramique inorganique aux molécules organiques perfluorées. Les applications médicales comprennent les neuroleptiques, les anticancéreux, les antibiotiques, l'imagerie PET pour une détection précoce des tumeurs, des maladies neurodégénératives... Le fluor est également un élément clé dans le domaine du stockage et de la conversion de l'énergie, où la plupart des dispositifs utilisent des matériaux fluorés comme électrodes, des électrolytes contenant un sel de fluorure... Une autre illustration marquante est son emploi dans le cycle nucléaire par la synthèse de l'hexafluorure d'uranium, étape inévitable vers l'enrichissement de l'uranium. Ces exemples montrent que, quel que soit son état, le fluor a un impact sociétal important.

En France, suite au parcours d'Henri Moissan, prix Nobel de chimie en 1906, la recherche dans le domaine de la chimie du fluor s'est établie comme une tradition, aussi bien en chimie organique qu'inorganique, ou en chimie des polymères, et tant au sein des industries que dans le monde académique. Cependant, jusqu'à la création du Réseau Français du Fluor en 2001, les chercheurs impliqués dans ce domaine développaient leurs activités de recherche sans pouvoir se reposer sur une structure fédérative capable d'orchestrer ces recherches et d'être l'interface non seulement entre les différents laboratoires impliqués, mais aussi et surtout entre les mondes académique et industriel. Aussi, en 2001, les premières démarches pour la création de ce réseau national ont été entreprises, en particulier par Alain Tressaud, sous l'égide à l'époque du Département de chimie du CNRS (devenu Institut de chimie, INC). Le réseau ainsi créé a été par la suite transformé en un groupement d'intérêt scientifique (GIS) supporté par le CNRS et dont les premiers signataires ont été le CNRS, le CEA, AREVA et Arkema. L'implication de grandes entreprises françaises (telles que Solvay) permet de lui donner un éclairage tout particulier.

L'objectif du réseau est de 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 optoélectronique), 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 industrie et établissements publics sur le plan de la R & D, ainsi que des applications ;
- constituer une structure efficace permettant 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 (PCRDT, réseaux similaires anglais, américain, japonais...).

Aujourd'hui, une quarantaine de laboratoires et une centaine de membres appartiennent au réseau, dans lequel l'animation scientifique est assurée par cinq secteurs thématiques :

Synthèse organique

Du fait des propriétés intrinsèques de l'atome de fluor (rayon de van der Waals compris entre celui de l'hydrogène et celui de l'oxygène, très forte électronégativité, formation de liaisons fortes avec le carbone, l'hydrogène et le silicium, caractère hydrophobe prononcé), l'introduction de cet atome sur une molécule organique en modifie profondément les propriétés physiques (points d'ébullition et de fusion, viscosité, conductivité, moment dipolaire...), chimiques (conformations, réactivité...) et biologiques (modes d'action, biodisponibilité). Ces modifications expliquent l'utilisation des composés organiques fluorés dans de nombreux domaines tels que les produits biologiquement actifs (pharmacie, agrochimie, imagerie médicale), les matériaux (polymères comme le Téflon® ou le PVDF, matériaux pour le stockage ou la production d'énergie électrique comme les membranes Nafion®, tensioactifs pour l'apprêt textile ou l'extinction des incendies), les fluides caloporteurs (HFC) ou des milieux réactionnels non usuels (milieux « fluorous »). Cependant, du fait du caractère très particulier de l'élément fluor et des bouleversements qu'il induit sur la réactivité des molécules qui le portent, la chimie organique du fluor ne peut en aucun cas être calquée sur celle des autres halogènes. Au niveau technologique, déjà, la très forte réactivité du difluor (F₂) et l'agressivité de l'acide fluorhydrique (anhydre ou aqueux) envers les matériaux courants amènent à concevoir des appareillages spécifiques. Concernant l'acte chimique proprement dit, l'introduction d'un atome de fluor ou d'un motif fluoré sur un substrat organique nécessite de mettre au point des méthodologies spécifiques, tant au niveau de la conception des réactifs qu'à celui des réactions à mettre en œuvre. De même, la fonctionnalisation des produits fluorés requiert souvent la modification, éventuellement profonde, des réactions « classiques ». Bien que le fluor naturel ne présente qu'un isotope stable ¹⁹F, un isotope artificiel radioactif ¹⁸F, à courte durée de vie (t_{1/2} = 110 min) et émetteur de positons, est maintenant produit en routine et utilisé pour le marquage de composés bioactifs utiles pour l'imagerie médicale par la technique TEP (tomographie par émission de positons).

Matériaux inorganiques

En dehors de leur intérêt comme source de fluor (CaF₂ : fluorite, Na₃AlF₆ : cryolite...) ou comme minerais de terres rares, les fluorures minéraux jouent un rôle primordial dans bon nombre de préparations ou processus industriels (UF₆ pour la séparation isotopique, fluorures fondus dans l'électrolyse de l'aluminium...). À l'état vitreux, ils donnent naissance à des dispositifs optiques (fibres, guides d'onde plans). Dans des phases à anions mixtes, ils peuvent devenir des pigments, des absorbeurs... À l'état gazeux, ce sont des précurseurs pour CVD ; en solution, des agents de gravure. L'étude de leurs propriétés chimiques (acido-basité...), électrochimiques, optiques, magnétiques, catalytiques, constitue, en travail amont, un passage indispensable dans le chemin qui mène de l'aspect fondamental à l'application. Ce sont donc autant de domaines de compétences explorés.

Polymères et surfaces

Les polymères fluorés conduisent à des matériaux présentant des propriétés remarquables (faible indice de réfraction, faible tension de surface, thermostabilité élevée, hydrophobie, oléophobie, inertie chimique, acidité exacerbée des groupements acides adjacents à un groupement CF_2) leur permettant de trouver des applications dans des domaines « high-tech » : couches minces pour électronique, fibres optiques, peintures et revêtements protecteurs de la pierre, du bois et des métaux, traitement du textile et du cuir, lubrifiants, matériaux thermostables pour l'automobile et pour l'ingénierie, joints d'étanchéité résistant aux huiles et au pétrole, ou encore membranes pour piles à combustible. La recherche de ces propriétés passe par des polymères innovants, à architectures contrôlées : copolymères alternés, à blocs, greffés, téléchéliques *via* des macromonomères, des télomères et divers intermédiaires fluorés fonctionnels dont les fonctions et caractéristiques permettront de les utiliser dans des domaines précis cités ci-dessus. Les molécules amphiphiles fluorées possèdent des propriétés remarquables en raison des caractéristiques géométriques et de la nature hydrophobe et lipophile des chaînes fluorées. Leur capacité accrue à s'auto-assembler dans différents milieux permet ainsi de générer de nombreuses nanostructures comme des micelles, vésicules, fibres, hélices... Parmi ces amphiphiles, ceux comportant une partie polaire dérivée de sucre peuvent être utilisés comme systèmes biologiques ou comme source de chiralité. Enfin, l'association de tels tensioactifs avec leurs homologues hydrogénés ouvre de nouvelles perspectives pour mieux comprendre l'influence respective de l'hydrophobie et de la lipophilie des chaînes fluorées. La recherche dans ce domaine consiste à synthétiser des tensioactifs fluorés mono- ou bicaténaires, des mixtes hydrogénés fluorés, avec une tête polaire ionique, non ionique ou bien catanionique, dont les propriétés physico-chimiques seront étudiées afin de pouvoir les utiliser pour des applications ciblées.

Le fluor et les sciences de la vie

Surtout connu du grand public grâce au dentifrice, le fluor joue pourtant un rôle primordial dans de nombreux autres secteurs de la santé. Un nombre croissant de composés organiques fluorés, synthétisés par l'homme, sont présents dans les domaines les plus divers de la pharmacopée et dans le domaine phytosanitaire. Les composés organofluorés sont également utilisés dans le domaine des matériaux biocompatibles, polymères ou copolymères (chirurgie, prothèses), tensioactifs (substituts temporaires du sang, vectorisation) et sont aussi développés comme agents de contraste (imagerie). Les méthodologies de synthèse, l'étude des propriétés physico-chimiques et pharmacologiques des composés fluorés, ainsi que la compréhension de l'influence des atomes de fluor sur ces propriétés, sont des passages obligés pour le développement de nouveaux médicaments et matériaux.

Le fluor, l'énergie et les nouvelles technologies

L'animation principale de cette filière repose sur le thème de l'énergie, principalement générée par les piles à combustible et les batteries (lithium). Le premier thème concerne la réalisation de membranes à partir de polymères fluorés fonctionnels. Ces derniers peuvent être obtenus soit par copolymérisation radicalaire d'oléfines fluorées avec des monomères fluorés fonctionnels (commerciaux ou de synthèse), soit par modification chimique de (co)polymères fluorés commerciaux suivie d'un greffage de monomères fonctionnels sur le (co)polymère activé. Les membranes sont réalisées par coulée-évaporation ou par « casting ». De récents travaux concernent aussi la réticulation de ces copolymères conduisant à l'obtention de membranes par pressage, la réticulation étant assurée par un monomère introduit au cours de la copolymérisation. La capacité des batteries réversibles de type Li-ion peut être améliorée par des traitements par plasmas radiofréquence des anodes de graphite sous gaz fluorés.

La principale mission du GIS-Fluor dans le domaine de la chimie du fluor et des composés fluorés est d'identifier des orientations scientifiques claires, pouvant avoir un impact social important, notamment en termes de santé publique, et *in fine* de recommander aux organismes de recherche, en fonction des

enjeux technologiques et économiques décelés, la mise en place et le développement de travaux interdisciplinaires. La vocation première du réseau n'est donc pas de s'impliquer directement dans des programmes de recherche en les subventionnant, mais de promouvoir les activités liées au fluor et aux produits fluorés dans les divers secteurs de la chimie, des nouvelles technologies (maîtrise de l'énergie, électronique et optoélectronique), des sciences du vivant ou de l'environnement (substituts des CFC, bioagriculture, chimie verte)... Cette action, en amont de toute activité de recherche, se matérialise notamment par l'organisation de journées thématiques sur des sujets émergents ou à conforter, qui permettent des échanges directs, éventuellement transdisciplinaires, entre chercheurs et industriels. Elle se matérialise également par une contribution financière et scientifique permettant aux membres du réseau d'organiser des congrès et séminaires.

Comme nous venons de le mentionner, le GIS-Fluor n'a pas vocation à s'impliquer directement dans des programmes de recherche. En revanche, il a pour mission de coordonner et structurer des programmes de recherche multipartenaires afin de répondre à des appels d'offres nationaux (ANR, Ministère) et internationaux (PCRD de la Communauté européenne, programmes internationaux PICS du CNRS) de soutien à la R & D. Ainsi, le réseau doit permettre de faciliter et d'encourager les contacts et les échanges d'informations entre tous les acteurs du monde de la chimie du fluor et des composés fluorés, des actions de coopération entre les équipes de recherche du secteur public et les entreprises, et des actions de formation permanente. Enfin, il constitue un vecteur de communication pour la promotion d'opérations pédagogiques.

Par ailleurs, l'une des priorités du GIS est aussi de permettre, par l'attribution de bourses de voyage à des chercheurs débutants ou confirmés appartenant aux laboratoires affiliés au réseau, de participer à des manifestations nationales ou internationales, et ainsi de promouvoir la recherche menée en France dans le domaine de la chimie du fluor. Le GIS-Fluor se doit également d'être ouvert en direction de tous les groupes travaillant sur le sujet de par le monde. Son site Internet* bilingue fournit ainsi les informations sur la vie du réseau, mais également sur les manifestations scientifiques au niveau international, informations documentaires et bibliographiques, découvertes marquantes, nouvelles technologies et applications... Des documents sur la découverte du fluor et sur les étapes marquantes de son histoire peuvent y être consultés.

Signalons également qu'en 1990, s'est tenu le premier *Colloque francophone de chimie organique du fluor*, dont l'objectif était de donner l'occasion à la communauté des chercheurs impliqués dans le domaine de la chimie organique du fluor de se réunir pendant trois jours et d'échanger, en français, autour de leurs travaux. Depuis sa création, ce colloque s'est tenu tous les trois ans. Depuis 2014, il a évolué pour fédérer tous les aspects de la chimie du fluor. Rebaptisé pour la circonstance *Colloque français de la chimie du fluor*, il s'étend à la chimie inorganique du fluor. La première édition s'est tenue à Gif-sur-Yvette en 2014 et la seconde en 2017 à Murol. Ce dernier colloque a été suivi par une journée scientifique « grand public » intitulée « Le fluor, un élément qui vous veut du bien ».

En conclusion, la recherche française dans le domaine de la chimie du fluor fait preuve d'un grand dynamisme et est largement reconnue au niveau international. Par la création de ce réseau national, le CNRS et les laboratoires membres du GIS-Fluor se sont dotés d'un outil capable de fédérer les compétences et les moyens de recherche en chimie du fluor, d'accroître les synergies entre les mondes académique et industriel, ainsi que de promouvoir cette chimie si particulière auprès des étudiants.

* www.reseau-fluor.fr



Frédéric Leroux

est directeur de recherche au CNRS à l'Université de Strasbourg* et directeur du GIS Réseau Français du Fluor.

* Université de Strasbourg, CNRS, UMR 7509, 25 rue Becquerel, F-67087 Strasbourg.
Courriel : frederic.leroux@unistra.fr