

RÉSEAU FRANÇAIS DU FLUOR

ÉCOLE D'ÉTÉ
LA ROCHELLE
4•17 mai 2017



www.reseau-fluor.fr

Sommaire

Programme

Sponsors – Exposants

Flyer

Titres et résumés des cours

Titres et résumés des posters

Programme

Lundi 14/05

12h30	Accueil des participants
15h00-16h30	Le Fluor (DR F. Leroux (Directeur du GIS), LIMA, Strasbourg)
16h30-18h00	Table ronde - Discussion
19h00-21h00	Apéritif + Repas
21h00-23h00	Soirée Posters

Mardi 15/05 Le fluor et la synthèse

09h00-10h30	Synthèse organique (E. Magnier, ILV, Versailles)
10h30-11h00	Pause
11h00-12h30	Synthèse inorganique (A. Demourgues, ICMCB, Bordeaux)
12h30-14h00	Repas

Synthèse polymères et apport de la RMN

14h00-15h30	Synthèse polymères (B. Ameduri, ICGM, Montpellier)
15h30-17h00	RMN ¹⁹ F liquide et solide (M. Piotto, Bruker)
17h00-17h30	Pause
17h30-19h00	Travaux dirigés - Etude de cas analytiques
19h30-21h00	Repas
21h00-23h00	Soirée Posters

Mercredi 16/05 1^{er} défi sociétal : le fluor, la santé et les sciences du vivant

09h00-10h30	Le rôle du fluor en chimie médicinale et agrochimie (T. Lequeux, LCMT, Caen)
10h30-11h00	Pause
11h00-12h30	Le fluor en diagnostic ¹⁸ F (T. Billard, ICBMS, Lyon)
12h30-14h00	Repas

2nd défi sociétal : Le fluor et l'énergie

14h00-15h30	L'énergie nucléaire (A. Jourdan, Orano)
15h30-17h00	Matériaux fluorés pour le stockage/conversion de l'énergie (C. Iojoiu, LEPMI, Grenoble)
17h00-17h30	Pause
17h30-19h00	Table ronde : Futur de l'énergie
20h00-23h00	Banquet

Judi 17 mai 3^{ème} défi sociétal : le fluor et l'environnement

09h00-10h30	L'analyse du cycle de vie (C. Calais, Arkema)
10h30-11h00	Pause
11h00-12h15	Table ronde : Problématique industrielle (Arkema, Areva, Solvay, CEA)
12h15-12h30	Conclusion de l'école
12h30-14h00	Repas - Fin école

Sponsors



TCI EUROPE



SANOFI



Exposant



Informations pratiques



Lieu

L'école thématique se déroulera à La Rochelle du 14 mai au 17 mai 2018 sur le site de la Résidence Club La Fayette. Ce lieu facile d'accès regroupera l'ensemble des activités, la restauration et le logement. Vous trouverez plus d'informations sur le site web de la résidence (www.residencelafayette.org).



Tarifs

Le tarif comprend l'inscription, la restauration et l'hébergement.

Salariés du **CNRS** (statutaires, contractuels et doctorants) : **inscription gratuite (pour le transport, voir avec bureau formation permanente de votre DR d'appartenance)**

Salariés des autres établissements publics **300 €**

Salariés d'établissements privés **600 €**

Doctorants (autres établissements publics) **200 €**

Informations complémentaires et inscription

Site web de l'école : www.reseau-fluor.fr/cole-thematique-le-fluor

Contact : sylvette.brunet@univ-poitiers.fr



Réseau Français du Fluor - CNRS

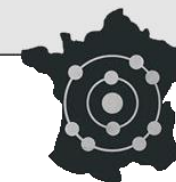
ECOLE THEMATIQUE : LE FLUOR

**Le rôle du fluor dans la vie quotidienne :
de la synthèse à l'application**

**ÉCOLE
THÉMATIQUE
LE FLUOR**

**RÉSEAU
FRANÇAIS
DU
FLUOR**

**LA ROCHELLE
14-17 mai 2018**



Programme

Lundi 14/05

- 12h30 Accueil des participants
- 15h00-16h30 Le Fluor (DR F. Leroux (Directeur du GIS), LIMA, Strasbourg)
- 16h30-18h00 Table ronde - Discussion
- 19h00-21h00 Apéritif + Repas
- 21h00-23h00 Soirée Posters

Mardi 15/05 Le fluor et la synthèse

- 09h00-10h30 Synthèse organique (E. Magnier, ILV, Versailles)
- 10h30-11h00 Pause
- 11h00-12h30 Synthèse inorganique (A. Demourgues, ICMCB, Bordeaux)
- 12h30-14h00 Repas

Synthèse polymères et apport de la RMN

- 14h00-15h30 Synthèse polymères (B. Ameduri, ICGM, Montpellier)
- 15h30-17h00 RMN ¹⁹F liquide et solide (M. Piotto, Bruker)
- 17h00-17h30 Pause
- 17h30-19h00 Travaux dirigés - Etude de cas analytiques
- 19h30-21h00 Repas
- 21h00-23h00 Soirée Posters

Mercredi 16/05 1^{er} défi sociétal : le fluor, la santé et les sciences du vivant

- 09h00-10h30 Le rôle du fluor en chimie médicinale et agrochimie (T. Lequeux, LCMT, Caen)
- 10h30-11h00 Pause
- 11h00-12h30 Le fluor en diagnostic ¹⁸F (T. Billard, ICBMS, Lyon)
- 12h30-14h00 Repas

2nd défi sociétal : Le fluor et l'énergie

- 14h00-15h30 L'énergie nucléaire (A. Jourdan, Orano)
- 15h30-17h00 Matériaux fluorés pour le stockage/conversion de l'énergie (C. Iojou, LEPMI, Grenoble)
- 17h00-17h30 Pause
- 17h30-19h00 Table ronde : Futur de l'énergie
- 20h00-23h00 Banquet

Jeudi 17 mai 3^{ème} défi sociétal : le fluor et l'environnement

- 09h00-10h30 L'analyse du cycle de vie (C. Calais, Arkema)
- 10h30-11h00 Pause
- 11h00-12h15 Table ronde : Problématique industrielle (Arkema, Areva, Solvay, CEA)
- 12h15-12h30 Conclusion de l'école
- 12h30-14h00 Repas - Fin école

Vous trouverez sur le site web de l'école (www.reseau-fluor.fr/ecole-thematique-le-fluor) un sommaire accompagné d'un résumé pour chacune des interventions.

Objectif de l'école - Public visé

Le fluor est devenu aujourd'hui un élément incontournable comme en témoigne les multiples applications par exemple en santé (anticancéreux, marqueurs en imagerie médicale (TEP),...), pour l'énergie (matériaux pour batteries Li-ion, enrichissement isotopique du combustible nucléaire,...) ou dans les polymères (Teflon®,...).

Si les propriétés remarquables des matériaux et molécules fluorés ne sont plus à démontrer, la connaissance liée à cet élément reste limitée à une communauté restreinte. Cette école s'appuyant sur les experts reconnus internationalement du Réseau Français du Fluor (www.reseau-fluor.fr) sera sans doute la première à proposer une telle formation pluridisciplinaire.

L'objectif de cette école est clairement de partager et de faire confluencer les compétences et expertises des différentes disciplines de la chimie du fluor afin de renforcer sa visibilité. Cette école n'est donc pas réservée aux seuls membres du réseau mais au contraire, a pour finalité de contribuer à élargir la communauté et à ouvrir la chimie du fluor vers de nouveaux horizons.

Elle est ouverte naturellement aux jeunes doctorants et chercheurs mais aussi à toutes les personnes cherchant à acquérir une culture ou souhaitant élargir leurs connaissances sur le fluor telles que les techniciens et ingénieurs de la fonction publique mais également du secteur du privé.

Pour favoriser et dynamiser les échanges, les participants sont encouragés à présenter des posters lors des 2 soirées dédiées.

Comité d'organisation

Sylvette BRUNET (DR CNRS, IC2MP, Poitiers – Coordinatrice)

Vincent MAISONNEUVE (Professeur, IMMM, Le Mans -Webmaster)

François METZ (Expert fluor Solvay)

Comité scientifique

Françoise ANDOLFATTO (Responsable R&D Fluorés Europe, Arkema)

Benoit CROUSSE (DR CNRS, BIOCIS, Chatenay-Malabry)

Damien DAMBOURNET (Maître de conférence, PHENIX, Paris)

Alain DEMOURGUES (DR CNRS, ICMCB, Bordeaux)

Romain GRASTIEN (Responsable R&D Amont du Cycle, CEA)

Marie-Pierre KRAFT (DR CNRS, ICS, Strasbourg)

Alex JOURDAN (Direction R&D, Expert Senior, Orano)

Emmanuel MAGNIER (DR CNRS, ILV, Versailles)

Titres et résumés des cours

Frédéric Leroux

Le Fluor, un ami qui vous veut du bien

Emmanuel Magnier

Synthèse en chimie organique du fluor

Alain Demourgues

Synthèse inorganique de matériaux fluorés

Bruno Améduri

Défis & Enjeux des Polymères Fluorés

Martial Piotto

Programme du cours « RMN du ^{19}F : Principes et Applications »

Thierry Lequeux

Fluor en chimie thérapeutique et agrochimie

Thierry Billard

Fluor et imagerie Médicale : La tomographie par Émission de Positrons (PET)

Alex Jourdan

Le Fluor & le Nucléaire

Cristina Iojoiu

Matériaux fluorés pour le stockage et la conversion de l'énergie

Christophe Calais

L'analyse de cycle de vie comme un des outils de l'eco-conception de nouveaux composés fluorés



F. LEROUX

Directeur du réseau Français du Fluor GIS CNRS Fluor

Tel : 33 (0) 3 68 85 26 40

Le Fluor, un ami qui vous veut du bien

Lors de cette introduction, l'élément fluor est présenté afin de bâtir les fondations pour les différentes interventions de cette école thématique :

- 1. L'historique du fluor et les grandes découvertes.**
- 2. Le Fluor, vraiment un ami ?**
- 3. Le Fluor en chimie organique.**
- 4. Importance des produits fluorés en santé, médicaments, techniques médicales, phytosanitaires.**
- 5. Le Fluor et la chimie inorganique.**
- 6. Importance du Fluor pour les matériaux et technologies modernes.**
- 7. Défis et enjeux des polymères Fluorés et leurs applications.**



Dr. Emmanuel MAGNIER
Directeur de Recherche
Tel : 33 (1) 39 25 44 66
emmanuel.magnier@uvsq.fr

Synthèse en chimie organique du fluor

Le but de ce cours est de présenter les principales méthodes (incluant les plus récentes et modernes) permettant l'introduction des groupements fluoroalkylés (CF_nX , CF_2X , CF_3 , OCF_2H , OCF_3) sur des molécules organiques. Seules les réactifs utilisables dans des conditions normales de sécurité (c'est-à-dire dans un laboratoire non équipé pour la manipulation de réactifs fluorés corrosifs et/ou toxiques) seront développés. Nous montrerons que les nombreux outils décrits à ce jour, facilitent l'introduction tardive de groupes portant des atomes de fluor et sont compatibles avec de nombreuses autres fonctionnalités.

Le plan du cours sera comme suit :

- **Fluoruration aromatique.** Les principales réactions seront présentées et commentées. Les hétérocycles aromatiques fluorés sont également abordés.
- **Fluoruration aliphatique.** Cette chimie est très riche et ce chapitre est classé non par réaction mais par groupe fluoré (CF_3 , CF_2 , CF).
- **Groupes fluorés émergents.** Cette chimie s'est particulièrement développée au cours des 5 dernières années et mérite d'être présentée. Elle portera principalement sur les groupes OCF_3 et SCF_3

Les cours seront illustrés par des synthèses de molécules mises sur le marché ou en développement et se termineront par un résumé des réactifs de fluoruration ainsi qu'une brève présentation des synthons fluorés commerciaux.

Alain DEMOURGUES
Directeur de Recherches au CNRS
Tel : (33) 05 40 00 26 55
alain.demourgues@icmcb.cnrs.fr

Synthèse inorganique de matériaux fluorés

A partir des caractéristiques de l'élément Fluor et des principaux agents fluorants tels que le fluorure d'hydrogène HF (aqueux ou anhydre) ou le di-fluor F_2 , utilisés en chimie inorganique, trois types de réactions solide-gaz, solide-solide et solide-liquide dans des gammes accessibles de pressions et températures seront abordés durant ce cours. Nous nous concentrerons sur la synthèse des fluorures et oxyfluorures d'éléments de transition (blocs d) et de terres rares (blocs f) à hauts degrés d'oxydation (voie F_2) mais également à des états plus réduits des éléments avec l'utilisation d'HF aqueux ou anhydre. Afin d'avoir une vision globale, nous évoquerons également la chimie associant le fluor avec les éléments des blocs s ou p.

Le plan du cours sera le suivant :

- Les **réactions solides-gaz** mettant en jeu des gaz fluorants très réactifs tels que F_2 , ClF_3 ou NF_3 à des températures inférieures à $600^\circ C$ mais également HF (anhydre), ou CF_4 utilisés à plus haute température. Dans ces conditions, la réactivité du fluor avec de nombreux éléments sera discutée.
- Les **réactions solide-solide** utilisant NH_4HF_2 , KHF_2 ou du PVDF/PTFE réagissant sur des oxydes ou des halogénures pour former des fluorures. La décomposition de fluorures hydratés ou stabilisant des groupements ammonium conduisant à des composés très réactifs sera également présentée.
- Les **réactions solide-liquide** avec les voies sol-gel, hydro- ou solvo-thermale, voie royale pour accéder à des matériaux nanostructurés de grande surface spécifique.

Un bilan des principales réactions mises en jeu sera présenté avec les propriétés et applications de ces fluorures et oxyfluorures.

B. AMEDURI

Directeur de Recherche au CNRS

Tel : 33 (0) 4-67-14-43-68

Défis & Enjeux des Polymères Fluorés

L'objectif de cours consiste à présenter diverses stratégies de synthèse de polymères fluorés, leurs propriétés et leurs applications. Un historique sera donné sur le développement formidable de tels matériaux et leurs utilisations.

Le plan du cours suivant est proposé (illustré de nombreux exemples) :

- **Synthèse de monomères et polymères fluorés** (incluant les techniques modernes de polymérisation radicalaire contrôlée et de cinétique de copolymérisation).

- **Caractérisations de (co)polymères fluorés.** Les principales techniques de caractérisations spectroscopiques et chromatographiques de ces polymères seront également abordées, telles que la détermination de leurs compositions par spectroscopie RMN.

- **Propriétés.** Ces (co)polymères présentent des propriétés intrinsèques exceptionnelles : hydrophobie, indice de réfraction, inertie chimique; calorimétrie (DSC ; détermination des T_g , T_{Curie} et T_m) et thermostabilité (TGA : détermination de leur température de décomposition, T_{dec}).

- **Applications.** Ces (co)polymères trouvent de nombreuses applications dans des domaines très variés tels que les fibres optiques, les peintures et revêtements, les matériaux thermostables, les élastomères de haute performance pour les corps de pompes et navettes spatiales, les tensio-actifs pour mousse extinctrices, les membranes (traitement de l'eau ou piles à combustible et les matériaux pour l' Energie (PEMFC, électrolytes polymères pour batteries aux ions Lithium; « devices » piézo- et ferro-électriques), cables, etc.



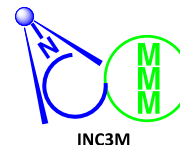
Dr. Martial PIOTTO
Bruker BioSpin France
martial.piotto@bruker.com

Programme du cours « RMN du ^{19}F : Principes et Applications »

Ce cours présentera un panorama des différentes possibilités offertes par la RMN du fluor. Le but du cours est d'analyser les spécificités du fluor en NMR, de détailler l'équipement requis pour mener à bien des études RMN en fluor et de décrire les principales applications.

Le plan du cours est le suivant :

- **Partie Théorique** : Des rappels généraux de RMN seront effectués puis les spécificités de la RMN du fluor seront exposées.
- **Partie Instrumentale** : Le spectromètre RMN ainsi que les différentes sondes de mesure utilisées en RMN du fluor seront présentés. Certains aspects expérimentaux critiques seront détaillés.
- **Applications** : Les expériences classiquement utilisées en RMN du fluor seront analysées. Des exemples d'application de la RMN du fluor à l'élucidation structurale, à l'étude des processus d'interaction dans l'industrie pharmaceutique et aux polymères illustreront l'utilité de ce noyau.



U N I V E R S I T É D E C A E N
N O R M A N D I E
E N S I C A E N
C N R S

Pr Thierry LEQUEUX - Directeur du LCMT-UMR CNRS 6507, FR 3038
ENSICAEN 6 Bd du Maréchal Juin F 14050 Caen cedex
Tel : +33-(0)2 31 45 28 54 Fax : +33 (0)2 31 45 28 65
Email : thierry.lequeux@ensicaen.fr

Fluor en chimie thérapeutique et agrochimie

Ce cours présentera les principaux composés organiques utilisés dans l'industrie pharmaceutique et agrochimique comportant un ou plusieurs atomes de fluor. L'introduction d'atomes de fluor peut modifier les propriétés physico-chimiques des composés organiques, nous l'illustrerons par des exemples bien connus, tel le 5-fluoro-uracile. Comprendre comment agit le fluor est essentiel pour agir sur un processus biologique ou améliorer les propriétés d'une molécule active.

Plan indicatif du cours :

- **Rôle de l'atome de fluor**

Cette partie abordera l'influence de l'atome de fluor sur la réactivité des fonctions voisines ou les propriétés physiques d'une molécule (lipophilie, réactivité accrue). L'implication de l'atome de fluor dans l'inhibition de processus enzymatiques connus viendra illustrer cette spécificité.

- **Les principaux composés fluorés en chimie thérapeutiques et agrochimie**

Les principales classes de composés seront présentées et illustrées par quelques synthèses multi-étapes. La rationalisation de l'apport d'atomes de fluor sera discutée pour mieux comprendre le rôle de l'atome de fluor dans ces divers cas.

Fluor et imagerie Médicale : La tomographie par Émission de Positrons (PET)

Les composés fluorés jouent un rôle important dans la conception de molécules présentant des propriétés biologiques. Grâce à un isotope non-naturel, le Fluor-18, les composés fluorés peuvent également être utilisés en imagerie médicale à des fins diagnostiques mais également dans l'étude des médicaments. A travers ce cours, nous verrons comment accéder à de tels composés marqués au Fluor-18, mais également quels sont leurs intérêts et applications.

Plan du cours :

- Production du Fluor-18
- Synthèse de molécules marquées au Fluor-18
 - Marquage direct
 - Marquage utilisant des groupes prosthétiques
 - Aspects pratiques
- Applications des molécules marquées
 - Utilisation en Imagerie médicale.
 - Utilisation en « Drug design »



ORANO Tricastin
Direction de La Recherche & Développement
Site du TRICASTIN
BP 16
26701 Pierrelatte Cedex

Alex JOURDAN
Senior expert, Superviseur
Tel : 33 (4) 75 50 76 07
alex.jourdan@areva.com

Le Fluor & le Nucléaire

Le but de cette présentation est de faire découvrir l'importance capitale du fluor et de ses composés dans l'amont du cycle nucléaire.

Démarrant par le spathfluor (CaF_2), nous découvrirons les différents procédés utilisés à l'échelle industrielle.

Le plan de la présentation sera comme suit :

- **Fluor et nucléaire** : Découverte de l'élément fluor, du nucléaire, des cycles fluor et nucléaire
- **La conversion** : Cet ensemble de procédés chimiques nous conduira des concentrés miniers à l' UF_6 naturel. Nous nous focaliserons sur les étapes en milieu fluoré qui constitue une chimie exigeante et réactive.
- **L'enrichissement** : Un procédé très particulier nous permettra de transformer l' UF_6 naturel en UF_6 enrichi.
- **La déconversion** : La fin du processus avec le recyclage de l'acide fluorhydrique et le stockage sécurisé de l'uranium.

L'exposé comportera des informations des marchés avec un focus sur les applications. La recherche spécifique à ce domaine d'activités est vaste et très active, elle sera illustrée par des exemples récents.

Dr. IOJOIU Cristina
Directeur de Recherche
Tél : 04 76 82 65 60
cristina.iojoiu@lepmi.grenoble-inp.fr

Programme des cours de matériaux fluorés pour le stockage et la conversion de l'énergie

Le but de ce cours est de présenter l'importance du fluor dans le stockage et la conversion de l'énergie. Nous présenterons le fonctionnement et les principales caractéristiques des systèmes électrochimiques à base d'ions F^- ainsi que d'autres systèmes pour lesquels les performances sont conditionnées par l'utilisation des composants ou composés fluorés.

Le plan du cours sera comme suit :

- **Les accumulateurs à ion fluorure.** Les matériaux utilisés, le fonctionnement des systèmes, les challenges et les verrous technologiques seront présentés.
- **Les accumulateurs lithium-ion.** Ces systèmes, les plus utilisés à l'heure actuelle du fait de leur forte énergie massique, seront discutés à travers deux composantes clés : l'électrode positive et l'électrolyte. Les électrodes positives à base des matériaux actifs fluorés, à forte capacité, comme les carbones fluorés, FeF_3 , etc, seront présentées. Nous discuterons de l'utilisation de ces matériaux, leur fonctionnement, les avantages, les inconvénients et les verrous technologiques. Dans les électrolytes, la conductivité ionique est assurée par un sel qui est soit dissous dans un solvant soit greffé sur un polymère solvatant. Les sels fluorés se sont avérés parmi les plus performants, quelques exemples seront présentés et discutés.
- **Pile à combustible.** Dans la pile à combustible à conduction protonique les ionomères perfluorosulfonés sont les plus performants. Dans ce cours, l'impact de la structure de l'ionomère sur la morphologie de la membrane, de la couche catalytique ainsi que sur les performances du système sera discuté.

Le cours finira sur une réflexion concernant la place du fluor dans l'avenir des énergies renouvelables.

L'analyse de cycle de vie comme un des outils de l'eco-conception de nouveaux composés fluorés.

C. CALAIS - ARKEMA

Cet enseignement portera sur l'emploi de la méthode d'analyse de cycle de vie pour évaluer a priori les critères d'impacts environnementaux de produits en développement.

Dans un 1^{er} temps, la méthodologie sera présentée en détaillant ses principales étapes : l'objectif, l'inventaire des flux, les calculs d'impact et la synthèse et l'interprétation des résultats. Puis quelques exemples d'application permettront d'illustrer le caractère holistique de la méthode et sa performance pour faire des choix à des stades précoces de la R&D. En particulier, ceux-ci porteront sur la comparaison de voies de synthèses de composés fluorés d'ancienne et de nouvelle génération.

L'enseignement permettra d'apporter les éléments pour comprendre la portée de l'ACV dans l'évaluation des produits et procédés et se déroulera de la façon suivante :

- A. Présentation générale de la méthode
 - Inventaire des flux
 - Calculs d'impact
 - Interprétation des résultats
- B. Exemples d'applications

Titres et résumés des posters

Maria F. Cespedes Davila

New insights into enantioselective difluoromethylation by means of sulfoxides as chiral and traceless auxiliaries

Johann Chable

Disordered rock salt oxyfluorides for electrochemical storage: Synthesis and stability

Imen Dhifallah

Surface treatment of polymers by fluorination

Etienne Durand

Inorganic Fluorine Chemistry in Bordeaux

Cyrille Galven

New automated fluorination lines under HF and F₂

Franziska Klein

FeF₃ as cathode material for lithium all-solid-state batteries

Cyril Lebargy

Radical Allylation: E-Selective Radical Conjugate Addition–Elimination Reaction from Morita–Baylis–Hillman Adducts

Kevin Lemoine

Synthesis of mixed-cations oxyfluorides as positive electrode for lithium secondary batteries

Thibault Thierry

Synthesis of spirocyclic fluoro-pyrrolidines by 1,3-dipolar cycloaddition

New insights into enantioselective difluoromethylation by means of sulfoxides as chiral and traceless auxiliaries

Chloé Batisse¹, Maria F. Cespedes Davila^{1,2}, Armen Panossian¹, Bertrand Vivet², Gilbert Marciniak²
Gilles Hanquet¹, Frédéric R. Leroux¹

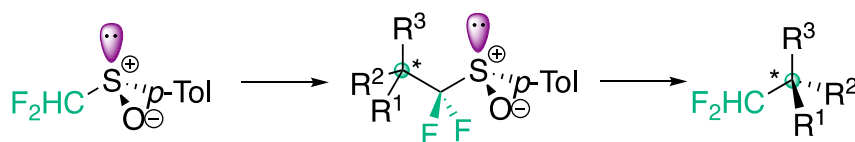
¹Université de Strasbourg, Université de Haute-Alsace, CNRS, LIMA, UMR 7042, 67087 Strasbourg,

²Sanofi Aventis R&D, 16 rue d'Ankara, 67080 Strasbourg

mcespedesdavila@unistra.fr

The introduction of a fluorinated group in a molecule often leads to compounds having many beneficial physico-chemical and biological properties [1]. The emergence of molecules bearing new fluorinated substituents has been noticed during the last decades and an increasing importance has then been given to the synthesis of these molecules, which are important components of agrochemicals and pharmaceuticals [2]. The difluoromethyl group has been described as a bioisostere of hydroxyl, thiol and amine groups [3]. Structural, spectroscopic and computational studies have provided evidence of the high lipophilicity, stability and the hydrogen bond donor character of this functional group [4]. These remarkable properties induced by the -CHF₂ group and the limited number of examples regarding enantioselective difluoromethylation that have been reported [5] led us to develop a new synthetic pathway to access difluoromethylated scaffolds of high added value.

Inspired by Hu's work [6], we developed a straightforward stereoselective introduction of a -CHF₂ group in an array of compounds by means of an enantiopure difluoromethyl sulfoxide used as a chiral and traceless auxiliary. We wish here to present this approach as a new way to access difluoromethylated building blocks with high optical purity.



Strategy to access highly enantioenriched difluoromethylated building blocks

References

- [1] a) *Fluorine in medicinal chemistry and chemical biology*; I. Ojima, Ed.; John Wiley & Sons Ltd., **2009**; b) S. Purser, P.R. Moore, S. Swallow, V. Gouverneur, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 320; c) K.L. Kirk, *J. Fluorine Chem.* **2006**, *127*, 1013.
- [2] J. Wang, M. Sánchez-Roselló, J.L. Aceña, C. Del Pozo, A.E. Sorochinsky, S. Fustero, V.A. Soloshonok, H. Liu *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 2432.
- [3] N.A. Meanwell, *J. Med. Chem.* **2018**, DOI: 10.1021/acs.jmedchem.7b01788.
- [4] C.D. Sessler, M. Rahm, S. Becker, J.M. Goldberg, F. Wang, S.J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 9325.
- [5] a) C. Ni, F. Wang, J. Hu *Beilstein J. Org. Chem.* **2008**, *4*, 1; b) N. Shibata, S. Mizuta, H. Kawai, *Tetrahedron: Asymmetry* **2008**, *19*, 2633.
- [6] L. Zhu, Y. Li, C. Ni, J. Hu, P. Beier, Y. Wang, G.K. Surya Prakash, G.A. Olah, *J. Fluorine Chem.* **2007**, *128*, 1241.

Disordered rock salt oxyfluorides for electrochemical storage

Synthesis and stability

J. Chable¹, C. Baur¹, J. Hyun Chang², J.M. Ateba Mba³, M. Fichtner¹

¹ Helmholtz Institute Ulm for Electrochemical Energy Storage (HIU), Ulm, Germany

² Danmarks Tekniske Universitet, Lyngby, Denmark

³ National Institute of Chemistry, Ljubljana, Slovenia

johann.chable@kit.edu

The most commonly applied cathode materials in lithium ion batteries (LIBs) are Li-transition metal (TM) layered oxides (LiTMO₂), amongst them LiCoO₂, the first commercialized Li-intercalation material [1]. These cathode materials have a well-defined layered crystal structure, which enables facile lithium (de)intercalation in between the alternating layers of Li and TM. Intermixing of the cations is regarded as ageing process, which lowers the battery performance. Therefore, materials with Li and TM sharing the same sub-lattice have been rather out of scope of the battery community, until the various recent works on Li-rich disordered rock salt structures (DRS) [2,3].

One of the first representatives of these new compounds has been the oxyfluoride Li₂VO₂F [3]. The original synthesis is based on high-energy ball-milling and was already improved in the course of our project, leading to the reduction of impurities content. Several coprecipitation, sol-gels and solvothermal trials to reproduce this synthesis in environmental-friendly/scalable conditions followed. These first experiments led to better understanding of the metastability of the desired cathode material phase, by the help of Powder X-Ray Diffraction (PXRD), Density Functional Theory-based (DFT) calculations and Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES). Nevertheless, many roadblocks remain in the path of the development of new stable DRS oxyfluorides and will be the main discussion topic. The different fluorination possibilities, as well as the role and properties of LiF, will be of particular interest.

Références

-
- [1] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.*, **1980**, *15*, 783–789.
[2] J. Lee, A. Urban, X. Li, D. Su, G. Hautier, G. Ceder, *Science*, **2014**, *343*, 519–522.
[3] R. Chen, S. Ren, M. Knapp, D. Wang, R. Witter, M. Fichtner, H. Hahn, *Adv. Energy Mater.*, **2015**, *5*, 1401814.

Inorganic Fluorine Chemistry in Bordeaux

Alain Demourgues, Alain Tressaud, Antony Chiron, Etienne Durand
CNRS, Université de Bordeaux, ICMCB, 87 Av du Dr A. Schweitzer. 33608 Pessac Cedex. France
email de l'auteur qui présente la communication (Calibri taille 11 Italique centré)
etienne.durand@icmcb.cnrs.fr

Inorganic synthesis [1], structural characterizations [2] of metal fluorides gave rise to numerous works and results. Prof Neil Bartlett, besides his outstanding achievements on noble gas chemistry has been a pioneer in these fields since his very first work on the structure and magnetic properties of rutile PdF_2 [3]. The Bordeaux Fluorine group was deeply involved since the sixties to the synthesis using elemental fluorine and anhydrous HF To-day, from microstructure to nanostructure with the stabilization of new oxyfluorides [4,5], Bronzes and high oxidation metal fluorides can be prepared by means of new hydrothermal synthesis route using microwave oven and re-investigated. For various applications related to reactivity (heterogeneous catalysis, environment and sustainable development) special attention has been drawn on the thermal stability of such compounds using TGA measurements coupled simultaneously with Mass Spectrometer (MS) and FTIR analysis [6]. An original experimental set-up has been designed in order to characterize the nature of species which appear during the degradation of fluorides and oxyfluorides (elemental fluorine, HF, CF_x ...evolution).

Also, since 2015, a technological platform Fluom@t has been created to provide semi quantitative amount of pure fluorinated materials.

Références

- [1] J. Grannec and L. Lozano, " *Inorganic Solid Fluorides* ", Preparative methods, Chap. 2, P. Hagenmuller Ed, Academic Press (1985).
- [2] D. Babel, A. Tressaud, " *Inorganic Solid Fluorides* ", Crystal Chemistry of Fluorides, Chap. 3, P. Hagenmuller Ed, Academic Press (1985)
- [3] N. Bartlett, M.A. Hepworth, Pure palladium difluoride. *Chemistry and Industry* **1956**, 1425.
- [4] G. Ferey, J. Pannetier, *Eur. J. Solid State ; Inorg. Chem.*, **1994**, *31*, 697
- [5] D. Dambournet, A. Demourgues, C. Martineau, E. Durand, J. Majimel, A. Vimont, H. Leclerc, J.C. Lavalley, M. Daturi, C. Legein, J.Y. Buzaré, F. Fayon, A. Tressaud. *J. Mater. Chem.*, **2008**, *18*, 21 (2008), 2483-2492.
- [6] A. Demourgues, N. Penin, F. Weill, D. Dambournet, N. Viadere, A. Tressaud, *Chem. Mater.*, **2009**, *21*, 1275-1283.

FeF₃ as cathode material for lithium all-solid-state batteries

Franziska Klein¹, Maximilian Fichtner^{1,2}

¹ Helmholtz Institute Ulm for Electrochemical Energy Storage (HIU), Ulm, Germany

² Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Institute of Nanotechnology, Energy Storage Group, Karlsruhe, Germany

franziska.klein@kit.edu

After the product recall of the Galaxy Note from Samsung in 2017 safety issues due to a highly flammable liquid electrolyte in market-leaders Lithium-ion batteries (LIBs) were widely discussed. Replacing the liquid electrolyte of a LIB by a solid Li-conductor could improve both, the safety and the energy density ($w_{\text{grav.}} = + 40\%$, $w_{\text{vol.}} = + 70\%$) [1]. Higher energy densities can only be achieved by electrode reactions involving multielectron transfers such as in Li/S and Li/O₂ systems, alloying processes and conversion reaction. Note: in a LIB a maximum of one electron is transferred. These systems are known as ‘next-generation’ battery systems. FeF₃, for example, is a promising conversion cathode material that could theoretically achieve 12 times higher energy densities than classical LIBs [2]. However, cell chemistries of such systems are much more complex involving formation and decomposition of several phases. During discharge of FeF₃, less than one Li⁺ can be inserted to Li_xFeF₃ then a conversion process takes place forming nanostructured metallic Fe embedded in a LiF matrix. During charge, FeF₃ is ideally reformed [3]. Volume changes of around 26% and low electronic conductivity of FeF₃ demanding for smaller particles sizes, (carbon) composites, and/or coatings. In this manner HTB-FeF₃/rGO could achieve a promising performance using a liquid electrolyte [4].

Object of this work is the implementation of FeF₃ conversion cathode material in an all-solid-state lithium battery to increase safety and energy density, respectively. Challenges of the FeF₃ system like low mobility of Li⁺ and electrons, large polarization due to strong Fe-F bonds, volume changes, increasing interface resistance, poor performance with low efficiency and capacity fading, and sluggish kinetics are demonstrated. Approaches to improve the performance and to overcome these hurdles should be discussed here.

Références

- [1] W.G. Zeier et al., *Nat. Energy* **2016**, 9, 16141.
- [2] F. Klein et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 15876.
- [3] F. Badway et al., *J. Electrochem. Soc.* **2003**, 150, A1209.
- [4] A. Pohl et al. *J. Power Sources* **2016**, 313, 213.

FeF₃ as cathode material for lithium all-solid-state batteries

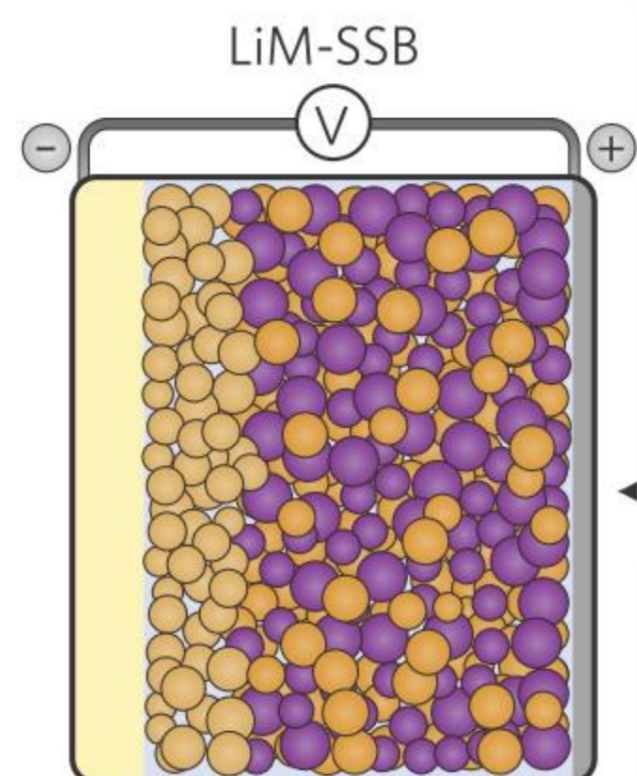
Franziska Klein¹, Maximilian Fichtner^{1,2}

¹ Helmholtz Institute Ulm for Electrochemical Energy Storage (HIU), Ulm, Germany, ² Karlsruhe Institute of Technology, Institute of Nanotechnology, Energy Storage Group, Karlsruhe, Germany

Motivation

All-solid-state batteries (ASSB)

- (+) NCM, NCA (blends)
- (-) Li-metal
- electrolyte:** solid Li-conductor
- cell voltage:** 3.8 V
- energy density:**
 - $w_{grav.} = 360 \text{ Wh kg}^{-1}$
 - $w_{vol.} = 1300 \text{ Wh L}^{-1}$



Goal:

- Increase the safety and the energy density of lithium-ion batteries (LIBs) ($w_{grav.} = +40\%$, $w_{vol.} = +70\%$).^[1]

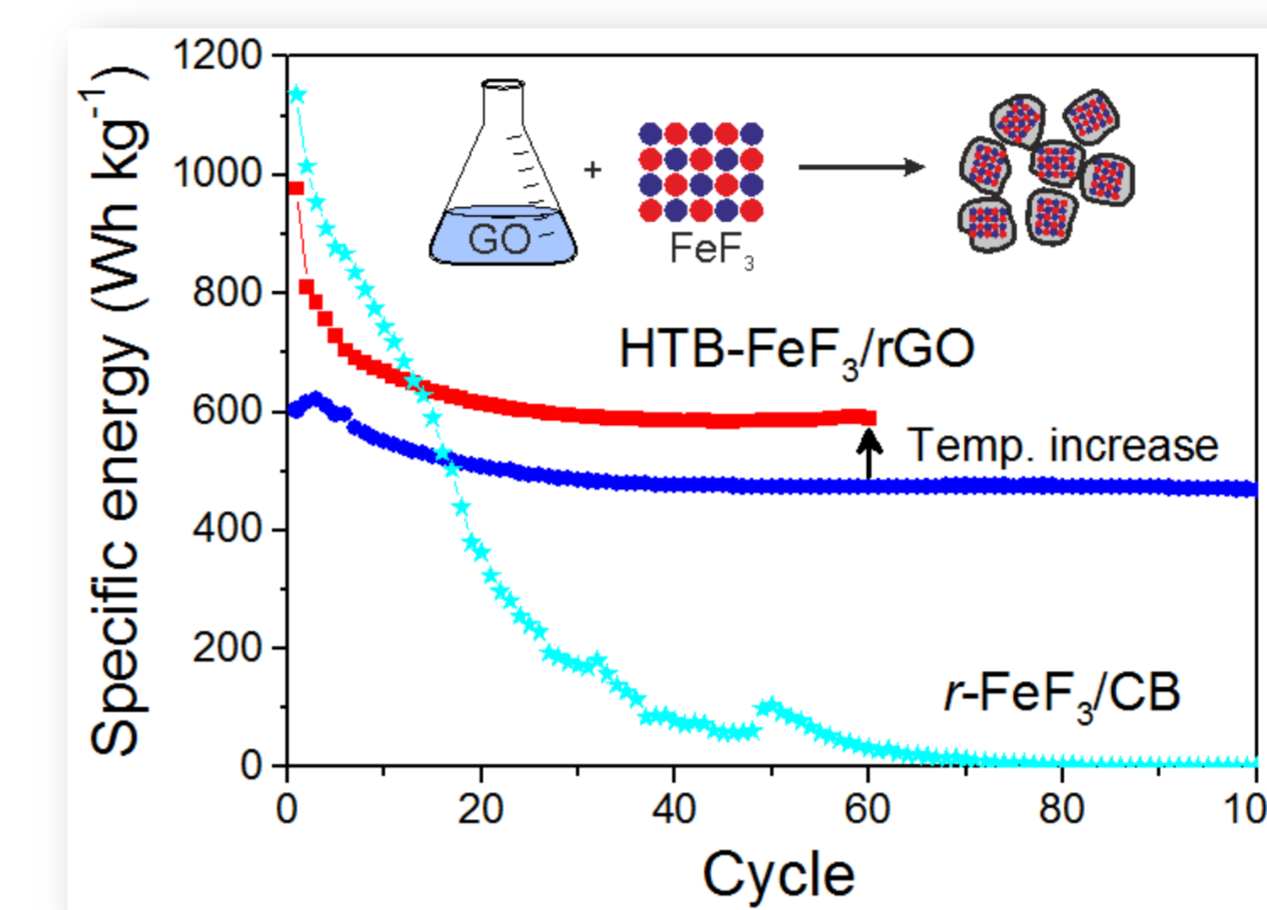
NCM: $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$)

NCA: $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$)

Why FeF₃

The capacity in classical intercalation cathode materials for LIBs is limited by an one e^- transfer so that the physico-chemical limit of the energy density will be reached soon. Searching for alternatives is necessary.^[2]

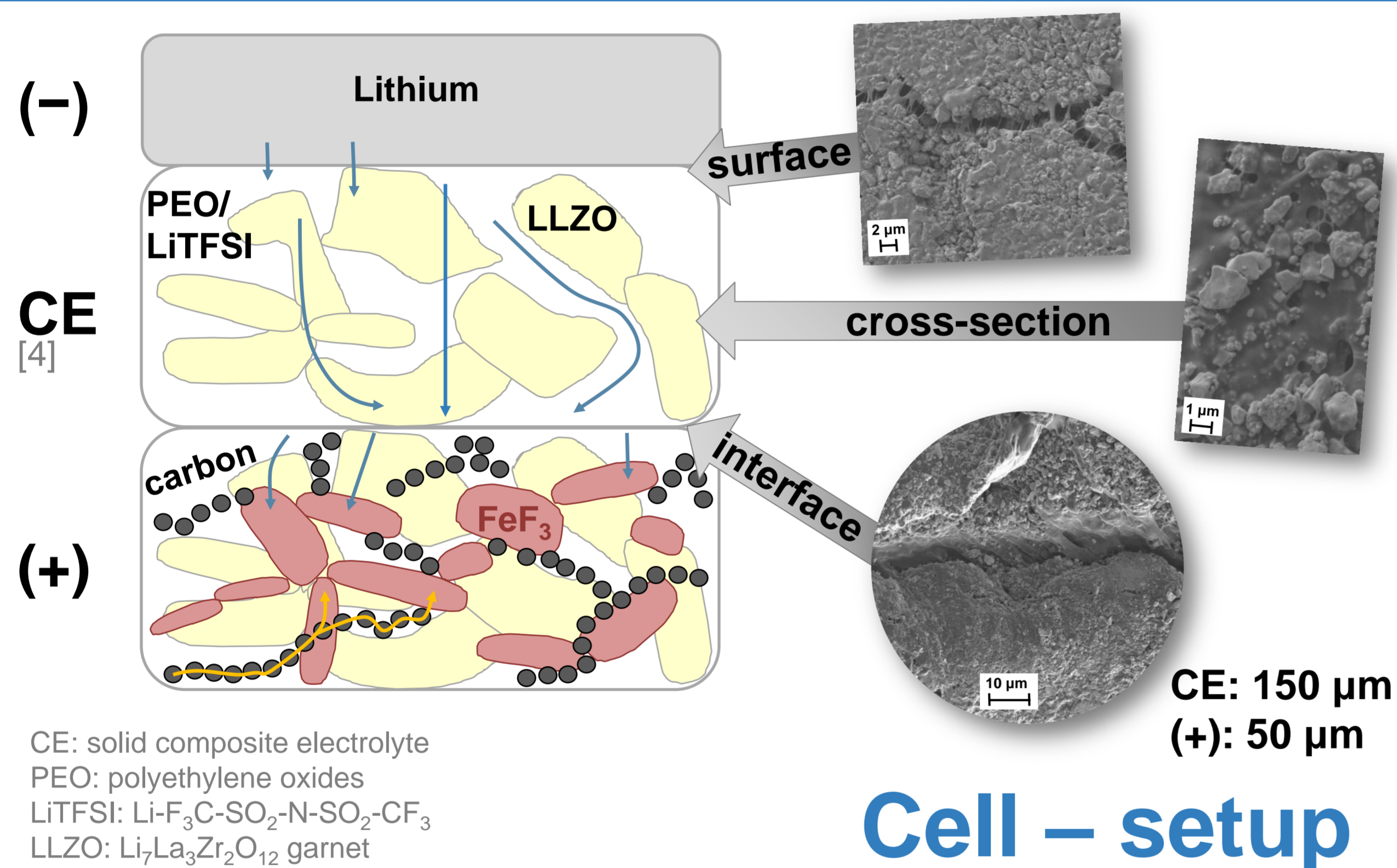
- promising performance in LIBs using liquid electrolytes^[3]



- EMF:** 2.74 V vs. Li/Li⁺
- q_{th}:** 712 Ah kg⁻¹ (i.e. 3 e⁻)
- w_{th}:** 1750 Wh kg⁻¹
7800 Wh L⁻¹
- w_{prac.}:** 1400 Wh kg⁻¹
5500 Wh L⁻¹
- volume expansion:** 25.7%

- non-toxic, environmentally friendly, cheap, abundant

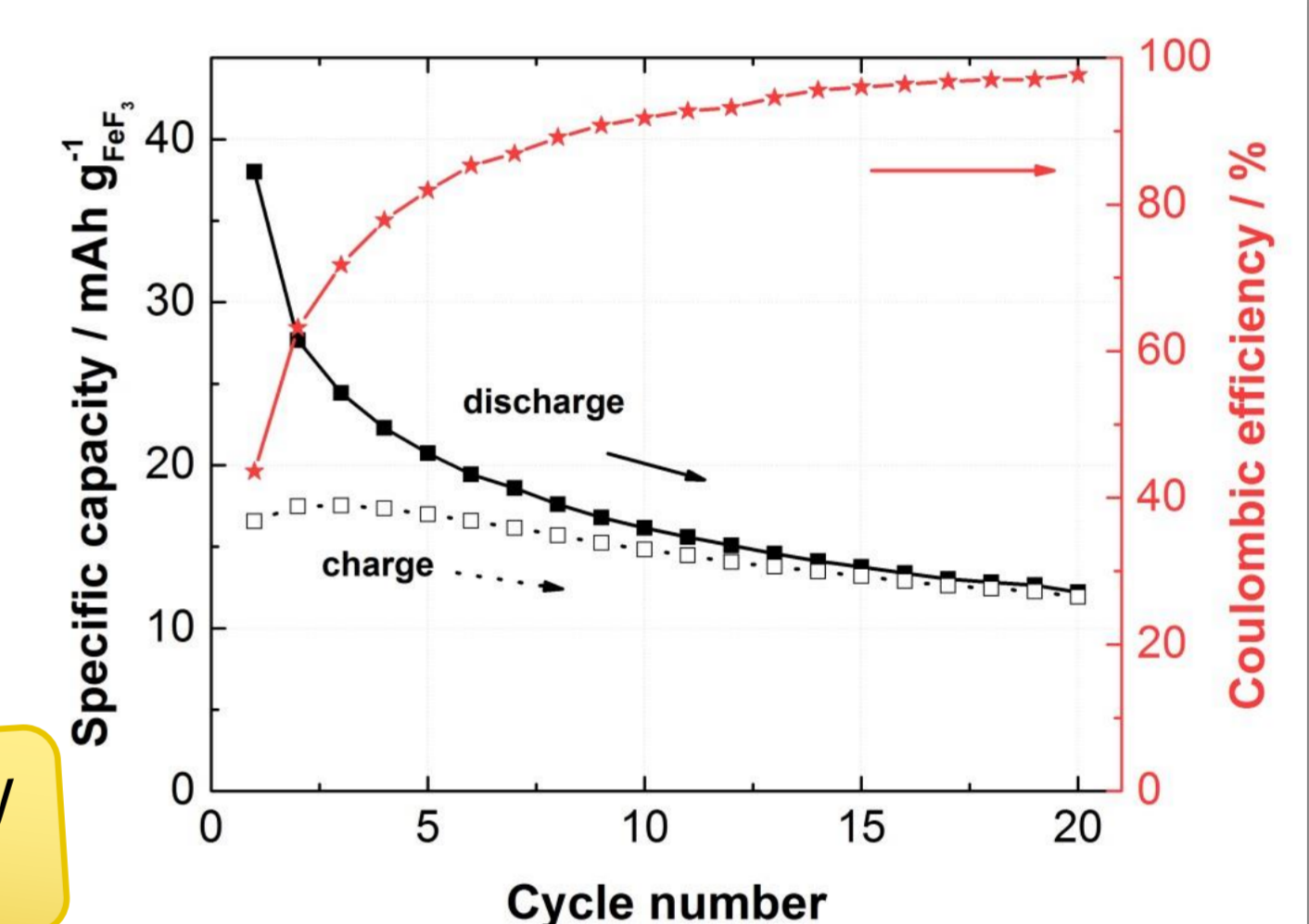
The all-solid-state FeF₃/Li battery



Performance

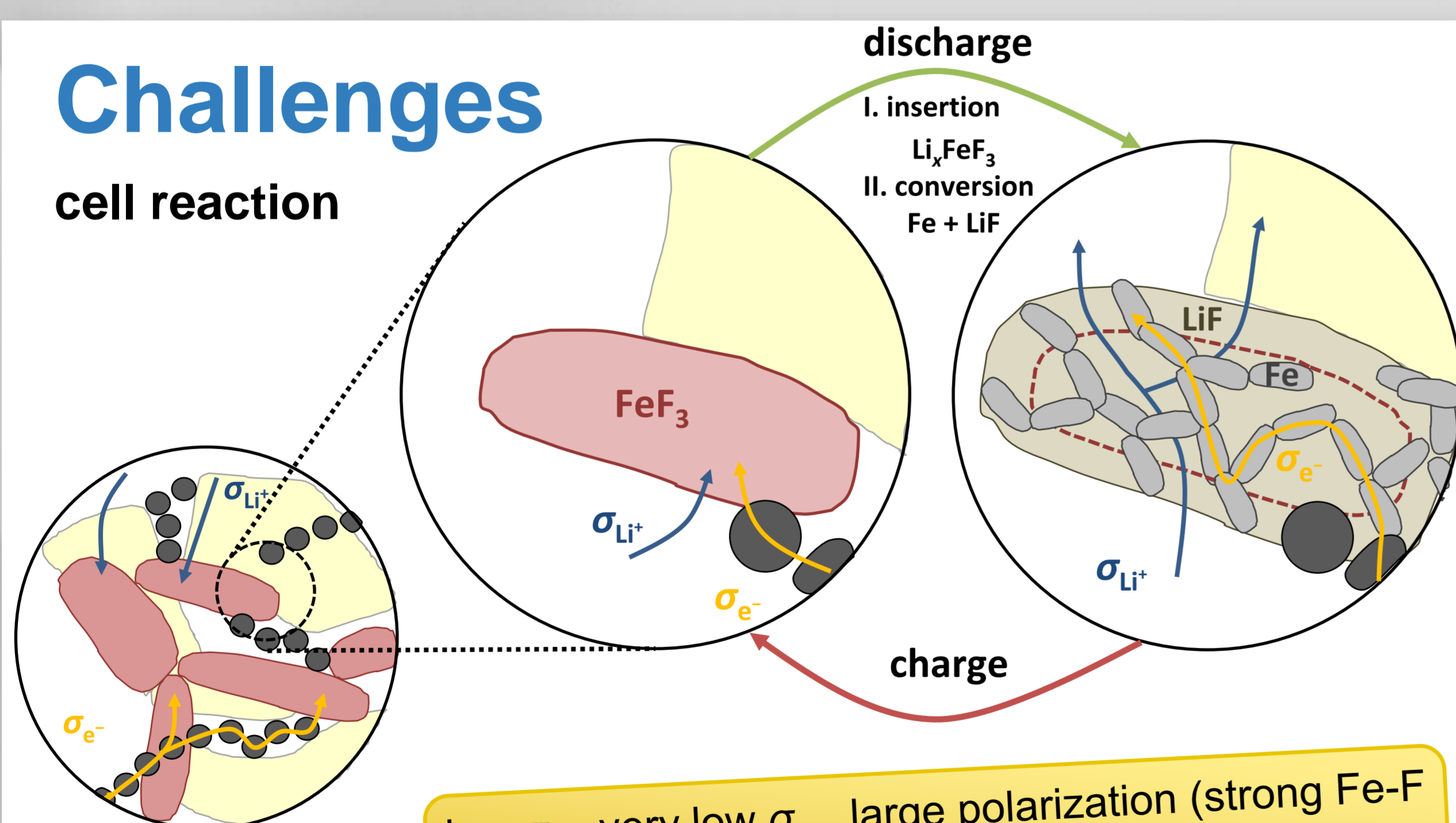
- hot-pressed cell
- $I = 50 \mu\text{A}$
- $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$
- 1.3 V – 4.3 V
- loading: 8 mg cm⁻²

low q_{FeF_3} , low efficiency, capacity fading, poor kinetics...



Challenges

cell reaction

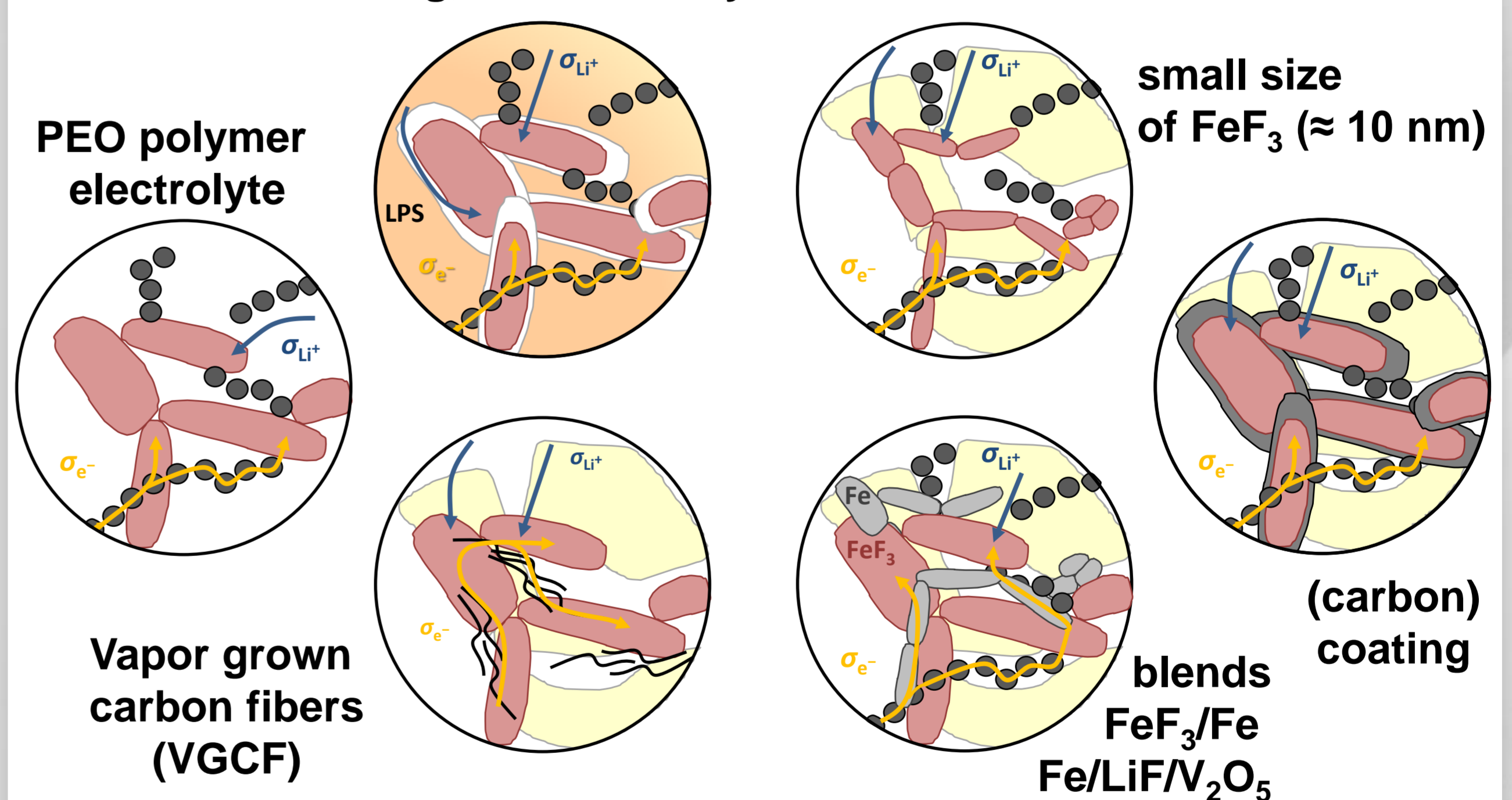


low σ_{Li^+} , very low σ_{e^-} , large polarization (strong Fe-F bond)^[5], volume expansion, poor kinetics...

Literatur

- [1] W. G. Zeier et al., *Nat. Energy* **2016**, 9, 16141.
- [2] F. Klein et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 15876.
- [3] A. Pohl et al., *J. Power Sources* **2016**, 313, 213.
- [4] M. Keller et al., *J. Power Sources* **2017**, 353, 287.
- [5] P. G. Bruce et al., *Angew. Chem.-Int. Ed.* **2008**, 47, 2930.

PEO coating, LPS electrolyte



Outlook

Summary

- FeF₃ is a promising Co-free cathode material in liquid LIB systems which could achieve 7 times higher energy densities than classical LIBs.
- In a solid system the performance of FeF₃ is poor and low Li⁺ and e⁻ mobility, large polarization, poor kinetics and volume changes have to be overcome. Coatings, particle size reduction and additional carbons and/or blends could address these challenges.

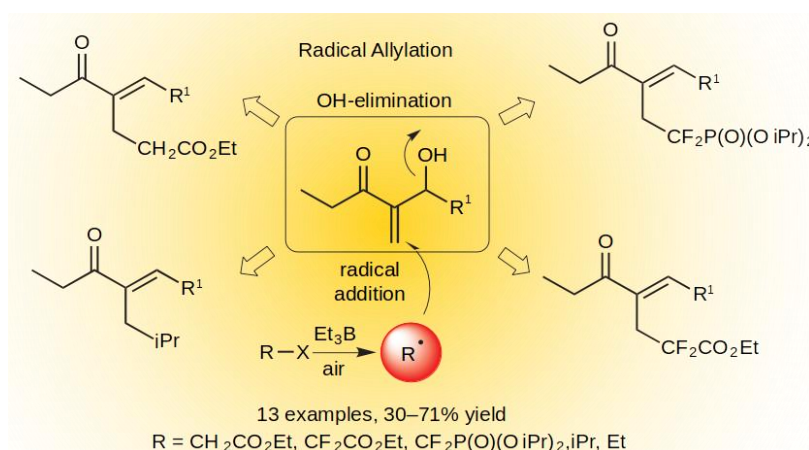
Radical Allylation: *E*-Selective Radical Conjugate Addition–Elimination Reaction from Morita–Baylis–Hillman Adducts

Cyril Leбарgy, Coralie De Schutter, Remi Legay, Emmanuel Pfund, Thierry Lequeux
 Normandie Université, Laboratoire de Chimie Moléculaire et Thioorganique UMR 6507, ENSICAEN
 UNICAEN, CNRS, 6 Bd. du Maréchal Juin, 14050 Caen, France
cyril.leбарgy@ensicaen.fr

Triethylborane-mediated radical allylation was performed from Morita–Baylis–Hillman alcohols with no need of protecting group.

The radical conjugated addition–elimination reaction is highly selective, and trisubstituted *E*-alkenes were obtained. This reaction opened a new route for the preparation of functionalized α,β -unsaturated ketones [1] (Figure).

After the presentation of our previous work [2], we present our result about this reaction. Mechanism were speculated and studied.



Références

- [1] C Leбарgy, C De Schutter, R Legay, E Pfund, T Lequeux, *Synlett.*, **2018**, *1*, 46-50.
 [2] A. Sène, S. Diab, A. Hienzsch, D. Cahard, T. Lequeux, *Synlett.*, **2009**, 981e985.
 [3] C. De Schutter, E. Pfund, T. Lequeux, *Tetrahedron* **2013**, 69,5920.

Synthesis of mixed-cations oxyfluorides as positive electrode for lithium secondary batteries

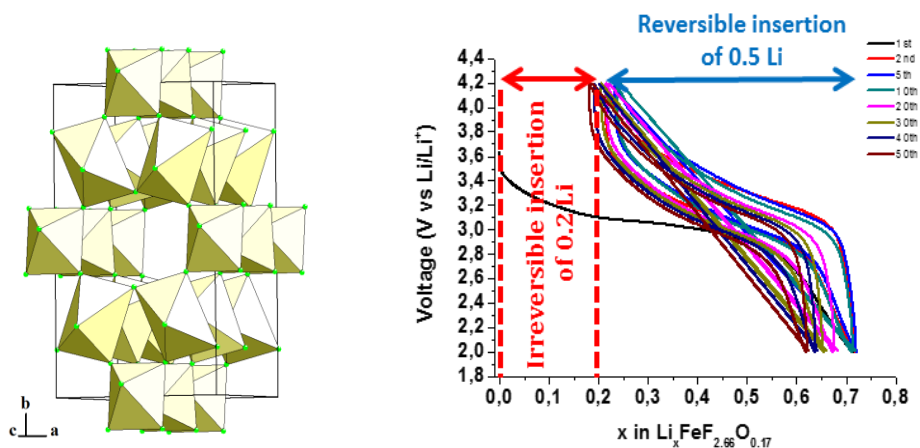
Kevin Lemoine¹, Jérôme Lhoste¹, Annie Hémon-Ribaud¹, Marc Leblanc¹, Jean-Marc Grenèche¹, Jean-Marie Tarascon², Vincent Maisonneuve²

¹ Institut des Molécules et Matériaux du Mans (UMR 6283 CNRS), Le Mans Université, avenue Olivier Messiaen, Le Mans

² Chimie du Solide-Energie, UMR 8260, Collège de France, 11 Place Berthelot, 75231 Paris Cedex 05
kevin.lemoine@univ-lemans.fr

In the last decades, fluoride materials have attracted attention as cathode materials for secondary batteries; the high electronegativity of fluoride affords higher potentials in comparison with oxides [1]. The applicability of fluorides as cathode materials was demonstrated with carbon fluorides CF_x for Li-Ion primary Batteries (LIB) in the 80's and the study of metal fluorides started around 2005. Two allotropic varieties of iron fluorides adopt open-framework structures which are favourable for alkaline ion insertion: Hexagonal Tungsten Bronze (HTB) with 1D tunnels and pyrochlore with 3D interconnected tunnels.

The aim of my work is to identify new positive electrode fluoride materials for LIB. The study relates to previously known fluorides that were not tested in electrochemistry such as the series of inorganic transition metal fluorides $MM'_2F_8(H_2O)_2$ and their derivatives obtained by dehydration [2]. Several compounds combining various M+II/M+III couples were synthesized by a solvothermal route assisted by microwave heating. The oxyfluoride $FeF_{2.66}O_{1/6}$ with the HTB structural type, obtained by dehydration of $Fe_3F_8(H_2O)_2$, exhibits a significant electrochemical activity with a reversible capacity of 120 mAh.g^{-1} .



Representation of the HTB structure (left); Cyclic voltammetry curves at 20 mA.g^{-1} for $FeF_{2.66}O_{1/6}$ obtained by dehydration of $Fe_3F_8(H_2O)_2$ (right).

References

- [1] F. Badway, N. Pereira, F. Cosandey, G. G. Amatucci. "Carbon-Metal Fluoride Nanocomposites Structure and Electrochemistry of $FeF_3 : C$ ". *J. Electrochem. Soc.*, **2003**, *150*, A1209.
- [2] M. Leblanc, G. Férey, Y. Calage, R. De Pape. "Idle Spin Behavior of the Shifted Hexagonal Tungsten Bronze Type Compounds $Fe^{II}Fe^{III}F_8(H_2O)_2$ and $MnFe_2F_8(H_2O)_2$ ". *J. Solid State Chem.*, **1984**, *53*, 360.

Synthesis of spirocyclic fluoro-pyrrolidines by 1,3-dipolar cycloaddition

Thibault Thierry, Cyril Lebargy, Emmanuel Pfund, Thierry Lequeux

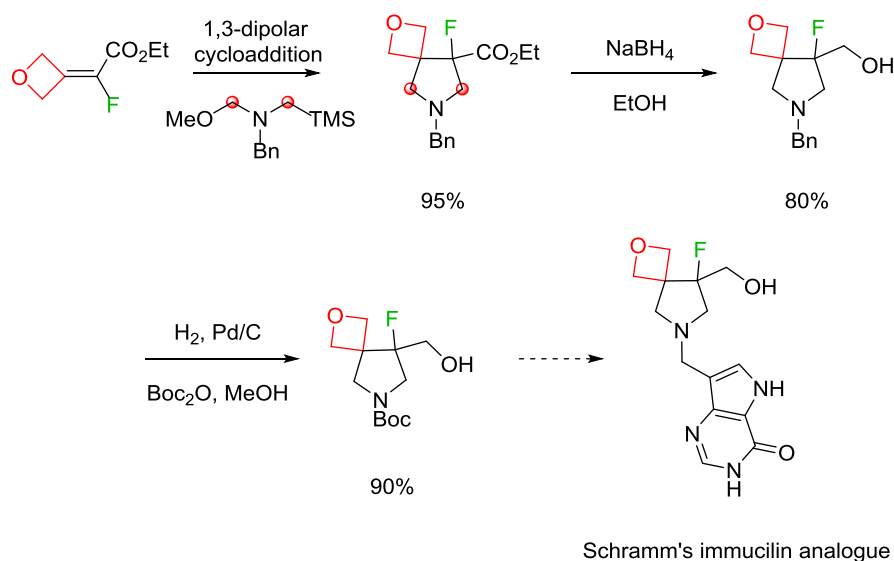
Laboratoire de Chimie Moléculaire et Thio-Organique (LCMT)

UMR 6507, ENSICAEN UNICAEN, CNRS, 6 Bd. du Maréchal Juin, 14050 Caen, France

thibault.thierry@ensicaen.fr

Pyrrolidines can be found in many drugs like anticancer and antibacterial probes [1]. Recently, fluorine-containing aza-nucleoside has been used by Schramm as potent enzyme inhibitor like Immucillin PNP inhibitor [2]. Fluorine atoms are well known to increase the metabolic stability of drugs and modulate the amine basicity [3]. On the other hand, oxetane has proven an interesting moiety due to its favorable impact on the modulation of parameters like water solubility [4]. Considering this, we wish to synthesize a spirocyclic oxetane-pyrrolidine as analogue of Schramm's immucilins.

The synthesis of fluoro-pyrrolidine was explored *via* a 1,3-dipolar cycloaddition using an azomethine ylide and a fluoro-alkene.⁵ With this methodology, different kinds of fluoro-pyrrolidines were synthesized, particularly the spirocyclic oxetane-pyrrolidine to reach Schramm's immucillin analogue (Figure).



Synthetic pathway to modified aza-nucleoside.

Références

- [1] E. Pfund, T. Lequeux, *Synth.*, **2017**, *49*, 3848–3862 (2017).
- [2] J.M. Mason *et al*, *J. Med. Chem.*, **2008**, *51*, 5880–5884 (2008).
- [3] M. Morgenthaler *et a.*, *ChemMedChem*, **2007**, *2*, 1100–1115 (2007).
- [4] J.A. Burkhard, G. Wuitschik, M. Rogers-Evans, K. Müller, E.M. Carreira, *Angew. Chemie Int. Ed.*, **2010**, *49*, 9052–9067.
- [5] I. McAlpine *et al*, *J. Org. Chem.*, 2015, *80*, 7266–7274.