

# FREDERIC SWARTS (1866-1940) EN DE SWARTSREACTIE

In de meest beperkte zin is de Swartsreactie de substitutie van chlooratomen (broomatomen) van polyhalogeenkoolwaterstoffen door fluoratomen onder invloed van antimoontrifluoride.

## Voorbeelden:

1.  $\text{CCl}_4 + \text{SbF}_3 \rightarrow \text{CCl}_3\text{F} + \text{SbCl}_2\text{F}$
2.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3 + \text{SbF}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$
3.  $\text{Me-CCl}_2\text{-Me} + \text{SbF}_3 \rightarrow \text{Me-CClF-Me} + \text{Me-CF}_2\text{-Me}$
4.  $\text{Cl}_2\text{C=CCl-CCl}_3 + \text{SbF}_3 \rightarrow \text{Cl}_2\text{C=CCl-CCl}_2\text{F} + \text{Cl}_2\text{C=CCl-CClF}_2 + \text{Cl}_2\text{C=CCl-CF}_3$
5.  $\text{Cl}_3\text{C-CCl}_3 + \text{SbF}_3 \rightarrow \text{ClCF}_2\text{-F}_2\text{CCl}$

De voorbeelden tonen dat hier polyhalogeenkoolwaterstoffen bedoeld worden met twee of meer halogeenaatomen op een tetraëdrisch koolstofatoom. Voorbeeld 1 is de eerste door Swarts beschreven fluoreringsreactie (1892). In trichloortolueen (vb.2) worden alle chlooratomen snel vervangen door fluoratomen, maar in vb. 3 en 4 wordt het tweede (derde) fluoratoom trager ingevoerd dan het eerste (tweede). Bij vb 4 kan door geschikt afdestilleren ofwel het mono-, ofwel het di-, ofwel het trifluoriderivaat verkrijgen worden. Allylische chlooratomen (vb. 4) en benzyllische chlooratomen (vb. 2) worden snel vervangen door fluor, maar vinyllische helemaal niet (vb 4). Tenslotte toont vb. 5

dat in verzadigde alifatische verbindingen een trifluormethylgroep niet gevormd wordt.

Reeds in 1892 heeft Swarts vastgesteld dat het toevoegen van 2 tot 10 % vijfwaardig antimoonhalogenide, bv. antimoonpentafluoride of antimoonpenta-chloride, aan het antimoontrifluoride de fluoreringsreactie katalyseert. In praktijk voegde Swarts dikwijls wat dibroom of dichloor toe aan het antimoontrifluoride. Antimoonpenta-chloride en antimoonpentafluoride zijn sterke Lewis zuren, en waarschijnlijk verlenen de vijfwaardige antimoonhalogeniden elektrofile assistentie tijdens de nucleofiele substitutie van chloor (broom) door fluor.

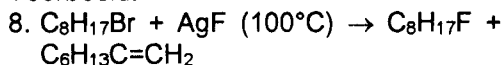
## Voorbeelden:

6.  $\text{H}_2\text{C=CH-CCl}_3 + \text{SbF}_3 \rightarrow \text{geen reactie}$
7.  $\text{H}_2\text{C=CH-CCl}_3 + \text{SbF}_3 / \text{SbF}_3\text{Cl}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{C=CH-CF}_3$

Bij uitbreiding wordt onder Swartsreactie verstaan de substitutie in halogeenkoolwaterstoffen van chloor (of broom) door reactie met eender welk metaalfuoride. Het metaal kan een transitietmetaalfuoride zijn (antimoontrifluoride, zinkdifluoride, tintetrafluoride, kwik(I)fluoride), maar ook een alkalimetaalfuoride als kaliumfluoride. Kwik(I)fluoride en zilver(I)fluoride laat toe monochloor(monobroom)-

alkanen om te zetten in monofluoralkanen.

Voorbeeld:

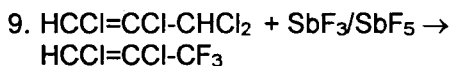


Thans is het gekend dat behandelen van polyhalogeenkoolwaterstoffen met droog waterstof-fluoride chloor- en broomatoemen vervangen worden door fluoratoemen. De nadruk ligt op droog. Kleine hoeveelheden water kunnen de substitutiereactie doen fout lopen. HF is geen zeer sterk fluorierend middel. Fluoreringen met HF worden gewoonlijk niet als Swartsreacties beschouwd, fluoreringen met mengsels van HF/SbF<sub>3</sub> waarschijnlijk wel. Droog waterstoffluoride is niet makkelijk om mee te werken, het is in het laboratorium niet makkelijk te maken, en het was in Swarts' tijd niet commercieel verkrijgbaar. Vandaar het grote belang van de makkelijker hanteerbare metaalfluoriden.

De Swartsreactie wordt industrieel toegepast. Organische fluorverbindingen hebben een waaier van toepassingen. Neem de freonen, een klasse acyclische verbindingen die alleen koolstof, chloor en fluor bevatten, als bv CCl<sub>3</sub>F en CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>. Zij zijn thermisch en chemisch stabiel, onbrandbaar en niet-giftig. Freonen worden gebruikt als koelvloeistof (ijskasten), als drijfgas (spuitbussen), als vlekkenverwijderend middel (chemische reiniging, 'droogkuis'). Hun industriële productie werd in de dertiger jaren op punt gesteld, waarbij onder meer het Amerikaanse chemiebedrijf Dupont de Nemours een rol gespeeld heeft. De freonen CCl<sub>3</sub>F en CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub> worden gemaakt uit CCl<sub>4</sub>, ofwel in de vloeibare fase door reactie met HF/SbF<sub>3</sub>, ofwel in de gasfase door reactie met HF over vastebedkatalysatoren die aluminiumfluoriden, chroomfluoriden of chroomoxyfluoriden bevatten. De glorie tijd van de freonen is nu voorbij. Zij zijn namelijk verantwoor-

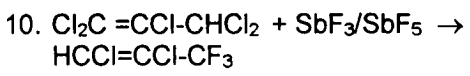
delijk voor het ozongat, of de ozongaten, dit is een verminderde concentratie van ozon in de bepaalde zones van de stratosfeer. Freonen die in de atmosfeer vrijkomen (verbruikte drijfgassen, lekken in koelsystemen) kunnen door hun stabiliteit onveranderd stijgen tot in de stratosfeer en daar door UV-zonnelicht ontbonden worden met vorming van vrij atomair chloor. Dit chloor katalyseert de omzetting van ozon naar gewone di-zuurstof: 2O<sub>3</sub> → 3O<sub>2</sub>. Vandaar het ozongat, en vandaar de terugdringing van het verbruik van de freonen. Een ander veel toegepaste fluorhoudende verbinding is het betrekkelijk dure polymeer - (CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, gewoonlijk teflon genoemd. Het monomeer van teflon is F<sub>2</sub>C=CF<sub>2</sub>, dat gemaakt wordt door pyrolyse van HCClF<sub>2</sub>, dat zelf door Swartsreactie op chloroform (HCCl<sub>3</sub>) verkregen wordt. De wereldproductiecapaciteit van teflon is ongeveer 50 000 ton per jaar.

Enige woorden nu over de Belgische scheikundige Frédéric Swarts (1866-1940). De ontwikkeling van de chemie van de organische fluorverbindingen is zijn levenswerk. Voor hem bestond het onderwerp omzeggens niet, na hem was er een boek over te schrijven. De *Merck Index* (12de uitgave) heeft een 102 bladzijdenlange rubriek *Named Organic Reactions* (Claisencondensatie, Williamsonethersynthese, enz.). De *Merck Index* vereert slechts één Belgisch chemicus met een naamreactie: Frédéric Swarts. De *Merck Index* definieert de Swartsreactie, en geeft ook een voorbeeld, dat helaas ongelukkig gekozen is. Om niet te zeggen fout. Er staat in de *Merck Index* :

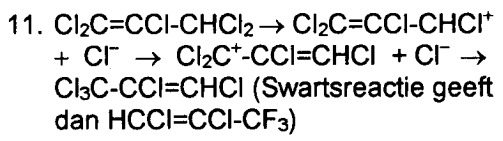


De twee allylische chlooratomen van het uitgangproduct worden vervangen door fluoratomen (een Swartsreactie), maar bovendien gebeurt een oxidatie: -CHF<sub>2</sub>

→  $-CF_3$  (geen Swartsreactie). Ik weet niet waar de *Merck Index* dit voorbeeld uitgehaald heeft. Mogelijkerwijs is er een vergissing gebeurd met de volgende gekende reactie



die door een allylische isomerisatie gevolgd door fluorering, verklaarbaar is (zie vb. 11).



Een schets nu van de levensloop en het levenswerk van Swarts. Frédéric Swarts heeft zijn gehele opleiding en wetenschappelijke loopbaan doorgemaakt aan de toen franstalige universiteit Gent. Hij werd 'docteur en chimie' in 1889 ('doctor' was toen anders gedefinieerd dan nu) en 'docteur en médecine' in 1891. In datzelfde jaar werd hij aangesteld als "*Répétiteur de chimie générale a l'université de Gand*", en in 1901 '*Professeur a l'école du génie civil et des arts et manufactures annexée a l'université de Gand*'. In 1903 werd hij belast met de cursus '*chimie générale*' in wat we nu de kandidaturen zouden noemen, in 1910 volgde de benoeming tot gewoon hoogleraar en de belasting met de cursus '*chimie générale*' in wat we nu de licentie noemen.

Swarts heeft zijn onderwijsopdrachten ernstig genomen. Hij publiceerde in 1898 een '*Traité élémentaire d'exercices pratiques de chimie*' (240 blz), waarvan in 1905 een vermeerderde en verbeterde druk verscheen. Een merkwaardig citaat uit de inleiding van deze tweede druk: "Les appareils de chauffage à gaz sont aujourd'hui d'un usage universel dans les laboratoires. (...). *Le chauffage électrique n'est pas encore de pratique courante, tout au moins dans les laboratoi-*

*res d'instruction*" (mijn cursivering). Zelfs nu, bijna een eeuw later, zijn er practica waar elektrische verwarming niet algemeen is. Nadien heeft Swarts dikke turven van leerboeken geschreven: een '*Cours de chimie organique*' (1906, 660 blz.), en ook een '*Cours de chimie inorganique*' (1908, 700 blz.), waarvan in 1911 een Duitse vertaling is verschenen. Van beide leerboeken zijn latere drukken verschenen. Niet alleen de '*cours de chimie inorganique*', maar ook de '*cours de chimie organique*' besteden veel aandacht aan de fysische aspecten van de scheikunde als thermodynamica, elektrochemie, reactiekinetiek, fysische organische chemie (bv. veresteringsnelheid in functie van de constitutie van carbonzuur en alcohol), stereochemie. De uitgave van het organische leerboek uit 1906 beschrijft zelfs de configuratiebepaling van glucose door Fischer. Even iets merkwaardigs citeren uit de '*Cours de chimie inorganique*', tweede uitgave (1913, blz. 618). Het betreft de radioactieve elementen. 'Il peut être considéré comme démontré que (...) certains atomes (...) constituent des systèmes très complexes (...). Ils sont en général d'une stabilité telle que les agents chimiques ou physiques dont nous disposons sont incapables de déterminer leur simplification, mais quelques uns, les plus volumineux, comme l'atome d'urane, de thorium, de radium peuvent subir une fragmentation (...). Cette dislocation des atomes est accompagnée de dégagements d'énergie formidables, auprès desquels les effets de nos explosifs les plus puissants deviennent insignifiants' (mijn cursivering). Nog een opvallende zaak. Swarts schijnt weinig bekommerd geweest te zijn over technische toepassingen van onderzoek, zelfs niet over technische toepassingen van zijn eigen onderzoek. Toch zegt hij in de inleiding van zijn anorganisch leerboek: 'j'ai (...) décrit avec quelques détails les opérations les plus importantes de l'industrie chimique et de la métallurgie'. Een toe-

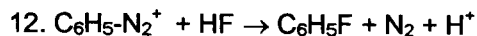
gift om de brede belangstelling van Swarts te illustreren. Reeds in de 1906-uitgave van het organische leerboek worden enige zinnen gewijd aan de nucleïne-zuren (blz. 650).

Het wetenschappelijke werk van Swarts betrof steeds de organische derivaten van fluor. Het was onbekend terrein toen hij eraan begon, bij zijn overlijden was er materiaal voor een boek. Het eerste zelfstandig wetenschappelijk werk van Swarts moet van rond 1891 dateren. Fluor stond toen in de belangstelling. De Franse onderzoeker Moissan had net (1886) als eerste zuiver difluor (F<sub>2</sub>) bekomen door elektrolyse van KHF<sub>2</sub> oplossingen in droog waterstoffluoride. Een hele prestatie. Even Swarts citeren ('*Cours de chimie inorganique*, 1913, blz 130): 'La préparation (du fluor) est extrêmement difficile. (...). C'est un gaz fort dangereux (...). Tous les métaux, sauf l'or et le platine, sont transformés en fluorures, à la température ordinaire. (...). Les matières organiques sont détruites par le fluor, souvent avec explosion.' Droog HF is ook niet alles. Opnieuw Swarts, blz 142. 'L'acide fluorhydrique anhydre (...) est un corps très redoutable: l'inhalation de sa vapeur peut déterminer des accidents mortels; appliqué sur la peau il produit des ulcérations graves. Il détruit rapidement la plupart des matières organiques et l'on doit le conserver dans des flacons en platine. Il est très soluble dans l'eau , et l'industrie fournit des solutions jusqu'à 70 % d'acide' (mijn cursivering). Duidelijkerwijs zijn droog HF en difluor niet aantrekkelijk om fluoreringen mee uit te voeren (door instrumentele verbeteringen kunnen nu koolwaterstoffen wel met difluor gefluoreerd worden). Vandaar het gebruik van metaalfuoriden als fluorend agens.

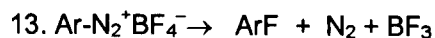
Enkele hoogtepunten van het wetenschappelijk onderzoek van Swarts. Vroeg reeds (1895) heeft hij CBr-

CIFC(=O)OH bereid en de beide enantiomeren van dit chirale zuur (het bevat een asymmetrisch koolstofatoom) gescheiden. Helaas ging de thermische ontleding CBrCIFC(=O)OH → CO<sub>2</sub> + HCBrcIF gepaard met racemisatie: het verkregen HCBrcIF was optisch inactief. De beide enantiomeren van HCBrcIF zijn nu gekend, maar pas dit jaar is het gelukt de absolute configuratie ervan te bepalen. Het rechtsdraaiende enantiomeer heeft de S-descriptor (Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **36**, 1057 (1997)). Men kan verwachten dat HCBrcIF hét molecuul wordt om in het onderwijs chiraliteit en optische activiteit te introduceren.

De bereiding van fluorbenzeen door ontbinding van benzeendiazoniumzouten in HF is een primeur van Swarts. Ik citeer uit '*Cours de chimie organique*' (1906, blz 461). 'C'est (...) en faisant agir sur un sel de diazonium une solution d'hydracide' (in dit geval HF) 'que l'on prépare les dérivés fluorés dans l'anneau' (benzéni-que).



Een modificatie van deze werkwijze, geheten Schiemann reactie (1927), bestaat in de thermische ontbinding van aryldiazoniumtetrafluorboraten.



Het sterke zuur trifluorazijnzuur, CF<sub>3</sub>C(=O)OH, is niet meer weg te denken uit de organisch-chemische praktijk. Swarts heeft het als eerste bereid door oxidatie van 2-(trifluormethyl)aniline, synoniem trifluor-*o*-toluidine. Uit trifluorazijnzuur werd een reeks van verbindingen gesynthetiseerd: anhydride, esters, en ook CF<sub>3</sub>C(=O)CH<sub>2</sub>C(=O)OH, trifluoracetylazijnzuur, een β-ketocarbonsuur dat zonder verlies van koolstofdioxide distilleerbaar is. Door elektrolyse van

$\text{CF}_3\text{C}(=\text{O})\text{OH}$  werd hexafluorethaan verkregen, het eerste perfluoralkaan.

Swarts heeft de fysico-chemische eigenschappen van de nieuwe fluorverbindingen grondig onderzocht. Hij heeft verbrandingswarmtes bepaald, en uitmaakt dat de sterkte van de C-F binding afhangt van het aantal C-F bindingen op het koolstofatoom in kwestie. De kookpunten en de viscositeiten van de fluorverbindingen onthulde de zwakte van hun intermoleculaire aantrekking. Uit metingen van optische brekingsindices, bleek dat van alle elementen fluor de kleinste moleculaire refractie heeft.

Onnodig te zeggen dat prestaties als die van Swarts inzicht, vlijt en volharding eisen. Toch was hij geen vakidoot. Ik heb me het volgende laten vertellen. Swarts had in de dertiger jaren de gewoonte met collega's en vrienden het middagmaal te gebruiken in het "Restaurant de l'Avenue" op de Gentse Clementinalaan. Eens ging het gesprek over Griekenland en ontstond er discussie over de ligging van de Peloponesos. Waarop Swarts zomaar uit het geheugen een kaart van Griekenland op de tafelnap tekende en de Peloponesos aanduidde.

Swarts werd emeritus professor in 1936. Hij sukkelde al een tijd met de gezondheid, en had symptomen van fluorvergiftiging. Hij overleed in 1940. Het fluoronderzoek zelf is een beetje in mineur geëindigd.

De wet op de vernederlandsing van de Gentse universiteit werd in 1930 gestemd. Swarts was een hevige tegenstander van deze vernederlandsing. In grote lijnen is het nederlandstalig onderwijs in de scheikunde gegaan naar A. Goubau, wat het anorganisch gedeelte betreft, en naar F. Govaert wat het organisch gedeelte betreft. Mevrouw Y. Désirant, een medewerkster van Swarts is

met deze mensen meegegaan. Prof. Govaert was niet gesteld op vrouwen in zijn laboratorium. Met de geijkte eigentijdse term gezegd, Govaert was een sexist. Désirant heeft weinig steun van hem gehad. Zij had een interessante bereiding van hexafluorbenzeen door pyrolyse van  $\text{CBrF}_3$  bij  $630\text{ }^\circ\text{C}$  in platina-apparatuur op punt gesteld. Dit werk is lang ongepubliceerd blijven liggen. Na vragen uitgaande van personen buiten Gent zijn dan over deze synthese van hexafluorbenzeen twee publicaties van Y. Désirant verschenen, een in 1955 en een in 1958 (Bull.Soc.Chim.Belges **67**, 676 (1958)). Ik citeer uit het laatste artikel de eerste zin en de bijhorende voetnoot: 'Le présent travail a été entrepris dans les années 1934-46 dans le but d'obtenir l'hexafluorobenzène, composé alors inconnu.' De voetnoot zegt: 'Cette étude faite en 1934-36 n'ayant pu être continuée, une note fut déposée, sous pli cacheté, le 15 décembre 1936 à l'Académie Royale de Belgique. Cette note fut publiée dans le Bull.Ac.Roy.Belge Cl.Sc.(5) **41**, 759 (1955).' De publicatie van 1958 van Y. Désirant is de laatste publicatie van de Gentse organofluoronderzoeksgroep. Prof. Govaert heeft het onderzoek in het nieuwe nederlandstalige laboratorium voor organische chemie in andere richtingen uitgebouwd. Een eerste onderzoeksrichting, vanaf ongeveer 1934, ging over derivaten van pentaerytritol  $\{(\text{HOCH}_2)_4\text{C}\}$ , naar verluidt onder invloed van contacten met Groningen (Nederland), een tweede onderzoeksgebied, vanaf ongeveer 1940, betrof hop (smaakstof voor bier), naar verluidt door contacten met de toenmalige brouwerij Meiresonne. Op deze basis is de huidige vakgroep organische chemie van de universiteit Gent gegroeid.