

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
26 janvier 2012 (26.01.2012)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2012/010752 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C07C 303/32 (2006.01) C07C 309/06 (2006.01)
C07C 303/40 (2006.01) C07C 311/48 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2011/000431

(22) Date de dépôt international :
20 juillet 2011 (20.07.2011)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
10/03073 22 juillet 2010 (22.07.2010) FR

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) : CDP-INNOVATION [FR/FR]; Espace G2C, 63, rue André Bollier, F-69307 Lyon (FR). UNIVERSITE DE NICE SOPHIA-ANTIPOLIS [FR/FR]; 28, avenue de Valrose, Parc dde Valrose, BP 2135, F-06103 Nice cedex 2 (FR). CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3, rue Michel Ange, F-75794 Paris cedex 16 (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : DESMURS, Jean Roger [FR/FR]; Villa Bel Respiro, 2, avenue de la Favorite, F-06400 Cannes (FR). DUNACH, épouse CLINET, Isabel [FR/FR]; 580, avenue Loubet, F-06270 Villeneuve Loubet (FR). OLIVERO, Sandra [FR/FR]; 25, mavenue Jean de la Fontaine, La Segurana, F-06100 Nice (FR). ANTONIOTTI, Sylvain [FR/FR];

59, avenue du Logis de Bonneau, F-06270 Villeneuve Loubet (FR).

(74) Mandataire : MACQUET, Christophe; Macquet & Associés, Arche des Dolines, 7, rue Soutrane, F-06560 Sophia Antipolis (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : PREPARATION OF METAL SALTS OF TRIFLIC ACID AND OF TRIFLIMIDIC ACID UNDER ULTRASOUND TREATMENT

(54) Titre : PREPARATION DE SELS METALLIQUES DE L'ACIDE TRIFLIQUE ET DE L'ACIDE TRIFLIMIDIQUE SOUS ULTRASONS

(57) Abstract : The invention relates to a process for preparing salts of formulae $(RfSO_3)_n X^{n+}$ (I) or $[(RfSO_2)(RSO_2)N]_n X^{n+}$ (II) in which: - Rf represents any radical comprising one or more fluorine atoms, - n is an integer varying from 1 to 6, - X is a metal, and - R is any radical. The invention is characterized in that the preparation is carried out by reacting, in a solvent phase, within a reactor, substrates of formula (III) or (IV) respectively, $RfSO_3H$ (III) $(RfSO_2)(RSO_2)NH$ (IV) in which Rf and R are as defined previously, with the metal X, using ultrasonic waves. The invention applies, in particular, to the preparation of metal salts of triflic acid and of triflimidic acid.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de préparation de sels de formules $(RfSO_3)_n X^{n+}$ (I) ou $[(RfSO_2)(RSO_2)N]_n X^{n+}$ (II) dans lesquelles : - Rf représente un radical quelconque comprenant un ou plusieurs atomes de fluor, - n est un entier variant de 1 à 6, - X est un métal, et - R est radical quelconque. L'invention se caractérise en ce que la préparation est effectuée par réaction, en phase solvant, au sein d'un réacteur, de substrats de formule (III) ou (IV) respectivement, $RfSO_3H$ (III) $(RfSO_2)(RSO_2)NH$ (IV) dans lesquels Rf et R sont tels que définis précédemment, avec le métal X, au moyen d'ultrasons. L'invention s'applique à, en particulier, à la préparation de sels métalliques de l'acide triflique et de l'acide triflimidique.

WO 2012/010752 A1

PREPARATION DE SELS METALLIQUES DE L'ACIDE TRIFLIQUE ET
DE L'ACIDE TRIFLIMIDIQUE SOUS ULTRASONS

La présente invention concerne un procédé de
préparation de sels métalliques de l'acide triflique
et/ou de bis(trifluorométhanesulfonyl)imide ou de leurs
dérivés. Les sels métalliques de l'acide triflique ainsi
5 que ceux du bis(trifluorométhanesulfonyl)imide ou acide
triflimidique sont particulièrement intéressants en
chimie organique et inorganique, notamment pour leurs
propriétés catalytiques ou comme électrolyte pour les
batteries ou encore comme marqueurs de fluorescence pour
10 le diagnostic médical. C'est ainsi qu'un procédé
classique de préparation de cétones aromatiques consiste
à effectuer une réaction d'acylation de type Friedel-
Crafts en faisant réagir le composé aromatique et un
agent d'acylation en présence d'un catalyseur de ce type.
15 Ce procédé est notamment illustré par les travaux de
Atsushi Kawada et coll. (J. Chem. Soc. Chem. Commun,
(1993), 1157-1158 et Synlett (1994), 545-546) qui
proposent d'effectuer la réaction d'acylation d'un
composé aromatique par l'anhydride acétique en présence
20 d'une quantité catalytique de trifluorométhanesulfonate
d'un lanthanide, notamment d'ytterbium ou de triflate de
scandium. Plus récemment, il a été proposé de conduire
cette réaction d'acylation en présence d'une quantité
efficace d'un sel de bismuth de l'acide triflique (EP 877
25 726). D'autres réactions sont effectuées grâce à
l'utilisation de ces sels. Nous citerons à titre
d'exemple non limitatif les réactions de cyclopropanation
catalysées par le triflate de cuivre (P. D. Wilson et
coll., Org. Lett., (2004), 6(5), 855-857), les réactions
30 de chlorométhylation catalysées par le triflate de
scandium (Y. Sugi et coll., Green Chem., (2004), 6, 57-
62), les époxydations catalysées par les triflates de fer

(L. Que Jr et coll. , Adv. Synth. Catal., (2004), 346, 190-194), les réactions d'hétérocyclisation catalysées par le triflate de bismuth (J. S. Yadav et coll., Synlett, (2004), (6), 963-966) ou le triflate d'indium (R. Ghosh et coll., J. Mol. Catal. A Chem., (2004), 217, 47-50 ; E. Dunach et coll., Chem. Commun., (2006), 332-334), d'addition d'alcynes sur des dérivés carbonylés catalysées par le triflate de zinc (B. Jiang et coll., Adv. Synth. Catal., (2004), 346, 669-674), de fluoration catalysée par le triflate de cuivre (T. Toru et coll., Synlett, (2004), (10), 1703-1706), de réarrangement d'époxydes en aldéhydes avec le triflate d'erbium (A. Procopio et coll., Synlett, (2004), (14), 2633-2635), d'addition de Michael énantiosélective catalysée par le triflate de scandium (A. M. P. Koskinen et coll., Tetrahedron Lett., (2006), 47, 1291-1293), d'addition de thiols sur des doubles liaisons (E. Dunach et coll. Chem. Commun., (2006), 332-334 ; E. Dunach et coll., Eur. J. Org. Chem., (2007), 2464-2469), de cyclisation de diènes-1,6 par le triflate d'étain (E. Dunach et coll., Angew. Chem. In Ed., (2006), 45, 7285-7289). Tous ces exemples montrent la potentialité des sels métalliques de trifluorométhanesulfonate et de bis(trifluoromethanesulfonyl)imidure et la nécessité de disposer de méthodes générales efficaces pour préparer les trifluorométhanesulfonates et bis(trifluoromethanesulfonyl)imidures métalliques.

Les sels métalliques de l'acide triflique sont préparés par différentes méthodes. De telles méthodes sont illustrées par exemple dans les documents suivants de l'art antérieur : *Electrophilic Addition and Substitution Reactions of Bis((trifluoromethyl)sulfonyl)amide and Its N-Chloro Derivative*, A. Vij et al., Inorg. Chem. (1994), 33, 3281-

3288 ; *Lanthanide bis(trifluoromethanesulfonyl)amides, synthesis, characterization and catalytic activity*, D. Barbier Baudry et al., J. of Fluorine Chem., 121, (2003), 233-238 ; *Bismuth(III) bis(trifluoromethanesulfonyl)amide*, A. Picot et al., J. of Fluorine Chem., 116, (2006), 129-134 ; *Novel electrosynthesis of metallic bis(trifluoromethanesulfonyl)imides*, I. Favier et al., Tetrahedron Lett. 44, (2003), 2031-2032 ; *Facile preparation of metallic triflates and triflimidates by oxidative dissolution of metal powders*, S. Antonioti et al. Chem. Commun., (2008), 993-995. Les voies de synthèse les plus classiques consistent à faire réagir l'acide triflique avec l'oxyde, le carbonate ou l'halogénure métallique correspondant. Ces réactions ont pour points communs d'utiliser un sel organométallique dans lequel le métal est présent sous une forme oxydée et de conduire aux sels attendus sous une forme hydratée. De façon générale, la présence d'eau de coordination autour du cation a tendance à diminuer la réactivité des sels, que ce soit les trifluoromethanesulfonates ou les bis(trifluorométhanesulfonyl)imidures, en plus des réactions secondaires que cela peut générer.

Globalement, ces procédés de synthèse classiques ne donnent toutefois pas totalement satisfaction. Certaines réactions nécessitent l'utilisation d'une quantité importante en acide triflique qui est un produit onéreux, corrosif et dangereux. Dans le cas particulier de la mise en œuvre d'un halogénure métallique, on observe généralement à l'issue de la réaction la présence de traces d'ions chlorures dont la présence entraîne des réactions parasites et de la corrosion, De plus, dans certains procédés, il faut évaporer de grandes quantités d'eau. Enfin, ces voies de synthèses classiques s'avèrent

peu efficaces pour accéder aux sels métalliques de charges élevées, c'est à dire supérieure à 3. En effet, le remplacement de l'anion d'origine, par plusieurs anions triflate ou triflimidure peut, dans certains cas, 5 poser des difficultés et conduire à des mélanges de sels. Il est à remarquer que l'acide triflique et/ou le bis(trifluorométhane-sulfonyl)imide ou de leurs dérivés, bien que très forts, attaquent difficilement les métaux au degré 0.

10 Pour remédier à cette difficulté, des procédés basés sur une oxydation électrochimique du métal ont été développés (brevet FR 2 818 994 du 29/12/2000) mais leur industrialisation à grande échelle reste problématique en raison de l'absence d'équipements industriels.

15 La présente invention a précisément pour objet de proposer une nouvelle voie de synthèse pour les sels métalliques de l'acide triflique ou du bis(trifluorométhanesulfonyl)imide qui permet de s'affranchir des inconvénients précités. Le procédé 20 revendiqué consiste à faire réagir l'acide triflique et/ou de bis(trifluorométhanesulfonyl)imide ou de leurs dérivés en présence d'ultrasons pour favoriser l'attaque du métal par l'acide. Il s'avère simple et économique à mettre en œuvre et conduit au produit final sous une 25 forme dépourvue en produits secondaires et absent d'eau sauf utilisation comme solvant, source de désactivation de ces sels.

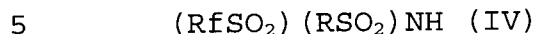
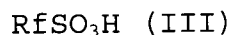
Plus précisément, la présente invention a pour objet un procédé de préparation de sels de formules (I) ou (II)

30 $(RfSO_3)_n X^{n+}$ (I) $[(RfSO_2)(RSO_2)N]_n X^{n+}$ (II)

dans lesquelles :

- Rf représente un radical quelconque comprenant un ou plusieurs atomes de fluor,
- n est un entier variant de 1 à 6,
- 35 - X est un métal, et

- R est radical quelconque,
par réaction, en phase solvant, au sein d'un réacteur, de
substrats de formule (III) ou (IV) respectivement,



dans lesquels Rf et R sont tels que définis précédemment,
avec le métal X, au moyen d'ultrasons. Le procédé
revendiqué a pour avantage d'offrir une voie de synthèse
simple, générale pour préparer les sels métalliques selon
10 la présente invention. Les réactions ne conduisent pas à
la formation de produits secondaires organiques ou
métalliques. En fait le seul produit secondaire formé est
l'hydrogène qui ne pose donc en soi aucun problème de
toxicité ou d'élimination.

15 L'invention sera mieux comprise à la lecture de la
description non limitative qui suit.

Le procédé selon l'invention est un procédé de
préparation de sels de formules (I) ou (II) suivantes :



20 dans lesquelles :

- Rf représente un radical quelconque comprenant un
ou plusieurs atomes de fluor,

- n est un entier variant de 1 à 6,

- X est un métal, et

25 - R est radical quelconque.

La préparation selon le procédé selon l'invention
est réalisée par réaction, en phase solvant, au sein d'un
réacteur, de substrats de formule (III) ou (IV)
suivantes, respectivement,



dans lesquels Rf et R sont tels que définis précédemment,
avec le métal X, au moyen d'ultrasons.

Plus particulièrement, dans les formules précitées,
35 Rf représente un radical de formule $\text{C}_m\text{F}_{2m+1}$ linéaire ou

ramifié ou $C_mF_{2m}CF_2H$ linéaire ou ramifié avec m représentant un entier compris entre 1 et 7, et R représente R_f ou un groupe aryle éventuellement substitué.

5 La source des cations métalliques X^{n+} peut se présenter sous la forme d'un barreau, d'une plaque métallique, de fil, de granulés ou de poudre que l'on introduit au sein du réacteur. Le métal est un métal de transition ou un métal de la colonne IA, IIA, IIIA, IVA,
10 VA, IIIB, ou un Lanthanide du tableau de la classification périodique.

L'ensemble des métaux de la classification périodique est donc susceptible de constituer une source consommable dans le procédé revendiqué. Par ailleurs, le
15 procédé s'avère d'autant plus intéressant que la forme oxydée de l'élément métallique possède une charge supérieure à 1 et de préférence au moins égale à 2 ou 3.

Selon une variante privilégiée de l'invention, l'élément métallique peut être utilisé tel quel c'est-à-dire sans traitement préalable. C'est le cas d'éléments
20 tels que le zinc, l'aluminium. Les métaux préférés sont le zinc, l'aluminium, le cuivre, le fer, le tungstène, le titane, l'argent, le magnésium, le scandium, le vanadium, le cobalt, le nickel, l'étain, le samarium, le lithium,
25 le bismuth, le gallium, l'indium. D'autres éléments sont le cadmium, le plomb.

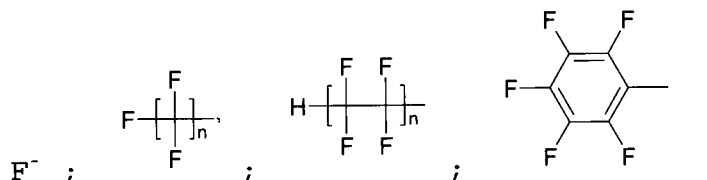
De préférence, le métal est choisi parmi le cadmium, le magnésium, le nickel, l'étain, le zinc, l'aluminium, le scandium, le vanadium, le fer, le cobalt, l'indium, le
30 gallium, le titane, le plomb, le tungstène et le samarium, le bismuth, le fer, l'argent.

La plupart des solvants peuvent être utilisés dans le procédé. Selon la nature des solvants et le type de sonotrode, le réglage des paramètres de sonication sera
35 optimisé pour avoir une cavitation optimale dans le

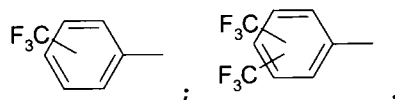
solvant. A titre illustratif des solvants organiques susceptibles d'être mis en œuvre dans le cadre de la présente invention, on peut plus particulièrement citer le méthanol, l'éthanol, les carboxamides linéaires ou cycliques comme le N,N-diméthylacétamide (DMAC), le N,N-diéthylacétamide, le N,N-diméthylformamide (DMF), le diéthylformamide ou la 1-méthyl-2-pyrrolidinone (NMP) ; les composés nitrés tels que le nitrométhane, le nitroéthane, le 1-nitropropane, le 2-nitropropane ou leurs mélanges, le nitrobenzène ; les nitriles aliphatiques ou aromatiques comme l'acétonitrile, le propionitrile, le butanenitrile, l'isobutanenitrile, le benzonitrile, le diméthylsulfoxyde (DMSO) ; la tétraméthylènesulfone (sulfolane), la diméthylsulfone, l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT) ; la diméthyléthylènurée, la diméthylpropylènurée, la tétraméthylurée, le carbonate de propylène, l'eau ou un mélange homogène contenant de l'eau. Les solvants préférés sont le DMF, MeCN, CH₃NO₂ et H₂O.

En ce qui concerne le substrat de formule (III), il s'agit plus particulièrement de l'acide trifluorométhanesulfonique CF₃SO₃H ou l'acide triflique (RN : 1493-13-6) et pour le substrat de formule (IV), il s'agit plus particulièrement du 1,1,1-trifluoro-N-(trifluorométhylsulfonyl)methanesulfonamide (CF₃SO₂)₂NH ou bis(trifluorométhanesulfonyl)imide ou acide triflimidique (RN : 82113-65-3).

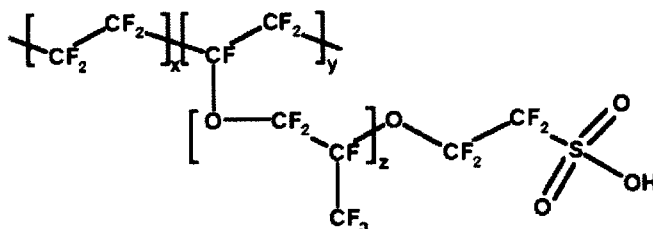
Dans d'autres exemples, les substrats de formule (III) et (IV) sont tels que R_f et R représentent les radicaux suivants :



De façon alternative, dans d'autres exemples les substrats de formule (III) et (IV) sont tels que Rf et R représentent les radicaux suivants :



- 5 Dans un autre exemple encore, le substrat de formule (III) est le nafion™ dont la formule est représentée ci-après :



Le substrat est généralement introduit à une concentration comprise entre 10⁻³ mole/L et 1 mole/L. Selon un mode privilégié de l'invention, on le met en œuvre à raison de 0,1 mole/L.

La température de la réaction peut varier entre -20 et +100 °C. Selon une variante préférée, la température varie entre 20 et 60 °C.

Les sels métalliques obtenus à l'issue de la réaction sont facilement récupérés et se présentent généralement sous la forme de solvates. C'est ainsi qu'ont été obtenus selon le procédé de la présente invention, les triflates et triflimidures suivants : Mg(NTf₂)₂, Zn(NTf₂)₂, Al(NTf₂)₃, V(NTf₂)₃, Sm(NTf₂)₃, Cu(NTf₂)₂, Ni(NTf₂)₂, Bi(OTf)₃, Bi(NTf₂)₃, Mg(OTf)₂, Zn(OTf)₂, Ni(OTf)₂, Al(OTf)₃, Sm(OTf)₃. Ces sels peuvent être solvatés par 1 à 8 molécules du solvant.

25 Lorsque les métaux X tels que Cu, Fe, Sm, W des sels métalliques préparés peuvent présenter plusieurs degrés d'oxydation, la méthode par ultrasons permet d'obtenir lesdits métaux dans leur plus haut degré d'oxydation. Pour cela, il est recommandé d'ajuster les conditions

expérimentales pour permettre à la totalité du métal d'être transformé (par exemple le nombre d'équivalents d'acide introduits doit être suffisant pour atteindre ce degré d'oxydation du métal).

5 Ainsi, de façon avantageuse, le métal X tels que Cu, Fe, Sm, W des sels de formule (I) ou (II) du procédé selon l'invention, sont dans leur plus haut degré d'oxydation.

10 A titre d'exemple non limitatif de métal X des sels de formule (I) ou (II) dans son plus haut degré d'oxydation utilisable selon l'invention, on peut citer le Sc^{III} , Cu^{II} , Fe^{III} , Zn^{II} , Sn^{IV} , Bi^{III} , Ni^{II} ou W^{VI} .

15 Dans une variante avantageuse, les sels peuvent être directement utilisés en solution ce qui constitue un avantage notable pour l'industrie.

Les ultrasons utilisés en synthèse ont une fréquence comprise entre 15 kHz et quelques Mégahertz, notamment entre environ 15 kHz et environ 2 MHz.

20 Les exemples figurant ci-après sont présentés à titre illustratif et non limitatif de l'objet de la présente invention.

Exemple 1 - Synthèse de triflates de magnésium sous ultrasons

25 Sous atmosphère d'azote, dans un réacteur en verre cylindrique, on pèse directement 0,375 g d'acide triflique, puis on ajoute 2,5 mL d'acétonitrile distillé de manière à avoir une concentration molaire en acide triflique de 1 M. Tous les solvants utilisés lors de ces synthèses ont été distillés, stockés et prélevés sous
30 atmosphère d'azote.

Le magnésium (0,305 g) est introduit afin d'avoir des quantités stœchiométriques acide-métal, c'est-à-dire dans ce cas 2 moles d'acide triflique par mole de

magnésium. Ce réactif est introduit dans le tube Schlenk en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. Le mélange réactionnel est mis dans une cuve à ultrasons d'une fréquence de 35 KHz et d'une puissance de 70 W à 20 °C pendant 4 h. En fin de réaction, on n'observe plus de poudre de magnésium en suspension. La solution est filtrée sur fritté. L'acétonitrile du filtrat est évaporé. On recueille 0,4073 g d'une poudre marron clair identifiée par analyse spectrale et élémentaire comme du triflate de magnésium.

Le spectre RMN ^{19}F réalisé dans D_2O est analogue à celui d'un triflate de magnésium obtenu par une autre méthode et montre l'absence d'acide triflique.

Le rendement pondéral en triflate de magnésium est de 99% par rapport au magnésium engagé.

Exemple comparatif - Synthèse de triflates de magnésium sans ultrasons

On opère dans les mêmes conditions que l'exemple 1. Le mélange réactionnel est agité à 20 °C pendant 4 heures en l'absence d'ultrasons. On observe visuellement que la poudre de magnésium ne se dissout pas. En fin de réaction, la poudre de magnésium est encore présente. On n'obtient pas de triflate de magnésium.

Exemples 2 à 5 - Synthèse de triflates métalliques

Tous les essais de préparation de différents triflates métalliques sont réalisés selon le protocole suivant : 0,3 g d'acide triflique (2 mmole) sont introduits dans un tube de Schlenk. Un volume d'acétonitrile compris entre 5 et 20 mL est ajouté sous atmosphère d'azote selon la concentration désirée. La poudre métallique est pesée et introduite de façon à avoir des quantités stœchiométriques de métal par rapport

à l'acide. Le tube de Schlenk est plongé dans un bain à ultrasons d'une fréquence de 35 KHz et d'une puissance de 70 W. La sortie du tube de Schlenk est reliée à un bulleur qui permet l'évacuation de l'hydrogène produit au cours de la réaction. La réaction est arrêtée lorsque toute la poudre métallique a disparu. Le milieu réactionnel est mis sous vide pour évaporer le solvant. La poudre obtenue est soit lavée par un solvant comme l'éther diéthylique froid ou le dichlorométhane froid puis la poudre est séchée, soit la poudre obtenue est reprise dans un solvant comme le nitrométhane chaud pour dissoudre le triflate puis le solvant est évaporé après filtration. Le triflate obtenu est ensuite analysé. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau I ci-après.

Tableau I

Exemple	Métal	Rapport acide /métal	Concentration mol/L	T °C	Temps réaction h	Triflate obtenu	Rendement pondéral
2	In	3	0,1	20	48	$\text{In}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_3$	23,4%
3	Cu	2	0,1	20	3	$\text{Cu}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_2$	83,1%
4	Cu	2	0,1	20	48	$\text{Cu}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_2$	89,7%
5	Mg	2	1	60	2	$\text{Mg}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_2$	82,6%

Les spectres RMN ^{19}F réalisés dans D_2O sont analogues à ceux des triflates métalliques obtenus par une autre méthode de synthèse et montrent l'absence d'acide triflique.

Exemples 6 à 8 - Synthèse de triflimidures métalliques

Les essais de préparation de différents triflimidures métalliques réalisés selon le protocole suivant : 0,56 g d'acide triflimidique (2 mmoles) sont

introduits dans un tube de Schlenk. Un volume d'acétonitrile compris entre 5 et 20 mL est ajouté sous atmosphère d'azote selon la concentration désirée. La poudre métallique est pesée et introduite de façon à avoir des quantités stœchiométriques de métal par rapport à l'acide. Le tube de Schlenk est plongé dans un bain à ultrason à d'une fréquence de 35 KHz et d'une puissance de 70 W. La sortie du tube de Schlenk est reliée à un bulleur qui permet l'évacuation de l'hydrogène produit au cours de la réaction. La réaction est menée à 20 °C. Elle est arrêtée lorsque toute la poudre métallique a disparu. Le milieu réactionnel est mis sous vide pour évaporer le solvant. La poudre obtenue est soit lavée par un solvant comme l'éther diéthylique froid ou le dichlorométhane froid puis la poudre est séchée, soit la poudre obtenue est reprise dans un solvant comme le nitrométhane chaud pour dissoudre le triflimidure puis le solvant est évaporé après filtration. Le triflimidure obtenu est ensuite analysé. Les résultats obtenus figurent dans le tableau II ci-après.

Tableau II

Exemple	Métal	Rapport acide /métal	Concentration mol/L	Temps réaction h	Triflimidure obtenu	Rendement pondéral
6	Zn	2	0,1	288	$\text{Zn}[\text{N}(\text{O}_2\text{SCF}_3)_2]_2$	9%
7	Fe	3	0,1	168	$\text{Fe}[\text{N}(\text{O}_2\text{SCF}_3)_2]_3$	30%
8	Mg	2	0,1	24	$\text{Mg}[\text{N}(\text{O}_2\text{SCF}_3)_2]_2$	59%

Les spectres RMN ^{19}F réalisés dans D_2O sont analogues à ceux des triflimidures métalliques obtenus par une autre méthode de synthèse et montrent l'absence d'acide triflimidique.

Exemple 9 - Influence du solvant

On opère dans les mêmes conditions que l'exemple 8 en remplaçant l'acétonitrile par du toluène. Les résultats obtenus figurent dans le tableau III ci-après.

Tableau III

Exemple	Métal	Rapport acide /métal	Concentration mol/L	Température °C	Temps réaction h	Triflimidure obtenu	Rendement pondéral
9	Mg	2	0,1	20	72	Mg [N(O ₂ SCF ₃) ₂] ₂	67%

5 Les spectres RMN ¹⁹F réalisés dans DMSO sont analogues à ceux des triflimidures métalliques obtenus par une autre méthode de synthèse et montrent l'absence d'acide triflimidique.

10 Exemples 10-12

Dans les exemples 10 à 12 l'acide triflique (0,3 g, 2 mmol, 2 éq.) est introduit, sous atmosphère d'azote dans un réacteur contenant 40 ml de solvant anhydre, puis le zinc (65,4 mg, 1 mmol, 1 éq.) sous forme de poudre
15 métallique. Les réactions sont menées à 20 °C, pendant 35 min. Une sonotrode délivrant des ultrasons de fréquences 20 kHz et d'amplitudes 7,2 μm, est plongée dans la solution contenu par le bécher. Les résultats obtenus sont donnés par le tableau IV ci-après.

20 Tableau IV

Exemple	Métal	Solvant	Rapport acide /métal	Concentration mol/L	Triflate obtenu	Rendement pondéral
10	Zn	Eau	2	0,05	Zn(O ₃ SCF ₃) ₂ .4H ₂ O	67%
11	Zn	DMF	2	0,05	Zn(O ₃ SCF ₃) ₂ . 1,57DMF	79%
12	Zn	Acétonitrile	2	0,05	Zn(O ₃ SCF ₃) ₂ .0,91CH ₃ CN	91%

Les spectres RMN ¹⁹F réalisés dans DMSO sont analogues à ceux des triflates métalliques obtenus par une autre méthode de synthèse et montrent l'absence

d'acide triflique. La solvatation des sels métalliques a été déterminée par RMN ($^1\text{H}/^{19}\text{F}$).

Exemples 13-16 - Importance de la géométrie du réacteur à

5 ultrasons

Dans l'exemple 13, on opère comme dans l'exemple 2 avec un tube de Schlenk plongeant dans une cuve à ultrason d'une puissance de 70 W fonctionnant à 35 KHz. Le métal utilisé est le bismuth.

10 Dans l'exemple 14, on opère avec une solution de même concentration que dans l'exemple 13. La cuve à ultrasons est remplacée par un doigt à ultrasons d'une puissance de 750 W fonctionnant à 20 KHz. Le doigt à ultrasons plonge dans le tube de Schlenk. La réaction est
15 menée à 20 °C, avec un rapport acide/métal de 3. Les résultats figurent dans le tableau V.

Tableau V

Exemple	Dispositif	Métal	Concentration mol/L	Temps réaction h	Triflate obtenu	Rendement pondéral
13	Bain à ultrasons	Bi	0,1	134	$\text{Bi}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_3$	5%
14	Doigt à ultrason	Bi	0,1	3	$\text{Bi}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_3$	62,5%

Les spectres RMN ^{19}F réalisés dans D_2O sont
20 analogues à ceux des triflimidures métalliques obtenus par une autre méthode de synthèse et montrent l'absence d'acide triflimidique.

Les exemples 15 et 16 concernent la synthèse de triflate de Cu^{II} . Dans l'exemple 15, un volume de 12 mL
25 d'acétonitrile anhydre est introduit dans un tube Schlenk. Dans l'exemple 16, un volume de 40 mL d'acétonitrile anhydre est introduit dans un bécher. Dans les deux cas, l'acide triflique (0,3 g, 2 mmol, 2 éq.)

est ajouté sous atmosphère d'azote, suivi de Cu^0 sous forme de poudre métallique (63,55 mg, 1 mmol, 1 éq.). Le tube Schlenk est introduit dans un bain à ultrasons d'une fréquence de 35 KHz et d'une puissance de 70 W. La sortie du tube Schlenk est reliée à un bulleur qui permet l'évacuation de l'hydrogène produit au cours de la réaction. Une sonotrode est plongée dans la solution contenu par le bécher. Celle-ci délivre des ultrasons à une fréquence de 20 kHz, et une amplitude de 7,2 μm . La réaction est arrêtée lorsque toute la poudre métallique a disparu. Le solvant est alors évaporé sous pression réduite, la poudre obtenue est lavée à l'éther diéthylique. Les triflates obtenus sont ensuite analysés. Les résultats figurent dans le tableau VI.

15 Tableau VI

Exemple	Dispositif	Température °C	Temps réaction	Triflate obtenu	Rendement Pondéral
15	Bain à ultrasons	20	15 h	$\text{Cu}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_2 \cdot 2,39\text{CH}_3\text{CN}$	100%
16	Sonotrode	0	35 min	$\text{Cu}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_2 \cdot 4,5\text{CH}_3\text{CN}$	92%

Les spectres RMN ^{19}F réalisés dans du DMSO sont analogues à ceux des triflates métalliques obtenus par une autre méthode de synthèse et montrent l'absence d'acide triflique.

Exemples 17-19 - Influence de l'amplitude

Les exemples 17 à 19 concernent la synthèse de triflate de zinc. l'acide triflique (0,3 g, 2 mmol, 2 éq.) sont introduits, sous atmosphère d'azote, dans un bécher contenant 40 mL d'acétonitrile anhydre. Du zinc sous forme de poudre métallique (65,4 mg, 1 mmol, 1 éq.) est ajouté. Les réactions sont menées à 0 °C. Une sonotrode est plongée dans la solution contenue par le

bécher. Celle-ci délivre des ultrasons à une fréquence de 20 kHz. Cet appareillage permet de faire varier l'amplitude des ondes. Les exemples suivants diffèrent par l'amplitude des ondes fournies à la solution. Les sels métalliques obtenus sont traités comme dans l'exemple 15 et 16. Les résultats figurent dans le tableau VII.

Tableau VII

Exemple	Rapport acide /métal	Amplitude μm	Temps réaction	Triflate obtenu	Rendement Pondéral
17	2	6	40 min	$\text{Zn}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_2 \cdot 1,58\text{CH}_3\text{CN}$	94%
18	2	7,2	35 min	$\text{Zn}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_2 \cdot 1,2\text{CH}_3\text{CN}$	99%
19	2	8,4	20 min	$\text{Zn}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_2 \cdot 0,28\text{CH}_3\text{CN}$	100%

De manière préférentielle, on utilisera des ultrasons dont l'amplitude est supérieure à 6,5 μm de manière à améliorer le rendement de la réaction.

Exemples 20 à 26 - Influence du métal

Les exemples 20 à 26 concernent des mesures cinétiques comparées lors de la synthèse des triflates de Cu^{II} , de Fe^{III} , de Zn^{II} , de Sn^{IV} , de Bi^{III} , de Ni^{II} et de W^{VI} . L'origine des diverses poudres métalliques utilisées est : pour Cu^0 , une poudre (Avocado, 99%) ; pour Fe^0 , une poudre (Sigma-Aldrich, 99%, 150 μm) ; pour Zn^0 , une poudre (Prolabo, 99%) ; pour Sn^0 , une poudre (Alfa Aesar, 99,999%, 149 μm) ; pour Bi^0 , une poudre (Sigma-Aldrich, 99,5%, 149 μm) ; pour Ni^0 , une poudre (Avocado, 99%) ; pour W^0 , une poudre (Sigma-Aldrich, 99,9%, 12 μm). Le métal (1 mmol, 1 éq.) est mis en suspension dans de l'acétonitrile anhydre. L'acide triflique est prélevé

sous atmosphère d'azote et est mise en solution de manière à avoir des conditions stœchiométriques d'acide par rapport au métal. Les ultrasons d'amplitude 7,2 μm et de fréquences 20 kHz sont déclenchés dans la solution via la sonotrode plongeante dans le milieu. La réaction est menée à 0 °C. L'activation sonochimique est arrêtée au bout de 20 min. La solution est filtrée et la quantité de métal résiduelle est pesée. Les résultats figurent dans le tableau VIII.

10 Tableau VIII

Exemple	Métal	Rapport acide /métal	Concentrati on mol/L	Triflate obtenu	Conversion du Métal
20	Cu	2	0,05	$\text{Cu}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_2$	89%
21	Fe	3	0,075	$\text{Fe}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_3$	59%
22	Zn	2	0,05	$\text{Zn}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_2$	100%
23	Sn	4	0,1	$\text{Sn}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_4$	31%
24	Bi	3	0,075	$\text{Bi}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_3$	54%
25	Ni	2	0,05	$\text{Ni}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_2$	13%
26	W	6	0,125	$\text{W}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_6$	7%

Exemples 27 à 28 - Influence de la nature de l'acide

Dans les exemples 27 et 28, l'acide triflique (0,3 g, 2 mmol, 2 éq.) ou de l'acide triflimidique (0,6 g, 2 mmol, 2 éq.) sont introduits respectivement, sous atmosphère d'azote, dans un bécher contenant 40 mL d'acétonitrile anhydre. Dans les deux cas, 65,4 mg de zinc (1 mmol, 1 éq.) sont ajoutés. Une sonotrode est plongée dans la solution contenu par le bécher. Celle-ci délivre des ultrasons de fréquence de 20 kHz et d'amplitude 7,2 μm . Les réactions sont menées à 0 °C. Les résultats sont rassemblés dans le tableau IX suivant.

Tableau IX

Exemple	Acide	Rapport acide	Concentration mol/L	Temps réaction	Triflate obtenu	Rendement pondéral
---------	-------	------------------	------------------------	-------------------	-----------------	-----------------------

		/métal				
27	Acide triflique	2	0,05	35 min	$\text{Zn}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_2$.0,91 CH_3CN	91%
28	Acide triflimidique	2	0,05	45 min	$\text{Zn}[\text{N}(\text{O}_2\text{SCF}_3)_2]_2$ 1,62 CH_3CN	66%

Les spectres RMN ^{19}F réalisés dans du DMSO sont analogues à ceux des triflates métalliques obtenus par une autre méthode de synthèse et montrent l'absence d'acide triflique et triflimidique. La solvatation des sels métalliques a été déterminée par RMN ($^1\text{H}/^{19}\text{F}$).

Exemples 29 à 30 - Influence des ultrasons sur la réactivité vis-à-vis du cuivre

Dans les exemples 29 et 30, l'acide triflique est introduit, sous atmosphère d'azote, dans un bécher contenant 30 mL d'acétonitrile anhydre. Dans les deux cas, 320 mg de cuivre (5,1 mmol, 1 éq.) sont ajoutés. La réaction est effectuée sans ou avec une activation par ultrason. Dans le cas de l'activation par des ultrasons, une sonotrode est plongée dans la solution contenue par le bécher. Celle-ci délivre des ultrasons de fréquence de 20 kHz et d'amplitude 7,2 μm . Les réactions sont menées à 25 °C. L'avancement de la réaction est suivi en dosant l'acide triflique qui n'a pas réagi à l'aide d'une base. Les résultats sont rassemblés dans le tableau X suivant.

Tableau X

Exemple	Dispositif	Rapport acide /métal	Concentration mol/L	Temps réaction	Conversion acide triflique
29	Sans ultrason	2	0,169	180 min	20%
30	Avec ultrasons	2	0,169	60 min	100%

On note une très grande différence de cinétique selon que l'on opère en l'absence ou en présence d'ultrasons.

5 Exemples 31 à 32 - Synthèse des triflates de cuivre

Dans les exemples 31 et 32, l'acide triflique est introduit, sous atmosphère d'azote, dans un bécher contenant 30 mL d'acétonitrile anhydre. Dans les deux cas, 320 mg de cuivre (5,1 mmol, 1 éq.) sont ajoutés. Une sonotrode est plongée dans la solution contenu par le bécher. Celle-ci délivre des ultrasons de fréquence de 20 kHz et d'amplitude 7,2 μ m. Les réactions sont menées à 25 °C. Les résultats sont rassemblés dans le tableau XI suivant.

15 Tableau XI

Exemple	Acide	Rapport acide /métal	Concentration mol/L	Temps réaction	Triflate obtenu	Rendement pondéral
31	Acide triflique	1	0,169	180 min	$\text{Cu}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_2$.1,91 CH_3CN	47%
32	Acide triflique	2	0,169	180 min	$\text{Cu}(\text{O}_2\text{SCF}_3)_2$ 2,6 CH_3CN	74%

Les spectres RMN ^{19}F réalisés dans du DMSO sont analogues à ceux des triflates métalliques de cuivre obtenus par une autre méthode de synthèse et montrent l'absence d'acide triflique. Il est à noter que quelque soit le rapport acide triflique sur cuivre, le triflate de Cu(II) est obtenu.

25 Exemples 33 à 34 - Synthèse des triflates de fer sous ultrasons

Dans les exemples 33 et 34, l'acide triflique est introduit, sous atmosphère d'azote, dans un bécher

contenant 30 mL d'acétonitrile anhydre. Dans les deux cas, 310 mg de fer (5,6 mmol, 1 éq.) sont ajoutés. La quantité d'acide triflique est de 2 ou 3 équivalents par rapport au Fe. Une sonotrode est plongée dans la solution
 5 contenu par le bécher. Celle-ci délivre des ultrasons de fréquence de 20 kHz et d'amplitude 7,2 μ m. Les réactions sont menées à 25 °C. Les résultats sont rassemblés dans le tableau XII suivant.

Tableau XII

Exemple	Acide	Rapport acide /métal	Concentration mol/L	Temps réaction	Triflate obtenu	Rendement pondéral
33	Acide triflique	2	0,185	180 min	$\text{Fe}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_2$.1,6 CH_3CN	82%
34	Acide triflique	3	0,185	180 min	$\text{Fe}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_3$.2,9 CH_3CN	46%

10

L'acide triflique est consommé dans les deux cas. La solvation des sels métalliques a été déterminée par RMN ^1H .

15 **Exemples 35 à 36 - Influence des ultrasons sur la réactivité vis-à-vis du samarium**

Dans les exemples 35 et 36, l'acide triflique est introduit, sous atmosphère d'azote, dans un bécher contenant 30 mL d'acétonitrile anhydre. Dans les deux
 20 cas, 870 mg de samarium (8,8 mmol, 1 éq.) sont ajoutés. La réaction est effectuée sans ou avec une activation par ultrasons. Dans le cas de l'activation par des ultrasons, une sonotrode est plongée dans la solution contenue par le bécher. Celle-ci délivre des ultrasons de fréquence de
 25 20 kHz et d'amplitude 7,2 μ m. Les réactions sont menées à 25 °C. L'avancement de la réaction est suivi en dosant l'acide triflique qui n'a pas réagi, à l'aide d'une base.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau XIII suivant.

Tableau XIII

Exemple	Dispositif	Rapport acide /métal	Concentration mol/L	Temps réaction	Conversion acide triflique
35	Sans ultrasons	3	0,193	30 min	20%
36	Sonotrode	3	0,193	30 min	100%

- 5 On note une forte différence de cinétique selon que l'on opère en l'absence ou en présence d'ultrasons.

Exemples 37 à 38 - Synthèse des triflates de samarium sous ultrasons

- 10 Dans les exemples 37 et 38, l'acide triflique est introduit, sous atmosphère d'azote, dans un bécher contenant 30 mL d'acétonitrile anhydre. Dans les deux cas, 870 mg de samarium 5,8 mmol, 1 éq.) sont ajoutés. Une sonotrode est plongée dans la solution contenu par le
- 15 bécher. Celle-ci délivre des ultrasons de fréquence de 20 kHz et d'amplitude 7,2 μ m. Les réactions sont menées à 25 °C. Les résultats sont rassemblés dans le tableau XIV suivant.

Tableau XIV

Exemple	Acide	Rapport acide /métal	Concentration mol/L	Temps réaction	Triflate obtenu	Rendement pondéral
37	Acide triflique	3	0,193	7 h	$\text{Sm}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_3$, 0,5CH ₃ CN	50%
38	Acide triflique	2	0,193	7 h	$\text{Sm}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_3$, 1,6CH ₃ CN	21%

20

Les spectres RMN ¹⁹F réalisés dans du DMSO sont analogues à ceux des triflates métalliques de Sm(III) obtenus par une autre méthode de synthèse et montrent

l'absence d'acide triflique. Il est à noter que dans tous les cas, on obtient un sel de triflate de samarium III.

Exemples 39 - Réactivité de la résine Nafion vis-à-vis du 5 lithium sous ultrasons

Dans l'exemple 39 la résine Nafion est introduite, sous atmosphère d'azote, dans un bécher contenant 30 mL d'acétonitrile anhydre. 34 mg de lithium (4,9 mmol, 1 éq.) sont ajoutés. La réaction est effectuée avec une
10 activation par ultrasons. Une sonotrode est plongée dans la solution contenue par le bécher durant 90 min. Celle-ci délivre des ultrasons de fréquence de 20 kHz et d'amplitude 7,2 μm . Les réactions sont menées à 25 °C. L'incorporation de Li^+ dans la résine Nafion est de 0,9
15 mol de Li^+ /mol moyenne de groupements $-\text{SO}_3\text{H}$ de la résine Nafion de départ.

Exemples 40-44 - Influence de la longueur d'onde sur la préparation du triflate de zinc

Dans les exemples suivants, deux équivalents d'acide triflique sont mis en contact avec de la poudre de zinc dans de l'acétonitrile. La réaction est effectuée à 0°C. Une sonotrode est plongée dans la solution contenu
20 par le bécher. Celle-ci délivre des ultrasons de fréquence de 20 kHz. On fait varier l'amplitude. En fin de réaction, le mélange réactionnel est filtré pour éliminer le zinc qui n'a pas réagi. Le solvant du filtrat est évaporé. On obtient un solide. Les résultats sont
25 rassemblés dans le tableau XV suivant.

30 Tableau XV

Exemple	Dispositif	Amplitude	Temps réaction	Rendement pondéral en $\text{Zn}(\text{OTf})_2 \cdot 1,5\text{CH}_3\text{CN}$
40	Sans ultrasons		2h	<5%

41	Sonotrode	6 μm	30 min	94%
42	Sonotrode	7,2 μm	20 min	99%
43	Sonotrode	8,4 μm	15 min	100%
44	Sonotrode	9,6 μm	8 min	80%

Les spectres RMN ^{19}F réalisés dans du DMSO sont analogues à ceux des triflates métalliques de Zn(II) obtenus par une autre méthode de synthèse et montrent l'absence d'acide triflique.

Exemples 45 - Préparation du triflate d'indium

Dans l'exemple suivant, trois équivalents d'acide triflique sont mis en contact avec de l'indium dans de l'acetonitrile. La réaction est effectuée à 0 °C. Une sonotrode est plongée dans la solution contenu par le bécher. Celle-ci délivre des ultrasons de fréquence de 20 kHz. L'amplitude est de 7,2 μm . En fin de réaction, le mélange réactionnel est filtré pour éliminer l'indium qui n'a pas réagi. Le solvant du filtrat est évaporé. On obtient un solide. Les résultats sont rassemblés dans le tableau XVI suivant.

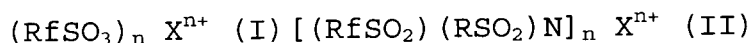
Tableau XVI

Exemple	Dispositif	Amplitude	Temps réaction	Rendement pondéral	Structure
45	Sonotrode	7,2 μm	1 h	30%	$\text{In}(\text{OTf})_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

Les spectres RMN ^{19}F réalisés dans du DMSO sont analogues à ceux des triflates métalliques de Zn(II) obtenus par une autre méthode de synthèse et montrent l'absence d'acide triflique.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation de sels de formules (I) ou (II)



dans lesquelles :

- 5 - Rf représente un radical quelconque comprenant un ou plusieurs atomes de fluor,
 - n est un entier variant de 1 à 6,
 - X est un métal, et
 - R est radical quelconque,

10 par réaction, en phase solvant, au sein d'un réacteur, de substrats de formule (III) ou (IV) respectivement,



15 dans lesquels Rf et R sont tels que définis précédemment, avec le métal X, au moyen d'ultrasons.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le métal X des sels de formules (I) ou (II) est dans son plus haut degré d'oxydation.

20

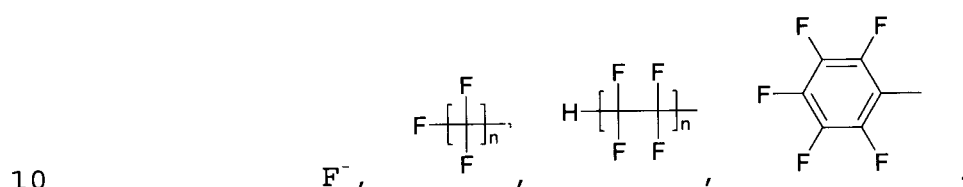
3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, dans lequel

- 25 - Rf représente un radical de formule $\text{C}_m\text{F}_{2m+1}$ linéaire ou ramifié ou $\text{C}_m\text{F}_{2m}\text{CF}_2\text{H}$ linéaire ou ramifié avec m représentant un entier compris entre 1 et 7, et
 - R représente Rf ou un groupe aryle éventuellement substitué.

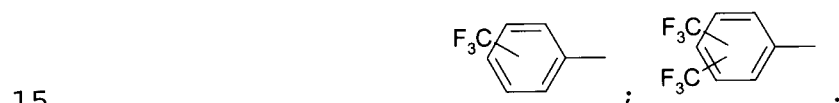
30 4. Procédé selon l'une des revendications 1, 2 ou 3, caractérisé en ce que le substrat est un substrat de formule (III) et en ce que le substrat de formule (III) est l'acide trifluoromethanesulfonique.

5. Procédé selon l'une des revendications 1, 2 ou 3, caractérisé en ce que le substrat est un substrat de formule (IV) et en ce que le substrat de formule (IV) est le 1,1,1-trifluoro-N-(trifluoromethylsulfonyl)methanesulfonamide.

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que Rf est choisi parmi les radicaux de formule suivante :



7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que Rf est choisi parmi les radicaux de formule suivante :



8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le substrat est un substrat de formule (III) et en ce que le substrat de formule (III) est le Nafion™.

20

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le métal génère des ions métalliques de charge supérieure à 1.

25 10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le métal est un métal de transition ou un métal de la colonne IA, IIA, IIIA, IVA, VA, IIIB ou un Lanthanide du tableau de la classification périodique.

30

11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le métal est choisi parmi le zinc, l'aluminium, le cuivre, le fer, le tungstène, le titane, l'argent, le magnésium, le scandium, le vanadium, le cobalt, le nickel, l'étain, le samarium, le lithium, le bismuth, le gallium, l'indium, le cadmium et le le plomb.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le métal est choisi parmi le cadmium, le magnésium, le nickel, l'étain, le zinc, l'aluminium, le scandium, le vanadium, le fer, le cobalt, l'indium, le gallium, le titane, le plomb, le tungstène et le samarium, le bismuth, le fer, l'argent.

15

13. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le solvant de la phase solvant est un solvant polaire non aqueux.

14. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le solvant est choisi parmi le DMF, DMSO, CH_3CN , PhCN , CH_3NO_2 , le toluène, le méthanol, l'éthanol et leurs mélanges.

15. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le solvant de la phase solvant est de l'eau ou un mélange homogène contenant de l'eau.

16. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le substrat est présent dans le milieu réactionnel à une concentration molaire comprise entre 10^{-3} et 1 M.

17. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la réaction est effectuée entre 20 et 60 °C.

5 18. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les ultrasons sont à une fréquence comprise entre 15 kHz et 2 MHz.

10 19. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'amplitude des ultrasons est supérieure à 6,5 μm .

15 20. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les ultrasons sont fournis par une sonde à ultrasons.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2011/000431

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C07C303/32 C07C303/40 C07C309/06 C07C311/48 ADD.								
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC								
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07C Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data								
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td> J.A. TEPROVICH, ET AL.: "Generation of SmII reductants using high intensity ultrasound", EUROPEAN JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY, no. 32, 16 October 2008 (2008-10-16), pages 5015-5019, XP002632794, Wiley-VCH, Weinheim, DE ISSN: 1434-1948, DOI: 10.1002/ejic.200800876 page 5017, left-hand column, lines 22-28 ----- -/-- </td> <td> 1-4,6, 9-13,18, 20 </td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	J.A. TEPROVICH, ET AL.: "Generation of SmII reductants using high intensity ultrasound", EUROPEAN JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY, no. 32, 16 October 2008 (2008-10-16), pages 5015-5019, XP002632794, Wiley-VCH, Weinheim, DE ISSN: 1434-1948, DOI: 10.1002/ejic.200800876 page 5017, left-hand column, lines 22-28 ----- -/--	1-4,6, 9-13,18, 20
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.						
X	J.A. TEPROVICH, ET AL.: "Generation of SmII reductants using high intensity ultrasound", EUROPEAN JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY, no. 32, 16 October 2008 (2008-10-16), pages 5015-5019, XP002632794, Wiley-VCH, Weinheim, DE ISSN: 1434-1948, DOI: 10.1002/ejic.200800876 page 5017, left-hand column, lines 22-28 ----- -/--	1-4,6, 9-13,18, 20						
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.								
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family								
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report						
1 November 2011		08/11/2011						
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer English, Russell						

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2011/000431

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	I. FAVIER, ET AL.: "Novel electrosynthesis of metallic bis(trifluoromethanesulphonyl) imides", TETRAHEDRON LETTERS, vol. 44, no. 10, 14 February 2003 (2003-02-14), pages 2031-2032, XP004410074, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, NL ISSN: 0040-4039, DOI: 10.1016/s0040-4039(03)00214-4 cited in the application the whole document -----	1-3,5,6, 8-20
A	S. ANTONIOTTI, ET AL.: "Facile preparation of metallic triflates and triflimidates by oxidative dissolution of metal powders", JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, CHEMICAL COMMUNICATIONS, no. 8, 8 January 2008 (2008-01-08), pages 993-995, XP002632936, Royal Society of Chemistry, Cambridge, GB ISSN: 0022-4936, DOI: 10.1039/b717689a cited in the application tables -----	1-20

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2011/000431

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C07C303/32 C07C303/40 C07C309/06 C07C311/48 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C07C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	J.A. TEPROVICH, ET AL.: "Generation of SmII reductants using high intensity ultrasound", EUROPEAN JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY, no. 32, 16 octobre 2008 (2008-10-16), pages 5015-5019, XP002632794, Wiley-VCH, Weinheim, DE ISSN: 1434-1948, DOI: 10.1002/ejic.200800876 page 5017, colonne de gauche, ligne 22-28 ----- -/--	1-4,6, 9-13,18, 20
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☐ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
1 novembre 2011	08/11/2011	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé English, Russell

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	I. FAVIER, ET AL.: "Novel electrosynthesis of metallic bis(trifluoromethanesulphonyl) imides", TETRAHEDRON LETTERS, vol. 44, no. 10, 14 février 2003 (2003-02-14), pages 2031-2032, XP004410074, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, NL ISSN: 0040-4039, DOI: 10.1016/s0040-4039(03)00214-4 cité dans la demande le document en entier -----	1-3,5,6, 8-20
A	S. ANTONIOTTI, ET AL.: "Facile preparation of metallic triflates and triflimidates by oxidative dissolution of metal powders", JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, CHEMICAL COMMUNICATIONS, no. 8, 8 janvier 2008 (2008-01-08), pages 993-995, XP002632936, Royal Society of Chemistry, Cambridge, GB ISSN: 0022-4936, DOI: 10.1039/b717689a cité dans la demande tableaux -----	1-20