



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2001/12/21
 (87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2002/07/11
 (45) Date de délivrance/Issue Date: 2010/06/15
 (85) Entrée phase nationale/National Entry: 2003/06/17
 (86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2001/004164
 (87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2002/053494
 (30) Priorité/Priority: 2000/12/29 (FR00/17307)

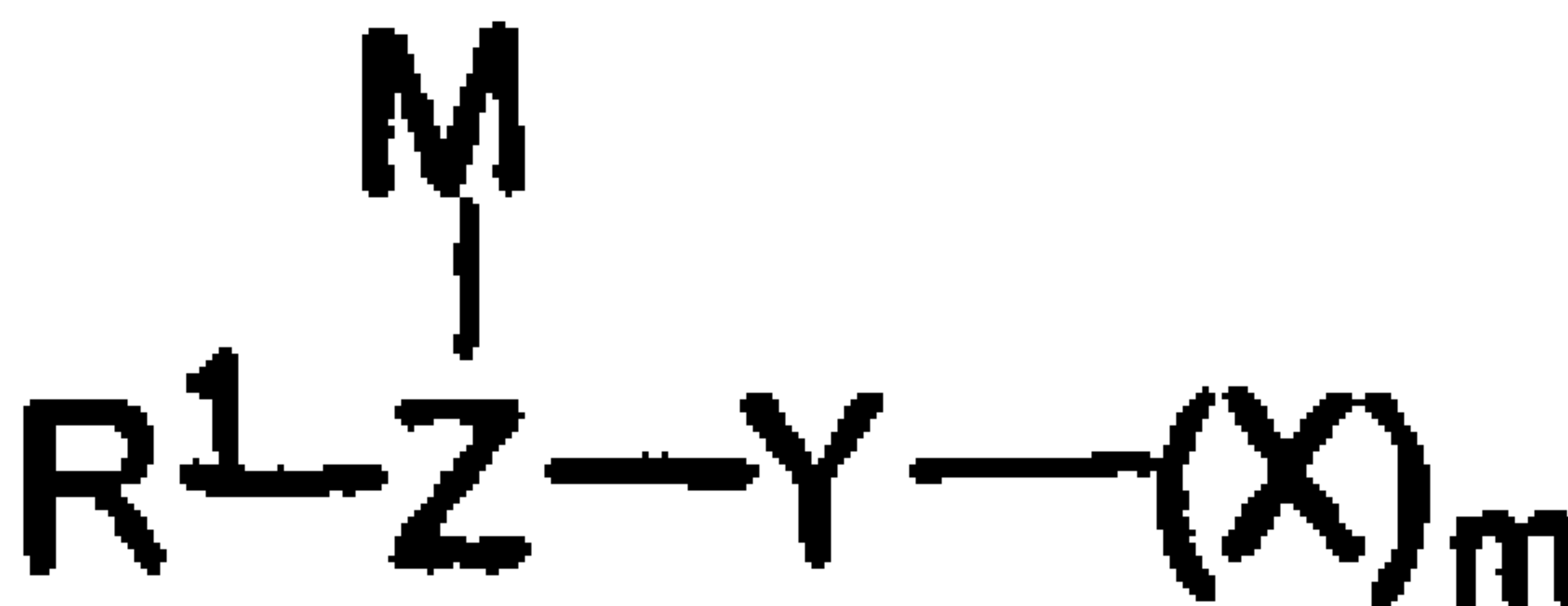
(51) Cl.Int./Int.Cl. *C01B 21/092* (2006.01),
C01B 21/093 (2006.01), *C01B 21/097* (2006.01),
C07C 303/02 (2006.01), *C07C 303/36* (2006.01),
C07C 311/48 (2006.01)

(72) Inventeurs/Inventors:
 CERNIK, MILOS, CZ;
 RUZICKA, ANTONIN, CZ;
 ZAK, ZDIRAD, CZ;
 PEVERE, VIRGINIE, FR;
 MICHOT, CHRISTOPHE, FR

(73) Propriétaire/Owner:
 HYDRO-QUEBEC, CA

(74) Agent: OGILVY RENAULT LLP/S.E.N.C.R.L.,S.R.L.

(54) Titre : PROCÉDE DE FLUORATION D'UN COMPOSE COMPRENANT UN GROUPE HALOSULFONYLE OU DIHALOPHOSPHONYLE
 (54) Title: METHOD FOR FLUORINATING A COMPOUND COMPRISING A HALOSULPHONYL OR DIHALOPHOSPHONYL GROUP



(57) Abrégé/Abstract:

L'invention concerne un procédé de fluoration pour l'obtention de composés fluorés. Le procédé consiste à faire réagir un composé (I) répondant à la formule voir formule avec un fluorure ionique d'un cation monovalent. M représente H, un métal alcalin, un groupe phosphonium quaternaire ou un groupe ammonium quaternaire. Y représente SO₂ et m est 1, ou bien Y est PO et m est 2. Z représente CR₂, N ou P. R¹ représente un groupe électro-attracteur qui a un paramètre sP de Hammet supérieur à 0,4. R² représente un groupe carboné et/ou électro-attracteur. X représente un halogène différent d'un fluor. Les composés fluorés obtenus sont utiles notamment comme électrolyte dans les batteries au lithium.

(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
11 juillet 2002 (11.07.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/053494 A1(51) Classification internationale des brevets⁷ :C01B 21/092, C07C 303/02,
H01M 10/40, C01B 21/093, 21/097(74) Mandataires : SUEUR, Yvette etc.; Cabinet Sueur &
L'Helgoualch, 109, boulevard Haussmann, F-75008 Paris
(FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR01/04164

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,
YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international :

21 décembre 2001 (21.12.2001)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

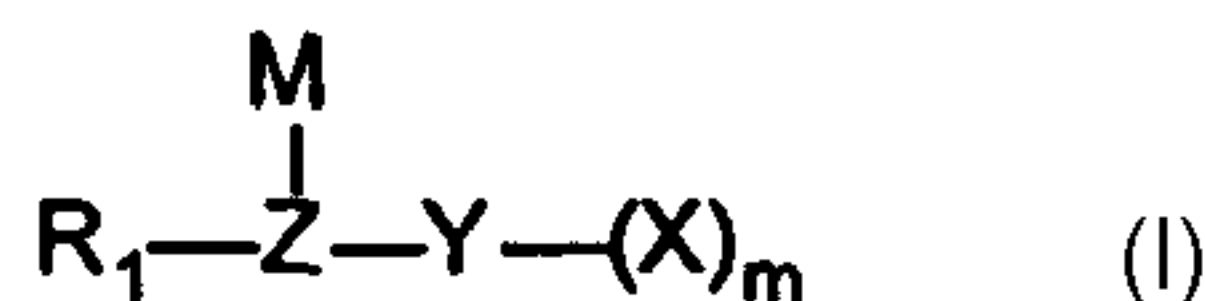
00/17307 29 décembre 2000 (29.12.2000) FR

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR,
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ,
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) : HY-
DRO-QUEBEC [CA/CA]; 85, Sainte-Catherine Ouest,
10^{ème} étage, Montréal, Québec H2X 3P3 (CA). RHODIA
CHIMIE [FR/FR]; 26, Quai Alphonse Le Gallo, F-92512
Boulogne (FR).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : CERNIK,
Milos [CZ/CZ]; Vlasty Pitnerove 1, 62100 Brno (CZ).
RUZICKA, Antonin [CZ/CZ]; 67903 Olomucany (CZ).
ZAK, Zdirad [CZ/CZ]; Boreticka 21, 62900 Brno (CZ).
PEVERE, Virginie [FR/FR]; 37, rue Bataille, F-69008
Lyon (FR). MICHOT, Christophe [FR/FR]; 8, rue Nicolat
Chorier, F-38000 Grenoble (FR).En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.(54) Title: METHOD FOR FLUORINATING A COMPOUND COMPRISING A HALOSULPHONYL OR DIHALOPHOSPHO-
NYL GROUP(54) Titre : PROCEDE DE FLUORATION D'UN COMPOSE COMPRENANT UN GROUPE HALOSULFONYLE OU DIHA-
LOPHOSPHONYLE

represents SO₂, and m is 1, or Y is PO and m is 2; Z represents CR², N or P; R¹ represents a carbonaceous and/or electron-attracting group which has a Hammet parameter σ_p higher than 0.4; R² represents a carbonaceous and/or electron-attracting group; X represents a halogen other than a fluorine. The fluorinated compounds obtained are useful in particular as electrolyte in lithium batteries.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de fluoration pour l'obtention de composés fluorés. Le procédé consiste à faire réagir un composé (I) répondant à la formule voir formule avec un fluorure ionique d'un cation monovalent. M représente H, un métal alcalin, un groupe phosphonium quaternaire ou un groupe ammonium quaternaire. Y représente SO₂ et m est 1, ou bien Y est PO et m est 2. Z représente CR₂, N ou P. R₁ représente un groupe électro-attracteur qui a un paramètre s_P de Hammet supérieur à 0,4. R₂ représente un groupe carboné et/ou électro-attracteur. X représente un halogène différent d'un fluor. Les composés fluorés obtenus sont utiles notamment comme électrolyte dans les batteries au lithium.



WO 02/053494 A1

**Procédé de fluoration d'un composé comprenant un groupe
halosulfonyle ou dihalophosphonyle**

La présente invention concerne un procédé de fluoration pour l'obtention de composés fluorés utilisables notamment comme électrolyte.

Les batteries au lithium dans lesquelles l'anode est constituée par une feuille de lithium métallique ou par un alliage de lithium, et qui fonctionnent par circulation d'ions lithium entre les électrodes, ont été largement étudiées. Leur développement a cependant été freiné par le fait que, lors de leur recharge, il se produit un dépôt de lithium métallique de nature dendritique qui peut induire des courts-circuits conduisant à une explosion du système. Ce risque a été supprimé en remplaçant l'anode de lithium ou d'alliage de lithium par une anode constituée par un matériau carboné dans lequel les ions lithium peuvent être insérés de manière réversible. Cette nouvelle forme de batteries au lithium, dites batteries "lithium-ion", est largement utilisée dans le domaine de l'électronique portable. L'électrolyte de ces batteries comprend au moins un sel de lithium en solution dans un solvant organique qui peut être un solvant liquide polaire aprotique (par exemple le carbonate d'éthylène, le carbonate de propylène, un carbonate de dialkyle) éventuellement supporté par un support plastique poreux, un polymère polaire [par exemple un poly(oxyde d'éthylène) réticulé] ou un solvant liquide gélifié par un polymère. Le sel de lithium joue un rôle important dans le fonctionnement de la batterie. Le sel le plus largement utilisé est LiPF_6 qui permet d'obtenir des électrolytes liquides qui ont une conductivité supérieure à $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à température ambiante. Il présente cependant une stabilité thermique limitée, ce qui provoque la formation de LiF et de HF , ledit HF induisant une décomposition de l'électrolyte qui peut conduire à une explosion de la batterie. Le sel de lithium du bis(trifluorométhanesulfonyl)imide a été envisagé pour remplacer LiPF_6 , mais il présente l'inconvénient de provoquer la dépassivation du collecteur de courant en aluminium de la cathode.

On a alors étudié l'utilisation d'imidures ou de méthides ayant des groupes électro-attracteurs FSO_2 ou F_2PO (WO95/26056). Ces sels permettent d'obtenir des électrolytes plus conducteurs que leurs homologues comprenant des groupes perfluoroalkyles à la place des atomes de fluor et ils produisent une corrosion nettement plus faible des collecteurs en aluminium. L'utilisation d'un imidure ou d'un méthide comprenant des groupes FSO_2 ou F_2PO permet ainsi de maintenir le faible niveau de corrosion constaté avec LiPF_6 tout en améliorant la stabilité thermique par rapport à celle de LiPF_6 .

Divers procédés pour la préparation d'imidures ou de méthides comprenant au moins un groupe FSO_2 ou F_2PO ont été décrits. Par exemple, le bis(fluorosulfonyl)imide $(\text{FSO}_2)_2\text{NH}$ peut être préparé par réaction de l'acide fluorosulfonique FSO_3H avec l'urée $\text{H}_2\text{NC}(\text{O})\text{NH}_2$. L'imide est ensuite isolé par traitement du mélange réactionnel par NaCl dans le dichlorométhane, suivi d'une distillation de l'acide pur. [Appel & Eisenhauer, Chem. Ber. 95, 246-8, 1962]. La toxicité et le caractère corrosif de FSO_3H constituent cependant un inconvénient majeur.

Un autre procédé consiste à faire réagir $(\text{ClSO}_2)_2\text{NH}$ avec AsF_3 . L'acide $(\text{FSO}_2)_2\text{NH}$ est ensuite isolé en traitant le mélange réactionnel par NaCl dans le dichlorométhane [Ruff et Lustig, Inorg. Synth 1968, 11, 138-43]. L'inconvénient de ce procédé réside notamment dans le coût élevé de AsF_3 , dans sa toxicité et dans le risque de polluer le composé obtenu.

Pour les dérivés phosphoryles, un procédé pour la préparation de $\text{LiN}(\text{POF}_2)_2$ consiste à faire réagir $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ avec POF_3 . L'élimination de Me_3SiF volatil conduit directement au produit attendu [Fluck et Beuerle, Z. Anorg. Allg. Chem. 412(1), 65-70, 1975]. L'inconvénient de ce procédé réside dans le coût du dérivé silylé et l'utilisation de POF_3 gazeux et toxique.

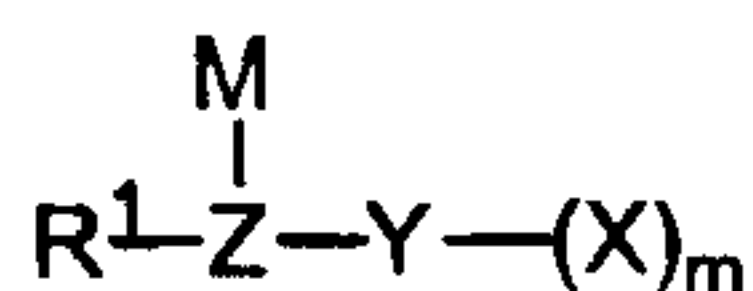
Il est connu de préparer un composé fluoré à partir du composé halogéné correspondant par une réaction d'échange d'halogène à l'aide d'un halogénure ionique, tel que par exemple KF , CsF , ou un fluorure organique tel que le fluorure de tétra-n-butylammonium. La réaction est une substitution

nucléophile qui a lieu de préférence dans un solvant polaire aprotique. La réaction d'échange est favorisée par la présence d'un catalyseur de transfert de phase, choisi par exemple parmi les sels d'ammonium quaternaire, les éthers couronnes, les sels de pyridinium, les sels de phosphonium quaternaires. Ce procédé a été mis en œuvre avec KF notamment pour obtenir des monofluoroalcanes, des α -fluoroesters, des fluoroéthers, des fluorures d'acyles, des fluorures de sulfonyles, respectivement à partir des monohaloalcanes, des α -haloesters, des haloéthers, des halogénures d'acyle, ou des halogénures de sulfonyle correspondants. [A. Basbour, et al, in M. Stacy and co-eds, Advances in Fluorine Chemistry, Vol. 3, Butterworks, Washington, D.C. 1963, pp. 181-250].

Les inventeurs ont maintenant trouvé que, de manière surprenante, le procédé d'échange halogène fluor pouvait être mis en œuvre pour la fluoration de divers composés comprenant au moins un groupe halosulfonyle ou dihalophosphoryle attaché à un atome portant au moins un substituant fortement électro-attracteur et éventuellement un hydrogène acide.

Le but de la présente invention est par conséquent de fournir un procédé de fluoration d'un composé comprenant au moins un groupe halosulfonyle ou dihalophosphoryle dans lequel l'halogène est différent d'un fluor et au moins un groupe fortement électro-attracteur, en vue notamment de la préparation des composés correspondants comprenant au moins un groupe fluorosulfonyle ou difluorophosphoryle.

Le procédé de fluoration selon la présente invention consiste à faire réagir, éventuellement dans un solvant, un agent fluorant avec un composé (I) comprenant un substituant halosulfonyle ou dihalophosphoryle dans lequel l'halogène est différent d'un fluor. Il est caractérisé en ce que l'agent fluorant est un fluorure ionique d'un cation monovalent et en ce que le composé (I) répond à formule suivante :



dans laquelle :

- M représente H, un métal alcalin, un groupe phosphonium quaternaire ou un groupe ammonium quaternaire ;
- Z représente CR^2 , N ou P ;
- Y représente SO_2 et m est 1, ou bien Y est PO et m est 2 ;
- 5 • R^1 représente un groupe électro-attracteur qui a un paramètre σ_p de Hammett supérieur à 0,4 ;
- R^2 représente un groupe carboné et/ou électro-attracteur ;
- X représente un halogène différent d'un fluor.

Le procédé est particulièrement préféré pour les
10 composés dans lesquels Z représente N.

Le procédé est avantageusement mis en œuvre à la pression atmosphérique, à une température inférieure à 180°C. De préférence, la température est inférieure à 100°C, plus particulièrement inférieure à 80°C. La mise en œuvre à une
15 température inférieure à la température ambiante a pour effet une vitesse de réaction trop lente. Le chauffage du milieu réactionnel peut être effectué par les moyens conventionnels. On peut également chauffer à l'aide de micro-ondes. L'agitation du milieu réactionnel ou l'application d'ultra-
20 sons est utile pour renouveler la surface active des réactifs lorsqu'ils sont en suspension.

Le fluorure ionique monovalent peut être un fluorure alcalin ou un fluorure d'un cation onium stable. Parmi les métaux alcalins, il est avantageux d'utiliser K ou Cs. Parmi
25 les cations onium, les cations tétraalkylammonium, tétraalkylphosphonium ou dialkylsulfonium sont préférés. Les cations onium dans lesquels les radicaux alkyles (qui peuvent être identiques ou différents dans un cation onium) ont de 1 à 12, plus particulièrement de 1 à 4 atomes de carbone sont
30 préférés. Les fluorures d'onium précités sont intéressants en raison de leur grande solubilité dans les solvants organiques. Ils peuvent donc être utilisés seuls, ou en association avec un fluorure ionique moins soluble pour lequel ils jouent alors le rôle de catalyseur de transfert de charge. Lorsque
35 le cation M du composé (I) est un métal alcalin ou un onium tel que défini ci-dessus pour le fluorure, il est avantageux d'utiliser un fluorure dudit cation M. L'utilisation de LiF ou de NaF, bien que donnant des réactions relativement

lentes, est intéressante lorsque le produit fluoré obtenu à partir du composé (I) est destiné à être utilisé comme électrolyte. Il est préférable d'utiliser un fluorure ionique ayant une surface active élevée.

5 La quantité de fluorure ionique utilisée par rapport à la quantité de composé (I) est de préférence supérieure à la stœchiométrie. Le rapport du nombre de moles fluorure au nombre d'atomes d'halogène à échanger du composé (I) est avantageusement de 1,1 à 2. Lorsque le composé (I) est un imide [M
10 est H dans la formule (I)], ledit rapport est de préférence supérieur à 2, plus particulièrement supérieur à 3.

Le procédé de la présente invention est particulièrement adapté pour la fluoration de composés (I) dans lesquels M est H ou un métal alcalin, choisi par exemple parmi Na, K, Li ou
15 Cs. Lorsque M est un ammonium quaternaire ou un phosphonium quaternaire, il répond respectivement aux formules $N(R^3R^4R^5R^6)$ et $P(R^3R^4R^5R^6)$ dans lesquelles les différents substituants R^i sont choisis indépendamment les uns des autres parmi les radicaux alkyles ayant de préférence de 1 à 12, plus
20 particulièrement de 1 à 4 atomes de carbone.

R^1 est un radical électro-attracteur ayant un paramètre σ_p de Hammett supérieur à 0,4. Les radicaux ayant un σ_p supérieur à 0,5, plus particulièrement supérieur à 0,7 sont particulièrement préférés. De préférence, le radical R^1 ne
25 porte pas de charge positive à moins de 6 chaînons de Z. Comme exemples de radicaux R^1 on peut citer :

- les radicaux $X'SO_2^-$ et $(X')_2PO^-$ dans lesquels le groupe X' représente ou les deux groupes X' représentent indépendamment l'un de l'autre :
- 30 - un halogène,
- un radical $R^7CF_2^-$ dans lequel R^7 est un halogène différent de F ou un radical carboné ayant de préférence au plus 15 atomes de carbone ;
- un radical perhalogéné R_F , ayant de préférence un nombre
35 d'atomes de carbone inférieur ou égal à 15, répondant à la formule $R^8(CX''_2)_p^-$ dans laquelle :

* chacun des X'' représente indépendamment l'un de l'autre F, Cl ou un radical perfluoroalkyle ayant de 1 à 5

atomes de carbone (de préférence 2 atomes de carbone), au moins l'un des X" étant F, de préférence porté par le carbone relié au soufre ou de phosphore, p étant 1 ou 2 ;

- * R⁸ est un atome ou un radical électro-attracteur ayant un σ_p supérieur à 0, (de préférence supérieur à 0,1, plus particulièrement supérieur à 0,2) dont les éventuelles fonctions sont inertes dans les conditions de réaction, par exemple un F ou un perfluoroalkyle ayant au plus 8 atomes de carbone ;
- 10 • divers radicaux ayant un σ_p supérieur à 0,4, cités notamment dans *Advanced Organic Chemistry*, 3^{ème} Ed. Gerry March, p. 244, tels que par exemple COOR', COR', SO₂R', PO(R')₂ ou PO(OR')₂ dans lesquels R' est de préférence un radical alkyle ayant de 1 à 15 atomes de carbone ou un radical aryle ayant de 6 à 20 atomes de carbone.

Dans un mode de réalisation préféré, R¹⁻ représente un radical X'SO₂- ou (X')₂PO- tel que défini ci-dessus.

Le substituant R² représente un radical carboné et/ou électro-attracteur. Lorsque R² est un radical électro-attracteur, il est choisi avantageusement parmi le radical nitrile et les radicaux définis ci-dessus pour R¹. Lorsque R² est un groupe carboné, il est choisi de préférence parmi les radicaux ayant de 1 à 20 atomes de carbone.

Lorsque le composé (I) est liquide à la température de la réaction et que le fluorure ionique est soluble dans ledit composé liquide, il n'est pas indispensable d'ajouter un solvant au milieu réactionnel.

Lorsque les deux réactifs sont sous forme solide, la réaction est effectuée dans un solvant liquide. Le solvant est aprotique lorsque M est différent de H.

Lorsque la solvatisation du cation du réactif fluorure monovalent est recherchée, on utilise de préférence un solvant ayant un nombre donneur de 10 à 30, de préférence de 20 à 30. L'indice donneur d'un solvant représente la valeur $-\Delta H$, ΔH étant l'enthalpie (en Kcal/mol) de l'interaction entre le solvant et le pentachlorure d'antimoine dans une solution diluée de dichlorométhane [Cf. Christian Reinhardt, *Solvent and solvent effects in Organic Chemistry* WCH, p. 19, 1988].

Les solvants donnant de bons résultats peuvent être notamment des amides, y compris les amides à caractère particulier tels que les urées tétrasubstituées et les lactames monosubstitués. Les amides sont, de préférence, substitués (disubstitués pour les amides ordinaires). On peut citer par exemple les dérivés de pyrrolidone tels que la N-méthylpyrrolidone, le N,N-diméthylformamide, ou le N,N-diméthylacétamide. Une autre catégorie particulièrement intéressante de solvants est constituée par les éthers, symétriques ou non symétriques, ouverts ou non, y compris les différents dérivés des éthers de glycol tels que les glymes, par exemple le diglyme. Ainsi les solvants les plus adéquats, en raison de leur prix et de leurs propriétés, sont avantageusement choisis parmi les éthers (notamment les éthers cycliques tels que le THF ou les éthers polyfonctionnels tels les glymes), ou parmi les amides qui n'ont pas d'hydrogène acide, tels que le DMF ou les N,N'-Dialkylalkylèneurées parmi lesquelles on peut citer la DMEU (N,N'-DiMéthylEthylène-Urée) ou la DMPU (N,N'-DiMéthylPropylèneUrée). On peut également citer la N-méthylpyrrolidone et les urées cycliques peralkylées sur les azotes.

Le solvant peut en outre être le nitrométhane.

Il peut être intéressant d'ajouter au milieu réactionnel un catalyseur de transfert de phase, afin d'améliorer le rendement de la réaction. Cet ajout est particulièrement utile lorsque la réaction est effectuée dans un solvant non polaire ou peu polaire. Comme exemple de catalyseur de transfert de phase, on peut citer les sels d'ammonium quaternaire, les éthers couronnes, les sels de pyridinium, les sels de phosphonium quaternaires. L'addition d'un catalyseur de transfert de phase vise à remédier à une solubilité relativement faible du fluorure ionique alcalin utilisé. Un fluorure ionique fortement soluble utilisable comme réactif de fluoration dans le procédé de la présente invention peut être utilisé comme catalyseur de transfert de phase lorsqu'il est associé à un réactif fluorure à faible solubilité. A titre d'exemple, on peut citer les fluorures d'onium et le fluorure de césium.

Les composés (I) peuvent être préparés par des procédés de l'art antérieur. Un imidure peut être préparé par action sur l'imide correspondant d'un sel dont la forme acide est volatile dans les conditions de la réaction. Par exemple, l'action d'un hydrure alcalin sur un imide en milieu protique permet d'obtenir un imidure anhydre. On peut également faire réagir un composé alcoyl-métal, par exemple le butyllithium, sur un imide, pour obtenir l'imidure correspondant et un alcane qui est volatil s'il s'agit d'un alcane inférieur. On peut en outre obtenir un imidure à partir de l'imide correspondant par échange avec un carboxylate de poids moléculaire suffisamment faible pour que l'acide carboxylique correspondant soit volatil.

La présente invention est illustrée par les exemples suivants, auxquels elle n'est cependant pas limitée.

Exemple 1

On a introduit dans un réacteur 3,556 g (137,1 mM) de LiF dans 5 ml de nitrométhane, puis on a agité pendant 18 h en présence de billes de verre. On a ensuite ajouté goutte à goutte sous agitation une solution de 4,907 g (0,22926 mM) de bis(chlorosulfonyl)imide dans 5 ml de nitrométhane, correspondant à un rapport molaire LiF/imide d'environ 6. On a laissé la réaction se poursuivre durant la nuit. Un résidu solide a décanté et la solution surnageante a été récupérée pour analyse RMN du fluor.

L'analyse a montré la présence de singulets du fluor à divers déplacements chimiques et avec des hauteurs de pics différentes :

Déplacement chimique	hauteur de pic	espèce
56,6	1	FSO ₂ NH ₂
50,8	78,4	(SO ₂ F) (SO ₂ Cl)NH
54,5	12,7	SO ₂ F
35,3	53,3	FSO ₃ ⁻

La réaction s'étant poursuivie pendant deux semaines, on a obtenu des hauteurs de pic différentes, le composé

majoritaire étant le bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium souhaité.

Exemple 2

On a dissous 4,111 g (19,205 mM) de bis(chlorosulfonyl)-
5 imide dans 5 ml de nitrométhane. Sous agitation continue, on
a ajouté 6,549 g (155,97 mM) de NaF finement divisé, à 0°C.
Le rapport molaire NaF/imide est de l'ordre de 8. On a laissé
le mélange réactionnel monter à température ambiante, puis on
a agité en présence de 3 billes de verre pendant 60 h. Après
10 décantation, l'analyse RMN du fluor de la solution claire
surnageante a montré la présence du produit désiré.

Exemple 3

On a mis 4,361 g (75,06 mM) de KF en suspension dans
5 ml de nitrométhane, puis on a introduit sous agitation
15 continue, une solution de 3,176 g (14,84 mM) de bis(chloro-
sulfonyl)imide dans 3 ml de nitrométhane. Le rapport molaire
KF/imide est de l'ordre de 5.

Le mélange réactionnel s'est échauffé et le réacteur a
été agité avec des billes de verre pendant 14 h. On a alors
20 ajouté 3,49 g (60,034 mM) de KF frais et on a agité à nouveau
pendant 18 h. La solution est devenue orange profond. Après
décantation des particules solides, on a fait l'analyse RMN
du fluor qui a montré que le produit majoritaire présente un
déplacement chimique (singulet) de 51,6 ppm et correspond à
25 la transformation de 99% du produit initial. Le produit
majoritaire obtenu est le bis(fluorosulfonyl)imidure de
potassium.

On a mis en œuvre le mode opératoire de cet exemple dans
trois essais supplémentaires, en utilisant à la place du
30 bis(chlorosulfonyl)imide, respectivement $\phi\text{SO}_2\text{NHSO}_2\text{Cl}$,
 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHSO}_2\text{Cl}$ et $(\phi\text{SO}_2)_2\text{CHSO}_2\text{Cl}$, et l'on a observé la formation
majoritaire des composés suivants : $\phi\text{SO}_2\text{NKSO}_2\text{F}$ (à partir de
 $\phi\text{SO}_2\text{NHSO}_2\text{Cl}$), $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NKSO}_2\text{F}$ (à partir de $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHSO}_2\text{Cl}$) et
 $(\phi\text{SO}_2)_2\text{CKSO}_2\text{F}$ à partir de $(\phi\text{SO}_2)_2\text{CHSO}_2\text{Cl}$.

Exemple 4

On a dispersé 4,421 g (29,104 mM) de CsF dans 2 ml de nitrométhane en agitant avec des billes de verre. Sous agitation, on a ajouté goutte à goutte une solution de
 5 2,243 g (10,480 mM) de bis(chlorosulfonyl)imide dans 5 ml de nitrométhane. Le rapport molaire CsF/imide est de l'ordre de 3. Après une durée de réaction de 72 h suivie d'une agitation pendant 6 h, l'analyse RMN du fluor du liquide surnageant a montré les raies suivantes :

Déplacement chimique	hauteur de pic	espèce
56,5	15,5	FSO ₂ NH ₂
52,1	48,3	(SO ₂ F)(SO ₂ Cl)N ⁻
51,9	225,6	[N(SO ₂ F) ₂] ⁻

10 Il apparaît ainsi que 80% de l'imide de départ a été converti en bis(fluorosulfonyl)imide.

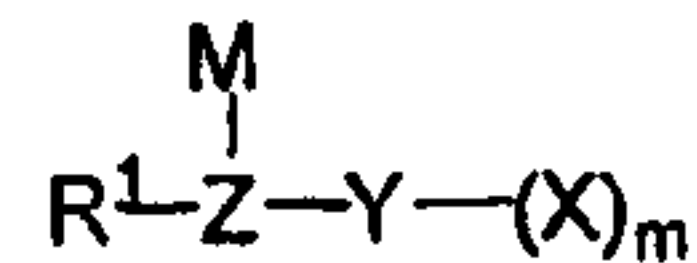
Exemple 5

Par un procédé analogue à celui décrit dans l'exemple 3, on a fait réagir la bis(dichlorophosphoryl)imide avec KF. On
 15 a constaté la transformation du produit de départ avec un rendement de 90% et la formation majoritaire de bis(difluorophosphoryl)imide de potassium.

La bis(dichlorophosphoryl)imide peut être préparée suivant le procédé décrit par Riesel et al., [Riesel,
 20 Pfuetzner & Herrmann, Z. Chem. 23(9), 344-5, 1983].

Revendications

1. Procédé de fluoration d'un composé (I) comprenant au moins un groupe halosulfonyle ou dihalophosphoryle dans lequel l'halogène est différent d'un fluor et au moins un groupe électro-attracteur, consistant à faire réagir, éventuellement dans un solvant, un agent fluorant avec ledit composé, caractérisé en ce que l'agent fluorant est un fluorure ionique d'un cation monovalent et en ce que le composé (I) répond à la formule suivante :



dans laquelle :

- M représente H, un métal alcalin, un groupe phosphonium quaternaire ou un groupe ammonium quaternaire;
- Z représente CR², N ou P ;
- Y représente SO₂ et m est 1, ou bien Y est PO et m est 2;
- R¹ représente un groupe électro-attracteur qui a un paramètre σ_p de Hammett supérieur à 0,4;
- R² représente un groupe carboné et/ou électro-attracteur;
- X représente un halogène différent d'un fluor.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre à la pression atmosphérique.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre à une température inférieure à 180°C.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le fluorure ionique monovalent est KF ou CsF.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le fluorure ionique monovalent est un fluorure de

tétraalkylammonium, de tétraalkylphosphonium ou de dialkylsulfonium.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que les groupes alkyles du cation du fluorure monovalent ont de 1 à 12 atomes de carbone.

7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport du nombre de moles fluorure au nombre d'atomes d'halogène à échanger du composé (I) est supérieur à 1.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le rapport du nombre de moles fluorure au nombre d'atomes d'halogène à échanger du composé (I) est de 1,1 à 2.

9. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le rapport du nombre de moles fluorure au nombre d'atomes d'halogène à échanger du composé (I) est supérieur à 2 lorsque M est H.

10. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que M représente H, un métal alcalin, un ammonium quaternaire $N(R^3R^4R^5R^6)$ ou un phosphonium quaternaire $P(R^3R^4R^5R^6)$, les différents substituants R^i étant choisis indépendamment les uns des autres parmi les radicaux alkyles.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que les radicaux alkyles ont de 1 à 12 atomes de carbone.

12. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le cation M est identique au cation du fluorure monovalent.

13. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que R^1 est un groupe électro-attracteur ayant un paramètre σ_p de Hammett supérieur à 0,7.

14. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que R^1 et/ou R^2 sont un radical $X'SO_2-$ ou $(X')_2PO-$ dans lequel X' représente :

- un halogène,
- un radical R^7CF_2- dans lequel R^7 est un halogène différent de F ou un radical carboné ;
- un radical perhalogéné R_F répondant à la formule $R^8(CX''_2)_p-$ dans laquelle :

* chacun des X'' représente indépendamment l'un de l'autre F, Cl ou un radical perfluoroalkyle ayant de 1 à 5 atomes de carbone, au moins l'un des X'' étant F, p étant 1 ou 2 ;

* R^8 est un atome ou un radical électro-attracteur ayant un σ_p supérieur à 0, dont les éventuelles fonctions sont inertes dans les conditions de réaction.

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que R^7 est un radical carboné ayant au plus 15 atomes de carbone.

16. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'au moins l'un des X'' représente un radical perfluoroalkyle ayant de 1 à 5 atomes de carbone.

17. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'au moins l'un des X'' est un atome de F porté par le carbone relié au soufre ou phosphore.

18. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que R^8 est F ou un radical perfluoroalkyle ayant au plus 8 atomes de carbone.

19. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que R^1 représente un radical $COOR'$, COR' , SO_2R' , $PO(R')_2$ ou $PR(OR')_2$ dans lequel R' est un radical alkyle ayant de 1 à 15 atomes de carbone ou un radical aryle ayant de 6 à 20 atomes de carbone.

20. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que R^2 est un nitrile ou un radical carboné ayant de 1 à 20 atomes de carbone.

21. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre dans un solvant aprotique.

22. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le solvant est le nitrométhane.

23. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre dans un solvant choisi parmi les amides substitués ou non substitués et les éthers symétriques ou non, cycliques ou non.

24. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le milieu réactionnel contient un catalyseur de transfert de phase.

$R^1 \xrightarrow{M} Z \xrightarrow{Y} \infty_m$