

Received. June 25, 1984, accepted October 4, 1984

NOUVELLE METHODE DE PREPARATION DE L'ACIDE DIFLUOROPHOSPHORIQUE

P. VAST, A. SEMMOUD, A. ADDOU * et G. PALAVIT

Laboratoire de Spectrochimie Inorganique - Bâtiment C8 - Université
des Sciences et Techniques de Lille - BP 36 - 59655 Villeneuve d'Ascq
(France)

SUMMARY

A new and simple method of preparation of difluorophosphonic acid HPO_2F_2 is by the direct fluorination of PO_4^{3-} by HSO_3F . The yield of HPO_2F_2 , which can be quantitative, is determined by the ratio $\text{HSO}_3\text{F}/\text{PO}_4^{3-}$. The successive fluorination steps of PO_4^{3-} ($\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{PO}_3\text{F}^{2-} \rightarrow \text{PO}_2\text{F}_2^- \rightarrow \text{POF}_3$) have been identified.

RESUME

Une nouvelle méthode de préparation de l'acide difluorodioxo-phosphorique HPO_2F_2 est proposée par fluoration directe de l'ion PO_4^{3-} par HSO_3F . Le rendement en HPO_2F_2 est déterminé par le rapport $\text{HSO}_3\text{F}/\text{PO}_4^{3-}$. Les étapes successives de fluoration de l'ion PO_4^{3-} ($\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{PO}_3\text{F}^{2-} \rightarrow \text{PO}_2\text{F}_2^- \rightarrow \text{POF}_3$) sont mises en évidence.

INTRODUCTION

Nous avons commencé à développer dans notre laboratoire, une étude systématique des difluorodioxophosphates [1]. Leurs synthèses nécessitent l'utilisation soit de l'acide difluorodioxophosphorique soit son anhydride $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$. Il nous a semblé utile de trouver une autre source pour cet acide commercialisé (Alfa-Product) sous forme de l'hydrate $2\text{HPO}_2\text{F}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; en effet il est très difficile d'obtenir par distillation l'acide difluorophosphorique pur à partir

*Adresse actuelle : Centre Universitaire de Bel-Abbès
Sidi Bel-Abbès (Algérie)

de ce produit commercial [2]. HPO_2F_2 a été mentionné pour la première fois par Tarbutton [3] et préparé bien après par Lange [4]. Plusieurs méthodes de laboratoire peu aisées ont été déjà proposées [5, 6].

RESULTATS ET DISCUSSION

L'acide commercial est préparé par action de HF sur P_4O_{10} ce qui conduit à un hydrate. Sa purification très difficile, nous a donné néanmoins de petites quantités de HPO_2F_2 pur. Ceci nous a permis, grâce à une étude comparative en R.M.N entre l'acide commerciale et le produit pur, d'expliquer le faible rendement obtenu par la méthode de purification proposé par [2].

Le spectre R.M.N du ^{19}F de HPO_2F_2 pur (voir Figure) montre en effet un doublet avec $\mathcal{J}_{19\text{F}} = 88,3$ ppm (CDF_3O_2 comme référence) et un couplage $J_{\text{F-P}} = 978$ Hz - Olah et col. [7] le donne à 1002 Hz tandis que Centofanti et col. [8] le donne à 983 Hz. Par contre le spectre de l'acide commercial (Figure) montre l'absence totale de cet acide à l'état libre, ce qui explique que son utilisation comme agent de synthèse est peu aisé et ne peut conduire à des composés pur et non hydratés. Ces résultats sont confirmés par la R.M.N du ^{31}P .

Parmi les différentes méthodes possibles pour préparer HPO_2F_2 nous pouvons retenir :

- coupure des liaisons P-O-P par des fluorures (P_4O_{10} ou polyphosphates)
- hydrolyse de composés phosphores davantage fluorés (POF_3)
- fluoration directe d'ion orthophosphates (PO_4^{3-}).

Nous nous sommes proposés d'exploiter cette dernière voie.

Pour fluorer les dérivés de PO_4^{3-} , nous avons retenu l'acide fluorosulfurique connu pour son pouvoir fluorant en milieu acide. En effet, dans un travail concernant l'étude des phosphates dans le solvant HSO_3F , Olah avait montré la formation de $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$ et POF_3 [7] montrant ainsi le rôle fluorant de l'acide fluorosulfurique. Cette réaction se produit même en présence de P_2O_5 , excellent déshydratant, et conduit à des composés oxyfluorés du phosphore et non

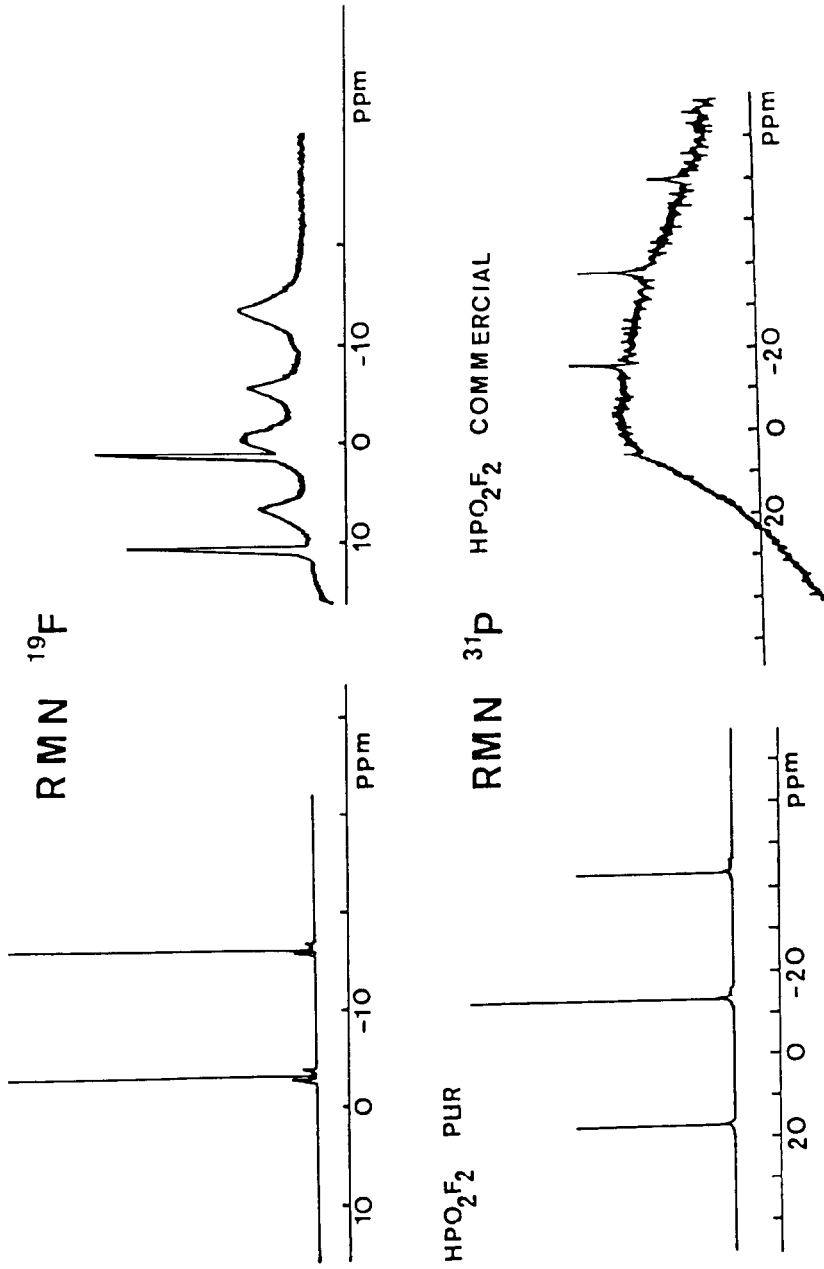
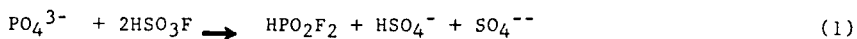


Fig. 1. Spectre R.M.N. du ^{19}F de HPO_2F_2 pur.

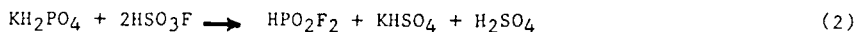
à l'anhydride $F_2S_2O_5$ [9]. HSO_3F est aussi connu comme agent fluorant pour beaucoup de substrats à température ambiante [10]. Nous avons repris les travaux d'Olah [7, 11] par R.M.N sur la fluoration des phosphates et nous avons confirmés leurs résultats. Après passage par l'ion $P(OH)_4^+$ la fluoration conduit à température inférieure à $0^\circ C$ à la formation de l'acide H_2PO_3F non isolable. A température plus élevée, une réaction fortement exothermique entraîne la formation de POF_3 mis en évidence, après distillation par spectroscopie infrarouge et analyse chimique. Nous n'avons pas observé la formation de HPO_2F_2 dans ce solvant. Il semble donc que l'excès de HSO_3F solvant entraîne, aux températures supérieures à $0^\circ C$, une fluoration maximale de l'ion PO_4^{3-} . Il est pourtant logique que le passage de l'espèce fluoré H_2PO_3F à l'espèce POF_3 ait comme intermédiaires, dans ces milieux acides, l'espèce HPO_2F_2 pour respecter la séquence suivante au cours des réactions de fluoration.



Pour tenter d'isoler HPO_2F_2 , nous avons été amené à jouer sur la stoechiométrie phosphore-fluor pour obtenir cet acide selon la réaction :



Compte tenu de la nécessité d'opérer en milieu acide pour passer par l'ion intermédiaire $P(OH)_4^+$ nous sommes partis d'hydrogénophosphate de potassium. Ainsi nous avons fait la réaction



Une manipulation est réalisée comme suit : on part de quantités stoechiométrique [selon la réaction (2)]. L'acide fluorosulfurique est refroidi à la température proche de sa solidification et on y ajoute par petite quantité l'hydrogénophosphate de potassium, avec une agitation intermitante. Dès que le mélange est terminé, on l'amène lentement à l'ambiante puis on distille HPO_2F_2 sous pression réduite. On obtient un rendement de l'ordre de 85 à 90%. Ce résultat, en dehors de l'avantage préparative évident, montre que la fluoration des phosphates passe bien par l'étape $PO_2F_2^-$.

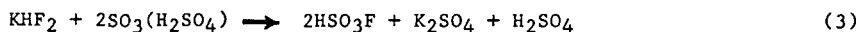
Nous avons vérifié par d'autres expériences le passage successif par trois fluorations en fonction du rapport fluor sur phosphore. Dans une série de manipulations nous avons remarqué que tant que le rapport $\text{HSO}_3\text{F}/\text{PO}_4^{3-}$ n'est pas supérieur à 1, nous ne pouvons isoler HPO_2F_2 par distillation (nous rappelons que $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$ ne distille ni à pression atmosphérique ni sous pression réduite [4]). Pour ce même rapport supérieur à 2 nous obtenons un mélange de HPO_2F_2 et POF_3 . Ce dernier devenant de plus en plus prépondérant lorsque le rapport tend vers 3. Ceci montre la nécessité du respect de la stoechiométrie pour la réaction (2) lorsqu'on désire un bon rendement pour la synthèse de HPO_2F_2 . La succession $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{PO}_3\text{F}^- \rightarrow \text{PO}_2\text{F}_2^-$ lors des réactions de fluoration est bien confirmée par la manipulation suivante : Un mélange équimoléculaire de l'acide commercial $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$ (Alfa-product) et de HSO_3F conduit, avec un bon rendement à la formation de HPO_2F_2 récupérable par distillation.

Nous proposons le mécanisme réactionnel suivant : Dissous dans l'acide fluorosulfurique, l'acide monofluorotrioxophosphate est fortement protoné $(\text{OH})_3\text{PF}^+$, l'acide difluorodioxophosphate beaucoup moins $(\text{OH})_2\text{PF}_2^+$ et le trifluorure de phosphonyl pas du tout [7]. Si nous considérons nos études structurales concernant les fluorosulfates [12] et fluorophosphates [13] ces protonations ne peuvent que diminuer le taux de liaison ($p \rightarrow d$) π existant entre l'atome central et les coordinats oxygènes ou fluorés [14] [15]. En considérant que les réactions de fluoration [12] des espèces phosphorées se font par un mécanisme $\text{S}_\text{N}2$ grâce à la présence des niveaux 3d disponibles du phosphore, cette fluoration se fera donc d'autant mieux que le taux de rétrodonation entre le phosphore et les coordinats sera faible, ce qui est le cas des espèces protonées. Ceci explique qu'en milieu acide la fluoration se produit jusqu'à la formation de POF_3 . Pour synthétiser HPO_2F_2 il est donc nécessaire de ne pas protoner cet acide. Ceci est confirmé par le fait que si nous partons, ainsi que nous l'avons vérifié, de l'acide orthophosphorique anhydre, nous obtenons essentiellement POF_3 ce qui ne peut être expliqué que par la protonation de HPO_2F_2 dans ce milieu acide [15], alors que la synthèse à partir de KH_2PO_4 conduit à un mélange H_2SO_4 - KHSO_4 donnant une acidité plus faible du milieu où HPO_2F_2 n'est pas protoné.

APPLICATION A LA PREPARATION DE HPO_2F_2

Une première possibilité est de prendre directement la procédure décrite précédemment pour obtenir des quantités d'acide difluorophosphorique conséquentes (100 à 200 ml). Ceci nécessite néanmoins l'utilisation d'acide fluorosulfurique en quantité notable ce qui n'est pas aisé bien que cet acide soit commercialisé.

Partant du principe que l'acide fluorosulfurique peut être obtenu selon la réaction de Meyer et Schramm [16].



nous avons réalisé directement la synthèse de HPO_2F_2 dans le mélange réactionnel précédent. En effet, le mélange $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ n'interfère pas avec les espèces phosphores ainsi que nous l'avons vérifié. En ajoutant le dihydrogénophosphate de potassium au mélange résultant de la réaction (3) nous obtenons, par distillation sous pression réduite HPO_2F_2 avec un rendement de 90% vis à vis du phosphore si le rapport $\text{PO}_4^{3-}/\text{KHF}_2$ est proche de 1.

Une préparation de cet acide peut donc être menée ainsi : à la quantité requise en SO_3 (équation 3) refroidi à la limite de la solidification on ajoute lentement le bifluorure acide de potassium. La réaction de synthèse de HSO_3F terminée, on ajoute par petites portions le dihydrogénophosphate de potassium. Une distillation suffit alors pour obtenir HPO_2F_2 avec un excellent rendement. C'est désormais ainsi que nous préparons cet acide au laboratoire.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 A. ADDOU et P. VAST, J. Fluor. Chem. 14 (1979) 163
A. ADDOU et P. VAST, J. Fluor. Chem. 16 (1980) 89
A. ADDOU et P. VAST, Rev. Chim. Minérale, 18 (1981) 184
A. SEMMOUD, P. VAST, B. SOMBRET et P. LEGRAND,
Rev. Chim. Minérale 21 (1984) 28
- 2 P.A. BERNSTEIN, F.A. HOHORST, M. EISENBERG et D.D. DESMARTEAU
Inorg. Chem. 10 (1971) 1549
- 3 C. TARBUTTON, E.P. EGAR Jr et S.G. FRANY,
J. Am. Chem. Soc. 63 (1941) 1782

- 4 W. LANGE et R. LIVINGSTON, *J. Am. Chem. Soc.* 72 (1950) 1280
- 5 D.P. AMES , S. OHASHI , C.F. CALLIS et J.R. VAN WAZER,
J. Am. Chem. Soc. 81 (1959) 6350
- 6 R. SCHMUTZLER, *Adv. Fluor. Chem.* 5 (1965) 187
- 7 G. OLAH et C.W. McFarland, *Inorg. Chem.* 11,4 (1972) 845
- 8 L.F. CONTOFANTI et R.W. PARRY, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 1005
- 9 E. HAYEK , A. AIGNESBERGER et A. ENGELBRECHT,
Monatsh Chem. 86 (1955) 735
- 10 A. ENGELBRECHT *Angew. Int. Ed. Engl* 4 (1965) 641
- 11 G. OLAH et C.W. McFARLAND, *J. Org. Chem.* 36 (1971) 10
- 12 P. VAST et M. DEPORCQ-STRATMANS
Rev. Chem. Minérale 14 (1977) 20
- 13 E PAYEN , A. ADDOU , J. DURAND , L. COT et P. VAST,
J. Fluor. Chem. 15 (1980) 49
- 14 D.W. CRUICKSHANK, *J. Chem. Soc.* (1961) 5486
- 15 K. DEHNICKE et A.F. SHIHADA, *Structure and Bonding* 28 (1976)
52
- 16 J. MEYER et G. SCHRAMM, *Z. Anorg. Chem.* 206 (1932) 25