

Received November 21 1988 accepted July 3 1989

ACIDE DIFLUOROPHOSPHORIQUE NOUVELLE PREPARATION

A SEMMOUD

Laboratoire de Synthèse Organique, Université des Sciences et Techniques de
Lille Flandres Artois, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex (France)

A BENGHALEM ET A ADDOU

Laboratoire de Chimie Minérale, Centre Universitaire de Belabbes, Sidi
Belabbes (Algerie)

SUMMARY

Fluorination of phosphorus (V) oxychlorides ($P_2O_3Cl_4$ and $POCl_3$) by HF solution (40 %) leads to the formation of HPO_2F_2 . It has been shown that HPO_2Cl_2 (which is generated through hydrolysis of phosphorus oxychlorides) occurs as an intermediate in the fluorination process to yield HPO_2F_2 .

RESUME

Une nouvelle méthode de préparation de l'acide difluorodioxophosphorique HPO_2F_2 est proposée par fluoration de dérivés chlorés du phosphore V ($P_2O_3Cl_4$ et $POCl_3$) par une solution à 40% de HF. Les mécanismes de cette fluoration sont proposés montrant qu'il y a d'abord hydrolyse du composé phosphochlore pour aboutir à HPO_2Cl_2 et ensuite fluoration de ce dernier pour obtenir HPO_2F_2 .

INTRODUCTION

L'importance prise par l'acide difluorodioxophosphorique HPO_2F_2 (ou son anhydride $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$) dans la preparation des materiaux oxyfluores [1-5] nous a amene a mettre au point une nouvelle methode simple d'obtention de cet acide

Parmi les differentes methodes possibles pour preparer HPO_2F_2 nous pouvons retenir

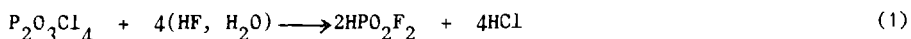
- 1) Coupure des liaisons P-O-P par des fluorures (P_4O_{10} ou polyphosphates) [6]
- 2) Hydrolyse de composes phosphores davantage fluores (POF_3) [7]
- 3) Fluoruration directe d'orthophosphates (PO_4^{3-}) [8]
- 4) Fluoruration des derives chlores [9]

Les deux premieres semblent peu aisees si l'on tient compte des donnees bibliographiques La troisieme voie a deja ete proposee [5] Elle consiste a fluorurer directement l'ion PO_4^{3-} par HSO_3F Cet agent fluorant n'est pas facile a preparer [10] Ceci nous a amene a exploiter la derniere voie, c'est a dire la fluoruration des derives chlores a l'aide d'une solution a 40% de HF

RESULTATS ET DISCUSSION

1) Fluoruration de l'oxyde de dichlorure de phosphore $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$

Pour cette fluoruration, on a la reaction



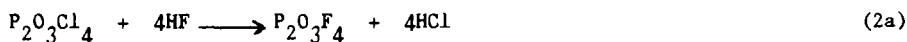
L'oxyde $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ est refroidi a -70°C , on y ajoute par petite quantite la solution de HF refroidie a 0° Pour eviter l'attaque du verre, on a utilise des recipients en polyethylene Des que l'addition est terminee on amene lentement la solution a la temperature ambiante a raison d'une elevation de $5^\circ/\text{heure}$ Le rendement de la reaction est de 90% L'acide HPO_2F_2 forme est caracterise par spectrometrie infrarouge et analyse des elements phosphore et fluor

Cette analyse donne

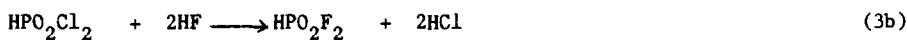
HPO_2F_2	trouve	P 0,99	F 1,9
	calcule	1	2

Deux schemas reactionnels peuvent être envisages

- Soit une fluoration de $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$, suivie de l'hydrolyse du compose obtenu $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$



- Soit une hydrolyse d'abord de $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ en HPO_2Cl_2 et fluoration de ce dernier



Grunze et Thilo [11] ont montre que la liaison P-O-P se compt plus facilement que la liaison P-Cl lors de l'hydrolyse de $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ a basse temperature pour donner l'acide dichlorodioxophosphorique On a constate aussi qu'a basse temperature on n'a pas de degagement de HCl lors de la fluoration de $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ par une solution de HF L'analyse spectroscopique des echantillons preleves entre -70 et -50° a montre l'existence de HPO_2Cl_2 et l'absence totale de $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ confirmant ainsi les travaux de Grunze et Thilo [11] Le degagement de HCl ne commence qu'a partir de -40°C Ceci confirme bien que c'est le deuxieme schema reactionnel qui est mis en jeu lors de la fluoration de $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$

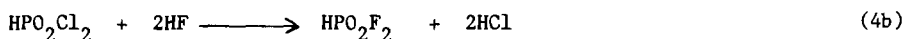
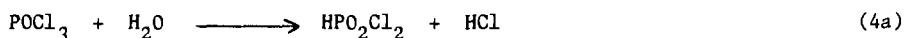
2) Fluoration du trichlorure de phosphoryle POCl_3

Pour cette fluoration on a utilise une cellule de type polarographique avec une jackette renfermant un recipient en polyethylene La cellule est reliee à un bain cryothermostatique permettant d'avoir une plage de

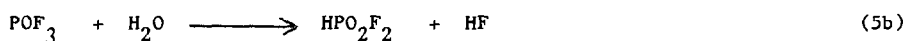
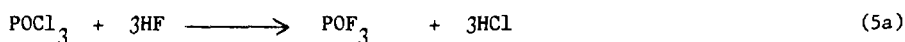
temperature assez large A la solution d'acide fluorhydrique refroidie a 0°, on y ajoute par petite quantite le trichlorure de phosphoryle sous agitation continue L'acide HPO_2F_2 obtenu est purifie d'apres [12]

Comme pour $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$, deux schemas reactionnels peuvent être envisages

- Hydrolyse de POCl_3 suivie de la fluoration



- Fluoration de POCl_3 suivie de l'hydrolyse de POF_3



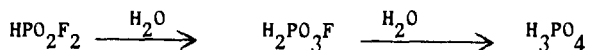
On a detecte la formation de HCl, par contre on n'a jamais pu mettre en evidence la formation de POF_3 qui presente un spectre infrarouge caracteristique Ceci permet de retenir le premier schema reactionnel Ceci est en accord avec les resultats de Goubeau et Schultz [13]

Les analyses donnent

HPO_2F_2	trouve	P	0,97	F	1,9
	calcule		1		2

On s'interesse uniquement a la formation de HPO_2F_2 recupere par distillation Les autres especes fluorophosphatees ne sont pas etudiees

Par contre la presence d'un leger exces d'eau peut entraîner une hydrolyse partielle de l'acide HPO_2F_2 [7]



Pour savoir si une combinaison eau- HPO_2F_2 peut exister a basse temperature, on a realise l'experience suivante Apres avoir refroidi HPO_2F_2 pur jusqu'a son point de solidification, on ajoute la quantite d'eau necessaire (prealablement refroidie a 0°) pour aboutir a la formule $2\text{HPO}_2\text{F}_2, \text{H}_2\text{O}$ Le melange est ramene ensuite a temperature ambiante et on a

realise les spectres R M N du ^{31}P et ^{19}F On constate qu'on a bien une hydrolyse partielle La formation de $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$ est caracterisee par un doublet avec un $\delta^{31}\text{P} = -7,6\text{ppm}$ (deplacement chimique par rapport a une solution de H_3PO_4 a 85 % comme reference externe) et un couplage $J_{\text{P-F}}=952\text{Hz}$ Le triplet avec $\delta^{31}\text{P}=-20,6\text{ppm}$ et un couplage $J_{\text{P-F}}=980\text{Hz}$ est caracteristique de HPO_2F_2 Ce resultat est confirme par R M N du ^{19}F Ces valeurs sont tres proches de celles obtenues par Olah et McFarland [14] et par Contofanti et Parry [15] Cette etude a ete completes par des dosages du fluor libre en solution Des prelevements ont ete effectues au cours du temps et le fluor a ete dose a l'aide d'un electrode specifique La concentration du fluor libre etant tres faible par rapport au fluor total On peut admettre qu'on n'a pas d'hydrolyse de HPO_2F_2 en presence d'un leger exces d'eau

ANALYSES

Le phosphore est dose, apres hydrolyse acide totale, sous forme de diphosphate de magnesium [16] Le fluor est determine par complexometrie au sel de lanthane, suivi a l'aide d'une electrode specifique et ce apres distillation [17]

BIBLIOGRAPHIE

- 1 A Addou et P Vast, J Fluorine Chem , 14 (1979) 163
- 2 A Addou et P Vast, J Fluorine Chem , 16 (1980) 89
- 3 A Addou et P Vast, Rev Chim Mine , 10 (1982) 184
- 4 P Vast, A Semmoud, A Addou et G Palavit, J Fluorine Chem , 27 (1985) 319
- 5 P Vast, A Semmoud, A Addou et G Palavit, J Fluorine Chem , 38 (1988) 297
- 6 D P Ames, S Ohashi et C F Callis, J Am Chem Soc , 81 (1959) 98
- 7 W Lange, Ber Dtsch Chem Ges , B 26 (1929) 786
- 8 W Lange et R Livingston, J Am Chem Soc , 69, (1947) 1073
- 9 H Faluis, Angew Chem , 82 (1970) 702
- 10 J Meyer et G Schramm, Z Anorg Chem , 206 (1932) 25
- 11 H Grunze et E Thilo, Angew Chem , 70 (1958) 73

- 12 P A Bernstein, F A Hohorst, M Eisemberg et D Desmarteau, Inorg Chem , 10 (1978) 1549
- 13 J Coubeau et P Schultz, Z Anorg Allg Chem , 294 (1958) 224
- 14 G Olah et C W McFarland, Inorg Chem , 11,4 (1972) 845
- 15 L F Contofanti et R W Parry, Inorg Chem , 7 (1968) 1005
- 16 G Charlot 'Les methodes de la Chimie Analytiques, Analyses Quantitatives Minerale' Masson, (1966)
- 17 J C Guilot, Rev Chim Mine , 4(1) (1967) 85