

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 539 704**

51 Int. Cl.:

C25B 3/08

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.12.2011 E 11797002 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.03.2015 EP 2652174**

54 Título: **Procedimiento de fluoración electroquímica de compuestos orgánicos**

30 Prioridad:

15.12.2010 EP 10195196

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.07.2015

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**AUST, NICOLA CHRISTIANE y
MALKOWSKY, ITAMAR MICHAEL**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 539 704 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCION

Procedimiento de fluoración electroquímica de compuestos orgánicos

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de fluoración electroquímica de un compuesto orgánico, en el que es electrolizado un medio de reacción líquido que comprende el compuesto orgánico y un agente de fluoración.

Antecedentes de la invención

10 Los compuestos químicos fluorados (en particular, los compuestos orgánicos parcialmente fluorados y perfluorados) son materiales químicos útiles y comercialmente valiosos. Los compuestos químicos fluorados pueden mostrar diversas propiedades útiles, por ejemplo, pueden ser inertes, no polares, hidrófobos, oleóforos, etc. Como tales, los compuestos químicos fluorados han encontrado una amplia variedad de aplicaciones, por ejemplo, como compuestos químicos resistentes al aceite, agua y manchas, como refrigerantes y agentes intercambiadores de calor o como disolventes y agentes de limpieza. Los compuestos heterocíclicos fluorados han encontrado amplio uso como compuestos farmacéuticos y agroquímicos debido a su alta y específica actividad fisiológica. Dada la versatilidad de los compuestos químicos fluorados y, en consecuencia, una fuerte demanda por estos materiales, existe una continua
15 necesidad de nuevos y/o mejorados procedimientos para su preparación.

Descripción de la técnica relacionada

20 Un procedimiento industrial bien conocido para la preparación de compuestos químicos fluorados es el procedimiento de perfluoración electroquímica desarrollado en los 1940s por John Simons (J. H. Simons, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 95, págs 47-52, (1949)), frecuentemente referido como fluoración de Simons o fluoración electroquímica (ECF). De acuerdo con este procedimiento, se somete a electrolisis una solución de electrolito que contiene una mezcla de fluoruro de hidrógeno anhidro líquido y un compuesto orgánico destinado a ser fluorado. Generalmente, el procedimiento de Simons se lleva a la práctica en electrodos de níquel con una corriente constante que pasa a través del electrolito. La corriente que pasa a través del electrolito da lugar a que uno o más de los átomos de hidrógeno del compuesto orgánico sean reemplazados por átomos de flúor.

25 Un procedimiento electroquímico principal adicional para la introducción de flúor directamente dentro de compuestos orgánicos es la electrolisis en sales fundidas, por ejemplo, en mezclas fundidas de fluoruro de potasio/fluoruro de hidrógeno, usando ánodos de carbono porosos. Este procedimiento es también conocido como procedimiento de Philips.

30 Es sabido que, para la sustitución parcial de flúor, se usa la electrolisis en soluciones de iones fluoruro, fundamentalmente complejos de HF, usando electrodos de platino. Aunque se describen otros materiales para electrodos en la literatura de patentes y no patentes, el platino es el electrodo elegido en la mayoría de las fluoraciones electroquímicas parciales actuales (E. Hollitzer, P. Sartori, *Chem.-Ing.-Tech.*, vol. 58, págs 31-38, (1986)).

35 Una ventaja de los electrodos de platino es su alto grado de estabilidad frente a los complejos de HF. J.H.H. Meurs y W. Eilenberg, describen en *Tetrahedron*, vol. 47, n°. 4/5, págs 705-714, (1991), procedimientos para la fluoración oxidativa en mezclas de amina-HF. Los materiales de electrodos que se encontraron que eran estables usando $(C_2H_5)_3N \cdot 3 HF$ en la electrofluoración de benceno fueron carbono vítreo (el cual se degrada rápidamente en electrolitos con alto contenido en HF) y platino depositado sobre una base de cobre. El tiempo de vida de electrodos de grafito no excedió de 10 minutos.

40 Aunque los procedimientos de fluoración con electrodos de platino permiten reacciones con cierta selectividad, es generalmente difícil introducir uno o más átomos de flúor únicamente o predominantemente en la posición deseada en un compuesto orgánico mediante electrolisis. En muchos casos, el índice de conversión y/o selectividad obtenido es bajo. Para superar estos problemas, se han desarrollado diferentes agentes de fluoración, en los que el HF está acomplejado con bases amina, de tipo $(C_2H_5)_3N \cdot m HF$, en la que m indica los moles de moléculas de HF que comprende el complejo (por ejemplo, 2, 3, 4, 5 ó 6). Los complejos de HF pueden usarse como electrolito y como agente
45 de fluoración y, al mismo tiempo, como disolvente. De acuerdo con ello, la fluoración electroquímica con complejos de HF puede llevarse a cabo en la ausencia de disolventes. En una variante diferente, la fluoración electroquímica con complejos de HF se lleva a cabo en un disolvente aprótico.

50 El acomplejamiento de HF conduce frecuentemente a una selectividad incrementada. Por otra parte, la reactividad del agente de fluoración y el índice de conversión de la reacción de fluoración están en muchos disminuidos debido al acomplejamiento del HF. En algunos casos, los índices de baja selectividad y baja conversión mejoran mediante el uso de complejos de HF con un alto contenido de HF, por ejemplo, $(C_2H_5)_3N \cdot 5 HF$. No obstante, el éxito de esta estrategia depende del substrato usado para la fluoración electroquímica. Además, un importante inconveniente de los complejos de HF con un alto contenido de HF es su mayor corrosividad comparada con los complejos con bajo contenido en HF, tal como $(C_2H_5)_3N \cdot 3 HF$. Existe una necesidad de materiales y, en particular, de electrodos que
55 tengan un tiempo de vida incrementado si se usarse en este tipo de fluoración electroquímica.

Es sabido que la elección de un disolvente apropiado, por ejemplo, dimetoxietano u otros aditivos conteniendo éter, con capacidad de coordinación de cationes y estabilidad anódica, puede mejorar la selectividad de la EFC (S. Inagi, T. Sawamura, T. Fuchigami, Electrochemical Communications, vol. 10, págs. 1158-1160, (2008)). Igualmente, el uso de aditivos, del tipo de líquidos iónicos, puede tener un efecto positivo sobre el índice de selectividad y/o de conversión de la ECF. T. Fuchigami describe en el Journal of Fluorine Chemistry, vol. 128, págs. 311-316, (2007), los efectos del disolvente sobre la selectividad de la fluoración electroquímica de compuestos orgánicos.

Los inconvenientes en la utilización industrial son que estos aditivos causan costes adicionales y tienen que ser separados después de la electrolisis.

Existe aún una gran necesidad de un procedimiento eficaz que permita la fluoración electroquímica de compuestos orgánicos con un alto índice de selectividad y/o de alta conversión de la reacción de fluoración. Preferiblemente, el procedimiento debería igualmente permitir un largo tiempo de vida de los electrodos usados.

De manera sorprendente, se ha encontrado ahora que las capas de difusión gaseosas (GDL) son ventajosamente adecuadas para uso como el ánodo en procedimientos de fluoración electroquímica. Muestran un alto grado de estabilidad frente a la mayoría de los agentes de fluoración y, en particular, a los complejos de amina-HF. Los procedimientos de fluoración electroquímica en los que se usa un electrodo GDL están usualmente caracterizados por una alta selectividad con respecto a un cierto producto. Además, los procedimientos de fluoración electroquímica en los que se usa un electrodo GDL, muestran, usualmente, altos índices de conversión. De manera ventajosa, el procedimiento de la invención permite el uso de complejos de HF con un menor contenido de HF, tal como $(C_2H_5)_3N \cdot 3 HF$. Incluso, con complejos de HF con un contenido inferior en HF y sin la adición de disolventes u otros aditivos, se mejora la conversión y/o selectividad de la fluoración electroquímica.

La técnica anterior más próxima está representada por la Patente de EE.UU. 4.146.443.

Sumario de la invención

La invención se define en las reivindicaciones 1 y 7.

En un primer aspecto, la invención proporciona un procedimiento para la fluoración electroquímica de compuestos orgánicos, que comprende las etapas de:

- a) proporcionar un compuesto orgánico que comprende al menos un átomo de hidrógeno unido a un átomo de carbono;
- b) proporcionar, en una célula electroquímica que comprende un cátodo y un ánodo, un medio de reacción líquido que comprende el compuesto orgánico y un agente de fluoración;
- c) electrolizar el medio de reacción líquido para dar lugar a una sustitución de al menos una parte de dichos átomos de hidrógeno con átomos de flúor,

caracterizado porque se usa una capa de difusión como el ánodo.

En un aspecto adicional, la invención proporciona el uso de un electrodo de capa de difusión gaseoso en un procedimiento para la fluoración electroquímica de un compuesto orgánico, para mejorar el índice de selectividad y/o de conversión de la reacción de fluoración.

Descripción detallada

En el contexto de la presente invención, la expresión "alquilo de C_1-C_6 ", comprende grupos alquilo de C_1-C_6 de cadena recta o ramificada. Los ejemplos de grupos alquilo de C_1-C_6 son metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, neo-pentilo y n-hexilo.

La indicaciones anteriores referentes a alquilo son igualmente aplicables al resto alquilo en alcoxi.

En el contexto de la presente invención, el término "cicloalquilo" indica un radical cicloalifático que usualmente tiene desde 3 hasta 12 átomos de carbono, preferiblemente 5 a 8 átomos de carbono, tal como ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, norbornilo, biciclo[2.2.2]octilo o adamantilo.

En el contexto de la presente invención, el término arilo de C_6-C_{10} se refiere a radicales hidrocarburo aromáticos mono- o policíclicos. Preferiblemente, el arilo de C_6-C_{10} es fenilo o naftilo.

Es una característica crítica del procedimiento de acuerdo con la invención, el usar una célula electroquímica (célula de electrolisis) que comprende al menos un electrodo GDL como ánodo.

Las GDL son conocidas para una persona experta en la técnica y se encuentran comercialmente disponibles. Las GDL se encuentran descritas, entre otras, en las Patentes de EE.UU. 4.748.095, 4.931.168 y 5.618.392. Lo expuesto en dichos documentos se incorpora en la presente invención por referencia. Las GDL adecuadas comercialmente

disponibles son, por ejemplo, las de la serie H2315 de Freudenberg FCCT KG, Höhner Weg 2-4, 69465, Weinheim, Alemania.

Una GDL comprende, generalmente, una capa o substrato de fibra y una capa microporosa (MPL) que consiste en partículas de carbono unidas entre sí. El grado de hidrofobización puede variar de manera tal que la humectación y permeabilidad gaseosa pueden ajustarse.

Preferiblemente, los electrodos GDL para el procedimiento de la invención no contienen un catalizador soportado sobre la superficie del electrodo.

El uso de al menos un electrodo GDL en el procedimiento de la invención tiene un efecto positivo sobre al menos uno de los parámetros siguientes: selectividad de la electrofluoración, índice de conversión de la reacción de fluoración, rendimiento espacio-tiempo, y vida de servicio de la célula. Sin desear teorizar, se da por supuesto que los compuestos intermedios de la reacción de fluoración del compuesto orgánico, por ejemplo, radicales catión generados durante la etapa de oxidación anódica, son estabilizados por el electrodo GDL.

Como cátodo, puede usarse cualquier electrodo adecuado para procedimientos de fluoración electroquímica. Una persona experta en la técnica puede determinar qué electrodo es el adecuado. Preferiblemente, el cátodo está seleccionado entre electrodos de Pt, Pb, Ni, acero y GDL.

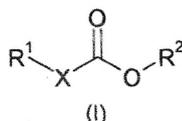
Etapa a)

El compuesto orgánico proporcionado en la etapa a) es un compuesto que comprende al menos un átomo de hidrógeno directamente unido a un átomo de carbono que puede ser sustituido por flúor bajo las condiciones de la fluoración electroquímica. Por supuesto, es igualmente posible usar una mezcla de compuestos orgánicos. Los compuestos orgánicos adecuados son aquellos que, en combinación con al menos un agente de fluoración y opcionalmente disolventes y/o aditivos, permiten la formación de un medio de reacción líquido con conductividad iónica de manera tal que puede aplicarse la electrolisis para dar lugar a la fluoración del compuesto(s) orgánico.

El medio de reacción líquido del interior de la célula de electrofluoración electroquímica incluye una fase de electrolito que comprende HF y una cantidad de compuesto orgánico solubilizado en él. El compuesto orgánico puede estar en la forma de un líquido, sólido o gas, y puede introducirse al fluoruro de hidrógeno, según sea lo apropiado para su estado físico.

El compuesto orgánico puede comprender grupos funcionales que sean esencialmente estables bajo las condiciones de reacción. Los grupos funcionales adecuados comprenden carbonilo, tiocarbonilo, éster, tioéster, amida, oxycarbonilo, uretano, urea, hidroxilo, sulfonilo, sulfinato, sulfonato, sulfato, éter, amina, nitrilo, etc., y combinaciones de los mismos.

El compuesto orgánico proporcionado en la etapa a) está seleccionado entre compuestos de la fórmula general I



en la que:

- X es O, N-R³ o CR⁴R⁵,
- R¹ está seleccionado entre alquilo de C₁-C₆, alcoxi de C₁-C₆-alquilo de C₁-C₆, formilo, alquilcarbonilo de C₁-C₆ y alquiloxycarbonilo de C₁-C₆,
- en la que R¹ puede igualmente ser alcoxi de C₁-C₆ si X es un grupo CR⁴R⁵,
- en la que R¹ puede igualmente ser alquilcarbonilo de C₁-C₆ si X es un grupo N-R³ o CR⁴R⁵,
- R² está seleccionado entre hidrógeno, alquilo de C₁-C₆, alcoxi de C₁-C₆-alquilo de C₁-C₆, arilo de C₆-C₁₀-alquilo de C₁-C₆, cicloalquilo de C₃-C₁₂ y arilo de C₆-C₁₀,
- R³ está seleccionado entre hidrógeno, alquilo de C₁-C₆, alcoxi de C₁-C₆-alquilo de C₁-C₆, formilo, alquilcarbonilo de C₁-C₆ y alquiloxycarbonilo de C₁-C₆,
- R⁴ y R⁵ están independientemente seleccionados entre hidrógeno, alquilo de C₁-C₆, alcoxi de C₁-C₆-alquilo de C₁-C₆ y alcoxi de C₆-C₁₀, o

R¹ y R² conjuntamente con el grupo X-(C=O) al cual están unidos forman un anillo heterocíclico de 5 a 7 átomos, el cual puede contener al menos un heteroátomo adicional o grupo conteniendo heteroátomo, seleccionado entre O, S, NR^a o C=O, en el que R^a está seleccionado entre hidrógeno, alquilo, cicloalquilo y arilo, o

5 X es un grupo CR⁴R⁵ y R¹ y R⁴ conjuntamente con el átomo de carbono al cual están unidos forman un anillo carbocíclico de 3 a 7 átomos.

Preferiblemente, X es O, CH₂ o NR³, en el que R³ es alquilo de C₁-C₄ o alquilcarbonilo de C₁-C₄. En particular, X es NR³, en el que R³ es metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, metilcarbonilo o etilcarbonilo.

10 En una realización preferida, R¹ y R² conjuntamente con el grupo X-(C=O) al cual están unidos forman un anillo heterocíclico de 5 a 7 átomos, el cual puede contener al menos un heteroátomo adicional o grupo conteniendo heteroátomo, seleccionado entre O, S, NR^a o C=O, en el que R^a está seleccionado entre hidrógeno, alquilo, cicloalquilo o arilo. En esta realización, X es preferiblemente O, CH₂ o N-R³, en el que R³ es alquilo de C₁-C₄ o alquilcarbonilo de C₁-C₄. Además, en esta realización R¹ y R² conjuntamente están seleccionados entre los grupos de las fórmulas -CH₂-CH₂-, -CH₂-CH₂-CH₂- y -CH(C_xH_{2x+1})-CH₂-, en la que x es 1, 2, 3 ó 4.

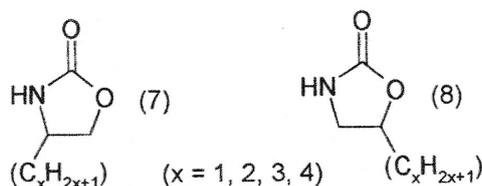
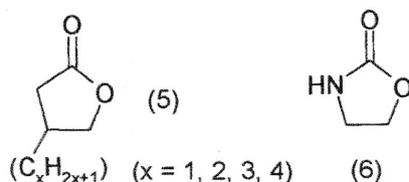
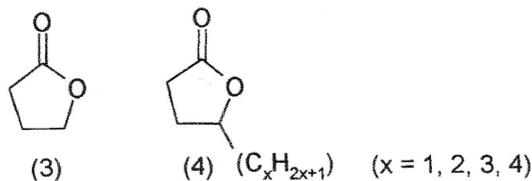
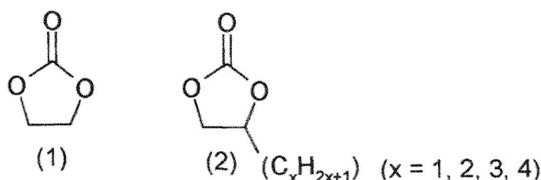
15 En una realización preferida adicional, R¹ está seleccionado entre alquilo de C₁-C₄. En particular, R¹ está seleccionada entre metilo, etilo, n-propilo y n-butilo.

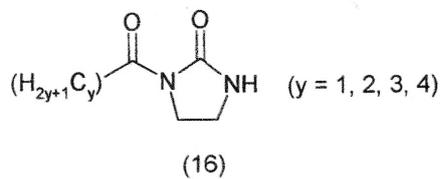
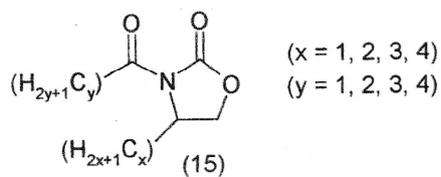
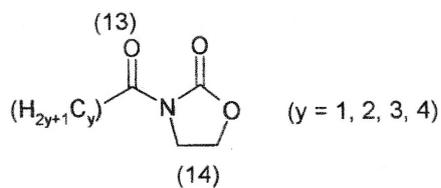
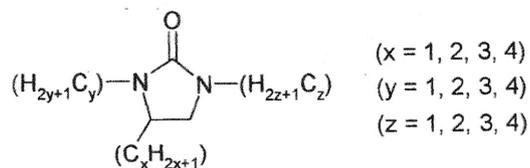
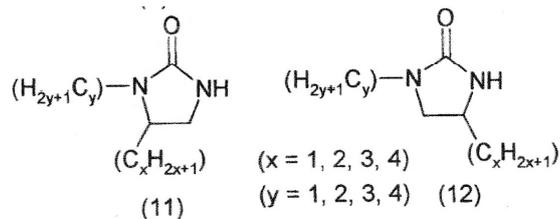
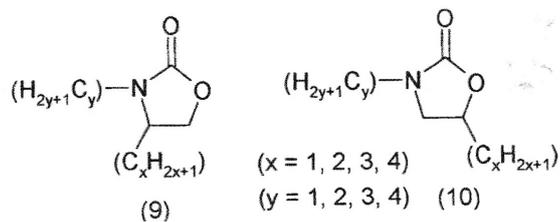
En una realización preferida adicional, X es un grupo CH₂ y R¹ está seleccionado entre hidrógeno, alquilo de C₁-C₆, alcoxi de C₁-C₄, formilo, alquilcarbonilo de C₁-C₆ y alquiloxicarbonilo de C₁-C₆. En particular, X es un grupo CH₂ y R¹ está seleccionado entre hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, metoxi, etoxi, n-propiloxi, n-butiloxi, formilo, metilcarbonilo, etilcarbonilo, metoxicarbonilo y etoxicarbonilo.

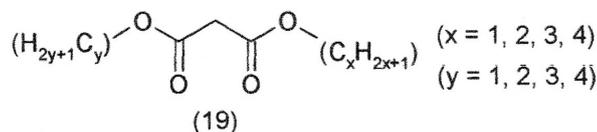
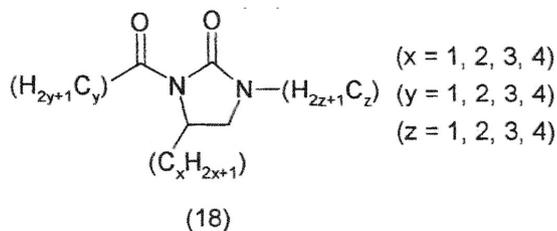
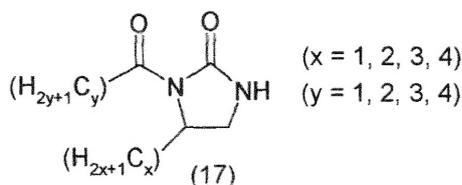
20 En una realización preferida adicional, X es un grupo CR⁴R⁵ y R¹ y R⁴ conjuntamente con el átomo de carbono al cual están unidos forman un anillo carbocíclico de 3 a 7 átomos. En esta realización, R¹ y R⁴ conjuntamente con el átomo de carbono al cual están unidos forman un anillo ciclopropilo. Además, en esta realización, preferiblemente R⁵ es hidrógeno.

25 Preferiblemente, R² está seleccionado entre alquilo de C₁-C₄. En particular, R² está seleccionado entre metilo, etilo, n-propilo y n-butilo.

Los ejemplos de compuestos orgánicos adecuados son:







El compuesto orgánico proporcionado en la etapa a) es, preferiblemente, carbonato de etileno o carbonato de propileno (4-metil-1,3-dioxolan-2-ona).

Etapa b)

- 5 En la etapa b) del procedimiento de acuerdo con la invención, se proporciona un medio de reacción líquido que comprende el compuesto orgánico y un agente de fluoración.

El agente de fluoración usado en la etapa b) puede ser cualquier agente o mezclas de agentes que sean capaces de substituir un átomo de hidrógeno con un átomo flúor durante la fluoración electroquímica.

- 10 Preferiblemente, el agente de fluoración está seleccionado entre complejos de HF con bases amina. Los preferidos son complejos de HF con trialquilaminas, fluoruros de amonio, piridina y mezclas de los mismos. En particular, el complejo de HF está seleccionado entre complejos polihidrofluoruro de trialquilaminas y fluoruro de tatraalquilamónio.

De manera ventajosa, el procedimiento de la invención permite el uso de complejos de HF con un bajo contenido en HF. De acuerdo con ello, en una realización preferida, se usa $(C_2H_5)_3N \cdot 3 HF$ como el complejo de HF.

- 15 La relación molar del agente de fluoración (con respecto a HF) al compuesto orgánico está, preferiblemente, dentro del intervalo de desde 1:1 hasta 99:1 (agente de fluoración:compuesto orgánico), más preferiblemente desde 50:25 hasta 99:1.

- 20 En el contexto de la presente invención, la expresión "medio de reacción líquido" indica un medio de reacción que comprende una fase líquida bajo las condiciones de reacción de la reacción de fluoración. Esta fase líquida contiene una cantidad suficiente del compuesto orgánico como para permitir la fluoración electroquímica. No es necesario que la fase líquida contenga el compuesto orgánico en la forma de una solución homogénea, siempre y cuando una cantidad suficiente del compuesto orgánico esté en contacto con los electrodos de la célula electroquímica, en particular el ánodo. De acuerdo con ello, el medio de reacción líquido puede contener el compuesto orgánico en la forma de una solución homogénea, solución coloidal, solución dispersa molecularmente, fase emulsificada o fase dispersa.
- 25 Finalmente, es igualmente posible introducir una corriente gaseosa conteniendo el compuesto orgánico dentro del medio de reacción líquido.

- 30 En comparación con los procedimientos conocidos a partir de la técnica anterior, el procedimiento de acuerdo con la invención no requiere ningún disolvente o aditivo adicional para establecer una reacción de fluoración con altos índices de conversión y buena selectividad. En particular, el complejo de HF usado como agente de fluoración puede igualmente funcionar como sal conductora (electrolito) y/o como disolvente.

Preferiblemente, el medio de reacción líquido proporcionado en la etapa b) no comprende en esencia disolventes y otros aditivos adicionales, es decir, la proporción de disolventes y otros aditivos está por debajo del 1% en peso, en base al peso total del medio de reacción líquido.

Si el medio de reacción líquido proporcionado en la etapa b) contiene un disolvente orgánico, este está preferiblemente seleccionado entre acetonitrilo, éteres, alcanos halogenados, sulfolano, líquidos iónicos y mezclas de los mismos.

5 Si se usa al menos un complejo de Hf como agente de fluoración, el medio de reacción líquido es generalmente suficientemente conductor eléctricamente como para permitir la electrolisis en una cantidad suficiente para dar como resultado la fluoración del compuesto orgánico.

Puede encontrarse una visión general sobre las posibilidades de las células de electrolisis que son adecuadas como células de fluoración electroquímica para el procedimiento de la invención, por ejemplo, en D. Pletcher, F. Walsh, Industrial Electrochemistry, 2a Edición, (1990), Londres, pág. 60ff.

10 Las células electroquímicas adecuadas para la fluoración electroquímica son células no divididas y células divididas. Usualmente, una célula no dividida comprende únicamente una porción de electrolito, una célula dividida tiene dos o más de dicha porción. Los electrodos individuales pueden conectarse en paralelo (monopolar) o en serie (bipolar). En una realización adecuada, la célula electroquímica usada para la fluoración es una célula monopolar que comprende un ánodo GDL y un cátodo. En una realización adecuada adicional, la célula electroquímica usada para la fluoración es una célula que tiene conexión bipolar de los electrodos apilados

15 En una realización preferida, la célula de fluoración electroquímica es una célula de placa y marco. Las celadas de placa y marco usadas en el procedimiento de la invención comprenden al menos un electrodo GDL. Este tipo de célula está compuesta esencialmente de placas y marcos de electrodo usualmente rectangulares que las rodean. Pueden construirse de material polímero, por ejemplo polietileno, polipropileno, cloruro de polivinilo, fluoruro de polivinilideno, PTFE, etc. La placa de electrodo y el marco asociado están frecuentemente unidos entre sí para formar una unidad de ensamble. Presionando una pluralidad de dichas unidades de placa y marco asociado conjuntamente, se obtiene un apilamiento que está ensamblado de acuerdo con el aspecto constructivo de las prensas de filtro. En el apilamiento, pueden insertarse aún unidades de marco adicionales, por ejemplo para introducir telas espaciadoras.

25 Etapa c)

El procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo de acuerdo con procedimientos conocidos para la fluoración electroquímica de compuestos orgánicos mediante la electrolisis del medio de reacción líquido con el fin de dar lugar al reemplazo de al menos una parte de los átomos de hidrógeno unidos al carbono con átomos de flúor, con la condición de que la célula de fluoración electroquímica usada comprenda al menos un ánodo GDL.

30 En el medio de reacción líquido se colocan uno o más ánodos y uno o más cátodos. De acuerdo con la invención, al menos el ánodo es un electrodo GDL. Entre el ánodo(s) y el cátodo(s) se establece un potencial eléctrico (voltaje), dando como resultado una reacción de oxidación (fundamentalmente fluoración, es decir, reemplazo de uno o más átomos de hidrógeno unidos al carbono con átomos de flúor unidos al carbono) en el ánodo, y una reacción de reducción (fundamentalmente desprendimiento de hidrógeno) en el cátodo.

35 Preferiblemente, la fluoración electroquímica se realiza con una corriente aplicada constante; es decir, a un voltaje constante y a un flujo de corriente constante. Por supuesto, es igualmente posible interrumpir la corriente eléctrica durante un ciclo de corriente, tal como se describe en la Patente de EE.UU. 6.267.865.

Preferiblemente, la densidad de corriente usada en la etapa c) está dentro del intervalo de desde 10 hasta 250 mA/cm².

40 Los productos de fluoración pueden separarse del medio de reacción por procedimientos convencionales, preferiblemente por destilación. La destilación de la descarga de reacción puede llevarse a cabo por procedimientos convencionales conocidos por los expertos en la técnica. El aparataje adecuado para el fraccionamiento por destilación comprende columna de destilación tales como columnas de platos, las cuales pueden proporcionarse con campanas, placas perforadas, platos perforados, empaquetados, elementos internos, válvulas, canales laterales, etc. Las columnas de paredes de división, las cuales pueden proporcionarse con canales laterales, recirculaciones, etc., son especialmente adecuadas. Para la destilación, puede usarse una combinación de dos o más columnas de destilación. Otros aparatajes adecuados son evaporadores tales como evaporadores de película fina, evaporadores de película descendente, evaporadores Sambay, etc., y combinaciones de los mismos.

Los ejemplos siguientes están destinados a la ilustración adicional de la presente invención.

50 **Ejemplo 1: carbonato de 4-fluoroetileno**

En una célula de electrolisis no dividida de 100 ml, se electrolizaron 30,2 g de carbonato de etileno y 40 g de tris(hidrofluoruro) de trietilamina para 2 F usando un electrodo GDL (H2315 CX de Freudenberg, 10 cm²) como ánodo y un cátodo de Pb (10 cm²). La densidad de corriente fue de 100 mA/cm². Después de la electrolisis, el producto se agitó con 60 g de agua-hielo, se extrajo tres veces con 50 ml de acetato de etilo y se secó sobre sulfato magnésico. Después de eliminar el acetato de etilo por destilación, una mezcla bruta mostró el 66% de conversión de carbo-

nato de etileno, el 61% de selectividad frente al carbonato de 4-fluoroetileno, lo cual dio como resultado un rendimiento del 40%.

Ejemplo comparativo C-1:

- 5 En una célula de electrolisis no dividida de 100 ml, se electrolizaron 30,2 g de carbonato de etileno y 40 g de tris(hidrofluoruro) de trietilamina para 2 F usando electrodos de platino (10 cm²) como ánodo y cátodo. La densidad de corriente fue de 100 mA/cm². Después de la electrolisis, el producto se agitó con 60 g de agua-hielo, se extrajo tres veces con 50 ml de acetato de etilo y se secó sobre sulfato magnésico. Después de eliminar el acetato de etilo por destilación, una mezcla bruta mostró el 28% de conversión de carbonato de etileno, el 24% de selectividad frente al carbonato de 4-fluoroetileno, lo cual dio como resultado un rendimiento del 7%.

10 Ejemplos 2 y 3

De acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, la fluoración electroquímica de carbonato de etileno se repitió con diferentes pares de electrodos.

Tabla 1. Fluoración electroquímica de diferentes compuestos orgánicos

Ejemplo	Anodo	Cátodo	Agente de fluoración	Conversión [%]	Selectividad [%]	Rendimientos [%]
1	GDL	Pb	Et ₃ N * 3 HF	66	61	40
C-1 ^{*)}	Pt	Pt	Et ₃ N * 3 HF	28	24	7
2	GDL	GDL	Et ₃ N * 3 HF	55	54	30
3	GDL	Pt	Et ₃ N * 3 HF	67	60	40
^{*)} comparativo						

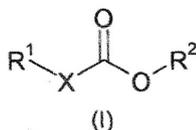
15 Ejemplo 4: 4-fluoro-4-metil-1,3-dioxolan-2-ona (carbonato de 4-fluoropropileno)

- 20 Se sintetizó 4-fluoro-4-metil-1,3-dioxolan-2-ona mediante fluoración electroquímica de 4-metil-1,3-dioxolan-2-ona usando esencialmente el procedimiento del Ejemplo 1. Después de eliminar el acetato de etilo mediante destilación, el producto de reacción obtenido mostró el 58% de conversión de carbonato de propileno. El análisis mediante GC muestra 23% del área de 4-fluoro-4-metil-1,3-dioxolan-2-ona. Debido al factor de pérdida de la GC para el producto, la selectividad frente a carbonato de 4-fluoropropileno puede únicamente estimarse que es superior al 40%.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de fluoración electroquímica de un compuesto orgánico que comprende las etapas de:

a) proporcionar un compuesto orgánico que comprende al menos un átomo de hidrógeno unido a un átomo de carbono que está seleccionado entre compuestos de la fórmula general I



5

en la que

X es O, N-R³ o CR⁴R⁵,

R¹ está seleccionado entre alquilo de C₁-C₆, alcoxi de C₁-C₆-alquilo de C₁-C₆, formilo, alquilcarbonilo de C₁-C₆ y alquiloxicarbonilo de C₁-C₆,

10

en la que R¹ puede igualmente ser alcoxi de C₁-C₆ si X es un grupo CR⁴R⁵,

en la que R¹ puede igualmente ser alquilcarboniloxi de C₁-C₆ si X es un grupo N-R³ o CR⁴R⁵,

R² está seleccionado entre hidrógeno, alquilo de C₁-C₆, alcoxi de C₁-C₆-alquilo de C₁-C₆, arilo de C₆-C₁₀-alquilo de C₁-C₆, cicloalquilo de C₃-C₁₂ y arilo de C₆-C₁₀,

15

R³ está seleccionado entre hidrógeno, alquilo de C₁-C₆, alcoxi de C₁-C₆-alquilo de C₁-C₆, formilo, alquilcarbonilo de C₁-C₆ y alquiloxicarbonilo de C₁-C₆,

R⁴ y R⁵ están independientemente seleccionados entre hidrógeno, alquilo de C₁-C₆, alcoxi de C₁-C₆-alquilo de C₁-C₆ y alcoxi de C₆-C₁₀,

20

o R¹ y R² conjuntamente con el grupo X-(C=O) al cual están unidos forman un anillo heterocíclico de 5 a 7 átomos, el cual puede contener al menos un heteroátomo adicional o grupo conteniendo heteroátomo, seleccionado entre O, S, NR^a o C=O, en el que R^a está seleccionado entre hidrógeno, alquilo, cicloalquilo y arilo,

o X es un grupo CR⁴R⁵ y R¹ y R⁴ conjuntamente con el átomo de carbono al cual están unidos forman un anillo carbocíclico de 3 a 7 átomos;

25

b) proporcionar, en una célula electroquímica que comprende un cátodo y un ánodo, un medio de reacción líquido que comprende el compuesto orgánico y un agente de fluoración que es un complejo de HF seleccionado entre complejos de polihidrofluoruro de trialkilaminas y fluoruros de tetraalkilamonio;

c) electrolizar el medio de reacción líquido para dar lugar al reemplazo de al menos una parte de dichos átomos de hidrógeno con átomos de flúor,

30

caracterizado porque se usa un electrodo de capa de difusión gaseosa como el ánodo, en el que el electrodo de capa de difusión gaseosa comprende una capa o substrato de fibra y una capa microporosa (MPL) que consiste en partículas de carbono unidas entre sí.

2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que se usa (C₂H₅)₃N · 3 HF como el complejo de HF.

3. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en el que el cátodo está seleccionado entre electrodos de capa de difusión gaseosa (GDL), Pt, Pb, acero y Ni.

35

4. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que no se agregan disolventes o aditivos adicionales al medio de reacción líquido.

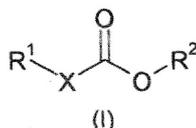
5. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el compuesto orgánico proporcionado en la etapa a) es carbonato de etileno o carbonato de propileno.

40

6. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la densidad de corriente usada en la etapa c) varía desde 10 hasta 250 mA/cm².

7. El uso de un electrodo de capa de difusión gaseosa, en el que el electrodo de capa de difusión gaseosa comprende una capa o substrato de fibra y una capa microporosa (MPL) que consiste en partículas de carbono unidas entre

sí, en un procedimiento de fluoración electroquímica de un compuesto orgánico que está seleccionado entre compuestos de la fórmula general I



en la que

- 5 X es O, N-R³ o CR⁴R⁵,
 R¹ está seleccionado entre alquilo de C₁-C₆, alcoxi de C₁-C₆-alquilo de C₁-C₆, formilo, alquilcarbonilo de C₁-C₆ y alquiloxicarbonilo de C₁-C₆,
 en la que R¹ puede igualmente ser alcoxi de C₁-C₆ si X es un grupo CR⁴R⁵,
 en la que R¹ puede igualmente ser alquilcarboniloxi de C₁-C₆ si X es un grupo N-R³ o CR⁴R⁵,
- 10 R² está seleccionado entre hidrógeno, alquilo de C₁-C₆, alcoxi de C₁-C₆-alquilo de C₁-C₆, arilo de C₆-C₁₀-alquilo de C₁-C₆, cicloalquilo de C₃-C₁₂ y arilo de C₆-C₁₀,
 R³ está seleccionado entre hidrógeno, alquilo de C₁-C₆, alcoxi de C₁-C₆-alquilo de C₁-C₆, formilo, alquilcarbonilo de C₁-C₆ y alquiloxicarbonilo de C₁-C₆,
- 15 R⁴ y R⁵ están independientemente seleccionados entre hidrógeno, alquilo de C₁-C₆, alcoxi de C₁-C₆-alquilo de C₁-C₆ y alcoxi de C₆-C₁₀,
 o R¹ y R² conjuntamente con el grupo X-(C=O) al cual están unidos forman un anillo heterocíclico de 5 a 7 átomos, el cual puede contener al menos un heteroátomo adicional o grupo conteniendo heteroátomo, seleccionado entre O, S, NR^a o C=O, en el que R^a está seleccionado entre hidrógeno, alquilo, cicloalquilo y arilo,
- 20 o X es un grupo CR⁴R⁵ y R¹ y R⁴ conjuntamente con el átomo de carbono al cual están unidos forman un anillo carbocíclico de 3 a 7 átomos;
- para mejorar la selectividad y/o índice de conversión de la reacción de fluoración, en el que se usa un complejo de HF seleccionado entre complejos de polihidrofluoruro de trialquilaminas y fluoruros de tetraalquilamonio, como el agente de fluoración y en el que el electrodo de difusión gaseosa se usa como el ánodo.
- 25 **8.** El uso de acuerdo con la reivindicación 7, para la fluoración electroquímica de carbonato de etileno para obtener un producto de fluoración que contiene carbonato de 4-fluoroetileno.
9. El uso de acuerdo con la reivindicación 7, para la fluoración electroquímica de carbonato de propileno para obtener un producto de fluoración que contiene carbonato de 4-fluoropropileno.