

50376
1977
118

N° d'ordre : 650

50376
1977
118

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

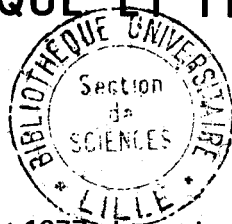
DOCTEUR TROISIEME CYCLE

(Mention chimie structurale)

par

Ahmed SEMMOUD

**ETUDE COMPARATIVE DES AMIDES ET DES IMIDES DE
L'ACIDE SULFURIQUE ET FLUROSULFURIQUE.**



Soutenue le 7 juillet 1977, devant la commission d'examen :

MM. J. HEUBEL

P. VAST

J.P. BONNELLE

D. COUTURIER

F. WALLART

Président

Rapporteur

} Examineurs

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit
et Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DECUYPER, DEHEUELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, GLACET, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOUGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, MM. LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARO, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENTS HONORAIRES DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. M. MIGEON.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Appliquée
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des Entreprises
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique
M. DERCOURT Jean	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LEHMANN Daniel	Géométrie

Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M. LINDER Robert	Biologie et Physiologie Végétales
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. POUZET Pierre	Analyse numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. SALMER Georges	Electronique
M. SCHILTZ René	Physique Atomique et Moléculaire
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie Végétale
M. BOILLET Pierre	Physique Atomique et Moléculaire
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BRIDOUX Michel	Chimie Physique
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
Mme DACHARRY Monique	Géographie
M. DEPREZ Gilbert	Physique Théorique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
Mme EVRARD Micheline	Chimie Appliquée
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique Spatiale
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LEROY Jean-Marie	Chimie Appliquée
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MAIZIERES Christian	Automatique
Mle MARQUET Simone	Probabilités
M. MIGEON Michel	Chimie Physique
M. MONTEL Marc	Physique du Solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie Appliquée
M. NICOLE Jacques	Chimie Appliquée
M. PAQUET Jacques	Géologie Générale
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. SLIWA Henri	Chimie Organique
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale

MAITRES DE CONFERENCES (Et Chargés d'Enseignement)

M. ADAM Michel	Sciences Economiques
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie Animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie

M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BONNELLE Jean-Pierre	Chimie
M. BOSCO Denis	Probabilités
M. BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CARREZ Christian	Informatique
M. COQUERY Jean-Marie	Psycho-Physiologie
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. COUTURIER Daniel	Chimie Organique
M. CRAMPON Norbert	Géologie
M. CROSNIER Yves	Electronique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie Animale
M. DE PARIS Jean-Claude	Mathématiques
M. DHAINAUT André	Biologie Animale
M. DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M. DUBOIS Henri	Physique
M. DUEE Gérard	Géologie
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M. FAKIR Sabah	Algèbre
M. FLAMME Jean-Marie	Technologie de Construction
M. FOCT Jacques	Génie Mécanique
M. FONTAINE Hubert	Physique
M. FONTAINE Jacques	Electronique
M. FOURNET Bernard	Biochimie
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GERVAIS Michel	Gestion des Entreprises
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JOURNEL Gérard	Physique Atomique et Moléculaire
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre
M. LEROY Yves	Electronique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique théorique
M. MACKE Bruno	Physique
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MIGNOT Fulbert	Analyse Numérique
M. N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NOTELET Francis	Electrotechnique
M. NUSSEMBAUM Maurice	Sciences Economiques
M. PARSY Fernand	Mécanique
M. PAUPARDIN Colette	Biologie Physiologie Végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie Physique
M. PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M. PETIT Francis	Chimie Organique
M. PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M. POVY Lucien	Automatique
M. RICHARD Alain	Biologie
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROY Jean-Claude	Psycho-Physiologie
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SOMME Jean	Géographie

Mlle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLEZ Roger	Biologie
M. THERY Pierre	Electronique
M. TOP Gérard	Sciences Economiques
M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. TREANTON Jean-René	Sociologie
M. VANDORPE Bernard	Chimie Minérale
M. VILLETTE Michel	Mécanique
M. WALLART Francis	Chimie
M. WERNER Georges	Informatique
Mme ZIN-JUSTIN Nicole	Algèbre

A Mon Maître

Monsieur Pierre VAST

A mes Parents

Témoignage d'Affection

A Mon Frère BOUZIANE

A NICOLE

Cette thèse a été réalisée au laboratoire de Chimie Minérale I de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, que dirige Monsieur le Professeur HEUBEL, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille. Je le prie de bien vouloir trouver ici l'expression de ma reconnaissance de m'avoir accepté dans son laboratoire, et de mon plus profond respect.

Monsieur VAST, Docteur ès Sciences, à qui je doit l'essentiel de ma formation scientifique, a dirigé ce travail. Qu'il me soit permis de lui témoigner toute ma gratitude. Sa compétence, ses encouragements et son extrême bienveillance m'ont été très précieux pour surmonter toutes les difficultés.

Je remercie vivement Monsieur BONNELLE, Maître de Conférences, Directeur de l'U.E.R de Chimie d'avoir bien voulu juger mon travail.

J'exprime mes vifs remerciements à Monsieur COUTURIER, Maître de Conférences, qui m'a aidé par ses conseils et a accepté de participer au jury de cette thèse.

Je remercie également Monsieur WALLART, Chargé d'Enseignement, qui a bien voulu examiner ce travail.

Je tiens à remercier les membres du Laboratoire de spectrochimie Raman, de Monsieur le Professeur DELHAYE pour la réalisation des spectres Raman.

.../...

Que Madame DEPORCQ-STRATMAINS et Messieurs Y.PARENT et A. ADDOU trouvent ici toute ma reconnaissance pour leur esprit d'équipe et pour les enrichissantes discussions échangées.

Je n'aurais garde d'oublier mes camarades chercheurs et techniciens dont l'amicale sympathie m'a rendu ce travail encore plus agréable.

Madame GORREX a réalisé avec soin et dynamisme l'impression de cette thèse, je l'en remercie vivement.

SOMMAIRE

	PAGES
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I - PREPARATIONS ET PROPRIETES CHIMIQUES DE L'AMIDE ET DE L'IMIDE FLUOROSULFURIQUE,	
A - AMIDE FLUOROSULFURIQUE	4
I - PREPARATION	4
a) Préparation des réactants	6
<i>α) préparation de l'acide fluorosul-</i> <i>furique.....</i>	6
<i>β) préparation de l'anhydride fluoro-</i> <i>sulfurique.....</i>	7
b) Préparation de l'amide fluorosulfurique...	8
II - PROPRIETES DE L'AMIDE FLUOROSULFURIQUE	10
B - IMIDE FLUOROSULFURIQUE	14
I - PREPARATION.....	14
II - PROPRIETES DE L'IMIDE FLUOROSULFURIQUE.....	16
C - METHODES ANALYTIQUES.....	18
CHAPITRE II - ETUDE SPECTROSCOPIQUE DE L'AMIDE ET L'IMIDE	

A - DONNEES ET APPROCHE THEORIQUE	23
I - GENERALITES SUR LES COMPOSES TETRAEDRIQUES DU SOUFRE VI DE L'ION SULFATE	24
II- GENERALITES SUR LES STRUCTURES DE L'AMMONIAC ET DE SES DERIVES SOUFRES	31
B - COMPARAISON DES SPECTRES MOLECULAIRES DES COMPOSES DERIVES DE L'ION H_2NSO_3^-	35
I - FSO_2NH_2 et $\text{FSO}_2\text{N Hg}$	35
a) Etude du groupement SO_2	39
b) Etude du groupement F-S-N	41
c) Groupement NH_2	42
II- $\text{HN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ et $\text{CsN}(\text{SO}_2\text{F})_2$	43
a) Domaine de vibration de la liaison S-O	43
b) Domaine de vibration de la liaison S-N	47
c) Domaine de vibration du pont $\text{SO}_2\text{F} \text{---} \text{N} \text{---} \text{SO}_2\text{F}^{\bullet\bullet}$	47
C - RELATION PROPRIETES STRUCTURES	49
a) hydrolyse acide.....	49
b)cas de l'hydrolyse basique.....	51
CONCLUSION	53

INTRODUCTION

L'étude spectroscopique des sels de l'acide fluorosulfurique montre des glissements importants, pour les fréquences fondamentales des vibrations symétriques de l'édifice FSO_3^- , lorsque l'on change de cation. L'application de la règle de TELLER et REDLICH (règle du produit de fréquences) à des substituants non isotopiques, permet d'expliquer ces glissements dans le cas de sels monovalents (75b) (77a). Le comportement spectroscopique des fluorosulfates pourrait s'expliquer par une variation du taux de retrodonation sous l'influence du pouvoir polarisant du cation. Ce pouvoir est fonction du rayon ionique du cation (77a). En effet les dérivés soufrés à haut degrés d'oxydation présentent un taux non négligeable de liaison $(p \rightarrow d)\pi$ entre le soufre et ses coordinaats (61b).

Le comportement spectroscopique d'autres dérivés monosubstitués de l'ion sulfate peut être expliqué de la même manière que celui des fluorosulfates (77a). Ceci est valable pour les ligands Cl^- et OH^- par exemple. Par contre pour un ligand tel que CH_3 (sels de l'acide méthanesulfurique (68d) (72b), ces

glissements de fréquences sont faibles, surtout la vibration symétrique de la liaison C-S ; il est alors difficile de relier ces glissements à la variation du taux de liaison $(p \rightarrow d)\pi$.

A partir de données bibliographiques et d'une étude systématique réalisée très récemment (77c), il apparaît que les amides sulfates se comportent de la même manière que les sels de l'acide méthanesulfurique. En particulier, la fréquence de la vibration symétrique de la liaison S-N varie peu suivant la nature du cation. Or dans ce cas l'azote possède des orbitales p libres qui peuvent se coupler avec les orbitales de vides du soufre.

La présence d'un ligand fluor lié à un soufre VI favorise la contraction de l'édifice moléculaire ou ionique par variation du taux de liaison $(p \rightarrow d)\pi$, ceci a été également vérifié pour les dérivés oxofluorés de l'ion PO_4^{---} (76a) .

Nous nous proposons d'étudier le comportement des dérivés de l'ion sulfate substitué à la fois par un ligand fluor et un ligand NH_2 ou NH . Ceci permet de comparer l'influence respective, vis à vis de l'oxygène, de ces coordinats très électronégatifs. Par ailleurs, ce travail concerne des composés très peu étudiés. Enfin, il constitue la charnière des deux études actuelles portant sur les ions FSO_3^- et H_2NSO_3^- .

Dans une première partie, nous indiquons nos méthodes de préparation des composés $\text{H}_2\text{NSO}_2\text{F}$, $\text{HN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ et de quelques uns de leurs sels. Nous précisons aussi quelques unes de leurs propriétés.

Dans une seconde partie, nous proposons une attribution des fréquences aux vibrations fondamentales des édifices $\text{H}_2\text{NSO}_2\text{F}$ et $\text{HN}(\text{SO}_2\text{F})_2$. Pour cela nous devons comparer le comportement spectroscopique de ces composés à celui d'autres dérivés comportant des liaisons S-N ou S-F. Une étude théorique permet alors d'expliquer les nombreux glissements de fréquences correspondantes à ces liaisons. Cette étude s'appuie sur la géométrie variable des dérivés azotés ainsi que sur les variations structurales des dérivés tétraédriques du soufre VI. Ces variations sont dues à la participation, aux liaisons, des orbitales d normalement vacantes.

Enfin, dans une étude comparative : propriété + structure, une explication du comportement chimique de l'amide $\text{H}_2\text{NSO}_2\text{F}$ est ébauchée.

PREPARATIONS ET PROPRIETES CHIMIQUES

DE L'AMIDE ET L'IMIDE

DE L'ACIDE FLUROSULFURIQUE

A : AMIDE FLUROSULFURIQUE

I - PREPARATION

Deux méthodes générales se dégagent des rares données bibliographiques concernant la préparation de l'amide fluorosulfurique.

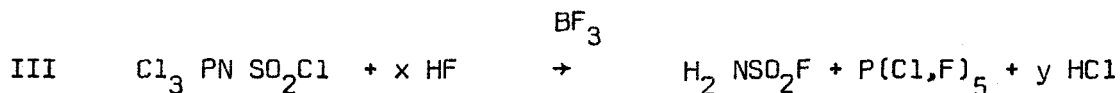
- La première consiste à fluorer des dérivés du soufre VI comportant déjà une liaison S-N.

. APPEL et SENKPIEL (58a) font agir un fluorure alcalin sur le chlorure de sulfamoyle dans un solvant tel que l'acétonitrile. Pour préparer le chlorure de sulfamoyle, (56a) (58b) hydrolysent l'isocyanate de chlorosulfuryle, obtenu par action de l'anhydride sulfurique sur le chlorure de cyanogène.



. D'un autre côté, HUBER et Coll (65a) utilisent comme composé de départ, un autre dérivé azoté, le chlorure de trichlorophosponitridosulfuryle. Ce composé traité par HF liquide, en présence de BF_3 comme catalyseur, conduit à l'amide fluorosulfurique, ainsi qu'à d'autres produits en proportions mal définies. Le trichlorophosponitridosulfuryle est obtenu par action du pentachlorure de phos-

phore sur l'acide amidosulfurique.



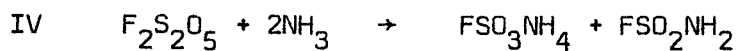
Dans les deux cas, l'amide fluorosulfurique est purifié par distillation sous pression réduite.

- La seconde méthode consiste à faire réagir de l'ammoniac sur l'anhydride fluorosulfurique.

Ce mode de préparation à partir d'anhydrides est d'ailleurs utilisé pour l'obtention d'autres amides minérales.

(Rappelons pour mémoire la synthèse - par cette méthode - de l'amide carbonique, de l'amide sulfurique connues depuis longtemps et plus récemment de l'amide nitrique (65b) et de l'amide perchlorique (56c)).

APPEL et EISENHAUER (61a) ont isolé de cette manière l'amide fluorosulfurique.



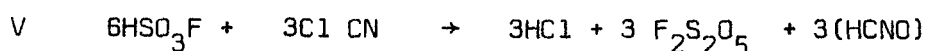
Nous montrerons plus loin que cet amide se décompose en présence d'ammoniac. Il est donc nécessaire de travailler avec un défaut d'ammoniac, dans un solvant pour faciliter l'homogénéité du milieu réactionnel.

Compte tenu des possibilités du laboratoire, nous avons retenu cette dernière méthode de préparation de l'amide fluorosulfurique.

a) Préparation des réactants

Bien que cette méthode ait été proposée (69a) l'anhydride fluorosulfurique ne peut être obtenu par deshydratation de l'acide correspondant, comme la plupart des anhydrides des oxacides. Il se forme en réalité des dérivés fluorés de l'acide phosphorique (55a).

La méthode de préparation de $F_2S_2O_5$ retenue est celle mise au point par APPEL et EISENHAUER (58c). Elle consiste à faire réagir le chlorure de cyanogène sur l'acide fluorosulfurique. (Les autres méthodes nécessitent des réactions à haute température sous pression (58e)).



Toutefois, cette méthode présente deux inconvénients :

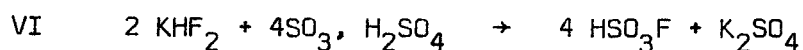
. D'une part, il faut utiliser le chlorure de cyanogène sous forme gazeuse et c'est un produit très toxique.

. D'autre part, l'acide fluorosulfurique n'est pas commercialisé.

Une amélioration de cette méthode, proposée dans "INORGANIC SYNTHESIS" (68a) permet par contre de partir du trimère $(ClCN)_3$ qui est un produit commercial.

α) Préparation de l'acide fluorosulfurique

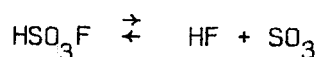
Cet acide, est préparé selon les indications de MEYER et SCHRAMM (32a).



Les conditions opératoires préconisées par BERNARD (71a) permettent la prépa-

ration de quantités importantes en une seule manipulation.

Habituellement, trois distillations sont nécessaires pour obtenir l'acide pur à partir du mélange réactionnel correspondant à l'équation ~~VI~~ L'impureté principale à éliminer est l'anhydride sulfurique. Ce dernier est volontairement mis en excès au début de la manipulation, pour éviter l'attaque du verre par HF. SO_3 provient aussi de la décomposition partielle de l'acide au cours de son vieillissement.



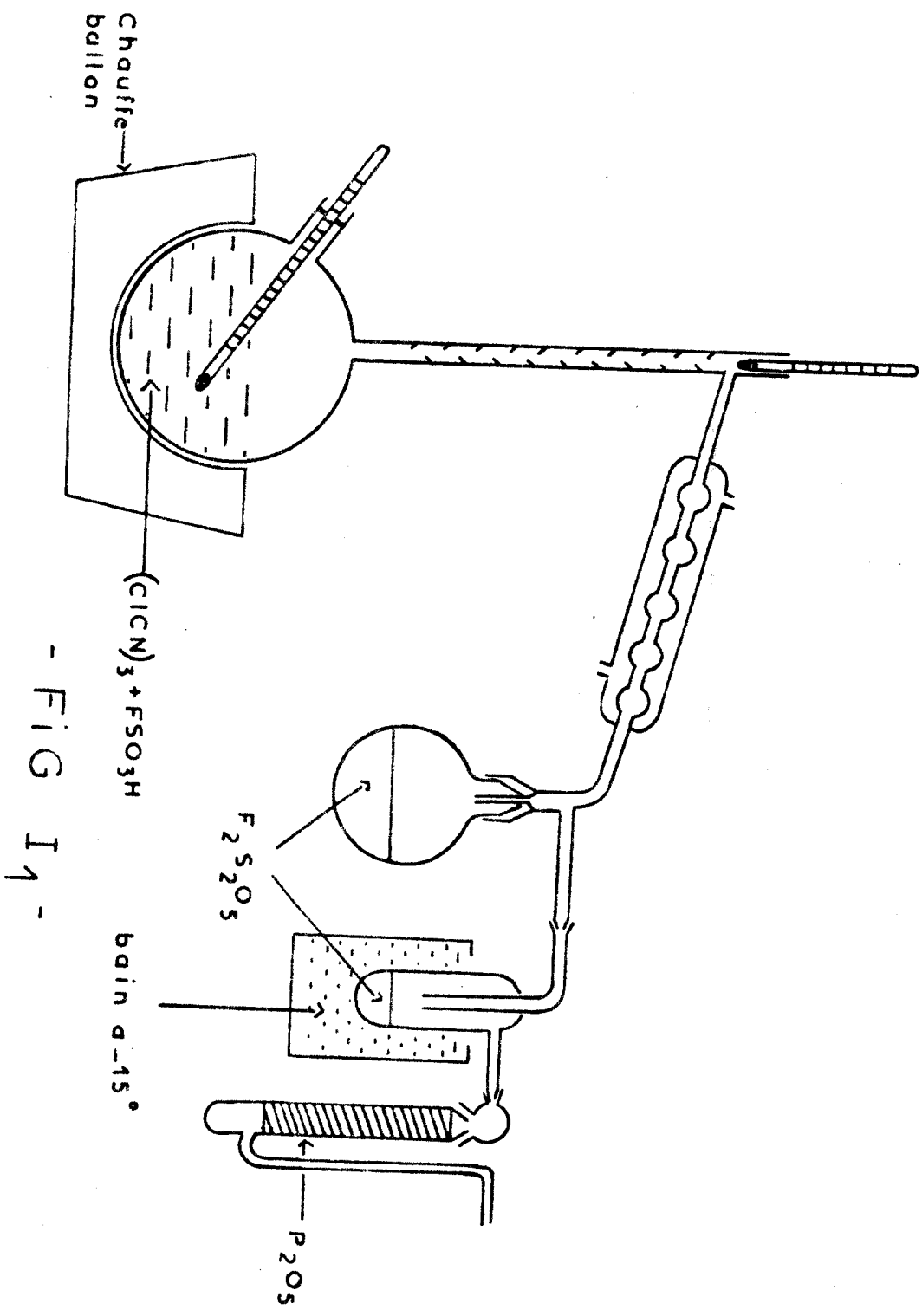
Il est donc conseillé de redistiller HSO_3F avant chaque utilisation.

B) Préparation de l'anhydride fluorosulfurique

Nous avons suivi essentiellement les indications données dans "INORGANIC SYNTHESIS" (68a). En effet cette réaction est très délicate. Non seulement l'acide fluorosulfurique et le chlorure de cyanogène sont difficiles à manipuler, mais le composé $\text{F}_2\text{S}_2\text{O}_5$ est fortement toxique. Sa forte tension de vapeur même aux basses températures ainsi que son agressivité vis à vis des graisses mêmes fluorées nécessite sa conservation en tube scellé.

Nous avons utilisé le montage représenté à la figure I₁ pour cette préparation.

A une quantité tarée du trimère $(\text{ClCN})_3$ nous ajoutons, lentement l'acide fluorosulfurique, préalablement refroidi vers 0°C, jusqu'à la quantité stoechiométrique correspondant à la réaction V. Il est nécessaire d'éviter tout échauffement local. Nous élevons ensuite très lentement la température (20°C/heure) du milieu réactionnel jusqu'à 158° - 160°C (l'acide fluorosulfurique bout à



- FIG 1 -

BUS
LILLE

162°C).

La réaction V commence alors. La colonne à reflux évite la perte d'acide fluorosulfurique. La température de la phase gazeuse ne devant pas dépasser 50°C à son extrémité. L'anhydride fluorosulfurique est recueilli, après passage des gaz produits dans un réfrigérant, dans deux pièges dont l'un est maintenu à une température inférieure à - 15°C. Le montage comporte bien entendu le minimum de raccords rodés.

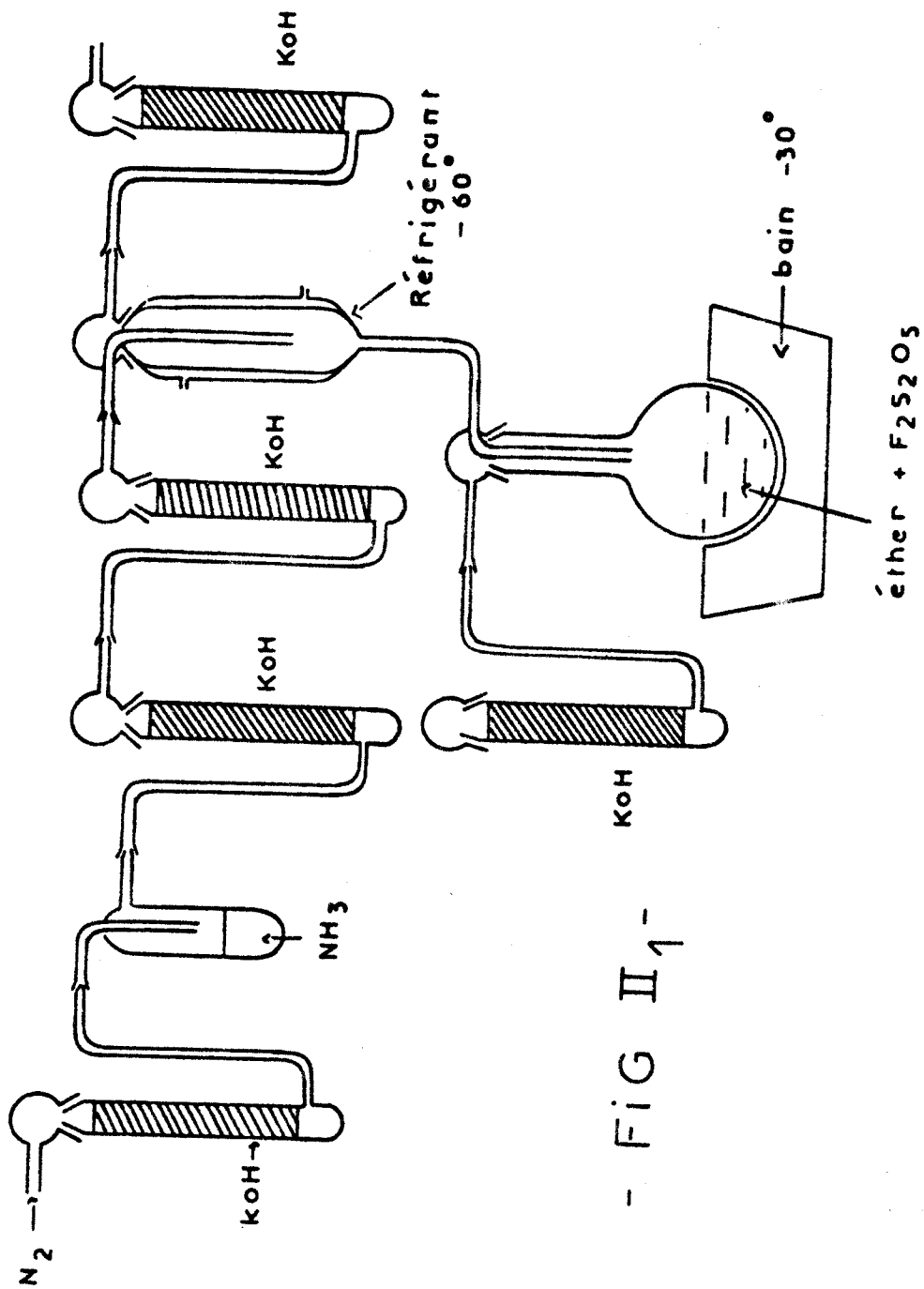
Il est nécessaire de suivre cette procédure. En effet, si les températures ainsi que leur mode de variations, différent des données fournies par (68a), des réactions parasites se produisent et donnent des composés difficile à éliminer. Il se forme en particulier des composés fluorochlorés qui abaissent le rendement.

Pour être purifié l'anhydride fluorosulfurique est lavé à l'eau puis à l'acide sulfurique concentré. Une dernière distillation, sous pression réduite permet d'obtenir un produit spectroscopiquement pur.

b) Préparation de l'amide fluorosulfurique

Nous reprenons la méthode de APPEL et ENSEIHAUER. Ils font réagir l'ammoniac liquide sur l'anhydride fluorosulfurique dans l'acétonitrile (58c). Le rendement est de l'ordre de 20%. Pour améliorer celui-ci les auteurs préconisent d'utiliser l'oxyde d'éthyle au lieu de l'acétonitrile. Le rendement est alors de l'ordre de 40%.

Le montage représenté par la figure II₁ est celui utilisé pour la préparation de l'amide.



- FIG II₁ -



Une quantité de l'ordre de 50 à 100 g d'anhydride fluorosulfurique est dissoute dans 200 ml d'éther. Le mélange est maintenu sous agitation permanente à une température inférieure à -30°C . La réaction étant extrêmement exothermique, nous introduisons lentement l'ammoniac liquide en quantité légèrement inférieure à la stoechiométrie. Il est absolument nécessaire de travailler avec un défaut d'ammoniac pour éviter toute perte en amide. Pour réaliser cette condition, nous partons d'ammoniac préalablement condensé dans un piège taré et nous ajustons la quantité de $\text{F}_2\text{S}_2\text{O}_5$ à celle nécessaire pour la réaction. L'ammoniac est ensuite distillé à travers des colonnes desséchantes puis recondensé dans un réfrigérant maintenu à -60°C . Un courant d'azote utilisé comme gaz vecteur permet de contrôler l'évaporation de l'ammoniac et, de ce fait son arrivée dans le milieu réactionnel. L'addition de l'ammoniac terminée, nous laissons réchauffer le mixte jusqu'à température ambiante.

D'après la réaction IV le mélange contient l'amide fluorosulfurique dissoute dans l'éther et le fluorosulfate d'ammonium. Ce dernier qui est un solide est éliminé par filtration à l'abri de l'humidité.

La plus grande partie du solvant éther est évaporée. Le liquide résiduel est distillé sous vide pour enlever les dernières traces de $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{F}$. Le distillat est alors soumis au vide à température ambiante pendant 8 à 12 heures pour éliminer les dernières traces d'éther. Ceci n'est pas suffisant, une cristallisation fractionnée est nécessaire pour obtenir un produit pur - (point de fusion de l'amide : 8°C) -. Le rendement est de l'ordre de 30%. La difficulté à éliminer l'éther solvant ainsi que l'obtention de faibles rendements nous a incités à étudier plus en détail le rôle du solvant. Celui-ci semble être très important dans la réactivité de $\text{F}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (70c). Une étude R.M.N montre que dans un premier temps l'oxyde d'éthyle réagit avec l'anhydride fluorosulfurique. Ceci nous

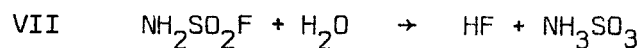
est d'ailleurs confirmé par la réaction très violente de $F_2S_2O_5$ avec le T.H.F. En suivant, également par R.M.N le comportement de la solution étherée d'amide après la réaction V, nous constatons que l'amide n'apparaît qu'après départ de la presque totalité de l'éther (figures III₁, IV₁, V₁, VI₁). Ceci explique la difficulté à éliminer ce solvant qui certainement doit solvater l'amide formé.

Le tableau n° I-1 page 19 représente un bilan analytique. (La méthodologie sera développée à la fin de ce chapitre.

II - PROPRIETES DE L'AMIDE FLUOROSULFURIQUE

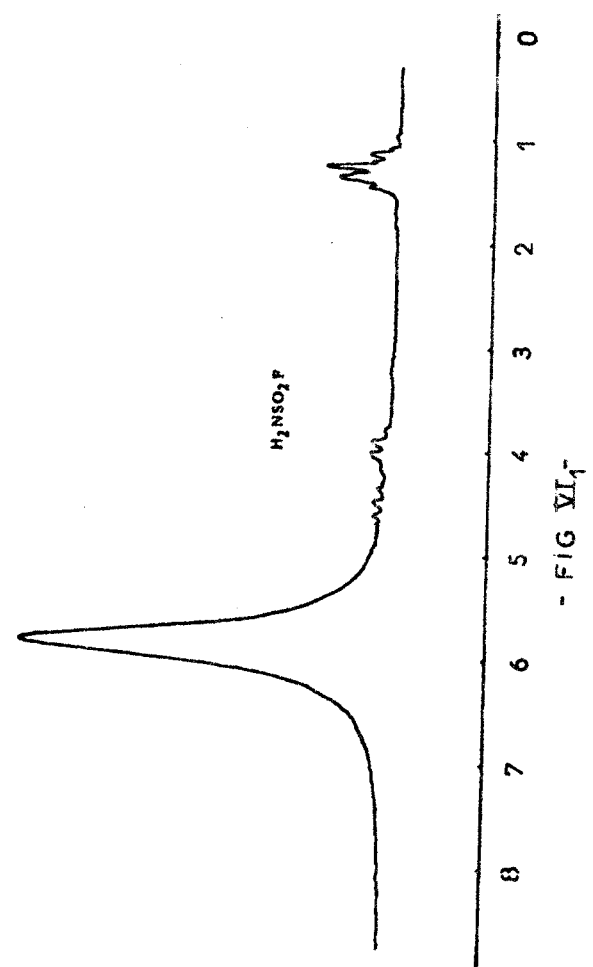
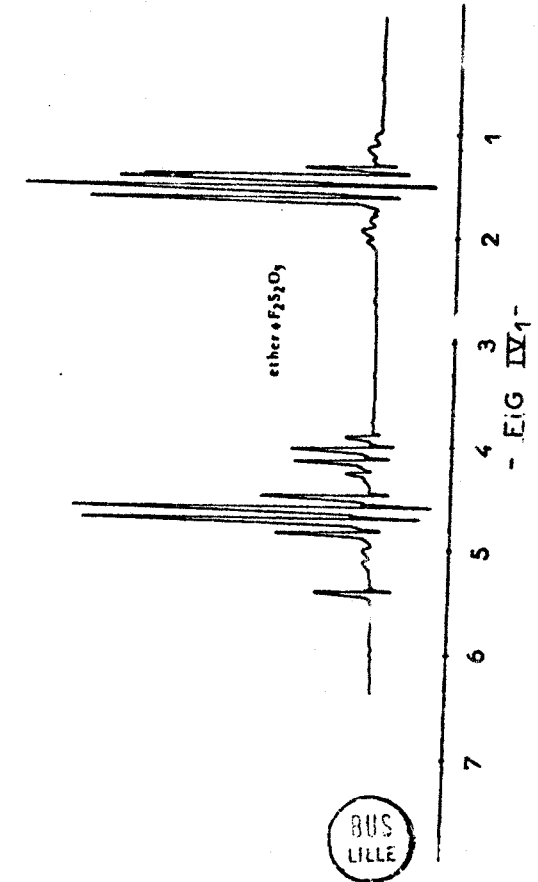
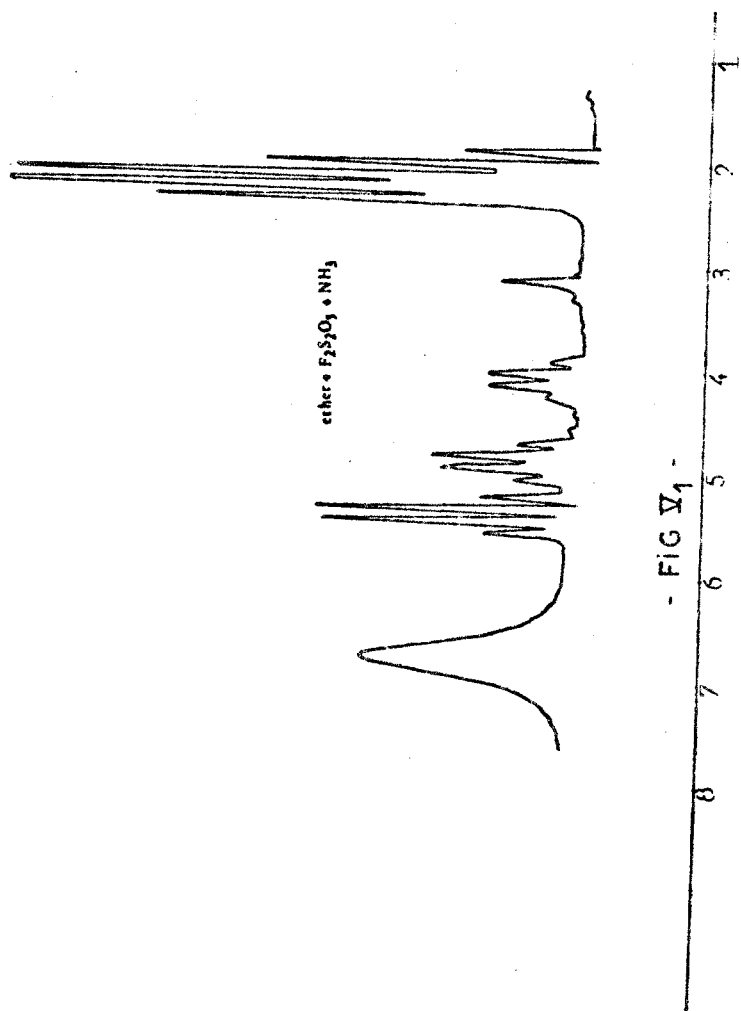
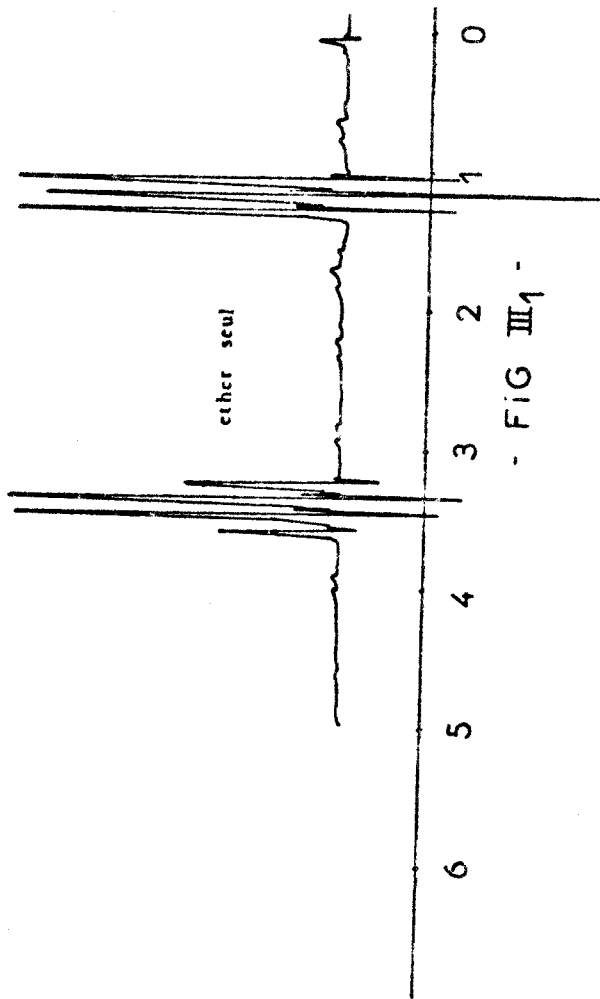
L'amide est un liquide, son point de fusion est de 8°C. Il se décompose avant son point d'ébullition sous pression atmosphérique.

Ce composé est stable dans l'eau à température ambiante, mais il s'hydrolyse très lentement suivant la réaction VII (58a).

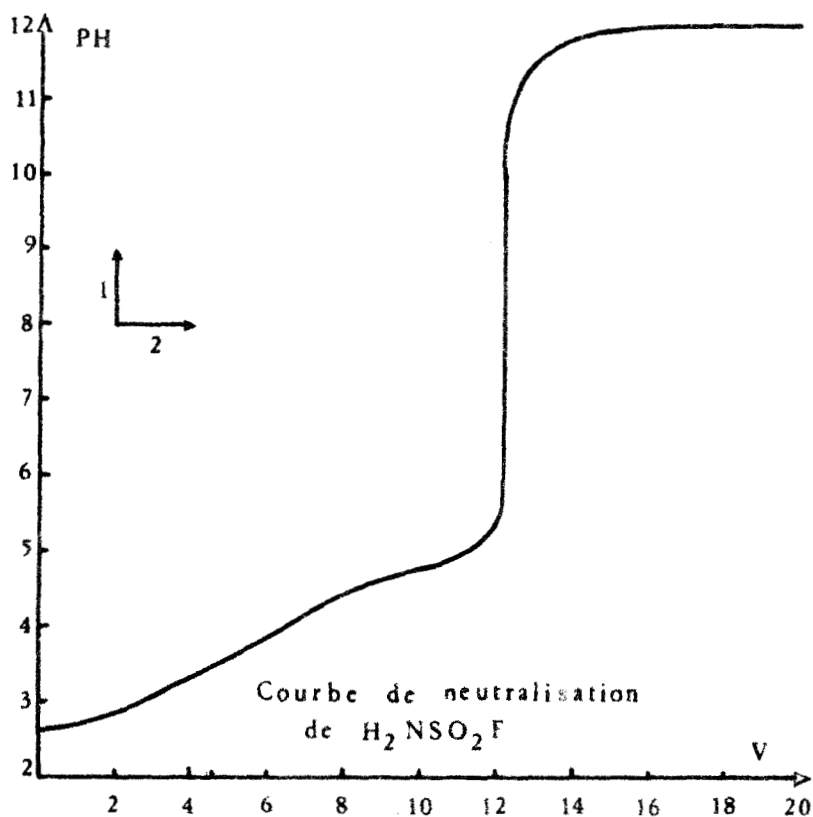


Nous avons vérifié ce résultat : dans une solution aqueuse d'amide d'environ 3M, abandonnée à température ambiante, apparaît, au bout de plusieurs jours, des cristaux d'acide amide sulfurique.

Les solutions aqueuses d'amides récemment préparées sont acides. Lorsque nous dosons l'acidité de solutions diluées par potentiométrie nous obtenons des courbes de neutralisation reproductibles. Il n'apparaît qu'une seule acidité par mole d'amide correspondant à une acidité faible. A partir des cour-

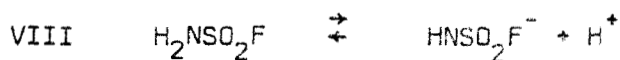


BUS
LILLE



bes de dosage nous pouvons évaluer la valeur du pK_A ($pK_A = 4,3 \pm 0,3$). Il ne semble pas que cette acidité puisse être imputable à une hydrolyse. L'acide amide sulfurique obtenu par hydrolyse, est un acide fort. La présence en faible quantité de cet acide et de l'acide fluorhydrique ($pK_A = 3,2$) explique l'allure du début de la courbe de neutralisation et nous empêche d'apprécier avec une grande précision

la valeur du pK_A de l'amide. L'amide se comporte donc comme un monoacide faible. Ce résultat n'avait jamais été mentionné jusqu'ici.



Il est intéressant de noter que la substitution d'un oxygène par un fluor dans les amides sulfates provoque la mobilité d'un des atomes d'hydrogène du groupement NH_2 . L'ion amide sulfate ne voit apparaître cette mobilité que dans un milieu très basique tel que les solutions d'amidure dans l'ammoniac liquide.

Nous avons également rapproché la valeur de cette acidité ($pK_A = 4,3$) de celle de l'amide de l'acide perchlorique ($pK_{A_1} \neq 5,5$, $pK_{A_2} = 12$) (59a). Il

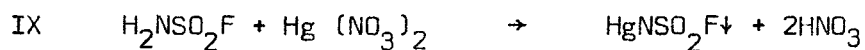
est bien connu que les perchlorates et fluorosulfates sont isomorphes. Nous retrouvons ici la même parenté pour les amides correspondantes.

Partant de ce résultat, nous avons essayé d'isoler des sels métalliques de l'amide fluorosulfurique. En effet toute une série de sels $M\text{HNC}\text{ClO}_3$ et $M_2\text{NC}\text{ClO}_3$ ont déjà été isolés, pour l'amide de l'acide perchlorique (68e). Ces sels sont préparés

- . soit dans l'éthanol anhydre
- . soit dans l'eau.

Tous nos essais, concernant la préparation de sels alcalins de l'amide fluorosulfurique se sont soldés par des échecs; il semble que les ions $\text{FSO}_2\text{N}^{--}$ et FSO_2NH^- soient instables à l'état isolé. Le mode de décomposition est variable suivant la nature du cation. Par exemple l'action de la potasse en milieu aqueux ou alcoolique sur l'amide conduit à la formation de l'ion FSO_3^- montrant ainsi la plus grande labilité de l'azote vis à vis du ligand fluor. Par contre, l'action de l'hydroxyde de lithium en solution aqueuse donne un précipité de LiF . Nous pouvons rapprocher ce résultat du comportement variable de la liaison S-F dans l'hydrolyse des fluorsulfates par exemple, suivant la nature des cations présents (77a) (77b). La présence d'ion de faible taille rend le ligand fluor plus labile.

Le seul sel que nous avons isolé est le sel mercurique. Il précipite par action du nitrate mercurique en solution aqueuse sur l'amide.



Le spectre infra-rouge du solide obtenu montre l'absence des raies carac-

téristiques des liaisons NH et le bilan analytique est en accord avec la formule HgNSO_2F (tableau II-1 page 20). Ce composé n'avait jamais été mentionné.

Ce sel est un solide blanc, pulvérulent et non hygroscopique. Pour montrer que l'édifice (FSO_2N) reste inchangé, nous avons traité ce sel de mercure par le sulfure d'hydrogène en attendant la réaction.



Après le départ de l'excès de H_2S nous distillons un liquide qui s'identifie à $\text{H}_2\text{NSO}_2\text{F}$.

Ce sel est stable thermiquement. Il se décompose à partir de 320°C . La courbe d'enregistrement thermogravimétrique montre une seule perte, celle-ci étant totale.

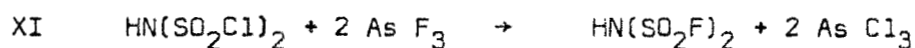
Le sel de mercure est stable à température ambiante et peut servir à stocker l'amide. En effet cette dernière se dégrade rapidement au cours du temps. L'étude en spectroscopie moléculaire de ce sel sera développée dans le chapitre suivant. Nous avons également étudié le spectre de diffraction X en Debye Scherrer. Le tableau n° III - 1 page 21 donne les résultats obtenus.

B : IMIDE DE L'ACIDE FLUROSULFURIQUE

I - PREPARATION

Les données bibliographiques mentionnent deux méthodes de préparation :

. Soit fluorer le dérivé chloré correspondant (68a)



. Soit faire réagir l'acide fluorosulfurique sur l'urée (62b)



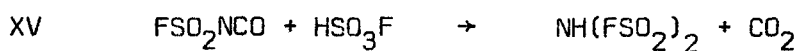
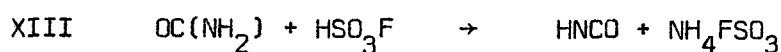
Disposant déjà de l'acide fluorosulfurique nous avons retenu cette dernière méthode.

Selon les précédentes données (62b) le rendement de la réaction XII est faible et l'imide produit est toujours mélangé à de grandes quantités d'acide fluorosulfurique n'ayant pas réagi. Comme les points d'ébullition de l'acide fluorosulfurique et de l'imide différent de 8°C, il est difficile de séparer ces deux produits par distillation (62b). La seule méthode de purification proposée, jusqu'à ce jour, consiste en un traitement du mélange par NaCl dans

le chlorure de méthylène (64c). Seul $\text{H SO}_3\text{F}$ se comporte comme un acide fort et réagit. Une distillation fractionnée permet alors de séparer l'imide du solvant et du fluorosulfate de sodium formé.

Nos premiers essais, effectués selon ces données, ayant produit des rendements faibles, nous avons repris ce travail en s'efforçant de les améliorer;

. APPEL et Coll (64b) proposant comme mécanisme de la réaction XII



Nous avons essayé d'utiliser directement les réactions XIV et XV, en faisant réagir l'acide fluorosulfurique sur l'acide cyanurique. Nous n'avons jamais pu obtenir ainsi de l'imide.

. Nous nous sommes alors attachés à améliorer le rendement de la réaction XII. Après de nombreux essais, nous proposons le mode opératoire suivant :

La réaction étant très exothermique, nous versons lentement de l'acide fluorosulfurique sur l'urée, tout en refroidissant le mélange obtenu. Celui-ci est ensuite distillé sous vide de façon à éliminer le maximum de la phase volatile avant la distillation de l'imide et de l'acide résiduel détectables par l'apparition de gouttelettes dans la colonne. Dès l'apparition de cette phase

liquide , nous cassons le vide et éliminons tous les gaz condensés. La distillation proprement dite est ensuite reconduite sous vide. Pendant cette opération, la température est élevée progressivement et maintenue à la valeur la plus basse, permettant néanmoins la distillation. Le liquide distillé contient alors peu d'acide fluorosulfurique. Il est possible de l'éliminer par cristallisation fractionnée, l'imide se solidifiant à 17°C. Nous avons obtenu ainsi des rendements dépassant 80% par rapport à l'acide fluorosulfurique initial.

Pour obtenir de tels rendements, il est indispensable d'éviter une condensation commune des gaz et du liquide obtenus par la réaction XII et de travailler à des températures élevées.

Nous verrons plus loin d'ailleurs que l'imide se décompose au dessus de 100 - 150°C en donnant de l'acide fluorosulfurique. Ceci montre qu'il est impossible de séparer par distillation l'imide de l'acide.

L'imide est analysé suivant la méthodologie décrite à la fin de ce chapitre. Le tableau IV - 1 page 20 donne le dosage d'un échantillon.

II - PROPRIETES DE L'IMIDE DE L'ACIDE FLUOROSULFURIQUE

L'imide est un liquide cristallisant à 17°C, stable lorsqu'il est conservé à basse température. Dissout avec précaution dans l'eau glacée, il se comporte comme un acide fort (65c) ($pK_A = 1,28$)



Il est intéressant de remarquer que ce composé fluoré est stable dans l'eau

contrairement à son homologue chloré qui est détruit par l'humidité de l'air. Il est donc possible de préparer des sels de l'imide $\text{HN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ en solution aqueuse.

Nous avons isolé ainsi le sel de césium.

Nous faisons réagir en quantités stoechiométriques une solution aqueuse d'imide sur une solution de carbonate de césium (65c). Après évaporation à sec, le solide obtenu est repris par une solution chaude d'éthanol. Après filtration et refroidissement l'imidofluorosulfate de césium précipite. Le tableau V-1 page 20 donne l'analyse d'un échantillon.

Bien que RUFF décrive la synthèse d'autres sels alcalins et de métaux de transition (65c) nous n'avons pas réussi à obtenir d'autres sels que celui du césium. Nos principaux essais ont porté sur le potassium. Nous avons toujours obtenu le fluorosulfate de potassium comme produit final que le solvant soit de l'eau ou de l'éthanol. Nous ne sommes pas en mesure, dans l'état actuel de nos travaux d'expliquer la disparité de ces résultats.

Enfin, nous avons commencé à étudier la décomposition thermique de l'imide. En chauffant dans une ampoule scellée ou à pression atmosphérique à reflux de l'imide à des températures supérieures à 150°C , nous voyons apparaître, peu à peu, un solide blanc, et le liquide résiduel s'enrichit en acide fluorosulfurique. Au bout de quelques jours, il ne reste plus que l'acide comme phase liquide.

Il ne nous est pas possible pour l'instant d'identifier le solide obtenu. Les bilans analytiques donnent, pour des échantillons provenant d'une même manipulation, des résultats non reproductibles. De même, bien que nous ayons supputé diverses formulations pour ce composé, aucune référence bibliographique n'a pu expliquer les spectres I.R. obtenus.

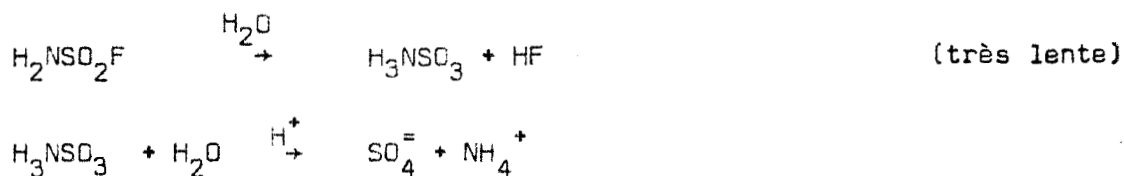
C - METHODES ANALYTIQUES

Nous dosons, après hydrolyse totale, les différents éléments de la manière suivante :

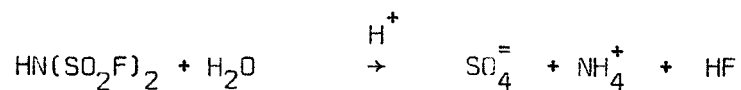
- a - le soufre VI par précipitation au sulfate de barium
- b - l'azote, sous forme de NH_4^+ par la méthode de Kjeldahl
- c - le fluor par complexation d'un sel de lantane suivi potentiométriquement à l'aide d'une électrode spécifique au fluor.

Le problème essentiel qui se pose pour les dosages de tous nos produits est d'obtenir une hydrolyse totale. Nous sommes obligés alors d'effectuer deux types d'hydrolyse.

1 - Une hydrolyse acide pour le dosage du soufre et de l'azote. Pour l'amide nous avons



pour l'imide :



L'hydrolyse pourtant catalysée par des H^+ n'est totale qu'après 8 jours à l'ébullition en ce qui concerne l'amide. Par contre, quelques heures suffisent pour hydrolyser l'imide.

2- Une hydrolyse basique est nécessaire pour le dosage du fluor afin d'éviter toute perte en HF volatil. Notre échantillon est dissout dans une solution basique qui est portée ensuite à 90°C dans un vase en platine. Cette hydrolyse nécessite une dizaine de jours pour être totale. L'élément fluor transformé en fluorure est en présence d'autres ions gênant pour le dosage par complexation d'un sel de lantane. Une distillation préalable est nécessaire. Nous utilisons la méthode classique décrite par CHARLOT (66c). Bien entendu, ceci nous empêche de déterminer des acidités produites par l'hydrolyse de nos composés.

- TABLEAU I₁ H₂NSO₂F -

modes théoriques.	S	N	F	S/N
1	0,98	0,97	0,96	1,01
1	0,99	0,98	-	1,01

- TABLEAU II₁ Mg N SO₂F

modes théoriques	S	N	F	S/N
1	0,08	0,97	-	1,01
1	0,98	0,88	0,95	1

- TABLEAU IV₁ H(N SO₂ F)₂

modes théoriques	S	N	F	S/N
1	1,95	0,98	1,96	2,02
1	1,99	0,98	1,97	2,03

- TABLEAU V₁ Cs(N SO₂ F)₂

modes théoriques	S	N	F	S/N
1	1,98	1	1,97	1,98
1	1,99	0,98	1,96	2,03



- TABLEAU III -1 -

SPECTRE DE RAYONS X de Hg N SO₂F

θ en degré	d en Å	I/I ₀
9,55	4,6426	40
10,95	4,0549	60
15,75	2,8376	100
16,25	2,7525	40
17,05	2,6270	60
21,25	2,1252	60
21,45	2,1063	40
24,05	1,8900	60
24,65	1,8468	40
26,65	1,7172	30
27,40	1,6709	30
29,45	1,5666	30
29,85	1,5475	50
31,75	1,4637	20
32,25	1,4434	20
33,35	1,4010	20
33,55	1,3937	20
34,85	1,3479	30
35,25	1,3345	30
42,05	1,1500	30
44,75	1,0940	40



ETUDE SPECTROSCOPIQUE DE L'AMIDE
ET L'IMIDE DE L'ACIDE FLUROSULFURIQUE

Les premières ébauches de l'étude spectroscopique de l'amide fluorosulfurique $\text{H}_2\text{NSO}_2\text{F}$ et de son dérivé fluoré $\text{F}_2\text{NSO}_2\text{F}$ sont dues à LUDWIG (65c) et RUFF (64a).

LUDWIG donne pour l'amide, une série de fréquences sans attribution. Cette série est par ailleurs incomplète.

RUFF, quant à lui, publie (64a) la reproduction de 400 à 600 cm^{-1} du spectre infrarouge du dérivé fluoré.

Pour l'imide $\text{HN}(\text{SO}_2\text{F})_2$, RUFF (65c) donne, sans aucune attribution de raies, des séries de fréquences relatives aux spectres I.R de ce composé et de quelques uns de ses sels. Il rectifie ainsi d'autres valeurs publiées l'année précédente (64c).

Nous reprenons l'ensemble de cette étude spectroscopique. Nous nous intéressons plus particulièrement à :

- . l'amide fluorosulfurique et à son sel de mercure HgNSO_2F et à
- . l'imide et son sel de césium $\text{CsN}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$.

Les différents spectres infrarouge sont enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin Elmer 457. Des fenêtres en AgCl sont utilisées pour l'étude de l'amide et de l'imide alors que nous prenons des fenêtres en KBr pour l'étude de leurs sels. La zone $250\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ est prospectée avec des fenêtres en polyéthylène.

Les spectres Raman sont enregistrés sur des spectromètres Coderg PH 11 et T800. L'amide et son sel de mercure se décomposent presque immédiatement sous le rayon laser excitateur, il n'est donc pas possible d'en obtenir les spectres. Par contre nous disposons de ceux de l'imide et de son sel de césium. Avant d'attribuer les différentes raies, il nous est nécessaire de rappeler quelques éléments structuraux de la chimie du soufre VI et plus particulièrement des composés non cycliques comportant une liaison S-N et S-F.

 A - DONNEES ET APPROCHE THEORIQUE

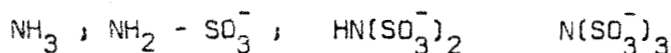
A partir des données bibliographiques, il apparaît que l'acide amidosulfurique NH_3SO_3 , ainsi que ses dérivés, sont étudiés suivant les auteurs, en tant que composés résultant de la substitution d'un hydrogène de l'ion ammonium par un groupement SO_3 , ou d'un oxygène de l'ion sulfate par NH_3 .

. Dans le premier cas, l'azote est considéré comme l'atome central d'un "complexe" à ligands hydrogène plus ou moins substitué par des groupements SO_3^- . Nous avons ainsi deux filiations :

- l'une issue de la structure de l'ion NH_4^+



- l'autre de celle de NH_3



Nous remarquons dès maintenant qu'il est difficile de comparer les propriétés de l'acide amide sulfurique avec celles des amides sulfate.

. Dans le second cas, ces composés sont considérés comme des dérivés de l'ion sulfate par substitution d'un oxygène doublement chargé par NH_3 ou NH_2^- . Les imi-

des $\text{NH}(\text{SO}_3)_2^-$ et les nitridotrisulfonates $\text{N}(\text{SO}_3)_3$ sont alors des composés de condensation.

Nous verrons plus loin qu'il nous apparait préférable de considérer nos composés en tant que dérivés de l'ammoniac. Néanmoins, la substitution d'un oxygène par un fluor sur le ligand SO_3^- entraîne une variation de la distribution électronique du ligand soufré, variation qui se répercute sur la liaison S - N.

Il est donc nécessaire de préciser, suivant la nature des ligands, le comportement du soufre VI à environnement tétraédrique.

I - GENERALITES SUR LES COMPOSES TETRAEDRIQUES DU SOUFRE VI DERIVES DE L'ION SULFATE.

Jusqu'en 1960, on considérait que l'ion sulfate et ses dérivés avaient une structure dans laquelle le soufre est hybridé en sp^3 . Pour l'ion SO_4^{--} , PAULING en déduit la distance théorique de la liaison S - O et trouve une valeur de 1,69 Å (39a). Or une étude radiocristallographique montre que cette distance a une valeur moyenne de 1,49 Å (58d). Dans le cas du sulfate d'éthyle la distance S-O correspondant à l'oxygène lié au groupement éthyle a une valeur de 1,60 Å, alors que les autres distances S-O sont de l'ordre de 1,46 Å (58d).

Dans une étude structurale des dérivés à degré d'oxydation maximum du soufre, du phosphore et du silicium, CRUICKSHANK (61b) interprète ces résultats en faisant intervenir les orbitales d vacantes du soufre. Pour une struc-

ture tétraédrique, les orbitales $p(t_2)$ des quatre ligands oxygène peuvent se coupler avec les orbitales vides dz^2 et $dx^2 - y^2$ du soufre en donnant des liaisons π par le phénomène de rétrodonation.



Partant de cette hypothèse, il calcule le taux de double liaison ($p \rightarrow d$) π pour divers composés à structure connue.

L'intervention d'orbitales d dans les liaisons permet également d'expliquer la plus grande stabilité des sulfates par rapport aux sulfites et des perchlorates par rapport aux chlorates, par un phénomène de résonance (63b) faisant augmenter le taux de liaison ($p \rightarrow d$) π . Cette théorie est confirmée pour la série Si, P, S, Cl par une étude des spectres d'émission X (69a).

CRUICKSHANK (61b) explique la disparité des distances S-O dans le sulfate d'éthyle en considérant qu'une orbitale p d'un des quatre oxygène est utilisée dans la liaison SO_4 - éthyle. Le taux de rétrodonation pour cet oxygène diminue, la liaison S-O s'allonge alors.

Ceci montre l'importance de la densité électronique sur chacun des coordonnés. Si la densité électronique sur la totalité de la couche valentielle de l'atome central S est élevée, les électrons ont tendance à se délocaliser du soufre vers les atomes périphériques. Dans ce cas, les niveaux énergétiques du soufre devenu plus positif s'abaissent, entraînant avec eux le niveau 3d

non occupé. Le phénomène de rétrodonation est donc facilité, et en conséquences, les distances S - coordinats doivent diminuer.

Ce taux de multiplicité des liaisons S - ligands peut varier pour certains composés anioniques suivant la nature du cation. En fonction de leur pouvoir polarisant, ces derniers favorisent ou non l'augmentation de la densité électronique de la couche valentielle et, en conséquence, font varier légèrement le taux de liaison $(p \rightarrow d)\pi$ (77a).

Ce taux de double liaison est également dépendant de la nature de chacun des quatre ligands du soufre. La "dilatation du nuage électronique" du soufre est plus ou moins grande suivant l'électronégativité des ligands (ou leur position sur l'échelle néphélauxétique de JØRGENSEN (62a) pour les groupements d'atomes). Pour les coordinats très électronégatifs, tels que le fluor, cet effet est maximum. L'édifice moléculaire ou ionique subit alors une contraction, contraction d'autant plus grande que le nombre de ligands fluor est élevé.

Les données structurales le confirment :

- . pour l'ion sulfate la distance S-O vaut $1,49 \text{ \AA}$
- . pour les fluorosulfates $1,43 \text{ \AA}$ et
- . pour le difluorure de sulfuryle $1,41 \text{ \AA}$ (75a)
- . la distance S-F passe quant à elle de $1,58 \text{ \AA}$ pour SO_3F^- à $1,53 \text{ \AA}$ pour SO_2F_2 (75a).

Une récente étude quantique des dérivés oxofluorés du phosphore (76a) montre cette variation de la contraction en fonction du nombre de substituants fluor.

Examinons maintenant la variation des liaisons soufre-ligands lorsque l'un d'entre eux est engagé dans une autre liaison covalente.

. A l'état isolé l'édifice SO_4^{--} est un tétraèdre dont les quatre distances S-O sont identiques (1,49 Å).

. Dans le cas du sulfate d'éthyle, la liaison covalente S-O-Et nécessite l'utilisation d'une orbitale p de l'oxygène concerné (61b). Ceci amène cette distance S-O à prendre la valeur de 1,60 Å par diminution du taux de multiplicité de la liaison.

. la longueur des trois autres liaisons S-O diminue jusque 1,46 Å.

Nous constatons que la moyenne des quatre distances S-O de ce composé a une valeur proche de celle de l'ion SO_4^{--} isolé. Il y a phénomène de compensation. Ceci est en accord avec le fait que l'ion SO_4^{--} a une énergie pratiquement constante. Ce même effet peut expliquer le comportement en spectroscopie moléculaire de l'acide fluorosulfurique (77a). En effet en phase gazeuse, cet acide peut exister à l'état monomère ou dimère cyclique par formation de liaisons hydrogène. Il apparaît que les oxygène participant aux liaisons hydrogène s'éloignent du soufre contrairement aux ligands fluor et oxygène non liés. La distance S-F est d'autant plus courte que le nombre de liaisons hydrogène augmente.

Appliquons ces résultats aux ligands azotés du soufre VI.

Suivant la nature chimique de ces coordinats, la liaison S-N peut présenter un taux de multiplicité variable suivant le nombre d'orbitales p vacantes de l'azote.

La distance théorique d'une liaison S-N simple est de 1,74 Å d'après la règle de SCHOMAKER et STEVENSON (41a). Pour l'acide amide sulfurique, cette distance est de 1,76 Å (60b), ce qui montre que le taux de multiplicité de la liaison S-N y est négligeable. Par contre, pour l'amide sulfate, nous avons des distances S-N de 1,60 Å à 1,66 Å pour le sel de potassium selon les auteurs (51a) (67a) et de 1,63 Å pour le sel d'ammonium (72a). Pour la sulfamide, ion sulfate doublement substitué par des ligands NH_2^- , les données cristallographiques donnent une longueur S-N de 1,60 Å (56d).

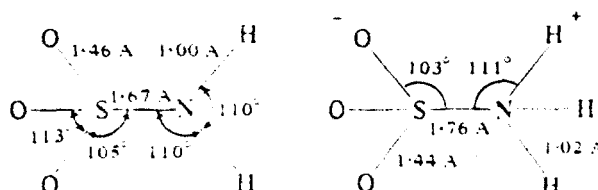
Nous constatons que pour l'ion amide sulfate et la sulfamide le taux de multiplicité, dû à l'existence de couplage $(p \rightarrow d)\pi$ est important.

A titre d'indication, nous rappelons que pour une triple liaison S-N (dans des composés tels que NSF_3 et NSF) nous avons une distance interatomique S-N de l'ordre de 1,41 Å à 1,45 Å (63a). Ceci permet d'évaluer, pour l'ion amide sulfate un taux de multiplicité proche de 2.

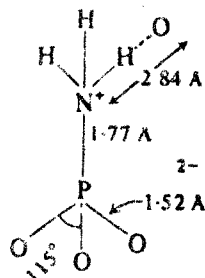
Etude comparative de l'acide amide sulfurique et de l'ion amidosulfate.

Avant d'étudier l'influence de la présence d'un ligand fluor sur le comportement des amides sulfates, étudions plus en détail leur structure ainsi que celle de l'acide correspondant.

Ces deux composés ont les structures suivantes (61b) :



L'acide est un zwitterion. Cette forme se retrouve dans d'autres produits contenant le ligand NH_3 tel que l'hydrogéoamidophosphate monosodique (64a).



La liaison P-N est également simple dans cette structure.

Pour l'acide amidosulfurique, l'existence d'un zwitterion, avec un azote positif et des oxygène fortement chargés, est en accord avec la non existence de liaison $(p + d)\pi$ et de courtes liaisons S-O - Tableau I₂ -

Si maintenant on salifie l'acide amide sulfurique pour former l'ion NH_2SO_3^- , on libère un orbitale p après le départ du proton. Une liaison $(p + d)\pi$ entre N et S devient possible.

Appliquons maintenant le "principe" de compensation exposé précédemment. En supposant pratiquement constante l'énergie du groupement H_2NSO_3^- dans l'ion amide sulfate et dans l'acide amidosulfurique, le taux de rétrodonation pour la liaison S-N augmentent lorsque nous passons de l'acide à ses sels, celui des trois liaisons S-O doit diminuer globalement. C'est ce que les données cristallographiques indiquent : les longueurs des liaisons S-O s'allongent et passent de 1,44 Å à 1,46 Å - Tableau I₂ - .

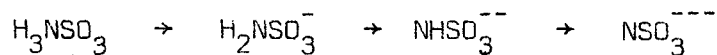
Il est logique de concevoir une augmentation de la multiplicité de la liai-

	S - O en Å	S - N en Å	S - F en Å	REFERENCES
SO_4^{--}	1,49			58d
$\text{SO}_4 - \text{Et}$	S - O Et 1,60			58d
$[\text{FSO}_3^-] \text{K}^+$	1,43		1,58	75a
SO_2F_2	1,41		1,53	75a
$\text{H}_2\text{N-SO}_2\text{-NH}_2$	1,39	1,60		56d
H_3NSO_3	1,44	1,76		60b
$[\text{H}_2\text{NSO}_3^-] \text{K}^+$	1,46	1,66		67a

- TABLEAU I₂ -



son S-N aux dépens des liaisons S-O dans la séquence :



où le nombre d'orbitales p disponibles de l'azote augmente au fur et à mesure que l'on salifie l'acide amidosulfurique.

Application à nos composés fluoroazotés du soufre.

Considérons maintenant l'influence simultanée des ligands F et NH₂ dans l'ion sulfate disubstitué. Ces deux coordinats sont très électronégatifs. Ainsi le taux de contraction globale de la molécule FSO₂NH₂ doit être élevé et le taux de multiplicité de la liaison S-N doit augmenter par rapport à celui existant dans l'ion NH₂SO₃⁻. De même le taux (p → d)π de la liaison S-F doit être plus élevé dans H₂NSO₂F que dans l'ion fluorsulfate isolé. Ces taux doivent croître lorsque nous salifions cette amide pour obtenir les ions HNSO₂F⁻ et NSO₂F⁻⁻. Comme nous le verrons plus loin, nos résultats expérimentaux sont en accord avec ces conclusions.

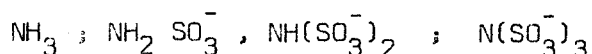
II - GENERALITES SUR LES STRUCTURES DE L'AMMONIAC ET DE SES DERIVES SOUFRES

Il est bien connu que l'ammoniac a une structure pyramidale. Les angles HNH ont une valeur de 106°. La faible énergie (5,9 Kcal) (66b) mise en jeu lors de l'inversion de la pyramide NH₃ explique sa relative facilité d'inversion (66b). Bien que l'azote soit hybridé en sp³, les angles HNH sont inférieurs à la valeur théorique. La théorie de répulsion de GILLESPIE et NYHOLM (66b)

permet de l'expliquer en faisant intervenir des répulsions suivant la présence de doublets liants ou libres. L'effet de répulsion suit la séquence : doublet libre - doublet libre > doublet libre-liaison > liaison - liaison.

Dérivés sulfonés de l'ammoniac

Suivant le nombre de substituants des hydrogène par des groupements sulfonés nous avons la famille :



Considérons tout d'abord l'ion amide sulfate. Une étude en diffraction neutronique permet de connaître la géométrie du groupement NH_2 (67a). L'azote possède une structure correspondant à une hybridation sp^3 . Les angles HNH et HNS valent 110° . Les quatre atomes S, N et les deux hydrogène de l'ion ne sont pas coplanaires. Bien qu'il existe un taux de multiplicité pour la liaison entre les atomes d'azote et de soufre, entraînant une diminution de la densité électronique du groupement NH_2 , il est probable qu'un doublet électronique continue à exister sur la quatrième direction non occupée de l'environnement tétraédrique de l'azote.

Une telle structure de l'ion amide sulfate est compatible avec celle de l'acide correspondant. Il est probable (66b) d'ailleurs que les amides sulfates en solution aqueuse acide ont la structure de NH_3SO_3 .

Il est intéressant de comparer la structure pyramidale de l'azote (sp^3) pour les amides minérales à celle des amides organiques souvent planes. Cette structure à hybridation sp^2 est nécessaire pour libérer une orbitale p qui se

couple ou recouvre des orbitales du groupement CO, perpendiculaires au plan (OCN).

En appliquant ce même raisonnement à l'ion amide sulfate et en tenant compte du taux de retrodonation par liaison ($p \rightarrow d$) π , nous serions tentés de retenir pour cet ion une même structure que pour les amides organiques et c'est une structure pyramidale qui existe (67a). Si nous prenons le cas de la sulfamide, l'azote est également hybridé en sp^3 (68b), pourtant, la distance S-N de 1,60 Å (75a) implique une forte rétrodonation. Bien que la présence du fluor favorise une liaison ($p \rightarrow d$) π , nous pouvons admettre que notre composé FSO_2NH_2 présente bien une hybridation sp^3 de l'azote. Seulement une étude en diffraction neutronique pourrait le confirmer.

Considérons maintenant la structure de l'imide. Nous n'avons aucune donnée concernant la position de l'hydrogène dans l'ion $(\text{SO}_3^-)_2\text{NH}$. Néanmoins les données cristallographiques donnent une symétrie C_{2v} pour cet édifice, ceci implique que l'azote est hybridé en sp^2 . Nous retrouvons cette hybridation pour $\text{N}(\text{SO}_3^-)_3$. Selon CRUICKSHANK (61b), cette structure permet une liaison ($p \rightarrow d$) π pour les deux liaisons S-N du pont. La substitution d'un oxygène par un fluor sur les deux groupements doit normalement favoriser l'augmentation de cette multiplicité. La variation des acidités le confirme : le composé $(\text{FSO}_2)_2\text{NH}$ se comporte comme un acide fort ($pK_A = 1,28$ (65c)) contrairement au composé $(\text{SO}_3^-)_2\text{NH}$ ($pK_A = 8,5$ (49a)).

Les données cristallographiques et spectroscopiques infirment ce raisonnement. L'étude structurale des ions $\text{HN}(\text{SO}_3^-)_2$ et $|\text{N}(\text{SO}_3^-)_2|^-$ donne respectivement comme longueur de la liaison S - N 1,52 et 1,60 Å et pour la liaison S - O les valeurs moyennes de 1,40 et 1,46 Å (77d).

Les glissements des fréquences correspondantes dans les spectres infrarouge vérifient ces résultats (77c).

De même l'étude spectroscopique comparative, des édifices $(\text{SO}_2\text{Cl})_2\text{NH}$ et $(\text{SO}_2\text{Cl})_2\text{N}^-$, montre une augmentation des longueurs des liaisons S - N et S - O lorsque l'on salifie l'imide (77c). Nous ne sommes pas, pour l'instant, en mesure d'expliquer la différence de comportement de tous ces composés suivant que l'atome d'azote est hybridé en sp^3 (amides) ou en sp^2 (imides).

B - COMPARAISON DES SPECTRES MOLECULAIRES
DES COMPOSES DERIVES DE L'ION H_2NSO_3^-

I - FSO_2NH_2 et $\text{FSO}_2\text{N Hg}$

Pour cette étude nous considérons les groupements NH_2 ou NH comme des masses ponctuelles, sauf, bien entendu, lors de l'attribution des fréquences relatives aux vibrations fondamentales de ces groupements.

Deux types d'édifices sont à considérer pour l'étude spectroscopique des composés dérivés de l'ion H_2NSO_3^- : X SO_3 et $\text{X SO}_2\text{Y}$. X et Y peuvent être identiques.

Pour ces édifices, la dégénérescence est maximale pour une symétrie C_{3v} pour le premier et C_{2v} pour le second. Selon l'état de dégénérescence, 6 ou 9 fréquences fondamentales sont à attribuer.

Les spectres des composés $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{F}$ et HgNSO_2F sont représentés sur les figures I₂ et II₂. Le tableau II₂ donne les différentes valeurs des fréquences de vibrations.

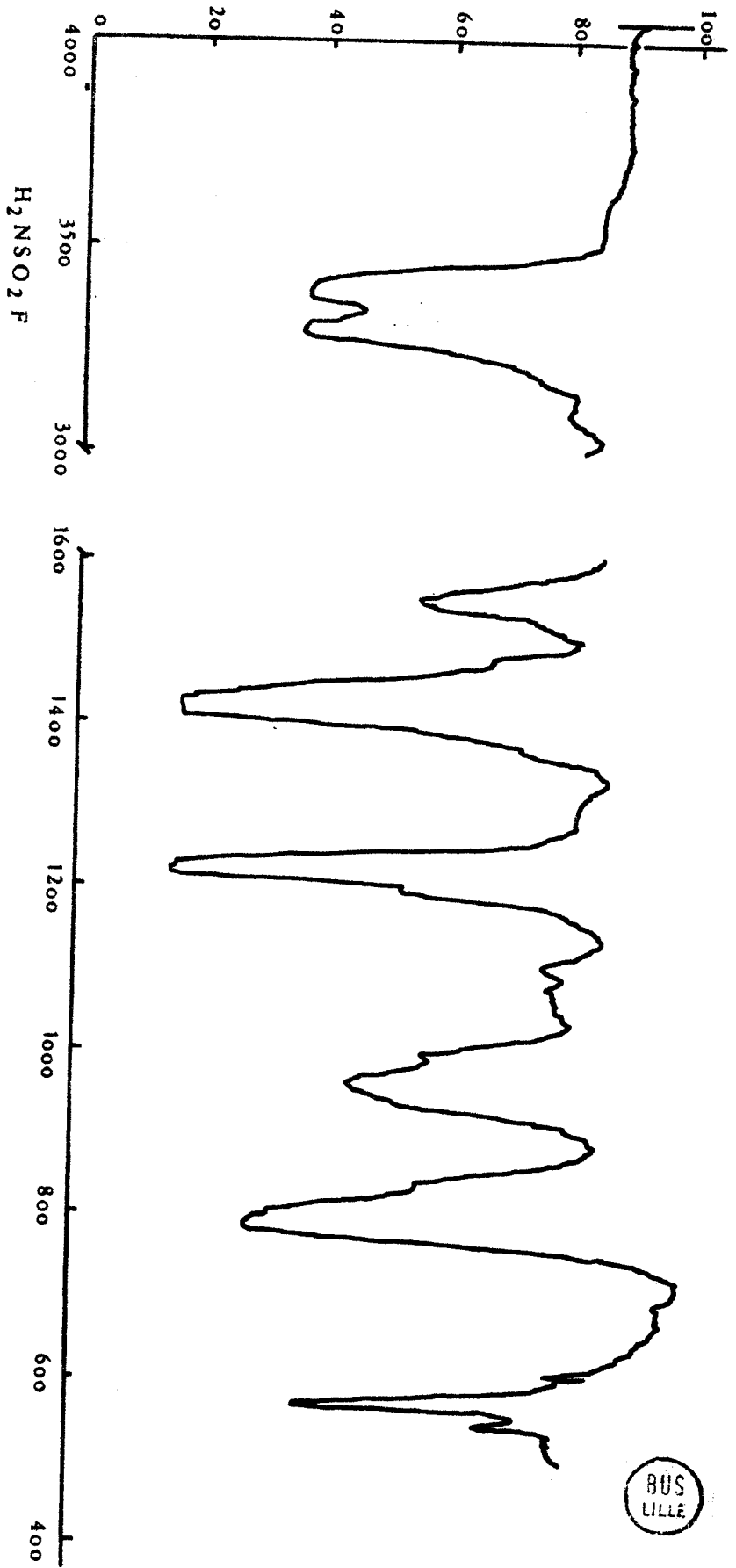
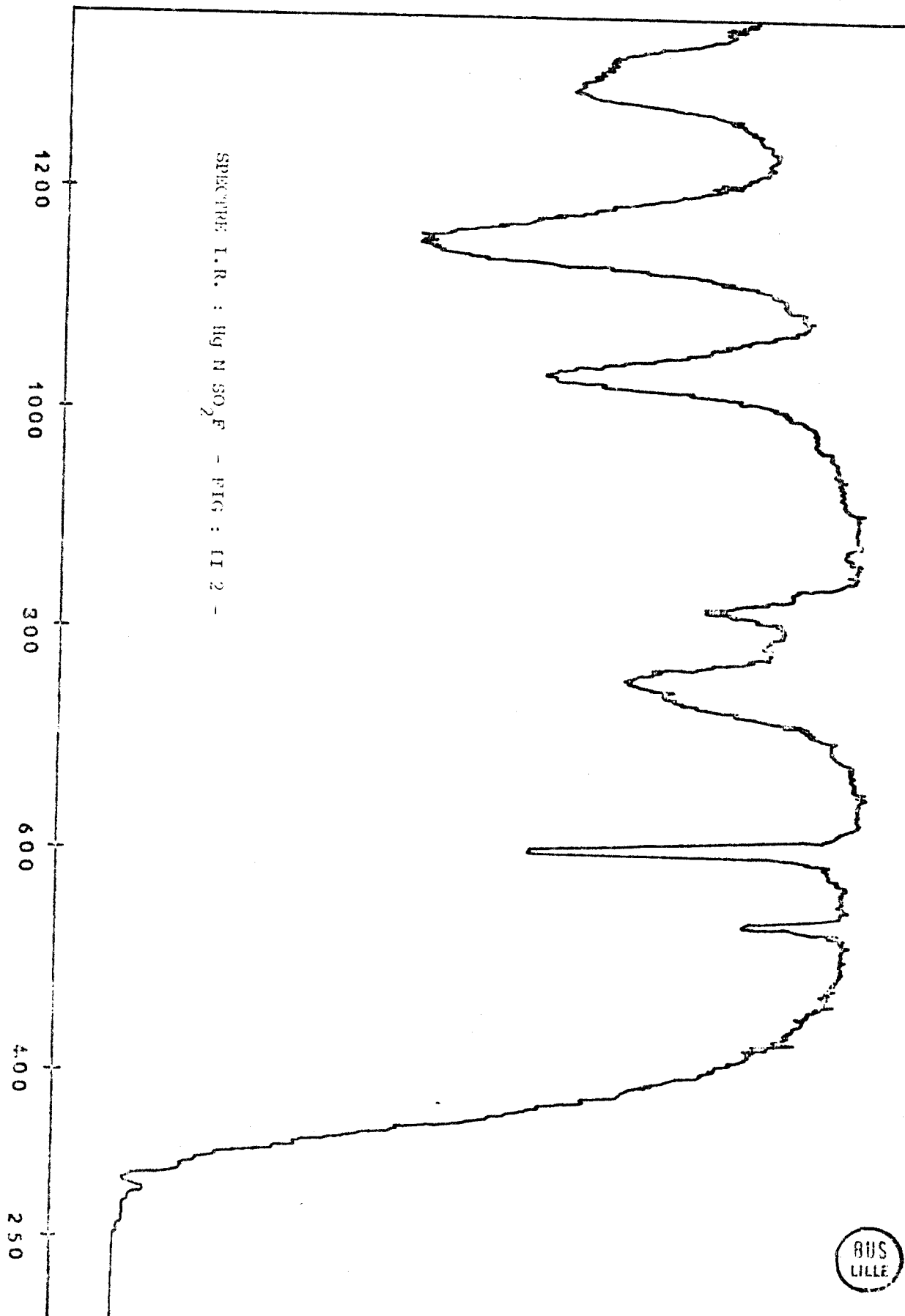


FIG. I-2 - SPECTRE I.R. H_2NSO_2F



SPECTRUM I.R. : Hg(NH₄)₂F₂ - FIG : II 2 -

BUS
LILLE

H ₂ NSO ₂ F	Hg NSO ₂ F	ATTRIBUTION
3 395 F		v _{asym} NH
3 300 F		v _{sym} NH
2 995 f		combinaison
1 550 m		δ N $\begin{matrix} / & H \\ & \\ \backslash & H \end{matrix}$ bend
1 415 TF	1 290 F	v _{asym} SO
1 220 TF	1 160 TF	v _{sym} SO
960 F	1 035 F	v _{sym} S - N
	820 f	
785 TF	760 F	v _{sym} S - F
570 TF	600 TF	SO ₂ balancement
545 f	540 m	δ O $\begin{matrix} & S \\ / & \\ \backslash & \end{matrix}$ O déformation
510 Tf		S - N balancement
370 m	380 m	S - F balancement
	320 m	

305
LILLE

- T A B L E A U II 2 -

Nous nous proposons non seulement d'attribuer les différentes fréquences fondamentales de ces composés, mais d'expliquer, à partir des données structurales développées précédemment, les importants glissements de fréquences que nous constatons dans les composés dérivant de l'ion amide sulfate -tableau III-2 -. En effet, compte tenu du grand nombre de raies présentes dans un petit domaine de fréquences, des glissements de fréquences importants peuvent conduire à des attributions erronées.

L'amide de l'acide fluorosulfurique est un liquide. Nous pouvons supposer que ce composé ne présente pas d'association, même par liaison hydrogène, et peut être étudié en tant qu'entité libre. Les deux oxygène doivent normalement être identiques et l'édifice possède une structure correspondant au groupe de symétrie C_s . Neuf fréquences fondamentales sont attendues. Trois correspondent aux vibrations du groupement SO_2 .

Les fréquences correspondant aux vibrations symétriques et antisymétriques dérivés de l'ion SO_4^{--} ont des valeurs se trouvant en général dans la zone 900 à 1500 cm^{-1} . La vibration de déformation se trouve dans le domaine 500 à 600 cm^{-1} .

Pour la vibration d'élongation S-F la fréquence varie, suivant le taux de multiplicité (77a) entre 700 et 850 cm^{-1} . La vibration correspondant au balancement de S-F se situe, quant à elle dans un domaine proche de 400 cm^{-1} .

La vibration d'élongation symétrique de la liaison S-N varie très fortement suivant le taux de multiplicité de celle-ci. A une liaison de très faible taux de multiplicité correspond une fréquence de l'ordre de 700 cm^{-1} (57a). Lorsque la multiplicité augmente, elle atteint des valeurs de l'ordre de 1400 cm^{-1} (68f).

	$\nu_{S-O} \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{S-N} \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{S-F} \text{ cm}^{-1}$	REFERENCES
HSO_3F	1 230		850	64c
$[\text{SO}_3\text{F}]^- \text{K}^+$	1 081		745	70e
$\text{F-SO}_2\text{-F}$	1 269		848	70d
$\text{H}_2\text{N-SO}_2\text{-F}$	1 220	960	785	*
$\text{Hg N-SO}_2\text{-F}$	1 160	1 035	760	*
$\text{H}_2\text{N-SO}_2\text{-NH}_2$	1 160	920		66d
$\text{H}_3\text{N-SO}_3$	1 064 <input type="checkbox"/>	682		57a
$[\text{H}_2\text{N-SO}_3] \text{Na}$	1 046	788		57a
$\text{Hg NSO}_3 \text{Na}$	1 015	920		*
AgH_2NSO_3	1 038	796		77c
Ag_3NSO_3	1 000	930		66c
Na_2HNSO_3	950	850		*
$\text{NH}_2\text{-SO}_2\text{-Cl}$	1 198	934		68c

- T A B L E A U III₂ -



* nos mesures

notre attribution

a) Etude du groupement SO_2

Selon les données structurales vues précédemment, la présence des ligands F et NH_2 doit favoriser la contraction de l'édifice moléculaire, cet effet étant prépondérant pour les liaisons S-O.

Les fréquences d'élongation symétrique sont fonction de la constante de force de la liaison considérée. Lorsque la distance interatomique varie, cette constante varie également, et la fréquence d'élongation symétrique est alors plus élevée que la distance interatomique est courte.

Nous devons avoir dans ce cas, une fréquence élevée pour la vibration symétrique S-O. C'est pour cette raison que nous lui attribuons la valeur de $1\ 220\ \text{cm}^{-1}$. Quant à la bande d'absorption à $1\ 415\ \text{cm}^{-1}$, elle est attribuée à la vibration antisymétrique de S-O. Des valeurs aussi élevées pour des groupements SO_2 se retrouvent pour d'autres composés comportant deux ligands à forte électronégativité (ou effet néphélauxétique) par exemple FSO_2F , OHSO_2F et à un moindre degré pour $\text{H}_2\text{NSO}_2\text{NH}_2$ - Tableau III-2 -.

Faisons varier maintenant l'environnement électronique de l'azote, tout en gardant le ligand fluor. Le taux de multiplicité de la liaison S-O doit varier en fonction inverse de celui de la liaison S-N. C'est bien ce que nous observons pour le sel de mercure de l'ion $\text{FSO}_2\text{N}^{--}$. La disponibilité des électrons sur l'azote permet l'augmentation du taux de liaison $(p \rightarrow d)\pi$ entre S et N, la multiplicité de la liaison S-O doit alors diminuer. La fréquence

ν_{sym} S-O doit alors glisser vers les basses fréquences entraînant avec elle la fréquence de la vibration antisymétrique, c'est ce qui apparaît dans le tableau III-2 .

Nous avons vérifié que cet effet de compensation se retrouve lorsque l'on passe de l'amide sulfate de sodium à son sel mercurique NaSO_3NHg * . La fréquence ν_{sym} S-O varie de $1\ 046\text{cm}^{-1}$ à $1\ 015\text{cm}^{-1}$ lorsque nous remplaçons les hydrogène par un mercure.

Ces résultats peuvent être généralisés à d'autres sels que les sels mercuriques. Pour les sels d'argent (mono et tri) de l'acide amide sulfurique, les fréquences symétriques correspondant à S-O ont pour valeur respectives $1\ 038\text{cm}^{-1}$ (77c) et 988cm^{-1} (66c). Pour les sels alcalins, la même fréquence passe de la valeur $1\ 046\text{cm}^{-1}$ à 950cm^{-1} pour les sels NaSO_3NH_2 et $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{NH}$ ** .

De façon générale la multiplicité des liaisons S-O est d'autant plus faible que l'azote perd ses hydrogène par salification. La distance S-O étant la plus courte pour l'acide amide sulfurique $\nu_{\text{SO}} = 1\ 260\text{cm}^{-1}$ (57a).

* ce sel est préparé selon la méthode décrite par B. PICAUD (75a). Nous avons réalisé son spectre I.R. inconnu jusqu'à présent.

** De même nous avons réalisé le spectre I.R. du sel disodique de l'acide amide sulfurique synthétisé suivant les indications de CAPESTAN (53b)

b) Etude du groupement F - S - N

Le tableau III-2 montre que lorsque le nombre des hydrogène liés à l'azote diminue, la fréquence de vibration symétrique de la liaison S-N augmente pour la série acide amide sulfurique et ses sels successifs. Ceci est en accord avec l'augmentation de la multiplicité de cette liaison, tel que nous l'avons précisé précédemment dans l'étude du groupement SO₂. Ceci nous amène à attribuer les raies à 960 cm⁻¹ et 1 035 cm⁻¹ à la vibration symétrique S-N respectivement pour H₂NSO₂F et Hg NSO₂F.

La vibration symétrique ν_{SF} peut être attribuée dans les deux composés à 785 cm⁻¹ pour l'amide et 760 cm⁻¹ pour son sel de mercure. La faible variation de cette fréquence ainsi que sa valeur basse indiquent qu'il s'agit d'une liaison comportant un faible taux de liaison (p → d) π (77a). Ceci est en accord avec la forte électronégativité du fluor.

Pour confirmer ces attributions de fréquences fondamentales, reprenons l'étude spectroscopique de LEHMAN et COLL. (68 c) de l'amide de l'acide chlorosulfurique NH₂SO₂Cl (tableau III-2).

Compte tenu de leurs électronégativités respectives, le remplacement du fluor par un chlore doit normalement diminuer le taux de contraction globale de l'édifice. De ce fait, les distances S-O et S-N doivent voir leur taux de multiplicité diminuer. Les fréquences des vibrations symétriques correspondantes doivent glisser vers les basses fréquences :

nous avons

		FSO ₂ NH ₂	ClSO ₂ NH ₂
ν_{sym}	S - O	1 220 cm ⁻¹	1 198 cm ⁻¹
ν_{sym}	S - N	960 cm ⁻¹	934 cm ⁻¹

La fréquence symétrique S-Cl est attribuée par LEHMAN à la bande à 606 cm^{-1} . Cette valeur est très élevée pour ces liaisons en comparaison de celle trouvée pour les chlorosulfates (70b). Ceci est en accord avec la très forte multiplicité de la liaison S- Cl attendue , étant donné valeurs relatives des électronégativités du chlore et de l'oxygène.

c) Groupement NH_2

Nous attribuons pour l'amide de l'acide fluorosulfurique, les valeurs de $3\ 300 \text{ cm}^{-1}$, $3\ 395 \text{ cm}^{-1}$ et $1\ 550 \text{ cm}^{-1}$ respectivement aux vibrations symétriques N-H , antisymétrique N-H et de déformation δ HNH :

COMPOSES	$\nu_{\text{sym}} \text{ N - H } \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{\text{asym}} \text{ N-H } \text{ cm}^{-1}$	$\text{H} \overset{\text{N}}{\text{H}} \text{ cm}^{-1}$	REFERENCES
NH_3SO_3	3 140	3 200	1 542	57a
NH_2SO_3^-	3 280	3 322	1 547	57a
$\text{NH}_2\text{SO}_2\text{F}$	3 300	3 395	1 550	*
NH_2NO_2	3 287	3 426	1 640	58f
$\text{NH}_2\text{SO}_2\text{Cl}$	3 295	3 404	1 558	68c

- T A B L E A U IV-2 -

* nos mesures.

Dans l'état actuel de notre travail, nous ne sommes pas en mesure d'expliquer les glissements de fréquence des vibrations intenses du groupement NH_2 tant pour nos composés que pour tous les sels de l'acide amide sulfurique (77c).

II - $\text{HN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ et $\text{CsN}(\text{SO}_2\text{F})_2$

Les tableaux IV-2 et V-2 donnent l'essentiel de nos mesures et la figure III-1 représente l'enregistrement du spectre Raman du sel de césium $\text{CsN}(\text{FSO}_2)_2$. Pour l'instant, il ne nous est pas possible d'attribuer de manière sûre l'ensemble des fréquences fondamentales. Cependant plusieurs remarques peuvent être faites en concordance avec l'étude théorique exposée précédemment.

a) Domaine de vibration des liaisons S-O

Nous pouvons attribuer avec certitude, les fréquences $1\ 230\ \text{cm}^{-1}$ et $1\ 206\ \text{cm}^{-1}$ à la vibration d'élongation symétrique de la liaison S-O respectivement pour l'imide et son sel de césium.

Nous remarquons, comme pour l'amide, que la salification de l'imide entraîne une augmentation des longueurs des liaisons S-O. Ce phénomène se retrouve pour les édifices $\text{HN}(\text{SO}_3^-)_2$ et $^-\text{N}(\text{SO}_3^-)_2$ et est vérifié en diffraction X et en spectroscopie (77d) (77c). De même pour les composés $\text{HN}(\text{SO}_2\text{Cl})_2$ et $\text{KN}(\text{SO}_2\text{Cl})_2$ une étude spectroscopique confirme aussi cette variation de longueur (77c).

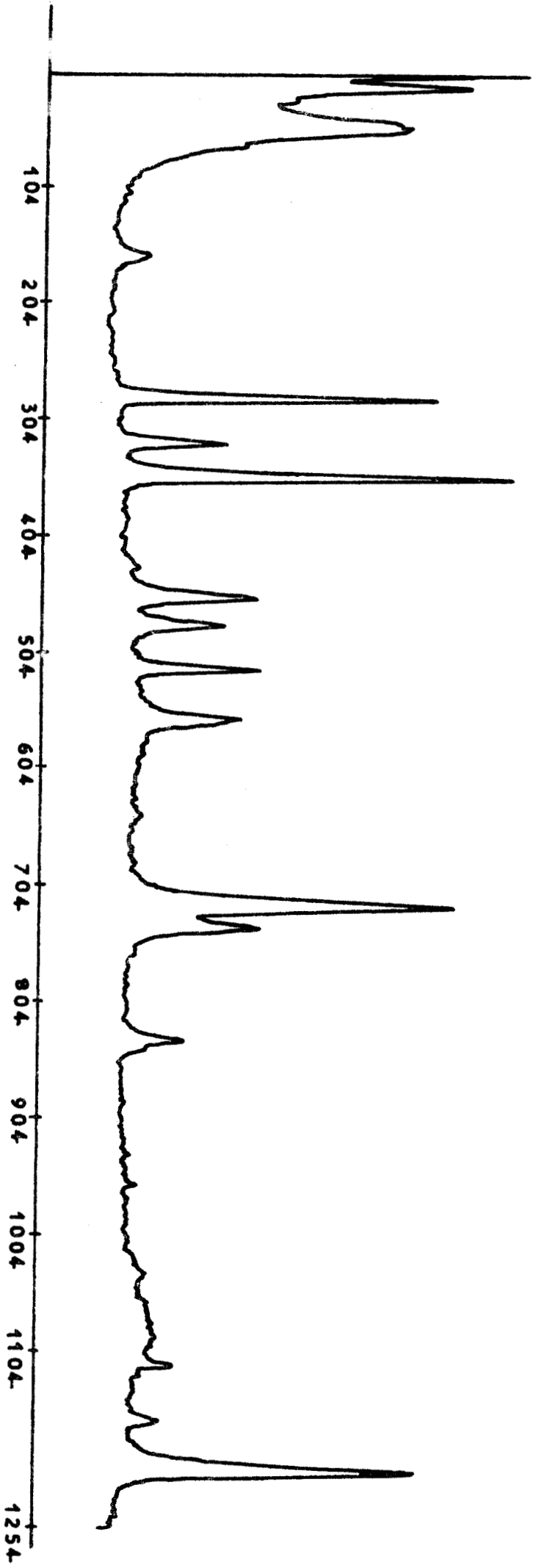


FIG. III - 2 - S P E C T R E R A M A N C s N (S O ₂ F) ₂



I.R. en cm^{-1}		R A M A N			E N	cm^{-1}
3 260	TF	f(b)	1 472	P		1 335
2 690	f					
		TF	1 238	p		
2 810	f					
			1 216	ep dp		
1 475	TF					833
		TF	805	p		831
						736
1 345	F					
1 230	f	m	635	p		632
						556
1 220	F	m (b)	553	dp		
						551
						527
930	TF	m	515	dp		521
						511
900	f	f	481	dp		471
835	TF	m	464	dp		464
						376
645	m					331
570	TF	TF	328	dp		330
475	f					294
		F	286	dp		289
						284
						223
		f(b)	168	p		



- TABLEAU IV-2 - SPECTRES IR et RAMAN de $\text{HN}(\text{SO}_2\text{F})_2$

f : faible, m : moyenne, F : forte, TF : très forte, b : bande ,
 p : polarisée dp : dépolarisée

I . R	R A M A N
1 935 f	1 390
1 830 f	1 368
1 380 TF	1 350
1 230 m	1 212
1 170 TF	1 206
1 100 F	1 162
840 F	1 126
760 TF	1 114
730 TF	1 038
580 f	962
498 m	826
470 m	748
445 m	732
	644
	560
	518
	480
	457
	354
	324
	288
	164

- T A B L E A U V 2 - SPECTRE IR et RAMAN de Cs N(SO₂F)₂

f : faible, m : moyenne, F : forte, TF : très forte.



Les fréquences situées dans la zone 1 340 - 1 480 cm^{-1} peuvent être attribuées aux vibrations antisymétriques de la liaison S-O.

b) domaine de vibration de la liaison S-N

Pour les composés $\text{HN}(\text{SO}_3)_2\text{K}_2$ et $\text{KN}(\text{SO}_3)_2\text{K}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, les fréquences de vibration de la liaison S-N ont les valeurs 865 cm^{-1} et 780 cm^{-1} (77c) ; pour les dérivés chlorés $\text{HN}(\text{SO}_2\text{Cl})_2$ et $\text{KN}(\text{SO}_2\text{Cl})_2$ 830 cm^{-1} et (765-775) cm^{-1} (77e). Pour nos composés, nous avons bien des raies dans cette zone. Nous attribuons alors la valeur 835 cm^{-1} à la vibration symétrique $\nu_{\text{S-N}}$ pour $\text{HN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ et la valeur (732 - 748) cm^{-1} à celle de son sel de césium. Toutefois dans la zone 700 - 800 cm^{-1} , nous devons trouver la vibration symétrique de la liaison S-F. Ceci nous amène à proposer comme attribution pour cette vibration la valeur 826 cm^{-1} pour le sel de césium et à supposer que les fréquences des vibrations $\nu_{\text{S-N}}$ et $\nu_{\text{S-F}}$ ont des valeurs très proches pour $\text{HN}(\text{SO}_2\text{F})_2$. L'étude d'autres composés fluoroazotés est souhaitable pour lever toute ambiguïté.

c) Domaine de vibration du pont $(\text{SO}_2\text{F}) \text{---} \text{N} \text{---} (\text{SO}_2\text{F})$

Aucune donnée bibliographique, traitant de ce problème, n'existe à notre connaissance. Les seules études connues concernent les ponts oxygène (disulfate et dérivés). Elles aboutissent en général à des conclusions contradictoires (62c) (62d) (70e) (70 f) (71b).

La comparaison de nos résultats aux spectres Raman des sulfates fondus (70e) et de l'anhydride fluorosulfurique (70f), nous amène à proposer l'attribution suivante pour le pont $S-N-S$:

$$\nu_{\text{sym}} : 635 \text{ cm}^{-1} ; \nu_{\text{asym}} : 328 \text{ cm}^{-1} ; \delta(\text{déformation}) : 166 \text{ cm}^{-1} .$$

Ces valeurs concordent avec celles attribuées dans le cas de $HN(SO_3)_2K_2$ et de $KN(SO_3)_2K_2$ (77c) et de leurs dérivés chlorés (77e). Nous remarquons que pour les dérivés chlorés la vibration de déformation du pont $S-N-S$ est dépolarisée.

C - RELATIONS PROPRIETES - STRUCTURES

Dans l'état actuel de nos travaux, il n'est pas possible de donner une explication globale de l'ensemble de notre expérimentation compatible avec les données bibliographiques.



En effet, les composés non cycliques comportant des liaisons S-N n'ont pas forcément l'élément azote à la même structure électronique. C'est ce que nous constatons en comparant les structures amides (l'azote hybridé en sp^3) et imides (azote hybridé en sp^2).

Prenons l'exemple de l'hydrolyse des amides et imidosulfates.

a - Hydrolyse acide

L'hydrolyse des imides est plus aisée que celle des amides. Cette dernière nécessite d'ailleurs un milieu très acide (HCl). Ce qui implique le passage par la structure $[H_3^+ NSO_3^-]$.

Lorsque nous remplaçons un oxygène par un fluor les vitesses d'hydrolyse sont ralenties mais l'imide est toujours plus facilement hydrolysable que l'amide.

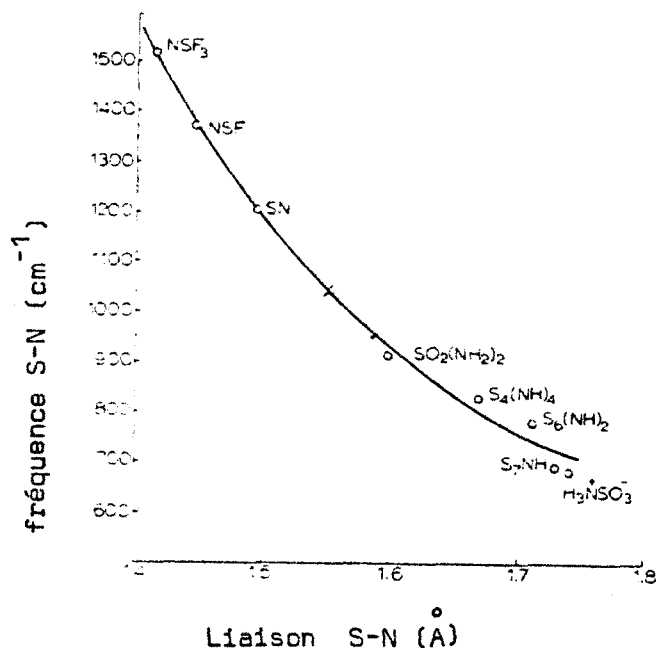
Si nous relient ces résultats aux données structurales, nous en déduisons que l'azote hybridé en sp^2 est plus réactif vis à vis de l'eau que celui hybridé en sp^3 . Dans ce dernier cas l'hydrolyse est plus difficile encore si nous avons un taux de liaison $(p \rightarrow d)\pi$ élevé. Ceci explique sans doute la difficulté à hydrolyser notre dérivée fluorée NH_2SO_2F .

A partir des valeurs comparatives des fréquences de vibrations des liaisons S-N (68f) (voir figure), nous pouvons apprécier en effet la longueur de la liaison S-N. Dans le composé H_2NSO_2F elle est de 1,58 Å. Ainsi que nous l'avons déjà signalé, cette faible distance implique une multiplicité élevée de la liaison S-N (ce qui est en accord avec la valeur du pK_A de l'acidité de H_2NSO_2F).

Pour hydrolyser ce composé fluoré, il est nécessaire d'avoir une liaisons S-N à faible taux de retrodonation.

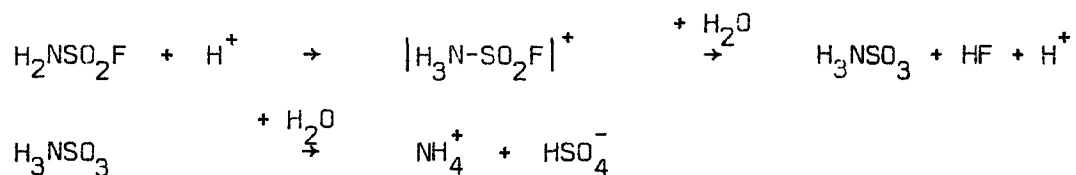
A partir de l'hypothèse d'un azote hybridé en sp^3 , il est concevable que l'on puisse avoir la forme $[H_3N - SO_2F]^+$ en milieu très acide.

En tenant compte de notre hypothèse de compensation, vérifiée par ailleurs,



la diminution de la multiplicité de la liaison S-N entraîne l'augmentation de celle des liaisons S-O et S-F, d'ou un fluor plus labile (77).

L'hydrolyse se ferait alors suivant le mécanisme :



Pour vérifier cette hypothèse, nous avons essayé d'isoler un composé comportant l'ion $\left[\text{NH}_3\text{SO}_2\text{F} \right]^+$; en traitant l'amide par l'acide fluorosulfurique, acide très fort. Nous avons obtenu de l'acide amide sulfurique qui précipite.

b) Cas de l'hydrolyse basique

Contrairement à l'ion H_2NSO_3^- qui ne peut être salifié dans l'eau, le composé $\text{H}_2\text{NSO}_2\text{F}$ existe probablement sous la forme $\left[\text{HNSO}_2\text{F} \right]^-$ et $\left[\text{NSO}_2\text{F} \right]^{--}$ en milieu très basique. Nous n'avons plus de ligand NH_2 mais un ligand NH ou N. Il est possible que les labilités des ligands fluor et azote deviennent comparables. La nature des cations peuvent alors intervenir et favoriser la coupure de la liaison S-F ou de la liaison S-N.

La théorie de la H.S.A.B de PEARSON (68g) pourrait par la suite en permettre une étude plus détaillée. En effet le fluor est une base dure (hard) alors que les dérivés azotés NH_2 , NH et N le sont beaucoup moins. Suivant la dureté du cation l'une des deux coupures de liaison est favorisée.

C'est d'ailleurs la théorie de la H.S.A.B qui peut expliquer l'existence du sel de mercure HgNSO_2F . En effet l'ion mercurique est mou (soft) a tendance à donner des liaisons covalentes avec l'azote du groupement NSO_2F . Ceci empêche par utilisation partielle des orbitales p de l'azote, une trop grande multiplicité de la liaison S-N et stabilise l'édifice NSO_2F .

Pour l'imide, nous ne sommes pas en mesure d'expliquer ses propriétés chimiques en solution. Néanmoins, il semble (65c) que seuls les sels d'ions peu polarisants (ou mous selon PEARSON (68g) aient été isolés. Nos essais sur des cations plus durs se sont soldés par des échecs.

RESUME ET CONCLUSION

Nous avons préparé l'amide de l'acide fluorosulfurique par action de l'ammoniac sur l'anhydride fluorosulfurique $F_2S_2O_5$ dans l'oxyde d'éthyl . Nous avons mis en évidence, par R.M.N la formation d'un composé intermédiaire $(F_2S_2O_5 - (C_2H_5)_2O)$ sans que nous ayons pu l'isoler. Nous avons montré que cet amide se comporte dans l'eau comme un monoacide faible dont nous avons évalué le pK_A à 4,3 . Néanmoins, le seul sel que nous avons pu isoler est le sel de mercure $HgNSO_2F$. En présence d'ions alcalins, les solutions concentrées d'amide se décomposent, suivant la nature du cation par rupture soit de la liaison S-N s ou S-F de l'amide.

Nous avons également préparé l'imide $HN(SO_2F)_2$, par action de HSO_3F sur l'urée, en améliorant le procédé de purification nécessaire pour séparer l'acide de son imide. En effet, nous avons montré que lorsque nous chauffons aux environs de $150^\circ C$, (température proche des points d'ébullition de l'acide et de l'imide), $HN(SO_2F)_2$ se décompose en libérant de l'acide fluorosulfurique. La cristallisation fractionnée est la seule méthode de purification permettant les meilleurs rendements. L'imide fluorosulfurique est un acide relativement fort. Le seul sel alcalin que nous avons pu isoler est celui de césium.

Nous avons développé l'étude structurale de ces composés, but essentiel de ce travail, à partir des données bibliographiques. L'intérêt théorique de ces édifices moléculaires réside dans la présence simultanée de ligands fluor et azote sur l'atome du soufre. En effet, l'existence de liaison $(p \rightarrow d)\pi$ entre le soufre et ses ligands permet d'expliquer le comportement spectroscopique et réactionnel des fluorosulfates suivant leur environnement. La position extrême du fluor sur l'échelle d'électronégativité favorise la contraction globale des édifices soufrés par augmentation de l'ensemble des taux de multiplicité des liaisons S-ligands en dehors de la liaison S-F. Par contre, le ligand NH_2 garde dans l'ion NH_2SO_3^- un taux de multiplicité pratiquement constant quelque soit le cation associé.

Nous avons montré que la présence d'un fluor à la place d'un oxygène augmente le taux de $(p \rightarrow d)\pi$ de la liaison S- NH_2 , phénomène amplifié lorsque nous passons au composé HgNSO_2F

A partir de ces résultats nous avons pu expliquer également les nombreux glissements de fréquences constatés dans les spectres moléculaire des dérivés de l'ion amide sulfate.

Ces variations de structures, ainsi mis en évidence, peuvent être reliées aux différentes propriétés chimiques de ces dérivés.

L'étude spectroscopique de l'imide $\text{HN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ comparée à celle de l'acide sulfurique $\text{HN}(\text{SO}_3^-)_2$ a été également abordée. Les résultats obtenus ne permettent pas pour l'instant, d'expliquer l'ensemble du comportement des structures comportant un point S-N-S pour lesquelles existent très peu de données bibliographiques.

La différence essentielle entre les amides et les imides réside, sans doute, dans la structure électronique de l'azote qui est hybridé respectivement en sp^3 et sp^2 . Une étude structurale est en cours et doit permettre d'expliquer leur comportement.

BIBLIOGRAPHIE

La bibliographie est répertoriée de la manière suivante :

- Un nombre formé des deux derniers chiffres de l'année suivi d'une lettre.

1932

- a MEYER et SCHRAMM
Z. Anorg. Chem. 206 (1932) p. 25

1939

- a L.PAULING : The nature of the chemical bond
Cornell U.P. Ithaca N.Y. 1939

1941

- a SCHOMAKER et STEVENSON
J. Am. Chem. Soc. 63 (1941) p. 37

1949

- a DOYLE DAVIDSON
J. Am. Chem. Soc. 71(3) (1949) p. 3491

1951

- a JEFFREY et STADLER
J. Chem. Soc. (1951) p. 1467

1955

- a HAVEK AIGNESBERGER ERGELBRECHT
Monaten 86 (1955) p. 735

1956

- a R. GRAF - Ger Pat. 937 , 645 (1956)

- b R. GRAF - Chem. Ber. 89 (1956) p. 1071
- c A. ENGLELBERCHT et H. ATZWANGER
J. Inorg.Nucl. Chem. 2 (1956) p. 348
- d K.N. TRUEBLOOD et S. W. MAYER
Acta. Cryst. 9 (1956) p. 628

1958

- a R. APPEL et W. SENKPIEL
Angew . Chem. 70 (1958) p. 572
- b R. APPEL et G. BERGER
Chem. Ber 91 (1958) p. 1339
- c R. APPEL et G. EISENHAEUER
Angew Chem. 24 (1958) p. 742
- d M.R. TRUTER
Acta. Cryst. 11 (1958) p. 680
- e MUETTERTIES et COFFMANN
J. Am. Chem. Soc. 80 (1958) p. 5914
- f DAVIES JONATAN
Transfarad. C Soc. 54 (1918) p. 469

1959

- a H.C. MANDELL Jr et G. BARTH WEHRENALD
J. Inorg. C Nucl. Chem. 12 (1959) p. 98
- b M. CAPESTAN
Thèse d'Etat PARIS 1959

1960

- a SASS
Acta Cryst. 13 (1960) p. 320

1961

- a R. APPEL et G. EISENHAEUER
Z. Anorg. U. Allgem. Chem. 310 (1961) p. 90
- b CRUICKSHANK
J. Chem. Soc. (1961) p. 5486

1962

- a C.K. JØRGENSEN
Absorption spectra and chemical bonding in complexes
Pergamon Press (1962)
- b R. APPEL et G. EISENHAUER
Ber 95 (1962) p. 246
- c GILLESPIE et ROBINSON
Canadian J. Chem. 40 (1962) p. 675
- d WALFAREN - IRISSH et YOUNG
J. Chem. Phys. 37 (1962) p. 662

1963

- a O. GLEMSER
Angew chem. Intern. Ed. Engl. 2 (1963) p. 530
- b D.S. URCH
J. Inorg. Nucl. Chem. 25 (1963) p. 771

1964

- a CRUICKSHANK
Acta. Cryst. 17 (1964) p. 671
- b R. APPEL et M. RITTERSBACHER
Ber. 97 (3) (1964) p. 849
- c M. LUSTING, C.L. GUMGARDNER, F.A. JOHNSON et J.K. RUFF
Inorg. Chem. 3(8) (1965) p. 1165
- d R. SAVOIE et P.A. GIGUERE
Canadian J. of chemistry 42 (1964) p. 277

1965

- a K. LUDWIG et C. MANDELL
Inorg. Chemistry 4 (6) (1965) p. 919
- b P. VAST - J. HEUBEL
C.R.Acad.Sc. 260 (1965) p. 5799
- c JIK RUFF
Inorg. Chem. 4(10) (1965)p. 1446.

1966

- a RAM CHAND PAUL, K.K. DAUL, K.C. MALHOTRA
J. Inorg. Nucl. Chem. 31 (1966) p. 21614
- b Developpement in Inorganic Nitrogen Chemistry
Volume 1 Edited by C.B. Colburn 1966
- c G. CHARLOT
Methodes de la chimie analytique - Editions masson 1966
- d J. CUEILLERON et Y. MONTEIL
Bull. Soc. Chim. Fr. 3 (1966) p. 812

1967

- a G. W. COSE, T.H. SABINE, V. PADAMANA BMAN, NI TU BAN , M.K. CHUNG
et A.J. SURJADI
Acta. Cryst. 23 (1967) p. 578

1968

- a Inorganic synthese - Volume XI M.C. GRAW - MILL - Book Company
(1968) p. 151
- b BJØRN PEDERSEN
Acta. Chemica Scandinavica 22 (1968) p. 1013
- c VON W. SCHNEIDER, G. KESSLER et M.A. LEHMANN
Z. Anorg. und Allg. Chem. 356 (1968) p. 239
- d R.J. CAPWELL, K.H. RUFF et K.S. SESHADRI
Spectrochemica Acta. 24A (1968) p. 955
- e V. Ya. ROSOLOVSKII et I.V. KOLESNIKOV
Russian Journal of Inorg. Chem. 13 (5) (1968) p. 674
- f NICKLESS
Inorganic Sulfur chemistry 1968
- g R.G. PEARSON
J. Chem. Educ. 45 (1968) p. 581

1969

- a D.S. URCH
J. Chem. Soc. A (1969) p. 3026

1970

- a J.V. TILLACK et C.M.L. KENNARD
J. Chem. Soc. A. (1970) p. 1637
- b Y.AUGER, P. LEGRAND, E. PUSKARIC, F. WALLART et S.NOEL
Spectrochimica Acta 27 A (1970) p. 1351
- c P. BERNARD et P. VAST
C.R. Acad. Sc. Paris 270 (1970) p. 1291
- d NAKAMOTO
Infrared spectra of Inorganic chemistry
- e M. DEPORCQ STRATMAINS et P. VAST
J. Chim. Phys. 67(5) (1970) p. 1000
- f P. BERNARD, et P.VAST
C.R.Acad. Sc. C. 270 (1970) p. 1291

1971

- a BERNARD
Thèse 3ème cycle Lille 1971
- b P. LEGRAND
Thèse d'Etat Lille 1971

1972

- a U.K. WADHAWAN et U.M. PADMANARMAN
Acta. Cryst. B 28 (1972) p. 1903
- b W. K. THOMPSON
Spectrochimica Acta. 28 A (1972) p. 1479

1973

- a B. PICAUD
Thèse Clermont Ferrand 1973

1975

- a A.F. WELLS
Structure Inorganic Chemistry - Clarendon Press London
4ème Edition 1975
- b Mme DEPORCQ STRATMAINS et P. VAST
C.R. Acad. Sc. Paris 281 (C) (1975) p. 453

1976

- a A. SERAFINI, J.F. LABARRE, W. GRANIER et L. COT
J. Chem. Phys. et Chem. Biologie 73(1) (1976) p. 13

1977

- a P. VAST et Mme DEPORCQ STRATMAINS
Revue. Chim. Min. 14 (1977) p. 20
- b P. VAST , A. ADDOU
Publication en cours
- c Y. PARENT
Communication personnelle
- d résultats non publiés
- e DELE, NARULA , RUBBENS et WALLART
Communication Personnelle

