

2017-06-29

## Characteristics and Mechanism for the Simons Electrochemical Fluorination of Methanesulfonyl Fluoride

Wen-lin XU

*Coll. of Chem. & Chem. Eng., Yangzhou University, Yangzhou 225002, Jiangsu, China; wlxu@yzu.edu.cn*

Bao-tong LI

Da-wei WANG

Ya-qiong WANG

---

### Recommended Citation

Wen-lin XU, Bao-tong LI, Da-wei WANG, Ya-qiong WANG. Characteristics and Mechanism for the Simons Electrochemical Fluorination of Methanesulfonyl Fluoride[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2017 , 23(3): 316-321.

DOI: 10.13208/j.electrochem.161043

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol23/iss3/7>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.161043

Artical ID:1006-3471(2017)03-0316-06

Cite this: *J. Electrochem.* 2017, 23(3): 316-321

Http://electrochem.xmu.edu.cn

# 甲基磺酰氟 Simons 电化学氟化过程特性和机理研究

许文林\*, 李宝同, 王大为, 王雅琼

(扬州大学化学化工学院, 江苏 扬州 225002)

**摘要:** 选择甲基磺酰氟(CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F)电化氟化制备 CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F 过程为研究系统,研究了电化氟化过程操作电压和反应时间的关系、操作条件对氟化产物组成的影响规律以及镍(Ni)电极在电化氟化过程的变化情况.实验结果表明,Simons 电化学氟化过程主要由 3 个步骤组成:F<sup>-</sup>在阳极发生电化学氧化反应生成 F,该步骤是 Simons 电化学氟化过程的控制步骤;在 Ni 电极上生成的 F 与 Ni 或 NiF<sub>2</sub> 反应生成高价 NiF<sub>n</sub>(n ≥ 3),NiF<sub>n</sub> 为 Simons 电化学氟化过程的氟化剂;NiF<sub>n</sub> 可以在电极/电解液界面与有机物发生氟化反应生成氟化产物,也可以发生分解反应生成游离 F<sub>2</sub>,NiF<sub>n</sub> 与有机物发生氟化反应的机理与用 CoF<sub>3</sub> 等为氟化剂氟化有机物的机理相同,但 NiF<sub>n</sub> 的反应活性比 CoF<sub>3</sub> 高,且在实验条件下极不稳定.

**关键词:** Simons 电化学氟化; CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F; 氟化过程机理

**中图分类号:** O646

**文献标识码:** A

Simons 电化学氟化法是将有机物直接溶于无水氟化氢中形成具有一定导电性的溶液,以镍为阳极进行电化学反应,有机物中的氢原子或其它原子被氟取代生成有机氟化物<sup>[1-6]</sup>.在有机物 Simons 电化学氟化过程中,氟离子在阳极被氧化生成氟,生成的氟与金属镍形成高价氟化镍为过程氟化剂,氟化剂在电极/电解液界面与有机物经化学氟化生成有机氟化物.只要操作条件选择合适,采用 Simons 电化学氟化法可将有机物直接氟化,制得保持有机物原碳架结构(或氧-碳、氮-碳和硫-碳等)的有机氟化物.

Simons 电化学氟化法具有以下突出优点:1)绝大部分全氟化合物都能采用该方法制得,应用广泛;2)正常操作条件下,系统中无游离 F<sub>2</sub> 生成,氟化过程温和,过程安全、可靠;3)工艺相对简单,投资和操作费用低.因此,Simons 电化学氟化是最具有工业化应用前景的电化学氟化方法.提供过程开发、设计、放大和操作优化的理论依据和技术参数,获得 Simons 电化学氟化过程的反应特性和机理显得尤为重要.因此,本文选择甲基磺酰氟(CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F)电化氟化制备 CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F 过程为研究系统,

探讨了 Simons 电化学氟化过程的特性和反应机理.

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

甲基磺酰氟(CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F, 99.5%, 上海圣宇化工有限公司);氟化氢(HF, 水分 ≤ 0.1%, 江苏省常熟市晨光化工有限公司).

甲基磺酰氟电化学氟化制备三氟甲基磺酰氟的主要反应和分离装置流程示意图参见文献<sup>[4,6]</sup>.电化学氟化反应器的槽体由直径 108 mm × 600 mm 普通圆柱型碳钢制成,槽体同时作为阴极使用,在圆柱型碳钢的中心内置直径 100 mm × 300 mm 的镍柱作为阳极,有效电极面积为 1000 cm<sup>2</sup>,阴、阳极之间的距离大约为 5.0 mm,采用 PTFE 垫片绝缘密封,电化学氟化反应器的有效体积为 800 mL.

### 1.2 实验方案

在电化学氟化过程中,使用 UT805 真有效值数字台式万用表(广东东莞优利德科技有限公司)可测定电化学氟化反应器操作电压和电流.使用数字显示温度计、压力仪在线测定反应系统的温

度和压力. 实验过程中,可在电化学氟化反应器中连续地加入甲基磺酰氟和(或)无水氟化氢并连续地以气态产物流出,也可以间歇地加入甲基磺酰氟和(或)无水氟化氢并连续地以气态产物出料. 氟化产物组成气相色谱法分析测定参考文献<sup>[2]</sup>.

## 2 结果与讨论

### 2.1 氟化氢的伏安特性

在体系温度为 9.0 °C, 回流冷凝温度为-13.6 °C,常压条件下进行氟化氢中镍电极测得的伏安特性见图 1. 从图 1A 可以清楚地看出,槽电压为 3.0 V 左右时, HF 就开始分解,但由于无水氟化氢的电导率低,因此电流随着槽电压的增加上升得比较慢. 在图 1B 中则可看出,当无水氟化氢中含有微量水时,氟化氢的电导率显著提高,槽电压为 3.0 V 左右时, HF 就开始分解,当槽电压升到 4 V, 电流迅速升高.

无水氟化氢中含有微量水时, 阴阳两极可能发生的电极反应以及反应的标准电极电位为:

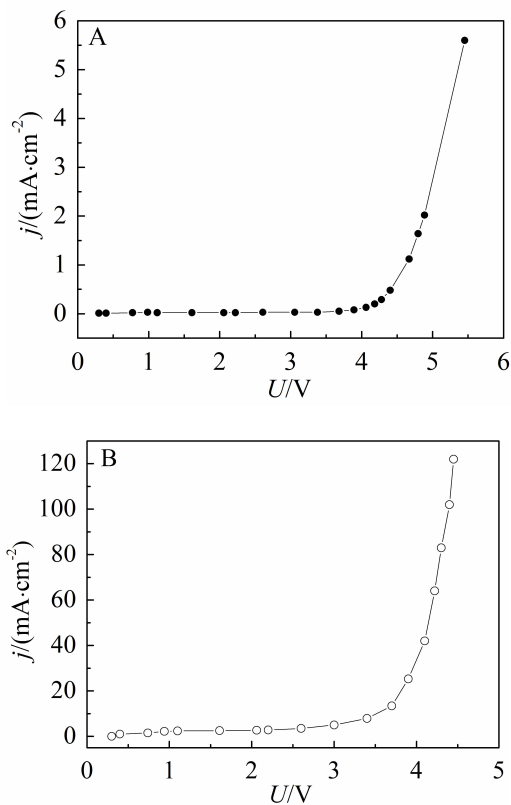
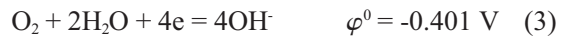


图 1 无水氟化氢(A)及含微量水分氟化氢(B)中的伏安特性  
Fig. 1 Voltammograms for the cell in anhydrous HF (A) and in HF with a small amount of water (B)



根据阳极上优先发生析出电势最低的活性物质的氧化反应, 阴极上优先发生析出电势最高的活性物质的还原反应的原则, 刚开始在氟化氢中进行电化学反应为预电解除氟化氢中的水的过程.

### 2.2 含 CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F 的 HF 溶液的伏安特性

当无水氟化氢中加入 10%CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F 时测得的伏安曲线见图 2. 从图 2 可以看出, 当 CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F 加入无水氟化氢后, 相同操作电压下, CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F 氟化氢溶液中的操作电流比无水氟化氢大, 伏安曲线向负移, 但伏安曲线特性基本相同, 加入 CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F 后提高了无水氟化氢的电导性, 使无水氟化氢成为电解质溶液, 可以使电化学反应顺利进行.

由图 2 还可看出, 在纯 HF 中加入反应原料 CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F 后具有以下性质: 1) HF 溶液的分解电压与纯 HF 的分解电压基本相同; 2) 在操作电压高于 HF 的分解电压后, 加入反应原料 CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F 后电流有明显增加; 3) 在电极上的反应动力学参数与纯 HF 中工作电极上的电化学分解反应动力学相同. CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F 的加入可提高 HF 的电导率, 但 CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F 的加入没有改变电极反应的动力学特征, 说明 CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F 的电化学氟化为间接电化学氟化过程.

### 2.3 恒电流 CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F 电化学氟化过程中电压和时间的关系

1) CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F-HF 溶液恒电流操作下电压-时间

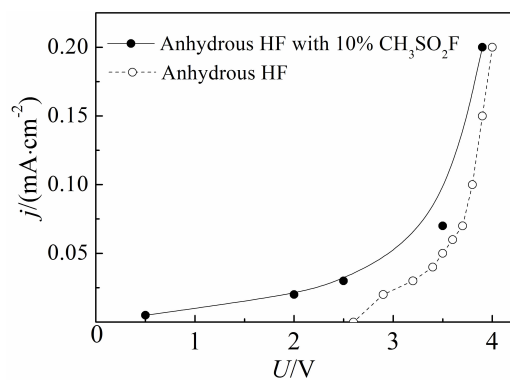


图 2 10%的 CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F 无水氟化氢的伏安图  
Fig. 2 Voltammograms for the cell in anhydrous HF and anhydrous HF with 10% CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F

的关系

在 10%CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F 无水氟化氢中, 操作电流密度为 10 mA·cm<sup>-2</sup> 时镍电极为阳极、铁为阴极的电压和时间的关系见图 3. 由图 3 可看出, CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F 电化学氟化反应过程中存在 3 个阶段: 即电化学反应开始的时候, 槽电压随着反应进行迅速下降阶段; 当电化学反应进行到一定时间后, 在恒电流操作条件下槽电压基本保持恒定阶段; 以及当电化学反应进行到足够时间后, 在恒电流操作条件下槽电压上升阶段.

在电化学反应开始时, 槽电压迅速降低, 原因可能是: 1) 反应刚开始时, 电极活性在增加, 随着反应进行, 电极的活性在不断加大; 2) 反应刚开始进行过程中, 在镍电极上首先生成二氟化镍, 二氟化生成三氟化镍, 在镍电极上形成高价氟化镍的导电化合物, 随着反应进行, 电极的活性在不断加大, 与文献资料的报道相一致<sup>[2,7-10]</sup>; 3) 开始时两相混合不均, 浓差极化很严重, 起主要作用, 随着反应的进行, 由于产生气体, 强化了两相间的传质, 浓差极化的影响逐渐减少; 4) 反应刚开始时, 电极壁面的温度与反应体系相同, 随着反应进行, 由于电化学反应为放热反应, 电极温度会逐渐提高, 提高了电极的电化学活性; 5) 电极表面可能有沉积物存在, 随着电化学反应的进行会使沉积物脱落; 6) 在电化学反应刚开始时, 存在有机物在电极表面吸附, 减小了电极的有效反应面积.

当电化学反应进行一定时间后, 在恒电流操作条件下槽电压基本保持恒定阶段, 表明电

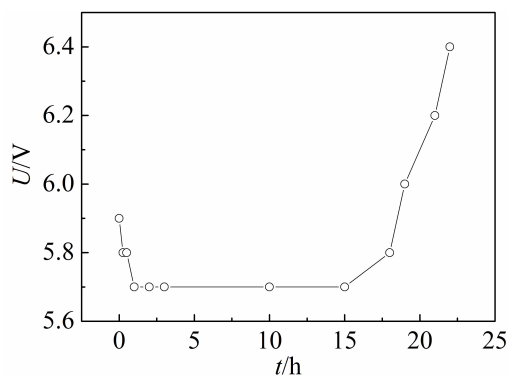


图 3 恒电流操作条件下, 10%CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F 无水氟化氢中电压和时间的关系

Fig. 3 Voltage-time curve for the cell in anhydrous HF with 10% CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F under galvanostatic operation

极处于稳定状态, 电化学反应的各参数维持恒定状态, 因此, 恒电流操作条件下槽电压基本保持恒定. 当电化学反应进行到足够时间后, 因为随着反应物的消耗完成, 则无水氟化氢的导电性下降, 为了维持恒电流操作, 槽电压上升. 因此, 当槽电压出现逐渐升高的情况, 意味着电化学反应基本结束.

2) 不同 CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F 浓度下无水氟化氢的电压和时间的关系

为进一步研究电解氟化过程, 进行了不同浓度 CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F 进行电化学反应, 得到的槽电压与时间关系如图 4.

从图 4 可以看出, 槽电压均随着时间先降低, 然后达到稳定, 最后上升. 而且在其他操作条件相同时, 不同反应物浓度的槽电压与时间的曲线基本相同, 只是不同反应物浓度的槽电压达到的稳定时间不同, 原因是不同反应物浓度所需要的氟化反应时间不同而已. 实验结果表明, 槽电压只与电流密度有关, 在实验条件下, 在反应物的质量分数 ≤ 50%, 槽电压只与电流密度的关系与反应物浓度无关, 证明 CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F 的电化学氟化反应生产 CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F 是个电化学反应控制过程, 因为槽电压只与操作电流密度有关, 而与反应物浓度基本无关, 同时在实验中可以发现, 溶质 CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F 可以与无水氟化氢任意比互溶进行电化学反应.

3) 不同 CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F 浓度下操作电压和电流密度的关系

图 5 为不同浓度的 CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F 进行电化学反应时槽电压与操作电流密度的关系曲线. 由图 5 可

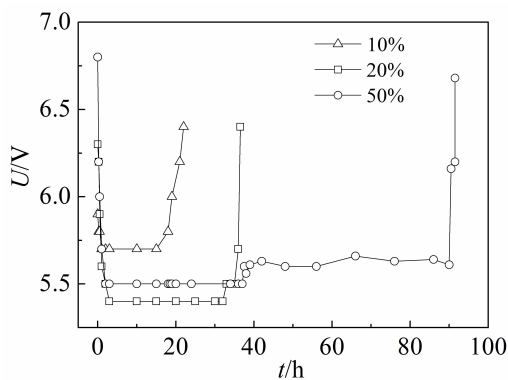


图 4 不同浓度 CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F 电解氟化时槽电压与时间的关系

Fig. 4 Variation of cell voltage with operating time in anhydrous HF with various CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>F concentrations under galvanostatic operation

以看出,由  $\lg j$  对槽电压作图,满足 Tafel 动力学关系,进一步证实了电解过程为反应控制过程,槽电压只与电流密度有关,与反应物浓度无关,说明  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{F}$  的 Simons 电化学氟化过程是典型的间接电化学反应过程.无水氟化氢发生电解反应 F 在阳极生成  $\text{F}$ , $\text{F}$  与阳极发生反应生成高价二元氟化物作为  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{F}$  的氟化剂,氟化剂与传递到阳极附近界面的  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{F}$  发生氟化反应生成氟代化合物,而且氟化剂与  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{F}$  结构中的氢的取代反应是串联反应过程.从原理上讲, $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{F}$  的氟化反应产物可以制备得到单氟取代产物直到全氟取代甲基磺酰氟产物,其中各氟代甲基磺酰氟的选择性与产物的物理和化学性质以及操作条件密切相关.

#### 2.4 电化学氟化电解结束后的电压和时间的关系

在电化学氟化反应结束后,电化学氟化反应器成为原电池,槽电压与时间的关系见图 6.由图 6 可以看出,槽电压初期迅速降到 2.8 V 左右,经过一定时间后一直下降到 0 V 左右,开始下降较快,后期越来越慢.这主要是因为电化学氟化反应结束后,电极之间形成原电池,电极表面发生化学反应,电极上的三氟化镍变成二氟化产物,刚开始时三氟化镍的表面浓度比较高,而且三氟化镍的性质不稳定.因此,刚开始时下降较快,在镍电极上形成二氟化和三氟化镍的导电性化合物,随着反应进行,电极的活性在不断下降,直至高价氟化镍完全变成二氟化生镍后结束.

在电解反应停止后测定槽电压与时间的关系,与启动时的槽电压比较,在启动及关闭电源后

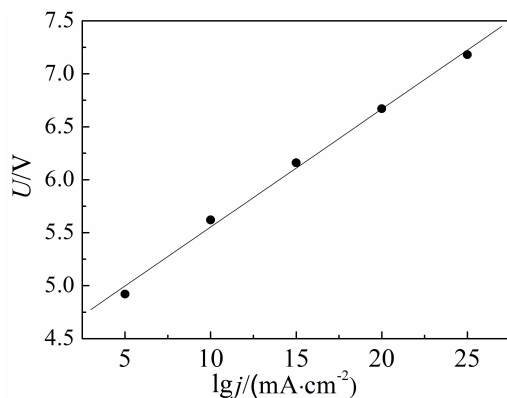


图 5 电流密度与槽电压的关系

Fig. 5 Cell voltage versus logarithmic operating current density

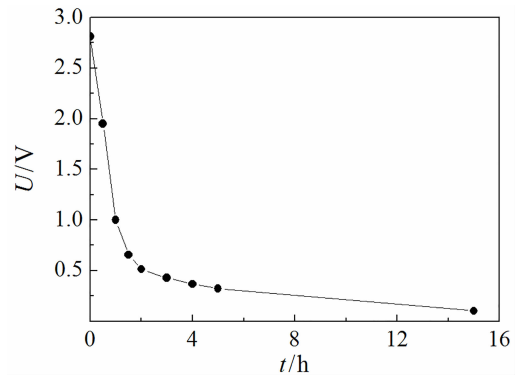


图 6 槽电压和时间的关系

Fig. 6 Cell voltage as a function of time upon completion of electrochemical fluorination

槽电压都会随时间下降,到一定时间后才稳定.这两种现象都充分证明,Ni 电极在电解过程中会发生变化,但其机理是不同的:1)在电解过程中,在 Ni 电极上生成高价 Ni,达到稳定之后槽电压也达到稳定的值.2)在电解结束后,由于在 Ni 电极上形成了高价的  $\text{NiF}_n$  化合物,而且形成回路,作为电化学电源使用,槽电压渐渐下降.通过上文的热力学数据可进一步判断电极上的反应机理是反应控制过程,得到以下结果:

1)在电解刚开始时,槽电压随着反应的进行下降,Simons 过程是一个自由基机理,氟离子在阳极被氧化为氟原子,并且通过均列取代有机物中的氢.氟化作用主要是通过无机氟化物起作用,电化学在镍阳极形成,如  $\text{NiF}_2$ 、 $\text{NiF}_3$  等,氟化试剂吸附在镍阳极上,在电极/电解液界面与反应物发生氟化反应,可以观察到一个诱导期.说明在电解刚开始时,要先把 Ni 氧化为高价  $\text{Ni}^{n+}$ ,因为这是一个非定态过程,故槽电压较高,而且  $\text{NiF}_2$  不导电,但高价的  $\text{Ni}^{n+}$  可能是良好的导电氟化剂.

2)在电解结束后,关闭电源,测定槽的槽电压,从 2.8 V 左右迅速下降,到后期减慢,说明高价  $\text{Ni}^{n+}$  不稳定,较易与有机物发生反应.

3)在电解过程中,从低电流密度向高电流密度调整时,测得的槽电压比从高电流密度向低电流密度调整时大,说明 Ni 电极的表明性质是不一样的,随反应过程而变.

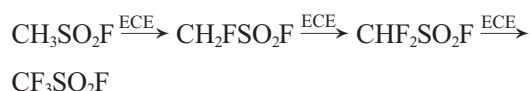
#### 2.5 操作条件与电化氟化产物的分布情况和电流效率的关系

在  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{F}$  电化学氟化装备  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$  过程中,只有 3 个 F 取代 3 个 H,但实验测定为 6 电子

过程,尽管氟化剂是  $\text{NiF}_n$  的 Ni 高价化合物,但本质是与  $\text{F}_2$  反应的 6 电子过程. 反应过程如下:



Simons 电化学氟化得到的是全氟化物. 作者推测为下述过程:



该过程具有如下特点:1)氟化过程是一个串联过程,从理论上讲,各种氟化产物都有可能存在;2)一氟化最容易,三氟化最难;3)但在该合成过程中,实际测定的只是从气相中冷凝得到的产物,此产物通过 IR、GC 等分析证实为全氟化物.

有些文献的解释是一氟化最难,随后的串联反应更容易,这与物质的性质和氟化反应的机理不符. 作者认为,由于从原料到产物的过程中,只有全氟化物  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$  在实验条件下(在实验温度和实验压力下)为气态,而一取代和二取代物的沸点较高,在电极附近反应生成后留在液相,继续被氟化,直到生成全氟化物  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$  后进入气相从反应器顶部移出.

## 2.6 Ni 电极在电化氟化过程的变化情况

Ni 电极在使用前、后的表面变化见图 7. 由图可以看出,Ni 电极在氟化反应前具有金属镍的表面光泽,经过氟化反应后,原来的金属镍表面变为蓝色,经测定为  $\text{NiF}_2$ . 尽管  $\text{NiF}_2$  不导电,但  $\text{NiF}_2$  膜很薄而且很致密,因此,金属镍表面具有蓝色光泽,而且能够作为电极使用,容易被进一步氧化形成高价  $\text{NiF}_n$ .

## 3 结 论

Simons 电化学氟化过程主要由 3 个步骤组成:

1)F 在阳极发生电化学氧化反应生成  $\text{F}$ , 该步骤是 Simons 电化学氟化过程的控制步骤,反应式为:  $\text{F}^- - e \rightarrow \text{F}$  (反应控制步骤). 当操作电位过高或电流密度过大时,会发生副反应生成  $\text{F}_2$ , 将严重影响过程的正常进行.

2)在 Ni 电极上生成的  $\text{F}$  与 Ni 或  $\text{NiF}_2$  反应生成高价  $\text{NiF}_n (n \geq 3)$ , 反应式为:  $\text{F} + \text{Ni} \rightarrow \text{NiF}_n (n \geq 3)$  (快反应步骤) 或  $\text{F} + \text{NiF}_2 \rightarrow \text{NiF}_n (n \geq 3)$  (快反应步骤). 在电极表面生成高价  $\text{NiF}_n (n \geq 3)$  为 Simons 电化学氟化过程的氟化剂.



图 7 镍电极氟化反应前(A)后(B)表面照片  
Fig. 7 Photographs of Ni electrode before (A) and after (B) the Simons electrochemical fluorination

3) 氟化剂  $\text{NiF}_n$  可以在电极/电解液界面与有机物发生氟化反应生成氟化产物,也可以发生分解反应生成游离  $\text{F}_2$ , 反应式为:  $\text{NiF}_n + \text{Org.} \rightarrow$  有机氟化物 +  $\text{NiF}_2$  (快反应步骤),  $\text{NiF}_n \rightarrow \text{NiF}_2 + \text{F}_2$ .

$\text{NiF}_n$  与有机物发生氟化反应的机理与用  $\text{CoF}_3$  等作为氟化剂氟化有机物的机理相同. 但  $\text{NiF}_n$  的反应活性比  $\text{CoF}_3$  高, 而且在实验条件下不稳定.  $\text{NiF}_n$  发生分解生成的  $\text{F}_2$  也可以与有机物发生氟化反应生成有机氟化物. 但由于  $\text{F}_2$  为强氟化剂, 可将有机物分解生成低分子氟化产物, 导致过程的收率、电流效率低, 副产物多.

因此, 提高  $\text{NiF}_n$  与有机物发生氟化的速度, 降低和控制分解生成  $\text{F}_2$  的速度是改善过程的有效方法, 最有效的技术是提高阳极的比表面积, 提高过程的传质速度, 降低  $\text{NiF}_n$  的表面浓度.

## 参考文献(References):

- [1] Xu W L(许文林), Wang Y Q(王雅琼), Cui Y X(崔耀星). Progress of Simons electrochemical fluorination of organic compounds[J]. Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展), 2011, 30(8):1670-1675
- [2] Ignat'ev N V. Electrochemical fluorination: A powerful tool for the preparation of organofluorine compounds[M] //Editors. Groult H, Leroux F, Tressaud A. Elsevier B.V. Modern Synthesis Processes and Reactivity of Fluorinated Compounds, 2017: 71-123.
- [3] Akimasa Tasaka. Electrochemical perfluorination[M] //Editors: Kreysa G, Ota K, Savinell R F. Springer Internation-

- al Publishing AG, Encyclopedia of Applied Electrochemistry, 2014: 534-543.
- [4] Simons J H. Fluorine Chemistry Vol. 1.[M]. New York: Academic Press, 1950.
- [5] Kirk K L. Fluorination in medicinal chemistry: Methods, strategies, and recent developments[J]. Organic Process Research & Development, 2008, 12(2): 305-321.
- [6] Kirsch P. Modern fluoroorganic chemistry, synthesis, reactivity, application[M]. Germany, Weinheim, WILEY-VCH, 2004.
- [7] Sartori P, Ignat'ev N. The actual state of our knowledge about mechanism of electrochemical fluorination in anhydrous hydrogen fluoride (Simons process)[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 1998, 87(2): 157-162.
- [8] Pearson W H. The Simons electrochemical fluorination process (commercial development at 3M)[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 1986, 32: 29-40.
- [9] Hackerman N, Snively Earl S Jr, Fiel L D. Anodic passivity of nickel in hydrogen fluoride[J]. Electrochimica Acta, 1967, 12(5): 535-551.
- [10] Bartlett N, Chambers R D, Roche A J, et al. New fluorination of organic compounds using thermodynamically unstable nickel fluorides[J]. Chemical Communications, 1996: 1049-1050.

## Characteristics and Mechanism for the Simons Electrochemical Fluorination of Methanesulfonyl Fluoride

XU Wen-lin\*, Li Bao-tong, WANG Da-wei, WANG Ya-qiong

(The College of Chemistry and Chemical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225002, Jiangsu, China.)

**Abstract:** The characteristics and mechanism for the Simons electrochemical fluorination processes were investigated during the electrochemical fluorination of  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{F}$  to  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ . The results showed that the reaction mechanism for the electrochemical fluorination of organic compounds to organic fluorides was the same as that of chemical fluorination processes using fluorinating agents such as  $\text{CoF}_3$ . The electrochemical fluorination in anhydrous HF was a heterogeneous process, and nickel fluorides on the surface of the nickel anode played the role of a mediator in the Simons process to transfer oxidation potential from the anode to the substrate and fluorine from HF to the organic substance. Nickel fluorides were formed electrochemically on the surface of the nickel anode by oxidation of Ni in anhydrous HF to a high valence (with the oxidation stage more than +2) nickel fluorides. The fluorinating agents in electrochemical fluorination processes were  $\text{NiF}_n$  ( $n \geq 3$ ), high valences of nickel produced at the anode, which is much more reactive than  $\text{CoF}_3$  and instable under the experimental conditions. The decomposition of  $\text{NiF}_n$  to  $\text{F}_2$  would take place, and  $\text{NiF}_n$  could also react with organic fluoride. Because  $\text{F}_2$  is a strong fluorinating agent,  $\text{NiF}_n$  could be decomposed into low molecular weight organic compounds fluorinated products, leading to low current efficiency in process yield and by-products. Therefore, an effective method to improve the process is by increasing the molar ration of organic matter to  $\text{NiF}_n$  on the anode/electrolyte interface.

**Key words:** Simons electrochemical fluorination;  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{F}$ ; reaction mechanism