

## 296. Tris-hexafluoropropyl-2-ates de terres rares

par A. Merbach et J.-P. Carrard

Institut de chimie minérale et analytique, Université de Lausanne

(12 XI 71)

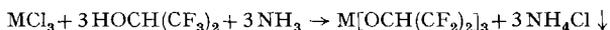
*Summary.* Tris-hexafluoro-2-propoxides of yttrium, lanthanum, neodymium and erbium have been prepared, by the ammonia method, directly from the hydrated rare earth chlorides, dehydrated *in situ* by trimethyl orthoformate. The compounds are not volatile.

Les alcoolates métalliques  $M(OR)_z$  sont utilisés pour la préparation, par décomposition thermique [1] ou hydrolyse contrôlée [2], d'oxydes finement divisés et de très grande pureté. Pour l'obtention d'oxydes de la meilleure qualité, une purification préalable des alcoolates par distillation ou par sublimation est souhaitable. Malheureusement, parmi les alcoolates connus des terres rares, seuls les tris-propyl-2-ates subliment à 200–300°, sous  $10^{-1}$ – $10^{-2}$  Torr [3]. Récemment Mehrotra et al. [4] ont montré que les hexafluoropropyl-2-ates d'éléments des groupes IV et V étaient beaucoup plus volatils que les propyl-2-ates correspondants. Cette différence de volatilité est attribuée à une association moléculaire comparativement plus faible dans les hexafluoropropyl-2-ates que dans les propyl-2-ates, probablement due à un encombrement stérique différent. Dans le but d'obtenir, par analogie, des alcoolates volatils de terres rares, nous avons préparé les tris-hexafluoropropyl-2-ates d'yttrium, de lanthane, de néodyme et d'erbium.

Habituellement les alcoolates de terres rares sont synthétisés [5] par réaction en atmosphère anhydre d'un alcoolate alcalin avec le chlorure de la terre rare. Dans un mémoire sous presse [6], nous montrons qu'il est possible de remplacer les chlorures anhydres, délicats à préparer, par les sels hydratés pour la synthèse de dérivés organiques des terres rares: le chlorure hydraté est dissous dans un excès d'orthoformiate de méthyle qui réagit quantitativement avec l'eau d'hydratation, avec production simultanée de méthanol.



A ce mélange, on ajoute ensuite de l'hexafluoropropanol-2 et obtient directement l'alcoolate de terre rare par barbotage d'ammoniac; la réaction est possible en raison du caractère nettement acide que les six atomes de fluor confèrent au proton hydroxylique.



Les quatre alcoolates sont des solides. Contrairement à ceux des métaux des groupes IV et V [4], ils ne sont pas volatils; chauffés à 200° sous  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  Torr ils se décomposent.

**Partie expérimentale.** - *Hexafluoropropyl-2-ates de terres rares.* On dissout 10 mmoles de chlorure de terre rare hydraté dans 30 ml (275 mmoles) d'orthoformiate de méthyle (Fluka). Ensuite on ajoute 10,0 g (60 mmoles) d'hexafluoropropanol-2 (Merck) et fait barboter du gaz ammoniac parfaitement sec obtenu par passage d'azote dans une solution de sodium dans  $NH_3$

liquide. La réaction est exothermique; après refroidissement, on filtre rapidement le précipité de chlorure d'ammonium formé, sans précautions spéciales puisque l'alcoolate reste en solution dans un milieu qui le protège de l'humidité de l'air. Le filtrat est évaporé sous vide. Le résidu huileux, qui se prend assez rapidement en masse, est séché à 60° sous  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  Torr. Le rendement est quantitatif. Le précipité recueilli contient, en plus du chlorure d'ammonium formé par la réaction, un composé d'addition avec l'ammoniac qui n'a pas été analysé mais dont on a pu constater, à 80°, la décomposition rapide en composés gazeux.

Y[OCH(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	Calc. Y	15,1	C 18,3	F 58,0	H 0,5%
	Tr. "	15,8	–	–	–
La[OCH(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	Calc. La	21,7	C 16,9	F 53,4	H 0,5%
	Tr. "	21,4	" 16,9	" 53,0	" 0,7%
Nd[OCH(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	Calc. Nd	22,4	C 16,8	F 53,0	H 0,5%
	Tr. "	24,0	" 16,8	" 51,9	" 0,7%
Er[OCH(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	Calc. Er	25,0	C 16,2	F 51,2	H 0,5%
	Tr. "	26,1	" 15,8	" 50,4	" 0,6%

La terre rare a été dosée par complexométrie, avec (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(EDTA) 0,01 M, en présence du tampon urotropine et avec le xylène-orange comme indicateur [7]. Les dosages de C, F, et H ont été effectués par A. Bernhardt, Mikroanalytisches Laboratorium, Elbach, Allemagne.

Ce travail fait partie d'un projet de recherche subventionné par la Lonza SA, Bâle, que nous remercions très chaleureusement de son aide précieuse.

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] K. S. Mazdhyasni, C. T. Lynch & J. S. Smith, J. Amer. Ceram. Soc. 48, 372 (1965).
- [2] K. S. Mazdhyasni, C. T. Lynch & J. S. Smith, Inorg. Chemistry 5, 342 (1966).
- [3] R. P. N. Sinha, Science & Culture 25, 594 (1960); S. N. Misra, T. N. Misra, R. N. Kapoor & R. C. Mehrotra, Chemistry & Ind. 1963, 120; S. Sankhla, S. N. Misra & R. N. Kapoor, *ibid.* 1965, 382; J. M. Batwara, U. D. Tripathi, R. K. Mehrotra & R. C. Mehrotra, *ibid.* 1966, 1379.
- [4] P. N. Kapoor, R. N. Kapoor & R. C. Mehrotra, Chemistry & Ind. 1968, 1314.
- [5] R. C. Mehrotra, Inorg. chim. Acta Rev. 1, 99 (1967).
- [6] A. Merbach, M.-N. Pitteloud & P. Jaccard, Helv. 55 (1972), sous presse.
- [7] G. Brunisholz, J.-P. Quinche & Abdel Magid Kalo, Helv. 47, 14 (1964).

## 297. Synthèse en phase solide de l'hormone de libération de l'hormone lutéotrophique (LH-RH)

par Pierre Rivaille<sup>1</sup>), Arthur Robinson<sup>2</sup>), Martin Kamen<sup>2</sup>) et Gérard Milhaud<sup>1</sup>)

Service de biophysique, Faculté de médecine St-Antoine,  
27, rue Chaligny, F-75 Paris XIIème

(3 XI 71)

*Summary.* A rapid and convenient synthesis of LH-RH using the benzylhydramine resin is described.

L'hormone de libération de l'hormone lutéotrophique (LH-RH) a été isolée à partir d'hypothalamus de porc, purifiée et sa séquence déterminée par Shally et coll. [1]. Il s'agit du décapeptide (I):

- <sup>1</sup>) Laboratoire associé au C.N.R.S., Laboratoire des Isotopes, Faculté de Médecine St-Antoine, 27 rue Chaligny, (75) Paris 12e, France.
- <sup>2</sup>) Department of Chemistry, U.S.C.D., La Jolla, California 92037, U.S.A.