

SYNTHESE ET REACTIVITE D'ORGANOMAGNESIENS PERFLUORES.

V.[1] SYNTHESE ET IDENTIFICATION DE NOUVEAUX COMPOSES PERFLUOROALKYLES DU MERCURE A CHAINE LONGUE.

Jean-Pierre ZISSIS, Patrice MOREAU et Auguste COMMEYRAS.

Laboratoire de Chimie Organique, E.R.A. N° 555, Université des Sciences et Techniques du Languedoc - Place E. BATAILLON - 34060 - Montpellier - Cédex (France)

SUMMARY

The reaction of mercuric salts HgY_2 or organic mercuric compounds R_H-Hg-X with long chain perfluorinated Grignard reagents $R_F-Mg-Br$ leads to a series of new perfluoroalkyl mercury derivatives with the general formula R_F-Hg-Z ($R_F=C_4F_9, C_6F_{13}, C_8F_{17}$; $Z=R_F, R_H, Y$ with $Y = I, Br, Cl, NO_3, OCOCH_3, OCOCF_3$).

The synthesis of these organomercuric compounds is described, and their spectroscopic properties are reported.

RESUME

L'action des sels mercuriques HgY_2 ou de composés organiques du mercure R_H-Hg-X vis-à-vis des magnésiens perfluorés $R_F-Mg-Br$ constitue une voie d'accès à de nouveaux composés perfluoroalkylés du mercure de formule générale R_F-Hg-Z ($R_F=C_4F_9, C_6F_{13}, C_8F_{17}$; $Z=R_F, R_H, Y$ avec $Y=I, Br, Cl, NO_3, OCOCH_3, OCOCF_3$).

La synthèse de ces organomercuriques est décrite, et leurs caractéristiques spectrales sont présentées.

INTRODUCTION

La chimie des dérivés perfluoroalkylés des métaux a connu, au cours des années 1950-1960, un développement important lié à leurs propriétés très particulières par rapport aux analogues hydrocarbonés. Ces différences, non seulement dans les propriétés physiques, mais aussi et surtout dans la stabilité et la réactivité, résultent des caractéristiques uniques des groupements perfluoroalkyles.

Cependant, l'étude de ces nouveaux organométalliques s'est longtemps limitée aux composés à chaîne R_F courte, et, dans la grande majorité des cas, aux dérivés trifluorométhylés ($R_F=CF_3$) [2] .

Eien que d'un accès difficile, les premiers dérivés décrits contenant un groupement perfluoroalkyle directement lié à un atome de métal ont été les composés du mercure R_F-Hg-X et $(R_F)_2Hg$ ($R_F=CF_3, C_2F_5$; X=halogène, OH,NO₃) [3] . La chimie de ces organomercuriques s'était avérée, au départ, d'un intérêt restreint par rapport à celle des analogues alkylés [4,5,6] . Elle ne fut développée qu'au cours des dernières années par différents groupes d'auteurs [7,8,9,10] . Plus particulièrement, l'étude des réactions du bis(trifluorométhyl)mercure $(CF_3)_2Hg$ vis-à-vis de composés organiques d'autres métaux [8b,11] ou vis-à-vis d'halogénures métalliques [12] a permis de montrer que le groupement trifluorométhyle pouvait être transféré sur d'autres métaux, conduisant à de nouveaux organométalliques trifluorométhylés.

La mise en évidence de la formation d'organométalliques perfluoroalkylés R_F-M-X au cours de l'étude, par diverses voies, de la fonctionnalisation d'iodures de perfluoroalkyle R_F-I ($R_F=C_4F_9, C_6F_{13}, C_8F_{17}$) [13, 14,15] nous a amenés à étendre le domaine de réactivité de ces composés. Ces organométalliques perfluoroalkylés à chaîne R_F longue étaient en effet susceptibles d'avoir un comportement chimique différent non seulement de celui de leurs analogues hydrocarbonés, mais aussi de celui de leurs homologues inférieurs.

Entre autres, la réduction électrochimique sur électrode de mercure, de l'iodure de perfluorohexyle $C_6F_{13}I$ permet d'obtenir simultanément l'iodure de perfluorohexylmercure $C_6F_{13}-Hg-I$ et le bis(perfluorohexyl)mercure $(C_6F_{13})_2Hg$ [15a] , composés qui constituent les premiers dérivés perfluoroalkylés primaires du mercure à chaîne longue à être décrits.

Nous présentons dans ce mémoire les résultats obtenus au cours de l'étude de l'action de divers sels mercuriques sur les magnésiens perfluoroalkylés R_F-Mg-X . Les propriétés et les caractéristiques spectrales des différents organomercuriques obtenus sont décrites.

RESULTATS

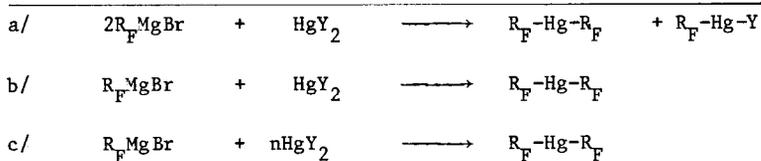
Bis(perfluoroalkyl) mercures et sels de perfluoroalkylmercure

Les halogénures de perfluoroalkylmagnésium R_F-MgX (obtenus par réaction d'échange entre les iodures de perfluoroalkyle R_F-I et un halogénure d'alkyl ou d'aryl magnésium [13, 16])réagissent sur les sels mercuriques HgY_2 pour donner les organomercuriques correspondants.

Les résultats obtenus (nature des produits et rendements en fonction du sel utilisé et des concentrations relatives en réactants) sont consignés dans les tableaux I et II.

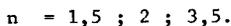
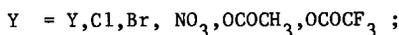
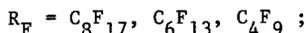
TABLEAU I

Nature des produits obtenus au cours de la réaction des sels mercuriques HgY_2 sur les magnésiens R_FMgBr .



conditions :

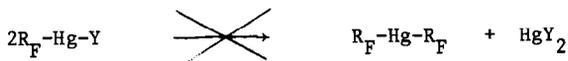
- . solvant : Et_2O ; temps° = -45° ;
- . addition de HgY_2 sur la solution de magnésien.
- . durée de la réaction = 15 hrs.



L'examen de ces résultats conduit aux remarques suivantes :

1/ Un excès de magnésien perfluoré (réaction a) conduit à un mélange des deux organomercuriques mixte et symétrique. Par contre, une quantité stoechiométrique de sel mercurique par rapport au magnésien perfluoré (réaction b) qui devrait conduire, comme en série hydrocarbonée [17] à la formation prépondérante de l'organomercurique mixte $\text{R}_F\text{-Hg-Y}$, donne, de façon surprenante, le bis(perfluoroalkyl)mercure $\text{R}_F\text{-Hg-R}_F$, à l'exclusion de tout autre organomercurique, ceci quel que soit le sel HgY_2 .

L'organomercurique symétrique $\text{R}_F\text{-Hg-R}_F$ ne provient pas de la dismutation du dérivé mixte $\text{R}_F\text{-Hg-Y}$ qui peut se former au cours de la réaction. Nous avons en effet montré que ce dernier, en présence ou en l'absence de HgY_2 , est stable non seulement dans les conditions de la réaction, mais également à des températures plus élevées.



Ces premières constatations semblaient donc indiquer que, contrairement à ce qui est généralement observé, la formation du bis(perfluoroalkyl)mercure est favorisée par la présence d'un excès de HgY_2 par rapport au magnésien.

TABLEAU II

Nature et rendement des produits de la réaction $C_8F_{17}MgBr + HgY_2$ en fonction des concentrations relatives des réactants.

Réaction a	Y dans HgY_2	I	Br	Cl	NO_3	$OCOCH_3$	$OCOCF_3$
$2C_8F_{17}MgBr + HgY_2$	Produits de la réaction	$C_8F_{17}-Hg-C_8F_{17} + C_8F_{17}HgI$ $C_8F_{17}HgBr$ $C_8F_{17}HgCl$ $C_8F_{17}HgNO_3$ $C_8F_{17}HgOCOCH_3$ $C_8F_{17}HgOCOCF_3$					
	rendement %	15	15	20	20	25	40
	Y dans HgY_2	I	Br	Cl	NO_3	$OCOCH_3$	$OCOCF_3$
$C_8F_{17}MgBr + HgY_2$	Produit de la réaction	$C_8F_{17}-Hg-C_8F_{17}$					
	rendement %	20	20	25	25	30	45
	n	1		1,5	2		3,5
Réaction c $C_8F_{17}MgBr + nHgI_2$	produit	$C_8F_{17}-Hg-C_8F_{17}$					
	rendement %	15-20		40-45	40-45		50-55
Réaction d $C_8F_{17}MgBr + HgI_2$	addition de R_fMgBr maintenu à -45° sur une suspension de HgI_2 \longrightarrow $C_8F_{17}-Hg-C_8F_{17}$ 40%						

2/ Les rendements (tableau II) en bis(perfluoroalkyl)mercure (réaction b) ou en mélange d'organomercuriques (réaction a) varient en fonction de la nature de Y selon :



Cette séquence, déjà observée au cours de l'étude du mécanisme d'action de ces sels mercuriques sur des dialkylmercures R_2Hg [18,19], peut être reliée au caractère plus ou moins ionique de la liaison Hg-Y dans le sel HgY_2 .

Ces rendements n'ont pu être améliorés dans les conditions expérimentales décrites ci-dessus pour les réactions a et b.

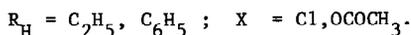
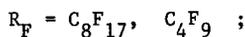
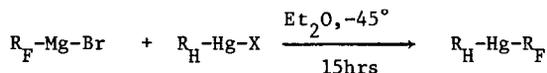
Par contre, le rendement en mercurique symétrique $\text{R}_F\text{-Hg-R}_F$ est considérablement accru par l'action d'un excès important de sel mercurique, comme le montre l'exemple de HgI_2 (tableau II, réaction c, $\text{R}_F = \text{C}_8\text{F}_{17}$).

Par ailleurs, l'addition d'une solution de magnésien $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{MgBr}$, maintenue à -45° , sur une suspension de HgI_2 dans l'éther, qui permet de maintenir un excès constant de sel mercurique vis-à-vis du magnésien au cours de la réaction, conduit essentiellement à l'organomercurique symétrique $(\text{C}_8\text{F}_{17})_2\text{Hg}$, avec un rendement également amélioré (tableau II, réaction d).

Ces derniers résultats confirment l'hypothèse qu'un excès de sel mercurique favorise la formation de l'organomercurique perfluoroalkylé symétrique. Des résultats complémentaires à cette étude montrent que l'intermédiaire réactionnel est un complexe du type $[2(\text{R}_F\text{MgBr}), n(\text{HgY}_2)] [20]$.

Alkyl et aryl(perfluoroalkyl)mercures

Les halogénures de perfluoroalkylmagnésium réagissent également sur des sels d'alkyl ou d'aryl-mercure, dans des conditions identiques à celles décrites ci-dessus ; cette réaction conduit à la formation, avec des rendements convenables, de nouveaux organomercuriques mixtes : les alkyl et aryl(perfluoroalkyl)mercures .



Les ethyl(perfluoroalkyl)mercures $C_2H_5-Hg-R_F$ ($R_F = C_8F_{17}$ ou C_4F_9), qui présentent des caractéristiques très intéressantes sur le plan des propriétés physiques (liquides très denses, mais de faible viscosité), constituent avec le méthyl(trifluorométhyl)mercure $CH_3-Hg-CF_3$ [11], les seuls organomercuriques dans lesquels un groupement perfluoroalkyle et un groupement hydrocarboné aliphatique sont liés au même atome de mercure.

Caractéristiques spectrales

Les dérivés perfluoroalkylés du mercure obtenus ont été identifiés principalement par leurs caractéristiques en résonance magnétique nucléaire du ^{19}F et en spectrométrie de masse.

RMN du ^{19}F (tableau III).

On notera essentiellement le déplacement vers les champs faibles du signal des atomes de fluor du groupement difluorométhylène en α de l'atome de mercure, ainsi que les valeurs importantes des constantes de couplage $^2J(F-Hg)$ entre l'isotope 199 du mercure et ces fluors α .

Ces valeurs sont en accord avec les données de la littérature relatives à quelques polyfluoroalkylmercures [21,22,23]; leur variation en fonction de la nature du substituant Y est également considérable.

Spectrométrie de masse

Les fragmentations observées (voir partie expérimentale) sont en accord avec la structure des différents composés.

PARTIE EXPERIMENTALE

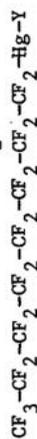
Les spectres de R.M.N. ont été obtenus au laboratoire sur un appareil VARIAN T60 (proton à 60 MHz, fluor à 56,4 MHz) ainsi que sur un appareil VARIAN EM 390 (84,7 MHz), au Laboratoire de Résonance Magnétique Nucléaire de l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc de Montpellier.

Les spectres de masse ont été obtenus au moyen d'un appareil JEOL JMS D100 au Laboratoire de Spectrométrie de Masse de l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc.

Les dosages ont été effectués par le Service Central de microanalyse du C.N.R.S.. Cependant, la présence de mercure conjointement à celle de chaînes perfluorées conduit à des écarts relativement importants entre la valeur expérimentale et la valeur calculée (inférieure à 2% pour C, mais de l'ordre de 2 à 5% pour F), et à une non reproductibilité des analyses.

Les iodures de perfluoroalkyle R_FI nous sont fournis par la Société de Produits Chimiques UGINE Kuhlmann.

TABLEAU III

Caractéristiques spectrales en RMN du ^{19}F des perfluorooctyl mercure $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{-Hg-Y}$ (δ / CCl_4 , F en ppm, $J(^{19}\text{F}\text{-}^{199}\text{Hg})$ en Hz)(solvant : Et_2O)
 $\eta \quad \xi \quad \epsilon \quad \delta \quad \gamma \quad \beta \quad \alpha$

Y	Déplacement chimiques δ							Constantes de couplages J F-Hg	
	F $_{\alpha}$	F $_{\beta}$	F $_{\gamma-\epsilon}$	F $_{\xi}$	F $_{\eta}$	F (CF $_3$)	J $_{\alpha}$ F-Hg	J $_{\beta}$ F-Hg	
C $_2$ H $_5$	111,6	119,6	121,9	122,9	126,6	81,5	565	99	
C $_6$ H $_5$	109,8	118,6	121,9	122,9	126,6	81,5	607	127	
C $_8$ F $_{17}$	107,1	118,8	121,9	122,9	126,6	81,5	735	141	
I	100,1	117,1	121,8	122,8	126,4	81,5	1008	127	
Br	100,8	117,1	121,6	122,6	126,4	81,5	1045	146	
Cl	100,1	116,8	121,9	122,9	126,6	81,5	1087	141	
NO $_3$	101,1	117,4	122,1	123,1	126,6	81,5	1087	127	
OCOCH $_3$	100,3	117,3	122,1	123,1	126,6	81,5	1129	141	
OCOCF $_3^*$	98,5	116,8	121,9	122,9	126,6	81,5	1214	141	

* $\delta(\text{CF}_3(\text{OCOCF}_3)) = 73,8$

La méthode usuelle d'isolement des produits de réactions, comporte, sauf indication particulière, une hydrolyse par l'acide chlorhydrique aqueux, suivie d'une extraction à l'éther avec lavage à l'eau. La phase étherée est séchée sur SO_4Na_2 et évaporée.

Processus général de formation des bis(perfluoroalkyl)mercure $R_F\text{-Hg-R}_F$ et de sels de perfluoroalkylmercure $R_F\text{-Hg-Y}$.

Dans un ballon tricol séché, muni d'une agitation, d'un thermomètre et d'une ampoule à brome à compensation, le sel mercurique HgY_2 (dont la quantité dépend des conditions a, b ou c, définies dans les tableaux I et II) est ajouté, en une seule fois à la solution du réactif de Grignard perfluoré fraîchement préparée, maintenue à -45° .

Un seul de ces composés, le trifluoroacétate mercurique réagit violemment ; la température réactionnelle passe de -45°C à -35°C lors de son addition.

Le milieu réactionnel est ensuite laissé sous agitation et atmosphère d'azote, à la température de -45°C , pendant 15 heures, temps au bout duquel l'hydrolyse (eau acidifiée) du mélange est effectuée.

Après extraction et évaporation de l'éther, l'organomercurique symétrique, obtenu dans les conditions des réactions b ou c (tableaux I et II), est purifié soit par distillation, soit par recristallisation (CCl_4).

Bis(perfluorobutyl)mercure $\text{C}_4\text{F}_9\text{-Hg-C}_4\text{F}_9$

. $\text{Eb}_{20} = 94^\circ$: F = 38° (CCl_4)

. RMN ^{19}F : (solvant Et_2O , ref. int. C_6F_6)

$\delta\text{ppm}/\text{CFC1}_3$: $F_\alpha = 107,1$, $F_\beta = 119,8$, $F_\gamma = 126,5$, $F_{\text{CF}_3} = 81,5$

J Hz $F_\alpha\text{-Hg} = 759$, $F_\beta\text{-Hg} = 149$

. Masse* M = 638 :

419($\text{C}_4\text{F}_9\text{Hg}$), 469($\text{C}_4\text{F}_9\text{HgCF}_2$), 231(HgCF), 250(HgCF_2), 281(HgCF_2CF)

Bis(perfluorohexyl)mercure $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{-Hg-C}_6\text{F}_{13}$

. F = 70° (CCl_4)

. RMN ^{19}F : (solvant Et_2O , ref. int. C_6F_6)

$\delta\text{ppm}/\text{CFC1}_3$ $F_\alpha = 107,1$, $F_\beta = 119,1$, $F_\gamma = 122,3$, $F_\delta = 123,3$,

$F_\epsilon = 126,8$, $F_{\text{CF}_3} = 81,5$

J Hz $F_\alpha\text{-Hg} = 762$, $F_\beta\text{-Hg} = 151$

. Masse M = 838

519($\text{C}_6\text{F}_{13}\text{Hg}$), 569($\text{C}_6\text{F}_{13}\text{HgCF}_2$), 281(CFCF_2Hg), 250(CF_2Hg), 231(CFHg), 819($\text{C}_6\text{F}_{13}\text{Hg}(\text{CF}_2)_6$)

* Les fragmentations en spectrométrie de masse sont données par ordre d'importance ; les fragments perfluoroalkylés ($\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$), ($\text{C}_n\text{F}_{2n-1}$), (C_nF_{2n}) ne sont pas mentionnés ici, mais ils sont présents dans tous les spectres.

Bis(perfluorooctyl)mercure $C_8F_{17}-Hg-C_8F_{17}$

- . F = 80° (CCl₄)
 - . RMN ¹⁹F voir tableau III.
 - . Masse M = 1038 :
- 669(C₈F₁₇HgCF₂), 619(C₈F₁₇Hg), 281(CFCF₂Hg), 250(CF₂Hg), 769(C₈F₁₇Hg(CF₂)₃), 719(C₈F₁₇Hg(CF₂)₂).

En ce qui concerne les mélanges R_F-Hg-R_F et R_F-Hg-Y * obtenus dans les conditions de la réaction a (tableaux I et II), seule une chromatographie sur colonne de silice (éther de pétrole) permet de séparer convenablement les deux constituants. Les mercuriques mixtes sont alors purifiés par sublimation.

Iodure de perfluorooctylmercure $C_8F_{17}-Hg-I$

- . F = 140° (subl.)
 - . RMN ¹⁹F voir tableau III
 - . Masse M = 746 :
- 327(HgI), 377(CF₂HgI), 746(C₈F₁₇HgI), 346(FHgI), 250(CF₂Hg), 281(CFCF₂Hg), 408(CFCF₂HgI), 427((CF₂)₂HgI).

Bromure de perfluorooctylmercure $C_8F_{17}-Hg-Br$

- . F = 151° (subl.)
 - . RMN ¹⁹F voir tableau III
 - . Masse M = 699 :
- 280(HgBr), 330(CF₂HgBr), 311(CFHgBr), 699(C₈F₁₇HgBr), 250(CF₂Hg), 361(CFCF₂HgBr).

Chlorure de perfluorooctylmercure $C_8F_{17}-Hg-Cl$

- . F = 147° (subl.)
 - . RMN ¹⁹F voir tableau III
 - . Masse M = 654 :
- 235(HgCl), 285(CF₂HgCl), 654(C₈F₁₇HgCl), 250(CF₂Hg), 316(CFCF₂HgCl), 335(CF₂CF₂HgCl), 347(CCF₂CF₂HgCl).

* Dans tous les cas, le mélange est obtenu dans une proportion de 50/50 (proportion déterminée par RMN du ¹⁹F).

Nitrate de perfluorooctylmercure $C_8F_{17}-Hg-ONO_2$

- . F = 138° (subl.)
 - . RMN ^{19}F voir tableau III
 - . Masse M = 681 :
- 285(FCF_2HgO), 327($CFCF_2HgNO_2$), 235($FHgO$), 377($CF(CF_2)_2HgNO_2$), 250(CF_2Hg),
277($CFHgNO_2$), 312(CF_2HgNO_3), 346($CF_2CF_2HgNO_2$), 581($CF(CF_2)_7Hg$), 619($C_8F_{17}Hg$)

Acétate de perfluorooctylmercure $C_8F_{17}-Hg-OCOCH_3$

- . F = 90° (CCl_4)
 - . RMN ^{19}F voir tableau III
 - . Masse M = 678 :
- 259($HgOCOCH_3$), 309($CF_2HgOCOCH_3$), 619($C_8F_{17}Hg$), 216(HgO), 250(CF_2Hg),
581($CF(CF_2)_7Hg$), 663($C_8F_{17}HgOCO$).

Trifluoroacétate de perfluorooctylmercure $C_8F_{17}-Hg-OCOCF_3$

- . F = 68° (CCl_4)
 - . RMN ^{19}F voir tableau III
 - . Masse M = 732 :
- 281($CFCF_2Hg$), 328(CF_2CF_2HgOC), 235($FHgO$), 250(CF_2Hg), 363($CF_2HgOCOCF_3$),
619($C_8F_{17}Hg$), 285(FCF_2HgO), 313($HgOCOCF_3$), 581($CF(CF_2)_7Hg$).

Obtention des alkyl(perfluoroalkyl)mercure R_F-Hg-R_H .

Dans un ballon tricol équipé comme dans le cas précédent, le réactif R_H-Hg-Y est ajouté en une seule fois à la solution de magnésien $R_F-Mg-Br$ fraîchement préparée, maintenue à -45°.

Après addition, le mélange est agité à -45°, pendant une quinzaine d'heures, sous azote, puis hydrolysé et extrait selon la technique usuelle.

Phényl(perfluorooctyl)mercure $C_6H_5-Hg-C_8F_{17}$

- . $Eb_{20} = 110°$; F = 49° (CCl_4) solide pâteux.
 - . RMN ^{19}F voir tableau III
 - . RMN 1H multiplet centré à = 7,0 ppm (CCl_4/TMS)
 - . Masse M = 696 :
- 277(C_6H_5Hg), 237($C_6H_5HgCF_2$), 696($C_6H_5HgC_8F_{17}$), 677($C_6H_5HgC_8F_{16}$)

Ethyl(perfluorooctyl)mercure $C_2H_5-Hg-C_8F_{17}$

- . Eb₂₀ = 111° ; d²⁰ = 2,24 ; η²⁰ = 15,2 cp ; n_D²⁰ = 1,366
- . RMN ¹⁹F voir tableau III
- . RMN ¹H t à 1,48 ppm (3H), q à 1,86 ppm (2H) (CCl₄/TMS)
- . Masse M = 648 :
- 229(C₂H₅Hg), 279(C₂H₅HgCF₂), 629(C₂H₅HgC₈F₁₆), 214(CH₂Hg), 250(CF₂Hg), 648(C₂H₅HgC₈F₁₇).

Ethyl(perfluorobutyl)mercure $C_2H_5-Hg-C_4F_9$

- . Eb₂₀ = 82° ; d²⁰ = 2,41 ; η²⁰ = 3,55 cp ; n_D²⁰ = 1,383.
- . RMN ¹⁹F (solvant Et₂O, ref. int. C₆F₆)
- δppm CFCl₃ : F_α = 111,4, F_β = 121,1, F_γ = 126,6, F_{CF₃} = 81,5
- J Hz : F_α-Hg = 593, F_β-Hg = 99
- . RMN ¹H t à 1,58 ppm(3H), q à 2,00 ppm(2H) (CCl₄/TMS)
- . Masse M = 448 :
- 214(CH₂Hg), 229(C₂H₅Hg), 250(CF₂Hg), 279(C₂H₅HgCF₂), 419(C₄F₉Hg), 429(C₂H₅HgC₄F₈), 448(C₂H₅HgC₄F₉).

Stabilité des sels de perfluoroalkylmercure R_F-Hg-Y

- 1,31 g de chlorure de perfluorooctylmercure C₈F₁₇-Hg-Cl (2 mmoles) sont agités en solution dans 5 ml d'éther anhydre, respectivement à -45°, à température ambiante et à reflux de l'éther.

Aucune réaction n'a lieu après 24 heures d'agitation aux trois températures étudiées ; le C₈F₁₇-Hg-Cl est récupéré intégralement.

- Un résultat identique est obtenu lorsque 540 mg (2 mmoles) de HgCl₂ sont ajoutés à la solution précédente : le C₈F₁₇-Hg-Cl est récupéré intact après 24 heures d'agitation, quelle que soit la température.

Action du magnésien perfluoré C₈F₁₇-Mg-Br sur une suspension de HgI₂ dans l'éther (tableau II, réaction d).

Dans un ballon tricol de 250 ml préalablement séché, muni d'une agitation, d'un thermomètre et d'une ampoule à brome à compensation thermostatée, 0,025 mole d'iodure mercurique HgI₂ sont tenus en suspension dans 10 ml d'éther anhydre, à la température de -45°, sous courant d'azote.

25 ml d'une solution molaire de magnésien perfluoré $C_8F_{17}MgBr$ sont transvasés rapidement, par l'intermédiaire d'une seringue, dans l'ampoule thermostatée (l'enveloppe de réfrigération et la robinetterie en verre ou en téflon sont conçues pour supporter un fluide à très basse température). L'addition du magnésien perfluoré ainsi maintenu à -45° peut alors s'effectuer par un goutte à goutte lent.

Après agitation à -45° pendant 15 heures et hydrolyse l'organomercurique symétrique $C_8F_{17}-Hg-C_8F_{17}$ est isolé selon le processus décrit plus haut.

CONCLUSION

L'étude de l'action de divers sels mercuriques HgY_2 sur les magnésiens perfluoroalkylés $R_F MgX$ nous a permis, dans un premier temps, d'obtenir de nouveaux organomercuriques R_F-Hg-Y , à chaîne perfluoroalkylée longue, dont certains présentent des propriétés physicochimiques particulières [24].

L'identification spectrale de ces composés a été effectuée.

L'étude de cette réaction débouche sur une meilleure connaissance du mécanisme de formation des bis(perfluoroalkyl)mercure [20] ; des résultats parallèles, obtenus à partir des halogénures de perfluoroalcénylmagnésium [25], confirment par ailleurs l'intérêt de ce nouveau type d'organométalliques.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 Partie IV : P. MOREAU, R. ALBADRI, N. REDWANE et A. COMMEYRAS, J. Fluorine Chem., 15, (1980), 103.
- 2 H.C. CLARK, Adv. Fluorine Chem., 3, (1963), 19
- 3 a/ H.H. EMELEUS et R.N. HASZELDINE, J. Chem. Soc., (1949), 2948 ; idem, (1949), 2953.
b/ J. BANUS, H.J. EMELEUS et R.N. HASZELDINE, J. Chem. Soc., (1950), 3041.
c/ H.H. EMELEUS et J.J. LAGOWSKI, J. Chem. Soc., (1959), 1497.
- 4 J.J. LAGOWSKI, Quart. Rev., 13, (1959), 233.
- 5 a/ H.B. POWELL, M.T. MAUNG et J.J. LAGOWSKI, J. Chem. Soc., (1963), 2484.
b/ H.B. POWELL et J.J. LAGOWSKI, J. Chem. Soc. (A), (1966), 1282.
- 6 a/ A.J. DOWNS, J. Chem. Soc., (1963), 5273.
b/ A.J. DOWNS, J. Inorg. Nucl. Chem., 26, (1964), 41.

- 7 a/ D. SEYFERTH, S.P. HOPPER et K.V. DARRAGH, J. Amer. Chem. Soc., 91, (1969), 6536.
b/ D. SEYFERTH et S.P. HOPPER, J. Organometal. Chem., 26, (1971), C62.
c/ D. SEYFERTH, S.P. HOPPER et G.J. MURPHY, J. Organometal. Chem., 46, (1972), 201.
- 8 a/ V.S. PETROSYAN, S.M. SAKEMBAYEVA, V.I. BAKHMUTOV et O.A. REUTOV, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 209, (1973), 1117.
b/ V.S. PETROSYAN, A.B. PERMIN, S.G. SACHAROV et O.A. REUTOV, J. Organometal. Chem., 65, (1974), C7.
c/ V.S. PETROSYAN, V.I. BAKHMUTOV et O.A. REUTOV, J. Organometal. Chem., 72, (1974), 87.
- 9 K.H. FLEGLER et A. HAAS, J. Anorg. Allg. Chem., 426, (1976), 288.
- 10 P. L. GOGGIN, R.D. GOODFELLOW, R. KESSLER et A.M. PRESCOOT, J. Chem. Soc., Dalton., 4, (1978), 328.
- 11 R. EUJEN et R.J. LAGOW, J. Chem. Soc. Dalton., 6, (1978), 541.
- 12 a/ J.A. MORRISON, L.L. GERCHMAN, R. EUJEN et R.J. LAGOW, J. Fluorine Chem., 10, (1977), 333.
b/ R. J. LAGOW, R. EUJEN, L.L.GERCHMAN et J. A. MORRISON, J. Amer. Chem. Soc., 100, (1978), 1722.
- 13 a/ P. MOREAU, G. DALVERNY et A. COMMEYRAS, J. Fluorine Chem., 5, (1975) 265.
b/ P. MOREAU, R. ALBADRI et A. COMMEYRAS, Nouv. J. chim., 1(6), (1977), 497.
- 14 H. BLANCOU, P. MOREAU et A. COMMEYRAS, Tetrahedron, 33, (1977), 2061.
- 15 a/ P. CALAS, P. MOREAU et A. COMMEYRAS, J. Electroanal. Chem., 78, (1977) 271
b/ P. CALAS, P. MOREAU et A. COMMEYRAS, J. Fluorine Chem., 12(1), (1978), 67.
- 16 a/ C.F. SMITH, E.J. SOLOSKI et C. TAMBORSKI, J. Fluorine Chem., 4, (1974), 35.
b/ R.D. HOWELLS et H. GILMAN, J. Fluorine Chem., 5, (1975), 99.
- 17 L. G. MAKAROVA et A.N. NESMEYANOV, Methods of Elements organic Chemistry. Vol. 4, North Holland Pub. Comp., (1967).
- 18 a/ R.E. DESSY et Y.K. LEE, J. Amer. Chem. Soc., 82, (1960), 689.
b. R.E. DESSY, Y.K. LEE et J.Y. KIM, J. Amer. Chem. Soc., 81, (1961), 1163.
- 19 F.R. JENSEN et B. RICKBORN, Electrophilic Substitution of Organomercurials McGraw Hill Book Comp. (1968).
- 20 J.P. ZISSIS et P. MOREAU, Travaux non publiés.

- 21 P.E. ALDRICH, E.G. HOWARD, W.J. LINN, W.J. MIDDLETON et W.H. SHARKEY, J. Org. Chem., 28, (1963), 184.
- 22 a/ L.A. FEDOROV, Z.A. STUMBREVICHYUTE et E.I. FEDIN, Zh. Strukt. Khim., 16, (1975), 976.
b/ L.A. FEDOROV, Z.A. STUMBREVICHYUTE, B.I. MARTYNOV et B.L. DYATKIN, Zh. Org. Khim., 11(3), (1975), 489.
- 23 P.L. GOGGIN, R.J. GOODFELLOW, D.M. McEVAN, E.J. GRIFFITHS et R. KESSLER, J. Chem. Research, S(1979), 194 ; M (1979)2315.
- 24 J.P. ZISSIS, Thèse Doctorat 3^{ème} Cycle - Montpellier Décembre 1979.
- 25 P. MOREAU, N. REDWANE et A. COMMEYRAS, à paraître.