

Preliminary communication

MISE EN EVIDENCE EXPERIMENTALE DES HYDRURES RHgH

MARGUERITE DEVAUD

INSCIR, BP 08, 76130 Mt St Aignan (France)

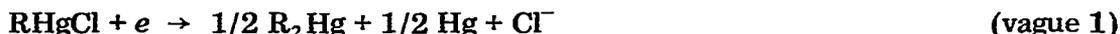
(Reçu le 7 juillet 1981)

Summary

The compounds RHgH have been characterised in methanol solution by their polarographic oxidation wave. Their decomposition and their action on RHgX products have also been studied.

Il est généralement admis que la réaction de démercuration réductrice des chlorures d'alkylmercure en carbures [1—4] procède par l'intermédiaire des hydrures RHgH qui, jusqu'à présent, n'ont pas été caractérisés. Nous avons constaté que la formation de ces hydrures peut être aisément suivie par polarographie sur goutte de mercure. Leur cinétique de décomposition et leur action sur les chlorures d'alkyl(aryl)mercure ont été également étudiées par polarographie.

Les composés organomercuriques RHgCl sont réduits électrochimiquement sur goutte de mercure dans le milieu MeOH + 0.1 M NH₄Cl en deux stades successifs monoélectroniques dont les potentiels de demi-vague sont fonction du groupe R. Le mécanisme global de réduction s'écrit [5]:



Pour le premier stade, nous avons relevé les valeurs suivantes de potentiel de demi-vague, pour différentes valeurs de R:

MeOH + 0.1 M NH₄Cl, (1) $-E_{1/2}$ V/ecs: R = Me 0.44, R = Et 0.44, R = Neo 0.57, R = Ph 0.18.

Pour le radical phényl-1 méthyl-1 propyle (ou néophyle) noté par la suite Neo, on remarque l'apparition d'une pré vague due à l'adsorption du produit réduit ($E_{1/2} = -0.32$ V/ecs).

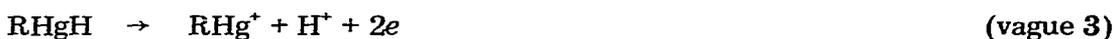
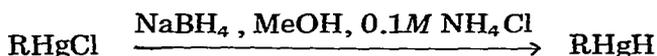
Sous atmosphère inerte, après addition d'un excès de solution aqueuse de

borohydrure de sodium à la solution polarographique de RHgCl , on constate la disparition rapide des deux vagues de réduction 1 et 2 du chlorure RHgCl et de la vague d'oxydation de l'ion BH_4^- et l'apparition d'une nouvelle vague d'oxydation 3 ayant pour potentiel de demi-vague pour divers groupes R, les valeurs suivantes:

$\text{MeOH} + 0.1\text{M NH}_4\text{Cl} + 5\% \text{H}_2\text{O}$, (3) $-E_{1/2}$ V/ecs: R = Me 0.18, R = Et 0.23, R = Neo 0.23, R = Ph 0.18.

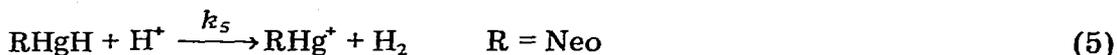
Pour R = Neo, le pied de la vague d'oxydation 3 se déforme lorsque la concentration devient supérieure à 10^{-3} M.

La comparaison des hauteurs des vagues 1 et 3 avant et après réaction montre que le processus d'oxydation 3 est biélectronique. La voltampérométrie cyclique indique que le produit d'oxydation issu de la vague 3 est le chlorure organomercurique de départ. On peut donc attribuer cette vague d'oxydation 3 à l'oxydation de l'hydrure RHgH dont la formation a été suggérée dans de nombreuses études [1-4].



Le potentiel d'oxydation de cet hydrure est tout à fait comparable à celui de nombreux hydrures organométalliques connus.

L'hydrure RHgH formé n'est cependant pas stable. Sa décomposition est suivie par polarographie. Dans tous les cas, pour des solutions diluées ($c \leq 10^{-3}$ M), cette décomposition est une réaction d'ordre 1. La cinétique de décomposition est la même en présence ou en l'absence de lumière. Pour R = Me, Et et Ph, aucune espèce électroactive ne se forme, on retrouve donc bien la formation du carbure. Pour R = Neo, une régénération du chlorure de néophylmercure, dosé par sa vague polarographique 1, se superpose à la formation de carbure.



La constante cinétique k_4 varie peu avec le pH du milieu (les milieux très basiques n'ont pu être étudiés car la vague d'oxydation de l'ion BH_4^- qui est stable dans ces conditions, masque la vague 3 de l'hydrure RHgH). Elle augmente avec le pourcentage d'eau. Le remplacement du chlorure d'ammonium par l'iodure d'ammonium déplace la vague de l'hydrure sans affecter la cinétique de la réaction 4. La réaction 5 devient prépondérante en milieu acide. Pour le milieu $\text{MeOH} + 0.1 \text{M NH}_4\text{Cl} + 5 \times 10^{-3} \text{M NH}_3 + 5\% \text{H}_2\text{O}$, nous avons trouvé pour la constante k_4 pour divers groupes R, les valeurs suivantes:

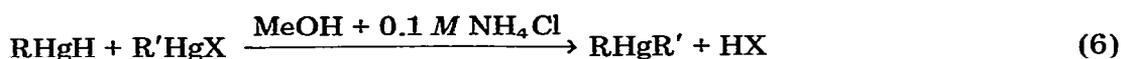
$k_4 \times 10^3$ en min^{-1} : R = Me 20, R = Et 20, R = Neo 2, R = Ph 50.

L'hydrure de triphénylétain réagit également sur les chlorures d'alkyl(aryl)-

mercure. Pour R = Me, Et et Ph, on observe en polarographie, la disparition des vagues de réduction 1 et 2 du chlorure organomercurique et de la vague d'oxydation de l'hydrure de triphénylétain (MeOH + 0.1 M NH₄Cl, E_{1/2} = -0.30 V/ecs) et l'apparition de la vague anodique 3 identique à celle déjà décrite. Elle est un peu déplacée vers les potentiels positifs par rapport à celle de Ph₃SnH et elle a une hauteur plus importante car le coefficient de diffusion de l'entité RHgH est supérieur à celui du composé organostannique Ph₃SnH. Pour R = Neo, les deux vagues anodiques avant et après réaction sont trop mal séparées pour que l'on puisse conclure. La décomposition de l'hydrure RHgH est plus lente que dans le cas précédent en raison de l'absence d'eau; cet effet est particulièrement sensible pour le groupe phényle.

MeOH + 0.1 M NH₄Cl $k_4 \times 10^3$ en min⁻¹ pour R = Me 13.5, R = Et 6.5,
R = Ph 1.6.

Nous avons montré par polarographie que les hydrures d'alkylmercure sont sans action sur les chlorures d'alkylmercure mais réagissent sur le chlorure de phénylmercure. Par contre, l'hydrure de phénylmercure réagit rapidement sur les chlorures d'alkyl et d'aryl-mercure. La comparaison des hauteurs des vagues 1 et 3 au cours de la réaction indique une stoechiométrie 1/1:



(R = Ph, R' = Me, Et, Neo et Ph; R = Me, Et et Neo, R' = Ph)

Pour R = R' = Ph, le diphénylmercure a été isolé et caractérisé. Cette formation déjà signalée [1] n'avait pas été expliquée.

En conclusion, les résultats obtenus montrent que la démercuration réductrice des chlorures organomercuriques RHgCl a bien lieu par l'intermédiaire de l'hydrure RHgH dont la formation en solution a été mise en évidence par sa vague polarographique d'oxydation. La stabilité de cet hydrure est beaucoup plus grande que celle qui avait été généralement admise. Sa décomposition suivant une réaction d'ordre 1 dans les solutions diluées est accélérée par addition d'eau, résultat qui ne semble pas en accord avec une décomposition radicalaire admise en particulier pour R = Neo. Deux réactions nouvelles ont été mises en évidence: l'hydrolyse acide de l'hydrure et la symétrisation par action sur le chlorure organomercurique qui ne se produit rapidement que si un des substituents est aromatique.

Notons enfin, que l'on peut exclure la formation intermédiaire de l'hydrure RHgH sur le deuxième stade de réduction des composés RHgX (vague 2), aucun pic correspondant à l'hydrure n'étant observé en voltampérométrie cyclique lors du balayage retour.

Bibliographie

- 1 F.G. Bordwell et M.L. Douglass, J. Amer. Chem. Soc., 88 (1966) 993.
- 2 G.M. Whitesides et J. San Filippo, J. Amer. Chem. Soc., 92 (1970) 6611.
- 3 C.L. Hill et G.M. Whitesides, J. Amer. Chem. Soc., 96 (1974) 870.
- 4 W. Kitching, A.R. Atkins, G. Wickham et V. Alberts, J. Org. Chem., 46 (1981) 563.
- 5 M.D. Morris, Electroanal. Chem., 7 (1974) 85.