

163. Triazènes. Etude XPS. et ¹H-RMN. des complexes mercuriques des diaryl-1,3-triazènes

par Jean-Claude Maire, André Baldy, Daniel Boyer, Pierre Llopiç

Laboratoire des Organométalliques

par Gaston Vernin¹⁾

Laboratoire de Chimie Moléculaire, Associé au CNRS., Faculté des Sciences et Techniques de
St-Jérôme, Rue Henri Poincaré, 13397 Marseille Cedex 4

et par Beni Prashad Bachlas

Department of Chemistry, University of Rajasthan, Jaipur 302004 (India)

(18.1.79)

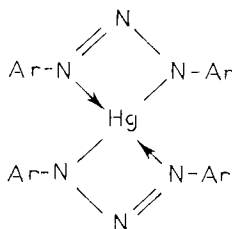
XPS. and ¹H-NMR. spectra of 1,3-diaryltriazenes complexes of Hg(II)

Summary

The core binding energies C 1s, N 1s, Hg 4f_{7/2}, Hg 4f_{5/2} in 7 symmetrical *p*-substituted 1,3-diphenyltriazenes complexes of Hg(II) have been measured by XPS. Within the limits of experimental error (± 0.2 eV) only one N 1s signal could be detected. This indicates the equivalence of the 3 N-atoms. Invariance of C 1s, N 1s, Hg 4f_{7/2}, Hg 4d_{5/2} signals with the *para* substituents on the phenyl ring is explained on the basis of ionic character in the Hg, N bond. These results are corroborated by the ¹H-NMR. spectra.

Introduction. - Les spectres photoélectroniques dans l'ultraviolet (UPS.) d'halogénures de mercure HgX₂, d'halogénures de méthylmercure CH₃HgX, de diméthyl- et diéthylmercure [1], ainsi que des composés CF₃HgX, ont fait l'objet d'études antérieures afin d'évaluer l'interaction spin-orbite [2] et afin d'estimer la participation aux liaisons orbitales 5d du mercure dans les molécules du type XHgY (X, Y = CH₃, CN) [3]. Cependant, aucune étude par spectroscopie photoélectronique de rayons X (XPS.) de composés Hg(II) contenant une liaison Hg-N n'a été faite jusqu'ici. Nous avons choisi d'étudier les complexes mercuriques de diaryl-1,3-triazènes.

- 1 Ar = C₆H₅
- 2 *p*-CH₃C₆H₄
- 3 *p*-CH₃OC₆H₄
- 4 *p*-ClC₆H₄



- 5 *p*-BrC₆H₄
- 6 *p*-NCC₆H₄
- 7 *p*-CH₃COC₆H₄
- 8 *p*-C₂H₅OCOC₆H₄

¹⁾ Auteur de correspondance.

Résultats. - Il a été montré [4] [5] que d'une part, les métaux de transition peuvent déplacer l'atome d'hydrogène de la fonction imine des diaryl-1,3-triazènes et que d'autre part, l'acide parent et son anion dérivé se comportent comme des ligands bidentates.

A partir des mesures de masse moléculaire par ébullioscopie, une structure plan carré mononucléaire a été attribuée aux complexes Cu(II) et Pd(II) [4] et une structure plan carré binucléaire aux complexes dimères diamagnétiques Ni(II) [5].

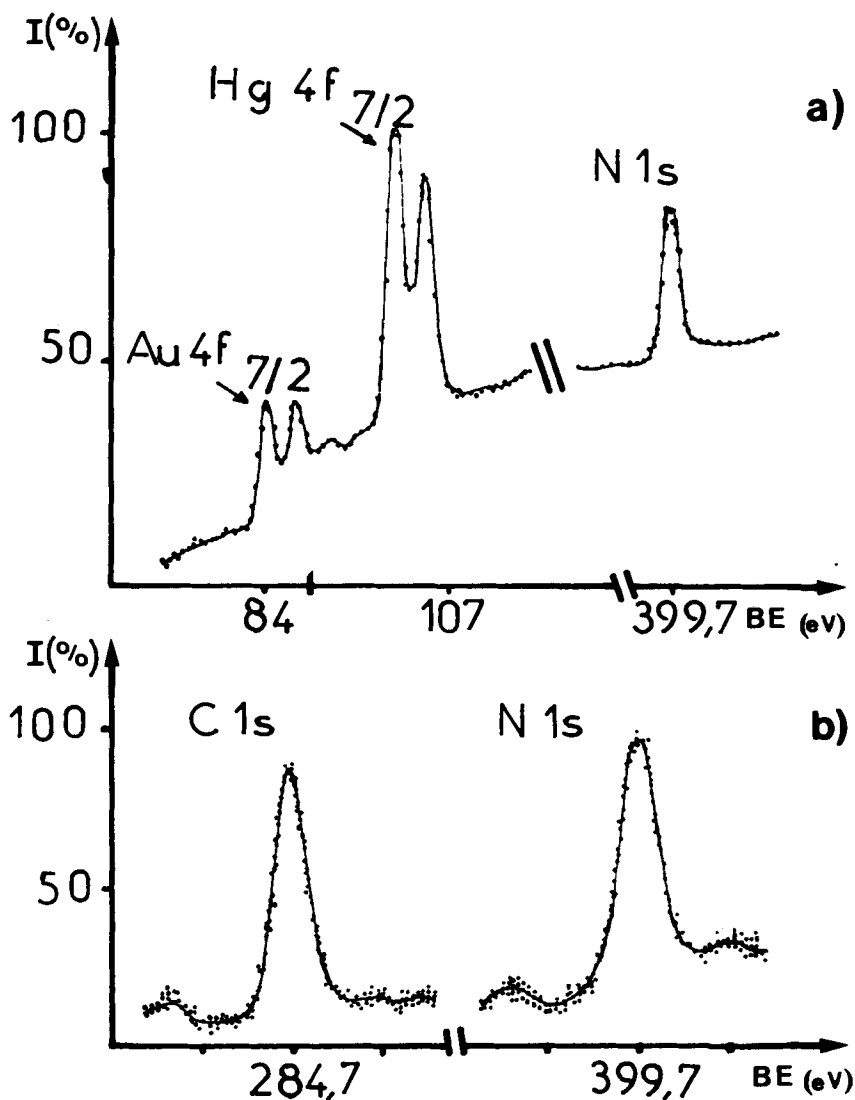


Figure. Spectre XPS du composé 5 ($Ar = p\text{-BrC}_6\text{H}_4$) enregistré en séquence large (a) et en séquence étroite (b)

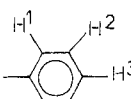
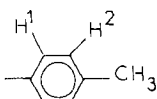
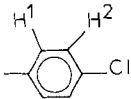
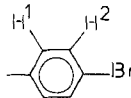
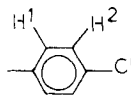
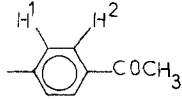
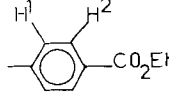
Le caractère bidentate du ligand triazène a été proposé [6] dans le cas de complexes Hg(II). Récemment, des études de spectroscopie électronique et vibrationnelle ont montré [7] que pour le ligand triazène, l'ordre de liaison du motif ---N---N---N--- est 1,5. Nous pensons que celui-ci est conservé dans

Tableau 1. Potentiels d'ionisation de C 1s, N 1s, Hg 4f_{7/2}, Hg 4f_{5/2}, Hg 4d_{5/2} de diaryl-1,3-triazènes^{a)}

Composés	C 1s	N 1s	Hg 4f _{7/2}	Hg 4f _{5/2}	Hg 4d _{5/2}
1	284,8 (3,0)	399,5 (3,2)	101,0 (3,2)	104,9 (2,2)	358,9 (4,6)
2	284,6 (2,9)	399,7 (3,2)	100,8 (2,3)	104,7 (2,3)	360,1 (4,2)
3	284,8 (3,3)	399,9 (3,4)	101,2 (2,5)	105,1 (2,5)	360,3 (4,5)
4	284,6 (2,9)	400,0 (3,3)	100,9 (2,3)	104,6 (2,4)	359,9 (4,6)
5	284,7 (2,8)	399,7 (3,2)	101,2 (2,4)	105,1 (2,3)	360,0 (4,5)
6	284,6 (3,4)	399,7 (3,3)	101,0 (2,4)	104,8 (2,3)	359,6 (4,3)
7	284,6 (2,8)	399,6 (3,4)	100,7 (2,2)	104,8 (2,2)	359,7 (4,5)
	287,6				

^{a)} Les largeurs à mi-hauteur sont données entre parenthèses.

Tableau 2. Déplacements chimiques en ¹H-RMN. des complexes mercuriques des diaryl-1,3-triazènes^{a)}

Ar	Solvant	δ ppm/TMS (J = Hz)
	1 Pyridine(D ₅)	7,95 (d, J = 8, H ¹); 7,50 (t, J = 8, H ²); 7,17 (t, J = 8, H ³)
	2 Pyridine(D ₅)	7,88 (d, J = 8, H ¹); 7,32 (d, J = 8, H ²); 2,30 (s, CH ₃)
	4 Pyridine(D ₅)	7,82 (d, J = 8, H ¹); 7,50 (d, J = 8, H ²)
	5 Pyridine(D ₅)	7,76 (d, J = 8, H ¹); 7,64 (d, J = 8, H ²)
	6 Pyridine(D ₅)	7,76 (s, 4 H)
	7 Pyridine(D ₅)	8,28 (d, J = 8, H ²); 8,02 (d, J = 8, H ¹); 2,60 (s, CH ₃)
	8 Pyridine(D ₅)	8,30 (d, J = 8, H ²); 8,00 (d, J = 8, H ¹); 4,35 (qa, J = 7, CH ₂); 1,25 (t, J = 7, CH ₃)

^{a)} Ces spectres ont été enregistrés sur un appareil Varian XL 100 en transformé de Fourier. Les abréviations utilisées sont les suivantes: s = singulet, d = doublet, t = triplet et qa = quadruplet.

les complexes Hg(II) et nous avons cherché à confirmer ce point par XPS. Suivant la structure binucléaire ou mononucléaire nous devons attendre soit 3, soit 2 types d'atomes d'azote.

L'erreur expérimentale dans la mesure et la reproductibilité des énergies de liaison est de $\pm 0,2$ eV.

Les spectres XPS. ne révèlent qu'un seul signal N 1s. L'augmentation de résolution par fermeture des fentes de l'appareil confirme la présence d'un seul type d'atome d'azote.

De plus les signaux C 1s, N 1s, Hg $4f_{7/2}$, Hg $4f_{5/2}$, Hg $4d_{5/2}$ ne varient pas avec la nature des substituants sur le noyau aromatique (cf. *Tabl. 1*).

Ces résultats peuvent être interprétés de la façon suivante: a) comme dans le cas du ligand libre l'ordre de liaison du motif azoté ---N---N---N--- est 1,5 et la densité électronique est uniformément répartie sur les 3 atomes d'azote. Une étude $^1\text{H-RMN}$. de ces mêmes complexes montre l'équivalence magnétique des protons aromatiques ainsi que celle des substituants en *para*. Cette équivalence implique des chélates parfaitement symétriques et confirme donc notre conclusion.

b) L'ion Hg^{2+} étant un acide mou, son interaction avec la base dure que constitue la molécule de triazène *para*-substitué sur le noyau aromatique conduit à donner un caractère ionique très prononcé à la liaison Hg-N de sorte que l'effet produit par le substituant du cycle aromatique est très faible.

Partie expérimentale

Les complexes mercuriques des diphenyl-1,3-triazènes *para*-substitués 1-8 ont été préparés par condensation des arylamines correspondantes avec le nitrite d'isopentyle en présence d'acétate de mercure [8], dans le méthanol à température ambiante [4].

Les spectres XPS. ont été enregistrés sur un appareil *Esca IV Vacuum Generators Ltd*, utilisant la raie $K\alpha$ du magnésium (1253,6 eV, FWHM=0,75 eV) comme source d'irradiation. La largeur des fentes d'entrée et de sortie de l'analyseur est de 4 mm. La référence interne est l'or déposé par évaporation: Au $4f_{7/2}$ =84 eV. L'appareil est couplé à un ordinateur *PDP 8E* permettant l'accumulation et le traitement des données. Nos résultats ont été obtenus de deux manières différentes. Pour chaque complexe, nous avons programmé: 1) une séquence large de 50 à 420 eV (B.E.) afin de couvrir les bandes principales de tous les éléments présents dans la molécule; 2) plusieurs séquences étroites balayant 10 eV de part et d'autre d'une valeur centrale correspondant à un élément précis. Dans les deux cas, les mesures ont été faites en accumulation sur 20 passages.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J.H.D. Eland, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 4, 37 (1970).
- [2] K. Wittel, B.S. Mohanty & R. Manne, *J. electr. Spectrosc. Rel. Phenom.* 5, 115 (1974). *Chem. Abstr.*, 91929S.
- [3] P. Burroughs, S. Evans, A. Hamnett, A.F. Orchard & N.V. Richardson, *J. chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 921.
- [4] F.P. Dwyer, *J. Amer. chem. Soc.* 63, 78 (1941).
- [5] F.P. Dwyer & D.P. Mellor, *J. Amer. chem. Soc.* 63, 81 (1941).
- [6] C.M. Harris, B.F. Hoskins & R.L. Martin, *J. chem. Soc.* 1959, 3728.
- [7] T.G. Meisier, M.S. Babuskina, A.V. Sechkarev & A.V. Vorshunov, *Vopr. Mol. Spektrosk.* 1974, 242.
- [8] G. Vernin, C. Siv & J. Metzger, *Synthesis* 1977, 691.