

STRUCTURE ET SPECTRES DE VIBRATION DE COMPOSÉS ORGANO-MERCURIQUES

I. HALOGÉNURES D'ALLYLMERCURE, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Hg}-\text{X}$

C. SOURISSEAU et B. PASQUIER

Laboratoire de Chimie Physique du C.N.R.S., 2, Rue Henri Dunant, 94-Thiais (France)

(Reçu le 27 décembre 1971)

SUMMARY

Infrared and Raman spectra ($4000-20\text{ cm}^{-1}$) of allylmercuric halides (chlorine, bromide and iodine), in the solid and liquid states, have been obtained. A complete vibrational assignment, based on these data, is proposed; the only rotational isomer observed in the solute state is of C_1 symmetry.

RÉSUMÉ

Les spectres infrarouges et Raman des halogénures d'allylmercure, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Hg}-\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) à l'état solide et en solution ont été étudiés entre 4000 et 20 cm^{-1} . Les résultats expérimentaux permettent de proposer une attribution complète des vibrations fondamentales et de confirmer l'existence d'un seul isomère, de symétrie C_1 , à l'état dissous.

INTRODUCTION

A la suite de l'étude vibrationnelle complète du chlorure et du bromure d'allyle^{1,2}, nous avons entrepris l'étude des spectres de vibration des halogénures d'allylmercure. La recherche et l'identification des isomères de rotation (Fig. 1), l'attribution de toutes les vibrations fondamentales et l'analyse des perturbations subies par le groupement allylique sont les trois aspects principaux de ce travail.

Il existe quelques travaux spectroscopiques antérieurs: Green³ a publié, sans en faire d'interprétation, les fréquences infrarouges entre 3600 et 400 cm^{-1} de l'iodure d'allylmercure à l'état solide. Nesmeyanov et coll.⁴ ont enregistré les spectres infrarouges de ces composés entre 3100 et 400 cm^{-1} et ont discuté quelques vibrations caractéristiques du groupement allylique. Enfin, Mink et Pentin⁵ ont examiné les spectres infrarouges et Raman de 4000 à 200 cm^{-1} du chlorure et du bromure d'allylmercure à l'état solide et en solution mais leur étude concerne uniquement les vibrations caractéristiques des groupements ($-\text{CH}_2-\text{Hg}-\text{X}$).

Nous présentons dans ce mémoire les spectres infrarouges et Raman de 4000 à 20 cm^{-1} des halogénures d'allylmercure, $\text{C}_3\text{H}_5\text{HgCl}$, $\text{C}_3\text{H}_5\text{HgBr}$ et $\text{C}_3\text{H}_5\text{HgI}$, sous

divers états physiques. Les résultats concernant les basses fréquences sont nouveaux et l'étude complète par diffusion Raman de ces composés à l'état dissous, avec détermination des rapports de dépolarisation, n'a encore fait l'objet, à notre connaissance, d'aucune publication.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les composés étudiés ont été préparés selon la méthode décrite par Nesmeyanov et coll.⁴ ou dans le cas de l'iodure par synthèse directe à partir d'iodure d'allyle et de mercure⁶. La pureté des produits a été contrôlée par l'analyse élémentaire et le point de fusion après recristallisation dans l'alcool ou le benzène. Ils fondent tous les trois en se décomposant : le chlorure à 106–108° (lit. 103–105°^{7,8}; 111–112°^{4,9}), le bromure à 124° (lit. 125°⁴) et l'iodure à 135° (lit. 134°³; 135°^{4,6}).

Les spectres Raman ont été obtenus sur un spectromètre Coderg équipé d'un double monochromateur; la raie excitatrice était la raie 6328 Å d'un laser hélium-néon, Spectra-Physics, d'une puissance de 60 mW; aucune correction tenant compte de la fonction d'appareil n'a été apportée à la mesure des intensités des raies. Les rapports de dépolarisation ont été mesurés en faisant tourner de 90° le plan de polarisation de la lumière incidente et en enregistrant successivement la même composante de la lumière diffusée: pour tout rapport inférieur ou égal à 0.5 nous considérons la polarisation certaine. L'incertitude sur les fréquences est de $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ pour les raies fines.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur les appareils Perkin-Elmer 225 et Beckman IR 11. Dans l'infrarouge moyen, on a utilisé des faces en CaF_2 , NaCl, KBr et CsI, en évitant un échange d'halogénure entre le composé et les faces. Dans l'infrarouge lointain, le polyéthylène, le téflon et le silicium ont été utilisés. Les échantillons ont été préparés sous forme de suspension dans le nujol et le fluorolube et les spectres à basse température ont été obtenus à l'aide d'un cryostat classique refroidi à l'azote liquide. Les fréquences infrarouges sont données avec une précision de $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ pour les bandes fines.

RÉSULTATS

Les spectres infrarouges et Raman, de 3100 à 350 cm^{-1} , du bromure d'allylmercure à l'état solide sont représentés sur la Fig. 2. Les spectres de 400 à 20 cm^{-1} du chlorure, du bromure et de l'iodure d'allylmercure sont reproduits sur les Figs. 3, 4 et 5. Les fréquences, les intensités et l'attribution des bandes d'absorption et des raies Raman sont rassemblées dans les Tableaux 1, 2 et 3. Certaines de ces fréquences sont voisines de celles publiées par Green³ ou par Mink et Pentin⁵.

On remarque un influence importante de l'état physique: entre l'état dissous et l'état cristallisé, les glissements de fréquence atteignent 15 cm^{-1} au dessus de 350 cm^{-1} et dépassent 50 cm^{-1} dans le domaine spectral inférieur.

DISCUSSION

Après quelques remarques sur la structure et la symétrie des halogénures d'allylmercure à l'état dissous et à l'état cristallisé, nous discuterons l'attribution des

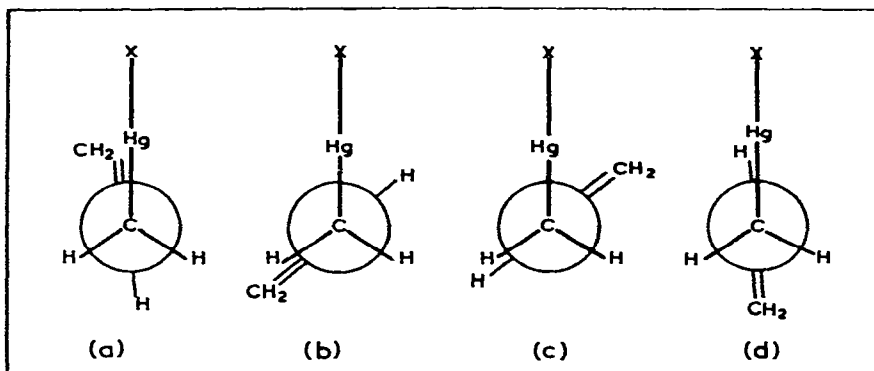


Fig. 1. Configurations de la molécule d'halogénure d'allylmercure, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Hg}-\text{X}$; (a) forme *cis*; (b), (c) formes *gauches*; (d) forme *trans*.

vibrations fondamentales du groupement allylique attendues dans le domaine $3100\text{--}350\text{ cm}^{-1}$. Nous analyserons enfin les spectres obtenus en dessous de 350 cm^{-1} afin de situer les vibrations de valence mercure-halogène et les vibrations de déformation de l'ensemble du squelette.

(1) Structure des halogénures d'allylmercure

Si on admet que l'enchaînement $\text{C}-\text{Hg}-\text{X}$ est linéaire, comme dans le cas des halogénures de méthylmercure^{10,11}, les molécules d'halogénure d'allylmercure peuvent exister dans les configurations *cis*, *gauches* ou *trans* (Fig. 1), appartenant respectivement aux groupes de symétrie C_s , C_1 ou C_s . Le dénombrement des vibrations dans le groupe C_s est $\Gamma_{\text{vib}}^{C_s} = 16 A' + 8 A''$. L'examen des spectres Raman des trois composés à l'état dissous ne montre pas une surabondance de raies attribuables à des vibrations fondamentales: ceci est en faveur de l'existence prédominante d'un seul isomère de rotation. De plus, entre 1650 et 200 cm^{-1} où on attend 16 vibrations fondamentales dont 11 de type A' avec le groupe C_s , toutes les raies Raman observées, au nombre de 12 à 15 suivant l'halogène, sont polarisées. A l'état dissous, les molécules d'halogénure d'allylmercure appartiennent donc au groupe de symétrie C_1 et possèdent une configuration *gauche*. Ce résultat est en accord avec la structure proposée par Mink et Pentin⁵ pour le chlorure d'allylmercure, à la suite d'un calcul du champ de force dans différentes hypothèses de configuration et avec celle suggérée par Kreevoy et coll.¹² pour l'iodure d'allylmercure d'après les spectres ultraviolets.

Sur les spectres des cristaux on remarque de nombreux écarts entre les valeurs des fréquences infrarouges et Raman, en particulier sur les vibrations de valence $\text{Hg}-\text{X}$ (Tableaux 1, 2 et 3): comme nous le discuterons plus loin, ceci est en faveur de l'existence à l'état solide de formes dimères ou polymères associées par pont halogène.

(2) Attributions des spectres entre 3100 et 350 cm^{-1}

On retrouve sur les spectres des halogénures d'allylmercure, l'allure générale des spectres des halogénures d'allyle^{1,2}; les bandes ou raies caractéristiques du groupement vinylo sont aisément localisées. Aussi dans ce domaine spectral, nous attribuerons les spectres par comparaison avec ceux des halogénures d'allyle.

TABLEAU I

FRÉQUENCES INFRAROUGES ET RAMAN, DU CHLORURE D'ALLYLMERCURE,
CH₂=CH-CH₂-Hg-Cl

Raman ^a (cm ⁻¹)		Infrarouge ^a (cm ⁻¹)		Attributions ^c
Solutions ^b	Solide (25°)	Solide (25°)	Solide (-180°)	
3080 tf	3082 f	3078 F	{ 3075 F 3068 f	$\nu_1(\text{CH}_2=)$
	3066 tf	3063 M	{ 3064 M 3054 tf	$\nu(\text{C}=\text{C}) + \delta(\text{CH}_2)$
	3032 tf	3031 M	{ 3032 M 3029 ép	$\nu(\text{CH}=\)$
2995 M	3000 M	{ 3007 ép 3002 M	{ 3007 M 2989 f	$\nu_2(\text{CH}_2=)$
2963 tf	2975 M	2974 F	{ 2975 ép 2970 F	$\nu_2(\text{CH}_2)$
2933 M	2924 F	2925 M	{ 2920 M 2912 F	$\nu_1(\text{CH}_2)$
		2856 f	2853 M	$2 \times \delta(\text{CH}_2)$
		1804 M	{ 1820 M 1814 M	$2 \times \gamma(\text{CH}=\) (II)$
1627 F P	1626 TF	{ 1629 ép 1625 TF	{ 1633 F 1626 ép 1624 TF	$\nu(\text{C}=\text{C})$
		1604 tf	1603 tf	$\tau(\text{CH}_2) + \nu(\text{C}-\text{Hg})$
		1599 tf	1594 tf	$\gamma(\text{CH}=\) (II) + \gamma(\text{CH}=\) (III)$
1430 f P	1431 f	{ 1431 F 1425 F	{ 1440 TF 1437 F 1434 F 1427 F	$\delta(\text{CH}_2)$
1400 M P	1400 M	1395 F	{ 1400 F 1396 F 1393 M	$\delta(\text{CH}_2=)$
1382 tf P	1371 tf		1371 tf	$2 \times \gamma(\text{CH}=\) (III)$
1300 M P	1300 M	1302 f	1301 f	$\delta(\text{CH}=\)$
1182 f P	1187 M	1182 F	{ 1189 ép 1186 M 1184 F	$\tau(\text{CH}_2=)$
1125 TF P	1119 TF	1120 F	{ 1121 F 1120 ép 1115 F 1112 F	$w(\text{CH}_2)$
	1046 tf	1046 F	{ 1050 F 1045 f	$\tau(\text{CH}_2)$
	985 f	986 F	{ 992 F 989 F 984 F	$\gamma(\text{CH}=\) (I)$
936 f P	936 M	936 f	936 f	$\nu(\text{C}-\text{C})$
	917 f	918 f	{ 922 M 914 M	$\gamma(\text{CH}=\) (III) + \delta(\text{C}-\text{C}-\text{Hg})$
	901 f	903 TF	{ 907 TF 903 TF 899 ép	$\gamma(\text{CH}=\) (II)$

TABLEAU 1 (suite)

Raman ^a (cm ⁻¹)		Infrarouge ^a (cm ⁻¹)		Attributions ^c
Solutions ^b	Solide (25°)	Solide (25°)	Solide (-180°)	
	796 tf	794 tf		w(CH ₂) - δ(C=C-C)
774 tf	773 M	770 F	{ 777 TF	r(CH ₂) ν(C-Hg) + δ(C-C-Hg)
728 tf	734 tf	734 f	{ 772 F	
			{ 738 f	
688 F P	684 F	681 F	{ 691 ép	γ(CH=) (III)
			{ 687 TF	
			{ 681 M	
506 F P	511 F	509 F	{ 520 F	ν(C-Hg)
			{ 514 TF	
	454 tf			2 × δ(C-C-Hg)
385 F P	384 F	382 F	{ 385 ép	δ(C=C-C)
	342 tf	341 f	{ 381 F	
				t(CH ₂) - r(CH ₂)
328 TF P	292 TF	{ 313 TF	{ 327 tf	ν(Hg-Cl)
		{ 294 ép	{ 313 TF	
			{ 310 ép	
			{ 293 M	
227 M P	232 F	230 M	{ 288 M	δ(C-C-Hg)
			{ 253 M	
	180 tf	176 tf	{ 235 M	2 × δ(C-Hg-Cl)
	153 M		{ 182 f	
	100 M	98 M	{ 151 f	δ'(C-Hg-Cl) + mode de réseau
	85 f	88 TF	{ 100 M	
	{ 78 f	{ 63 f	{ 91 TF	δ(C-Hg-Cl)
	{ 52 M		{ 65 f	
	{ 46 f			Modes de réseau
	{ 40 M			
	{ 31 ép	{ 33 tf	{ 36 f	
	26 M	23 M	24 M	Torsion

^a Les intensités des raies Raman ou des bandes d'absorption sont indiquées par la notation suivante: TF: très fort; F: fort; M: moyen; f: faible; tf: très faible; ép: épaulement. ^b Solutions dans C₆H₆ et C₆D₆ de 0.1 ou 0.2 mole/l; les raies observées polarisées sont suivies d'une lettre P. ^c Les attributions des vibrations fondamentales sont données avec la légende, ν_a: vibration de valence antisymétrique; ν_s: vibration de valence symétrique; δ: vibration de déformation plane; w: balancement du CH₂ perpendiculairement à son plan (wagging); t: torsion du CH₂ (twisting); r: balancement du CH₂ dans son plan (rocking); γ: vibration de déformation hors du plan.

Vibrations de valence des liaisons C-H

Les spectres Raman des composés à l'état dissous présentent deux raies intenses vers 3000 cm⁻¹ et 2925 cm⁻¹ que nous attribuons aux vibrations ν_s(CH₂ vinylique) et ν_s(CH₂ méthylénique). Par analogie avec les halogénures d'allyle, nous assignons les raies de plus faible intensité vers 3080, 3019 et 2970 cm⁻¹ respectivement aux vibrations ν_a(CH₂ vinylique), ν(CH vinylique) et ν_a(CH₂ méthylénique). Les cinq vibrations de valence ν(C-H) sont ici bien distinctes.

TABLEAU 2

FRÉQUENCES INFRAROUGES ET RAMAN, DU BROMURE D'ALLYLMERCURE,
 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Hg}-\text{Br}$

Raman ^a (cm^{-1})		Infrarouge (cm^{-1})		Attributions ^c
Solutions ^b	Solide (25°)	Solide (25°)	Solide (-180°)	
3080 f	3078 f	3077 M	3074 F	$\nu(\text{CH}_2=)$
3066 tf	3068 M	3061 f	3063 M	$\nu(\text{C}=\text{C}) + \delta(\text{CH}_2)$
3019 tf	3020 f	3027 f	3028 M	$\nu(\text{CH}=\)$
3003 M P	3005 F	3002 M	{ 3001 F	$\nu_s(\text{CH}_2=)$
			{ 2988 f	
2970 f	2970 M	2972 M	{ 2972 M	$\nu_s(\text{CH}_2)$
			{ 2965 M	
2920 M P	2918 F	2920 M	{ 2916 M	$\nu_s(\text{CH}_2)$
			{ 2909 F	
1626 F P	1624 TF	2853 f	2848 f	$2 \times \delta(\text{CH}_2)$
			2814 f	$\delta(\text{CH}_2) + \delta(\text{CH}_2=)$
			{ 1814 M	$2 \times \gamma(\text{CH}=\) (II)$
			{ 1806 f	
1598 tf	1596 tf	1602 tf	{ 1630 TF	$\nu(\text{C}=\text{C})$
			{ 1623 F	
1438 f	1432 f	1580 f	1599 f	$r(\text{CH}_2) + \nu(\text{C}-\text{Hg})$
			1589 M	$\gamma(\text{CH}=\) (II) + \gamma(\text{CH}=\) (III)$
1397 M P	1395 M	1434 F	{ 1439 TF	$\delta(\text{CH}_2)$
			{ 1431 F	
1298 M P	1296 M	1298 f	{ 1398 F	$\delta(\text{CH}_2=)$
			{ 1394 tf	
1260 tf	1258 tf	1261 f	{ 1391 F	$2 \times \gamma(\text{CH}=\) (III)$
			{ 1366 f	
1187 M P	1190 M	1299 M	{ 1299 M	$\delta(\text{CH}=\)$
			{ 1282 tf	
1113 TF P	1104 TF	1260 f	1260 f	$r(\text{CH}_2) + \nu(\text{C}-\text{Hg})$
			{ 1198 f	$r(\text{CH}_2=)$
1048 f P	1045 f	1188 F	{ 1187 ép	
			{ 1183 F	
935 f P	935 M	1105 M	{ 1108 tf	$r(\text{CH}_2)$
			{ 1105 F	
900 tf P	900 f	1101 F	{ 1101 TF	$r(\text{CH}_2)$
			{ 1092 f	
802 tf	797 tf	1044 F	{ 1047 ép	$r(\text{CH}_2)$
			{ 1045 TF	
769 f P	772 M	1036 ép	{ 1041 ép	$\gamma(\text{CH}=\) (I)$
			{ 989 ép	
900 tf P	900 f	989 ép	{ 986 TF	$\nu(\text{C}-\text{C})$
			{ 983 TF	
802 tf	797 tf	936 f	{ 981 TF	$\gamma(\text{CH}=\) (II)$
			{ 933 M	
769 f P	772 M	910 TF	{ 918 TF	$w(\text{CH}_2) - \delta(\text{C}=\text{C}-\text{C})$
			{ 901 TF	
769 f P	772 M	898 TF	{ 896 ép	$r(\text{CH}_2)$
			{ 893 ép	
769 f P	772 M	801 f	{ 769 TF	$\nu(\text{C}-\text{Hg}) + \delta(\text{C}-\text{C}-\text{Hg})$
			{ 765 ép	
769 f P	772 M	768 TF	{ 738 tf	
			{ 738 tf	

TABLEAU 2 (suite)

Raman ^a (cm ⁻¹)		Infrarouge (cm ⁻¹)		Attributions ^c
Solutions ^b	Solide (25°)	Solide (25°)	Solide (-180°)	
683 F P	685 F	681 TF	{ 690 TF 686 TF	$\gamma(\text{CH}=\text{})$ (III)
500 F P	500 F	502 F	{ 511 F 506 F	
455 tf	455 tf	456 tf	457 tf	$\nu(\text{C-Hg})$ $2 \times \delta(\text{C-C-Hg})$
388 F P	384 F	382 M	{ 385 f 380 M	$\delta(\text{C=C-C})$ $t(\text{CH}_2) - r(\text{CH}_2)$
350 tf	345 f	344 tf		
236 M P	235 M	234 M	{ 256 f 233 M	$\delta(\text{C-C-Hg})$
			{ 210 TF 207 ép	
214 TF P	195 TF	207 F		$\nu(\text{Hg-Br})$ $2 \times \delta'(\text{C-Hg-Br})$ $2 \times \delta(\text{C-Hg-Br})$
	138 f			
	125 f	130 tf	132 f	
	{ 110 tf 98 f			$\delta'(\text{C-Hg-Br}) + \text{modes de réseau}$
	78 M	72 M	73 F	
	64 f	62 TF	66 TF	$\delta'(\text{C-Hg-Br})$ $\delta(\text{C-Hg-Br})$
	{ 52 f 46 f 40 M 34 f 27 M	54 f	56 M	Modes de réseau
		44 tf	45 M	
		18 F	20 F	Torsion

^{a,b,c} Mêmes légendes que pour le Tableau 1.

TABLEAU 3

FRÉQUENCES INFRAROUGES ET RAMAN, DE L'IODURE D'ALLYLMERCURE,
 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Hg-I}$

Raman ^a (cm ⁻¹)		Infrarouge ^a (cm ⁻¹)		Attributions ^c
Solutions ^b	Solide (25°)	Solide (25°)	Solide (-180°)	
3082 f	3077 f	3078 M	{ 3082 ép 3077 M	$\nu_s(\text{CH}_2=)$ $\nu(\text{C=C}) + \delta(\text{CH}_2)$
	3055 tf	3054 f	3054 f	
	3020 M	3022 f	3022 f	$\nu(\text{CH}=\text{})$
3001 M P	2996 f	2996 f	2995 f	$\nu_s(\text{CH}_2=)$ $\nu_s(\text{CH}_2)$
2962 f	2968 tf	2970 M	{ 2971 M 2963 ép	
2929 M P	2930 M	2924 M	{ 2924 M 2915 ép	$\nu_s(\text{CH}_2)$
		2851 tf	2849 tf	
		1928 f	1928 f	$2 \times \delta(\text{CH}_2)$ $r(\text{CH}_2=) + \gamma(\text{CH}=\text{})$ (II)
		1793 tf	1799 f	

(pour la suite voir la p. 58)

TABLEAU 3 (suite)

Raman ^a (cm ⁻¹)		Infrarouge ^a (cm ⁻¹)		Attributions ^c
Solutions ^b	Solide (25°)	Solide (25°)	Solide (-180°)	
1623 F P	1622 F	1619 F	{ 1622 F 1618 F 1432 F	$\nu(\text{C}=\text{C})$
1428 f P	1427 f	1428 F	{ 1429 ép	$\delta(\text{CH}_2)$
1396 M P	1393 M	1392 F	{ 1390 F 1387 ép	$\delta(\text{CH}_2=)$
1297 M P	1295 M	1294 f	{ 1293 f 1190 F	$\delta(\text{CH}=\)$
1188 M P	1188 M	1188 F	{ 1186 ép	$r(\text{CH}_2=)$
1103 TF P	{ 1093 ép 1088 TF	{ 1091 F 1087 ép	{ 1088 F 1083 F 1039 F	$w(\text{CH}_2)$
1035 tf	{ 1034 f 989 f	{ 1036 F 986 F	{ 1035 M 981 F 977 ép	$t(\text{CH}_2)$ $\gamma(\text{CH}=\text{I})$
933 f P	935 M		{ 935 f 930 ép	$\nu(\text{C}-\text{C})$
901 f P	{ 898 M 891 f	{ 911 ép 901 TF 895 TF	{ 915 tf 905 TF 896 TF	$\gamma(\text{CH}=\text{I})$ (II)
768 f P	764 M	763 F	{ 766 F 762 ép	$r(\text{CH}_2)$
682 F P	683 F	679 F	{ 687 F 682 ép 493 ép 489 F	$\gamma(\text{CH}=\text{I})$ (III)
492 F P	486 F	484 F	{ 489 F	$\nu(\text{C}-\text{Hg})$
443 tf	444 f			$2 \times \delta(\text{C}-\text{C}-\text{Hg})$
384 F P	385 F	383 M	{ 382 M 379 ép	$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{C})$
227 M P	225 M	228 M	{ 233 M	$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{Hg})$
328 M P	194 M	193 f	{ 208 M 116 ép	$2 \times \nu(\text{Hg}-\text{I})$
174 F P	112 TF	110 TF	{ 111 TF 96 f	$\nu(\text{Hg}-\text{I})$ $2 \times \delta(\text{C}-\text{Hg}-\text{I})$
	{ 76 tf 72 f		{ 70 f 62 f	Modes de réseau
	49 M	54 ép	54 M	$\delta'(\text{C}-\text{Hg}-\text{I})$
	43 f	47 TF	50 TF	$\delta(\text{C}-\text{Hg}-\text{I})$
	{ 39 M 29 M 26 f			Mode de réseau

^{a,b,c} Mêmes légendes que pour le Tableau I.

Vibrations planes du squelette carboné et vibration de valence C-Hg

Les vibrations $\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{C}-\text{C})$ et $\delta(\text{C}=\text{C}-\text{C})$ ont été situées vers 1637 ± 6 , 934 ± 3 et $394 \pm 14 \text{ cm}^{-1}$ pour l'isomère *gauche* des chlorure, bromure et iodure d'allyle¹. Nous attribuons les deux raies Raman intenses des halogénures d'allylmercure,

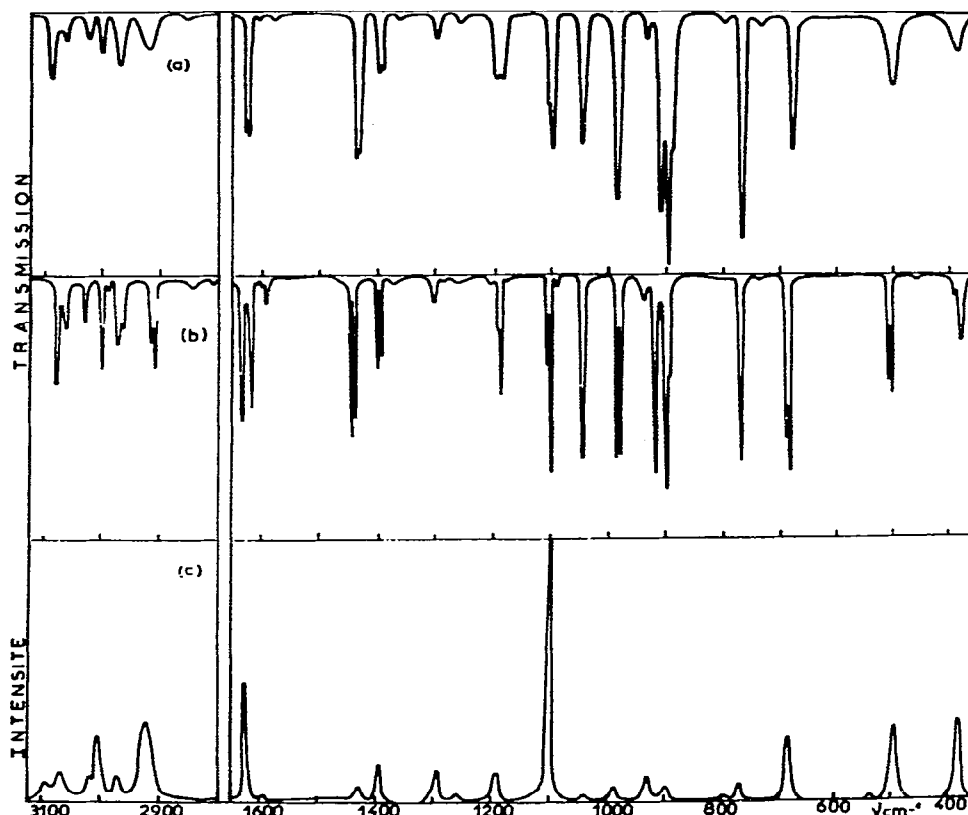


Fig. 2. Spectres infrarouges et Raman entre 3100 et 350 cm^{-1} du bromure d'allylmercure, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Hg}-\text{Br}$; (a) spectres infrarouges du solide à 25°; (b) spectres infrarouges du solide à -180°; (c) spectres Raman du solide à 25°.

observées en solution vers 1625 ± 2 et $386 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$, aux vibrations $\nu(\text{C}=\text{C})$ et $\delta(\text{C}=\text{C}-\text{C})$. La raie de très faible intensité à $935 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ correspond à la vibration $\nu(\text{C}-\text{C})$. L'abaissement en fréquence de la vibration $\nu(\text{C}=\text{C})$ semble dû à une délocalisation des électrons π par suite d'une interaction avec les orbitales p vides du mercure.

Enfin nous attribuons les raies Raman intenses à 506, 500 et 492 cm^{-1} (Tableaux 1, 2 et 3) à la vibration de valence $\text{C}-\text{Hg}$. Cette attribution est contraire à celle proposée par Green³ mais est en accord avec les résultats de Mink et Pentin⁵.

Vibrations de déformation des liaisons C-H

On attend entre 1450 et 1000 cm^{-1} , six vibrations fondamentales: trois déformations planes, $\delta(\text{CH}_2 \text{ méthylénique})$, $\delta(\text{CH}_2 \text{ vinylique})$, $\delta(\text{CH} \text{ vinylique})$, le balancement du CH_2 vinylique dans son plan, $r(\text{CH}_2=)$ (rocking), le balancement du CH_2 méthylénique perpendiculairement à son plan, $w(\text{CH}_2)$ (wagging), et la torsion du CH_2 méthylénique, $t(\text{CH}_2)$ (twisting). Les spectres Raman présentent dans cette région six raies vers 1433, 1398, 1298, 1185, 1114 et 1042 cm^{-1} ; à toutes ces fréquences, excepté 1298 cm^{-1} , on observe sur les spectres infrarouges des absorptions fortes.

Les trois raies de plus hautes fréquences sont attribuées aux vibrations $\delta(\text{CH}_2 \text{ méthylénique})$, $\delta(\text{CH}_2= \text{ vinylique})$ et $\delta(\text{CH} \text{ vinylique})$. Les fréquences de ces vibra-

tions sont très voisines de celles des halogénures d'allyle^{1,2} et les intensités relatives des raies Raman sont semblables.

L'attribution des trois autres vibrations est plus délicate. Les travaux antérieurs sur le chlorure d'éthyle¹³, les halogénures propargyliques¹⁴ et allyliques^{1,2} montrent que la vibration $w(\text{CH}_2)$ est située dans ces composés à une fréquence supérieure à celle de la vibration $t(\text{CH}_2)$; les fréquences de ces vibrations sont en outre sensibles à la nature de l'halogène. D'autre part, en série allylique, la vibration $r(\text{CH}_2)$ vinylique apparaît toujours vers 1195 cm^{-1} . Nous proposons donc d'attribuer les raies Raman à 1185 , 1114 et 1042 cm^{-1} aux vibrations $r(\text{CH}_2=)$, $w(\text{CH}_2)$ et $t(\text{CH}_2)$. La très forte intensité de la raie attribuée à la vibration $w(\text{CH}_2)$ s'explique par un très fort effet de champs en raison du balancement des deux hydrogènes vers l'atome de mercure. Mink et Pentin⁵ avaient situé la vibration $r(\text{CH}_2=)$ du chlorure d'allylmercure à une fréquence très basse, 1039 cm^{-1} , ce qui suppose, à notre avis, une perturbation anormale de cette vibration par rapport à sa position dans les halogénures d'allyle.

Entre 1000 et 500 cm^{-1} , on doit encore situer quatre vibrations fondamentales: trois déformations hors du plan des liaisons C-H vinyliques, $\gamma(\text{CH}=\text{})$ (I), $\gamma(\text{CH}=\text{})$ (II) et $\gamma(\text{CH}=\text{})$ (III), et le balancement du CH_2 méthylénique dans son plan, $r(\text{CH}_2)$ (rocking). On observe en Raman des raies de faible intensité vers 986 , 903 et 772 cm^{-1} et une raie forte vers 681 cm^{-1} ; aux fréquences correspondantes, les spectres infrarouges présentent des bandes intenses. Seule la fréquence de la bande d'absorption relevée vers 772 cm^{-1} apparaît sensible à la nature de l'halogène. En accord avec Mink et Pentin⁵, nous attribuons cette bande à la vibration $r(\text{CH}_2)$. Les trois autres bandes sont assignées aux vibrations $\gamma(\text{CH}=\text{})$ (I), $\gamma(\text{CH}=\text{})$ (II) et $\gamma(\text{CH}=\text{})$ (III); dans les halogénures d'allyl^{1,2}, la vibration $\gamma(\text{CH}=\text{})$ (III) apparaît à une fréquence beaucoup plus basse parce qu'elle est couplée avec la vibration de valence $\nu(\text{C-X})$.

(3) Analyse des spectres entre 350 et 20 cm^{-1}

On attend dans ce domaine spectral la vibration de déformation de squelette $\delta(\text{C-C-Hg})$, la vibration de valence $\nu(\text{Hg-X})$, les deux vibrations de déformation, δ et δ' , du motif linéaire C-Hg-X et enfin la vibration de torsion des groupements $\text{CH}_2=\text{CH}$ et $\text{CH}_2-\text{Hg-X}$, l'un par rapport à l'autre. Par comparaison avec les spectres de nombreux composés organomercuriques^{5,15,16,17} les vibrations $\delta(\text{C-C-Hg})$, $\nu(\text{Hg-Cl})$, $\nu(\text{Hg-Br})$ et $\nu(\text{Hg-I})$ sont attendues respectivement vers 225 , 320 , 220 et 170 cm^{-1} . Enfin, les trois derniers modes normaux devraient apparaître en dessous de 100 cm^{-1} .

Nous attribuons, en accord avec Mink et Pentin⁵, la bande d'absorption à 230 cm^{-1} , peu sensible à la nature de l'halogène, à la vibration de déformation $\delta(\text{C-C-Hg})$.

Les bandes de forte absorption situées à 313 , 207 et 110 cm^{-1} , ainsi que les raies Raman très intenses à 292 , 195 et 112 cm^{-1} , (Figs. 3, 4 et 5) sont assignées respectivement aux vibrations de valence $\nu(\text{Hg-Cl})$, $\nu(\text{Hg-Br})$ et $\nu(\text{Hg-I})$. Avec le chlorure et le bromure, on remarque un écart d'une dizaine de cm^{-1} entre les fréquences infrarouge et Raman de ces vibrations, ce qui suppose l'existence à l'état solide de formes dimères associées par pont halogène. Il n'en est pas de même avec l'iodure d'allylmercure qui semblerait posséder une structure cristalline différente. Cependant, la fréquence très basse de la vibration $\nu(\text{Hg-I})$ montre que cette liaison est très affaiblie, peut être à cause de l'existence de formes polymères. En effet, les

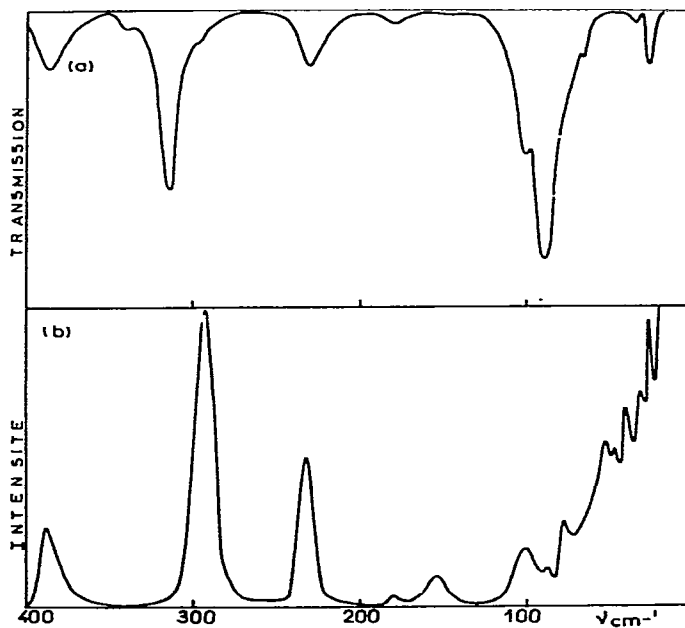


Fig. 3. Spectres infrarouges (a) et Raman (b) entre 400 et 20 cm^{-1} du chlorure d'allylmercure, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Hg}-\text{Cl}$, à l'état solide à 25°.

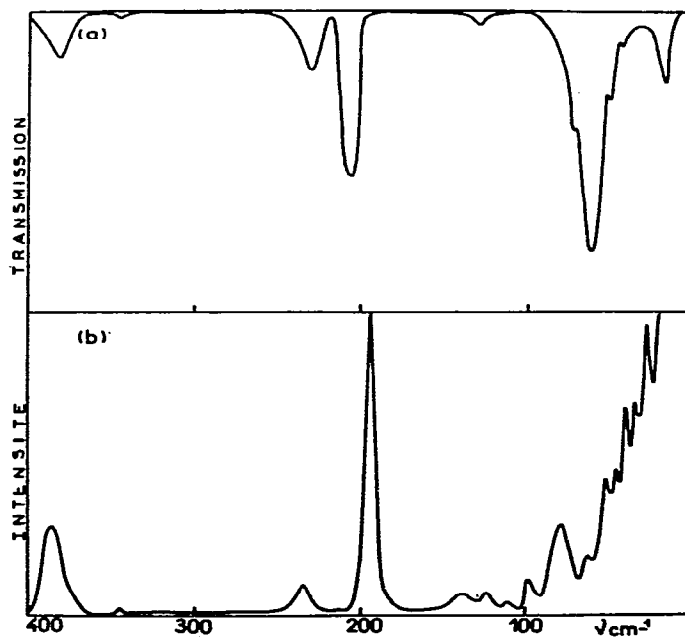


Fig. 4. Spectres infrarouges (a) et Raman (b), entre 400 et 20 cm^{-1} du bromure d'allylmercure, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Hg}-\text{Br}$, à l'état solide à 25°.

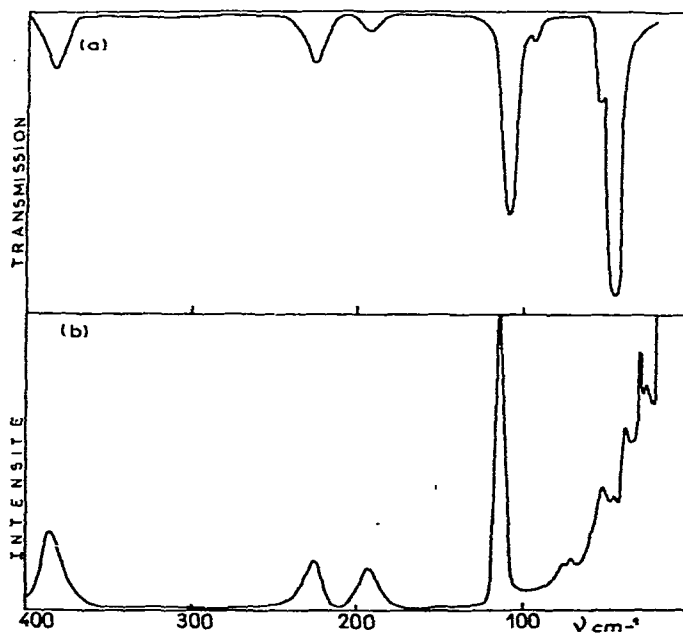


Fig. 5. Spectres infrarouges (a) et Raman (b), entre 400 et 20 cm^{-1} de l'iodure d'allylmercure, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Hg}-\text{I}$, à l'état solide à 25°.

fréquences de ces vibrations, relevées sur les spectres Raman des composés à l'état dissous, augmentent considérablement surtout dans le cas de l'iodure (Tableaux 1, 2 et 3). Le même phénomène a déjà été observé avec les halogénures de méthylmercure¹⁵ et de cyclopentadiénylmercure¹⁸.

En dessous de 100 cm^{-1} , les spectres infrarouges présentent des bandes intenses et larges avec des maximums d'absorption à 98 et 88 cm^{-1} , 72 et 62 cm^{-1} , 54 et 47 cm^{-1} respectivement dans le cas des chlorure, bromure et iodure d'allylmercure. Nous attribuons ces bandes aux vibrations de déformation, δ' et δ du squelette C-Hg-X. Les fréquences de ces vibrations sont assez voisines de celles observées par Green³ avec les halogénures de phénylmercure. Enfin, les bandes à 23 et 18 cm^{-1} dans les chlorure et bromure (Tableaux 1 et 2) peuvent correspondre à la vibration de torsion et toutes les bandes infrarouges ou raies Raman de plus faible intensité sont attribuables à des modes de réseau.

REMERCIEMENTS

Nous sommes reconnaissants à Monsieur J. Guillermet pour les conseils qu'il nous a prodigués. Nous remercions Mesdemoiselles M. L. Josien et J. M. Lebas et Monsieur A. Novak d'avoir bien voulu nous apporter leurs suggestions.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 R. D. McLachlan et R. A. Nyquist, *Spectrochim. Acta*, 24A (1968) 103.
- 2 C. Sourisseau et B. Pasquier, *J. Mol. Structure*, 12 (1972) 1

J. Organometal. Chem., 39 (1972)

- 3 J. H. S. Green, *Spectrochim. Acta*, 24A (1968) 863.
- 4 A. N. Nesmeyanov, A. Z. Rubezhov, L. A. Leites et S. P. Gubin, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 187.
- 5 J. Mink et Yu. A. Pentin, *J. Organometal. Chem.*, 23 (1970) 293.
- 6 N. Zinin, *Ann.*, 96 (1855) 361.
- 7 H. V. Vijayaraghavan, *J. Ind. Chem. Soc.*, 17 (1940) 589.
- 8 M. M. Kreevoy, P. J. Steinwand, W. V. Kayser, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 124.
- 9 E. Rothstein, R. W. Saville, *J. Chem. Soc.*, (1952) 2987.
- 10 W. Gordy et J. Sheridan, *J. Chem. Phys.*, 22 (1954) 92.
- 11 L. F. Thomas, E. I. Sheppard et J. Sheridan, *Trans. Faraday Soc.*, 51 (1955) 619.
- 12 M. M. Kreevoy, P. J. Steinwand et T. S. Straub, *J. Org. Chem.*, 31 (1966) 4291.
- 13 F. A. Miller et F. F. Kiviat, *Spectrochim. Acta*, 25A (1969) 1363.
- 14 J. C. Evans et R. A. Nyquist, *Spectrochim. Acta*, 19 (1963) 1153.
- 15 P. L. Goggin et L. A. Woodward, *Trans. Faraday Soc.*, 62 (1966) 1423.
- 16 G. E. Coates et D. Ridley, *J. Chem. Soc.*, (1964) 166.
- 17 Z. Meic, *Croat. Chim. Acta*, 41 (1969) 179.
- 18 E. Maslowsky et K. Nakamoto, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 1108.

J. Organometal. Chem., 39 (1972)