

ETUDE PAR RMN ^{13}C ET ^{199}Hg DE COMPOSES OXOBROMO- ET DIOXOMERCURIQUES

R. MEYER, L. GORRICHON-GUIGON et P. MARONI

E.R. Associée au CNRS No. 686, Laboratoire de Synthèse et Physicochimie Organique, Université Paul Sabatier, 118, route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex, France

(Reçu le 20 juillet 1979)

Summary

Organomercuric compounds of the general formula $\text{R}-\overset{1}{\text{C}}\text{O}-\overset{2}{\text{C}}\text{H}(\text{R}')\text{HgBr}$ and $[\text{R}-\text{CO}-\text{CH}(\text{R}')]\text{Hg}$, obtained from three ketones, 2,2-dimethyl 3-pentanone, 1-mesityl 1-propanone and 1-mesityl 1-ethanone, have been studied by ^{13}C and ^{199}Hg NMR techniques. Coupling constants $J(\text{CHg})$ and $J(\text{HgH})$ are consistent with C-metalated species; in each case the values of $\delta(\text{C}(2))$ and $J(\text{C}(2)-\text{H})$ observed are higher than expected for purely sp^3 carbon. The contribution of O-metalated species and hyperconjugative effects are discussed. For two dioxomercuric compounds ($\text{R}' = \text{Me}$, $\text{R} = \text{t-Bu}$, mesityl) the existence of diastereoisomers is suggested from ^{199}Hg NMR data.

Résumé

Les dérivés organomercuriques $\text{R}-\overset{1}{\text{C}}\text{O}-\overset{2}{\text{C}}\text{H}(\text{R}')\text{HgBr}$ et $[\text{R}-\text{CO}-\text{CH}(\text{R}')]\text{Hg}$ obtenus à partir de la diméthyl-2,2 pentanone, de la mésityl-1 propanone-1 et de la mésityl-1 éthanone sont étudiés par RMN ^{13}C et ^{199}Hg . Les constantes de couplage $J(\text{C}-\text{Hg})$ et $J(\text{Hg}-\text{H})$ confirment une structure C métallée. Dans chaque cas, les valeurs de $\delta(\text{C}(2))$ et $J(\text{C}(2)-\text{H})$ sont supérieures à celles que l'on attendrait d'un carbone sp^3 .

La contribution d'espèces O-métallées et les effets hyperconjugatifs sont discutés. Les données de RMN ^{199}Hg suggèrent l'existence de diastéréoisomères pour les deux composés dioxomercuriques ($\text{R}' = \text{Me}$, $\text{R} = \text{t-Bu}$ ou mesityle).

Les recherches relatives à la structure de dérivés métallés de cétones ou de composés apparentés (esters, imines, hydrazones, amides) se développent actuellement grâce à l'amélioration des techniques, et en particulier de la résonance magnétique nucléaire par transformée de Fourier [1–9]. L'existence d'énolates de type A est actuellement démontrée dans le cas des métaux alcalins (Li, Na, K) [1] plus rarement avec le magnésium ou le zinc [4,5,9]. Les discussions portent

essentiellement sur la nature des paires d'ions et des états d'association formés.

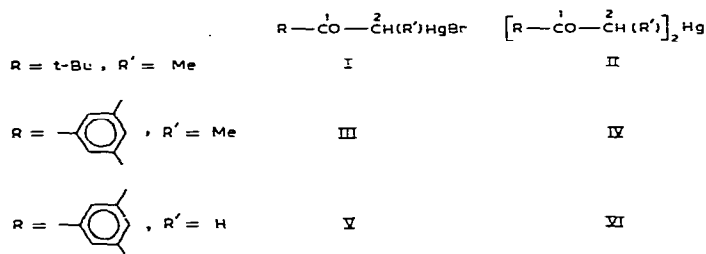


Dans la synthèse de composés oxomercuriques, la formation d'une liaison carbone—métal, conduisant à des structures de formule générale B, paraît en revanche favorisée [10—16]. Les variations de $\delta(\text{C}(1), \text{C}(2))$ et $J(\text{CHg})$ relevées en RMN ^{13}C pour différents composés mercuriques carbonylés ont été attribuées par Nesmeyanov [14] à la possibilité d'interaction $\sigma-\pi$ entre la liaison carbone—métal et la fonction carbonyle.

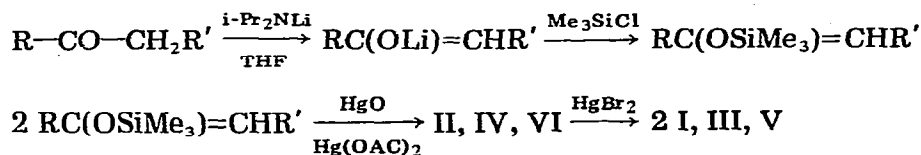
Néanmoins la RMN ^1H a permis d'observer dans le cas de composés β -dicarbonylés un équilibre entre espèces di-carbéniate et carbéniate-énolate [15]; la présence d'énolate a également été suggérée dans la réduction chimique ou électrochimique de cétones dibromées [17]. A l'aide des rayons X, Dietrich et coll. [26] ont mis en évidence dans des complexes formés à partir de β -dicétones et de métaux variées, une forte liaison C—Hg et une faible liaison O—Hg. L'application de la RMN ^{13}C et ^{199}Hg à l'étude de composés mercuriques a été développée pour les dérivés alkyles, aryles ou éthyléniques [12,13,18] mais les données concernant les composés oxomercuriques restent peu nombreuses [14,16].

Disposant des composés I à VI, synthétisés au cours d'un travail relatif à la détermination des structures de dérivés métallés de cétones, il nous a paru intéressant de les examiner en RMN ^{13}C et ^{199}Hg .

Nous distinguerons deux types de dérivés, les composés oxomercuriques bromés I, III, V, les composés dioxomercuriques II, IV, VI:



Ils sont obtenus à partir des enoxysilanes issus de la diméthyl-2,2 pentanone-3, l'éthyl- et la méthyl-mésitylcétones selon le schéma réactionnel classique [3]:



Les exemples II et IV se différencient de VI (et de I, III, V) par la présence de deux centres asymétriques dans la molécule. En effet le groupe R' étant différent de H ($\text{R}' = \text{Me}$) sa présence peut entraîner la formation de deux com-

posés diastéréoisomères. Ce problème se pose pour d'autres dérivés mercuriques décrits dans la littérature [14,15] mais ne semble pas à ce jour avoir été envisagé par les auteurs.

Résultats et discussion

1. Etude des déplacements chimiques et des constantes de couplage $J(C(2)-H)$ en RMN ^{13}C (Tableau 1)

1. L'analyse théorique du déplacement chimique en RMN ^{13}C reste un problème complexe mais elle a montré qu'un des facteurs déterminant dans les valeurs obtenues est le terme paramagnétique [19,20]. L'interprétation des déplacements chimiques dans diverses séries a été essentiellement développée à l'aide de calculs empiriques [20,27,28] ou de manière qualitative en reliant les résultats aux variations de la charge ou au degré d'hybridation du carbone considéré.

Nous donnons dans le Tableau 1, les valeurs des déplacements chimiques obtenues pour les composés I à VI, les cétones dont ils sont issus et les cétones bromées analogues. Nous avons ajouté les écarts $\Delta\delta(C(x))$ correspondant à la variation du déplacement chimique du carbone x entre le dérivé mercurique et la cétone correspondante. La comparaison des écarts $\Delta\delta$ dans les exemples I à VI nous paraît être plus significative que celle des déplacements chimiques eux-mêmes. Si l'on admet que δ_{obs} peut se décomposer en une suite de paramètres additifs, liés à la structure géométrique du composé et aux substituants qu'il porte, on peut espérer que la différence $\Delta\delta(C(2))$ par exemple, représente l'effet de la substitution, d'un proton de la cétone par HgBr (ou HgCH(R')COR), en C(2).

Dans les composés mercuriques I à VI, l'écart $\Delta\delta(C(1))$ relatif aux carbones du carbonyle est faible (~ -1 ppm ± 2.5). En revanche l'écart $\Delta\delta(C(2))$ est très important (~ 23 ppm ± 5) et il correspond dans chaque exemple à un déblindage du carbone 2 du dérivé mercurique. Ce déblindage ne peut être uniquement lié à l'augmentation d'une unité du degré de substitution du carbone 2; en effet la comparaison des déplacements chimiques entre dérivés mercuriques et cétones bromées montre que pour un même nombre de substituants en C(2) un groupe HgBr (ou HgCH(R')COR) entraîne un déblindage supérieur à celui d'un brome (qui est d'environ 9 ppm ± 2.5), déjà accentué par la polarisation de la liaison C-Br. Le déblindage du C(2) est également important pour les dérivés dioxomercuriques; il est même plus marqué pour ces derniers que pour les composés bromo mercuriques.

Les mêmes observations peuvent être faites à partir des résultats de la littérature [14,19-21] (Tableau 3, exemples d à i). Malgré les imprécisions liées à des choix de solvants, de référence différents (CS₂ + TMS) $\Delta\delta(C(2))$ varie entre 17 et 32 ppm. Ce résultat ne nous paraît pas devoir être lié à l'existence d'une fonction carbonyle dans la molécule. On observe en effet un déblindage, apporté par la présence d'un mercure, dans d'autres séries; pour les alkyl mercures on note par exemple [19,20,22]: $\Delta\delta(CH_3) -2.3$, $\Delta\delta(CH_3Br) +8.9$, $\Delta\delta(CH_3)_2Hg$ 22.1 à 23.7 (ppm)/TMS; et $\Delta\delta(CH_3-CH_3) = +5.7$, $\Delta\delta(CH_3CH_2Br) +27$, $\Delta\delta((CH_3CH_2)_2Hg)$ 34.7 à 36.9 (ppm)/TMS soit des $\Delta\delta$, par rapport à l'alkane correspondant de l'ordre de 24 à 31 ppm.

TABLEAU 1

DONNEES DE LA RMN ^{13}C RELATIVES AUX DERIVES $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{R}'}{\text{C}}-\overset{\text{R}}{\text{CH}}-\text{Y}^a$

Composé	R	R'	Y	solvant	$\delta(\text{C}(1))$	$\delta(\text{C}(2))$	$\delta(\text{C}(1)) - \delta(\text{C}(2))$	$\Delta\delta$	$^1\text{J}(\text{C}(2)-\text{H})$							
									C(1)	C(2)						
Cétone	t-Bu	Me	H	C_6D_6^c	213.3	29.6	184.2	0	0	122						
Bromocétone	t-Bu	Me	Br	$\begin{cases} \text{CDCl}_3^c \\ \text{C}_6\text{D}_6^c \end{cases}$	208.4	40.0	168.4	-5.6	+10.9	148						
					208.2	40.6	167.7									
I	t-Bu	Me	HgBr	C_6D_6	215.4	50.8	164.6	+1.6	+21.2	140						
II	t-Bu	Me	(Hg) $^{1/2}$	C_6D_6^c	215.1	54.7	160.4	+1.3	+25.1	141						
Cétone	Méthylye	Me	H	$\begin{cases} \text{CHCl}_3 \\ \text{pure} \end{cases}$	211.2	38.7	172.5	0	0	123						
					210.1	38.4	171.7	-1.1	-0.3							
					209.6	37.9	171.7	-1.6	-0.8							
Bromocétone	Méthylye	Me	Br	CHCl_3	202.5	50.0	152.5	-8.7	+11.3	152						
					III	Méthylye	Me	HgBr	$\begin{cases} \text{C}_6\text{D}_6^c \\ \text{CHCl}_3 \end{cases}$	207.8	59.9	147.9	-1.8	+22.0	140 d	
207.8	59.3	148.5	-3.4	+20.6												
IV	Méthylye	Me	(Hg) $^{1/2}$	$\begin{cases} \text{C}_6\text{D}_6 \\ \end{cases}$	206.8 ^e	65.4	141.4	-2.8	+27.5	146 d						
					207.0	66.8	141.6	-2.6	+28.1							
Cétone Bromocétone V VI	Méthylye	H	H	CHCl_3	209.6 ^e	66.8	142.8	-1.6	+28.1	128						
					209.7	66.8	142.9	-1.5	+28.1							
					Bromocétone	Méthylye	H	Br	CDCl_3^c		206.6	31.6	175.0	0	0	128
											201.6	38.2	163.4	-5.0	+6.6	150
					VI	Méthylye	H	(Hg) $^{1/2}$	CHCl_3		208.3	49.2	159.1	+1.7	+17.6	140
											209.7	55.0	154.7	+3.1	+23.4	187

^a δ en ppm/TMS (réf. externe TMS + CD_3COCD_3 ou C_6D_6), J en Hz à ± 4 Hz. b $\Delta\delta = \delta(\text{C}(x)\text{dérivé étudié}) - \delta(\text{C}(x)\text{cétono parente})$. c TMS en référence interne. d J à ± 6 Hz. e Deux isomères.

Dans les composés oxomercuriques l'intervention d'une conjugaison $\sigma-\pi$ entre la fonction carbonyle et la liaison C—Hg s'accompagnerait d'après Nesmeyanov [14] d'un blindage des carbones C(1) et C(2). Dans cette hypothèse les valeurs de $\delta(\text{C}(2))$ et donc de $\Delta\delta(\text{C}(2))$ seraient minimisées dans les composés mercuriques (exemples a à h, Tab. 3) suffisamment flexibles pour permettre une hyperconjugaison $\sigma-\pi$. On observe en effet des valeurs de $\Delta\delta(\text{C}(2))$ 17 à 28 ppm pour les exemples a à h contre 32.3 ppm pour le dérivé i de la camphenilone où l'hyperconjugaison $\sigma-\pi$ ne peut se produire [14]. $\Delta\delta(\text{C}(2))$ semble d'ailleurs croître avec l'encombrement stérique des composés. On relève les plus faibles valeurs pour les dérivés dioxomercuriques de l'acétate de méthyle, l'éthanal et les méthyl cétones (17–21 ppm) alors que la présence d'un groupe t-butyle ou mésityle conduit à des différences $\Delta\delta(\text{C}(2))$ supérieures (23.4 à 28.1 ppm).

2. *Constantes de couplage $J(^{13}\text{C}(2)-\text{H})$ (Tableau 1).* Parmi les paramètres définissant l'équation d'une constante de couplage [9,10] trois peuvent principalement modifier les valeurs obtenues: le degré de caractère s de la liaison C—H, qui est lié à l'hybridation du carbone C(2), la distribution radiale des électrons de valence, qui est exprimée en terme de polarité de la liaison et enfin l'énergie moyenne d'excitation.

Dans les composés mercuriques I à VI, comme dans les cétones correspondantes, le carbone 2 est représenté formellement dans un état d'hybridation sp^3 . Les valeurs de $J(\text{C}(2)-\text{H})$ dans les composés oxomercuriques sont élevées (140 Hz), très supérieures à celles des cétones parentes (120–128 Hz) mais inférieures à celles des cétones bromées analogues (~ 150 Mz).

La différence relevée entre les constantes $J(\text{C}(2)-\text{H})$ des cétones bromées et non bromées s'interprète facilement en tenant compte de la polarisation de la liaison C(2)—Br qui entraîne une diminution de la constante d'écran autour de C(2) et provoque à la fois de déblindage du C(2) et l'augmentation de $J(\text{C}(2)-\text{H})$. On pourrait admettre dans les exemples bromomercuriques I, III, IV que la valeur de ~ 140 Hz est liée à la diminution de la polarisation de la liaison C—Br lorsqu'on intercale le mercure. Néanmoins, les valeurs des constantes $J(\text{C}(2)-\text{H})$ dans les composés dioxomercuriques étant du même ordre de grandeur que celles des composés oxobromomercuriques, ce raisonnement conduit à admettre un effet électronégatif similaire entre les substituants HgBr ou HgCH(R')COR. Cette analyse en fonction de la modification de la charge du C(2) ne paraît pas suffisante pour expliquer le déblindage du C(2) dans des composés oxomercuriques qui est supérieur à celui des cétones bromées analogues.

Une autre interprétation pourrait envisager la modification du degré d'hybridation du C(2), liée à la présence, simultanée (ou non) d'un carbonyle et d'un mercure dans la molécule: La fonction carbonyle pourrait favoriser la formation d'espèces ou de structure à caractère O-métallé, entraînant un certain degré d'hybridation sp^2 sur le carbone 2.

Si un équilibre tautomère (rapide à l'échelle RMN) entre espèces O- et C-métallées ou une structure intermédiaire de type C intervenait, l'un et l'autre

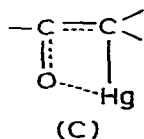


TABLEAU 2

VALEURS DES CONSTANTES DE COUPLAGE (H_2) 2J ET $^3J(^{199}Hg-H)$ ET $^1J(^{13}C-Hg)$ EN RMN ^{199}Hg ET ^{13}C POUR LES COMPOSES MERCURIQUES $R-^{13}CO-^2CH(R')-Y$

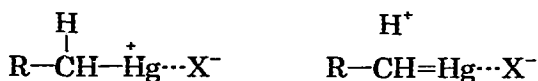
composé R	R'	Y	Solvant	$^2J(HgH)$	$^3J(HgH)$	multiplicité ^a	$^1J(CHg)$	Observations
I	t-Bu	HgBr	C_6D_6	330	252	dq	1341	$^2J(C(1)-Hg) \sim 118$ $^2J(Me-Hg) \sim 134$
II	t-Bu	(Hg) ^{1/2}	C_6D_6	189	126	t sept.	605	$\Delta\nu(^{199}Hg) \sim 202$ $^2J(C(1)-Hg) \sim 65$
			C_6D_6	192	129	t sept.	614	
III	Mésityle	HgBr	C_6D_6	390 ^b	232	t q		
IV	Mésityle	(Hg) ^{1/2}	C_6D_6	205	128	t sept.	584	$\Delta\nu(^{199}Hg) \sim 18$
			C_6D_6	205	134	t sept.		
V	Mésityle	H	$CDCl_3$	290 ^b		t		
VI	Mésityle	H	$(Hg)^{1/2} CDCl_3$	277		quint.	647	

^a d: doublet t: triplet q: quadruplet quint.: quintuplet sept.: septuplet. ^b Solvant + ϵ DMSO.

entraîneraient une augmentation de la constante $J(\text{C}(2)\text{—H})$. Elle devrait s'accompagner d'un déblindage du C(2) et d'un déblindage du C(1) ainsi qu'on l'observe pour les dérivés métallés de cétone à caractère sp^2 marqué [1,4,5]. Les valeurs de $J(\text{C}(2)\text{—H}) \sim 140$ Hz trouvées pour les dérivés I à VI sont effectivement très proches de celles obtenues pour différents énolates [1,5] et la valeur élevée de $\delta(\text{C}(2))$ pourrait indiquer la participation d'un certain pourcentage d'espèce O-métallée: mais on comprend mal pourquoi dans cette hypothèse $\delta(\text{C}(1))$ ne serait pas (ou peu affecté). On sait également que le déblindage du carbone lié au mercure apparaît dans des composés mercurés non carbonylés.

La taille du mercure, et a fortiori celle des substituants HgBr et $\text{HgCH}(\text{R}')\text{—}(\text{CO})\text{R}$ est suffisamment importante pour modifier la géométrie du carbone porteur et la valeur de $J(\text{C}(2)\text{—H})$. Par exemple, des variations de $J(\text{CH—M})$ entre plusieurs types de carbanions en α du soufre ont été prises en compte pour attribuer au carbone métallé une géométrie pyramidale, plane ou intermédiaire [23].

La structure électronique du mercure, qui a des orbitales 6 p vides peut intervenir: une variation du pourcentage de caractère s de la liaison $\text{C}(2)\text{—Hg}$ (actuellement encore discutée [24]) peut se répercuter sur la liaison $\text{C}(2)\text{—H}$. De même dans l'hypothèse d'une conjugaison $\sigma\text{—}\pi$ qui renforcerait l'ordre de la liaison ($\text{C}(1)\text{—C}(2)$) dans les composés oxomercuriques, les constantes physiques et en particulier $J(\text{C}(2)\text{—H})$ doivent être modifiées. L'augmentation des constantes ${}^2J(\text{HgH})$ lorsqu'on étudie successivement des dérivés mercuriques alkyles, éthyléniques et carbonylés a ainsi été attribuée à ce phénomène [16]. Dans d'autres exemples, concernant des dérivés alkylmercure halogénés ou nitrés, les variations de constantes de couplage avec le mercure ont été interprétées en faisant intervenir un terme d'hyperconjugaison $p_\pi\text{—}d_\pi$ qui donne au carbone métallé un caractère s plus accentué [25]:



Cette analyse pourrait éventuellement s'appliquer aux dérivés oxobromomercuriques I, III, V et rendre compte de la valeur élevée de $J(\text{C}(2)\text{—H})$ mais elle paraît plus difficile à envisager dans le cas des composés dioxomercuriques II, IV, VI.

Afin d'obtenir des informations supplémentaires nous avons examiné les constantes de couplage du mercure avec les noyaux voisins ${}^1\text{H}$ et ${}^{13}\text{C}$. Celles-ci nous assuraient de la structure C-métallée des composés synthétisés et pouvaient permettre une meilleure compréhension des résultats précédents. Les constantes ${}^2J\text{—}$ et ${}^3J(\text{HgH})$ ont été obtenues en RMN ${}^{199}\text{Hg}$ à 16.044 MHz et les valeurs ${}^1J(\text{CHg})$ en RMN ${}^{13}\text{C}$ à 62.86 MHz, pour des concentrations aussi élevées que possible compte tenu de la solubilité assez faible de certains dérivés.

II. Etude des constantes ${}^2J\text{—}$ et ${}^3J({}^{199}\text{Hg}\text{—}{}^1\text{H})$ et ${}^1J({}^{13}\text{C}\text{—}{}^{199}\text{Hg})$ (Tableau 2)

RMN ${}^{199}\text{Hg}$. En découplage total, on observe un seul signal avec les composés I, III, V et VI, et deux signaux pour les composés II et IV distants respectivement de $\Delta\nu$ 202 et 18 Hz.

Les spectres non découplés permettent d'accéder aux constantes ${}^2J(\text{HgH})$ et éventuellement ${}^3J(\text{I à IV})$. Dans les exemples les plus complexes (II et IV) pour lesquels existent deux espèces, l'analyse au premier ordre a été effectuée pour chaque massif correspondant à un signal en découplage total. Chacun d'eux présente des constantes de couplage assez voisines et peut se décomposer en un triplet de septuplet (Fig. 1). Dans tous les cas l'existence de ces couplages met en évidence la structure C-métallée des dérivés étudiés.

Les constantes ${}^{2,3}J(\text{HgH})$ sont très sensibles aux groupes portés par le mercure; les dérivés bromés I, III, V se différencient de II, IV, VI par des valeurs très exaltées de J (le rapport 2J - et ${}^3J(\text{HgH})$ dérivés (I, III, V)/ 2J - et ${}^3J(\text{HgH})$ (II, IV, VI resp.) garde une valeur voisine de 1.8 ± 0.2).

Cette observation se retrouve pour des composés mercuriques très variés tels que les alkylmercures [12,19,25] ou les dérivés mercuriques de β -dicétones [15]; dans tous les cas les constantes $J(\text{HgH})$ des dérivés halogénomercuriques sont très supérieures à celle des dérivés mercuriques symétriques.

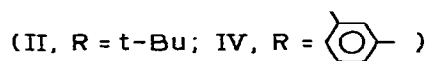
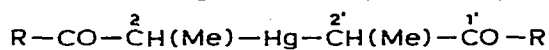
Les valeurs de ${}^2J(\text{HgH}) \sim 177$ Hz pour VI, dérivé de la méthylmésitylcétone, peuvent assez facilement être comparées à celles données par Fedorov [16] pour le dérivé dioxomercurique de l'acétate de méthyle dans différents solvants (157.0 à 176 Hz) ou par House [11] pour différents composés dioxomercuriques de cétones (172–200 Hz). Un point étonnant est la présence de deux signaux mercure pour les dérivés II et IV. Ces signaux sensiblement de même intensité et de caractéristiques très proches indiquent la présence de deux espèces, en proportions équivalentes et à liaison carbone—mercure. Ce résultat exclut l'attribution de l'un des signaux à une espèce O-métallée pure. D'autres hypothèses peuvent rendre compte de ces phénomènes:

(a) l'existence d'un équilibre, lent à l'échelle de la RMN, qui pourrait avoir lieu entre deux espèces ayant un degré d'association différent (monomère \rightleftharpoons dimère ou oligomère); différents types de signaux ont pu être observés à basse température par Jackman [1] pour des composés O-métallés tetramère et dimère; et entre deux espèces faisant intervenir diverses liaisons inter ou intramoléculaires (entre le mercure et le solvant, le mercure et l'oxygène de la fonction carbonyle).

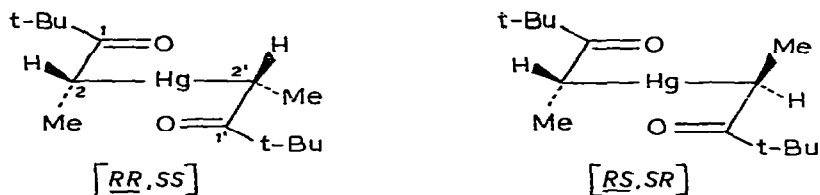
Ces hypothèses paraissent peu probables dans la mesure où tous les exemples relatifs à des composés mercuriques font état d'équilibres rapides qui ne sont généralement détectés que par des études en RMN à basse température [1,26].

(b) la formation de deux composés diastéréoisomères: sans éliminer les précédentes, cette proposition a particulièrement retenu notre attention puisque la présence de deux signaux en RMN ${}^{199}\text{Hg}$ n'est observée que pour les composés dioxomercuriques à deux centres asymétriques II et IV (pour lesquels $\text{R}' = \text{Me}$). Bien que la RMN ${}^{13}\text{C}$ laisse apparaître des signaux dédoublés (cf. $\delta(\text{C}(1))$ dans IV (Tableau 1) et deux valeurs de constantes $J(\text{C}(2)\text{—Hg})$ (cf. Tableau 2, composé II)), la RMN ${}^{199}\text{Hg}$ semble la technique la plus appropriée à la détection de différentes espèces. Malheureusement parmi les composés dioxomercuriques à carbones asymétriques fournis par la littérature [11,14] aucun ne semble avoir été étudié dans ces conditions.

Dans les composés II et IV deux isomères peuvent se former, de configuration (en 2 et 2' respectivement) (RR , SS) et (RS , SR).



Si l'on admet que les atomes $C^1C^2HgC^{2'}C^{1'}$ définissent un plan (les liaisons $C=O$ et $C-Hg$ étant placés de manière à favoriser une conjugaison $\sigma-\pi$ éventuelle), les protons et le groupe méthyle se trouvent dans une situation de symétrie par rapport au mercure et doivent donner des constantes de couplage identiques ou très voisines dans les deux isomères (l'énantiomère souligné est représenté):



D'autre part les constantes ${}^2J(HgH(2))$ et ${}^2J(HgH(2'))$ ou les ${}^3J(HgH)$ dans un isomère donné, ont peu de raison d'être différenciées en accord avec l'étude en

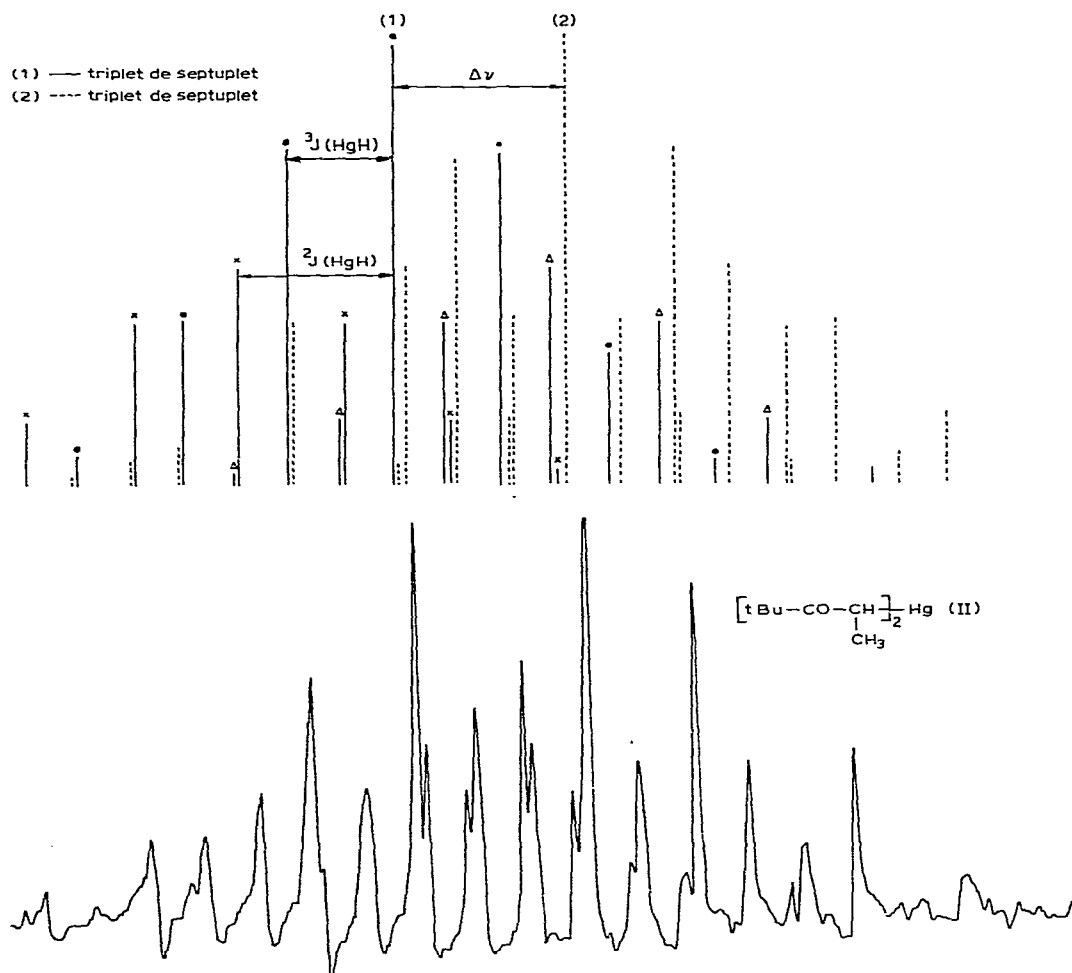
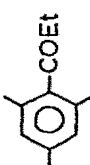

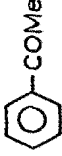


Fig. 1. Couplages mercure—proton en RMN ${}^{199}Hg$ pour le composé II.

TABLEAU 3

VALEURS DE $\Delta\delta(C(2))$ (ppm) ET DE $J(^{13}C(2)-^{199}Hg)$ (Hz) POUR DIFFERENTS COMPOSES DIOXOMERCURIQUES [$-\overset{1}{\underset{\parallel}{C}}-\overset{2}{C}-\overset{1}{\underset{\parallel}{C}}-$] $_2$ Hg

Exemple	Cétone	$\delta(C(2))$ (Hg ^{1/2})	Solvant	$\delta(C(2))$ (cétone)	Solvant	$\Delta\delta(C(2))^a$	$J(C(2)-Hg)$
a	t-BuCOEt	54.7	C ₆ D ₆	29.6	C ₆ D ₆	25.1	605 et 614
b		65.4 66.8	C ₆ D ₆ CDCl ₃	37.9 38.7	C ₆ D ₆ CDCl ₃	27.5 28.1	584
c		55.0	CDCl ₃	31.6	CDCl ₃	23.4	647
d	cyclohexanone	61.96 [14]	C ₅ D ₅ N	40.7 [19] 40.4 [20] 41.9 [21]	CDCl ₃	21.3 21.6 20.1	697 [14]
e	EtCOMe	48.39 [14]	C ₅ D ₅ N	29 [21] 27.5 [20]	dioxanne CS ₂	19.4 20.9	742 [14]
f		45.20 [14]	C ₅ D ₅ N	26.3 [21] 24.6 [20]	CDCl ₃	18.9 20.6	753 [14]
g	HCOMe	50.33 [14]	C ₅ D ₅ N	31.2 [19,20] 30.7 [21]		19.1 19.6	768 [14]
h	MeOCOMe	38.1 [22] 36.7 [22]	CHCl ₃ pyridine	19.6 [20] 19.6 [20]		18.5 17.1	753 [22] 820 [22]
i	camphénione	81.52 [14]	C ₅ D ₅ N	49.2 [19]		32.3	1068 [14]

^a $\Delta\delta(C(2)) = \delta(C(2))$ dérivé mercurique - $\delta(C(2))$ cétone parente.

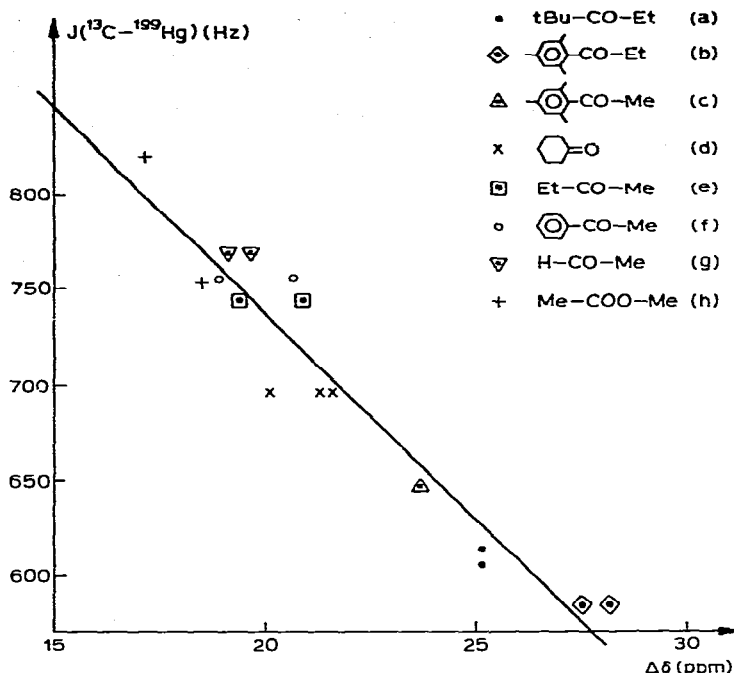


Fig. 2. Corrélation entre $J(\text{C}(2)\text{-Hg})$ et $\Delta\delta(\text{C}(2))$ ($=\delta(\text{C}(2)$ dérivé dioxomercurique) - $\delta(\text{C}(2)$ cétone parente))

RMN ^{199}Hg qui montre une symétrie importante de chaque massif et des massifs entre eux (Fig. 1).

Constantes $J(^{13}\text{C}(2)\text{-}^{199}\text{Hg})$ en RMN ^{13}C (Tableaux 2 et 3). Nous les avons obtenues pour les composés I, II, IV et VI (Tableau 3).

Elles font apparaître entre les composés I et II, et comme précédemment pour les couplages entre le mercure et le proton (2J ou 3J), une augmentation très importante, en valeur absolue, du couplage $J(\text{C}(2)\text{-Hg})$ dans le dérivé bromomercurique (en accord avec deux autres exemples donnés par Nesmeyanov, pour des dérivés oxochloro et dioxomercuriques [14]).

La bonne cohérence observée entre nos résultats et ceux de la littérature nous a incités à les rassembler dans le Tableau 3. Nous avons comparé les valeurs de $J(\text{C}(2)\text{-Hg})$ aux écarts $\Delta\delta(\text{C}(2))$ précédemment définis [$\delta(\text{C}(2)$ composé mercurique) - $\delta(\text{C}(2)$ cétone parente)] pour une série de composés dioxomercuriques et nous avons tracé $J(\text{C}(2)\text{-Hg}) = f[\Delta\delta(\text{C}(2))]$. Différentes valeurs de $\Delta\delta(\text{C}(2))$ peuvent être trouvées à partir des huit exemples a à h (seize couples de valeurs ont été utilisés pour tenir compte des valeurs différentes de la littérature de $\delta(\text{C}(2))$ pour les cétones parentes). On obtient (Fig. 2): $J(\text{C}(2)\text{-Hg}) - 21.7$ Hz, $\Delta\delta(\text{C}(2)) + 1171$ ppm avec un coefficient de régression de 0.963 et $F = [\text{pente}/\text{écart-type}]^2 = 179$.

Une amélioration pourrait sans doute être apportée à partir de données prises dans des conditions techniques plus homogènes. Un seul exemple ne s'inscrit pas sur cette droite, celui du dérivé dioxomercurique de la camphénilone (i) pour

lequel existe une structure rigide, qui élimine, d'après Nesmeyanov [14] la possibilité d'une conjugaison $\sigma-\pi$, entre le mercure et la double liaison du carbonyle.

Tous les autres exemples sont dérivés de composés carbonylés ayant une conformation flexible. Faute de données suffisantes aucune étude n'a pu être développée pour les dérivés oxomercuriques halogénés.

D'une manière générale, les résultats obtenus permettent les observations suivantes: La présence d'un mercure dans les composés I à VI entrainerait une hybridation sp^2 partielle du carbone qui le porte C(2)), aussi bien dans les composés oxobromo- que dioxomercuriques; on observe par rapport aux cétones parentes un déblindage important du carbone 2 ($\Delta\delta(\text{C}(2)) \sim 23 \pm 5$ ppm) et une exaltation de la constante $J(\text{C}(2)-\text{H})$ qui atteint environ 140 Hz. Le déblindage observé en C(2) semble indépendant de la présence d'un carbonyle dans la molécule puisque une variation du même ordre de grandeur apparaît dans des dialkylmercures.

Alors que $J(\text{C}(2)-\text{H})$ est relativement insensible au substituant porté par le mercure, 2J - et $^3J(\text{HgH})$ et $^1J(\text{HgC})$ varient de manière significative entre les composés oxobromo- et dioxomercuriques.

Si l'effet le plus important sur les constantes physiques est apporté par le mercure, cet effet est modulé, en série dioxomercurique au moins, par l'environnement du carbonyle: celui-ci intervient à la fois et de la même manière sur $\Delta\delta(\text{C}(2))$ et $J(\text{C}(2)-\text{Hg})$, comme semble le montrer l'existence d'une corrélation linéaire entre ces deux paramètres.

Enfin, l'ensemble des données confirme la structure C-métallée des dérivés attendus, même lorsque deux espèces sont mises en évidence. C'est le cas des dérivés dioxomercuriques II et IV à deux centres asymétriques; une hypothèse raisonnable peut donc lier la présence de deux signaux distincts en ^{199}RMN à l'existence de deux diastéréoisomères dans ces composés. Une étude des états d'association et des effets de solvants est actuellement poursuivie afin de préciser ces résultats.

Partie expérimentale

Technique

Les spectres de RMN ^{13}C en découplage total avec les constants de couplage $J(^{13}\text{C}-\text{H})$ ont été enregistrés à 15.087 MHz par transformée de Fourier sur un appareil Bruker WP-60. Les déplacements chimiques sont mesurés par rapport au TMS, soit en référence interne, soit en référence externe, le TMS étant alors dissous dans l'acétone- d_6 ou le benzène- d_6 .

Les constantes de couplage $J(^{13}\text{C}-^{199}\text{Hg})$ sont déterminées à 62.82 MHz par transformée de Fourier sur un appareil CAMECA 250.

Les spectres de RMN ^{199}Hg sont enregistrés à 164.4 MHz en transformée de Fourier sur un appareil Bruker WH-90.

Synthèse

Les dérivés mercuriques sont préparés à partir des énoles lithiens par l'intermédiaire des énoxysilanes correspondants suivant la méthode décrite par House et coll. [11,29].

A. Dérivés mercuriques I et II de la diméthyl-2,2 pentanone-3

(1) *Enolate lithien* $t\text{-BuC}(\text{OLi})=\text{CHCH}_3$. 16 mmol (10 ml) de solution hexanique de BuLi (Merck) sont évaporés sous vide à l'abri de l'humidité. Le résidu est repris, à zéro degré sous agitation, par 10 ml de THF contenant Ph_3CH servant d'indicateur coloré. On introduit goutte à goutte (toujours à zéro degré) 16 mmol de $i\text{-Pr}_2\text{NH}$. En fin d'introduction on ajoute goutte à goutte 16 mmol de diméthyl-2,2 pentanone-3 jusqu'à décoloration de la solution. La fin de la réaction est suivie par spectrométrie infrarouge: la bande $\nu(\text{CO})$ 1715 cm^{-1} a disparu tandis que la bande $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1610 cm^{-1} apparaît pour le dérivé lithien.

(2) *Enoxysilane* $t\text{-BuC}(\text{OSiMe}_3)=\text{CHCH}_3$. Aux 16 mmol d'énolate lithien précédent, maintenus à zéro degré, on ajoute goutte à goutte une solution de 10 ml de SiMe_3Cl , préalablement traitée par 5 ml de THF et 3 ml de Et_3N et centrifugée. Après agitation une demi-heure, on hydrolyse le milieu réactionnel. Il est neutralisé, séché puis distillé (Rdt. 48%) (Eb.: $148\text{--}150^\circ\text{C}$); spectrométrie infrarouge $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1650 cm^{-1} .

(3) *Composé dioxomercurique (II, [t-Bu-CO-CH(CH₃)₂]₂Hg)*. Sur une solution ainsi préparée: 2.5 mmol HgO , 0.1 mmol $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Hg}$, 1 ml d'eau et 5 ml d'éthanol, on verse goutte à goutte 5 mmol d'énoxysilane et laisse sous agitation 4 h à 40°C . Le dérivé mercurique est repris par 150 ml de CHCl_3 chaud. La solution est séchée et évaporée. On obtient 1.98 mmol (0.84 g) d'un solide blanc qui est recristallisé (F: $142\text{--}144^\circ\text{C}$. Poids mol. $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{HgO}_2$ 426). RMN ^{13}C : autres signaux ($\delta(\text{ppm})/\text{TMS}$), solvant C_6D_6): t-Bu: C, 43.1; $(\text{CH}_3)_3$, 28.1; Me, 14.0.

(4) *Composés oxobromomercuriques (I, t-Bu-CO-CH(CH₃)HgBr)*. 2 mmol de HgBr_2 dans 10 ml de THF. Après quelques minutes le mélange est évaporé et les cristaux sont purifiés par recristallisation. RMN ^{13}C des autres signaux ($\delta(\text{ppm})/\text{TMS}$), solvant C_6D_6): t-Bu: C, 43.8; $(\text{CH}_3)_3$, 28.1; Me, 28.1.

B. Dérivés mercuriques III et IV de l'éthylmésitylcétone

Les mêmes conditions opératoires sont utilisées.

Spectrométrie infrarouge: $\nu(\text{C}=\text{C})\text{ cm}^{-1}$: 1623 pour le dérivé lithien (THF), 1662 pour le dérivé silylé (pur), bandes aromatiques: 1612 cm^{-1} .

RMN ^{13}C des autres signaux ($\delta(\text{ppm})/\text{TMS}$ en référence externe dans CD_3COCD_3), solvant CHCl_3):

	CH_3	CH_3ortho	CH_3para	C_{ipso}	C_{para}	C_{ortho}	C_{meta}
III	14.9	19.8	21.2	—	—	—	—
IV	13.9	21.1	22.5	139.9	134.4	132.7	130.5

C. Dérivés mercuriques V et VI de la méthylmésitylcétone

La technique et les conditions opératoires sont identiques au cas précédent. Cependant il faut noter que le dérivé lithien précipite et que l'agitation de l'énoxysilane ne dure que 5 minutes car au-delà le produit se dégrade. Les dérivés mercuriques V et VI sont des solides blancs (V: F $\sim 125^\circ\text{C}$, VI: F $\sim 194^\circ\text{C}$). Spectrométrie infrarouge: $\nu(\text{C}=\text{C})\text{ cm}^{-1}$: 1597.5 pour le dérivé lithien (M/20, HMPT), 1632.5 pour le dérivé silylé (M/20, THF), bandes aromatiques à 1612 cm^{-1} .

RMN ¹³ des autres signaux (δ (ppm/TMS en référence externe dans CD₃COCD₃), solvant CHCl₃):

	CH ₃ ortho	CH ₃ para	C _{ipso}	C _{para}	C _{ortho}	C _{meta}
V	21.5	22.7	145.5	140.3	134.0	130.5
VI	21.2	22.5	141.5	139.5	133.8	130

D. Spectrométrie infrarouge des dérivés mercuriques I à VI

	Solvent		ν (C=O) (cm ⁻¹)
I	CDCl ₃	0.25 M	1671, 1653, —
II	CCl ₄	0.25 M	1663, 1656, 1643
III	CDCl ₃	0.11 M	1664, 1655, —
IV	CCl ₄	0.25 M	1662, 1650, —
V	CHCl ₃	—	1662, —, —
VI	CHCl ₃	—	1660, —, —

Bibliographie

- 1 L.M. Jackman and B.C. Lange, *Tetrahedron*, **33** (1977) 2737.
- 2 M.W. Rathke and D.F. Sullivan, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95** (1973) 3050.
- 3 H.O. House, A.V. Prabhu and W.V. Philips, *J. Org. Chem.*, **41** (1976) 1209.
- 4 P. Fellman and J.E. Dubois, *Tetrahedron Lett.*, (1977) 247.
- 5 R. Meyer, L. Gorrichon and P. Maroni, *J. Organometal. Chem.*, **129** (1977) C7.
- 6 R.P. Woodbury and M.W. Rathke, *J. Org. Chem.*, **43** (1978) 1947.
- 7 C. Cambillau, G. Bram, J. Corset, C. Riché and C. Pascard-Billy, *Tetrahedron* **34** (1978) 2675.
- 8 H. Ahlbrecht, E.O. Duber, D. Enders, H. Eichenauer and P. Weuster, *Tetrahedron Lett.*, (1978) 3691.
- 9 A.G. Pinkus, *Coord. Chem. Rev.*, **25** (1978) 173.
- 10 A.N. Nesmeyanov and M.I. Kabatchnik, *Experientia Suppl.* **II**, **7** (1955) 49.
- 11 H.O. House, R.A. Auerbach, M. Gall and N.P. Peet, *J. Org. Chem.*, **38** (1973) 514.
- 12 V.S. Petrosyan and O.A. Reutov, *J. Organometal. Chem.*, **76** (1974) 123.
- 13 O.A. Reutov, *Tetrahedron*, **34** (1978) 2827.
- 14 A.N. Nesmeyanov, V.A. Blinova, E.I. Fedin, I.I. Kristskaya and L.A. Fedorov, *Doklady Akad. Nauk SSSR*, **220** (1975) 1136.
- 15 R.H. Fisch, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96** (1974) 6664.
- 16 L.A. Fedorov and E.I. Fedin, *Doklady Akad. Nauk SSSR*, **195** (1970) 856.
- 17 A.J. Fry and J.P. Bujanauskas, *J. Org. Chem.*, **43** (1978) 3152.
- 18 J. Jokisaori and K. Räsänen, *Mol. Phys.*, **36** (1978) 113.
- 19 J.B. Stothers, in A.T. Blomquist and H. Wasserman (Eds.), *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1972.
- 20 E. Breit-Maier, W. Voelter, in H.F. Ebel (Ed.), *¹³C NMR Spectroscopy*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr., 1974.
- 21 L.F. Johnson and W.C. Jankowski, *Carbon-13 NMR Spectra*, Wiley interscience, New York, 1972.
- 22 L.A. Fedorov, Z.A. Strumbrevichyute, A.K. Prokof'ev and E.I. Fedin, *Doklady Akad. Nauk SSSR*, **209** (1973) 134.
- 23 G. Chassaing and A. Marquet, *Tetrahedron*, **34** (1978) 1404.
- 24 L.A. Fedorov, Z.A. Strumbrevichyute, E.I. Fedin, *Zh. Strukt. Khim.*, **15** (1974) 1063.
- 25 G. Singh and G.S. Reddy, *J. Organometal. Chem.*, **42** (1972) 267.
- 26 K. Dietrich, H. Misso and R. Allmann, *J. Organometal. Chem.*, **93** (1975) 15.
- 27 D.K. Dalling and D.M. Grant, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94** (1972) 5318.
- 28 L. Cazaux, J.P. Gorrichon, P. Maroni, *Canad. J. Chem.*, **56** (1978) 3016.
- 29 H.O. House, L.J. Czuba, M. Gall, H.D. Olmstead, *J. Org. Chem.*, **34** (1969) 2324.