

Journal of Organometallic Chemistry, 228 (1982) 15–30
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ETUDE SPECTROSCOPIQUE DE LA STRUCTURE DES DERIVES OXOBROMO- ET DIOXO-MERCURIQUES DE LA DIMETHYL-2,2-PENTA- NONE-3 A L'ETAT SOLIDE ET DISSOUS

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

*Equipe de Recherche associée au CNRS No. 686, Laboratoire de Synthèse et Physicochimie
Organique, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex (France)*

et J. CORSET

*Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman du C.N.R.S., 2 à 8 rue Henri-Dunant,
94320 Thiais (France)*

(Reçu le 14 septembre 1981)

Summary

Association capabilities of oxobromomercuric and dioxomercuric compounds I and II have been investigated by cryoscopic methods, ^1H NMR, IR and Raman spectroscopy. The association degree n is concentration dependent for I in C_6H_6 while no variation of n is observed in the case of II for which the value of n is close to one. Similarly ^1H NMR data show diminution of $^2J(\text{Hg}-\text{H})$ and $^3J(\text{Hg}-\text{H})$ upon solution of I in C_6D_6 or CDCl_3 while no modification of 2J and 3J is noticed for II. Using C_6D_6 as solvent, important shielding of $\delta(\text{CH})$ and $\delta(\text{CH}_3)$ is found in the spectra; these effects are smaller for $\delta(\text{CH}_3)$ than for $\delta(\text{CH})$ and less clear for II than for I.

IR and Raman spectra of I and II in the solid state show associative intermolecular interactions $\text{Hg}\cdots\text{Br}$ (in I), $\text{Hg}\cdots\text{O}$ intramolecular interactions and a linear structure of $\text{C}-\text{Hg}-\text{C}$ in II. The splitting of $\nu(\text{C}=\text{O})$ frequencies for solutions of I and II in C_6D_6 is attributed to Fermi resonances. These results, in connection with the variation of n in I, are consistent with an equilibrium between monomeric and associated $\text{Hg}-\text{Br}$ species for the oxobromomercuric compound I and with an intramolecularly associated monomer for the dioxomercuric compound II.

Résumé

Les états d'associations des dérivés oxobromomercurique I et dioxomercurique II ont été étudiés par cryoscopie, RMN ^1H , et par spectroscopies Raman et infrarouge. Le degré d'association n dépend de la concentration pour I dans C_6H_6 tandis qu'aucune variation n 'est observée pour II qui reste voisin de 1.

De manière analogue les valeurs de RMN ^1H montrent une diminution de $^2J(\text{Hg}-\text{H})$ et $^3J(\text{Hg}-\text{H})$ avec la dilution dans C_6D_6 ou CDCl_3 tandis qu'aucune modification de 2J et 3J n'est observée pour II avec C_6D_6 . D'importantes variations des déplacements chimiques $\delta(\text{CH})$ et $\delta(\text{CH}_3)$ apparaissent avec la dilution. Ces effets sont plus faibles avec CH_3 qu'avec CH et avec II qu'avec I.

Les spectres IR et Raman des dérivés I et II à l'état solide montrent des associations intermoléculaires $\text{Hg}\cdots\text{Br}$ avec I et intramoléculaires $\text{Hg}\cdots\text{O}$ avec II ainsi qu'une structure linéaire $\text{C}-\text{Hg}-\text{C}$ pour II. Le dédoublement des fréquences $\nu(\text{C}=\text{O})$ pour I et II en solution dans C_6D_6 est attribué à des résonances de Fermi. Ces résultats, en relation avec la variation du degré d'association n , sont en accord avec un équilibre entre monomère et espèces associées $\text{Hg}\cdots\text{Br}$ pour le composé oxobromomercurique I et avec des associations intramoléculaires pour le composé dioxomercurique II.

La synthèse et la réactivité de composés mercuriques carbonylés de structure générale $\text{R}-\overset{1}{\text{C}}\text{O}-\overset{2}{\text{C}}\text{H}(\text{R}')\text{HgBr}$ (A) et $[\text{R}-\overset{1}{\text{C}}\text{O}-\overset{2}{\text{C}}\text{H}(\text{R}')]\text{Hg}$ (B) ont été assez largement étudiées depuis les premiers travaux de Nesmeyanov [1]; leur aptitude à donner des dérivés de substitution sur l'oxygène est bien connue [24] et la formation de composés *O*-acylés à partir de dérivés mercuriques d'esters a récemment été mise à profit pour la carboalkylation et la carboaroylation des amines [25]. En revanche les données physicochimiques relatives à la structure de composés oxomercuriques restent assez peu nombreuses [2-5,18].

Dans un premier article [6] les résultats fournis par la RMN ^{13}C et ^{199}Hg ont montré que les composés sont *C*-métallés, le carbone portant le métal étant alors dans un état d'hybridation sp^3 . Si l'existence d'espèces à liaison carbone-métal est bien démontrée par les valeurs des constantes de couplage entre le mercure et les noyaux voisins [7,10], on a observé en RMN ^{13}C un déblindage important du carbone lié au métal et un fort accroissement des valeurs de $^1J(\text{C}(2)-\text{H})$ Hz (le déplacement de carbone du groupe carbonyle étant pratiquement inchangé). Ces faits ont été attribués à une hybridation partielle sp^2 du carbone 2 de préférence à un équilibre où participerait une espèce *O*-métallée.

De plus, il a été montré que l'observation en RMN ^{199}Hg de signaux dédoublés pour les composés B ($\text{R}' \neq \text{H}$) est due à la présence de dérivés diastéréoisomères plutôt qu'à celle d'états d'association différents. Il nous a paru souhaitable de préciser ce travail par l'examen des effets de solvant et de la dilution; les techniques les plus accessibles pour cette étude ont été la RMN du proton et les spectroscopies infrarouge et Raman. En outre la comparaison avec les résultats obtenus à l'état solide par ces deux dernières techniques a été effectuée et une détermination cryoscopique des degrés d'association en fonction de la dilution par le benzène a été réalisée. Une des difficultés rencontrées a été la solubilité assez faible des dérivés oxomercuriques dans différents solvants organiques; c'est la raison pour laquelle nous avons développé cette analyse sur un seul exemple, les dérivés I et II, obtenus à partir de la diméthyl-2,2-pentanone-3: $t\text{-BuCOCH}(\text{Me})\text{HgBr}$ (I) et $[\text{t-BuCOCH}(\text{Me})]\text{Hg}$ (II).

Influence de la concentration et de la nature du solvant en RMN ^1H

Les spectres ont été enregistrés à température ambiante dans le benzène, le chloroforme et la pyridine deutériés (Tableau 1). Des essais à température variable entre -80 et 20°C ont été réalisés pour le composé II en solution dans l'acétone- d_6 . Pour les spectres à faible dilution, les valeurs de δ et J ont généralement été déterminées après accumulation de plusieurs enregistrements à l'aide des techniques par transformée de Fourier. Les constantes $J(\text{Hg}-\text{H})$ ont été obtenues à l'aide des pics satellites de part et d'autre des massifs considérés ($^{199}\text{Hg} \sim 17\%$ en abondance naturelle). Nous avons préféré utiliser la RMN ^1H , car elle est d'un accès plus facile que la RMN ^{199}Hg et elle permet d'obtenir une meilleure précision sur les mesures.

Influence de la concentration sur les déplacements chimiques

Il apparaît un effet de dilution très important lié à l'utilisation du benzène comme solvant (Tableau 1, Fig. 1). Lorsque la concentration en composé oxo-

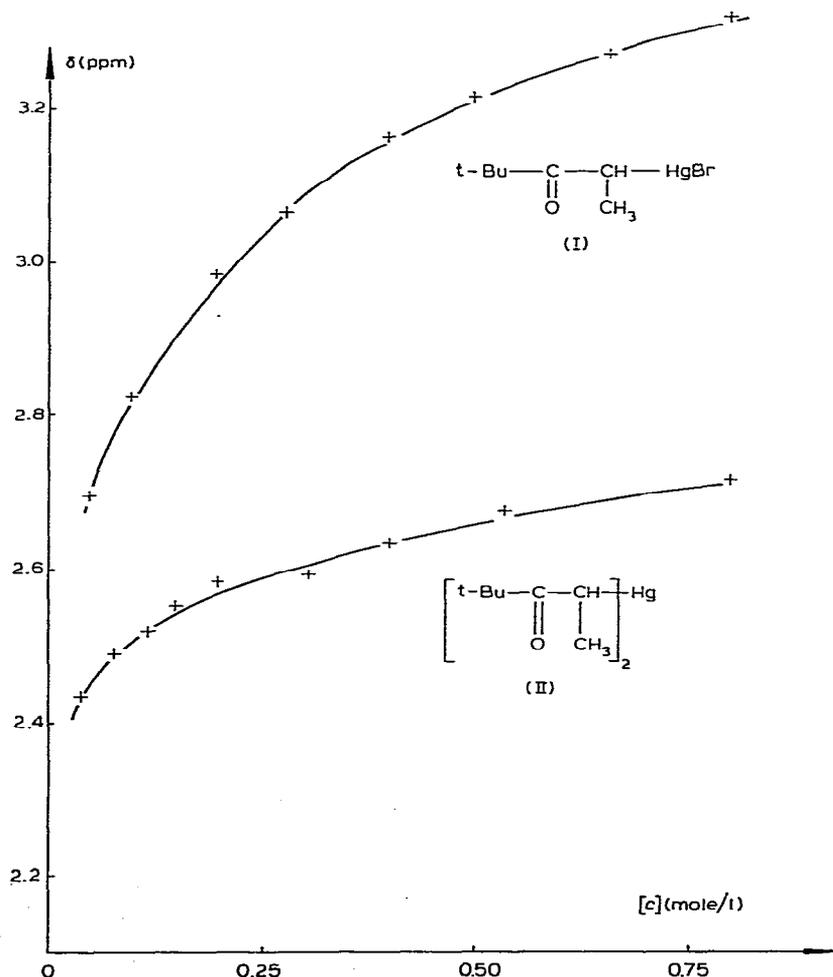


Fig. 1. Variation de $\delta(\text{CH})$ en RMN ^1H en fonction de la dilution dans C_6D_6 .

TABLEAU I.

DONNEES DE LA RMN ¹H POUR LES COMPOSES (CH₃)₃CCOCH(CH₃)HgBr (I) ET [(CH₃)₃CCOCH(CH₃)₂Hg (II) (δ en ppm/TMS, J en Hz)

16

Composé	Solvant	Concentration (mole/l)	δ (Cl)	δ (CH ₃)	δ [C-(CH ₃) ₃]	² J(H-Hg)	³ J(H-Hg)
I	C ₆ D ₆	0,80	3,31	1,53	1,07	328	252
		0,66	3,27	1,51	1,06	327	252
		0,50	3,21	1,48	1,04	325	250
		0,40	3,16	1,45	1,03	324	249
		0,28	3,06	1,39	1,00	323	248
		0,20	2,99	1,34	0,98	320	246
		0,10	2,82	1,22	0,94	316	243
		0,05	2,69	1,13	0,94	313	240
		0,39	3,79	1,59	1,24	312	250
		0,20	3,77	1,59	1,24	306	247
I	CDCl ₃	0,05	3,73	1,58	1,24	298	242
		0,36	3,90	1,75	1,29	377	231
		0,18	3,91	1,76	1,30		231
I	pyridine	0,045	3,91	1,77	1,30		231
		0,80	2,72	2,69	1,11	184	189
II	C ₆ D ₆	0,53	2,67	2,63	1,11	184	128
		0,40	2,63	2,60	1,10	184	190
		0,30	2,59	2,56	1,09		
		0,20	2,58	2,54	1,41		
		0,15	2,55	2,51	1,41		
		0,12	2,52	2,48	1,41		
		0,08	2,49	2,43	1,40	185	189
		0,04	2,43	2,37	1,38	185	129
		2,0	3,06	1,41	1,17	184	126
		1,43	3,06	1,41		184	126
II	pyridine	1,0	3,06	1,41			
		0,71	3,06	1,41			
		0,55	3,07	1,42		184	128
		0,66	3,16	1,57	1,20	199	126,5
		0,50	3,16	1,57	1,56		
II	CD ₃ COCD ₃	0,25	3,18	3,16	1,58	198	126,127
		0,12	3,19	3,17	1,59	198	126,127
		0,12	3,16	1,88	1,13		129
		0,09	3,13	1,38	1,13		129
0,07	3,10	1,38	1,13		128		

TABLEAU 2

DEGRE D'ASSOCIATION n DES COMPOSES OXOBROMO- ET DIOXOMERCURIQUES I ET II EN SOLUTION DANS C_6H_6 (concentration en mole de Hg/l)

	n				
	0.05 ^b	0.20 ^a	0.25 ^a	0.50 ^a	0.78
Composé I	1.33	1.89		3.13	(3.07)
Composé II	1.23		1.30	1.38	

^a Série de deux à quatre mesures reproductibles à ± 0.12 unité. ^b Série de deux à quatre mesures reproductibles à ± 0.2 unité.

bromomercurique I varie entre 0.8 et 0.05 M , on observe un blindage régulier des signaux correspondant aux différents groupes de protons. Il est plus marqué pour les protons en α du mercure que pour ceux en β (H- α passe de 3.31 à 2.69 ppm alors que H- β varie entre 1.53 et 1.13 ppm). L'effet sur les méthyles du groupe *t*-butyle est encore sensible mais faible.

Le même effet, mais beaucoup moins accentué, se retrouve pour le composé dioxomercurique II. Ce composé présente des signaux dédoublés [6] qui subissent un blindage régulier avec la dilution. Entre 0.8 et 0.04 M les deux quadruplets correspondant au $CH(Me)$ en α du mercure voient leurs déplacements chimiques passer de 2.72 et 2.69 à 2.43 et 2.37 ppm. L'effet sur les protons en β est faible (< 0.08 ppm) et il est quasi-nul sur le groupe *t*-butyle.

La dilution progressive des composés I et II par d'autres solvants ($CDCl_3$, pyridine) n'entraîne pas de variation importante.

De même l'acétone deutériée, utilisée pour le composé II à de faibles dilutions permet d'observer un léger blindage du proton en C(2) (blindage inexistant pour le méthyle); à concentration fixe, aucune modification des spectres n'intervient entre 20 et $-80^\circ C$ à l'exception d'un élargissement des pics dû à l'abaissement de la température.

Le blindage des protons H- α , H- β dans le composé I, en solution dans le benzène, correspond à un phénomène complexe lié à la présence de plusieurs oligomères dont les proportions varient avec la dilution (cf. cryoscopie Tableau 2). C'est pour nous libérer de cette variation et préciser l'effet du benzène que nous avons examiné le composé I à concentration constante dans un mélange en proportions variables de $CDCl_3$ et C_6D_6 .

% C_6D_6	0	23	32	40	46	53	64	80	100	
[0.3] $\delta(H)$	3.77	3.52	3.44	3.38	3.33	3.28	3.23	3.14	3.09	
% C_6D_6	0	11	20	33	43	50	60	69	79	100
[0.05] $\delta(H)$	3.73	3.52	3.37	3.19	3.07	3.01	2.92	2.84	2.78	2.69

A 0.3 M comme à 0.05 M nous observons une variation non linéaire de δ : l'écart à la linéarité sensiblement le même dans les deux cas indique que les constantes de complexation des oligomères par le benzène sont du même ordre

de grandeur. En revanche l'effet intrinsèque du benzène sur les déplacements chimiques est beaucoup plus marqué pour le monomère que pour les espèces associées.

Influence de la concentration sur les constantes de couplage 2J et $^3J(\text{Hg}-\text{H})$

Alors qu'avec le chloroforme nous n'observons que de faibles variations des déplacements chimiques des protons dans les composés oxomercuriques, il en va différemment pour les constantes de couplage. Lorsqu'on dilue progressivement par le benzène ou le chloroforme deutérié. Le composé oxobromomercurique I, on observe une diminution importante, en valeur absolue, des constantes de couplage $^2J(\text{Hg}-\text{H})$ et $^3J(\text{Hg}-\text{H})$ qui passent respectivement dans C_6D_6 de 327 à 313 Hz et de 252 à 240 Hz lorsque la concentration en I varie entre 0.80 et 0.05 M (Fig. 2) [26]. Il est intéressant de noter que la dilution par la pyridine- d_5 ne modifie pas la constante 3J : il en est probablement de même pour 2J (malgré de fortes imprécisions dans les mesures).

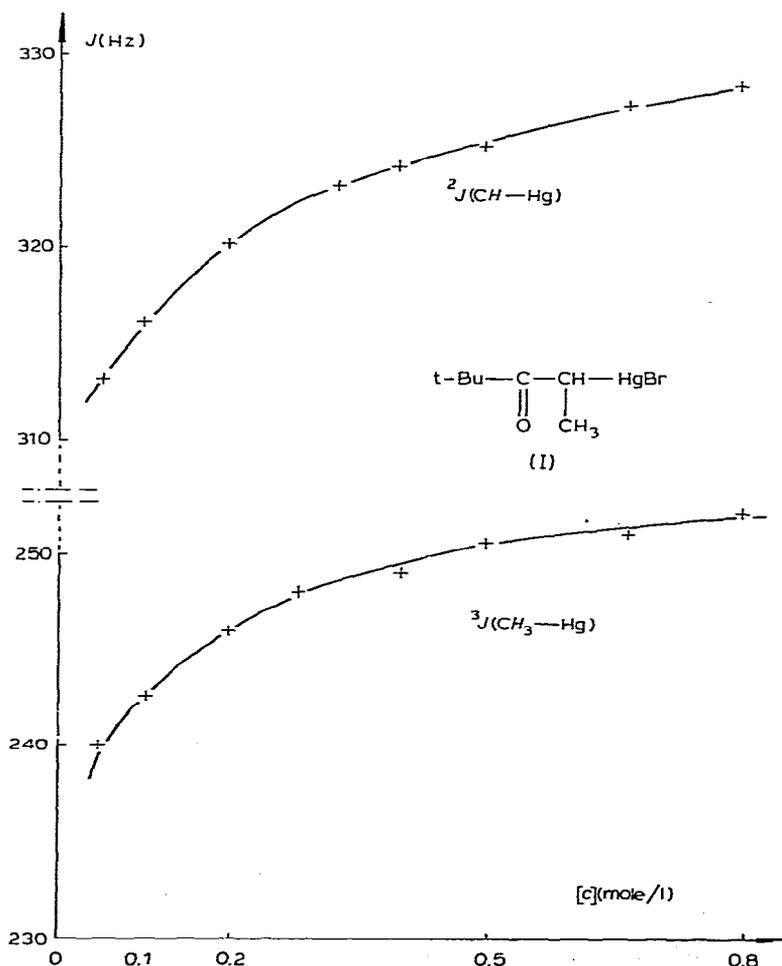


Fig. 2. Variation de 2J et 3J en RMN ^1H en fonction de la dilution dans C_6D_6 .

Nous avons précédemment noté des effets de dilution plus accentués sur les déplacements chimiques du composé oxobromomercurique I que sur ceux du dérivé dioxomercurique II. Sur les constantes de couplage la différence entre I et II est encore plus marquée puisqu'aucune variation significative de 2J ou 3J n'apparaît en fonction de la dilution par C_6D_6 , $CDCl_3$ ou la pyridine pour le composé II.

En résumé nous observons donc un effet spécifique du benzène sur les déplacements chimiques des protons I et II mais plus accentué pour I que pour II et pour les protons en α plutôt qu'en β . Au niveau des constantes de couplage le composé I est sensible à la dilution par le benzène ou le chloroforme à l'exclusion de la pyridine; le composé II n'est pas affecté, quel que soit le solvant.

Influence de la nature du solvant

Nous ne développerons pas ce point car nos observations recourent celles effectuées antérieurement par d'autres auteurs [7–10]: le déblindage des protons (H- α), (H- β) dans I et (H- α) dans II est plus marqué lorsque l'on passe du benzène à $CDCl_3$ puis à la pyridine; de même les valeurs de 2J très voisines dans C_6D_6 et $CDCl_3$ sont inférieures à celles observées dans un solvant plus électrodonneur tel que la pyridine (pour les mêmes concentrations).

D'une manière plus générale si l'on compare les composés I et II, les valeurs respectives de $\delta(H-\alpha)$, $\delta(H-\beta)$, $^2J(Hg-H)$, $^3J(Hg-H)$ sont toujours plus élevées pour le composé oxobromomercurique I qu'avec le composé dioxomercurique II (cf. Tableau 1), en accord avec d'autres données de la littérature [10].

Détermination cryoscopique des degrés d'association des composés I et II en fonction de la dilution par C_6H_6

Comme nous ne disposons que d'assez faibles quantités de produits nous avons mis au point une technique de mesure cryoscopique différentielle à l'aide d'un thermocouple fer-constantan (donnant $52.7 \mu V$ par degré). Les données techniques sont précisées dans la partie expérimentale. Le montage a été étalonné et contrôlé avec des solutions d'acide acétique dans le benzène où ce composé est dimère [27].

Nous nous sommes heurtés à une difficulté importante due à la nature de nos composés qui contiennent du mercure. En effet pour éviter l'inertie thermique, le thermocouple est plongé directement dans les solutions, mais dans ces conditions celles-ci ne sont stables que pour une courte durée. Une attaque du fer du thermocouple par le mercure a probablement lieu et les mesures ne sont plus reproductibles.

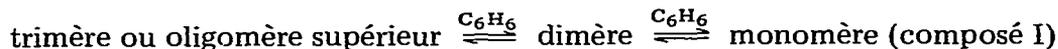
Les valeurs moyennes du Tableau 2 résultent de mesures cohérentes prises avec précaution; mais compte tenu des observations précédentes et du fait que la loi de Raoult ne s'applique pas rigoureusement sur tout l'intervalle de concentration considéré, ces valeurs ne sont qu'indicatives.

Il aurait été intéressant d'obtenir des résultats parallèles dans $CHCl_3$ (ou CCl_4); malheureusement compte-tenu de la faible amplitude de ΔT , les mesures effectuées à la température de congélation de $CHCl_3$ ($-63.5^\circ C$) sont trop entachées d'erreur pour être significatives.

La cryoscopie fait apparaître pour le composé I, dans le benzène une variation nette du degré d'association qui passe de $n \approx 3.1 \pm 0.1$ à $0.5 M$ à $n \approx 1.3 \pm 0.2$ à

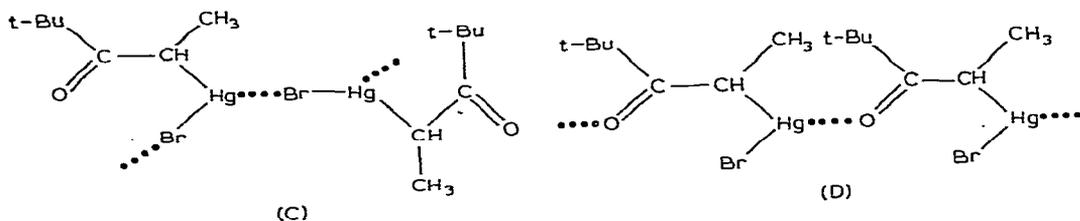
0.05 *M*. Dans le même domaine de concentration le degré d'association du composé dioxomercurique II ne varie pratiquement pas.

Dans le cas du composé I, il faut donc admettre la présence de plusieurs espèces *C*-métallées en équilibre; celui-ci serait déplacé vers l'espèce monomère (ou la moins associée) par la dilution:



Parmi les diverses associations possibles on peut envisager des liaisons de coordination entre le mercure et le brome (C), comme cela a été proposé pour différents dérivés du mercure [10,12] ou entre le mercure et les doublets de l'oxygène du carbonyle (D).

Ce type de liaisons a été observé, à l'état solide, pour diverses espèces oxo-mercuriques [5,16–18].



Si l'on compare ces résultats et ceux obtenus par RMN ¹H, on constate pour le composé I que les valeurs de $\delta(\text{H-}\alpha)$, $\delta(\text{H-}\beta)$ et de ${}^2J(\text{Hg-H})$ et ${}^3J(\text{Hg-H})$ varient parallèlement au degré d'association *n*.

Le composé II, pour lequel *n* est pratiquement constant ne présente que des variations de moindre amplitude au niveau des déplacements chimiques des protons en α du mercure (C₆D₆) et aucune modification des constantes de couplage $J(\text{HgH})$. La variation des constantes 2J et ${}^3J(\text{Hg-H})$ dans le composé I paraît donc liée à la variation du degré d'association.

Ce résultat est à rapprocher des hypothèses formulées par Singh et al. [10] pour les dérivés du néopentylmercure RCH₂HgX; l'association intermoléculaire entraînerait une augmentation de la polarisation de la liaison C—Hg et du caractère *s* de la liaison, provoquant une augmentation de $J(\text{Hg-H})$ avec la concentration. Cette interprétation est cohérente avec nos résultats relatifs au composé I en solution dans le benzène ou le chloroforme puisque 2J et ${}^3J(\text{Hg-H})$ diminuent lorsqu'on déplace les équilibres vers les espèces les moins associées. L'invariance des mêmes constantes dans la pyridine doit indiquer une association préférentielle azote—mercure: il est bien connu [12,15] que le doublet de l'azote peut créer des liaisons de coordination dont la stabilité est certainement supérieure à celles des associations intermoléculaires de type C ou D.

Le blindage régulier des protons en α et β du mercure, observé uniquement dans le benzène est lié à un effet spécifique de ce solvant. L'anisotropie du benzène n'a en général aucun effet sur les constantes de couplage et n'entraîne de variation de δ (entre 0 et 2 *M*) que si les molécules voient leur géométrie ou leur état d'association varier avec la dilution. C'est le cas du composé bromo-

mercurique I; l'anisotropie du benzène doit jouer différemment sur les divers oligomères présents et être déterminante de préférence à un phénomène de complexation de type sandwich qui modifierait à la fois les déplacements chimiques et les constantes de couplage observées en RMN ^1H . Le fait qu'aucune variation de $\delta(\text{H-}\alpha)$ ou de $\delta(\text{H-}\beta)$ ne soit observée ni pour I ni pour II dans les autres solvants renforce cette hypothèse.

Etude par spectrométrie infrarouge et Raman de la structure à l'état solide et dissous des composés I et II

Une étude préliminaire par spectrométrie infrarouge de la région des vibrations $\nu(\text{C=O})$ des composés I et II en solution dans différents solvants semblait confirmer l'influence de la dilution observée par RMN et cryoscopie. Dans CCl_4 , CDCl_3 ou C_6D_6 , le composé oxobromomercurique (I), qui possède une seule fonction carbonyle, présente au moins deux bandes que nous désignerons par ν_a et ν_b . Celle située à plus haute fréquence ν_a devient prépondérante par rapport à celle située à plus basse fréquence ν_b lorsque la concentration diminue. Elle est quasiment unique dans CDCl_3 et C_6D_6 lorsque la concentration devient égale ou inférieure à 0.01 M. Dans la pyridine en solution 0.17 et 0.33 M on observe deux bandes; la moins intense est abaissée en fréquence dans ce solvant, probablement en raison d'une interaction pyridine—Hg. Aucune variation de l'intensité relative des deux bandes n'est observée dans la zone de concentration que permet d'examiner la transmission de la pyridine. Les principaux résultats sont rassemblés dans le Tableau 3 après décomposition des spectres d'absorption pour obtenir une évaluation de l'intensité relative des bandes ν_a et ν_b .

Pour le composé dioxomercurique (II), la RMN ^{199}Hg et ^1H a montré

TABLEAU 3

DONNEES INFRAROUGES RELATIVES AU COMPOSE OXOBROMOMERCURIQUE I
($\nu(\text{C=O})$ et largeurs à mi-hauteur $\Delta\nu^{1/2}$ en cm^{-1})

Solvant	Concentration (M)	$\nu(\text{C=O})$				$\Delta\nu^{1/2}$	
		ν_a	%a ^a	ν_b	%b ^a	a	b
CCl_4	0.01	1680	(80)	1654	(20)	16	19
	0.05	1679	(58)	1654	(42)	18	20
	0.27 ^b	1676	(39)	1654	(61)	24	24
CDCl_3	0.0033	1673.5	(100)				
	0.01	1674	(100)			18.5	
	0.05	1673.5	(80)	1658	(20)	18	18
	0.25	1673	(69)	1654	(31)	21	20
	1.5	1671	(50)	1653.5	(50)	22	22
C_6D_6	0.01	1677	(100)			14	
	0.05	1677	(85)	1654	(15)	15	16
	0.27	1676	(60)	1654	(40)	18	22
	0.75	1676	(46)	1652	(54)	23	24
pyridine	0.17	1664	(18)	1651	(82)	16	20
	0.33	1665	(20)	1651	(80)	16	20

^a Ces valeurs sont déterminées après décomposition des spectres en absorption %a = 100[aire a/aire(a + b)] (valeurs qualitatives). ^b Solution à saturation.

l'existence d'au moins deux espèces C-métallées [6]. Chacune de ces espèces comporte deux groupements carbonyles. La présence de plusieurs bandes d'absorption entre 1600 et 1800 cm^{-1} n'est donc pas inattendue, mais l'étude même qualitative devient complexe. On observe pour ce composé au moins trois bandes mal résolues à 1663, 1656 et 1643 cm^{-1} aussi bien dans CCl_4 entre 0.25 et 0.006 M que dans C_6D_6 pour des concentrations comprises entre 0.25 et 0.04 M ou encore à l'état solide. Comme pour le composé I, mais de manière beaucoup moins accentuée, la dilution entraîne une diminution d'intensité relative de la bande à plus basse fréquence ν_c .

L'existence de plusieurs fréquences $\nu(\text{C}=\text{O})$ (deux dans le composé I, au moins trois dans le dérivé II) et les variations relatives d'intensité ne pouvaient être interprétées sans ambiguïté en fonction de ces seuls résultats. Parmi les hypothèses permettant d'expliquer le dédoublement des fréquences $\nu(\text{C}=\text{O})$, on pouvait envisager des modifications conformationnelles, des changements d'états d'association (ceux-ci ayant été observés par cryoscopie pour le composé I), l'intervention de résonances de Fermi assez fréquentes dans les composés carbonyles [13,14]. Une étude plus complète par infrarouge et Raman a donc été effectuée à l'état solide et en solution pour les composés I et II, en vue d'étayer ces résultats.

Etude des composés I et II à l'état solide

L'examen des spectres montre (Tableau 4 et Figure 3): 1. que pour la partie $(\text{CH}_3)_3\text{CCOCHCH}_3$, les spectres en dessous de 1600 cm^{-1} sont tout à fait comparables pour les deux types de composés, seule diffère notablement la région des vibrations $\nu(\text{C}=\text{O})$ et celle inférieure à 550 cm^{-1} correspondant aux vibrations des groupements CHgC et CHgBr .

2. La région des vibrations $\nu(\text{C}=\text{O})$ indique l'existence d'une seule bande à fréquence basse 1636 cm^{-1} pour le dioxomercurique. On observe par contre deux bandes à fréquences plus élevées pour le composé oxobromomercurique en infrarouge (1650, 1670) et une seule bande en Raman à 1669 cm^{-1} . Nous interprétons cet abaissement de la fréquence $\nu(\text{C}=\text{O})$ dans le composé dioxo par une interaction entre l'oxygène du carbonyle et le mercure. Il faut en effet remarquer que dans le bromure de (2-oxopropyl)mercure [17] où un contact

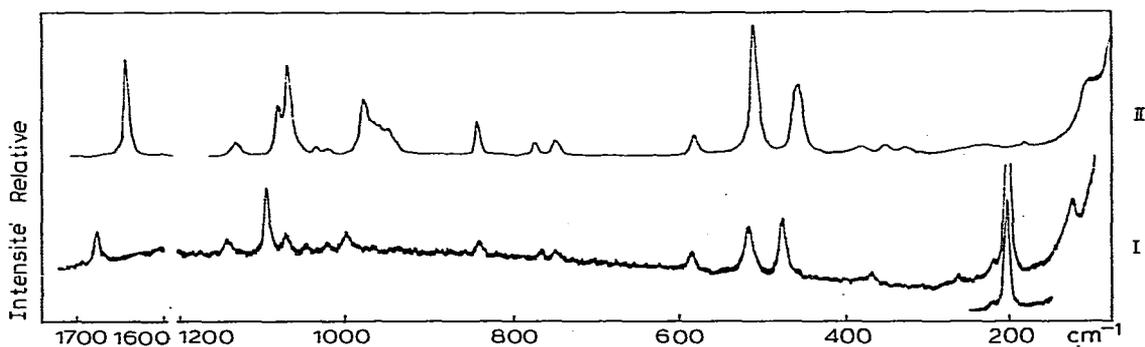


Fig. 3. Spectres Raman à l'état solide des dérivés oxobromo- (I) et dioxomercuriques (II) de la diméthyl-2,2-pentanone-3.

intermoléculaire $\text{Hg}\cdots\text{O}$ (2.81 ou 2.82 Å) a été mis en évidence lors de la structure par rayons X, la fréquence $\nu(\text{C}=\text{O})$ est abaissée à 1645 cm^{-1} .

Dans le composé oxobromomercurique l'existence de deux bandes $\nu(\text{C}=\text{O})$ à plus haute fréquence s'explique par une résonance de Fermi entre le niveau $\nu(\text{C}=\text{O})$ et le niveau de combinaison $\nu_a(\text{CC}^1\text{C}^2) + \delta(\text{C}=\text{O})$ comme celle déjà rencontrée dans l'acétone- h_6 ou - d_6 [19,20]. La disparition de cette résonance dans le composé dioxo s'explique par l'abaissement de fréquence du niveau $\nu(\text{C}=\text{O})$ par suite de l'interaction $\text{Hg}\cdots\text{O}$.

3. L'attribution des spectres proposée dans le Tableau 4 est effectuée par comparaison avec celle du groupement tertibutyle dans des composés voisins [21] et de l'acétone [19] pour le squelette organique. Elle est faite aisément pour les basses fréquences par comparaison avec les spectres du diallyle mercure [22] et du bromure d'allyle mercure [23].

Dans le composé dioxo- la bande infrarouge intense à 524 cm^{-1} et la bande Raman intense à 502.5 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux mouvements $\nu_a(\text{C}_2\text{HgC}'_2)$ et $\nu_s(\text{C}_2\text{HgC}'_2)$. Cette exclusion infrarouge Raman est en bon accord avec la structure linéaire du groupement $\text{C}_2\text{HgC}'_2$. Les écarts de fréquence IR et Raman observés pour plusieurs modes de vibration sont également en accord avec une structure centrosymétrique de ce composé. L'écart le plus important est observé pour le mode mettant essentiellement en jeu l'élongation $\nu(\text{C}^3\text{C}^2)$ que nous attribuons aux bandes observées en infrarouge à 980 cm^{-1} et en Raman à 964 cm^{-1} .

Dans le composé oxobromomercurique la vibration $\nu(\text{HgBr})$ est attribuée à la bande très intense en Raman à 194 cm^{-1} . La vibration $\nu(\text{HgC})$ est attribuée à la bande Raman forte à 506 cm^{-1} et aux bandes à 505 et 525 cm^{-1} en infrarouge, le mode $\nu(\text{HgC})$ étant en résonance avec le niveau $2\delta_a(\text{CCHg})$, ce qui montre que la fréquence infrarouge est à nettement plus haute fréquence que la fréquence Raman comme dans le bromure de diallyle mercure, faisant ainsi supposer l'existence d'associations centrosymétriques par ponts $\text{Hg}\cdots\text{Br}$ dans le composé solide.

Alors que dans le composé dioxo centrosymétrique un couplage fort est observé entre les modes $\nu(\text{C}^2\text{C}^3)$ et $\nu(\text{C}^{2'}\text{C}^{3'})$ observés respectivement à 964 et 980 cm^{-1} en Raman et infrarouge, soit à une fréquence moyenne de 972 cm^{-1} , ce mode ne présente qu'un faible couplage dans le dimère du composé oxobromomercurique où il est observé à 990 et 992 cm^{-1} en infrarouge et Raman, soit à une fréquence moyenne nettement plus élevée que dans le composé dioxomercurique. Ceci est en excellent accord avec la différence de déplacement chimique du ^{13}C des groupements méthyles (C^3) respectivement de 14.0 et de 15.8 ppm [6] dans le composé dioxomercurique et dans le composé oxobromomercurique. Ceci s'explique peut être par une interaction directe entre le groupement méthyle et le brome dans le dimère oxobromomercurique.

Etude des composés I et II en solution

Le spectre des solutions du composé dioxo dans la région des vibrations $\nu(\text{C}=\text{O})$ présente trois bandes situées approximativement à 1663 , 1655 et 1643 cm^{-1} . Celles-ci peuvent s'interpréter par une résonance de Fermi entre le niveau $\nu(\text{C}=\text{O})$ et les niveaux $2\nu_s(\text{CC}^1\text{C}^2)$ ($2 \times 833.5 = 1667$) et $\nu_a(\text{CC}^1\text{C}^2) + \delta(\text{C}=\text{O})$ ($1067 + 576 = 1643$). Ces résonances apparaissent en solution par suite d'un

TABLEAU 4
SPECTRES INFRAROUGE ET RAMAN DES COMPOSES I ET II A L'ETAT SOLIDE

1 2 3		
t-Bu-CO-CH(CH ₃)-HgBr (I)		
IR (KBr)	IR (Verre)	Raman
		114 m
		194 TF
		212 f
		254 f
		358 m
	369 m	
		2 δ (CHgBr)
		ν (HgBr)
		δ_s (C ¹ C ² Hg)
		δ_a (C ¹ C ² Hg)
		δ (CCC)
460	459 f	465 F
505	507 m	506 F
525	517 m	
578	577 m	575 m
740	741 f	743 m
768	766 m	758 m
832	833 m	834 m
940 ép.	933 f	
958	958 m	
990	988 F	992 m
1012 f	1012 f	1012 f
1035 f	1032 f	1039 f
		γ (C ¹ =O)
		ν (C ² Hg) en résonance avec 2 δ (CCHg)
		δ (C ¹ =O)
		(525 + 212)
		ν_s (CC ³)
		ν_s (CC ¹ C ²)
		ρ (CH ₃)
		ν (C ² C ³)
		ρ (CH ₃)
1068	1065 m	1061 m
1082	1079 m	1086 F
1130	1128 F	1133 f
1198 f	1196 m	
1225 f	1225 m	
1250 f	1251 f	
1339 F	1338 F	
1367	1366 F	
1376	ép.	
1395	1392 F	
1450 m	1452	
	1466	
1480 F	1477	
1535		
1650 F	1655	
1670 m	ép.	1669 m
		ν_a (CC ¹ C ²) en résonance avec
		ν_s (CC ¹ C ²) + δ_a (CCHg)
		ρ (CH ₃)
		ν_a (CC ³)
		δ_s (CH ₃)
		δ_a (CH ₃)
		2 ν_s (CC ³)
		ν_a (CC ¹ C ²) + δ (C ¹ O)
		ν (C ¹ =O)

affaiblissement des liaisons C=O...Hg lié à la solvataion, entraînant une remontée en fréquence du niveau ν (C=O).

Le spectre du composé oxobromomercurique présente deux bandes à 1676 et 1654 cm⁻¹ en solution dans le benzène dont l'intensité relative varie notablement avec la concentration (Tableau 3). Nous pensons que ceci est dû à un faible déplacement relatif du niveau de combinaison ν_a (CC¹C²) + δ (C=O) par rapport au niveau ν (C=O), ce déplacement de fréquence est probablement lié à la dés-

1 2 3		
[t-Bu-CO-CH(CH ₃)] ₂ Hg (II)		
IR (KBr)	Raman	
	98 TF	$\delta(\text{C}^2\text{HgC}^2')$
	178 f	$\delta(\text{C}^2\text{HgC}^2') + \tau$
	226 f	$\delta'(\text{C}^2\text{HgC}^2') + \tau$
	240 f	$\delta_s(\text{C}^1\text{C}^2\text{Hg})$
	260 ép.	$\delta_a(\text{C}^1\text{C}^2\text{Hg})$
	323 m	} $\delta(\text{CCC})$
	347 m	
	377 m	
469 f	451 F	$\gamma(\text{C}^1=\text{O})$
	502.5 TF	$\nu_s(\text{C}^2\text{HgC}^2')$
524 F		$\nu_a(\text{C}^2\text{HgC}^2')$
578.5	574 m	$\delta(\text{C}^1=\text{O})$
748 m	742 m	(502.5 + 240)
770 m	766 m	$\nu_s(\text{CC}^3)$
835 m	832 m	$\nu_s(\text{CC}^1\text{C}^2)$
	940 m	} $\rho(\text{CH}_3)$
	955 ép.	
980 TF	964 F	$\nu(\text{C}^2\text{C}^3)$
1015 f	1013 f	} $\rho(\text{CH}_3)$
1031 f	1021 f	
	1055 F	} $\nu_a(\text{CC}^1\text{C}^2)$ en résonance avec
1064 F	1069 M	
1080 F		
1122 CF	1122 m	$\rho(\text{CH}_3)$
1200 f	1197 f	
1225 f		
1252 f		
1345 F		$\nu_a(\text{CC}^3)$
1360 F		} $\delta_s(\text{CH}_3)$
1369 F		
1390 F		
(1450) m		} $\delta_a(\text{CH}_3)$
1460		
1478 F		
1535		
1636 F	1636 m	$\nu(\text{C}^1=\text{O})$

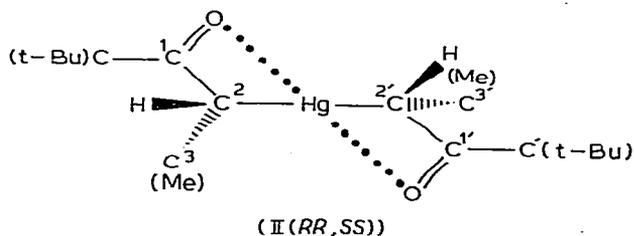
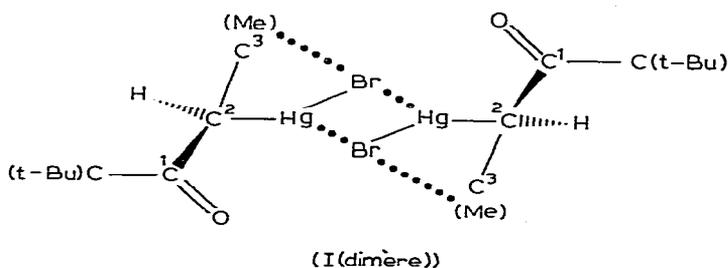
association des dimères ou polymères en chaîne. L'examen des spectres de solutions dans le benzène, de concentrations comprises entre 0.2 et 0.6 M, montre des intensités relatives comparables et de très faibles déplacements en fréquence des bandes infrarouges et Raman. On note cependant une plus grande proximité de fréquence des bandes infrarouge et Raman que dans le solide, ce qui est en accord avec une dissociation des dimères, en particulier pour le mode $\nu_a(\text{CC}^1\text{C}^2)$.

En conclusion nous admettons que le composé oxobromomercurique (I) se

présente sous forme polymère ou dimère aux concentrations les plus élevées et que les enchaînements font intervenir des liaisons Hg...Br. Par dilution ces liaisons sont rompues pour donner essentiellement le monomère et des dimères (toujours liés par des interactions Hg...Br). Ces observations ne s'appliquent pas au cas de la pyridine où se forment préférentiellement les liaisons Hg...N. La variation des états d'association dans C₆D₆, CDCl₃ (et CCl₄) est responsable des variations de $^2J(\text{Hg}-\text{H})$ et $^3J(\text{Hg}-\text{H})$ observées en RMN ^1H et modifie les phénomènes de résonance de Fermi mis en évidence par spectroscopie de vibration.

Le composé dioxomercurique II doit exister principalement sous forme monomère liée intramoléculairement par liaison O—Hg, en accord avec les abaisséments de fréquence $\nu(\text{C}=\text{O})$ observés par infrarouge et Raman, l'insensibilité de $^2J(\text{HgH})$ et $^3J(\text{HgH})$ à la dilution en RMN ^1H et nos résultats antérieurs en RMN ^{13}C et ^{199}Hg [6].

On peut donc proposer les structures suivantes pour un dimère du composé oxobromomercurique I et pour l'un des diastéréoisomères du composé dioxomercurique II:



Partie expérimentale

Détermination des états d'association

Les états d'association ont été déterminés par cryoscopie dans le benzène à l'aide d'un cryomètre différentiel mis au point au laboratoire. Le système permet de travailler sur de petites quantités (0.8 ml) à la concentration minimale de 0.05 M.

Principe de l'appareil. On mesure la différence de potentiel entre une solution de référence A (solvant seul) et l'échantillon B à l'aide de thermocouples fer-constantan plongeant dans les solutions. Cette différence de potentiel (DDP) est ensuite mesurée sur un enregistreur suffisamment sensible ou sur un microvoltmètre. Nous nous sommes assurés que la variation de potentiel était linéaire, en fonction de la température (52.7 $\mu\text{V}/\text{degré}$).

On mesure également la DDP entre la référence A et la glace fondante C afin de s'assurer de la régularité du palier de congélation du solvant. C'est pourquoi nous avons utilisé un enregistreur à deux voies 0.5 mV pleine échelle: réf. CR 652 S de J.J. Lloyd Instruments.

Les tubes contenant l'échantillon A et la référence B sont agités par un vibreur. Afin d'assurer une bonne homogénéisation de la solution et de diminuer les phénomènes de surfusion, on ajoute deux billes de verre dans chaque tube. Le bain de refroidissement, dans lequel plongent ces tubes est de la glace fondante contenue dans un Dewar.

Etude RMN ^1H en fonction de la dilution et de la nature du solvant

Les spectres ont été enregistrés à 90 MHz sur un appareil BRUKER WH-90 en transformée de Fourier. La précision de l'appareil est de ± 0.3 Hz sur les δ , de ± 0.6 Hz sur les J . Néanmoins les constantes de couplage $^2J(\text{Hg}-\text{H})$ ne sont données qu'à ± 3 Hz.

Spectroscopies infrarouge et Raman

Les spectres des solutions diluées ont été enregistrés sur un spectromètre BECKMAN IR-9 ou IR-12, précision $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$; les spectres des solutions saturées ont été enregistrés entre lames de KBr sur un appareil Beckman IR-20. Les spectres des composés solides ont été enregistrés en pastilles de KBr sur un spectrophotomètre Beckman IR-12, le spectre du composé I à l'état vitreux déposé à partir d'une solution dans le benzène sur une lame d'ICs. Les spectres Raman des composés solides ont été enregistrés sur un spectromètre Coderg PH1, avec la raie 647.1 nm d'un laser à krypton ionisé modèle 164 Spectra Physics et une puissance d'environ 200 mW.

Bibliographie

- 1 A.N. Nesmeyanov et M.I. Kabatshnik, *Experientia supplementum* II, 7 (1955) 49.
- 2 A.N. Nesmeyanov, V.A. Blinova, É.I. Fedin, I.I. Kritskaya et L.A. Fedorov, *Doklady Akad. Nauk SSSR*, 220 (1975) 1136.
- 3 L.A. Fedorov et É.I. Fedin, *Doklady Akad. Nauk SSSR*, 195 (1970) 856.
- 4 R.H. Fish, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 6664.
- 5 K. Dietrich, H. Musso et R. Allmann, *J. Organometal. Chem.*, 93 (1975) 15.
- 6 R. Meyer, L. Gorrichon et P. Maroni, *J. Organometal. Chem.*, 188 (1980) 11. Deux valeurs doivent être corrigées: p. 16, Tab. 2 VI lire $^2J(\text{HgH})$ 177 Hz (cf. p. 18) et p. 23 (4) composé I: $\delta(\text{Me})$ 15.8 ppm.
- 7 L.A. Fedorov, Z.A. Stumbrevichyute et É.I. Fedin, *Zhur. Strukt. Khim.*, 15 (1974) 1063.
- 8 L.A. Fedorov, Z.A. Stumbrevichyute, A.K. Prokof'ev et I.É. Fedin, *Doklady Akad. Nauk SSSR*, 209 (1973) 134.
- 9 L.A. Fedorov, *Zhur. Strukt. Khim.*, 17 (1976) 247.
- 10 G. Singh et G.S. Reddy, *J. Organometal. Chem.*, 42 (1972) 267.
- 11 V.S. Petrosyan et O.A. Reutov, *J. Organometal. Chem.*, 76 (1974) 123.
- 12 O.E. Reutov, *Tetrahedron*, 34 (1978) 2877.
- 13 R. Barlet, P. Baret, H. Handel et J.L. Pierre, *Spectrochim. Acta A*, 30 (1974) 1471.
- 14 J. Fernandez-Bertran, L. Ballester, L. Dobrihalova, N. Sanchez et R. Arieta, *Spectrochim. Acta A*, 24 (1968) 1765.
- 15 K. Toman et G.G. Hess, *J. Organometal. Chem.*, 49 (1973) 133.
- 16 J. Halfpenny et R.W.H. Small, *Acta Cryst. B*, 35 (1979) 1239.
- 17 J.A. Potenza, L. Zyontz, J. San Filippo Jr. et R.A. Lalancette, *Acta Cryst. B*, 34 (1978) 2624.
- 18 R. Allmann, K. Flatau et H. Musso, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 3067.
- 19 G. Dellepiane et J. Overend, *Spectrochim. Acta*, 19 (1963) 701.
- 20 M.T. Forel et M. Fouassier, *Spectrochim. Acta, A*, 23 (1967) 1977.

- 21 Y. Omura, J. Corset et R.M. Maravic, *J. Mol. Struct.*, **52** (1979) 175.
- 22 C. Sourisseau et B. Pasquier, *J. Organometal. Chem.*, **39** (1972) 65.
- 23 C. Sourisseau et B. Pasquier, *J. Organometal. Chem.*, **39** (1972) 51.
- 24 H.O. House, R.A. Auerbach, M. Gall et N.P. Peet, *J. Org. Chem.*, **38** (1973) 514.
- 25 Y. Kita, J. Haruta, H. Tagawa et Y. Tamura, *J. Org. Chem.*, **45** (1980) 4519.
- 26 Bien que leur signification physique n'apparaisse pas clairement, d'excellentes corrélations linéaires existent entre $\delta(\text{H-}\alpha)$ et ${}^2J(\text{Hg-H})$ d'une part et $\delta(\text{H-}\beta)$ et ${}^3J(\text{Hg-H})$ d'autre part.
- 27 A. Kirmann, J. Cantacuzene et P. Duhamel, *Chimie Organique, Tome 1*, Armand Colin, Paris, 1971, p. 41.