

## MECANISME DE TRANSFERT DE PROTON ENTRE LES ACIDES ACETIQUE, TRIFLUOROACETIQUE ET L'ANHYDRIDE ACETIQUE. MISE EN EVIDENCE D'IONS ANHYDRIDIUM ET ACIDIUM ACETIQUES

Soumis le 20/06/1999 – Accepté le 24/05/2000

### Résumé

L'analyse spectroscopique par infrarouge et Raman de l'interaction de l'acide acétique avec l'anhydride correspondant montre l'existence d'un équilibre de protonation de ce dernier avec formation d'une entité protonée relativement stable sous forme de chélate cyclique: l'ion anhydridium acétique.

Une étude analogue portant sur le phénomène de transfert de proton entre les acides acétique et trifluoroacétique révèle la formation d'ions acidiums acétiques sous forme ouverte.

Les bandes I.R et Raman des différentes espèces sont déterminées et l'examen de leurs intensités montre que les équilibres de protonation sont en relation étroite avec les fractions molaires relatives initiales des produits en présence.

**Mots clés:** ion anhydridium, ion acidium, protonation, équilibre.

### Abstract

Infrared and Raman investigation of acetic acid and acetic anhydride interaction shows protonation transfert equilibrium with formation of stable anhydrium ion on the form of cyclic chelate.

The similar study between acetic and trifluoroacetic acids shows formation of free acidium ion.

I.R. and Raman bands of the different species are determinated and the variation of their intensities shows that protonation equilibrium reaction depends on the initial concentration ratio of the two interactive products.

**Keywords:** anhydrium ion, acidium ion, protonation, equilibrium.

A. BOUCHOUL <sup>(1)</sup>  
P. PAILLOUS <sup>(2)</sup>  
D. ROUAG <sup>(1)</sup>  
S.E. BOUAUD <sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Laboratoire de Chimie de Coordination, Unité de Recherche de Chimie, Université Mentouri, Constantine (Algérie).

<sup>(2)</sup> Laboratoire LISA, Faculté des Sciences, Université de Créteil Paris, (France).

### ملخص

ان تحليل المزيج المكون من حمض الأسيتيك مع بلاماء الأسيتيك بواسطة الأشعة تحت الحمراء (I.R) و رمان (Raman) يوضح بأن التفاعل بينهما يؤدي الى تكوين جزيئة حلقيية مشحونة مستقرة ناتجة من تفاعل التبادل البروتوني بينهما حسب التركيز النسبي للمادتين .

نفس الدراسة للمحاليل المكونة من حمض الأسيتيك و حمض ثلاثي فلور اسيتيك تبين وجود توازن كيميائي لظاهرة التبادل البروتوني بين المركبين بدلالة التركيز النسبي للمادتين المتفاعلتين.

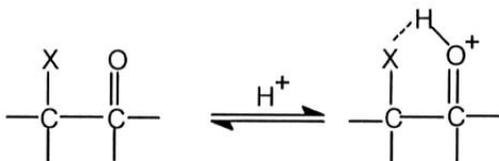
**الكلمات المفتاحية:** شاردة أندريدوم، شاردة أسيدوم، التبادل البروتوني، توازن كيميائي.

De nombreuses études sur les phénomènes de transfert de protons, entre acides carboxyliques et entre acides et entre acides carboxyliques et entre acides et anhydrides carboxyliques, montrent l'existence d'équilibres d'échange de protons qui dépendent essentiellement des forces des acides en présence et de l'aptitude des anhydrides mixtes ou symétriques à jouer le rôle d'une base plus ou moins forte [1-3].

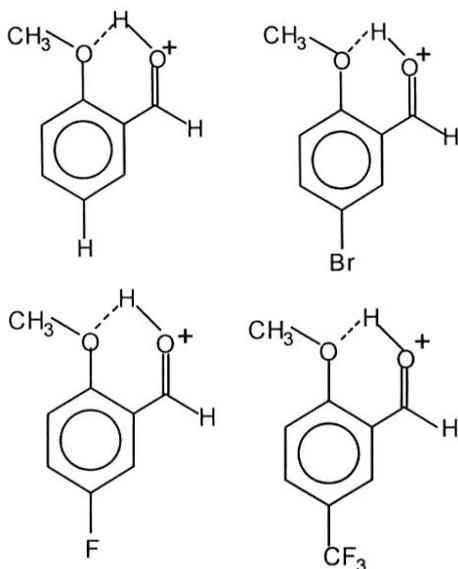
Les équilibres de protonation de fonctions carbonyles conduisant à la formation d'ions carboxoniums ou hydroxycarbéniums, intermédiaires importants dans les réactions de synthèse acido-catalysées, on toujours fait l'objet d'importantes études cinétiques, structurales et mécanistiques par voie spectroscopique. Le but essentiel recherché est de connaître avec exactitude le mode de formation des espèces présentes en vue d'expliquer, de prévoir et d'évaluer leur réactivité [4-9].

Les travaux d'Olah et collaborateurs, sur la protonation de fonction cétones et aldéhydes, en milieu super-acide ( SbF<sub>5</sub> - FSO<sub>3</sub> - SO<sub>2</sub>) par analyse RMN, ont permis de déterminer et de caractériser la stéréochimie et la réactivité des ions carboxoniums et hydroxycarbéniums formés [10-13].

Le cas des aldéhydes et cétones α-halogénés met en relief l'existence de liaisons hydrogènes entre l'atome d'halogène en α et le groupe protoné [C=OH]<sup>+</sup> sous forme de chélate cyclique à cinq chaînons [14-17].



L'analyse RMN de l'interaction de l'orthoanisaldéhyde et ses dérivés avec les milieux super-acides a montré que les espèces protonées formées sont sous la forme de chélates cycliques de configuration préférentielle Z [18-22]:

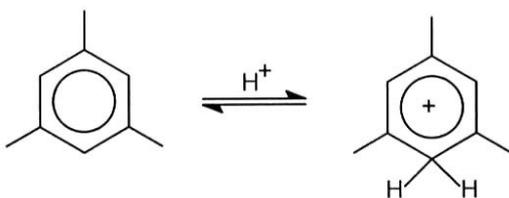


L'interaction d'acides carboxyliques avec les composés triméthylamine N-oxydes, étudiée par infrarouge dans l'acetonitrile, révèle l'existence d'un équilibre de transfert de proton avec formation de liaison hydrogène intermoléculaire du type:

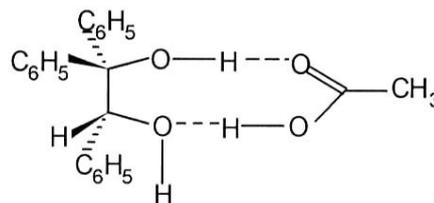


Cet équilibre est d'autant plus déplacé vers la droite (forme polaire) que le pKa de l'acide utilisé est faible [23-28].

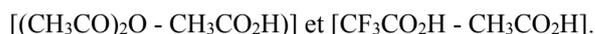
Dans les oléums ou en milieu acide trifluorométhanesulfonique (TFMSA), la protonation de composés à caractère basique très faible se fait de manière aisée [29-31]. Des C-protonations ont été mises en évidence par spectroscopie UV et RMN sur la molécule de mésitylène et de ses dérivés [32-34].



Un complexe sous forme de chélate cyclique à neuf chaînons a été identifié par Ridder et collaborateurs [35] lors de l'interaction d'un diol vicinal avec l'acide acétique:



Le but du travail qui va suivre consiste à présenter une étude spectroscopique par infrarouge et Raman des phénomènes de protonation qui ont lieu dans les solutions des systèmes:



L'identification et l'attribution des bandes IR et Raman caractéristiques des espèces protonées formées ainsi que la variation de leurs intensités en fonction de la composition initiale des mélanges considérés seront interprétées en termes de déplacement d'équilibres de transfert de protons [36].

## RESULTATS ET DISCUSSIONS

Avant d'analyser les spectres des solutions des mélanges d'acide acétique avec son anhydride puis avec l'acide trifluoroacétique, les spectres IR et Raman des produits de référence, à l'état pur, ont été enregistrés, entre 1600 et 2000  $cm^{-1}$ , afin de déterminer les fréquences des bandes caractéristiques des fonctions carbonyles de ces derniers.

### Anhydride acétique

L'anhydride acétique comporte deux modes de vibration qui diffèrent entre eux par un couplage mécanique entre les deux oscillateurs C=O. Son énergie de résonance est relativement élevée et la planéité du groupement -CO-O-CO- facilite l'interaction entre les deux carbonyles dont les fréquences de vibration s'écartent [37].

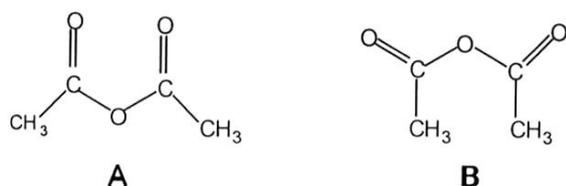
La fréquence  $\bar{\nu}_S$ , correspondant à la bande de haute fréquence, est appelée fréquence aiguë; elle est observée à 1821  $cm^{-1}$  et caractérise la vibration symétrique. La fréquence  $\bar{\nu}_a$ , attribuée à la vibration antisymétrique, est dénommée fréquence basse, elle est observée à 1758  $cm^{-1}$ . Le rapport Aa/As des absorbances des deux bandes carbonyles de fréquence respective  $\bar{\nu}_a$  et  $\bar{\nu}_S$  est fonction de la nature structurale de l'anhydride carboxylique considéré [38].

Anhydrides	$\bar{\nu}_S$	$\bar{\nu}_a$	As	Aa	Aa/As
$(CH_3CO)_2O$	1821	1758	0,150	0,140	0,93
$\begin{array}{c} CH_2-CO \\   \quad \diagdown \\ O \\   \quad \diagup \\ CH_2-CO \end{array}$	1866	1792	0,054	0,367	6,8
$(RCO)_2O^*$	1800-1825	1740-1760	0,15-0,19	0,14-0,15	0,81-0,93

**Tableau 1.** Fréquence  $\bar{\nu}_{co}$  en  $cm^{-1}$  de quelques anhydrides carboxyliques (\*: R = groupement alkyle saturé).

Pour l'anhydride acétique, le rapport des absorbances Aa/As dépend de la géométrie de la molécule, notamment de l'angle dièdre entre les deux carbonyles qui est différent

dans les deux structures conformationnelles suivantes:



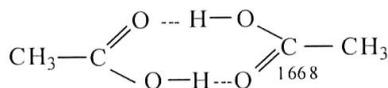
La conformation B est défavorisée car elle devrait conduire à un rapport Aa/As du même ordre de grandeur que celui de l'anhydride succinique.

L'étude d'une série d'anhydrides mixtes et symétriques, réalisée par PENN et collaborateurs, a en effet montré que l'angle dièdre varie suivant la nature structurale de R et R' de l'anhydride RCO-O-COR' et que selon la valeur de ce dernier les propriétés physiques des anhydrides considérés (potentiel de réduction, énergie, absorption UV-Visible...) subissent des variations significatives [39].

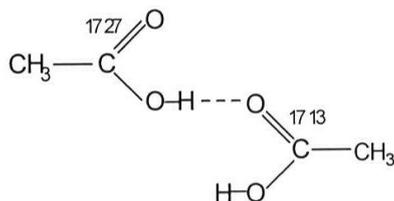
### Acide acétique

Le spectre Raman de l'acide acétique pur et anhydre présente cinq principales bandes caractéristiques du groupement carbonyle situées aux fréquences: 1668, 1713, 1719, 1727 et 1760  $\text{cm}^{-1}$ . Elles ont été attribuées [40,41] respectivement:

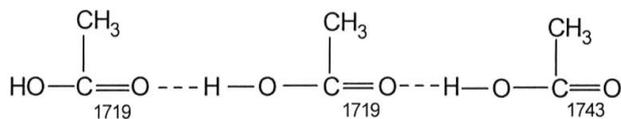
- au dimère cyclique:



- au dimère ouvert antisymétrique:



- aux chaînes linéaires des polymères de la forme:



La fréquence  $\bar{\nu}_{\text{CO}}$  à 1760  $\text{cm}^{-1}$  a été attribuée à l'acide acétique monomère. Le spectre I.R, entre 1600 et 2000  $\text{cm}^{-1}$ , de  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  pur montre quatre principales fréquences  $\bar{\nu}_{\text{CO}}$  qui caractérisent respectivement l'acide acétique: dimère ouvert (1713  $\text{cm}^{-1}$ ); associé (1719 et 1735  $\text{cm}^{-1}$ ); monomère (1760  $\text{cm}^{-1}$ ).

### Acide trifluoroacétique

Les bandes  $\bar{\nu}_{\text{CO}}$  intéressantes pour l'acide trifluoroacétique sont respectivement:

- en Raman: 1753  $\text{cm}^{-1}$  (forme dimère), 1782  $\text{cm}^{-1}$  (forme associée linéaire) et 1802  $\text{cm}^{-1}$  (forme monomère).
- en infrarouge: 1782  $\text{cm}^{-1}$ , 1797  $\text{cm}^{-1}$  et 1810  $\text{cm}^{-1}$  caractérisant respectivement le dimère cyclique, la forme associée linéaire et la forme monomère.

composés purs et anhydres	Infrarouge	Raman
$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	1758, 1821*	1758, 1797, 1821*
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	1713, 1719, 1760*	1668, 1719, 1760*
$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$	1782*, 1797, 1810	1753, 1782*, 1802
$(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$	1811*, 1879	1811*, 1879

**Tableau 2.** Principales fréquences  $\bar{\nu}_{\text{CO}}$  caractéristiques de  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  et  $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$  entre 1600 et 2000  $\text{cm}^{-1}$ .

\*: fréquences des bandes de référence retenues pour confirmer la présence ou l'absence des espèces correspondantes dans les solutions étudiées.

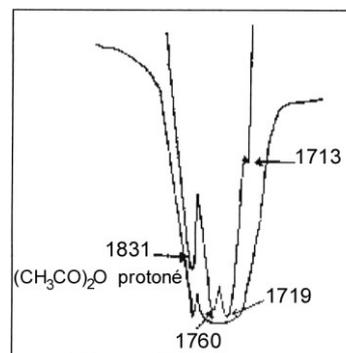
### PROTONATION DE $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ PAR $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$

Une série de 8 solutions formées respectivement d'une mole d'anhydride acétique et de 0,25 ; 0,5 ; 0,75 ; 1 ; 2 ; 4 ; 6 et 8 mole(s) d'acide acétique ont été soigneusement préparées, sous atmosphère rigoureusement sèche (anhydre), à l'intérieur d'une boîte à gants. On ajoute lentement l'acide à l'anhydride sous agitation modérée puis on laisse reposer les mélanges pendant 24 heures au moins avant de procéder à leur analyse par spectroscopie infrarouge et Raman.

### Résultats analytiques

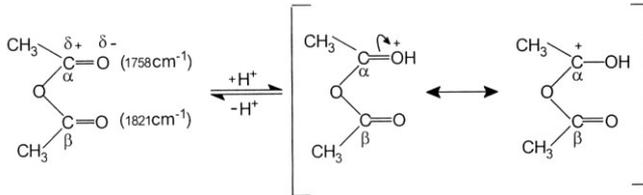
Dans la série des solutions où l'anhydride acétique est en grand excès par rapport à l'acide acétique, les spectres infrarouges observés, entre 1600 et 2000  $\text{cm}^{-1}$ , des mélanges correspondants font apparaître les fréquences  $\bar{\nu}_{\text{CO}}$  des composants de départ sans modification; ce qui signifie que le phénomène de protonation n'est pas décelable.

Par contre dans la deuxième série où l'acide acétique est en excès par rapport à l'anhydride correspondant, on observe particulièrement que les deux bandes  $\bar{\nu}_{\text{CO}}$  caractérisant l'anhydride acétique, se situent respectivement à 1758 et 1831  $\text{cm}^{-1}$  (Fig.1).



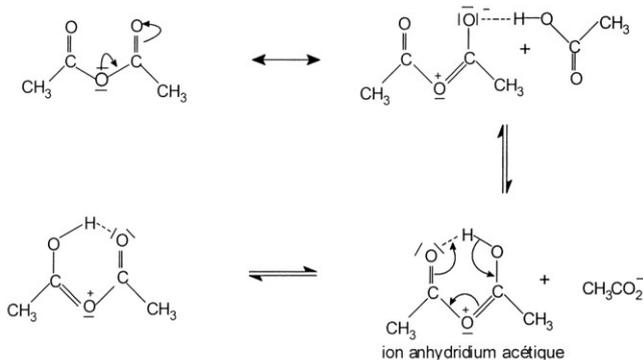
**Figure 1.** Spectre I.R montrant  $\bar{\nu}_{\text{CO}}$  à 1831  $\text{cm}^{-1}$  de l'ion anhydridium acétique.

La fréquence  $\bar{\nu}_{CO}$  la plus élevée  $\bar{\nu}_S$  de l'anhydride acétique pur située préalablement à  $1821\text{ cm}^{-1}$  est déplacée et passe à  $1831\text{ cm}^{-1}$ . Cette variation est attribuée à la protonation de ce dernier par l'acide acétique. En effet considérons les deux fréquences extrêmes des bandes carbonyles de l'anhydride acétique [38]:



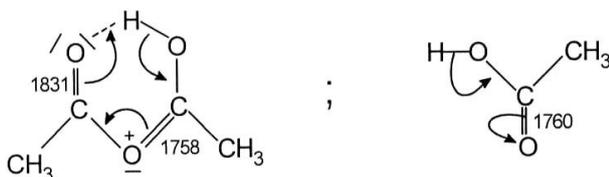
Le proton de l'acide doit se fixer sur l'oxygène le plus basique [42], c'est-à-dire celui du groupement carbonyle dont la fréquence d'absorption est la plus faible ( $1758\text{ cm}^{-1}$ ). Ceci entraîne une augmentation de la charge positive partielle du carbone, ce dernier provoque à son tour, par induction, une déficience électronique au niveau du carbone, par conséquent la fréquence du groupement C=O porté par le carbone sera plus élevée dans l'espèce protonée ( $1831\text{ cm}^{-1}$ ) que celle du même groupement dans l'anhydride acétique non protoné ( $1821\text{ cm}^{-1}$ ).

Il semble donc qu'il y ait dans ce mélange la réaction suivante:



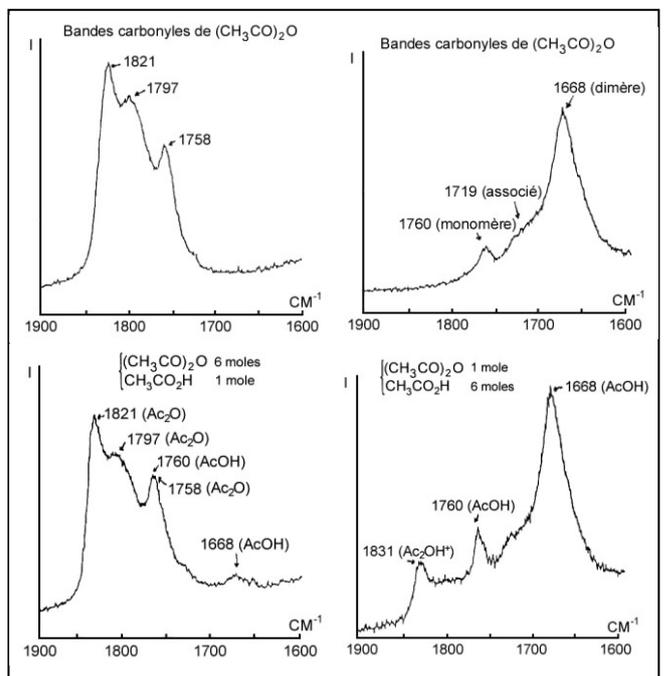
La fréquence  $\bar{\nu}_{CO}$  de l'espèce protoné ne doit pas trop varier ( $10\text{ cm}^{-1}$ ) car si la liaison hydrogène a bien tendance à la diminuer, l'attraction des électrons par l'oxygène positif doit au contraire la faire augmenter [28,36]. Cette bande CO située à  $1831\text{ cm}^{-1}$  sera retenue pour caractériser l'anhydride acétique protoné:  $[(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{OH}]^+$ .

On remarque, en outre, que  $\bar{\nu}_{CO}$  de l'acide acétique monomère ( $1760\text{ cm}^{-1}$ ) est très voisine de celle attribuée à la fréquence la plus basse de l'anhydride acétique protoné ( $1758\text{ cm}^{-1}$ ); en effet il y a une nette ressemblance entre les deux molécules:



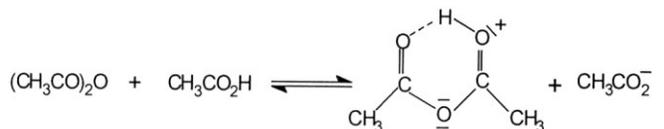
Pour confirmer l'hypothèse de protonation précédente de  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  par  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ , établie par infrarouge, une étude complémentaire en Raman a été réalisée.

Pour les deux solutions les plus significatives: [6 moles de  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  + 1 mole de  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ] et [1 mole de  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  + 6 moles de  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ] (Fig.2), les spectres Raman montrent que pour la première solution où l'acide acétique est en faible quantité par rapport à l'anhydride acétique, on n'observe aucune modification notable dans les fréquences carbonyles des deux composants. Par contre pour le deuxième mélange où l'acide acétique est en grand excès par rapport à l'anhydride correspondant, les fréquences des bandes carbonyles de l'acide acétique restent invariables, tandis que la bande à  $1821\text{ cm}^{-1}$  de l'anhydride acétique pur disparaît en faveur d'une nouvelle bande située à  $1831\text{ cm}^{-1}$  attribuée à l'anhydride acétique protoné.



**Figure 2:** Spectres Raman montrant la protonation de  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ .

On remarque aussi que l'intensité de cette dernière bande à  $1831\text{ cm}^{-1}$  va en augmentant quand la concentration de l'acide croît, ce qui signifie que l'équilibre de protonation conduisant à la formation de l'ion anhydridium acétique est d'autant plus déplacée vers la droite que le rapport des concentrations initiales  $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_0 / [(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}]_0$  est plus élevé.

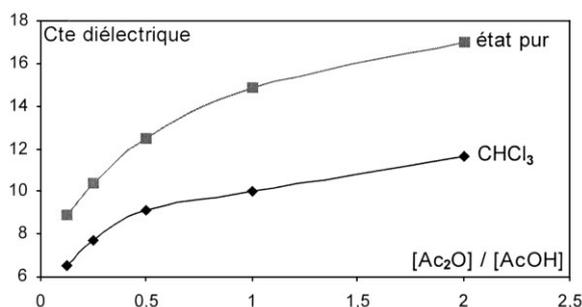


La mesure des constantes diélectriques, à  $25^\circ\text{C}$ , de différentes solutions d'acide et d'anhydride acétiques laisse apparaître une variation significative selon que les composants initiaux sont à l'état pur ou dilués dans une

même quantité de solvant peu polaire comme le chloroforme [43].

Mélanges	état pur	dilués dans 20 ml de CHCl <sub>3</sub>
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H 0,5 mole + (CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O 1 mole	17,0	11,7
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H 1 mole + (CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O 1 mole	14,9	10,0
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H 2 moles + (CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O 1 mole	12,5	9,1
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H 4 moles + (CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O 1 mole	10,4	7,7
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H 8 moles + (CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O 1 mole	8,9	6,5

**Tableau 3.** Constantes diélectriques ε à 25°C des différents mélanges.



**Figure 3:** Courbes de variation de ε en fonction de [Ac<sub>2</sub>O] / [AcOH].

### PROTONATION DE CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H PAR CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H

Avant d'entreprendre l'étude de ce phénomène, on a d'abord déterminé les fréquences d'absorption I.R. des ions trifluoroacétates à partir de deux solutions A et B saturées respectivement en trifluoroacétate de lithium et en trifluoroacétate de sodium dans l'acide trifluoroacétique. Ces fréquences sont ensuite comparées à celles de l'acide trifluoroacétique pur.

CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> A : (CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> Li + CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H)	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> B : (CF <sub>3</sub> CONa + CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H)	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H pur
439	439	
		450
460	460 (épaulement)	460
520	520	520
		661
		700
729	729	
799	799	
		813
862	862 (épaulement)	
		1165
		1460
		1550
1565	1565	
1685*	1685*	
		1782**
		1810

**Tableau 4:** Principales fréquences IR, entre 400 et 2000 cm<sup>-1</sup>, des ions CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup> dans les solutions A et B comparées à celles de CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H pur.

\* Principale fréquence retenue pour caractériser l'anion CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>.

\*\*Principale fréquence retenue pour caractériser l'acide CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H.

Il ressort du tableau précédent que les principales fréquences I.R. des ions CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup> sont: 439, 460, 520, 729, 799, 862, 1565 et 1685 cm<sup>-1</sup>. On retiendra particulièrement la dernière fréquence pour caractériser l'anion CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>. Il convient de noter que les fréquences communes aux espèces CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup> et CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H sont 460 et 520 cm<sup>-1</sup>; ceci a déjà été établi par une étude infrarouge antérieure d'une solution saturée de CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Na dans CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H [40].

En ce qui concerne la protonation de CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H, une étude I.R. analogue à celle décrite précédemment pour l'anhydride acétique a été effectuée sur quatre solutions significatives formées d'une mole d'acide acétique avec respectivement 1, 2, 4 et 8 mole(s) d'acide trifluoroacétique. Les spectres I.R. correspondant, entre 1600 et 2000 cm<sup>-1</sup>, ont été enregistrés puis analysés (Tab. 5).

Solutions	Fréquences observées en cm <sup>-1</sup>	Espèces correspondantes
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H 1 mole + CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H 1 mole	1782 (F) 1760 (f) 1713 (F)	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H associé CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H monomère CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H dimère
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H 1 mole + CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H 2 moles	1782 (F) 1713 (m) 1685 (f)	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H associé CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H dimère CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H 1 mole + CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H 4 moles	1782 (F) 1685 (m)	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H associé CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (CO de valence)
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H 1 mole + CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H 8 moles	1782 (F) 1685 (F)	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H associé CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>

**Tableau 5:** Fréquences I.R. significatives, entre 1600 et 2000 cm<sup>-1</sup>, des principaux mélanges d'acides acétique et trifluoroacétique (Intensités des bandes: (F) : forte, (m): moyenne, (f) : faible).

Le spectre de la solution équimolaire fait apparaître [25]:

- la bande carbonyle de CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H associé à 1782 cm<sup>-1</sup>,
- celle de l'acide acétique monomère à 1760 cm<sup>-1</sup>,
- celle de l'acide acétique dimère ouvert à 1713 cm<sup>-1</sup>.

Dans le spectre du mélange [CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H 1 mole + CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H 2 moles] où l'acide trifluoroacétique est en excès, on n'observe plus la bande carbonyle de l'acide acétique monomère mais on retrouve celle de l'acide trifluoroacétique associé à 1782 cm<sup>-1</sup> et celle de l'acide acétique dimère à 1713 cm<sup>-1</sup>. On remarque cependant l'apparition d'une faible bande, nouvelle à 1685 cm<sup>-1</sup> caractéristique de la vibration de valence C-O des ions trifluoroacétates. Enfin dans les deux dernières solutions où CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H est en grand excès par rapport à CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H, on constate la disparition totale des bandes relatives à l'acide acétique monomère et associé en faveur de celles de l'acide trifluoroacétique associé (1782 cm<sup>-1</sup>) et des ions trifluoroacétates (1685 cm<sup>-1</sup>) dont les intensités deviennent plus importantes (Tab.5). On déduit donc, par suite de la présence en particulier des ions CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup> dans ces mélanges, que l'acide acétique est bien protoné par l'acide trifluoroacétique en excès:



L'augmentation progressive des intensités des bandes d'absorption caractéristiques de  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  et  $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ , lorsqu'on passe respectivement du second au dernier mélange montre que, dans ces solutions, la protonation de  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  par  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  est d'autant plus importante que le rapport des concentrations initiales  $[\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}]_0/[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_0$  est plus élevé (Fig.4).

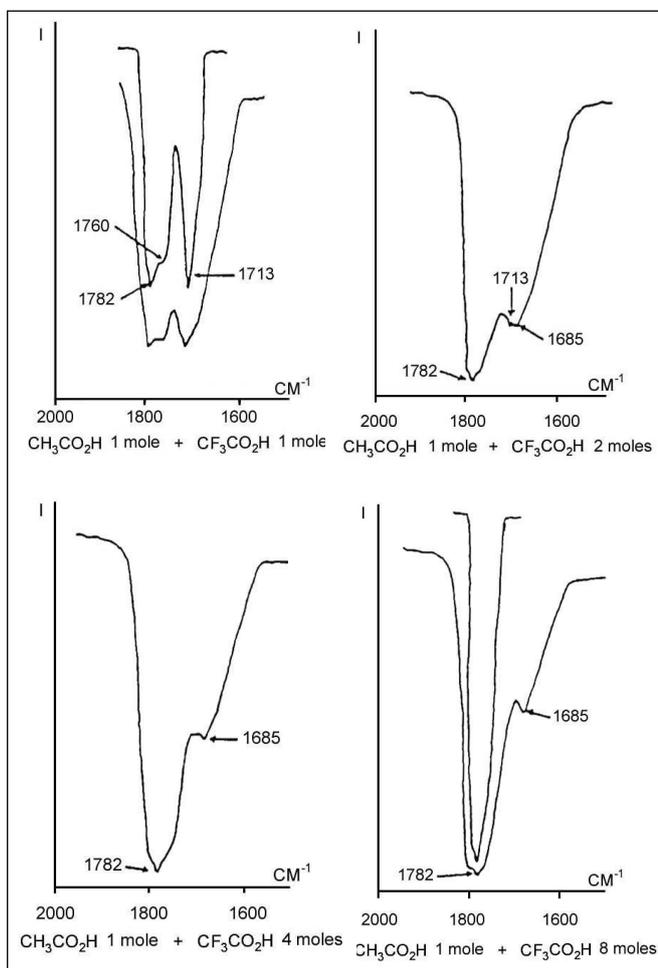
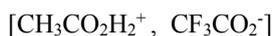


Figure 4: Spectre I.R. montrant la protonation de  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ .

Etant donné les valeurs des constantes diélectriques des acides acétique et trifluoroacétique qui sont relativement faibles (6,3 et 8,2 à 25°C respectivement), il est fort probable que les cations  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_2^+$  et les anions  $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ , présents dans ces mélanges, soient essentiellement sous forme de paires d'ions [44, 45]:



Dans tous les spectres les fréquences d'absorption à 1552 et 1618  $\text{cm}^{-1}$  attribuées par Clemett [39] aux ions acidiums acétiques sous forme chélatée n'ont pas été décelées. En effet seules les études de solutions d'acide acétique dans l'acide sulfurique, les oléums et les milieux super-acides ( $\text{HSO}_3\text{F-SbF}_5\text{-SO}_2$ ) ont révélé l'existence de ces ions sous la forme de chélates cycliques [46].

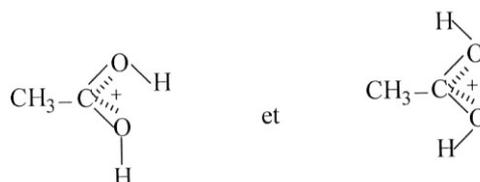
Pour confirmer la présence des ions acidiums acétique  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_2^+$  et trifluoroacétates  $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ , dans les mélanges contenant l'acide trifluoroacétique en excès par rapport à

l'acide acétique, on a enregistré, entre 400 et 1600  $\text{cm}^{-1}$ , le spectre infrarouge de la dernière solution. Ce dernier révèle la présence des fréquences de vibration caractéristiques des ions trifluoroacétates et de l'acide trifluoroacétique alors que les fréquences relatives à l'acide acétique pur (situées normalement à 445, 481, 622, 892, 933, 1013, 1052, 1230 et 1412  $\text{cm}^{-1}$ ) se trouve légèrement déplacées par suite de la protonation de ce dernier par  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  (Tab.6).

Solution	Fréquences observées en $\text{cm}^{-1}$	Espèces correspondantes
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 1 mole + $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ 8 moles	439, 460 (épaulement), 520, 729, 799, 862, 1565	$\text{CF}_3\text{CO}_2^-$
	435, 450, 460, 520, 661, 700, 813, 1165, 1460, 1550	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$
	470, 620, 882, 1010, 1050, 1220, 1410	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_2^+$

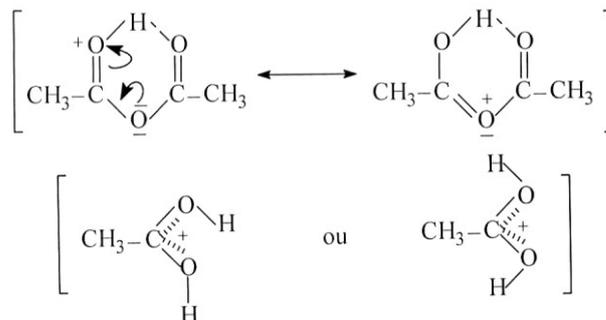
Tableau 6: Mise en évidence de  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_2^+$ .

L'analyse du spectre Raman de la même solution conduit au même résultat et confirme la formation des ions acidiums acétiques  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_2^+$ . Les structures probables de ces ions sont celles proposées par Olah et White [47]:



### CONCLUSION

Les résultats de l'analyse infrarouge et Raman de l'interaction de l'acide acétique avec l'anhydride correspondant et l'acide trifluoroacétique a permis particulièrement de révéler l'existence d'un équilibre de protonation d'autant plus déplacé vers la droite que le rapport des concentrations relatives initiales des deux produits en présence est plus élevé. Les ions anhydridiums sous forme de chélates cycliques et acidiums acétiques sous forme ouverte sont les principales entités formées:



Cette étude analytique de mélanges à caractère principalement acylant présente un intérêt dans les stratégies classiques de synthèse organique lors de la conduite de réactions de substitution électrophile, acidocatalysées, en série aromatique et éthylénique.

## PARTIE EXPERIMENTALE

### PRODUITS ET SOLVANTS UTILISES

#### Acide acétique

Le produit Merck-Schuchardt 98 % est purifié par addition de 2 % d'anhydride acétique qui réagit avec les traces d'eau présentes, il est ensuite porté à reflux pendant trois heures sur sulfate de cuivre anhydre puis distillé [48,49].

#### Sulfate de cuivre anhydre

Le sulfate de cuivre hydraté [CuSO<sub>4</sub>, 5 H<sub>2</sub>O] Prolabo initialement bleu, est chauffé pendant plusieurs heures jusqu'à devenir totalement blanc (anhydre).

#### Anhydride acétique

Le produit Fluka de qualité purum 99 % est porté à reflux sur de la tournure magnésium pendant cinq jours pour éliminer les traces d'acide acétique; il est ensuite bidistillé [50a,51].

#### Acide trifluoroacétique

On ajoute au produit Merck-Schuchardt pour spectroscopie 0,05 % d'anhydride trifluoroacétique, on termine par deux distillations successives [50b].

#### Tétrachlorure de carbone

Le produit Merck à 98 % est porté à reflux, sur P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, pendant 18 heures puis bidistillé [52].

#### Chlorure de méthylène

On effectue trois lavage du produit successivement, avec l'acide sulfurique concentré, puis avec une solution de soude saturée et enfin avec l'eau. Le chlorure de méthylène ainsi obtenu est laissé sécher, pendant une nuit, sur du carbonate de potassium puis bidistillé [52].

### PREPARATION DES MELANGES

Les solutions des différents systèmes étudiés, sont préparées à température ambiante à l'intérieur d'une boîte à gants dans des flacons, à bouchons rodés, totalement en verre.

On utilise pour chasser les traces d'humidité dans la boîte à gants deux cristallisoirs à moitié remplis d'anhydride phosphorique dont l'un est suspendu au haut de la boîte et l'autre posé en surface.

On ajoute à chaque fois l'acide RCO<sub>2</sub>H à l'anhydride acétique puis on laisse reposer le mélange pendant au moins 24 heures, en l'agitant de tant à autre, avant de procéder à l'analyse.

### METHODES D'ANALYSE

#### Spectroscopie infrarouge

Les spectres IR sont enregistrés à l'aide des spectrophotomètres Beckman Acculab et Perkin Elmer 177.

Les cellules utilisées sont à fenêtres en fluorine (CaF<sub>2</sub>) avec des cales en Téflon de 7 d'épaisseur.

#### Spectroscopie Raman

L'appareil utilisé est le spectrophotomètre Higer E-612 dont la dispersion est de 17 Å par mm à 4358 Å et de 24 Å par mm à 4650 Å. La radiation excitatrice est l'une des raies d'émission de mercure 4358 Å provenant d'une source

constituée par quatre lampes à vapeur de mercure montées en série, d'une puissance totale de 1500 watts. Le filtre employé est une solution saturée de nitrite de sodium. Les fentes sont de 0,075 mm d'ouverture. Le tube porte échantillon a une capacité de 6 cm<sup>3</sup>. Une plaque photographique fait fonction de récepteur.

Les spectres sont ensuite repris avec un spectrographe Coderg à source Laser He-Ne afin de vérifier et préciser les résultats obtenus avec la première technique.

**Remerciements:** Nos remerciements vont au Ministère des Affaires Etrangères et Culturelles (France), au Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique (Algérie) et à l'Université Mentouri de Constantine

## REFERENCES

- [1]- Gilli P., Vertolasi P., Ferriti V. and Gilli G., *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.116, N°3 (1994), p. 909.
- [2]- Perezpla F., Housseini S., Palou J. and Hall C.D., *Int. J. Chem. Kinet.*, Vol.29, N°8 (1997), p. 561.
- [3]- Perrin C.L. and Nielson J.B., *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.119, N°52 (1997), p. 12734.
- [4]- Hibbert F. and Emsley J., in "Advances In Physical Organic Chemistry", Edited by D. Bethell, Academic Press, Vol .26 (1990), pp. 255-379.
- [5]- Hogeveen H., *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, N°86 (1967), p. 676.
- [6]- Ramsey B.G., Taft R.W., *J. Am. Chem. Soc.*, N°88 (1996), p. 3058.
- [7]- Brouwer D.M., *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, N°86 (1967), p. 879.
- [8]- Childa R.F., Lund E.F., Marshall A.G., Morrissey W.J. and Rogerson C.V., *J. Am. Chem. Soc.*, N°98 (1976), p. 5924.
- [9]- Forsyth D., Osterman V.M. and Demember J.R., *J. Am. Chem. Soc.*, N°107 (1985), p. 818.
- [10]- Olah G.A., White A.M. and Obrien D.H., *Chem. Rev.*, N°70 (1970), p. 561.
- [11]- Olah G.A., Obrien D.H. and Calin M., *J. Am. Chem. Soc.*, N°89 (1967), p. 3582.
- [12]- Olah G.A., Calin M. and Obrien D.H., *J. Am. Chem. Soc.*, N°89 (1967), p.3586.
- [13]- Olah G.A. and Aravanaghi M., *Angew. Chem. Int.*, N°20 (1981), p.878.
- [14]- Kenneth K.L., Koser G.F, Subramanyam S. and Forsyth D.A., *J. Org. Chem*, N°58 (1993), p. 1385.
- [15]- Thil L., Riehl J.J., Rimmelin P. and Sommer J.M., *J. Chem. Soc., Chem. Com.*, (1970), p. 581.
- [16]- Sommer J., Jost R., Schartz S. and Rimmelin P., *Nouv. J., Chim.*, N°4 (1980), p. 185.
- [17]- Clark D.R., Emsley J. and Hibbert F., *J. Chem. Soc., Chem. Com.*, (1988), p. 1252.
- [18]- Kotkowska-Machkin Z. and Zakrzewski J., *Org. Magn. Réson.*, N°15 (1981), p. 319.
- [19]- Sommer J., Schwartz S., Rimmelin P. and Canivot P., *J. Am. Chem. Soc.*, N°100 (1978), p. 2576.
- [20]- Jost R. and Sommer J., *J. Rev. Chem. Intermed.*, N°9 (1988), p. 171.
- [21]- Dewar M.S., Zobisch E.G., Healy E.F. and Stewart J.P., *J. Am. Chem. Soc.*, N°107 (1985), p. 3902.
- [22]- Hansch C., Leo A. and Taft R.W., *Chem. Rev.*, N°91 (1991), p. 165.

- [23]- Bonner U. and Zundel G., *J. Phys. Chem.*, N° 86 (1986), p. 627.
- [24]- Brzezinski B., Brycki B., Zundel G. and Keil T., *J. Phys. Chem.*, N° 95 (1991), p. 8598.
- [25]- Brycki B. and Szafran M., *J. Molec. Struct.*, N°239 (1990), p. 1.
- [26]- Brzezinski B., Glowiak T., Grech E., Malarski Z. and Sobczyk L., *J. Chem. Soc. Perkin. Trans 2*, (1991), p. 1643.
- [27]- Leffek K.T., Pruszinski P. and Thanapaa L., *Can. J. Chem.*, N°67 (1989), p. 590.
- [28]- Brzezinski B., Schoeder G., Zundel G. and Keil J., *J. Chem. Soc. Perkin. Trans 2*, (1992), p. 819.
- [29]- Russel D.G. and Senior B., *Can. J. Chem.*, N°58 (1980), p. 22.
- [30]- Marziano N.C., Tomassin A. and Sampoli M., *J. Chem. Soc. Perkin. Trans 2*, (1992), p. 1995.
- [31]- Bullen J.V. and Ridd J.H., *J. Chem. Soc. Perkin. Trans 2*, (1990), p. 1675.
- [32]- Kilpatrick M. and Hyman H.H., *J. Am. Chem. Soc.*, N°80 (1958), p. 77.
- [33]- Olah G.A., Staral G.S., Ascensio G., Liang G., Forsyth D.A. and Mateescu G.D., *J. Am. Chem. Soc.*, N°100 (1978), p. 6299.
- [34]- Marziano N.C., Tortato C. and Bertani R., *J. Chem. Soc. Perkin. Trans 2*, (1992), p. 955.
- [35]- Ridder D., Wunderlich H. and Braun M., *Eur. J. Org. Chem.*, N°6 (1998), p. 1071.
- [36]- Arnaut L.G., *A Kinetic Model for Proton Transfers in Solutions*, In "Proton transfer in Hydrogen Bonded Systems", Edited by T. Bountis, Série B, Vol. 291, Plenum Press, New-York, (1992), pp. 281-295.
- [37]- Sibilja J.P., "A Guide To Materials Characterization and Chemical Analysis" (1998), VCH Publishers Inc., NewYork., pp. 281-295.
- [38]- Socrates G., "Infrared Characteristic group frequencies: *Tables and Charts*", 2 nd Ed., John Wiley and Sons, (1994), pp. 90-94.
- [39]- Penn J.H., Owens W.H., Peterson J.L., Finkles H.O. and Snider D.A., *J. Org. Chem.*, 58 (1993), p. 2128.
- [40]- Paillous P., Thèse de doctorat Es-Sciences, Montpellier, (1973).
- [41]- Robinson J.W., "Practical Handbook of Spectroscopy", CRC Press Inc., Boston, (1991), pp. 551-553.
- [42]- Argile A., Carey A.E., Fukuta G., Harcourt M., O'Ferral L. and Murphy M.G., *Isr. J. Chem.*, N°26 (1985), p. 303.
- [43]- Sheinblaat M. and Alexander S., *J. Am. Chem. Soc.*, N°87 (1965), p. 3905.
- [44]- Tedder J.M., *J. Chem. Soc.*, N°2 (1954), p. 2646.
- [45]- Agback M., Lunel S., Husseinius A. and Matsson O., *Acta.Chim.Scand.*, N° 52 (S) (1998), p. 541.
- [46]- Paillous P., *Bull, Soc, Chim, Fr.*, N°5-6 (1977), p. 415.
- [47]- Olah G.A. and White A.M., *J. Am. Chem. Soc.*, N° 89 (1967), p. 3591.
- [48]- Riddick J.A. and Bunger W.B., "Techniques of Chemistry", Vol. II, "Organic Solvents: *Physical Properties and Methods of Purification*", John Wiley and Sons Inc., New York, 4<sup>e</sup> Ed., (1998), pp. 967-969.
- [49]- Monthard J.P., Camps M. et Benzaid A., *Bull, Soc, Chim, Fr.*, N°1 (1981), p. 33.
- [50]- Perrin D.D., Armarego W.L.F. and Perrin D.R., "Purification of Laboratory Chemicals", Pergamon Press Ltd., 2<sup>nd</sup> Ed., (1980), a) p. 77 b) p. 448.
- [51]- Barry C., "Chem. Abstracts", Vol 126, n°15, 199279 s., *Eur. Appl. EP. 759, 421*, (C.I.CO7C521/42), 26 Feb. (1997).
- [52]- Becker H., Berger W. and al., "ORGANICUM, Practical Handbook of Organic Chemistry", English Translation by Hazzard B.J., Pergamon Press Ltd., 1<sup>th</sup> Ed., (1973), pp. 671 et 682. □