

**ANALYSE STRUCTURALE  
DU SYSTÈME ACYLANT [CCl<sub>3</sub>CCO<sub>2</sub>H - (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O]  
CARACTÉRISATION DES IONS  
TRICHLOROANHYDRIDIUM ET ANHYDRIDIUM ACÉTIQUES**

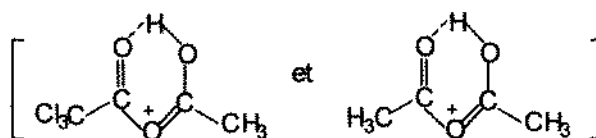
A. BOUCHOUL \*, P. PAILLOUS \*\*, S. BOUAOUD \*

\* *Laboratoire de Chimie de Coordination, Faculté des Sciences, Département de Chimie, Université Mentouri, Constantine, Algérie (e-mail : bouchoul@caramail.com)*

\*\* *Laboratoire LISA, Faculté des Sciences, Université de Créteil, Paris, France*

(Soumis en juin 2000, accepté en mai 2001)

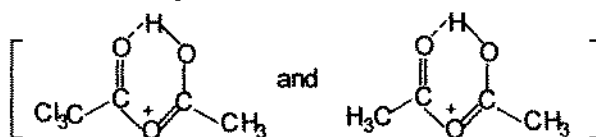
**RESUME :** L'analyse spectroscopique du mélange acylant formé d'acide trichloroacétique et d'anhydride acétique a permis de mettre en évidence les ions trichloroanhydridium et anhydridium acétiques sous forme de chélates cycliques :



L'étude d'une série de solutions, à fractions molaires relatives variables, du système acylant considéré montre que l'équilibre de formation de ces ions dépend du rapport des concentrations initiales des réactifs de départ :  $[ \text{Cl}_3\text{CCO}_2\text{H} ]_0 / [ (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} ]_0$ .

**Mots clés.** Anhydride acétique, acide trichloroacétique, anhydride mixte, groupe acyle.

**ABSTRACT :** Spectroscopic analysis of the acylant system formed by trichloroacetic acid and acetic anhydride shows the presence of the following species : acetic trichloroanhydridium and acetic anhydridium ions under cyclic chelate shape :



The survey of a set of solutions, that variable relative molar fractions, of this acylant system shows that the equilibrium of formation of these ions depends on the initial concentration ratio of the two interactive reagents:  $[ \text{Cl}_3\text{CCO}_2\text{H} ]_0 / [ (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} ]_0$ .

**Keywords.** Acetic anhydride, trichloroacetic acid, mixed anhydride, acyl group.

**INTRODUCTION.** Les anhydrides carboxyliques  $(\text{RCO})_2\text{O}$ , en présence d'acides protoniques forts AH, sont souvent utilisés comme agents d'acylation de composés aromatiques et éthyléniques et peuvent aussi bien provoquer des réactions de C-, N- et O-acylation avec de bons rendements [ 1-10 ].

Cependant, la connaissance des mécanismes de ces réactions fait toujours l'objet de controverses portant sur la détermination précise de la nature de l'espèce acylante qui se forme

lorsqu'on met en présence l'anhydride carboxylique  $(RCO)_2O$  avec l'acide protonique AH [11-13].

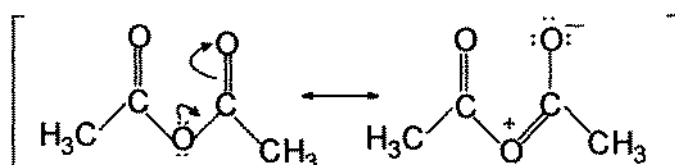
Le but de notre travail consiste à identifier les entités présentes dans les solutions du système acylant  $[(CH_3CO)_2O - CCl_3CO_2H]$  en fonction des fractions molaires relatives des deux produits initiaux en présence.

## RESULTATS ET DISCUSSION.

Avant d'aborder l'étude des solutions des mélanges du système  $[(CH_3CO)_2O - CCl_3CO_2H]$ , nous avons enregistré les spectres IR des produits de référence, à l'état pur, entre 1600 et 2000  $cm^{-1}$ , en vue de repérer les fréquences des bandes caractéristiques des fonctions carbonyles.

### Anhydride acétique.

L'anhydride acétique comporte deux modes de vibration qui diffèrent entre eux par un couplage mécanique entre les deux oscillateurs  $C=O$  [14,15].



La fréquence  $\bar{\nu}_s$ , correspondant à la bande de haute fréquence, est appelée fréquence aigue; elle est observée à 1821  $cm^{-1}$ ; elle caractérise la vibration symétrique. La fréquence  $\bar{\nu}_a$ , attribuée à la vibration antisymétrique, est dénommée fréquence basse; elle est observée à 1760  $cm^{-1}$ .

### Acide trichloroacétique.

Le spectre de l'acide trichloroacétique, dans le tétrachlorure de carbone, présente dans la zone des fréquences qui nous intéresse deux bandes d'intensités différentes :

- l'une, intense située à 1759  $cm^{-1}$ , correspond à l'acide trichloroacétique dimère ;
- l'autre, à 1790  $cm^{-1}$ : de faible intensité est caractéristique de l'acide trichloroacétique monomère.

### Analyse I.R et R.M.N du système $[ CCl_3CCO_2H - (CH_3CO)_2O ]$ .

Huit solutions, de composition respective indiquée dans le tableau ci-dessous, ont été soigneusement préparées sous atmosphère rigoureusement sèche (anhydre), à l'intérieur d'une boîte à gants.

Tableau. I. Composition molaire des solutions étudiées.

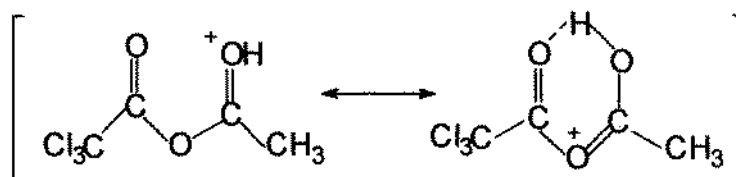
Mélanges	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
$CCl_3COOH$ (mol.)	0,25	0,50	0,75	1	2	4	6	8
$(CH_3CO)_2O$ (mol.)	1	1	1	1	1	1	1	1

### Résultats analytiques I.R.

L'examen des spectres I.R des solutions I à IV - où la concentration en acide trichloroacétique est inférieure ou égale à celle de l'anhydride acétique - montre la présence :

- des deux bandes d'absorption  $\bar{\nu}_{CO}$  à 1821 et 1760  $cm^{-1}$  de l'anhydride acétique en excès ;
- de la bande  $\bar{\nu}_{CO}$  de l'anhydride acétique protoné à 1831  $cm^{-1}$ ;
- de la bande carbonyle de l'acide trichloroacétique dimère à 1759  $cm^{-1}$  ;
- des deux bandes d'absorption  $\bar{\nu}_{CO}$  à 1735 (épaulement) et 1719  $cm^{-1}$  de l'acide acétique associé [15].

On remarque l'apparition de deux bandes d'absorption supplémentaires à 1848 et 1775  $\text{cm}^{-1}$  caractéristiques de l'anhydride mixte acétique-trichloroacétique protoné :



La protonation a lieu sur l'oxygène le plus basique c'est-à-dire celui du groupe acétyle de l'anhydride mixte.

Par contre dans les spectres des mélanges où la concentration de l'acide trichloroacétique est supérieure à celle de l'anhydride acétique - particulièrement la solution VIII (Fig.1) où  $\text{Cl}_3\text{CCO}_2\text{H}$  est en grand excès par rapport à  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  - on n'observe de façon distincte que :

- les bandes  $\bar{\nu}_{\text{CO}}$  de l'anhydride acétique protoné et non protoné à 1831 et 1821  $\text{cm}^{-1}$  ;
- les deux bandes  $\bar{\nu}_{\text{CO}}$  caractéristiques de l'anhydride mixte protoné à 1848 et 1775  $\text{cm}^{-1}$  ;
- la bande  $\bar{\nu}_{\text{CO}}$  de l'acide trichloroacétique en excès à 1759  $\text{cm}^{-1}$ .

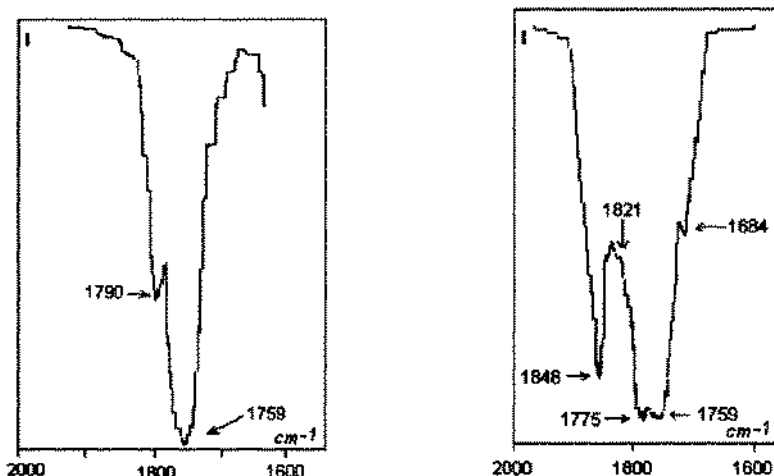


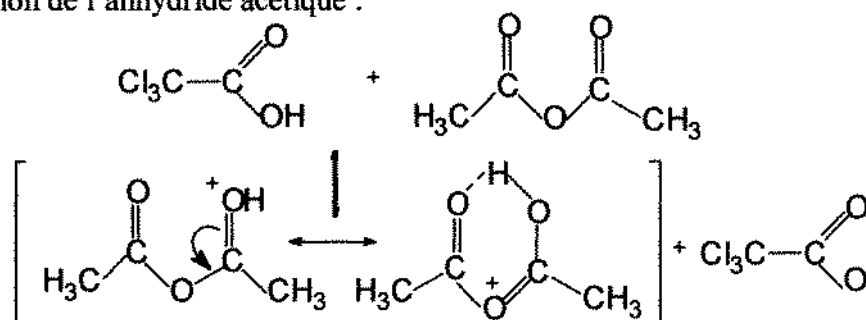
Figure 1. Spectre I.R, entre 1600 – 2000  $\text{cm}^{-1}$ , de  $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$  et du mélange VIII.

Il apparaît, en outre, une bande supplémentaire de faible intensité située à 1684  $\text{cm}^{-1}$  qui semble appartenir aux ions trichloroacétates  $\text{Cl}_3\text{CCO}_2^-$ .

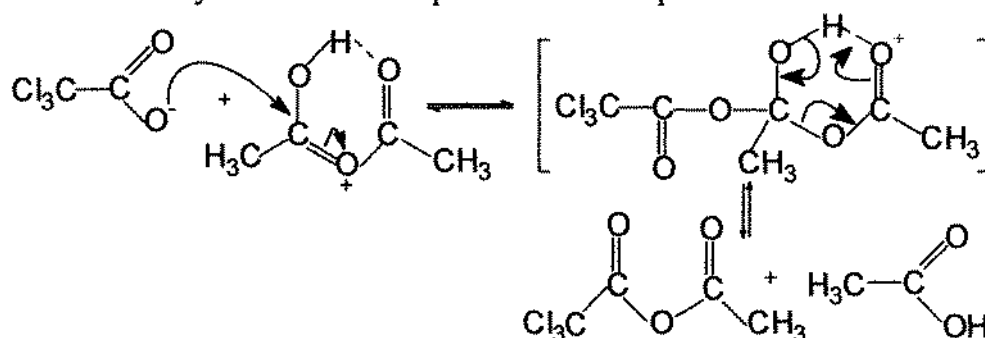
La disparition des bandes d'absorption  $\bar{\nu}_{\text{CO}}$  caractéristiques de l'acide acétique à 1735 et 1719  $\text{cm}^{-1}$  dans la solution VIII en particulier, où  $\text{Cl}_3\text{CCO}_2\text{H}$  est en grand excès par rapport à  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ , laisse penser que  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  est totalement protoné au fur et à mesure qu'il se forme donnant naissance à l'ion acidium acétique.

L'interprétation des résultats analytique de cette étude montre que les solutions du système étudié sont vraisemblablement le siège de la formation des équilibres suivants :

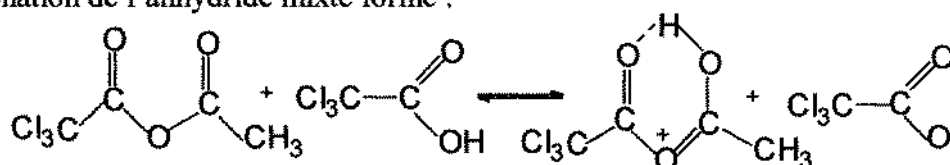
1. Protonation de l'anhydride acétique :



## 2. Formation de l'anhydride mixte acétique-trichloroacétique :



## 3. Protonation de l'anhydride mixte formé :

4. Protonation de l'acide acétique formé en ion acidium par  $\text{Cl}_3\text{CCO}_2\text{H}$  :

Par suite des faibles valeurs des constantes diélectriques des acides trichloroacétique et acétique, les anions trichloroacétates et les cations acidiums acétiques formés sont probablement présents sous forme de paires d'ions [15] :

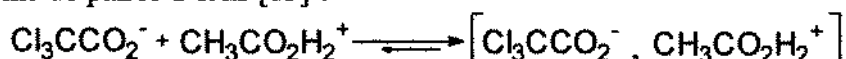


Tableau II. Principales fréquences  $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ , entre 1600 et 2000  $\text{cm}^{-1}$ , des espèces formées dans le système  $[\text{Cl}_3\text{CCO}_2\text{H} - (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}]$ .

A.M : anhydride mixte acétique-trichloroacétique ; (p) = protonée ; (d) = dimère ; (a) = associée.

Espèces	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ (p)	$\text{Cl}_3\text{CCO}_2\text{H}$ (d)	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (a)	A.M. (p)	Anion $\text{Cl}_3\text{CCO}_2^-$
$\bar{\nu}_{\text{CO}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	1821	1831	1759	1719 ; 1735	1775 ; 1848	1684

En aucun cas, la bande de vibration caractéristique des ions acyliums  $\text{RCO}^+$ , située vers 2300  $\text{cm}^{-1}$ , n'a été décelée. Ce qui laisse penser que soit cette espèce ne se forme pas dans de telles solutions, soit qu'elle existe en quantité indécélable ou alors qu'elle réagit de manière instantanée dès sa formation [16-18].

## Etude R.M.N.

L'étude analytique par RMN du proton des solutions I à VIII, précédemment mentionnées, a été réalisée en vue de confirmer la présence des entités identifiées par I.R. Les spectres  $^1\text{H}$ RMN, les plus significatifs, de la série considérée sont représentés dans la figure.3, à savoir ceux des mélanges I et VIII formés respectivement de 0,25 et 8 mole(s) d'acide trichloroacétique pour 1 mole d'anhydride acétique.

Dans chacun de ces spectres, on observe, en plus du signal des protons acides, trois pics de résonance situés à des champs beaucoup plus élevés qui semblent appartenir, dans l'ordre des champs décroissants :

- aux groupements méthyles de  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  protoné et non protoné ;
- aux groupements méthyles de  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  protoné et non protoné ;
- aux méthyles de l'anhydride mixte acétique-trichloroacétique protoné :

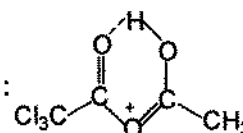


Tableau III. Variation de la position des signaux R.M.N des groupes méthyles des entités présentes dans le système  $[Cl_3CCO_2H - (CH_3CO)_2O]$  en fonction de la composition des principales solutions.

\*: pic moyen de l'espèce protonée et non protonée. A.M. : anhydride mixte

Solutions	δ en ppm des méthyles de :		
	$CH_3CO_2H^*$	$(CH_3CO)_2O^*$	A.M. protoné
I	2,06	2,20	2,36
IV	2,13	2,23	2,36
VIII	2,16	2,26	2,36

L'examen des spectres  $^1H$ RMN, des solutions I à VIII, dans cet ordre montre que les déplacements chimiques des pics moyens attribués aux entités protonées et non protonées de l'acide et de l'anhydride acétiques, augmentent progressivement avec la concentration initiale de  $Cl_3CCO_2H$ ; ceci montre en fait que la population en espèces protonées est d'autant plus importante que la concentration de  $Cl_3CCO_2H$ , dans les mélanges, est grande.

En revanche, le déplacement chimique de l'anhydride mixte acétique-trichloroacétique reste pratiquement invariable lorsqu'on passe du mélange I à VIII; ce qui semble indiquer que l'anhydride mixte formé est, instantanément et complètement, protoné par les acides en présence.

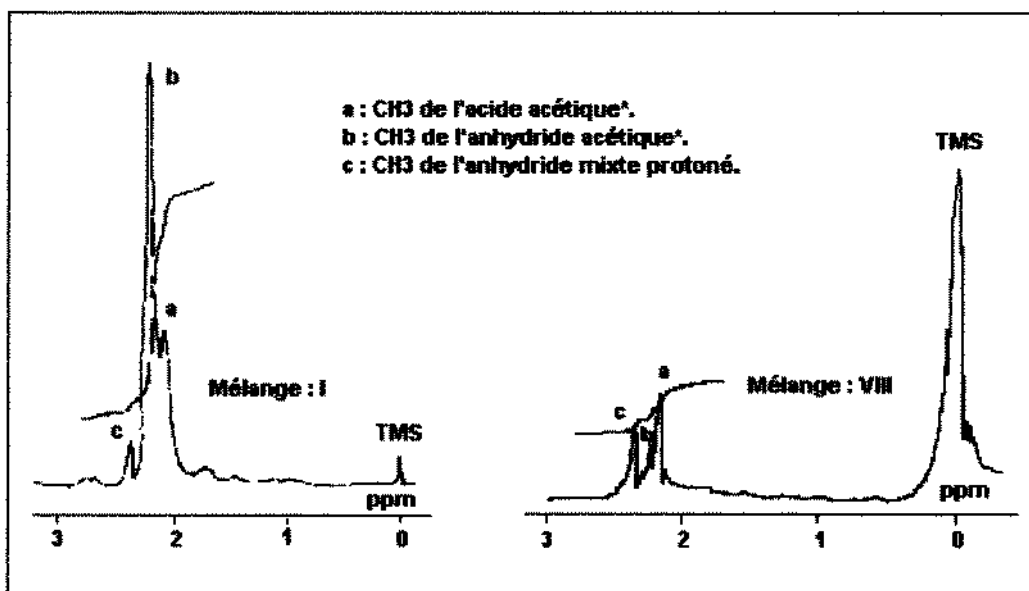
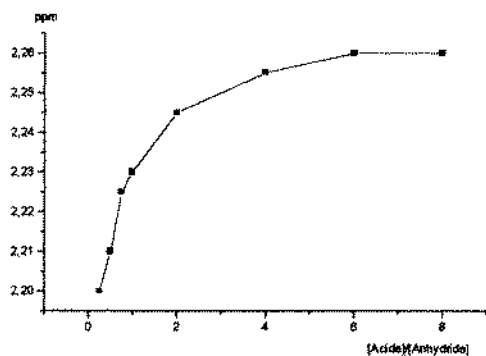
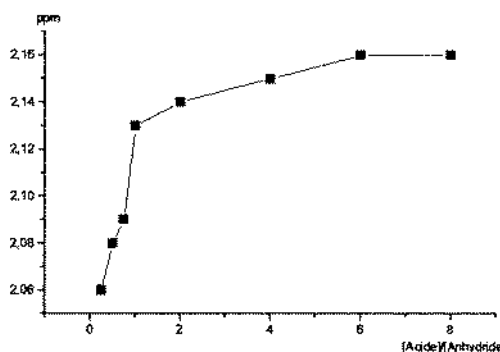


Figure 2. Signaux RMN - exceptés ceux des protons acides - des solutions I et VIII.



Courbe 1. Variation de la position des pics RMN des méthyles de l'acide acétique formé en fonction de la composition initiale des différentes solutions.

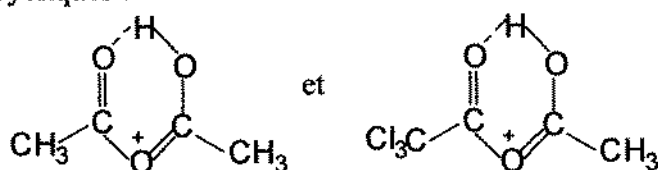


Courbe 2. Variation de la position des pics RMN des méthyles de l'anhydride acétique en fonction de la composition initiale des différentes solutions.

Lorsqu'on passe, dans l'ordre, du spectre de la solution I à VIII, les intensités respectives des bandes I.R.  $\bar{\nu}_{C=O}$  et des pics RMN caractéristiques de l'anhydride mixte acétique-trichloroacétique protoné qui se forme, vont en augmentant progressivement en fonction de la concentration en  $Cl_3CCO_2H$ , celles-ci indiquent que l'équilibre de formation de cette nouvelle entité est d'autant plus déplacé vers la droite que le rapport des concentrations initiales:  $[Cl_3CCO_2H]_0 / [(CH_3CO)_2O]_0$  est plus élevé.

## CONCLUSION.

Cette étude analytique d'identification et de caractérisation spectroscopique des espèces présentes dans les solutions du système:  $[CCl_3CCO_2H - (CH_3CO)_2O]$  constitue un prélude indispensable à toute étude mécanistique de la réaction d'acylation proprement dite, où la trichloroacétylation et l'acétylation, de substrats aromatiques et éthyléniques sont souvent compétitives. Les entités responsables de ces réactions sont probablement les espèces protonées sous forme de chélates cycliques :



Les rendement des deux réactions compétitives dépendent de la composition relative molaire initiale des deux composants des solutions du système considéré et des conditions opératoires expérimentales.

## 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 [19,20].

**Sulfate de cuivre anhydre** : le sulfate de cuivre hydraté  $[CuSO_4, 5 H_2O]$  (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 [21a,22].

**Chlorure de méthylène** : on effectue trois lavages 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 séché, pendant une nuit, sur du carbonate de potassium puis il est bidistillé [23].

**Tétrachlorure de carbone** : le produit (Merck à 98 %) est porté à reflux, sur  $P_2O_5$ , pendant 18 heures puis bidistillé [23].

**Acide trichloroacétique** : le produit (Merck-Schuchardt) est purifié par cristallisation fractionnée dans le chloroforme puis séché dans un dessiccateur contenant  $P_2O_5$  [21].

### 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 éliminer les traces d'humidité dans la boîte à gants deux cristallisoirs à moitié remplis d'anhydride phosphorique, l'un est suspendu en haut de la boîte et l'autre posé en surface.

On ajoute à chaque fois l'acide  $RCO_2H$  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 Perkin - Elmer 177. Les cellules utilisées sont à fenêtres en fluorine (CaF<sub>2</sub>) avec des supports en Téflon de 7 μ d'épaisseur.

**Spectroscopie R.M.N.** L'appareil utilisé est le spectrophotomètre Brüker WP-80SY opérant à une fréquence de 80 MHz. Les spectres des solutions sont enregistrés à la température de la sonde de l'appareil soit 32°C. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm par rapport au TMS pris comme référence interne.

**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.

**BIBLIOGRAPHIE.**

- [1] H.M.R. Hoffman et O. Scrake, *Tetrahedron Asymetry*, **1998**, 9, 1051 .
- [2] T. Kenneth et G. Jones, *Synth. Commun.*, **1996**, 26, 2757 .
- [3] H. Graindorge, C. Roussel, *Bull.Soc.Chim. Fr.*, **1986**, 454 .
- [4] C. Erre, B. Fouiade et C. Roussel, *Bull.Soc.Chim.Fr.*, **1984**, 271 .
- [5] J. Cahiez, et B. Laboue, *Tetrahedron Lett.*, **1992**, 33, 4439 .
- [6] A. Loupy, A. Petit et Coll., *Bull.Soc.Chim.Fr.*, **1994**, 642 .
- [7] S.M. Luk'yanov et A.V. Koblik, *Usp.Khim.*, **1996**, 65, 3 .
- [8] C.V. Riesen, P.G. Jones et H.M.R. Hoffman, *Chem.Eur.J.*, **1996**, 2, 673 .
- [9] A. Germain, A. Comeyras et A. Casadevall, *Bull.Soc.Chim.Fr.*, **1973**, 2527 .
- [10] U. Anthoni, D.Christensen et Coll., *Acta.Chem.Scand.*, **1995**, 49, 203 .
- [11] P. Paillous, *Bull.Soc.Chim.Fr.*, **1977**, 415 .
- [12] P. Paillous, *Thèse de Doctorat ès-Sciences*, Montpellier, **1973** .
- [13] T.G. Bonner et E.G. Gabb, *J.Chem.Soc.*, **1963**, 3291 .
- [14] N.C. Marziano, C. Tortato et R. Bertani, *J.Chem.Soc.Perkin Trans.*, 2, **1992**, 955.
- [15] A. Bouchoul, P. Paillous, S. Bouaoud et D. Rouag, *Rev.Sci. et Tech.*, Université Mentouri Constantine, **13,2000**, 45.
- [16] G.A. Olah et P. Shleyer, " *Carboniums Ions* ", Vol.V, Wiley Interscience, 1th.Ed., **1976**, p.2060.
- [17] G.A. Olah, K. Dunne, Y.K. Mo et P. Szilagy, *J.Am.Chem.Soc.*, **1992**, 94, 4200.
- [18] P. Paillous, *Bull, Soc, Chim, Fr.*, **1977**, 415.
- [19] J.A. Riddick and W.B. Bunger, « *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.
- [20] J.P. Monthard, M. Camps et A. Benzaid, *Bull, Soc, Chim, Fr.*, **1981**, 33.
- [21] D.D. Perrin., W.L.F. Armarego and D.R. Perrin, « *Purification of Laboratory Chemicals* », Pergamon Press Ltd., 2<sup>nd</sup> Ed., **1980**.
- [22] C .Barry, « *Chem. Abstracts* », **1997**, 126, 199279 s., *Eur. Appl. EP.* 759, 421, (C.I.CO7C521/42), 26 Feb., **1997**.
- [23] H. Becker, W. Berger and al. , « *ORGANICUM, Pratical Handbook of Organic Chemistry* », English Translation by Hazzard B.J., Pergamon Press Ltd., 1<sup>th</sup> Ed., **1973**, pp. 671 et 682.

