

69. Étude de composés d'addition des acides de LEWIS

XXIV [1]. Mise en évidence par absorption infrarouge de l'ion mésitoylim dans H_2SO_4 concentré et l'oléum

par G. OULEVEY et B. P. SUSZ

(23 III 65)

Introduction. Très récemment, GILLEPSIE & ROBINSON [2], d'une part, et DENO, FRIEDMAN & MOCKUS [3], d'autre part, ont publié les résultats de leurs études sur le trichlorométhyl-mésitylène et le chlorure de mésitoyle en solution dans H_2SO_4 concentré, et ont conclu à l'existence de l'ion mésitoylim $[(CH_3)_3C_6H_2CO]^+$.

Au cours de recherches sur divers composés d'addition, à l'état solide ou en solution, formés avec des acides de LEWIS et susceptibles de renfermer l'ion mésitoylim, nous avons été amenés à examiner par spectrophotométrie infrarouge l'action de H_2SO_4 concentré ou d'oléum sur l'acide mésitoïque.

L'étude de l'absorption infrarouge de solutions dans H_2SO_4 concentré ou dans l'oléum présente certaines difficultés dues à leur très forte absorption propre et à leur action corrosive (voir GIGUÈRE & SAVOIE [4]). Utilisant un spectrophotomètre PERKIN-ELMER (modèle 521) et des cellules de verre au sulfure d'arsenic (JENAER GLASWERK SCHOTT & GEN., Mainz), nous avons obtenu, dans des conditions expérimentales difficiles, une bande d'absorption nouvelle, étroite, d'intensité moyenne, située à 2190 cm^{-1} et absente des spectres de H_2SO_4 concentré, de l'oléum et de l'acide mésitoïque. Nous pensons pouvoir l'attribuer à l'ion mésitoylim. En effet SUSZ & WUHRMANN [5] et SUSZ & CASSIMATIS [6], étudiant les composés d'addition $(CH_3)_3C_6H_2COCl$, $AlCl_3$ et $(CH_3)_3C_6H_2COCl$, $TiCl_4$, ont observé une fréquence identique qu'ils ont attribuée à l'ion mésitoylim. Ces auteurs se sont basés sur le complexe $[CH_3CO]^+[BF_4]^-$, où la présence de l'ion acétylium est certaine et se manifeste en infrarouge par une bande très intense à 2300 cm^{-1} . De plus, nous avons complété ces résultats par l'étude de l'absorption infrarouge de solutions contenant respectivement $(CH_3)_3C_6H_2COOH$ et $AlCl_3$, $(CH_3)_3C_6H_2COCl$ et $AlCl_3$ et $(CH_3)_3C_6H_2COCl$ et $AgSbF_6$ dans CH_2Cl_2 ; chaque fois nous y retrouvons la bande 2190 cm^{-1} dont l'intensité augmente, pour des concentrations molaires égales, dans l'ordre des composés cités. (L'étude complète de ces solutions fera l'objet d'une communication ultérieure.) Tous ces résultats semblent bien confirmer que la bande 2190 cm^{-1} doit être attribuée à la fréquence de la vibration de valence $-C\equiv O$ de l'ion mésitoylim.

Partie expérimentale. — Nous avons procédé à trois séries d'expériences. Dans les deux premières, nous avons déposé entre deux plaques quelques cristaux d'acide mésitoïque, soit avec une goutte d'oléum à 7% d'anhydride, soit avec une goutte d'oléum à 25% d'anhydride. Dans une troisième série nous avons examiné une solution à 5% d'acide mésitoïque dans H_2SO_4 concentré. L'effet de la forte absorption a été partiellement éliminé par l'atténuation du faisceau de comparaison au moyen de H_2SO_4 concentré ou d'oléum, et d'une grille. On observe dans tous les cas la bande caractéristique 2190 cm^{-1} , qui présente la plus grande intensité avec l'oléum à 25% d'anhydride.

Il faut encore noter la présence d'une autre bande nouvelle, large, située vers 1530 cm^{-1} , d'une intensité moyenne, mais cependant beaucoup plus marquée dans la solution de l'acide

mésitoïque dans H_2SO_4 que dans l'oléum. Lors de l'étude des solutions dans CH_2Cl_2 citées dans l'introduction, nous avons trouvé également la présence d'une bande 1530-1540 cm^{-1} . Une constatation semblable a été faite au sujet de divers composés d'addition solides de chlorure d'acides méthylbenzénecarboxyliques avec AlCl_3 et TiCl_4 [5], [6]. Les auteurs ont attribué cette bande à une liaison dative entre le carbonyle de l'acide mésitoïque ou des chlorures d'acides méthylbenzénecarboxyliques, et l'accepteur électronique, concluant à la présence possible de deux types de composés, l'un du type ionisé et l'autre du type datif.

Ces résultats nous incitent à penser que la bande 1530 cm^{-1} trouvée dans H_2SO_4 concentré et l'oléum à 7% d'anhydride pourrait être due à l'ion acidium $[(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{COOH}_2]^+$. En effet, DENO, PITTMAN & WISOTSKY [7] et SCHUBERT, DONOHUE & GARDNER [8] ont établi que l'acide mésitoïque dans H_2SO_4 de différentes concentrations formait les équilibres successifs suivants:



qui sont déplacés vers la droite lorsqu'on passe des solutions dans H_2SO_4 aux solutions dans l'oléum.

Conclusions. La spectrophotométrie infrarouge apporte ainsi une confirmation de la présence de l'ion mésitoïlium dans les solutions de l'acide mésitoïque dans H_2SO_4 concentré ou l'oléum. Les résultats obtenus sont en accord avec ceux qu'ont fournis les méthodes de l'abaissement cryoscopique, de la spectrophotométrie ultraviolette et de la résonance magnétique nucléaire.

SUMMARY

The existence of the mesitoyl ion in solutions of mesitoic acid in concentrated H_2SO_4 and in oleum has been confirmed by infrared absorption spectra which show the characteristic 2190 cm^{-1} band already found in some addition compounds of mesitoic acid and mesitoyl chloride with LEWIS acids.

Laboratoire de Chimie Physique
Université de Genève

BIBLIOGRAPHIE

- [1] XXIII^e communication: G. P. ROSSETTI, Helv. 47, 2053 (1964).
- [2] R. J. GILLESPIE & E. A. ROBINSON, J. Amer. chem. Soc. 86, 5676 (1964).
- [3] N. C. DENO, N. FRIEDMAN & J. MOCKUS, J. Amer. chem. Soc. 86, 5676 (1964).
- [4] P. A. GIGUÈRE & R. SAVOIE, Canad. J. Chemistry 38, 2467 (1961).
- [5] B. P. SUSZ & J. J. WUHRMANN, Helv. 40, 971 (1957).
- [6] B. P. SUSZ & D. CASSIMATIS, Helv. 44, 395 (1961).
- [7] N. C. DENO, C. U. PITTMAN & M. J. WISOTSKY, J. Amer. chem. Soc. 86, 4370 (1964).
- [8] W. S. SCHUBERT, J. DONOHUE & J. D. GARDNER, J. Amer. chem. Soc. 76, 9 (1954).