

ETUDE CALORIMETRIQUE DE LA REACTIVITE
COMPAREE D'OXO-2 ET THIO-2 DIOXAPHOSPHORINANES VIS-A-VIS
DU TRIFLUORURE DE BORE

P.C. MARIA, L. ELEGANT et M. AZZARO

Laboratoire de Chimie Physique Organique - Université de Nice
Parc Valrose, F-06 NICE

J.P. MAJORAL et J. NAVECH

Laboratoire de Chimie Physique II - Université de Toulouse
118 route de Narbonne, 31 TOULOUSE-04

(Received in France 25 February 1972; received in UK for publication 3 March 1972)

Nous avons dans une précédente étude (1) mis en évidence, par des mesures d'enthalpies d'addition du trifluorure de bore sur des oxo-2 dioxaphosphorinanes-1,3,2 appartenant à une série homologue, que les divers substituants de la molécule ont une influence importante sur la basicité du site phosphoryle.

Nous avons établi que les chaleurs de réaction dépendent d'une part des effets inductifs, tels qu'ils sont décrits par les constantes Π introduites par L.C. THOMAS et R.A. CHITTENDEN (2), des groupements portés par l'atome de phosphore, et d'autre part d'un effet de champ (3) des substituants portés par le carbone 5 opposé au phosphore dans le cycle hexaatomique.

Dans la présente étude, nous comparons la basicité des sites phosphoryle et thiophosphoryle sur des composés comportant par ailleurs la même structure.

Les thermogrammes directement enregistrés montrent, dans le cas des oxo-2 dioxaphosphorinanes-1,3,2 que la réaction est totale, conduisant à la formation du complexe équimoléculaire stable avec le trifluorure de bore. Les thermogrammes des thio-2 dioxaphosphorinanes présentent un aspect analogue : c'est-à-dire que la réaction d'addition a lieu. Nous n'enregistrons pas de réaction parasite telle que l'isomérisation comme nous avons pu le voir pour des composés du type thiophosphate et thiophosphonate (4). Nous déterminons exactement le nombre de moles de complexe formé à partir de la mesure de la quantité de trifluorure de bore ayant réagi. Le pourcentage de produit complexe est de l'ordre de 15%.

Phenoxy-2 dioxaphosphorinanes-1,3,2	ΔH^* Kcal/mole	Ecart type	$\delta^{31}P$	**	
	X = O	- 18,32	0,06	+ 16	
	X = S	- 16,74	0,10	- 55,8	
	X = O	- 19,94	0,18	+ 16 + 14,5	90% 10%
	X = S	- 16,88	0,09	- 54,9	

x Les enthalpies moyennes d'addition du trifluorure de bore sur ces composés organophosphorés en solution dans le nitrobenzène sont déterminées à 25° C.

xx Les déplacements chimiques du ^{31}P sont donnés en p.p.m. en se référant à l'acide orthophosphorique. Le sens positif est pris vers les champs forts.

La différence d'électronégativité des atomes de soufre et d'oxygène permet d'expliquer que les enthalpies moyennes des dérivés thio-2 sont plus faibles que celles observées pour les composés oxo-2. Les valeurs des déplacements chimiques de l'atome de phosphore confirment cette interprétation.

En conclusion, nous n'observons pas, dans les conditions de l'expérience, l'isomérisation des phénoxy-2 oxo-2 dioxaphosphorinanes-1,3,2 probablement à cause de la délocalisation des électrons. Les phénoxy-2 thio-2 dioxaphosphorinanes-1,3,2 sont des composés moins réactifs vis-à-vis du trifluorure de bore que leurs homologues oxo-2, et la complexation n'est pas totale.

REFERENCES

- (1) P.C. MARIA, L. ELEGANT, M. AZZARO, J.P. MAJORAL et J. NAVECH, Bull. Soc. Chim. Fr., 3750, (1971)
- (2) L.C. THOMAS et R.A. CHITTENDEN, Spectrochimica Acta, 20, 476, (1964)
- (3) M.J.S. DEWAR et P.J. GRISDALE, J. Amer. Chem. Soc., 84, 3539, (1962)
- (4) L. ELEGANT, J.F. GAL et M. AZZARO, Bull. Soc. Chim. Fr., 4273, (1969)