

HÉTÉROCYCLES CONTENANT DU PHOSPHORE. XV. COMPORTEMENT D'UNE SÉRIE D'OXO-2 DIOXAPHOSPHOLANES-1,3,2 VIS-À-VIS DU TRIFLUORURE DE BORE MESURES DES ENTHALPIES D'ADDITION

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

Laboratoire de Chimie Physique Organique, U. E. R. Domaine Méditerranéen, Université de Nice, Parc Valrose, 06 Nice (France)

M. REVEL et J. NAVECH

Laboratoire des hétérocycles du phosphore et de l'azote, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31 Toulouse 04 (France)

(Reçu le 25 février 1972)

ABSTRACT

Many studies have showed that chemical and biological reactivities of the phosphorylated center depend on the environment of the phosphorus atom.

In a series of 2-oxo-1,3,2-dioxaphospholanes, a relative scale of basicity is established using calorimetric measurements. We have correlated the enthalpies of addition, between phosphorus compounds and boron trifluoride, with different effects produced by groups linked to the phosphorus atom.

RÉSUMÉ

De nombreuses études ont montré que les réactivités chimiques et biologiques des sites phosphorylés dépendent de l'environnement de l'atome de phosphore.

Dans une série d'oxo-2 dioxaphospholanes-1,3,2, nous avons mis en évidence, à partir de mesures enthalpiques au niveau du groupement P(O), la part des différents effets produits par des substituants directement liés au phosphore sur la basicité de ces composés.

INTRODUCTION

L'intérêt de la réactivité biologique des molécules phosphorées telles que les dioxaphospholanes-1,3,2 a été montré par ailleurs¹. D'autre part, très récemment, la microcalorimétrie s'est révélée être un outil de choix pour l'étude des propriétés anticholinestérases des pesticides organophosphorés².

Ces études mettent en évidence l'influence des substituants portés par l'atome de phosphore vis-à-vis des propriétés de ces molécules. L'évaluation de la basicité des

molécules est souvent un élément valable pour l'interprétation de l'évolution de la réactivité dans des séries homologues de composés. La détermination directe de cette basicité à partir de grandeurs physiques telles que les pK_B n'est possible que pour un nombre restreint de composés. Des mesures indirectes sont alors employées. Les enthalpies de réaction entre un site insaturé et un acide de Lewis permettent d'atteindre des échelles de basicité relatives dans différentes classes de composés³. En effet, dans une étude récente⁴, nous avons montré, sur une série d'oxo-2 dioxaphosphorinanes-1,3,2, que les divers substituants de la molécule jouent un rôle important sur la basicité du site réactionnel P(O). Cette réactivité vis-à-vis de BF_3 dépend notamment des effets inductifs des substituants liés à l'atome de phosphore décrits par les constantes π proposées par Thomas et Chittenden⁵, et d'un effet de champ des substituants portés par le cycle hexaatomique⁶.

Dans la présente étude portant sur une série homologue d'oxo-2 dioxaphosphorinanes-1,3,2, composés thermodynamiquement moins stables que les précédents, les évaluations quantitatives des enthalpies d'addition avec le trifluorure de bore rendent compte que la réactivité du groupement P(O) est directement liée aux effets de résonance et de champ des substituants.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Préparation des composés

Les oxo-2 dioxaphosphorinanes-1,3,2 sont synthétisés par action de l'éthylène glycol ou d'un diol-1,2 en présence de 2,6-lutidine ou de triéthylamine sur un chlorure de l'acide phosphorique ou de l'acide phosphonique en solution benzénique⁷.

Microcalorimétrie

Les mesures des enthalpies ont été réalisées au moyen d'un appareil à conduction du type E. Calvet.

Ce calorimètre, sensible, peut être adapté à l'étude de la cinétique du phénomène calorifique puisqu'il donne à chaque instant un flux thermique, $\varphi = dq/dt$ dont l'intégration mesure l'effet calorifique global, c'est-à-dire la variation d'enthalpie de la réaction.

Expérimentalement, l'action du trifluorure de bore gazeux sur une solution liquide (composé phosphoré en solution dans du nitrobenzène) est réalisée dans un ensemble en verre, constituant une ligne à vide dont les différentes vannes sans graisse sont actionnées par du mercure. Cest appareillage permet de purifier, stocker et mesurer des quantités de gaz de l'ordre de 10^{-4} mole à la température de 20°C.

La cellule calorimétrique laboratoire (Fig. 1) est constituée par un tube capillaire terminé par un verre fritté baignant dans du mercure. Le BF_3 , traversant le verre fritté, vient réagir sur la solution placée au-dessus du mercure.

Cet ensemble, couplé avec le microcalorimètre (Fig. 2), permet d'obtenir directement les valeurs des enthalpies d'addition dans les conditions standard.

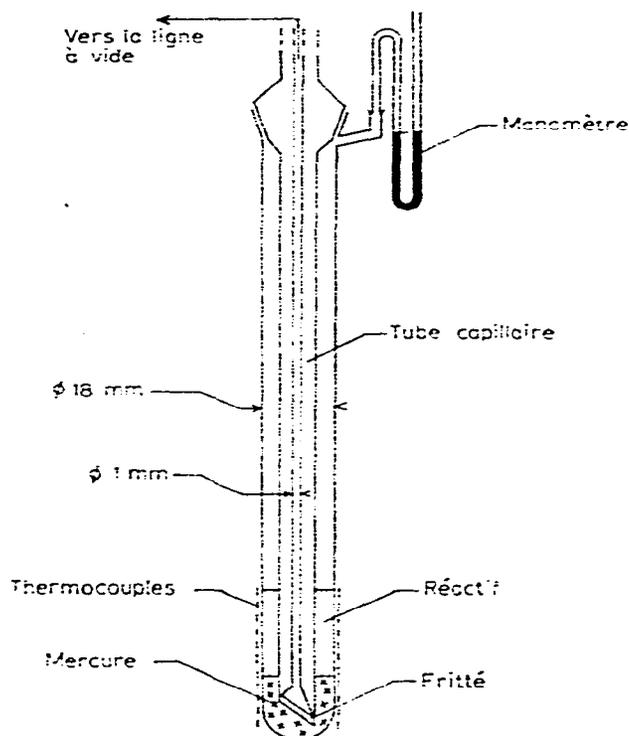


Fig. 1. Diagramme de la cellule calorimétrique laboratoire.

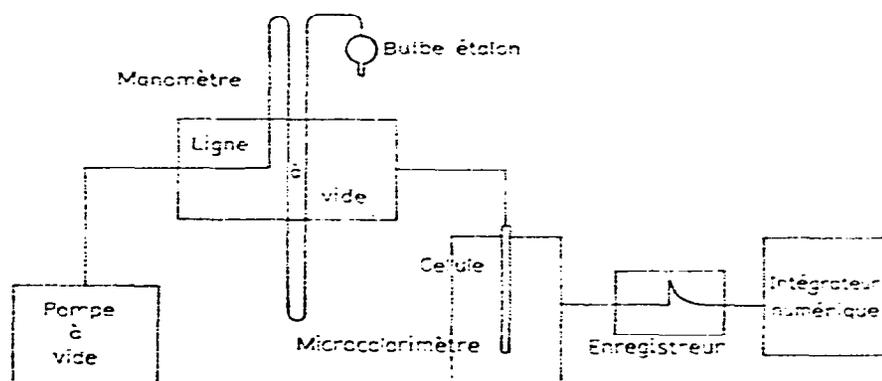
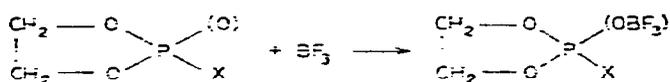


Fig. 2. Schéma du matériel utilisé.

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Les thermogrammes que nous enregistrons (Fig. 3) montrent que la réaction est rapide et présente une cinétique analogue pour des introductions successives de petites quantités de BF_3 . Nous en déduisons que l'addition de trifluorure de bore

se fait jusqu'à saturation complète de la quantité de composé organophosphoré contenue dans la solution pour former un complexe équimoléculaire.



L'effet thermique enregistré mesure l'enthalpie standard de la réaction.

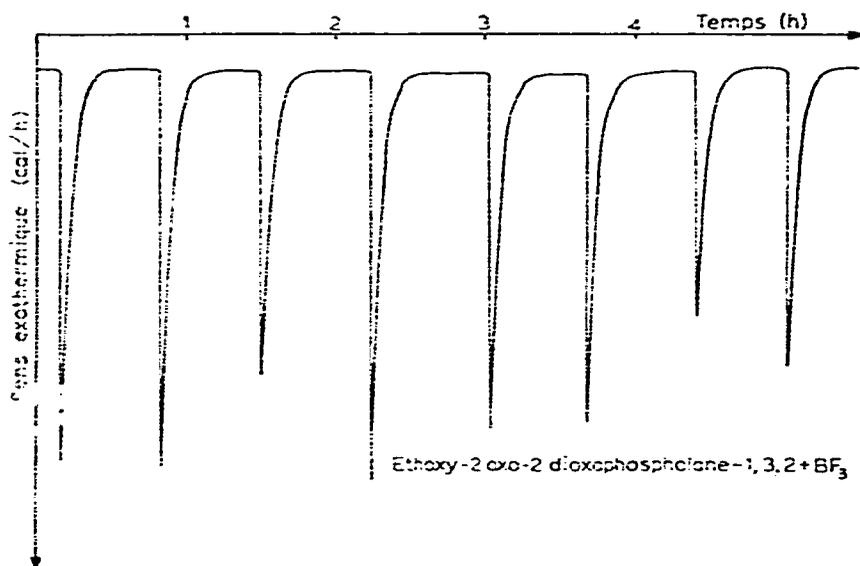


Fig. 3. Série de thermogrammes enregistrés au cours de l'addition du BF_3 sur l'éthoxy-2 oxo-2 dioxaphospholane-1,3,2.

Nos résultats sont portés dans le Tableau I. Les quantités de produits utilisées sont de l'ordre de 10^{-2} mole d'oxo-2 dioxaphospholane-1,3,2.

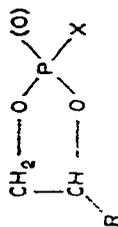
Les valeurs des enthalpies moyennes et leurs demi-intervalles de confiance, montrent que nous obtenons des résultats reproductibles.

Les fréquences d'élongation de la liaison phosphoryle, qui rendent compte d'une manière générale de l'environnement électronique autour de l'atome de phosphore et de son état d'hybridation¹⁰ suivant le type de substituant X, sont en accord avec les résultats calorimétriques.

Toutefois les valeurs de π résultant de l'évaluation de $\nu_{\text{P}=\text{O}}$ dans les composés éthoxy-2 oxo-2 dioxaphospholane-1,3,2 et méthoxy-2 oxo-2 dioxaphospholane-1,3,2 ne corroborent pas les valeurs enthalpiques trouvées.

Nous pouvons penser qu'un effet stérique des groupements méthoxy et éthoxy influence l'approche de BF_3 au niveau de la liaison phosphoryle, cet effet d'encombrement pouvant jouer en sens inverse de l'effet polaire. Signalons que nous avons enregistré le même phénomène dans une série de phosphonates¹¹.

TABLEAU I
VALEURS THERMODYNAMIQUES ET CONSTANTES RELATIVES AUX OXO-2 DIOXAPHOSPHOLANES-1,3,2



Groupements	Nombre d'essais	ΔH (kcal/mole)	Demi-intervalle de confiance ^a	ν_{P-O} (cm^{-1}) dans CH_3-CN^b	$\Sigma\pi^c$	σ_m^d	σ_p^d	\mathcal{H}^e	\mathcal{F}^f
X	R								
C_6H_5O	CH_3	5	0,19	1297	8,9				
C_6H_5O	H	7	0,23	1302	8,9	0,252	-0,320	-0,740	0,747
C_2H_5O	H	7	0,17	1290	8,75	0,100	-0,240	-0,444	0,363
CH_3O	H	6	0,08	1293	8,8	0,115	-0,268	-0,500	0,413
C_6H_5	H	6	0,48	1272	8,3	0,060	-0,010	-0,088	0,139
$(CH_3)_2N$	H	8	0,13	1264	8,1	-0,211	-0,830	-0,815 ^g	0,027 ^h

^aDemi-intervalle de confiance avec un seuil de confiance de 0,95. ^bLa présence de bandes dues au nitrobenzène dans la zone considérée nous oblige à utiliser l'acétonitrile qui a une constante diélectrique voisine de celle du nitrobenzène. ^c $\Sigma\pi$ représente la somme des constantes π qui traduisent l'effet inductif des substituants au niveau de l'atome de phosphore. Elles sont obtenues par la relation $\nu_{P-O} = 930 + 40 \Sigma\pi$ établie pour près de 900 composés phosphorés.⁵ ^d σ_m et σ_p sont les facteurs de Hammett relatifs aux substituants X^6 . ^e \mathcal{H} et \mathcal{F} sont les échelles de base mesurant respectivement les effets de résonance et de champ des substituants X^7 . ^fCes valeurs ont été calculées en utilisant les relations : $\mathcal{F} = 2,26 \sigma_m - 0,62 \sigma_p - 0,01$; et $\mathcal{H} = \sigma_p - 0,056 \mathcal{F}$.

À partir des couples de constantes σ_m , σ_p et \mathcal{R} , \mathcal{F} nous avons pu établir pour cette série de composés les relations suivantes :

$$\overline{\Delta H} = (-23,09 + 1,100 \sigma_m - 0,311 \sigma_p) \text{ kcal/mole}$$

$$\overline{\Delta H} = (-23,08 + 0,009 \mathcal{R} - 0,49 \mathcal{F}) \text{ kcal/mole}$$

dont les coefficients de corrélations multiples sont respectivement 0,9726 et 0,9728.

Il apparaît qu'une corrélation ne faisant pas intervenir un effet stérique des substituants est peu acceptable à moins que l'effet d'encombrement soit du même ordre de grandeur.

Dans ces conditions, de telles corrélations peuvent être utilisées pour déterminer une mesure de ces effets stériques et déceler les substituants se comportant anormalement.

En effet, si nous éliminons le groupement éthoxy, nous obtenons :

$$\overline{\Delta H} = (-23,20 + 1,100 \sigma_m - 0,321 \sigma_p) \text{ kcal/mole}$$

dont le coefficient de corrélation multiple est égal à 0,9798 c'est-à-dire du même ordre de grandeur que les précédents. Par contre, une corrélation du même type mais éliminant le composé portant le groupement méthoxy donne :

$$\Delta H = (-22,97 + 1,132 \sigma_m - 0,311 \sigma_p) \text{ kcal/mole}$$

Le coefficient de corrélation multiple est de 0,9979 avec une valeur du test de Fischer qui permet de dire que cette relation est satisfaisante avec une probabilité de 95 %.

Ce résultat nous montre que les effets stériques vis-à-vis de l'approche de BF_3 sont analogues pour les substituants OC_6H_5 , OC_2H_5 , C_6H_5 et $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, et qu'il faut exclure dans des corrélations de ce type le groupement méthoxy dont la taille est plus petite.

D'après ces relations, il nous est permis de déduire que l'enthalpie moyenne du composé de base, l'oxo-2 dioxaphospholane-1,3,2 (c'est-à-dire, pour $\text{X} = \text{H}$ et $\text{R} = \text{H}$) doit être de l'ordre de -23 kcal/mole.

CONCLUSION

Nos résultats montrent que la réactivité des oxo-2 dioxaphospholanes-1,3,2 vis-à-vis du trifluorure de bore dépend en grande partie des effets de champ complétés par les effets de résonance des substituants liés au phosphore. Cependant, la calorimétrie met de plus en évidence que le classement de la basicité de ces composés doit tenir compte d'un effet stérique de ces substituants au niveau du groupement phosphoryle.

RÉFÉRENCES

- 1 T. R. Fukuto et R. L. Metcalf, *J. Med. Chem.*, 8 (1965) 759.
- 2 J. Konickova et I. Wadso, *Acta Chem. Scand.*, 25 (1971) 2360.
- 3 L. Elegant, Thèse d'État, Université de Nice, 1969.

- 4 P. C. Maria, L. Elegant, M. Azzaro, J. P. Majoral et J. Navech, *Bull. Soc. Chim.*, 10 (1971) 3750.
- 5 L. C. Thomas et R. A. Chittenden, *Spectrochim. Acta*, 20 (1964) 467.
- 6 M. J. S. Dewar et P. J. Grisdale, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 3539 et 3548.
- 7 J. P. Vives, A. Munoz, J. Navech et F. Mathis, *Bull. Soc. Chim.*, (1965) 2544.
- 8 C. Laurence et B. Wojtkowiak, *Ann. Chim.*, 5 (1970) 163.
- 9 C. G. Swain et E. C. Lupton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 4328.
- 10 H. Bent, *J. Chem. Educ.*, 37 (1960) 616; *Chem. Rev.*, 61 (1961) 275; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 19 (1961) 43.
- 11 L. Elegant, R. Wolf et M. Azzaro, *Bull. Soc. Chim.*, (1969) 4269.