

Note

Basicité du groupement carbonyle**Enthalpies de complexation entre une série de cyclohexénonnes et le trifluorure de bore**

L. ELEGANT, C. PARIS, J. F. GAL ET M. AZZARO

Laboratoire de Chimie Physique Organique, Université de Nice, Campus Valrose, 06034 Nice Cedex (France)

(Reçu le 26 novembre 1973)

Nous avons évalué par des mesures calorimétriques directes, les enthalpies d'addition à 25°C du trifluorure de bore gazeux et d'une série de cyclohexénonnes substituées sur le cycle, préparées au laboratoire. La discussion des résultats obtenus conduit à une analyse des différents effets des substituants vis-à-vis de la réactivité de l'acide de Lewis sur le site carbonyle.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Le Tableau I représente l'ensemble de nos mesures obtenues suivant une technique mise au point au laboratoire^{1,2}. Les valeurs des enthalpies de complexation sont exprimées en kcal mol⁻¹ de complexe formé.

Nous observons que dans tous les cas, la réaction conduit à un phénomène exothermique et que les enthalpies mesurées présentent des variations que l'on peut attribuer à l'effet des substituants et à leur position sur le cycle. Nous constatons qu'il y a une augmentation de la chaleur de formation lorsqu'un groupement méthyle est en position 3. En effet, si nous comparons les valeurs pour les cétones III, VI, X et XIV avec celle mesurée pour la cétone I, une différence de 2 kcal mol⁻¹ peut être attribuée à la somme des effets inductifs et d'hyperconjugaison du méthyle en position 3; ce phénomène corrobore les résultats obtenus par spectromètre RMN^{3,4}, dans l'étude des déplacements chimiques des groupements méthyles dans les formes libres et complexées.

L'effet des méthyles en position 2 et 4 peut être attribué aux mêmes causes. L'effet stérique du groupement méthyle en position 2 joue en sens inverse des effets précédents; la différence d'enthalpie de complexation des cétones II, V, IX par rapport à celle de I, n'est plus que de 1 kcal mol⁻¹.

Nous notons encore une baisse de la réactivité du carbonyle dès qu'un substituant est placé en position 6, ce phénomène ne peut être attribué qu'à un effet d'encom-

TABLEAU I
ENTHALPIES DE COMPLEXATION AVEC BF₃

No.	Composés	ΔH_f° (kcal mol ⁻¹)	$\sigma_M = \pm \sqrt{\frac{\Sigma(\Delta H_f^\circ - \Delta H^\circ)}{n(n-1)}}$
I	Cyclohexène-2 one-1	-19,5	0,19
II	Méthyl-2 cyclohexène-2 one-1	-20,3	0,23
III	Méthyl-3 cyclohexène-2 one-1	-21,4	0,04
IV	Méthyl-4 cyclohexène-2 one-1	-19,7	0,09
V	Diméthyl-2,5 cyclohexène-2 one-1	-20,4	0,08
VI	Diméthyl-3,5 cyclohexène-2 one-1	-21,6	0,22
VII	Diméthyl-4,4 cyclohexène-2 one-1	-20,1	0,26
VIII	Diméthyl-5,5 cyclohexène-2 one-1	-19,6	0,24
IX	Triméthyl-2,4,4 cyclohexène-2 one-1	-20,9	0,10
X	Triméthyl-3,5,5 cyclohexène-2 one-1	-21,6	0,16
XI	Triméthyl-4,4,6 cyclohexène-2 one-1	-19,4	0,19
XII	Tétraméthyl-4,4,6,6 cyclohexène-2 one-1	-19,3	0,22
XIII	Méthyl-2 isopropyl-5 cyclohexène-2 one-1	-20,3	0,33
XIV	Méthyl-2 isopropényl-5 cyclohexène-2 one-1	-22,2	0,76

brement stérique qui conditionne l'angle d'attaque du trifluorure de bore au niveau du doublet libre de l'oxygène du carbonyle. Ce phénomène est comparable à celui observé par Olofsson et al.^{5,6} avec SbCl₅ comme acide de Lewis.

Enfin, la présence de groupements en position 5 ne modifie pas la réactivité comme le montre la comparaison des valeurs obtenues pour les cétones I et VIII ou III et X.

L'ensemble de ces observations est à rapprocher de celles rapportées par Pagliardini et al.⁷ pour une série de cyclanones substituées. Signalons que les thermogrammes confirment qu'aucune polymérisation n'est perceptible au niveau de la double liaison intracyclique. Dans le cas de la carvone racémique (composé no. XIV), l'addition est suivie d'un phénomène de polymérisation au niveau de la liaison éthylénique exocyclique conduisant à une huile rougeâtre, comme dans le cas des oléfines dont la polymérisation est induite par le trifluorure de bore⁸.

CONCLUSION

La basicité du groupement carbonyle est mise en évidence par l'étude calorimétrique de la formation des complexes entre cyclohexénones et le trifluorure de bore. L'influence des effets inductifs des substituants et leur position sur le cycle confirment les études structurales par résonance magnétique nucléaire⁴ et par spectrométrie ultraviolette⁹ déjà entreprises au laboratoire sur la configuration de ces composés d'addition.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 L. Elegant, *Thèse d'Etat*, Nice, 1969.
- 2 P. C. Maria, L. Elegant, M. Azzaro, M. Revel et J. Navech, *Thermochim. Acta*, 4 (1972) 505.
- 3 C. Paris, *Thèse de Spécialité*, Nice, 1972.
- 4 C. Paris, G. Torri, L. Elegant et M. Azzaro, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, à paraître.
- 5 G. Olofsson, I. Lindqvist et S. Sunner, *Acta Chem. Scand.*, 17 (1963) 259.
- 6 G. Olofsson, *Acta Chem. Scand.*, 18 (1964) 11; 19 (1965) 2155.
- 7 A. Pagliardini, G. Torri, L. Elegant et M. Azzaro, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1971) 54.
- 8 L. Elegant, J. Cassan et M. Azzaro, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 2675.
- 9 J. Torri et M. Azzaro, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 3251.