

This article was downloaded by:

On: 28 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

MACROCYCLES À ATOMES DE PHOSPHORE ET DE BORE HYPERVALENTS DÉTERMINATION DE LEUR TAILLE PAR SPECTROMÉTRIE DE MASSE

Suzanne Richelme^a; Catherine Claparols^a; Éric Leroy^a; Anne-Marie Caminade^b; Aurelio Munoz^a

^a Laboratoire d'Interactions Moléculaires et Réactivité Chimique et Photochimique (IMRCP), Université Paul Sabatier, Toulouse Cédex 4, France ^b Laboratoire de Chimie de Coordiytion, Toulouse Cédex 4, France

To cite this Article Richelme, Suzanne , Claparols, Catherine , Leroy, Éric , Caminade, Anne-Marie and Munoz, Aurelio(2000) 'MACROCYCLES À ATOMES DE PHOSPHORE ET DE BORE HYPERVALENTS DÉTERMINATION DE LEUR TAILLE PAR SPECTROMÉTRIE DE MASSE', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 161: 1, 143 — 156

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426500008042102

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426500008042102>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

MACROCYCLES À ATOMES DE PHOSPHORE ET DE BORE HYPERVALENTS DÉTERMINATION DE LEUR TAILLE PAR SPECTROMÉTRIE DE MASSE

SUZANNE RICHELME^a, CATHERINE CLAPAROLS^a, ÉRIC LEROY^a,
ANNE-MARIE CAMINADE^b et AURELIO MUÑOZ^{a*}

^a*Laboratoire d'Interactions Moléculaires et Réactivité Chimique et Photochimique (IMRCP), Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 4 France* et ^b*Laboratoire de Chimie de Coordination, 205 route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex 4, France*

(soumis le 23 juillet 1999)

Macrorings bearing hexacoordinated phosphorus atoms or (and) tetracoordinated boron atoms, have been prepared from condensation of phenyldichlorophosphane in presence of diethylamine, or (and) boric or phenylboronic acids with some polyphenols. Their structures have been established by NMR, microanalysis and mass spectrometry. These compounds are constituted according to (1 + 1), (2 + 2) and (3 + 3) stoichiometry.

Keywords: Macrorings hypervalent phosphorus and boron

De grands cycles à atomes de phosphore hexacoordonnés, ou (et) à atomes de bore tétracoordonnés, ont été préparés en condensant le phényldichlorophosphane en présence de diéthylamine, ou (et) les acides borique ou (et) phénylboronique avec des polyphénols. Leur structure a été établie par RMN, microanalyse et spectrométrie de masse. Ces composés sont constitués suivant les stoechiométries (1+1), (2+2) et (3+3).

Mots-clés: Macrocycles phosphore et bore hypervalents

* Correspondance auteur.

INTRODUCTION

De nombreux composés macrocycliques ont été synthétisés en condensant des polyphénols avec des substrats organophosphorés, borés ou siliciés^{1,2}. Ainsi, la réaction du trichlorophosphane ou phényldichlorophosphane sur le polyphénol **1**, a permis de préparer des spirophosphoranes dont la masse molaire moyenne, déterminée par chromatographie par perméation de gel, correspondait à de grands cycles (2+2)¹ (schéma 1). Cependant, cette méthode, peu précise, n'avait pas permis une identification univoque. L'étude de ces réactions a été reprise afin de déterminer avec rigueur la taille des cycles. Pour cela, nous pouvions compter sur la spectrométrie de masse par ionisation chimique dans l'ammoniac, technique qui convient particulièrement aux molécules covalentes. La réaction avec le phényldichlorophosphane a été effectuée en présence de diéthylamine. D'après la littérature³, le produit attendu doit présenter des atomes de phosphore anioniques et hexacoordonnés, ce qui doit permettre d'enregistrer des spectres de masse FAB faciles à interpréter, cette technique étant particulièrement efficace dans le cas de composés ioniques⁴.

Nous avons également repris la réaction de l'acide borique sur le polyphénol **2** et nous l'avons étendue aux polyphénols **1** et **3**. De plus, nous avons remplacé l'acide borique par l'acide phénylboronique dans le but de préparer un phénylboronate macromoléculaire (schémas 2). Les composés ainsi obtenus ont été étudiés par spectrométrie de masse FAB, cette technique s'étant avéré particulièrement efficace pour déterminer la structure de spiroborates et de boronates préparés à partir de composés polyhydroxylés⁵.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

1. Composés à atomes de phosphore hypervalents

Spirophosphorane 4

La préparation de ce composé a été reprise en faisant réagir mole à mole le trichlorophosphane sur le polyphénol **1** en présence de trois équivalents d'acétate de sodium destiné à neutraliser l'acide chlorhydrique. L'acide acétique ainsi déplacé a été éliminé sous pression réduite à l'exception de

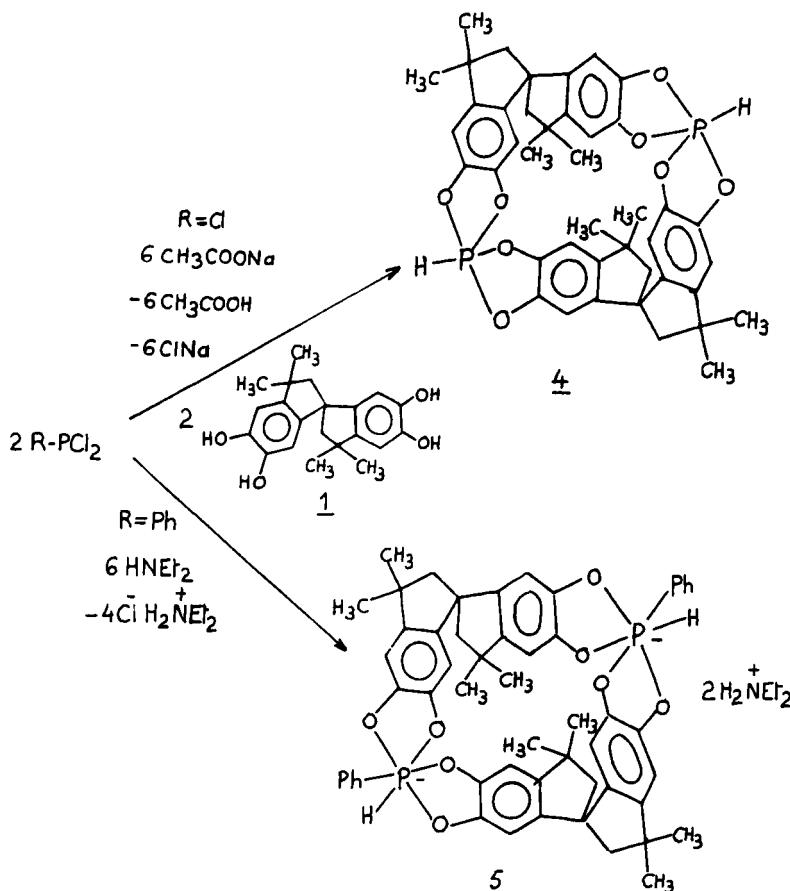


SCHÉMA 1

quantités résiduelles, identifiées par RMN¹H (environ 0,2 molécules par reste polyphénol). Le composé **4** se présente sous l'aspect d'une poudre finement divisée. Il retient une molécule de THF par reste polyphénol qui n'a pas été éliminée sous 10⁻² torr, à la température ambiante. Le phosphorane étant peu stable, un traitement plus énergique à 80–100°C sous 10⁻² torr, n'a pas été entrepris.

Le spectre de masse en ionisation chimique dans l'ammoniac présente les pics, peu intenses, des adduits (M + NH₄⁺) et (M + H⁺)⁺, M étant la masse du composé **4** (tableau I). le pic de base m/z 158 correspond à

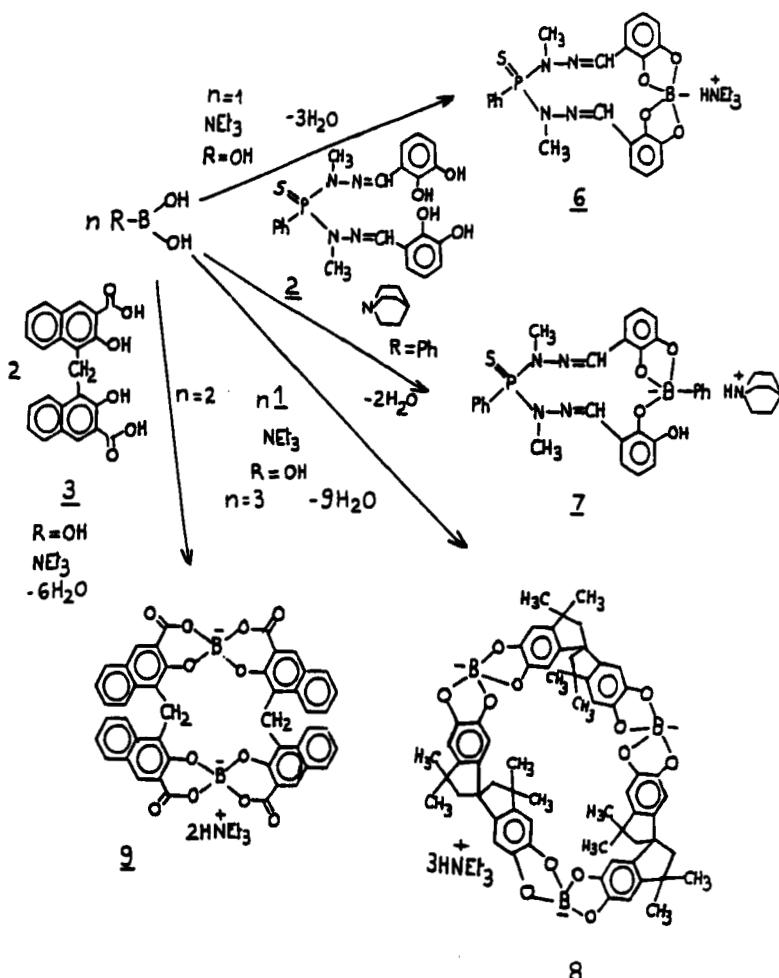


SCHÉMA 2

l'adduit entre le polyphénol **1** et le cation NH_4^+ . Le composé **4** étant particulièrement sensible à l'hydrolyse, celle-ci peut intervenir pendant l'acquisition des spectres. Elle a pour résultat de scinder le bis-spirophosphorane en polyphénol **1** et en phosphonate **10** dont le pic de leur adduit avec le cation ammonium est effectivement présent (schéma 3)(tableau I). De plus, le composé **1** est attaqué par les ions rapides H^+ et NH_4^+ entraînant

nant la destruction du motif spirannique et la libération de fragments de faible masse moléculaire. Néanmoins, l'ensemble de ces résultats confirme la structure bis-spirophosphorannique du composé 4.

TABLEAU I Principaux signaux des spectres de masse des composés 4 et 5

Composés	<i>m/z (%)</i>	Attributions
<u>4</u>	DCI NH ₃ (CH ₂ Cl ₂)	
	358 (100)	(<u>1</u> + NH ₄ ⁺) ⁺
	404 (50)	(<u>10</u> + NH ₄ ⁺) ⁺
	737 (4)	(<u>4</u> + H ⁺) ⁺
	754 (8)	(<u>4</u> + NH ₄ ⁺) ⁺
<u>5</u>	FAB négatif (DMF)	
	339 (50)	(<u>1</u> - H ⁺) ⁻
	445 (18)	A ²⁻ dianion de <u>5</u>
	479 (100)	(<u>13</u> - H ⁺) ⁻
	783 (10)	(<u>11</u> - H ⁺) ⁻
	889 (2)	(A ²⁻ - H ⁺) ⁻
	923 (6)	(<u>12</u> - H ⁺) ⁻

*Action du phényldichlorophosphane sur le polyphénol **1** en présence de diéthylamine*

La réaction a été conduite en solution dans le THF. Une poudre fine a été finalement obtenue dont le spectre de RMN³¹P présente un doublet P-H situé dans la zone des composés à atome de phosphore hexacoordonné³ (schéma 1). Comme pour le composé 4, on observe la rétention d'une molécule de THF par reste polyphénol, qui n'a pas été éliminée par un traitement sous vide à la température ambiante. Un chauffage prolongé à 80–100°C, qui serait nécessaire pour chasser complètement le solvant, entraîne l'élimination de la diéthylamine et la formation d'un mélange de phosphonates et de bis-phénylspirophosphorane. Le spectre de masse FAB

présente les pics m/z 445 du dianion de 5 et m/z 889 du monoanion résultant du précédent par la perte d'un anion hydrure (tableau I). Les autres signaux, plus intenses, sont dûs aux produits d'hydrolyse (schéma 3). On observe, effectivement, les pics des monoanions de 1, 11, 12 et 13 (schéma 3, tableau I). Dans l'anion de 12, la structure macrocyclique ($2 + 2$) est conservée, ce qui, ajouté à la présence des anions de 5, confirme définitivement cette structure pour ce composé. L'importance relative des produits d'hydrolyse s'explique encore par la susceptibilité de 5 vis-à-vis de l'eau.

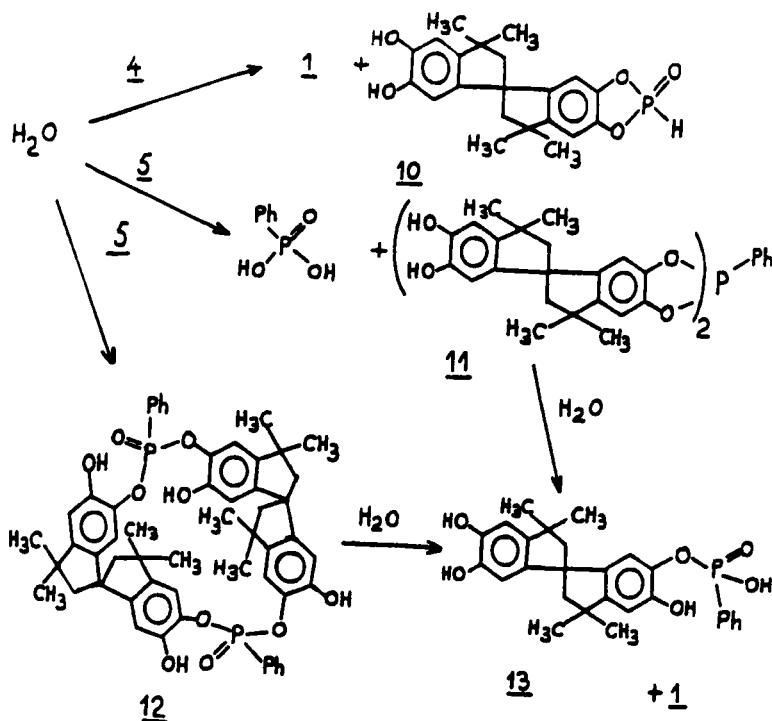


SCHÉMA 3

2. Composés à atomes de bore hypervalents

Nous avons fait réagir l'acide borique sur les polyphénols 1 – 3 et l'acide phénylboronique sur le polyphénol 2, en adaptant les méthodes précédem-

ment décrites⁶. Les sels de triéthylammonium ou de quinuclidinium, ont été obtenus en reprenant les mélanges bruts par la triéthylamine ou la quinuclidine. Ils se présentent sous la forme de poudres finement divisées et sont plus résistants à l'hydrolyse que les composés phosphorés 4 et 5. Ils retiennent des quantités résiduelles de DMF qui n'ont pas été éliminées en dépit d'un chauffage prolongé à 80–100°C sous 0,05 torr.

Les spectres de RMN¹¹B présentent des signaux compatibles avec des spiroborates de pyrocatechol (composés 6 et 8)⁶ ou de l'acide salicylique (composé 9)⁷. Quant au composé 7, le signal, situé dans le domaine des dérivés à atome de bore tétracoordonné, est trop large pour permettre un pointage précis.

Les spectres de masse FAB comportent les pics de base de macrocycles monoanioniques (1 + 1)[–] (composés 6 et 7), (2 + 2 + H⁺)[–] (composé 9) et (3 + 3 + 2H⁺)[–] (composé 8) (tableau II, schéma 2). La protonation des anions résulte d'un transfert de proton du cation triéthylammonium vers les polyanions. Ces attributions ont été confirmées par la détermination des masses exactes à partir des spectres à haute résolution (tableau II). Le spectre du composé 8 comprend également des pics intenses à m/z 3A et 3A + H⁺, A étant la masse de l'anion élémentaire (tableau II). Nous pensons qu'ils correspondent à des anions radicaux provenant de transferts monoélectroniques entre les anions. (3A)^{3–} et (3A)^{3–} + H⁺ et les atomes rapides de xénon. De plus, les anions ((2A(¹⁰B)A(¹¹B))^{3–} + 2H⁺)[–] et ((A(¹⁰B)2A(¹¹B))^{3–} + 2H⁺)[–], ont respectivement les mêmes masses. Il faut signaler, également, la présence du pic m/z 695, moins intense, du monoanion ((2A)^{2–} + H⁺)[–] (tableau II).

Dans le cas du composé 6, on observe, à côté des pics des ions préformés, les signaux secondaires d'anions provenant de réactions d'hydrolyse ou (et) de réduction qui sont fréquentes lors de la désorption⁸. Ainsi, l'anion m/z 448 résulte de la perte d'une molécule de méthylamine par hydrogénolyse de l'ion principal m/z 477, alors que les anions m/z 277, 293 et 331 proviennent d'hydrolyses successives du composé 6 et du polyphénol 2, qui libèrent le dihydroxy-2,3-benzaldéhyde, réduit, à son tour en alcool dihydroxy-2,3-benzilique. Ces composés peuvent former des adduits entre eux : les pics m/z 277, 293 et 331 sont compatibles avec les adduits : monoanion de (dihydroxy-2,3-benzaldéhyde, alcool dihydroxy-2,3-benzilique), (2dihydroxy-2,3-benzaldéhyde, H₂O) et (2 dihydroxy-2,3-benzaldéhyde, 2 H₂O). Dans le domaine des masses supérieures

à celle de l'ion principal, l'ion m/z 947 résulte de la formation de l'adduit entre le monoanion de 6 et une molécule neutre de 2 (tableau II).

TABLEAU II Principaux signaux des spectres de masse FAB en mode négatif des anions des composés 6-9 (A^- anion élémentaire)

Composé	m/z (%)	Masses exactes (valeurs théoriques)	Composition élémentaire	Attribution
<u>6</u>	277(43) 293(22) 331(20) 448(55) 477(100) – 477,09673 (477,09577)	$C_{22}H_{19}^{11}BN_4O_4PS$		voir discussion $(A^- + 2H - H_2NMe)^-$
<u>7</u>	555(100)	555,1424 (555,1427)	$C_{28}H_{25}^{11}BN_4O_4PS$	A^-
<u>8</u>	695(40) 1041(60) 1042(100) 1043(100)	695,1420 (695,1421) 1042,4557 (1042,4649) 1043,4520 (1043,4651)	$C_{63}H_{62}^{10}B^{11}B_2O_{12}$ $C_{63}H_{62}^{11}BO_{12}$	$(A^- + 2)^-$ $((2A)^2 + H^+)^-$ $((3A)^3 + H^+)^-$ $((3A)^3 + 2H^+)^-$
<u>9</u>	747(23) 791(100) 817(55)	791,1532 (791,1616)	$C_{46}H_{25}^{11}BO_{12}$	<u>14</u> $((2A)^2 + H^+)^-$ <u>15</u>

Le spectre du composé 9 présente deux signaux secondaires m/z 747 et 817 d'ions probablement préformés à la suite de réactions parasites (schéma 4).

Nous n'aborderons pas l'étude de la stéréochimie de ces grands cycles qui apparaît, à priori, complexe, notamment en ce qui concerne les composés préparés à partir du polyphénol 1. En effet, celui-ci existe sous la forme d'un mélange racémique de deux énantiomères dont la combinaison avec des atomes prochiraux de phosphore et de bore est susceptible d'engendrer un nombre important de diastéréoisomères (théoriquement 14 pour 4 et 5 et bien davantage pour 8 qui existe essentiellement sous la forme trimère).

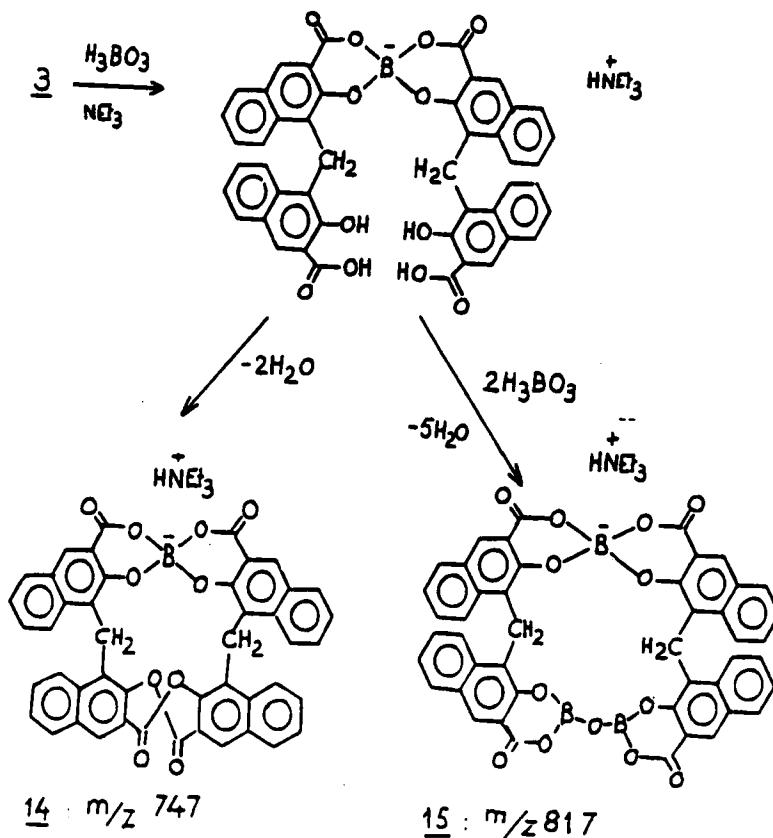


SCHÉMA 4

CONCLUSION

La spectrométrie de masse FAB a permis de lever les ambiguïtés au sujet de la taille des cycles antérieurement préparés : – le composé 4 est bien un bis-spirophosphorane (2 + 2) comme nous l'avions affirmé précédemment. – le spiroborate 6 a une structure (1 + 1) et non (2 + 2) comme c'est le cas d'autres cycles préparés à partir de ce polyphénol². En ce qui concerne les composés originaux, nous avons montré - que la stoechiométrie (2 + 2) était conservée dans le composé 5; – que les produits des réactions des aci-

des borique et phénylboronique avec les polyphénols 1-3 étaient constitués de grands cycles (1 + 1) (composé 7), (2 + 2) (composé 9) et (3 + 3) (composé 8). Leur préparation, relativement aisée, et la bonne résistance à l'hydrolyse en ce qui concerne les composés organoborés, en font des substances intéressantes comme cryptands potentiels. Des travaux dans ce domaine sont en cours.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Techniques utilisées

Les spectres de RMN ont été enregistrés sur des appareils BRUKER AC200 (64, 21 MHZ pour ^{11}B , référence externe BF_3 , Et_2O et 50,32 MHZ pour ^{13}C , référence externe Me_4Si) et AC80 (80 MHZ pour ^1H , référence externe Me_4Si , 32,44 MHZ pour ^{31}P , référence externe H_3PO_4). Les déplacements chimiques sont précis à 0,01 ppm (^1H) et 0,1 ppm (^{13}C et ^{31}P) près.

Les microanalyses ont été effectuées dans le Laboratoire de Chimie de Coordination, 205 route de Narbonne, 31077 Toulouse, France. Des écarts importants par rapport aux structures proposées ont été observés sur les pourcentages de carbone. Ils sont dûs, probablement, à une combustion incomplète ce qui est fréquent dans le cas des composés organophosphorés et organoborés^{6,9}. De plus, les composés retiennent des quantités variables et résiduelles de solvant (THF, composés 4, 5 et DMF, composés 6-9). Malgré ces problèmes, les microanalyses ont confirmé la structure des motifs monomères.

Les spectres de masse ont été enregistrés sur un appareil NERMAG R 10 10 : – en ionisation chimique dans l'ammoniac : énergie 94 eV, intensité du filament 0,15 ampères, pression du gaz 10^{-1} torr. Les échantillons de 4 ont été dissous dans CH_2Cl_2 ; – en SMFAB, l'appareil est muni d'un canon FAB produisant un faisceau de xénon à 9 KeV. Le courant est maintenu à 0,2–0,4 ampères. L'alcool nitro-3-benzilique a été utilisé comme matrice. Les échantillons de 5 ont été dissous dans le DMF et ceux des composés 6-9 dans le DMSO. Les cations diéthylammonium, triéthylammonium et quinuclidinium ayant été identifiés par RMN, les spectres ont été enregistrés uniquement en mode négatif. Les spectres à haute résolution ont été

enregistrés sur un appareil V.G. Autospec. en mode LSIMS (Liquid Ion Mass Spectrometry) avec une résolution de 5000 et avec pour référence le pic du polyéthylène glycol (PEG). Un canon de césum (35 KeV) a été utilisé. La température de la source a été maintenue au-dessous de 50°C.

Préparation des composés 4-9

Le polyphénol 2 a été préparé d'après la synthèse précédemment décrite¹⁰. Les composés 1 et 3 sont des échantillons commerciaux Aldrich et ont été utilisés sans purification préalable.

Composé 4

1,38 g de polyphénol 1 et 1g d'acétate de sodium (0,4.10⁻² et 1,2.10⁻² moles) sont repris par 10 ml de THF, sous agitation magnétique et sous atmosphère sèche d'argon. 0,6 g de trichlorophosphane (0,4.10⁻² mole) sont ajoutés d'un seul coup. Un léger échauffement est observé. Le chlorure de sodium précipite. L'agitation est maintenue pendant trois heures à la température ambiante. Le chlorure est éliminé par centrifugation sous argon. Le filtrat, débarrassé d'une grande partie du THF, est repris sous agitation par 10 ml de pentane. Une poudre gris-clair est finalement obtenue qui est isolée par centrifugation, puis séchée sous 10⁻² torr. C'est une substance finement divisée qui forme des sols avec les vapeurs de solvant. Rendement 65 %.

RMN³¹P (THF) 133 (10%), -18,9, J_{P-H} = 915 Hz (90%).

RMN¹H' (CDCl₃) 8,67 (d, 1H, H-P, ¹J_{H-P} = 900 Hz) 8,4 (s, 0,2H, CH₃COOH) 6,77-6,39 (m, 4H, H arom.) 3,76 et 1,85 (m, 8H, CH₂ THF) 2,42 (s large, 4H, CH₂) 1,92 (s, 0,6H, CH₃ COOH) 1,29 (s large, 12H, CH₃). Le composé 4 retient 0,2 molécules d'acide acétique et une molécule de THF par reste polyphénol 1.

RMN¹³C (CD₂Cl₂) 177,5 (CH₃COOH) 146,4 145,0 144,7 (C-O-P) 144,3 144,1 143,9 (autres C aromatiques quaternaires) 110,8 108,8 105,1 104,9 (CH aromatiques) 59,7 58,2 (CH₃-C-CH₃) 57,8 (-C-) 68,2 25,9 (CH₂ THF) 43,9 43,6 (CH₂) 31,9 30,6 (CH₃) 21,0 (CH₃COOH).

RMN¹³C de 1 (CD₂Cl₂, DMSO d6) 145,0 144,9 (C-OH) 143,5 142,2 (autres C aromatiques quaternaires) 111,0 108,8 (CH aromatiques) 60,2 (CH₃-C-CH₃) 57,2 (-C-) 43,2 (CH₂) 32,0 30,8 (CH₃).

Analyses 4, 2THF ($C_{25}H_{29}O_5P_2$) Calc% C 68,17 H 6,64 Trv. C 64,83 H 6,34.

Composé 5

1,7 g de polyphénol 1 et 1,11 g de diéthylamine ($0,5 \cdot 10^{-2}$ et $1,5 \cdot 10^{-2}$ mole) sont dissous dans 15 ml de THF. 0,9 g de phényldichlorophosphane dilués dans 5 ml de THF, sont ajoutés d'un seul coup. Une réaction exothermique a lieu. La température est maintenue au-dessous de 30°C par immersions rapides dans l'azote liquide. Le précipité de chlorure de diéthylammonium est séparé par centrifugation. Le filtrat, débarrassé d'une grande partie du THF sous 10^{-2} torr, abandonne une poudre fine qui forme des sols avec les vapeurs de solvant. Rendement 82%. RMN³¹P (THF) $-107,8$, $J_{P-H} = 637$ Hz.

RMN¹H (DMSOd6) 8,5 (s, 2H, \underline{H}_2N Et₂) 7,6–7,2 (m, 5H, C_6H_5) 6,5–5,7 (m, 4H, C_6H_2) 3,62 1,75 (m, 8H, CH_2 THF) 2,86 (q, $^3J_{H-H} = 6$ Hz, 4H, N-CH₂-CH₃) 2,14–2,1 (m, 4H, CH_2) 1,25 1,15 (s, t, $^3J_{H-H} = 6,0$ Hz, 18H, CH_3 et N-CH₂CH₃). Le composé 5 retient une molécule de THF par reste polyphénol 2.

RMN¹³C (DMSOd6) 146,5 144,6 144,4 (C-O-P) 140,3–138,6 (m, autres C aromatiques quaternaires) 129,3 128,2 126,8 126,6 (CH aromatiques C_6H_5) 110,2 108,3 103,5 101,6 (CH aromatiques C_6H_2) 67,0 25,1 (CH_2 THF) 59,5 (CH₃-C-CH₃) 57,0–56,8 (m, $-C_1^1-$) 42,3 (CH_2) 41,4 (N-CH₂-CH₃) 31,6 30,7 (CH_3) 11,0 (N-CH₂CH₃).

Analyse : 5, 2THF ($C_{35}H_{46}NO_5P_2$) Calc.% C 71,04 H 7,83 N 2,37. Trv. C 68,53 H 8,01 N 2,31.

Composés 6–9

Le mode opératoire type consiste à chauffer à 80–100°C pendant 10 à 30 minutes, une solution dans 10 ml de DMF d'un mélange équimoléculaire de 10 mmoles d'acide borique ou (et) d'acide phénylboronique et de polyphénols. L'eau d'estérification est chassée sous 10^{-2} torr. 10 mmoles de triéthylamine (composés 6, 8 et 9) ou 20 mmoles de quinuclidine (composé 7) sont ajoutés. Les sels correspondants sont précipités par addition de 10–20 ml de diéthyléther, sous la forme d'huiles qui se transforment en poudres très fines après un séchage prolongé à 80–100°C, sous 10^{-2} torr.

Elles sont purifiées par dissolution dans le DMF (10–15 ml) et reprécipitation par l'éther (15–20 ml). Rendements 65–80 %.

Spiroborate 6

RMN¹¹B (DMSOd6) : 15,2 ($\Delta\delta$ à mi-hauteur 2,5 ppm) RMN¹H (DMSOd6) 9 (s, 1H, H N Et 8,9–7,6 (m, 13,2H, O=CH DMF, H aromatiques, CH=N-) 3,08 (q, $^3J_{H-H} = 7,2$ Hz) 2,88 2,75 2,74 (N-CH₃, N-CH₂CH₃, N(CH₃)₂ DMF, l'ensemble 13,6H) 1,13 (t, $^3J_{H-H} = 7,1$ Hz, 9H, N-CH₂CH₃). Le composé 6 retient 0,2 molécules de DMF par reste polyphénol. RMN¹³C(DMSOd6) 162,2 (O=CH DMF) 151,5 (C-O-B) 134,0 133,4 131,7 127,6 127,4 117,7 115,8 113,0 107,6 (CH=N, C aromatiques) 45,6 (N-CH₂CH₃) 35,1 30,2 (N(CH₃)₂ DMF) 8 (N-CH₂CH₃).

Analyses 6, 0,2 DMF C_{28,6}H_{36,4}BN_{5,2}O_{4,2}PS Calc.% C 57,82 H 6,18 N 12,26. Trv. C 55,58 H 6,33 N 12,34.

Phénylboronate 7

RMN¹¹B (DMSOd6) : signal large.

RMN¹H (DMSOd6) : 8,22–6,34 (m, 18H, CH=N, H⁺ aromatiques) 3,36–3,00 (m, 12H, N-CH₂ quinuclidine) 1,61 (m, 7H, CH₂CH- quinuclidine).

RMN¹³C (DMSOd6) : signaux larges.

Analyses : C₃₅H₃₉BN₅O₄PS calc.% C 62,97 H 5,89 N 10,49. Trv. C 61,59 H 6,07 N 9,72.

Spiroborate 8

RMN¹¹B (DMSOd6) : 15,0 ($\Delta\delta$ à mi-hauteur : 1,5 ppm). RMN¹H (DMSOd6) : 8,00 (s, 0,2H, O=CH- DMF) 5,90–5,62 (m, 4H, H aromatiques) 3,01 (q, $^3J_{H-H} = 7,2$ Hz, N-CB₂CH₃) 2,77 2,79 (s, 1,2H, N(CH₃)₂ DMF) 2,51 2,06 (m, 4H, CH₂) 1,28 (s, CH₃) 1,07 (t, $^3J_{H-H} = 7,2$ Hz). Le composé 8 retient 0,2 molécules de DMF par reste polyphénol.

RMN¹³C (DMSOd6) : 151,1 151,0 (C-O-B) 139,6 139,5 137,9 102,8 102,1 100,4 (C aromatiques) 59,5 (CH₃-C-CH₃) 57,5 57,2 56,7 (–C–) 46,4 (N-CH₂CH₃) 42,6 42,2 42,0 (CH₂) 31,7 31,5 31,2 30,4 (CH₃) 8,5 (N-CH₂CH₃).

Analyses 8, 0,6 DMF : (C_{27,6}H_{37,4}BN_{1,2}O_{4,2})₃ Calc.% C 71,44 H 8,12 N 3,62. Trv., C 68,47 H 7,99 N 3,55.

Spiroborate 9

RMN¹¹B (DMSOd6) : 4,9 ($\Delta\delta$ à mi-hauteur 3,5 ppm).

RMN¹H (DMSOd6) : 8,68–7,22 (m, 10,5H, O=CH- DMF, H aromatiques) 5,11 (s, 2H, CH₂) 2,87 (q, $^3J_{H-H} = 7,2$ Hz) 2,86 2,73 (9,5H, N-CH₂CH₃, N(CH₃)₂ DMF) 1,00 (t, $^3J_{H-H} = 7,2$ Hz, 9H, N-CH₂CH₃). Le composé 9 retient 0,5 molécules de DMF par reste polyphénol 3.

RMN¹³C (DMSOd6) : 164,4 164,2 (O=C-O-B-) 162,1 (O=CH DMF) 151,5 (C-O-B) 136,4 129,9 129,5 128,2 127,2 125,1 123,1 122,0 117,1 116,9 116,8 (C aromatiques) 45,6 (N-CH₂CH₃) 35,6 30,7 (N(CH₃)₂ DMF) 8,4 (N-CH₂CH₃).

Analyses 9, 1 DMF (C_{30,5}H_{31,5}BN_{1,5}O_{6,5})₂ Calc.% C 68,61 H 5,95 N 3,93. Trv. C 67,92 H 6,00 N 3,84.

Remerciements

Nous remercions M.M. Tran Le Tran, A. Dall'Ava, Mlle L. Noe et le CESOMO (Université de Bordeaux, France) pour leur assistance technique en spectrographie RMN, microanalyses et spectrométrie de masse à haute résolution.

Références

1. A. Munoz, R. Wolf, B. Despax, J. Brossas et G. Clouet, *Europ. Polym. J.* **15**, 631 (1979).
2. D. Colombo-Kather, *Thèse Université Paul Sabatier N° 1370*, Toulouse, 1993.
3. M. Wieber, K. Fouroughi et M. Kingl, *Chem. Ber.*, **107**, 639 (1974).
4. C. Fenselau et R.J. Cotter, *Chem. Rev.*, **87**, 501 (1987).
5. M.E. Rose, C. Longstaff et P.D.G. Dean, *Biomed. Mass Spect.* **10**, 512 (1983). – Y. Okamoto, Y. Takei et M.E. Rose, *Intern. J. Mass Spect. and Ion Process.*, **87**, 225 (1989). – M.E. Rose et M.J. Webster, *Organic Mass Spect.*, **24**, 567 (1989).
6. L. Lamandé, D. Boyer et A. Munoz, *J. Organometal. Chem.*, **329**, 1 (1987) et références incluses.
7. A. Munoz, L. Lamandé et D. de Montauzon, *7^{es} Journées Franco-Espagnoles de Chimie organique*, Pyla sur Mer, 10–15 mai, 1992.
8. J.L. Aubagnac, R. Claramunt, C. Lopez et J. Elguero, *Rapid Comm. in Mass Spect.*, **5**, 113 (1991).
9. C. Bui Cong, G. Gence, B. Garrigues, M. Koenig et A. Munoz, *Tetrahedron*, **35**, 1825 (1979).
10. D. Colombo-Kather, Z. He, A.M. Caminade, F. Dahan, R. Kraemer et J.P. Majoral, *Synthesis*, 1145 (1993).