

OBTENTION DE 3 TYPES DE DERIVES DU BORE: ESTERS AMINOBORIQUES TRIS N-BORANES, ESTERS AMINOBORIQUES BIS N-BORANES ET AMINOALCOOLS N-BORANES A PARTIR DE LA REACTION D'AMINOALCOOLS-1,2 AVEC $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ ET $\text{BH}_3 \cdot \text{DMS}$. MISE EN EVIDENCE D'UNE COORDINATION INTERNE $\text{B} \leftarrow \text{N}$.

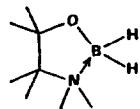
Teresa Mancilla¹, Fernando Santiesteban¹, Rosalinda Contreras^{1*} et Alain Klaébé^{2*}.

1. Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I.P.N. A.P. 14-740. 07000 México, D.F.
 2. E.R.A. au CNRS No. 926, Université Paul Sabatier. 31062 Toulouse Cedex, France.

Summary: The reactions of 1,2-aminoalcohols with $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ or DMS lead to various title compounds, depending on the reaction conditions. The structures have been determined using ^{11}B , ^1H nmr and i.r. spectroscopy and selected reactions. The conclusions differ from previous results: we were in particular able to evidence intramolecular $\text{N} \leftarrow \text{B}$ coordination in structures of type b and g .

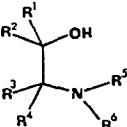
Un travail récent¹ a montré que des esters boriniques chiraux peuvent être utilisés comme agents de réduction. Une structure cyclique est proposée pour ces dérivés:

L'étude de la réaction entre aminoalcohols et BH_3 et la détermination de la structure des produits, nous ont permis de réunir un certain nombre de résultats qui sont en désaccord avec la structure proposée ci-dessus¹.

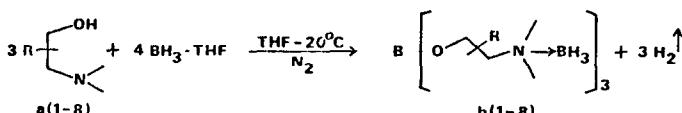


L'existence d'une coordination interne $\text{N} \leftarrow \text{B}$ a déjà été proposée² dans le cas de borates d'aminoalcohols, et récemment réexaminée³ et nous voudrions présenter ici un certain nombre d'arguments inédits sur cette question, essentiellement fondés sur les résultats de RMN de ^{11}B .

Nous avons étudié la réaction des α -aminoalcohols $\text{a}(1-8)$ avec le trihydrure de bore dans des conditions variées.

COMPOSES	1a	2a	3a	4a	5a	6a	7a	8a	1a	2a	3a	4a	5a	6a	7a	8a
	R_1	CH_3	H	C_6H_5	H	C_6H_5	H	CH_3	C_6H_5	R_1	CH_3	H	C_6H_5	H	CH_3	C_6H_5
	R_2	H	H	H	H	H	H	H	H	R_2	H	H	H	H	H	H
	R_3	H	CH_3	CH_3	H	CH_3	H	H	CH_3	R_3	CH_3	H	H	H	CH_3	CH_3
	R_4	H	CH_3	H	H	H	H	H	H	R_4	CH_3	H	H	H	H	H
	R_5	H	H	H	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	R_5	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3
	R_6	H	H	H	H	H	H	CH_3	CH_3	R_6	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3

La réaction des aminoalcohols $\text{a}(1-8)$ avec un excès de $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ à température ordinaire conduit à la formation de triborates d'aminoalcool N-boranes $\text{b}(1-8)$ (tableau I) suivant:



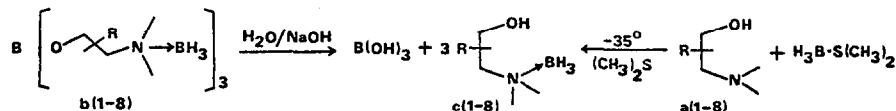
La structure des composés de type b peut être déterminée avec précision grâce à la RMN de ^{11}B : Les spectres montrent deux signaux différents, un singulet à $\delta = +18$ ppm et un quartet à δ compris entre -8 et -20 ppm (J_{BH} de l'ordre de 90-100 Hz, le premier correspondant à l'environnement borate⁴, le second à une coordination $\text{N} \leftarrow \text{BH}_3$ ⁴. (Un composé de structure analogue a été décrit⁵). Le spectre IR présente une bande $\nu_{\text{B}-\text{H}}$ caractéristique autour de 2400 cm^{-1} , une bande $\nu_{\text{B}-\text{O}} = 1350 \text{ cm}^{-1}$ et une bande $\nu_{\text{N} \leftarrow \text{B}} = 1150-1050 \text{ cm}^{-1}$, voir le tableau I.

TABLEAU I
RMN et IR des triborates d'aminoolcools N-boranes: composés de type b

COMPOSÉS	¹¹ B NMR(CDCl ₃) ^a			¹ H NMR(CDCl ₃) ^b			IR(CHCl ₃)/cm ⁻¹					
	O-B-O	N-BH ₃	N-CH ₃	C-CH ₃	CH-O	CH-N	B-O	B-N	C-H	B-H	N-H	R ^c %
λ_b	+18.6	-19.2			composé insoluble		1340	1175	2990	2280	3150	75.5
λ_b	+20.7	-19.5	-	1.2(s)	3.5	-	1340	1170	2950	2280	3250	46
λ_b						composé très insoluble ^c	1335	1170	2950	2275	3230	-
λ_b	+19	-14.5(t) J=93	-	-	4.1(m)	2.9	1331	1169	2938	2275	3225	44
λ_b							1013		3000	2338	3275	
λ_b	La réaction donne comme produit principal l'aminoolcool borane ξ_b											-
λ_b	+18	-9	2.65	-	4.16	2.92	1320	1170	2860	2280	3240	35
λ_b					J=6	J=6		1000	3010	2340		
λ_b	+17.8	-8.7	2.63	1.18	4.9	2.8	1335	1170	2950	2280	3230	69
λ_b					J=6			1015	2990	2320		
λ_b	+19	-8		Le produit de la réaction est un mélange 50/50 de λ_b plus l'ester borane λ_b^d	1345 ^{c,d}	1170	2960	2260	3280			-
					H-B ₃ O	$\delta = +27$	1015		3004	2272		
									3040	2320		

a) Référence: éthérate de BF₃, δ =ppm, J=Hz. b) Référence: SiMe₄, δ =ppm, J=Hz. c) IR, Pastille KBr. d) IR du mélange. e) Rendement.

L'hydrolyse alcaline de λ_b ($\lambda-8$) conduit à la formation d'aminoolcools borane ξ_b ($\lambda-8$) suivant:



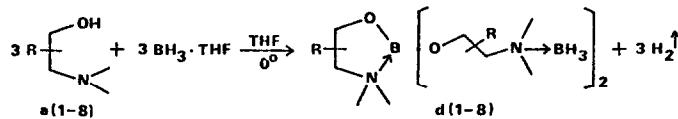
Ces mêmes composés ξ_b ($\lambda-8$), peuvent être obtenus, dans la plupart des cas, directement par réaction de l'aminoolcool avec le diméthylsulfure-borane à -35°C. Ceux-ci présentent, en RMN de ¹¹B, un seul signal entre $\delta = -8$ et -20 ppm suivant le composé (tableau II). Le spectre IR montre clairement les bandes $\nu_{\text{O-H}}$ à 3420-3500 cm⁻¹, $\nu_{\text{B-H}} \approx 2400$ cm⁻¹, $\nu_{\text{N-B}} \approx 1150$ cm⁻¹. On note également l'absence de bandes $\nu_{\text{B-O}}$ à 1350 cm⁻¹.

TABLEAU II
RMN et IR des aminoolcools N-boranes: composés de type c.

COMPOSÉS	¹¹ B NMR(CDCl ₃) ^a			¹ H NMR(CDCl ₃) ^b			IR(CHCl ₃)/cm ⁻¹					
	N-BH ₃	N-CH ₃	C-CH ₃	CH-O	CH-N	B-N	C-H	B-H	O-H	N-H	R ^c %	
λ_c	-19.5(q) J=91Hz	-	1.75 J=6	4.06(m)	2.5-2.95(m)	1175	2900	2980	2280	3450	3300	58
λ_c	-23.5(q)	-	1.23	3.5	-	1170	2890	2970	2250	3500	3250	89
λ_c	-20.2(q) J=89	-	1.01(d) J=6.6	5.17(d) J=3.6	3.1(q,d)	1175 ^d	2907	3013	2271	3470	3250	99
λ_c	-14.5(q) J=97	2.5	-	3.8	2.85	1166	2907	3013	2271	3422	3210	67
λ_c	-15.2(q) J=90	2.41(d) J=6	0.91(d) J=6	5.37(d) J=2	2.83(t,d) J=2, J'=6	1175	2980		2339	3510	3230	99
λ_c	-9(q) J=99	2.69	-	3.95 J=6	2.93 J=6	1170	2880	3010	2280	3460		52
λ_c	-9(q) J=94	2.66	1.2	4.3	2.73	1175	2950		2400	2280	2360	3510
λ_c	-9(q) J=97	2.69 ^c J=7	1.18 J<2	5.64(s) J<2	=2.9	1200 ^d	2920	3000	2266	2378	3498	80
		2.79(s) ^c				925	2950	3075	2330	2392		

a) b), voir tableau I, c) méthyles diastéréotopes. d) IR, Pastille KBr. e) Rendement : produits isolés de la réaction avec BH₃DMS.

La modification des conditions: $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ à 0°C , dans le rapport moléculaire 1/1 avec l'aminoalcool, conduit à la formation de composés différents des précédents: (Tableau III).



L'étude spectroscopique montre que ces composés sont des triborates bis-N-boranes (composés d): le troisième ligand aminoalcool formant une liaison de coordination interne avec l'atome de bore-borate. Ces composés, en RMN ^{11}B , montrent deux types de signaux: un singulet entre +5 et +7,5 ppm et un quartet entre -8 et -20 ppm (J_{BH} entre 90-100Hz) dans le rapport 1/2; de plus il faut noter le déplacement du signal borate à champ fort comme attendu dans le cas d'une coordination B=N.

Le spectre d'absorption IR montre deux bandes $\nu_{\text{as}} \text{B-N}$ à $\sim 1170 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_s \text{B-N}$ à $\sim 1020 \text{ cm}^{-1}$; cette observation va dans le même sens que l'observation en RMN ^{11}B .

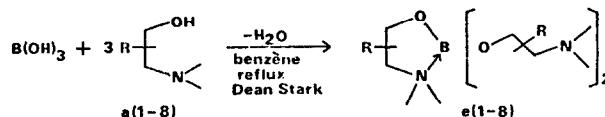
TABLEAU III

RMN et IR des Triborates d'aminoalcools bis N-boranes: composés de type d

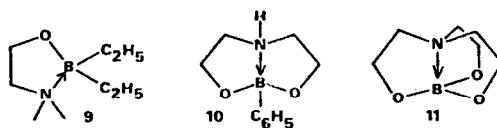
COMPOSÉS	^{11}B RMN(CDCl_3) ^a			^1H RMN(CDCl_3) ^b			IR(CHCl_3)/ cm^{-1}								
	$\text{N}^{\text{a}}\text{B}^{\text{b}}\text{O}^{\text{c}}$	BH_3	N-CH_3	C-CH_3	CH-O	CH-N	B-O	B-N	C-H	B-H	N-H	$\text{R}^{\text{g}}\%$ ^e			
1d	+6.1	-19.8				composé insoluble			1330	1172	2990	2303	2369	3253	65
2d	+7	-20	-		1.2	3.45	-	1335	1170	2980	2280	2400	3000	93	
3d	+7	-20.5	-			signaux larges	-	1340 ^f	1170	2880 3032	2280	3144	-		
4d	+5.2	-15.2	2.5(s) ^d 2.52(d) ^e $J=4.5$			3.40-4.1(m) ^e 3.8(t) ^d $J=6.0$	5.08-2.64(m) ^e 2.9(t) ^d $J=6.0$	1327	1163	2876	2267	2360	3165	82	
5d	+6	-15.3	2.4(s) $J=90$ f 2.53(d), $J=5^e$	0.83(d), $J=7^d$	4.7 large ^d	1.1(d), $J=6^e$ 1.2(d), $J=6^e$	5.11, $J=4^e$ 5.45, $J=2^e$	1010	1097 ^d	2954	2327	2362	2220	3150	-
6d	+5.5	-9.1	2.67(s)			4.42(t)	2.93(t)	1345	1170	2950	2280	2350	-	73	
7d	+6.2	-9.2	2.6	1.13 ^d 1.14 ^e	4.32 ^c 4.95 ^e	2.77		1335	1170	2950	2280	2350	2320	60	
8d	+5	-8	mélange de 8d 20%, 8b 40% et 8c 40%						1020	3010	2330	2380	2320	2380	-

a) b) c) voir tableau I, d) ligand cyclique, e) ligand aminoalcool N-borane. f) Ligands diastéréomères. g) Rendement.

Dans le but de nous assurer que les déplacements chimiques en RMN ^{11}B , situés entre +5 et +7,5 ppm sont bien ceux d'une fonction ester borique N-coordinée, nous avons préparé une série d'esters α -aminoalcool borates: e(1-8), par la réaction directe suivante: (tableau IV).



Les triborates obtenus par cette réaction ont été caractérisés par leurs spectres IR (tableau IV) et plus précisément par l'absorption $\nu_{\text{B-N}}$ entre 910 et 1165 cm^{-1} : le même type d'absorption est relevé dans la littérature⁷ pour les composés 9-11.



Les spectres de RMN de ^{11}B des composés $\text{e}(\text{l}-\text{g})$ présentent un signal dont le déplacement chimique est compris entre +6 et +12 ppm, analogue à celui de $\text{d}(\text{l}-\text{g})$, donc attribué à la même cause: une coordinance N \rightarrow borate.

TABLEAU IV
RMN et IR des triborates d'aminoalcools; composés de type e

COMPOSÉS	^{11}B RMN(CDCl_3) ^a		^1H NMR(CDCl_3) ^b				IR(CHCl_3)/ cm^{-1}		R $\text{C} \%$
	$\text{O}-\text{B}(\text{O}-\text{N}-\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3)_3$	N-CH ₃	C-CH ₃	CH-O	CH-N	B-N	C-H	B-O	
f_6	+8.3	-	1.13	3.9	2.55	1120	2880 2980	1330	99
f_7	+11.8	-	1.0	3.25	-	1090	2900 2980	1335	88
f_8			Le composé n'a pas pu être obtenu						-
f_9	+6.4	2.34	-	3.68	2.64	1120	2810 2960	1330	99
f_{10}			Le composé n'a pas pu être obtenu						-
f_{11}	+12	2.36	-	3.82	2.63	1160	2950 2980	3000 1330	95
f_{12}	+11	2.45	1.2	4.24	2.6	1160	2960 2990	3010 1335	89
f_{13}			Le composé n'a pas pu être obtenu						-

a) b) Voir tableau I. c) Rendement.

Nous avons également montré que cette coordinance est intramoléculaire. En effet plusieurs tentatives de mise en évidence d'une interaction intermoléculaire ont échouées. Par exemple le spectre de RMN de ^{11}B des solutions benzéniques de borates f_6 à f_5 ($\delta = -18$ ppm) (tableau V) en présence de deux équivalents d'isobutylamine, ne montrent aucun déplacement de bande ou apparition de signaux nouveaux. (Voir également⁸).

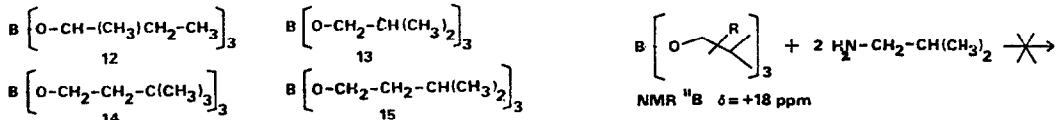


TABLEAU V
RMN et IR des triborates d'alcools.

COMPOSÉS	^{11}B RMN(CDCl_3) ^a		^1H NMR(CDCl_3) ^b				IR(CHCl_3)/ cm^{-1}		R $\text{C} \%$
	O-CH	OCH-CH ₃	O-CH-CH	C-CH ₃	O-C-C-CH	B-O	C-H		
f_6	+18	4.14	1.2	1.45	0.9	-	1335		58
f_7	+18.2	3.56	-	1.79	0.9	-	1335		95
f_8	+18.1	3.85	-	1.43	0.93	-	1345	2960 2910 2870	88
f_9	+18.5	3.8	-	1.45	0.93	1.5	1350		43

a) b) Voir tableau I. c) Rendement.

Références. (T.M. y F.S. agradecen una beca del Conacyt, México).

- 1) A. Hirao, S. Itsuno, S. Nakahama et N. Yamazaki, J.C.S. Chem. Comm., 315 (1981).
- 2) D.W. Meek et C.S. Springer Jr., Inorg. Chem., 5 445 (1966).
- 3) R. Duggal et R.C. Mehrotra, Inorg. Chim. Acta, 43 179 (1980).
- 4) H. Noth et B. Wrackmeyer, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York (1978).
- 5) H.C. Kelly et J.D. Edwards, Inorg. Chem., 2 39 (1963).
- 6) J.D. Odom, J.A. Barnes, B.A. Hudgens and J.R. Durig, J. Phys. Chem., 78 1503 (1974).
- 7) H. Weidmann et H.K. Zimmerman Jr., Liebigs Ann. Chem., 620 4 (1958).
- 8) Les composés référenciés ont été isolés et recristallisés. Les spectres de masse sont en accord avec les structures.

(Received in France 23 December 1981)