

219. Etude phosphorimétrique des complexes de l'acide borique avec la benzoylacétone dans des glaces d'«éther diéthylique-acide sulfurique concentré» à 77K

par **M. Marcantonatos, G. Gamba et D. Monnier**

Laboratoires de Chimie Minérale et Analytique de l'Université de Genève

(13 V 69)

Summary. Boric acid-benzoylacetone complexes, formed in concentrated sulfuric acid, are investigated phosphorimetrically after addition of ether to form suitable glaces at 77K. Spectral, equilibrium and mean lifetime determinations establish the formation of two successive mononuclear complexes of stability $\beta_1 = 1.4 \pm 0.1 \cdot 10^5$ et $\beta_2 = 3.1 \pm 0.3 \cdot 10^7$. Structures, based on equilibrium and spectral data, are proposed. The applicability of phosphorimetry to complex formation studies and its advantages, in this case, over fluorimetry and colorimetry, are briefly discussed on the basis of results obtained in the present work.

Dans un travail antérieur [1], nous avons montré que le complexe de l'acide borique avec le dibenzoylméthane est, en milieu diéthyléther-acide sulfurique conc., fluorescent à la température ordinaire et phosphorescent à 77 K. En remplaçant le complexant par une autre β -dicétone, la benzoylacétone, nous avons obtenu des complexes de l'acide borique, uniquement phosphorescents.

Le présent travail est une étude phosphorimétrique de ces complexes. Il a pour but principal de vérifier les possibilités que pourrait offrir la phosphorimétrie comme méthode d'étude des équilibres de formation des complexes en solution. A notre connaissance, elle n'a pas encore été appliquée dans ce domaine.

A. Le système phosphorescent « BO_3H_3 -Benzoylacétone». - I. *Etudes préliminaires.* Nous avons effectué une série d'études, afin d'établir le nombre de complexes phosphorescents formés.

Spectres d'excitation et de phosphorescence (fig. 1 (I)) présentent des bandes principales dont les λ des maximum sont 344 et 358 nm (excitation), 460 et 472 nm (émission) pour les rapports molaires $r = B_t/A_t$ ¹ 1,6 et 320 respectivement. Pour une composition intermédiaire, $r = 32$, le maximum d'excitation est à 354 nm, et celui d'émission, à 469 nm. Ce déplacement bathochromique, avec l'augmentation de la concentration du complexant, implique l'existence de plus d'un complexe.

Courbes $P^2 = f(r)$ (fig. 2). Elles permettent de confirmer les déductions tirées des comparaisons spectrales. En effet, elles comportent trois branches distinctes: l'une pour r compris entre 1 et 25, l'autre pour r variant de 25 à 150, et la 3me entre 150 et 640, traduisant très vraisemblablement la formation d'un premier complexe, la présence de deux et la prédominance du second.

Durées de vie moyenne de la phosphorescence (fig. 3). Elles varient avec r et cette variation correspond aux trois parties des courbes $P = f(r)$. La linéarité des fonctions $\log P = f(t)$ pour de petites ou de grandes valeurs de r (fig. 3 (a) et (d)), montre, sans

¹) B_t et A_t : concentration totale resp. de la benzoylacétone et de l'acide borique.

²) Ce symbole a été introduit pour l'intensité de phosphorescence; celle-ci se mesure, toutefois, par $T \%$.

ambiguité, la présence d'un seul des deux complexes. Pour des r intermédiaires (fig. 3(b) et (c)), la cassure en deux branches de droite, indique la présence de deux complexes, celui à durée de vie plus courte (2mc), étant présent en pourcentage supérieur pour $r = 80$ que pour $r = 16$.

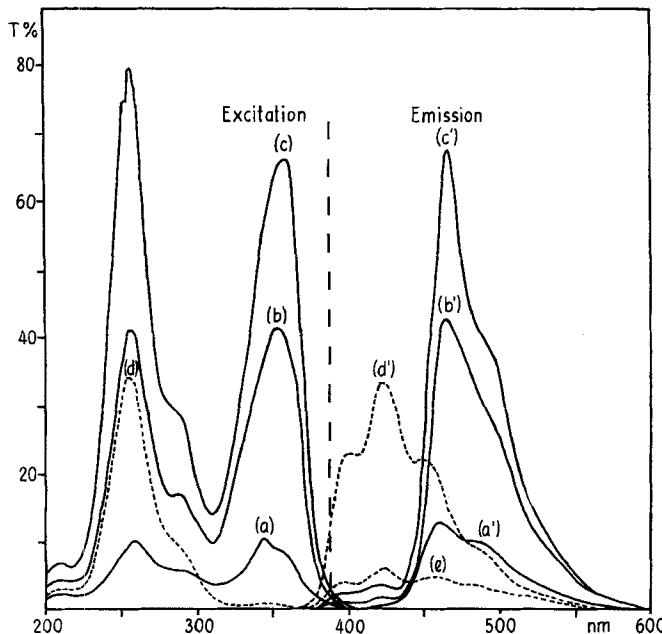


Fig. 1. Spectres d'excitation et de phosphorescence des solutions de la benzoylacétone et de ses complexes avec H_3BO_3 dans un mélange H_2SO_4 -éther à 77 K

Spectres d'excitation et d'émission des complexes: (a) et (a') $r = 1,6$, $B_t = 3,2 \cdot 10^{-6} M$; (b) et (b') $r = 32$, $B_t = 6,4 \cdot 10^{-5} M$; (c) et (c') $r = 320$, $B_t = 6,4 \cdot 10^{-4} M$; ($r = B_t/A_t$, v. 1); fentes 5/4/4/5/2, sensibilité 0,1

Spectres d'excitation et d'émission de la benzoylacétone: $1,08 \cdot 10^{-3} M$; (d) et (d'), sensibilité 1; (e) émission de la benzoylacétone avec l'excitation à 350 nm, sensibilité 0,1 (fentes 5/4/4/5/2) (spectres enregistrés après chauffage des solutions sulfuriques durant 45 min à 70°)

II. Equilibres de formation. Pour cette étude, cinq séries de solutions (séries a_1 , a_2 , a_3 , b_1 et b_2) ont été préparées, et leur phosphorescence, mesurée à 472 et 500 nm, avec l'excitation à 350 nm. Les tableaux I et II donnent la composition des solutions et les résultats des mesures.

Préliminaires sur la stabilité des complexes $A_i B_j$ de l'acide borique avec la benzoylacétone. Dans nos conditions de travail, ces complexes sont très dissociés. En effet, on remarque que les inflexions et les paliers aux courbes $P = f(r)$ (fig. 2) ne sont atteints que pour $r \sim 100$ et $r \sim 400$. D'autre part, les courbes $\log P$ ($\log A_t$) (fig. 4) montrent que l'approximation $A^3) \simeq A_t [2]$ lorsque $B_t = \text{cte}$ et $> A_t$, est valable jusqu'à $r = 5$, dépassant ainsi, de loin, la condition de limitation

$$\lim_{A_t \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \log P}{\partial \log A_t} \right)_{B_t} = i.$$

³⁾ A: concentration de l'acide borique libre.

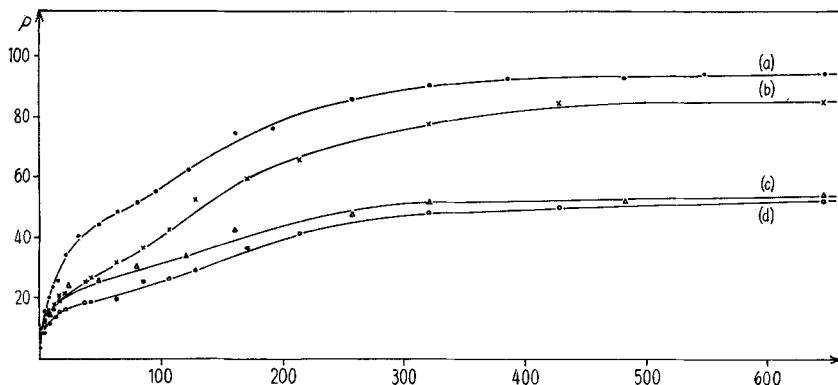


Fig. 2. Variation de l'intensité de phosphorescence en fonction du rapport molaire
 $r = B_t/A_t$; A_t : $2 \cdot 10^{-6}$ M, 472 nm (a); $1,5 \cdot 10^{-6}$ M, 472 nm (b); $2 \cdot 10^{-6}$ M, 500 nm (c); $1,5 \cdot 10^{-6}$ M, 500 nm (d). Excitation 350 nm, fentes 5/4/4/5/2, sensibilité 0,1

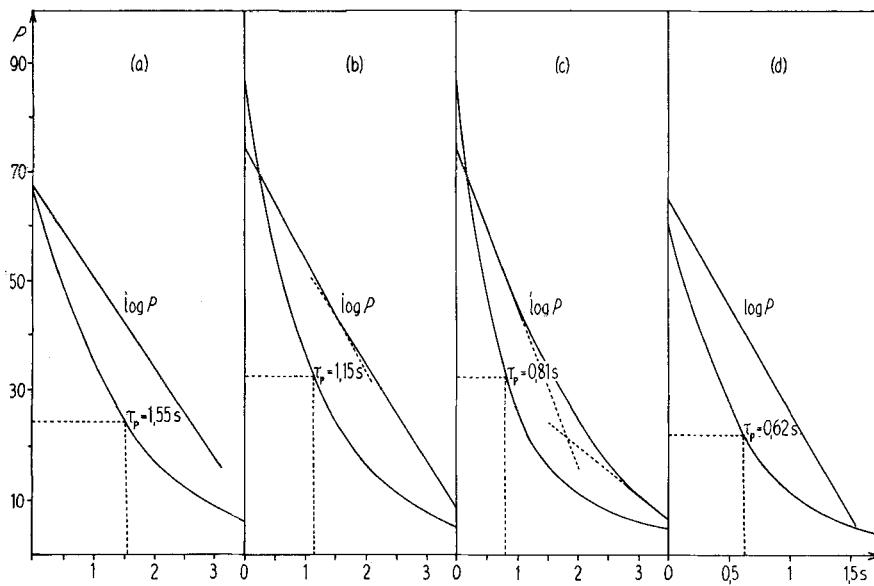


Fig. 3. Courbes de décroissance de la phosphorescence avec le temps
 $A_t = 2 \cdot 10^{-6}$ M; (a) $r = 1,6$, exc. 344 nm, émis. 460 nm; (b) $r = 16$, (c) $r = 80$, exc. 354 nm, émis. 469 nm; (d) $r = 320$, exc. 358 nm, émis. 472 nm

Par ailleurs, la fonction $1/v^i$ ($1/P$) [3] se vérifie bien pour A_t variable et $> B_t$; pour ces conditions $A \sim A_t$ est également satisfaite. Enfin, si, pour déterminer le nombre de formation \bar{n} , on exprime Φ ($= P/A_t$) en fonction de r ($r = 0,3$ à 640) pour $A_t = \text{cte} = 1,5 \cdot 10^{-6}$ M ($\Phi_{1,5}$) et $A_t = \text{cte} = 2 \cdot 10^{-6}$ M (Φ_2), les deux courbes résultantes (que ce soient les valeurs de P lues à 472 ou 500 nm) se confondent sensiblement (v. $\Phi_2/\Phi_{1,5} = f(r)$, fig. 5) et ne permettent pas d'établir des solutions correspondantes

[4], ni, par conséquent, avec ce procédé, les valeurs de \bar{n} . L'approximation $B^4) \approx B_t$ est ainsi également valable.

Mononucléarité. Elle s'établit par l'exploitation appropriée des résultats obtenus pour A_t , variable (séries a_1 , a_2 et a_3).

Tableau I. *Composition des solutions et intensités de phosphorescence*
($B_t = \text{const.}$, $A_t = \text{variable}$)

Série a_1 ; $B_t = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$			Série a_2 ; $B_t = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$			Série a_3 ; $B_t = 2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$					
B_t/A_t	P	$\pm \delta$	N	B_t/A_t	P	$\pm \delta$	N	B_t/A_t	P	$\pm \delta$	N
384	14,9	$\pm 0,1$	2	50,0	6,2	$\pm 0,0$	2	1,66	4,3	$\pm 0,3$	2
312	18,2	$\pm 0,1$	2	25,0	11,0	$\pm 0,4$	2	1,00	7,4	$\pm 0,5$	2
250	23,5	$\pm 0,3$	2	16,6	16,9	$\pm 1,1$	3	0,55	9,9	$\pm 0,1$	2
217	25,4	$\pm 0,9$	2	12,5	21,1	$\pm 0,0$	2	0,33	13,7	$\pm 0,1$	2
192	30,0	$\pm 2,0$	2	10,0	23,4	$\pm 0,8$	3	0,25	16,4	-	1
166	33,7	$\pm 2,7$	2	5,0	47,3	$\pm 1,8$	3	0,125	20,6	$\pm 0,9$	2
								0,083	21,5	$\pm 0,7$	2
								0,062	22,3	$\pm 0,7$	2
								0,041	24,0	$\pm 0,5$	2
								0,033	23,6	$\pm 0,2$	2

P : intensité de phosphorescence à 472 nm; $\pm \delta$: déviation moyenne; N : nombre d'essais

Tableau II. *Composition des solutions et intensités de phosphorescence*
($A_t = \text{const.}$, $B_t = \text{variable}$)

Série b_1 ; $A_t = 2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$; $\lambda = 472 \text{ nm}$			Série b_2 ; $A_t = 2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$; $\lambda = 500 \text{ nm}$			Série b_3 ; $A_t = 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$; $\lambda = 472 \text{ nm}$			Série b_4 ; $A_t = 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$; $\lambda = 500 \text{ nm}$			
B_t/A_t	P	δ	N	P	δ	N	B_t/A_t	P	δ	N	P	
0,64	4,5	$\pm 0,2$	3	3,1	-	1	2,13	7,8	$\pm 0,7$	2	5,8	$\pm 0,3$
1,6	9,6	$\pm 2,2$	4	6,8	$\pm 1,4$	4	4,26	12,0	$\pm 0,5$	4	8,7	$\pm 0,6$
4,0	15,1	$\pm 0,7$	3	12,0	$\pm 0,1$	2	6,4	14,7	$\pm 0,5$	3	10,7	$\pm 0,3$
4,8	15,8	$\pm 0,6$	3	11,3	$\pm 0,6$	3	8,52	15,6	$\pm 0,6$	2	11,4	$\pm 0,4$
8	20,0	$\pm 0,0$	2	14,4	$\pm 0,4$	2	12,8	17,7	$\pm 0,4$	4	13,9	$\pm 1,3$
12	23,7	$\pm 0,6$	3	16,5	$\pm 0,4$	3	17,04	20,6	$\pm 0,5$	5	15,2	$\pm 0,9$
16	25,2	$\pm 0,7$	3	19,0	$\pm 2,3$	4	21,3	21,9	$\pm 0,2$	5	16,2	$\pm 1,2$
24	34,3	$\pm 1,4$	3	24,0	-	1	37,27	26,1	$\pm 0,3$	3	18,8	$\pm 1,8$
32	40,7	$\pm 0,6$	5	-	-	-	42,6	26,5	$\pm 0,9$	6	18,8	$\pm 2,2$
48	44,0	-	1	25,7	$\pm 2,8$	2	63,9	31,7	$\pm 0,5$	6	19,9	-
64	48,5	$\pm 1,0$	4	-	-	-	85,2	36,3	$\pm 0,3$	3	25,2	$\pm 0,5$
80	51,4	$\pm 2,3$	2	30,1	$\pm 0,9$	3	106,5	42,2	$\pm 1,9$	5	26,2	$\pm 1,2$
96	55,0	$\pm 1,0$	2	-	-	-	127,8	52,2	$\pm 1,8$	5	29,0	$\pm 2,4$
120	62,0	$\pm 3,7$	3	33,5	$\pm 2,0$	2	170,4	59,7	$\pm 1,0$	7	36,4	$\pm 1,7$
160	74,6	$\pm 1,1$	3	42,8	$\pm 0,8$	2	213	65,6	$\pm 1,1$	4	41,1	$\pm 1,0$
192	76,0	$\pm 0,5$	2	-	-	-	319,5	77,7	$\pm 1,6$	3	48,0	$\pm 0,3$
256	85,5	$\pm 3,2$	3	47,5	$\pm 0,0$	2	426	84,5	$\pm 0,5$	2	49,9	$\pm 0,2$
320	90,1	$\pm 0,4$	2	51,5	$\pm 1,0$	3	639	84,7	$\pm 1,2$	5	54,9	$\pm 0,6$
384	92,4	$\pm 1,1$	2	-	-	-						
480	92,5	$\pm 2,0$	2	52,0	$\pm 0,5$	3						
544	94,0	$\pm 0,0$	2	-	-	-						
640	94,2	$\pm 0,2$	2	54,2	$\pm 0,5$	3						

⁴⁾ B: concentration de la benzoylacétone libre.

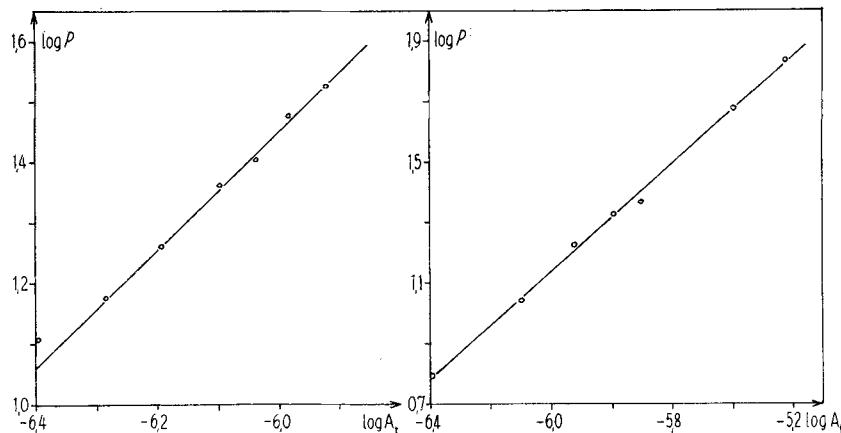


Fig. 4. Droites $\log P(\log A_t)$
(a) série a_1 , $r = 500$ à 166 ; (b) série a_2 , $r = 50$ à 5

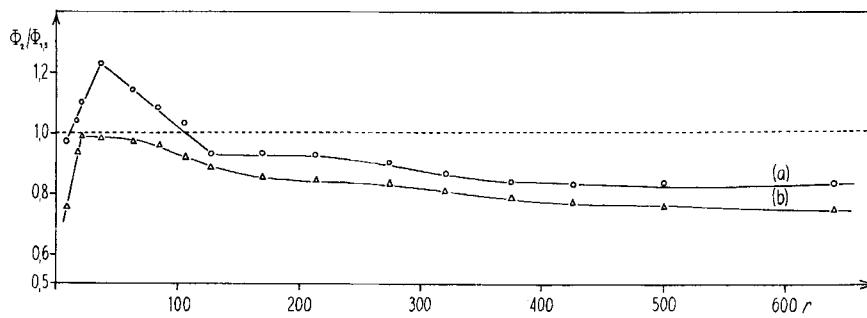
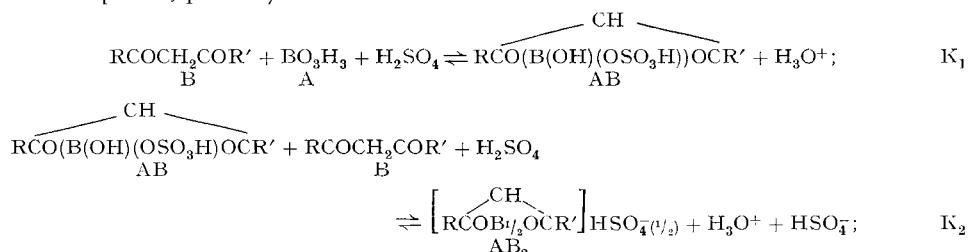


Fig. 5. Courbes $\Phi_t/\Phi_{1,5} = f(r)$
(a) à 472 nm; (b) à 500 nm

La méthode du «logarithme limite» [2] appliquée aux conditions $A_t < B_t$ donne comme valeur de pente de $\log P$ ($\log A_t$) (fig. 4) 0,98 et 0,88 pour les séries a_1 et a_2 respectivement. Pour $A_t > B_t$ (séries a_3) la linéarité des relations d'ASMUS [3] et de KLAUSEN & LANGMYHR [5] ne se vérifie que pour $i = 1$; la valeur trouvée du quotient de test est plus petite que la limite de signification ($P = 0,05$) [6].

Composition et constantes de stabilité. Des considérations précédentes, on peut déduire la formation successive de deux complexes très dissociés. On peut donc envisager les réactions suivantes (v. III p. 2188) (v. aussi conditions de préparation des complexes, p. 2192):



avec $\beta_1 = K_1[\text{H}_2\text{SO}_4][\text{H}_3\text{O}^+]^{-1} = [\text{AB}]\text{A}^{-1}\text{B}^{-1}$

$\beta^* = K_2[\text{H}_2\text{SO}_4][\text{H}_3\text{O}^+]^{-1}[\text{HSO}_4^-]^{-1} = [\text{AB}_2][\text{AB}]^{-1}\text{B}^{-1}$ ⁵⁾

$\beta_2 = \beta_1\beta^* = [\text{AB}_2]\text{A}^{-1}\text{B}^{-2}$

et poser: ^{6), 7)}

$$\frac{(\varphi_1\beta_1\text{B} + \varphi_2\beta_2\text{B}^2)l}{1 + \beta_1\text{B} + \beta_2\text{B}^2} = \Phi \simeq \frac{(\varphi_1\beta_1\text{B}_t + \varphi_2\beta_2\text{B}_t^2)l}{1 + \beta_1\text{B}_t + \beta_2\text{B}_t^2} \quad (1)$$

où $\Phi = P/\text{A}_t$;

φ_1 et φ_2 : coefficients apparents d'efficacité de AB et AB₂,

β_1 et β_2 : ctes globales de stabilité apparente de AB et AB₂, valables pour l'équilibre obtenu à 70°C et ramené par refroidissement rapide à l'état vitreux (glassy state) (77 K) du milieu éthéro-sulfurique utilisé,

l : épaisseur de la glace.

D'autre part, l'étude attentive des temps de décroissance permet de déterminer les zones de prédominance de AB et AB₂ et d'utiliser par conséquent, séparément:

$$\Phi = \frac{\varphi_1\beta_1\text{B}_t l}{1 + \beta_1\text{B}_t} \quad (2) \quad \text{et} \quad \Phi = \frac{\varphi_2\beta_2\text{B}_t^2 l}{1 + \beta_2\text{B}_t^2} \quad (3)$$

Pour confirmer la composition des deux complexes, nous avons pris les relations (2) et (3) sous la forme $1/\text{B}_t^j = (\varphi_j\beta_j l/\Phi) - \beta_j$ et exprimé graphiquement $1/\text{B}_t^j$ ($1/\Phi$).

La linéarité de cette fonction n'est vérifiée que pour $j = 1$ ($r < 17$) et $j = 2$ ($r > 106$). Les valeurs des β s'obtiennent directement par les intersections aux ordonnées des droites $f(1/\Phi)$.

Le tableau III résume les résultats des différentes déterminations. On trouve $\beta_1 = 1,4 \pm 0,1 \cdot 10^5$ et $\beta_2 = 3,1 \pm 0,3 \cdot 10^7$.

Tableau III. Valeurs de j et i et constantes de stabilité

Série	λ_{em} (nm)	r	j	S_2^2/S_1^2 ^{a)}	F ^{b)}	$\beta_{1,i}$
b_1	472	0,64- 8	1	0,03	3,71	$1,5 \cdot 10^5$
	500	0,64- 8	1	0,03	4,35	$1,3 \cdot 10^5$
b_2	472	2,13- 12,8	1	0,24	3,71	$1,4 \cdot 10^5$
	500	2,13- 17,04	1	0,25	4,53	$1,3 \cdot 10^5$
b_1	472	120 -480	2	0,38	3,33	$3,1 \cdot 10^7$
	500	120 -640	2	0,23	19,2	$2,7 \cdot 10^7$
b_2	472	106,5 -639	2	1,72	2,64	$3,8 \cdot 10^7$
	500	127,8 -639	2	0,02	3,36	$2,8 \cdot 10^7$
a_3	472	1,66- 0,125	i			$\beta_{1,i}$
			1	0,58	4,53	$1,3 \cdot 10^5$

a) Valeur du quotient de test de linéarité.

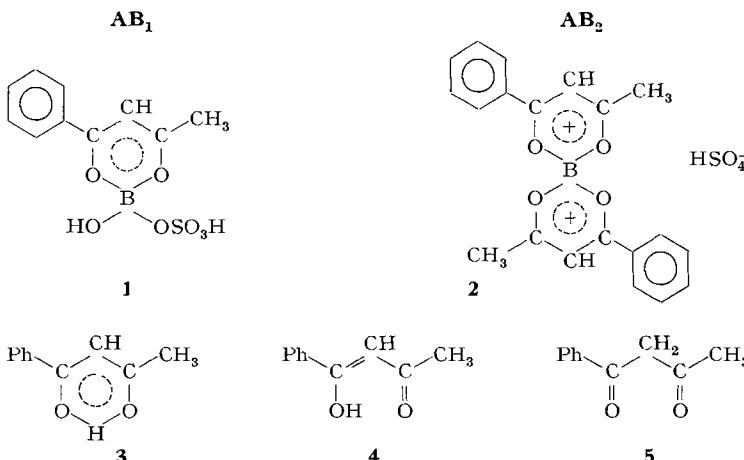
b) Limite de signification ($P = 0,05$) [6].

⁵⁾ La constance de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et $[\text{HSO}_4^-]$ est assurée par la composition bien déterminée (valeur de H_0 donnée) du milieu $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O-EtOEt}$ (H_2SO_4 96%).

⁶⁾ Voir [7].

⁷⁾ Dans nos conditions de mesure, la phosphorescence de la benzoylacétone est négligeable. En outre, l'acide borique n'est pas phosphorescent.

III. *Etude des spectres de phosphorescence et proposition de structures.* Ajoutées aux résultats obtenus par l'étude précédente, les considérations ci-dessous nous amènent à proposer les structures **1** et **2** pour les complexes AB_1 et AB_2 .



Premièrement, l'examen de spectres d'excitation et d'émission des solutions éthéro-sulfuriques de la benzoylacétone (fig. 6(g) et (g'), (f) et (f')) permet de mettre en évidence trois formes du réactif – l'énolique chelatée **3**, l'énolique **4** et la dicétone **5** –, celles-ci pouvant être en équilibre entre elles et avec d'autres corps, en faibles proportions, produits de réaction ou complexes de la benzoylacétone avec l'acide sulfurique⁸⁾.

L'énol chelaté dont la prédominance, dans des solvants non polaires, a été déjà établie [8] [9] [10] peut être mise en évidence par une excitation de $\bar{\nu} 26800 \text{ cm}^{-1}$ (fig. 6(g)) et présente en émission des bandes à structure vibrationnelle (fig. 6(g')), la séparation de $\sim 1590 \text{ cm}^{-1}$ ⁹⁾ correspondant bien à l'une des fréquences perturbées du CO dans le chelation de la forme énolique [8] [9] [10] – l'abaissement étant attribué au caractère partiel de simple liaison dans C=O et celle de $\sim 1250 \text{ cm}^{-1}$ ⁹⁾, à l'autre $\bar{\nu}$ CO perturbée – l'augmentation étant due au caractère partiel de double liaison dans C–O– [8] [11].

La forme dicétone peut être révélée par l'étude du spectre d'émission (fig. 6(f')), obtenu par une excitation de $\bar{\nu} 41150 \text{ cm}^{-1}$. Il présente en effet une analogie de forme très marquée avec celui du benzaldéhyde¹⁰⁾ (fig. 6(h')). Toutefois, la fréquence $\bar{\nu}(1 \rightarrow 0) \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ ⁹⁾ donnée par la séparation des bandes $T_1(0') \rightarrow S_0(0'')$ et $T_1(0') \rightarrow S_0(1'')$ pour la benzoylacétone est trop abaissée (benzaldéhyde $\bar{\nu}(1 \rightarrow 0) \sim$

⁸⁾ La formation de ces derniers, dont une étude est en cours et sur lesquels nous reviendrons ultérieurement, peut être mise en évidence par l'évolution de la forme et de l'intensité des bandes du spectre d'excitation (émission à 24150 cm^{-1}) avec un chauffage prolongé de la benzoylacétone dans l'acide sulfurique conc. à 70° (à comparer fig. 6 (f) et 1 (d)).

⁹⁾ Valeur obtenue après analyse de dix spectres.

¹⁰⁾ Ce dernier ne peut être présent sous aucune autre forme (sauf, en plus, sous la « protonée » en certaines proportions) et satisfait de ce fait, comme nous l'avons trouvé, aux critères [12] pour une transition $T_1 \rightarrow S_0 (\pi^* \rightarrow n)$.

1670 cm^{-1}) pour qu'on puisse attribuer ce spectre de phosphorescence (exc. 41 150 cm^{-1}) uniquement à la forme dicétone.

Nous pensons qu'il s'agit d'un spectre composite (dicétone en prépondérance et énol chélaté), la fréquence observée ($\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$) n'étant que le résultat d'un abaissement¹¹⁾ de $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ par effet de milieu, d'une part, et de la contribution de l'énol chélaté, de l'autre. Cette hypothèse se vérifie, d'ailleurs, par les courbes de décroissance de la phosphorescence (fig. 7). Celles-ci mettent en évidence deux formes (fig. 7(a), (b) et (c)) et permettent d'estimer pour la benzoylacétone des valeurs de τ_p telles¹²⁾ que l'on doit envisager [12], en plus d'un état $^3(n, \pi^*)$, un $^3(\pi, \pi^*)$ également.

Quant à l'énol **4**, des études IR. et RMN. [9] ont montré qu'il ne se forme qu'en proportions minimes; il ne semble pas, d'ailleurs, qu'il soit phosphorescent [13].

La complexation de la benzoylacétone par l'acide borique se traduit par un «brouillage» des bandes dans la région de 370 à 450 nm (fig. 6(i')) par un déplacement hypsochromique en émission et bathochromique en excitation, et par un fort effet hyperchromique.

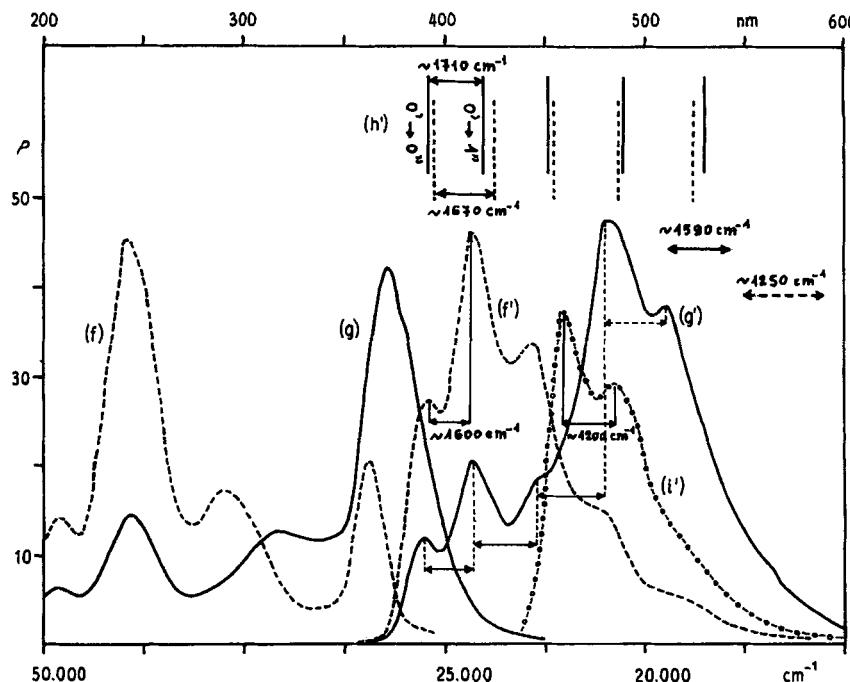


Fig. 6. Spectres (77 K) d'excitation (f) et (g) et d'émission (f') et (g') de la benzoylacétone $8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ Fentes 5/4/4/5/2, sensibilité 0,01 (spectres enregistrés 5 min après une mise en solution directe dans le mélange H_2SO_4 -éther); (i') spectre d'émission du complexe AB_1 (exc. : 350 nm, $\text{B} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $\text{BO}_3\text{H}_3 = 4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$); fentes 5/4/4/0,5/0,5, sensibilité 0,1; (h') emplacement des bandes du spectre de phosphorescence ($\text{T}_1 \rightarrow \text{S}_0 (\pi^* \rightarrow \text{n})$) du benzaldéhyde | : éther, | : 8% (v/v) H_2SO_4 dans EtOEt (77 K)

¹¹⁾ Pour le benzaldéhyde (v. fig. 6 (h')), il est de $\sim 40 \text{ cm}^{-1}$ lorsqu'on passe de l'éther au mélange EtOEt- H_2SO_4 .

¹²⁾ Pour le benzaldéhyde nous avons trouvé $\tau_p = 2,5 \text{ ms}$ (EtOEt) et 9 ms (EtOEt- H_2SO_4).

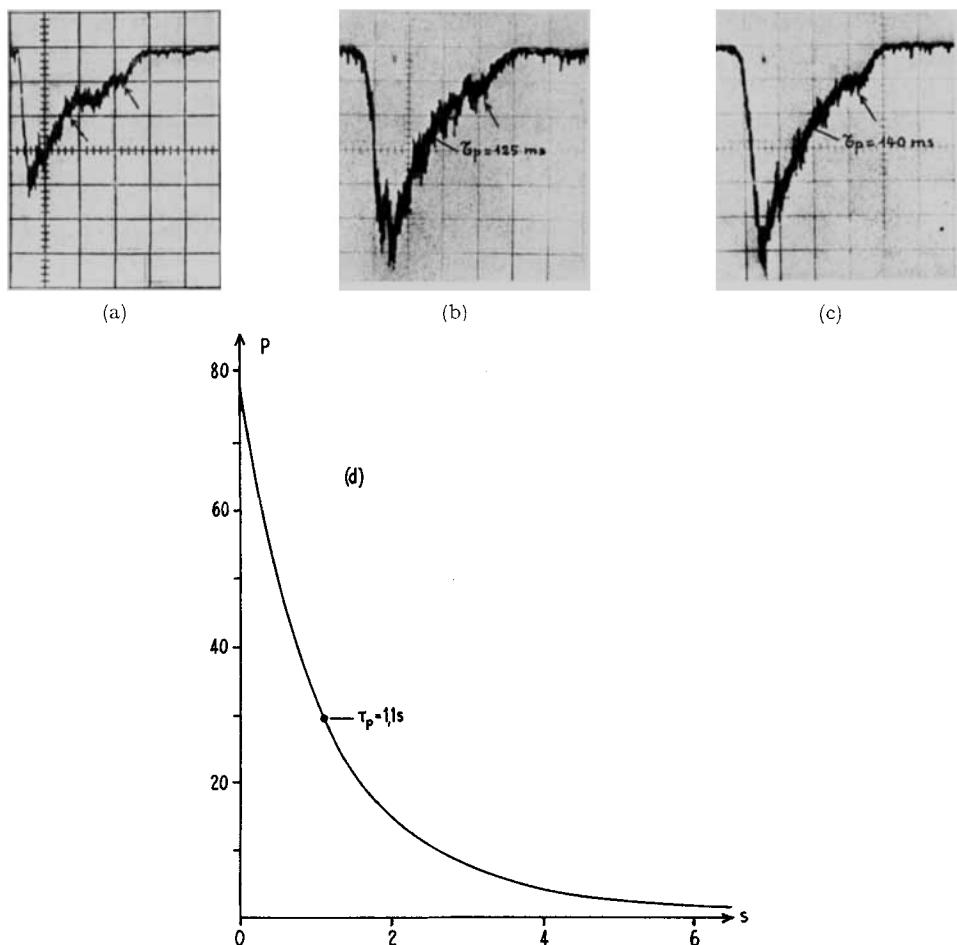
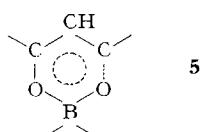


Fig. 7. Courbes de décroissance de la phosphorescence de la benzoylacétone

(a) EtOEt (exc.: 250 nm, émis.: 420 nm (bande 0'-1'')); (b) H₂SO₄-EtOEt (exc.: 243 nm, émis.: 390 nm (bande 0'-0'')); (c) H₂SO₄-EtOEt (exc.: 243 nm, émis.: 417 nm (bande 0'-1'')); (d) H₂SO₄-EtOEt (exc.: 373 nm, émis.: 485 nm)

D'autre part, les analogies suivantes, aux propriétés phosphorescentes, se remarquent entre la forme **3** et une forme telle que **5**:

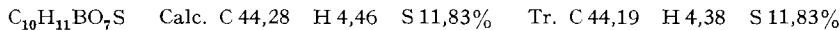


a) l'allure des bandes d'excitation (B¹³): 350 à 400 nm (fig. 6(g)), AB_j: 310 à 400 nm (fig. 1(a), (b), (c)) et surtout celle de bandes d'émission (B: 450 à 600 nm, AB_j: 450 à 600 nm (fig. 6(g') et (i'));

¹³ B: benzoylacétone.

b) les demi-durées de décroissance de la phosphorescence (B: 1,1 s (fig. 7(d)), AB₁ 1,55 s, AB₂ 0,62 s); les transitions S* ← S₀ et T₁ → S₀ qui, d'après leurs caractéristiques, sont, sans aucun doute, des $\pi - \pi^*$.

De plus, le complexe AB₁¹⁴⁾ a été obtenu à l'état solide et les résultats d'analyse satisfont la proposition.



Enfin, des structures analogues à **1** et **2** ont été déjà proposées pour les complexes de la benzoylacétone avec le trifluorure de bore [14] et les acides diaryl-boriques [15], ces complexes ayant été toutefois préparés d'une manière différente.

B. Conclusions. – L'ensemble de nos résultats permet de conclure que la phosphorimétrie peut servir à l'étude de réactions de complexation. En effet, sa précision, malgré les inconvénients que présente encore le calibrage des appareils, peut être considérée comme comparable à celle de la colorimétrie et de la fluorimétrie. Sur ces dernières, elle peut, en plus, avoir certains avantages, en particulier une mise en évidence plus aisée d'un complexe donné, à cause de modifications spectrales plus nettes et d'un paramètre supplémentaire, la durée de décroissance de la phosphorescence. Des déterminations relatives à cette décroissance peuvent, en outre, permettre de délimiter la zone de prédominance d'un complexe donné.

D'autre part, du fait de sa sensibilité élevée et de l'utilisation de fortes dilutions, des approximations valables peuvent être introduites dans les relations entre les concentrations totales et libres, simplifiant ainsi les procédés analytiques ou graphiques employés pour la détermination de la composition et de la stabilité des complexes.

De plus, du fait de la structuration des spectres d'excitation et de phosphorescence, leur étude à basse température peut fournir de plus amples indications sur la structure des complexes formés.

Partie expérimentale. – *Réactifs:* (a) benzoylacétone (FLUKA A.G.) purifiée par double recristallisation dans un mélange eau-éthanol 15% v/v; (b) acide sulfurique ($d = 1,84$) *p.a.* MERCK; (c) éther éthylique *p.a.* MERCK; (d) éthanol absolu *p.a.* MERCK; (e) solutions d'acide borique (*p.a.* MERCK) 10⁻³ M dans l'acide sulfurique concentré, conservées dans des ballons en quartz.

Appareillage: (a) phosphorimètre AMINCO-KEIRS; (b) enregistreur HOUSTON Omnigraph Model HR-96; (c) tubes à essai en quartz transparent jaugés à 5 ml (diamètre 14 mm, longueur 130 mm), SOCIÉTÉ ELECTROTHERMIQUE DE LA TOUR DE TREME; (d) oscilloscope TEKTRONIX, type 564.

Préparation des solutions et mesures. Les conditions opératoires sont celles décrites pour la préparation des solutions du complexe BO₃H₃-dibenzoylméthane [1]. Les différentes gammes de concentrations de l'acide borique et de la benzoylacétone ont été choisies de telle sorte que des extinctions par effet de filtre ou autres soient négligeables. L'appareil a été étalonné au moyen d'une solution de BO₃H₃ + benzoylacétone de composition bien déterminée.

Obtention du complexe AB₁ (v. plus haut). On dissout, dans 10 ml d'une solution d'acide borique 4 M dans l'acide sulfurique conc., 6,5 g de benzoylacétone et on chauffe la solution pendant 90 min à 70°. On filtre sur verre fritté le précipité jaunâtre qui se dépose après refroidissement, lave 20 fois par des portions de 10 ml d'éther et sèche 24 h sous vide (10 Torr).

Nous remercions le FONDS NATIONAL SUISSE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE grâce auquel nous avons pu entreprendre ce travail.

¹⁴⁾ Il ne nous a pas été possible d'isoler le complexe AB₂.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. MARCANTONATOS, G. GAMBA & D. MONNIER, *Helv.* 52, 538 (1969).
 - [2] F. J. C. et H. ROSSOTTI, «The determination of stability constants», p. 51, McGraw-Hill, Londres 1961.
 - [3] E. ASMUS, *Z. analyt. Chem.*, 178, 104 (1960).
 - [4] J. BJERRUM, *Kgl. Danske Videnskab. Selskab (matem.-fys. meddel.)* 21, n°. 4 (1944).
 - [5] K. S. KLAUSEN & F. J. LANGMYHR, *Analyst. chim. Acta* 28, 501 (1963).
 - [6] DOCUMENTA GEIGY, *Tables scientifiques*, 6ème édit., p. 40, Bâle 1963.
 - [7] K. B. YATSIMIRSKII & V. P. VASILEV, «Instability Constants of Complex Compounds», p. 48, Pergamon Press, 1960.
 - [8] H. F. HOTZCLAW & J. P. COLLMAN, *J. Amer. chem. Soc.* 79, 3318 (1957).
 - [9] J. V. LOWE & L. N. FERGUSON, *J. org. Chemistry* 30, 3000 (1965).
 - [10] L. J. BELLAMY & L. BEECHER, *J. chem. Soc.* 1954, 4487.
 - [11] J. LECOMpte, *Disc. Faraday Soc.* 9, 125 (1950).
 - [12] N. J. TURRO, «Molecular Photochemistry», p. 46, W. A. Benjamin, Inc. New York 1967.
 - [13] J. KUO, *Dissertation Abstracts* 27 (9), 3064-B (1967).
 - [14] G. T. MORGAN & R. B. TUNSTALL, *J. chem. Soc.*, 1924, 1963.
 - [15] A. T. BALABAN, A. ARSENE, I. BALLY, A. BARABAS, M. PARASCHI & E. ROMAS, *Tetrahedron Letters* 1965, n° 44, 3917.
-