

160. Détermination de constantes de formation des complexes phosphorescents du bore avec la benzoylacétone, à l'aide de durées de vie moyenne d'émission

par G. Gamba et M. Marcantonatos

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

(21 IV 71)

Summary. A method, based on mean life times (τ) of $T \rightarrow S$ emission, is proposed for the determination of stability constants of two successive mononuclear complexes and is applied to the boric acid-benzoylaceton AB et AB_2 phosphorescent complexes in glassy (77 K) ether-concentrated sulfuric acid media. Results show that this method – if not limited by very near τ values of the complexes – is precise and applicable even to cases where, at high ligand concentrations, filter effects intervene. The use of τ values by this procedure offers, over colorimetric and fluorometric methods, enhanced possibilities to determine the type of complexes formed and their stability.

Dans un travail antérieur [1a], une étude phosphorimétrique des complexes de l'acide borique (A) avec la benzoylacétone (B) en solution éthérosulfurique vitreuse a été entreprise. Il a été montré la formation successive de deux complexes ($A + B \rightleftharpoons AB$; $AB + B \rightleftharpoons AB_2$), avec pour constantes de formation globale $\beta_1 = 1,4 \cdot 10^5$ et $\beta_2 = 3,1 \cdot 10^7$.

Or, il est apparu que, malgré les précautions particulières prises (notamment, choix d'une concentration très faible d'acide borique) pour minimiser l'effet filtrant du ligand aux radiations excitatrices, cette interférence, bien qu'inexistante dans la zone de formation du premier complexe 1/1 n'était pas négligeable pour des rapports $r = B_t A_t^{-1}$ élevés.

Pour B_t en grand excès (zone de formation du second complexe AB_2) les intensités P de phosphorescence en sont ainsi affectées, ce qui a donné lors de l'analyse graphique des données P , B_t une valeur trop faible pour β_2 .

Nous avons trouvé, dans le cas particulier du système étudié qu'une diminution importante de la concentration en acide borique est nécessaire pour que, à $B_t \gg A_t$, les solutions soient exemptes d'action absorbante gênante du ligand. Or, dans ces conditions, les émissions sont très faibles et le recours à une sensibilité élevée de l'appareil de mesure entraîne une dispersion des valeurs de P , inacceptable pour une étude d'équilibres. Aussi, avons-nous élaboré et appliqué au système « BO_3H_3 -Benzoylacétone» une méthode de détermination des constantes β_1 et β_2 , basée sur les durées de vie moyenne τ de la phosphorescence.

Les résultats de la présente étude montrent que cette méthode – lorsqu'elle n'est pas limitée par des valeurs trop rapprochées de τ des complexes émetteurs $T \rightarrow S$ – est précise et applicable même aux cas où l'utilisation des concentrations élevées du ligand entraîne des «effets de filtre».

Ce travail montre également que, du fait de l'exploitation du paramètre τ , la méthode proposée permet, par rapport aux procédés colorimétriques et fluori-

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

métriques, une mise en évidence plus aisée d'un complexe donné du système étudié et l'obtention, sans ambiguïté, de sa courbe de formation.

1. *Principe de la méthode.* Considérons l'équilibre entre deux complexes 1 et 2, émetteurs $T \rightarrow S: AB_1(1) + B \rightleftharpoons AB_2(2)$: et désignons par P_1^0 et P_2^0 leurs intensités d'émission au temps $t = 0$. Soit P_T^0 l'intensité totale au même temps ($t = 0$).

$$P_T^0 = P_1^0 + P_2^0. \quad (1)$$

Faisons intervenir l'expression du déclin de l'émission et soit P_T l'intensité totale au temps t (s).

$$P_T = P_1^0 e^{-t/\tau_1} + P_2^0 e^{-t/\tau_2}, \quad (2)$$

τ_1 et τ_2 : durée de vie moyenne, en s de l'état triplet resp. du complexe 1 et 2.

Soient encore, τ_m : durée de vie moyenne du système des deux complexes en état triplet en équilibre (mélange de ceux-ci), et $\tau_1 \neq \tau_2$.

Si τ_1 et τ_2 ont été déterminés et si pour chaque rapport $r = B_t A_t^{-1}$: a) nous mesurons τ_m , b) nous substituons τ_m à t (Eq. (2)) et c) nous attribuons p. ex. 100% à P_T , nous pouvons obtenir par itération, à l'aide de la relation (2), $\% P_1^0$, $\% P_2^0$ et par conséquent, calculer P_1^0 et P_2^0 par les valeurs connues de P_T^0 .

Or, si les complexes en question sont peu stables [1a], on a

$$\begin{aligned} P_T^0 &\simeq \left(l A_t \sum_1^2 \varphi_j \beta_j B_t^j \right) \left(\sum_0^2 \beta_j B_t^j \right)^{-1} \\ &= (\varphi_1 \beta_1 A_t B_t l) \left(\sum_0^2 \beta_j B_t^j \right)^{-1} + (\varphi_2 \beta_2 A_t B_t^2 l) \left(\sum_0^2 \beta_j B_t^j \right)^{-1} \\ &= P_1^0 + P_2^0, \end{aligned} \quad (3)$$

(φ_1 et φ_2 : coefficients apparents d'efficacité d'émission de AB et AB_2)

la connaissance des valeurs P_1^0 et P_2^0 permettant ainsi la détermination de β_1 et β_2 .

En effet, lorsqu'on est en présence de deux complexes, il vient

$$P_1^0 = (\varphi_1 \beta_1 A_t B_t l) (1 + \beta_1 B_t + \beta_2 B_t^2)^{-1} \quad (4)$$

$$P_2^0 = (\varphi_2 \beta_2 A_t B_t^2 l) (1 + \beta_1 B_t + \beta_2 B_t^2)^{-1} \quad (5)$$

et on peut déterminer β_1 , β_2 , φ_1 , φ_2 graphiquement, en imposant des valeurs à β_1 ((6) et (7)) et à β_2 ((8) et (9)) jusqu'à ce que les expressions (6) (7) (8) (9), dérivées de (4) et (5) deviennent des linéaires.

$$B_t^{-2} + \beta_1 B_t^{-1} = \varphi_2 \beta_2 A_t l P_2^{0-1} - \beta_2 = f(1/P_2^0) \quad (6)$$

$$B_t^{-2} + \beta_1 B_t^{-1} = \varphi_1 \beta_1 A_t l P_1^{0-1} B^{-1} - \beta_2 = f(1/P_1^0 B_t) \quad (7)$$

$$B_t^{-1} + \beta_2 B_t = \varphi_1 \beta_1 A_t l P_1^{0-1} - \beta_1 = f(1/P_1^0) \quad (8)$$

$$B_t^{-1} + \beta_2 B_t = \varphi_2 \beta_2 A_t l B_t P_2^0 - \beta_1 = f(B_t/P_2^0) \quad (9)$$

2. *Résultats*²⁾. Dans le tableau I et les figures 1, 2 et 3, nous donnons respectivement les résultats de nos déterminations (τ_m) et calculs³⁾ (P_1^0 , P_2^0), la variation de τ_m

²⁾ Pour toutes nos déterminations, $A_t = 2.10^{-6}$; excitation 350 nm; émission 472 nm; fentes 5/4/4/5/2; sensibilité 0,1. Phosphorimètre AMINCO-KEIRS; enregistreur Houston Omni-graph HR-96. Les conditions pour la préparation des solutions sont celles décrites antérieurement [1]. $T = 77$ K.

³⁾ τ_1 et τ_2 s'obtiennent par les intersections resp. $\lim_{r \rightarrow 0} \tau_m = f(r)$ et $\lim_{r^{-1} \rightarrow 0} \tau_m = f(r^{-1})$.

Tableau I. $\tau_m(s)$, P_t^0 et valeurs calculées de P_1^0 et P_2^0 en fonction de r

r	τ_m	N	$S \pm$	% P_1^0	% P_2^0	P_t^0	P_1^0	P_2^0
3	1,422	16	0,050	94,3	5,7	13,0	12,3	0,7
5	1,368	24	0,073	91,0	9,0	16,6	15,1	1,5
10	1,291	24	0,057	84,1	15,9	22,3	18,8	3,5
15	1,222	24	0,060	77,7	22,3	26,2	20,4	5,2
20	1,120	23	0,023	71,0	29,0	30,0	21,3	8,7
25	1,096	17	0,035	65,2	34,2	33,1	21,8	11,3
30	1,071	9	0,015	63,4	36,6	36,0	22,8	13,2
50	0,937	8	0,016	49,3	50,7	44,3	21,8	22,5
100	0,823	6	0,010	34,0	66,0	58,0	19,7	38,3
150	0,744	8	0,009	24,5	75,5	70,5	17,3	53,2
200	0,713	9	0,010	19,7	80,3	80,8	15,8	64,2
250	0,684	8	0,007	16,5	83,5	85,2	14,1	71,1
300	0,672	8	0,010	14,0	86,0	88,1	12,3	75,8
AB ₁	1,469	12	0,061	100,0	–	–	–	–
AB ₂	0,604	12	0,015	–	100,0	–	–	–

N = nombre de déterminations; S = écart-type.

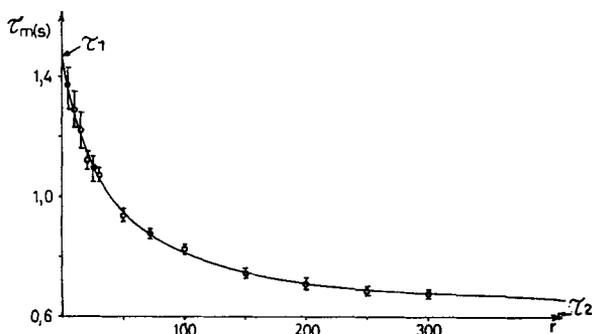


Fig. 1. τ_m en fonction de r

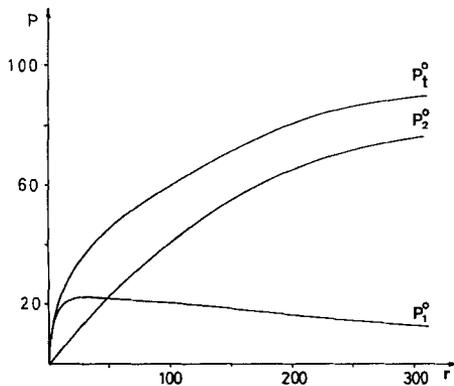


Fig. 2. Variation de P_1^0 , P_2^0 et P_t^0 en fonction de r

avec r , la distribution, en fonction de ce dernier, des diverses phosphorescences et un exemple de détermination graphique de β_1 et β_2 .

Dans le tableau II figure, d'autre part, l'ensemble des valeurs de β_j et φ_j , ces derniers ayant été obtenus par les pentes des droites ($l = 0,2$ cm).

Notons (fig. 1 et 2) la prédominance de AB_1 et AB_2 resp. pour des valeurs faibles et élevées de r et la mise en évidence également de l'équilibre envisagé entre les deux complexes.

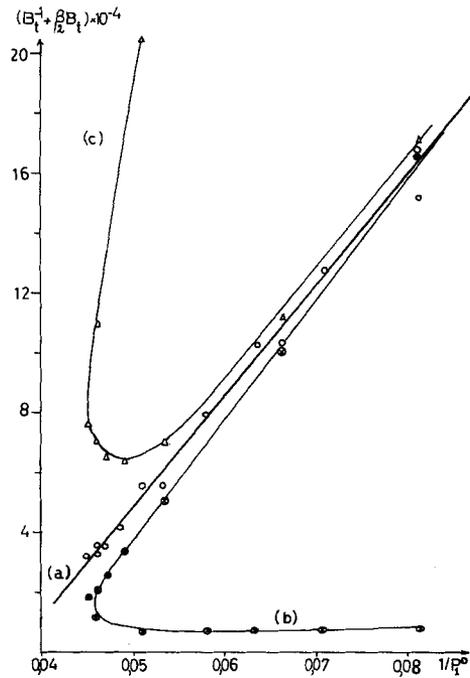


Fig. 3. Détermination des β_j et φ_1 selon (8)

Valeurs imposées à β_2 : (a) $2,5 \cdot 10^8$, (b) $1,10^7$, (c) $1,10^9$

Tableau II. Valeurs de β_j et φ_j ($l = 0,2$ cm) selon (6)–(9)

Equation	β_1	φ_1	β_2	φ_2	R
(7)	$1,43 \cdot 10^8$	$6,65 \cdot 10^7$	$2,88 \cdot 10^8$	—	0,999
(8)	$1,43 \cdot 10^8$	$6,65 \cdot 10^7$	$2,50 \cdot 10^8$	—	0,997
(9)	$1,24 \cdot 10^8$	—	$2,46 \cdot 10^8$	$3,50 \cdot 10^8$	0,985
(6)	$1,43 \cdot 10^8$	—	$1,82 \cdot 10^8$	$4,29 \cdot 10^8$	0,999

$$\beta_1 = 1,4 \cdot 10^8, \beta_2 = 2,4 \cdot 10^8, \varphi_1 = 6,7 \cdot 10^7, \varphi_2 = 3,9 \cdot 10^8$$

R : coefficient de corrélation linéaire.

Remarquons aussi (fig. 3), la sensibilité de cette méthode graphique aux valeurs imposées de β_2 , les courbures de (b) et (c) ne disparaissent finalement que pour des valeurs très proches de celle donnant la droite (a).

Enfin, la fig. 4 montre que la confrontation entre les valeurs expérimentales et celles calculées par (3), avec pour $\beta_1, \beta_2, \varphi_1, \varphi_2$ tirés de l'analyse graphique des relations (6) à (9), est concluante. Les différences entre les courbes (a) et (b), pour $r > 300$

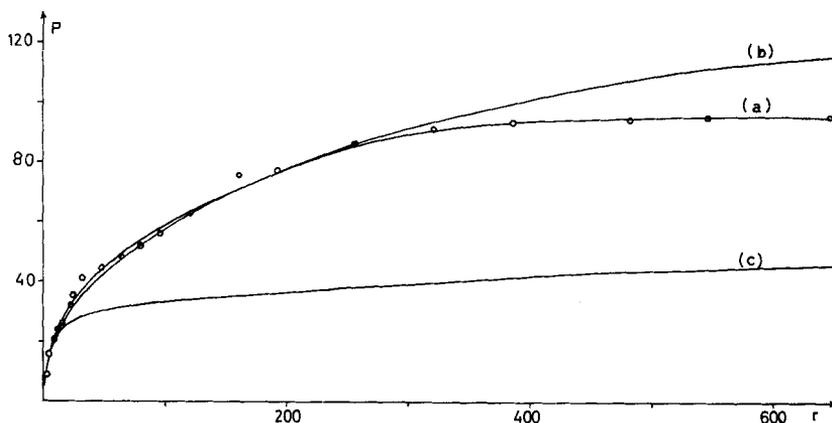


Fig. 4. Courbes: $P_t^0 = f(r)$

(a) expérimentale, (b) et (c) calculées par (3). $\beta_1 - \beta_2 - \varphi_1 - \varphi_2$: $1,43 \cdot 10^5$ **$2,46 \cdot 10^8$** $6,65 \cdot 10^7$ $3,87 \cdot 10^8$, pour (b); $1,40 \cdot 10^5$ **$3,10 \cdot 10^7$** $7,50 \cdot 10^7$ $2,63 \cdot 10^8$ pour (c)

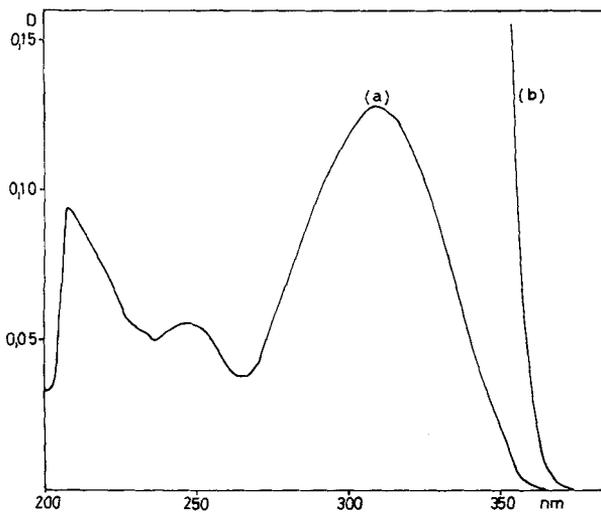


Fig. 5. Absorption UV. de la benzoylacétone dans $H_2SO_4-EtOEt$ à 25° ⁶⁾

(a) $8 \cdot 10^{-6}$ (b) $8 \cdot 10^{-4}$ ($l = 1$)

⁴⁾ Valeurs figurant dans l'article [1a].

⁵⁾ Valeurs calculées par des données précédentes [1a].

⁶⁾ Il est à noter que l'absorption à 350 nm ($\lambda_{exc.}$ utilisée) est plus forte à 77 K par le fait qu'à cette température, la bande principale (λ_{max} : 307 nm) se trouve certainement bathochromiquement déplacée. Cet effet a été p.ex. signalé pour les solutions de la benzoylacétone dans divers de solvants [2].

sont dues, comme le montrent la fig. 5^a) et le tableau III, à l'action filtrante du réactif en excès.

Cet effet, gênant pour la détermination de β_2 par la méthode générale antérieurement employée [1a], ne cause toutefois pas d'erreurs à celle basée sur les τ , puisque, en fonction de r et de τ_m on mesure un rapport de phosphorescence et non pas une phosphorescence absolue.

Tableau III. *Effet de filtre*

$B_t \times 10^3$	0,8	1,6	2,4	6,0
r	400	800	1200	3000
P_t^0	90–93	99–98,1	109,5–102	78–83,7

Nous remercions le *Fonds National Suisse* grâce auquel nous avons pu entreprendre ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *M. Marcantonatos, G. Gamba & D. Monnier*, *Helv.*, a) 52, 2183 (1969); b) 52, 538 (1969).
 [2] *J. Kuo*, Thèse, p. 1, Baton Rouge, 1966.

Preis «Biochemische Analytik»

Der von der *Boehringer Mannheim GmbH* gestiftete Preis von DM 10000.– wird für hervorragende Arbeiten auf dem Gebiet der biochemischen Analytik alle zwei Jahre anlässlich der Tagung «Biochemische Analytik» in München vergeben. Für die Verleihung während der Tagung 1972 (25. bis 28. April) können Arbeiten, die zwischen dem 1. Januar 1970 und dem 30. September 1971 publiziert oder zur Publikation angenommen sein müssen, bis spätestens 15. November 1971 in dreifacher Ausfertigung eingereicht werden an:

Dr. *Rosmarie Vogel*, Sekretär für den Preis «Biochemische Analytik», 8000 München 15, Nussbaumstrasse 20.

Création de «Divisions de Chimie Thérapeutique»

Société Chimique de Belgique: *Division de Chimie Thérapeutique*. Président: *F. A. Martin*, D. Sc., Ancien Président de la Société Chimique de Belgique.

Pour pouvoir participer aux travaux de cette Division et pour obtenir la documentation qu'elle publie, il suffit de s'inscrire comme membre adhérent de la Société Chimique de Belgique (questionnaire de demande d'admission à demander au Secrétariat Général de la Société Chimique de Belgique, square Marie-Louise 49, 1040 Bruxelles); cotisation: fr. b. 250.– par an.

Vlaamse Chemische Vereniging: Groupe de travail «*Medicinale Chemie*».

Koninklijke Nederlands Chemische Vereniging: *Sectie of Vereniging voor Farmacochemie*.

Une liaison étroite sera assurée entre les groupes belges et néerlandais.