

**Complément à l'article « Synthèse et caractérisation d'un complexe organique du bore hautement fluorescent », Ludovic Fournier et Matthieu Emond (*L'Act. Chim.*, 2012, 370, p. 31)**

**Réactifs et matériel utilisés**

Les réactifs<sup>(a)</sup> et matériel utilisés pour ce TP figurent dans les tableaux ci-après.

**Réactifs**

<b>2'-hydroxyacétophénone</b> (99 %) CAS : 118-93-4		
H315-H319-H335 P261-P305+P351+P338		Densité : 1,13 Masse molaire : 136,2 g.mol <sup>-1</sup> Prix indicatif : 20 €/100 mL
<b>Trifluorure de bore diéthylétherate à 48 % dans le diéthyléther</b> (purum) CAS : 109-63-7		
H226-H302-H314-H330-H372 P260-P280-P284-P305+P351+P338-P310		Densité : 1,12 Masse molaire : 141,9 g.mol <sup>-1</sup> Prix indicatif : 30 €/100 mL
<b>Éther diéthylique</b> (réactif ACS, anhydre, ≥ 99 %) CAS : 60-29-7		
H224-H302-H336 P210-P261		Densité : 0,71 Masse molaire : 74,12 g.mol <sup>-1</sup> Prix indicatif : 30 €/1 L
<b>Toluène</b> (anhydre, ≥ 99,8 %) CAS : 108-88-3		
H225-H304-H315-H336-H361d-H373 P210-P261-P281-P301+P310-P331		Densité : 0,86 Masse molaire : 92,14 g.mol <sup>-1</sup> Prix indicatif : 50 €/1 L
<b>Acétate d'éthyle</b> (anhydre, ≥ 99,8 %) CAS : 141-78-6		
H225-H319-H336 P210-P261-P305+P351+P338		Densité : 0,90 Masse molaire : 88,11 g.mol <sup>-1</sup> Prix indicatif : 60 €/1 L
<b>Acétonitrile</b> (anhydre, ≥ 99,8 %) CAS : 75-05-8		
H225-H302-H312-H319-H332 P210-P280-P305+P351+P338		Densité : 0,79 Masse molaire : 41,05 g.mol <sup>-1</sup> Prix indicatif : 90 €/1 L

<sup>(a)</sup> Les listes des mentions de danger (H) et de conseils de prudence (P) sont issues de *Techniques expérimentales en chimie*, A.-S. Bernard, S. Clède, M. Emond, H. Monin-Soyer, J. Quéard, Dunod, 2012. Ces listes peuvent également être trouvées sur le site de l'Institut National de Recherche et de Sécurité au travail ([www.inrs.fr](http://www.inrs.fr)).

## Matériel

Matériel pour la synthèse	Quantité	Matériel pour la purification	Quantité
Ballon monocol 25 mL	1	Ballon bicol 25 mL	1
Olive aimantée	1	Olive aimantée	1
Valet	1	Entonnoir à solide	1
Pipettes pasteurs jetables	1	Entonnoir à liquide	1
Éprouvette graduée de 10 mL	1	Réfrigérant à eau	1
Entonnoir à liquide	1	Bécher de 25 mL	1
Seringue en plastique 10 mL	1	Bain d'huile ou chauffe ballon	1
Aiguilles	2	Pipettes pasteurs jetables	1
Bouchon à jupe rabattable	1	Agitateur magnétique chauffant	1
Agitateur magnétique	1	Fiole à vide	1
Potence	1	Cône	1
Pince	1	Entonnoir Büchner	1
Noix	1	Filtre rond	1
		Éprouvette graduée de 10 mL	1
<b>Matériel pour le traitement</b>	<b>Quantité</b>	Pilulier avec bouchon	1
		Bain de glace	1
Fiole à vide	1	Potence	1
Cône	1	Pincés	3
Entonnoir Büchner	1	Noix	3
Filtre rond	1	Spatule	1
Spatule	1		
Erlenmeyer 25 mL	1	<b>Matériel pour l'analyse</b>	
Éprouvette graduée de 10 mL	1		
Pipettes pasteurs jetables	1	Banc Kofler	
Pilulier avec bouchon	1	Spectromètre RMN Brucker 250 MHz	
Bain de glace	1	Spectrophotomètre UV-visible Kontron-Uvicon-940	
Potence	1	Spectrofluorimètre PTI LPS 220	
Pince	1	Loupe binoculaire	
		Appareil photo grand public Olympus	

## Hydrolyse du dérivé boré (4)

Dans cette partie, on se propose de mettre en évidence l'instabilité du dérivé boré (4) en présence d'eau. Pour ce faire, trois méthodes différentes ont été utilisées : l'observation qualitative de la fluorescence, la spectrophotométrie UV-Vis et la RMN.

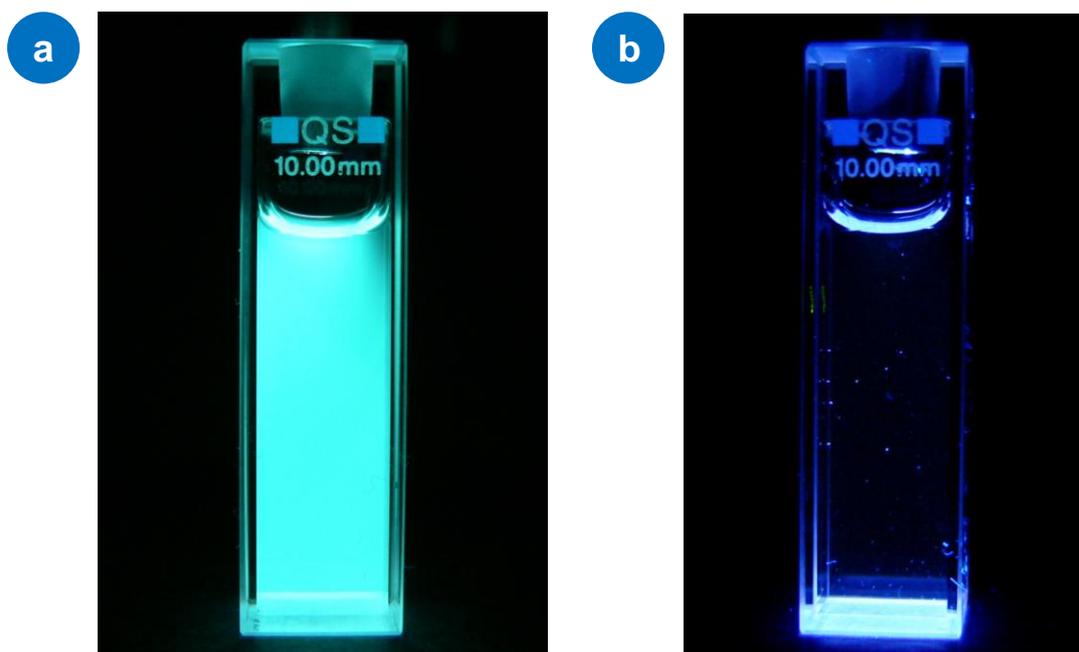
### Étude qualitative en fluorescence

#### • Mode opératoire

Reprendre la cuvette contenant la solution du dérivé boré (4) utilisée lors de l'étude par spectrophotométrie UV-Vis et l'illuminer avec une lampe UV à 365 nm. Y ajouter une à deux gouttes d'eau distillée à l'aide d'une pipette pasteur. Agiter manuellement pendant une trentaine de secondes. Illuminer de nouveau la cuvette.

#### • Résultats et conclusions

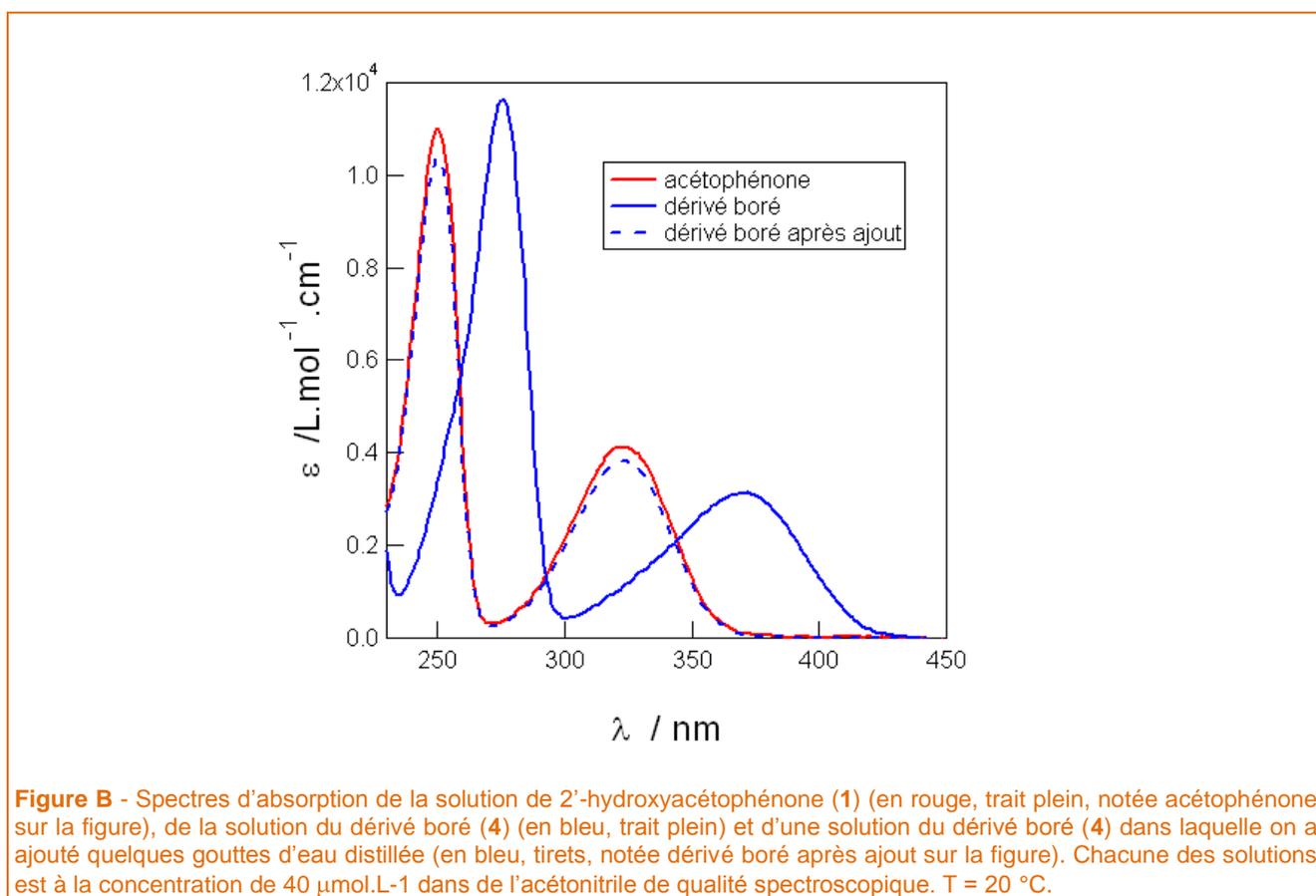
La figure A présente deux photographies de la cuvette sous illumination UV. Avant l'ajout d'eau (figure 1a), une fluorescence intense est observée sous illumination à 365 nm. Après l'ajout d'eau (figure 1b), la fluorescence a considérablement diminué et n'est plus perceptible à l'œil nu. On peut ainsi en déduire que le dérivé boré (4) se dégrade au contact de l'eau.



**Figure A** - Photographies d'une cuvette placée sous une lampe UV à 365 nm : (a) lorsque la cuvette contient uniquement une solution du dérivé boré (4) à une concentration de  $40 \mu\text{mol.L}^{-1}$  dans de l'acétonitrile de qualité spectroscopique, une fluorescence est observée ; (b) lorsque la cuvette contient une solution du dérivé boré (4) à une concentration de  $40 \mu\text{mol.L}^{-1}$  dans de l'acétonitrile de qualité spectroscopique à laquelle quelques gouttes d'eau ont été ajoutées, aucune fluorescence n'est observée.

• **Mode opératoire**

Reprendre la cuvette contenant la solution du dérivé boré (4) dans laquelle quelques gouttes d'eau distillée ont été ajoutées. Enregistrer un spectre d'absorption entre 230 et 450 nm. Afficher sur un même graphique le spectre UV-Vis venant d'être enregistré et les spectres de la solution de 2'-hydroxyacétophénone (1) et de la solution du dérivé boré (4) obtenus auparavant (voir *figure 7* dans l'article).



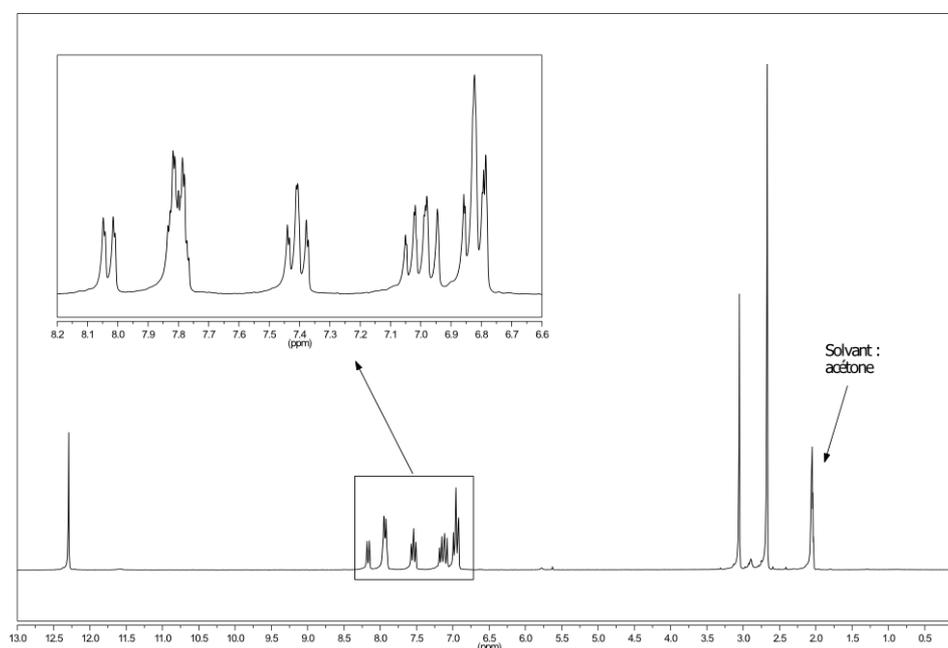
• **Résultats et conclusions**

Le résultat ainsi obtenu est présenté sur la *figure B*. Le spectre de la solution du dérivé boré (4) à laquelle on a ajouté l'eau distillée a considérablement évolué et se superpose désormais à celui de la solution de 2'-hydroxyacétophénone (1). On peut en déduire comme précédemment que le dérivé boré (4) se dégrade en présence d'eau. De plus, cette expérience permet de conclure que le produit de dégradation est la 2'-hydroxyacétophénone (1).

## Étude par RMN

### • Mode opératoire

Déboucher le tube RMN contenant le dérivé boré (4) et l'abandonner à l'air libre pendant une nuit. Le lendemain, enregistrer un spectre du proton ( $^1\text{H}$ ). Le spectre RMN ainsi obtenu est présenté à la figure C.



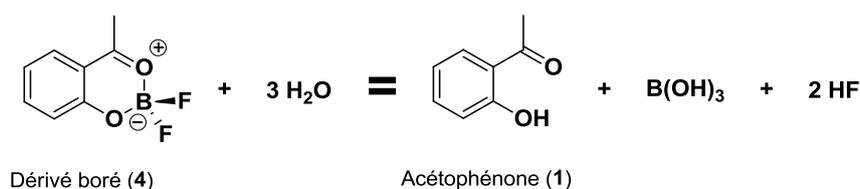
**Figure C** - Spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , acétone  $\text{d}_6$ , 250 MHz) du dérivé boré (4) après une nuit à l'air libre (les exposant A et B sont respectivement donnés pour désigner les protons de la 2'-hydroxyacétophénone (1) et du dérivé boré (4) ; les indices Ar, Me et OH sont respectivement donnés pour désigner les protons du cycle aromatique, du groupement méthyle et du groupement hydroxyle) : 12,29 (s ;  $1\text{H}^{\text{A}}_{\text{OH}}$ ) ; 8,03 (m ;  $1\text{H}^{\text{B}}_{\text{Ar}}$ ) ; 7,80 (m ;  $1\text{H}^{\text{A}}_{\text{Ar}} + 1\text{H}^{\text{B}}_{\text{Ar}}$ ) ; 7,41 (m ;  $1\text{H}^{\text{A}}_{\text{Ar}}$ ) ; 7,00 (m ;  $2\text{H}^{\text{B}}_{\text{Ar}}$ ) ; 6,82 (m ;  $2\text{H}^{\text{A}}_{\text{Ar}}$ ) ; 3,05 (s ;  $3\text{H}^{\text{B}}_{\text{Me}}$ ) ; 2,66 (s ;  $3\text{H}^{\text{A}}_{\text{Me}}$ ).

### • Résultats et conclusions

Sur le spectre RMN, on remarque la présence de signaux appartenant au dérivé boré (4) et de signaux appartenant à la 2'-hydroxyacétophénone de départ (1). On peut donc en conclure comme précédemment que le dérivé boré (4) s'est dégradé en présence de l'eau contenue dans l'air et que cette dégradation conduit à la 2'-hydroxyacétophénone (1)<sup>(b)</sup>.

### Conclusion : réaction d'hydrolyse

Les expériences d'hydrolyse suivies par observation de la fluorescence, par spectrophotométrie UV-Vis et par RMN permettent d'aboutir à la même conclusion : en présence d'eau, le dérivé boré (4) est hydrolysé et se dégrade en 2'-hydroxyacétophénone (1) selon la réaction présentée à la figure D.



**Figure D** - Réaction d'hydrolyse du dérivé boré (4) qui régénère la de 2'-hydroxyacétophénone de départ (1) en présence d'eau.

<sup>(b)</sup> En ajoutant quelques gouttes d'eau dans le tube RMN et en enregistrant de nouveau un spectre, on peut constater la disparition totale du dérivé boré (4) au profit de la 2'-hydroxyacétophénone (1).