

Synthèse et caractérisation de nouveaux cations bis(pentadiénylium) possédant le groupe séparateur 1,4-phénylènediamine

Guillaume Saggio, Marie-Rose Mazières, Marie-Pierre Fialon,
Michel Sanchez, Jean-Gérard Wolf*

Laboratoire de synthèse et physicochimie organique, UPRESA 5068,
Université Paul-Sabatier, 31062 Toulouse cedex, France

(Reçu le 29 juillet 1996 ; accepté le 29 septembre 1996)

Summary — Synthesis and characterization of new bis(pentadienylium) cations with 1,4-phenylenediamine spacer. The chemistry of the carboxonium salts and their mono-substituted derivatives has been investigated. Their reactivity towards bifunctional spacers like 1,4-phenylenediamine leads to bis-cationic cyanine dyes with an enhanced delocalization pathway and original optical properties. This molecular engineering may easily afford higher polycationic homologs.

cyanine dye / conjugated dication / visible spectra / solvatochromism

Résumé — Les sels de carboxonium et leurs dérivés hémisubstitués développés au laboratoire ont permis de moduler à la fois la longueur de la chaîne conjuguée et le nombre de motifs pentaméthinium reliés à un espaceur phénylènediamine. Celle-ci constitue le bloc séparateur entre les deux enchaînements pentadiénylium conjugués. Les dications obtenus par cette ingénierie présentent des propriétés optiques originales et ouvrent la voie à des homologues polycationiques supérieurs.

cyanine / dication conjugué / spectre visible / solvatochromisme

Introduction

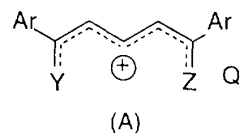
Ces dernières années l'étude des systèmes polyéniques conjugués à longue chaîne s'est largement développée. En raison de leurs propriétés moléculaires et supramoléculaires [1], ils représentent des matériaux potentiels en électronique moléculaire et optique non linéaire [2]. De nombreuses revues et articles didactiques leur ont été consacrés [3].

Parmi les composés de cette famille, les sels de polyméthinium (cations à nombre de carbones impair), substances naturelles [4] ou synthétiques [5] connues comme colorants et photosensibilisateurs [6], trouvent un intérêt nouveau par leurs applications comme doubleurs de fréquence en optique non linéaire [3], sondes de fluorescence [7], intercalants de l'ADN [8] et médicaments [9]. De plus, du point de vue fondamental, ces composés représentent un type de système π , distinct des polyènes conjugués ou des aromatiques [10].

Nous avons centré nos travaux de recherche sur ces cations polyéniques et plus particulièrement sur les sels de pentadiénylium : synthèse, caractérisation et étude de leurs propriétés.

La première synthèse réalisée au laboratoire relevait de la réactivité d'aminoarsanes sur des sels de pyrylium [11]. Cette méthode originale permet d'obtenir des nouveaux cations pentadiénylium polysubstitués, qui sont difficilement accessibles par les méthodes de synthèse

habituelles. Nous avons poursuivi ce thème en généralisant une réaction d'amines aromatiques sur des sels de carboxonium décrite par Mezheritzkii et coll [12] ; nous avons étendu cette méthode d'abord aux amines aliphatiques puis à d'autres dérivés tels que les aminoalcools et les diamines [13] et ensuite à des produits imino comme les amidines, guanidines et phosphinimines [14]. Dans nos modèles, de formule générale (A), les groupes fonctionnels Y et Z sont introduits aux extrémités de la chaîne pentadiénylium substituée en 1 et 5 par des groupes aryles :



Ces composés appartiennent à la famille des colorants cyanine. Suivant la nature des groupes Y et Z identiques ou différents, notre méthode permet de synthétiser une très grande variété de dérivés symétriques ou dissymétriques.

Nous poursuivons un double objectif, i) modifier la longueur de l'enchaînement polyméthine conjugué, ii) moduler le nombre de motifs pentadiénylium (polycations). Le but de cette ingénierie moléculaire est de

* Correspondance et tirés à part. E-mail : wolf@iris.ups-tlse.fr

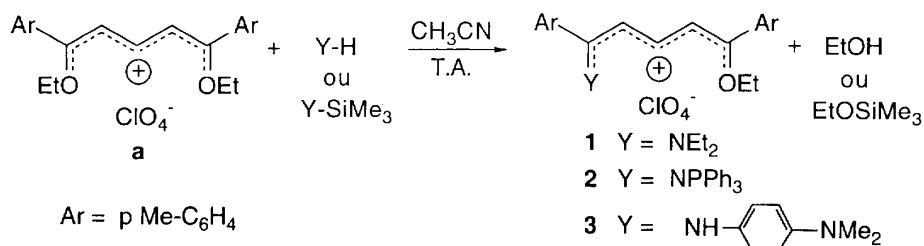


Schéma 1

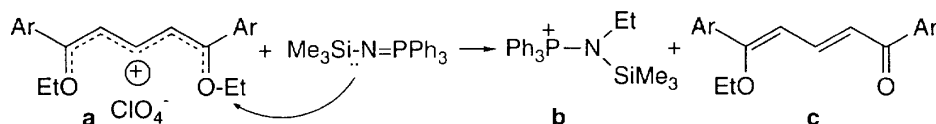


Schéma 2

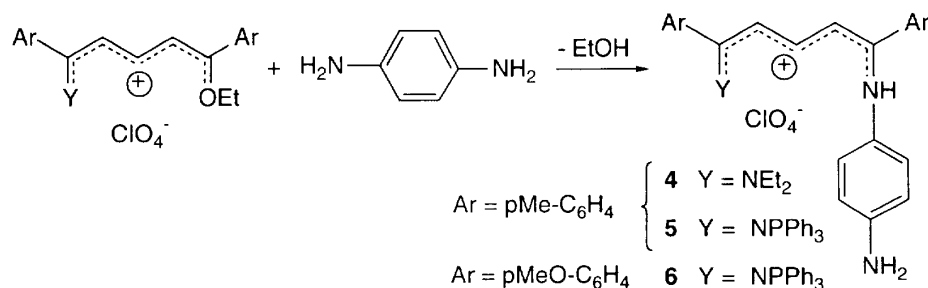
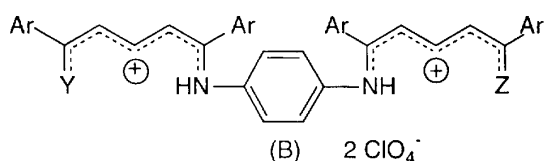


Schéma 3

conférer à nos structures de nouvelles propriétés en solution (fluorescence, solvatochromisme...) ou à l'état solide (matériaux conducteurs, cristaux liquides...).

Dans ce mémoire nous rapportons la synthèse et la caractérisation de nouveaux dications (B) présentant deux enchainements pentaméthinium, reliés par un espaceur aromatique 1,4-phénylènediamine :



Résultats et discussion

Nous présenterons successivement la synthèse de deux types de sels de pentaméthinium : les mono- et les dications ; les premiers servant de précurseurs pour la synthèse des seconds.

Synthèse des sels de pentaméthinium

Le principe de la méthode a été de mener pas à pas la synthèse des cations bis-pentaméthinium (B) pour pouvoir isoler et caractériser les intermédiaires. À cet

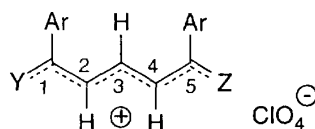
effet, nous avons synthétisé dans une première étape les sels d'hémicarboxonium non symétriques porteurs d'un groupement éthoxy réactif 1-3 à partir du sel de carboxonium a et d'un réactif à hydrogène mobile (Y-H) ou silylé (Y-SiMe₃) (schéma 1).

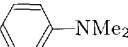
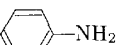
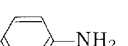
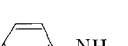
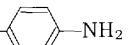
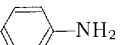
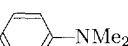
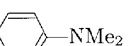


À la température ambiante les réactifs en solution dans l'acétonitrile sont maintenus sous agitation en atmosphère inerte pendant 1 heure ; la réaction procède par un mécanisme de substitution électrophile sur l'atome de carbone en α du groupement éthoxy, avec élimination d'éthanol ou de triméthylsilyl éther. La synthèse du dérivé phosphoré 2 a été suivie par RMN de ³¹P. Elle montre la formation d'un produit secondaire ($\delta^{31\text{P}} = 36 \text{ ppm}$; 10 %) que nous avons identifié comme le sel de phosphonium $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{NEt}(\text{SiMe}_3)$ résultant de l'attaque nucléophile de l'azote phosphazényl sur le groupe éthyle du carboxonium a ; d'autre part, le produit neutre de la réaction a été isolé et identifié à la cétone conjuguée c, schéma 2 ; la formation de b diminue lorsque la réaction est menée à basse température (-30°C) ou en utilisant le THF comme solvant.

À partir des sels d'hémicarboxonium 1 et 2 nous avons introduit le motif 1,4-phénylènediamine suivant le schéma 3.

Les conditions opératoires sont identiques aux précédentes ; toutefois nous avons noté une différence de réactivité entre les sels d'hémicarboxonium 1 et 2. Avec ce dernier, la réaction est quantitative ; le suivi du

Tableau I. Paramètres de RMN de ^1H (δ et J) des trois protons méthines et ^{13}C (δ) des carbones de la chaîne pentaméthinium (solvant CD_3CN) (* Ar = *p*-MeOC₆H₄).



Y	Z		H_2	H_3	H_4	C_1	C_2^a	C_3^a	C_4^a	C_5
NEt ₂	OEt	1	6,24 (12,0)	6,83 (12,0;13,8)	6,77 13,8	175,4	104,3	162,3	117,1	176,6
NPPh ₃	OEt	2	5,76 (11,8)	#7,0 (12,0;11,8)	6,36 (12,0)	187,9	102,9	155,9	123,1	172,8
HN- 	OEt	3	6,21 (12,0)	6,85 (14,0;12,0)	6,70 (14,0)	172,9	104,5	160,9	112,7	175,3
NEt ₂	HN- 	4	6,15 (12,0)	6,70 (13,0)	6,07 (13,0)	178,5	104,3	162,5	108,3	167,4
NPPh ₃	HN- 	5	5,93 (13,2)	7,0 (13,2)	5,78 (13,2)	200,0	118,4	159,3	127,6	167,0
NPPh ₃	HN- 	6*	5,76 (13,0)	7,0	6,60 (13,3)	177,5	116,6	156,9	125,2	165,2
HN- 	HN- 	12	6,13 (12,9)	7,05 (12,9)	6,13 (12,9)	172,8	110,8	160,3	110,8	172,3
HN- 	HN- 	13	6,10 (13,0)		6,10 (13,0)	167,8	106,5	145,0	106,5	167,8
HN- 	HN- 	14	6,2 (13,0)	7,1 (13,0)	6,2 (13,0)	169,1	108,1	163,7	108,1	169,1

^a Le carbone C₃, porteur d'une charge partielle positive, est le plus déblindé des trois groupements CH; l'attribution des déplacements chimiques des carbones C₂ et C₄ est cohérente avec la nature des substituants Y et Z.

mélange réactionnel par RMN de ^{31}P montre la disparition du signal correspondant à **2** ($\delta = 21$ ppm) et l'apparition concomitante d'un nouveau signal ($\delta = 14,6$ ppm) caractéristique des sels de pentaméthinium non symétriques tels que **5** [14]. Par ailleurs avec **1**, la réaction est incomplète après 5 jours à la température ambiante et nécessite un chauffage à 50 °C pendant une nuit. Finalement, les sels de pentaméthinium **4-6** sont purifiés par deux recristallisations successives dans l'éthanol. Les rendements sont de l'ordre de 50 à 70 %. Il est intéressant de noter qu'un seul des deux groupes anilino réagit avec le hémicarboxonium **1** et **2**, ce qui permet d'accéder aux édifices précurseurs **4**, **5** et **6**. Ce dernier ne diffère de son homologue **5** que par la nature du substituant aryle. Par ailleurs nous avons préparé les monocations symétriques **12-14** dérivés de la 1,4-phénylènediamine, de la 4-(diméthylamino)aniline et de l'aniline (voir tableau I).

Synthèse des sels de bis pentaméthinium

• Composés symétriques

Ces composés peuvent être synthétisés selon trois schémas réactionnels différents.

Le premier utilise les précurseurs **4** et **5** sur lesquels réagit l'hémicarboxonium approprié. Nous avons ainsi préparé le dication **8** (Y = NPPh₃) (schéma 4).

Le deuxième (schéma 5), permet d'obtenir les dications **7-9** en une seule étape par réaction des hémicarboxonium **1** et **2** ou du carboxonium **a** sur la 1,4-phénylènediamine dans le rapport stœchiométrique 2:1 :

Le déroulement de la réaction (schéma 5) présente des analogies avec les réactions précédentes des schémas 2 et 4. Elle est lente, incomplète dans le cas de **1** et plus facile avec le dérivé **2** substitué par le groupe triphénylphosphazényle. Par contre, le dication **9** (Y = OEt) est obtenu à l'état pur avec un rendement quasi quantitatif après une seule recristallisation. La présence des groupes terminaux éthoxy réactifs permet la mise en œuvre de la troisième voie (schéma 6) à partir de laquelle nous avons synthétisé le dication **10**.

• Composés dissymétriques

La synthèse des dications dissymétriques peut être formellement envisagée suivant le schéma 7.

Cependant, si plusieurs expériences à partir des réactifs **4** (Y = NEt₂) et **2** (Z = N=PPh₃) ont bien conduit à la formation du dication dissymétrique **11**, caractérisé

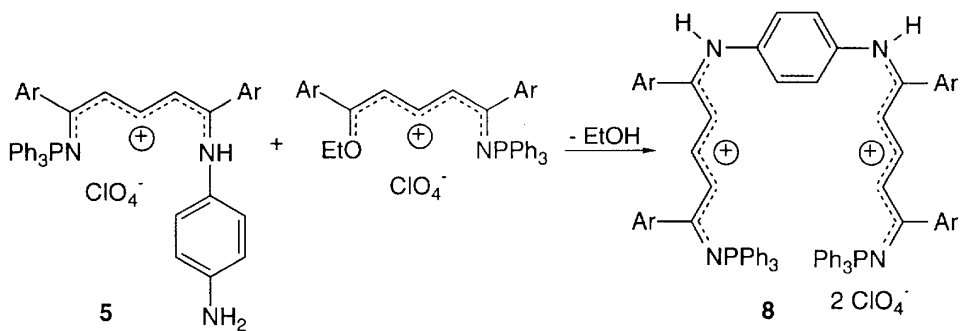


Schéma 4

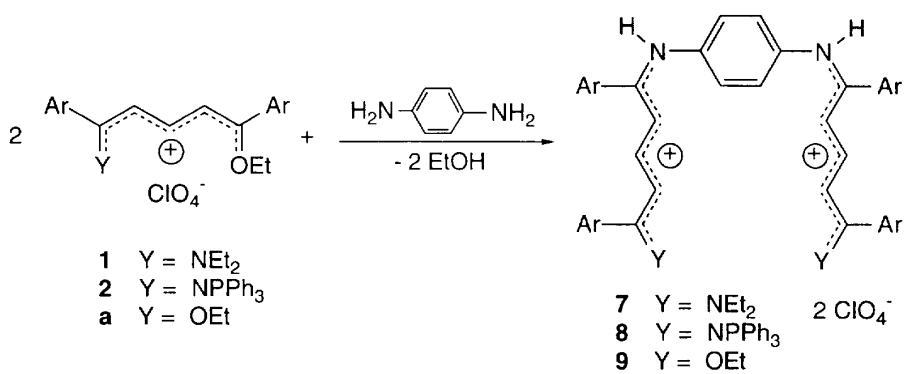


Schéma 5

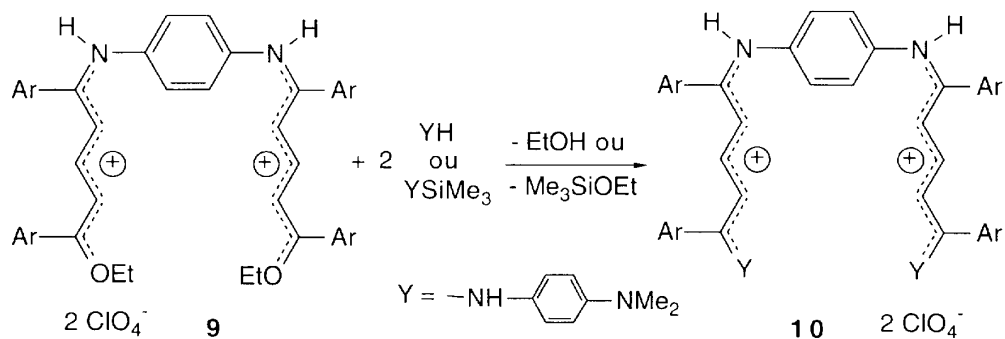


Schéma 6

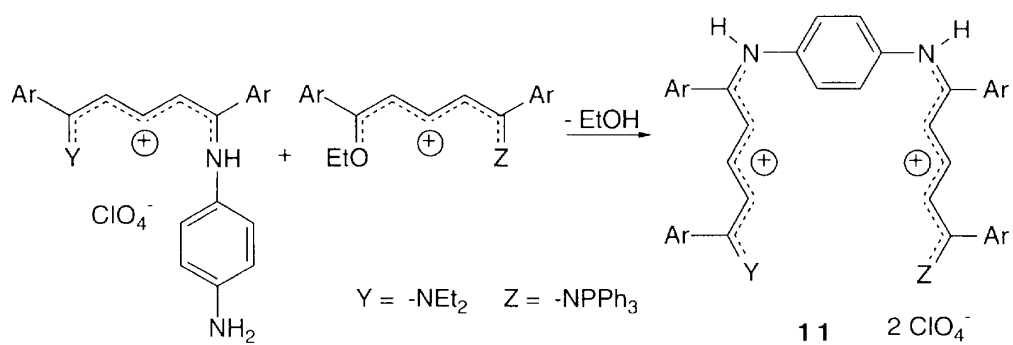


Schéma 7

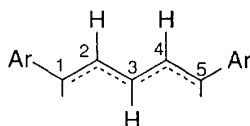
par RMN protonique dans le mélange réactionnel brut, il nous a été impossible de l'obtenir à l'état pur par recristallisations successives ou chromatographie.

Caractérisation des sels de pentaméthinium

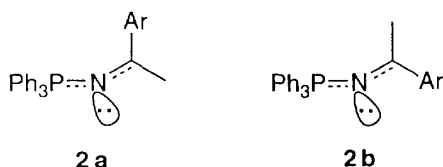
Ces composés ont été étudiés par RMN (^1H , ^{13}C , ^{31}P), spectrométrie de masse (DCI, FAB) et par spectroscopie visible.

• Résonance magnétique nucléaire

La RMN de ^1H et de ^{13}C permet de caractériser sans ambiguïté la configuration « tout *trans* » de l'enchaînement de la chaîne pentaméthinium. En particulier en RMN ^1H les trois protons méthine (H_2 , H_3 , H_4) forment un système de type AB_2 ou AX_2 . Les constantes de couplage J_{AB} ou J_{AX} sont de l'ordre de 12–14 Hz, ce qui confirme la configuration privilégiée *trans-trans* représentée ci-dessous :



Le tableau I présente les paramètres (δ ppm et J Hz) de ces 3 protons et les δ ^{13}C des cinq carbones de la chaîne pour les monocations de ce travail **1–6** et les trois autres composés symétriques **12–14** que nous avons également synthétisés à titre de référence. On observe que ces protons sont plus déblindés ($6 < \delta \text{ ppm} < 7$) que les protons méthines d'oléfines neutres; de plus le proton H_3 est le plus déblindé ($\delta \neq 7 \text{ ppm}$), il est à cet égard quelquefois difficile à caractériser puisque situé dans le massif des protons aromatiques. Ce déblindage traduit la délocalisation de la charge positive sur l'enchaînement moléculaire, confirmé par la RMN du ^{13}C . Le déblindage des carbones impairs (C_1 , C_3 , C_5) par rapport à celui des carbones pairs (C_2 et C_4) traduit l'alternance des charges partielles δ^+ et δ^- sur la chaîne. Cette délocalisation se traduit par le fait que la liaison $\text{N}=\text{C}_1$ présente un caractère partiellement double. Ceci se traduit pour le composé **1**, par la rotation empêchée du groupe diéthylamino qui rend inéquivalents les deux groupements éthyle (CH_2 $\delta_a = 3,95$; $\delta_b = 3,47$; CH_3 $\delta_a = 1,43$; $\delta_b = 1,40$). De même dans le cas du composé **2**, l'azote dicoordonné du groupe phosphazényl présente deux conformations différentes représentées par les positions relatives du doublet libre sur N et celle du groupe aryle :



Ces deux conformations sont caractérisées par RMN de ^{31}P , δ **2a** = 22,84 (90 %), δ **2b** = 24,07 (10 %) mais aussi par RMN du proton puisque l'on observe

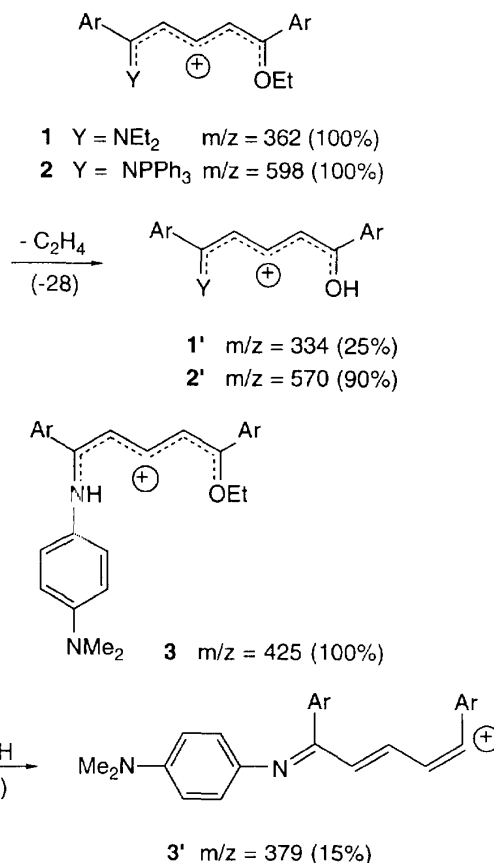
un dédoublement de tous les signaux dans le rapport **2a/2b** égal à 90:10 (voir *Partie expérimentale*). Le conformère prépondérant **2a** est celui qui présente l'interaction stérique la plus faible entre la paire libre de l'azote et le substituant aryle. Le chauffage prolongé du mélange de ces deux conformères au reflux de CH_2Cl_2 provoque leur décomposition au lieu de l'isomérisation attendue.

Les spectres de RMN ^1H , ^{13}C des dications **8–10** sont « décevants » car nous retrouvons des paramètres identiques aux monocations correspondants. En fait, la caractérisation de ces composés par spectrométrie de masse et par spectroscopie visible est, de ce point de vue, plus significative.

• Spectroscopie de masse

■ Monocations 1–6

Quel que soit le mode d'ionisation, (DCI/ NH_3 ou FAB), le pic de base (100 %) correspond à la masse monoisotopique entière du cation M^+ . En ce qui concerne les sels d'hémicarboxonium **1–3**, comportant le groupe éthoxyle terminal, on observe régulièrement la formation d'ions secondaires par perte d'éthylène (**1'** et **2'**) ou d'éthanol (**3'**) :



Pour les composés **4–6**, **12** et **13** dont les groupes Y et Z possèdent un hydrogène mobile, l'élimination d'amine, d'aniline ou de phosphinimine est fréquente et

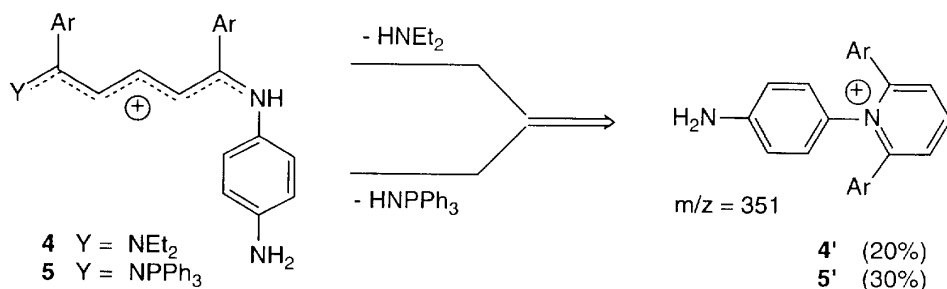
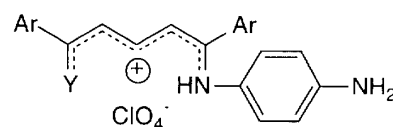
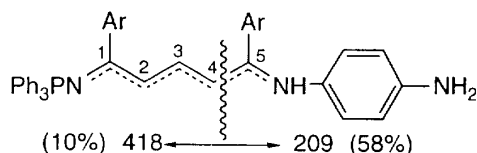


Tableau II. Caractéristiques du spectre visible des monocations en solution dans le chlorure de méthylène à 25 °C (* Ar = *p*-MeOC₆H₄).

Y	NEt ₂ 4	NPPH ₃ 5	NPPH ₃ 6*	HN--NH ₂ 12
λ max (nm)	460,5	496	492	411
ε max (mol ⁻¹ ·L·cm ⁻¹)	57 650	48 000	28 500	17 300
				502

conduit à des ions secondaires abondants stabilisés par la formation d'un sel de pyridinium, comme dans le cas des composés **4** et **5**.

Signalons enfin les fréquentes fragmentations de la chaîne pentaméthinium suivant les liaisons C₄-C₅ (ou C₁-C₂) dans le cas de l'ionisation chimique (NH₃). Nous avons représenté ci-dessous l'exemple du composé **5** :



- 7** (Y = NEt₂) *m/z* = 424 (80 %)
8 (Y = NPPH₃) *m/z* = 628 (30 %)
9 (Y = OEt) *m/z* = 397 (35 %)
10 (Y = *p*-NMe₂-C₆H₄-NH) *m/z* = 487 (40 %)

Il est intéressant de noter également l'existence d'ions radicaux M^{•+} par capture électronique dans le spectre FAB des composés **7** (*m/z* = 740) et **8** (*m/z* = 1148).

■ Dications symétriques **7-10**

L'existence de ces dications est prouvée sans ambiguïté par le pic de masse (FAB; matrice d'alcool 3-nitrobenzylique [MNBA]) correspondant à l'ion monoisotopique [M²⁺, ClO₄⁻]⁺ d'abondance relative faible :

- 7** *m/z* = 839 (1 %)
8 *m/z* = 1247 (4 %)
9 *m/z* = 785 (2 %)
10 *m/z* = 965 (2,5 %)

Le fragment principal résulte en général de la formation du monocation de formule :

• Spectrométrie visible

Les sels de pentaméthinium mono- ou dications sont des substances colorées qui absorbent dans le domaine du visible. Leur principale bande d'absorption correspond à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$. Nous avons montré dans nos précédents travaux [14] que l'allongement de la chaîne conjuguée se traduit par des effets bathochrome et hypochrome. Nous retrouvons ces deux effets dans la famille des cyanines monocationiques comportant en commun le groupe anilino.

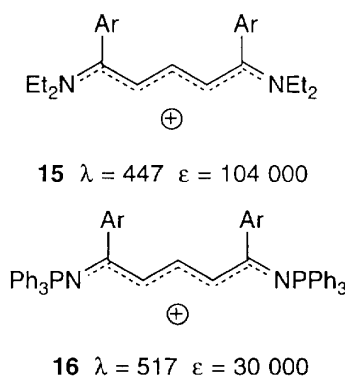
L'examen des paramètres du spectre visible (tableau II) montre en effet que pour **4**, **5** et **12**, l'allongement de la chaîne dû au changement de substituant Y, se traduit par un effet bathochrome (λ_{max} passe de 460,5 à 502 nm) et un

Tableau III. Caractéristiques du spectre visible des dications en solution dans le chlorure de méthylène à 25 °C.

Y	NEt ₂ 7	NPPh ₃ 8		HN--NH ₂ 10	
λ max (nm)	459	484,5	541,5	410	513
ε max (mol ⁻¹ ·L·cm ⁻¹)	76 250	63 000	74 000	23 100	57 000

effet hypochrome (ϵ_{\max} diminue de 57 650 à 29 500 mol⁻¹·L·cm⁻¹).

Nous retrouvons donc des effets qui évoluent dans le sens prévu. De plus, il est remarquable de constater que ces trois monocations s'intercalent, du point de vue de l'extension de la conjugaison et donc des paramètres visible, entre les deux sels de pentaméthinium symétriques à groupe terminal Y = NEt₂ **15** ou N=PPh₃ **16**.



Les dications **7-10** présentent, quant à eux, sur un même édifice moléculaire, deux chromophores pentadiénylium séparés par le groupe 1,4-phénylène-diamine. L'écriture de leurs formes limites (ici dans le cas de **7**) montre que la délocalisation des charges ne peut se faire que séparément sur chacun des enchaînements pentaméthinium.

Les paramètres du spectre visible pour les composés **7** et **10** (tableau III) confirment bien cette séparation des chromophores par un groupe qui ne transmet pas (ou très partiellement) la conjugaison. En effet, les produits **4** et **7** ont bien un λ_{max} identique (λ₄ = 460,5 nm; λ₇ = 459 nm), et leurs coefficients d'extinction sont dans un rapport ε₇/ε₄ = 1,3. De même, la comparaison entre **12** et **10** montre des effets semblables sur les deux bandes qu'ils présentent, à la différence que le rapport des coefficients d'absorption est plus important en faveur du dication (ε₁₀/ε₁₂ = 1,7).

Par contre, le cas des cations **5** et **8** est très différent puisque le rapport de leurs ε_{max} est très supérieur à la valeur théorique de 2 (ε₅/ε₈ = 2,9). Ces composés se singularisent par la présence d'atomes de phosphore qui pourraient porter une grande partie de la charge positive (on observe en effet un δ³¹P = 16 ppm dans la zone des phosphoniums). En spectrométrie visible, le passage du monocation **5** au dication **8** se traduit par le dédoublement de la bande d'absorption à 496 nm pour donner deux bandes à 484,5 et 541,5 nm. L'écart observé, Δλ = 57 nm, est caractéristique d'une autoorganisation de ces bis cyanines. En effet, d'après Burshtein et al [15a] qui ont calculé les spectres électroniques théoriques de dimères de cyanines, ces bandes pourraient correspondre respectivement à des arrangements de type H (parallèles) pour la bande hypochrome et J (décalés) pour la bande bathochrome.

Une autre observation est en faveur d'une organisation particulière de la bis phosphocyanine **8** : de tous les sels étudiés ici c'est le seul qui présente un solvatochromisme important (tableau IV).

L'effet hypochrome sur la transition π → π* lorsque la polarité du solvant augmente (solvatochromisme

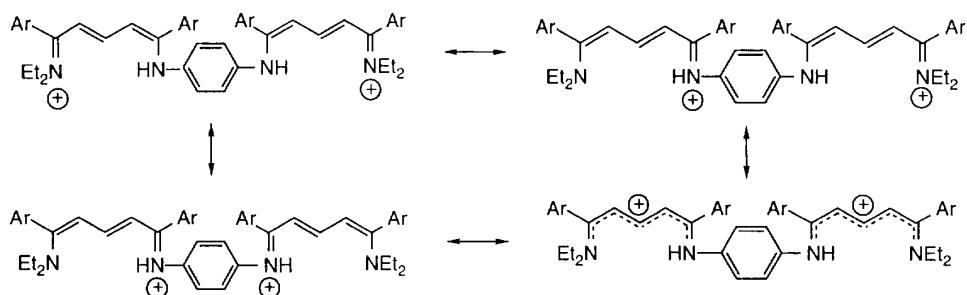


Tableau IV. Paramètres du spectre visible du dication **8** en fonction de la polarité des solvants.

	Solvant	CH ₃ -C ₆ H ₅	CH ₂ Cl ₂	CH ₃ CN
Constante diélectrique ϵ		2,40	8,90	37,50
Moment dipolaire μ (D)		0,40	1,50	3,50
	λ_1 (nm)	557,0	541,6	513,1
	λ_2 (nm)		482,0	478,0
	ϵ_1 (mol ⁻¹ ·L·cm ⁻¹)	10 650	73 928	62 382
	ϵ_2 (mol ⁻¹ ·L·cm ⁻¹)		63 036	64 150
Couleur de la solution		Violet intense	Rose mauve	Rouge vif

négatif selon Reichardt [15b]) a une valeur maximale de -43 nm.

En conclusion, au cours de ce travail nous avons montré que les sels de carboxonium et leurs dérivés hémisubstitués sont des réactifs de choix pour la synthèse de dications pentaméthinium obtenus à partir de la 1,4-phénylènediamine; celle-ci constitue le bloc séparateur entre les deux enchaînements pentadiénylium conjugués. Si la purification des dérivés dissymétriques n'a pas pu être menée à bien, les réactions mises en œuvre permettent d'obtenir dans des conditions douces avec des rendements acceptables les dications symétriques, précurseurs réactifs de systèmes polycationiques. Ces composés ont été caractérisés et identifiés par RMN et spectroscopie de masse. L'étude des spectres du visible montre que la conjugaison des enchaînements pentaméthinium ne se transmet pas sur l'ensemble de la structure moléculaire, l'élément séparateur 1,4-phénylènediamine constituant un puits pour les transferts électroniques. Par contre la polarisation des systèmes phosphazéniques se traduit comme dans le cas du composé dicationique **8** par un phénomène de solvatochromisme important.

Partie expérimentale

Méthodes générales

Les spectres de RMN sont obtenus sur des spectromètres Bruker opérant en mode transformée de Fourier à 80 (¹H), 32,44 (³¹P) MHz pour l'AC80, à 250,133 (¹H), 62,896 (¹³C) MHz pour l'AC250, à 300,135 (¹H), 100,614 (¹³C) MHz pour l'AC300 et 400,136 (¹H) et 75,469 (¹³C) MHz pour l'AC400. Les déplacements chimiques dans CD₃CN sont exprimés en ppm avec comme référence le TMS pour ¹H et ¹³C ou H₃PO₄ à 85 % pour ³¹P, et les constantes de couplage J_{HH} , J_{HP} , J_{CP} en hertz.

Les spectres d'absorption dans le visible sont enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer Lambda 17. Les spectres de masse sont obtenus sur un spectromètre Nermag R10 par ionisation chimique (NH₃) ou FAB (matrice MNBA). Les microanalyses ont été effectuées dans le service de microanalyse de l'ENSCT (INP, Toulouse).

Toutes les synthèses sont réalisées sous atmosphère d'argon à la température ambiante. L'acétonitrile anhydre est obtenu par distillation sur P₂O₅ peu de temps avant son utilisation.

La phosphinimine Ph₃P=NSiMe₃ a été préparée par réaction de Staudinger et Meyer [16] entre la triphénylphosphine et l'azoture de triméthylsilyle. L'ion carboxonium **a** est synthétisé selon le protocole décrit par Mezheritzkii et coll [12].

Synthèse des sels de pentaméthinium

Les perchlorates de 1-diéthylamino-5-éthoxy-1,5-bis(p-tolyl)-penta-2,4-diénylium **1** et de 1-(triphénylphosphazényl)-5-éthoxy-1,5-bis(p-tolyl)penta-2,4-diénylium **2** ont déjà été décrits dans une précédente publication [14a].

Cependant, au cours de ce travail, nous avons mis en évidence une réaction secondaire lors de l'addition de la phosphinimine Ph₃P=NSiMe₃ sur le carboxonium **a** (schéma 2). Nous décrirons donc ici la synthèse complète du dérivé **2**.

• Perchlorate de 1-(triphénylphosphazényl)-5-éthoxy-1,5-bis(p-tolyl)penta-2,4-diénylium **2**

Dans un réacteur de Schlenck mis sous argon, on introduit 2,08 g (4,78 mmol) de carboxonium **a** que l'on dissout dans 20 mL d'acétonitrile anhydre. On additionne goutte à goutte 1,67 g (4,78 mmol) de Ph₃P=NSiMe₃ mis en solution dans 15 mL d'acétonitrile. On laisse sous agitation à température ambiante pendant une nuit. Le contrôle par RMN de ³¹P du mélange brut révèle la présence de deux entités phosphorées, le pentadiénylium **2** (90 %) sous forme de deux isomères (δ ³¹P = 21,0 (90 %) **2a** et 22,2 (10 %) **2b**) et le phosphonium **b** (10 %) à δ ³¹P = 36 (équation 2). Après évaporation du solvant, le mélange brut est traité par l'éthanol. Le pentadiénylium **2** qui précipite est séparé par filtration et recristallisé dans le méthanol. Cristaux oranges, Rdt = 65 %, F = 190 °C.

RMN ¹H (CD₃CN, 400,136 MHz) δ : **2a** 1,35 (t, 3H, J = 7, CH₃CH₂); 2,29 et 2,33 (2 s, 6H, CH₃Ar); 4,05 (q, 2H, J = 7, OCH₂CH₃); 5,76 (d, 1H, J = 11,8, H₂); 6,36 (d, 1H, J = 11,8, H₄); 7,1 < δ < 7,8 (m, 24 H, Ph₃P, C₆H₄, H₃). **2b** 1,04 (t, 3H, J = 7, CH₃CH₂); 2,35 et 2,39 (s, 3H, CH₃Ar); 3,81 (q, 2H, J = 7, OCH₂CH₃); 5,99 (d, 1H, J = 12, H₂); 6,43 (d, 1H, J = 12,5, H₄); 7,1 < δ < 7,8 (m, 24 H, Ph₃P, C₆H₄, H₃).

RMN ¹³C (CD₃CN, 62,896 MHz) δ : **2a** 14,3 (s, CH₃CH₂); 21,4 et 21,5 (2 s, CH₃Ar); 66,3 (s, OCH₂); 102,9 (s, C₂); 123,1 (d, ³ J_{CP} = 16,7, C₄); 123,4 (d, ¹ J_{CP} = 100,9, C₁ Ph₃P); 128,9, 129,2, 129,4, 129,5 (4s, CHAr); 130,1 (d, ² J_{CP} = 12,9, C_o Ph₃P); 132,9 (d, ³ J_{CP} = 10,8, C_m Ph₃P); 134,95 (d, ⁴ J_{CP} = 3,0 C_p Ph₃P); 141,1 et 143,1 (2s, CCH₃); 155,9 (s, C₃); 172,8 (s, C₅); 187,3 (d, ² J_{CP} = 6,8, C₁).

RMN ³¹P (CD₃CN, 32,44 MHz) δ : 21,0 (90 %) **2a**, 22,2 (10 %) **2b**.

SM (DCI/NH₃) : m/z = 566 (100 %) M⁺; 279 (14 %) Ph₃PNH₃⁺.

Anal calc pour C₃₉H₃₇NPO₅Cl (666,16) : C, 70,32; H, 5,60; N, 2,10; Tr : C, 70,05; H, 5,64; N, 2,00.

À partir de la solution éthanolique, on sépare le phosphonium **b** de la cétone **c** qui précipite sous forme d'un solide jaune pâle.

RMN ^1H (CDCl_3 , 250,133 MHz) δ : 1,44 (t, 3H, $J = 7$, CH_3CH_2); 2,39 et 2,40 (2 s, 6H, CH_3Ar); 4,06 (q, 2H, $J = 7$, OCH_2CH_3); 5,84 (d, 1H, $J = 11,6$, H_4); 6,94 (d, 1H, $J = 14,6$, H_2); $7,2 < \delta < 7,37$ (m; C_6H_4) et $7,8 < \delta < 7,9$ (m; C_6H_4); 7,7 (dd, 1H, $J = 11,6$, $J = 14,6$, H_3).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 62,896 MHz) δ : 14,6 (s, CH_3CH_2); 21,4 et 21,6 (2 s, CH_3Ar); 64,4 (s, OCH_2); 101,6 (s, C_4); 120,5 (s, C_2); 128,3; 128,5; 129,0; 129,2 (s, CHAr); 139,9 et 140,1 (s, CMe); 142,8 (s, C_1); 144,0 (s, C_3); 166,9 (s, C_5).

SM (DCI/NH_3) : $m/z = 307$ (100 %) ($\text{M} + \text{H}$) $^+$.

Anal calc pour $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (306,404) : C, 82,32; H, 7,27. Tr : C, 82,14; H, 7,23.

• *Perchlorate de 1-[4-(diméthylamino)anilino]-5-éthoxy-1,5-bis(p-tolyl)penta-2,4-diénylium 3*

Dans un bicol placé sous argon, on introduit à température ambiante 1,34 g (3,08 mmol) de carboxonium **a** et 0,42 g (3,08 mmol) de *N,N*-diméthyl-1,4-phénylènediamine (préablement purifiée par distillation fractionnée) dans 15 mL d'acétonitrile anhydre. La solution se colore instantanément en rouge vif, elle est laissée sous agitation pendant 24 h. Après extraction du solvant et précipitation à l'éthanol, on obtient une poudre rouge noire (Rdt : 65 %). F : 164 °C.

RMN ^1H (CD_3CN , 250,133 MHz) δ : 1,39 (t, 3H, $J = 7$, CH_3CH_2); 2,34 et 2,44 (2 s, 6H, CH_3Ar); 3,03 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 4,17 (q, 2H, $J = 7$, OCH_2CH_3); 6,21 (d, 1H, $J = 12$, H_2); 6,70 (d, 1H, $J = 14$, H_4); 6,85 (dd, 1H, $J = 14$, $J = 12$, H_3); 7,21–7,55 (m, 12H, $3(\text{C}_6\text{H}_4)$).

RMN ^{13}C (CD_3CN , 62,896 MHz) δ : 14,6 (s, CH_3CH_2); 21,5 et 21,7 (2 s, CH_3Ar); 40,6 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 67,5 (s, OCH_2); 125,7–132,0 (C_6H_4); 104,5 (s, C_2); 112,7 (s, C_4); 142,9 (s, CMe); 145,8 (s, CNH); 160,9 (s, C_3); 172,9 (s, C_1); 175,3 (s, C_5).

SM (DCI/NH_3) : $m/z = 425$ (100 %) M^+ ; 379 (25 %) : $\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{N}_2^+$ (perte de EtOH).

Anal calc pour $\text{C}_{29}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{O}_5\text{Cl}$ (525,07) : C, 66,34; H, 6,35; N, 5,34. Tr : C, 66,82; H, 6,40; N, 5,12.

• *Perchlorate de 1-(diéthylamino)-5-(4-aminoanilino)-1,5-bis(p-tolyl)penta-2,4-diénylium 4*

À une solution de 0,786 g (1,7 mmol) du monopentaméthinium **1** dans 10 mL d'acétonitrile, on ajoute sous argon et à la température ambiante 0,184 g (1,7 mmol) de 1,4-phénylènediamine. Le mélange devient rouge-grenat et la réaction est contrôlée par RMN ^1H . Après 5 jours d'agitation à la température ambiante, la réaction est incomplète et nécessite un chauffage à 50 °C pendant une nuit. On évapore le solvant, le produit est purifié par deux précipitations successives à l'éthanol. On obtient une poudre rouge grenat (Rdt : 55 %); F : 208 °C.

RMN ^1H (CD_3CN , 250,133 MHz) δ : 1,17 (t, 6H, $J = 7$, CH_3CH_2); 2,36 et 2,49 (2 s, 6H, CH_3Ar); 3,44 (q, 4H, $J = 7$, CH_2Me); 6,07 (d, 1H, $J = 13$, H_4); 6,15 (d, 1H, $J = 12,9$, H_2); 6,70 (dd, 1H, $J = 13$, H_3); 6,8–7,8 (m, 15H, $3(\text{C}_6\text{H}_4)$, NH, NH_2).

RMN ^{13}C (CD_3CN , 62,896 MHz) δ : 14 (s, CH_3CH_2); 21,4 et 21,7 (2 s, CH_3Ar); 47 (s, CH_2Me); 104,2 (s, C_2); 108,3 (s, C_4); 125–131 (C_6H_4); 141,3 (s, $\text{C}_{\text{aryl}}\text{Me}$); 162,5 (s, C_3); 167,4 (s, C_5); 178,5 (s, C_1).

SM (DCI/NH_3) : $m/z = 424$ (100 %) M^+ .

Anal calc pour $\text{C}_{29}\text{H}_{34}\text{N}_3\text{O}_4\text{Cl}$ (524,08) : C, 66,47; H, 6,34; N, 8,02. Tr : C, 65,94; H, 6,57; N, 7,70.

• *Perchlorate de 1-(triphénylphosphazényl)-5-(4-aminoanilino)-1,5-bis(p-tolyl)penta-2,4-diénylium 5*

Le perchlorate **5** a été préparé selon le schéma 3 avec un mode opératoire identique à la préparation de **4**.

Poudre rose foncé (Rdt : 80 %); F : 118 °C.

RMN ^1H (CDCl_3 , 250,133 MHz) δ : 2,30 et 2,35 (2 s, 6H, CH_3Ar); 5,78 (d, 1H, $J = 13$, 3, H_4); 5,93 (d, 1H, $J = 13,1$, H_2); 6,60–7,40 (m, 15H, $3(\text{C}_6\text{H}_4)$ NH et NH_2); # 7,00 (m, 1H, H_3); 7,50–7,80 (m, 15H, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 62,896 MHz) δ : 21,5 et 21,6 (2 s, CH_3Ar); 115,7 (s, CHAr); 118,4 (s, C_2); 127,6 (s, C_4); $129,9 < \delta < 131,0$ (CHAr); $132,5 < \delta < 136,0$ ($\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$); 159,3 (s, C_3); 167,0 (s, C_5); 200,0 (s, C_1).

RMN ^{31}P (CDCl_3 , 81,015 MHz) δ : 14,6.

SM (FAB/MNBA) : $m/z = 628$, (100 %) M^+ .

Anal calc pour $\text{C}_{43}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{PO}_4\text{Cl}$ (728,23) : C, 70,91; H, 5,39; N, 5,97. Tr : C, 69,20; H, 5,43; N, 5,77.

• *Perchlorate de 1-(triphénylphosphazényl)-5-(4-aminoanilino)-1,5-bis(4-méthoxyphényl)penta-2,4-diénylium 6*

Le perchlorate **6** a été préparé suivant le même protocole que **5** à partir de son précurseur décrit dans la publication [14].

Poudre violette (Rdt : 60 %). F : 150 °C.

RMN ^1H (CDCl_3 , 250,133 MHz) δ : 3,79 et 3,80 (2 s, 6H, CH_3OAr); 5,76 (d, 1H, $J = 13,3$, H_2); 6,60 (d, 1H, $J = 13,3$, H_4); 6,78–7,40 (m, 15H, $3(\text{C}_6\text{H}_4)$, NH et NH_2); # 7,00 (m, 1H, H_3); 7,50–7,70 (m, 15H, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 62,896 MHz) δ : 55,6 et 56,2 (2 s, OCH_3); 113,5 et 114,3 ($\text{CH}(\text{Ar}^*)$); 115,1 et 115,4 (2 s, $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH})$); 116,6 (s, C_2); 125,2 (s, C_4); 126,2 (d, $^1J_{\text{CP}} = 100,7$, $\text{C}_i(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$); 129,4 et 129,7 (2s, $\text{CH}(\text{Ar}^*)$); 131,2 (d, $^2J_{\text{CP}} = 18,4$, $\text{C}_o(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$); 132,6 (d, $^3J_{\text{CP}} = 10$, 3, $\text{C}_m(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$); 133,6 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2$, 4, $\text{C}_p(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$); 145,6 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11$, 0 $\text{C}(\text{Ar}^*)$); 156,9 (s, C_3); 161,7 et 162,0 (2 s, C^*OMe); 165,2 (s, C_5); 177,5 (s, C_1).

RMN ^{31}P (CDCl_3 , 81,015 MHz) δ : 14,3.

SM (FAB/MNBA) : $m/z = 600$ (100 %) M^+ .

Anal calc pour $\text{C}_{43}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{PO}_6\text{Cl}$ (760,23) : C, 67,94; H, 5,17; N, 5,33. Tr : C, 66,94; H, 5,27; N, 5,78.

Synthèse des dications à espaceur 1,4-phénylènediamine

Les dications **8–10** ont été préparés selon un mode opératoire identique à celui décrit ci-dessous pour **7**.

• *Diperchlorate de 1,1'-bis(diéthylamino)-1,1',5,5'-tétrakis(p-tolyl)-1,4-phénylènediimino-N,N'-bis-pentadiénylium 7*

À 0,835 g (1,81 mmol) de penta-2,4-diénylium **1** mis en solution dans 15 mL d'acétonitrile, on ajoute 0,1 g (0,9 mmol) de 1,4-phénylènediamine mise en solution dans 5 mL d'acétonitrile. Le mélange réactionnel est contrôlé par RMN ^1H . Après 4 jours d'agitation à la température ambiante, le mélange contient 20 % du composé **1** n'ayant pas réagi. Après extraction de l'acétonitrile, le dication **7** est séparé du brut par addition de dichlorométhane. Après évaporation du solvant, on obtient le dication **7** sous forme d'une poudre rouge vif (Rdt : 40 %). F = 228 °C.

RMN ^1H (CD_3CN , 400,136 MHz) δ : 1,29 (t, 12H, $J = 7$, CH_3CH_2); 2,46 et 2,48 (2 s, 12H, CH_3Ar); 3,55 (q, 8H, $J = 7$, NCH_2); 6,20 (d, 2H, $J = 13$, H_2); 6,30 (d, 2H, $J = 13$, H_4); 6,7 (dd, 2H, $J = 13$, H_3); $7,14 < \delta < 7,36$ (m, 20H, C_6H_4); 8,4 (s, 2H, NH).

RMN ^{13}C (CD_3CN , 100,614 MHz) δ : 13,2 (s, CH_3CH_2); 20,9 et 21,1 (2 s, CH_3Ar); 47,0 (s, NCH_2); 107,8 (s, C_2); 115,2 (C_4); 126,6 < δ < 130,5 (C_{arom}); 140,8 (s, C_{arylMe}); 161,9 (s, C_3); 167,0 (s, C_5); 171,1 (s, C_1).

SM (FAB/MNBA) : m/z = 839 (M^{2+} , ClO_4^-) $^+$ (1 %) 424 (100 %) fragment identique à 4.

Anal calc pour $\text{C}_{52}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{O}_8\text{Cl}_2$ (939,99) : C, 66,45; H, 6,43; N, 5,96. Tr : C, 65,64; H, 6,48; N, 6,30.

• *Diperchlorate de 1,1'-bis(triphénylphosphazényl)-1,1',5,5'-tétrakis(p-tolyl)-1,4-phénylènediimino-N,N'-bis-pentadiénylium 8*

Dans un bicol placé sous argon, on introduit à température ambiante 1,4 g (2,1 mmol) de sel d'hémicarboxonium 2 et 0,114 g (1,05 mmol) de 1,4-phénylènediamine dans 20 mL d'acétonitrile anhydre. La solution est laissée sous agitation 24 h et prend une coloration rose très foncée. Après extraction du solvant, le produit est précipité dans l'éthanol deux fois de suite, puis séché; on obtient ainsi une poudre rouge (Rdt : 60 %). F = 170 °C.

RMN ^1H (CDCl_3 , 200,132 MHz) δ : 2,35 et 2,36 (2s, 12H, CH_3Ar); 5,80 (d, 2H, J = 13,3, H_2); 5,98 (d, 2H, J = 12,0, H_4); 7,00 < δ < 7,50 (m, 21H, Ar, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}$ et H_3); 7,50 < δ < 7,72 (m, 30H, Ph_3P).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 50,323 MHz) δ : 21,5 (s, CH_3Ar); 116,4 (s, C_2); 123,7 (s, C_4); 125,2 (d, 100, $^1J_{\text{CP}}$ = 100,5, C_i , Ph_3P); 129 < δ < 134 (CH ar); 136,7, 137,3 (2 s, C_i , Ar) 141,6, 141,9 (2 s, C_i , MeAr); 158,3 (s, C_3); 163,8 (s, C_5); 181,0 (s, C_1).

RMN ^{31}P (CDCl_3 , 81,015 MHz) δ : 16,5.

SM (FAB/MNBA) : m/z : 1 247 (4 %) [M^{2+} , ClO_4^-]; 1 148 (100 %) [$\text{M}^{2+} + 1\text{e}^-$] $^+$.

Anal calc pour $\text{C}_{80}\text{H}_{70}\text{N}_4\text{P}_2\text{O}_8\text{Cl}_2$ (1348,33) : C, 71,27; H, 5,23; N, 4,16. Tr : C, 70,13; H, 5,13; N, 4,04.

• *Diperchlorate de 1,1'-diéthoxy-1,1',5,5'-tétrakis(p-tolyl)-1,4-phénylènediimino-N,N'-bis-pentadiénylium 9*

Poudre rouge grenat (Rdt : 50 %). F = 150 °C.

RMN ^1H (CD_3CN , 250,132 MHz) δ : 1,44 (t, 6H, J = 7, CH_3CH_2); 2,37 et 2,46 (2 s, 6H, CH_3Ar); 4,29 (q, 4H, J = 7, OCH_2); 6,40 (d, 1H, J = 12,3, H_4); 6,81 (d, 1H, J = 10,3, H_2); 7,2 < δ < 7,5 (m, 21H, CHAr , $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}$, H_3).

RMN ^{13}C (CD_3CN , 62,896 MHz) δ : 14,3 (s, MeCH_2); 21,5 et 21,8 (2 s, CH_3Ar); 67,4 (s, CH_2O); 106,0 (s, C_4); 114,4 (s, C_2); 126,3 < δ < 130,6 (s, CHPhMe et CHPhNH); 136,5 (s, C_i , PhMe); 142,3 (s, CpPhMe); 145,4 (s, CPhNH); 163,9 (s, C_3); 174,2 (s, C_5); 177,2 (s, C_1).

SM (électrospray) : m/z = 343,4 ($\text{M}^{++}/2$).

Anal calc pour $\text{C}_{48}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Cl}_2$ (885,85) : C, 65,08; H, 5,69; N, 3,16. Tr : C, 64,02; H, 5,76; N, 4,12.

• *Diperchlorate de 1,1'-bis[4-(diméthylamino)-anilino]-1,1',5,5'-tétrakis(p-tolyl)-1,4-phénylène-diimino-N,N'-bis-pentadiénylium 10*

Poudre rouge sombre (Rdt : 55 %). F = 158 °C.

RMN ^1H (CD_3CN , 300,135 MHz) δ : 2,38 et 2,40 (2 s, 6H, CH_3Ar); 2,95 (s, 12H, CH_3N); 6,25 (d, 2H, J = 13,2, H_4); 6,30 (d, 2H, J = 13,6, H_2); 6,73 < δ < 7,41 (m, 32H, CHAr , $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$ et H_3).

RMN ^{13}C (CD_3CN , 100,614 MHz) δ : 20,9 et 21,3 (2 s, CH_3Ar); 40,3 (s, CH_3N); 110,0 (s, C_2 ou C_4); 112,0 (s, C_4 ou C_2); 129,6 < δ < 130,9 (m, CH ar); 140,8 (s, C_iNH); 141,5 (s, $\text{C}_p\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$); 146,8 (s, C_3); 157,5 (s, C_i ou C_5).

SM (FAB/MNBA) : 965,45 [M^{2+} , ClO_4^-] $^+$ (100 %).

Anal calc pour $\text{C}_{60}\text{H}_{62}\text{N}_6\text{O}_8\text{Cl}_2$ (1066,10) : C, 67,60; H, 5,86; N, 7,88. Tr : C, 66,10; H, 5,84; N, 8,40.

Références

- Lehn JM, *Angew Chem Int Ed Engl* (1990) 29, 1304-1319
- a) Nicoud JF, Twieg RJ, In : *Non-Linear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Academic, Orlando, Chemla DS, Zyss J, Eds, 1987, Vol 1
b) *Molecular Electronics* Ashwell GJ, ed, RSP, Taunton, 1991
c) *Molecular Electronic Devices*, Carter FL, Siatkowsky RE, Woltjen H Eds, North Holland, Amsterdam, 1988
- a) Marks TJ, Ratner AM, *Angew Chem Int Ed Engl* (1995) 34, 155-173
b) Blanchard-Desce M, *La Recherche* (1994) 25, 590-591
- a) Musso H, *Tetrahedron* (1979) 35, 2843-2853
b) Musso H, *Naturwissenschaften* (1982) 69, 326-331
c) Wu Won JJ, Ridehout JA, Chalker BE, *Tetrahedron Lett* (1995) 29, 5255-5256
- Hamer FM, In : *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Weissberger A, Ed, Interscience, New York, 1964, Vol 18
- Tyutyulkov N, Fabian J, Mehlhorn A, Dietz F, Tadjer A, In : *Polymethine Dyes, Structure and Properties*, St Kliment Ohridski University, Sofia, 1991
- Dähne S, *Photograph Sci Eng* (1979) 23, 219-239
- Narayanan N, Little G, Raghavachari R, Patonay G, *Proc SPIE Int Soc Opt Eng* (1995) 2388, 6-15
- a) Carlsson C, Jonsson M, Akerman B, *Nucleic Acids Res* (1995) 23, 2413-2420
b) Garmaise DL, Paris GY, Brevet Canada, CA 922713 Abbott Lab Ltd, 1973
c) Takeuchi M, Nakagawa Y, Kimoto T, Brevet Eur EP 417941, Hayashibara Biochem Lab Inc, 1991
- Dähne S, *Science* (1978) 4334, 1163-1167
- a) Madaule Y, Ramarohetra M, Wolf JG, *Tetrahedron Lett* (1992) 33, 1741-1742
b) Madaule Y, Ramarohetra M, Wolf JG, Declercq JP, Dubourg A, *Angew Chem Int Ed Engl* (1991) 30, 994-996
- Pikus AL, Feigel'man VM, Mezheritzkii VV, *Zh Org Khim* (1989) 25, 2603-2608
- Payraastre C, Obaya N, Madaule Y, Wolf JG, *Tetrahedron Lett* (1994) 35, 3059-3062
- a) Mazières MR, Romanenko VD, Gudima AO, Payraastre C, Sanchez M, Wolf JG, *Tetrahedron* (1995) 51, 1405-1411
b) Fialon MP, Mazières MR, Madaule Y, Payraastre C, Sanchez M, Wolf JG, *Phosphorus Sulfur and Silicon* (1995) 102, 243-251
- a) Burshtein KY, Bagatur'yants AA, Alfimov MV, *Russ Chem Bull* (1995) 44, 1637-1642
b) Reichardt C, *Chem Rev* (1994) 94, 2319-2358 et références incluses
- Staudinger H, Meyer J, *Helv Chim Acta* (1919) 2, 635