

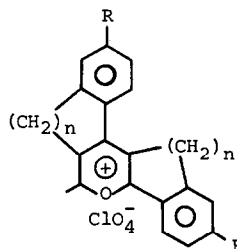
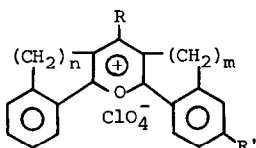
PREPARATION DE SELS DE PYRYLIUM A STRUCTURE  
 BLOQUEE FORTEMENT FLUORESCENTS

S. TRIPATHI\*, M. SIMALTY\*\* et J. KOSSANYI\*,

\*Laboratoire de Photochimie Solaire et \*\*Laboratoire de  
 Chimie du Phosphore et des Métaux de Transition,  
 C.N.R.S., 2-8 rue Henry Dunant, 94320 - THIAIS (France).

**ABSTRACT** : Rigid diphenyl pyrylium salts in which the substituents are blocked in positions 2 and 4, or 2 and 6, have been synthesized. Rigidification increases the fluorescence efficiency when only one and two methylene groups are used as binding chains.

Les sels de pyrylium présentent des propriétés fluorescentes intéressantes dans la région 420-600 nm du spectre visible<sup>1,2</sup>, les rendements quantiques d'émission étant compris entre 0,2 et 0,6. Un moyen d'augmenter l'efficacité de la fluorescence est de bloquer la rotation des substituants comme cela fut démontré avec la rhodamine 101<sup>3</sup>. L'usage des sels de pyrylium comme colorants laser a déjà été mentionné<sup>4</sup> mais il paraissait souhaitable d'augmenter l'efficacité de leur émission de fluorescence pour en élargir l'utilisation. Nous décrivons, ici, des voies d'accès aux séries du type I, II et III de sels de pyrylium à structure bloquée et les améliorations spectroscopiques qui en découlent.



Série I R = R' = H

1 (m=n=1) 2 (m=n=2) 3 (m=n=3)

Série II R ≠ H

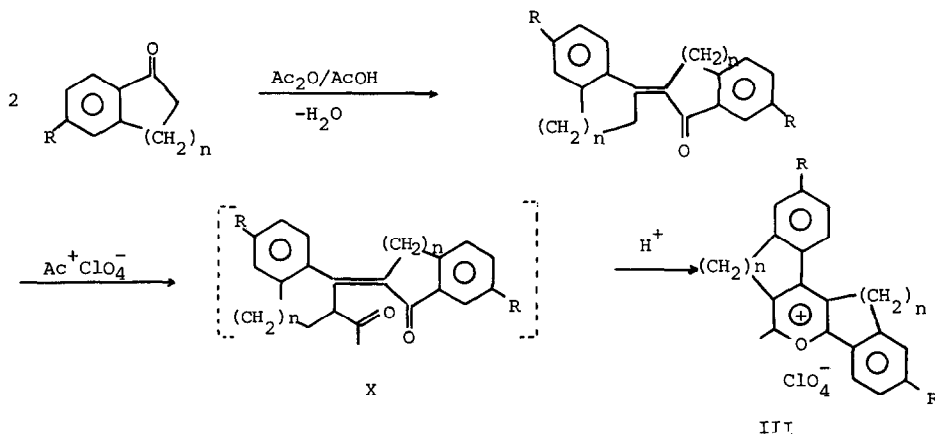
4 (R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> R'=H m=2 n=1)  
 5 (R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> R'=H m=n=2)  
 6 (R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> R'=H m=2 n=3)  
 7 (R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> R'=OCH<sub>3</sub> m=n=2)  
 8 (R=p-CH<sub>3</sub>O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> R'=H m=n=2)

Série III

9 (R=H n=1)  
 10 (R=H n=2)  
 11 (R=H n=3)  
 12 (R=OCH<sub>3</sub> n=2)

Pour l'immobilisation des substituants aromatiques en 2 et 6, nous nous sommes servis des ponts méthyléniques partant des carbones 3 et 5 du cycle pyrylium. Les composés apparentés aux sels de tétrahydro-5,6,8,9 dibenzo {ah} xanthylum<sup>5</sup> sont obtenus selon<sup>6</sup> pour les cations pyrylium de la série I substitués en 2 et 6 mais non en 4, et selon<sup>7</sup> pour ceux de la série II substitués en 2, 4 et 6. On aboutit, ainsi, aux composés 1 à 8<sup>8</sup>.

Les sels de pyrylium 9 à 12 de la série III sont obtenus, par une méthode inspirée de l'acétylation par l'ion acétylium de la butène-2-one-1 disubstituée en 1 et 3<sup>9</sup>, selon le schéma ci-dessous :



La réaction, effectuée dans un seul ballon, conduit directement aux sels 9 - 12 à partir du dérivé de l'indanone, de la tétralone ou de la subéronone. De toute manière, la pseudobase X n'est pas isolable en milieu acide fort où elle se cyclise spontanément pour donner les sels 9 à 12. Parmi ces derniers, seul 9 a déjà été signalé dans la littérature<sup>10</sup>.

Tous ces composés montrent les bandes infrarouges caractéristiques des perchlorates de pyrylium :  $1615$  à  $1620\text{ cm}^{-1}$  (ion pyrylium),  $1600$  à  $1605$ ,  $1580$  à  $1585$ , et  $1500\text{ cm}^{-1}$  (noyau benzénique),  $1080$  à  $1090$  et  $615$  à  $620\text{ cm}^{-1}$  (anion perchlorate) et, pour les composés 7, 8 et 12,  $1195$  à  $1200\text{ cm}^{-1}$  (groupement méthoxy). La fréquence normale de l'ion pyrylium,  $1630$  à  $1640\text{ cm}^{-1}$ , est légèrement abaissée ici en raison de la substitution de la plupart des carbones du cycle<sup>11</sup>.

Leur absorption ultraviolette se caractérise par une série de deux ou trois bandes intenses ( $\epsilon$  compris entre  $10.000$  et  $46.000\text{ l.mole}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) entre  $200$  et  $320\text{ nm}$ , et d'une autre, intense elle aussi ( $\epsilon$  compris entre  $19.000$  et  $43.000\text{ l.mole}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) et nettement séparée, vers les grandes longueurs d'onde (entre  $385$  et  $475\text{ nm}$  suivant le composé, la substitution par le groupement  $OCH_3$  entraînant un effet bathochrome de près de  $30\text{ nm}$  lorsqu'elle est localisée le long de l'axe passant par les carbones C-2 et C-6 de la molécule, tandis qu'il est nul si le méthoxy se situe le long de l'axe passant par C-4 et l'oxygène).

La présence du méthyle en position 2 du cycle pyrylium des composés 9 à 12 permet

TABLEAU :

| COMPOSE<br>N° | FUSION<br>°C               | $\lambda_{F}^{max}$<br>(nm) | $\phi_{F}$          | $\tau_{s}$<br>(nm)      |
|---------------|----------------------------|-----------------------------|---------------------|-------------------------|
| 1             | décomposition<br>vers 300° | 480                         | 0,47                | 3,9                     |
| 2             | 256                        | 504                         | 0,80                | 5,5                     |
| 3             | 220                        | 480                         | 0,03                | < 1                     |
| 4             | 325                        | 494                         | 0,69                | 4,2 (90%) et 7,5 (10%)  |
| 5             | 301                        | 496                         | 0,58                | 4,7 (85%) et 11,6 (15%) |
| 6             | 165                        | 498                         | 0,23                | 4,3 (95%) et 7,9 (5%)   |
| 7             | 290-292                    | 546 <sup>(b)</sup>          | 0,43 <sup>(b)</sup> | 6,0 <sup>(b)</sup>      |
| 8             | 291-293                    | 550 <sup>(b)</sup>          | 0,24 <sup>(b)</sup> | 4,3 <sup>(b)</sup>      |
| 9             | décomposition<br>vers 300° | 430                         | 0,72                | 2,8                     |
| 10            | 155                        | 495                         | 0,52                | 3,7                     |
| 11            | 180-183                    | 488                         | 0,04                | 1,6                     |
| 12            | décomposition<br>vers 300° | 560                         | 0,37                | 3,8 (85%) et 9,0 (15%)  |

Solution dans (a) l'acétonitrile (b) dans le dichlorométhane

d'envisager l'accès à une nouvelle série de carbocyanines fluorescentes.

L'empêchement à la rotation des substituants aromatiques en 2, 4 et 6 du noyau pyrylium entraîne une augmentation marquée de la fluorescence (voir le Tableau) excepté dans le cas où (produits  $\overset{3}{\underset{\sim}{\sim}}$ ,  $\overset{6}{\underset{\sim}{\sim}}$  et  $\overset{11}{\underset{\sim}{\sim}}$ ) le blocage des substituants phényles est assuré par une chaîne triméthylénique; on relève, alors, une nette diminution de la fluorescence par rapport aux molécules dans lesquelles le blocage est assuré par un seul ou deux méthylènes, par suite des plus grands degrés de liberté de déformations autour du cation qui augmentent les désactivations non-radiatives par voie vibrationnelle. En revanche, tous les autres composés sont plus fluorescents que ceux dont les noyaux benzéniques peuvent tourner librement<sup>1,2</sup>: diphényl-4,6 méthyl-2 pyrylium ( $\Phi_f = 0,51$ ); diphényl-2,6 pyrylium ( $\Phi_f = 0,53$ ); triphényl-2,4,6 pyrylium ( $\Phi_f = 0,52$ ); diphényl-2,6 paraméthoxyphényl-4 pyrylium ( $\Phi_f = 0,03$ ) et diphényl-2,4 paraméthoxyphényl-6 pyrylium ( $\Phi_f = 0,27$ ).

On note, enfin, que si la durée de vie radiative diffère peu d'un produit à l'autre<sup>12</sup>, plusieurs ( $\overset{4}{\underset{\sim}{\sim}}$ ,  $\overset{5}{\underset{\sim}{\sim}}$ ,  $\overset{6}{\underset{\sim}{\sim}}$  et  $\overset{12}{\underset{\sim}{\sim}}$ ) montrent une décroissance bi-exponentielle dont la composante longue (7,5 à 11,6 ns) représente 5 à 15% de l'émission totale (Tableau). Ces composés possèdent soit un groupement phényle pouvant tourner librement en position 4 sur le cycle pyrylium (composés  $\overset{4}{\underset{\sim}{\sim}}$ ,  $\overset{5}{\underset{\sim}{\sim}}$  et  $\overset{6}{\underset{\sim}{\sim}}$ ) soit deux groupements méthoxy en para des phényles.

La dualité de l'émission proviendrait de la présence d'au moins deux conformères de la molécule en solution, ou bien, cas moins probable, de deux états émissifs l'un de Franck-Condon et l'autre relaxé après redistribution des molécules du solvant polaire autour de la molécule excitée; on s'attendrait alors à ce que l'une des espèces émissives soit de durée de vie nettement plus courte, de l'ordre de 50 à 100 ps<sup>13</sup>. Aussi, la première hypothèse nous paraît plus vraisemblable, bien qu'il soit difficile d'expliquer pourquoi les produits  $\overset{7}{\underset{\sim}{\sim}}$  et  $\overset{8}{\underset{\sim}{\sim}}$  comportant un seul groupement méthoxy ne suivent pas la règle.

#### REFERENCES :

- (1) V. WINTGENS, J. KOSSANYI et M. SIMALTY, Bull. Soc. Chim. France, (1983), II-115 et références citées.
- (2) S. TRIPATHI, M. SIMALTY, J. POULIQUEN et J. KOSSANYI, à paraître.
- (3) T. KARSTENS et K. KORBS, J. Phys. Chem., (1980) 84, 1871.
- (4) D. BASTING, P. F. SCHAFER et B. STEYER, Appl. Phys., (1974) 3, 81.
- (5) A. R. KATRITZKY et S. S. THIND, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, (1980) p. 1895.
- (6) V. V. MEZHERITSKI et G. N. DOROFENKO, Zh. Org. Khim., (1967) 3, 1533.
- (7) M. SIMALTY et R. FUGNITTO, Bull. Soc. Chim. France, (1965) p. 1944.
- (8) Les composés donnent une analyse centésimale correcte. Quelquefois, un léger défaut en chlore est observé.
- (9) O. DIELS et K. ALDER, Ber., (1927) 60, 716.
- (10) I. A. JDANOV, G. N. DOROFENKO et V. A. PALCHKOV, Zhur. obshchei Khim., (1964) 35, 827.
- (11) A. T. BALABAN, G. D. MATEESCU et M. ELIAN, Tetrahedron, (1962) 18, 1083.
- (12) Nous remercions le docteur J. C. ANDRE du GRAPP, ENSIC, I.N.P.L. Nancy, pour les mesures effectuées par la technique du comptage par photon unique.
- (13) V. WINTGENS, J. POULIQUEN et J. KOSSANYI, soumis à J. Photochem.

(Received in France 12 November 1984)