

# Synthèse et propriétés photophysiques de nouveaux fluorophénanthrènes réactifs

Comptes Rendus. Chimie, 2020, 23, no. 4-5, p. 315-327

Amira K. Hajri ; Marzough A. Albalawi ; Nadia H. Elsayed ; Faouzi Aloui

(traduction de DeepL post-éditée par N. Bacaër, suggestions d'amélioration : nicolas.bacaer@ird.fr)



## Résumé

Une série de six nouveaux dérivés de fluorophénanthrène convenablement fonctionnalisés ont été synthétisés selon une procédure simple utilisant des réactifs peu coûteux dans des conditions douces. Les phénanthrènes cibles ont été caractérisés par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  et IR à transformée de Fourier. L'étude de l'absorption UV-Vis et de la photoluminescence de ces phénanthrènes a été évaluée en solution montrant un comportement notable et une forte fluorescence dans la région bleue du spectre visible, ce qui permet de les considérer comme des candidats potentiels pour la technologie OLED ou des matériaux avancés. Leur comportement électrochimique a été aussi examiné expérimentalement en solution démontrant une interaction de transfert de charge importante grâce à leur système électronique  $\pi$ -conjugué.

## 1. Introduction

Les phénanthrènes sont des composés polyaromatiques  $\pi$ -conjugués représentatifs, constitués de trois unités benzéniques ortho-fusionnées. Ils sont considérés comme des matériaux intéressants pour les applications photoluminescentes [1, 2]. Ils sont connus pour présenter de bonnes propriétés électriques et optiques grâce à leurs propriétés uniques de photoluminescence (PL) et d'électroluminescence [3, 4, 5, 6, 7] et à leur facilité d'utilisation dans la fabrication de nouveaux capteurs ou de matériaux nanostructurés. Parmi les autres propriétés distinctives des phénanthrènes, citons leur stabilité thermique supérieure, leur toxicité inférieure à celle d'autres systèmes polyaromatiques et leur facilité de fonctionnalisation, qui les rendent très souhaitables pour des applications dans la science des matériaux [8, 9, 10].

En effet, la synthèse de dérivés de phénanthrène ayant des propriétés importantes a attiré l'attention dans la fabrication de nouveaux matériaux, ouvrant de nouveaux champs d'applications potentielles. Inspirés par la littérature, de nombreux dérivés du phénanthrène ont été synthétisés, et leurs propriétés photophysiques et thermiques, y compris leur électrochimie, ont été étudiées de manière intensive. Ces dérivés donnent accès à divers dispositifs organiques tels que les diodes électroluminescentes organiques (OLED) [11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18], les cellules solaires [19, 20, 21], les supraconducteurs [22, 23], etc. Dans une étude indépendante, Zhang et ses collègues ont rapporté la synthèse du phénanthro-imidazole 1 (Figure 1) et l'ont utilisé pour les OLED [24]. Plus récemment, Akula et ses collègues ont rapporté la synthèse du complexe de ruthénium 2, révélant de bonnes propriétés optiques, électrochimiques et thermiques, qui a été utilisé comme matériau prometteur pour le transport des électrons dans les cellules solaires organiques [25].

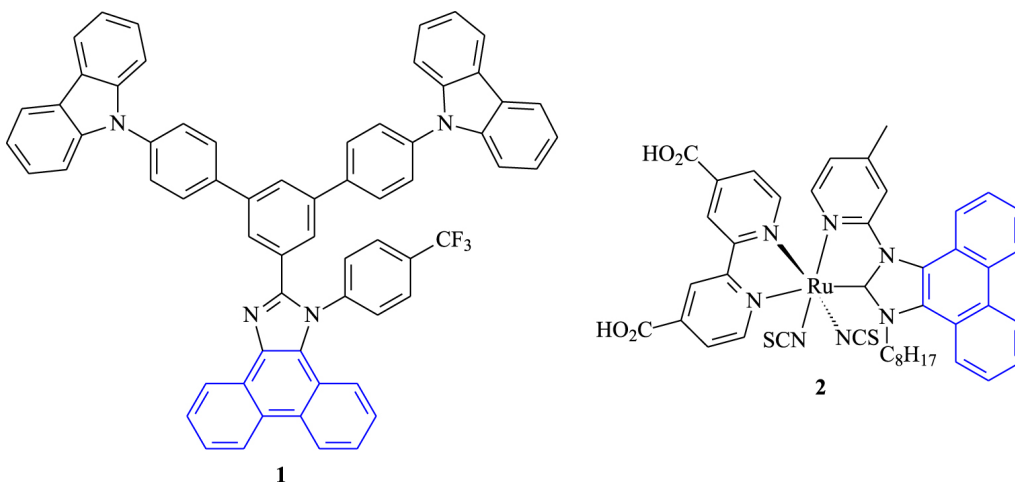


Figure 1. Dérivés 1 et 2 du phénanthrène comme matériaux prometteurs.

Les dérivés du phénanthrène sont des molécules importantes qui présentent des propriétés intéressantes et qui suscitent l'intérêt non seulement pour leurs applications en tant que matériaux organiques mais aussi pour leur voie de synthèse polyvalente. Jusqu'à présent, diverses stratégies ont été appliquées pour produire ces systèmes conjugués  $\pi$ . L'une des méthodes les plus largement utilisées est la photocyclification, considérée comme rapide, économique et pratique. En outre, grâce à cette méthode,

il est facile d'obtenir de nouveaux phénanthrènes structurés riches en électrons avec un large éventail de caractérisations et d'applications.

## 2. Section expérimentale

### 2.1. Généralités

La majorité des expériences ont été réalisées dans des conditions anhydres (N<sub>2</sub> ou Ar sec) en utilisant des solvants fraîchement distillés. Les solvants et les matières premières ont été achetés chez Aldrich. Les purifications par chromatographie sur colonne ont été effectuées sur du gel de silice obtenu par division chimique SiliCycle (40-63 nm ; 230-240 mesh). Des réactions photochimiques ont été réalisées à l'aide d'une lampe à mercure de 150 W. Les spectres RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C ont été enregistrés sur un Bruker AM 300, en utilisant le CDCl<sub>3</sub> et le DMSO-d<sub>6</sub> comme solvants deutérés avec le tétraméthylsilane comme référence interne à température ambiante. Les déplacements chimiques (δ) ont été rapportés en parties par million (ppm) par rapport au tétraméthylsilane. La multiplicité a été rapportée comme suit : s : singlet, d : doublet, dd : doublet de doublets, et m : multiplet. La spectroscopie UV-Vis a été enregistrée sur un spectromètre Varian Cary 5000 dans des cuvettes de quartz avec une longueur de trajet de 1 cm. Des études électrochimiques ont été réalisées sous atmosphère d'argon en utilisant un potentiostat PGSTAT 30 d'Eco Chemie Autolab pour les mesures voltampérométriques, connecté à une cellule conventionnelle à trois électrodes. L'électrode de travail était un microdisque en platine, l'électrode de référence était une électrode au calomel saturé (SCE), et la contre-électrode était un fil de platine.

### 2.2. Procédure générale pour la synthèse de α,β- nitriles insaturés 2a-f

Dans un flacon de 100 ml à deux cols placé sous argon, on a introduit 4,5 mmol (1 éq.) de p-fluorophénylacétonitrile (1), 4,5 mmol (1 éq.) d'aldéhyde aromatique et 30 ml de méthanol anhydre. Le mélange a été agité jusqu'à dissolution totale des réactifs. Ensuite, 375 mg de méthanol de sodium (8,3 mmol, 2 eq) ont été ajoutés en petites portions, et le mélange a été agité à température ambiante. L'évolution de la réaction a été suivie par la CCM. Le produit obtenu a été récupéré par filtration sur un verre fritté, lavé avec du méthanol froid, puis avec de l'eau distillée, et séché.

#### 2.2.1. (Z)-2-(p-fluorophényl)-3-(p-méthoxyphényl) acrylonitrile (2a)

Solide blanc, 85% ; m.p. = 97-99 °C ; RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ (ppm) : 3,87 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 6,97 (d, J = 9 Hz, 2H), 7,09-7,15 (m, 2H), 7,39 (s, <sup>1</sup>H), 7,60-7,65 (m, 2H), 7,86 (d, J = 9 Hz, 2H) ; <sup>13</sup>C RMN (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ (ppm) : 54,91 (OCH<sub>3</sub>), 107,22 (C), 113,95 (2CH), 115,37 (d, J<sub>C-F</sub> = 21,8 Hz, 2CH), 117,83 (CN), 125,90 (C), 127,05 (d, J<sub>C-F</sub> = 8,2 Hz, 2CH), 130,30 (C), 130,61 (2CH), 141,25 (CH), 161,04 (C-O), 162,48 (d, J<sub>C-F</sub> = 251,2 Hz, CF) ; <sup>19</sup>F NMR (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ (ppm) : -111,6 Hz (s, F).

#### 2.2.2. (Z)-3-(p-bromophényl)-2-(p-fluorophényl) acrylonitrile (2b)

Solide jaune, 80% ; m.p. = 88-90 °C ; RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ (ppm) : 7,12-7,17 (m, 2H), 7,39 (s, <sup>1</sup>H), 7,59-7,67 (m, 4H), 7,73 (d, J = 8,7 Hz, 2H) ; RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ (ppm) : 110,97 (C), 115,58 (d, J<sub>C-F</sub> = 21,9 Hz, 2CH), 117,01 (CN), 124,45 (C), 127,36 (d, J<sub>C-F</sub> = 8,2 Hz, 2CH), 129,89 (C), 129,93 (2CH), 131,76 (2CH), 131,96 (C), 140,06 (CH), 161,22 (d, J<sub>C-F</sub> = 249 Hz, CF) ; <sup>19</sup>F NMR (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ (ppm) : -111,13 Hz (s, F).

#### 2.2.3. (Z)-4-(2-cyano-2-(p-fluorophényl)vinyle) benzonitrile (2c)

Solide blanc, 65% ; m.p. = 208-210 °C ; RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ (ppm) : 7,17-7,22 (m, 2H), 7,50 (s, <sup>1</sup>H), 7,71 (d, J = 8,1 Hz, 2H), 7,77 (d, J = 7,8 Hz, 2H), 7,97 (d, J = 7,8 Hz, 2H), RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ (ppm) : 113,13 (C), 113,79 (C), 115,82 (d, J<sub>C-F</sub> = 22,1 Hz, 2CH), 116,55 (CN), 117,71 (CN), 127,67 (d, J<sub>C-F</sub> = 8,4 Hz, 2CH), 129,05 (2CH), 132,20 (2CH), 137,18 (C), 138,80 (CH), 161,55 (d, J<sub>C-F</sub> = 252 Hz, CF) ; <sup>19</sup>F NMR (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ (ppm) : -109,85 (s, F).

#### 2.2.4. (Z)-2,3-bis(p-fluorophényl)acrylonitrile (2d)

Solide blanc, 90% ; m.p. = 173-175 °C ; RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ (ppm) : 7,14-7,21 (m, 4H), 7,44 (s, <sup>1</sup>H), 7,64-7,69 (m, 2H), 7,88-7,93 (m, 2H) ; RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ (ppm) : 110,00 (C), 115,53 (d, J<sub>C-F</sub> = 21,7 Hz, 4CH), 117,19 (CN), 127,29 (d, J<sub>C-F</sub> = 8,2 Hz, 2CH), 129,36 (C), 130,01 (C), 130,74 (d, J<sub>C-F</sub> = 9 Hz, 2CH), 140,19 (CH), 161,13 (d, J<sub>C-F</sub> = 248,2 Hz, CF), 161,61 (d, J<sub>C-F</sub> = 252 Hz, CF) ; <sup>19</sup>F NMR (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ (ppm) : -109,47 (s, F).

#### 2.2.5. (Z)-2-(p-fluorophényl)-3-(3,4-diméthoxyphényl)acrylonitrile (2e)

Solide jaune, 94% ; m.p. = 99-101 °C ; RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ (ppm) : 3,95 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3,97 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 6,91 (d, J = 8,4 Hz, <sup>1</sup>H), 7,10-7.15 (m, 2H), 7,33 (dd, J<sub>1</sub> = 2,1 Hz, J<sub>2</sub> = 8,4 Hz, <sup>1</sup>H), 7,38 (s, <sup>1</sup>H), 7,60-7,65 (m, 2H), 7,69 (d, J = 2,1 Hz, <sup>1</sup>H) ; <sup>13</sup>C RMN (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ (ppm) : 55.49 (OCH<sub>3</sub>), 55,52 (OCH<sub>3</sub>), 107,13 (C), 110,30 (CH), 110,54 (CH), 115,41 (d, J<sub>C-F</sub> = 21,7 Hz, 2CH), 118,01 (CN), 123,86 (CH), 126,11 (C), 127.06 (d, J<sub>C-F</sub> = 8,2 Hz, 2CH), 130,56 (C), 141,55 (CH), 148,65 (C-O), 150,80 (C-O), 160,82 (d, J<sub>C-F</sub> = 248,2 Hz, CF) ; <sup>19</sup>F NMR (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ (ppm) : -112,36 (s, F).

### 2.2.6. (Z)-2-(p-fluorophényl)-3-(thiophén-2-yl)acrylonitrile (2f)

Solide jaune, 75% ; m.p. = 98-100 °C ; RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ (ppm) : 7.12-7.19 (m, 3H), 7.56 (d, J = 5.1 Hz, <sup>1</sup>H), 7.60-7.69 (m, 4H) ; RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ (ppm) : 106.77 (C), 115.54 (d, J<sub>C-F</sub> = 21.7 Hz, 2CH), 117.50 (CN), 127,00 (d, J<sub>C-F</sub> = 8,2 Hz, 2CH), 127,38 (CH), 129,57 (CH), 129,63 (d, J<sub>C-F</sub> = 3 Hz, C), 131,84 (CH), 133,59 (d, J<sub>C-F</sub> = 1,5 Hz, CH), 137,29 (C), 160,92 (d, J<sub>C-F</sub> = 248,2 Hz, CF) ; <sup>19</sup>F RMN (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ (ppm) : -111,86 Hz (s, F).

## 2.3. Procédure générale pour la synthèse des dérivés du phénanthrène P1-6

Le nitrile α,β-insaturé 2 (1,6 mmol, 1 eq) a été dissous dans 1 L de toluène. Ensuite, 40 mg d'iode (0,16 mmol, 10 % en moles) ont été ajoutés à la solution. Le mélange a été vigoureusement agité pendant environ 3 h sous irradiation UV par une lampe à mercure de 150 W. Une fois la réaction terminée (analyse CCM), le toluène a été évaporé. Le produit brut a été purifié par chromatographie flash sur colonne de gel de silice en utilisant le cyclohexane/EtOAc (90/10) comme éluant. Les données spectrales et les caractéristiques physiques sont indiquées ci-dessous pour chaque dérivé du phénanthrène.

### 2.3.1. 6-fluoro-3-méthoxyphénanthrène-9-carbonitrile (P1)

Solide blanc, 78% ; m.p. = 225-227 °C ; RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ (ppm) : 4,06 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 7,31 (dd, J<sub>1</sub> = 2,4 Hz, J<sub>2</sub> = 9 Hz, <sup>1</sup>H), 7,46 (td, J<sub>1</sub> = 2.4 Hz, J<sub>2</sub> = 9 Hz, <sup>1</sup>H), 7,84-7,87 (m, 2H), 8,14 (s, <sup>1</sup>H), 8,18 (dd, J<sub>1</sub> = 2,4 Hz, J<sub>2</sub> = 10,8 Hz, <sup>1</sup>H), 8,24 (dd, J<sub>1</sub> = 5,7 Hz, J<sub>2</sub> = 9 Hz, <sup>1</sup>H) ; <sup>13</sup>C RMN (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ (ppm) : 55.66 (OCH<sub>3</sub>), 104,33 (CH), 106,21 (C), 108,28 (d, J<sub>C-F</sub> = 22,5 Hz, CH) ; 117,11 (d, J<sub>C-F</sub> = 23,2 Hz, CH), 118,06 (CN), 118,56 (CH) ; 124,7 (C), 126,01 (C), 128.42 (d, J<sub>C-F</sub> = 9 Hz, CH), 131.18 (CH), 131.22 (C), 132.94 (C), 134.47 (CH), 160.40 (d, J<sub>C-F</sub> = 246.7 Hz, CF), 161.02 (C-O) ; <sup>19</sup>F NMR (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ (ppm) : -111,33 (s, F) ; IR : ν (cm<sup>-1</sup>) : 3036, 2983, 2216 (CN), 1521, 1503, 1476, 1454, 1421, 1381, 1363, 1273, 1230, 1215, 1181, 1139, 1100, 1020, 952, 898, 855, 837, 808, 722, 689, 639, 563, 552, 480, 427.

### 2.3.2. 3-bromo-6-fluorophénanthrène-9-carbonitrile (P2)

Solide blanc, 97% ; m.p. = 247-249 °C ; RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ (ppm) : 7,53-7,60 (m, <sup>1</sup>H), 7,84 (s, 2H), 8,19 (s, <sup>1</sup>H), 8,24 (dd, J<sub>1</sub> = 2.4 Hz, J<sub>2</sub> = 10,2 Hz, <sup>1</sup>H), 8,31 (dd, J<sub>1</sub> = 5,7 Hz, J<sub>2</sub> = 9 Hz, <sup>1</sup>H), 8,72 (s, <sup>1</sup>H) ; <sup>13</sup>C RMN (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ (ppm) : 108,50 (d, J<sub>C-F</sub> = 23.2, CH), 109,55 (C), 117,35 (CN), 117,80 (d, J<sub>C-F</sub> = 23,8 Hz, CH), 122,52 (C), 124,73 (C), 126,12 (CH), 128,60 (d, J<sub>C-F</sub> = 9 Hz, CH), 128.65 (C), 130.76 (C), 130.87 (CH), 131.69 (CH), 132.43 (C), 134.04 (CH) ; 160.86 (d, J<sub>C-F</sub> = 246.7 Hz, CF) ; <sup>19</sup>F NMR (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ (ppm) : -109,50 (s, F) ; IR : ν (cm<sup>-1</sup>) : 3076, 2919, 2850, 2215 (CN), 1621, 1581, 1517, 1488, 1424, 1406, 1324, 1266, 1203, 1179, 1145, 1063, 1022, 917, 903, 859, 818, 807, 715, 670, 635, 535, 488, 467, 425, 411.

### 2.3.3. 6-fluorophénanthrène-3,9-dicarbonitrile (P3)

Solide blanc, 92 % ; m.p. = 245-247 °C ; RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) : δ (ppm) : 7,82-7,84 (m, <sup>1</sup>H), 8,13-8,29 (m, 3H), 8,72 (s, <sup>1</sup>H), 8.92-8,94 (m, <sup>1</sup>H), 9,49 (s, <sup>1</sup>H) ; <sup>13</sup>C RMN (75 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) : δ (ppm) : 109,90 (d, J<sub>C-F</sub> = 21 Hz, CH), 110,74 (C), 112,43 (C), 118.40 (d, J<sub>C-F</sub> = 22,5 Hz, CH), 118,44 (CN), 118,57 (CN), 125,26 (C), 128,23 (d, J<sub>C-F</sub> = 8,2 Hz, CH), 129,54 (CH), 129,90 (CH), 130.81 (CH), 131.13 (C), 131.88 (C), 132.00 (C), 134.67 (CH), 161.17 (d, J<sub>C-F</sub> = 249.7 Hz, CF) ; <sup>19</sup>F NMR (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ (ppm) : -109,14 (s, F) ; IR : ν (cm<sup>-1</sup>) : 3071, 2919, 2227 (CN), 2218 (CN), 1620, 1600, 1524, 1504, 1451, 1418, 1392, 1363, 1333, 1275, 1216, 1180, 1139, 1112, 1022, 952, 904, 875, 857, 838, 813, 725, 691, 644, 567, 552, 534, 488, 424.

### 2.3.4. 3,6-difluorophénanthrène-9-carbonitrile (P4)

Solide jaune, 88% ; m.p. = 217-219 °C ; RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ (ppm) : 7,44-7,55 (m, 2H), 7,92 (dd, J<sub>1</sub> = 6 Hz, J<sub>2</sub> = 8,7 Hz, <sup>1</sup>H), 8,11-8.17 (m, 3H), 8,26 (dd, J<sub>1</sub> = 5,7 Hz, J<sub>2</sub> = 8,7 Hz, <sup>1</sup>H) ; <sup>13</sup>C RMN (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ (ppm) : 107,94 (d, J<sub>C-F</sub> = 23,2 Hz, CH), 108,07 (d, J<sub>C-F</sub> = 22.5 Hz, CH), 116,97 (CN), 117,00 (d, J<sub>C-F</sub> = 23,2 Hz, CH), 117,27 (d, J<sub>C-F</sub> = 23,5 Hz, CH),

125,24 (2C), 126,35 (2C), 128,08 (d,  $J_{C-F} = 8,2$  Hz, CH), 131. 42 (d,  $J_{C-F} = 9,7$  Hz, CH), 133,55 (CH), 160,15 (d,  $J_{C-F} = 249$  Hz, CF), 161,20 (d,  $J_{C-F} = 249,7$  Hz, CF) ;  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  (ppm) : -107,70 (s, F) ; -110. 03 (s, F) ; IR :  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 3076, 2983, 2215 (CN), 1620, 1597, 1523, 1507, 1472, 1449, 1426, 1387, 1364, 1274, 1229, 1218, 1202, 1172, 1142, 1104, 1032, 1020, 967, 956, 902, 857, 849, 838, 815, 728, 693, 644, 606, 564, 553, 482, 463, 429.

### 2.3.5. 6-fluoro-2,3-diméthoxyphénanthrène-9-carbonitrile (P5)

Solide blanc, 70% ; m.p. = 237-239 °C ;  $^1\text{H}$  RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  (ppm) : 4,08 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 4,15 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 7,24 (s,  $^1\text{H}$ ), 7,44 (td,  $J_1 = 1,2$  Hz,  $J_2 = 9$  Hz,  $^1\text{H}$ ,  $\text{H}_7$ ), 7. 78 (s,  $^1\text{H}$ ), 8,09 (s,  $^1\text{H}$ ), 8,10 (dd,  $J_1 = 1,2$  Hz,  $J_2 = 11,4$  Hz,  $^1\text{H}$ ,  $\text{H}_5$ ), 8,23 (dd,  $J_1 = 6$  Hz,  $J_2 = 8,7$  Hz,  $^1\text{H}$ ,  $\text{H}_8$ ) ;  $^{13}\text{C}$  RMN (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  (ppm) : 56. 17 ( $\text{OCH}_3$ ), 56,21 ( $\text{OCH}_3$ ), 103,17 (CH), 106,71 (C), 107,60 (d,  $J_{C-F} = 22,5$  Hz, CH), 108,63 (CH), 116,20 (d,  $J_{C-F} = 24$  Hz, CH), 118,16 (CN), 125,17 (C), 125,37 (C), 126. 51 (C), 128,45 (d,  $J = 9$  Hz, CH), 130,96 (d,  $J_{C-F} = 9$  Hz, C), 133,53 (CH), 150,49 (C-O), 151,87 (C-O), 160,35 (d,  $J_{C-F} = 246$  Hz, CF) ;  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : -111,41 (s, F) ; IR :  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 3082, 3006, 2925, 2838, 2215 (CN), 1616, 1525, 1509, 1472, 1418, 1373, 1259, 1213, 1160, 1115, 1037, 1024, 995, 908, 899, 853, 836, 817, 807, 767, 758, 718, 646, 614, 586, 497, 478, 423, 413.

### 2.3.6. 6-fluoronaphto[2,1-b]thiophène-9-carbonitrile (P6)

Solide blanc, 65% ; m.p. = 224-226 °C ; RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  (ppm) : 7,36 (td,  $J_1 = 2,4$  Hz,  $J_2 = 9$  Hz,  $^1\text{H}$ ,  $\text{H}_6$ ), 7,78 (d,  $J = 5,4$  Hz,  $^1\text{H}$ ,  $\text{H}_2$  ou  $\text{H}_3$ ), 7,85 (d,  $J = 5. 4$  Hz,  $^1\text{H}$ ,  $\text{H}_3$  ou  $\text{H}_2$ ), 7,88 (dd,  $J_1 = 2,4$  Hz,  $J_2 = 9,6$  Hz,  $^1\text{H}$ ,  $\text{H}_4$ ), 8,23 (s,  $^1\text{H}$ ,  $\text{H}_9$ ), 8,25 (dd,  $J_1 = 5,4$  Hz,  $J_2 = 9$  Hz,  $^1\text{H}$ ,  $\text{H}_7$ ) ;  $^{13}\text{C}$  RMN (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  (ppm) : 106. 12 (C), 108,17 (d,  $J_{C-F} = 22,5$  Hz, CH), 116,41 (d,  $J_{C-F} = 24,7$  Hz, CH), 117,43 (CN), 121,83 (CH), 125,49 (C), 126,82 (CH), 128,05 (d,  $J_{C-F} = 9$  Hz, CH), 129. 51 (d,  $J_{C-F} = 9,7$  Hz, C), 130,61 (CH), 135,71 (C), 138,28 (C), 159,71 (d,  $J_{C-F} = 249$  Hz, CF) ;  $^{19}\text{F}$  NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  (ppm) : -110,46 (s, F) ; IR :  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 3111, 3084, 2215 (CN), 1622, 1510, 1464, 1423, 1371, 1324, 1303, 1261, 1224, 1203, 1188, 1146, 1099, 1051, 968, 884, 858, 847, 811, 769, 728, 708, 667, 615, 564, 485, 459.

## 3. Résultats et discussion

Dans ce travail, l'approche synthétique suivie pour la construction d'architectures tricycliques était basée sur la réaction de photocyclage oxydatif d'oléfines convenablement fonctionnalisées. Tout d'abord, le p-fluorophénylacétonitrile (1) a été mis à réagir avec différents aldéhydes aromatiques disponibles dans le commerce selon une réaction de Knoevenagel, produisant  $\alpha,\beta$ -nitriles insaturés 2a-f avec une configuration (Z) dans des rendements de 65-94% (schéma 1 et tableau 1). Les nitriles obtenus sont bien solubles dans différents solvants organiques, notamment le toluène, l'acétone, le dichlorométhane, le chloroforme et l'acétate d'éthyle.

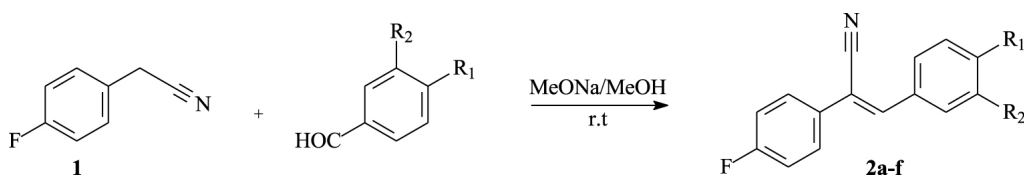


Tableau 1. Rendements chimiques de  $\alpha,\beta$ - nitriles insaturés 2a-e

Composé	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Aspect	Rendement (%) <sup>a</sup>
2a	OMe	H	Solide blanc	85
2b	Br	H	Solide jaune	80
2c	CN	H	Solide blanc	65
2d	F	H	Solide blanc	90
2e	OMe	OMe	Solide jaune	94

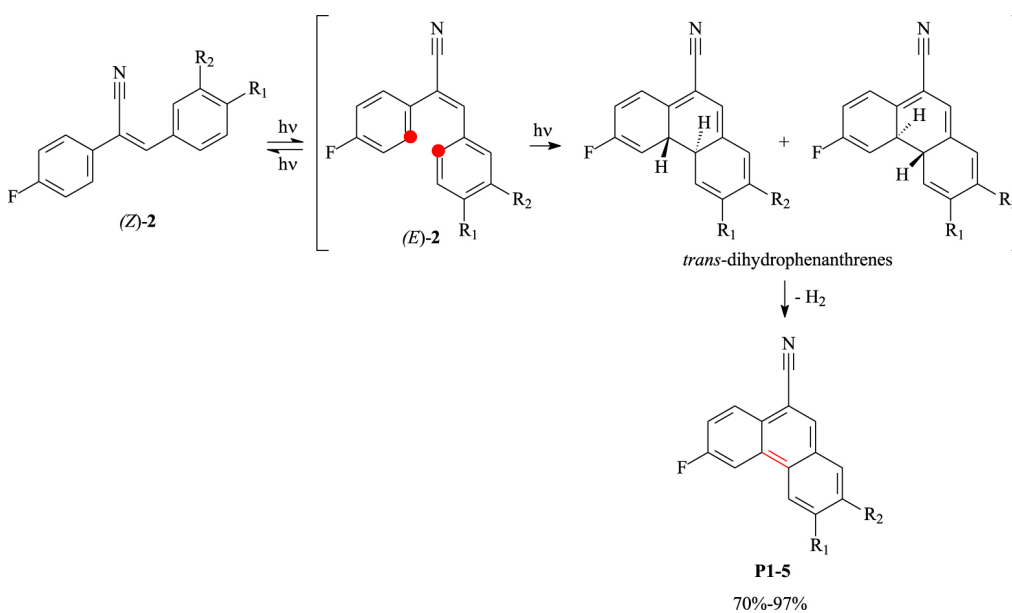
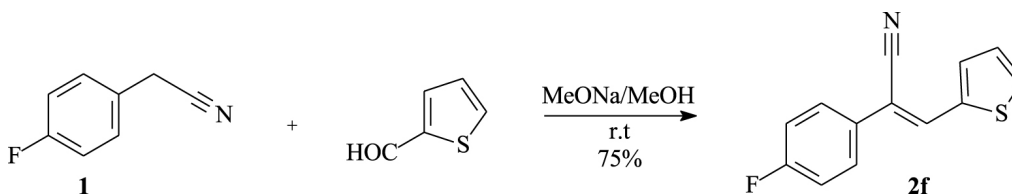
<sup>a</sup> Rendements isolés.

Tableau 2. Rendements chimiques des dérivés du phénanthrène P1-5

Composé	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Aspect	Rendement (%) <sup>a</sup>
P1	OMe	H	Solide blanc	78
P2	Br	H	Solide blanc	97
P3	CN	H	Solide blanc	92
P4	F	H	Solide jaune	88
P5	OMe	OMe	Solide blanc	70

<sup>a</sup> Rendements isolés.

Le p-fluorophénylacétonitrile (1) a également réagi avec le 2-thiophène carbaldéhyde dans les mêmes conditions. Cela a permis d'obtenir un rendement de 2f dans 75 % des cas sous forme de solide jaune (schéma 2).



Les nitriles fluorés  $\alpha,\beta$ -insaturés 2a-f ont ensuite été irradiés avec une lampe à mercure de 150 W, à travers une enveloppe en verre Pyrex, dans du toluène pendant environ 3 h en présence d'une quantité catalytique d'iode comme agent oxydant. Malheureusement, cette réaction menée sur une échelle de 500 mg par passage n'a fourni que les dérivés fluorés du phénanthrène P1-5 souhaités avec des rendements de 70 à 97 % (schéma 3 et tableau 2). Il est à noter que les conditions de photo-irradiation sont compatibles avec les différentes fonctionnalités greffées sur les composés tricycliques cibles. Aucun photodimère n'a été observé lors de l'étape de photocyclification. Toute la réaction de photocyclodéhydrogénation s'est déroulée par isomérisation de (Z)-2 à (E)-2 suivie d'une électrocyclisation intramoléculaire conduisant à des trans-dihydrophénanthrènes, qui ont été oxydés en dérivés de phénanthrène. Les dérivés du phénanthrène ont été caractérisés par spectroscopie RMN. Par exemple, le spectre RMN du proton du composé P5 (figure 2) a montré trois singlets caractéristiques à 7,24, 7,78 et 8,09 ppm, qui ont été attribués aux protons H<sub>1</sub>, H<sub>4</sub> et H<sub>10</sub>. Un triplet de doublets ( $J_1 = 1,2$  Hz,  $J_2 = 9$  Hz) a été observé à  $\delta = 7,44$  ppm, ce qui est typique du proton H<sub>7</sub>.

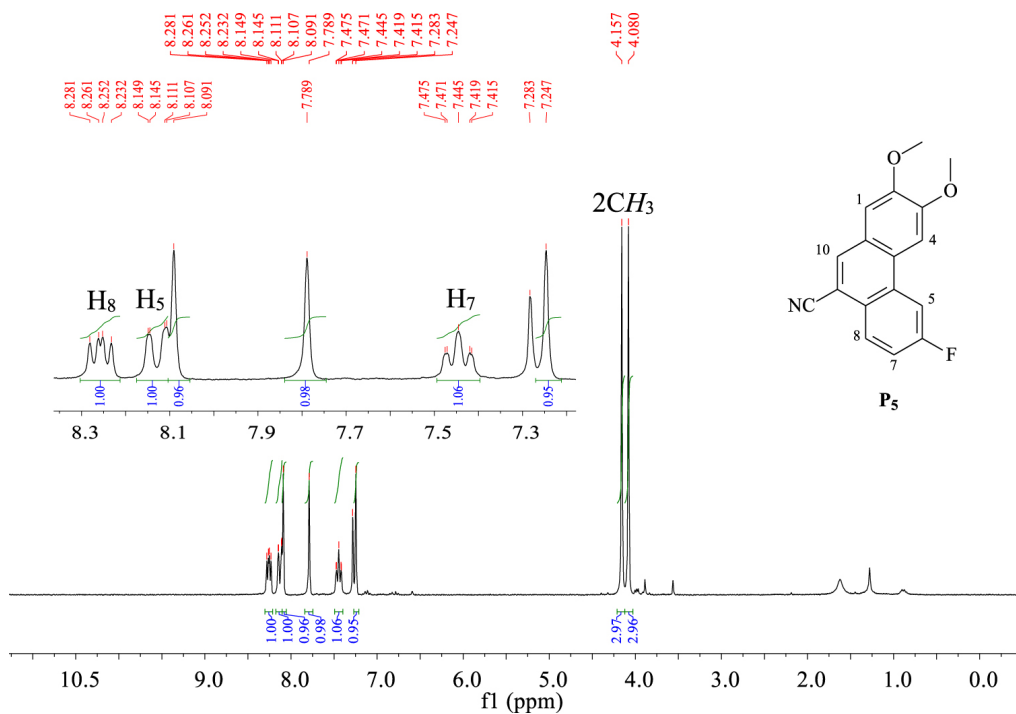


Figure 2. Spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, 298 K) du composé P5.

Nous avons étudié le spectre RMN COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  du P5 (Figure 3) pour fournir plus d'informations structurales. Deux doublets de doublets à 8,10 ppm ( $J_1 = 1,2$  Hz,  $J_2 = 11,4$  Hz) et 8,23 ppm ( $J_1 = 6$  Hz,  $J_2 = 8,7$  Hz) sont attribués à  $\text{H}_5$  et  $\text{H}_8$ , respectivement, qui se couplent avec  $\text{H}_7$ .

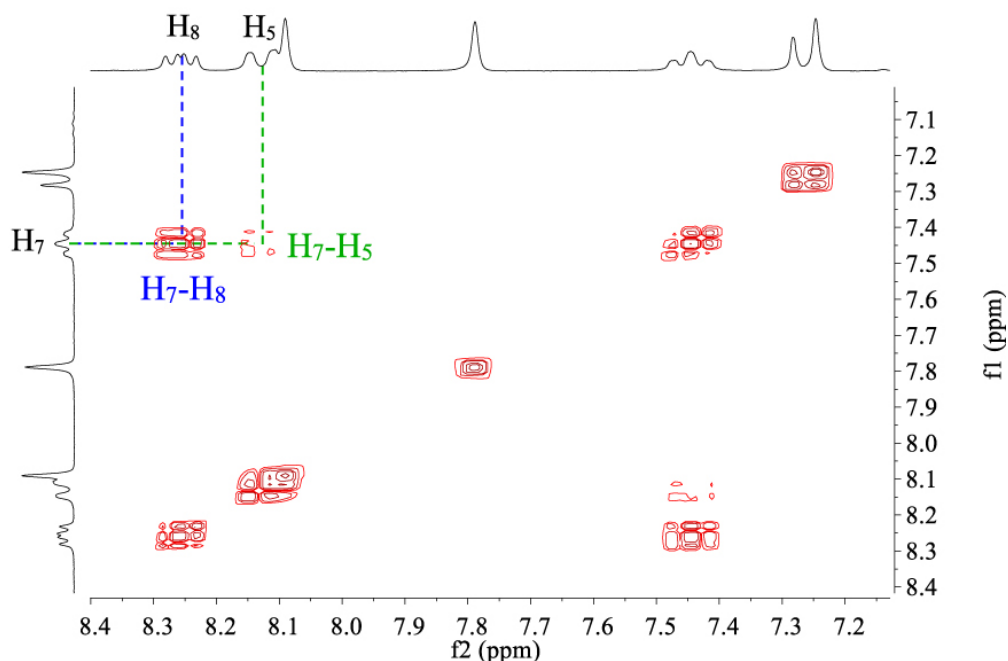


Figure 3. Spectre RMN COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, 298 K) du composé P5.

La photo-irradiation du nitrile insaturé  $2f$   $\alpha,\beta$ , réalisée dans les mêmes conditions, a fourni du 5-fluoronaphto[2,1-b]thiophène-8-carbonitrile P6 sous forme de solide blanc avec un rendement de 65 % (schéma 4).

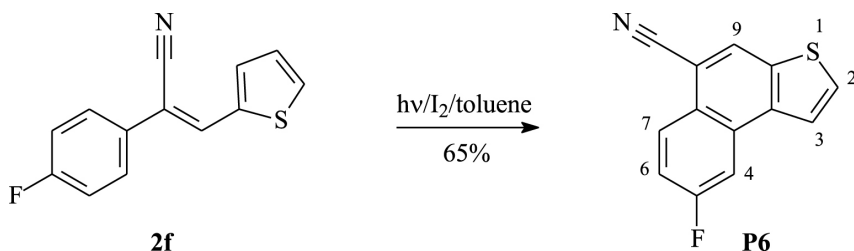


Schéma 4. Synthèse du 5-fluoronaphto[2,1-b]thiophène-8-carbonitrile P6.

Le spectre RMN du proton (figure 4) du composé P6 montre un triplet de doublets à 7,36 ppm ( $J_1 = 2,4$  Hz,  $J_2 = 9$  Hz) attribué au proton  $H_6$ . On observe deux doublets à 7,78 ppm ( $J = 5,4$  Hz) et 7,85 ppm ( $J = 5,4$  Hz) par rapport à  $H_2$  et  $H_3$  et un singulet à 8,23 ppm, ce qui est typique du proton  $H_9$ .

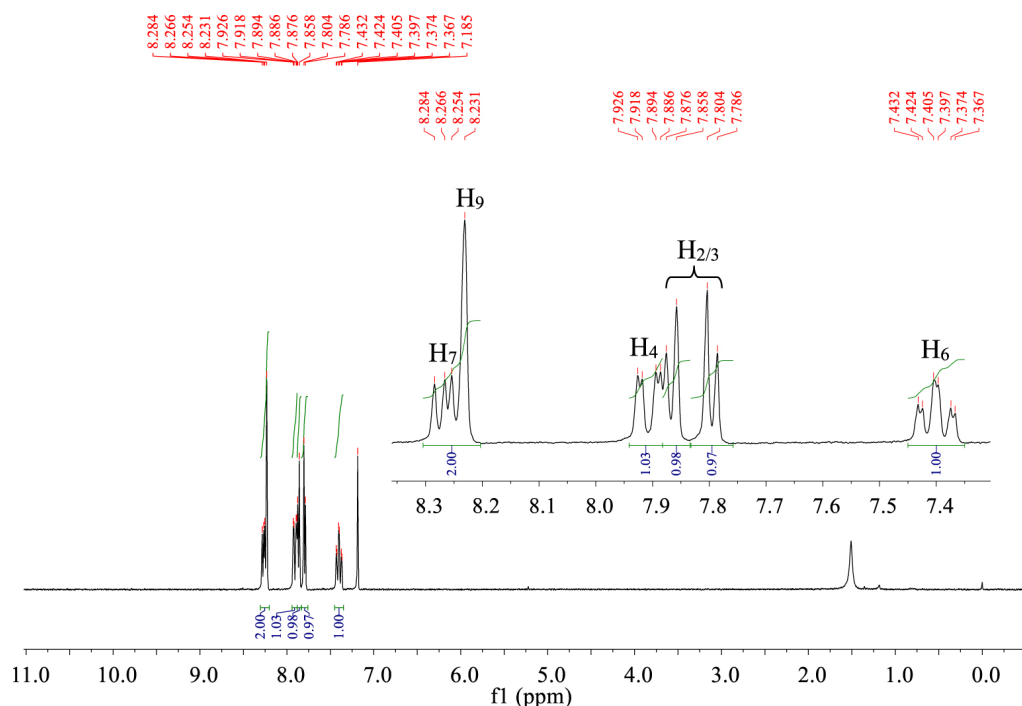


Figure 4. Spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, 298 K) du composé P6.

En utilisant la spectroscopie RMN COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ , il est possible de différencier les pics des protons  $H_4$  et  $H_7$ . Sur la figure 5, le signal de  $H_4$  est situé à 7,88 ppm sous forme de doublet de doublets ( $J_1 = 2,4$  Hz,  $J_2 = 9,6$  Hz), tandis que le signal de  $H_7$  est superposé au signal du proton  $H_9$  et se trouve à 8,23 ppm ( $J_1 = 5,4$  Hz,  $J_2 = 9$  Hz).

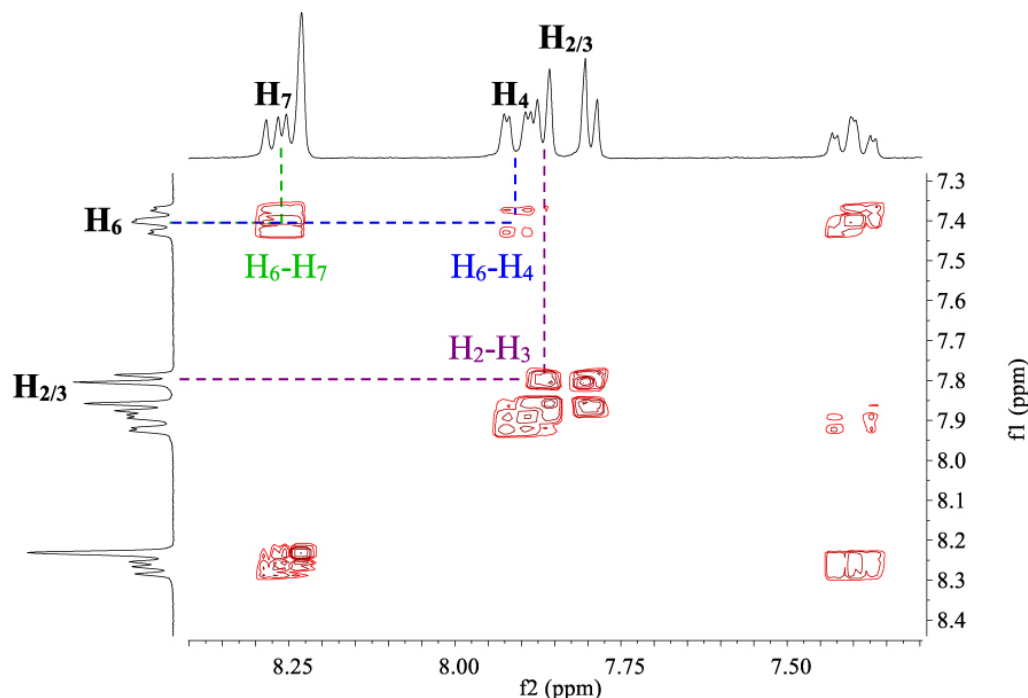


Figure 5. Spectre RMN COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, 298 K) du composé P6.

Les spectres UV-Vis des nitriles insaturés 2a-f synthétisés  $\alpha,\beta$  ont été enregistrés dans des solutions de chloroforme ( $C \approx 3 \times 10^{-5}$  mol·L $^{-1}$ ) à température ambiante. Comme le montre la figure 6, les spectres UV-Vis du 2a-f présentent plusieurs bandes d'absorption inférieures à 275 nm (256, 263 et 270 nm) avec des coefficients d'absorption légèrement différents (64000-82000 M $^{-1}$ ·cm $^{-1}$ ) comme indiqué dans le tableau 3. Ils sont accompagnés d'une large bande d'absorption dans la région des basses énergies ( $\Delta\lambda > 65$  nm). Ces bandes d'absorption sont caractéristiques des transitions  $\pi$ - $\pi^*$  et n- $\pi^*$ . En examinant la région des basses énergies, il est clair que 2d présente la bande d'absorption la plus forte à 315 nm ( $\epsilon = 3,89 \times 10^4$  M $^{-1}$ ·cm $^{-1}$ ), 2c présente une bande plus faible à 322 nm ( $\epsilon = 1,21 \times 10^4$  M $^{-1}$ ·cm $^{-1}$ ), et 2e présente la bande la plus longue à 349 nm (le coefficient d'extinction

moléculaire est plus de deux fois plus élevé que celui de 2c). En passant de 2a à 2e, l'ajout d'un groupe méthoxy induit un décalage bathochromique de 12 nm pour la bande de basse énergie (centrée à 337 nm) avec une légère diminution de l'intensité d'absorption ( $\Delta\epsilon \approx 2400 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). De 2d à 2b, le remplacement de l'atome de fluor par un atome de brome entraîne une diminution significative de l'intensité d'absorption pour la bande située entre 277 et 367 nm. Il semble que les nitriles insaturés  $\alpha,\beta$ - avec des substituants donateurs d'électrons (par exemple, le groupe méthoxy) sur le cycle benzène (2a et 2e) ou avec des noyaux thiophène (2f) déplacent les maxima d'absorption à faible énergie ( $>300 \text{ nm}$ ) vers des longueurs d'onde plus élevées. Les nitriles insaturés  $\alpha,\beta$  avec des substituants attracteurs d'électrons (par exemple, les groupes cyano, fluoro et bromo) (2b, 2c et 2d) déplacent les maxima d'absorption à faible énergie ( $>300 \text{ nm}$ ) vers des longueurs d'onde plus basses. Les substituants donateurs d'électrons entraînent un décalage bathochromique des maxima d'absorption aux longueurs d'onde plus longues, entre 377 et 400 nm. Les substituants attracteurs d'électrons entraînent un décalage hypsochromique. L'énergie de la bande interdite optique ( $E_{g-op}$ ) de chaque  $\alpha,\beta$ -nitrile insaturé a été estimée selon la formule empirique

$$E_{g-op} = hc/\lambda_{onset},$$

$$E_{g-op} \text{ (eV)} = 1240/\lambda_{onset}. \quad (1)$$

Ici,  $h$  représente la constante de Planck ( $6.62607004 \times 10^{-34} \text{ m}^2\cdot\text{kg/s}$ ),  $c$  est la vitesse de la lumière ( $3 \times 10^8 \text{ m/s}$ ), et  $\lambda_{onset}$  est la longueur d'onde de départ.

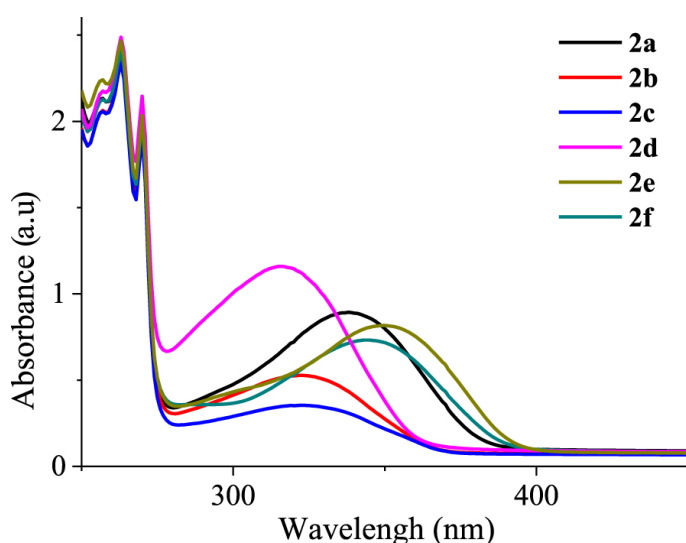


Figure 6. Spectres électroniques d'absorption UV-Vis des nitriles insaturés 2a-f de  $\alpha,\beta$  dans des solutions de chloroforme ( $C \approx 3 \times 10^{-5} \text{ M}$ ).

Tableau 3. Propriétés d'absorption UV-Vis électronique des  $\alpha,\beta$ -nitriles insaturés 2a-f dans les solutions de chloroforme

Composé	$\lambda_{abs}^a / \text{nm} (\epsilon / 10^4 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})^b$	$\lambda_{début} \text{ (nm)}$	$E_{g-op}^c \text{ (eV)}$
2a	256 (7.11), 263 (8.02), 270 (6.58), 337 (2.99)	395	3.13
2b	256 (6.88), 263 (7.87), 270 (6.46), 321 (1.71)	377	3.28
2c	256 (6.88), 263 (7.84), 270 (6.46), 322 (1.21)	377	3.28
2d	256 (7.26), 263 (8.26), 270 (7.11), 315 (3.89)	374	3.31
2e	256 (7.45), 263 (8.26), 270 (6.77), 349 (2.75)	398	3.11
2f	256 (7.11), 263 (8.02), 270 (6.58), 343 (2.46)	395	3.13

<sup>a</sup> Maximum d'absorption mesuré en solution de  $\text{CHCl}_3$  ( $3 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) à température ambiante.

<sup>b</sup> Calculé en utilisant la loi de Beer – Lambert ( $\epsilon = A/lC$ ), où  $A$  = absorbance à  $\lambda_{abs}$ ,  $l$  = longueur du trajet (1 cm), et  $C$  = concentration en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

<sup>c</sup> La bande interdite optique ( $E_{g-op}$ ) a été estimée à partir du point de départ du spectre d'absorption:  $E_{g-op} = 1240/\lambda_{début}$ .

La photocyclification des nitriles insaturés  $\alpha,\beta$  en dérivés phénanthréniques correspondants entraîne des modifications importantes de leurs spectres d'absorption par l'apparition de nouvelles bandes entre 275 et 400 nm. Les propriétés photophysiques des composés P1-6 sont ensuite examinées dans des solutions de chloroforme ( $C \approx 3 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) à température ambiante. Elles sont présentées à la figure 7. Les spectres d'absorption de ces composés présentent des caractéristiques similaires, notamment trois bandes intenses situées entre 250 et 275 nm ( $\epsilon \sim 69200\text{-}93900 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) et un pic d'épaule autour de 275 nm suivi de plusieurs bandes moins intenses jusqu'à 380 nm (tableau 4). Les bandes d'absorption les plus faibles sont observées dans la région des basses énergies avec des intensités comprises entre  $5100$  et  $18000 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ . En passant de P1 à P5, la présence d'un second groupe méthoxy induit un déplacement bathochromique d'environ 2-5 nm pour les maxima d'absorption à 275-375 nm avec une diminution significative des intensités pour les bandes à 316 et 327 nm dans la



gamme 14300-16100  $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ . Par rapport à P4, l'atome de brome de P2 induit un décalage bathochromique d'environ 3-8 nm pour les bandes de 299, 311, 338 et 354 nm. Les bandes d'absorption de P2 en dessous de 316 nm sont moins intenses que celles de P4, mais au-dessus de 316 nm, elles deviennent légèrement plus intenses. L'énergie de la bande interdite optique ( $E_{g-op}$ ) de chaque  $\alpha,\beta$ -nitrile insaturé est calculée, et les résultats sont résumés dans le tableau 4.

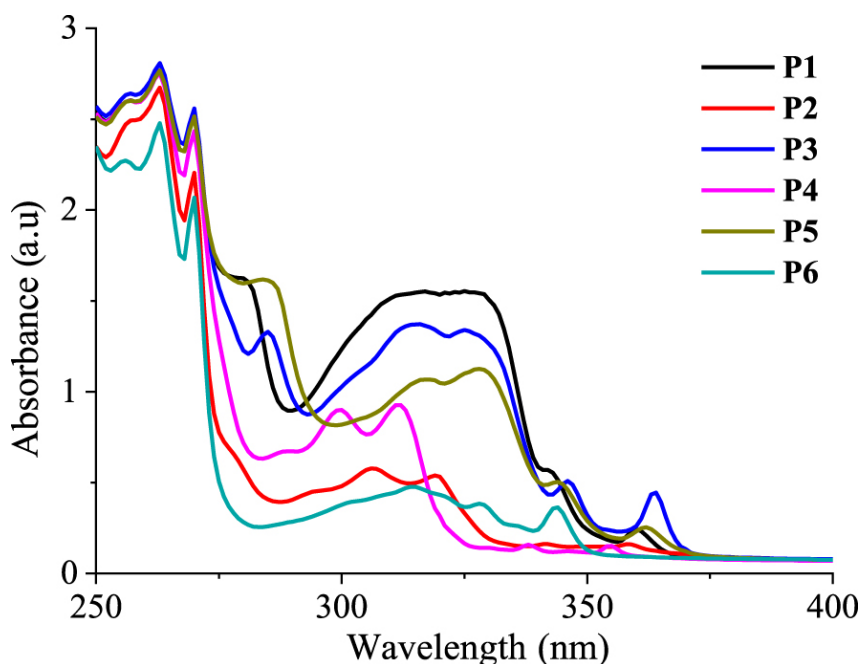


Figure 7. Spectres électroniques d'absorption UV-Vis de dérivés du phénanthrène P1-6 dans des solutions de chloroforme ( $C \approx 3 \times 10^{-5} M$ ).

Tableau 4. Propriétés d'absorption UV-Vis électronique des dérivés du phénanthrène P1-6 dans les solutions de chloroforme

Composé	$\lambda_{abs}^a / nm (\epsilon / 10^4 M^{-1} \cdot cm^{-1})^b$	$\lambda_{début} (nm)$	$E_{g-op}^d (eV)$
P1	256 (8,79), 263 (9,39), 270 (8,55), 280 (5,44), 315 (5,19), 326 (5,19), 342 (1,8), <sup>360c</sup> (0,80)	371	3.34
P2	257 (8,34), 263 (8,97), 270 (7,35), 306 (1,96), 319 (1,82), 341 (0,56), 358 <sup>c</sup> (0,54)	378	3.28
P3	256 (8,79), 263 (9,39), 270 (8,55), 285 (4,46), 315 (4,61), 325 (4,51), 345 (1,72), 363 <sup>c</sup> (1,48)	378	3.28
P4	256 (8,66), 263 (9,19), 270 (8,07), 288 (2,27), 299 (3,02), 311 (3,09), 338, (0,53), 353 <sup>c</sup> (0,51)	358	3.46
P5	256 (8,68), 263 (9,24), 269 (8,37), 284 (5,42), 317 (3,58), 328 (3,76), 344 (1,71), 362 <sup>c</sup> (0,86)	378	3.28
P6	256 (7,59), 263 (8,27), 270 (6,92), 301 (1,31), 314 (1,58), 328 (1,28), 343 <sup>c</sup> (1,21)	355	3.49

<sup>a</sup> Maximum d'absorption mesuré dans le chloroforme ( $C \approx 3 \times 10^{-5} mol \cdot L^{-1}$ ) à température ambiante.

<sup>b</sup> Calculé en utilisant la loi de Beer - Lambert ( $\epsilon = A/lC$ ), où  $A$  = absorbance à  $\lambda_{abs}$ ,  $l$  = longueur du trajet (1 cm), et  $C$  = concentration en  $mol \cdot L^{-1}$ .

<sup>c</sup> Premiers maxima d'absorption ( $\lambda_{1abs}$ ).

<sup>d</sup> La bande interdite optique ( $E_{g-op}$ ) a été estimée à partir du point de départ du spectre d'absorption:  $E_{g-op} = 1240/\lambda_{début}$ .

Tableau 5. Propriétés de photoluminescence des dérivés du phénanthrène P1-6 dans le chloroforme. Les décalages de stokes sont calculés en unités de longueur d'onde et de nombre d'onde

Composé	Photoluminescence		Changement de Stokes	
	$\lambda_{\text{ems}}^{\text{a}}$ (nm)	FWHM <sup>d</sup> (nm)	$\lambda_{\text{ems}}^{\text{max}} - \lambda_{\text{abs}}$ (nm)	$\Delta \nu$ (cm <sup>-1</sup> )
P1	361, 379 <sup>c</sup> , 399, 417 <sup>b</sup>	49	19	1392
P2	359, 376 <sup>c</sup> , 397, 415 <sup>b</sup>	30	18	1337
P3	437 <sup>c</sup> , 450 <sup>b</sup>	31	74	4664
P4	353 <sup>c</sup> , 369, 375, 392, 415	47	0	0
P5	366 <sup>c</sup> , 383, 400 <sup>b</sup>	36	5	378
P6	348, 362 <sup>c</sup> , 381, 398 <sup>b</sup>	25	19	1530

<sup>a</sup> Emission mesurée dans le chloroforme ( $C \approx 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) à température ambiante; excitation de fluorescence à 350 nm.

<sup>b</sup> Visière d'épaule.

<sup>c</sup> Maximum emission ( $\lambda_{\text{ems}}^{\text{max}}$ ).

<sup>d</sup> Spectre pleine largeur à la moitié du maximum.

Les spectres PL des dérivés du phénanthrène P1-6 sont enregistrés dans des solutions de chloroforme ( $C \sim 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) à température ambiante (figure 8). Les composés P1-5 présentent des émissions structurées présentant plusieurs bandes à différentes intensités (tableau 5). Le composé difluoré P4 présente une émission maximale à 353 nm suivie de trois autres bandes (369, 375 et 392 nm) moins intenses et un pic d'épaulement à 415 nm. Le dérivé de type phénanthrène P6 présente une émission avec trois bandes à 348, 362 et 381 nm et un pic d'épaulement à 398 nm. L'émission maximale de P6 ( $\lambda_{\text{ems}} = 362 \text{ nm}$ ) est décalée vers les longueurs d'onde les plus élevées avec 7 nm, par rapport à celle de P4 ( $\lambda_{\text{ems}} = 353 \text{ nm}$ ). Le spectre d'émission de P2 présente la même signature que celui de P4, y compris trois bandes d'émission (359, 376 et 397 nm) et un pic d'épaulement (415 nm) avec des intensités accrues et sont décalés vers les longueurs d'onde les plus élevées avec 11-14 nm. Contrairement aux composés précédents, le P5 présente deux bandes d'émission à 366 et 383 nm, suivies d'un pic d'épaulement situé à 400 nm, dont la première est la plus intense. P1 présente deux bandes d'émission à 361 et 399 nm avec presque les mêmes intensités et un pic d'épaulement à 417 nm. Enfin, le spectre d'émission du composé P3 est totalement différent. Il est plus décalé vers les longueurs d'onde les plus élevées (décalage vers le rouge) que les autres puisqu'il présente une émission à 437 nm et un pic d'épaulement à 450 nm. Le profil déstructuré ainsi que le décalage bathochromique de cette émission illustrent le caractère intense du transfert de charge au sein de la molécule P3 à l'état excité.

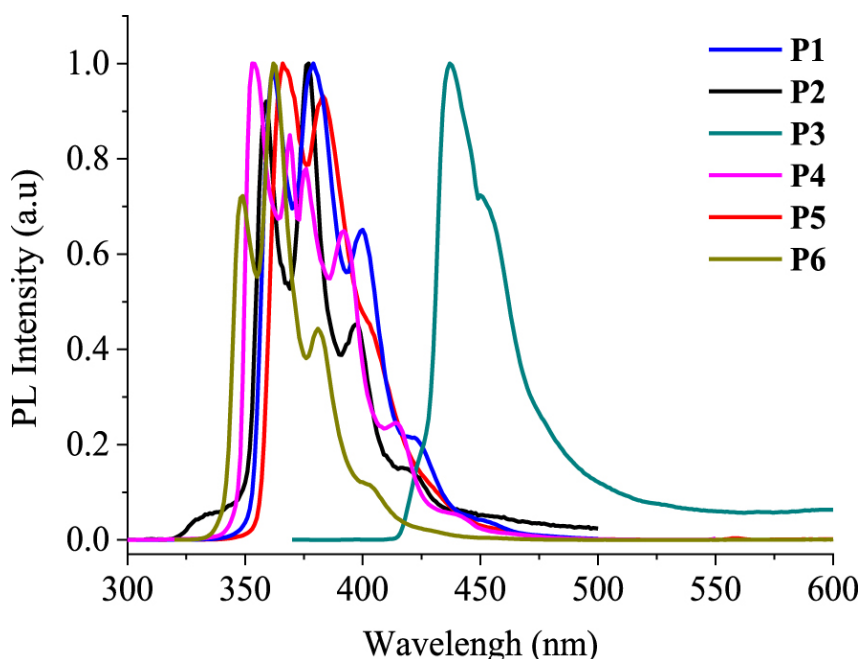


Figure 8. Spectres d'émission normalisés ( $\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$ ) de dérivés du phénanthrène P1-6 mesurés dans des solutions de chloroforme ( $C \sim 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

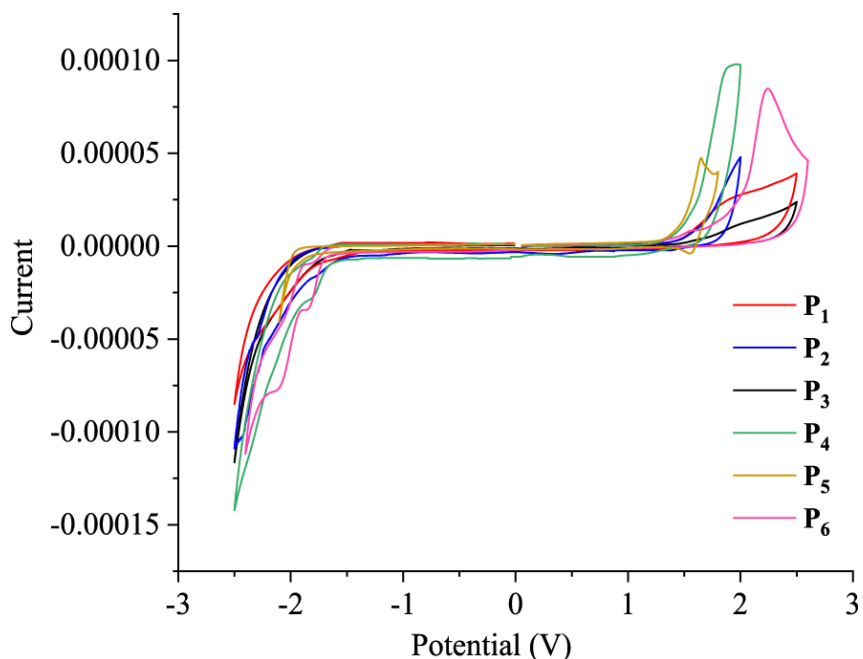


Figure 9. Voltammogrammes cycliques de P1-6 enregistrés dans 0,1 M  $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  à une vitesse de balayage de 50 mV/s.

Les comportements électrochimiques des dérivés du phénanthrène P1-6 sont évalués par voltampérométrie cyclique (CV) dans le dichlorométhane avec le  $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  (0,1 M) comme électrolyte de support par rapport à la SCE. Comme le montre la figure 9, les voltampérogrammes cycliques, enregistrés à une vitesse de balayage de 50 mV/s, indiquent que les composés P1-6 présentent des pics anodiques et cathodiques irréversibles. L'analyse des réponses en CV a permis de déterminer les potentiels d'oxydation, qui se sont avérés être de 1,42, 1,48, 1,46, 1,55, 1,28 et 1,64 V, par rapport à la SCE. En outre, les potentiels de réduction étaient respectivement de -1,67, -1,60, -1,59, -1,63, -1,75 et -1,67 V pour P1-6.

Tableau 6. Potentiels de déclenchement électrochimique et niveaux d'énergie électronique de P1-6

Compound	$V_{\text{onset-ox}}$ (V)	$V_{\text{onset-red}}$ (V)	$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	$E_{\text{g-el}}$ (eV)
P1	1.42	-1.67	-5.72	-2.63	3.09
P2	1.48	-1.60	-5.78	-2.70	3.08
P3	1.46	-1.59	-5.76	-2.71	3.05
P4	1.55	-1.63	-5.85	-2.67	3.18
P5	1.28	-1.75	-5.58	-2.55	3.03
P6	1.64	-1.67	-5.94	-2.63	3.31

Une méthode empirique [26, 27] a ensuite été utilisée pour examiner les niveaux d'énergie de l'orbite moléculaire occupée la plus élevée (HOMO) et de l'orbite moléculaire inoccupée la plus basse (LUMO) ainsi que la bande interdite électrochimique ( $E_{\text{g-el}}$ ) comme suit :

- $E_{\text{HOMO}}$  (IP, potentiel d'ionisation) =  $-(V_{\text{onset-ox}} - V_{\text{FOC}} + 4,8)$
- $E_{\text{LUMO}}$  (EA, affinité électronique) =  $-(V_{\text{onset-red}} - V_{\text{FOC}} + 4,8)$
- $E_{\text{g-el}} = (E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}})$  eV.

Ici, la valeur 4,8 représente le niveau d'énergie du couple ferrocène/ferrocénium,  $V_{\text{FOC}}$  correspond au potentiel demi-onde du ferrocène (0,50 V),  $V_{\text{onset-ox}}$  est le début de l'oxydation, et  $V_{\text{onset-red}}$  est le début de la réduction des matériaux, tous mesurés par rapport à Ag/AgCl. Comme le montre le tableau 6, la bande interdite électrochimique calculée ( $E_{\text{g-el}}$ ) varie de 3,03 à 3,31 eV.

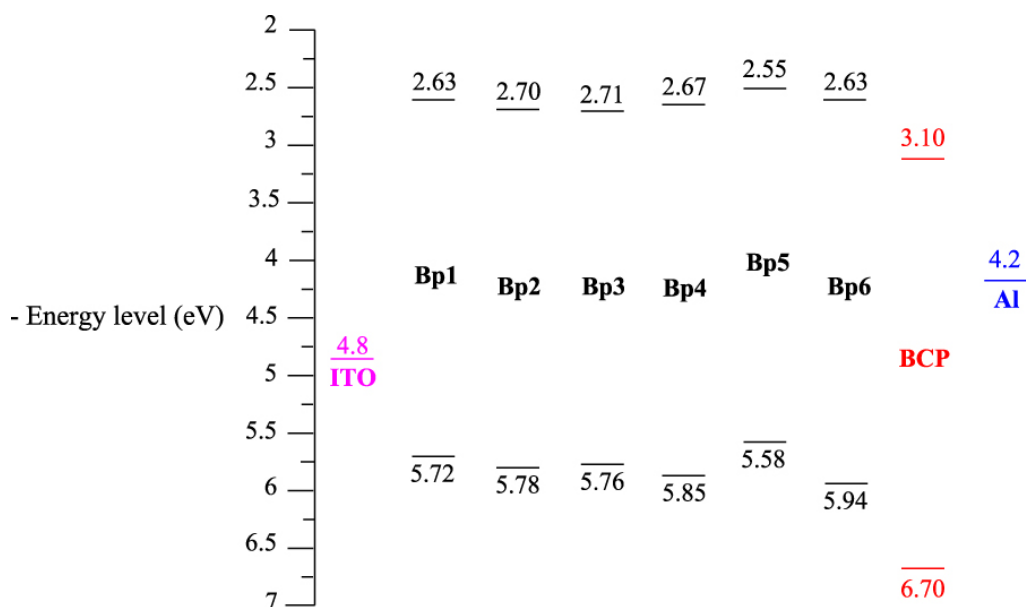


Figure 10. Comparaison des niveaux d'énergie HOMO-LUMO de P1-6 et de ceux du BCP, de l'oxyde d'indium et d'étain (ITO) et de l'aluminium.

La différence entre les bandes interdites électrochimiques et optiques est attribuée à la barrière d'interface entre l'électrode et chaque dérivé du phénanthrène [28, 29] et à l'énergie de liaison de l'exciton. Il est intéressant de noter que les valeurs de la bande interdite des unités tricycliques P1-6 semblent être inférieures à la bande interdite électrochimique ( $E_{g-el} = 3,46$  eV) d'un dérivé de benzo[ghi]pérylène portant deux groupes méthoxycarbone attracteurs d'électrons, qui a été élaboré et utilisé récemment pour la construction de transistors à effet de champ [30].

Les niveaux de LUMO estimés pour les systèmes P1-6 sont aussi bons que ceux du bathocuproïne (BCP), qui est largement utilisé comme couche de blocage des trous par injection d'électrons dans les OLED [31]. Il interdit les excitons diffusant vers l'électrode d'Al où ils seraient autrement éteints. Cependant, la cristallisation rapide du BCP réduit les performances du dispositif [32, 33]. Pour cette raison, il est préférable de remplacer le BCP par un autre matériau dans ces dispositifs. En fait, les P1-6 pourraient être des candidats appropriés pour jouer le rôle de BCP en servant de couches de transport de trous ainsi que de transport d'électrons (figure 10).

## 4. Conclusion

Dans ce travail, nous avons préparé de nouveaux dérivés fonctionnels du fluorophénanthrène par une courte approche synthétique dans des conditions douces en utilisant des matières premières disponibles dans le commerce et très peu coûteuses. L'absorption et les propriétés de PL des phénanthrènes cibles ont été évaluées expérimentalement dans des solutions, et des résultats significatifs ont été notés. Les phénanthrènes P1, 2, et 4-6 révèlent une émission bleue. Le P3 présente une émission décalée vers le rouge en raison d'un transfert de charge intramoléculaire impressionnant. Le comportement électrochimique de ces systèmes tricycliques a également été évalué, démontrant une interaction notable de transfert de charge grâce à leur système électronique  $\pi$ -conjugué. Ces propriétés suggèrent l'application de ces composés comme candidats pour des dispositifs de type OLED et électroluminescents.

## Remerciements

Les auteurs remercient le doyen de la recherche scientifique de l'université de Tabuk pour avoir financé ce travail par le biais du groupe de recherche numéro RGP S-1440-0315.

## Bibliographie

- [1] S. Wang; Z. Cheng; X. Song; X. Yan; K. Ye; Y. Liu; G. Yang; Y. Wang Appl. Mater. Interfaces Volume 9 (2017), pp. 9892-9901
- [2] J. Li; G. Hu; N. Wang; T. Hu; Q. Wen; P. Lu; Y. Wang J. Org. Chem. Volume 78 (2013), pp. 3001-3008
- [3] R. Liu; J. P. S. Farinha; M. A. Winnik Macromolecules Volume 32 (1999), pp. 3957-3963
- [4] Y. Zhang; M. Xiao; N. Su; J. Zhong; H. Tan; Y. Wang; Y. Liu; Y. Pei; R. Yang; W. Zhu Org. Electron. Volume 15 (2014), pp. 1173-1183
- [5] J. Huang; B. Xiao; J. Wang; Y. Wang; X. Peng; X. Miao; Q. Pan; Y. Mo; W. Deng; H. Wu; Y. Cao Org. Electron. Volume 15 (2014), pp. 2311-2321
- [6] X. Ouyang; X.-L. Li; X. Zhang; A. Islam; Z. Ge; S.-J. Su Dyes Pigm. Volume 122 (2015), pp. 264-271
- [7] M. Dadsetani; A. Ebrahimian; H. Nejatipour Mater. Sci. Semicond. Process. Volume 34 (2015), pp. 236-245
- [8] Y. Yuan; D. Li; X. Zhang; X. Zhao; Y. Liu; J. Zhang; Y. Wang New J. Chem. Volume 35 (2011), pp. 1534-1540
- [9] Y. Zhang; S.-L. Lai; Q.-X. Tong; M.-F. Lo; T.-W. Ng; M.-Y. Chan; Z.-C. Wen; J. He; K.-S. Jeff; X.-L. Tang; W. Liu; C. Ko; P. Wang; C. Lee Chem. Mater. Volume 24 (2011), pp. 61-70

- [10] G. Y. Sang; Y. P. Zou; Y. F. Li *J. Phys. Chem. C* Volume 112 (2008), pp. 12058-12064
- [11] S. H. Park; Y. Jin; J. Y. Kim; S. H. Kim; J. Kim; H. Suh; K. Lee *Adv. Funct. Mater.* Volume 17 (2007), pp. 3063-3068
- [12] S. Song; Y. Jin; K. Kim; S. H. Kim; Y. B. Shim; K. Lee; H. Suh *Tetrahedron Lett.* Volume 49 (2008), pp. 3582-3587
- [13] H. Suh; Y. Jin; S. H. Park; D. Kim; J. Kim; C. Kim; J. Y. Kim; K. Lee *Macromolecules* Volume 38 (2005), pp. 6285-8589
- [14] J. Shi; H. Wang; D. Song; H. Tian; Y. Geng; D. Yan *Thin Solid Films* Volume 516 (2008), pp. 3270-3273
- [15] B. Hu; C. Yao; X. R. Huang *Spectrosc. Lett.* Volume 45 (2012), pp. 17-21
- [16] H.-W. Hung; N. Yokoyama; M. Yahiro; C. Adachi *Thin Solid Films* Volume 516 (2008), pp. 8717-8720
- [17] J. Li; G. Hu; N. Wang; T. Hu; Q. Wen; P. Lu; Y. Wang *J. Org. Chem.* Volume 78 (2013), pp. 3001-3008
- [18] B. Wang; X. Qiao; Z. Yang; Y. Wang; S. Liu; D. Ma; Q. Wang *Org. Electron.* Volume 59 (2018), pp. 32-38
- [19] Y. Nicolas; P. Blanchard; E. Levillain; M. Allain; N. Mercier; J. Roncali *Org. Lett.* Volume 6 (2004), pp. 273-276
- [20] J. Roncali; P. Frère; P. Blanchard; R. de Bettignies; M. Turbiez; S. Roquet; P. Leriche; Y. Nicolas *Thin Solid Films* Volume 511–512 (2006), pp. 567-575
- [21] R. Mondal; N. Miyaki; H. A. Becerril; J. E. Norton; J. Parmer; A. C. Mayer; M. L. Tang; J. Brédas; M. D. McGehee; Z. Bao *Chem. Mater.* Volume 21 (2009), pp. 3618-3628
- [22] A. L. Pitman; J. A. Mcleod; E. K. Sarbisheh; E. Kurmaev; J. Müller; A. Moewes *J. Phys. Chem. C* Volume 117 (2013), pp. 19616-19621
- [23] X.-W. Yan; Y. Wang; M. Gao; D. Ma; Z. Huang *J. Phys. Chem.* Volume 120 (2016), pp. 22565-22570
- [24] X. Zhang; J. Lin; X. Ouyang; Y. Liu; X. Liu; Z. Ge *J. Photochem. Photobio. A Chem.* Volume 268 (2013), pp. 37-43
- [25] S. B. Akula; H.-S. Chen; C. Su; B. Chen; J. Chiou; C. Shieh; Y. Lin; W. Li *Inorg. Chem.* Volume 56 (2017), pp. 12987-12995
- [26] J. Pommerehne; H. Vestweber; W. Guss; R. F. Mahrt; H. Bassler; M. Porsch; J. Daub *Adv. Mater.* Volume 7 (1995), pp. 551-554
- [27] J. L. Bredas; R. Silbey; D. S. Boudreaux; R. R. Chance *J. Am. Chem. Soc.* Volume 105 (1983), pp. 6555-6559
- [28] D. R. T. Zahn; G. N. Gavrilu; G. Salvan *Chem. Rev.* Volume 107 (2007), pp. 1161-1232
- [29] D. A. M. Egbe; B. Carbonnier; E. L. Paul; D. Mühlbacher; T. Kietzke; E. Birckner; D. Neher; U.-W. Grummt; T. Pakula *Macromolecules* Volume 38 (2005), pp. 6269-6275
- [30] S. Hirayama; H. Sakai; Y. Araki; M. Tanaka; M. Imakawa; T. Wada; T. Takenobu; T. Hasobe *Chem. Eur. J.* Volume 20 (2014), pp. 1-14
- [31] H. Gommans; B. Verreert; B. P. Rand; R. Muller; J. Poortmans; P. Heremans; J. Genoe *Adv. Funct. Mater.* Volume 18 (2008), pp. 3686-3691
- [32] P. Peumans; V. Bulovic; S. R. Forrest *Appl. Phys. Lett.* Volume 76 (2000), pp. 2650-2652
- [33] Z. R. Hong; Z. H. Huang; X. T. Zeng *Thin Solid Films* Volume 515 (2007), pp. 3019-3023