

Université de Montréal

Synthèse, caractérisation et application de photocatalyseurs à base de cuivre

par Clémentine Minozzi

Département de chimie
Faculté des Arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures et postdoctorales en vue de l'obtention
du grade de maître ès sciences (M.Sc.) en chimie

Décembre 2017

© Clémentine Minozzi, 2017

Résumé

Dans ce mémoire il est présenté la synthèse rapide et efficace d'une bibliothèque de 50 complexes de cuivre photoactifs comportant des ligands bisphosphines et diamines. Il a été différencié les complexes homoleptiques qui sont composés seulement du même ligand diamine, et les complexes hétéroleptiques, qui sont composés d'un ligand diamine et un ligand bisphosphine. Afin de prévoir la réactivité de ces complexes, ils ont été soumis à des analyses photophysiques. Les spectres d'absorbances ont été enregistrés sur la majorité des complexes de cuivre. Les spectres d'émissions et les mesures de potentiels redox ont été enregistrés sur une série de diamines et une série de bisphosphines dans le but de comparer l'influence de la diamine ou la bisphosphine sur le complexe de cuivre.

L'efficacité de ces photocatalyseurs a pu être mis en évidence en les faisant performer dans cinq transformations différentes ayant des mécanismes distincts, tels que des mécanismes de photorédox, de transfert d'énergie et de transfert de protons et d'électrons couplés.

Enfin, après avoir effectué une évaluation de tous les catalyseurs dans chaque transformation, la relation entre les rendements obtenus et les potentiels redox a été établie. Il a été observé que le ligand bisphosphine **BINAP**, s'avère être le plus efficace pour des réactions de photocatalyse au cuivre.

Mots-clés : photocatalyse, photochimie, catalyseur, cuivre, photorédox, hétéroleptique.

Abstract

The thesis describes the rapid and efficient synthesis of a library of 50 copper complexes based upon bisphosphine and diamine ligands. Both homoleptic complexes which are composed of two diamine ligands, and the heteroleptic complexes, which are composed of a diamine ligand and a bisphosphine ligand, have been prepared. In order to predict the reactivity of the complexes in synthetic photochemistry, they were subjected to an analysis of their photophysical properties. Absorbance spectra were performed on all copper complexes. Emission spectra and redox potential measurements were performed on a series of complexes with varying diamines and a second series with varying bisphosphines, to compare the influence of diamine or bisphosphine on the complexes properties. The efficiency of the photocatalysts was demonstrated by testing them in five different photochemical transformations with distinct mechanisms: photoredox, energy transfer or proton-coupled electron transfer. Finally, after carrying out an evaluation of all the catalysts in each transformation, a comparison was made between the trend of the yields obtained, and the photophysical properties. In general, complexes bearing the **BINAP** ligand were found to be most effective for the different photocatalytic reactions.

Keywords : : photocatalysis, photochemistry, catalyst, copper, photoredox, heteroleptic.

Table des matières

Résumé.....	i
Abstract.....	ii
Table des matières.....	iii
Liste des tableaux.....	v
Liste des schémas.....	vi
Liste des figures	vii
Liste des abréviations.....	x
Remerciements.....	xiv
Chapitre 1 : Introduction.....	2
1.1 :Les principes de la photochimie	2
1.2:La photocatalyse : Ses principes et ses différents types de réactions.....	7
1.2.1 :Principe générale	7
1.2.2 :Les photocatalyseurs	7
1.2.3 : Synthèse des photocatalyseur	10
1.2.3.1 : Synthèse typique des complexes de ruthénium	10
1.2.3.2 : Synthèse typique des complexes d'iridium	11
1.2.4: Les réactions types de photocatalyses en présence de lumière visible.....	12
1.2.4.1 : Les réactions photorédox.....	12
1.2.4.2 : Les réactions de transfert d'énergie	15
1.2.4.3 : Les réactions de transfert couplé d'électron et de protons.....	18
1.3: La photocatalyse à base de cuivre	24
1.3.1 : Généralités	24
1.3.2 : Synthèse des catalyseurs de cuivre	28
1.3.3: Application des photocatalyseurs à base de cuivre dans différentes transformations chimiques.....	30
1.3.3.1 : Les complexes de cuivre en photochimie	30
1.3.3.2 : Les complexes de cuivre en photocatalyse	34

1.3.4: Les photocatalyseurs de cuivre utilisés précédemment dans le groupe Collins.....	39
1.4: Buts du projet de recherche.....	42
Chapitre 2 : Heteroleptic Copper(I)-Based Complexes for Photocatalysis: Combinatorial Assembly, Discovery, and Optimization for Photoredox, Proton-Coupled Electron Transfer and Energy Transfer Reactions.	46
2.1 : Abstract.....	47
2.2: Introduction	47
2.3: Results and discussion	52
2.3.1: Combinatorial Assembly	52
2.3.2. Evaluation in Photocatalysis	53
2.3.3: Correlation of Synthetic Efficiency and Photophysical Properties	62
2.4: Conclusion.....	66
Chapitre 3 : Conclusion et Perspectives.....	68
3.1 : Conclusion	68
3.2: Perspectives	70
Bibliographie.....	i
Chapitre 4: Supporting Information of Chapter 2.....	i

Liste des tableaux

Tableau 1-1: Comparaison des propriétés photophysiques des photocatalyseurs de cuivre, de ruthénium et d'iridium	27
Tableau 1-2: Effets des substitutions de ligands sur les complexes de cuivre.....	28
Tableau 2-1: Combinatorial Assembly of Cu(I)-Based Photocatalysts	50

Liste des schémas

Schéma 1-1: Synthèse du catalyseur de ruthénium $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 1.5	11
Schéma 1-2: Synthèse de catalyseurs hétéroleptiques d'iridium type $[\text{Ir}(\text{CN})_2(\text{NN})]$ 1.13	12
Schéma 1-3: Synthèse proposée par Sauvage pour le complexe $[\text{Cu}(\text{dap})_2]\text{Cl}$ 1.80	29
Schéma 1-4: Synthèse proposée par McMillin pour les complexes de cuivre hétéroleptiques	30
Schéma 1-5: Activation du bromure de benzyle proposé par Sauvage avec $[\text{Cu}(\text{dap})_2]\text{Cl}$ comme photocatalyseur et le mécanisme associé	33
Schéma 3-1: Réaction photorédox d'ATRA effectué en chimie de flux continu	70

Liste des figures

Figure 1-1 : a) Diagramme des orbitales moléculaires d'une molécule à l'état fondamental A , b) à l'état excité A*	2
Figure 1-2 : a) Processus de désactivations possibles de l'état excité A* , b) Diagramme de Jablonski illustrant les différents processus de désactivations d'une molécule à l'état excité ...	3
Figure 1-3 : Gamme de longueurs d'onde de l'ultraviolet au proche infrarouge.....	4
Figure 1-4 : Lampe au mercure utilisée pour la photochimie : a) Lampe à basse pression, b) Lampe à moyenne pression, c) Lampe à haute pression.....	5
Figure 1-5 : Lampe de mercure dans un puit d'immersion	6
Figure 1-6 : Schéma simplifié définissant une réaction photocatalytique	7
Figure 1-7 : a) Photocatalyseurs organiques, b) à base de métaux utilisés en photocatalyse	8
Figure 1-8 : Structure des photocatalyseurs 1.5 et 1.6 et 1.7 utilisés en photocatalyse	9
Figure 1-9 : Cycles généraux de désactivation de $*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 1.8	10
Figure 1-10 : Réaction proposée par MacMillan pour l'alkylation asymétrique des aldéhydes et le mécanisme associé	13
Figure 1-11 : Réaction intramoléculaire radicalaire pour la formation d'indole substitué développée par Stephenson et le mécanisme associé.....	14
Figure 1-12 : Couplage sp-sp ³ proposé par Chen et le mécanisme associé	15
Figure 1-13 : Transfert d'énergie du $*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 1.8 de type TTET vers un accepteur A	16
Figure 1-14 : a) Isomérisation du norbornadiène en quadricyclène, b) dimérisation de l'anthracène.....	16
Figure 1-15 : Photocycloaddition [2+2] réalisée par Yoon et le mécanisme associé	17
Figure 1-16 : Réaction de photodécomposition proposée par Yoon et son mécanisme associé	18
Figure 1-17 : Transferts couplé d'électron et de proton (PCET)	19
Figure 1-18 : Avantage cinétique des réactions de type PCET.....	20
Figure 1-19 : Exemples de schémas réactionnels représentatifs pour les réactions PCET.....	20
Figure 1-20 : Réaction de carboamination proposé par Knowles et le mécanisme associé.....	21
Figure 1-21 : Formation d'un bicycle proposée par Knowles pour un processus de PCET réductif et le mécanisme associé	22

Figure 1-22: Réaction proposé par Rueping pour une réaction de pinacol et le mécanisme associé	23
Figure 1-23: a) Distorsion aplatie de l'état fondamental et de l'état excité du cuivre, b) Effet des substituants de la phénantroline sur le temps de demi-vie	25
Figure 1-24: Représentation des orbitales moléculaires des complexes de ruthénium et de cuivre	26
Figure 1-25: Complexe de cuivre homoleptique [Cu(dap) ₂]Cl 1.80	27
Figure 1-26: Synthèse proposé par McMillin des complexes homoleptiques [Cu(dmp) ₂]BF ₄ 1.82	29
Figure 1-27: Isomérisation du norbornadiène en présence d'un complexe de cuivre (I) et de la lumière UV	31
Figure 1-28: a) Réaction photocatalysée par le chlorure de cuivre et la lumière UV et les mécanismes proposés par Mitani, b) tests mécanistiques avec inhibiteur de radicaux pour prouver le mécanisme de la réaction	32
Figure 1-29: Photocycloaddition réalisée par Runsink donnant lieu à plusieurs sous-produits	34
Figure 1-30: Réaction d'ATRA proposée par Reiser et le mécanisme associé	35
Figure 1-31: Réaction d'allylation proposée par Ollivier et le mécanisme associé	36
Figure 1-32: Réaction proposée d'ATRA avec des alcènes déficients en électrons par Dolbier et le mécanisme associé	37
Figure 1-33: Réaction de trifluorométhylsulfonation des alcènes développée par Reiser et le mécanisme associé	38
Figure 1-34: Réaction de décarboxylation des phthalimides proposé par Fu et le mécanisme associé	39
Figure 1-35: Réaction vers la formation de [5]héliènes proposée par Collins et le mécanisme associé	40
Figure 1-36: Réaction vers la formation des carbazoles proposée par Collins et le mécanisme associé	42
Figure 1-37: a) Approche envisagée pour la synthèse des photocatalyseurs, b) les différents types de ligands diamines (bleu) et bisphosphines (rouge)	44
Figure 2-1: Metal-based complexes for photocatalysis.	48

Figure 2-2: Evaluation of the library of copper-based photocatalysts in photoredox processes. Reactions irradiated with 394 nm light (purple) and 450 nm (blue) have been color-coded. Front entries without an indicated phosphine ligand pertain to homoleptic complexes of the form $\text{Cu}(\text{diamine})_2\text{BF}_4$ and are indicated in a lighter shade of blue. No reaction is observed in all three cases in the absence of light. All entries represent isolated yields following silica gel chromatography. (*top*) the visible-light decarboxylative fragmentation of *N*-(acyloxy)phthalimides. (*middle*) the catalytic Appel reaction. (*bottom*) the atom transfer reaction of CBr_4 . All reactions with $\text{Cu}(\text{dq})_2\text{BF}_4$ were performed in CH_2Cl_2 due to solubility..... 56

Figure 2-3: Evaluation of a library of copper-based photocatalysts in a proton-coupled electron transfer process: homolytic activation of ketones. Reactions were irradiated at 450 nm light (blue). Front entries without an indicated phosphine ligand pertain to homoleptic complexes of the form $\text{Cu}(\text{diamine})_2\text{BF}_4$ and are indicated in a lighter shade of blue 60

Figure 2-4: Evaluation of a library of copper-based photocatalysts in a energy transfer process: the visible-light sensitization of vinyl azides to form pyrroles. Reactions were irradiated at 450 nm light (blue). Front entries without an indicated phosphine ligand pertain to homoleptic complexes of the form $\text{Cu}(\text{diamine})_2\text{BF}_4$ and are indicated in a lighter shade of blue..... 62

Figure 2-5: Comparison of yields obtained in using copper-based photocatalysts versus relevant photophysical properties: visible-light decarboxylative fragmentation of *N*-(acyloxy)phthalimides (*top*), a homolytic activation of ketones (*middle*), and visible-light sensitization of vinyl azides to form pyrroles (*bottom*). Yields have been color-coded for reactions irradiated with 394 nm light (purple) and with 450 nm (blue). All entries represent isolated yields following silica gel chromatography. Excited state oxidation potentials and triplet energies of the photocatalysts are indicated in green..... 66

Figure 3-1: a) Ligand (*R*)-BINAP **3.2** et (*S*)-BINAP **3.3**, b) Complexes de cuivre hétéroleptiques avec le (*R*)-BINAP **3.4**, et le (*S*)-BINAP **3.5** 71

Figure 3-2: a) Trichlorométhylation énantiosélective et photocatalytique possible. b) Couplage $\text{sp}^2\text{-sp}^3$ énantiosélectif envisagé 72

Liste des abréviations

Ac	acétate
ATRA	réaction radicalaire par transfert d'atome
Bathophen	4,7-diphényl-1,10-phénantroline
BINAP	(±)-2,2'-bis(diphénylphosphino)-1,1'-binaphtalène
Bn	benzyle
°C	degré Celsius
CCM	chromatographie sur couche mince
d	doublet
δ	déplacement chimique
dap	4-méthoxyphényle
dbp	2,8-diphényl-1,10-phénantroline
DCC	<i>N,N</i> -dicyclohexylcarbodiimide
DCM	dichlorométhane
DEL	diode électroluminescente
DIPEA	<i>N,N</i> di-isopropyle-éthylamine
dmb	4,4'-diméthyl-2,2'-dipyridyle
dmbp	4,4' dimethoxy-2,2'-bipyridine
DMF	<i>N,N</i> -diméthylformamide
dmp	2,9-diméthyl-1,10-phénantroline
DMSO	diméthylsulfoxyde
DPEPhos	(Oxydi-2,1-phénylène)bis(diphénylphosphine)
dppf	1,1'-Ferrocénediyl-bis(diphénylphosphine)
dtbbp	4,4'-Di- <i>tert</i> -butyl-2,2'-dipyridyle
équiv.	équivalent
Et	éthyle
Et ₂ O	diéthyléther
g	gramme
GF	groupement fonctionnels
h	heure

HEH	diethyl 1,4-dihydro-2,6-dimethyl-3,5-pyridinedicarboxylate
h ν	lumière
Hz	hertz
IR	infra-rouge
iPr	isopropyle
iquin	1-(1-(p-Tolyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)isoquinoline
<i>J</i>	constante de couplage
LED	<i>light-emitting diode</i>
LFC	lampe fluorescente compacte
m	multiplet
Me	méthyle
MeCN	acétonitrile
mg	milligramme
MHz	mégahertz
min	minute
mL	millilitre
MLTC	métal ligand transfert de charge
mmol	millimole
mol %	pourcentage molaire
NBS	N-bromosuccinimide
nm	nanomètre
PC	photocatalyseur
PCET	<i>proton coupled electron transfert</i>
phen	1,10-phénantroline
phth	phtalimide
ppm	partie par million
pytri	2-(1-(p-tolyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)pyridine
<i>q</i>	quadruplet
quintri	2-(1-(p-Tolyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)quinoline
R _f	rapport frontal
RMN	résonance magnétique nucléaire

<i>s</i>	singulet
SCE	électrode au calomel saturée en KCl
SET	transfert d'électron simple
<i>t</i>	triplet
<i>t</i>	tert
t.a.	température ambiante
T.E	transfert d'électron
THF	tétrahydrofurane
tmp	3,4,7,8-tétraméthyl-1,10-phénantroline
T.P	transfert de proton
TTET	transfert d'énergie triplet-triplet
PhMe	toluène
Xantphos	4,5-bis(diphénylphosphino)-9,9-diméthylxanthène

À toute ma Famille

Remerciements

Pour débiter, j'aimerais remercier mon directeur de recherche Shawn Kevin Collins. Shawn tu as bien voulu m'accepter d'abord en tant que stagiaire, puis comme membre du groupe à part entière à la maîtrise. Prendre une française, ce n'est pas évident on se sait jamais où cela peut aboutir. Tu es, pour moi, un professeur remarquable. Non seulement dans le partage de tes connaissances, mais aussi dans ton humanité. Tu as su me motiver et m'encourager afin de finir ma maîtrise, et tu as su aussi croire en moi pour continuer au doctorat. Tu as toujours eu le juste milieu entre s'amuser et travailler fort. Je te remercie Shawn de cet honneur de faire partie du groupe Collins.

Je voudrais remercier ensuite les membres du groupe. Tout d'abord, merci à tous de m'avoir vraiment bien accueillie dans le groupe et me faire me sentir comme à la maison, et d'avoir cet esprit d'entraide et de soutien tous les jours. Merci en particulier à tous ceux qui ont bien voulu relire et corriger ce mémoire. Je voudrais remercier particulièrement Jeff. J'ai eu l'honneur d'être ta première stagiaire et française en plus. Tu as su être patient au début (à ne pas désespérer à mes « Pffffff » matinaux). Tu as été un superviseur hors normes! J'ai beaucoup appris à tes côtés, notamment la rigueur et l'attitude positive face à des réactions qui ne fonctionnent pas (on avait quand même du mal à se comprendre entre les « faiiit que » et les « du coup » au début). Tu as su me prendre sous ton aile comme un grand frère et me guider, et ce encore aujourd'hui. Merci pour tous les bons moments qu'on a pu avoir au lab comme en dehors. Ensuite, je voudrais remercier Shawn (aka Junior). Junior, je pense que d'abord je vais te dire merci pour avoir incité le reste du groupe à vouloir jouer au tarot français (avec les règles officielles de la FFT). Ceci nous a permis de découvrir qu'on est un peu tous accros aux jeux de société (toi tu n'es pas accro mais dépendant). Je te remercie aussi pour ta bonne humeur de tous les jours, en fait plus de tous les matins le temps de faire couler mon café! Aussi tes précieux conseils de lab (notamment de penser aux contrôles photochimiques), et tous ces bons moments passés hors du lab, à magasiner (je me perds encore dans le centre Eaton sans toi) ou aller déjeuner. Antoine, merci pour cette immersion dans le parler québécois dès les premières semaines de mon arrivée au pays, je pense sincèrement qu'il m'a fallu deux mois pour te

comprendre. Et aussi tous ces soirs à boire de la bière. Merci également à Émiric (Émilie et Éric). Émilie, ma voisine de hotte et la solidarité féminine dans le groupe (du départ de Mylène et jusqu'à l'arrivée de Christina). Merci encore d'avoir corrigé les nombreuses fautes d'orthographe de mon mémoire (sangria à la clé!). Éric, enfin un québécois qui fait et s'intéresse au hockey! Merci pour tes conseils tout au long de ces deux ans et d'avoir pris le temps de relire la première version de ce mémoire. Je voudrai remercier également JC, Johann (vive la France et l'ovomaltine) et Christina. Et pour terminer, je voudrai remercier les anciens du groupe Augusto, un grand merci d'avoir pris le temps de relire ce travail (dans le bus/métro), et à Mylène et Anne-4, qui m'ont permis de voir que la cohésion du groupe Collins est là depuis des années.

Les derniers mais pas les moindre : ma famille. Léon et Monique (papa, maman), merci à vous deux de m'avoir poussé depuis toujours à persévérer dans la vie, de ne jamais abandonner. Vous m'avez permis de pouvoir réaliser ce rêve de partir au Canada et surtout ce soutien énorme qui m'a permis de continuer mes études. Vos coups de fils, cartes postales et colis m'ont permis de tenir dans les moments difficiles. Je vous aime.

Sans oublier Le DreamTeam Internationale, à savoir Marie, Matthieu, Natacha et Baptiste, merci pour votre soutien au quotidien, ces messages reçus à 2-3h du matin (jetlag...) unis comme les cinq doigts de la main. Et enfin, les meilleurs pour la fin : mes chers neveux et nièces (mes 7 princes et princesses), n'arrêtez jamais de m'envoyer vos dessins j'ai encore beaucoup de place pour les afficher.

Chapitre 1 : Introduction

1.1 Les principes de la photochimie

La photochimie, faisant intervenir les niveaux électroniques d'une molécule, a pris un essor considérable au début du 20^{ème} siècle par la contribution de Ciamician, Silber et Paterno.¹ Le principe de la photochimie repose sur les effets chimiques de la lumière. En effet, d'après la définition UICPA, c'est « une branche de la chimie concernée par les effets chimiques de la lumière (ultraviolet (UV) ou visible).² À l'obscurité et à température constante, une molécule organique est caractérisée par un état énergétique d'équilibre stable, appelé aussi état fondamental, et généralement de multiplicité de spin unitaire. Cet état électronique fondamental est noté S_0 (Figure 1-1 a) et il est décrit par différentes orbitales moléculaires. Dans cet état électronique S_0 , la dernière orbitale moléculaire remplie de plus haute énergie est appelée HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*). L'orbitale inoccupée de plus basse énergie est appelée LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*).

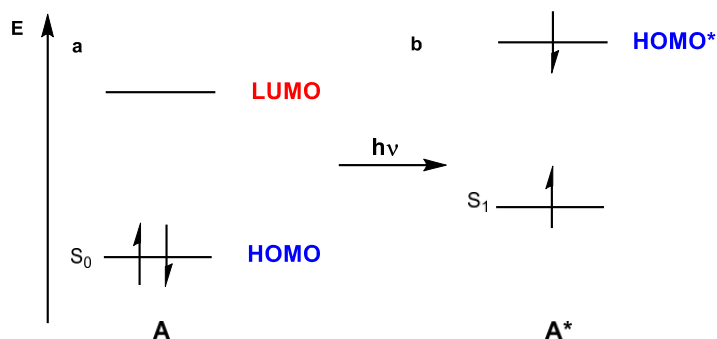


Figure 1-1 : a) Diagramme des orbitales moléculaires d'une molécule à l'état fondamental **A**,
b) à l'état excité **A***

La première étape d'un processus photochimique est l'absorption d'un photon par une molécule, de niveau S_0 (**A**), permettant l'obtention de son état excité (**A***) (Figure 1-1 b), où elle atteint le niveau électronique S_1 qui est un état plus énergétique mais moins stable (déplacement

d'un électron, la LUMO devient alors la HOMO*). Une fois excitée cette espèce peut, par différents processus, soit atteindre le niveau triplet T_1 , soit retourner à son niveau fondamental S_0 . Pour se faire, il existe cinq processus de désactivation (Figure 1-2 a). Le premier étant une désactivation non radiative où l'énergie absorbée est perdue sous forme de chaleur. La deuxième est une désactivation dite radiative : c'est lorsqu'un photon de plus basse énergie est émis. La troisième se caractérise par un changement d'état excité singulet de la molécule A^* à l'état triplet de la molécule A^* . La quatrième consiste en un transfert d'énergie et/ou un transfert d'électron à une molécule B selon la réaction suivante : $A^* + B \rightarrow A + B^*$, et enfin la dernière désactivation se caractérise par une réaction chimique menant à un produit C .

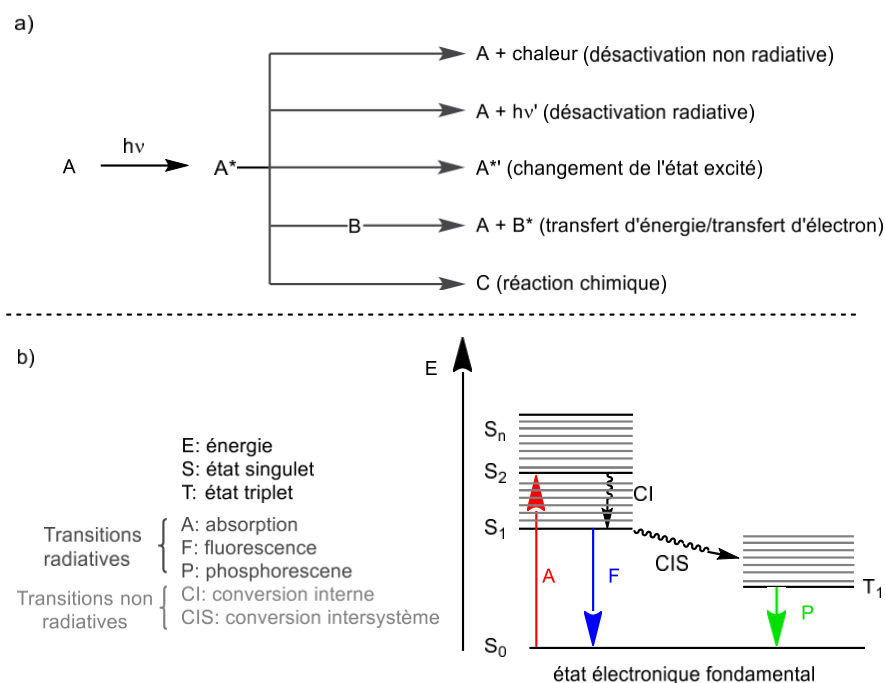


Figure 1-2 : a) Processus de désactivations possibles de l'état excité A^* , b) Diagramme de Jablonski illustrant les différents processus de désactivations d'une molécule à l'état excité

Les différentes désactivations peuvent être illustrées par un diagramme de Jablonski³ (Figure 1-2 b). Ce dernier représente les états électroniques d'une molécule et les transitions entre ses états excités. L'axe vertical correspond à l'énergie de la molécule, alors que les états de spin sont groupés horizontalement selon leur multiplicité. Lorsque la molécule possède un état

électronique S_0 , celle-ci est capable d'absorber un photon pour atteindre un niveau excité qui est plus haut en énergie. Cela se traduit par le passage d'un électron de l'état fondamental S_0 à un état excité, S_n . À cette étape du processus la molécule perd de son énergie par relaxation des états vibrationnels et atteint l'état excité singulet S_1 . Il existe ensuite plusieurs moyens de relaxations. D'une part, il y a les transitions non radiatives, symbolisées par des flèches ondulées, soit la conversion interne (CI) et la conversion intersystème (CIS). La première se traduit par une transition entre deux états électroniques de même spin, alors que la seconde correspond à une transition de spins différents permettant à la molécule de passer de l'état singulet S_1 à l'état triplet T_1 . D'autre part, il y a deux types de transitions radiatives et elles sont symbolisées par des flèches droites. D'abord, la fluorescence qui se traduit par une transition entre des états électroniques de même spin s'accompagnant par l'émission d'un photon (passage de S_1 à S_0) puis, la phosphorescence qui est l'émission de photon lors du passage d'un état électronique à un autre état électronique de spin différent (passage de T_1 à S_0).

Généralement une réaction photochimique a lieu lorsqu'un réactif est capable d'absorber un quantum de lumière visible ou UV. L'œil humain n'est capable de distinguer qu'une partie de la lumière que l'on appelle lumière visible qui s'étend dans le domaine des radiations électromagnétiques de 390 nm (violet) à 750 nm (rouge). Outre les radiations visibles, la lumière solaire qui atteint la surface terrestre est composée également de radiations de longueurs d'onde inférieures à 380 nm, les radiations ultraviolettes des domaines UV-A (400 nm-315 nm), UV-B (315 nm-280 nm), et UV-C (280 nm-100 nm) (Figure 1-3).

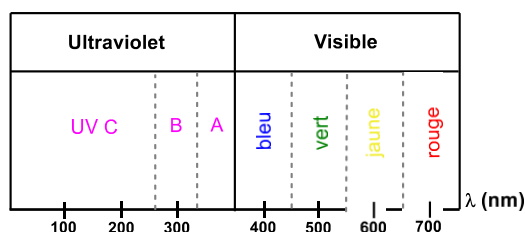


Figure 1-3: Gamme de longueurs d'onde de l'ultraviolet au proche infrarouge

Lorsqu'un réactif organique est capable d'absorber ces radiations UV, il est alors question de réactions photochimiques. Cette absorption de quanta de lumière va permettre au réactif organique d'atteindre son état excité. Un des principaux avantages de ce type de réaction est qu'elle permet une réactivité différente par rapport aux réactions thermiques.⁴ En effet, les réactions photochimiques permettent de franchir des barrières d'activations élevées en peu de temps et ainsi d'obtenir des produits qui ne sont pas accessibles thermiquement, et de donner accès à de nouveaux composés et de nouvelles voies de synthèse. Donc l'utilisation de la lumière UV en synthèse organique est devenue de plus en plus importante durant les années 1950. Il en résulte une utilisation de la photochimie dans la synthèse totale de divers produits naturels.⁵ Les radiations UV-B et UV-C émises par le soleil sont responsables de nombreuses réactions photochimiques de molécules organiques présentes dans la nature. En laboratoire, l'utilisation des rayons lumineux du soleil n'est pas optimal. Il existe des lasers monochromatiques de haute intensité mais encore une fois, leur utilisation en synthèse organique n'est pas optimale à cause de leur inefficacité pour irradier une grande surface. Un moyen alternatif est l'emploi de lampes au mercure. Il existe trois différents types de lampes : à haute, moyenne et basse pression.⁶ La différence de pression permet l'obtention de plusieurs longueurs d'onde différentes. Les lampes à haute pression permettent une irradiation à 366 et 405 nm, à moyenne pression à 313 nm, alors que les lampes à basse pression ont une irradiation à 254 nm (Figure 1-4).



Figure 1-4: Lampe au mercure utilisée pour la photochimie : a) Lampe à basse pression, b) Lampe à moyenne pression, c) Lampe à haute pression

Malgré le fait que ces lampes donnent accès à des longueurs d'onde spécifiques utiles en photochimie, elles dégagent beaucoup de chaleur, et un moyen de réfrigération doit être employé pour maintenir la réaction à température ambiante lors de leur utilisation. D'autre part, il est nécessaire d'utiliser une verrerie en quartz car le verre Pyrex[®] communément utilisé en laboratoire, absorbe fortement les radiations inférieures à 300 nm. La verrerie en quartz permet de laisser passer la lumière de haute énergie cependant ce matériel a un coût bien plus élevé.⁷ De plus, un équipement spécial est nécessaire afin de protéger les yeux. Une des principales

limitations de l'utilisation des lampes au mercure est que les réactions sont généralement effectuées dans des petits contenants. Par conséquent, la transposition à grande échelle devient difficile. Afin de palier à ces problèmes, il existe les puits d'immersion qui restent le moyen le plus utilisé en photochimie. (Figure 1-5). La lampe au mercure est directement plongée dans un puits d'immersion qui contient le mélange réactionnel. Afin de contrôler une augmentation de la température, une circulation d'eau froide autour du puits maintient la température de réaction à une température ambiante.



Figure 1-5: Lampe de mercure dans un puits d'immersion

1.2 La photocatalyse : Ses principes et ses différents types de réactions

1.2.1 Principe générale

Selon les principes de la chimie verte⁸, la lumière est considérée comme un réactif propre et vert.⁹ En effet, celle-ci ne produit aucun sous-produit et est disponible en quantité infinie sur terre.¹⁰ Comme indiqué précédemment, la lumière UV comprise entre 200 et 400 nm est utilisée dans diverses réactions photochimiques. Toutefois, les désavantages, comme par exemple les montages expérimentaux ou l'emploi de verrerie spéciale, sont une limitation suite à l'utilisation de ce type de lumière.⁷ C'est pourquoi depuis quelques années la photocatalyse a pris un essor considérable. En présence de la lumière visible (Figure 1-3), les montages expérimentaux des réactions sont devenus beaucoup plus simple. Par exemples, seules une lampe fluorescente compacte (LFC) ou les diodes électroluminescentes (DEL) et une verrerie en Pyrex[®] sont nécessaires contrairement à l'utilisation d'une verrerie en quartz et d'une lampe au mercure. La photocatalyse est définie comme une augmentation de la vitesse d'une réaction chimique impliquant des substances qui sont activées sous l'action de la lumière. Ces derniers sont appelés des photocatalyseurs et ont la capacité d'absorber un quantum de lumière. Le photocatalyseur est impliqué dans la transformation chimique mais en ressort inaltéré.¹¹ Cette technique permet simplement d'accélérer des réactions chimiques sous l'effet de la lumière et d'un photocatalyseur approprié. (Figure 1-6). La photocatalyse résulte généralement d'un transfert d'électron ou transfert d'énergie photo-induit.¹²



Figure 1-6: Schéma simplifié définissant une réaction photocatalytique

1.2.2 Les photocatalyseurs

Toutes réactions photocatalytiques nécessitent un photocatalyseur (Figure 1-7). Ce dernier peut être de nature inorganique tels que les photocatalyseurs semi-conducteur comme TiO_2 ¹³, SnO_2 ¹⁴,

ZrO₂.¹⁵ Dans les années 1960, Fujishima et Honda ont démontré l'utilité de ces semi-conducteurs en effectuant un craquage de l'eau en hydrogène et dioxygène.¹⁶ Le photocatalyseur peut-être également de nature organique. Il existe des photosensibilisateurs organiques tels que l'éosine Y (**1.1**)¹⁷, le bleu de méthylène (**1.2**)¹⁸, le rose de Bengale (**1.3**)¹⁹ ou encore plus récemment utilisé, le 4CzIPN²⁰ (**1.4**) qui sont capables de performer dans des réactions de photocatalyses. Enfin les photocatalyseurs peuvent être composés d'un métal de transition, généralement le ruthénium ou l'iridium. Plus récemment, l'efficacité des photocatalyseurs de chrome il a été démontré.²¹ Chacun d'eux possède des ligands organiques, principalement trois pour ce type de métaux.

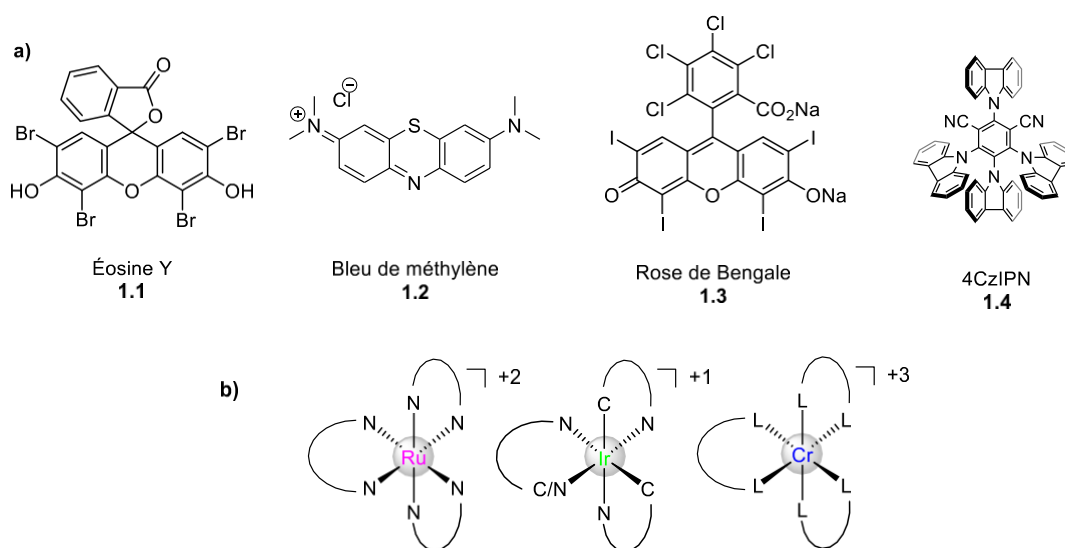


Figure 1-7: a) Photocatalyseurs organiques, b) à base de métaux utilisés en photocatalyse

Les photocatalyseurs à base de métaux les plus utilisés pour la photocatalyse sont les catalyseurs tels que [Ru(bpy)₃]₂Cl₂ **1.5**, *fac*-Ir(ppy)₃ **1.6** ou bien Ir[dF(CF₃)ppy]₂(dtbbpy)PF₆ **1.7** (Figure 1-8).^{12, 22} Ces derniers sont composés avec des ligands de type polypyridyle. Ces complexes de métaux peuvent être des complexes homoleptiques, c'est-à-dire que leurs ligands sont identiques, ou bien hétéroleptiques, où leurs ligands sont différents.

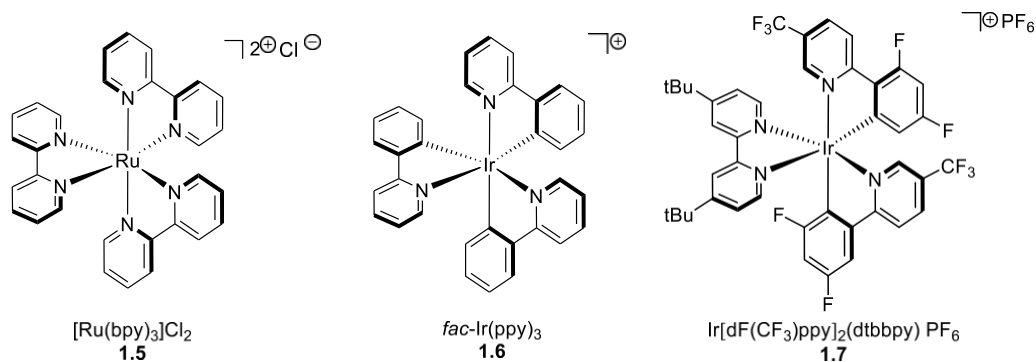


Figure 1-8: Structure des photocatalyseurs **1.5** et **1.6** et **1.7** utilisés en photocatalyse

Ces photocatalyseurs possèdent de nombreux avantages photochimiques et photophysiques. Non seulement leur synthèse très accessible, mais aussi leur stabilité à température ambiante sont des atouts majeurs. De plus, ils possèdent d'excellentes propriétés photoredox. Notamment, le complexe de ruthénium **1.5**, il est capable d'absorber la lumière visible ($\lambda_{\text{max}} = 452 \text{ nm}$), il possède un temps de demi-vie prolongé à l'état excité de 1100 ns. Ces caractéristiques font qu'il est capable de participer à des réactions de transfert d'électron simple (SET).²³ Ces réactions font intervenir une transition appelée transfert de charge du métal au ligand (MLTC).

Il est possible de représenter la désactivation de l'état excité du $^*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ **1.8** par un cycle catalytique (Figure 1-9). Le $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ **1.5** absorbe un photon de la lumière visible, c'est alors qu'un électron du ruthénium est excité vers le ligand pour obtenir l'espèce excitée $^*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ **1.8** (MLTC). Cette dernière espèce peut alors se désactiver selon deux mécanismes possibles : 1) la désactivation réductrice, et 2) la désactivation oxydante.^{22, 24} Dans la désactivation oxydante, $^*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ **1.8** peut être oxydé à $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ **1.9** en donnant un électron à l'espèce **A** (où **A** est un accepteur d'électron). L'espèce $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ **1.9** est maintenant un oxydant fort avec un potentiel d'oxydation de $E_{1/2} = 1.29 \text{ V}$ contre SCE, et prend un électron à **D** (où **D** est un donneur d'électron). Dans le cas de la désactivation réductrice, le $^*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ **1.8** peut être réduit à $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+$ **1.10** en acceptant un électron de l'espèce **D**. Le $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+$ **1.10** est un réducteur fort avec un potentiel de réduction de $E_{1/2} = -1.33 \text{ V}$ contre SCE et donne un électron à **A**. Contrairement à une réaction photochimique où le substrat absorbe directement les quanta de lumière, dans une réaction de photoredox, le photocatalyseur peut absorber la lumière pour donner un électron au substrat organique.

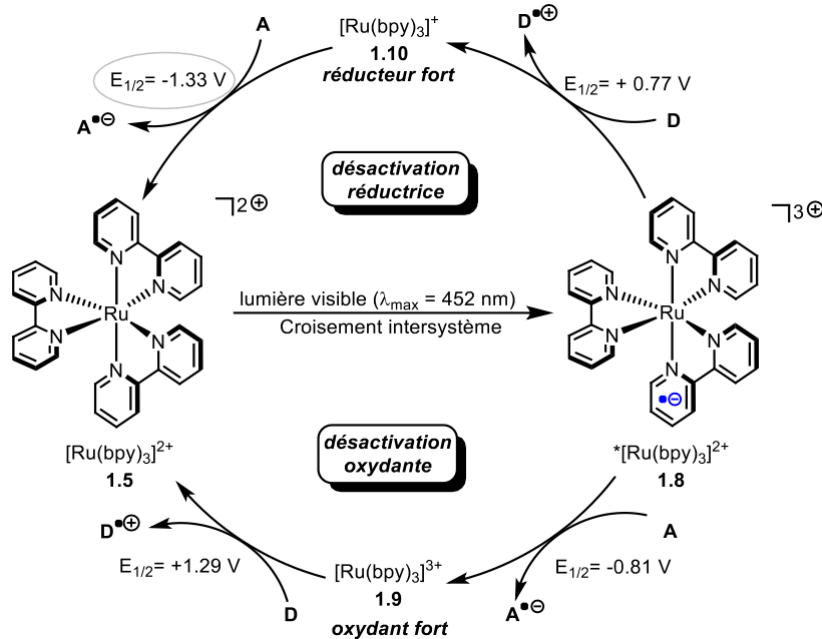


Figure 1-9: Cycles généraux de désactivation de $*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ **1.8**

1.2.3 Synthèse des photocatalyseurs

1.2.3.1 Synthèse typique des complexes de ruthénium

Les photocatalyseurs de ruthénium et d'iridium peuvent être commercialement disponibles, cependant leur variété en matière de ligands n'est pas entièrement accessible. C'est pourquoi leurs synthèses peuvent être nécessaires afin de pouvoir faire varier les ligands à notre guise.

La synthèse du catalyseur de ruthénium (schéma 1.1) débute par la déshydratation du chlorure de ruthénium hydraté, $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ à 120 °C pendant trois heures pour être ensuite broyé en fine poudre et remis durant une heure à l'étuve. Une fois la déshydratation complétée, le chlorure de ruthénium et le ligand bipyridine **1.11** sont mis à reflux dans l'eau. L'hypophosphite de sodium, (NaH_2PO_2), est ajouté au mélange réactionnel, puis la solution est agitée pour 30 minutes à reflux. La solution est ensuite filtrée afin de retirer les traces de matériel de départ non dissous. Par la suite du chlorure de potassium est ajouté afin de précipiter le complexe désiré. Cette solution est ensuite chauffée à 100 °C jusqu'à l'apparition de cristaux rouges, puis elle est filtrée

afin d'obtenir le complexe désiré.²⁵ Ceci est un exemple général de la synthèse des complexes homoleptiques de ruthénium. La synthèse des complexes hétéroleptiques existe mais demande plus d'étapes de synthèse et de purification.²⁶ Un exemple de complexes hétéroleptique est donné pour la synthèse des complexes d'iridium.

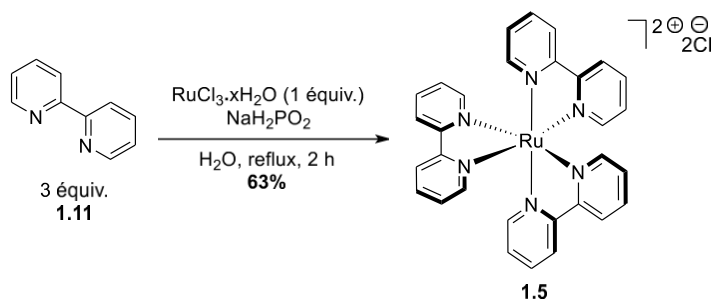


Schéma 1-1: Synthèse du catalyseur de ruthénium $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ **1.5**

1.2.3.2 Synthèse typique des complexes d'iridium

La synthèse d'un catalyseur hétéroleptique d'iridium (Schéma 1-2) est bien plus compliquée. En effet, cette synthèse type requiert au moins trois étapes distinctes. Dans un premier temps il est nécessaire de mélanger à reflux le chlorure d'iridium et le ligand (2-phénylpyridine dans l'exemple donné). Ensuite, dans la deuxième étape le ligand 4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-dipyridyl **1.12** est ajouté. Ce mélange réactionnel est agité pendant 20 h. A cette étape il est nécessaire de purifier le produit en effectuant une colonne chromatographique. La dernière étape est d'ajouter le contre ion hexafluorophosphate à l'aide de l'ammonium pentafluorophosphate.²⁷

Finalement la synthèse des complexes de ruthénium ou d'iridium permet, en effet, la variabilité des ligands, mais peut demander jusqu'à trois ou quatre étapes de synthèse pour les obtenir. Certains sont commercialement disponibles mais à des coûts très élevés (pour les complexes d'iridium, 100 mg coûtent 100 \$ environ).

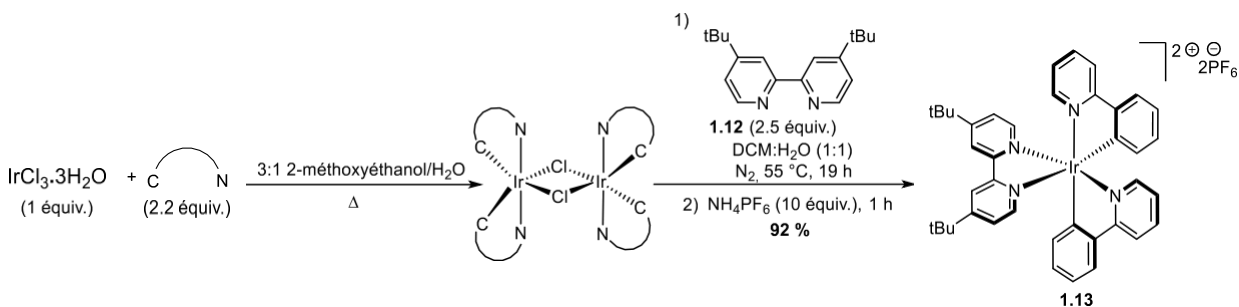


Schéma 1-2: Synthèse de catalyseurs hétéroleptiques d'iridium type $[\text{Ir}(\text{CN})_2(\text{NN})]$ **1.13**

1.2.4 Les réactions types de photocatalyse en présence de lumière visible

1.2.4.1 Les réactions photorédox

Depuis 2008, la chimie photorédox a pris un grand essor grâce aux photocatalyseurs de ruthénium et d'iridium décrits précédemment.^{12, 22, 28} Comme énoncé auparavant, la chimie photorédox résulte d'un processus de transfert d'électron simple (SET). MacMillan a démontré l'efficacité des photocatalyseurs en combinant cette chimie à celle de l'organocatalyse (Figure 1-10).²⁹ Il a développé une alkylation asymétrique d'aldéhydes où l'agent alkylant est un bromure d'alkyle **1.14**, par un processus de désactivation réductrice du ruthénium. Pour ce faire, il utilise un aldéhyde substitué en α par différents groupements tels que des alkyles, alcènes, aryles et bien d'autres encore (dans le cycle catalytique proposé ces groupements seront représentés par la lettre **Z**), et un bromure d'alkyle qui, lui, est substitué par des groupements fonctionnels (GF) qui sont électroattracteurs. Le mécanisme proposé par les auteurs peut se diviser en deux cycles catalytiques distincts où il y a, d'une part, le cycle photorédox du ruthénium et d'autre part, le cycle d'organocatalyse. Après une condensation de l'organocatalyseur **1.15** avec l'aldéhyde **1.16**, l'énamine correspondante **1.17** est formée. Cette dernière réagit avec le radical **1.18**, qui est un radical déficient en électron (espèce formée à partir du cycle catalytique photorédox), pour former le radical **1.19**. Celui-ci est oxydé par le $^*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ **1.5** pour former l'iminium **1.20** correspondant ainsi que l'espèce $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+$

1.10. Cette dernière est considérée comme un réducteur fort et va donc réduire le bromure d'alkyle **1.14** en lui donnant un électron pour former le radical correspondant **1.18**. Le ruthénium est, à cette étape, régénéré en **1.5**. Finalement l'hydrolyse de l'iminium va permettre l'obtention du produit désiré **1.21**.

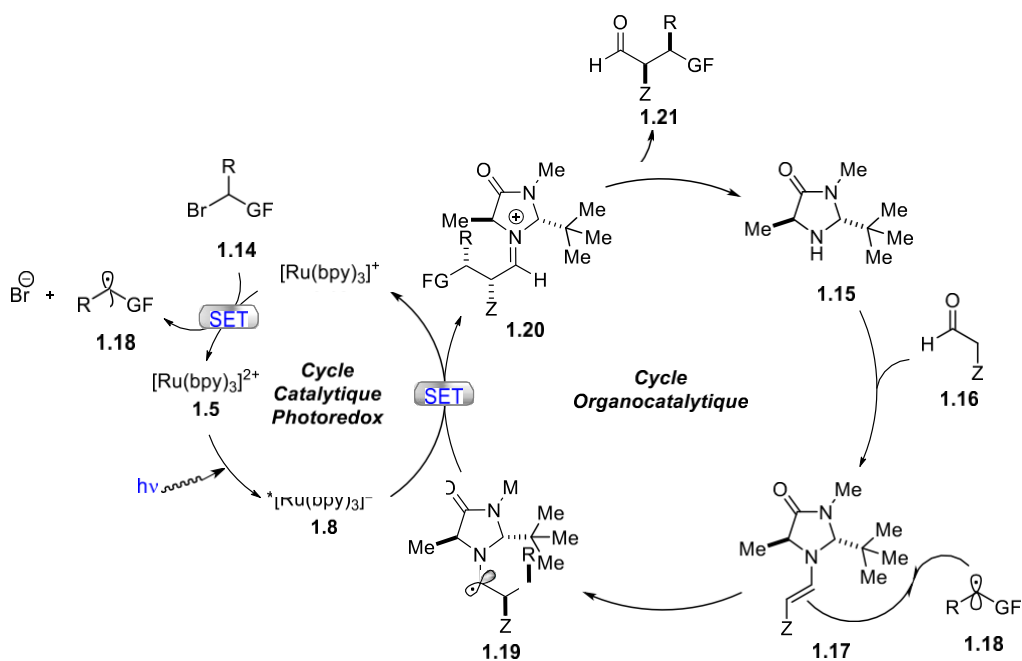
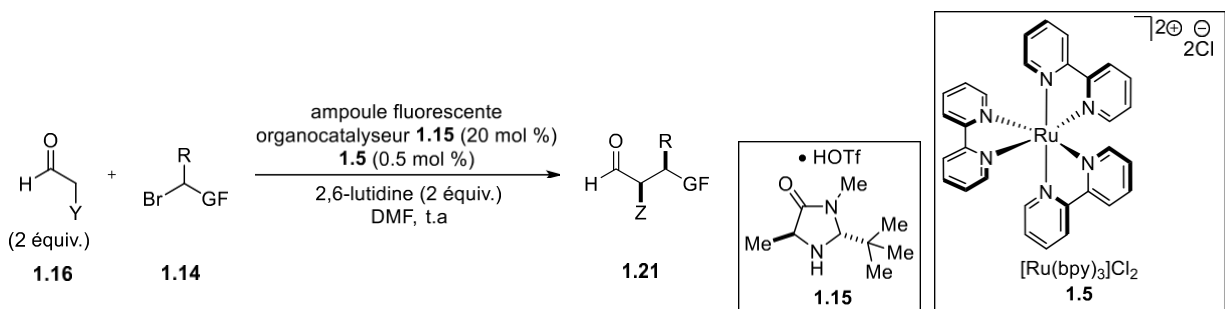


Figure 1-10: Réaction proposée par MacMillan pour l'alkylation asymétrique des aldéhydes et le mécanisme associé

Par la suite en 2010, Stephenson et ses collaborateurs³⁰ ont développé une réaction radicalaire intramoléculaire grâce à un procédé de transfert d'électron photorédox SET (Figure **1-11**). Ce procédé se traduit par une désactivation oxydative du complexe de ruthénium. Le mécanisme proposé par Stephenson débute par l'excitation du complexe de ruthénium **1.5** par la lumière

visible, ce qui induit le transfert de charge métal-ligand (MLTC). Cette étape donne lieu à l'espèce excitée **1.8** qui peut être réduite par la triéthylamine **1.22** pour générer le complexe **1.10**, qui est riche en électrons, ainsi que le cation radical triéthylammonium **1.23**. Le ruthénium réduit devient maintenant une espèce qui agit comme agent de transfert monoélectronique et permet une réduction sélective de la liaison brome-carbone du substrat **1.24**, générant le radical alkyle **1.25** qui est pauvre en électrons. Finalement, il se produit une cyclisation intramoléculaire menant à l'espèce **1.26**. Le radical benzylique résultant est alors oxydé par $^*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ **1.8** ou par le bromomalonate **1.24**, pour obtenir l'intermédiaire **1.27a** ou **1.27b** respectivement. Le tricycle désiré **1.28** est obtenu par élimination d'un proton ou acide bromhydrique.

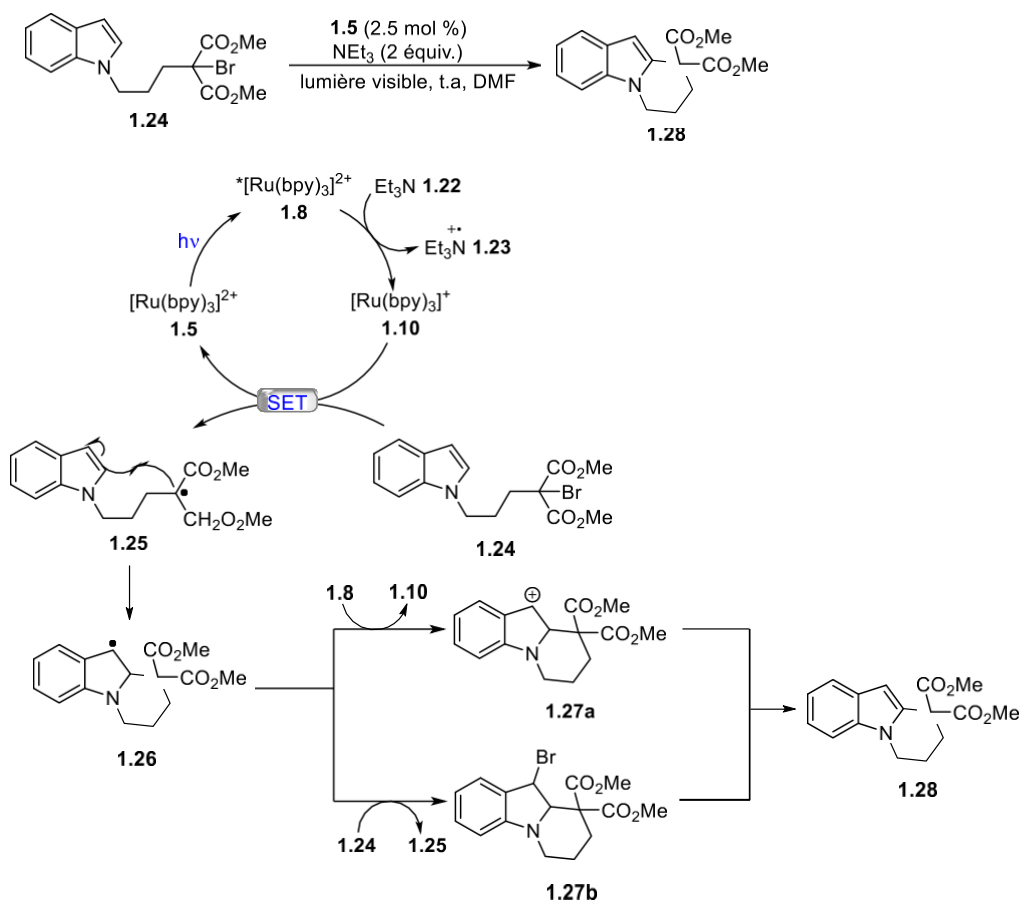


Figure 1-11: Réaction intramoléculaire radicalaire pour la formation d'indole substitué développée par Stephenson et le mécanisme associé

Plus récemment, le groupe de Chen³¹ a démontré la possibilité d'effectuer une décarboxylation d'un *N*-acyloxy phthalimide suivi de la formation d'une liaison carbone-carbone sp^3 à l'aide

d'une désactivation oxydante du complexe de ruthénium (Figure 1.12). Comme pour le mécanisme proposé par Stephenson précédemment, une fois le ruthénium excité par la lumière visible, la base de Hünig 1.29 est oxydée en espèce 1.30 et l'intermédiaire $[\text{Ru}(\text{bpy})]^{+}$ 1.10 est formé. Ce dernier, étant un réducteur fort, peut ainsi réduire le *N*-acyloxyphthalimide 1.31 par un processus de transfert d'électron simple (SET). Le phthalimide est ensuite éliminé, puis le radical carboxyle permet de libérer du dioxyde de carbone afin de former le radical alkyle 1.32. Après addition sur la sulfone alcyne 1.33, suivie de l'élimination du radical sulfone 1.34, l'alcyne 1.35 voulu est formé.

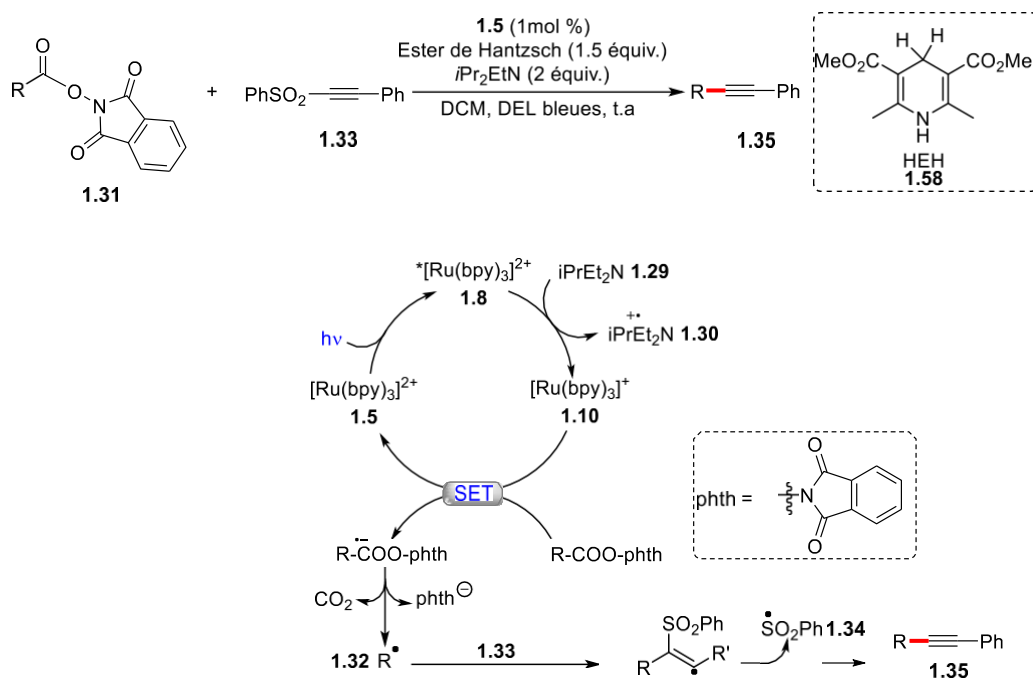


Figure 1-12: Couplage sp-sp^3 proposé par Chen et le mécanisme associé

1.2.4.2 Les réactions de transfert d'énergie

Le phénomène d'amener par irradiation le complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 1.5 à son état excité $*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 1.8 correspond à amener ce complexe de son état fondamental S_0 à son état excité singulet de plus basse énergie S_1 (Figure 1-13).²² La conversion intersystème (CIS) génère l'état triplet de plus faible énergie mais de plus longue durée. L'état excité triplet du $*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 1.8 peut être engagé dans un transfert d'électron comme vu précédemment pour les réactions

photorédox, mais peut également s'engager dans un processus appelé transfert d'énergie triplet-triplet (TTET). Le processus de désactivation de $^*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ **1.8** de son état triplet à son état fondamental, a lieu par un échange d'énergie vers une autre molécule **A** de niveau fondamental S_0 . Grâce à ce transfert d'énergie la molécule **A** va atteindre son niveau triplet T_1 de plus basse énergie.³²

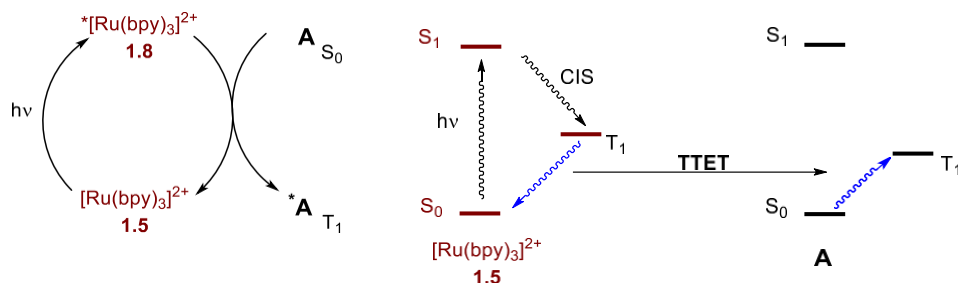


Figure 1-13: Transfert d'énergie du $^*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ **1.8** de type TTET vers un accepteur **A**

La désactivation du $^*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ **1.8** par un processus de transfert d'énergie a été démontrée à l'aide de plusieurs molécules organiques.³³ En 1986 Kutal et ses collaborateurs ont effectué une isomérisation du norbornadiène **1.36** en quadricyclène **1.37** (Figure 1-14).³⁴ Le transfert d'énergie du ruthénium permet au norbornadiène **1.36** d'atteindre son état triplet T_1 . Il se produit ensuite une isomérisation pour former le quadricyclène **1.37**. En 2006, Castellano³⁵ a démontré une dimérisation photocatalytique possible de l'anthracène en présence du photocatalyseur **1.38**.

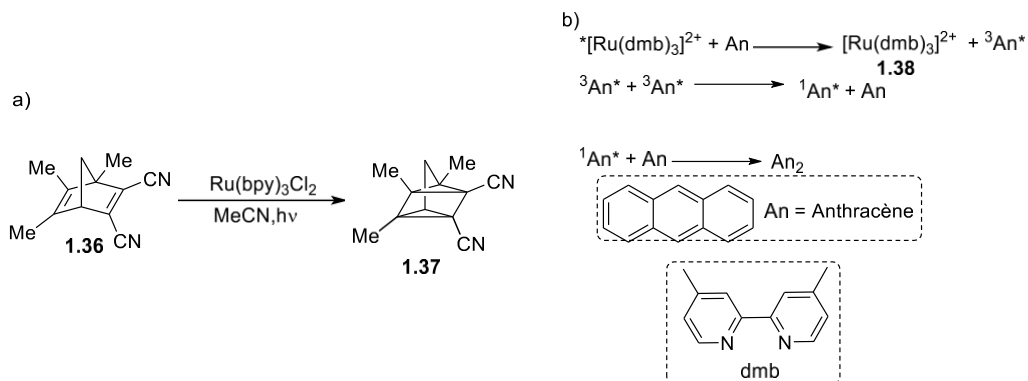


Figure 1-14: a) Isomérisation du norbornadiène en quadricyclène, b) dimérisation de l'anthracène

En 2012, Yoon et ses collaborateurs, ont réalisé une photocycloaddition [2+2] à partir de dérivés du styrène (Figure 1-15). Le photocatalyseur d'iridium **1.39** a été identifié comme le meilleur pour cette transformation. En effet, à l'état excité, ce complexe possède une énergie triplet de 61 kcal/mol,³⁶ suggérant qu'il pourrait être capable de transférer de l'énergie au substrat **1.41**, qui a une énergie triplet d'environ 60 kcal/mol (ce qui se compare aux dérivés du styrène).³⁷ Cette réaction ne devrait pas se faire par transfert d'électrons, car le catalyseur d'iridium **1.39** ($E_{1/2}^* \text{ III/II} = +1.21 \text{ V contre SCE}$) n'est pas suffisamment oxydant pour prendre un électron de **1.41** ($E_{1/2}^{\text{red}} = +1.42 \text{ V contre SCE}$). Les photocatalyseurs de type $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ peuvent être des oxydants plus forts que les catalyseurs d'iridium, tel que $[\text{Ir}(\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})]^+$, mais possèdent des énergies triplet bien plus faibles, et n'ont pas la capacité d'effectuer ces réactions de transfert d'énergie pour former l'intermédiaire **1.42**. La réaction peut s'effectuer par transfert d'énergie pour former l'intermédiaire **1.42**. La réaction peut s'effectuer par transfert d'électron du substrat **1.41** au photocatalyseur excité **1.40**. Cela permet la formation du radical cation **1.42**, qui s'en suit de la photocyclisation [2+2] pour former le produit bicyclique **1.43**.

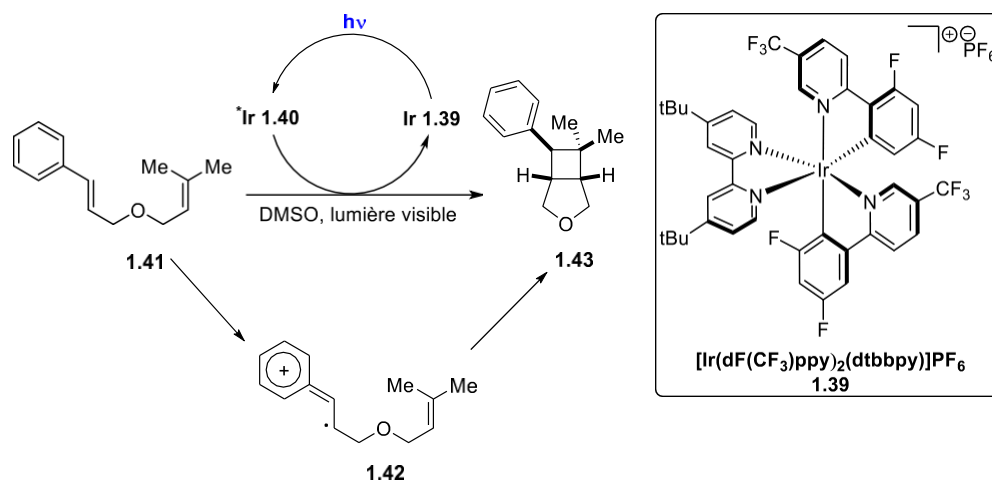


Figure 1-15: Photocycloaddition [2+2] réalisée par Yoon et le mécanisme associé

En 2014, Yoon³⁸ a démontré encore l'efficacité du processus de transfert d'énergie, en effectuant la synthèse de pyrrole par la photodécomposition d'azotures **1.46** (Figure 1-16). Pour la génération photocatalytique du pyrrole **1.44**, les auteurs proposent le mécanisme suivant : l'irradiation du $[\text{Ru}(\text{dtbbpy})_3]^{2+}$ **1.45** par la lumière visible donne lieu à son état excité **1.47**. Le transfert d'énergie exergonique vers l'azoture **1.46** donne lieu à son état triplet **1.48**, ce dernier

peut facilement perdre une molécule de diazote pour former un intermédiaire nitrène **1.49**. Le nitrène peut rapidement réagir avec la double liaison présente dans la molécule afin de former une azirine **1.50**. Le réarrangement afin de former le pyrrole sera plus lent mais permet de fournir le produit désiré **1.44** avec des rendements élevés.

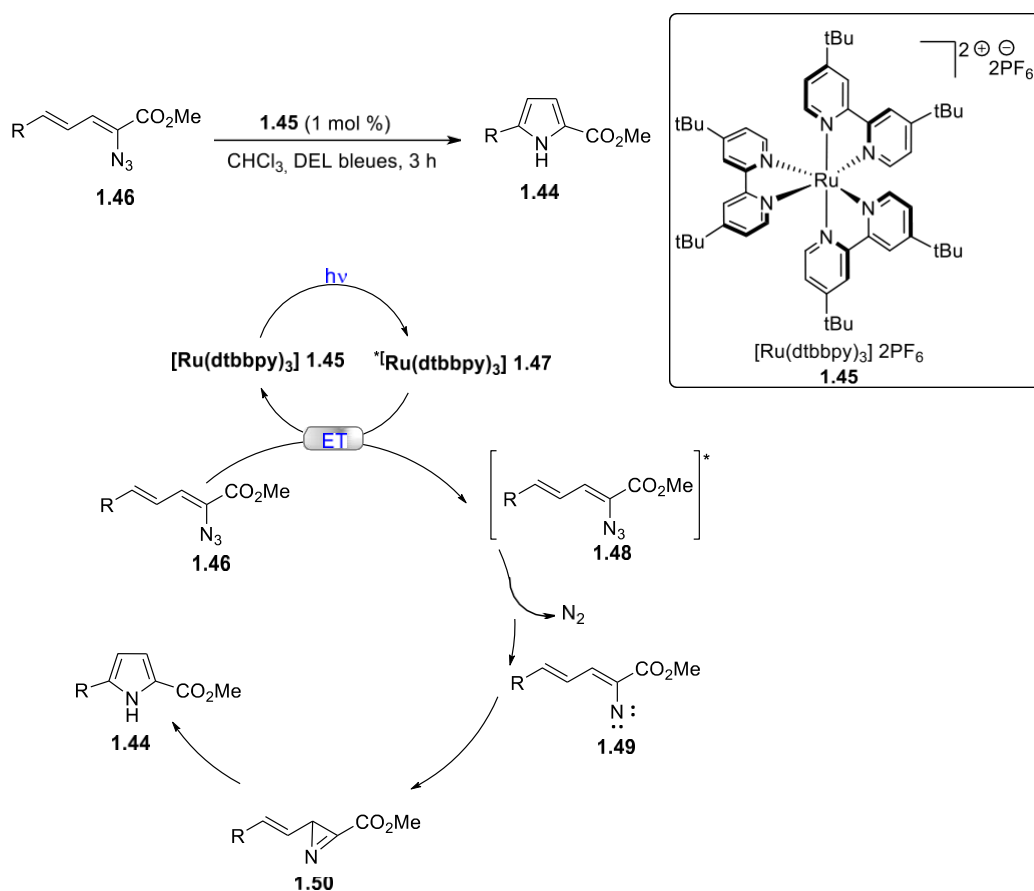


Figure 1-16: Réaction de photodécomposition proposée par Yoon et son mécanisme associé

1.2.4.3 Les réactions de transfert couplé d'électron et de protons

En 1981, la notion de transfert couplé d'électron et de proton (PCET) a été introduite pour décrire une réaction de médiamutation (une réaction rédox où deux réactifs qui partagent un même atome mais qui diffèrent par leur nombre d'oxydation et réagissent ensemble pour donner un seul produit de réaction ayant un seul degré d'oxydation).³⁹ Ce terme décrit une étape de

réaction rédox dite « non classique » où il se produit en même temps un transfert d'électron et un transfert de proton (Figure 1-17). Les PCET sont des réactions bien connues dans la catalyse biologique.⁴⁰ Par exemple, une réaction PCET se produit lors de la transformation du dioxyde de carbone en glucose lors de la photosynthèse des plantes. Ces réactions se sont, depuis quelques années, révélées d'une grande efficacité en synthèse organique.⁴¹

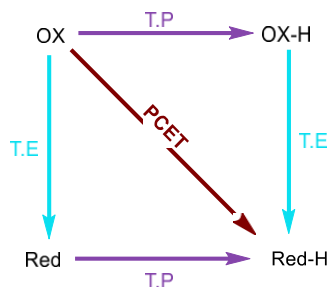


Figure 1-17: Transferts couplés d'électron et de proton (PCET)

Chimiquement parlant, les caractéristiques cinétiques des réactions de type PCET sont avantageuses, car les mécanismes de transfert concertés sont souvent favorisés de manière significative par rapport aux voies par étapes séquentielles (transfert de proton (T.P) et transfert d'électron (T.E) par mécanisme non concerté) (Figure 1-18). En effet, ce type de réaction est prédominant dans la catalyse enzymatique, car elle permet aux réactions rédox d'être cinétiquement plus rapides. De plus, les voies concertées permettent l'utilisation coopérative d'oxydants et de bases (ou de réducteurs et d'acides) avec des potentiels et des valeurs de pKa éloignés de ceux des substrats qu'ils activent.⁴² Finalement cela permet la génération de radicaux dans des conditions de réaction beaucoup plus douces.

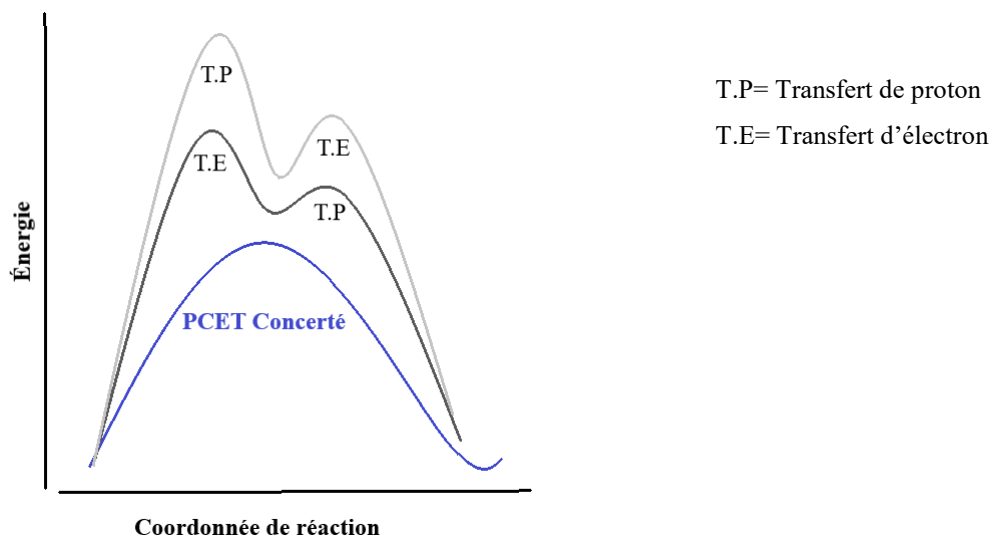


Figure 1-18: Avantage cinétique des réactions de type PCET

Au cours des dernières années, Knowles et ses collaborateurs⁴² ont mis des efforts à faire progresser l'utilisation du transfert couplé d'électron et de proton. En effet, celui-ci est devenu un mécanisme alternatif pour l'activation de liaisons homolytiques qui surmontent les limitations énergétiques. Les réactions PCET peuvent avoir plusieurs mécanismes possibles : à savoir un mécanisme réductif ou oxydatif (Figure 1-19).

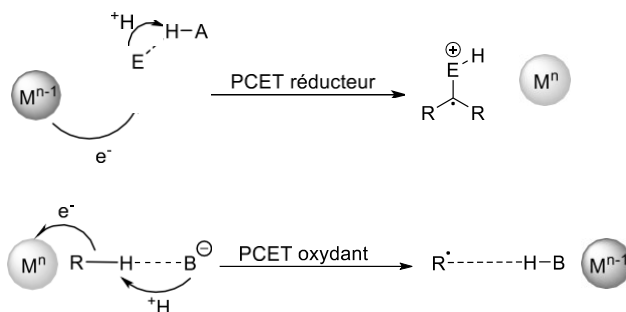


Figure 1-19: Exemples de schémas réactionnels représentatifs pour les réactions PCET

Le processus PCET oxydant peut favoriser l'activation homolytique des groupes fonctionnels N-H communs et mener à de nouvelles stratégies utiles pour la carboamination, l'hydroamination ou encore des réaction d'amination conjuguées.^{39, 42} En 2015, Knowles⁴³ a

proposé un cycle catalytique dans lequel une combinaison, oxydant/base appropriée et un photocatalyseur peut servir à effectuer une homolyse de la liaison N-H de l'anilide **1.51** pour fournir un amidyle transitoire **1.52** (Figure 1-20). Cet amidyle **1.52**, est alors en mesure de former une nouvelle liaison C-N intramoléculaire avec l'alcène, dans le but de former un nouvel hétérocycle ainsi qu'un radical alkyle intermédiaire **1.53**. Ce radical nucléophile peut alors être intercepté par un électrophile d'acrylate **1.54** afin de construire une nouvelle liaison C-C et produire un radical α -carbonyle **1.55**. La réduction de ce radical va s'effectuer par un transfert d'électron à partir de l'état réduit du photocatalyseur.

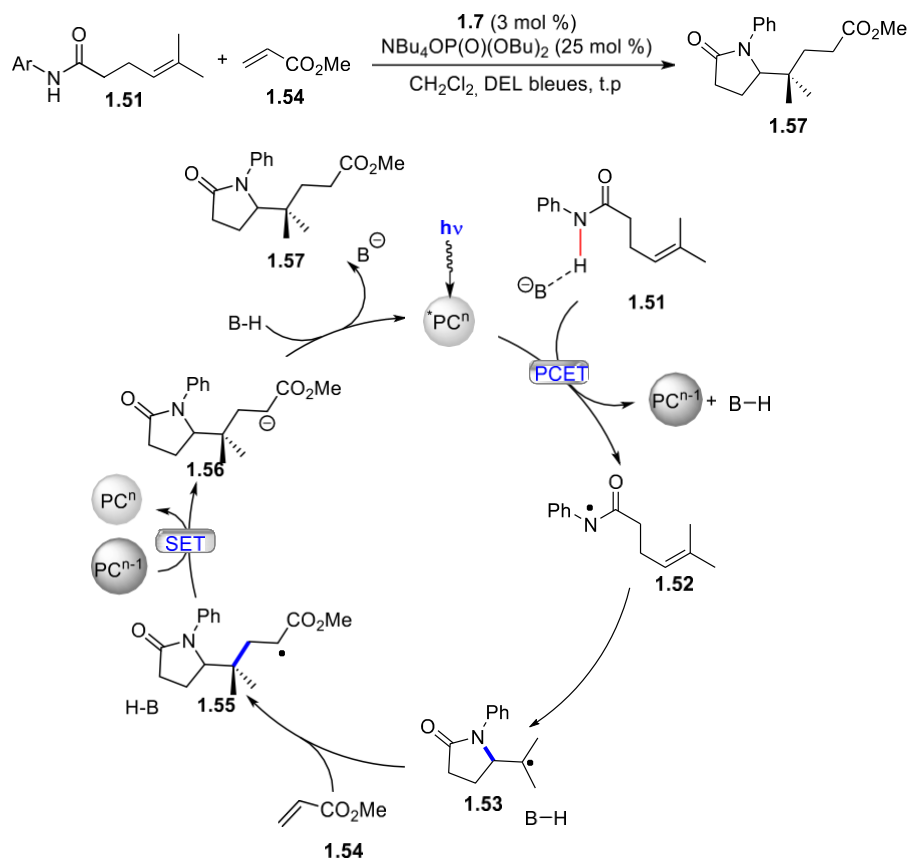


Figure 1-20: Réaction de carboamination proposé par Knowles et le mécanisme associé

L'activation homoleptique des cétones pour générer un radical cétyle neutre provient d'un processus PCET réducteur.⁴⁴ En 2013, Knowles⁴⁵ a effectué la formation d'un bicyclic par le biais d'une cyclisation d'oléfine cétyle **1.58** passant par un mécanisme réductif de PCET (Figure 1-21). Les auteurs ont envisagé le cycle catalytique suivant : initié par l'excitation du

photocatalyseur de ruthénium **1.5** avec une lumière de 450 nm, l'état excité résultant du complexe de ruthénium **1.8** va être réduit par l'ester de Hantzsch **1.59** pour former le complexe de ruthénium à sa forme réduite **1.10** ainsi que l'ester de Hantzsch oxydé **1.60**. Après quoi le processus PCET surviendrait en présence de l'acide de Brønsted pour former le radical **1.61**. Ce dernier, peut ensuite réagir de manière intramoléculaire avec l'alcène présent sur le produit de départ afin de former l'intermédiaire **1.62**. Par la suite, un transfert d'hydrogène peut prendre place pour former le produit de cyclisation **1.63**. L'ester de Hantzsch est régénéré par oxydation avec l'espèce $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ **1.5**. Enfin l'acide présent en quantité catalytique permet de former le produit désiré de lactonisation **1.65**.

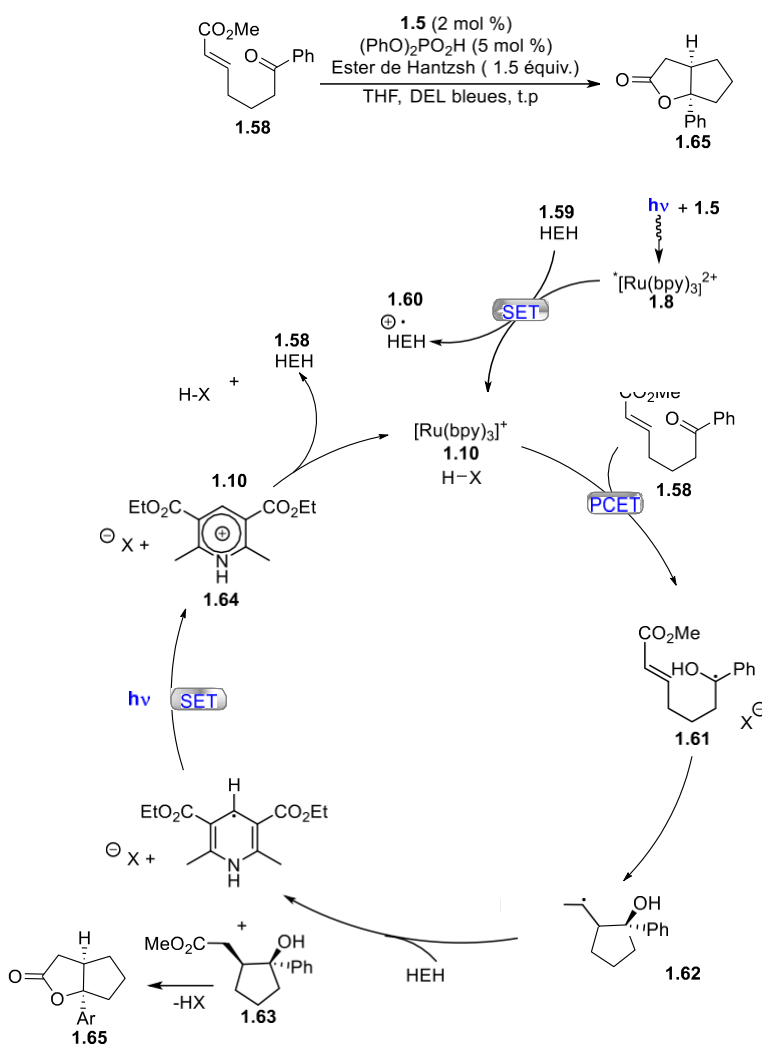


Figure 1-21: Formation d'un bicyclic proposée par Knowles pour un processus de PCET réductif et le mécanisme associé

En 2015, Rueping⁴⁶ a effectué une réaction de pinacol à partir de la benzophénone **1.66** à l'aide du photocatalyseur d'iridium **1.67** et d'un donneur sacrificiel d'électron, soit la tributylamine **1.68** (Figure 1-22) Après l'excitation photochimique de **1.67**, un transfert d'électron de la tributylamine **1.68** au catalyseur **1.75** a lieu. Le cation radical **1.69** ou son tautomère **1.70** est formé. Le potentiel de réduction du complexe d'iridium résultant $[\text{Ir}]^0$ **1.76** ($E_{1/2}^{\text{red}} = -1,69$ V *contre* SCE) n'est pas assez faible pour réduire les cétones telles que l'acétophénone **1.66** ($E_{1/2}^{\text{red}} = -2,48$ V *contre* SCE). Il a été suggéré que des espèces telles que **1.71** possèdent une liaison σ à trois électrons, ou bien l'intermédiaire **1.72** possède une liaison hydrogène ce qui favoriserai la réduction de l'acétophénone **1.66**, conduisant directement au radical cétyle neutre **1.73**. La dimérisation de cet intermédiaire par recombinaison de radicaux conduit au produit final **1.74**.

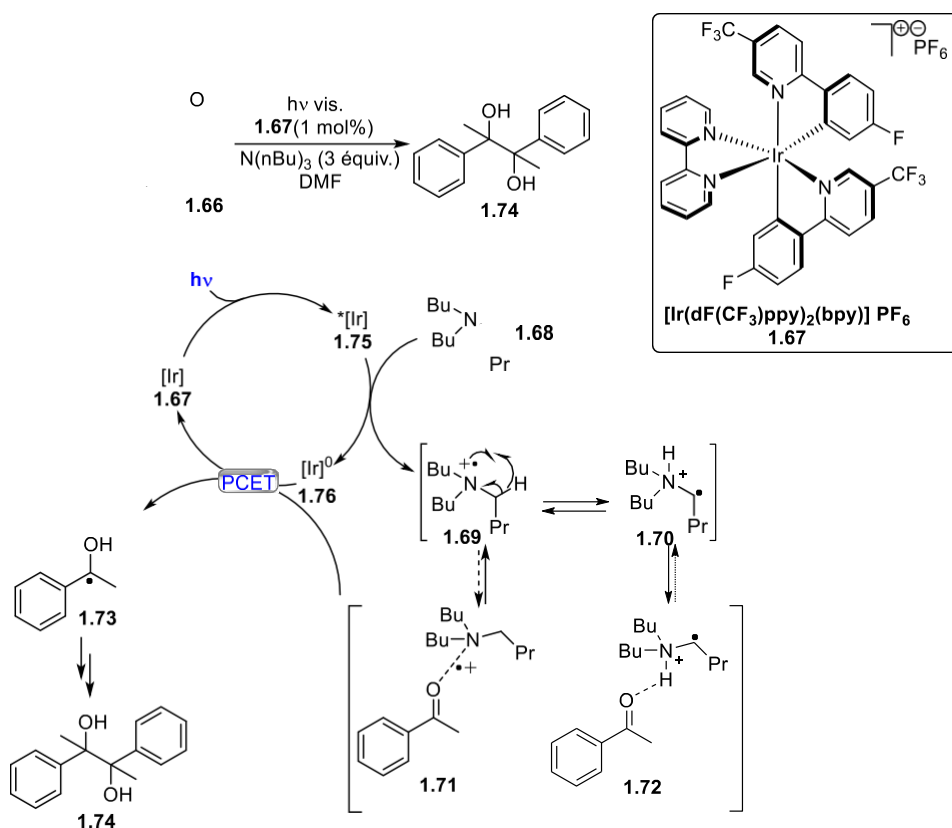


Figure 1-22: Réaction proposé par Rueping pour une réaction de pinacol et le mécanisme associé

1.3 La photocatalyse à base de cuivre

1.3.1 Généralités

Bien que la photocatalyse basée sur des photocatalyseurs de ruthénium ou d'iridium présente de grands avantages dû à leur stabilité et leurs propriétés photophysiques, leurs désavantages se trouvent dans leur rareté et leur toxicité. L'application de leur utilisation à grande échelle peut être une contrainte. Pour pallier à ce problème, les photocatalyseurs à base de cuivre peuvent avoir une efficacité similaire dans la photocatalyse. L'abondance du cuivre sur terre, en fait une bonne alternative. L'utilisation de complexes de cuivre comme catalyseurs photorédox pour la synthèse organique a pris un essor considérable dans les années 1970.⁴⁷ Avant de présenter les différentes performances des photocatalyseurs de cuivres dans différentes transformations, il est important de décrire leurs caractéristiques photophysiques en les comparant à celle du ruthénium ou d'iridium.

McMillin et ses collègues ont effectué un immense travail sur les propriétés de l'état excité du cuivre comprenant des ligands de types phénantroline. Ils ont ainsi établi que ce type de complexe pouvait être une bonne alternative aux complexes similaires de ruthénium et d'iridium. Par exemple, une des caractéristiques pertinentes est que les complexes de cuivre possèdent une large gamme de modulation possible de leurs propriétés photophysiques (absorbance et luminescence), et ce, bien plus large que celle du ruthénium ou de l'iridium. Ces propriétés sont dues aux facteurs structuraux. En d'autres mots, il est question de la nature chimique, la taille ou encore la position des substituants sur la phénantroline. Ces paramètres peuvent influencer non seulement la géométrie de l'état fondamental du complexe (affectant les spectres d'absorbance), mais surtout celle de l'état excité (affectant les spectres d'émission). En temps normal, la géométrie de l'état fondamental des complexes $[\text{Cu}(\text{NN})_2]^+$ peut passer d'une configuration quasiment plan carré (symétrie D_{2d}), à un état tétraédrique aplati (symétrie D_2) (Figure 1-23 a). Le degré de distorsion est dicté par les effets stériques des ligands (Figure 1-23 b). En outre, pour tous les complexes, une distorsion supplémentaire est obtenue dans l'état excité en raison des changements dans la distribution électronique. La taille des substituants est primordiale afin de déterminer l'étendue de la distorsion qui va permettre de faire varier la valeur du temps de demi-vie. Tel que représenté à la Figure 1-23, l'ajout de groupements

méthyles à différentes positions permet d'obtenir un temps de demi vie de plus en plus long. Cela se remarque très bien en comparant les ligands **1.77**, **1.78** et **1.79** (Figure 1-23 b), c'est-à-dire que plus il y a de substituants sur la phénantroline plus le temps de demi-vie du complexe est augmenté.

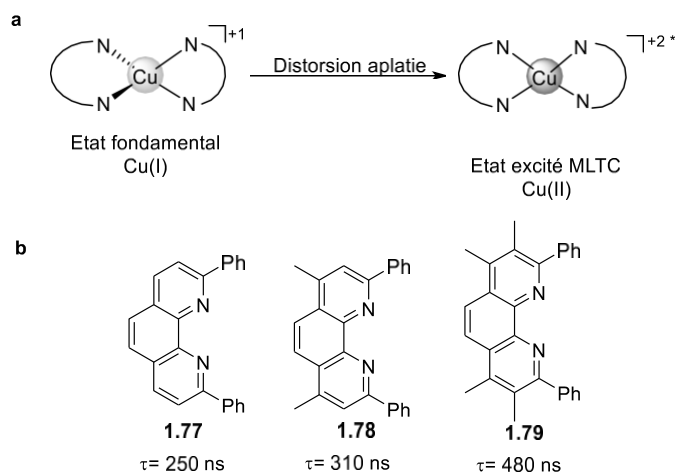


Figure 1-23: a) Distorsion aplatie de l'état fondamental et de l'état excité du cuivre, b) Effet des substituants de la phénantroline sur le temps de demi-vie

Dans le cas de $[\text{Cu}(\text{NN})_2]^+$, le centre métallique possède une configuration électronique d^{10} avec une géométrie tétraédrique déformée (Figure 1-24). Si ce dernier absorbe de la lumière, un électron centré sur l'orbital t_2 du métal est promu à l'orbitale π^* de la LUMO (MLCT). Ceci entraîne de manière efficace l'oxydation du Cu(I) en Cu(II) et une réduction d'un électron du ligand dans le complexe métallique. L'état singulet primaire subit rapidement une conversion intersystème (CIS) pour atteindre l'état excité triplet.

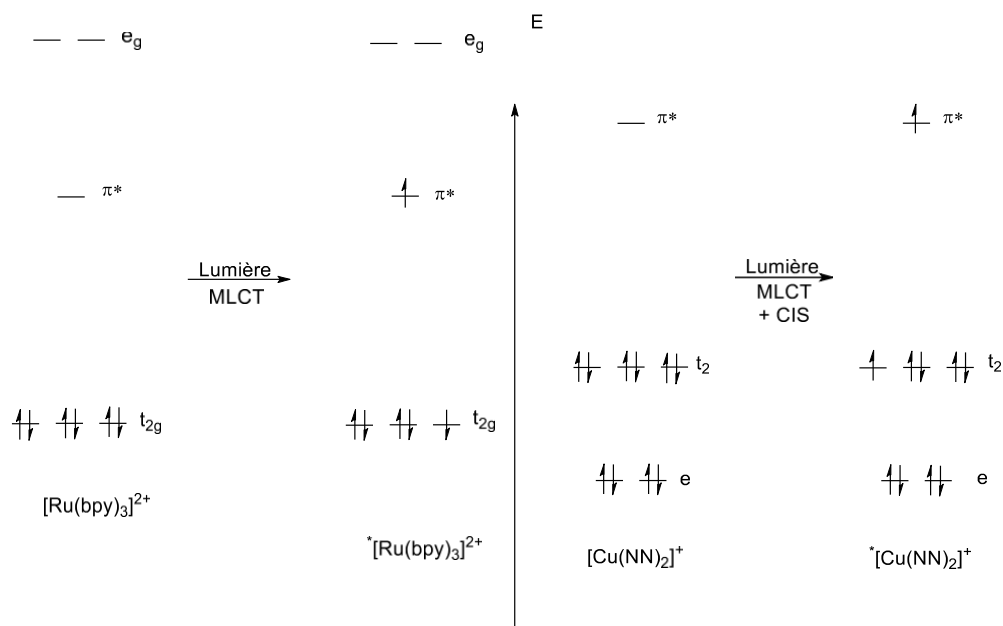


Figure 1-24: Représentation des orbitales moléculaires des complexes de ruthénium et de cuivre

Que ce soit pour le complexe de ruthénium ou bien le complexe de cuivre, ce sont de meilleurs oxydants ou réducteurs dans leur état excité. Dans le cas de $[\text{Cu}(\text{NN})_2]^{2+}$, l'état excité, bien qu'il soit un réducteur puissant, n'est qu'un oxydant doux ce qui reflète la tendance généralement faible à réduire les composés de Cu(I) à l'état fondamental. En conséquence, les exemples de la désactivation réductrice des complexes de cuivre à l'état excité sont rares car celui-ci possède un temps de demi-vie à l'état excité extrêmement court comparativement aux catalyseurs de ruthénium et d'iridium (5 à 10 fois moins long) et c'est pourquoi il ne peut être engagé dans une désactivation réductrice. Afin de comparer les différentes propriétés photophysiques du ruthénium et de l'iridium face à celles du cuivre, quelques exemples sont présentés (Tableau 1-1). Le $[\text{Cu}(\text{dap})_2]\text{Cl}$ **1.80** (Figure 1-25) est pris comme exemple de comparaison. Il est possible de voir que $*[\text{Cu}(\text{dap})_2]^+$ (-1.43 V) est un réducteur plus fort que l'espèce $*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (-0.81 V), ou que le catalyseur $*[\text{Ir}(\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})]^+$ (-0.89 V). Cela démontre que les photocatalyseurs de Cu(I) passent par un cycle catalytique oxydant efficace.

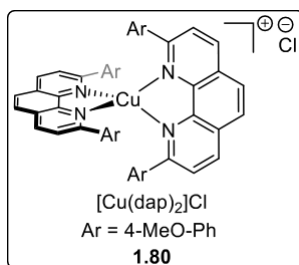


Figure 1-25: Complexe de cuivre homoleptique $[\text{Cu}(\text{dap})_2]\text{Cl}$ **1.80**

Tableau 1-1: Comparaison des propriétés photophysiques des photocatalyseurs de cuivre, de ruthénium et d'iridium

Photocatalyseur	$E_{1/2}$ (M^*/M^+) [V] (contre SCE)	$E_{1/2}$ (M^+/M) [V] (contre SCE)	$E_{1/2}$ (M^-/M) [V] (contre SCE)	λ_{max} [nm]	Temps de demi vie excité [ns]
$[\text{Cu}(\text{dap})_2]^+$	-1,43	+0,62	n.a	437	270
$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	-0,81	+1,29	-1,33	452	1100
$[\text{Ir}(\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})]$	-0,89	+1,69	-1,37	380	2300
$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})]^+$	-0,96	+1,21	-1,51	n.a	557
fac-Ir(ppy) ₃	-1,73	+0,77	-2,19	375	1900

Le temps de demi-vie très court des complexes de cuivre homoleptiques est défini par le passage de l'état fondamental (géométrie tétraédrique) à son état excité qui forme une distorsion aplatie. Ce temps de demi-vie est un problème qui limite les applications dans différentes transformations des complexes homoleptiques de cuivre. Pour pallier à ce problème, McMillin⁴⁸ a introduit une nouvelle classe de complexes hétéroleptiques de cuivre possédant une bisphosphine encombrée comme ligand. Une substitution appropriée en position 2 et 9 des ligands diamines et l'ajout d'une bisphosphine démontrent une augmentation spectaculaire du temps de demi-vie de l'état excité. En effet, la bisphosphine permet de bloquer un retour rapide à l'état fondamental, ce qui empêche la distorsion aplatie lors de l'oxydation du cuivre (Figure 1-23 a). Ce temps de demi-vie dépasse largement ceux des complexes de ruthénium ou d'iridium. En effet, dans le tableau 1-2, il est possible de remarquer que pour les deux dernières entrées, les complexes $[\text{Cu}(\text{dmp})(\text{DPEPhos})]^+$ et $[\text{Cu}(\text{dbp})(\text{DPEPhos})]^+$ possèdent des groupement encombrant comme des méthyles ou des chaînes *n*buthyles qui empêchent la

distorsion aplatie lors de l'oxydation du cuivre(I) en cuivre(II).⁴⁹ Cela permet aussi de minimiser la relaxation structurale dans l'état excité pour le transfert de charge et ainsi conserver autant d'énergie d'excitation que possible.

Tableau 1-2: Effets des substitutions de ligands sur les complexes de cuivre

R	Photocatalyseur	Excitation [nm]	Temps de demi-vie excité [ns]
H	[Cu(phen) ₂] ⁺	458	<20
Me	[Cu(dmp) ₂] ⁺	454	85
Ph	[Cu(dpp) ₂] ⁺	448	250
4-OMe-Ph	[Cu(dap) ₂] ⁺	437	270
Ph	[Cu(phen)(DPEPhos)] ⁺	391	190
Me	[Cu(dmp)(DPEPhos)] ⁺	383	14 300
nBu	[Cu(dbp)(DPEPhos)] ⁺	378	16 100

1.3.2 Synthèse des catalyseurs de cuivre

Les premières synthèses des complexes de cuivre homoleptiques ont été réalisées en 1977 par McMillin et ses collègues (Schéma 1-3).^{47b} Ces derniers sont préparés à partir du ligand 2,9-diméthyl-1,10-phénantroline **1.81** (disponible commercialement) et du sulfate de cuivre pentahydraté CuSO₄·5H₂O (commercialement disponible). Ces deux réactifs sont mélangés dans un mélange H₂O/MeOH (1:1) contenant du tétrafluoroborate de sodium. Après addition de l'acide ascorbique afin d'effectuer la réduction, le méthanol est évaporé puis le complexe désiré **1.82** est isolé sous forme de cristaux oranges.

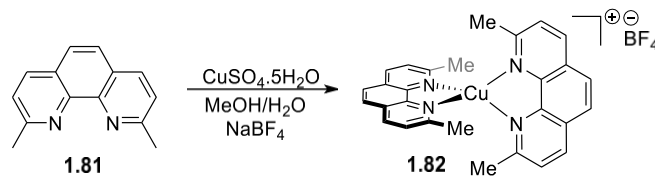


Figure 1-26: Synthèse proposé par McMillin des complexes homoleptiques $[\text{Cu}(\text{dmp})_2]\text{BF}_4$

1.82

Par la suite, en 1984, Sauvage et ses collègues⁵⁰ ont proposé une voie de synthèse pour le complexe $[\text{Cu}(\text{dap})_2]\text{Cl}$ **1.80** (Schéma 1-4). Cette synthèse est beaucoup plus simple et plus rapide que la précédente. En effet, le chlorure de cuivre est dissous dans du chloroforme, puis le ligand dap **1.83** est ajouté à la solution. Cette dernière est agitée pendant 15 minutes à 55 °C. Ensuite, le solvant est évaporé pour donner le complexe désiré **1.80** sous une forme solide rouge foncé à brun.

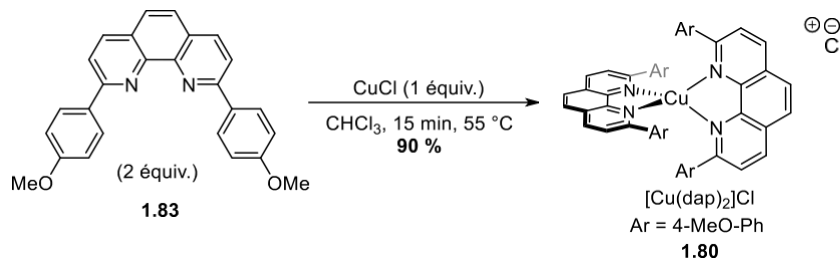


Schéma 1-3: Synthèse proposée par Sauvage pour le complexe $[\text{Cu}(\text{dap})_2]\text{Cl}$ **1.80**

Par la suite, en 2001, McMillin a développé une méthode rapide et efficace afin d'obtenir des complexes hétéroleptiques (Schéma 1-5).^{48b} D'abord, le cuivre tétrakisacétonitrile tétrafluoroborate $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{BF}_4$ et l'(oxydi-2,1-phénylènebis(diphénylphosphine)) (DPEPhos) **1.84** sont dissous dans le dichlorométhane. La solution est agitée une heure à température ambiante. Ensuite, le ligand dmp **1.81** est ajouté et la solution est agitée encore une heure. La solution de couleur jaune, est évaporée à demi puis le produit est précipité avec de l'éther. Le solide **1.85** est récupéré par une simple filtration à l'éther. Afin d'obtenir les autres types de complexes hétéroleptiques, la procédure est identique, seul la diamine ou la bisphosphine change.

Bien plus tôt, McMillin avait également publié la synthèse des complexes hétéroleptiques avec la triphénylphosphine. Bien que la synthèse de ces complexes ne soit pas plus compliquée, il s'est avéré que le fait que la triphénylphosphine soit un ligand monodentate, elle n'augmente pas le temps de demi-vie autant que les phosphines bidentates ou les complexes homoleptiques. En effet à cause de la phosphine monodentate, un échange de ligand est bien plus rapide.^{48b} Il est à noter que McMillin a développé une synthèse rapide et efficace des catalyseurs de cuivre à partir d'une source de cuivre et de ligands commerciaux. Le cuivre étant bien plus abondant que le ruthénium ou l'iridium, cela offre de nombreuses alternatives pour les utiliser dans différentes transformations de photocatalyse. Il est à remarquer que, autant les complexes de cuivre homoleptiques que hétéroleptiques, leur synthèse est bien plus courte et tout aussi efficace que pour les complexes de ruthénium ou d'iridium. En effet, cela ne demande que deux heures en deux étapes contrairement à deux jours et trois ou quatre étapes. Ceci donne un grand avantage à l'utilisation de complexes de cuivre, mais également à la variété qu'il est possible d'obtenir en changeant simplement les ligands.

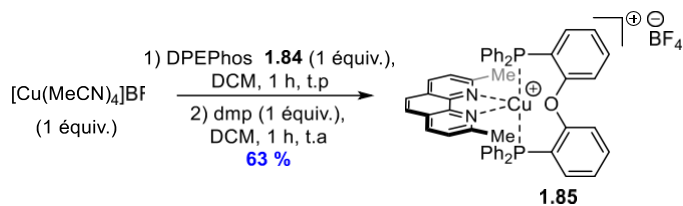


Schéma 1-4: Synthèse proposée par McMillin pour les complexes de cuivre hétéroleptiques

1.3.3 Application des photocatalyseurs à base de cuivre dans différentes transformations chimiques

1.3.3.1 Les complexes de cuivre en photochimie

Depuis les années 1970 le cuivre est utilisé dans les réactions de photocatalyse. En effet, un des premiers exemples de photocatalyse à base de cuivre a été effectué en 1977 par Katal⁵¹ (Figure 1-26) en utilisant du chlorure de cuivre avec de la lumière UV afin d'isomériser le norbornadiène **1.86** en quadricyclène **1.89**. Le mécanisme proposé par Katal passe par la formation d'un complexe π entre le chlorure de cuivre et le norbornadiène **1.87**, **1.88**.

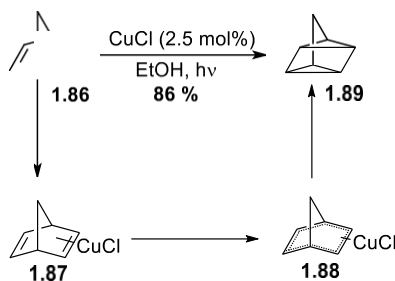


Figure 1-27: Isomérisation du norbornadiène en présence d'un complexe de cuivre (I) et de la lumière UV

Quelques années après, en 1980, Mitani⁵² a mis en évidence l'addition d'halogénures d'alkyles sur des oléfines **1.90** en présence de chlorure de cuivre et de la lumière UV (Figure 1-28). Mitani propose deux voies mécanistiques possibles. Dans la première voie (Figure 1-28 a, voie A), il propose un clivage réducteur de la liaison C-X par un transfert électronique du chlorure de cuivre afin de générer un radical **1.91** et une espèce de cuivre(II) **1.92**. La deuxième voie mécanistique proposée (Figure 1-27 a, voie B) est que le chlorure de cuivre clive la liaison C-X par un échange de deux électrons et ainsi la forme une espèce de cuivre(III) **1.93**. Afin d'étayer un des deux mécanismes, les auteurs ont réalisé deux expériences contrôles. La première étant d'introduire du bromure *n*-amyle **1.96** et du tri-*n*-butylphosphine **1.97** en présence du chlorure de cuivre mais en absence d'oléfine et d'irradier avec la lumière. Ici, deux résultats sont possibles. Dans un premier temps, le résultat attendu pour un échange de deux électrons serait la formation du sel de phosphonium **1.98** par l'élimination réductrice après la formation de l'espèce de cuivre(III) (Figure 1-27 b, voie A). Dans un second temps, le résultat attendu lorsque la liaison C-X est clivée en suivant un mécanisme à un seul électron serait le produit **1.99** (Figure 1-27 b, voie B) qui n'est pas du tout observé.

La deuxième expérience que les auteurs ont effectuée est l'ajout d'un inhibiteur de radicaux dans le milieu réactionnel comme le *tert*-butylcatéchole et l'hydroquinone. Si des radicaux étaient formés alors la réaction n'aurait pas lieu à cause de ces inhibiteurs. Cependant, l'ajout de ces réactifs n'affecte aucunement la réaction. Les auteurs ont donc déterminé que le mécanisme passe par la voie B (Figure 1-27 a).

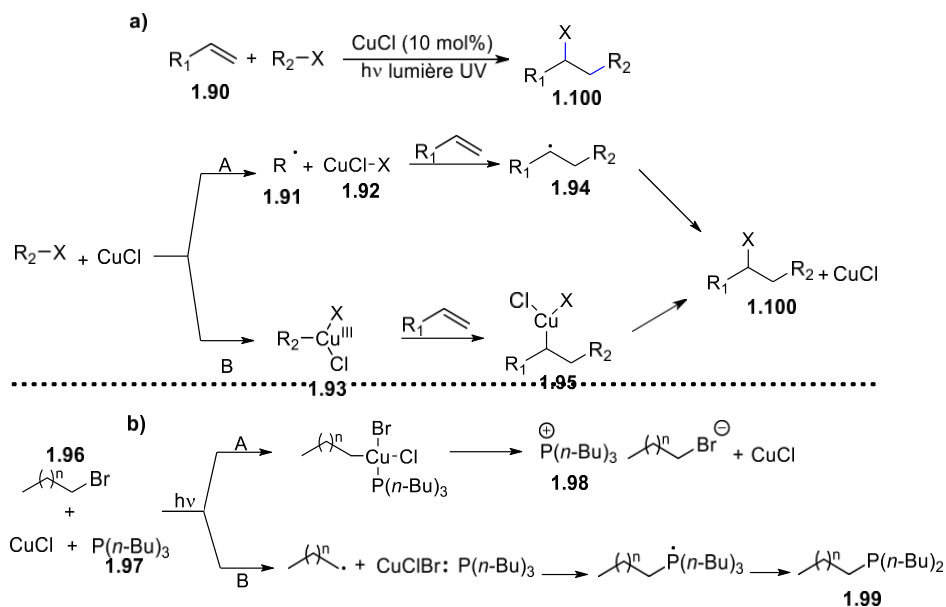


Figure 1-28: a) Réaction photocatalysée par le chlorure de cuivre et la lumière UV et les mécanismes proposés par Mitani, b) tests mécanistiques avec inhibiteur de radicaux pour prouver le mécanisme de la réaction

C'est en 1987 que Sauvage et Kern^{49a} ont mis en évidence l'utilisation du complexe $[Cu(dap)_2]^+$ **1.80** pour l'activation de la liaison C-Br du composé **1.101**. Ils obtiennent la formation du bibenzyle **1.102** grâce à un couplage réducteur en présence d'un donneur d'électron sacrificiel tel que la triéthylamine **1.22** et en absence d'air (Schéma 1-6, voie A). Cependant en présence d'air ils arrivent à oxyder le bromure de benzyle en aldéhyde **1.105** (Schéma 1-6 a voie B). De par cette transformation, Sauvage a mis en évidence que le complexe de cuivre **1.80**, est capable d'activer photochimiquement le bromure de benzyle malgré son temps de demie-vie excité très court par rapport au ruthénium ou à l'iridium. Il propose dans son mécanisme (Schéma 1-6 b, gauche) que le transfert d'électron de l'état excité du complexe génère le radical benzyle **1.103** qui peut dimériser pour donner le produit de couplage désiré **1.102**. Toutefois, comme la désactivation réductrice n'a pas lieu pour les complexes de cuivre, la triéthylamine est nécessaire, comme donneur d'électron, afin de régénérer l'espèce Cu(I). De même, le radical

1.110 et des traces du vinylcyclohexène **1.111**. La photocycloaddition [2+2] a été utilisée par la suite dans de nombreuses étapes de synthèses totales, notamment pour la synthèse énantiosélective du (-)-grandisol effectuée par Ghosh en 2004.⁵⁴

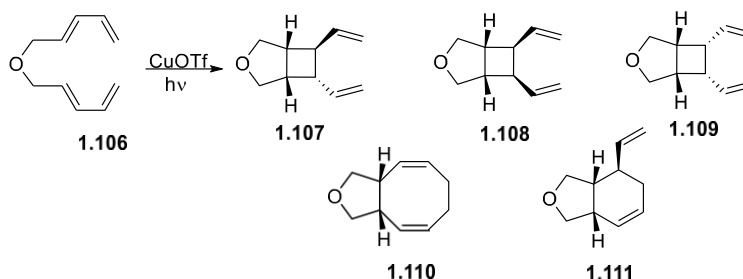


Figure 1-29: Photocycloaddition réalisée par Runsink donnant lieu à plusieurs sous-produits

1.3.3.2 Les complexes de cuivre en photocatalyse

Comme il a été mentionné précédemment, l'utilisation de la lumière UV nécessite une verrerie spéciale. Après les travaux effectués par Sauvage en 1987, Reiser⁵⁵ fut intrigué par le photocatalyseur $[\text{Cu}(\text{dap})_2]\text{Cl}$ **1.80** et démontra son efficacité dans des réactions photorédox d'addition par transfert d'atome radicalaire (ATRA) en présence de lumière visible. Le complexe $^*[\text{Cu}(\text{dap})_2]\text{Cl}$ (-1.43 V) est légèrement plus réducteur que les complexes $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ou $[\text{Ir}(\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})]^+$ (-1.33 V et -1.21V respectivement). Ce complexe montre une forte absorption entre 400 et 600 nm ce qui en fait un bon candidat pour la photocatalyse à la lumière visible. Le mécanisme proposé par Reiser (Figure 1-29) débute avec l'excitation du photocatalyseur **1.80** par la lumière visible (530 nm). Une fois le catalyseur excité (**1.118**), celui-ci est capable de transférer un électron à l'halogénure d'alkyle **1.112** puis de former le radical alkyle correspondant **1.113**, ainsi que l'espèce $[\text{Cu}(\text{dap})]^{2+}$. Le radical **1.113** nouvellement formé peut réagir rapidement avec l'alcène **1.114** pour générer un autre radical **1.115**. Ce dernier va être oxydé par l'espèce de cuivre(II) (**1.119**), ainsi le photocatalyseur est régénéré et le carbocation **1.116** est formé. Enfin l'halogénure réagit avec le carbocation nouvellement formé, pour donner lieu au produit d'ATRA désiré **1.117**. Dans ce cas, les auteurs proposent que la réaction passe par une désactivation oxydante du complexe de cuivre, c'est pourquoi aucun donneur d'électron sacrificiel n'est nécessaire.

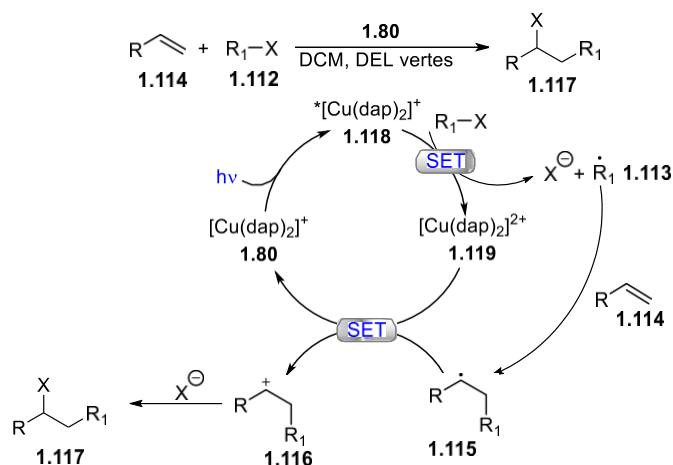


Figure 1-30: Réaction d'ATRA proposée par Reiser et le mécanisme associé

Le groupe de Ollivier⁵⁶ a démontré l'utilité des complexes de cuivre dans des réactions d'allylation par une réduction de diaryliodonium (Figure 1-30). Dans cet exemple, Ollivier propose une réaction où le radical iodoaryle **1.124** est engagé dans un processus d'allylation avec une allylsulfone **1.127** comme accepteur radicalaire. Les auteurs sont parmi les premiers à utiliser le complexe $[\text{Cu}(\text{dpp})_2]^+$ **1.120** en passant par une désactivation réductrice en présence d'un donneur d'électron sacrificiel (DIPEA **1.29**). Ollivier démontre ici le pouvoir réducteur des complexes homoleptiques de cuivre comparativement aux complexes de ruthénium (-1.11 V, -0.85 V respectivement contre SCE). Les auteurs proposent un mécanisme (Figure 1-30 b) où, après l'irradiation du photocatalyseur, l'état excité de $[\text{Cu}(\text{dpp})_2]^+$, **1.121**, est désactivé grâce à une oxydation par le sel d'iodonium **1.123** pour générer $[\text{Cu}(\text{dpp})_2]^{2+}$ **1.122** et le radical iodoaryle intermédiaire **1.124**. Sa fragmentation génère l'iodure d'aryle **1.125** et le radical aryle **1.126**. Ce dernier réagit avec l'allylsulfone **1.127** pour donner le produit d'allylation **1.129**. Le catalyseur $[\text{Cu}(\text{dpp})_2]^+$ **1.120** est régénéré après réduction de $[\text{Cu}(\text{dpp})_2]^{2+}$ **1.120** par la DIPEA **1.29**.

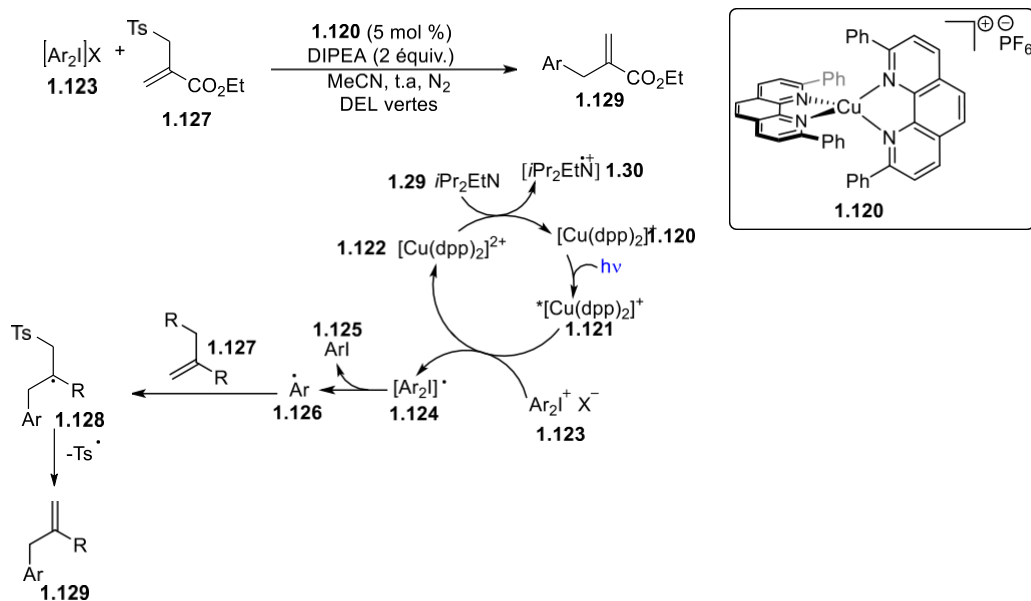


Figure 1-31: Réaction d'allylation proposée par Ollivier et le mécanisme associé

Par la suite, en 2015, Dolbier⁵⁷ a montré la possibilité des chlorures de sulfonyle fluorés à participer dans des réactions de type ATRA en présence d'alcènes pauvres en électrons **1.130** (Figure 1-31). Cela permet l'introduction non seulement de groupements trifluorométhyle, mais aussi de groupements mono- et difluorométhyle sur la double liaison correspondante. Dans ce mécanisme, le cuivre excité va donner un électron au chlorure de sulfonyle fluoré **1.131** afin de générer le radical trifluorométhyle **1.132** qui peut s'additionner sur l'alcène **1.130**. Cette addition génère le radical **1.133** correspondant. Ce dernier est capable de réagir avec le chlorure présent sur le complexe de cuivre et de former le produit désiré **1.134**. Dolbier a montré qu'en présence d'un alcène possédant un groupement électroattracteur, seul le chlorure est additionné par la suite.

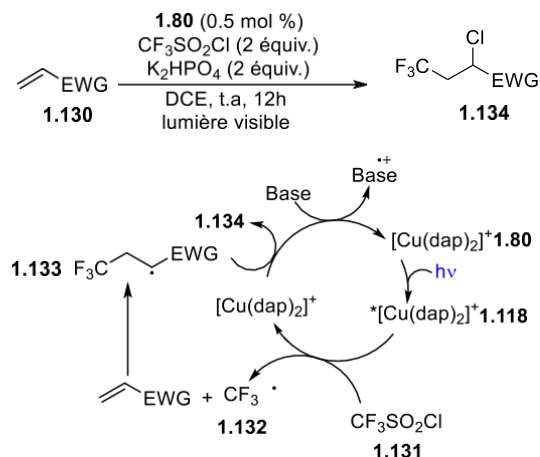


Figure 1-32: Réaction proposée d'ATRA avec des alcènes déficients en électrons par Dolbier et le mécanisme associé

Dans la même année, Reiser⁵⁸ a montré qu'il était possible d'additionner à la fois le trifluorométhyle et le chlorure de sulfonyle sur la double liaison d'un alcène alkyle ou aryle (Figure 1-32). Les auteurs considèrent donc que $[\text{Cu(dap)}_2]\text{Cl}$ réduit le chlorure de trifluorométhylsulfone (**1.131**) par un transfert d'électron simple (SET), avec l'oxydation de Cu(I) en Cu(II) donnant lieu à l'espèce intermédiaire **1.135**. De là, le trifluorométhyle est ajouté à l'alcène, donnant lieu à **1.137**, et enfin le transfert de SO_2Cl du cuivre à l'intermédiaire radical **1.137** résultant permet d'obtenir le produit désiré **1.138**. Ce mécanisme concorde avec la proposition de Mitani pour la photocatalyse avec CuCl en présence de lumière UV. Les réactions ATRA réagissent à l'implication du cuivre comme centre de coordination au lieu d'une alternative avec un processus impliquant un radical libre, passant par une addition oxydative photoinduite de RCl à CuI, générant ainsi $[\text{R-Cu}^{\text{III}}\text{Cl}]^+$. Cependant la découverte de la trifluorométhylchlorosulfonylation rapportée ici démontre, clairement, le rôle du cuivre en tant qu'entité qui se lie au ligand, étant donné l'instabilité bien connue du SO_2Cl libre qui se décompose en SO_2 et Cl. L'implication des radicaux CF_3 est privilégiée plutôt qu'un intermédiaire $[\text{CF}_3\text{CuSO}_2\text{Cl}]^{3+}$, qui devrait subir une addition cis à l'alcène. Dans ce cas et le précédent, la différence frappante du complexe $[\text{Cu(dap)}_2]^+\text{Cl}$ au ruthénium, ou à l'iridium, est que le rôle essentiel du cuivre dans le processus global peut probablement coordonner SO_2Cl et non le réduire comme pourrait le faire les autres types de photocatalyseurs.

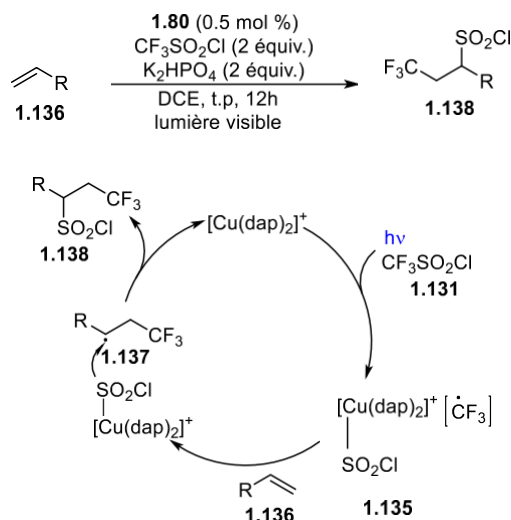


Figure 1-33: Réaction de trifluorométhylsulfonation des alcènes développée par Reiser et le mécanisme associé

Plus récemment encore, Fu⁵⁹ a démontré la capacité des complexes de cuivre hétéroleptiques à effectuer des réactions de décarboxylation photoinduite (Figure 1-33). Les auteurs utilisent un photocatalyseur $[\text{Cu}(\text{dmp})(\text{Xantphos})]^+$ **1-139** formé *in situ*. Ce dernier possède un maximum d'absorbance à 380 nm, mais possède une large bande d'absorption allant jusqu'à 450 nm, c'est pourquoi la lumière bleue a été utilisée comme irradiation. Le mécanisme proposé par Fu, débute avec la photoexcitation du complexe de cuivre(I) ce qui va induire un transfert d'électron simple (SET) au *N*-hydroxyphthalimide **1.143**. Ceci mène à la formation du complexe de cuivre(II) **1.140**, et à la formation de l'anion radical de l'ester du *N*-hydroxyphthalimide qui se fragmente successivement pour produire l'anion phthalimide. Ce dernier peut se complexer au cuivre pour former l'intermédiaire **1.142** et le radical **1.144**. Le radical **1.144**, lui aussi se décompose en CO_2 et finalement génère le radical **1.145**. Le produit de couplage désiré **1.146** est formé par la recombinaison du radical **1.145** et du complexe de cuivre(II)-phthalimide régénérant par le fait même le complexe de cuivre(I) **1.139**.

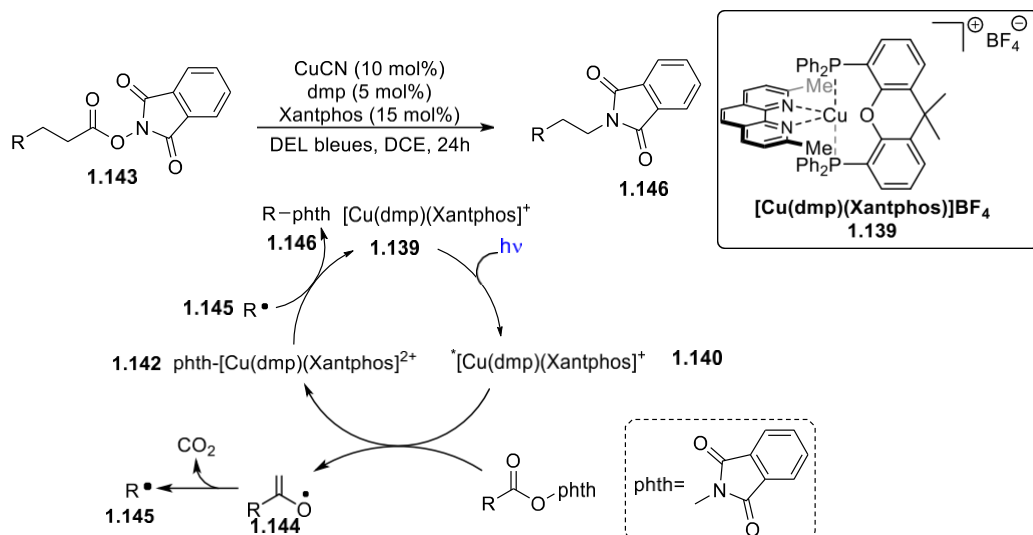


Figure 1-34: Réaction de décarboxylation des phthalimides proposé par Fu et le mécanisme associé

1.3.4 Les photocatalyseurs de cuivre utilisés précédemment dans le groupe Collins

Dans le passé, le groupe du Pr. Collins s'est intéressé à la photochimie, et plus précisément à la photocatalyse à base de cuivre. Mes collègues se sont inspirés des travaux effectués par McMillin sur les complexes hétéroleptiques de cuivre^{48b} pour créer de nouveaux complexes. Ils ont pour la première fois impliqué les complexes hétéroleptiques de cuivre dans une réaction de photocatalyse. Ils ont principalement utilisé les complexes tels que [Cu(dmp)(DPEPhos)]BF₄, **1.147**, ou encore [Cu(dmp)(Xantphos)]BF₄ **1.139**. Ces complexes sont réputés pour avoir de très long temps de demi-vie à l'état excité comparativement à certains complexes homoleptiques ou aux complexes de ruthénium et d'iridium (14300 ns, 250 ns, 1100 ns et 557 ns respectivement). Mes collègues, ont d'abord utilisé ces complexes dans la synthèse de [5]héliène⁶⁰ (Figure 1-34) en passant par un procédé d'électrocyclisation photorédox avec une désactivation oxydante du photocatalyseur de cuivre. L'étape clé de ce processus est l'oxydation de **1.150** en **1.151**. Cette oxydation peut être générée par un iode radicalaire qui est lui-même généré par un transfert d'électron résultant d'une désactivation oxydante du complexe de cuivre(I) **1.148**. Le photocatalyseur de cuivre(II) **1.149** peut ensuite oxyder le précurseur stilbène **1.150** pour

régénérer le photocatalyseur de cuivre (I) **1.147** ainsi que le cation radical **1.151**. Ce dernier est stabilisé par ses différentes formes de résonance telles que **1.152** au niveau des ses groupements naphtyles. Ensuite, le cation radical **1.151** se cyclise pour former le cation radical dihydro **1.153**. Ultérieurement, le [5]héliçène **1.154** est obtenu grâce à une série d'oxydation/réaromatisation par l'action de l'ion iodure et l'iode radicalaire. L'ajout d'oxyde de propylène **1.155** est important afin de piéger l'acide iodhydrique présent dans le milieu dû à la déprotonation lors de la réaromatisation. Il est à noter que les temps de réaction sont extrêmement long, allant jusqu'à cinq jours. Pour cette raison la réaction a été transposée avec succès en chimie en flux continu.

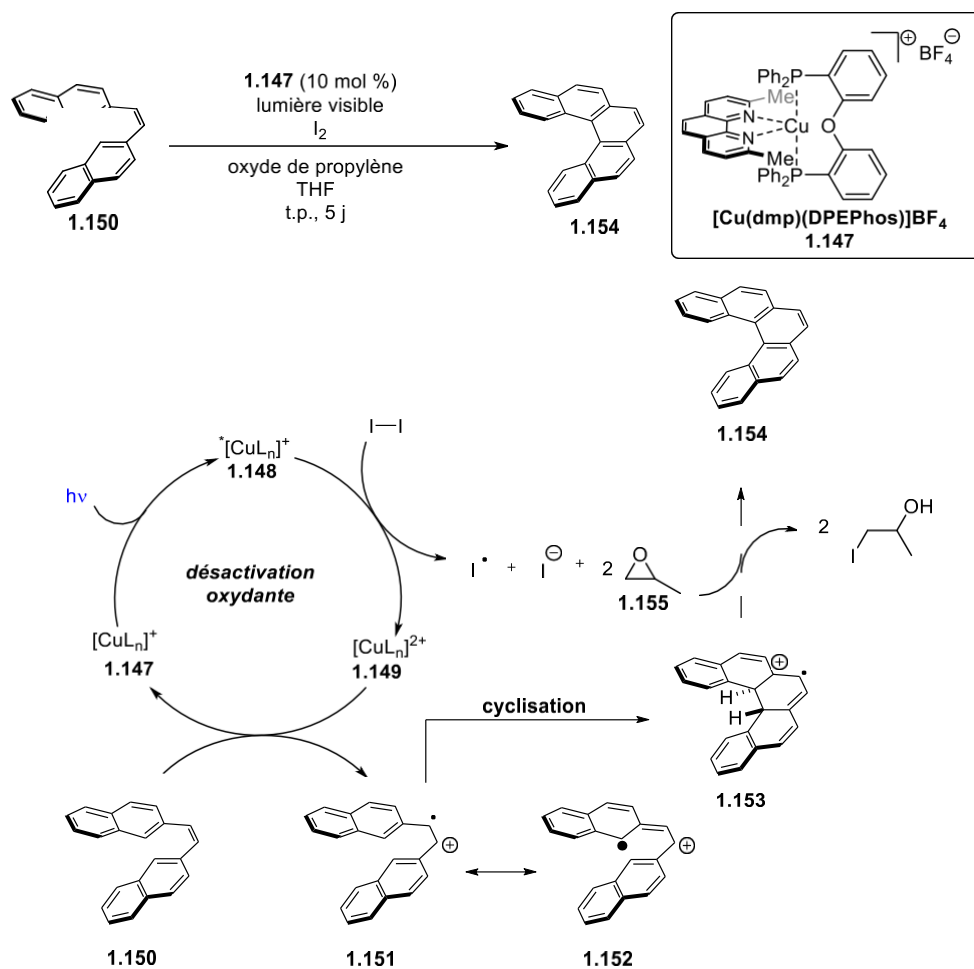


Figure 1-35: Réaction vers la formation de [5]héliçènes proposée par Collins et le mécanisme associé

Le groupe s'est également intéressé à la synthèse de carbazoles⁶¹ par photocyclisation (Figure 1-35). Le [Cu(dmp)(Xantphos)]BF₄ **1.139** a été sélectionné comme étant le meilleur photocatalyseur pour cette réaction et passe, encore une fois, à travers un procédé de désactivation oxydante. Ce dernier absorbe la lumière visible pour passer à son état excité. Il peut donc réduire l'iode moléculaire pour former l'espèce cuivre(II) ainsi que l'ion iodure et l'iode radicalaire. Puis, le photocatalyseur de cuivre à son état d'oxydation (II) peut oxyder la triphénylamine **1.156** pour régénérer le photocatalyseur de cuivre(I) ainsi que le cation radical **1.157**. Cette espèce est stabilisée par ses différentes formes de résonance **1.158** et **1.159**. Ensuite, le cation radical **1.157** cyclise pour former le cation radical dihydro **1.160**. Enfin, le produit final **1.161** est obtenu, comme précédemment, à la suite d'une étape d'oxydation et d'aromatisation. Cette étape est possible soit par l'action de l'ion iodure, de l'iode radicalaire ou du photocatalyseur. L'ion iodure peut oxyder le cation radical dihydro **1.160** et l'iode radicalaire peut abstraire un atome d'hydrogène du même composé. Ces deux réactions produisent du HI qui est neutralisé par l'oxyde de propylène.

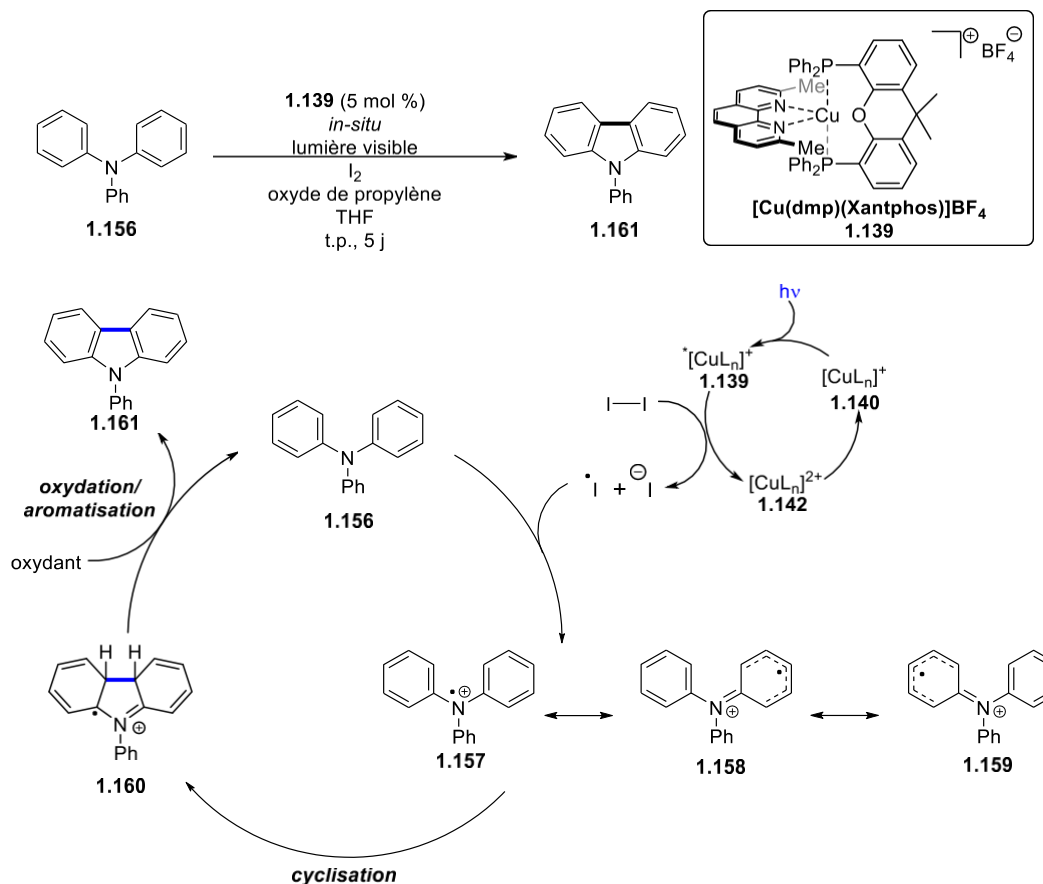


Figure 1-36: Réaction vers la formation des carbazoles proposée par Collins et le mécanisme associé

1.4 Buts du projet de recherche

Étant donné l'essor considérable de la photochimie ces dernières années, la photocatalyse utilisant des complexes à base de métaux est devenue un outil versatile dans la synthèse en chimie organique. Nous avons vu précédemment que les complexes à base de ruthénium ou d'iridium ont largement été exploités et reconnus pour leur fort potentiel oxydoréducteur. Cependant, en ce qui concerne les catalyseurs à base de cuivre, les efforts afin de faire varier les ligands sont moins prononcés.

C'est dans ce cadre que s'inscrit mon projet de recherche, où le but est de réaliser les objectifs suivants :

1) Synthétiser de manière rapide, efficace et peu coûteuse, une librairie de photocatalyseurs hétéroleptiques à base de cuivre(I) en utilisant différents ligands diamine et bisphosphine. En effet, modifier les groupements sur le ligand diamine permettrait de faire varier le degré de distorsion lors de l'oxydation du cuivre, ou bien on pourrait tout simplement changer pour d'autres ligands comme des diquinolines ou des ligands de type triazole. La variation du ligand bisphosphine permettrait de pouvoir faire varier la rigidité du complexe et ainsi obtenir des temps de demi-vie à l'état excité plus longs (Figure 1-36).

2) Caractériser les nouveaux complexes par des analyses photophysiques comme les mesures des spectres d'absorbance et d'émission ainsi que les potentiels rédox par analyses électrochimiques. Le but serait, avec ces données en main, de pouvoir identifier quel photocatalyseur qui pourrait être utilisé dans plusieurs transformations chimiques, et ainsi égaler ou surpasser les propriétés des catalyseurs de ruthénium ou d'iridium existants.

3) Une fois les synthèses et la caractérisation complétées, une évaluation de ces photocatalyseurs serait effectuée dans différentes transformations photochimique. Par exemple les réactions photorédox, induites par un transfert d'électron singulet du métal vers le ligand. Ou bien des réactions de transfert d'énergie, où l'énergie absorbée par le photocatalyseur est directement transmise au substrat. Et enfin des réactions de transfert couplé de proton et d'électron. L'idée serait pour chacune de ces réactions d'identifier un ou plusieurs photocatalyseurs qui seraient le meilleur et ainsi pouvoir définir une tendance à travers chaque type de réactions.

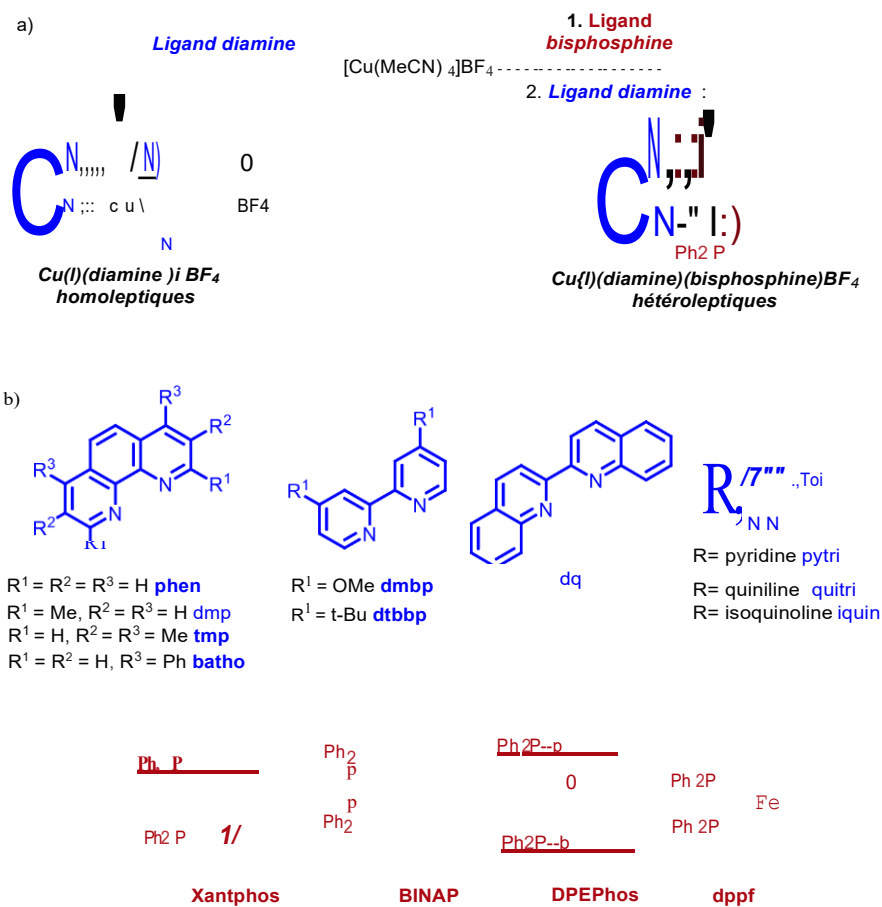


Figure 1-37: a) Approche envisagée pour la synthèse des photocatalyseurs, b) les différents types de ligands diamines (bleu) et bisphosphines (rouge)

Chapitre 2 : Heteroleptic Copper(I)-Based Complexes for Photocatalysis: Combinatorial Assembly, Discovery, and Optimization for Photoredox, Proton-Coupled Electron Transfer and Energy Transfer Reactions.

Clémentine Minozzi, Jean-Christophe Grenier-Petel, Antoine Caron, Jeffrey Santandrea and Shawn K. Collins*

Département de Chimie, Centre for Green Chemistry and Catalysis, Université de Montréal, CP 6128 Station Downtown, Montréal, Québec H3C 3J7 CANADA

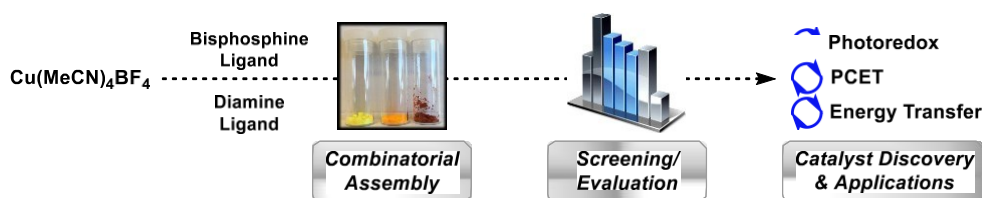
Submitted to Journal of American Chemistry Society

Contribution:

- Clémentine Minozzi a participé au développement des expériences et a réalisé la synthèse de 40 photocatalyseurs ainsi que leur évaluation dans quatre des cinq transformations chimiques. Elle a également effectué les mesures d'absorbances et d'émissions des complexes et a participé dans la rédaction du manuscrit concernant la partie expérimentale.
- Jean-Christophe Grenier-Petel a participé dans la synthèse des ligands triazole ainsi que les complexes correspondants ainsi que leur évaluation dans les trois réactions rédox. Il a également participé la rédaction du manuscrit concernant la partie expérimentale.
- Antoine Caron a participé à l'évaluation des photocatalyseurs de cuivre dans la transformation PCET (proton coupled electron transfer)
- Jeffrey Santandrea a effectué les mesures électrochimiques.
- Shawn Collins a participé dans la mise en œuvre des expériences et l'écriture du manuscrit

2.1. Abstract

A library of 50 copper-based complexes derived from bisphosphines and diamines was easily prepared and evaluated in five different transformations covering three mechanistically distinct photocatalytic reaction types. In all cases, a copper-based catalyst was identified to high yields of the desired product, surpassing the efficiency of other transition metal-based photocatalysts. New heteroleptic complexes based upon the bisphosphine BINAP, displayed generally high efficiency across all reaction types. Comparisons demonstrated that heteroleptic complexes provide higher yields, reactivities and greater solubilities than the analogous homoleptic diamine-based complexes. Importantly, the evaluation of the library of copper-complexes revealed that even when photophysical data for the photocatalysts is available, it is not always possible to predict which given catalyst structure will be highly efficient or inefficient in a given process, emphasizing the advantages for catalyst structures with high modularity and structural variability.



2.2. Introduction

Molecular synthesis through the use of light has experienced a renaissance in the past decade.⁶² Photochemistry is attractive in terms of sustainability, as light is considered a green⁶³ and traceless reagent,⁶⁴ and is appealing in that it can promote a wide variety of functional group transformations and bond constructions. Within the domain of photochemistry, photocatalysis has become increasingly important as a synthetic tool as it offers the possibility to employ a wide variety of wavelengths, particularly light in the visible spectrum, and the option to exploit different mechanistic pathways. For example, sensitizers can be used to promote single electron transfer (SET),^{22, 65} to engage in energy transfer (ET),⁶⁶ or to participate in proton-coupled

electron transfer (PCET) reactions.⁴² Consequently, organic chemists have exploited photocatalysis to both revisit traditional bond formations and imagine new synthetic transformations that are ever more chemoselective, functional group tolerant and efficient. Although the nature of photocatalysts themselves has grown increasingly varied, organometallic complexes have typically been considered privileged motifs due to possible tuning of the absorbance characteristics and long lived excited states (Figure 1). While the utility of Ru- and Ir-based polypyridyl-type complexes has been well demonstrated,⁶⁷ the development of alternative sensitizers based upon more abundant metals has emerged.⁶⁸ For example, chromium-based photocatalysts have recently been reported as efficient promoters for visible-light mediated Diels-Alder reactions.^{21, 69} Despite the rich history of copper-based photochemistry,⁷⁰ synthetic applications of copper-based photocatalysis has been traditionally explored using irradiation in the UV region of the electromagnetic spectrum to promote isomerizations,⁷¹ cycloadditions^{53, 72} and reduction of alkyl halides for various transformations.^{49a, 52} Recently, Cu(I) photocatalysis has been re-visited for the formation of C-C or C-N bonds via either UV- or visible light-mediated processes.⁷³ The use of homoleptic polypyridyl-type complexes of copper in particular have re-emerged as photocatalysts of interest for photoredox-type reactions.⁵⁵⁻⁵⁶ The attractive photophysical attributes of copper-based photocatalysts have also attracted attention for potential applications in photocatalytic water-splitting,⁷⁴ and as organic light emitting diodes.⁷⁵

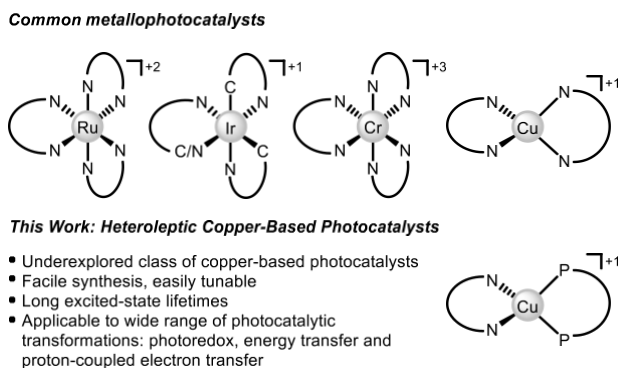
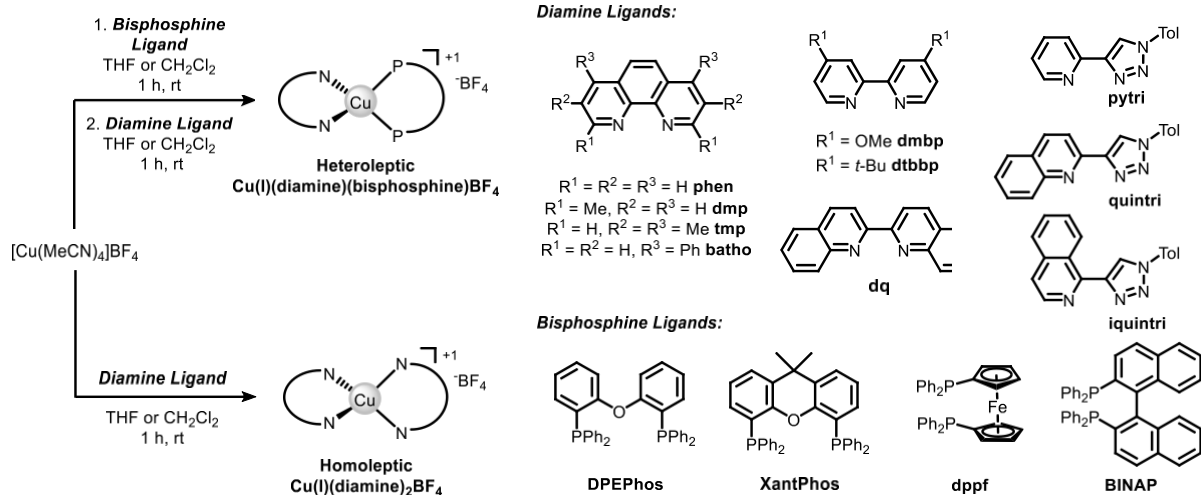


Figure 2-1: Metal-based complexes for photocatalysis.

The Collins^{61, 76} group recently demonstrated that heteroleptic Cu(I) complexes based upon the McMillin design,^{48b} where the photocatalyst contains one diamine ligand and one bisphosphine, can be efficient in photoredox chemistry.

Tableau 2-1: Combinatorial Assembly of Cu(I)-Based Photocatalysts



Entry	Diamine	Bisphosphine	Yield (%) ^a	λ_{max} (nm)	Entry	Diamine	Bisphosphine	Yield (%) ^a	λ_{max} (nm)
1			99	442	26			60	461
2	phen	DPEPhos	60	384	27	batho	DPEPhos	73	398
3		XantPhos	73	385	28		XantPhos	67	393
4		dppf	87	407	29		dppf	84	392
5		BINAP	90	394	30		BINAP	83	412
6				97	460		31		
7	dmp	DPEPhos	98	380	32	dq	DPEPhos	61	443
8		XantPhos	46	380	33		XantPhos	73	445
9		dppf	81	379	34		dppf	82	464
10		BINAP	78	387	35		BINAP	99	472
11				88	430		36		
12	tmp	DPEPhos	86	375	37	pytri	DPEPhos	84	355
13		XantPhos	80	369	38		XantPhos	85	376
14		dppf	92	388	39		dppf	85	375
15		BINAP	87	382	40		BINAP	85	378
16				<i>na</i>	<i>na</i>		41		
17	dmbp	DPEPhos	97	368	42	quintri	DPEPhos	96	388
18		XantPhos	99	366	43		XantPhos	88	390
19		dppf	81	389	44		dppf	92	396
20		BINAP	94	375	45		BINAP	93	410
21				<i>na</i>	<i>na</i>		46		
22	dtbbp	DPEPhos	99	372	47	iquintri	DPEPhos	90	388
23		XantPhos	99	367	48		XantPhos	71	383
24		dppf	56	383	49		dppf	89	391
25		BINAP	95	379	50		BINAP	96	406

^a Isolated yields following precipitation with Et₂O. *na* = not applicable

A subsequent report by the Reiser⁷⁷ group showcased new heteroleptic Cu(I) complexes where the bisphosphine was replaced by a bisisonitrile ligand and promoted efficient atom-transfer reactions. Despite the potential of heteroleptic Cu(I)-based photocatalysts, they remain underexplored in comparison to their Ru- or Ir-based counterparts, whose commercial availability and well-documented syntheses may make the photocatalysts easily obtainable. In addition, Ru- and Ir-based polypyridyl-type complexes have now demonstrated their effectiveness in a host of synthetic transformations, and their photophysical properties are well-explored. However, familiarity does not always lead to successful development of a photocatalytic reaction. Even when armed with a suitable background of photophysical data, it is difficult to predict *a priori* which photocatalyst will be optimal for a given transformation. For example, even if a photoactive complex has the correct photophysical characteristics, it may not have the desired stability under the reaction conditions. Stephenson and co-workers have previously reported the degradation of iridium photocatalysts under photochemical conditions via attack of reactive radical species onto the complexes ligand framework.⁷⁸ In addition, scale-up of many photochemical processes requires continuous flow conditions, where solubility of the catalyst becomes critical.⁷⁹ Consequently, most often reaction development is accelerated by access to libraries of structurally varied catalysts. If in turn, the catalyst is “modular”, in that it can be assembled *in-situ* from various components (ligand, metals and additives), the prospects for discovery in catalysis, or target-oriented synthesis can increase dramatically.⁸⁰ For example, high-throughput experimentation (HTE) can be used to exploit the modularity of reaction conditions or catalyst structure to discover new reactions,⁸¹ optimize scale-up procedures⁸² or aid in the synthesis of complex drug candidates.⁸³ As such, the ability to prepare catalysts in an efficient and straightforward manner becomes highly advantageous, especially if a class of catalysts are effective in a variety of mechanistically distinct processes. Herein, the combinatorial assembly, evaluation and discovery of Cu(I)-complexes for photocatalysis is reported. The advantages of rapid and facile synthesis, and demonstration as effective photocatalysts in SET, ET and PCET-based transformations are described.

2.3. Results and discussion

2.3.1. Combinatorial Assembly

An advantage of heteroleptic Cu(I)-based photocatalysts is their facile synthesis and isolation. Commercially available $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{BF}_4$ is placed in solution and the corresponding bisphosphine ligand is added. Following subsequent diamine addition into the same reaction vessel, the desired heteroleptic complex is typically isolated by precipitation (Table 1). To demonstrate the ability to rapidly generate a library of photocatalysts for evaluation, a variety of different diamine and bisphosphines were selected. The bisphosphines were selected to vary the nature of the chromophore and the bite angle, which should influence the photophysical properties and hence catalytic activity⁸⁴. A variety of structurally diverse diamines were also selected, including three triazole-based ligands that were prepared expressly for use in the catalyst screening. Triazole-based ligands have recently been shown to stabilize the LUMOs of iridium-based photoactive complexes⁸⁵ and, as such, were interesting candidates for evaluation within the scaffolds of the copper-based complexes. In addition, synthesis of the corresponding homoleptic complexes was also performed to help elucidate when using heteroleptic complexes would be advantageous. In summary, 50 different catalysts were prepared on gram scale as crystalline solids. Two of the homoleptic complexes, $\text{Cu}(\text{dmbp})_2\text{BF}_4$ and $\text{Cu}(\text{dtbbp})_2\text{BF}_4$ were found to rapidly oxidize to form blue-green solutions and as such, were not included in the subsequent characterization and evaluation in catalysis. In addition, the triazole-based ligands afforded complexes that often demonstrated low solubility in common organic solvents, with the homoleptic series being very insoluble and excluded from catalysis survey. In contrast, the iquintri series of heteroleptic complexes displayed the best solubility profile. The UV-vis absorption characteristics of the photocatalysts tend to vary very little with respect to the bisphosphine. When examining the subsection of complexes bearing the tmp ligand, the change from DPEPhos, XantPhos, dppf to BINAP does not result in a large shift in the respective λ_{max} values (375, 369, 388 and 382 nm, entries 12→15), although the largest red shift was observed with BINAP as bisphosphine ligand. In contrast, when the copper-based complexes formed from tmp, batho and dq are examined with BINAP as the corresponding bisphosphine, significant changes in the UV-vis spectra are observed. The respective λ_{max} values for the tmp, batho and

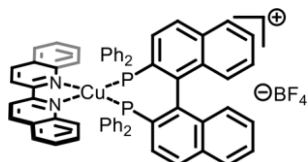
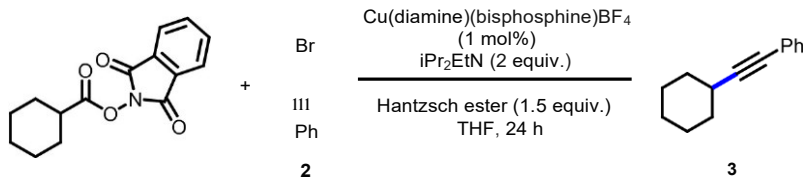
dq complexes with BINAP are observed at 382, 412 and 472 nm (entries 15, 30 and 35 respectively). It should be noted that although little change in the UV-vis absorption spectra was observed with the four phosphine ligands chosen for evaluation, other investigations into the use of heteroleptic copper complexes as noble-metal-free method photocatalysts for the production of H₂ from water did demonstrate differences in catalytic behavior based on the nature of the bisphosphine⁸⁶. It should be noted that none of the complexes explored with the four different bisphosphine ligands exhibited any disproportionation behavior⁸⁷. The UV-vis absorption characteristics of the homoleptic complexes Cu(diamine)₂BF₄ tend to mirror those of any of the corresponding heteroleptic complexes. After demonstrating that a library of heteroleptic copper complexes could be prepared in a modular fashion, application of the catalysts in a series of photocatalytic reactions was investigated. As such, an evaluation of their potential in three mechanistically distinct photocatalytic transformations was pursued.

2.3.2. Evaluation in Photocatalysis

Photoredox:

In a relatively short period of time, photoredox processes have had a profound impact on molecular synthesis, and have helped instigate a renaissance of radical chemistry. As a model reaction to evaluate the library of heteroleptic copper complexes, the visible-light decarboxylative fragmentation of *N*-(acyloxy)phthalimides was targeted. Several groups including Okada,⁸⁸ Overman⁸⁹ and König⁹⁰ have demonstrated the utility of the *N*-(acyloxy)phthalimides in photochemical carbon-carbon bond forming processes. Chen and co-workers had recently disclosed a reductive decarboxylative C_{sp³}-C_{sp} bond coupling reaction to construct substituted alkynes.

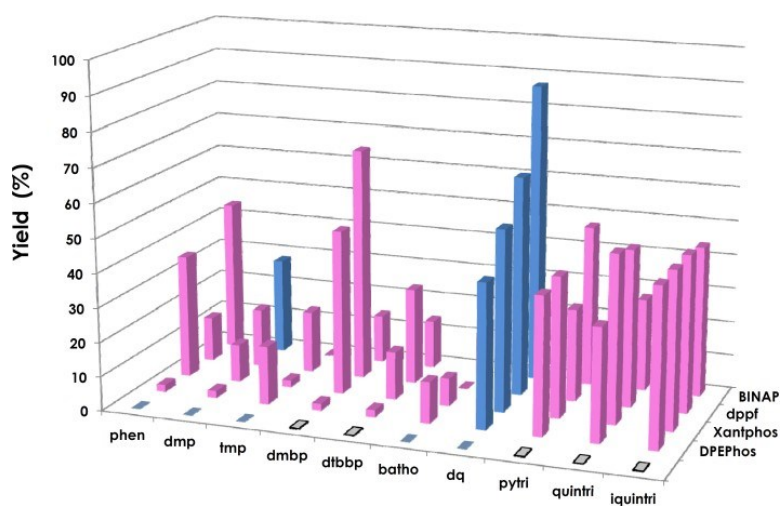
Top:



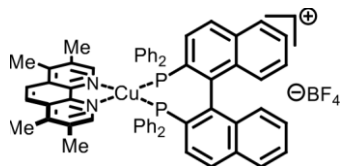
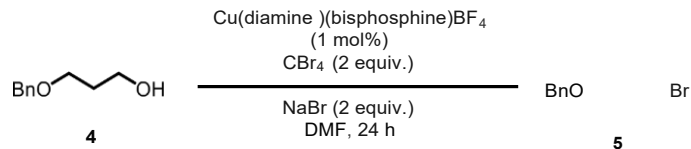
Optimized catalyst:
 Cu(dq)(BINAP)BF_4 **87 %**

In absence of catalyst:
 394 nm: **0 %** yield of **3**
 450 nm: **0 %** yield of **3**

Previously reported catalyst:
 $\text{Ru(bpy)}_3(\text{PF}_6)_2$ **28 %**



Middle:



In absence of catalyst:

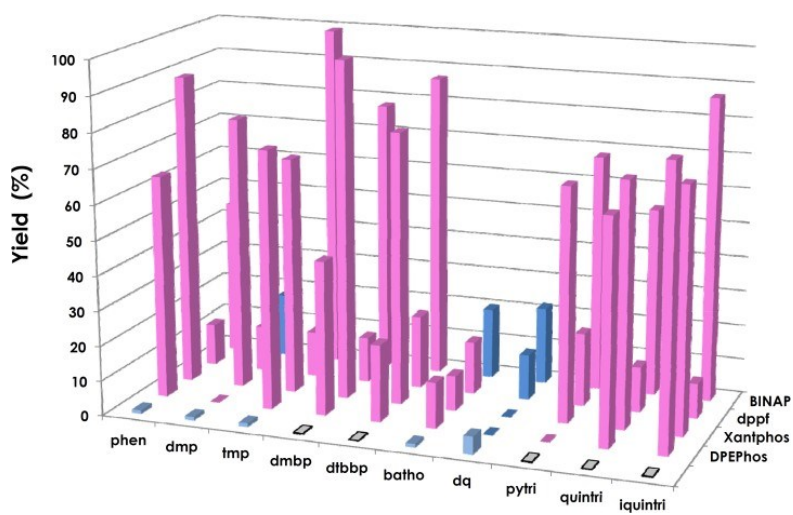
394 nm: **0%** yield of **5**

450 nm: **0%** yield of **5**

Previously reported catalyst:

Ru(bpy)₃(Cl)₂ **96%**

Optimized catalyst:
Cu(tmp)(BINAP)BF₄ **99%**



Bottom:

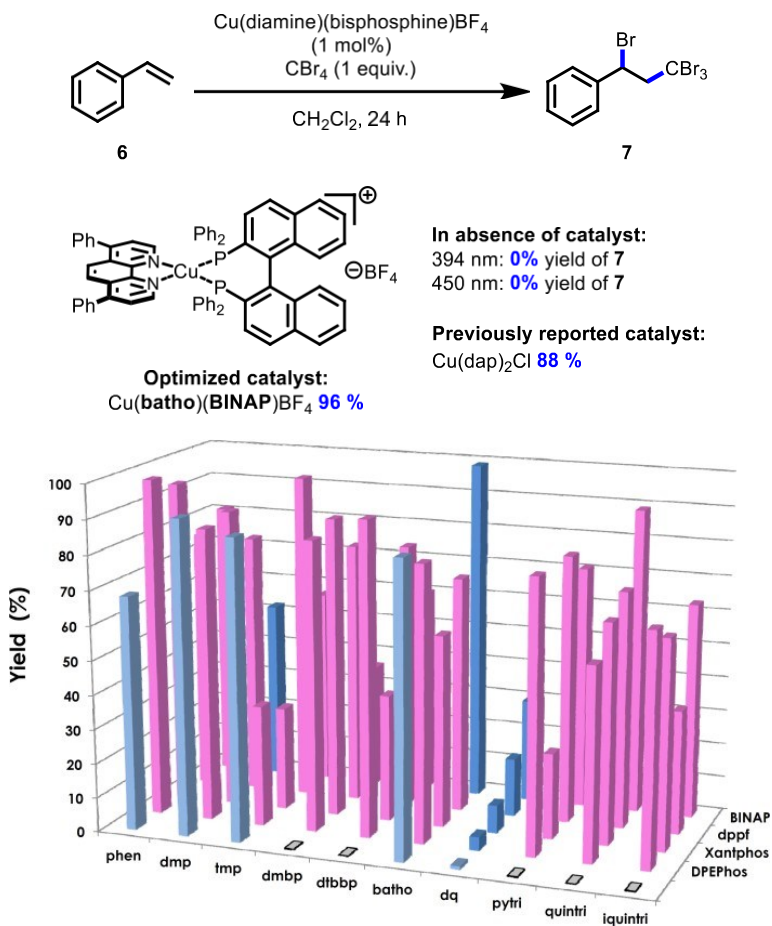


Figure 2-2: Evaluation of the library of copper-based photocatalysts in photoredox processes. Reactions irradiated with 394 nm light (purple) and 450 nm (blue) have been color-coded. Front entries without an indicated phosphine ligand pertain to homoleptic complexes of the form $\text{Cu}(\text{diamine})_2\text{BF}_4$ and are indicated in a lighter shade of blue. No reaction is observed in all three cases in the absence of light. All entries represent isolated yields following silica gel chromatography. (*top*) the visible-light decarboxylative fragmentation of *N*-(acyloxy)phthalimides. (*middle*) the catalytic Appel reaction. (*bottom*) the atom transfer reaction of CBr_4 . All reactions with $\text{Cu}(\text{dq})_2\text{BF}_4$ were performed in CH_2Cl_2 due to solubility

The process was optimal when employing *N*-(acyloxy)phthalimides with $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$ (1 mol %) as photocatalyst and a sulfonyl alkyne. They also reported that simpler bromoalkyne coupling partners were not as effective ($1+2 \rightarrow 3$, 28% yield).³¹ Consequently, the $\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{C}_{\text{sp}}$ bond

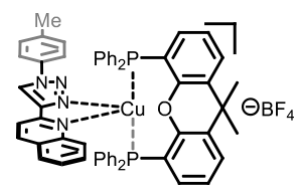
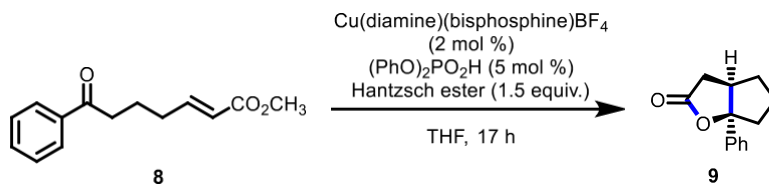
coupling was investigated with the library of copper heteroleptic complexes using *N*-(acyloxy)phthalimide **1** and bromoalkyne **2** as coupling partners (Figure 2, *top*). As each catalyst was to be evaluated and irradiated at either 394 or 450 nm depending on its absorption profile, two controls were performed in the absence of any catalyst. When each C_{sp}³-C_{sp} coupling reaction was irradiated at 394 or 450 nm, no desired coupling product **3** was observed. From the results, the heteroleptic complexes formed from the **dq** ligand stand out as being effective for the C_{sp}³-C_{sp} coupling; the Cu(**dq**)(**BINAP**)BF₄ complex provided the highest yield of substituted alkyne **3** (87 %). In addition, when the C_{sp}³-C_{sp} coupling was repeated with the Cu(**dq**)(**BINAP**)BF₄ complex in the absence of light, no coupling product was observed. The corresponding homoleptic copper-based sensitizers were also evaluated and quantitative recovery of the starting materials was observed. Given the successful screening for a copper-based heteroleptic complex. For a visible-light decarboxylative fragmentation to form a C_{sp}³-C_{sp} bond, it was decided to perform the same screening protocol for two other photoredox processes. The first was the visible-light mediated conversion of an alcohol to a halide via a catalytic Appel-type reaction (Figure 2, *middle*).¹² Stephenson and co-workers had previously reported that a primary alcohol structurally similar to **4** underwent conversion to the corresponding bromide in 96 % yield upon irradiation in the presence of Ru(bpy)₃Cl₂ (1 mol %). The screening for a suitable copper-based catalyst was performed under identical reaction conditions whereby the Ru-based photocatalyst was substituted for the Cu-based complex. Control reactions performed in the absence of light or in the absence of catalyst at either 394 or 450 nm revealed no conversion to the bromide. From the results, many of the heteroleptic complexes promoted the alcohol-to-halide conversion (**4**→**5**). In general, the **dppf**-based complexes were poor catalysts, while most of the triazole-based complexes were efficient. Interestingly, the best catalyst for the transformation (Cu(**tmp**)(**BINAP**)BF₄, 99 % of **5**) was a poor catalyst for the previously investigated decarboxylation reaction. In parallel, the Cu(**dp**)(**BINAP**)BF₄ complex was a poor catalyst for the Appel-type reaction but the best catalyst for the decarboxylation. Again, many of the corresponding homoleptic copper-based sensitizers were ineffective at promoting the Appel-type reaction. The last photoredox process evaluated with the Cu-based photocatalysts was an atom transfer reaction involving addition of CBr₄ across the olefin of styrene (Figure 2, *bottom*). Atom transfer reactions have proven useful for the synthesis of both small molecules and polymers, using either organic-based⁹¹ or

transition metal-based photocatalysts.⁹² Various types of homoleptic and heteroleptic copper-based^{77,93} photocatalysts have also demonstrated efficiency at promoting different atom transfer processes, in some cases with selectivities that differ from Ru-based complexes.⁵⁸ For example, Rieser and co-workers had shown that Cu(dap)₂Cl was a suitable catalyst for the addition of CBr₄ across styrene to afford the tetrabrominated alkane **7** in 88 % yield (irradiation at 530 nm).⁵⁵ The library of copper-based catalysts were then screened against the identical transformation with irradiation at either 394 or 450 nm (control reactions confirmed no atom transfer reaction takes place in the absence of light or catalyst, Figure 2, *bottom*). The transformation (**6**+CBr₄→**7**) proved more facile than the decarboxylation and Appel-type photoredox processes, as many of the majority of the Cu-based complexes promoted the atom transfer. While a heteroleptic complex Cu(**batho**)(**BINAP**)BF₄ again proved to be the best catalyst (96% of **7**), even the homoleptic complexes which were unsuitable for the other investigated photoredox processes demonstrated a good reactivity for the atom transfer process.

Proton-coupled electron transfer (PCET).

Proton-coupled electron transfer (PCET) reactions are re-garded as non-classical redox processes in which a proton and electron are exchanged in a concerted manner. While PCET reactions are well documented in biological catalysis^{40b} and in inorganic small molecule activation^{39,94}, they have only recently been demonstrated as a viable mode of activation in synthesis. Oxidative PCET processes can promote homolytic activation of common N-H protic functional groups and provide useful strategies for carboamination and hydroamination. PCET mechanisms have also been exploited for strong bond activation for conjugate amination reactions. Given the potential for new PCET reactions of other functional groups to be developed, the use of heteroleptic copper-based sensitizers was evaluated in a PCET process. As a model transformation, the homolytic activation of ketones to generate neutral ketyl radicals was selected (Figure 3, *top*). Knowles and co-workers demonstrated that reductive coupling of ketone **8** and subsequent intramolecular conjugate addition afforded the bicycle **9** in 78 % using Ru(bpy)₃(BARF)₂ as catalyst⁴⁵. When ketone **8** was treated with Ru(bpy)₃(PF₆)₂ under the blue LED irradiation experiment set-up used for the evaluation of the copper complexes, in the presence of diphenyl phosphoric acid and the Hantzsch ester as a hydrogen atom donor, the

desired bicycle **9** was obtained in 69% yield. As controls, the PCET process (**8**→**9**) was performed in the absence of light and no reaction occurred. When the transformation was performed in the absence of catalyst, a 40 % yield of bicycle **9** was observed under 394 nm irradiation, however no conversion to the desired bicycle **9** was observed at 450 nm. As such, all PCET reactions were performed with blue LEDs. In examining the results from the screening of the Cu-based photocatalysts, there are two “islands” of reactivity (Figure 3, top). First, heteroleptic complexes formed from the dmp and tmp ligands tend to be active (Cu(dmp)(BINAP)BF₄ affords a 62 % yield of bicycle **9**). The second grouping of active photocatalysts bear triazole-based diamine ligands. In particular, all heteroleptic complexes with the quintri or iquintri ligands were active, with Cu(quintri)(Xantphos)BF₄ proving to be optimal (79% of bicycle **9**). Two classes of complexes were completely inactive: the corresponding homoleptic copper-based sensitizers and the dppf-based complexes.



Optimized catalyst:
Cu(quintri)(Xantphos)BF₄ **79 %**

In absence of catalyst:
394 nm: **40%** yield of **9**
450 nm: **0%** yield of **9**

Previously reported catalyst:
Ru(bpy)₃(BAR^F)₂ **78 %**

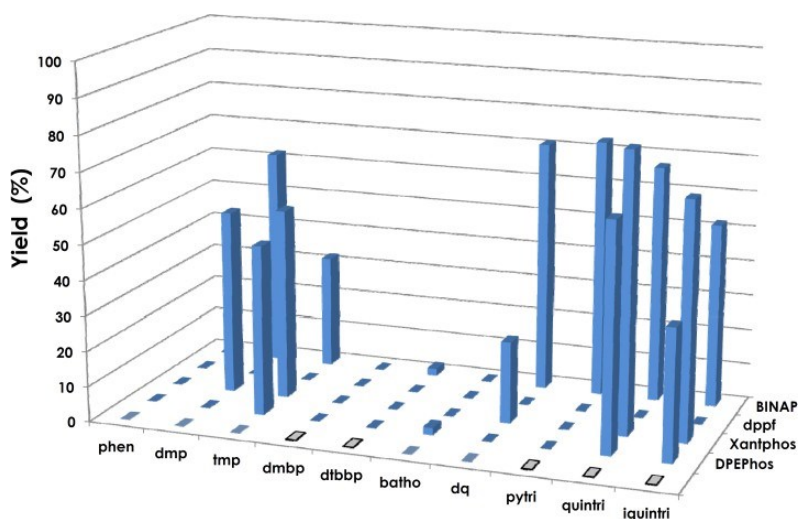
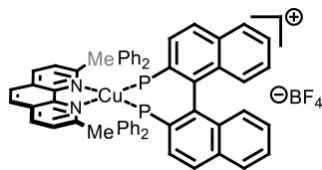
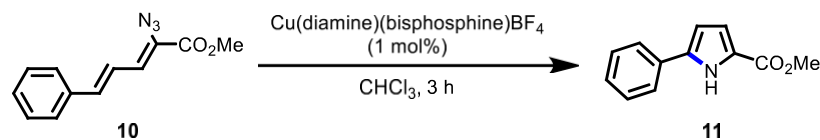


Figure 2-3: Evaluation of a library of copper-based photocatalysts in a proton-coupled electron transfer process: homolytic activation of ketones. Reactions were irradiated at 450 nm light (blue). Front entries without an indicated phosphine ligand pertain to homoleptic complexes of the form Cu(diamine)₂BF₄ and are indicated in a lighter shade of blue.

Energy Transfer:

The dramatic increase in interest in photocatalytic processes has spurred the development of new catalytic processes promoted by energy transfer.⁹⁵ The evaluation of the library of heteroleptic copper complexes was subsequently investigated in a visible light sensitization of vinyl azides recently described by Yoon³⁸ and co-workers. Energy transfer from a Ru(dtbbp)₃(PF₆)₂ catalyst was reported to promote the decomposition of azide **10** to a corresponding azirine, and subsequent ring expansion provides the pyrrole **11** in excellent yield

(99%) in 3 h. Consequently, the synthesis of pyrroles from corresponding azides (**10**→**11**) was investigated to evaluate the potential for the copper-based photocatalysts to effectively promote energy transfer processes in photocatalysis (Figure 3, *bottom*). Two controls were performed in the absence of any catalyst whereby each reaction was irradiated at either 394 and 450 nm. At 394 nm, complete conversion to the desired pyrrole was observed in 3 h (99%), while even at 450 nm some quantity of the desired pyrrole was observed following purification (19%). Consequently, to adequately probe the ability of the copper-based photocatalyst for energy transfer, all sensitization processes were performed at 450 nm. From the results, the heteroleptic complexes formed from the bisphosphine **Xantphos** ligand tend to display the highest yields regardless of amine ligand. Many of the catalysts were highly effective, six catalysts provided the desired pyrrole **11** in >95% yield, while the complexes Cu(**dq**)(**DPEPhos**)BF₄, Cu(**dmbp**)(**Xantphos**)BF₄ and Cu(**dmp**)(**BINAP**)BF₄ all provided the pyrrole **11** in quantitative yield (99%). Note that in the absence of light, no pyrrole product was observed. When the heteroleptic complexes were compared with the analogous homoleptic copper-based sensitizers, only traces of the pyrrole product **11** were observed.



Optimized catalyst:
 Cu(dmp)(BINAP)BF₄ **99 %**

In absence of catalyst:
 394 nm: **99%** yield of **11**
 450 nm: **19%** yield of **11**

Previously reported catalyst:
 Ru(dtbbp)₃(PF₆)₂ **99 %**

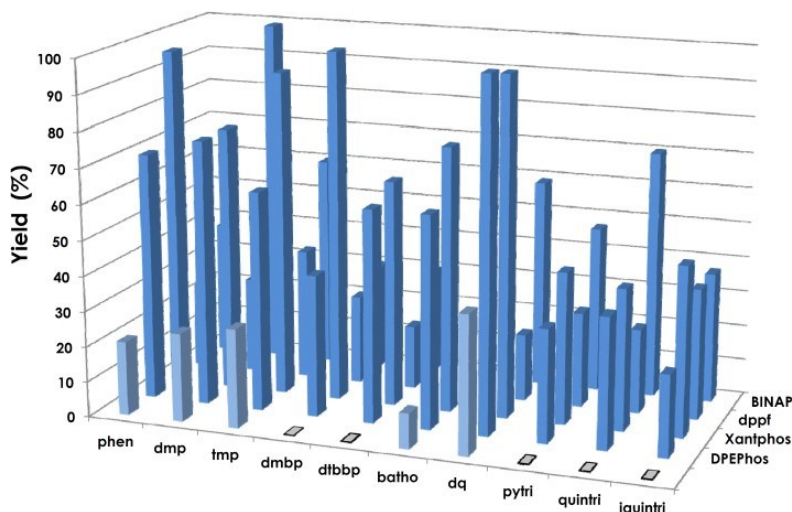


Figure 2-4: Evaluation of a library of copper-based photocatalysts in a energy transfer process: the visible-light sensitization of vinyl azides to form pyrroles. Reactions were irradiated at 450 nm light (blue). Front entries without an indicated phosphine ligand pertain to homoleptic complexes of the form Cu(diamine)₂BF₄ and are indicated in a lighter shade of blue.

2.3.3. Correlation of Synthetic Efficiency and Photophysical Properties

An advantage of the heteroleptic copper-based complexes is their modular assembly which facilitates screening and evaluation in photocatalysis. Following a survey of the library of copper photocatalysts in three mechanistically distinct photocatalytic processes (Figures 2 and 3), absorption/emission data, as well as cyclic voltammetry experiments, were conducted for a series of photocatalysts with identical bisphosphines, and another series with an identical

diamine ligand. To evaluate the effects of the bisphosphine ligand, four complexes of the type $\text{Cu}(\text{dq})(\text{bisphosphine})\text{BF}_4$ were studied and to study the effects of the diamine ligand, ten complexes of the type $\text{Cu}(\text{diamine})(\text{BINAP})\text{BF}_4$ were investigated.⁹⁶ To represent photoredox processes, the data for the visible-light mediated decarboxylative fragmentation of *N*-hydroxyphthalimides was examined first. The yield obtained for each of the photocatalysts versus their calculated excited state redox potentials was plotted in an effort to discern any trends (Figure 4, *top*). When analyzing the influence of the bisphosphine, the excited state redox potentials were shown to vary between approximately -1.3 and -1.9 V.⁹⁷ The Cu-based complexes with **Xantphos** and **BINAP** bisphosphines possessed the highest redox potentials, however it was the **dppf** and **BINAP** catalysts which afforded the highest yields for the process (**1**→**3**). Okada has reported the reduction potentials for certain *N*-hydroxyphthalimides are low enough (-1.28→-1.37 V vs. SCE)⁹⁸ that most catalysts surveyed should be able to promote the decarboxylation event. When examining the influence of the diamine ligand: the excited state redox potentials varied depending on the wavelength of the irradiation, but no pattern could be readily identified between the redox potential and the isolated yield in the photoredox transformation. Given that proton-coupled electron transfer reactions are also influenced by the excited state redox potential of the photocatalyst, the yields and redox potentials with regards to the PCET process were similarly compared (Figure 4, *middle*). In contrast to the photoredox process, the PCET transformation surveyed (**8**→**9**) did demonstrate trends between the yields and redox potential of the photocatalyst. When examining the influence of the bisphosphine, the $\text{Cu}(\text{dq})(\text{Xantphos})\text{BF}_4$ and $\text{Cu}(\text{dq})(\text{BINAP})\text{BF}_4$ complexes had the highest redox potentials and best yields amongst the different bisphosphine complexes surveyed. Knowles and co-workers had shown that a Ru-based intermediate ($\text{Ru}^{\text{I}}(\text{bpy})_3$ ($E_{1/2}^{\text{ox}} = -1.33$ V vs. SCE))⁴³ possessed a redox potential high enough to promote the PCET process. Almost all of the catalysts surveyed (bisphosphine or diamine series) possess a similar redox potential capable then of promoting the PCET process, but certain classes of catalyst structures were more efficient than others, with the origins of the reactivity still not evident. Interestingly, the $\text{Cu}(\text{dq})(\text{BINAP})\text{BF}_4$ complex having the highest redox potential (-1.87 V) did not provide the highest yield amongst all 50 of the complexes previously surveyed. Lastly, the comparison between the yields obtained for the energy transfer reaction (**10**→**11**) for each of the photocatalysts versus their calculated triplet state energy (E_{T}) was performed to elucidate any

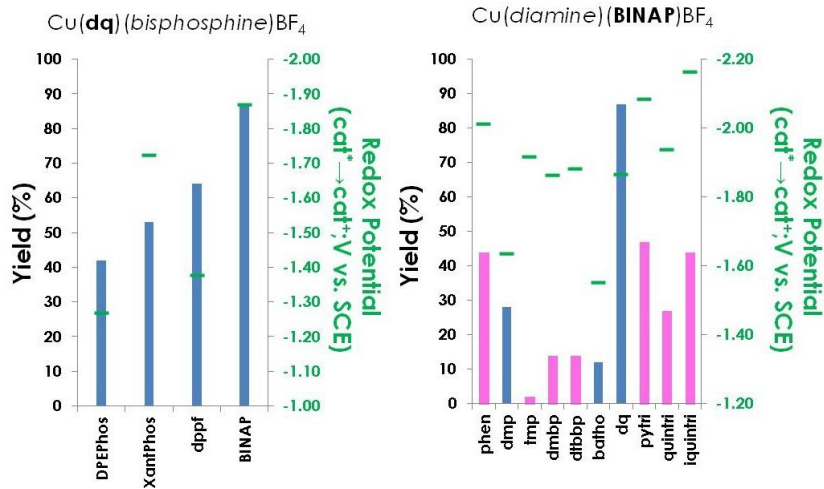
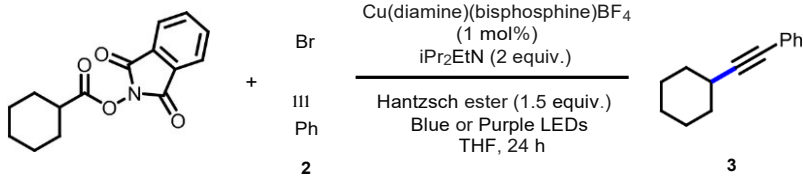
trends between the synthetic outcome of the reaction and the photophysical properties (Figure 4, *bottom*). Regarding the influence of the bisphosphine: the triplet state energy of the corresponding Cu-based complex was highest with the **BINAP**-based catalyst.

The dieny azide **10** could be estimated to have a triplet energy of approximately 1.9 eV,⁹⁹ which would imply that each catalyst should be able to promote the transformation to the pyrrole. Interestingly, the Cu(**dq**)(**BINAP**)BF₄ and Cu(**dq**)(**dppf**)BF₄ catalysts displaying the highest E_T values showed the lowest yields in the process. When examining the Cu(diamine)(**BINAP**)BF₄ series, the E_T values remained constant for all catalysts, which would have made predicting the “optimal” catalyst difficult given that all catalysts were estimated to possess sufficient energy to promote the chemical transformation (**10**→**11**).

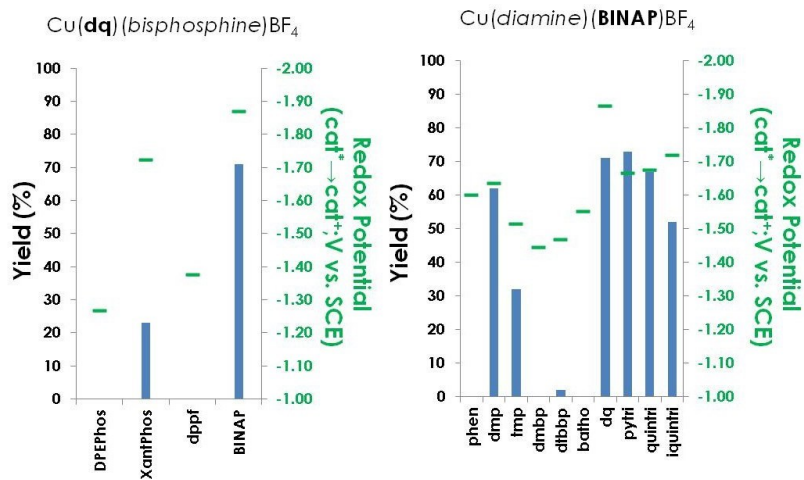
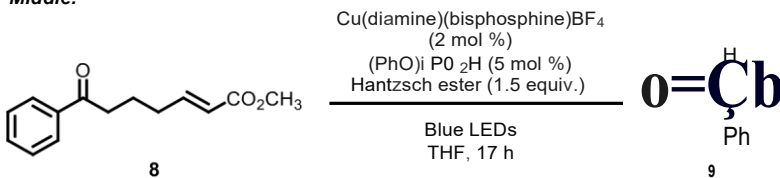
In general, the above observations demonstrate that:

- 1) The modularity exhibited by copper-based photocatalysts presents advantages when optimizing different photocatalytic processes. In addition to varying the photophysical properties of the complexes, it is possible to screen for solubility and stability to the reaction conditions to identify an efficient photocatalyst.
- 2) Amongst the bisphosphines, **BINAP**-based complexes were generally efficient across all reaction types.
- 3) Heteroleptic complexes display much greater efficiency in all reactions, as well as solubility, an important physical characteristic to account for in current photochemistry, over the corresponding homoleptic diamine-based complexes.
- 4) Even when examining two photochemical processes having similar mechanisms, a given catalyst structure can be highly efficient in one, but inefficient in the other transformation. Indeed, following the catalyst screening and evaluation, efforts to rationalize catalyst efficiency through some available photophysical parameters could explain trends seen in a certain transformation, but would not have been able to predict catalyst behavior in another.

Top:



Middle:



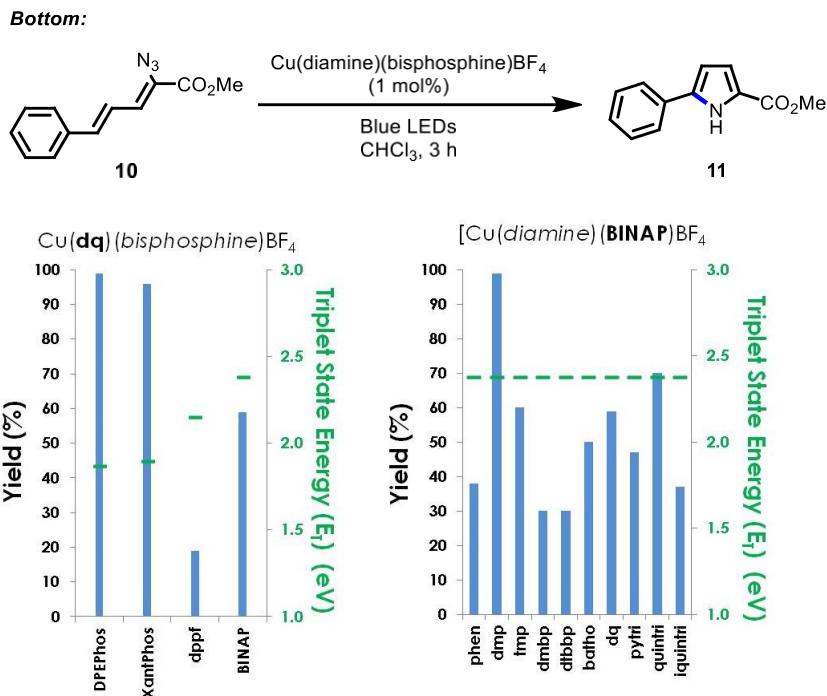


Figure 2-5: Comparison of yields obtained in using copper-based photocatalysts versus relevant photophysical properties: visible-light decarboxylative fragmentation of *N*-(acyloxy)phthalimides (*top*), a homolytic activation of ketones (*middle*), and visible-light sensitization of vinyl azides to form pyrroles (*bottom*). Yields have been color-coded for reactions irradiated with 394 nm light (purple) and with 450 nm (blue). All entries represent isolated yields following silica gel chromatography. Excited state oxidation potentials and triplet energies of the photocatalysts are indicated in green

2.4. Conclusion

Heteroleptic copper-based complexes based upon bisphosphines and diamines possess characteristics which can allow them to have a significant impact in the growing area of photocatalysis. Their facile synthesis and modularity is ideally suited to combinatorial synthesis and screening. As described above, preparation of a 50-complex library based upon bisphosphines and diamines was accomplished using mild reaction conditions and precipitation as means for purification/isolation. Subsequent evaluation in five different transformations covering three mechanistically distinct photocatalytic reaction types revealed that in each case,

a copper-based catalyst could be identified to provide ≥ 80 % isolated yield of the desired product. The screening process identified new catalyst structures such as those based upon **BINAP** bisphosphines (for photoredox and energy transfer processes) and triazole-based diamines (for PCET processes). The studies also demonstrate the first utility of copper-based photocatalysts in synthetic PCET and energy transfer processes. In most instances, the identified copper-based catalyst provided isolated yields similar or greater to what was observed with other transition metal-based photocatalysts and were much more efficient than the corresponding homoleptic diamine-based complex. Although efforts to rationalize catalyst efficiency through some available photophysical parameters was not possible in all the transformations evaluated, the above study represents a rare evaluation of photocatalyst structure *vs.* activity in different photocatalytic processes, that is surprisingly absent from the literature for other more well-established photocatalyst types. The facile synthesis of heteroleptic complexes of the type Cu(NN)(PP)X, in combination with the ability to vary both physical and photophysical characteristics, should encourage further exploration and new applications⁵⁹ of the catalyst-class in photocatalysis.

ASSOCIATED CONTENT

Experimental procedures, tabular data for all screening experiments and photophysical data for the selected complexes. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

Chapitre 3 : Conclusion et Perspectives

3.1 Conclusion

En conclusion de ce mémoire, les objectifs établis précédemment ont été atteints :

1) En s'inspirant des travaux sur les différents photocatalyseurs de métaux de transitions existants dans la littérature, une librairie de 40 photocatalyseurs hétéroleptiques et 10 homoleptiques à base de cuivre a été développées. Pour cela, quatre différentes bisphosphines, (DPEPhos, Xantphos, BINAP et dppf) et dix diamines comprenant quatre classes différentes, telles que des phénantrolines, des bipyridines, des quinolines et des triazoles ont été utilisé. Grâce aux travaux précédemment effectués par McMillin^{48b}, une méthodologie pour la synthèse des complexes de cuivre a été mise en place. Il s'avère que celle-ci est très efficace, car elle utilise des conditions réactionnelles douces, des temps de réaction relativement courts (deux heures) et aussi, ne requiert aucune purification par chromatographique sur couche mince. Le complexe est obtenu par simple précipitation et filtration sur l'échelle du gramme avec des rendement qui varient de 60 % à 90 %. L'avantage de cette méthodologie est la facilité de créer un criblage combinatoire, c'est-à-dire de combiner chaque diamine avec chaque bisphosphine en peu de temps.

2) Après avoir effectué cette librairie de 50 complexes, il a été possible d'effectuer leurs analyses photophysiques. En effet, les spectres d'absorbance et d'émission ainsi que les analyses électrochimiques ont été recueillis. Les absorbances ont permis de déterminer la longueur d'onde d'absorbance maximale pour chacun des complexes et ainsi pouvoir les irradier à la bonne longueur d'onde lors des réactions. Ces derniers ont un maximum d'absorbance principalement compris entre 380-394 nm et 450 nm. La voltampérométrie cycliques a été effectuée, d'une part, afin d'obtenir les mesures des potentiels d'oxydo-réduction. Ces potentiels ont été mesuré pour la série Cu(**dq**)(bisphosphine), où les potentiels rédox varient entre -2,40 V (contre SCE) et -1,45 V (contre SCE), et pour la série Cu(diamine)(**BINAP**) où les potentiels rédox varient entre -1,3 V (contre SCE) et -1,9 V (contre SCE). D'autre part, en corrélant ces résultats avec les valeurs maximales des spectres d'émission, il a été possible d'obtenir l'énergie de l'état triplet variant de 2.64 eV à 2.82 eV pour la série Cu(diamine)(**BINAP**) et de 1.87 eV à

2.38 eV pour la série Cu(**dq**)(bisphosphine). Et enfin, la valeur des potentiels à l'état excité variant de -2.16 à -1.45 V pour la série Cu(diamine)(**BINAP**) et de -1.87 à -0.76 V pour la série Cu(**dq**)(bisphosphine). Afin de compléter les analyses photophysiques des deux séries (Cu(**qd**)(bisphosphine) et Cu(diamine)(**BINAP**)), les temps de demi-vie de ces complexes ont été mesurés et varient de 2 ns à 2300 ns.¹⁰⁰ Ces données ont été incorporées au manuscrit final publié et accepté dans *Angewente Chemical International Edition* afin d'appuyer les autres données photophysiques.

3) Finalement, les dits photocatalyseurs ont été évalués dans cinq transformations comprenant trois types de mécanismes photocatalytiques distincts. Les réactions comprenant un cycle catalytique rédox ont été évaluées avec, d'abord, une réaction de couplage sp-sp³ impliquant une décarboxylation photocatalytique. Ensuite, la performance des photocatalyseurs de cuivre dans des réactions de types Appel, qui se caractérisent par la conversion d'alcools halogènes. Ainsi que dans des réactions d'additions radicalaires par transfert d'atomes (ATRA) a été étudiée. Il a été démontré, pour la première fois que les photocatalyseurs de cuivre donnent accès à des produits issus de réactions de transfert d'énergie et procédé de type PCET. Dans chacune des cinq transformations où les photocatalyseurs de cuivre ont été testés, les rendements ont égalé ou excédé ceux de la littérature qui utilisent des catalyseurs à base de ruthénium ou d'iridium.

En comparant les rendements aux données photophysiques, aucun photocatalyseur universel pour toutes les transformations n'a été trouvé. Cependant, il en sort une tendance où les complexes possédant le ligand **BINAP** performant mieux pour les réactions rédox et de transfert d'énergie. Tandis que, les complexes possédant des ligands triazoles sont plus performants pour les réactions de PCET. Afin d'augmenter leur étendue pour plus de performance dans les réactions, il serait intéressant de pouvoir modifier ces deux ligands dans le futur.

3.2 Perspectives

Il a été montré précédemment par mes collègues que l'utilisation de la technique de chimie en flux continu¹⁰¹ pouvait diminuer les temps de réaction pour des rendements similaires ou supérieur. En effet cette technique, grâce à l'utilisation de tubes d'un millimètre de diamètre, permet d'augmenter le ratio surface/volume de l'irradiation du mélange réactionnel, ce qui induit une meilleure pénétration de la lumière. De plus, cette technique permet un meilleur mixage ce qui est important en photocatalyse afin de bien irradier tout le mélange réactionnel de façon homogène. Les réactions présentées dans ce mémoire sont généralement de 24 heures sauf pour la cyclisation du pyrrole qui est de 3 heures. La technique de chimie en flux continu pourrait être appliquée aux réactions photorédox, de transfert d'énergie ou bien de PCET afin de diminuer les temps de réaction. Une expérience préliminaire a pu être effectuée sur la réaction photorédox ATRA, en présence du photocatalyseur $[\text{Cu}(\text{batho})(\text{DPEPhos})]\text{BF}_4$ **3.1**, avec un débit de $133 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ (soit 1h30 de temps de résidence) pour un rendement de 80 %, contrairement à 87 % en chimie traditionnelle en 24 h (Schéma 3-1). Tous les paramètres n'ont pas été optimisés mais augmenter le débit pour avoir un meilleur mixage, ou le diminuer pour avoir une plus longue exposition à la lumière pourraient être des expériences à essayer.

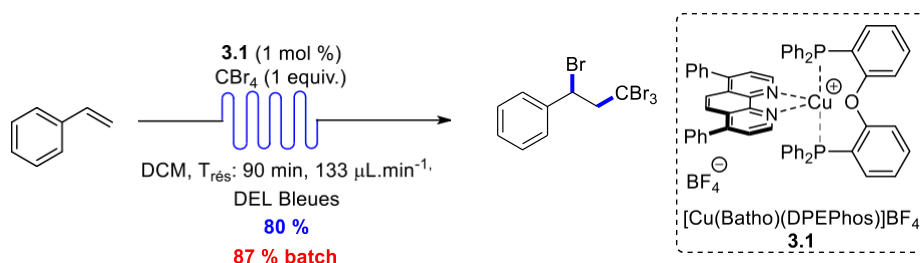


Schéma 3-1: Réaction photorédox d'ATRA effectuée en chimie de flux continu

L'avantage d'avoir créé une telle librairie est que les complexes peuvent être facilement synthétiser et surtout modulés. En effet une autre idée intéressante serait d'introduire des ligands bisphosphine chiraux sur les photocatalyseurs afin de pouvoir induire une énantiosélectivité sur le produit final. Il existe des phosphines chirales disponibles commercialement, tel que le (*S*)-

BINAP **3.2** ou le (*R*)-BINAP **3.3**(Figure 3-1a)). Il serait donc assez facile de synthétiser les complexes [Cu((diamine)(*S*)-(*R*)-BINAP)]BF₄ **3.4**, **3.5** (Figure 3-1 b). Il existe également dans la littérature des réactions photocatalytiques énantiosélectives.¹⁰² Notamment la trichlorométhylation (Figure 3-2 a) qui pourrait s'effectuer avec des photocatalyseurs comprenant le (*S*) ou (*R*)BINAP. Ou encore une réaction de couplage sp-sp³ formant un centre chiral (Figure 3-2 b). Il existe d'autres phosphines chirales disponibles commercialement permettant une variété de complexes chiraux. Il serait aussi intéressant de pouvoir synthétiser d'autres amines possédant des liens N-H libres afin de pouvoir induire une énantiosélectivité par le biais de ponts hydrogènes.^{102b}

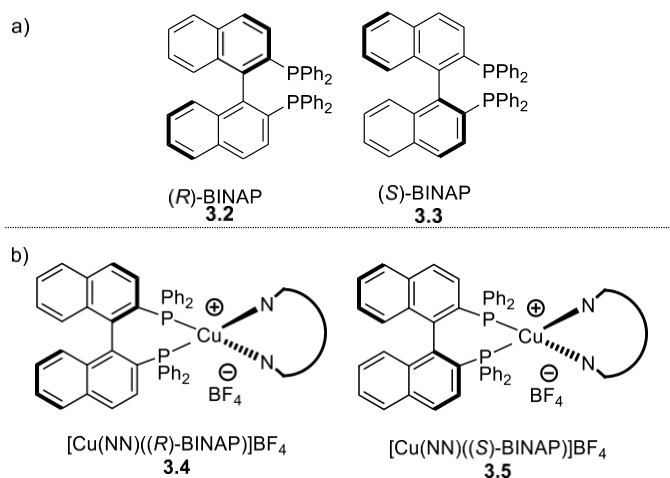


Figure 3-1: a) Ligand (*R*)-BINAP **3.2** et (*S*)-BINAP **3.3**, b) Complexes de cuivre hétéroleptiques avec le (*R*)-BINAP **3.4**, et le (*S*)-BINAP **3.5**

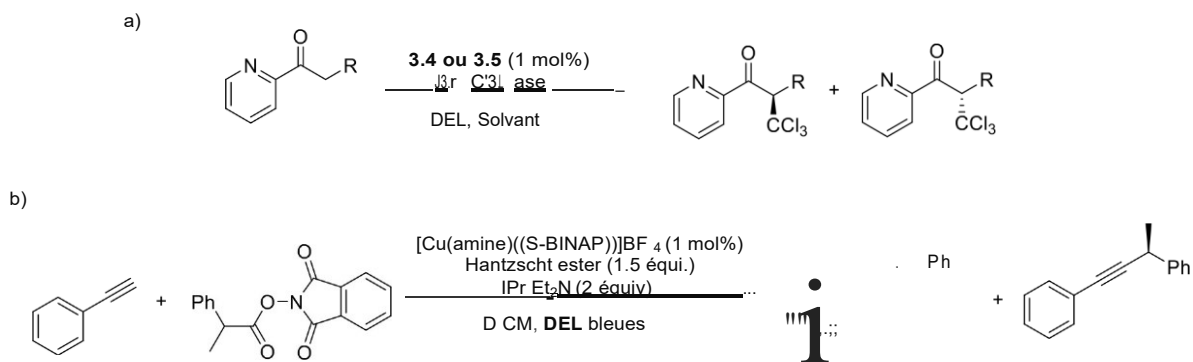


Figure 3-2: a) Trichlorométhylation énantiosélective et photocatalytique possible. b)
Couplage sp-sp³ énantiosélectif envisagé

Bibliographie

1. (a) Heindel, N. D.; Pfau, M. A. *J. Chem. Ed.* **1965**, *42*, 383; (b) Nebia, G.; Kauffman, G. B. *Chem. Educator*. **2007**, *12*, 363-369.
2. A. D. McNaught, A. W. *Blackwell Scientific Publications, Oxford* **1997**.
3. Arnold, D. R.; Baird, N. C.; Bolton, J. R.; Jacobs, P. W. M.; de Mayo, P.; Ware, W. R. *Photochemistry- An Introduction*. **1974**, 1-32.
4. Turro, N. J. *Modern Molecular Photochemistry The Benjamin/Cummings Publishing Co., Inc, Don Mills, Ontario*. **1978**, 1-16.
5. (a) De Keukeleire, D.; He, S. L. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 359-380; (b) Hoffmann, N. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 1052-1103; (c) Bach, T.; Hehn, J. P. *Angw. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1000-1045.
6. Albini, A.; Fagnoni, M. *Handbook of Synthetic Photochemistry Wiley-VCH, Weinheim, Germany*. **2010**.
7. Cowan, D. O.; Drisko, R. L. *Plenum Press, New York*. **1976**, pp. 48-52.
8. (a) Anastas, P. T.; Warner, J. C. *Oxford University Press: New York*. **1998**; (b) Yoon, T. P.; Ischay, M. A.; Du, J. *Nature Chem.* **2010**, *2*, 527.
9. Rackl, D.; Kreitmeier, P.; Reiser, O. *Green Chem.* **2016**, *18*, 214-219.
10. Fagnoni, M.; Dondi, D.; Ravelli, D.; Albini, A. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2725-2756.
11. Serpone, N.; Emeline, A. V. *Inter. J. Photo.* **2002**, *4*, 91-131.
12. Dai, C.; Narayanam, J. M. R.; Stephenson, C. R. J. *Nat Chem.* **2011**, *3*, 140-145.
13. Asahi, R.; Morikawa, T.; Ohwaki, T.; Aoki, K.; Taga, Y. *Science*. **2001**, *293*, 269-271.
14. Babu, B.; Cho, M.; Byon, C.; Shim, J. *Mater. Lett.* **2017**, *212*, 327-331.
15. Ke, Y.; Guo, H.; Wang, D.; Chen, J.; Weng, W. *J. Mater. Res.* **2014**, *29*, 2473-2482.
16. Fujishima, A.; Honda, K. *Nature*. **1972**, *238*, 37.
17. (a) Hari, D. P.; Konig, B. *Chem. Comm.* **2014**, *50*, 6688-6699; (b) Meng, Q.-Y.; Zhong, J.-J.; Liu, Q.; Gao, X.-W.; Zhang, H.-H.; Lei, T.; Li, Z.-J.; Feng, K.; Chen, B.; Tung, C.-H.; Wu, L.-Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 19052-19055; (c) Yang, D.-T.; Meng, Q.-Y.; Zhong, J.-J.; Xiang, M.; Liu, Q.; Wu, L.-Z. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *2013*, 7528-7532; (d) Kundu, D.; Ahammed, S.; Ranu, B. C. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1814-1817; (e) Yang, X.-J.; Chen, B.; Zheng, L.-Q.; Wu, L.-Z.; Tung, C.-H. *Green Chem.* **2014**, *16*, 1082-1086.
18. (a) Pitre, S. P.; McTiernan, C. D.; Ismaili, H.; Scaiano, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13286-13289; (b) Pitre, S. P.; McTiernan, C. D.; Ismaili, H.; Scaiano, J. C. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 2530-2535.
19. (a) Liu, H.; Feng, W.; Kee, C. W.; Zhao, Y.; Leow, D.; Pan, Y.; Tan, C.-H. *Green Chem.* **2010**, *12*, 953-956; (b) Pan, Y.; Kee, C. W.; Chen, L.; Tan, C.-H. *Green Chem.* **2011**, *13*, 2682-2685; (c) Fidaly, K.; Ceballos, C.; Falguieres, A.; Veitia, M. S.-I.; Guy, A.; Ferroud, C. *Green Chem.* **2012**, *14*, 1293-1297; (d) Fu, W.; Guo, W.; Zou, G.; Xu, C. *J. Fluor. Chem.* **2012**, *140*, 88-94; (e) Gu, X.; Li, X.; Chai, Y.; Yang, Q.; Li, P.; Yao, Y. *Green Chem.* **2013**, *15*, 357-361; (f) Liu, Y.-C.; Lee, C.-F. *Green Chem.* **2014**, *16*, 357-364; (g) Li, X.; Gu, X.; Li, Y.; Li, P. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 1897-1900; (h) Vila, C.; Lau, J.; Rueping, M. *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, *10*, 1233-1238; (i) Xiao, T.; Li, L.; Lin, G.; Mao, Z.-w.; Zhou, L. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 4232-4235.
20. (a) Luo, J.; Zhang, J. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 873-877; (b) Santandrea, J.; Minozzi, C.; Cruché, C.; Collins, S. K. *Angew. Chem. Inter. Ed.* **2017**, *56*, 12255-12259.

21. Stevenson, S. M.; Higgins, R. F.; Shores, M. P. J.; Ferreira, E. M. *Chem. Sci.* **2016**, *8*, 654-660.
22. Prier, C. K.; Rankic, D. A.; MacMillan, D. W. C. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322-5363.
23. (a) Kalyanasundaram, K. *Coordination Chem. Rev.* **1982**, *46*, 159-244; (b) Juris, A.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; Campagna, S.; Belser, P.; von Zelewsky, A. *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84*, 85-277; (c) Juris, A.; Balzani, V.; Belser, P.; von Zelewsky, A. *Helv. Chim. Acta.* **1981**, *64*, 2175-2182.
24. Tucker, J. W.; Stephenson, C. R. J. *The J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 1617-1622.
25. Yu, L.; Ding, Y.; Zheng, M.; Chen, H.; Zhao, J. *Chem. Comm.* **2016**, *52*, 14494-14497.
26. Gong, L.; Mulcahy, S. P.; Devarajan, D.; Harms, K.; Frenking, G.; Meggers, E. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 7692-7699.
27. (a) McGee, K. A.; Mann, K. R. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7800-7809; (b) Martir, D. R.; Momblona, C.; Pertegás, A.; Cordes, D. B.; Slawin, A. M. Z.; Bolink, H. J.; Zysman-Colman, E. *ACS App. Mater. Inter.* **2016**, *8*, 33907-33915.
28. (a) Xuan, J.; Lu, L.-Q.; Chen, J.-R.; Xiao, W.-J. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *2013*, 6755-6770; (b) Hari, D. P.; König, B. *Angew. Chem. Inter. Ed.* **2013**, *52*, 4734-4743; (c) Schultz, D. M.; Yoon, T. P. *Science.* **2014**, *343*; (d) Xuan, J.; Xiao, W.-J. *Angew. Chem. Inter. Ed.* **2012**, *51*, 6828-6838; (e) Rckenthäler, M.; Griesbeck, A. G. *Adv. Syn. Catal.* **2013**, *355*, 2727-2744; (f) Xie, J.; Jin, H.; Xu, P.; Zhu, C. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 36-48.
29. (a) Nicewicz, D. A.; MacMillan, D. W. C. *Science.* **2008**, *322*, 77-80; (b) Waser, M. *Asymmetric Organocatalysis in Natural Product Syntheses, Progress in the Chemistry of Organic Natural Products.* Springer-Verlag Wien: 2012; Vol. 96, pp 7-75.
30. Tucker, J. W.; Narayanam, J. M. R.; Krabbe, S. W.; Stephenson, C. R. J. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 368-371.
31. Yang, J.; Zhang, J.; Qi, L.; Hu, C.; Chen, Y. *Chem. Comm.* **2015**, *51*, 5275-5278.
32. Transition noramment interdite selon le diagramme de Jablonski
33. Wrighton, M.; Markham, J. *The J. Phys. Chem.* **1973**, *77*, 3042-3044.
34. Ikezawa, H.; Kutal, C.; Yasufuku, K.; Yamazaki, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1589 – 1594.
35. Islangulov, R. R.; Castellano, F. N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5957-5959.
36. Lowry, M. S.; Goldsmith, J. I.; Slinker, J. D.; Rohl, R.; Pascal, R. A.; Malliaras, G. G.; Bernhard, S. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5712-5719.
37. Ni, T.; Caldwell, R. A.; Melton, L. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 457.
38. Farney, E. P.; Yoon, T. P. *Angew. Chem. Inter. Ed.* **2014**, *53*, 793-797.
39. Weinberg, D. R.; Gagliardi, C. J.; Hull, J. F.; Murphy, C. F.; Kent, C. A.; Westlake, B. C.; Paul, A.; Ess, D. H.; McCafferty, D. G.; Meyer, T. J. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 4016-4093.
40. (a) Meyer, T. J.; Huynh, M. H. V. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8140-8160; (b) Reece, S. Y.; Hodgkiss, J. M.; Stubbe, J.; Nocera, D. G. *Phil. Trans. Roy. Soc. Biol. Sci.* **2006**, *361*, 1351-1364; (c) Meyer, T. J.; Tsutsui, M.; Ugo, R. *Fundamental Research in Homogeneous Catalysis.* Plenum Press 1977.
41. Huynh, M. H. V.; Meyer, T. J. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5004-5064.
42. Gentry, E. C.; Knowles, R. R. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 1546-1556.
43. Choi, G. J.; Knowles, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9226-9229.
44. Hoffmann, N. *European J. Org. Chem.* **2017**, *2017*, 1982-1992.
45. Tarantino, K. T.; Liu, P.; Knowles, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10022-10025.

46. Nakajima, M.; Fava, E.; Loescher, S.; Jiang, Z.; Rueping, M. *Angew. Chem. Inter. Ed.* **2015**, *54*, 8828-8832.
47. (a) B. Ahn, D., R. McMillin. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2253-2258; (b) D. R. McMillin, M. T. B., B. T. Ahn. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 943-945; (c) McMillin, D. R.; McNett, K. M. *Chemical Reviews.* **1998**, *98*, 1201-1220.
48. (a) Kirchhoff, J. R.; McMillin, D. R.; Robinson, W. R.; Powell, D. R.; McKenzie, A. T.; Chen, S. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3928-3933; (b) Cuttell, D. G.; Kuang, S.-M.; Fanwick, P. E.; McMillin, D. R.; Walton, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6-7.
49. (a) Kern, J.-M.; Sauvage, J.-P. *J. Chem. Soc.* **1987**, 546-548; (b) Ruthkosky, M.; Castellano, F. N.; Meyer, G. J. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6406-6412.
50. Dietrich-Buchecker; Marnot, P. A.; Sauvage, J. P.; Kintzinger, J. P.; Maltese, P. *Now. J. Chim.* **1984**, *8*, 573.
51. Schwendiman, D. P.; Kutal, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5677-5682.
52. (a) Mitani, M.; Nakayama, M.; Koyama, K. *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 4457-4460; (b) Mitani, M.; I. Kato, K. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6719-6721.
53. Hertel, R.; Mattay, J.; Runsink, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 657-665.
54. Sarkar, N.; Nayek, A.; Ghosh, S. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1903-1905.
55. Pirtsch, M.; Paria, S.; Matsuno, T.; Isobe, H.; Reiser, O. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 7336-7340.
56. Baralle, A.; Fensterbank, L.; Goddard, J. P.; Ollivier, C. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 10809-10813.
57. Tang, X.-J.; Dolbier, W. R. *Angew. Chem. Inter. Ed.* **2015**, *54*, 4246-4249.
58. Bagal, D. B.; Kachkovskiy, G.; Knorn, M.; Rawner, T.; Bhanage, B. M.; Reiser, O. *Angew. Chem. Inter. Ed.* **2015**, *54*, 6999-7002.
59. Zhao, W.; Wurz, R. P.; Peters, J. C.; Fu, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 12153-12156
60. Hernandez-Perez, A. C.; Vlassova, A.; Collins, S. K. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2988-2991.
61. Hernandez-Perez, A. C.; Collins, S. K. *Angew. Chem. Inter. Ed.* **2013**, *52*, 12696-12700.
62. Albin, A.; Fagnoni, M. *Wiley-VCH, Germany.* **2010**.
63. Rackl, D.; Kreitmeiera, P. R. O. *Green Chem.* **2016**, *18*, 214-219.
64. (a) Lima, C. G. S.; de M. Lima, T.; Duarte, M.; Jurberg, I. D.; Paixao, M. W. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 1389-1407; (b) Protti, S.; Fagnoni, M.; Albin, A. *In Green Techniques for Organic Synthesis and Medicinal Chemistry* Chichester, 2012.
65. Beatty, J. W.; Stephenson, C. R. J. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1474-1484.
66. (a) Arias-Rotondo, D. M. M., J. K. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 5803-5820; (b) Singh, K.; Staig, S. J.; Weaver, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5275-5278.
67. (a) Teply, F. *Chem. Photocatal.* **2013**, 111-138; (b) Condie, A. G.; González-Gómez, J. C.; Stephenson, C. R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1464-1465; (c) Nagib, D. A.; Scott, M. E.; MacMillan, D. W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10875-10877.
68. Reiser, O.; Kachkovskiy, G.; Kais, V.; Kohls, P.; Paria, S.; Pirtsch, M.; Rackl, D.; Seo, H. *Chem. Photocatal.* **2013**, 139-150.
69. (a) Higgins, R. F.; Fatur, S. M.; Shepard, S. G.; Stevenson, S. M.; Boston, D. J.; Ferreira, E. M.; Damrauer, N. H.; Rappé, A. K.; Shores, M. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5451-5464; (b) Stevenson, S. M.; Shores, M. P.; Ferreira, E. M. *Angew. Chem. Inter. Ed.* **2015**, *54*, 6506-6510.

70. (a) Armaroli, N.; Accorsi, G.; Cardinali, F.; Listorti, A. Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds: Copper. In *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds I*, BALZANI, V.; CAMPAGNA, S., Eds. Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2007; pp 69-115; (b) Horvath, O. *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 303-324; (c) McMillin, D. R.; Kirchoff, J. R.; Goodwin, K. V. *Coord. Chem. Rev.* **1985**, 83-92; (d) Horvath, O.; Stevenson, K. L. *Charge Transfer Photochemistry of Coordination Compounds*. New York, 1993.
71. (a) Schwendiman, D. P.; Kutal, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 5677–5682; (b) Grutsch, P. A.; Kutal, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 4228–4233.
72. (a) Langer, K.; Mattay, J. *The J. Org. Chem.* **1995**, 60, 7256-7266; (b) Banerjee, S.; Ghosh, S. *The J. Org. Chem.* **2003**, 68, 3981-3989.
73. (a) Do, H.-Q.; Bachman, S.; Bissember, A. C.; Peters, J. C.; Fu, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 2162-2167; (b) Uyeda, C.; Tan, Y.; Fu, G. C.; Peters, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 9548-9552; (c) Ziegler, D. T.; Choi, J.; Muñoz-Molina, J. M.; Bissember, A. C.; Peters, J. C.; Fu, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 13107-13112.
74. (a) Edel, A. M., P. A.; Sauvage, J.-P. *Nouv. J. Chim.* **1984**, 8, 495 – 498; (b) Khnayzer, R. S.; McCusker, C. E.; Olaiya, B. S.; Castellano, F. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 14068-14070; (c) Luo, S.-P.; Mejía, E.; Friedrich, A.; Pazidis, A.; Junge, H.; Surkus, A.-E.; Jackstell, R.; Denurra, S.; Gladiali, S.; Lochbrunner, S.; Beller, M. *Angew. Chem. Inter. Ed.* **2013**, 52, 419-423; (d) Paria, S.; Reiser, O. *Chem. Cat. Chem.* **2014**, 6, 2477-2483.
75. (a) Zhang, Q.; Zhou, Q.; Cheng, Y.; Wang, L.; Ma, D.; Jing, X.; Wang, F. *Adv. Mater.* **2004**, 16, 432-436; (b) Armaroli, N.; Accorsi, G.; Holler, M.; Moudam, O.; Nierengarten, J. F.; Zhou, Z.; Wegh, R. T.; Welter, R. *Adv. Mater.* **2006**, 18, 1313-1316.
76. Hernandez-Perez, A. C.; Collins, S. K. *Acc. Chem. Res.* **2016**, 49, 1557-1565.
77. Knorn, M.; Rawner, T.; Czerwieńiec, R.; Reiser, O. *ACS Catal.* **2015**, 5, 5186-5193.
78. Devery III, J. J.; Douglas, J. J.; Nguyen, J. D.; Cole, K. P.; Flowers II, R. A.; Stephenson, C. R. J. *Chem. Sci.* **2015**, 6, 537-541.
79. (a) Cambié, D.; Bottecchia, C.; Straathof, N. J. W.; Hessel, V.; Noël, T. *Chem. Rev.* **2016**, 116, 10276-10341; (b) Plutschack, M. B.; Pieber, B.; Gilmore, K.; Seeberger, P. H. *Chem. Rev.*
80. Karnahl, M.; Mejía, E.; Rockstroh, N.; Tschierlei, S.; Luo, S.-P.; Grabow, K.; Kruth, A.; Brüser, V.; Junge, H.; Lochbrunner, S.; Beller, M. *Chem. Cat. Chem.* **2014**, 6, 82-86.
81. (a) Robbins, D. W.; Hartwig, J. F. *Science*. **2011**, 333, 1423–1427; (b) McNally, A. P., C. K.; MacMillan, D. W. C. *Science*. **2011**, 334, 1114–1117; (c) Shevlin, M.; Friedfeld, M. R.; Sheng, H.; Pierson, N. A.; Hoyt, J. M.; Campeau, L.-C.; Chirik, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 3562-3569.
82. (a) Preshlock, S. M.; Ghaffari, B.; Maligres, P. E.; Krska, S. W.; Maleczka, R. E.; Smith, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 7572-7582; (b) Bellomo, A.; Celebi-Olcum, N.; Bu, X.; Rivera, N.; Ruck, R. T.; Welch, C. J.; Houk, K. N.; Dreher, S. D. *Angew. Chem. Inter. Ed.* **2012**, 51, 6912-6915.
83. (a) Santanilla, A. B.; Regalado, E. L.; Pereira, T.; Shevlin, M.; Bateman, K.; Campeau, L.-C.; Schneeweis, J.; Berritt, S.; Shi, Z.-C. N., P.; Liu, Y.; Helmy, R.; Welch, C. J.; Vachal, P.; Davies, I. W.; Cernak, T.; Dreher, S. D. *Science*. **2015**, 347, 49-53; (b) Babu Boga, S.; Christensen, M.; Perrotto, N.; Krska, S. W.; Dreher, S.; Tudge, M. T.; Ashley, E. R.; Poirier, M.; Reibarkh, M.; Liu, Y.; Streckfuss, E.; Campeau, L.-C.; Ruck, R. T.; Davies, I. W.; Vachala, P. *React. Chem. Eng.* **2017**, 2, 446–450.

84. (a) Dierkes, P.; van Leeuwen, P. W. N. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1519–1529; (b) Benincori, T.; Piccolo, O.; Rizzo, S.; Sannicolò, F. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 8340–8347; (c) Tolman, C. A. *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313–348.
85. (a) Donato, L.; Abel, P.; Zysman-Colman, E. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 8402–8412; (b) Fernández-Hernández, J. M.; Ladouceur, S.; Shen, Y.; Iordache, A.; Wang, X.; Donato, L.; Gallagher-Duval, S.; de Anda Villa, M.; Slinker, J. D.; De Cola, L.; Zysman-Colman, E. *J. Mater. Chem.* **2013**, *1*, 7440–7452.
86. Mejía, E.; Luo, S.-P.; Karnahl, M.; Friedrich, A.; Tschierlei, S.; Surkus, A.-E.; Junge, H.; Gladiali, S.; Lochbrunner, S.; Beller, M. *Chem. Eurp. J.* **2013**, *19*, 15972–15978.
87. Heteroleptic copper-based complexes bearing bulky bisphosphines or diamines can undergo ligand exchange processes in solution. ¹H NMR analysis of various catalysts over time did not show any change in the ¹H NMR spectra
88. Okada, K.; Okamoto, K.; Morita, N.; Okubo, K.; Oda, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9401–9402.
89. Jamison, C. R.; Overman, L. E. *Accounts of Chem. Res.* **2016**, *49*, 1578–1586.
90. Schwarz, J.; König, B. *Green Chem.* **2016**, *18*, 4743–4749.
91. (a) Dadashi-Silab, S.; Pan, X.; Matyjaszewski, K. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 5972–5977; (b) Lim, C.-H.; Ryan, M. D.; McCarthy, B. G.; Theriot, J. C.; Sartor, S. M.; Damrauer, N. H.; Musgrave, C. B.; Miyake, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 348–355; (c) Romero, N. A.; Nicewicz, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 17024–17035.
92. Nguyen, J. D.; Tucker, J. W.; Konieczynska, M. D.; Stephenson, C. R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4160–4163.
93. (a) Reiser, O. *Acc. Chem Res.* **2016**, *49*, 1990–1996; (b) Cetin, M. M.; Hodson, R. T.; Hart, C. R.; Cordes, D. B.; Findlater, M.; Jr., C.; D. J. Cozzolino, A. F.; Mayer, M. F. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 6553–6569; (c) Ma, W.; Chen, D.; Ma, Y.; Wang, L.; Zhao, C.; Yang, W. *Polymer Chemistry.* **2016**, *7*, 4226–4236; (d) Pagire, S. K.; Paria, S.; Reiser, O. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 2106–2109.
94. Hammes-Schiffer, S. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1881–1889.
95. Welin, E. R.; Le, C.; Arias-Rotondo, D. M.; McCusker, J. K.; MacMillan, D. W. C. *Science.* **2017**, *355*, 380–385.
96. See Supporting Information for data
97. Cu(I)-based complexes are known as good excited state electron donors, but poor electron acceptors (see ref 9). In contrast, many Ru- and Ir-based complexes have excited state redox potentials which can access both quenching pathways.
98. Okada, K. O., K.; Oda, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8736–8738.
99. Yoon and co-workers have reported the methyl dienyl azide as having a calculated value of approximately 45.4 kcal/mol. Given that 10 used in the study possesses additional conjugation, the triplet value may be slightly lower, but using the 45.4 kcal value provides a good standard for comparison (1.96 eV). See ref.
100. Collins, S.; Minozzi, C.; Caron, A.; Santandrea, J.; Grenier-Petel, J.-C. *Angew. Chem. Inter. Ed.* n/a-n/a.
101. Leadbeater, N. E. *An Introduction to Flow Chemistry: A Practical Laboratory Course*, pp. 5–10
<http://vapourtec.co.uk/sites/default/files/file/Vapourtec-labmanual-sample-Oxidation-only.pdf>

102. (a) Huo, H.; Wang, C.; Harms, K.; Meggers, E. J. *Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 9551-9554;
(b) Skubi, K. L.; Kidd, J. B.; Jung, H.; Guzei, I. A.; Baik, M.-H.; Yoon, T. P. J. *Am. Chem. Soc.* **2017**.
103. Shriver, D. F. D., M. A. *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*. 1986.
104. Still, W. C. K., M.; Mitra, A. *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 2923.
105. Luvino, D. A., C.; Smietana, M.; Vasseur, J.-J. *Synlett.* **2007**, 19, 3037-3041.

Chapitre 4 : Supporting Information of Chapter 2

Copper(I)-Based Complexes for Photocatalysis: Combinatorial Assembly, Discovery, and Optimization for Photoredox, Proton-Coupled Electron Transfer and Energy Transfer Reactions.

Clémentine Minozzi, Jean-Christophe Grenier-Petel, Antoine Caron, Jeffrey Santandrea and Shawn K. Collins*

Département de Chimie, Centre for Green Chemistry and Catalysis, Université de Montréal,
CP 6128 Station Downtown, Montréal, Québec H3C 3J7 CANADA

SUPPORTING INFORMATION

TABLE OF CONTENTS:

GENERAL	S2
EXPERIMENTAL PROCEDURES AND CHARACTERIZATION DATA	S3
ABSORBANCE/EMISSION DATA	S30
EXCITED STATE LIFETIME DATA	S45
ELECTROCHEMICAL DATA	S52
COMPARISON OF SYNTHETIC YIELDS AND PHOTOPHYSICAL PARAMETERS WITH REGARDS TO THE BISPHOSPHINE.	S61
NMR DATA FOR ALL NEW COMPOUNDS	S70

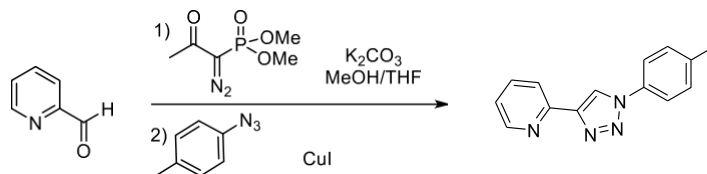
GENERAL :

All reactions that were carried out under anhydrous conditions were performed under an inert argon or nitrogen atmosphere in glassware that had previously been dried overnight at 120 °C or had been flame dried and cooled under a stream of argon or nitrogen.¹⁰³ All chemical products were obtained from Sigma-Aldrich Chemical Company or Alfa Aesar and were reagent quality. Technical solvents were obtained from VWR International Co. Anhydrous solvents (CH₂Cl₂, Et₂O, THF, DMF, toluene, and *n*-hexane) were dried and deoxygenated using a GlassContour system (Irvine, CA). Isolated yields reflect the mass obtained following flash column silica gel chromatography. Organic compounds were purified using the method reported by W. C. Still¹⁰⁴ and using silica gel obtained from Silicycle Chemical division (40-63 nm; 230-240 mesh). Analytical thin-layer chromatography (TLC) was performed on glass-backed silica gel 60 coated with a fluorescence indicator (Silicycle Chemical division, 0.25 mm, F₂₅₄). Visualization of TLC plate was performed by UV (254 nm), KMnO₄ or *p*-anisaldehyde stains. All mixed solvent eluents are reported as v/v solutions. Concentration refers to removal of volatiles at low pressure on a rotary evaporator. All reported compounds were homogeneous by thin layer chromatography (TLC) and by ¹H NMR. NMR spectra were taken in deuterated CDCl₃ using Bruker AV-300 and AV-400 instruments unless otherwise noted. Signals due to the solvent served as the internal standard (CHCl₃: δ 7.27 for ¹H, δ 77.0 for ¹³C). The acquisition parameters are shown on all spectra. The ¹H NMR chemical shifts and coupling constants were determined assuming first-order behavior. Multiplicity is indicated by one or more of the following: s (singlet), d (doublet), t (triplet), q (quartet), m (multiplet), br (broad); the list of couplings constants (*J*) corresponds to the order of the multiplicity assignment. High resolution mass spectroscopy (HRMS) was done by the Centre régional de spectrométrie de masse at the Département de Chimie, Université de Montréal from an Agilent LC-MSD TOF system using ESI mode of ionization unless otherwise noted.

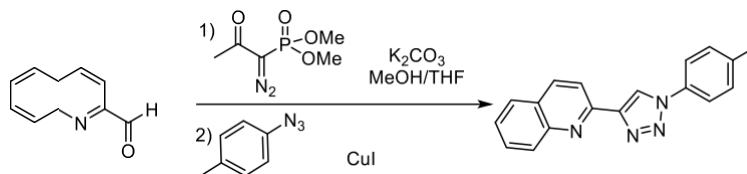
EXPERIMENTAL PROCEDURES AND CHARACTERIZATION DATA

General Comments/Procedures for Ligands:

All commercially available chemical products were obtained from Sigma-Aldrich Chemical Company or Alfa Aesar and were reagent quality. For the bisphosphine ligands these include: bis[(2-diphenylphosphino)phenyl] ether (DPEPhos), 4,5-bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthene (XantPhos) and (±)-2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthalene (BINAP). Of the nine amines used evaluated, seven were obtained from commercial sources and used as is: 1,10-phenanthroline (**phen**), 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline (**dmp**), 3,4,7,8-tetramethyl-1,10-phenanthroline (**tmp**), 4,4'-dimethoxy-2,2'-bipyridine (**dmbp**), 4,4'-di-*tert*-butyl-2,2'-dipyridyl (**dtbbp**), 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (**batho**), 2,2'-biquinoline (**dq**). Three triazole-based ligands were prepared for incorporation within copper-based photocatalysts, and their synthesis is described below.

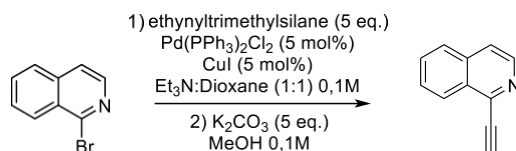


2-(1-(*p*-Tolyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)pyridine (pytri): Following a modified version of a known procedure,¹⁰⁵ 2-pyridinecarboxaldehyde (278 mg, 2.6 mmol, 1.0 equiv.), 2-oxopropylidiazodimethyl phosphonate (1.00 g, 5.2 mmol, 2.0 equiv.) and K₂CO₃ (1.08 g, 7.8 mmol, 3.0 equiv.) were suspended in anhydrous THF and MeOH (1:1, 10.4 ml, 0.25M) under a nitrogen atmosphere and stirred at room temperature. After 24 h, 1-azido-4-methylbenzene (389 mg, 2.9 mmol, 1.1 equiv.) and CuI (99 mg, 0.52 mmol, 20 mol %) were added and the reaction mixture was stirred at room temperature for an additional 24 h. The solvents were then evaporated *in vacuo* and the solid was filtered and washed with EtOAc and water. From the filtrate, the aqueous layer was extracted with EtOAc. The organic layers were combined and washed with brine and dried over Na₂SO₄. Following filtration, and concentration, and the crude product was purified by silica gel flash chromatography (hexane:EtOAc 1:1) to afford 453 mg (74 %) of an off-white solid. Spectroscopic data were consistent with what was previously reported.¹

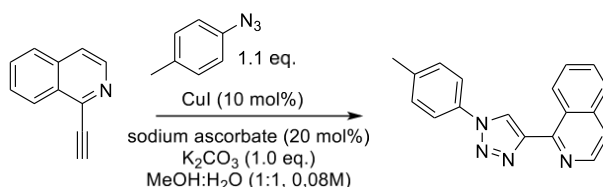


¹ Bolje, A. U., D.; Košmrlj, J. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 8167-8181.

2-(1-(*p*-Tolyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)quinoline (quintri): Following a modified version of a known procedure,¹⁰⁶ 2-quinolinecarboxaldehyde (204 mg, 1.3 mmol, 1.0 equiv.), 2-oxopropyl diazodimethyl phosphonate (500 mg, 2.6 mmol, 2.0 equiv.) and K₂CO₃ (539 mg, 3.9 mmol, 3.0 equiv.) were suspended in anhydrous THF and MeOH (1:1, 5.2 mL) under a nitrogen atmosphere and stirred at room temperature. After 24 h, 1-azido-4-methylbenzene (389 mg, 2.9 mmol, 1.1 equiv.) and CuI (99 mg, 0.52 mmol, 20 mol %) were added and the reaction mixture was stirred at room temperature for an additional 24 h. The solvents were evaporated *in vacuo* and the solid was filtered and washed with EtOAc and water. From the filtrate, the aqueous layer was extracted with EtOAc. The combined organic fractions were washed with brine and dried over Na₂SO₄. The solvent was removed and the crude product was purified by silica gel flash chromatography (hexane:EtOAc 4:1, R_f = 0.33) to afford 143 mg (38 % yield) as a yellow solid. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.77 (s, 1H), 8.43 (d, *J* = 9 Hz, 1H), 8.29 (d, *J* = 9 Hz, 1H), 8.09 (d, *J* = 9 Hz, 1H), 7.87 (d, *J* = 8 Hz, 1H), 7.77-7.73 (m, 3H), 7.56 (t, *J* = 8 Hz, 1H), 7.38 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 2.47 (s, 3H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 150.7, 149.5, 148.5, 139.5, 137.3, 135.1, 130.7, 130.2, 129.4, 128.3, 128.2, 126.8, 121.1, 120.8, 119.2, 21.5; HRMS (ESI⁺): calculated. for C₁₈H₁₄N₄H⁺ (M+H)⁺ 287.1291; found 287.1302.

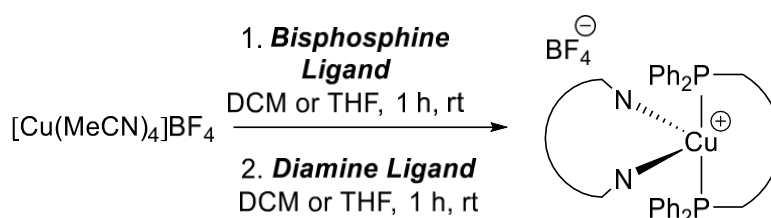


1-Ethynylisoquinoline: 1-Bromoisoquinoline (360 mg, 1.73 mmol, 1 eq.) was dissolved in a mixture of degassed triethylamine:dioxane (1:1, 0.1 M) in an open sealed tube. Pd(PPh₃)₂Cl₂ (60 mg, 0.086 mmol, 5 mol %) and CuI (16 mg, 0.086 mmol, 5 mol %) were added and stirred for one minute. Ethynyltrimethylsilane (1200 μL, 8.65 mmol, 5.0 eq.) was added, the tube was sealed and the solution was heated at 100 °C for 18 hours under a nitrogen atmosphere. The tube was cooled to room temperature, opened and filtered on a pad of Celite and evaporated *in vacuo*. The crude product was dissolved in methanol (17 ml, 0.1 M) and K₂CO₃ (1200 mg, 8.65 mmol, 5.0 eq.) was added. The solution was stirred at room temperature for 30 minutes. The solution was extracted with Et₂O and washed with water and brine and dried over Na₂SO₄. The solvent was removed *in vacuo* and the crude product was purified by flash chromatography (hexane:EtOAc 2:1, R_f = 0.40) to afford the product as a brown solid (192 mg, 73 %). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.54 (d, *J* = 5.7 Hz, 1H), 8.45 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.86 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.74-7.65 (m, 3H), 3.55 (s, 1H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 143.2, 142.8, 135.7, 130.7, 129.5, 128.2, 126.9, 126.8, 121.2, 81.6, 80.8; HRMS (ESI⁺): calcd. for C₁₁H₈N H⁺ (M+H)⁺ 154.0651; found 154.0654.

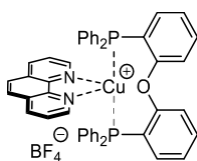


1-(1-(*p*-Tolyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)isoquinoline: 1-Ethynylisoquinoline (150 mg, 0.98 mmol, 1.0 eq.), 1-azido-4-methylbenzene (144 mg, 1.08 mmol, 1.1 eq.), CuI (19 mg, 0.098 mmol, 10 mol%), sodium ascorbate (40 mg, 0.20 mmol, 20 mol%) and K₂CO₃ (135 mg, 0.98 mmol, 1.0 eq.) were dissolved in a mixture of water/MeOH (12 mL, 0.08 M) and stirred at room temperature for 18 hours. The reaction solution was extracted with EtOAc, washed with water and brine and the organic phase was dried over Na₂SO₄. The solvent was removed *in vacuo* and the product was purified by flash chromatography (hexane:EtOAc 2:1, R_f = 0.40) to afford the product as a yellowish powder (204 mg, 73 %). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 9.60-9.54 (m, 1H), 8.73 (s, 1H), 8.58 (d, *J* = 5.6 Hz, 1H), 7.87 (dd, *J* = 6.8, 2.3 Hz, 1H), 7.80-7.72 (m, 4H), 7.69 (d, *J* = 5.6 Hz, 1H), 7.38 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 2.47 (s, 3H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 150.1, 149.5, 142.0, 139.2, 137.2, 134.8, 130.5, 128.2, 128.1, 127.0, 126.6, 123.0, 121.1, 120.6, 21.2; HRMS (ESI⁺): calcd. for C₁₁H₈N H⁺ (M+H)⁺ 287.1291; found 287.1295.

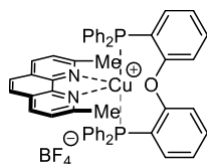
General Procedure for the Synthesis of Heteroleptic Complexes:



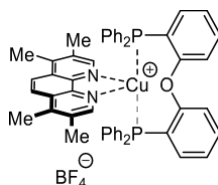
To a stirred solution of [Cu(MeCN)₄](BF₄) (1.0 equiv.) in anhydrous solvent (0.005 M) was added the corresponding phosphine (1.05 equiv.). The reaction was stirred at room temperature for one hour. Then, to the reaction mixture was added the corresponding amine (1.05 equiv.). The reaction mixture was stirred for an additional hour. The reaction mixture was concentrated on a rotovap to approximately a fifth of the original volume and Et₂O was added dropwise to precipitate the product. Filtration afforded the desired complex as a coloured solid. All copper complexes prepared from diamines based upon triazole heterocycles were synthesized using THF as solvent. As other complexes used dichloromethane as solvent.



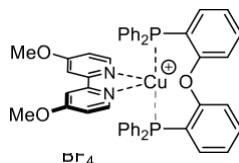
Cu(phen)(DPEPhos)BF₄: Following the general procedure, [Cu(MeCN)₄](BF₄) (100 mg, 0.32 mmol, 1 equiv.) and DPEPhos (178 mg, 0.33 mmol, 1.05 equiv.) were dissolved in anhydrous dichloromethane (65 mL). After one hour, **phen** (60 mg, 0.33 mmol, 1.05 equiv.) was added. The reaction mixture was stirred for one hour. The desired product was obtained by filtration as a yellow solid (168 mg, 60 %). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 8.75-8.74 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 8.53-8.51 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 8.04 (s, 2H), 7.74-7.71 (dd, *J* = 8.2, 4.7 Hz, 2H), 7.32-7.23 (m, 10H), 7.14-7.10 (dd, *J* = 7.5, 7.5 Hz 7H), 6.99-6.95 (m, 9H), 6.81-6.78 (m, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ = 158.5 (t, *J* = 6.1 Hz), 149.7, 143.3, 137.6, 134.4, 133.0 (t, *J* = 8.2 Hz), 132.1, 130.9, 130.7, 130.5, 130.2, 129.7, 128.8 (t, *J* = 4.8 Hz), 127.5, 125.3, 124.1 (t, *J* = 14.8 Hz), 120.5; HRMS (ESI) *m/z* calculated for C₄₈H₃₆CuN₂OP₂ [M]⁺ 782.3220 found 782.3317; HRMS (ESI) *m/z* calculated for BF₄ [M]⁻ 86.0060; found 86.0079.



Cu(dmp)(DPEPhos)BF₄: Following the general procedure, [Cu(MeCN)₄](BF₄) (100 mg, 0.32 mmol, 1 equiv.) and **DPEPhos** (178 mg, 0.33 mmol, 1.05 equiv.) were dissolved in anhydrous dichloromethane (65 mL). After one hour, **dmp** (69 mg, 0.33 mmol, 1.05 equiv.) was added. The reaction mixture was stirred for one hour. The desired product was obtained by filtration as an orange solid (322 mg, 98 %). NMR data was consistent with what was previously reported.²

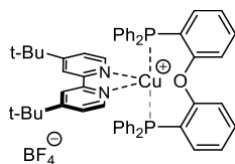


Cu(tmp)(DPEPhos)BF₄: Following the general procedure, [Cu(MeCN)₄](BF₄) (100 mg, 0.32 mmol, 1 equiv.) and **DPEPhos** (178 mg, 0.33 mmol, 1.05 equiv.) were dissolved in dry dichloromethane (65 mL). After one hour **tmp** (77 mg, 0.33 mmol, 1.05 equiv.) was added. The reaction mixture was stirred for one hour. The desired product was obtained by filtration as a yellow solid (234 mg, 80 %). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 8.34 (s, 2H), 8.22 (s, 2H), 7.34 – 7.24 (m, 8H), 7.14-7.07 (m, 9H), 7.00-6.97 (m, 9H), 6.74 (s, 2H), 2.73 (s, 6H), 2.32 (s, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ = 158.2, 150.4, 144.2, 142.1, 134.3, 133.1 (t, *J* = 8.2 Hz), 132.9, 132.0, 130.9 (t, *J* = 16.9 Hz), 130.0, 128.7 (t, *J* = 4.6 Hz), 127.8, 125.2, 124.0 (t, *J* = 14.4 Hz), 123.1, 120.3, 17.7, 14.9; HRMS (ESI) *m/z* calculated for C₅₂H₄₄CuN₂OP₂ [M]⁺ 837.2216; found 837.2219; HRMS (ESI) *m/z* calculated for BF₄ [M]⁻ 86.0060; found 86.0070.

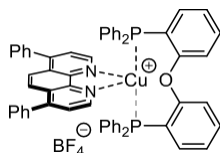


Cu(dmbp)(DPEPhos)BF₄: Following the general procedure, [Cu(MeCN)₄](BF₄) (100 mg, 0.32 mmol, 1 equiv.) and **DPEPhos** (178 mg, 0.33 mmol, 1.05 equiv.) were dissolved in anhydrous dichloromethane (65 mL). After one hour **dmbp** (71.36 mg, 0.33 mmol, 1.05 equiv.) was added. The reaction mixture was stirred for one hour. The desired product was obtained by filtration as a yellow solid (253 mg, 97 %). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 8.06 – 8.04 (m, 4H), 7.31-7.27 (m, 8H), 7.22-7.18 (dd, *J* = 7.5 Hz, 7.5 Hz, 8H), 7.00-6.97 (m, 10H), 6.78-6.74 (m, 2H), 6.72-6.69 (dd, *J* = 6.0, 2.2 Hz, 2H), 4.14 (s, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ = 167.8, 158.4, 154.4, 149.6, 134.5, 133.2 (t, *J* = 8.3 Hz), 131.2 (t, *J* = 16.8 Hz), 130.1, 128.9 (t, *J* = 4.7 Hz), 125.1, 120.5, 113.8, 107.6, 57.1; HRMS (ESI) *m/z* calculated for C₆₂H₅₆CuN₂O₃P₂ [M]⁺ 817.1805 found 817.1789; HRMS (ESI) *m/z* calculated for BF₄ [M]⁻ 86.0060; found 86.0070.

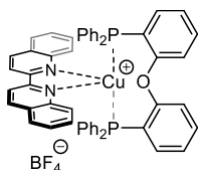
² Kuang, S.-M.; Cuttell, D. G.; McMillin, D. R.; Fanwick, P. E.; Walton, R. A. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3313-3322.



Cu(dtbbp)(DPEPhos)BF₄: Following the general procedure, [Cu(MeCN)₄](BF₄) (100 mg, 0.32 mmol, 1 equiv.) and **DPEPhos** (178 mg, 0.33 mmol, 1.05 equiv.) were dissolved in anhydrous dichloromethane (65 mL). After one hour **dtbbp** (88.57 mg, 0.33 mmol, 1.05 equiv.) was added. The reaction mixture was stirred for one hour. The desired product was obtained by filtration as a yellow solid (302 mg, 99 %). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 8.31-8.29 (d, *J* = 5.6 Hz, 2H), 8.12 (s, 2H), 7.32-7.30 (m, 6H), 7.25-7.24 (m, 2H), 7.18 (dd, *J* = 7.5 Hz, *J* = 7.5 Hz 9H), 7.02-6.96 (m, 11H), 6.78-6.73 (m, 2H), 1.41 (s, 18H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ = 163.1, 158.4, 152.1, 149.4, 134.5, 133.20 (t, *J* = 8.2 Hz), 132.1, 131.0 (t, *J* = 17.1 Hz), 130.2, 128.9 (t, *J* = 4.8 Hz), 125.3, 124.1, 123.2, 120.6, 118.7, 35.6, 30.6; HRMS (ESI) *m/z* calculated for C₅₄H₅₂CuN₂OP₂ [M]⁺ 869.2845 found 869.2853; HRMS (ESI) *m/z* calculated for BF₄ [M]⁻ 86.0060; found 86.0070.



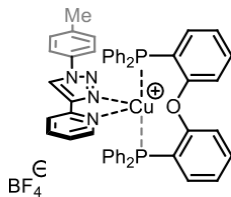
Cu(batho)(DPEPhos)BF₄: Following the general procedure, [Cu(MeCN)₄](BF₄) (100 mg, 0.32 mmol, 1 equiv.) and **DPEPhos** (178 mg, 0.33 mmol, 1.05 equiv.) were dissolved in anhydrous dichloromethane (65 mL). After one hour, **batho** (106 mg, 0.33 mmol, 1.05 equiv.) was added. The reaction mixture was stirred for one hour. The desired product was obtained by filtration as a yellow solid (168 mg, 73 %). NMR data was consistent with what was previously reported.³



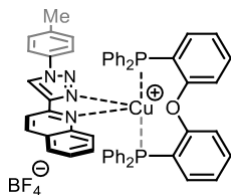
Cu(dq)(DPEPhos)BF₄: Following the general procedure, [Cu(MeCN)₄](BF₄) (100 mg, 0.32 mmol, 1 equiv.) and **DPEPhos** (178 mg, 0.33 mmol, 1.05 equiv.) were dissolved in anhydrous dichloromethane (65 mL). After one hour, **dq** (54 mg, 0.33 mmol, 1.05 equiv.) was added. The reaction mixture was stirred for one hour. The desired product was obtained by filtration as an orang solide (185 mg, 61 %). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 8.60-8.58 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 8.52-8.50 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 8.26-8.24 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.92-7.90 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.50-7.45 (dd, *J* = 7.5 Hz, *J* = 7.5 Hz 2H), 7.43-7.39 (dd, *J* = 10.8, 4.3 Hz, 2H), 7.23-7.11 (m, 12H), 6.91-6.81 (m, 16H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ = 158.9 (t, *J* = 6.1 Hz), 152.7, 145.8, 139.8, 134.3, 132.9 (t, *J* = 7.7 Hz), 132.4, 131.2 (t, *J* = 16.7 Hz), 129.9 (t, *J* = 14.9 Hz), 129.2, 128.5 (t, *J* = 4.6 Hz), 128.2, 125.5, 125.5, 125.3, 125.1, 120.4, 120.2; HRMS (ESI) *m/z* calculated for

³ Long, N. M., J.; Opromolla, G.; White, A. J. P.; Williams, D.; J.; Zanello, P. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 1981-1986.

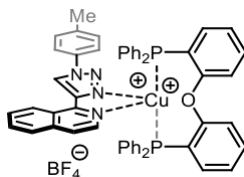
$C_{54}H_{40}CuN_2OP_2 [M]^+$ 857.1906 found 857.1934; HRMS (ESI) m/z calculated for $BF_4 [M]^-$ 86.0069; found 86.0074.



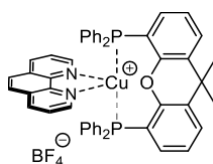
Cu(pytri)(DPEPhos)(BF₄): Following the general procedure, $[Cu(MeCN)_4](BF_4)$ (133 mg, 0.42 mmol, 1.0 equiv.) and **DPEPhos** (228 mg, 0.42 mmol, 1.0 equiv.) were dissolved in anhydrous THF (17 mL). After one hour **pytri** (100 mg, 0.42 mmol, 1.0 equiv.) was added. The reaction mixture was stirred for one hour. The desired product was obtained by filtration as a white powder (392 mg, 94 %). ¹H NMR (400 MHz, CD₃NO₂) δ = 8.87 (s, 1H), 8.35 (d, J = 4.8 Hz, 1H), 8.09-8.03 (m, 2H), 7.70 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.54 (m, 3H), 7.49 (d, J = 8.0 Hz, 3H), 7.43-7.37 (m, 11H), 7.24 (m, 4H), 7.16 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 7.09 (m, 3H), 7.04 (m, 3H), 6.92 (m, 2H), 2.46 (s, 3H); ¹³C NMR (126 MHz, CD₃NO₂) δ = 158.6 (t, J = 5.7 Hz), 149.6, 146.8, 146.0, 140.8, 138.8, 134.3, 134.1, 134.0, 132.6, 132.5, 132.4, 132.1, 130.4, 129.8, 129.7, 128.7, 125.0, 124.8, 123.8 (t, J = 15.2 Hz), 121.8, 121.3, 120.9, 120.5, 19.8; HRMS (ESI) m/z calculated for $C_{50}H_{40}CuN_4OP_2 [M]^+$ 837.2124, found 837.2144. HRMS (ESI) m/z calculated for $BF_4 [M]^-$ 87.00347, found 87.00410.



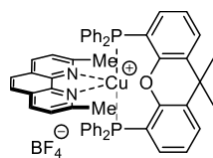
Cu(quintri)(DPEPhos)(BF₄): Following the general procedure, $[Cu(MeCN)_4](BF_4)$ (110 mg, 0.35 mmol, 1.0 equiv.) and **DPEPhos** (188 mg, 0.35 mmol, 1.0 equiv.) were dissolved in anhydrous THF (15 mL, 0.023M). After one hour **quintri** (100 mg, 0.35 mmol, 1.0 equiv.) was added. The reaction mixture was stirred for one hour. The desired product was obtained by filtration as a bright yellow powder (326 mg, 96 %). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 9.41 (s, 1H), 8.47 (m, 2H), 7.94 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.82 (m, 3H), 7.57-7.52 (m, 4H), 7.39 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.33-7.27 (m, 9H), 7.16 (m, 2H), 7.06 (d, J = 7.9 Hz, 2H) 6.97-6.90 (m, 7H), 6.76-6.74 (m, 2H), 6.66-6.63 (m, 4H), 2.45 (s, 3H); ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ = 158.6, 158.5, 158.4, 147.7, 146.6, 145.7, 139.8, 139.4, 134.5, 134.4, 134.3, 134.2, 132.0 (t, J = 7.7 Hz), 131.6, 130.5, 130.3, 129.6, 128.7, 128.7, 128.6, 128.5, 128.4, 128.3, 127.8, 127.2, 124.9, 124.5, 124.3, 124.12, 123.2, 120.6, 120.3, 120.1, 21.2; HRMS (ESI) m/z calculated for $C_{54}H_{42}CuN_4OP_2 [M]^+$ 887.2124, found 887.2136. HRMS (ESI) m/z calculated for $BF_4 [M]^-$ 86.0065, found 86.0078.



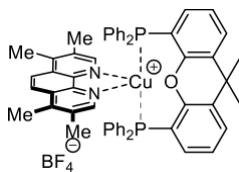
Cu(iquintri)(DPEphos)(BF₄): Following the general procedure, [Cu(MeCN)₄](BF₄) (44 mg, 0.14 mmol, 1.0 equiv.) and **DPEphos** (75 mg, 0.14 mmol, 1.0 equiv.) were dissolved in anhydrous THF (7 mL, 0.02 M). After one hour **iquintri** (40 mg, 0.14 mmol, 1.0 equiv.) was added. The reaction mixture was stirred for one hour. The desired product was obtained by filtration as a bright yellow powder (122 mg, 90 %). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 9.53 (s, 1H), 8.89 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 8.19 (dd, *J* = 7.1, 7.1 Hz, 1H), 7.95 (d, *J* = 5.8 Hz, 1H), 7.89-7.83 (m, 4H), 7.56-7.44 (m, 5H), 7.40 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.29-7.24 (m, 10H), 7.01-6.98 (m, 8H), 6.86-6.68 (m, 6H), 2.43 (s, 3H). ¹³C NMR (126 MHz, CD₃NO₂) δ = 158.7 (t, *J* = 6.1 Hz), 144.7, 141.0, 140.0, 136.5, 134.50, 134.2, 132.5, 132.1, 131.9, 131.4, 130.6, 129.9, 128.8, 127.2, 126.1, 125.6, 125.0, 124.5, 124.2, (t, *J* = 7.4 Hz), 122.7, 121.2, 120.5, 21.3; HRMS (ESI) *m/z* calculated for C₅₄H₄₂CuN₄OP₂ [M]⁺ 887.2124, found 887.2161. HRMS (ESI) *m/z* calculated for BF₄ [M]⁻ 87.00347; found 87.00390.



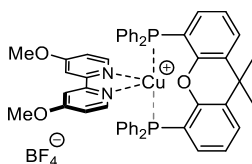
Cu(phen)(Xantphos)BF₄: Following the general procedure, [Cu(MeCN)₄](BF₄) (100 mg, 0.32 mmol, 1 equiv.) and **Xantphos** (190 mg, 0.33 mmol, 1.05 equiv.) were dissolved in anhydrous dichloromethane (65 mL). After one hour, **phen** (60 mg, 0.33 mmol, 1.05 equiv.) was added. The reaction mixture was stirred for one hour. The desired product was obtained by filtration as a yellow solid (241 mg, 84 %). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 8.60-8.58 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 8.44-8.43 (d, *J* = 4.6 Hz, 2H), 8.09 (s, 2H), 7.76-7.67 (m, 4H), 7.23-7.14 (m, 6H), 7.05-7.01 (dd, *J* = 7.4 Hz, *J* = 7.4 Hz, 8H), 6.91-9.86 (m, 8H), 6.60-6.58 (m, 2H), 1.80 (s, 6H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ = 155.1 (t, *J* = 6.3 Hz), 149.2, 143.3, 138.0, 134.1, 132.7 (t, *J* = 8.0 Hz), 131.5, 131.3 (t, *J* = 8.7 Hz), 130.0, 129.9, 128.8 (t, *J* = 4.7 Hz), 127.7, 127.4, 125.4, 125.3, 120.0, 119.8, 66.0, 36.3, 28.3, 15.4; HRMS (ESI) *m/z* calculated for C₅₁H₄₀CuN₂OP₂ [M]⁺ 821.1906 found 821.1919; HRMS (ESI) *m/z* calculated for BF₄ [M]⁻ 86.0071; found 86.0071.



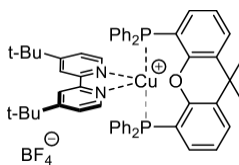
Cu(dmp)(Xantphos)BF₄: Following the general procedure, [Cu(MeCN)₄](BF₄) (100 mg, 0.32 mmol, 1 equiv.) and **Xantphos** (190 mg, 0.33 mmol, 1.05 equiv.) were dissolved in anhydrous dichloromethane (65 mL). After one hour, **dmp** (69 mg, 0.33 mmol, 1.05 equiv.) was added. The reaction mixture was stirred for one hour. The desired product was obtained by filtration as a yellow solid (192 mg, 46 %). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 8.38-8.36 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.86 (s, 2H), 7.66-7.64 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.57-7.55 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.24-7.18 (m, 6H), 7.03-7.01 (m, 16H), 6.90-6.88 (m, 2H), 2.25 (s, 6H), 1.75 (s, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ = 158.5, 155.2 (t, *J* = 6.6 Hz), 142.9, 138.2, 133.9, 133.0 (t, *J* = 7.7 Hz), 131.7, 131.4, 131.2, 130.4, 130.1, 128.7 (t, *J* = 4.5 Hz), 127.9, 127.5, 126.2, 125.4, 121.7 (t, *J* = 12.6 Hz), 36.2, 28.6, 27.2; HRMS (ESI) *m/z* calculated for C₅₃H₄₄CuN₂OP₂ [M]⁺ 849.2219 found 849.2185; HRMS (ESI) *m/z* calculated for BF₄ [M]⁻ 86.0069; found 86.0072.



Cu(tmp)(Xantphos)BF₄: Following the general procedure, [Cu(MeCN)₄](BF₄) (100 mg, 0.32 mmol, 1 equiv.) and **Xantphos** (190 mg, 0.33 mmol, 1.05 equiv.) were dissolved in anhydrous dichloromethane (65 mL). After one hour, **tmp** (69 mg, 0.33 mmol, 1.05 equiv.) was added. The reaction mixture was stirred for one hour. The desired product was obtained by filtration as a yellow solid (146.4 mg, 48%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 8.29 (s, 2H), 7.91 (s, 2H), 7.71-7.69(d, *J* = 6.7 Hz, 2H), 7.24-7.20 (dd, *J* = 7.5 Hz, *J* = 7.5 Hz, 4H), 7.14 (dd, *J* = 7.7 Hz, *J* = 7.7 Hz 2H), 7.04 (dd, *J* = 7.6 Hz, *J* = 7.6 Hz 8H), 6.91-6.85 (m, 8H), 6.45-4.43 (m, 2H), 2.75 (s, 6H), 2.26 (s, 6H), 1.83 (s, 6H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ = 155.2, 150.0, 144.8, 142.2, 134.0, 132.9 (t, *J* = 8.3 Hz), 131.7, 131.5, 131.4, 131.3, 130.0, 128.85-128.8 (t, *J* = 4.8 Hz), 128.2, 127.0, 125.4, 123.5, 120.4, 120.2, 120.0, 36.4, 28.3, 17.8, 15.1; HRMS (ESI) *m/z* calculated for C₅₅H₄₈CuN₂OP₂ [M]⁺ 877.2532 found 877.2520; HRMS (ESI) *m/z* calculated for BF₄ [M]⁻ 86.0071; found 86.0073.

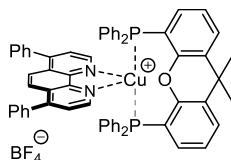


Cu(dmbp)(Xantphos)BF₄: Following the general procedure, [Cu(MeCN)₄](BF₄) (100 mg, 0.32 mmol, 1 equiv.) and **Xantphos** (190 mg, 0.33 mmol, 1.05 equiv.) were dissolved in anhydrous dichloromethane. After one hour, **dmbp** (73.5 mg, 0.33 mmol, 1.05 equiv.) was added. The reaction mixture was stirred for one hour. The desired product was obtained by filtration as a yellow solid (300 mg, 99 %). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 8.17-8.16 (d, *J* = 2.2 Hz, 2H), 7.71-7.69 (d, *J* = 5.9 Hz, 2H), 7.66-7.62 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.29-7.26 (m, 5H), 7.15-7.11 (dd, *J* = 7.5 Hz, *J* = 7.5 Hz 9H), 6.95-6.90 (dd, *J* = 12.3, 5.6 Hz, 8H), 6.71-7.69 (m, 2H), 6.54-6.52 (m, 2H), 4.17 (s, 6H), 1.76 (s, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ = 168.0, 155.1 (t, *J* = 6.3 Hz), 154.4, 149.2, 134.0, 132.9 (t, *J* = 8.1 Hz), 131.2 (t, *J* = 16.9 Hz), 131.2, 123.0, 128.9 (t, *J* = 4.6 Hz), 127.0, 125.2, 120.4 (t, *J* = 6.3), 114.0, 107.9, 57.2, 36.3, 28.1; HRMS (ESI) *m/z* calculated for C₅₁H₄₄CuN₂OP₂ [M]⁺ 857.2117 found 857.2146; HRMS (ESI) *m/z* calculated for BF₄ [M]⁻ 86.0071; found 86.0074.

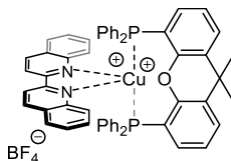


Cu(dtbbp)(Xantphos)BF₄: Following the general procedure, [Cu(MeCN)₄](BF₄) (100 mg, 0.32 mmol, 1 equiv.) and **Xantphos** (190 mg, 0.33 mmol, 1.05 equiv.) were dissolved in anhydrous dichloromethane. After one hour, **dtbbp** (69 mg, 0.33 mmol, 1.05 equiv.) was added. The reaction mixture was stirred for one hour. The desired product was obtained by filtration as a yellow solid (316 mg, 99 %). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 8.21 (s, 2H), 8.00-7.99 (d, *J* = 5.4 Hz, 2H), 7.68-7.65 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H), 7.29-7.26 (m, 6H), 7.17 (dd, *J* = 7.8 Hz, 7.8 Hz 2H),

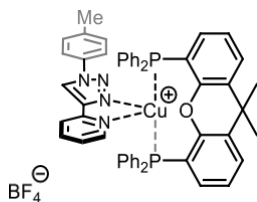
7.13 (t, $J = 7.5$ Hz, $J = 7.5$ Hz 8H), 6.93-6.89 (dd, $J = 12.0, 5.8$ Hz, 8H), 6.69-6.58 (m, 2H), 1.77 (s, 6H), 1.42 (s, 18H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) $\delta = 163.6, 155.0, 152.1, 148.9, 134.1, 132.9$ (t, $J = 8.0$ Hz), 131.6 (t, $J = 17.1$ Hz), 131.2, 130.1, 128.9 (t, $J = 4.7$ Hz), 127.3, 125.2, 123.4, 120.1, 120.0, 119.9, 119.2, 36.3, 35.7, 30.6, 28.2; HRMS (ESI) m/z calculated for $\text{C}_{57}\text{H}_{56}\text{CuN}_2\text{OP}_2$ $[\text{M}]^+$ 909.3185 found 909.3177; HRMS (ESI) m/z calculated for BF_4 $[\text{M}]^-$ 86.0071; found 86.0070.



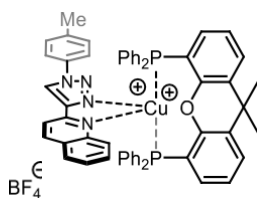
Cu(batho)(Xantphos)BF₄: Following the general procedure, $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4](\text{BF}_4)$ (100 mg, 0.32 mmol, 1 equiv.) and **Xantphos** (190 mg, 0.33 mmol, 1.05 equiv.) were dissolved in anhydrous dichloromethane. After one hour, **batho** (110 mg, 0.33 mmol, 1.05 equiv.) was added. The reaction mixture was stirred for one hour. The desired product was obtained by filtration as a yellow solid (229 mg, 67 %). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 8.58$ -8.57 (d, $J = 4.9$ Hz, 2H), 8.00 (s, 2H), 7.71-7.69 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H), 7.66-7.65 (d, $J = 4.9$ Hz, 2H), 7.59-7.56 (m, 6H), 7.56-7.51 (m, 4H), 7.25-7.20 (m, 6H), 7.10 (dd, $J = 7.6$ Hz, $J = 7.6$ Hz 8H), 6.98 (dd, $J = 11.6, 6.2$ Hz, 8H), 6.71-6.69 (m, 2H), 1.80 (s, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) $\delta = 155.2$ (t, $J = 6.5$ Hz), 150.2, 148.9, 144.0, 136.1, 134.1, 132.8 (t, $J = 8.0$ Hz), 131.4 (t, $J = 17.3$ Hz), 130.1, 129.7, 129.2, 128.9 (t, $J = 4.7$ Hz), 127.6, 127.5, 125.6, 125.3, 125.0, 119.9, 119.8, 119.7, 36.33, 28.4; HRMS (ESI) m/z calculated for $\text{C}_{51}\text{H}_{44}\text{CuN}_2\text{OP}_2$ $[\text{M}]^+$ 857.2117 found 857.2146; HRMS (ESI) m/z calculated for BF_4 $[\text{M}]^-$ 86.0070; found 86.0065.



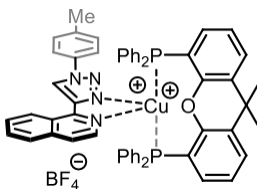
Cu(dq)(Xantphos)BF₄: Following the general procedure, $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4](\text{BF}_4)$ (100 mg, 0.32 mmol, 1 equiv.) and **Xantphos** (190 mg, 0.33 mmol, 1.05 equiv.) were dissolved in anhydrous dichloromethane. After one hour, **dq** (54 mg, 0.33 mmol, 1.05 equiv.) was added. The reaction mixture was stirred for one hour. The desired product was obtained by filtration as an orange solid (238 mg, 73 %). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 8.78$ -8.75 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 8.6-8.67 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 7.90-7.88 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.78-7.75 (dd, $J = 8.1, 1.6$ Hz 4H), 7.46-7.43 (dd, $J = 7.5, 7.5$ Hz, 2H), 7.29-7.25 (m, 4H), 7.12-7.04 (m, 10H), 6.96-6.91 (m, 10H), 6.62-6.60 (m, 2H), 1.91 (s, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) $\delta = 155.3$ (t, $J = 6.2$ Hz), 152.6, 145.8, 139.8, 133.9, 133.0 (t, $J = 7.6$ Hz), 131.2, 131.1, 131.0, 130.8, 130.0, 129.9, 129.4, 129.2, 128.7 (t, $J = 4.5$ Hz), 128.4, 128.4, 127.1, 125.6, 121.1, 121.0, 120.9, 120.7, 36.3, 28.3; HRMS (ESI) m/z calculated for $\text{C}_{57}\text{H}_{44}\text{CuN}_2\text{OP}_2$ $[\text{M}]^+$ 897.2219 found 897.2240; HRMS (ESI) m/z calculated for BF_4 $[\text{M}]^-$ 86.0071; found 86.0071.



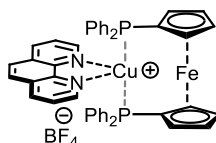
Cu(pytri)(XantPhos)(BF₄): Following the general procedure, [Cu(MeCN)₄](BF₄) (267 mg, 0.85 mmol, 1 equiv.) and **XantPhos** (491 mg, 0.85 mmol, 1.0 equiv.) were dissolved in anhydrous THF (17 mL). After one hour, **pytri** (200 mg, 0.85 mmol, 1.0 equiv.) was added. The reaction mixture was stirred for one hour. The desired product was obtained by filtration as a white powder (696 mg, 85 %). ¹H NMR (400 MHz, CD₃NO₂) δ = 8.92 (s, 1H), 8.31 (s, 1H), 8.07 (m, 2H), 7.81 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H), 7.61 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.42 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.35 (m, 9H), 7.26-7.22 (m, 10H), 7.09 (m, 4H), 6.76 (m, 2H), 2.43 (s, 3H), 1.86 (s, 3H), 1.68 (s, 3H); ¹³C NMR (126 MHz, CD₃NO₂) δ = 155.0 (t, *J* = 6.4 Hz), 149.4, 146.8, 146.0, 140.7, 139.0, 134.2, 134.0, 133.1, 133.0, 132.9, 131.9, 131.8, 131.6, 131.5, 131.2, 130.4, 130.1, 130.0, 128.8, 128.7, 128.7, 127.6, 125.2, 124.8, 122.1, 121.3, 120.6, 119.8, 119.7, 119.6, 37.1, 29.8, 27.3, 21.0; HRMS (ESI) *m/z* calculated for C₅₃H₄₄CuN₄OP₂ [M]⁺ 877.2281, found 877.2264. HRMS (ESI) *m/z* calculated for BF₄ [M]⁻ 87.0071, found 87.0044.



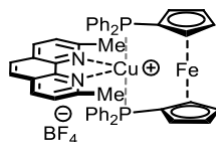
Cu(quintri)(XantPhos)(BF₄): Following the general procedure, [Cu(MeCN)₄](BF₄) (88 mg, 0.28 mmol, 1.0 equiv.) and **XantPhos** (162 mg, 0.28 mmol, 1.0 equiv.) were dissolved in anhydrous THF (12 mL). After one hour **quintri** (80 mg, 0.28 mmol, 1.0 equiv.) was added. The reaction mixture was stirred for one hour. The desired product was obtained by filtration as a dark yellow powder (696 mg, 88 %). ¹H NMR (400 MHz, CD₃NO₂) δ = 9.05 (s, 1H), 8.70 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 8.17 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 8.03 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.90 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H), 7.74 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.58-7.53 (m, 5H), 7.51-7.47 (m, 3H), 7.39 (d, *J* = 7.1 Hz, 2H), 7.35-7.31 (m, 4H), 7.28-7.21 (m, 4H), 7.08-7.04 (m, 4H), 6.97-6.94 (m, 1H), 6.80-6.79 (m, 4H), 6.66-6.64 (m, 2H); 2.45 (s, 3H), 2.08 (s, 3H), 1.61 (s, 3H); ¹³C NMR (126 MHz, CD₃NO₂) δ = 155.1 (t, *J* = 6.2 Hz), 147.6, 146.5, 145.7, 140.9, 139.6, 134.3, 134.1, 133.1 (t, *J* = 7.7 Hz), 132.8 (t, *J* = 8.1 Hz), 131.9 (t, *J* = 18.8 Hz), 131.4, 131.3, 130.5, 130.4, 130.1, 130.0, 128.8, 128.8, 128.8, 128.7, 128.7, 128.6, 128.6, 128.6, 127.9, 127.7, 127.4, 125.0, 122.4, 120.6, 119.9 (t, *J* = 14.8 Hz), 119.2, 37.2, 31.9, 25.4, 21.0; HRMS (ESI) *m/z* calculated for C₅₇H₄₆CuN₄OP₂ [M]⁺ 927.2437, found 927.2458. HRMS (ESI) *m/z* calculated for BF₄ [M]⁻ 86.00655; found 86.0070.



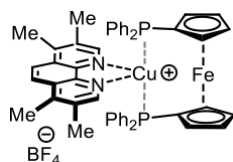
Cu(iquintri)(Xantphos)(BF₄): Following the general procedure, [Cu(MeCN)₄](BF₄) (44 mg, 0.14 mmol, 1.0 equiv.) and **XantPhos** (81 mg, 0.14 mmol, 1.0 equiv.) were dissolved in anhydrous THF (5 mL, 0.03M). After one hour **iquintri** (40 mg, 0.14 mmol, 1.0 equiv.) was added. The reaction mixture was stirred for one hour. The desired product was obtained by filtration as a yellow powder (102 mg, 71 %). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 9.59 (s, 1H), 8.91 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 8.21-8.17 (m, 1H), 7.85 (d, *J* = 3.9 Hz, 2H), 7.79 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.70 (d, *J* = 5.8 Hz, 1H), 7.66 (dd, *J* = 7.8, 1.1 Hz, 2H), 7.52 (d, *J* = 5.8 Hz, 1H), 7.36, (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.28-7.22 (m, 7H), 7.20-7.14 (m, 7H), 7.02-6.98 (m, 4H), 6.84-6.74 (m, 4H), 6.63-6.60 (m, 2H), 2.40, (s, 3H), 1.93 (s, 3H), 1.69 (s, 3H); ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ = 155.0 (t, *J* = 6.4 Hz), 147.2, 144.5, 140.2, 139.8, 136.3, 133.9, 133.8, 133.0, 132.9, 132.9, 132.8, 132.7, 132.7, 132.4, 131.4, 131.3, 131.2, 130.4, 130.0, 129.7, 128.6, 128.5, 127.0, 127.0, 126.1, 125.7, 124.8, 123.0, 120.8, 120.0 (t, *J* = 13.7 Hz), 36.1, 30.8, 25.7, 21.1; HRMS (ESI) *m/z* calculated for C₅₇H₄₆CuN₄OP₂ [M]⁺ 927.2437, found 927.2410. HRMS (ESI) *m/z* calculated for BF₄ [M]⁻ 87.00347; found 87.00430.



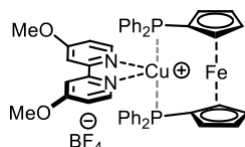
Cu(phen)(dppf)BF₄: Following the general procedure, [Cu(MeCN)₄](BF₄) (50 mg, 0.16 mmol, 1 equiv.) and **dppf** (94 mg, 0.17 mmol, 1.05 equiv.) were dissolved in anhydrous dichloromethane. After one hour, **phen** (31 mg, 0.17 mmol, 1.05 equiv.) was added. The reaction mixture was stirred for one hour. The desired product was obtained by filtration as a yellow solid (123 mg, 87 %). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 8.78 (d, *J* = 4.1 Hz, 2H), 8.58 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 8.10 (s, 2H), 7.80-7.77 (m, 2H), 7.34-7.31 (m, 4H), 7.24-7.19 (m, 16H), 4.53 (s, 4H), 4.39 (s, 4H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ = 150.2, 143.3, 137.8, 133.3, 133.0 (t, *J* = 8.2 Hz), 130.4, 129.9, 128.9, 128.9, 128.9, 127.6, 125.3, 74.7, 74.6, 72.9; HRMS (ESI) *m/z* calculated for C₄₆H₃₆CuFeN₂P₂ [M]⁺ 795.1041 found 795.1046; HRMS (ESI) *m/z* calculated for BF₄ [M]⁻ 86.0065; found 86.0080.



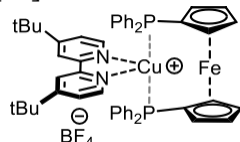
Cu(dmp)(dppf)BF₄: Following the general procedure, [Cu(MeCN)₄](BF₄) (50 mg, 0.16 mmol, 1 equiv.) and **dppf** (94 mg, 0.17 mmol, 1.05 equiv.) were dissolved in anhydrous dichloromethane. After one hour, **dmp** (35 mg, 0.17 mmol, 1.05 equiv.) was added. The reaction mixture was stirred for one hour. The desired product was obtained by filtration as an orange solid (118 mg, 81 %). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 8.55 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 8.11 (s, 2H), 7.58 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.31-7.29 (m, 4H), 7.15 (dd, *J* = 6.8, 3.3 Hz, 16H), 4.77 (s, 4H), 4.66 (s, 4H), 2.35 (s, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ = 159.49, 143.07, 138.69, 133.96 (t, *J* = 15.0 Hz), 132.35 (t, *J* = 15.0 Hz), 130.21, 128.86 (t, *J* = 4.5 Hz), 128.34, 126.83, 125.83, 74.97, 72.87, 27.75; HRMS (ESI) *m/z* calculated for C₄₈H₄₀CuFeN₂P₂ [M]⁺ 823.1359 found 823.1365; HRMS (ESI) *m/z* calculated for BF₄ [M]⁻ 86.0065; found 86.0080.



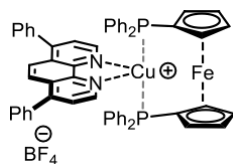
Cu(tmp)(dppf)BF₄: Following the general procedure, [Cu(MeCN)₄](BF₄) (50 mg, 0.16 mmol, 1 equiv.) and **dppf** (94 mg, 0.17 mmol, 1.05 equiv.) were dissolved in anhydrous dichloromethane. After one hour, **tmp** (40 mg, 0.17 mmol, 1.05 equiv.) was added. The reaction mixture was stirred for one hour. The desired product was obtained by filtration as an orange solid (139 mg, 92 %). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 8.30 (s, 2H), 8.25 (s, 2H), 7.34 (d, *J* = 6.6 Hz, 4H), 7.22-7.18 (m, 16H), 4.54 (s, 4H), 4.39 (s, 4H), 2.77 (s, 6H), 2.37 (s, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ = 151.0, 144.5, 142.2, 133.6, 133.4, 133.3, 133.2 (t, *J* = 8.2 Hz), 130.3, 128.8 (t, *J* = 4.7 Hz), 128.1, 123.4, 74.6, 72.9, 17.8, 15.0; HRMS (ESI) *m/z* calculated for C₅₀H₄₄CuFeN₂P₂ [M]⁺ 851.1672; found 851.1665; HRMS (ESI) *m/z* calculated for BF₄ [M]⁻ 86.0065; found 86.0076.



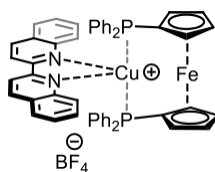
Cu(dmpb)(dppf)BF₄: Following the general procedure, [Cu(MeCN)₄](BF₄) (50 mg, 0.16 mmol, 1 equiv.) and **dppf** (94 mg, 0.17 mmol, 1.05 equiv.) were dissolved in anhydrous dichloromethane. After one hour, **dmpb** (37 mg, 0.17 mmol, 1.05 equiv.) was added. The reaction mixture was stirred for one hour. The desired product was obtained by filtration as a yellow solid (115 mg, 81 %). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 8.12-8.07 (m, 4H), 7.35 (d, *J* = 6.3 Hz, 4H), 7.27 (d, *J* = 3.5 Hz, 6H), 7.23 (d, *J* = 7.9 Hz, 10H), 6.76 (br. s, 2H), 4.48 (s, 4H), 4.30 (s, 4H), 4.16 (s, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ = 167.9, 154.6, 150.1, 133.7 (t, *J* = 15.8 Hz), 133.2 (t, *J* = 8.3 Hz), 130.3, 128.9 (t, *J* = 4.6 Hz), 113.7, 108.0, 74.5 (t, *J* = 5.5 Hz), 72.7, 57.2; HRMS (ESI) *m/z* calculated for C₄₆H₄₀CuFeN₂P₂ [M]⁺ 831.1257; found 831.1245.; HRMS (ESI) *m/z* calculated for BF₄ [M]⁻ 86.0077; found 86.0065.



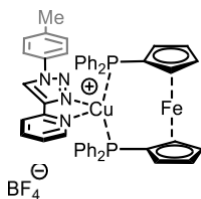
Cu(dtbbp)(dppf)BF₄: Following the general procedure, [Cu(MeCN)₄](BF₄) (50 mg, 0.16 mmol, 1 equiv.) and **dppf** (94 mg, 0.17 mmol, 1.05 equiv.) were dissolved in anhydrous dichloromethane. After one hour, **dtbbp** (45 mg, 0.17 mmol, 1.05 equiv.) was added. The reaction mixture was stirred for one hour. The desired product was obtained by filtration as a yellow solid (87 mg, 56 %). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 8.29 (d, *J* = 5.4 Hz, 2H), 8.18 (s, 2H), 7.35 (d, *J* = 7.2 Hz, 4H), 7.29 (d, *J* = 5.5 Hz, 2H), 7.24-7.19 (m, 16H), 4.50 (s, 4H), 4.33 (s, 4H), 1.44 (s, 18H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ = 163.2, 152.4, 149.8, 133.5 (t, *J* = 16.1 Hz), 133.1 (t, *J* = 8.2 Hz), 130.3, 128.9 (t, *J* = 4.7 Hz), 123.3, 119.0, 77.4, 77.2, 76.9, 74.6, 74.6, 74.6, 73.0, 35.6, 30.6; HRMS (ESI) *m/z* calculated for C₅₂H₅₂CuFeN₂P₂ [M]⁺ 882.2298; found 883.2298; HRMS (ESI) *m/z* calculated for BF₄ [M]⁻ 86.0065; found 86.0078.



Cu(batho)(dppf)BF₄: Following the general procedure, [Cu(MeCN)₄](BF₄) (50 mg, 0.16 mmol, 1 equiv.) and **dppf** (94 mg, 0.17 mmol, 1.05 equiv.) were dissolved in anhydrous dichloromethane. After one hour, **batho** (56 mg, 0.17 mmol, 1.05 equiv.) was added. The reaction mixture was stirred for one hour. The desired product was obtained by filtration as a yellow solid (128 mg, 84 %). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 8.88 (d, *J* = 4.8 Hz, 2H), 8.05 (s, 2H), 7.70 (d, *J* = 4.8 Hz, 2H), 7.61-7.64 (m, 10H), 7.35 (d, *J* = 4.0 Hz, 5H), 7.27 (br. s, 15H), 4.55 (s, 4H), 4.44 (s, 4H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ = 150.1, 150.0, 144.0, 136.3, 133.3, 133.2 (t, *J* = 8.2 Hz), 130.4, 129.8, 129.7, 129.2, 129.0 (t, *J* = 4.6 Hz), 127.5, 125.5, 125.1, 74.8, 74.7, 74.7, 73.0; HRMS (ESI) *m/z* calculated for C₅₈H₄₄CuFeN₂P₂ [M]⁺ 947.1612; found 945.1665; HRMS (ESI) *m/z* calculated for BF₄ [M]⁻ 86.0065; found 86.0079.

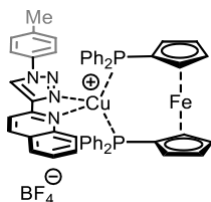


Cu(dq)(dppf)BF₄: Following the general procedure, [Cu(MeCN)₄](BF₄) (50 mg, 0.16 mmol, 1 equiv.) and **dppf** (94.2 mg, 0.17 mmol, 1.05 equiv.) were dissolved in anhydrous dichloromethane. After one hour, **dq** (43.6 mg, 0.17 mmol, 1.05 equiv.) was added. The reaction mixture was stirred for one hour. The desired product was obtained by filtration as a yellow solid (125.8 mg, 82%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 8.94 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 8.72 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 8.19 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.90 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.51 (dd, *J* = 7.4, 7.4 Hz, 2H), 7.35 (dd, *J* = 7.5, Hz, 2H), 7.10 (d, *J* = 8.2 Hz, 12H), 6.98-6.93 (m, 8H), 4.72 (s, 4H), 4.68 (s, 4H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ = 153.1, 145.8, 140.5, 133.6, 133.5, 133.3, 132.6 (t, *J* = 7.8 Hz), 131.5, 130.0, 129.8, 129.8, 129.6, 128.7, 128.6 (t, *J* = 4.7 Hz), 128.3, 121.2, 120.2, 74.9 (t, *J* = 4.7 Hz), 72.6, 72.6; HRMS (ESI) *m/z* calculated for C₅₂H₄₀CuFeN₂P₂ [M]⁺ 871.1359; found 871.1352; HRMS (ESI) *m/z* calculated for BF₄ [M]⁻ 86.0065; found 86.0082.

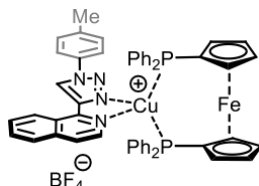


Cu(pytri)(dppf)(BF₄): Following the general procedure, [Cu(MeCN)₄](BF₄) (63 mg, 0.2 mmol, 1.0 equiv.) and **DPPF** (111 mg, 0.2 mmol, 1.0 equiv.) were dissolved in anhydrous THF (7 mL, 0.02 M). After one hour **pytri** (47 mg, 0.2 mmol, 1.0 equiv.) was added. The reaction mixture was stirred for one hour. The desired product was obtained by filtration as off white powder (160 mg, 85 %). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 9.4 (s, 1H), 8.52 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 8.33 (d, *J* = 4.6 Hz, 1H), 8.03-7.98 (m Hz, 1H), 7.69 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.37-7.20 (m, 23H), 4.51-4.44 (m, 4H), 4.41-4.37 (m, 2H), 4.33-4.23 (m, 2H), 2.43 (s, 3H); ¹³C NMR (75 MHz,

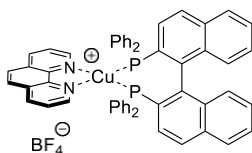
CDCl₃) δ = 149.1, 147.3 (t, J = 2.8 Hz), 145.8 (t, J = 2.8 Hz), 139.7, 139.2, 134.1, 133.3, 133.1, 130.3, 130.2, 128.7, 128.7, 128.6, 124.4, 123.6, 122.5, 120.8, 77.2, 75.5, 75.2, 74.9, 74.7, 74.0, 72.4 (t, J = 4.1 Hz), 21.2; HRMS (ESI) m/z calculated for C₄₈H₄₀CuFeN₄P₂ [M]⁺ 851.14204, found 851.14282. HRMS (ESI) m/z calculated for BF₄ [M]⁻ 86.00655, found 86.00763



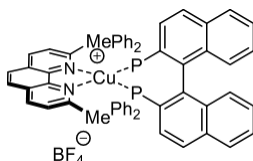
Cu(quintri)(dppf)(BF₄): Following the general procedure, [Cu(MeCN)₄](BF₄) (63 mg, 0.2 mmol, 1.0 equiv.) and **dppf** (111 mg, 0.2 mmol, 1.0 equiv.) were dissolved in anhydrous THF (7 mL, 0.02 M). After one hour **quintri** (57 mg, 0.2 mmol, 1.0 equiv.) was added. The reaction mixture was stirred for one hour. The desired product was obtained by filtration as a yellow powder (182 mg, 92 %). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 9.4 (s, 1H), 8.57-8.50 (m, 2H), 8.03 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.87 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 7.70 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 7.53-7.49 (m, 1H), 7.39-7.37 (m, 3H), 7.32-7.29 (m, 7H), 7.25-7.23 (m, 4H), 7.20-7.18 (m, 5H), 7.12-7.10 (m, 4H), 4.59-4.53 (m, 2H), 4.52-4.58 (m, 4H), 4.44-4.38 (s, 2H), 2.45 (s, 3H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 147.9 (t, J = 2.8 Hz), 146.5 (t, J = 2.8 Hz), 145.5, 139.8, 139.7, 134.1, 133.5, 133.4, 133.3, 133.1, 132.9, 132.8, 132.7, 130.3, 130.1, 130.0, 129.7, 128.8, 128.5, 128.5, 127.3, 123.5, 120.8, 120.5, 77.2, 75.1, 74.9, 74.8, 74.5, 74.0, 72.5, 21.2; HRMS (ESI) m/z calculated for C₅₂H₄₂CuFeN₄P₂ [M]⁺ 901.1577, found 901.1563. HRMS (ESI) m/z calculated for BF₄ [M]⁻ 86.0065; found 86.0076.



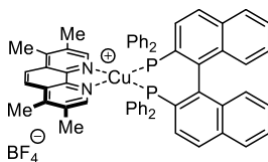
Cu(iquintri)(dppf)(BF₄): Following the general procedure, [Cu(MeCN)₄](BF₄) (63 mg, 0.2 mmol, 1 equiv.) and **dppf** (111 mg, 0.2 mmol, 1 equiv.) were dissolved in anhydrous THF (10 ml). After one hour, **iquintri** (57 mg, 0.2 mmol, 1 equiv.) was added. The reaction mixture was stirred for one hour. The desired product was obtained by filtration as a yellow solid (198 mg, 89 %). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 9.69 (s, 1H), 9.00 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 8.32 (d, J = 5.8 Hz, 1H), 8.21 (d, J = 6.8 Hz, 1H), 7.88 (d, J = 5.8 Hz, 2H), 7.77 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 7.67 (d, J = 6.0 Hz, 1H), 7.44-7.38 (m, 2H), 7.37-7.29 (m, 7H), 7.25-7.14 (m, 7H), 4.57-4.41 (m, 7H), 4.38-4.28 (m, 2H), 2.45 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ = 147.5, 144.7, 141.4, 140.0, 136.4, 134.1, 133.4 (t, J = 16.6 Hz), 132.7, 131.6, 130.5, 130.4, 128.8, 127.2, 126.4, 125.9, 124.6, 122.9, 121.2, 75.5, 75.3, 75.1, 74.2, 72.6, 21.4; HRMS (ESI) m/z calculated for C₅₄H₄₈CuFeN₄P₂ [M]⁺ 901.1577 found 901.1586; HRMS (ESI) m/z calculated for BF₄ [M]⁻ 86.0065; found 86.0078.



Cu(phen)(BINAP)(BF₄): Following the general procedure, [Cu(MeCN)₄](BF₄) (100 mg, 0.32 mmol, 1 equiv.) and **BINAP** (206 mg, 0.33 mmol, 1.05 equiv.) were dissolved in anhydrous dichloromethane. After one hour, **phen** (90 mg, 0.33 mmol, 1.05 equiv.) was added. The reaction mixture was stirred for one hour. The desired product was obtained by filtration as a yellow solid (278 mg, 90 %). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 9.01-9.00 (d, *J* = 4.5 Hz, 2H), 8.70-8.69 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 8.15 (s, 2H), 8.07-8.04 (dd, *J* = 8.1, 4.8 Hz, 2H), 7.77-7.74 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.69-7.67 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.42-7.35 (m, 4H), 7.27-7.08 (m, 16H), 6.89-6.87 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 6.80 (dd, *J* = 7.3 Hz, *J* = 7.3 Hz 2H), 6.67 (dd, *J* = 7.4 Hz, *J* = 7.4 Hz 4H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ = 150.7, 143.5, 138.4, 134.1 (t, *J* = 9.3 Hz), 133.9, 133.3, 133.1 (t, *J* = 8.8 Hz), 132.2, 130.7, 130.0, 129.7, 129.2, 128.3, 127.8, 127.7, 127.7, 127.4, 127.3, 127.0, 126.7, 125.7; HRMS (ESI) *m/z* calculated for C₅₆H₄₀CuN₂P₂ [M]⁺ 865.1957 found 865.1950; HRMS (ESI) *m/z* calculated for BF₄ [M]⁻ 86.0071; found 86.0069.

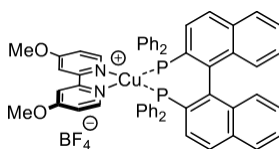


Cu(dmp)(BINAP)(BF₄): Following the general procedure, [Cu(MeCN)₄](BF₄) (60 mg, 0.19 mmol, 1 equiv.) and **BINAP** (125 mg, 0.20 mmol, 1.05 equiv.) were dissolved in anhydrous dichloromethane. After one hour, **dmp** (41 mg, 0.20 mmol, 1.05 equiv.) was added. The reaction mixture was stirred for one hour. The desired product was obtained by filtration as an orange solid (150 mg, 78 %). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 8.78-8.75 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 8.6-8.67 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.90-7.88 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.78-7.75 (dd, *J* = 15.6, 8.1 Hz, 4H), 7.45 (dd, *J* = 7.5 Hz, *J* = 7.5 Hz 2H), 7.29-7.25 (m, 4H), 7.12-7.04 (m, 10H), 6.96-6.91 (m, 10H), 6.62-6.60 (m, 2H), 1.91 (s, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ = 159.8, 157.8, 143.3, 143.2, 139.8 (t, *J* = 8.4 Hz), 139.1, 137.5, 134.5 (t, *J* = 9.8 Hz), 133.9, 133.8, 133.7, 133.6, 133.6, 132.1 (t, *J* = 8.7 Hz), 131.1, 131.0, 130.9, 129.2, 129.1, 129.1, 129.0, 128.9, 128.8, 128.7, 128.5, 128.3, 127.8, 127.4 (t, *J* = 5.0 Hz), 127.3, 127.0, 126.6, 126.3, 125.8; HRMS (ESI) *m/z* calculated for C₅₈H₄₄CuN₂P₂ [M]⁺ 909.2219 found 909.2197; HRMS (ESI) *m/z* calculated for BF₄ [M]⁻ 86.0071; found 86.0070.

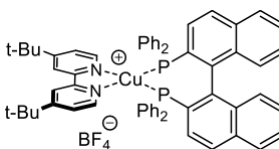


Cu(tmp)(BINAP)BF₄: Following the general procedure, [Cu(MeCN)₄](BF₄) (60 mg, 0.32 mmol, 1 equiv.) and **BINAP** (205 mg, 0.33 mmol, 1.05 equiv.) were dissolved in anhydrous dichloromethane. After one hour, **tmp** (78 mg, 0.33 mmol, 1.05 equiv.) was added. The reaction mixture was stirred for one hour. The desired product was obtained by filtration as an orange solid (150 mg, 84 %). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 8.31-8.30 (d, *J* = 2.8 Hz, 4H), 7.74 (dd, *J* = 11.6, 8.4 Hz, 4H), 7.42 (dd, *J* = 7.1 Hz, *J* = 7.1 Hz, 2H), 7.33-7.28 (m, 3H), 7.26-7.19 (m,

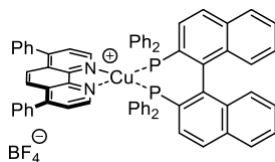
8H), 7.16-7.11 (m, 3H), 7.05 (dd, $J = 12.0, 6.0$ Hz, 4H), 6.90-6.79 (m, 4H), 6.67 (dd, $J = 7.4$ Hz, $J = 7.4$ Hz, 4H). 2.82 (s, 6H), 2.51 (s, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) $\delta = 151.3, 145.1, 142.4, 139.6, 134.2$ (t, $J = 9.1$ Hz), 133.3, 133.3, 133.25, 133.21, 133.1, 132.4, 132.3, 132.1, 131.4, 131.3, 131.2, 130.6, 129.7, 129.2 (t, $J = 5.0$ Hz), 129.0, 128.97, 128.90, 128.2, 127.7, 127.6, 127.6, 127.4, 127.1, 126.8, 123.5, 17.8, 15.2; HRMS (ESI) m/z calculated for $\text{C}_{60}\text{H}_{48}\text{CuN}_2\text{P}_2$ $[\text{M}]^+$ 921.2582 found 921.2583; HRMS (ESI) m/z calculated for BF_4 $[\text{M}]^-$ 86.0071; found 86.0063.



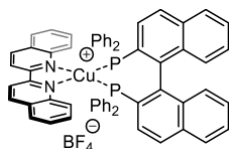
Cu(dmbp)(BINAP)BF₄: Following the general procedure, $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4](\text{BF}_4)$ (150 mg, 0.48 mmol, 1 equiv.) and **BINAP** (311 mg, 0.5 mmol, 1.05 equiv.) were dissolved in anhydrous dichloromethane. After one hour, **dmbp** (108 mg, 0.5 mmol, 1.05 equiv.) was added. The reaction mixture was stirred for one hour. The desired product was obtained by filtration as a yellow solid (451 mg, 94 %). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 8.27$ -8.26 (m, 4H), 7.68-7.62 (m, 4H), 7.37-7.27 (m, 14H), 7.13 (dd, $J = 7.6$ Hz, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.06-7.03 (m, 6H), 6.90-6.88 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 6.80-6.76 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 6.62-6.60 (dd, $J = 7.5$ Hz, $J = 7.5$ Hz, 4H), 4.23 (s, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) $\delta = 168.3, 154.7, 150.5, 139.3$ (t, $J = 8.9$ Hz), 134.3 (t, $J = 9.6$ Hz), 133.8, 133.8, 133.2, 132.8 (t, $J = 9.0$ Hz), 132.7, 132.1, 132.0, 131.9, 131.8, 130.7, 129.8 (t, $J = 15.2$ Hz), 129.4, 129.2 (t, $J = 5.1$ Hz), 129.0, 128.2, 127.6, 127.5, 127.4, 126.9, 126.6, 114.1, 108.2, 57.3; HRMS (ESI) m/z calculated for $\text{C}_{56}\text{H}_{44}\text{CuN}_2\text{P}_2\text{O}_2$ $[\text{M}]^+$ 901.2168 found 901.2160; HRMS (ESI) m/z calculated for BF_4 $[\text{M}]^-$ 86.0071; found 86.0066.



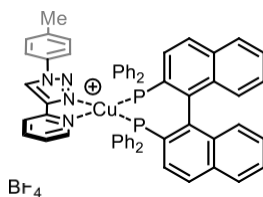
Cu(dtbbp)(BINAP)BF₄: Following the general procedure, $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4](\text{BF}_4)$ (100 mg, 0.32 mmol, 1 equiv.) and **BINAP** (205 mg, 0.33 mmol, 1.05 equiv.) were dissolved in anhydrous dichloromethane. After one hour, **dtbbp** (84 mg, 0.33 mmol, 1.05 equiv.) was added. The reaction mixture was stirred for one hour. The desired product was obtained by filtration as a yellow solid (270 mg, 80 %). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 8.55$ -8.54 (d, $J = 5.4$ Hz, 2H), 8.36 (s, 2H), 7.72-7.70 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.66-7.65 (d, $J = 6.5$ Hz, 4H), 7.40-7.33 (m, 14H), 7.13 (dd, $J = 7.6$ Hz, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.04-7.03 (d, $J = 5.7$ Hz, 4H), 6.88-6.85 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 6.83 (dd, $J = 7.2$ Hz, $J = 7.2$ Hz, 2H), 6.63 (dd, $J = 7.3$ Hz, $J = 7.3$ Hz, 4H), 1.50 (s, 18H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) $\delta = 163.9, 152.4, 150.3, 139.4, 139.3, 139.2, 134.3$ (t, $J = 9.4$ Hz), 133.8, 133.2, 132.8 (t, $J = 9.0$ Hz), 132.4, 131.6, 130.7, 129.6, 129.5, 129.4, 129.2, 129.18, 128.3, 127.6 (t, $J = 5.2$ Hz), 127.4, 127.3, 127.0, 126.7, 123.8, 119.2, 35.8, 30.6; HRMS (ESI) m/z calculated for $\text{C}_{62}\text{H}_{56}\text{CuN}_2\text{P}_2$ $[\text{M}]^+$ 953.3209 found 953.3210; HRMS (ESI) m/z calculated for BF_4 $[\text{M}]^-$ 86.0071; found 86.0073.



Cu(batho)(BINAP)BF₄: Following the general procedure, [Cu(MeCN)₄](BF₄) (150 mg, 0.48 mmol, 1 equiv.) and **BINAP** (311 mg, 0.5 mmol, 1.05 equiv.) were dissolved in anhydrous dichloromethane. After one hour, **batho** (161 mg, 0.5 mmol, 1.05 equiv.) was added. The reaction mixture was stirred for one hour. The desired product was obtained by filtration as an orange solid (382 mg, 73 %). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 9.10-9.09 (d, *J* = 4.7 Hz, 2H), 8.15 (s, 2H), 8.00-7.98 (d, *J* = 4.7 Hz, 2H), 7.79-7.77 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.70-7.68 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.61 (br. s, 9H), 7.41-7.25 (m, 15H), 7.16-7.12 (m, 6H), 6.90-6.87 (m, 4H), 6.69 (dd, *J* = 7.2, 7.2 Hz, 4H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ = 150.5, 144.3, 139.5, 139.4, 139.1, 136.2, 134.2 (t, *J* = 9.2 Hz), 134.2, 133.9, 133.4, 133.2, 133.1, 133.0, 132.5, 132.3, 131.6, 131.4, 130.7, 129.9, 129.7, 129.2, 129.1, 128.9, 128.3, 127.8, 127.8, 127.7, 127.4, 127.0, 126.7, 125.8, 125.3; HRMS (ESI) *m/z* calculated for C₅₆H₄₀CuN₂P₂ [M]⁺ 1017.2583 found 1017.2552; HRMS (ESI) *m/z* calculated for BF₄ [M]⁻ 86.0071; found 86.0080.

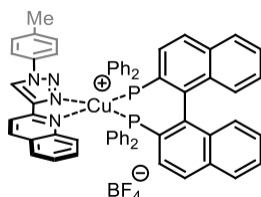


Cu(dq)(BINAP)BF₄: Following the general procedure, [Cu(MeCN)₄](BF₄) (100 mg, 0.32 mmol, 1 equiv.) and **BINAP** (206 mg, 0.33 mmol, 1.05 equiv.) were dissolved in anhydrous dichloromethane. After one hour, **dq** (161 mg, 0.5 mmol, 1.05 equiv.) was added. The reaction mixture was stirred for one hour. The desired product was obtained by filtration as an orange solid (347 mg, 99 %). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 9.22-9.21 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 8.97-8.95 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 8.23-8.21 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 8.13-8.11 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.86-7.84 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.78-7.76 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.69 (dd, *J* = 7.2, 7.2 Hz, 2H), 7.54-7.46 (m, 6H), 7.40-7.34 (m, 4H), 7.10-6.93 (m, 10H), 6.87-6.78 (m, 4H), 6.67 (dd, *J* = 6.9, 6.9 Hz, 2H), 6.39-6.30 (m, 4H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ = 150.5, 144.3, 139.5, 139.4, 139.1, 136.2, 134.2 (t, *J* = 9.2 Hz), 134.2, 133.9, 133.4, 133.2, 133.1, 133.0, 132.5, 132.3, 131.6, 131.4, 130.7, 129.9, 129.7, 129.2, 129.1, 128.9, 128.3, 127.8, 127.8, 127.7, 127.4, 127.0, 126.7, 125.8, 125.3; HRMS (ESI) *m/z* calculated for C₅₆H₄₀CuN₂P₂ [M]⁺ 941.2270 found 941.2244; HRMS (ESI) *m/z* calculated for BF₄ [M]⁻ 86.0071; found 86.0081.

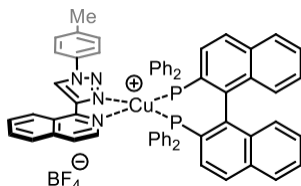


Cu(pytri)(BINAP)BF₄: Following the general procedure, [Cu(MeCN)₄](BF₄) (133 mg, 0.42 mmol, 1.0 equiv.) and **BINAP** (264 mg, 0.42 mmol, 1.0 equiv.) were dissolved in anhydrous THF (21 mL 0.02M). After one hour **pytri** (100 mg, 0.42 mmol, 1.0 equiv.) was added. The reaction mixture was stirred for one hour. The desired product was obtained by filtration as off white powder (417 mg, 97 %). ¹H NMR (400 MHz, CD₃NO₂) δ = 9.16 (s, 1H), 8.73 (d, *J* = 5.2

Hz, 1H), 8.20 (m, 2H), 7.91 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.79 (s, 2H), 7.69 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.67 – 7.57 (m, 5H), 7.54 (m, 3H), 7.44 – 7.28 (m, 12H), 7.22 – 7.14 (m, 3H), 6.94 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 6.85-6.74 (m, 2H), 6.73-6.62 (m, 4H), 2.50 (s, 3H); ^{13}C NMR (126 MHz, CD_3NO_2) $\delta = 150.4$, 147.0, 146.2, 141.0, 139.3, 134.5 (t, $J = 9.6$ Hz), 134.3, 133.6, 133.6, 133.3, 133.12, 133.1, 133.0, 130.6, 129.3, 129.0, 128.9, 128.9, 128.9, 128.8, 128.0, 127.5, 127.3, 126.8, 126.5, 125.4, 122.3, 121.7, 120.9, 19.9; HRMS (ESI) m/z calculated for $\text{C}_{58}\text{H}_{44}\text{CuN}_4\text{P}_2$ $[\text{M}]^+$ 921.2332, found 921.2368; HRMS (ESI) m/z calculated for BF_4 $[\text{M}]^-$ 86.0066, found 86.0077



Cu(quintri)(BINAP)(BF₄): Following the general procedure, $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4](\text{BF}_4)$ (79 mg, 0.25 mmol, 1.0 equiv.) and **BINAP** (156 mg, 0.25 mmol, 1.0 equiv.) were dissolved in anhydrous THF (10 mL). After one hour **quintri** (72 mg, 0.25 mmol, 1.0 equiv.) was added. The reaction mixture was stirred for one hour. The desired product was obtained by filtration as a dark yellow powder (246 mg, 93 %). ^1H NMR (700 MHz, CD_3NO_2) δ 9.30 (s, 1H), 8.75 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 8.30 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 8.13 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.95 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.83 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 7.73-7.66 (m, 4H), 7.57 (d, $J = 8.1$ Hz, 3H), 7.52-7.44 (m, 6H), 7.28-7.22 (m, 9H), 7.04 (d, $J = 8.2$ Hz, 4H), 6.85-6.75 (m, 3H), 6.69-6.53 (m, 6H), 2.52 (s, 3H); ^{13}C NMR (126 MHz, CD_3NO_2) $\delta = 147.72$, 146.78, 145.57, 141.14, 139.90, 134.31, 133.96, 133.92, 133.52, 130.70, 130.60, 130.05, 129.06, 128.81, 128.58, 128.22, 128.05, 127.75, 127.42, 126.95, 126.54, 122.93, 120.97, 119.21, 19.90.; $\text{C}_{62}\text{H}_{46}\text{CuN}_4\text{P}_2$ $[\text{M}]^+$ 971.2488, found 971.2501, HRMS (ESI) m/z calculated for BF_4 $[\text{M}]^-$ 86.0066, found 86.0075.



Cu(iquintri)(BINAP)(BF₄): Following the general procedure, $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4](\text{BF}_4)$ (110 mg, 0.35 mmol, 1.0 equiv.) and **BINAP** (218 mg, 0.35 mmol, 1.0 equiv.) were dissolved in anhydrous THF (7 mL). After one hour **iquintri** (100 mg, 0.35 mmol, 1.0 equiv.) was added. The reaction mixture was stirred for one hour. The desired product was obtained by filtration as a bright yellow powder (370 mg, 93 %). ^1H NMR (400 MHz, CD_3NO_2) $\delta = 9.97$ (s, 1H), 9.08 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 8.31 (d, $J = 5.9$ Hz, 1H), 8.22 (dd, $J = 7.2$, 7.2 Hz, 1H), 8.12 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.90 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.82 (d, $J = 6.3$ Hz, 2H), 7.62 (br. s, 3H), 7.49 (d, $J = 8.2$ Hz, 3H), 7.47-7.40 (m, 4H), 7.41-7.34 (m, 4H), 7.33-7.28 (m, 4H), 7.25-7.19 (m, 4H), 7.17-7.10 (m, 4H), 6.91 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H), 6.83-6.72 (m, 2H), 6.68-6.55 (m, 4H), 2.46 (s, 3H); ^{13}C NMR (126 MHz, CD_3NO_2) $\delta = 147.6$, 144.9, 141.4, 140.3, 136.6, 134.5 (t, $J = 9.5$ Hz), 134.3, 133.7 (t, $J = 3.7$ Hz), 133.2, 132.7, 131.7, 130.8, 130.7, 129.4, 129.1 (t, $J = 4.7$ Hz), 129.0 (t, $J = 3.5$ Hz), 128.2, 127.5, 127.3, 126.8, 126.6, 126.3, 126.0, 124.7, 123.3, 121.1, 21.4; HRMS (ESI) m/z calculated for $\text{C}_{62}\text{H}_{46}\text{CuN}_4\text{P}_2$ $[\text{M}]^+$ 971.2488, found 971.2517; HRMS (ESI) m/z calculated for BF_4 $[\text{M}]^-$ 86.00655, found 86.00754.

Synthesis of Homoleptic Complexes:

The synthesis of Cu(diamine)₂-type complexes is well preceded in the literature. Several of the complexes evaluated were prepared according to literature procedures: Cu(**phen**)₂BF₄,⁴ Cu(**dmp**)₂BF₄,⁴ Cu(**tmp**)₂BF₄,⁴ Cu(**batho**)₂⁴ and Cu(**dq**)₂BF₄.⁵ The homoleptic complexes Cu(**dmbp**)₂BF₄ and Cu(**dtbbp**)₂BF₄ can be isolated as a pale yellow solids, however they underwent significant oxidation in air and become green in a matter of minutes. As such, both Cu(**dmbp**)₂BF₄ and Cu(**dtbbp**)₂BF₄ were not included in the evaluation. In addition, the homoleptic complexes based on triazole-derived ligands displayed low solubility in common solvents that rendered characterization problematic. As such, all three catalysts Cu(**pytri**)₂BF₄, Cu(**quintri**)₂BF₄ and Cu(**iquintri**)₂BF₄ were also excluded from evaluation.

⁴ (a) Ichinaga, A. K.; Kirchoff, J. R.; McMillin, D. R.; Dietrich-Buchecker, C. O.; Marnot, P. A.; Sauvage, J.-P. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 4290-4292; (b) McMillin, D. R.; Buckner, M. T.; Ahn, B. T. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 943-945.

⁵ Bell, S. E. J.; McGarvey, J. J. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *124*, 336-340.

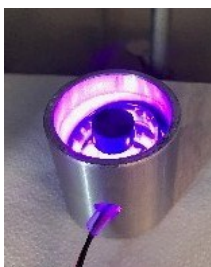
General Procedures for the Evaluation of Catalysts in Photocatalysis:

All photocatalysis reactions were performed in 5 dram vials that were placed in the center of an aluminum cylinder in which the interior was lined with a light-emitting diode (LED) strip connected to a power source. LED strips were purchased from Creative Lightings (<https://www.creativelightings.com/>). No temperature regulation of the reactions was necessary.

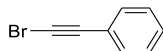
Blue LED strips: <http://www.creativelightings.com/Sapphire-Blue-LED-Flex-Strips-12vdc-WP-300-Metr-p/cl-frs5050wpdd-5m-12v-bl.htm> ;



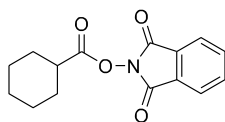
Purple LED strips: <http://www.creativelightings.com/Purple-UV-LED-Flex-Strips-12vdc-WP-300-Meter-p/cl-frs5050wpdd-5m-12v-uv.htm>.



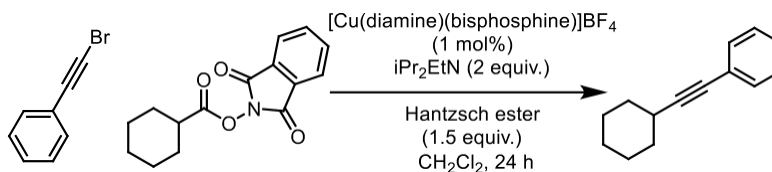
Visible-light decarboxylative fragmentation of *N*-(acyloxy)phthalimides:



Ethynylbenzene (1.08 mL, 9.79 mmol, 1.0 equiv.), NBS (2.08 g, 11.7 mmol, 1.2 equiv.) and AgNO₃ (331.2 mg, 1.95 mmol, 20 mol %) were dissolved in acetone (65 mL) in a round bottom flask equipped with a stir bar at room temperature. The reaction mixture was stirred at 40 °C for 15 minutes. Upon complete conversion of the starting material, the crude reaction mixture was concentrated under vacuum and was purified by column chromatography (100% hexanes) to afford the desired product as a yellow oil (1.2 g, 70 % yield). NMR data was in accordance with what was previously reported.⁶



To a cooled (0°C) solution of alkyl carboxylic acid (0.97 mL, 7.8 mmol, 1.0 equiv.) and *N*-hydroxyphthalimide (1.4g, 8.58 mmol, 1.1 equiv.) in DCM (40 mL) was added *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide (1.8 g, 8.58 mmol, 1.1 equiv.). The reaction mixture was stirred at 0°C for 30 min and continued stirring at 25°C until TLC indicated the complete consumption of alkyl carboxylic acid. The resulting suspension was filtered and the filtrate was concentrated in vacuo, and subjected to silica gel chromatography (100 %→35 %, Hexanes: EtOAc) to afford the desired product as a white solid (1.55 g, 72 %). NMR data was in accordance with what was previously reported.⁷



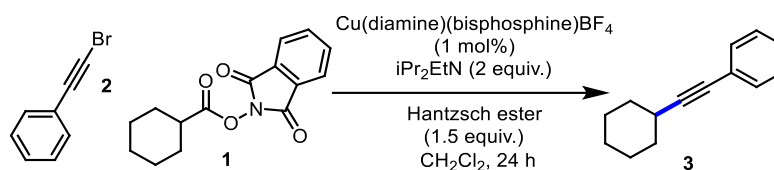
To a solution of alkyl *N*-acyloxyphthalimide (54.7 mg, 0.2 mmol, 1.0 equiv.), bromophenylacetylene (54.3 mg, 0.30 mmol, 1.5 equiv.), copper catalyst (0.002 mmol, 0.01 equiv.) and Hantzsch ester (76 mg, 0.30 mmol, 1.5 equiv.) in THF (1.0 mL) in a 5 mL clear-colored glass vial was added di-isopropylethylamine (70 μL, 0.4 mmol, 2.0 equiv.). The vial was purged with N₂, sealed, and exposed to LEDs at room temperature with stirring for 24h. The reaction mixture was concentrated and purified directly by column chromatography (100 % Hexanes) to afford the desired product as a yellow oil. NMR data was in accordance with what was previously reported.⁸

⁶ Yang, J.; Zhang, J.; Qi, L.; Hu, C.; Chen, Y. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 5275-5278.

⁷ Cornella, J.; Edwards, J. T.; Qin, T.; Kawamura, S.; Wang, J.; Pan, C.-M.; Gianatassio, R.; Schmidt, M.; Eastgate, M. D.; Baran, P. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 2174-2177

⁸ Yang, J.; Zhang, J.; Qi, L.; Hu, C.; Chen, Y. *Chemical Communications.* **2015**, 51, 5275-5278.

Table S1: Tabular data for the visible-light decarboxylative fragmentation of *N*-(acyloxy)phthalimides:

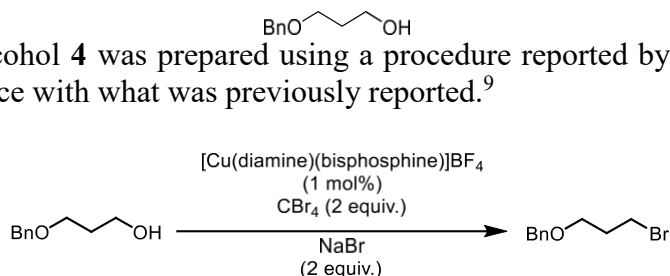


- In absence of catalyst, 394 nm: **0%** yield of **3**
- In absence of catalyst, 450 nm: **0%** yield of **3**

	Yield (%)				
	<i>none</i>	DPEPhos	Xantphos	dppf	BINAP
phen	0	2	36	13	44
dmp	0	2	11	17	28
tmp	0	17	2	18	0
dmbp	-	2	48	68	14
dtbbp	-	2	14	28	14
batho	0	12	8	0	12
dq	0	42	53	64	87
pytri	-	40	41	27	47
quintri	-	33	49	46	27
iquintri	-	46	46	46	44

Catalytic Appel reaction:

The Bn-protected alcohol **4** was prepared using a procedure reported by Glimore et al. NMR data was in accordance with what was previously reported.⁹



To an open oven-dried reaction vial charged with a stir bar was added copper catalyst (0.002 mmol, 0.01 equiv), the alcohol (33 mg, 0.20 mmol, 1.0 equiv), carbon tetrabromide (67 mg, 0.4 mmol, 2.0 equiv) and sodium bromide (41 mg, 0.40 mmol, 2.0 equiv). The flask vial was capped, purged with a stream of nitrogen and dry DMF (1.5 mL) was added via syringe. The reaction mixture was stirred under LEDs for 24 h. The mixture was poured into a separatory funnel containing Et₂O (10 mL) and H₂O (10 mL). The layers were separated and the aqueous layer was extracted with Et₂O (2 × 10 mL). The combined organic layers were washed with sat. Na₂S₂O₃ solution, brine, dried over Na₂SO₄ and concentrated *in vacuo*. The residue was purified by chromatography (100 % Hexanes) to afford the desired product as a colorless oil. NMR data was in accordance with what was previously reported.¹⁰

Table S2: Tabular data for the catalytic Appel reaction:

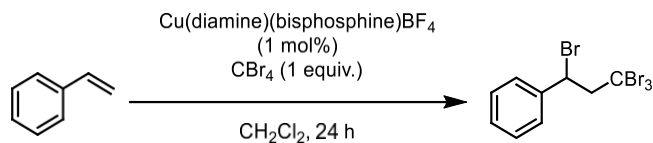
The reaction scheme shows the conversion of Bn-protected alcohol **4** (BnO-CH₂-CH₂-CH₂-OH) to the corresponding bromide **5** (BnO-CH₂-CH₂-CH₂-Br). The reaction conditions are: Cu(diamine)(bisphosphine)BF₄ (1 mol%), CBr₄ (2 equiv.), NaBr (2 equiv.), and DMF, 24 h.

	Yield (%)				
	<i>none</i>	DPEPhos	Xantphos	dppf	BINAP
phen	1	64	89	12	45
dmp	1	0	78	13	18
tmp	1	74	68	13	99
dmbp	-	44	97	13	78
dtbbp	-	22	78	21	87
batho	1	13	10	15	20
dq	5	0	0	13	22
pytri	-	0	67	21	68
quintri	-	64	70	13	54
iquintri	-	80	70	10	87

⁹ Plutschack, M. B.; Seeberger, P. H.; Gilmore, K. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 30-33.

¹⁰ Dai, C.; Narayanam, J. M. R.; Stephenson, C. R. J. *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 140-145.

ATRA reaction:



A solution of styrene (57 μ L, 0.5 mmol, 1 equiv.), CBr₄ (166 mg, 0.5 mmol, 1 equiv.) and copper catalyst (1 mol %) in DCM (1.5 mL) was degassed under nitrogen and irradiated with LEDs for 24 h. The reaction mixture was concentrated purified directly by column chromatography (100 % Hexanes) to afford the desired product as a white solid. NMR data was in accordance with what was previously reported.¹¹

Table S3: Tabular data for the ATRA reaction:

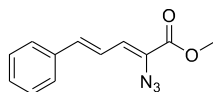
Reaction scheme showing the ATRA reaction of styrene (6) to form the brominated product (7). The reaction conditions are Cu(diamine)(bisphosphine)BF₄ (1 mol%), CBr₄ (1 equiv.), and CH₂Cl₂, 24 h.

- In absence of catalyst, 394 nm: 0% yield of 7
- In absence of catalyst, 450 nm: 0% yield of 7

	Yield (%)				
	<i>none</i>	DPEPhos	Xantphos	dppf	BINAP
phen	68	98	94	76	81
dmp	91	85	87	76	52
tmp	87	35	30	95	57
dmbp	-	84	87	76	36
dtbbp	-	91	37	77	60
batho	85	80	56	69	99
dq	1	4	8	17	30
pytri	-	79	25	78	71
quintri	-	56	64	69	89
iquintri	-	67	61	36	63

¹¹ Pirtsch, M.; Paria, S.; Matsuno, T.; Isobe, H.; Reiser, O. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 7336-7340.

Visible-light sensitization of vinyl azides to form pyrroles:



Methyl (2Z,4E)-2-azido-5-phenylpenta-2,4-dienoate (8): To a cooled ($-22\text{ }^{\circ}\text{C}$) solution of NaOMe (2.67 mL, 9.93 mmol, 2.5 equiv) in MeOH (2 mL) was added a solution of cinnamaldehyde (0.50 mL, 3.97 mmol, 1 equiv) and methyl azidoacetate (9.93 mmol, 0.97 mL, 2.5 equiv) dropwise over 20 min. The resulting reaction mixture was warmed to $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. After four hours, the heterogeneous mixture was diluted with water (10 mL) and EtOAc (10 mL). The phases were separated, and the resulting aqueous phase was extracted with additional EtOAc ($2 \times 10\text{ mL}$). The combined organic phases were washed with distilled water ($2 \times 10\text{ mL}$) and brine (10 mL). The combined organic phases were dried over Na_2SO_4 , filtered and the filtrate was concentrated *in vacuo*. The crude residue was purified by flash column chromatography (0:100 – 5:95 EtOAc:hexanes) to afford the product as a colorless oil. NMR data was in accordance with what was previously reported.¹²

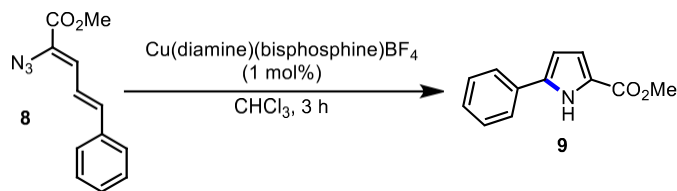


Methyl 5-phenyl-1H-pyrrole-2-carboxylate (9): To an oven-dried 4 mL vial with a stir bar was added the azide (46 mg, 0.20 mmol, 1 equiv.), Cu(diamine) (bisphosphine)(BF_4) (0.002 mmol, 0.01 equiv.) and freshly distilled CHCl_3 (2 mL, 0.1 M). The solution was purged with N_2 , and irradiated at room temperature with a 1W blue light-emitting diode (LED) strip ($\lambda = 465\text{--}470\text{ nm}$) for 3 hours. The mixture was concentrated *in vacuo*, and the crude residue was purified by silica gel flash column chromatography (0:100 – 5:95 EtOAc:hexanes) to afford the pure pyrrole **9** as a white solid. NMR data was in accordance with what was previously reported.¹³

¹² Dong, H.; Shen, M.; Redford, J. E.; Stokes, B. J.; Pumphrey, A. L.; Driver, T. G. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 5191-5194.

¹³ Farney, E. P.; Yoon, T. P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 793-797.

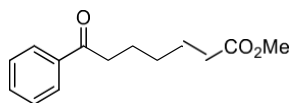
Table S4: Tabular data for the visible-light sensitization of vinyl azides to form pyrroles:



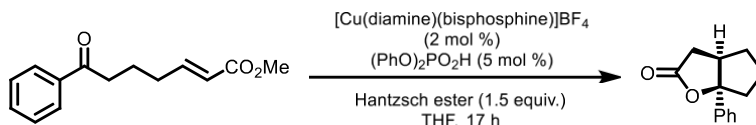
- In absence of catalyst, 394 nm: **99%** yield of **9**
- In absence of catalyst, 450 nm: **19%** yield of **9**

	Yield (%)				
	<i>none</i>	DPEPhos	Xantphos	dppf	BINAP
phen	21	70	96	24	38
dmp	25	75	75	27	99
tmp	28	62	92	37	60
dmbp	-	40	99	25	30
dtbbp	-	60	64	18	30
batho	10	60	75	20	50
dq	39	99	96	19	59
pytri	-	32	43	27	47
quintri	-	37	40	24	70
iquintri	-	23	48	37	37

Proton-coupled electron transfer process: homolytic activation of ketones:



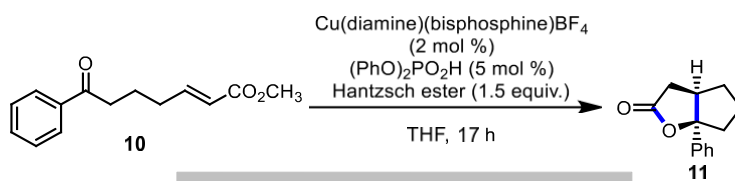
The ketone **10** was prepared using a modified procedure reported by Knowles. NMR data was in accordance with what was previously reported.⁴⁵



To an oven dried reaction vial charged with a stir bar is added (35.6 mg, 0.16 mmol, 1 eq.), the copper catalyst (0.00314 mmol, 5 mol %), Hantzsch ester (55.34mg, 0.24 mmol 1.5 eq.), diphenylphosphoric acid (2mg, 0.00785 mmol 5 mol %), and THF (3.14 ml 0.05M). The mixture is then degassed for 5 minutes with a nitrogen stream and irradiated over night. The reaction mixture is then directly purified by flash chromatography (100 % →10%, hexanes:EtOAc). The yield of the desired bicyclic lactone is calculated by NMR. NMR data was in accordance with what was previously reported.¹⁴

¹⁴ Tarantino, K. T.; Liu, P.; Knowles, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10022-10025.

Table S5: Tabular data for the proton-coupled electron transfer process: homolytic activation of ketones:



- In absence of catalyst, 394 nm: **40%** yield of **11**
- In absence of catalyst, 450 nm: **0%** yield of **11**

	Yield (%)				
	<i>none</i>	DPEPhos	Xantphos	dppf	BINAP
phen	0	0	0	0	0
dmp	0	0	52	0	62
tmp	0	48	54	0	32
dmbp	-	0	0	0	0
dtbbp	-	0	0	0	2
batho	0	2	0	0	0
dq	0	0	23	0	71
pytri	-	0	0	0	73
quintri	-	64	79	0	67
iquintri	-	37	67	00	52

ABSORBANCE/EMISSION DATA

Absorbance UV-Vis spectra were recorded with Varian Cary 5000 UV-Vis-NIR Spectrophotometer in a quartz cuvette.

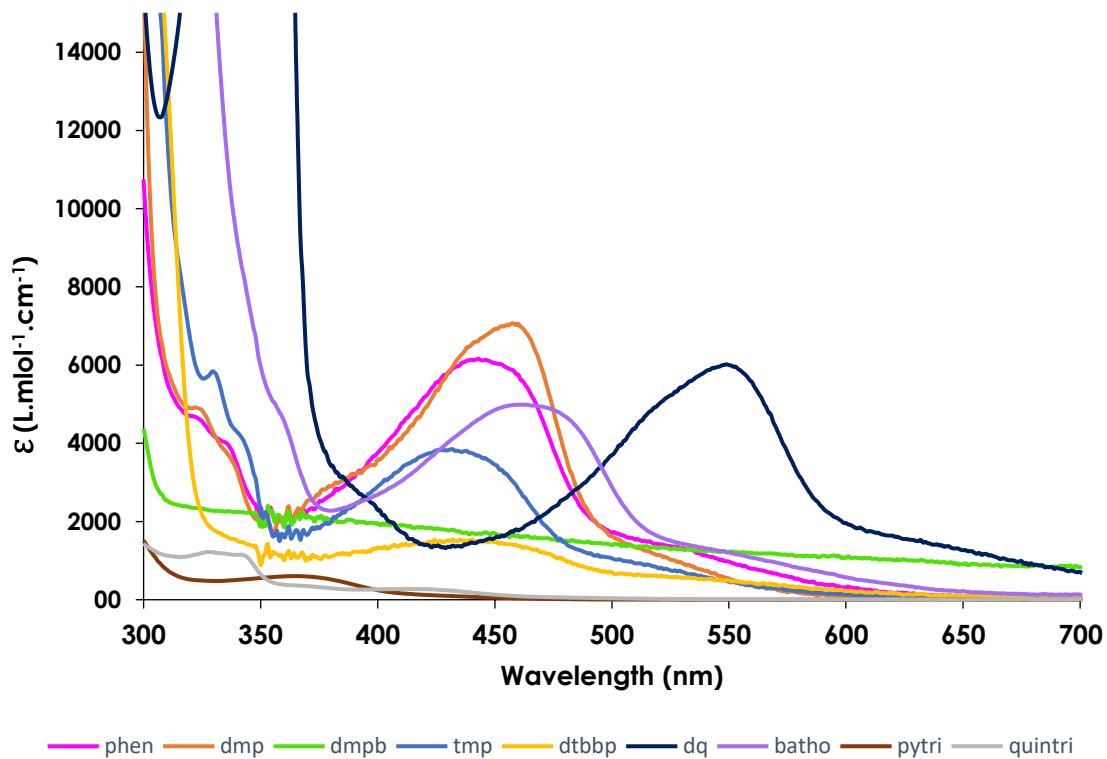


Figure S1 : UV-visible absorption spectrum of Cu(diamine)₂BF₄ recorded at ambient temperature in CH₂Cl₂ ($5.0 \cdot 10^{-4}$ M).

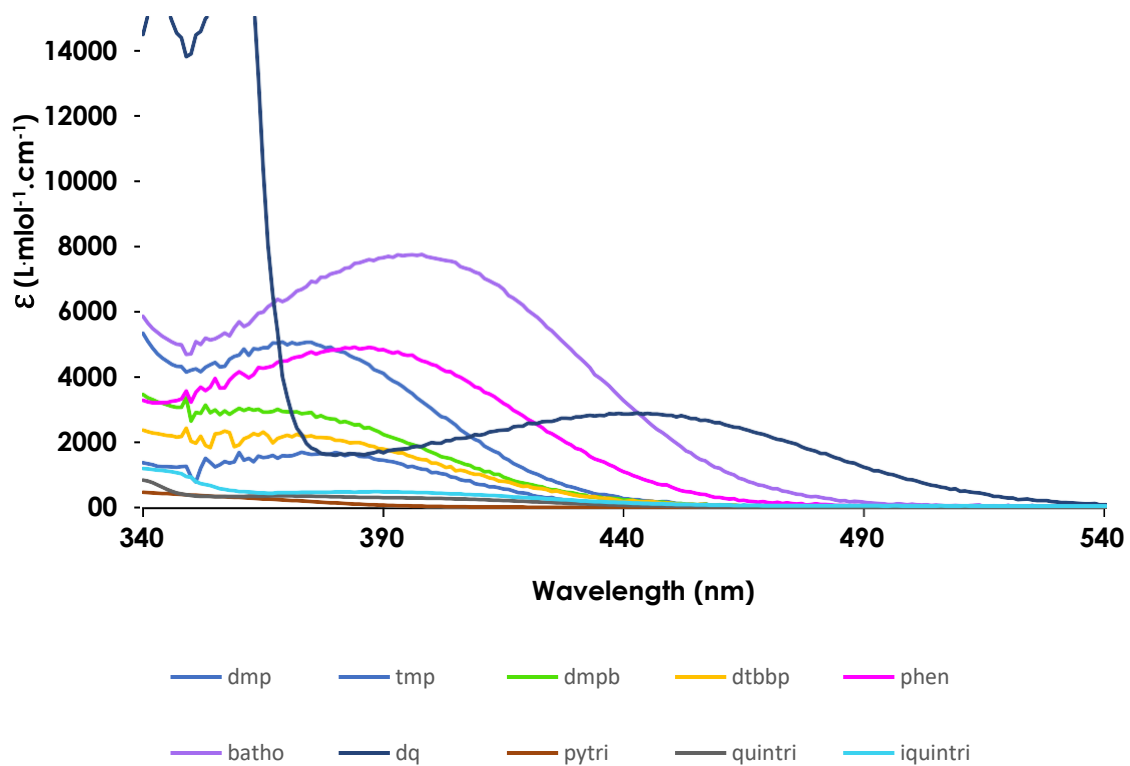


Figure S2 : UV-visible absorption spectrum of Cu(diamine)(DPEPhos)BF₄ recorded at ambient temperature in CH₂Cl₂ (5.0 · 10⁻⁴M).

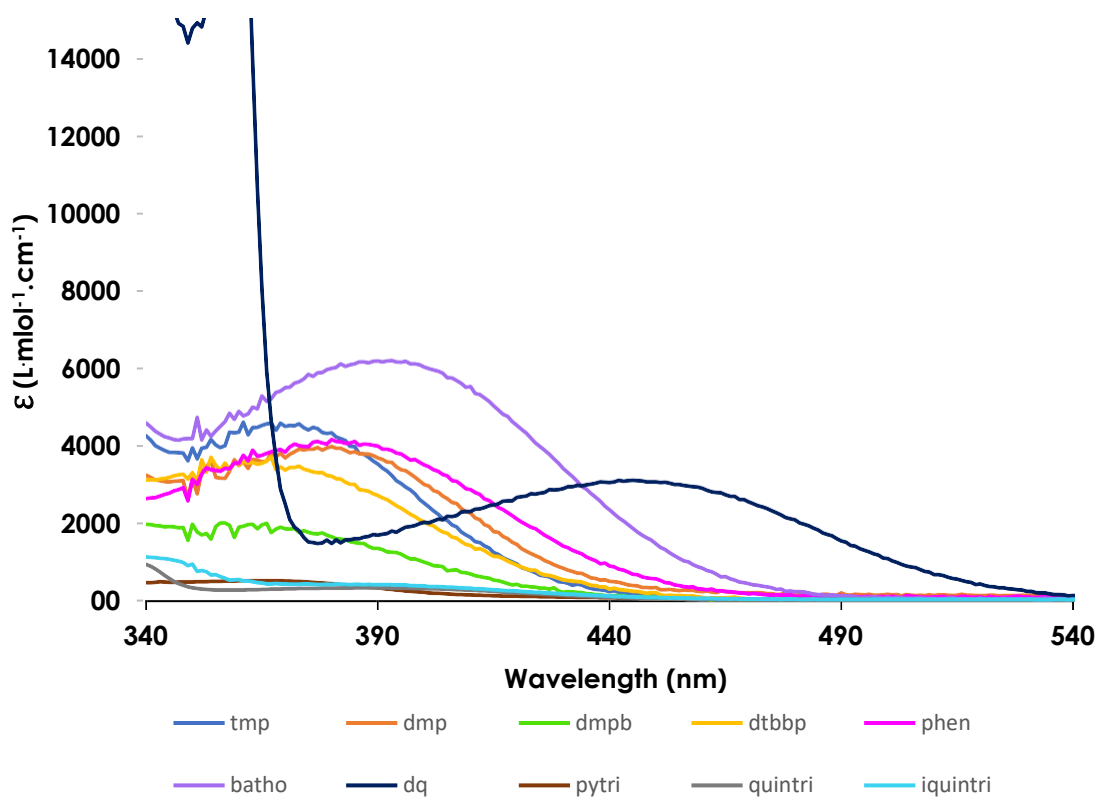


Figure S3 : UV-visible absorption spectrum of Cu(diamine)(Xantphos)BF₄ recorded at ambient temperature in CH₂Cl₂ ($5.0 \cdot 10^{-4}$ M).

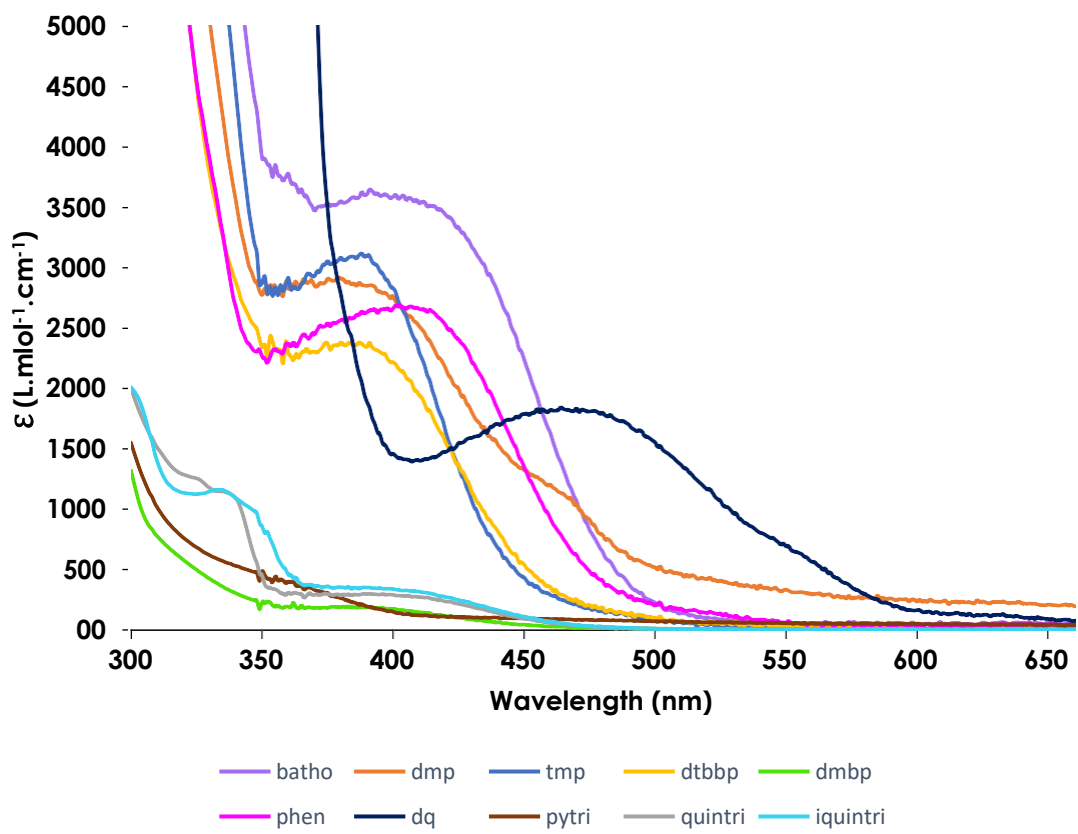


Figure S4 : UV-visible absorption spectrum of Cu(diamine)(**dppf**)BF₄ recorded at ambient temperature in CH₂Cl₂ ($5.0 \cdot 10^{-4}$ M).

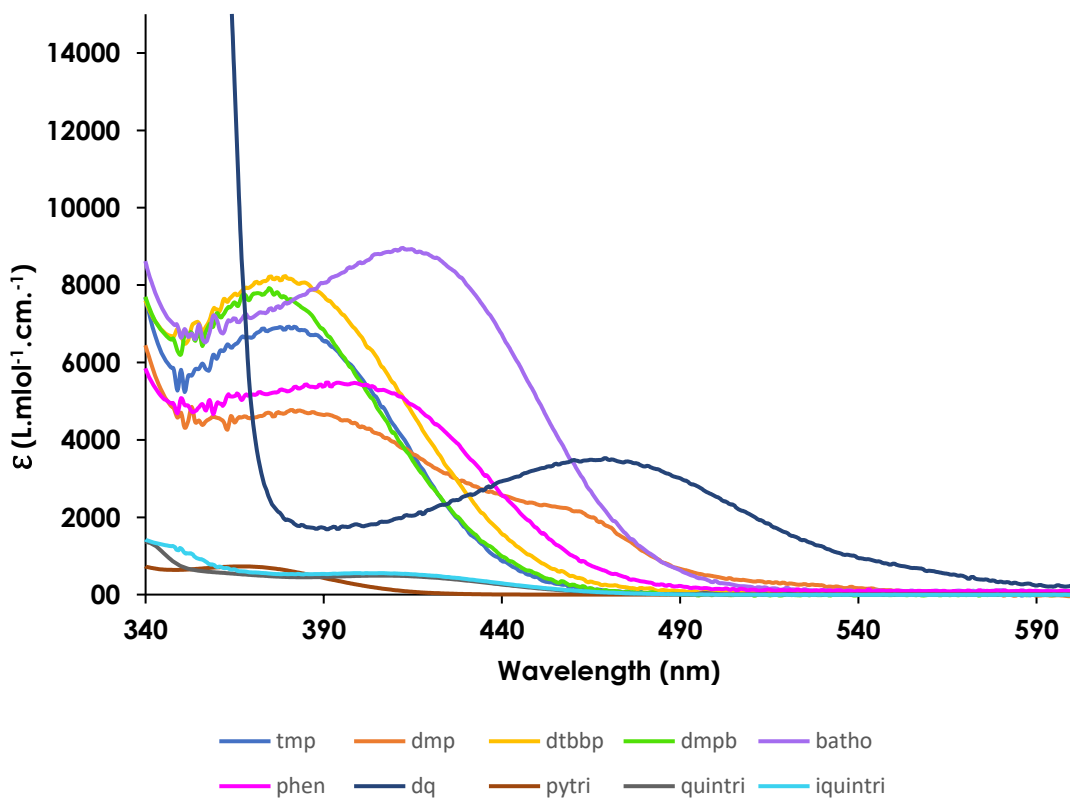


Figure S5 : UV-visible absorption spectrum of Cu(diamine)(BINAP)BF₄ recorded at ambient temperature in CH₂Cl₂ ($5.0 \cdot 10^{-4}$ M).

Emission spectra were recorded with the Varian Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer/Fluorometer in a quartz cuvette.

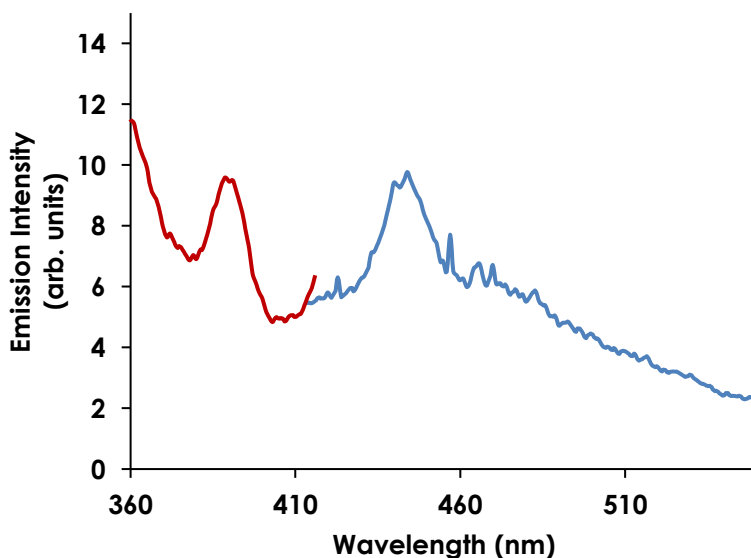


Figure S6: Excitation (red curve) and emission (blue curve) spectrum of Cu(dmp)(BINAP)BF₄ excited at 390 nm, recorded at ambient temperature in CH₂Cl₂ (1.25·10⁻⁴ M).

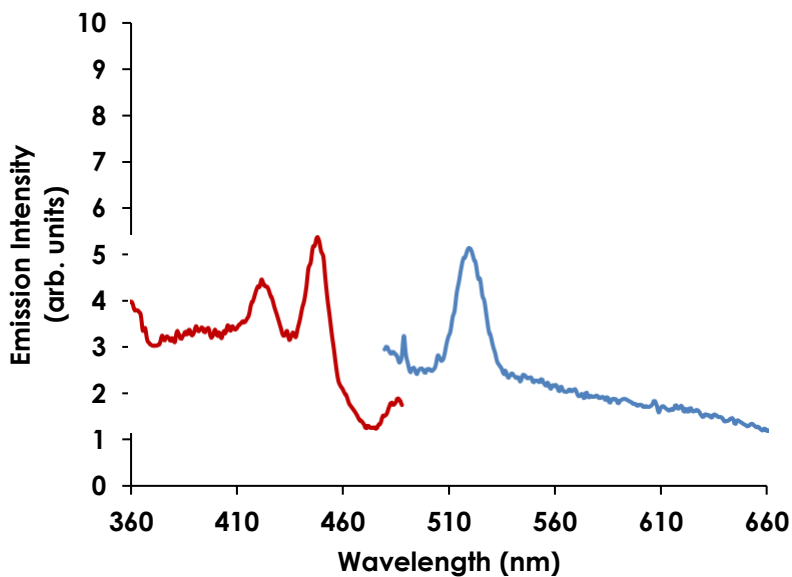


Figure S7: Excitation (red curve) and emission (blue curve) spectrum of Cu(phen)(BINAP)BF₄ excited at 450 nm, recorded at ambient temperature in CH₂Cl₂ (1.25·10⁻⁴ M).

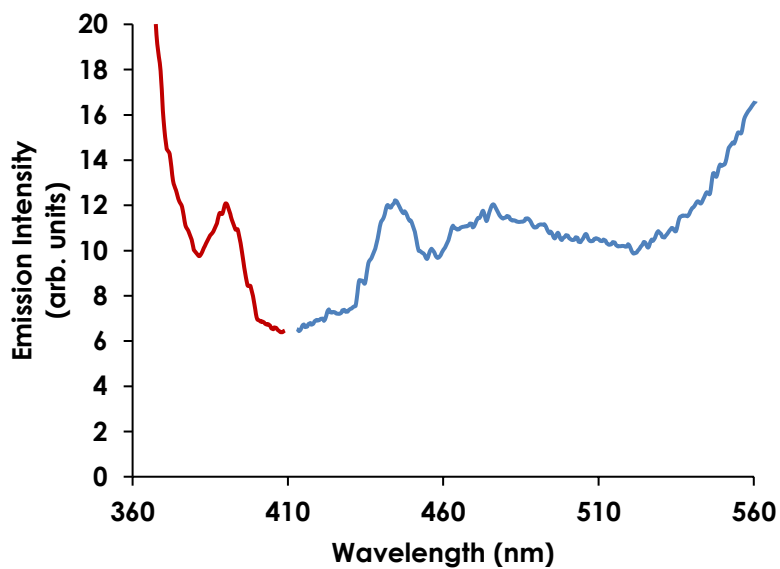


Figure S8: Excitation (red curve) and emission (blue curve) spectrum of Cu(dmp)(BINAP)BF₄ excited at 390 nm, recorded at ambient temperature in CH₂Cl₂ ($1.25 \cdot 10^{-4}$ M).

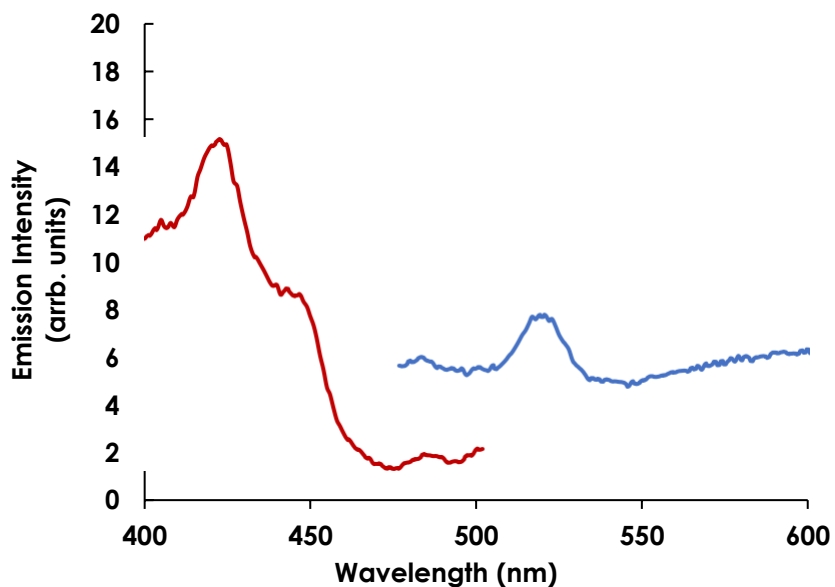


Figure S9: Excitation (red curve) and emission (blue curve) spectrum of Cu(dmp)(BINAP)BF₄ excited at 450 nm, recorded at ambient temperature in CH₂Cl₂ ($1.25 \cdot 10^{-4}$ M).

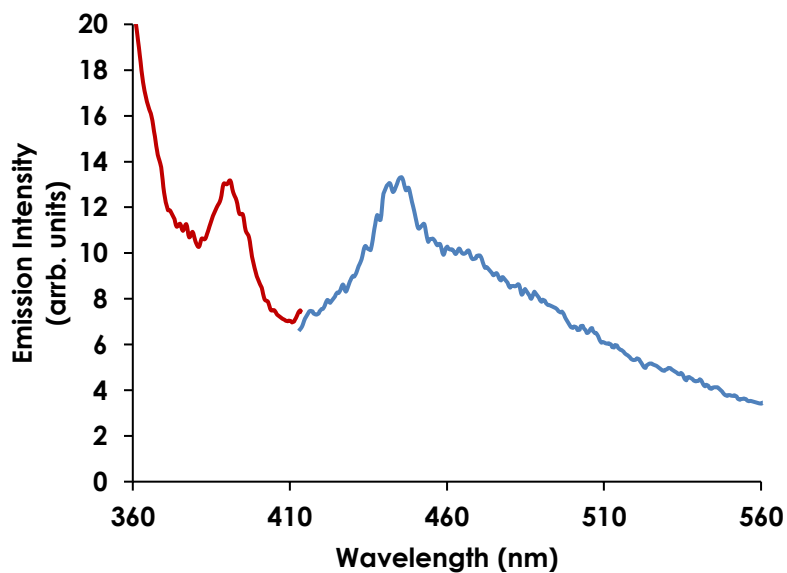


Figure S10: Excitation (red curve) and emission (blue curve) spectrum of Cu(**tmp**)(**BINAP**)BF₄ excited at 390 nm, recorded at ambient temperature in CH₂Cl₂ ($1.25 \cdot 10^{-4}$ M).

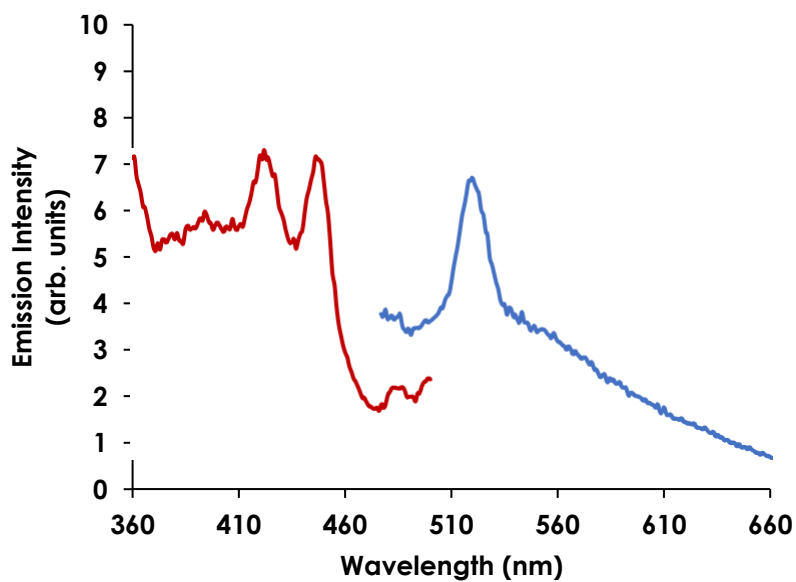


Figure S11: Excitation (red curve) and emission (blue curve) spectrum of Cu(**tmp**)(**BINAP**)BF₄ excited at 450 nm, recorded at ambient temperature in CH₂Cl₂ ($1.25 \cdot 10^{-4}$ M).

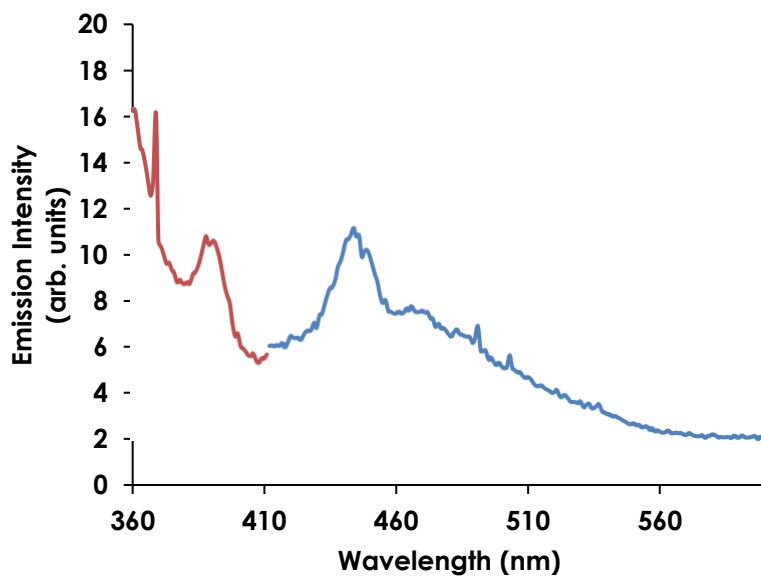


Figure S12: Excitation (red curve) and emission (blue curve) spectrum of Cu(dtbbp)(BINAP)BF₄ excited at 390 nm, recorded at ambient temperature in CH₂Cl₂ (1.25 · 10⁻⁴ M).

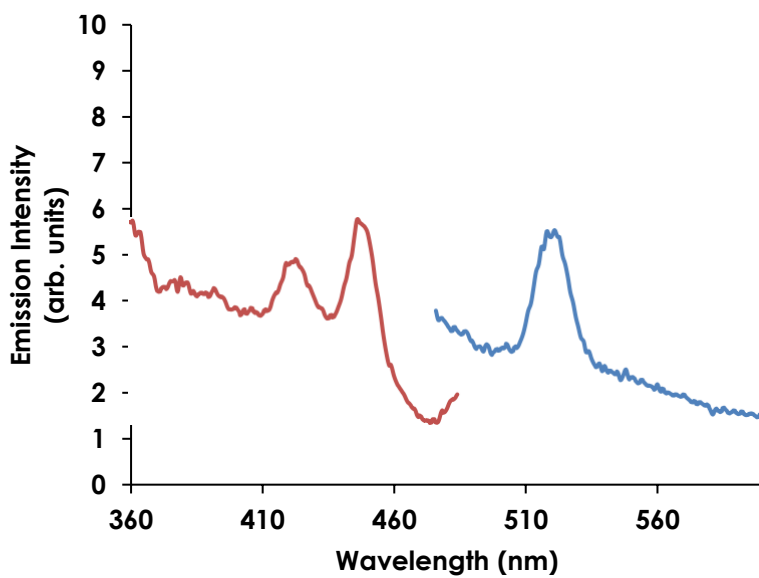


Figure S13: Excitation (red curve) and emission (blue curve) spectrum of Cu(dtbbp)(BINAP)BF₄ excited at 450 nm, recorded at ambient temperature in CH₂Cl₂ (1.25 · 10⁻⁴ M).

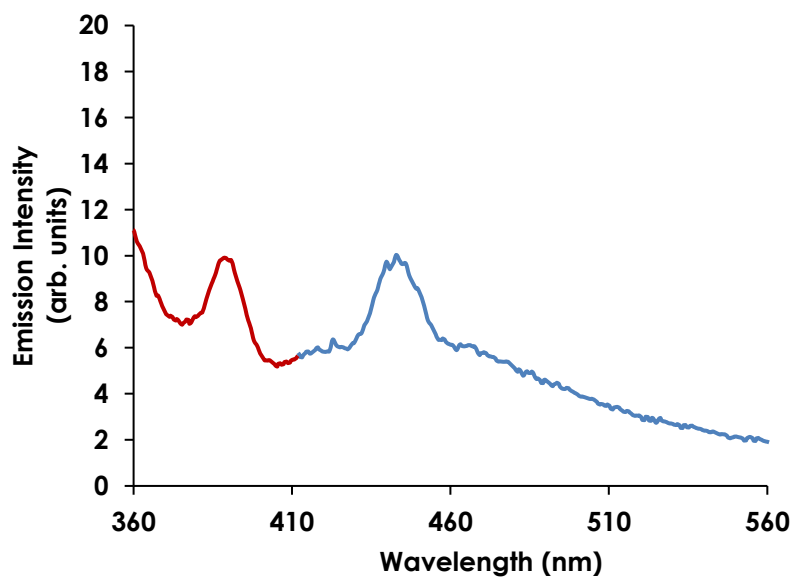


Figure S14: Excitation (red curve) and emission (blue curve) spectrum of Cu(dmbp)(BINAP)BF₄ excited at 390 nm, recorded at ambient temperature in CH₂Cl₂ (1.25 · 10⁻⁴ M).

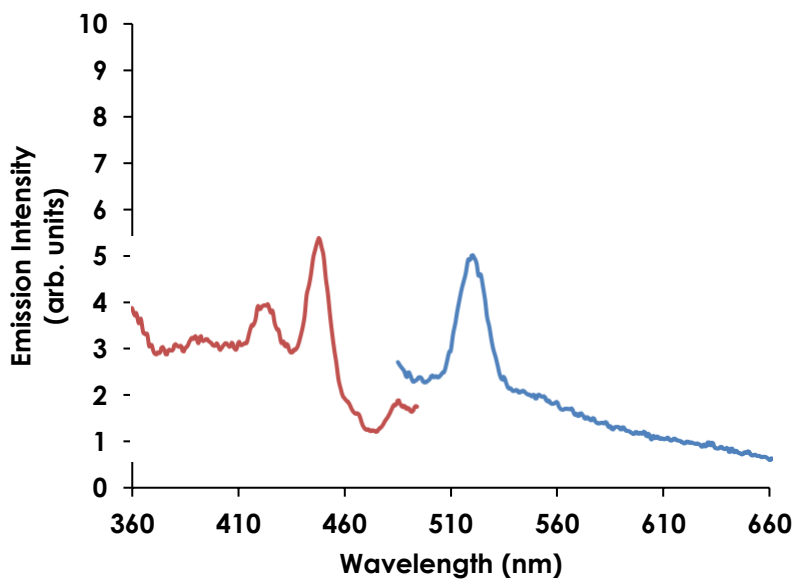


Figure S15: Excitation (red curve) and emission (blue curve) spectrum of Cu(dmbp)(BINAP)BF₄ excited at 450 nm, recorded at ambient temperature in CH₂Cl₂ (1.25 · 10⁻⁴ M).

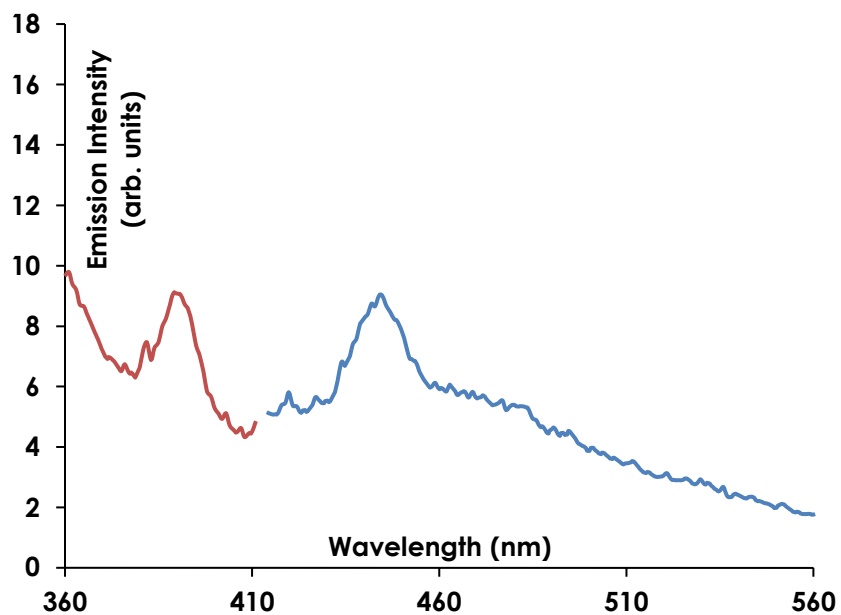


Figure S16: Excitation (red curve) and emission (blue curve) spectrum of Cu(**batho**)(**BINAP**)BF₄ excited at 390 nm, recorded at ambient temperature in CH₂Cl₂ (1.25 · 10⁻⁴ M).

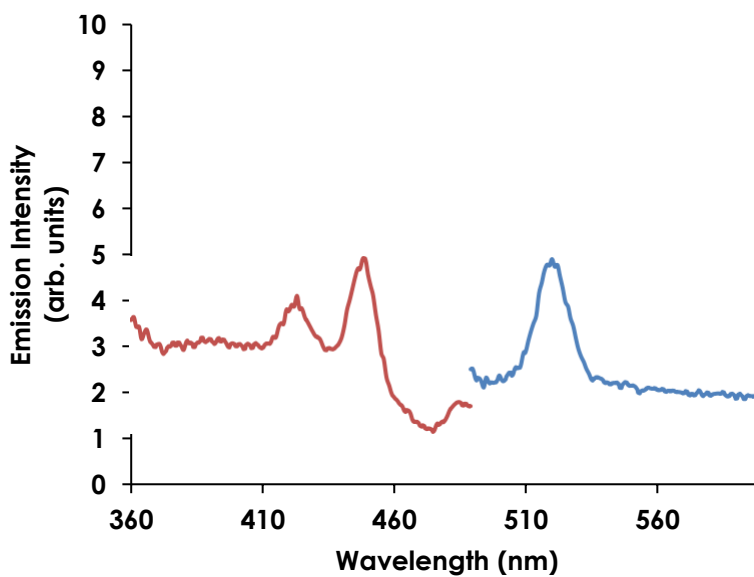


Figure S17: Excitation (red curve) and emission (blue curve) spectrum of Cu(**batho**)(**BINAP**)BF₄ excited at 450 nm, recorded at ambient temperature in CH₂Cl₂ (1.25 · 10⁻⁴ M).

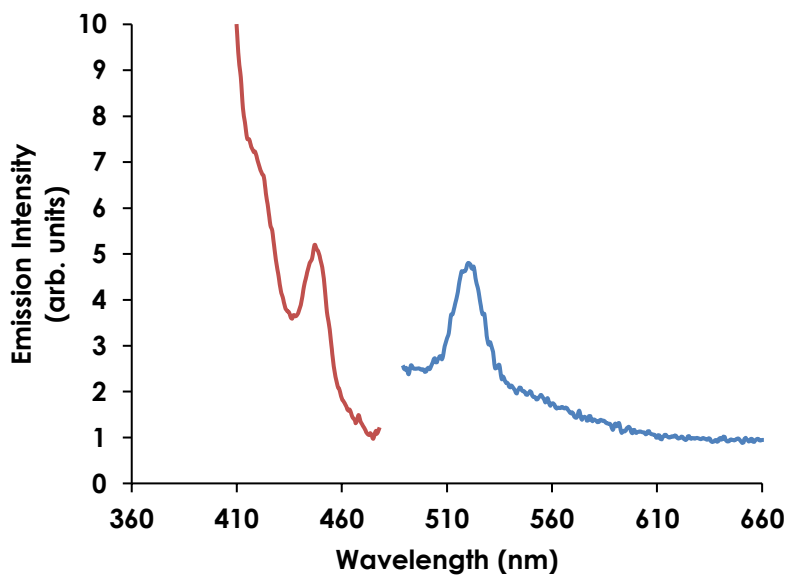


Figure S18: Excitation (red curve) and emission (blue curve) spectrum of Cu(dq)(BINAP)BF₄ excited at 450 nm, recorded at ambient temperature in CH₂Cl₂ ($1.25 \cdot 10^{-4}$ M).

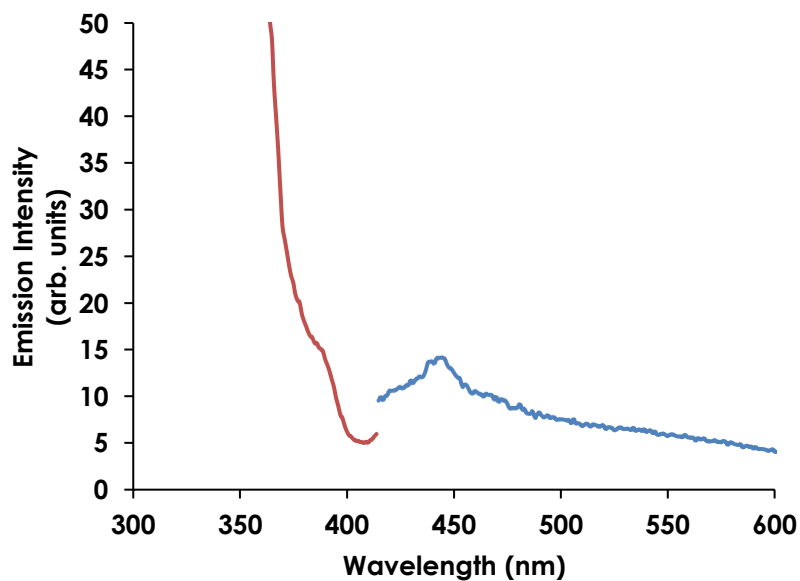


Figure S19: Excitation (red curve) and emission (blue curve) spectrum of Cu(pytri)(BINAP)BF₄ excited at 390 nm, recorded at ambient temperature in CH₂Cl₂ ($1.25 \cdot 10^{-4}$ M).

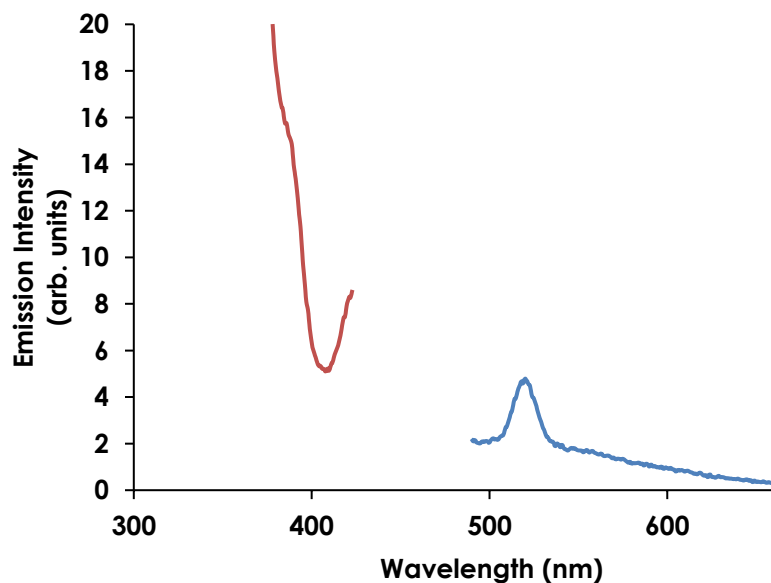


Figure S20: Excitation (red curve) and emission (blue curve) spectrum of Cu(pytri)(BINAP)BF₄ excited at 450 nm, recorded at ambient temperature in CH₂Cl₂ (1.25·10⁻⁴ M).

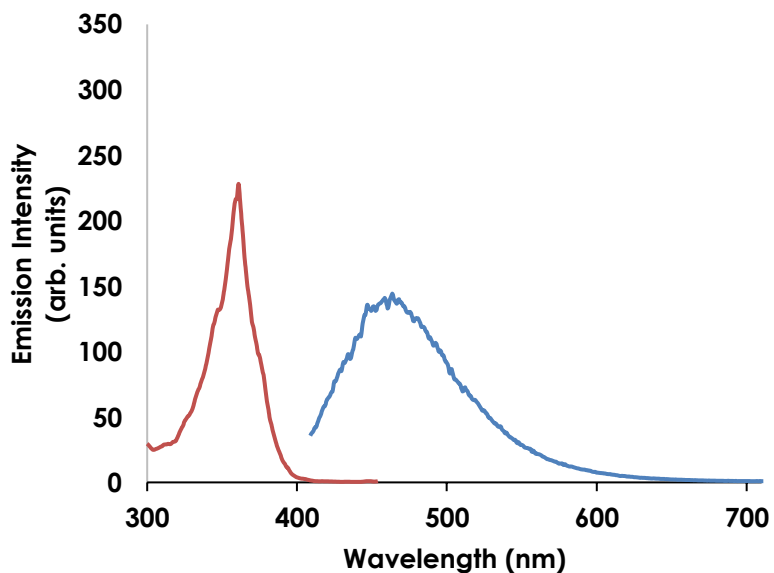


Figure S21: Excitation (red curve) and emission (blue curve) spectrum of Cu(quintri)(BINAP)BF₄ excited at 390 nm, recorded at ambient temperature in CH₂Cl₂ (1.25·10⁻⁴ M).

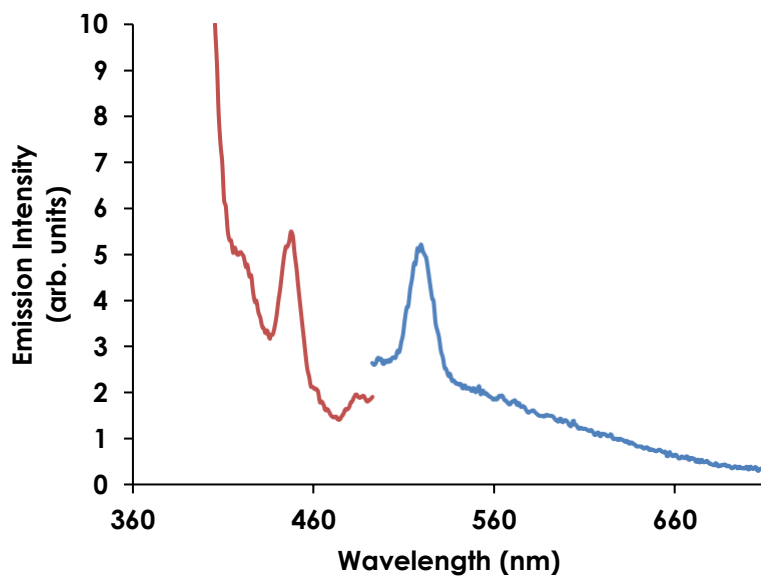


Figure S22: Excitation (red curve) and emission (blue curve) spectrum of Cu(quintri)(BINAP)BF₄ excited at 450 nm, recorded at ambient temperature in CH₂Cl₂ ($1.25 \cdot 10^{-4}$ M).

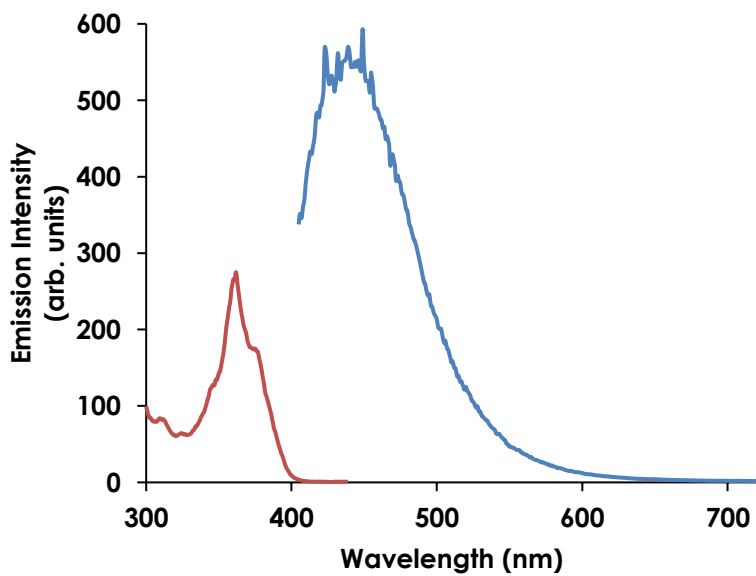


Figure S23: Excitation (red curve) and emission (blue curve) spectrum of Cu(iquintri)(BINAP)BF₄ excited at 390 nm, recorded at ambient temperature in CH₂Cl₂ ($1.25 \cdot 10^{-4}$ M).

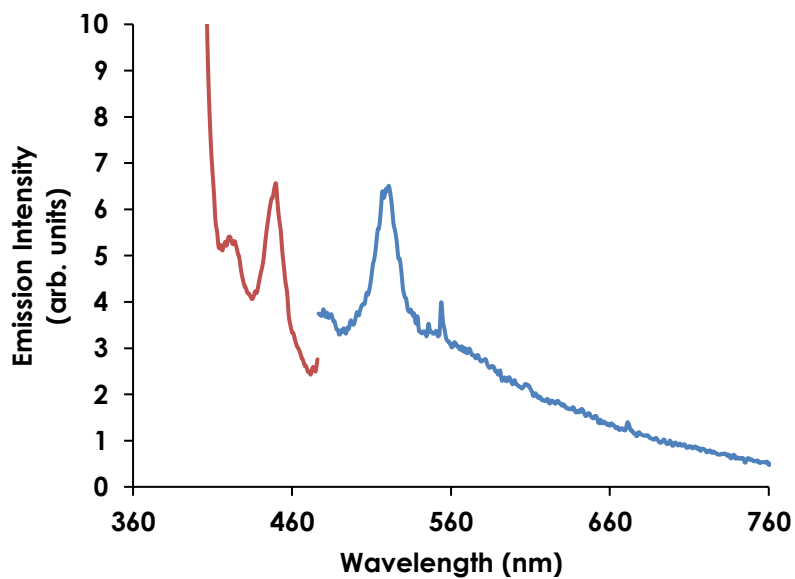


Figure S24 Excitation (red curve) and emission (blue curve) spectrum of Cu(**iquintri**)(**BINAP**)BF₄ excited at 450 nm, recorded at ambient temperature in CH₂Cl₂ (1.25·10⁻⁴ M).

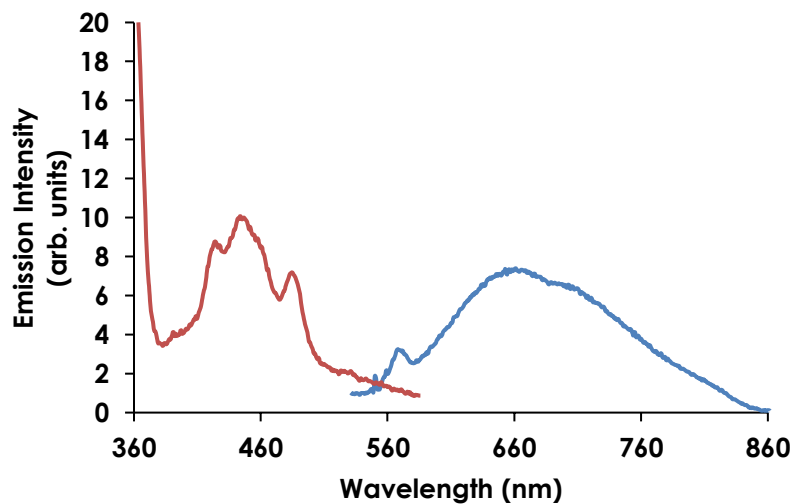


Figure S25: Excitation (red curve) and emission (blue curve) spectrum of Cu(**dq**)(**DPEPhos**)BF₄ excited at 450 nm, recorded at ambient temperature in CH₂Cl₂ (1.25·10⁻⁴ M).

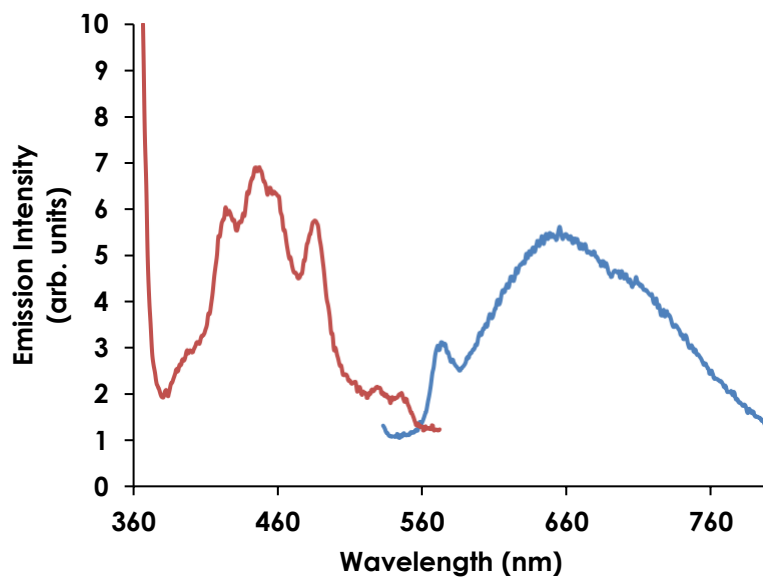


Figure S26: Excitation (red curve) and emission (blue curve) spectrum of Cu(dq)(XantPhos)BF₄ excited at 450 nm, recorded at ambient temperature in CH₂Cl₂ (1.25·10⁻⁴ M).

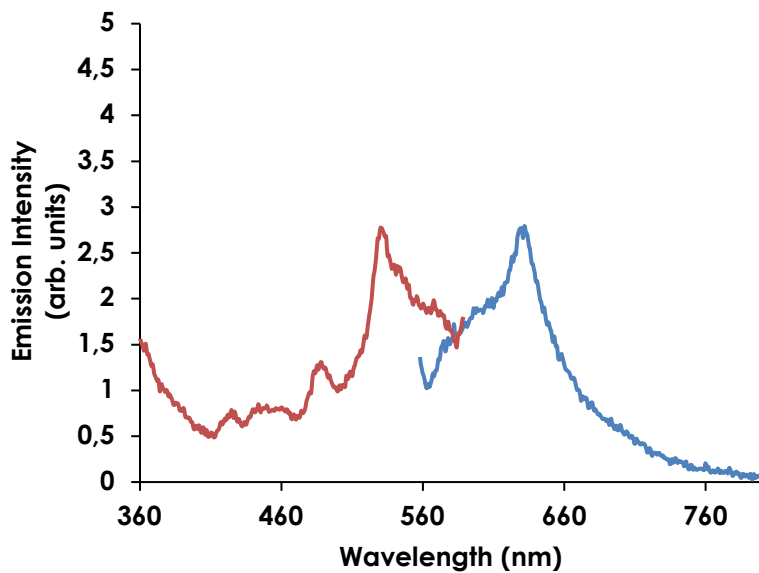


Figure S27: Excitation (red curve) and emission (blue curve) spectrum of Cu(dq)(dppf)BF₄ excited at 531 nm, recorded at ambient temperature in CH₂Cl₂ (1.25·10⁻⁴ M).

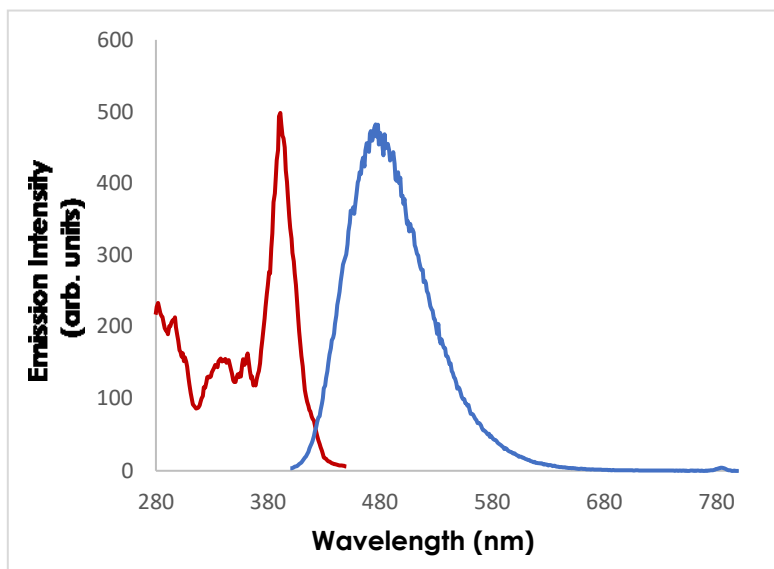


Figure S28: Excitation (red curve) and emission (blue curve) spectrum of Cu(dq)₂BF₄ excited at 390 nm, recorded at ambient temperature in CH₂Cl₂ ($1.25 \cdot 10^{-4}$ M).

LIFE TIME DATA

Lifetime measurements were done with an Edinburgh Instruments Mini Tau lifetime fluorimeter with an EPL 405 laser (exciting at 405 nm and emitted at 550 nm).

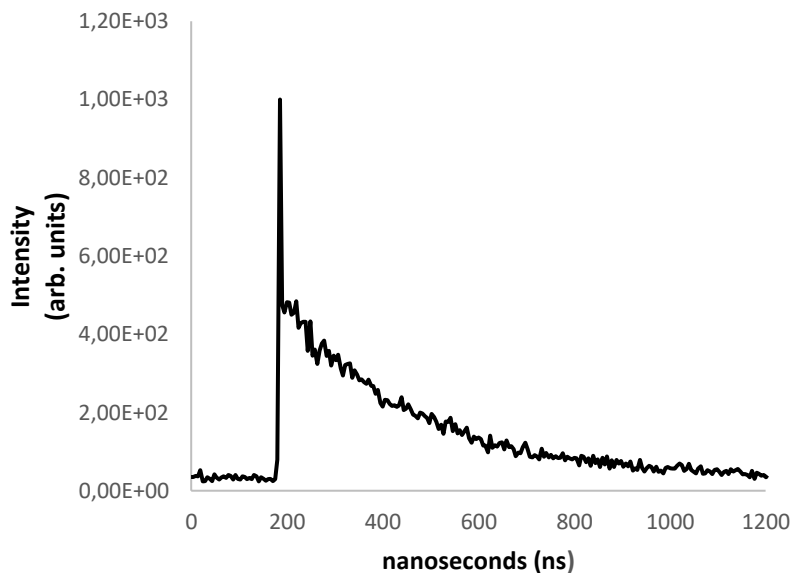


Figure S29: Life time spectrum of Cu(phen)(BINAP)BF₄ excited at 405 nm, recorded at ambient temperature in CH₂Cl₂ (1.25·10⁻⁴ M).

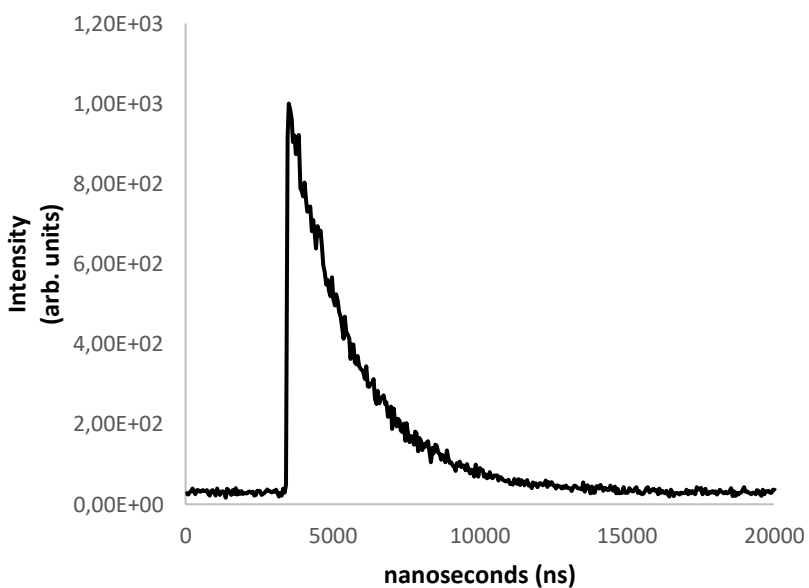


Figure S30: Life time spectrum of Cu(dmp)(BINAP)BF₄ excited at 405 nm, recorded at ambient temperature in CH₂Cl₂ (1.25·10⁻⁴ M).

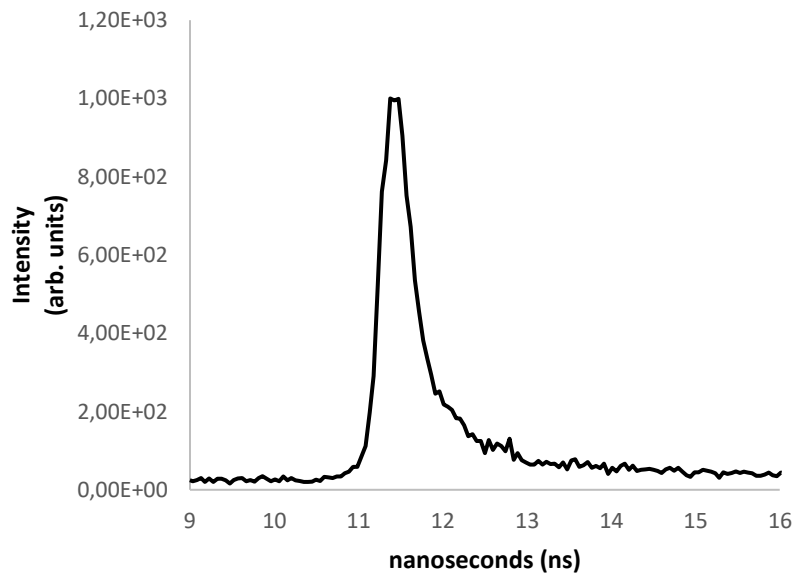


Figure S31: Life time spectrum of Cu(**tmp**)(**BINAP**)BF₄ excited at 405 nm, recorded at ambient temperature in CH₂Cl₂ (1.25·10⁻⁴ M).

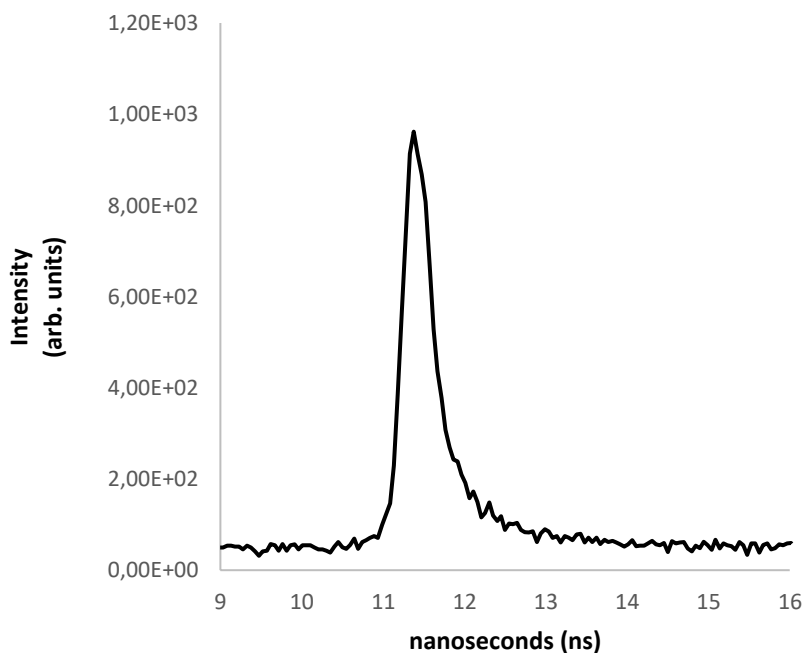


Figure S32: Life time spectrum of Cu(**dtbbp**)(**BINAP**)BF₄ excited at 405 nm, recorded at ambient temperature in CH₂Cl₂ (1.25·10⁻⁴ M).

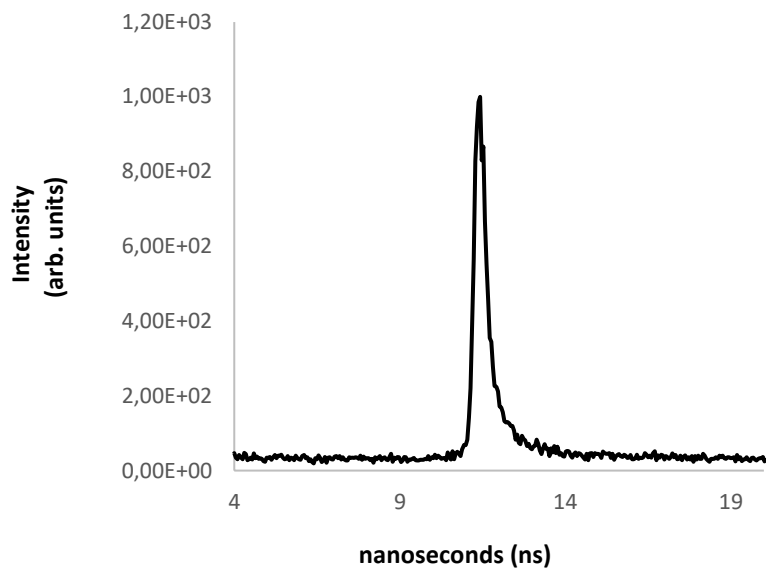


Figure S33: Life time spectrum of Cu(**dmbp**)(BINAP)BF₄ excited at 405 nm, recorded at ambient temperature in CH₂Cl₂ (1.25·10⁻⁴ M).

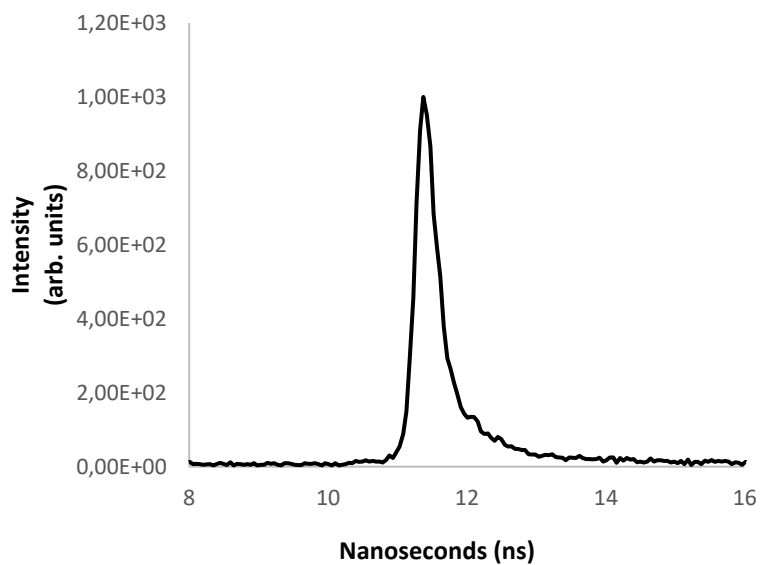


Figure S34: Life time spectrum of Cu(**batho**)(BINAP)BF₄ excited at 405 nm, recorded at ambient temperature in CH₂Cl₂ (1.25·10⁻⁴ M).

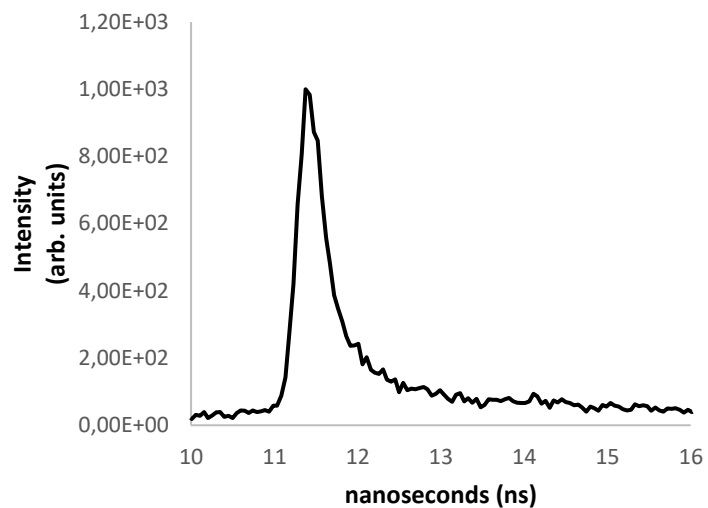


Figure S35: Life time spectrum of Cu(dq)(BINAP)BF₄ excited at 405 nm, recorded at ambient temperature in CH₂Cl₂ (1.25·10⁻⁴ M).

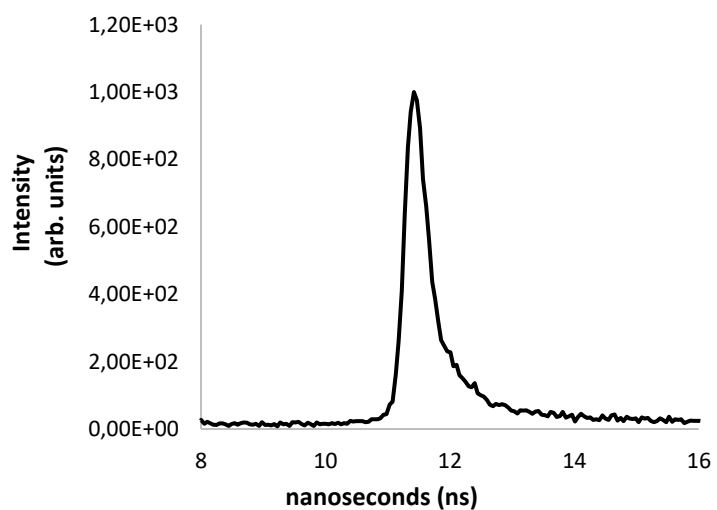


Figure S36: Life time spectrum of Cu(pytri)(BINAP)BF₄ excited at 405 nm, recorded at ambient temperature in CH₂Cl₂ (1.25·10⁻⁴ M).

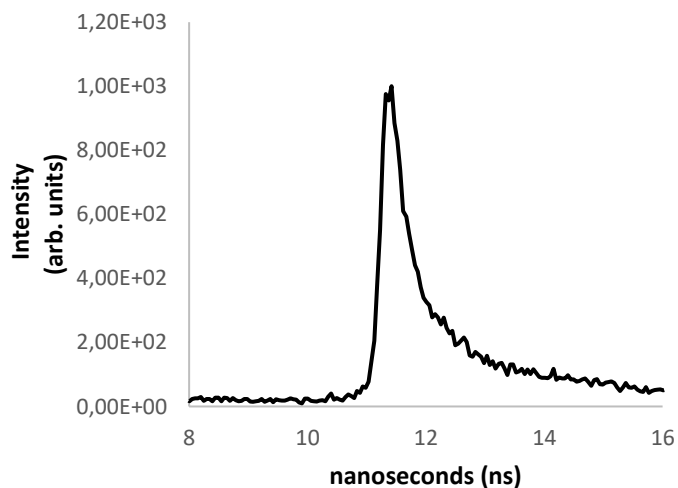


Figure S37: Life time spectrum of Cu(quintri)(BINAP)BF₄ excited at 405 nm, recorded at ambient temperature in CH₂Cl₂ ($1.25 \cdot 10^{-4}$ M).

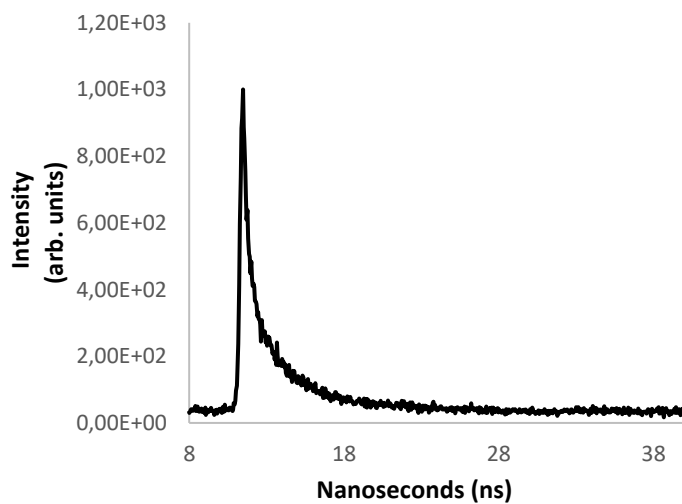


Figure S38: Life time spectrum of Cu(iquintri)(BINAP)BF₄ excited at 405 nm, recorded at ambient temperature in CH₂Cl₂ ($1.25 \cdot 10^{-4}$ M).

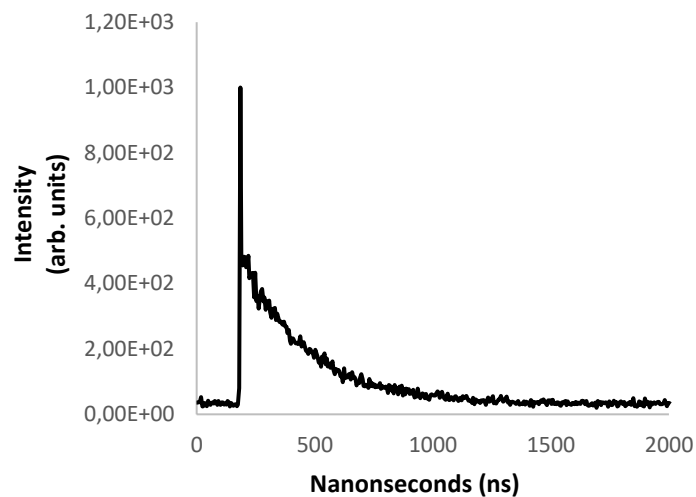


Figure S39: Life time spectrum of Cu(**dq**)(**DPEPhos**)BF₄ excited at 405 nm, recorded at ambient temperature in CH₂Cl₂ ($1.25 \cdot 10^{-4}$ M).

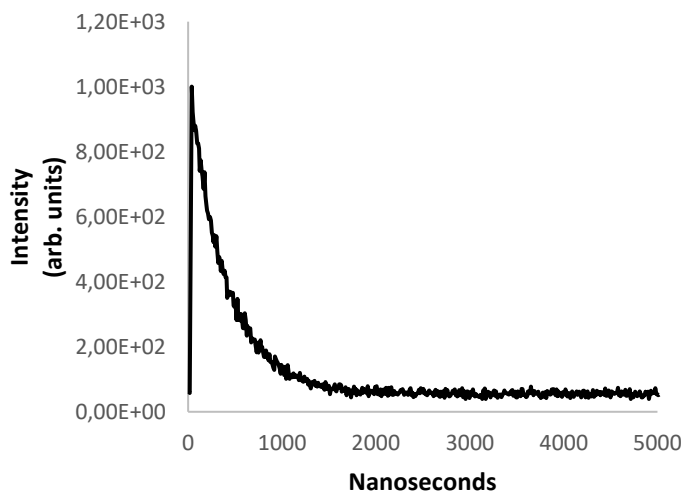


Figure S40: Life time spectrum of Cu(**dq**)(**Xantphos**)BF₄ excited at 405 nm, recorded at ambient temperature in CH₂Cl₂ ($1.25 \cdot 10^{-4}$ M).

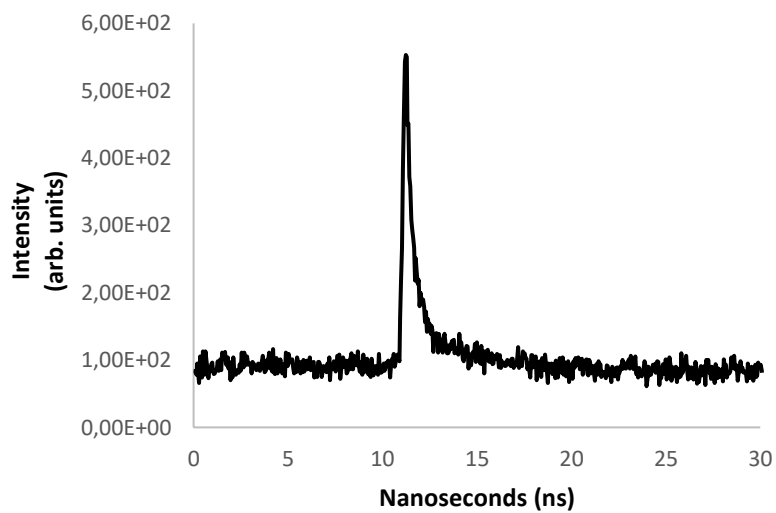


Figure S41: Life time spectrum of $\text{Cu}(\text{dq})(\text{dppf})\text{BF}_4$ excited at 405 nm, recorded at ambient temperature in CH_2Cl_2 ($1,25 \cdot 10^{-4}$ M).

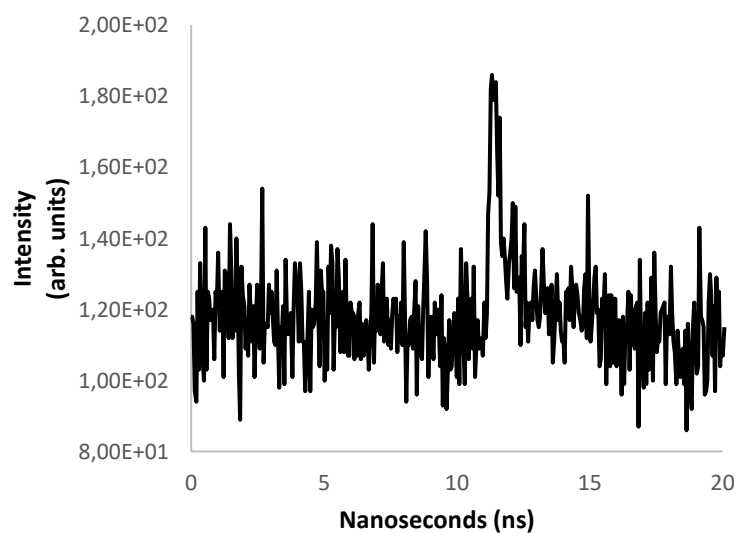


Figure S42: Life time spectrum of $\text{Cu}(\text{dq})_2\text{BF}_4$ excited at 405 nm, recorded at ambient temperature in CH_2Cl_2 ($1,25 \cdot 10^{-4}$ M).

ELECTROCHEMICAL DATA

Cyclic voltammetry measurements in dry acetonitrile (MeCN) with tetra-*n*-butylammonium hexafluorophosphate (TBAPF₆) as the supporting electrolyte were performed using a standard three-electrode cell, consisting of a silver wire pseudo-reference electrode, a platinum wire counter electrode and a glassy carbon disk working electrode with a BioLogic SP-50 potentiostat. The solutions were degassed with a flow of argon for 10 minutes prior to the measurements, which was left over the surface of the solution during the measurements. All measurements were carried out at 22 °C. All potentials were reported to the mid-point potential of the ferrocene/ferrocenium (Fc/Fc⁺) redox couple which was determined in the aforementioned electrolyte.

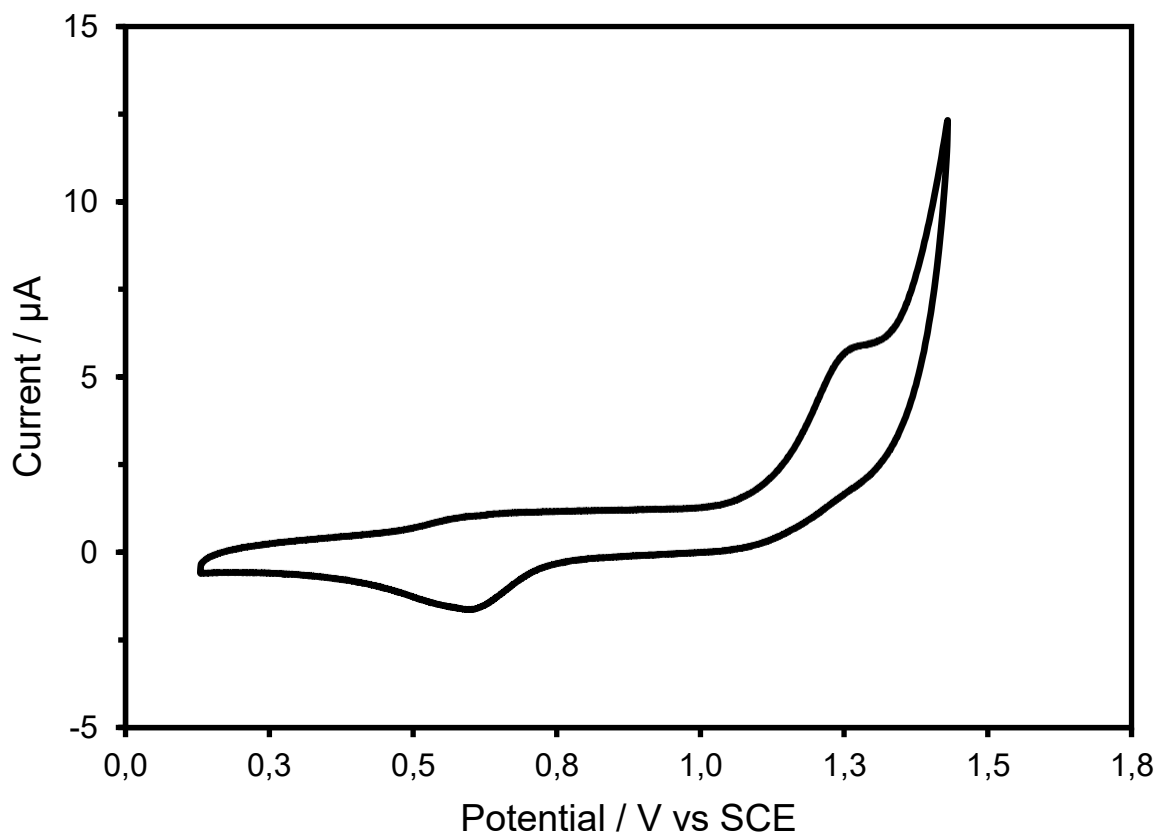


Figure S43. Cyclic voltammogram of Cu(phen)(BINAP)BF₄ in MeCN (1 mM) using TBAPF₆ (100 mM) as supporting electrolyte at a scan rate of 50 mV·s⁻¹.

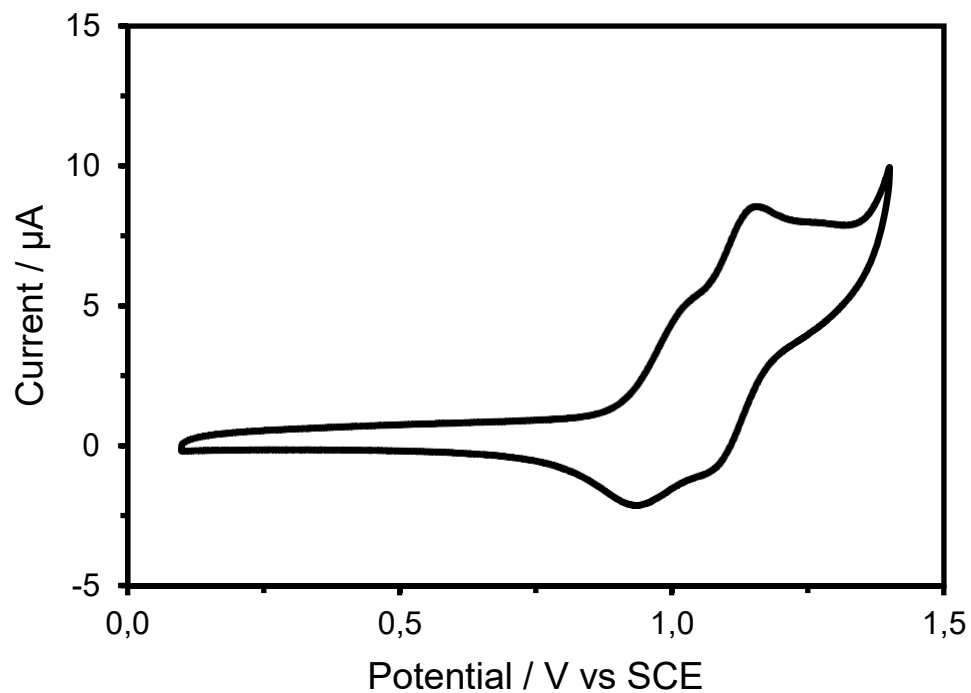


Figure S44. Cyclic voltammogram of Cu(**dmp**)(**BINAP**)BF₄ in MeCN (1 mM) using TBAPF₆ (100 mM) as supporting electrolyte at a scan rate of 50 mV·s⁻¹.

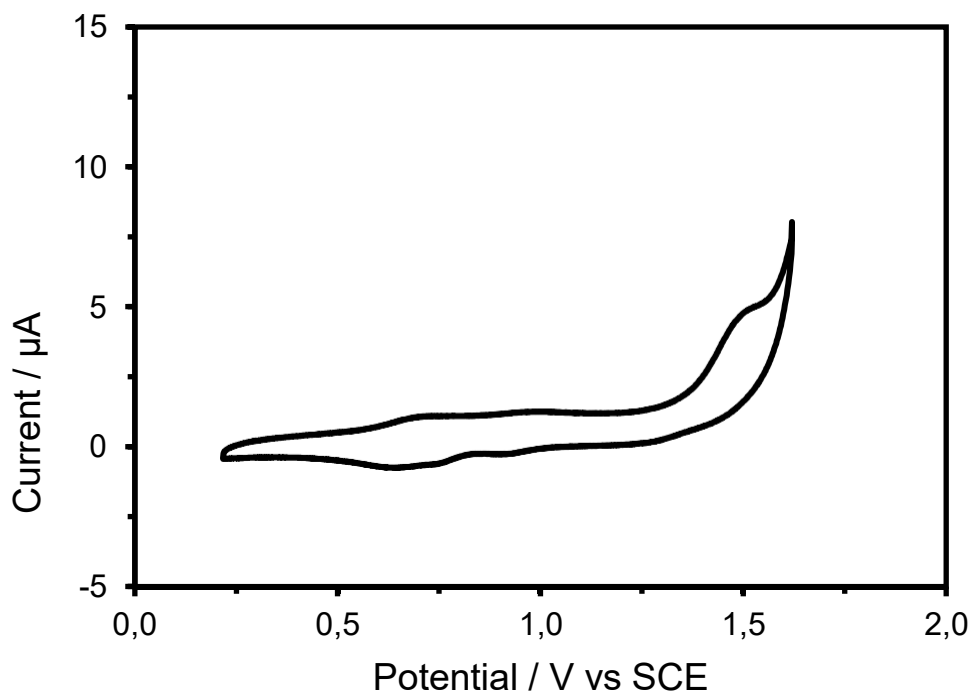


Figure S45. Cyclic voltammogram of Cu(**tmp**)(**BINAP**)BF₄ in MeCN (1 mM) using TBAPF₆ (100 mM) as supporting electrolyte at a scan rate of 50 mV·s⁻¹.

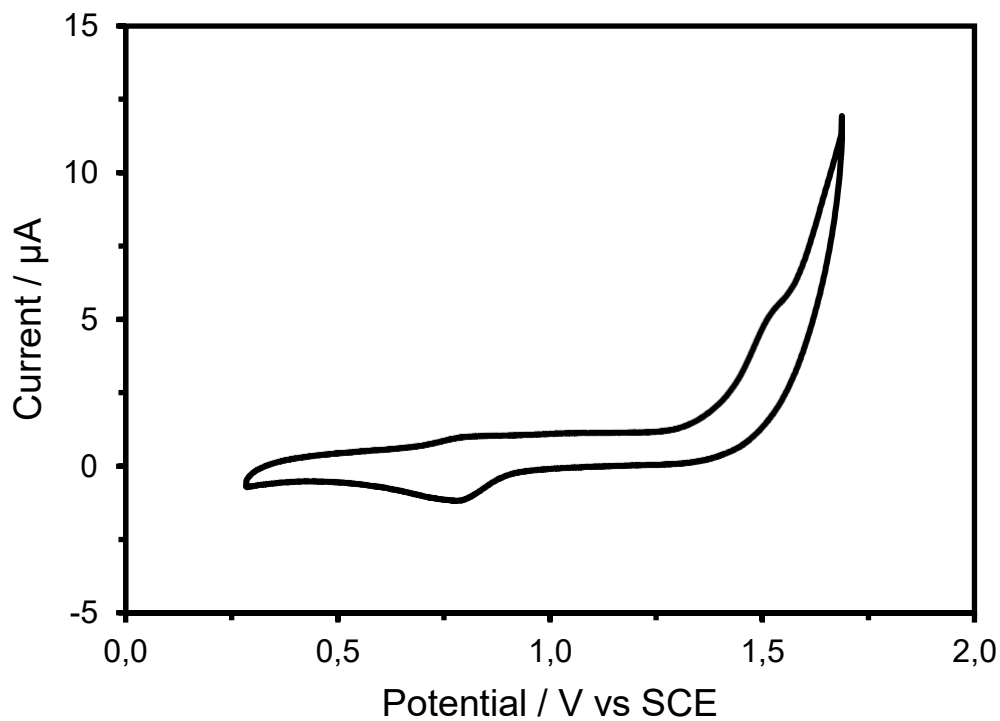


Figure S46. Cyclic voltammogram of Cu(dmbp)(BINAP)BF₄ in MeCN (1 mM) using TBAPF₆ (100 mM) as supporting electrolyte at a scan rate of 50 mV·s⁻¹.

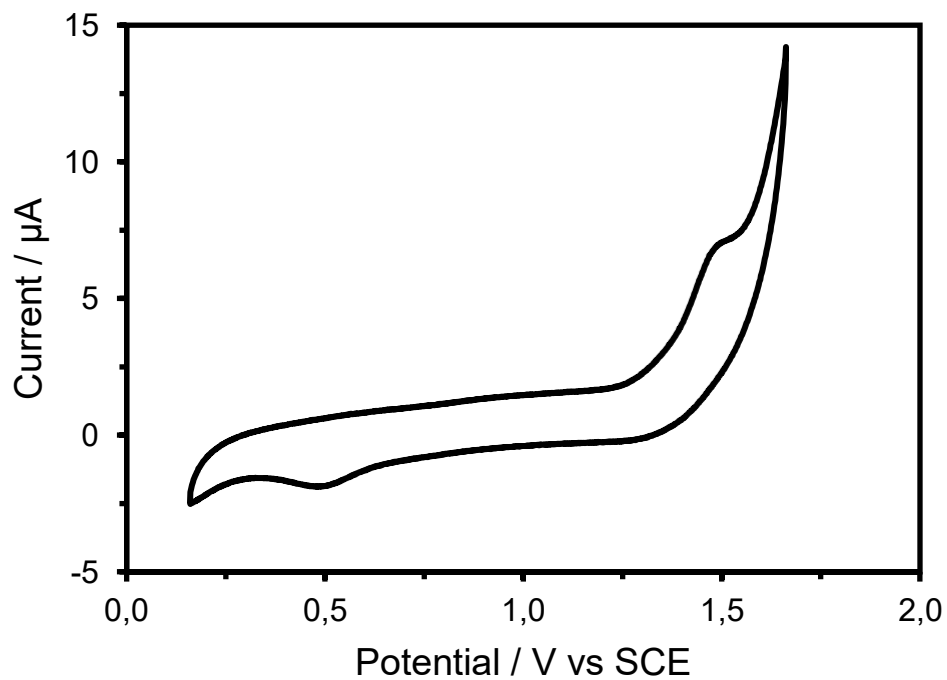


Figure S47. Cyclic voltammogram of Cu(dtbbp)(BINAP)BF₄ in MeCN (1 mM) using TBAPF₆ (100 mM) as supporting electrolyte at a scan rate of 50 mV·s⁻¹.

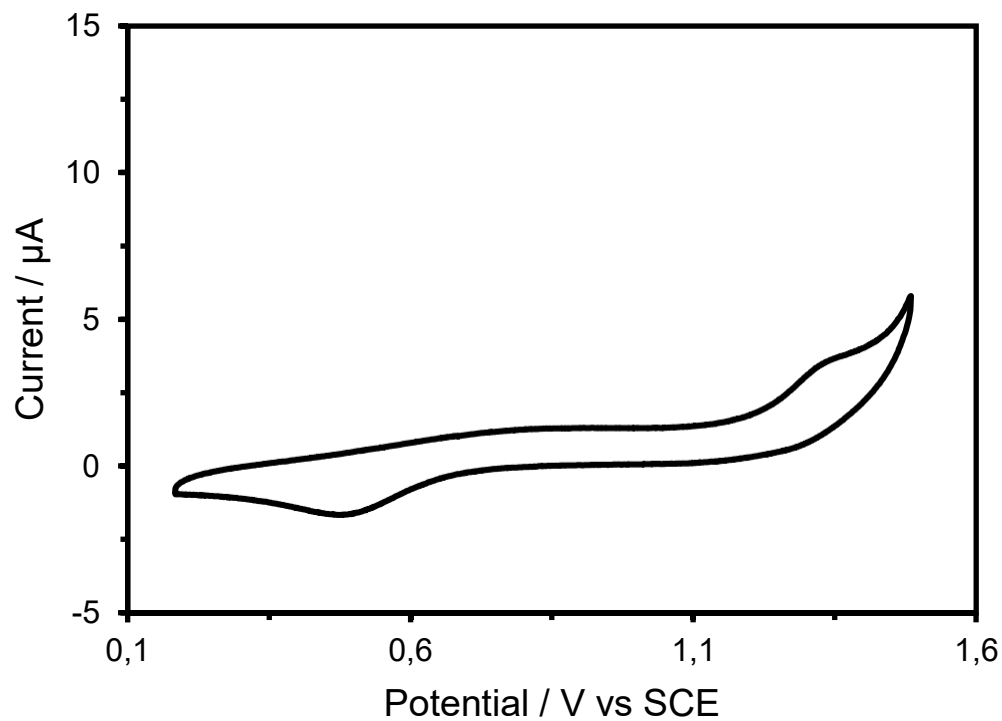


Figure S48. Cyclic voltammogram of Cu(**batho**)(**BINAP**)BF₄ in MeCN (1 mM) using TBAPF₆ (100 mM) as supporting electrolyte at a scan rate of 50 mV·s⁻¹.

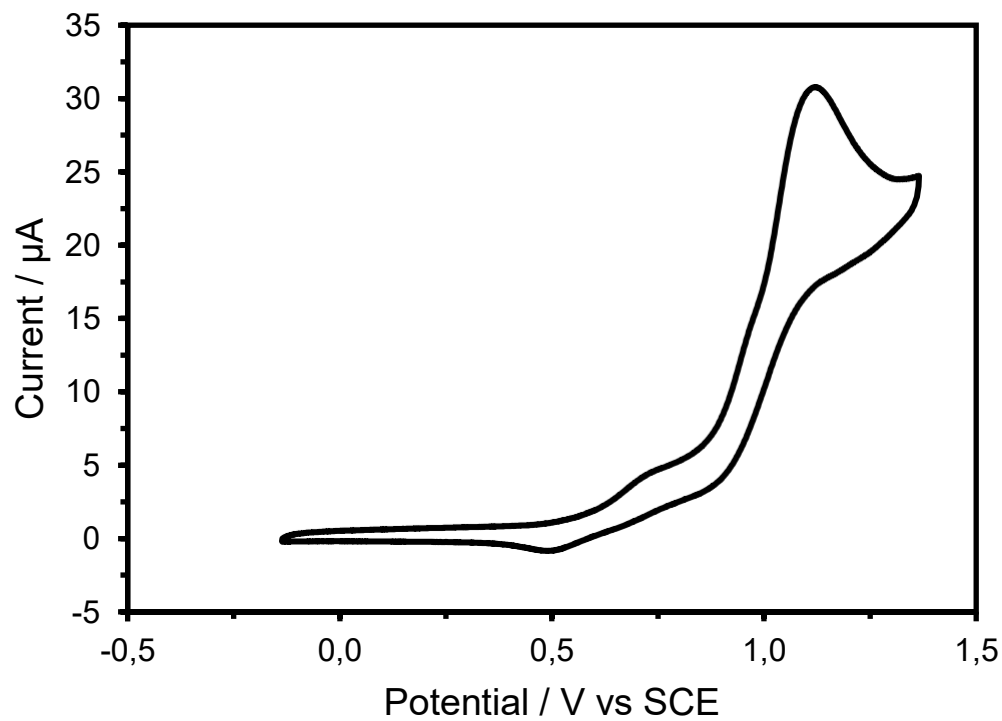


Figure S49. Cyclic voltammogram of Cu(**dq**)(**BINAP**)BF₄ in MeCN (1 mM) using TBAPF₆ (100 mM) as supporting electrolyte at a scan rate of 50 mV·s⁻¹.

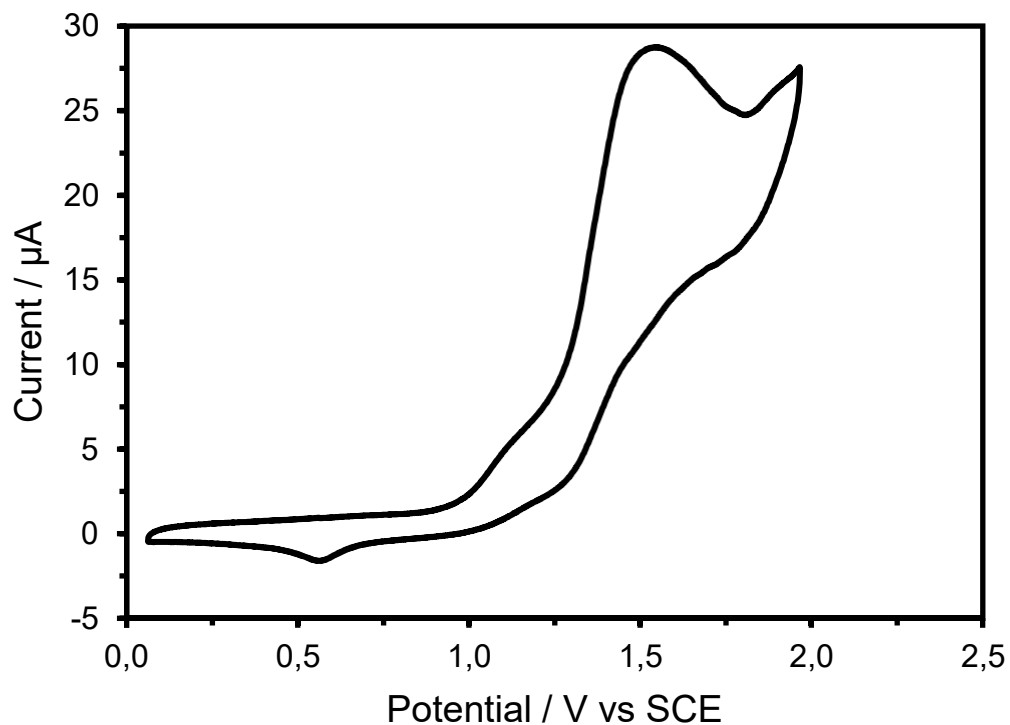


Figure S50. Cyclic voltammogram of Cu(**pytri**)(**BINAP**)BF₄ in MeCN (1 mM) using TBAPF₆ (100 mM) as supporting electrolyte at a scan rate of 50 mV·s⁻¹.

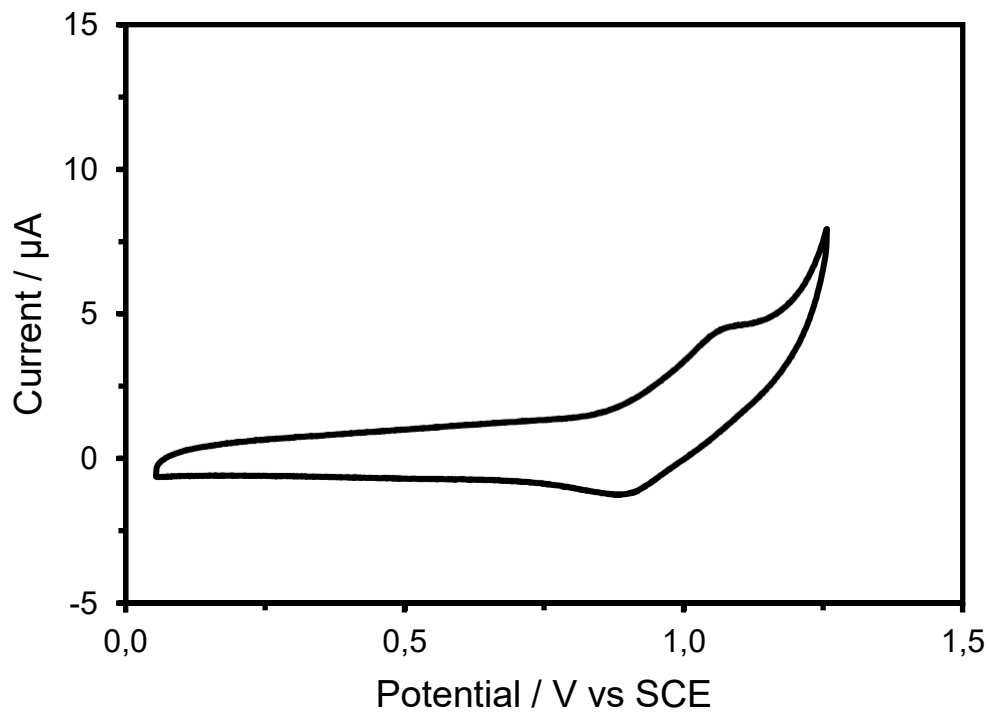


Figure S51. Cyclic voltammogram of Cu(**quintri**)(**BINAP**)BF₄ in MeCN (1 mM) using TBAPF₆ (100 mM) as supporting electrolyte at a scan rate of 50 mV·s⁻¹.

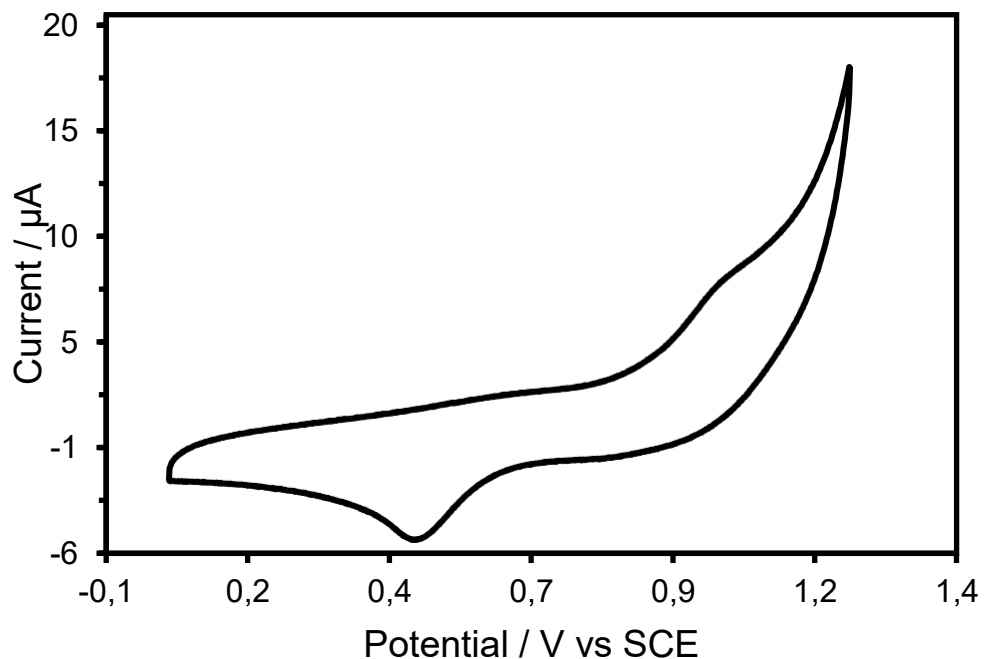


Figure S52. Cyclic voltammogram of Cu(iquintri)(BINAP)BF₄ in MeCN (1 mM) using TBAPF₆ (100 mM) as supporting electrolyte at a scan rate of 50 mV·s⁻¹.

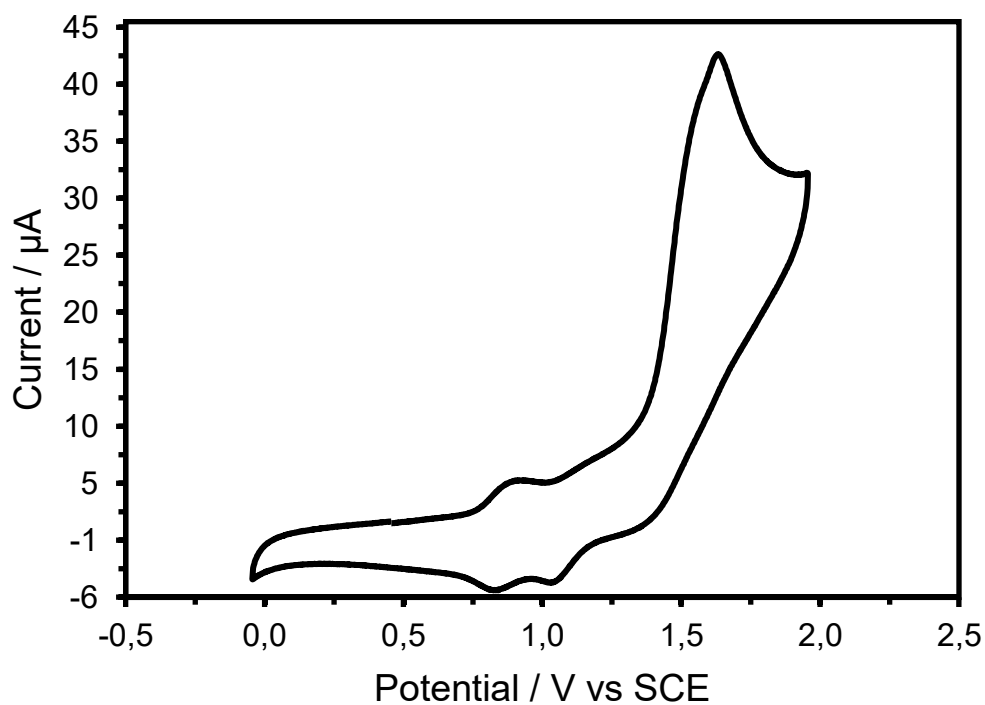


Figure S53. Cyclic voltammogram of Cu(dq)(DPEPhos)(BF₄ in MeCN (1 mM) using TBAPF₆ (100 mM) as supporting electrolyte at a scan rate of 50 mV·s⁻¹.

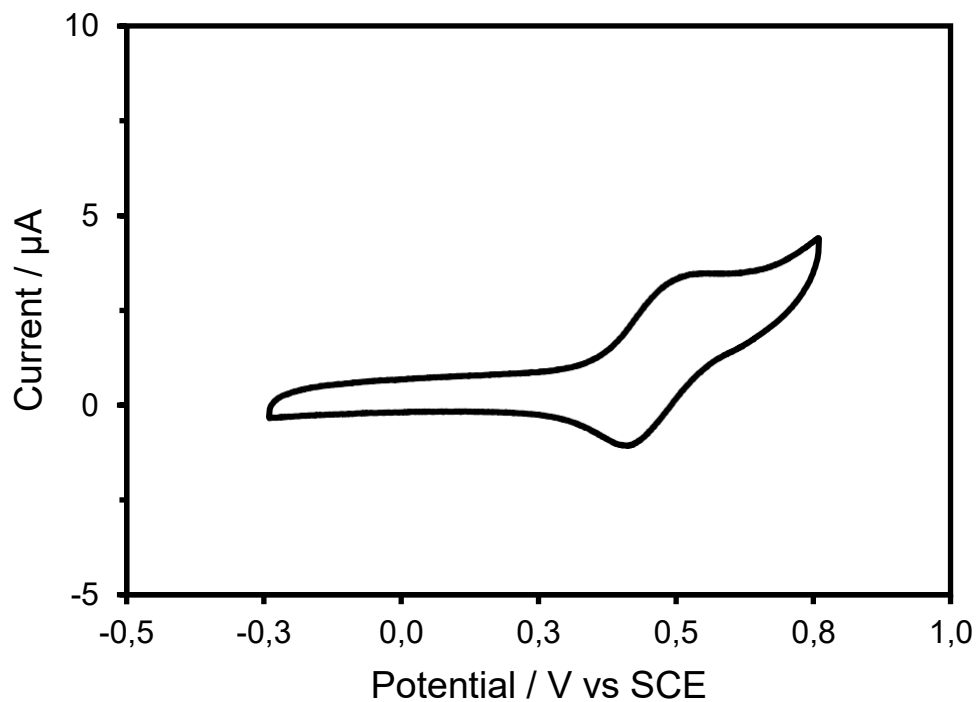


Figure S54. Cyclic voltammogram of $\text{Cu}(\text{dq})(\text{Xantphos})\text{BF}_4$ in MeCN (1 mM) using TBAPF_6 (100 mM) as supporting electrolyte at a scan rate of $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

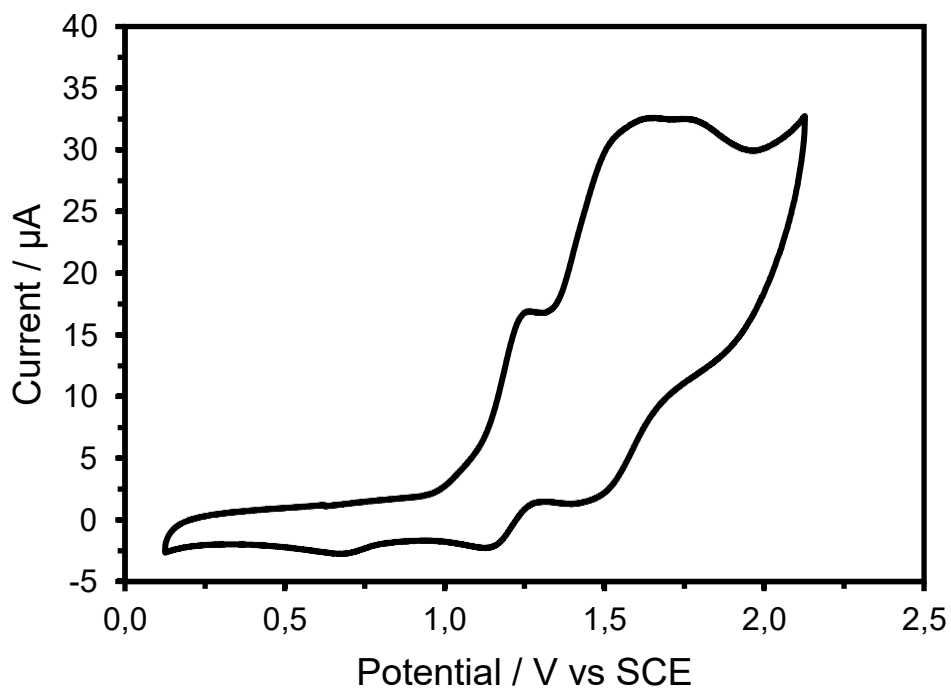


Figure S55. Cyclic voltammogram of $\text{Cu}(\text{dq})(\text{dppf})\text{BF}_4$ in MeCN (1 mM) using TBAPF_6 (100 mM) as supporting electrolyte at a scan rate of $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

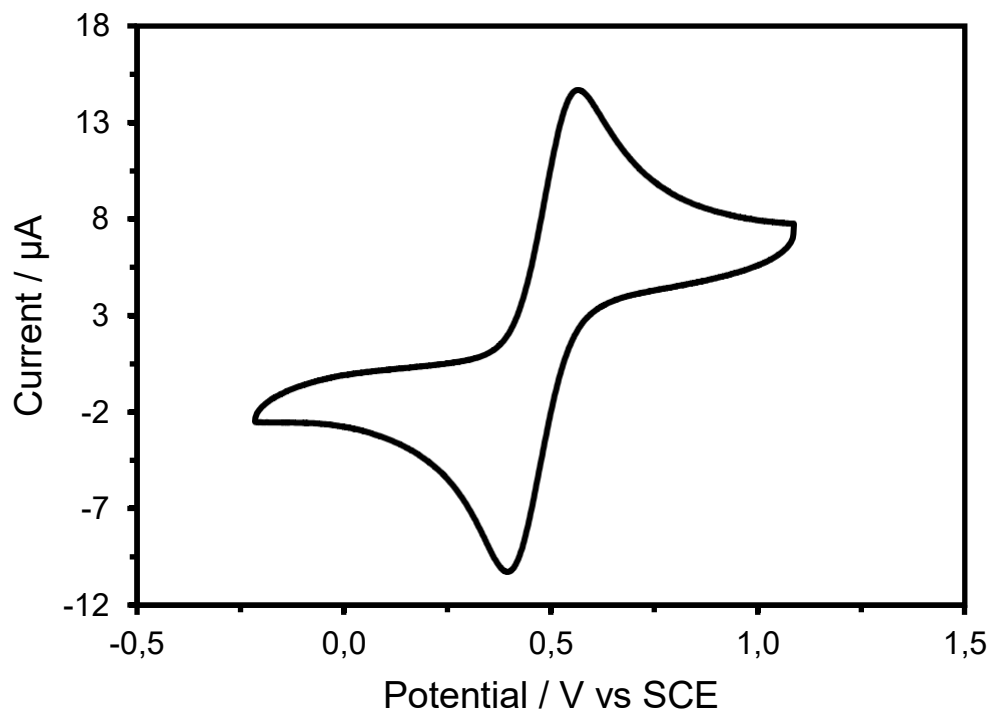


Figure S56. Cyclic voltammogram of Cu(**dq**)₂BF₄ in MeCN (1 mM) using TBAPF₆ (100 mM) as supporting electrolyte at a scan rate of 100 mV·s⁻¹.

Table S6: Physical Data Obtained for Cu-Based Complexes of the Type Cu(*diamine*)(**BINAP**)BF₄.

<i>diamine</i>	$E_{1/2}$ (V vs SCE) ^a Cu ^I →Cu ^{II}	Excitation @390 nm			Excitation @445 nm		
		Emission ^b	Triplet	Excited	Emission ^b	Triplet	Excited
		λ_{\max} (nm)	Energy E_T (eV) ^c	State Potential	λ_{\max} (nm)	Energy E_T (eV) ^c	State Potential
phen	0.78	444	2.79	-2.01	521	2.38	-1.60
dmp	0.75	445	2.78	-2.04	520	2.38	-1.64
tmp	0.87	445	2.78	-1.92	520	2.38	-1.52
dmbp	0.93	443	2.80	-1.87	521	2.38	-1.45
dtbbp	0.91	444	2.79	-1.88	521	2.38	-1.47
batho	0.83	444	2.79	-1.96	520	2.38	-1.55
dq	0.51				521	2.38	-1.87
pytri	0.71	443	2.80	-2.09	521	2.38	-1.67
quintri	0.70	469	2.64	-1.94	521	2.38	-1.68
iquintri	0.66	439	2.82	-2.16	521	2.38	-1.72

^a Obtained from cyclic voltammetry. ^b Obtained from the maximum intensity emission band. ^c Estimated from emission maxima. ^d E* = E-E₀₋₀

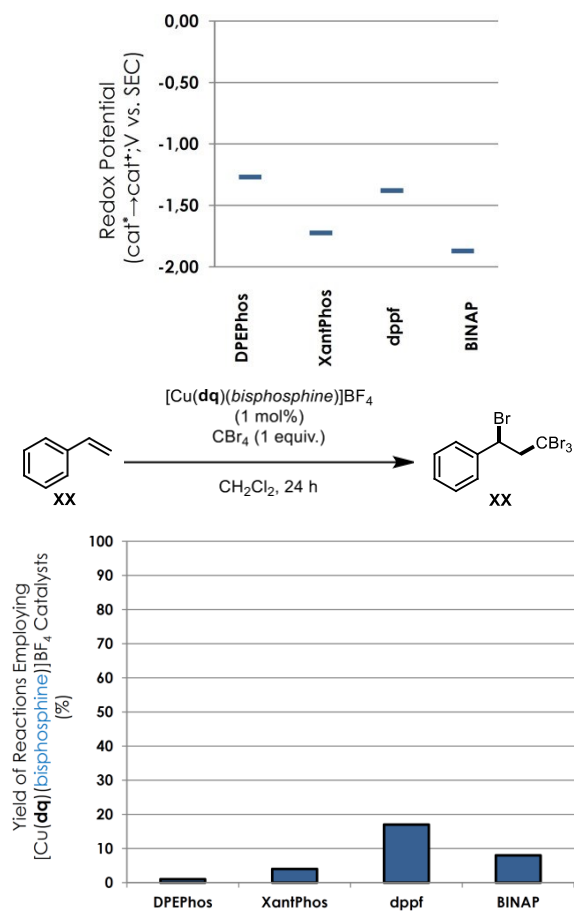
Table S7: Physical Data Obtained for Cu-Based Complexes of the Type Cu(**dq**)(*bisphosphine*)BF₄.

<i>bisphosphine</i>	E _{1/2} (V vs SCE) ^a Cu ^I →Cu ^{II}	Excitation @445 nm		
		Emission ^b λ _{max} (nm)	Triplet Energy E _T (eV) ^c	Excited State Potential
DPEPhos	0.60	662	1.87	-1.27
XantPhos	1.14	653	1.90	-0.76
dppf	0.77	576	2.15	-1.38
BINAP	0.51	520	2.38	-1.87

^a Obtained from cyclic voltammetry. ^b Obtained from the maximum intensity emission band. ^c Estimated from emission maxima. ^d E* = E-E₀₋₀

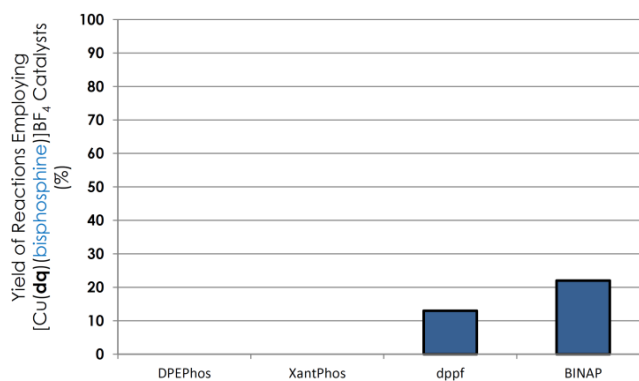
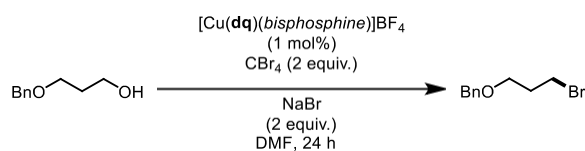
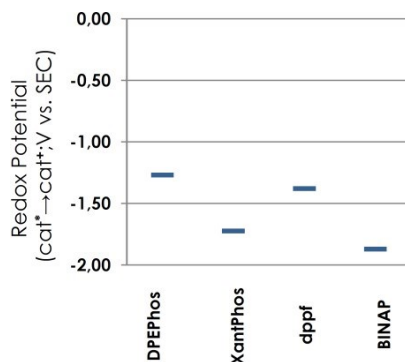
COMPARISON OF SYNTHETIC YIELDS AND PHOTOPHYSICAL PARAMETERS WITH REGARDS TO THE BISPHOSPHINE.

Figure S57 : Comparison of Excited State Redox Potentials of Cu-Based Complexes Bearing Different Bisphosphines with Yields Obtained in an Atom Transfer Reaction.



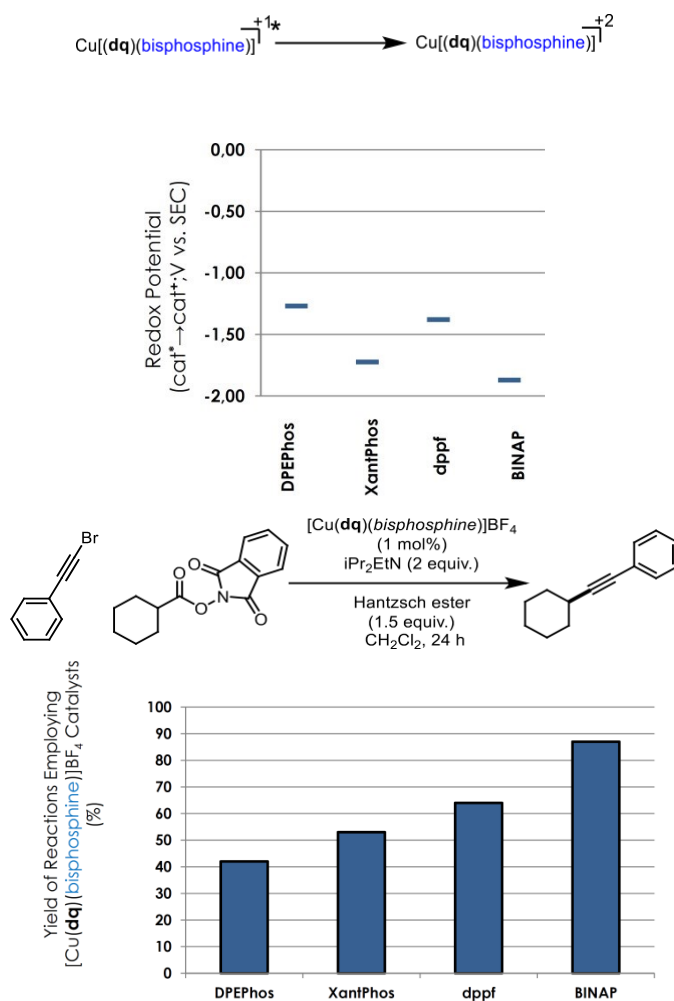
Redox potentials calculated using emission values recorded following excitation at 445 nm. All preparative ATR reactions were irradiated with 450 nm (blue) LEDs. All entries represent isolated yields following silica gel chromatography.

Figure S58 : Comparison of Excited State Redox Potentials of Cu-Based Complexes Bearing Different Bisphosphines with Yields Obtained in a Catalytic Appel Reaction.



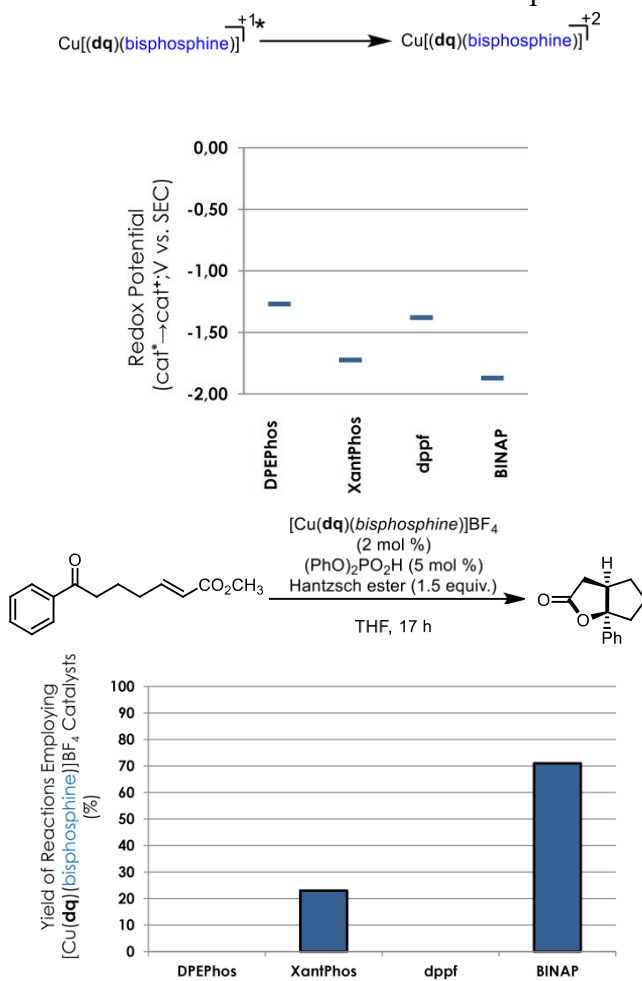
Redox potentials calculated using emission values recorded following excitation at 445 nm. All preparative catalytic Appel reactions were irradiated with 450 nm (blue) LEDs. All entries represent isolated yields following silica gel chromatography

Figure S59 : Comparison of Excited State Redox Potentials of Cu-Based Complexes Bearing Different Bisphosphines with Yields Obtained in a Visible-light Decarboxylative Fragmentation of N-(acyloxy)phthalimides.



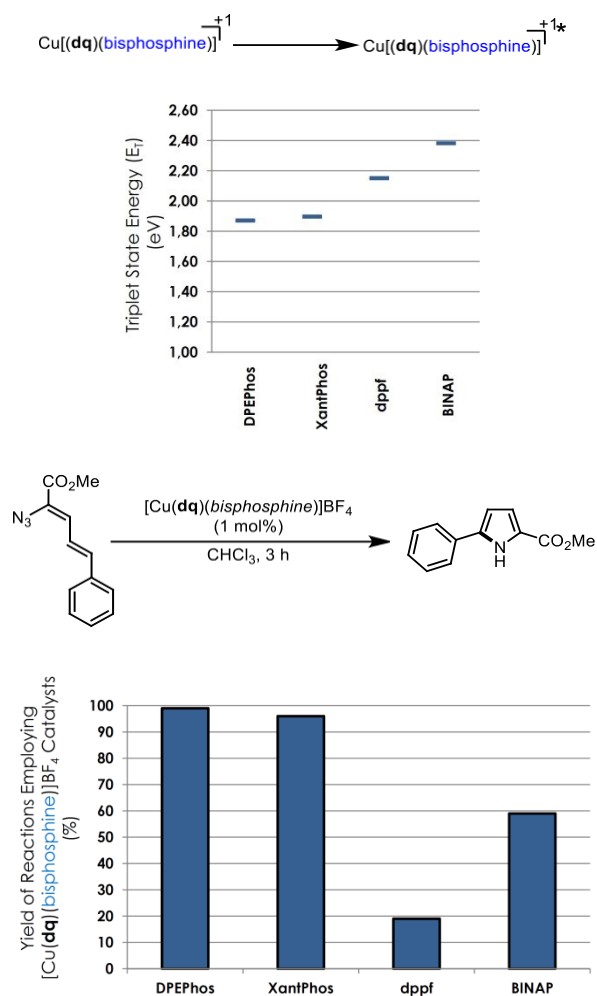
Redox potentials calculated using emission values recorded following excitation at 445 nm. All preparative visible-light decarboxylative fragmentation reactions were irradiated with 450 nm (blue) LEDs. All entries represent isolated yields following silica gel chromatography

Figure S60 : Comparison of Excited State Redox Potentials of Cu-Based Complexes Bearing Different Bisphosphines with Yields Obtained in a Proton-Coupled Electron Transfer Process.



Redox potentials calculated using emission values recorded following excitation at 445 nm. All preparative proton-coupled electron transfer reactions were irradiated with 450 nm (blue) LEDs. All entries represent isolated yields following silica gel chromatography

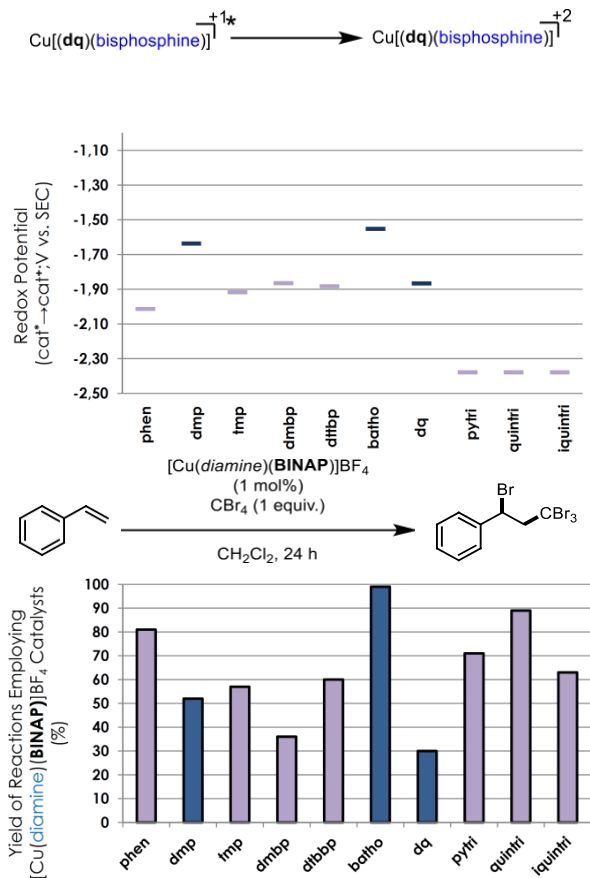
Figure S61 : Comparison of Triplet Energies of Cu-Based Complexes Bearing Different Bisphosphines with Yields Obtained in a Visible-Light Sensitization of Vinyl Azides to Pyrroles.



Redox potentials calculated using emission values recorded following excitation at 445 nm.
 All preparative visible-light sensitization reactions were irradiated with 450 nm (blue) LEDs.
 All entries represent isolated yields following silica gel chromatography

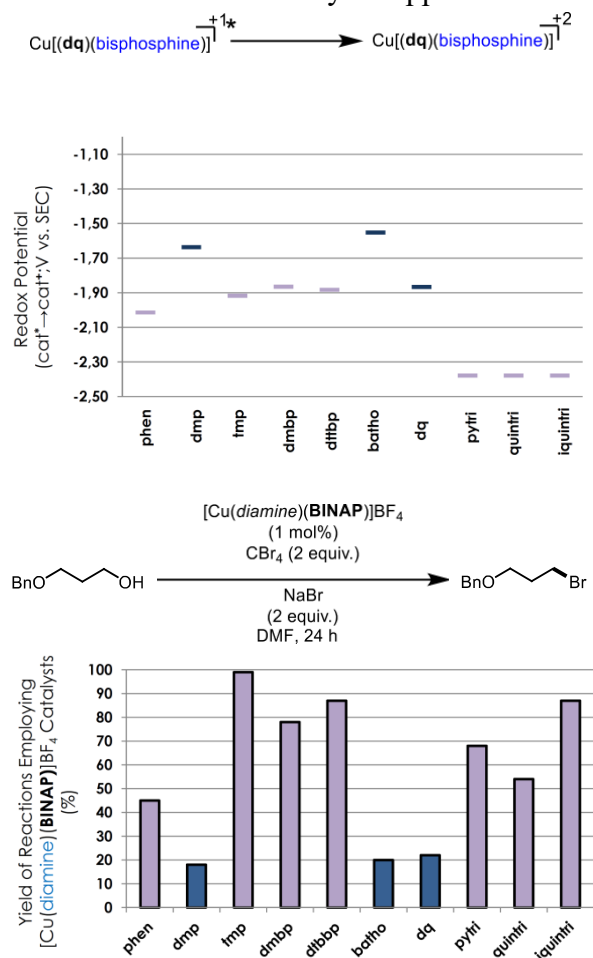
COMPARISON OF SYNTHETIC YIELDS AND PHOTOPHYSICAL PARAMETERS WITH REGARDS TO THE DIAMINE.

Figure S62 : Comparison of Excited State Redox Potentials of Cu-Based Complexes Bearing Different Amines with Yields Obtained in an Atom Transfer Reaction.



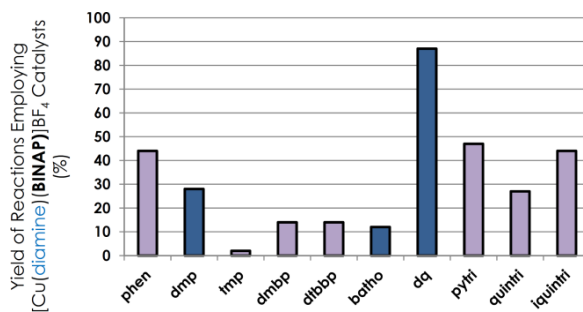
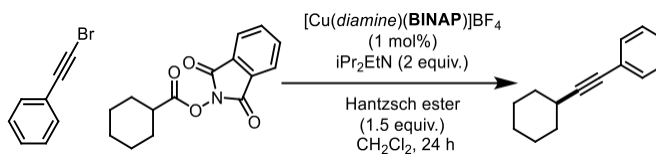
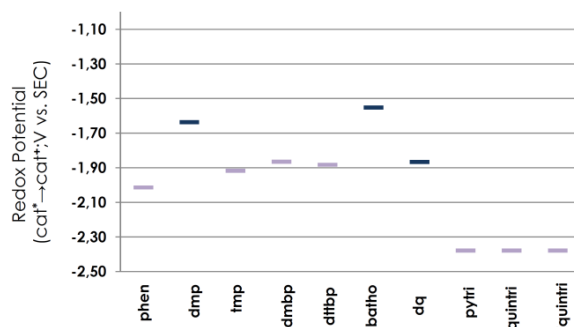
Redox potentials calculated using emission values recorded following excitation at 390 nm (purple) or at 445 nm (blue). All preparative ATR reactions were irradiated with either 390 nm (purple) or 450 nm (blue) LEDs. All entries represent isolated yields following silica gel chromatography.

Figure S63 : Comparison of Excited State Redox Potentials of Cu-Based Complexes Bearing Different Amines with Yields Obtained in a Catalytic Appel Reaction.



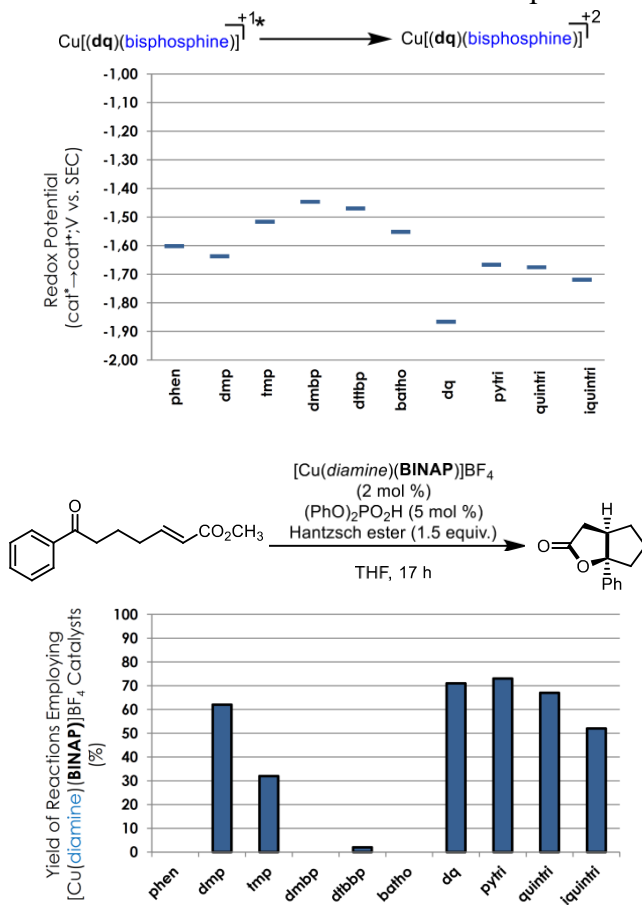
Redox potentials calculated using emission values recorded following excitation at 390 nm (purple) or at 445 nm (blue). All preparative catalytic Appel reactions were irradiated with either 390 nm (purple) or 450 nm (blue) LEDs. All entries represent isolated yields following silica gel chromatography.

Figure S64 : Comparison of Excited State Redox Potentials of Cu-Based Complexes Bearing Different Amines with Yields Obtained in a Visible-light Decarboxylative Fragmentation of N-(acyloxy)phthalimides.



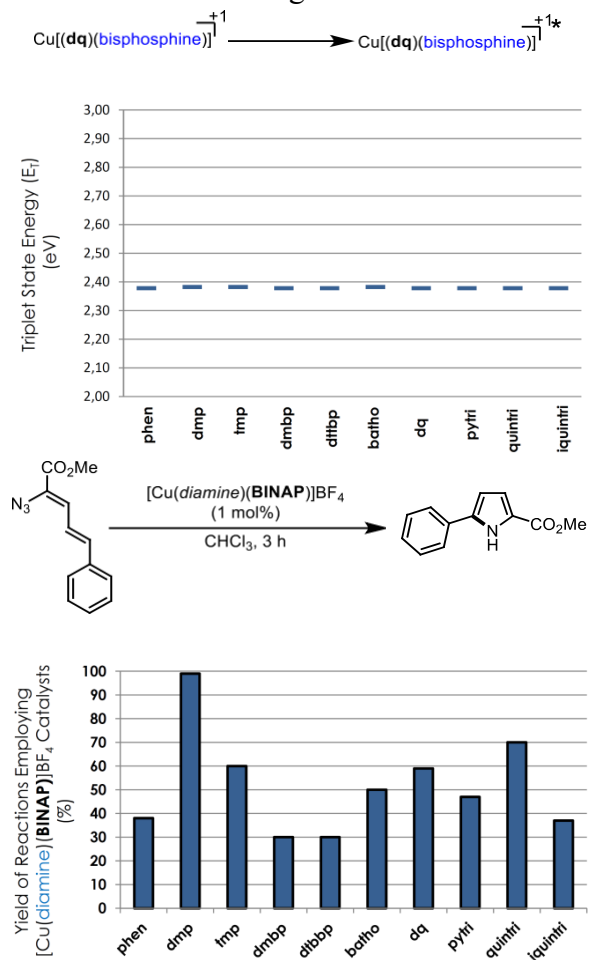
Redox potentials calculated using emission values recorded following excitation at 390 (purple) or at 445 nm (blue). All preparative visible-light decarboxylative fragmentation reactions were irradiated with either 390 nm (purple) or 450 nm (blue) LEDs. All entries represent isolated yields following silica gel chromatography.

Figure S65 : Comparison of Excited State Redox Potentials of Cu-Based Complexes Bearing Different Bisphosphines with Yields Obtained in a Proton-Coupled Electron Transfer Process.



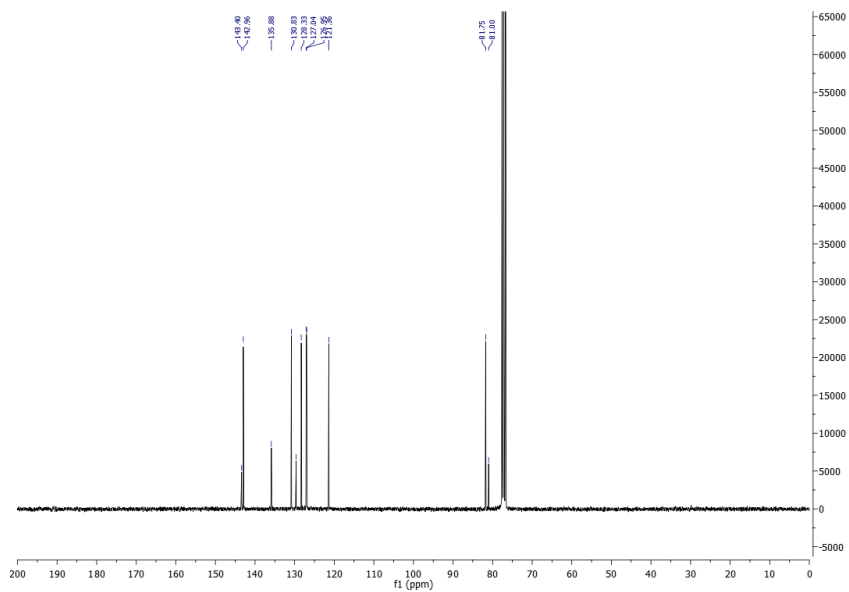
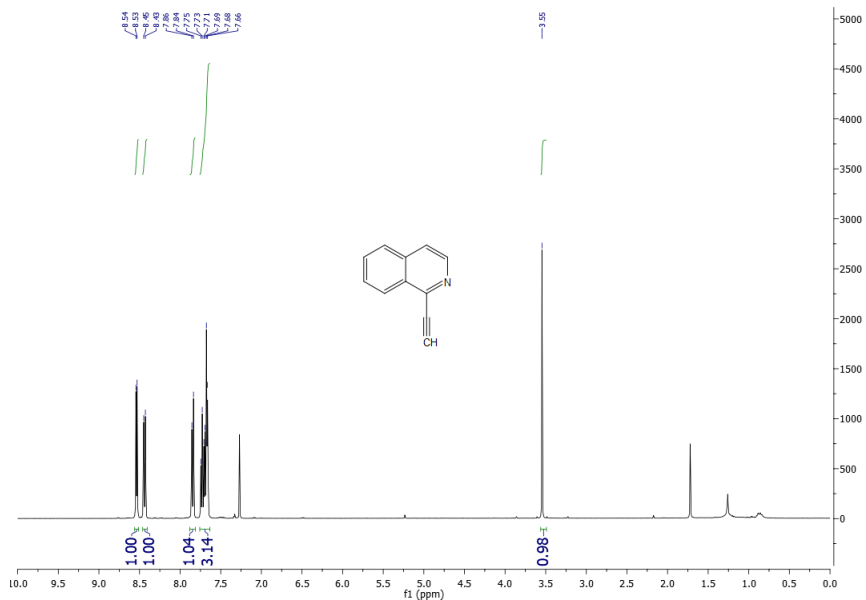
Redox potentials calculated using emission values recorded following excitation at 445 nm. All preparative proton-coupled electron transfer reactions were irradiated with 450 nm (blue) LEDs. All entries represent isolated yields following silica gel chromatography

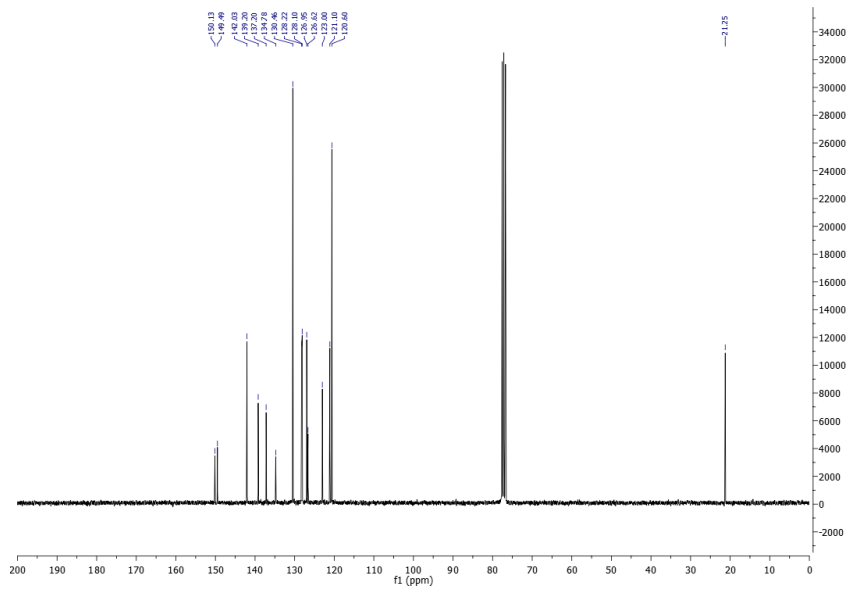
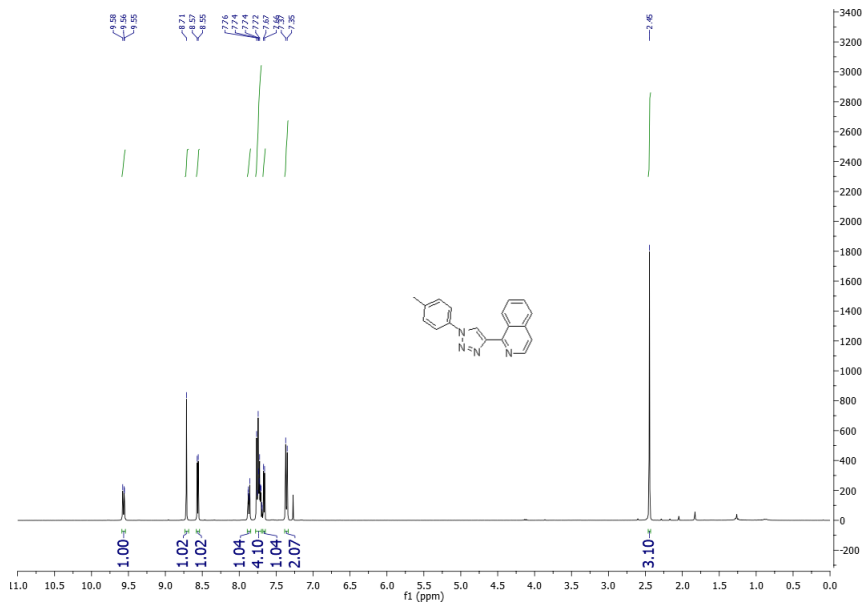
Figure S66 : Comparison of Triplet Energies of Cu-Based Complexes Bearing Different Diamines with Yields Obtained in a Visible-Light Sensitization of Vinyl Azides to Pyrroles.

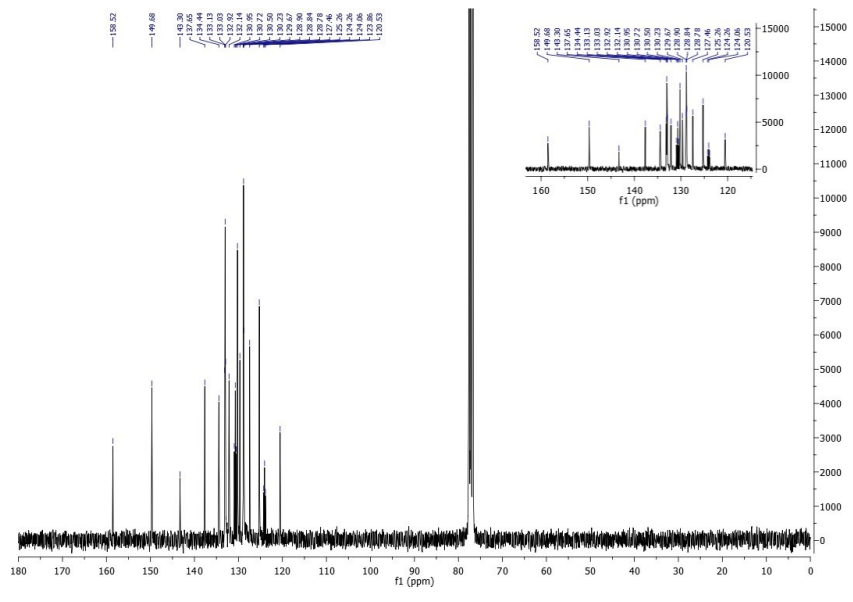
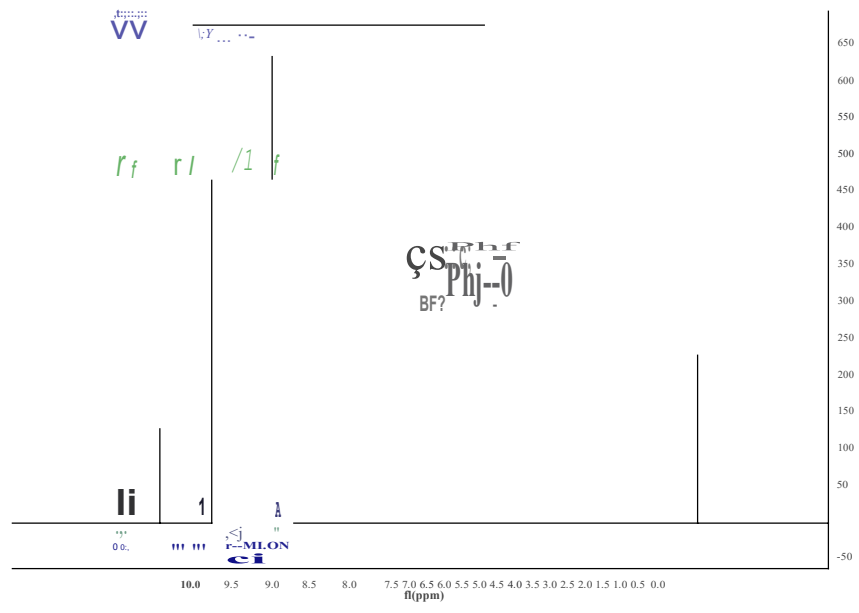


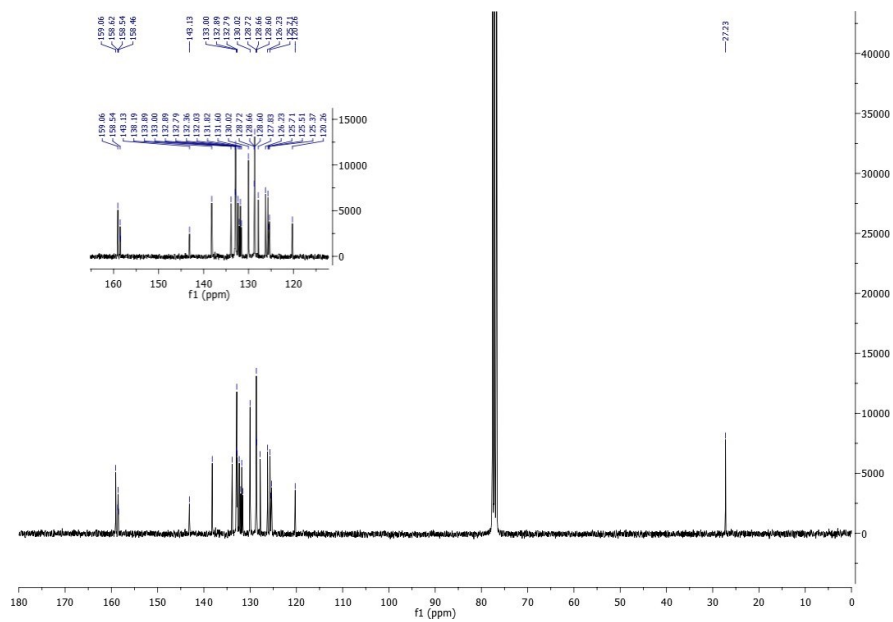
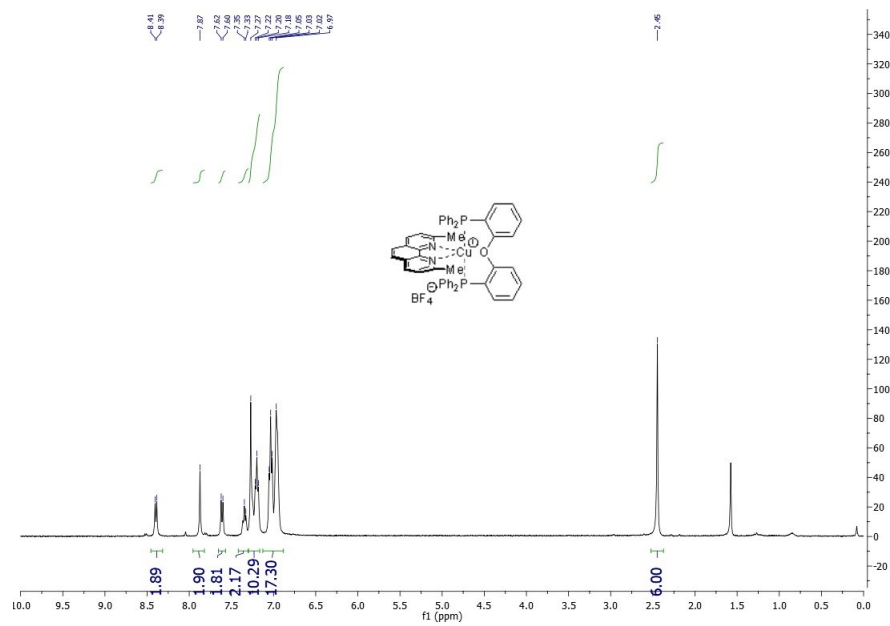
Redox potentials calculated using emission values recorded following excitation at 445 nm. All preparative visible-light sensitization reactions were irradiated with 450 nm (blue) LEDs. All entries represent isolated yields following silica gel chromatography

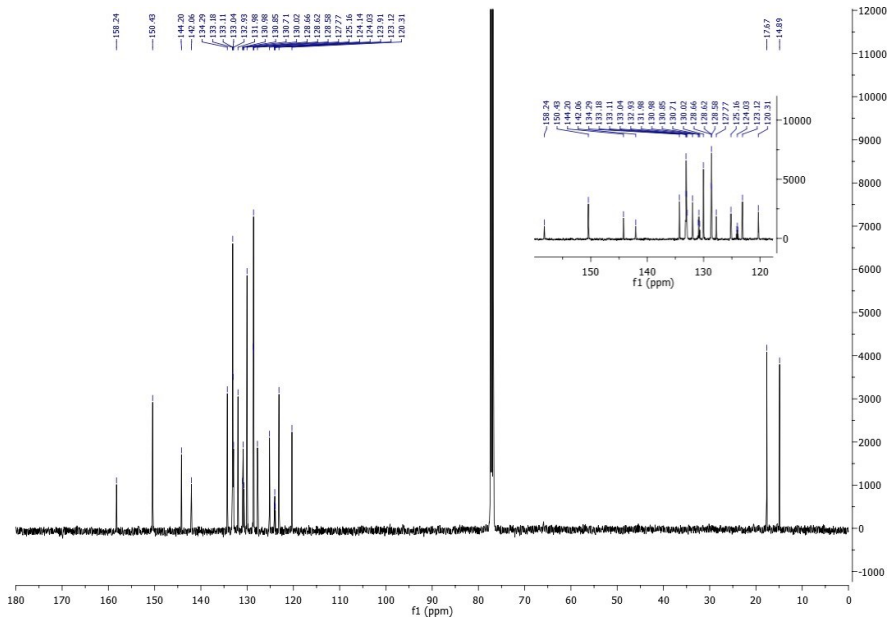
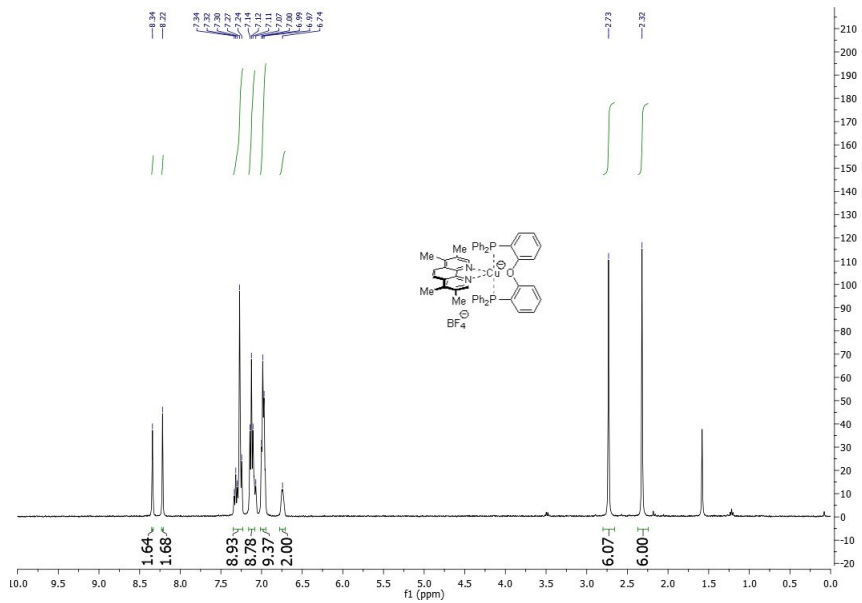
NMR DATA FOR NEW COMPOUNDS

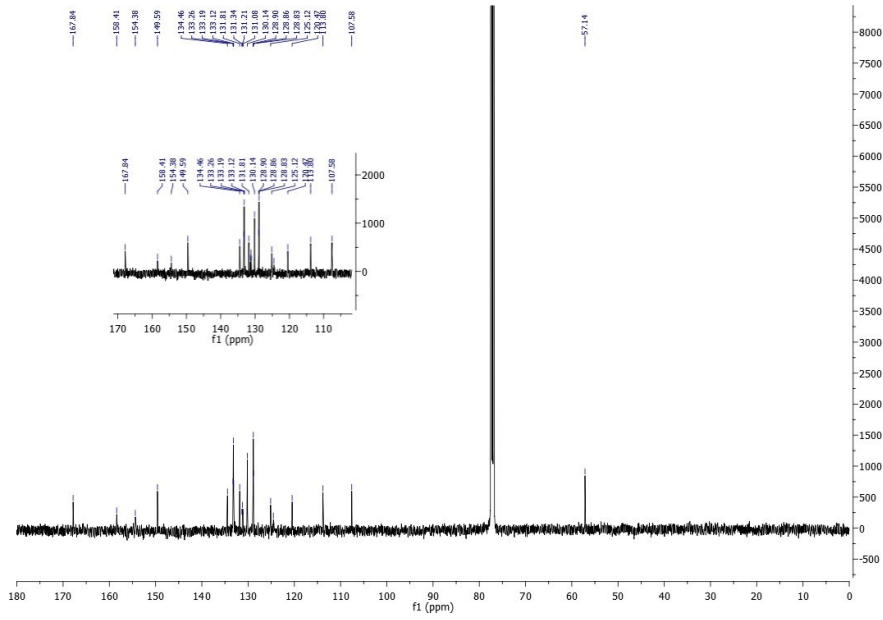
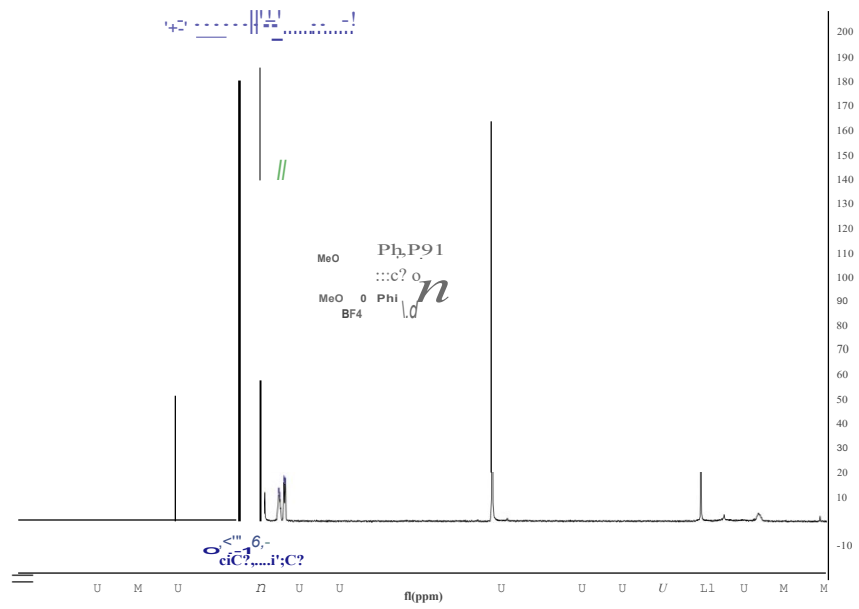


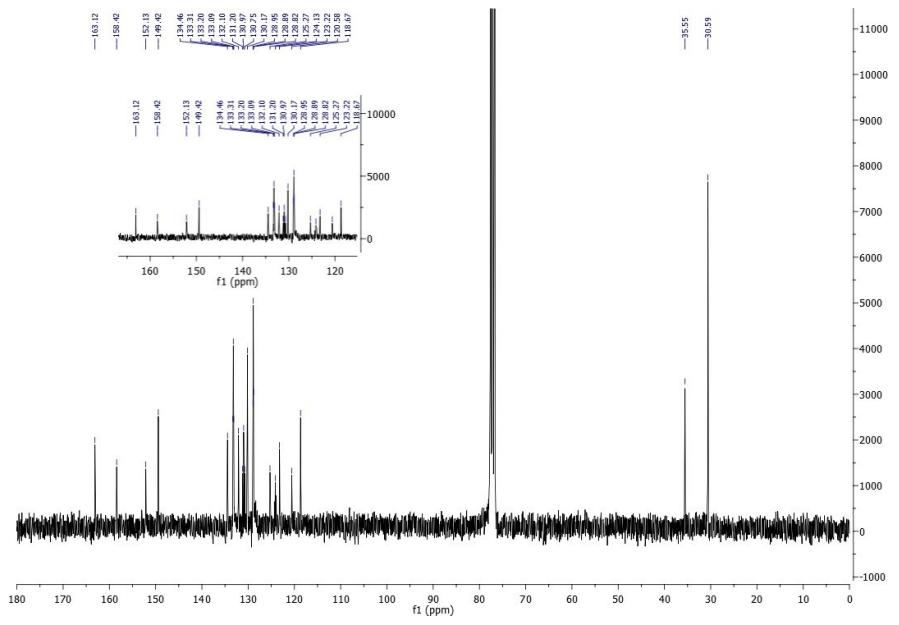
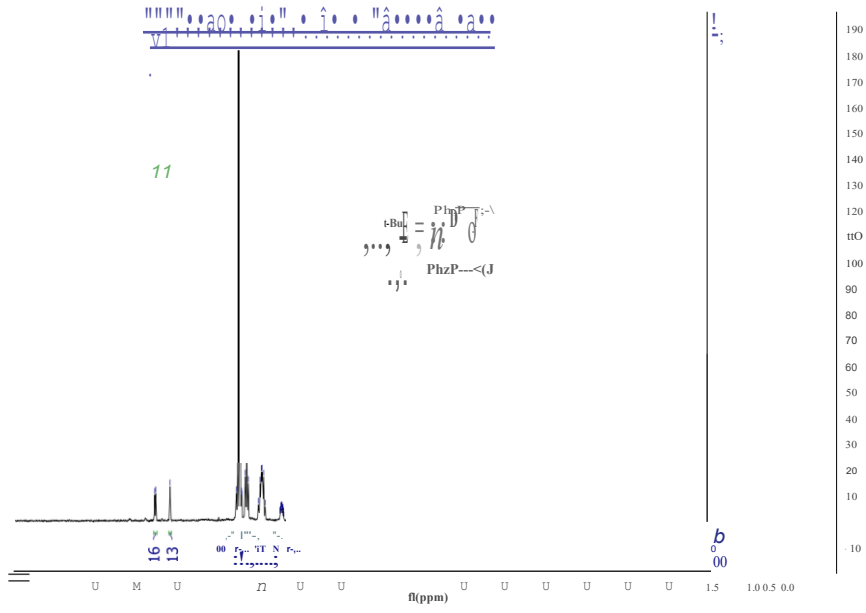


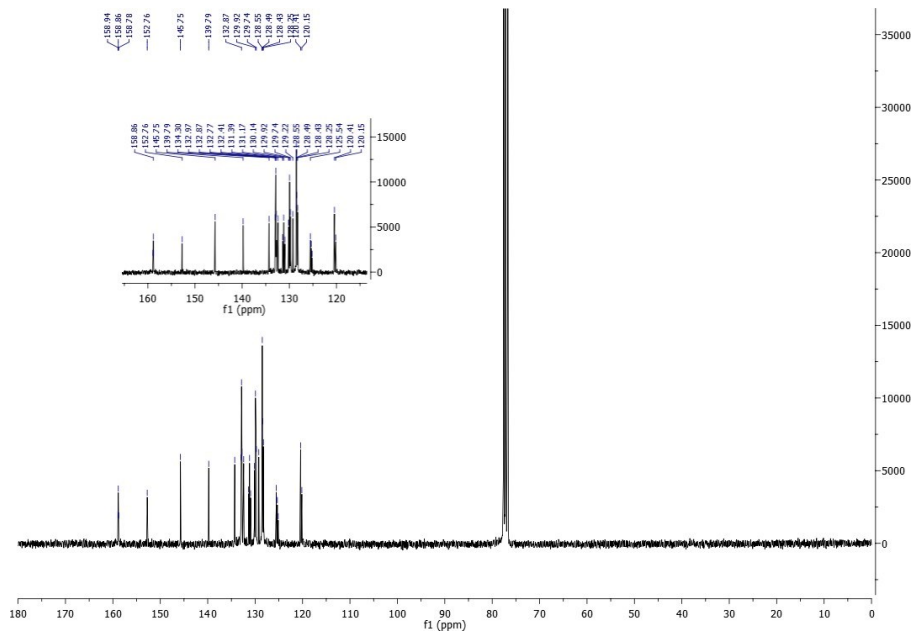
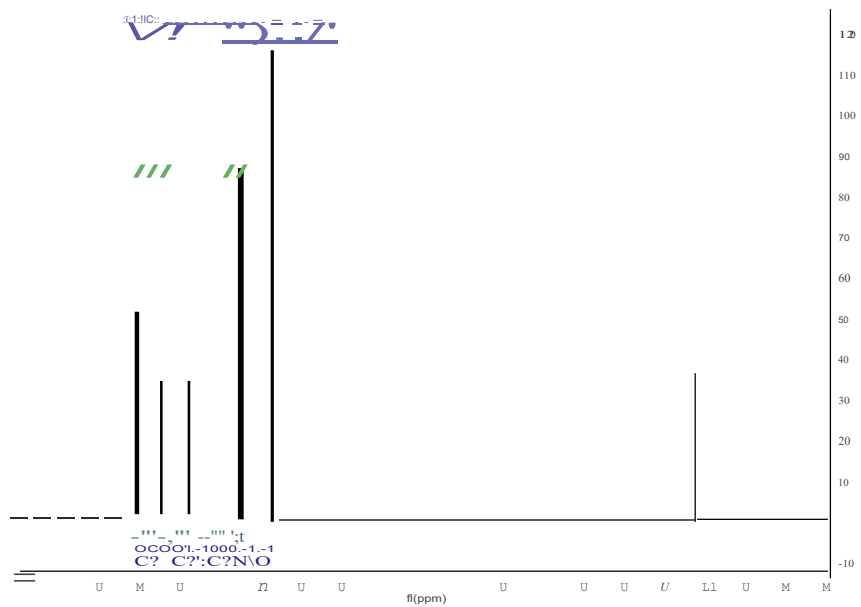


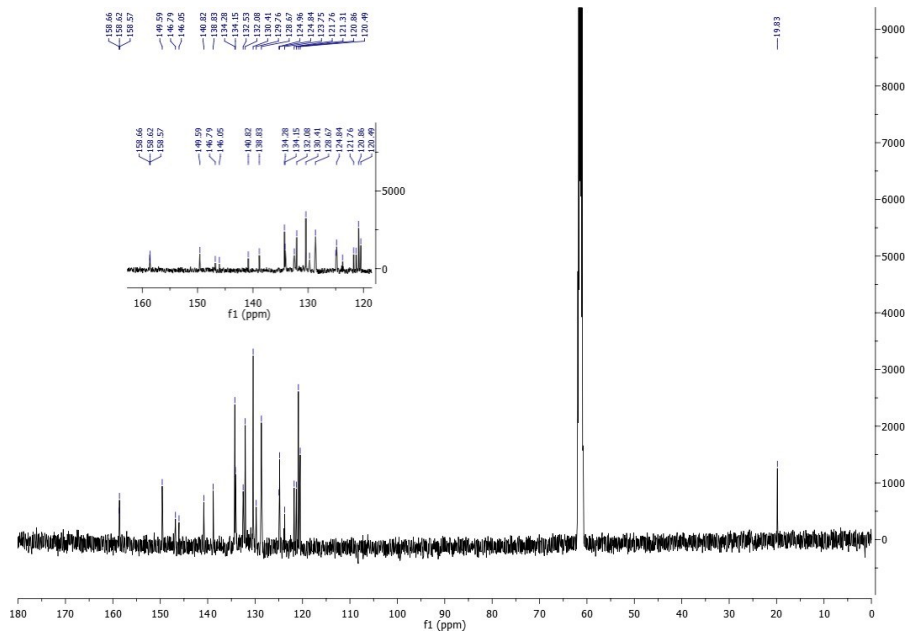
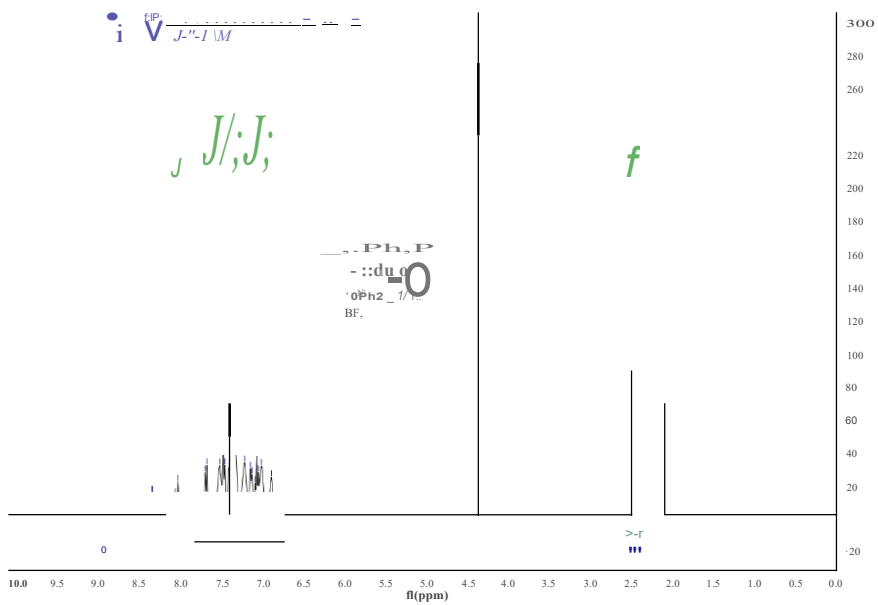


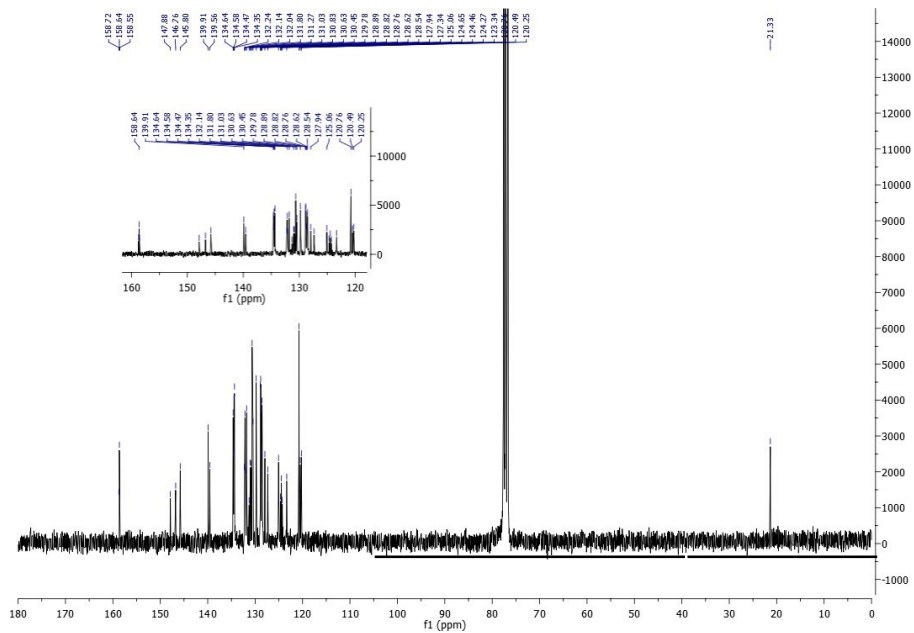
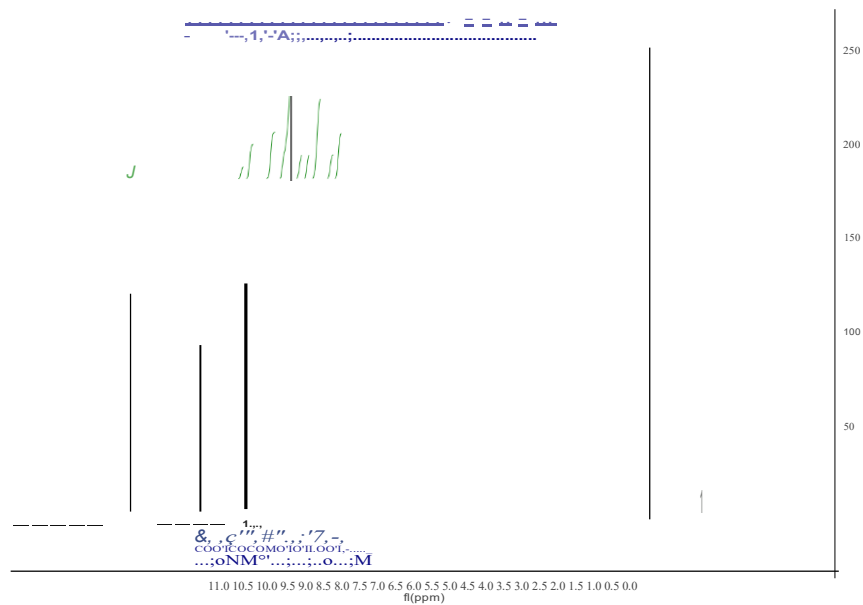


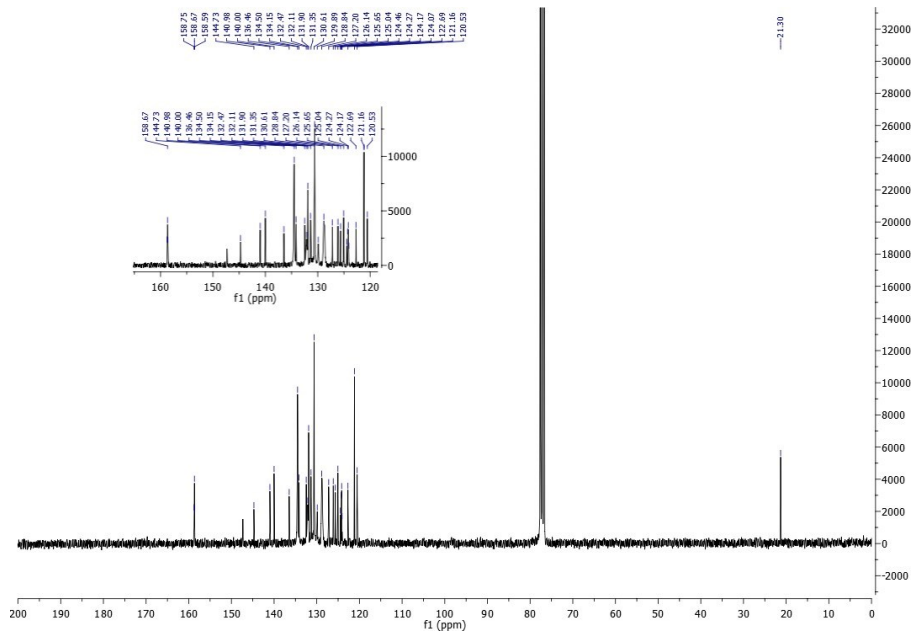
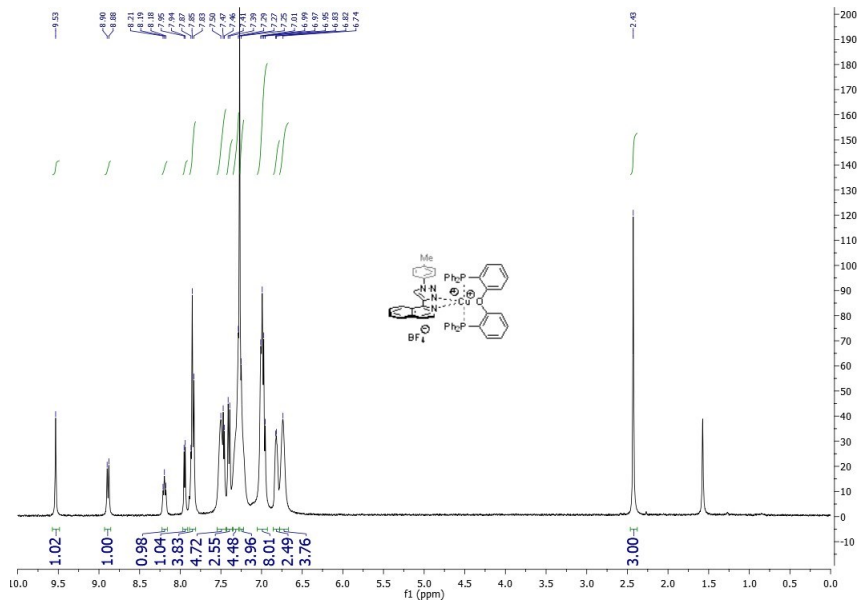


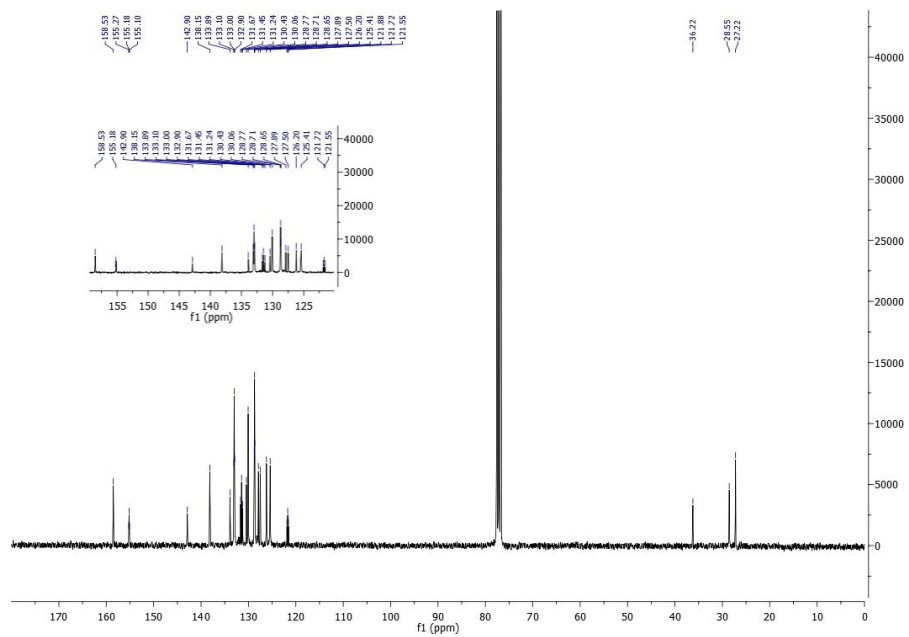
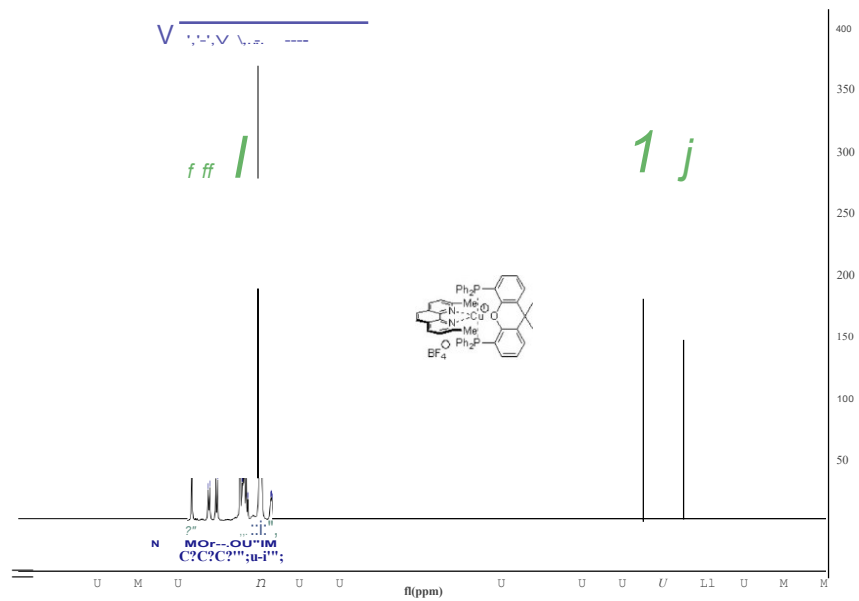


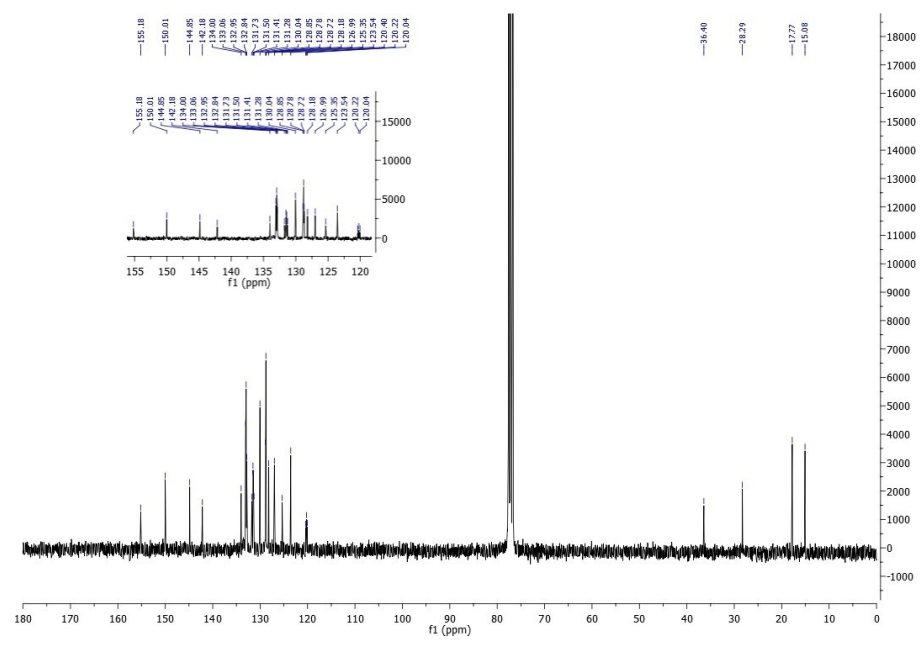
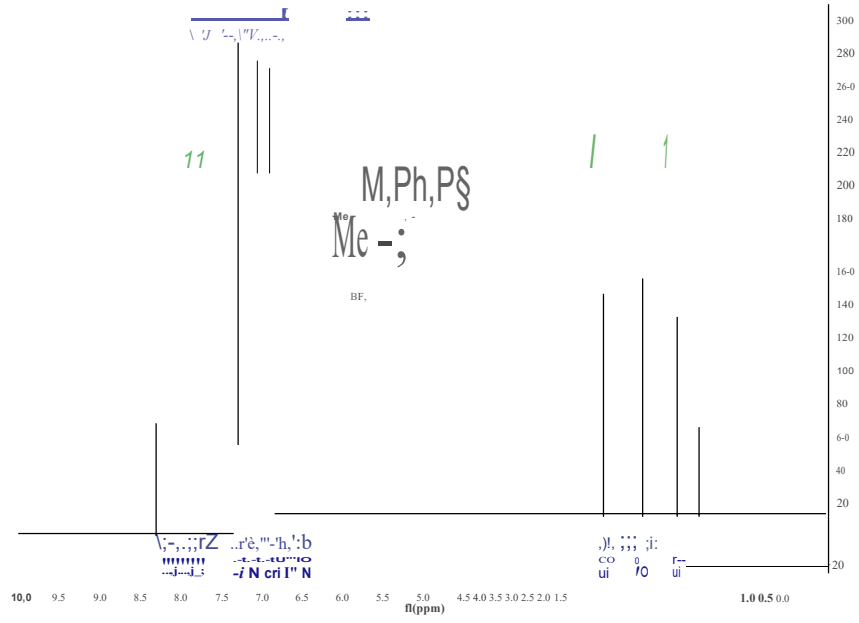


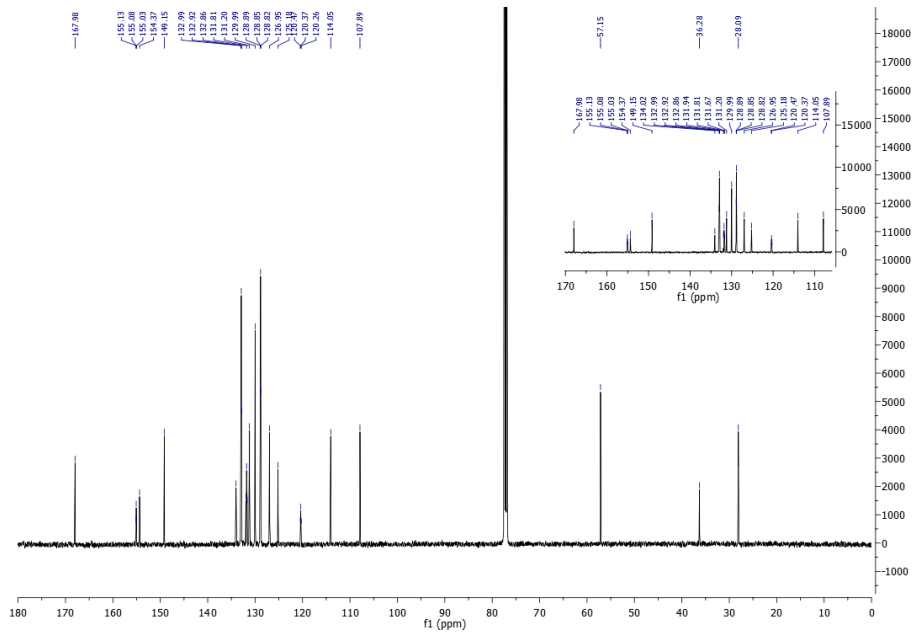
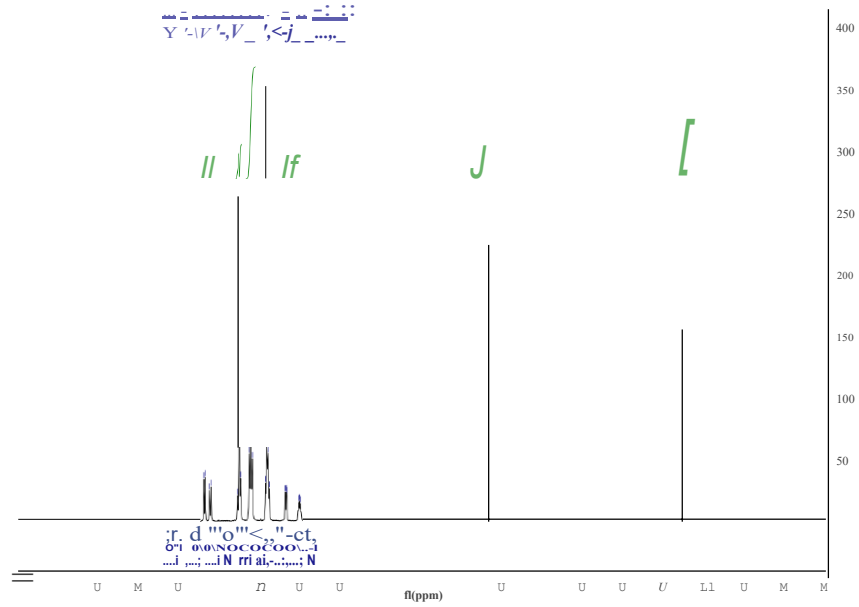


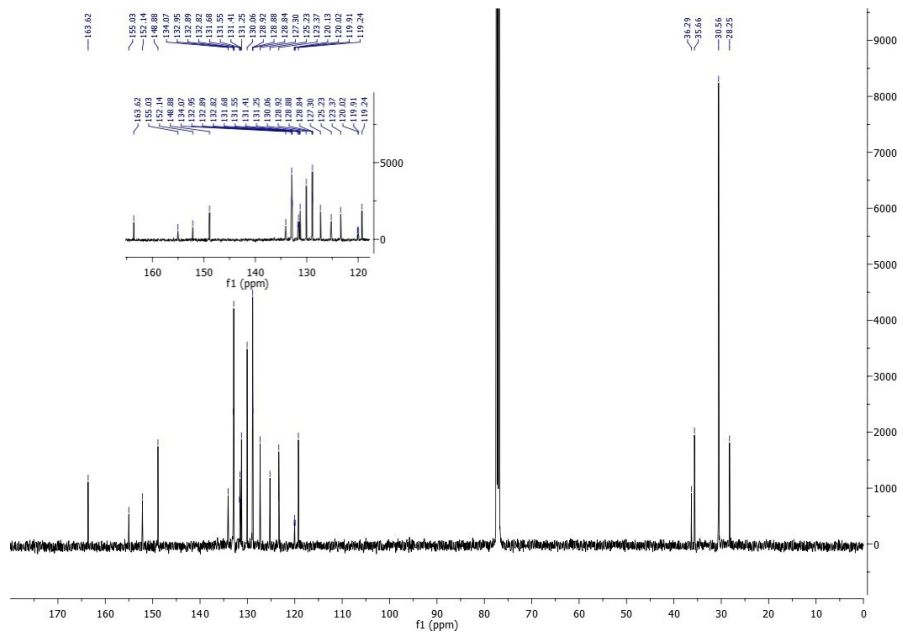
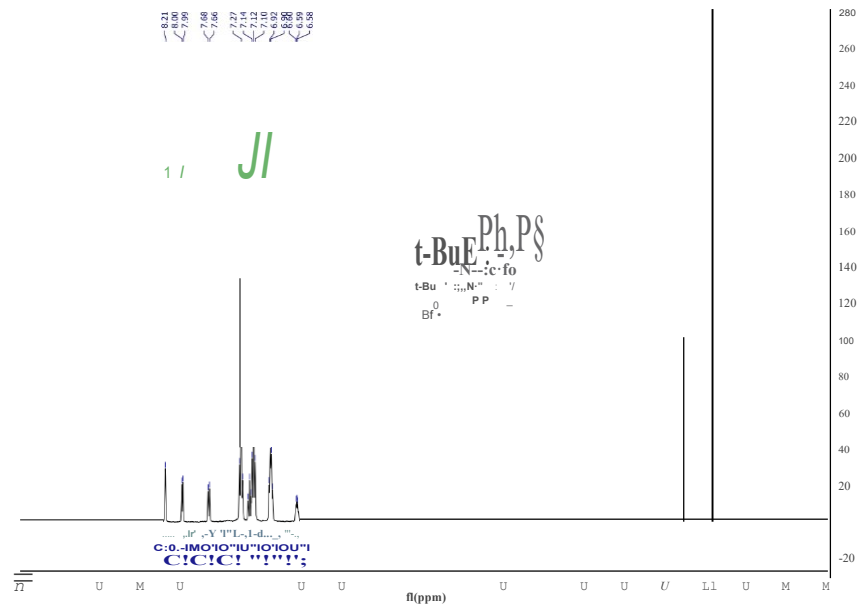


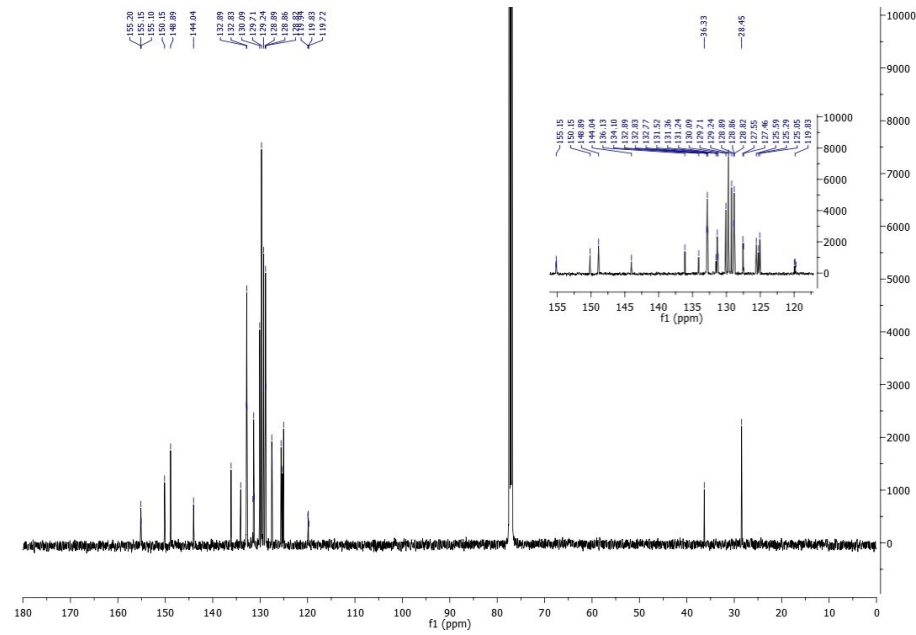
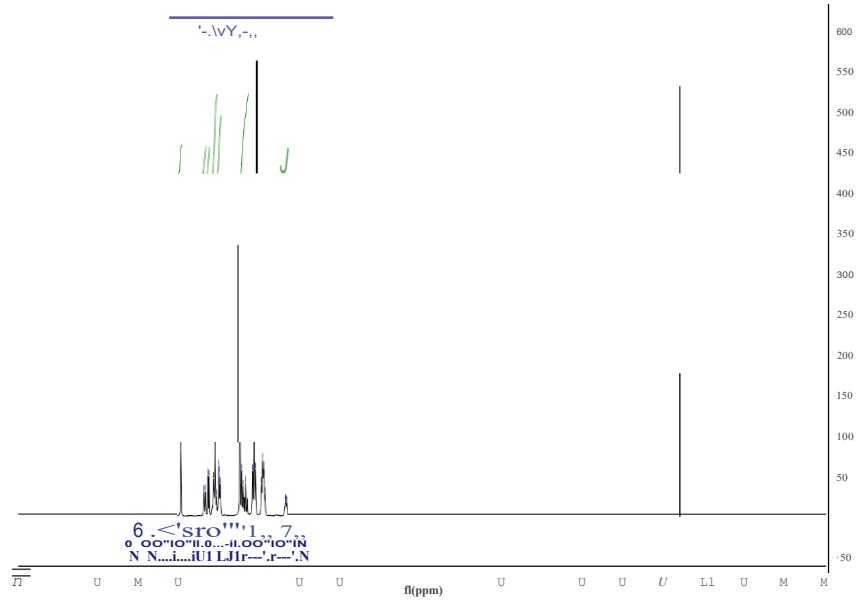


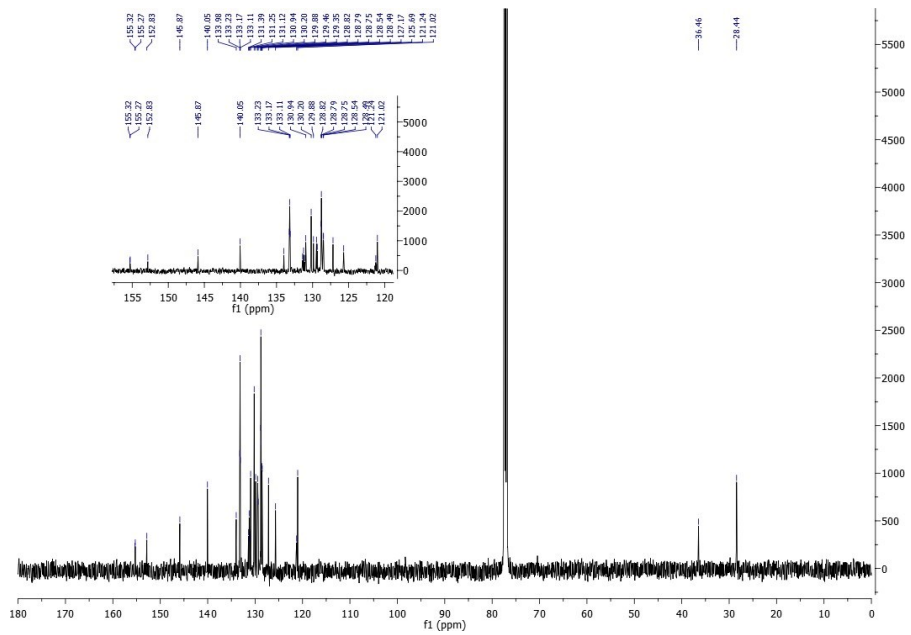
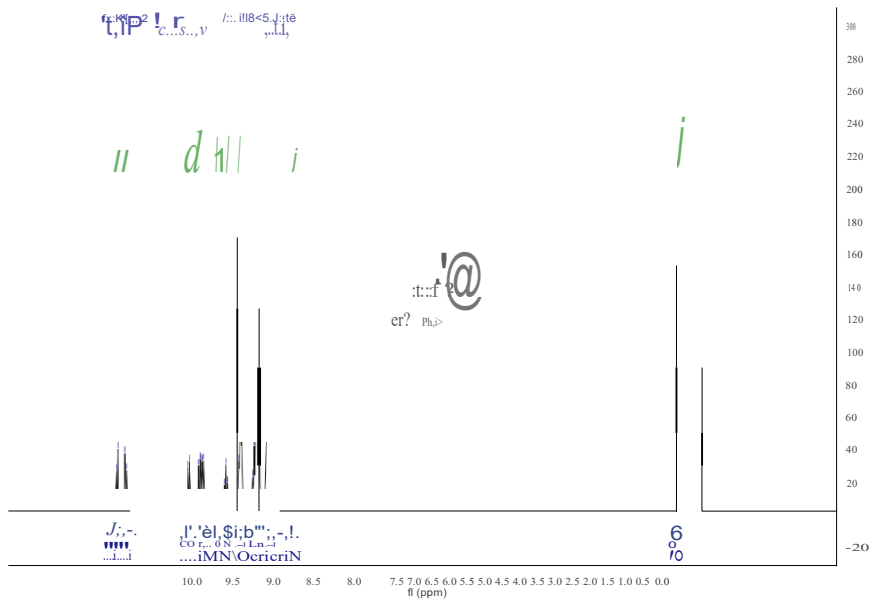


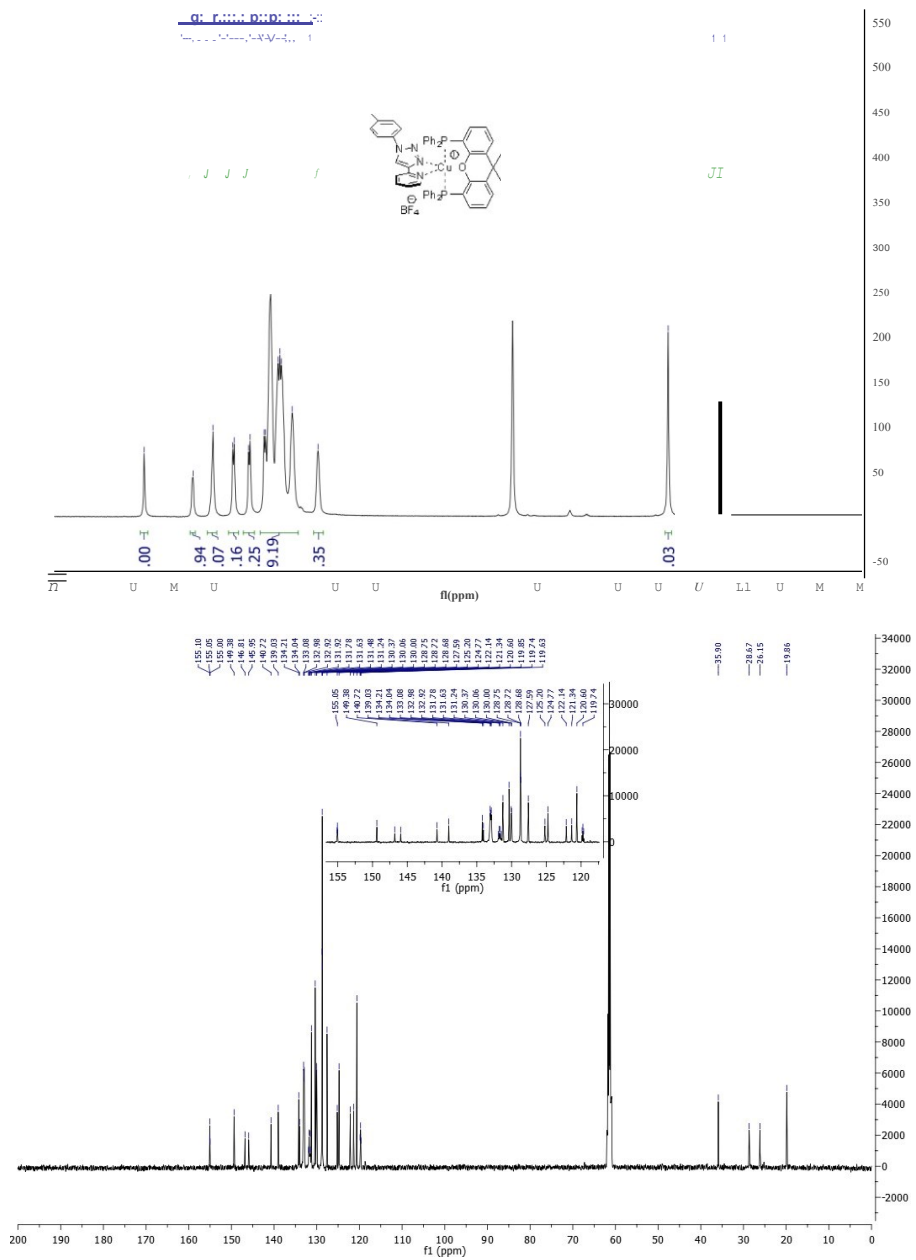


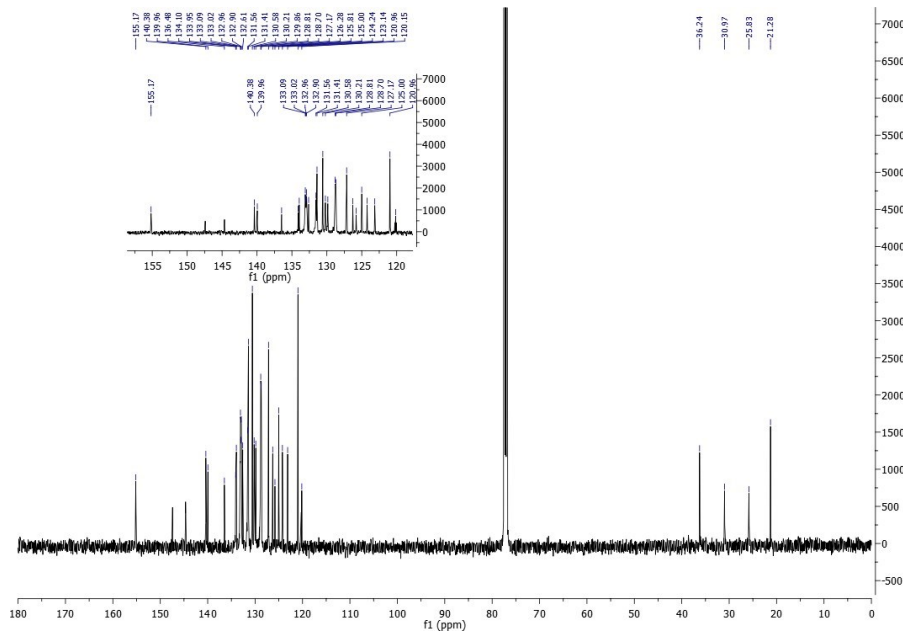
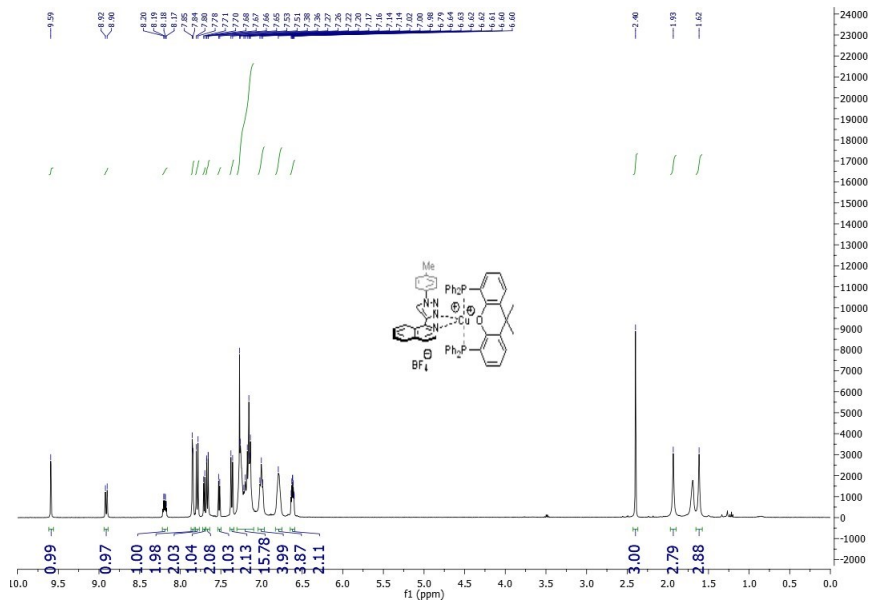


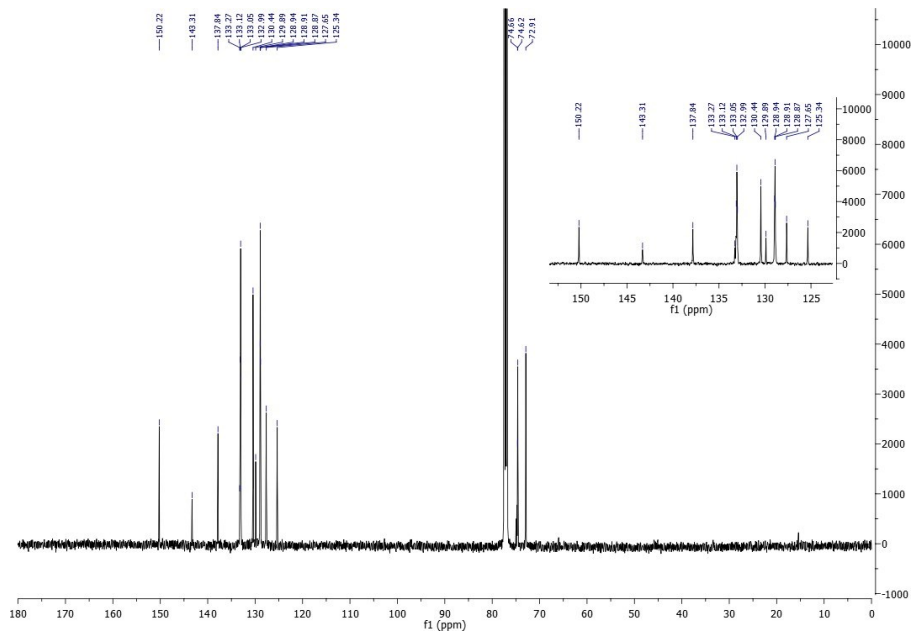
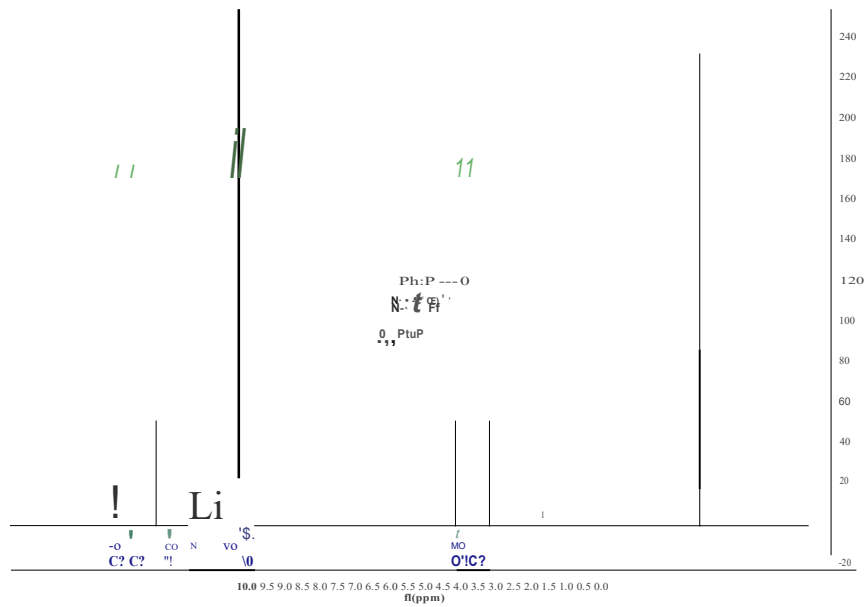


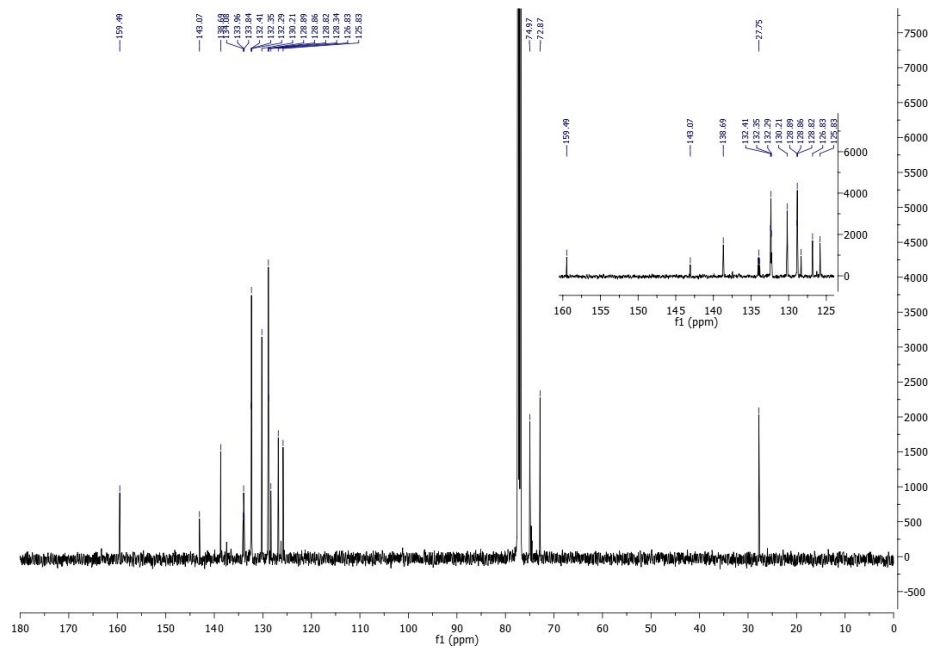
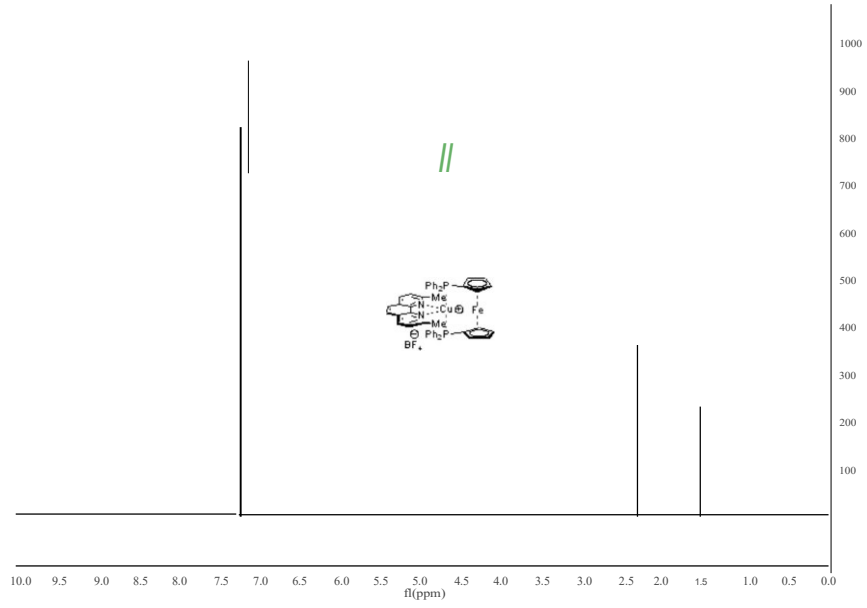


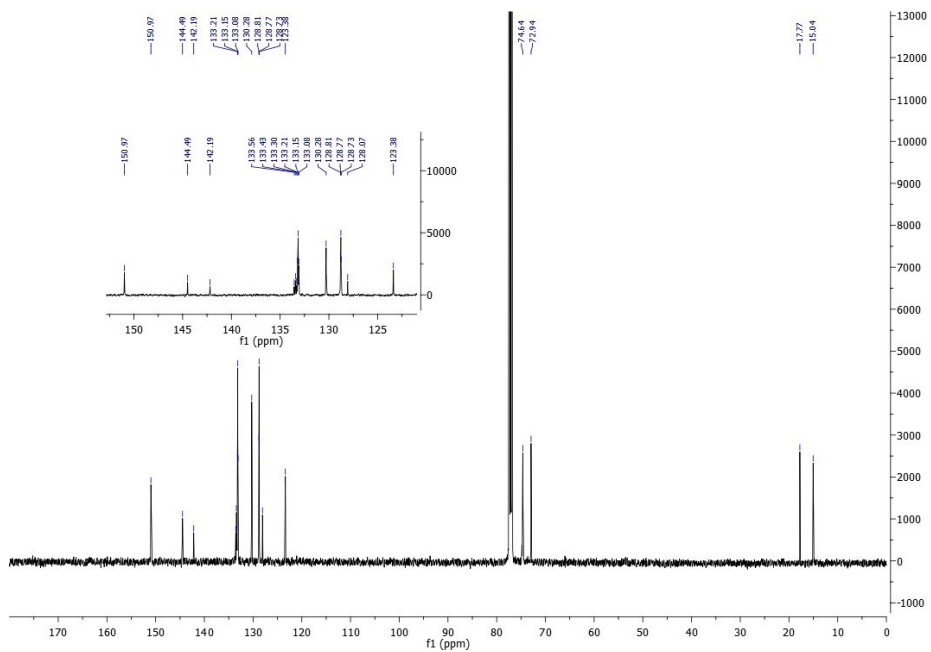
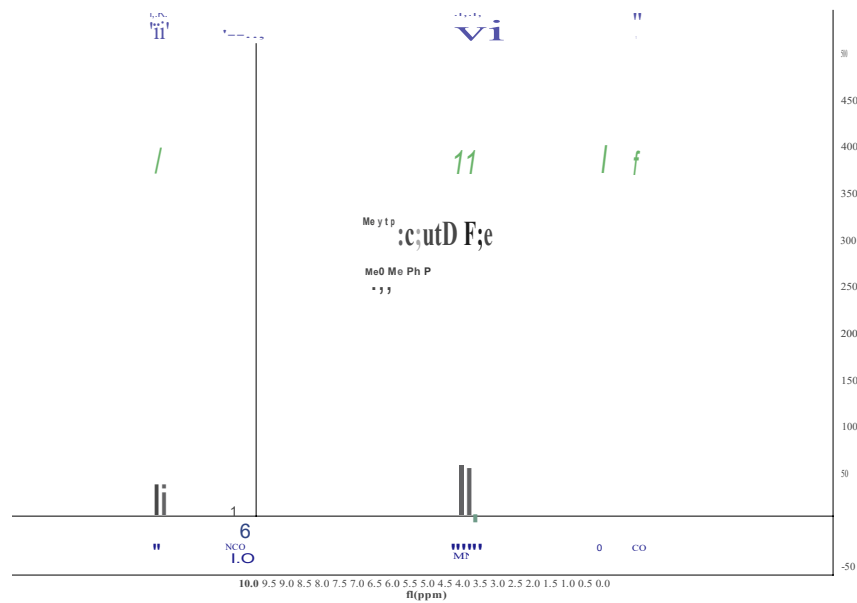


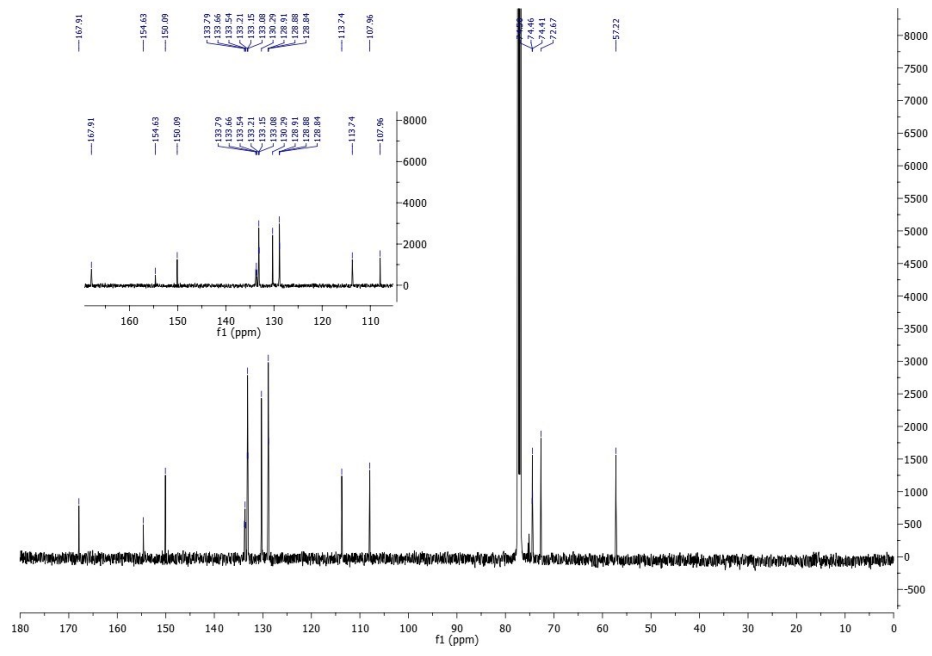
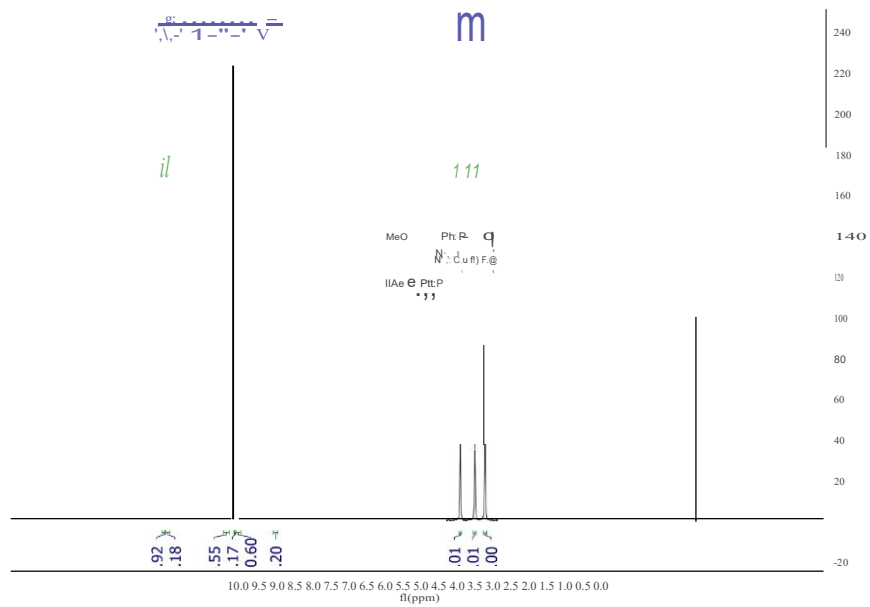


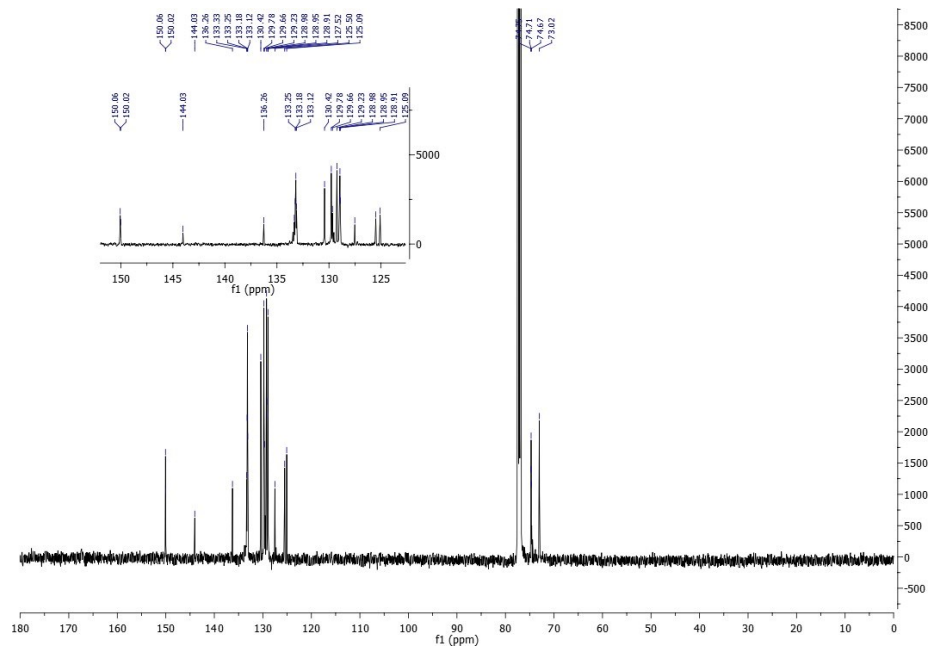
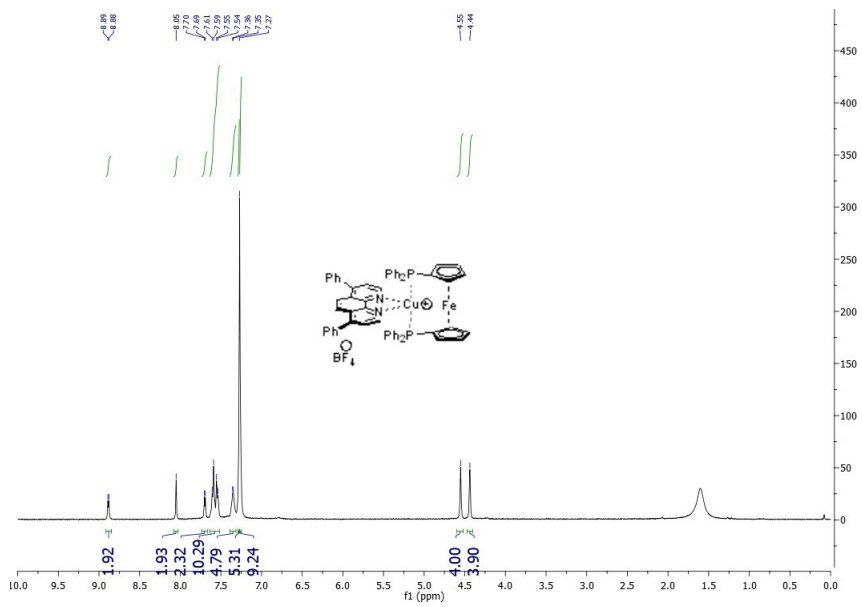


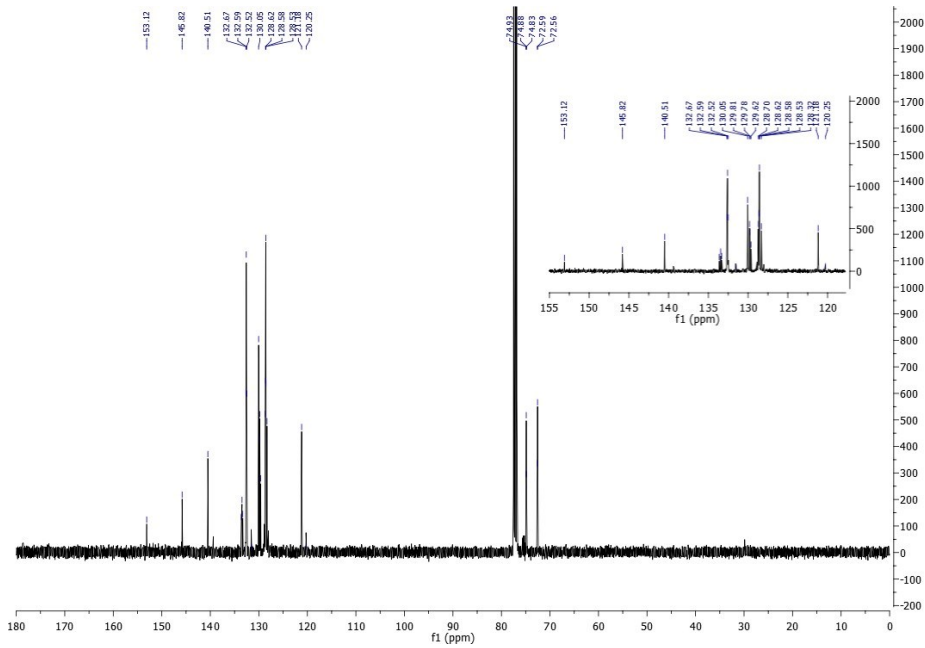
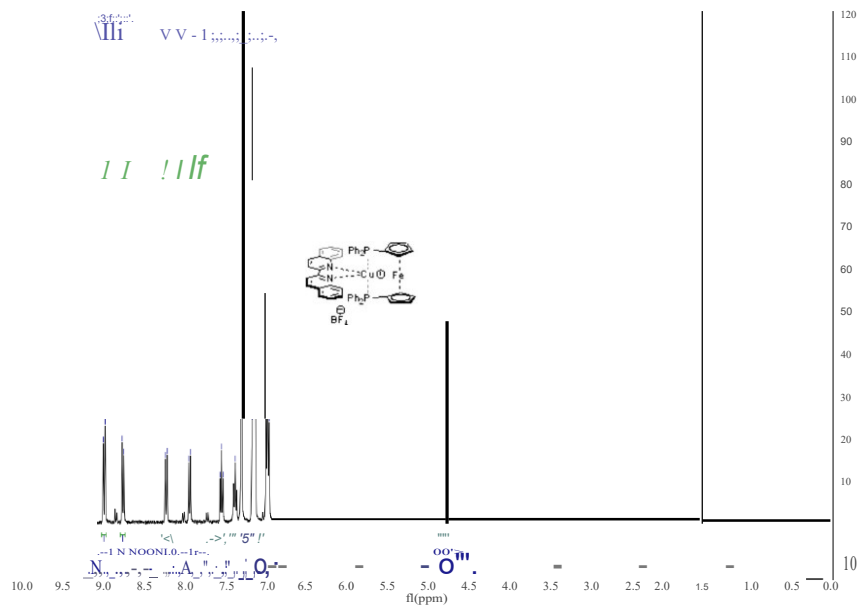


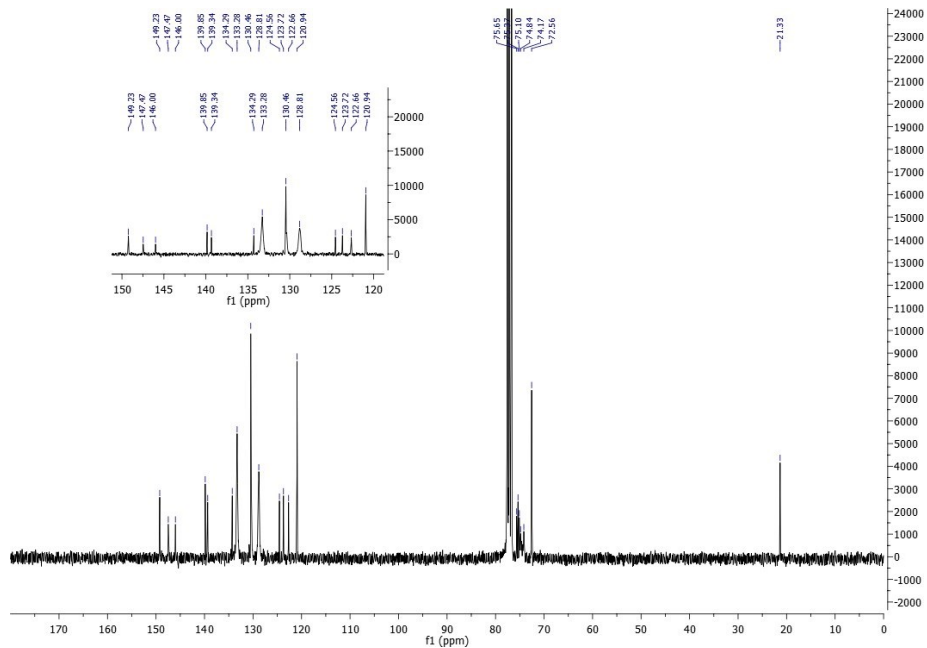
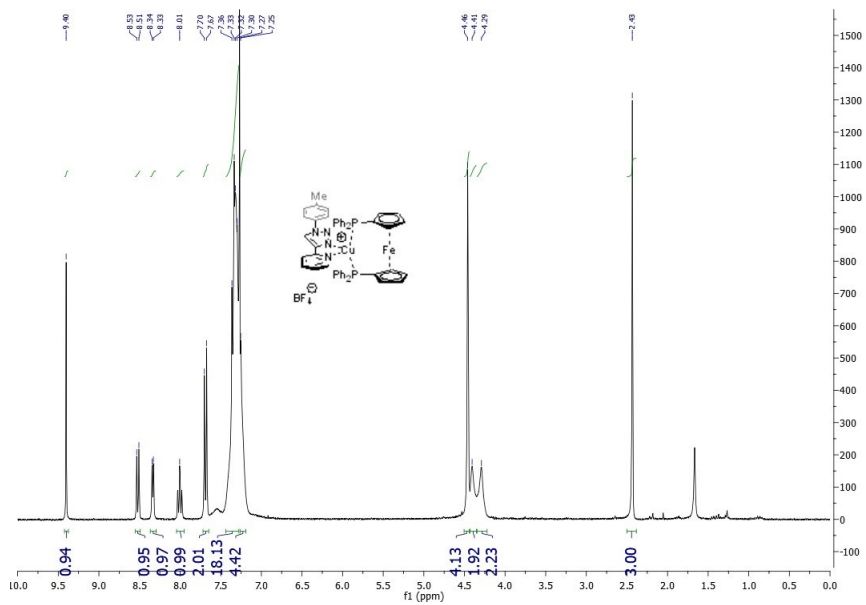


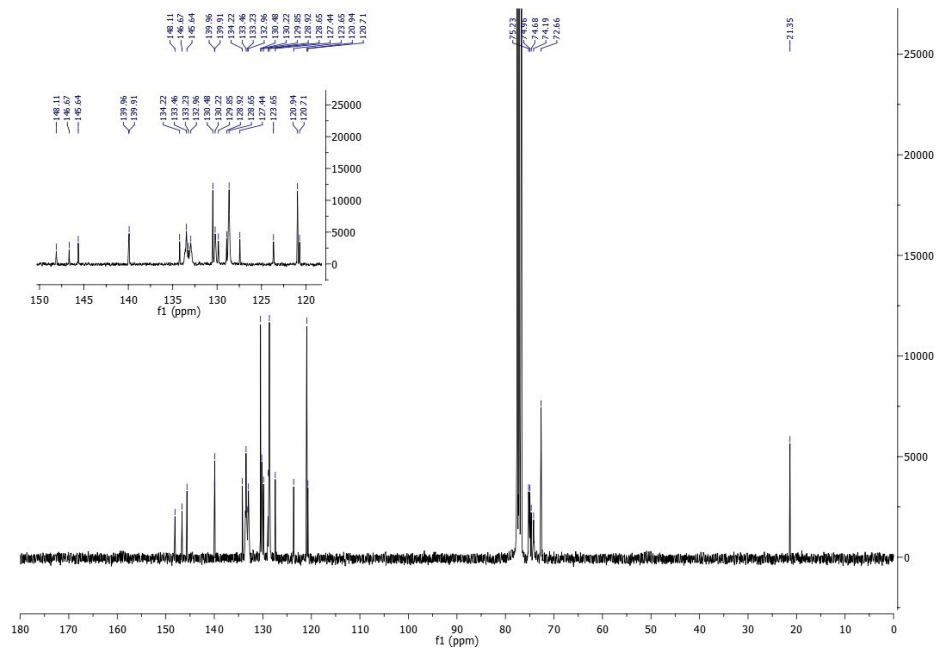
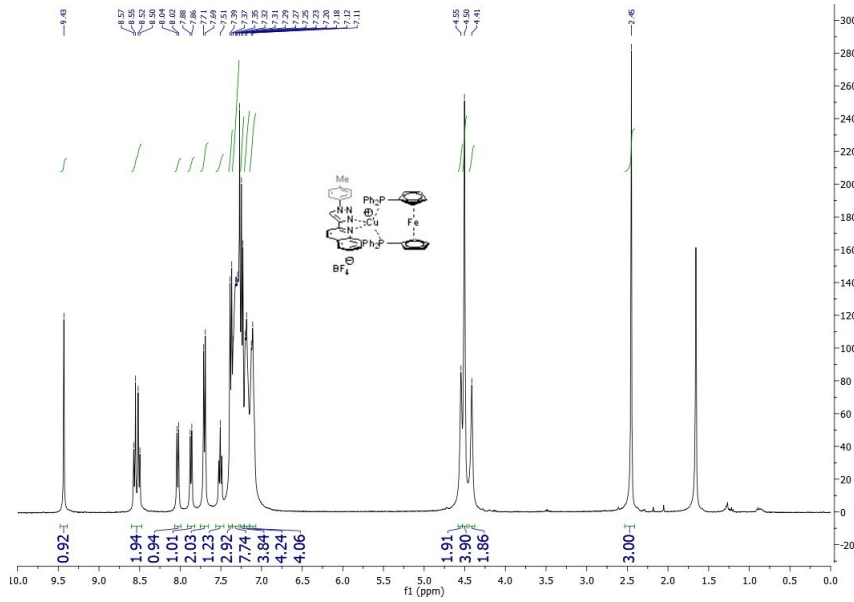


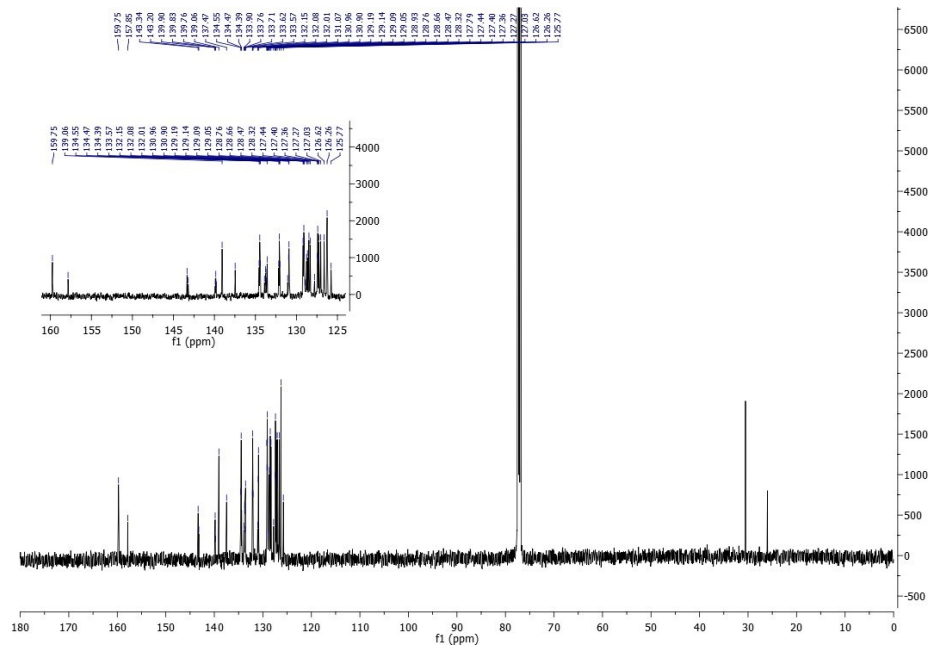
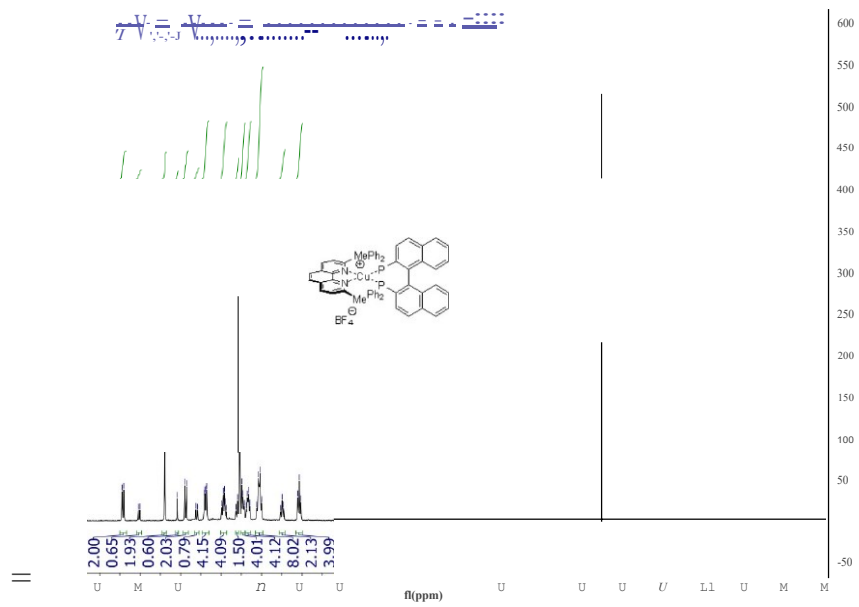


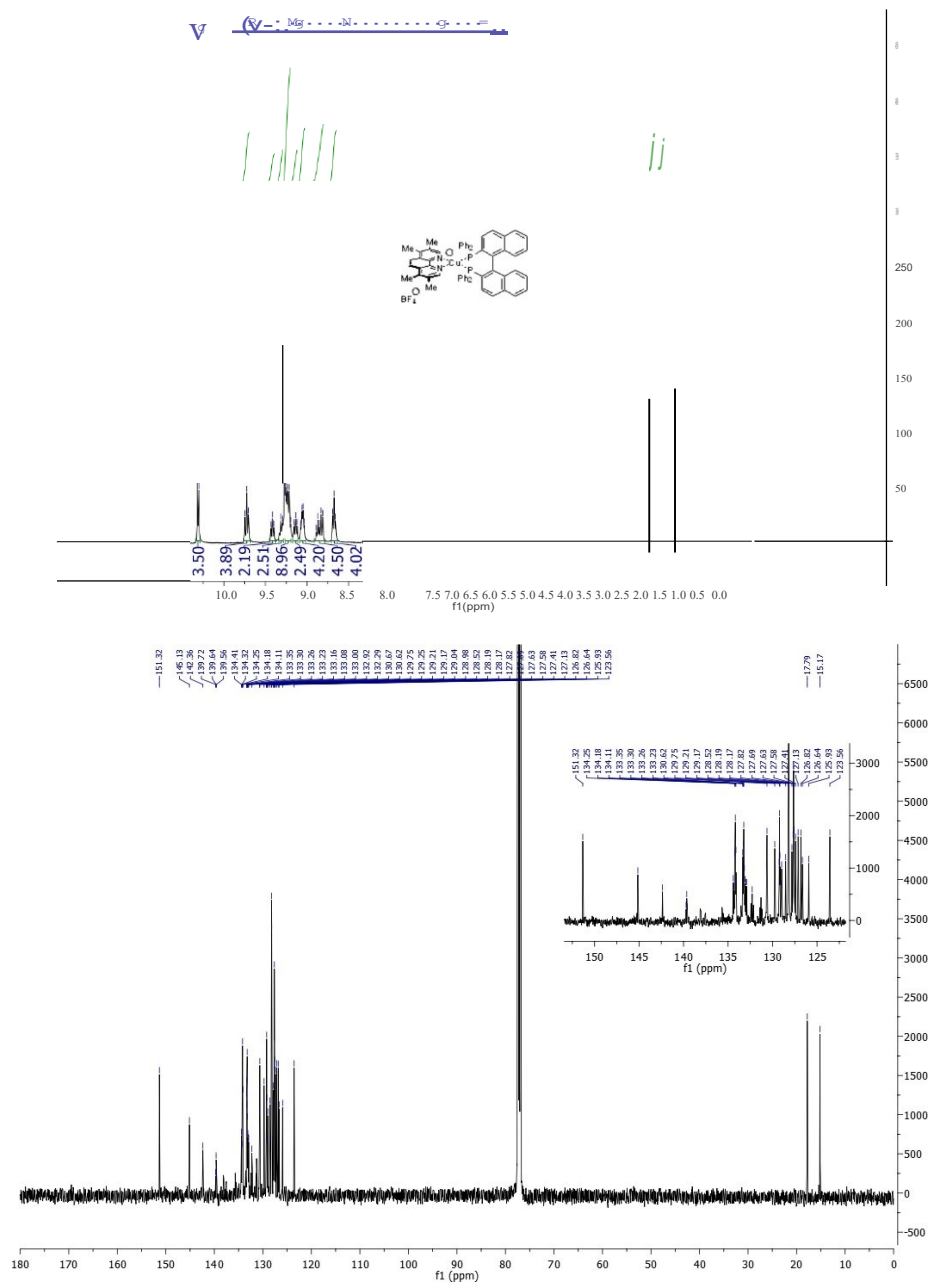


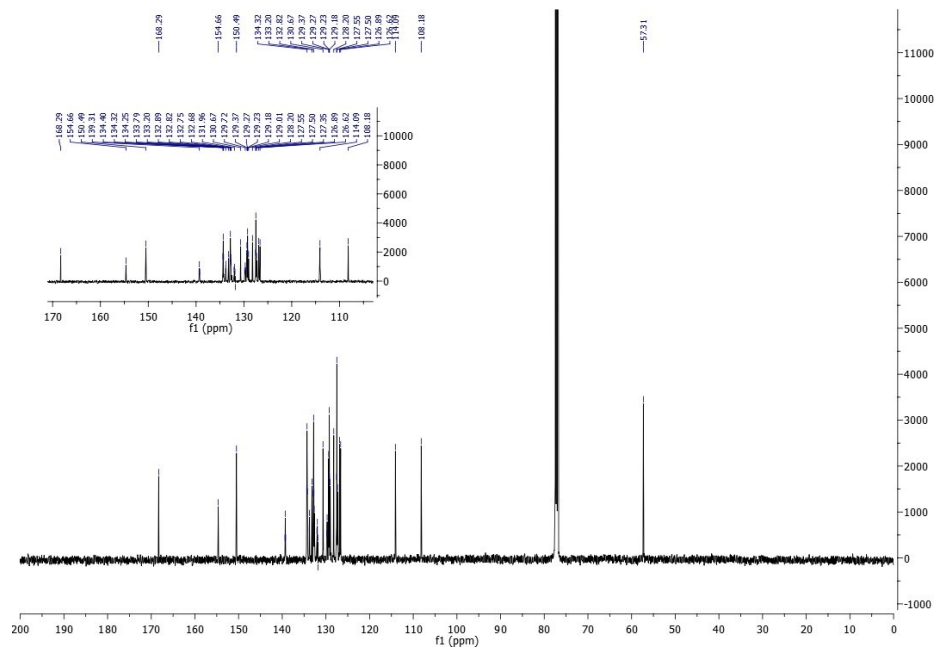
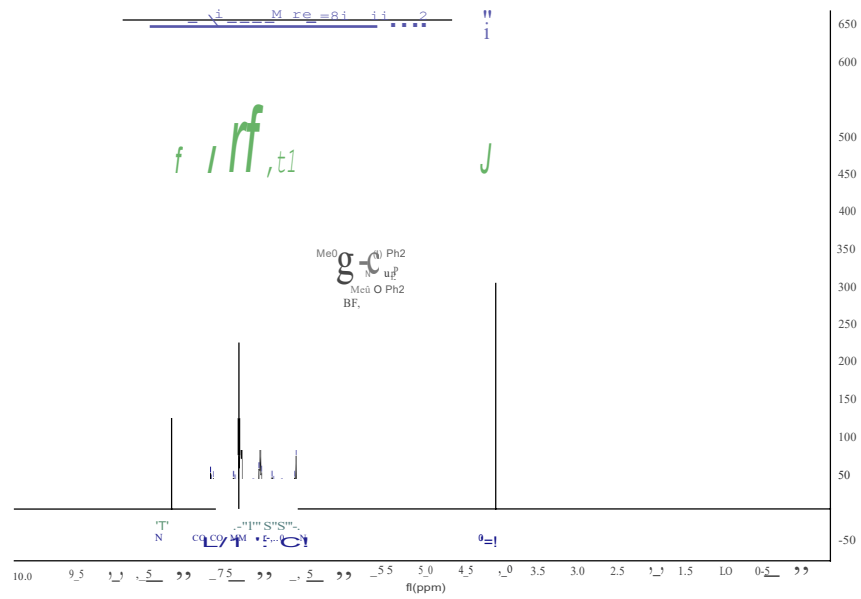


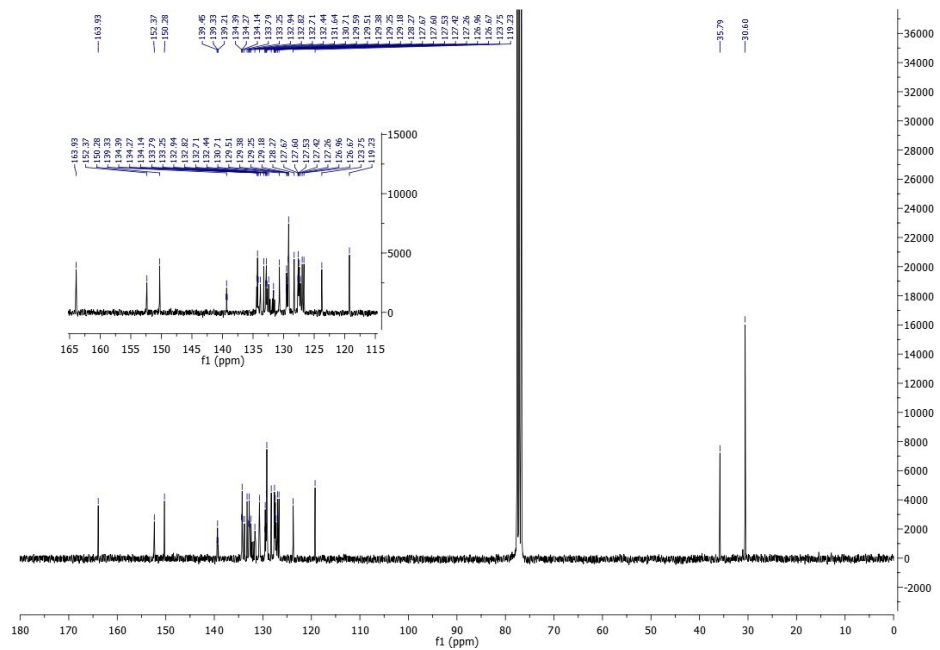
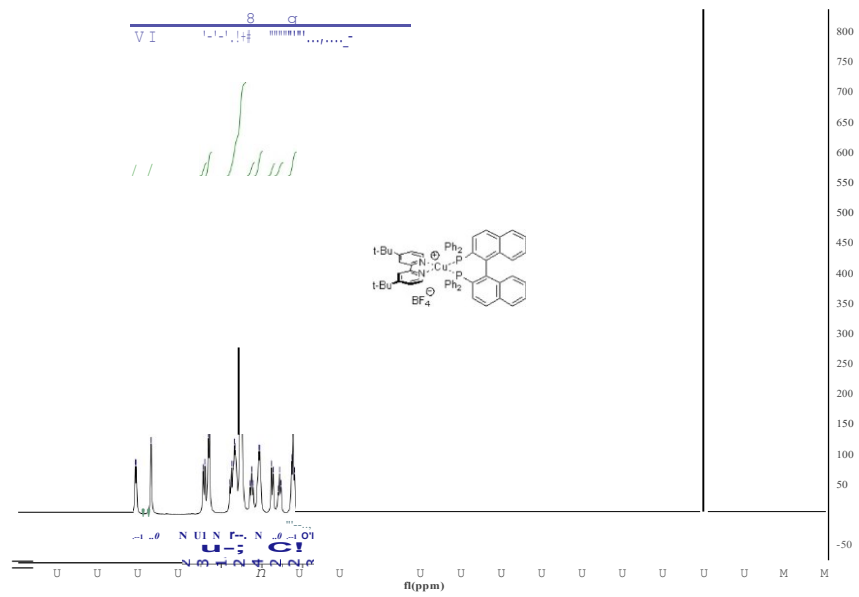


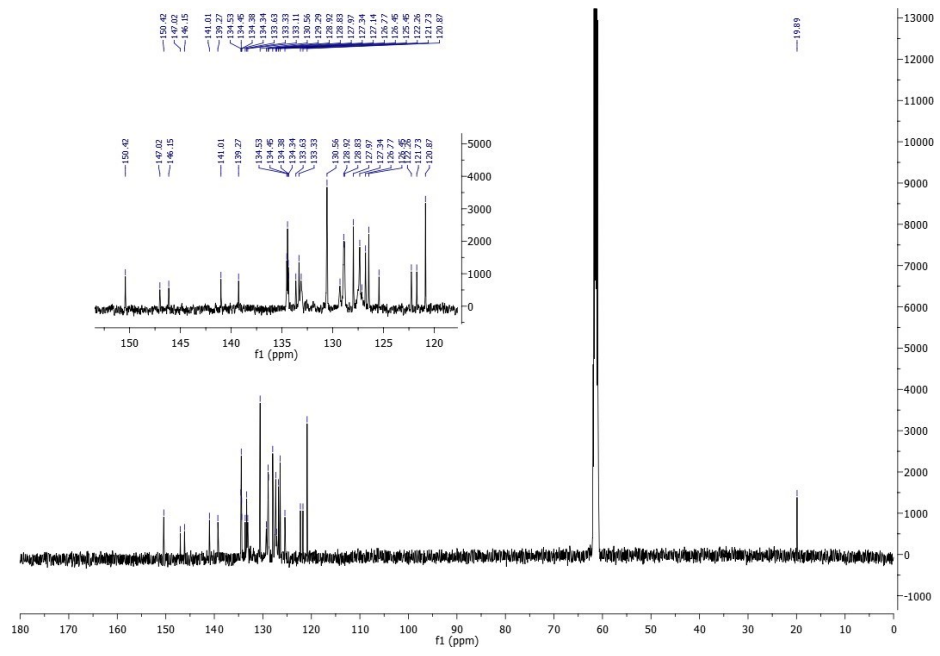
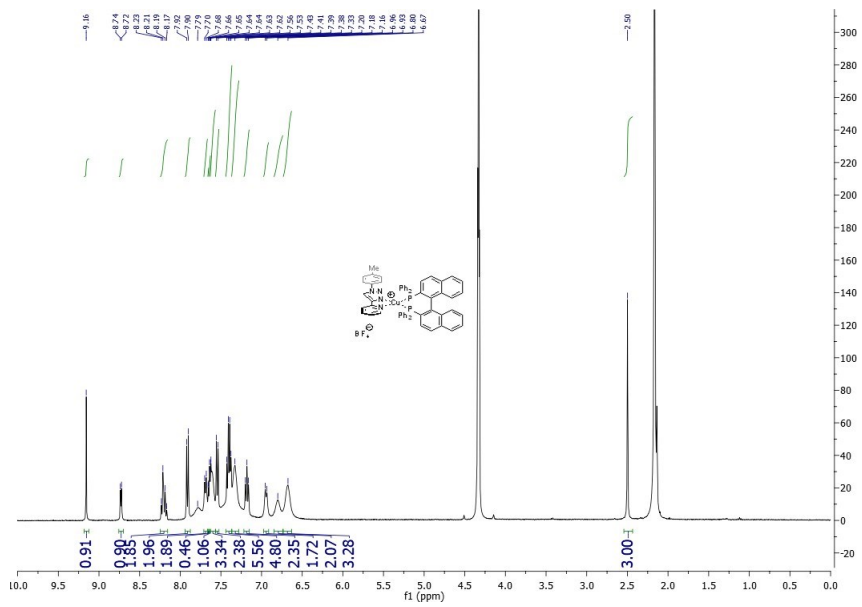


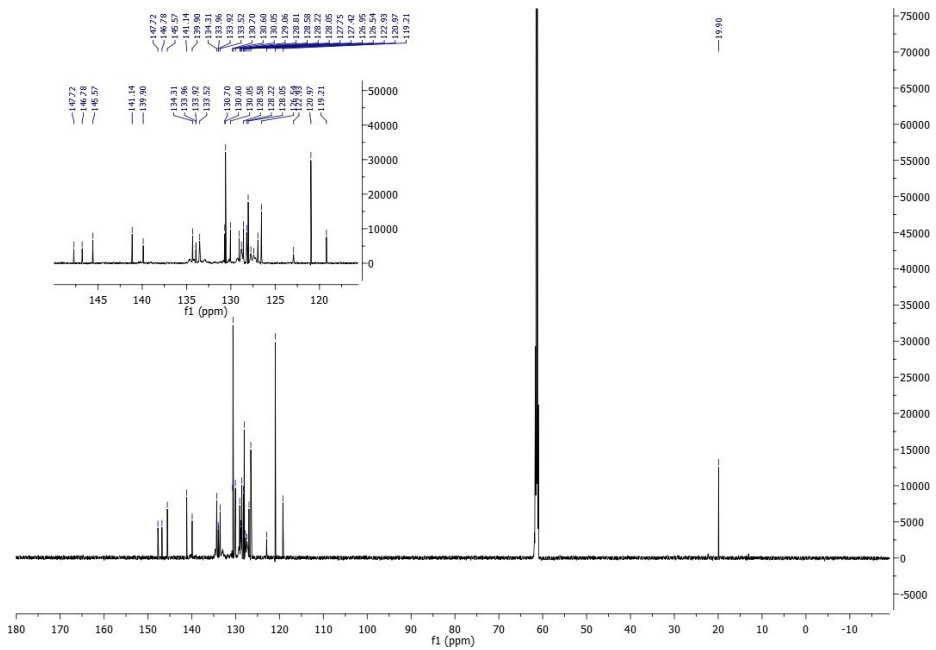
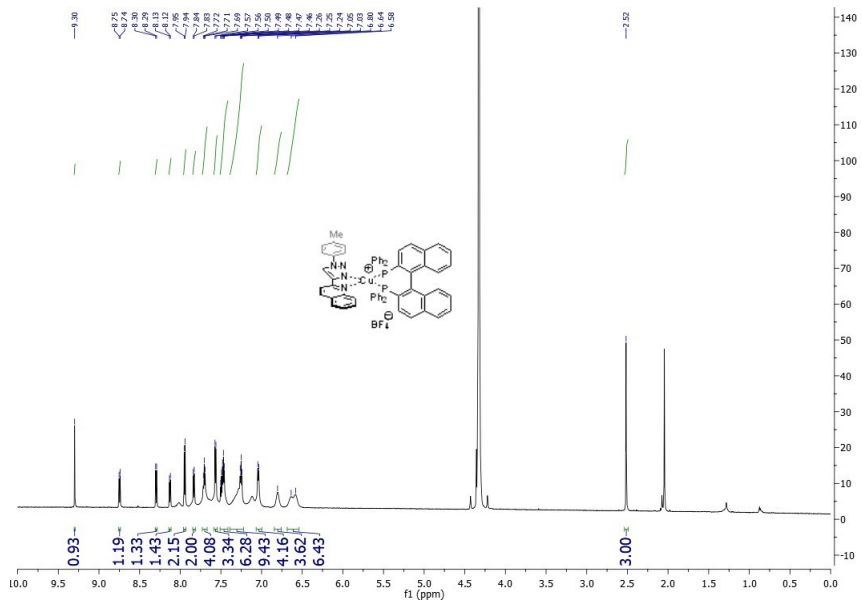












Photocatalysis

International Edition: DOI: 10.1002/anie.201800144

German Edition: DOI: 10.1002/ange.201800144

Heteroleptic Copper(I)-Based Complexes for Photocatalysis: Combinatorial Assembly, Discovery, and Optimization

Clémentine Minozzi, Antoine Caron, Jean-Christophe Grenier-Petel, Jeffrey Santandrea, and Shawn K. Collins*

Abstract: A library of 50 copper-based complexes derived from bisphosphines and diamines was prepared and evaluated in three mechanistically distinct photocatalytic reactions. In all cases, a copper-based catalyst was identified to afford high yields, where new heteroleptic complexes derived from the bisphosphine BINAP displayed high efficiency across all reaction types. Importantly, the evaluation of the library of copper complexes revealed that even when photophysical data is available, it is not always possible to predict which catalyst structure will be efficient or inefficient in a given process, emphasizing the advantages for catalyst structures with high modularity and structural variability.

Molecular synthesis through the use of light has experienced a renaissance in the past decade.^[1] In concert, photocatalysis has become increasingly important as a synthetic tool as it offers the possibility to employ a wide variety of wavelengths and the option to exploit different mechanistic pathways. Photocatalysts can be used to promote single electron transfer (SET), to engage in energy transfer (ET), or to participate in proton-coupled electron transfer (PCET) reactions.^[2] While the utility of Ru- and Ir-based polypyridyl-type complexes as sensitizers has been well demonstrated (Figure 1),^[3] the development of alternatives based upon more abundant metals has also emerged.^[4] Despite the rich history of copper-based photochemistry,^[5] synthetic applications of copper-based photocatalysis have only begun to be revisited.^[6,7] Whereas homoleptic polypyridyl-type complexes of copper can be used as photocatalysts for photoredox-type reactions,^[8] only recently have heteroleptic Cu^I complexes been explored.^[9,10] Despite the potential of heteroleptic Cu^I-based photocatalysts, they remain underexplored in comparison to other organometallic complexes which may appear more familiar to synthetic chemists. However, familiarity does not always lead to successful development of a photocatalytic reaction. Even when armed with a suitable background of photophysical data, it is difficult to predict a priori which photocatalyst will be optimal for a given transformation. In addition to redox potentials and excited state

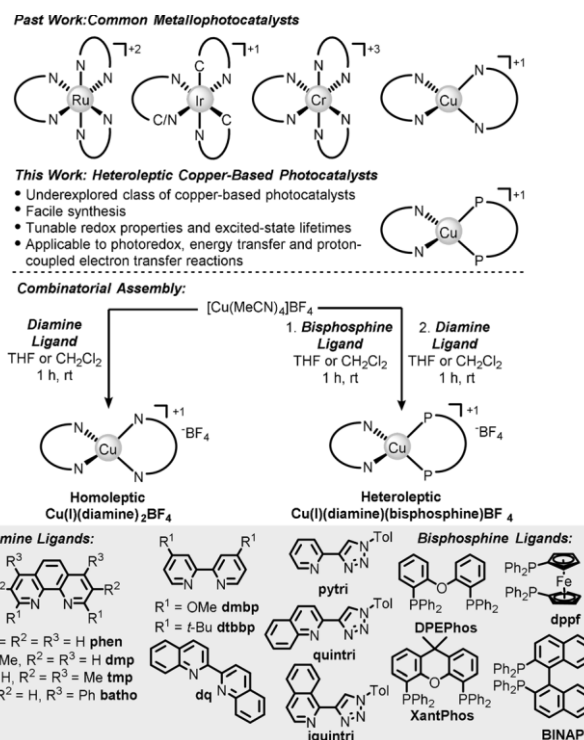


Figure 1. Metal-based complexes for photocatalysis (top) and combinatorial assembly of Cu^I-based photocatalysts (bottom).

lifetimes, stability under the reaction conditions,^[11] or desired solubility profile can still be critical.^[12] As such, the ability to prepare catalysts in an efficient and straightforward manner becomes highly advantageous, especially if a class of catalysts are effective in three mechanistically distinct processes. Herein, the rapid and facile combinatorial assembly, evaluation, and discovery of Cu^I complexes for photocatalysis in SET, ET, and PCET-based transformations is described.

An advantage of heteroleptic diamine/bisphosphine Cu^I-based photocatalysts is their facile synthesis and isolation.^[13] Sequential addition of bisphosphine and diamine to Cu-(MeCN)₄BF₄ is followed by isolation by precipitation (Figure 1). To demonstrate the ability to rapidly generate a library of photocatalysts for evaluation, different diamine and bisphosphines were selected. The bisphosphines were chosen to vary the nature of the chromophore and bite angle to influence the photophysical properties and catalytic activity.^[14] The selection of diamines included bipyridines, phenanthrolines as well as three triazole-based ligands known to stabilize the LUMOs of photoactive complexes.^[15] For comparison, the corresponding homoleptic complexes were

* C. Minozzi, A. Caron, J.-C. Grenier-Petel, J. Santandrea, Prof. Dr. S. K. Collins
Department of Chemistry
and Centre for Green Chemistry and Catalysis
Université de Montréal
CP 6128 Station Downtown, Montréal, Québec, H3C 3J7 (Canada)
E-mail: shawn.collins@umontreal.ca

Supporting information and the ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under:
<https://doi.org/10.1002/anie.201800144>.

also prepared. In summary, 50 different catalysts were prepared on gram scale as crystalline solids. Several homoleptic complexes were found to rapidly oxidize and/or have low solubility in common organic solvents and were not included in the subsequent characterization and evaluation. The UV/Vis absorption characteristics of the photocatalysts tend to vary very little with respect to those of the bisphosphine.^[16] In contrast, change of the diamine ligand can produce significant changes in the UV/Vis spectra. None of the complexes explored with the four different bisphosphine ligands exhibited any disproportionation behavior.^[17] The library of heteroleptic copper complexes was then applied in three mechanistically distinct photocatalytic transformations. As photoredox processes have had a profound impact on molecular synthesis, a representative photoredox process was first selected. The visible-light decarboxylative fragmentation of *N*-(acyloxy)phthalimides was targeted, as several groups^[18] have demonstrated the utility of the *N*-(acyloxy)phthalimides in photochemical carbon-carbon bond-forming processes. Chen and co-workers had recently disclosed a reductive decarboxylative C_{sp3}-C_{sp} bond coupling reaction to construct substituted alkynes. The process was optimal when employing *N*-(acyloxy)phthalimides with Ru(bpy)₃(PF₆)₂ (1 mol%) as photocatalyst and a sulfonyl alkyne. They also reported that simpler bromoalkyne coupling partners were not as effective (1 + 2 → 3, 28 % yield).^[19] Consequently, the C_{sp3}-C_{sp} bond coupling was investigated with the library of copper heteroleptic complexes using *N*-(acyloxy)phthalimide 1 and bromoalkyne 2 as coupling partners (Figure 2). Two controls were performed in the absence of any catalyst at either 394 or 450 nm and no desired coupling product 3 was observed. From the results, the heteroleptic complexes formed from the dq ligand were effective for the C_{sp3}-C_{sp} coupling; the Cu(dq)(BINAP)BF₄ complex provided the highest yield of alkyne 3 (87 %, 0 % in absence of light).^[20,21] The second photocatalytic process investigated was a proton-coupled electron transfer (PCET) reaction. PCETs are regarded as non-classical redox processes in which a proton and electron are exchanged in a concerted manner and have only recently been demonstrated as a viable mode of activation in organic synthesis. As a model transformation, the homolytic activation of ketones to generate neutral ketyl radicals was selected (Figure 2). Knowles and co-workers demonstrated that reductive coupling of ketone 4 and subsequent intramolecular conjugate addition afforded the bicycle 5 in 78 % using Ru(bpy)₃(BAR^F)₂ as catalyst.^[22] When ketone 4 was treated with Ru(bpy)₃(PF₆)₂ under the blue LED irradiation experimental set-up and conditions used for the copper complexes, the desired bicycle 5 was obtained in 69 % yield. When the transformation was performed in the absence of catalyst, a 40 % yield of bicycle 5 was observed under 394 nm irradiation, however no conversion to the desired bicycle 9 was observed at 450 nm. As such, all PCET reactions were performed with blue LEDs. In examining the results from the screening of the Cu-based photocatalysts, the Cu(dq)(BINAP)BF₄ complex identified from the examination of the photoredox process was again one of the most active complexes (71 % of 5). A second grouping of active photocatalysts bear triazole-based ligands,

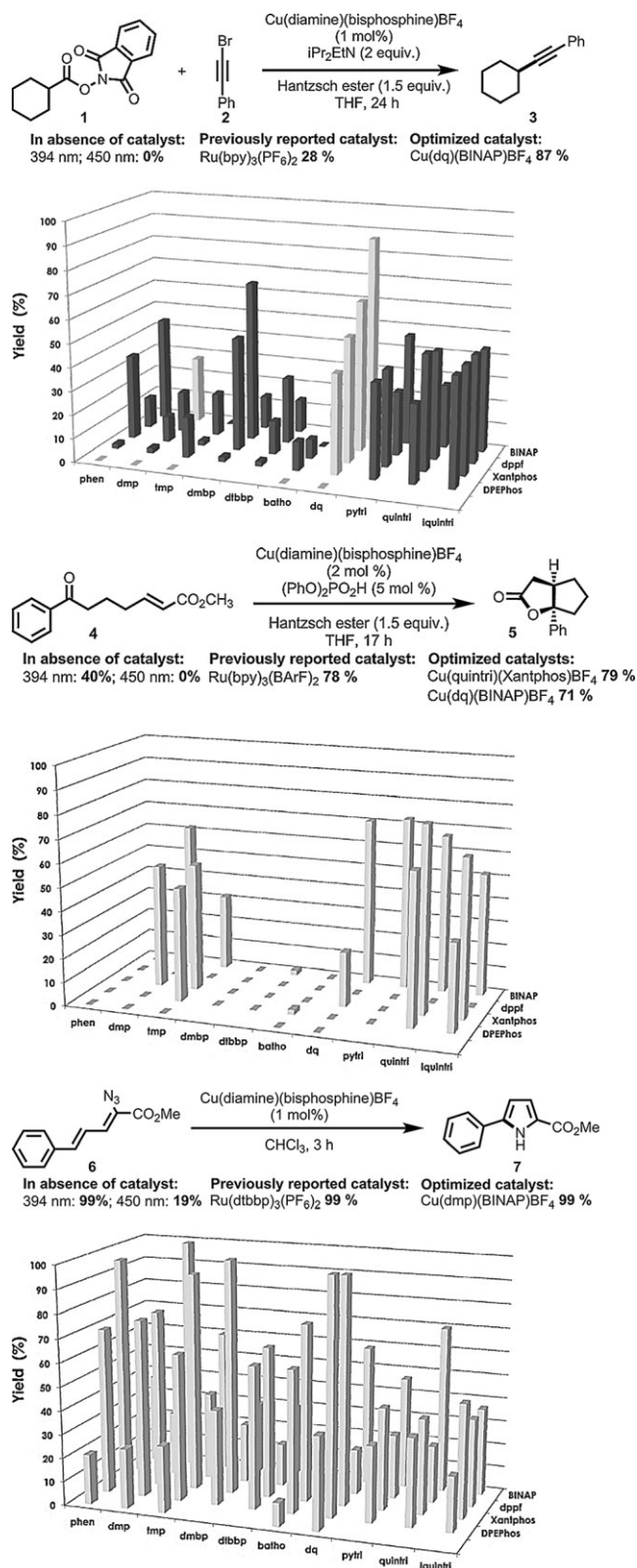


Figure 2. Evaluation of the library of copper-based photocatalysts in photoredox processes (top); in a proton-coupled electron transfer process: homolytic activation of ketones (middle) and in an energy transfer process: the visible-light sensitization of vinyl azides (bottom). Reactions irradiated with 394 nm light (charcoal) or 450 nm (light grey). Front entries without an indicated phosphine ligand pertain to homoleptic Cu(diamine)₂BF₄ complexes.

with Cu(quintri)(Xantphos)BF₄ proving to be optimal (79 % of 5). Finally, the library of heteroleptic copper complexes was evaluated in an energy transfer process.^[23] A visible light sensitization of vinyl azides recently described by Yoon^[24] involved energy transfer from Ru(dtbbp)₃(PF₆)₂ to promote decomposition of azide 6 to the pyrrole 7 in excellent yield (99 %) in 3 h.

In investigating the synthesis of pyrroles (6→7) using the library of copper-based photocatalysts, controls revealed that in the absence of catalyst at 394 nm, complete conversion was observed (99 % of 7, Figure 2). Even at 450 nm, some pyrrole was observed (19 %), so all further reactions were performed at 450 nm. From the results, the heteroleptic complexes formed from the bisphosphine Xantphos ligand tend to display the highest yields regardless of amine ligand. Many of the catalysts were highly effective, six catalysts provided

the desired pyrrole 7 in > 95 % yield, while the complexes

Cu(dq)(DPEPhos)BF₄, Cu(dmbp)(Xantphos)BF₄ and Cu(dmp)(BINAP)BF₄ all provided the pyrrole 7 quantitatively.

Following the survey of the library of copper photocatalysts in photocatalytic processes (Figure 2), absorption/emission data, excited state lifetime, and cyclic voltammetry experiments were conducted for a series of photocatalysts: five complexes of the type Cu(dq)(bisphosphine)BF₄, and ten complexes of the type Cu(diamine)(BINAP)BF₄.^[16] When

examining the photoredox processes (1 + 2 → 3), the yield obtained for each of the photocatalysts versus their calculated excited state redox potentials and excited state lifetimes was plotted in an effort to discern any trends (Figure 3). When analyzing the influence of the bisphosphine, the excited state redox potentials were shown to vary between approximately -1.3 and -1.9 V (vs. SCE). The Cu-based complexes with Xantphos and BINAP bisphosphines possessed the highest redox potentials, however it was the dpfp and BINAP catalysts which afforded the highest yields for the process (1 → 3). The reduction potentials for certain *N*-hydroxyphthalimides are low enough (1.28 → -1.37 V vs. SCE)^[25] that most catalysts surveyed should be able to promote the decarboxylation event. When examining the influence of the diamine ligand, again no pattern could be readily identified between the redox potential and the isolated yield in the photoredox transformation. In addition, catalyst types having longer excited state lifetimes did not necessarily afford greater yields of product. In contrast to the photoredox process, the PCET transformation surveyed (4 → 5, Figure 3) did demonstrate trends between the yields and redox potential of the photocatalyst, although again no trend with the excited state lifetime was observed. The Cu(dq)-(Xantphos)BF₄ and Cu(dq)(BINAP)BF₄ complexes had the highest redox potentials and best yields amongst the different bisphosphine complexes surveyed. Knowles and co-workers had shown that a Ru-based intermediate (Ru(bpy)₃(L)^{1/2 ox} = -1.33 V vs. SCE)^[22] possessed a redox potential high enough to promote the PCET process. Almost all of the catalysts surveyed possess a similar redox potential capable of promoting the PCET process, but certain classes of catalyst structures were clearly more efficient than others, with the origins of the reactivity still not evident. When examining the energy transfer reaction (6 → 7, Figure 3) the triplet state

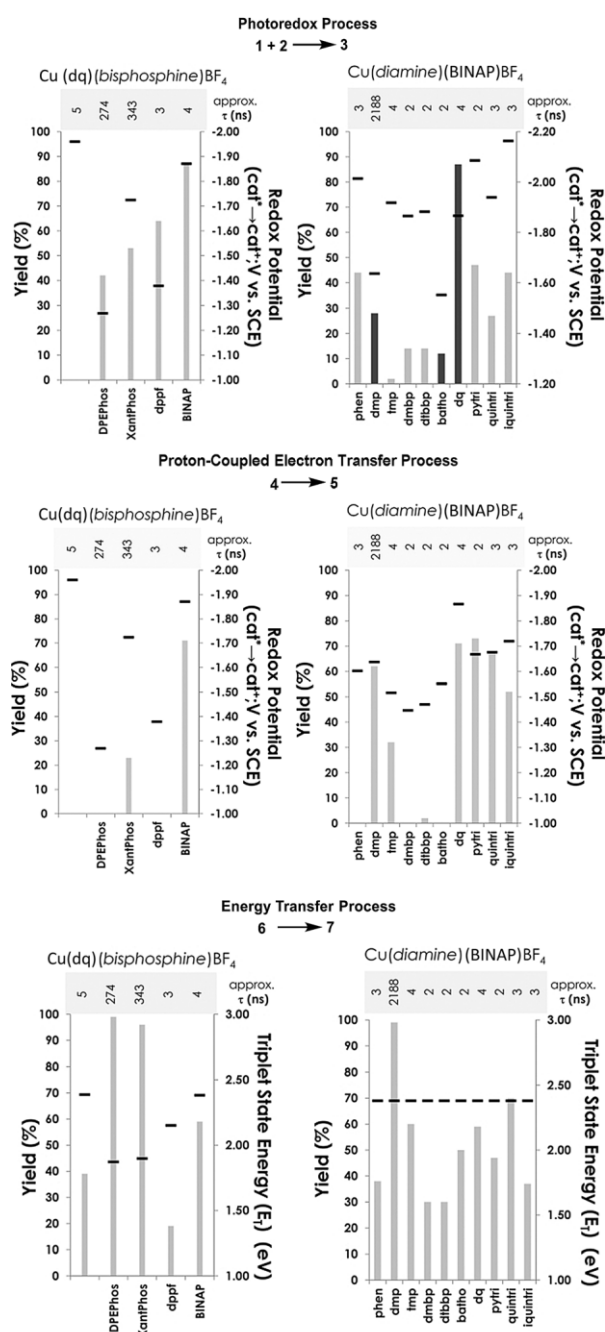


Figure 3. Comparison of yields obtained in using copper-based photocatalysts versus relevant photophysical properties: visible-light decarboxylative fragmentation of *N*-(acyloxy)phthalimides (top), a homolytic activation of ketones (middle), and visible-light sensitization of vinyl azides (bottom). Yields are indicated as bars and are color-coded for reactions irradiated with 394 nm (charcoal) and with 450 nm (grey). Redox potentials and triplet state energies are indicated as discs (black).

energy of the corresponding Cu-based complex was highest with the BINAP-based catalyst. The dienyl azide 6 could be estimated to have a triplet energy of approximately 1.9 eV,^[24] which would imply that each catalyst should be able to promote the transformation to pyrrole. However, it was the excited state lifetimes which showed a trend with the

observed yields: in the Cu(diamine)(BINAP)BF₄ series, the E_T values remained constant for all catalysts, however the dmp-containing complex having the longest excited

state lifetime clearly afforded the highest yield.^[26]

Similarly, in the Cu(dq)(bisphosphine)BF₄ series, the complex having DPEPhos or XantPhos ligands had the highest excited state lifetimes and highest overall yields of product.

In summary, Cu(diamine)(bisphosphine)BF₄ complexes possess characteristics that can significantly impact the growing area of photocatalysis. Their facile synthesis and modularity is ideally suited to combinatorial synthesis and screening in different photocatalytic processes. Preparation of a 50-complex library was accomplished and evaluated in three mechanistically distinct photocatalytic reactions. In each case, a copper-based catalyst could be identified to provide 80 % isolated yield of the desired product. The screening process identified new catalyst structures based upon BINAP bisphosphines (for photoredox and energy transfer processes) and triazole-based diamines (for PCET processes). BINAP-based complexes were generally efficient across all reaction types, and possessed higher redox potentials and triplet energies (for photoredox and PCET: Cu(dq)(BINAP)BF₄, λ_{abs} 472 nm, λ_{em}

521 nm, $E^0 = -1.87$ eV, $E^T = 2.38$ eV, $t = 4$ ns), although judicious choice of diamine was necessary to extend excited state lifetimes for energy transfer processes (for energy transfer Cu(dmp)(BINAP)BF₄, λ_{abs} 387 nm, λ_{em} 445 nm, $E^0 = -2.04$ eV, $E^T = 2.38$ eV, $t = 2188$ ns). The studies also demonstrate the first utility of copper-based photocatalysts in synthetic PCET and energy transfer processes. Efforts to rationalize catalyst efficiency through available photophysical parameters could explain trends seen in a certain transformation, but would not have been able to predict catalyst behavior in another. Importantly, the above study represents a rare evaluation of photocatalyst structure versus activity in photocatalytic processes, that is surprisingly absent from the literature for other more well-established photocatalyst types. The facile synthesis of heteroleptic Cu(NN)(PP)X₂ complexes and the ability to vary both physical and photophysical characteristics, should encourage further exploration and new applications of the catalyst-class in photocatalysis.

Acknowledgements

The authors acknowledge the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), the NSERC CREATE in Continuous Flow Science, Université de Montréal, and the Centre for Green Chemistry and Catalysis (CGCC) for generous funding. Prof. D. Rochefort and Dr. B. Gélinas are thanked for access and helpful discussions regarding cyclic voltammetry. Profs. M. Lafleur and W. Skene are thanked for helpful discussions.

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords: copper complexes · energy transfer · photocatalysis · photoredox reactions · proton-coupled electron transfer

- [1] a) *Handbook of Synthetic Photochemistry* (Eds.: A. Albini, M. Fagnoni), Wiley-VCH, Weinheim, 2010; b) D. Rackl, P. Kreitmeyer, O. Reiser, *Green Chem.* 2016, **18**, 214 – 219; c) C. G. S. Lima, T. de M. Lima, M. Duarte, I. D. Jurberg, M. W. Paixao, *ACS Catal.* 2016, **6**, 1389 – 1407.
- [2] SET: a) J. W. Beatty, C. R. J. Stephenson, *Acc. Chem. Res.* 2015, **48**, 1474 – 1484; b) C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. C. MacMillan, *Chem. Rev.* 2013, **113**, 5322 – 5363. ET: D. M. Arias-Rotondo, J. K. McCusker, *Chem. Soc. Rev.* 2016, **45**, 5803 – 5820. PCET: E. C. Gentry, R. R. Knowles, *Acc. Chem. Res.* 2016, **49**, 1546 – 1556.
- [3] a) F. Tepley, *Chem. Photocatal.* 2013, 111 – 138; b) D. A. Nagib, M. E. Scott, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, **131**, 10875 – 10877.
- [4] a) O. Reiser, G. Kachkovskiy, V. Kais, P. Kohls, S. Paria, M. Pirtsch, D. Rackl, H. Seo, *Chem. Photocatal.* 2013, 139 – 150; b) R. F. Higgins, S. N. Fatur, S. G. Shepard, S. M. Stevenson, D. B. Boston, E. M. Ferreira, *J. Am. Chem. Soc.* 2016, **138**, 5451 – 5464.
- [5] a) N. Armadori, G. Accorsi, F. Cardinali, A. Listorti, *Top. Curr. Chem.* 2007, **280**, 69 – 115; b) O. Horvath, *Coord. Chem. Rev.* 1994, **135**, 303 – 324; c) D. R. McMillin, J. R. Kirchhoff, K. V. Goodwin, *Coord. Chem. Rev.* 1985, **64**, 83 – 92.
- [6] a) D. P. Schwendiman, C. Kutal, *J. Am. Chem. Soc.* 1977, **99**, 5677 – 5682; b) J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 546 – 548.
- [7] a) H.-Q. Do, S. Bachman, A. C. Bissember, J. C. Peters, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* 2014, **136**, 2162 – 2167; b) C. Uyeda, Y. Tan, G. C. Fu, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, **135**, 9548 – 9552.
- [8] a) M. Pirtsch, S. Paria, T. Matsuno, H. Isobe, O. Reiser, *Chem. Eur. J.* 2012, **18**, 7336 – 7340; b) P. T. G. Rabet, G. Fumagalli, S. Boyd, M. F. Greaney, *Org. Lett.* 2016, **18**, 1646 – 1649; c) A. Baralle, L. Fensterbank, J.-P. Goddard, C. Ollivier, *Chem. Eur. J.* 2013, **19**, 10809 – 10813; d) D. B. Bagal, G. Kachkovskiy, M. Knorn, T. Rawner, B. M. Bhanage, O. Reiser, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015, **54**, 6999 – 7002; *Angew. Chem.* 2015, **127**, 7105 – 7108.
- [9] a) A. C. Hernandez-Perez, S. K. Collins, *Acc. Chem. Res.* 2016, **49**, 1557 – 1565; b) A. C. Hernandez-Perez, S. K. Collins, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, **52**, 12696 – 12700; *Angew. Chem.* 2013, **125**, 12928 – 12932.
- [10] M. Knorn, T. Rawner, R. Czerwieniec, O. Reiser, *ACS Catal.* 2015, **5**, 5186 – 5193.
- [11] J. J. Devery III, J. J. Douglas, J. D. Nguyen, K. P. Cole, R. A. Flowers II, C. R. J. Stephenson, *Chem. Sci.* 2015, **6**, 537 – 541.
- [12] D. Cambié, C. Bottecchia, N. J. W. Straathof, V. Hessel, T. Noel, *Chem. Rev.* 2016, **116**, 10276 – 10341.
- [13] D. G. Cuttill, S.-M. Kuang, P. E. Fanwick, D. R. McMillin, R. A. Walton, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, **124**, 6 – 7.
- [14] a) P. Dierkes, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1999, 1519 – 1529; b) T. Benincori, O. Piccolo, S. Rizzo, F. Sanniccolo, *J. Org. Chem.* 2000, **65**, 8340 – 8347.
- [15] J. Fernandez-Hernandez, S. Ladouceur, Y. Shen, A. Iordache, W. Wang, L. Donato, S. Gallagher-Duva, M. De Anda Villa, J. D. Slinker, L. De Cola, E. Zysman-Colman, *J. Mater. Chem. C* 2013, **1**, 7440 – 7452.
- [16] See Supporting Information for full data on absorption/emission spectra, tabular data for reaction yields and excited state lifetimes.
- [17] ¹H NMR analysis of various catalysts over time did not show any ligand exchange processes.



- [18] a) K. Okada, K. Okamoto, N. Morita, K. Okubo, M. Oda, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, **113**, 9401 – 9402; b) C. R. Jamison, L. E. Overman, *Acc. Chem. Res.* 2016, **49**, 1578 – 1586.
- [19] J. Yang, J. Zhang, L. Qi, C. Hu, Y. Chen, *Chem. Commun.* 2015, **51**, 5275 – 5278.
- [20] Although the homoleptic copper-based sensitizers were ineffective, Cu(dap)₂Cl can promote the reaction: G. Kachkovskiy, C. Faderland, O. Reiser, *Adv. Synth. Catal.* 2013, **355**, 2240 – 2248.
- [21] Inefficient catalysts do not afford higher yields at longer reaction times. See Supporting Information for details.
- [22] K. T. Tarantino, P. Liu, R. R. Knowles, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, **135**, 10022 – 10025.
- [23] E. R. Welin, C. Le, D. M. Arias-Rotondo, J. K. McCusker, D. W. C. MacMillan, *Science* 2017, **355**, 380 – 385.
- [24] E. P. Farney, T. P. Yoon, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014, **53**, 793 – 797; *Angew. Chem.* 2014, **126**, 812 – 816; Yoon has reported the methyl dienyl azide as having a calculated value of approximately 45.4 kcal mol⁻¹ providing a good standard for comparison (1.96 eV).
- [25] K. Okada, K. Okamoto, M. Oda, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, **110**, 8736 – 8738.
- [26] Catalysts with limited absorption profiles did not afford higher yields when light exposure was increased. See Supporting Information. For a related example see: C. Le, M. K. Wismer, Z.-C. Shi, R. Zhang, D. V. Conway, G. Li, P. Vachal, I. W. Davies, D. W. C. MacMillan, *ACS Cent. Sci.* 2017, **3**, 647 – 653.

Manuscript received: January 4, 2018

Accepted manuscript online: February 13, 2018

Version of record online: && &&, &&&&

Communications



Photocatalysis

C. Minozzi, A. Caron, J.-C. Grenier-Petel,
J. Santandrea,
S. K. Collins* _____&&&&—&&&&

Heteroleptic Copper(I)-Based Complexes
for Photocatalysis: Combinatorial
Assembly, Discovery, and Optimization

