

Université de Montréal

**Synthèse, Caractérisation et Évaluation des Performances  
de Photosensibilisateurs  
à Base de Cuivre en Synthèse Organique**

par Johann Sosoe

Département de chimie  
Faculté des Arts et des sciences

Mémoire présenté  
en vue de l'obtention du grade de maître ès sciences (M.Sc.)  
en chimie

Août, 2019

© Johann Sosoe, 2019

Université de Montréal

Unité académique : département de chimie, Faculté des Arts & Sciences

---

*Ce mémoire intitulé*

**Synthèse, Caractérisation et Évaluation des  
Performances de Photosensibilisateurs  
à Base de Cuivre en Synthèse Organique**

*Présenté par*

**Johann Sosoe**

*A été évalué par un jury composé des personnes suivantes*

**Garry S. Hanan**  
Membre du jury

**Davit Zargarian**  
Membre du jury

**Shawn K. Collins**  
Directeur de recherche

## Résumé

Ce mémoire décrit la synthèse de quinze photosensibilisateurs à base de cuivre pourvus de ligands organiques de type diimines et/ou diphosphines en vue de leur application en synthèse organique. Ces complexes ont été caractérisés par spectroscopie (RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et UV-Vis), spectrométrie de masse à haute résolution, fluorimétrie (d'absorption, d'émission et de déclin de phosphorescence) ainsi que par voltampérométrie cyclique. Leurs performances en synthèse organique en tant que photosensibilisateur ont finalement été testées à travers deux processus photocatalytiques différents : un transfert couplé d'électron et de proton ainsi qu'un transfert d'énergie. Les rendements et les propriétés photophysiques des composés ainsi obtenus, ont été rationalisés et comparés à une banque de données collectées pour des molécules similaires.

**Mots-clés** : Photocatalyse, synthèse, organométallique, photosensibilisateur, photophysique

## **Abstract**

The present thesis describes the synthesis of fifteen organocopper-based photosensitizers bearing organic diimine and/or diphosphine type ligands. The complexes have been characterized by spectroscopy ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR and UV-Vis), high resolution mass spectrometry, fluorescence lifetime spectroscopy and cyclic voltammetry. They also have been evaluated in two different photocatalytic processes including: a proton-coupled electron transfer and an energy transfer. Trends in yields and photophysical data have been examined and compared with other photosensitizers.

**Keywords** : Photocatalysis, synthesis, organometallic, photosensitizer, photophysics

# Table des matières

Résumé.....	i
Abstract.....	ii
Table des matières.....	iii
Liste des tableaux.....	v
Liste des figures.....	vi
Liste des sigles.....	xii
Liste des abréviations.....	xv
Remerciements.....	xviii
Chapitre 1. Introduction.....	1
1.1. Avant-Propos.....	1
1.1. Principes généraux.....	2
1.2. Photocatalyse.....	6
1.2.1. Principes généraux et caractéristiques.....	6
1.2.2. Photocatalyse homogène.....	7
1.2.1.1. Colorants.....	7
1.2.1.2. PS organométalliques.....	8
1.2.3. Réactivité des PS organométalliques.....	10
1.2.3.1. Photorédox.....	10
1.2.3.2. Transfert couplé d'électron et de proton.....	15
1.2.3.3. Transfert d'énergie triplet.....	19
1.2.4. Le cuivre en photocatalyse.....	21
1.2.4.1. Généralités.....	21
1.2.4.2. Propriétés et réactivité.....	23
1.2.4.3. Complexes de cuivre hétéroleptiques.....	28
Buts du projet de recherche.....	32
Chapitre 2. Résultats & Discussion.....	33
2.1. Synthèse des ligands diimines.....	33
2.2. Synthèse des complexes.....	35
2.2.1. Complexes dérivés du ligand BINAP.....	39

2.3.	Données photophysiques .....	40
2.3.1.	Spectroscopie UV-Vis et fluorimétrie d'excitation-émission.....	40
2.3.2.	Temps de demi-vie d'excitation.....	44
2.3.3.	Voltampérométrie cyclique.....	45
2.4.	Évaluation en photochimie .....	48
2.4.1.	PCET.....	48
2.4.2.	TET .....	53
Chapitre 3.	Conclusion & Perspectives .....	58
Bibliographie.....		i
Chapitre 4. Partie expérimentale.....		vii
Général .....		vii
Chromatographie.....		vii
Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) .....		viii
Spectrométrie de masse à haute résolution (HMRS) .....		viii
Photocatalyse .....		viii
Spectroscopie d'absorbance ultra-violet-visible (UV-Vis).....		ix
Temps de vie d'excitation .....		ix
Électrochimie .....		ix
Annexe 1 .....		x
Experimental procedures and characterization data .....		x
General Comments/Procedures for Ligands: .....		x
General Procedure for the Synthesis of Copper Complexes:.....		xiii
Homoleptic complexes.....		xiii
Heteroleptic complexes.....		xv
Visible-light homolytic activation of ketones (PCET): .....		xx
Visible-light sensitization of vinyl azides to form pyrroles (TET):.....		xxi
Emission/Excitation data .....		xxiii
Lifetime data .....		xxxiv
NMR data of new compounds .....		xlvi

## Liste des tableaux

<b>Tableau II.1</b>	Synthèse de photosensibilisateurs aux surfaces $\pi$ étendues.....	36
<b>Tableau II.2</b>	Valeurs de $\lambda_{\max}$ et $\epsilon$ des $^{\pi}$ PS déterminées par spectroscopie UV-Vis. ....	41
<b>Tableau II.3</b>	Valeurs de $\tau$ (ns) des $^{\pi}$ PS déterminées par fluorimétrie.....	44
<b>Tableau II.5</b>	Rendements pour l'évaluation des $^{\pi}$ PS en PCET.....	48
<b>Tableau II.6</b>	Comparaison des rendements de l'évaluation des PS en PCET avec leurs $\tau$	52
<b>Tableau II.7</b>	Rendements isolés pour l'évaluation des $^{\pi}$ PS en TET .....	54
<b>Tableau II.8</b>	Rendements isolés pour l'évaluation de la librairie complète de PS de cuivre du groupe Collins en TET comparés aux rendements du <b>Tableau II.7</b> . Les rendements en vert sont supérieurs à 50% et rouge si inférieurs. ....	55
<b>Tableau II.9</b>	Comparaison des rendements de l'évaluation des $^{\pi}$ PS en TET avec leurs $\tau$ .	56
<b>Table S1.</b>	Tabular data for the proton-coupled electron transfer process: homolytic activation of ketones: .....	xxi
<b>Tableau S2</b>	Tabular data for the visible-light sensitization of vinyl azides to form pyrroles: xxii	
<b>Table S2.</b>	Physical Data Obtained for Cu-Based Complexes of the Type $\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})_2\text{BF}_4$ .	xlvi
<b>Table S3.</b>	Physical Data Obtained for Cu-Based Complexes of the Type $\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{DPEPhos})\text{BF}_4$ .....	xlvii
<b>Table S4.</b>	Physical Data Obtained for Cu-Based Complexes of the Type $\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{XantPhos})\text{BF}_4$ .....	xlvii
<b>Table S5.</b>	Physical Data Obtained for Cu-Based Complexes of the Type $\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{dppf})\text{BF}_4$ .....	xlvii

## Liste des figures

<b>Figure 1.1</b>	Photoisomérisation <i>cis-trans</i> du rétinol à l'origine de la vision et gamme de longueurs d'onde concernée par la photochimie. ....	1
<b>Figure 1.2</b>	Diagramme orbitalaire d'une molécule ..... dans son état fondamental A et dans son état excité A*.....	2
<b>Figure 1.3</b>	Diagramme de Jablonski et processus de désactivation. ....	3
<b>Figure 1.4</b>	Réactions photochimiques usuelles. ....	4
<b>Figure 1.5</b>	<i>Light'O Reactor 4000</i> : réacteur photochimique éclairé par des bandes de DELs. 5	5
<b>Figure 1.6</b>	Équations de vitesse de la formation du produit C ..... par voie thermique (1) et photocatalytique (2). ....	7
<b>Figure 1.7</b>	Colorants utilisés en photocatalyse, longueur d'onde maximale d'absorption... et rôle joué en synthèse organique. ....	8
<b>Figure 1.8</b>	Photoaddition intramoléculaire [2+2] asymétrique <i>via</i> TET. ....	8
<b>Figure 1.9</b>	Structure des PS 1.8 et 1.9 et 1.10 utilisés en photocatalyse, longueurs d'onde maximales d'absorption ( $\lambda_{\text{max}}$ ) et potentiels rédox à l'état excité ( <i>vs</i> SCE dans MeCN). ....	9
<b>Figure 1.10</b>	Désactivation réductrice (1) et oxydante (2) de Ru(bpy) <sub>3</sub> <sup>2+</sup> . ....	11
<b>Figure 1.11</b>	Arylation d'acides $\alpha$ -aminés <i>via</i> un cycle photorédox oxydatif Ir <sup>III</sup> /*Ir <sup>III</sup> /Ir <sup>IV</sup> . ..	12
<b>Figure 1.12</b>	Couplage croisé d'acides carboxyliques et de bromures d'alkyles <i>via</i> un cycle synergique de métallaphotorédox. La réduction du pré-catalyseur de Ni <sup>II</sup> a été omise pour plus de clarté. 14	14
<b>Figure 1.13</b>	Couplage réductif pour la formation de liens C(sp)-(sp <sup>3</sup> ) <i>via</i> photodécarboxylation de <i>N</i> -acyloxyphthalimideesters. ....	15
<b>Figure 1.14</b>	Schémas réactionnels généraux de PCET réducteur et oxydant. ....	16
<b>Figure 1.15</b>	Cyclisation intramoléculaire photocatalytique de radicaux cétyles <i>via</i> PCET. 17	17
<b>Figure 1.16</b>	Alkylation d'oléfines <i>via</i> C-H activation par PCET multisite. ....	18
<b>Figure 1.17</b>	Transfert d'énergie triplet <i>via</i> mécanisme de type Dexter. ....	19
<b>Figure 1.18</b>	Photodécomposition d'azotures pour la synthèse de pyrroles <i>via</i> TET. ....	21
<b>Figure 1.19</b>	Types sels de Cu les plus courants en photochimie : homoleptique 1.60, hétéroleptique 1.61 et pré-catalyseurs d'espèces photoactives 1.62, 1.63 et 1.64. ....	22

<b>Figure 1.20</b>	Trifluorométhylsulfonation photocatalytique d'oléfines. ....	24
<b>Figure 1.21</b>	Mono-alkylation d'amines primaires photocatalysée. ....	26
<b>Figure 1.22</b>	Cyanoalkylation photocatalytique énantiosélective de dérivés styrènes. ....	27
<b>Figure 1.23</b>	Synthèse de carbazoles <i>via</i> la photooxydation de triphénylamine.....	29
<b>Figure 1.24</b>	Assemblée combinatoire et découverte de PS hétéroleptiques de Cu <sup>I</sup> . ....	30
<b>Figure 1.25</b>	Étendue des réactions testées avec les PS de la <b>Figure 1.23</b> .....	31
<b>Schéma 2.1</b>	Procédures A et B pour la synthèse de la.....	33
	2,9-diméthyl-1,10-phenanthroline-5,6-dione <b>2.1</b> .....	33
<b>Schéma 2.2</b>	Synthèse de N <sup>N</sup> aux surfaces π étendues. ....	34
<b>Figure 2.1</b>	Spectres RMN <sup>1</sup> H (CDCl <sub>3</sub> , 300 MHz) de <b>dm-dppz</b> (haut), <b>dppf</b> (milieu), et Cu( <b>dm-dppz</b> )( <b>dppf</b> )BF <sub>4</sub> (bas). ....	38
<b>Figure 2.2</b>	Spectres UV-Vis des <sup>π</sup> PS Cu(N <sup>N</sup> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> à tp dans le CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> [5.0·10 <sup>-5</sup> M].....	42
<b>Figure 2.3</b>	Spectres UV-Vis des <sup>π</sup> PS Cu(N <sup>N</sup> )( <b>DPEPhos</b> )BF <sub>4</sub> à tp dans le CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> [5.0·10 <sup>-5</sup> M].	43
<b>Figure 2.4</b>	Spectres UV-Vis des <sup>π</sup> PS Cu(N <sup>N</sup> )( <b>XantPhos</b> )BF <sub>4</sub> à tp dans le CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> [5.0·10 <sup>-5</sup> M].	43
<b>Figure 2.5</b>	Spectres UV-Vis des <sup>π</sup> PS Cu(N <sup>N</sup> )( <b>dppf</b> )BF <sub>4</sub> à tp dans le CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> [5.0·10 <sup>-5</sup> M].	44
<b>Figure 2.6</b>	Rendements isolés pour l'évaluation de la librairie complète de PS de cuivre du groupe Collins en PCET comparés aux rendements du <b>Tableau II.5</b> .....	49
<b>Figure 2.7</b>	Comparaison des rendements de l'évaluation des PS du groupe Collins en PCET avec leurs potentiels d'oxydation de l'état excité E(Cu <sup>II</sup> /*Cu <sup>I</sup> en V vs SCE). Les rendements sont donnés par les barres verticales et les potentiels par les plus petites barres horizontales.	51
<b>Figure 2.8</b>	Comparaison des rendements de l'évaluation des PS en TET avec leurs énergies triplet (E <sub>T</sub> en eV). Les rendements sont donnés par les barres verticales et les E <sub>T</sub> par les plus petites barres horizontales. ....	57
<b>Figure S.1</b>	Excitation (red) and emission (blue) spectrum of Cu( <b>dm-dpq</b> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> ..... excited at 450 nm, recorded at ambient temperature in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (1.25·10 <sup>-5</sup> M). ....	xxiii
<b>Figure S.2</b>	Excitation (red curve) and emission (blue curve) spectrum of Cu( <b>dm-dpq</b> )( <b>DPEPhos</b> )BF <sub>4</sub> excited at 395 nm, recorded at ambient temperature in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (1.25·10 <sup>-5</sup> M).	xxiii

**Figure S.3** Excitation (red curve) and emission (blue curve) spectrum of Cu(**dm-dpq**)(**DPEPhos**)BF<sub>4</sub> excited at 450 nm, recorded at ambient temperature in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1.25·10<sup>-5</sup> M). xxiv

**Figure S.4** Excitation (red) and emission (blue) spectrum of Cu(**dm-dpq**)(**XantPhos**)BF<sub>4</sub> xxiv

excited at 395 nm, recorded at ambient temperature in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1.25·10<sup>-5</sup> M)..... xxiv

**Figure S.5** Excitation (red curve) and emission (blue curve) spectrum of Cu(**dm-dpq**)(**XantPhos**)BF<sub>4</sub> excited at 450 nm, recorded at ambient temperature in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1.25·10<sup>-5</sup> M). xxv

**Figure S.6** Excitation (red) and emission (blue) spectrum of Cu(**dm-dpq**)(**dppf**)BF<sub>4</sub>.... xxv  
excited at 395 nm, recorded at ambient temperature in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1.25·10<sup>-5</sup> M)..... xxv

**Figure S.7** Excitation (red) and emission (blue) spectrum of Cu(**dm-dpq**)(**dppf**)BF<sub>4</sub>... xxvi  
excited at 450 nm, recorded at ambient temperature in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1.25·10<sup>-5</sup> M)..... xxvi

**Figure S.8** Excitation (red curve) and emission (blue curve) spectrum of Cu(**dm-dppz**)<sub>2</sub>BF<sub>4</sub> excited at 450 nm, recorded at ambient temperature in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1.25·10<sup>-5</sup> M)..... xxvi

**Figure S.9** Excitation (red curve) and emission (blue curve) spectrum of Cu(**dm-dppz**)(**DPEPhos**)BF<sub>4</sub> excited at 395 nm, recorded at ambient temperature in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1.25·10<sup>-5</sup> M). xxvii

**Figure S.10** Excitation (red curve) and emission (blue curve) spectrum of Cu(**dm-dppz**)(**DPEPhos**)BF<sub>4</sub> excited at 450 nm, recorded at ambient temperature in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1.25·10<sup>-5</sup> M). xxvii

**Figure S.11** Excitation (red curve) and emission (blue curve) spectrum of Cu(**dm-dppz**)(**XantPhos**)BF<sub>4</sub> excited at 395 nm, recorded at ambient temperature in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1.25·10<sup>-5</sup> M). xxviii

**Figure S.12** Excitation (red curve) and emission (blue curve) spectrum of Cu(**dm-dppz**)(**XantPhos**)BF<sub>4</sub> excited at 450 nm, recorded at ambient temperature in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1.25·10<sup>-5</sup> M). xxviii

**Figure S.13** Excitation (red curve) and emission (blue curve) spectrum of Cu(**dm-dppz**)(**dppf**)BF<sub>4</sub> excited at 395 nm, recorded at ambient temperature in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1.25·10<sup>-5</sup> M). xxix

**Figure S.14** Excitation (red curve) and emission (blue curve) spectrum of Cu(**dm-dppz**)(**dppf**)]BF<sub>4</sub> excited at 450 nm, recorded at ambient temperature in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1.25·10<sup>-5</sup> M). xxix

**Figure S.15** Excitation (red curve) and emission (blue curve) spectrum of Cu(**dm-bdppz**)<sub>2</sub>BF<sub>4</sub> excited at 395 nm, recorded at ambient temperature in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1.25·10<sup>-5</sup> M)... xxx

**Figure S.16** Excitation (red curve) and emission (blue curve) spectrum of Cu(**dm-bdppz**)<sub>2</sub>BF<sub>4</sub> excited at 450 nm, recorded at ambient temperature in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1.25·10<sup>-5</sup> M)... xxx

**Figure S.17** Excitation (red curve) and emission (blue curve) spectrum of Cu(**dm-bdppz**)(**DPEPhos**)BF<sub>4</sub> excited at 395 nm, recorded at ambient temperature in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1.25·10<sup>-5</sup> M). xxxi

**Figure S.18** Excitation (red curve) and emission (blue curve) spectrum of Cu(**dm-bdppz**)(**DPEPhos**)]BF<sub>4</sub> excited at 450 nm, recorded at ambient temperature in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1.25·10<sup>-5</sup> M). xxxi

**Figure S.19** Excitation (red curve) and emission (blue curve) spectrum of Cu(**dm-bdppz**)(**XantPhos**)BF<sub>4</sub> excited at 395 nm, recorded at ambient temperature in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1.25·10<sup>-5</sup> M). xxxii

**Figure S.20** Excitation (red curve) and emission (blue curve) spectrum of Cu(**dm-bdppz**)(**XantPhos**)BF<sub>4</sub> excited at 450 nm, recorded at ambient temperature in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1.25·10<sup>-5</sup> M). xxxii

**Figure S.21** Excitation (red curve) and emission (blue curve) spectrum of Cu(**dm-bdppz**)(**dppf**)BF<sub>4</sub> excited at 395 nm, recorded at ambient temperature in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1.25·10<sup>-5</sup> M). xxxiii

**Figure S.22** Excitation (red curve) and emission (blue curve) spectrum of Cu(**dm-bdppz**)(**dppf**)BF<sub>4</sub> excited at 450 nm, recorded at ambient temperature in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1.25·10<sup>-5</sup> M). xxxiii

**Figure S.23** Lifetime spectrum of Cu(**dm-dpq**)<sub>2</sub>BF<sub>4</sub> excited at **375** nm, recorded at ambient temperature in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1.25·10<sup>-5</sup> M). xxxiv

**Figure S.24** Lifetime spectrum of Cu(**dm-dpq**)(**DPEPhos**)BF<sub>4</sub> excited at **375** nm, recorded at ambient temperature in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1.25·10<sup>-5</sup> M). xxxiv

**Figure S.25** Lifetime spectrum of Cu(**dm-dpq**)(**XantPhos**)BF<sub>4</sub> excited at **375** nm, recorded at ambient temperature in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1.25·10<sup>-5</sup> M). xxxv

<b>Figure S.26</b>	Lifetime spectrum of Cu( <b>dm-dpq</b> )( <b>dppf</b> )BF <sub>4</sub> excited at <b>375</b> nm, recorded at ambient temperature in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (1.25·10 <sup>-5</sup> M). .....	xxxv
<b>Figure S.27</b>	Lifetime spectrum of Cu( <b>dm-dppz</b> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> excited at <b>375</b> nm, recorded at ambient temperature in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (1.25·10 <sup>-5</sup> M). .....	xxxvi
<b>Figure S.28</b>	Lifetime spectrum of Cu( <b>dm-dppz</b> )( <b>DPEPhos</b> )BF <sub>4</sub> excited at <b>375</b> nm, recorded at ambient temperature in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (1.25·10 <sup>-5</sup> M). .....	xxxvi
<b>Figure S.29</b>	Lifetime spectrum of Cu( <b>dm-dppz</b> )( <b>XantPhos</b> )BF <sub>4</sub> excited at <b>375</b> nm, recorded at ambient temperature in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (1.25·10 <sup>-5</sup> M). .....	xxxvii
<b>Figure S.30</b>	Lifetime spectrum of Cu( <b>dm-dppz</b> )( <b>dppf</b> )BF <sub>4</sub> excited at <b>375</b> nm, recorded at ambient temperature in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (1.25·10 <sup>-5</sup> M). .....	xxxvii
<b>Figure S.31</b>	Lifetime spectrum of Cu( <b>dm-bdppz</b> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> excited at <b>375</b> nm, recorded at ambient temperature in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (1.25·10 <sup>-5</sup> M). .....	xxxviii
<b>Figure S.32</b>	Lifetime spectrum of Cu( <b>dm-bdppz</b> )( <b>DPEPhos</b> )BF <sub>4</sub> excited at <b>375</b> nm, recorded at ambient temperature in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (1.25·10 <sup>-5</sup> M). .....	xxxviii
<b>Figure S.33</b>	Lifetime spectrum of Cu( <b>dm-bdppz</b> )( <b>XantPhos</b> )BF <sub>4</sub> excited at <b>375</b> nm, recorded at ambient temperature in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (1.25·10 <sup>-5</sup> M). .....	xxxix
<b>Figure S.34</b>	Lifetime spectrum of Cu( <b>dm-bdppz</b> )( <b>dppf</b> )BF <sub>4</sub> excited at <b>375</b> nm, recorded at ambient temperature in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (1.25·10 <sup>-5</sup> M). .....	xxxix
<b>Figure S.35</b>	Cyclic voltammogram of Cu( <b>dm-dpq</b> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> in MeCN (1 mM).....	xl
	using TBAPF <sub>6</sub> ( <b>100</b> mM) as supporting electrolyte at a scan rate of 50 mV·s <sup>-1</sup> .....	xl
<b>Figure S.36</b>	Cyclic voltammogram of Cu( <b>dm-dpq</b> )( <b>DPEPhos</b> )BF <sub>4</sub> in MeCN (1 mM).....	xli
	using TBAPF <sub>6</sub> (100 mM) as supporting electrolyte at a scan rate of 50 mV·s <sup>-1</sup> .....	xli
<b>Figure S.37</b>	Cyclic voltammogram of Cu( <b>dm-dpq</b> )( <b>Xantphos</b> )BF <sub>4</sub> in MeCN (1 mM).....	xli
	using TBAPF <sub>6</sub> (100 mM) as supporting electrolyte at a scan rate of 50 mV·s <sup>-1</sup> .....	xli
<b>Figure S.38</b>	Cyclic voltammogram of Cu( <b>dm-dpq</b> )( <b>dppf</b> )BF <sub>4</sub> in MeCN (1 mM).....	xlii
	using TBAPF <sub>6</sub> (100 mM) as supporting electrolyte at a scan rate of 50 mV·s <sup>-1</sup> .....	xlii
<b>Figure S.39</b>	Cyclic voltammogram of Cu( <b>dm-dppz</b> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> in MeCN (1 mM).....	xlii
	using TBAPF <sub>6</sub> (1 mM) as supporting electrolyte at a scan rate of 50 mV·s <sup>-1</sup> .....	xlii
<b>Figure S.40</b>	Cyclic voltammogram of Cu( <b>dm-dppz</b> )( <b>DPEPhos</b> )BF <sub>4</sub> in MeCN (1 mM) ..	xliii
	using TBAPF <sub>6</sub> (100 mM) as supporting electrolyte at a scan rate of 50 mV·s <sup>-1</sup> .....	xliii
<b>Figure S.41</b>	Cyclic voltammogram of Cu( <b>dm-dppz</b> )( <b>Xantphos</b> )BF <sub>4</sub> in MeCN (1 mM) ..	xliii

using TBAPF <sub>6</sub> (1 mM) as supporting electrolyte at a scan rate of 50 mV·s <sup>-1</sup> .....	xliii
<b>Figure S.42</b> Cyclic voltammogram of Cu( <b>dm-dppz</b> )( <b>dppf</b> )BF <sub>4</sub> in MeCN (1 mM) .....	xliv
using TBAPF <sub>6</sub> (100 mM) as supporting electrolyte at a scan rate of 50 mV·s <sup>-1</sup> .....	xliv
<b>Figure S.43</b> Cyclic voltammogram of Cu( <b>dm-bdppz</b> ) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> in MeCN (1 mM).....	xliv
using TBAPF <sub>6</sub> (1 mM) as supporting electrolyte at a scan rate of 50 mV·s <sup>-1</sup> .....	xliv
<b>Figure S.44</b> Cyclic voltammogram of Cu( <b>dm-bdppz</b> )( <b>DPEPhos</b> )BF <sub>4</sub> in MeCN (1 mM) .	xlv
using TBAPF <sub>6</sub> (100 mM) as supporting electrolyte at a scan rate of 50 mV·s <sup>-1</sup> .....	xlv
<b>Figure S.45</b> Cyclic voltammogram of Cu( <b>dm-bdppz</b> )( <b>Xantphos</b> )BF <sub>4</sub> in MeCN (1 mM) .	xlv
using TBAPF <sub>6</sub> (100 mM) as supporting electrolyte at a scan rate of 50 mV·s <sup>-1</sup> .....	xlv
<b>Figure S.46</b> Cyclic voltammogram of Cu( <b>dm-bdppz</b> )( <b>dppf</b> )BF <sub>4</sub> in MeCN (1 mM) .....	xlvi
using TBAPF <sub>6</sub> (100 mM) as supporting electrolyte at a scan rate of 50 mV·s <sup>-1</sup> .....	xlvi

## Liste des sigles

ATRA	réaction radicalaire par transfert d'atome
<i>a priori</i>	avant expérience
Bathophen	4,7-diphényl-1,10-phénantroline
BINAP	(±)-2,2'-bis(diphénylphosphino)-1,1'-binaphthalène
°C	degré Celsius
CCM	chromatographie sur couche mince
C-C	lien carbone-carbone
d	doublet
δ	déplacement chimique
dap	4-méthoxyphényle
dbp	2,8-diphényl-1,10-phénantroline
DCC	<i>N,N</i> -dicyclohexylcarbodiimide
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	dichlorométhane
DELs	diodes électroluminescentes
DIPEA	<i>N,N</i> di- <i>iso</i> -propyle-éthylamine
dmb	4,4'-diméthyl-2,2'-dipyridyle
dmbp	4,4' diméthoxy-2,2'-bipyridine
DMF	<i>N,N</i> -diméthylformamide
DMSO	diméthylsulfoxyde
dmp	2,9-diméthyl-1,10-phénantroline
dm-bdppz	3,6-diméthylbenzo[ <i>i</i> ]dipyrido[3,2- <i>a</i> :2',3'- <i>c</i> ]phenazine
dm-dppz	3,6-diméthyl-dipyrido[3,2- <i>a</i> :2',3'- <i>c</i> ]phenazine
dm-dpq	3,6-diméthyl-dipyrido[3,2- <i>f</i> :2',3'- <i>h</i> ]-quinoxaline
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
E <sub>T</sub>	énergie d'état triplet

g	gramme
h	heure
HEH	diethyl 1,4-dihydro-2,6-dimethyl-3,5-pyridinedicarboxylate
Hz	Hertz
h $\nu$	lumière ou photon
IR	infra-rouge
iPr	<i>iso</i> -propyle
iquin	1-(1-(p-Tolyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)isoquinoline
<i>in situ</i>	formé(e) en solution
<i>J</i>	constante de couplage
LFC	lampe fluorescente compacte
m	multiplet
Me	méthyle
MeCN	acétonitrile
mg	milligramme
MHz	mégahertz
min	minute
mL	millilitre
MLTC	<i>Metal-ligand charge transfer</i>
mmol	millimole
mol%	pourcentage molaire
N <sup>N</sup>	ligand diimine
nm	nanomètre
PC	photocatalyseur
PCET	<i>proton coupled electron transfert</i>
phen	1,10-phénantroline
phth	phtalimide
P <sup>P</sup>	ligand diphosphine
ppm	partie par million
ppy	phénylpyridinato
PS	photosensibilisateur

$\pi$ PS	photosensibilisateur à surface $\pi$ étendue
<i>p</i> TsOH	acide <i>para</i> -toluènesulfonique
pytri	2-(1-( <i>p</i> -tolyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)pyridine
<i>q</i>	quadruplet
quintri	2-(1-( <i>p</i> -Tolyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)quinoline
R <sub>f</sub>	rapport frontal
RMN	résonance magnétique nucléaire
<i>s</i>	singulet
SCE	électrode au calomel saturée en KCl
SET	transfert d'électron célibataire
T	triplet
<i>t</i>	<i>tert</i>
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -butyl
T.E	transfert d'électron
TET	transfert d'énergie triplet-triplet
THF	tétrahydrofurane
$\tau$	temps de demi-vie d'excitation
tmp	3,4,7,8-tétraméthyl-1,10-phénantroline
tp	température pièce
<i>versus</i>	contre
<i>via</i>	par la voie de
Xantphos	4,5-bis(diphénylphosphino)-9,9-diméthylxanthène

## Liste des abréviations

Adj. : Adjectif

Art. : Article

Etc. : Et cætera

*e.g.* : *exempli gratia*

*c. f.* : *conferatur*

*vs* : *versus*

*“Au milieu de l’hiver, j’ai découvert en moi un invincible été.”*

*-Albert Camus*

*À mes Parents*  
&  
*Anne-Marie Prud'Homme*

# Remerciements

Je tiens avant tout à remercier le comité d'évaluation de mon mémoire, formé par les Professeurs Davit Zargarian et Garry Hanan, pour avoir pris le temps de lire et de corriger mon travail ainsi que pour les commentaires constructifs qu'ils y ont laissés.

Shawn, un grand merci à toi pour tous les enseignements que tu m'as transmis, ainsi que pour ton soutien, notamment dans la finalisation de mon mémoire. Je tiens tout particulièrement à te remercier pour m'avoir accordé une confiance, que je n'avais même pas pour moi-même, à l'époque où je me suis présenté à ton bureau à la recherche d'un stage. Ce moment marque un tournant décisif de mon passage à l'Université de Montréal, pour lequel je te serai toujours reconnaissant. Sois certain que j'ai essayé, et essaye encore à l'écriture de ces mots, de faire de mon mieux pour te rendre la pareille. J'espère sincèrement que tu cultiveras toujours cette complicité rare que tu entretiens avec les membres de ton groupe : c'est elle qui en est la principale force motrice, celle qui nous rassemble et nous motive.

Cher groupe, j'ai passé des moments formidables avec vous. En rejoignant les Collins, je cherchais à développer mes compétences dans un cadre familiale dans lequel je pourrais explorer différentes choses de mon côté tout en pouvant faire partie d'une équipe soudée dont les membres se soutiennent. J'y ai bien trouvé mon compte! D'abord en la personne de Jeffrey, éternel mentor et ami, dont les sages conseils m'ont guidé bien plus loin qu'au travers du labo. Tu es une immense source d'inspiration pour moi et j'essaie de partager ta philosophie, mais surtout ta présence rassurante, chaque fois que je le peux. Antoine, J' (je rigole rien qu'à l'écriture de vos prénoms), 'Pa & 'Man (*a.k.a* Émiric) et Clém, merci d'avoir toujours pris le temps de répondre à mes (quelques) questions, d'être toujours prêts à aider et surtout d'être d'aussi bons vivants! C'est une chance inouïe que j'ai eu de vous avoir comme "anciens" sur lesquels compter en cas de problèmes ainsi que dans les moments de plus grande légèreté. Un merci tout particulier à Clém pour avoir ouvert la voie du projet duquel est issu mon mémoire. C'était un gros morceau et il fallait que quelqu'un débroussaille le terrain!

Christina! Merci de toujours garder un œil sur le sauvage que je suis, que ce soit dans le dépôt de ce manuscrit ou dans l'écriture de dernière minute, extrême, d'affiches. J'espère sincèrement pouvoir continuer à te rendre la pareille. Tu es une personne hors norme, douée d'une énergie et d'un potentiel en recherche hallucinants : utilise-les à bon escient. 'Y'en aura pas de facile', Certes... Mais on a survécu ma grande, et on en aura d'autres des aventures. See you on the court. JC & Sacha, les moments passés dans le labo avec vous, à se supporter, sont précieux : aucune embrouille et un soutien mutuel inconditionnel. Même si j'ai pu y être à des horaires atypiques, le plaisir était au rendez-vous quand vous étiez là. Sacha mon pote, ne te prends pas trop la tête, prends un peu plus confiance en toi et tout ira mieux! 😊 Coco, je suis vraiment content que tu sois revenu et qu'on s'entende toujours aussi bien, comme si on se connaissait depuis des plombes! Je veux te remercier tout particulièrement pour le travail de haute qualité que tu as effectué durant la correction de ce mémoire. Il m'a grandement servi à rehausser celle de ce document et j'espère bien qu'une publication (et pourquoi pas d'autres encore) pourra en être tirée. Tu remarqueras d'ailleurs que je t'ai rendu justice concernant ton réacteur, longue vie à la témérité! On en aura pas mal à raconter à nos gamins, toi-même tu sais... Je veux remercier également tous les (anciens) stagiaires que j'ai rencontré dans le groupe pour les précieux moments passés ensembles ainsi que pour le soutien apporté par certains dans des moments particulièrement difficiles. Je veux parler de Mathieu, Xavier, Florian, Milan, Tintin, Javier, Chacha, Bastien, Noémie et Alexander! Je vous souhaite tout ce qu'il y a de meilleur.

Un grand merci également à Vanessa, Simon et Pédro qui m'ont énormément aidé à travers mes différents projets et qui ont dû encaisser mes rafales de questions... Merci pour votre patience et pour votre aide! C'est aussi le moment de remercier sincèrement d'autres membres du département avec qui j'ai pu passer d'inoubliables moments (Souvent bien arrosés)! Une grosse bise au groupe Schmitzer qui me recueille par intérim: Solène, Audrey, Jérémie, Julie, Guillaume, Margaux, Philippe, Pierre et Amélie! Enfin un grand merci à Marc-Alexandre, Sami, Jean-Antoine, Cynthia, Gary, Tina, Alice, Nino, Lucie, Denys, Guillaume, Patrick, Mihn, Stéphanie, Laporte, Fournel et tant d'autres....  
Vous connaissez l'adresse.

J'ai l'immense privilège d'avoir des amis formidables, qui m'ont apporté un réconfort à toute épreuve au long de ces dernières années et qui m'ont aidé à me dépasser dans les moments difficiles. Vous êtes une de mes forces mais aussi une de mes plus grandes fiertés. Je veux parler bien sûr de Jacques, Coralie, Mélodie, Adam, Pierre, (les) Mathieu(s), Jules, Thomas, Camille et Michael. Vous ne cessez de m'inspirer et j'espère sincèrement pouvoir vous rendre mille fois tous les bons moments que vous m'avez fait vivre hors de ma grotte.

À tous ceux que j'ai laissés en France, j'exprime une pensée profondément affectueuse et leur dire à quel point ils comptent encore pour moi : loin des yeux mais bels et bien près du cœur. Durant l'écriture de ce mémoire j'ai eu droit aux témoignages de soutien de la part de Corentin, Fanny, Linda, et Paul. Je n'ai pas pu vous accorder beaucoup de temps durant nos retrouvailles, mais je suis pourtant tellement fier de ce que vous êtes tous devenus, j'espère vous rester proche encore longtemps.

J'ai également une famille de substitution : mes colocataires Mehdi, Amélie, Sébastien & Samy. L'écriture de ce mémoire dans les délais imposés aurait été honnêtement impossible sans vous... Survivre ici sans notre complicité, m'aurait aussi paru tout insurmontable compte tenu des derniers événements. Je vous serai éternellement reconnaissant pour tout ce que vous avez fait, faites et ferez pour moi. Je veillerai chaque fois que je le peux à vous le rendre au centuple. Vous êtes le plus solide pilier que j'ai ici, et j'espère vous avoir encore longtemps dans ma vie. Si je suis où j'en suis aujourd'hui, c'est en grande partie grâce à vous.

Merci aux innombrables tantes, oncles, cousins et cousines, qui composent une famille africaine digne de ce nom, qui ont pris le soin de me donner un coup de main quand l'occasion se présentait. J'ai à mon tour pris bien soin d'écouter de vos expériences et de vos conseils qui m'accompagnent dans tout ce que je fais. Omer, Gilles, Aimée, Marc, Lukas, Jeanne, Philippe, Lou, Mélanie, Manuela, Calvin et les autres, merci!

Pauline, j'espère sincèrement que nos projets aboutiront. Je suis tellement content que l'on puisse renouer à travers nos intérêts communs ainsi qu'à travers les nouveaux que l'on se découvre. Tu as toujours été une grande source d'inspiration créative pour moi, et aujourd'hui, enthousiasme contagieux pour les curiosités de la vie m'aide grandement à persévérer!

Pierre, merci d'avoir été derrière moi quand ça n'allait pas à différents niveaux. Je te dois beaucoup. Je vais faire ça bien et j'espère que l'on veillera l'un sur l'autre encore longtemps. Prends soin de toi.

Ambre, s'il y a bien une personne au monde auprès de laquelle j'ai su grandir, c'est toi. Nous sommes passés au travers de moments particulièrement intenses, au travers desquels nous nous sommes illustrés comme le meilleur duo qui puisse être. Tu influences toutes les sphères de ma vie à un niveau déraisonnable, duquel je me satisfais pourtant parfaitement. Dans tout ce que je fais, j'essaie de te rendre, du mieux que je le peux, le soutien infailible que tu m'accordes. Je veux également te remercier encore longtemps pour la patience, la sagesse et la tendresse dont tu fais preuve en toutes circonstances. J'espère pouvoir encore longtemps veiller sur toi comme tu le fais avec moi.

Maman, Papa, Olivier, du haut de mes 23 ans, j'ai eu la chance déjà de parcourir une bonne partie du globe et de rencontrer des gens de tous les horizons. Cela m'a notamment permis de réaliser à quel point vous êtes des êtres précieux. J'admire vos qualités de parents : vous êtes parvenus à créer un cadre propice à l'épanouissement de valeurs humaines si précieuses, et ce, avec vos moyens et malgré les épreuves qui se sont dressées devant vous. En ce sens, vous avez montré une détermination et une force de caractère sans pareille. Nous n'avons jamais manqué de rien, d'un point de vue humain ou matériel, au contraire, je me rends compte encore maintenant à quel point je suis riche et m'affaire à partager autour de moi ce que vous nous avez prodigué. Vous avez toujours veillé à ce que l'on soit équipé pour ce Monde, et je savoure chaque jour la richesse de vos enseignements.

Alors du fond du cœur,

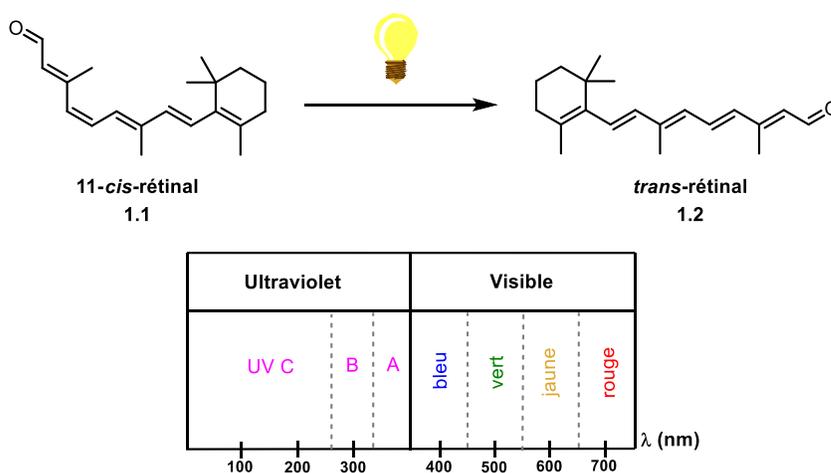
Merci

-Y.

# Chapitre 1. Introduction

## 1.1. Avant-Propos

Logé au fond des yeux de la plupart des vertébrés, se trouve un organe sensible à la lumière : la rétine. Celle-ci est constituée d'un réseau complexe de cellules photoréceptrices. Sous l'effet de la lumière, le rétinale confiné dans ces cellules, passe d'une conformation *cis* **1.1**, à une nouvelle conformation dite *trans* **1.2** (**Figure 1.1**). Ce simple changement entraîne une cascade d'évènements, interprétés par le système nerveux central comme une image : c'est le début de mécanisme de la vision.<sup>1</sup>



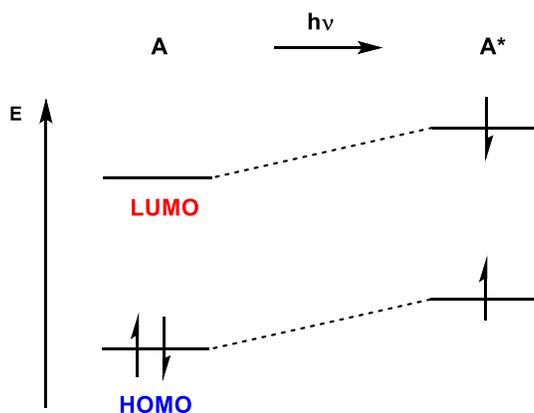
**Figure 1.1** Photoisomérisation *cis-trans* du rétinale à l'origine de la vision et gamme de longueurs d'onde concernée par la photochimie.

Au cours d'un long processus évolutif, la Nature a su développer des moyens pour tirer profit de l'énergie solaire. Le règne végétal chlorophyllien exploite notamment la lumière du soleil pour convertir le CO<sub>2</sub> en sucres durant la photosynthèse. Ces sucres, servent de réserve d'énergie nécessaire au métabolisme et à la croissance des plantes.<sup>2</sup> À l'instar des organismes phototrophes, les chimistes envisagent expressément depuis le début du XXe siècle, de se servir de la lumière comme d'une source d'énergie pour alimenter leurs réactions.<sup>3,4</sup> Les travaux

présentés ici traitent d'ailleurs de différentes manières contemporaines par lesquelles la lumière est utilisée pour synthétiser des molécules.

## 1.1. Principes généraux

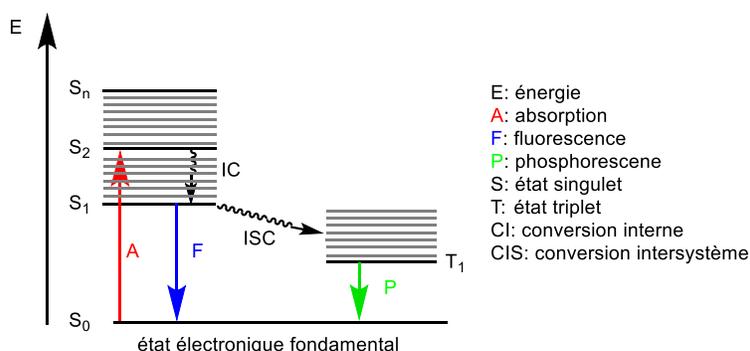
Dans l'obscurité et à température constante, une molécule est considérée dans un état d'équilibre, dit fondamental (A). Sous l'incidence d'un photon ( $h\nu$ ), une molécule peut parvenir à un état de plus haute énergie potentielle, à la condition que l'énergie du photon soit égale à la différence d'énergie des 2 états concernés. La molécule est alors dans un nouvel état, dit excité ( $A^*$ ) (**Figure 1.1**). L'absorption d'un photon est accompagnée par la promotion de l'électron d'une orbitale moléculaire de valence (HOMO, *Highest Occupied Molecular Orbital*), vers une orbitale moléculaire inoccupée de plus haute énergie potentielle (LUMO, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). On parle alors de transition électronique (TE) ou de saut quantique. Pour parvenir à un nouvel état d'équilibre de plus basse énergie, la molécule va dissiper l'excédent énergétique accumulé lors de la TE de différentes façons : c'est la désactivation.<sup>5</sup>



**Figure 1.2** Diagramme orbitalaire d'une molécule dans son état fondamental A et dans son état excité  $A^*$ .

La désactivation peut s'effectuer par voie intra ou intermoléculaire. Les TE, les différentes voies de désactivation, les états vibrationnels impliqués et les spins électroniques qui les relie, peuvent être décrits dans un diagramme de Jablonski (**Figure 1.3**).<sup>6</sup> Les niveaux

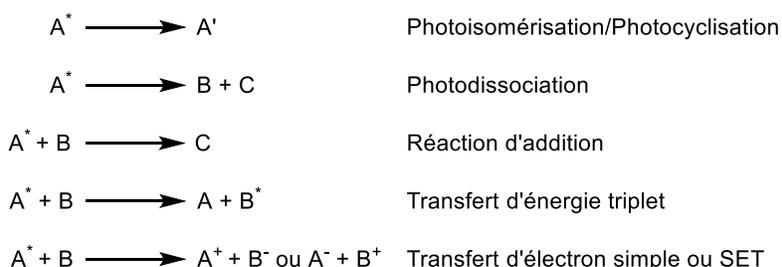
d'énergies vibrationnels de la molécule (lignes horizontales) y sont discernés par une lettre et un indice. La lettre renseigne sur le spin de l'état en question. Lorsque tous les électrons de valence d'un composé sont pairés, suivant la règle de Hund, son état fondamental est dit singulet (S). À l'inverse, on parlera d'état triplet (T).<sup>7</sup> L'indice renseigne quant à lui sur l'énergie potentielle relative des états décrits : la valeur 0 correspond à l'état vibrationnel fondamental de A, et la valeur 1, à l'état vibrationnel excité principal, d'énergie directement supérieure. Les niveaux énergétiques principaux sont séparés par des micro-états vibrationnels (lignes plus minces). Comme la plupart des molécules organiques présentent un état fondamental singulet ( $S_0$ ), une TE promeut un électron de  $S_0$  vers un état excité ( $S_n$ ) : c'est l'absorption.<sup>5</sup> La loi de Wigner (ou de conservation des spins), stipule que le spin de la molécule est conservé durant cette TE.<sup>7</sup> Qu'importe l'état  $S_{1+n}$  ainsi atteint, la molécule va dissiper l'énergie absorbée sous forme de chaleur pour rejoindre l'état excité principal  $S_1$  (CI, conversion interne). La chaleur est cédée au milieu à travers des vibrations et, dans une moindre mesure, des rotations. La loi de Kasha stipule que la désactivation vers  $S_1$  est si rapide, qu'aucun autre processus ne peut y entrer en compétition.<sup>4</sup> Depuis  $S_1$ , La molécule peut alors dissiper le reste de son énergie en émettant un photon (fluorescence), sous forme de chaleur (*via* un CI :  $S_1 \rightarrow S_0$ ), en fournissant un travail de changement de spin (CIS, croisement intersystème :  $S_1 \rightarrow T_1$ ) suivi, ou non, de l'émission d'un photon (phosphorescence) ou encore à travers une réaction photochimique.



**Figure 1.3** Diagramme de Jablonski et processus de désactivation.

L'énergie potentielle, la distribution de la densité électronique, la longueur des liens, la polarisabilité et la cage de solvation de  $A^*$  diffèrent de celles de A.<sup>8</sup> Ainsi, une nouvelle gamme de réactivités est accessible depuis  $A^*$  (**Figure 1.4**). La molécule possède maintenant

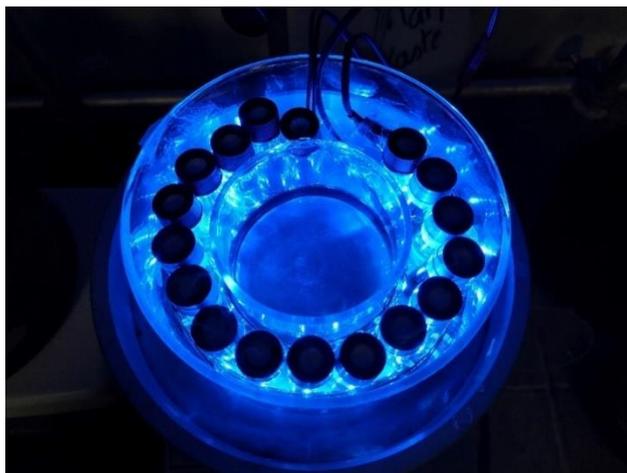
suffisamment d'énergie pour s'isomériser ou cycliser spontanément (photoisomérisation). Un exemple notable est l'isomérisation *cis-trans* du cyclooctène<sup>9</sup> sous l'incidence de rayons UV. A\* peut également se dissocier en un ou plusieurs fragments (photodissociation). Phénomène exemplifié par l'homolyse des liens peroxydes.<sup>7</sup> La photochimie englobe également des processus bimoléculaires. Lorsque A\* subsiste assez longtemps et entre en collision avec une molécule B, elles peuvent réagir ensemble pour générer une toute nouvelle molécule C (réaction d'addition). En l'occurrence, l'oxygène singulet, généré par l'irradiation de l'oxygène triplet, s'engage dans des photocycloadditions [2+2], [4+2] ou des réactions "ene".<sup>10</sup> La relaxation de A\* peut également s'accompagner de l'excitation simultanée de B vers B\* (TET, transfert d'énergie triplet). A\* peut encore concéder ou recevoir un électron de B. On parlera alors de réaction photorédox ou de transfert d'électron célibataire (SET, *Single Electron Transfer*). Des exemples de réactions de transfert d'énergie et SET ainsi que leurs mécanismes seront traités extensivement tout au long du manuscrit.



**Figure 1.4** Réactions photochimiques usuelles.

Les réactions chimiques sont typiquement induites par chauffage ou par l'application d'un champ électrique. Cependant, la photochimie permet de franchir des barrières d'activation élevées instantanément et offre ainsi l'accès facilité à des réactivités plus difficilement atteintes par activation thermique. Dans cette optique, le soleil apparaît comme une source d'énergie virtuellement infinie et non polluante, sous la forme de rayons UV, visibles et infrarouges. En pratique cependant, les durées d'ensoleillement et leurs intensités, entre autres d'un pléthore d'autres contraintes, limitent l'utilisation de la lumière solaire en laboratoire. Le chimiste préférera donc utiliser un éclairage artificiel prodigué par des diodes électroluminescentes

(DELs), des ampoules, des lampes ou encore des lasers adaptés à ses expérimentations. L'usage de DELs, toujours plus performantes, économes en énergie et bon marché, s'impose donc comme outil privilégié de la chimie de synthèse.



**Figure 1.5** *Light'O Reactor 4000* : réacteur photochimique éclairé par des bandes de DELs.

Un photon est caractérisé par la quantité d'énergie qu'il véhicule. L'équation de Planck-Einstein décrit comment cette énergie ( $\Delta E$  donnée en eV pour alléger les valeurs) varie avec sa longueur d'onde ( $\lambda$  en nm), sa fréquence ( $\nu$  en  $s^{-1}$ ), la vitesse de la lumière dans le vide ( $c$  en  $nm \cdot s^{-1}$ ) et la constante de Planck ( $h$  en  $J \cdot s$ ).<sup>11</sup>

$$\Delta E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (1)$$

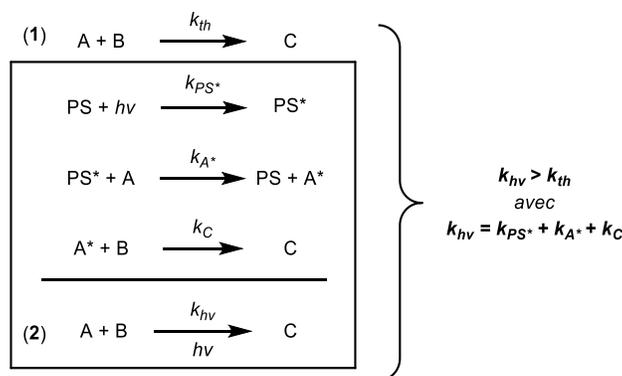
Les rayons infrarouges ( $>780$  nm ou  $<1,6$  eV) s'avèrent tout juste suffisants pour provoquer les vibrations des liens moléculaires (0,1 eV).<sup>11</sup> Les rayonnements UV (100 à 380 nm ou 3 à 12 eV) peuvent provoquer des TE (jusqu'à 10 eV), voir l'ionisation de certains composés ou même le bris de certains liens faibles (2 eV pour les peroxydes). Ces bris de liens causés par les UV, souvent homolytiques, peuvent initier des réactions radicalaires exothermiques peu sélectives et donc la dégradation des molécules. Les montages réactionnels irradiés sous UV doivent donc également être conçus de sorte à limiter l'exposition de l'expérimentateur aux rayonnements ainsi que contrôler de hautes températures. Une verrerie en quartz, onéreux, est également préférable car le verre Pyrex<sup>®</sup> communément utilisé en laboratoire, absorbe fortement les

radiations inférieures à 300 nm.<sup>11</sup> Cela complique la mise à l'échelle de la chimie sous UV. Des efforts sont donc investis pour exploiter la lumière visible (380 à 780 nm ou 1,6 à 3 eV), moins énergétique et surtout compatible à différents systèmes réactionnels (réacteur ou débit continu). Les molécules organiques y sont d'ailleurs moins susceptibles à la photodécomposition que sous UV. Les bandes d'absorptions des chromophores organiques dans le visible sont également moins intenses et plus minces que dans l'UV. Cela peut s'avérer être un avantage en vue d'activation chimiosélective. Le recours à des catalyseurs aux caractéristiques d'absorptions et aux réactivités modulables peut ainsi s'avérer utile.

## 1.2. Photocatalyse

### 1.2.1. Principes généraux et caractéristiques

La photocatalyse tente d'augmenter la vitesse des réactions chimiques à l'aide de catalyseurs, activés par l'absorption d'un photon.<sup>12</sup> Ces photosensibilisateurs (PS) ou photocatalyseurs (PC), modifient le mécanisme réactionnel et sont régénérés à la fin de la réaction. Les termes PS et PC seront utilisés sans distinction particulière dans ce manuscrit, mais c'est l'abréviations PS qui sera la plus fréquemment utilisée. La transformation générique des réactifs A et B donnant le produit C servira à illustrer ce principe (**Figure 1.6**). Cette réaction peut s'effectuer de manière thermique (1) en 1 seule étape, ou photocatalytique (2) en 3 étapes. Les constantes de vitesse  $k_{th}$  et  $k_{hv}$  décrivent les vitesses respectives des processus (1) et (2). La réaction (2) est initiée par l'excitation du PS à son état PS\* (décrit par  $k_{PS^*}$ ). Un transfert d'énergie subséquent désactive PS\*, régénérant ainsi PC et permet à A d'atteindre A\* ( $k_{A^*}$ ). Enfin, la collision de A\* avec B permet la formation de C ( $k_C$ ). Comme la somme de  $k_{PS^*}$ ,  $k_{A^*}$  et  $k_C$  (équivalent à  $k_{hv}$ ) est plus grande que  $k_{th}$ , la réaction photocatalysée est plus rapide que la réaction thermique ( $k_{hv} > k_{th}$ ).



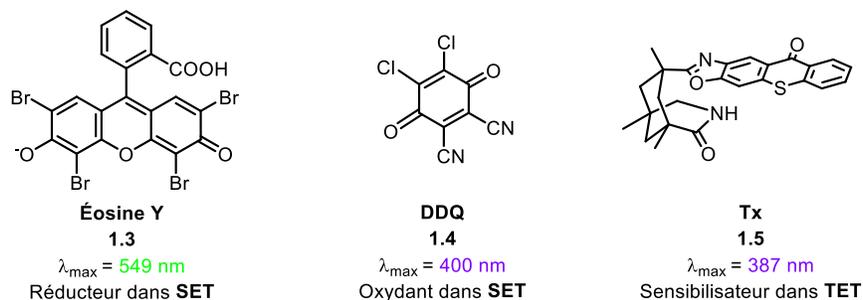
**Figure 1.6** Équations de vitesse de la formation du produit C par voie thermique (1) et photocatalytique (2).

On distingue deux types de photocatalyse en solution: hétérogène et homogène. Comme la catalyse de manière plus générale, elles se distinguent par les états respectifs du substrat et du catalyseur dans le milieu réactionnel. Dans la catalyse hétérogène par exemple, le PC, bien souvent solide, est en suspension tandis que le substrat est dissout. Les chercheurs Fujishima et Honda ont par exemple démontré l'utilité de PS semi-conducteurs tels que  $TiO_2$ ,<sup>13</sup>  $SnO_2$ <sup>14</sup> ou  $ZrO_2$ <sup>15</sup> dans le craquage de l'eau en hydrogène et dioxygène.<sup>16</sup> En catalyse homogène, dont il sera essentiellement question maintenant, le PC et le substrat sont tous deux dissouts dans le milieu réactionnel.

## 1.2.2. Photocatalyse homogène

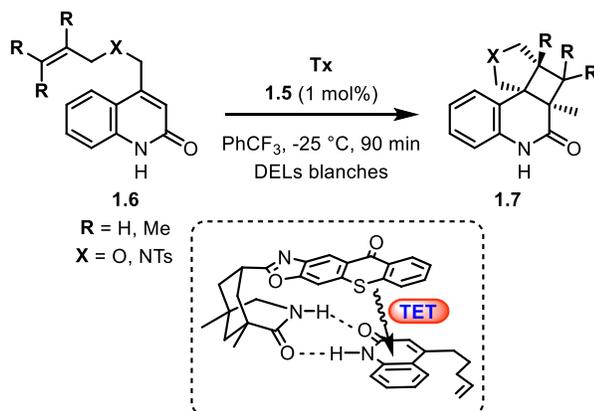
### 1.2.2.1. Colorants

Les PS homogènes les plus communs sont des molécules organiques (colorants) ou organométalliques. Parmi les colorants comptent l'éosine Y (**1.3**),<sup>17</sup> la 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone DDQ (**1.4**)<sup>18</sup> et la 7-(oxazolo[4,5-b]-thioxanthone-2-yl)-1,5,7-triméthyl-3-azabicyclo[3.3.1]nonan-2-one Tx (**1.5**)<sup>19</sup> (**Figure 1.7**). L'éosine Y **1.3** est couramment utilisée comme réducteur dans les réactions de type SET en photorédox. À l'inverse, le fort pouvoir oxydant de **1.4** en fait un accepteur d'électron de choix. Des exemples de type de réactions photorédox dans lesquelles ces colorants sont impliqués seront discutées extensivement au **Chapitre 1.3.3**.



**Figure 1.7** Colorants utilisés en photocatalyse, longueur d'onde maximale d'absorption et rôle joué en synthèse organique.

Le Prof. T. Bach a utilisé le catalyseur Tx, représenté ci-dessus comme PS chiral dans des réactions de photocycloaddition [2+2] en présence de quinolones **1.6** substituées en  $\alpha$  par des oléfines (**Figure 1.8**).<sup>19</sup> Le mécanisme proposé débute par la coordination du substrat quinolone à la partie azabicyclo[3.3.1]nonan-2-one de **1.5**. Le squelette thioxanthone servirait alors d'antenne réceptrice de lumière. Un transfert d'énergie triplet (TET), dont les caractéristiques seront vues en détail au **Chapitre 1.3.3.3**, aurait finalement lieu pour permettre la photoaddition [2+2] intramoléculaire du substrat. L'oléfine impliquée s'ajouterait sur la face opposée de la quinolone faisant face à la thioxantone.

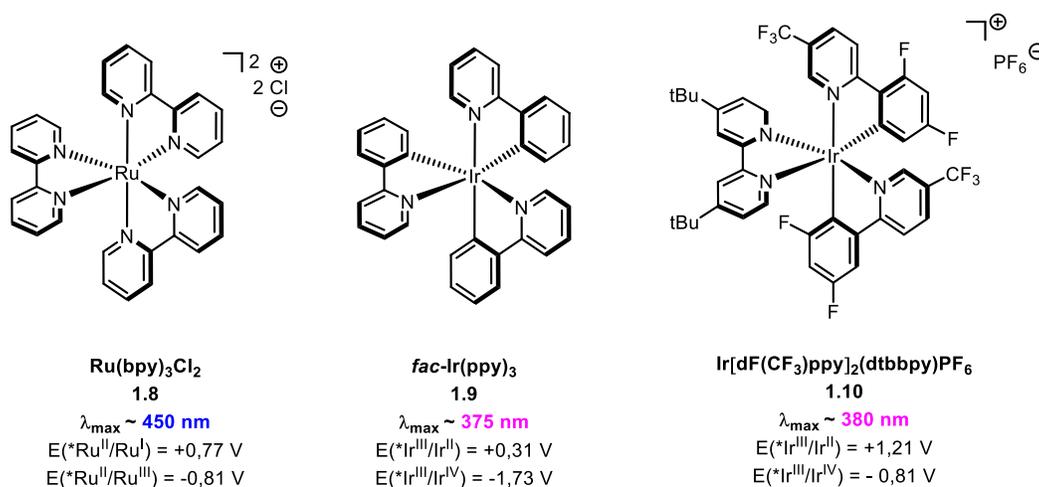


**Figure 1.8** Photoaddition intramoléculaire [2+2] asymétrique *via* TET.

### 1.2.1.2. PS organométalliques

Les PS organométalliques se présentent sous la forme générique d'un métal de transition auxquels sont coordonnés différents ligands mono et/ou polydentates. Si les tous les ligands

qu'ils portent sont identiques, ils sont dits homoleptiques (hétéroleptiques dans le cas contraire). Les PS organométalliques sont parfaitement illustrés par Ru(bpy)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> (**1.8**)<sup>20,21</sup>, *fac*-Ir(ppy)<sub>3</sub> (**1.9**)<sup>22,23</sup> et Ir(dF(CF<sub>3</sub>)ppy)<sub>2</sub>(dtbbpy)PF<sub>6</sub> (**1.10**)<sup>24</sup> (Figure 1.8). Ces PS organométalliques portent en l'occurrence des ligands organiques de type mono ou dipyridyl plus ou moins substitués. Le succès des **1.8** et **1.9** est dû à leur stabilité à l'air en conditions ambiantes, leurs disponibilités commerciales bien que relativement onéreuse (**1.8**<sup>25</sup> : 14 \$CAD/100 mg, Ir<sup>26,27</sup> : >160 \$ CAD/100 mg), leurs synthèses accessibles ainsi que leurs propriétés photophysiques attractives. Parmi ces dernières figurent : leurs profils d'absorption/émission dans le domaine du visible ainsi que le temps de demi-vie d'excitation ( $\tau$ , s) étendus.<sup>20,22</sup> Ce qui fait d'eux des PS emblématiques vient du fait qu'à leurs états excités respectifs, ces complexes sont quasiment d'aussi bon réducteurs qu'oxydants (*c.f.* potentiels rédox d'état excité Figure 1.9). La modification de l'architecture des ligands permet l'ajustement fin de l'ensemble propriétés. Cela leur confère une versatilité remarquable en photorédox.<sup>28</sup> L'ensemble de ces propriétés va maintenant être mis en valeur à travers le panel de réactivité auquel les PS organométalliques donnent l'accès.



**Figure 1.9** Structure des PS **1.8** et **1.9** et **1.10** utilisés en photocatalyse, longueurs d'onde maximales d'absorption ( $\lambda_{\text{max}}$ ) et potentiels rédox à l'état excité (*vs* SCE dans MeCN).

### 1.2.3. Réactivité des PS organométalliques

Le potentiel de la photocatalyse comme outil de synthèse de molécules organiques tentera d'être illustré à travers différentes réactions de formation de liens carbone-carbone (C-C), C-hétéroatome et d' $\alpha$ -aminations (des exemples sont données pour l'ensemble de ces réactions dans le présent chapitre). Ces liens sont omniprésents dans les molécules essentielles au règne du Vivant (vitamines, protéines, lipides, carbohydrates, ...) ; elles-mêmes principales cibles de la synthèse organique dont les retombées touchent directement la pharmacologie, l'agrochimie ou encore la nutrition. La formation de liens C-C insaturés (doubles ou triples) engendre une remarquable plus-value synthétique en vue de fonctionnalisations subséquentes pour bâtir des structures complexes. Les réalisations dans ce domaine se voient d'ailleurs ponctuellement distinguées par des prix Nobel.<sup>29-31</sup>

#### 1.2.3.1. Photorédox

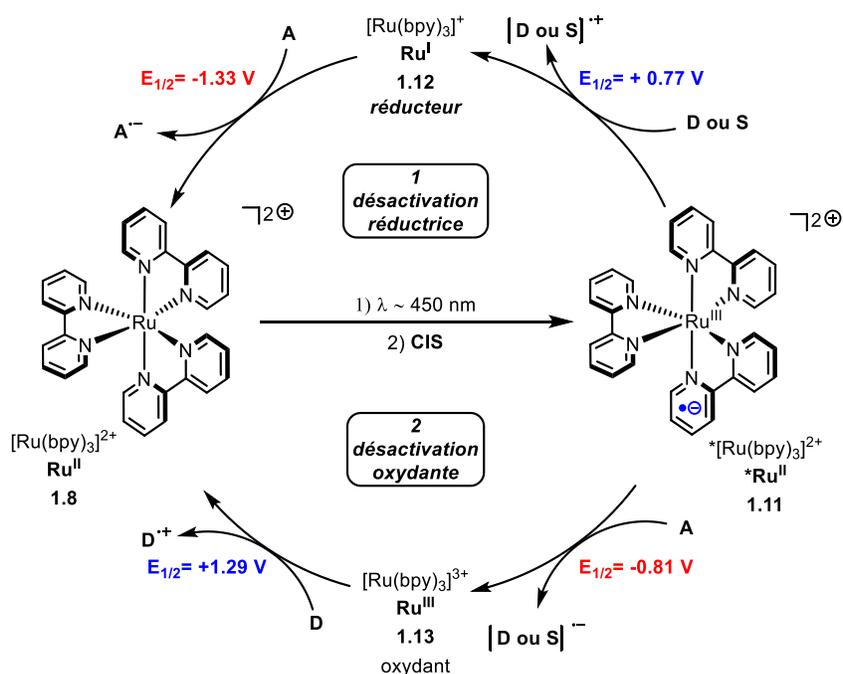
L'un des principaux modes de réactivité des PS est le transfert d'électron célibataire (SET) durant les processus photorédox. En effet, les capacités d'oxydant et/ou de réducteur des PS se voient exaltées depuis leurs états excités PS\*. Ce double rôle est parfaitement illustré par le PS de Ru<sup>II</sup> **1.8** (Figure 1.10).<sup>20,28</sup> Sous l'incidence de lumière bleue (autour de 450 nm), **1.8** peut absorber un photon depuis son état fondamental pour parvenir à son état excité \*Ru<sup>II</sup>. La TE en jeu est un transfert de charge métal-ligand (MLCT, *Metal-Ligand Charge Transfer*) : l'électron d'une orbitale d métallique (HOMO) est promu vers l'orbitale anti-liante  $\pi^*$  d'un ligand (LUMO). Le \*Ru<sup>II</sup> peut d'ailleurs être représenté avec une séparation de charges formelles entre le centre métallique cédant un électron (désormais à un état d'oxydation +3, d<sup>5</sup>) et un ligand réduit (état d'oxydation -1). Le \*Ru<sup>II</sup> subit alors une conversion intersystème (CIS) pour atteindre son état excité triplet \*T ( $\tau = 1100$  ns). Cet état excité peut désormais intervenir dans un SET ou un TET (détaillé en section 1.3.3.3). Deux options sont possibles durant le SET :

1. Le centre métallique de l'espèce \*Ru<sup>II</sup> **1.11** est réduit ( $E_{1/2} = +0,77$  V) par un donneur d'électron sacrificiel (D) ou le substrat réactionnel (S) formant ainsi l'espèce transitoire de Ru<sup>I</sup> **1.12** (d<sup>6</sup>). On parle de désactivation réductrice du PS (ou de cycle réductif pour l'ensemble du processus). Tandis que l'espèce oxydée (D<sup>+</sup>/S<sup>+</sup>) continue à réagir,

l'intermédiaire **1.12** qui est un réducteur ( $E_{1/2} = -1,33 \text{ V}$ ) régénère l'espèce de Ru<sup>II</sup> **1.8** en cédant un électron à un accepteur (en général le substrat ou un intermédiaire réactionnel).

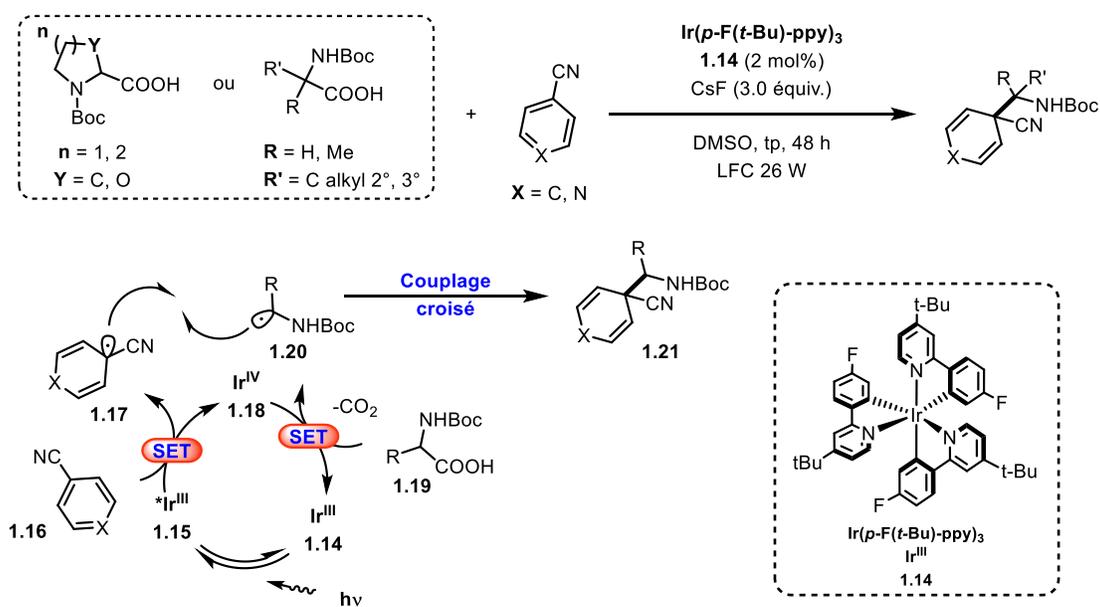
- Le ligand dipyridyl de **1.11** à l'état d'oxydation -1, est oxydé ( $E_{1/2} = -0,81 \text{ V}$ ) par un accepteur d'électron sacrificiel (A) ou le substrat (S) formant ainsi l'espèce Ru<sup>III</sup> **1.13**. On parle de désactivation oxydante du PS (ou cycle oxydatif). Alors que l'espèce réduite ( $D^{\cdot-}/S^{\cdot-}$ ) continue à réagir, **1.13** qui est un oxydant ( $E_{1/2} = +1,29 \text{ V}$ ) régénère **1.8** en acceptant un électron d'un donneur dans le système (en général le substrat ou un intermédiaire réactionnel).

Le PS peut donc agir comme générateur de radicaux en vue de réactions en chaîne, ou bien moduler la réactivité des radicaux ultérieurement dans le cycle catalytique (*c.f.* section **1.3.4.2**). Une réaction photocatalytique est qualifiée de rédox-neutre lorsque le cycle de désactivation ne fait pas intervenir de donneur ou d'accepteur sacrificiels d'électrons. Dans ce cas le substrat ou un intermédiaire réactionnel régénère le catalyseur. À l'inverse, les donneurs sacrificiels les plus communs sont des amines tertiaires (*N,N*-diisopropyléthylamine ou DIPEA, triéthylamine ou NEt<sub>3</sub>, ...) ou encore l'acide ascorbique, tandis que l'accepteur d'électron le plus commun est l'oxygène moléculaire.<sup>12</sup>



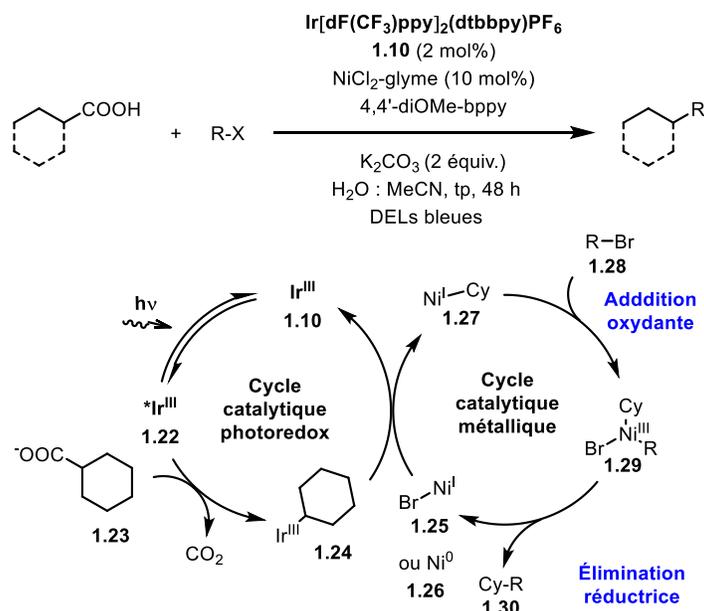
**Figure 1.10** Désactivation réductrice (1) et oxydante (2) de Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>.

Le groupe du Prof. MacMillan reporte un processus rédox-neutre pour l'arylation décarboxylative d' $\alpha$ -aminoacides en présence de cyanoarènes, à l'aide d'un complexe d'iridium (**Figure 1.11**).<sup>32</sup> Le mécanisme proposé débute par l'excitation du PS  $\text{Ir}^{\text{III}}$  **1.14** vers sa forme excitée réductrice  $^*\text{Ir}^{\text{III}}$  **1.15** ( $E(\text{Ir}^{\text{IV}}/^*\text{Ir}^{\text{III}}) = -1.67 \text{ V vs SCE}$ ). La réduction du cyano(hétéroaryl) **1.16** forme alors le radical **1.17** et l'espèce oxydante  $\text{Ir}^{\text{IV}}$  **1.18**. Cette dernière abstrait un électron à l'acide aminé **1.19** générant ainsi le radical  $\alpha$ -aminé **1.20**. La régénération du PS **1.14** referme le cycle catalytique oxydatif. Finalement, les radicaux **1.17** et **1.20** se recombinent pour former le produit de couplage **1.21**. La structure de  $\text{Ir}(\text{p-F}(t\text{-Bu})\text{ppy})_3$  **1.14** a été finement ajustée afin de remplir un rôle ambivalent de réducteur et d'oxydant dans le cycle catalytique. Les groupements *t*-butyles installés par synthèse sur les cycles pyridine des ligands, augmentent la capacité d'oxydation à l'état excité de l'espèce **1.15** sans trop affecter le potentiel de réduction de l'intermédiaire d' $\text{Ir}^{\text{IV}}$  **1.18**. Le couplage supporte des fonctions carboxylates secondaires ( $2^\circ$ ) ou tertiaires ( $3^\circ$ ), des arènes fonctionnalisés ainsi que des hétérocycles. Cependant, aucun exemple d'acide carboxylique primaire, telle que la glycine, n'est reporté. Cette méthodologie témoigne donc du potentiel de la photocatalyse pour la revalorisation en conditions douces d'acides carboxyliques  $\alpha$ -aminés pour former des produits de haute valeur synthétique. Ces produits issus de la biomasse (acides aminés essentiels), sont abondants et bons marchés.



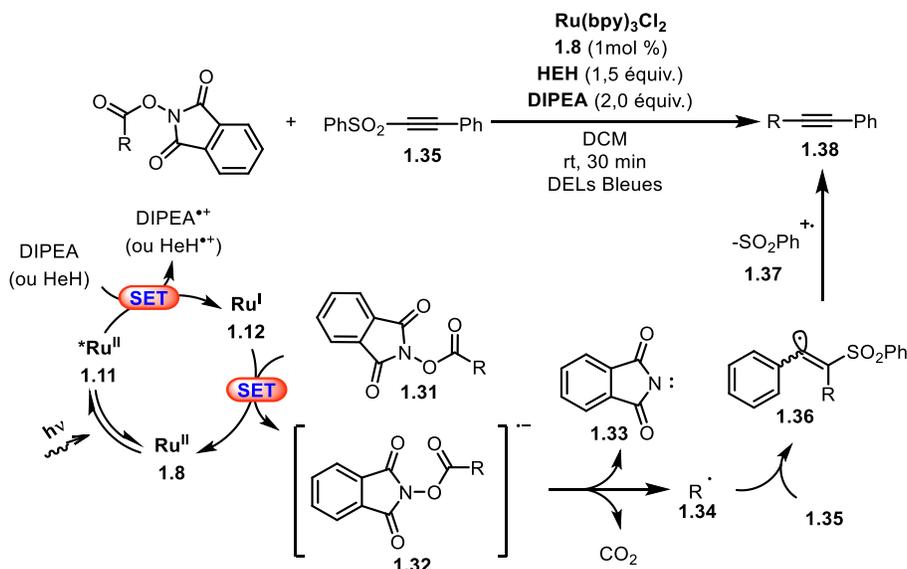
**Figure 1.11** Arylation d'acides  $\alpha$ -aminés *via* un cycle photorédox oxydatif  $\text{Ir}^{\text{III}}/^*\text{Ir}^{\text{III}}/\text{Ir}^{\text{IV}}$ .

Les réactions de couplage croisé catalysées par des métaux de transitions sont de puissants outils pour forger des liens C-C divers et variés.<sup>33-36</sup> Comme elles sont prédictibles, chimiosélectives et à hauts rendements, elles trouvent des applications dans l'ensemble des branches de la chimie qui sont amenées à bâtir des molécules.<sup>33</sup> La formation de lien C(sp<sup>3</sup>)-C(sp<sup>3</sup>), à partir de substrats natifs, non activés, demeure un enjeu de taille en vue de l'utilisation de substrats non activés primaires 1° et 2° sans réactions parasites (e.g. β-élimination d'halogénures secondaires en présence de palladium). La catalyse au Ni a tenté de répondre à cette problématique par le couplage d'halogénures d'alkyles avec des nucléophiles organométalliques (organozinc<sup>34</sup>, organomagnésien<sup>35</sup> et organoborane<sup>36</sup>). Toutefois, ces partenaires de couplages nucléophiles, préparés juste avant utilisation, peuvent être extrêmement réactifs et/ou sensibles à l'humidité et l'air. Des voies de couplage plus directes, à partir de réactifs stables et stockables sont désirables pour garantir des économies d'atomes et d'étapes lors des étapes de synthèses. Le Prof. MacMillan<sup>37</sup> reporte l'usage d'acides carboxyliques, abondants, stables et bons marchés, dans des couplages photocatalytiques croisés sur des bromures d'alkyles. Des liens C(sp<sup>3</sup>)-C(sp<sup>3</sup>) sont ainsi formés grâce à la synergie d'un cycle photocatalytique et d'un cycle de catalyse au Ni (**Figure 1.12**). La réaction débute par la réduction du précatalyseur NiCl<sub>2</sub>-glyme en espèce active de Ni<sup>0</sup> **1.26**. Cette réduction, certainement réalisée par le PS d'iridium a été omise de la figure pour plus de clarté. Après l'absorption d'un photon le PS d'Ir<sup>III</sup> **1.10** atteint son état excité \*Ir<sup>III</sup> **1.22**, capable de réduire l'acide carboxylique **1.23**. La photodécarboxylation de ce dernier génère un radical alkyle, trappé par l'iridium pour former l'espèce **1.24** et du CO<sub>2</sub>. Le radical alkyl de **1.24** peut alors être transféré à l'espèce de Ni<sup>0</sup> **1.26** (ou l'halogénure de Ni<sup>I</sup> **1.25**) pour former le complexe de Ni<sup>I</sup> **1.27** et régénérer le PS **1.10**. Ce dernier subirait l'addition oxydante du bromure d'alkyle **1.28** et former la nouvelle espèce de Ni<sup>III</sup> **1.29** qui libérerait le produit de couplage **1.30** après élimination réductrice. Cela dit, rien n'écarter la possibilité d'addition du radical décarboxylé sur une espèce de Ni<sup>II</sup> formée au préalable par addition oxydante de **1.28** sur **1.26**. La méthodologie s'accommode aux halogénures d'alkyles et d'acides carboxyliques 1° et 2° mais les substrats 3° offrent de faibles rendements.



**Figure 1.12** Couplage croisé d'acides carboxyliques et de bromures d'alkyles *via* un cycle synergique de métallaphotoredox. La réduction du pré-catalyseur de  $\text{Ni}^{\text{II}}$  a été omise pour plus de clarté.

Le Prof. Chen reporte la formation de liaisons  $\text{C}(\text{sp})\text{-C}(\text{sp}^3)$  *via* le couplage décarboxylatif réductif de *N*-acyloxyphthalimide esters avec des phénylesulfonylalcynes.<sup>38</sup> Appuyé par une base expérimentale, le mécanisme reporté pour la transformation s'effectue *via* un cycle réductif dont le mécanisme est schématisé à la **Figure 1.13**. Sous l'incidence d'un photon, le PS de  $\text{Ru}^{\text{II}}$   $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$  **1.31** atteint son état excité  $^*\text{Ru}^{\text{II}}$  **1.11** capable d'oxyder la base Hünig (DIPEA) ou l'ester de Hantzsch (HEH) agissant comme donneurs d'électrons sacrificiels. L'espèce réduite  $\text{Ru}^{\text{I}}$  **1.12** est ainsi formée. Cet intermédiaire électron-riche est capable de réduire le *N*-acyloxyphthalimideester **1.31** qui libère, *via* décarboxylation et rupture homolytique de lien C-C de **1.32**, du  $\text{CO}_2$ , un anion phthalimidate **1.33** ainsi que le radical alkyle **1.34**. Ce dernier s'additionne alors sur le lien triple C-C du substrat sulfonealcyne **1.35** présent en excès dans le système. L'intermédiaire alcényle **1.36** et génère finalement le produit final **1.37** après élimination d'un radical phénylesulfonate **1.38**.

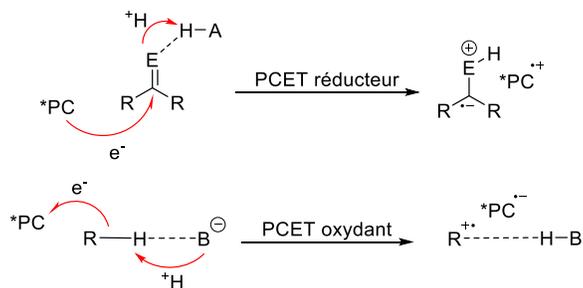


**Figure 1.13** Couplage réductif pour la formation de liens C(sp)-(sp<sup>3</sup>) via photodécarboxylation de *N*-acyloxyphtalimideesters.

### 1.2.3.2. Transfert couplé d'électron et de proton

Les molécules aux potentiels rédox élevés sont particulièrement réfractaires aux transferts d'électron en conditions douces: le  $\text{CO}_2$  en est un exemple. Il est certainement, une des sources de carbone les plus accessibles sur Terre. Des procédés de revalorisation efficaces du  $\text{CO}_2$  en tant que matière première, ou bloc de construction moléculaire, provoqueraient donc une avancée considérable en matière de développement durable, touchant ainsi la prétrouchemie et la chimie de synthèse.<sup>39</sup> Cependant une barrière d'activation cinétique importante limite sa réduction en conditions douces ; et ce, même si les produits formés ont une énergie libre qui lui est similaire (*e.g.* acides carboxyliques, esters, carbonates, ...). Cela est notamment dû au fait que sa réduction lui fasse adopter une configuration coude et ainsi changer radicalement ses propriétés électroniques (moment dipolaire, polarisabilité, ...). Au fil des millénaires, les plantes chlorophylliennes ont mis en place un système de haute performance pour fixer le  $\text{CO}_2$  de l'air afin de bâtir leurs organes structuraux : la photosynthèse.<sup>2</sup> La réduction du  $\text{CO}_2$  y est réalisée via un transfert d'électrons couplé à une réaction acide-base de Brønsted (PCET, *Proton-Coupled Electron Transfer*). Par rapport à une réaction impliquant une réaction rédox et une réaction acide-base séquentielles, les PCET voient leurs barrières cinétiques d'activation

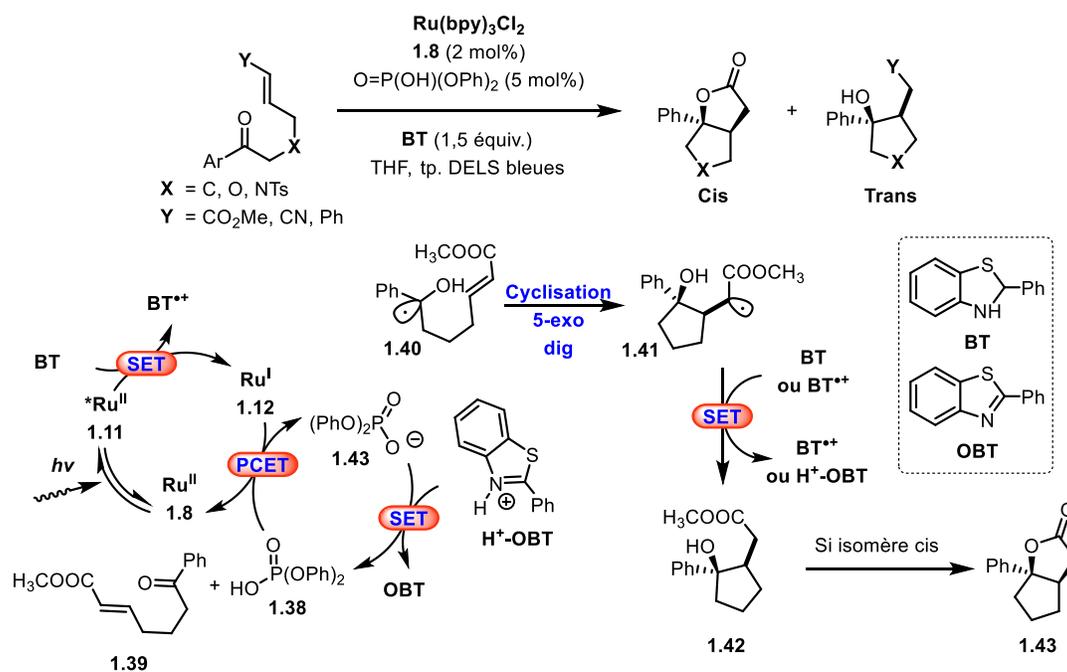
diminuées et s'effectuent en une seule étape (**Figure 1.14**). De manière plus générale, les PCET permettent l'utilisation conjointe d'oxydants et de bases (ou de réducteurs et d'acides) aux potentiels et aux pKa éloignés de ceux des substrats à oxyder (ou réduire). Lorsqu'initiales par un **PS**, les PCET se révèlent comme des méthodes de choix pour générer des radicaux en conditions plus douces que par chauffage ou sous rayonnement UV.



**Figure 1.14** Schémas réactionnels généraux de PCET réducteur et oxydant.

Le groupe du Prof. Knowles travaille activement à faire valoir les réactions de types PCET comme outils de synthèse.<sup>40,41</sup> Ses travaux se sont notamment illustrés à travers la formation de lien C-C par la cyclisation intramoléculaire de radicaux cétyles (**Figure 1.15**).<sup>40</sup> Exploitant la basicité exaltée des carbonyles (aux potentiels de réduction élevés) à l'issue de leur réduction, des réducteurs et des acides peuvent être employés de concert durant une étape de PCET pour former des radicaux cétyles en conditions douces. Cette étape de PCET permet ainsi l'emploi de réducteurs dont la réaction avec le groupement carbonyle aurait été endergonique passant par un processus séquentiel. Les auteurs proposent le cycle catalytique réductif suivant : l'excitation de **Ru<sup>II</sup> (1.8)** vers **\*Ru<sup>II</sup> (1.11)** est induite par de lumière bleue. Le **1.11** est ensuite réduit par la dihydrobenzothiazole BT pour générer l'espèce **Ru<sup>I</sup> (1.12)** ainsi que le radical positif BT<sup>+</sup>. Après quoi, le processus PCET survient en présence diphénylphosphate **1.38** et du substrat **1.39** formant ainsi le radical **1.40**. Ce dernier, peut ensuite réagir de manière intramoléculaire avec l'oléfine présente sur le substrat afin de former l'intermédiaire **1.41**. Le produit de cyclisation **1.42**, ou le bicyclic **1.43** si le réactif de départ cis est utilisé, est alors formé par transfert d'atome d'hydrogène certainement issu de **BT<sup>+</sup>** qui lui-

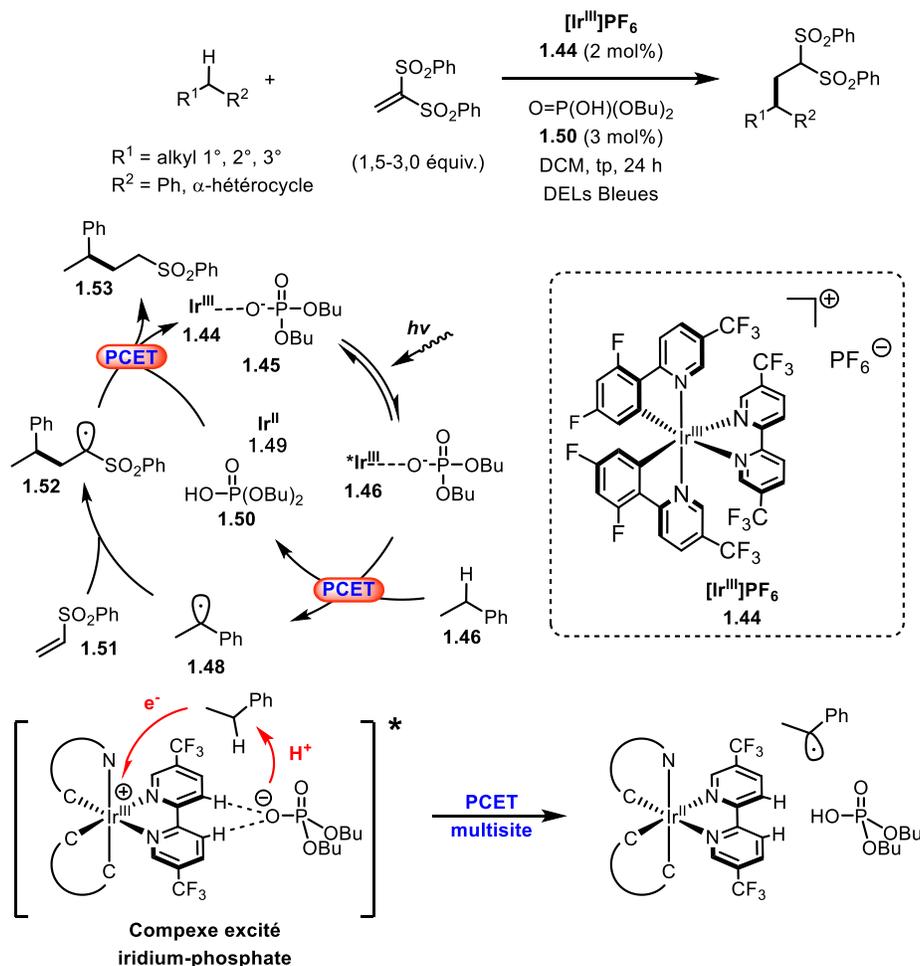
même cède un proton à la base conjugué du catalyseur acide **1.43** et forme la benzothiazole OBT.



**Figure 1.15** Cyclisation intramoléculaire photocatalytique de radicaux cétyles *via* PCET.

Le Prof. Knowles a également su démontrer la valeur synthétique des réactions de PCET dans l'alkylation d'oléfines, par activation photocatalysée de lien C-H hydrocarbures (**Figure 1.16**).<sup>42</sup> Ce processus permet l'abstraction de l'équivalent d'un atome d'hydrogène (H) d'un lien C-H en conditions douces. Cette réactivité, découverte de manière fortuite, est supposée passer par une étape de PCET intermoléculaire multisite ; multisite, car le proton et l'électron sont distribués vers deux accepteurs distincts. Le mécanisme réactionnel débiterait par l'association, consolidée par liaisons hydrogènes, du PS d'**Ir**<sup>III</sup> **1.44** et de l'anion phosphate basique **1.45**. Ce complexe implique les hydrogènes en position 3 et 3' du ligand pyridine de l'**Ir**<sup>III</sup> ainsi que les oxygènes du phosphate **1.45**. L'irradiation du complexe sous lumière bleue génère **\*Ir**<sup>III</sup> **1.46**, toujours complexé à **1.45**. L'étape de PCET est alors réalisée l'approche du substrat **1.47**. Le phosphate déprotonne le lien C-H du substrat qui est simultanément oxydé de

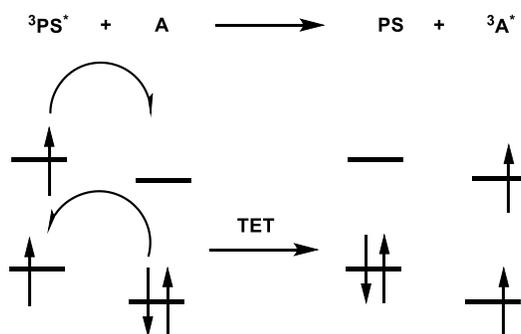
manière concertée par  $^*\text{Ir}^{\text{III}}$ . Cela génère un radical alkyle **1.48**, une espèce transitoire d' $\text{Ir}^{\text{II}}$  **1.49** et le dialkylphosphate **1.50**. Le radical alkyle s'additionne ensuite sur l'oléfine **1.51**, dont le produit d'addition **1.52** est réduit par **1.49**. Le cycle catalytique réductif maintenant refermé, est accompagné par l'obtention du produit désiré **1.53** via la protonation de **1.52** en présence de **1.50**. Une élégante étude mécanistique détaillée démontre la formation préalable du complexe PC-phosphate par titration RMN  $^1\text{H}$ , la substitution des H du ligand pyridine par des fluores ou des méthyl esters, l'introduction d'accepteurs compétitifs de ponts H, des expériences de photoluminescence, d'absorption transitoire et d'effets isotopiques cinétiques. Bien que la méthodologie s'avère relativement efficace pour les liens C-H activés (benzyliques, allyliques,  $\alpha$  d'un hétéroatome), elle demeure limitée aux alkyles non activés  $2^\circ$  ou  $3^\circ$  (dont les rendements sont moyens) ainsi qu'aux alcènes activés par un groupement électroattracteur.



**Figure 1.16** Alkylation d'oléfines via C-H activation par PCET multisite.

### 1.2.3.3. Transfert d'énergie triplet

Il a été vu au **Chapitre 1.2.1.2** que l'excitation des PS organométalliques de ruthénium et d'iridium s'accompagne d'un CIS menant à leurs états excités triplets de plus basse énergie ( $^3\text{PS}^*$ ). Hormis les réactions photorédox, la désactivation de  $^3\text{PS}^*$  vers son état fondamental peut induire l'excitation simultanée d'un substrat organique A vers son état excité  $^3\text{A}^*$  (**Figure 1.17**). On parlera alors de transfert d'énergie triplet (TET, *Triplet Energy Transfert*) durant lesquels  $^3\text{PS}^*$  et A échangent des électrons selon un mécanisme de type Dexter.<sup>43</sup> Comme les TE(S $\rightarrow$ T) ou (T $\rightarrow$ S) sont interdites par la règle de Wigner<sup>7</sup>, les processus de transferts d'énergie par résonance de type Förster sont inaccessibles depuis un état excité triplet.<sup>44</sup>



**Figure 1.17** Transfert d'énergie triplet via mécanisme de type Dexter.

La vitesse ( $kE_{TET}$ ) du processus de TET est décrite par l'équation (2) :

$$kE_{TET} = K \cdot J \cdot e^{-L} \quad (2)$$

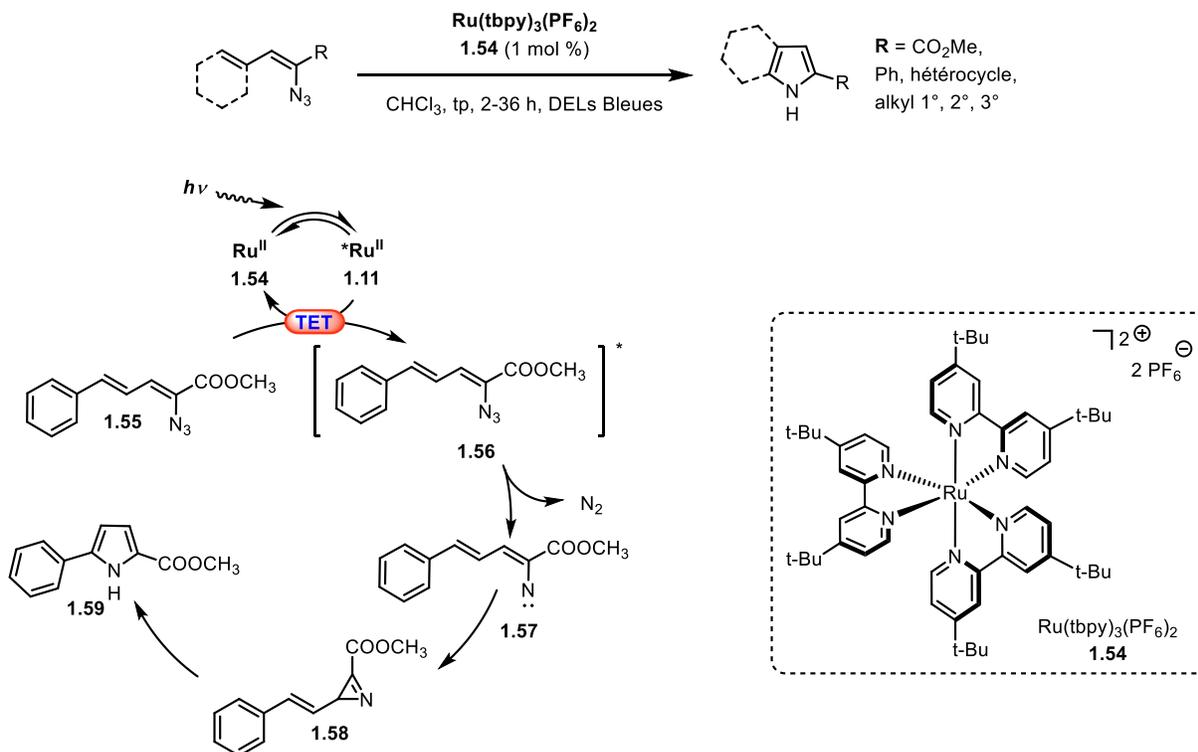
Où  $K$  est le paramètre d'interaction orbitalaire spécifique entre le  $^3\text{PS}^*$  et A (entre autres dicté par la répulsion stérique),  $J$  est un intégral de recouvrement spectral et  $L$  distance entre le donneur et l'accepteur d'énergie. L'efficacité de l'échange décroît exponentiellement avec la distance et devient ainsi négligeable au-delà de quelques diamètres moléculaires. C'est donc un processus de contact dépendant, entre autres, du recouvrement des orbitales de  $^3\text{PS}^*$  et A mais aussi de celui des bandes d'émission de  $^3\text{PS}^*(\text{T}_1 \rightarrow \text{S}_0)$  avec les bandes d'absorption de  $\text{A}(\text{S}_0 \rightarrow \text{T}_1)$ . Ce recouvrement spectral est décrit par  $J$  qui correspond au nombre de TE de  $^3\text{PS}^*$

qui peuvent exciter A. Comme il est laborieux de mesurer avec précision la longueur d'onde des bandes  $S_0$  à  $T_1$  (effectué à des températures cryogéniques), les chimistes organiciens utilisent une règle approximative basée sur la différence des énergie triplets ( $E_t$ ) des espèces en jeu.

- Si  $\Delta E_T < 0$ , la réaction est exergonique. La probabilité que des transitions de  $^3PS^*$  amènent le peuplement des micro-états  $T_1$  de A. est haute. En d'autres mots, leur recouvrement spectrale émission/absorption est important.
- Si  $\Delta E_T > 0$ , la réaction est endergonique et dépend de la température.

En plus de la distance et des recouvrement orbitales et spectraux de  $^3PS^*$  et A, les TET sont en tout temps en compétition avec des processus uni ou bimoléculaires de désactivation de  $^*T_1$  (e.g. phosphorescence, CIS ou collision). Ainsi le temps de demi-vie de l'état triplet ( $\tau$ )  $^3PS^*$  ainsi que ses propriétés luminescentes sont primordiales à l'efficacité de des réactions de TET.

La photodécomposition d'azotures induite par UV permet la formation de nitrènes neutres, libérant de l'azote moléculaire comme seul sous-produit stœchiométrique. Ces intermédiaires nitrenes peuvent servir de plateforme pour la synthèse de divers hétérocycles biologiquement actifs *via* la formation de liens C-N.<sup>45</sup> Toutefois, sous UV, les molécules organiques sont susceptibles à la photodécomposition et à réagir de façon non contrôlée. Le Prof. Yoon reporte la synthèse de pyrroles par photodécomposition d'azotures conjugués (aryles ou vinyles).<sup>46</sup> Le PS **Ru<sup>II</sup> 1.54** y est utilisé comme initiateur de TET sous l'incidence de lumière bleue. C'est donc une méthodologie de génération de nitrenes de basse énergie. Le mécanisme proposé débute par l'irradiation du PS **Ru<sup>II</sup> 1.8** par la lumière et l'atteinte de son état excité **\*Ru<sup>II</sup> 1.11 (Figure 1.18)**. Un TET exergonique ( $\Delta E_T = -0,06 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) vers l'azoture **1.55** génère l'état triplet de basse énergie de ce dernier **1.56**. Il libère alors de l'azote moléculaire pour former l'intermédiaire nitrène **1.57**. Ce nitrène peut réagir avec une double liaison située en  $\alpha$  formant ainsi l'azirine **1.58** (isolable sous la forme de produit de Diels-Alder). Une expansion de cycle finale engendre le produit désiré **1.59**.



**Figure 1.18** Photodécomposition d'azotures pour la synthèse de pyrroles *via* TET.

## 1.2.4. Le cuivre en photocatalyse

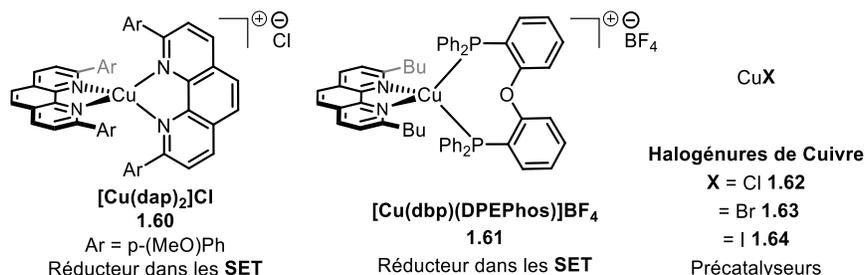
### 1.2.4.1. Généralités

Le cuivre est un métal de transition plus abondant au sein de la croûte terrestre que le ruthénium ou l'iridium.<sup>47</sup> Il est ainsi plutôt bon marché et disponible. En photochimie, il peut être utilisé dans des DELs organiques,<sup>48</sup> des matériaux de cellules photovoltaïques,<sup>43</sup> ou encore dans la synthèse de PS. Ses états d'oxydation les plus communs en solutions sont +1 et +2. Les sels de  $\text{Cu}^{\text{I}}$  et  $\text{Cu}^{\text{II}}$  couramment utilisés en photocatalyse présentent des propriétés photophysiques attractives en tant que PS<sup>49-51</sup>: absorption s'étendant de l'UV au visible, luminescence également dans le domaine du visible, processus rédox réversible et  $\tau$  relativement longs (**Figure 1.19**). Comme les sels de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  sont les plus stables à l'humidité et à l'oxygène moléculaire, les sels de  $\text{Cu}^{\text{I}}$  sont d'excellents réducteurs. À l'inverse les sels de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  sont de faibles oxydants. Néanmoins, il n'est pas rare de trouver des cycles catalytiques impliquant les espèces  $\text{Cu}^{\text{II}}/^*\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$  en présence de donneur d'électron sacrificiel.<sup>51</sup> Le cuivre a donc la

propension d'intervenir dans des cycles catalytiques oxydatifs impliquant les espèces  $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ . En photocatalyse homogène, deux types de PS à base de cuivre se distinguent :

- Les PS formés *in situ* à partir de précatalyseurs anioniques de formule générique  $\text{CuX}$ , où X est un ligand anionique souvent nucléophile ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ , ...).
- Les PS cationiques isolables de forme  $\text{Cu}(\text{L})_n\text{X}_n$ , où L est un ligand organique possédant au moins 1 paire d'électrons libres et X anion peu nucléophile ( $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ , ...).

Les PS formés *in situ*, génèrent des espèces photoactives par le remplacement du ligand X par d'autres ligands qui modifient adéquatement les propriétés du sel.<sup>52-54</sup> Les PS cationiques sont de couleurs vives et donc déjà photoactifs dans la gamme de longueurs d'onde du visible.



**Figure 1.19** Types sels de Cu les plus courants en photochimie : homoleptique **1.60**, hétéroleptique **1.61** et précatalyseurs d'espèces photoactives **1.62**, **1.63** et **1.64**.

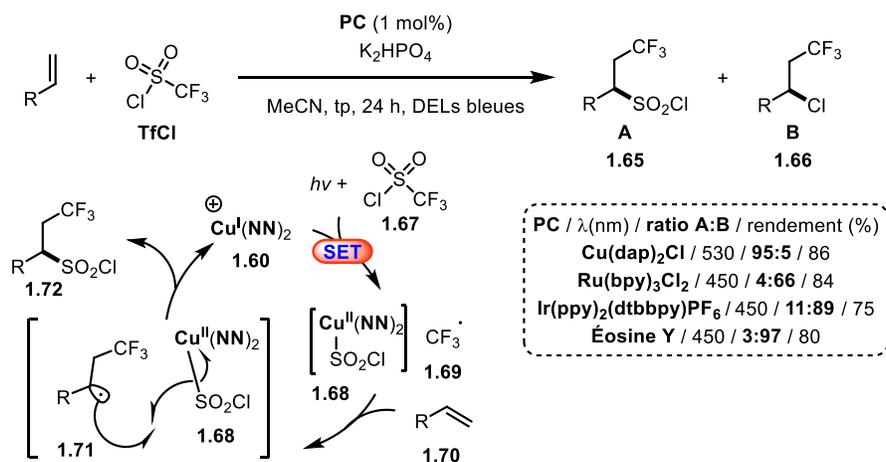
Les sels de  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $d^9$ , présentent un état fondamental doublet, au sein duquel des transitions d-d sont possibles mais aux  $\tau$  extrêmement courts.<sup>50</sup> Les sels de  $\text{Cu}^{\text{I}}$ , à valence complète ( $d^{10}$ ), présentent un état fondamental singulet dans lequel les transitions d-d sont interdites. Toutefois, des transferts de charges métal-ligand (MLCT, *Metal-Ligand Centered Transitions*) sont permises. Ces TE s'effectuent grâce à la forte propension du  $\text{Cu}^{\text{I}}$  à céder un électron, qui est lui-même promu à l'orbitale p d'un ligand organique aromatique. Les MLCT sont d'ailleurs plus intenses (haute valeur de  $\epsilon$ ) que les TE d-d car non limitées par les règles de symétrie. L'architecture des ligands de ces sels cationiques est accommodable par voie de synthèse. Leurs propriétés photophysiques ainsi que leurs MLCT, aux  $\tau$  relativement longs peuvent donc être modulés. L'emphase de la discussion sera portée aux PS cationiques qui offrent un potentiel d'oxydation d'état excité plus attractif en photocatalyse. Ceux-là même, sont parfaitement

exemplifiés par les complexes coordonnés à des ligands 1,10-phénantrolines. Ces complexes adoptent une géométrie tétraédrique déformée.<sup>53</sup> Cette distorsion vis-à-vis d'un tétraèdre parfait est due aux effets électroniques et stériques des ligands. La présence de groupements méthyles en position 2 et 9, par exemple, accentuent ce phénomène dû aux interactions d'empilement pi que les ligands échangent. Sous l'incidence d'un photon et MLTC subséquente, un électron quitte le centre métallique pour rejoindre l'orbitale  $\pi$  d'un ligand. Le centre métallique, désormais  $\text{Cu}^{\text{II}}$  à l'état excité tend à adopter une conformation plan-carré. Cet aplatissement à l'état excité ouvre un 5<sup>e</sup> site de coordination sur le centre métallique, le rendant susceptible aux attaques de nucléophiles (solvent, anion, ...). L'attaque d'un nucléophile réduit le  $\tau$  du PS. Ainsi, plus le complexe est réfractaire à l'aplatissement de son état excité et plus son  $\tau$  est long.<sup>55</sup> La substitution d'une des phénantrolines par une diphosphine, formant ainsi un complexe hétéroleptique, illustre le phénomène avec le  $\tau$  remarquable de  $\text{Cu}(\text{dbp})(\text{DPEPhos})\text{BF}_4$  de 16,1  $\mu\text{s}$  surpassant même  $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$  avec 1100 ns.<sup>20,56</sup> Par rapport à son analogue homoleptique, la diphosphine de par son large angle de morsure et des effets électroniques, limite l'aplatissement du complexe, stabilise l'état excité du cuivre en modifie ses propriétés photophysiques.

#### 1.2.4.2. Propriétés et réactivité

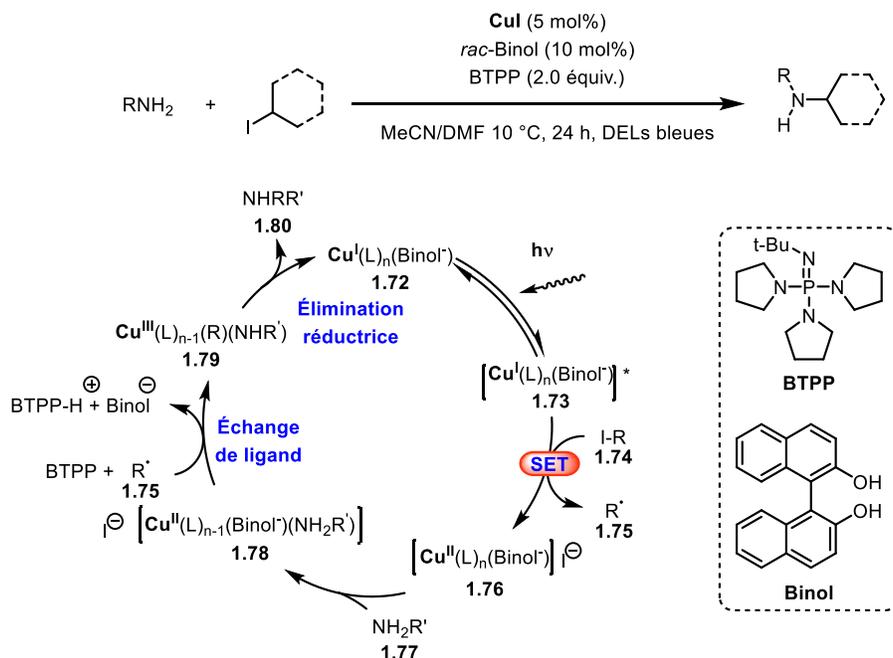
La réactivité du cuivre en photochimie est variée. Les PS de cuivre sont généralement utilisés dans des réactions de photocyclisation, de capture de radicaux et de couplages croisés.<sup>49,57</sup> Là où ils s'illustrent le mieux, comparativement à leurs homologues de ruthénium ou d'iridium, est sans doute dans les réactions radicalaires par transfert d'atomes (ATRA, *Atom Transfert Radical Addition*). Le Prof. Reiser réalise la première réaction d'ATRA catalysée par le cuivre : la trifluorométhylsulfonation d'alcènes menée sous lumière visible en utilisant **1.60** comme PS.<sup>58</sup> Le groupement trifluorométhyl améliore la stabilité métabolique des composés pharmaceutiques d'où l'intérêt porté aux méthodologies pour sa mise en place.<sup>59</sup> Le cuivre offre ici une réactivité unique dans le sens où des PS tels que **1.8**, **1.10**, ou même **1.3** génèrent majoritairement le produit de trifluorométhylchlorination **1.66** (**Figure 1.20**). Dans le mécanisme réactionnel proposé, le PS de  $\text{Cu}^{\text{I}}$  réduit le chlorure de sulfonyltriflate **1.67** sous

l'incidence de lumière visible. Le composé **1.67** se dissocie alors et génère ainsi l'espèce de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  **1.68** et le radical trifluoré **1.69**. Ce dernier s'additionne à l'oléfine **1.70** pour donner l'intermédiaire **1.71**. Le produit final **1.72** et **1.60** sont finalement formés à la suite de la libération d'un radical chlorosulfonate qui se combine à **1.71**. Le rôle double joué ici par le cuivre de réducteur et de piège à radical est à l'origine de sa singularité. Contrairement au cas du cuivre, les anions  $\text{SO}_2\text{Cl}$  une fois libérés ne peuvent se coordonner ni au ruthénium **1.8**, ni à l'iridium **1.10** (dont les sphères de coordination sont saturées est peu labiles) ou encore à **1.3**. Ils décomposent alors en  $\text{SO}_2$ , qui est expulsé du système réactionnel, et en anion chlorure, qui s'ajoutera sur la double liaison après l'ajout du radical **1.70**. On parle alors de mécanisme de sphère interne pour le cuivre qui capture le radical sulfonyltriflate et le conserve près du substrat *versus* un mécanisme de sphère externe pour ses homologues. Le Prof. Bissember reporte la synthèse de 8 PS de cuivre homoleptiques pour tester leur efficacité dans le même processus mais cette fois à 45 °C.<sup>49</sup> Ses résultats témoignent de l'augmentation du processus de trifluorométhylchlorination *versus* celui de trifluorométhylsulfonation proportionnelle à l'augmentation de l'encombrement stérique autour du centre métallique et/ou de la double liaison. Cela laisse renforcer l'idée que les espèces transitoires **1.71** et **1.68** doivent subsister assez longtemps et se rapprocher pour former le produit **1.72**. La plus large gamme de complexes de cuivre testée par Bissember permet de révéler également l'influence d'effets électroniques émanant des ligands



**Figure 1.20** Trifluorométhylsulfonation photocatalytique d'oléfines.

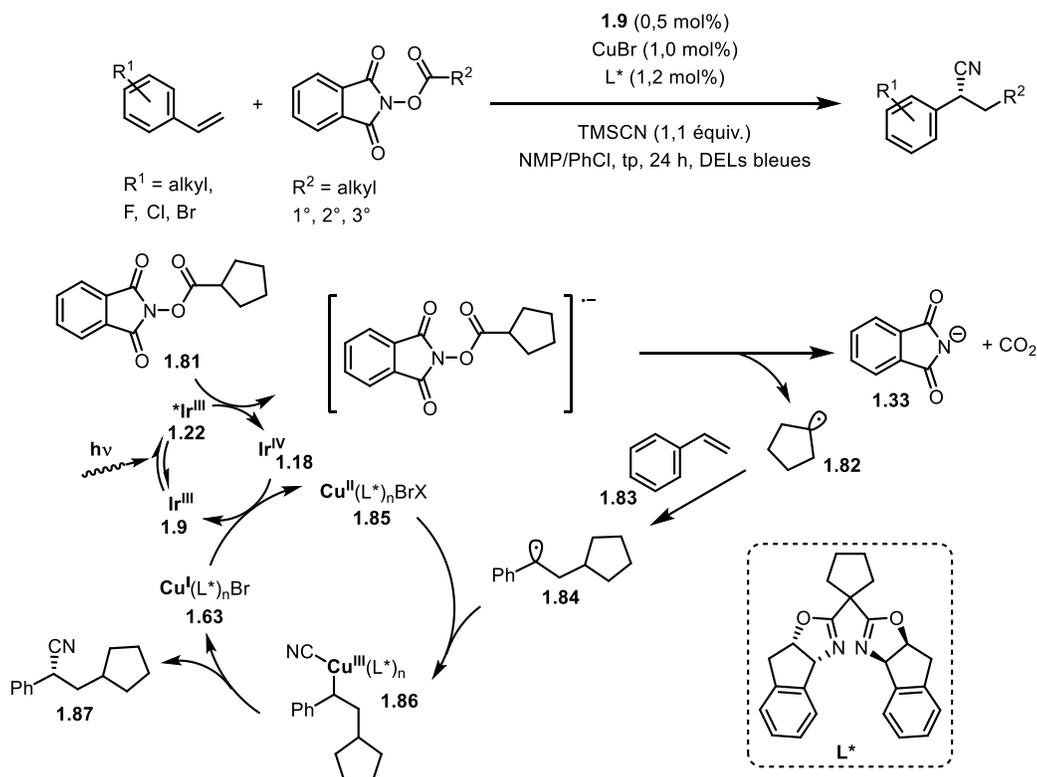
Une autre réactivité remarquable du cuivre réside dans la mono-alkylation catalytique d'amines primaires.<sup>60</sup> Typiquement réalisée par des réactions de type S<sub>N</sub>2, ces dernières sont néanmoins limitées par la polyalkylation du nucléophile azoté, des réactions indésirables de type E<sub>2</sub> ainsi que l'usage d'électrophiles substantiellement réactifs. Diverses méthodologies reportées réclament l'usage de nucléophiles intégrés à un système π (carbazoles, indoles, ...). L'innovation apportée par le couplage au cuivre développé par les Prof. Fu et Peters réside dans l'utilisation d'amines primaires aliphatiques en présence d'iodoalkyles secondaires non activés. Bien que non appuyé à ce jour par une étude approfondie, les auteurs proposent un cycle catalytique oxydatif mettant en jeu le catalyseur Cu<sup>I</sup>-phénoxyde **1.72** formé *in situ* (**Figure 1.20**). Après excitation par la lumière visible, \*Cu<sup>I</sup> **1.73** réduit l'iodoalkyle **1.74** qui se fragmente pour libérer le radical alkyle **1.75** et un ion iodure, trappé par la nouvelle espèce de Cu<sup>II</sup> **1.76**. L'amine nucléophile **1.77** s'y lie ensuite par substitution de ligand pour générer l'espèce de Cu<sup>II</sup> **1.78**. Le radical alkyle **1.75**, aidé de la base *tert*-butylimino-tri(pyrrolidino)phosphorane (BTTP) qui déprotonne l'amine **1.77** liée au cuivre, déplace alors un ligand binol pour générer l'intermédiaire de Cu<sup>III</sup> **1.79**. Le produit d'alkylation **1.80** est finalement libéré par élimination réductrice et une étape subséquente de ligation du ligand phénoxyde dérivé de Binol referme le cycle catalytique. Il subsiste des zones d'ombres au mécanisme proposé : telle que la fonction exacte du BTTP essentiel à la réaction. Toutefois, le couplage permet l'usage remarquable d'halogénures de néopentyle. Ces derniers étant réfractaires aux alkylations de type S<sub>N</sub>2 réalisées à hautes températures en présence des mêmes réactifs. La méthodologie opère également en conditions relativement douces et est compatible à diverses sources de Cu<sup>I</sup> ou de Cu<sup>II</sup> sans baisse significative des rendements. Elle est en revanche sensible à l'encombrement stérique autour de l'halogénure d'alkyle électrophile mais pas de l'amine.



**Figure 1.21** Mono-alkylation d'amines primaires photocatalysée.

Les fonctionnalités du cuivre s'illustrent également en métallaphotorédox<sup>61</sup> : la convergence d'un cycle catalytique photorédox avec celui d'un métal de transition (**Figure 1.21**). La cyanoalkylation énantiosélective de dérivés styrene induite par lumière visible peut en effet être réalisée en présence du photocatalyseur d'iridium **1.9** et du sel de cuivre CuBr **1.63**. Alors que le premier est essentiellement impliqué dans des SET, le second joue le rôle de composé rédox, de piège à radicaux et participe à l'induction de la chiralité. Il est proposé que le **1.9** sous sa forme excitée **1.22** réduise le *N*-hydroxyphthalimide ester **1.81**. La décomposition de **1.82** engendre un radical alkyle **1.82**, du CO<sub>2</sub> et un ion phthalimide **1.33**. Le radical **1.82** peut alors s'additionner au substrat styrene **1.83** pour générer l'intermédiaire radicalaire **1.84**. Le sel de Cu<sup>I</sup> **1.63** s'oxyde pour régénérer l'espèce photoactive **1.9**. L'espèce de Cu<sup>II</sup> **1.85** ainsi formée subit l'addition oxydante simultanée de l'intermédiaire **1.84** et d'un anion cyanate générant l'intermédiaire Cu<sup>III</sup> **1.86**. C'est à ce moment que la chiralité est induite grâce à la présence du ligand asymétrique L\*. L'élimination réductrice subséquente libère le produit désiré de **1.87**, régénère le sel de Cu<sup>I</sup> **1.63** et referme le cycle catalytique métallique. Le procédé permet la fonctionnalisation de styrenes en conditions douces portant des groupements électroattracteurs ou électrorépulseurs ainsi que des substituants en ortho, para et méta. Les

rendements s'étendent de 33 à 88% avec des excès énantiomériques allant jusqu'à 94%. Les composés homovinyliques demeurent toutefois inactifs.



**Figure 1.22** Cyanoalkylation photocatalytique énantiosélective de dérivés styrènes.

Le cuivre s'avère donc être un métal versatile dont les propriétés attractives comptent :

- Sa propension à générer des radicaux en conditions douces et contrôlées
- Son intervention dans des mécanismes de sphère interne comme externe
- L'accès à ses différents états d'oxydation ( $\text{Cu}^I$ ,  $\text{Cu}^{II}$ ,  $\text{Cu}^{III}$ ) dont les propriétés sont modulables par l'intermédiaire de ligands hautement modifiables synthétiquement

La labilité de ces derniers peut être désirable lorsqu'elle favorise des mécanismes de sphères internes, mais également nuire à la stabilité du complexe ou à sa réactivité. Certains complexes hétéroleptiques se voient d'ailleurs lentement convertis en leurs analogues homoleptiques lorsqu'irradiés sur de longues périodes de temps.<sup>62</sup> Le faible pouvoir oxydant des états excités

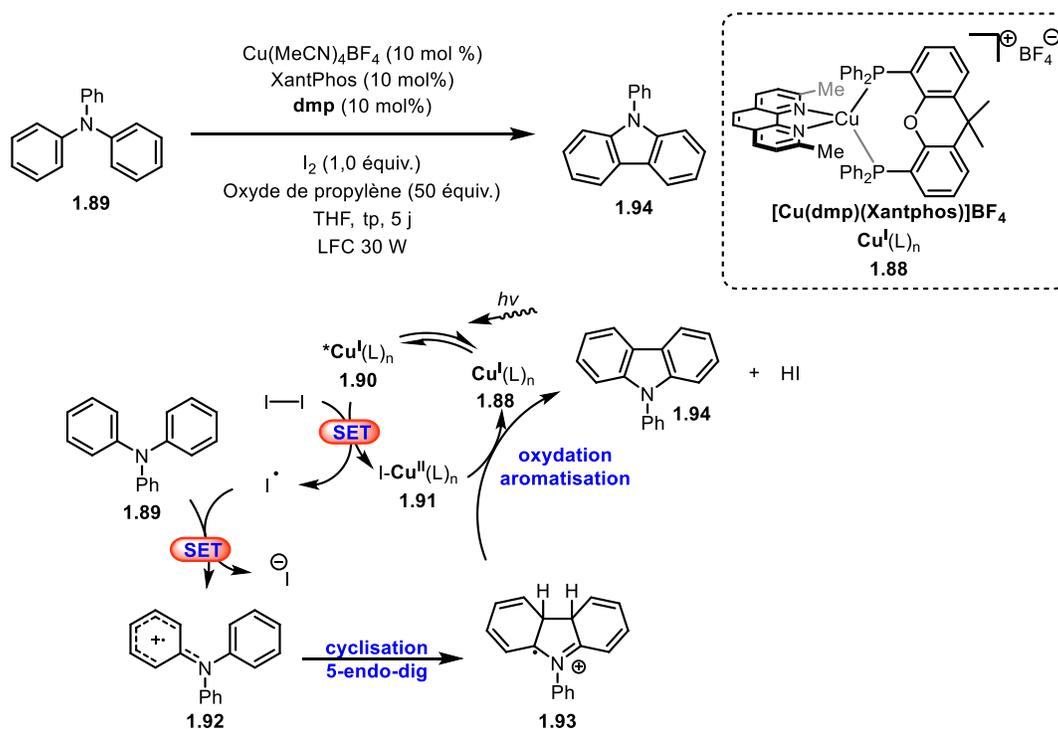
sels de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  et de  $\text{Cu}^{\text{I}}$  peut également interférer avec la fermeture des cercles catalytiques ou imposer l'usage de donneurs d'électrons sacrificiels (*c.f.* **chapitre 2**). La littérature récente<sup>62,63</sup> est aussi florissante de rapports relatant l'intervention de cycles réductifs de type  $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{I}*}/\text{Cu}^{\text{0}}$ . Les études proposées soulèvent en revanche des incertitudes quant à la stabilité des complexes (déjà sensibles aux nucléophiles)<sup>51</sup> en milieu basique. Ainsi, des études mécanistiques plus extensives seront nécessaires pour effacer toute ambiguïté sur le déroulement de tels processus.

Les complexes de ruthénium et d'iridium subissent des réorganisations structurales et/ou des échanges de ligands très lents en solution.<sup>20,22</sup> Cela leur confère des temps de demi-vie de leurs états excités généralement plus élevés que les PS de cuivre. De plus, ils sont quasiment aussi efficaces en temps qu'oxydants que réducteurs. Dans l'état actuel des choses, les PS de cuivre élargissent le panel de réactivité de la photocatalyse sans pour autant s'imposer comme remplaçant des complexes de métaux plus précieux. Pour développer des méthodes et des PS toujours plus performants, d'avantage d'études doivent être menées pour tenter de rationaliser l'incidence des propriétés photophysiques des PS sur l'étendue de leurs réactivités. En ce sens, la photocatalyse tirerait bénéfice de la standardisation de l'acquisition de données de caractérisation. Notamment en ce qui concerne les données électrochimiques, qui sont difficilement comparables lorsque collectées dans des systèmes aux paramètres différents (sels, concentrations, températures, solvants, électrodes utilisées, ...).

### 1.2.4.3. Complexes de cuivre hétéroleptiques

Le Prof. Collins est le premier à avoir saisi l'opportunité d'utiliser des complexes hétéroleptiques de cuivre en photocatalyse. D'abord pour la synthèse d'hélicènes,<sup>64</sup> puis pour la synthèse de carbazoles induites par de la lumière visible (**Figure 1.23**).<sup>65,66</sup> Cette dernière utilise  $\text{Cu}(\text{dmp})(\text{Xantphos})\text{BF}_4$  **1.88** qui suit un cycle de désactivation oxydant. Sous l'effet de l'irradiation **1.88** dans son état excité **1.90** est capable de réduire l'iode moléculaire pour générer l'espèce  $\text{Cu}^{\text{II}}$  **1.91** ainsi que l'ion iodure et de l'iode radicalaire. L'une de ces espèces iodées oxyde alors la triphénylamine **1.89** pour former que le cation radical **1.92**, stabilisé par résonance. Ce cation radical cyclise spontanément pour former le cation radical dihydro **1.93**

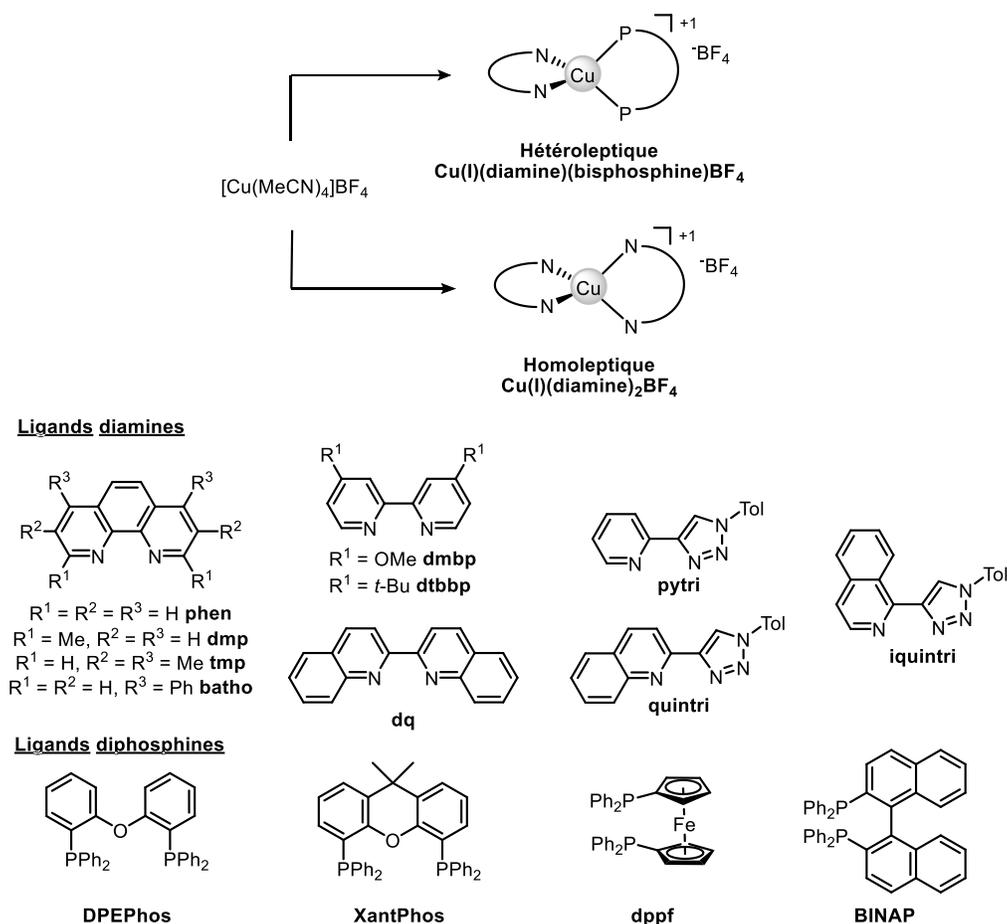
dont l'oxydation et l'aromatisation (provoqué par l'ion iodure, l'iode radicalaire ou **1.91**) donne le produit final **1.94**. Le HI dégagé lors de l'oxydation du radical dihydro **1.93** par l'iode radicalaire ou un ion iodure est neutralisé par l'oxyde de propylène présent en excès dans le système.



**Figure 1.23** Synthèse de carbazoles *via* la photooxydation de triphénylamine.

En 2018, le groupe Collins reporte la synthèse de 50 PS de cuivre, hétéroleptiques et homoleptiques, portant des ligands diimines et diphosphines, synthétisés à partir d'une source de cuivre commercialement disponible (**Figure 1.24**).<sup>67</sup> L'efficacité de ces PS a été évaluée dans cinq transformations photocatalytiques différentes impliquant des TET, SET et ainsi que des PCET (**Figure 1.25**). Des données photophysiques (absorbance, émissions, potentiels redox et  $\tau$ ) ont été collectées pour l'ensemble des PS afin de comparer l'influence des ligands, sur ces propriétés et sur les rendements. Il a enfin été tenté de rationaliser les rendements des réactions à partir de ces propriétés photophysiques. Parmi l'ensemble des PS reportés, les complexes

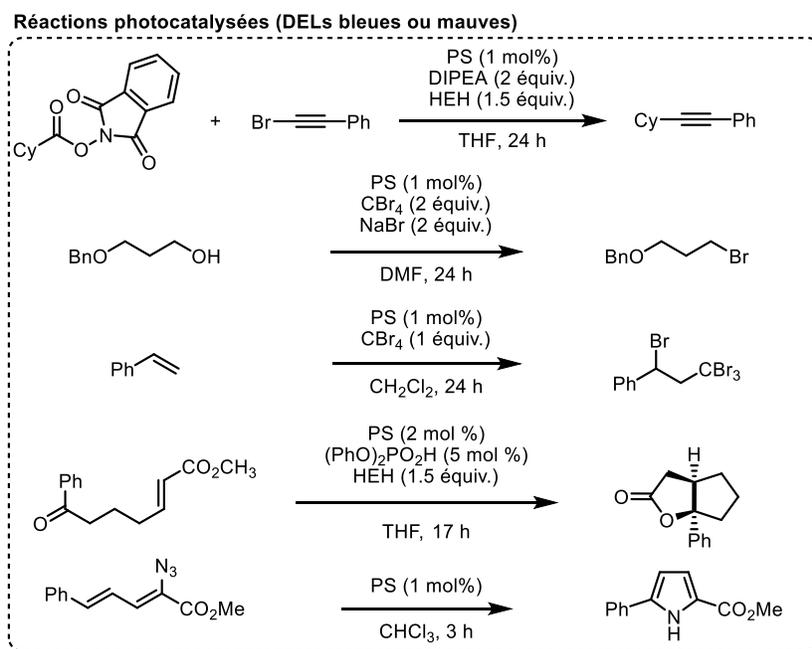
dérivés des ligands **BINAP** et **dq**, se sont avérés les plus efficaces pour les réactions photocatalysées.



**Figure 1.24** Assemblée combinatoire et découverte de PS hétéroleptiques de Cu<sup>I</sup>.

Les complexes hétéroleptiques de cuivre apparaissent comme une alternative de choix pour moduler efficacement les propriétés du centre métallique.<sup>48,49,55,56</sup> À l'instar de leurs analogues homoleptiques, ils demeurent plus rarement utilisés en synthèse, malgré les rapports témoignant de leurs propriétés photophysiques intéressantes et de leurs stabilités accrues vis-à-vis de l'échange dynamique de ligands en solution.<sup>61,62</sup> Les propriétés électroniques et stériques des ligands diphosphines leur permettent notamment d'avoir des  $\tau$  plus longs tout en maintenant des potentiels rédox élevés.<sup>49,54</sup> Leur caractéristique la plus attractive est certainement leur

synthèse simple d'une étape, à haut rendement, compatible à une pléiade de ligands commercialement disponibles et aisément réalisable à l'échelle du gramme.<sup>61,63</sup> En plus de cela, ces complexes stockés à l'abri de la lumière, peuvent être formés et utilisés *in situ* sans avoir à être isolés. Cela offre l'opportunité de cribler une multitude de combinaisons de PS rapidement et d'en étudier l'efficacité ainsi que les propriétés, pour concevoir des complexes toujours plus performants par essais-erreurs. La synthèse des PS d'iridium<sup>22-24</sup> et de ruthénium<sup>21</sup> est en général plus complexe. Leur toxicité et leurs coûts peuvent donc limiter la mise à l'échelle de méthodologies à lourdes charges catalytiques, contrairement à celles utilisant le cuivre. Pour enrichir de manière prolifique l'état des connaissances en matière de PS hétéroleptiques, des efforts sont investis dans leur synthèse, leur caractérisation et l'étude des mécanismes dans lesquels ils sont impliqués. L'établissement d'une librairie de PS dont les performances dans des processus catalytiques communs et dont les caractéristiques photophysiques sont connues est donc hautement désirable. En ce sens, le groupe du Prof. Collins s'est illustré en reportant la synthèse rapide et efficace de 50 complexes de cuivre photoactifs.<sup>63</sup>



**Figure 1.25** Étendue des réactions testées avec les PS de la **Figure 1.23**

## Buts du projet de recherche

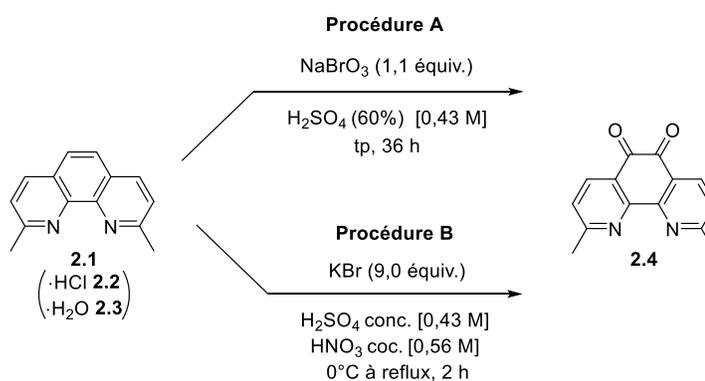
La synthèse et la caractérisation de nouveaux photosensibilisateurs (PS) hétéroleptiques et homoléptiques de cuivre portant des ligands diimines aromatiques aux surfaces  $\pi$  étendues sont discutées dans ce manuscrit. De tels ligands diimines tendent à avoir des LUMO de plus basse énergie, ce qui peut générer des propriétés intéressantes dans les complexes auxquels ils sont coordonnés.<sup>68</sup> Cela a notamment été observé avec des ligands diimines contenues dans des hétérocycles électron-appauvris. Ainsi, 3 objectifs se dessinent pour ce projet exploratoire :

1. La synthèse de 3 ligands diimines dérivés de **dmp** en vue de l'ajout de 3 catalyseurs homoléptiques et 12 catalyseurs hétéroleptiques dérivés de ces diimines et des diphosphines **BINAP**, **dppf**, **DPEPhos** et **Xantphos** à la librairie déjà existante.
2. La caractérisation de ces nouveaux complexes aux surface  $\pi$  étendues (spectroscopies RMN, d'absorption et d'émission, voltampérométrie cyclique, spectrométrie de masse à haute résolution et fluorimétrie). Les données ainsi collectées pourront servir de point de comparaison avec d'autres PS ainsi qu'à tenter de rationaliser les rendements obtenus en photocatalyse.
3. L'évaluation des performances de ces catalyseurs dans des processus de transfert couplé d'électron et de proton ainsi que de transfert d'énergie triplet. Les rendements ainsi obtenus avec les catalyseurs aux surface  $\pi$  étendus et les résultats collectés avec la librairie de 50 PS du groupe Collins, devraient permettre d'approfondir l'état des connaissances actuelles en matière de PS de cuivre.

## Chapitre 2. Résultats & Discussion

### 2.1. Synthèse des ligands diimines

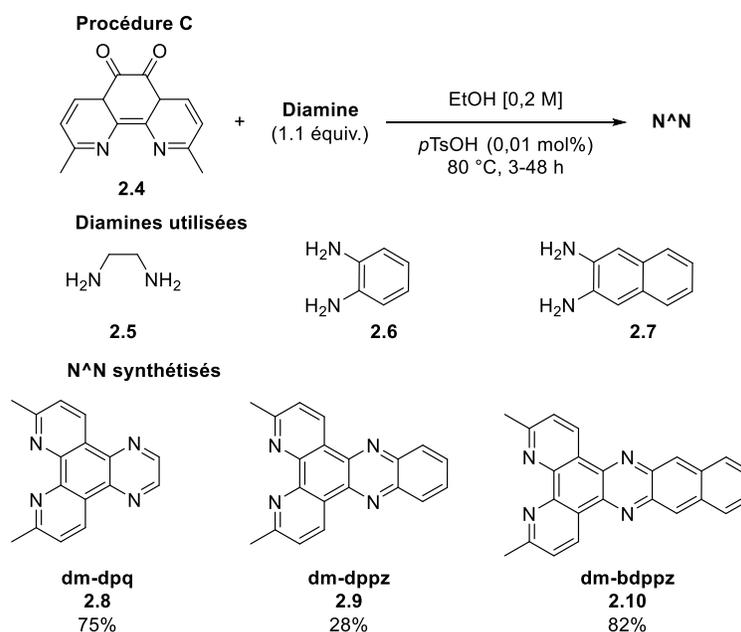
Trois ligands diimines (N<sup>N</sup>) contenant les motifs pyrazine ou phénazine ont été synthétisés à partir de procédures précédemment reportées dans la littérature.<sup>69,70</sup> Les détails de l'ensemble des procédures décrites dans ce chapitre, sont disponibles au **Chapitre 4**. La synthèse de ces trois ligands dérive de celle de la 2,9-diméthyl-1,10-phenanthroline-5,6-dione **2.4** (**Schéma 2.1**). Deux méthodes ont été explorées pour l'oxydation de la 2,9-diméthyl-1,10-phenanthroline **2.1**, commercialement disponible, en composé cible **2.4**.<sup>70,71</sup> Ces deux méthodes d'oxydation sont compatibles avec le sel d'acide chlorhydrique **2.2**, l'adduit monohydraté **2.3** ou la forme anhydre **2.1** de la néocuproïne. Le produit d'oxydation **2.4** est collecté et utilisé brut dans les étapes subséquentes de synthèse.



**Schéma 2.1** Procédures A et B pour la synthèse de la 2,9-diméthyl-1,10-phenanthroline-5,6-dione **2.4**.

La méthode A est celle qui a généré le produit **2.4** brut en plus grande quantité.<sup>71</sup> C'est donc la méthode qui a été le plus utilisée, sur l'échelle du gramme, pour sa simplicité et sa reproductibilité. Les composés bruts collectés à partir des méthodes A et B, ont été utilisés directement dans la seconde étape du procédé de synthèse des N<sup>N</sup>. En effet, l'analyse du spectre RMN <sup>1</sup>H du produit isolé à l'issue des deux procédures témoigne de la présence du produit **2.4**, accompagné d'une multitude de pics résiduels distribués entre 8 et 0 ppm. Une impureté,

en quantité substantielle, est récupérée à l'issue de l'extraction du produit désiré. Celle-ci se présente sous la forme d'un solide partiellement soluble dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, utilisé pour cette extraction. Elle ne présente aucun pic caractéristique d'une molécule organique en RMN <sup>1</sup>H mais empêche la détermination des rendements réactionnels. Le produit désiré est isolé sous la forme d'un solide jaune poreux, reporté comme étant recristallisable dans le MeOH. Cependant, toutes tentatives de recristallisation et de purification sur gel de silice ou d'alumine, se sont avérées inefficaces ou ont mené à la dégradation du produit désiré. Comme l'impureté est légèrement soluble dans l'Et<sub>2</sub>O, mais pas le produit **2.4**, ce dernier est dissout dans une quantité minimale de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et reprécipité dans l'Et<sub>2</sub>O. Après filtration, le spectre du produit est mieux défini et l'intensité des pics résiduels est amoindrie. Le produit **2.4** est donc finalement utilisé brut, dans une seconde étape de synthèse dont les produits sont aisément purifiés.



**Schéma 2.2** Synthèse de N<sup>N</sup> aux surfaces π étendues.

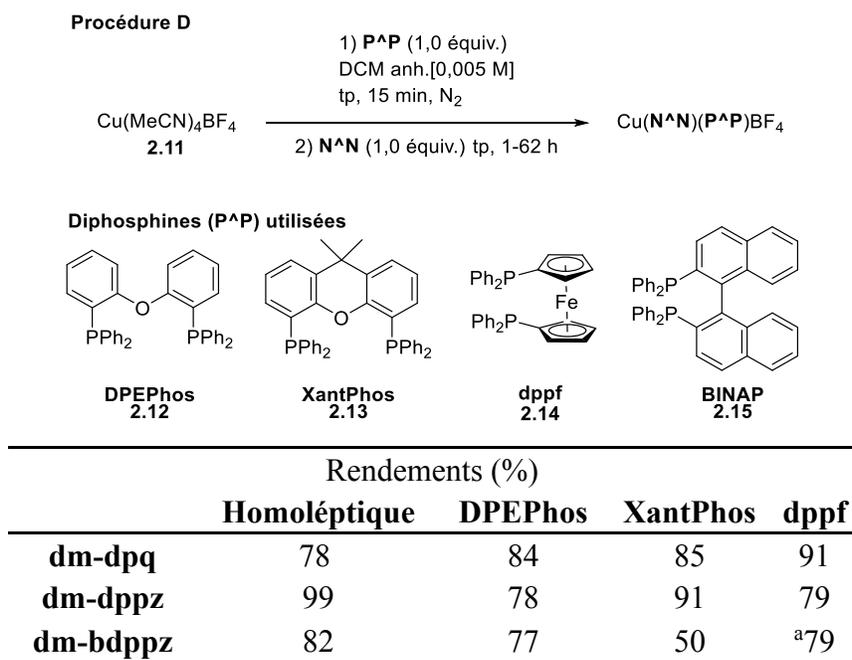
Les N<sup>N</sup> d'intérêts sont finalement synthétisés en suivant la procédure générale C (**Schéma 2.2**).<sup>69,70</sup> Elle consiste en la condensation du produit brut **2.4** en présence d'un excès de diimine dans l'éthanol à reflux. L'éthylènediimine **2.5**, l'*ortho*-phénylènediimine **2.6** ou la naphthalène-2,3-diimine **2.7** ont ainsi été utilisées. La conversion des produits est suivie par

chromatographie sur couche mince (CCM). À l'issue du reflux, les produits désirés ont précipité et sont extraits du mélange réactionnel par filtration. Ils sont alors recristallisés dans l'éthanol. Si le spectre RMN  $^1\text{H}$  des cristaux révèle des pics résiduels d'amine libre, les  $\text{N}^{\wedge}\text{N}$  sont purifiés par chromatographie sur gel de silice. Le rendement pour le ligand **dm-dpq 2.8** est de 75%. Ce dernier est obtenu suite à oxydation du squelette *tétrahydropyrazine* de son intermédiaire de condensation par l'oxygène moléculaire. Les rendements pour les deux autres ligands sont de 28% pour **dm-dppz (2.9)** et 82% pour **dm-bdppz (2.10)**. Comme la synthèse des complexes ne requiert qu'une dizaine de mg de ces ligands, ces deux étapes de synthèse successives n'ont pas été optimisées et réalisées sur une échelle quelques centaines de mg à 1g.

## 2.2. Synthèse des complexes

Les ligands diimines ( $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ ) **2.8**, **2.9** et **2.10** ont finalement servis à la synthèse de photosensibilisateurs hétéroleptiques et homoleptiques aux surfaces  $\pi$  étendues ( $\pi\text{PS}$ ). Ces  $\pi\text{PS}$  ont été synthétisés en suivant la procédure D, dérivée de celle reportée par le groupe Collins (**Figure 2.1**).<sup>67</sup> Celles-ci débutent par la dissolution des ligands diphosphines ( $\text{P}^{\wedge}\text{P}$ ) et du sel de  $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{BF}_4$  **2.11**, commercialement disponible, dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhydre, sous une atmosphère inerte d'azote moléculaire. À la suite de la dissolution complète de ces espèces, les  $\text{N}^{\wedge}\text{N}$  sont finalement ajoutés. Cela provoque un changement de couleur instantané correspondant à la couleur du complexe de  $\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{P}^{\wedge}\text{P})\text{BF}_4$  attendu. L'agitation du mélange réactionnel est alors poursuivie de 1 à 24 h, jusqu'à qu'il soit homogène. Pour les complexes homoleptiques, seule la diimine est introduite en une fois dans le mélange réactionnel. À l'issue de la dissolution totale des espèces en solution, le mélange réactionnel est concentré jusqu'à ce qu'il ne reste que quelques mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Les complexes sont finalement précipités dans l' $\text{Et}_2\text{O}$  et isolés par filtration. Les rendements obtenus sont compilés dans le **Tableau 2.1**.

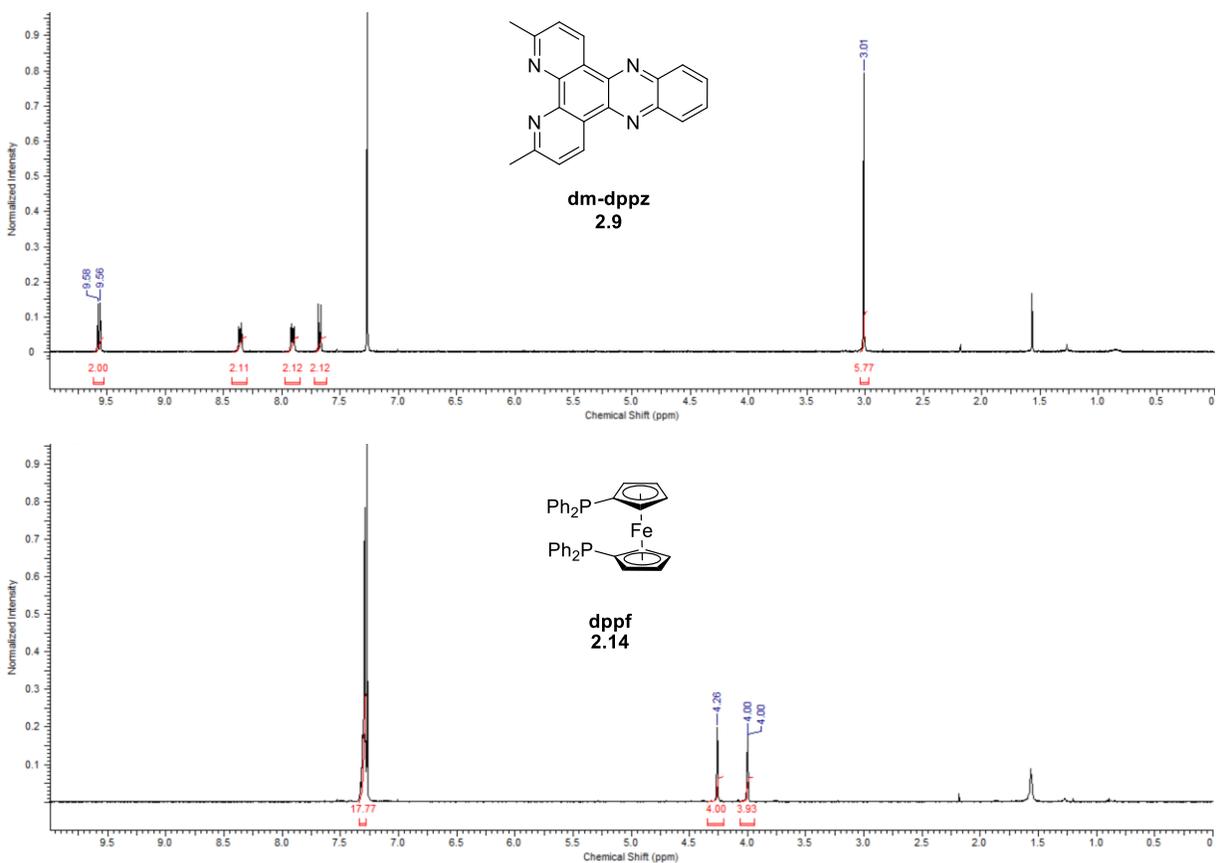
**Tableau II.1** Synthèse de photosensibilisateurs aux surfaces  $\pi$  étendues.

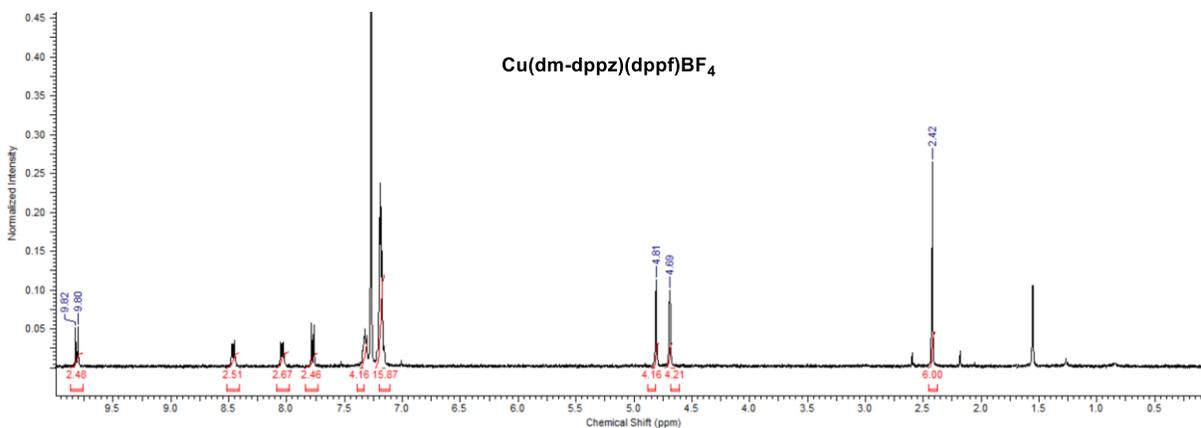


<sup>a</sup>dans un m\u00e9lange 1 pour 1  $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{MeCN}$  \u00e0 [0,005 M]

La synth\u00e8se des  $\pi$ PS de cuivre est r\u00e9alisable dans un seul r\u00e9acteur en deux \u00e9tapes et g\u00e9n\u00e8re de hauts rendements pour la plupart des complexes (77 \u00e0 99%). En g\u00e9n\u00e9ral, les complexes d\u00e9sir\u00e9s sont obtenus purs \u00e0 l'issue de l'\u00e9tape de pr\u00e9cipitation. Les impuret\u00e9s \u00e9ventuelles sont des r\u00e9sidus de diamine ou de diphosphine qui peuvent \u00eatre retir\u00e9s par filtration et lavage \u00e0 l' $\text{Et}_2\text{O}$ . Comme certains ligands diimines pr\u00e9sentent de tr\u00e8s faibles solubilit\u00e9s dans l' $\text{Et}_2\text{O}$ , il peut arriver que le produit doive \u00eatre purifi\u00e9 par recristallisation. Le  $\pi$ PS  $\text{Cu}(\text{dm-bdppz})(\text{XantPhos})\text{BF}_4$  a par exemple \u00e9t\u00e9 purifi\u00e9 ainsi, d'o\u00f9 son plus faible rendement (50%). La spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  permet de d\u00e9tecter la variation d'environnement chimique des ligands complex\u00e9s. En effet, l'ensemble de leurs protons subissent une variation de leurs d\u00e9placements chimiques ( $\Delta\delta$ ). Les spectres du complexe  $\text{Cu}(\text{dm-dppz})(\text{dppf})\text{BF}_4$ , non report\u00e9 dans la litt\u00e9rature, ainsi que de ces deux ligands **2.9**, **2.14** sont montr\u00e9s \u00e0 la **Figure 2.2** \u00e0 titre d'exemple. Dans le  $\text{CDCl}_3$  \u00e0 400 MHz, les groupements m\u00e9thyls du ligand  $\text{N}^{\wedge}\text{N}$  **2.9** g\u00e9n\u00e8rent un singulet \u00e0 la 3.01 ppm tandis que les hydrog\u00e8ne en position *para* des atomes d'azote coordonn\u00e9s au m\u00e9tal g\u00e9n\u00e8rent un doublet \u00e0 9.56 ppm sur le spectre RMN  $^1\text{H}$  du ligand **dm-dppz** (haut de la

**Figure 2.2).** Les hydrogènes des groupements cyclopentadiényles du ferrocène de **dppf** génèrent deux doublets à 4,26 et 4 ppm (milieu de la **Figure 2.2**). Dans le  $\pi$ PS  $\text{Cu}(\text{dm-dppz})(\text{dppf})\text{BF}_4$ , le singulet de **dm-dppz** se retrouve à 2,42 ppm ( $\Delta\delta = -0,59$  ppm), son doublet à 9,2 ppm ( $\Delta\delta = +0,26$  ppm) tandis que les deux doublets de **dppf** se retrouvent à 4,81 ( $\Delta\delta = +0,55$  ppm) et 4,60 ( $\Delta\delta = +0,60$  ppm). La variation des déplacements chimiques de ligands complexés au cuivre par rapport à leur état non lié est reportée dans la littérature et appuyée par des structures cristallines résolues.<sup>50</sup> Ainsi, les données spectroscopiques expérimentales des complexes hétéroleptiques  $\text{Cu}(\text{dm-dpq})(\text{Xantphos})\text{BF}_4$ ,  $\text{Cu}(\text{dm-dppz})(\text{Xantphos})\text{BF}_4$   $\text{Cu}(\text{dm-bdppz})(\text{Xantphos})\text{BF}_4$  ont pu être comparées à des données<sup>70,72</sup> L'ensemble des données de caractérisations des  $\pi$ PS est disponible en **Annexe 1**.





**Figure 2.1** Spectres RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) de **dm-dppz** (haut), **dppf** (milieu), et  $\text{Cu}(\text{dm-dppz})(\text{dppf})\text{BF}_4$  (bas).

Les ligands **dm-dpq** et **dm-dppz** sont totalement solubles dans la quantité de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  utilisée dans la procédure D. Leurs complexations requièrent donc généralement moins d'une heure. La préparation des complexes dérivés de **dm-bdppz**, est typiquement plus longue, car ce ligand y est moins soluble. Pour pallier ce manque, le mélange réactionnel peut être d'avantage dilué, plongé quelques minutes dans un bain à ultrasons et agité à la suite de l'ajout du N^N. Un mélange 1:1  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :MeCN [0,005 M] peut aussi être utilisé, dans lequel il est plus soluble. Les temps de réaction y sont écourtés et les rendements similaires aux conditions de ceux de la procédure D. Le  $^{\pi}\text{PS}$   $\text{Cu}(\text{dm-bdppz})(\text{dppf})\text{BF}_4$  a été synthétisé de cette façon car le produit isolé était plus propre que celui de réactions réalisées dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Dans la majorité des cas, les complexes peuvent être isolés purs à plus de 95% (déterminé par analyse RMN  $^1\text{H}$ ). Le 5% d'impuretés provient de ligands non complexés, N^N ou P^P, ou même de complexes indésirables (homoleptiques ou mono-coordonnés par exemple). Les  $^{\pi}\text{PS}$  sont alors purifiés par trituration. Ils peuvent être également recristallisés dans les cas de contaminations extrêmes. Contrairement aux P^P, les N^N sont très peu solubles dans  $\text{Et}_2\text{O}$ . Ainsi, les restants de ligands P^P sont facilement retirés des complexes solides par trituration dans l' $\text{Et}_2\text{O}$ . Les résidus de **dppf** en l'occurrence, y sont très solubles. Pour réaliser une recristallisation par diffusion liquide, les  $^{\pi}\text{PS}$  sont dilués dans une quantité minimale de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , sur laquelle de l' $\text{Et}_2\text{O}$  est délicatement déposé à la pipette pasteur (l'équivalent du triple de volume du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  utilisé). Les solvants sont préalablement refroidis au congélateur avant leur utilisation. L' $\text{Et}_2\text{O}$  est alors

laissé diffuser durant au moins 3 jours, durant lesquels un processus de recristallisation lent opère. Les impuretés et les produits désirés se séparent, formant ainsi des strates. Différentes phases solides sont isolées individuellement à l'aide d'une spatule. Le complexe hétéroleptique  $\text{Cu}(\mathbf{dm-bdppz})(\mathbf{XantPhos})\text{BF}_4$  a ainsi été débarrassé d'un excédent de diimine libre et de son complexe homoléptique à l'aide cette méthode. Toutes tentatives de réprécipitation ou de séparation des  $\pi\text{PS}$  sur gel de silice ou d'alumine basique n'ont pas séparé les constituants du solide brut ou ont mené à la dégradation des  $\pi\text{PS}$ .

Il est à noter que les complexes homoleptiques  $\text{Cu}(\mathbf{dm-dpq})_2\text{BF}_4$  et  $\text{Cu}(\mathbf{dm-dppz})_2\text{BF}_4$  et  $\text{Cu}(\mathbf{dm-bdppz})_2\text{BF}_4$  ont pu être synthétisés à 78, 99 et 82% respectivement. Certains complexes homoleptiques sont plus difficiles à obtenir ou inutilisables en photocatalyse. Les complexes homoleptiques  $\text{Cu}(\mathbf{dmbp})_2\text{BF}_4$ ,  $\text{Cu}(\mathbf{dtbbp})_2\text{BF}_4$ ,  $\text{Cu}(\mathbf{pytri})_2\text{BF}_4$ ,  $\text{Cu}(\mathbf{quintri})_2\text{BF}_4$  and  $\text{Cu}(\mathbf{iquintri})_2\text{BF}_4$  n'ont pas été évalués dans la série de PS reportée dernièrement par le groupe Collins.<sup>67</sup> En effet, les deux premiers PS s'oxydent à l'air en quelques minutes et les ligands de type triazoles (**pytri**, **quintri** et **iquintri**) sont peu solubles dans les solvants utilisés.

### 2.2.1. Complexes dérivés du ligand BINAP

Aucun complexe de type  $\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\mathbf{BINAP})\text{BF}_4$  dérivé de **dm-dpq**, **dm-dppz** ou de **dm-bdppz** n'a pu être isolé. Des mélanges de produits ont été collectés à l'issue des essais de complexations, et ce, malgré différentes variations apportées à la procédure D. Les produits bruts ainsi obtenus ont été soumis à des analyses par spectrométrie de masse à haute résolution (HMRS, *High Resolution Mass Spectrometry*) et spectroscopie RMN  $^1\text{H}$ . La présence du  $\pi\text{PS}$  attendu a pu être confirmée dans des échantillons du produit brut par HMRS. Des pics de rapports masse sur charge ( $m/z$ ) correspondant au fragment  $\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\mathbf{BINAP})^+$  sont détectés. En suivant la procédure D, réalisée dans un solvant de composition (1:1)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{MeCN}$  avec les ligands, **dm-dpq** ou **dm-dppz**, dans chacun des cas, les spectres RMN  $^1\text{H}$  des composés bruts collectés révèlent les pics caractéristiques de:

- Cu(**dm-dpq**)<sub>2</sub>BF<sub>4</sub> et Cu(**dm-dppz**)<sub>2</sub>BF<sub>4</sub> (100% d'intensité relative)
- Cu(**dm-dpq**)(**BINAP**)BF<sub>4</sub> et Cu(**dm-dppz**)(**BINAP**)BF<sub>4</sub> (10% d'intensité relative)
- **BINAP** libre d'intensité relative (50% d'intensité relative)

Aucune trace de la présence d'un [Cu] dérivé de **dm-bdppz** et **BINAP** n'a cependant pu être confirmée par HMRS. Des paramètres tels qu'un temps d'agitation prolongé, un ordre d'ajout différents des réactifs, une concentration diminuée, l'utilisation d'un solvant binaire (de proportion allant de 100% CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> à 100% MeCN...) n'ont pas permis la formation des complexes désirés en quantités substantielles. Les tentatives de reprécipitation et de trituration ne changèrent aucunement la composition du solide brut. Les tentatives de recristallisation n'ont permis la séparation nette du produit désiré des autres espèces. Tout cela contraste grandement avec le reste de la librairie de catalyseurs du groupe Collins dont les dérivés de **BINAP** ont pu être synthétisés, isolés et caractérisés.<sup>67</sup> La librairie compte d'ailleurs le PS Cu(**dmp**)(**BINAP**)BF<sub>4</sub>, **dmp** étant la 2,9-diméthyl-1,9-phénanthroline de structure très similaire à **dm-dpq**, **dm-dppz** et **dm-bdppz**.

## 2.3. Données photophysiques

### 2.3.1. Spectroscopie UV-Vis et fluorimétrie d'excitation-émission

La spectroscopie UV-vis a été utilisée pour déterminer les longueurs d'onde d'absorbance maximales des <sup>π</sup>PS entre 380 et 780 nm ( $\lambda_{\text{max}}$ ) ainsi que leurs coefficients d'absorptivité molaire ( $\epsilon$ ) à  $\lambda_{\text{max}}$ . Ces données sont comparées dans le **Tableau II.2**. Les spectres UV-Vis des composés sont intégrés en fin de la présente section tandis que l'ensemble de leurs spectres d'émission-excitation sont disponibles dans l'**Annexe 1**.

**Tableau II.2** Valeurs de  $\lambda_{\max}$  et  $\epsilon$  des  $\pi$ PS déterminées par spectroscopie UV-Vis.

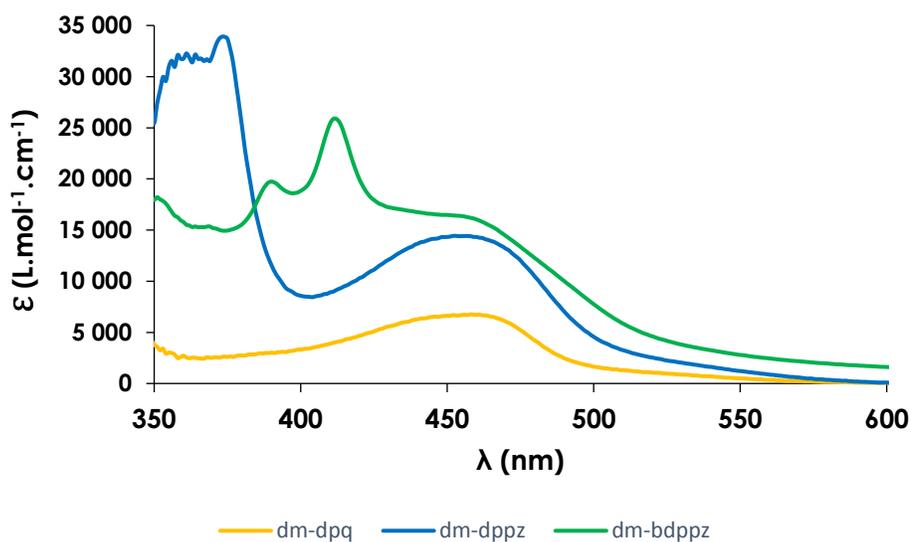
$\lambda_{\max}$ (nm)				
	Homoléptique	DPEPhos	XantPhos	dppf
<b>dm-dpq</b>	458	382	386	380
<b>dm-dppz</b>	453	380	380	380
<b>dm-bdppz</b>	412	409	408	413

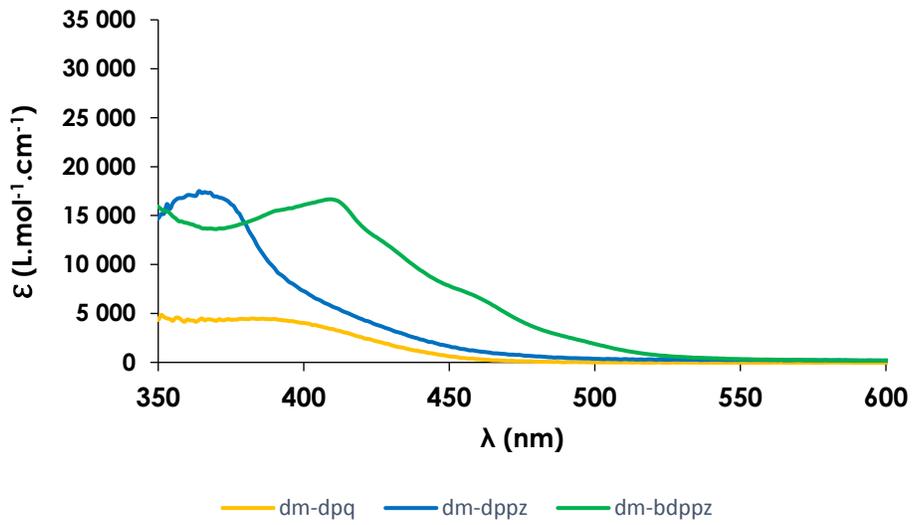
$\epsilon$ (L·mol <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> )				
	Homoléptique	DPEPhos	XantPhos	dppf
<b>dm-dpq</b>	6760	4485	3444	3346
<b>dm-dppz</b>	14428	17508	12489	17508
<b>dm-bdppz</b>	25891	16663	13754	11711

L'ensemble des  $\pi$ PS absorbent la lumière l'UV et présente des bandes d'absorption s'étendant dans le visible de 380 jusqu'à 500 nm. La bande d'absorption dans l'UV serait causé par les transitions  $\pi$ - $\pi^*$  des ligands qui absorbent autour de 360 nm.<sup>50</sup> Les bandes dans le domaine visible seraient donc dû aux transitions électroniques centrées métal-ligand (MLCT). Les complexes devraient ainsi absorber la lumière émanant des DELs bleues (450 nm) ou mauves (394 nm). Pour la série de complexes homoléptiques, ou pour un P<sup>^</sup>P donné,  $\lambda_{\max}$  ne semble pas subir de changement bathochromique graduel et prédictible d'une diimine à l'autre; et ce, malgré l'augmentation croissante et régulière de la surface  $\pi$  entre les ligands **dm-dpq**, **dm-dppz**, et **dm-bdppz**. L'allure des bandes d'absorption des complexes de **dm-dpq** et **dm-dppz** tendent à rester similaires. Dans ce cas, seul  $\epsilon$  est affecté avec des valeurs plus grandes pour les PS de **dm-dppz** (Figure 2.2 à 2.5). Contrairement aux deux autres ligands, **dm-dppz** présente un pic d'absorbance maximal autour de 410 nm pour l'ensemble de ces complexes. De plus, son absorptivité est plus élevée que celles de ses homologues entre 410 et 600 nm pour l'ensemble de ses PS dérivés présentés. Les transitions électroniques (TE) semblent reliées de manière relativement spécifique à chacun des complexes pour une diphosphine donnée. Contrairement aux PS hétéroleptiques, les complexes homoleptiques présentent de plus intenses bandes d'absorption à 450 nm. Dans ce cas particulier, les orbitales LUMO des ligands accessibles lors du MLCT semblent de plus basse énergie que pour le reste de leurs homologues

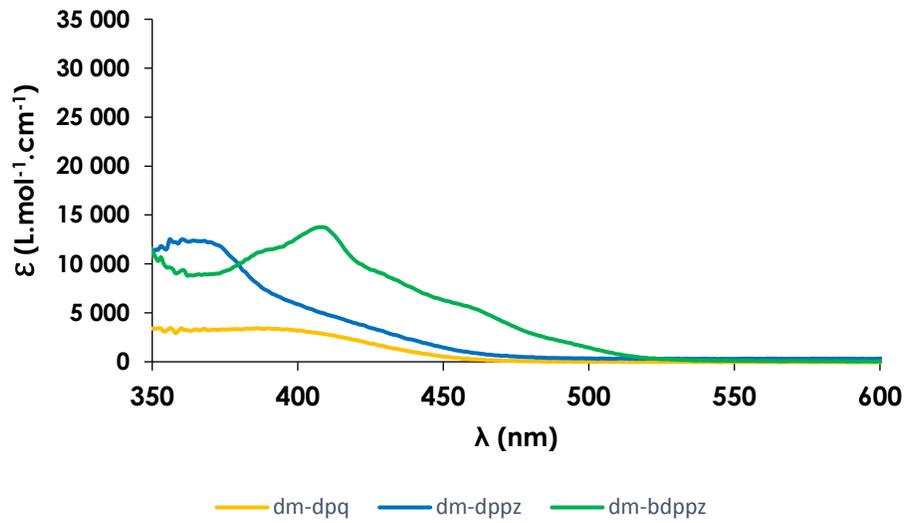
hétéroleptiques. Les valeurs de  $\epsilon$  varient entre  $3,35 \cdot 10^3$  à  $3,32 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Elles sont plus petites pour **dm-dpq** de  $3,35 \cdot 10^3$  à  $9,11 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . De manière générale epsilon augmente avec l'étendue surface pi de l'ensemble des ligands, dont les plus hautes valeurs sont obtenues avec **dm-bdppz** de  $2,59 \cdot 10^4$  à  $3,32 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Pour un même P<sup>^</sup>P, les  $\pi$ PS de **dm-dppz** présentent pourtant parfois les plus grandes valeurs de  $\epsilon$  notamment pour  $\text{Cu}(\text{dm-dppz})(\text{DPEPhos})^+$  et  $\text{Cu}(\text{dm-dppz})(\text{dppf})^+$ . Comparés au reste de la librairie de catalyseurs du groupe Collins, les  $\pi$ PS présentent des valeurs d'absorbances dans le même intervalle de  $\lambda_{\text{max}}$  mais avec des  $\epsilon$  bien plus intenses ; et ce, même pour les complexes de **dm-dpq**.<sup>67</sup>



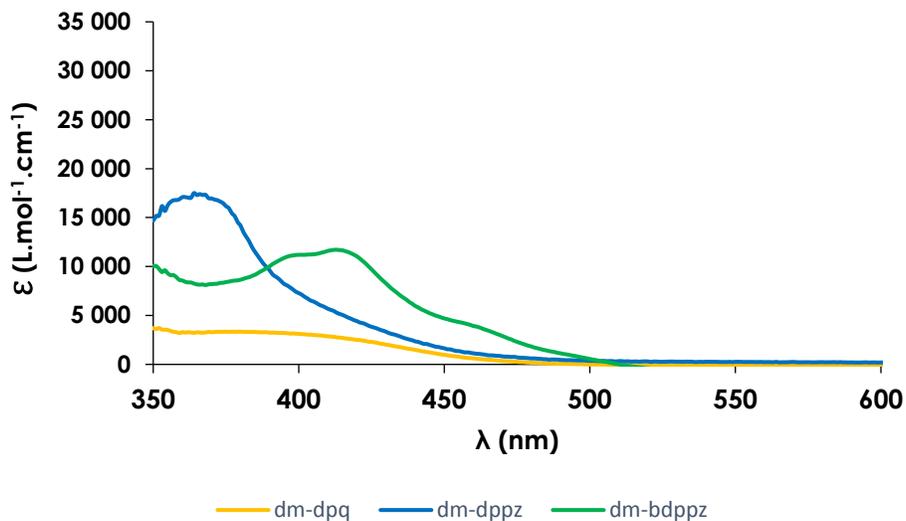
**Figure 2.2** Spectres UV-Vis des  $\pi$ PS  $\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})_2\text{BF}_4$  à tp dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [ $5.0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ].



**Figure 2.3** Spectres UV-Vis des  $\pi$ PS Cu(N<sup>N</sup>)(DPEPhos)BF<sub>4</sub> à tp dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> [ $5.0 \cdot 10^{-5}$  M].



**Figure 2.4** Spectres UV-Vis des  $\pi$ PS Cu(N<sup>N</sup>)(XantPhos)BF<sub>4</sub> à tp dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> [ $5.0 \cdot 10^{-5}$  M].



**Figure 2.5** Spectres UV-Vis des  $\pi$ PS Cu(N<sup>N</sup>)(dppf)BF<sub>4</sub> à tp dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> [ $5.0 \cdot 10^{-5}$  M].

### 2.3.2. Temps de demi-vie d'excitation

Les PS participent aux processus photochimiques depuis leurs états excités.<sup>28</sup> Les temps de demi-vie des états excités ( $\tau$ ) des  $\pi$ PS à l'étude, sont répertoriés dans le **Tableau II.3**. Les valeurs de  $\tau$  s'étendent de 3 ns à 78 ns. Les  $\pi$ PS dérivés de **dm-dpq** présentent les plus petites valeurs de la série allant de 3 ns pour Cu(**dm-dpq**)(XantPhos)<sup>+</sup> et Cu(**dm-dpq**)<sub>2</sub><sup>+</sup> à 73 ns pour Cu(**dm-dpq**)(dppf)<sup>+</sup> respectivement. Les  $\pi$ PS de **dm-dppz** viennent ensuite avec 4 ns pour Cu(**dm-dppz**)<sub>2</sub><sup>+</sup> à 71 ns pour Cu(**dm-dppz**)(XantPhos)<sup>+</sup>. Les plus hauts longs  $\tau$  sont détenus par **dm-bdppz** allant de 69 ns pour Cu(**dm-bdppz**)(DPEPhos)<sup>+</sup> et Cu(**dm-bdppz**)(dppf)<sup>+</sup> à 78 ns pour Cu(**dm-bdppz**)<sub>2</sub><sup>+</sup>.

**Tableau II.3** Valeurs de  $\tau$  (ns) des  $\pi$ PS déterminées par fluorimétrie.

	$\tau$ (ns)			
	Homoléptique	DPEPhos	XantPhos	dppf
<b>dm-dpq</b>	3	5	3	73
<b>dm-dppz</b>	4	44	71	61
<b>dm-bdppz</b>	78	69	75	69

Globalement, l'étendue de la surface  $\pi$  des N<sup>N</sup> semble proportionnelle à  $\tau$ . Toutefois, un effet synergique sous-jacent semble être induit avec le ligand P<sup>P</sup> comme le montre la série Cu(N<sup>N</sup>)(dppf)<sup>+</sup> dans laquelle **dm-dpq** présente un  $\tau$  de 73 ns, **dm-bdppz** 69 ns et **dm-dppz** 61 ns. Il se pourrait que les angles de morsures des ligands autour du métal jouent un rôle primordial de la longueur de  $\tau$ .<sup>50</sup> En effet, de larges angles de morsures freineraient l'aplatissement des \*Cu<sup>I</sup> à cause de l'encombrement stériques autour des ligands. D'autres chercheurs suggèrent l'intervention d'interactions d'empilements  $\pi$  intermoléculaires entre les molécules de  $\pi$ PS.<sup>73</sup> Cela pour être le cas pour les complexes de **dm-bdppz**. Ces deux paramètres pourraient être étudiés à l'aide de structures cristallines déterminées par diffraction de rayons X. Il s'avère cependant difficile d'estimer *a priori* les temps de demi-vie d'excitation d'un PS de cuivre en ne connaissant que la nature de ces ligands.

### 2.3.3. Voltampérométrie cyclique

La connaissance des potentiels rédox des PS est désirable afin de déterminer lesquels utilisés pour une réaction donnée. Les  $\pi$ PS décrits dans ce mémoire, ont des comportements particuliers dans les conditions expérimentales de voltampérométrie cyclique établies. Leurs voltampérogrammes cycliques peuvent être sujets à différents artefacts : cycles peu reproductibles, chevauchements des lignes du voltampérogramme, événement rédox non réversible). Ces artefacts se retrouvent essentiellement dans le sens de la réduction. Les potentiels d'oxydation de ces  $\pi$ PS, E(Cu<sup>II</sup>/Cu<sup>I</sup>), sont quant à eux plutôt visibles et réversibles. Les potentiels d'oxydation de leurs états excités respectifs E(Cu<sup>II</sup>/\*Cu<sup>I</sup>) sont comparés au **Tableau II.4**. Ils sont calculés à partir des potentiels d'oxydation E(Cu<sup>II</sup>/Cu<sup>I</sup>) et de l'énergie d'état triplet des  $\pi$ PS (*c.f.* **Annexe 1** pour l'ensemble des voltampérogrammes cycliques et les détails de calculs).

**Tableau II.4** Potentiels d'oxydation des états excités et fondamentaux des  $\pi$ PS.

${}^aE(\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}})$				
	Homoléptique	DPEPhos	XantPhos	dppf
<b>dm-dpq</b>	-0,5	-0,9	-0,5	-1,2
<b>dm-dppz</b>	-0,7	-0,8	-1,1	-0,8
<b>dm-bdppz</b>	-0,8	-0,7	-0,9	-1,3
${}^aE(\text{Cu}^{\text{II}}/^*\text{Cu}^{\text{I}})$				
	Homoléptique	DPEPhos	XantPhos	dppf
<b>dm-dpq</b>	-1,9	-1,3	-1,9	-1,2
<b>dm-dppz</b>	-1,7	-1,6	-1,3	-1,5
<b>dm-bdppz</b>	-1,3	-1,8	-1,3	-0,8

${}^aV$  vs SCE dans MeCN [1 mM] à 22 °C.

Les potentiels d'oxydation à l'état fondamental des  $\pi$ PS s'étendent de -0,5 V à -1,3 V. Les potentiels d'oxydation des  $\pi$ PS dérivés de **dm-dpq** vont de -0,5 V pour  $\text{Cu}(\text{dm-dpq})_2^+$  et **XantPhos** à -1,2 V pour  $\text{Cu}(\text{dm-dpq})(\text{dppf})^+$ . Les potentiels des  $\pi$ PS portant le ligand **dm-dppz** vont de -0,7 V pour  $\text{Cu}(\text{dm-dppz})_2^+$  à -1,1 V pour  $\text{Cu}(\text{dm-dppz})(\text{XantPhos})^+$ . Les  $\pi$ PS dérivés de **dm-bdppz** présentent des potentiels d'oxydation de -0,7 pour  $\text{Cu}(\text{dm-bdppz})(\text{DPEPhos})^+$  à -1,3 V pour  $\text{Cu}(\text{dm-bdppz})(\text{dppf})^+$ . Les potentiels d'oxydation à l'état fondamental des  $\pi$ PS ne semblent pas concorder sans ambiguïté avec le pouvoir donneur des ligands. En effet, les complexes dérivés de **dm-bdppz**, qui présente la surface  $\pi$  la plus étendue (et donc le pouvoir donneur le plus élevé), n'ont pas nécessairement les plus hauts potentiels d'oxydation. D'autres paramètres, possiblement reliés aux propriétés stéréochimiques et électroniques des  $\pi$ PS semblent influencer ces valeurs.

Les potentiels d'oxydations des  $\pi$ PS à leurs états excités s'étendent quant à eux de -0,8 à -1,8 V. Dans la majorité des cas, ces potentiels sont égaux ou plus élevés que ceux des  $\pi$ PS à leurs états fondamentaux : les états excités de ces catalyseurs sont donc de meilleurs réducteurs que leurs états fondamentaux. La seule exception est  $\text{Cu}(\text{dm-bdppz})(\text{dppf})^+$  dont le potentiel d'oxydation de l'état fondamental est de -1,3 V vs 0,8 V à l'état excité. Encore une fois, il semble difficile de prédire *a priori*, les valeurs de potentiels d'oxydation à l'état excité des  $\pi$ PS en se basant sur le pouvoir donneur des ligands. Les potentiels d'oxydation des  $\pi$ PS dérivés de

**dm-dpq** vont de de -1,2 V pour Cu(**dm-dpq**)(**dppf**)<sup>+</sup> à -1,9 V pour Cu(**dm-dpq**)(**XantPhos**)<sup>+</sup>. Les potentiels des <sup>π</sup>PS portant le ligand **dm-dppz** vont de -1,3 V pour Cu(**dm-dppz**)(**XantPhos**)<sup>+</sup> à -1,7 V pour Cu(**dm-dppz**)<sub>2</sub><sup>+</sup>. Les <sup>π</sup>PS dérivés de **dm-bdppz** présentent des potentiels d'oxydation à l'état excité de -0,8 V pour Cu(**dm-bdppz**)(**dppf**)<sup>+</sup> à -1,8 V pour Cu(**dm-bdppz**)(**DPEPhos**)<sup>+</sup>. L'ensemble des voltampérogrammes cycliques des complexes hétéroleptiques portant le ligand **dppf** présentent des pics d'oxydation/réduction caractéristiques du groupement ferrocène (*c.f.* **Annexe 1**, artéfact détectable sur les voltampérogrammes). Ce dernier est souvent partiellement confondu avec les pics d'oxydation des <sup>π</sup>PS hétéroleptiques. Il semble en général difficile d'estimer les valeurs des potentiels rédox des <sup>π</sup>PS en ne connaissant que la nature des ligands. Qui plus est, en ce qui concerne les potentiels d'oxydation E(Cu<sup>II</sup>/Cu<sup>I</sup>) qui dépendent également de la longueur d'onde maximale d'excitation des PS. Ces dernières semblent également intrinsèquement liées à l'espèce étudiée (*c.f.* **Annexe 1** pour les détails de calculs et l'ensemble des spectres d'émission-excitation).

L'ensemble des <sup>π</sup>PS étudiés dans ce manuscrit présentent des profils d'absorption attractifs en photochimie. Ils sont capables d'absorber la lumière UV et visible à différents degrés d'intensités et leurs potentiels d'oxydation d'état excité E(Cu<sup>II</sup>/\*Cu<sup>I</sup>) sont compris entre ou -0,8 et -1,9 V (*vs* SCE dans MeCN). Leurs temps de vie sont compris entre 3 et 78 ns. Certains d'entre eux pourraient ainsi être de plus puissants oxydants que des catalyseurs d'usages tels que Ru(bpy)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, E(Ru<sup>III</sup>/\*Ru<sup>II</sup>) = -0,81 V (*vs* SCE dans MeCN) ou Cu(dap)<sub>2</sub>Cl, E(Cu<sup>II</sup>/\*Cu<sup>I</sup>) = -1,43 V (*vs* SCE dans MeCN).<sup>20,74</sup> Ces deux complexes d'usages présentent par contre des temps de demi-vie d'excitation plus longs de 1 100 ns et 270 ns respectivement. Les exemples présentés au **Chapitre 1** montrent que différents paramètres comme la photostabilité des PS ou leurs qualités d'accepteurs/donneurs de ponts H, entre autres d'une multitude d'autres facteurs, peuvent influencer leur activité catalytique. Notamment, les complexes **homoléptiques** ou les dérivés du ligand **dm-bdppz** présentent les plus hautes valeurs de ε autour de 450 nm, longueur d'onde à laquelle leur évaluation en photocatalyse est réalisée (*c.f.* **Figures 2.2 à 2.5**). Toutefois, les résultats discutés au **Chapitre 2.4** démontrent que ces seules propriétés ne sont pas nécessairement suffisantes pour prédire la réactivité des complexes. En effet, ces

catalyseurs ne génèrent pas forcément les meilleurs rendements malgré leur forte absorptivité molaire à 450 nm.

## 2.4. Évaluation en photochimie

### 2.4.1. PCET

La cyclisation intramoléculaire de radicaux cétyles, proposée par le Prof. Knowles (*c.f.* **Chapitre 1.3.3.2**), a été utilisée pour évaluer l'activité des  $^{\pi}$ PS dans un processus de transfert couplé d'électrons et de proton (PCET, **Tableau II.5**).<sup>40</sup> Comme la réaction s'effectue à 40% sans catalyseur à 394 nm, toutes les réactions sont irradiées à 450 nm. L'ester de Hantzsch **HEH** y sert de donneur d'hydrure sacrificiel et l'acide diphenylphosphorique (**HA**) sert d'acide de Brønstedt.

**Tableau II.5** Rendements pour l'évaluation des  $^{\pi}$ PS en PCET.

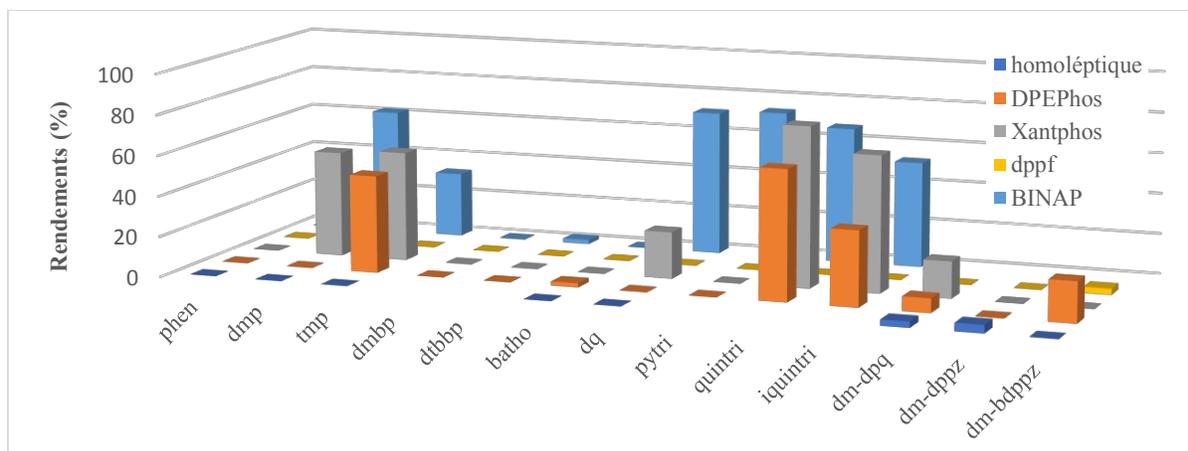
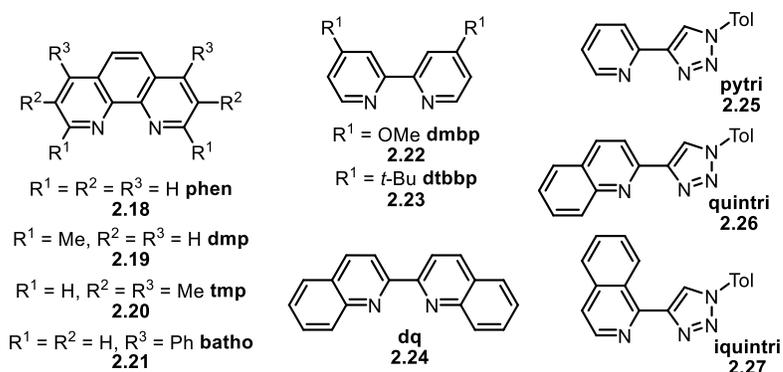
Reaction scheme: **2.15** (a cyclohexanone with a methyl acrylate side chain and a phenyl group) reacts with  $\text{Cu}^{\text{I}}$  (2 mol%), **HA** (5 mol%), and **HEH** (1.5 equiv.) in THF [0.05 M] for 17 h under blue LEDs to yield **2.16** (a bicyclic lactone) and **2.17** (a cyclopentanol derivative).

Rendements RMN $^1\text{H}$ pour <b>2.17</b> (%)				
	Homoléptique	DPEPhos	XantPhos	dppf
<b>dm-dpq</b>	3	7	*18	0
<b>dm-dppz</b>	4	0	0	0
<b>dm-bdppz</b>	0	*20	0	3

\*Rendements isolés

Les rendements reportés sont pour l'obtention du bicyclic **2.16**, qui est le seul produit issu de la conversion de la cétone **2.15** à avoir été isolé. Sur les 12  $^{\pi}$ PS évalués, 6 génèrent un rendement de 0%. Le rendement maximal obtenu est de 20% pour  $\text{Cu}(\text{dm-bdppz})(\text{DPEPhos})^+$ . Les autres  $^{\pi}$ PS portant le ligand **dm-bdppz** génèrent un rendement de 0% ( $\text{Cu}(\text{dm-bdppz})_2^+$  et

Cu(dm-bdppz)(XantPhos)<sup>+</sup>) ou de 3% pour Cu(dm-bdppz)(dppf)<sup>+</sup>. Le second meilleur rendement de 18% est généré par Cu(dm-dpq)(XantPhos)<sup>+</sup>. Parmi les photocatalyseurs dérivés de dm-dpq, seul Cu(dm-dpq)(dppf)<sup>+</sup> présente un rendement nul. Les  $\pi$ PS Cu(dm-dpq)(DPEPhos)<sup>+</sup> et Cu(dm-dpq)<sub>2</sub><sup>+</sup> génèrent des rendements respectifs de 7 et 3%. Parmi l'ensemble des  $\pi$ PS dérivés de dm-dppz, seul Cu(dm-dppz)<sub>2</sub><sup>+</sup> présente un rendement, non nul, de 4%. C'est la gamme de catalyseurs qui s'est montrée le moins efficace de la série de  $\pi$ PS dans cette réaction. Les  $\pi$ PS présentent donc une faible efficacité globale pour la conversion du substrat **2.15** en bicyclic **2.16** (4% en moyenne sur l'ensemble des rendements). Les rendements sont bas (<20%) et il ne semble pas possible de prédire la réactivité des  $\pi$ PS dans ce processus à partir des données collectées.

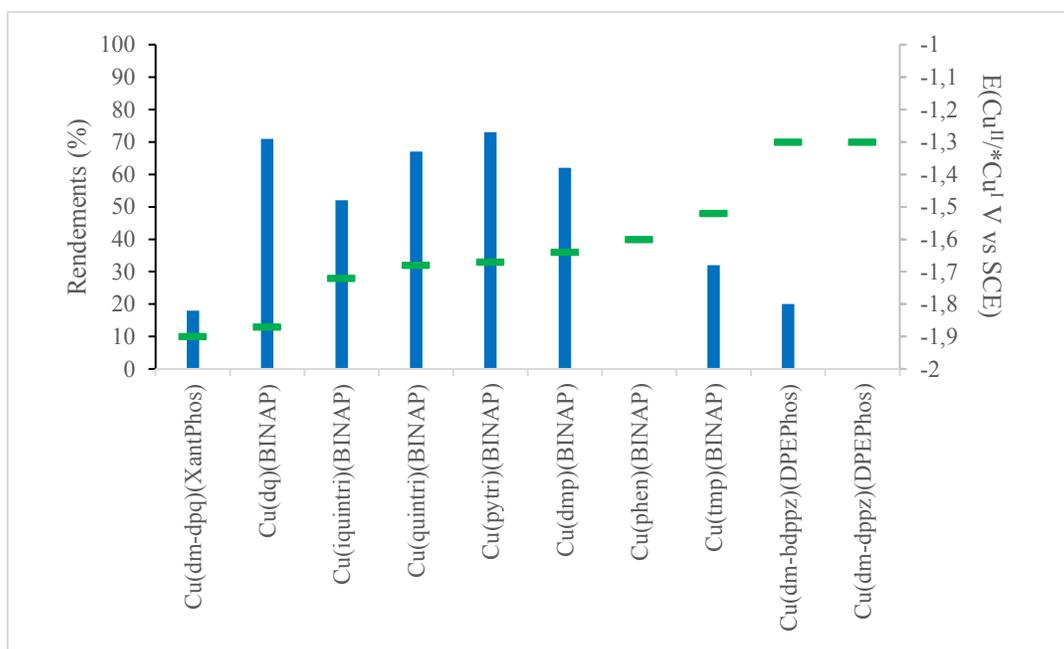


**Figure 2.6** Rendements isolés pour l'évaluation de la librairie complète de PS de cuivre du groupe Collins en PCET comparés aux rendements du **Tableau II.5**.

Contrairement aux  $\pi$ PS, d'autres catalyseurs de la librairie du groupe Collins génèrent des rendements supérieurs à 20% (**Figure 2.6**).<sup>67</sup> Les PS dérivés des ligands **pytri**, **quintri** et **iquintri** et **dq** sont particulièrement efficaces dans la réaction décrite. Les complexes  $\text{Cu}(\text{dq})(\text{BINAP})^+$ ,  $\text{Cu}(\text{pytri})(\text{BINAP})^+$ ,  $\text{Cu}(\text{quintri})(\text{BINAP})^+$ ,  $\text{Cu}(\text{quintri})(\text{XantPhos})^+$  et  $\text{Cu}(\text{iquintri})(\text{XantPhos})^+$  génèrent des rendements de 71, 73, 67, 79 et 67% respectivement. Il est à noter qu'à l'exception de **dmp** et de **tmp**, les PS portant des ligands N^N dérivés du motif 1,10-phénanthroline (**phen**) présentent des rendements inférieurs à 20%. Parmi les PS de **tmp**, seuls les  $\text{Cu}(\text{tmp})(\text{BINAP})^+$ ,  $\text{Cu}(\text{tmp})(\text{XantPhos})^+$ , et  $\text{Cu}(\text{tmp})(\text{DPEPhos})^+$  ont générés des rendements de 32, 54 et 48% respectivement. Des dérivés de **dmp**, seuls les PS  $\text{Cu}(\text{dmp})(\text{BINAP})^+$  et de  $\text{Cu}(\text{dmp})(\text{XantPhos})^+$  ont généré des rendements, de 62 et 40% respectivement. Les  $\pi$ PS étudiés dans ce manuscrit, sont dérivés du motif **dmp** mais sont pourtant moins efficaces dans la formation du produit de cyclisation de PCET **2.16**. La réactivité des PS dans cette réaction semble a priori difficile à prévoir à partir de la nature des ligands portés par le cuivre et des rendements reportés. Des paramètres photophysiques pouvant influencer le succès de la réduction du substrat durant l'évènement de PCET vont alors être étudiés.

Les potentiels d'oxydation des états excités,  $E(\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}})$ , des PS de cuivre évalués sont comparés à leurs rendements pour la conversion de la cétone **2.15** en bicyclic **2.16** à la **Figure 2.7** (données tabulaires disponibles en **Annexe 1**). Comme le mécanisme proposé pour cette réaction est supposé inclure un transfert d'électron du PS au substrat, les potentiels d'oxydation de l'état excité des PS de la librairie ont été juxtaposés à leurs rendements (*c.f.* **Chapitre 1.3.3.2**). Le Prof. Knowles reporte un rendement de 78% pour l'obtention du produit **2.15** de en utilisant un PS de  $\text{Ru}^{\text{II}}$  dont le potentiel d'oxydation d'état excité  $E(\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}})$  est évalué à -1,33 V (vs SCE).<sup>40</sup> Ainsi, l'ensemble des PS évalués présentent des potentiels d'oxydation d'états excités  $E(\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$  vs SCE) supérieurs ou égaux à celui de ce PS de  $\text{Ru}^{\text{II}}$  (*c.f.* **Chapitre 2.3.3** pour l'ensemble des potentiels d'oxydations d'état excité des  $\pi$ PS à l'étude). Les  $\pi$ PSs  $\text{Cu}(\text{dm-bdppz})(\text{DPEPhos})^+$  et  $\text{Cu}(\text{dm-dppz})(\text{DPEPhos})^+$  présentent des potentiels d'oxydation de leurs états excités similaires de -1,3 V (vs SCE). Pourtant, le premier génère un rendement de 20% alors qu'aucun produit n'est isolé en présence du second. Il est également

intéressant de noter que  $\text{Cu}(\text{dm-dpq})(\text{XantPhos})^+$  présente un potentiel d'oxydation d'état excité similaire à  $\text{Cu}(\text{dq})(\text{BINAP})^+$  mais génère pourtant un rendement plus faible (18% et 71% respectivement). La détermination des potentiels d'oxydation de l'état excité des  $\pi\text{PS}$  ne semble donc pas permettre, à elle seule, de prédire *a priori* leurs réactivités.



**Figure 2.7** Comparaison des rendements de l'évaluation des PS du groupe Collins en PCET avec leurs potentiels d'oxydation de l'état excité  $E(\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$  en V vs SCE). Les rendements sont donnés par les barres verticales et les potentiels par les plus petites barres horizontales.

Les rendements des PS évalués dans la réaction de PCET vont finalement être comparés aux temps de demi-vie de leurs états excités ( $\tau$ ) au **Tableau II.6**. Les temps de vie s'étendent de 2 188 ns pour  $\text{Cu}(\text{dmp})(\text{BINAP})^+$  (entrée 1) à 2 ns pour  $\text{Cu}(\text{pytri})(\text{BINAP})^+$  (entrée 2) dont les rendements respectifs sont 62 et 73 %. Les  $\pi\text{PS}$  à l'étude, présentent des temps de vie compris entre ces deux valeurs (*c.f.* l'étendue des données est disponible au **Tableau S2**). Parmi ceux qui se sont avérés fonctionnels dans le processus de PCET comptent  $\text{Cu}(\text{dm-bdppz})(\text{DPEPhos})^+$  (entrée 2)  $\text{Cu}(\text{dm-dppz})(\text{DPEPhos})^+$  (entrée 3) et  $\text{Cu}(\text{dm-dpq})(\text{XantPhos})^+$  (entrée 7) dont les rendements respectifs sont de 20, 0 et 18%. Ainsi, des PS

présentant des  $\tau$  d'ordres de grandeur 1 000 différents peuvent générer des résultats similaires. L'évaluation des  $\tau$  ne semblent donc pas permettre de prédire seule, l'efficacité catalytique des PS dans la conversion de la cétone **2.15** en bicyclic **2.16**.

**Tableau II.6** Comparaison des rendements de l'évaluation des PS en PCET avec leurs  $\tau$

Entrée	Cu <sup>+</sup>	$\tau$ (ns)	Rendements (%)
1	Cu( <b>dmp</b> )( <b>BINAP</b> )	2188	62
2	Cu( <b>dm-bdppz</b> )( <b>DPEPhos</b> )	69	20
3	Cu( <b>dm-dppz</b> )( <b>DPEPhos</b> )	44	0
4	Cu( <b>dq</b> )( <b>BINAP</b> )	4	71
5	Cu( <b>tmp</b> )( <b>BINAP</b> )	4	32
6	Cu( <b>iquintri</b> )( <b>BINAP</b> )	3	52
7	Cu( <b>dm-dpq</b> )( <b>XantPhos</b> )	3	18
8	Cu( <b>quintri</b> )( <b>BINAP</b> )	3	67
9	Cu( <b>phen</b> )( <b>BINAP</b> )	3	0
10	Cu( <b>pytri</b> )( <b>BINAP</b> )	2	73

L'évaluation des  $^{\pi}$ PS dans le processus de PCET générant le radical cétyle du substrat **2.15** en vue de sa cyclisation intramoléculaire révèle que :

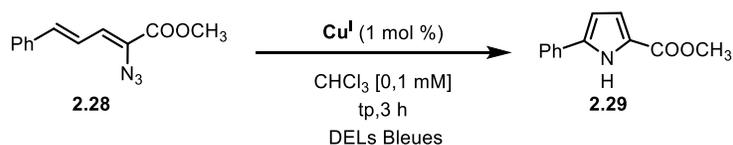
- Les  $^{\pi}$ PS présentés sont peu efficaces dans ce processus (<20%).
- La nature des ligands étudiés ne semble pas de dicter, seule et *a priori* l'issue de la réaction.
- La considération de leurs potentiels d'oxydation d'état excité  $E(\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}})$  et de leurs temps de demi-vie d'état excité ( $\tau$ ) ne permettent pas, à elles seules, de prédire les rendements réactionnels pour la série de PS étudiée.

Dans le mécanisme proposé, le PS réduit le substrat pour générer un radical cétyle durant l'événement de PCET (**Chapitre 1.3.3.2**).<sup>40</sup> Les données photophysiques collectées n'ont cependant pas suffi à prédire la faisabilité de cette réduction. Il est donc possible que d'autres paramètres électroniques et/ou stériques soit en jeu.

## 2.4.2. TET

La synthèse du pyrrole **2.29** par décomposition photochimique de l'azoture **2.28** proposée par le Prof. Yoon, présentée au **Chapitre 1.3.3.3**, a été utilisée pour évaluer l'activité des  $\pi$ PS dans des réactions de transfert d'énergie triplet (TET).<sup>46</sup> L'évaluation des catalyseurs a été réalisée à 450 nm car la photocyclisation s'effectue à hauteur de 40% à 394 nm. Les rendements isolés pour cette réaction sont donnés au **Tableau II.7**. Le TET est le processus dans lequel les  $\pi$ PS présentent les meilleurs rendement globaux (60% de rendement moyen sur l'ensemble des  $\pi$ PS à l'étude). Aucun rendement nul n'est reporté pour ce processus. Les données s'étendent de 27% pour Cu(**dm-bdppz**)(**dppf**)<sup>+</sup> à 99% pour Cu(**dm-dppz**)(**XantPhos**)<sup>+</sup>. Les autres  $\pi$ PS portant le N^N **dm-dppz** présentent des valeurs de 30% pour Cu(**dm-dppz**)(**dppf**)<sup>+</sup>, 75% pour Cu(**dm-dppz**)(**DPEPhos**)<sup>+</sup> et 65% pour le complexe Cu(**dm-dppz**)<sub>2</sub><sup>+</sup>. Les rendements des  $\pi$ PS portant **dm-dpq** sont de 42% pour Cu(**dm-dpq**)(**dppf**)<sup>+</sup>, 55% pour Cu(**dm-dpq**)(**DPEPhos**)<sup>+</sup>, 57% pour Cu(**dm-dpq**)<sub>2</sub><sup>+</sup> et 87% pour Cu(**dm-dpq**)(**XantPhos**)<sup>+</sup>. Les rendements avec **dm-bdppz** vont de 27% pour Cu(**dm-bdppz**)(**dppf**)<sup>+</sup>, 50% pour Cu(**dm-bdppz**)<sub>2</sub><sup>+</sup>, 65% pour Cu(**dm-bdppz**)(**DPEPhos**)<sup>+</sup> et 85% Cu(**dm-bdppz**)(**XantPhos**)<sup>+</sup>. La série de résultats semblent montrer des tendances. Les  $\pi$ PS dérivés de **dppf** sont moyennement efficaces (27 à 43%) quelle que soit le N^N utilisée. Ces résultats semblent également montrer que les complexes dérivés du N^N **dm-dppz** et/ou du P^P **XantPhos** sont particulièrement *a priori* efficaces dans la conversion catalysée de l'azoture **2.28** en pyrrole **2.29**. Cet effet est notamment exemplifié par le rendement quantitatif généré par Cu(**dm-dppz**)(**XantPhos**)<sup>+</sup>.

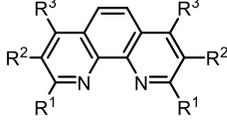
**Tableau II.7** Rendements isolés pour l'évaluation des  $\pi$ PS en TET



	Rendements (%)			
	Homoléptiques	DPEPhos	XantPhos	dppf
<b>dm-dpq</b>	57	55	87	42
<b>dm-dppz</b>	65	75	99	30
<b>dm-bdppz</b>	50	65	85	27

Les rendements des  $\pi$ PS sont comparés à ceux de l'ensemble de la librairie de PS dans le **Tableau 2.8**.<sup>67</sup> Cette comparaison révèle que le ligand **XantPhos** génère des résultats élevés (64 à 99%) avec quasiment tous les N<sup>N</sup> de la série sauf pour  $\text{Cu}(\text{pytri})(\text{XantPhos})^+$ ,  $\text{Cu}(\text{quintri})(\text{XantPhos}^+)$  et  $\text{Cu}(\text{iquintri})(\text{XantPhos}^+)$  dont les rendements respectifs sont de 43, 40 et 48%. Les résultats des PS dérivés de **DPEPhos** suivent la même tendance que **XantPhos** avec des rendements de 40 à 99% pour l'ensemble des N<sup>N</sup> sauf pour  $\text{Cu}(\text{pytri})(\text{DPEPhos})^+$ ,  $\text{Cu}(\text{quintri})(\text{DPEPhos}^+)$  et  $\text{Cu}(\text{iquintri})(\text{DPEPhos}^+)$  dont les rendements respectifs sont de 32, 37 et 23%. Comme observés pour les  $\pi$ PS, plus tôt, les complexes de **dppf** évalués génèrent tous de faibles rendements de 18 à 42%. Les dérivés de 1,10-phénantroline, plus particulièrement de **dmp** sont efficaces dans la photodécomposition de l'azoture **2.28**. Les rendements **dmp** s'étendent de 27% pour  $\text{Cu}(\text{dmp})(\text{dppf})^+$ , à 99% pour  $\text{Cu}(\text{dmp})(\text{BINAP})^+$  et  $\text{Cu}(\text{dmp})_2^+$ . Il semblerait que la présence de ligands dérivés de la 1,10-phénantroline et plus particulièrement des P<sup>P</sup> **XantPhos** et **DPEPhos** sur les PS facilitent la formation du pyrrole **2.30**.

**Tableau II.8** Rendements isolés pour l'évaluation de la librairie complète de PS de cuivre du groupe Collins en TET comparés aux rendements du **Tableau II.7**. Les rendements en vert sont supérieurs à 50% et rouge si inférieurs.

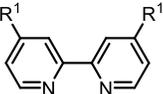


R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H **phen**  
2.18

R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H **dmp**  
2.19

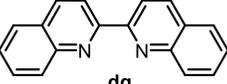
R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = Me **tmp**  
2.20

R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = Ph **batho**  
2.21

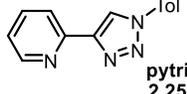


R<sup>1</sup> = OMe **dmbp**  
2.22

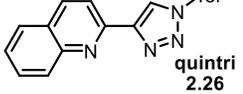
R<sup>1</sup> = *t*-Bu **dtbbp**  
2.23



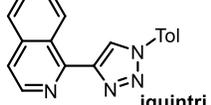
**dq**  
2.24



**pytri**  
2.25



**quintri**  
2.26



**iquintri**  
2.27

Rendements (%)					
	Homoléptique	DPEPhos	XantPhos	dppf	BINAP
<b>phen</b>	21	70	96	24	38
<b>dmp</b>	99	75	75	27	99
<b>tmp</b>	28	62	92	37	60
<b>dmbp</b>	0	40	99	25	30
<b>dtbbp</b>	0	60	64	18	30
<b>batho</b>	10	60	75	20	50
<b>dq</b>	39	99	96	19	59
<b>pytri</b>	0	32	43	27	47
<b>quintri</b>	0	37	40	24	70
<b>iquintri</b>	0	23	48	37	37
<b>dpq</b>	57	55	87	42	
<b>dppz</b>	65	75	99	30	
<b>bdppz</b>	50	65	85	27	

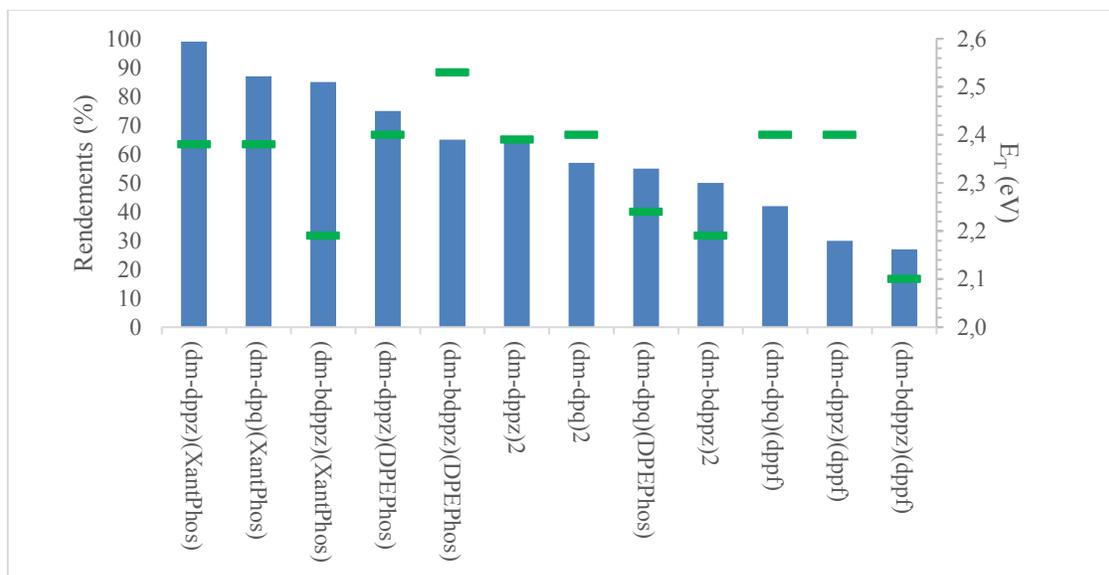
Les temps de demi-vie des états excités ( $\tau$ ) des  $^{\pi}$ PS à l'étude sont comparés à leurs rendements au **Tableau II.9**. Seuls les  $^{\pi}$ PS ayant généré les 3 rendements les plus élevés et ceux ayant généré les trois moins élevés y sont comparés. Les trois premières entrées sont des complexes de **XantPhos** et les trois suivantes de **dppf**. La plupart des catalyseurs présente des valeurs de  $\tau$  comprises entre 75 et 61 ns pour des rendements allant de 27 à 99%. Seul Cu(**dm-dpq**)(**XantPhos**)<sup>+</sup> (entrée 2) présente une valeur en dehors de cet intervalle de 3 ns pour un rendement de 87%. Le plus haut rendement de la série, de 99%, a été généré par Cu(**dm-dppz**)(**XantPhos**)<sup>+</sup> (entrée 1) dont le  $\tau$  est de 71 ns. Le plus faible rendement, de 27%, est quant à lui généré par Cu(**dm-bdppz**)(**dppf**)<sup>+</sup> (entrée 6) dont le  $\tau$  est de 69 ns. Des  $^{\pi}$ PS

présentant des temps de demi-vie de leurs états excités similaires présentent des rendements différents. Il ne semble pas possible, *a priori*, d'estimer l'efficacité des  $^1\text{PS}$  dans la photodécomposition de l'azoture **2.28** sur la seule base de leurs valeurs de  $\tau$ .

**Tableau II.9** Comparaison des rendements de l'évaluation des  $^1\text{PS}$  en TET avec leurs  $\tau$

Entrée	Cu(N <sup>^</sup> N)(P <sup>^</sup> P) <sup>+</sup>	Rendements (%)	$\tau$ (ns)
1	(dm-dppz)(XantPhos)	99	71
2	(dm-dpq)(XantPhos)	87	3
3	(dm-bdppz)(XantPhos)	85	75
4	(dm-dpq)(dppf)	42	73
5	(dm-dppz)(dppf)	30	61
6	(dm-bdppz)(dppf)	27	69

Le Prof. Yoon reporte une valeur d'énergie triplet ( $E_T$ ) de 1.9 V pour l'azoture **2.28**. Comme discuté au **Chapitre 1.3.3.3**, une manière de déterminer si un processus de TET est exergonique est de comparer la différence d' $E_T$  du PS à celle du substrat. Pour un processus exergonique, l' $E_T$  du PS est supérieure à celle du substrat (**Équation 1.2**). Les valeurs d' $E_T$  des différents  $^1\text{PS}$  évalués ont été calculées et comparées à leurs rendements dans le processus de photodécomposition du substrat **2.28** dans la **Figure 2.8**. Les  $E_T$  des  $^1\text{PS}$  à l'étude sont toutes au moins supérieures à 2,1 eV. Ainsi, les  $^1\text{PS}$  devraient tous être capables d'accélérer le processus de formation du pyrrole **2.29**. La plus faible valeur de  $E_T$  (2,1 eV) est calculée pour Cu(dm-bdppz)(dppf)<sup>+</sup> et la plus haute de 2,5 eV pour Cu(dm-dppz)(DPEPhos)<sup>+</sup>. Leurs rendements respectifs sont de 27 et 65%. Le plus haut rendement de la série (99%) est généré par Cu(dm-dppz)(XantPhos)<sup>+</sup> dont l' $E_T$  est calculée à 2,4 eV. Différents catalyseurs présentent cette même valeur d' $E_T$  mais génèrent des rendements différents. Pour n'en citer qu'un, Cu(dm-dppz)(dppf) génère un rendement de 30%. Ainsi, les valeurs calculées d' $E_T$  pour chacun des complexes ne semble pas suffisantes à elles seules, pour estimer *a priori* si un  $^1\text{PS}$  aura une plus grande efficacité qu'un autre dans le processus de TET impliquant le substrat azoture **2.28**.



**Figure 2.8** Comparaison des rendements de l'évaluation des PS en TET avec leurs énergies triplet ( $E_T$  en eV). Les rendements sont donnés par les barres verticales et les  $E_T$  par les plus petites barres horizontales.

L'évaluation des  $\pi$ PS dans le processus de TET pour la synthèse du pyrrole 2.24 par la décomposition de l'azoture **2.28** montre que la nature des ligands coordonnés aux  $\pi$ PS de cuivre semblent déterminer l'issue de la réaction. En effet, Les combinaisons des ligands **dm-dppz** et/ou **XantPhos** génèrent les rendements les plus élevés pour la série évaluée (65 à 99%). L'ensemble des résultats des  $\pi$ PS à l'étude dans ce manuscrit, comparés à l'intégralité de la librairie de PS de cuivre du groupe Collins, soutient cette observation. Les PS portant des diimines dérivées du motif 2,9-diméthyl-1,10-phénantroline (**dmp**) et/ou portant les diphosphines **XantPhos** ou **DPEPhos** tendent à générer des rendements élevés à l'issue de la réaction (50 à 99%) Les données photophysiques collectées n'ont cependant pas été suffisantes pour donner une prédire ces résultats.

## Chapitre 3. Conclusion & Perspectives

Dans l'ensemble, les objectifs du projet présenté dans ce mémoire ont été remplis.

1. Les trois diimines aux surfaces  $\pi$  étendues dérivées de motifs pyrazines et phénazines, **dm-dpq**, **dm-dppz** et **dm-bdppz** ont pu être synthétisées. À partir de ces diimines, neuf catalyseurs hétéroléptiques portant les diphosphines **dppf**, **DPEPhos** et **Xantphos** ont été ajoutés à la librairie de PS de Cu<sup>I</sup> du groupe Collins déjà existante. Ces neuf complexes sont accompagnés de trois complexes homoléptiques dérivés de ces diimines. Les photosensibilisateurs dérivés de **BINAP** n'ont cependant pas pu être isolés en suivant les procédures typiques de synthèses de complexes de cuivre hétéroléptiques.

2. La caractérisation de ces nouveaux catalyseurs aux surfaces  $\pi$  étendues ( $\pi$ PS) a été effectuée par spectroscopies RMN et d'absorption-émission, voltampérométrie cyclique, spectrométrie de masse à haute résolution et fluorimétrie. Des données photophysiques ont ainsi été collectées et viennent agrémenter une banque de données de photosensibilisateurs de cuivre Cu<sup>I</sup> du groupe.

3. Les performances de ces catalyseurs dans des processus, reportés dans la littérature, de transfert couplé d'électron et de proton ainsi qu'en transfert d'énergie triplet ont été évaluées. Les rendements ainsi obtenus avec les catalyseurs aux surface  $\pi$  étendus peuvent être comparés résultats d'autres photosensibilisateurs. Les  $\pi$ PS génèrent des rendements inférieurs à ou égal à 20% pour le processus de PCET pour lequel aucune tendance dans les réactivités n'a été discerné. Les  $\pi$ PS sont en revanche efficaces en transfert d'énergie triplet avec des rendements s'étendant de 27 à 99%. Il a été discerné que pour le processus et les conditions utilisés dans l'évaluation, les complexes dérivés de diimines contenant le motif 1,10-phénantroline, plus ou moins substitué, tendent à générer des rendements supérieurs à 50% allant jusqu'à 99%. Il en est de même concernant les complexes portant les ligands diphosphines **XantPhos** et **DPEPhos**. Ces deux effets semblent d'ailleurs synergiques comme le montre le rendement de 99% généré par Cu(**dm-dppz**)(**XantPhos**)BF<sub>4</sub>.

Il demeure toutefois difficile de prévoir l'efficacité des  $\pi$ PS, présentés dans ce manuscrit, à partir de leurs seules données photophysiques. L'exploration d'une large gamme de combinaisons de ligands pour la synthèse de catalyseurs et l'évaluation de ces derniers dans différents processus communs en photochimie, permet de générer des bases de données utiles en photocatalyse. En effet, ces banques de données peuvent aider le chimiste de synthèse à choisir parmi une gamme de catalyseurs relativement facile à préparer et dont les différentes propriétés recensées sont adaptées aux types de réactions qu'il veut réaliser. D'un autre côté, ces librairies peuvent servir de banque d'informations pour le développement de catalyseurs toujours plus performants en admettant que l'ensemble de ces données permettent de prédire efficacement la réactivité des PS.

L'activité catalytique des  $\pi$ PS devait initialement être évaluée dans une réaction de transfert d'électrons célibataire. Le couplage réductif de liens C(sp<sup>3</sup>)-C(sp) *via* photo-décarboxylation de *N*-acyloxyphthalimideesters reporté par le Prof. Chen & collaborateurs, avait été choisi dans cette optique.<sup>38</sup> Le 1-bromo-2-phényléthyne **2.16** y est couplé au 1,3-dioxoisindolin-2-ylcyclohexanecarboxylate **2.17** en présence d'un PS de cuivre, d'ester de Hantzsch **HEH** et de *N,N*-diisopropyléthylamine **DIPEA** (**Figure 1.13**) Contrairement à ce qui avait été reporté précédemment, avec des sources lumineuses différentes, une nouvelle série de réactions de contrôle démontrent que le couplage s'effectue sans PS à 40%. Pour évaluer l'efficacité des  $\pi$ PS en SET, un autre processus photocatalytique devra donc être choisi pour lequel le taux de conversion du substrat sans catalyseur est préférablement nul. Cela soulève également l'impact, peut-être pas assez mentionné dans la littérature, du type de lampes utilisées sur l'issue des réactions. Des PS hétéroleptiques de Cu<sup>I</sup> portant la diphosphine **BINAP** comptent parmi la librairie de catalyseurs du groupe Collins et ces derniers sont efficaces dans les procédés photocatalytique, en particulier dans le transfert couplé d'électron et de proton. Il est donc désirable de vérifier s'il est possible de synthétiser ces derniers à partir des diimines **dm-dpq**, **dm-dppz** et **dm-bdppz**. Si leur isolation s'avère incompatible à leur utilisation, comprendre les paramètres qui la limite enrichirait le savoir-faire en matière de synthèse de complexes hétéroleptiques et peut-être même sur leurs stabilités relatives.

# Bibliographie

- (1) Wald, G. Carotenoids and the Vitamin A Cycle in Vision. *Nature* **1934**, *134* (3376), 65–65.
- (2) Benson, A. A.; Bassham, J. A.; Calvin, M.; Goodale, T. C.; Haas, V. A.; Stepka, W. The Path of Carbon in Photosynthesis. v. Paper Chromatography and Radioautography of the Products I. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72* (4), 1710–1718.
- (3) Ciamician, G.; Silber, P. Chemische Lichtwirkungen. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1908**, *41* (1), 1071–1080.
- (4) Ciamician, G. THE PHOTOCHEMISTRY OF THE FUTURE. *Science* **1912**, *36* (926), 385.
- (5) Perkampus, H.-H. *UV-VIS Spectroscopy and Its Applications*; Springer Science & Business Media, 2013.
- (6) Jablonski, A. Efficiency of Anti-Stokes Fluorescence in Dyes. *Nature* **1933**, *131* (3319), 839–840.
- (7) Anslyn, E. V.; Dougherty, D. A. *Modern Physical Organic Chemistry*; University science books, 2006.
- (8) Reichardt, C. Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators. *Chem. Rev.* **1994**, *94* (8), 2319–2358.
- (9) Swenton, J. S. Photoisomerization of Cis-Cyclooctene to Trans-Cyclooctene. *J. Org. Chem.* **1969**, *34* (10), 3217–3218.
- (10) Ghogare, A. A.; Greer, A. Using Singlet Oxygen to Synthesize Natural Products and Drugs. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (17), 9994–10034.
- (11) Atkins, M. P. W.; De Paula, M. J. *Chimie Physique*; De Boeck Supérieur, 2013.
- (12) Marzo, L.; Pagire, S. K.; Reiser, O.; König, B. Visible-Light Photocatalysis: Does It Make a Difference in Organic Synthesis? *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57* (32), 10034–10072.
- (13) Schneider, J.; Matsuoka, M.; Takeuchi, M.; Zhang, J.; Horiuchi, Y.; Anpo, M.; Bahnemann, D. W. Understanding TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Mechanisms and Materials. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (19), 9919–9986.
- (14) Vattikuti, S. V. P.; Reddy, P. A. K.; Shim, J.; Byon, C. Visible-Light-Driven Photocatalytic Activity of SnO<sub>2</sub>-ZnO Quantum Dots Anchored on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Nanosheets for Photocatalytic Pollutant Degradation and H<sub>2</sub> Production. *ACS Omega* **2018**, *3* (7), 7587–7602.
- (15) Hazra, A.; Lee, M. T.; Chiu, J. F.; Lalic, G. Photoinduced Copper-Catalyzed Coupling of Terminal Alkynes and Alkyl Iodides. *Angew. Chem.* **2018**, *130* (19), 5590–5594.

- (16) Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* **1972**, *238* (5358), 37–38.
- (17) Srivastava, V.; Singh, P. P. Eosin Y Catalysed Photoredox Synthesis: A Review. *RSC Adv.* **2017**, *7* (50), 31377–31392.
- (18) Das, S.; Natarajan, P.; König, B. Teaching Old Compounds New Tricks: DDQ-Photocatalyzed C–H Amination of Arenes with Carbamates, Urea, and N-Heterocycles. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23* (72), 18161–18165.
- (19) Alonso, R.; Bach, T. A Chiral Thioxanthone as an Organocatalyst for Enantioselective [2+2] Photocycloaddition Reactions Induced by Visible Light. *Angew. Chem.* **2014**, *126* (17), 4457–4460.
- (20) Prier, C. K.; Rankic, D. A.; MacMillan, D. W. C. Visible Light Photoredox Catalysis with Transition Metal Complexes: Applications in Organic Synthesis. *Chem. Rev.* **2013**, *113* (7), 5322–5363.
- (21) Broomhead, J. A.; Young, C. G.; Hood, P. Tris(2,2''-Bipyridine)Ruthenium(II) Dichloride Hexahydrate. *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 338–340.
- (22) Hofbeck, T.; Yersin, H. The Triplet State of Fac-Ir (Ppy) 3. *Inorg. Chem.* **2010**, *49* (20), 9290–9299.
- (23) Colombo, M. G.; Brunold, T. C.; Riedener, T.; Guedel, H. U.; Fortsch, M.; Bürgi, H.-B. Facial Tris Cyclometalated Rhodium(3+) and Iridium(3+) Complexes: Their Synthesis, Structure, and Optical Spectroscopic Properties. *Inorg. Chem.* **1994**, *33* (3), 545–550.
- (24) Singh, A.; Teegardin, K.; Kelly, M.; Prasad, K. S.; Krishnan, S.; Weaver, J. D. Facile Synthesis and Complete Characterization of Homoleptic and Heteroleptic Cyclometalated Iridium(III) Complexes for Photocatalysis. *J. Organomet. Chem.* **2015**, *776*, 51–59.
- (25) Tris(2,2'-bipyridyl)dichlororuthenium(II) hexahydrate 544981 <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/544981> (accessed Aug 30, 2019).
- (26) Ir(ppy)3 | Tris[2-phenylpyridinato-C2,N]iridium(III) sublimed grade | Sigma-Aldrich <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/694924?lang=fr&region=CA> (accessed Aug 30, 2019).
- (27) (Ir[dF(CF<sub>3</sub>)ppy]<sub>2</sub>(dtbpy))PF<sub>6</sub>747793 <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/747793> (accessed Aug 30, 2019).
- (28) Stephenson, C. R.; Yoon, T. P.; MacMillan, D. W. *Visible Light Photocatalysis in Organic Chemistry*; John Wiley & Sons, 2018.
- (29) The Nobel Prize in Chemistry 2018 <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2018/summary/> (accessed Aug 27, 2019).

- (30) The Nobel Prize in Chemistry 2010 <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2010/summary/> (accessed Aug 27, 2019).
- (31) The Nobel Prize in Chemistry 2005 <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2005/prize-announcement/> (accessed Aug 27, 2019).
- (32) Zuo, Z.; MacMillan, D. W. C. Decarboxylative Arylation of  $\alpha$ -Amino Acids via Photoredox Catalysis: A One-Step Conversion of Biomass to Drug Pharmacophore. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (14), 5257–5260.
- (33) Negishi, E. Palladium-or Nickel-Catalyzed Cross Coupling. A New Selective Method for Carbon-Carbon Bond Formation. *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15* (11), 340–348.
- (34) Giovannini, R.; Stüdemann, T.; Dussin, G.; Knochel, P. An Efficient Nickel-Catalyzed Cross-Coupling Between Sp<sup>3</sup> Carbon Centers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37* (17), 2387–2390.
- (35) Tamao, K.; Sumitani, K.; Kumada, M. Selective Carbon-Carbon Bond Formation by Cross-Coupling of Grignard Reagents with Organic Halides. Catalysis by Nickel-Phosphine Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94* (12), 4374–4376.
- (36) Zhou, J.; Fu, G. C. Suzuki Cross-Couplings of Unactivated Secondary Alkyl Bromides and Iodides. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (5), 1340–1341.
- (37) Johnston, C. P.; Smith, R. T.; Allmendinger, S.; MacMillan, D. W. C. Metallaphotoredox-Catalysed Sp<sup>3</sup>–Sp<sup>3</sup> Cross-Coupling of Carboxylic Acids with Alkyl Halides. *Nature* **2016**, *536*, 322.
- (38) Yang, J.; Zhang, J.; Qi, L.; Hu, C.; Chen, Y. Visible-Light-Induced Chemoselective Reductive Decarboxylative Alkynylation under Biomolecule-Compatible Conditions. *Chem. Commun.* **2015**, *51* (25), 5275–5278.
- (39) Alper, E.; Orhan, O. Y. CO<sub>2</sub> Utilization: Developments in Conversion Processes. *Petroleum* **2017**, *3* (1), 109–126.
- (40) Tarantino, K. T.; Liu, P.; Knowles, R. R. Catalytic Ketyl-Olefin Cyclizations Enabled by Proton-Coupled Electron Transfer. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (27), 10022–10025.
- (41) Miller, D. C.; Tarantino, K. T.; Knowles, R. R. Proton-Coupled Electron Transfer in Organic Synthesis: Fundamentals, Applications, and Opportunities. *Top. Curr. Chem.* **2016**, *374* (3), 30.
- (42) Morton, C. M.; Zhu, Q.; Ripberger, H.; Troian-Gautier, L.; Toa, Z. S. D.; Knowles, R. R.; Alexanian, E. J. C–H Alkylation via Multisite-Proton-Coupled Electron Transfer of an Aliphatic C–H Bond. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (33), 13253–13260.
- (43) Dexter, D. L. A Theory of Sensitized Luminescence in Solids. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21* (5), 836–850.

- (44) Förster, Th. Zwischenmolekulare Energiewanderung Und Fluoreszenz. *Ann. Phys.* **1948**, *437* (1-2), 55–75.
- (45) Scriven, E. *Azides and Nitrenes: Reactivity and Utility*; Elsevier, 2012.
- (46) Farney, E. P.; Yoon, T. P. Visible-Light Sensitization of Vinyl Azides by Transition-Metal Photocatalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53* (3), 793–797.
- (47) Cameron, A. G. W. Abundances of the Elements in the Solar System. *Space Sci. Rev.* **1973**, *15* (1), 121–146.
- (48) Ma, Y.-Y.; Hua, X.-C.; Zhai, T.-S.; Li, Y.-H.; Lu, X.; Duhm, S.; Fung, M.-K. Doped Copper Phthalocyanine via an Aqueous Solution Process for High-Performance Organic Light-Emitting Diodes. *Org. Electron.* **2019**, *68*, 236–241.
- (49) Nicholls, T. P.; Bissember, A. C. Developments in Visible-Light-Mediated Copper Photocatalysis. *Tet. Lett.* **2019**, *60* (32), 150883.
- (50) 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.
- (51) Engl, S.; Reiser, O. Making Copper Photocatalysis Even More Robust and Economic: Photoredox Catalysis with [CuII(Dmp)2Cl]Cl. *European Journal of Organic Chemistry* **2019**, *182*, 1-12.
- (52) Sagadevan, A.; Ragupathi, A.; Hwang, K. C. Photoinduced Copper-Catalyzed Regioselective Synthesis of Indoles: Three-Component Coupling of Arylamines, Terminal Alkynes, and Quinones *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13896–13901
- (53) Kainz, Q. M.; Matier, C. D.; Bartoszewicz, A.; Zultanski, S. L.; Peters, J. C.; Fu, G. C. Asymmetric Copper-Catalyzed C-N Cross-Couplings Induced by Visible Light. *Science* **2016**, *351* (6274), 681.
- (54) He, J.; Chen, C.; Fu, G. C.; Peters, J. C. Visible-Light-Induced, Copper-Catalyzed Three-Component Coupling of Alkyl Halides, Olefins, and Trifluoromethylthiolate To Generate Trifluoromethyl Thioethers. *ACS Catal.* **2018**, *8* (12), 11741–11748.
- (55) Eggleston, M. K.; McMillin, D. R.; Koenig, K. S.; Pallenberg, A. J. Steric Effects in the Ground and Excited States of Cu(NN)2+ Systems. *Inorg. Chem.* **1997**, *36* (2), 172–176.
- (56) Cuttell, D. G.; Kuang, S.-M.; Fanwick, P. E.; McMillin, D. R.; Walton, R. A. Simple Cu(I) Complexes with Unprecedented Excited-State Lifetimes. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (1), 6–7.
- (57) Hossain, A.; Bhattacharyya, A.; Reiser, O. Copper's Rapid Ascent in Visible-Light Photoredox Catalysis. *Science* **2019**, *364* (6439), eaav9713.

- (58) Bagal, D. B.; Kachkovskiy, G.; Knorn, M.; Rawner, T.; Bhanage, B. M.; Reiser, O. Trifluoromethylchlorosulfonylation of Alkenes: Evidence for an Inner-Sphere Mechanism by a Copper Phenanthroline Photoredox Catalyst. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (24), 6999–7002.
- (59) Yale, H. L. The Trifluoromethyl Group in Medical Chemistry. *Journal of Medicinal Chemistry* **1958**, *1* (2), 121–133.
- (60) Matier, C. D.; Schwaben, J.; Peters, J. C.; Fu, G. C. Copper-Catalyzed Alkylation of Aliphatic Amines Induced by Visible Light. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (49), 17707–17710.
- (61) Sha, W.; Deng, L.; Ni, S.; Mei, H.; Han, J.; Pan, Y. Merging Photoredox and Copper Catalysis: Enantioselective Radical Cyanoalkylation of Styrenes. *ACS Catal.* **2018**, *8* (8), 7489–7494.
- (62) Deldaele, C.; Michelet, B.; Baguia, H.; Kajouj, S.; Romero, E.; Moucheron, C.; Evano, G. A General Copper-based Photoredox Catalyst for Organic Synthesis: Scope, Application in Natural Product Synthesis and Mechanistic Insights. *Chimia*, *9* (72), 621–629.
- (63) Nitelet, A.; Thevenet, D.; Schiavi, B.; Hardouin, C.; Fournier, J.; Tamion, R.; Pannecoucke, X.; Jubault, P.; Poisson, T. Copper-Photocatalyzed Borylation of Organic Halides under Batch and Continuous-Flow Conditions. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25* (13), 3262–3266.
- (64) Hernandez-Perez, A. C.; Vlassova, A.; Collins, S. K. Toward a Visible Light Mediated Photocyclization: Cu-Based Sensitizers for the Synthesis of [5]Helicene. *Org. Lett.* **2012**, *14* (12), 2988–2991.
- (65) Hernandez-Perez, A. C.; Caron, A.; Collins, S. K. Photochemical Synthesis of Complex Carbazoles: Evaluation of Electronic Effects in Both UV- and Visible-Light Methods in Continuous Flow. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21* (46), 16673–16678.
- (66) Hernandez-Perez, A. C.; Collins, S. K. Heteroleptic Cu-Based Sensitizers in Photoredox Catalysis. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49* (8), 1557–1565.
- (67) Minozzi, C.; Caron, A.; Grenier-Petel, J.-C.; Santandrea, J.; Collins, S. K. Heteroleptic Copper(I)-Based Complexes for Photocatalysis: Combinatorial Assembly, Discovery, and Optimization. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57* (19), 5477–5481.
- (68) Henwood, A. F.; Zysman-Colman, E. Lessons Learned in Tuning the Optoelectronic Properties of Phosphorescent Iridium(III) Complexes. *Chem. Commun.* **2017**, *53* (5), 807–826.
- (69) Zhang, L.; Yue, S.; Li, B.; Fan, D. A Series of [Cu(N–N)(P–P)]BF<sub>4</sub> Complexes: Luminescence Quenching Caused by Electron-Configuration Transformation in Excited State. *Inorg. Chim. Acta.* **2012**, *384*, 225–232.

- (70) Guo, W.; Engelman, B. J.; Haywood, T. L.; Blok, N. B.; Beaudoin, D. S.; Obare, S. O. Dual Fluorescence and Electrochemical Detection of the Organophosphorus Pesticides—Ethion, Malathion and Fenthion. *Talanta* **2011**, *87*, 276–283.
- (71) Zheng, R. H.; Guo, H. C.; Jiang, H. J.; Xu, K. H.; Liu, B. B.; Sun, W. L.; Shen, Z. Q. A New and Convenient Synthesis of Phendiones Oxidated by KBrO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at Room Temperature. *Chinese Chemical Letters* **2010**, *21* (11), 1270–1272.
- (72) Heberle, M.; Tschierlei, S.; Rockstroh, N.; Ringenberg, M.; Frey, W.; Junge, H.; Beller, M.; Lochbrunner, S.; Karnahl, M. Heteroleptic Copper Photosensitizers: Why an Extended  $\pi$ -System Does Not Automatically Lead to Enhanced Hydrogen Production. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23* (2), 312–319.
- (73) Oguadinma, P. O.; Rodrigue-Witchel, A.; Reber, C.; Schaper, F. Intramolecular  $\pi$ -Stacking in Copper(i) Diketiminato Phenanthroline Complexes. *Dalton Trans.* **2010**, *39* (37), 8759–8768.
- (74) Kern, J.-M.; Sauvage, J.-P. Photoassisted C–C Coupling via Electron Transfer to Benzylic Halides by a Bis(Di-Imine) Copper(I) Complex. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, No. 8, 546–548.
- (75) Still, W. C.; Kahn, M.; Mitra, A. Rapid Chromatographic Technique for Preparative Separations with Moderate Resolution. *J. Org. Chem.* **1978**, *43* (14), 2923–2925.

## Chapitre 4. Partie expérimentale

### Général

Toutes les réactions ayant été conduites en conditions anhydres ont été réalisées sous atmosphère d'azote dans de la verrerie séchée préalablement à 110-140 °C au minimum 15 h, ou flambée sous une flamme de propane, puis refroidie à température pièce sous un flux d'azote. L'ensemble des produits chimiques, de qualité réactifs, proviennent de *MiliporeSigma*, *Alfa Aesar* ou *Oakwood Chemicals*. Pour les diphosphines cela inclus : le Tetrakis(acétonitrile) de cuivre(I) tétrafluoroborate ( $\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{BF}_4$ ), le bis[(2-diphénylphosphino)phényl]ether (**DPEPhos**), le 4,5-bis(diphénylphosphino)-9,9-diméthylxanthène (**XantPhos**), le 1,1'-ferrocènediylbis(diphénylphosphine) (**dppf**) et le ( $\pm$ )-2,2'-bis(diphénylphosphino)-1,1'-binaphthalène (**BINAP**). Les ligands diimines sont dérivés de sources commerciales de 2,9-diméthyl-1,10-phénanthroline (**dmp**) ou de ses sels d'acide chlorhydrique et aqueux. Les solvants proviennent de *Fisher Scientific* ou *VWR International Co*. Les solvants anhydres ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , THF et Toluène) ont été séchés dans un système *Seca* de *GlassContour* (Irvine, CA) sur une colonne d'alumine sous atmosphère d'argon.

### Chromatographie

Les rendements isolés reflètent les masses obtenues par chromatographie flash sur gel de silice. Pour cela, la méthode proposée par W.C. Still a été suivie en utilisant de la silice fournie par *Silicycle Chemical Division* (40-63 nm; 230-240 de maille).<sup>75</sup> Les chromatographies sur couche mince (CCM) ont été réalisées sur des plaques commerciales de verre recouvertes de silice mélangée à un indicateur fluorescent (*Silicycle Chemical Division*, 60 F254, 0.25 mm). L'analyse des plaques CCM a été réalisée par UV (254 nm) et/ou les colorants  $\text{KMnO}_{4(\text{aq})}$  ou *p*-anisaldehyde. Tous les mélanges d'éluants sont reportés comme le ratio des volumes des constituants. La concentration correspond à l'évaporation de composés volatils à pression réduite sur un évaporateur rotatif sous pression réduite. Les expériences de CCM et de RMN ont été réalisées en solutions homogènes.

## **Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)**

Sauf si indiqué, les spectres RMN ont été pris à l'aide d'un appareil Bruker AV-300. 400 ou 700 MHz. Les signaux dû au solvant servent de standard interne ( $\text{CHCl}_3$ :  $\delta$  7.27 pour  $^1\text{H}$ ,  $\delta$  77.0 pour  $^{13}\text{C}$ ). Les paramètres d'acquisition sont montrés sur tous les spectres. Les déplacements chimiques ( $\delta$ ) et les constantes de couplage (J) sont donnés en parties par million (ppm) et en hertz (Hz) respectivement. Les déplacements en RMN  $^1\text{H}$  et les constantes de couplages ont été déterminées en assumant un comportement de premier ordre. La multiplicité est indiquée par les abréviations suivantes : s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), sept (septuplet), dd (doublet de doublet), dt (doublet de triplet), m (multiplet), br (*broad*). La liste des constantes de couplages correspond à l'ordre d'assignement de multiplicité.

## **Spectrométrie de masse à haute résolution (HMRS)**

Les spectres de masse haute résolution ont été pris par le Centre Régional de Spectroscopie de Masse au Département de chimie, Université de Montréal, avec un système LC-MSD-TOF d'*Agilent Technologies* en mode d'ionisation électrospray (ESI) positif ou négatif. Les masses des parties cationique et anionique des photocatalyseurs  $[\text{M}]^+$  ou  $[\text{M}]^-$  ont été utilisées.

## **Photocatalyse**

Toutes les réactions de transferts d'électron célibataire (SET) et d'énergie triplet (TET) ont été réalisées dans des vials de 1 dram (5 dram pour les transferts couplés d'électron et de proton) placés au centre d'un cylindre d'aluminium dont l'intérieur a été tapissé par une bande de diodes électroluminescentes (DELs) connectée à une source d'alimentation. Les milieux réactionnels furent minutieusement purgés sous un flux d'azote avant irradiation. Les bandes de DELs ont été achetées chez *Creative Lightings* (<https://www.creativelightings.com/>). Les réactions irradiées sous lumière violette ont été refroidies par un ventilateur motorisé.



Bande de DELs blueues (à gauche): <http://www.creativelightings.com/Sapphire-Blue-LED-Flex-Strips-12vdc-WP-300-Metr-p/cl-frs5050wpdd-5m-12v-bl.htm> ; Bande de DELs violettes (à droite): <http://www.creativelightings.com/Purple-UV-LED-Flex-Strips-12vdc-WP-300-Meter-p/cl-frs5050wpdd-5m-12v-uv.htm>.

## **Spectroscopie d'absorbance ultra-violet-visible (UV-Vis)**

Les spectres d'absorbance UV-Vis ont été enregistrés sur un spectrophotomètre *Varian Cary 5000* UV-Vis-NIR dans une cuvette de quartz. Les spectres d'émission ont été enregistrés sur un spectrophotomètre/fluorimètre *Varian Cary Eclipse* dans une cuvette de quartz.

## **Temps de vie d'excitation**

Les mesures de temps de vie d'excitation ont été réalisées avec un fluorimètre *Edinburgh Instruments FLS-920* et un laser EPL 375 nm.

## **Électrochimie**

Les mesures de voltampérométrie cyclique ont été réalisées dans l'acétonitrile (MeCN) sec, prenant l'hexafluorophosphate de tétra-*N*-butylammonium (TBAPF<sub>6</sub>) comme électrolyte de support, ont été réalisées dans une cellule à trois électrodes standard connectées à un potentiostat *BioLogic SP-50*. Un fil d'argent fit office d'électrode de pseudo-référence, un fil de platine de contre-électrode et un disque de carbone vitreux d'électrode de travail. Les solutions ont été dégazées avec un flux d'argon pendant 10 min avant chaque mesure, laissé à la surface de la

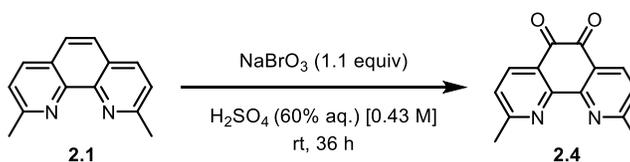
solution durant les mesures. Ces dernières ont toutes effectuées à 22 °C. Tous les potentiels ont été rapportés par rapport au potentiel de demi-vague du couple rédox ferrocène/ferrocérium ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) déterminé dans l'électrolyte mentionné plus tôt.

## Annexe 1

### Experimental procedures and characterization data

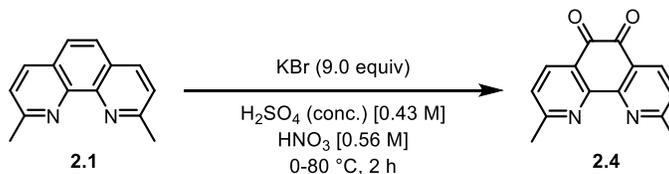
#### General Comments/Procedures for Ligands:

##### Procedure A



**1,10-phenanthroline-5,6-dione (2.4):** Following a slightly modified procedure<sup>71</sup> neocuproine (2.00 g, 9.6 mmol) was dissolved in  $\text{H}_2\text{SO}_4(60\% \text{ aq.})$  (22.3 mL) at room temperature.  $\text{NaBrO}_3$  (1.26 g, 10.6 mmol) was then added portion wise over 30 min. The orange solution was then stirred for 36 h. The mixture was then poured over ice and neutralized, under intense stirring, using  $\text{KHCO}_3(\text{sat})$ .

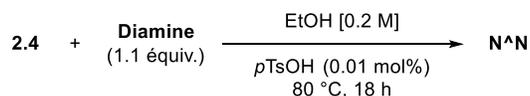
##### Procedure B



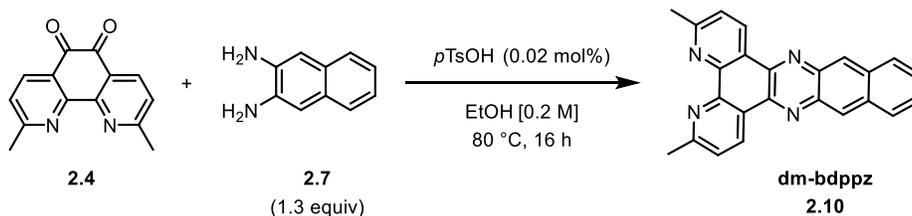
**1,10-Phenanthroline-5,6-dione (2.4):** Following a slightly modified procedure,<sup>70</sup> concentrated  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (20 mL) and concentrated  $\text{HNO}_3$  (10 mL) were added dropwise to a mixture of neocuproine (500 mg, 2.8 mmol) and  $\text{KBr}$  (3 g, 25 mmol) at 0 °C. The mixture was then refluxed at 80 °C for 2 hrs before being cooled to rt. The mixture was then poured over ice and neutralized

using  $\text{KHCO}_3(\text{sat})$ . The organic phase was then concentrated under vacuum until a few mL of solvent remained. The crude product was then precipitated using  $\text{Et}_2\text{O}$  and filtered to afford 135 mg of a reddish solid. Spectroscopic data were consistent with what was previously reported.

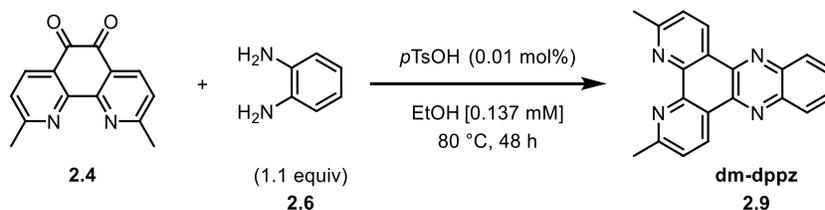
### Procedure C



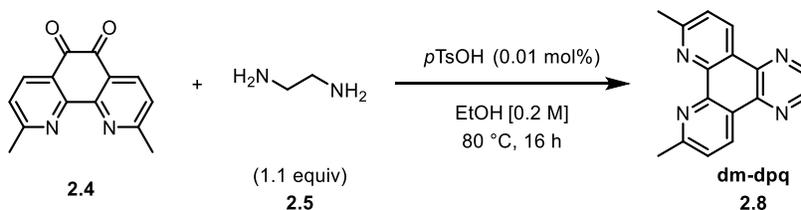
The compound **2.4** (1.0 equiv), the diamine (1.1 equiv.) and *p*-toluenesulfonic acid (0.01 mol %) were all dissolved in EtOH (0.2 M). The solution was then refluxed. The conversion of the starting material was followed by TLC. Upon completion of the reaction, the solution was cooled to room temperature before being filtered. The desired product was washed with cold EtOH prior to be collected. Finally, recrystallisation in EtOH or column chromatography (using 15 to 30% EtOAc and Hexanes) afforded the pure desired product. Spectroscopic data were in accordance with previously reported literature.<sup>70,72</sup>



**3,6-Dimethylbenzo[*i*]dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazine (dm-bdppz, 2.10):** Following the general procedure C, the solid **2.4** (400 mg, 1.0 equiv), 2,3-diaminonaphthalene (356 mg, 1.3 equiv.) and *p*-toluenesulfonic acid (5.78 mg, 0.02 mol%) were all dissolved in EtOH (8.4 mL, 0.2 M). The solution was then refluxed for 18 h. The conversion of the starting material was followed by TLC. The solution was cooled down to room temperature and then filtered and washed with cold EtOH. Recrystallisation in EtOH afforded the pure desired product as a dark brown crystalline solid (494 mg, 82 %). Spectroscopic data were in accordance with previously reported literature.<sup>70</sup>



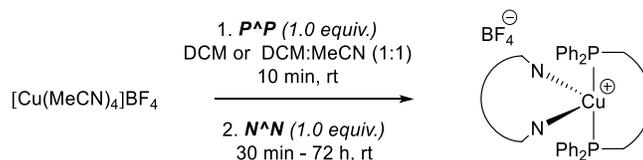
**3,6-Dimethyldipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazine (dm-dppz, 2.9):** Following the general procedure C, **2.4** (1.05 g, 1.0 equiv), 1,2-phenylenediamine (533 mg, 1.1 equiv.) and *p*-toluenesulfonic acid (7.6 mg, 0.01 mol%) were dissolved in EtOH (22 mL, 0.2 M). The solution was then refluxed. After ~30 seconds, precipitation occurred. More EtOH (10 mL) was then added in order to allow stirring to continue for 48 h. The conversion of the starting material was followed by TLC. The solution was then cooled to room temperature and then filtered and washed with cold EtOH. Finally, recrystallization in EtOH afforded the pure desired product as a white solid (384 mg, 28 %). Spectroscopic data were in accordance with previously reported literature.<sup>72</sup>



**3,6-Dimethyl-dipyrido[3,2-f:2',3'-h]-quinoxaline (dm-dpq, 2.8):** Following the general procedure C, **2.4** (1.42 g, 1.0 equiv), ethylenediamine (598  $\mu\text{L}$ , 1.5 equiv.) and *p*-toluenesulfonic acid (10.2 mg, 0.01 mol%) were dissolved in EtOH (30 mL, 0.2 M). The solution was then refluxed, and conversion of the starting material was followed by TLC. After 2 h, the solution was cooled to room temperature, filtered and the solid washed with cold EtOH. Recrystallisation in EtOH afforded the pure desired product as a white solid (1.55 g, 75 %). Spectroscopic data were in accordance with previously reported literature.<sup>72</sup>

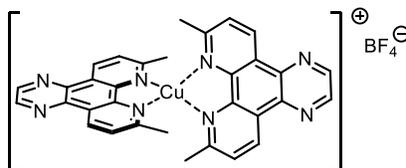
## General Procedure for the Synthesis of Copper Complexes:

### Procedure D

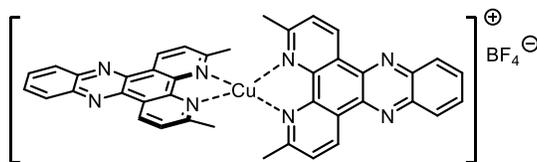


To a stirred solution of  $\text{Cu}(\text{MeCN})_4(\text{BF}_4)$  **2.11** (1.0 equiv.) in anhydrous and degassed  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (0.005 M) was added the corresponding diphosphine (1.0 equiv.). The reaction was stirred at room temperature for 10 min. Then, to the reaction mixture was added the corresponding diimine (1.0 equiv.). The reaction mixture was stirred until complete dissolution of the  $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ . The reaction mixture was concentrated under vacuum until a few mL of a concentrate solution remains. There,  $\text{Et}_2\text{O}$  was added in one portion to precipitate the product. Filtration afforded the desired complex as a coloured solid.

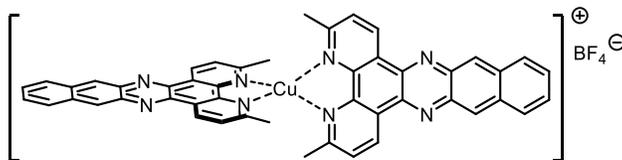
### Homoleptic complexes



**$\text{Cu}(\text{dm-dpq})_2\text{BF}_4$** : Following the general procedure D, **2.11** (25 mg, 0.08 mmol, 1 equiv.) and **dm-dpq** (42 mg, 0.16 mmol, 2.0 equiv.) were dissolved in anhydrous and degassed  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . After complete dissolution of the solids the reaction mixture was stirred for one hour prior to concentration. The desired product was obtained by filtration as dark orange solid (42 mg, 78 %).  **$^1\text{H NMR}$**  (700 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 9.65 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 2H), 9.13 (s, 2H), 8.00 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 2H), 2.56 (s, 6H);  **$^{13}\text{C NMR}$**  (176 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 159.9, 145.1, 144.0, 139.3, 134.3, 126.4, 126.1; 25.7; **HRMS** (ESI)  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{CuN}_8[\text{M}]^+$  583.1414 found 583.1422; **HRMS** (ESI)  $m/z$  calculated for  $\text{BF}_4[\text{M}]^-$  87.0035 found 87.0035.

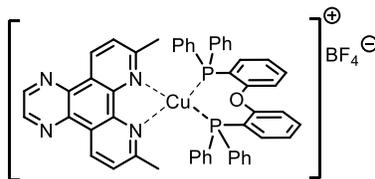


**Cu(dm-dppz)<sub>2</sub>BF<sub>4</sub>**: Following the general procedure D, **2.11** (25 mg, 0.08 mmol, 1 equiv.) and **dm-dppz** (52 mg, 0.16 mmol, 2.0 equiv.) were dissolved in anhydrous and degassed CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. After complete dissolution of the solids the reaction mixture was stirred for one hour prior to concentration. The desired product was obtained by filtration as a dark orange solid (66 mg, 99%). **<sup>1</sup>H NMR** (700 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 9.81 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 8.47 (dd, *J* = 6.4, 3.4 Hz, 2H), 8.03 (m, 4H), 2.59 (s, 6H); **<sup>13</sup>C NMR** (176 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 160.0, 145.3, 142.8, 139.9, 135.1, 131.5, 129.8, 127.0, 126.9, 26.1; **HRMS** (ESI) *m/z* calculated for C<sub>40</sub>H<sub>28</sub>CuN<sub>8</sub> [M]<sup>+</sup> 683.1728 found 683.1741; **HRMS** (ESI) *m/z* calculated for BF<sub>4</sub> [M]<sup>-</sup> 87.0035 found 87.0035.

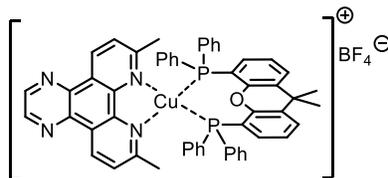


**Cu(dm-bdppz)<sub>2</sub>BF<sub>4</sub>**: Following the general procedure D, **2.11** (25 mg, 0.08 mmol, 1 equiv.) and **dm-bdppz** (57.6 mg, 0.16 mmol, 2.0 equiv.) were dissolved in anhydrous and degassed CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. After complete dissolution of the solids the reaction mixture was stirred for three hours prior to concentration. The desired product was obtained by filtration as a brown solid (57 mg, 82 %). **<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 9.79 (d, *J* = 8.1 Hz, 4H), 9.06 (s, 4H), 8.27 (m, 4H), 8.01 (d, *J* = 8.2 Hz, 4H), 7.70 (m, 4H), 2.61 (s, 12 H); **<sup>13</sup>C NMR** (176 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 160.0, 145.8, 140.8, 139.0, 135.2, 135.0, 128.7, 128.2, 127.6, 127.4, 127.0, 26.1; **HRMS** (ESI) *m/z* calculated for BF<sub>4</sub> [M]<sup>-</sup> 87.0035 found 87.0041.

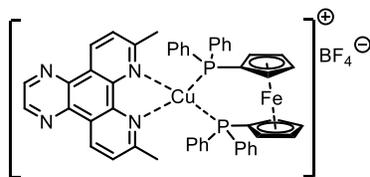
## Heteroleptic complexes



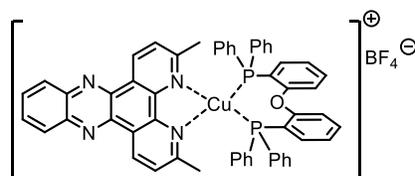
**Cu(dm-dpq)(DPEPhos)BF<sub>4</sub>**: Following the general procedure D, **2.11** (25 mg, 0.08 mmol, 1 equiv.) and **DPEPhos** (45.2 mg, 0.08 mmol, 1.0 equiv.) were dissolved in anhydrous and degassed CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. After complete dissolution of the solids, **dm-dpq** (21 mg, 0.08 mmol, 1.0 equiv.) was added. The reaction mixture was stirred for one hour prior to concentration. The desired product was obtained by filtration as a yellow solid (64 mg, 84 %). **<sup>1</sup>H NMR** (700 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 9.52 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 9.08 (s, 2H), 9.52 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.81 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.36 (m, 2H), 7.20 (m, 8H), 7.06 (t, *J* = 7.4 Hz, 8H), 6.99 (m, 10H), 2.53 (s, 6H); **<sup>13</sup>C NMR** (176 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 161.2, 158.2, 145.5, 144.3, 139.0, 134.9, 133.8, 132.8 (t, *J* = 7.8 Hz), 132.4, 131.5 (t, *J* = 16.7 Hz), 130.0, 128.7 (t, *J* = 4.7 Hz) 126.7, 126.2, 125.4 (t, *J* = 14.4 Hz), 120.1, 27.2; **HRMS** (ESI) *m/z* calculated for C<sub>52</sub>H<sub>40</sub>CuN<sub>4</sub>OP<sub>2</sub> [M]<sup>+</sup> 861.1968 found 861.1970; **HRMS** (ESI) *m/z* calculated for BF<sub>4</sub> [M]<sup>-</sup> 87.0035 found 87.0039.



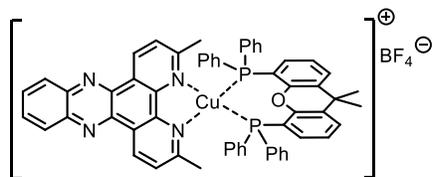
**Cu(dm-dpq)(XantPhos)BF<sub>4</sub>**: Following the general procedure D, **2.11** (25 mg, 0.08 mmol, 1 equiv.) and **XantPhos** (48.6 mg, 0.08 mmol, 1.0 equiv.) were dissolved in anhydrous and degassed CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. After complete dissolution of the solids, **dm-dpq** (21 mg, 0.08 mmol, 1.0 equiv.) was added. The reaction mixture was stirred for one hour prior to concentration. The desired product was obtained by filtration as a yellow solid (67 mg, 85 %). NMR data were in accordance with what was previously reported.<sup>72</sup> **HRMS** (ESI) *m/z* calculated for C<sub>55</sub>H<sub>44</sub>CuN<sub>4</sub>OP<sub>2</sub> [M]<sup>+</sup> 901.2281 found 901.2286; **HRMS** (ESI) *m/z* calculated for BF<sub>4</sub> [M]<sup>-</sup> 87.0035 found 87.0036.



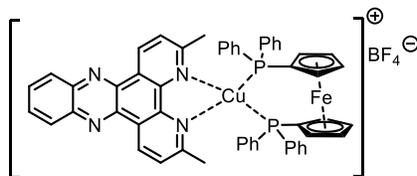
**Cu(dm-dpq)(dppf)BF<sub>4</sub>**: Following the general procedure D, **2.11** (25 mg, 0.08 mmol, 1 equiv.) and **dppf** (46.6 mg, 0.08 mmol, 1.0 equiv.) were dissolved in anhydrous and degassed CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (16 mL). After complete dissolution of the solids, **dm-dpq** (21 mg, 0.08 mmol, 1.0 equiv.) was added. The reaction mixture was stirred for one hour prior to concentration. The desired product was obtained by filtration as a yellow solid (70 mg, 91 %). **<sup>1</sup>H NMR** (700 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 9.65 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 9.15 (s, 2H), 7.75 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.31 (m, 5H), 7.17 (m, 15H), 4.80 (s, 4H), 4.68 (s, 4H), 2.41 (s, 6H); **<sup>13</sup>C NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 161.2, 145.4, 143.9, 138.9, 134.9, 133.3 (t, *J* = 15.1 Hz), 131.8 (t, *J* = 7.55 Hz), 129.7, 128.5 (t, *J* = 4.6 Hz), 126.8, 126.4 (d, *J* = 5.56 Hz), 74.6 (t, *J* = 5.4 Hz), 72.9 (t, *J* = 2.6 Hz), 27.4; **HRMS** (ESI) *m/z* calculated for C<sub>50</sub>H<sub>40</sub>CuFeN<sub>4</sub>P<sub>2</sub> [M]<sup>+</sup> 877.1368 found 877.1362; **HRMS** (ESI) *m/z* calculated for BF<sub>4</sub> [M]<sup>-</sup> 87.0035 found 87.0047.



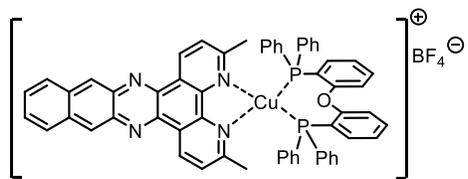
**Cu(dm-dppz)(DPEPhos)BF<sub>4</sub>**: Following the general procedure D, **2.11** (25 mg, 0.08 mmol, 1 equiv.) and **DPEPhos** (45.2 mg, 0.08 mmol, 1.0 equiv.) were dissolved in anhydrous and degassed CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. After complete dissolution of the solids, **dm-dppz** (26 mg, 0.08 mmol, 1.0 equiv.) was added. The reaction mixture was stirred for one hour prior to concentration. The desired product was obtained by filtration as a yellow solid (62 mg, 78 %). **<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 9.67 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 8.40 (dd, *J* = 6.2, 3.2 Hz, 2H), 8.00 (m, 2H), 7.83 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.37 (m, 2H), 7.21 (m, 7H), 7.08 (dd, *J* = 7.4 Hz, 8H), 7.01 (m, 10H), 2.53 (s, 6H); **<sup>13</sup>C NMR** (176 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 161.3, 158.3 (t, *J* = 6.0 Hz), 145.3, 142.8, 139.3, 135.4, 133.8, 132.8 (t, *J* = 7.8 Hz), 132.4, 131.6, 131.5 (t, *J* = 8.0 Hz), 130.0, 129.7, 128.7 (t, *J* = 4.6 Hz), 126.8, 126.7, 125.4, 120.2, 27.2; **HRMS** (ESI) *m/z* calculated for C<sub>56</sub>H<sub>42</sub>CuN<sub>4</sub>OP<sub>2</sub> [M]<sup>+</sup> 911.2124 found 911.2114; **HRMS** (ESI) *m/z* calculated for BF<sub>4</sub> [M]<sup>-</sup> 87.0035 found 87.0044.



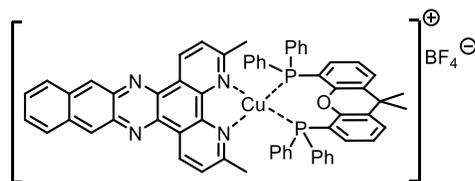
**Cu(dm-dppz)(XantPhos)BF<sub>4</sub>**: Following the general procedure D, **2.11** (50 mg, 0.16 mmol, 1 equiv.) and **XantPhos** (97.2 mg, 0.16 mmol, 1.0 equiv.) were dissolved in anhydrous and degassed CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. After complete dissolution of the solids, **dm-dppz** (52 mg, 0.16 mmol, 1.0 equiv.) was added. The reaction mixture was stirred for one hour prior to concentration. The desired product was obtained by filtration as a bright yellow solid (152 mg, 91 %). NMR data was in accordance with what was previously reported.<sup>72</sup> **HRMS** (ESI) *m/z* calculated for C<sub>59</sub>H<sub>46</sub>CuN<sub>4</sub>OP<sub>2</sub> [M]<sup>+</sup> 951.2413 found 951.2437; **HRMS** (ESI) *m/z* calculated for BF<sub>4</sub> [M]<sup>-</sup> 86.0075 found 86.0065.



**Cu(dm-dppz)(dppf)BF<sub>4</sub>**: Following the general procedure D, **2.11** (25 mg, 0.08 mmol, 1 equiv.) and **dppf** (46.6 mg, 0.08 mmol, 1.0 equiv.) were dissolved in anhydrous and degassed CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. After complete dissolution of the solids, **dm-dppz** (26 mg, 0.08 mmol, 1.0 equiv.) was added. The reaction mixture was stirred for one hour prior to concentration. The desired product was obtained by filtration as an orange solid (64 mg, 79%). **<sup>1</sup>H NMR** (700 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 9.80 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H); 8.45 (dd, *J* = 6.5, 3.5 Hz, 2H), 8.03 (dd, *J* = 6.3, 3.3 Hz, 2H), 7.77 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.32 (dd *J* = 7.0, 4H), 7.19 (m, 16H), 4.81 (s, 4H), 4.69 (s, 4H), 2.42 (s, 6H); **<sup>13</sup>C NMR** (176 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 161.62, 145.25 (t, 2.0 Hz), 142.97, 139.52, 135.70, 133.76, 133.67, 133.59, 132.18 (t, *J* = 7.3 Hz), 131.65, 130.20, 129.75, 128.84 (t, *J* = 4.6 Hz), 127.22, 126.88, 74.91 (t, 5.9 Hz), 72.92 (t, 2.60 Hz), 27.69; **HRMS** (ESI) *m/z* calculated for C<sub>54</sub>H<sub>42</sub>CuFeN<sub>4</sub>P<sub>2</sub> [M]<sup>+</sup> 927.1553 found 927.1550; **HRMS** (ESI) *m/z* calculated for BF<sub>4</sub> [M]<sup>-</sup> 87.0035 found 87.0047.

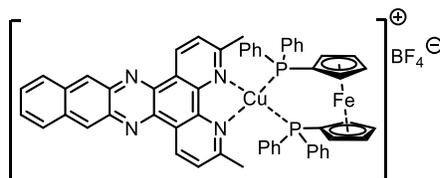


**Cu(dm-bdppz)(DPEPhos)BF<sub>4</sub>** Following the general procedure D, **2.11** (25 mg, 0.08 mmol, 1 equiv.) and **DPEPhos** (45.2 mg, 0.08 mmol, 1.0 equiv.) were dissolved in anhydrous and degassed CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. After complete dissolution of the solids, **dm-bdppz** (28.8 mg, 0.08 mmol, 1.0 equiv.) was added. The reaction mixture was stirred for three hours prior to concentration. The desired product was obtained by filtration as a yellow solid (65 mg, 77 %). **<sup>1</sup>H NMR** (700 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 9.66 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 9.00 (s, 2H), 8.23 (s, 2H), 7.81 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 7.66 (d, *J* = 3.8 Hz, 2H), 7.37 (dd, *J* = 7.1 Hz, 2H), 7.20 (m, 5H), 7.04 (m, 23H), 2.53 (s, 6H); **<sup>13</sup>C NMR** (176 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 161.4, 158.3 (t, *J* = 6.0 Hz), 145.8, 140.2, 139.0, 135.5, 134.9, 133.8, 132.9 (t, *J* = 7.8 Hz), 132.4, 131.5 (t, *J* = 16 Hz), 130.1, 128.8 (t, *J* = 4.6 Hz), 128.7, 128.1, 127.6, 127.0 (d, *J* = 5.4 Hz), 125.4, 120.1, 27.2; **HRMS** (ESI) *m/z* calculated for C<sub>60</sub>H<sub>44</sub>CuN<sub>4</sub>OP<sub>2</sub> [M]<sup>+</sup> 961.2281 found 961.2283; **HRMS** (ESI) *m/z* calculated for BF<sub>4</sub> [M]<sup>-</sup> 87.0035 found 87.0043.



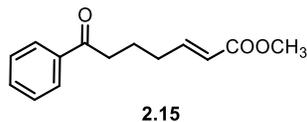
**Cu(dm-bdppz)(XantPhos)BF<sub>4</sub>** Following the general procedure D, **2.11** (25 mg, 0.08 mmol, 1 equiv.) and **XantPhos** (48.6 mg, 0.08 mmol, 1.0 equiv.) were dissolved in anhydrous and degassed CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. After complete dissolution of the solids, **dm-bdppz** (28.8 mg, 0.08 mmol, 1.0 equiv.) was added. The reaction mixture was stirred for one hour prior to concentration. The desired product was then collected by filtration. It was then purified by liquid diffusion of Et<sub>2</sub>O through a minimum amount of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> to afford as a brownish solid (44 mg, 50 %). **<sup>1</sup>H NMR** (700 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 9.60 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 9.00 (s, 2H), 8.24 (dd, *J* = 6.28, 3.1 Hz, 2H), 7.76 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.68 (m, 4H), 7.23 (dd, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.17 (dd, *J* = 7.3 Hz, 4H), 7.11 (m, 8H), 7.06 (dd, *J* = 7.5, 7.5 Hz, 8H), 6.98 (m, 2H), 2.35 (s, 6H), 1.77 (s, 6H); **<sup>13</sup>C NMR** (176 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 160.9, 155.1 (t, *J* = 6.7 Hz), 145.6, 140.4, 139.1, 135.6, 135.0, 133.9, 133.1 (t,

$J = 7.64$  Hz), 131.4 (t,  $J = 16$  Hz), 130.5, 130.2, 129.0 (t,  $J = 4.6$  Hz), 128.8, 128.3, 127.9, 127.8, 127.2, 126.8, 125.7, 121.4 (t,  $J = 13.7$  Hz), 36.3, 28.8, 27.4; **HRMS** (ESI)  $m/z$  calculated for  $C_{63}H_{48}CuN_4OP_2 [M]^+$  1001.2594 found 1001.2566; **HRMS** (ESI)  $m/z$  calculated for  $BF_4 [M]^-$  87.0035 found 86.0063.

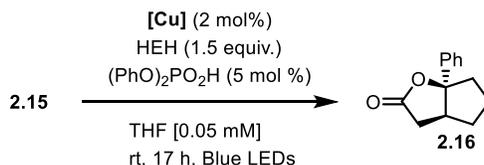


**Cu(dm-bdppz)(dppf)]BF<sub>4</sub>** Following the general procedure D, **2.11** (25 mg, 0.08 mmol, 1 equiv.) and **dppf** (46.6 mg, 0.08 mmol, 1.0 equiv.) were dissolved in anhydrous and degassed CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. After complete dissolution of the solids, **dm-bdppz** (28.8 mg, 0.08 mmol, 1.0 equiv.) was added. The reaction mixture was stirred for one hour prior to concentration. The desired product was obtained by filtration as a dark yellow solid (67 mg, 79%). **<sup>1</sup>H NMR** (700 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta = 9.80$  (d,  $J = 8.2$  Hz, 2H), 9.07 (s, 2H), 8.27 (dd,  $J = 6.0, 3.1$  Hz, 2H), 7.76 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H), 7.69 (dd,  $J = 2.8, 6.5$  Hz, 2H), 7.33 (dd,  $J = 6.9$  Hz, 4H), 7.20 (m, 16 H), 4.81 (s, 4H), 4.69 (s, 4H), 2.41 (s, 6H); **<sup>13</sup>C NMR** (176 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta = 161.75, 145.75$  (t,  $J = 2.0$  Hz), 140.46, 139.08, 135.84, 133.68 (t,  $J = 15$  Hz), 132.20 (t,  $J = 7.3$  Hz), 130.23, 128.68 (t,  $J = 4.4$  Hz), 128.73, 128.19, 127.70, 127.54, 127.02, 74.92 (t,  $J = 5.4$  Hz), 72.92 (t,  $J = 2.6$  Hz), 27.66; **HRMS** (ESI)  $m/z$  calculated for  $C_{58}H_{44}CuFeN_4P_2 [M]^+$  977.16811 found 977.16774; **HRMS** (ESI)  $m/z$  calculated for  $BF_4 [M]^-$  87.00347 found 87.00387.

## Visible-light homolytic activation of ketones (PCET):

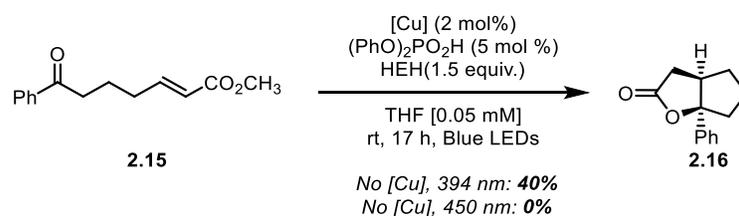


**Methyl (E)-7-oxo-7-phenylhept-2-enoate (2.15)** The ketone **2.15** was prepared using a modified procedure reported by Knowles. Spectroscopic data was in accordance with what was previously reported.<sup>40</sup>



**(3a*S*,6a*S*)-6a-Phenylhexahydro-2*H*-cyclopenta[*b*]furan-2-one (2.16):** 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 %  $\rightarrow$ 10%, hexanes:EtOAc). The yield of the desired bicyclic lactone is calculated by NMR. Spectroscopic data was in accordance with what was previously reported.<sup>40</sup>

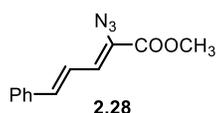
**Table S1.** Tabular data for the proton-coupled electron transfer process: homolytic activation of ketones:



$Cu^+$	$E(Cu^{II}/^*Cu^I)$ (V)	$\tau$ (ns)	Yields (%)
Cu(dm-dpq)(XantPhos)	-1,90	3	<sup>a</sup> 18
Cu(dq)(BINAP)	-1,87	4	71
Cu(iquintri)(BINAP)	-1,72	3,58	52
Cu(quintri)(BINAP)	-1,68	3	67
Cu(pytri)(BINAP)	-1,67	2	73
Cu(dmp)(BINAP)	-1,64	2188	62
Cu(phen)(BINAP)	-1,60	3	0
Cu(tmp)(BINAP)	-1,52	4	32
Cu(dm-bdppz)(DPEPhos)	-1,30	69	<sup>a</sup> 20
Cu(dm-dppz)(DPEPhos)	-1,30	44	0

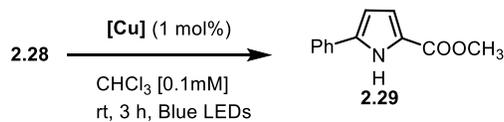
<sup>a</sup> <sup>1</sup>H NMR yields using  $CHPh_3$  as internal standard

### Visible-light sensitization of vinyl azides to form pyrroles (TET):



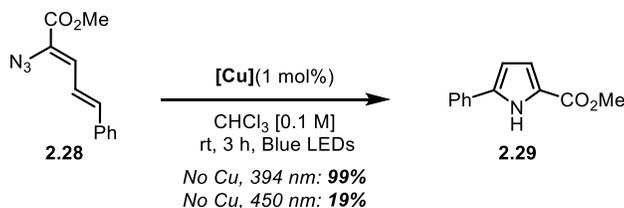
**Methyl (2Z,4E)-2-azido-5-phenylpenta-2,4-dienoate (2.28):** To a cooled ( $-22\text{ }^\circ\text{C}$ ) solution of NaOMe (2.67 mL, 9.93 mmol, 2.5 equiv.) in MeOH (2 mL) was added a solution of cinnamaldehyde (0.50 mL, 3.97 mmol, 1 equiv.) and methyl azidoacetate (9.93 mmol, 0.97 mL, 2.5 equiv.) dropwise 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 ( $2 \times 10$  mL). The combined organic phases were washed with distilled water ( $2 \times 10$  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.<sup>46</sup>



**Methyl 5-phenyl-1H-pyrrole-2-carboxylate (2.29):** To an oven-dried 4 mL vial with a stir bar were added the azide (46 mg, 0.20 mmol, 1 equiv.), the copper catalyst (0.002 mmol, 0.01 equiv.) and dry and degassed  $\text{CHCl}_3$  (2 mL, 0.1 M). The solution was purged with  $\text{N}_2$ , and irradiated at room temperature with a 1 W blue light-emitting diode (LED) strip ( $\lambda = 465\text{--}470$  nm) for 3 hours. The mixture was concentrated *in vacuo*, and the crude residue was purified by silica gel flash column chromatography (100%  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) to afford the pure pyrrole **2.25** as a white solid. NMR data was in accordance with what was previously reported.<sup>46</sup>

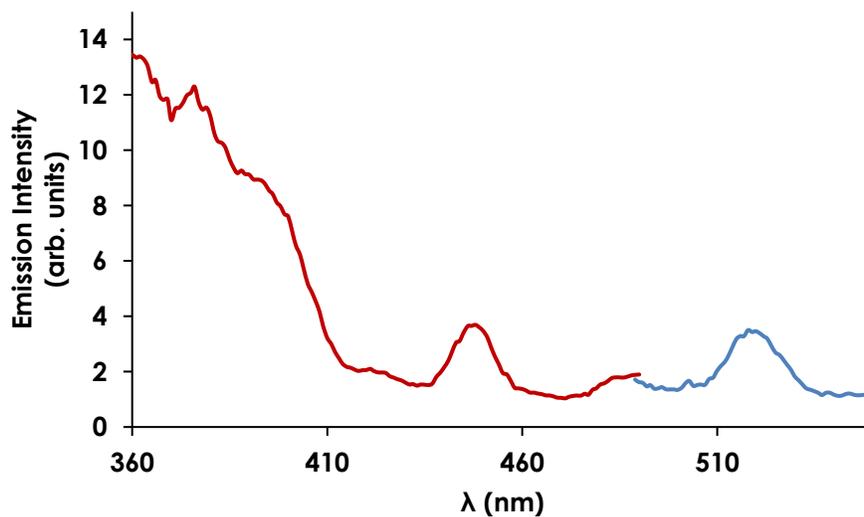
**Tableau S2** Tabular data for the visible-light sensitization of vinyl azides to form pyrroles:



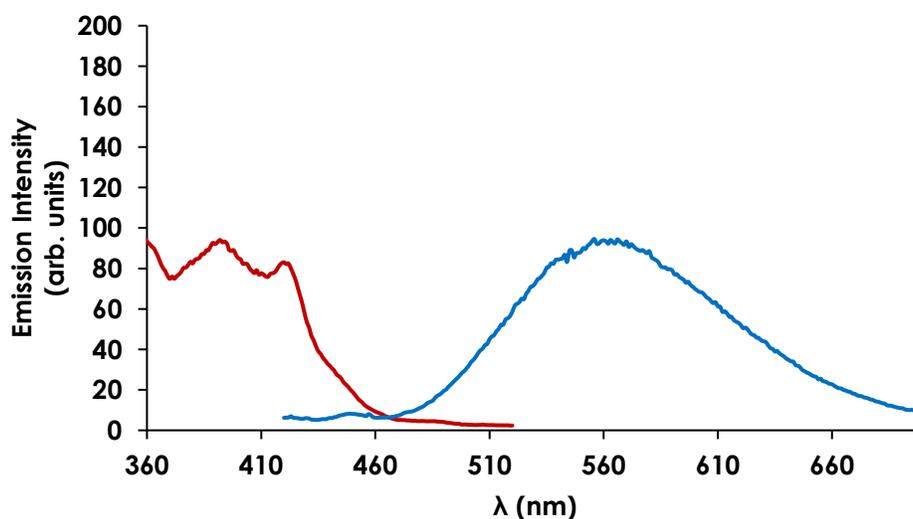
	Yields (%)				
	Homoleptic	DPEPhos	XantPhos	DPPF	BINAP
<b>DPQ</b>	57	55	87	42	55
<b>DPPZ</b>	65	75	99	30	99
<b>BDPPZ</b>	50	65	85	27	70

## Emission/Excitation data

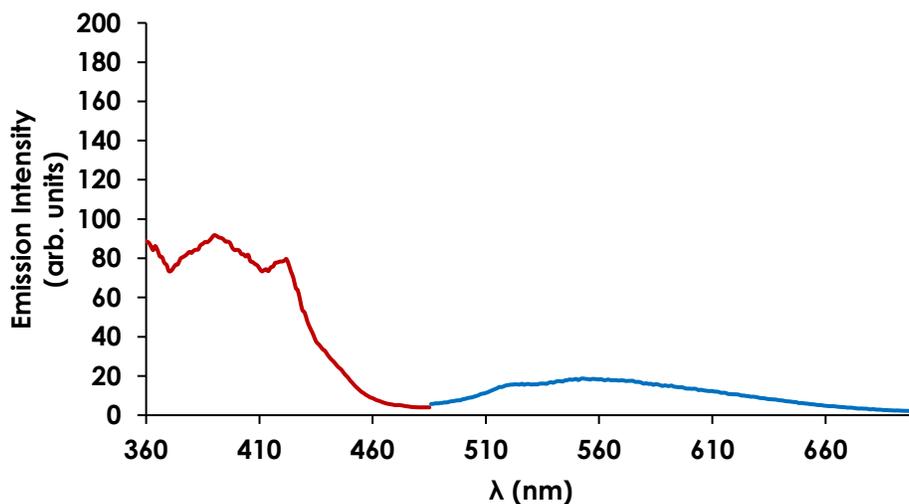
Emission spectra were recorded with a *Varian Cary Eclipse* Fluorescence Spectrophotometer/Fluorometer in a quartz cuvette.



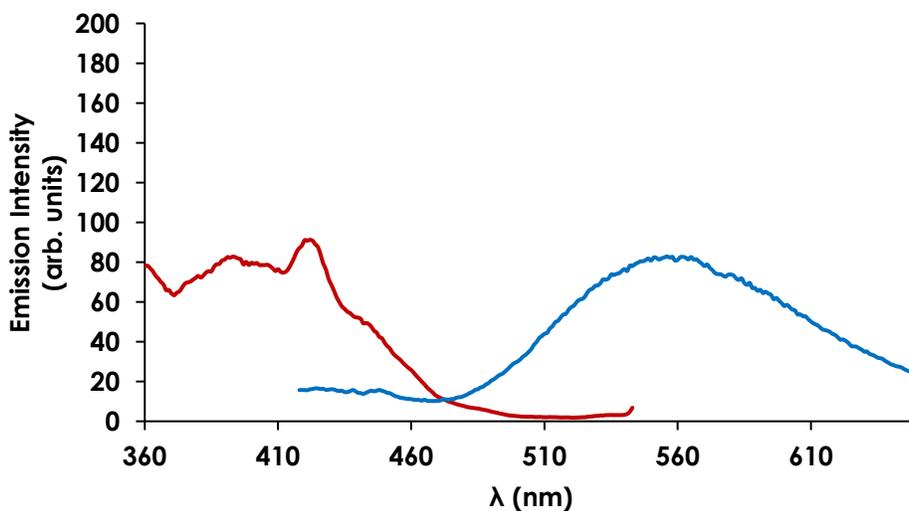
**Figure S.1** Excitation (red) and emission (blue) spectrum of  $\text{Cu}(\text{dm-dpq})_2\text{BF}_4$  excited at 450 nm, recorded at ambient temperature in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $1.25 \cdot 10^{-5}$  M).



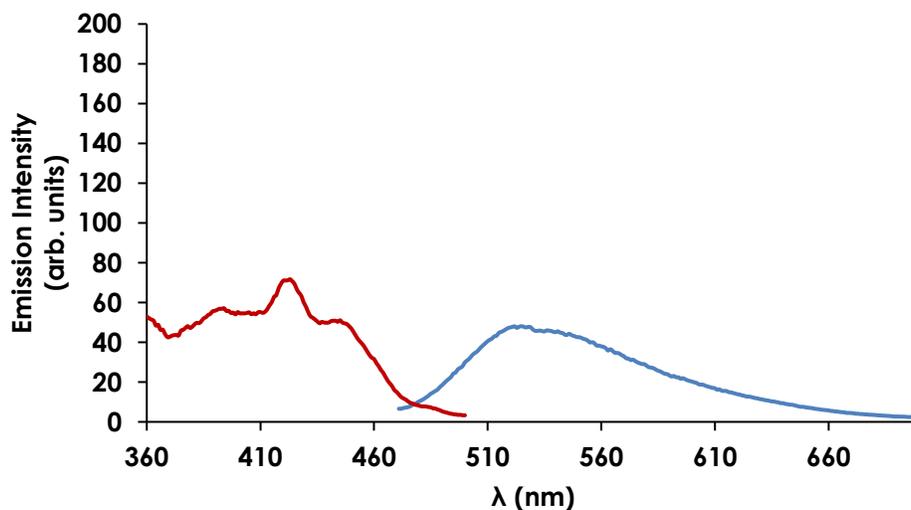
**Figure S.2** Excitation (red curve) and emission (blue curve) spectrum of  $\text{Cu}(\text{dm-dpq})(\text{DPEPhos})\text{BF}_4$  excited at 395 nm, recorded at ambient temperature in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $1.25 \cdot 10^{-5}$  M).



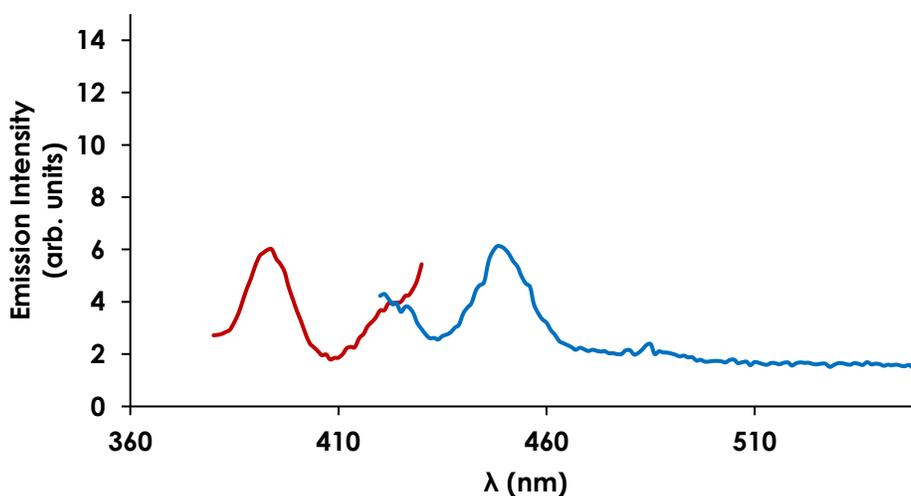
**Figure S.3** Excitation (red curve) and emission (blue curve) spectrum of Cu(dm-dpq)(DPEPhos)BF<sub>4</sub> excited at 450 nm, recorded at ambient temperature in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1.25·10<sup>-5</sup> M).



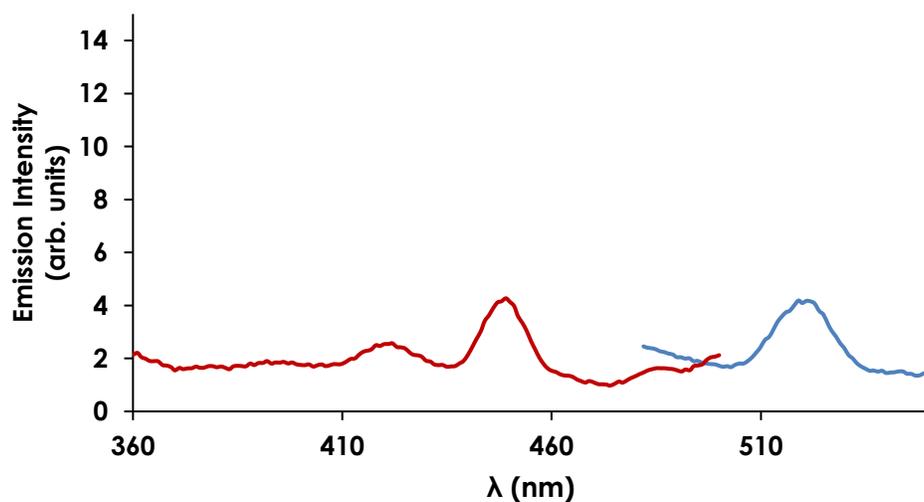
**Figure S.4** Excitation (red) and emission (blue) spectrum of Cu(dm-dpq)(XantPhos)BF<sub>4</sub> excited at 395 nm, recorded at ambient temperature in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1.25·10<sup>-5</sup> M).



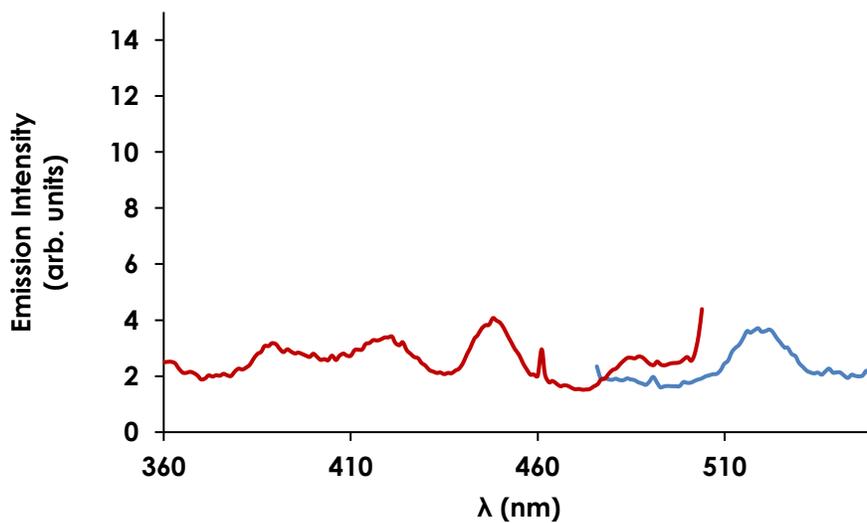
**Figure S.5** Excitation (red curve) and emission (blue curve) spectrum of  $\text{Cu}(\text{dm-dpq})(\text{XantPhos})\text{BF}_4$  excited at 450 nm, recorded at ambient temperature in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $1.25 \cdot 10^{-5}$  M).



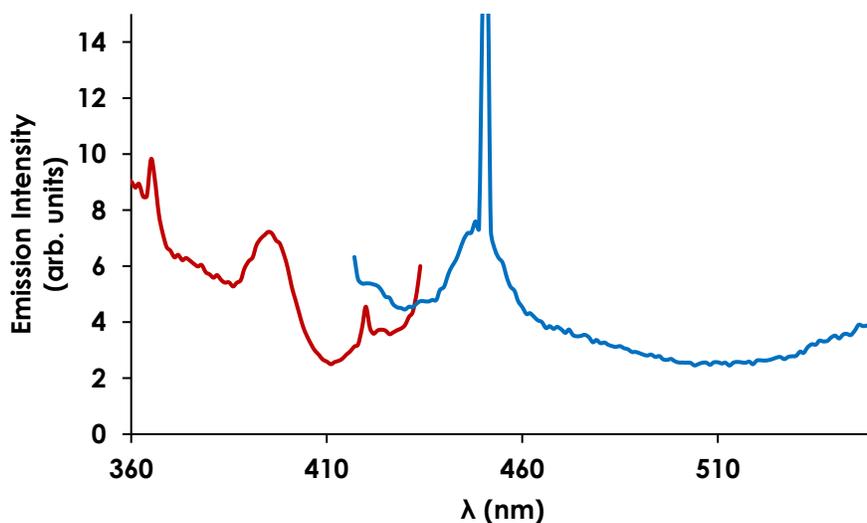
**Figure S.6** Excitation (red) and emission (blue) spectrum of  $\text{Cu}(\text{dm-dpq})(\text{dppf})\text{BF}_4$  excited at 395 nm, recorded at ambient temperature in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $1.25 \cdot 10^{-5}$  M).



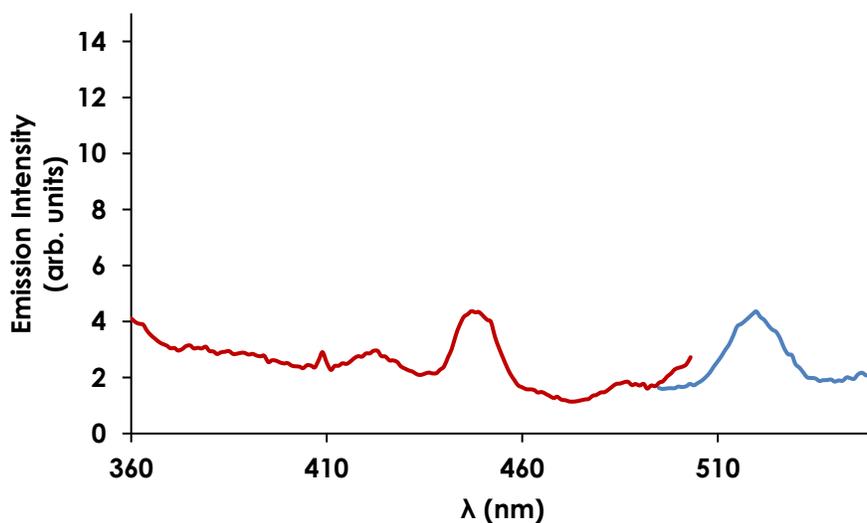
**Figure S.7** Excitation (red) and emission (blue) spectrum of  $\text{Cu}(\text{dm-dpq})(\text{dppf})\text{BF}_4$  excited at 450 nm, recorded at ambient temperature in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $1.25 \cdot 10^{-5}$  M).



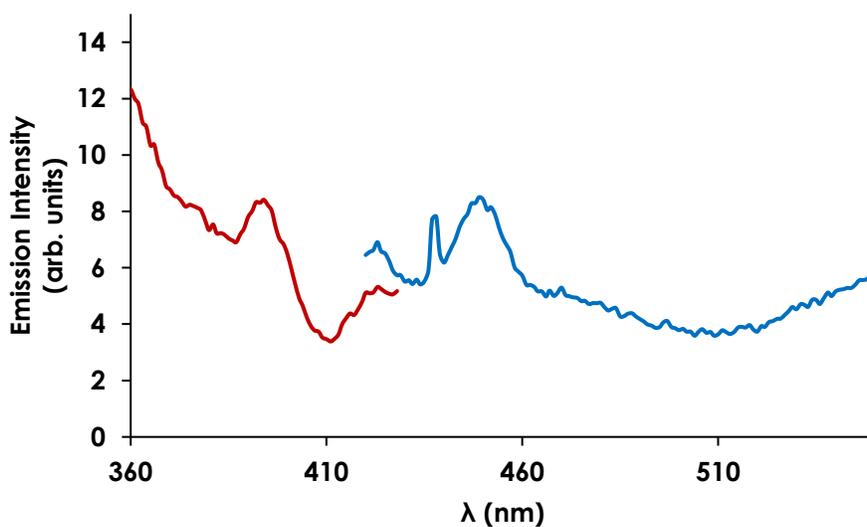
**Figure S.8** Excitation (red curve) and emission (blue curve) spectrum of  $\text{Cu}(\text{dm-dppz})_2\text{BF}_4$  excited at 450 nm, recorded at ambient temperature in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $1.25 \cdot 10^{-5}$  M).



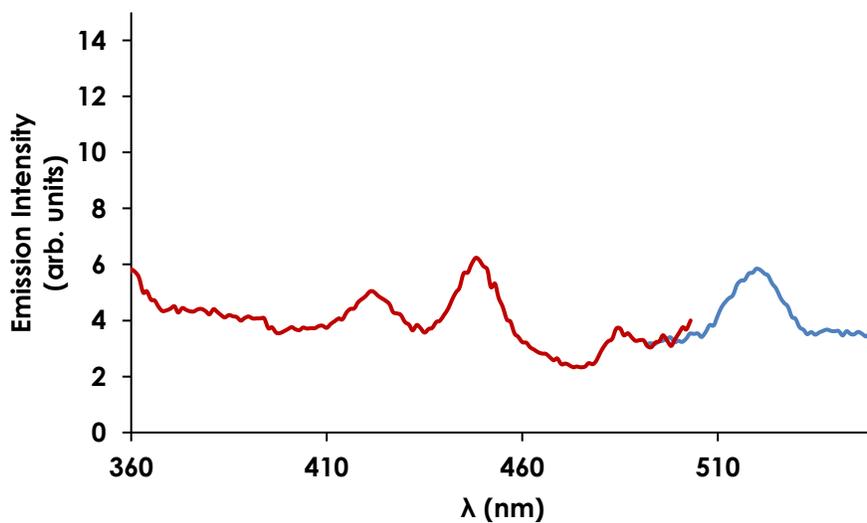
**Figure S.9** Excitation (red curve) and emission (blue curve) spectrum of  $\text{Cu}(\text{dm-dppz})(\text{DPEPhos})\text{BF}_4$  excited at 395 nm, recorded at ambient temperature in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $1.25 \cdot 10^{-5}$  M).



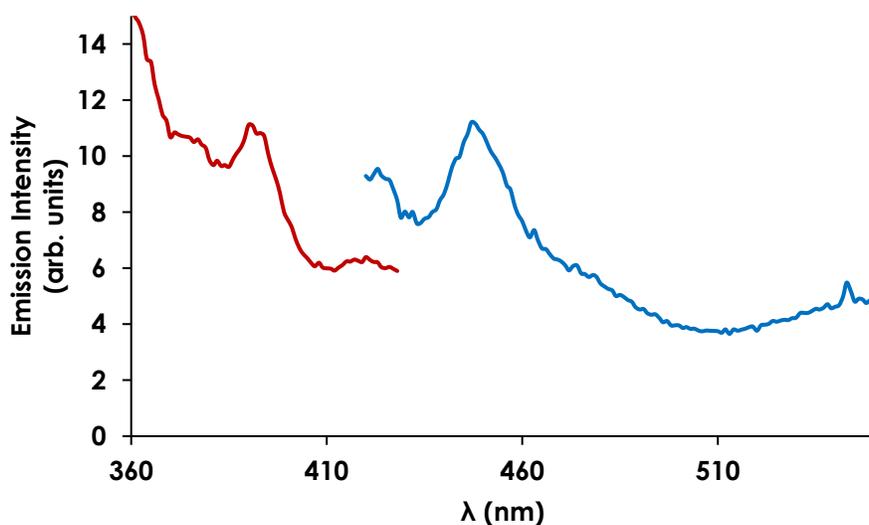
**Figure S.10** Excitation (red curve) and emission (blue curve) spectrum of  $\text{Cu}(\text{dm-dppz})(\text{DPEPhos})\text{BF}_4$  excited at 450 nm, recorded at ambient temperature in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $1.25 \cdot 10^{-5}$  M).



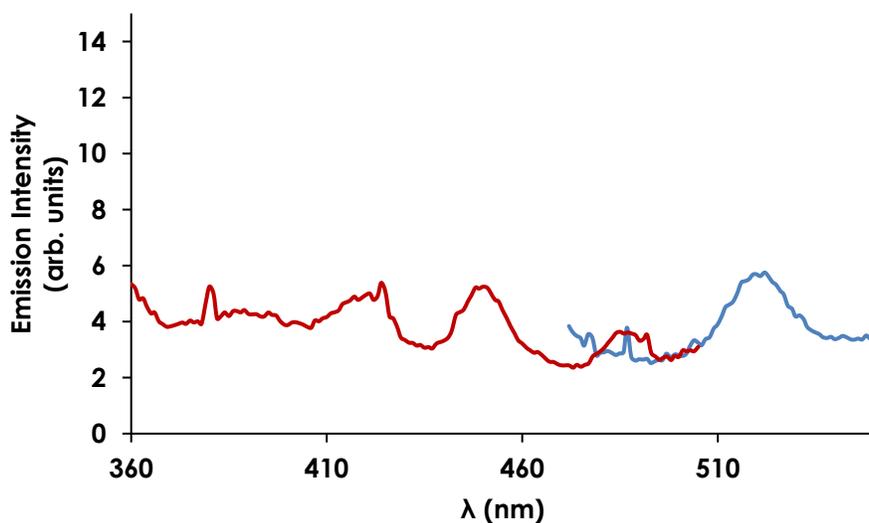
**Figure S.11** Excitation (red curve) and emission (blue curve) spectrum of  $\text{Cu}(\text{dm-dppz})(\text{XantPhos})\text{BF}_4$  excited at 395 nm, recorded at ambient temperature in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $1.25 \cdot 10^{-5}$  M).



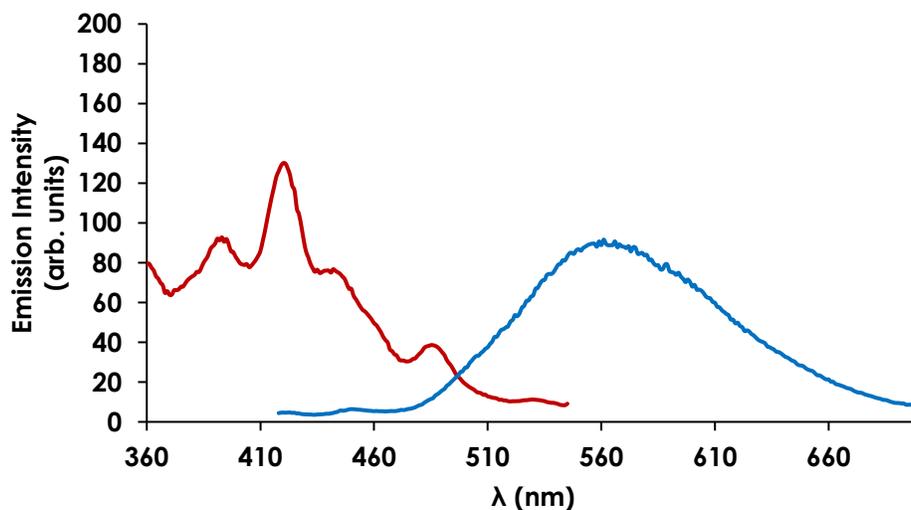
**Figure S.12** Excitation (red curve) and emission (blue curve) spectrum of  $\text{Cu}(\text{dm-dppz})(\text{XantPhos})\text{BF}_4$  excited at 450 nm, recorded at ambient temperature in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $1.25 \cdot 10^{-5}$  M).



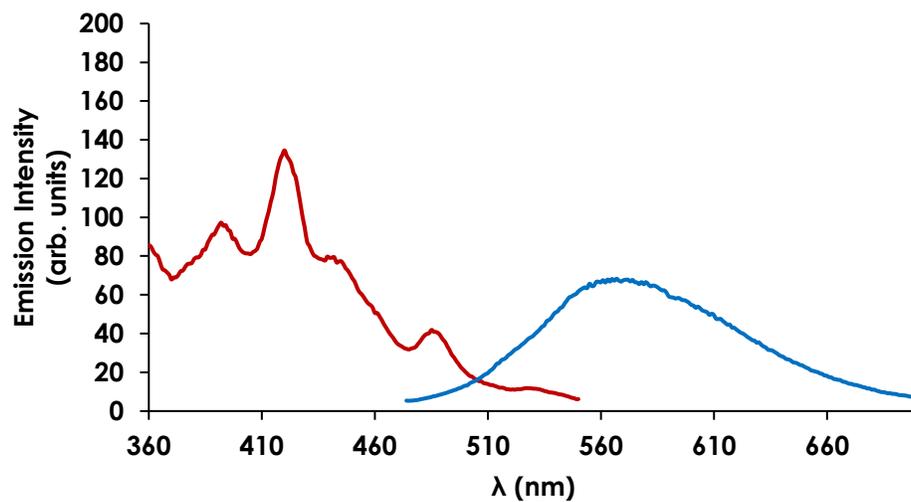
**Figure S.13** Excitation (red curve) and emission (blue curve) spectrum of  $\text{Cu}(\text{dm-dppz})(\text{dppf})\text{BF}_4$  excited at 395 nm, recorded at ambient temperature in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $1.25 \cdot 10^{-5}$  M).



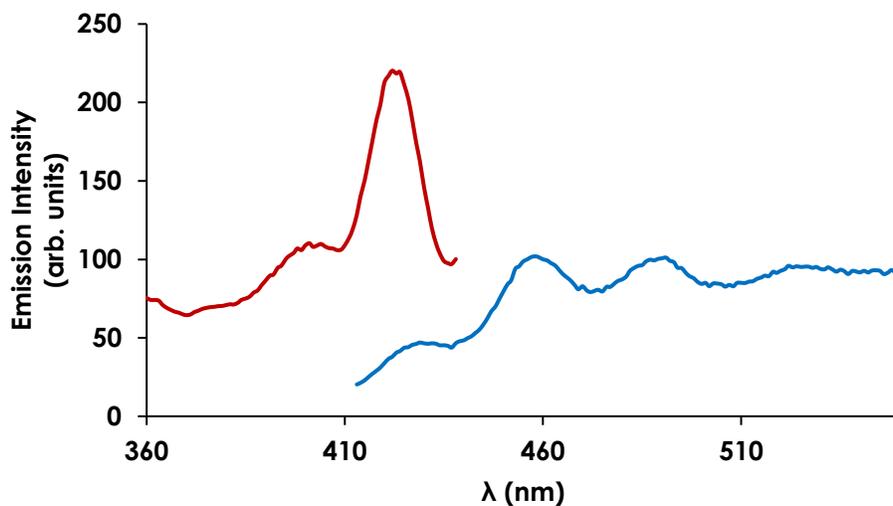
**Figure S.14** Excitation (red curve) and emission (blue curve) spectrum of  $\text{Cu}(\text{dm-dppz})(\text{dppf})\text{BF}_4$  excited at 450 nm, recorded at ambient temperature in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $1.25 \cdot 10^{-5}$  M).



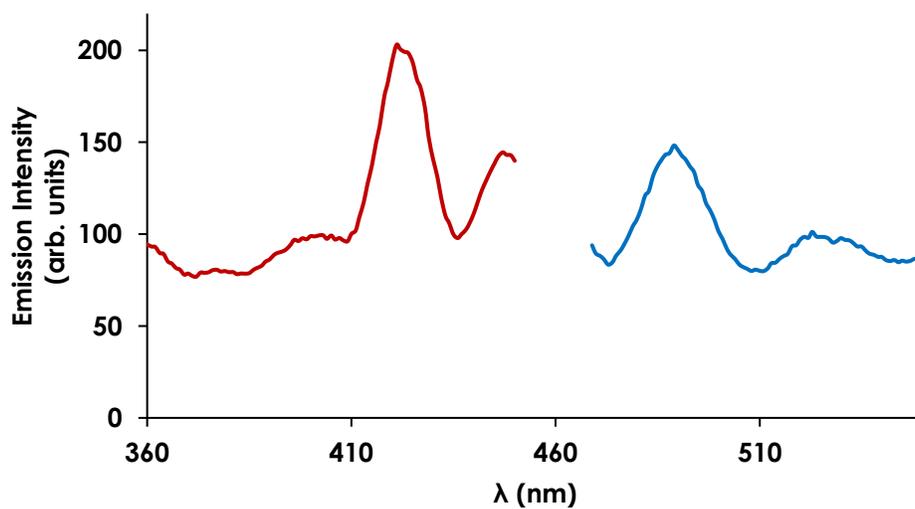
**Figure S.15** Excitation (red curve) and emission (blue curve) spectrum of  $\text{Cu}(\text{dm-bdppz})_2\text{BF}_4$  excited at 395 nm, recorded at ambient temperature in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $1.25 \cdot 10^{-5}$  M).



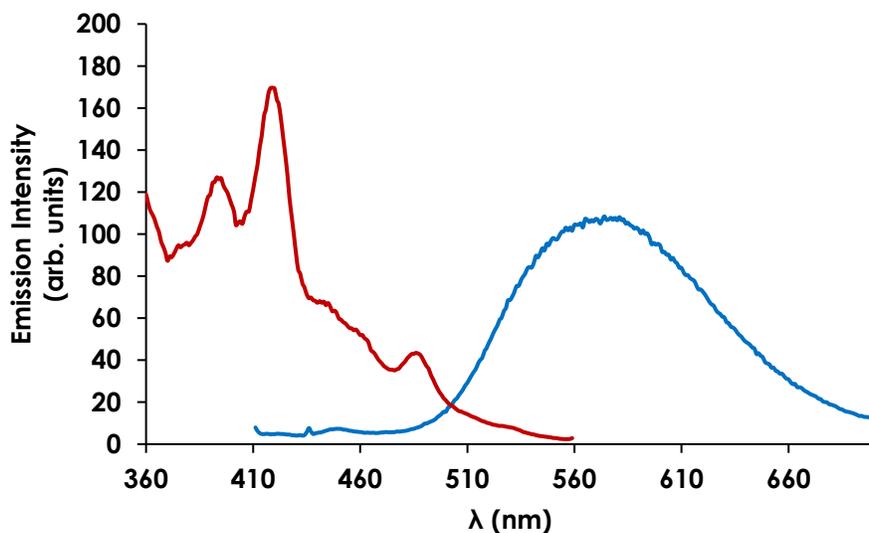
**Figure S.16** Excitation (red curve) and emission (blue curve) spectrum of  $\text{Cu}(\text{dm-bdppz})_2\text{BF}_4$  excited at 450 nm, recorded at ambient temperature in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $1.25 \cdot 10^{-5}$  M).



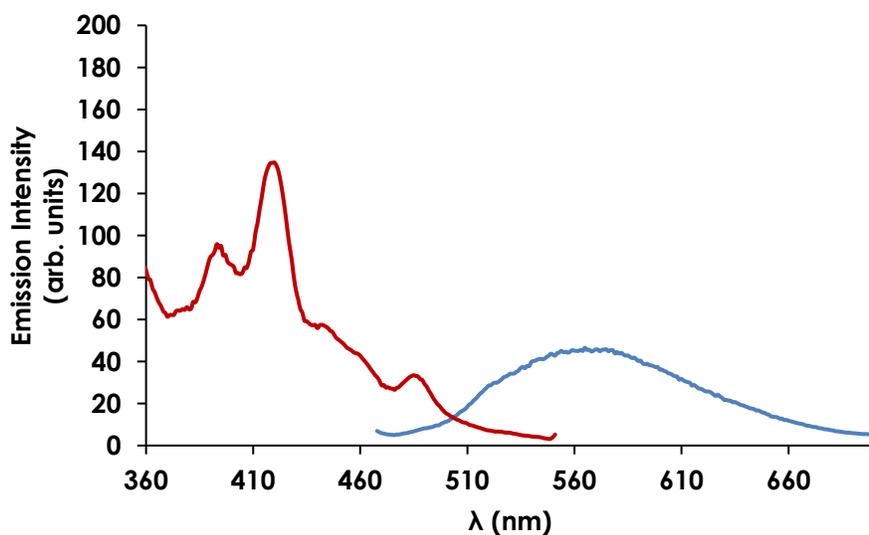
**Figure S.17** Excitation (red curve) and emission (blue curve) spectrum of  $\text{Cu}(\text{dm-bdppz})(\text{DPEPhos})\text{BF}_4$  excited at 395 nm, recorded at ambient temperature in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $1.25 \cdot 10^{-5}$  M).



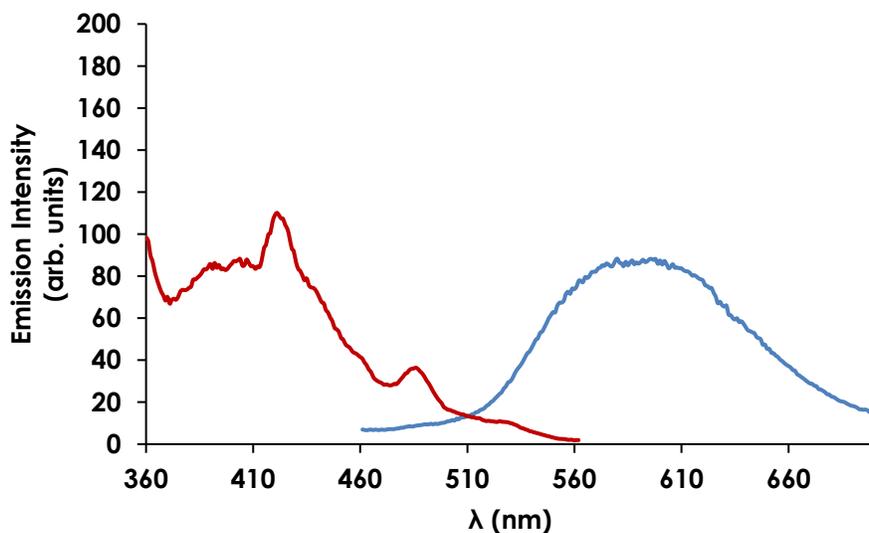
**Figure S.18** Excitation (red curve) and emission (blue curve) spectrum of  $\text{Cu}(\text{dm-bdppz})(\text{DPEPhos})\text{BF}_4$  excited at 450 nm, recorded at ambient temperature in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $1.25 \cdot 10^{-5}$  M).



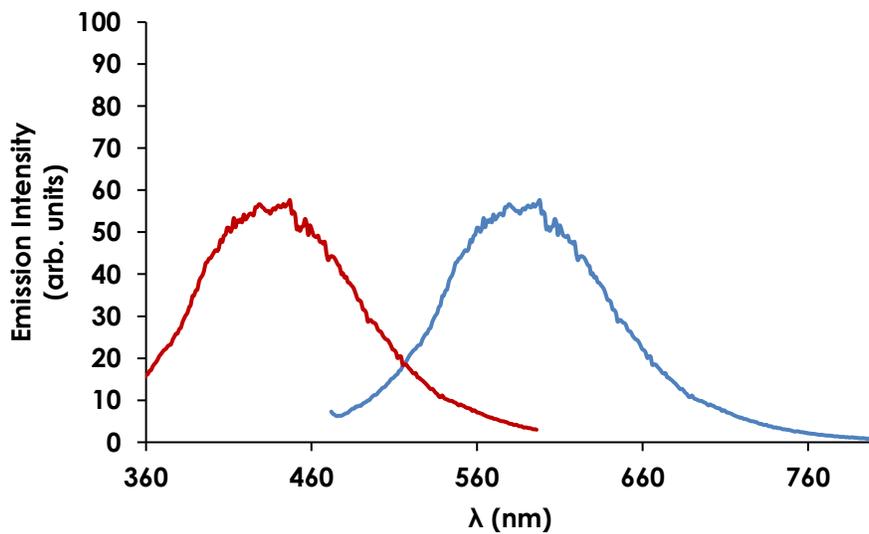
**Figure S.19** Excitation (red curve) and emission (blue curve) spectrum of  $\text{Cu}(\text{dm-bdppz})(\text{XantPhos})\text{BF}_4$  excited at 395 nm, recorded at ambient temperature in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $1.25 \cdot 10^{-5}$  M).



**Figure S.20** Excitation (red curve) and emission (blue curve) spectrum of  $\text{Cu}(\text{dm-bdppz})(\text{XantPhos})\text{BF}_4$  excited at 450 nm, recorded at ambient temperature in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $1.25 \cdot 10^{-5}$  M).



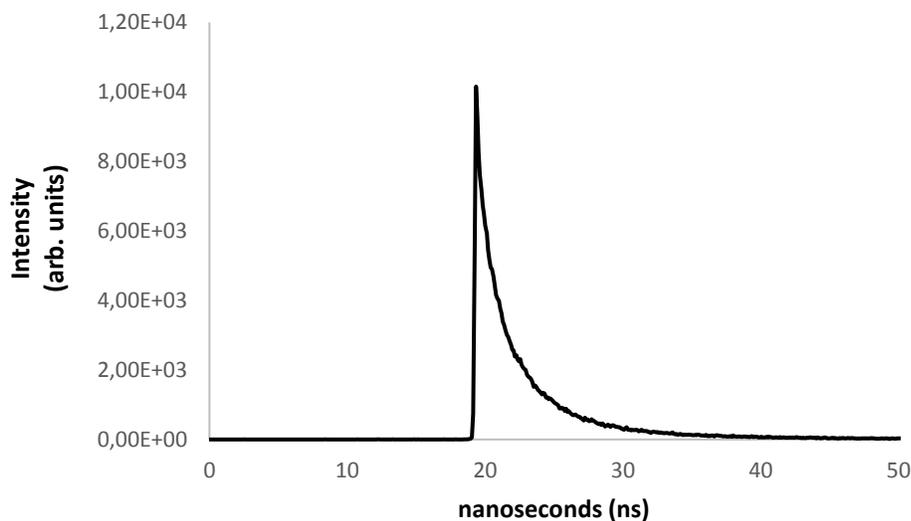
**Figure S.21** Excitation (red curve) and emission (blue curve) spectrum of  $\text{Cu}(\text{dm-bdppz})(\text{dppf})\text{BF}_4$  excited at 395 nm, recorded at ambient temperature in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $1.25 \cdot 10^{-5}$  M).



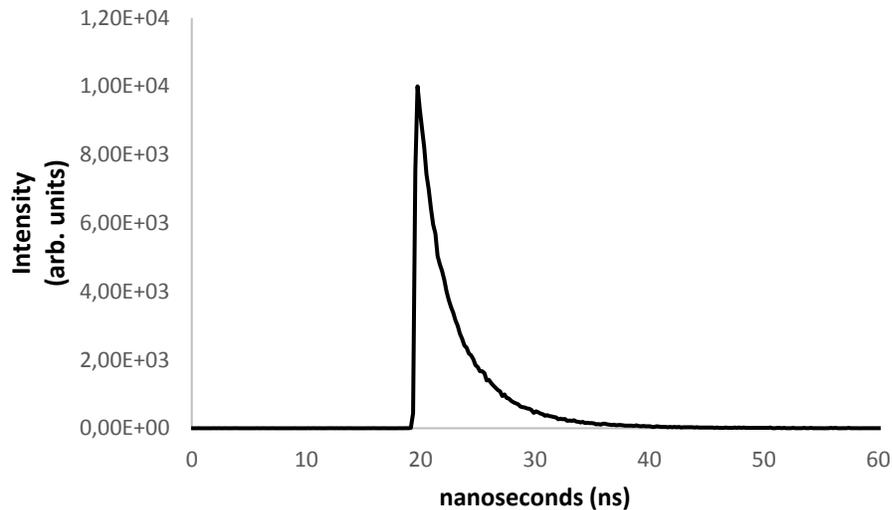
**Figure S.22** Excitation (red curve) and emission (blue curve) spectrum of  $\text{Cu}(\text{dm-bdppz})(\text{dppf})\text{BF}_4$  excited at 450 nm, recorded at ambient temperature in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $1.25 \cdot 10^{-5}$  M).

## Lifetime data

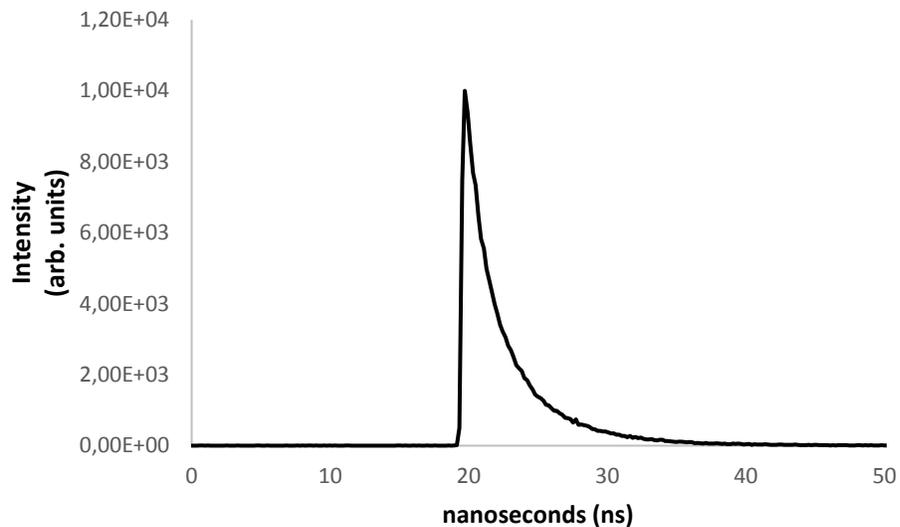
Lifetime measurements were done with an *Edinburgh Instruments FLS-920* fluorimeter with an EPL 375 laser (excitation wavelengths are indicated underneath the data below).



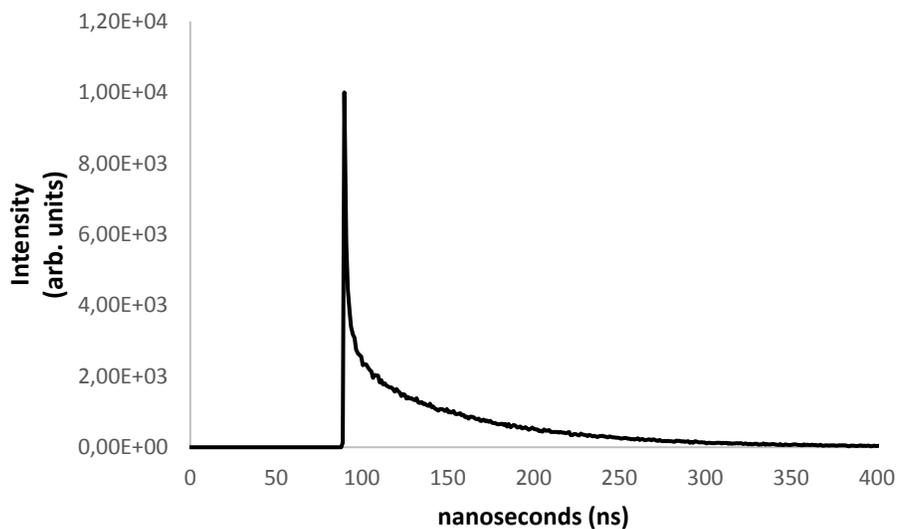
**Figure S.23** Lifetime spectrum of Cu(dm-dpq)<sub>2</sub>BF<sub>4</sub> excited at 375 nm, recorded at ambient temperature in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ( $1.25 \cdot 10^{-5}$  M).



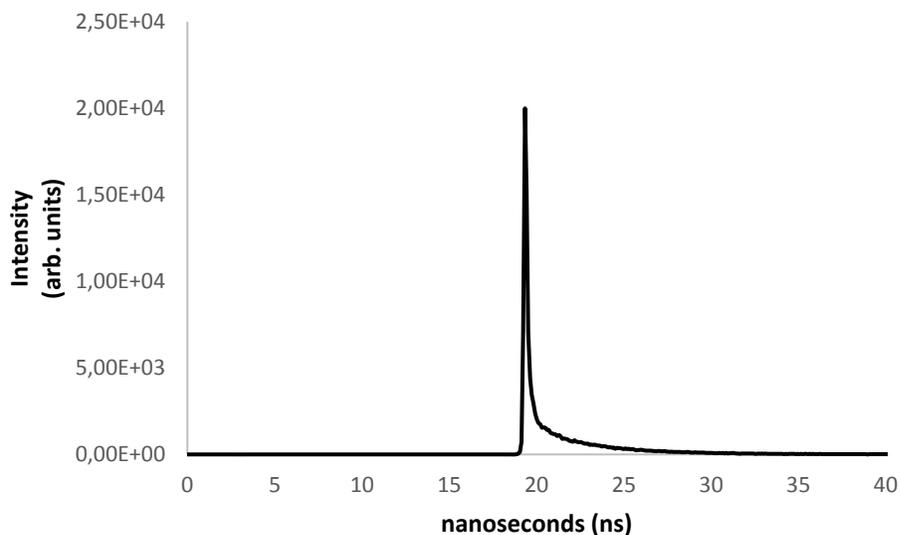
**Figure S.24** Lifetime spectrum of Cu(dm-dpq)(DPEPhos)BF<sub>4</sub> excited at 375 nm, recorded at ambient temperature in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ( $1.25 \cdot 10^{-5}$  M).



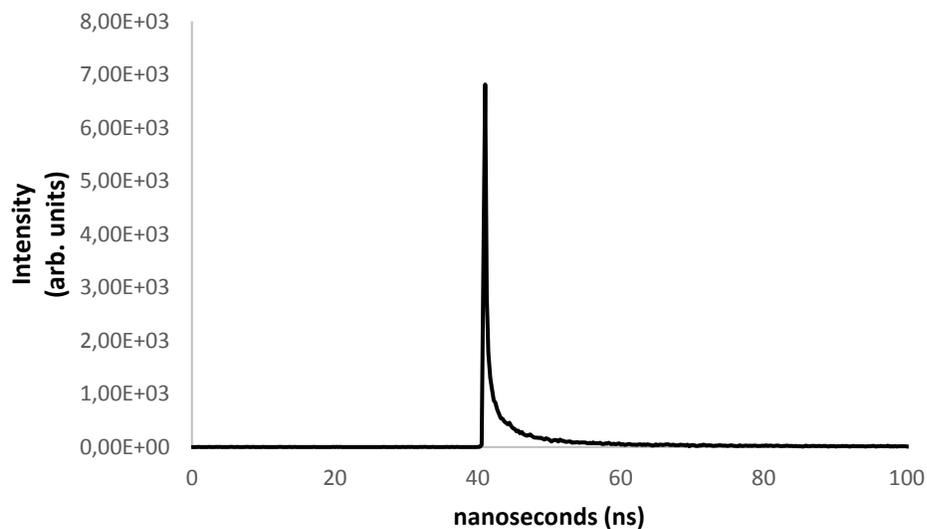
**Figure S.25** Lifetime spectrum of Cu(**dm-dpq**)(**XantPhos**)BF<sub>4</sub> excited at 375 nm, recorded at ambient temperature in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1.25·10<sup>-5</sup> M).



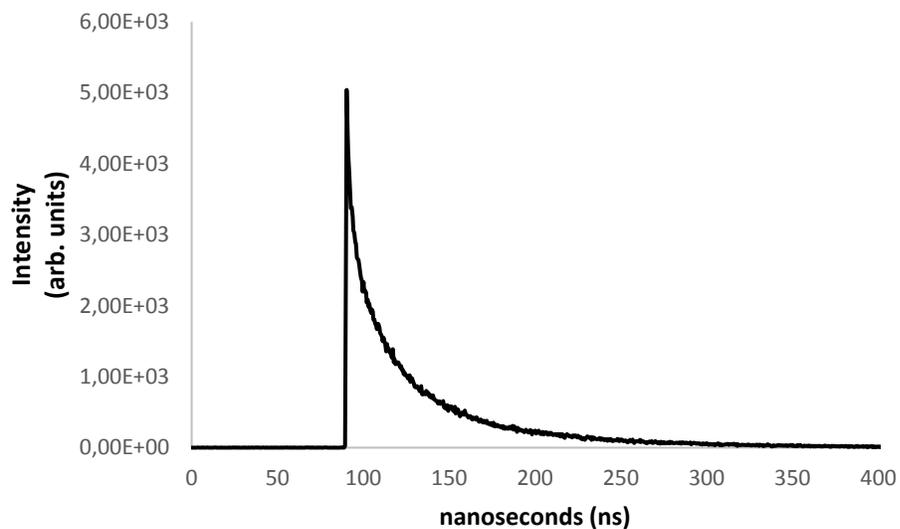
**Figure S.26** Lifetime spectrum of Cu(**dm-dpq**)(**dppf**)BF<sub>4</sub> excited at 375 nm, recorded at ambient temperature in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1.25·10<sup>-5</sup> M).



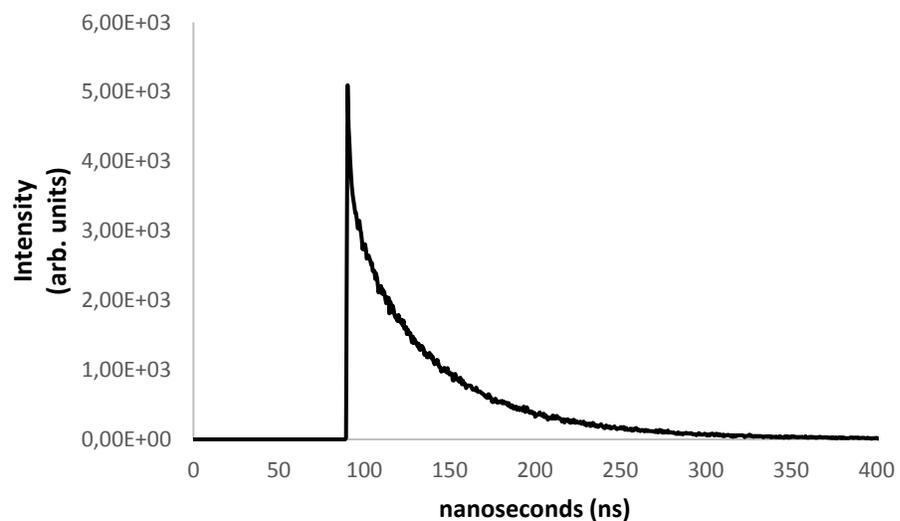
**Figure S.27** Lifetime spectrum of Cu(**dm-dppz**)<sub>2</sub>BF<sub>4</sub> excited at 375 nm, recorded at ambient temperature in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1.25·10<sup>-5</sup> M).



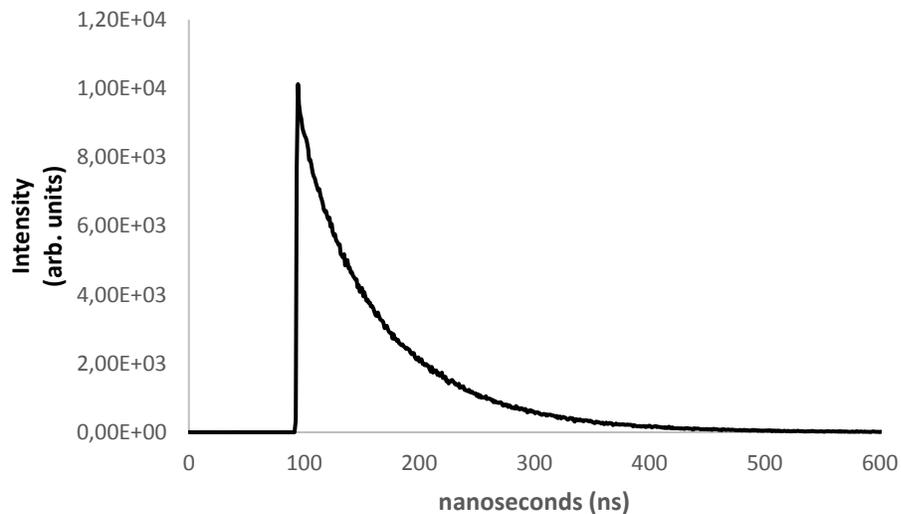
**Figure S.28** Lifetime spectrum of Cu(**dm-dppz**)(**DPEPhos**)BF<sub>4</sub> excited at 375 nm, recorded at ambient temperature in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1.25·10<sup>-5</sup> M).



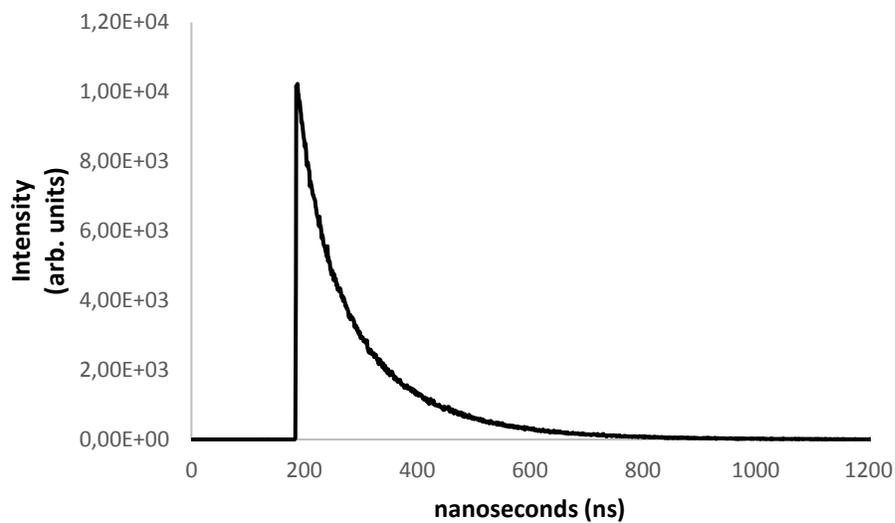
**Figure S.29** Lifetime spectrum of Cu(dm-dppz)(XantPhos)BF<sub>4</sub> excited at 375 nm, recorded at ambient temperature in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ( $1.25 \cdot 10^{-5}$  M).



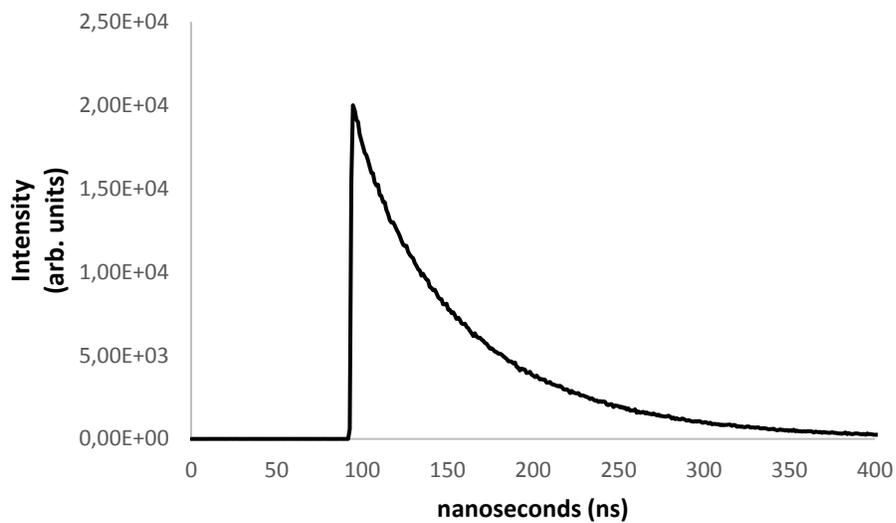
**Figure S.30** Lifetime spectrum of Cu(dm-dppz)(dppf)BF<sub>4</sub> excited at 375 nm, recorded at ambient temperature in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ( $1.25 \cdot 10^{-5}$  M).



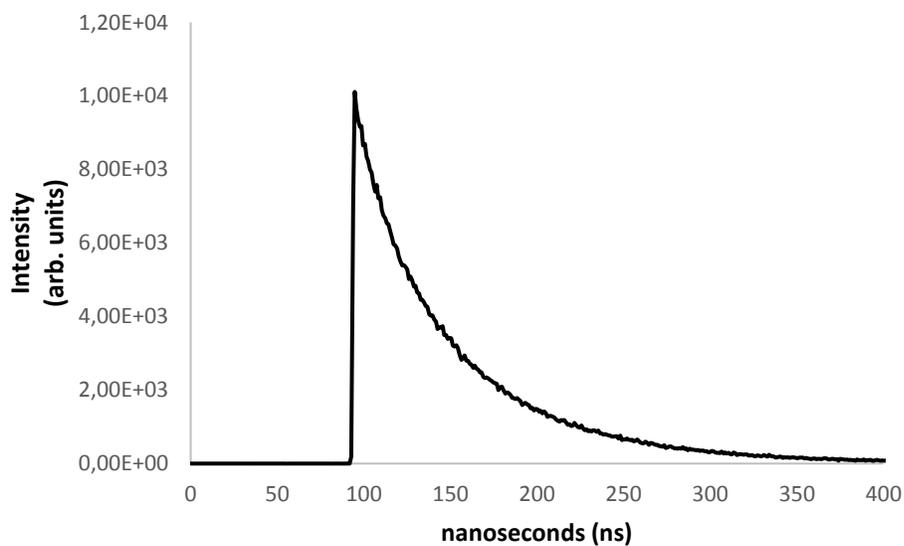
**Figure S.31** Lifetime spectrum of Cu(dm-bdppz)<sub>2</sub>BF<sub>4</sub> excited at 375 nm, recorded at ambient temperature in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1.25·10<sup>-5</sup> M).



**Figure S.32** Lifetime spectrum of Cu(dm-bdppz)(DPEPhos)BF<sub>4</sub> excited at 375 nm, recorded at ambient temperature in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1.25·10<sup>-5</sup> M).



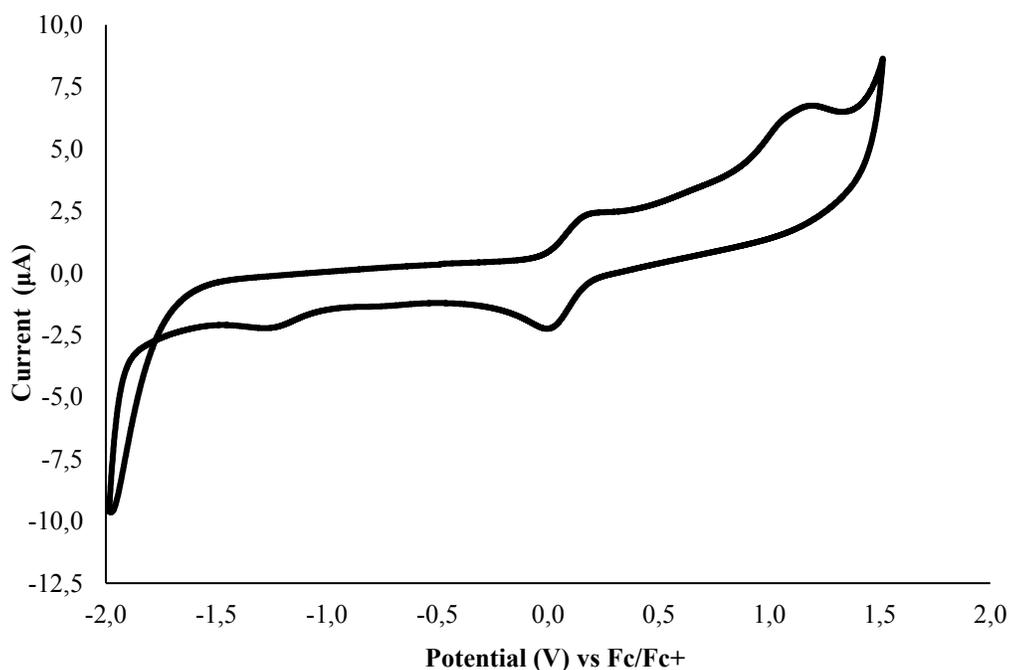
**Figure S.33** Lifetime spectrum of Cu(dm-bdppz)(XantPhos)BF<sub>4</sub> excited at 375 nm, recorded at ambient temperature in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ( $1.25 \cdot 10^{-5}$  M).



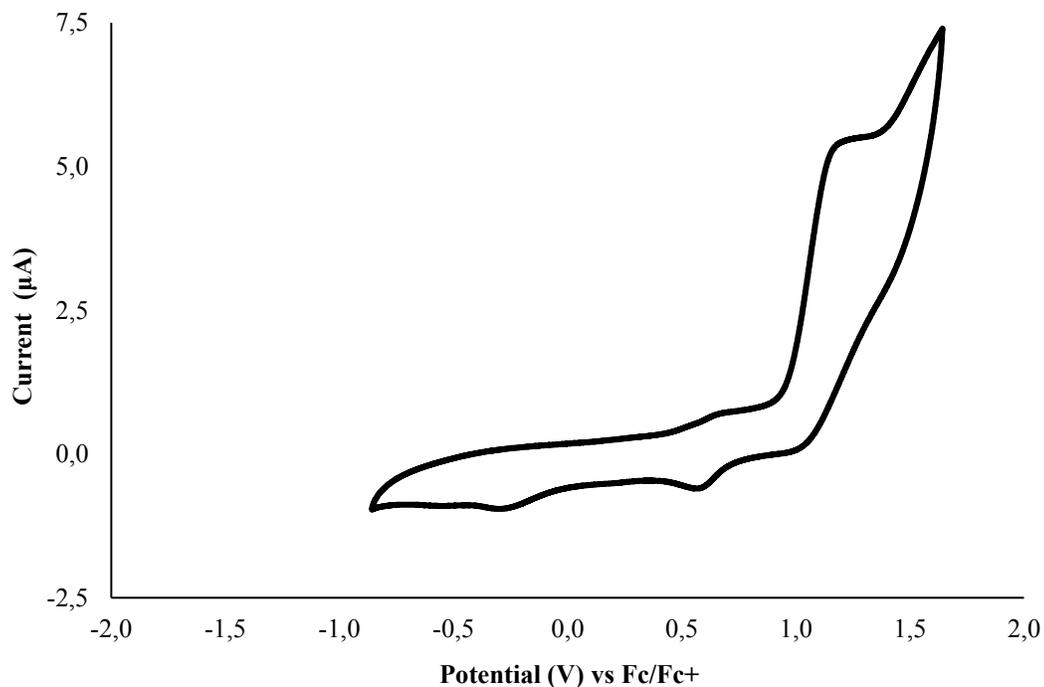
**Figure S.34** Lifetime spectrum of Cu(dm-bdppz)(dppf)BF<sub>4</sub> excited at 375 nm, recorded at ambient temperature in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ( $1.25 \cdot 10^{-5}$  M).

## Electrochemical data

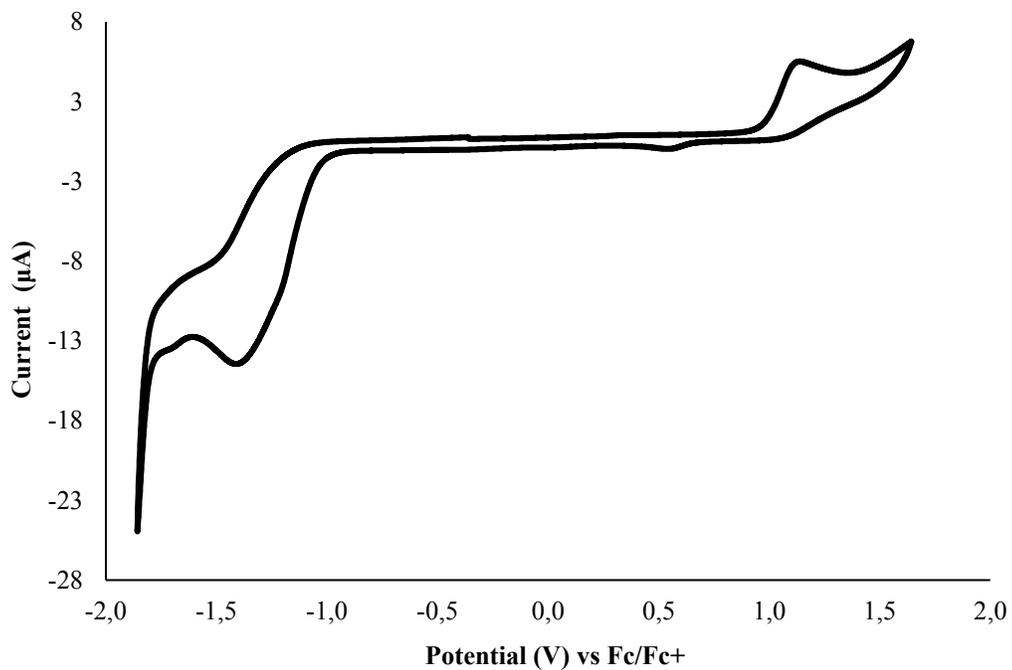
Cyclic voltammetry measurements were done in dry acetonitrile (MeCN) with tetra-*N*-butylammonium hexafluorophosphate (TBAPF<sub>6</sub>) as the supporting electrolyte were performed using a standard three-electrode cell, consisting of a silver wire pseudo-reference electrode, a platinum wire counter 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<sup>+</sup>) redox couple which was determined in the aforementioned electrolyte.



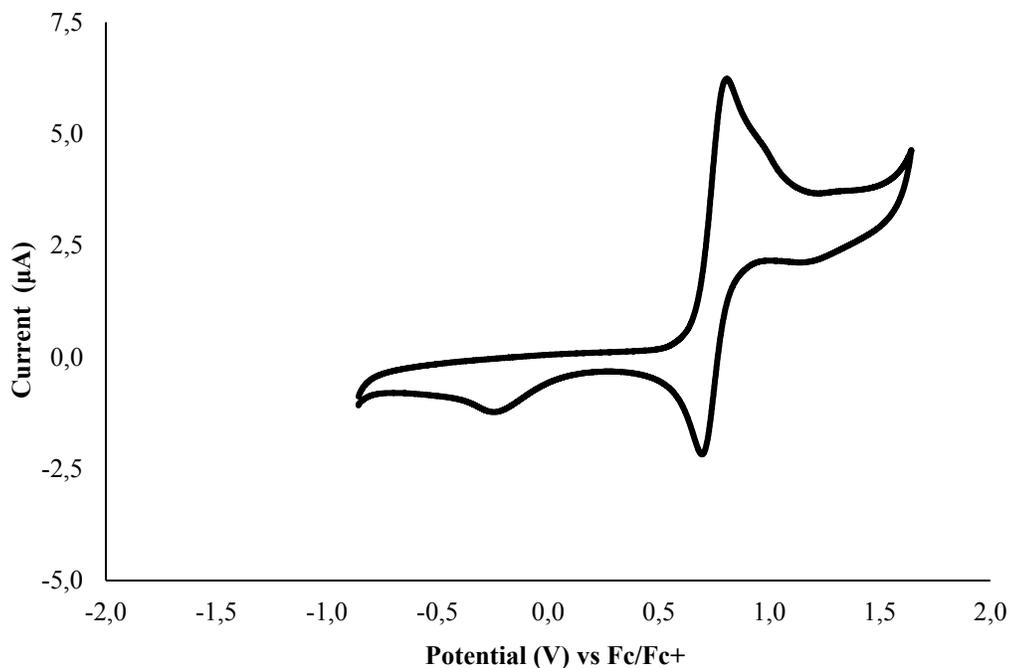
**Figure S.35** Cyclic voltammogram of Cu(dm-dpq)<sub>2</sub>BF<sub>4</sub> in MeCN (1 mM) using TBAPF<sub>6</sub> (100 mM) as supporting electrolyte at a scan rate of 50 mV·s<sup>-1</sup>.



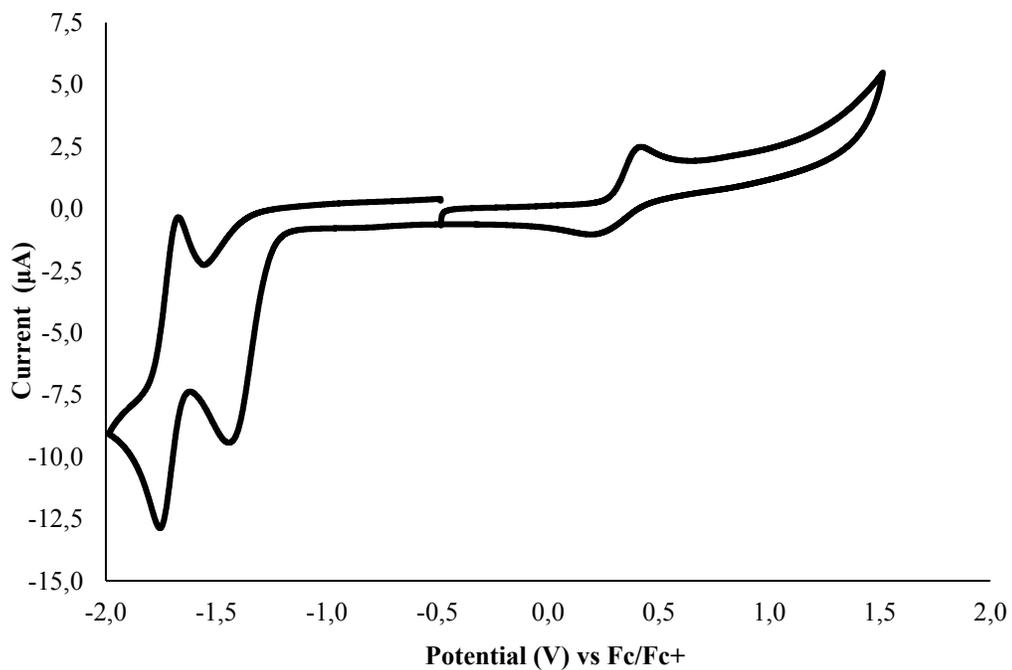
**Figure S.36** Cyclic voltammogram of  $\text{Cu}(\text{dm-dpq})(\text{DPEPhos})\text{BF}_4$  in MeCN (1 mM) using  $\text{TBAPF}_6$  (100 mM) as supporting electrolyte at a scan rate of  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .



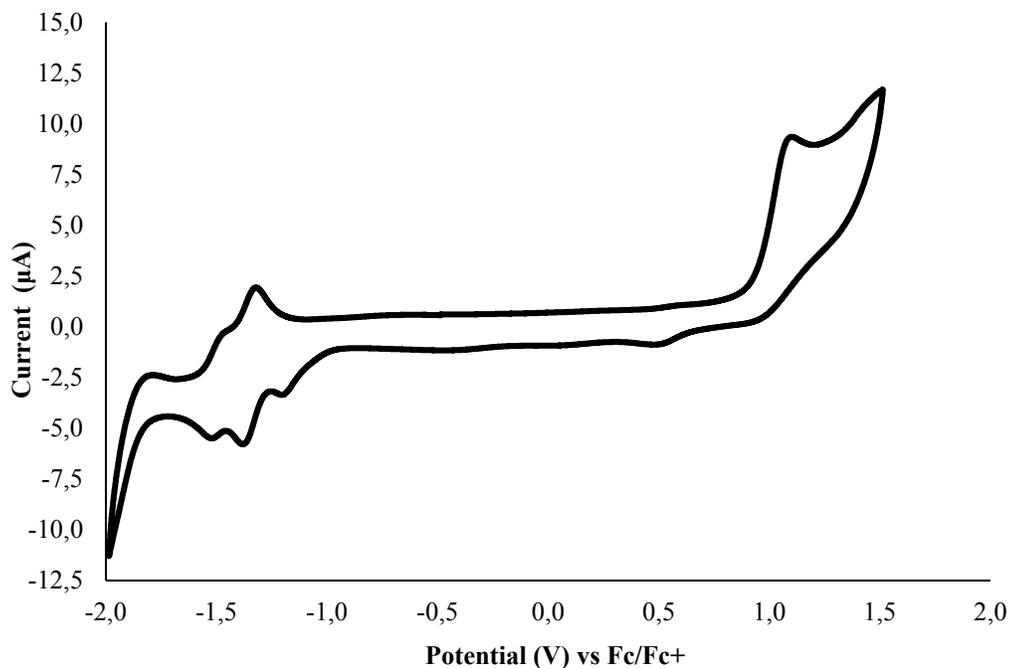
**Figure S.37** Cyclic voltammogram of  $\text{Cu}(\text{dm-dpq})(\text{Xantphos})\text{BF}_4$  in MeCN (1 mM) using  $\text{TBAPF}_6$  (100 mM) as supporting electrolyte at a scan rate of  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .



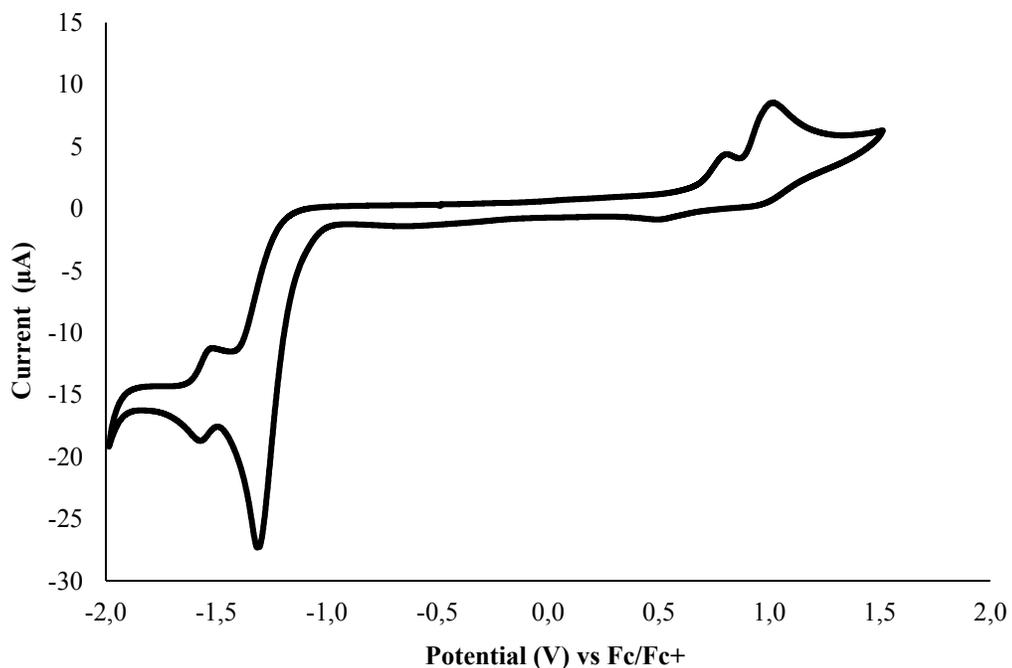
**Figure S.38** Cyclic voltammogram of  $\text{Cu}(\text{dm-dpq})(\text{dppf})\text{BF}_4$  in MeCN (1 mM) using  $\text{TBAPF}_6$  (100 mM) as supporting electrolyte at a scan rate of  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .



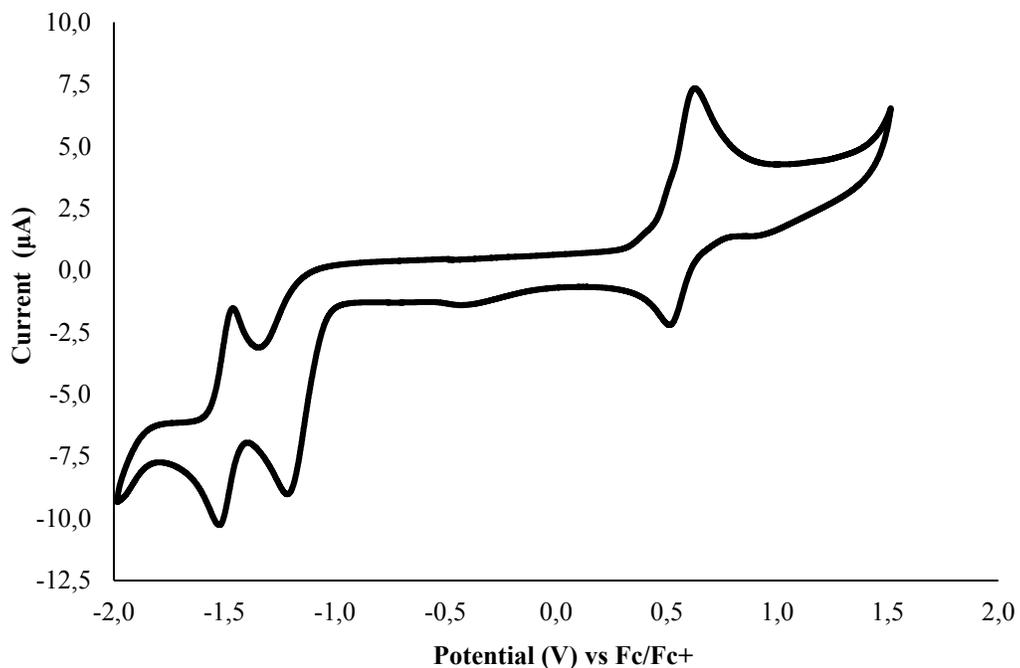
**Figure S.39** Cyclic voltammogram of  $\text{Cu}(\text{dm-dppz})_2\text{BF}_4$  in MeCN (1 mM) using  $\text{TBAPF}_6$  (100 mM) as supporting electrolyte at a scan rate of  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .



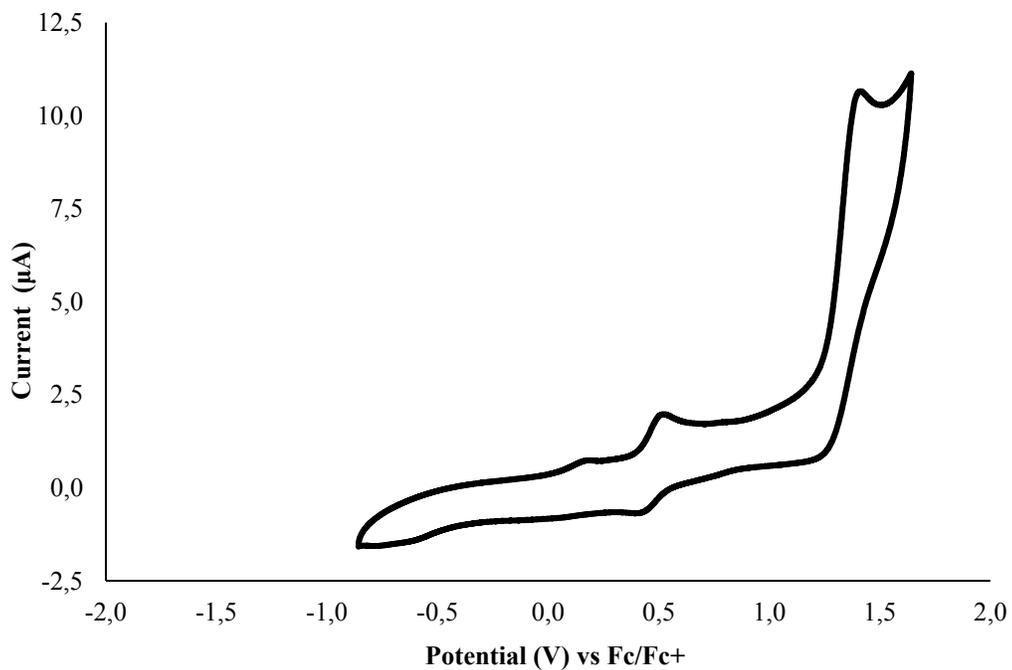
**Figure S.40** Cyclic voltammogram of Cu(dm-dppz)(DPEPhos)BF<sub>4</sub> in MeCN (1 mM) using TBAPF<sub>6</sub> (100 mM) as supporting electrolyte at a scan rate of 50 mV·s<sup>-1</sup>.



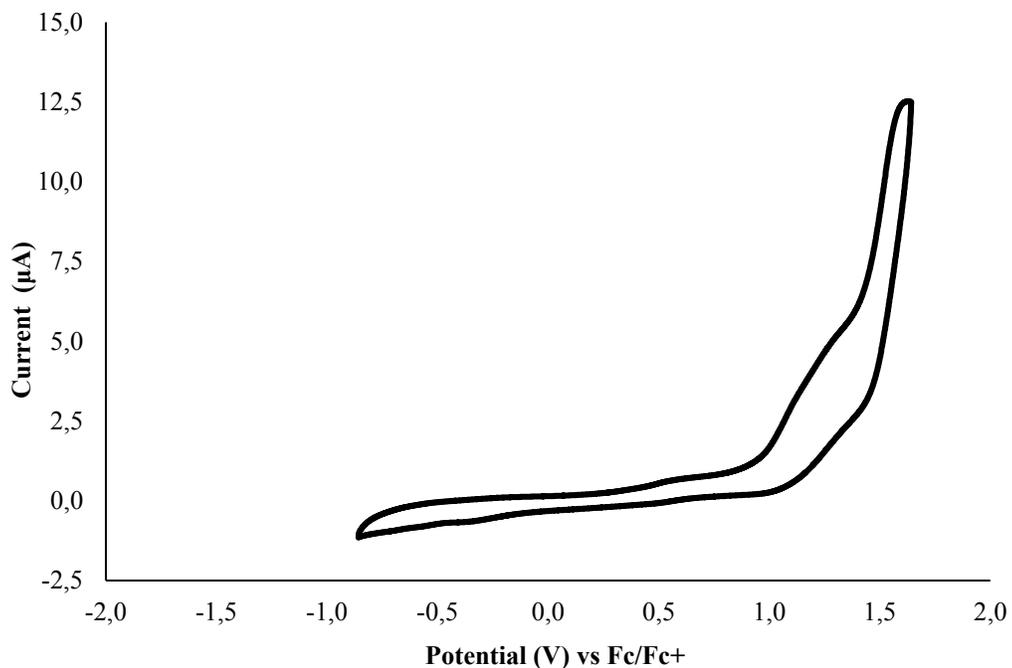
**Figure S.41** Cyclic voltammogram of Cu(dm-dppz)(Xantphos)BF<sub>4</sub> in MeCN (1 mM) using TBAPF<sub>6</sub> (100 mM) as supporting electrolyte at a scan rate of 50 mV·s<sup>-1</sup>.



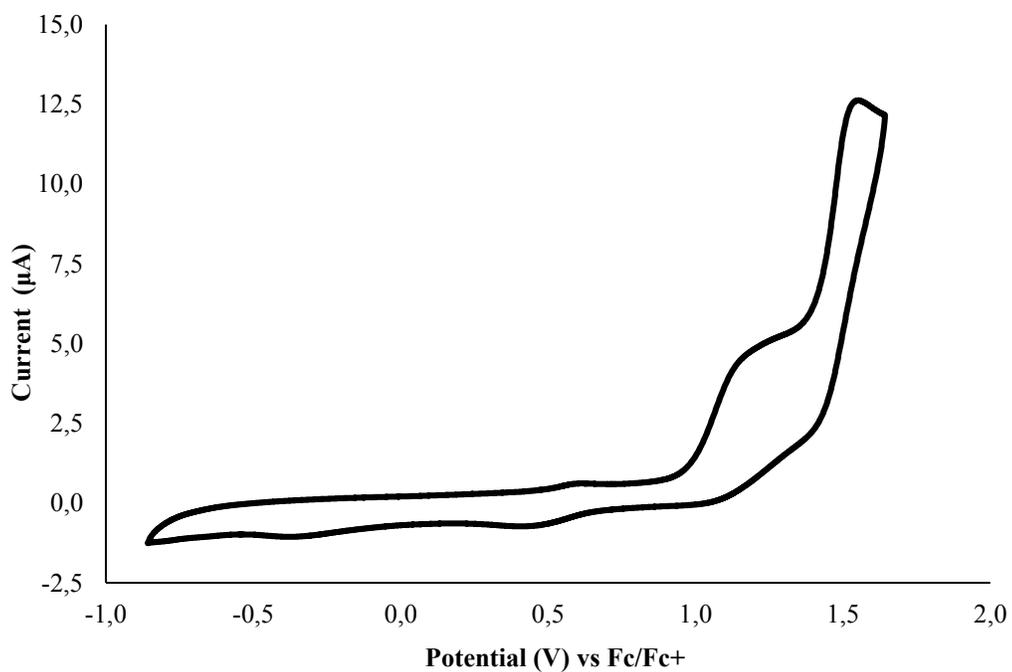
**Figure S.42** Cyclic voltammogram of  $\text{Cu}(\text{dm-dppz})(\text{dppf})\text{BF}_4$  in MeCN (1 mM) using  $\text{TBAPF}_6$  (100 mM) as supporting electrolyte at a scan rate of  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .



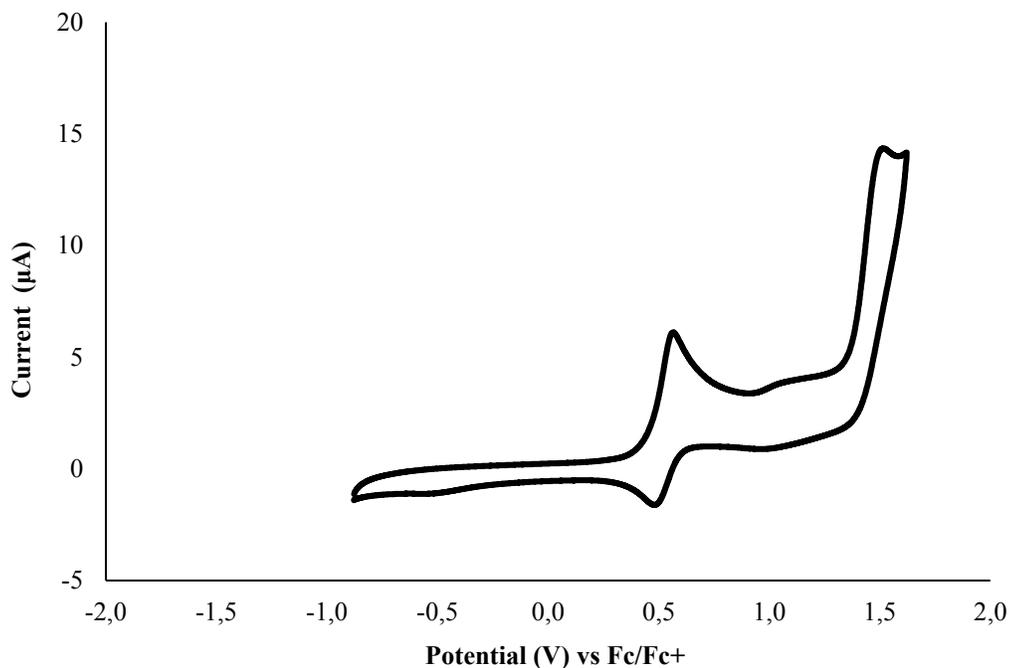
**Figure S.43** Cyclic voltammogram of  $\text{Cu}(\text{dm-bdppz})_2\text{BF}_4$  in MeCN (1 mM) using  $\text{TBAPF}_6$  (100 mM) as supporting electrolyte at a scan rate of  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .



**Figure S.44** Cyclic voltammogram of Cu(**dm-bdppz**)(**DPEPhos**)BF<sub>4</sub> in MeCN (1 mM) using TBAPF<sub>6</sub> (100 mM) as supporting electrolyte at a scan rate of 50 mV·s<sup>-1</sup>.



**Figure S.45** Cyclic voltammogram of Cu(**dm-bdppz**)(**Xantphos**)BF<sub>4</sub> in MeCN (1 mM) using TBAPF<sub>6</sub> (100 mM) as supporting electrolyte at a scan rate of 50 mV·s<sup>-1</sup>.



**Figure S.46** Cyclic voltammogram of Cu(**dm-bdppz**)(**dppf**)BF<sub>4</sub> in MeCN (1 mM) using TBAPF<sub>6</sub> (100 mM) as supporting electrolyte at a scan rate of 50 mV·s<sup>-1</sup>.

**Table S2.** Physical Data Obtained for Cu-Based Complexes of the Type Cu(N<sup>^</sup>N)<sub>2</sub>BF<sub>4</sub>.

<i>diimine</i> <sub>2</sub>	E <sub>1/2</sub> (V vs SCE) <sup>a</sup> Cu <sup>I</sup> →Cu <sup>II</sup>	Excitation @395 nm			Excitation @450 nm		
		Emission <sup>b</sup> λ <sub>max</sub> (nm)	Triplet Energy E <sub>T</sub> (eV) <sup>c</sup>	Excited State Potential (V)	Emission <sup>b</sup> λ <sub>max</sub> (nm)	Triplet Energy E <sub>T</sub> (eV) <sup>c</sup>	Excited State Potential (V)
<b>dm-dpq</b>	0.46				517	2.4	-1.9
<b>dm-dppz</b>	0.73				518	2.4	-1.7
<b>dm-bdppz</b>	0.84	561	2.2	-1.4	567	2.2	-1.3

<sup>a</sup> Obtained from cyclic voltammetry. <sup>b</sup> Obtained from the maximum intensity emission band. <sup>c</sup> Estimated from emission maxima. <sup>d</sup> E\* = E - E<sub>0,0</sub>

**Table S3.** Physical Data Obtained for Cu-Based Complexes of the Type Cu(N<sup>^</sup>N)(DPEPhos)BF<sub>4</sub>.

<i>DPEPhos</i> <i>diimine</i>	E <sub>1/2</sub>	Excitation @395 nm			Excitation @450 nm		
	(V vs SCE) <sup>a</sup>	Emission <sup>b</sup>	Triplet Energy	Excited State Potential	Emission <sup>b</sup>	Triplet Energy E <sub>T</sub>	Excited State Potential
	Cu <sup>I</sup> →Cu <sup>II</sup>	λ <sub>max</sub> (nm)	E <sub>T</sub> (eV) <sup>c</sup>		λ <sub>max</sub> (nm)	(eV) <sup>c</sup>	
<b>DPQ</b>	0.93	556	2.2	-1.3	552	2.2	-1.3
<b>DPPZ</b>	0.75	451	2.8	-2.0	520	2.4	-1.6
<b>BDPPZ</b>	0.71	458	2.7	-2.0	489	2.5	-1.8

<sup>a</sup> Obtained from cyclic voltammetry. <sup>b</sup> Obtained from the maximum intensity emission band. <sup>c</sup> Estimated from emission maxima. <sup>d</sup> E\* = E-E<sub>0,0</sub>

**Table S4.** Physical Data Obtained for Cu-Based Complexes of the Type Cu(N<sup>^</sup>N)(XantPhos)BF<sub>4</sub>.

<i>XantPhos</i> <i>diimine</i>	E <sub>1/2</sub>	Excitation @395 nm			Excitation @450 nm		
	(V vs SCE) <sup>a</sup>	Emission <sup>b</sup>	Triplet Energy	Excited State Potential	Emission <sup>b</sup>	Triplet Energy E <sub>T</sub>	Excited State Potential
	Cu <sup>I</sup> →Cu <sup>II</sup>	λ <sub>max</sub> (nm)	E <sub>T</sub> (eV) <sup>c</sup>	(V)	λ <sub>max</sub> (nm)	(eV) <sup>c</sup>	(V)
<b>dm-dpq</b>	0.49	556	2.2	-1.7	520	2.4	-1.9
<b>dm-dppz</b>	1.13	450	2.8	-1.6	520	2.4	-1.3
<b>dm-bdppz</b>	0.91	574	2.2	-1.3	565	2.2	-1.3

**Table S5.** Physical Data Obtained for Cu-Based Complexes of the Type Cu(N<sup>^</sup>N)(dppf)BF<sub>4</sub>.

<i>dppf</i> <i>diimine</i>	E <sub>1/2</sub>	Excitation @395 nm			Excitation @450 nm		
	(V vs SCE) <sup>a</sup>	Emission <sup>b</sup>	Triplet Energy	Excited State Potential	Emission <sup>b</sup>	Triplet Energy E <sub>T</sub>	Excited State Potential
	Cu <sup>I</sup> →Cu <sup>II</sup>	λ <sub>max</sub> (nm)	E <sub>T</sub> (eV) <sup>c</sup>	(V)	λ <sub>max</sub> (nm)	(eV) <sup>c</sup>	(V)
<b>dm-dpq</b>	1.2	448	2.8	-1.6	520	2.4	-1.2
<b>dm-dppz</b>	0.84	447	2.8	-1.9	521	2.4	-1.5
<b>dm-bdppz</b>	1.27	580	2.1	-0.9	597	2.1	-0.8



