

Stratégies pour améliorer la réactivité photo-redox des complexes cuivre(I)-polyimine

Yann Pellegrin, CEISAM UMR62320, Université de Nantes

$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ est de loin le complexe de coordination photosensible le plus utilisé en photochimie, malgré son coût élevé et sa toxicité avérée. Les raisons de cet engouement sont multiples, en particulier ces complexes sont capables de réagir sous l'action de la lumière aussi bien avec un accepteur d'électron (extinction oxydante de l'état excité, menant au complexe oxydé $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$) qu'avec un donneur d'électron (extinction réductrice de l'état excité, menant au complexe réduit $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpy}^-)]^+$).

Les complexes de cuivre(I)-diimine homoleptiques $[\text{CuL}_2]^+$ (où L est un ligand phénanthroline encombré en α des atomes d'azote, cf. figure ci-dessous) sont quant à eux considérés comme des concurrents potentiels de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ car ils possèdent des propriétés similaires, tout en étant bien moins chers et toxiques. Il y a ainsi plusieurs exemples dans la littérature montrant l'efficacité de ce type de complexes dans des cycles photochimique de type extinction oxydante de l'état excité. En revanche, les exemples d'extinction réductrice de l'état excité sont rarissimes car les propriétés optiques et électrochimiques de ces complexes de cuivre sont inadaptées. Il y a pourtant un intérêt majeur à réaliser une telle réaction photochimique : en présence d'un donneur d'électron adéquat, on pourrait former $[\text{CuL}(\text{L}^-)]^0$ sous l'action de la lumière, espèce dont le pouvoir réducteur est largement supérieur à celui des complexes de ruthénium, ouvrant la voie à de nombreuses réactions de réduction encore récalcitrantes.

Nous présenterons dans cet exposé nos travaux portant sur la structure des ligands phénanthroline L afin de mettre en place le mécanisme d'extinction réductrice avec les complexes $[\text{CuL}_2]^+$.