COLLEGE DOCTORAL PAYS DE LA LOIRE
ED MATIERE, MOLECULES MATERIAUX ET GEOSCIENCES

Nantes Université

THESE DE DOCTORAT DE

NANTES UNIVERSITE

ECOLE DOCTORALE N° 596
Matière, Molécules, Matériaux et Géosciences
Spécialité : Chimie Organique

Par
Nicolas OPPÉ

Utilisation de complexes homoleptiques de cuivre(I) photo-activés hautement réducteurs et colorés en chimie organique

Thèse présentée et soutenue à Nantes, le 17 novembre 2026
Unité de recherche : Laboratoire CEISAM (UMR CNRS 6230)

Rapporteurs avant soutenance :

Aline NONAT — Directrice de recherche, Université de Strasbourg
Sylvain GAILLARD — Professeur, Université Claude Bernard Lyon 1

Composition du Jury :

Président : Gilles ULRICH — Directeur de recherche, Université de Strasbourg
Examinatrice : Cécile MOUCHERON — Professeure, Université Libre de Bruxelles

Directeur de thèse : Yann PELLEGRIN — Directeur de recherche, Université de Nantes
Co-directrice de thèse : Clémence QUEFFÉLEC — Maître de conférences, Université de Nantes
Co-encadrant de thèse : Errol BLART — Maître de conférences, Université de Nantes

Invité(s)
Matthieu JEANTY — Directeur de la synthèse organique, Novalix

COLLEGE DOCTORAL PAYS DE LA LOIRE
ED MATIERE, MOLECULES, MATERIAUX & GEOSCIENCES

Nantes Université

Titre : Utilisation de complexes homoleptiques de cuivre(I) photo-activés hautement réducteurs et colorés en chimie organique

Mots clés : complexes homoleptiques de cuivre(I), photochimie, extinction réductrice de l'état excité, phénanthroline, donneur sacrificiel, radicaux

Résumé : les travaux décrits dans cette thèse rapportent en premier lieu la synthèse et l'étude de nouveaux complexes homoleptiques de cuivre(I) présentant un pouvoir réducteur amélioré. Ces nouveaux complexes sont basés sur un corps dipp (dipp = 2,9-diisopropyl-1,10-phénanthroline) substitué en positions 3,8 ou 4,7 par divers groupements électro-donneurs afin d'étudier l'impact de la nature et la position des groupements sur leur propriétés physico-chimiques. L'objectif principal est de décaler le potentiel de réduction de ces complexes vers des valeurs plus négatives pour permettre la réduction sur des substrats présentant des potentiels de réduction élevés comme les composés organo-chlorés via des processus d'extinction réductrice de leur état excité (**RQ**).

Le chapitre 3 présente l'optimisation d'une réaction de déshalogénation réductrice avec le complexe **$[Cu(dipp)_2]^+$** ainsi que l'étude approfondie du mécanisme de cette réaction. L'ensemble de résultats obtenus nous permettent d'affirmer avec certitude que la réaction procède via un mécanisme radicalaire mais les espèces radicalaires présentes n'ont pas encore été identifiées.

Le chapitre 4 présente l'implémentation du complexe **$[Cu(dipp)_2]^+$** dans une réaction de couplage C-C entre un halogénure d'aryle et le N-méthylpyrrole.

La formation du radical intermédiaire **$R^\bullet$** est obtenue suite à la réduction de la liaison C-Br par l'espèce hautement réductrice **PS^-** générée lors du processus de **RQ**.

Title : Use of highly reductive and colored photo-activated homoleptic copper(I) complexes in organic chemistry

Keywords : homoleptic copper(I) complexes, photochemistry, reductive quenching, phenanthroline, sacrificial donor, radicals

Abstract : The work described in this thesis primarily reports on the synthesis and study of new homoleptic copper(I) complexes exhibiting enhanced reducing power. These new complexes are based on a dipp moiety (dipp = 2,9-diisopropyl-1,10-phenanthroline) substituted at positions 3,8 or 4,7 with various electron-donating groups in order to study the impact of the nature and position of these groups on their physical and chemical properties. The main objective is to shift the reduction potential of these complexes toward more negative values to enable the reduction of substrates with high reduction potentials, such as organochlorine compounds, via reductive quenching of their excited state (**RQ**).

Chapter 3 presents the optimization of a reductive dehalogenation reaction using the complex **$[Cu(dipp)_2]^+$**, as well as an in-depth study of the mechanism of this reaction.

The obtained results allow us to state with certainty that the reaction proceeds via a radical mechanism, but the radical species involved have not yet been identified.

Chapter 4 presents the application of the **$[Cu(dipp)_2]^+$** complex in a C-C coupling reaction between an aryl halide and N-methylpyrrole. The formation of the radical intermediate **$R^\bullet$** occurs following the reduction of the C-Br bond by the highly reducing species **PS^-** generated during the **RQ** process.