

Électricité et lumière en synthèse organique : l'électrophotocatalyse

Résumé Longtemps laissées au rang de processus d'activation ou de réactions de déprotection, les méthodes photochimiques et électrochimiques connaissent un véritable essor en synthèse organique ces dernières années. Plus particulièrement, les réactions dites de catalyse photoredox sont de plus en plus utilisées. Dans ces réactions, l'absorption de l'énergie lumineuse par un catalyseur métallique ou organique permet d'exalter leurs propriétés redox : ce dernier devient un meilleur oxydant et un meilleur réducteur. Dans le cadre de ces réactions, un transfert d'électron permet d'amorcer le processus catalytique. Il est également possible d'injecter directement les électrons dans le milieu réactionnel par une source électrique, sans utiliser de lumière ou de catalyseur pour déclencher une réaction chimique : on parle alors d'électrochimie organique. Ces deux méthodes, différentes du point de vue de la mise en œuvre, permettent néanmoins d'accéder à des structures moléculaires similaires impliquant des étapes de mécanisme comparables. Quelques exemples sont présentés dans cet article, dont la réaction de Kolbe et l'hydroamidation d'alcènes. La combinaison électrochimie/photochimie en synthèse organique est également mentionnée avec la conception de nouveaux catalyseurs présentant des potentiels d'oxydation et de réduction élevés et leurs applications en chimie organique.

Mots-clés **Électrochimie organique, photochimie organique, électrophotocatalyse, synthèse organique, radical-anion, radical-cation.**

Abstract **Electricity and light in organic synthesis: electrophotocatalysis**
For a long time neglected to activation process or deprotection reactions, photochemical and electrochemical methods undergo a strong growth in organic synthesis these last years. More specifically, photoredox catalysis reactions are more and more used. In these latter case, light energy absorption by a metallic complex or an organic molecule allows exalting of their redox properties: the molecule becomes a stronger oxidant and reductive species. As part of these reactions, an electron transfer initiates a catalytic process. It is also possible to directly inject electrons into the reaction mixture via an electrical source without the use of light or a catalyst to start a chemical reaction: it is called organic electrochemistry. These two methods, although different in their practical implementation, enable the access to similar molecular structures through comparable mechanism steps. Some examples are presented, notably the Kolbe reaction and the alkene hydroamidation. Combination of electrochemistry and photochemistry in organic synthesis is also presented via the conception of new catalysts bearing great oxidation and reduction potentials, with their applications in organic chemistry.

Keywords **Organic electrochemistry, organic photochemistry, electrophotocatalysis, organic synthesis, anion-radical, cation-radical.**

Tout changement de configuration électronique implique une nouvelle réactivité chimique. Ces dernières années, les résurgences de l'électrocatalyse et la catalyse photoredox ont été manifestes et la recherche associée à ces disciplines croît exponentiellement. Bien que différentes dans la perspective de certaines conditions réactionnelles, ces dernières reposent toutes deux sur un transfert monoélectronique (TE), impliquant la formation d'intermédiaires réactionnels de nature radicalaire (*figure 1*). Également, tout comme dans le cas de la photochimie organique, un catalyseur (appelé aussi médiateur) peut être employé en électrochimie organique. Tandis que le photocatalyseur est l'espèce capable d'absorber l'énergie lumineuse, le médiateur est l'espèce capable de subir une oxydation ou une réduction.

Électrochimie et catalyse photoredox : distinctes mais reliées par leur nature radicalaire

En catalyse photoredox, l'énergie de photons incidents est absorbée afin de promouvoir un électron d'une couche pleine à une couche vide de plus haute énergie. La nouvelle configuration électronique obtenue permet donc de définir un « état excité », caractérisé par une exaltation des propriétés oxydantes ou réductrices d'une molécule donnée (*figure 2a*)

[1]. L'électrocatalyse repose, quant à elle, sur l'utilisation d'un potentiel électrique qui va affecter les propriétés redox du substrat ou de l'électrocatalyseur (médiateur). Ce dernier voit sa configuration électronique changée selon que le potentiel appliqué permet sa réduction ou son oxydation (*figure 2b*).

Reposant sur l'absorption de photons, la catalyse photoredox requiert que seul le catalyseur utilisé puisse absorber la lumière utilisée, ceci afin d'éviter les activations photochimiques d'autres espèces chimiques éventuellement présentes en solution, ces dernières pouvant induire des réactions parasites. Ainsi, les longueurs d'onde utilisées doivent être comprises dans le visible ou le proche UV. Néanmoins, certains travaux historiques montrent que des sources UV peuvent être employées [2]. L'efficacité de telles réactions est dictée par la loi de Beer-Lambert. Dans le cas d'une absorbance trop élevée, seule une partie du mélange réactionnel est soumise à l'irradiation, ce qui aura manifestement un impact sur le rendement obtenu. En règle générale, on limite l'absorbance de la réaction étudiée à 2,0. Il convient cependant de signaler que cette limitation par l'absorbance peut être outrepassée par l'utilisation de réacteurs en flux continu en optimisant la surface exposée à l'irradiation et en diminuant la densité optique [3]. De plus, la conception d'un photocatalyseur est loin d'être une tâche aisée. En effet, un tel photocatalyseur doit être conçu

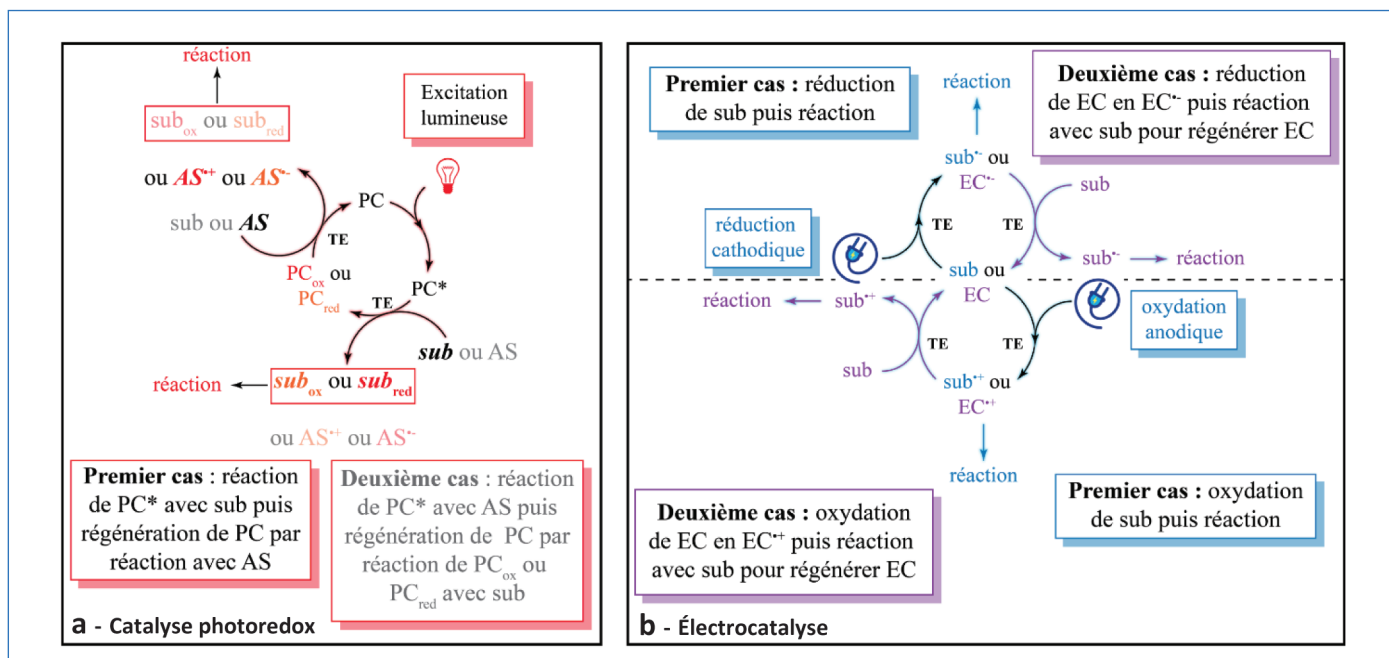


Figure 1 - Comparaison entre catalyse photoredox (a) et électrocatalyse (b) en synthèse organique. Les deux méthodes reposent sur un mécanisme de type transfert monoélectronique (TE) comme activation. Dans le cas de la catalyse photoredox, oxydation et réduction prennent place dans le même cycle catalytique, tandis que dans le cas de l'électrocatalyse, elles ont lieu sur deux électrodes séparées. PC : photocatalyseur ; sub : substrat ; AS : agent sacrificiel ; EC : électrocatalyseur (appelé médiateur en électrochimie organique).

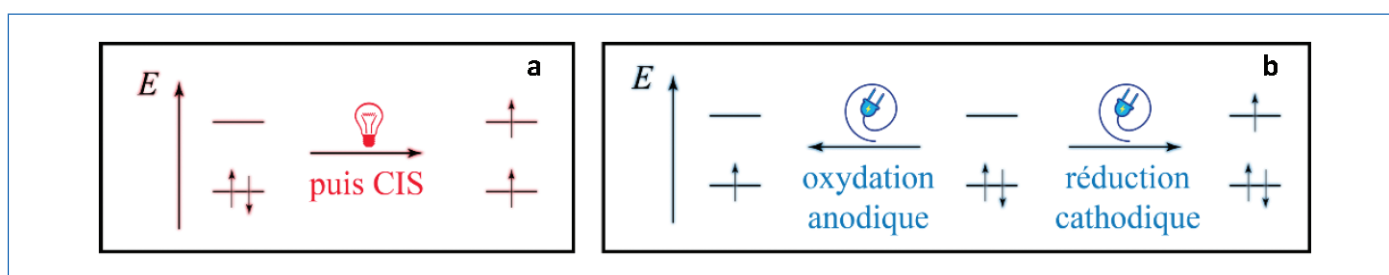


Figure 2 - Diagramme orbitalaire simplifié dans le cadre d'une excitation photochimique (a) et d'une oxydation/réduction électrochimique (b). CIS : conversion intersystème.

de telle sorte que l'on puisse précisément contrôler ses paramètres photophysiques. On peut, par exemple, moduler le rendement quantique de fluorescence, les temps de vie des états excités singulet ou triplet... Cependant, les potentiels d'oxydation atteints par la catalyse photoredox n'excèdent pas ceux des plus importants oxydants et réducteurs de la chimie conventionnelle (*figure 3*). Les conditions réactionnelles sont néanmoins adoucies, ce qui constitue une avancée majeure en matière de synthèse.

Dans le cadre de l'électrocatalyse, l'efficacité des réactions électrochimiques dépend de la capacité du courant à traverser le milieu réactionnel, de la distance séparant les électrodes et est, en revanche, relativement moins dépendante de la concentration des réactifs que dans le cas de la photochimie. Ainsi, le choix du solvant est un des paramètres les plus importants, ce dernier devant nécessairement dissoudre des électrolytes afin d'augmenter la conductivité du milieu. Également, le solvant doit être choisi de telle sorte à ne pas être assujéti à l'oxydation et/ou la réduction au cours de la réaction. Le *tableau 1* présente quelques solvants conventionnellement utilisés en électrochimie et les gammes de potentiel pour lesquelles ils peuvent être employés [4].

Virtuellement, de très grands potentiels d'oxydation ou de réduction peuvent être atteints par électrochimie, selon l'équipement du laboratoire. Le choix du potentiel utilisé est crucial quant à la sélectivité désirée de la réaction. En effet,

un voltage trop important induira nombre de réactions parasites que l'on cherche à éviter. Un médiateur en électrochimie organique peut être utilisé ; ce dernier ayant un potentiel de réduction et/ou d'oxydation peu élevé, il permettra d'amorcer la réaction. Un exemple est présenté en *figure 4* concernant une réaction de fluorination/désulfurisation avec comme médiateur une triarylamine [5].

De nombreuses réactions et voies de synthèse font désormais intervenir l'électrochimie organique et la catalyse photoredox. L'électron et le photon se présentent alors comme des réactifs au même titre que les composés organiques. Une comparaison récapitulative des deux méthodes est donnée dans le *tableau II*.

Électron et photon : deux réactifs à part entière

En 1848, le chimiste allemand Hermann Kolbe développa l'une des premières et plus importantes réactions de l'électrochimie organique [6]. Cette réaction, qui porte dorénavant son nom, implique l'intervention de deux molécules ayant toutes deux une fonction acide carboxylique ou un ion carboxylate. À la suite d'une oxydation anodique médiée par une électrode de platine, une réaction de dimérisation peut se dérouler avec libération de dioxyde de carbone et formation d'une liaison carbone-carbone sans l'utilisation de catalyseur organo-métallique (*figure 5*).

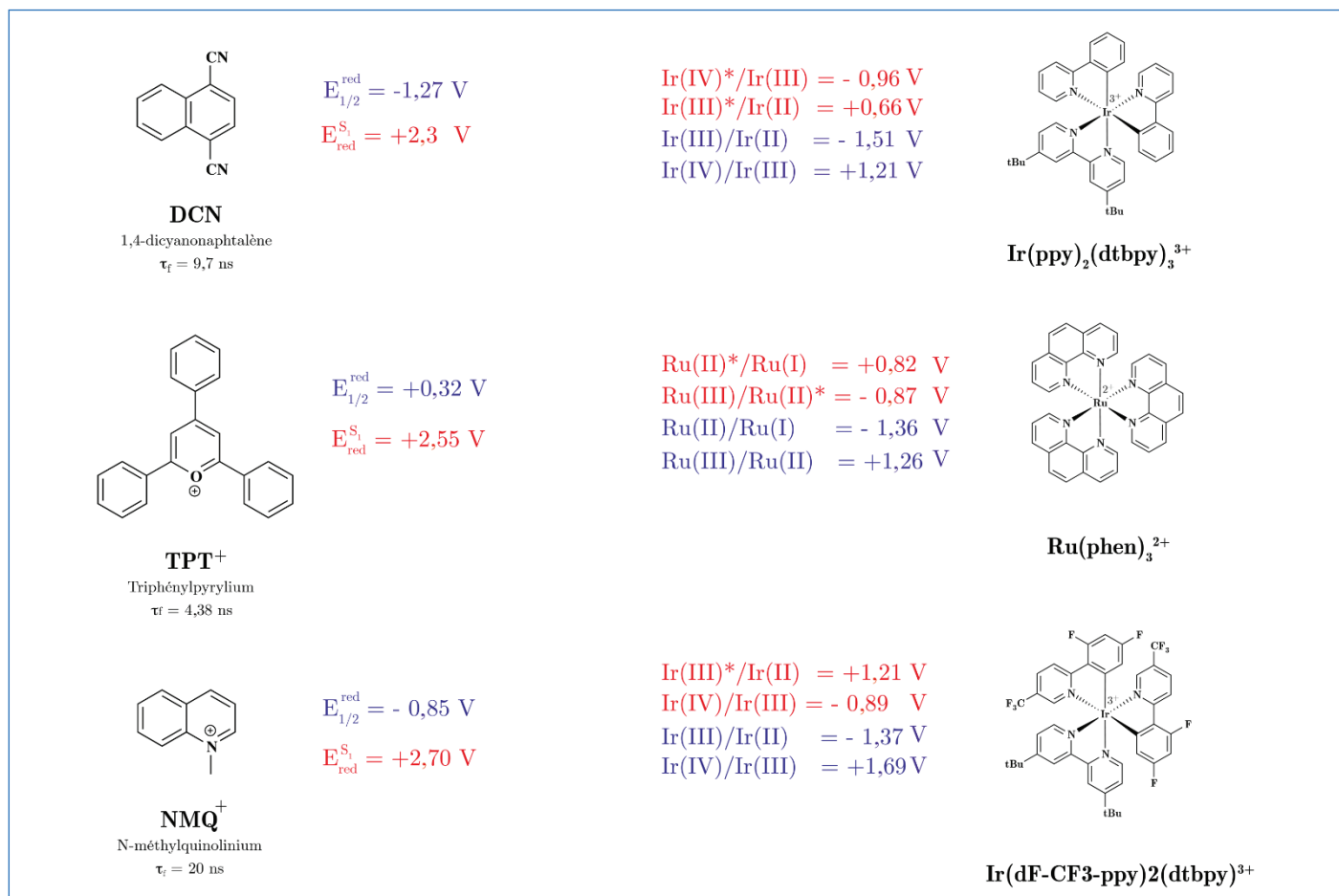


Figure 3 - Quelques exemples de photocatalyseurs associés à leurs potentiels standards et à l'état excité.

Solvant	Électrolytes	Électrode	Limite cathodique (V)	Limite anodique (V)
Acétonitrile	0,1 M TBA BF ₄ LiClO ₄	Platine (Pt)	-3,1	+3,2
Dichlorométhane	0,1 M TBA ClO ₄	Or (Au)	-1,5	+2,0
N,N-diméthylformamide	0,1 M TBA ClO ₄	Platine (Pt)	-2,2	+1,7
Diméthylsulfoxyde	0,01 M TBA PF ₆	Platine (Pt)	-1,0	+1,0
Eau	0,1 M KCl	Graphite (C)	-1,3	+1,1
Hexafluoroisopropanol	0,1 M TBA ClO ₄	Platine (Pt)	+0,8	+2,9
Acide méthanoïque	TEA ClO ₄	Mercure (Hg)	-1,7	/
Méthanol	LiClO ₄	Platine (Pt)	-1,0	+1,3
Pyridine	LiClO ₄	Mercure (Hg)	-1,7	/
Tétrahydrofurane	LiClO ₄	Platine (Pt)	-3,6	+1,8

Tableau I - Exemples de solvants utilisés en électrochimie. Les potentiels (vs SCE) sont donnés en fonction du choix de l'électrode et des électrolytes.

TBA : tétrabutylammonium ; TEA : tétraéthylammonium.

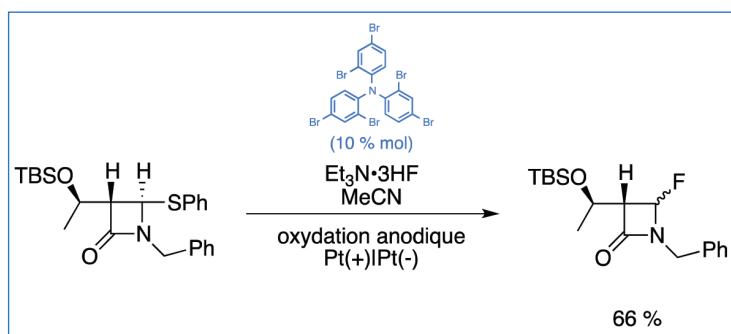


Figure 4 - Réaction de fluorination/désulfurisation sur un dérivé β -lactame électrochimiquement médiée par une triarylamine (en bleu).

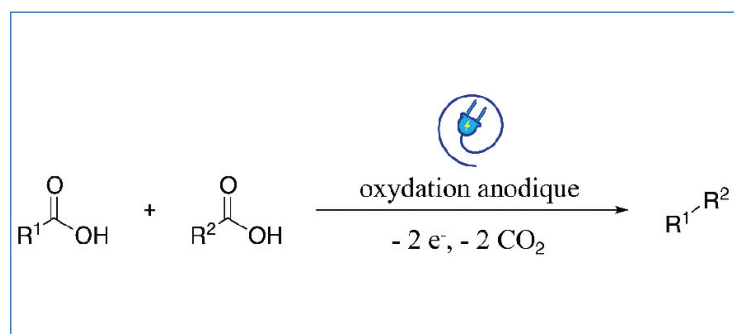


Figure 5 - Réaction de Kolbe électrochimique ; dimérisation décarboxylative générée par oxydation anodique.

Tableau II - Récapitulatif comparatif de la catalyse photoredox et de l'électrochimie organique.

Points de comparaison	Catalyse photoredox	Électrochimie organique
Oxydation/réduction	Oxydation et réduction ont lieu dans un même cycle catalytique.	Oxydation et réduction ont lieu à des endroits spatialement séparés : au niveau des électrodes.
Propriétés des catalyseurs employés	L'espèce catalytique est capable d'absorber l'énergie lumineuse, de préférence la lumière visible, plus faible en énergie que la lumière ultraviolette. Les réactifs ne doivent pas absorber de photons.	L'espèce catalytique est capable de subir une oxydation ou une réduction à faible potentiel. Cela permet d'éviter d'oxyder ou de réduire les réactifs engagés.
Limitations au niveau des solvants	Le solvant ne doit pas être capable d'absorber de photons. La lumière visible peut alors être employée pour la majorité des solvants organiques. L'efficacité de la réaction est liée à l'absorbance du milieu réactionnel : loi de Beer-Lambert.	Le solvant ne doit pas pouvoir être oxydé ou réduit. Le choix des électrolytes et des électrodes est donc crucial.
Limitations au niveau des catalyseurs	Le photocatalyseur peut transférer de l'énergie au lieu ou en même temps que le transfert électronique. Il peut aussi se désactiver par fluorescence ou phosphorescence ou par des processus non radiatifs. Une connaissance accrue des propriétés photophysiques des photocatalyseurs employés est importante.	En dehors des surtensions pour le solvant, tous les potentiels sont accessibles et dépendent de l'équipement de laboratoire. L'électrocatalyseur devra avoir des potentiels plus bas que ceux des réactifs.
Idée	Trouver un catalyseur ayant un faible potentiel d'oxydation/réduction capable d'absorber des photons après activation électrochimique : utilisation d'un faible potentiel puis de la lumière visible à faible énergie afin de cumuler les deux méthodes et d'accéder à de puissants catalyseurs d'oxydoréduction.	

Cette réaction présente l'intérêt majeur de ne pas utiliser de catalyseur pour réaliser un couplage carbone-carbone comme communément employé en chimie organométallique. De même, un grand nombre de composés portant une fonction acide carboxylique peuvent être utilisés pour cette dimérisation, dans la limite bien sûr de l'absence d'autres fonctions chimiques oxydables portées par une même molécule. Mais la réaction de Kolbe électrochimique présente quelques inconvénients. Premièrement, l'emploi d'une anode de platine est obligatoire pour cette synthèse afin d'éviter la formation de produits secondaires, issus de la formation de carbocations R^+ en solution : on parle de réaction pseudo-Kolbe [7]. De plus, l'utilisation d'une électrode au platine, au coût relativement élevé, limite l'emploi de la réaction de Kolbe électrochimique à l'échelle du laboratoire, et non à l'échelle industrielle. Deuxièmement, la régiosélectivité de cette réaction n'est pas sous contrôle. En effet, une molécule possédant plusieurs fonctions acide carboxylique pourra être décarboxylée une ou plusieurs fois, fournissant alors un mélange de produits.

Plus récemment, des méthodes photochimiques impliquant la catalyse photoredox ont été employées pour réaliser des réactions de type Kolbe photochimiques, notamment des recherches réalisées dans le groupe de MacMillan aux États-Unis [8]. L'utilisation de l'énergie lumineuse et de photocatalyseurs a permis d'élargir le champ des molécules employables

dans ce type de réaction, tout en ayant un meilleur contrôle de la stéréosélectivité de cette dernière. Les réactions de couplage, notamment carbone-carbone, sont toujours un axe majeur de recherche en chimie organique. L'emploi du photon comme réactif en synthèse, qui ne laisse pas de trace, permet de réaliser ce genre de réaction dans des conditions douces réactionnelles, en évitant en outre l'emploi de catalyseurs métalliques (figure 6).

De la même manière, de nombreuses réactions photochimiques peuvent être réalisées uniquement par le biais de l'électrochimie organique [9]. Prenons par exemple une réaction de catalyse photoredox réalisée en 2015 par le groupe de recherche de Knowles (figure 7, en rouge) [10]. Cette dernière correspond à ce que l'on appelle une hydroamidation d'alcène, réaction particulièrement difficile à mettre en œuvre par des méthodes de chimie organique conventionnelle. La réaction de couplage carbone-azote est permise par l'emploi d'un complexe de coordination dont le centre métallique est un iridium (c'est le photocatalyseur, dont le rôle est l'absorption de l'énergie lumineuse), d'une base, $NBu_4OP(O)(OBu)_2$, et d'un donneur d'hydrogène, le thiophénol.

Un an plus tard, l'équipe de Xu a développé une méthode électrochimique pour réaliser le même type de réaction que le groupe de Knowles (figure 7, en bleu) [11]. Dans leur méthode, deux médiateurs sont employés : le méthanol, qui subira une

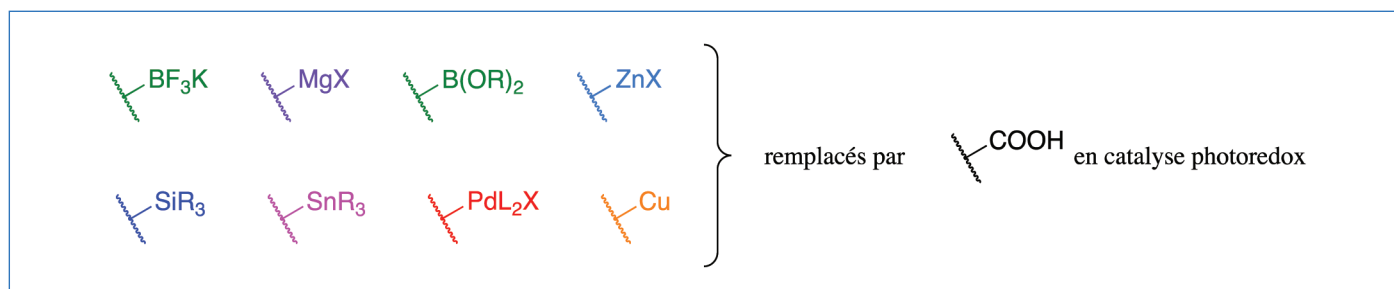


Figure 6 - Réactifs de couplage carbone-carbone classiquement rencontrés en chimie organométallique. La catalyse photoredox permet de remplacer la plupart de ces réactions en utilisant la fonction acide carboxylique et non pas des catalyseurs métalliques.

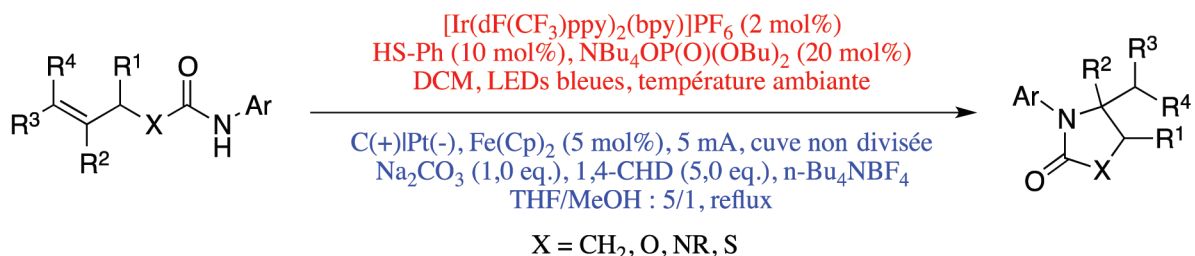


Figure 7 - Comparaison des deux méthodes réactionnelles photochimique (rouge) et électrochimique (bleu) pour la synthèse de dérivés pyrrolidinones, oxazolidinones, imidazolinones et thiazolidinones.

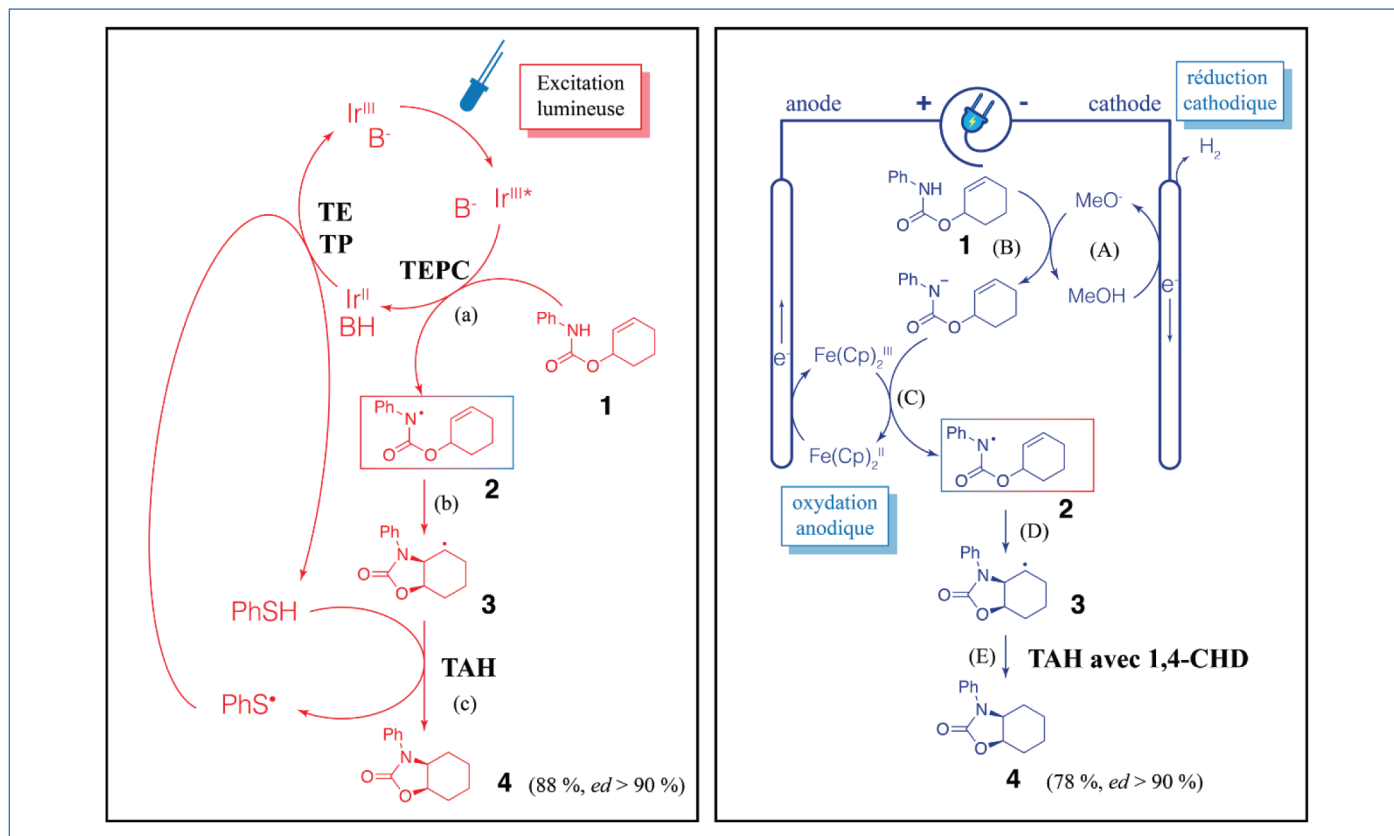


Figure 8 - Hydroamidation de l'alcène **1** par voie photochimique (en rouge) et électrochimique (en bleu) pour obtenir le produit **4**. *ed* : excès diastéréoisomérique.

réduction cathodique, et le ferrocène, avec une oxydation anodique. Encore une fois, il est important de noter que contrairement à la catalyse photoredox, oxydation et réduction se déroulent à deux endroits distincts (spatialement) et non dans un même cycle catalytique. Le mécanisme pour les deux types de réaction est présenté en *figure 8*. Dans le cas de la catalyse photoredox, un transfert d'électron-proton couplé (TEPC) est engagé en début de cycle catalytique à partir de l'iridium(III) excité et de la base (B⁻) employée pour générer l'espèce radicalaire **2** provenant de **1** (*figure 8*, en rouge (a)). Une recombinaison radicalaire (b) sur la double liaison permet d'obtenir le composé **3** qui, après un transfert d'atome d'hydrogène (TAH) du thiophénol, permet d'obtenir le produit final **4** avec un rendement de 88 % et un excès diastéréoisomérique supérieur à 90 % au bout de 20 h de réaction (c). À noter que le donneur d'hydrogène, la base et le photocatalyseur sont régénérés en fin de cycle catalytique par un transfert d'électron (TE) et un transfert de proton (TP). Pour la voie électrochimique (*figure 8*, en bleu), la concentration en méthanol augmente par réduction des protons en dihydrogène (A). Ce premier, base forte, déprotonne le carbamate **1**

par réaction acido-basique (B). L'amidure intermédiaire est ensuite oxydée en composé **2** grâce au $\text{Fe}(\text{Cp})_2(\text{III})$ généré par oxydation anodique à partir du $\text{Fe}(\text{Cp})_2(\text{II})$ (C). Cette espèce est identique à celle rencontrée préalablement dans le cas de la catalyse photoredox. Il est important de souligner de nouveau qu'ici, oxydation et réduction sont bien séparées spatialement. Une même recombinaison radicalaire conduit à la formation du produit **3** (D), puis un donneur d'hydrogène sacrificiel, le 1,4-cyclohexadiène (1,4-CHD), permet d'obtenir le produit final **4** avec un rendement de 78 % et un excès diastéréoisomérique supérieur à 90 % au bout de 9 h de réaction (E). Dans le cas de l'électrochimie, il est à remarquer que le donneur d'hydrogène n'est pas régénéré en fin de réaction, ce pourquoi il est utilisé en excès dans les conditions réactionnelles. De plus, le thiophénol ne peut pas être employé dans cette réaction car il a un potentiel d'oxydation suffisamment faible pour être oxydé au cours de la réaction, et ainsi ne pas pouvoir remplir son rôle de donneur d'hydrogène. En comparant cette réaction à la chimie organique conventionnelle [12], il est possible d'établir le *tableau III* (rendement et nombre d'exemples).

Tableau III - Comparaison entre chimie organique classique, catalyse photoredox et électrochimie organique pour l'hydroamidation de l'alcène **1** donnant la molécule **4** et des autres exemples tirés de la littérature.

	Chimie organique « classique »	Catalyse photoredox	Électrochimie organique
Rendement	85 %	88 %	78 %
Temps de réaction	24 h	20 h	9 h
Nombre d'exemples	20	26	22
Gamme de rendement	[10-95] %	[68-94] %	[64-96] %

Ces différentes voies de synthèse ont pu en outre apporter profit à la conception de molécules d'intérêt comme des dérivés de la progestérone (hormone sexuelle femelle) et de l'acide gibbérélique avec d'excellents rendements et une haute diastéréosélectivité dans le cas de la catalyse photoredox. Dans le cas de l'électrochimie organique, le groupe de Xu a permis l'accès à des modulateurs des récepteurs aux androgènes (hormones sexuelles mâles, mais aussi précurseurs des œstrogènes, hormones sexuelles femelles) dans une voie de synthèse en quatre étapes au lieu de sept en utilisant cette hydroamidation électrochimique comme étape-clé. De très récentes études ont montré que photochimie et électrochimie pouvaient être utilisées conjointement [13]. L'avènement de l'électrophotocatalyse permet d'accéder à des catalyseurs dont les potentiels de réduction ou d'oxydation surpassent largement ceux communément rencontrés en catalyse photoredox seule.

L'électrophotocatalyse : un accès privilégié à de puissants catalyseurs d'oxydoréduction

Comme préalablement évoqué, l'absorption de l'énergie lumineuse par une molécule exalte ses propriétés d'oxydo-réduction. La molécule impliquée devient alors un meilleur oxydant/réducteur qu'elle ne l'est à son état fondamental. De nombreux travaux sont réalisés dans le développement de nouveaux photocatalyseurs métalliques et organiques ayant des propriétés d'oxydoréduction toujours plus puissantes. Néanmoins, certaines molécules restent encore hors de

portée à la fonctionnalisation, notamment dans le domaine des potentiels de réduction (figure 9).

Dans le cadre de l'électrochimie organique, l'optimisation des conditions réactionnelles a permis d'enrichir le catalogue des réactions de la chimie organique en proposant des voies de synthèse nullement atteignables autrement que par des conditions dures de manière éparse dans la littérature scientifique. Ces dernières participent actuellement à la renaissance de l'électrochimie organique [14]. Toujours pour atteindre des potentiels élevés, certaines équipes de recherche se mettent à étudier l'électrophotocatalyse. Dans ce domaine, les groupes de recherche de Lambert et de Lin aux États-Unis ont développé un électrophotocatalyseur avec un pouvoir de réduction avoisinant les $-3,20\text{ V vs SCE}$ (*figure 10*) [15]. Ce dernier a pu s'avérer utile pour la fonctionnalisation d'halogénures d'aryles alors pratiquement inaccessibles pour la catalyse photoredox. Le potentiel de réduction de la molécule **5** est suffisamment peu élevé pour permettre d'appliquer un potentiel relativement faible au milieu réactionnel afin de ne pas avoir de réactions parasites et d'aboutir à l'espèce **6** réduite : un radical anion. Cette réduction permet d'obtenir cette dernière avec une couleur orangée, pouvant absorber la lumière du visible. Une photoexcitation consécutive à l'aide de LED bleues permet d'aboutir au catalyseur réactif **7**. Celui-ci a pu être employé pour fonctionnaliser des cycles aromatiques avec des rendements relativement bons, jusqu'à 90 %.

Les composés obtenus, possédant un groupement $-\text{SnMe}_3$ ou $-\text{Bpin}$ (bis(pinacolate) de bore) peuvent par la suite être assujettis à d'autres types de réactions, notamment en chimie organométallique. Le groupe de Lambert ne s'est pas limité à la conception d'un électrophotocatalyseur réductif : fin 2019, son équipe a également mis en valeur un électrophotocatalyseur pour l'oxydation avec le composé **10**, dont le potentiel oxydatif est estimé à $3,30\text{ V vs SCE}$ [16]. De la même manière que pour **5**, le potentiel d'oxydation du composé **8** est suffisamment faible pour imposer un potentiel peu élevé au milieu réactionnel et aboutir au composé **9**, un radical cation (*figure 11*). Ce premier, suite à l'oxydation anodique, prend une couleur rouge intense permettant également une photoexcitation dans le visible. Ainsi, l'électrophotocatalyseur **10** est obtenu. Ce composé possède un potentiel oxydatif

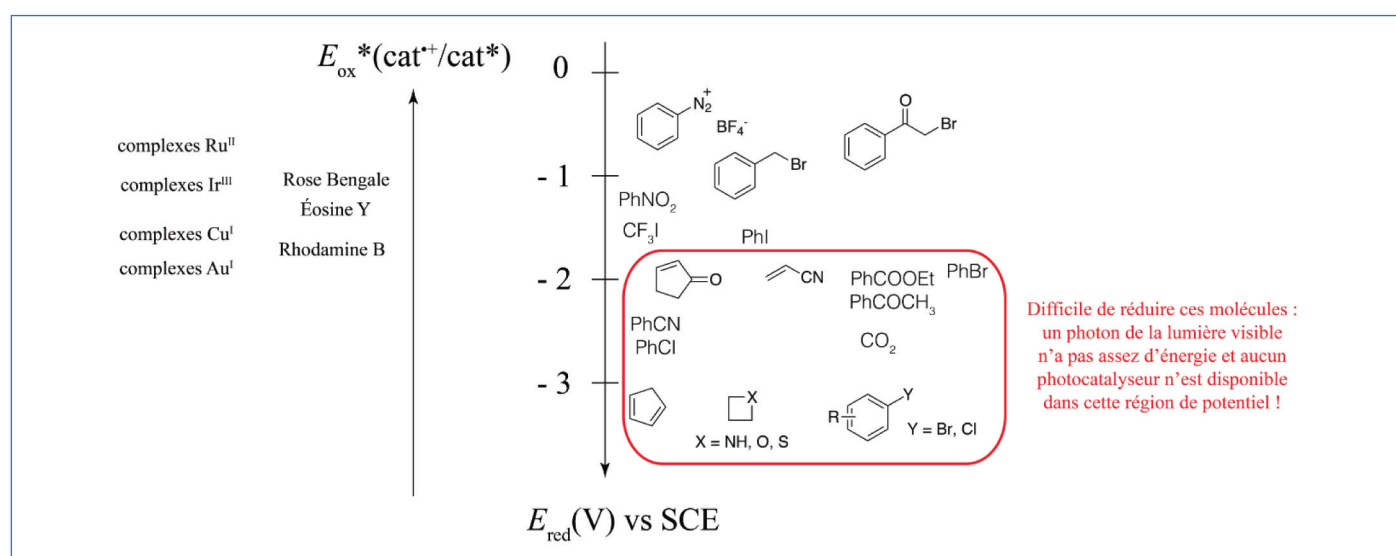


Figure 9 - Exemples de molécules possédant de bas potentiels de réduction ; comparaison avec les potentiels d'oxydation de certains composés de coordination et de colorants organiques à l'état excité. Un même constat pourrait être établi dans le domaine de l'oxydation.

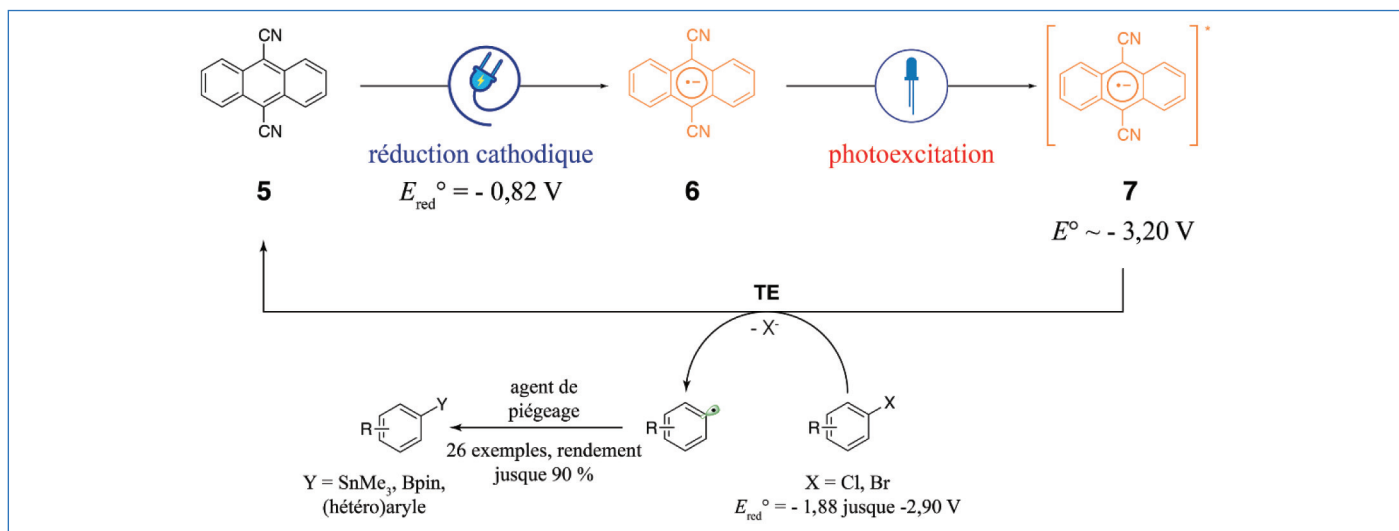


Figure 10 - Électrophotocatalyse réductive avec le composé **7** ; vers la fonctionnalisation d'halogénures d'aryles.

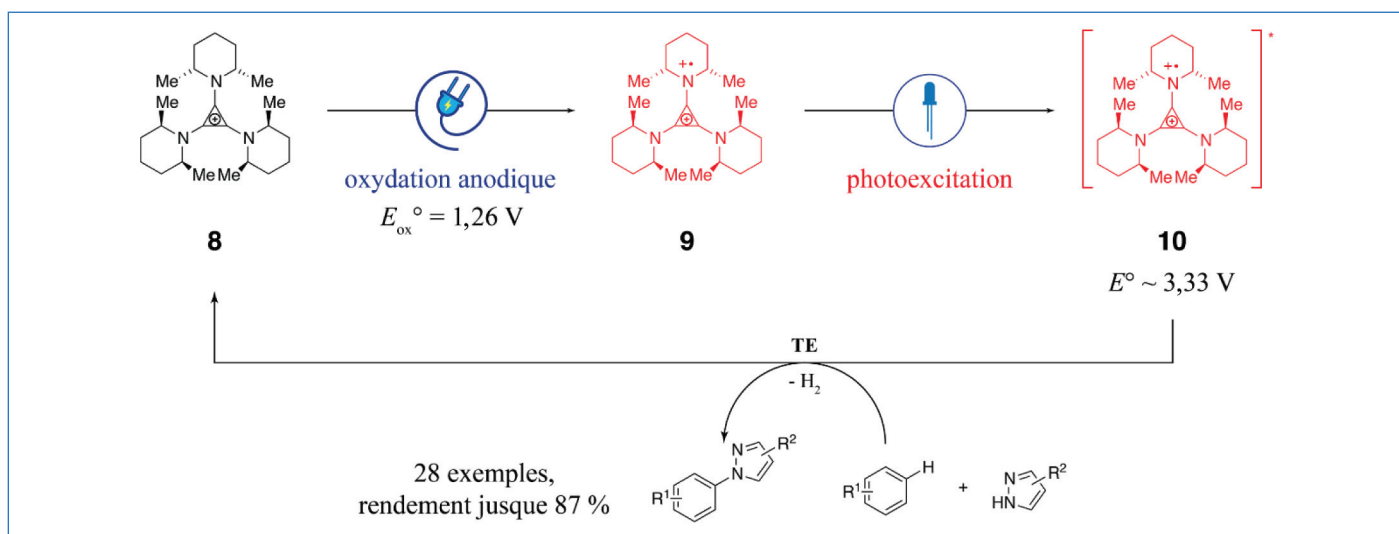


Figure 11 - Électrophotocatalyse oxydative avec le composé **10** ; vers l'activation de liaisons C-H d'arènes et dimérisation avec divers hétérocycles azotés.

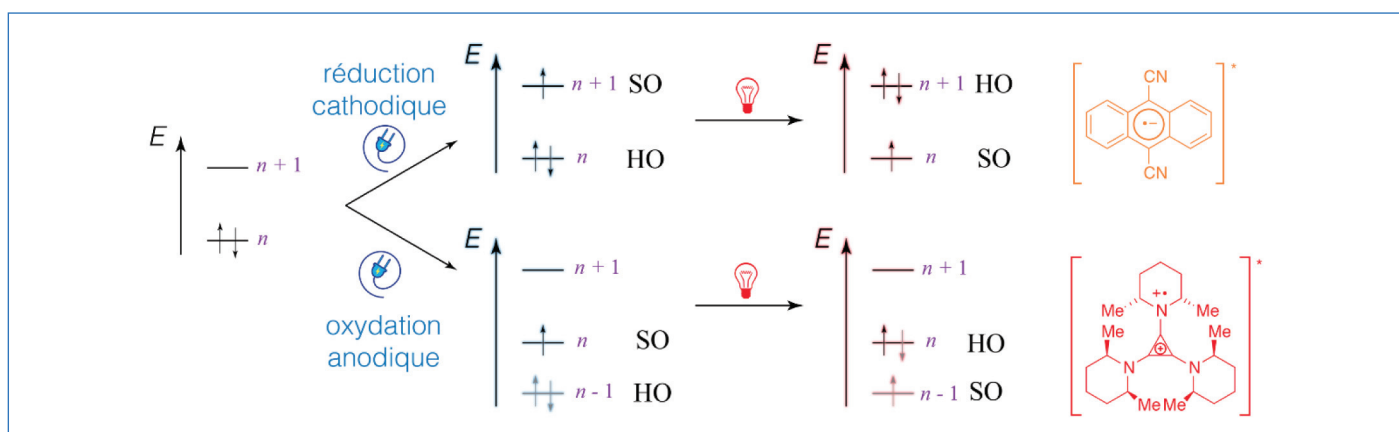


Figure 12 - Inversion des orbitales HO-SO en électrophotocatalyse pour les deux catalyseurs présentés.

suffisamment élevé pour activer les liaisons carbone-hydrogène de divers composés arènes. Cette activation permet de réaliser une réaction de couplage carbone-azote avec des dérivés pyrazoles et triazoles et libération de dihydrogène. Il est également important de souligner que l'équipe de Lambert a pu activer des liaisons fluorure d'aryles à l'aide cette fois-ci de la 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ) en tant qu'électrophotocatalyseur oxydatif, et réaliser le même type de réaction que celle présentée en figure 11 [17].

D'un point de vue fondamental, les électrophotocatalyseurs présentés doivent avoir une structure électronique différente de celles qui pourraient être générées uniquement par électrochimie ou photochimie (figure 2). À l'aide de la chimie théorique, le groupe de Lambert suppose une inversion des orbitales la plus haute occupée (HO) avec celle simplement occupée (SO), conférant des propriétés d'oxydoréduction exceptionnelles aux molécules **7** et **10** (figure 12).

Vers un respect de la chimie verte

L'électrophotocatalyse se présente comme une méthode hybride prenant en compte les avantages de la photochimie et de l'électrochimie, tout en compensant leurs inconvénients. L'électron et le photon peuvent dans ce domaine de la chimie organique se présenter comme des réactifs à part entière, limitant l'utilisation d'autres composés ou de conditions réactionnelles particulièrement drastiques et peu adaptées aux règles de la chimie verte. De nombreux travaux sont en cours dans ce nouveau domaine pour comprendre fondamentalement la réactivité des espèces engagées et leur potentiel synthétique.

- [1] C. Lefebvre, N. Hoffmann, Les colorants et la lumière pour transformer la matière, *L'Act. Chim.*, **2019**, 444-445, p. 38-43.
- [2] J. Mattay, Photoinduced electron transfer in organic synthesis, *Synthesis*, **1989**, 1989, p. 233-252; G. Pandey, Photoinduced electron transfer (PET) in organic synthesis, *Top. Curr. Chem.* **1993**, 168, p. 175-221; G. Pandey *et al.*, Design of a photosystem to harvest visible-light into electrons: photosensitized one electron redox reactions in organic synthesis, *Pure Appl. Chem.*, **1996**, 68, p. 653-658; N. Hoffmann *et al.*, Efficient radical addition of tertiary amines to alkenes using photochemical electron transfer, *Pure Appl. Chem.*, **2006**, 78, p. 2227-46.
- [3] R. Radjagobalou, J.-F. Blanco, O. Dechy-Cabaret, M. Oelgemöller, K. Loubière, Photooxygenation in an advanced led-driven flow reactor module: experimental investigations and modelling, *Chem. Eng. Process.*, **2018**, 130, p. 214-228; C. Michelin, C. Lefebvre, N. Hoffmann, Les réactions photochimiques à l'échelle industrielle, *L'Act. Chim.*, **2019**, 436, p. 19-27.
- [4] C. Schotten *et al.*, Making electrochemistry easily accessible to the synthetic chemist, *Green Chem.*, **2020**, 22, p. 3358-75.
- [5] T. Fuchigami, M. Tetsu, T. Tajima, H. Ishii, Indirect anodic monofluorodesulfurization of β -phenylsulfenyl β -lactams using a triarylamine mediator, *Synlett*, **2001**, 2001, p. 1269-71.
- [6] H. Kolbe, Zersetzung der Valeriansäure durch den elektrischen Strom, *Liebigs Ann. Chem.*, **1848**, 64, p. 339-41.
- [7] J. Simonet (coord.) *et al.*, Électroactivité des molécules organiques : principales réactions de conversion de fonctions et application à la synthèse électrochimique, *L'Act. Chim.*, **1998**, 217, p. 4-42, www.lactualitechimique.org/Electroactivite-des-molecules-organiques-principales-reactions-de-conversion-de-fonctions-et?var_mode=calcul
- [8] L. Chu *et al.*, Carboxylic acids as a traceless activation group for conjugate additions: a three-step synthesis of (\pm)-pregabalin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, p. 10886-89; S. Ventre *et al.*, Decarboxylative fluorination of aliphatic carboxylic acids via photoredox catalysis, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, p. 5654-57; A. Noble *et al.*, Merging photoredox and nickel catalysis: decarboxylative cross-coupling of carboxylic acids with vinyl halides, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, p. 624-27; C.P. Johnston *et al.*, Metallophotoredox-catalysed sp^3 - sp^3 cross-coupling of carboxylic acids with alkyl halides, *Nature*, **2016**, 536, p. 322-25; Y. Liang *et al.*, Decarboxylative sp^3 C-N coupling via dual copper and photoredox catalysis, *Nature*, **2018**, 559, p. 83-88; N.A. Till *et al.*, Decarboxylative hydroalkylation of alkynes, *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, 140, p. 5701-05; J.A. Kautzky *et al.*, Decarboxylative trifluoromethylation of aliphatic carboxylic acids, *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, 140, p. 6522-26.

- [9] R.H. Verschuere, W.M. De Borggraeve, Electrochemistry and photoredox catalysis: a comparative evaluation in organic synthesis, *Molecules*, **2019**, 24, art. 2122.
- [10] D.C. Miller, G.J. Choi, H.S. Orbe, R.R. Knowles, Catalytic olefin hydroamidation enabled by proton-coupled electron transfer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, p. 13492-95.
- [11] L. Zhu *et al.*, Electrocatalytic generation of amidyl radicals for olefin hydroamidation: use of solvent effects to enable anilide oxidation, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55, p. 2226-9.
- [12] K.C. Nicolaou, Y.-L. Zhong, P.S. Baran, Formation of heterocycles using O-iodoxybenzoic acid, Brevet WO 2001014348, **2001**.
- [13] Y. Yu *et al.*, Merging photochemistry with electrochemistry in organic synthesis, *Org. Chem. Front.*, **2020**, 7, p. 131-35; L. Capaldo *et al.*, Merging photocatalysis with electrochemistry: the dawn of a new alliance in organic synthesis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58, p. 17508-10; J.P. Barham, B. König, Synthetic photoelectrochemistry, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, <https://doi.org/10.1002/anie.201913767>.
- [14] K.D. Moeller, Synthetic applications of anodic electrochemistry, *Tetrahedron*, **2000**, 56, p. 9527-54; J.B. Sperry, D.L. Wright, The application of cathodic reductions and anodic oxidations in the synthesis of complex molecules, *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, 35, p. 605-21; J.-I. Yoshida *et al.*, Modern strategies in electroorganic synthesis, *Chem. Rev.*, **2008**, 108, p. 2265-99; M. Yan *et al.*, Synthetic organic electrochemical methods since 2000: on the verge of a renaissance, *Chem. Rev.*, **2017**, 117, p. 13230-319; S. Tang *et al.*, Electrochemical oxidative cross-coupling with hydrogen evolution: a green and sustainable way for bond formation, *Chemistry*, **2018**, 4, p. 27-45; M.D. Kärkäs, Electrochemical strategies for C-H functionalization and C-N bond formation, *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, 47, p. 5786-5865; Y. Jiang *et al.*, Use of electrochemistry in the synthesis of heterocyclic structures, *Chem. Rev.*, **2018**, 118, p. 4485-4540; S.R. Waldvogel *et al.*, Electrochemical arylation reaction, *Chem. Rev.*, **2018**, 118, p. 6706-65; A. Wiebe *et al.*, Electrifying organic synthesis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57, p. 5594-5619; Q.-Y. Yang *et al.*, Recent advances in organic electrochemical C-H functionalization, *Chin. J. Chem.*, **2018**, 36, p. 338-352; N. Sauermann *et al.*, Electrocatalytic C-H activation, *ACS Catal.*, **2018**, 8, p. 7086-7103; J. Xiang *et al.*, Hindered dialkyl ether synthesis with electrogenerated carbocations, *Nature*, **2019**, 573, p. 398-402.
- [15] H. Kim, H. Kim, T.H. Lambert, S. Lin, Reductive electrophotocatalysis: merging electricity and light to achieve extreme reduction potentials, *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142, p. 2087-62.
- [16] H. Huang *et al.*, Electrophotocatalysis with a trisaminocyclopropenium radical dication, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58, p. 13318-22.
- [17] H. Huang, T.H. Lambert, Electrophotocatalytic SNAr reactions of unactivated aryl fluorides at ambient temperature and without base, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59, p. 658-62.

Corentin LEFEBVRE*, docteur de l'ICMR (2016-2019), post-doctorant dans l'équipe « Molecular Chemistry, Materials and Catalysis » à l'IMCN (Université Catholique de Louvain-la-Neuve, Belgique), **Lucas FORTIER**, étudiant en master au Département de Chimie, Université de Lille, et **Norbert HOFFMANN***, directeur de recherche au CNRS, CNRS, Université de Reims Champagne-Ardenne, Institut de chimie moléculaire de Reims (ICMR), Groupe de Photochimie, UFR Sciences.

* lefebvre.corentin@me.com ; norbert.hoffmann@univ-reims.fr



Les défis de la
Chimie

Lundi 16 novembre 2020

Déchets ou Matière Première d'Avenir ?



Fondation de la Maison de la Chimie

<https://inscriptions.maisondelachimie.com/defisdelachimie/evenements/colloque-co2>

Conception graphique : CB DEFRETI | Photo : © Igaras62 - alexdrex - Sergey - Olivier Le Moal / Adobe Stock | le 18/03/20