### pigments et colorants

### Les colorants et la lumière pour transformer la matière

#### Résumé

Les colorants jouent un rôle important dans de nombreux domaines de la vie quotidienne et dans l'économie. Leur propriété d'absorber de la lumière visible permet de les utiliser comme photocatalyseur dans des réactions chimiques. Beaucoup de ces réactions sont effectuées dans des conditions de la chimie durable (chimie verte). Cet article présente des réactions avec des colorants naturels et synthétiques comme la chlorophylle (vert), la tétraphénylporphyrine (violet), le rose Bengale (rouge), le bleu de méthylène, la flavine (jaune orange) et le triphénylpyrrilium (jaune), ainsi qu'avec un dérivé du pérylènetétracarboxydiimide (PDI). Dans le dernier cas, le colorant neutre (orange) et son radical anion (bleu) absorbent de la lumière visible dans un procédé catalytique. La réactivité photochimique des différents colorants est discutée en fonction de leurs potentiels redox à l'état fondamental et à l'état excité, et des réactions photoredox catalysées et de photo-oxygénation sont détaillées.

#### **Mots-clés**

Colorants naturels et synthétiques, photochimie, catalyse, chimie durable (verte), synthèse organique.

#### **Abstract**

#### Dyes and light for chemical reactions

Dyes play an important role in many domains of daily live and economy. As they absorb visible light, they can be used as photo-catalyst in chemical reactions. Many of these reactions are performed under conditions of sustainable chemistry (green chemistry). This article presents reactions with natural and synthetic dyes such as chlorophyll (green), tetraphenylporphyrin (violet), rose Bengale (red), methylene blue, flavine (yellow orange), triphenylpyrylium (yellow), as well as perylenetetracarboxydiimide (PDI). In the latter case, the neutral dye (orange) and its radical anion (blue) absorb visible light in a catalytic procedure. The photochemical reactivity of different dyes is discussed as depending on the redox-potentials at their ground state and at their excited state. Photoredox catalytic reactions and photooxygenations are discussed in detail.

#### **Keywords**

Natural and synthetic dyes, photochemistry, catalysis, sustainable (green) chemistry, organic synthesis.

#### Les colorants comme outils de la chimie

Les couleurs se trouvent partout dans la nature et dans notre environnement. Elles font partie des propriétés de la matière et résultent d'une absorption partielle ou sélective de la lumière. Beaucoup d'organismes biologiques ont développé une sensibilité pour les couleurs afin de s'orienter dans leur environnement. L'absorption de la lumière plus ou moins contrôlée et sélective leur permet également de se servir de l'énergie solaire pour maintenir des fonctions vitales. Ainsi, la photosynthèse des plantes vertes est à l'origine de la fabrication d'une grande partie de la biomasse. Ce procédé est pris comme modèle pour établir une chimie durable, une « chimie verte », en particulier pour la transformation de la matière. Ce domaine de la chimie connait actuellement une véritable renaissance en recherche académique et industrielle [1]. Dans ce contexte, ce sont surtout les réactions photoredox catalysées qui sont actuellement beaucoup étudiées. Dans ces réactions, en absorbant de la lumière, l'activité des catalyseurs est augmentée, c'est-à-dire que le transfert d'électron à partir ou vers le catalyseur est facilité. Très souvent, des catalyseurs à base de complexes de ruthénium ou d'iridium sont utilisés [2]. Cependant, beaucoup de colorants simples sont capables d'effectuer la même tâche avec la même efficacité.

Les colorants sont des composés chimiques capables d'absorber de la lumière visible ( $\lambda=400\text{-}700\text{ nm}$ ) [3]. L'utilisation comme photosensibilisateur ou photocatalyseur [4] est recommandée par le fait qu'ils sont peu chers et abondamment disponibles. Beaucoup de ces composés ne sont pas toxiques puisqu'ils se trouvent dans des aliments comme la chlorophylle ou sont utilisés comme colorants alimentaires. Pour les différentes réactions, ils sont choisis en fonction de leur absorption (couleur) et de leur potentiel redox.

La transformation de la matière par photosynthèse dans les plantes vertes s'effectue dans des structures biologiques complexes et un certain nombre d'étapes de transfert d'énergie sont impliquées avant qu'une réaction chimique puisse se dérouler. Dans le cas des réactions photochimiques utilisées en synthèse organique, la lumière est immédiatement absorbée par un catalyseur ou par un produit de départ. De ce fait, ces réactions sont souvent plus efficaces que la photosynthèse biologique concernant la transformation de l'énergie de la lumière en énergie chimique [5].

Cet article présente des applications de colorants organiques naturels et synthétiques comme photocatalyseurs dans la synthèse organique.

# La chlorophylle, un colorant naturel pour faire de la chimie verte

Les couleurs dominantes de notre planète sont le blanc, le bleu et le vert. Cette dernière est due à un pigment que la majorité des végétaux possède : la chlorophylle. Cette molécule, qui appartient à la famille des chlorines (porphyrine partiellement hydrogénée), absorbe très peu dans les longueurs d'onde où le vert est dominant, d'où sa teinte caractéristique. Pour les végétaux, la chlorophylle sert à capter l'énergie lumineuse pour la convertir en énergie chimique lors du processus de la phase claire de la photosynthèse. Au cours de ce phénomène, des complexes protéiques et de pigments regroupés en ce que l'on appelle le photosystème absorbent l'énergie des photons. Cette dernière est transmise par transferts d'énergie successifs jusqu'au centre du photosystème appelé centre réactionnel. Au sein de celui-ci, l'énergie lumineuse est convertie en énergie chimique : il y a une photo-oxydation, l'eau est oxydée en fournissant un électron amorçant un

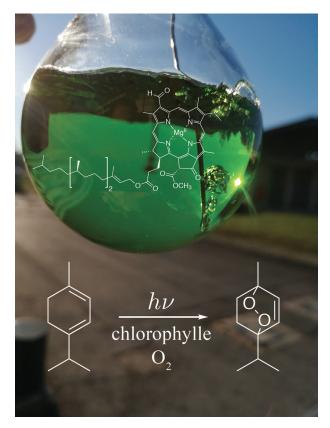


Figure 1 - Préparation de l'ascaridole à partir de l' $\alpha$ -terpinène par photo-oxygénation sensibilisée avec de la chlorophylle et de la lumière solaire.

processus de production d'énergie utilisable par la plante. Le déchet produit par la phase claire de la photosynthèse est le dioxygène, essentiel à de nombreux êtres vivants. Les chimistes, en apprenant des plantes, peuvent aussi utiliser la chlorophylle pour réaliser des réactions chimiques. En photochimie organique, il est possible d'utiliser la capacité de la chlorophylle à absorber l'énergie lumineuse pour réaliser des synthèses. Une expérience historique est celle de Schenck et Ziegler en 1954 pour la photo-oxygénation de l' $\alpha$ -terpinène en ascaridole (*figure 1*) [6].

Ce type de réaction consiste en la sensibilisation de l'oxygène à l'état triplet naturellement en état singulet réactif par transfert d'énergie à partir du colorant à l'état excité. En utilisant

simplement la chlorophylle extraite des plantes, l'air que nous respirons et l'énergie du Soleil, Schenck et Ziegler ont réussi à synthétiser une molécule que l'on retrouve naturellement chez Dysphania ambrosioides, une plante d'Amérique latine. À faible dose, cette molécule possède des propriétés anthelminthiques, permettant l'expulsion de vers parasites. En comprenant le mécanisme de transfert d'énergie, les chimistes ont été amenés à améliorer le rendement des réactions de photooxygénation. Dorénavant, ces dernières sont réalisées classiquement avec du bleu de méthylène et du rose Bengale, ayant un état triplet excité plus haut que celui de la chlorophylle, ce qui rend le transfert d'énergie plus efficace (figure 2). Loin d'être aussi verts que la chlorophylle, ces colorants organiques n'en sont pas moins « verts » au sens durable : étant plus efficaces, ils peuvent être utilisés en plus faible quantité et leur toxicité est pratiquement nulle. Ils se retrouvent classi-

#### Les colorants organiques : une réactivité ambiguë en photochimie organique

quement dans de nombreux traitements du domaine médical.

La photochimie organique, par l'utilisation du photon comme un réactif ne laissant pas de traces [7], s'inscrit directement dans les directives de la chimie verte [8-9]. Par irradiation directe, certaines molécules ou parties de molécules peuvent réagir consécutivement à l'absorption d'une énergie lumineuse et leur passage par un état excité. Toutefois, il n'est pas tout le temps possible pour la molécule d'atteindre cet état excité, ce qui est le cas du dioxygène qui a été traité brièvement dans le paragraphe précédent. L'utilisation du rose Bengale et du bleu de méthylène ne se limite pas seulement à la conversion de l'α-terpinène en ascaridole. La photo-oxygénation est une méthode puissante et propre pour la conception de molécules à haute complexité structurale et d'une diversité moléculaire accrue. Ce type de réaction a de nombreuses fois montré son implication dans la synthèse de produits naturels ou biologiquement actifs [10]. Dans le cas de la photo-oxygénation de structures type furane (1) en présence d'une amine primaire et du rose Bengale en photosensibilisateur comme présenté en figure 3, la synthèse de motifs pyrrolidinone est facilitée (2) [11]. Ces structures se retrouvent notamment dans des alcaloïdes extraits de légumineuses

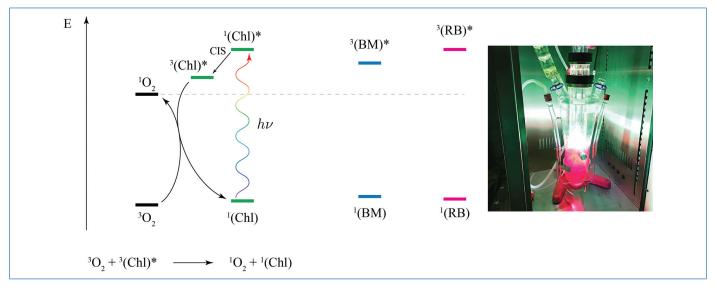


Figure 2 - Photosensibilisation du dioxygène triplet en dioxygène singulet à partir de la chlorophylle à son état excité triplet (CIS: conversion inter-système). Niveaux relatifs d'énergie des états excités triplets du bleu de méthylène (BM) et du rose Bengale (RB) et réalisation d'une photo-oxygénation en laboratoire avec ce dernier.

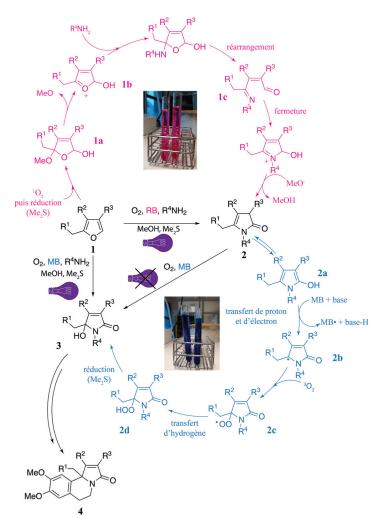


Figure 3 - Réaction de photo-oxygénation d'un dérivé furane avec deux photosensibilisateurs différents : le rose Bengale (RB) et le bleu de méthylène (MB), et obtention de deux produits différents. Après réaction avec le dioxygène à l'état singulet et réduction avec le diméthylsulfure (Me<sub>2</sub>S), la structure 1a est obtenue. Cette dernière élimine le méthanoate par réarrangement de ses électrons. L'amine primaire vient ensuite se fixer sur le carbone au pied de l'oxygène le plus réactif de 1b via une addition nucléophile. Cette dernière engendre une ouverture de cycle via un réarrangement des doubles liaisons (1c). Il y a ensuite fermeture par addition nucléophile de l'imine sur le carbone de l'aldéhyde, et le méthanoate précédemment formé récupère un hydrogène par réaction acido-basique. L'obtention de la structure 3 se fait dans les premières étapes, de la même façon que pour l'obtention de la structure 2. En revanche, et contrairement au rose Bengale dans le cas présent, le bleu de méthylène possède une réactivité d'oxydoréduction à l'état fondamental. Suite à l'équilibre tautomérique cétoénolique engendrant 2a, une base vient capter le proton du OH et MB se fait réduire en MB' en captant un électron de la molécule (2b). Cette demière peut alors capter l'oxygène de l'air et former 2c. Après transfert d'hydrogène, on obtient l'hydroperoxyde 2d qui, suite à la réduction par Me<sub>2</sub>S, fournit l'alcool correspondant 3.

(structure 4). En revanche, l'utilisation du bleu de méthylène comme photosensibilisateur permet d'accéder à un tout autre type de produit (3).

Il est important de noter que dans cet exemple, le photosensibilisateur joue deux rôles : engendrer le dioxygène singulet nécessaire à la réaction, mais aussi oxyder la molécule, cette fois-ci sans l'intervention de la lumière et sans oxygène singulet, mais de l'oxygène triplet. Lors de la réalisation d'une réaction photochimique, il est essentiel de prendre en compte la réactivité redox des photosensibilisateurs employés : un photocatalyseur initialement utilisé pour la photo-oxygénation comme les porphyrines (chlorine dans le cas de la chlorophylle) et les colorants organiques peut, en plus de transférer de l'énergie, transférer une particule à leur état excité. Dans cet exemple du bleu de méthylène, la réactivité redox se passait à l'état fondamental, mais il n'est pas exclu que cette réactivité se produise à l'état excité de ce colorant, propriété utilisée dans ce que l'on appelle catalyse photoredox.

# Catalyse photoredox avec les colorants : vers une complexité moléculaire haute en couleur

Par définition, les colorants organiques possèdent une couleur. Cette propriété vient du fait qu'ils sont capables d'absorber la lumière visible. Cette absorption de l'énergie lumineuse leur permet d'atteindre un niveau excité, et donc de nouvelles propriétés chimiques, dont la réactivité redox. En effet, suite à l'excitation lumineuse, les molécules possèdent de nouvelles propriétés redox : elles sont exaltées (figure 4).

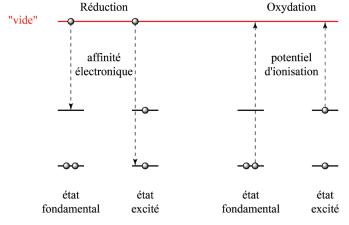
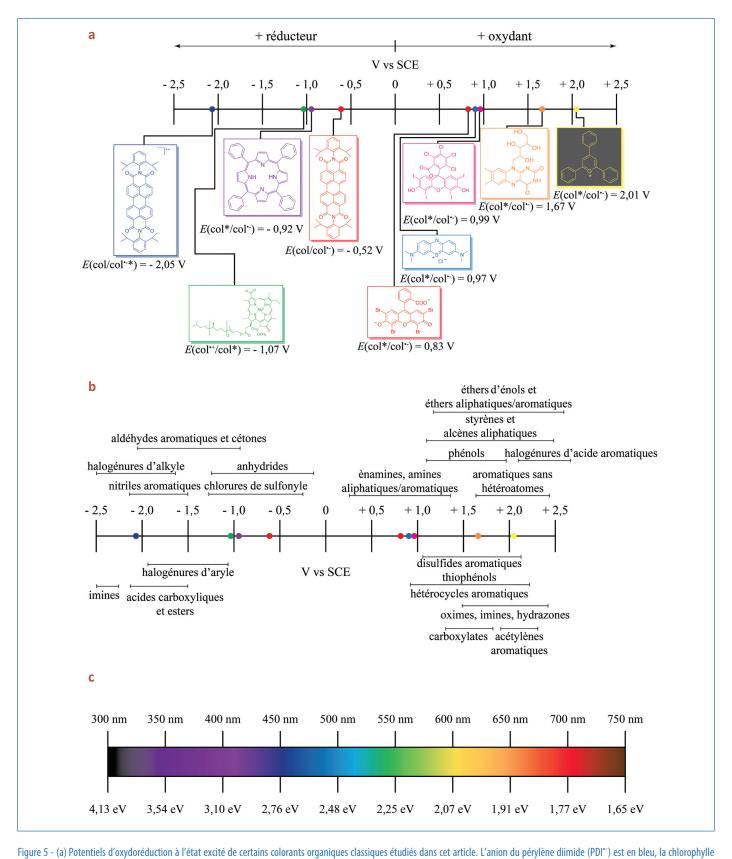


Figure 4 - Exaltation des propriétés redox des molécules par absorption d'un photon.

Suite à la promotion d'un électron d'une orbitale moléculaire occupée (la plus haute en énergie) vers une orbitale moléculaire vacante (la plus basse en énergie), une molécule peut être plus facilement réduite car son affinité électronique augmente. De même, elle peut être plus facilement oxydée car son potentiel d'ionisation diminue. Ces propriétés redox sont utilisées dans un domaine de la synthèse organique que I'on appelle catalyse photoredox [12]. Dans cette discipline, de nombreux colorants naturels, organiques et inorganiques, peuvent être utilisés pour faire de la chimie. La chlorophylle n'est pas couramment utilisée en catalyse photoredox car elle se dégrade rapidement. En revanche, des porphyrines plus solides sont employées comme la tétraphénylporphyrine [13] (classiquement utilisée pour les photo-oxygénations dans des solvants apolaires) et d'autres colorants biologiques comme les flavines [14]. La chimie organique a permis d'obtenir de nouvelles structures comme le bleu de méthylène et le rose Bengale, mais aussi un nombre conséquent d'autres colorants dont regorge la littérature scientifique. Ces derniers sont conçus pour répondre à une problématique fondamentale : obtenir des molécules possédant des potentiels photoredox suffisamment importants pour fonctionnaliser à souhait les molécules, et notamment des liaisons chimiques difficilement réactives comme la liaison C-H. La figure 5 présente quelques colorants organiques utilisés classiquement en catalyse photoredox avec leur couleur, leur potentiel photoredox et le spectre de la lumière visible pour montrer l'étendue des couleurs prises par les colorants organiques. Quelques potentiels redox de fonctions chimiques sont également présentés [15]. Le cas de la chlorophylle est un exemple concret : son potentiel de réduction à l'état excité est très faible et son potentiel d'oxydation est moyen. Il faut donc une espèce très réductrice pour la réduire mais beaucoup de composés peuvent



en vert, la tétraphénylporrphyrrine en violet, le pérylène diimide (PDI) en rouge, l'éosine en rouge orangée, le rose Bengale en rose, le bleu de méthylène en bleu, la riboflavine (vitamine B2) en orange et le triphénylpyrrilium en jaune. (b) Potentiels d'oxydoréduction de fonctions chimiques usuellement rencontrées en chimie organique avec ceux des colorants de (a). (c) Spectre de la lumière visible avec les longueurs d'onde et l'énergie d'excitation associée aux longueurs d'onde ; lien entre photochimie et électrochimie.

facilement l'oxyder. Elle se retrouve généralement dégradée suite à l'oxydation. Prenons le cas du triphénylpyrrilium [16]: à l'état fondamental, son potentiel de réduction est  $E_{red}(col/col^-) = -0,29 \text{ V}$ . En revanche, à son état excité, cette molécule a pour potentiel de réduction  $E_{red}(col^*/col^-) = 2,01 \text{ V}$ ; elle est devenue difficilement oxydable mais

facilement réductible. Il est possible de savoir dans quel sens les électrons seront transmis via les potentiels redox des molécules en photochimie. Le transfert d'électron photoinduit (TEP) doit être exergonique pour que le transfert puisse avoir lieu; cela signifie que la quantité  $\Delta G_{TEP}$  doit être négative.

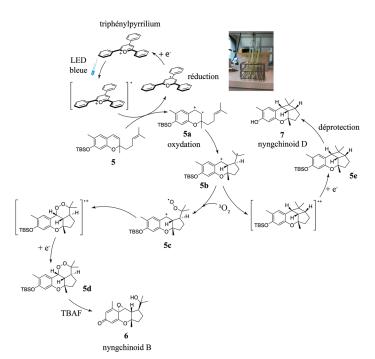


Figure 6 - Synthèse photochimique des nyngchinoid B et D, des monoterpènes présents dans le rhododendron (TBAF : fluorure de tétra-n-butylammonium).

Pour un transfert d'électron du substrat au colorant à l'état excité,

 $\Delta G_{TEP} = F(E_{ox}(sub^{*+}/sub) - E_{red}(col^{*+}/col^{*-}))$ 

doit être négatif. En d'autres termes,  $E_{red}(col^*/col^*)$  doit être supérieur à  $E_{ox}(sub^{*+}/sub)$ .

Pour un transfert d'électron du colorant à l'état excité vers le substrat,

 $\Delta G_{TEP} = F(E_{ox}(col^{*+}/col^{*}) - E_{red}(sub/sub^{*-}))$  doit être négatif. En d'autres termes,  $E_{ox}(col^{*+}/col^{*})$  doit être inférieur à  $E_{red}(sub/sub^{*-})$ .

Ces connaissances électrochimiques permettent de réaliser des synthèses en chimie organique en utilisant simplement un colorant en catalyseur et la lumière visible en général pour élaborer de nouvelles voies de synthèse et de nouveaux composés. La catalyse photoredox, encline à la conception de structures difficilement voire impossibles à obtenir par les voies classiques de la chimie organique, se dirige peu à peu vers la synthèse totale de molécules naturelles et pharmaceutiques. Dans l'exemple présenté en figure 6, le chromène 5 peut être converti en nyngchinoid B 6 et nyngchinoid D 7 (des monoterpènes trouvés dans le rhododendron) par catalyse photoredox en présence de dioxygène de l'air ou non et de triphénylpyrrilium [17]. La première étape consiste en l'oxydation du composé 5 en structure 5a. Après recombinaison radicalaire, **5b** peut capter le dioxygène de l'air pour former **5c** puis **5d** par réduction. Une dernière étape de déprotection permet d'obtenir le nyngchinoid B. S'il n'y a pas de dioxygène dans le milieu, 5b réalise de nouveau une recombinaison radicalaire pour former **5e** puis le nyngchinoid D par déprotection.

Ici, il est facile d'obtenir une structure complexe sans l'intervention du dioxygène singulet ni même de l'oxygène de l'air. À noter que cette photocycloaddition [2+2] ne se fait pas par absorption directe de la lumière par le composé **5**.

#### Deux couleurs pour la catalyse

Les colorants à base du pérylènetétracarboxydiimide, connus depuis plus de cent ans, sont utilisés comme colorants de

cuve. On les trouve également dans des peintures et des revêtements industriels, par exemple pour l'industrie automobile [18]. Ces dérivés du pérylène sont également utilisés dans le domaine des matériaux, par exemple pour la synthèse des semi-conducteurs organiques [19] ou dans la chimie supramoléculaire [20]. Plus récemment, ils étaient également employés comme catalyseurs photoredox. Le pérylènetétracarboxydiimide PDI a été utilisé pour la réaction du 2-chlorocyanobenzène 8 avec le pyrrole 9 (figure 7) [21]. Dans cette réaction photochimique, deux photons visibles sont engagés pour casser une liaison C-halogène forte. Ce même type de réaction peut être effectué en utilisant la lumière UV plus riche en énergie [22]. Dans ce cas, uniquement un photon est nécessaire et un sensibilisateur absorbant la lumière dans ce domaine spectral est utilisé.

$$\begin{array}{c} CN \\ CI \\ 8 \end{array} \begin{array}{c} PDI \\ 9 \end{array} \begin{array}{c} CN \\ PDI \\ Et_3N \end{array} \begin{array}{c} CN \\ 12 \end{array} \begin{array}{c} CN \\ N \\ N \end{array} \begin{array}{c} CN \\ N \end{array} \begin{array}{c} CN \\ N \\ N \end{array} \begin{array}{c} CN \\ N \end{array} \begin{array}{c} CN$$

Figure 7 - Couplage entre le 2-chlorobenzonitrile 8 et le pyrrole 9 par catalyse photoredox avec le dérivé de pérylène PDI. La réaction commence par l'absorption de la lumière par le PDI, un colorant orange (Lumogen F Orange 240). À son état excité, il peut arracher un électron pour former un radical anion. La triéthylamine est utilisée comme donneur sacrificiel d'électron et est oxydée en radical cation 10. Contrairement à d'autres espèces réduites des catalyseurs photoredox, PDI<sup>--</sup> ne peut pas réduire 8 par transfert d'électron. Cet intermédiaire est bleu et peut donc absorber de la lumière visible. De cette manière, PDI<sup>--</sup> devient capable de réduire le chlorocyanobenzène 8 en radical anion 11a. Dans cette étape, le catalyseur PDI est régénéré et regagne sa couleur orange. Le radical anion 11a dégage un anion chlorure et le radical 11b s'additionne sur une molécule de pyrrole 9, ce qui amène à la formation du produit final 12. En absence d'une espèce oléfinique ou aromatique, le radical 11b réagit par arrachement d'hydrogène et le benzonitrile 13 est formé.

Le rôle du PDI et les propriétés du radical anion peuvent être facilement décrits par les expériences suivantes (figure 8) [21]: la solution a contient du PDI, on remarque la couleur orange ( $\lambda_{max}$  = 524 nm). La solution b contient du PDI et du 2-chlorocyanobenzène 12 et la solution c du PDI et de la triéthylamine. La solution d contient du PDI, du 8 et de la triéthylamine. Aucune transformation (changement de couleur) n'est observée sans irradiation des solutions. La solution e contient du PDI et de la triéthylamine ; elle a été irradiée 2 min à  $\lambda = 455$  nm. On remarque bien l'apparition de la couleur bleue du radical anion PDI $^-$  ( $\lambda_{ma}$  = 700 nm). La même espèce est observée dans la solution f qui contient en plus du 8 et qui a été traitée de la même façon. Quand cette dernière solution est exposée à l'air (g), la couleur bleue disparait et la couleur orange du PDI réapparait. L'oxygène de l'air oxyde le radical anion PDI en PDI.



Figure 8 - Différentes solutions contenant du pérylènetétracarboxydiimide PDI sous atmosphère d'azote (sauf g). Les solutions e et f contenant du PDI et de la triéthylamine ont été irradiées pendant 2 min à  $\lambda = 455$  nm (figure adaptée avec permission de l'American Association for the Advancement of Science) [21].

Nous avons présenté des applications des colorants comme photocatalyseur dans des réactions organiques. Ce domaine combine deux démarches de la chimie verte pour la transformation de la matière qui sont peu coûteuses et modulables : la catalyse et les réactions photochimiques. La synthèse organique est capable de préparer des colorants avec une grande variété de groupements fonctionnels. Ainsi, un grand nombre de ces composés avec des potentiels redox et des absorptions variables sont disponibles. Beaucoup de ces réactions photocatalysées sont en cours d'étude en vue d'applications, notamment la synthèse de produits biologiquement actifs. En recherche académique mais surtout en industrie chimique et pharmaceutique, ce domaine de recherche est vivement travaillé.

[1] Michelin C., Lefebvre C., Hoffmann N., Les réactions photochimiques à l'échelle industrielle, *L'Act. Chim.*, **2019**, *436*, p. 19 et réf. citées.

[2] Visible Light Photocatalysis in Organic Chemistry, C.R.J. Stephenson, T.P. Yoon, D.W.C. MacMillan (eds), Wiley-VCH, **2018**.

[3] Zollinger H., Color Chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments (3<sup>rd</sup> ed.), Verlag Helvetica Chimica Acta, Wiley-VCH, **2003**.

[4] Michelin C., Hoffmann N., Photosensitization and photocatalysis: perspectives in organic synthesis, ACS Catal., 2018, 8, p. 12046.

[5] Michel H., The nonsense of biofuels, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, p. 2516.

[6] Schenck G.O., Ziegler K., Die Synthese des Ascaridols, *Naturwissenschaften.*, **1944**, *32*, p. 157.

[7] Hoffmann N., Photochemical reactions of aromatic compounds and the concept of the photon as a traceless reagent, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2012**, *11*, p. 1613.

[8] Albini A., Fagnoni M., Green chemistry and photochemistry were born at the same time, *Green. Chem.*, **2004**, *6*, p. 1.

[9] Protti S., Dondi D., Fagnoni M., Albini A., Assessing photochemistry as a green synthetic method: carbon-carbon bond forming reactions, *Green. Chem.*, **2009**, *11*, p. 239.

[10] Ghogare A.A., Greer A., Using singlet oxygen to synthesize natural products and drugs, *Chem. Rev.*, **2016**, *116*, p. 9994.

[11] Kalaitzakis D., Kouridaki A., Noutsias D., Montagnon T., Vassilikogiannakis G., Methylene blue as a photosensitizer and redox agent: synthesis of 5-hydroxy-1H-pyrrol-2(5H)-ones from furans, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *127*, p. 6381.

[12] Visible Light Photocatalysis, C.R.J. Stepenson, T.P. Yoon, D.W.C. MacMillan (eds), Wiley-VCH, **2018**.

[13] Rybicka-Jasińska K., König B., Gryko D., Porphyrin-catalyzed photochemical C—H arylation of heteroarenes, *Eur. J. Org. Chem.*, **2017**, *2017*, p. 2104.

[14] März M. et al., Azodicarboxylate-free esterification with triphenylphosphine mediated by flavin and visible light: method development and stereoselectivity control, *Org. Biomol. Chem.*, **2018**, *16*, p. 6809.

[15] Roth H.G., Romero N.A., Nicewicz D.A., Experimental and calculated electrochemical potentials of common organic molecules for applications to single-electron redox chemistry, *Synlett*, **2016**, *27*, p. 714.

[16] Miranda M.A., Garcia H., 2,4,6-trephenylpyrylium tetrafluoroborate as an electron-transfer photosensitizer, *Chem. Rev.*, **1994**, *94*, p. 1063.

[17] Hart J.D. *et al.*, Visible-light photoredox catalysis enables the biomimetic synthesis of nyingchinoids A, B, and D, and Rasumatranin D, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*, p. 2791. [18] Herbst W., Hunger K., Wilker G., Ohleier H., Winter R., *Industrial Organic Pigments — Production, properties, applications*, 3<sup>rd</sup> ed., Wiley-VCH, **2004**.

[19] Gsänger M., Bialas D., Huang L., Stolte M., Würthner F., Organic semiconductors based on dyes and color pigments, *Adv. Mater.*, **2016**, *28*, p. 3615.

[20] Würthner F. *et al.*, Peryline bisimide dye assemblies as archetype functional supramolecular materials, *Chem. Rev.*, **2016**, *116*, p. 962.

[21] Ghosh I., Ghosh T., Bardagi J.I., König B., Reduction of aryl halides by consecutive visible light-induced electron transfer processes, *Science*, **2014**, *346*, p. 725.

[22] Hoffmann N., Efficient photochemical electron transfer sensitization of homogeneous organic reactions, *J. Photochem. Photobiol. C*, **2008**, *9*, p. 43.

**Corentin LEFEBVRE**, doctorant, et **Norbert HOFFMANN**\*, directeur de recherche au CNRS, à l'Institut de chimie moléculaire de Reims (ICMR).

\*CNRS, Université de Reims Champagne-Ardenne, ICMR, Groupe de Photochimie, UFR Sciences, BP 1039, F-51687 Reims. Courriel: norbert.hoffmann@univ-reims.fr

