

Nouvelles catalyses pour accéder à la complexité moléculaire

Résumé La chimie radicalaire organique implique l'intervention d'intermédiaires hautement réactifs mais dont on peut contrôler l'évolution pour construire des substrats élaborés. Ainsi, enchaîner différentes étapes radicalaires permet d'accéder en une seule opération à la complexité moléculaire à partir de précurseurs très faciles d'accès. Toutefois, la génération efficace et propre d'entités radicalaires dans des conditions douces est longtemps restée un défi. Les dix dernières années ont vu l'avènement d'une gamme de méthodologies radicalaires plus respectueuses de l'environnement qui reposent sur des processus catalytiques, notamment la catalyse photoredox, et qui ont pu créer de nouvelles opportunités synthétiques. À partir de précurseurs de radicaux carbonés tels que les dérivés hypercoordinés du silicium, des réactions de catalyse duale – catalyse photoredox oxydante-couplage croisé organométallique au nickel – ont par exemple été mises au point. Parallèlement, la catalyse électrophile à l'or ou au platine impliquant la π -activation d'alcynes ou d'allènes a permis l'accès à des composés polycycliques, dont des produits naturels. Elle peut également être couplée avec de la catalyse photoredox réductrice.

Mots-clés Chimie radicalaire, catalyse photoredox, acide de Lewis π , or, catalyse duale.

Abstract **Novel catalyses to reach molecular complexity** Organic radical chemistry involves highly reactive intermediates which evolution can be funnelled towards elaborated scaffolds. Thus, by carrying on several radical steps in a single reaction, one can reach molecular complexity from readily available precursors. Nevertheless, the efficient and sustainable generation of radical species has remained a challenge. Recently, new mild methodologies relying on catalytic transformations have been developed and opened new synthetic perspectives. For instance, from hypercoordinated silicon species as precursors of C-centered radicals, some new photoredox-nickel cross coupling dual catalysis reactions have been devised. In the same vein, electrophilic catalysis based on noble metals such as platinum and gold has proved to be a very performing strategy for the assembly of complex polycyclic derivatives, including natural products. It implies the π -activation of alkynes and allenes and can be coupled to a reductive photoredox catalysis.

Keywords Radical chemistry, photoredox catalysis, π Lewis acid, dual catalysis.

De la chimie radicalaire à la catalyse photoredox

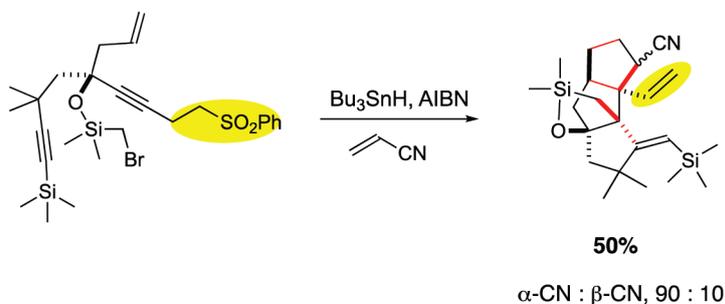
L'addition d'un radical sur une insaturation conduit à une nouvelle entité radicalaire encore réactive. Celle-ci peut s'engager dans une seconde addition et ainsi de suite. Enchaîner les étapes d'addition radicalaire inter- et intramoléculaires dans des processus en cascade permet l'économie d'étapes et un accès rapide à la complexité moléculaire [1]. La *figure 1* montre deux exemples de ce type d'approche. Dans le premier cas, dix étapes radicalaires élémentaires permettent de construire très efficacement (plus de 90 % de rendement par étape) et sélectivement (un diastéréomère très majoritaire) un squelette de triquinane linéaire, précurseur potentiel de produits naturels tels que le pleurotollol. Sans entrer dans le détail des mécanismes mis en jeu, la connaissance des cinétiques de chaque réaction est essentielle, notamment pour une insertion efficace dans cette séquence de l'étape d'addition intermoléculaire sur l'acrylonitrile. Par ailleurs, la bêta-élimination d'un radical sulfonyle qui est une réaction rapide [2] permet d'achever la cascade proprement sans suraddition de l'acrylonitrile. La seconde cascade implique moins d'étapes élémentaires, mais repose sur une migration étonnante d'un radical trifluorométhyle suite à une substitution homolytique aromatique.

Dans toutes ces réactions, il faut utiliser l'hydrure d'étain comme médiateur radicalaire qui, outre sa toxicité, pose des problèmes pour la purification des produits et le « scale-up » des réactions. Pour pallier ce problème, nous avons suivi deux approches [3]. La première a consisté à développer des composés de types hydrures qui, après arrachement homolytique

de l'atome d'hydrogène, génèrent un radical capable de réagir avec des halogénures ou des thiocarbonates pour engendrer des intermédiaires radicalaires C-centrés. Deux familles de réactifs ont été développées en ce sens. Les premiers, les NHC boranes, ont été mis au point dans le cadre d'une collaboration avec Dennis Curran (Université de Pittsburgh). Le principe de cette approche est qu'en complexant le borane BH_3 par une base de Lewis telle qu'un carbène N-hétérocyclique (NHC), on baisse l'énergie de la liaison B-H de 105 à environ 85 kcal mol^{-1} et que ce complexe devient alors un bon donneur homolytique d'hydrogène (*figure 2*). Nous avons exploité cette propriété dans le contexte de réactions de désoxygénation radicalaire de Barton-McCombie. Des études RPE ont montré que ces réactions transitent *via* un radical boryle stabilisé par le NHC [4].

Parallèlement, un autre système de déhalogénéation totalement inorganique à base de $FeCl_2-NaBH_4$ dans l'acétonitrile a été développé. Il permet de réduire aussi bien les iodures que les bromures d'alkyle. Le caractère homolytique de ces réductions a été mis en évidence grâce à des réactions de cyclisations diagnostiques. En collaboration avec Anny Jutand (ENS) et Guillaume Lefèvre (CEA Saclay) pour des études électrochimiques et de modélisation et sur la base de spectroscopie Mössbauer (Geneviève Blondin, CEA Grenoble), une espèce très réductrice et catalytique de fer(II) $[(\eta^1-H_3BH)FeCl(NCCH_3)_4]^-$ ($E_{ox} = -2,3 \text{ V}$) a été proposée [5] (*figure 2*).

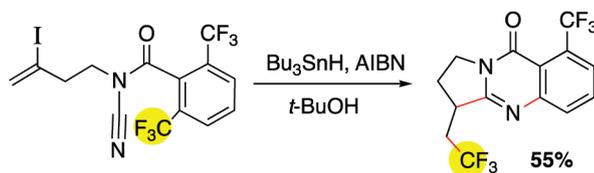
La réaction de réduction par catalyse au fer(II) implique un transfert électronique et nous conduit naturellement à une autre façon d'opérer des réactions radicalaires par des processus redox [6]. Nous nous sommes intéressés à l'oxydation de



10 étapes élémentaires radicalaires

Formation de :

- 5 liaisons C-C
- 3 centres quaternaires contigus
- 4 centres stéréogéniques

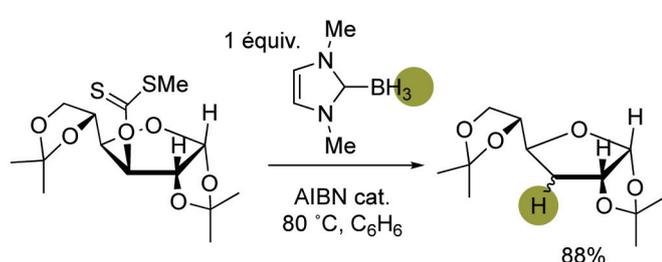


7 étapes élémentaires radicalaires

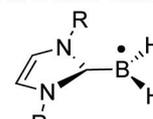
Formation de :

- 2 liaisons C-C, 1 liaison C-N
- migration du groupe CF_3

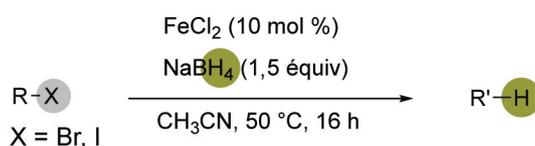
Figure 1 - Économie d'étapes et accès à la complexité moléculaire au travers de cascades radicalaires.



espèce propagatrice
de la chaîne radicalaire :



radical NHC boryle



espèce responsable
du SET réductif :

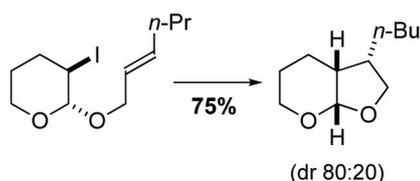
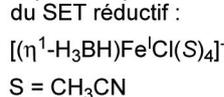


Figure 2 - Donneurs homolytiques d'hydrogène, substitués des dérivés de l'étain.

carbanions stabilisés « soft carbanions » comme sources de radicaux C-centrés. Par exemple, l'oxydation d'anions bis-sulfinyle par les sels de ferrocénium engendre efficacement des radicaux qui formellement correspondent à un radical acyle chiral (figure 3) [7]. Une autre approche a consisté à s'intéresser à l'oxydation d'espèces « ates » et hypercoordinées. En 1982, Kumada avait montré que les composés pentafluorosilicates réagissaient avec des sels de cuivre(II) pour donner des espèces radicalaires. De façon analogue, les dérivés alkyltrifluoroborates, composés plus accessibles et faciles à manipuler, sont oxydés dans des conditions douces, soit par des complexes de cuivre(II) [8], soit par des sels de tritylium ou d'aminium, ou enfin par des dérivés de l'iode hypervalent [9]. Le caractère homolytique de ce processus a été établi par des réactions de « spin trapping » et aussi l'utilisation d'horloges radicalaires bien établies. Cette nouvelle voie originale de génération de radicaux s'avère particulièrement intéressante

pour les additions intermoléculaires sur des partenaires insaturés (réaction de Giese), qui restent assez délicates dans les conditions classiques à l'hydruide de tributylétain (figure 3). Dorénavant, l'utilisation des alkyltrifluoroborates comme pré-curseurs de radicaux est bien établie et de plus en plus utilisée. Comment évoluer vers des processus catalytiques ? À la même époque – fin des années 2000 –, la catalyse photoredox organique entamait une vive renaissance, notamment au travers des contributions des groupes de MacMillan, Yoon, Stephenson et Akita [6] qui remettaient en scène les travaux pionniers des années 1980, dont notamment ceux d'Alain Deronzier [10]. Le principe de la catalyse photoredox est particulièrement attractif pour le chimiste de synthèse puisque dans des conditions douces consistant généralement en une irradiation sous lumière visible (d'une façon pratique des LED bleues ou vertes), et en présence d'une faible charge catalytique de photocatalyseurs, des entités radicalaires

sont engendrées et engagées dans diverses réactions inter- ou intramoléculaires. Les photocatalyseurs de références sont des complexes métalliques polypyridiles à base de ruthénium(II) ou d'iridium(III) tels que Ru(bpy)₃Cl₂, Ir(ppy)₃ ou Ir(dtbbpy)(ppy)₂PF₆ (figure 4). Sous irradiation, un état excité triplet, à longue durée de vie (> 1 μs), est engendré et peut s'engager dans des processus de transfert électronique oxydatifs ou réductifs directement avec le substrat ou avec un réactif sacrificiel. Nous avons validé cette stratégie en étudiant la formation de radicaux C-centrés par réduction homolytique de liaisons C-O (époxydes, thiocarbamates), C-N (aziridines), C-S (sulfoniums) ou C-I (iodoniums). Dans ce dernier cas, les complexes de cuivre(I) phénanthroline s'avèrent d'excellents photocatalyseurs avec un état excité particulièrement réducteur (< -1 V vs. ECS) comme l'avait montré initialement Jean-Pierre Sauvage [11].

Parallèlement, nous avons développé la photooxydation catalytique de carbanions par exemple des énolates de dérivés

carbonylés-1,3. Mais c'est avec les dérivés alkyle bis-catécholato silicates que nous avons obtenu les meilleurs résultats. Grâce à leur facilité d'accès à partir d'un composé triéthoxy ou trichlorosilane, leur stabilité et leur faible pouvoir d'oxydation (de 0,34 à 0,90 V vs. ECS), ces derniers se sont révélés d'excellents précurseurs d'entités radicalaires qui peuvent être engagées dans différents processus d'addition intermoléculaire (vinylation, allylation...). Des études physico-chimiques (quenching – ou inhibition – de fluorescence, courbes de Stern-Volmer) associées à des calculs DFT par Étienne Derat ont mis en évidence que les silicates servent de quench réducteurs à l'iridium(III) photoactivé. Ces calculs montrent aussi que l'énergie de liaison C-Si après oxydation est de l'ordre de 20 kcal/mol et conduit donc à une rapide fragmentation. Plus remarquable, les réactions de photooxydation catalytique peuvent être associées à des réactions de couplage croisé catalysées par des complexes de nickel entre une série d'alkylsilicates primaires ou secondaires et des halogénures

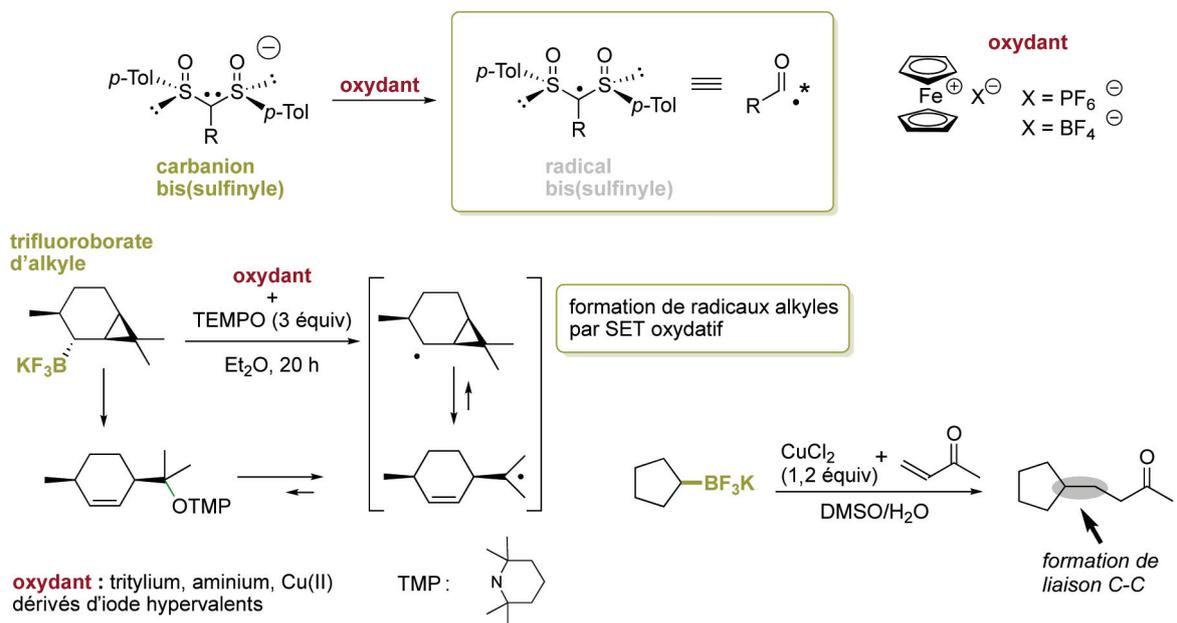


Figure 3 - Oxydations stoechiométriques de carbanions stabilisés.

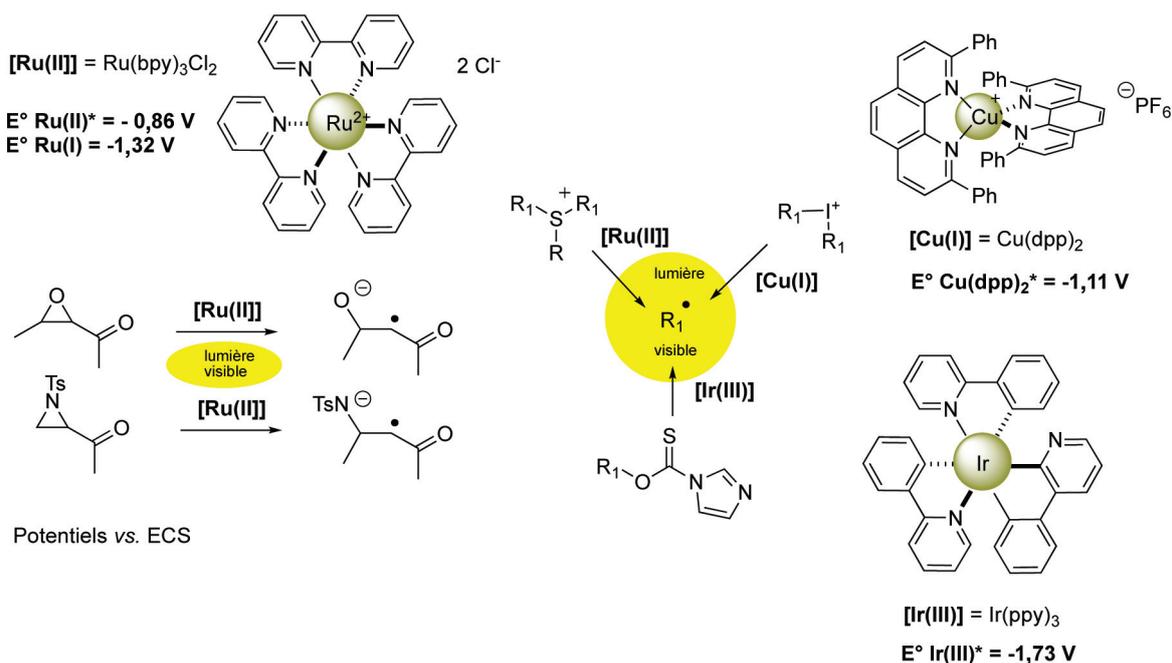


Figure 4 - Catalyse photoredox pour la réduction homolytique.

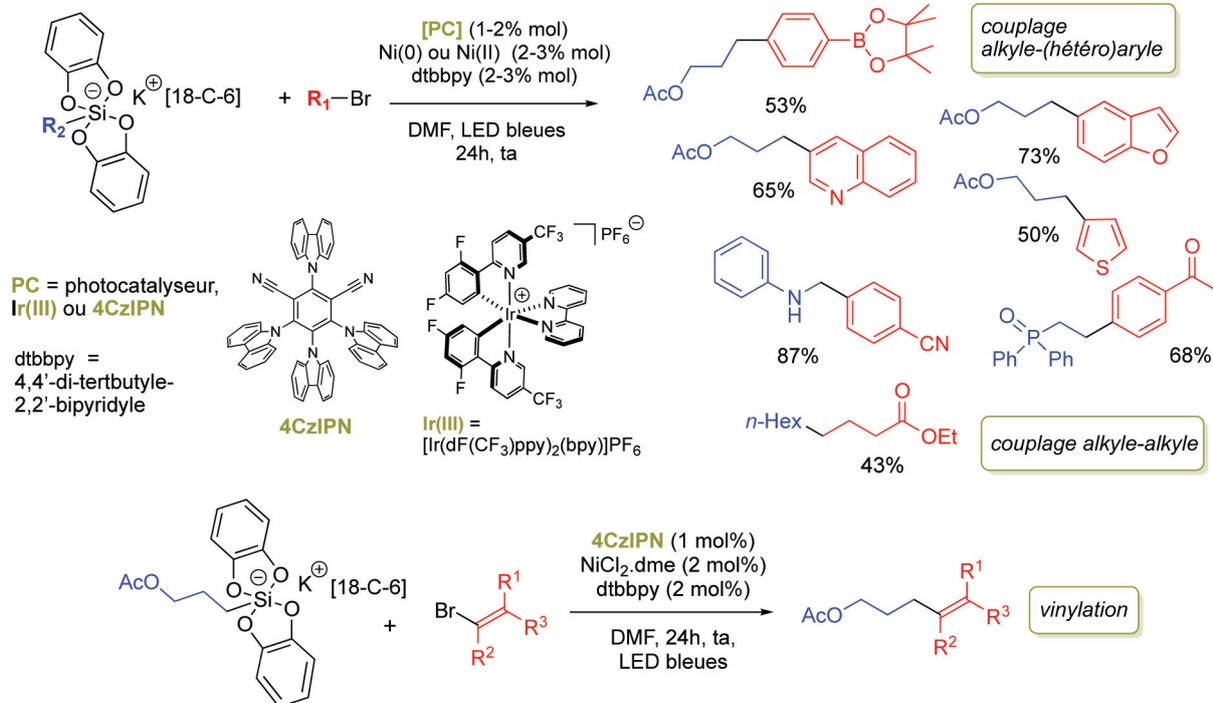


Figure 5 - Photooxygenation de bis-catécholato silicates pour engendrer des radicaux alkyle et catalyse duale de couplage croisé.

d'aryle et de vinyle. L'extension de la catalyse duale photo-redox/couplage au nickel aux systèmes hétérocycliques est particulièrement efficace (figure 5). En revanche, le couplage alkyle-alkyle plafonne en rendement à cause de la formation conséquente de produits d'homocouplage. Une compréhension plus fine des cycles catalytiques mis en jeu s'avère donc indispensable pour l'optimisation des rendements. D'autres groupes académiques ou industriels ont récemment montré diverses utilisations des alkylsilicates.

Un point important est que le photocatalyseur à base d'iridium(III) peut être avantageusement remplacé par un composé totalement organique, le tétracarbazole dicyanobenzène 4CzIPN, mis au point par Adachi comme substrat du type fluorescence retardée à activation thermique (TADF : « thermally activated delayed fluorescence »). Celui-ci possède un état excité à longue durée de vie (4,2 μ s) et un potentiel $E_{1/2}^{*red} = +1,59$ V vs. ECS tout à fait approprié pour les divers silicates ($E_{ox} < 1$ V vs. ECS). En utilisant ce photocatalyseur, nous avons étendu la catalyse duale à la vinylation des alkylsilicates.

De l'activation de liaisons π par les métaux nobles à la catalyse duale

L'utilisation de dérivés polyinsaturés variés pour les cascades radicalaires a été une source d'inspiration pour exposer ce même type de substrats à d'autres types de réactivité, et notamment la catalyse par des métaux nobles qui agissent en tant que π -acides de Lewis [1]. Des fonctions électroniquement riches sont activées de façon catalytique pour donner des complexes électrophiles π -coordinés qui vont réagir inter- ou intramoléculairement avec une fonction nucléophile. C'est ainsi que la fin des années 1990 a vu l'émergence de l'utilisation de complexes de métaux nobles tels que le dichlorure de platine pour la cycloisomérisation d'énynes, et il est apparu opportun de confronter des systèmes diène-yne avec une position propargylique fonctionnalisée à ce type de catalyseur. Ces réactions se sont avérées extrêmement efficaces et sélectives selon la nature de groupement oxygéné présent

en position propargylique. Dans le cas d'un éther, une transformation formelle de l'alcyne central en intermédiaire bis-carbénique conduit à une double cyclopropanation totalement diastéréosélective. La présence d'un groupement O-acyle conduit quant à elle à une réactivité totalement différente puisqu'une insaturation demeure intouchée et que la formation d'un cyclopropane est accompagnée de la migration 1,2 d'un groupement acyle. Cette transformation peut s'expliquer par une bifurcation de la réaction précédente. Dans ce cas, le meilleur nucléophile est en effet le groupement O-acyle qui réagit avec le complexe électrophile de l'alcyne complexé au $PtCl_2$ pour donner un oxonium intermédiaire (figure 6). Après transposition 1,2, une nouvelle entité carbène est engendrée et peut être interceptée par un alcène. Ce mécanisme reste

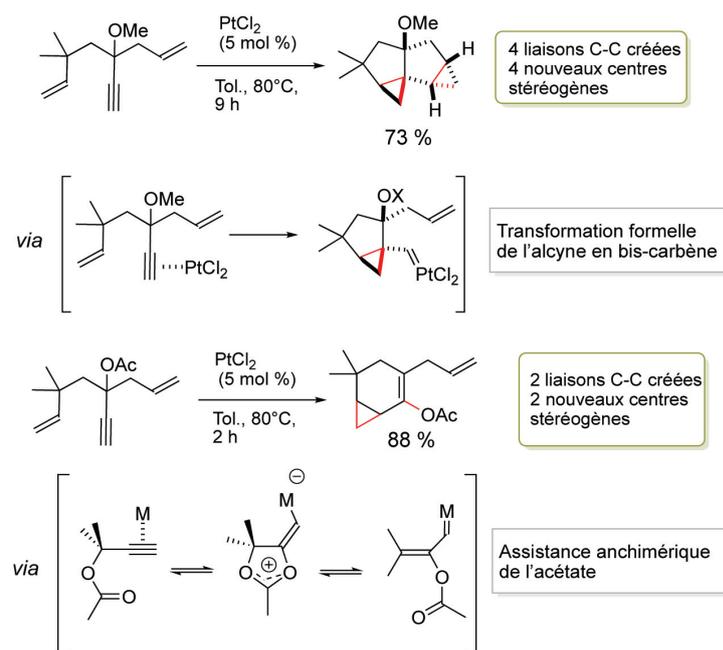


Figure 6 - Dichotomie éther-ester dans la cycloisomérisation de systèmes diényne catalysée par $PtCl_2$.

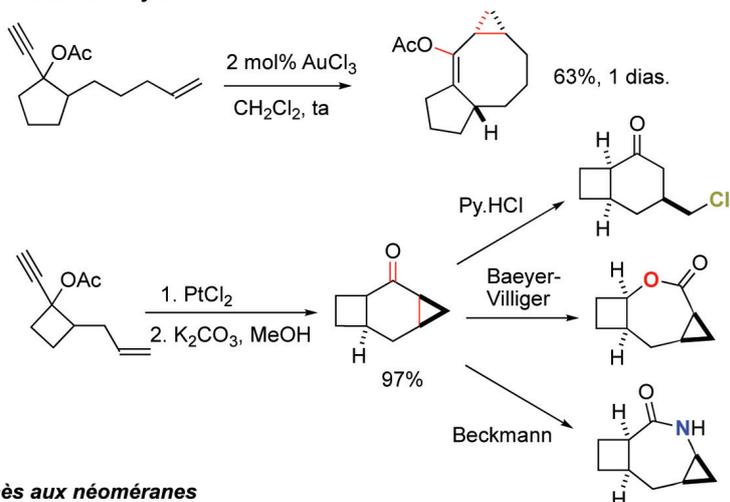
très formel et ne reflète pas la complexité de la réaction puisque dans certains cas, un transfert de chiralité est observé à partir d'acétates propargyliques optiquement enrichis. Cette transformation rappelle des observations antérieures de cycloisomérisations de systèmes énynyl esters par deux chimistes de Firmenich, G. Ohloff et V. Rautenstrauch. Inédite alors avec le PtCl_2 , elle est aussi très efficace par catalyse à l'or et s'est prêtée à de nombreuses applications (figure 7). En partant de précurseurs très facilement accessibles, on peut notamment accéder à des plateformes polycycliques variées, pouvant inclure des carbocycles de taille moyenne et qui se prêtent à de nombreuses post-fonctionnalisations régiosélectives telles que des réactions d'ouverture de cyclopropane, de réarrangement de Baeyer-Villiger ou de réarrangement de Beckmann. Par l'introduction de substituants appropriés, des squelettes de produits naturels deviennent accessibles. Nous avons ainsi récemment mis au point une approche générale

de synthèse des néoméranes tels que le néoméranol (isolé à partir d'une algue marine) et de l'épi-valénéomérine (extraite d'une valériane chinoise), sur la base d'une migration 1,2-O-acyl et piégeage diastéréosélectif du carbène par un groupement prényle (figure 7).

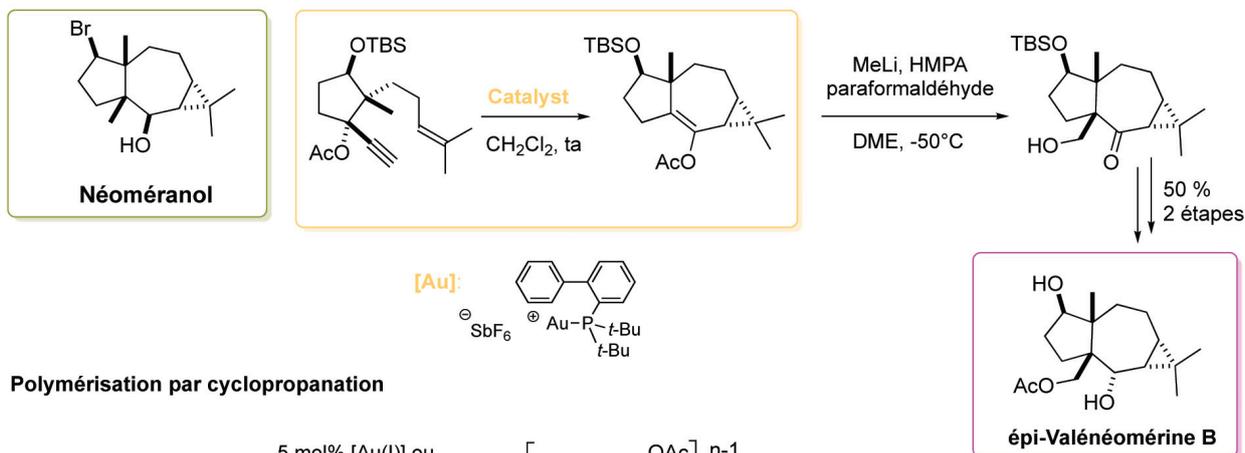
La migration 1,2-O-acyl-cyclopropanation peut aussi être utile pour l'obtention de nouveaux matériaux polymères, représentant l'un des très rares exemples de polymérisation par polycyclopropanation (figure 7).

Enfin, on peut aussi intercepter le carbène intermédiaire par du monoxyde de carbone. Dans le cadre d'une collaboration avec le groupe d'Ilhyoung Ryu (Osaka Prefecture University), nous avons montré que le meilleur système catalytique est à base de rhodium(I), ce qui a ouvert une nouvelle voie de synthèse de composés résorcinols. Le cétène intermédiaire qui est formé électrocyclise pour conduire au composé aromatique 1,3-dioxygéné (figure 7).

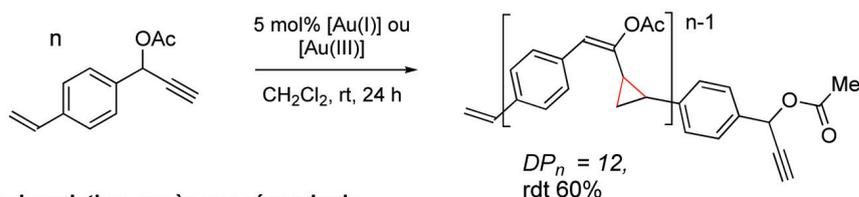
Accès aux carbocycles



Accès aux néoméranes



Polymérisation par cyclopropanation



Carbonylation, accès aux résorcinols

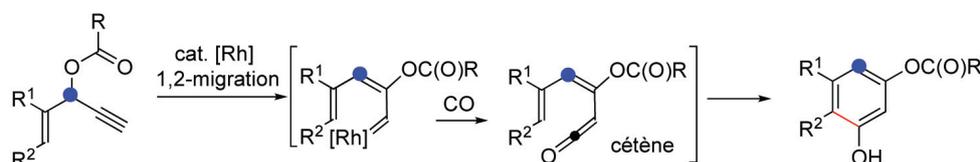


Figure 7 - Applications de la migration 1,2 d'acétate-formation de carbène.

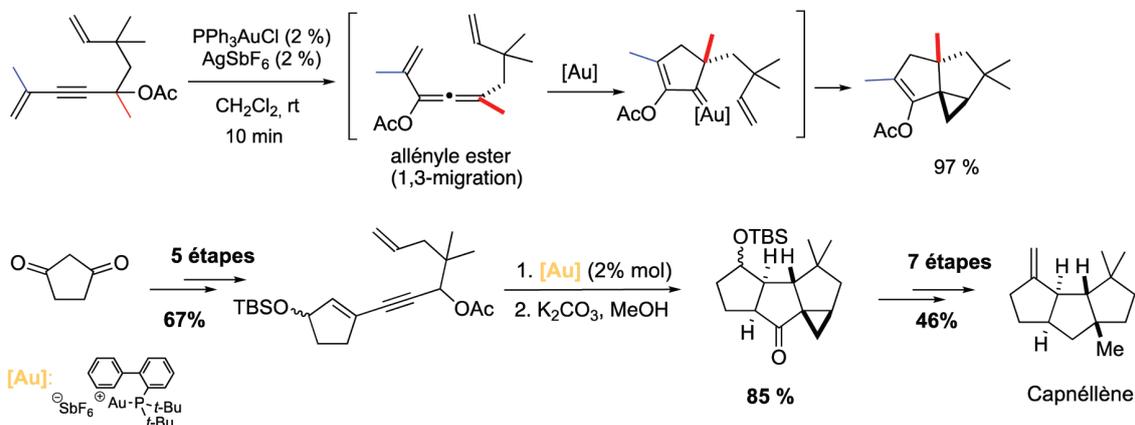


Figure 8 - Réarrangement de vinylallènes catalysé par les complexes d'or(I).

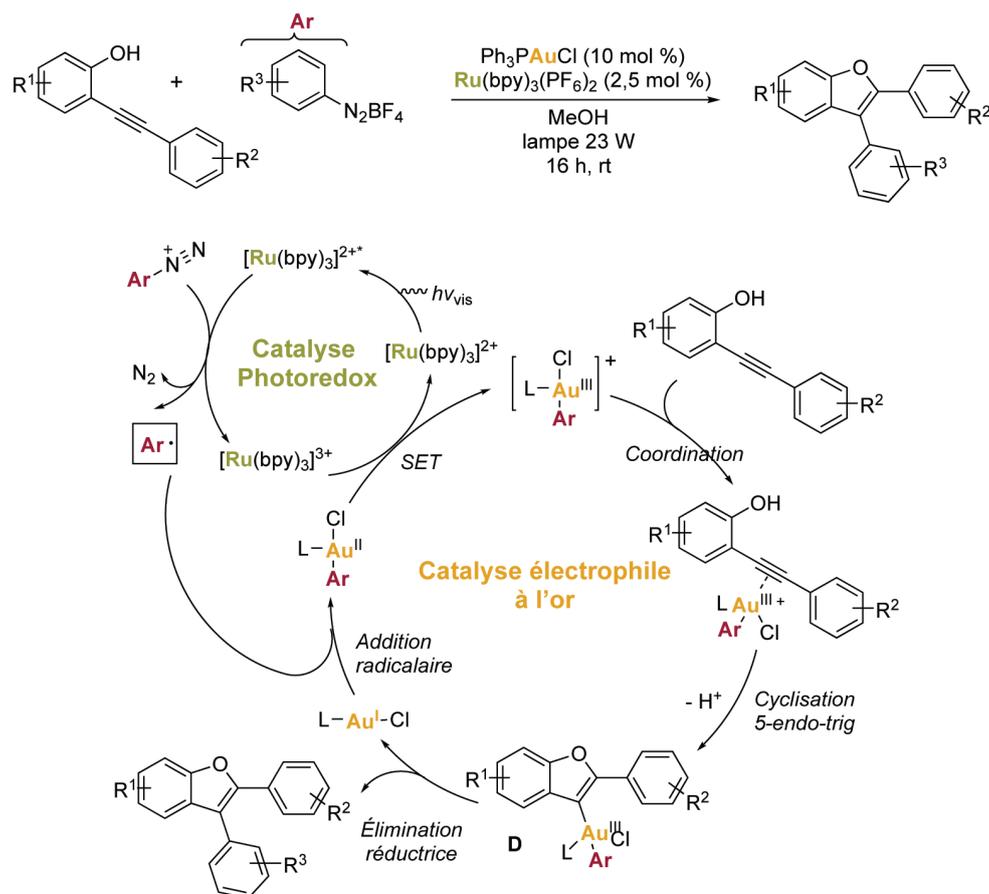


Figure 9 - Catalyse duale photoredox et électrophile à l'or(I) pour la synthèse de benzofuranes.

Lorsque l'alcyne est disubstitué, l'acétate propargylique évolue selon une migration 1,3-O-acyle qui engendre un allényl-ester hautement réactif vis-à-vis de l'activation électrophile par l'or. En présence d'un groupement vinyle directement connecté à cet allène, une cycloisomérisation de type métalla-Nazarov a lieu. Celle-ci engendre un intermédiaire carbénique qui peut évoluer selon une migration 1,2 d'hydruce et donner un système cyclopentadiénique. Mais le carbène d'or peut aussi être piégé intramoléculairement par une insaturation pour créer de façon totalement diastéréosélective des composés polycycliques incorporant un cyclopropane. Cette réaction s'est avérée très générale et a été appliquée à la synthèse totale du Δ^9 -capnellène, un sesquiterpène marin isolé du corail *Capnella imbricata* [12] (figure 8).

Un des verrous à lever dans la catalyse homogène à l'or est d'impliquer ce métal dans des cycles catalytiques incluant

une navette électronique Au(I)/Au(III) qui permet d'accomplir des réactions de couplage. L'étape limitante reste l'addition oxydante qui est particulièrement défavorable pour les complexes d'or(I). Une première approche a consisté à partir d'une espèce organo-or(I) et, en présence stœchiométrique d'un oxydant, d'obtenir un complexe d'or(III) prompt à la transmétallation qui introduit le second C-partenaire. Après élimination réductrice, le produit de couplage croisé est obtenu. Récemment, de nouveaux ligands et systèmes catalytiques ont permis de s'affranchir de l'utilisation stœchiométrique d'un oxydant [12], mais leur étendue en catalyse reste à démontrer. Une autre approche reposant sur la catalyse redox permet dans ce cas la navette électronique Au(I)/Au(III) et l'introduction d'un des C-partenaires sous forme radicalaire. Nous avons ainsi développé un accès à des composés benzofurane sur ce principe (figure 9). Dans un premier cycle

photocatalytique où Ru(II) est photoexcité ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+*}/[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$), l'aryldiazonium est réduit homolytiquement pour engendrer un radical aryle. Ce dernier est intercepté par le précatalyseur d'or(I) pour donner une espèce d'or(II) qui est oxydée par $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$, ce qui régénère $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et engendre un sel d'or(III) π -électrophile qui déclenche l'étape d'O-cyclisation 5-endo-dig. L'intermédiaire vinyl-or(III) résultant subit une élimination réductrice qui permet de libérer le benzofurane final et redonner un complexe d'or(I) pour un nouveau cycle catalytique dual. Le mécanisme de ce second cycle catalytique est beaucoup plus spéculatif à l'heure actuelle et d'autres voies sont envisageables, mais l'isolement d'intermédiaires et des modélisations vont dans ce sens [13].

Vers la synthèse idéale

Pour conclure, la chimie organique de synthèse offre de multiples opportunités de développements qui peuvent être déclinés selon ses propres intérêts scientifiques, mais aussi de nos jours, et probablement trop d'ailleurs, selon le succès aux appels d'offre. L'invention de nouvelles réactions ou de nouveaux réactifs plus sélectifs reste ainsi une préoccupation de premier plan. Il est par exemple intéressant de constater que certaines réactions très simples sur le papier telles que la réduction d'un acide carboxylique en aldéhyde n'ont toujours pas trouvé de bonnes réponses au laboratoire. On peut également s'intéresser à la chimie préparative sous un angle de chimie verte en respectant un cahier des charges précis en termes de nombres d'étapes, d'accessibilité des réactifs, de gestion des déchets, de demandes énergétiques... Enfin, la synthèse ciblée peut tirer avantage des deux axes précédents et doit continuer à nous ravitailler en molécules à applications. Comme illustré dans cet article, nos activités s'inscrivent dans ces trois axes, tout en gardant en ligne de mire l'objectif de synthèse idéale.

L'auteur exprime sa vive reconnaissance à tous ses collaborateurs (stagiaires, doctorants, postdoctorants) et collègues avec qui il a collaboré dont ceux du groupe MACO, passés et présents (Muriel Amatore, Corinne Aubert, Marion Barbazanges, Christine Courillon, Étienne Derat, Anne-Lise Dhimane, Marine Desage-El Murr, Vincent Gandon, Jean-Philippe Goddard, Emmanuel Lacôte, Gilles Lemièrre, Max Malacria, Virginie Mouriès-Mansuy, Cyril Ollivier, Marc Petit et Serge Thorimbert), avec lesquels tous ces projets ont été développés depuis bientôt vingt-cinq ans et avec qui il a passé tant de bons moments autour de spectres RMN. Il remercie également toutes les institutions qui les ont soutenus, Sorbonne Université, le CNRS, l'Institut Universitaire de France, l'Europe et l'ANR, ainsi que les groupes industriels Rhodia, Servier, Sanofi et Goodyear.

[1] Fensterbank L., Malacria M., Molecular complexity from polyunsaturated substrates: the gold catalysis approach, *Acc. Chem. Res.*, **2014**, *47*, p. 953 et réf. citées.

[2] Timokhin V.I., Gastaldi S., Bertrand M., Chatgililoglu C., Rate constants for the β -elimination of tosyl radical from a variety of substituted carbon-centered radicals, *J. Org. Chem.*, **2003**, *68*, p. 3532.

[3] Nous avons débuté récemment une autre voie de génération d'espèces radicalaires avec l'équipe de M. Tatoulian et S. Ognier à l'Institut Pierre-Gilles de Gennes par utilisation de plasmas en microfluidique. Voir : Ognier S., Zhang M., Ollivier C., Fensterbank L., Tatoulian M., Le plasma : une source d'activation innovante pour la chimie en flux continu en réacteurs miniaturisés, *L'Act. Chim.*, **2017**, *418-419*, p. 36.

[4] Walton J.C., Makhlof Brahm M., Fensterbank L., Lacôte E., Malacria M., Chu Q., Ueng S.-H., Solov'yev A., Curran D.P., EPR studies of the generation, structure and reactivity of *N*-heterocyclic carbene borane radicals, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, p. 2350.

[5] Kyne S.H., Clémancey M., Blondin G., Derat E., Fensterbank L., Jutand A., Lefèvre G., Ollivier C., Elucidating dramatic ligand effects on SET processes: iron hydride versus iron borohydride-catalyzed reductive radical cyclisation of unsaturated organic halides, *Organometallics*, **2018**, *37*, p. 761 et réf. citées.

[6] Goddard J.-P., Ollivier O., Fensterbank L., Photoredox catalysis for the generation of carbon centered radicals, *Acc. Chem. Res.*, **2016**, *49*, p. 1924 et réf. citées.

[7] Vincent G., Cheli S., Martinez Mallorquin R., Abramovitch A., Beauvière S., Gomez C., Brebion F., Marek I., Malacria M., Goddard J.-P., Fensterbank L., Oxidation of bis-sulfinyl carbanions as the pivot of ionic/radical tandem reactions, *C.R. Chimie*, **2016**, *19*, p. 402 et réf. citées.

[8] Cazorla C., Métay E., Lemaire M., Oxidative nucleophilic substitution: transformation of alkylboronic derivatives, *Tetrahedron*, **2011**, *67*, p. 8615.

[9] Sorin G., Martinez Mallorquin R., Contie Y., Baralle A., Malacria M., Goddard J.-P., Fensterbank L., Oxidation of trifluoroborates: an opportunity for tin-free radical chemistry, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, p. 8721.

[10] Cano-Yelo H., Deronzier A., Photo-oxidation of some carbinols by the Ru(II) polypyridyl complex-aryl diazonium salt system, *Tetrahedron Lett.*, **1984**, *25*, p. 5517.

[11] Kern J.-M., Sauvage J.-P., Photoassisted C-C coupling via electron transfer to benzylic halides by a bis(di-imine) copper(I) complex, *Chem. Commun.*, **1987**, p. 546.

[12] Zeineddine A., Estevez L., Mallet-Ladeira S., Miqueu K., Amgoune A., Bourissou D., Rational development of catalytic Au(I)/Au(III) arylation involving mild oxidative addition of aryl halides, *Nat. Comm.*, **2017**, <https://doi.org/10.1038/s41467-017-00672-8>

[13] Xia Z., Khaked O., Mouriès-Mansuy V., Ollivier C., Fensterbank L., Dual photoredox/gold catalysis arylation cyclization of o-alkynylphenols with aryldiazonium salts: a flexible synthesis of benzofurans, *J. Org. Chem.*, **2016**, *81*, p. 7182.

Louis FENSTERBANK,

professeur à Sorbonne Université, Institut Parisien de Chimie Moléculaire (IPCM)*, responsable de l'équipe « Méthodes et applications en chimie organique » et directeur de l'IPCM.

Il a reçu la Médaille d'argent du CNRS en 2017.



*Sorbonne Université, CNRS, Institut Parisien de Chimie Moléculaire (IPCM), UMR 8232, 4 place Jussieu, 75005 Paris.
Courriel : louis.fensterbank@upmc.fr

