



université PARIS-SACLAY

«NOUVEAUX DÉVELOPPEMENTS EN CATALYSE PHOTOREDOX » PAR GUILLAUME DAGOUSSET

Discipline : Chimie organique, minérale, industrielle

Résumé :

Depuis les récents travaux de MacMillan, Yoon et Stephenson, la catalyse photoredox connaît actuellement un incroyable renouveau. Cette méthodologie consiste à utiliser de faibles quantités d'un photosensibilisateur qui, sous l'action de la lumière visible, va pouvoir effectuer des transferts mono-électroniques avec les différents substrats présents dans le milieu réactionnel. C'est donc un outil très puissant qui permet de réaliser des transformations radicalaires dans des conditions particulièrement douces et éco-compatibles (quantités catalytiques, lumière visible, température ambiante), surtout si on les compare aux conditions classiques de chimie radicalaire (initiateur de radicaux toxiques et/ou instables, irradiation UV...). Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés au cours des 7 dernières années à la génération de radicaux perfluorés RF (RF = CF₃, C₄F₉, CFCI₂, CF₂Br) et SCF₃, et plus récemment des radicaux alcoxy, en les appliquant plus particulièrement à des réactions de di-fonctionnalisation d'alcènes. Cette HDR s'articule autour de 4 thématiques principales. Tout d'abord, nous souhaitons nous intéresser à d'autres radicaux fluorés, plus particulièrement en associant le fluor avec des chalcogènes tels que le sélénium. Les groupes SeCF₃ ou SeRF sont en effet

des entités fluorées émergentes possédant des propriétés physico-chimiques intéressantes (notamment au niveau de la lipophilie des composés qui les portent), et elles connaissent actuellement un essor important. Puis nous souhaitons effectuer de nouveaux développements impliquant les radicaux alcoxy que nous avons récemment pu générer de manière très efficace à partir de sels de N-alcoxypyridinium. Dans un troisième temps, nous souhaitons nous orienter vers la génération de radicaux cyanyle et alcynyle, qui ont été très peu étudiés jusqu'à présent, et qui pourraient donner lieu à des transformations inédites avec des sélectivités nouvelles. Enfin, une dernière partie sera consacrée à la mise au point de procédés multicatalytiques alliant catalyse photoredox et organocatalyse, dans le but d'accéder à des composés énanti enrichis

Abstract:

Since the recent works of MacMillan, Yoon and Stephenson, photoredox catalysis has known an incredible renewal. This methodology consists in using small amounts of a photosensitizer which will be able to perform SET processes with the different substrates of the reaction medium, thanks to visible light irradiation. This is a powerful tool which allows carrying out radical transformations under mild and ecofriendly conditions (catalytic amounts, visible light, room temperature), especially when compared to classical radical chemistry (conditions with toxic and/or unstable initiators, UV irradiation...). In this context, we have been studying for the last 7 years the generation of perfluorinated radicals (RF = CF₃, C₄F₉, CFCI₂, CF₂Br) and SCF₃, and more recently alkoxy radicals, and we used them for the difunctionalization of alkenes. This "HDR" is structured around 4 main themes. First, we would like to study other fluorinated radicals, notably by combining fluorine with chalcogens such as selenium. The resulting SeCF₃ or SeRF moieties are indeed emerging groups with interesting physicochemical properties (in particular concerning the lipophilicity of molecules bearing such fluorinated entities), and they have currently known a significant expansion. Then, we wish to explore new developments involving alkoxy radicals which could recently be efficiently generated from N-alkoxypyridinium salts. In a third time, the generation of cyanide and alkynyl radicals will be explored, in order to find out innovative transformations with new selectivities. Finally, the last part will be devoted to the development of multicatalytic processes merging photoredox catalysis with organocatalysis, in order to access enantioenriched molecules.

INFORMATIONS COMPLÉMENTAIRES

M. Thierry Constantieux , Professeur, iSm2 – UMR 7313 (Rapporteur)

M. Louis Fensterbank, Professeur, Sorbonne Université – UMR 8232 (Rapporteur)

M. Frédéric Leroux, Directeur de Recherche, LIMA – UMR 7042 (Rapporteur)

M. Damien Prim, Professeur, UVSQ – UMR 8180 (Examineur)

**M. Paul Knochel, Professeur, Ludwig Maximilians Universität, Munich, Allemagne
(Examineur)**

M. Emmanuel Magnier, Directeur de Recherche, ILV – UMR 8180 (Tuteur)

Contact :

DSR - Service FED : theses@uvsq.fr