

Catalyse photorédox : coup de projecteur sur un outil innovant de synthèse durable



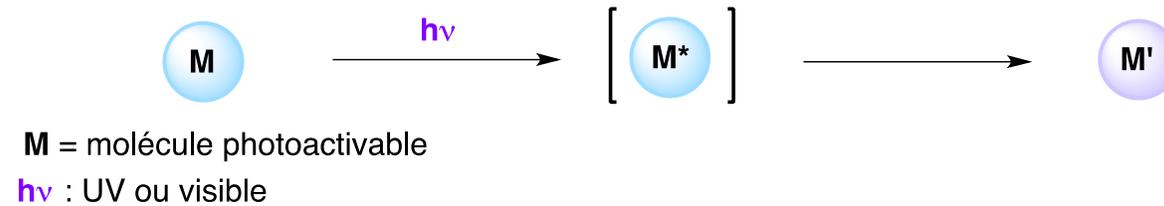
Amandine Guérinot

Chimie Moléculaire, Macromoléculaire, Matériaux, ESPCI Paris - PSL

Catalyse photorédox : une révolution

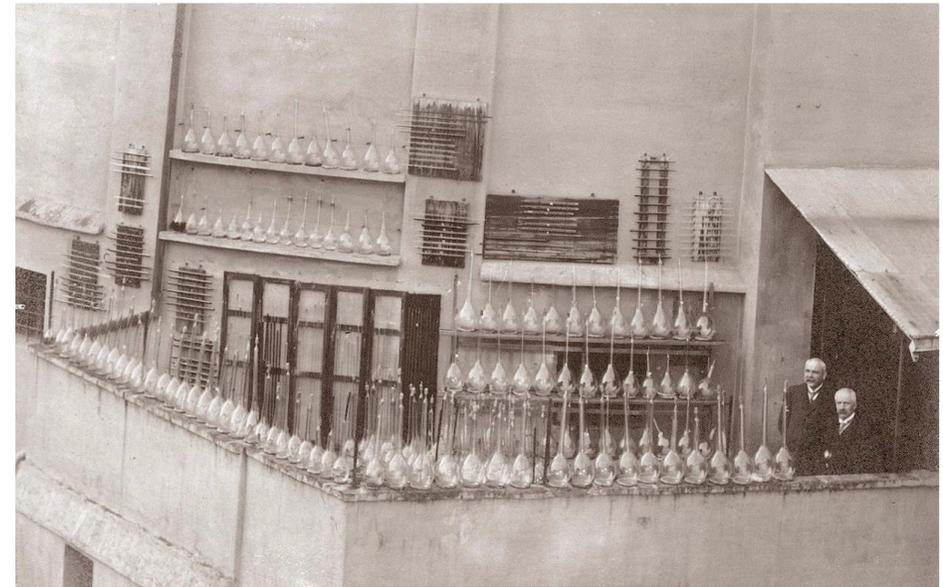
La photochimie : plus de 200 ans d'histoire

Photochimie : interaction de la **lumière** avec la **matière** entraînant des **transformations chimiques**.



T. Grotthus et J. W. Draper, ca. 1840

“Une radiation produit une action photochimique seulement si son énergie est absorbée par la substance affectée”

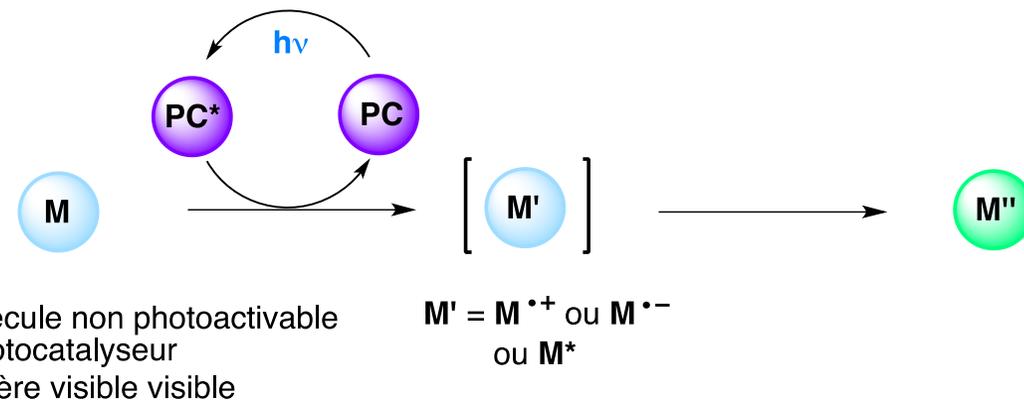


G. L. Ciamician et Silber
Université de Bologne, 1908

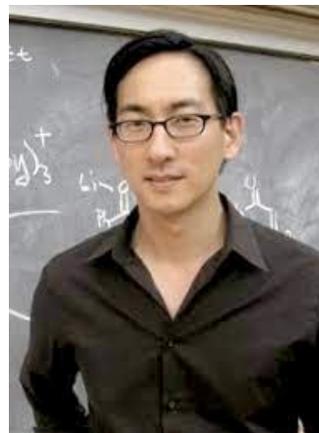
“Expériences sur le toit à la lumière du soleil”

La catalyse photoédox : une révolution

Catalyse photoredox : un photocatalyseur est excité par l'absorption d'une radiation lumineuse. À l'état excité, il est capable de réaliser un **transfert monoélectronique** (oxydation ou réduction) ou un **transfert d'énergie** vers une molécule du milieu réactionnel.



C. R. J. Stephenson
University of Michigan



T. P. Yoon
University of Wisconsin-Madison

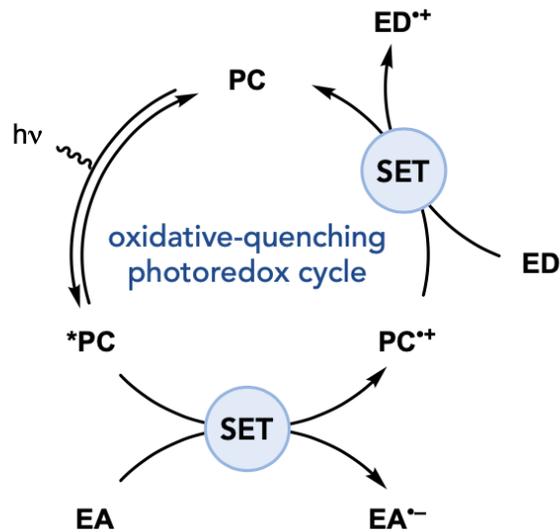


D. MacMillan
Princeton University

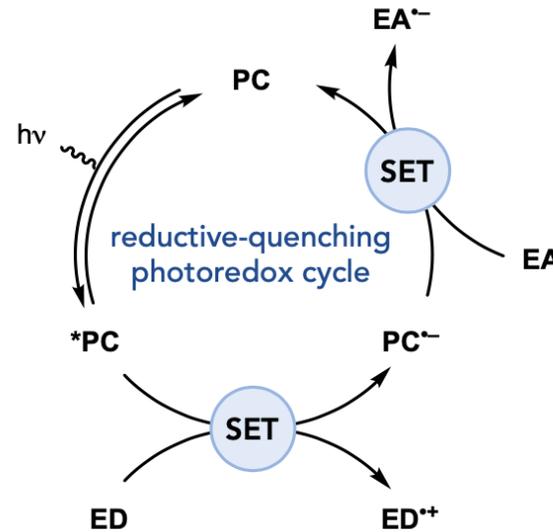
Cycles catalytiques

Transferts monoélectroniques

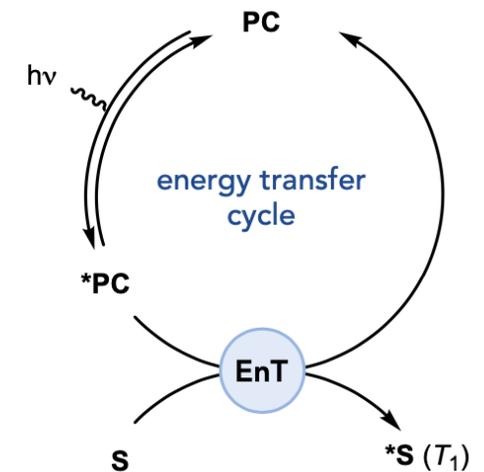
Quench oxydant



Quench réducteur



Transfert d'énergie



EA = molécule capable d'**accepter** un électron

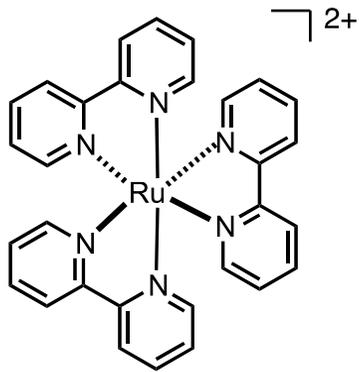
ED = molécule capable de **donner** un électron

SET = single-electron transfer

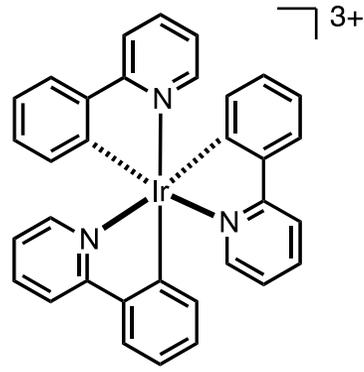
Le photocatalyseur réalise un SET vers une molécule (EA ou ED). Un second SET est nécessaire pour régénérer le photocatalyseur actif.

Photocatalyseurs classiques

Complexes métalliques



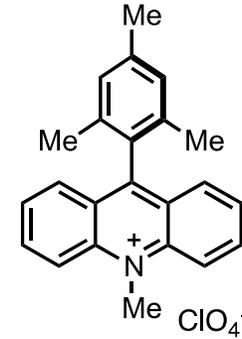
$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$
 $I_{\text{max}} 452 \text{ nm}$



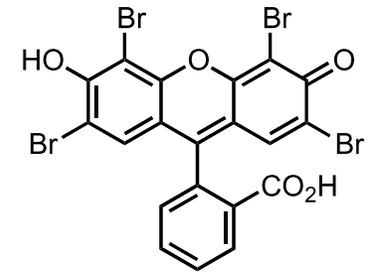
$[\text{fac-Ir}(\text{ppy})_3]^{3+}$
 $I_{\text{max}} 375 \text{ nm}$

- Excellentes propriétés photophysiques
- Temps de vie des états excités longs
- Large fenêtre de potentiels redox
- Métaux rares dans la croûte terrestre
- Coûts élevés

Photocatalyseurs organiques



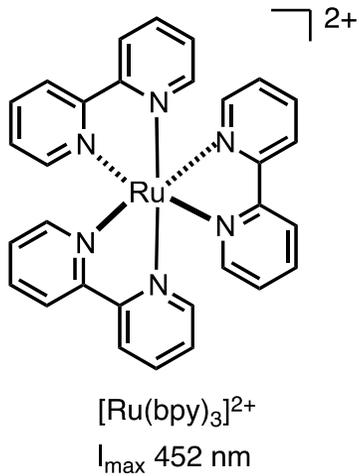
Mes-Acr⁺
 $I_{\text{max}} 430 \text{ nm}$



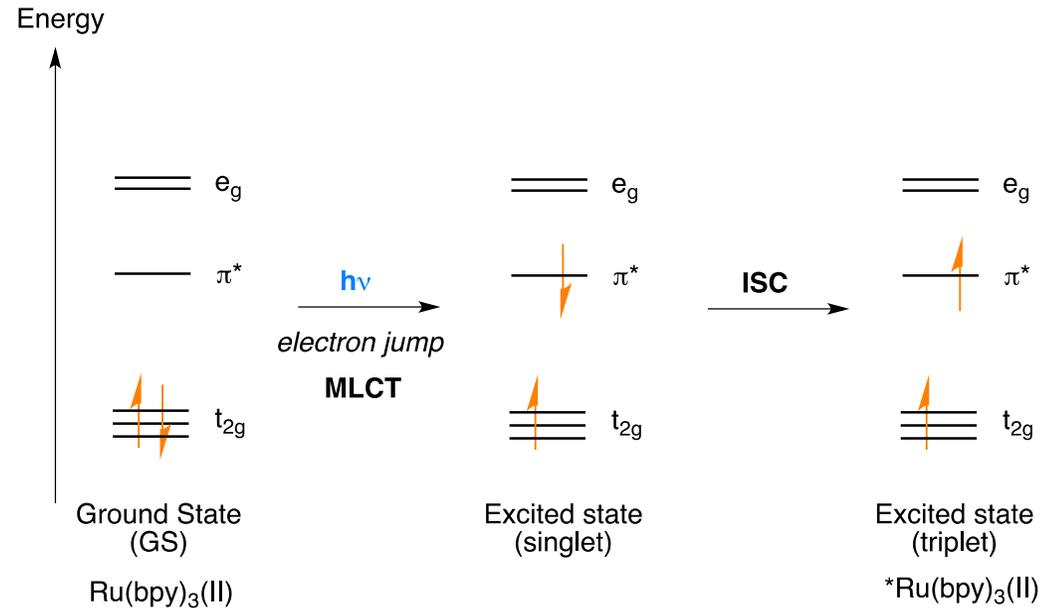
Eosin Y
 $I_{\text{max}} 539 \text{ nm}$

- Absence de métaux
- Problème de photostabilité

Focus sur $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$



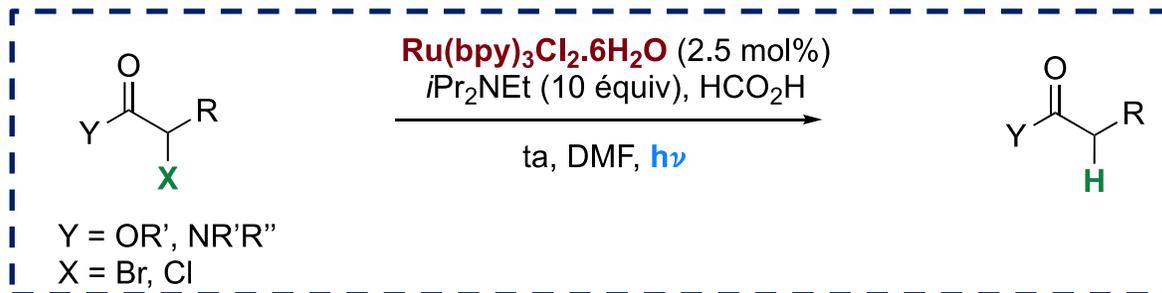
$E_{1/2}[\text{Ru}(\text{II})^*/\text{Ru}(\text{I})] = 0.77 \text{ V vs SCE}$
 $E_{1/2}[\text{Ru}(\text{III})/\text{Ru}(\text{II})^*] = -0.81 \text{ V vs SCE}$
 $E_{1/2}[\text{Ru}(\text{II})/\text{Ru}(\text{I})] = -1.33 \text{ V vs SCE}$
 $E_{1/2}[\text{Ru}(\text{III})/\text{Ru}(\text{II})] = 1.29 \text{ V vs SCE}$



MLCT = metal-to-ligand charge transfer
ISC = intersystem crossing

- Après absorption de la lumière, un électron passe de la t_{2g} du métal à la π^* du ligand (MLCT). L'état excité singulet évolue rapidement vers un état triplet plus bas en énergie.
- Temps de vie de l'état excité triplet = ca. 1100 ns. Procédés redox possibles avec d'autres molécules du milieu réactionnel.
- Forte modulation des potentiels redox avec l'absorption de la lumière : selon les espèces présentes dans le milieu le $\text{Ru}(\text{II})^*$ peut jouer le rôle d'oxydant ou de réducteur.

Réaction de déhalogénéation sans étain



QR Quench réducteur

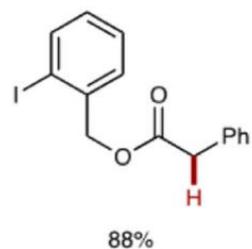
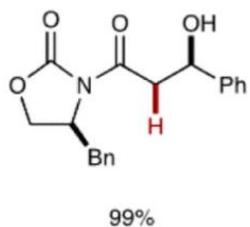
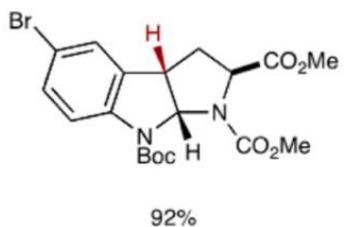
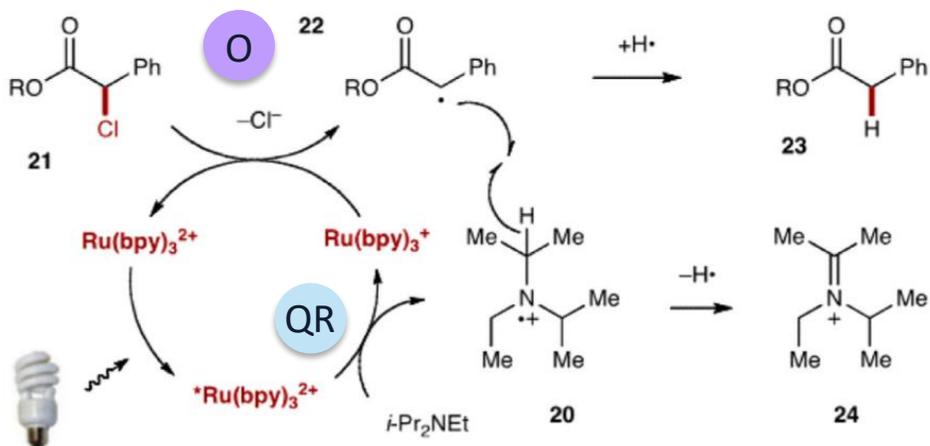
$$E_{1/2}[\text{Ru(II)}^*/\text{Ru(I)}] = 0.77 \text{ V vs SCE}$$

$$E_{1/2}[\text{DIPEA}^+/\text{DIPEA}] = 0.68 \text{ V vs SCE}$$

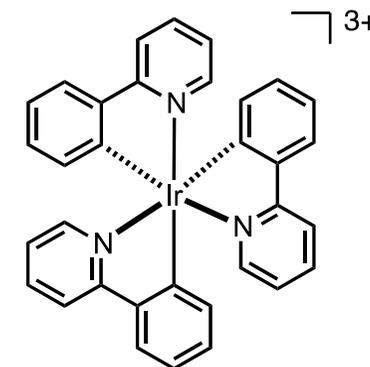
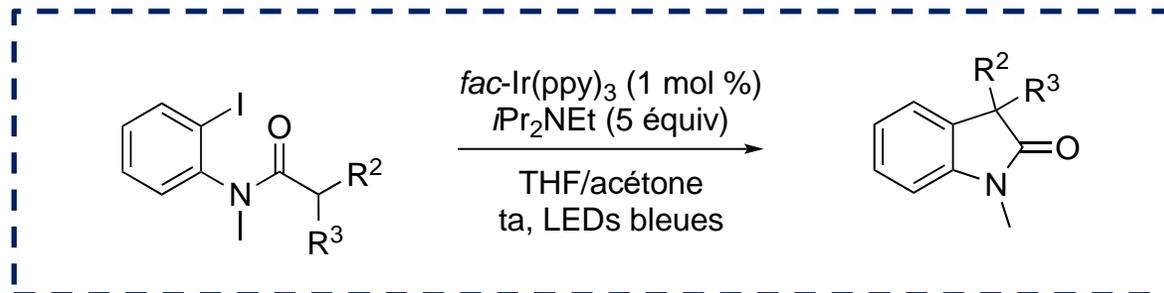
O Réoxydation du photocatalyseur/réduction de l'halogénure

$$E_{1/2}[\text{Ru(II)}/\text{Ru(I)}] = -1.33 \text{ V vs SCE}$$

$$E_{1/2}[\text{RX}/\text{R-X}^-] = \text{ca. } -0.49 \text{ V vs SCE}$$



Réactions en cascade



$[\text{fac-Ir(ppy)}_3]^{3+}$
 λ_{max} 375 nm

QO Quench oxydant

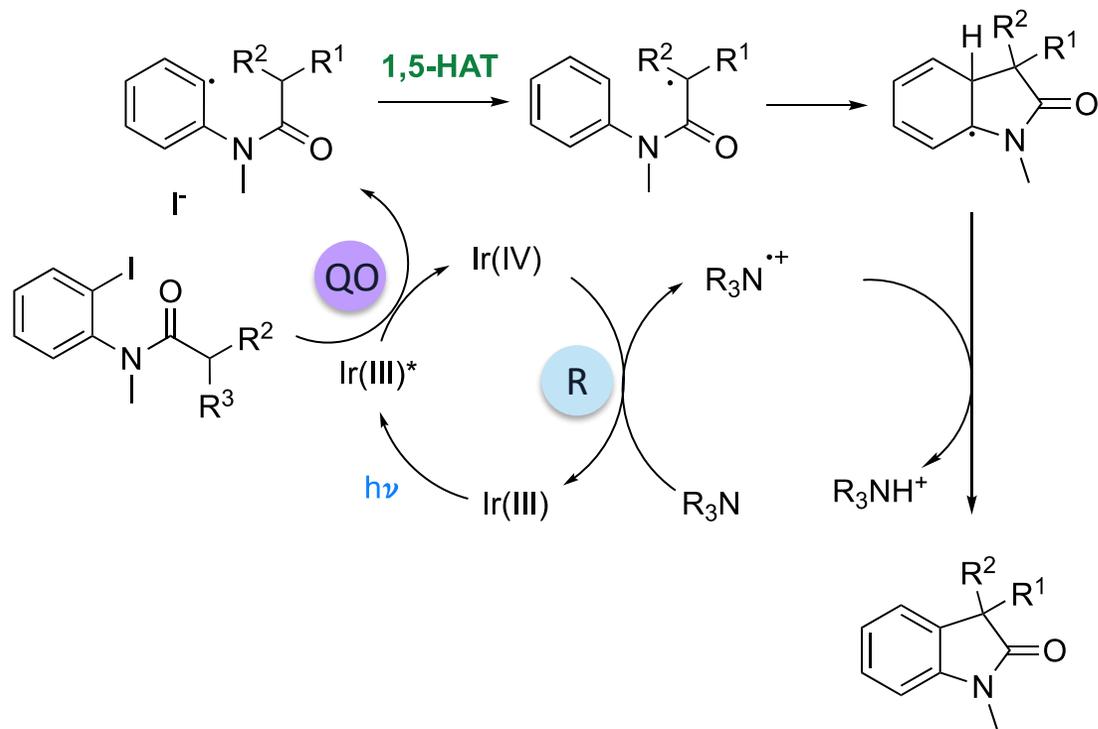
$$E_{1/2}[\text{Ir(IV)}/\text{Ir(III)*}] = -1.73 \text{ V vs SCE}$$

$$E_{1/2}[\text{R-X}^{\cdot-}/\text{RX}] = \text{ca. } -1.1 \text{ V vs SCE}$$

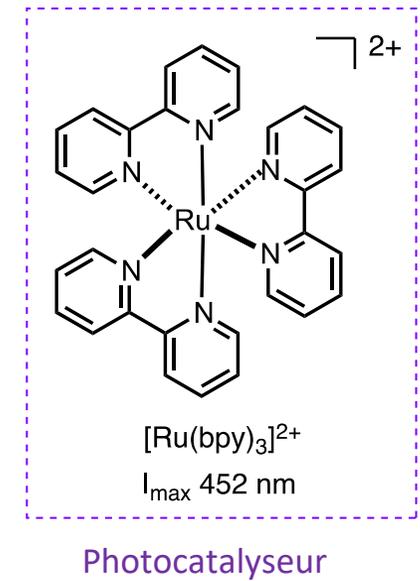
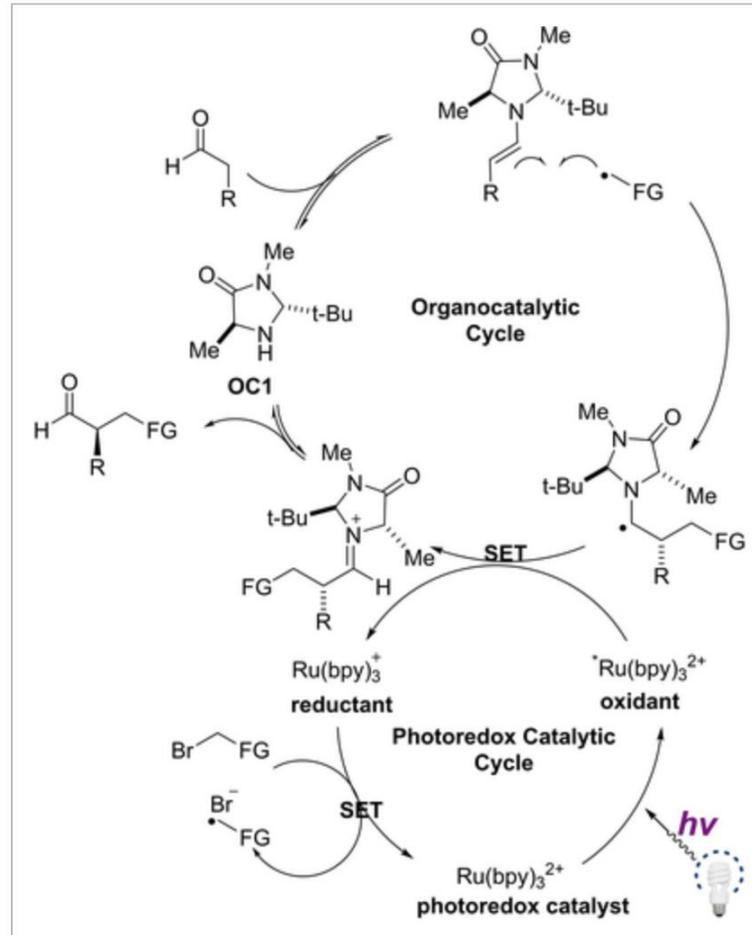
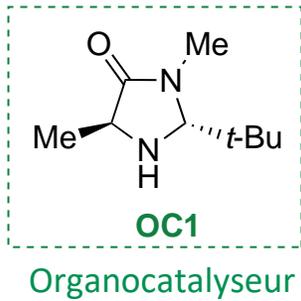
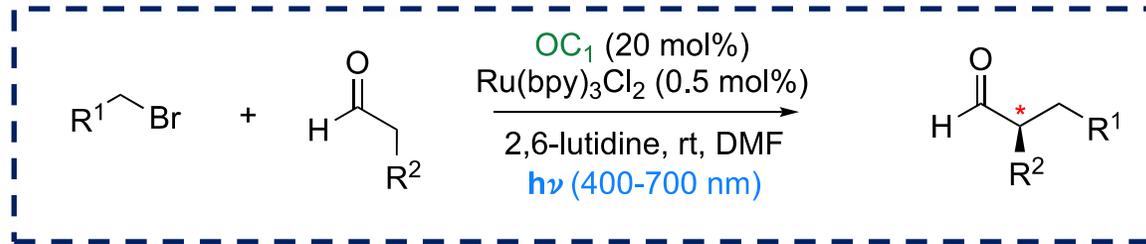
R Réduction du photocatalyseur

$$E_{1/2}[\text{Ir(IV)}/\text{Ir(III)}] = 0.77 \text{ V vs SCE}$$

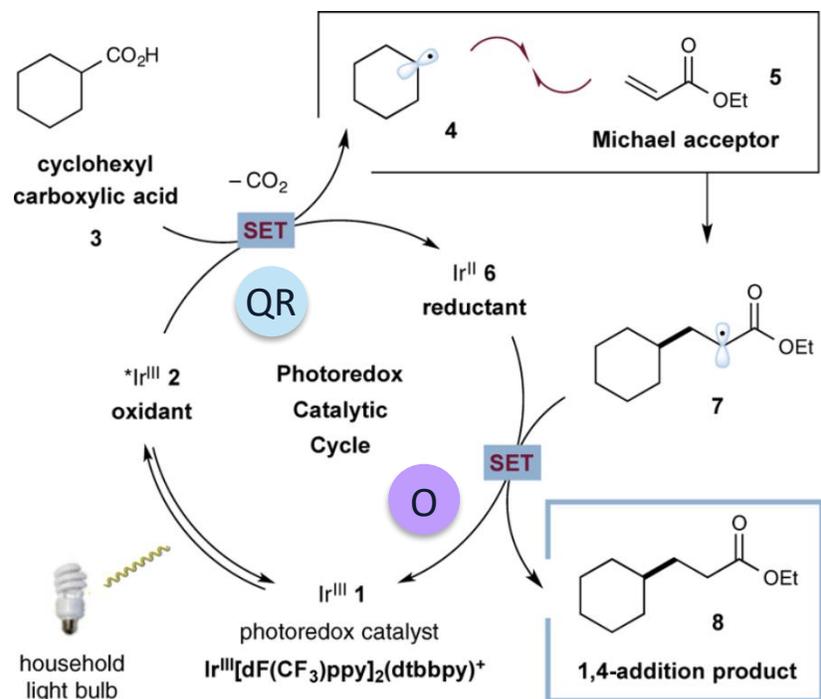
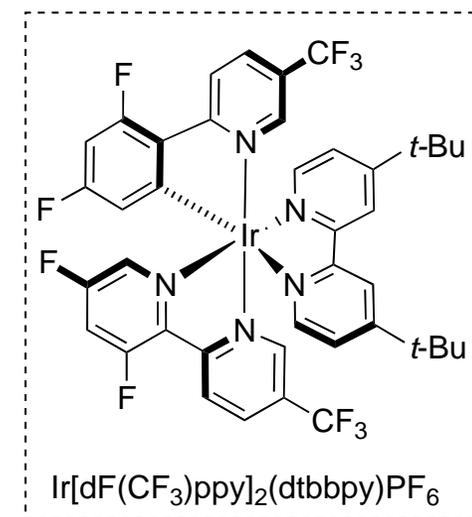
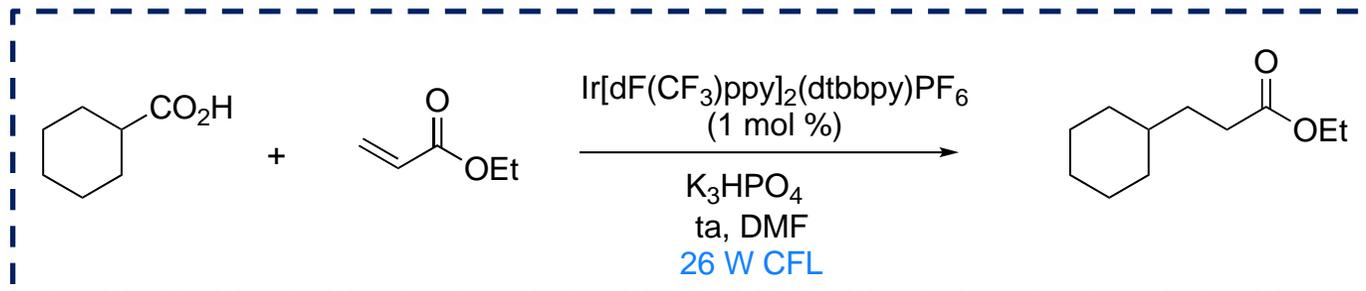
$$E_{1/2}[\text{R}_3\text{N}^{\cdot+}/\text{R}_3\text{N}] = 0.68 \text{ V vs SCE}$$



Photocatalyse/organocatalyse duales



Addition conjuguée décarboxylante



QR Quench réducteur

$$E_{1/2}[\text{Ir(III)}^*/\text{Ir(II)}] = 1.21 \text{ V vs SCE}$$

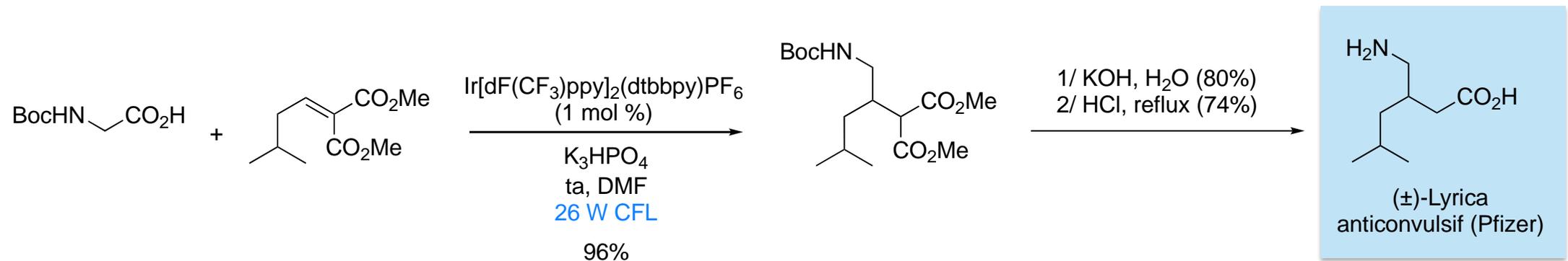
$$E_{1/2}[\text{RCOO}^-/\text{RCOO}^\bullet] = \text{ca. } 1 \text{ V vs SCE}$$

O Réoxydation du photocatalyseur

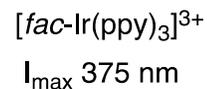
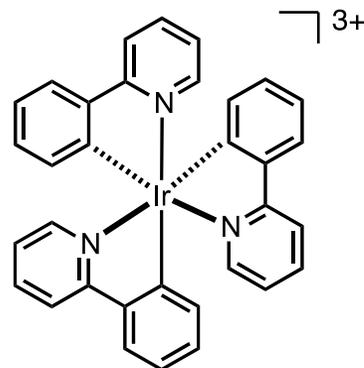
$$E_{1/2}[\text{Ir(III)}/\text{Ir(II)}] = -1.37 \text{ V vs SCE}$$

$$E_{1/2}[\text{7}^\bullet/\text{7}^-] = \text{ca. } -0.60 \text{ V vs SCE}$$

Application à la synthèse d'un médicament



Les limitations de la catalyse photoredox "classique"



250 mg, 421 €



Mine d'Iridium (86% en Afrique du Sud)

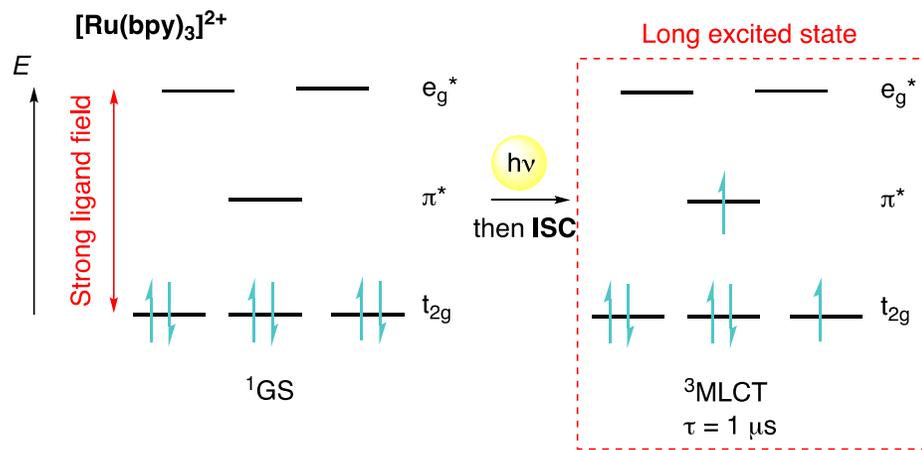
Marché < 10 t/an

Applications croissantes (OLED, moteurs, pots catalytiques...)

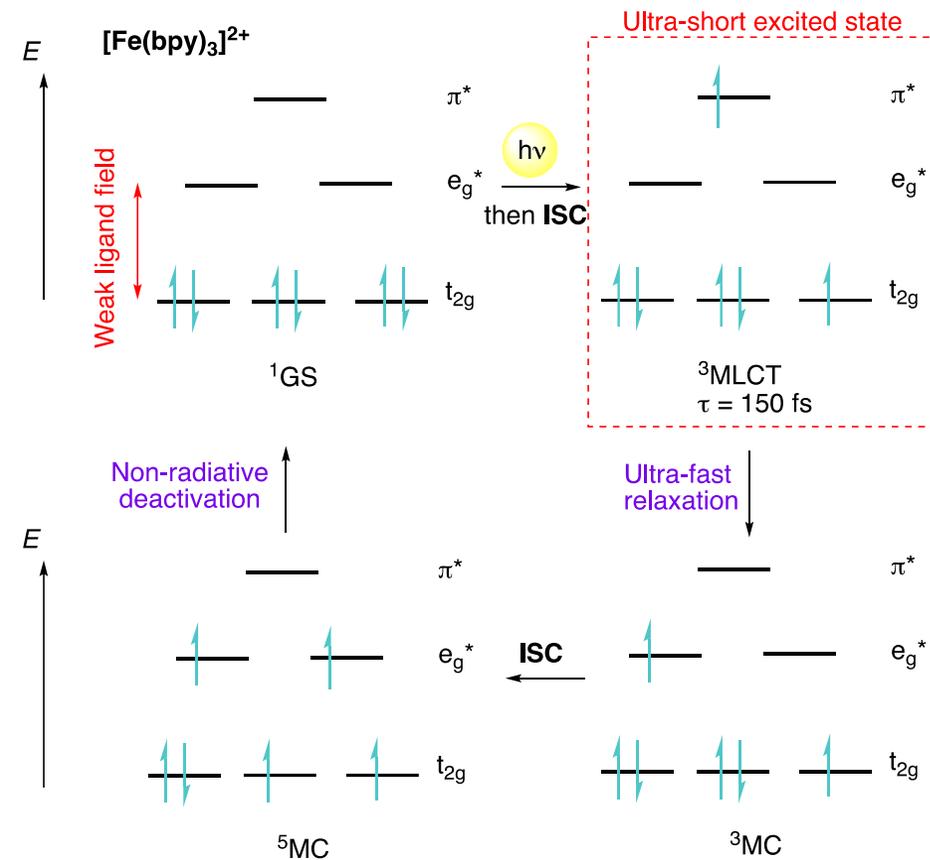
- Question de la durabilité
- Accès restreint en raison du prix
- Frein à l'industrialisation des procédés

Photocatalyseurs basés sur des métaux abondants

$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ versus $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$



Champ de ligand fort, temps de vie de l'état excité = ca 1 μs
Transferts monoélectroniques possibles

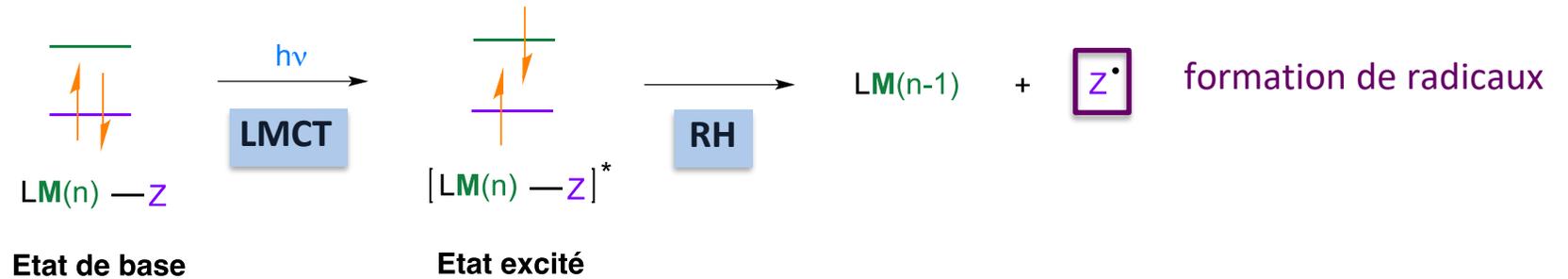


Champ de ligand faible, temps de vie de l'état excité = ca 150 fs
Transferts monoélectroniques impossibles

Catalyse photoredox : métaux abondants

Utilisation des métaux 3d en photocatalyse : un mécanisme différent

Exploiter la **labilité** des ligands dans les complexes LM – Z dans des **ruptures homolytiques photoinduites**



M = métal 3d ou lanthanide (Ce, Fe, Cu)
L = ligand spectateur
Z = OH, OC(O)R, halogène, N₃ ...

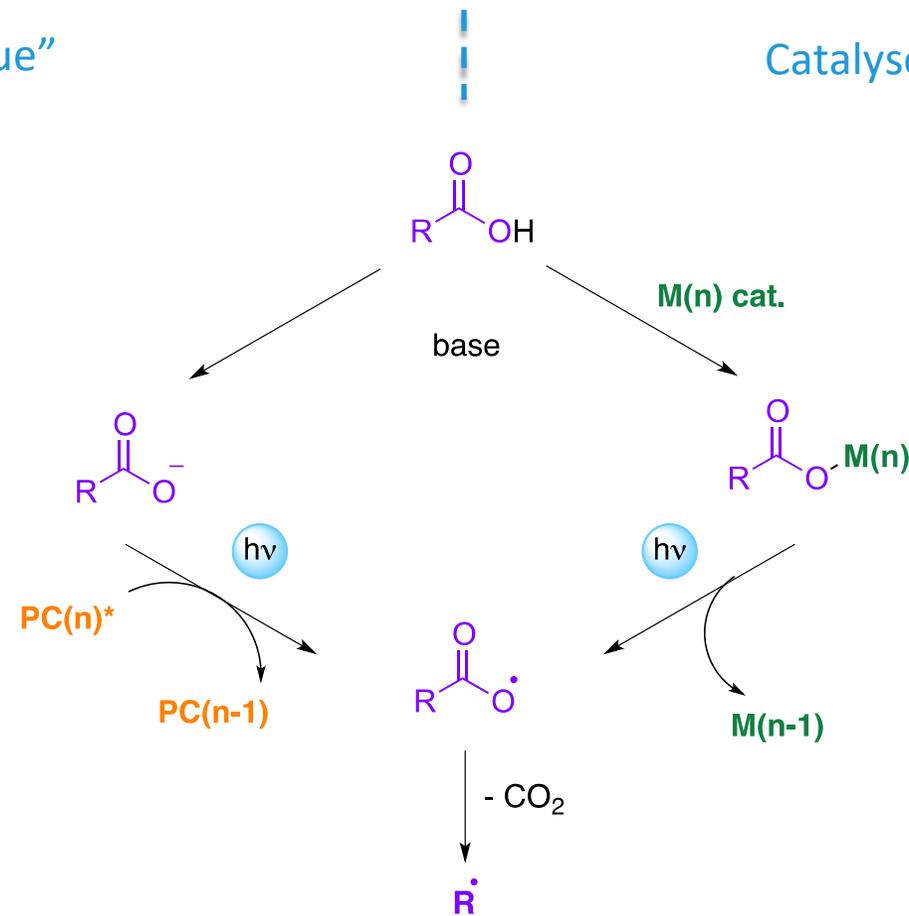
LMCT = ligand-to-metal charge transfer

RH = rupture homolytique de la liaison M-Z

Comparaison des deux approches : exemple de la décarboxylation

Catalyse photoredox "classique"

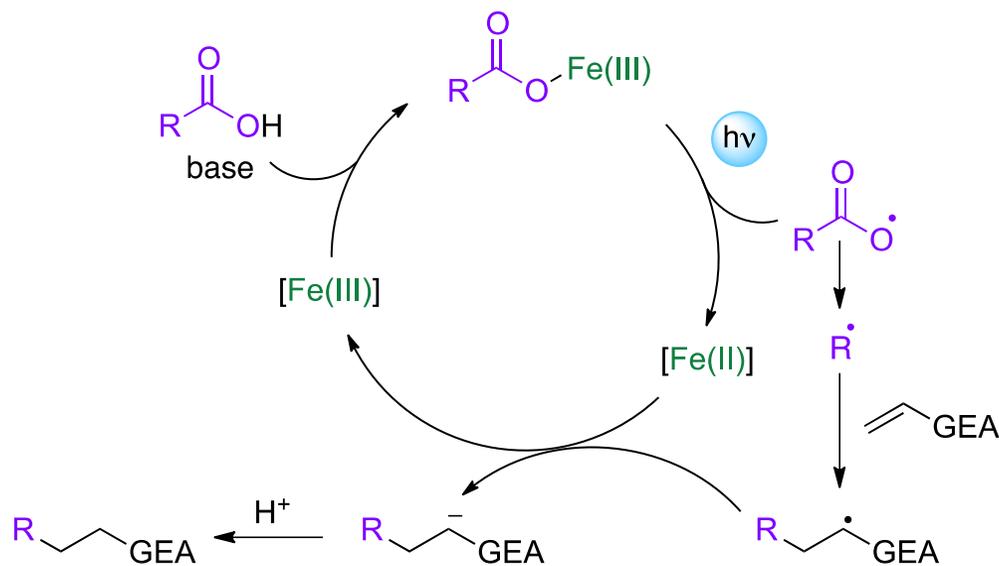
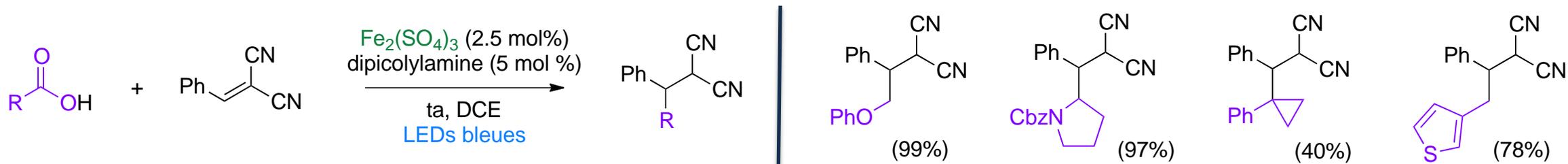
Catalyse photoredox avec des métaux 3d



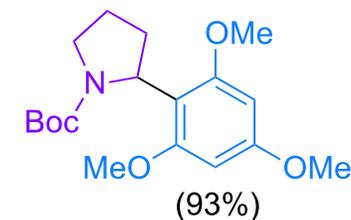
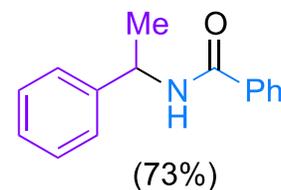
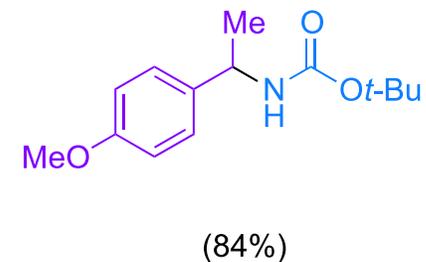
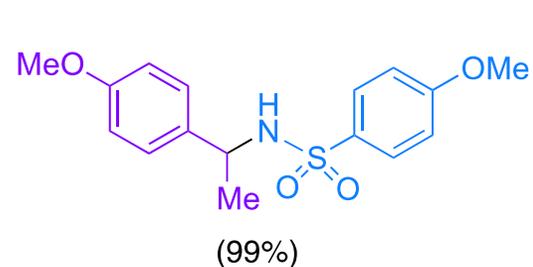
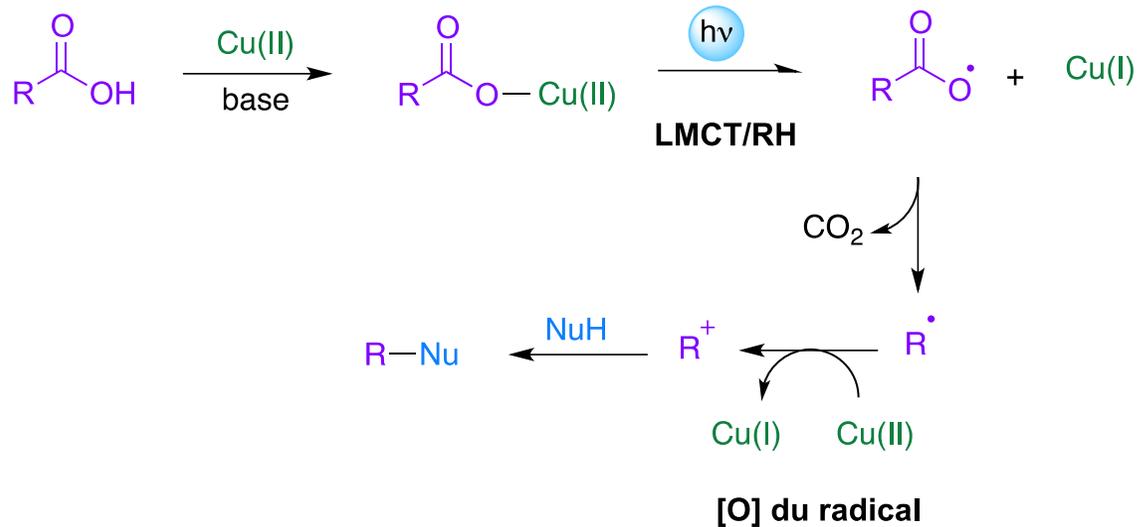
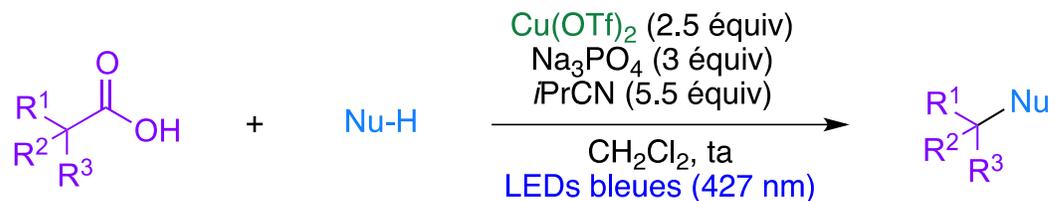
Le transfert électronique est un **processus intermoléculaire** : un long temps de vie de l'état excité du PC est nécessaire

Le transfert électronique est un **processus intramoléculaire** : un long temps de vie de l'état excité du PC n'est pas nécessaire

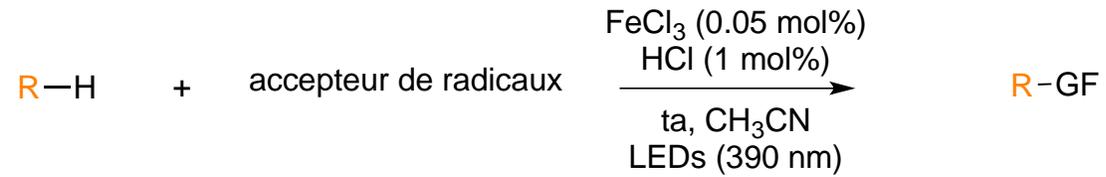
Addition conjuguée décarboxylante photoinduite catalysée au fer



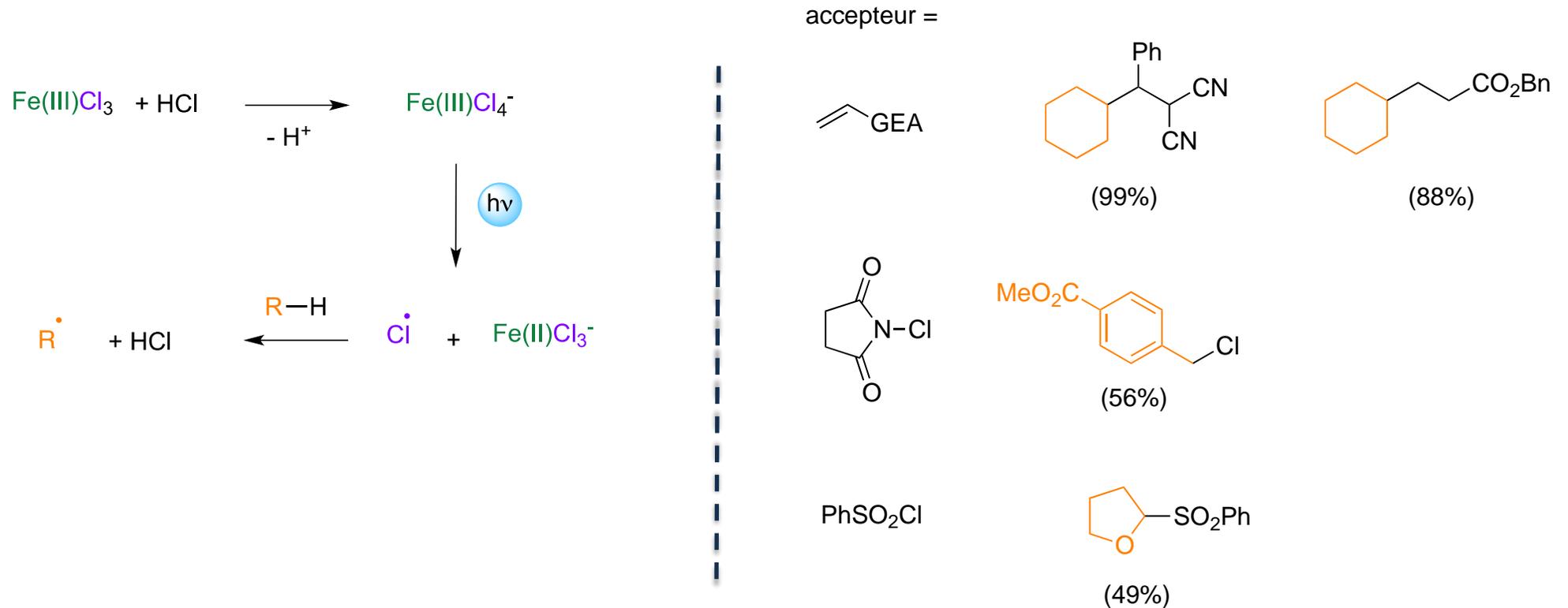
Transformations décarboxylantes photoinduite au cuivre



Formation de radicaux halogénés



GF = groupement fonctionnel



Montages expérimentaux

Des procédures peu standardisées



Quelques exemples de montages expérimentaux tirés de la bibliographie

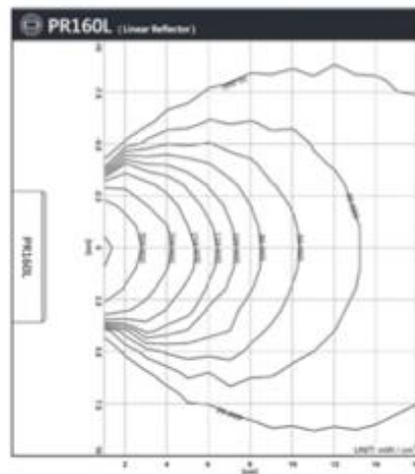
- Montages « faits maison », descriptions techniques incomplètes, peu caractérisés
- Problèmes de reproductibilité
- Paramètres clés : puissance lumineuse, distance à la lampe, température, sécurité

Conception et caractérisation d'un photoréacteur

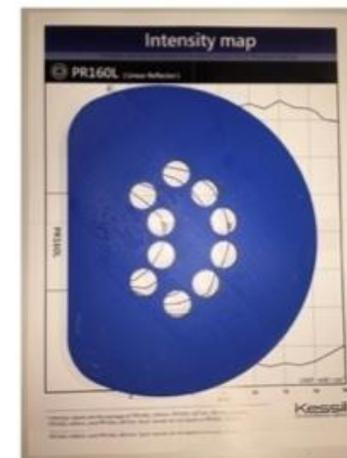
- Conception



Lampe Kessil (LEDs bleues)

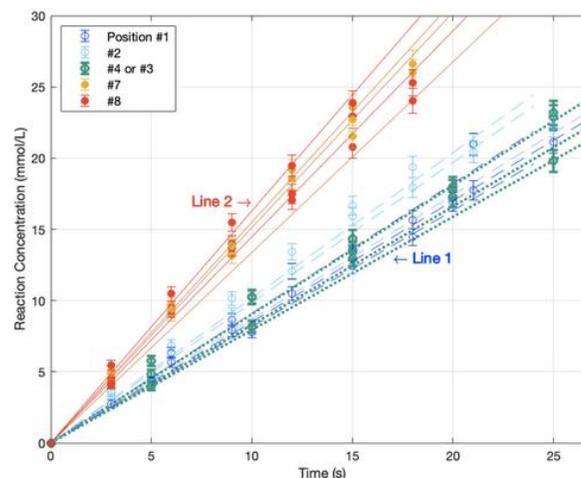


Profil d'intensité lumineuse



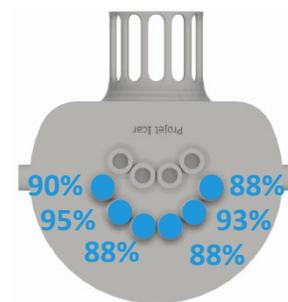
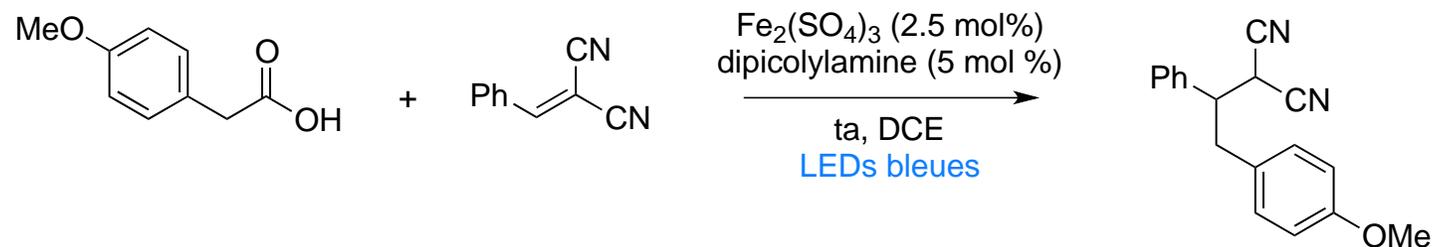
Couvercle avec positions iso-intensité

- Impression 3D



Puissance lumineuse homogène
(mesure par actinométrie)

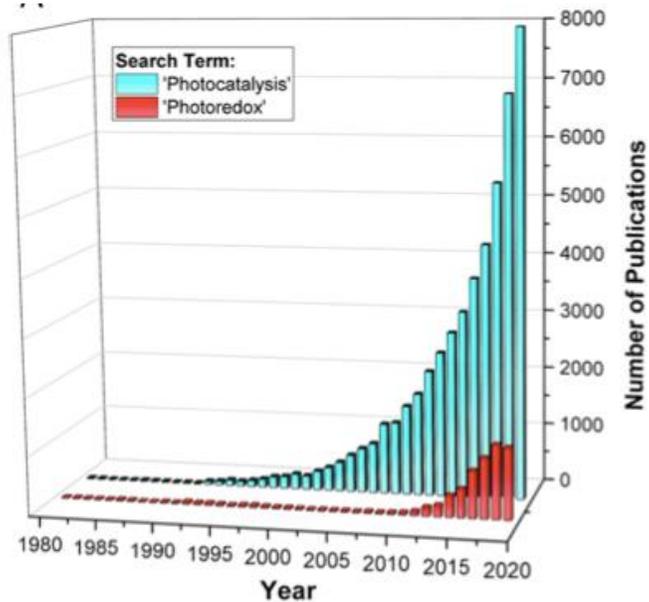
Evaluation de la reproductibilité en conditions réelles



- Equivalence des positions
- Réactions en parallèle possibles
- Reproductibilité des résultats

Catalyse photoredox

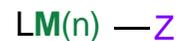
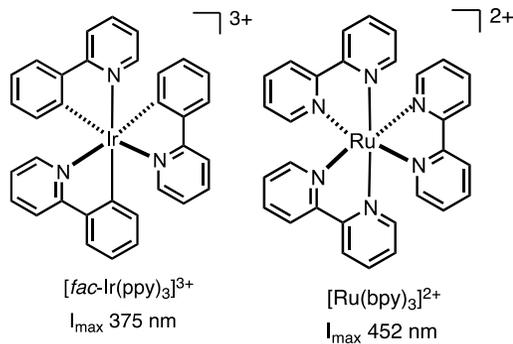
Une révolution en synthèse organique



D'après Web of Science

F. Vilela et al. *Beilstein J. Org. Chem* **2020**, *16*, 1495.

Plusieurs approches



- Photocatalyseurs basés sur des métaux précieux
- Large diversité de transformations
- Processus redox intermoléculaires
- Problème de durabilité et de coût

- Utilisation de métaux 3d
- Domaine en rapide croissance
- Processus redox intramoléculaires

Les défis

- Montée en échelle, industrialisation : chimie en flux continu
- Utilisation de radiations peu énergétiques

Merci !

