

Les s-tétrazines : Une nouvelle plateforme de catalyse photorédox

Tuan LE,^{1,*} Thibaut COURANT,² Clémence ALLAIN,¹ Géraldine MASSON,² Pierre AUDEBERT¹

¹ PPSM, Ecole normale supérieure Paris Saclay, 61 Avenue du Président Wilson, 94230 CACHAN

² ICSN-CNRS-UPR 2301, 1 Avenue de la Terrasse, 91198 Gif-sur-Yvette

* tuan.le@ens-paris-saclay.fr

Les s-tétrazines (Fig. 1) sont des molécules de structure simple avec un pouvoir oxydant, et en particulier photooxydant, démontré grâce à leur noyau hétéroaromatique riche en azotes électronégatifs. Leur haut potentiel d'oxydation en état excité sous irradiation lumineuse ainsi que leur réduction réversible en radical-anions font donc des tétrazines un catalyseur photo-oxydant prometteur.¹ Pourtant seule la 3,6-di(pyridin-2-yl)-1,2,4,5-tétrazine a été utilisée jusqu'alors comme photo-catalyseur, comme en témoigne les travaux du groupe de de Biswas².

Nous présenterons dans cette communication la synthèse et l'évaluation des propriétés physico-chimiques de certaines tétrazines possédant des groupes substitués électroattacteurs, puis leur application comme photocatalyseurs oxydant dans une transformation chimique particulière, le clivage de la liaison C-S des α -carbamoylsulfides³ (Fig. 2).

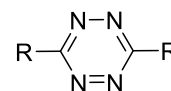


Figure 1 - Structure des s-tétrazines

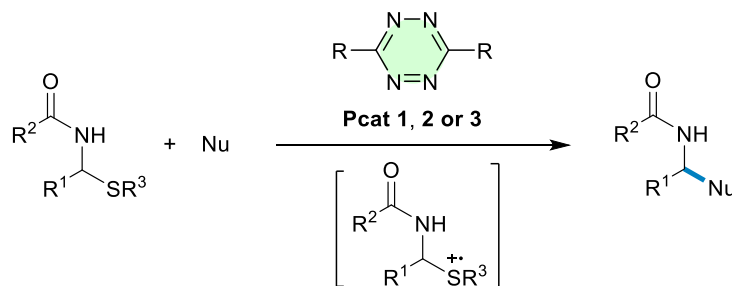


Figure 2 - Le clivage de la liaison C-S des α -carbamoylsulfides par tétrazine

Les résultats obtenus⁴ sont très prometteurs et il est tout à fait possible que l'on puisse élargir le champ d'application des tétrazines vers d'autres réactions photorédox (par exemple de dépollution).

Références

[1] Clavier, G.; Audebert, P. s-Tetrazines as Building Blocks for New Functional Molecules and Molecular Materials. *Chem. Rev.* **110** (2010), 3299.

[2] Samanta, S.; Das, S. Biswas, P. Photocatalysis by 3,6-Disubstituted-s-Tetrazine: Visible-Light Driven Metal-Free Green Synthesis of 2-Substituted Benzimidazole and Benzothiazole *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 11184.

[3] Jarrige, L.; Levitre, G.; Masson, G. Visible-Light Photoredox-Catalyzed Coupling Reaction of Azoles with α -Carbamoyl Sulfides. *J. Org. Chem.* **81** (2016), 7230.

[4] Le, T., Allain, C., Merad, J. Courant, T. Audebert, P., Masson, G., submitted to ChemCatChem.