

DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **11 décembre 2023**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **Monsieur ARCHER Gaétan**

Titre de la thèse : « *Génération d'organocatalyseurs radicalaires par voie photorédox : application à la fonctionnalisation C-H par abstraction d'atome d'hydrogène et à la catalyse radicalaire covalente* »



Résumé

La génération de catalyseurs radicalaires est un défi important de la synthèse organique moderne. En effet, ce type de catalyseurs bénéficie de la réactivité unique des espèces radicalaires (substitutions homolytiques, additions radicalaires, transferts mono-électroniques) et sont ainsi capable d'effectuer des transformations catalytiques inenvisageables en chimie classique à deux électrons (catalyse de transfert d'atomes, catalyse radicalaire covalente). Dans le même temps, le formidable développement de la catalyse photorédox permet, aujourd'hui, la génération de radicaux libres de manière catalytique et en conditions douces par le biais de transferts mono-électroniques (SET) initiés sans autre source d'énergie que la lumière visible. Ce manuscrit présente des approches photorédox pour la génération d'organocatalyseurs radicalaires cationiques et leur utilisation en synthèse. Dans le cadre de ces travaux, deux domaines de la catalyse radicalaire ont été étudiés : a) les transferts d'atomes d'hydrogène (HAT) catalytiques appliqués à la fonctionnalisation C-H des polyols. Cette étude s'est appuyée sur la génération catalytique d'anions carbonates et borinates pour activer les liaisons C-H ciblées vis-à-vis de promoteurs de HAT cationiques ; b) la catalyse radicalaire covalente (CoRC) orchestrée par une toute nouvelle classe de radicaux thiyles générés par catalyse photorédox: les radicaux *isothiouronyles*. L'ensemble de ces travaux a permis le développement de nouvelles stratégies de modulation de la réactivité des organocatalyseurs radicalaires tout en étendant leur champ d'applications en synthèse.