



HAL
open science

Ligands ambiphiles et coopérativité métal - acide de Lewis

Cyril Alexis Theulier

► **To cite this version:**

Cyril Alexis Theulier. Ligands ambiphiles et coopérativité métal - acide de Lewis. Chimie de coordination. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2021. Français. NNT : 2021TOU30013 . tel-03235432

HAL Id: tel-03235432

<https://theses.hal.science/tel-03235432>

Submitted on 25 May 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE

En vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse 3 - Paul Sabatier

Présentée et soutenue par
Cyril, Alexis THEULIER

Le 3 mars 2021

Ligands Ambiphiles et Coopérativité Métal / Acide de Lewis

Ecole doctorale : **SDM - SCIENCES DE LA MATIERE - Toulouse**

Spécialité : **Chimie Organométallique et de Coordination**

Unité de recherche :

LHFA - Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée

Thèse dirigée par

Didier BOURISSOU et Ghenwa BOUHADIR

Jury

M. Matthieu SOLLOGOUB, Rapporteur

M. Vincent GANDON, Rapporteur

Mme Isabelle MALFANT, Examinatrice

M. Didier BOURISSOU, Directeur de thèse

“You never know until you’re there [...]. But that the search! You’ve just got to keep trying, you’ve got to show up to places with no expectation.”

Mick Fanning – Unfinished Business – The Search

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier les membres du jury de thèse qui ont accepté de juger mon travail: Messieurs Vincent Gandon et Matthieu Sollogoub pour avoir accepté de rapporter mon travail et madame Isabelle Malfant pour avoir présidé ce jury. Un grand merci pour l'intérêt que vous avez consacré à mes travaux et pour les discussions très intéressantes que nous avons eues.

Je voudrais ensuite remercier mes deux directeurs de thèse. Didier, je te remercie énormément de m'avoir accueilli dans la famille LBPB. Nous nous sommes rencontrés quelques années avant alors que j'étais sur les bancs de l'école et j'avais déjà pu remarquer la rigueur scientifique qui t'anime. Autant dire que je ne pouvais pas rêver d'une meilleure formation que celle que j'ai pu avoir au LHFA. Bien que d'énormes progrès restent à faire, tu as su m'inculquer le désir de toujours pousser plus loin nos ambitions et notre compréhension en se basant sur une méthodologie de travail dont l'efficacité n'est plus à démontrer aujourd'hui. J'ai énormément appris à ton contact et je t'en suis très reconnaissant. Ghenwa, je ne pourrais jamais suffisamment te remercier de m'avoir guidé pendant toutes ces années. Tu es une personne extraordinaire avec une passion pour la chimie qui est à toute épreuve. Je suis réellement admiratif de ta volonté dont j'espère m'inspirer pour mes aventures à venir. Malgré mes nombreux défauts, tu as toujours su me remettre sur la bonne voie. Tu attends beaucoup de tes étudiants mais tu as joué un rôle très actif dans ma formation. D'apparence « dure », on se rend très vite compte de ta bienveillance. Ces qualités m'ont toujours encouragé à venir au laboratoire pour travailler avec toi.

Je remercie également Blanca pour son dynamisme. On me trouve souvent hyperactif mais ça ne m'étonnerais pas qu'étudiante toi aussi tu courrais dans les couloirs du laboratoire. En dépit de tes nombreuses obligations, tu as toujours su te montrer disponible pour m'aider et discuter. De manière générale tu portes un réel intérêt au bien-être des étudiants et tu participes grandement à l'atmosphère familiale de l'équipe. Cela a réellement été un plaisir de pouvoir travailler à ton contact. Merci également pour ton aide pour la traduction. Qui sait ? Peut-être qu'après mon postdoc en Espagne je serais capable de parler espagnol avec toi.

Julien, que dire !!! Tu m'en auras fait baver pendant ces trois ans. Mais qui aime bien châtie bien à ce que l'on dit. Enfin j'espère que c'est pour cela. Ta consternation à l'écoute de mes histoires a souvent ponctué nos pauses café. D'ailleurs j'aimerais bien voir ta tête quand tu vas comprendre d'où vient la citation en début de mon manuscrit. Je dois avouer que je me faisais un malin plaisir à te provoquer. Ça va énormément me manquer. Sisisisisisi !!! Tu es une personne géniale avec plein de qualités. Tu joues un rôle plus qu'important dans la formation des étudiants. On peut toujours compter sur toi et tu es souvent la première personne et parfois la seule à qui on peut dire certaines choses. J'espère que tu continueras à être aussi proche de nous.

Gyorgy, tu es arrivé au laboratoire à une période relativement compliquée de ma thèse. Par conséquent on n'a pu échanger autant que j'aurais aimé le faire. Mais je t'ai côtoyé assez longtemps pour remarquer ta grande gentillesse. Je suis vraiment content que quelqu'un comme toi soit arrivé dans l'équipe. Je garderais un super souvenir du marathon que tu as organisé. Enfin surtout le souvenir de ton dos puisque du début à la fin de notre relais je suis resté bien derrière toi !

Je tiens également à remercier les anciens (Abdoulla, Polo, Carlitto et Saamy) qui m'ont fait me sentir à la maison dès mon arrivée au laboratoire. Abdallah, le roi de la prank ! On a bien rigolé ensemble. Dommage qu'on ne se soit vu que si peu, je n'aurais pas eu le temps de dépasser le maître. Paul, tu es quelqu'un de très controversé. Mais lorsqu'on apprend à te connaître, on découvre une personne vraiment attachante. J'ai vraiment beaucoup aimé travailler et rigoler avec toi. Enfin Charlie, tu es certainement le mec le plus drôle que j'ai rencontré. On a passé plein de moments inoubliables au labo comme en dehors. Je suis un réel fan de ta double personnalité. D'un côté tu es quelqu'un de doux et de très apaisant. Tu m'as énormément manqué à la fin de ma thèse. Et d'un autre côté tu es rock'n roll et déjanté. Je me souviendrais toujours du concert de Royal Blood et de son « wall of death » avec toi. Un grand merci également à Saamy. Encore quelqu'un d'adorable. Tu prends soin de tes amis, toujours prêt à rendre service sans compter. Je suis content de t'avoir rencontré.

Je remercie tout particulièrement trois personnes qui ont énormément comptées pendant ma thèse. Tout d'abord Maxime, aka Boudji ou encore l'empereur de la Malaisie (toi-même tu sais). Tu as été mon grand fréro pendant plus de deux ans. C'est toi qui m'as formé sur la chimie des ligands amphiphiles mais je te remercie surtout pour toutes les autres choses que l'on a pu partager. Pressé de pouvoir venir te voir en Californie mamène ! Un grand merci également à Marine (avec un Y) et Aymeric. Maryne, tu es certainement la personne la plus foncièrement gentille que j'ai eu la chance de rencontrer. Tu as été ma confidente dans les épreuves les plus dures (personnelles et professionnelles). Tu as également été une personne fédératrice au sein de l'équipe. Tu nous as fait kiffer ! Grâce à toi nous avons passé plein de moments géniaux tous ensemble. Changes pas, je t'adore comme tu es !!! Eimmerik, c'est pareil. On ne compte plus toutes nos discussions en pause clope. J'ai passé plein de super moments avec toi et je suis sûr qu'il y en a plein d'autres à venir. Je me fais la promesse qu'un jour je réussirais à te battre à Mario Kart.

Enfin, merci aux autres membres de l'équipes LBPB. Arnaud, tu es comme mon petit fréro du labo. On a eût beaucoup de discussions intéressantes sur la chimie, mais surtout qu'est-ce qu'on a pu rigoler. Tu es une personne que j'apprécie énormément tant pour tes compétences en recherche que pour tes qualités humaines. Je suis très heureux d'avoir croisé ta route et je te souhaite bonne chance pour tes prochaines aventures. Mais crois-moi, pour un mec comme toi, la chance n'aura rien à y voir. Mathilde, la doyenne, cette fois-ci je ne t'oublie pas ! On a beau avoir un parcours similaire, on peut dire que l'on est très différent. C'est pour cette raison que j'ai beaucoup apprécié de t'avoir à mes côtés. Tu fais un travail génial et tu as beaucoup de qualités. Essaies de ne pas trop t'inquiéter pour le futur et de continuer à t'éclater au labo. Car c'est certain qu'il te réserve de très belles choses aussi. Et je n'oublie pas les post-docs bien évidemment. A commencer par Enrico. Tu es quelqu'un de haut en couleur avec une personnalité affirmée. C'est ce que je préfère chez toi. Les difficultés dans nos travaux nous ont rapproché et aujourd'hui j'ai beaucoup d'affection pour toi. J'espère garder contact et passer d'autres moments ensemble. Omar, je suis content que tu sois arrivé au laboratoire. Ta rigueur est remarquable et tu as réellement mis de l'ordre dans le laboratoire, surtout en boîte-à-gants. Je ne suis pas le meilleur des élèves mais je compte progresser de ce côté. Tu t'es toujours montré disponible pour m'aider quand c'était nécessaire et je t'en remercie. Bon courage pour la suite. Alexis, c'est dommage que l'on se soit rencontré si tard. Mais en si peu de temps on se sera déjà bien marré. Je ne te remercierais jamais assez pour m'avoir aidé dans ma recherche du post-doctorat. T'es un mec en or !!! (J'espère que tu kiffes mon dernier jeu de mots). Je suis également ravi d'avoir croisé le chemin d'autres membres de l'équipe tels que Marthe et David.

Toutefois la famille LHFA est bien plus grande que l'équipe LBPB. J'ai également eut la chance de rencontrer des personnes géniales. Jean (aka Janus), j'aurais appris trois choses avec toi. La première c'est qu' « on n'est pas des bêtes ». Pas sûr que la règle s'applique dans ton cas. La deuxième c'est qu'il ne faut pas faire de « blind-test » avec toi. Et la troisième c'est que les fêtes avec toi peuvent être dangereuses. Sans rire, j'ai plein de bons souvenirs de moments passés avec toi. Merci également à l'équipe SHEN qui est au top. Soukaina et Pujol, vous avez le cœur sur la main. Julien quant à toi, tu as toujours le mot pour rire. Je n'oublie pas le petit Hugo que j'ai vu arriver en stage de master. Je suis content que tu ais intégré le LHFA pour ta thèse. Cela m'a permis de pouvoir passer plus de temps à tes côtés. Cela dit, je compte sur toi pour t'améliorer aux fléchettes. Enfin, je suis ravie de l'arrivée de l'équipe COP au LHFA qui m'a permis de rencontrer Coco, encore un mec génial avec qui il est toujours intéressant de discuter. Mais cela m'a également permis de retrouver Valentin que j'ai connu en stage de M1. Je suis heureux que vous ayez rejoint la famille LHFA.

Un grand merci également aux personnes investies dans les supports techniques du laboratoire. Que ce soient Nathalie et Sonia pour la cristallographie, Pierre, Marc et Caro pour le service RMN, Julien pour la maintenance des boîtes-à-gants, Olivier pour nous simplifier grandement la vie ainsi que l'équipe de Karinne Miqueux pour les calculs DFT. En plus d'être des gens formidables, votre participation dans mes projets s'est avérée à plusieurs reprises être décisive et je vous en remercie.

Les meilleurs pour la fin, s/o à la Crew qui m'a tellement fait kiffer en dehors du labo : Castor, Toto, Popo, Nico, Raph, Kraken, Tuteur, Leach, Dave, Eiddy, Eva, Dams', Ryne, ... Ces trois années passées à Toulouse m'ont fait réaliser à quel point les potos sont indispensables. J'ai énormément de chance de vous avoir eu à mes côtés. Vraiment pressé que ce virus soit derrière nous pour pouvoir se retrouver tous ensemble et faire encore n'importe quoi. Je tiens à remercier tout particulièrement les Castaing qui ont été pour moi une famille de substitution. Avec Christelle et Arthur qui sont parmi les personnes les plus généreuses que je connaisse, toujours à faire profiter les autres. Je ne compte plus les moments inoubliables passés avec vous. Un immense merci à Victor, surnommé « mon âme-sœur » par mes amis du laboratoire. Tu es certainement la personne qui m'a le plus influencée jusqu'à présent, et pour le meilleur. Tu es un ouf, mais comme le disait Michel Audiard : « Heureux soient les fêlés, car ils laisseront passer la lumière ». J'ai énormément de chance de pouvoir te compter dans mes amis.

Enfin, je remercie ma famille. A commencer par ma mère à qui je dois une grande partie de ma personnalité : mon enthousiasme, mon côté provocateur, ma grande « gueule », ma maladresse, etc. Tu as toujours été là pour moi sans jamais faillir, toujours à faire de mon bonheur une de tes priorités. Je ne te remercierais assez pour tout ça et encore plein d'autres choses. Je tiens ensuite à remercier mon père. S'il y a bien une chose encore plus certaine que les résultats décrits dans mes travaux c'est que je n'aurais jamais pu faire cela sans lui. Tu m'as appris très jeune que la seule limite de nos accomplissements était notre volonté. Tu m'as inculqué le goût du travail ainsi que le désir de se surpasser. J'ai une profonde admiration et reconnaissance pour toi. Je remercie également mon petit frère, Tanguy, qui m'a accompagné pendant ces années. J'ai l'habitude de dire que c'est la seule personne qui me connaisse vraiment, souvent mieux que moi-même. Certaines péripéties ont été difficiles pendant ces années mais tu as toujours su être présent. J'espère pouvoir toujours compter sur toi. Merci également à Faufau, un ami d'enfance qui fait partie de ma famille. Malgré les années et la distance tu ne m'as jamais perdu de vue. Je ne sais pas si je le mérite mais je suis très conscient de la chance que j'ai. Je tiens également à remercier le reste de ma super famille qui est un repère important à mes yeux (Bob, Mamie Yoyo, Alex, Monique, ...).

Sommaire

Avant-propos	9
Chapitre I : Introduction générale.....	15
I - Introduction à la chimie de l'or.....	17
I.1 - Un métal aux propriétés fascinantes	17
I.2 - Propriétés de coordination	19
I.3 - Avènement de la chimie de l'or : catalyse à l'Au(I).....	20
I.4 - La Renaissance de l'or.....	24
I.4.a - Les couplages oxydants	24
I.4.b - La ruée vers l'Au(III).....	26
II - Coopérativité Métal/Acide de Lewis.....	28
II.1 - Les composés ambiphiles comme ligands.....	28
II.2 - Réactivité des complexes à accepteur « pendant ».....	31
II.3 - Les complexes comportant une interaction $M \rightarrow Z$	33
II.3.a - Description d'une interaction entre métal et ligand σ -accepteur	33
II.3.b - Réactivité des complexes à interactions Z	35
III - Objectifs, stratégie et organisation du projet de thèse.....	39
IV - Bibliographie	43

Chapitre II : Synthèse de nouveaux complexes monophosphines boranes d'Au(I)	47
I - Synthèse d'une monophosphine borane hautement acide de Lewis	49
I.1 - Design rationnel du ligand ambiphile	49
I.2 - Synthèse de $^{iPr}PB^{Fxy1}$	52
II - Complexation du ligand ambiphile avec l'Au(I).....	56
II.1 - Les complexes phosphines boranes d'Au(I) dans la littérature	56
II.2 - Synthèse de nouveaux complexes ($^{iPr}PB^{Fxy1}$)AuR.....	60
II.2.a - Synthèse directe	60
II.2.b - Synthèse indirecte.....	65
III - Etude d'addition oxydante	74
III.1 - Etude d'addition oxydante de liaisons C(sp^2)-X sur un complexe d'Au(I).....	74
III.2 - Tentative d'addition oxydante sur le complexe ($^{iPr}PB^{Fxy1}$)AuR.....	78
IV - Conclusion et perspectives.....	84
V - Partie expérimentale / Supplementary information.....	85
VI - Bibliographie	102

Chapitre III : Synthèse et réactivité des complexes zwitterioniques d'Au(I).....	107
I - Introduction bibliographique	109
I.1 - Les premiers complexes zwitterioniques.....	109
I.2 - Les complexes zwitterioniques d'Au(I) : synthèse et application	112
I.3 - Réactivités des complexes zwitterioniques d'Au(I)	117
II - Résultats et discussions	121
II.1 - Synthèse des complexes monophosphinoboranes d'Au(I) zwitterioniques.	121
II.2 - Mode de coordination du ligand ambiphile.....	129
II.3 - Réactivité et coopérativité Au(I)/B	138
II.3.a - Activation de petites molécules	138
II.3.b - Une insertion fortuite.....	139
III - Etat de l'art sur l'insertion à l'Au(I)	147
III.1 - Insertion d'alcynes	148
III.2 - Insertion d'alcène à l'Au(I).....	155
III.3 - Insertion Au(I)-P	158
III.4 - Conclusion	160
IV - Etudes mécanistiques.....	161
IV.1 - Etudes cinétiques	161
IV.2 - Investigations par modulation de design.....	167
IV.2.a - Généralisation au propényle.....	168
IV.2.b - Généralisation au phénylacétylényle	176
IV.3 - Etudes Théoriques.....	189
IV.3.a - Insertion du vinyle.....	190
IV.3.b - Insertion d'acétylényle.....	194
IV.3.c - Insertion anti : vinyle vs acétylényle.....	197
V - Conclusion.....	199
VI - Partie expérimentale / Supplementary information	200
VII - Bibliographie	235

Chapitre IV : Elimination Réductrice et Coopérativité Au(I)/B.....	241
I - Introduction.....	243
I.1 - Elimination Réductrice Au(III)/Au(I).....	243
I.1.a - Elimination Réductrice C(sp ²)-C(sp ²).....	244
I.1.b - Elimination réductrice C(sp ³)-C(sp ²).....	248
I.1.c - Elimination réductrice C(sp ³)-C(sp ³).....	249
I.1.d - Conclusions : Deux paradigmes pour l'élimination réductrice à l'or.....	254
I.2 - Coopération métal/acide de Lewis.....	255
II - Objectifs initiaux et approches.....	261
III - Etudes préliminaires.....	264
III.1 - Elimination réductrice depuis [Me ₂ AuCl].....	264
III.2 - Elimination réductrice depuis (R ₃ P)AuMe ₂ Cl.....	267
III.3 - Récapitulatif.....	271
IV - Couplage C(sp ³)-C(sp ³) via coopérativité Au(III)/B.....	272
IV.1 - Elimination réductrice depuis (ⁱ PrPB ^R)AuMe ₂ Cl.....	272
IV.2 - Etude du mode d'action des mono-phosphines boranes.....	277
IV.2.a - Impact de l'acidité.....	277
IV.2.b - Etudes mécanistiques.....	282
V - Conclusion et perspectives.....	288
VI - Partie expérimentale / Supplementary information.....	291
VII - Bibliographie.....	318

Avant-Propos

Les travaux décrits dans ce manuscrit ont été effectués au « Laboratoire d'Hétérochimie Fondamentale et Appliquée » à l'Université Paul Sabatier de Toulouse sous la direction de Dr. Ghenwa Bouhadir et de Dr. Didier Bourissou (LHFA, Toulouse).

Conditions générales de manipulations

Les réactions nécessitant une atmosphère inerte sont effectuées sous argon sec en utilisant des techniques Schlenk classiques ou en manipulant en boîte à gant. Les solvants utilisés ont été fraîchement séchés sous argon sec et dégazés *via* des cycles *freeze pump thaw*. Le dichlorométhane, le pentane, le toluène, l'acétonitrile, l'éther diéthylique, le tétrahydrofurane et l'heptane ont été séchés au purificateur de solvant MBraun SPS-800 sur des colonnes filtrantes contenant des tamis moléculaire de 4Å (poudre). Le benzène, le cyclohexane, le hexamethyldisiloxane, les solvants deutérés ont été séchés sur tamis moléculaire 3Å (poudre) puis filtrés avant dégazage. Lorsque des conditions extrêmement anhydres ont été requises, les solvants ont été stockés en boîte à gant sur tamis moléculaire 3Å (poudre). Les alcools ont été séchés sur sodium puis filtrés et dégazés *via* bullage d'Argon sec. Les autres réactifs liquides ont été séchés sur tamis moléculaire de 3Å puis filtrés/dégazés *via* des techniques de *freeze pump distillation*. Les réactifs solides ont quant eux été séchés *in vacuo* avec un piège à P₂O₅. La plupart des composés synthétisés ont été conservés en boîte à gants à température ambiante ou -20°C.

Appareillage

Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Des spectromètres Bruker Avance 300, 400 et 500 hébergés par l'Institut de Chimie de Toulouse ont été utilisés. Les déplacements chimiques sont comptés positivement vers les champs faibles, et exprimés en ppm. Les références sont le tétraméthylsilane pour le ¹³C et le ¹H, le CFCl₃ pour le ¹⁹F, l'acide phosphorique (solution à 85 %) pour le ³¹P et le BF₃.Et₂O (15% dans le CDCl₃) pour le ¹¹B. Les abréviations suivantes ont été utilisées pour décrire les signaux : s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), sept (septuplet), m (multiplet), br (signal large).

Diffraction des rayons X (DRX)

Les études par diffraction des rayons X ont été effectuées par Dr. Nathalie Saffon-Merceron et Sonia Ladeira sur diffractomètres Bruker-AXS CCD-1000 et Bruker Kappa APEX II et BrukerAXS APEX-II. L'affinement a été réalisé par les programmes SHELXS-97 et SHELXL-97. Ces appareils sont hébergés par l'Institut de Chimie de Toulouse.

Point de fusion

Un appareil digital Electrothermal Stuart SMP40 a été utilisé.

Spectroscopie de masse

Les spectres de masse ont été réalisés en utilisant les méthodes d'ionisation chimique (CH_4) et par électrospray (ESI) sur un spectromètre Waters QToF Premier ou GCT Premier. Ces appareils sont hébergés par l'Institut de Chimie de Toulouse.

Microanalyse

Les analyses élémentaires ont été réalisées avec un appareil Perkin Elmer 2400 série II (LCC, Toulouse).

GC/MS

Le chromatographe utilisé est un PerkinElmer Clarus 500 couplé à un spectromètre de masse Perkin Elmer Clarus 560. La colonne BXP5 apolaire (méthyldisiloxane à 5% phénylsiloxane) a été utilisée.

Etude théoriques

Les études théoriques ont été réalisées par Dr. Karinne Miqueu et le Dr. Yago García-Rodeija à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour. Le logiciel de calcul Gaussian a été utilisé et les différentes structures ont été optimisées à l'aide de la théorie de la fonctionnelle densité (DFT). Les méthodes utilisés (fonctionnelles, bases, etc.) sont détaillées dans les parties expérimentales des chapitres concernés.

Représentation topologique des molécules

Afin de représenter les molécules, la représentation topologique sera utilisée. Une liaison covalente sera représentée par un trait droit et une liaison dative par une flèche, lorsque cette dernière voudra être mise en avant par rapport aux autres liaisons. Les liaisons datives pourront être représentées sous forme d'un trait simple à des fins de simplifications dans certains schémas. Dans le cas où la présence de liaisons datives est envisageable mais n'a pas pu être démontrée, ces dernières seront représentées par des flèches en pointillés.

Numérotation

La numérotation des composés utilise un mélange de chiffres romains et arabes. Par exemple, si un composé est noté « **II.17** », il s'agit du 17^{ème} composé décrit dans le chapitre II. Certains complexes seront décrits sous leur forme neutre possédant une interaction Z (ZN) et sous leur forme zwitterionique (ZI). Afin de discriminer ces deux formes, les sigles ZN et ZI seront indiqués en indice. Par exemple, si un composé est noté « **III.116_{ZI}** » alors il s'agit du 116^{ème} composé décrit dans le chapitre III sous sa forme zwitterionique. Par soucis de clarté, les mono-phosphine boranes à espaceur *ortho*-phénylène $R_2P\text{-}o\text{-}C_6H_4\text{-}BR'_2$ pourront être nommées **^RPB^{R'}**. La numérotation des schémas et tableaux est réinitialisée en début de chaque chapitre. Il en est de même pour les références bibliographiques qui ont été incorporées en fin de chapitre.

Abréviations et sigles

A	accepteur
Ac	acétyle
ACN	acétonitrile
Ar	aryle
Ar ^F	aryle fluoré
Bu	butyle
Cat	catéchole
CDCl ₃	chloroforme-d
C ₆ D ₆	benzène-d ₆
CD ₂ Cl ₂	dichlorométhane-d ₂

COSY	<i>correlation spectroscopy</i>
Cp	cyclopentadiényle
Cp*	pentaméthylcyclopentadiényle
Cy	cyclohexyle
D	donneur
DCM	dichlorométhane
DFT	<i>density functional theory</i>
DMSO	diméthylsulfoxyde
DRX	diffraction des rayons X
dr	ratio diastéréomérique
ee	excès énantiomérique
er	ratio énantiomérique
equiv.	équivalent
ESI	ionisation par electrospray
Et	ethyle
FLP	<i>frustrated lewis pair</i> ou paire de lewis frustrée
Flu	fluoryle
Fxyl	3,5-bistrifluorométhylphényne
GC/MS	<i>gas chromatography/mass spectrometry</i>
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>
HMBC	<i>heteronuclear multiple bond correlation</i>
HMDSO	hexaméthyldisiloxane
HRMS	<i>high resolution mass spectrometry</i>
HSQC	<i>heteronuclear single quantum correlation</i>
IPr	1,3-bis(2,6-diisopropylphényne)imidazol-2-ylidène
<i>i</i> Pr	isopropyle
IR	infrarouge
L	ligand L
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
M	métal
m.p.	température de fusion
Me	méthyle
Mes	mésityle
MeOH	méthanol

NBO	<i>natural bonding orbital</i>
<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -butyle
NFSI	<i>N</i> -fluorobenzenesulfonimide
NHC	<i>N</i> -heterocyclic carbene
NLMO	<i>natural localized molecular orbital</i>
NOESY	<i>nuclear over hauser enhancement spectroscopy</i>
Nu	nucléophile
PB	phosphine-borane
PES	<i>potential energy surface</i> ou surface d'énergie potentiel
Pin	pinacol
Ph	phényle
Py	pyridine
RMN	résonance magnétique nucléaire
SN	substitution nucléophile
t.a.	température ambiante
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -butyle
Tf	trifluoromethanesulfonyl ou triflyl
THF	tétrahydrofurane
TMS	triméthylsilane
TOF	<i>turnover frequency</i>
TON	<i>turnover number</i>
TS	<i>transition state</i> ou état de transition
X	ligand X
Xyl	2,6-diméthylphényle
Z	ligand Z

Chapitre I :

Introduction générale

Ce travail de thèse porte sur l'application des dérivés ambiphiles comme ligands pour le développement de nouvelles réactivités mettant en jeu des phénomènes de coopérativité entre l'or et un acide de Lewis. Ce projet de recherche se situe donc à l'intersection de deux domaines, à savoir la chimie de l'or et celle des ligands ambiphiles. La partie introductive de ce manuscrit sera articulée en deux parties. Les propriétés et réactivités générales des complexes d'or seront dans un premier temps présentées. Enfin, les propriétés de coordination des ligands ambiphiles avec les métaux de transitions seront discutées. L'effet du mode de coordination adopté sur la réactivité des complexes résultants fera l'objet d'une attention particulière.

I - Introduction à la chimie de l'or.

I.1 – Un métal aux propriétés fascinantes

L' ${}_{79}\text{Au}$ est un élément de configuration électronique $[\text{Xe}] 6s^1 4f^{14} 5d^{10}$ le plaçant au sein du groupe 11 à la 6^{ème} période, s'agissant ainsi du plus lourd métal de transition du bloc d. Ce métal est naturellement présent sous sa forme mononucléidique et monoisotopique ${}^{197}\text{Au}(0)$ cubique face centrée. Ses propriétés intrinsèques l'ont très vite démarqué de ses voisins et ont suscité un très fort intérêt de la civilisation humaine dès ses balbutiements. Sa réflexion jaune brillante et sa très faible concentration dans la croûte terrestre (0.0031 ppm) l'ont positionné comme « métal précieux » ou aussi appelé « métal noble ». ¹ Ses propriétés mécaniques (Module de Young $E = 79 \text{ GPa}$; Dureté de Mohs $D = 2.5$) en font un métal très ductile malgré une forte densité ($\rho = 19.3 \text{ g.cm}^{-3}$ à 20°C). Il est donc facile à travailler. A cela s'ajoute une inertie chimique qui le rend très faiblement corrodable lui permettant de préserver son esthétique. Sa métallurgie s'est donc développée très tôt puisque le premier objet en or a été trouvé dans la nécropole de Varna en Bulgarie et daterait du V^{ème} millénaire av JC. Au chalcolithique (fin de la préhistoire) il était utilisé par les peuples atlantes pour la confection de parures ou encore d'armes. L'or devient donc un métal symbole de pouvoir et de grandeur à travers les civilisations, notamment en raison de son éclat rappelant celui du soleil. A juste titre puisque des études réalisées en 2011 et 2018 sur son origine stellaire viennent appuyer la théorie selon laquelle la nucléosynthèse de l'or proviendrait de la fusion de deux étoiles à neutrons. ^{2,3} Il marqua une fois de plus considérablement notre mode de vie à travers le processus de thésaurisation du système monétaire lui conférant également l'appellation de « métal de frappe » (au même titre que ses partenaires du 11^{ème} groupe : l'argent et le cuivre). Encore aujourd'hui il constitue l'étalon de référence de notre système économique (*Gold Exchange Standard*). Au prémices de la Science, l'or était au centre des travaux réalisés par les alchimistes. Ils essayèrent, à travers la chrysopée, de créer de l'or par transmutation des métaux vils et pensaient obtenir ce résultat en utilisant la mythique pierre philosophale. Ce but fut poursuivi au cours des âges et ce n'est qu'en 1941 que la première nucléosynthèse de l'or fut développée par bombardement du mercure avec des neutrons. ⁴

Ces propriétés remarquables sont en grande partie dues à une architecture électronique régit par des phénomènes et lois physico-chimiques communes à peu d'éléments : il s'agit des « effets relativistes ». ^{5,6} En 1926 Schrödinger développa un modèle qui permit de rationaliser les énergies des orbitales atomiques de l'hydrogène. Il fut complété ultérieurement par d'autres phénomènes tels que le couplage spin-orbite expliquant la structure fine de certains atomes. Toutefois, pour certains éléments, cette équation demeurait incomplète. C'est en 1928 que Dirac eut l'idée de le corriger en prenant en compte la théorie spéciale de la relativité. Selon celle-ci, la masse d'un électron augmente proportionnellement à sa vitesse (*Schéma 1*). Pour les éléments dont les électrons se meuvent à une

vitesse proche de la célérité, la masse doit donc être corrigée. Puisque le rayon de Bohr (noté a_0) est inversement proportionnel à la masse de cet électron, le premier effet relativiste se manifeste par la contraction des orbitales s et p (*Schéma 1*).

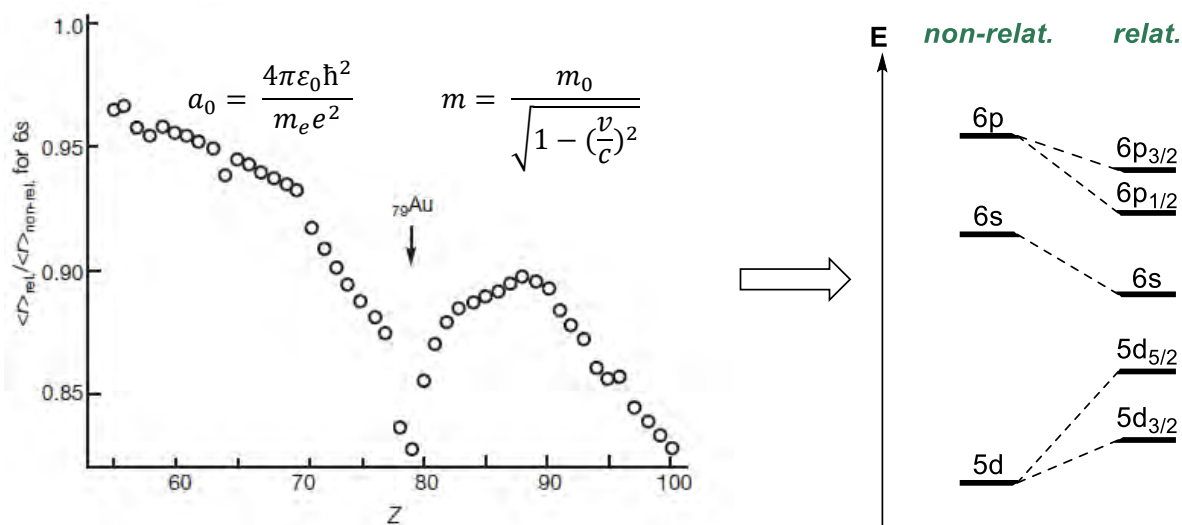


Schéma 1 : Contraction calculée des orbitales 6s et son effet sur l'énergie des orbitales de valences; a_0 = rayon de Bohr, ϵ_0 = permittivité, e = charge élémentaire, m_e = masse de l'électron, \hbar = constante de planck réduite.⁵

Cette contraction n'étant significative que pour les atomes dont les orbitales 4f et 5d sont remplies, ces effets relativistes sont principalement observés pour le Hg, Pt et atteignent leur maximum dans le cas de l'Au. Cette contraction radiale engendre un écrantage de la charge effective nucléaire et va avoir pour deuxième conséquence d'affaiblir l'attraction ressentie par les électrons des orbitales 4f et 5d. Ainsi ces dernières vont s'étendre et être plus diffuses. Ces phénomènes se traduisent énergétiquement par la stabilisation des orbitales 6s et 6p ainsi que par la déstabilisation des 4f et 5d (*Schéma 1*). Le troisième effet est un couplage spin-orbite expliquant la structure fine de ces 3 éléments.

Ces effets sont à l'origine de ses propriétés fascinantes, à commencer par sa couleur. La couleur d'un métal est en partie due à l'« effet plasmon ». Dans les métaux, les électrons de valence étant faiblement liés aux noyaux, ils forment un « plasma ». L'arrivée d'un photon à leur surface provoque une vibration des électrons. Cette oscillation crée des fluctuations de charges qui engendrent une onde électromagnétique dont la pseudo-particule est appelée plasmon. Les fréquences plasmoniques étant propres à chaque matériau, l'onde électromagnétique émise l'est donc également. De manière générale elle se situe dans l'ultraviolet pour les métaux. Toutefois la très grande vitesse des électrons de valence de l'or les rend moins sensibles aux vibrations. Ceci se traduit par une fréquence plus faible et donc une émission dans le visible expliquant son aspect jaune. Comme vu précédemment sa configuration est à couche ouverte $[Xe] 6s^1 4f^{14} 5d^{10}$ avec une proximité accrue des orbitales 5d et 6s. A l'état métallique, la résultante de ses propriétés moléculaires sera un faible « band gap » lui conférant une très grande conductivité ($\sigma = 45.2 \times 10^6 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$). Son inertie chimique est également une conséquence directe des effets relativistes. La HOMO de l'Au(0) (orbitale 6s) étant stabilisée, le potentiel de première ionisation

est très élevé ($E_{I_1} = 9.223 \text{ eV}$). Ainsi l'or est difficilement oxydable ($E_0(\text{I})/(0) = 1.69 \text{ V}$; $E_0(\text{III})/(0) = 1.40 \text{ eV}$; $E_0(\text{III})/(0) = 1.50 \text{ eV}$).⁷ Les deux derniers points sont très largement responsables de son utilisation en électronique par exemple. Les effets relativistes sont également perceptibles au travers des propriétés de coordination de l'or et de sa réactivité en chimie moléculaire.

1.2 – Propriétés de coordination

L'or natif est très majoritairement présent sous sa forme Au(0). Toutefois les complexes d'Au(I) sont très fréquemment rencontrés de par leur stabilité émanant d'une configuration à couche fermée ($[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^0$). La contraction des orbitales 6s et 6p font de cet élément le métal de transition le plus électro-négatif du tableau périodique ($\chi = 2.4$ sur l'échelle de Pauling). Il hérite donc d'un faible rayon de covalence (1.36 Å) proche de ses analogues légers du groupe 11, à savoir le Cu (1.32 Å) et l'Ag (1.45 Å).⁸ L'abaissement des LUMOs (6s et 6p) le rend capable d'engager ses électrons dans des interactions fortes avec des ligands de type L et X pour former des espèces L-Au-X à 14 électrons (configuration d^{10} de l'Au(I)). La LUMO de ces espèces est une combinaison linéaire des orbitales 6s et 6p conférant une hybridation sp (avec un caractère s plus prononcé). C'est pourquoi ces espèces sont quasi-exclusivement rencontrées selon une géométrie linéaire dicoordinée (**Schéma 2**).⁶

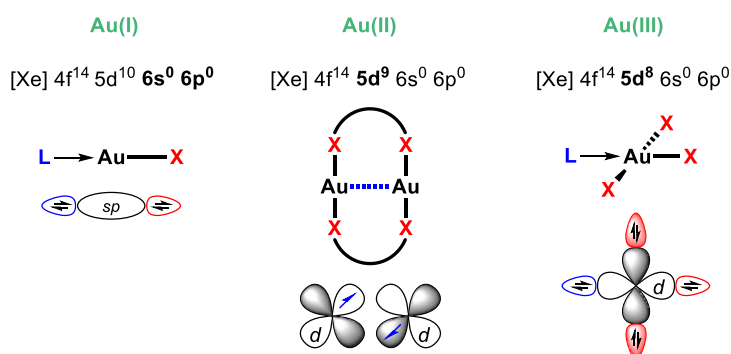


Schéma 2 : Géométries des complexes d'Au(I), d'Au(II) et d'Au(III).

Au degré d'oxydation +III, l'or possède une configuration électronique $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^8 6s^0$. A *contrario* de son analogue du degré d'oxydation +I, celui-ci dispose dès lors de LUMO à caractère d. Les espèces d'Au(III) sont donc généralement des complexes plan carré à 16 électrons permettant au métal d'accommoder sa sphère de coordination et d'admettre deux nouveaux ligands (**Schéma 2**). Il est très rare de rencontrer des complexes moléculaires d'or sous ses degrés d'oxydations Au(0)⁹⁻¹¹ et Au(V)¹². Certains composés à couches ouvertes Au(II) d^9 ont cependant été caractérisés.¹³ Il s'agit majoritairement de complexes homo-bimétalliques (Au(II)/Au(II) ou Au(I)/Au(III)). Des interactions électrostatiques de type London entre les orbitales déstabilisées 5d rendent favorable la formation de liaisons Au-Au (de l'ordre de 3 Å). Ce phénomène appelé « interaction aurophile » génère une stabilisation du même ordre de grandeur que les interactions hydrogènes (**Schéma 2**). Cette interaction

est impliquée dans un certain nombre de complexes et d'intermédiaires réactionnels rencontrés dans les processus catalytiques à l'Au(I). Un petit nombre de complexes monométalliques d'Au(III) existent mais ils restent encore anecdotiques.¹⁴

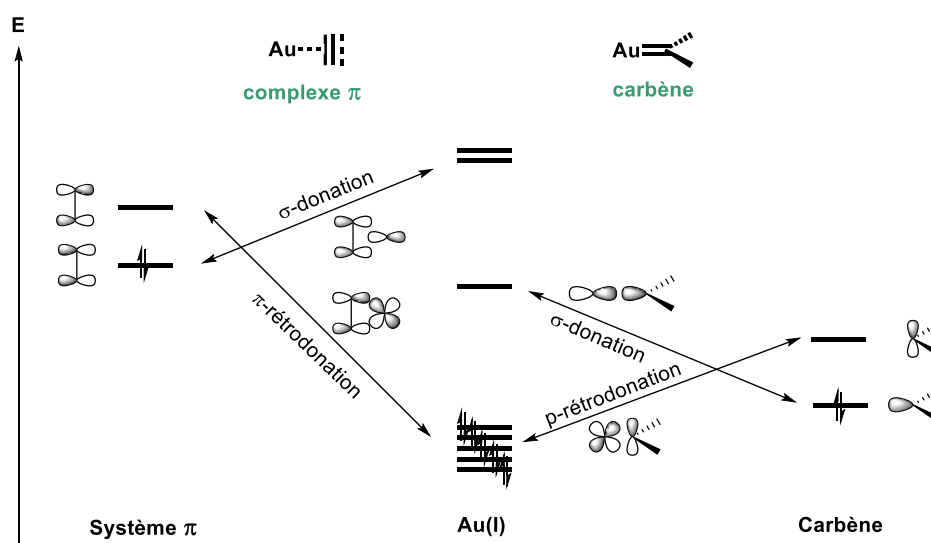


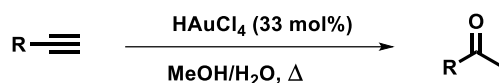
Schéma 3 : Représentation orbitale des phénomènes de rétro-donation π (à gauche) et p (à droite).

L'Au se distingue des autres métaux de transition par une réticence à engager des électrons dans un processus de rétro-donation π . Sa forte électronégativité, conséquence directe des effets relativistes, positionne ses orbitales 5d à des faibles énergies. Elles sont généralement trop basses pour qu'une interaction de type Chatt-Dewar-Duncanson avec les orbitales π^* d'un substrat π -accepteur soit significative (**Schéma 3**). Toutefois plusieurs complexes π présentant une rétro-donation non-négligeable ont aujourd'hui été isolés, et ces composés seront introduits plus en détail dans le **Chapitre II** de ce manuscrit. Les orbitales p vacantes des substrats carbénoïques sont en revanche plus proches. La rétro-donation p des 5d dans une orbitale p vacante s'avère donc plus favorable (**Schéma 3**). C'est pourquoi les carbènes d'or sont très fréquemment suggérés comme intermédiaires réactionnels.^{5,15} Certains de ces complexes ont également pu être isolés dont un carbène α -oxo d'or tricoordiné décrit par notre équipe.¹⁶

1.3 – Avènement de la chimie de l'or : catalyse à l'Au(I)

Pendant très longtemps l'or était perçu comme chimiquement inerte. Schmidbaur le qualifia même d'espèce « catalytiquement morte ».¹⁷ Toutefois, la stabilisation de la LUMO entraîne une forte acidité de Lewis. En comparaison aux autres métaux de transitions, les orbitales de valence diffuses confèrent aux cations Au(I) et Au(III) un caractère « mou » (cf. théorie HSAB) les rendant particulièrement carbophiles. Par ailleurs, sa faible aptitude à rétro-donner vers les systèmes π le rend

extrêmement efficace dans l'activation des substrats insaturés. Cette propriété fut remarquée dans les années 80 et suscita un regain d'intérêt pour l'or par les chimistes.



Thomas, 1976

Nozaki, 1987

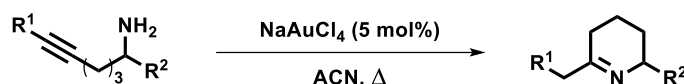


Schéma 5 : Premières réactions catalysées à l'or.

Les premières réactions développées sont des réactions d'addition nucléophile sur des triples liaisons C≡C catalysées à l'Au(III).¹⁸ En 1976, le groupe de Thomas décrit le premier exemple d'hydratation d'alcynes (formation de liaison C-O) catalysée par H₂AuCl₄ (**Schéma 5.haut**).¹⁹ Une dizaine d'années plus tard, l'équipe de Nozaki décrit la synthèse de tétrahydropyridine par hydroamination intramoléculaire (formation de liaison C-N) (**Schéma 5.bas**).²⁰ Ce sont des travaux réalisés en 2000 par l'équipe de Hashmi qui ont popularisé l'or en catalyse. Ce dernier parvient à généraliser cette réactivité dans des « réactions cascades » impliquant la formation de liaisons C-C.²¹ Il décrit notamment la première synthèse d'arènes catalysée à l'or *via* la cyclo-isomérisation de furanyne (**Schéma 6**).²²

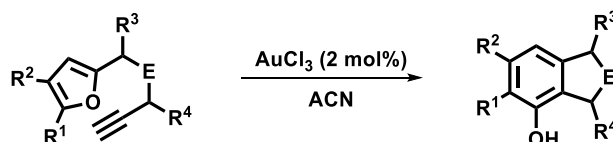


Schéma 6 : Cycloisomérisation de furanyne catalysé à l'or.

Bien que les catalyseurs d'Au(III) se soient au début montrés efficaces, la complexité à synthétiser des espèces d'Au(III) stables a pendant longtemps limité les chimistes à l'utilisation des sels inorganiques. Il est alors très souvent impossible de déterminer la structure et le degré d'oxydation des espèces actives. De plus ces derniers entraînent des réactions parasites et se montrent généralement moins sélectifs.^{23,24} C'est pourquoi la chimie de l'Au(I) s'est développée bien plus rapidement.

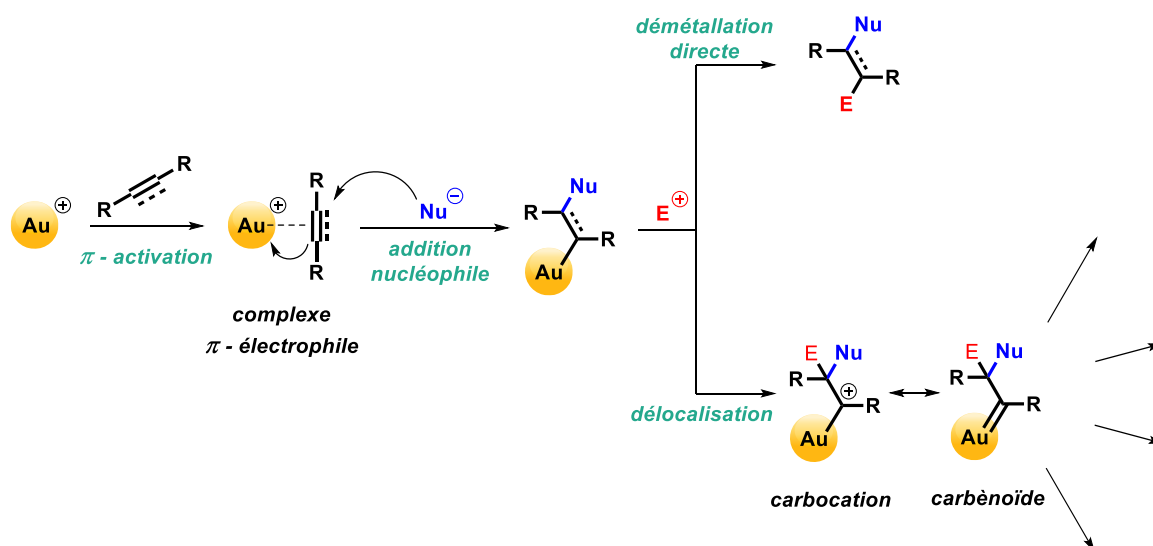


Schéma 7 : Réactivité générale des complexes d'or.

De manière générale ces complexes d'or(I) réagissent avec les substrats insaturés par formation de complexes π -électrophiles, entraînant l'activation de la liaison multiple vis-à-vis de l'addition d'un nucléophile. Deux chemins réactionnels sont alors fréquemment rencontrés (*Schéma 7*). Le plus souvent, l'intermédiaire généré évolue par démétallation directe en présence d'électrophile. Lorsque le nucléophile est protique cette étape s'opère par prototropie et est appelé proto-déauration. Ce type de réactivité sera discutée plus en détail dans le **Chapitre III**. Dans d'autres cas, une délocalisation de la densité électronique du métal vers le système π (orbitales 5d diffuses) conduit au piégeage de l'électrophile et à la formation d'un nouvel intermédiaire carbocationique et/ou carbèneoïde. La discrimination entre les deux formes est encore aujourd'hui assujettie à débat et semble être directement influencée par la nature des ligands et des substituants du substrat.²⁵⁻²⁷ De nombreuses évolutions de ces intermédiaires ont été observées, conduisant à une grande chimio-divergence. Les catalyseurs d'or se sont illustrés à de maintes reprises dans des processus « cascades ». Les cyclo-isomérisations et cyclo-additions ont tout particulièrement permis l'élaboration de nombreuses molécules organiques complexes.^{24,28,29}

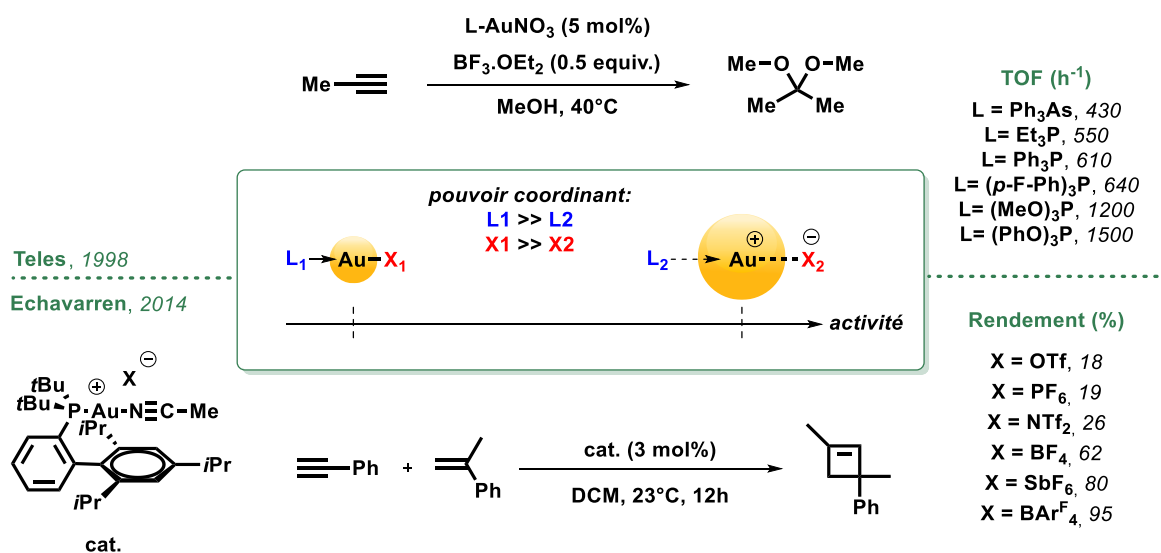


Schéma 8 : Effet des ligands X et L sur l'activité catalytique de l'or.

Les catalyses à l' Au(I) sont apparues peu de temps après les travaux pionniers sur l' Au(III). En 1998, le groupe de Teles décrit la première alcoxylation d'alcyne.³⁰ Les auteurs observent notamment la di-addition du méthanol sur le propyne en présence de nitrate d' Au(I) en quantité catalytique et d'un co-catalyseur acide de Lewis (BF₃.OEt₂). Ils démontrent que l'activité catalytique (TOF) des complexes LAuNO₃ (L= arsine, phosphine et phosphite) croît à mesure que le pouvoir coordinant du ligand L diminue (**Schéma 8.haut**). Ces mêmes travaux montrent également un impact de la nature de l'anion X sur l'efficacité du catalyseur. En 2014, le groupe d'Echavarren dissèque l'effet des anions dans des réactivités de cyclo-addition intermoléculaire.³¹ De manière similaire, l'activité du catalyseur lors de l'addition [2+2] du phénylacétylène et de l'α-méthylstyrène augmente inversement au pouvoir coordinant de l'anion (**Schéma 8.bas**). Aujourd'hui de nombreuses études ont été réalisées et mettent en évidence l'influence des propriétés stériques et électroniques des ligands (neutres et anioniques) sur la réactivité: cinétique, sélectivité, chimiodivergence, etc.²⁴ De manière générale, des interactions fortes avec les ligands conduisent à un écrantage de l'acidité de Lewis de l'or et à une diminution de l'activité. Il est donc fréquent d'ajouter un co-catalyseur abstracteur d'ions halogénures pour cationiser *in situ* les complexes d' Au(I) et exacerber leur électrophilie. Les interactions Au-X étant fortes, il s'agit très majoritairement de sels d'argents AgY (avec Y un anion faiblement coordinant) ou encore d'acides de Lewis forts tels que des boranes (e.g. B(C₆F₅)₃, BF₃.OEt₂, ...).

I.4 – La Renaissance de l'or

I.4.a – Les couplages oxydants

L'ubiquité des métaux de transition en chimie de synthèse s'explique par le développement des couplages croisés offrant une multitude de transformations possibles. Ces cycles catalytiques se construisent classiquement par succession des étapes élémentaires suivantes : (i) addition oxydante, (ii) transmétallation et (iii) élimination réductrice. Cependant les effets relativistes confèrent à l'or un potentiel redox très élevé, et cela même en comparaison avec ceux de ses voisins isolobaux ($E^0 \text{ Au(III)/Au(I)} = 1.40 \text{ V}$; $E^0 \text{ Pt(II)/Pt(0)} = 1.18 \text{ V}$; $E^0 \text{ Pd(II)/Pd(0)} = 0.95 \text{ V}$). Cette propriété se traduit chimiquement par une réticence à s'engager dans des cycles redox à deux électrons. Par conséquent les cycles catalytiques Au(I)/Au(III) ont pendant longtemps été exclus.

Néanmoins cette restriction a pu être outrepassée par l'utilisation stœchiométrique d'oxydants externes forts tels que les composés à iode hypervalent (PhICl_2 , PhIOAc_2 , ...) et les sources de fluor électrophile (XeF_2 , NFSI, SelectFluor, ...). C'est ainsi que les couplages oxydants à l'or ont émergé. Ils constituent aujourd'hui une méthode efficace pour la formation d'un grand nombre de liaisons, notamment les liaisons C-C si prisées en synthèse organique.³²

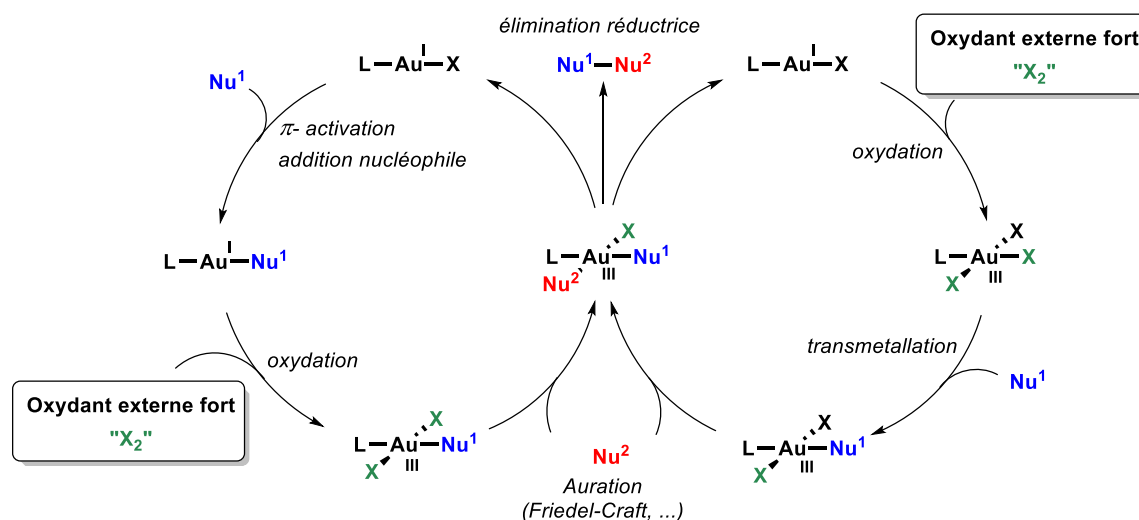


Schéma 11 : Représentation générale des cycles catalytiques de couplage oxydant.

Ces processus catalytiques s'opèrent par succession de plusieurs étapes élémentaires selon un ordre pouvant varier (**Schéma 11**). L'oxydation permettant le passage de l'Au(I) à l'Au(III) précède ou suit une étape d'auration d'un nucléophile (Nu^1). Cette dernière peut prendre plusieurs formes telles que l'addition nucléophile sur un système insaturé, une transmétallation, une arylation de Friedel-Craft, etc. Un deuxième échange de ligand permet l'implémentation d'un deuxième substrat nucléophile (Nu^2). Une pénultième élimination réductrice conduit au couplage des deux fragments organiques et à la régénération du catalyseur d'Au(I). Il est à noter que contrairement aux réactions catalysées à l'Au(I)

qui conduisent au couplage de partenaires nucléophile et électrophile (**Schéma 7**), les couplages oxydants permettent l'association de deux nucléophiles.

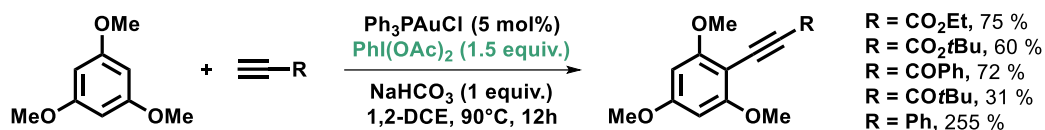


Schéma 12 : Couplage oxydant pour l'éthynylation d'arènes riches en électrons.

En 2010, Haro et Nevado ont mis au point une nouvelle méthodologie pour l'éthynylation d'arènes permettant la formation de liaisons C(sp²)-C(sp).³³ Une faible charge catalytique de Ph₃PAuCl (5 mol%) permet le couplage d'un arène et d'un alcyne « vrai » dans des conditions modérément douces (1,2-DCE, 90°C, 12h). Dans cette réaction, le PhI(OAc)₂ est utilisé en sur-stœchiométrie pour assurer le cyclage (**Schéma 12**). Si cette réactivité n'est pas sans rappeler le couplage de Sonogashira pallado-catalysé, elle constitue moins une alternative qu'un complément. En effet le couplage au Pd(0)/Pd(II) est souvent médié par un co-catalyseur de Cu(I), d'une base (en excès) et n'est vraiment efficace que pour les arènes pauvres et alcynes riches. Dans ce cas-ci, les meilleurs résultats sont obtenus pour les arènes riches et alcynes pauvres. Ce couplage oxydant évite l'utilisation d'un co-catalyseur métallique et empêche la formation de produits bi-aryles souvent générés comme sous-produits issus des couplages d'Ullman et Glaser.

Si les espèces à iode hypervalent sont très utilisées dans les couplages à l'or, il est tout aussi commun de rencontrer des composés organiques sources de fluor électrophile « F⁺ ». En 2008, l'équipe de Gouverneur remarque le potentiel des agents de fluoration électrophiles pour oxyder l' Au(I) en Au(III).³⁴ Depuis, les complexes d' Au(III) fluorés possédant une ou plusieurs liaisons Au-F ont très souvent été évoqués comme intermédiaires réactionnels mais leur instabilité a jusqu'aujourd'hui limité leur étude d'un point de vue fondamental.³⁵ Leur grande efficacité réside en deux points. Tout d'abord ils permettent de générer des complexes cationiques [LAuFX]⁺ très électrophiles à partir de LAuX. D'autre part, l'affinité du bore pour le fluor (puits thermodynamique) rend la transmétallation des espèces Au(III)-F par des composés organoborés très favorables. Dans certains cas, cette stratégie mène à une élimination réductrice bi-moléculaire directe.³⁶ Dans d'autres travaux, You et Nevado ont montré la nécessité de ses anions fluorures sans lesquelles la réaction n'a pas lieu.³⁷ Le SelectFluor s'est très vite installé comme source de « F⁺ » idéale pour sa commodité d'utilisation (sel relativement stable). C'est ainsi que Zhang développa la première synthèse d' α -arylénones *via* une séquence de réarrangement/couplage oxydant des acétates de propargyles (**Schéma 13**).³⁸

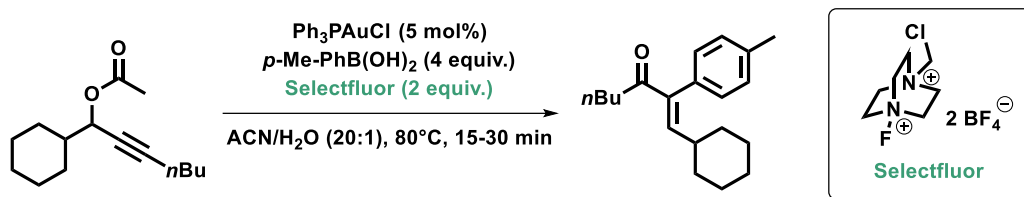


Schéma 13 : Réaction cascade d'arylation d'acétate de propargyle en présence de Selectfluor.

Si l'emploi d'oxydant fort a permis d'étendre le champ d'application de la catalyse homogène à l'or, ces derniers posent eux-mêmes les bornes de leurs applications. La tolérance fonctionnelle de ses composés étant faible, ils limitent leur utilisation en synthèse organique de molécules hautement fonctionnalisées.

1.4.b – La ruée vers l'Au(III)

Comme mentionné précédemment, l'addition oxydante Au(I)/Au(III) est un processus hautement énergétique. Par conséquent le processus chimique inverse d'élimination réductrice Au(III)/Au(I) est souvent favorable. Ceci est principalement vrai pour les couplages C(sp²)-C(sp²) et fera l'objet de discussion plus détaillée dans le **Chapitre IV**. Les espèces d'Au(III) se décomposent rapidement par voie réductrice, il a pendant longtemps été impossible de préparer des complexes organométalliques d'Au(III) stables et d'étudier leur réactivité. Toutefois, ce verrou a pu être ouvert par l'utilisation de ligands rigides multi-chélates dont la coordination sur l'or entraîne la formation d'un ou plusieurs métallacycles. Ces ligands « pinces » mono- ou di-anioniques empêchent toute décomposition en plaçant les fragments organiques susceptibles d'être éliminés en position *trans* et/ou en imposant des contraintes de cycle trop importantes au sein des éventuels produits d'élimination. L'Au(III) étant un acide « dur » la plupart de ces ligands sont constitués de ligands L azotés et X carbonés. Des familles de ligands ont aujourd'hui émergé ayant permis l'étude de nombreux complexes d'Au(III).³⁹ Ces derniers sont généralement préparés par transmétallation depuis un précurseur mercurique (L₁X_x)Hg(OAc)_{2-x} avec HAuCl₄ ou MAuCl₄ (M = Na ou K). Ils sont parfois directement préparés depuis un mélange de ligand libre et d'une source d'Au(III) par activation thermique (thermolyse, micro-onde) en présence de base ou de sels d'argent.

Les travaux réalisés par le groupe de Bochmann sur les complexes bis-cyclométallés furent pionniers dans ce domaine. La majeure partie de ses découvertes découlent de l'utilisation de ligands « pinces » dérivés de diarylpyridines pour la confection de plateformes [(C[^]N[^]C)Au(III)] incroyablement stables. En 2013, il décrit la synthèse à basse température d'une famille de composés Au(III)-(alcène) inconnus jusqu'alors par ajout à basse température de B(C₆F₅)₃ à une solution de (C[^]N[^]C)Au(III)OAc^F et d'oléfines (**Schéma 14**).⁴⁰ La même stratégie lui vaut en 2015 la préparation du premier complexe carbonyle d'Au(III) isolable (**Schéma 14**). Des études réalisées sur le rôle des

espèces Au(III)-CO dans les processus WGS (*water-gas shift*) le conduit également à l'isolement du premier complexe Au(III)-CO₂.⁴¹

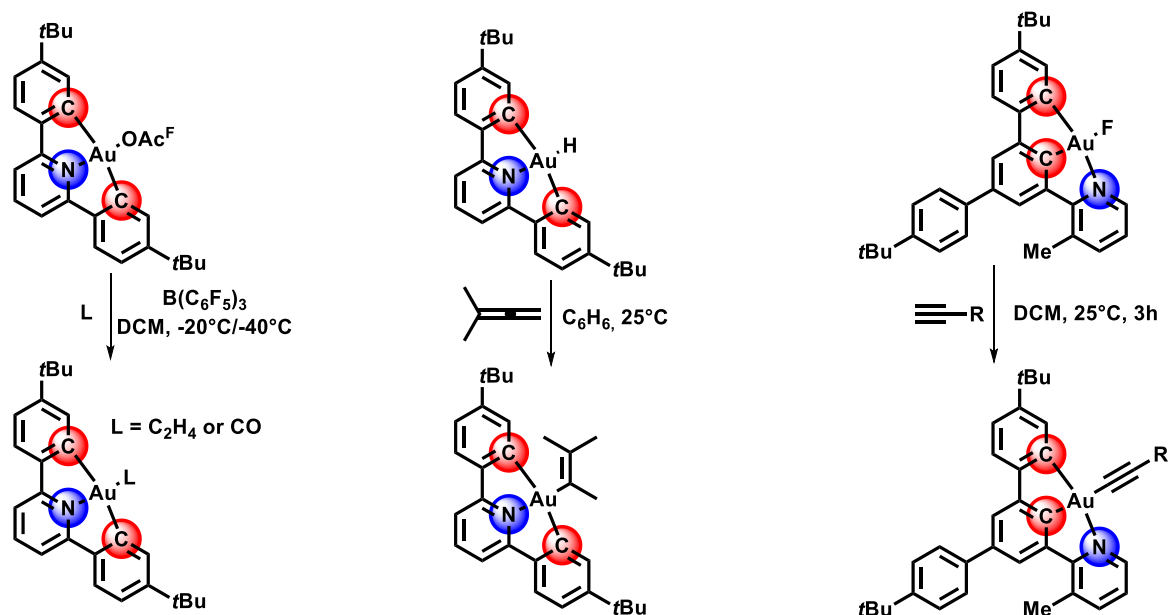


Schéma 14 : Versatilité des complexes bis-cyclométallés d'Au(III) pour l'isolement d'espèces sensibles

Les diarylpyridines ont également permis l'isolement du premier exemple d'hydrure d'Au(III). Le complexe (C[^]N[^]C)Au(III)H résultant s'avère être stable à l'air et l'humidité, illustrant la puissance stabilisatrice des ligands multi-dentates.⁴² Néanmoins, cette espèce est suffisamment réactive pour permettre l'insertion d'allènes à température ambiante (**Schéma 14**). Inspiré de ses travaux, l'équipe de Nevado développe une plateforme similaire lui permettant d'isoler un complexe fluorure d'Au(III), généralement connu pour être instable.³⁵ Ces complexes sont d'excellents précurseurs pour l'alcylation de l'or (**Schéma 14**). Les complexes (N[^]C[^]C)Au(III)(C≡CR) résultants sont notamment reconnus pour avoir des propriétés de luminescence remarquables, avec des applications dans le domaine des OLEDs.

Le développement de nouveaux ligands de type (N[^]N[^]C) et (N[^]C[^]N) a également permis d'étendre le champ d'application des complexes bis-cyclométallés d'Au(III).³⁹ Toutefois, le caractère tri-dentate de ces ligands provoque un écrantage de l'électrophilie du métal, et ainsi une perte de réactivité. Dès lors, des complexes mono-cyclométallés obtenus par coordination de ligands bi-dentates ont été utilisés afin de libérer un site de coordination du métal et de préserver son acidité. Des résultats étonnants ont en particulier été obtenus pour l'addition oxydante de liaison C(sp²)-X, permettant de s'affranchir de l'utilisation d'oxydants forts. Ces résultats feront l'objet d'une discussion plus détaillée dans le **Chapitre II**. Ces études ont démontré qu'un design rationnel de ligand peut permettre de surmonter les défauts de réactivité de l'or. C'est dans ce cadre que s'inscrivent ces travaux de thèse.

II - Coopérativité Métal/Acide de Lewis

II.1 – Les composés ambiphiles comme ligands

Dans la nature, l'issue d'une transformation chimique repose sur des interactions entre les réactifs, les catalyseurs et l'environnement. L'efficacité des processus métallo-enzymatiques a fortement motivé la recherche en catalyse moléculaire à envisager des effets de secondes sphères de coordination pour un contrôle de la réactivité des métaux de transitions. Les récentes avancées ont notamment montré que l'introduction de sites base de Lewis,⁴³⁻⁴⁵ ioniques^{46,47} ou donneurs de liaisons hydrogènes⁴⁸⁻⁵¹ peuvent entraîner des phénomènes de coopérativité entre ces fonctions et le métal. Ces sites agissent au travers d'interactions faibles (souvent non-covalentes) en guidant le substrat et/ou en abaissant la barrière d'activation énergétique de la transformation. Cependant, les phénomènes de coopérativité entre métaux de transition et acide de Lewis n'ont été que peu étudiés en comparaison.

Nombre d'études montrent que l'ajout d'acides de Lewis externes sur une espèce métallique entraîne la formation d'adduits régi par des interactions métal/acide/ligands. Dans certains cas, ces interactions sont à l'origine d'un phénomène d'assistance rendant accessible des transformations reconnues difficiles telles que : la réduction de fonctions carbonyles, l'activation du dihydrogène, le transfert d'hydrure, etc.⁵² Ces travaux mettant en évidence la grande efficacité des boranes ont dès le début laissé pressentir les effets bénéfiques d'une coopérativité métal/acide de Lewis. Il faut attendre les années 2000 pour que des plateformes comportant un accepteur en première et seconde sphères de coordination apparaissent. Les premières espèces sont des complexes dérivés des phosphine boranes et ont été obtenus par post-fonctionnalisation de ligands préinstallés sur un fragment métallique. Deux exemples historiques ont été choisis pour illustrer ces propos.

En 2008, l'équipe de Bercaw parvient à préparer le complexe (**I.3**) par hydroboration d'un complexe bis-vinyl-phosphine (**I.2**) avec le 9-borabicyclo[3.3.1]nonane (9-BBN).⁵³ L'analyse de **I.3** par spectroscopie infra-rouge et diffraction des rayons X révèle un fragment borane tricoordiné dit « pendant » ou « libre » (*Schéma 15*). Dans ce cas, le site acide de Lewis est présent en sphère de coordination secondaire.

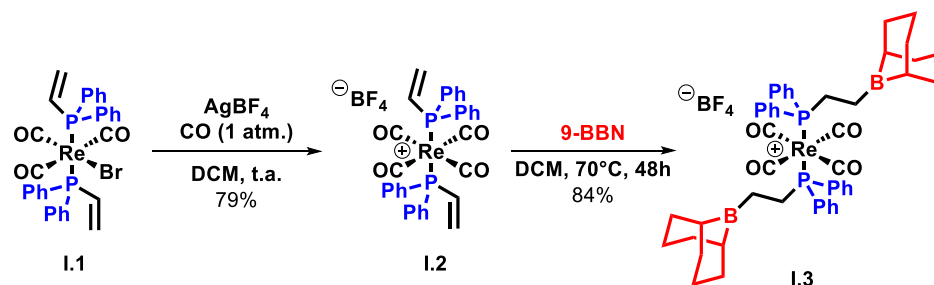


Schéma 15 : Premier complexe de métal de transition à borane « pendant » d'après Bercaw.

Il est également possible d'introduire l'accepteur en sphère de coordination primaire. Ce constat a pour la première fois été observé en 1999 par le groupe de Hill.⁵⁴ Dans ces travaux, les auteurs montrent que la coordination d'un ligand tris(azolyl)borate (HB(mt)₃) sur un complexe **I.4** conduit à la formation d'une espèce intermédiaire **I.5**. Une activation intramoléculaire de la liaison B-H par le Ru(II) conduit à l'élimination d'un fragment organique et à la production du complexe métallaboratrane **I.6**. Le caractère « scorpionate » du ligand impose une proximité entre le métal et le bore rendant favorable la formation d'une interaction dative Ru(0)→B observée à l'état solide comme en solution.

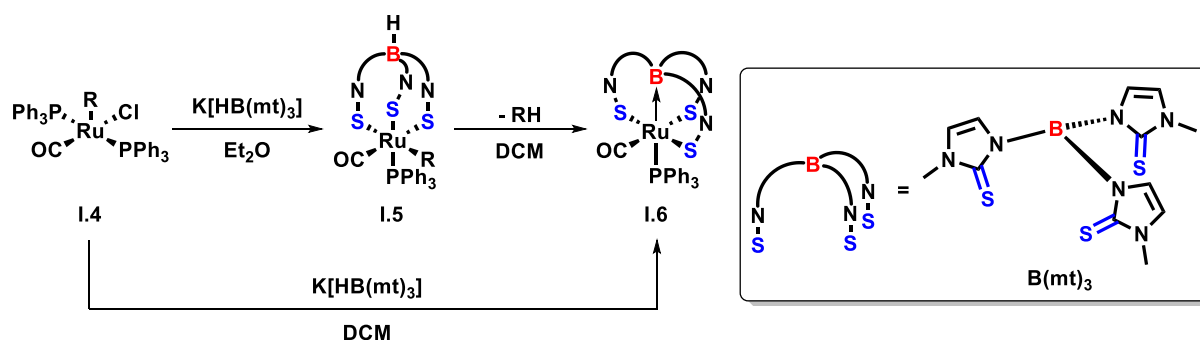


Schéma 16 : Premier complexe métallaboratrane d'après Hill.

Comme pour ces deux exemples, les fonctions acides de Lewis étaient au début introduites par post-fonctionnalisation des ligands préinstallés sur le métal. La complexité synthétique liée à la fonctionnalisation des ligands a pendant un temps limité l'étude de la réactivité de ces complexes. Toutefois, les progrès réalisés en synthèse des composés amphiphiles ont permis l'essor de cette exploration.⁵⁵ Les dérivés amphiphiles sont des objets chimiques portant plusieurs fragments aux propriétés antagonistes. Ces derniers sont constitués d'un ou plusieurs fragments donneurs (noté D) reliés à un site accepteur acide de Lewis (noté A) par un espaceur au squelette carboné (*Schéma 17*). La coordination de ces ligands sur les métaux de transition permet l'introduction directe et modulable d'un accepteur dans la première ou deuxième sphère de coordination. Les propriétés de l'espaceur (longueur, rigidité, denticité, ...) permettent quant à elles de moduler la proximité entre le métal et l'acide de Lewis. Une contribution majeure a été apportée par notre équipe dans le domaine des ligands amphiphiles. Une expertise a notamment été développée en synthèses de dérivés amphiphiles à espaceur *ortho*-phénylène tels que les mono- et poly-phosphine boranes, alanes, gallanes et indanes. Leur coordination aux métaux de transition (Pd, Au, Rh, Ir, Pt,...) met en avant la grande polyvalence de ces ligands. Quatre modes de coordination peuvent être distingués et seront illustrés aux travers d'exemples décrit par notre groupe (*Schéma 17*).

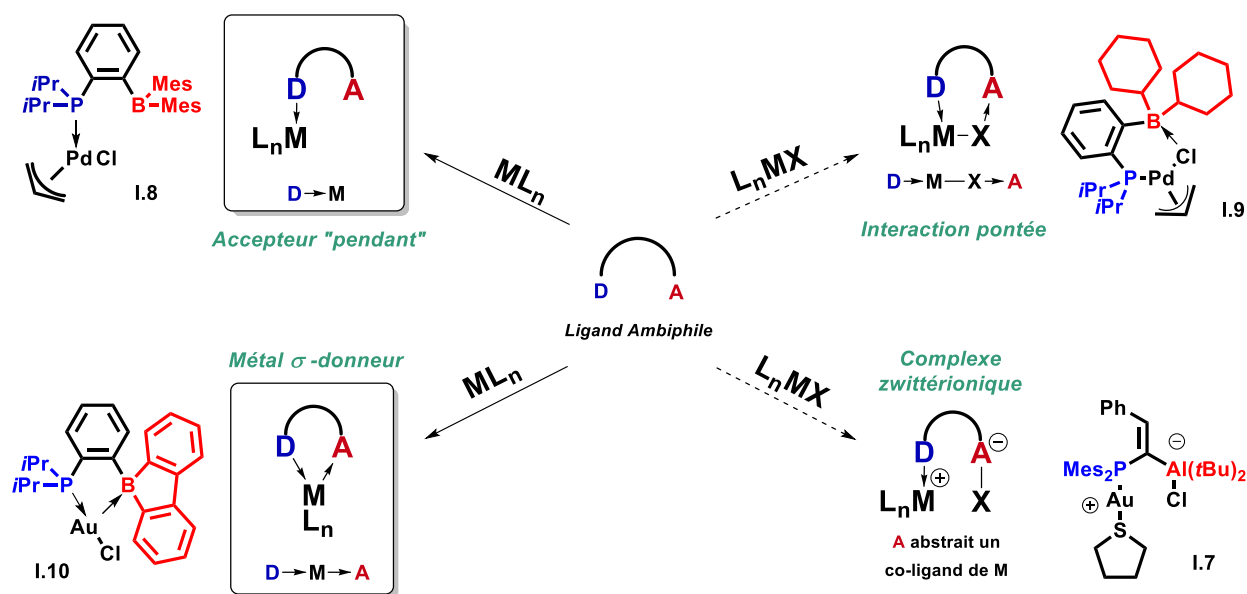


Schéma 17 : Les dérivés ambiphiles comme ligands aux propriétés de coordinations variées.

Dans certains cas, l'accepteur peut directement interagir avec un co-ligand du métal par abstraction de celui-ci, générant ainsi une espèce zwitterionique (*cf.* complexe **I.7**).⁵⁶ Ces cas de figures feront l'objet d'une discussion détaillée dans le **Chapitre III** de ce manuscrit. La coordination sur un fragment [PdCl(allyl)] d'une monophosphine borane $iPr_2P-C_6H_4-BMes_2$ conduit à la formation du complexe **I.8**.⁵⁷ Comme pour le complexe de Bercaw (**I.3**), le fragment donneur demeure « pendant ». Des études complémentaires ont révélé qu'un autre mode de coordination est accessible par une diminution de l'encombrement stérique au niveau du bore. En effet, la coordination d'un ligand $iPr_2P-C_6H_4-BCy_2$ mène cette fois-ci à la formation du complexe **I.9** dans lequel l'accepteur interagit avec un co-ligand du métal *via* formation d'une liaison pontée $D \rightarrow M-X \rightarrow A$.⁵⁶ Par ailleurs, la force de l'accepteur joue un rôle crucial sur le mode de coordination. Ceci a pu être mis en évidence par la synthèse d'un nouveau ligand fonctionnalisé par un groupement borafluorène hautement acide. Sa complexation sur un fragment [AuCl] de géométrie linéaire conduit à la formation du complexe **I.10** présentant cette fois-ci une interaction dative de l'or vers le bore (*cf.* complexe métalloboratrane **I.6** de Hill).⁵⁷

Comme évoqué plus tôt, les avancées réalisées en synthèse de dérivés ambiphiles ont permis la préparation de nombreux complexes associant métaux de transition et ligands ambiphiles. L'étude de leurs propriétés structurales permet aujourd'hui de mieux appréhender les facteurs régissant leurs modes de coordination. Désormais, des efforts intensifs sont dirigés vers l'étude de leur réactivité.^{52,58,59} C'est dans ce cadre que s'inscrivent ces travaux de thèse.

II.2 – Réactivité des complexes à accepteur « pendant »

Un exemple historique et deux autres plus récents ont été choisis pour rendre compte de la réactivité des complexes à accepteur « pendant ». L'équipe de Bercaw développa l'une des premières réactions impliquant une coopérativité entre un métal et un acide de Lewis en deuxième sphère de coordination (**Schéma 18**).^{53,60} Le traitement du complexe **I.3** par une source d'hydrure (NaHBEt_3 ou $[\text{HPt}(\text{dmpe})_2][\text{PF}_6]$) entraîne le transfert d'un hydrure sur un carbonyle du fragment $[\text{Re}(\text{CO})_4]$. Les auteurs parviennent à identifier l'intermédiaire **I.11** présentant une interaction stabilisante entre le bore et le groupement formyle. La présence d'un second équivalent d'hydrure conduit à un deuxième transfert suivi d'un couplage C-C menant au produit **I.12** caractérisé par deux liaisons B-O fortes. Bien que le premier transfert d'hydrure soit possible à l'aide d'acides de Lewis externes, des études mécanistiques montrent le rôle crucial du ligand ambiphile dans la suite de la transformation. Le groupe de Bercaw montre ici la puissance des ligands ambiphiles pouvant faciliter des transformations d'intérêt comme dans le procédé Fischer-Tropsch visant à convertir les *syngas* H_2/CO en composés organiques.

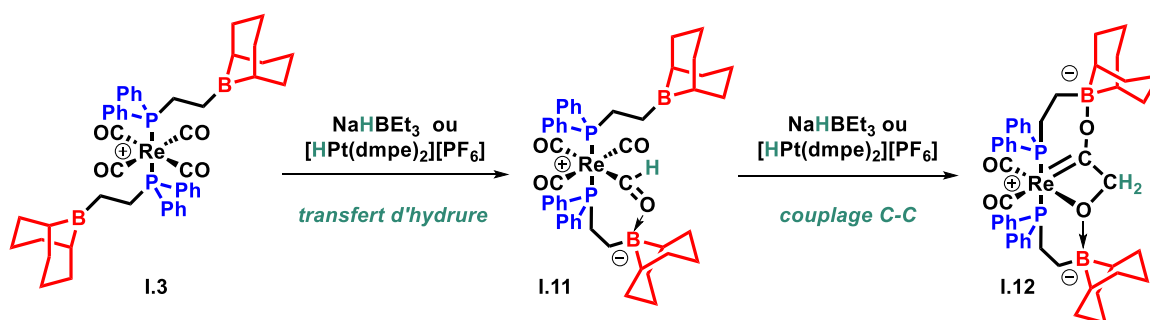
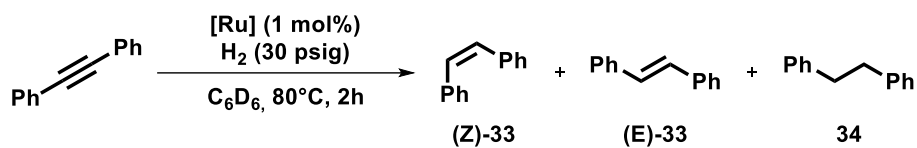


Schéma 18 : Hydrogénation et couplage réducteur de CO par coopérativité rhénium/acide de Lewis pendant.

Plus récemment, le groupe de Szymczak exemplifie la capacité des acides de Lewis borés à se comporter comme groupement directeur dans des réactions de transferts d'hydrures.⁶¹ Dans une étude de 2016, les auteurs parviennent à préparer le complexe **I.14** par un traitement du précurseur $\text{ClRu}(\text{bMepi})(\text{PPh}_3)_2$ avec NaOtBu suivi d'un piégeage électrophile avec le 9-BBN. Tandis que son analogue non-boré $\text{HRu}(\text{bMepi})(\text{PPh}_3)_2$ (**I.13**) présente un hydrure dans le plan du ligand, une interaction H-B dans **I.14** dirige l'hydrure en position apicale et libère ainsi un site de coordination en position équatorial. Le complexe **I.14** se montre non seulement plus actif que **I.13** mais aussi bien plus sélectif vis-à-vis de la semi-hydrogénation *syn* d'alcynes (**Schéma 19**). Dans cette transformation, le ligand ambiphile facilite l'hétérolyse du dihydrogène, stabilise l'intermédiaire hydrure par formation d'une liaison pontée Ru-H-B et confère une sélectivité pour les alcynes vis-à-vis des alcènes.



[Ru]	Conversion	Ratio (Z)-33:(E)-33: 34	selectivité
I.13	65%	34:21:10	52%
I.14	100%	98:2:0	98%

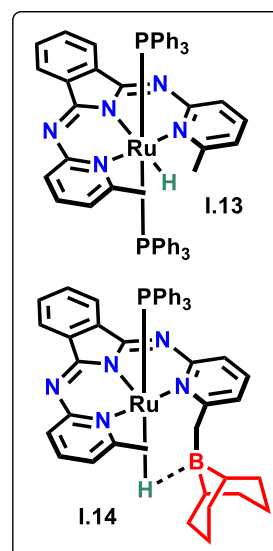


Schéma 19 : Semi-hydrogénation sélective d'alcyne par coopérativité ruthenium/acide de Lewis pendant.

Un an après, Kuninobu et Kanai tirent profit d'une interaction acide-base de Lewis entre le ligand ambiphile et le substrat pour contrôler la régiosélectivité de la C-H borylation d'aryle thioéthers (**Schéma 20**).⁶² Les complexes iridium/bipyridine sont reconnus pour catalyser des réactions de C-H borylation d'aryles en présence de bis(pinacolato)diborane (B_2pin_2). Cependant, un problème de régiosélectivité est apparu (*cf* ligand **I.15**).⁶³ De manière intéressante, une bipyridine portant un fragment dioxaborolanyle « pendant » (**I.16**) montre une forte sélectivité pour la C-H borylation en position *ortho*. La coopérativité Ir/B a pu être mise en évidence lors d'une réaction de contrôle mettant en jeu un mélange des composés **I.18** et **I.19**, analogue bimoléculaire de **I.16**. Dans ce cas, l'assistance par acide de Lewis externe provoque une baisse considérable de l'activité et de la sélectivité de la transformation. Les auteurs proposent un intermédiaire réactionnel dans lequel le bore « pendant » vient diriger l'approche du substrat et positionner la liaison C-H_{ortho} à proximité du métal. Cette assistance chélate serait donc responsable de la sélectivité observée. Cette assumption a été prouvée de manière indirecte par la synthèse de **I.17**. Là aussi, le catalyseur généré *in situ* se révèle être moins performant.

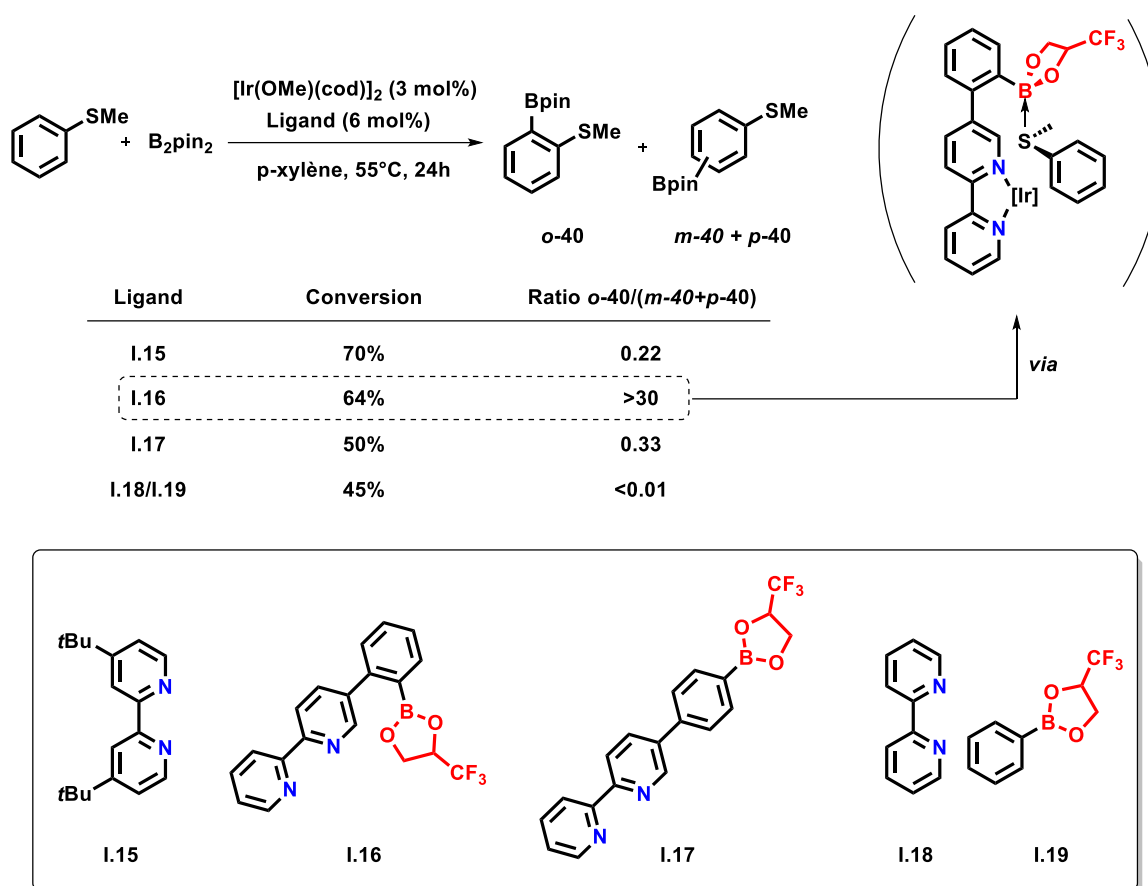


Schéma 20 : Exemple de C-H borylation ortho-sélective d'aryle thioéthers contrôlée par interaction acide/base de Lewis.

II.3 – Les complexes comportant une interaction M→Z

II.3.a – Description d'une interaction entre métal et ligand σ -accepteur

Trois grandes classes de ligands peuvent être distinguées (*Covalent Bond Classification*) en fonction de la nature de l'interaction métal-ligand (*Schéma 21*). Ces ligands sont appelés L, X et Z selon le formalisme de Green. Les ligands L se coordinent au métal en donnant deux électrons tandis que les ligands X forment une liaison avec le métal en partageant un électron chacun. Les ligands Z, plus exotiques, se lient au métal via un site accepteur (noté A) en acceptant deux électrons provenant de celui-ci. Ces ligands sont également dits σ -accepteurs en référence au caractère σ de la liaison métal-ligand formée. Dans ce cadre, les fragments boranes des complexes **I.6** et **I.10** constituent des ligands Z. Le ligand « scorpionate » de **I.6** est donc de type L_3Z tandis que la monophosphine borane de **I.10** est de type LZ.

Lorsque que le site accepteur A du ligand Z est un élément du groupe 13, cette rétro-donation du métal vers le ligand (AR_3) se traduit par une quaternarisation de A et une courte distance interatomique M-A. Plusieurs descripteurs sont communément utilisés pour évaluer cette interaction dite de type-Z. Parmi eux, $\sum \widehat{CAC}$ correspond à la pyramidalisation du fragment accepteur et le ratio r indique le degré de covalence de la liaison métal-accepteur.^a Ces derniers peuvent être déterminés depuis les structures obtenues par diffractions de rayons X (**Schéma 21**). La formation de cette liaison $M \rightarrow Z$ a pour origine un transfert de la densité électronique du métal vers l'accepteur. Par conséquent la résonance en spectroscopie RMN du fragment accepteur est aussi diagnostique. Plus celle-ci sera forte et plus le déplacement chimique associé à l'accepteur $\delta(A)$ sera à bas champ.

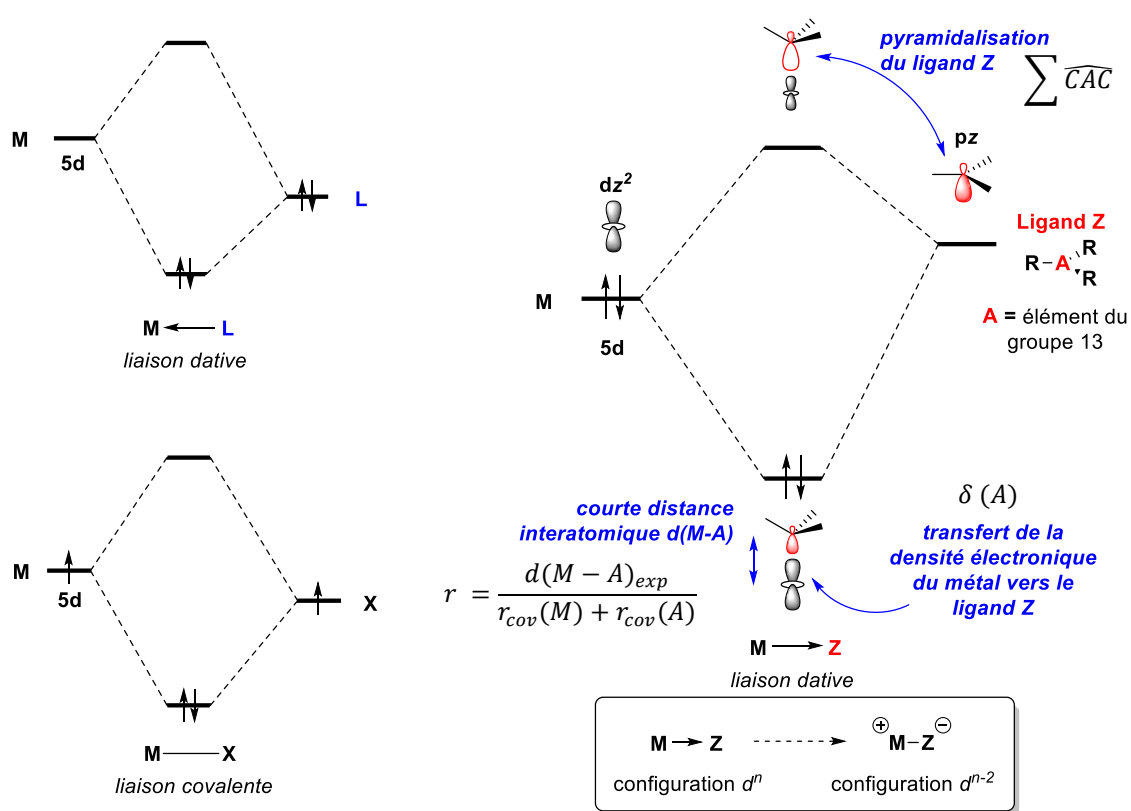


Schéma 21 : Représentation schématique des différentes classes d'interaction métal-ligand.

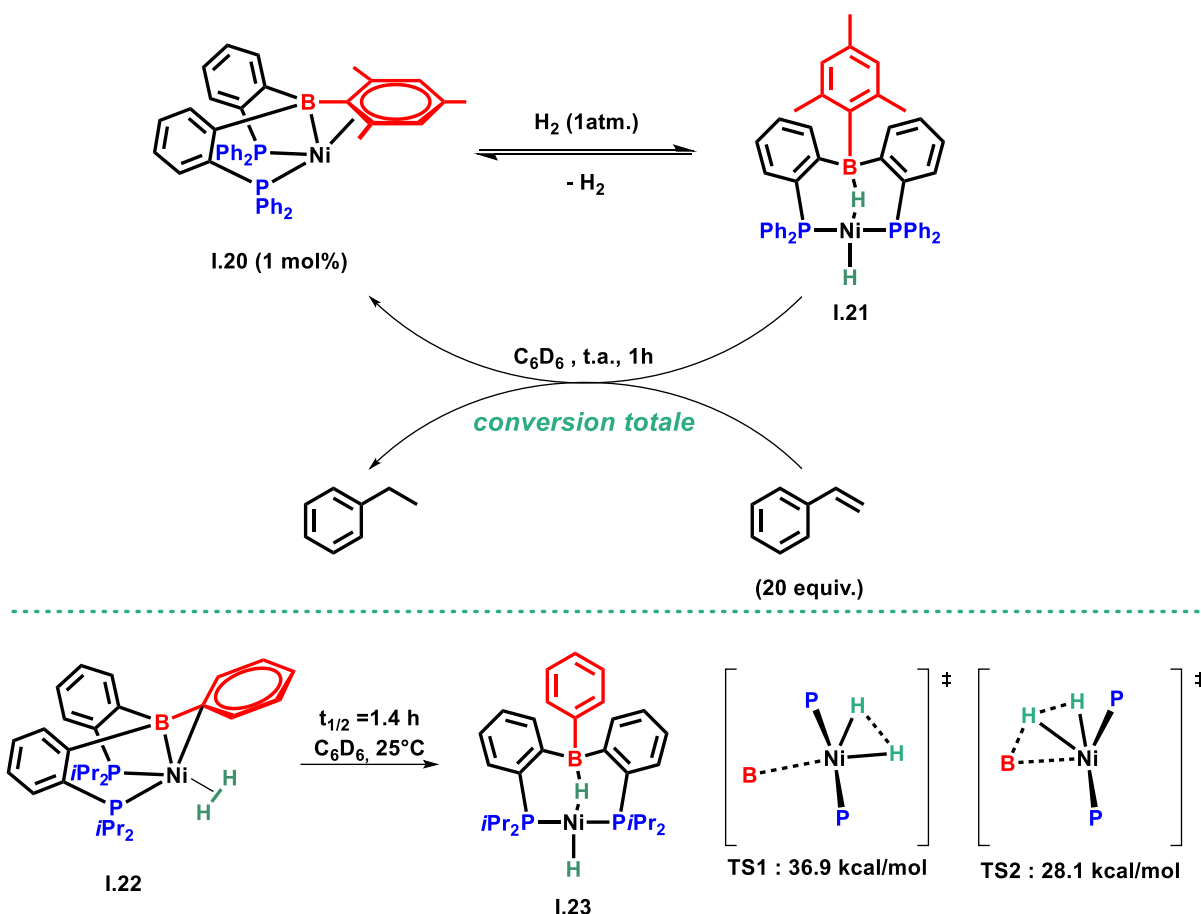
L'apparition de complexes présentant une interaction dative $M \rightarrow Z$ a soulevé des questions fondamentales sur la nature de l'interaction. Hill⁶⁴ propose une représentation rappelant le modèle d'interaction acide-base de Lewis et conduisant à une rétention de la configuration d^n du métal. Dans ce formalisme, le métal joue le rôle de base de Lewis et l'accepteur celui de l'acide. Parkin⁶⁵ décrit la formation de la liaison $M-Z$ comme un transfert de deux électrons menant à une oxydation formelle du métal et une réduction du ligand Z. Dans cette description, le métal adopte alors une configuration d^{n-2}

^a $\sum \widehat{CAC}$ = somme des angles présentés par A ; r = rapport de la distance interatomique M-A obtenue expérimentalement sur la somme des rayons de covalence du métal et de l'atome accepteur).

(*Schéma 21*). Dans une étude réalisée par notre équipe, des analyses Mössbauer ^{197}Au d'une série de complexes di-phosphine borane d'or démontrent une rétention de la configuration d^{10} du métal conservant son degré d'oxydation +I.⁶⁶ Ces représentations reflètent en réalité deux situations limites illustrant l'impact de la force de l'interaction Z sur les propriétés électroniques du métal, et par extension, sur leur réactivité.⁶⁷ Dans le cadre des ligands ambiphiles, celle-ci est intimement liée à la structure du ligand et peut être modulée par différents paramètres comme le fragment donneur (richesse en électrons, denticité, ...), l'espaceur (longueur, rigidité, ...) et l'accepteur (acidité de Lewis, encombrement stérique, ...).

II.3.b – Réactivité des complexes à interactions Z

Les travaux du groupe de Peters sur l'activation de H_2 sont parmi les plus marquants concernant la réactivité de complexe à interaction Z . En 2012, cette équipe décrit la synthèse du complexe **I.20** dans lequel un atome de $\text{Ni}(0)$ est complexé par un ligand di-phosphine borane développé au sein de notre laboratoire (*Schéma 22.haut*).⁶⁸ Le mode de coordination du ligand ambiphile est intéressant puisque l'interaction $\text{Ni} \rightarrow \text{BMe}_2$ est supportée par une coordination η^2 du groupement mésityle. L'interaction $\eta^3\text{-BCC}$ a pour effet de stabiliser le nickel bas valent. En présence d'une atmosphère d'hydrogène, les auteurs observent l'addition oxydante de H_2 sur la liaison $\text{Ni} \rightarrow \text{B}$ conduisant au complexe **I.21** caractérisé par une interaction pontée B-H-Ni stabilisante. Le ligand ambiphile facilite l'oxydation à deux électrons du nickel par médiation du bore et permet d'éviter les processus à 1 électron connu pour être des pièges thermodynamiques dans les complexes de nickel. Les auteurs tirent profit de la réversibilité de cette addition oxydante pour développer l'hydrogénation catalytique du styrène dans laquelle les hydrures de **I.21** sont transférés à un substrat organique.



Plus tard, l'équipe de Peters s'intéresse au mécanisme de l'addition oxydante (**Schéma 22.bas**). De légères modulations du ligand permettent la caractérisation en solution de **I.22** représentant le premier exemple d'adduit $Ni(0)-(H_2)$.⁶⁹ Comme observé précédemment, cet adduit évolue spontanément à température ambiante vers le complexe **I.23** issu de l'addition oxydante de H_2 . L'étude des orbitales frontières de **I.22** indique un rôle clé de la coordination $\eta^2-BC_{ipso-Ph}$ dans la coordination de H_2 sur le métal. Une étude DFT a permis l'identification de deux états de transitions : **TS1** correspondant à une addition oxydante en *trans* du bore et **TS2** montrant la participation du bore dans la dissociation de la liaison H-H. Ces études suggèrent un abaissement de $8.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ de la barrière d'activation par coopération nickel/bore.

Ces études ont soulevé de nouvelles interrogations concernant l'impact de l'acidité de l'accepteur sur l'activité des catalyseurs au nickel. Peu de temps après, le groupe de Lu prépare trois complexes (**I.24-E**) incorporant différents métalloïde du groupe 13 : Al(III), Ga(III) et In(III).⁷⁰ Leur structure à l'état solide indique une force d'interaction Z grandissant avec la taille de l'acide de Lewis (**Schéma 23**). En accord avec ces constatations, des études électrochimiques montrent que plus l'accepteur est gros, et plus la déplétion électronique au niveau du nickel est importante. Les analyses par diffraction des rayons X montrent également qu'une augmentation de la taille entraîne un éloignement du nickel au-dessus du plan P_3 , rendant la coordination de H_2 plus propice. Ceci a pu être

vérifié expérimentalement par analyse DRX des divers adduits **I.24-E-(H₂)**. Leur activité catalytique pour l'hydrogénation du styrène évolue selon la tendance suivante : Al < In << Ga. Les auteurs démontrent ainsi un impact de l'acidité de Lewis. Toutefois, la réactivité ne semble pas être entièrement gouvernée par la force acceptrice du ligand.

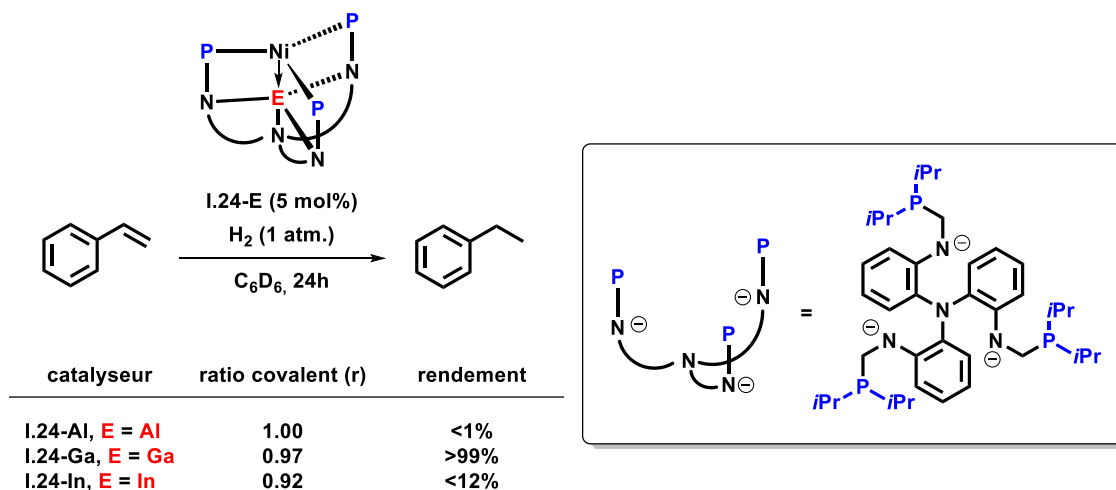


Schéma 23 : Impact de l'acide de Lewis de l'accepteur sur l'hydrogénation du styrène.

Tandis qu'un fragment accepteur « pendant » agit exclusivement par assistance chélate, ces deux exemples mettent en lumière un nouveau mode de coopérativité. En effet, la présence d'une interaction Z permet d'exalter l'acidité de Lewis du métal et de faciliter la coordination de H₂ pré-requis à l'addition oxydante. Cette propriété a rapidement fait écho à la chimie de l'or connue pour être un excellent catalyseur acide de Lewis. Le groupe de Gabbaï a apporté une grande contribution dans l'application des dérivés ambiphiles comme ligands pour l'Au(I) en vue d'une amélioration de son activité catalytique. En 2015, cette équipe parvient à synthétiser, par abstraction d'un chlorure depuis **I.25**, une espèce cationique d'Au(I) (**I.26**) complexé par un ligand Z de type di-phosphine chlorostibine (**Schéma 24**).⁷¹ Pour étudier la réactivité de **I.26**, les auteurs ont choisi une réaction modèle d'hydroamination d'alcynes. En présence d'une charge catalytique de 3.5 mol%, seulement 2.7% de conversion en faveur de l'imine est observée après 3h à température ambiante. Afin d'étudier l'impact de l'acidité de l'antimoine sur l'activité du catalyseur, les auteurs tirent profit de la non-innocence redox du ligand pour préparer le complexe **I.27**. Ce dernier est obtenu en trois étapes depuis **I.25**: (i) oxydation Sb(III)/Sb(V) par PhICl₂, (ii) échange chlore/fluor par traitement avec le TBAF et (iii) abstraction du chlore par ajout d'un sel d'argent. Une étude combinée expérimentale/théorique conclut à un renforcement de l'interaction Z : Au→Sb(III) < Au→Sb(V) (**I.26** vs **I.27**). L'exaltation de l'acidité de l'or dans **I.27** se traduit chimiquement par une augmentation drastique de l'activité du catalyseur d'Au(I) dans le processus d'hydroamination (**Schéma 24**).

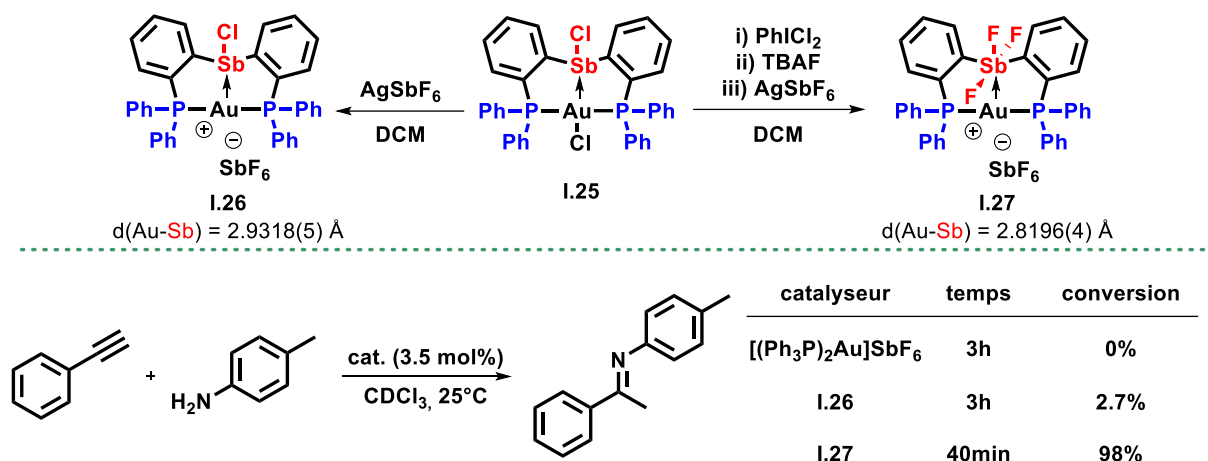


Schéma 24 : Activation d'un catalyseur d'or par oxydation d'un ligand Z chlorostibine redox non-innocent.

Dans ces travaux, le groupe de Gabbaï met en évidence un processus de coopérativité hautement dépendant de l'acidité de Lewis de l'accepteur. D'un point de vue orbitalaire, l'oxydation de la stibine abaisse la LUMO de l'accepteur entraînant un renforcement de l'interaction Z. D'autres méthodes ont été élaborées conduisant aux mêmes effets en jouant sur le caractère électro-attracteur des substituants portés par l'accepteur, ou encore par abstraction d'un ou plusieurs de ses substituants.⁶⁷

III - Objectifs, stratégie et organisation du projet de thèse

Comme nous venons de voir au cours de cette introduction, au cours des dernières décennies, la chimie de coordination s'est notamment vue marquée par l'apparition de plusieurs familles de ligands tels que les ligands chélates et hémilabiles auxquels se sont ajoutés les ligands ambiphiles ($D^{\wedge}A$). Ces ligands bifonctionnels se sont illustrés au travers de modes de coordination originaux ayant conduit au développement de réactivités inédites. Un design approprié de ces objets positionne l'accepteur (A) à proximité du centre métallique *via* la coordination du site donneur (D). Le principal objectif de cette thèse est d'étudier la coopérativité entre métal et acide de Lewis. Comme évoqué dans l'introduction générale, l'or occupe une position particulière dans le tableau périodique des éléments. De ses propriétés intrinsèques découle une difficulté à réaliser les transformations élémentaires classiquement rencontrées avec les autres métaux de transitions (addition oxydante, insertion, élimination réductrice ...). Cette inertie limite encore aujourd'hui son utilisation en chimie moléculaire à sa principale qualité d'acide de Lewis. De manière générale, l'assistance par acide de Lewis s'est illustrée comme une stratégie efficace pour la promotion d'addition oxydante et d'élimination réductrice avec une variété de métaux de transitions. Toutefois, elle n'a que rarement été étudiée à l'or qui constitue donc un candidat idéal à l'étude de l'impact des ligands ambiphiles ($D^{\wedge}A$) sur sa réactivité. Par ailleurs, une grande expertise en chimie de l'or et des ligands ambiphiles a été acquise au fil des années par notre laboratoire. Cette conjoncture offre les outils nécessaires à la compréhension des phénomènes pouvant intervenir et a grandement motivé cette initiative d'intersection. Les réactivités développées étant directement gouvernées par les propriétés électroniques et structurales de la plateforme ($D^{\wedge}A$)Au, le design du ligand se montre décisif et doit donc répondre à un cahier des charges spécifiques à la chimie de l'or (*Schéma 25*):

(i) Compte tenu de la faible valence de l'or, les ligands monodentes ou bidentes ($D^{\wedge}A$) semblent plus adaptés. Une faible denticité permet d'introduire le fragment accepteur tout en gardant le métal accessible.

(ii) Le ligand ambiphile doit être accessible simplement et stable pour faciliter l'exploration de la réactivité des complexes.

(iii) Le fragment donneur doit être suffisamment coordonnant afin de stabiliser le centre métallique des diverses espèces générés au cours des transformations étudiées (complexes de départ, intermédiaires et produits) et idéalement permettre leur isolement. Les phosphines sont connues pour être de très bons ligands σ -donneurs et sont omniprésentes en chimie de l'or. Par conséquent, un fragment phosphine riche en électrons sera utilisé. De plus le phosphore constitue une sonde RMN puissante facilitant le suivi.

(iv) La rigidité de l'espaceur est un élément clé pour assurer la proximité entre l'accepteur et l'or tout en prévenant la formation d'adduit de Lewis intramoléculaire entre les sites basiques et acides. Une expertise en synthèse de phosphine borane à espaceur *o*-phénylène a été développée au sein de l'équipe et une grande famille de ligands a déjà été synthétisée. Ces derniers se révèlent intéressants par des tensions de cycle (à quatre chaînons) permettant de minimiser ou de rendre réversible l'appariement des partenaires de Lewis afin de conserver leur réactivité.

(v) De manière plus évidente, l'accepteur doit être suffisamment acide de Lewis pour exhiber une coopérativité significative avec le métal. Le fort caractère acide de Lewis des éléments du groupe 13 en font d'excellents candidats. Bien que l'aluminium confère aux alanes une forte réactivité, les ligands phosphines alanes sont généralement des composés à haute sensibilité et synthétiquement difficiles d'accès. Si le bore est moins acide de Lewis, nous envisageons que la substitution de celui-ci par des groupements électro-attracteurs puisse exalter ses propriétés acceptrices.

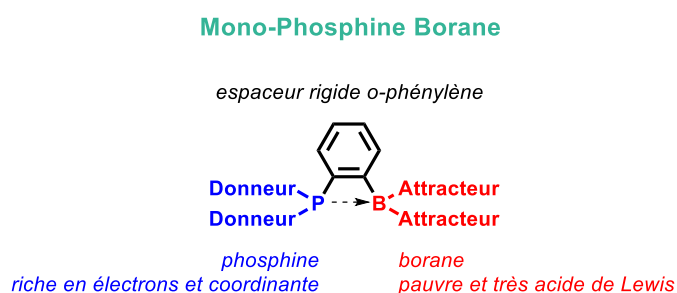


Schéma 25 : Cahier des charges du ligand ambiphile.

Jusqu'à présent l'association des ligands ambiphiles à l'or s'est exclusivement limitée au développement de complexes halogénures d'Au(I) neutres ou cationiques extrêmement acides de Lewis en vue de l'amélioration de son activité catalytique dans des processus de π -activation. L'objectif initial de ces travaux de thèse est d'étudier l'impact de ces ligands dans des réactivités reconnues comme difficiles à l'or telles que l'addition oxydante et l'élimination réductrice Au(I)/Au(III) (**Schéma 26**). L'hypothèse de départ repose sur la capacité de l'acide de Lewis à assister l'addition oxydante d'électrophiles E-X (X = F, Cl, Br, I, ...) par interaction B...X. D'autre part, l'aptitude d'un fragment accepteur à générer une déplétion électronique au niveau du métal a été envisagée pour promouvoir des couplages réducteurs. Le premier verrou de ce projet repose donc sur la préparation de nouveaux complexes d'or constitués d'un ligand ambiphile et d'un co-ligand organique, jusqu'alors jamais reporté dans la littérature (*cf.* complexe cible **Schéma 26**).

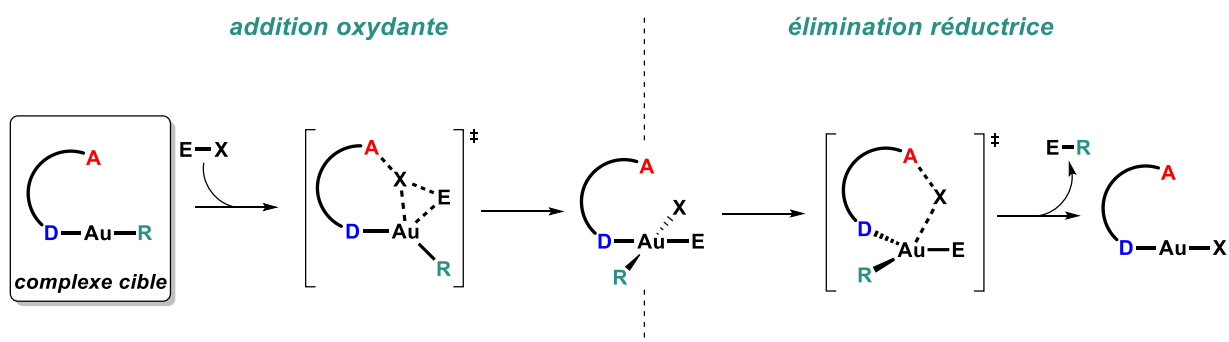


Schéma 26 : Processus d'addition oxydante et d'élimination réductrice initialement ciblé.

Dans le premier chapitre de ce manuscrit seront discutées la synthèse et les propriétés d'un ligand ambiphile répondant au cahier des charges qui venait tout juste d'être décrit dans notre équipe à mon arrivée. Une voie de synthèse généralisable donnant accès à une série de nouveau complexe $(P^A B)Au^{(I)}R$ ($R = Ar^F$, Me et CF_3) a été élaborée. Les propriétés de coordination de cette phosphine borane à l' $Au(I)$ ont ensuite été étudiées et révèle la formation d'interactions σ -donneuses $Au \rightarrow B$ (cf. **Schéma 27.thème I**). Enfin l'addition oxydante de ces espèces sur une large gamme d'électrophiles a été étudiée.

Dans un second chapitre, une généralisation de cette méthodologie de synthèse à des fragments alcényles et alcynyles a conduit à la découverte d'une réactivité rare de 1,1-phosphaboration. Des complexes zwitterioniques issus de l'abstraction du groupement organique de l'or vers le bore ont pu être isolés et identifiés comme intermédiaires clés de cette transformation. Les propriétés de coordination du ligand dans ces espèces ont grandement été étudiées (cf. **Schéma 27.thème II**). Une étude mécanistique (expérimentale et théorique) de cette transformation a été réalisée et montre clairement une coopérativité entre l'accepteur et le métal conduisant à une transformation régio- et stéréosélective : le bore et le métal agissent de concert.

Le troisième chapitre sera consacré à l'impact des ligands ambiphiles sur le processus d'élimination réductrice à l' $Au(III)$ (cf. **Schéma 27.thème III**). Les couplages $C(sp^3)-C(sp^3)$ représentant un réel défi à l' $Au(III)$, l'élimination réductrice de l'éthane à partir d'un dimère $[AuMe_2Cl]_2$ a été choisie comme réaction modèle. Pour ce faire, une série de phosphine boranes à espaceur *ortho*-phénylène a été préparée en modulant l'acidité du fragment accepteur. Une étude cinétique a montré une élimination d'éthane essentiellement favorisée en présence de ces ligands. Des études expérimentales et théoriques ont permis d'établir un impact clair du bore sur l'élimination réductrice.

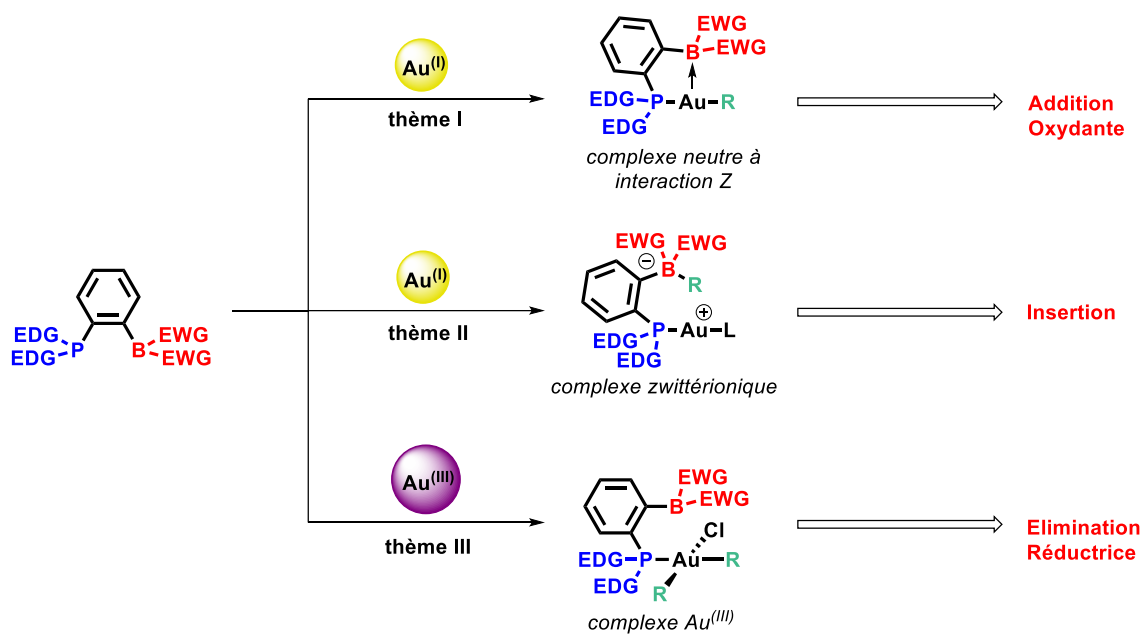


Schéma 27 : Organisation des axes de recherches.

IV - Bibliographie

- (1) WebElements Periodic Table » Gold » the essentials <https://www.webelements.com/gold/> (accessed Nov 22, 2020).
- (2) Goriely, S.; Bauswein, A.; Janka, H.-T. R-process nucleosynthesis in dynamically ejected matter of neutron star mergers. *Astrophys. J.* **2011**, *738* (2), L32. <https://doi.org/10.1088/2041-8205/738/2/L32>.
- (3) Frebel, A.; Beers, T. C. The Formation of the Heaviest Elements. *Phys. Today* **2018**, *71* (1), 30–37. <https://doi.org/10.1063/PT.3.3815>.
- (4) Sherr, R.; Bainbridge, K. T.; Anderson, H. H. Transmutation of Mercury by Fast Neutrons. *Phys. Rev.* **1941**, *60* (7), 473–479. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.60.473>.
- (5) Gorin, D. J.; Toste, F. D. Relativistic Effects in Homogeneous Gold Catalysis. *Nature* **2007**, *446* (7134), 395–403. <https://doi.org/10.1038/nature05592>.
- (6) Leyva-Pérez, A.; Corma, A. Similarities and Differences between the “Relativistic” Triad Gold, Platinum, and Mercury in Catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51* (3), 614–635. <https://doi.org/10.1002/anie.201101726>.
- (7) CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th Edition Edited by David R. Lide (National Institute of Standards and Technology). CRC Press LLC: Boca Raton. 2003. 2616 Pp. \$139.95. ISBN 0-8493-0484-9. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (5), 1586–1586. <https://doi.org/10.1021/ja0336372>.
- (8) Cordero, B.; Gómez, V.; Platero-Prats, A. E.; Revés, M.; Echeverría, J.; Cremades, E.; Barragán, F.; Alvarez, S. Covalent Radii Revisited. *Dalton Trans.* **2008**, No. 21, 2832–2838. <https://doi.org/10.1039/B801115J>.
- (9) Mézailles, N.; Avarvari, N.; Maigrot, N.; Ricard, L.; Mathey, F.; Floch, P. L.; Cataldo, L.; Berclaz, T.; Geoffroy, M. Gold(I) and Gold(0) Complexes of Phosphinine-Based Macrocycles. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38* (21), 3194–3197. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19991102\)38:21<3194::AID-ANIE3194>3.0.CO;2-O](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19991102)38:21<3194::AID-ANIE3194>3.0.CO;2-O).
- (10) Weinberger, D. S.; Melaimi, M.; Moore, C. E.; Rheingold, A. L.; Frenking, G.; Jerabek, P.; Bertrand, G. Isolation of Neutral Mono- and Dinuclear Gold Complexes of Cyclic (Alkyl)(Amino)Carbenes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52* (34), 8964–8967. <https://doi.org/10.1002/anie.201304820>.
- (11) Taylor, J. W.; McSkimming, A.; Moret, M.-E.; Harman, W. H. A Molecular Boroauride: A Donor–Acceptor Complex of Anionic Gold. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56* (35), 10413–10417. <https://doi.org/10.1002/anie.201703235>.
- (12) Leary, Kevin.; Zalkin, Allan.; Bartlett, Neil. Crystal Structure of .Mu.-Fluorodecafluorodixenon(1+) Hexafluoroaurate(1-) and the Raman Spectrum of .Mu.-Fluorodecafluorodixenon(1+). *Inorg. Chem.* **1974**, *13* (4), 775–779. <https://doi.org/10.1021/ic50134a003>.
- (13) Laguna, A.; Laguna, M. Coordination Chemistry of Gold(II) Complexes. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *193–195*, 837–856. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(99\)00141-1](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(99)00141-1).
- (14) Heinze, K. The Quest for Mononuclear Gold(II) and Its Potential Role in Photocatalysis and Drug Action. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56* (51), 16126–16134. <https://doi.org/10.1002/anie.201708349>.
- (15) Wang, Y.; Muratore, M. E.; Echavarren, A. M. Gold Carbene or Carbenoid: Is There a Difference? *Chem. – Eur. J.* **2015**, *21* (20), 7332–7339. <https://doi.org/10.1002/chem.201406318>.
- (16) Zeineddine, A.; Rekhroukh, F.; Sosa Carrizo, E. D.; Mallet-Ladeira, S.; Miqueu, K.; Amgoune, A.; Bourissou, D. Isolation of a Reactive Tricoordinate α -Oxo Gold Carbene Complex. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57* (5), 1306–1310. <https://doi.org/10.1002/anie.201711647>.
- (17) H. Schmidbaur. *Naturwiss Rundsch* **1995**, *48*, 443.
- (18) Hashmi, A. S. K. Homogeneous Gold Catalysts and Alkynes: A Successful Liaison. *Gold Bull.* **2003**, *36* (1), 3–9. <https://doi.org/10.1007/BF03214859>.

- (19) Norman, R. O. C.; Parr, W. J. E.; Thomas, C. B. The Reactions of Alkynes, Cyclopropanes, and Benzene Derivatives with Gold(III). *J. Chem. Soc. Perkin I* **1976**, No. 18, 1983–1987. <https://doi.org/10.1039/P19760001983>.
- (20) Yukitoshi Fukuda, Kiitiro Utimoto, and Hitoshi Nozaki. Preparation of 2,3,4,5-Tetrahydropyridines from 5-Alkynylamines under the Catalytic Action of Au(III). *Heterocycles* **1987**, *25*, 297–300.
- (21) Hashmi, A. S. K.; Schwarz, L.; Choi, J.-H.; Frost, T. M. A New Gold-Catalyzed C–C Bond Formation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39* (13), 2285–2288. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20000703\)39:13<2285::AID-ANIE2285>3.0.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20000703)39:13<2285::AID-ANIE2285>3.0.CO;2-F).
- (22) Hashmi, A. S. K.; Frost, T. M.; Bats, J. W. Highly Selective Gold-Catalyzed Arene Synthesis. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (46), 11553–11554. <https://doi.org/10.1021/ja005570d>.
- (23) Reetz, M. T.; Sommer, K. Gold-Catalyzed Hydroarylation of Alkynes. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, *2003* (18), 3485–3496. <https://doi.org/10.1002/ejoc.200300260>.
- (24) Gorin, D. J.; Sherry, B. D.; Toste, F. D. Ligand Effects in Homogeneous Au Catalysis. *Chem. Rev.* **2008**, *108* (8), 3351–3378. <https://doi.org/10.1021/cr068430g>.
- (25) Echavarren, A. M. Carbene or Cation? *Nat. Chem.* **2009**, *1* (6), 431–433. <https://doi.org/10.1038/nchem.344>.
- (26) Benitez, D.; Shapiro, N. D.; Tkatchouk, E.; Wang, Y.; Goddard, W. A.; Toste, F. D. A Bonding Model for Gold(I) Carbene Complexes. *Nat. Chem.* **2009**, *1* (6), 482–486. <https://doi.org/10.1038/nchem.331>.
- (27) Seidel, G.; Mynott, R.; Fürstner, A. Elementary Steps of Gold Catalysis: NMR Spectroscopy Reveals the Highly Cationic Character of a “Gold Carbenoid.” *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48* (14), 2510–2513. <https://doi.org/10.1002/anie.200806059>.
- (28) Li, Z.; Brouwer, C.; He, C. Gold-Catalyzed Organic Transformations. *Chem. Rev.* **2008**, *108* (8), 3239–3265. <https://doi.org/10.1021/cr068434l>.
- (29) Alyabyeva, S.B.; Beletskayab, I.P. Gold as a Catalyst. Part III. Addition to Double Bonds. *Russ Chem Rev* **2020**, *88* (5), 491–536.
- (30) Teles, J. H.; Brode, S.; Chabanas, M. Cationic Gold(I) Complexes: Highly Efficient Catalysts for the Addition of Alcohols to Alkynes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37* (10), 1415–1418. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19980605\)37:10<1415::AID-ANIE1415>3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19980605)37:10<1415::AID-ANIE1415>3.0.CO;2-N).
- (31) Homs, A.; Obradors, C.; Leboeuf, D.; Echavarren, A. M. Dissecting Anion Effects in Gold(I)-Catalyzed Intermolecular Cycloadditions. *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356* (1), 221–228. <https://doi.org/10.1002/adsc.201300704>.
- (32) Hopkinson, M. N.; Gee, A. D.; Gouverneur, V. AuI/AuIII Catalysis: An Alternative Approach for C-C Oxidative Coupling. *Chem. – Eur. J.* **2011**, *17* (30), 8248–8262. <https://doi.org/10.1002/chem.201100736>.
- (33) de Haro, T.; Nevado, C. Gold-Catalyzed Ethynylation of Arenes. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (5), 1512–1513. <https://doi.org/10.1021/ja909726h>.
- (34) Schuler, M.; Silva, F.; Bobbio, C.; Tessier, A.; Gouverneur, V. Gold(I)-Catalyzed Alkoxyhalogenation of β -Hydroxy- α,α -Difluoroyones. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (41), 7927–7930. <https://doi.org/10.1002/anie.200802162>.
- (35) Kumar, R.; Linden, A.; Nevado, C. Luminescent (N[^]C[^]C) Gold(III) Complexes: Stabilized Gold(III) Fluorides. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (48), 14287–14290. <https://doi.org/10.1002/anie.201505533>.
- (36) Brenzovich, W. E.; Benitez, D.; Lackner, A. D.; Shunatona, H. P.; Tkatchouk, E.; Goddard, W. A.; Toste, F. D. Gold-Catalyzed Intramolecular Aminoarylation of Alkenes: C-C Bond Formation through Bimolecular Reductive Elimination. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49* (32), 5519–5522. <https://doi.org/10.1002/anie.201002739>.
- (37) Kumar, R.; Linden, A.; Nevado, C. Evidence for Direct Transmetalation of Au^{III}-F with Boronic Acids. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (42), 13790–13793. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b07763>.
- (38) Zhang, G.; Peng, Y.; Cui, L.; Zhang, L. Gold-Catalyzed Homogeneous Oxidative Cross-Coupling Reactions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48* (17), 3112–3115. <https://doi.org/10.1002/anie.200900585>.

- (39) Kumar, R.; Nevado, C. Cyclometalated Gold(III) Complexes: Synthesis, Reactivity, and Physicochemical Properties. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56* (8), 1994–2015. <https://doi.org/10.1002/anie.201607225>.
- (40) Savjani, N.; Roşca, D.-A.; Schormann, M.; Bochmann, M. Gold(III) Olefin Complexes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52* (3), 874–877. <https://doi.org/10.1002/anie.201208356>.
- (41) Roşca, D.-A.; Fernandez-Cestau, J.; Morris, J.; Wright, J. A.; Bochmann, M. Gold(III)-CO and Gold(III)-CO₂ Complexes and Their Role in the Water-Gas Shift Reaction. *Sci. Adv.* **2015**, *1* (9), e1500761. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1500761>.
- (42) Roşca, D.-A.; Smith, D. A.; Hughes, D. L.; Bochmann, M. A Thermally Stable Gold(III) Hydride: Synthesis, Reactivity, and Reductive Condensation as a Route to Gold(II) Complexes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51* (42), 10643–10646. <https://doi.org/10.1002/anie.201206468>.
- (43) Hale, L. V. A.; Szymczak, N. K. Hydrogen Transfer Catalysis beyond the Primary Coordination Sphere. *ACS Catal.* **2018**, *8* (7), 6446–6461. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b04216>.
- (44) Creutz, S. E.; Peters, J. C. Exploring Secondary-Sphere Interactions in Fe–N_xH_y Complexes Relevant to N₂ Fixation. *Chem. Sci.* **2017**, *8* (3), 2321–2328. <https://doi.org/10.1039/C6SC04805F>.
- (45) Bullock, R. M.; Helm, M. L. Molecular Electrocatalysts for Oxidation of Hydrogen Using Earth-Abundant Metals: Shoving Protons Around with Proton Relays. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48* (7), 2017–2026. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00069>.
- (46) Azcarate, I.; Costentin, C.; Robert, M.; Savéant, J.-M. Through-Space Charge Interaction Substituent Effects in Molecular Catalysis Leading to the Design of the Most Efficient Catalyst of CO₂-to-CO Electrochemical Conversion. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (51), 16639–16644. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b07014>.
- (47) Sung, S.; Kumar, D.; Gil-Sepulcre, M.; Nippe, M. Electrocatalytic CO₂ Reduction by Imidazolium-Functionalized Molecular Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (40), 13993–13996. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b07709>.
- (48) Shook, R. L.; Borovik, A. S. Role of the Secondary Coordination Sphere in Metal-Mediated Dioxygen Activation. *Inorg. Chem.* **2010**, *49* (8), 3646–3660. <https://doi.org/10.1021/ic901550k>.
- (49) Lewis, J. C. Artificial Metalloenzymes and Metallopeptide Catalysts for Organic Synthesis. *ACS Catal.* **2013**, *3* (12), 2954–2975. <https://doi.org/10.1021/cs400806a>.
- (50) Cook, S. A.; Borovik, A. S. Molecular Designs for Controlling the Local Environments around Metal Ions. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48* (8), 2407–2414. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00212>.
- (51) Schmeier, T. J.; Dobereiner, G. E.; Crabtree, R. H.; Hazari, N. Secondary Coordination Sphere Interactions Facilitate the Insertion Step in an Iridium(III) CO₂ Reduction Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (24), 9274–9277. <https://doi.org/10.1021/ja2035514>.
- (52) Maity, A.; Teets, T. S. Main Group Lewis Acid-Mediated Transformations of Transition-Metal Hydride Complexes. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (15), 8873–8911. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00034>.
- (53) Miller, A. J. M.; Labinger, J. A.; Bercaw, J. E. Reductive Coupling of Carbon Monoxide in a Rhenium Carbonyl Complex with Pendant Lewis Acids. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (36), 11874–11875. <https://doi.org/10.1021/ja805108z>.
- (54) Hill, A. F.; Owen, G. R.; White, A. J. P.; Williams, D. J. The Sting of the Scorpion: A Metallaboratrane. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38* (18), 2759–2761. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19990917\)38:18<2759::AID-ANIE2759>3.0.CO;2-P](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19990917)38:18<2759::AID-ANIE2759>3.0.CO;2-P).
- (55) Bouhadir, G.; Amgoune, A.; Bourissou, D. Chapter 1 - Phosphine-Boranes and Related Ambiphilic Compounds: Synthesis, Structure, and Coordination to Transition Metals. In *Advances in Organometallic Chemistry*; Hill, A. F., Fink, M. J., Eds.; Academic Press, 2010; Vol. 58, pp 1–107. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374784-6.00001-2>.
- (56) Devillard, M.; Nicolas, E.; Appelt, C.; Backs, J.; Mallet-Ladeira, S.; Bouhadir, G.; Slootweg, J. C.; Uhl, W.; Bourissou, D. Novel Zwitterionic Complexes Arising from the Coordination of an Ambiphilic Phosphorus–Aluminum Ligand to Gold. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (94), 14805–14808. <https://doi.org/10.1039/C4CC06992G>.

- (57) Bontemps, S.; Bouhadir, G.; Miqueu, K.; Bourissou, D. On the Versatile and Unusual Coordination Behavior of Ambiphilic Ligands $O\text{-R}_2\text{P(Ph)BR}^{\prime}_2$. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (37), 12056–12057. <https://doi.org/10.1021/ja0637494>.
- (58) Amgoune, A.; Bouhadir, G.; Bourissou, D. Reactions of Phosphine-Boranes and Related Frustrated Lewis Pairs with Transition Metal Complexes. In *Frustrated Lewis Pairs II: Expanding the Scope*; Erker, G., Stephan, D. W., Eds.; Topics in Current Chemistry; Springer: Berlin, Heidelberg, 2013; pp 281–311. https://doi.org/10.1007/128_2012_370.
- (59) Bouhadir, G.; Bourissou, D. Complexes of Ambiphilic Ligands: Reactivity and Catalytic Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45* (4), 1065–1079. <https://doi.org/10.1039/C5CS00697J>.
- (60) Miller, A. J. M.; Labinger, J. A.; Bercaw, J. E. Homogeneous CO Hydrogenation: Ligand Effects on the Lewis Acid-Assisted Reductive Coupling of Carbon Monoxide. *Organometallics* **2010**, *29* (20), 4499–4516. <https://doi.org/10.1021/om100638d>.
- (61) Tseng, K.-N. T.; Kampf, J. W.; Szymczak, N. K. Modular Attachment of Appended Boron Lewis Acids to a Ruthenium Pincer Catalyst: Metal–Ligand Cooperativity Enables Selective Alkyne Hydrogenation. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (33), 10378–10381. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b03972>.
- (62) Li, H. L.; Kuninobu, Y.; Kanai, M. Lewis Acid–Base Interaction-Controlled Ortho-Selective C–H Borylation of Aryl Sulfides. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56* (6), 1495–1499. <https://doi.org/10.1002/anie.201610041>.
- (63) Ishiyama, T.; Takagi, J.; Ishida, K.; Miyaura, N.; Anastasi, N. R.; Hartwig, J. F. Mild Iridium-Catalyzed Borylation of Arenes. High Turnover Numbers, Room Temperature Reactions, and Isolation of a Potential Intermediate. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (3), 390–391. <https://doi.org/10.1021/ja0173019>.
- (64) Hill, A. F. An Unambiguous Electron-Counting Notation for Metallaboratranes. *Organometallics* **2006**, *25* (20), 4741–4743. <https://doi.org/10.1021/om0602512>.
- (65) Parkin, G. A Simple Description of the Bonding in Transition-Metal Borane Complexes. *Organometallics* **2006**, *25* (20), 4744–4747. <https://doi.org/10.1021/om060580u>.
- (66) Sircoglou, M.; Bontemps, S.; Mercy, M.; Saffon, N.; Takahashi, M.; Bouhadir, G.; Maron, L.; Bourissou, D. Transition-Metal Complexes Featuring Z-Type Ligands: Agreement or Discrepancy between Geometry and D^n Configuration? *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46* (45), 8583–8586. <https://doi.org/10.1002/anie.200703518>.
- (67) You, D.; Gabbai, F. P. Tunable σ -Accepting, Z-Type Ligands for Organometallic Catalysis. *Trends Chem.* **2019**, *1* (5), 485–496. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2019.03.011>.
- (68) Harman, W. H.; Peters, J. C. Reversible H_2 Addition across a Nickel–Borane Unit as a Promising Strategy for Catalysis. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (11), 5080–5082. <https://doi.org/10.1021/ja211419t>.
- (69) Harman, W. H.; Lin, T.-P.; Peters, J. C. A D^{10} Ni–(H_2) Adduct as an Intermediate in H–H Oxidative Addition across a Ni–B Bond. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53* (4), 1081–1086. <https://doi.org/10.1002/anie.201308175>.
- (70) Cammarota, R. C.; Lu, C. C. Tuning Nickel with Lewis Acidic Group 13 Metalloligands for Catalytic Olefin Hydrogenation. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (39), 12486–12489. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b08313>.
- (71) Yang, H.; Gabbai, F. P. Activation of a Hydroamination Gold Catalyst by Oxidation of a Redox-Noninnocent Chlorostibine Z-Ligand. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (41), 13425–13432. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b07998>.

Chapitre II :

Synthèse de nouveaux complexes
monophosphines boranes d'Au(I)

En prélude de ce chapitre sera présentée la synthèse générale des ligands mono-phosphines à espaceur ortho-phénylène. Une attention particulière sera portée sur les problématiques ayant poussé le laboratoire à développer un nouveau ligand $^{iPr}PB^{F_{xy}l}$. Cette discussion sera suivie d'une introduction bibliographique aux complexes phosphines boranes d'Au(I). Leurs propriétés de coordination ainsi que leurs réactivités seront brièvement évoquées. La suite de ce chapitre sera consacrée à la synthèses de nouveaux complexes cibles $(^{iPr}PB^{F_{xy}l})AuR$ dans lesquels l'or porte un fragment organique. Compte tenu de la forte acidité du site accepteur, ces derniers se sont révélés hautement sensibles et ont nécessité l'exploration de plusieurs voies de synthèse ainsi que des optimisations. Le mode de coordination du ligand dans ces espèces sera discuté et comparé aux systèmes déjà existants. L'impact du ligand sur l'addition oxydante des complexes d'or correspondant sera ensuite étudié. Auparavant, une courte introduction bibliographique présentera comment un design rationnel de ligand s'est plusieurs fois montré décisif pour surmonter la réticence de l'or à effectuer cette transformation. Une description succincte des stratégies développées jusqu'aujourd'hui sera donnée avant de discuter nos essais d'addition oxydante de divers électrophiles (bromo(hétéro)aryles, chlorures d'acyle et électrophiles allyliques).

I – Synthèse d’une monophosphine borane hautement acide de Lewis

I.1 – Design rationnel du ligand ambiphile

Comme énoncé plus tôt, la stratégie adoptée repose sur l’utilisation de ligands ambiphiles monodentes. Si les monophosphines alanes possèdent un caractère acide de Lewis plus prononcé, une haute réactivité leur confère une grande sensibilité rendant très souvent leur synthèse ardue. Par ailleurs des travaux menés par l’équipe montrent que la coordination d’une phosphine alane de type géminale (**II.1**) sur un précurseur (tht)AuCl conduit à la formation du complexe zwitterionique **I.7** issue de l’abstraction du chlorure de l’Au(I) par l’Al, masquant ainsi le caractère acide de Lewis de l’aluminium (*Schéma 1*).¹ A l’inverse, les phosphines boranes se montrent particulièrement polyvalentes. Des travaux de l’équipe décrivent notamment la formation des complexes neutres **II.2** et **I.10** à interaction Z par coordination de *i*PrPB^{Cy} et *i*PrPB^{Flu} sur (dms)AuCl (*Schéma 1*).²

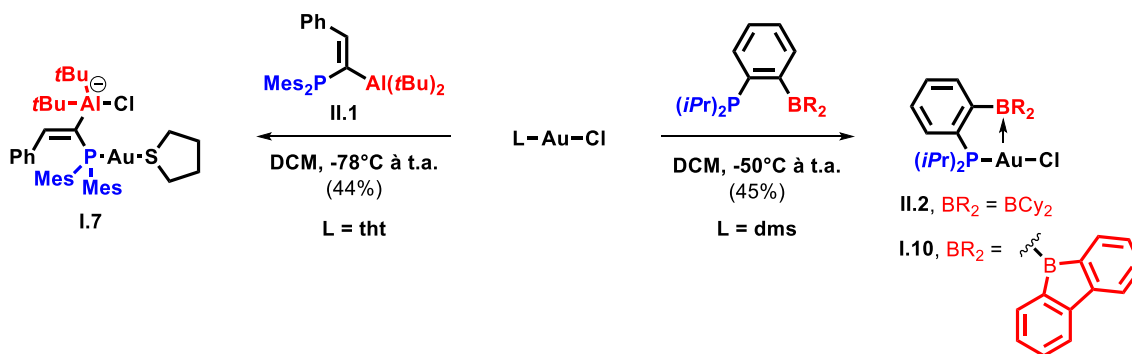


Schéma 1 : Deux ligands, deux modes de coordinations.

Parmi les mono-phosphine boranes décrites dans la littérature, celles constituées d’un espaceur de type *ortho*-phénylène ont pour la première fois été développées par notre équipe. La méthodologie de synthèse employée est efficace, généralisable et donne donc facilement accès à de nombreuses modulations. Elle consiste à réaliser une succession de réactions d’échanges halogène/métal sur des liaisons C(sp²)-Br et de piéger les espèces métallées (généralement organolithiées) par des électrophiles phosphorés (R₂PX avec X un halogène) et borés (R’₂BX avec X un groupement partant) (*Schéma 2*). Les groupements R et R’ sont installés indépendamment, permettant ainsi de moduler à souhait les propriétés stériques et électroniques des fragments phosphorés et borés. Cette voie de synthèse a depuis permis l’élaboration de nombreuses phosphines boranes (composés **II.3-9**) dans lesquels l’acidité du fragment borane et la basicité du fragment phosphine ont pu être variées.²⁻⁵

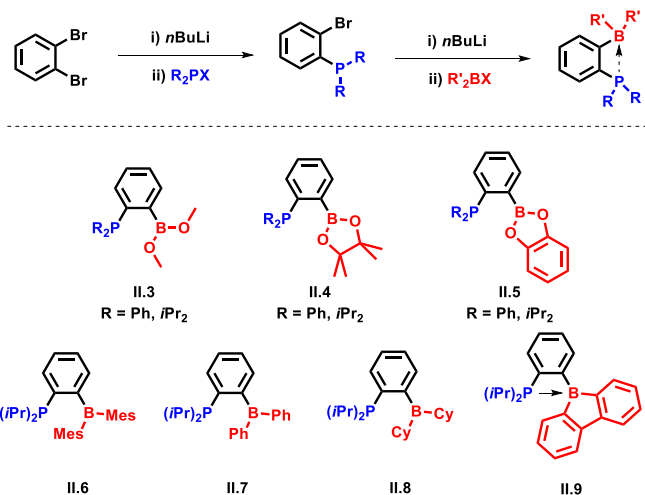


Schéma 2 : Méthodologie de synthèse des monophosphines boranes **II.3-9**.

Si le groupement boryle de la plupart des mono-phosphines boranes (**II.3-8**) n'est que légèrement acide de Lewis, le composé **II.9** (R = *i*Pr) se démarque par une forte acidité due au caractère anti-aromatique du groupement borafluorène. Cette acidité se traduit par la présence d'une interaction dative intramoléculaire P→B. Cette interaction σ-donneuse est responsable d'une quaternisation du phosphore et du bore, visible en RMN ³¹P, ¹¹B et par diffraction des rayons-X. Bien que le composé **II.9** soit intéressant dans le cadre de mes travaux, sa stabilité (dégradation au-dessus de -60°C) empêche son utilisation.

Il convient donc de synthétiser un autre candidat aux propriétés similaires. Parmi les boranes les plus acides de Lewis décrits dans la littérature, le B(C₆F₅)₃ reste de loin le plus utilisé. En règle générale, la fonctionnalisation par des pentafluorophényles (groupements très électro-attracteurs) est classiquement employée pour accroître l'électrophilie des hétéro-éléments. Par conséquent la phosphine borane **II.10** semble être un choix idéal, d'autant plus que l'électrophile ClB(C₆F₅)₂ requis pour la synthèse est commercialement disponible.

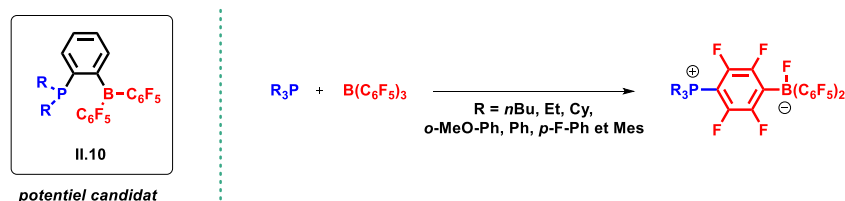


Schéma 3 : Ligand phosphine borane envisagé (gauche) et synthèse d'adduit phosphonium borate par réaction de phosphine avec B(C₆F₅)₃ (droite).

Toutefois l'équipe de Douglas Stephan montre à plusieurs reprises que des phosphines (même encombrées) peuvent réagir avec des boranes déficients en électrons pour générer des adduits phosphonium borates par substitution nucléophile aromatique sur une liaison C(sp²)-F (**Schéma 3**).^{6,7}

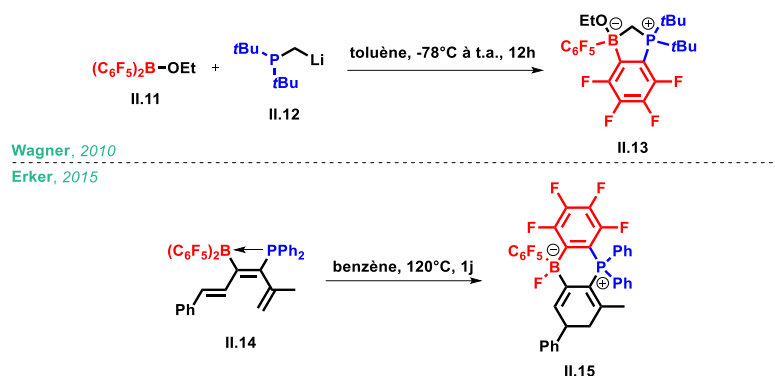


Schéma 4 : Exemples de S_NAr entre boranes substitués par des pentafluorophényles et phosphines ayant lieu au sein de mono-phosphine boranes.

De même, en 2010, l'équipe de Wagner décrit un couplage ionique entre les partenaires $(C_6F_5)_2BOEt$ (**II.11**) et tBu_2P-CH_2Li (**II.12**) menant à la formation du phosphonium borate **II.13**, et cela même à basse température. Le composé ciblé $(C_6F_5)_2BCH_2P(tBu)_2$ n'est pas observé (**Schéma 4.haut**).⁸ Ces couplages étant ceux communément utilisés pour la synthèse des phosphines boranes à espaceur *ortho*-phénylène, ce résultat met en exergue les limitations de la synthèse de **II.10**. Cinq ans plus tard, Erker décrit la synthèse de phosphines boranes à espaceur alcényle (**II.14**) et remarque la formation du produit **II.15** par thermolyse (**Schéma 4.bas**).^{9,10} Erker met ici en évidence d'éventuels problèmes de stabilité de ces espèces.

Ces exemples montrent que les boranes substitués par des pentafluorophényles sont très assujettis aux S_NAr . Un analogue $iPr_2P-C_6H_4-BF_{xyl}_2$ (**II.16** = $iPrPB^{F_{xyl}}$) plus robuste que **II.10** a donc été imaginé au laboratoire, conformément au cahier des charges stipulé plus tôt (**Schéma 5**). L'acidité de $B(F_{xyl})_3$ étant proche de celle de $B(C_6F_5)_3$, un borane substitué par deux groupements F_{xyl} a été envisagé.¹¹ En effet, la présence de trifluorométhyles très électro-attracteurs en positions *méta* des aryles permet de minimiser l'encombrement stérique au niveau du bore qui présente alors une forte acidité de Lewis. A mon arrivé au LHFA, le premier verrou du projet venait d'être débloqué par le travail de Maxime Boudjelel (Ph.D soutenu en 2019) ayant développé une méthode de synthèse de $iPrPB^{F_{xyl}}$ fiable et efficace sur grande quantité (>5g).¹²

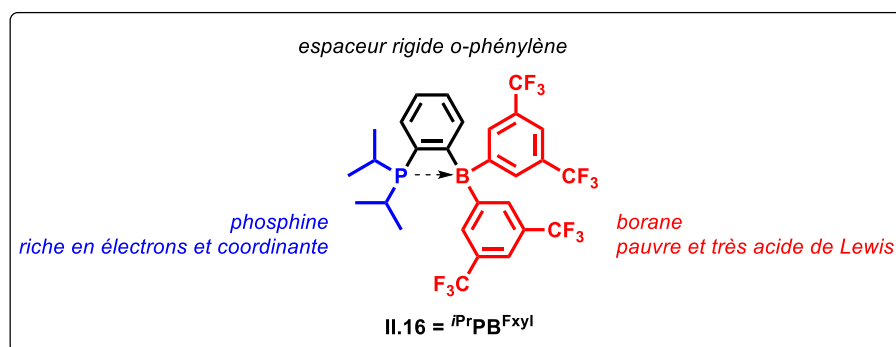


Schéma 5 : Ligand ambiphile ciblé.

I.2 – Synthèse de $iPrPB^{F_{xyl}}$

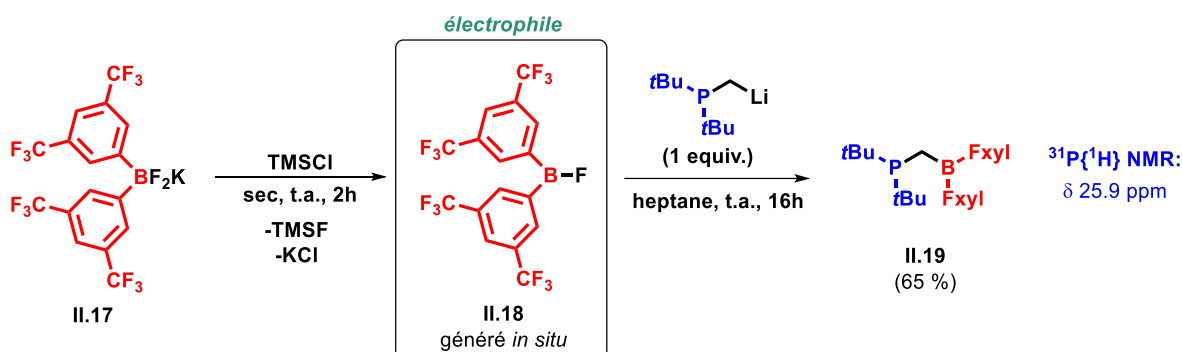


Schéma 6 : Synthèse de **II.19** par piégage électrophile avec $FBF_{xyl}2$.

Pour ce faire, l'équipe s'est fortement inspirée de travaux publiés par l'équipe de Wagner portant sur la synthèse de la monophosphine géminal **II.19** (**Schéma 6**).¹³ Dans cette étude, plusieurs voies ont été explorées par piégage de nucléophiles tBu_2PCH_2M ($M = Li, SnBu_3$) avec des électrophiles du type $XBF_{xyl}2$ ($X = Cl, Br, OMe, F$). Comme préconisé par un protocole élaboré par Slootweg *et al.*, le traitement de $ClBF_{xyl}2$ par tBu_2PCH_2Li a tout d'abord été envisagé.¹⁴ Néanmoins, cette voie de synthèse conduit à un mélange complexe de produits inséparables. Des résultats similaires sont obtenus avec l'électrophile $BrBF_{xyl}2$ et dans le cas d'agent de transmetallation moins nucléophile tel que $tBu_2PCH_2SnBu_3$. L'emploi de $MeOBF_{xyl}2$ mène quant à lui à la formation d'un adduit avec $LiOMe$ et toute les tentatives de libération ont été infructueuses avec pour conséquence la dégradation de **II.19**. L'équipe de Wagner parvient cependant à développer une méthodologie fiable (65% de rendement isolé) se basant sur le couplage ionique entre tBu_2PCH_2Li et $FBF_{xyl}2$ (**II.18**) généré *in situ* à partir de $KF_2B(F_{xyl})_2$ (**II.17**) en présence de $TMSCl$ (**Schéma 6**).

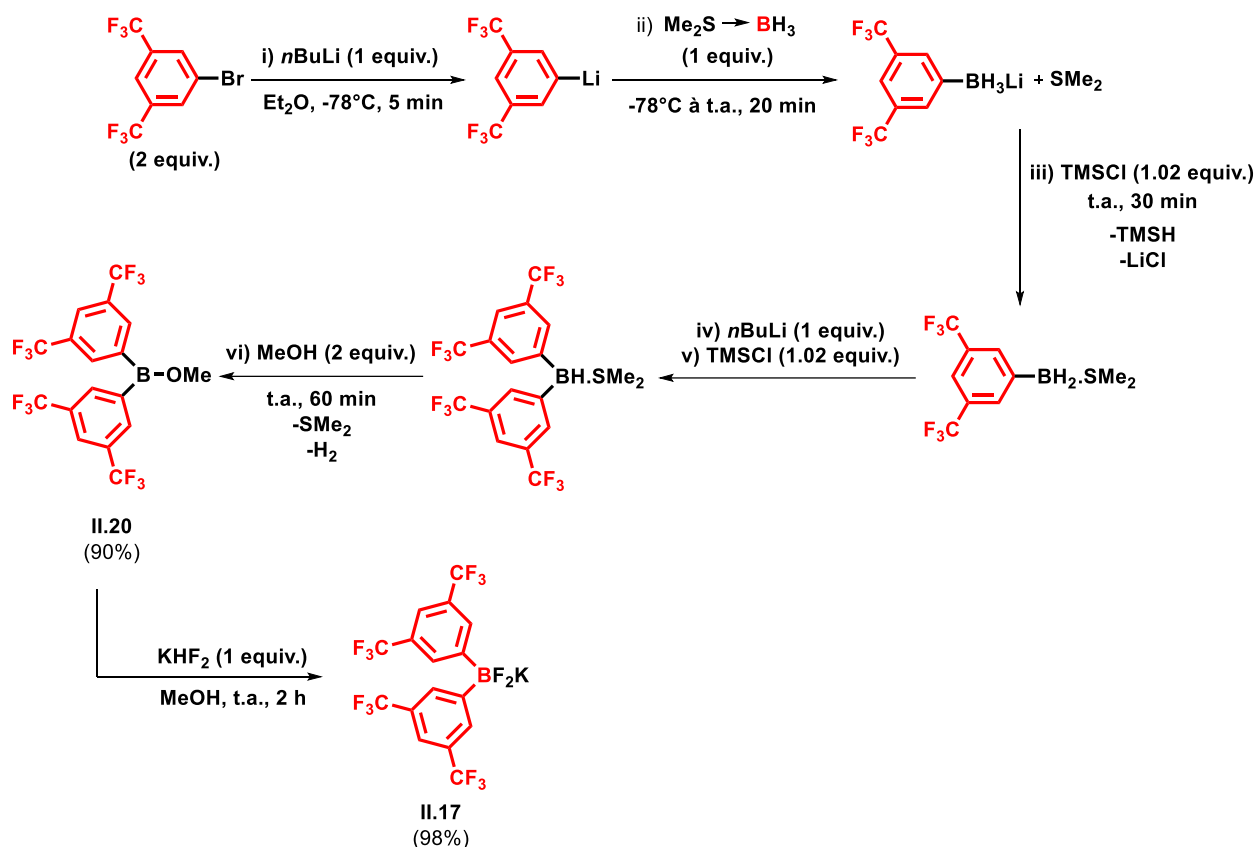


Schéma 7 : Synthèse séquentielle de **II.17**, précurseur de $\text{FBF}_{\text{xyl}}_2$.

Au vue de ces résultats, l'électrophile $\text{FB}(\text{F}_{\text{xyl}})_2$ semble être le plus approprié à la synthèse de la mono-phosphine borane **II.16**. Bien que d'apparence complexe, l'équipe de Wagner propose en 2014 une méthode directe et efficace pour la synthèse du précurseur $\text{F}_{\text{xyl}}_2\text{BF}_2\text{K}$ (**II.17**) (Schéma 7).¹⁵ Le $\text{MeOB}(\text{F}_{\text{xyl}})_2$ (**II.20**) est dans un premier temps préparé par une succession d'addition nucléophile du lithien $\text{F}_{\text{xyl}}\text{Li}$ sur le diméthylsulfure de borane, d'abstraction d'hydrure par le chlorure de triméthylsilyle et enfin de méthanolyse. Le composé $\text{F}_{\text{xyl}}_2\text{BOME}$ (**II.20**) est ainsi isolé avec 90% de rendement. $\text{F}_{\text{xyl}}_2\text{BF}_2\text{K}$ (**II.17**) est ensuite obtenu par traitement de $\text{F}_{\text{xyl}}_2\text{BOME}$ avec 1 équivalent de KHF_2 (98% de rendement isolé).

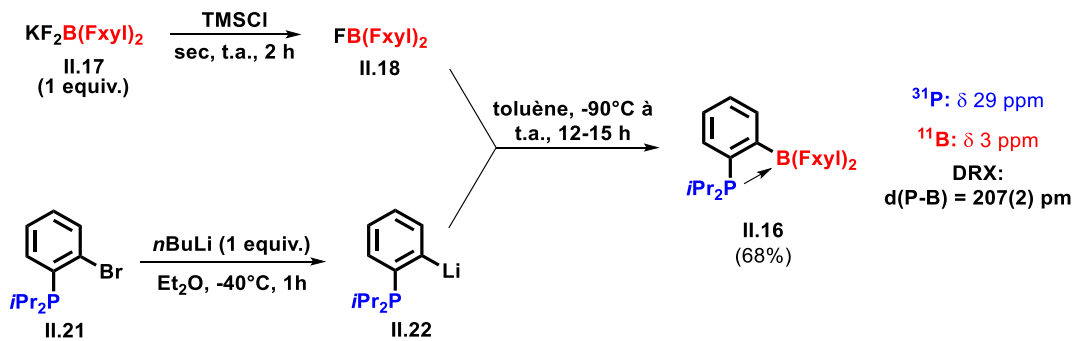


Schéma 8 : Synthèse de la monophosphine borane $i\text{PrPB}^{\text{F}_{\text{xyl}}}$ (**II.16**).

Dans un premier temps, le lithien aryle *ortho*-phosphine **II.22** est préparé depuis **II.21** *via* un échange brome-lithium par ajout de *n*BuLi dans une solution de Et₂O à -40°C (**Schéma 8**). L'électrophile F_{xy}₂BF (**II.18**) est préparé en parallèle par abstraction de fluorure dans un large excès de TMSCl pur. L'évaporation sous vide des volatiles conduits à deux solides blancs qui sont ensuite solubilisés dans le toluène et refroidit à -90°C. Enfin, la solution d'électrophile est canulée goutte-à-goutte sur la solution de lithien **II.22** sous une agitation vigoureuse. Un contrôle par RMN du brut après 12-15h montre la formation très majoritaire de **II.16** résonnant comme un singulet large à 30 ppm en ³¹P{¹H} et à 3 ppm en ¹¹B{¹H}. La signature RMN de **II.16** montre un déblindage du phosphore (RMN ³¹P{¹H} de **II.21** : δ 9 ppm) et un blindage du bore (RMN ¹¹B{¹H} de BAr₃ : δ ≈ 60 ppm) corroborant la présence en solution d'une interaction dative P→B. Une précipitation dans le pentane à -20°C donne accès au composé pur avec un rendement isolé de 68%.¹² Des mono-cristaux exploitables par diffraction des rayons X ont été obtenus par évaporation lente d'une solution de ⁱPrPB^{F_{xy}} (**II.16**) concentrée dans le pentane. Cette interaction a pu être confirmée par la faible distance interatomique d(P-B) de 2.07(2) (r = 1.08) Å ainsi qu'une pyramidalisation du bore (Σ(CBC) = 345.8(5) °), et ce malgré les tensions de cycles générées par le cycle à quatre chaînons.

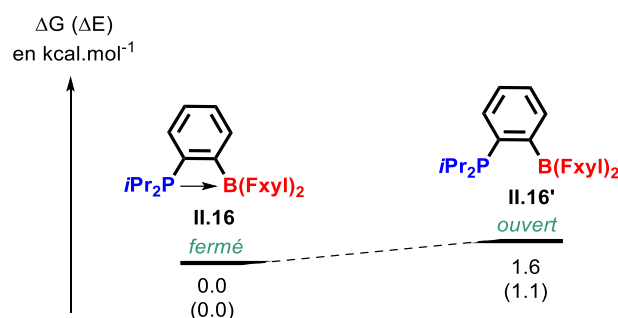


Schéma 9 : Enthalpies et énergies libres des formes ouverte (**II.16'**) et fermée (**II.16**) de ⁱPrPB^{F_{xy}}.

Par ailleurs, des études DFT ont été réalisées et indiquent deux formes iso-énergétiques « ouverte » et « fermée » accessibles pour ⁱPrPB^{F_{xy}}, avec une différence d'enthalpie libre de seulement 1.6 kcal.mol⁻¹ (**Schéma 9**).¹² La forme « ouverte » peut donc ici être considérée comme une espèce dormante de ⁱPrPB^{F_{xy}}. Cette propriété a notamment permis le développement d'une réactivité intéressante dans laquelle le phosphore et le bore agissent en concert pour activer le dihydrogène.¹² Bien qu'aucun signe de réaction ne soit visible entre ⁱPrPB^{F_{xy}} et H₂ (50°C, 2 atm.), la formation de HD est observée à partir d'un mélange 1:1 de H₂/D₂ dans les mêmes conditions. Ces informations suggèrent une fixation et dissociation de H₂ thermodynamiquement défavorable mais cinétiquement accessible, hypothèse cohérente avec les calculs DFT. Maxime Boudjelel est ensuite parvenu à tirer profit de ces propriétés pour développer des processus catalytiques pour la déhydrogénation de diméthylamine borane (équivalent polaire de H₂). ⁱPrPB^{F_{xy}} se révèle même être un excellent catalyseur dans le cas de substrats plus difficiles à déhydrogéner tels que les amines boranes cycliques et les diamines boranes. (**Schéma 10**).

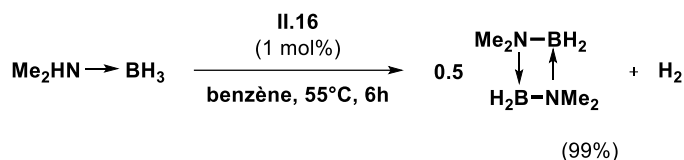


Schéma 10: Déhydrogénation d'amines boranes catalysée par la phosphine borane **II.16**.

Les premières études menées sur l'utilisation de **II.16** comme ligand ambiphile pour les métaux de transition ont révélé des propriétés de coordination originales mettant en jeu une interaction M→B entre le bore et des métaux de basses valences. Ces interactions stabilisantes ont notamment permis à l'équipe d'isoler les premiers complexes « half-sandwich » de rhodium(I) stable.¹⁶ Le complexe **II.22** fut par exemple synthétisé en deux étapes par coordination de **II.16** sur le dimère $[\text{Rh}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2(\mu\text{-Cl})_2]$ suivie d'une transmétallation du fragment cyclopentadiényle avec le TICp (**Schéma 11**). L'analyse par diffraction des rayons-X indique une interaction Z supportée par une interaction η^2 avec un groupement Fxyl porté par le bore. Cette situation donne lieu à la formation d'une interaction originale de type η^3 -BCC entre le ligand ambiphile et le métal.¹⁷ De manière intéressante, une modification de l'environnement du métal par la coordination de ligand L tels que PMe_3 , CNXyl ou CO entraîne la formation de nouveaux complexes **II.23** présentant cette fois-ci une interaction σ -donneuse $\text{Rh(I)} \rightarrow \text{B}$.

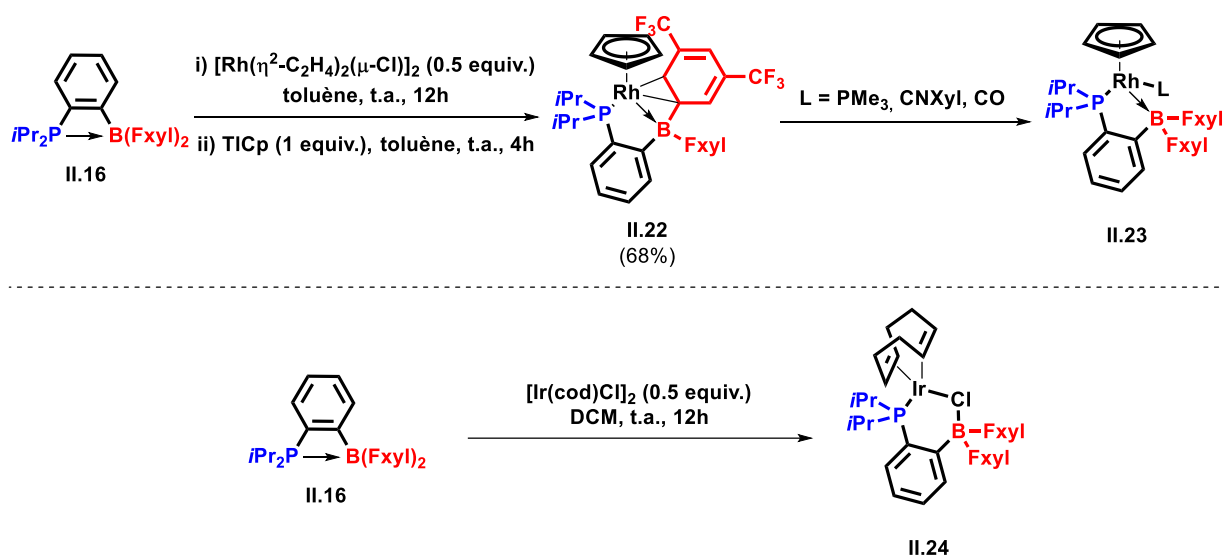


Schéma 11: Coordination η^3 -BCC et η^1 -B de $i\text{Pr}^2\text{PB}^{\text{Fxyl}}$ (**II.16**) avec un Rh(I) cyclopentadiényle (haut) et interaction pontée $\text{Ir-Cl} \rightarrow \text{B}$ avec un Ir(I) cyclooctadiène (bas).

Par ailleurs, la coordination de $i\text{Pr}^2\text{PB}^{\text{Fxyl}}$ sur un précurseur $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ mène à la formation du complexe **II.24** présentant une interaction pontée $\text{Ir-Cl} \rightarrow \text{B}$. Les modes de coordination adoptés par **II.16** traduisent d'une part la forte acidité de Lewis du fragment borane ainsi que la versatilité du ligand pouvant s'accommoder à la demande électronique du métal et stabiliser certaines espèces. Ces constatations laissent imaginer d'éventuelles applications des complexes dérivés de la phosphine borane **II.16** en coopérativité métal/acide de Lewis.

II – Complexation du ligand ambiphile avec l’Au(I)

II.1 – Les complexes phosphines boranes d’Au(I) dans la littérature

Les dernières décennies ont vu l’apparition de méthodes versatiles pour la synthèse de phosphines boranes. De nombreuses modulations ont ainsi pu être apportées à ces composés ambiphiles donnant accès à une série de phosphines boranes aux propriétés stériques et électroniques variables. Ce développement s’est naturellement accompagné d’une intensification de leur coordination avec les métaux de transition. L’étude structurale des espèces résultantes permet aujourd’hui de mieux appréhender les facteurs régissant le mode de coordination adopté par ces ligands ambiphiles.

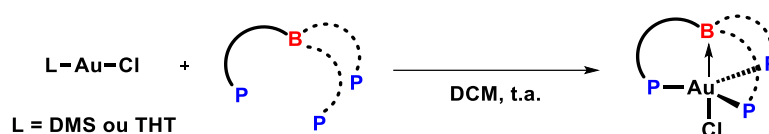


Schéma 12: Synthèse de complexes phosphines boranes d’Au(I).

A notre connaissance, une dizaine de complexes phosphines boranes d’Au(I) ont été décrits à ce jour (*Schéma 13*). Ces derniers sont préparés à partir de précurseur $LAuCl$ (L = diméthylsulfure ou tétrahydrothiophène) par simple coordination du ligand (*Schéma 12*). Généralement insoluble dans les solvants apolaires (*ie* pentane, hexane, etc.), ces espèces sont purifiées par lavage ou cristallisation et isolées avec de bons rendements. Il est à noter que seuls des complexes chlorure d’Au(I) ont été synthétisés. Deux modes de coordination des ligands ambiphiles sont observés. Les composés **II.25** à **II.27** présentent un fragment borane « pendant » tandis que les complexes **II.28** à **II.33** montrent l’existence d’une interaction dative $Au \rightarrow B$. La force de l’interaction Z propre à chaque composé a pu être évaluée à partir des données structurales obtenues par diffraction des rayons X. Une classification basée sur le facteur $r(Au-B)$ est représentée dans le *Schéma 13* et montre une force d’interaction fortement dépendante de la structure du ligand.

Les complexes **II.29**, **II.32** et **II.33** sont issus de la complexation de mono-, tri- et diphosphine borane à espaceur *ortho*-phénylène. Dans ces espèces, les fragments donneurs sont des groupements iPr_2P et les fragments accepteurs sont des tri-arylboranes. Ces ligands possèdent donc des propriétés stériques et électroniques proches et ne diffèrent principalement que par leur denticité. Tandis que les monophosphines boranes conduisent à des complexes tri-coordinés en forme T, les diphosphines boranes mènent à des complexes tétra-coordinés présentant de légères distorsions du plan carré. Les contraintes géométriques imposées par les diphosphines boranes rapprochent le bore du métal et induisent un renforcement de l’interaction Z par rapport aux complexes monophosphines boranes

(composé **II.29** vs **II.33**). Par ailleurs, les triphosphines boranes entraînent la formation de complexes penta-coordinés de géométrie bipyramidale à base trigonale. Bien que présentant une interaction Au→B plus importante qu'avec les monophosphines (composé **II.29** vs **II.32**), une légère distorsion du plan trigonale impliquent un éloignement de l'or et de l'accepteur par rapport aux complexes diphosphines boranes (composé **II.32** vs **II.33**).

La force de l'interaction Z semble également dépendre du caractère coordinant du ou des donneurs. Bien que les acidités des fragments boranes de **II.27** et **II.29** soit proches, le passage de Ph₂P à *i*Pr₂P se traduit par une diminution de r(Au-B). Ce phénomène est d'autant plus visible par comparaison des complexes **II.31** et **II.33**. En somme, plus le fragment donneur est riche en électrons et plus l'interaction Z est forte.

La nature de l'espaceur s'avère aussi être très déterminante. Les complexes **II.26** et **II.29** possèdent tous deux un groupement borane di substitué par des phényles. Pourtant aucune n'interaction n'est observée dans le cas d'une phosphine borane géminale (complexe **II.26**). De récents travaux réalisés par le groupe d'Erker sont encore plus représentatifs. Les auteurs décrivent la synthèse de deux monophosphines boranes à espaceur alcényle fonctionnalisés par un groupement triméthylsilyle en position α ou β du phosphore. Ils montrent que leur coordination sur l'Au(I) génèrent les complexes **II.28** et **II.30** caractérisés par des distances interatomiques d(Au-B) très différentes. Un écart d'environ 0.626 Å est observé par diffraction des rayons-X.

De manière plus évidente, la série des complexes mono-phosphinoboranes (**II.25-30**) montre que la force d'interaction Z est principalement sensible à l'acidité de Lewis du fragment accepteur. Plus le borane est substitué par des groupements électro-attracteurs et plus son aptitude à accepter une densité électronique provenant du métal est élevée. Par exemple, les complexes **II.10** et **II.30** développés par notre équipe et celle d'Erker présentent des interactions Au→B proche de la liaison covalente avec des facteurs r(Au-B) respectifs de 1.209 et 1.068. Cette tendance est encore plus frappante au sein de la série des composés **II.31**, **II.31⁺**, **II.31-F** et **II.31-Cl** développée par l'équipe d'Inagaki. La substitution en *para* du phényle par des groupements de plus en plus électroattracteurs a pour conséquence une diminution de r(Au-B). L'analyse par diffraction des rayons-X indique que cette contraction de la distance Au-B s'accompagne d'une légère diminution de l'angle a(P-Au-C_{ipso}) (C_{ipso} désigne ici le carbone aromatique lié au bore) et suggère une interaction directe entre l'or et cette atome (**Schéma 13**). Malgré la forte acidité de Lewis de certaines phosphines boranes, il est à noter qu'aucun complexe zwitterionique issu de l'abstraction du chlorure de l'or vers le bore n'est observé.

Force de l'interaction Z

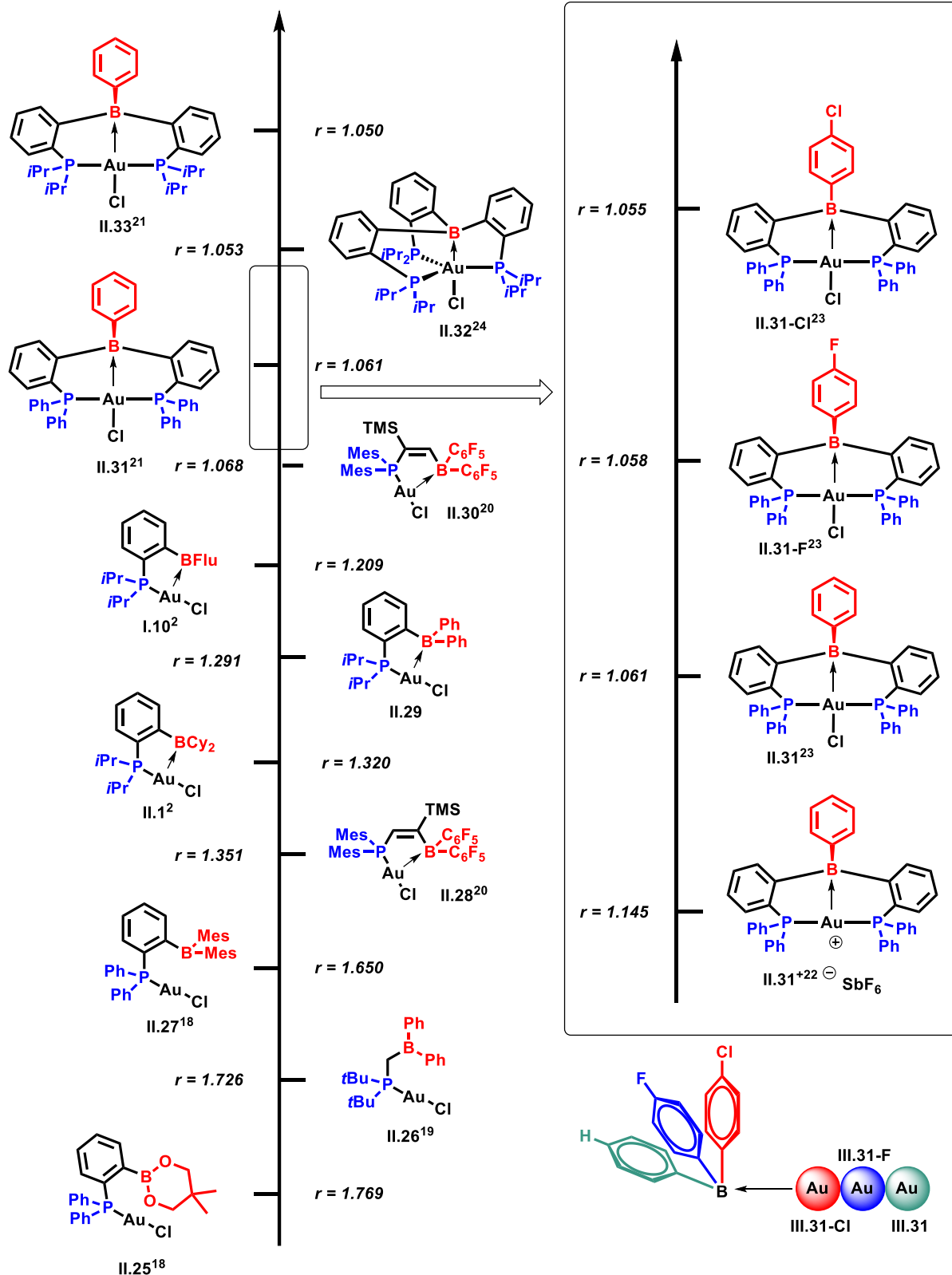
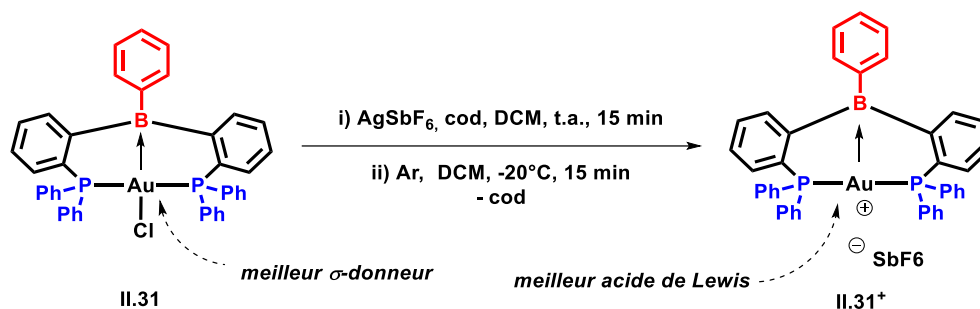


Schéma 13: Echelle de force des interactions Z observés pour les complexes phosphines boranes d'Au(I). Les facteurs r ont été calculés à partir des données structurales obtenues par diffraction des rayons-X.^{2,18-24}

Bien qu'un certain nombre de complexes phosphines boranes d'Au(I) aient été synthétisés, la réactivité de ces espèces n'a été que peu étudiée. Néanmoins quelques applications en catalyse ont été développées par le groupe d'Inagaki.²² Dans des travaux publiés en 2015, les auteurs parviennent à préparer le complexe cationique **II.31**⁺ par abstraction du chlorure avec AgSbF₆ (*Schéma 14*). L'analyse par diffraction des rayons-X révèle une distance interatomique d(Au-B) de 2.521 Å (r(Au-B) = 1.145) contre 2.335 Å (r(Au-B) = 1.061 Å) dans le complexe **II.31**.



*Schéma 14: Synthèse de **II.31**⁺ à partir de **II.31**.*

Cet affaiblissement de l'interaction Z permet au métal et au bore de conserver une plus forte acidité de Lewis. Les auteurs montrent que cette exaltation de l'acidité confère au complexe une plus forte activité dans des réactivités de cycloisomérisation d'énynes. Alors qu'aucune réaction n'est observée depuis **II.31** à température ambiante, une conversion de 83% est atteinte en moins de 5 minutes à partir de **II.31**⁺. Ce dernier se montre également bien plus réactif que son analogue non-boré [(Ph₃P)₂Au]SbF₆ où seulement 9% de conversion est observée après 24 heures. Cependant l'activité de **II.31**⁺ n'est que légèrement supérieure à celle du complexe [(Ph₃P)Au]SbF₆ plus classique.

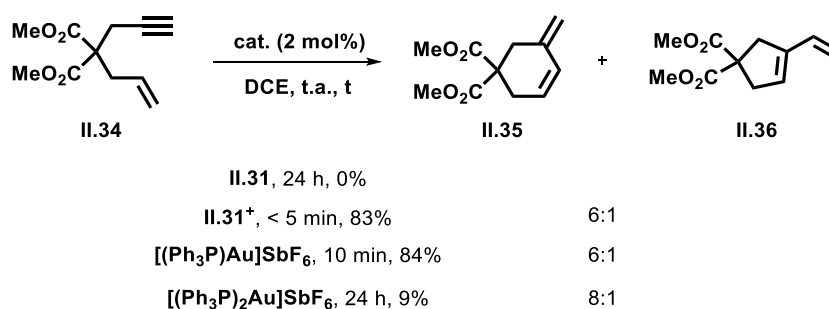


Schéma 15: Cycloisomérisation d'ényne catalysé à l'or(I).

Le bénéfice de ces complexes cationiques est mis plus en avant dans une autre réactivité développée par le groupe sur la cyclisation d'yne-diols (*Schéma 16*).²³ Alors que [(Ph₃P)₂Au]SbF₆ et [(Ph₃P)Au]SbF₆ ne s'avèrent être que faiblement actifs dans la cycloisomérisation de **II.37**, les catalyseurs **II.31**-F⁺ (=32-F/AgSbF₆) et **II.31**-Cl⁺ (=II.31-Cl/AgSbF₆) conduisent au produit **II.38** avec des conversions respectives de 79% et 58% après 1 heure à température ambiante. Les auteurs émettent l'hypothèse du passage par un intermédiaire présentant une interaction O→B entre le substrat (alcool) et le ligand (di-phosphine borane). Cette éventuelle assistance chélate du bore semble favoriser la

cycloisomérisation avec cependant un fort effet de substituant (*Schéma 16*). En effet, seulement 20% de conversion est atteinte avec **II.31**⁺.

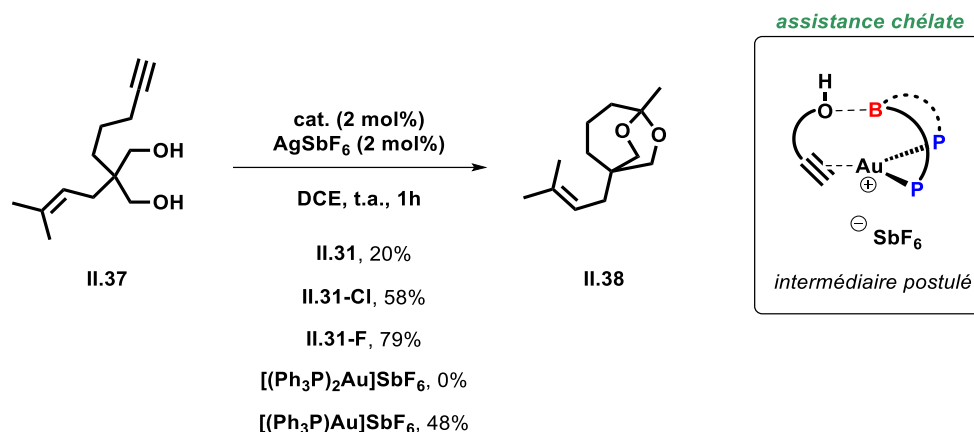


Schéma 16: Cycloisomérisation d'yne-diols catalysée à l'or(I).

II.2 – Synthèse de nouveaux complexes (*i*PrPB^{Fxyl})AuR

Comme évoqué précédemment (*cf.* objectifs, stratégie et organisation du projet de thèse dans **Chapitre I**), le premier verrou à l'étude de la réactivité de complexes mono-phosphinoborane d'or repose sur la préparation d'espèces (PB)Au^(I)R constituées d'un ligand ambiphile (PB) et d'un co-ligand organique (R), jusqu'alors jamais reporté dans la littérature. Pour ce faire, plusieurs voies de synthèse ont été explorées.

II.2.a - *Synthèse directe*

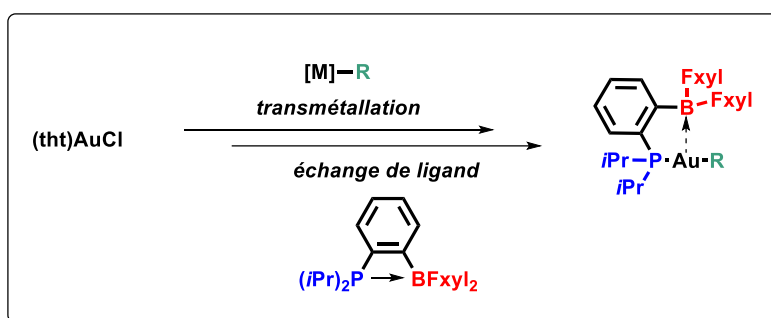


Schéma 17. Stratégie par voie « directe ».

La première stratégie explorée pour la mise au point de cette nouvelle plateforme (*i*PrPB^{Fxyl})AuR peut être qualifiée de « directe ». Une voie de synthèse par succession de transmétallation et d'échange de ligand a tout d'abord été étudiée à partir du (tht)AuCl. Ce précurseur est classiquement rencontré en raison de la faible coordination du tétrahydrothiophène permettant ici un échange facile avec le ligand

$i\text{PrPB}^{\text{FxyI}}$ (*Schéma 17*). Deux voies ont été envisagées selon l'ordre dans lequel ces étapes interviennent dans la séquence réactionnelle.

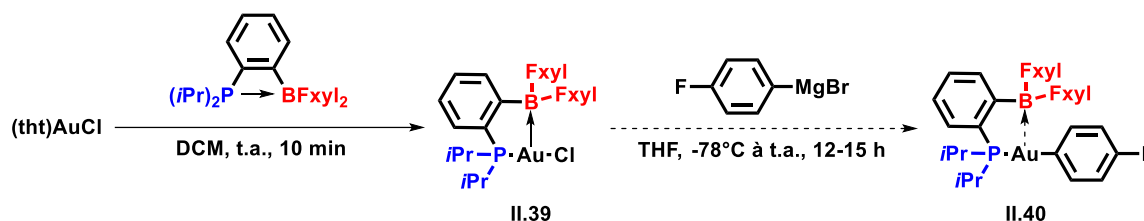


Schéma 18. Stratégie de synthèse du complexe II.40 par transmétallation de II.39 avec p-F-PhMgBr.

Pratiquement, la voie la plus simple consiste à transmétaller un fragment organique depuis le complexe $(i\text{PrPB}^{\text{FxyI}})\text{AuCl}$ (**II.39**). Ce dernier est préalablement préparé par addition de $i\text{PrPB}^{\text{FxyI}}$ à une solution de $(\text{tht})\text{AuCl}$ dans le dichlorométhane (*Schéma 18*). Après seulement 10 minutes d'agitation à température ambiante, un contrôle par RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ indique la formation totale d'une nouvelle espèce résonnant à 65.2 ppm contre 29.8 ppm pour le ligand seul. L'évaporation des volatiles suivie d'un lavage du résidu au pentane conduit à un solide blanc. Ce dernier est identifié comme étant le complexe **II.39** par RMN multi-noyaux et est ainsi isolé avec un rendement de 84%.

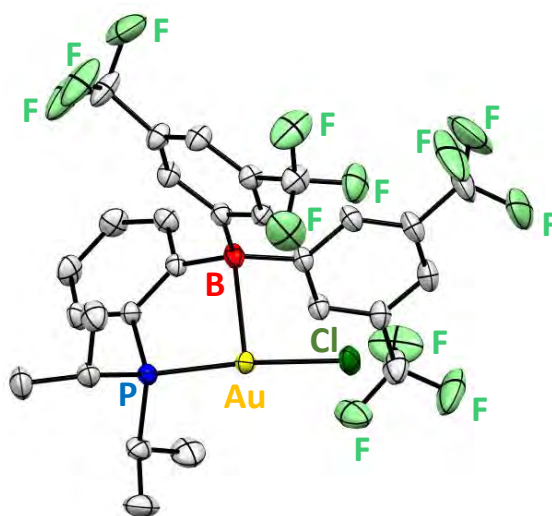


Schéma 19 : Structure cristalline de II.39 obtenue par DRX. Représentation ORTEP à 50 % de probabilité de présence. Par soucis de clarté, les hydrogènes sont omis.

Des monocristaux ont été obtenus par diffusion lente de pentane dans une solution saturée de **II.39** dans le DCM à -20°C . Leur analyse par diffraction des rayons-X a permis de confirmer la structure du composé et montre des propriétés de coordination intéressantes (*Schéma 19*). L'angle P-Au-Cl de $174.24(2)^\circ$ indique la formation d'un complexe di-coordiné linéaire classiquement rencontré pour les espèces d' $\text{Au}^{(\text{I})}$. Toutefois la somme des angles $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{B}-\text{C}_{\text{Ar}}$ ($\sum(\text{CBC}) = 354.5(1)^\circ \neq 360^\circ$) montre une légère pyramidalisation du bore suggérant la présence d'une interaction σ -donneuse $\text{Au} \rightarrow \text{B}$. De manière plus éloquent, la distance interatomique Au-B est courte à $2.555(2) \text{ \AA}$. Le complexe **II.39** présente alors un facteur $r(\text{Au-B})$ de 1.161 et se positionne comme le complexe monophosphine borane à

espaceur *ortho*-phénylène possédant l'interaction Z la plus forte (**Schéma 13**). Comme attendu, la présence d'un fragment accepteur hautement acide de Lewis mène à un renforcement de l'interaction Au→B. A titre comparatif, l'interaction Au→B s'avère même plus forte que dans (*i*PrPB^{F_{lu}})AuCl **II.2b** (cf. complexe **II.2b** dans **Schéma 13**) pourtant équipé d'un fragment borafluorène très acide de Lewis ($r(\text{Au-B}) = 1.360$).

Afin d'installer un groupement organique sur le centre métallique, une solution de chlorure de *p*-F-phénylmagnésium a été ajoutée goutte-à-goutte à une solution de **II.39** dans le THF à -78°C. Le mélange réactionnel est laissé revenir à température ambiante sur la nuit conduisant à la production massive d'un solide violet attribué à des espèces d'Au(0). Un contrôle du brut par RMN ³¹P{¹H} et ¹⁹F{¹H} montre une réaction non-univoque avec la formation de nombreux signaux. L'évaporation des solvants suivie d'une extraction du résidu au toluène mènent à l'obtention d'une solution limpide et incolore de laquelle l'or métallique précipite de nouveau rapidement. Par ailleurs, la RMN ¹¹B{¹H} montre l'apparition au cours de la réaction de trois espèces de type « ate ». Ces observations mettent en évidence la non-compatibilité entre le fragment accepteur du ligand et l'organomagnésien. Par conséquent d'autres agents de transmétallation ont été testés.

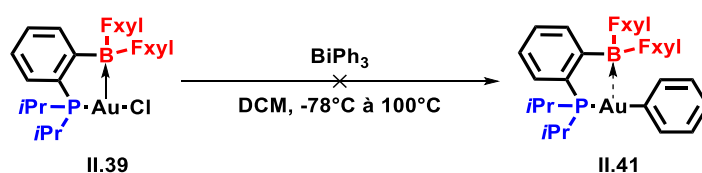


Schéma 20. Tentative de synthèse du complexe **II.41** par transmétallation de **II.39** avec BiPh_3 .

Dans la littérature, et de manière anecdotique, la synthèse à basse température de complexes (tht)AuAr s'est avérée possible *via* l'utilisation d'agents de transmétallation « doux » tels que les organobismuthines.²⁵ BiPh_3 a donc été ajouté à une solution de **II.39** dans le DCM à -78°C (**Schéma 20**). Néanmoins, un contrôle par RMN ³¹P{¹H} ne révèle aucune conversion du complexe de départ après 5h. Un retour progressif à température ambiante entraîne la formation rapide d'un « miroir d'or » tandis qu'une nouvelle vérification indique la formation d'un mélange constitué majoritairement du produit de départ **II.39** (74 % par intégration relative), d'une espèce non-identifiée résonant à -5.4 ppm (26%) sans aucune trace du produit désiré (**II.41**). Aucune évolution significative n'est observée lorsque la solution est portée à 100°C.

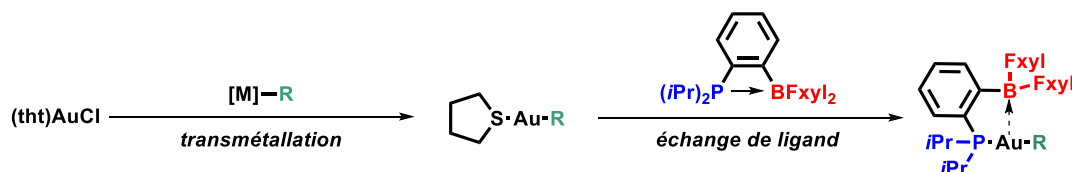
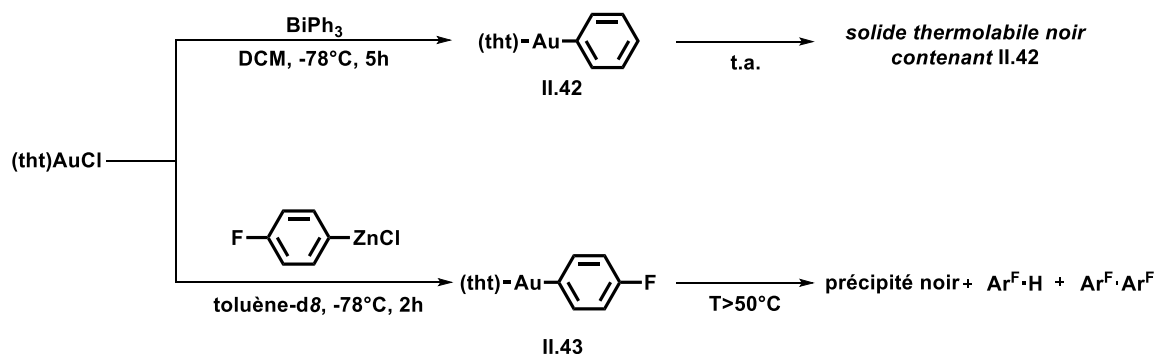


Schéma 21. Voie de synthèse de complexe (*i*PrPB^{F_{xyl}})AuR par transmétallation et échange de ligands successifs (R = fragment organique).

Une deuxième voie passant par la préparation préalable d'un intermédiaire (tht)AuR (avec R un fragment organique) a été explorée. Une fois généré, cet intermédiaire sera engagé dans une réaction d'échange entre le tétrahydrothiophène et $i^{\text{Pr}}\text{PB}^{\text{F}_{\text{xy}}\text{l}}$ pour conduire au complexe désiré $(i^{\text{Pr}}\text{PB}^{\text{F}_{\text{xy}}\text{l}})\text{AuR}$ (**Schéma 21**). Contrairement à la voie de synthèse discutée plus tôt, le ligand ambiphile est ajouté dans un milieu ne contenant plus d'agents de transmétallation.



Aryles riches en électrons

Aryles pauvres en électrons

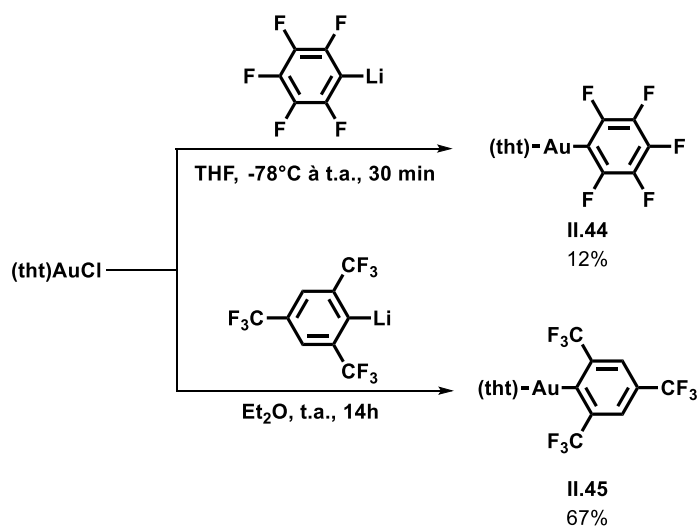


Schéma 22. Exemples de synthèses de complexes (tht)AuAr reportées dans la littérature par transmétallation d'aryles riches (haut) et pauvres en électrons (bas).

Malheureusement, le faible caractère donneur du tétrahydrothiophène confèrent aux espèces (tht)AuAr une faible stabilité thermique rendant leur isolement compliqué. Le groupe de Schmidbaur parvient cependant en 2003 à synthétiser le complexe **II.42** par transmétallation à basse température en présence de BiPh_3 (**Schéma 22.haut**).¹ Les auteurs observent la formation à température ambiante d'un solide noir thermolabile contenant **II.42**. Pareillement, les équipes de Lloyd-Jones et Russell décrivent plus tard la synthèse de **II.43** avec des organozinciques (**Schéma 22.haut**).²⁶ Là aussi les auteurs observent une décomposition de celui-ci au-dessus de -50°C les forçant à le caractériser en solution à -80°C sous forme d'un mélange. L'incorporation de groupements pauvres en électrons permettant de stabiliser ces espèces, notre équipe montre en 2015 qu'il est possible de synthétiser et d'isoler (à basse température) le complexe **II.44** (**Schéma 22.bas**).²⁷ Bien que le fragment aromatique C_6F_5 soit

extrêmement électro-attracteur, le complexe résultant demeure peu stable limitant le rendement à 12%. De manière analogue, le groupe d'Espinet parvient à isoler le complexe **II.45** avec un rendement de 67% par transmétallation entre (tht)AuCl et LiMes^F (*Schéma 22.bas*).²⁸ Il est à noter que la réaction est dans ce cas réalisée à température ambiante pendant 14 heures. Bien que l'incorporation d'aryles pauvres contribue fortement à stabiliser les espèces (tht)AuAr, il peut être anticipé que leur présence au sein des complexes finaux (^{iPr}PB^{FxyI})AuAr (obtenus par échange avec ^{iPr}PB^{FxyI}) limite leur réactivité. C'est pourquoi l'incorporation d'aryles faiblement électro-attracteurs a exclusivement été étudiée.

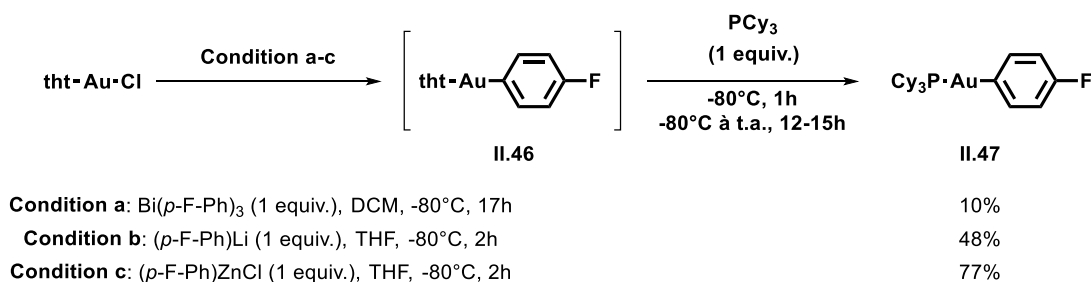


Schéma 23. Synthèse séquentielle du composé **II.47** dans différentes conditions de transmétallations.

Pour ce faire, plusieurs conditions de transmétallation à basse température ont été envisagées (*cf.* condition a-c dans *Schéma 23*). Les premiers tests ont montré que les ajouts à -80°C de Bi(*p*-F-Ph)₃, (*p*-F-Ph)Li et (*p*-F-Ph)ZnCl à une solution de (tht)AuCl mènent à des solutions incolores et limpides. Cependant, la production massive d'un précipité noir est observée au-dessus de -20°C (faible quantité pour Bi(*p*-F-Ph)₃). Ces observations expérimentales font écho aux travaux cités précédemment et viennent confirmer l'instabilité de l'intermédiaire **II.46**. Une séquence réactionnelle sans isolement de **II.46** a été donc envisagée. Cette méthodologie a dans un premier temps été appliquée à la synthèse d'un composé **II.47** déjà décrit dans la littérature (*Schéma 23*).²⁹ Après plusieurs heures à -80°C, un équivalent de Cy₃P a été ajouté à une solution de (tht)Au(*p*-F-Ph) (**II.46**) qui fut ensuite portée à température ambiante. Un suivi de l'avancement par RMN confirme dans les trois cas la formation du produit **II.47** résonant à 57 ppm en RMN ³¹P{¹H} et 117 ppm en ¹⁹F{¹H}. Toutefois, les conditions douces offertes par transmétallation depuis Bi(*p*-F-Ph) (condition a) ne conduisent à Cy₃PAu(*p*-F-Ph) (**II.47**) qu'en faible proportion dans le milieu réactionnel (10%). Cependant, le produit est généré à hauteur de 48% et 77% depuis (*p*-F-Ph)Li (condition b) et (*p*-F-Ph)ZnCl (condition c). L'emploi d'organozinciques semble donc plus adapté.

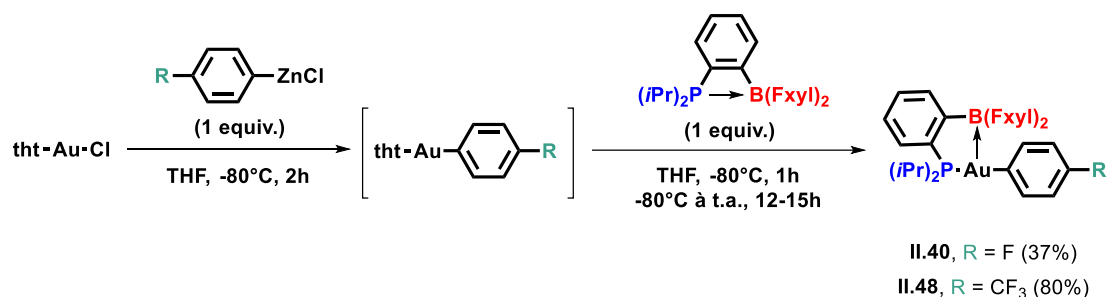


Schéma 24. Synthèses séquentielles des complexes **II.40** et **II.48** par transmétallation avec des organozinciques.

C'est pourquoi le protocole établi avec (*p*-F-Ph)ZnCl (condition c) a été reproduit en présence de ⁱPrPB^{Fxyl}. Après 2h d'agitation à -80°C, un contrôle par RMN ³¹P{¹H} à basse température (-70°C) ne montre aucune réaction. Seule le ligand libre ⁱPrPB^{Fxyl} est visible à 30 ppm (**Schéma 24**). Contrairement aux réactions précédentes mettant en jeu PCy₃, un retour à température ambiante voit de nouveau l'apparition d'or métallique. Un contrôle par RMN multi-noyaux indique une réaction non-univoque avec la formation de nombreuses espèces. Parmi elles, une espèce majoritaire intégrant pour 37% du milieu en RMN ³¹P{¹H} est observée à 72 ppm. Un tel déplacement chimique est diagnostique d'une phosphine coordonnée à l'Au(I) et suggère fortement la formation de (ⁱPrPB^{Fxyl})Au(*p*-F-Ph) (**II.40**). De manière similaire, l'utilisation de (*p*-CF₃-Ph)ZnCl conduit plus sélectivement à la formation d'une espèce majoritaire (intégrant pour 80%) assignée au complexe (ⁱPrPB^{Fxyl})Au(*p*-CF₃-Ph) (**II.48**). (**Schéma 24**). Malheureusement toutes tentatives d'isolement se sont révélées infructueuses. En effet un traitement du brut réactionnel engendre systématiquement une décomposition visible par formation d'un précipité noir. Pour des raisons que l'on ignore, les complexes (ⁱPrPB^{Fxyl})AuR générés s'avèrent instables dans ces conditions.

11.2.b – Synthèse indirecte

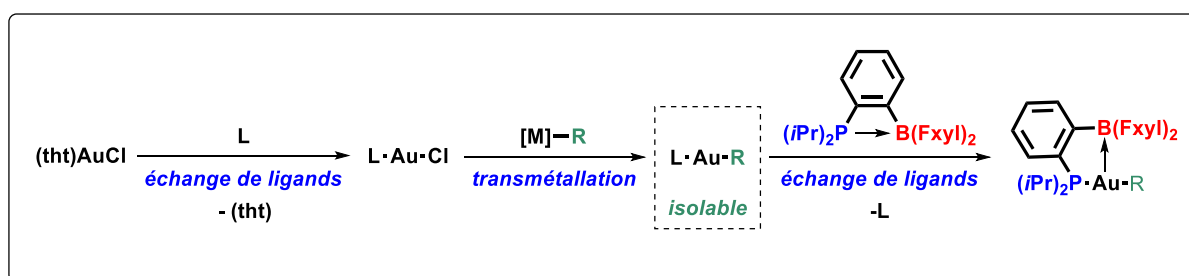
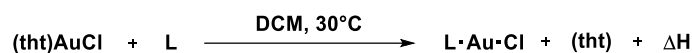


Schéma 25. Stratégie par voie « indirecte ».

Au vue de l'instabilité des complexes (ⁱPrPB^{Fxyl})AuR observée dans des conditions de transmétallation, une alternative reposant sur un échange de ligand sur un complexe LAuR stable et isolable a été étudiée (**Schéma 25**). Le choix du ligand L est donc décisif puisqu'il doit être suffisamment coordinant pour permettre le déplacement du tétrahydrothiophène et la stabilisation de LAuR mais doit

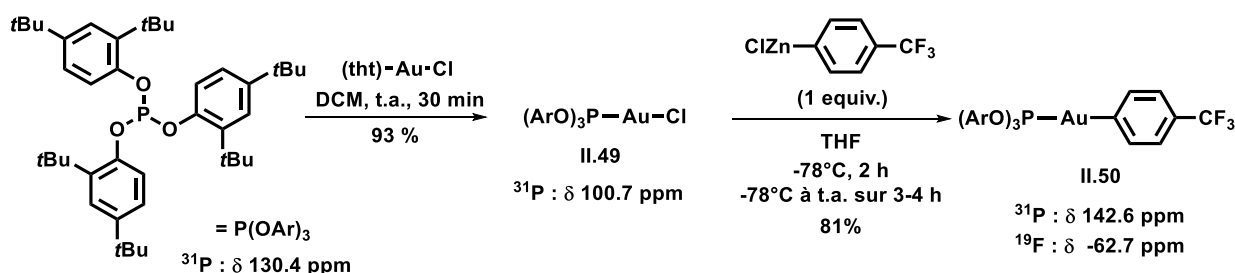
demeurer moins donneur que ${}^{iPr}PB^{Fxy1}$ pour favoriser la formation de $({}^{iPr}PB^{Fxy1})AuR$. Pour ce faire, nous nous sommes intéressés aux ligands phosphites connus pour être moins coordinants que les phosphines.



- entrée 1: L = PCy₃, ΔH = -21.8 kcal.mol⁻¹
 entrée 2: L = PCy₂Ph, ΔH = -20.1 kcal.mol⁻¹
 entrée 3: L = PCyPh₂, ΔH = -16.3 kcal.mol⁻¹
 entrée 4: L = P(O*i*Pr)₃, ΔH = -15.8 kcal.mol⁻¹
 entrée 5: L = PPh₃, ΔH = -14.6 kcal.mol⁻¹
 entrée 6: L = P(O-2,4-*t*Bu₂Ph)₃, ΔH = -10.4 kcal.mol⁻¹

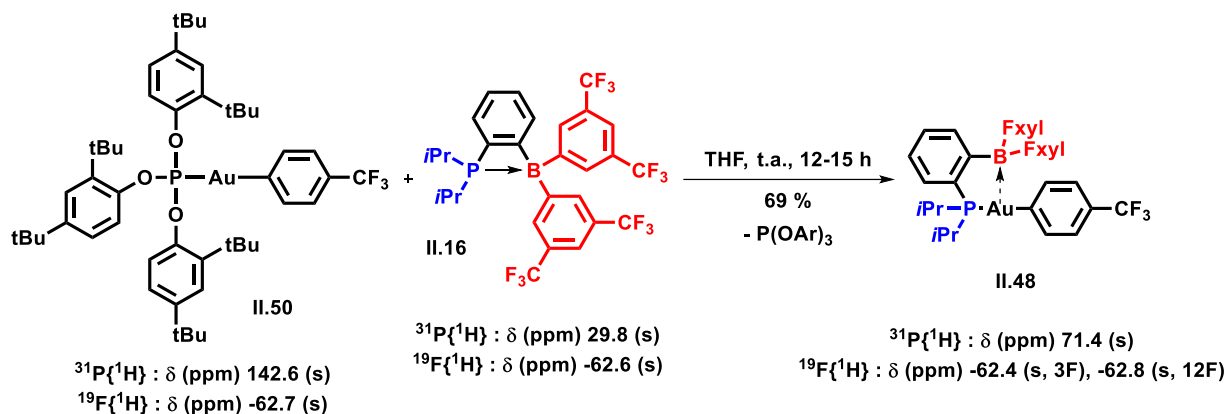
Schéma 26. Etude calorimétrique de réactions d'échange de ligands pour des systèmes LAuCl (L = phosphines et phosphites).

En 2010, le groupe de Nolan propose un nouvel outil permettant de quantifier le pouvoir coordiant de ligands phosphorés sur l' $Au^{(I)}$.³⁰ Dans ces travaux, les auteurs déterminent par calorimétrie l'enthalpie de réaction d'échange entre un ligand L et le tétrahydrothiophène du précurseur (tht)AuCl (**Schéma 26**). Cette mesure donne donc accès à la force de coordination du ligand L relativement à celle du (tht). Plus l'enthalpie de réaction est faible et plus coordiant sera le ligand L. Cette étude montre que la capacité coordinante des phosphines et phosphites augmente avec le nombre de groupements alkyles portés par celle-ci (**entrée 1-3** et **entrée 5**). Dans le cas du ligand ${}^{iPr}PB^{Fxy1}$, le phosphore se trouve substitué par deux fragments alkyles et un aryle. Son pouvoir coordiant est donc proche de celui de PCy₂Ph mesuré à -20.1 kcal.mol⁻¹. Les phosphites se distinguent par des enthalpies de réactions bien plus hautes. Alors que l'enthalpie d'échange avec le THT est d'environ -15.8 kcal.mol⁻¹ pour P(O*i*Pr)₃ (**entrée 4**), celle observée pour P(O-2,4-*t*Bu₂Ph)₃ (**entrée 6**) est supérieure (-10.4 kcal.mol⁻¹). P(O-2,4-*t*Bu₂Ph)₃ constitue alors un compromis idéal. Le fort encombrement stérique généré par la présence de groupements *tert*-butyles devrait rendre d'autant plus favorable son déplacement par le ligand amphiphile.



Le précurseur **II.49** a donc été préparé. Après 30 min d'agitation à température ambiante un mélange de (tht)AuCl et de P(O-2,4-*t*Bu₂Ph)₃ dans le DCM conduit à une solution limpide et incolore. Dès lors, un contrôle par RMN ${}^{31}P\{^1H\}$ révèle la conversion totale du phosphite libre (130.4 ppm, s) en $((ArO)_3P)AuCl$ (**II.49**) résonnant à 100.7 ppm (**Schéma 27**). Le composé est isolé avec 93% de rendement après évaporation du DCM et lavage au pentane du solide blanc obtenu. Une solution fraîchement préparée et titrée de (*p*-CF₃-Ph)ZnCl est ensuite ajoutée goutte-à-goutte à une solution de

II.49 dans le THF à -78°C . Après 2 heures à cette température, un retour lent à température ambiante mène à une solution légèrement rosée. La disparition de $((\text{ArO})_3\text{P})\text{AuCl}$ (**II.49**) et l'apparition de $((\text{ArO})_3\text{P})\text{Au}(p\text{-CF}_3\text{-Ph})$ (**II.50**) est observée ($\delta(^{31}\text{P})$ 142.6 ppm ; $\delta(^{19}\text{F})$ -62.7 ppm). Un solide blanc légèrement teinté de violet est obtenu après évaporation du solvant indiquant peu de décomposition. L'extraction du résidu dans le pentane permet l'obtention du complexe **II.50** avec un rendement isolé de 81%.



*Schéma 28 : Préparation du complexe **II.48** depuis **II.50**.*

Un équivalent du ligand $^{i\text{Pr}}\text{PB}^{\text{FxyI}}$ est ensuite ajouté à température ambiante à une solution de **II.50** dans le THF. Après 15 heures d'agitation, un contrôle par RMN montre la disparition du ligand libre $^{i\text{Pr}}\text{PB}^{\text{FxyI}}$ et de $((\text{ArO})_3\text{P})\text{Au}(p\text{-CF}_3\text{-Ph})$ (**II.50**) au profit de deux nouvelles espèces résonnant en $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ à 131 ppm (assigné au phosphite libre) et un nouveau signal à 71.4 ppm avec un ratio 1 :1 (*Schéma 29*). La libération de $\text{P}(\text{OAr})_3$ au cours de la réaction est indicative d'un échange de ligand. Le déblindage en RMN ^{31}P de 30 ppm entre la phosphine borane libre et la nouvelle espèce est diagnostique de sa coordination au centre métallique. La présence de deux nouveaux singulets à -62.4 et -62.8 ppm intégrant respectivement pour 3 et 12 fluors corrobore la formation de $(^{i\text{Pr}}\text{PB}^{\text{FxyI}})\text{Au}(p\text{-CF}_3\text{-Ph})$ (**II.48**).

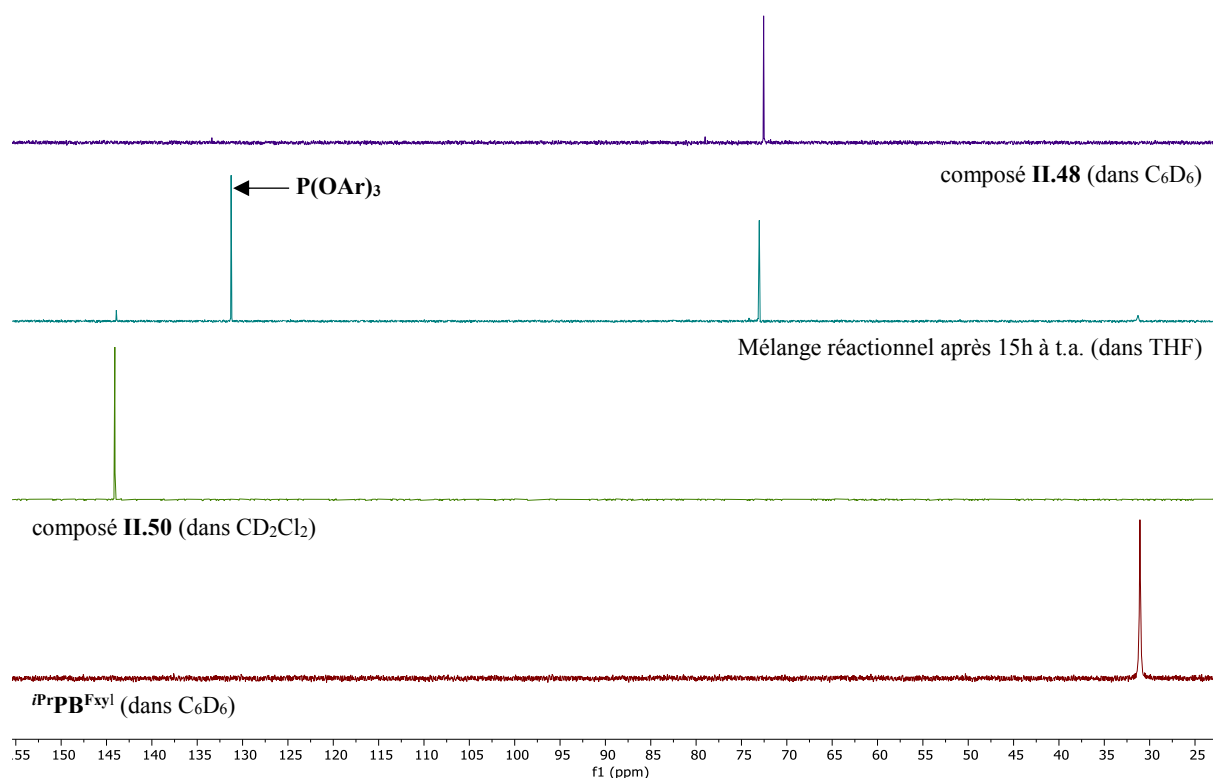


Schéma 29 : Suivi par RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ du mélange réactionnel après 15h à température ambiante et spectres de $i\text{PrPB}^{\text{FxyI}}$ et des composés **II.50** et **II.48** isolés.

Bien que le phosphite soit très soluble dans les solvants classiquement utilisés en laboratoire, une solubilité partielle est constatée dans l'acétonitrile. Cette propriété a permis l'élimination d'une grande majorité de celle-ci par précipitation. Le produit n'étant pas totalement stable en solution dans ce solvant, trois précipitations rapides (30 min) du phosphite ont été consécutivement réalisées dans l'acétonitrile à -20°C . Le surnageant est ensuite séparé par filtration et concentré pour conduire à un résidu blanc. Ce dernier est ensuite précipité dans le pentane à -20°C pendant 2 jours. Le surnageant est cette fois-ci éliminé et le solide blanc est lavé à plusieurs reprises avec du pentane. Le composé résonnant à 71.4 ppm est ainsi isolé avec 69% de rendement. La structure du produit a pu être déterminée par RMN multi-noyaux (^1H , ^{31}P , ^{11}B , ^{19}F) et assignée au complexe **II.48**.^a

^a Aucun signal n'est observé en RMN $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$, cela même avec une longue acquisition.

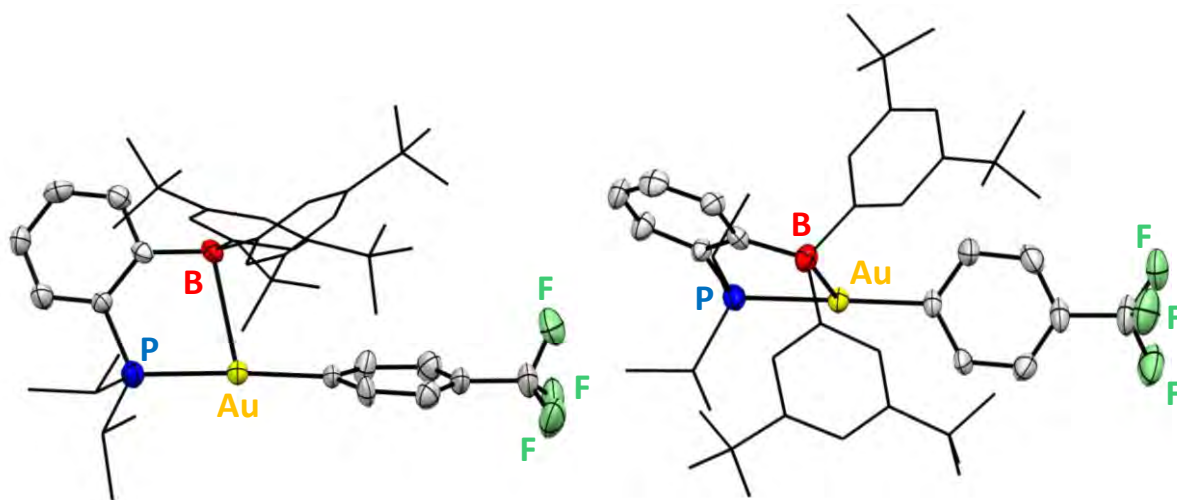


Schéma 30: Structure cristalline de **II.48** (gauche : vue de dessus ; droite : vue de côté) obtenue par DRX. Représentation ORTEP à 50 % de probabilité de présence. Par soucis de clarté, les hydrogènes sont omis et les groupements Fxyl et iPr sont simplifiés en représentation filaire.

Des monocristaux ont été obtenus par évaporation lente à température ambiante d'une solution de pentane. La structure proposée a donc pu être confirmée par diffraction des rayons-X (**Schéma 30**). Le centre métallique adopte une géométrie linéaire avec un angle $\alpha(\text{P-Au-C})$ de $176.8(3)^\circ$. Les longueurs des liaisons Au-C_{Ar} ($2.303(3) \text{ \AA}$) et Au-P ($2.07(1) \text{ \AA}$) concordent avec les distances généralement observées dans les complexes R₃PAuAr. La présence d'une courte distance interatomique $d(\text{Au-B})$ de l'ordre de $2.72(1) \text{ \AA}$ et d'une pyramidalisation du bore ($\Sigma_B = 357^\circ$) sont indicatives de la présence d'une interaction Au→B. En effet cette espèce possède un $r(\text{Au-B})$ de 1.236, soit légèrement plus grand que la valeur observée dans le complexe d'Au(I) coordonné par la mono-phosphine borofluorène **II.2b**. Une élongation de 0.165 \AA par rapport à **II.39** est observée (6%). Il est probable qu'une délocalisation de la densité électronique de l'or vers l'aromatique pauvre en électrons confère au métal un moindre caractère σ -donneur et soit responsable de l'affaiblissement de l'interaction. Il est également envisageable que des répulsions stériques *p*-CF₃-Ph/Fxyl puissent jouer un rôle.

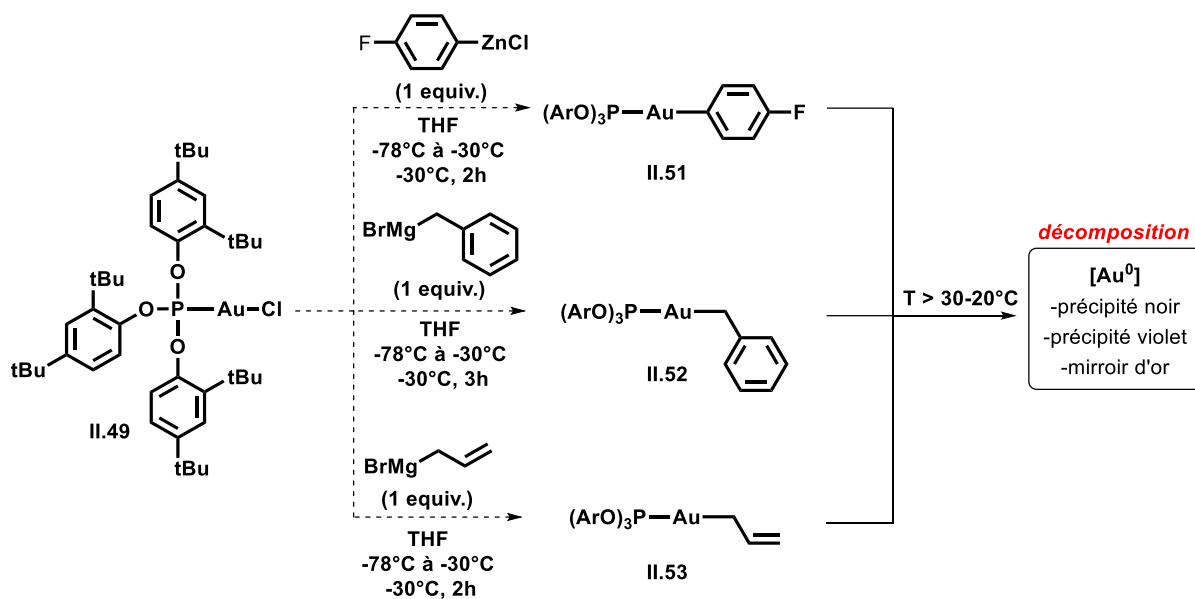


Schéma 31 : Tentatives de préparations des complexes **II.51**, **II.52** et **II.53**.

Cette voie de synthèse a ensuite été utilisée dans le but de préparer d'autres complexes monophosphinoboranes d'au(I). Un équivalent de (*p*-F-Ph)ZnCl, BnMgBr ou (allyl)MgBr a été ajouté à -78°C à une solution de **II.49** dans le THF. Les mélanges réactionnels ont lentement été portés à -30°C (**Schéma 31**). Bien que des suivis par RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ suggèrent fortement la formation des complexes désirés $((\text{ArO})_3\text{P})\text{AuR}$ (**II.51-53**), une remonté à température ambiante conduit à une décomposition totale de ces espèces visible par précipitation d'un solide noir, violet ou par formation d'un « miroir d'or » (**Schéma 31**). La neutralisation des bruts réactionnels par ajout à -30°C d'une solution aqueuse saturée en KH_2PO_4 (solution tampon à $\text{pH} = 7.2$) mène aux mêmes observations. Les déplacements chimiques proches de celui du complexe **II.50** suggèrent la formation des complexes **II.51**, **II.52** et **II.53**. Malheureusement, aucun de ces composés n'a pu être isolé.

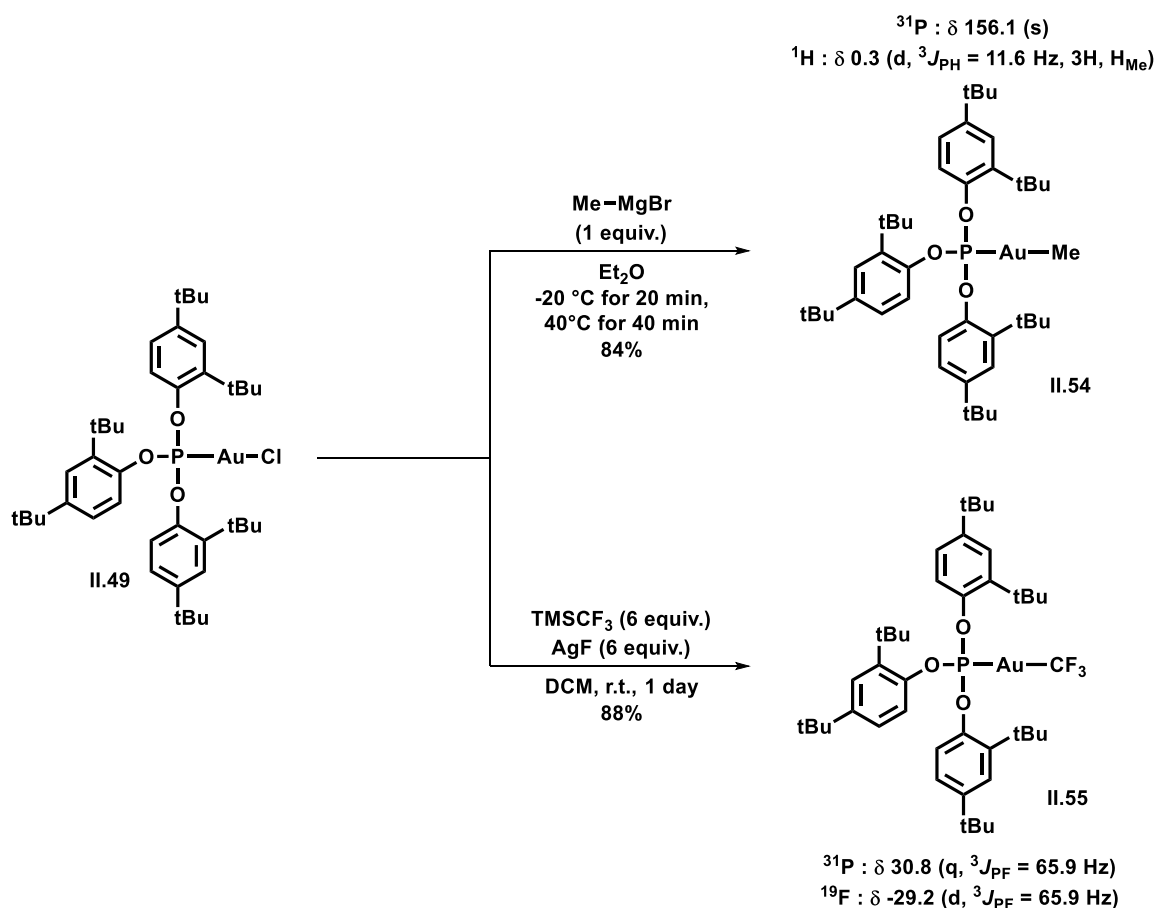


Schéma 32 : Synthèses des précurseurs II.54 et II.55.

Les liaisons Au-C(*sp*³) étant fortes, il a néanmoins été possible de préparer les complexes d'Au(I) avec un co-ligand organique de type Me ou CF₃. L'ajout de MeMgBr à une solution de **II.49** dans l'Et₂O mène à la formation quantitative d'un singulet à 156.1 ppm en RMN ³¹P{¹H} après 40 min d'agitation à 40°C (*Schéma 32*). Après traitement, un solide blanc est isolé. La présence caractéristique d'un doublet à 0.3 ppm (³J_{PH} = 11.6 Hz, 3H) en RMN ¹H confirme la formation d'une liaison Au-Me. Une analyse RMN multi-noyaux permet de confirmer la structure du complexe **II.54** obtenu avec 84% de rendement isolé. Dans le cas où AgF est ajouté à un mélange de **II.49** et de TMSCF₃ dans le DCM, une conversion totale de **II.49** en ((ArO)₃P)AuCF₃ (**II.55**) est atteinte en 24h. Ce dernier résonne sous la forme d'un quadruplet à 130.8 ppm (³J_{PF} = 65.9 Hz) en RMN ³¹P{¹H} et d'un doublet à -29.2 ppm en RMN ¹⁹F{¹H}, mettant en évidence la formation d'une liaison Au-CF₃ (*Schéma 32*). Un traitement permet l'isolement de ((ArO)₃P)AuCF₃ (**II.55**) sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 88%.

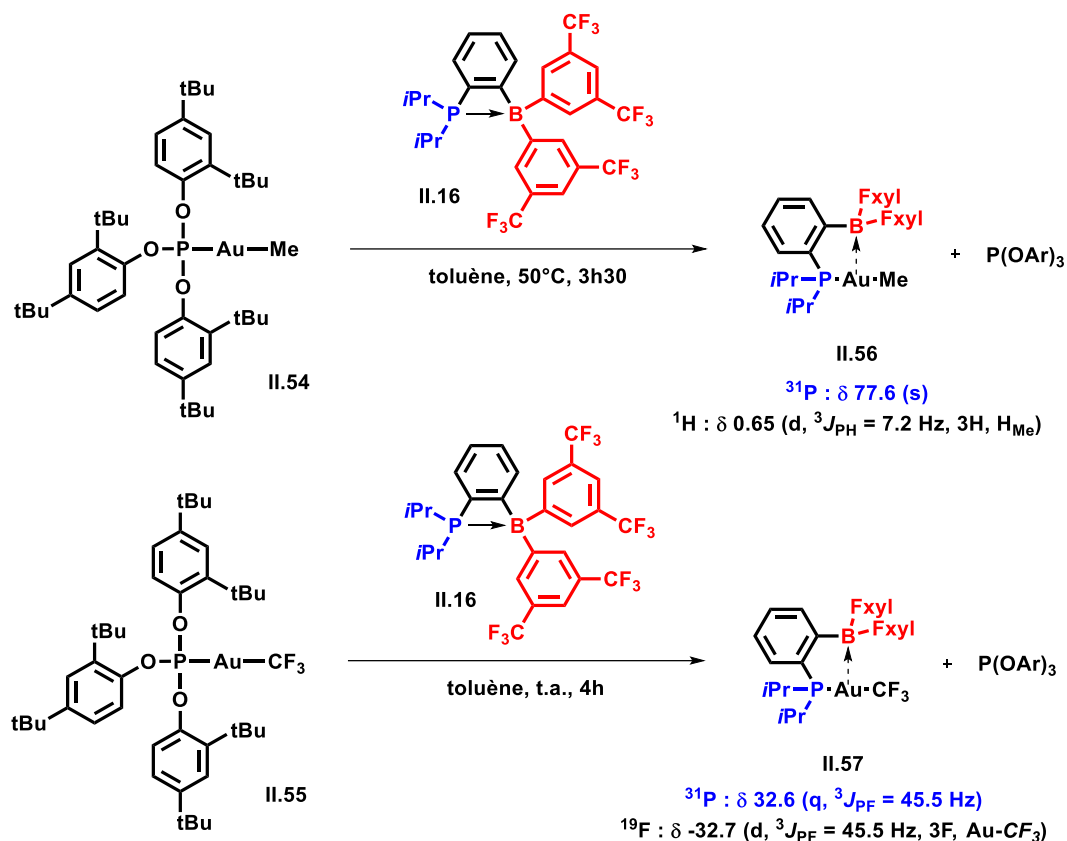
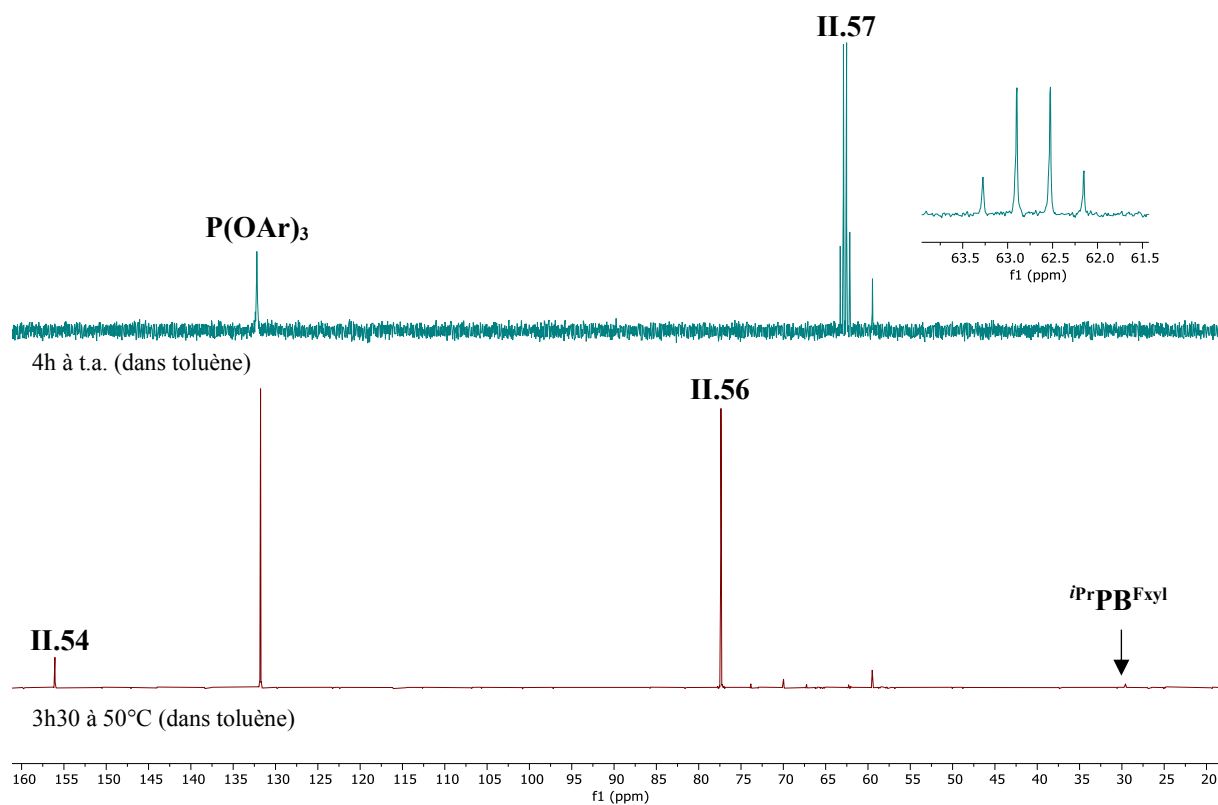


Schéma 33 : Synthèses des complexes neutres **II.56** et **II.57** par échange de ligands entre $P(OAr)_3$ et $iPrPB^{FxyI}$.

Dans ce cas également, des réactions d'échanges de ligands ont été réalisées. Ce faisant, un équivalent $iPrPB^{FxyI}$ est ajouté à une solution de $(ArO)_3PAuR$ (**II.54** : $R = Me$, **II.55** : $R = CF_3$) dans le toluène (**Schéma 33**). Après quelques heures à température ambiante, une disparition de $iPrPB^{FxyI}$ et des complexes $(ArO)_3PAuR$ est observée au profit de deux nouvelles espèces. Dans le cas de **II.54**, l'apparition en RMN $^{31}P\{^1H\}$ d'un singulet à 131 ppm et 77.6 ppm traduit la décoordination de $P(OAr)_3$ et indique la formation de **II.56** (**Schéma 33.bas**). Des tentatives de purification par précipitation du phosphite dans l'acétonitrile ont été exécutés. Toutefois le produit s'avère être plus instable en solution que son analogue $((ArO)_3P)Au(p-CF_3-Ph)$ (**II.50**) et seul un mélange comportant 77% de **II.56** a pu être obtenu.^b Une analyse par RMN 1H montre la présence d'un doublet à 0.65 ppm ($^3J_{PH} = 7.2$ Hz) attribuable au fragment $Au-Me$. Dans le cas du précurseur **II.55**, la formation en RMN $^{31}P\{^1H\}$ d'un quadruplet à 62.6 ppm ($^3J_{PF} = 45.5$ Hz) et d'un doublet à -32.7 ppm en RMN $^{19}F\{^1H\}$ indique la coordination de la phosphine borane à un fragment $Au-CF_3$ (**Schéma 33.haut**). Le même protocole de purification a permis l'isolement du complexe **II.57** avec une pureté de 71%. Bien qu'une conversion totale soit atteinte en seulement 4h à température ambiante pour le complexe **II.57**, le déplacement du phosphite depuis **II.54** semble plus demandeur en énergie. En effet un chauffage à 50°C pendant 3h30 est nécessaire pour atteindre une réaction totale. L'obtention de mélanges ayant empêché la préparation

^b Pureté du solide déterminé par intégrations relatives des signaux en RMN $^{31}P\{^1H\}$.

de mono-cristaux, les structures de ces composés n'ont pu être résolues par diffraction des rayons-X. La RMN $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ étant silencieuse, il n'a pas été possible de conclure quant à l'existence ou non d'interactions $\text{Au}\rightarrow\text{B}$.



*Schéma 34 : Superpositions des spectres RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ après conversion totale de **II.54** en **II.56** (bas) et de **II.55** en **II.57** (haut).*

III – Etude d’addition oxydante

III.1 – Etude d’addition oxydante de liaisons C(sp²)-X sur un complexe d’Au(I).

Comme évoqué dans la partie introductive (*cf.* **Chapitre I**), l’or se montre réticent à s’engager dans des processus d’oxydo-réduction à 2 électrons. L’utilisation d’oxydants externes forts a dans un premier temps permis de palier à ce problème et de développer la chimie de l’Au(III). Cependant les conditions de réactions décrites manquent systématiquement de tolérance. C’est en se basant sur un design rationnel de ligand que les premiers verrous ont été levés. De nombreux efforts de recherche ont été engagés au sein de notre équipe ayant acquis au fil des années une expertise dans ce domaine.

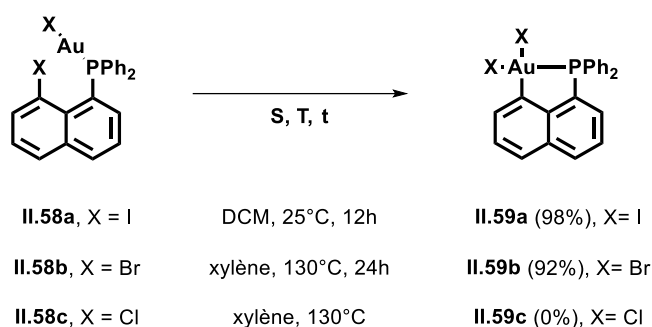


Schéma 35 : Addition oxydante intramoléculaire avec des complexes d’Au(I) di-coordinés.

En 2014, le groupe décrit la première preuve directe d’addition oxydante C(sp²)-X (X= I et Cl) à un seul atome d’or.³¹ Cette étude fut réalisée à partir de trois complexes halogénures d’Au(I) coordonnés par une diphényl(8-halogénonaphthyl)phosphine (composés **II.58a-c**). Dans le cas de **II.58a** (X = I), une addition oxydante conduisant au complexe **II.59a** avec 98% de rendement est observée après 12 heures à température ambiante (**Schéma 36**). L’étude cinétique de la réaction (analyse d’Eyring) indique une barrière d’activation (ΔG^\ddagger) de 21.4 kcal.mol⁻¹. Une réaction plus lente nécessitant un chauffage à 130 °C est observée depuis **II.58b** (X = Br). En revanche, aucune réaction ne se produit depuis **II.58c** (X = Cl). Ces résultats sont corroborés par des études DFT révélant des énergies d’activations de 21.9 kcal.mol⁻¹ pour l’addition oxydante C(sp²)-I, 32.1 kcal.mol⁻¹ pour la C(sp²)-Br et 39.7 kcal.mol⁻¹ pour la liaison C(sp²)-Cl. Le système tire avantage de la chélation de la phosphine pour réaliser une addition oxydante intramoléculaire. La formation de métallacycles (P[^]C) confère aux complexes d’Au(III) une grande stabilité thermique. De nombreuses applications ont ainsi pu être développées à partir de ces plateformes. Par exemple, ces espèces (P[^]C)Au(III) se sont avérés être des catalyseurs hautement réactifs pour l’hydroarylation d’alcynes.³² Certaines réactivités inédites à l’Au(III) telles que l’insertion migratoire d’oléfines^{33,34} ou la β -H élimination³⁵ ont ainsi pu être étudiées.

La robustesse de ces complexes ont pour la première fois permis l'isolement d'intermédiaires réactionnels tels que les complexes d'Au(III) π -arène³⁶ et π -allyle³⁷.

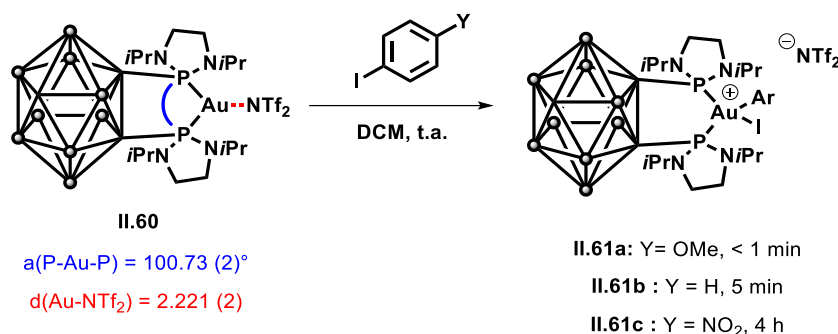


Schéma 36 : Addition oxydante intermoléculaire depuis un complexe d'Au(I) di-coordinés coudé.

La chimie de coordination de l'Au(I) montre une forte préférence pour une géométrie linéaire di-coordinée. Toutefois, Laguna et Jones constatent une tendance pour la diphosphine 1,2-bis(diphénylphosphino)-1,2-dicarba-closo-dodecaborane (DPCb) à former des complexes tri-coordinés.³⁸ Sur la base de ces travaux, le complexe cationique **II.60** a été préparé au sein de notre laboratoire (**Schéma 36**).³⁹ L'analyse par diffraction des rayons-X indique un angle de morsure proche de 100 ° et une distance interatomique d(Au-N) de 2.221 (2) Å. A titre de comparaison, cette dernière est mesurée à 2.102 (3) Å dans le complexe de Gagosz Ph₃PAuNTf₂. Comme l'illustre le diagramme de Walsh (**Schéma 37**), la distorsion angulaire imposée par le ligand DPCb provoque une déstabilisation ainsi qu'un changement de géométrie de la HOMO. Ces espèces sont dès lors plus à même de réagir avec l'orbitale σ^* des électrophiles E-X (**Schéma 37**). Leur réactivité dans des processus d'addition oxydante a donc été étudiée. Une conversion rapide de **II.60** vers de nouveaux complexes d'Au(III) **II.61a-c** est observée en présence d'aryles iodés (< 1 min – 4 heures) dans des conditions douces (**Schéma 36**). La transformation s'avère être d'autant plus favorable que l'électrophile est riche en électrons. Des calculs DFT estiment une barrière d'activation d'environ 13.3 kcal.mol⁻¹ pour **II.61b**, soit 8 kcal.mol⁻¹ de moins que par addition oxydante intramoléculaire de la diphényl(8-iodonaphthyl)phosphine reportée précédemment. Il s'agit du premier exemple d'addition oxydante intermoléculaire de liaison C(sp²)-X (X=halogène). Plus tard ces complexes (P[^]P)Au(I) cationiques se sont également montrés actifs pour l'addition oxydante de liaisons C-C du biphenylène et de la benzocyclobuténone.⁴⁰

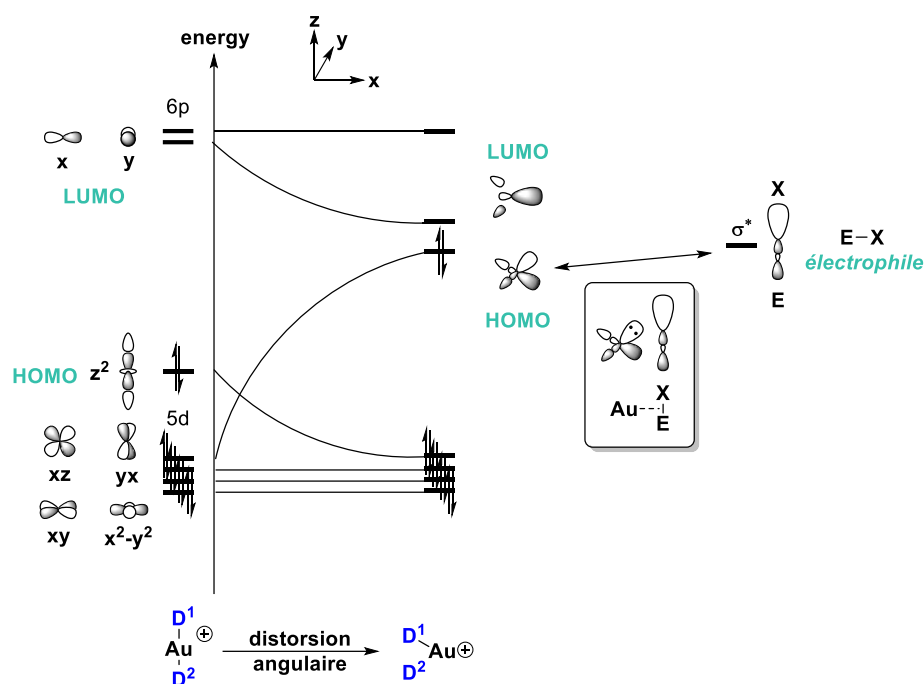
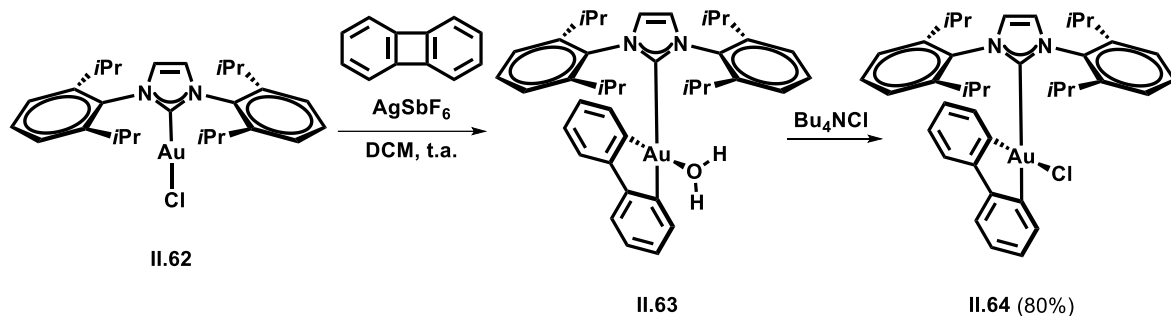


Schéma 37 : Diagramme de Walsh montrant l'impact d'une distorsion angulaire sur l'énergie et la symétrie des orbitales frontières du complexe d'Au(I).

En 2015, le groupe de Toste décrit la préparation d'un complexe d'Au(III) remarquablement stable (**Schéma 38.haut**). Les auteurs tirent profit de la tension de cycle présente au sein du biphénylène pour favoriser l'addition oxydante C(sp²)-C(sp²) et éviter la décomposition du complexe d'Au(III) par processus réducteur. L'ajout de sel d'argent à une solution de **II.62** conduit à la génération *in situ* d'une espèce d'Au(I) cationique qui réagit rapidement avec le biphénylène en conditions douces pour générer le complexe *aqua* **II.63**. Un traitement par *n*Bu₄NCl mène au produit **II.64** obtenu avec 80% de rendement depuis **II.62** après purification par chromatographie sur colonne. Les complexes **II.62** et **II.64** montrent notamment une activité catalytique (en présence de AgOTf) dans des réactivités de Mukaiyama-Michael entre le cinnamaldéhyde (**II.65**) et le silylacétal de cétène (**II.66**) (**Schéma 38.bas**). Une divergence de régio-sélectivité est néanmoins constatée. Les complexes d'Au(I) se comportent très classiquement comme des acides de Lewis « mou » carbophiles, c'est pourquoi une forte sélectivité pour l'addition 1,4 (composé **II.67**) est observée depuis **II.62**. *A contrario*, l'Au(III) possède un caractère « dur » qui confère une oxophilie au métal se traduisant par un changement de régio-sélectivité en faveur de l'adduit 1,2 (composé **II.68**). Cette étude vient étayer la complémentarité de l'or dans ces différents degrés d'oxydation.



sélectivité 1,4 / 1,2

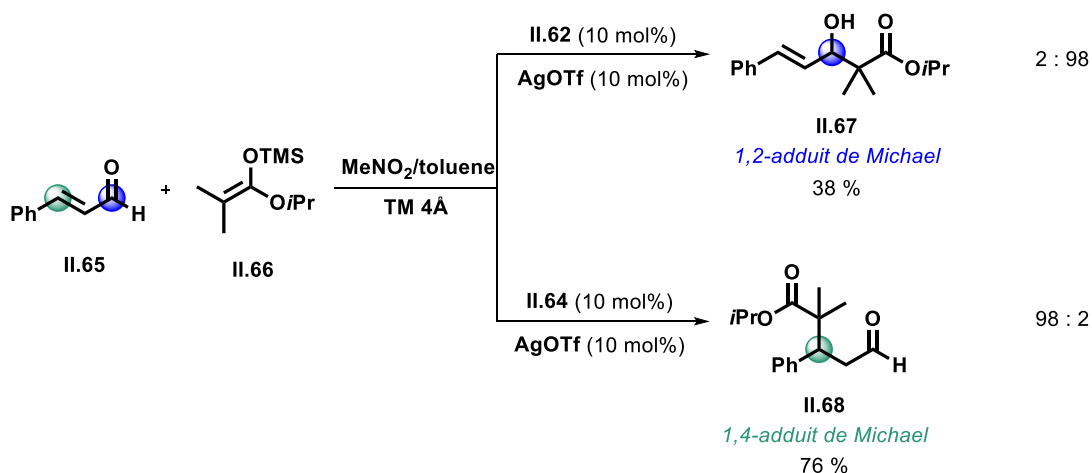


Schéma 38 : Addition oxydante du biphénylène et réaction de Mukaiyama-Michael catalysée à l’Au(I) et Au(III).

Peu de temps après, a été décrit par notre équipe le premier exemple d’addition oxydante C(*sp*²)-X depuis une espèce d’Au(I) mono-coordinée. La clé de cette découverte réside dans l’utilisation du ligand Me-DalPhos.⁴¹ Ces travaux démontrent la capacité de **II.69** à réaliser, en présence de sel d’argent AgSbF₆, l’addition oxydante d’iodoaryles aussi bien riches en électrons que pauvres (**Schéma 39**). Une coordination κ²-(P,N) de l’Au(III) a pu être prouvée en solution et à l’état solide. L’importance du groupement amino dans la transformation observée a pu être étayée par calcul DFT. Les investigations mettent en évidence une interaction N→Au(III) conduisant à un abaissement de 3 kcal.mol⁻¹ de la barrière d’activation (ΔG[‡] ≈ 8.2 kcal.mol⁻¹). Bien que le groupement azoté soit innocent dans le complexe d’Au(I) (**II.69**), la formation au sein de **II.70** d’une interaction N→Au(III) stabilisante est observée. Dans ces travaux, l’équipe tire profit de l’hémilabilité du ligand Me-DalPhos pour développer des réactions d’arylations catalysées à l’or (**Schéma 39**). Cette réactivité a pu être généralisée à des processus d’hétéro-arylations⁴² et de couplages C-N⁴³. Cette plateforme a également permis de démontrer la formation inédite de liaison hydrogène avec l’Au(I) par protonation du ligand ditopique (P^N).⁴⁴

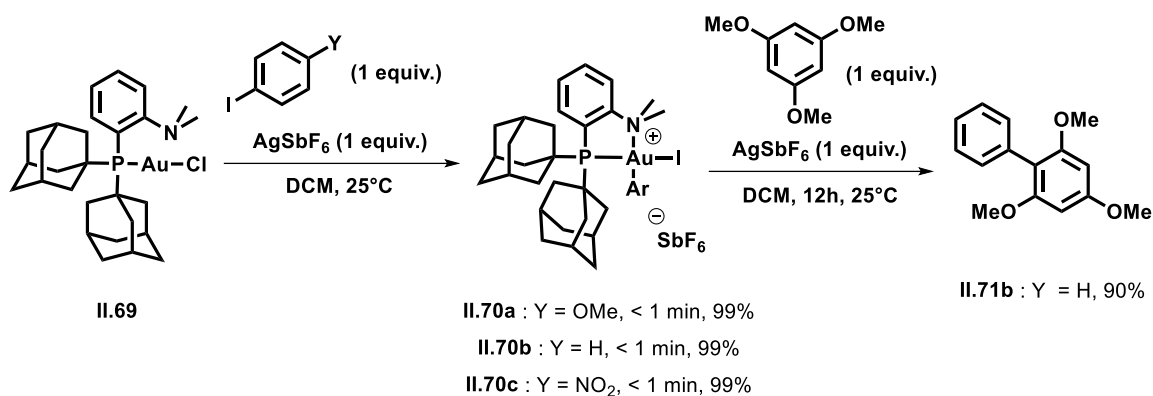


Schéma 39 : Addition oxydante intermoléculaire depuis un complexe d'Au(I) mono-coordiné par un ligand (P[^]N) hémilabile et couplage C-C.

III.2-Tentative d'addition oxydante sur le complexe (ⁱPrPB^{Fxyl})AuR

Comme mentionné précédemment, l'addition oxydante sur les complexes d'Au(I) di-coordinés est un processus peu favorable (*cf.* **Chapitre I**). Comme nous venons de le voir, le design de nouveaux ligands s'est avéré être une stratégie efficace (*cf.* partie juste avant). Par ailleurs, quelques études ont démontré que la présence d'acide de Lewis externe permet d'assister l'addition oxydante de liaisons fortes sur les métaux de transition.⁴⁵⁻⁴⁷ De manière plus intéressante, des travaux de l'équipe de Braun sur des complexes Rh(I)-boryl montrent que l'incorporation d'un site acide en première sphère de coordination rend accessible l'addition oxydante C(sp²)-F.⁴⁸ Il a également été démontré dans certains cas (*cf.* **Chapitre I**) que la coordination de ligands amphiphiles peut exalter l'activité des métaux de transition pour cette étape élémentaire. Par exemple, l'équipe de Peters montre que la complexation du nickel par une diphosphine borane rend cinétiquement et thermodynamiquement plus accessible l'addition oxydante de l'hydrogène au métal.⁴⁹ Inspirés par ces travaux, la réactivité des complexes (ⁱPrPB^{Fxyl})AuR désormais en notre possession (complexes **II.48**, **II.56** et **II.57**) envers l'addition d'électrophiles E-X a été étudiée. Un nouveau mode d'action a été imaginé dans lequel la proximité de l'accepteur (BF_{xyl})₂ hautement acide de Lewis) permettrait d'assister cinétiquement et/ou thermodynamiquement l'Au(I) vis-à-vis de l'addition oxydante d'électrophile. En effet, des interactions Cl→B pourrait d'une part faciliter la dissociation de l'électrophile par stabilisation de l'état de transition (**Schéma 40**) ou encore stabiliser le produit d'Au(III). Bien que n'ayant aucun précédent dans la littérature, il est également envisageable qu'une interaction Au(III)→B puissent également stabiliser le produit d'addition oxydante (**Schéma 40**).

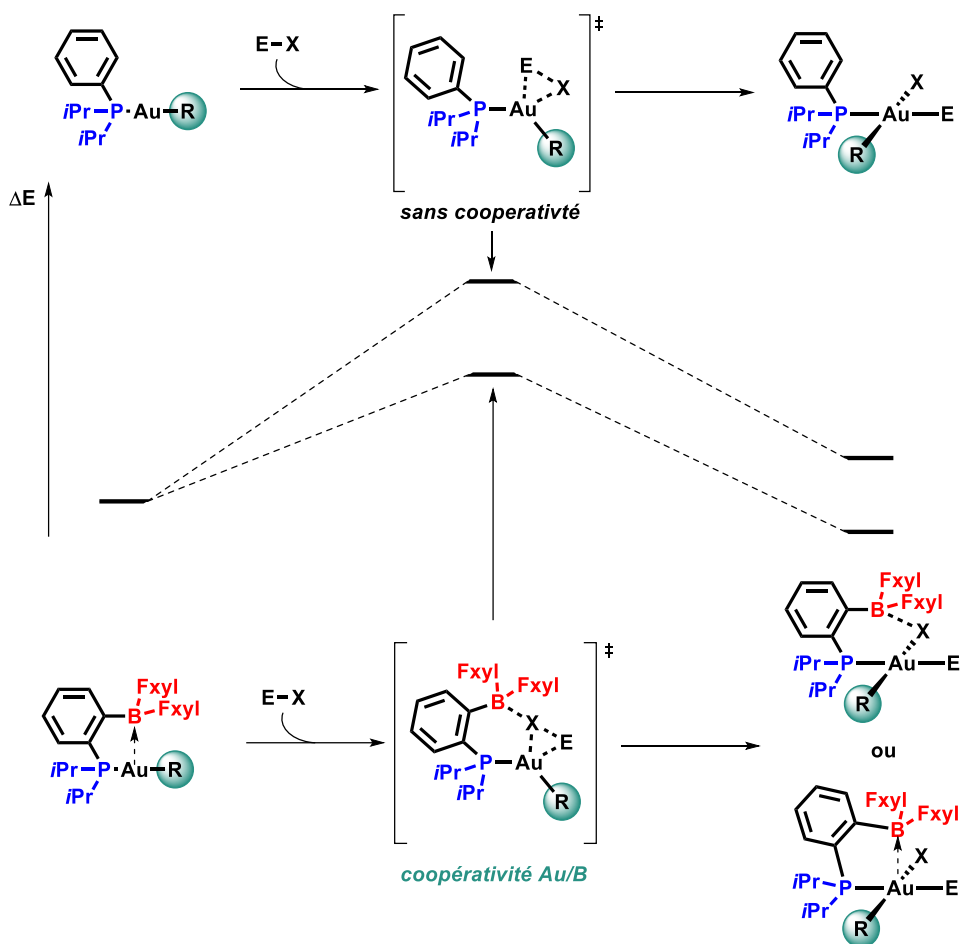


Schéma 40 : Stratégie d'addition oxydante Au(I)/Au(III) d'électrophiles $E-X$ par coopération du fragment borane hautement acide de Lewis.

L'addition oxydante à l'or montre une forte dépendance à la nature de la liaison $E-X$ à rompre. Il est aujourd'hui bien connu que cette transformation est favorisée pour les liaisons $C(sp^2)-X$. Celle-ci est d'autant plus propice que X est un bon groupement partant. L'addition oxydante d' $Ar-I$ est ainsi plus favorable que celle d' $Ar-Br$, elle-même plus facile que pour les $Ar-Cl$. Toutefois, une forte influence de l'affinité $X-B$ est attendue dans notre système. Cette dernière évolue de la manière suivante : $I \rightarrow B < Br \rightarrow B < Cl \rightarrow B$. Les bromoaryles représentent donc un bon compromis nous incitant à les utiliser pour les premiers tests. Par ailleurs la plupart des espèces d' $Au(III)$ sont instables et peuvent subir un phénomène de réduction. C'est pourquoi, il est possible que le complexe d' $Au(III)$ résultant subisse une élimination spontanée. L'impact des mono-phosphine boranes sur l'élimination réductrice de l' $Au(III)$ sera étudié dans le dernier chapitre de ce manuscrit (*cf.* **Chapitre IV**).

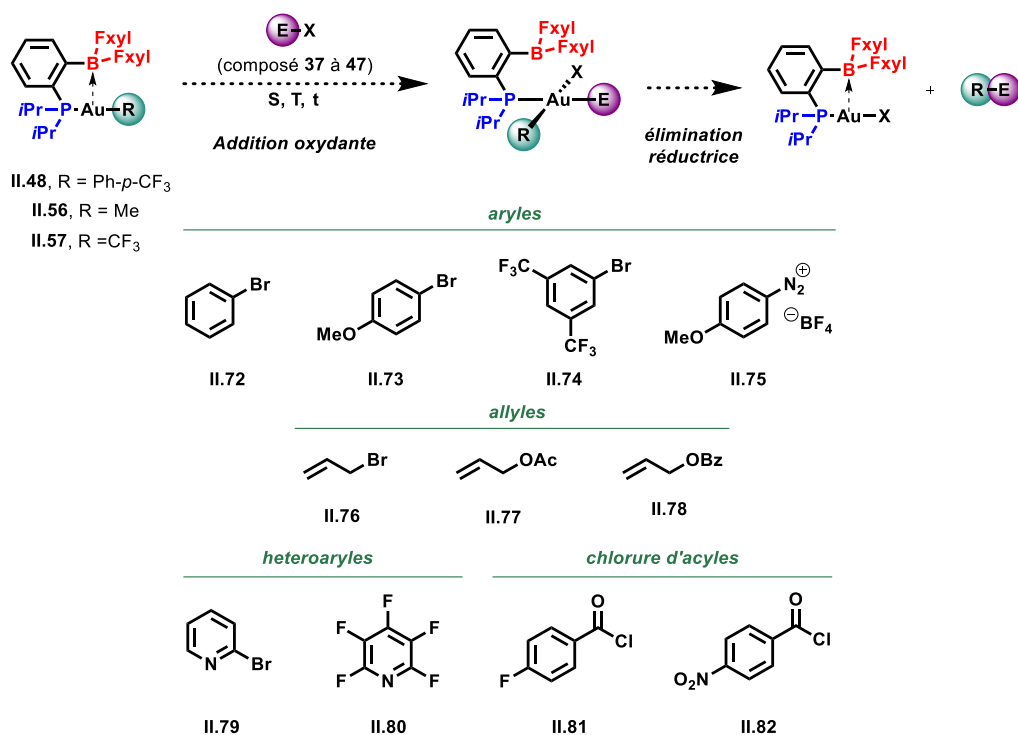


Schéma 41 : Tentatives d'additions oxydantes depuis les complexes **II.48**, **II.56** et **II.57**.

Les premiers tests ont été réalisés à partir du complexe **II.48** dans le toluène en présence d'un équivalent de bromobenzène (**II.72**). Aucune réaction n'est observée en RMN ³¹P{¹H} après 3 jours à température ambiante. Un chauffage à 60°C mène à l'apparition lente d'une nouvelle espèce résonnant tel un singulet à 70 ppm. A 85°C, la formation d'un deuxième singulet est observée à 56 ppm, soit dans la région (60-30 ppm) attendue pour des complexes phosphorés d'Au(III). Une conversion complète en faveur de ce composé est atteinte après 2 heures à 100°C et s'accompagne de la formation d'un précipité noir caractéristique de la décomposition des espèces aurées en or métallique. Aucune trace de (*i*PrPB^{Fxyl})AuBr (≈ 65 ppm) n'est visible au cours de la réaction. Un contrôle du milieu réactionnel par GC-MS en fin de réaction montre l'absence de biaryles pouvant être générés par une séquence addition oxydante/élimination réductrice.

A première vue, ces résultats semblent être en accord avec la formation d'une espèce d'Au(III) suffisamment stable pour ne pas subir d'élimination réductrice. Toutefois plusieurs incohérences expérimentales ont été remarquées. Des résultats identiques sont obtenus après modulation de la demande électronique au niveau de l'électrophile. De manière générale, l'addition oxydante à l'or est favorisée dans le cas de partenaires riches en électrons. Cependant aucune différence de réactivité n'est observée entre les bromoaryles **II.72**, **II.73** et **II.74**, et cela même dans le cas d'électrophiles forts tel que l'aryle diazonium **II.75**. Des résultats très similaires ont également été obtenus avec le bromure d'allyle (**II.76**) et dans le cas des composés **II.56** et **II.57**. Néanmoins une différence de réactivité a pu être remarquée. Le complexe **II.56** commence à réagir de manière significative à partir de 120°C tandis que seulement 80°C semble nécessaire à la transformation depuis **II.57**. Ensemble ces résultats

suggèrent l'occurrence d'une transformation ne faisant ni intervenir l'électrophile, ni le fragment organique porté par l'atome d'Au(I). Afin de s'en assurer les complexes de départ **II.48** et **II.56** ont été soumis aux mêmes conditions en absence d'électrophile (**Schéma 42**). Comme constaté précédemment, la thermolyse dans le toluène des deux complexes conduit à la formation d'une première espèce résonant à 70 ppm et réagissant à son tour vers la formation d'une unique espèce **II.83** possédant un déplacement chimique de 56 ppm.

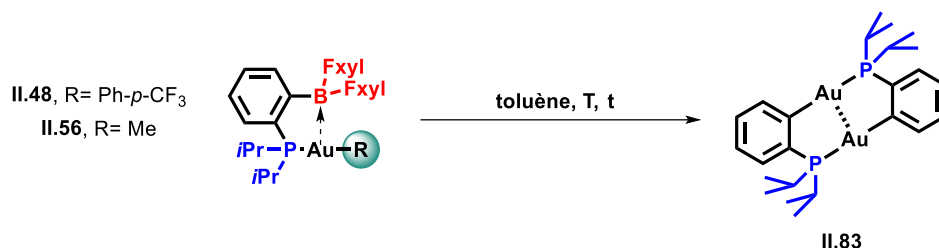


Schéma 42 : Robustesses des complexes **II.48** et **II.56** à la thermolyse dans le toluène

Etant donné la complexité du mélange obtenu après thermolyse, le composé de dégradation thermique **II.83** n'a pu être isolé. Toutefois des mono-cristaux ont pu être obtenus à -20°C après dispersion du brut réactionnel dans un mélange DCM/pentane. Une analyse par diffraction des rayons-X a permis d'établir la connectivité (**Schéma 42**). Il s'agit d'un complexe dinucléaire d'Au(I) dans lequel les atomes métalliques sont à la fois complexés au phosphore ($d(\text{P-Au}) = 2.3065(7) \text{ \AA}$) et liés au carbone aromatique en position *ortho* du fragment phosphine ($d(\text{C-Au}) = 2.056(2) \text{ \AA}$) (**Schéma 43**). Une courte distance Au-Au de $2.8409(4) \text{ \AA}$ révèle la formation d'une interaction aurophilique. Cette dernière étant stabilisante (*cf.* **Chapitre I**), il n'est pas rare d'observer sa formation en chimie de l'or.⁵⁰ L'équipe de Gabbaï observe notamment la formation d'un composé analogue lors d'études sur le caractère σ -donneur de l'Au(I) dans des complexes portant des ligands tris-phosphinostannane⁵¹ et bis-phosphinobismuthine⁵² à espaceur *ortho*-phénylène. Ce dernier est identifié comme un produit de démétallation.

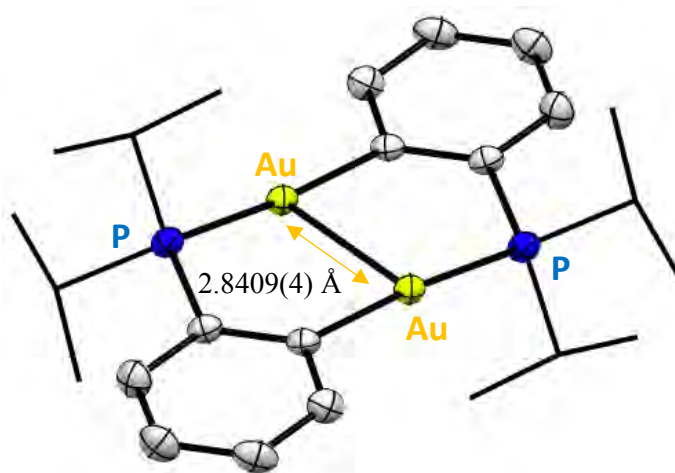


Schéma 43 : Structure cristalline de **II.83** obtenue par DRX. Représentation ORTEP à 50 % de probabilité de présence. Par soucis de clarté, les hydrogènes sont omis et les groupements *iPr* sont simplifiés en représentation filaire

Le composé **II.83** a donc pu être identifié comme étant le produit de dégradation des complexes du type $(iPrPB^{Fxy})AuR$. Des tentatives d'optimisation des conditions ont donc été réalisées dans l'espoir d'accéder à l'addition oxydante de ces espèces. Malheureusement, aucune amélioration n'a été constatée par changement du solvant (THF et DCM) ni en présence d'excès d'électrophiles. Une série d'autre électrophiles pouvant bénéficier d'une assistance chélate du bore a ensuite été testée. Néanmoins, aucune trace d'addition oxydante n'a pu être observée avec les esters allyliques (**II.77**, **II.78**), les halogénopyridines (**II.79**, **II.80**) et les chlorure d'acyles (**II.81**, **II.82**). Au terme de cette étude, les conditions permettant l'addition oxydante des complexes $(iPrPB^{Fxy})AuR$ n'ont pu être trouvées.

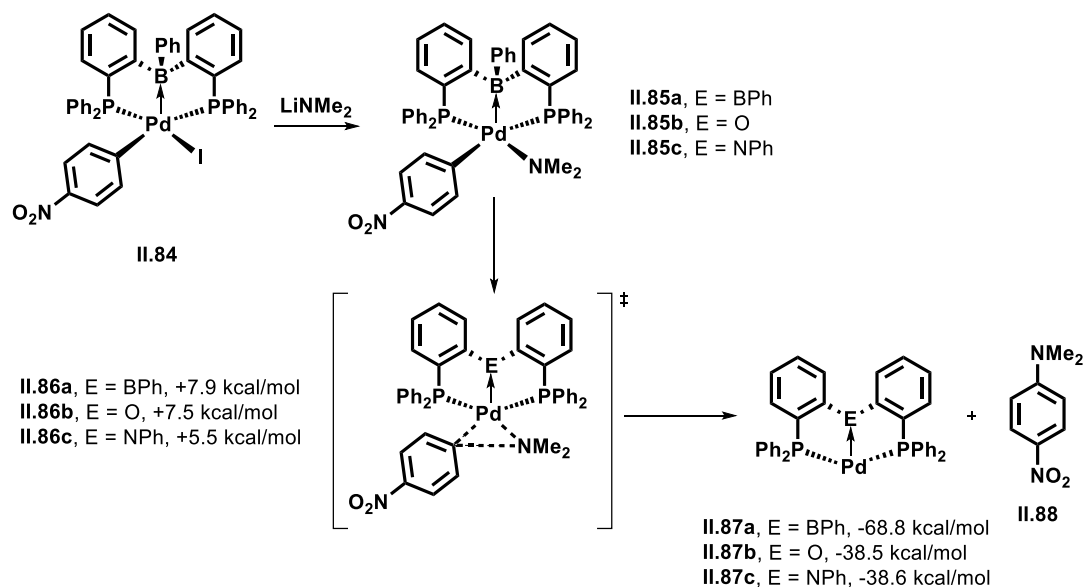


Schéma 44 : Impact de l'interaction Z ($Pd \rightarrow B$) sur l'élimination réductrice d'après les travaux de Tauchert.

A l'origine de ce projet, il a été envisagé que la présence d'un site acide de Lewis dans la sphère de coordination pourrait faciliter l'addition oxydante en assistant la dissociation d'électrophiles. Toutefois, il a été démontré que la haute acidité de l'accepteur $[\text{BFxyl}_2]$ conduit à une interaction forte $\text{Au(I)} \rightarrow \text{B}$. Il est probable que la déplétion électronique de l' Au(I) qui en résulte soit trop importante et défavorise l'étape d'addition oxydante. Un compromis entre l'acidité de Lewis de l'accepteur et la force de l'interaction Z doit donc être trouvé. Néanmoins, plusieurs travaux suggèrent que des interactions $\text{M} \rightarrow \text{A}$ puissent bénéficier au processus inverse d'élimination réductrice. Dans deux études publiées par les groupes de Michaelis & Kaméo, les auteurs constatent que la stabilisation importante procurée aux métaux de basses valences par l'interaction Z agit comme force thermodynamique pour l'élimination réductrice.^{53,54} Ce phénomène fut récemment exemplifié par le groupe de Tauchert (*Schéma 44*).⁵⁵ Les auteurs remarquent que l'ajout de LiNMe_2 à une solution de **II.84** dans le THF entraîne la génération de **II.88** en seulement 4.5 h à température ambiante. Des études théoriques ont permis de proposer un profil réactionnel correspondant au couplage réducteur de $\text{C}(sp^2)\text{-N}$ depuis **II.85a** et passant par l'état de transition **II.86a**. La barrière d'activation estimée à $7.9 \text{ kcal.mol}^{-1}$ indique une transformation favorable. Des études complémentaires ont été effectuées à partir des espèces **II.85b** et **II.85c** ne présentant aucune interaction Z. Les états de transitions respectifs (**II.86b** et **II.86c**) ont été localisés un peu plus bas en énergies (respectivement -0.41 et $-2.36 \text{ kcal.mol}^{-1}$) et suggère des transformations légèrement plus favorables cinétiquement. Toutefois cette interaction est à l'origine d'une forte stabilisation d'environ 30 kcal.mol^{-1} de l'espèce de Pd(0) générée (**II.87a** vs **II.87b-c**). Les auteurs démontrent ainsi l'aptitude des ligands phosphines boranes à favoriser les processus d'élimination réductrice. C'est la question que nous adressons dans le dernier chapitre de cette thèse (*cf.* **Chapitre IV**).

IV-Conclusion et perspectives

Au terme de cette étude, une méthode de synthèse conduisant aux premiers exemples de complexes $(iPrPB^{F_{xyl}})AuR$ (avec R = fragment organique) a été mise au point. Celle-ci repose sur la préparation de précurseurs $(ArO)_3PAuR$. Le phosphite, ligand L faiblement coordinant, permet de suffisamment stabiliser le fragment $[Au(I)R]$ tout en rendant possible son déplacement par la mono-phosphine borane $iPrPB^{F_{xyl}}$. Plusieurs complexes ont ainsi été isolés. La structure d'un complexe $(iPrPB^{F_{xyl}})Au(p-CF_3-Ph)$ a été pu être résolue par diffraction des rayons-X et s'est avéré être informative du mode de coordination du ligand ambiphile avec un fragment accepteur engagé dans une forte interaction Z avec l' $Au(I)$ ($r = 1.236$). La réactivité de ces complexes $(iPrPB^{F_{xyl}})AuR$ vis-à-vis d'un éventail d'électrophiles a ensuite été étudiée. En dépit des efforts engagés, aucune addition oxydante n'a été observée.

Le ligand $iPrPB^{F_{xyl}}$ permet l'introduction d'un site très acide de Lewis à proximité du métal. Toutefois il est possible que l'interaction Z , trop forte, le rende inaccessible et empêche toute coopérativité Au/B . Il serait donc intéressant de préparer une nouvelle mono-phosphine borane dont les fragments donneurs $[P/Pr_2]$ et accepteur $[BF_{xyl}_2]$ serait connectés par un espaceur plus long, mais tout aussi rigide. La coordination d'un ligand iPr_2P -Xanthène- BF_{xyl}_2 pourrait par exemple permettre l'incorporation du site acide tout en évitant la formation d'interaction $Au \rightarrow B$. L'addition oxydante pourrait de ce fait être plus favorable.

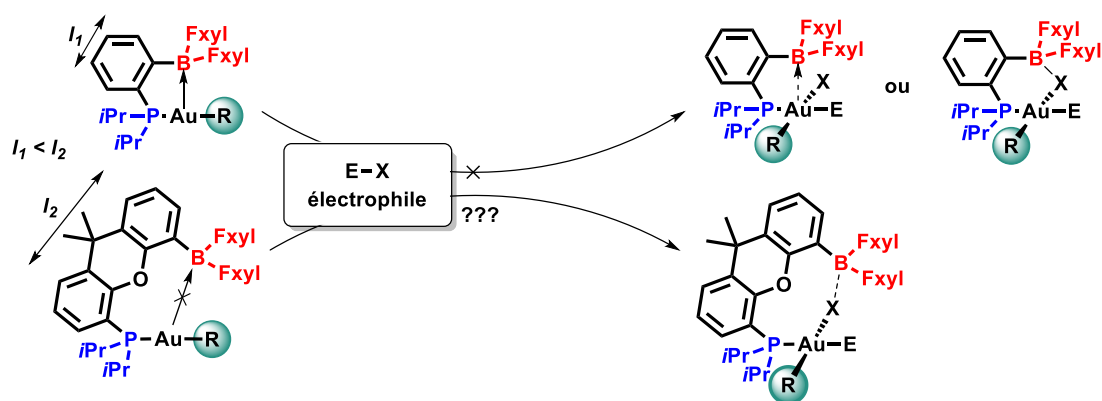


Schéma 45 : Perspective d'un nouveau ligand phosphine borane à espaceur xanthène.

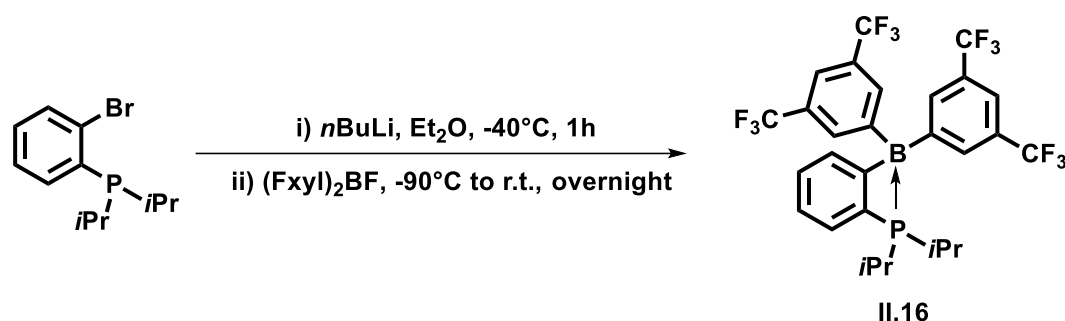
V - Partie expérimentale / Supplementary information

General comments

The phosphine-borane $iPrPB^{F_{xyl}}$ (**II.16**) was prepared as previously reported by our group.¹² All others reagents were purchased from Sigma-Aldrich, Fluorochem, ACROS Organics or TCI chemicals and used as received.

Synthesis and characterization:

Synthesis of $iPrPB^{F_{xyl}}$ (**II.16**):¹²



Bis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)fluoroborane F_{xyl}_2BF was freshly prepared by stirring $TMSCl$ (5 mL) with potassium bis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)difluoroborate $K(F_{xyl})_2BF_2$ (1.53 g, 2.96 mmol) for two hours. Volatiles were removed in vacuo for at least 2 hours in order to get $(F_{xyl})_2BF$ as a slightly yellow solid. In a separate glassware, a $nBuLi$ solution (1.6 M in hexanes, 1.85 mL, 2.96 mmol) was added dropwise to a 1-bromo-2-diisopropylphosphinobenzene solution (806 mg, 2.96 mmol) in diethylether (7 mL) at $-40^\circ C$. After stirring 1 h at this temperature, the solution was filtered off and the resulting white solid was washed twice with 5 mL of diethylether at $-40^\circ C$. The solid was then dissolved in 15 mL of toluene. $(F_{xyl})_2BF$ was also suspended in 5 mL of toluene and cooled down to $-90^\circ C$. The solution of $(F_{xyl})_2BF$ was added dropwise on the solution of lithiated salt at the same temperature via a cannula. The reaction mixture was allowed to warm to room temperature overnight. The resulting mixture was then filtered over cannula and the volatiles were removed in vacuo. The residue was dissolved in pentane and colourless crystals of the expected compound were obtained at $-20^\circ C$ in 60% yield. X-Ray quality crystals were obtained by slow evaporation of a concentrated pentane solution at room temperature.

HRMS (ES-MS⁺): exact mass (monoisotopic) calcd. for $[M-H]^+$ ($C_{28}H_{25}PF_{12}B$)⁺ : 630.1632; found, 630.1632.

Anal. Calcd. for $C_{28}H_{24}BF_{12}P$: C, 53.36; H, 3.84. Found: C, 51.96; H, 3.11.

m.p.: 92 °C.

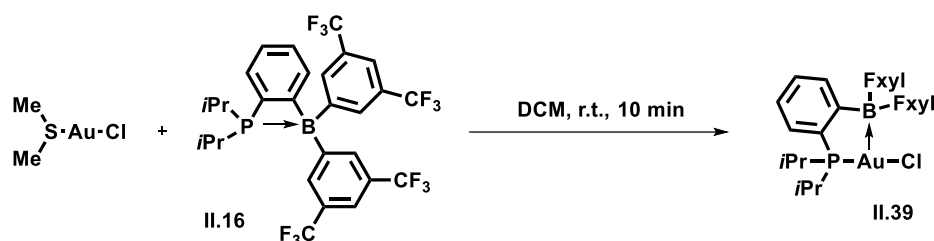
^1H NMR (CDCl₃, 400.1 MHz, 298 K): δ (in ppm) 7.87 (br.s, 4H, H_{o-Fxyl}), 7.81-7.77 (m, 1H, H_{Ar}), 7.77-7.72 (m, 1H, H_{Ar}), 7.68 (br.s, 2H, H_{p-Fxyl}), 7.49 (tdd, $J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz and 1.6 Hz, $J_{\text{PH}} = 3.9$ Hz, 1H, H_{Ar}), 7.49-7.43 (m, 1H, H_{Ar}), 2.33 (dhept, $^2J_{\text{PH}} = 9.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 2H, CH_{iPr}), 1.07 (dd, $^3J_{\text{PH}} = 15.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 6H, CH_{3iPr}), 0.97 (dd, $^3J_{\text{PH}} = 14.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 6H, CH_{3iPr}).

Jmod($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) NMR (CDCl₃, 100.6 MHz, 298 K): δ (in ppm) 163.2 (br.s, B-C_{ipso-Ar}), 150.2 (br.s, B-C_{ipso-Fxyl}), 133.8 (d, $J_{\text{PC}} = 2.6$ Hz, CH_{Ar}), 133.1 (br.s, CH_{o-Fxyl}), 132.6 (d, $^1J_{\text{PC}} = 50.7$ Hz, P-C_{Ar}), 131.5 (d, $J_{\text{PC}} = 35.9$ Hz, CH_{Ar}), 130.5 (qd, $^2J_{\text{CF}} = 32.3$ Hz, $^6J_{\text{PC}} = 1.7$ Hz, C-CF₃), 129.4 (s, CH_{Ar}), 128.8 (d, $J_{\text{PC}} = 7.6$ Hz, CH_{Ar}), 124.1 (q, $^1J_{\text{CF}} = 272.5$ Hz, CF₃), 120.1 (m, CH_{p-Fxyl}), 23.8 (d, $^1J_{\text{PC}} = 11.3$ Hz, CH_{iPr}), 18.6 (s, CH_{3iPr}), 18.2 (s, CH_{3iPr}).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl₃, 162.0 MHz, 298 K): δ (in ppm) 29.8 (s)

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (CDCl₃, 282.4 MHz, 298 K): δ (in ppm) -62.8 (s).

Synthesis of (*i*PrPB^{Fxyl})AuCl (II.39) :



In a Schlenk tube was solubilized (DMS)AuCl (37.5 mg, 0.126 mmol, 1 equiv.) in DCM (2.5 mL). In parallel a solution of *i*PrPB^{Fxyl} (II.16, 80 mg, 0.126 mmol, 1 equiv.) in DCM (2.5 mL) was prepared and consecutively added onto the gold complex solution at room temperature. The mixture was stirred for 10 min leading from a cloudy dispersion to a clear and colorless solution. The volatiles were removed under vacuum and the white residue was washed with pentane (3 x 2 mL). The white solid thus obtained was finally dried *in vacuo* and identified as pure *i*PrPB^{Fxyl}AuCl (II.39, 91.2 mg, 0.106 mmol, 84% isolated yield). Monocrystals suitable for X-Ray diffraction were obtained by slow diffusion of pentane to a saturated DCM solution of the product at -20°C.

Elemental analysis: Anal. Calcd. for C₂₈H₂₄AuBClF₁₂P: C, 38.98; H, 2.80. Found: C, 38.81; H, 2.46.

HRMS (ES-MS⁺): exact mass (monoisotopic) calcd. for [M-Cl]⁺ (C₂₈H₂₄AuBF₁₂P)⁺: 827.1188; found: 827.1202.

m.p.: 103.7 °C.

¹H NMR (CDCl₃, 400.1 MHz, 298 K): δ (in ppm) 8.24 (br.s, 4H, H_{o-Fxyl}), 7.96 (br.s, 2H, H_{p-Fxyl}), 7.69-7.57 (m, 3H, H_{Ar}), 7.22-7.17 (m, 1H, H_{Ar}), 2.57 (dhept, ²J_{PH} = 9.0 Hz, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 2H, CH_{iPr}), 1.15 (dd, ³J_{PH} = 17.1 Hz, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 6H, CH_{3iPr}), 1.03 (dd, ³J_{PH} = 18.9 Hz, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 6H, CH_{3iPr}).

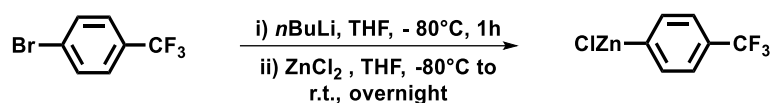
¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 100.6 MHz, 298 K): δ (in ppm) 155.2 (pseudo-d, ²J_{PC} = 28.6 Hz, B-C_{ipso-Ar}), 144.0 (br.s, B-C_{ipso-Fxyl}), 138.5 (br.s, CH_{o-Fxyl}), 132.1 (d, J_{PC} = 4.8 Hz, CH_{Ar}), 131.9 (d, J_{PC} = 2.7 Hz, CH_{Ar}), 131.2 (q, ²J_{CF} = 33.2 Hz, C-CF₃), 130.5 (d, J_{PC} = 18.1 Hz, CH_{Ar}), 129.2 (d, J_{PC} = 8.2 Hz, CH_{Ar}), 128.6 (d, ¹J_{PC} = 56.7 Hz, P-C_{Ar}), 125.1 (m, CH_{p-Fxyl}), 123.6 (q, ¹J_{CF} = 273.1 Hz, CF₃), 27.0 (d, ¹J_{PC} = 34.1 Hz, CH_{iPr}), 19.4 (d, ²J_{PC} = 3.2 Hz, CH_{3iPr}), 18.6 (s, CH_{3iPr}).

³¹P{¹H} (CDCl₃, 162.0 MHz, 298 K): δ (in ppm) 65.03 (s)

¹¹B{¹H} NMR (CDCl₃, 128.4 MHz, 298 K): silent

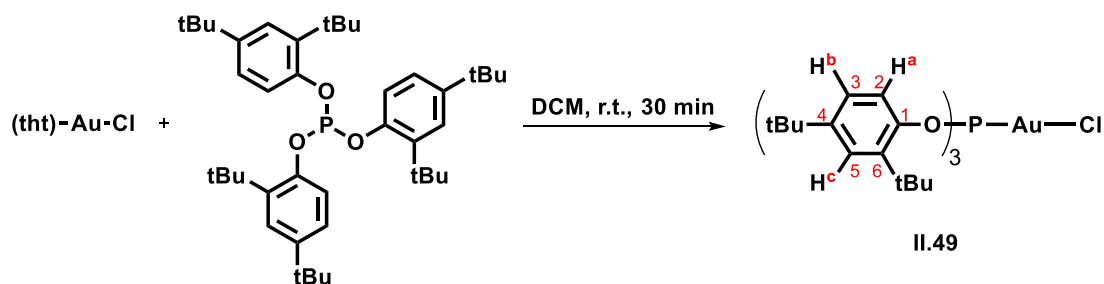
¹⁹F{¹H} NMR (CDCl₃, 282.4 MHz, 298 K): δ (in ppm) -62.98 (s)

Synthesis of ClZn(*p*-CF₃-C₆H₄):⁵⁶



A solution of 4-trifluoromethyl-1-bromophenyle (1.4 mL, 2.25 g, 10 mmol, 1 equiv.) in THF (10 mL) was cooled to -80°C for 15 min prior the dropwise addition of a *n*BuLi solution in hexane (C = 1.5 M, 7.33 mL, 11 mmol, 1.1 equiv.). The stirring was kept at this temperature for 1h to ensure the total formation of the lithiated species. Then a solution of ZnCl₂ (1.50 g, 11 mmol, 1.1 equiv.) in THF (10 mL) was dropwisely cannulated onto the organolithium solution at -80°C . Afterward, the mixture was allowed to reach room-temperature overnight under vigorous stirring. The turbid colorless solution thus obtained was filtered in order to get rid of the remaining white solid. Finally the organozinc solution in THF was titrated using a method reported by the Knochel's group (C = 0.32 M, 6.4 mmol, 64%).⁵⁷

Synthesis of ((ArO)₃P)AuCl (II.49):



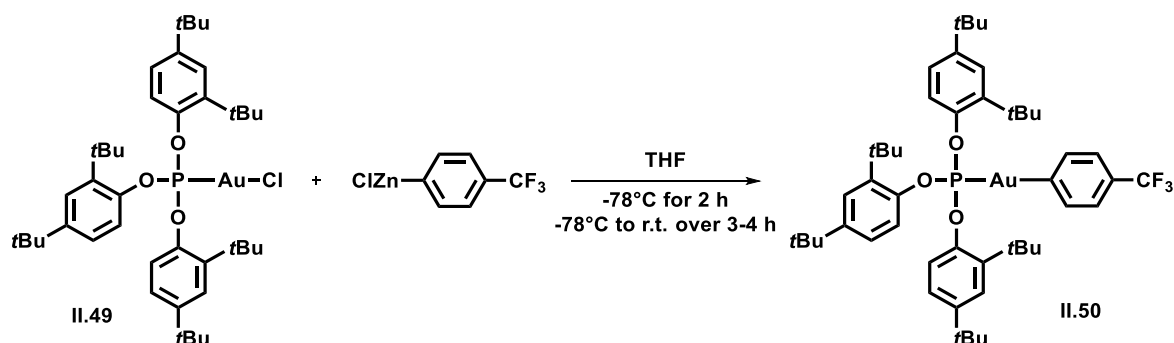
DCM (10 mL) was added to a mixture of tris(2,4-di-*tert*-butylphenyl)phosphite (1.816 g, 2.81 mmol, 1 equiv.) and (tht)AuCl (900 mg, 2.81 mmol, 1 equiv.) leading to a white turbid suspension. Fastly the mixture became clear and colourless. The solution was stirred for 30 min at room temperature. All the volatiles were then removed under reduced pressure. The white solid was washed with 5 mL of pentane using a filtered cannula. The procedure was repeated twice more and the resulting product was dried under vacuum. The reaction led to ((ArO)₃P)AuCl (II.49) as a white solid (2.289 g, 2.60 mmol, 93%).

¹H NMR (CDCl₃, 500.1 MHz, 298 K): δ (in ppm) 7.43 (3H, H_c, masked by H_a), 7.42 (dd, 3H, ³J_{HH} = 8.5 Hz, ⁵J_{HH} = 1.5 Hz, H_a), 7.14 (dd, 3H, ³J_{HH} = 8.5 Hz, ⁴J_{HH} = 2.5 Hz, H_b), 1.45 (s, 27H, CH₃*t*Bu), 1.30 (s, 27H, CH₃*t*Bu).

¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 125.8 MHz, 298 K): δ (in ppm) 148.2 (s, C₄), 147.4 (d, ³J_{PC} = 5.9 Hz, C₆), 139.2 (d, ²J_{PC} = 6.9 Hz, C₁), 125.5 (s, C₅), 124.3 (s, C₃), 119.3 (d, ³J_{PC} = 8.9 Hz, C₂), 35.2 (s, C_{*t*Bu}), 34.8 (s, C_{*t*Bu}), 31.5 (s, CH₃*t*Bu), 30.7 (s, CH₃*t*Bu).

³¹P{¹H} NMR (CDCl₃, 202.5 MHz, 298 K): δ (in ppm) 100.7 (s).

Synthesis of ((ArO)₃P)Au(*p*-CF₃-C₆H₄) (II.50):



A solution of (2,4-(*t*Bu)₂-C₆H₃-O)₃PAuCl ((ArO)₃P)AuCl = II.49, 1.03 mmol, 910 mg, 1 équiv.) in THF (8 mL) was prepared in a Schlenk tube under Argon and was stirred for 15 min at -78°C. A freshly titrated solution of ClZn(C₆H₄-*p*-CF₃) (C = 0.32 M, 1.03 mmol, 3.23 mL, 1 equiv.) in THF was dropwisely added and the stirring was kept at this temperature for 2 more hours. Next, the mixture was allowed to slowly reach room temperature (3-4 h) before aqueous quenching using a saturated KH₂PO₄ solution (20 mL). After two consecutive extractions using DCM (2 x 20 mL), the combined organic layers were dried on Na₂SO₄, filtered, concentrated and filtered again in order to remove the remaining deep purple degradation product. All volatiles were removed *in vacuo* and the residue was dried overnight under high vacuum using a P₂O₅ trap to afford a white solid identified as product (ArO)₃PAu(C₆H₄-*p*-CF₃) (II.50, 823 mg, 81 % isolated yield). *Despite several tries, results from CHN analysis did not match the associated compounds. The difference between the results of two consecutive measurements suggest the instability of the compound might be responsible.*

MS (DCI-CH₄): exact mass (monoisotopic) calcd. for [M]⁺ (C₄₉H₆₇AuF₃O₃P)⁺: 988.44; found: 988.46.

m.p.: 122.6 °C.

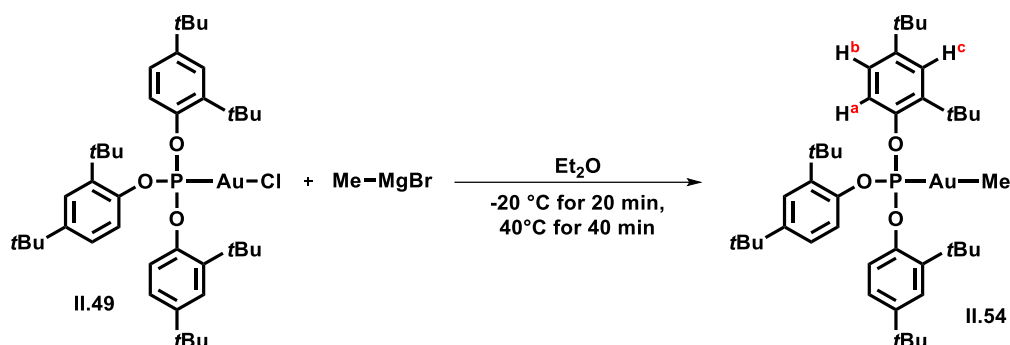
¹H NMR (CDCl₃, 300.1 MHz, 298 K) : δ (in ppm) 7.58 (dd, ³J_{HH} = 8.5 Hz, ⁴J_{PH} = 1.5 Hz, 3H, H_{P(OAr)3}), 7.45 (dd, ⁴J_{HH} = 2.6 Hz, ⁵J_{PH} = 1.1 Hz, 3H, H_{P(OAr)3}), 7.48-7.34 (m, 4H, H_(Ar-CF₃)), 7.18 (dd, ³J_{HH} = 8.5 Hz, ⁴J_{HH} = 2.6 Hz, 3H, H_{P(OAr)3}), 1.47 (s, 27H, H_{*t*Bu}), 1.32 (s, 27H, H_{*t*Bu}).

¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 75.5 MHz, 298 K) : δ (in ppm) 174.2 (d, ²J_{CP} = 176.8 Hz, C_{*ipso*}-Au), 147.9 (d, ²J_{CP} = 4.9 Hz, O-C_{P(OAr)3}), 147.8 (s, C-*t*Bu), 139.9 (d, ³J_{CP} = 0.9 Hz, CH_{*o*}-(Ar-CF₃)), 139.3 (d, ³J_{CP} = 5.5 Hz, C-*t*Bu), 128.0 (pseudo-q, ²J_{CF} = 31.2 Hz, ⁵J_{CP} = 1.8 Hz, C_{*ipso*}-CF₃), 124.6 (q, ¹J_{CF} = 271.3 Hz, CF₃), 125.2 (s, CH_{P(OAr)3}), 124.1 (CH_{P(OAr)3}), 123.4 (dq, ⁴J_{CP} = 9.5 Hz, ³J_{CF} = 4.0 Hz, C_{*m*}-(Ar-CF₃)), 119.9 (d, J_{CP} = 9.5 Hz, CH_{P(OAr)3}), 35.2 (s, C_{*t*Bu}), 34.8 (s, C_{*t*Bu}), 31.6 (s, CH_{3*t*Bu}), 30.6 (s, CH_{3*t*Bu}).

³¹P{¹H} NMR (CDCl₃, 121.5 MHz, 298 K) : δ (in ppm) 142.9 (s).

¹⁹F{¹H} NMR (CDCl₃, 282.4 MHz, 298 K) : δ (in ppm) -62.5 (s).

Synthesis of ((ArO)₃P)AuMe (II.54):

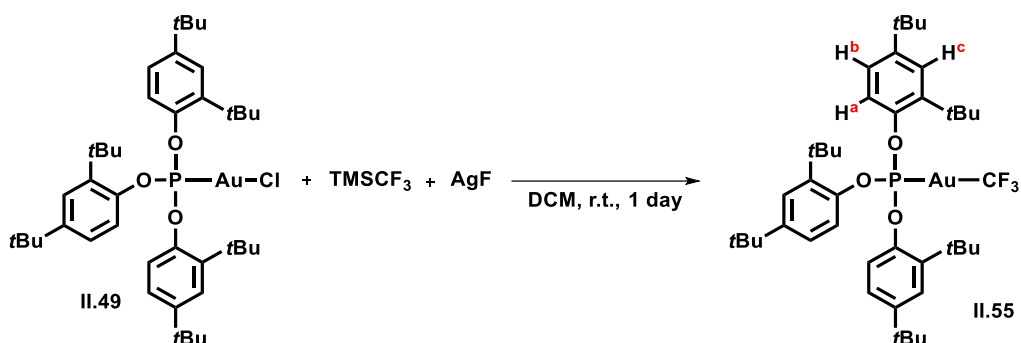


A solution of ((ArO)₃P)AuCl (II.49, 1.645 g, 1.871 mmol) in Et₂O (24 mL) was prepared in a Schlenk tube under Argon. The solution was stirred at -20°C for 15 min and a freshly titrated solution of MeMgBr in Et₂O (C = 2.78 M, 0.67 mL, 1.871 mmol, 1 equiv.) was dropwisely added. The stirring was maintained at -20°C for 20 min before being slowly warmed-up to 40°C. The mixture was kept at this temperature for 40 min leading to a clear pale purple solution containing a small amount of black precipitate. Then the mixture was quenched carefully by slow addition of a saturated aqueous solution of KH₂PO₄ (40 mL). Another volume of Et₂O (20 mL) was added and the biphasic mixture transferred into a separatory funnel. The organic layer was separated and two more extractions of the aqueous layer were realized using Et₂O (2X 20 mL). Next, the combined organic layers were dried on Na₂SO₄, filtered, concentrated and filtered again in order to remove traces of metallic gold. Afterward all volatiles were removed *in vacuo*. Finally the residue was dried overnight under high vacuum using a P₂O₅ trap to yield a white solid identified as compound ((ArO)₃P)AuMe (II.54, 1.349 g, 1.572 mmol, 84% isolated yield).

¹H NMR (CDCl₃, 300.1 MHz, 298 K): δ (in ppm) 7.51 (dd, ³J_{HH} = 8.6 Hz, ⁵J_{HH} = 1.5 Hz, 3H, H_a), 7.35 (dd, ⁴J_{HH} = 2.5 Hz, ⁵J_{HH} = 1.5 Hz, 3H, H_c), 7.08 (dd, ³J_{HH} = 8.6 Hz, ⁴J_{HH} = 2.5 Hz, 3H, H_b), 1.38 (s, 27H, H_{tBu}), 1.25 (s, 27H, H_{tBu}), 0.3 (d, ³J_{PH} = 11.6 Hz, 3H, H_{Me}).

³¹P{¹H} NMR (CDCl₃, 121.5 MHz, 298 K): δ (in ppm) 156.1 (s).

Synthesis of ((ArO)₃P)AuCF₃ (II.55):



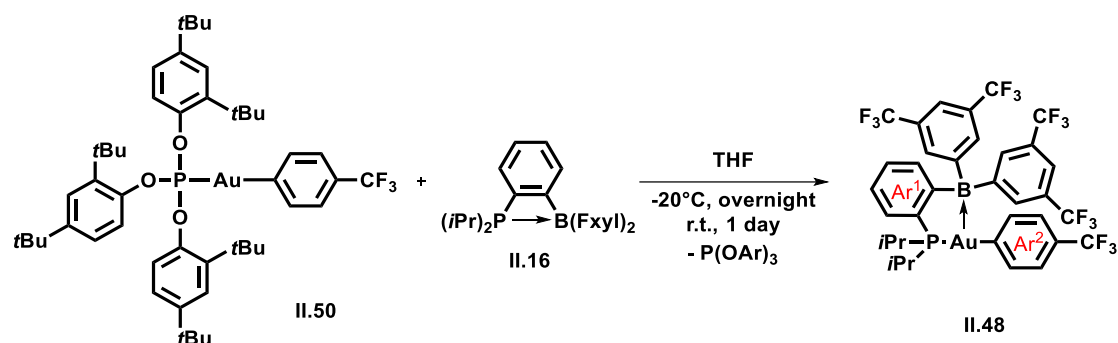
In the glovebox, ((ArO)₃P)AuCl (II.49, 100 mg, 0.114 mmol) was transferred into a vial and solubilized in DCM (2 mL). TMSCF₃ (0.1 mL, 0.678 mmol, 6 equiv.) was consecutively poured at room temperature and the mixture was vigorously stirred prior to the addition of AgF (86 mg, 0.678 mmol, 6 equiv.) as a solid. The stirring was kept for 1 day at the same temperature yielding to a turbid colorless solution containing a massive amount of a grey precipitate. Afterward the volatiles were evaporated *in vacuo* and the residue was redispersed in pentane (2 mL). After decantation the supernatant was collected and filtered. This operation was repeated twice more. Finally, all the volatiles were removed *in vacuo* and the residue was dried overnight under high vacuum using a P₂O₅ trap leading to a white solid identified as product ((ArO)₃P)AuCF₃ (II.55, 91 mg, 0.100 mmol, 88 % isolated yield).

¹H NMR (C₆D₆, 300.1 MHz, 298 K): δ (in ppm) 7.73 (dd, ³J_{HH} = 8.5 Hz, ⁵J_{HH} = 1.6 Hz, 3H, H_a), 7.50 (dd, ⁴J_{HH} = 2.5 Hz, ⁵J_{HH} = 1.6 Hz, 3H, H_c), 6.94 (dd, ³J_{HH} = 8.5 Hz, ⁴J_{HH} = 2.5 Hz, 3H, H_b), 1.43 (s, 27H, H_{tBu}), 1.14 (s, 27H, H_{tBu}).

³¹P{¹H} NMR (C₆D₆, 121.5 MHz, 298 K): δ (in ppm) 130.8 (q, ³J_{PF} = 65.9 Hz).

¹⁹F{¹H} NMR (C₆D₆, 282.4 MHz, 298 K): δ (in ppm) -29.2 (d, ³J_{PF} = 65.9 Hz).

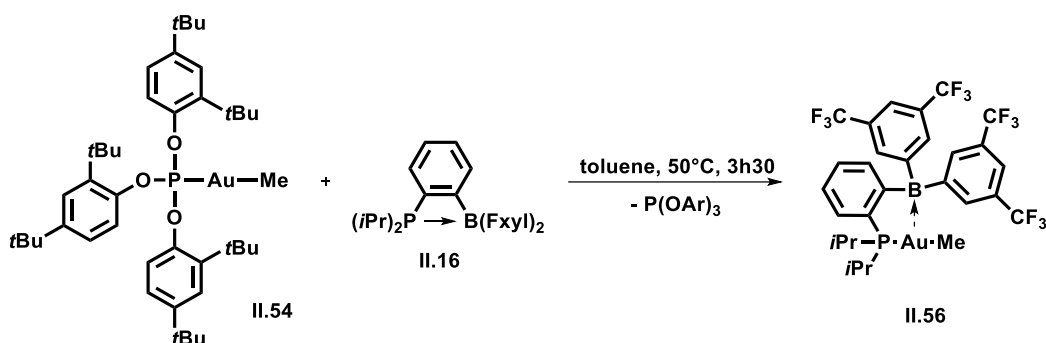
Synthesis of (*i*PrPB^{Fxyl})Au(*p*-CF₃-C₆H₄) (II.48):



A solution of ((ArO)₃P)Au(C₆H₄-*p*-CF₃) (II.50, 401 mg, 0.405 mmol) in DCM (4 mL) was prepared in a screw-cap Schlenk tube. A freshly prepared solution of *i*PrPB^{Fxyl} (II.16, 312 mg, 0.526 mmol, 1.3 equiv.) in DCM (4 mL) was dropwisely added at room temperature. The stirring was kept at this temperature overnight leading to a clear orange solution. Afterward the volatiles were removed *in vacuo* yielding to an orange oil. Next, in the glovebox, the residue was redispersed in ACN (2 mL) and the resulting mixture was cooled-down to -20°C for 30 min among which a white solid corresponding to P(OAr)₃ precipitated. After decantation, the supernatant was filtered. This operation was repeated twice (2 x 2 mL) and the combined solution were transferred into a Schlenk for removal of the volatiles under high vacuum (2 hours to get rid of all traces of ACN with co-evaporation using pentane). Finally, a saturated solution of the residue in pentane was prepared in a vial and kept at -20°C for 3 days resulting in the precipitation of a white solid. Then the supernatant was removed and the solid washed twice with 1 mL of chilled pentane. Finally, the former was dried overnight under high vacuum using a P₂O₅ trap leading to a white powder identified as (*i*PrPB^{Fxyl})Au(C₆H₄-*p*-CF₃) (II.48, 0.279 mmol, 69 %). Suitable monocrystals for X-Ray diffraction were obtained by slow evaporation at room temperature of a solution of (*i*PrPB^{Fxyl})Au(C₆H₄-*p*-CF₃) (II.48) in pentane.

¹H NMR (CDCl₃, 500.1 MHz, 298 K) : δ (in ppm) 7.93 (br.s, 4H, H_o-F_{xyl}), 7.90 (br.s, 2H, H_p-F_{xyl}), 7.68-7.56 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.27 (d, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2H, H_m-(Ar-CF₃)), 7.15-7.08 (m, 1H, H_{Ar}), 6.77 (dd, ³J_{HH} = 7.6 Hz, ⁴J_{PH} = 5.4 Hz, 2H, H_o-(Ar-CF₃)), 2.69 (dhept, ²J_{PH} = 9.3 Hz, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 2H, CH_{iPr}), 1.22 (dd, ³J_{PH} = 15.8 Hz, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 6H, CH_{3iPr}), 1.14 (dd, ³J_{PH} = 17.8 Hz, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 6H, CH_{3iPr}). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 125.8 MHz, 298 K) : δ (in ppm) 183.4 (d, ²J_{CP} = 108.1 Hz, C_{ipso}-Au), 156.9 (br.d, ²J_{CP} = 33.1 Hz, B-C_{Ar}), 145.2 (br.s, B-C_{Fxyl}), 137.7 (br.s, CH_o-F_{xyl}), 137.4 (s, CH_o-(Ar-CF₃)), 132.1 (d, J_{CP} = 2.4 Hz, CH_{Ar}), 131.4 (d, J_{CP} = 2.6 Hz, CH_{Ar}), 131.1 (s, CH_{Ar}), 131.1 (q, ²J_{CF} = 33.2 Hz, C_{Fxyl}-CF₃), 129.7 (d, ¹J_{CP} = 48.1 Hz, P-C_{Ar}), 128.9 (d, J_{CP} = 6.5 Hz, CH_{Ar}), 127.8 (q, ²J_{CF} = 32.1 Hz, C_{(Ar-CF₃)-CF₃}), 124.7 (q, ¹J_{CF} = 272.0 Hz, CF₃(Ar-CF₃)), 124.1 (hept, ⁴J_{CF} = 3.7 Hz, CH_p-F_{xyl}), 123.8 (m, CH_m-(Ar-CF₃)), 123.5 (q, ¹J_{CF} = 273.1 Hz, CF_{3F_{xyl}}), 26.4 (d, ¹J_{CP} = 27.7, CH_{iPr}), 19.5 (d, ²J_{CP} = 4.7 Hz, CH_{3iPr}), 19.0 (s, CH_{3iPr}). ³¹P{¹H} NMR (CDCl₃, 202.5 MHz, 298 K) : δ (in ppm) 71.4. ¹⁹F NMR (CDCl₃, 470.5 MHz, 298 K) : δ (in ppm) -62.8 (s, 3F, CF₃(Ar-CF₃)), -63.1 (s, 12F, CF_{3F_{xyl}}). ¹¹B{¹H} NMR (CDCl₃, 160.5 MHz, 298 K) : silent.

Synthesis of (*i*PrPB^{Fxy1})AuMe (**II.56**):



A solution of ((ArO)₃P)AuMe (**II.54**, 136 mg, 0.158 mmol) in toluene (2 mL) was prepared in a Schlenk tube. The solution was stirred at room temperature and a freshly prepared solution of compound *i*PrPB^{Fxy1} (**II.16**, 100 mg, 0.158 mmol, 1 equiv.) in toluene (2 mL) was dropwisely added. Next, the mixture was heated at 50°C for 3h30 leading to a clear orange solution containing a black precipitate (assumed to be metallic gold). Next, the mixture was allowed to reach room-temperature and the volatiles were evaporated *in vacuo* yielding to an orange oily residue. Afterward the residue was redispersed in a small amount of ACN (1.5 mL), transferred into a vial and kept at -20°C in the glovebox. After a 30 min standing at that temperature, a white precipitate (corresponding to P(OAr)₃) decanted and the supernatant was collected and filtered to afford a clear pale yellow solution. All volatiles were removed *in vacuo* and the residue was dried under high vacuum using a P₂O₅. Despite the necessity to separate the phosphite from the product, the latter was found to be quite unstable in ACN. Thus the procedure could not be repeated. The pale yellow powder thus obtained was identified as a mixture containing more than 77 % of compound (*i*PrPB^{Fxy1})AuMe (**II.56**) and 23 % of unknown by-products (ratio determined by ³¹P NMR; 58 mg of solid). Attempts to precipitate or crystallize (*i*PrPB^{Fxy1})AuMe (**II.56**) in other solvent systems (pentane, Et₂O, heptane, toluene, etc) were performed at several temperatures (-80 °C, -20°C and r.t.) unsuccessfully.

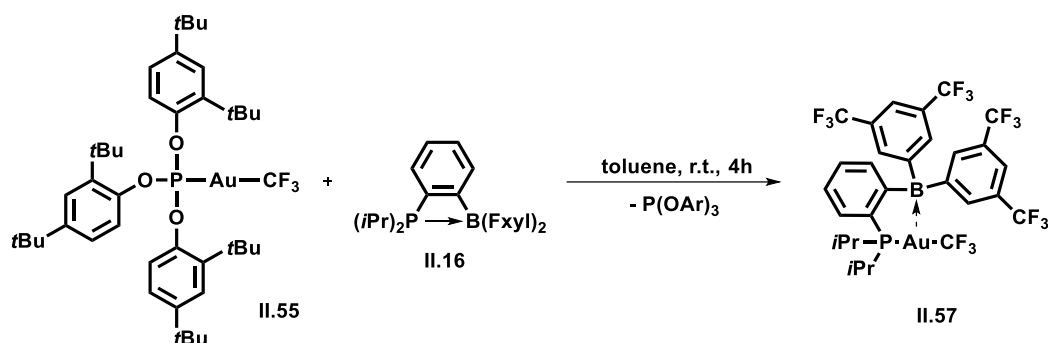
¹H NMR (C₆D₆, 300.1 MHz, 298 K): δ (in ppm) 8.31 (s, 4H, H_{o-Fxy1}), 7.84 (s, 2H, H_{p-Fxy1}), 7.09-6.93 (m, 2H, H_{Ar}), 6.92-6.82 (m, 1H, H_{Ar}), 6.77-6.69 (m, 1H, H_{Ar}), 1.86 (m, 2H, CH_{iPr}), 0.70 (dd, ³J_{PH} = 15.4 Hz, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 6H, CH_{3iPr}), 0.65 (d, ³J_{PH} = 7.2 Hz, 3H, H_{Me}), 0.61 (dd, ³J_{PH} = 17.7 Hz, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 6H, CH_{3iPr}).

³¹P{¹H} NMR (C₆D₆, 121.5 MHz, 298 K): δ (in ppm) 77.6 (s).

¹⁹F{¹H} NMR (C₆D₆, 282.4 MHz, 298 K): δ (in ppm) -62.7 (s, CF_{3m-Fxy1}).

¹¹B{¹H} NMR (C₆D₆, 96.3 MHz, 298 K): silent.

Synthesis of (*i*PrPB^{Fxyl})AuCF₃ (II.57):



A solution of ((ArO)₃P)AuCF₃ (II.55, 102 mg, 0.111 mmol) in toluene (2 mL) was prepared in a Schlenk tube. The solution was stirred at room temperature and a freshly prepared solution of compound *i*PrPB^{Fxyl} (II.16, 70 mg, 0.111 mmol, 1 equiv.) in toluene (1 mL) was dropwisely added. The stirring was kept for 4h at the same temperature leading to a clear pale yellow solution. Next, all volatiles were removed under high vacuum to afford a pale yellow oil. The residue was then redispersed in ACN (2 mL), the mixture was transferred into a vial and let stand at -20 °C in the glovebox resulting in the precipitation of a white solid (corresponding to P(OAr)₃). The supernatant was collected, filtered and all volatiles were removed *in vacuo*. Afterward the residue was dried under high vacuum using a P₂O₅ to yield a pale yellow solid. Despite the necessity to separate the phosphite from the product, the latter was found not very stable in ACN. The pale yellow powder thus obtained was identified as a mixture containing more than 71 % of compound (*i*PrPB^{Fxyl})AuCF₃ (II.57) and 29 % of unknown by-products (ratio determined by ³¹P NMR; 79 mg of solid). Attempts to precipitate or crystallize (*i*PrPB^{Fxyl})AuCF₃ (II.57) in other solvent systems (pentane, Et₂O, heptane, toluene, etc) were performed at several temperatures (-80 °C, -20°C and r.t.) unsuccessfully.

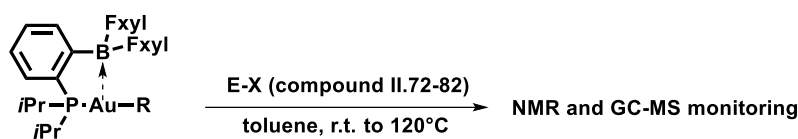
¹H NMR (C₆D₆, 300.1 MHz, 298 K): δ (in ppm) 8.36 (s, 4H, H_{o-Fxyl}), 7.94 (s, 2H, H_{p-Fxyl}), 7.06-6.87 (m, 2H, H_{Ar}), 7.78 (ps. t, *J* = 7.4 Hz, 1H, H_{Ar}), 6.70 (pseudo-d, *J* = 7.2 Hz, 1H, H_{Ar}), 1.53 (m, 2H, CH_{iPr}), 0.57 (dd, ³*J*_{PH} = 16.1 Hz, ³*J*_{HH} = 7.0 Hz, 6H, CH_{3iPr}), 0.42 (dd, ³*J*_{PH} = 18.3 Hz, ³*J*_{HH} = 7.0 Hz, 6H, CH_{3iPr}).

³¹P{¹H} NMR (C₆D₆, 121.5 MHz, 298 K): δ (in ppm) 32.6 (q, ³*J*_{PF} = 45.5 Hz).

¹⁹F{¹H} NMR (C₆D₆, 282.4 MHz, 298 K): δ (in ppm) -32.7 (d, ³*J*_{PF} = 45.5 Hz, 3F, CF_{3Au}), -62.9 (s, 12F, CF_{3m-Fxyl}).

¹¹B{¹H} NMR (C₆D₆, 96.3 MHz, 298 K): silent.

General conditions for oxidative addition attempts:

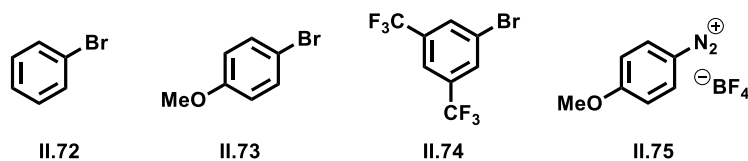


II.48, R= C₆H₄-*p*-CF₃

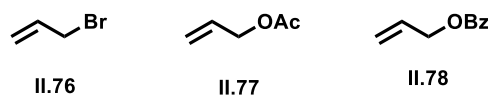
II.56, R= Me

II.57, R=CF₃

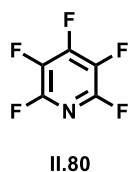
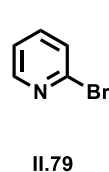
aryles



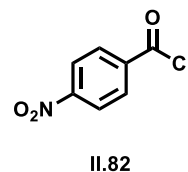
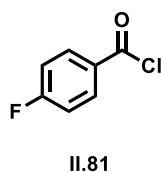
allyles



heteroaryles



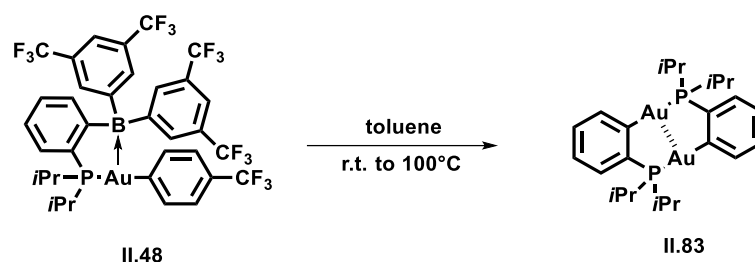
chlorure d'acyles



Solutions of Au(I) complexes **II.48**, **II.56**, and **II.57** (0.048-0.0015 mmol) in toluene, THF or benzene-d₆ (0.5-0.7 mL) were prepared in pressure NMR tubes. Afterward, the electrophiles (compounds **II.72** to **II.82**) were added at room-temperature (1-12 equiv.) and the tubes were sealed with a Teflon J-Young cap.^c Then the temperature was slowly increased from room-temperature to 120°C with a careful ³¹P{¹H} NMR monitoring. The temperature was maintained when a significant rate for the consumption of the starting material was observed. Finally, after total conversion of the starting complexes, GC-MS analysis were performed in some experiments and showed the electrophiles as major species with only traces of other products.

^c All electrophiles were previously dried over molecular sieves, degassed prior to their use and stock solutions were prepared for a better control of the stoichiometry.

Thermolysis of (*i*PrPB^{F_{xyl}})Au(*p*-CF₃-C₆H₄) (**II.48**):



In a Pressure NMR tube, (*i*PrPB^{F_{xyl}})Au(C₆H₄-*p*-CF₃) (**II.48**, 30 mg, 0.031 mmol) was solubilized in toluene (0.6 mL). The tube was sealed with a Teflon screw-cap and the mixture was slowly heated from room temperature to 100°C with a careful ³¹P{¹H} NMR monitoring. Some relevant spectra are stacked below and show a thermal degradation starting at 85°C with the conversion of complex (*i*PrPB^{F_{xyl}})Au(C₆H₄-*p*-CF₃) (71.20 ppm) into an intermediate **Int** (70.0 ppm). When temperature was increased up to 100°C, the conversion of **Int** in favour of a new thermal degradation product **II.83** (56.2 ppm) was observed. After total conversion, the toluene was removed, the residue redispersed in pentane and the solution transferred into a vial. The pentane solution was concentrated to reach saturation and kept at -20°C. Suitable monocrystals were obtained after 1 week and X-Ray diffraction analysis confirmed the structure depicted above for **II.83**.

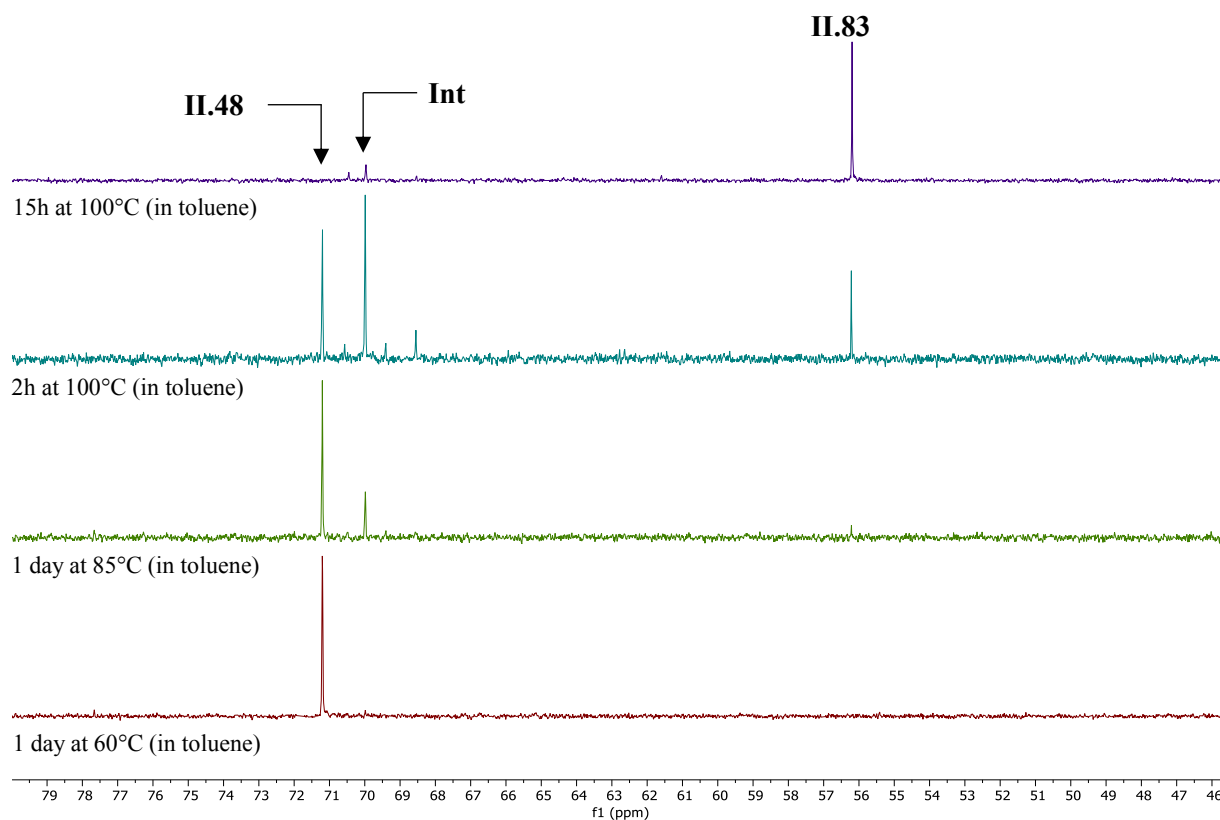
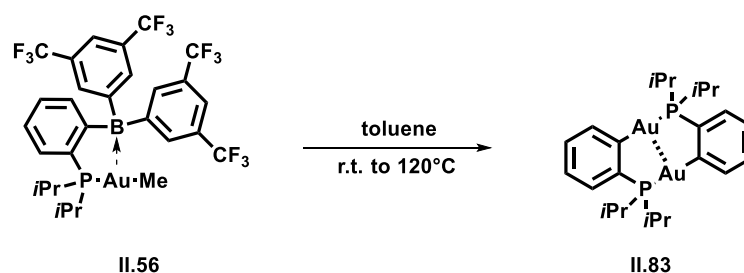


Figure S1. Stacked view of the ³¹P{¹H} NMR monitoring for thermolysis of (*i*PrPB^{F_{xyl}})Au(*p*-CF₃-C₆H₄) (**II.48**).

Thermolysis of (*i*PrPB^{F_{xy}l})AuMe (**II.56**):



In a Pressure NMR tube, (*i*PrPB^{F_{xy}l})AuMe (**II.56**, 20 mg, 0.024 mmol) was solubilized in toluene (0.5 mL) leading to a clear pale yellow solution. Then the tube was sealed with a Teflon screw-cap and the mixture was slowly heated from room temperature to 120°C with a careful ³¹P{¹H} NMR monitoring. Some relevant spectra are stacked herein and show a slow thermal degradation below 120°C. The conversion of complex (*i*PrPB^{F_{xy}l})AuMe (77.4 ppm) towards **Int** (70.0 ppm) and **II.83** (56.2 ppm) were observed as major transformation.

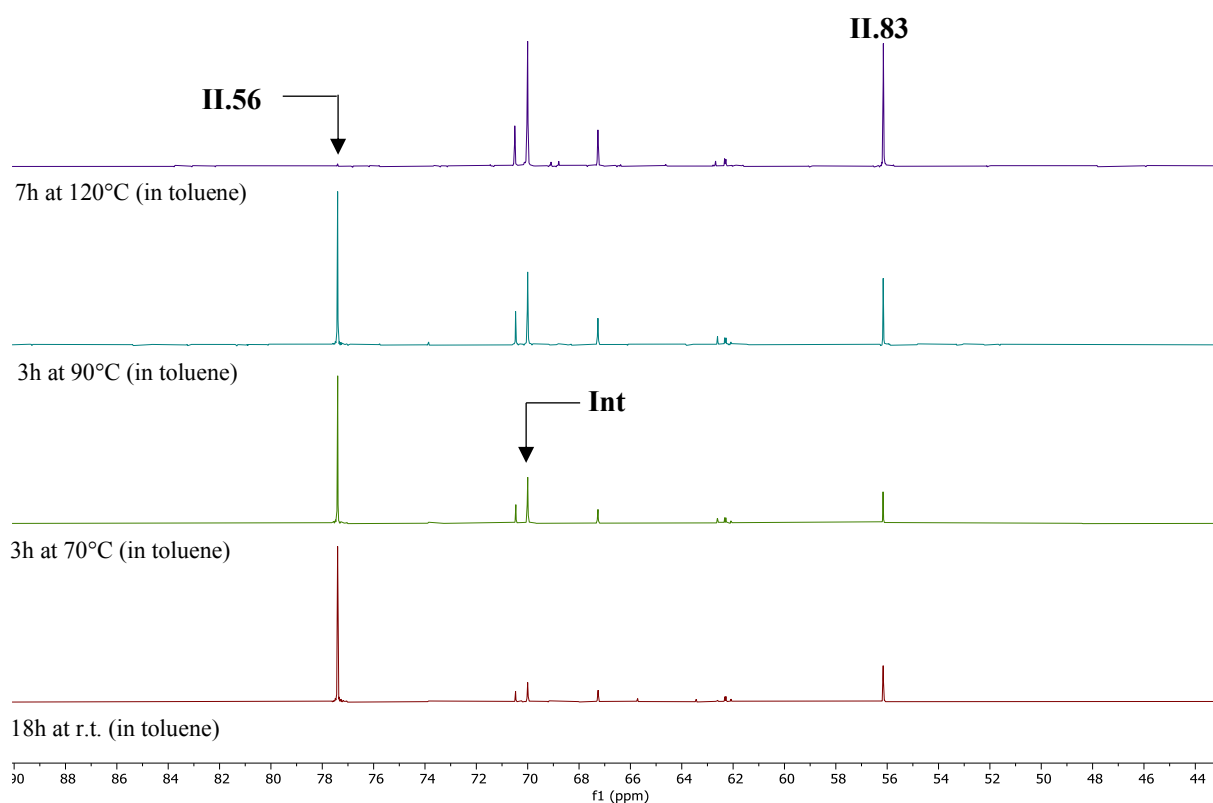


Figure S2. Stacked view of the ³¹P{¹H} NMR monitoring for thermolysis of (*i*PrPB^{F_{xy}l})AuMe (**II.56**).

Selected Crystallographic Data

Crystallographic data were collected at 193(2) K on a Bruker-AXS APEX II CCD Quazar diffractometer equipped with a 30 W air-cooled microfocus source or on a Bruker-AXS D8-Venture diffractometer equipped with a Photon III detector, using Mo K α radiation ($\lambda=0.71073$ Å). Phi- and omega-scans were used. Space group were determined on the basis of systematic absences and intensity statistics. Semi-empirical absorption correction was employed.^d The structures were solved using an intrinsic phasing method (SHELXT),^e and refined using the least-squares method on F^2 .^f All non-H atoms were refined with anisotropic displacement parameters. Hydrogen atoms were refined isotropically at calculated positions using a riding model with their isotropic displacement parameters constrained to be equal to 1.5 times the equivalent isotropic displacement parameters of their pivot atoms for terminal sp³ carbon and 1.2 times for all other carbon atoms.

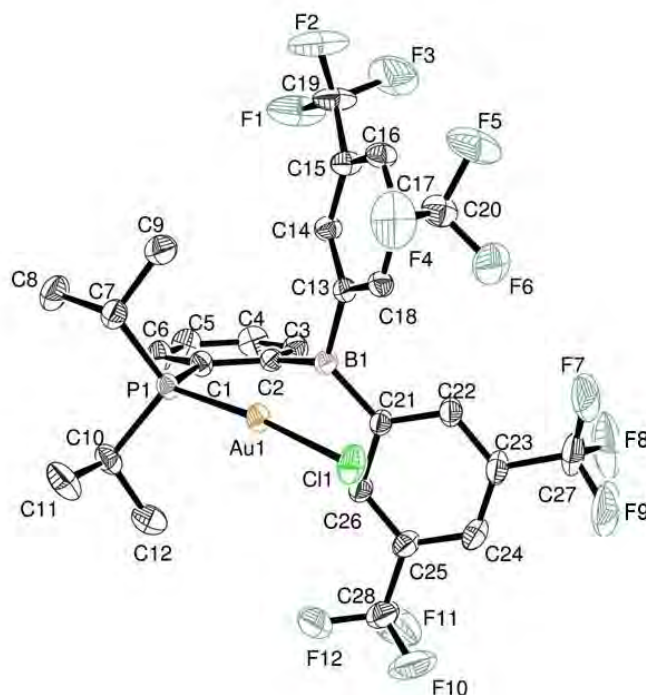
All structures were disordered. Several restraints (SAME, SIMU, DELU, ISOR) were applied to refine some moieties of the molecules and to avoid the collapse of the structures during the least-squares refinement by the large anisotropic displacement parameters. The details of data collection and crystal structures refinement are summarized hereafter.

^d Bruker, *SADABS*, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2008**. SADABS-2016/2 Krause, L., Herbst-Irmer, R., Sheldrick G. M. & Stalke D., *J. Appl. Cryst.* **2015**, *48*, 3–10

^e ShelXT, G. M. Sheldrick, University of Göttingen, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2015**, *71*, 3–8.

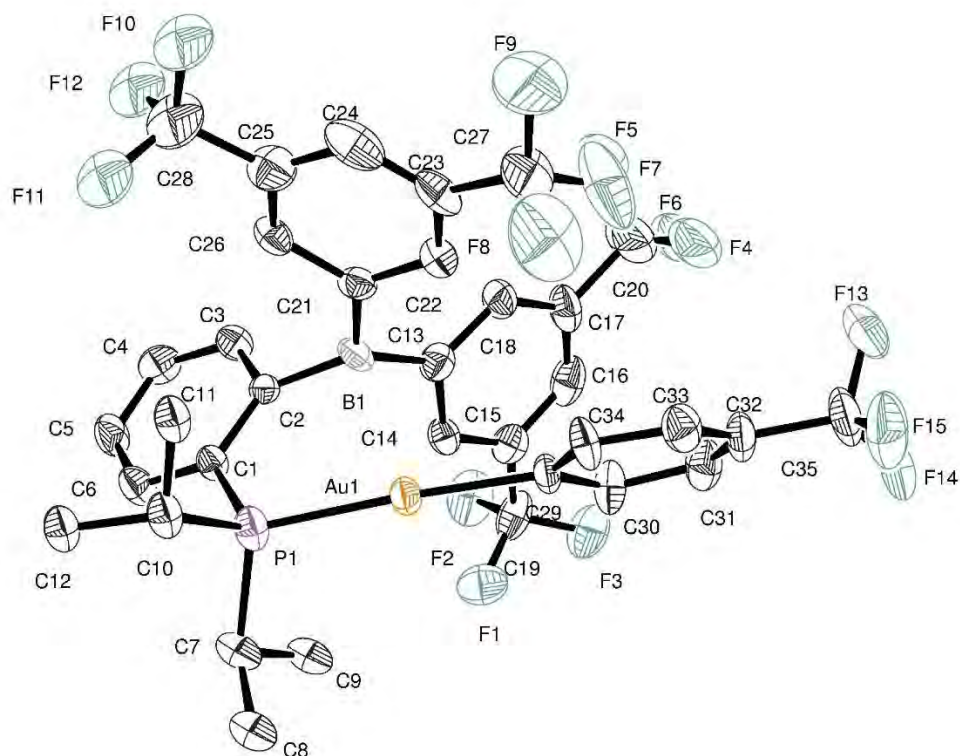
^f ShelXL, G. M. Sheldrick, University of Göttingen, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2015**, *71*, 3–8

Crystal data and structure refinement for compound II.39 :



Identification code	CAT43	
Empirical formula	C ₂₈ H ₂₄ Au B Cl F ₁₂ P	
Formula weight	862.67	
Temperature	193(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 12.0445(6) Å	α = 90°.
	b = 17.3108(9) Å	β = 102.428(2)°.
	c = 15.4836(8) Å	γ = 90°.
Volume	3152.7(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.817 Mg/m ³	
Absorption coefficient	4.891 mm ⁻¹	
F(000)	1664	
Crystal size	0.200 x 0.180 x 0.160 mm ³	
Theta range for data collection	3.464 to 37.035°.	
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 20, -29 ≤ k ≤ 29, -26 ≤ l ≤ 25	
Reflections collected	124490	
Independent reflections	16070 [R(int) = 0.0329]	
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	16070 / 298 / 495	
Goodness-of-fit on F ²	1.042	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0226, wR2 = 0.0524	
R indices (all data)	R1 = 0.0329, wR2 = 0.0557	
Largest diff. peak and hole	0.623 and -1.496 e.Å ⁻³	

Crystal data and structure refinement for compound II.48 :



Identification code	CAT136	
Empirical formula	C ₃₅ H ₂₈ Au B F ₁₅ P	
Formula weight	972.32	
Temperature	193(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 15.0964(7) Å	α = 90°.
	b = 16.5872(7) Å	β = 105.052(3)°.
	c = 15.1080(8) Å	γ = 90°.
Volume	3653.4(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.768 Mg/m ³	
Absorption coefficient	4.173 mm ⁻¹	
F(000)	1888	
Crystal size	0.120 x 0.080 x 0.060 mm ³	
Theta range for data collection	1.699 to 29.575°.	
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 20, -23 ≤ k ≤ 23, -20 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	57022	
Independent reflections	57022 [R(int) = 0.0852]	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	57022 / 474 / 603	
Goodness-of-fit on F ²	1.046	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0578, wR2 = 0.1531	
R indices (all data)	R1 = 0.0884, wR2 = 0.1996	
Largest diff. peak and hole	1.366 and -2.594 e.Å ⁻³	

VI - Bibliographie

- (1) Devillard, M.; Nicolas, E.; Appelt, C.; Backs, J.; Mallet-Ladeira, S.; Bouhadir, G.; Slootweg, J. C.; Uhl, W.; Bourissou, D. Novel Zwitterionic Complexes Arising from the Coordination of an Ambiphilic Phosphorus–Aluminum Ligand to Gold. *Chem. Commun.* **2014**, 50 (94), 14805–14808. <https://doi.org/10.1039/C4CC06992G>.
- (2) Bontemps, S.; Bouhadir, G.; Miqueu, K.; Bourissou, D. On the Versatile and Unusual Coordination Behavior of Ambiphilic Ligands $O\text{-}R_2P(\text{Ph})\text{BR}'_2$. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128 (37), 12056–12057. <https://doi.org/10.1021/ja0637494>.
- (3) Declercq, R.; Bouhadir, G.; Bourissou, D.; Légaré, M.-A.; Courtemanche, M.-A.; Nahi, K. S.; Bouchard, N.; Fontaine, F.-G.; Maron, L. Hydroboration of Carbon Dioxide Using Ambiphilic Phosphine–Borane Catalysts: On the Role of the Formaldehyde Adduct. *ACS Catal.* **2015**, 5 (4), 2513–2520. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00189>.
- (4) Bebbington, M. W. P.; Bontemps, S.; Bouhadir, G.; Bourissou, D. Photoisomerizable Heterodienes Derived from a Phosphine Borane. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46 (18), 3333–3336. <https://doi.org/10.1002/anie.200605078>.
- (5) Sircoglou, M.; Bontemps, S.; Mercy, M.; Miqueu, K.; Ladeira, S.; Saffon, N.; Maron, L.; Bouhadir, G.; Bourissou, D. Copper(I) Complexes Derived from Mono- and Diphosphino-Boranes: $\text{Cu}\rightarrow\text{B}$ Interactions Supported by Arene Coordination. *Inorg. Chem.* **2010**, 49 (9), 3983–3990. <https://doi.org/10.1021/ic901896z>.
- (6) Welch, G. C.; Juan, R. R. S.; Masuda, J. D.; Stephan, D. W. Reversible, Metal-Free Hydrogen Activation. *Science* **2006**, 314 (5802), 1124–1126. <https://doi.org/10.1126/science.1134230>.
- (7) Welch, G. C.; Prieto, R.; Dureen, M. A.; Lough, A. J.; Labeodan, O. A.; Höltrichter-Rössmann, T.; Stephan, D. W. Reactions of Phosphines with Electron Deficient Boranes. *Dalton Trans.* **2009**, No. 9, 1559–1570. <https://doi.org/10.1039/B814486A>.
- (8) Schnurr, A.; Vitze, H.; Bolte, M.; Lerner, H.-W.; Wagner, M. Rigid, Fluoroarene-Containing Phosphonium Borates and Boranes: Syntheses and Reactivity Studies. *Organometallics* **2010**, 29 (22), 6012–6019. <https://doi.org/10.1021/om100776k>.
- (9) Chen, G.-Q.; Kehr, G.; Daniliuc, C. G.; Mück-Lichtenfeld, C.; Erker, G. Formation of Thermally Robust Frustrated Lewis Pairs by Electrocyclic Ring Closure Reactions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55 (18), 5526–5530. <https://doi.org/10.1002/anie.201510994>.
- (10) Chen, G.-Q.; Kehr, G.; Daniliuc, C. G.; Erker, G. 1,1-Alkenylboration of Diarylphosphino-Enynes: Convenient Synthetic Entry to Vicinal P/B Lewis Pairs at Extended Conjugated π -Frameworks. *Org. Biomol. Chem.* **2014**, 13 (3), 764–769. <https://doi.org/10.1039/C4OB02134G>.
- (11) Blagg, R. J.; Simmons, T. R.; Hatton, G. R.; Courtney, J. M.; Bennett, E. L.; Lawrence, E. J.; Wildgoose, G. G. Novel $\text{B}(\text{Ar}')_2(\text{Ar}'')$ Hetero-Tri(Aryl)Boranes: A Systematic Study of Lewis Acidity. *Dalton Trans.* **2016**, 45 (14), 6032–6043. <https://doi.org/10.1039/C5DT03854E>.
- (12) Boudjelel, M.; Sosa Carrizo, E. D.; Mallet–Ladeira, S.; Massou, S.; Miqueu, K.; Bouhadir, G.; Bourissou, D. Catalytic Dehydrogenation of (Di)Amine-Boranes with a Geometrically Constrained Phosphine-Borane Lewis Pair. *ACS Catal.* **2018**, 8 (5), 4459–4464. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b00152>.
- (13) Samigullin, K.; Georg, I.; Bolte, M.; Lerner, H.-W.; Wagner, M. A Highly Reactive Geminal P/B Frustrated Lewis Pair: Expanding the Scope to C–X (X=Cl, Br) Bond Activation. *Chem. – Eur. J.* **2016**, 22 (10), 3478–3484. <https://doi.org/10.1002/chem.201504791>.
- (14) Bertini, F.; Lyaskovskyy, V.; Timmer, B. J. J.; de Kanter, F. J. J.; Lutz, M.; Ehlers, A. W.; Slootweg, J. C.; Lammertsma, K. Preorganized Frustrated Lewis Pairs. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134 (1), 201–204. <https://doi.org/10.1021/ja210214r>.
- (15) Samigullin, K.; Bolte, M.; Lerner, H.-W.; Wagner, M. Facile Synthesis of $(3,5\text{-}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{BX}$ (X = H, OMe, F, Cl, Br): Reagents for the Introduction of a Strong Boryl Acceptor Unit. *Organometallics* **2014**, 33 (13), 3564–3569. <https://doi.org/10.1021/om500476d>.
- (16) Boudjelel, M.; Mallet-Ladeira, S.; Bouhadir, G.; Bourissou, D. Strong Metal–Borane Interactions in Low-Valent Cyclopentadienyl Rhodium Complexes. *Chem. Commun.* **2019**, 55 (85), 12837–12840. <https://doi.org/10.1039/C9CC06639J>.

- (17) Emslie, D. J. H.; Cowie, B. E.; Kolpin, K. B. Acyclic Boron-Containing π -Ligand Complexes: η^2 - and η^3 -Coordination Modes. *Dalton Trans.* **2012**, 41 (4), 1101–1117. <https://doi.org/10.1039/C1DT11271F>.
- (18) Smirnova, E. S.; Echavarren, A. M. A Hexanuclear Gold Cluster Supported by Three-Center–Two-Electron Bonds and Auophilic Interactions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52 (34), 9023–9026. <https://doi.org/10.1002/anie.201303336>.
- (19) Boom, D. H. A.; Ehlers, A. W.; Nieger, M.; Devillard, M.; Bouhadir, G.; Bourissou, D.; Slootweg, J. C. Gold(I) Complexes of the Geminal Phosphinoborane $\text{TBu}_2\text{PCH}_2\text{BPh}_2$. *ACS Omega* **2018**, 3 (4), 3945–3951. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00143>.
- (20) Ueno, A.; Watanabe, K.; Daniliuc, C. G.; Kehr, G.; Erker, G. Unsaturated Vicinal Frustrated Phosphane/Borane Lewis Pairs as Ligands in Gold(I) Chemistry. *Chem. Commun.* **2019**, 55 (30), 4367–4370. <https://doi.org/10.1039/C9CC01136F>.
- (21) Sircoglou, M.; Bontemps, S.; Mercy, M.; Saffon, N.; Takahashi, M.; Bouhadir, G.; Maron, L.; Bourissou, D. Transition-Metal Complexes Featuring Z-Type Ligands: Agreement or Discrepancy between Geometry and d^n Configuration? *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46 (45), 8583–8586. <https://doi.org/10.1002/anie.200703518>.
- (22) Inagaki, F.; Matsumoto, C.; Okada, Y.; Maruyama, N.; Mukai, C. Air-Stable Cationic Gold(I) Catalyst Featuring a Z-Type Ligand: Promoting Enyne Cyclizations. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54 (3), 818–822. <https://doi.org/10.1002/anie.201408037>.
- (23) Inagaki, F.; Nakazawa, K.; Maeda, K.; Koseki, T.; Mukai, C. Substituent Effects in the Cyclization of Yne-Diols Catalyzed by Gold Complexes Featuring L2/Z-Type Diphosphinoborane Ligands. *Organometallics* **2017**, 36 (16), 3005–3008. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.7b00369>.
- (24) Bontemps, S.; Bouhadir, G.; Gu, W.; Mercy, M.; Chen, C.-H.; Foxman, B. M.; Maron, L.; Ozerov, O. V.; Bourissou, D. Metallaboratranes Derived from a Triphosphanyl–Borane: Intrinsic C3 Symmetry Supported by a Z-Type Ligand. *Angew. Chem.* **2008**, 120 (8), 1503–1506. <https://doi.org/10.1002/ange.200705024>.
- (25) Schuster, O.; Schier, A.; Schmidbaur, H. The Quest for Complexes with a Coordinative Gold–Bismuth Bond. *Organometallics* **2003**, 22 (20), 4079–4083. <https://doi.org/10.1021/om030464g>.
- (26) Ball, L. T.; Lloyd-Jones, G. C.; Russell, C. A. Gold-Catalyzed Oxidative Coupling of Arylsilanes and Arenes: Origin of Selectivity and Improved Precatalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136 (1), 254–264. <https://doi.org/10.1021/ja408712e>.
- (27) Devillard, M.; Nicolas, E.; Ehlers, A. W.; Backs, J.; Mallet-Ladeira, S.; Bouhadir, G.; Slootweg, J. C.; Uhl, W.; Bourissou, D. Dative Au→Al Interactions: Crystallographic Characterization and Computational Analysis. *Chem. – Eur. J.* **2015**, 21 (1), 74–79. <https://doi.org/10.1002/chem.201405610>.
- (28) Espinet, P.; Martín-Barrios, S.; Villafañe, F.; Jones, P. G.; Fischer, A. K. [2,4,6-Tris(trifluoromethyl)Phenyl]Gold(I) and -Gold(III) Complexes. *Organometallics* **2000**, 19 (3), 290–295. <https://doi.org/10.1021/om990435z>.
- (29) Winston, M. S.; Wolf, W. J.; Toste, F. D. Photoinitiated Oxidative Addition of CF_3I to Gold(I) and Facile Aryl- CF_3 Reductive Elimination. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136 (21), 7777–7782. <https://doi.org/10.1021/ja503974x>.
- (30) Fortman, G. C.; Nolan, S. P. Solution Calorimetric Study of Ligand Exchange Reactions in the $[\text{Au}(\text{L})\text{Cl}]$ System (L = Phosphine and Phosphite). *Organometallics* **2010**, 29 (20), 4579–4583. <https://doi.org/10.1021/om1007049>.
- (31) Guenther, J.; Mallet-Ladeira, S.; Estevez, L.; Miqueu, K.; Amgoune, A.; Bourissou, D. Activation of Aryl Halides at Gold(I): Practical Synthesis of (P,C) Cyclometalated Gold(III) Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136 (5), 1778–1781. <https://doi.org/10.1021/ja412432k>.
- (32) Blons, C.; Mallet-Ladeira, S.; Amgoune, A.; Bourissou, D. (P,C) Cyclometalated Gold(III) Complexes: Highly Active Catalysts for the Hydroarylation of Alkynes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57 (36), 11732–11736. <https://doi.org/10.1002/anie.201807106>.
- (33) Rekhroukh, F.; Estevez, L.; Bijani, C.; Miqueu, K.; Amgoune, A.; Bourissou, D. Coordination–Insertion of Norbornene at Gold: A Mechanistic Study. *Organometallics* **2016**, 35 (7), 995–1001. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.6b00040>.

- (34) Serra, J.; Font, P.; Carrizo, E. D. S.; Mallet-Ladeira, S.; Massou, S.; Parella, T.; Miqueu, K.; Amgoune, A.; Ribas, X.; Bourissou, D. Cyclometalated Gold(III) Complexes: Noticeable Differences between (N,C) and (P,C) Ligands in Migratory Insertion. *Chem. Sci.* **2018**, *9* (16), 3932–3940. <https://doi.org/10.1039/C7SC04899H>.
- (35) Rekhroukh, F.; Estevez, L.; Mallet-Ladeira, S.; Miqueu, K.; Amgoune, A.; Bourissou, D. β -Hydride Elimination at Low-Coordinate Gold(III) Centers. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (36), 11920–11929. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b07035>.
- (36) Rekhroukh, F.; Blons, C.; Estévez, L.; Mallet-Ladeira, S.; Miqueu, K.; Amgoune, A.; Bourissou, D. Gold(III)–Arene Complexes by Insertion of Olefins into Gold–Aryl Bonds. *Chem. Sci.* **2017**, *8* (6), 4539–4545. <https://doi.org/10.1039/C7SC00145B>.
- (37) Rodriguez, J.; Szalóki, G.; Carrizo, E. D. S.; Saffon-Merceron, N.; Miqueu, K.; Bourissou, D. Gold(III) π -Allyl Complexes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59* (4), 1511–1515. <https://doi.org/10.1002/anie.201912314>.
- (38) Crespo, O.; Gimeno, M. C.; Laguna, A.; Jones, P. G. Two-, Three- and Four-Co-Ordinate Gold(I) Complexes of 1,2-Bis(Diphenylphosphino)-1,2-Dicarba-Closo-Dodecaborane. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, No. 10, 1601–1605. <https://doi.org/10.1039/DT9920001601>.
- (39) Joost, M.; Zeineddine, A.; Estévez, L.; Mallet-Ladeira, S.; Miqueu, K.; Amgoune, A.; Bourissou, D. Facile Oxidative Addition of Aryl Iodides to Gold(I) by Ligand Design: Bending Turns on Reactivity. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (42), 14654–14657. <https://doi.org/10.1021/ja506978c>.
- (40) Joost, M.; Estévez, L.; Miqueu, K.; Amgoune, A.; Bourissou, D. Oxidative Addition of Carbon–Carbon Bonds to Gold. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (17), 5236–5240. <https://doi.org/10.1002/anie.201500458>.
- (41) Zeineddine, A.; Estévez, 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. Commun.* **2017**, *8* (1), 565. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-00672-8>.
- (42) Rodriguez, J.; Zeineddine, A.; Carrizo, E. D. S.; Miqueu, K.; Saffon-Merceron, N.; Amgoune, A.; Bourissou, D. Catalytic Au(I)/Au(III) Arylation with the Hemilabile MeDalphos Ligand: Unusual Selectivity for Electron-Rich Iodoarenes and Efficient Application to Indoles. *Chem. Sci.* **2019**, *10* (30), 7183–7192. <https://doi.org/10.1039/C9SC01954E>.
- (43) Rodriguez, J.; Adet, N.; Saffon-Merceron, N.; Bourissou, D. Au(I)/Au(III)-Catalyzed C–N Coupling. *Chem. Commun.* **2019**, *56* (1), 94–97. <https://doi.org/10.1039/C9CC07666B>.
- (44) Rigoulet, M.; Massou, S.; Carrizo, E. D. S.; Mallet-Ladeira, S.; Amgoune, A.; Miqueu, K.; Bourissou, D. Evidence for Genuine Hydrogen Bonding in Gold(I) Complexes. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2019**, *116* (1), 46–51. <https://doi.org/10.1073/pnas.1817194116>.
- (45) Hacker, M. J.; Littlecott, G. W.; Kemmitt, R. D. W. Reactions of Fluoro-Olefins, Chloro-Olefins and Related Molecules with Carbonatobis(Triphenylarsine)Platinum(II) in Ethanol. *J. Organomet. Chem.* **1973**, *47* (1), 189–193. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)92854-7](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)92854-7).
- (46) Ohashi, M.; Shibata, M.; Saijo, H.; Kambara, T.; Ogoshi, S. Carbon–Fluorine Bond Activation of Tetrafluoroethylene on Palladium(0) and Nickel(0): Heat or Lewis Acidic Additive Promoted Oxidative Addition. *Organometallics* **2013**, *32* (13), 3631–3639. <https://doi.org/10.1021/om400255t>.
- (47) Fang, X.; Yu, P.; Morandi, B. Catalytic Reversible Alkene–Nitrile Interconversion through Controllable Transfer Hydrocyanation. *Science* **2016**, *351* (6275), 832–836. <https://doi.org/10.1126/science.aae0427>.
- (48) Teltewskoi, M.; Panetier, J. A.; Macgregor, S. A.; Braun, T. A Highly Reactive Rhodium(I)–Boryl Complex as a Useful Tool for C–H Bond Activation and Catalytic C–F Bond Borylation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49* (23), 3947–3951. <https://doi.org/10.1002/anie.201001070>.
- (49) Harman, W. H.; Lin, T.-P.; Peters, J. C. A D10 Ni–(H₂) Adduct as an Intermediate in H–H Oxidative Addition across a Ni–B Bond. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53* (4), 1081–1086. <https://doi.org/10.1002/anie.201308175>.
- (50) Bennett, M. A.; Hockless, D. C. R.; Rae, A. D.; Welling, L. L.; Willis, A. C. Carbon–Carbon Coupling in Dinuclear Cycloaurated Complexes Containing Bridging 2-(Diphenylphosphino)Phenyl or 2-(Diethylphosphino)Phenyl. Role of the Axial Ligand and the

- Fine Balance between Gold(II)–Gold(II) and Gold(I)–Gold(III). *Organometallics* **2001**, *20* (1), 79–87. <https://doi.org/10.1021/om000773w>.
- (51) Lin, T.-P.; Gabbai, F. P. Bis- and Tris-Phosphinostannane Gold Complexes Featuring Au→Sn Dative Interactions: Synthesis, Structures, and DFT Calculations. *Polyhedron* **2017**, *125*, 18–25. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.07.010>.
- (52) Lin, T.-P.; Ke, I.-S.; Gabbai, F. P. σ -Accepting Properties of a Chlorobismuthine Ligand. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51* (20), 4985–4988. <https://doi.org/10.1002/anie.201200854>.
- (53) Walker, W. K.; Kay, B. M.; Michaelis, S. A.; Anderson, D. L.; Smith, S. J.; Ess, D. H.; Michaelis, D. J. Origin of Fast Catalysis in Allylic Amination Reactions Catalyzed by Pd–Ti Heterobimetallic Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (23), 7371–7378. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b02428>.
- (54) Kameo, H.; Yamamoto, J.; Asada, A.; Nakazawa, H.; Matsuzaka, H.; Bourissou, D. Palladium–Borane Cooperation: Evidence for an Anionic Pathway and Its Application to Catalytic Hydro-/Deutero-Dechlorination. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58* (52), 18783–18787. <https://doi.org/10.1002/anie.201909675>.
- (55) Ritter, F.; John, L.; Schindler, T.; Schroers, J. P.; Teeuwen, S.; Tauchert, M. E. Evaluation of Pd→B Interactions in Diphosphinoborane Complexes and Impact on Inner-Sphere Reductive Elimination. *Chem. – Eur. J.* **2020**, *26* (59), 13436–13444. <https://doi.org/10.1002/chem.202001189>.
- (56) Shi, S.; Szostak, M. Nickel-Catalyzed Negishi Cross-Coupling of N-Acylsuccinimides: Stable, Amide-Based, Twist-Controlled Acyl-Transfer Reagents via N–C Activation. *Synthesis* **2017**, *49* (16), 3602–3608. <https://doi.org/10.1055/s-0036-1588845>.
- (57) Krasovskiy, A.; Knochel, P. Convenient Titration Method for Organometallic Zinc, Magnesium, and Lanthanide- Reagents. *Synthesis* **2006**, *2006* (5), 890–891. <https://doi.org/10.1055/s-2006-926345>.

Chapitre III

Synthèse et réactivité des complexes zwitterioniques d'Au(I)

Le chapitre précédent met en avant le développement d'une méthode généralisable pour la synthèse de complexes monophosphinoboranes d'Au(I) neutre $PBAuR$ avec un co-ligand organique à partir de précurseur $(ArO)_3PAuR$. Des limitations importantes sont néanmoins apparues lors de leur purification et de l'exploration de leur réactivité. Ces contraintes nous ont notamment amenés à varier les propriétés stériques et électroniques du fragment organique R et du co-ligand phosphite $P(OAr)_3$. De manière innattendue, ces modifications ont conduit à de nouveaux complexes zwitterioniques d'or. Une introduction générale aux complexes zwitterioniques des métaux de transitions et d'or sera donc présentée en prélude des résultats. La synthèse de nos complexes monophosphinoboranes d'Au(I) zwitterioniques sera ensuite présentée. Une attention particulière sera portée à leurs propriétés structurales. Une réactivité originale d'insertion du co-ligand organique dans la liaison Au(I)-P a été découverte et sera discutée. Cette étude sera suivie d'un état de l'art sur les réactions d'insertion à l'Au(I) afin de positionner ces découvertes dans un contexte bibliographique général. Enfin, des études mécanistiques ont été réalisées et rassemblées dans la dernière partie de ce chapitre.

I – Introduction bibliographique

I.1 – Les premiers complexes zwitterioniques

Depuis ces 40 dernières années de nombreuses ressources ont été consacrées à la recherche de catalyseurs homogènes pour la polymérisation d'oléfines. Très tôt les complexes métallocènes du groupe 4 (Ti, Zr et Hf) se sont fortement démarqués par leur forte activité dans la polymérisation de type Ziegler-Natta. Parmi les systèmes homogènes classiquement utilisés (aussi bien en laboratoire qu'à l'échelle industrielle) se trouvent les complexes $(Cp)_2ZrCl_2$ (**III.1**) et $(Cp)_2ZrMe_2$ (**III.2**) (*Schéma 1*). Le plus souvent ces pré-catalyseurs sont activés en présence d'un co-catalyseur acide de Lewis fort tel que le methylaluminoxane (MAO). Ce co-catalyseur est à l'origine d'un phénomène d'ionisation externe dans lequel l'abstraction d'un méthyle ou d'un chlorure par l'acide de Lewis entraîne la formation d'une espèce cationique $[(Cp)_2Zr^{(IV)}X]^+$ à 14 électrons. Cette espèce électroniquement déficiente rend plus favorable les interactions avec un substrat π ($LUMO_{\text{complexe}} / HOMO_{\text{système } \pi}$). L'aptitude de ces espèces à insérer ces monomères insaturés dans la liaison Zr-X ont notamment amené leur utilisation en tant que catalyseur dans des processus de polymérisation.

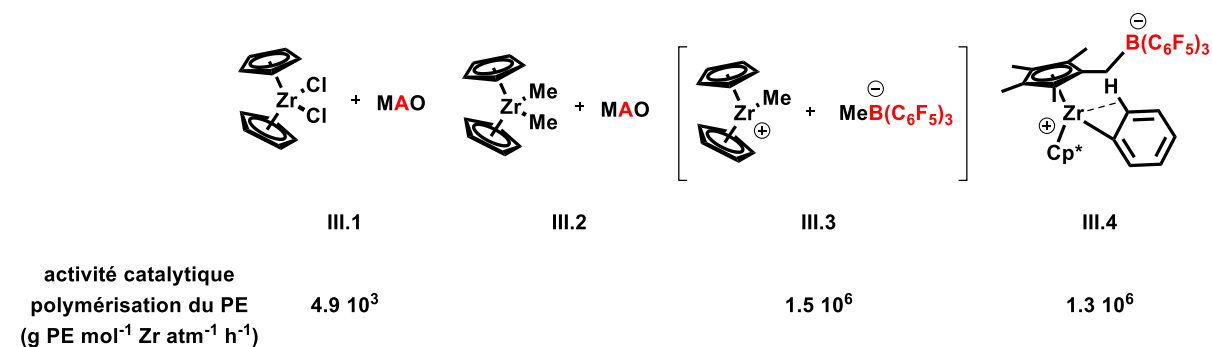
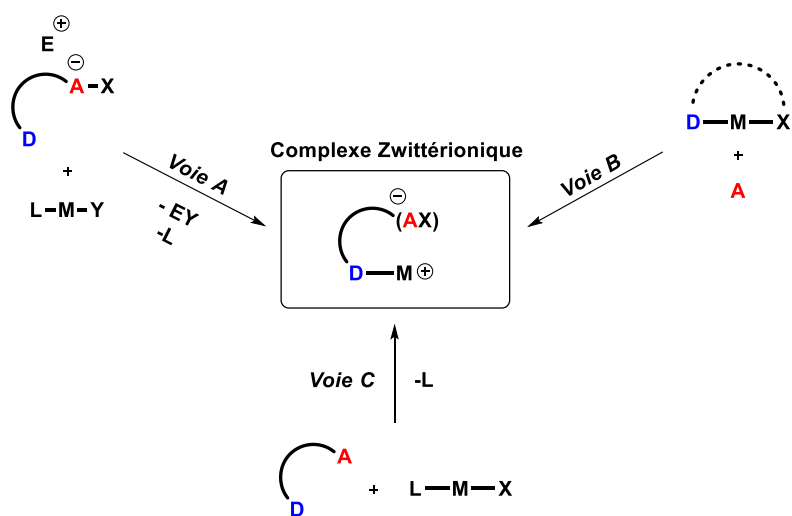


Schéma 1 : Série de catalyseurs zwitterioniques à base de zirconium(IV) pour la polymérisation du polyéthylène et l'activité catalytique associée.

L'espèce catalytiquement active est donc une paire d'ions de type $[(Cp)_2Zr^{(IV)}X]^+ AX^-$ résultant d'une ionisation intermoléculaire provoquée par l'utilisation d'un acide de Lewis fort (A). Il a été montré que moins l'anion AX^- est nucléophile (ou coordinant) et plus le centre métallique est réactif.^{1,2,3} Sur la base de ces observations, Ewen et Marks apportent les premières améliorations en élaborant des systèmes dépourvus de site basique, minimisant ainsi les phénomènes d'appariement d'ions.^{4,5} Ils décrivent notamment l'utilisation du tris(pentafluorophényl)borane comme co-catalyseur. Ce dernier permet la formation de la paire d'ion $[(Cp)_2ZrMe][MeB(C_6F_5)_3]$ (**III.3**) présentant la meilleure activité vis-à-vis de la polymérisation de l'éthylène (*Schéma 1*). Depuis, d'autres catalyseurs très performants telles que $[Ph_3C].B(C_6F_5)_4$ ou encore $[Bu_3NH]B(C_6F_5)_4$ ont été développés.

Assez rapidement une autre stratégie pour contrôler la formation de ces paires d'ions a été pensée.⁶ Elle consiste à incorporer chimiquement le contre-ion dans la structure du ligand. C'est dans ce contexte que les complexes zwitterioniques à charge neutre ont fortement attiré l'attention des chimistes, et tout particulièrement ceux constitués d'un centre métallique cationique et de ligands anioniques.⁷⁻⁹ L'idée consiste à accroître la séparation physique des ions en séquestrant de manière covalente l'anion le plus loin possible du métal. A cela s'ajoute un potentiel avantage intrinsèque à la nature zwitterionique de ces complexes. Ils montrent généralement une meilleure solubilité dans les composés hydrocarbonés qui constituent le milieu réactionnel de la polymérisation. Par ailleurs ces espèces sont présentes sous leur forme activée et se montrent particulièrement stables en solution. Il s'agit d'un avantage non négligeable quant au développement de procédés d'ingénierie chimique pour l'application industrielle. C'est ainsi qu'en 1997 Piers décrit la synthèse du complexe **III.4**. Comme attendu son activité se révèle être bien plus importante que les composés **III.1** et **III.2**. Ces résultats confirment l'efficacité d'une telle stratégie et confortent les chimistes à poursuivre leurs investigations dans cette direction.

Néanmoins l'activité du complexe **III.4** ne dépasse pas celle du complexe **III.3**. Ceci s'explique par la naissance de trois nouvelles interactions faibles venant stabiliser le centre métallique : (i) une liaison β -agostique impliquant le groupement phényle, (ii) une chélation dative du fluor sur le zirconium (fluor en position *ortho* du C_6F_5 porté par le fragment borate) ainsi qu'une (iii) donation du carbone secondaire lié au bore vers le cation métallique. Ces constats posent les premières limitations de cette stratégie. Un système ne peut vraisemblablement pas être totalement « nu ».^a Toutefois si la position du fragment acide de Lewis dans la sphère de coordination peut être modulée, il est alors possible de limiter ces interactions stabilisantes. La difficulté étant cette fois-ci synthétique puisqu'il faut être en mesure d'introduire le fragment accepteur dans la structure des ligands.



^a « nu » au sens de sans interaction cation métallique/anion.

En effet la synthèse de ce genre de composé n'est pas évidente et de nombreuses études ont été menées dans le seul but de pouvoir caractériser cette famille d'espèces. Trois grandes voies de synthèses peuvent être distinguées pour l'élaboration de complexes zwitterioniques (*Schéma 2*). Une des premières voies développées repose sur l'échange entre un ligand L installé sur le métal et un ligand anionique (*cf. Voie A*). Un des premiers exemples fut décrit par Schrock alors qu'il était étudiant en doctorat dans le groupe d'Osborn.¹⁰ Le complexe **III.5** fut préparé par ajout successif de sodium de tétraphénylborate et de 1,5-cyclooctadiène sur le trichlorure de Rhodium^(III) (*Schéma 3*). Plus tard ce π -complexe de Rhodium(I) tétraphénylborate fut utilisé par un autre groupe comme catalyseur dans des réactions d'hydroformylation d'oléfines.¹¹

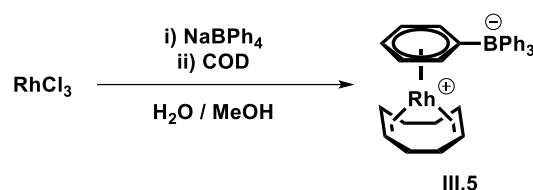


Schéma 3 : Synthèse du complexe III.5 par voie A.

Une autre voie consiste à fonctionnaliser un ligand déjà coordonné au métal avec un groupement fortement électrophile. Dans la plupart des cas, cet accepteur entraîne l'abstraction d'un ligand X du métal et conduit à la formation d'un ligand anionique et d'un centre métallique cationique (*cf. Voie B*). C'est de nouveau par ajout de tris(pentafluorophényl)borane sur le précurseur **III.6** que Piers prépara le complexe **III.4**. Cet acide de Lewis est si fort qu'il provoque l'abstraction d'un groupement alkyle et donc la formation d'un complexe zwitterionique. (*Schéma 4*).⁶

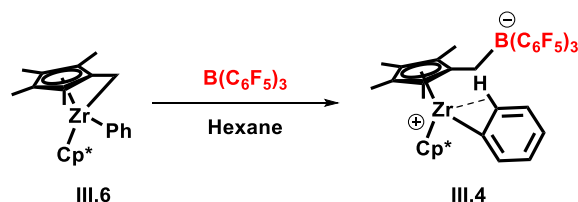


Schéma 4 : Synthèse du complexe III.4 par voie B.

Si ces deux premières méthodologies de synthèse ont fait l'objet de nombreux efforts de recherche, la dernière n'a été en comparaison que peu étudiée. La coordination d'un ligand ambiphile sur un métal permet d'incorporer un groupement accepteur dans la sphère de coordination de ce dernier. Un ajustement de la force acceptrice de ce groupement et de sa proximité géométrique au métal conduit dans certains cas à l'abstraction d'un ligand X générant encore une fois un complexe zwitterionique (*cf. voie C*). Au vue de la nature ambiphile des objets chimiques développés au sein de notre groupe, ces composés ont souvent été observés et nombre d'entre eux ont été étudiés. La suite de ce chapitre portera une attention particulière aux espèces zwitterioniques à charge neutre exclusivement issues de cette voie de synthèse. Les propriétés affectant les modes de coordination ainsi que leur réactivité seront discutées sur la base d'études réalisées par notre équipe ainsi que de travaux décrits par la communauté grandissante des chimistes impliqués dans la recherche autour des « ligands ambiphiles ».

1.2 – Les complexes zwitterioniques d’Au(I) : synthèse et application

Comme évoqué précédemment, la coordination (par substitution ou association) d’un ligand ambiphile sur un métal peut conduire à différents modes de coordination. (*cf.* **Chapitre I** introductif). Le mode de coordination adopté par le complexe final est directement relié aux propriétés structurales et électroniques du ligand et du métal. Ces ligands sont constitués d’un ou plusieurs fragments donneurs et d’un accepteur relié entre eux par un espaceur. Le fragment accepteur est le plus souvent construit à base des éléments du groupe 13 (B, Ga, In, Al) en raison de leur forte acidité de Lewis. Cette acidité peut également être modulée par variation des propriétés électroniques et stériques des groupements organiques portés par ces éléments. La contrainte géométrique imposée par ces ligands positionne donc le groupement acide à proximité du métal. Dans certains cas leur coordination entraîne l’abstraction d’un fragment X du centre métallique par le fragment accepteur et provoque une ionisation interne se caractérisant par la formation d’un centre métallique cationique et d’un ligand anionique. (*cf.* **voie C** dans **Schéma 2**). Par conséquent ce scénario est aussi très dépendant de la nature du fragment X abstrait. En règle générale, plus la liaison M-X est forte et plus la migration sera défavorisée. Puisque les liaisons métal-halogène ont un caractère ionique bien plus prononcé que dans les liaisons métal-carbone, cet événement est le plus souvent associé à l’abstraction plus facile d’un ligand X halogénure. Seuls de rares exemples de complexes zwitterioniques issus de l’abstraction d’un fragment organique ont à ce jour été isolés.

Ayant à disposition une large bibliothèque de composés ambiphiles, les investigations ainsi menées permettent aujourd’hui de mieux rationaliser la formations de ces espèces zwitterioniques. Au fil du temps notre équipe a notamment synthétisé de nombreux complexes issus de l’abstraction d’un anion chlorure par coordination de ligands ambiphiles sur le précurseur (tht)AuCl. Ces résultats sont reportés dans le **Schéma 5** et séparés en fonction de la denticité des ligands employés.¹²⁻¹⁹ Pour chaque système (D⁺)AuCl plusieurs modes de coordination sont envisageables et la forme sous laquelle ces complexes sont observés expérimentalement est précisée.

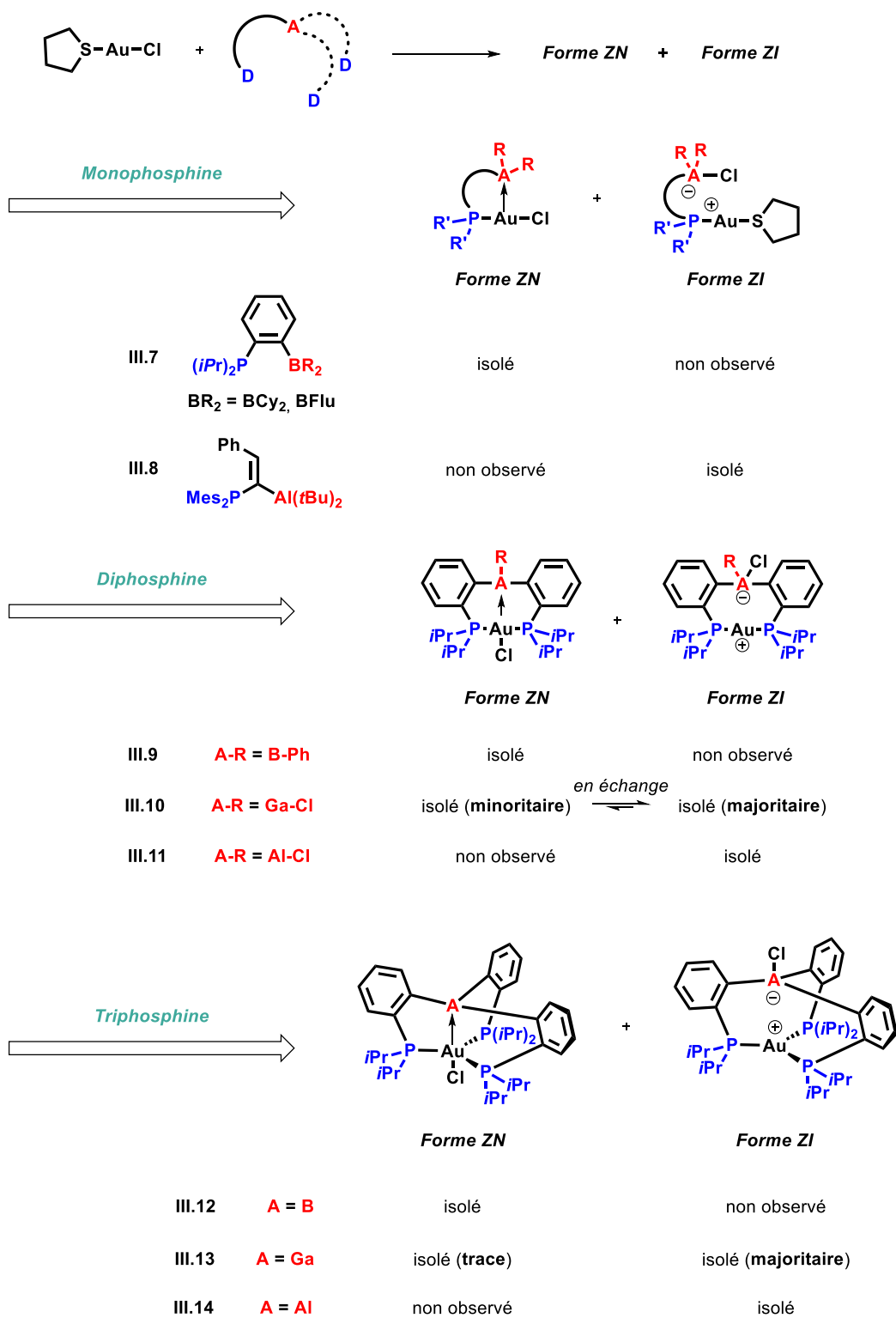


Schéma 5 : Série de complexes neutres à interactions Z (forme ZN) et de complexes zwitterioniques d'Au(I) à charge neutre (forme ZI) préparés par coordination de ligands ambiphiles sur le précurseur (tht)AuCl.

Une observation rapide semble indiquer que les ligands de type phosphine alane conduisent systématiquement à la formation de complexes zwitterioniques (ZI) tandis que les phosphine boranes favorisent la formation de complexes neutres présentant une interaction Z (ZN). Le mode de coordination est principalement régi par la compétition entre: la force des interactions datives M→A et l'affinité A-Cl. Dans le cas des phosphine boranes l'interaction Au(5d)→B(pⁿ) semble prévaloir sur la formation d'une liaison B-Cl (composé **III.7_{ZN}**, **III.9_{ZN}** et **III.12_{ZN}**). La tendance s'inverse pour les phosphines alanes où la forte affinité de l'aluminium pour les ions chlorures fait pencher la balance thermodynamique en faveur des complexes zwitterioniques **III.8_{ZI}**, **III.11_{ZI}** et **III.14_{ZI}**. A première vue, les affinités des différents éléments ainsi que leur propriété acide de Lewis peuvent permettre d'appréhender ces résultats. Selon la théorie HSAB, le cation Au(I) est « mou » et l'anion Cl⁻ est « dur » (**Tableau 1**). Par affinité, la force de l'interaction dative M→A suit donc la tendance suivante : Au→B > Au→Ga > Au→Al.²⁰ En ce qui concerne l'affinité de l'anion chlorure pour les composés trivalents du groupe 13, leurs propriétés acide de Lewis (représentées par leur « potentiel fluor »^b dans **Tableau 2**) laissent suggérer qu'elle évolue de la manière suivante : Al-Cl > Ga-Cl > B-Cl.²¹ En somme, l'interaction Z l'emporte sur l'abstraction dans le cas des phosphine boranes et inversement pour les ligands phosphine alanes.

Elément	χ _{Pauli}	HSAB
Cl	3.16	base Dure
Au	2.54	acide Mou
B	2.04	acide Mou
Ga	1.81	acide Medium
Al	1.61	acide Dur

Acide de Lewis	Potentiel F (kcal.mol ⁻¹)
BF ₃	83.1
GaF ₃	107
AlF ₃	115

Tableau 1 (à gauche) : Electronegativité de Pauli et caractère acide/base issu de la théorie HSAB des différents éléments impliqués dans la synthèse des complexes **III.7** à **III.14**. **Tableau 2 (à droite) :** Potentiel fluor (pF) de BF₃, GaF₃ et AlF₃.

En revanche la situation semble intermédiaire pour les phosphine gallanes et de ce fait les deux formes peuvent coexister en solution. En effet la coordination du ligand diphosphine gallane sur le précurseur (tht)AuCl produit dans le CDCl₃ un mélange **III.10_{ZN}**/**III.10_{ZI}** de ratio 32/68. Des expériences RMN 2D ³¹P/³¹P EXSY ont été réalisées et montrent une interconversion dynamique des deux espèces prouvant ainsi qu'elles sont en équilibre. Des expériences RMN ¹H à saturation de spin et à différentes températures ont permis d'évaluer la barrière énergétique de cet échange à environ 15 kcal.mol⁻¹. Dans le cas du ligand triphosphine gallane le complexe **III.13_{ZN}** est obtenu avec un rendement isolé de 4% contre un rendement isolé de 80% pour **III.13_{ZI}**.

^b Le potentiel fluor d'un objet chimique représente l'affinité de celui-ci pour l'anion fluorure.

La tentative de rationalisation précédemment décrite n'étant pas satisfaisante, des études théoriques par DFT ont été réalisées. L'énergie libre de Gibbs de chaque complexe ZN et ZI a été calculée afin d'expliquer leur existence ou co-existence. La stabilisation énergétique d'une forme par rapport à l'autre est illustrée dans le **Tableau 3** par l'intermédiaire du paramètre ΔE_{ZI-ZN} ($\Delta G_{ZI} - \Delta G_{ZN}$). La théorie des perturbations au second ordre étant particulièrement adaptée à la description des interactions donneur/accepteur, des analyses NBO ont été réalisées afin d'estimer la force des interactions $Au(5d) \rightarrow A(p\pi)$. Cette dernière a pu être quantifiée au travers d'une énergie de délocalisation notée ΔE_{int} . Ces résultats sont également rassemblés dans le **Tableau 3**. On remarque particulièrement que les formes ZI des composés **III.10** et **III.13** ne sont que très faiblement stabilisées par rapport à leur forme ZN, respectivement $-0.3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ et $-4.1 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Ces résultats théoriques viennent ainsi soutenir la coexistence des deux espèces.

complexe	$\Delta E_{ZI-ZN} \text{ (kcal.mol}^{-1}\text{)}$	$\Delta E_{int} \text{ (kcal.mol}^{-1}\text{)}$
III.9	14.3	32.8
III.10	-0.3	33
III.11	-7.8	19
III.12		47
III.13	-4.1	25
III.14	-2.4	15.9

Tableau 3 : Stabilisation/déstabilisation énergétique de la forme zwitterionique ($\Delta E_{ZI-ZN} = \Delta G_{ZI} - \Delta G_{ZN}$) des complexes **III.9** à **III.14** et estimation de la force de l'interaction Z (ΔE_{int}) présente sous leur forme neutre.

Lorsqu'un ligand diphosphine borane (complexe **III.9**) est utilisé alors la forme ZI se voit déstabilisée de $14.3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ tandis qu'un ligand diphosphine alane (complexe **III.11**) la stabilise de $7.8 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Par ailleurs, les énergies ΔE_{int} calculées pour les complexes tricoordinés **III.12**, **III.13** et **III.14** montrent clairement qu'une diminution de l'interaction $Au \rightarrow A$ est à l'origine de la formation préférentielle des complexes zwitterioniques. A cela s'ajoute les données DRX (**Tableau 4**) révélant des liaisons Al-Cl plus courtes et plus fortes que les liaisons Ga-Cl (une plus forte pyramidalisation de l'Al par rapport au Ga est observée). En conclusion, une augmentation de l'acidité couplée à un affaiblissement de l'interaction $Au \rightarrow A$ favorise la formation des complexes zwitterioniques.

Toutefois la denticité du ligand n'est pas innocente à ce processus d'ionisation. Si les complexes **III.10_{ZN}** et **III.10_{ZI}** sont en équilibre, les complexes **III.13_{ZN}** et **III.13_{ZI}** ne le sont pas. Le nombre de coordination usuel de l'Au(I) étant de 2 (complexe dicoordiné), une augmentation de la denticité du ligand favorise donc la formation d'espèces zwitterioniques.

complexe	$d(\text{A-Cl})$ (Å)	r	Σ CAC (°)
III.10	2.2663 (9)	1.01	349.4 (1)
III.11	2.208 (2)	0.99	346.9 (3)
III.13	2.376 (4)	1.06	356.5 (5)
III.14	2.266 (2)	1.02	354.3 (2)

Tableau 4 : Paramètres structuraux des complexes **III.10**, **III.11**, **III.13** et **III.14** obtenus par DRX des monocristaux des produits isolés.

Un effet de solvant a également pu être observé, évalué expérimentalement et de nouveau expliqué lors d'études théoriques. Les moments dipolaires des complexes **III.10_{ZI}** et de **III.10_{ZN}** ont été calculés en phase gaz et sont respectivement de $\mu_{ZI} = 10.7$ D et $\mu_{ZN} = 5.2$ D. Un plus grand moment dipolaire est trouvé pour le complexe zwitterionique et explique pourquoi le ratio **III.10_{ZI}/III.10_{ZN}** augmente avec la polarité du solvant (**Tableau 5**).

solvant	III.10_{ZI} (%)	III.10_{ZN} (%)
CDCl₃	68	32
CD₂Cl₂	88	12
CDCl₃/CCl₄ : 1/3	52	48

Tableau 5 : Proportions relatives observées des forme zwitterionique et neutre du complexe **III.10** dans différents systèmes de solvants.

Enfin, le choix du métal est également crucial puisque la géométrie des complexes ainsi que la force de la liaison M-X en dépendra. Les complexes d'Au(I) dicoordinés sont des complexes linéaires de configuration d^{10} . Comme mentionné précédemment, la coordination d'un ligand monophosphine-borane conduit à des complexes Z neutres tels que le composé **III.7_{ZN}** ($\alpha(\text{P-Au-Cl}) = 176.94(5)^\circ$). Néanmoins, la coordination de ce même ligand sur un précurseur de $[\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]_2$ mène à un complexe **III.15** de Pd(II) d^8 de géométrie plan carré déformée présentant un angle (P-Pd-Cl) de $90.12(2)^\circ$.¹² Du fait d'une interaction Pd→B moins favorable, et ce complexe adopte un mode de coordination où le chlore s'engage dans une interaction dative avec le bore. Bien que la coordination d'une phosphine alane sur le (tbt)AuCl forme un complexe zwitterionique (**III.8_{ZI}**), l'analogue au palladium ne permet pas l'abstraction de l'anion chlorure et conduit à la formation du produit **III.16** présentant un mode de coordination similaire à **III.15**.¹³

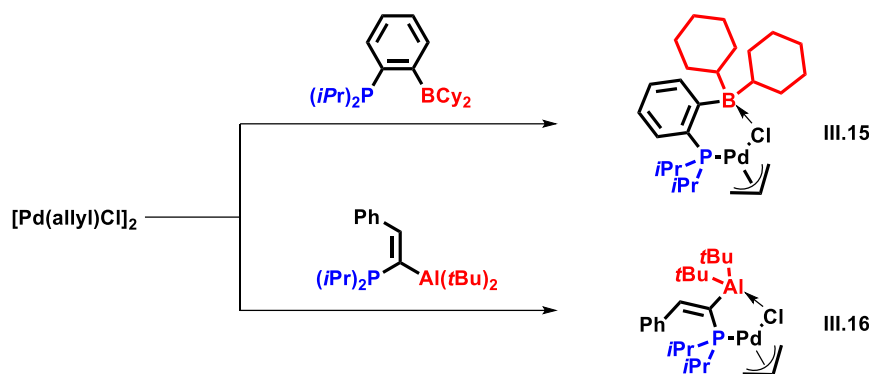


Schéma 6 : Modes de coordinations adoptés par les ligands ambiphiles dans les complexes **III.15** et **III.16** respectivement obtenus par coordination de phosphine borane et phosphine alane sur le précurseur $[Pd(allyl)Cl]_2$.

S'il est vrai que la quasi-totalité des complexes zwitterioniques synthétisés par coordination d'un ligand ambiphile (cf. **Voie C** dans **Schéma 2**) proviennent de l'abstraction d'un halogénure, quelques travaux décrivent ou supposent l'abstraction de fragments alkyles. C'est notamment le cas d'une étude réalisée en 2008 dans laquelle Don Tilley décrit que l'ajout d'une quantité équimolaire de ligand β -phosphinoethylborane à une solution de $(dmppe)NiMe_2$ dans le toluène mène à la formation de **III.19** et **III.20** (**Schéma 7**).²² La nature ambiphile du ligand se manifeste par son insertion dans la liaison Ni-Me : le phosphore se coordine au métal tandis que le bore abstrait le méthyle. Toutefois les exemples du genre sont rares et la réactivité des complexes résultant n'a encore été que très peu étudiée.



Schéma 7 : Abstraction d'un fragment organique méthyle par coordination de β -phosphinoethylborane.

1.3 – Réactivités des complexes zwitterioniques d'Au(I)

De manière générale, les complexes d'Au(I) actifs en catalyse sont des espèces cationiques (cf. **Chapitre I** introductif). La stratégie la plus courante pour accéder à ces espèces consiste à ioniser le métal via l'ajout de sel d'argent. Le complexe actif peut être généré in situ utilisant le sel d'argent comme co-catalyseur ou bien préparé indépendamment. Le « complexe de Gagosz » ($Ph_3PAuNTf_2$) s'est par exemple illustré dans de nombreuses réactivités comme les cycloisomérisations.²³ La capacité des ligands ambiphiles à cationiser le métal constitue une potentielle alternative aux sels d'argent pouvant ne pas être innocents. Un autre avantage étant de ne générer aucun sous-produit. Le complexe **III.8Z1** développé par notre équipe s'est par exemple montré capable de catalyser la cycloisomérisation de propargylamide avec une efficacité comparable au « complexe de Gagosz » (**Schéma 8**).^{13,24}

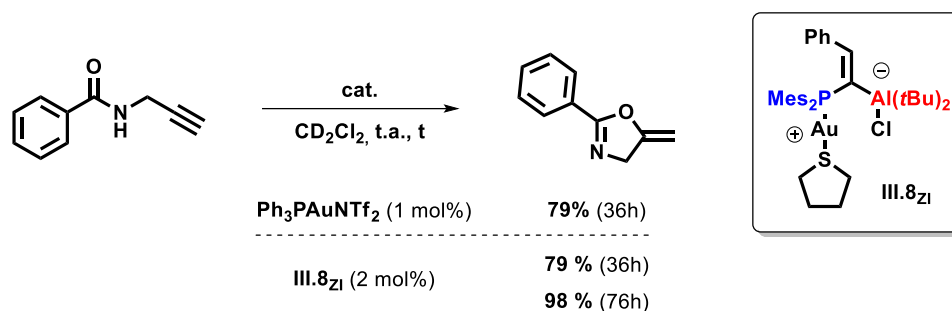


Schéma 8: Cyclisation de propargylamide catalysée par des complexes cationiques d'Au(I).

Si les travaux réalisés en la matière par Zagarian et Fontaine sont les premiers, ils n'en restent pas moins les plus avancés. En 2004, ils s'intéressent au rôle du methylaluminoxane (MAO) dans les processus d'homologation déhydrogénante de PhSiH_3 catalysée par le Nickel.²⁵ Il est maintenant connu que dans les conditions de polymérisation (faible excès par rapport à l'espèce métallique) le MAO permet la méthylation générant l'espèce **III.22** depuis le complexe $(1\text{-Me-Ind})\text{Ni}(\text{PR}_3)\text{Cl}$ (**III.21**) et n'entraîne la cationisation du métal qu'en très faible proportion. (**Schéma 9**) D'autre part, l'acidité de Lewis du co-catalyseur permet l'activation des liaisons Ni-Si ou Ni-R (*via* l'intermédiaire **III.23**) lui conférant une grande efficacité. En revanche, Zagarian et Fontaine montrent que l'utilisation d'un faible excès de AlMe_3 vient inhiber cette réactivité. Bien que AlMe_3 soit un bon agent de méthylation, une interaction pontée du type $\text{Ni}(\mu\text{-Me})_2\text{Al}$ stabilise le centre métallique par formation d'un intermédiaire **III.24** et le rend inactif. Afin de limiter la formation de cette interaction, les auteurs proposent l'utilisation d'un ligand ambiphile $(\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{AlMe}_2)_2$. De ce fait, ils démontrent que la coordination du ligand à partir de **III.22** entraîne une forte augmentation du TOF, passant de 11 h^{-1} à 554 h^{-1} . Toutefois le ligand se présente en solution sous une forme dimérique et des études révèlent que la séparation du dimère constitue l'étape cinétiquement déterminante du processus. Les auteurs parviennent de nouveau à améliorer le système par l'ajout d'une base faible (Et_3N) venant favoriser la formation du monomère et stabiliser l'intermédiaire réactionnel **III.25**. Cette modification permet d'atteindre un TOF élevé de 1760 h^{-1} , soit plus de trois fois supérieure que sans Et_3N . Cette transformation montre clairement le potentiel des ligands ambiphiles pour des réactions d'intérêt. Ils mettent également en évidence la complémentarité qu'ils peuvent apporter aux systèmes classiques déjà existants. En effet, si l'utilisation de MAO donne accès à des oligomères linéaires, l'utilisation des phosphine alanes conduit ici à la formation d'oligomères cycliques.

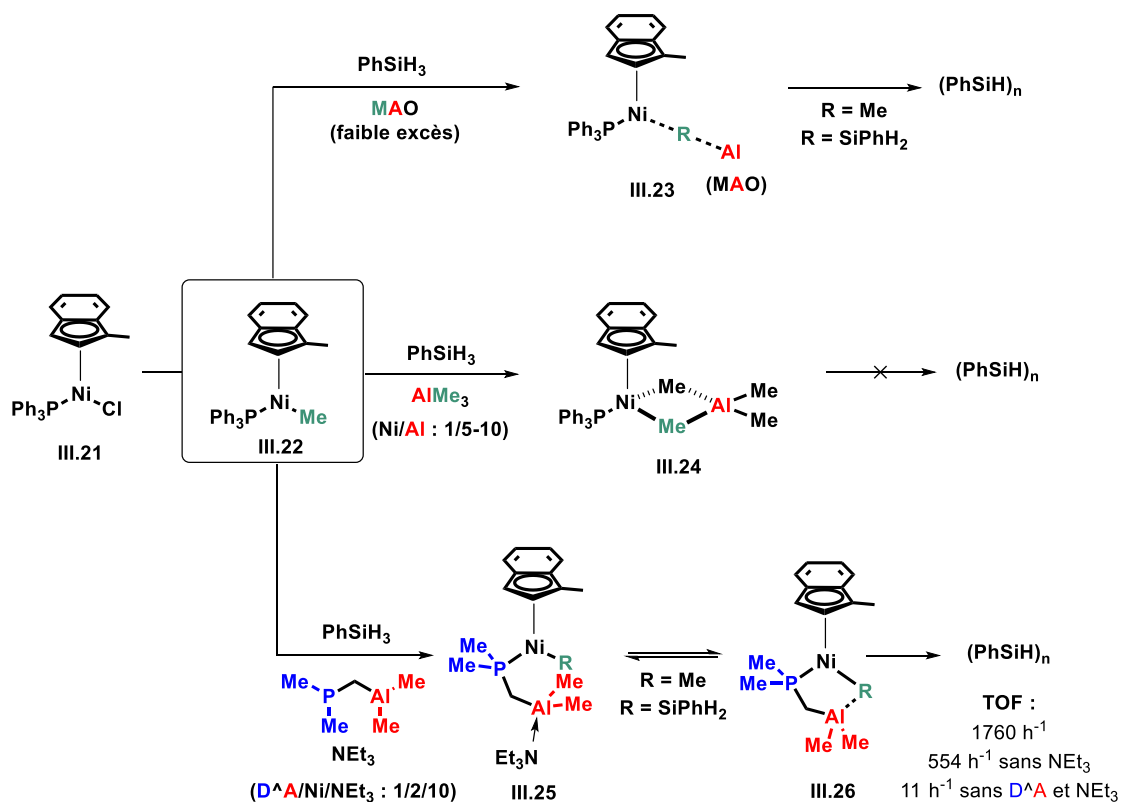


Schéma 9 : Homologations déhydrogénantes de PhSiH_3 par coopérativité nickel/acide de Lewis.

Peu après Fontaine poursuit ces travaux et parvient à synthétiser le complexe **III.27_{ZN}** en utilisant le même ligand ambiphile. (**Schéma 10**).^{26,27} Les auteurs observent que l'ajout de PMe_3 sur ce complexe mène à la formation du complexe **III.28** qu'ils isolent. Sur la base de ces résultats Fontaine suppose l'existence d'un équilibre entre **III.27_{ZN}** et sa forme zwitterionique **III.23_{ZI}**. Néanmoins seule la forme **ZN** est observable en solution à 20°C. Les auteurs décrivent également qu'en présence d'éthylène (1 atm. dans le benzène-*d*6), le complexe **III.27_{ZN}** évolue vers un complexe π (**III.29**). Cette espèce fut identifiée en solution mais seul un adduit avec AlMe_3 fut caractérisé. Des analyses RMN ^1H et GC/MS révèlent que la thermolyse de ce dernier à 50°C sous atmosphère d'éthylène (1-4 atm. dans le benzène-*d*6) conduit à la génération de méthane et de propène. Afin d'étudier le mécanisme de cette transformation, la même réaction fut réalisée dans l'éthylène-*d*4 avec comme conclusion la formation analogue de méthane-*d*1 et de propène-*d*3. Pour l'expliquer les auteurs proposent un chemin réactionnel (**Schéma 9**) par insertion « non-classique » de l'éthylène (*étape (i)*) suivie d'une β -élimination (*étape (ii)*). La décooordination du propène ainsi généré (*étape (iii)*) pourrait selon eux conduire à la formation d'un intermédiaire de type D-Rh-Me responsable de la formation de méthane par migration sur le métal du fragment méthyle précédemment abstrait (*étape (iv)*) suivie d'une pénultième élimination réductrice (*étape (v)*). Compte tenu de la haute réactivité et sensibilité des espèces générées, aucun intermédiaire réactionnel n'a malheureusement pu être isolé et ce mécanisme reste hypothétique. Toutefois les faits montrent ici la capacité des ligands ambiphiles à activer l'éthylène et ces travaux constituent une porte d'entrée pour la polymérisation des oléfines.

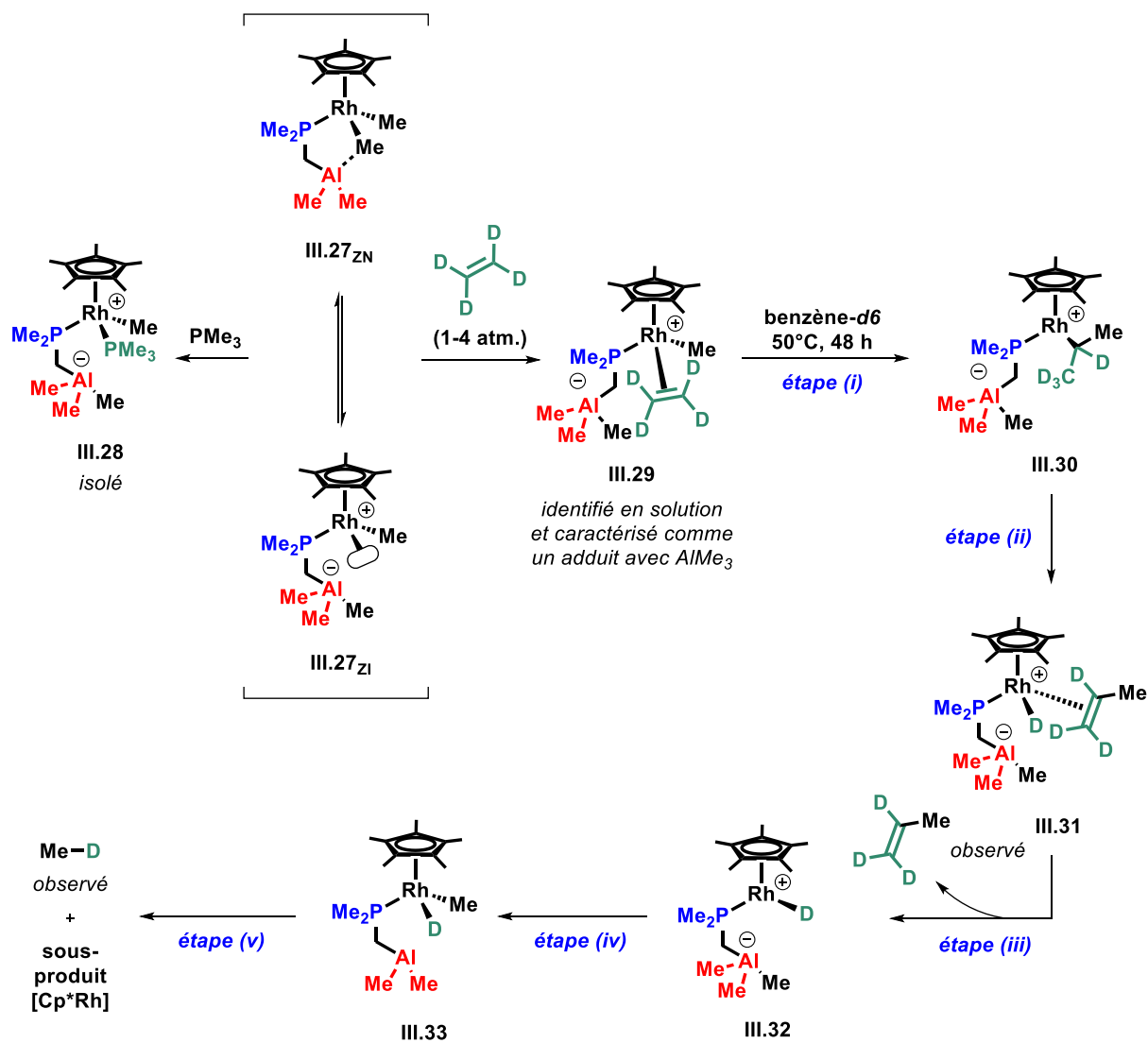


Schéma 10 : Fonctionnalisation de l'éthylène par coopérativité rhodium/ligand ambiphile.

II – Résultats et discussions

II.1 – Synthèse des complexes monophosphinoboranes d' Au(I) zwitterioniques.

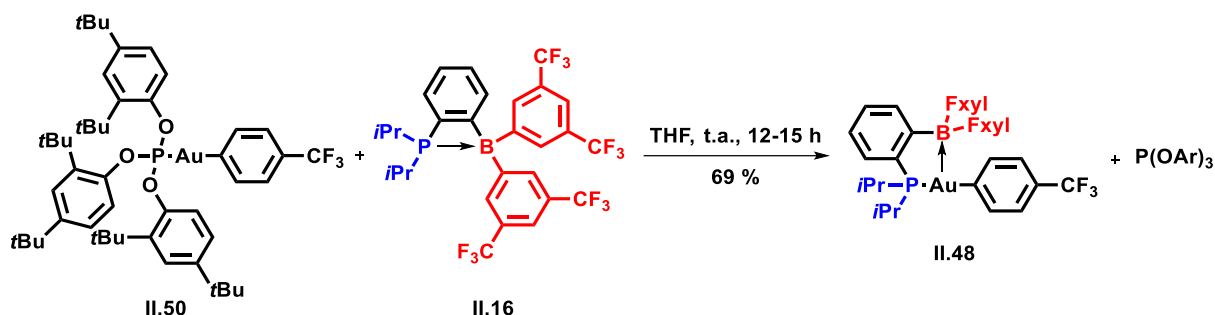


Schéma 11 : Préparation du complexe neutre ($iPrPB^{FxyI}$)Au(*p*-CF₃-phényl) (**II.48**).

Il a été vu dans le chapitre précédent que le déplacement du phosphite par $iPrPB^{FxyI}$ (**II.16**) conduit au complexe neutre (**II.48**) présentant une interaction Z entre le bore et l'or. Le modeste rendement estimé à 69 % est la conséquence d'une purification ardue. La séparation du produit **II.48** et du phosphite généré par l'échange de ligand est rendu difficile par la haute solubilité de celui-ci dans les solvants classiquement utilisés en laboratoire (MeOH, EtOH, H₂O, THF, DCM, Et₂O, toluène, benzène, pentane, ...). Pour pallier ce problème de purification, l'utilisation de la triméthylphosphite a été envisagée car elle présente l'avantage de pouvoir être éliminée par évaporation (T_{eb.} = 110°C à 1 atm). L'analogue **III.34** du précurseur **II.50** a donc été préparé avec un bon rendement (77%) selon le même *modus operandi*.

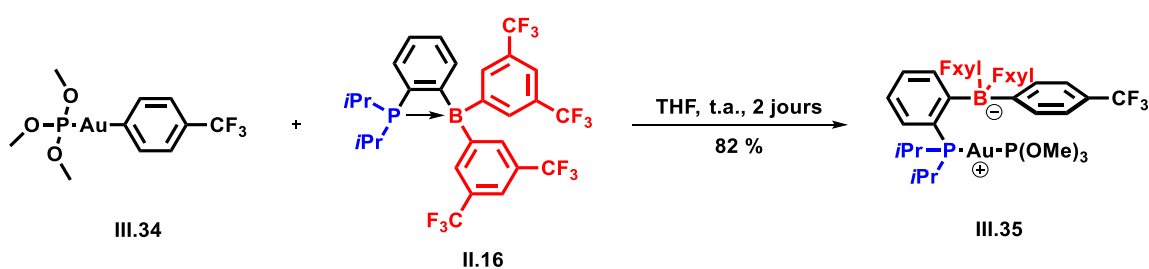


Schéma 12 : Préparation du complexe zwitterionique [$iPrPB^{FxyI}(p-CF_3-Ph)$]AuP(OMe)₃ (**III.35**).

Un suivi par RMN ³¹P{¹H} de l'ajout de $iPrPB^{FxyI}$ (**II.16**) à une solution de **III.34** dans le THF (ou toluène) indique une réaction complète en deux jours vers la formation majoritaire d'un nouveau complexe résonnant sous la forme d'un système AB avec un doublet à 142 ppm et un autre à 54 ppm (²J_{PP} = 425 Hz). Un pseudo-doublet fin et intense est observé vers -6 ppm en RMN ¹¹B{¹H}. La constante de couplage ²J_{PP} de 425 Hz est diagnostique d'un couplage de deux phosphores en position *trans* du centre métallique. Par exemple il est décrit dans la littérature que le complexe [(ArO)₃PAuPPh₃]OTf (Ar

= 2,4-*t*Bu-phényle) possède une constante $^2J_{\text{PP}}$ de 489 Hz.²⁸ Les doublets observés en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ peuvent respectivement être associés au phosphite et la monophosphine borane toutes deux coordonnées à l'or. Le signal observé en RMN $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ est quant à lui caractéristique d'un bore tétracoordiné. L'ensemble de ces données suggère la formation du complexe zwitterionique **III.35**. L'évaporation du solvant suivie d'une extraction au benzène permet l'isolement d'un solide blanc caractérisé par la suite comme étant le complexe zwitterionique **II.35** selon les analyses RMN multi-noyaux, avec un rendement de 82% (*Schéma 12*). Quelques gouttes d' Et_2O ajoutées à une solution saturée de **III.35** dans le pentane conduisent à l'obtention de monocristaux après une semaine à -20°C . L'analyse par diffraction des rayons X permet de confirmer la structure proposée précédemment (*Schéma 13*). Les liaisons $\text{P}_1\text{-Au}$ et Au-P_2 sont respectivement de 2.315 (3) Å et 2.282 (4) Å. Il est à noter que l'angle $\text{P}_1\text{-Au-P}_2$ dévie légèrement de la linéarité avec une valeur de $167.83 (9)^\circ$. La distance Au-B de 3.441 (8) Å ($r = 1.65$) est cette fois-ci indicative de l'absence d'interaction $\text{Au}\rightarrow\text{B}$. L'encombrement du bore tétracoordiné étant importante, la minimisation des gênes stériques entraîne certainement une distorsion de géométrie responsable de la légère déviation à la linéarité de $\text{P}_1\text{-Au-P}_2$. L'abstraction du groupement aryle par le bore se traduit également par une forte pyramidalisation du bore ($\Sigma \text{CBC} = 326.4 (7)^\circ$).

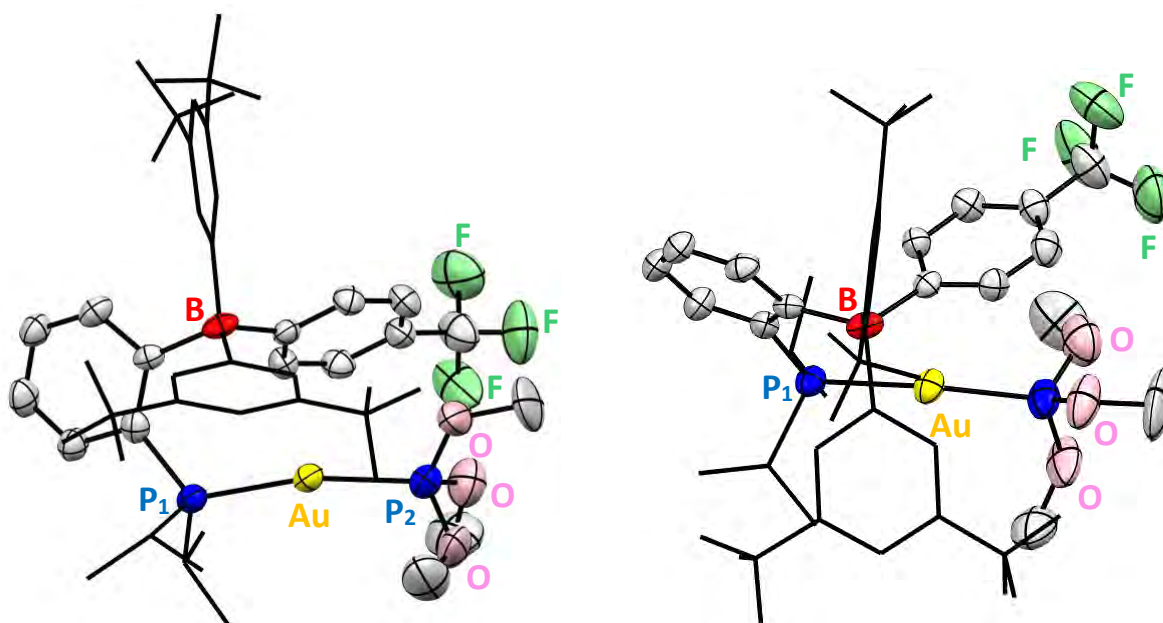


Schéma 13 : Structure cristalline de **III.35** (gauche : vue de dessus ; droite : vue de côté) obtenue par DRX. Représentation ORTEP à 50 % de probabilité de présence. Par soucis de clarté, les hydrogènes sont omis et les groupements F_{xy} et $i\text{Pr}$ sont simplifiés en représentation filaire.

Bien qu'aucune étude mécanistique n'ait été réalisée, les observations expérimentales laissent envisager deux chemins réactionnels plausibles. Dans la voie la plus directe qui puisse être envisagée, le complexe zwitterionique **III.35** est le produit d'une réaction faisant intervenir deux étapes élémentaires : (i) la coordination du ligand $^{\text{iPr}}\text{PB}^{\text{F}_{\text{xy}}}$ (**II.16**) et (ii) la cationisation du métal par abstraction du groupement aryle de l'or vers le bore (*Schéma 14*). Bien que l'avancement de la réaction ait été contrôlé par RMN multi-noyaux, aucun intermédiaire réactionnel n'a pu être observé. Sans études

approfondie il est donc impossible de présumer l'ordre d'occurrence de ces étapes. Il est aussi probable que l'absence d'intermédiaire réactionnel soit la conséquence d'une réactivité concertée dans laquelle l'approche du phosphite entraîne la transmétallation de l'aryle de l'or vers le bore (*Schéma 14*).

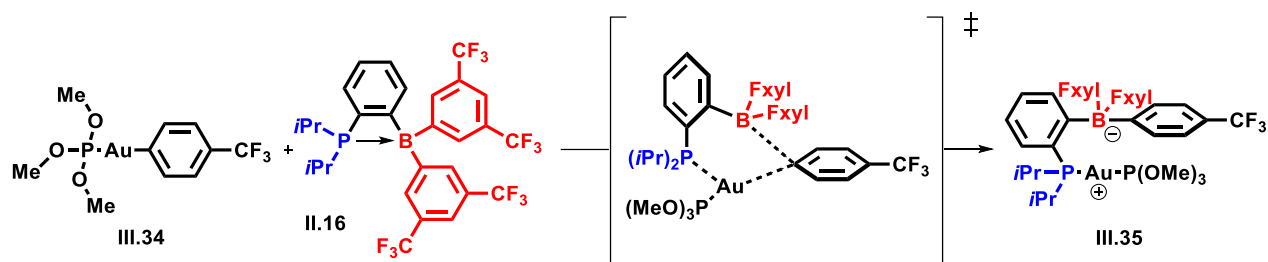


Schéma 14 : Mécanisme concerté envisagé pour la formation du complexe **III.35**.

Toutefois des traces d'un produit résonnant à 71 ppm en RMN ^{31}P sont visibles en fin de réaction entre **III.34** et **II.16** (*Schéma 15*). Ce déplacement est réminiscent du produit ($^{i\text{Pr}}\text{PB}^{\text{FxyI}}$)Au(*p*-CF $_3$ -Ph) (**III.48**) obtenu par réaction entre **II.50** et **II.16**. La présence du complexe neutre **II.48** au cours de la réaction en fait un intermédiaire réactionnel potentiel qu'il faut considérer. De ce fait et au vue de la réaction décrite précédemment (*Schéma 11*), il est raisonnable d'envisager un scénario indirect dans lequel la première étape est un échange de ligand entre $^{i\text{Pr}}\text{PB}^{\text{FxyI}}$ et P(OMe) $_3$, suivie par la coordination de P(OMe) $_3$ et la cationisation du centre métallique conduisant au complexe zwitterionique **III.35** (*Schéma 16*). Il s'agit de l'hypothèse privilégiée puisque l'ajout de P(OMe) $_3$ sur le complexe **II.48** conduit aussi à la formation de **III.35**. Il est à noter que la réaction est cependant moins « propre » que celle entre **II.16** et **III.34**.

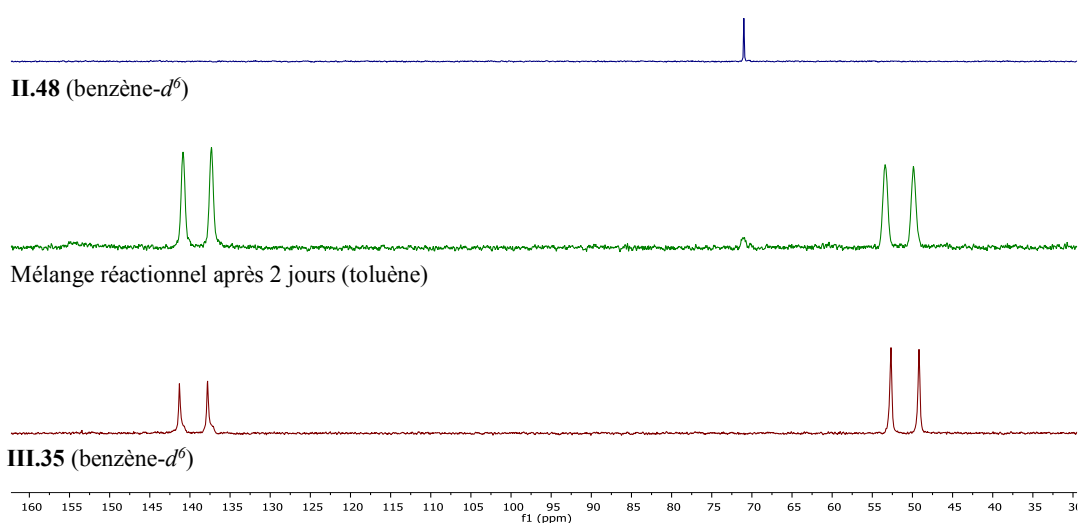


Schéma 15 : Superposition des spectres RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ du complexe **II.48** (haut), du mélange réactionnel de la préparation du produit **III.35** après 2 jours à température ambiante (centre), et du composé **III.35** isolé (bas).

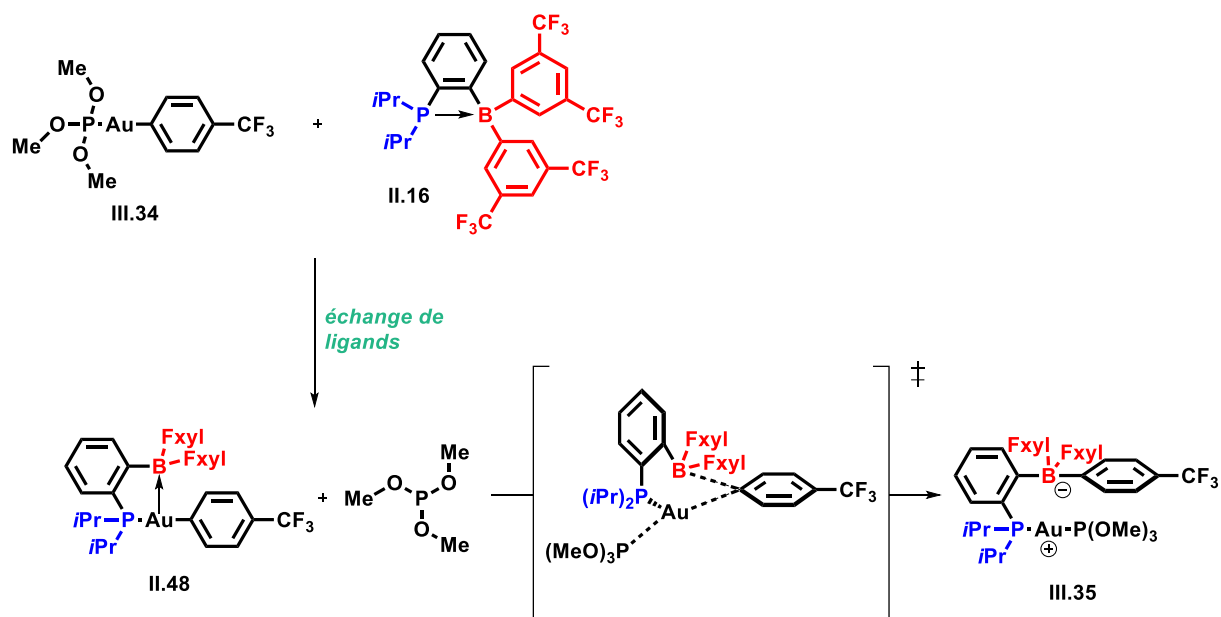


Schéma 16 : Mécanisme en deux étapes envisagé pour la formation du complexe **III.35**.

Les deux premières réactions font clairement apparaître une chimio-divergence dépendante du phosphite employé. Pour expliquer ceci il est pertinent d'examiner les propriétés stériques et électroniques de ces ligands. En 2010 Nolan propose un nouvel outil permettant de quantifier le pouvoir coordinant de ligands phosphorés avec l' Au(I) .²⁹ Dans ces travaux les auteurs déterminent par calorimétrie l'enthalpie de réaction d'échange entre un ligand L et le THT du précurseur $(\text{tht})\text{AuCl}$. Cette mesure donne donc accès à la force de coordination du ligand L relativement à celle du THT. Ils mesurent ainsi une enthalpie de $-15.8 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour $\text{P(O}i\text{Pr)}_3$ contre $-10.3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour P(Ph)_3 . L'encombrement stérique peut également être responsable d'une diminution de la force de coordination d'un ligand. La présence de plusieurs groupement *t*Bu sur le tris-(2,4-*t*Bu-phényl)phosphite est par exemple responsable d'une enthalpie légèrement plus forte d'environ $-10.4 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Ceci confirme bien que les trialkylphosphites sont plus σ -donneuses que les triarylphosphites. Tandis que le tris-(2,4-*t*Bu-phényl)phosphite mène à la formation d'un complexe neutre présentant une interaction Z (*cf* complexe **II.48** dans **Schéma 11**), le triméthylphosphite conduit à un complexe zwitterionique (**III.35**) issue de l'abstraction du groupement *p*- CF_3 -phényle, de l' Au(I) par le bore. Que le mécanisme soit concerté (**Schéma 14**) ou en deux étapes (**Schéma 16**), les composés de départ (**II.48** ou **III.34**) sont des complexes neutres dicoordinés Au(I) d^{10} à 14 électrons. Seul un phosphite (P(OMe)_3) ou une phosphine ($i\text{PrPB}^{\text{Fxyl}}$) très σ -donneuse et peu encombrée peut se coordiner à l'or et favoriser l'abstraction menant à **III.35**.

S'il est clair que les propriétés stériques et électroniques du phosphite utilisé sont déterminantes quant à l'issue de la réaction, la nature du fragment organique abstrait l'est tout autant. Nous avons montré (*cf.* **Chapitre II**) que la réaction entre $i\text{PrPB}^{\text{Fxyl}}$ et les précurseurs $(\text{ArO})_3\text{PAuAr}^{\text{F}}$, $(\text{ArO})_3\text{PAuMe}$, et $(\text{ArO})_3\text{PAuCF}_3$ mènent tous à la formation de complexes neutres. Les complexes $\text{Au(I)-C}(sp^3)$ et $\text{Au(I)-C}(sp^2)$ sont omniprésents dans la littérature. En effet, la force des liaisons Au(I)-C confèrent aux

complexes résultants une forte stabilité et en font des plateformes de choix. En revanche les liaisons Au(I)-(allyl) et Au(I)-(benzyl) sont plus faibles rendant les complexes correspondants beaucoup moins fréquents. Les complexes isolés sont pour la plupart constitués de ligands donneurs venant enrichir le métal et le stabiliser. Or dans notre cas les ligands phosphites ne sont que faiblement coordinants. A titre de comparaison, l'enthalpie d'échange avec (tht)AuCl est de $-21.8 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour PCy₃ contre $-10.3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour le tris-(2,4-*t*Bu-phényl)phosphite.²⁹ En dépit des efforts engagés, le protocole développé et optimisé n'a donc pas permis la préparation des complexes analogues suivant : (ArO)₃PAuCH₂Ph et (ArO)₃PAu(allyl). Toutes nos tentatives se sont avérées infructueuses en raison de l'instabilité des composés conduisant à la formation d'or métallique ou de « miroir d'or » par dégradation. En revanche, les complexes Au(I)-(vinyl) sont des intermédiaires réactionnels souvent rencontrés et parfois isolés dans les processus de π -activation d'alcynes (hydroalcoxylation, hydroamination, hydroarylation, etc.). Il était donc naturel d'étendre notre exemplification aux groupements vinyliques.

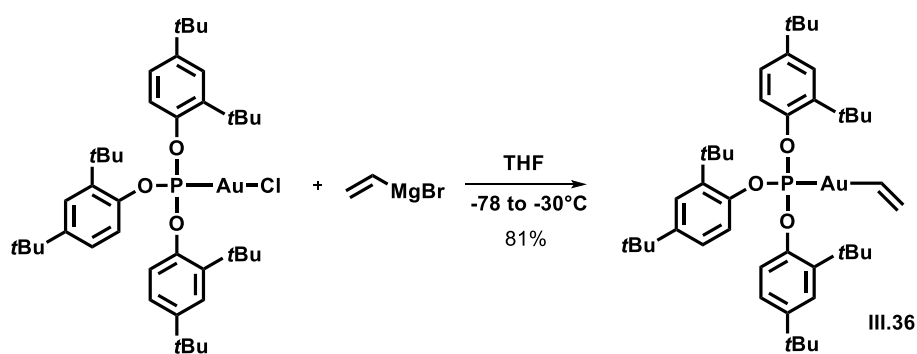


Schéma 17 : Synthèse du précurseur (ArO)₃PAu(vinyl) (**III.36** avec Ar = 2,4-*t*Bu-Ph)

Pour ce faire nous avons mis au point la synthèse du complexe **III.36** par transmétallation (**Schéma 17**). Une solution de bromure de vinylmagnésium dans le THF a été ajoutée à -78°C à une solution de (ArO)₃PAuCl dans le THF. Le brut réactionnel a été délicatement amené à -30°C et l'agitation est maintenue 1h30 à cette même température. La formation progressive d'or métallique est observée au cours de la réaction. Il est nécessaire de neutraliser rapidement le mélange à basse température (-30°C) avec une solution aqueuse saturée en KH₂PO₄ (pH = 7.2) afin d'éviter une dégradation trop massive. Le solide obtenu en fin de réaction est rigoureusement séché sous vide pendant une nuit avec un piège désiccant (P₂O₅). Une fois isolé, le produit est identifié comme étant (ArO)₃PAu(vinyl) (**III.36**) et se montre stable sur plusieurs mois lorsqu'il est stocké à -20°C en boîte à gants.

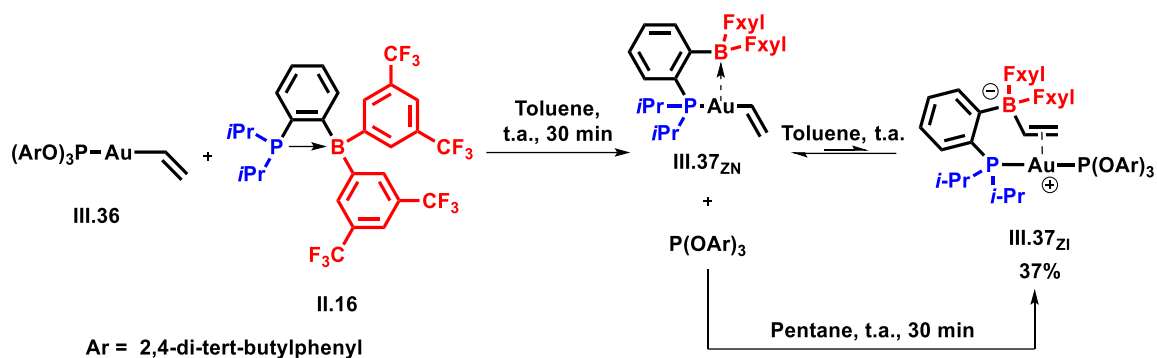


Schéma 18 : Préparation du complexe $[\text{iPrPB}^{\text{FxyI}}(\text{vinyl})]\text{AuP}(\text{OAr})_3$ (**9**).

La réaction entre le complexe **III.36** et le ligand $\text{iPrPB}^{\text{FxyI}}$ a ensuite été étudiée (**Schéma 18**). Les deux composés ont été mélangés en solution dans le toluène et la réaction a été suivie par RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (**Schéma 19**). Au terme de 2 heures d'agitation à température ambiante, la conversion des réactifs de départ résonnant à 150 (**III.36**) et 29 ppm (**II.16**) est observée en faveur de la formation de trois nouveaux signaux. Un premier singulet apparaît à 131 ppm (intégration relative 29%) attribué à $\text{P}(\text{OAr})_3$, un deuxième singulet à 73 ppm (intégration relative 20%) et un système AB majoritaire (intégration relative 42%). Ce dernier se présente sous la forme d'un doublet à 136 ppm ($^2J_{\text{P-P}} = 241$ Hz) et d'un pseudo-quadruplet dédoublé à 53 ppm ($^2J_{\text{P-P}} = 241$ Hz, $^3J_{\text{P-B}} = 8.6$ Hz). La formation d'un système AB est réminescent de la signature spectroscopique du complexe **III.35**. Un contrôle de la réaction en RMN $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ montre l'apparition d'un pseudo doublet fin et intense ($^3J_{\text{P-B}} = 8.6$ Hz) à -9.5 ppm (**Schéma 20**) suggérant la présence d'un bore tétracoordiné. Ces données sont diagnostiques de la formation d'un complexe zwitterionique dans lequel l'Au(I) est coordonné par le phosphite et $\text{iPrPB}^{\text{FxyI}}$. Il est à noter que malgré nos efforts pour ajuster stœchiométrie, des traces (9%) de $\text{iPrPB}^{\text{FxyI}}$ (RMN ^{31}P ; $\delta = 29$ ppm ; RMN ^{11}B : $\delta = 2.5$ ppm) n'ayant pas réagi sont observées en solution (**Schéma 19 et 20**).

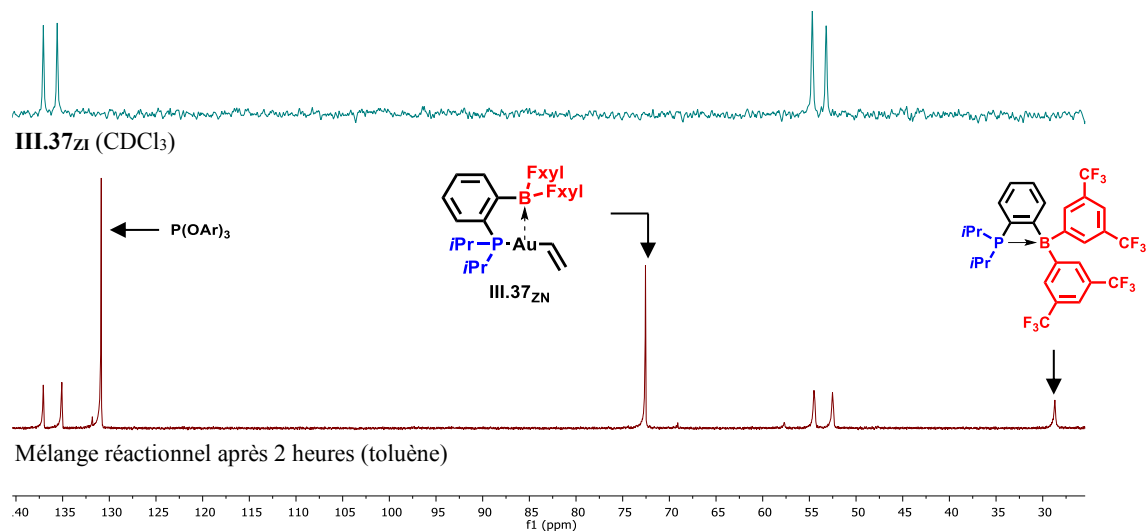


Schéma 19 : Superposition des spectres RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ du mélange réactionnel conduisant à **III.37z1** après 2 heures à température ambiante dans le toluène (bas) et du composé **III.37z1** isolé dans le CDCl₃ (haut).

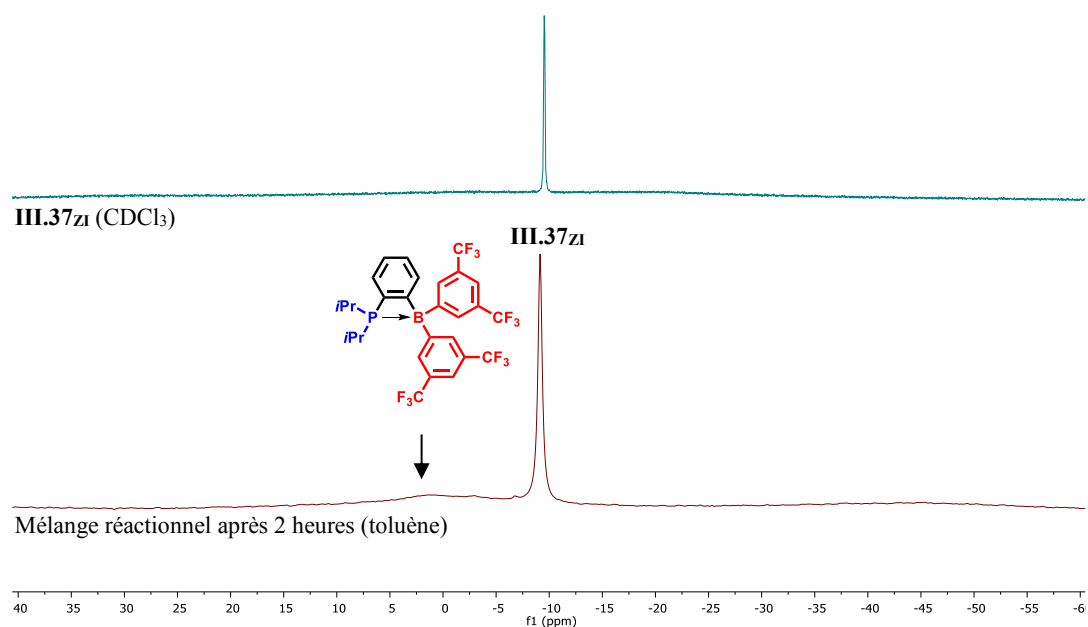


Schéma 20 : Superposition des spectres RMN $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ du mélange réactionnel conduisant à la préparation de **III.37z1** après 2 heures à température ambiante dans le toluène (bas) et du composé **III.37z1** isolé dans le CDCl₃ (haut).

L'espèce correspondant au système AB est peu soluble dans les solvants apolaires. Lorsque le toluène est évaporé et le résidu est redispersé dans le pentane, seul le système AB est observé après 30 minutes à température ambiante. Ceci implique une conversion du phosphite (131 ppm) et de l'espèce résonnant à 73 ppm en sa faveur. Après une nuit dans le pentane à -20°C un solide blanc précipite et est identifié par RMN multi-noyaux comme étant le complexe **III.37_{ZI}** (*Schéma 18*). Bien que la réaction soit propre, le produit est obtenu avec un rendement isolé de seulement 37% en raison du faible rendement de la précipitation. Si la formation d'un borate est indicative de l'abstraction du vinyle, la RMN ¹³C du produit isolé vient le corroborer. Dans le complexe final **III.37_{ZI}** le CH_{vinyle} résonne à 131.3 ppm, soit dans la région attendue pour un C(sp²) lié à un borate. A titre comparatif, le C_{ipso} de NaB(3,5-bis(CF₃)Ph)₄ (NaBARF) possède un déplacement chimique de 134.9 ppm.³⁰ Dans cette réaction, la redispersion du brut réactionnel dans le pentane permet donc le déplacement de l'équilibre vers la formation du complexe zwitterionique **III.37_{ZI}** (*Schéma 18*). Cette observation fait échos à celles décrites par notre groupe et discutées plus tôt dans ce chapitre (*cf.* introduction). Il a été montré que le ratio **ZI/ZN** des complexes (phosphine gallane)Au(I) augmente avec la polarité du solvant. La tendance inverse est observée dans notre cas. L'espèce zwitterionique n'est que partiellement soluble dans les solvants apolaires et un phénomène de précipitation agit ici comme une force thermodynamique.

Par ailleurs l'identité de l'intermédiaire réactionnel résonnant à 73 ppm (RMN ³¹P) n'est pas claire (*Schéma 19*). Toutefois ce déplacement chimique est très proche de celui observé pour le complexe **II.48** (71 ppm). L'absence en RMN ¹¹B d'un deuxième borate après deux heures de réactions suggère qu'il s'agit d'une espèce neutre (*Schéma 20*). Il est donc probable que cet intermédiaire puisse être attribué à **III.37_{ZN}** représenté dans le *Schéma 18*. Néanmoins le composé n'a pu être isolé.

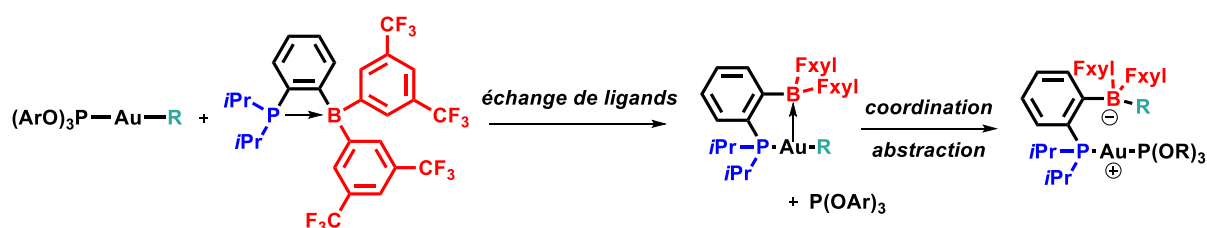


Schéma 21 : Schéma général pour la formation de complexe zwitterionique.

Bien que l'élucidation du mécanisme de formation des complexes zwitterioniques ne soit pas complète, les observations expérimentales corroborent un processus en deux étapes élémentaires consécutives (*Schéma 21*). Un premier échange de ligand entre le ^{iPr}PB^{F₃C} et (RO)₃P sur le complexe d'or mène vraisemblablement à la formation du complexe neutre de type (^{iPr}PB^{F₃C})AuR. Ce processus est favorisé par l'utilisation d'un phosphite peu donneur et encombrée. Un retour du co-ligand dans la sphère de coordination s'accompagne ensuite de la migration du fragment organique de l'or vers le bore. Bien que l'abstraction d'un groupement vinyle se soit avérée possible dans le cas de phosphite peu coordonnant, aucune abstraction d'aryle au pouvoir migratoire moindre n'a pu être observée. Néanmoins, l'utilisation de P(OMe)₃ rend son abstraction accessible. Le phénomène d'abstraction semble donc

favorisé pour des phosphites très σ -donneurs (et peu encombrée) ainsi que par la présence de groupements organiques ayant une forte aptitude à migrer.

Cette transformation est très similaire à celles reportées par les groupes de Don Tilley et Fontaine et discutées plus tôt dans ce chapitre. Dans les travaux de Don Tilley la coordination d'un ligand β -phosphinoethylborane sur un complexe $(dmpe)Ni^{(II)}Me_2$ provoque l'abstraction d'un méthyle par le bore (**Schéma 9**).²² Pareillement, Fontaine observe que la coordination de PMe_3 à une espèce $(Me_2PCH_2AlMe_2)Rh^{(III)}(Cp^*)Me_2$ entraîne la dissociation du méthyle qui est capté par l'Aluminium (**Schéma 10**).^{26,27} En 2008 Hill décrit un autre exemple au $Pt^{(II)}$ (**Schéma 22**).³¹ Grâce à l'hémilabilité des sites donneurs du ligand poly(methimazolyl)borate, la coordination de PMe_3 sur le complexe de départ conduit à l'abstraction rapide de l'hydrure par le bore. Cette réactivité se distingue des deux autres exemples puisque les auteurs montrent ici la réversibilité du processus.

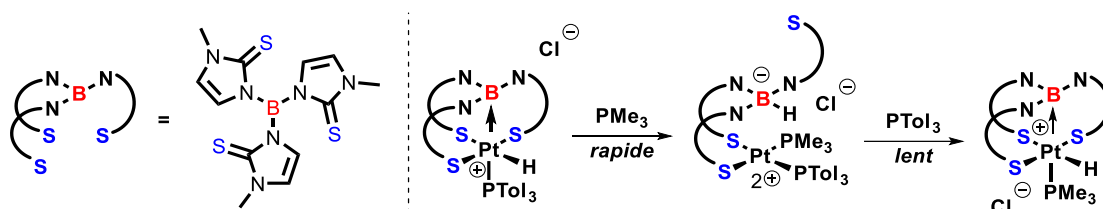


Schéma 22 : Abstraction réversible d'un hydrure par substitution avec une phosphine riche en électron et peu encombrée.

II.2 - Mode de coordination du ligand ambiphile

L'accepteur boré agit au sein du complexe **III.37_{ZI}** comme une unité de stockage du vinyle le plaçant à proximité d'un $Au(I)$ cationique. L'or étant un métal particulièrement carbophile (*cf.* **Chapitre I** introductif), il est donc intéressant d'étudier la structure du complexe plus en détail. De manière générale, les interactions entre métaux de transitions et substrats insaturés peuvent être expliquées d'après le modèle de Dewar-Chatt-Duncanson (**Schéma 23**).³² L'interaction repose sur la synergie entre deux phénomènes. Le premier est une donation d'une orbitale remplie π_{CC} du substrat vers une orbitale atomique vide du métal (s ou p). On parle de σ -donation en référence à la symétrie σ du recouvrement orbitalaire. Le deuxième phénomène est une donation d'une orbitale d pleine du métal vers l'orbitale antiliante π^*_{CC} du substrat. On parle de π -rétrodonation en référence à la symétrie π de l'interaction. Cette interaction se traduit donc par de courtes distances M-C et une élévation de la liaison C=C visible par diffraction des rayons X. Deux formes limites sont communément employées pour représenter ce type d'interaction (**Schéma 23**). Pour des interactions faibles, cas de l'or (= contribution nominale de la rétrodonation), la coordination du substrat insaturé peut être décrite comme une interaction dative de la liaison multiple vers le métal. L'espèce résultante est communément appelée complexe π . La présence d'une interaction forte (= forte rétrodonation) mène à la formation de métallacycle se caractérisant par

un changement d'hybridation des carbones de la liaison multiples. Ce phénomène est particulièrement visible en RMN ^1H et ^{13}C et se manifeste par un blindage important des signaux, par rapport au substrat insaturé sous sa forme libre.

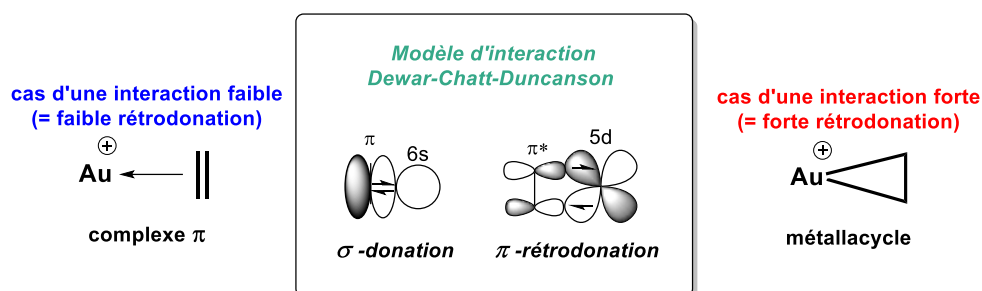


Schéma 23 : Modèle d'interaction de Dewar-Chatt-Duncanson entre un système π et l'or.

La présence au sein du complexe **III.37_{ZI}** d'une interaction entre le métal et le fragment insaturé entraînerait de forte perturbation de l'environnement électronique du groupement vinyle. Les données RMN ^1H et ^{13}C sont donc de bons outils pour scruter le mode de coordination (**Schéma 24**). En RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, les C_1 et C_2 ont des déplacements chimiques respectifs de 131.3 ppm et 85.2 ppm. En RMN ^1H , les protons vinyliques du complexe zwitterionique **III.37_{ZI}** résonnent sous la forme de trois signaux : δ 5.40 ppm (m, H_a), 3.85 ppm (br. s, H_c) et 3.71 ppm (br.d, $^3J_{\text{HH}} = 18.4$ Hz, H_b). En somme, les carbones et les protons du fragment vinyle résonnent à des champs plus forts que ceux des vinylborates classique (**Schéma 24.haut**). A titre d'exemples, les carbones du $(\text{vinyl})_4\text{BLi}$ sont décrits à 165.3 ppm et 113.1 ppm.³³ Ce phénomène est classiquement observé lors de la coordination des alcènes aux métaux de transition. En effet une interaction η^2 entraîne une augmentation du caractère $\text{C}(sp^3)$ des carbones du système π coordonné et conduit à un blindage de ceux-ci. Ainsi les données RMN suggèrent fortement une coordination η^2 du fragment vinyle sur l'or.

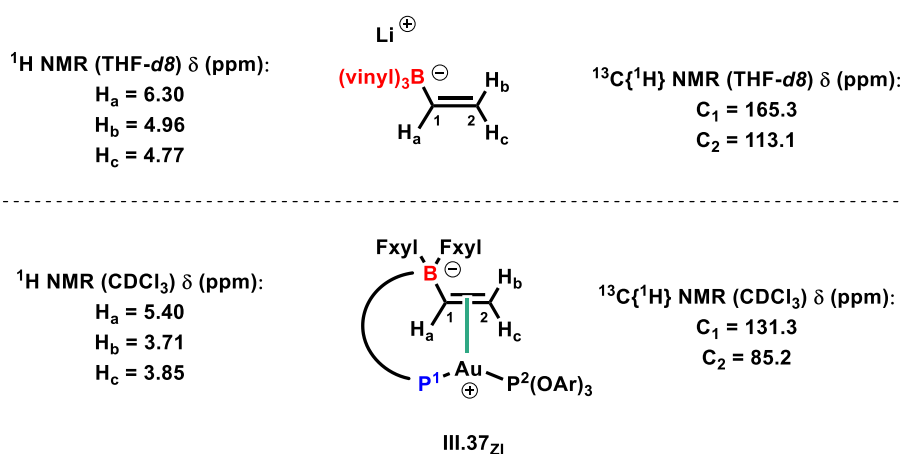


Schéma 24 : Données RMN de $\text{Li}[\text{B}(\text{vinyl})_4]$ (haut) et du composé **III.37_{ZI}** (bas).

Des monocristaux ont pu être obtenus par diffusion lente d'heptane dans une solution saturée en **III.37_{ZI}** dans le dichlorométhane. L'étude par diffraction des rayons X a permis de confirmer la connectivité établie plus tôt (*Schéma 25*). Le centre métallique **III.37_{ZI}** présente une distorsion importante à la linéarité avec un angle (P₁-Au-P₂) de 132.61(4)° et des distances Au-P₁ et Au-P₂ de 2.346(1) et 2.290(1)° respectivement. Les distances Au-C₁, Au-C₂ et C₁-C₂ sont respectivement de 2.336(4), 2.319(4) et 1.369(6) Å. La faible distance entre l'or et les carbones vinyliques indique la coordination du système π au centre métallique. La longueur de la liaison double C-C est aussi très diagnostique de l'interaction η². Pour le sel [(vinyl)₄B][MePPh₃], cette distance est de 1.308(5) Å d'après l'analyse aux rayons X.³⁴ Une élongation de 0.061 Å (5 %) est donc observée dans le cas du complexe **III.37_{ZI}**. A l'état solide, le complexe **III.37_{ZI}** se présente donc sous la forme d'un complexe π Au(I)-alcène tricoordiné.

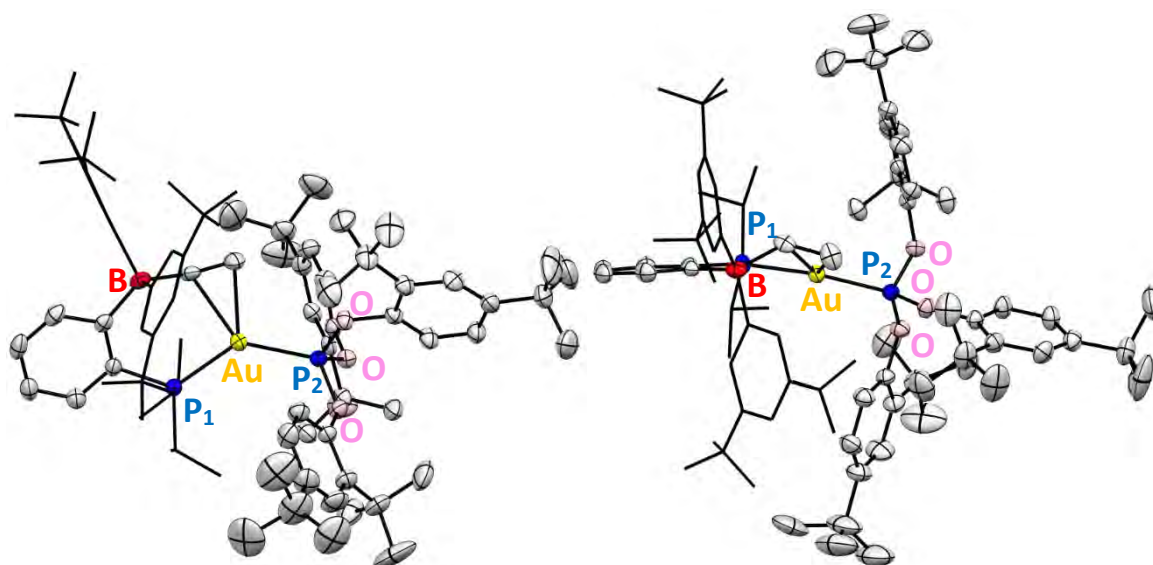


Schéma 25 : Structure cristalline de **III.37_{ZI}** (gauche : vue de dessus ; droite : vue de côté) obtenue par DRX. Représentation ORTEP à 50 % de probabilité de présence. Par soucis de clarté, les hydrogènes sont omis et les groupements *Fxyl* et *iPr* sont simplifiés en représentation filaire.

Après avoir constaté l'impact du ligand L sur le phénomène d'abstraction, il est aussi intéressant d'ausculter l'impact du ligand sur l'interaction Au(I)/vinyle. Nous avons donc étudié par la suite la possibilité de déplacer le ligand tris-(2,4-*t*Bu-phényl)phosphite peu σ-donneur et très encombré. Pour y parvenir, nous avons choisi les ligands isonitriles fortement σ-donneurs mais aussi très π-accepteurs. Leur caractère carbénoïde et leur faible encombrement stérique en fait des ligands très coordinants.

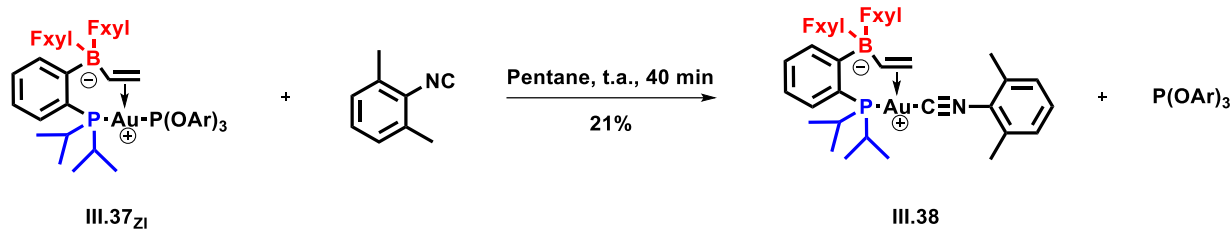


Schéma 26 : Synthèse de III.38 par échange de ligands à partir de III.37ZI.

Un équivalent d'isonitrile est alors ajouté à une solution du complexe zwitterionique **III.37_{ZI}** dans le pentane et l'avancement de la réaction a été suivi par RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ et $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (*Schéma 26*). Après 40 minutes à température ambiante, la RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ montre la disparition du système AB (attribué au complexe de départ **III.37_{ZI}**) et l'apparition de deux nouveaux signaux. Le premier est un singulet à 131 ppm (attribué à P(OAr)_3) et le deuxième résonne à 53 ppm sous la forme d'un pseudo-quadruplet avec une constante de couplage $^3J_{\text{PB}}$ d'environ 8.0 Hz. Le relargage du phosphite libre au cours de la réaction suggère ici la substitution de P(OAr)_3 par XylNC . La RMN $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ révèle la disparition du signal fin à -9.5 ppm en faveur d'une autre espèce borate à -9.0 ppm (pseudo-doublet, $^3J_{\text{PB}} = 8.0$ Hz). En fin de réaction, les données RMN ^1H et $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ montrent la coordination de XylNC sur l'or : $\delta(\text{CH}_{3\text{Xyl}})$ de 2.38 ppm et $\delta(\text{C}_{\text{CN}})$ de 159.1 ppm dans le complexe formé contre 2.10 ppm et 169.5 ppm pour le ligand libre (dans le CDCl_3). Par ailleurs, les protons vinyliques du produit final sont observés aux déplacements chimiques suivants : δ 6.17 ppm (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 17.4$ et 12.2 Hz, $^5J_{\text{PH}} = 4.7$ Hz, H_a), 4.49 ppm (br. d, $^3J_{\text{HH}} = 17.4$ Hz, H_b) et 4.35 ppm (br.s, H_c). Les carbones C_1 et C_2 résonnent quant à eux à 130.9 et 91.8 ppm. Le même raisonnement que celui évoqué précédemment pour le complexe **III.37_{ZI}** démontre la présence d'une coordination η^2 . Un solide blanc précipite dans le pentane après une nuit à -20°C et une analyse RMN multi-noyaux permet d'établir les connectivités et de confirmer la structure du complexe **III.38**. En dépit d'une réaction propre et univoque, le produit est obtenu avec un modeste rendement isolé de 21%. En effet, malgré sa nature zwitterionique, le complexe **III.38** est assez soluble dans le pentane, ce qui limite une nouvelle fois le rendement de la précipitation (même à basse température).

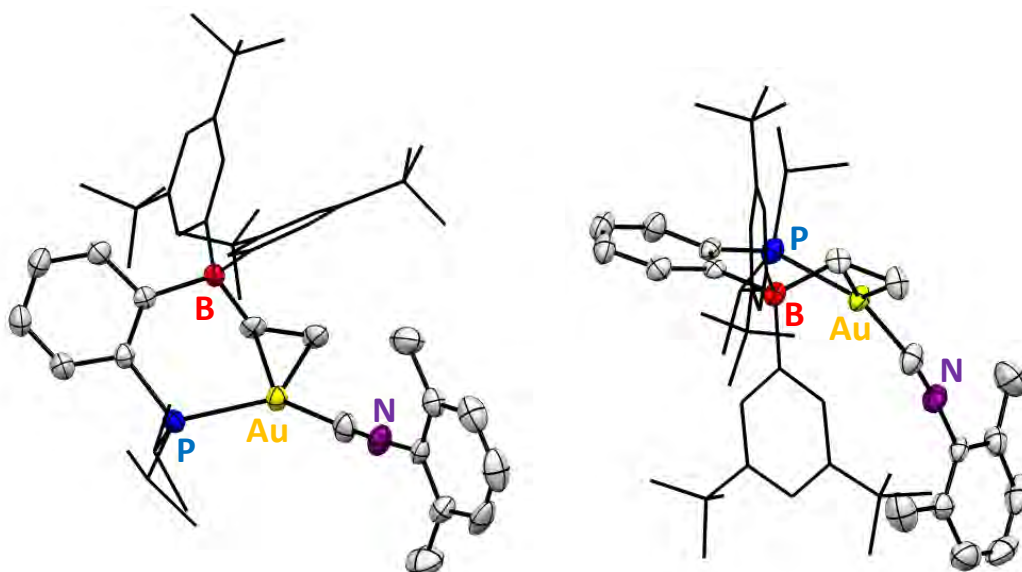


Schéma 27 : Structure cristalline de **III.38** (gauche : vue de dessus ; droite : vue de côté) obtenue par DRX. Représentation ORTEP à 50 % de probabilité de présence. Par souci de clarté, les hydrogènes sont omis et les groupements Fxyl et iPr sont simplifiés en représentation filaire.

La diffusion lente de dichlorométhane dans une solution de pentane saturée en produit conduit à la formation de monocristaux après une semaine à -20°C . L'étude du complexe **III.38** par diffraction des rayons X (**Schéma 27**) révèle à nouveau une distorsion à la linéarité caractérisée par un angle (P-Au-C_{CNXyl}) de $126.7(2)^{\circ}$. Les distances Au-P et Au-C_{CNXyl} sont respectivement de 2.329(1) et 2.013(6) Å. Les distances interatomiques C₁-Au et C₂-Au sont évaluées à 2.274(4) et 2.275(4) Å. Le complexe **III.38** présente une liaison C₁-C₂ de 1.382(7) Å, soit une élongation de 0.074 Å (6%) par rapport à [(vinyl)₄B][MePPh₃]. Ces informations structurales confirment la présence d'une coordination η^2 expliquant la géométrie trigonale (Y) adoptée par le centre métallique.

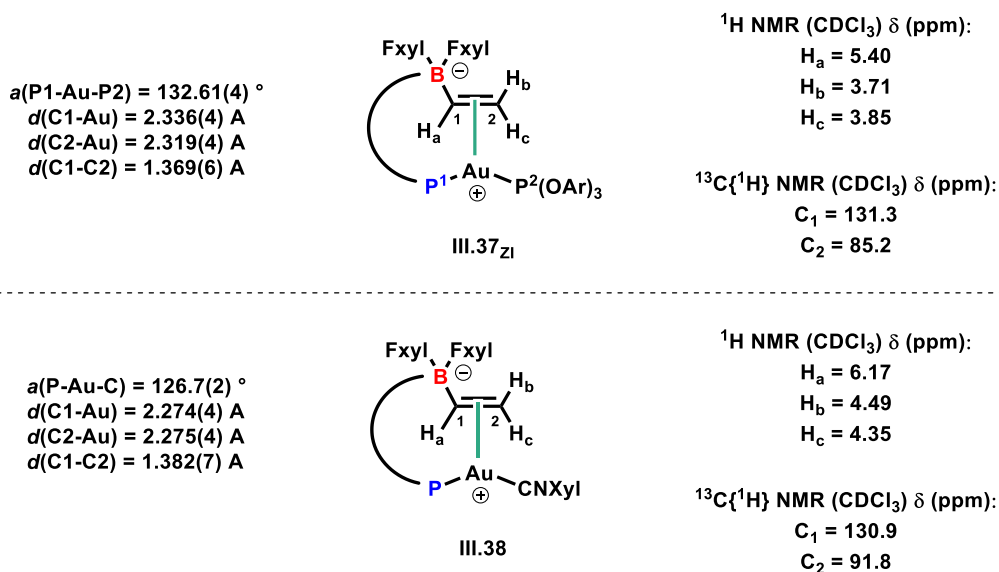


Schéma 28 : Données RMN et DRX des complexes π tricoordinés Au^(I)-alcène **III.37zi** (haut) et **III.38** (bas).

L'étude comparative des données spectroscopiques et des complexes **III.37_{ZI}** et **III.38** est instructive (*Schéma 28*). La substitution du ligand phosphite par l'isocyanide XylNC entraîne un déblindage des protons (*Schéma 29*) et des carbones vinyliques indiquant un transfert de densité électronique plus important du vinyle vers le métal. L'angle (P-Au-C_{CN_{Xyl}}) présenté par le complexe **III.38** est plus petit que l'angle (P₁-Au-P₂) de **III.37_{ZI}**. Pareillement les distances Au-C₁ et Au-C₂ se trouvent raccourcis par la présence de l'isocyanide. A l'inverse la liaison C1-C2 est allongée de 0.013 Å. Ces variations sont cohérentes avec une coordination plus forte du vinyle à l'Au^(I) dans le cas du complexe **III.38**, expliquant une géométrie trigonale plus prononcée.

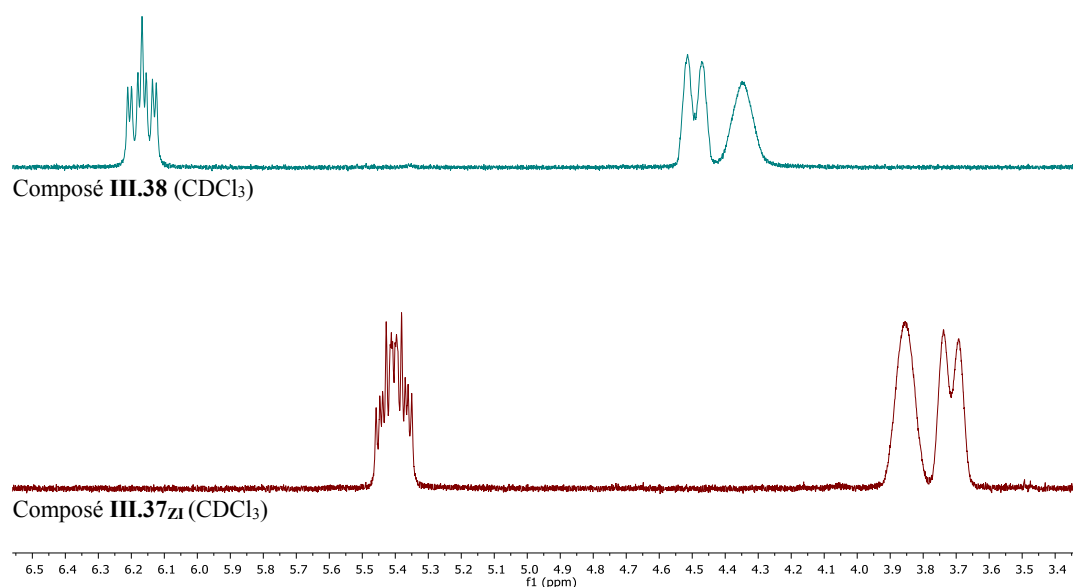


Schéma 29 : Région éthylénique des spectres ¹H des complexes **III.37_{ZI}** (bas) et **III.38** (haut).

Aux termes de ces travaux, trois nouveaux complexes zwitterioniques (**III.35**, **III.37_{ZI}** et **III.38**) ont donc été synthétisés. Il est à noter que ces espèces sont relativement stables. Les composés sont stockés à -20°C en boîte à gants et ne montrent aucune dégradation après 6 mois. Ces derniers demeurent inchangés en RMN après une semaine dans le CDCl₃. Un premier complexe [ⁱPrPB^{F_{Xyl}}](*p*-CF₃-Ph)]AuP(OMe)₃ (**III.35**) a pu être préparé par abstraction d'un groupement aryle. Puisqu'aucune interaction π-arène n'existe avec le centre métallique, il s'agit d'un complexe dicoordiné d'Au(I) cationique à 14 électrons. Deux autres espèces ont été préparées de manière analogue par abstraction d'un groupement vinyle (complexe **III.37_{ZI}** et **III.38**). La présence d'une interaction η² a été démontrée expérimentalement par spectroscopie RMN et diffraction des rayons X. Il s'agit là d'espèces originales appartenant à la famille des complexes π tricoordinés Au(I)-alcène à 16 électrons (*Schéma 30*). Ces composés sont rares dans la littérature et leurs préparations reposent sur une unique stratégie différente de la nôtre.

cationiques d' Au(I) dicoordiné (14 électrons). La différence énergétique entre les orbitales frontières du métal et les orbitales π et π^* du substrat insaturé étant importante, les phénomènes de σ -donation et de π -rétrodonation sont faibles. Par conséquent la formation d'une interaction η^2 est un processus hautement énergétique défavorable. C'est pourquoi seuls de rares exemples de complexes π cationiques tricoordinés d' Au(I)-alcène ont pu être isolés. Afin d'y parvenir, une stratégie chélate a été employée. L'angle de morsure imposé par le squelette des ligands chélates bidentes de type (N^N)³⁸⁻⁴⁶, (P^P)⁴⁷ et (P^N)⁴⁸ entraîne une distorsion angulaire.

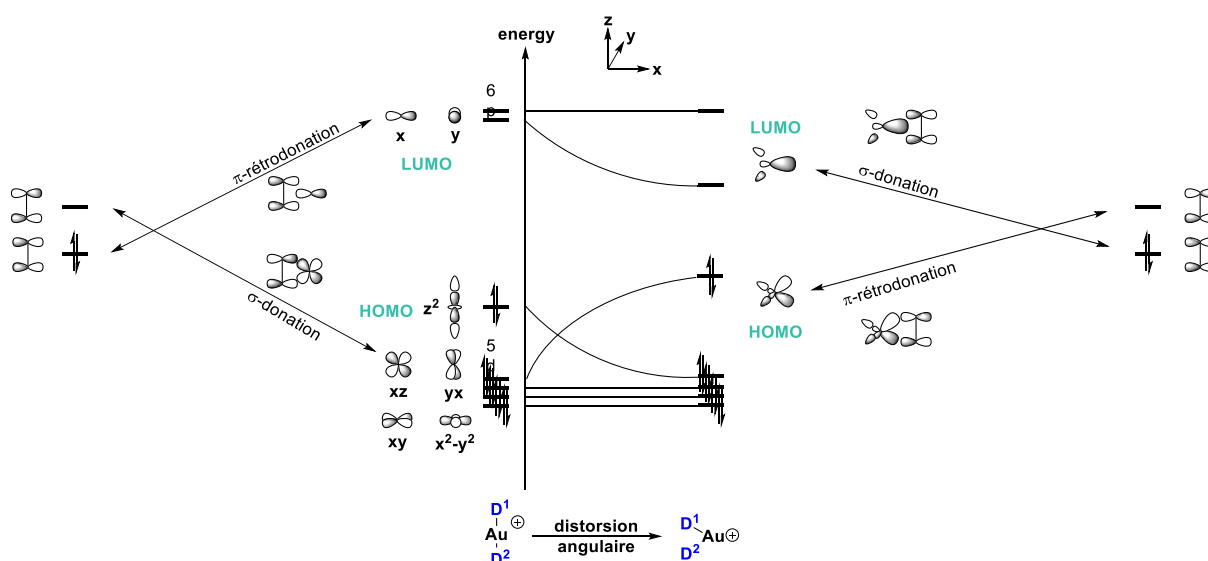


Schéma 32 : Diagramme de Walsh simplifié des complexes cationiques d' Au(I) dicoordinés représentant l'effet de la distorsion angulaire sur les orbitales moléculaires (symétries et énergies) et son impact sur l'interaction π .

Cette distorsion à la linéarité a pour conséquence de changer la symétrie et le niveau d'énergie des orbitales moléculaires du fragment $[(D^1 D^2)Au]^+$ (**Schéma 32**). Comme l'illustre le diagramme de Walsh simplifié ci-dessus, l'énergie de la HOMO augmente à mesure que l'angle de morsure diminue. La conséquence inverse est observée dans le cas de la LUMO qui s'en trouve stabilisée. Ainsi la présence d'un ligand chélate rend les interactions entre les orbitales frontières de l' Au(I) et du substrat insaturé plus favorables. Cet effet de pré-organisation a permis l'isolement d'un petit nombre de complexes π tricoordinés d' or(I). L'Or est connu pour sa faible capacité à rétrocéder. Malgré tout, il a été montré expérimentalement et par calculs que la contribution de la rétrodonation est significative dans le cas de ces complexes (cf complexe **B Schéma 31**), et plus forte que pour des complexes analogues des métaux des groupes 10 et 11.³⁹ Dans le cas du ligand MeDalPhos (P^N), l'hémilabilité du fragment azoté permet même d'accommoder la demande électronique de l' Au(I) et de former des complexes stables avec des alcènes riches et pauvres en électrons.⁴⁸

Les trois exemples de complexes Au(I)-styrène (**III.39**, **III.40** et **III.41**) présentés ci-dessous (**Schéma 33**) soulignent quelques facteurs gouvernant l'interaction η^2 . La distance C_1-C_2 est une sonde

appropriée pour évaluer la force de celle-ci. Plus elle sera forte et plus la liaison sera longue. La force de l'interaction η^2 dans les complexes cités (**Schéma 33**) croît selon la tendance suivante : **III.38** < **III.41** < **III.40** < **III.39**. Cette élongation semble fortement dépendre de l'angle de morsure (D^1 -Au- D^2). A première vue, les ligands phosphorés présentant un angle de morsure proche de 90° semblent favoriser la coordination du styrène. A notre connaissance, les complexes $[\text{iPrPB}^{\text{FxyI}}(\text{vinyl})]\text{AuP}(\text{OAr})_3$ (**III.37ZI**) et $[\text{iPrPB}^{\text{FxyI}}(\text{vinyl})]\text{AuPCNXyl}$ (**III.38**) sont les premiers exemples de complexes π tricoordinés d'Au(I)-alcène issue d'une stratégie autre que la stratégie chélate. Ceci montre une nouvelle facette des ligands ambiphiles en chimie de coordination. Sur la base de l'élongation de la liaison C_1 - C_2 , les interactions Au^(I)-alcène de nos complexes demeurent cependant plus faibles que pour les espèces Au(I)-styrène présentées dans la littérature. L'angle P-Au-C de $126.7(2)^\circ$ est probablement le signe d'une faible rétrodonation. L'étude de cette interaction sera étayée à la fin de ce chapitre en s'appuyant sur des calculs DFT.

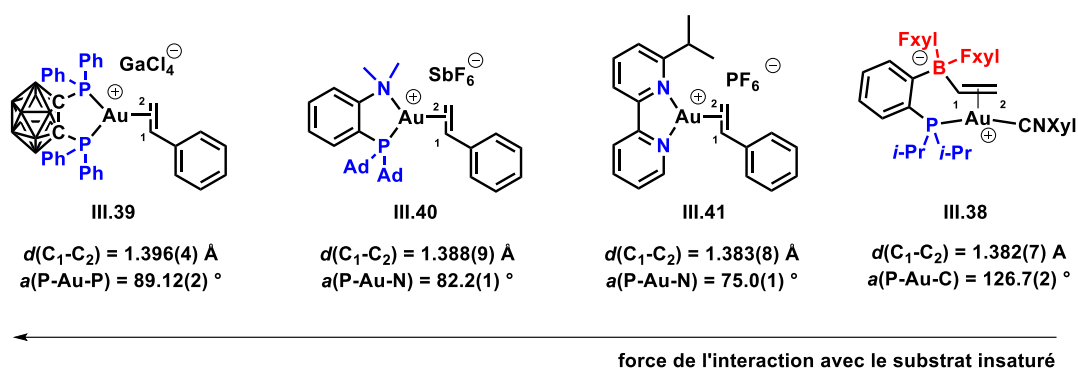


Schéma 33 : Quatre exemples de complexes cationiques tricoordinés classés selon la force de leur interaction π (ordre décroissant de gauche à droite).

II.3 - Réactivité et coopérativité Au(I)/B

II.3.a – Activation de petites molécules

Une fois la synthèse des complexes zwitterioniques (**III.37_{ZI}** et **III.38**) optimisée, leur réactivité a été étudiée vis à-vis de petites molécules susceptibles de déplacer le ligand labile coordonné à l'or (phosphite ou isocyanide) et subir le transfert du vinyl (réversibilité de l'abstraction) (**Schéma 34**).

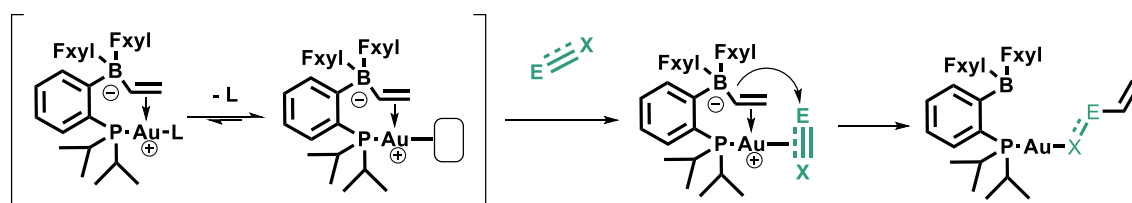


Schéma 34 : Schéma de principe pour l'activation de petites molécules.

Puisque le ligand tris-(2,4-*t*Bu-phényl)phosphite est moins coordonnant que XylNC, la première étape d'échange de ligand devrait être plus favorable depuis le complexe **III.37_{ZI}**. Sa réactivité envers le monoxyde de carbone, l'éthylène et les alcynes a donc été étudiée (**Schéma 35**). Les réactions ont été réalisées dans des tubes RMN pression et suivies en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ et ^1H . Des bouchons à vis en téflon assurent une étanchéité du système et permettent l'injection de gaz. Une solution du composé **III.37_{ZI}** dans le benzène-*d*6 est préparée en boîte à gants. Dans le cas de l'éthylène et du monoxyde de carbone, le tube est préalablement dégazé et placé sous 1 bar d'éthylène ou de CO. Aucune réaction ne se produit à température ambiante et cela même sous 4 bars de C_2H_4 ou de CO après une nuit. Pareillement, aucune réactivité n'est observée à température ambiante en présence d'un équivalent de 3-hexyne ou d'un alcyne plus activé tel que $\text{HCC}(\text{CO}_2\text{Me})$.

Un chauffage lent et contrôlé a donc été réalisé et conduit dans les quatre cas aux mêmes observations expérimentales. Une dégradation visuelle par précipitation d'Or métallique apparaît à partir de 60°C . A cette température, une disparition du complexe de départ $[\text{PrPB}^{\text{FxyI}}(\text{vinyl})]\text{AuP}(\text{OAr})_3$ est visible en RMN ^1H , ^{31}P et $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$. Parallèlement, un relargage du phosphite libre se produit progressivement alors que la RMN ^1H ne montre aucun signe de coordination des substrats insaturés sur le centre métallique, ni l'apparition d'un nouveau jeu de protons vinyliques. En somme, les données spectroscopiques ne montrent aucun déplacement de ligand avec les partenaires insaturés au cours des réactions, cela malgré un phosphite peu coordonnant. Malheureusement, un chauffage du milieu réactionnel conduit à une dégradation importante du complexe zwitterionique de départ.

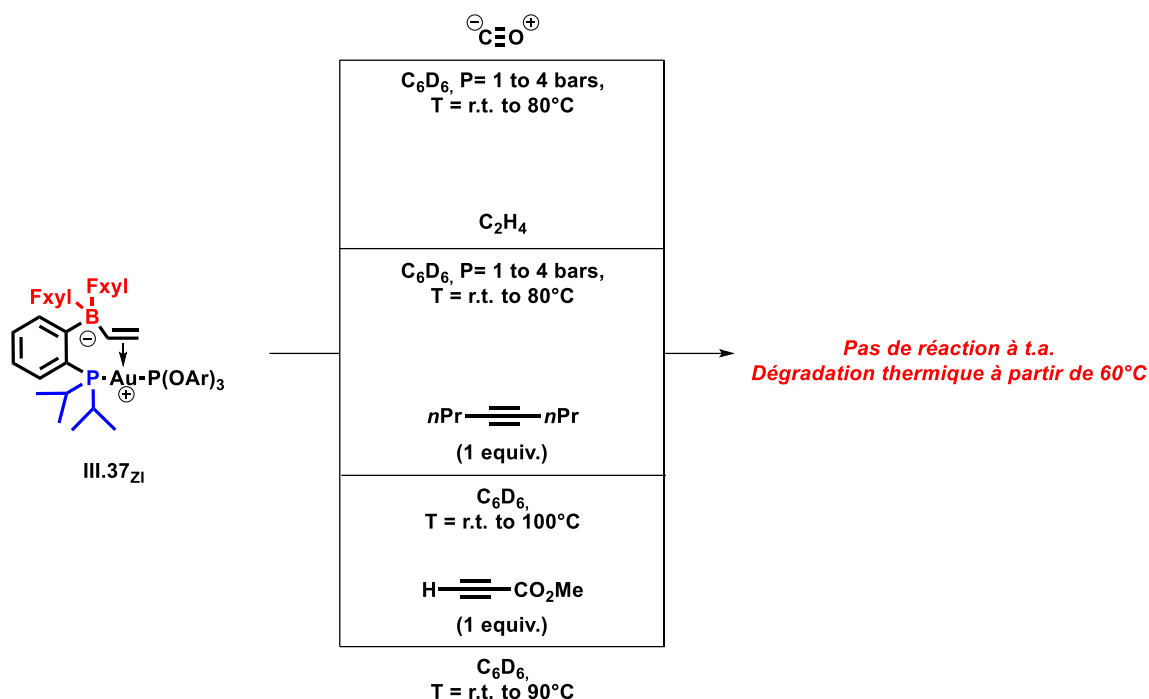


Schéma 35 : Tentatives d'activation de CO, C₂H₄, du 3-hexyne et du propiolate de méthyle à partir de **III.37z1**.

II.3.b – Une insertion fortuite

Nous avons vu précédemment que le caractère carbénoïde de l'isonitrile XylNC en fait un très bon ligand (*cf* échange de ligand entre le phosphite et l'isocyanide **Schéma 26**). Une fois coordiné, le centre carbénique peut présenter un certain caractère électrophile. La présence d'un fragment vinyle nucléophile sur le borate du complexe [ⁱPrPB^{Fxyl}(vinyl)]AuPCNXyl (**III.38**) nous a donc incité à examiner la possible migration intramoléculaire.

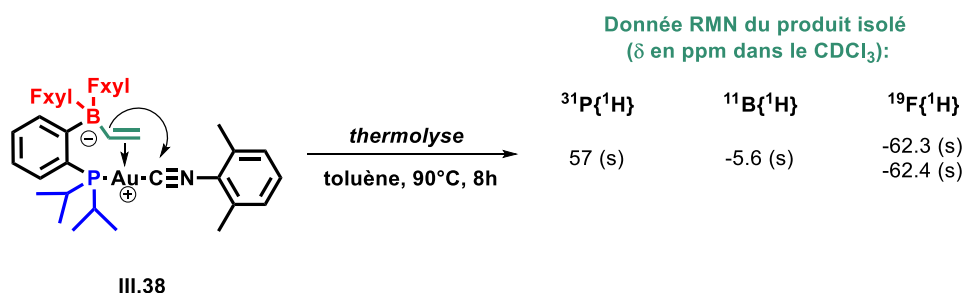
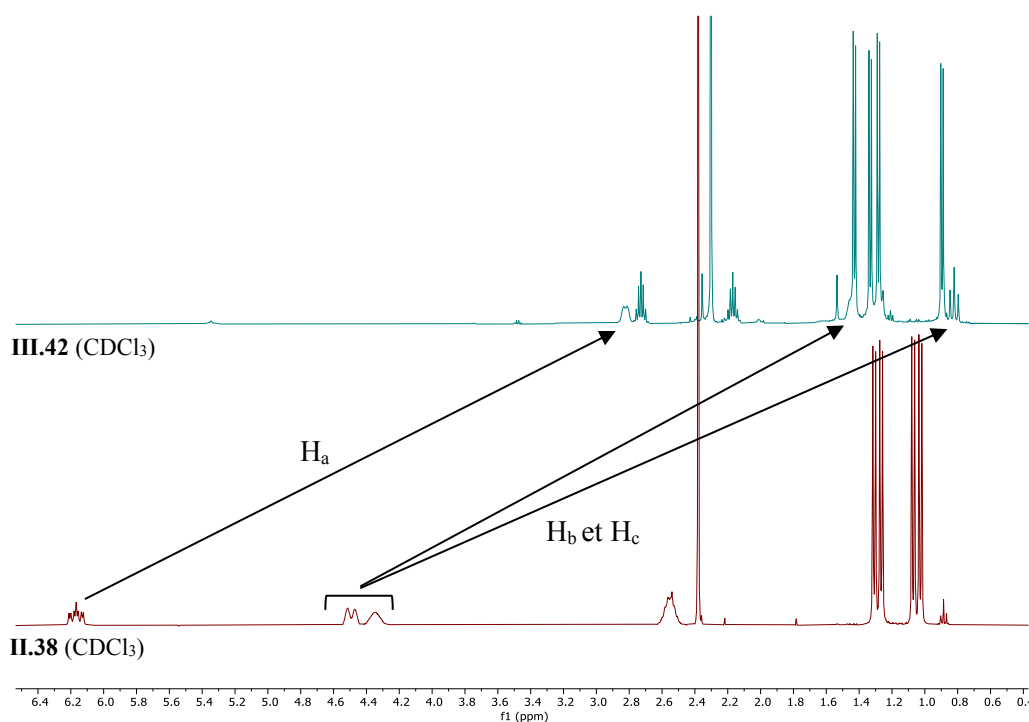


Schéma 36 : Thermolyse du complexe **III.38** à 90°C dans le toluène et données spectroscopiques après 8 heures de chauffage.

Un chauffage progressif jusqu'à 90°C d'une solution de **III.38** dans le toluène a été réalisé et la réaction a été suivie par RMN ³¹P{¹H} (**Schéma 36**). Une conversion totale est observée après 8 heures pendant lesquelles la solution jaunâtre devient intensément rouge et de légères traces de solide noir apparaissent (nanoparticules d'or). Le suivi en RMN ³¹P{¹H} indique la disparition du complexe de

départ à 53 ppm et l'apparition de deux signaux à 57 et 31 ppm dans un ratio 86 : 14. Deux cristallisations successives à -20°C et -80°C permettent de séparer ces deux produits. Ainsi les volatiles sont évaporés et le résidu est ensuite redispersé dans le pentane. La solution est filtrée et le surnageant est concentré avant d'être placé à -20°C. La première cristallisation conduit à un solide rouge identifié comme étant l'adduit $^{\text{Pr}}\text{PB}^{\text{FxyI}}/\text{XylINC}$ (RMN ^{31}P (C_6D_6): δ 31 ppm / RMN $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6): δ -7.6 ppm). La deuxième mène à l'isolement d'un solide blanc correspondant au produit observé à 57 ppm en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.



*Schéma 37 : Superposition des spectres RMN ^1H du complexe de départ **III.38** et du produit obtenue par thermolyse.*

Un tel déplacement chimique à champ faible est diagnostique d'un phosphore coordonné à l'Au(I) ou de la formation d'un phosphonium. La RMN $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ du produit isolé dévoile la formation d'un nouveau borate avec un singulet fort et intense à -5.6 ppm (contre un doublet à -9 ppm pour le complexe de départ). En RMN $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$, le produit final est observé sous la forme de deux singulets à -62.3 et -62.4 ppm (ratio 1/1) indiquant une désymétrisation du fragment borate avec deux groupements Fxyl non-équivalents. Les spectres RMN ^1H et $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ montrent quant à eux une transformation du fragment vinylique. Celle-ci se traduit notamment par la disparition des signaux vinyliques de **III.38** au profit d'un jeu de trois nouveaux signaux (*Schéma 37*). Un premier pseudo-triplet large est observé vers 2.82 ppm (H_a), un signal est dissimulé à 1.46 ppm et un troisième proton à 0.82 ppm résonne sous la forme d'un pseudo-triplet de doublet (H_b et H_c). Une expérience COSY ^1H - ^1H indique que les protons H_a , H_b et H_c couplent toujours entre eux et suggère que des carbones C_1 et C_2 liés. Les séquences HMBC, HSQC et J -mod indiquent que le proton à champ le plus faible est porté par un carbone tertiaire (C_1) ayant un déplacement chimique de 28.8 ppm. Les deux protons à champs forts sont liés au même carbone

secondaire résonnant à 15.8 ppm (C_2). Le blindage important des protons et carbones vinyliques est diagnostique d'une réaction dans laquelle les $C(sp^2)$ du groupement vinyle sont transformés en $C(sp^3)$. Les multiplicités des protons indiquent la présence d'un couplage $^3J_{PH}$ de 12.5 Hz pour H_a (7.8 Hz pour H_b ou H_c) témoignant de la proximité du phosphore et du proton H_a . Comme pour le produit de départ **III.38**, le C_1 résonne sous la forme d'un signal très large à peine visible, diagnostique de sa proximité au bore. Le champ particulièrement faible du carbone secondaire C_2 suggère qu'il soit probablement lié à l' $Au(I)$. Ensemble, ces données spectroscopiques permettent de conclure de manière univoque à la structure du produit **III.42** (*Schéma 38*).

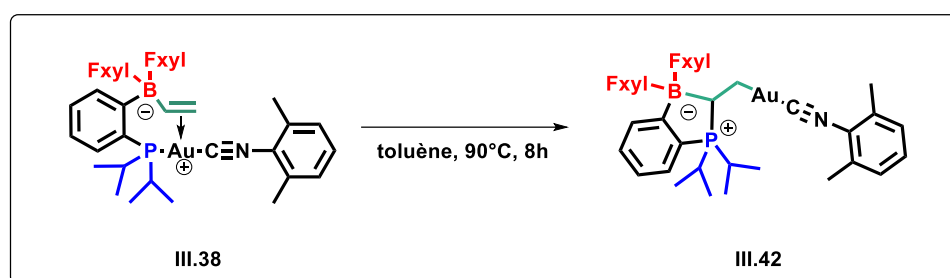
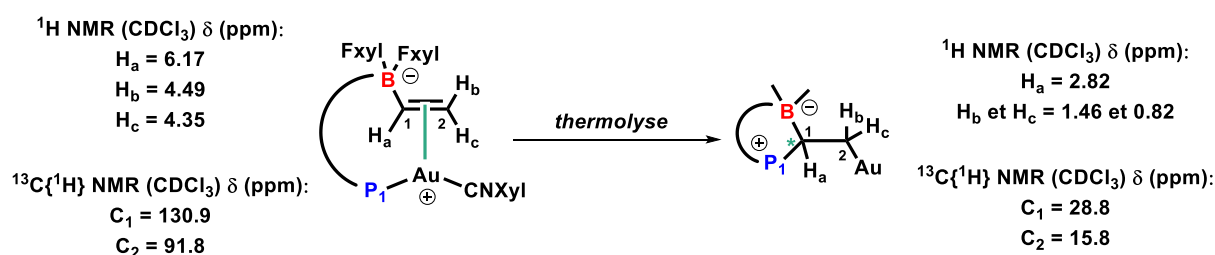


Schéma 38: Insertion du vinyle dans la liaison $Au(I)$ - P de **III.38**. Données spectroscopiques (haut) et schéma réactionnel (bas).

Des monocristaux du produit **III.42** ont pu être obtenus à partir d'une solution saturée dans le pentane après trois semaines à $-20^\circ C$. La structure analysée par DRX est représentée ci-dessous (*Schéma 39*). Il s'agit d'un complexe d' $Au(I)$ de géométrie linéaire avec un angle (C_2 - Au - C_{CNXyl}) de $175.2(1)^\circ$ proche de 180° . Les distances $P-C_1$ et $Au-C_2$, respectivement de $1.810(4)$ et $2.050(4)$ Å, confirment la formation de liaisons $P-C(sp^3)$ et $Au-C(sp^3)$. La liaison C_1-C_2 mesurée à $1.544(4)$ Å est en accord avec une simple liaison $C(sp^3)-C(sp^3)$. A titre comparatif, la liaison double C_1-C_2 du complexe **III.38** est estimée à $1.382(7)$ Å. Une élongation de 0.162 Å environ (12%) est donc observée après réaction. La courte distance $B-C_1$ ($1.689(4)$ Å) associée à une forte pyramidalisation du bore (Σ CBC = $328.6(3)^\circ$) confirme la présence d'un fragment borate. Les analyses RMN et l'étude par diffraction des rayons X mènent à la conclusion que le complexe **III.42** résulte de l'insertion du vinyle dans la liaison P - $Au(I)$ (*Schéma 38.bas*).

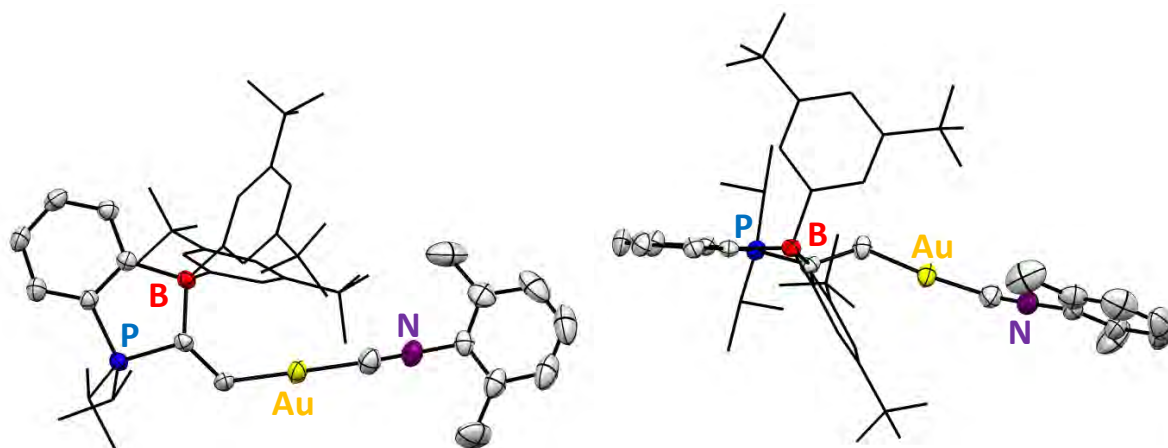


Schéma 39 : Structure cristalline de **III.42** (gauche : vue de dessus ; droite : vue de côté) obtenue par DRX. Représentation ORTEP à 50 % de probabilité de présence. Par soucis de clarté, les hydrogènes sont omis et les groupements *Fxyl* et *iPr* sont simplifiés en représentation filaire.

Pour conclure sur cette partie, la découverte fortuite de cette réactivité illustre très bien la puissance de l'association d'un ligand ambiphile et d'un métal (**Schéma 40**). Le complexe $(\text{ArO})_3\text{PAu}(\text{vinyl})$ (**III.36**) est un complexe dicoordiné linéaire d' $\text{Au}^{(I)}$ d^{10} à 14 électrons. Le caractère σ -donneur du fragment phosphine rend la coordination de ce dernier sur l' $\text{Au}(\text{I})$ très favorable tandis que la présence d'un fragment accepteur sur le ligand permet le transfert du vinyle de l' $\text{Au}(\text{I})$ vers le bore (en présence de phosphite). Un complexe zwitterionique **III.37_{ZI}** est de ce fait généré. La contrainte géométrique imposée au ligand ambiphile par l'espaceur *ortho*-phénylène positionne le groupement vinyle borate dans la première sphère de coordination du métal. Le bore agit ici comme une unité de stockage du substrat π . La proximité du bore et de l' $\text{Au}(\text{I})$ rend favorable une interaction stabilisante de type η^2 . Le ligand ambiphile permet ici l'isolement de complexes π d' $\text{Au}(\text{I})$ -alcène tricoordinés (complexes d^{10} à 16 électrons) très rares dans la littérature. Un échange de ligand entre le phosphite et un isonitrile mène à la formation d'un complexe analogue (**III.38**) dans lequel cette interaction est renforcée. L'activation du système π et la proximité de ce dernier par rapport à l' $\text{Au}(\text{I})$ rend énergétiquement accessible l'insertion de celui-ci dans la liaison P-Au(I) par thermolyse. La réactivité ainsi développée montre clairement la coopérativité entre le centre métallique et le fragment acide de Lewis.

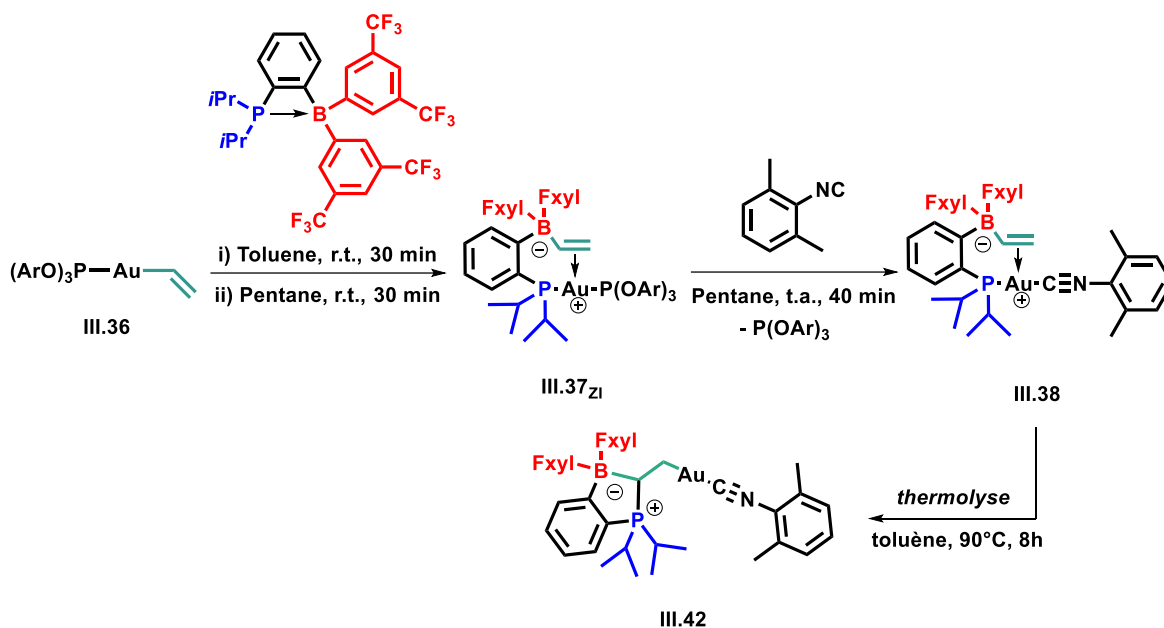


Schéma 40 : Mise en évidence du rôle coopératif du ligand ambiphile $iPrPB^{F_{xy}l}$ dans la séquence réactionnelle conduisant au produit **III.42** depuis le précurseur **III.34**.

Le réarrangement intramoléculaire conduisant à l'insertion du vinyle dans la liaison Au(I)-P fait écho aux travaux réalisés sur les transferts métallates^{49,50} et notamment à ceux réalisés par le groupe de Morken.⁵¹ En 2016, cette équipe met au point un coulage croisé « conjoint » conduisant de manière énantiosélective à la 1,2-dicarboboration d'alcènes (**Schéma 41**). Ce processus catalytique fait notamment intervenir un réarrangement 1,2-métallate induit par une espèce palladé électrophile. Le paradigme postulé par les auteurs est très similaire à celui observé dans notre cas avec la migration d'un groupement organique du vinylborate vers un C(sp^2) du fragment vinyle.

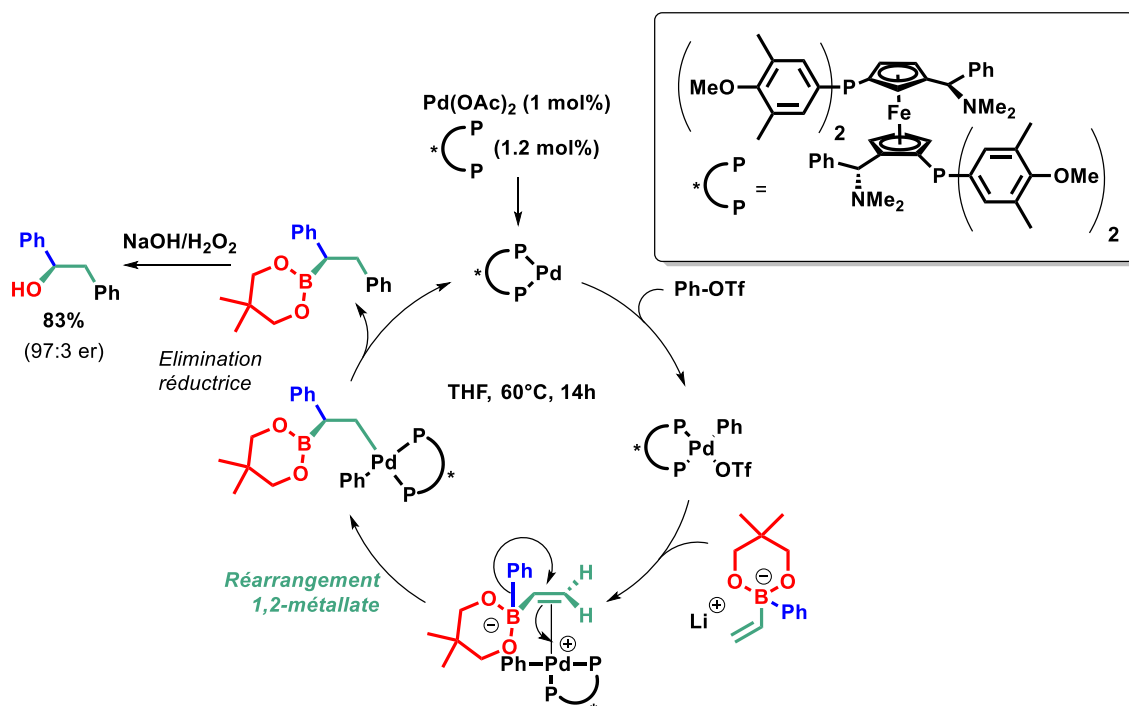


Schéma 41 : 1,1-carboration d'alcènes par réarrangement 1,2-métallate de vinylborate.

Afin de confirmer le rôle coopératif de l'accepteur dans notre système, une expérience similaire a été réalisée en présence d'une monophosphine borane moins acide de Lewis. Pour ce faire le ligand $i\text{PrPB}^{\text{Mes}}$ (**II.6**) dont l'atome de bore est substitué par des groupements mésityles a été préparé.⁵² Lorsque le ligand **II.6** est ajouté à une solution de **III.36** (**Schéma 42**) dans le dichlorométhane à température ambiante. Un contrôle par RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ montre une conversion totale atteinte en moins de 2 heures et la formation de deux nouvelles espèces (**Schéma 43**). La première, qui résonne à 131 ppm, a été attribuée à la phosphine libre tandis que la deuxième, à 59 ppm, a été assignée au complexe neutre **III.43_{ZN}** issu de la substitution de ligand (**Schéma 42**). Dans ce cas, aucun changement n'est observé après changement de solvant et passage au pentane. Après un chauffage de la solution pendant 8 heures à 110°C (en tube pression dans le benzène-*d*₆), l'apparition massive d'or métallique est constatée avec relargage du ligand libre $i\text{PrPB}^{\text{Mes}}$. Tous ces faits sont autant d'indices signalant une dégradation thermique de **III.43_{ZN}** sans formation de complexe zwitterionique **III.43_{ZI}** ni d'insertion du vinyle dans la liaison Au(I)-P. Ces données suggèrent une insertion possible que depuis le complexe π Au^(I)-alcène tricoordiné issu de l'abstraction et soulignent l'importance d'un accepteur fortement acide de Lewis.

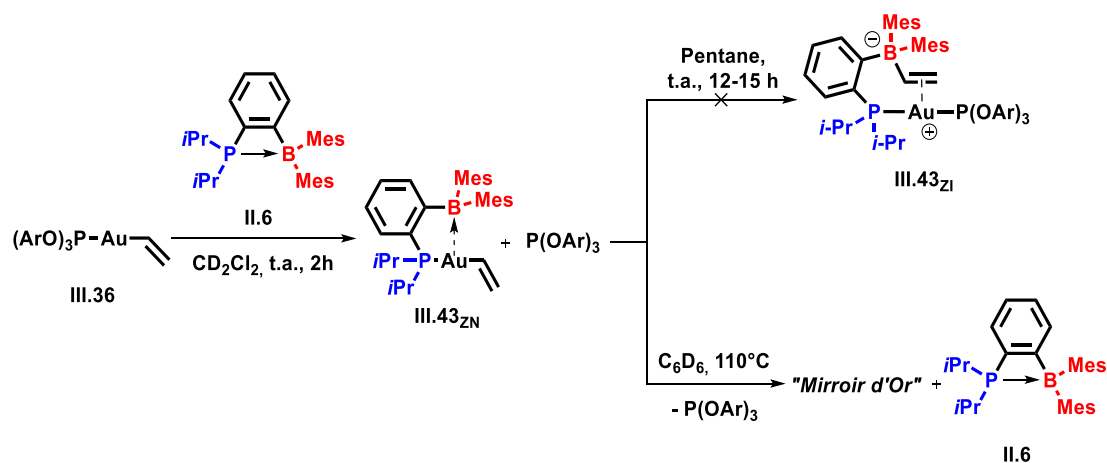


Schéma 42 : Absence d'insertion par thermolyse d'un mélange de $(i\text{PrPB}^{\text{Mes}})\text{Au}(\text{vinyl})$ et $(\text{ArO})_3\text{P}$.

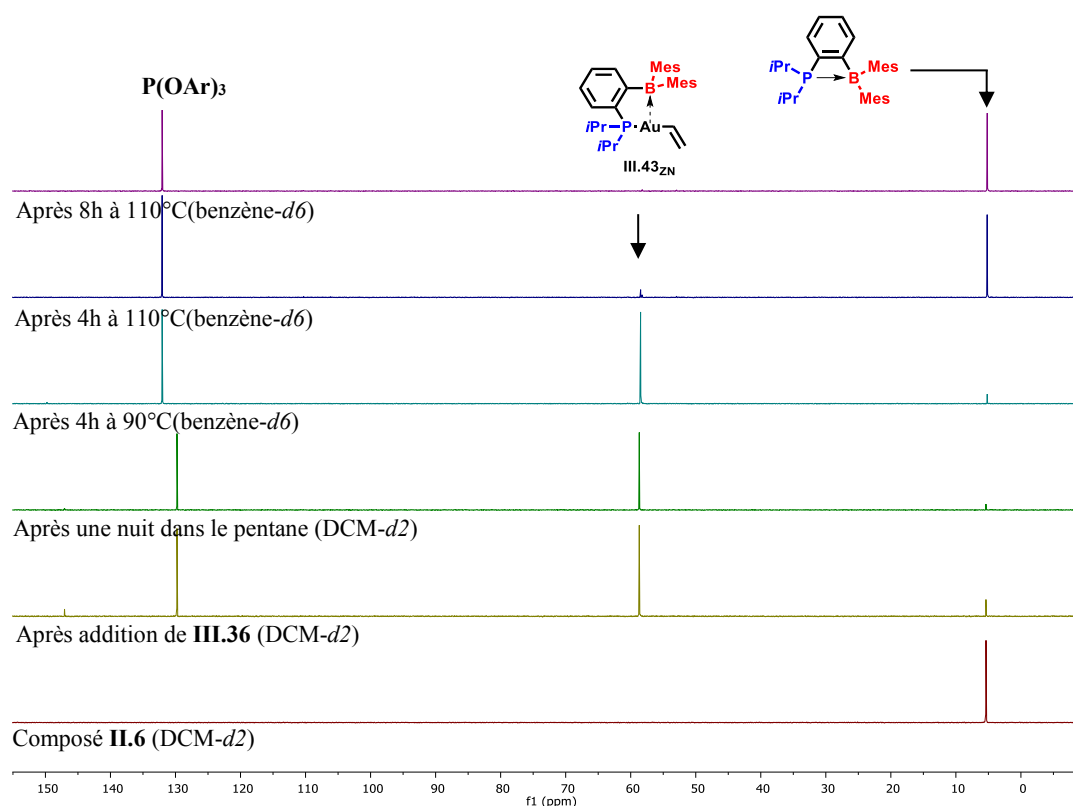


Schéma 43 : Suivi de la réaction entre **III.36** et **II.6** par $\text{RMN } ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

Les complexes **III.37_{ZI}** et **III.38** possèdent des caractéristiques structurales très similaires ne distinguant que par la nature du co-ligand. L'insertion du vinyle depuis **III.37_{ZI}** a par conséquent été étudiée afin de sonder l'impact du co-ligand. Une solution de **III.37_{ZI}** dans le toluène a été chauffée progressivement et contrôlée prudemment tout au long de la thermolyse (**Schéma 44**). Comme le montre la superposition des spectres ci-dessous (**Schéma 45**), aucune réaction ne se produit jusqu'à 60°C . A partir de 90°C , un précipité noir d'Or métallique apparaît massivement. Parallèlement, la formation de plusieurs espèces dont le relargage du phosphite est visible en $\text{RMN } ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Après 4h à 110°C , la totalité du complexe de départ a été consommé, une grande quantité de phosphite libre est présente dans

le mélange réactionnel et est accompagnée d'une multitude d'autres espèces phosphorées. Ces résultats témoignent d'une réaction non univoque correspondant très probablement à la décomposition thermique du complexe zwitterionique de départ. Il semble donc que le ligand L impacte également de manière dramatique sur la réactivité du complexe π . Tandis que l'activation thermique du complexe $[\text{iPrPB}^{\text{FxyI}}(\text{vinyl})]\text{AuCNXyl}$ permet l'insertion du vinyle dans la liaison P-Au(I), le complexe $[\text{iPrPB}^{\text{FxyI}}(\text{vinyl})]\text{AuP}(\text{OAr})_3$ se dégrade. Ce constat est difficilement rationalisable.

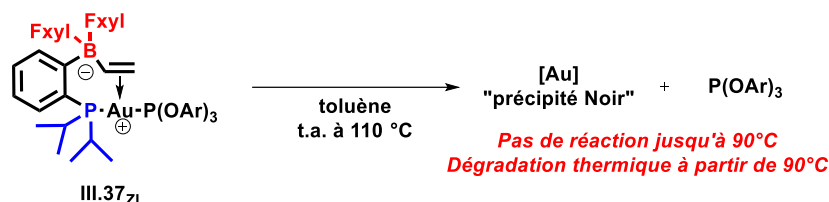


Schéma 44 : Absence d'insertion par thermolyse du complexe zwitterionique III.37_{ZI}.

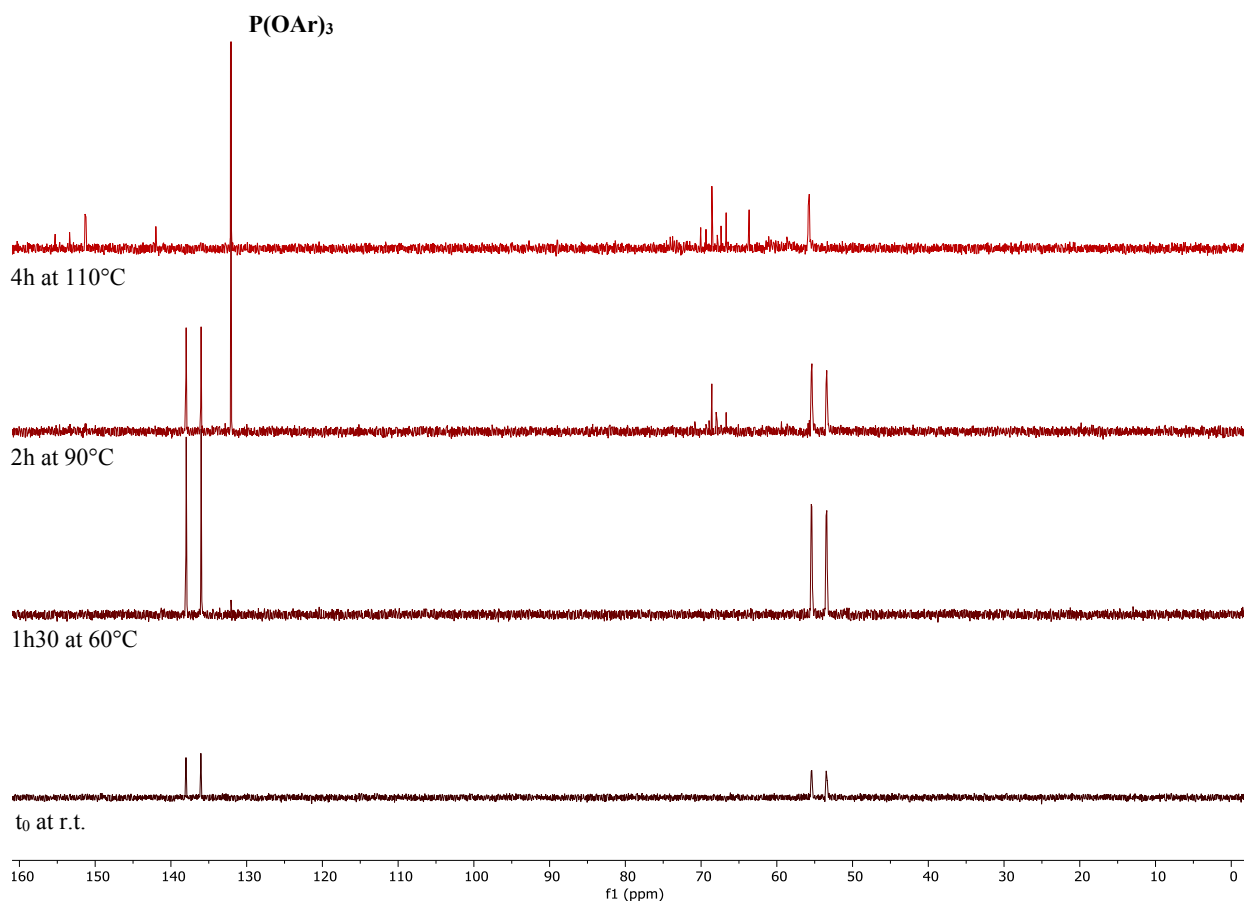


Schéma 45 : Suivi par RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la thermolyse du complexe III.37_{ZI}.

III – Etat de l’art sur l’insertion à l’Au(I)

Comme mentionné dans l’introduction générale de ce manuscrit, la capacité de l’Au(I) à activer les alcènes/alcynes vis-à-vis de l’addition d’un nucléophile a marqué son entrée en catalyse homogène. Depuis, cette réactivité s’est déclinée sous la forme de nombreuses transformations telles que l’hydratation, l’hydroalcoxylation, l’hydroamination, l’hydrothiolation, l’hydroarylation de liaisons multiples C-C ainsi que des réarrangements et des réactions de cyclo-addition et cyclo-isomérisation. Deux hypothèses sont avancées pour expliquer cette réactivité : un mécanisme dit de « sphère externe » et un autre plus rare de « sphère interne » (*Schéma 46*).

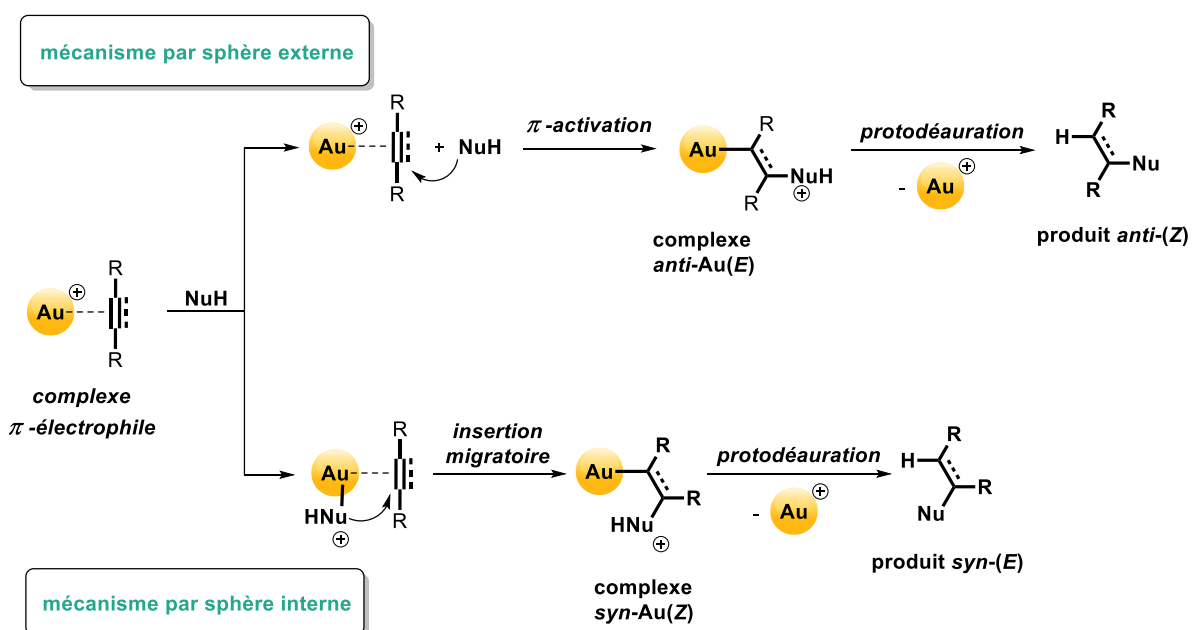


Schéma 46 : Deux mécanismes pour l’insertion.

Un complexe π -électrophile est tout d’abord généré en présence de substrats insaturés tels que les alcènes et les alcynes. La formation des complexes Au π -alcène ou Au π -alkyne entraîne l’activation du substrat qui est d’autant plus forte dans le cas de l’or dont la capacité à rétrodonner est faible. Puisque le transfert électronique s’effectue quasi-exclusivement du substrat π vers l’or, l’électrophilie du substrat s’en trouve exacerbée.

Dans le mécanisme par voie externe (*Schéma 46.haut*), l’addition d’un nucléophile en *anti* du métal mène à la formation d’un complexe *anti-Au(E)* présentant le fragment métallique et le nucléophile en position *trans*. Une protodéauration conduit à la formation du produit *anti-(Z)* possédant le nucléophile et l’hydrogène en position *trans*.

Dans le mécanisme par voie interne (*Schéma 46.bas*), le nucléophile se coordonne d’abord au centre métallique avant d’attaquer le système π activé. Ce processus se distingue du premier par le

caractère concerté de la transformation, conduisant cette fois-ci à un complexe **syn-Au(Z)**. La dernière étape de protodéauration permet le relargage du produit **syn-(E)** présentant le nucléophile et l'hydrogène en position *cis*.

Les différences entre ces chemins réactionnels se manifestent donc par une stéréodivergence. La quasi-totalité des complexes d'or favorisent un seul mécanisme, celui par voie « externe ». Seuls de très rares cas montrent le passage par la voie « interne ». L'insertion migratoire à l'Au(I) est un phénomène relativement peu connu à ce jour et demeure exotique dans le cas de l'Au(III).⁵³⁻⁵⁷ De ce fait, cette étape élémentaire fait encore l'objet d'études fondamentales intensives.

La réactivité observée dans nos travaux constitue une insertion formelle du vinyle dans la liaison Au(I)-P. Deux mécanismes sont donc envisageables : à savoir l'insertion migratoire ou l'*anti*-insertion. L'étude du déroulé stéréochimique de la transformation devrait donc permettre l'élucidation du mécanisme. Dans cette introduction, les réactions d'insertion à l'Au(I) et leurs stéréochimies seront donc discutées. Par conséquent les réactions courantes d'insertion d'alcynes seront décrites ainsi que celles d'alcènes beaucoup moins fréquentes. Enfin, les rares exemples d'insertion de systèmes insaturés dans la liaison Au-P seront évoqués afin de situer l'ensemble des résultats obtenus.

III.1 - Insertion d'alcynes

Si la chimie de l'or connaît depuis quelques années un essor, les exemples de *syn*-insertion n'en sont pas moins anecdotiques. L'avènement de la chimie de l'or est marqué par les travaux pionniers de Teles et Tanaka qui furent les premiers à développer des systèmes catalytiques à l'Au(I) (**Schéma 2**).

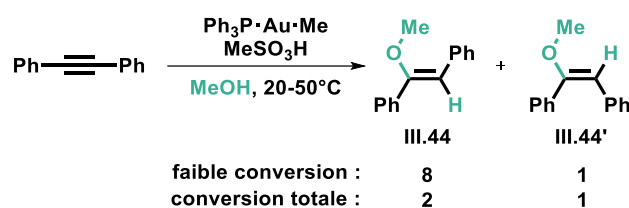


Schéma 47 : Hydrométhoxylation du phénylacétylène (ratio des produits d'addition *anti* et *syn* en fonction de la conversion)

En effet, en 1998 ils décrivent la première hydroalcoxylation d'alcynes catalysée à l'Au(I).⁵⁸ L'espèce catalytiquement active est un complexe cationique $[\text{Ph}_3\text{PAu}]^+$ généré *in situ* par addition d'acide méthylsulfonique sur le pré-catalyseur Ph_3PAuMe en présence de diphénylacétylène dans le méthanol. Les auteurs observent la formation de deux produits **III.44** et **III.44'** dont les proportions évoluent au cours de la réaction. Un mécanisme par « sphère interne » est alors évoqué (**Schéma 48**). Pour se faire les auteurs s'appuient sur des calculs *ab initio* prenant pour référence l'hydrométhoxylation du propyne. Les auteurs postulent la formation d'un complexe tricoordiné d^{10} à 16 électrons (composé

III.46) par coordination du méthanol sur le complexe π -électrophile **III.45**. Les calculs indiquent un processus exothermique ($-24 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Les deux partenaires étant dans la sphère de coordination du métal, une étape de *syn*-insertion mènerait à la formation du complexe **III.47** présentant une interaction $\text{Au}\cdots\text{H}$ stabilisante (environ $-10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Par la suite, une prototropie conduirait à la formation de **III.48** à partir du complexe Au -(vinyl). Une faible barrière de rotation autour de la liaison $\text{C}(sp^3)\text{-C}(sp^2)$ est évoquée et pourrait être à l'origine de l'obtention d'un mélange des intermédiaires **III.49** et **III.49'** générés par déauration de **III.48**. Une dernière étape de décooordination du substrat insaturé permet le relargage des produits de *syn*- et *anti*-insertion (**III.50** et **III.50'**) sous la forme d'un mélange. Cette rotation pourrait expliquer l'évolution du ratio **III.44/III.44'** (*Schéma 47*) qui se rapproche en fin de réaction de l'équilibre thermodynamique.⁵⁹

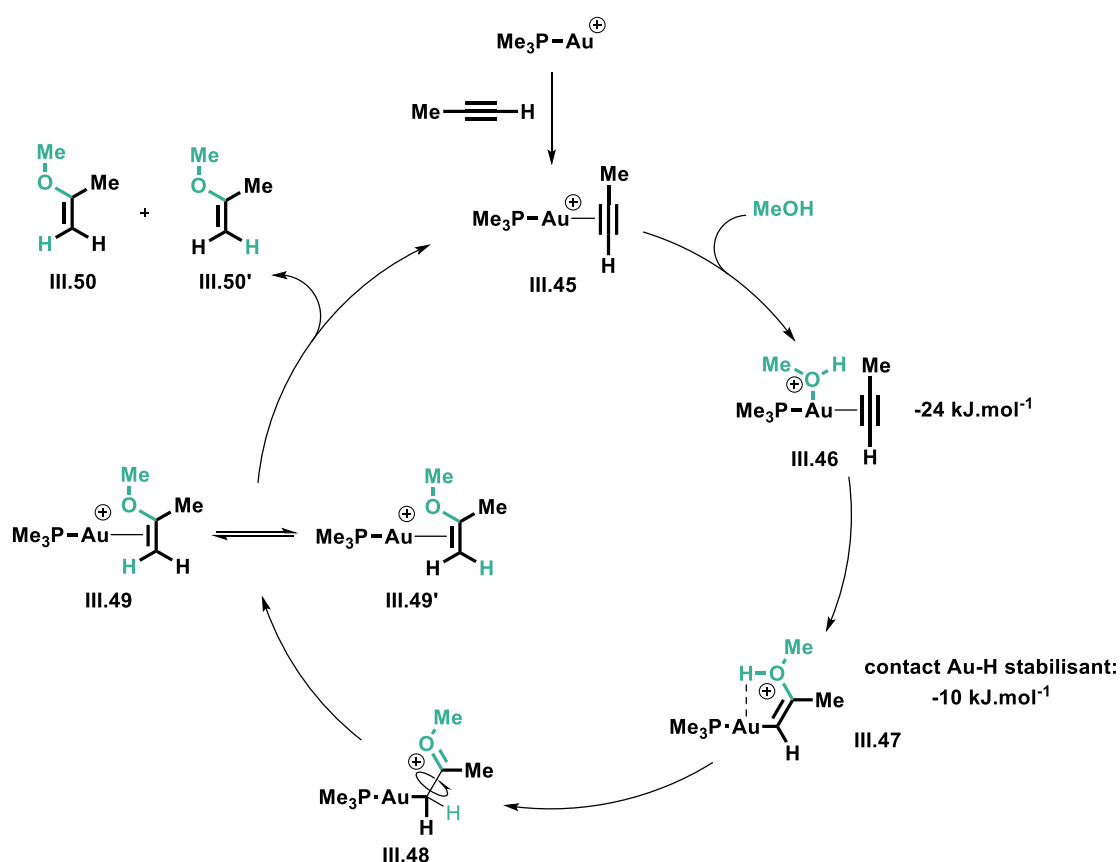


Schéma 48 : Mécanisme proposé pour l'hydrométhoxylation du propyne.

En 2003, inspiré des travaux de Teles, le groupe de Tanaka décrit la première hydroamination d'alcynes utilisant le même système catalytique (*Schéma 49*).⁶⁰ Dans les conditions catalytiques, la réaction d'arylacétylènes avec des anilines substituées conduit à la formation d'énamines à 70°C qui par tautomérie s'isomérisent en imines **III.51** (forme thermodynamique plus stable). Là aussi, un mécanisme par voie « interne » est préféré par analogie avec l'hydroalcoxylation et au regard d'une faible influence de l'encombrement de l'aniline sur la cinétique de la réaction. Selon les auteurs, la

tendance inverse serait attendue dans un mécanisme par π -activation où l'aniline jouerait le rôle de nucléophile.

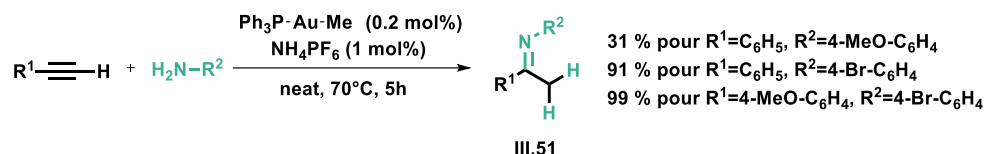


Schéma 49 : Hydroamination d'alcynes terminaux avec des dérivés d'anilines.

Néanmoins ces explications ne sont que spéculatives et il faut attendre 2008 pour que des arguments plus convaincants soient avancés.⁶¹ Guy Bertrand développe un nouveau catalyseur d'Au(I) cationique portant un ligand CycloAminoAlkyle Carbène (CAAC) et démontre son activité dans un processus d'addition de l'ammoniac sur un alcyne, alors inconnu à l'or (**Schéma 50**). Lors de cette étude, un mécanisme par sphère interne est à nouveau évoqué. La tautomérie de l'espèce générée conduit à la formation d'une imine ne permettant de déterminer la stéréosélectivité du produit d'addition et de conclure quant au mécanisme (*syn* ou *anti*-insertion).

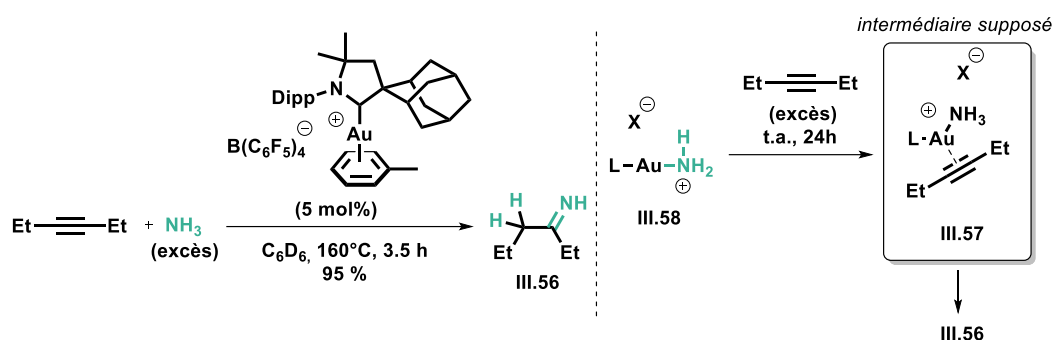


Schéma 50 : Hydroamination d'un alcyne interne par l'ammoniac (à gauche). Etudes stœchiométriques, isolement et réactivité de l'intermédiaire de Werner (à droite).

Les auteurs démontrent par des études stœchiométriques que le complexe de Werner (**III.58**) est l'espèce active en catalyse. Sur la base de ces observations ils postulent la formation d'un intermédiaire d'Au(I) tricoordiné **III.57** dans lequel les deux partenaires sont coordonnés au métal, impliquant ainsi un mécanisme par « sphère interne ». L'existence de cet intermédiaire avait déjà été évoquée par Teles dans les travaux vus précédemment.

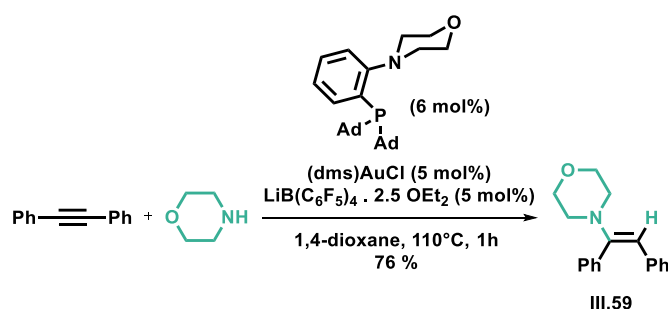


Schéma 51 : Hydroamination d'un alcyne interne par la morpholine.

Plus tard le groupe de Stradiotto développe une méthodologie similaire pour l'hydroamination d'alcynes internes avec la morpholine comme partenaire (*Schéma 51*). Les mêmes études stœchiométriques que celles réalisées par le groupe de Bertrand ont été menées et conduisent aux mêmes conclusions.⁶² Cependant l'amine utilisée étant une amine secondaire, la tautomérie est impossible. Le produit de la réaction est une énamine portant le fragment morpholine et l'hydrogène en position *cis* supposant donc un passage par insertion migratoire (mécanisme « sphère interne »).

Toutefois en 2014, des études de Maier viennent remettre en cause les conclusions tirées par Bertrand et Stradiotto.⁶³ Dans ces travaux, les auteurs développent une réaction catalytique de cycloisomérisation intramoléculaire 5-endo-*dig* d'ynamines conduisant à un mélange des produits **III.63** et **III.64** (*Schéma 52*). Au début de la réaction, la formation transitoire de sels d'auro-imminiums **III.61** se transformant en **III.62** est observée. Des études stœchiométriques mettant en réaction un catalyseur moins encombré $[\text{Ph}_3\text{PAuNCMe}]\text{SbF}_6$ avec un faible excès du substrat mène à un mélange du sel auro-iminium **III.66** (analogue de **III.62**) ainsi qu'au composé diauré **III.65**. Ce dernier correspond au piégeage de l'intermédiaire *trans* Au-(vinyl) issu d'un mécanisme par voie « externe ». De manière intéressante, les auteurs ont également synthétisé **III.62** et démontré que ce dernier est issu d'une réaction entre le produit **III.63** et l'espèce catalytique $[\text{LAuNCMe}]\text{SbF}_6$.

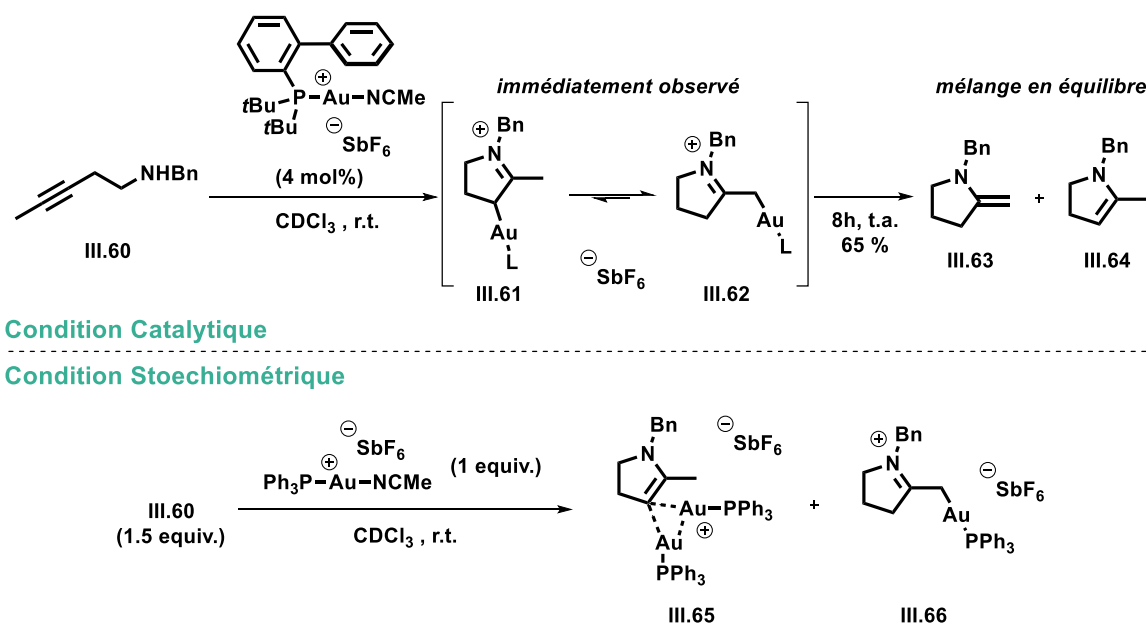


Schéma 52 : Cycloisomérisation d'ynamine catalysée à l'or(I) (en haut) et études stœchiométriques (en bas).

Afin de confirmer ces conclusions quant à la stéréochimie *syn* obtenue dans les travaux de Bertrand et Stradiotto, les énamines **II.59** et **III.68** ont été préparées (*Schéma 53*). En présence du complexe cationique et d'un piège à proton (CaH_2), les deux diastéréoisomères mènent au même complexe auro-iminium **III.67**. Dans les deux cas, l'ajout d'un nucléophile permettant le piégeage du métal et le relargage du produit conduit à la seule formation de l'énamine **III.59**. En effet, une libre rotation possible de la liaison simple $\text{R}_2\text{NC-CAu}$ dans l'intermédiaire **III.67** (*Schéma 53*) permet

l'établissement d'un équilibre à l'origine de la conversion de l'énamine **III.68** en faveur de **III.59** thermodynamiquement plus stable. Cette expérience met pour la première fois en lumière l'existence d'un phénomène d'isomérisation se produisant dans les conditions catalytiques et explique pourquoi le produit de *syn*-insertion est obtenu par Stradiotto malgré un mécanisme par voie « externe ».

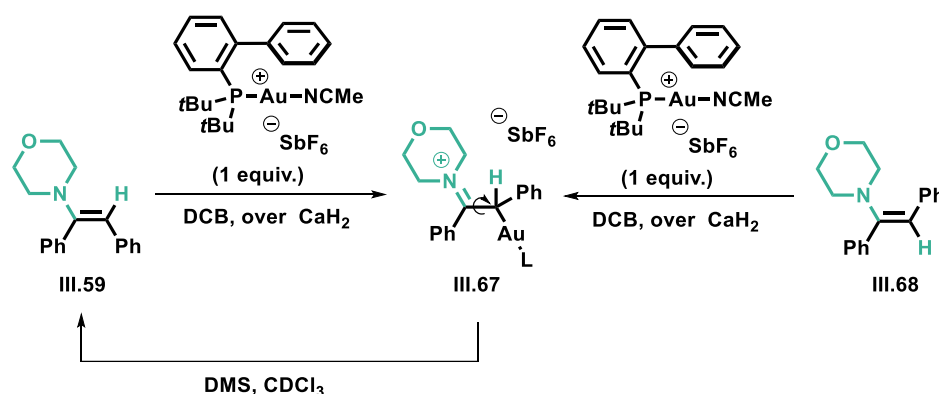


Schéma 53 : Exemplification de l'équilibre via formation de sel d'auro-iminium.

Maier prouve ainsi l'occurrence d'un mécanisme par "sphere externe" dans les hydroaminations catalytiques à l'Au(I). De surcroît des études théoriques (DFT) ultérieures de la réaction développée par le groupe de Guy Bertrand montre que l'état de transition de la *syn*-insertion est destabilisée d'environ 10.1 kcal.mol⁻¹ par rapport à celui de l'addition *anti*. Dans les travaux d'hydroalcoxylation de Teles, la variation du ratio *anti*-(*Z*) / *syn*-(*E*) au cours de la réaction est informatif d'un mécanisme d'isomérisation similaire.⁵⁹ Depuis, des complexes Au(I)-amine et Au(I)-phénoxide ont été isolés et leur réactivité envers des alcynes ont été étudiées.^{64,65} Aucune réaction n'a été observée même à haute température. Ce constat indique d'une part que ces composés ne sont pas actifs dans l'insertion de substrats π dans les liaisons Au-N et Au-O, d'autre part que le processus de *syn*-insertion n'est pas accessible énergétiquement (**Schéma 54**).

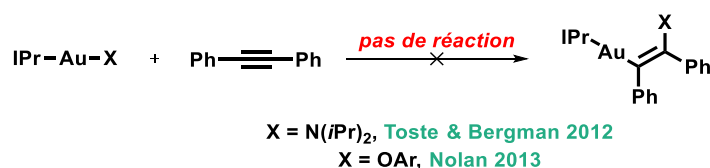


Schéma 54 : Absence d'insertion dans les liaisons Au-N et Au-O.

Bien que déjà connu à l'Au(III), c'est en 2003 que le groupe de Reetz décrit le premier exemple d'hydroarylation catalysé à l'Au(I).⁶⁶ En présence d'un co-catalyseur abstracteur d'halogène, une espèce d'Au(I) cationique stabilisée par un ligand L est générée à partir d'un pré-catalyseur de type L-Au-Cl. Cette dernière se révèle être catalytiquement active dans des processus d'hydroarylations entre des arènes riches et des alcynes activés. Les auteurs observent notamment que la réaction entre le mésitylène et l'ynoate **III.69** conduit quasi-exclusivement à la formation de **III.70** dans la configuration (*Z*). Ceci

avec un bon rendement et dans des conditions douces (50°C) (*Schéma 55*). Dans ce cas, la stéréosélectivité de la réaction confirme sans ambiguïté l'*anti*-addition du nucléophile carboné sur le substrat insaturé.

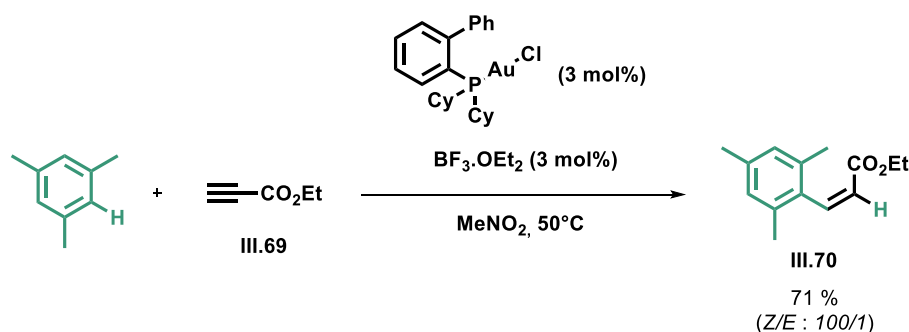


Schéma 55 : Addition de type Friedel-Crafts d'aryles riches en électrons sur des alcynes activés catalysée à l'or(I).

Cependant de rares exemples de *syn*-insertion d'alcynes existent dans la littérature. Les premiers cas ont été décrit par notre équipe et concernent l'insertion d'alcynes dans la liaison Au-Si du complexe $\text{Ph}_3\text{PAuSi}(\text{Ph}_2t\text{Bu})$ (*Schéma 56.haut*).^{67,68} Les produits générés (**III.71**) adoptent une configuration dans laquelle le fragment Au(I) et SiR_3 sont en position *cis*, témoignant sans ambiguïté d'un mécanisme par « sphère interne ».^c Des études cinétiques ont été réalisées avec plusieurs alcynes et indiquent des réactions du premier ordre par rapport aux substrats insaturés et au complexe d'or. La transformation étudiée est donc une étape élémentaire venant ainsi corroborer l'hypothèse d'une insertion migratoire. L'insertion du méthyle propiolate a été réalisée à plusieurs températures ($k_{\text{obs}} = 6.77 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}\text{M}^{-1}$ à température ambiante) et une analyse d'Eyring a permis de déterminer une enthalpie d'activation (ΔH^\ddagger) de 13.7 kcal.mol⁻¹. Ces investigations montrent également que la cinétique de la réaction augmente avec l'appauvrissement de l'alcyne en électrons (*cf* temps de réactions dans le *Schéma 56.haut*). Des études DFT ont été menées parallèlement afin de déterminer le chemin réactionnel le plus favorable. Il s'agit d'un procédé en deux temps avec une coordination menant à un complexe tricoordiné suivie d'une insertion migratoire cinétiquement déterminante. La barrière d'activation estimée à environ 11.5 kcal.mol⁻¹ est proche de celle mesurée expérimentalement et une généralisation de l'étude théorique à plusieurs alcynes indique une réaction plus rapide pour les alcynes pauvres (*cf* enthalpie d'activation dans le *Schéma 56.haut*).

^c La formation du produit **III.72** sera discutée plus tard lors de la présentation des rares insertion de systèmes π ans la liaison Au(I)-P.

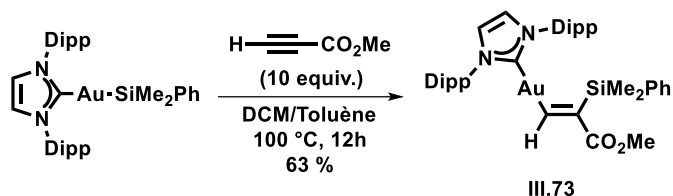
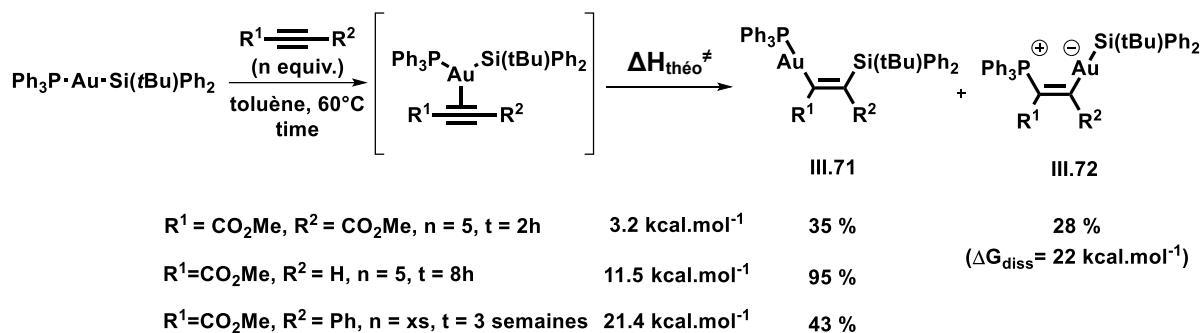


Schéma 56 : *Syn-insertion d'alcynes dans la liaison Au-Si d'un complexe neutre $R_3\text{PAu(I)SiR}_3$ (haut) et NHCAu(I)SiR_3 (bas).*

Une différence dans les modes de coordination impliqués peut permettre d'expliquer la différence de réactivité avec ceux évoqués précédemment. La coordination d'un alcyne sur $[\text{LAu}]^+$ implique une donation de l'orbitale HOMO de l'alcyne (π_{CC}) dans la LUMO du fragment métallique (σ_{PAu}^*). Une balance donation/rétrodonation différente de celle habituellement observée pour les complexes cationiques monocoordinés d'or(I) $[\text{L-Au}]^+$ a pu être établie dans les complexes neutres $\text{Ph}_3\text{PAuSiR}_3$. En effet, dans ces espèces, une donation de la HOMO du complexe (combinaison de σ_{AuSi} et d_{yz}) vers la LUMO de l'alcyne (π_{CC}^*) a lieu. Ceci est cohérent avec les résultats expérimentaux. En effet, une réaction plus rapide est observée avec un ligand riche en électrons tel que PMe_3 . Cette réactivité se montre fortement régiosélective. Dans une autre étude, l'insertion d'alcyne dans la liaison Au-Si a été généralisée à un complexe de type NHCAuSiR_3 (**Schéma 56.bas**).⁶⁹ La stéréochimie du produit montre un fragment auré en position *cis* du groupement silylé, confirmant là aussi un processus *syn*. Néanmoins le NHC étant stériquement plus gros, la régiosélectivité s'en retrouve inversée.

Pour conclure, les complexes d'Au(I) se sont révélés extrêmement puissants vis-à-vis de l'activation des alcynes. Depuis les années 2000, de nombreux travaux ont démontré leur efficacité ainsi que leur versatilité à promouvoir l'insertion de liaisons multiples dans des liaisons O-H, N-H, S-H et C-H. Grâce à de récentes études fondamentales, il est aujourd'hui clair que ces transformations procèdent par π -activation (mécanisme par voie « externe »). Toutefois, dans de rares cas, l'insertion migratoire (mécanisme par voie « interne ») de ces substrats insaturés dans des liaisons Au-Si s'est avérée possible.

III.2 - Insertion d'alcène à l'Au(I)

De manière générale, la π -interaction du centre métallique avec l'alcène se révèle être plus stabilisante que celle des alcynes (**Schéma 58**). A titre d'exemple, l'enthalpie de formation du complexe π avec AuCl est de $-37.5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ avec le styrène et de $-34.7 \text{ kcal.mol}^{-1}$ avec le phénylacétylène.⁷⁰ Les HOMO π des alcènes étant plus haute en énergie, les interactions η^2 avec les alcènes sont par conséquent plus fortes qu'avec les alcynes et les complexes correspondants sont plus stables.^{71,72} Toutefois, en conséquence indirecte, les LUMO des alcynes activés sont plus accessibles que celles des alcènes. Les complexes d'alcynes sont donc plus réactifs vis-à-vis de l'addition de nucléophiles (**Schéma 58**). Ce phénomène a très largement été constaté au travers des cycloisomérisations d'énynes.

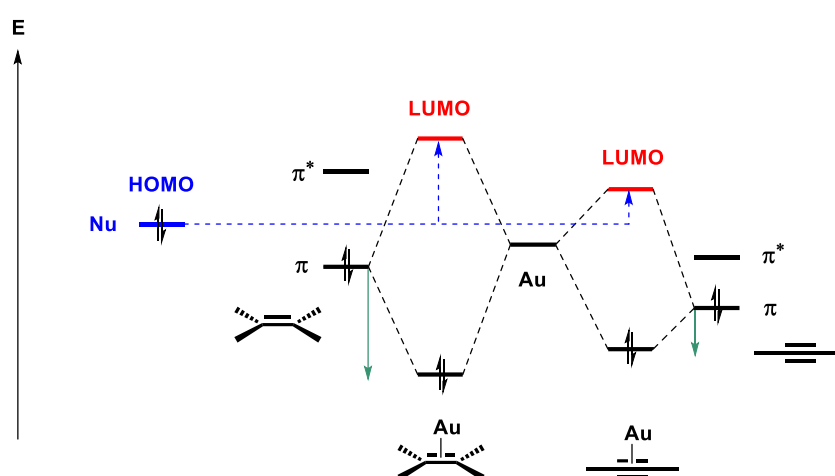


Schéma 58 : Diagramme énergétique représentant l'interaction η^2 entre alcène/alcyne et l'or.

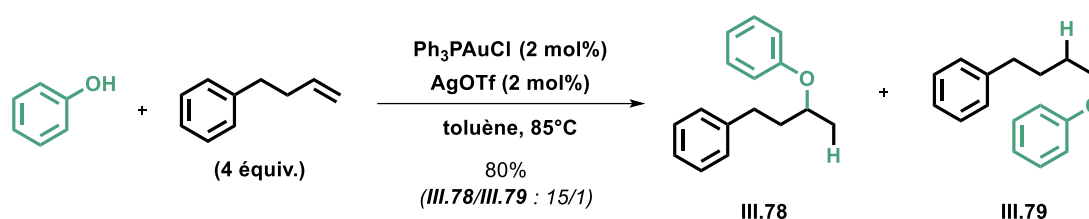
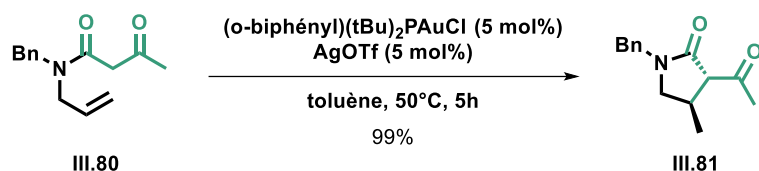


Schéma 59 : Addition intermoléculaire du phénol sur des alcènes catalysée à l'Au(I).

En 2005, He reporte le premier exemple d'hydroalcoxylation d'alcènes avec des alcools aromatiques (et d'acides carboxyliques).⁷³ Dans ces travaux, les auteurs démontrent l'aptitude de $[\text{Ph}_3\text{PAu}]^+$ à catalyser l'addition du phénol sur le 4-phényl-1-butène en conditions douces avec un rendement de 80% (**Schéma 59**). Comme pour les alcynes, l'obtention majoritaire de **III.78** (mélange 15/1 de **III.78/III.79**) indique une réactivité de type Markovnikov. Bien qu'un mécanisme par π -activation (addition *anti*) soit dès lors proposé, aucune étude n'a été menée afin de le confirmer.



Che, 2007

Bourissou, 2019

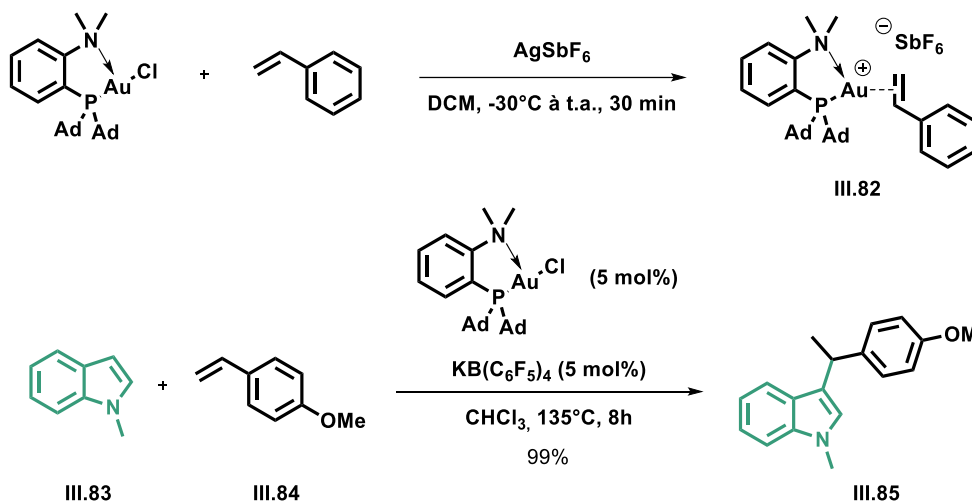
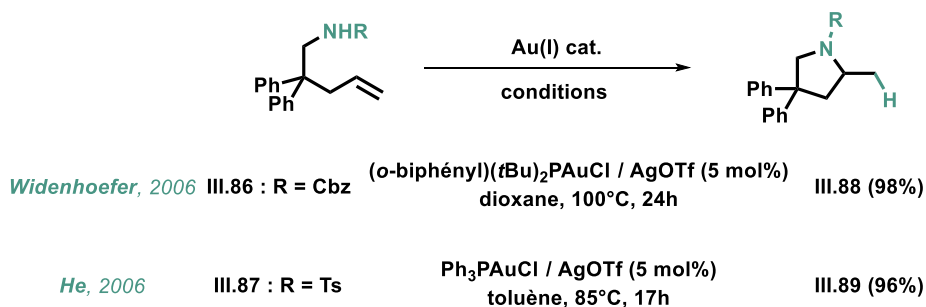


Schéma 60 : Addition intramoléculaire de β -cétamide (haut) et hydroarylation intermoléculaire d'indole (bas) sur des oléfines catalysées à l' Au(I) .

Respectant le principe d'économie d'atomes, l'insertion formelle d'alcènes dans des liaisons C-H représente une réactivité de choix pour la fonctionnalisation de dérivés aliphatiques. Cependant la faible nucléophilie des fragments carbonés combinée à la faible activation des liaisons C=C rendent cette transformation difficile. Toutefois, l'équipe de Che décrit en 2007 le premier exemple d'addition intramoléculaire de nucléophiles carbonés sur des alcènes catalysée à l' Au(I) (**Schéma 60.haut**). En plus d'être entropiquement favorisée, la cyclisation est facilitée par la bonne labilité de la liaison C-H des groupements β -cétamides.⁷⁴ Peu de temps après, la même équipe tire parti de la nucléophilie des dérivés indoliques pour développer l'hydrohétéroarylation intermoléculaire d'une grande variété d'alcènes riches en électrons.⁷⁵ Bien que l'activation d'arylalcènes se montre efficace par thermolyse, celle des alcènes aliphatiques requiert une assistance par micro-onde pour obtenir de bons rendements. Des réactions compétitives entre deux partenaires arylalcènes ont été réalisées et indiquent une accélération de la cinétique dans le cas d'alcènes riches en électrons. Sur la base de ces observations, les auteurs proposent un mécanisme mettant en jeu un complexe π -électrophile. Dans des travaux récents réalisés par notre équipe, l'utilisation de ligands chélates ($\text{P}^{\wedge}\text{N}$) permet de confirmer cette hypothèse (**Schéma 60.bas**).⁴⁷ L'ajout d' AgSbF_6 à une solution de styrène et de $(\text{MeDalPhos})\text{AuCl}$ entraîne la formation du complexe cationique Au(I) -alcène **III.82** suffisamment stable pour pouvoir être isolé (**Schéma 60.bas**). Dans des conditions similaires, la thermolyse d'un mélange d'alcène **III.84** et d'indole **III.83** mène à la formation de **III.85** en présence d'une quantité catalytique de $(\text{MeDalPhos})\text{AuCl}$ et d'abstracteur $\text{KB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$. Ces observations confirment le passage par un complexe π -électrophile auparavant supposé par He.



Toste, 2010

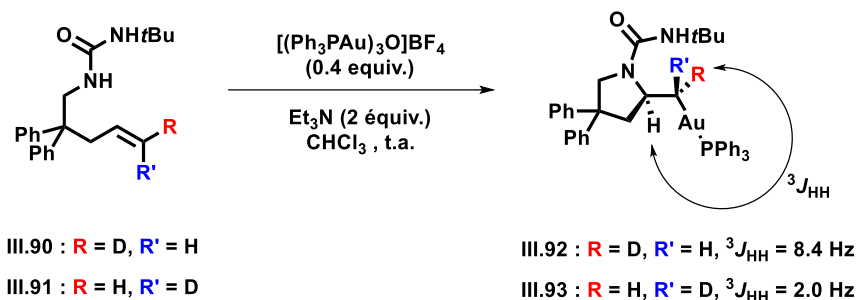


Schéma 61 : Premières hydroaminations intramoléculaires d'alcènes catalysées à l'Au(I) (haut) et étude mécanistiques par marquage isotopique (bas).

Peu de temps après les premières études de He, une série de travaux portant sur l'hydroamination d'alcènes non-activés est publiée. De manière simultanée, les équipes de Widenhoefer et He décrivent respectivement les premiers exemples d'hydroaminations intramoléculaires d'alcénylcarbammates (III.86) et d'alcénylsulfonamides (III.87) (**Schéma 61.haut**).^{76,77} Les auteurs observent qu'en présence d'abstracteur d'halogène (AgOTf), les complexes de type R₃PAuCl conduisent sous thermolyse à la cyclisation 5-*exo*-trig des substrats III.86 et III.87 entraînant la formation respective de III.88 et III.89 avec de très bon rendements. He reporte également l'efficacité de son système à promouvoir l'hydroamination intermoléculaire entre une grande variété d'alcènes et les sulfonamides. Dans son étude, He apporte les premières évidences mécanistiques par marquage isotopique-*d2* des substrats. Partant du postulat que la protodémétallation s'opère avec rétention de configuration, la stéréochimie du produit d'hydroamination (déterminé par RMN ¹H) corrobore l'hypothèse de l'addition *anti*. Cet argument ne constituant qu'une preuve indirecte, le groupe de Toste ira plus loin quelques années plus tard en parvenant à isoler un nouvel intermédiaire réactionnel lors d'investigations portant sur une réactivité très proche (**Schéma 61.bas**), tirant profit de la résistance de la liaison Au-C(sp³) (générée par insertion d'alcène) dans des conditions de proto-déauration.⁷⁸ Les auteurs remarquent qu'en présence de base (Et₃N) la réaction peut être stoppée directement après l'addition nucléophile. Le produit d'auroamination étant isolable, un marquage isotopique des substrats III.90 et III.91 a été réalisé. La présence de 0.4 équivalent de [(Ph₃PAu)₃O]BF₄ (source de [Ph₃PAu]⁺) et de 2 équivalents de Et₃N conduit sélectivement à la formation respective de III.92 et III.93 dont les structures ont pu être résolues par l'étude des constantes ³J_{HH} (**Schéma 61.bas**). Par conséquent les auteurs apportent les premières

évidences directes du passage par l'*anti*-addition du nucléophile azoté (mécanisme par sphère « externe »), confirmant de nouveau les conclusions de He.

Sur la base de ces résultats (liste non-exhaustive) et par analogie avec les travaux plus avancés sur l'activation des alcynes, il est généralement admis que l'insertion des alcènes procède par succession des étapes élémentaires suivantes : (i) formation d'un complexes Au(I)-alcène, (ii) addition du nucléophile en *anti* de l'or suivie par (iii) protodéauration permettant le relargage du produit et la génération du catalyseur. A ce jour aucun exemple univoque de *syn*-insertion d'alcène à l'Au(I) n'a été publié. Néanmoins certains travaux sur l'hydrothiolation méritent une attention particulière.

III.3 – Insertion Au(I)-P

Le premier cas de phosphinoauration publié a été observé par notre équipe lors de l'étude de la *syn*-insertion d'alcynes dans la liaison Au(I)-Si discuté plus tôt (**Schéma 63**). Dans le cas particulier de la réaction entre $\text{Ph}_3\text{PAuSi}(\text{Ph}_2t\text{Bu})$ et le diméthyle acétylènedicarboxylate (DMAD) (alcyne très appauvri), un deuxième produit (**III.72**) issu d'une insertion formelle de l'alcyne dans la liaison Au-P est formé en quantité non négligeable (28%) (**Schéma 63**). Toutefois le mécanisme supporté par calculs n'implique pas d'insertion migratoire mais plutôt une dissociation préalable de la phosphine suivie de l'addition nucléophile de cette dernière sur l'alcyne (addition de Michael). Si d'habitude la dissociation est cinétiquement défavorable (et déterminante), un fort effet *trans* de SiR_3 la rend néanmoins accessible ($\Delta G^\ddagger = 22 \text{ kcal.mol}^{-1}$). L'énolate de phosphonium ainsi généré vient coordiner le métal pour former le complexe zwitterionique final **III.72**.

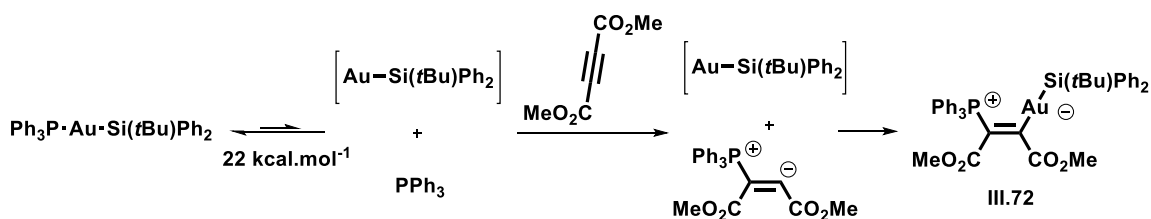
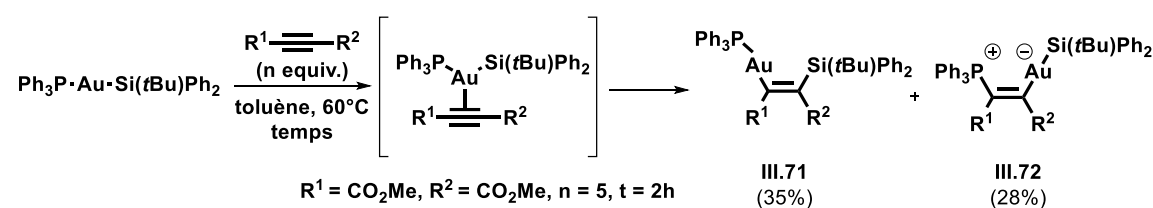


Schéma 63 : Premier exemple de phosphinoauration *syn* d'alcynes.

Une réactivité similaire est décrite un an plus tard par le groupe de Kambe (**Schéma 64**).⁷⁹ Les auteurs décrivent l'insertion de DMAD dans une liaison Au-P de complexes d'Au(I) thiolate (**III.97**) et chlorure (**III.98**). Ils observent dans le cas des complexes Au(I) thiolate **III.97** que la réaction est

d'autant plus rapide que le groupement SAR est riche en électrons et que la phosphine est pauvre. Il est probable qu'un thiolate riche en électrons favorise la coordination de l'alcyne sur l'Au(I) et augmente sa *trans*-influence contribuant à faciliter la dissociation de la phosphine. Une synergie apparaît dans le cas d'une phosphine appauvrie. Tandis qu'elle accroît la *trans*-influence du thiolate, elle facilite d'autant plus la formation du complexe final **III.99**. Un mécanisme par « sphère interne » semblable au précédent mais concerté est proposé sur la base de ces observations. Des résultats similaires sont observés à partir du complexe $(Ar_3P)_2AuCl$ (**III.98**). Les auteurs notent qu'aucune réaction n'est observée à partir d'un complexe $(Ar_3P)AuCl$. Ils émettent l'hypothèse qu'un deuxième équivalent de phosphine dans le complexe d'or permet d'augmenter la densité électronique du métal et de favoriser la coordination de l'alcyne.

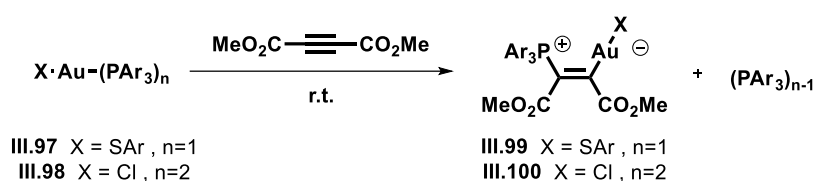


Schéma 64 : Deuxième exemple de phosphinoauration *syn* d'alcynes d'après Kambe.

Plus récemment, le groupe d'Hashmi observe un réarrangement intramoléculaire conduisant à la formation de phosphindolium auré (**III.102a-b**) à partir de complexe d'Au(I) cationique dicoordinés **III.101** (**Schéma 65**).⁸⁰ Cette transformation nécessite cependant un chauffage à haute température. Des études cinétiques montrent une cyclisation plus rapide (et de meilleurs rendements) dans le cas de **III.102b**. Les auteurs invoquent donc une réactivité de type FLP dans laquelle la dissociation de la liaison Au(I)-P et la formation des liaisons P-C et C-Au serait facilité en présence de NHC encombrés. La stéréochimie des sels de phosphindoliums est discriminante du mécanisme emprunté. Les phosphores sont en position *trans* de l'or par rapport à la liaison C=C indiquant sans ambiguïté un processus d'insertion *anti*. Des études DFT confirment ce scénario pour lequel une enthalpie d'activation de 29.7 kcal.mol⁻¹ est calculée. Cette réactivité constitue ainsi le premier exemple de phosphinoauration *anti*.

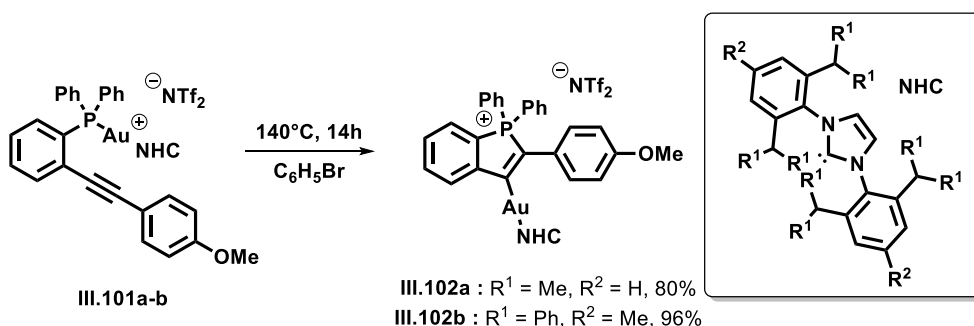


Schéma 65 : Premier exemple de phosphinoauration intramoléculaire *anti* par approche FLP.

III.4 – Conclusion

En conclusion de ce point bibliographique, l'or s'est donc démarqué des autres métaux pour son aptitude à favoriser des processus d'insertion de substrats insaturés. Cette réactivité est marquée par une forte dichotomie entre deux mécanismes possibles conduisant à des produits de différentes stéréochimies. De manière générale, l'Au(I) et l'Au(III) agissent selon un processus d'*anti*-insertion et de nombreuses réactivités ont été développées sur la base de ce mode d'action. Quelques exemples de *syn*-insertion d'alcynes et d'alcènes ont cependant été décrits au cours des dix dernières années. La découverte de *syn*-insertion d'alcènes dans une liaison Au(III)-C et d'alcynes dans des liaisons Au(I)-Si permettent aujourd'hui de mieux appréhender cette réactivité. Les études fondamentales associées à ces travaux sur la *syn*-insertion apportent aujourd'hui une meilleure compréhension des phénomènes les favorisant. Plus proches de nos travaux, seulement deux exemples d'insertions *syn* d'alcynes dans une liaison Au^(I)-P et un cas de phosphinoauration *anti* ont été récemment reportés. A notre connaissance, aucune insertion d'alcène n'a en revanche été reportée.

IV – Etudes mécanistiques

Les investigations discutées dans ce chapitre ont mené notre équipe à une découverte fortuite où il a été montré que la coopérativité d'un acide de Lewis fort permet l'insertion de substrats moins activés tels que des alcènes dans une liaison Au(I)-P. Compte tenu du caractère inédit de cette réactivité, il nous a semblé important d'étudier le mécanisme impliqué. Dans un premier temps, des études cinétiques ont été réalisées afin de déterminer les paramètres d'activation de l'insertion du vinyle dans la liaison Au(I)-P. Des modulations du design de ces complexes ont ensuite permises de déterminer la stéréosélectivité de l'insertion et de conclure quant à l'occurrence de *syn*- ou d'*anti*-insertion. Enfin, la surface de potentiel de notre système a été sondée par calculs DFT et deux chemins réactionnels (*syn*- et *anti*-insertion) accessibles dans les conditions de la réaction ont pu être identifiés. La mise en relation des données expérimentales et théoriques permet de proposer un mécanisme plausible permettant de mieux comprendre le mode d'action du ligand ambiphile.

IV.1 - Etudes cinétiques

Afin de déterminer les paramètres d'activation de l'insertion menant au produit **III.42** depuis le complexe **III.38**, la cinétique de la réaction a été étudiée à différentes températures.

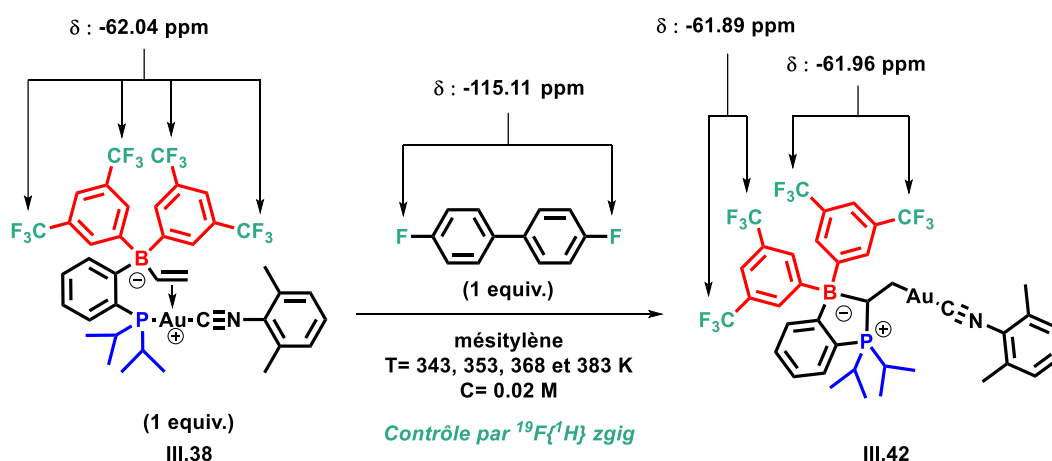


Schéma 66 : Indicateurs permettant le suivi cinétique de l'insertion du vinyle dans la liaison Au^(I)-P de [ⁱPr₂PB^{F_{xy}l}(vinyl)]AuCNXyl (**III.38**).

Pour ce faire, la même expérience a été réalisée plusieurs fois à quatre températures différentes et dans les mêmes conditions (**Schéma 66**). Quatre tubes RMN pression ont été chargés avec 0.5 mL d'une solution de **III.38** dans le mésitylène à concentration fixe (C = 0.02 M). L'évolution de chaque expérience a été suivie par RMN ¹⁹F{¹H} par la disparition du signal du complexe de départ **III.38** résonnant à -62.04 ppm et l'apparition du produit **III.42** sous la forme de deux singulets à -61.89 et -61.96 ppm. La forte sensibilité du noyau fluor en RMN ainsi que des déplacements chimiques distincts

et intenses font du fluor une sonde idéale pour cette étude cinétique. Afin d'évaluer avec précision la quantité de matière de chaque espèce, un équivalent de 4,4'-difluorobiphenyle est ajouté comme étalon standard. Le mésitylène a été choisi comme solvant pour son haut point d'ébullition ($T_{eb} = 164.7^{\circ}\text{C}$) qui assure une concentration constante de la solution analysée au cours du temps. Bien évidemment le solvant et l'étalon interne sont inertes dans les conditions de la réaction. Avant chaque expérience, la température du spectromètre est fixée et déterminée expérimentalement. C'est cette température qui sera utilisée dans la suite de ces études. Une fois la température du spectromètre constante, les tubes sont introduits dans le spectromètre et des séquences d'acquisition de type multi-scans à intervalles de temps réguliers sont effectuées. Quatre expériences ont été réalisées aux températures suivantes : 343, 353, 368 et 383 K. La superposition d'un extrait de spectres enregistrés à 353 K est représentée ci-dessous (*Schéma 67*). La disparition du composé de départ (s, -62.04 ppm) et l'apparition du complexe final (s, -61.89 ppm ; s, -61.96 ppm) au cours de la thermolyse est clairement visible.

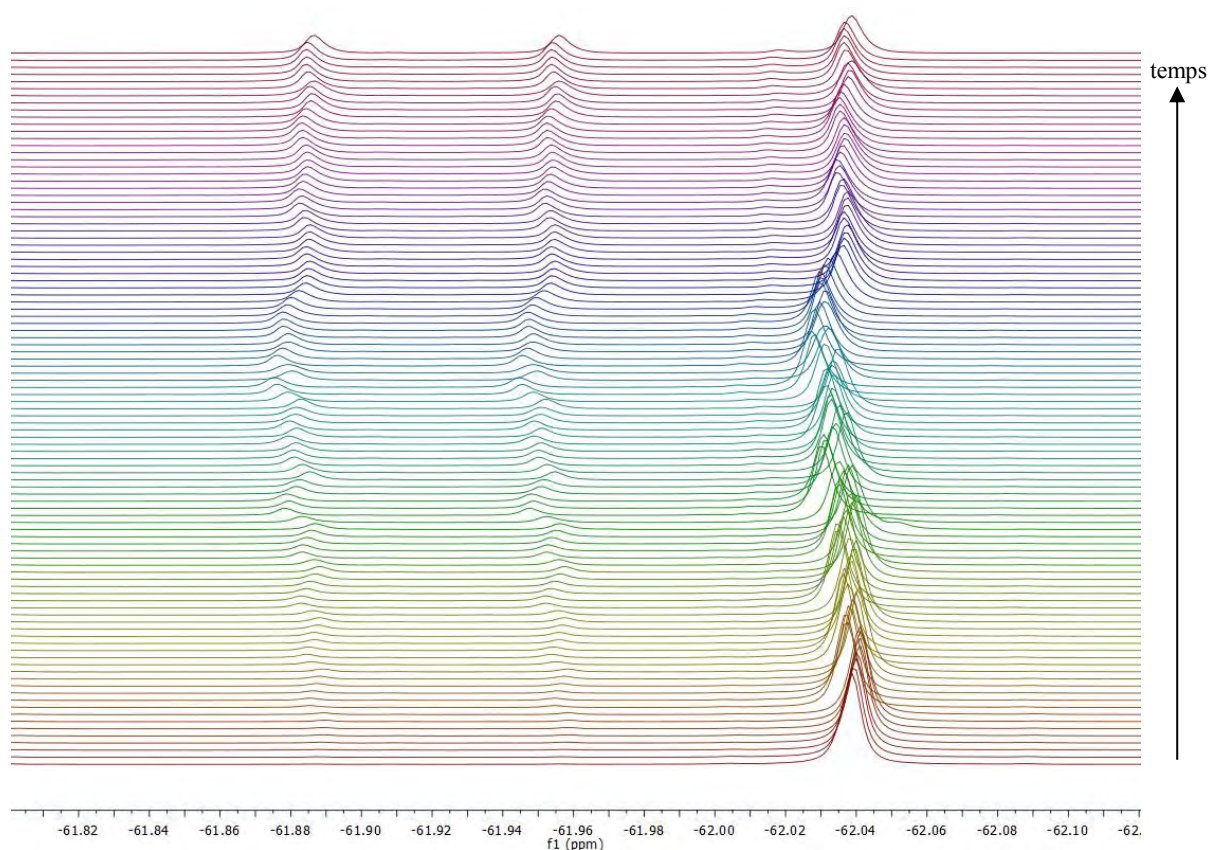
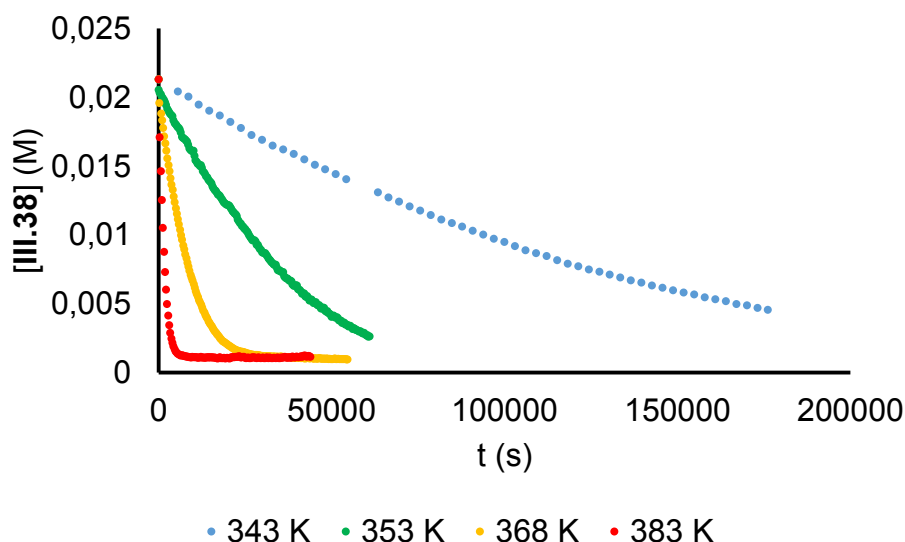


Schéma 67 : Superposition des spectres RMN $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ zgg extrait du suivie cinétique de la thermolyse à 353 K.

L'intégration relative des signaux par rapport au standard interne donne accès à la concentration exacte de **III.38** et **III.42** à chaque instant. L'évolution de la concentration de **III.38** au cours de temps est représentée dans le *Graphique 1* pour chaque température. Ces premiers résultats indiquent que l'augmentation de la température conduit à une accélération de l'insertion. L'avancement de la réaction montre une réaction lente à 70°C (343 K) avec seulement 79 % de conversion (rendement RMN estimé) en 48 h 56 min. Une augmentation de 10°C (353 K) affecte dramatiquement la cinétique de la réaction

avec environ 88 % de conversion en seulement 16 h 56 min. La vitesse de la réaction se trouve plus que doublée. A 95 °C (368 K) et 110°C (383 K) cet effet est encore plus prononcé avec des rendements RMN respectifs de 92 % en 6h04 min et de 94% en 1h57 min.



Graphique 1 : Représentation graphique de la conversion de **III.38** (haut : $[III.38]=f(t)$) à 343, 353, 368 et 383 K.

Dans les conditions d'une cinétique du premier ordre, la vitesse de la réaction peut s'exprimer de la façon suivante :

$$v = \frac{d[III.42]}{dt} = -\frac{d[III.38]}{dt} = k_{obs} * [III.38] \quad (\text{Eq. 1})$$

Autrement dit, la variation au cours du temps de la concentration en complexe de départ **III.38** suit la loi suivante :

$$\frac{d[III.38]}{[III.38]} = -k_{obs} * dt \quad (\text{Eq. 2})$$

Par conséquent, dans les conditions d'une réaction du premier ordre, l'évolution du logarithme népérien de $[III.38]$ en fonction du temps obéit à la relation de linéarité suivante :

$$\ln[III.38] = -k_{obs} * t + \ln[III.38]_0 \quad (\text{Eq. 3})$$

Des courbes de tendance ont été modélisées sur la base de l'équation 4 et à partir des données mesurées. Les paramètres d'équation de ces droites sont rassemblés dans le **Tableau 6**. Les coefficients de régression linéaires sont très proches de l'unité : $0.999 > R^2_{corr} > 0.995$. Par conséquent une très bonne corrélation entre l'expérience et l'équation 3 existe. Lorsque les vitesses de réactions sont modélisées à l'ordre 0 et 2, de bien moins bonnes corrélations sont trouvées. La réaction de **III.38** vers **III.42** répond donc vraisemblablement à une cinétique du premier ordre. L'insertion proposée est un processus intramoléculaire donc classiquement régi par une cinétique du premier ordre. Les constantes de vitesses

(k_{obs}) déterminées de ces traitements de données sont réunies dans le **Tableau 6**. Une forte dépendance de la cinétique à la température est observée. La comparaison de celles-ci montre par exemple que $k_{\text{obs}}(353 \text{ K}) > 3k_{\text{obs}}(343 \text{ K})$, $k_{\text{obs}}(368 \text{ K}) > 13k_{\text{obs}}(343 \text{ K})$ et que $k_{\text{obs}}(383 \text{ K}) > 66k_{\text{obs}}(343 \text{ K})$.

T (K)	R_{corr}^2	$\ln [\text{III.38}]_0$	$k_{\text{obs}} (\text{s}^{-1})$
343	0,998	-3,806	$8,763 \cdot 10^{-6}$
353	0,995	-3,847	$2,986 \cdot 10^{-5}$
368	0,999	-3,849	$1,196 \cdot 10^{-4}$
383	0,999	-3,855	$5,841 \cdot 10^{-4}$

Tableau 6 : Paramètres d'équations des courbes de tendances modélisées pour une réaction du premier ordre.

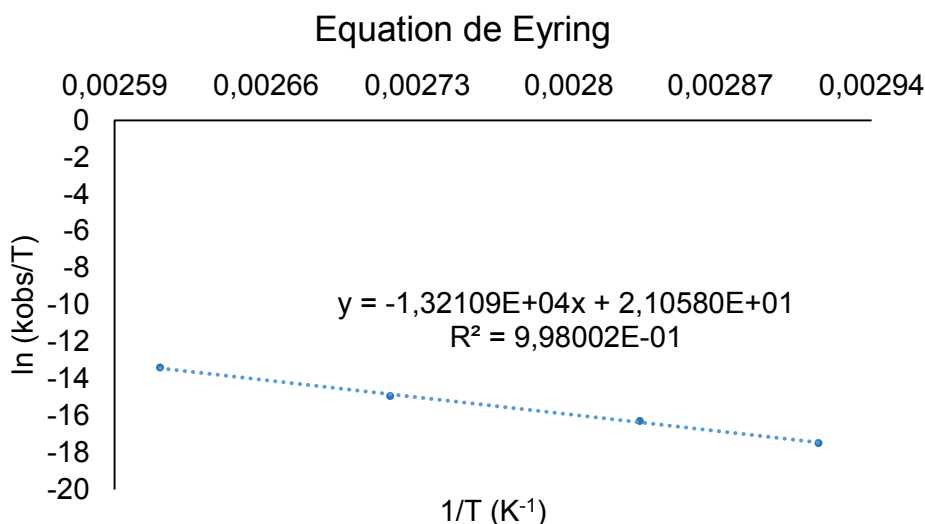
La constante de vitesse (k_{obs}) d'une réaction est directement liée à ses paramètres d'activation (ΔG^\ddagger) par l'équation d' Eyring suivante :

$$\ln\left(\frac{k_{\text{obs}}}{T}\right) = -\frac{\Delta G^\ddagger}{RT} + \ln\left(\kappa \frac{k_b}{h}\right) \quad (\text{Eq. 4})$$

Autrement dit :

$$\ln\left(\frac{k_{\text{obs}}}{T}\right) = -\frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} + \ln\left(\kappa \frac{k_b}{h}\right) \quad (\text{Eq. 5})$$

Avec : ΔH^\ddagger = enthalpie d'activation ; ΔS^\ddagger = entropie d'activation ; k_b = constante de Boltzmann = $1.38064852 \times 10^{-23} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$; h = constante de Planck = $6.62607004 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$; $\kappa = 1$ = coefficient de transmission = probabilité qu'un complexe activé mène à la formation du produit plutôt qu'à des sous-produits (il est souvent assimilé à l'unité pour les réactions intramoléculaires) ; R = constante des gaz parfaits = $1.9858775 \times 10^{-3} \text{ kcal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$



Graphique 2 : Représentation graphique de l'équation d'Eyring $\ln(k_{obs}/T)=f(1/T)$.

Le tracé expérimentale de $\ln(k_{obs}/T)$ en fonction de $1/T$ est représenté ci-dessus (**Graphique 2**). Il peut être modélisé avec une très bonne corrélation ($R^2_{corr} = 0.998$) par l'équation linéaire suivante :

$$\ln\left(\frac{k_{obs}}{T}\right) = A * \frac{1}{T} + B \quad (\text{Eq. 6})$$

Pour laquelle :

$$A = -1,32109 \times 10^4$$

$$B = 21,0580$$

La mise en relation des **équations 5** et **6** conduit aux **équations 7** et **8** reliant l'enthalpie d'activation et l'entropie d'activation de la réaction aux données expérimentales :

$$A = -\frac{\Delta H^\ddagger}{R} \quad (\text{Eq. 7})$$

$$B = \frac{\Delta S^\ddagger}{R} + \ln\left(\kappa \frac{k_b}{h}\right) \quad (\text{Eq. 8})$$

Ainsi les paramètres d'activations de la réaction de **III.38** vers **III.42** ont pu être déterminés et sont les suivants :

$$\Delta H^\ddagger = 26,23518 \pm 1.66 \text{ kcal.mol}^{-1} \quad \text{and} \quad \Delta S^\ddagger = -0,00537 \pm 0.0046 \text{ kcal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Au vu de ces résultats, il semble donc que la réactivité observée soit énergétiquement plus demandeuse que les réactions d'insertion dans les liaisons Au^(I)-Si et Au^(I)-P évoquées précédemment. L'enthalpie d'activation de l'insertion de propiolate de méthyle (alcyne activé) dans la liaison Au^(I)-Si du complexe Ph₃PAuSi(*t*Bu)Ph₂ a été déterminée expérimentalement dans le benzène-*d*6. Elle est évaluée à environ 13.7 kcal.mol⁻¹, soit un abaissement supérieure à 10 kcal.mol⁻¹. Dans le cas de

l'insertion de DMAD (alcyne très activé) dans la liaison Au^(I)-P de Ph₃PAuSPh, l'enthalpie d'activation dans le benzène-*d*₆ est estimée à 16.49 kcal.mol⁻¹. Toutefois ces deux réactions sont intermoléculaires et possèdent donc une forte contribution entropique. Les entropies d'activation mesurées sont respectivement de -32 kcal.mol⁻¹.K⁻¹ et de -13.62 kcal.mol⁻¹.K⁻¹. Par conséquent les énergies d'activation sont de 24.4 kcal.mol⁻¹ pour l'insertion Au^(I)-Si à 60 °C et de 20.53 kcal.mol⁻¹ pour l'insertion Au^(I)-P à 25°C. Dans notre cas, l'étude cinétique indique une réaction intramoléculaire d'ordre 1. Ceci est supporté par une très faible contribution entropique sur l'énergie d'activation du système. En effet l'entropie d'activation déterminée expérimentalement est presque nulle. L'insertion du vinyle dans la liaison Au^(I)-P s'en trouve favorisée et souligne une nouvelle fois le rôle coopératif de l'acide de Lewis. L'énergie d'activation mesurée à 70°C est d'environ 28.08 ± 3.24 kcal.mol⁻¹. Cette dernière est relativement proche de celles mesurées pour l'insertion Au(I)-Si (à 60°C) bien que notre réactivité voit l'insertion d'un substrat plus difficile à activer (un alcène non substitué en opposition à des alcyne substitués par des groupements electro-attracteurs).

IV.2 - Investigations par modulation de design

Comme mentionné plus tôt dans ce chapitre, une faible coordination η^2 du vinyle au centre métallique est présente au sein du complexe **III.38**. A cela s'ajoute une possible rotation autour de la liaison B-C_{ipso-Ar} passant certainement par une dissociation temporaire de la liaison C=C. Le complexe **III.38** de départ est donc présent en solution sous forme d'un mélange de rotamères. Ce mélange a notamment pu être observé à l'état solide lors de l'analyse des cristaux par diffraction des rayons X (*Schéma 67*). Quel que soit le mécanisme d'insertion, la thermolyse du complexe **III.38** conduit à un mélange énantiomérique du produit **III.42** (*Schéma 67*). La résolution de la structure du produit d'insertion ne permet donc pas l'élucidation du mécanisme. Deux stratégies ont été explorées pour palier à ce problème. La première consiste à substituer le carbone terminal du vinyle avec un groupement organique. La deuxième repose sur une généralisation de la réactivité à l'insertion d'alcynes également substitués. Dans les deux cas, les produits obtenus par insertion *syn* et *anti* sont diastéréomériques. Par conséquent la résolution de leur stéréochimie conduit à l'identification du chemin réactionnel emprunté.

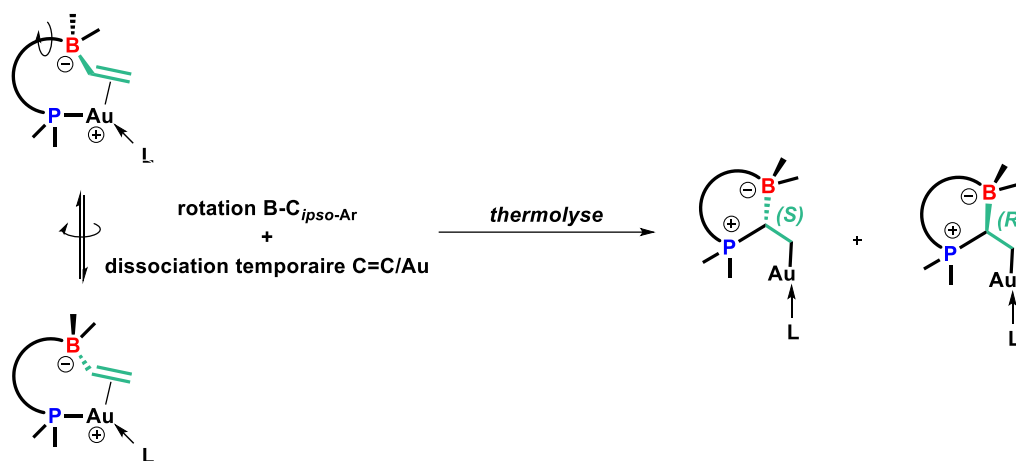


Schéma 67 : Non énantiosélectivité de l'insertion du vinyle dans la liaison Au-P.

IV.2.a – Généralisation au propényle

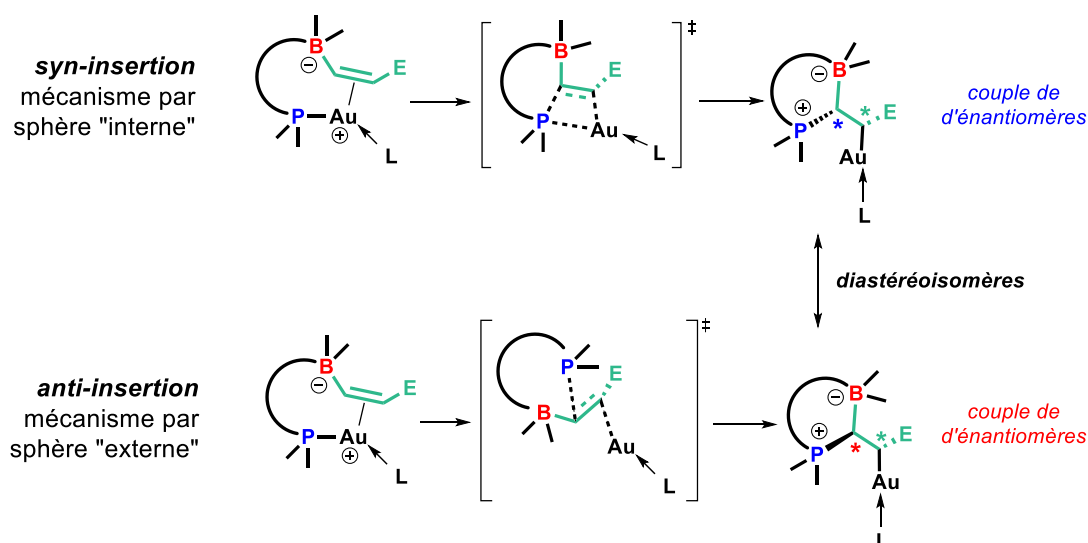


Schéma 68 : Insertion de vinyle substitué en position terminale par un groupement organique E.

La première stratégie se base sur le marquage du fragment alcène par un groupement E (**Schéma 68**). L'insertion d'un alcène dissymétrique monosubstitué aura pour conséquence la formation de deux nouveaux centres stéréogènes. Dans le cas où le complexe π de départ diastéropur est isolable (*i.e.* alcène présent sous une seule configuration E ou Z), alors le produit d'insertion sera généré cette fois-ci sous forme d'un couple d'énantiomères. Puisque les transformations *syn* et *anti* sont diastéréodivergentes, l'étude de la diastéréospécificité de la réaction permet donc l'identification du chemin réactionnel. S'il est d'usage pour ce genre d'étude que le marquage soit effectué par deutération (cf. partie introductive de l'insertion), la difficulté de préparation des produits de départ nous a forcé à mettre au point une alternative. Des analogues méthylés (E = méthyle) de **III.38** ont donc été synthétisés.

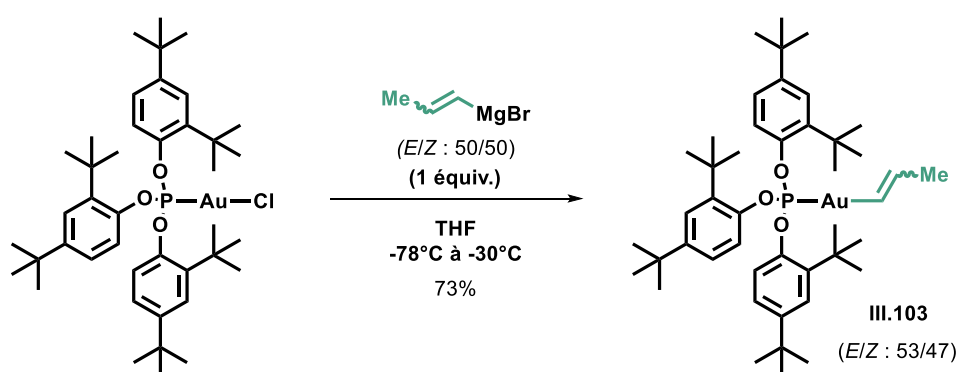


Schéma 69 : Préparation de l'analogue méthylé **III.103** obtenu sous forme d'un mélange diastéréoisomérique *cis/trans*.

Le précurseur **III.103** a donc été préparé depuis le complexe $(\text{ArO})_3\text{PAuCl}$ dans les mêmes conditions que celles développées pour la synthèse de $(\text{ArO})_3\text{PAu}(\text{vinyl})$ (**Schéma 69**). Afin d'évaluer la faisabilité de la séquence réactionnelle, la réaction a dans un premier temps été réalisée à partir d'un

mélange équimolaire commercial de bromure de *cis/trans*-isopropénylmagnésium (*E/Z*: 50/50). L'organomagnésien est ajouté à une solution de $(\text{ArO})_3\text{PAuCl}$ dans le THF à -78°C . Le mélange réactionnel est lentement remonté à -30°C sur une période d'1h30 puis de nouveau agité à cette température pendant 1h30. Celui-ci est ensuite neutralisé par ajout d'une solution aqueuse saturée en KH_2PO_4 visant à éviter une dégradation trop massive lors du retour à température ambiante. Une purification similaire à celle effectuée pour $(\text{ArO})_3\text{PAu}(\text{vinyle})$ conduit à l'isolement d'un solide blanc. L'analyse de ce dernier par RMN multinucléaires indique la formation du produit **III.103** sous la forme d'un mélange 53/47 de diastéréoisomères (*E*) et (*Z*) avec un rendement isolé de 73%.

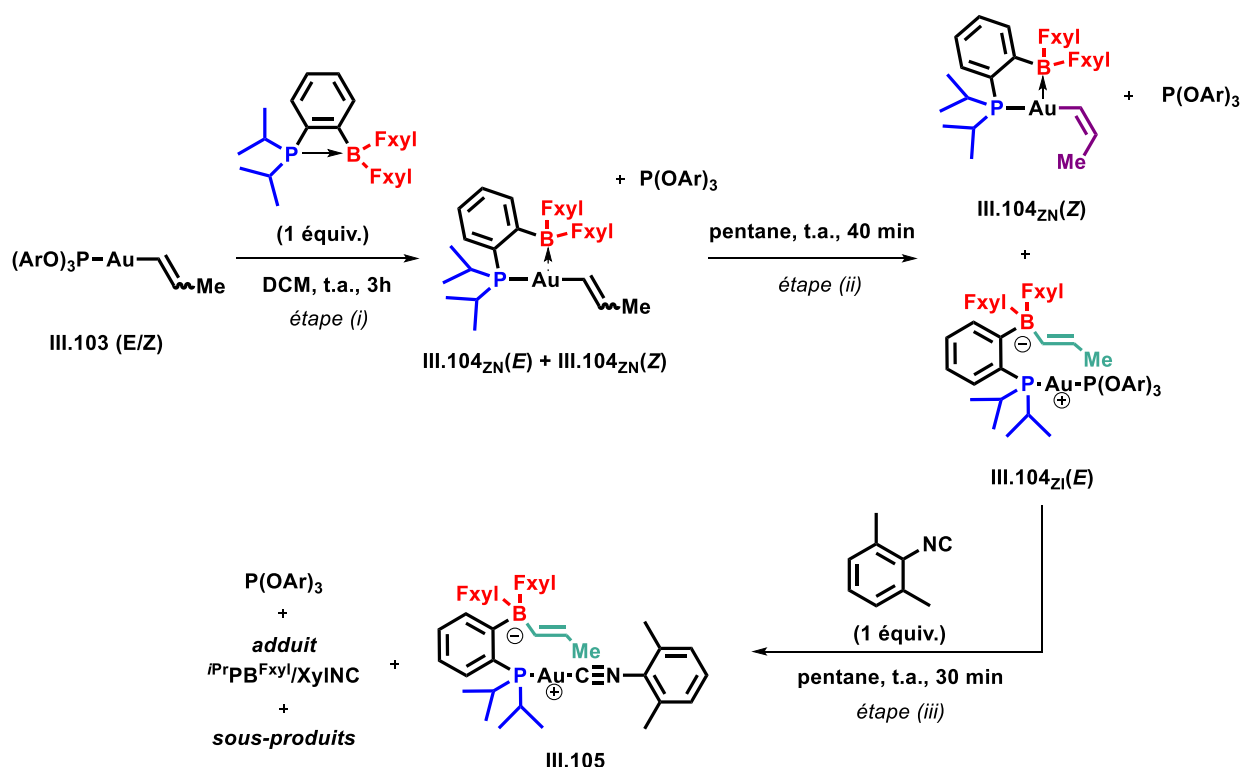


Schéma 70 : Séquence réactionnelle conduisant à l'abstraction du groupement propényle conduisant à la formation du complexe **III.105** depuis **III.103**.

Le mélange **III.103** fut ensuite engagé dans la même séquence réactionnelle que celle décrite précédemment pour la synthèse du complexe cationique d'au(I) π -alcène **III.38**. Cette dernière peut-être décomposée en trois étapes (**Schéma 70**) : (i) échange de ligand $(\text{ArO})_3\text{P}/i\text{PrPB}^{\text{Fxyl}}$ suivi par (ii) l'abstraction du fragment organique propényle et (iii) par la substitution de $(\text{ArO})_3\text{P}$ par l'isonitrile XylNC .

Étape (i) :

Le ligand est en premier lieu ajouté à une solution quasi-équimolaire de **III.103**(*E/Z*) dans le DCM. Après 3 heures à température ambiante, un suivi par RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ révèle la conversion totale de **III.103**(*E*), **III.103**(*Z*) et $i\text{PrPB}^{\text{Fxyl}}$ (résonnant respectivement à 150.9, 148 et 30 ppm) en faveur de la formation de trois nouvelles espèces (**Schéma 71**). Un premier signal attribué au phosphite libre est observé à 130 ppm (intégrant pour 52%) et accompagné de la formation de deux singulets à 75.7 et 74.6

ppm (intégrant pour 48%) avec un ratio 3/1. Bien qu'étrange, ce ratio peut s'expliquer par une dégradation du milieu (précipitation d'un solide noir attribué à la formation de nanoparticules d'or). Ces déplacements chimiques font écho à celui de l'espèce **III.37_{ZN}** (δ 73 ppm) (*Schéma 18*) suggérant la formation d'un complexe neutre. Un contrôle par RMN $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ ne montre la formation d'aucune nouvelle espèce borate. L'ensemble de ces observations permet de supposer raisonnablement la formation des complexes **III.104_{ZN(E)}** et **III.104_{ZN(Z)}** issus de la substitution de $\text{P}(\text{OAr})_3$ par le ligand amphiphile.

Etape (ii) :

Lorsque le DCM est évaporé et le résidu obtenu redispersé dans le pentane, une solution trouble est obtenue et une évolution du brut est constatée. Après 40 min à température ambiante, la RMN $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ montre un singulet à 73.8 ppm ainsi que l'apparition d'un nouveau système AB constitué d'un doublet à 136.6 ppm et d'un pseudo-quadruplet dédoublé à 54.3 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 240.2$ Hz, $^3J_{\text{PB}} = 9.1$ Hz) (*Schéma 71*). Un contrôle par RMN $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ montre la formation d'une nouvelle espèce borate résonnant tel un singulet fin et intense à -8.8 ppm (*Schéma 72*). Ces observations sont ici réminiscentes des propriétés spectroscopiques du complexe zwitterionique **III.38_{ZI}** isolé auparavant ($^2J_{\text{PP}} = 241$ Hz, $^3J_{\text{PB}} = 8.6$ Hz) (*Schéma 18*). Ces résultats suggèrent fortement l'occurrence d'un phénomène diastéréospécifique pendant lequel le diastéréoisomère **III.104_{ZN}** demeure inchangé tandis que l'autre évolue vers la formation d'un complexe zwitterionique **III.104_{ZI}** issue de l'abstraction du fragment propényle de l'or vers le bore (*Schéma 70*).

Etape (iii) :

Au vu de la complexité du mélange généré et de la difficulté désormais connue à purifier ces composés, la dernière étape a été réalisée sans isolement préalable de **III.104_{ZI}**. Un équivalent d'isonitrile a donc été ajouté au mélange réactionnel. Un dernier contrôle par RMN $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ après 30 min à température ambiante indique la présence en grande quantité de phosphite libre ainsi qu'une conversion de **III.104_{ZI}** vers la formation d'un signal large à 51.5 ppm et d'adduit $^{\text{iPr}}\text{PB}^{\text{FxyI}}/\text{XyINC}$ à 30 ppm (*Schéma 71*). Une analyse en fin de réaction par RMN $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ révèle quant à elle la conversion totale de **III.104_{ZI}** en faveur d'une espèce visible à -8.3 et une autre à -7.4 ppm attribuée à $^{\text{iPr}}\text{PB}^{\text{FxyI}}/\text{XyINC}$ (*Schéma 72*). Par analogie avec la signature spectroscopique de **III.38** (^{31}P : δ 53 ppm ; ^{11}B : δ -9.0 ppm), les signaux à 51.5 ppm en RMN ^{31}P et à -8.3 ppm en ^{11}B corroborent toutefois la formation de **III.105**.

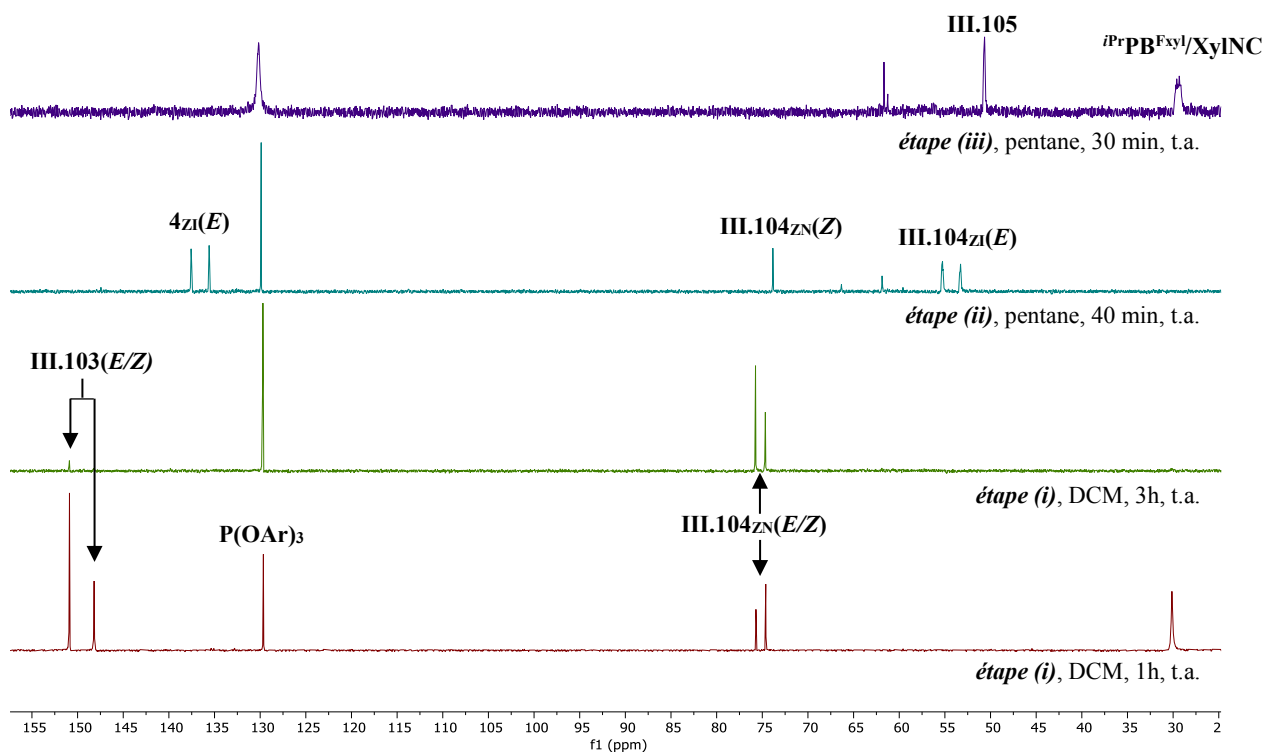


Schéma 71 : Superposition des spectres RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ aux différentes étapes de la séquence réactionnelle conduisant à la synthèse de **III.105**.

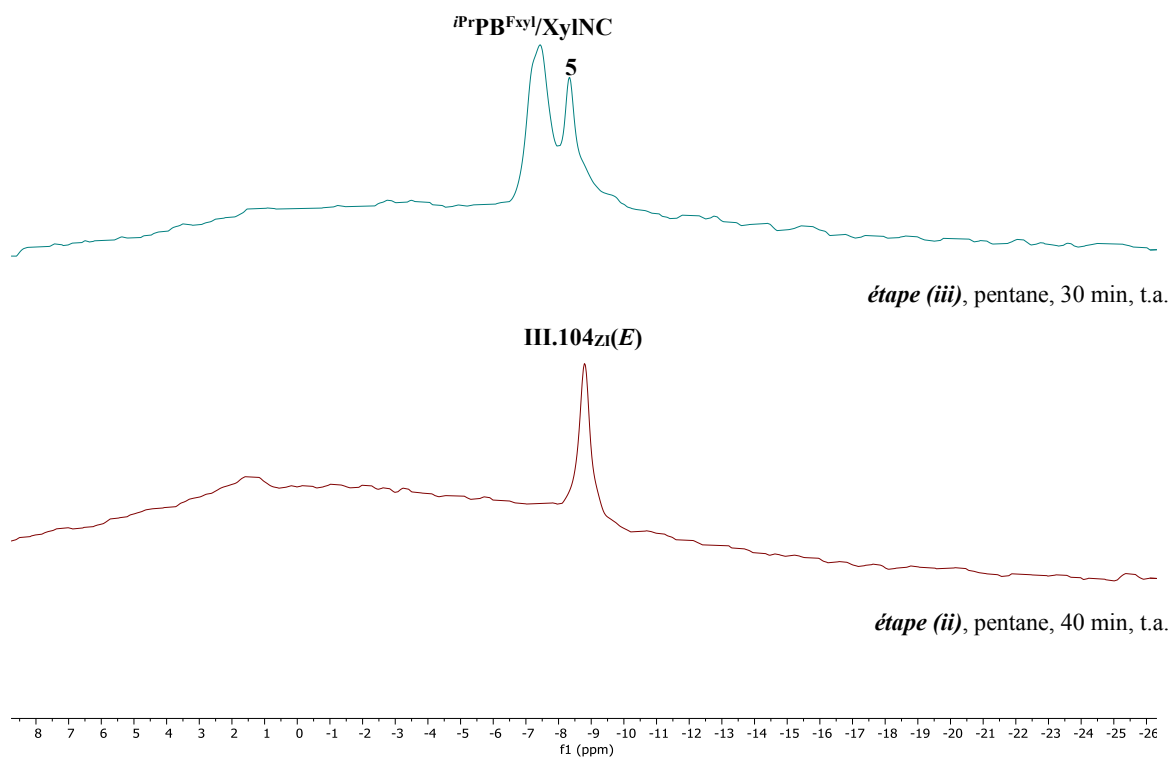


Schéma 72 : Superposition des spectres RMN $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ en fin d'étape (ii) (bas) et d'étape (iii) (haut) de la séquence réactionnelles conduisant à la synthèse de **III.105**.

En fin de réaction, la solution intensément orange (non saturée) ainsi obtenue placée pendant 2h à -20°C permet la cristallisation sélective d'une majeure partie de l'adduit $^{iPr}PB^{Fxy}/XyINC$ (cristaux orange). Le surnageant est prélevé et les volatiles sont évaporés *in vacuo*. Le résidu jaune est ensuite purifié en boîte à gants sur colonne (Al_2O_3 neutre). Une élution par gradient d'un système pentane/toluène (9/1 à 0/10) permet une séparation de **III.105** et du phosphite libre. Toutefois une quantité non négligeable d'adduit $^{iPr}PB^{Fxy}/XyINC$ est encore présente. Néanmoins, la préparation d'une solution saturée du mélange enrichi dans le pentane entraîne après deux jours à -20°C la précipitation d'un solide blanc. Une fois le surnageant retiré et le solide lavé au pentane, une caractérisation par RMN multinoyaux de celui-ci présente un mélange constitué à 86% de **III.105** et 14% d'adduit $^{iPr}PB^{Fxy}/XyINC$ (proportion estimée par RMN 1H). Compte tenu de ces purifications successives, le rendement isolé est approximé à seulement 3%. Cependant il est à noter qu'un seul diastéréoisomère de **III.103** conduit à la formation de **III.105**. Ainsi le rendement maximal ne peut d'ores et déjà pas dépasser 50%. En dépit d'une transformation relativement « propre », malheureusement de nombreux sous-produits sont générés et la purification est délicate. De plus, la haute sensibilité des composés associés à leur faible cristallinité provoque une perte importante de matière.

Par ailleurs, la caractérisation par RMN 1H et ^{13}C de **III.105** apporte de nombreuses informations quant à sa structure et le mode de coordination adopté en solution. La RMN 1H présentent les protons du groupement propényle comme des signaux larges. Une série d'expériences $^1H\{^{31}P\}$ et des séquences d'irradiations sélectives ont permis la mesure précise des couplages existant. Les protons associés au fragment propényle ont donc pu être assignés sans ambiguïté (**Schéma 73**). Dans le $CDCl_3$, le méthyle résonne à 1.88 ppm sous la forme d'un doublet de doublets dédoublé ($^3J_{HH} = 5.9$ Hz, $J_{PH} = 2.2$ Hz, $^4J_{HH} = 1.1$ Hz). Le proton H_b se présente sous la forme d'un signal large à 5.55 ppm tandis que H_a est observé à 6.62 ppm tel un doublet possédant un couplage $^3J_{HH}$ de l'ordre de 16.8 Hz. Ces informations sont diagnostiques d'un fragment alcène adoptant une configuration (*E*) dans le composé **III.105**. Le complexe **III.105** étant obtenu depuis **III.104_{ZI}** par échange de ligand, ces informations structurales suggèrent que les espèces **III.104_{ZN}** et **III.104_{ZI}** évoquées précédemment soit de configuration respective (*Z*) et (*E*) (**Schéma 70**). Par ailleurs, une analyse RMN HSQC ($^{13}C\{^1H\}$) montre que l'atome de carbone C_1 résonne à 139.7 ppm (doublet, $^4J_{PC} = 15.6$ Hz) et C_2 à 125.6 ppm (signal large). En comparaison avec ceux de **III.38**, un fort déblindage des protons (H_a et H_b) et carbones éthyléniques (C_1 et C_2) est observé pour **III.105** (**Schéma 73**). Ce phénomène sous-entend une coordination η^2 plus faible de la double liaison $C=C$ sur l'or.

^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm):

$\text{H}_a = 6.17$

$\text{H}_b = 4.49$

$\text{H}_c = 4.35$

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) δ (ppm):

$\text{C}_1 = 130.9$

$\text{C}_2 = 91.8$

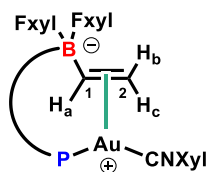
DRX :

$a(\text{P-Au-C}) = 126.7(2)^\circ$

$d(\text{C}_1\text{-Au}) = 2.274(4) \text{ \AA}$

$d(\text{C}_2\text{-Au}) = 2.275(4) \text{ \AA}$

$d(\text{C}_1\text{-C}_2) = 1.382(7) \text{ \AA}$



III.38

^1H NMR (CDCl_3) δ (ppm):

$\text{H}_a = 6.62$

$\text{H}_b = 5.55$

$\text{H}_{\text{Me}} = 1.88$

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) δ (ppm):

$\text{C}_1 = 139.7$

$\text{C}_2 = 125.6$

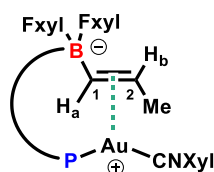
DRX :

$a(\text{P-Au-C}) = 167.1(1)^\circ$

$d(\text{C}_1\text{-Au}) = 2.729(5) \text{ \AA}$

$d(\text{C}_2\text{-Au}) = 3.029(6) \text{ \AA}$

$d(\text{C}_1\text{-C}_2) = 1.352(6) \text{ \AA}$



III.105

Schéma 73 : Données spectroscopiques et cristallographiques des complexes **III.38** et **III.105**.

La préparation d'une solution saturée de **III.105** dans le pentane entraîne la formation de quelques monocristaux après 2 semaines à -20°C . Une analyse par diffraction des rayons X permet de confirmer la connectivité établie précédemment et de valider la configuration *trans* du propényle proposée plus tôt (**Schéma 74**). La structure obtenue révèle un angle (P-Au-C_{NXyl}) de $167.1(1)^\circ$ plus proche de la linéarité que celui adopté par **III.38**. D'autre part, les distances C₁-Au et C₂-Au de respectivement $2.729(5) \text{ \AA}$ et $3.029(6) \text{ \AA}$ sont bien plus grandes tandis que la distance C₁-C₂ est plus courte avec $1.352(6) \text{ \AA}$ (contraction de 2% par rapport **III.38**). En accord avec les données spectroscopiques RMN (en solution), ces observations démontrent la très faible π -coordination à l'état solide.

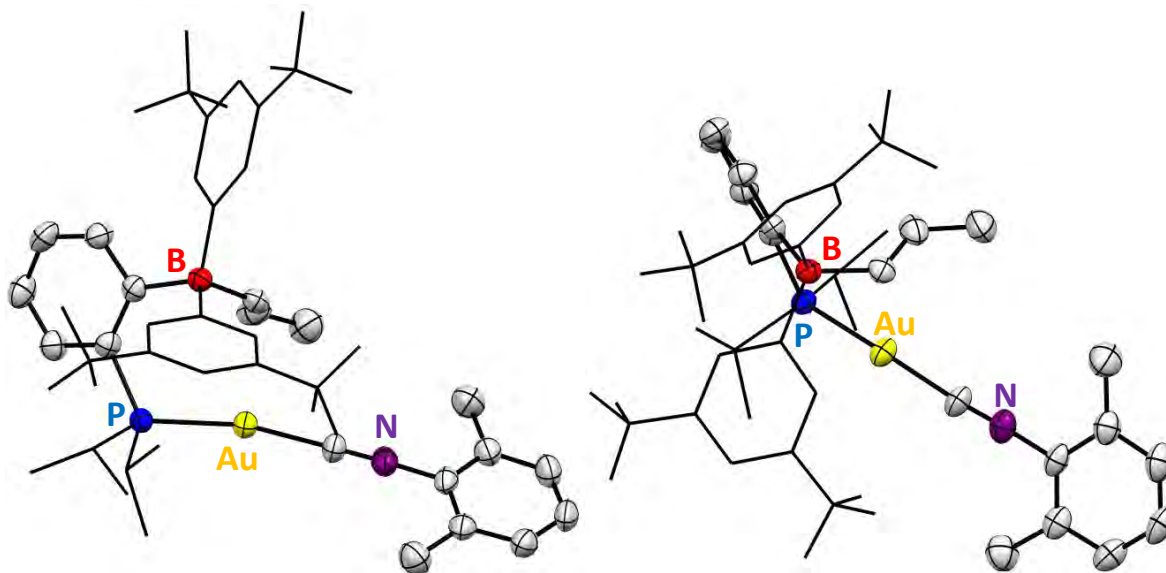


Schéma 74 : Structure cristalline de **III.105** (gauche : vue de côté ; droite : vue de dessus) obtenue par DRX. Représentation ORTEP à 50 % de probabilité de présence. Par soucis de clarté, les hydrogènes sont omis et les groupements Fxyl et *iPr* sont simplifiés en représentation filaire.

Compte tenu de la pureté et du rendement obtenu lors de la synthèse de **III.105** comportant l'isonitrile XylNC comme ligand, des efforts ont été engagés dans la préparation d'analogues. Pour ce faire, le ligand isonitrile a été varié. Les adamantyl-, naphthyl-, cyclohexyl- et *tert*-butyl-isonitrile ont notamment été testés.

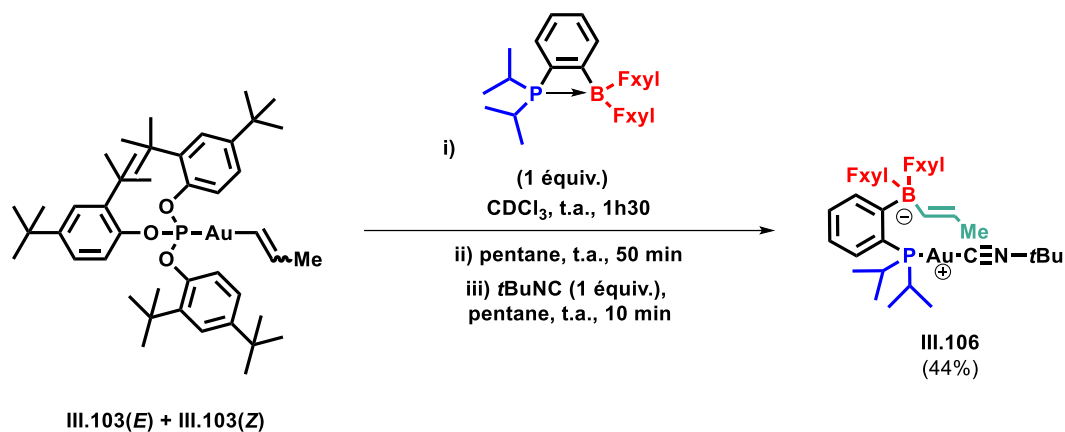


Schéma 75 : Préparation du complexe III.106.

Un résultat particulièrement intéressant est apparu lors de la généralisation de la méthodologie au *tert*-butylisocyanide. Un déroulé identique à celui décrit plus haut est observé dans les mêmes conditions de réaction (*Schéma 75*). Cependant la plus grande stabilité et cristallinité du nouveau ligand permet l'isolement du produit **III.106** avec 44% de rendement (99% de pureté) *via* le même protocole de purification. Le rendement depuis **III.103(E)** peut donc être estimé à 88%. La caractérisation du produit par RMN multinucléaires (*Schéma 76*) indique une résonance à 50.3 ppm en ³¹P{¹H} et -8.7 ppm en ¹¹B{¹H}. La RMN ¹H montre un doublet large à 1.83 ppm (³J_{HH} = 5.9 Hz) correspondant au méthyle du fragment propényle, un signal large à 5.35 ppm attribué à H_b et un doublet large (³J_{HH} = 16.5 Hz) à 6.66 ppm assigné à H_a. Là aussi le couplage ³J_{HH} entre H_a et H_b corrobore la configuration *trans* de **III.106**. La RMN ¹³C{¹H} indique que les carbones C₁ et C₂ possèdent respectivement des déplacements chimiques de 145.0 ppm et 130.0 ppm. Un faible déblindage des protons et carbones oléfiniques suggèrent en solution une π -coordination légèrement plus faible que dans **III.105**.

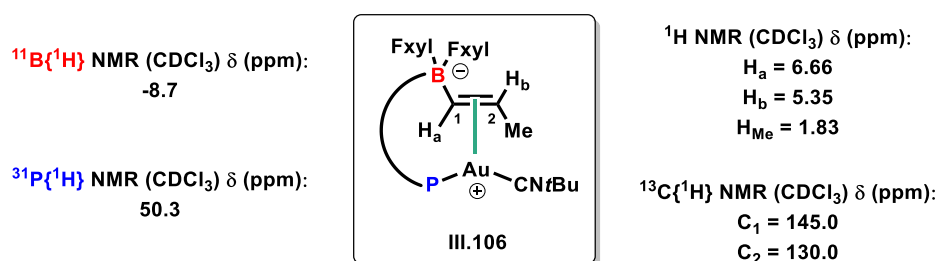


Schéma 76 : Données spectroscopiques RMN de l'analogue III.106.

Une fois les complexes zwitterionique d' Au(I)-propène **III.105** et **III.106** en mains, ces derniers ont été engagés dans des réactions de thermolyse. Des solutions de **III.105** dans le benzène-*d*₆ et de **III.106** dans le toluène ont été préparées dans des tubes RMN pression et les milieux réactionnels ont été progressivement chauffés depuis la température ambiante. Des suivis réguliers en RMN ¹H, ³¹P{¹H} et ¹¹B{¹H} ont été réalisés et les températures ont été maintenues dès lors qu'une transformation a été observée. Après 2 heures à 110°C, la conversion totale de **III.105** est constatée en faveur de la formation de nombreuses espèces. Les mêmes observations sont effectuées pour le complexe **III.106**, nécessitant cependant 9 heures de thermolyse à 120°C pour atteindre une conversion complète. Parmi les produits générés une espèce résonant à 56.3 ppm en ³¹P{¹H} se montre majoritaire dans les deux réactions. Le solvant a été retiré sous vide en fin de réaction, les résidus solubilisés dans le minimum de pentane et des monocristaux ont pu être obtenus après deux jours à -20°C. Leurs analyses par diffraction des rayons X permet d'élucider la structure du nouveau complexe comme étant le dimère **III.107** (*Schéma 77*) présentant une interaction aurophilique stabilisante caractérisée par une courte distance *d*(Au-Au) de 2.8613(4) Å. Il s'agit du même produit que celui obtenu lors de la dégradation thermique des complexes neutres (*i*PrPB^{Fxyl})AuR (*cf.* **Chapitre II**). De manière plus générale, la formation de **III.107** semble être un schéma de dégradation récurrent intervenant lors de la thermolyse des complexes de types (*i*PrPB^{Fxyl})Au(I).

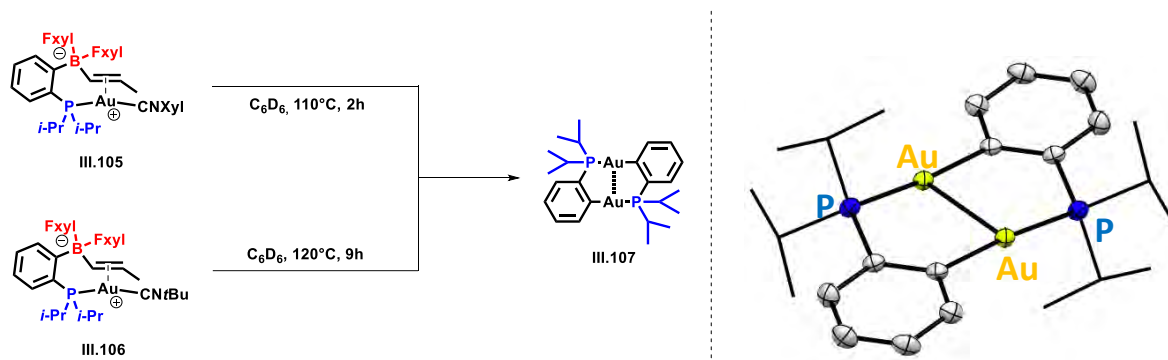


Schéma 77 : Thermolyse des complexes **III.105** et **III.106** conduisant à la formation majoritaire de **III.107** (gauche) et structure cristalline de **III.107** (droite) obtenue par DRX. Représentation ORTEP à 50 % de probabilité de présence. Par soucis de clarté, les hydrogènes sont omis et les groupements *i*Pr sont simplifiés en représentation filaire.

Si l'insertion du fragment vinyle dans la liaison P-Au(I) se produit avec un très bon rendement, ces dernières expériences ne semblent pas montrer l'insertion du fragment propényle à partir des complexes analogues **III.105** et **III.106**. A la place, un processus de dégradation se révèle être plus favorable.

IV.2.b - Généralisation au phénylacétylényle

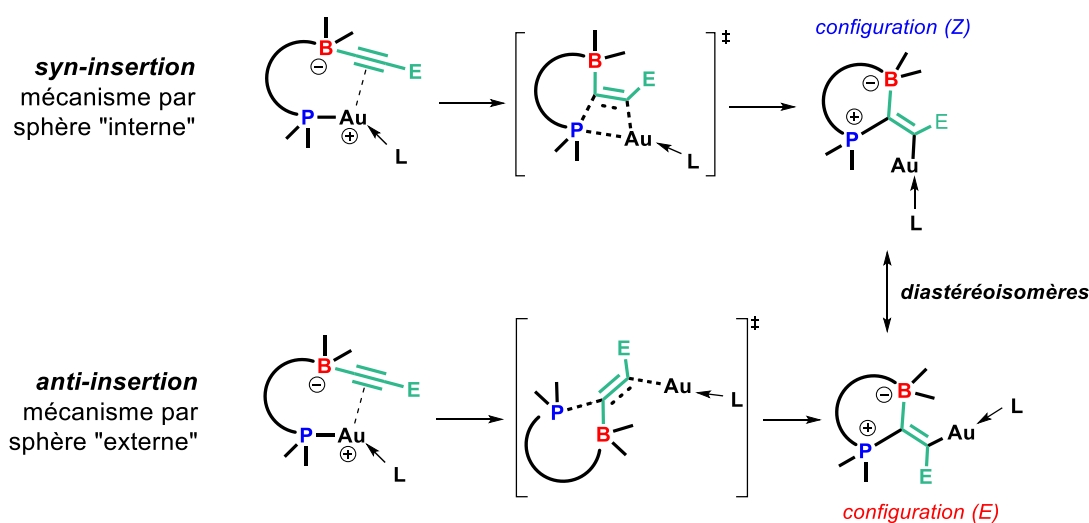


Schéma 78 : Stratégie d'élucidation du mécanisme d'insertion par insertion d'un fragment alcyne.

La substitution du vinyl ne permettant pas l'élucidation du mécanisme, une deuxième stratégie a été envisagée. Dans l'hypothèse où la réactivité d'insertion peut être étendue aux fragments alcynyles, la diastéréosélectivité de la transformation dépend là aussi du chemin réactionnel emprunté (**Schéma 78**). L'attaque *syn* dans un mécanisme par sphère « interne » conduit à la formation d'un isomère de configuration (Z) portant le phosphore et l'or en position *cis*. A l'inverse, l'addition *anti* constituant un mécanisme par sphère « externe » entraîne la production de l'isomère de configuration (E) dans lequel les groupements phosphoré et auré se trouvent en position *trans*. Les produits étant des diastéréoisomères, la détermination de la configuration du produit permet la discrimination du mécanisme d'insertion.

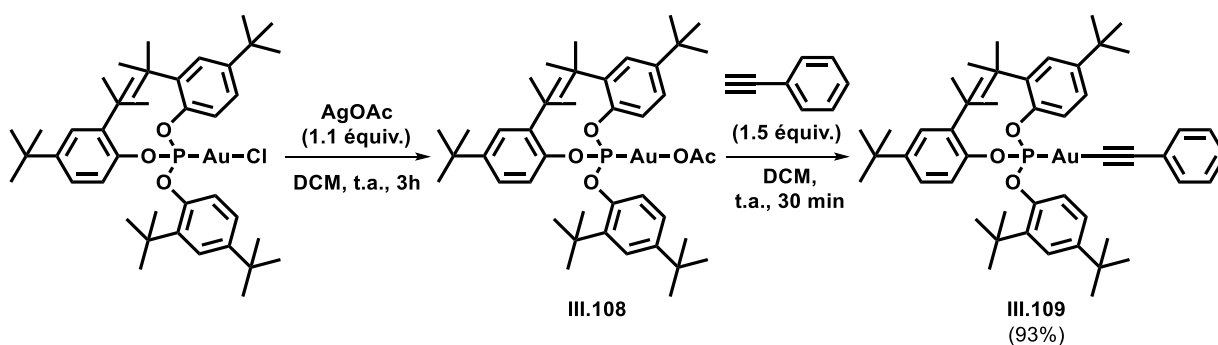


Schéma 79 : Préparation du précurseur **III.109**.

Le précurseur **III.109** a donc été synthétisé par un protocole inspiré de la littérature.⁸¹ A une solution de $(\text{ArO})_3\text{PAuCl}$ dans le DCM est ajouté 1.1 équivalent de AgOAc . La formation quantitative de **III.108** est observée après trois heures d'agitation à température ambiante et elle est accompagnée par la précipitation d' AgCl . Les sels sont éliminés par filtration sur célite et 1.5 équivalents de phénylacétylène sont ensuite ajoutés. Les volatiles sont évaporés sous vide

après 30 min conduisant à un solide blanc. Compte tenu du niveau de pureté requis pour la suite, le protocole de purification a légèrement été modifié par rapport à la méthode déjà décrite. Le solide est d'abord abondamment lavé au pentane et de multiples co-évaporations à l'heptane ont été réalisés afin d'éliminer les traces d'acide acétique pouvant menacer l'intégrité du ligand $i^{\text{Pr}}\text{PB}^{\text{FxyI}}$. Le solide blanc est identifié par spectroscopie RMN comme étant le précurseur **III.109** obtenu avec 93% de rendement isolé.

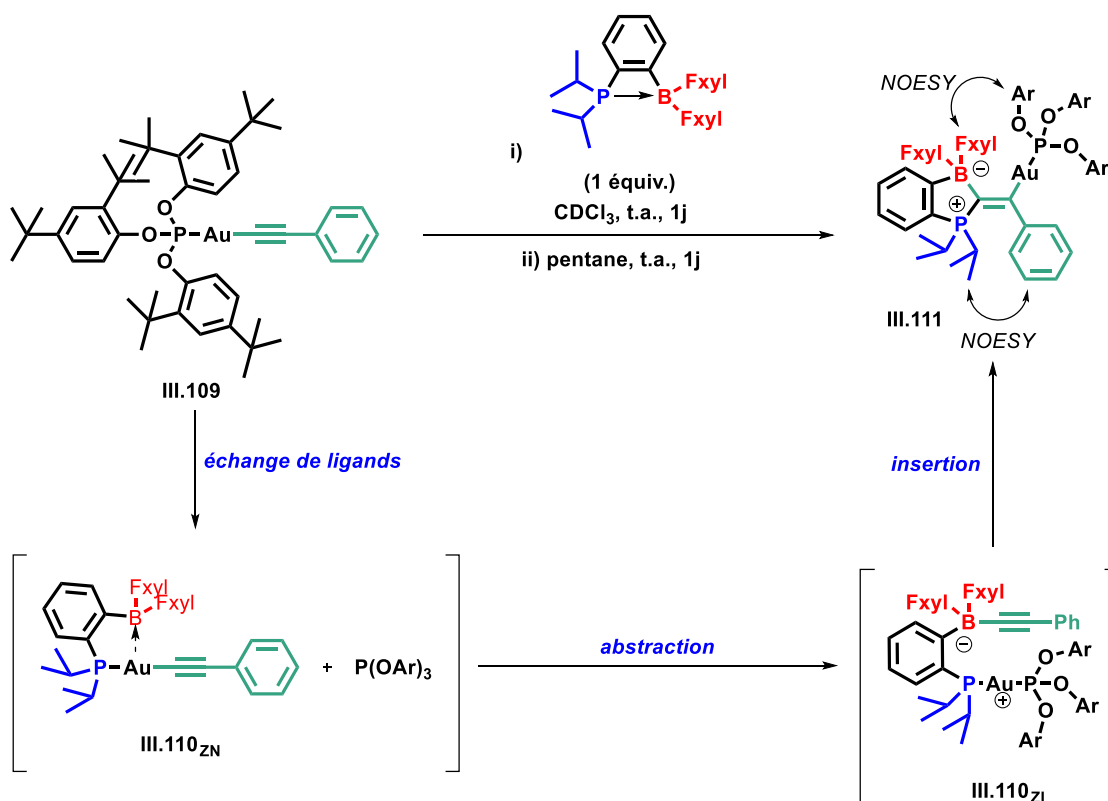


Schéma 80 : Synthèse directe de **III.111** par échange de ligand, abstraction et anti-insertion consécutives du phénylacétylényle à partir de **III.109**.

Lorsqu'un équivalent de ligand phosphine borane est ajouté à une solution de **III.109** dans le CDCl_3 , les réactifs se convertissent en deux nouvelles espèces possédant des déplacements chimiques en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ à 130 ppm et 69 ppm (**Schéma 81**). Le singulet à 130 ppm est attribuable au phosphite libre tandis que le signal à 69 ppm est une nouvelle fois indicatif d'une espèce organométallique constituée d'un ligand phosphine borane coordonné à un atome d' Au(I) . Ces données expérimentales corroborent l'assomption d'un échange de ligand générant le composé **III.110_{ZN}** (**Schéma 80**).

Après une journée à la même température, la conversion de **III.110_{ZN}** au profit de deux nouveaux systèmes AB est visible en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (**Schéma 81**). Un premier système AB majoritaire résonne sous la forme de deux doublets très larges à 135.6 et 47.4 ppm possédant un couplage $^{31}\text{P}\text{-}^{31}\text{P}$ d'environ 412.3 Hz. Un second système AB minoritaire caractérisé par un couplage beaucoup plus faible ($J_{\text{PP}} = 85.5$ Hz) est également visible, constitué d'un doublet fin à 137.4 ppm et d'un doublet de pseudo-

quadruplet ($J_{PB} = 21.3$ Hz) à 41.6 ppm, et caractérisé par un couplage J_{PP} beaucoup plus faible de 85.5 Hz. Le CDCl_3 est ensuite évaporé et le résidu est redispersé dans le pentane. Après une demi-journée à température ambiante une solution trouble est obtenue. Un suivi par RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ montre la conversion du premier système AB ($J_{PP} = 412.3$ Hz) en le second ($J_{PP} = 85.5$ Hz). Pareillement, un contrôle par RMN $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ révèle la transformation d'un singulet fin et intense à -11.8 ppm en faveur d'un autre à -5.1 ppm (*Schéma 82*). Une conversion totale est atteinte après un jour.

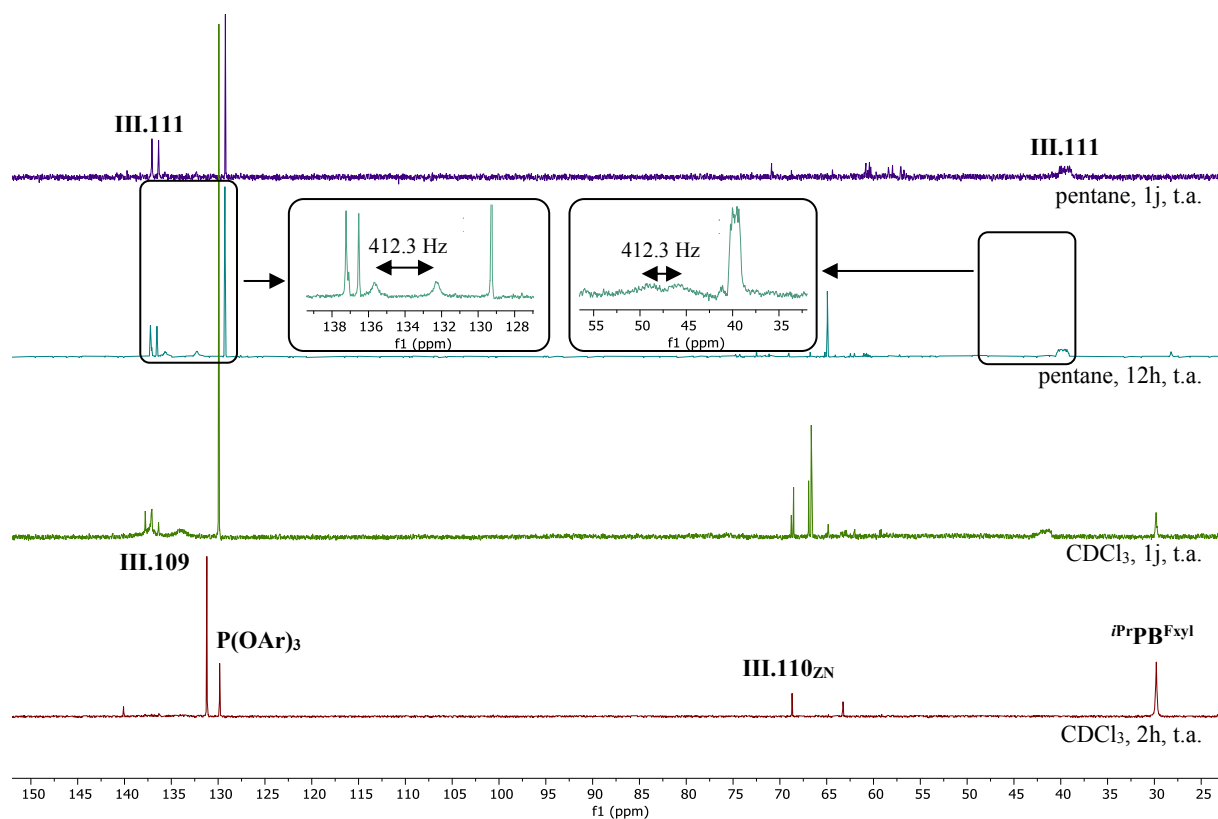


Schéma 81 : Superposition des spectres RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ aux différentes étapes de la séquence réactionnelles conduisant à la synthèse de **III.111** à partir de **III.109**.

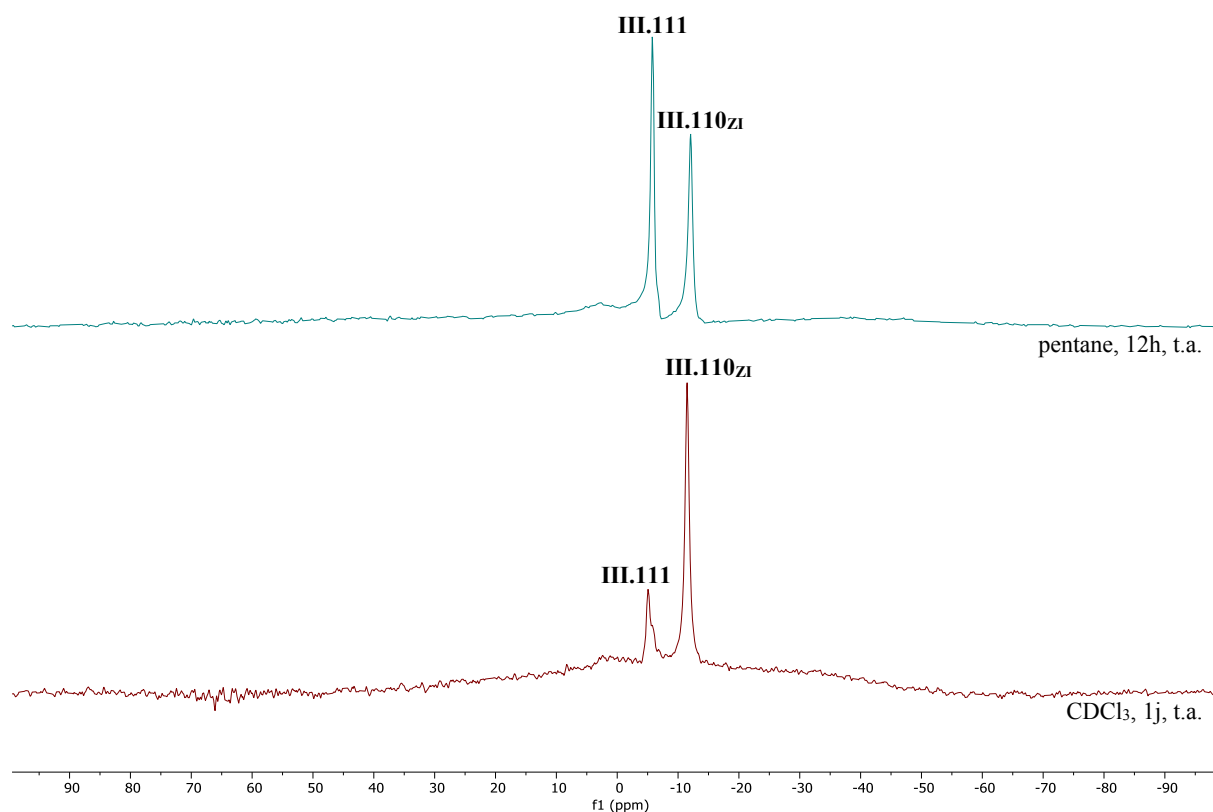


Schéma 82 : Superposition des spectres RMN $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ aux différentes étapes de la séquence réactionnelles conduisant à la synthèse de **III.111** à partir de **III.109**.

Deux transformations consécutives depuis **III.110_{ZN}** ont donc lieu. La première consiste en la formation de **III.110_{ZI}**. La coordination de P(OAr)_3 se traduit en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ par la formation d'un système AB caractérisé par une grande constante de couplage ($^2J_{\text{PP}} = 412.3$ Hz) indiquant deux groupements phosphorés en position *trans* par rapport au métal. Cette coordination entraîne l'abstraction du fragment $\text{C}\equiv\text{C-Ph}$ générant une espèce borate visible à -11.8 ppm en RMN $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (**Schéma 80**).

Dans un second temps, le complexe **III.110_{ZI}** réagit spontanément pour conduire au second système AB. La présence en $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ d'un doublet de pseudo-quadruplet possédant un couplage $^{31}\text{P-}^{11}\text{B}$ de 21.3 Hz est indicatif de la proximité scalaire entre les deux atomes. En outre, le faible couplage $^{31}\text{P-}^{31}\text{P}$ de 85.5 Hz fait écho au couplage $^4J_{\text{PP}}$ observé au sein des systèmes $\text{P-C}\equiv\text{C-Au-P}$ décrit par le groupe d'Hashmi.⁸⁰ Tous ces éléments s'accordent pour conclure à la formation du produit **III.111** issu de l'insertion du fragment phénylacétylényle dans la liaison P-Au(I) (**Schéma 80**).

Le pentane est évaporé en fin de réaction conduisant à un solide jaune. Ce dernier est redispersé dans le HMDSO et la solution est placée à -20°C pendant 2 jours entraînant la précipitation de P(OAr)_3 sous la forme d'un solide blanc. Une purification en boîte à gants sur colonne d'alumine neutre (gradient pentane/toluène) permet l'isolement d'un solide blanc. La caractérisation par RMN multinucléaire confirme l'obtention de **III.111** avec un rendement isolé estimé de 22%. La RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ montre notamment un carbone C_2 (**Schéma 80**) résonnant à 210.3 ppm sous la forme d'un doublet dédoublé

($^2J_{PC} = 165.1$ et 10.0 Hz) et concorde ainsi avec la structure proposée pour le produit **III.111**. Toutefois ces analyses ne permettent pas de déterminer la configuration *cis* ou *trans* du complexe. Pour ce faire, des expériences 2D NOESY (1H - 1H) ont été réalisées. Celles-ci montrent notamment des couplages $H_{o-Fxyl}/H_{P(OAr)3}$ (**Schéma 83**) et H_{iPr}/H_{o-Ph} (**Schéma 84**) témoignant de la proximité dans l'espace du ligand phosphite et du fragment $[B(Fxyl)_2]$ d'une part, et du phényle et du fragment $[PiPr_2]$ d'autre part. Elles suggèrent donc fortement la formation du diastéréoisomère (*E*) dans lequel le centre métallique et le fragment donneur phosphoré sont en position *trans* (**Schéma 80**).

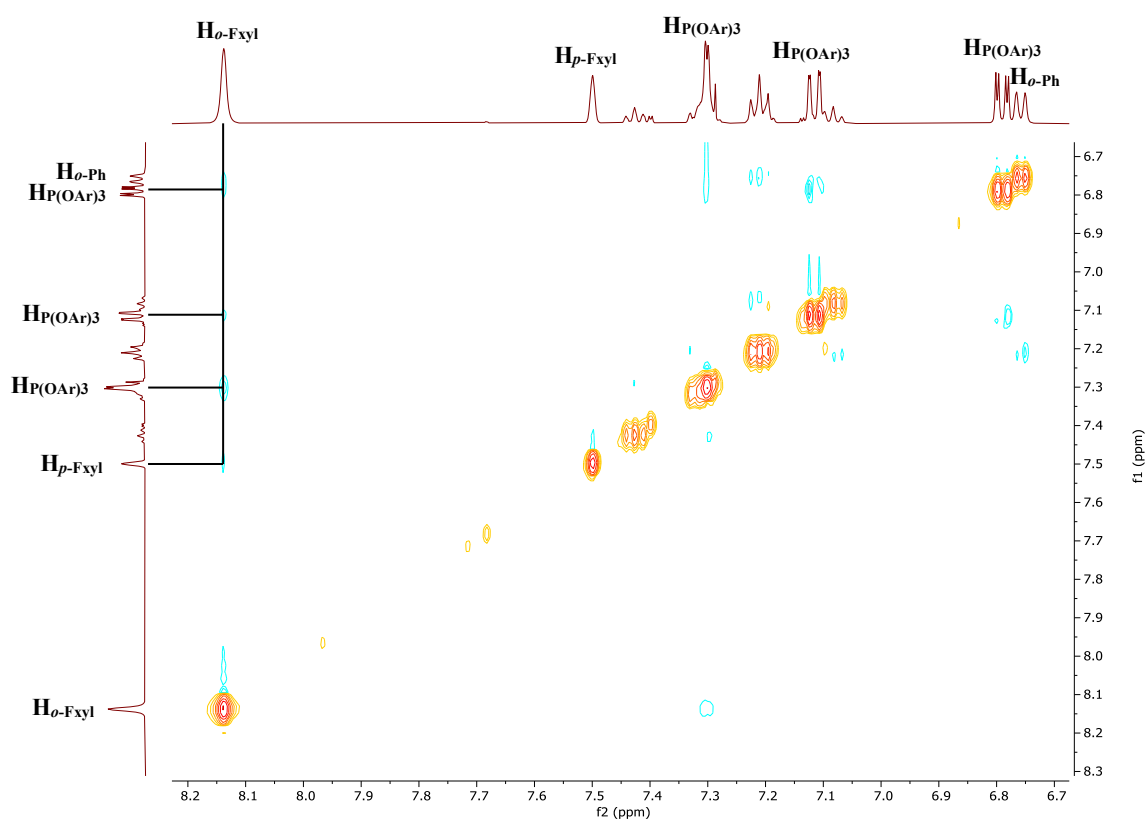


Schéma 83 : Spectre RMN NOESY 2D (1H - 1H) du composé **III.111** ; couplages entre protons aromatiques. Les couplages scalaires sont ci-dessus représentés en rouge et les couplages à travers l'espace en bleu.

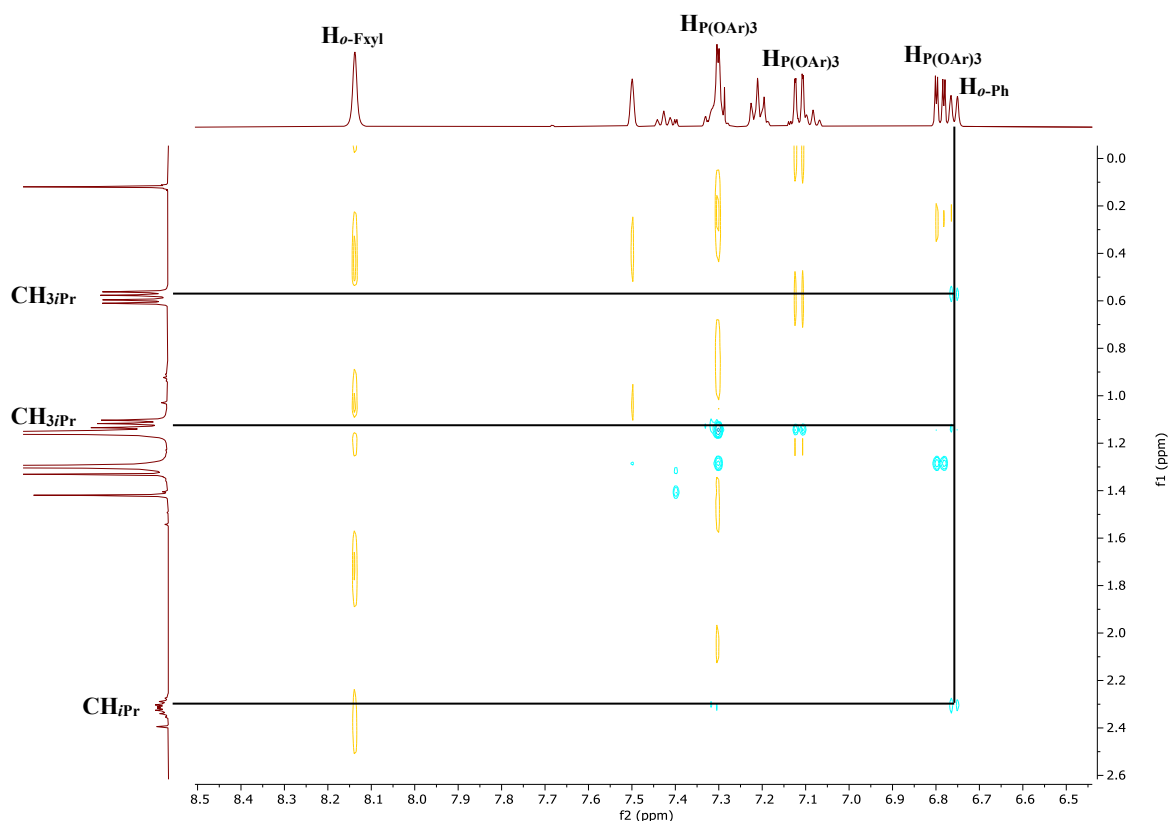


Schéma 84 : Spectre RMN NOESY 2D (1H-1H) du composé **III.111** ; couplages entre protons aromatiques et aliphatiques. Les couplages scalaires sont ci-dessus représentés en rouge et les couplages à travers l'espace en bleu.

Des monocristaux de **III.111** ont pu être obtenus à température ambiante à partir d'une solution saturée dans le pentane/HMDSO. La structure observée par DRX est représentée ci-dessous (**Schéma 85**). Il s'agit d'un complexe d'Au(I) présentant un angle (C₂-Au-P₁) de 164.32 (9)°. Cette déviation par rapport à la linéarité résulte vraisemblablement d'une minimisation des gênes stériques entre le ligand P(OAr)₃ et les groupements Fxyl tous deux très encombrés. Des distances P-C₁ et Au-C₂ respectives de 1.816(3) et 2.053(3) Å confirment la formation des liaisons P-C(sp³) et C(sp³)-Au. La liaison C₁-C₂ évaluée à 1.341 (4) Å est en accord avec une double liaison C(sp²)=C(sp²). La courte distance B-C₁ (1.662(5) Å) associée à une forte pyramidalisation du bore (Σ CBC = 332.5(3)°) confirme la présence d'un fragment borate. Par ailleurs, l'étude du produit par diffraction des rayons X vient confirmer la formation du complexe **III.111** dans sa configuration *trans*.

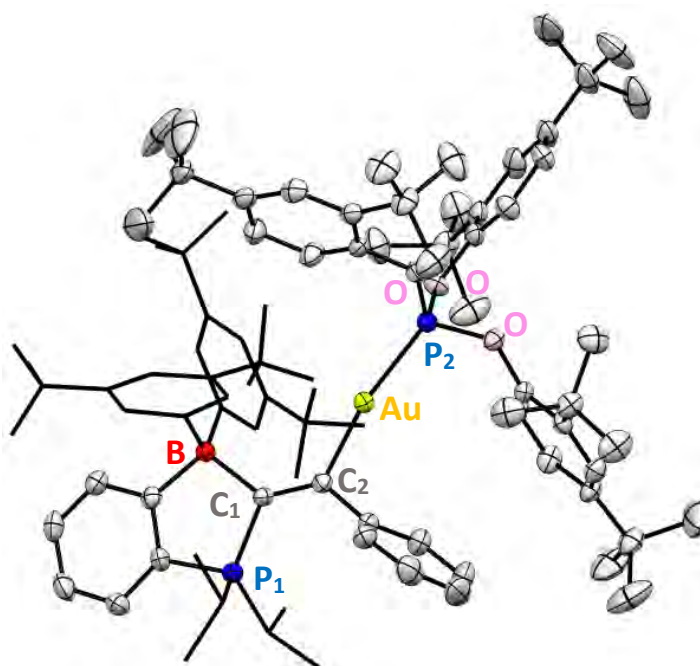


Schéma 85 : Structure cristalline de **III.111** (vue de côté) obtenue par DRX. Représentation ORTEP à 50 % de probabilité de présence. Par soucis de clarté, les hydrogènes sont omis et les groupements Fxyl et iPr sont simplifiés en représentation filaire.

Ainsi la combinaison des données spectroscopiques et structurales permet d'affirmer de façon univoque une réaction d'*anti*-insertion du phénylacétylényle dans la liaison P-Au(I). Dans l'hypothèse où un mécanisme similaire peut être impliqué lors de l'insertion du vinyle, la réactivité développée dans ces travaux est donc une transformation par « sphère externe ».

Au terme de ces travaux, une différence de réactivité importante est observée entre l'insertion d'un fragment insaturé portant une liaison C-C d'ordre 2 et 3. Alors que l'insertion du vinyle depuis le complexe **III.38** nécessite un chauffage à 90°C pendant 8 heures, l'insertion du phénylacétylényle depuis **III.109** s'effectue à température ambiante. En accord avec la littérature, l'insertion d'alcynes se montre donc cinétiquement plus favorable que celle des alcènes. Il est à noter que dans le système décrit ici, l'insertion est tellement favorisée qu'il a été impossible d'isoler l'intermédiaire supposé **III.110_{ZI}** issu de l'abstraction du groupement organique. Une autre particularité majeure peut également être relevée. L'insertion du vinyle n'a pu être observée que dans le cas d'un complexe d'Au(I) portant un ligand XylNC très σ -donneur. Dans le cas du complexe **III.37_{ZI}** portant un ligand P(OAr)₃ faiblement stabilisant, seule une décomposition thermique procède. Toutefois l'insertion d'alcyne s'opère directement sans qu'un échange préalable du ligand L soit nécessaire. Ces éléments sont autant d'évidences démontrant la plus grande facilité à insérer les triples liaisons C \equiv C.

L'importance de l'acidité du groupement accepteur dans le processus d'insertion d'alcyne a été ensuite étudiée. La même réactivité a donc été étudiée par substitution de ⁱPrPB^{Fxyl} par ⁱPrPB^{Mes}. Le bore étant substitué par des groupements mésityles encombrés et riches en électrons, l'acidité de Lewis

est considérablement diminuée. Il constitue donc un candidat idéal pour déterminer si l'acidité du bore est un paramètre clé à la coopérativité métal/acide de Lewis.

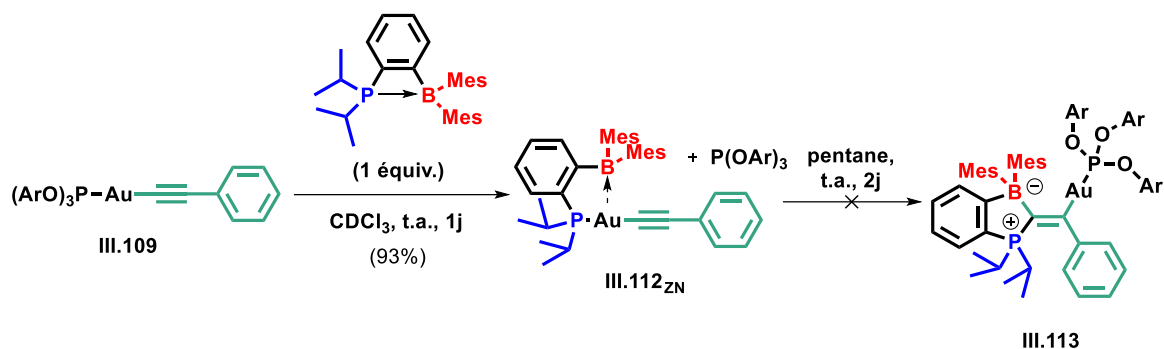


Schéma 86 : Synthèse directe de **III.112_{ZN}** depuis **III.109**.

Un équivalent de $i\text{PrPB}^{\text{Mes}}$ est ajouté à une solution de **III.109** dans le CDCl_3 à température ambiante. Après un jour, un contrôle en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ révèle la consommation de **III.109** (δ 131.2 ppm) et la formation d'un mélange 1/1 (intégration relative) constitué de phosphite libre (δ 130 ppm) et d'une nouvelle espèce résonnant tel un singulet à 58.0 ppm. Le solvant est ensuite retiré *in vacuo* conduisant à un résidu blanc. Un lavage de ce dernier au pentane et HMDSO permet l'élimination de $\text{P}(\text{OAr})_3$ et mène à l'isolement du composé à 58 ppm. Une caractérisation par RMN multinoyaux révèle d'une part une RMN $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ silencieuse suggérant la présence d'un fragment boré tricoordonné. D'autre part, la RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ montre la présence de deux atomes de carbones C_1 et C_2 à respectivement 137.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 135.8$ Hz) et 102.3 ppm (d, $^3J_{\text{PC}} = 25.1$ Hz). Leurs déplacements chimiques ainsi que les couplages ^{31}P - ^{13}C observés sont diagnostiques d'un fragment phénylacétylényle toujours coordonné à l' $\text{Au}(\text{I})$. Ces faits démontrent qu'en présence de $i\text{PrPB}^{\text{Mes}}$, le précurseur **III.109** réagit par échange de ligands pour générer le complexe **III.112_{ZN}** avec un rendement isolé de 93%. Lorsque ce complexe neutre est solubilisé dans un mélange CDCl_3 /pentane, aucune réaction n'est observée en présence de phosphite après deux jours à température ambiante. La présence d'un accepteur fortement acide de Lewis est donc indispensable à la réalisation de la séquence abstraction/insertion de l'alcyne. La coopérativité métal/acide de Lewis est donc aussi clairement démontrée dans le cas de l'insertion de triple liaison $\text{C}\equiv\text{C}$ dans la liaison $\text{P-Au}(\text{I})$.

L'issue stéréochimique de la transformation de **III.109** vers **III.111** démontre dans ce cas le caractère *anti* de l'insertion de l'alcyne dans la liaison $\text{P-Au}(\text{I})$. Compte tenu des similitudes entre les complexes **III.109** et **III.38**, il est fort probable que ce mécanisme puisse être généralisé à l'insertion d'alcène. En dépit de ces similitudes, ces espèces diffèrent par la nature du co-ligand L (phosphite dans **III.109** et isonitrile dans **III.38**). L'insertion du phénylacétylényle a ensuite été étudiée depuis un complexe $\text{XylNCAu}(\text{C}\equiv\text{C-Ph})$ afin de s'assurer de l'innocence du ligand dans le chemin réactionnel emprunté.

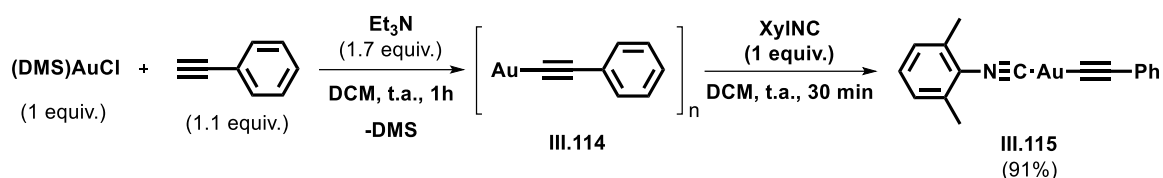


Schéma 87 : Synthèse du complexe **III.115**.

Pour y parvenir le complexe **III.115** analogue à **III.109** a été préparé selon une procédure décrite dans la littérature.⁸² L'ajout d'un léger excès de triéthylamine à une solution quasi-équimolaire de (DMS)AuCl et de phénylacétylène conduit à la précipitation d'un solide jaune (**Schéma 87**). Plusieurs lavages au DCM et Et₂O permettent d'isoler le composé **III.14**. Ce dernier fut directement engagé à température ambiante avec un équivalent de XyINC pour donner le précurseur **III.115** ciblé. De nouveau, des lavages abondants au DCM et à l'Et₂O permettent son isolement avec un bon rendement de 91%.

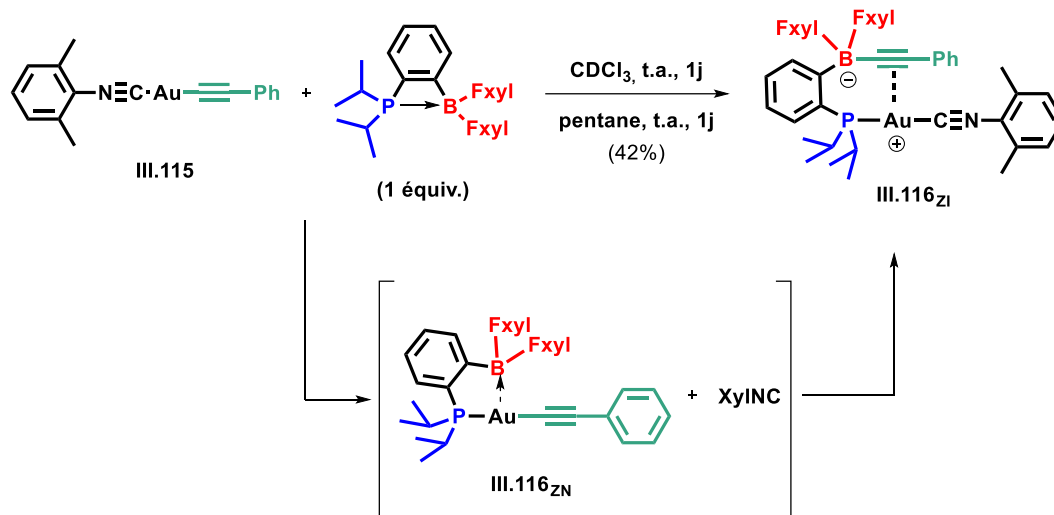


Schéma 88 : Synthèse du complexe zwitterionique **III.116zi** issue de l'abstraction du phénylacétylène de l'or par le bore.

Un équivalent de ^{iPr}PB^{FxyI} fut ensuite ajouté à une solution de **III.115** dans le CDCl₃. Après 24 heures à température ambiante, un contrôle par RMN ³¹P{¹H} indique la totale disparition du ligand ambiphile et l'apparition de deux nouvelles espèces résonnant à 66.3 ppm et 50.0 ppm tels des singulets (intégration relative de 35/65). La RMN ¹¹B{¹H} révèle quant à elle la formation d'un singulet fin et intense à -11.5 ppm. Comme pour les complexes analogues, l'évaporation du CDCl₃ et la redispersion du résidu dans le pentane permet d'atteindre après 24 heures la conversion totale de la première espèce vers celle observée à 50.0 ppm en RMN ³¹P{¹H}. Une réflexion similaire à celle menée pour les complexes zwitterioniques précédents suggèrent fortement le passage par un intermédiaire neutre **III.116zn** (66.3 ppm en RMN ³¹P{¹H}) conduisant par abstraction du phénylacétylène au produit **III.116zi** auquel peuvent être assignés les singulets à 50.0 ppm et -11.5 ppm en RMN ³¹P{¹H} et ¹¹B{¹H} (**Schéma 88**). Le solvant fut ensuite retiré sous vide et le résidu huileux redispersé dans le minimum de

pentane et HMDSO. La dispersion fut ensuite placée à -20°C menant à la précipitation d'un solide blanc après 2 jours. Le surnageant fut retiré et le solide lavé au pentane. Le précipité est ensuite séché *in vacuo* pour conduire à un solide blanc. La caractérisation par RMN multi-noyaux confirme l'identité de **III.116_{ZI}** ainsi obtenu avec 42% de rendement isolé.

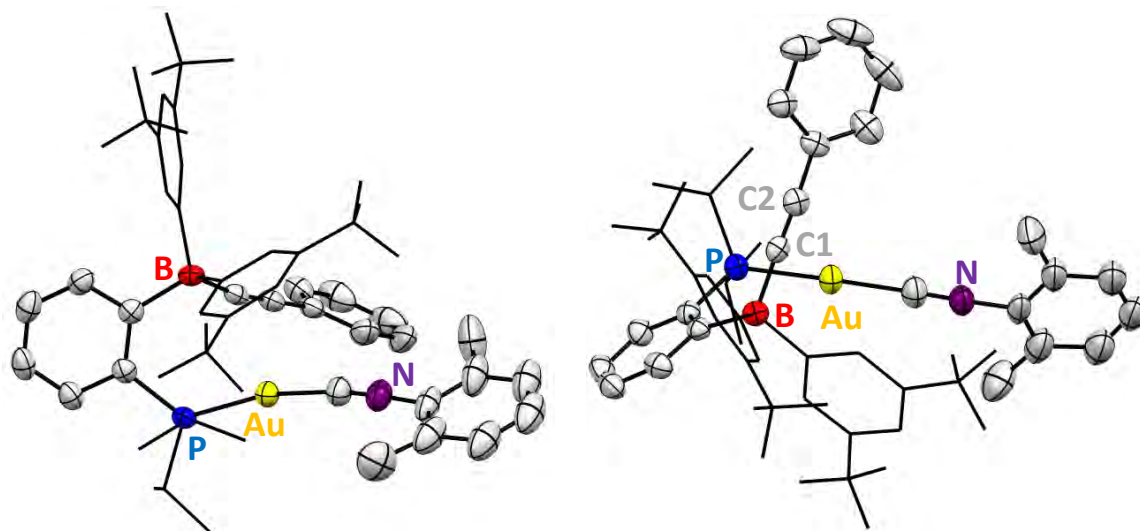


Schéma 89 : Structure cristalline de **III.116_{ZI}** (gauche : vue de côté ; droite : vue de dessus) obtenue par DRX. Représentation ORTEP à 50 % de probabilité de présence. Par soucis de clarté, les hydrogènes sont omis et les groupements *Fxyl* et *iPr* sont simplifiés en représentation filaire.

Des monocristaux exploitables par diffraction des rayons X ont pu être obtenus à partir d'une solution de DCM/pentane saturée en **III.116_{ZI}** après 2 jours à -20°C . La structure déduite de ces analyses valide les connectivités établies par caractérisation RMN et sont informatives du mode de coordination adopté par le ligand ambiphile (**Schéma 89**). Les distances P-Au et Au-C_{CN_{Xyl}} de respectivement 2.294(1) Å et 1.990(4) Å confirment la présence d'un centre métallique cationique coordonné par le fragment phosphoré et l'isonitrile. La forte pyramidalisation du bore ($\Sigma \text{CBC} = 330.2(3)^{\circ}$) et la courte distance B-C₁ de 1.605(5) Å est significative de la formation d'une espèce borate dans laquelle le bore est directement lié au fragment phénylacétylényle. Les distances Au-C₁ et Au-C₂ de 2.954(3) Å et 3.319(3) Å combinées à une courte liaison C₁-C₂ de 1.201(5) Å sont indicatives d'une très faible coordination π à l'état solide. L'existence d'un angle de torsion Au-P-B-C₂ d'environ $69.9(1)^{\circ}$ montre une triple liaison C \equiv C ne se situant pas dans le plan (P-Au-C_{CN_{Xyl}}). Les interactions orbitales autorisant l'interaction η^2 sont alors peu probables. Néanmoins une légère déviation de la linéarité est observée pour les angles P-Au-C_{CN_{Xyl}}, B-C₁-C₂ et C₂-C₁-C_{ipso-Ph} avec des valeurs respectives de $167.3(1)^{\circ}$, $170.7(4)^{\circ}$ et $177.0(4)^{\circ}$.

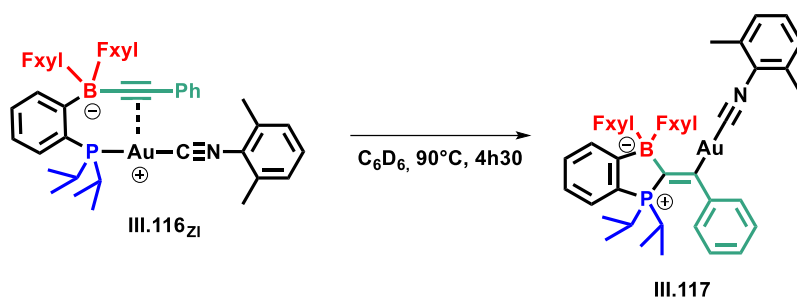


Schéma 90 : Insertion formelle du phénylacétylényle dans la liaison Au(I)-P par thermolyse du complexe **III.116_{ZI}**.

Le complexe **III.116_{ZI}** a ensuite été chauffé. Après 4h30 à 90°C dans le benzène-*d*₆, la conversion totale du complexe π est observée en faveur d'une seule espèce résonnant à 41.2 ppm (pseudo-q, $^2J_{BP} = 22.7$ Hz) en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ et -4.74 ppm (d, $^2J_{BP} = 22.7$ Hz) en RMN $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$. Le couplage phosphore-bore témoigne de la proximité scalaire des deux noyaux et corrobore avec la formation du produit d'insertion **III.117**. Toutefois, contrairement à l'insertion du vinyle de **III.38** à **III.42**, un blindage du phosphore s'opère lors de la transformation. Un déblindage du bore est en revanche bien observé. Une fois la réaction totale, les volatiles ont été éliminés sous vide. Le résidu est ensuite redispersé dans le pentane et filtré avant d'être concentré jusqu'à saturation et placé à -20°C. Après 3 jours, des cristaux sont obtenus. Le surnageant est ensuite retiré et le solide lavé plusieurs fois au pentane avant d'être séché *in vacuo*. La caractérisation par RMN multi-noyaux du solide résultant permet d'identifier le produit de la réaction comme étant le composé **III.117**, ainsi synthétisé avec 62% de rendement isolé.

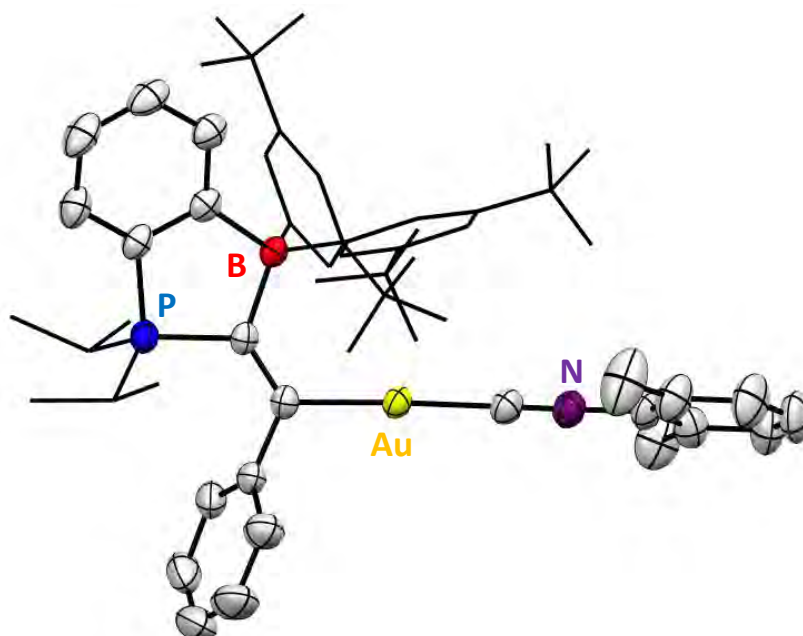
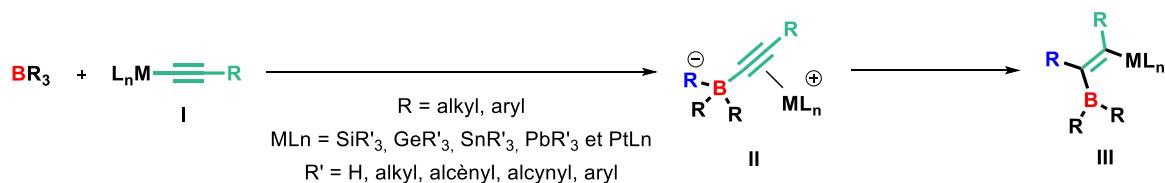


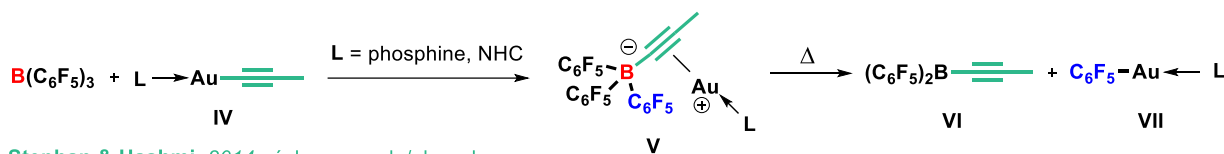
Schéma 91 : Structure cristalline de **III.117** obtenue par DRX. Représentation ORTEP à 50 % de probabilité de présence. Par soucis de clarté, les hydrogènes sont omis et les groupements Fxyl et *iPr* sont simplifiés en représentation filaire.

Des monocristaux exploitables par diffraction des rayons X ont directement pu être obtenus lors de la cristallisation précédente. La structure ainsi obtenue révèle un complexe d'or dicoordiné possédant des liaisons C₂-Au et Au-C_{CNXyl} de 2.043(3) Å et 1.990(4) Å suggérant la présence d'un complexe neutre d'Au(I) avec un métal coordonné par un fragment organique et l'isonitrile (**Schéma 91**). D'autre part, des liaisons courtes P-C₁ et B-C₁ sont observées avec des distances respectives de 1.814(3) Å et 1.605(5) Å. A cela s'ajoute une forte pyramidalisation du bore (Σ CBC = 330.3 (2) °) et une distance C₁-C₂ de 1.356(4) Å diagnostique d'une double liaison C=C. Bien qu'une forte contrainte angulaire soit observée, P-C₁-B = 107.6(2) °, ces données viennent étayer l'hypothèse de l'insertion se traduisant ici par la formation de liaisons P-C(sp²) et B-C(sp²). Cette transformation s'illustre également par l'élongation de la liaison C₁-C₂ d'environ 13% (0.155 Å) entre **III.111** et **III.117**. Enfin, il apparaît clairement que les groupements phosphoré et auré se présentent en position *trans* l'un de l'autre. Il s'agit là d'une preuve directe du passage par un mécanisme d'insertion *anti*.

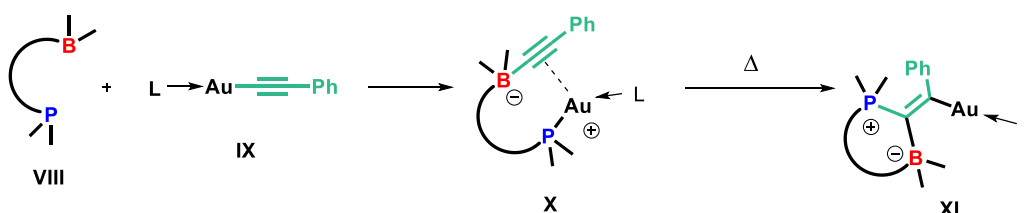
Par ailleurs, ces résultats font écho à des travaux antérieurs réalisés par l'équipe de Wrackmeyer.⁸³ En 1995 les auteurs observent qu'une grande variété de complexe L_nM(C≡C-R) (**I**) réagissent avec des boranes faiblement acides de Lewis pour former des produits **III** issus de 1,1-carboboration (**Schéma 92**). Il a été possible dans certains cas d'isoler des intermédiaires zwitterioniques **II**. Comme dans notre étude, leur formation est diagnostique de l'abstraction d'un fragment alcynyle du métal vers le bore. La coordination η² du fragment insaturé sur le centre métallique cationique a été prouvée par diffraction des rayons X. Ces π-complexes évoluent spontanément par migration d'un fragment carboné du borate pour générer des espèces **III** portant le borane et le métal en position *cis*. Presque 20 ans plus tard, les équipes d'Hashmi et Stephan transposent cette transformation à l'or (**Schéma 92**).⁸⁴ En présence de B(C₆F₅)₃, les complexes de type LAu(C≡C-R) réagissent de manière analogue pour former des π-complexes **V** stables à température ambiante (structures également confirmées par diffraction des rayons X). Les auteurs observent là aussi la rupture d'une liaison B-C et la migration d'un fragment C₆F₅ sous activation thermique. Toutefois dans ce cas, un transfert de C₆F₅ vers l'or conduit à la formation de **VI** et **VII** sans qu'aucune trace de 1,1-carboboration ne soit observée. Les auteurs montrent que cette réactivité peut être étendue à d'autres boranes moins acides tels que BPh₃. Bien qu'un réarrangement intramoléculaire soit pressenti, aucune étude mécanistique ne vient corroborer cette supposition. Les complexes **X** (composés **12** et **17**) réagissent différemment, sans rupture d'une liaison B-C et migration du fragment carboné concerné. A la place, l'addition nucléophile du phosphore conduit aux produits de 1,1-phosphaboration **XI** (composé **III.111** et **III.117**) dans lesquels le bore et l'or sont également en position *cis*. Si les travaux précédents ont démontré la réticence de l'or à s'engager dans des processus de 1,1-carboboration, la coopérativité entre l'Au(I) et le ligand ambiphile se manifeste ici par la possibilité d'effectuer une transformation similaire.



Wrackmeyer, 1995 : 1,1-carboration



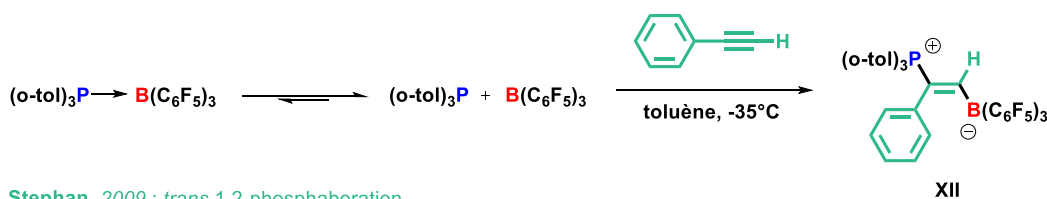
Stephan & Hashmi, 2014 : échange aryle/alcynyle



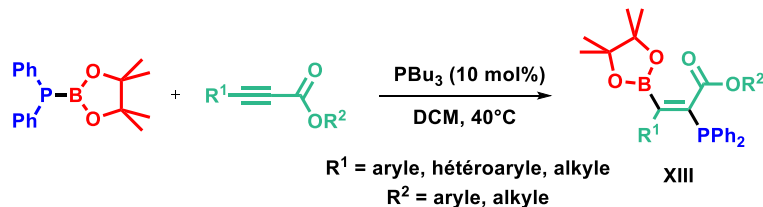
Notre travail, 2020 : 1,1-phosphaboration

Schéma 92 : Réactivité des π -complexes alcynylborates/métaux de transitions (II, V et X).

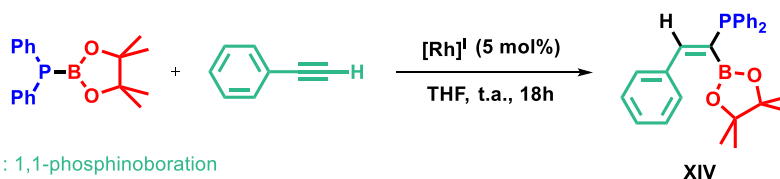
Par ailleurs cette réactivité vient compléter celle développée par le groupe de Stephan en 2009.⁸⁵ En l'absence de métaux de transition, les paires de Lewis frustrés peuvent réagir avec les alcynes par 1,2-phosphaboration générant des composés zwitterioniques **XII** présentant cette-fois-ci le borate et le phosphonium en position *trans* (**Schéma 93**). Cette année, le groupe de Santos montre que les phosphinoboranes (Ph_2PBPin) sont également en mesure d'effectuer la 1,2-phosphinoboration d'une grande variété d'alcynoates en présence d'un catalyseur organique de type phosphine.⁸⁶ Cette transformation s'avère être très *trans*-sélective et régiosélective (*cf.* composé **XIII**). Plus proche de nos résultats, l'équipe de Westcott montre que l'utilisation d'un catalyseur au Rh(I) entraîne un changement de chimiosélectivité favorisant cette fois la 1,1-phosphinoboration du phénylacétylène (*cf.* composé **XIV**).⁸⁷



Stephan, 2009 : *trans* 1,2-phosphaboration



Santos, 2020 : *trans* 1,2-phosphinoboration



Westcott, 2015 : 1,1-phosphinoboration

Schéma 93 : Exemples de phospho- et phosphino-boration d'alcynes.

IV.3 - Etudes Théoriques

Compte tenu des considérations mécanistiques évoquées plus tôt, des études théoriques ont été menées. Les surfaces d'énergies potentielles ont été explorées par calculs DFT (density functional theory)^d depuis **III.38** et **III.116zi**. Ces études mettent en lumière deux chemins réactionnels pouvant être assignés aux insertions *syn* et *anti* des fragments insaturés (vinyle et acétylényle). Les structures et énergies des divers intermédiaires et états de transitions ont été calculés. Les paramètres thermodynamiques et cinétiques propres aux étapes élémentaires ont ainsi pu être évalués et comparés.

^d Les minimisations d'énergies et optimisations de géométrie ont d'abord été réalisées en phase gaz (25°C) au niveau de théorie B3PW91/6-31G(d,p),SDD+f(Au). Ces résultats ont ensuite été raffinés dans le benzène (25°C) au niveau de théorie SMD(benzene)-B3PW91/6-311G(2df,2pd), SDD+2fg(Au)//B3PW91/6-31G(d,p), SDD+f (Au).

IV.3.a - Insertion du vinyle

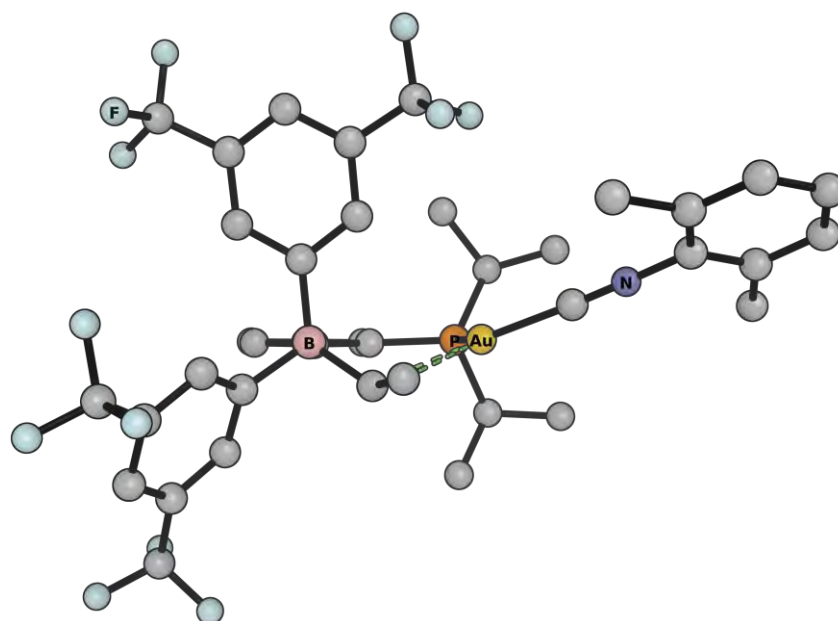


Schéma 94 : Minimum global calculé par DFT pour le complexe **III.38** (25°C dans le benzène).

Paramètres structuraux	RX	DFT
P-Au-C _{CNXYI}	126.7(2) °	127.4 °
P-Au	2.329(1) Å	2.398 Å
Au-C _{CNXYI}	2.013(6) Å	2.012 Å
Au-C ₁	2.274(4) Å	2.296 Å
Au-C ₂	2.275(4) Å	2.291 Å
C ₁ -C ₂	1.382(7) Å	1.392 Å

Tableau 7 : Paramètres structuraux du complexe **III.38** obtenus par DRX et DFT (25°C dans le benzène).

Dans un premier temps, l'énergie et la géométrie du complexe **III.8** a été optimisée dans le benzène (solvant aux propriétés physico-chimiques proches du mésitylène utilisé lors des études cinétiques). Un minimum global présentant une coordination η^2 du vinyl avec le centre métallique a ainsi été obtenu (zéro énergétique). Les paramètres structuraux calculés se révèlent être très proches de ceux obtenus expérimentalement par diffraction des rayons X (**Tableau 7**) et valide le modèle choisi. Les faibles distances Au-C₁ et Au-C₂ sous-tendent la présence d'une interaction η^2 entre la double liaison C=C et l'or. Ceci est corroboré par l'angle P-Au-C_{CNXYI} de 127.4 ° attestant de la trigonalisation de l'or. Des calculs NLMO (*natural localized molecular orbital*) montrent une orbitale moléculaire $\pi_{C=C}$

principalement localisée sur les carbones C₁ et C₂ avec des contributions respectives de 40.1 et 48.8%.^e Néanmoins une contribution de l'Au(I) est estimée à 5.7%. Des analyses NBO (*natural bond orbital*) indiquent une forte donation $\pi_{C=C} \rightarrow Au$ évaluée à 91.6 kcal.mol⁻¹. Bien que l'or soit réticent à s'engager dans des phénomènes de rétro-donation, une donation $Au \rightarrow \pi^*_{C=C}$ est observée et estimée à environ 20.7 kcal.mol⁻¹.

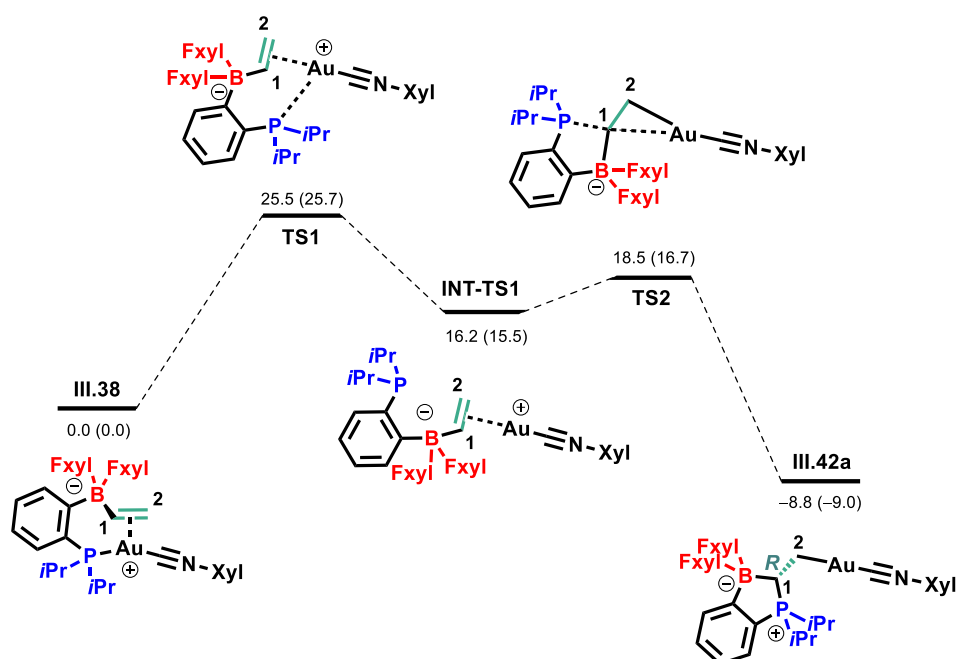


Schéma 95 : Profil réactionnel (ΔG exprimé en kcal.mol⁻¹) d'anti-insertion calculé dans le benzène (25°C) conduisant à **III.42a** depuis **III.38**. Les valeurs entre parenthèses correspondent aux ΔG calculées en phase gaz (25°C).

Une première exploration de la surface de potentielle depuis **III.38** permet l'identification d'un mécanisme d'insertion *anti* (**Schéma 95**). Le profil montre la formation d'un premier intermédiaire **INT-TS1** possédant une énergie libre de Gibbs de 16.2 kcal.mol⁻¹. Un calcul IRC (*intrinsic reaction coordinates*) révèle le passage par un état de transition **TS1** localisé à 25.5 kcal.mol⁻¹. Quelques données géométriques pertinentes au suivi de la réaction sont rassemblées dans le **Tableau 2**. Cette première transformation montre la décoordination de la phosphine se traduisant par une élévation de la liaison P-Au. Cette dernière s'accompagne d'une rotation autour de la liaison B-C_{Ar} venant positionner le phosphore en *anti* de l'or. Ce processus endergonique ($\Delta G_{1, \text{benzène}} = 16.2$ kcal.mol⁻¹) présente une barrière d'activation relativement élevée ($\Delta G^\ddagger_{1, \text{benzène}}$) de 25.5 kcal.mol⁻¹.^f Le complexe π -alcène d'Au(I) résultant présente cette fois-ci une interaction η^2 dissymétrique caractérisée par un raccourcissement de la liaison Au-C₂ et une élévation de la liaison Au-C₁ (**Tableau 2**). Cette dissymétrie suggère un carbone C₁

^e Les analyses NLMO et NBO ont été réalisées à partir des géométries optimisées en phase gaz au niveau de théorie B3PW91/SDD+f(Au), 6-31g**

^f $\Delta G_1 = G_{\text{INT-TS1}} - G_{\text{III.38}}$ et $\Delta G^\ddagger_1 = G_{\text{TS1}} - G_{\text{III.38}}$

légèrement plus électrophile que C₂ et pourrait expliquer la sélectivité observée pour l'addition du nucléophile phosphoré sur la double liaison.

Paramètres structuraux	III.38	TS1	INT-TS1	TS2	III.42a
P-Au	2,401 Å	4,175 Å	5,360 Å	5,319 Å	4,728 Å
P-C ₁	3,246 Å	3,243 Å	3,135 Å	2,882 Å	1,823 Å
Au-C ₁	2,279 Å	2,390 Å	2,372 Å	2,498 Å	3,055 Å
Au-C ₂	2,307 Å	2,180 Å	2,195 Å	2,161 Å	2,072 Å
C ₁ -C ₂	1,392 Å	1,390 Å	1,392 Å	1,405 Å	1,540 Å

Tableau 8 : Données géométriques pertinentes des différents intermédiaires et états de transition calculés pour l'*anti*-insertion du vinyle.

Dans un second temps, le produit **III.42a** est obtenu depuis **INT-TS1** par addition *anti* du phosphore sur le carbone C₁. Un raccourcissement des distances P-C₁ et Au-C₂ témoigne de la formation de nouvelles liaisons P-C₁ et Au-C₂ (**Tableau 8**). Dans la lignée de ces observations, une élongation de 11% de la liaison C₁-C₂ (1.540 Å dans **III.42a** contre 1.392 Å dans **INT-TS1**) reflète le passage d'une liaison double à une liaison simple. L'état de transition **TS2** indique une transformation exergonique ($\Delta G_{2,\text{benzène}} = -25 \text{ kcal.mol}^{-1}$) présentant une faible énergie d'activation ($\Delta G^{\ddagger}_{2,\text{benzène}}$) de l'ordre de 2.3 kcal.mol⁻¹.[§] Il est probable que l'attaque nucléophile soit facilitée par la proximité du phosphore et du système π imposée par les contraintes géométriques de l'espaceur *o*-phénylène. De manière globale, l'*anti*-insertion est une transformation exothermique ($\Delta G_{\text{anti,benzène}} = -8.8 \text{ kcal.mol}^{-1}$) possédant une barrière énergétique ($\Delta G^{\ddagger}_{\text{anti,benzène}}$) de 25.5 kcal.mol⁻¹.

Une deuxième exploration de la surface de potentiel a permis l'identification d'une espèce **III.38'** de géométrie et énergie très proches de **III.38** (**Schéma 96**). Cette espèce localisée légèrement plus haut en énergie (1.3 kcal.mol⁻¹) diffère principalement par des rotations autour des liaisons B-C_{F_{xy}} et B-C_{Ar} (C_{Ar} étant le carbone de l'espaceur en *ipso* du bore). Une élongation des distances Au-C₁ et Au-C₂ est également diagnostique d'une interaction η^2 légèrement plus faible. Ce constat illustre la nature faiblement stabilisante de cette interaction. Un deuxième mécanisme opérant cette fois-ci en une seule étape a pu être identifié depuis **III.38'** (**Schéma 96**). Dans ce scénario, le produit **III.42b** est directement généré par *syn*-insertion du vinyle dans la liaison P-Au(I). L'état de transition **TS3** montre clairement le caractère *syn* de la transformation. En effet la rupture des liaisons C=C/P-Au(I) et la formation concertée des liaisons P-C/C-Au(I) est observée. La ressemblance de géométrie entre le réactif (**III.38**) et l'état de transition (**TS3**) laisse pressentir une faible contribution énergétique de la composante de déformation. Bien que cette voie réactionnelle soit donc intuitivement plus favorable, **TS3** est cependant estimé 10.4 kcal.mol⁻¹ plus haut en énergie que **TS2** (état de transition correspondant à la formation de la liaison P-

[§] $\Delta G_2 = G_{\text{III.42a}} - G_{\text{INT-TS1}}$ et $\Delta G^{\ddagger}_2 = G_{\text{TS2}} - G_{\text{INT-TS1}}$

C et C-Au(I) dans le mécanisme précédent). L'énergie d'activation ($\Delta G^{\ddagger}_{syn,benzène}$) nécessaire à cette transformation est évaluée dans ce cas à 26.6 kcal.mol⁻¹.

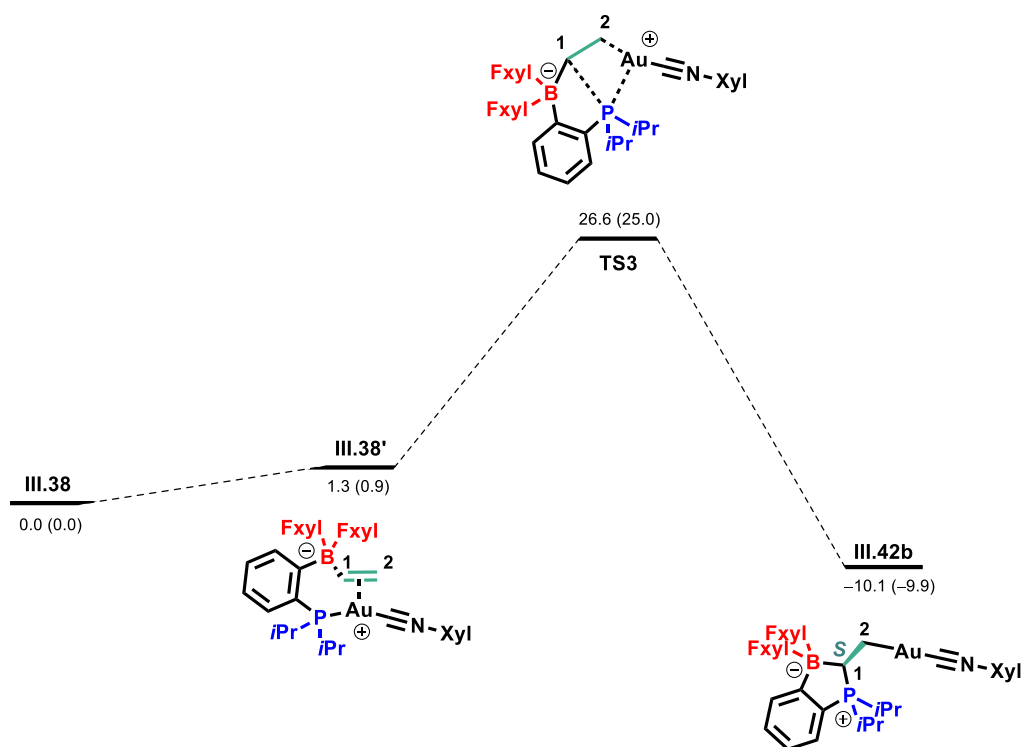


Schéma 96 : Profil réactionnel (ΔG exprimé en kcal.mol⁻¹) de *syn*-insertion calculé dans le benzène (25°C) conduisant à **III.42b** depuis **III.38**. Les valeurs entre parenthèses correspondent aux ΔG calculées en phase gaz (25°C).

Les études théoriques ont permis de dégager deux chemins réactionnels pouvant expliquer l'insertion du vinyle dans la liaison Au(I)-P. Un mécanisme d'insertion *anti* suggère une transformation opérant en deux étapes. La décoordination du fragment phosphine conduit à la formation d'un complexe π dans lequel le phosphore est positionné en *anti* de l'or par rapport au vinyle. Cette étape, trouvée cinétiquement déterminante, est suivie de l'addition nucléophile de la phosphine. La barrière d'activation de ce processus a pu être estimée à 25.5 kcal.mol⁻¹ ($\Delta G^{\ddagger}_{anti,benzène}$). Un deuxième mécanisme concerté d'insertion *syn* a pu être identifié et caractérisé par une barrière énergétique de 26.6 kcal.mol⁻¹ ($\Delta G^{\ddagger}_{syn,benzène}$). La barrière cinétique mesurée expérimentalement à 25°C est de 27.8 ± 3.03 kcal.mol⁻¹ dans le mésitylène ($\Delta G^{\ddagger}_{exp, mésitylène}$). Ces deux chemins iso-énergétiques sont donc accessibles dans les conditions de réaction et on peut imaginer qu'ils sont en compétition. Toutefois le passage par un mécanisme *anti* semble légèrement favorisé de 1.1 kcal.mol⁻¹.

IV.3.b - Insertion d'acétylényle

Des études similaires ont été menées sur l'insertion d'alcyne dans la liaison P-Au(I). Par souci de simplification, les calculs DFT ont été réalisés à partir d'un analogue de **III.116_{ZI}** dans lequel le fragment phénylacétylényle a été remplacé par un fragment acétylényle (composé **III.116_{ZI}***). Une optimisation de géométrie au même niveau de théorie mène à un minimum global qui sera choisi comme référentiel énergétique dans la suite de cette étude.

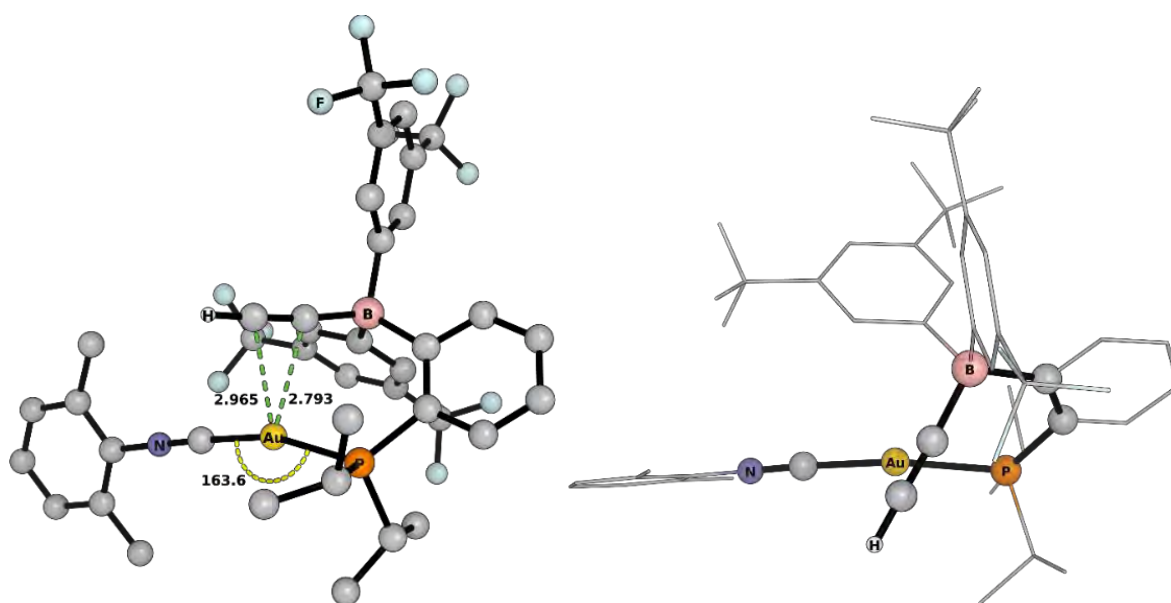


Schéma 97 : Minimum global trouvé par calculs DFT pour le complexe **III.116_{ZI}*** à 25°C : géométrie optimisée dans le benzène.

La comparaison des paramètres structuraux de **III.116_{ZI}*** avec ceux observés pour **III.116_{ZI}** montre une forte concordance des géométries validant de nouveau la méthode choisie dans ces études théoriques. Les distances Au-C₁ et Au-C₂ respectivement de 2.793 Å et 2.965 Å s'avèrent être bien plus grandes que celles observées pour **III.38**. Un angle de torsion Au-P-B-C₂ de 55.2 ° est informatif d'une liaison C≡C ne se trouvant pas dans le plan (P-Au-C_{NXyl}) et indique l'absence d'interaction η² entre le métal et l'acétylényle.

Un mécanisme identique à celui d'insertion *anti* du vinyl a pu être identifié. Une première transformation ($\Delta G_{1,\text{benzène}}^\ddagger = 21.4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ et $\Delta G_{1,\text{benzène}} = 17.2 \text{ kcal.mol}^{-1}$) opérant via un état de transition **TS1*** entraîne la formation d'un intermédiaire **INT-TS1***. Comme détaillé dans le **Tableau 9**, cette étape endothermique se caractérise par l'élongation des distances P-Au et C₁-C₂ et s'accompagne d'un raccourcissement synchrone des distances Au-C₁ et Au-C₂. Ces variations sont d'une part diagnostiques de la décoordination du phosphore et d'autre part d'un rapprochement entre l'acétylényle et l'or. Les distances Au-C₁ et Au-C₂ respectivement évaluées à 2.375 Å et 2.132 Å dans **INT-TS1*** coïncident avec la coordination π de la triple liaison C≡C. Une dissymétrie de l'interaction

η^2 peut également être remarquée avec une interaction Au-C₁ plus faible que Au-C₂. Ce constat laisse de nouveau pressentir la plus grande électrophilie de C₁.

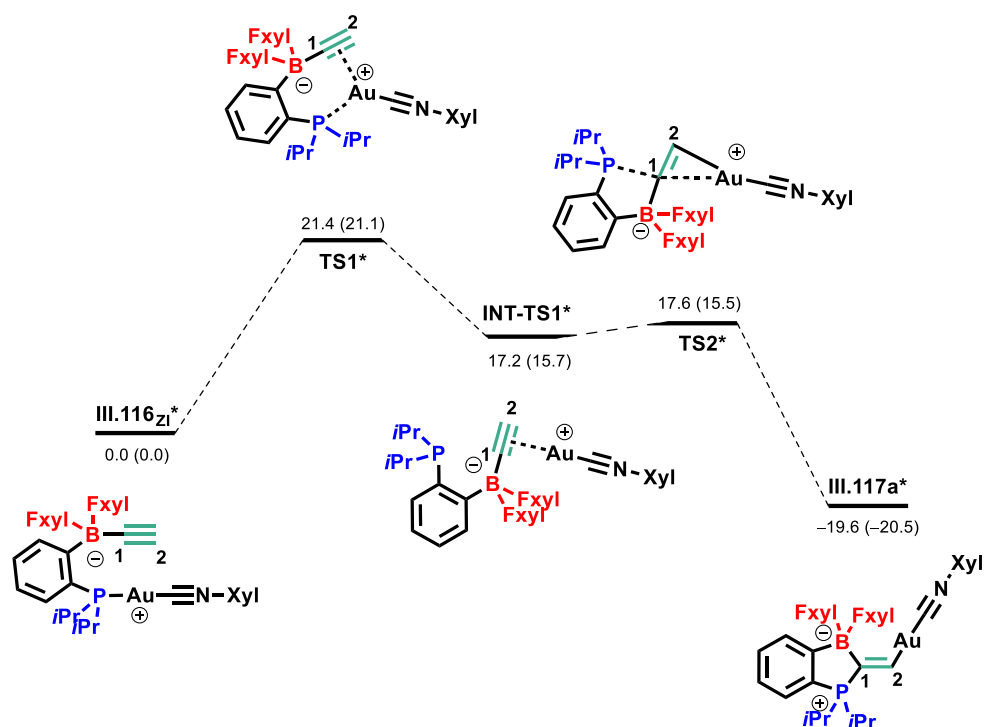


Schéma 98 : Profil réactionnel (ΔG exprimé en kcal.mol^{-1}) d'anti-insertion calculé dans le benzène (25°C) conduisant à **III.117a*** depuis **III.116zi***. Les valeurs entre parenthèses correspondent aux ΔG calculées en phase gaz (25°C).

L'intermédiaire **INT-TS1*** s'engage ensuite dans une deuxième étape conduisant au produit **III.117a*** via l'état de transition **TS2***. Celle-ci se caractérise par la formation synchrone des liaisons P-C₁ et C₂-Au et s'accompagne d'une élongation de 8% de la liaison C₁-C₂ (1.356 Å dans **III.117a*** contre 1.253 Å dans **INT-TS1***) (**Tableau 9**). Cette deuxième étape consiste donc en l'addition *anti* du nucléophile phosphoré sur le C₁ du fragment acétylényle. En conséquence, le produit **III.117a*** final possède une configuration dans laquelle le groupement auré et phosphoré sont en position *trans*. L'état de transition **TS2*** localisé à 17.6 kcal.mol^{-1} révèle une transformation possédant une très faible barrière énergétique ($\Delta G_{2,\text{benzène}}^\ddagger = 0.4 \text{ kcal.mol}^{-1}$). La formation de **III.117a*** calculée à -19.6 kcal.mol^{-1} ($\Delta G_{2,\text{benzène}} = 36.8 \text{ kcal.mol}^{-1}$) est quant à elle représentative d'une étape très exothermique. Par conséquent la décoordination du phosphore conduisant au complexe π **INT-TS1*** constitue l'étape cinétiquement déterminante et confère au processus global d'insertion *anti* une énergie d'activation relativement faible de 21.4 kcal.mol^{-1} ($\Delta G_{anti,\text{benzène}}^\ddagger$). Cette réaction s'avère également être thermodynamiquement très favorable ($\Delta G_{anti,\text{benzène}} = -19.6 \text{ kcal.mol}^{-1}$).

Paramètres structuraux	III.116 _{ZI} *	TS1*	INT-TS1*	TS2*	III.117a*
P-Au	2,349 Å	4,016 Å	5,531 Å	5,316 Å	4,700 Å
P-C ₁	3,337 Å	3,197 Å	3,371 Å	3,065 Å	1,802 Å
Au-C ₁	2,793 Å	2,332 Å	2,372 Å	2,452 Å	3,047 Å
Au-C ₂	2,965 Å	2,131 Å	2,132 Å	2,110 Å	2,025 Å
C ₁ -C ₂	1,225 Å	1,252 Å	1,253 Å	1,258 Å	1,356 Å

Tableau 9 : Données géométriques pertinentes des différents intermédiaires et états de transitions calculés pour l'anti-insertion de l'acétylényle.

Une deuxième exploration depuis **III.116_{ZI}*** a permis l'identification d'un mécanisme d'insertion *syn* conduisant au produit **III.117b*** et passant par l'intermédiaire **TS3*** (**Schéma 99**). Comme pour l'insertion du vinyle, ce chemin réactionnel montre un affaiblissement des liaisons σ_{P-Au} et $\pi_{C=C}$ ainsi que la formation synchrone des liaisons σ_{P-C_1} et σ_{Au-C_2} . Le caractère concerté de la transformation entraîne la formation du produit **18*b** présentant le groupement auré et phosphoré en position *cis*. L'insertion *syn* présente une barrière d'activation d'environ 20.3 kcal.mol⁻¹ ($\Delta G^{\ddagger}_{syn,benzène}$) et s'avère aussi être exothermique ($\Delta G_{syn,benzène} = -11.6$ kcal.mol⁻¹).

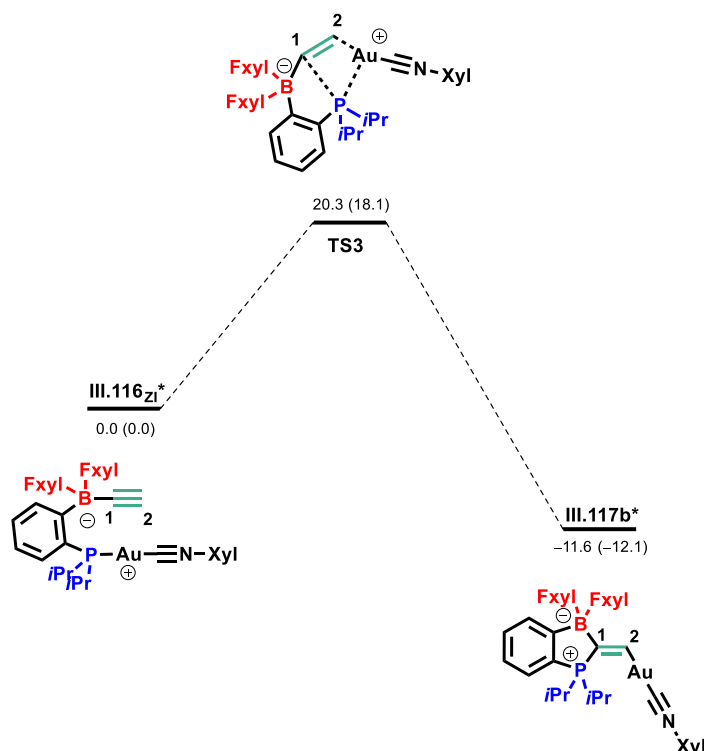


Schéma 99 : Profil réactionnel (ΔG exprimé en kcal.mol⁻¹) de *syn*-insertion calculé dans le benzène (25°C) conduisant à **III.117b*** depuis **III.116_{ZI}***. Les valeurs entre parenthèses correspondent aux ΔG calculées en phase gaz (25°C).

En somme, l'insertion *anti* et *syn* des alcynes empruntent des chemins réactionnels iso-énergétiques. Contrairement au cas du vinyle, l'insertion *syn* de l'acétylényle semble cinétiquement plus favorable avec une barrière d'activation 1.1 kcal.mol⁻¹ plus basse. Toutefois, la réactivité *anti* conduit au produit le plus stable thermodynamiquement (-8 kcal.mol⁻¹). Les modulations du design de la plateforme ont démontrées la sélectivité *anti* de l'insertion du phénylacétylène et aucune compétition avec l'insertion *syn* n'a été observé expérimentalement dans le modèle réel C≡CPh. Si le mécanisme *syn* semble légèrement favorisé dans le cas de l'acétylényle, un effet de substituant serait susceptible de rendre le processus *anti* plus favorable.

IV.3.c - Insertion anti : vinyle vs acétylényle

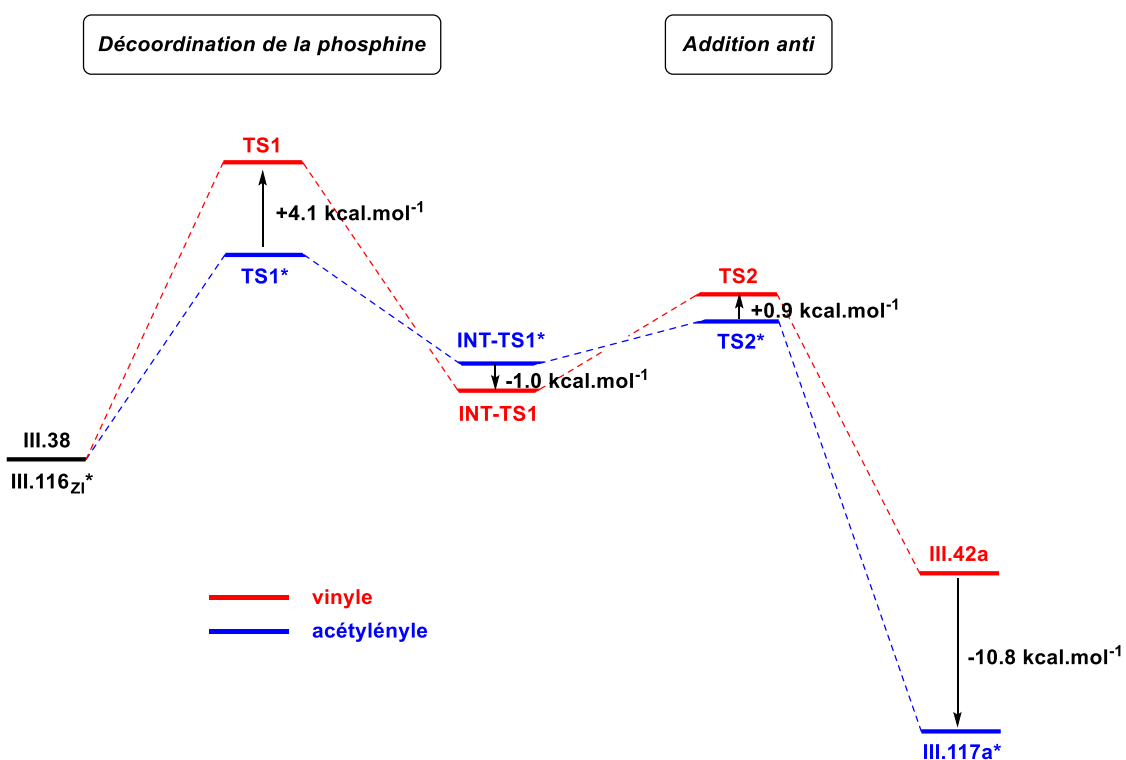


Schéma 100 : Chemins réactionnels d'insertion *anti* du vinyle (en rouge) et de l'acétylényle (en bleu). Par souci de clareté, les zéro énergétiques de chaque mécanisme (III.38 et III.116_{ZI}*) ont été ajustés.

Bien que les mécanismes d'insertion *anti* du vinyle et de l'acétylényle soient identiques, les différents intermédiaires et états de transitions diffèrent par leur énergie (**Schéma 100**). Il est intéressant de comparer les paramètres cinétiques et thermodynamiques prédits. Les localisations énergétiques de TS1 et TS1* indiquent une étape cinétiquement déterminante (décoordination de la phosphine) possédant une barrière d'activation 4.1 kcal.mol⁻¹ plus haute depuis III.38 qu'à partir de III.116_{ZI}*. Par ailleurs, les intermédiaires INT-TS1 et INT-TS1* et états de transitions TS2 et TS2* sont extrêmement

proches. L'addition *anti* des alcènes et des alcynes sont donc des processus iso-énergétiques. Par ailleurs, une différence énergétique importante peut être remarquée entre les produits finaux **III.42a** et **III.117a***. En effet, le produit d'insertion de l'acétylényle est plus stable de 10.8 kcal.mol⁻¹. Il a été montré expérimentalement que l'insertion du vinyle nécessite un chauffage de 9 heures à 95°C tandis que 4h30 à 90°C suffisent à celle du phénylacétylène pour atteindre une conversion totale. En accord avec ces résultats, l'étude théorique révèle une insertion d'alcyne cinétiquement et thermodynamiquement favorable.

V - Conclusion

Il a été montré dans le chapitre précédent que la coordination de monophosphine boranes sur l'Au(I) conduit à la formation de complexes (II_{ZN}) présentant une forte interaction Z. Il est ensuite apparu dans le cas de complexe Au(I)-alcynyle et Au(I)-alcényle que la présence d'un borane hautement acide conduit à la migration du fragment insaturé de l'or vers le bore. Les complexes zwitterioniques résultant (II_{ZI}) ont pu être isolés et étudiés par spectroscopie RMN et diffraction des rayons X. Dans le cas du vinyle, ces analyses ont montré la formation de complexes π tricoordinés présentant une interaction η^2 . Des études DFT ont révélé un phénomène de rétrodonation non-négligeable. De manière générale, la thermolyse de ces espèces conduit aux produits de 1,1-phosphaboration **IV** là aussi isolés et caractérisés par RMN multi-noyaux et DRX. Comme attendu, l'insertion de C=C dans la liaison Au(I)-P est plus difficile nécessitant de plus hautes températures ou un chauffage prolongé. Toutefois, il est important de souligner que cette transformation demeure dans les deux cas hautement stéréo- et régio-sélective. La stéréochimie des produits issus d'insertion d'alcynes a pu être déterminée et révèle des fragments phosphines en *trans* du métal, diagnostique d'une addition nucléophile *anti*. Des études DFT ont été réalisées et suggèrent un processus en deux étapes. Une première étape cinétiquement déterminante conduit à la formation de complexe π cationique dicoordinés (**III**) par décoordination de la phosphine venant se placer en *anti* du métal. La dernière étape consiste en une *trans*-1,2-phosphauration facilitée par l'activation du fragment insaturé par l'Au(I) électrophile. Ce mécanisme a pu être confirmé lors d'études cinétique sur l'insertion du fragment vinyle. Le rôle coopératif du bore a ainsi été clairement mis en évidence, agissant ici comme unité de stockage du fragment organique le gardant à proximité du métal et favorisant la transformation. Ces études ont récemment fait l'objet d'une publication.⁸⁸

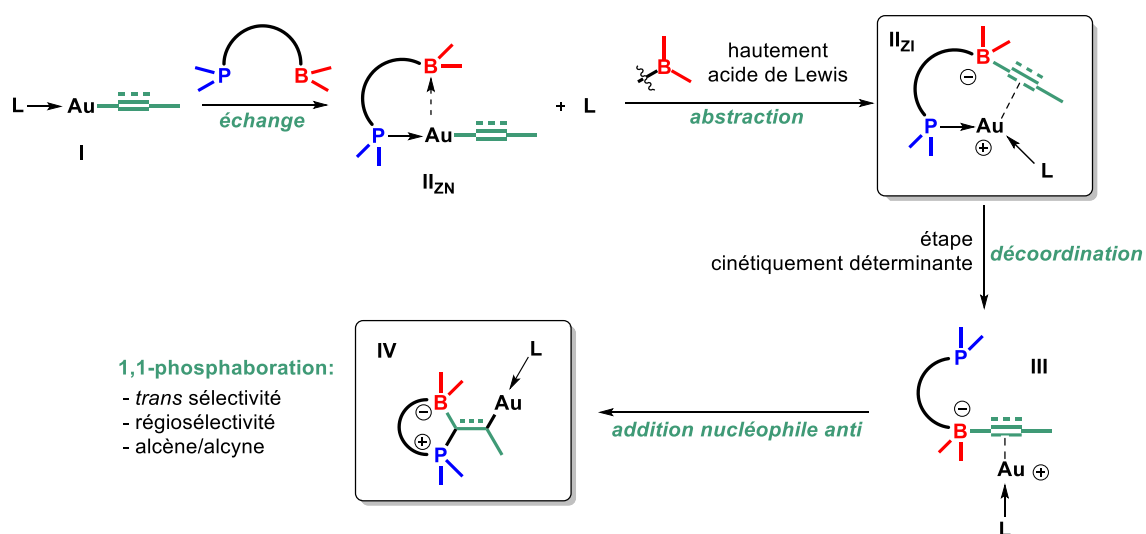


Schéma 101 : Représentation générale de la 1,2-phosphauration d'alcyne et d'alcène par coopérativité d'une monophosphine borane hautement acide de Lewis.

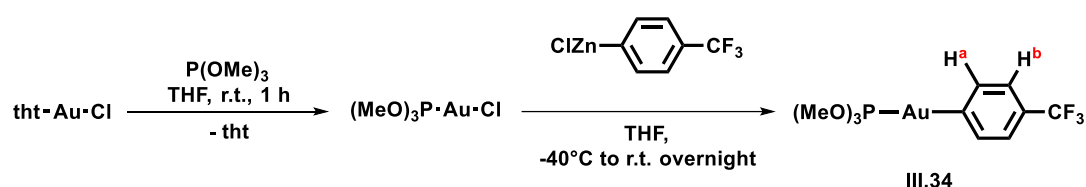
VI - Partie expérimentale / Supplementary information

General Comments

The phosphine-boranes $iPrPB^{F_{xy}l}$ (II.16) and $iPrPB^{Mes}$ (II.6) were prepared as previously reported by our group.^{52,89} $((ArO)_3P)Au(C\equiv CPh)$ (III.109) was synthesized following the *modus operandi* described in literature.⁸¹ All others reagents were purchased from Sigma-Aldrich, Fluorochem, ACROS Organics or TCI chemicals and used as received.

Synthesis and characterization

Synthesis of $((MeO)_3P)Au(p-CF_3-C_6H_4)$ (III.34):



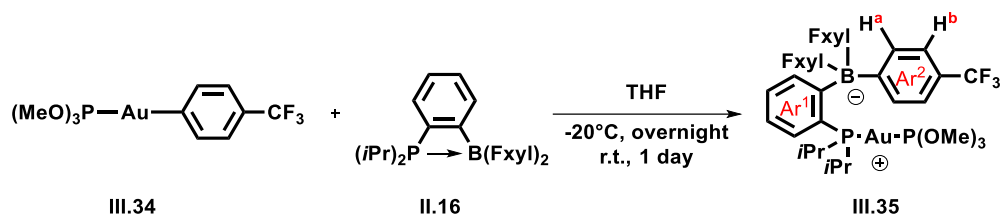
A solution of $(tbt)AuCl$ (815 mg, 2.54 mmol) in THF (7 mL) was prepared in a Schlenk tube under Argon. The solution was stirred at room temperature and the trimethylphosphite (0.3 mL, 2.54 mmol, 1 equiv.) was slowly added. After a stirring of 1h a ^{31}P NMR monitoring showed total conversion toward compound $(MeO)_3PAuCl$ (δ 134 ppm) and the mixture was cooled-down to $-40^\circ C$. Then a freshly titrated solution of $ClZn(p-CF_3-Ph)$ ($C = 0.32$ M, 2.54 mmol, 7.9 mL, 1 equiv.) in THF was dropwise added and the mixture was allowed to reach room temperature overnight leading to a yellow solution containing a massive amount of metallic gold. Next, the volatiles were evaporated under high vacuum giving an orange oil and a black solid. The residue was redispersed in pentane (10 mL) and the solution was filtered-off by using a filtered cannula. This extraction was repeated twice more (2X 10 mL) yielding to a clear and pale yellow solution. Then the volatiles were removed *in vacuo* and the residue was dried overnight under high vacuum using a P_2O_5 trap. The latter afforded a yellowish white solid identified as product $((MeO)_3P)Au(p-CF_3-C_6H_4)$ (III.34, 312 mg, 26 % isolated yield).

1H NMR (C_6D_6 , 300.1 MHz, 298 K): δ (in ppm) 7.81 (pseudo-t, $J = 7.2$ Hz, 2H, H_a), 7.66 (d, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, 2H, H_b), 3.09 (d, $^3J_{PH} = 13.0$ Hz, 9H, $H_{P(OMe)_3}$).

$^{31}P\{^1H\}$ NMR (C_6D_6 , 121.5 MHz, 298 K): δ (in ppm) 159.6 (s).

$^{19}F\{^1H\}$ NMR (C_6D_6 , 282.4 MHz, 298 K): δ (in ppm) -61.8 (s).

Synthesis of compound III.35:



In a Schlenk tube under Argon, $^{iPr}PB^{F_{xyl}}$ (**II.16**, 422 mg, 0.669 mmol, 1 equiv.) was slowly added as a solution in THF (2 mL) to a solution of compound **III.34** (312 mg, 0.669 mmol, 1 equiv.) in THF (5 mL) stirred at room temperature. The mixture was stirred into darkness at this temperature for 3 days leading to a clear colorless solution. All volatiles were removed under high vacuum and the white residue thus obtained was extracted three times with benzene (3X 5 mL) towards another Schlenk tube using a filtered cannula. Afterward the benzene was removed *in vacuo*. finally the residue was dried under high vacuum using a P_2O_5 to yield a white solid identified as compound **III.35** (600.8 mg, 0.549 mmol, 82% isolated yield). Few drops of Et_2O were delicately (layering) added into a vial containing a saturated solution of **III.35** in pentane and the vial was kept at $-20^\circ C$. After 1 week standing at this temperature, suitable monocrystals for X-Ray diffraction were obtained.

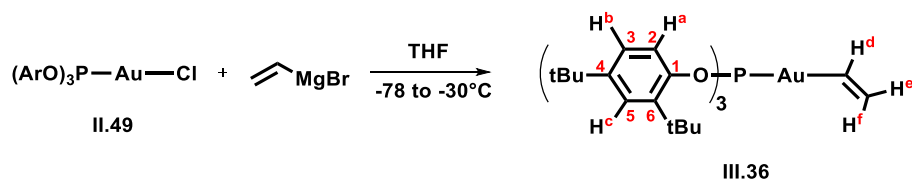
1H NMR (C_6D_6 , 300.1 MHz, 298 K): δ (in ppm) 8.22 (br. s, 2H, H_{Ar1}), 7.76 (s, 2H, $H_{p-F_{xyl}}$), 7.68 (br. s, 1H, H_{Ar1}), 7.46 (br. signal, 1H, H_{Ar1}), 7.26 (d, $^3J_{HH} = 7.9$ Hz, 1H, H_b), 7.16 (s, 4H, $H_{o-F_{xyl}}$), 7.09-6.99 (m, 2H, H_a), 2.94 (d, $^3J_{HH} = 13.0$ Hz, 9H, $H_{P(OMe)_3}$), 1.81 (br. s, 2H, CH_{iPr}), 0.72 (dd, $^3J_{PH} = 15.3$ Hz, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, 6H, CH_{3iPr}), 0.65 (br. dd, $^3J_{PH} = 18.5$ Hz, $^3J_{HH} = 6.7$ Hz, 6H, CH_{3iPr}).

$^{31}P\{^1H\}$ NMR (C_6D_6 , 121.5 MHz, 298 K): δ (in ppm) 142.5 (d, $^2J_{PP} = 425$ Hz, 1P, $P(OMe)_3$), 53.8 (d, $^2J_{PP} = 425$ Hz, 1P, $^{iPr}PB^{F_{xyl}}$).

$^{19}F\{^1H\}$ NMR (C_6D_6 , 282.4 MHz, 298 K): δ (in ppm) -61.8 (s, 3F, CF_{3p-Ph}), -62.3 (s, 12F, $CF_{3m-F_{xyl}}$).

$^{11}B\{^1H\}$ NMR (C_6D_6 , 96.3 MHz, 298 K): δ (in ppm) -6.0 (s).

Synthesis of ((ArO)₃P)Au(CH=CH₂) (III.36):

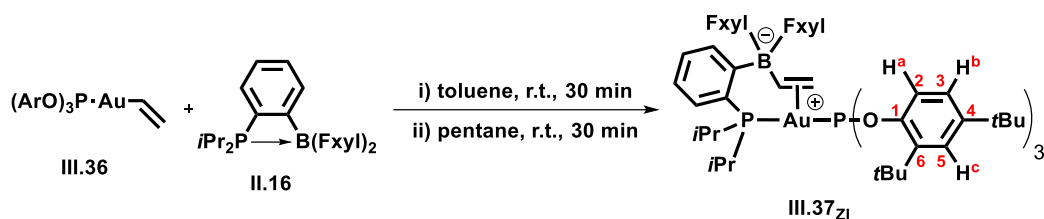


To a solution of ((ArO)₃P)AuCl (II.49, 300 mg, 0.34 mmol, 1 equiv.) in THF (20 mL) at -78°C was added dropwise a solution of vinylmagnesium bromide in THF (0.37 mL, 0.90 M, 1 equiv.). The mixture was allowed to reach -30°C over 1h30 and stirred an additional 1h30 at the same temperature before aqueous quenching using a saturated KH₂PO₄ solution (20 mL). The mixture was warmed-up to room temperature prior to the addition of Et₂O (40 mL) and water (20 mL). After two extractions with Et₂O (2x40 mL), the organic layer was dried on Na₂SO₄, filtered, concentrated and filtered in order to remove the deep purple degradation product. All volatiles are removed and the residue was dried overnight under vacuum using a P₂O₅ trap. Since the desired compound is poorly stable in solution, no further purification was performed. ((ArO)₃P)Au(CH=CH₂) (III.36) was obtained as a 9/1 mixture with phosphite (235 mg, 0.28 mmol of ((ArO)₃P)Au(CH=CH₂), 81%).

¹H NMR of ((ArO)₃P)Au(CH=CH₂) (C₆D₆, 300.1 MHz, 298 K): δ (in ppm) 7.97 (dd, 3H, ³J_{HH} = 8.5 Hz, ⁵J_{HH} = 1.4 Hz, H_a), 7.61 (ddd, 1H, ³J_{HH} = 20.5 and 13.9 Hz, ³J_{PH} = 11.4 Hz, H_d), 7.51 (m, 3H, H_c), 6.96 (dd, 3H, ³J_{HH} = 8.5, ⁴J_{HH} = 2.4 Hz, H_b), 6.23 (ddd, 1H, ³J_{HH} = 13.9 Hz, ²J_{HH} = 4.9 Hz, ⁴J_{PH} = 29.4 Hz, H_e), 5.76 (ddd, 1H, ³J_{HH} = 20.5 Hz, ²J_{HH} = 4.9 Hz, ⁴J_{PH} = 13.5 Hz, H_f), 1.50 (s, 27H, CH₃tBu), 1.16 (s, 27H, CH₃tBu).

³¹P{¹H} NMR of ((ArO)₃P)Au(CH=CH₂) (C₆D₆, 121.5 MHz, 298 K): δ (in ppm) 149.8 (s, 89% relative integration, ((ArO)₃P)Au(CH=CH₂)), 108.4 (s, 11% relative integration, phosphite).

Synthesis of compound III.37_{ZI} :



To a solution of $i\text{PrPB}^{\text{FxyI}}$ (**II.16**, 172 mg, 0.27 mmol, 1 equiv.) in toluene (4 mL) at room temperature was added dropwise a solution of $((\text{ArO})_3\text{P})\text{Au}(\text{CH}=\text{CH}_2)$ (**III.36**, 235 mg, 0.27 mmol, 1 equiv.) in toluene (4 mL). After 30 min, the solution became yellow. Toluene was removed under vacuum and residual traces were removed by adding 5 mL of pentane, stirring and co-evaporation of volatiles. Pentane (10 mL) was added to the resulting pale-yellow powder and the mixture was stirred at room temperature for 30 minutes. Next the solution was placed overnight at -20°C for precipitation. The yellow solution was removed by filtration and the solid was washed with cold pentane (2x5 mL). **III.37_{ZI}** was isolated as a white solid (149 mg, 37 %). Crystals suitable for X-ray diffraction analysis were obtained by DCM/heptane layering at -20°C over 1 week. *NB : The yield is low despite a clean reaction. It is due to the purification conditions. Some of the compound is lost because it is slightly soluble in pentane.*

^1H NMR (CDCl_3 , 400.1 MHz, 298 K) : δ (in ppm) 7.54 (br. s, 2H, $\text{H}_{p\text{-FxyI}}$), 7.53-7.45 (br. m, 5H, 1H_{Ar} and $4\text{H}_{o\text{-FxyI}}$), 7.37 (dd, 3H, $^4J_{\text{HH}} = 2.5$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, H_c), 7.18 (dd, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, H_a), 7.09 (br. m, 2H, H_{Ar}), 6.97 (dd, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.5$ Hz, H_b), 6.92 (br. s, 1H, H_{Ar}), 5.40 (m, 1H, CH_{vinyl}), 3.85 (br. s, 1H, $\text{CH}_{2\text{vinyl}}$), 3.71 (br. d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 18.4$ Hz, $\text{CH}_{2\text{vinyl}}$), 2.33 (m, 2H, $\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 1.35 (s, 27H, $\text{CH}_{3t\text{Bu}}$), 1.25 (s, 27H, $\text{CH}_{3t\text{Bu}}$), 0.90 (dd, 6H, $^3J_{\text{PH}} = 15.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $\text{CH}_{3i\text{Pr}}$), 0.80 (dd, 6H, $^3J_{\text{PH}} = 18.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $\text{CH}_{3i\text{Pr}}$).

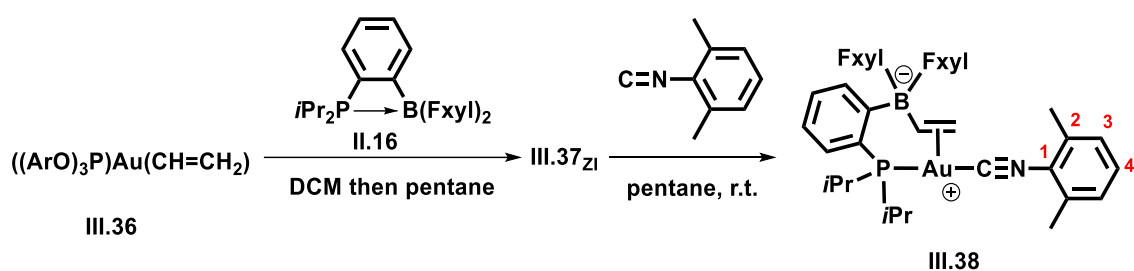
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 100.6 MHz, 298 K) : δ (in ppm) 167.6 (br.s, B- C_{ipso}), 162.0 (br.s, B- C_{ipso}), 147.8 (s, C_4), 147.7 (d, $^3J_{\text{PC}} = 6.5$ Hz, C_6), 140.5 (d, $J_{\text{PC}} = 14.7$ Hz, CH_{Ar}), 138.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 6.0$ Hz, C_1), 134.8 (s, $\text{CH}_{o\text{-FxyI}}$), 131.3* (s, CH_{Ar} and CH_{vinyl}), 129.6 (s, CH_{Ar}), 128.9 (q, $^2J_{\text{FC}} = 31.7$ Hz, $\text{C}_{\text{ipso-CF}_3}$), 127.1 (dd, $^1J_{\text{PC}} = 41.9$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 10.4$ Hz, P- C_{ipso}), 124.5 (q, $^1J_{\text{CF}} = 272.7$ Hz, C_{CF_3}), 125.4 (s, C_5), 124.7 (d, $^3J_{\text{PC}} = 6.5$ Hz, CH_{Ar}), 123.9 (s, C_3), 118.6 (d, $^3J_{\text{PC}} = 10$ Hz, C_2), 117.9 (m, $\text{CH}_{p\text{-FxyI}}$), 85.2 (d, $J_{\text{PC}} = 7.4$ Hz, CH_2 vinyl), 35.15 (s, $\text{C}_{t\text{Bu}}$), 34.71 (s, $\text{C}_{t\text{Bu}}$), 31.49 (s, $\text{CH}_{3t\text{Bu}}$), 30.39 (s, $\text{CH}_{3t\text{Bu}}$), 27.7 (d, $^1J_{\text{PC}} = 24.6$ Hz, $\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 19.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 6.9$ Hz, $\text{CH}_{3i\text{Pr}}$), 19.0 (s, $\text{CH}_{3i\text{Pr}}$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 162.0 MHz, 298 K) : δ (in ppm) 136.3 (d, $^2J_{\text{PP}} = 240.5$ Hz, $\text{P}_{\text{phosphite}}$), 54.0 (br. pseudo-dd, $^2J_{\text{PP}} = 240.5$ Hz, $J_{\text{PB}} \sim 8$ Hz, $\text{P}_{\text{phosphine}}$).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 128.4 MHz, 298 K) : δ (in ppm) -9.5 (d, $J_{\text{PB}} \sim 8\text{Hz}$).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 376.5 MHz, 298 K) : δ (in ppm) -62.33 (s, CF_3).

Synthesis of compound III.38 :



To a solution of ${}^i\text{PrPB}^{\text{FxyI}}$ (**II.16**, 236.3 mg, 0.375 mmol, 1 equiv.) in DCM (5 mL) at room temperature was added dropwisely a solution of $((\text{ArO})_3\text{P})\text{Au}(\text{CH}=\text{CH}_2)$ (**III.36**, 326.7 mg, 0.375 mmol, 1 equiv.) in DCM (5 mL). After 40 min, the solution became yellow. DCM was removed under vacuum and pentane (10 mL) was added to the resulting pale-yellow powder. The mixture was stirred at room temperature for 1 h. Then XylNC (49.6 mg, 0.375 mmol, 1 equiv.) was added at room temperature as a solid and the crude was stirred for another 40 min.* The volatiles were removed *in vacuo* and the obtained residue was redispersed in a mixture of HMDSO (1.5 mL) and pentane (1.5 mL). This mixture was then cooled to -20°C leading to the precipitation of a white solid after 2 days. The supernatant was removed and the solid was washed with cold pentane (2x1 mL). Finally, after drying under high vacuum, **III.38** was isolated as a white solid (143.2 mg, 0.145 mmol, 39 % from **III.36**).

* A by-product disclosing a ${}^{31}\text{P}$ NMR resonance at 30 ppm was authenticated as the **II.16**/CNXyl adduct (which was prepared independently).

m.p.: 107.4 °C

${}^1\text{H}$ NMR (CDCl₃, 400.2 MHz, 298 K) : δ (in ppm) 7.64 (br. s, 4H, CH_{o-FxyI}), 7.58-7.50 (br. m, 3H, 2CH_{p-FxyI} and CH_{Ar}), 7.32 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.25-7.15 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.07 (br. s, 1H, CH_{Ar}), 6.17 (ddd, 1H, ${}^3J_{\text{HH}} = 17.4$ and 12.2 Hz, $J_{\text{PH}} = 4.7$ Hz, CH_{vinyl}), 4.49 (br. d, 1H, ${}^3J_{\text{HH}} = 17.4$ Hz, CH_{2vinyl trans}), 4.35 (br. s, 1H, CH_{2vinyl cis}), 2.55 (m, 2H, CH_{iPr}), 2.38 (s, 6H, CH_{3o-Xyl}), 1.29 (dd, ${}^3J_{\text{PH}} = 16.9$ Hz, ${}^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CH_{3iPr}), 1.05 (dd, ${}^3J_{\text{PH}} = 17.4$ Hz, ${}^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, CH_{3iPr}).

${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl₃, 125.8 MHz, 298 K) : δ (in ppm) 166.6 (pseudo-qd, ${}^1J_{\text{BC}} = 51.5$ Hz, ${}^2J_{\text{PC}} = 23.6$ Hz, B-C_{ipso}), 162.1 ((pseudo-q, ${}^1J_{\text{BC}} = 49.7$ Hz, B-C_{ipso-FxyI}), 159.1 (br. s, C_{CN}), 139.6 (d, $J_{\text{PC}} = 14.8$ Hz, CH_{Ar}), 135.8 (s, C₂), 134.7 (s, CH_{o-FxyI}), 131.2 (br. s, CH_{Ar}), 130.9* (s, C₄ and CH_{vinyl}), 129.9 (br. s, CH_{Ar}), 129.8 (d, ${}^1J_{\text{PC}} = 46.6$ Hz, P-C_{ipso}), 129.0 (q, ${}^2J_{\text{FC}} = 31.6$ Hz, C_{ipso-CF3}), 128.5 (s, C₃), 125.1 (d, $J_{\text{PC}} = 7.3$ Hz, CH_{Ar}), 124.7 (q, ${}^1J_{\text{FC}} = 272.3$ Hz, CF₃), 117.8 (m, CH_{p-FxyI}), 91.8* (br. s, CH_{2vinyl}), 27.7 (d, ${}^1J_{\text{PC}} = 25.9$ Hz, CH_{iPr}), 20.6 (d, ${}^2J_{\text{PC}} = 4.4$ Hz, CH_{3iPr}), 19.8 (d, ${}^2J_{\text{PC}} = 5.2$ Hz, CH_{3iPr}), 18.7 (s, CH_{3Xyl}).

N.B.: C₁ not visible. ${}^1J_{\text{CH}}$ were determined from HSQC (${}^1\text{H}$; ${}^{13}\text{C}$) NMR for CH_{vinyl} : δ 129.9 ppm, ${}^1J_{\text{CH}} = 130.91$ Hz; and for CH_{2vinyl} : δ 91.8 ppm, ${}^1J_{\text{CH}} = 157.91$ and 160.52 Hz.

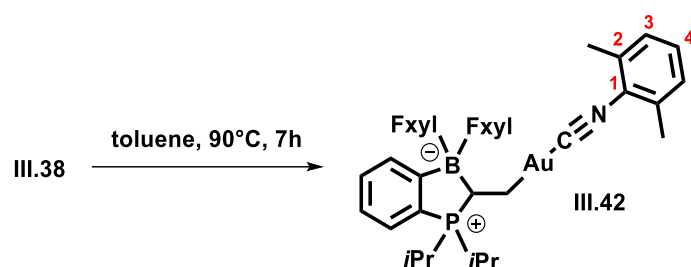
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl₃, 162.0 MHz, 298 K) : δ (in ppm) 53.7 (pseudo-q, $J_{\text{PB}} = 8.0$ Hz).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl₃, 128.4 MHz, 298 K) : δ (in ppm) -9.0 (d, $J_{\text{PB}} = 8.0$ Hz).

^{19}F NMR (CDCl₃, 470.5 MHz, 298 K) : δ (in ppm) -62.4 (s, CF₃).

HRMS (ES-MS⁺): exact mass (monoisotopic) calcd. for [M+H]⁺ (C₃₉H₃₇AuBF₁₂NP)⁺: 986.22; found: 986.2225.

Synthesis of compound III.42:



An NMR pressure tube was charged with **III.38** (13 mg, 0.0132 mmol) in 0.6 mL of toluene. The tube was heated at 90°C for 7h. The pale yellow solution turned to red. The volatiles were evaporated and the red oily residue was dispersed in 0.5 mL of pentane. The black solid was filtered out. This solution was kept at -20°C and after 2h, the by-product* that selectively precipitated was eliminated by filtration. The supernatant was concentrated and gave compound **III.42** as white solid after crystallization at -80°C for 3 weeks (4.7 mg, 0.0048 mmol, 36 %). *The low isolated yield is due to the high solubility of the compound. N.B.: many crystallization tests have been performed using different methods and solvent systems based on THF, Et₂O, DCM, heptane, benzene, toluene mixtures.* Crystals suitable for X-ray diffraction analysis were obtained from a saturated pentane solution after 3 weeks at -20°C .

* The by-product disclosing a ^{31}P NMR resonance at 30 ppm was authenticated as the **II.16/CNXyl** adduct (which was prepared independently).

HRMS (DCI-CH₄): exact mass (monoisotopic) calcd. for $[\text{M}+\text{H}]^+$ ($\text{C}_{39}\text{H}_{37}\text{AuBF}_{12}\text{NP}$)⁺:986.2238; found 986.2208.

^1H NMR (CDCl₃, 500.1 MHz, 298 K) : δ (in ppm) 7.90 (br. s, 2H, H_{o-Fxyl}), 7.75 (br. s, 2H, H_{o-Fxyl}), 7.57 (br. s, 1H, H_{p-Fxyl}), 7.51 (br. s, 1H, H_{p-Fxyl}), 7.49-7.43 (m, 2H, H_{Ar}), 7.30 (m, 2H, H_{Ar}), 7.28 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, H₄), 7.12 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, H₃), 2.82 (pseudo-t br, 1H, $^3J_{\text{HH}} = ^2J_{\text{PH}} = 12.5$ Hz, B-CH), 2.73 (heptd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 11.6$ Hz, CH_{iPr}), 2.30 (s, 6H, CH_{3Xyl}), 2.17 (heptd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz and $^2J_{\text{PH}} = 11.4$ Hz, CH_{iPr}), 1.46 (br, 1H, B-CH-CH₂), 1.43 (dd, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 15.1$ Hz, CH_{3iPr}), 1.33 (dd, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz and $^3J_{\text{PH}} = 14.4$ Hz, CH_{3iPr}), 1.28 (dd, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 14.7$ Hz, CH_{3iPr}), 0.90 (dd, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 15.8$ Hz, CH_{3iPr}), 0.82 (pseudo-td, 1H, $^3J_{\text{HH}} = ^2J_{\text{HH}} = 12.5$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 7.8$ Hz, B-CH-CH₂).

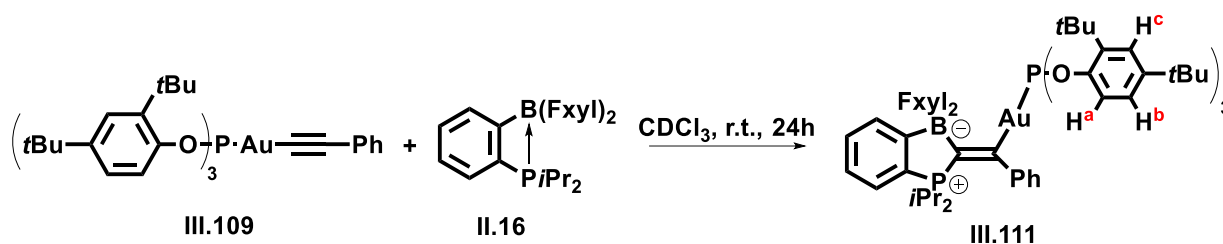
$J_{\text{mod}}(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\})$ NMR (CDCl_3 , 125.8 MHz, 298 K): δ (in ppm) 171.9 (br. s, B- C_{ipso}), 166.4 (br. s, C_{CNXyl}), 161.92 (br. s, B- C_{ipso}), 159.2 (br. s, B- C_{ipso}), 136.0 (s, C_2), 135.7 (s, $\text{CH}_{\text{o-FxyI}}$), 134.1 (d, $J_{\text{PC}} = 14.7$ Hz, CH_{Ar}), 133.9 (s, $\text{CH}_{\text{o-FxyI}}$), 132.5 (s, CH_{Ar}), 130.3 (s, C_4), 129.5 (d, $J_{\text{PC}} = 9.6$ Hz, CH_{Ar}), 129.1 (q, $^2J_{\text{FC}} = 31.6$ Hz, $\text{C}_{\text{ipso-CF}_3}$), 128.3 (q, $J_{\text{FC}} = 31.7$ Hz, $\text{C}_{\text{ipso-CF}_3}$), 128.3 (s, C_3), 127.3 (d, $J_{\text{PC}} = 82.1$ Hz, P- C_{ipso}), 126.4 (d, $J_{\text{PC}} = 9.5$ Hz, CH_{Ar}), 125.0 (br. s, C_1), 124.8 (q, $^1J_{\text{FC}} = 272.7$ Hz, CF_3), 124.7 (q, $^1J_{\text{FC}} = 272.7$ Hz, CF_3), 118.2 (hept, $^3J_{\text{FC}} = 4.1$ Hz, $\text{CH}_{\text{p-FxyI}}$), 118.0 (hept, $^3J_{\text{FC}} = 3.9$ Hz, $\text{CH}_{\text{p-FxyI}}$), 28.8 (br. s, B-CH), 22.7 (d, $^1J_{\text{PC}} = 38.0$ Hz, CH_{iPr}), 21.2 (d, $^1J_{\text{PC}} = 41.1$ Hz, CH_{iPr}), 18.5 (s, $\text{CH}_{3\text{Xyl}}$), 18.3 (d, $^2J_{\text{PC}} = 3.0$ Hz, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 17.4 (d, $^2J_{\text{PC}} = 3.0$ Hz, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 17.0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 3.6$ Hz, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 16.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 1.3$ Hz, $\text{CH}_{3\text{iPr}}$), 15.8 (d, $^2J_{\text{PC}} = 6.9$ Hz, CH_2).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 202.5 MHz, 298 K): δ (in ppm) 57.0 (s).

^{19}F NMR (CDCl_3 , 470.5 MHz, 298 K): δ (in ppm) -62.3 (s, 6F, CF_3), -62.4 (s, 6F, CF_3).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 160.5 MHz, 298 K): δ (in ppm) -5.6 (s).

Synthesis of compound III.111 :



A J. Young cap NMR tube was charged with ((ArO)₃P)Au(C≡CPh) (**III.109**, 152.5 mg, 0.16 mmol) in 0.4 mL of CDCl₃ and the phosphine-borane **II.16** (101 mg, 0.16 mmol, 1 equiv.) was added at room temperature as a solution in 0.3 mL of CDCl₃. After 1 day at this temperature, a clear orange solution was obtained. The solvent was removed under vacuum to afford a yellow solid. The latter was solubilized in pentane and the mixture was allowed to stand at room temperature for another day. The volatiles were evaporated *in vacuo*. The yellow solid was redispersed in HMDSO (2 mL) and the solution placed at -20°C for 2 days yielding to the partial precipitation of a white solid identified as free P(OAr)₃. The supernatant was then collected and the HMDSO removed under high vacuum. Finally a column over neutral Al₂O₃ was performed in the glovebox using a pentane/toluene gradient (from 100/0 to 75/25) to remove the remaining P(OAr)₃ and traces of unidentified by-products. All volatiles were removed under high vacuum to afford a white solid identified as a mixture of 95% of **III.111** and 5% of P(OAr)₃ (57.1 mg of solid, estimated yield of **III.111**: 22%). Crystals suitable for X-Ray diffraction were obtained by crystallization from a HMDSO/pentane mixture at room temperature.

m.p.: 114.8°C

¹H NMR (CDCl₃, 500.1 MHz, 298 K): δ (in ppm) 8.11 (br.s, 4H, H_{o-Fxyl}), 7.47 (br.s, 2H, H_{p-Fxyl}), 7.42-7.37 (m, 1H, H_{Ar}), 7.31-7.24 (m, 5H, 2H_{Ar} and 3H_c), 7.21-7.14 (m, 3H, 1H_{Ar} and 2H_{m-Ph}), 7.08 (dd, ³J_{HH} = 8.5 Hz, ⁴J_{PH} = 1.4 Hz, 3H, H_a), 7.11-7.02 (m, 1H, H_{p-Ph}), 6.76 (dd, ³J_{HH} = 8.5 Hz, ⁴J_{HH} = 2.5 Hz, 3H, H_b), 6.73 (d br., J_{HH} = 8.0 Hz, 2H, H_{o-Ph}), 2.35-2.20 (m, 2H, CH_{iPr}), 1.27 (s, 27H, H_{tBu}), 1.13 (s, 27H, H_{tBu}), 1.10 (dd, ³J_{PH} = 15.7 Hz, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 6H, CH_{3iPr}), 0.56 (dd, ³J_{PH} = 16.9 Hz, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 6H, CH_{3iPr}).

Jmod (¹³C{¹H}) NMR (CDCl₃, 125.8 MHz, 298 K): δ (in ppm) 210.3 (dd, ²J_{CP} = 165.1 Hz and 10.0 Hz, P-C=C-Au-P(OAr)₃), 173.17 (br.s, B-C_{ipso-Ar}), 162.0 (br.q, B-C_{ipso-Fxyl}), 153.8 (d, J_{PC} = 21.3 Hz, C_{ipso-Ph}), 147.7 (d, ²J_{PC} = 5.0 Hz, O-C_{ipso-P(OAr)₃}), 147.0 (s, C-*t*Bu), 138.9 (d, J_{PC} = 5.3 Hz, C-*t*Bu), 134.4 (s, CH_{o-Fxyl}), 134.0 (d, J_{PC} = 12.1 Hz, CH_{Ar}), 132.2 (s, CH_{Ar}), 129.3 (d, J_{PC} = 11.3 Hz, CH_{Ar}), 128.7 (q, ²J_{FC} = 31.8 Hz, C-CF₃), 128.4 (s, CH_{m-Ph}), 125.7 (d, J_{PC} = 9.9 Hz, CH_{Ar}), 125.1 (s, CH_{p-Ph}), 125.0 (s, CH_{o-Ph}), 124.7 (s, CH_c), 124.6 (q, ¹J_{CF} = 272.8 Hz, CF₃), 123.7 (s, CH_b), 119.6 (d, ⁴J_{PC} = 10.4 Hz, CH_a), 117.9

(m, CH_{p-FxyI}), 34.8 (s, C_{tBu}), 34.6 (s, C_{tBu}), 31.5 (s, CH_{3tBu}), 30.3 (s, CH_{3tBu}), 27.6 (s, CH_{iPr}), 27.3 (s, CH_{iPr}), 17.0 (d, ³J_{PC} = 2.9 Hz, CH_{3iPr}), 16.6 (s, CH_{3iPr}).

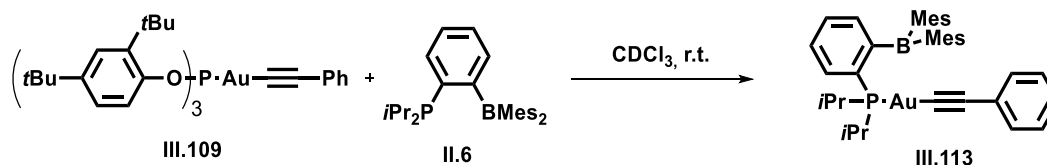
NB: P-C=C-Au-P(OAr)₃ not visible.

³¹P{¹H} NMR (CDCl₃, 202.5 MHz, 298 K): δ (in ppm) 137.4 (d, ⁴J_{PP} = 85.5 Hz, P_{P(OAr)₃}), 41.6 (d pseudo-q, ⁴J_{PP} = 85.5 Hz, ²J_{PB} = 21.3 Hz, P_{iPr₂P}).

¹¹B{¹H} NMR (CDCl₃, 128.4 MHz, 298 K): δ (in ppm) -5.08 (d, J_{PB} = 21.3 Hz)

¹⁹F NMR (CDCl₃, 470.5 MHz, 298 K): δ (in ppm) -62.08 (s)

Synthesis of (*i*PrPB^{Mes})Au(CCP_h) (III.113) :



A J. Young cap NMR tube was charged with **III.109** (48.7 mg, 0.0515 mmol) in 0.3 mL of CDCl₃ and the ligand *i*PrPB^{Mes} (**II.6**, 25 mg, 0.0567 mmol, 1.1 equiv.) was added at room temperature as a solution in 0.3 mL of CDCl₃. After 1 day at this temperature, a clear colorless solution was obtained and the CDCl₃ was removed under vacuum to afford a white residue. The latter was washed twice with pentane (2*0.75 mL) and twice with HMDSO (2*0.75 mL) in order get rid of the excess of *i*PrPB^{Mes} and the free P(OAr)₃ generated during the reaction. Then the residue was dried under high vacuum to yield a white solid identified as compound **III.113** (35.5 mg, 0.048 mmol, 93% isolated yield).

¹H NMR (CDCl₃, 500.1 MHz, 298 K): δ (in ppm) 7.60 (pseudo-t (dd), ³J_{PH} = ³J_{HH} = 7.8 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.50-7.41 (m, 3H, 1H_{Ar} and 2H_{o-Ph}), 7.41-7.32 (m, 2H, H_{Ar}), 7.23-7.17 (m, 2H, H_{m-Ph}), 7.17-7.12 (m, 1H, H_{p-Ph}), 6.80 (br.s, 4H, H_{m-Mes}), 2.93-1.60 (br.s, 14H, 12CH_{3o-Mes} and 2CH_{iPr}), 2.28 (s, 6H, CH_{3p-Mes}), 1.26 (br.s, 6H, CH_{3iPr}), 1.01 (dd, ³J_{PH} = 18.0 Hz, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 6H, CH_{3iPr}).

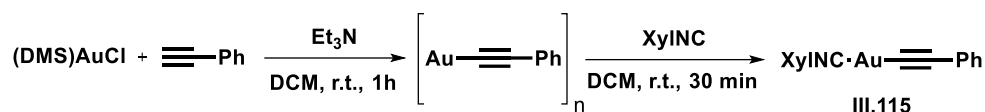
J_{mod} (¹³C{¹H}) NMR (CDCl₃, 125.8 MHz, 298 K): δ (in ppm) 157.9 (pseudo-d, ²J_{PC} = 20.5 Hz, B-C_{ipso-Ar}), 143.5 (br.s, C_{o-Mes} or C_{ipso-Ph})[#], 141.4 (br.s, C_{o-Mes} or C_{ipso-Ph})[#], 140.3 (s, C_{p-Mes})^{*}, 137.9 (d, ²J_{PC} = 135.8 Hz, Au-C≡C-Ph), 134.9 (d, J_{PC} = 13.1 Hz, CH_{Ar}), 133.9 (d, ¹J_{PC} = 45.8 Hz, P-C_{Ar}), 133.6 (d, J_{PC} = 5.1 Hz, CH_{Ar}), 132.3 (s, CH_{o-Ph}), 130.6 (d, J_{PC} = 2.6 Hz, CH_{Ar}), 129.5 (d, J_{PC} = 7.6 Hz, CH_{Ar}), 129.3 (s, CH_{m-Mes})[§], 127.9 (s, CH_{m-Ph}), 126.2 (s, CH_{p-Ph}), 126.1 (d, ⁴J_{PC} = 2.6 Hz, B-C_{ipso-Mes}), 102.3 (d, ³J_{PC} = 25.1 Hz, Au-C≡C-Ph), 26.3 (br.s, CH_{iPr})[#], 23.6 (br.s, CH_{3iPr})[#], 21.4 (s, CH_{3p-Mes}; br.s, CH_{3iPr})[§].

NB: CH_{3o-Mes} are not observed.

³¹P NMR (CDCl₃, 202.5 MHz, 298 K): δ (in ppm) 58.0 (s).

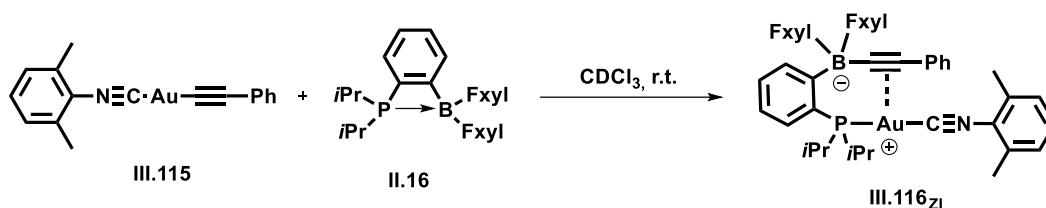
¹¹B{¹H} NMR (CDCl₃, 160.5 MHz, 298 K): silent

Synthesis of (XylINC)Au(CCPh) (III.115) :



(XylINC)AuCCPh (III.115) was synthesized via the following procedure adapted from literature.⁸² A solution of (DMS)AuCl (516.2 mg, 1.75 mmol, 1 equiv.) and phenylacetylene (0.21 mL, 1.93 mmol, 1.1 equiv.) was first prepared in DCM (15 mL). Triethylamine (0.42 mL, 2.98 mmol, 1.7 equiv.) was added dropwise at room temperature leading to the immediate formation of a bright yellow precipitate. The dispersion was further stirred at the same temperature for 1 h. The supernatant was removed using filtered cannula and the solid was abundantly washed with DCM (2x20 mL) and Et₂O (2x20 mL) to quantitatively yield [AuCCPh]_n. Next, the solid was dispersed in DCM (15 mL) and XylINC (231.3 mg, 1.75 mmol, 1 equiv.) was added at room temperature as a solid. A clear solution is obtained after 30 min. The volatiles were removed under high vacuum. The residue was then washed with pentane (2x5 mL) and Et₂O (2x5 mL) to give a white solid identified as (XylINC)AuCCPh (III.115, 683.6 mg, 1.59 mmol, 91%) by comparison with reported NMR characterization.⁹⁰

Synthesis of compound III.116ZI :



In a J. Young cap NMR tube, a solution of $i\text{Pr}_2\text{PB}^{\text{FxyI}}$ (**II.16**, 218.5 mg, 0.347 mmol, 1 equiv.) in CDCl_3 (3 mL) was added at room temperature to a solution of $(\text{XylNC})\text{AuCCPh}$ (**III.115**, 148.8 mg, 0.347 mmol, 1 equiv.) in CDCl_3 (3 mL). After 1 day at this temperature, the solvent was removed under high vacuum to yield an orange residue. The latter was dispersed in pentane (5 mL) and let stand at room temperature for another day leading to a turbid orange solution containing a dark greenish solid. The solid was filtered-off and the solution transferred into a vial placed at -20°C . Overnight standing led to the massive formation of orange crystals (by-products) and a clear yellow solution*. The supernatant was separated and the volatiles were removed *in vacuo*. The oily residue was then solubilized in HMDSO (1.5 mL) and pentane was added (1.5 mL). The solution was kept at -20°C for 2 days yielding to the precipitation of a white solid. The supernatant was removed and the solid washed with HMDSO (2x1 mL), dried under vacuum to afford a compound **III.116ZI** as a white solid (154.1 mg, 0.145 mmol, 42 %). Crystals suitable for X-Ray diffraction were obtained from a saturated solution of **III.116ZI** in a mixture of DCM/pentane after 2 days standing at -20°C .

* A by-product disclosing a phosphorus resonance at 30 ppm was authenticated as the **II.16/CNXyl** adduct (which was independently prepared).

Anal. Calcd. for $\text{C}_{45}\text{H}_{38}\text{AuBF}_{12}\text{NP}/0.45\text{C}_5\text{H}_{12}$: C, 51.97; H, 4.01; N, 1.28. Found: C, 52.01; H, 3.92, N, 1.25. HRMS (ES- MS^+): exact mass (monoisotopic) calcd. for $[\text{M}+\text{H}]^+$ ($\text{C}_{45}\text{H}_{39}\text{AuBF}_{12}\text{NP}$) $^+$: 1060.2395; found: 1060.2397.

m.p.: 137.6 °C.

^1H NMR (CDCl_3 , 400.2 MHz, 298 K): δ (in ppm) 7.79 (br.s, 4H, $\text{H}_{o\text{-FxyI}}$), 7.59 (br.s, 2H, $\text{H}_{p\text{-FxyI}}$), 7.51 (pseudo-ddd, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, $J_{\text{PH}} = 9.2$ Hz, H_{Ar}), 7.49-7.44 (m, 2H, H_{Ph}), 7.34 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 1H, $\text{H}_{p\text{-Xyl}}$), 7.30-7.17 (m, 5H, 2H_{Ar} and 3H_{Ph}), 7.14 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 2H, $\text{H}_{m\text{-Xyl}}$), 6.85 (pseudo-t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz $\approx J_{\text{PH}}$, 1H, H_{Ar}), 2.70 (dhept, $^2J_{\text{PH}} = 10.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 2H, $\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 2.26 (s, 6H, $\text{CH}_{3\text{Xyl}}$), 1.32 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 16.9$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3i\text{Pr}}$), 1.09 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 17.7$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3i\text{Pr}}$).

J_{mod} ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) NMR (CDCl_3 , 100.6 MHz, 298 K): δ (in ppm) 161.2 (br.s, B- $C_{\text{ipso-Fxy}}$), 138.5 (d, $J_{\text{PC}} = 14.1$ Hz, CH_{Ar}), 136.3 (s, C- CH_3_{Xyl}), 135.1 (br.s, $\text{CH}_{\text{o-Fxy}}$), 131.9 (d, $J_{\text{PC}} = 5.4$ Hz, CH_{Ar}), 131.3 (s, CH_{Ph}), 131.2 (s, $\text{CH}_{\text{p-Xyl}}$), 130.9 (d, $^1J_{\text{PC}} = 52.2$ Hz, P- C_{Ar}), 130.4 (d, $J_{\text{PC}} = 3.1$ Hz, CH_{Ar}), 129.0 (q, $^2J_{\text{CF}} = 31.7$ Hz, C- CF_3), 128.5 (s, $\text{CH}_{\text{m-Xyl}}$), 128.3 (s, CH_{Ph}), 126.9 (s, CH_{Ph}), 125.4 (d, $J_{\text{PC}} = 8.4$ Hz, CH_{Ar}), 124.7 (q, $^1J_{\text{CF}} = 272.9$ Hz, CF_3), 124.0 (br.s, $C_{\text{ipso-Xyl}}$), 118.4 (hept, $^3J_{\text{CF}} = 3.9$ Hz, $\text{CH}_{\text{p-Fxy}}$), 101.8 (br.s, $C_{\text{ipso-Ph}}$), 27.7 (d, $^1J_{\text{PC}} = 27.5$ Hz, CH_{iPr}), 21.3 (d, $^2J_{\text{PC}} = 3.8$ Hz, CH_3_{iPr}), 20.0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 3.8$ Hz, CH_3_{iPr}), 18.4 (s, $\text{CH}_3_{\text{o-Xyl}}$).

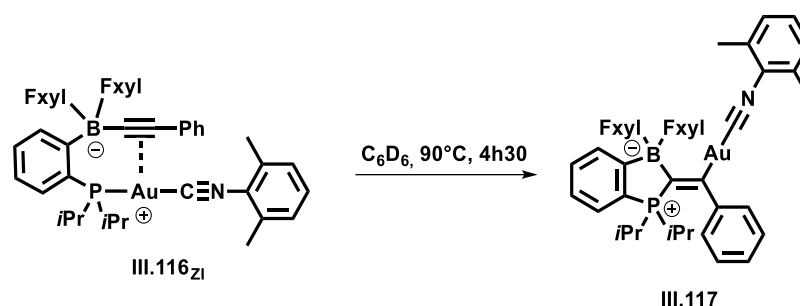
N.B.: B- $\text{C}\equiv\text{C-Ph}$, B- $\text{C}\equiv\text{C-Ph}$, Au- $\text{C}\equiv\text{N-Xyl}$, B- $C_{\text{ipso-Ar}}$ not visible despite extended acquisition time.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 162.0 MHz, 298 K): δ (in ppm) 49.97 (s)

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 128.4 MHz, 298 K): δ (in ppm) -11.49 (s)

^{19}F NMR (CDCl_3 , 470.5 MHz, 298 K): δ (in ppm) -62.36 (s)

Synthesis of compound III.117 :



A solution of **III.116_{z1}** (50 mg, 0.047 mmol, 1 equiv.) in C₆D₆ (0.6 mL) was prepared in an NMR pressure tube and heated at 90°C for 4h30. The solution turned from colorless to pale yellow. The volatiles were removed under high vacuum. The residue was then redispersed into pentane and the solution was filtered. Crystals suitable for X-ray diffraction analysis were obtained after 3 days standing at -20°C. The supernatant was removed and the crystals were washed with chilled pentane (2x0.3 mL). Finally, the solid was dried *in vacuo* to afford the pure product **III.117** in 67% isolated yield (33.7 mg, 0.032 mmol).

Anal. Calcd. for C₄₅H₃₈AuBF₁₂NP/0.15 CDCl₃: C, 50.32; H, 3.55; N, 1.30. Found: C, 50.12; H, 3.93, N, 1.28. HRMS (ES-MS⁺): exact mass (monoisotopic) calcd. for [M+H]⁺ (C₄₅H₃₉BF₁₂NPAu)⁺: 1060.2395; found: 1060.2415.

¹H NMR (CDCl₃, 400.2 MHz, 298 K): δ (in ppm) 8.02 (br.s, 4H, H_{o-Fxyl}), 7.53 (br.s, 2H, H_{p-Fxyl}), 7.47 (pseudo-tt, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz $\approx J_{\text{PH}} \approx 1.3$ Hz, 1H, H_{Ar}), 7.40 (pseudo-dd, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz $\approx J_{\text{PH}} \approx 6.8$ Hz, 1H, H_{Ar}), 7.36 (br.d, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 1H, H_{Ar}), 7.31-7.23 (m, 4H, 1H_{Ar} + 2H_{m-Ph} + 1H_{p-Xyl}), 7.11 (pseudo-tt, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 1H, H_{p-Ph}), 7.08 (br.d, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 2H, H_{m-Xyl}), 7.02 (pseudo-dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, 2H, H_{o-Ph}), 2.31 (dhept, $^2J_{\text{PH}} = 11.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 2H, CH_{iPr}), 2.23 (s, 6H, CH_{3Xyl}), 1.18 (dd, $^3J_{\text{PH}} = 15.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 6H, CH_{3iPr}), 0.57 (dd, $^3J_{\text{PH}} = 16.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 6H, CH_{3iPr}).

Jmod (¹³C{¹H}) NMR (CDCl₃, 125.8 MHz, 298 K): δ (in ppm) 203.6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 8.2$ Hz, P-C=C-Au), 172.0 (br.s, B-C_{ipso-Ar}), 163.2 (br.q, B-C_{ipso-Fxyl}), 160.8 (br.q, P-C=C-Au), 154.4 (d, $^3J_{\text{PC}} = 20.5$ Hz, C_{ipso-Ph}), 145.6 (br.s, C_{CNXyl}), 136.1 (s, C-CH_{3Xyl}), 135.0 (s, CH_{o-Fxyl}), 134.1 (d, $J_{\text{PC}} = 11.8$ Hz, CH_{Ar}), 132.3 (d, $J_{\text{PC}} = 2.9$ Hz, CH_{Ar}), 130.5 (s, CH_{p-Xyl}), 129.5 (d, $J_{\text{PC}} = 11.0$ Hz, CH_{Ar}), 128.7 (q, $^2J_{\text{FC}} = 31.1$ Hz, C-CF₃), 128.5 (s, CH_{m-Ph}), 128.3 (s, CH_{m-Xyl}), 126.5 (d, $^1J_{\text{PC}} = 90.7$ Hz, P-C_{ipso-Ar}), 126.0 (d, $J_{\text{PC}} = 9.7$ Hz, CH_{Ar}), 125.7 (s, CH_{p-Ph}), 125.3 (d, $^5J_{\text{PC}} = 2.6$ Hz, CH_{o-Ph}), 124.8 (q, $^1J_{\text{FC}} = 125.9$ Hz, CF₃), 124.7 (br.s, C_{ipso-Xyl}), 117.6 (hept, $^3J_{\text{FC}} = 4.0$ Hz, C_{p-Fxyl}), 27.5 (d, $^1J_{\text{PC}} = 35.5$ Hz, CH_{iPr}), 18.3 (s, Me_{Xyl}), 17.0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 2.9$ Hz, CH_{3iPr}).

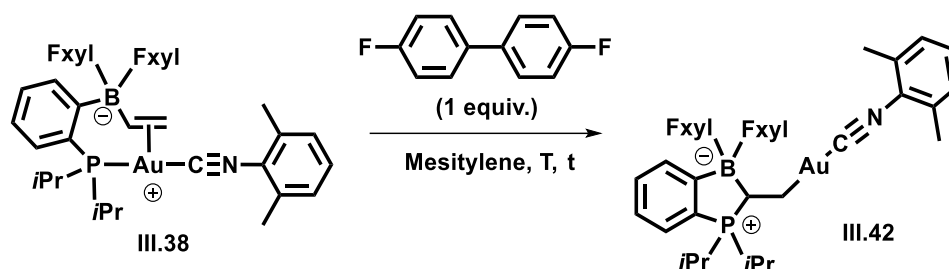
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl₃, 202.5 MHz, 298 K): δ (in ppm) 41.2 (pseudo-q, $^2J_{\text{BP}} \sim 22$ Hz)

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl₃, 160.5 MHz, 298 K): δ (in ppm) -4.74 (d, $^2J_{\text{PB}} \sim 22$ Hz)

^{19}F NMR (CDCl₃, 470.5 MHz, 298 K): δ (in ppm) -62.33 (s)

Kinetic investigation

Experimental results:



Kinetic experiments were performed using NMR techniques on Bruker Avance III HD 400 spectrometer equipped with a 5 mm Z-gradient broadband probe. In a glovebox, an NMR pressure tube was charged with compound **III.38** (0.01 mmol). In parallel a 0.02131 M stock solution of 4,4'-difluorobiphenyl (internal standard) in mesitylene was prepared. The NMR tube was filled with 0.5 mL of this solution and the pressure NMR tube was tightly sealed with a teflon cap. The NMR tube was then taken out of the glovebox. No reaction is observed at r.t. so there is no need to freeze the mixture prior to the NMR monitoring. Once the set temperature correctly adjusted, the NMR tube was injected and a multi-scan sequence was launched. The progress of the reaction was monitored by quantitative $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ zgig NMR (32 scans, 5 s relaxation delay, 13.70 μs pulse width). The reaction was carried out at four temperatures: 343, 353, 368 and 383 K. All spectra were phased and integrated using Mnova 11.0 Mestrelab software. Experimental kinetic data were analyzed, plotted and modeled using Microsoft Excel software from Office Pack 2013.

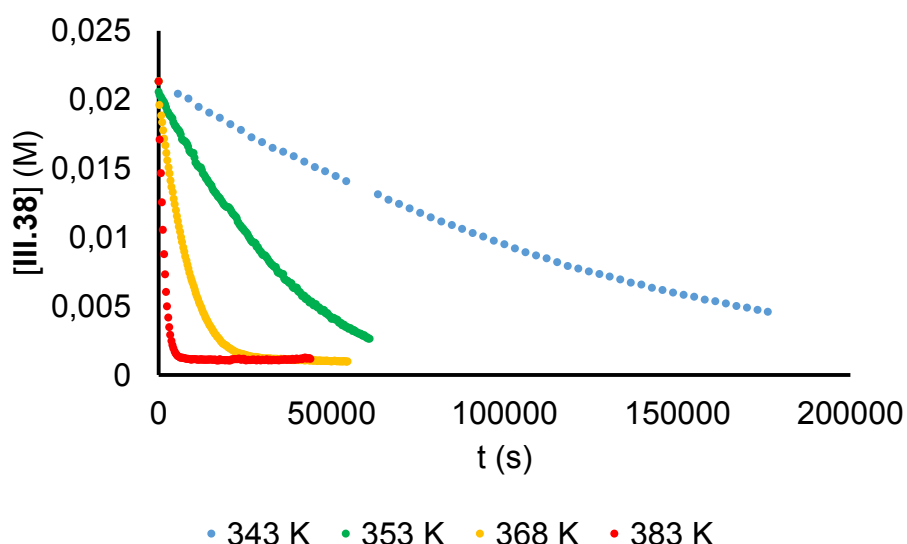


Figure S1. Plots of [III.38] over time at 343, 353, 368 and 383 K.

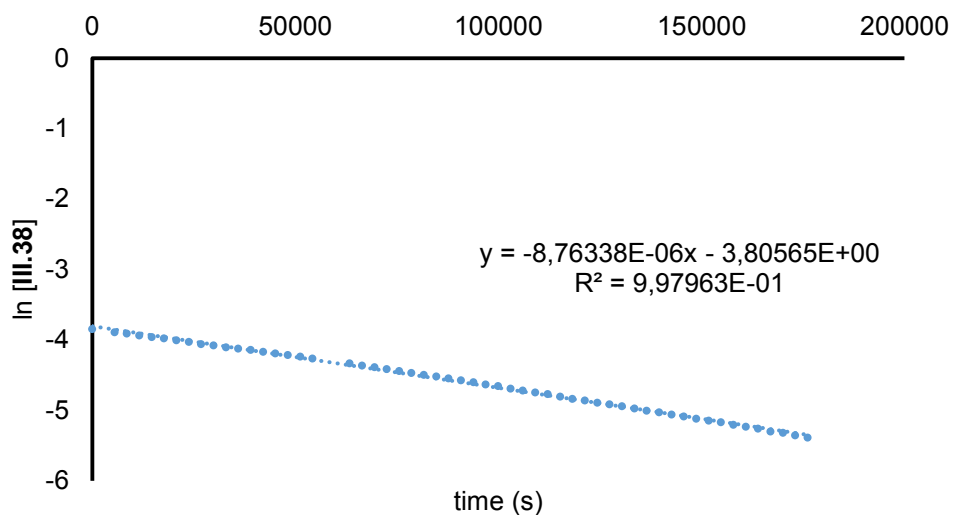


Figure S2. Plot of $\ln [III.38]$ over time at 343 K.

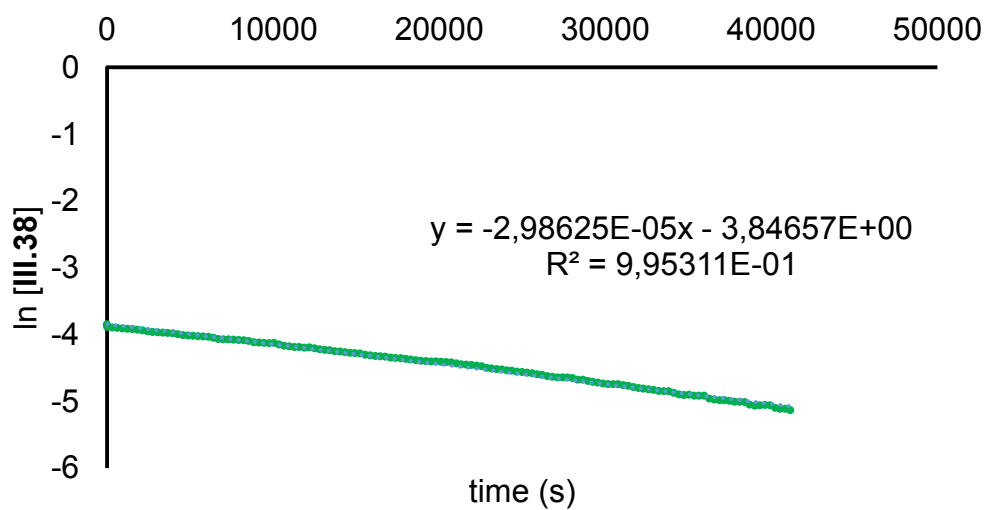


Figure S3. Plot of $\ln [III.38]$ over time at 353 K.

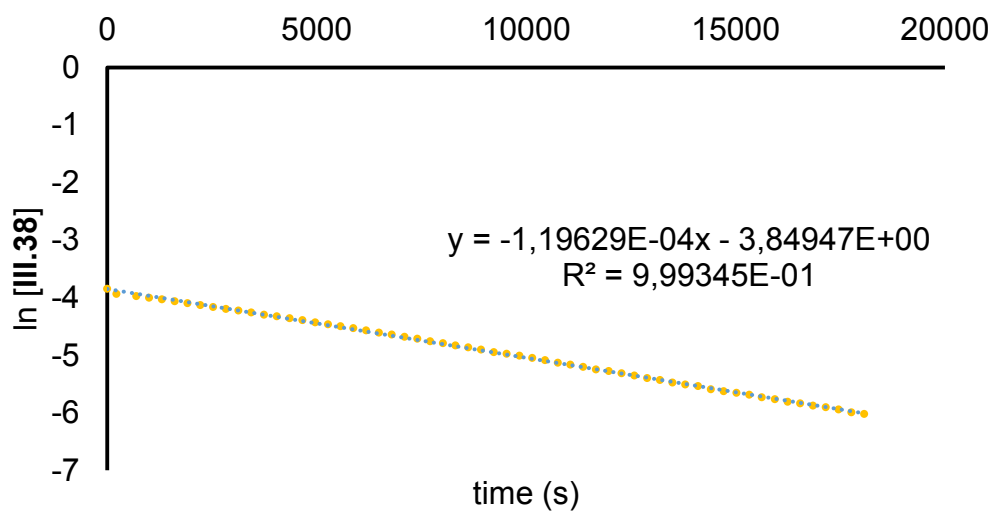


Figure S4. Plot of $\ln [III.38]$ over time at 368 K.

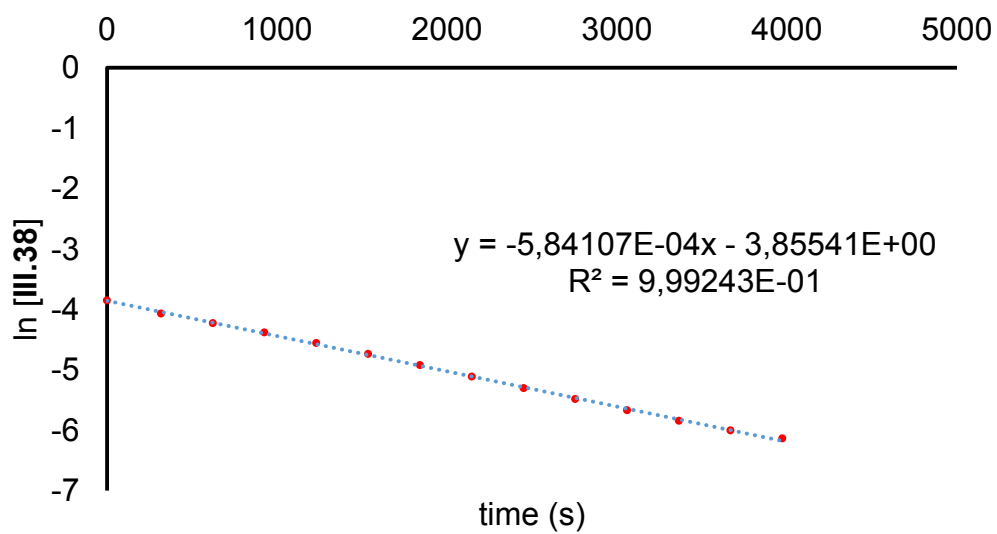


Figure S5. Plot of $\ln [III.38]$ over time at 383 K.

Kinetic modeling of the insertion:

For a first-order reaction, as expected for an intramolecular rearrangement:

$$v = -\frac{d[\text{III.38}]}{dt} = -k_{obs} * [\text{III.38}]$$

Giving, after integration:

$$\ln[\text{III.38}] = -k_{obs} * t + \ln[\text{III.38}]_0$$

The plots of $\ln[\text{III.38}]$ against time (**Figures S2-5**) show very good linear correlations (R_{corr}^2 close to 1), in line with this kinetic model. The corresponding parameters are gathered in **Table S1**.

T (K)	R_{corr}^2	$\ln [\text{III.38}]_0$	$k_{obs} (\text{s}^{-1})$
343	0,998	-3,806	$8,763 \cdot 10^{-6}$
353	0,995	-3,847	$2,986 \cdot 10^{-5}$
368	0,999	-3,849	$1,196 \cdot 10^{-4}$
383	0,999	-3,855	$5,841 \cdot 10^{-4}$

Table S1. Kinetic parameters for the rearrangement of III.38 into III.42 at 343, 353, 368 and 383 K.

Determination of the activation parameter:

T (K)	$k_{obs} (\text{s}^{-1})$	$1/T (\text{K}^{-1})$	$\ln (k_{obs}/T)$
343	$8,763 \cdot 10^{-6}$	0,002915	-17,483
353	$2,986 \cdot 10^{-5}$	0,002833	-16,285
368	$1,196 \cdot 10^{-4}$	0,002717	-14,939
383	$5,841 \cdot 10^{-4}$	0,002611	-13,393

Table S2. Eyring parameters for the rearrangement of III.38 into III.42 at 343, 353, 368 and 383 K.

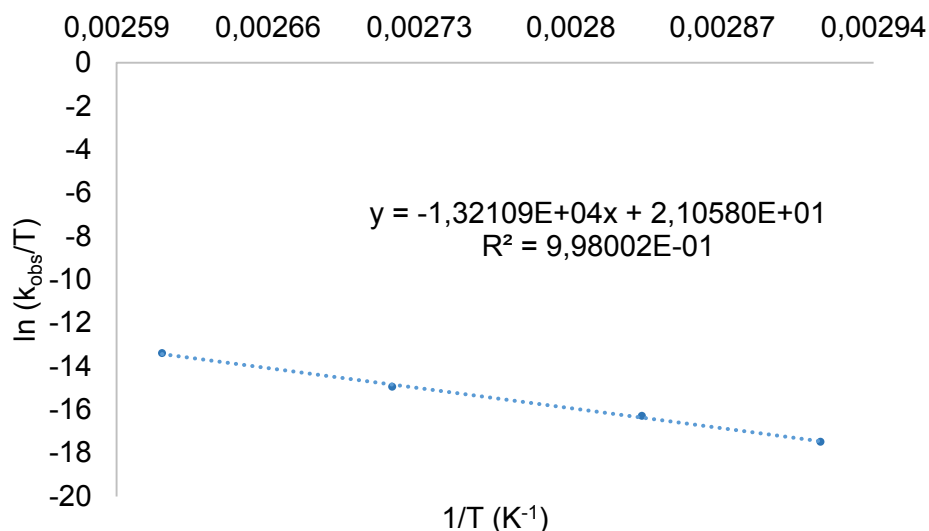


Figure S6. Eyring plot for the rearrangement of **III.38** into **III.42** (353-383 K temperature range).

The Eyring equation states the following relationship between k_{obs} and ΔG^\ddagger :

$$\ln\left(\frac{k_{obs}}{T}\right) = -\frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} + \ln\left(\frac{k_b}{h}\right)$$

With :

$$k_b = 1.38064852 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$h = 6.62607004 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$R = 1.9858775 \times 10^{-3} \text{ kcal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

The plot of $\ln[k_{obs}/T]$ against $1/T$ (**Figure S6**) shows a very good linear correlations ($R_{corr}^2 = 0.998$) from which the following activation parameters can be extracted:

$$\Delta H^\ddagger = 26.24 \pm 1.66 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = -5.37 \pm 4.5 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

leading to $\Delta G^\ddagger = 28.2 \pm 3.3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ (at 90°C)

Computational details

All calculations were performed using the Gaussian 16 package^h and the B3PW91ⁱ hybrid functional. For the alkynyl group, a model complex (**III.116_{ZI}***), where the Ph substituent of the triple C≡C bond was replaced by hydrogen (with C≡CH instead of C≡CPh), was computed. For the alkenyl group, the real complex was considered (**III.38**). All stationary points involved were fully optimized in gas phase. The gold atom was described with the relativistic electron core potential SDD and associated basis set,^j augmented by a set of f-orbital polarization functions.^k The 6-31G** basis set was employed for all other atoms (C, H, P, B, N, F). Frequency calculations were undertaken to confirm the nature of the stationary points, yielding one imaginary frequency for transition states (TS), corresponding to the expected process, and all of them positive for *minima*. The connectivity of the transition states and their adjacent *minima* was confirmed by intrinsic reaction coordinate (IRC) calculations.^l In order to have better accuracy on energies (activation barriers and reaction energies), single points calculations have been carried out by taking into account solvent effect (benzene) by means of the universal Solvation Model based on solute electron Density (SMD)^m at SMD(benzene)-B3PW91/6-311G(2df,2pd), SDD+2fg(Au) level of theory on the geometry optimized in gas phase at B3PW91/6-31G(d,p), SDD+f(Au), level of theory. For the alkenyl group, the bonding situation of π -complexes **III.38** and the intermediate **INT-TS1** involved in the two steps *anti* insertion process, was analyzed through Natural Bond Orbitalⁿ calculations (NBO, 5.9 version).^o

^h Gaussian 16, Revision B.01, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.

ⁱ (a) Becke A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652; (b) Perdew J. P., in *Electronic Structure of Solids '91*, Ed. P. Ziesche and H. Eschrig, Akademie Verlag, Berlin, **1991**, 11.

^j D. Andrae, U. Gussner, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123-141

^k Ehlers, A. W.; Bihme, M.; Dapprich, S.; Gobbi, A.; Hijlwarth, A.; Jonas, V.; Kiihler, K. F.; Stegmann, R.; Veldkamp, A.; Frenking, G. *Chem. Phys. Letters* **1993**, *208*, 111-114.

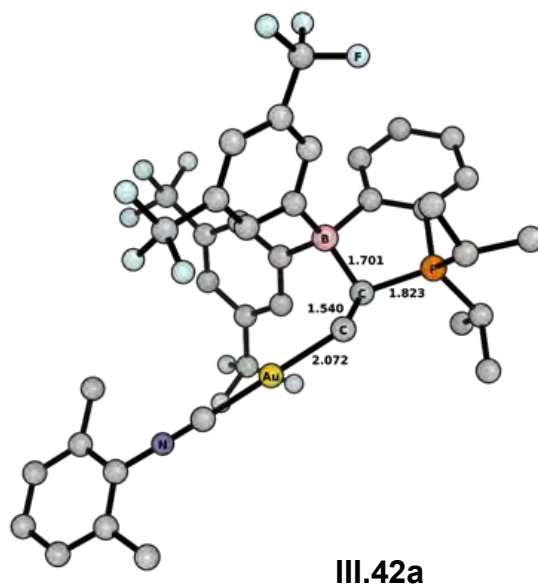
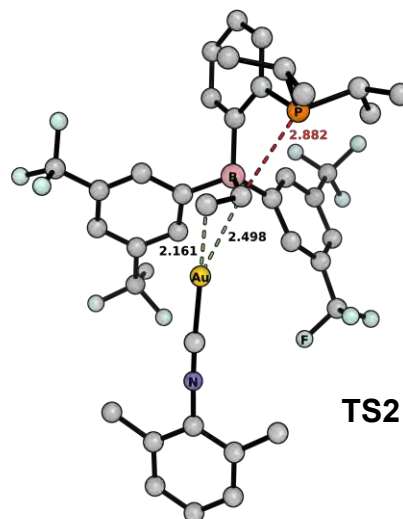
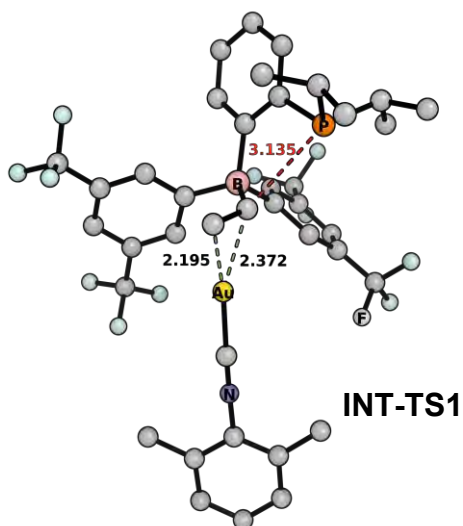
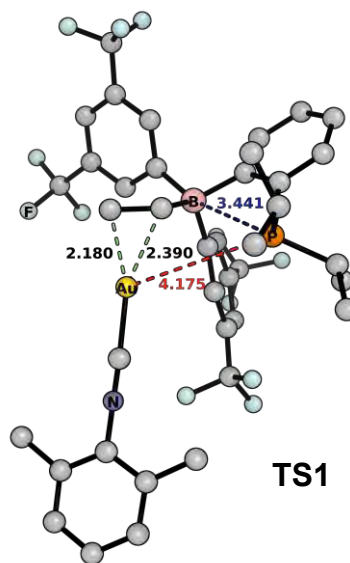
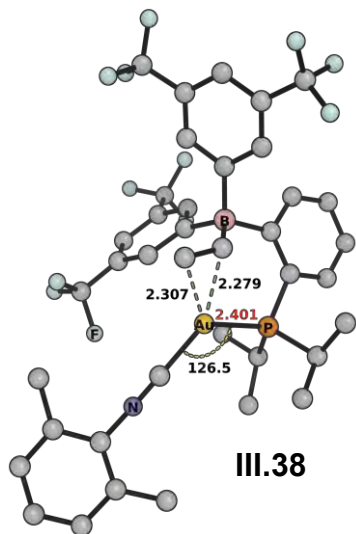
^l (a) Fukui, K. *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 363; (b) Hratchian, H. P.; Schlegel, H. B. in *Theory and Applications of Computational Chemistry: The First 40 Years*, Ed. Dykstra, C. E.; Frenking, G.; Kim, K. S.; Scuseria, G.; Elsevier, Amsterdam, **2005**, 195.

^m Marenich, A. V.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378-6396.

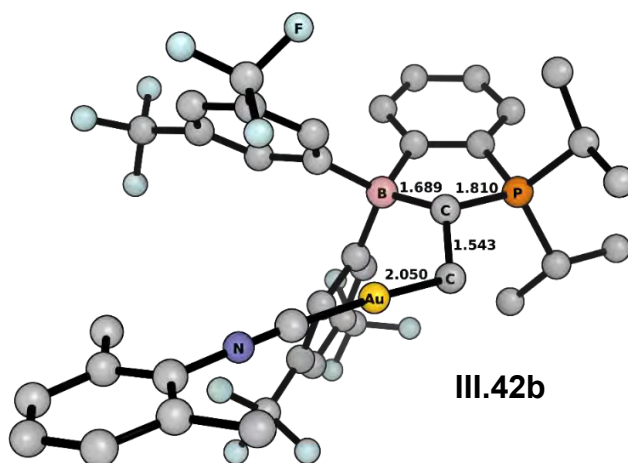
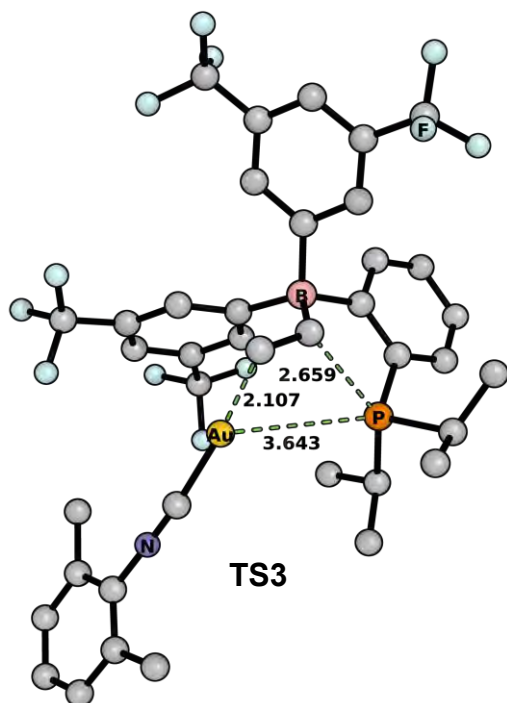
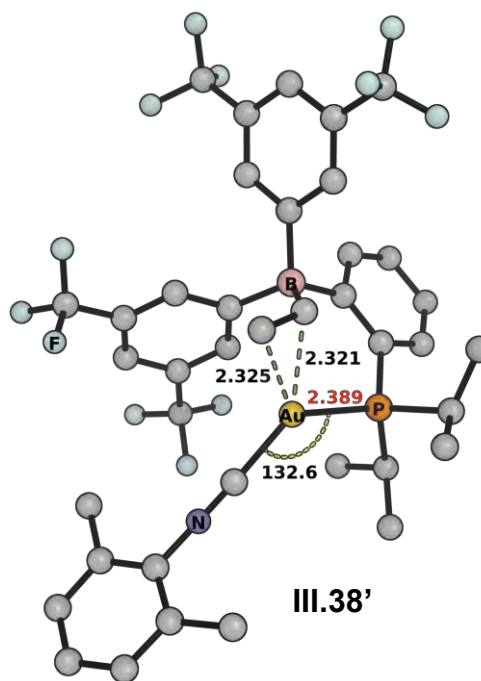
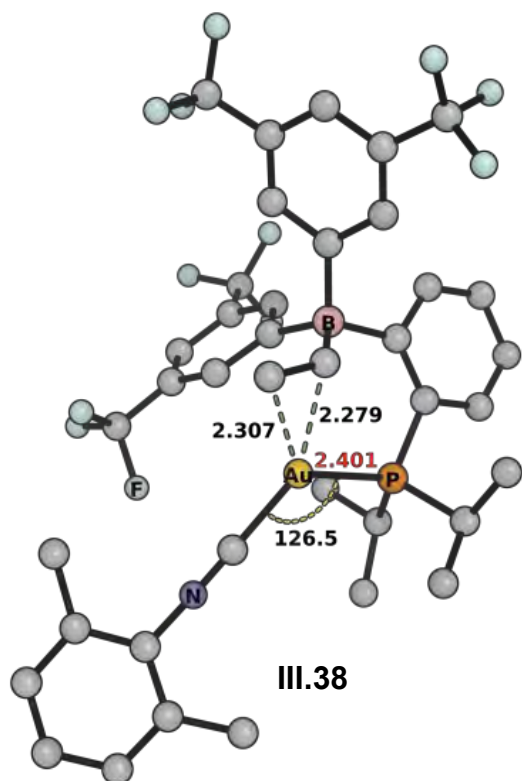
ⁿ (a) Reed, E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899; (b) Foster, J. P.; Weinhold, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7211-7218; (c) Reed, A. E.; Weinhold, F. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 1736-1740.

^o NBO 5.9, Glendening, E. D.; Badenhoop, J. K.; Reed, A. E.; Carpenter, J. E.; Bohmann, J. A.; Morales, C. M.; Weinhold F. (Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, **2004**); <http://www.chem.wisc.edu/~nbo5>.

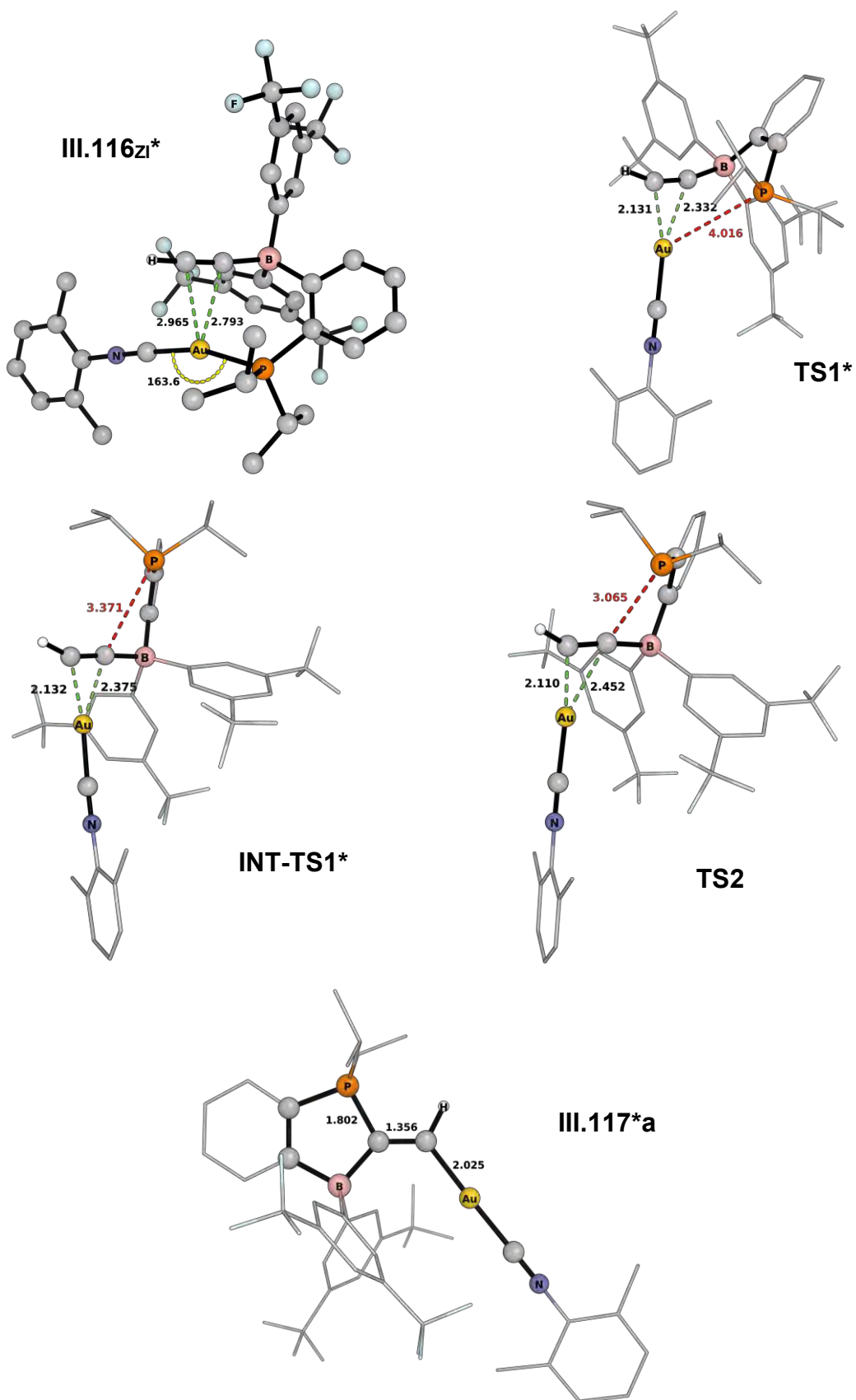
Anti-insertion of vinyl : structures of intermediates and transition states



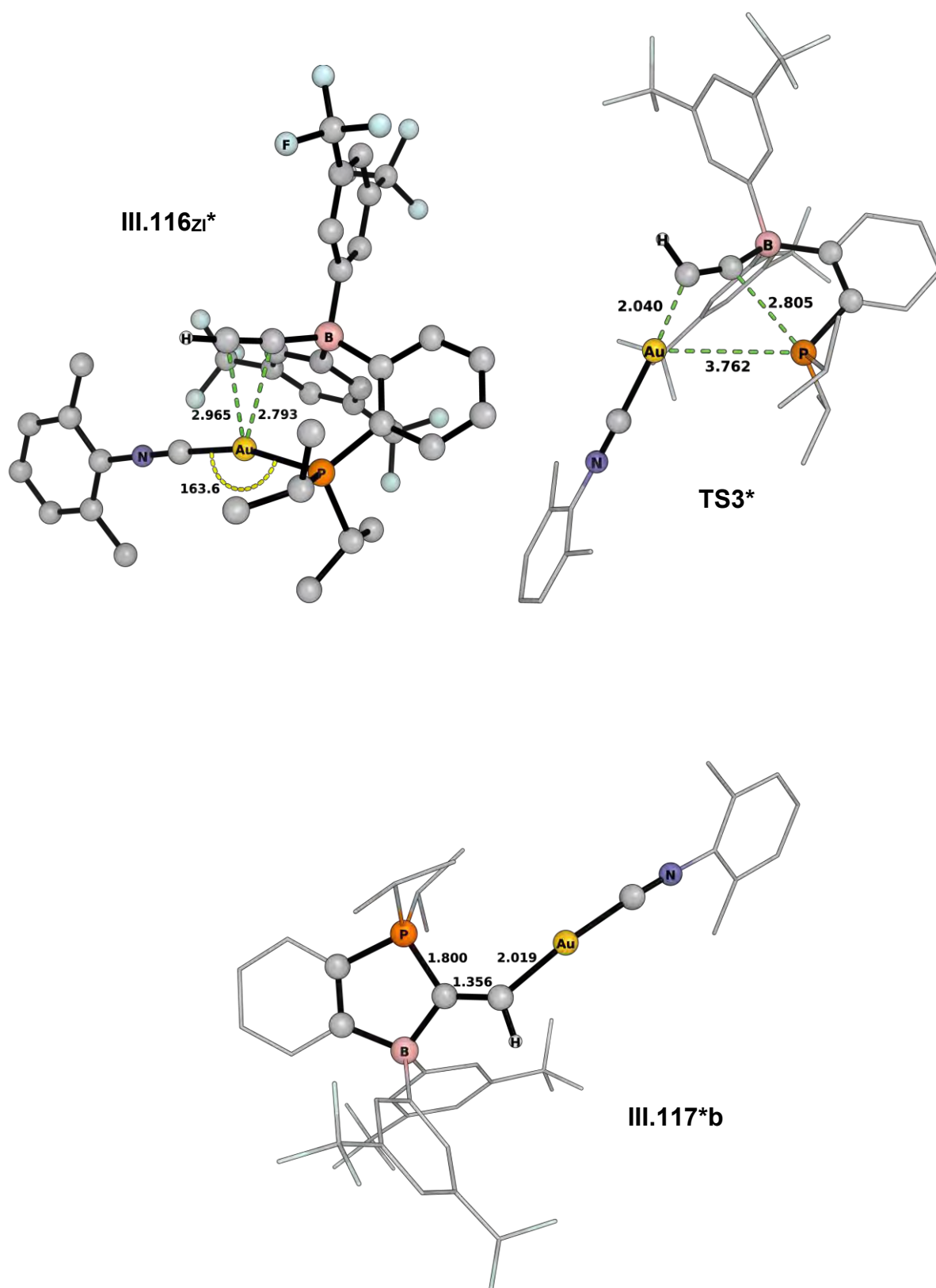
Syn-insertion of vinyl : structures of intermediates and transition states



Anti-insertion of acetylenyne : structures of intermediates and transition states



Syn-insertion of vinyl : structures of intermediates and transition states



Selected Crystallographic Data

Crystallographic data were collected at 193(2) K on a Bruker-AXS APEX II CCD Quazar diffractometer equipped with a 30 W air-cooled microfocus source or on a Bruker-AXS D8-Venture diffractometer equipped with a Photon III detector, using Mo K α radiation ($\lambda=0.71073$ Å). Phi- and omega-scans were used. Space group were determined on the basis of systematic absences and intensity statistics. Semi-empirical absorption correction was employed.^p The structures were solved using an intrinsic phasing method (SHELXT),^q and refined using the least-squares method on F^2 .^r All non-H atoms were refined with anisotropic displacement parameters. Hydrogen atoms were refined isotropically at calculated positions using a riding model with their isotropic displacement parameters constrained to be equal to 1.5 times the equivalent isotropic displacement parameters of their pivot atoms for terminal sp³ carbon and 1.2 times for all other carbon atoms.

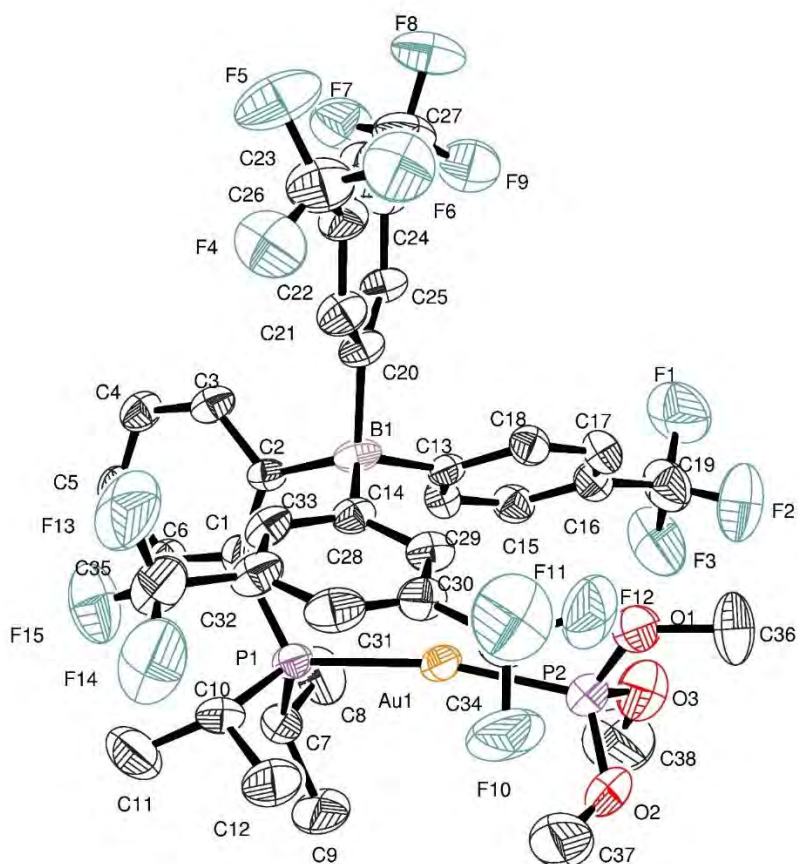
All structures were disordered. Several restraints (SAME, SIMU, DELU, ISOR) were applied to refine some moieties of the molecules and to avoid the collapse of the structures during the least-squares refinement by the large anisotropic displacement parameters. The details of data collection and crystal structures refinement are summarized hereafter.

^p Bruker, *SADABS*, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2008**. SADABS-2016/2 Krause, L., Herbst-Irmer, R., Sheldrick G. M. & Stalke D., *J. Appl. Cryst.* **2015**, *48*, 3–10

^q ShelXT, G. M. Sheldrick, University of Göttingen, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2015**, *71*, 3–8.

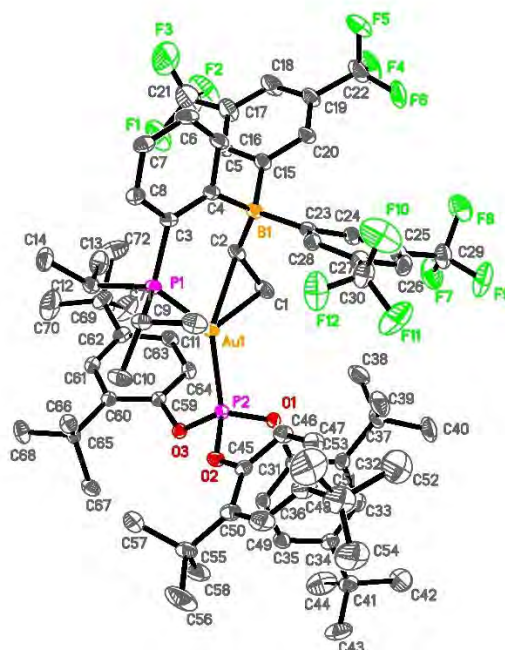
^r ShelXL, G. M. Sheldrick, University of Göttingen, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2015**, *71*, 3–8

Crystal data and structure refinement for compound III.35 :



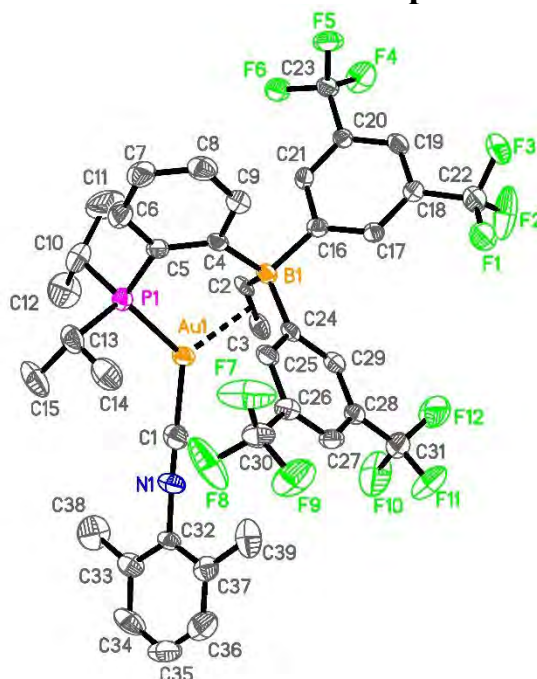
Identification code	CAT139	
Empirical formula	C ₃₈ H ₃₇ Au B F ₁₅ O ₃ P ₂	
Formula weight	1096.40	
Temperature	193(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Triclinic, P ⁻¹	
Unit cell dimensions	a = 11.4375(13) Å	alpha = 74.778(3)°
	b = 11.5850(13) Å	beta = 74.089(3)°
	c = 18.193(2) Å	gamma = 72.829(3)°
Volume	2171.3(4) Å ³	
Z, Calculated density	2, 1.677 Mg/m ³	
Absorption coefficient	3.561 mm ⁻¹	
F(000)	1076	
Crystal size	0.080 x 0.060 x 0.040 mm	
Theta range for data collection	5.098 to 25.350°	
Limiting indices	-13 ≤ h ≤ 13, -13 ≤ k ≤ 13, -21 ≤ l ≤ 21	
Reflections collected / unique	36677 / 7870 [R(int) = 0.1000]	
Completeness to theta = 25.242°	99.0 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7870 / 353 / 651	
Goodness-of-fit on F ²	1.033	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0532, wR2 = 0.1049	
R indices (all data)	R1 = 0.1010, wR2 = 0.1209	
Largest diff. peak and hole	1.349 and -1.693 e.Å ⁻³	

Crystal data and structure refinement for compound III.37_{ZI} :



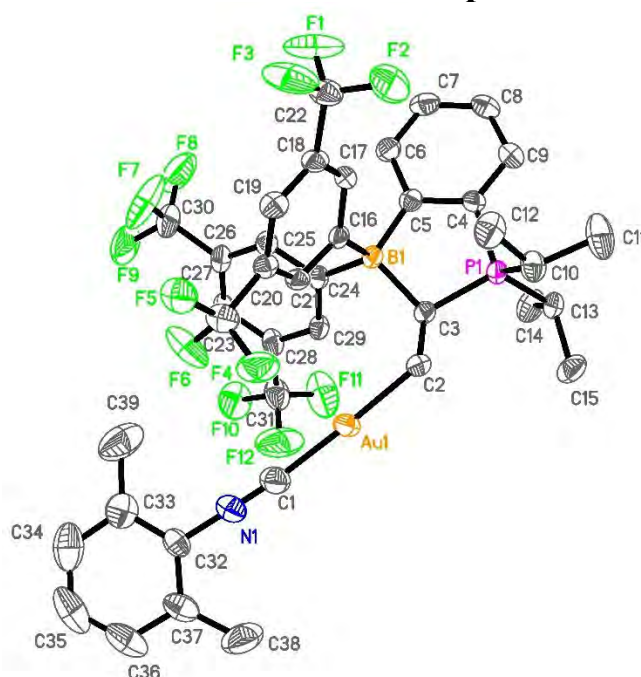
Identification code	CAT408_a	
Empirical formula	C ₇₅ H ₉₆ Au B Cl ₆ F ₁₂ O ₃ P ₂	
Formula weight	1755.93	
Temperature	193(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pbca	
Unit cell dimensions	a = 24.8443(18) Å	α = 90°.
	b = 22.0162(17) Å	β = 90°.
	c = 30.643(2) Å	γ = 90°.
Volume	16761(2) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.392 Mg/m ³	
Absorption coefficient	2.054 mm ⁻¹	
F(000)	7152	
Crystal size	0.150 x 0.080 x 0.050 mm ³	
Theta range for data collection	2.720 to 26.372°.	
Index ranges	-26 ≤ h ≤ 31, -27 ≤ k ≤ 27, -38 ≤ l ≤ 38	
Reflections collected	326738	
Independent reflections	17087 [R(int) = 0.1001]	
Completeness to theta = 25.242°	99.6 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7457 and 0.6901	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	17087 / 737 / 1162	
Goodness-of-fit on F ²	1.063	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0362, wR2 = 0.0797	
R indices (all data)	R1 = 0.0695, wR2 = 0.0959	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.207 and -0.759 e.Å ⁻³	
CCDC number	2035742	

Crystal data and structure refinement for compound III.38 :



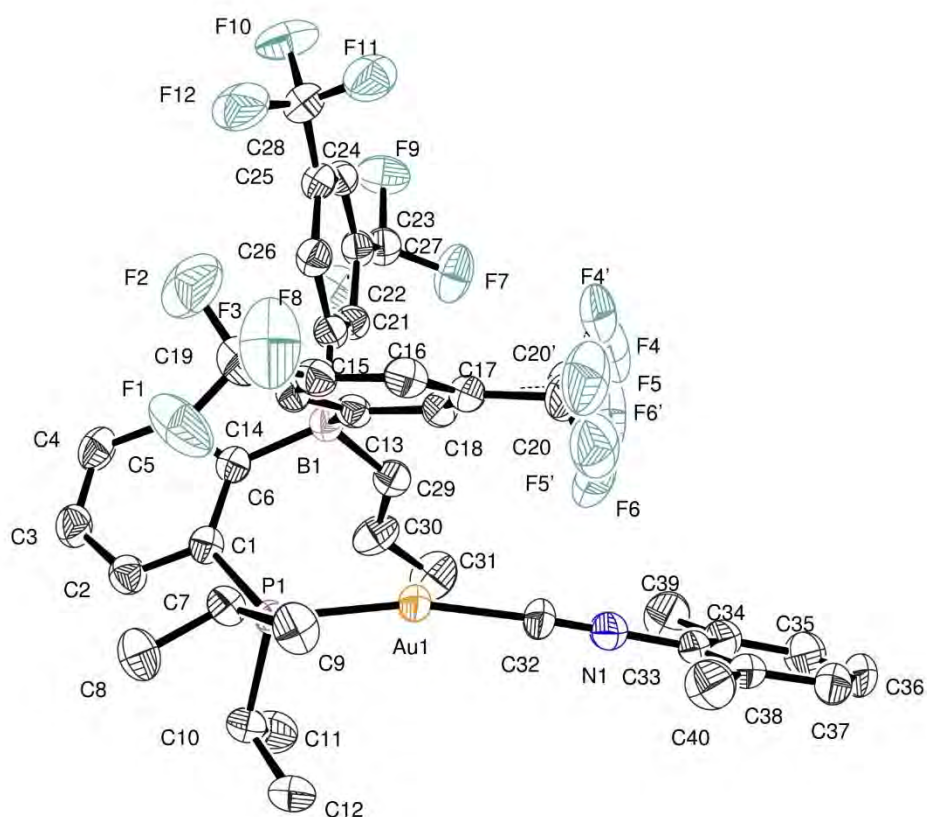
Identification code	CAT331_a	
Empirical formula	C ₃₉ H ₃₆ Au B F ₁₂ N P	
Formula weight	985.43	
Temperature	193(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 11.2978(7) Å	α = 108.722(2)°.
	b = 13.6927(10) Å	β = 100.2329(19)°.
	c = 14.2787(10) Å	γ = 102.5317(19)°.
Volume	1967.7(2) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.663 Mg/m ³	
Absorption coefficient	3.865 mm ⁻¹	
F(000)	968	
Crystal size	0.200 x 0.150 x 0.020 mm ³	
Theta range for data collection	5.107 to 25.682°.	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 13, -16 ≤ k ≤ 16, -17 ≤ l ≤ 17	
Reflections collected	49965	
Independent reflections	7380 [R(int) = 0.0808]	
Completeness to theta = 25.242°	98.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7453 and 0.6420	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7380 / 138 / 558	
Goodness-of-fit on F ²	1.022	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0350, wR2 = 0.0572	
R indices (all data)	R1 = 0.0535, wR2 = 0.0621	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.712 and -0.630 e.Å ⁻³	
CCDC number	2035743	

Crystal data and structure refinement for compound III.42 :



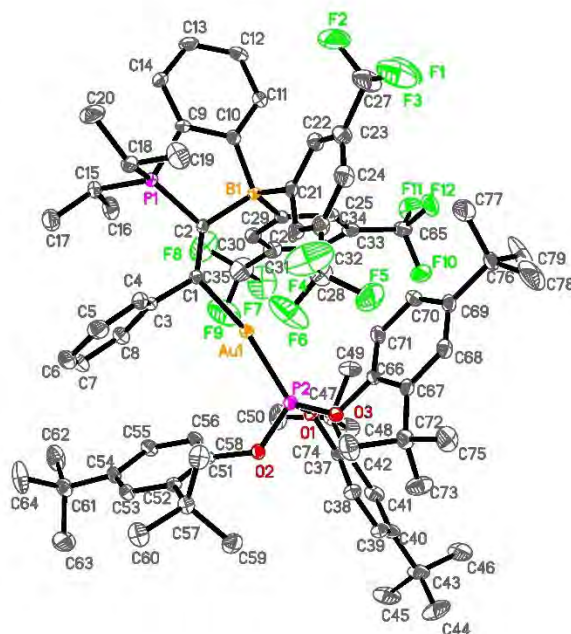
Identification code	CAT333_a	
Empirical formula	C ₃₁₂ H ₂₈₈ Au ₈ B ₈ F ₉₆ N ₈ P ₈	
Formula weight	7883.46	
Temperature	193(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 15.7366(8) Å	α = 90°.
	b = 17.7379(9) Å	β = 105.0068(17)°.
	c = 29.4924(17) Å	γ = 90°.
Volume	7951.6(7) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.646 Mg/m ³	
Absorption coefficient	3.826 mm ⁻¹	
F(000)	3872	
Crystal size	0.200 x 0.180 x 0.160 mm ³	
Theta range for data collection	2.860 to 28.342°.	
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 21, -23 ≤ k ≤ 23, -39 ≤ l ≤ 38	
Reflections collected	112297	
Independent reflections	9900 [R(int) = 0.0731]	
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7457 and 0.6437	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	9900 / 174 / 558	
Goodness-of-fit on F ²	1.067	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0332, wR2 = 0.0530	
R indices (all data)	R1 = 0.0698, wR2 = 0.0627	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.296 and -1.019 e.Å ⁻³	
CCDC number	2035744	

Crystal data and structure refinement for compound III.105 :



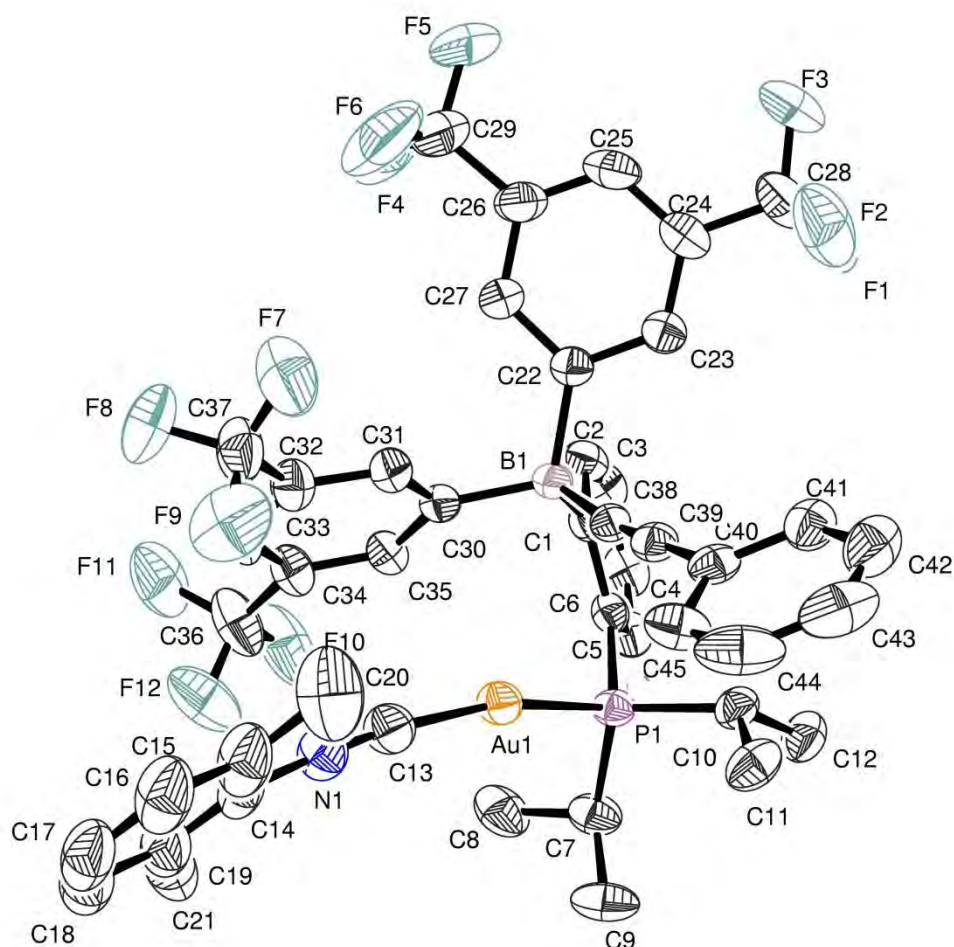
Identification code	CAT.502	
Empirical formula	C ₄₀ H ₃₈ Au B F ₁₂ N P	
Formula weight	999.46	
Temperature	193(2) K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system, space group	Triclinic, P ⁻¹	
Unit cell dimensions	a = 11.0729(5) Å	α = 75.191(2) °
	b = 13.1405(5) Å	β = 73.888(2) °
	c = 14.9412(6) Å	γ = 84.155(2) °
Volume	2018.11(15) Å ³	
Z, Calculated density	2, 1.645 Mg/m ³	
Absorption coefficient	7.987 mm ⁻¹	
F(000)	984	
Crystal size	0.140 x 0.080 x 0.060 mm	
Theta range for data collection	3.170 to 72.519 °	
Limiting indices	-13 ≤ h ≤ 13, -16 ≤ k ≤ 16, -18 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected / unique	32660 / 7971 [R(int) = 0.0479]	
Completeness to theta = 67.679 °	99.9 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7971 / 136 / 554	
Goodness-of-fit on F ²	1.056	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0362, wR2 = 0.0858	
R indices (all data)	R1 = 0.0445, wR2 = 0.0900	
Largest diff. peak and hole	0.945 and -0.581 e.Å ⁻³	

Crystal data and structure refinement for compound III.111 :



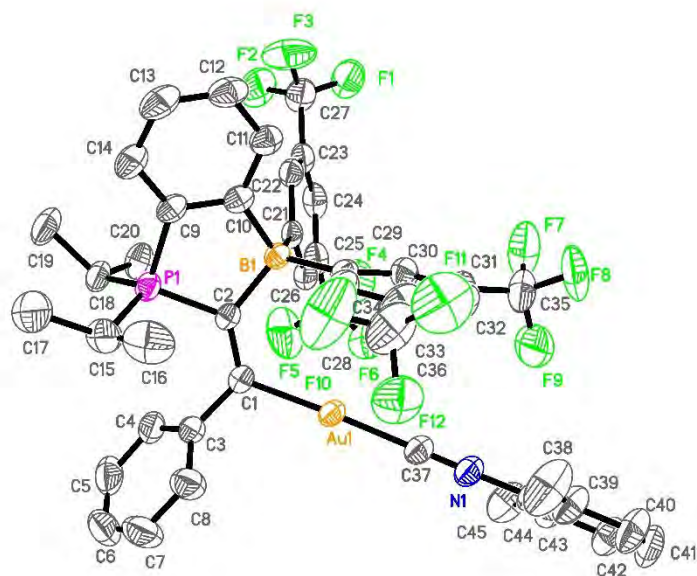
Identification code	CAT652BisQ_a	
Empirical formula	C ₇₈ H ₉₂ Au B F ₁₂ O ₃ P ₂	
Formula weight	1575.23	
Temperature	193(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P ⁻¹	
Unit cell dimensions	a = 14.4357(8) Å	α = 87.595(3)°
	b = 21.5653(15) Å	β = 77.238(3)°
	c = 25.4588(17) Å	γ = 83.387(3)°
Volume	7677.2(9) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.363 Mg/m ³	
Absorption coefficient	2.032 mm ⁻¹	
F(000)	3224	
Crystal size	0.200 x 0.200 x 0.040 mm ³	
Theta range for data collection	0.820 to 28.282°	
Index ranges	-19 ≤ h ≤ 19, -28 ≤ k ≤ 28, -33 ≤ l ≤ 33	
Reflections collected	217596	
Independent reflections	37995 [R(int) = 0.0841]	
Completeness to theta = 25.242°	99.5 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7457 and 0.6704	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	37995 / 402 / 1909	
Goodness-of-fit on F ²	1.048	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0387, wR2 = 0.0727	
R indices (all data)	R1 = 0.0746, wR2 = 0.0832	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.709 and -0.708 e.Å ⁻³	
CCDC number	2036098	

Crystal data and structure refinement for compound III.116 :



Identification code	CAT714
Empirical formula	C ₄₅ H ₃₈ Au B F ₁₂ N P, C H Cl ₃
Formula weight	1178.88
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic, P b c a
Unit cell dimensions	a = 18.4404(10) Å α = 90 ° b = 22.2609(11) Å β = 90 ° c = 23.8142(10) Å γ = 90 °
Volume	9775.7(8) Å ³
Z, Calculated density	8, 1.602 Mg/m ³
Absorption coefficient	3.285 mm ⁻¹
F(000)	4640
Crystal size	0.200 x 0.080 x 0.040 mm
Theta range for data collection	2.539 to 25.350 °
Limiting indices	-22 ≤ h ≤ 22, -26 ≤ k ≤ 26, -28 ≤ l ≤ 25
Reflections collected / unique	292862 / 8931 [R(int) = 0.0625]
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8931 / 750 / 802
Goodness-of-fit on F ²	1.047
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0281, wR2 = 0.0676
R indices (all data)	R1 = 0.0419, wR2 = 0.0763
Largest diff. peak and hole	0.800 and -0.561 e.Å ⁻³
CCDC number	2035741

Crystal data and structure refinement for compound III.117 :



Identification code	CAT708_a	
Empirical formula	C ₄₅ H ₃₈ Au B F ₁₂ N P	
Formula weight	1059.51	
Temperature	193(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 10.0600(5) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 12.6560(7) Å	$\beta = 92.8652(18)^\circ$
	c = 34.5461(19) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	4392.9(4) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.602 Mg/m ³	
Absorption coefficient	3.469 mm ⁻¹	
F(000)	2088	
Crystal size	0.120 x 0.100 x 0.060 mm ³	
Theta range for data collection	2.588 to 28.322°	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -16 ≤ k ≤ 16, -46 ≤ l ≤ 46	
Reflections collected	191226	
Independent reflections	10938 [R(int) = 0.0650]	
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7457 and 0.6766	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	10938 / 336 / 649	
Goodness-of-fit on F ²	1.094	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0305, wR2 = 0.0654	
R indices (all data)	R1 = 0.0443, wR2 = 0.0701	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.308 and -0.918 e.Å ⁻³	
CCDC number	2035740	

VII - Bibliographie

- (1) Giardello, M. A.; Eisen, M. S.; Stern, C. L.; Marks, T. J. Chiral C₁-Symmetric Group 4 Metallocenes as Catalysts for Stereoregular α -Olefin Polymerization. Metal, Ancillary Ligand, and Counteranion Effects. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117* (49), 12114–12129. <https://doi.org/10.1021/ja00154a012>.
- (2) Vizzini, J. C.; Chien, J. C. W.; Babu, G. N.; Newmark, R. A. Effect of Polarity of the Medium on the Stereospecific Polymerization of Propylene by Ansa-Zirconocene Catalyst. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **1994**, *32* (11), 2049–2056. <https://doi.org/10.1002/pola.1994.080321106>.
- (3) Chien, J. C. W.; Song, W.; Rausch, M. D. Polymerization of Propylene by Zirconocenium Catalysts with Different Counter-Ions. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **1994**, *32* (12), 2387–2393. <https://doi.org/10.1002/pola.1994.080321219>.
- (4) Yang, X.; Stern, C. L.; Marks, T. J. Cation-like Homogeneous Olefin Polymerization Catalysts Based upon Zirconocene Alkyls and Tris(pentafluorophenyl)borane. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113* (9), 3623–3625. <https://doi.org/10.1021/ja00009a076>.
- (5) J.A. Ewen and M.J. Edler CA-A 2 (1991) 027, 145; Chem. Abst. 115 (1991) 136998g, 256895t.
- (6) Sun, Y.; Spence, R. E. v. H.; Piers, W. E.; Parvez, M.; Yap, G. P. A. Intramolecular Ion–Ion Interactions in Zwitterionic Metallocene Olefin Polymerization Catalysts Derived from “Tucked-In” Catalyst Precursors and the Highly Electrophilic Boranes XB(C₆F₅)₂ (X = H, C₆F₅). *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119* (22), 5132–5143. <https://doi.org/10.1021/ja970140h>.
- (7) Bochmann, M. Highly Electrophilic Metallocenes and Their Role in Alkene Polymerizations. *Top. Catal.* **1999**, *7* (1), 9–22. <https://doi.org/10.1023/A:1019151414397>.
- (8) Piers, W. E.; Sun, Y.; Lee, L. W. M. Zwitterionic Metallocenes via Reactions of Organozirconocenes with Highly Electrophilic Perfluorophenyl Substituted Boranes. *Top. Catal.* **1999**, *7* (1), 133–143. <https://doi.org/10.1023/A:1019103531235>.
- (9) Piers, W. E. Zwitterionic Metallocenes. *Chem. – Eur. J.* **1998**, *4* (1), 13–18. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3765\(199801\)4:1<13::AID-CHEM13>3.0.CO;2-C](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3765(199801)4:1<13::AID-CHEM13>3.0.CO;2-C).
- (10) Schrock, R. R.; Osborn, J. A. π -Bonded Complexes of the Tetraphenylborate Ion with Rhodium(I) and Iridium(I). *Inorg. Chem.* **1970**, *9* (10), 2339–2343. <https://doi.org/10.1021/ic50092a027>.
- (11) Amer, I.; Alper, H. Zwitterionic Rhodium Complexes as Catalysts for the Hydroformylation of Olefins. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112* (9), 3674–3676. <https://doi.org/10.1021/ja00165a071>.
- (12) Bontemps, S.; Bouhadir, G.; Miqueu, K.; Bourissou, D. On the Versatile and Unusual Coordination Behavior of Ambiphilic Ligands $O-R_2P(Ph)BR'_2$. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (37), 12056–12057. <https://doi.org/10.1021/ja0637494>.
- (13) Devillard, M.; Nicolas, E.; Appelt, C.; Backs, J.; Mallet-Ladeira, S.; Bouhadir, G.; Slootweg, J. C.; Uhl, W.; Bourissou, D. Novel Zwitterionic Complexes Arising from the Coordination of an Ambiphilic Phosphorus–Aluminum Ligand to Gold. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (94), 14805–14808. <https://doi.org/10.1039/C4CC06992G>.
- (14) Sircoglou, M.; Bontemps, S.; Mercy, M.; Saffon, N.; Takahashi, M.; Bouhadir, G.; Maron, L.; Bourissou, D. Transition-Metal Complexes Featuring Z-Type Ligands: Agreement or Discrepancy between Geometry and D_n Configuration? *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46* (45), 8583–8586. <https://doi.org/10.1002/anie.200703518>.
- (15) Sircoglou, M.; Mercy, M.; Saffon, N.; Coppel, Y.; Bouhadir, G.; Maron, L.; Bourissou, D. Gold(I) Complexes of Phosphanil Gallanes: From Interconverting to Separable Coordination Isomers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48* (19), 3454–3457. <https://doi.org/10.1002/anie.200900737>.
- (16) Derrah, E. J.; Sircoglou, M.; Mercy, M.; Ladeira, S.; Bouhadir, G.; Miqueu, K.; Maron, L.; Bourissou, D. Original Transition Metal→Indium Interactions upon Coordination of a Triphosphine–Indane. *Organometallics* **2011**, *30* (4), 657–660. <https://doi.org/10.1021/om1011769>.
- (17) Sircoglou, M.; Bontemps, S.; Bouhadir, G.; Saffon, N.; Miqueu, K.; Gu, W.; Mercy, M.; Chen, C.-H.; Foxman, B. M.; Maron, L.; Ozerov, O. V.; Bourissou, D. Group 10 and 11 Metal

- Boratrane (Ni, Pd, Pt, CuCl, AgCl, AuCl, and Au⁺) Derived from a Triphosphine–Borane. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (49), 16729–16738. <https://doi.org/10.1021/ja8070072>.
- (18) Bontemps, S.; Bouhadir, G.; Gu, W.; Mercy, M.; Chen, C.-H.; Foxman, B. M.; Maron, L.; Ozerov, O. V.; Bourissou, D. Metallaboratrane Derived from a Triphosphanyl–Borane: Intrinsic C₃ Symmetry Supported by a Z-Type Ligand. *Angew. Chem.* **2008**, *120* (8), 1503–1506. <https://doi.org/10.1002/ange.200705024>.
- (19) Sircoglou, M.; Saffon, N.; Miqueu, K.; Bouhadir, G.; Bourissou, D. Activation of M–Cl Bonds with Phosphine–Alanes: Preparation and Characterization of Zwitterionic Gold and Copper Complexes. *Organometallics* **2013**, *32* (22), 6780–6784. <https://doi.org/10.1021/om4005884>.
- (20) “Electronegativity,” in CRC Handbook of Chemistry and Physics, 91st Edition (Internet Version 2011), W. M. Haynes, Ed., CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL., p. 9-77.
- (21) Christe, K. O.; Dixon, D. A.; McLemore, D.; Wilson, W. W.; Sheehy, J. A.; Boatz, J. A. On a Quantitative Scale for Lewis Acidity and Recent Progress in Polynitrogen Chemistry. *J. Fluor. Chem.* **2000**, *101* (2), 151–153. [https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(99\)00151-7](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(99)00151-7).
- (22) Fischbach, A.; Bazinet, P. R.; Waterman, R.; Tilley, T. D. β-Phosphinoethylboranes as Ambiphilic Ligands in Nickel–Methyl Complexes. *Organometallics* **2008**, *27* (6), 1135–1139. <https://doi.org/10.1021/om7010886>.
- (23) Mézailles, N.; Ricard, L.; Gagosz, F. Phosphine Gold(I) Bis-(Trifluoromethanesulfonyl)Imidate Complexes as New Highly Efficient and Air-Stable Catalysts for the Cycloisomerization of Enynes. *Org. Lett.* **2005**, *7* (19), 4133–4136. <https://doi.org/10.1021/ol0515917>.
- (24) Doherty, S.; Knight, J. G.; Hashmi, A. S. K.; Smyth, C. H.; Ward, N. A. B.; Robson, K. J.; Tweedley, S.; Harrington, R. W.; Clegg, W. Efficient Cycloisomerization of Propargyl Amides by Electrophilic Gold(I) Complexes of KITPHOS Monophosphines: A Comparative Study. *Organometallics* **2010**, *29* (18), 4139–4147. <https://doi.org/10.1021/om1006769>.
- (25) Fontaine, F.-G.; Zargarian, D. Me₂AlCH₂PMe₂: A New, Bifunctional Cocatalyst for the Ni(II)-Catalyzed Oligomerization of PhSiH₃. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (28), 8786–8794. <https://doi.org/10.1021/ja048911m>.
- (26) Boudreau, J.; Fontaine, F.-G. Coordination of Ethylene to a Zwitterionic Rh(III) Half-Sandwich Complex: Influence of Ambiphilic Ligands on Reactivity. *Organometallics* **2011**, *30* (3), 511–519. <https://doi.org/10.1021/om1008428>.
- (27) Thibault, M.-H.; Boudreau, J.; Mathiotte, S.; Drouin, F.; Sigouin, O.; Michaud, A.; Fontaine, F.-G. Coordination of a Bifunctional Ligand to a Rhodium(III) Dimethyl Complex: Lewis Acidity Enhancement by Chelation. *Organometallics* **2007**, *26* (15), 3807–3815. <https://doi.org/10.1021/om700401c>.
- (28) Zhdanko, A.; Ströbele, M.; Maier, M. E. Coordination Chemistry of Gold Catalysts in Solution: A Detailed NMR Study. *Chem. – Eur. J.* **2012**, *18* (46), 14732–14744. <https://doi.org/10.1002/chem.201201215>.
- (29) Fortman, G. C.; Nolan, S. P. Solution Calorimetric Study of Ligand Exchange Reactions in the [Au(L)Cl] System (L = Phosphine and Phosphite). *Organometallics* **2010**, *29* (20), 4579–4583. <https://doi.org/10.1021/om1007049>.
- (30) Peterson, A.; Kaasik, M.; Metsala, A.; Järving, I.; Adamson, J.; Kanger, T. Tunable Chiral Triazole-Based Halogen Bond Donors: Assessment of Donor Strength in Solution with Nitrogen-Containing Acceptors. *RSC Adv.* **2019**, *9* (21), 11718–11721. <https://doi.org/10.1039/C9RA01692A>.
- (31) Crossley, I. R.; Hill, A. F. Unlocking the Metallaboratrane Cage: Reversible B–H Activation in Platinaboratrane. *Dalton Trans.* **2007**, No. 2, 201–203. <https://doi.org/10.1039/B712058C>.
- (32) Chatt, J.; Duncanson, L. A. 586. Olefin Co-Ordination Compounds. Part III. Infra-Red Spectra and Structure: Attempted Preparation of Acetylene Complexes. *J. Chem. Soc. Resumed* **1953**, No. 0, 2939–2947. <https://doi.org/10.1039/JR9530002939>.
- (33) Cakmak, G.; Verhoeven, A.; Jansen, M. Synthesis and Characterization of Solid Single Ion Conductors Based on Poly[Lithium Tetrakis(Ethyleneboryl)Borate]. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19* (25), 4310–4318. <https://doi.org/10.1039/B811920A>.
- (34) Monkowius, U. V.; Nogai, S. D.; Schmidbaur, H. The Tetra(Vinyl)Phosphonium Cation [(CH₂CH)₄P]⁺. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (6), 1632–1633. <https://doi.org/10.1021/ja0399019>.

- (35) Brown, T. J.; Dickens, M. G.; Widenhoefer, R. A. Syntheses, X-Ray Crystal Structures, and Solution Behavior of Monomeric, Cationic, Two-Coordinate Gold(I) π -Alkene Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (18), 6350–6351. <https://doi.org/10.1021/ja9015827>.
- (36) Dash, C.; Dias, H. V. R. Synthesis and Reactivity of Gold–Olefin Complexes. In *PATAI'S Chemistry of Functional Groups*; American Cancer Society, 2014; pp 1–40. <https://doi.org/10.1002/9780470682531.pat0816>.
- (37) Schmidbaur, H.; Schier, A. Gold H₂-Coordination to Unsaturated and Aromatic Hydrocarbons: The Key Step in Gold-Catalyzed Organic Transformations. *Organometallics* **2010**, *29* (1), 2–23. <https://doi.org/10.1021/om900900u>.
- (38) Cinellu, M. A.; Minghetti, G.; Stoccoro, S.; Zucca, A.; Manassero, M. Reaction of Gold(III) Oxo Complexes with Alkenes. Synthesis of Unprecedented Gold Alkene Complexes, [Au(N,N)(Alkene)][PF₆]. Crystal Structure of [Au(Bipyip)(H₂-CH₂CHPh)][PF₆] (Bipyip = 6-Isopropyl-2,2'-Bipyridine). *Chem. Commun.* **2004**, No. 14, 1618–1619. <https://doi.org/10.1039/B404890C>.
- (39) Cinellu, M. A.; Minghetti, G.; Cocco, F.; Stoccoro, S.; Zucca, A.; Manassero, M.; Arca, M. Synthesis and Properties of Gold Alkene Complexes. Crystal Structure of [Au(Bipyoxyl)(H₂-CH₂CHPh)](PF₆) and DFT Calculations on the Model Cation [Au(Bipy)(H₂-CH₂CH₂)]⁺. *Dalton Trans.* **2006**, No. 48, 5703–5716. <https://doi.org/10.1039/B610657A>.
- (40) Dias, H. V. R.; Wu, J. Thermally Stable Gold(I) Ethylene Adducts: [(HB3,5-(CF₃)₂Pz₃)Au(CH₂=CH₂)] and [(HB3-(CF₃),5-(Ph)Pz₃)Au(CH₂=CH₂)]. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46* (41), 7814–7816. <https://doi.org/10.1002/anie.200703328>.
- (41) Flores, J. A.; Dias, H. V. R. Gold(I) Ethylene and Copper(I) Ethylene Complexes Supported by a Polyhalogenated Triazapentadienyl Ligand. *Inorg. Chem.* **2008**, *47* (11), 4448–4450. <https://doi.org/10.1021/ic800373u>.
- (42) Dias, H. V. R.; Wu, J. Structurally Similar, Thermally Stable Copper(I), Silver(I), and Gold(I) Ethylene Complexes Supported by a Fluorinated Scorpionate. *Organometallics* **2012**, *31* (4), 1511–1517. <https://doi.org/10.1021/om201185v>.
- (43) Ridlen, S. G.; Wu, J.; Kulkarni, N. V.; Dias, H. V. R. Isolable Ethylene Complexes of Copper(I), Silver(I), and Gold(I) Supported by Fluorinated Scorpionates [HB3-(CF₃),5-(CH₃)Pz₃]⁻ and [HB3-(CF₃),5-(Ph)Pz₃]⁻. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016* (15–16), 2573–2580. <https://doi.org/10.1002/ejic.201501365>.
- (44) Klimovica, K.; Kirschbaum, K.; Daugulis, O. Synthesis and Properties of “Sandwich” Diimine-Coinage Metal Ethylene Complexes. *Organometallics* **2016**, *35* (17), 2938–2943. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.6b00487>.
- (45) Harper, M. J.; Arthur, C. J.; Crosby, J.; Emmett, E. J.; Falconer, R. L.; Fensham-Smith, A. J.; Gates, P. J.; Leman, T.; McGrady, J. E.; Bower, J. F.; Russell, C. A. Oxidative Addition, Transmetalation, and Reductive Elimination at a 2,2'-Bipyridyl-Ligated Gold Center. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (12), 4440–4445. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b01411>.
- (46) Yang, Y.; Antoni, P.; Zimmer, M.; Sekine, K.; Mulks, F. F.; Hu, L.; Zhang, L.; Rudolph, M.; Rominger, F.; Hashmi, A. S. K. Dual Gold/Silver Catalysis Involving Alkynylgold(III) Intermediates Formed by Oxidative Addition and Silver-Catalyzed C–H Activation for the Direct Alkynylation of Cyclopropenes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58* (15), 5129–5133. <https://doi.org/10.1002/anie.201812577>.
- (47) Navarro, M.; Toledo, A.; Joost, M.; Amgoune, A.; Mallet-Ladeira, S.; Bourissou, D. π Complexes of P[^]P and P[^]N Chelated Gold(I). *Chem. Commun.* **2019**, *55* (55), 7974–7977. <https://doi.org/10.1039/C9CC04266K>.
- (48) Navarro, M.; Toledo, A.; Mallet-Ladeira, S.; Carrizo, E. D. S.; Miqueu, K.; Bourissou, D. Versatility and Adaptive Behaviour of the P[^]N Chelating Ligand MeDalphos within Gold(I) π Complexes. *Chem. Sci.* **2020**, *11* (10), 2750–2758. <https://doi.org/10.1039/C9SC06398F>.
- (49) Namirembe, S.; Morken, J. P. Reactions of Organoboron Compounds Enabled by Catalyst-Promoted Metalate Shifts. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48* (13), 3464–3474. <https://doi.org/10.1039/C9CS00180H>.
- (50) Wang, H.; Jing, C.; Noble, A.; Aggarwal, V. K. Stereospecific 1,2-Migrations of Boronate Complexes Induced by Electrophiles. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59* (39), 16859–16872. <https://doi.org/10.1002/anie.202008096>.

- (51) Zhang, L.; Lovinger, G. J.; Edelstein, E. K.; Szymaniak, A. A.; Chierchia, M. P.; Morken, J. P. Catalytic Conjunctive Cross-Coupling Enabled by Metal-Induced Metallate Rearrangement. *Science* **2016**, *351* (6268), 70–74. <https://doi.org/10.1126/science.aad6080>.
- (52) Bebbington, M. W. P.; Bontemps, S.; Bouhadir, G.; Bourissou, D. Photoisomerizable Heterodienes Derived from a Phosphine Borane. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46* (18), 3333–3336. <https://doi.org/10.1002/anie.200605078>.
- (53) Rekhroukh, F.; Brousses, R.; Amgoune, A.; Bourissou, D. Cationic Gold(III) Alkyl Complexes: Generation, Trapping, and Insertion of Norbornene. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (4), 1266–1269. <https://doi.org/10.1002/anie.201409604>.
- (54) Rekhroukh, F.; Estévez, L.; Bijani, C.; Miqueu, K.; Amgoune, A.; Bourissou, D. Experimental and Theoretical Evidence for an Agostic Interaction in a Gold(III) Complex. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (10), 3414–3418. <https://doi.org/10.1002/anie.201511111>.
- (55) Rekhroukh, F.; Estevez, L.; Bijani, C.; Miqueu, K.; Amgoune, A.; Bourissou, D. Coordination–Insertion of Norbornene at Gold: A Mechanistic Study. *Organometallics* **2016**, *35* (7), 995–1001. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.6b00040>.
- (56) Rekhroukh, F.; Estevez, L.; Mallet-Ladeira, S.; Miqueu, K.; Amgoune, A.; Bourissou, D. β -Hydride Elimination at Low-Coordinate Gold(III) Centers. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (36), 11920–11929. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b07035>.
- (57) Rekhroukh, F.; Blons, C.; Estévez, L.; Mallet-Ladeira, S.; Miqueu, K.; Amgoune, A.; Bourissou, D. Gold(III)–Arene Complexes by Insertion of Olefins into Gold–Aryl Bonds. *Chem. Sci.* **2017**, *8* (6), 4539–4545. <https://doi.org/10.1039/C7SC00145B>.
- (58) Teles, J. H.; Brode, S.; Chabanas, M. Cationic Gold(I) Complexes: Highly Efficient Catalysts for the Addition of Alcohols to Alkynes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37* (10), 1415–1418. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19980605\)37:10<1415::AID-ANIE1415>3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19980605)37:10<1415::AID-ANIE1415>3.0.CO;2-N).
- (59) Taskinen, E.; Anttila, M. Thermodynamics of Vinyl Ethers—XXI11Part XX: E. Taskinen and H. Lähteenmäki, *Finn. Chem. Lett.* in Press.: Evaluation of Some Cis Interaction Energies. *Tetrahedron* **1977**, *33* (18), 2423–2427. [https://doi.org/10.1016/0040-4020\(77\)80257-3](https://doi.org/10.1016/0040-4020(77)80257-3).
- (60) Mizushima, E.; Hayashi, T.; Tanaka, M. Au(I)-Catalyzed Highly Efficient Intermolecular Hydroamination of Alkynes. *Org. Lett.* **2003**, *5* (18), 3349–3352. <https://doi.org/10.1021/ol0353159>.
- (61) Lavallo, V.; Frey, G. D.; Donnadiou, B.; Soleilhavoup, M.; Bertrand, G. Homogeneous Catalytic Hydroamination of Alkynes and Allenes with Ammonia. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (28), 5224–5228. <https://doi.org/10.1002/anie.200801136>.
- (62) Hesp, K. D.; Stradiotto, M. Stereo- and Regioselective Gold-Catalyzed Hydroamination of Internal Alkynes with Dialkylamines. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (51), 18026–18029. <https://doi.org/10.1021/ja109192w>.
- (63) Zhdanko, A.; Maier, M. E. Mechanistic Study of Gold(I)-Catalyzed Hydroamination of Alkynes: Outer or Inner Sphere Mechanism? *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53* (30), 7760–7764. <https://doi.org/10.1002/anie.201402557>.
- (64) Johnson, M. W.; Shevick, S. L.; Toste, F. D.; Bergman, R. G. Preparation and Reactivity of Terminal Gold(I) Amides and Phosphides. *Chem. Sci.* **2013**, *4* (3), 1023–1027. <https://doi.org/10.1039/C2SC21519E>.
- (65) Oonishi, Y.; Gómez-Suárez, A.; Martin, A. R.; Nolan, S. P. Hydrophenoxylation of Alkynes by Cooperative Gold Catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52* (37), 9767–9771. <https://doi.org/10.1002/anie.201304182>.
- (66) Reetz, M. T.; Sommer, K. Gold-Catalyzed Hydroarylation of Alkynes. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, *2003* (18), 3485–3496. <https://doi.org/10.1002/ejoc.200300260>.
- (67) Joost, M.; Gualco, P.; Mallet-Ladeira, S.; Amgoune, A.; Bourissou, D. Direct Syn Insertion of Alkynes and Allenes into Au–Si Bonds. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52* (28), 7160–7163. <https://doi.org/10.1002/anie.201303450>.
- (68) Joost, M.; Estevez, L.; Mallet-Ladeira, S.; Miqueu, K.; Amgoune, A.; Bourissou, D. Mechanisms of Syn-Insertion of Alkynes and Allenes into Gold–Silicon Bonds: A Comprehensive Experimental/Theoretical Study. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (29), 10373–10382. <https://doi.org/10.1021/ja504024h>.

- (69) Joost, M.; Saffon-Merceron, N.; Amgoune, A.; Bourissou, D. Synthesis, Structure, and Reactivity of an NHC Silyl Gold(I) Complex. *Organometallics* **2019**, *38* (19), 3494–3497. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.9b00574>.
- (70) Yamamoto, Y. From σ - to π -Electrophilic Lewis Acids. Application to Selective Organic Transformations. *J. Org. Chem.* **2007**, *72* (21), 7817–7831. <https://doi.org/10.1021/jo070579k>.
- (71) Dyker, G. An Eldorado for Homogeneous Catalysis? *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39* (23), 4237–4239. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20001201\)39:23<4237::AID-ANIE4237>3.0.CO;2-A](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20001201)39:23<4237::AID-ANIE4237>3.0.CO;2-A).
- (72) Jašíková, L.; Roithová, J. Interaction of the Gold(I) Cation $\text{Au}(\text{PMe}_3)^+$ with Unsaturated Hydrocarbons. *Organometallics* **2012**, *31* (5), 1935–1942. <https://doi.org/10.1021/om2012387>.
- (73) Yang, C.-G.; He, C. Gold(I)-Catalyzed Intermolecular Addition of Phenols and Carboxylic Acids to Olefins. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (19), 6966–6967. <https://doi.org/10.1021/ja050392f>.
- (74) Zhou, C.-Y.; Che, C.-M. Highly Efficient Au(I)-Catalyzed Intramolecular Addition of β -Ketoamide to Unactivated Alkenes. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (18), 5828–5829. <https://doi.org/10.1021/ja070027j>.
- (75) Wang, M.-Z.; Wong, M.-K.; Che, C.-M. Gold(I)-Catalyzed Intermolecular Hydroarylation of Alkenes with Indoles under Thermal and Microwave-Assisted Conditions. *Chem. – Eur. J.* **2008**, *14* (27), 8353–8364. <https://doi.org/10.1002/chem.200800040>.
- (76) Han, X.; Widenhoefer, R. A. Gold(I)-Catalyzed Intramolecular Hydroamination of Alkenyl Carbamates. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45* (11), 1747–1749. <https://doi.org/10.1002/anie.200600052>.
- (77) Zhang, J.; Yang, C.-G.; He, C. Gold(I)-Catalyzed Intra- and Intermolecular Hydroamination of Unactivated Olefins. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (6), 1798–1799. <https://doi.org/10.1021/ja053864z>.
- (78) LaLonde, R. L.; William E. Brenzovich, J.; Benitez, D.; Tkatchouk, E.; Kelley, K.; William A. Goddard, I. I. I.; Toste, F. D. Alkylgold Complexes by the Intramolecular Aminoauration of Unactivated Alkenes. *Chem. Sci.* **2010**, *1* (2), 226–233. <https://doi.org/10.1039/C0SC00255K>.
- (79) Kuniyasu, H.; Nakajima, T.; Tamaki, T.; Iwasaki, T.; Kambe, N. Regioselective Cis Insertion of DMAD into Au–P Bonds: Effect of Auxiliary Ligands on the Reaction Mechanism. *Organometallics* **2015**, *34* (7), 1373–1376. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.5b00078>.
- (80) Arndt, S.; Hansmann, M. M.; Motloch, P.; Rudolph, M.; Rominger, F.; Hashmi, A. S. K. Intramolecular Anti-Phosphinoauration of Alkynes: An FLP-Motivated Approach to Stable Aurated Phosphindolium Complexes. *Chem. – Eur. J.* **2017**, *23* (11), 2542–2547. <https://doi.org/10.1002/chem.201605914>.
- (81) Hosseyni, S.; Smith, C. A.; Shi, X. Gold-Catalyzed Vinyl Ether Hydroalkynylation: An Alternative Pathway for the Gold-Catalyzed Intermolecular Reaction of Alkenes and Alkynes. *Org. Lett.* **2016**, *18* (24), 6336–6339. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.6b03228>.
- (82) Dong, Y.-B.; Chen, Z.; Yang, L.; Hu, Y.-X.; Wang, X.-Y.; Yin, J.; Liu, S. H. Effect of Alkyl Chain Length on the Luminescence On-off Mechanochromic Behavior of Solid-State Gold(I) Isocyanide Complexes. *Dyes Pigments* **2018**, *150*, 315–322. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.12.030>.
- (83) Wrackmeyer, B. 1,1-Organoboration of Alkynylsilicon, -Germanium, -Tin and -Lead Compounds. *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *145*, 125–156. [https://doi.org/10.1016/0010-8545\(95\)90220-1](https://doi.org/10.1016/0010-8545(95)90220-1).
- (84) Hansmann, M. M.; Rominger, F.; Boone, M. P.; Stephan, D. W.; Hashmi, A. S. K. Reactivity of Organogold Compounds with $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$: Gold–Boron Transmetalation via σ -B/ π -Au Species. *Organometallics* **2014**, *33* (17), 4461–4470. <https://doi.org/10.1021/om5006885>.
- (85) Dureen, M. A.; Stephan, D. W. Terminal Alkyne Activation by Frustrated and Classical Lewis Acid/Phosphine Pairs. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (24), 8396–8397. <https://doi.org/10.1021/ja903650w>.
- (86) Fritzeimer, R. G.; Nekkinda, J.; Vogels, C. M.; Rosenblum, C. A.; Slobodnick, C.; Westcott, S. A.; Santos, W. L. Organocatalytic Trans Phosphinoboration of Internal Alkynes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59* (34), 14358–14362. <https://doi.org/10.1002/anie.202006096>.

- (87) Daley, E. N.; Vogels, C. M.; Geier, S. J.; Decken, A.; Doherty, S.; Westcott, S. A. The Phosphinoboration Reaction. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (7), 2121–2125. <https://doi.org/10.1002/anie.201410033>.
- (88) Theulier, C.; García-Rodeja, Y.; Saffon, N.; Miqueu, K.; Bouhadir, G.; Bourissou, D. 1,1-Phosphaboration of C≡C and C=C Bonds at Gold. *Chem. Commun.* **2020**. <https://doi.org/10.1039/D0CC06978G>.
- (89) Boudjelel, M.; Sosa Carrizo, E. D.; Mallet-Ladeira, S.; Massou, S.; Miqueu, K.; Bouhadir, G.; Bourissou, D. Catalytic Dehydrogenation of (Di)Amine-Boranes with a Geometrically Constrained Phosphine-Borane Lewis Pair. *ACS Catal.* **2018**, *8* (5), 4459–4464. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b00152>.
- (90) Canovese, L.; Levi, C.; Visentin, F.; Santo, C.; Bertolasi, V. Transmetalation between Au(I) and Sn(IV) Complexes. The Reaction Mechanism in Non-Coordinating and Coordinating Polar Solvents. *Inorganica Chim. Acta* **2013**, *404*, 105–112. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2013.04.026>.

Chapitre IV

Elimination Réductrice et Coopérativité

$\text{Au}^{(I)}/\text{B}$

Il a été vu dans le chapitre II que la coordination d'une monophosphine borane hautement acide sur l'Au(I) conduit à la formation d'interaction Z forte. Ces interactions sont connues de la littérature pour stabiliser les espèces métalliques de basses valences. En accord avec ceci, l'addition oxydante d'électrophile depuis des complexes PBAuR (avec R un co-ligand organique) n'a pu être observée. Si cette étape élémentaire semble défavorable, le processus inverse d'élimination réductrice s'en trouve potentiellement favorisé. L'étude de la coordination des monophosphines boranes sur un précurseur d'Au(III) stable ont mené à la découverte d'une élimination réductrice C(sp³)-C(sp³) constituant un réel challenge de la chimie de l'or. Afin de positionner cette réactivité dans son contexte bibliographique, une introduction générale de l'élimination réductrice Au(III)/Au(I) sera présentée en début de ce chapitre. Un regard attentif sera porté sur les différents mécanismes connus à ce jour. Un fort effet de l'acidité de Lewis du fragment accepteur a pu être observé suggérant la participation de l'accepteur dans le mécanisme. L'effet positif du bore sur la cinétique réactionnelle a pu être mis en évidence par comparaison de ces résultats avec des systèmes analogues ne comportant pas d'acide de Lewis. Un phénomène de coopérativité a pu être démontré par comparaison avec des systèmes bimoléculaires Au(III)/acide de Lewis (assistance par acide de Lewis vs coopérativité). Enfin, des études expérimentales et théoriques ont été réalisées pour comprendre le mode d'action du ligand ambiphile dans cette transformation d'intérêt.

I – Introduction

I.1 – Elimination Réductrice Au^(III)/Au^(I)

L'élimination réductrice C-H, C-C et C-X est une étape clé dans de nombreuses réactions catalysées par les métaux de transition. Bien que ce processus ait été intensément étudié pour le nickel, palladium et platine, l'élimination réductrice depuis l'or n'a que très peu été étudiée. Comme il en a été discuté dans l'introduction générale de ce manuscrit, l'or occupe une position particulière dans le tableau périodique des éléments. Il est le métal du « bloc *d* » le plus assujéti aux effets relativiste qui confère une forte réticence de l'Au(I) envers les processus d'oxydation à deux électrons conduisant à l'Au(III). Ce phénomène est très bien illustré par la comparaison du potentiel standard du couple redox Au(III)/Au(I) avec ceux de ses voisins (*Schéma 1*).¹ Ce dernier est de 1.40 V contre 1.18 V et 0.65 V respectivement pour les couples Pt(II)/Pt(0) et Pd(II)/Pd(0). Toutefois cette propriété suggère que l'étape élémentaire inverse d'élimination réductrice est d'autant plus favorable. Elle représente donc un potentiel intéressant pour la formation de liaison C-C qui est un enjeu majeur en synthèse.

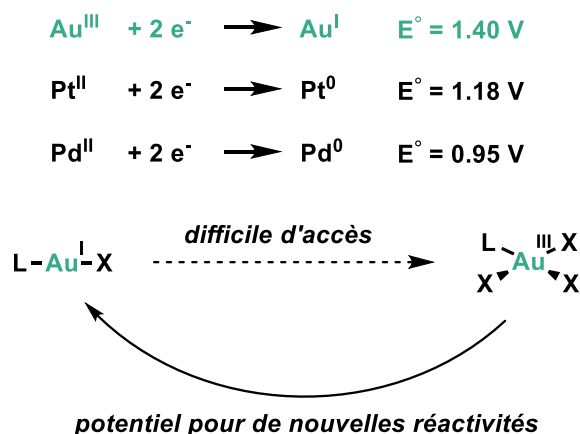


Schéma 1 : L'élimination réductrice Au(III)/Au(I), un potentiel pour de nouvelles réactivités.

En 1939, le groupe de Gibson décrit la synthèse de $[\text{Me}_2\text{Au}]_2$ par réaction de MeMgI avec une solution dans la pyridine d'un précurseur $(\text{Py})\text{AuCl}_3$. Ce dernier est présent en solution sous une forme dimérique pontée par les iodures. Il observa sa décomposition à température ambiante dans le benzène. Lorsque le solide est chauffé à 78°C (T_{fusion} du produit), il se transforme en un liquide rouge et une détonation probablement dû au dégagement d'éthane a lieu (*Schéma 2*).² Les premières avancées sur l'addition oxydante à l'or ont également montré l'instabilité des plateformes d'Au^(III) pour lesquelles l'élimination réductrice constitue une voie de décomposition. Dans les années 1970, les groupes de Kochi et Schmidbaur décrivent la première oxydation d'Au^(I) en Au^(III) avec l'iodométhane. Après 48 heures à température ambiante les complexes générés se dégradent spontanément par dégagement d'éthane et formation du complexe Au^(I)I (*Schéma 2*).

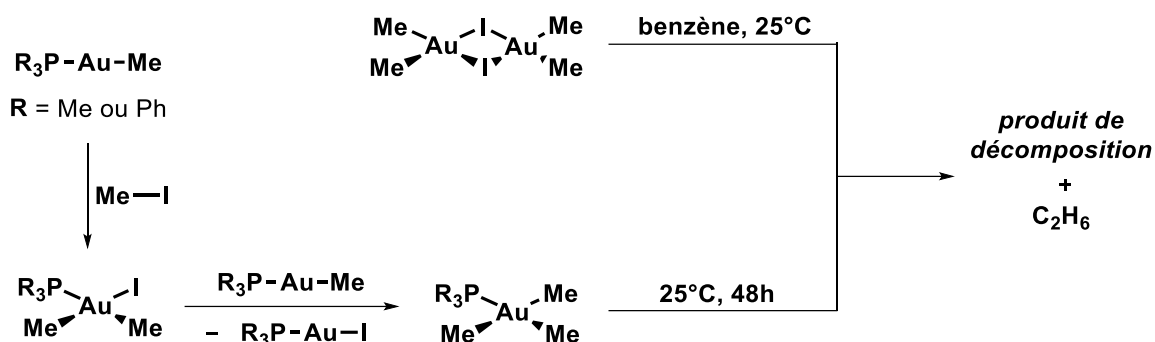


Schéma 2 : Décomposition de complexes $[\text{Me}_2\text{AuI}]$ par élimination réductrice de l'éthane.

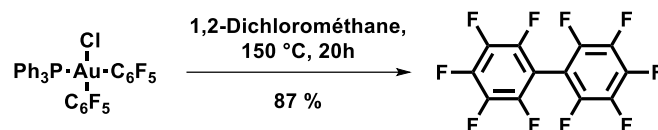
Dès les prémices de la chimie de l'or, des études menées par les groupes de Kochi et Tobias ont souligné la capacité de l' $\text{Au}^{(\text{III})}$ à éliminer par couplage alkyl-alkyl. Puisque l'élimination réductrice a toujours été admise, peu d'études ont été réalisées depuis. Toutefois en 2007, Gorin et Toste rappellent à juste titre que l'élimination réductrice est également un processus défavorisé par les effets relativistes, au même titre que l'addition oxydante.³ Comme pour son voisin isolobal $\text{Pt}^{(\text{II})}$, la plupart des espèces d' $\text{Au}^{(\text{III})}$ sont réticentes à éliminer. Elles nécessitent souvent des conditions dures (hautes températures) et possèdent des cinétiques lentes.

L'étude de cette étape élémentaire a pendant longtemps été freinée par l'impossibilité de synthétiser des plateformes d' $\text{Au}^{(\text{III})}$ stables. Cependant les récents progrès en la matière ont ravivé l'intérêt de la communauté scientifique et des études mécanistiques expérimentales et théoriques ont été engagées. Ces dernières montrent que la barrière d'activation du processus augmente selon la tendance suivante : $\text{H}-\text{H} < \text{H}-\text{C}(\text{sp}^2) < \text{H}-\text{C}(\text{sp}^3) < \text{C}(\text{sp}^2)(\text{vinyl})-\text{C}(\text{sp}^2)(\text{vinyl}) < \text{C}(\text{sp}^2)(\text{aryl})-\text{C}(\text{sp}^2)(\text{aryl}) < \text{C}(\text{sp}^2)(\text{aryl})-\text{C}(\text{sp}^3) < \text{C}(\text{sp}^3)-\text{C}(\text{sp}^3)$. Elles révèlent aussi que le mécanisme de l'élimination réductrice dépend fortement de l'hybridation des carbones couplés. C'est pourquoi dans cette introduction les travaux seront discutés en trois parties. Dans un premier temps les éliminations réductrices $\text{C}(\text{sp}^2)-\text{C}(\text{sp}^2)$ seront présentées puis les couplages $\text{C}(\text{sp}^3)-\text{C}(\text{sp}^2)$. Enfin, les éliminations réductrices $\text{C}(\text{sp}^3)-\text{C}(\text{sp}^3)$ seront abordées pour leur pertinence dans le cadre de ces travaux de thèse.

1.1.a - Élimination Réductrice $\text{C}(\text{sp}^2)-\text{C}(\text{sp}^2)$

Même si les éliminations réductrices $\text{C}(\text{sp}^2)-\text{C}(\text{sp}^2)$ sont supposées être parmi les plus faciles à réaliser, des études de Nevado et You démontrent l'inverse. (*Schéma 3*). En effet, en 2014 Nevado montre que l'élimination réductrice d'aryles pauvres en électrons depuis un complexe $\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}$ requiert de très fortes températures ($>150^\circ\text{C}$).⁴ S'il est connu que l'élimination réductrice d'aryles pauvres est généralement plus ardue, la réticence intrinsèque de l' $\text{Au}^{(\text{III})}$ la rend encore moins favorable. En 2015, le groupe de You décrit l'*ortho*-arylation catalytique de 2-arylpypyridines depuis un complexe

cyclometallé (C^N)AuBr₂ en présence d'acide boronique.⁵ Bien que les aryles soient riches en électrons, il est nécessaire de chauffer à 130°C pendant 24 h.



Nevado 2013

You 2015

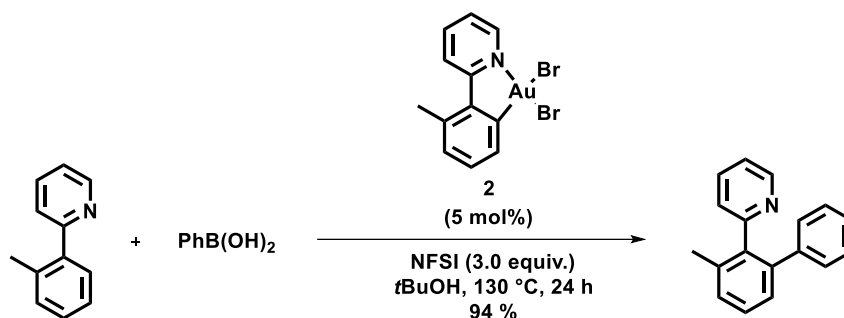


Schéma 3 : Exemples d'éliminations réductrices C(sp²)-C(sp²) nécessitant des conditions fortes.

Bien qu'il s'agisse formellement d'une élimination réductrice C(sp²)-C(sp³), des travaux réalisés par le groupe de Vicente apportent les premiers éléments permettant l'élucidation du mécanisme d'action et l'amélioration des éliminations C(sp²)-C(sp²).⁶⁻⁸ C'est pourquoi ils seront discutés dans cette partie. Dans les années 1990, il publie une série de travaux sur la synthèse de complexes Ar(α -cétoalkyl)Au^(III) (**IV.1**)(**Schéma 4**). Les auteurs observent que l'addition d'un équivalent de PPh₃ entraîne le déplacement du donneur azoïque conduisant à la formation d'un intermédiaire neutre tétracoordiné (**IV.2**). L'élimination réductrice depuis ce composé est observée après 24 h dans le THF à reflux. Lorsque deux équivalents de PPh₃ sont ajoutés, le couplage est accessible à température ambiante. Il démontre ainsi que la formation de complexe d'Au^(III) cationique tétracoordiné (**IV.4**) facilite le processus d'élimination réductrice.

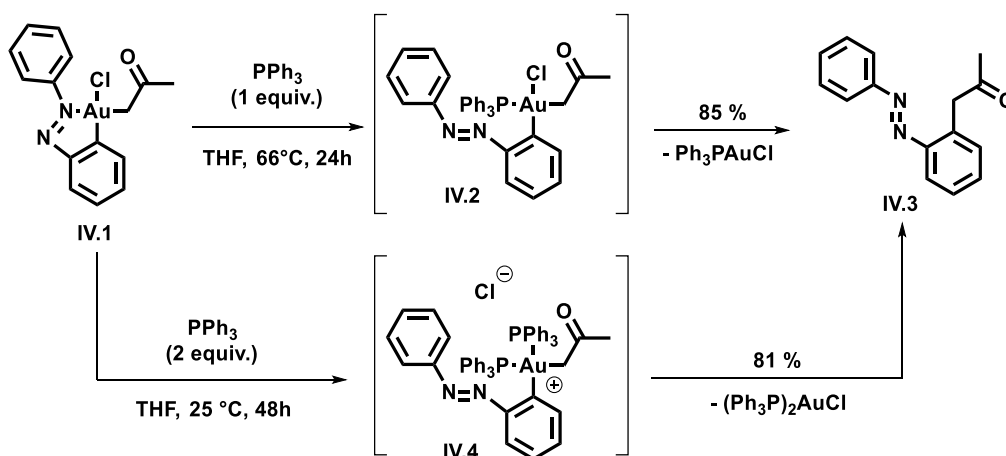


Schéma 4 : Premier exemple d'élimination réductrice facilitée en présence d'un excès de phosphine.

Sur la base de ces travaux, Toste étudie l'impact d'un excès de phosphine sur la cinétique de l'élimination réductrice $C(sp^2)$ - $C(sp^2)$.⁹ Il décrit en 2014 une élimination réductrice C-C extrêmement rapide, bien plus rapide qu'avec les autres métaux de transitions (**Schéma 5**). Les auteurs observent l'élimination aryle-aryle depuis un complexe $\text{Ph}_3\text{PAu}(p\text{-F-Ph})_2\text{Cl}$ (**IV.5**) ayant lieu à basse température. L'étude cinétique par RMN ^{19}F à $-52\text{ }^\circ\text{C}$ permet de déterminer la constante de vitesse qui est de l'ordre de $1.5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Comme pour les travaux précédents, l'ajout d'un excès de phosphine a pour conséquence une accélération drastique de la cinétique. Il est proposé que dans ces conditions le déplacement du chlorure mène au complexe cationique tétracoordiné **IV.7**. Cependant l'instabilité de ce dernier ne permet pas son observation en solution. Toutefois une extrapolation du modèle cinétique proposée permet de dégager une constante de vitesse supérieure ou égale à 0.22 s^{-1} à $-52\text{ }^\circ\text{C}$, soit plus de 1400 fois plus rapide que depuis le complexe $\text{Ph}_3\text{PAu}(p\text{-F-Ph})_2\text{Cl}$. Les auteurs mettent en évidence une relation linéaire entre la constante cinétique observée et la concentration en phosphine.

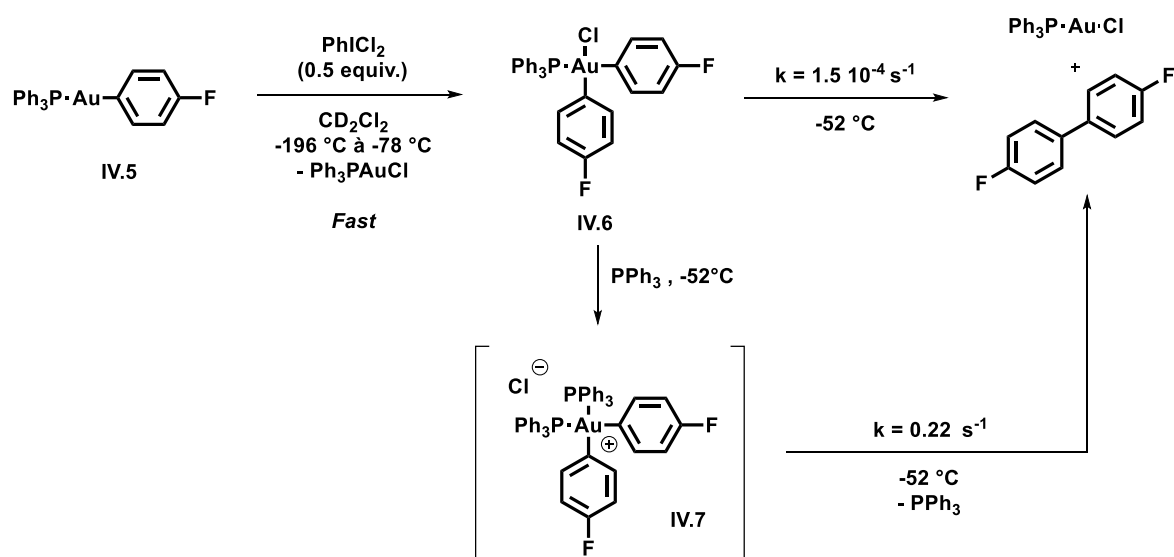


Schéma 5 : Élimination réductrice $C(sp^2)$ - $C(sp^2)$ la plus rapide reportée à l' $\text{Au}^{(III)}$.

Plusieurs mécanismes d'élimination réductrice concertée ont été envisagés (**Schéma 6**). Des investigations expérimentales ont été réalisées par les auteurs afin de discriminer les plus probables. D'autres études théoriques publiées la même année par le groupe de Datta soutiennent les conclusions expérimentales et permettent de les rationaliser.¹⁰ Dans un premier mécanisme (**Voie A**), la dissociation de la phosphine conduit à la formation d'un complexe neutre tricoordiné **IV.8** sur lequel l'élimination réductrice a lieu. Bien que la barrière d'activation soit très petite ($1.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), l'enthalpie de dissociation de la phosphine est de $20 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ce mécanisme fut écarté puisque qu'un excès de phosphine devrait entraîner une déplétion de la cinétique et non pas une accélération comme observé. Dans un deuxième mécanisme (**Voie B**), la cationisation du complexe par dissociation de l'anion chlorure mène à la formation d'un intermédiaire cationique tricoordiné **IV.9** depuis lequel procède le couplage aryle-aryle. L'hypothèse d'un couplage à partir de **IV.9** suggère donc une inhibition de l'élimination en présence d'un excès d'ion chlorure. Cependant la réaction n'est pas affectée par la

présence d'un excès de Bu₄NCl. Ces deux expériences de contrôle suggèrent fortement une élimination réductrice depuis une espèce tétracoordinée. Les calculs DFT indiquent une enthalpie d'activation de 17.1 kcal.mol⁻¹ pour la *Voie C*. Cette dernière est abaissée à 10.2 kcal.mol⁻¹ à partir du complexe cationique tétracoordiné **IV.7** (*Voie D*). Ces résultats sont en accord avec les observations faites par Toste démontrant qu'un excès de phosphine entraîne une accélération de la réaction. Toutefois, cette stratégie comporte certaines limitations intrinsèques à la nature des fragments organiques couplés. Les complexes [L₂AuAr₂]X (L= donneur N ou P) où les aryles sont *ortho*-substitués et/ou pauvres en électrons (Ar = Mes ou C₆F₅) demeurent par exemple des espèces particulièrement stables, isolables et résistantes à l'élimination réductrice.^{11,12}

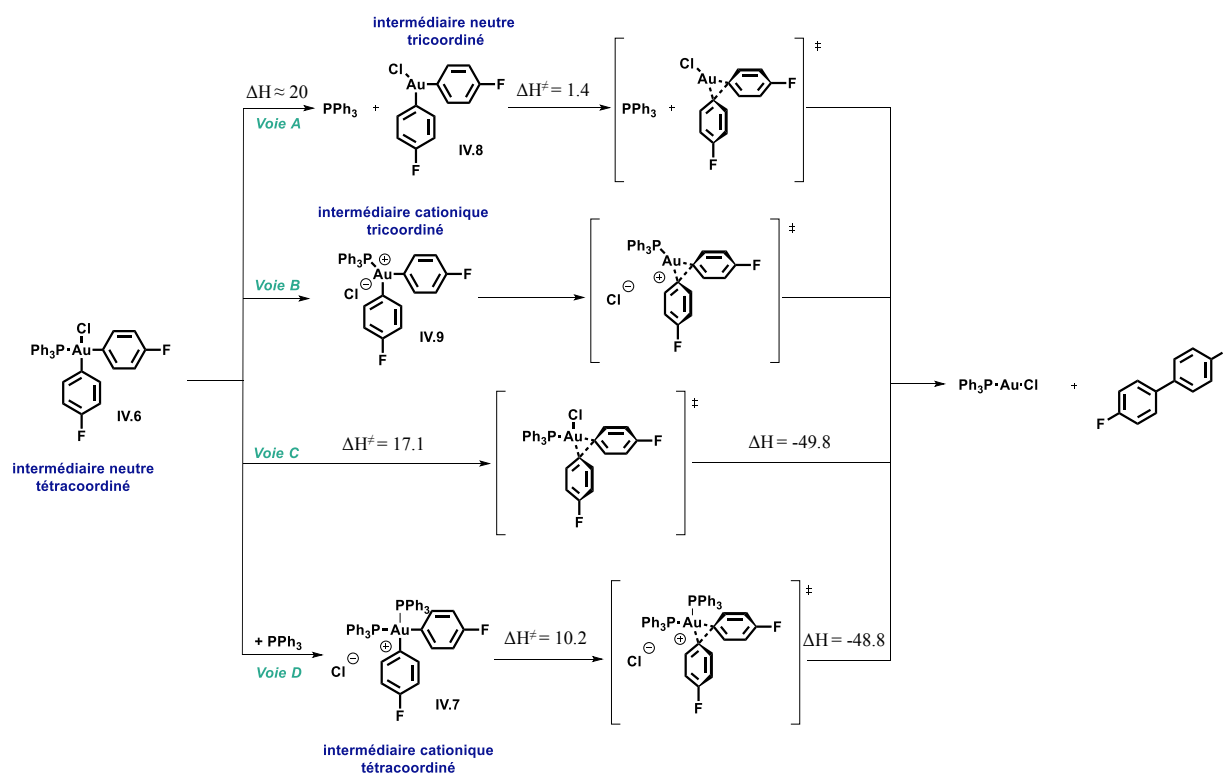


Schéma 6 : Mécanismes envisagés pour l'élimination réductrice C(sp²)-C(sp²) et leurs paramètres cinétiques et thermodynamiques (kcal.mol⁻¹)

En 2017, Lan et Shen viennent compléter les études de Toste et de Nevado. L'utilisation d'un ligand L (*t*Bu)₂PhP permet l'élimination réductrice d'aryles très pauvres en électrons en seulement 2h à 80°C (**Schéma 7**). L'élimination de (C₆F₅)-(C₆F₅) décrite par Nevado nécessite 20 h à 150 °C depuis le complexe Ph₃PAu(C₆F₅)₂Cl (**IV.10**). Des études cinétiques et DFT similaires à celles réalisées par Toste et Datta montrent un chemin réactionnel identique (Voie C). Une augmentation de température ainsi que l'ajout d'un excès de phosphine (ou de Bu₄NCl) conduit à une accélération de la réaction. Par ailleurs les auteurs observent que la réaction est insensible aux variations de solvant.¹³

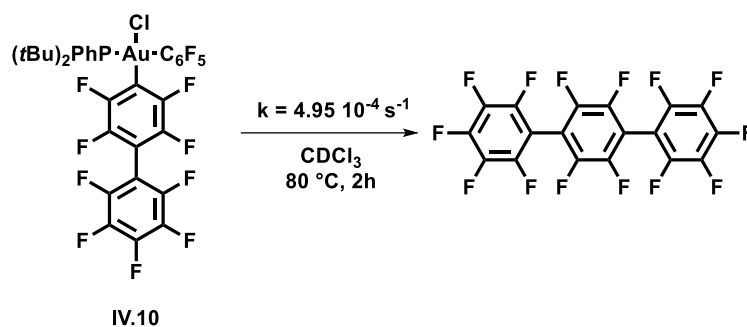


Schéma 7 : Elimination réductrice C(sp²)-C(sp²) d'aryles très pauvres en électrons.

1.1.b - Elimination réductrice C(sp³)-C(sp²)

Les études théoriques faites par le groupe de Datta montrent la faisabilité des éliminations réductrices C(sp³)-C(sp²). Bien qu'elles soient estimées énergétiquement moins favorables que les couplages C(sp²)-C(sp²), elles sont théoriquement plus faciles que les couplages C(sp³)-C(sp³). Puddephatt le démontre expérimentalement lors de travaux sur des complexes *cis*-Me₂ArAuPR₃.¹⁴ En effet l'élimination depuis ces complexes conduit proprement et sélectivement à la formation de méthylarènes. Plus tard, Shibue et Komiya décrivent que cette fois-ci la présence d'un excès de phosphine ralentit le processus d'élimination réductrice (**Schéma 8**).¹⁵ Cette dernière observation laisse insinuer un mécanisme différent de celui observé dans les réactions de couplages aryle-aryle citées précédemment. Des analyses cinétiques révèlent bien que les couplage méthyle-aryle sont plus rapides que les couplages méthyle-méthyle (10⁻³ < k (s⁻¹) < 10⁻⁵). Par ailleurs, la cinétique de l'élimination est accélérée pour des phosphines encombrées et des groupements aryles riches en électrons (*cf* constantes de vitesses **Schéma 8**). Ensemble, ces résultats sous-entendent que les éliminations réductrices C(sp²)-C(sp³) s'effectuent par voie dissociative. La dissociation de la phosphine conduit hypothétiquement à la formation d'un intermédiaire neutre tricoordiné **IV.14**, duquel l'élimination réductrice serait plus favorable que depuis les complexes tetracoordinés de départ (**IV.11**, **IV.12** et **IV.13**). Dans une autre étude réalisée par les mêmes auteurs, l'élimination réductrice est généralisée à d'autres couplages C-C. Ils montrent que l'élimination réductrice depuis les plateformes *cis*-Me₂RAuPR₃ suit la loi de préférence suivante : C(sp²)(aryl/vinyl)-C(sp³) > C(sp³)-C(sp³) > C(sp³)-C(sp).¹⁶

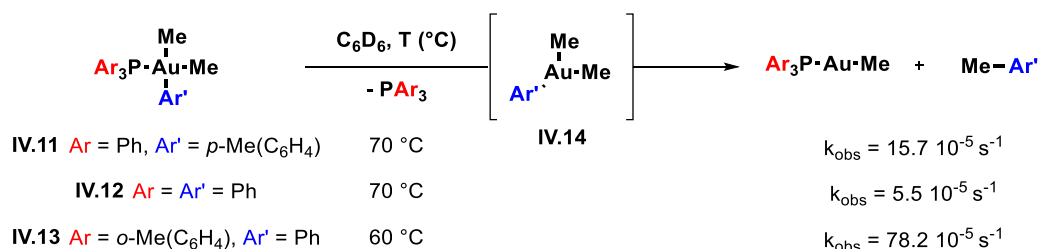


Schéma 8 : Elimination réductrice de méthylarènes à partir de complexes *cis*-Me₂Ar' AuPAR₃

En 2014, le groupe de Toste décrit deux autres exemples particuliers d'élimination réductrice $C(sp^3)-C(sp^2)$, l'une étant intramoléculaire et la seconde permettant la formation de liaison aryle- CF_3 .¹⁷⁻¹⁹ Les réactivités développées sont toutes deux basées sur une stratégie de cationisation des complexes d'au(III) visant à accélérer la cinétique de la réaction par la formation d'espèces tricoordinées. L'ajout de sel d'Argent ($AgSbF_6$) conduit à l'abstraction d'un anion halogénure générant des intermédiaires **IV.16** et **IV.18** (*Schéma 9*). La grande instabilité des complexes cationiques conduit à un processus d'élimination réductrice ultra-rapide. De ce fait il est impossible d'observer, même à basse température, ces intermédiaires réactionnels présumés.

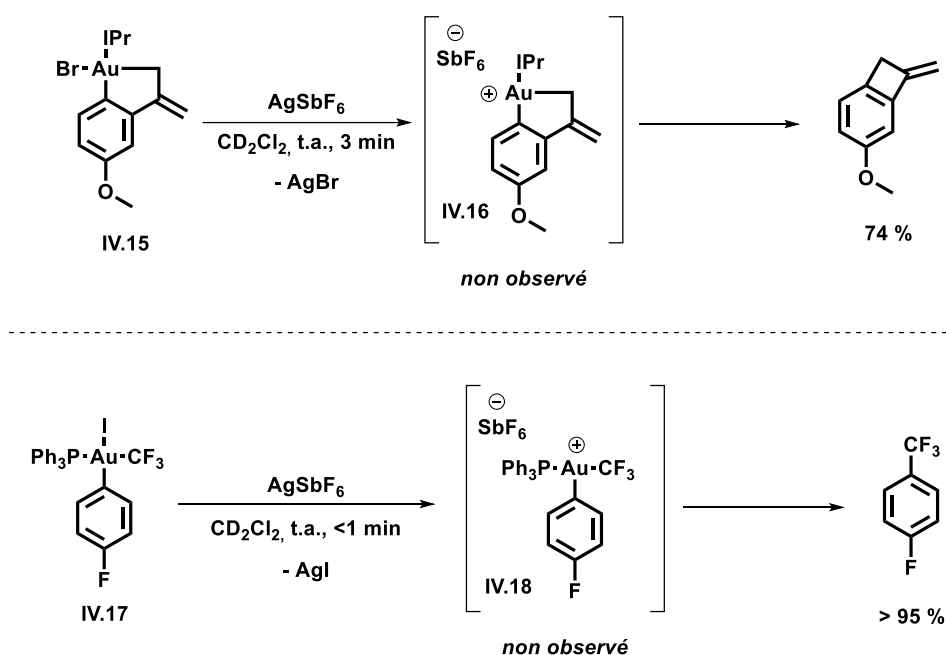


Schéma 9 : Élimination réductrice $C(sp^2)-C(sp^3)$ accélérer par abstraction d'halogénure avec $AgSbF_6$.

Les études réalisées jusqu'à aujourd'hui sur les éliminations réductrices $C(sp^3)-C(sp^2)$ suggèrent fortement un mécanisme dissociatif puisque la formation de complexes tricoordinés neutre (par dissociation de phosphine) ou cationique (par abstraction d'halogénures) accélèrent le processus de couplage concerté.

1.1.c - Élimination réductrice $C(sp^3)-C(sp^3)$

Les premiers travaux consacrés à l'élimination réductrice $C(sp^3)-C(sp^3)$ depuis l' $Au^{(III)}$ ont été initiés par Kochi et Tobias il y a maintenant plus de 40 ans. Dans ces études sont rapportés des couplages alkyle-alkyle depuis diverses plateformes telles que R_3AuPPh_3 , $[R_2Au(PR'_3)_2]X$ et $R_2AuX(PR'_3)$.

En 1976 le groupe de Kochi s'intéresse aux processus d'isomérisation et d'élimination réductrice de complexes trialkylAu^(III) (**Schéma 10**).²⁰ Ces plateformes se montrent relativement stables puisque la constante de vitesse d'élimination depuis *cis*-Me₂EtAuPPh₃ dans le benzène à 70°C (sous vide) n'est que d'approximativement 0.88 10⁻⁴ s⁻¹ (**Schéma 10**). Un fait des plus intéressants fut également remarqué. Contrairement aux plus récent couplages C(sp³)-C(sp²), l'ajout d'un excès de phosphine (même une quantité infime) conduit à un fort ralentissement de la cinétique. A titre d'exemple, lorsqu'un équivalent est ajouté, la constante de vitesse (benzène, 70°C, sous vide) se trouve divisée par trois (k = 0.26 10⁻⁴ s⁻¹) (cf constantes de vitesse **Schéma 10**). Pareillement aux couplages alkyle-aryle discutés plus tôt, ce constat suggère que l'élimination réductrice procède par dissociation de la phosphine et formation d'une espèce d'Au(III) tricoordinée. L'existence d'un tel intermédiaire explique l'inhibition de la réaction en présence d'un excès de phosphine. Si d'ordinaire l'isomérisation *cis/trans* de ces espèces est bien plus rapide que le couplage alkyl-alkyl (environ 100 fois plus), lorsque ces complexes sont en solution dans la décàline la cinétique de ce processus devient limitante. Les auteurs observent par spectroscopie de masse que le complexe *cis*-Me₂EtAuPPh₃ conduit à la génération d'un mélange de propane et d'éthane tandis que le *trans*-Me₂EtAuPPh₃ mène au dégagement de propane (**Schéma 10** haut). Un intermédiaire Y devrait conduire au même mélange propane/éthane pour les deux espèces. Ainsi les auteurs proposent un intermédiaire neutre tricoordiné adoptant une géométrie T permettant d'expliquer la chimio-spécificité des réactions.

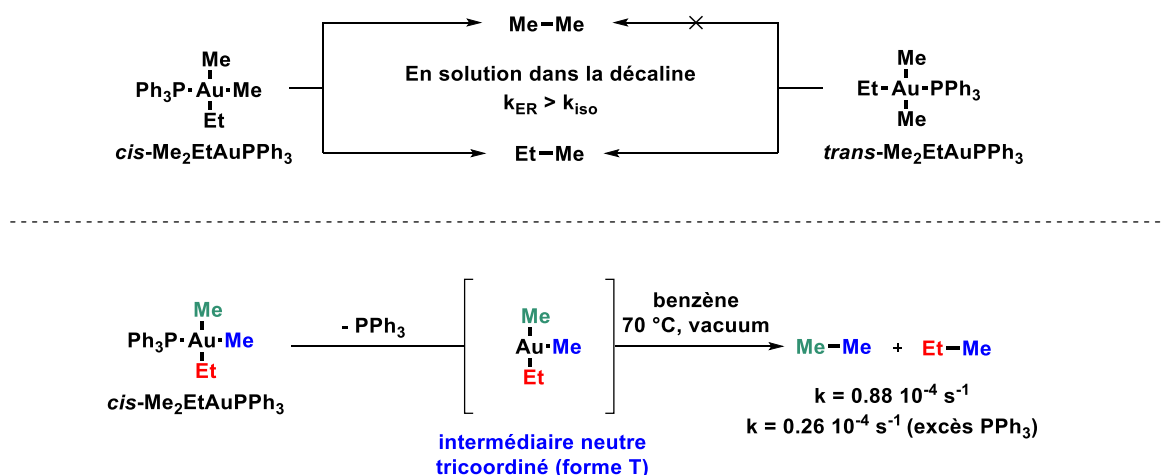


Schéma 10 : Elimination réductrice C(sp³)-C(sp³) de complexes trialkylAu(III) par formation d'un intermédiaire T.

Tobias fit des remarques similaires dans des travaux sur des complexes cationiques dialkylAu^(III) du type [Me₂Au(PR'₃)₂]X.^{21,22} La génération d'éthane depuis ces espèces a été également observée par spectroscopie de masse (**Schéma 11**). Ces complexes sont en règle générale légèrement plus stables que les espèces trialkylAu^(III) vues précédemment. A titre comparatif, la constante de vitesse d'élimination de l'éthane à 50 °C depuis le complexe [(Ph₃P)₂AuMe₂]PF₆ a été estimée à 1.3 10⁻⁵ s⁻¹. Là encore, un excès de phosphine freine la réaction. Par ailleurs, les auteurs observent que plus les phosphines portées par des complexes [Me₂Au(PR₃)₂]OTf sont coordinantes (entrée 3 à 7) et moins l'élimination est rapide.

Il est notamment décrit que l'utilisation de phosphines riches en électrons ou chélates ralentissent considérablement le processus (**Schéma 11**). Pareillement, l'utilisation de ligands arsines ou stibines, plus labiles, accélère la génération d'éthane. Ces observations suggèrent là encore que la dissociation d'un ligand L favorise le couplage C(sp³)-C(sp³) des deux méthyles. Une augmentation de la température devrait donc permettre de déplacer l'équilibre thermodynamique vers la dissociation du ligand L et favoriser l'élimination C(sp³)-C(sp³). Cette hypothèse est en accord avec les résultats expérimentaux qui indiquent une accélération de la cinétique. Tobias suppose donc que les éliminations réductrices ont lieu via la formation d'un intermédiaire cationique tricoordonné [R₃PAuMe₂]⁺ de type Y (**Schéma 11**). Il est à noter que les complexes [nBu₂Au(PPh₃)₂]OTf et [Et₂Au(PPh₃)₂]OTf réagissent de manière incroyablement rapide et n'ont pu être étudiés qu'en présence d'un excès de phosphine.

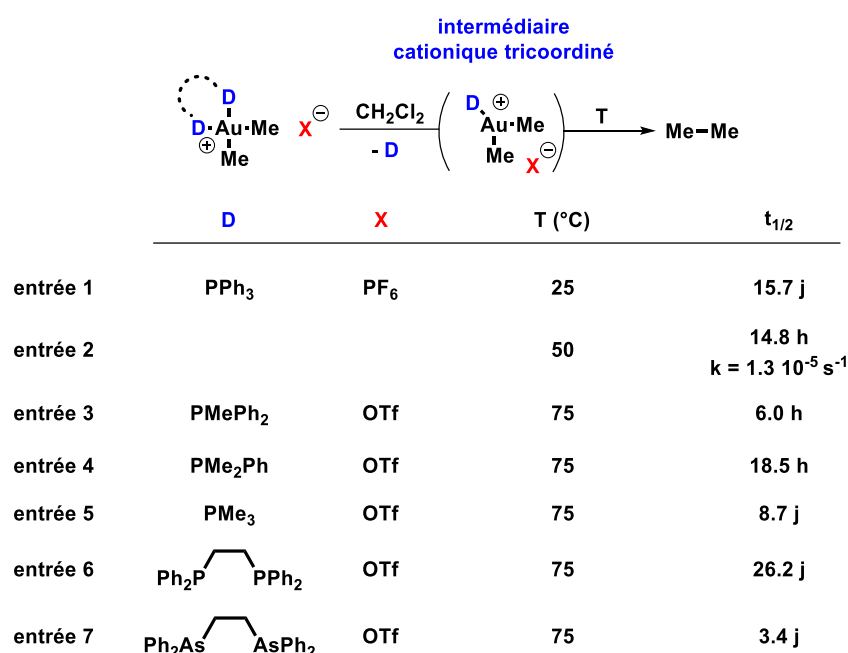
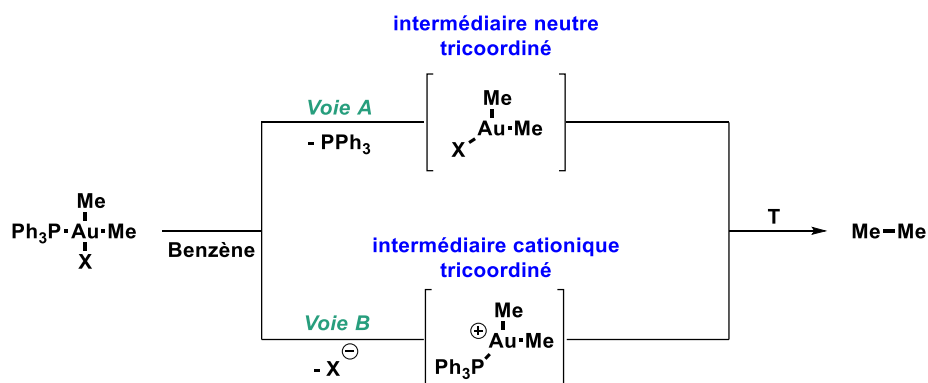


Schéma 11 : Elimination réductrice C(sp³)-C(sp³) de complexes dialkylAu(III) cationique.

Parallèlement à ces travaux, Kochi s'intéresse en 1976 à l'élimination réductrice alkyle-alkyle de complexes dialkylanionoAu^(III) Me₂AuPPh₃X. (**Schéma 12**).²³ Comme pour les deux espèces précédentes, l'inhibition de l'élimination réductrice en présence d'un excès de phosphine suggère un mécanisme par dissociation de la phosphine (Voie A) (**Schéma 12**). Tandis que la nature de l'anion n'a qu'un faible effet dans les études de Tobias, les auteurs observent ici un impact drastique de ces derniers (*cf* tableau **Schéma 12**). La constante de vitesse pour le complexe Me₂AuPPh₃OTf est particulièrement élevée (k > 10 s⁻¹ à 25°C). A l'inverse, le complexe Me₂AuPPh₃Cl se montre remarquablement stable avec une constante de vitesse bien plus faible de 9 · 10⁻⁷ s⁻¹ à 45°C. A notre connaissance les complexes diméthylchloroAu^(III) sont parmi les espèces dialkylAu^(III) les plus stables qui soit. Les résultats de ces études montrent que la vitesse de l'élimination d'éthane diminue avec l'augmentation du pouvoir coordinant de ces anions. Cette tendance met en évidence un autre mécanisme par dissociation de l'anion (Voie B) (**Schéma 12**). Kochi propose donc deux chemins réactionnels en compétition, l'un via la

formation d'un intermédiaire neutre tricoordiné (*Voie A*) et l'autre par l'intermédiaire d'une espèce cationique tricoordinée (*Voie B*).



X	T (°C)	k (s ⁻¹)
OTf	25	> 10
NO ₃	45	3 · 10 ⁻⁴
OAc ^F	45	6 · 10 ⁻⁷
Cl	45	9 · 10 ⁻⁷

Schéma 12 : Élimination réductrice C(sp³)-C(sp³) de complexes dialkylanionoAu^(III).

Presque 40 ans plus tard, des études théoriques ont été réalisées afin de vérifier les conclusions mécanistiques de ses travaux.¹⁰ Les enthalpies d'activation de l'élimination réductrice d'éthane ont été calculées pour les complexes tetracoordinés Ph₃PAuClMe₂ (**IV.19**), [(H₃P)₂AuMe₂]⁺ (**IV.20**) et le complexe tricoordiné Me₂AuCl (**IV.21**) (**Schéma 13**). En accord avec les mesures cinétiques faites par Kochi, l'enthalpie d'activation de l'élimination réductrice du complexe **IV.19** est très élevée (*Voie D*). Comme pour les complexes diarylAu^(III), l'élimination réductrice depuis un complexe tetracoordiné cationique **IV.20** est trouvée plus favorable d'environ 10 kcal.mol⁻¹ (*Voie C*). Néanmoins, il a été démontré par calculs que la dissociation d'une phosphine conduisant à l'intermédiaire neutre tricoordiné **IV.21** permet d'abaisser la barrière d'environ 10 kcal.mol⁻¹ de plus. Selon ces études, le mécanisme le plus probable est donc un mécanisme dissociatif (*Voie A*) passant par la formation d'un intermédiaire neutre tricoordiné adoptant une géométrie de type Y (**IV.21**). Ceci explique également pourquoi l'ajout d'un excès de phosphine vient inhiber le couplage alkyle-alkyle. L'enthalpie de dissociation de la phosphine est trouvée limitante dans ce paradigme avec une valeur déterminée à environ 20 kcal.mol⁻¹. Ainsi, la préférence du système pour la dissociation de la phosphine des complexes bis(alkyl) peut être attribuée à la grande enthalpie d'activation requise pour l'élimination réductrice concertée depuis le complexe **IV.19**.

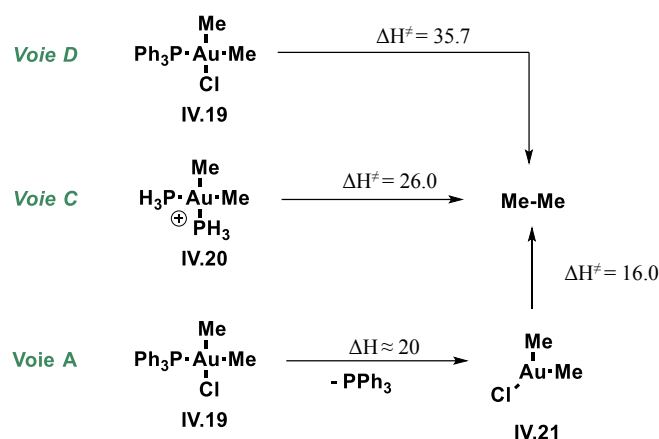


Schéma 13 : Trois mécanismes envisagés pour l'élimination réductrice d'éthane (les enthalpies et enthalpies d'activations sont exprimées en kcal.mol⁻¹)

En 2015 Toste et Raymond vont encore plus loin et développent une nouvelle stratégie permettant l'élimination réductrice de l'éthane par cationisation des complexes dialkylanionoAu^(III).²⁴ Ils développent un complexe supramoléculaire de type « cage » à base de gallium capable de catalyser l'élimination réductrice C(sp³)-C(sp³) depuis un complexe Et₃PAuMe₂I dans le méthanol à 25 °C (**Schéma 14**). Le complexe supramoléculaire polyanionique crée en son sein un microenvironnement hydrophobe capable de stabiliser des espèces cationiques. Le méthanol étant un solvant polaire il ne peut s'insérer dans la cage. Lorsque Et₃PAuMe₂I est ajouté, ce phénomène d'exclusion du solvant agit comme une force entropique entraînant l'encapsulation du complexe d'Au^(III) selon un schéma fonctionnel similaire à celui des enzymes. Au cours de l'encapsulation, un intermédiaire cationique tricoordiné de géométrie Y est généré au sein du catalyseur « cage » tandis que l'halogénure reste à l'extérieur dans le milieu polaire. Une charge catalytique de 10 mol% est suffisante pour observer une accélération considérable de l'élimination réductrice. Des études cinétiques poussées ont permis de mesurer la constante de vitesse de l'élimination d'éthane depuis la constante globale observée. Dans les conditions de la catalyse, le temps de demi-réaction n'est que de 47 s contre 45 jours en absence du complexe supramoléculaire. Soit une réaction environ 80 000 fois plus rapide avec un TON supérieur à 300 (pas de désactivation du catalyseur). La constante de vitesse globale est mesurée à 1.5 10⁻² s⁻¹ tandis que celle calculée depuis le complexe cationique encapsulé est estimée à 1.9 10⁷ s⁻¹. Il s'agit là de l'une des éliminations réductrices C(sp³)-C(sp³) les plus rapides jamais décrites à l'Au(III).

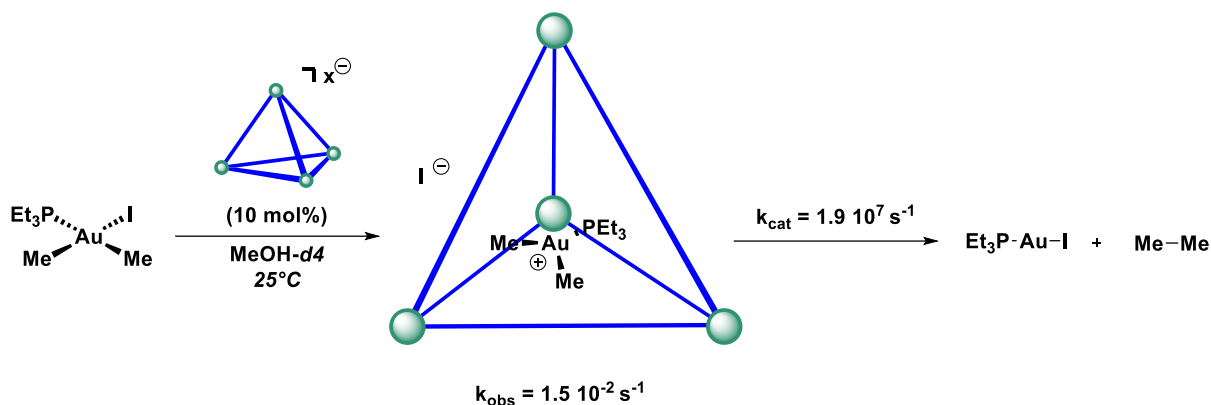


Schéma 14 : Stratégie de microenvironnement supramoléculaire (cage polyanionique à base de Gallium) pour la catalyse de l'élimination $C(sp^3)$ - $C(sp^3)$.

1.1.d - Conclusions : Deux paradigmes pour l'élimination réductrice à l'or

Dès les premières études sur les complexes organométalliques d'Au(III), leur décomposition par voie réductrice a été observée. Avec les récents progrès réalisés sur l'addition oxydante, de nombreux complexes d'Au(III) ont aujourd'hui été préparés et l'élimination réductrice depuis ces plateformes a pu être étudiée. Les travaux cités précédemment montrent que ces complexes sont particulièrement stables. La réticence de ces derniers à s'engager dans des processus d'élimination réductrice concertée apparaît être très dépendante de l'hybridation des carbones directement liés à l'or. Il a été démontré expérimentalement et théoriquement que les couplages aryle-aryle sont énergétiquement plus favorables que les éliminations aryle-alkyle, eux-mêmes plus faciles que les couplages alkyle-alkyle. Ces différences notables s'expliquent par une dichotomie entre deux mécanismes. Les travaux évoqués plus tôt montrent que le chemin réactionnel emprunté dépend de la nature des carbones couplés plus que de la plateforme $R_2Au^{(III)}$ utilisée. Tandis que les couplages $C(sp^2)$ - $C(sp^2)$ s'effectuent depuis des complexes cationiques tétracoordinés, les autres éliminations réductrices $C(sp^3)$ - $C(sp^n)$ ($n = 1, 2$ et 3) se font depuis des intermédiaires tricoordinés (**Schéma 15**).

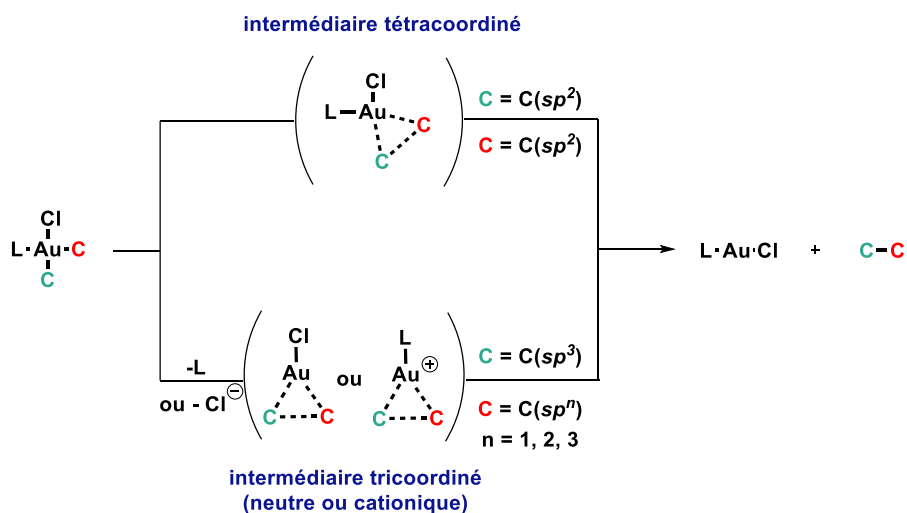


Schéma 15 : Deux paradigmes distincts pour l'élimination réductrice $C(sp^2)-C(sp^2)$ (voie du haut) et les couplages $C(sp^2)-C(sp^3)$ / $C(sp^3)-C(sp^3)$ (voie du bas).

1.2 - Coopération métal/acide de Lewis

L'ensemble de ces travaux (liste non-exhaustive) démontrent que la génération d'espèces cationiques d' $Au(III)$ (tricoordinées ou tétracoordinées) accélère les processus d'éliminations réductrices. La création d'une déplétion électronique au niveau du métal (ligands L pauvres et co-ligands X faiblement coordinants) permet de favoriser le couplage réducteur. C'est dans la lignée de ces résultats que l'assistance par acide de Lewis a été étudiée.

En 2017, le groupe de Toste décrit la synthèse d'un complexe $I\text{Pr}Au(\text{CF}_3)_2\text{Me}$ (**IV.22**) incroyablement stable. Toutefois, la présence d'un acide de Lewis fort ($B(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) en quantité catalytique (20 mol%) conduit à la formation instantanée et quantitative de $\text{Me}-\text{CF}_3$ et $I\text{Pr}Au\text{CF}_3$ (**IV.24**) à température ambiante dans le DCM (*Schéma 17*).²⁵ Même si cette transformation est formellement une élimination réductrice $C(sp^3)-C(sp^3)$, les investigations réalisées par les auteurs concluent à un mécanisme différent de la voie concertée classiquement rencontrée dans ce type de réactivité. En présence d'un piège à fluorure (TMSBr), le complexe **IV.23** est isolé. Lorsqu'une source d'anion fluorure est ajoutée (AgF), la production de $\text{Me}-\text{CF}_3$ et du composé **IV.24** est de nouveau observée. Ensemble, ces résultats impliquent un mécanisme global dans lequel l'abstraction par le $B(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ du fluorure d'un groupement CF_3 de **IV.22** conduit à la formation d'un intermédiaire difluorocarboïde **IV.25**. L'insertion migratoire consécutive d'un fragment alkyl mène à la formation de l'intermédiaire **IV.26** dont l'existence a été prouvée par l'isolement de **IV.23**. Si d'ordinaire les insertions migratoires à l' $Au(III)$ sont très rares, des études DFT montrent que l' α -insertion du difluorocarbène est dans ce cas-ci très favorable ($\Delta H^\ddagger < 4 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Enfin, la substitution nucléophile du groupement CF_2Me de **IV.26**

par le fluorure précédemment abstrait engendre la formation du produit Me-CF₃ et du complexe **IV.24**. Bien qu'efficace, cette réactivité n'en reste pas moins anecdotique.

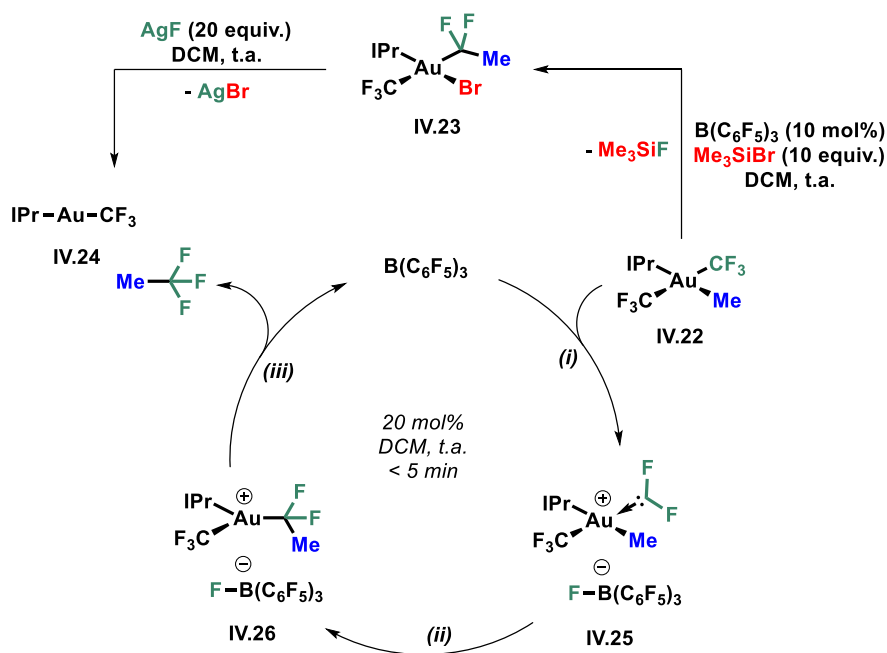


Schéma 17 : Élimination réductrice catalytique de Me-CF₃ par assistance de B(C₆F₅)₃.

Cependant, une série de travaux réalisés sur les complexes diarylPt^(II) permet de mieux généraliser les modes d'action par lesquels un acide de Lewis peut accélérer les processus d'élimination réductrice. Le Pt(II) étant isolobal à l'Au(III), la chimie de l'un est souvent transposable à l'autre. Comme pour les complexes biarylaAu^(III), les espèces biarylPt^(II) sont connues pour être très rétives à l'élimination réductrice. En 2013, Bergman et Tilley décrivent que l'addition de B(C₆F₅)₃ sur un complexe diarylPt^(II)(bpyz) (**IV.27**) accélère drastiquement l'élimination réductrice C(sp²)-C(sp²) (**Schéma 18.II**).²⁶ En fonction du nombre d'équivalent de B(C₆F₅)₃ ajouté sur **IV.27**, plusieurs espèces ont pu être caractérisées en solution (composés **IV.28** et **IV.29**), issues de l'interaction entre le borane et les sites azotés du ligand non-engagés dans la sphère de coordination. L'arrangement *para* des azotes coordonnés et « pendants » présenté par le ligand bipyrazine entraîne par coordination du borane la formation de complexe zwitterionique présentant une forte résonance électronique (délocalisation). Ainsi cette coordination en deuxième sphère module la densité électronique dans la première. La maîtrise du nombre de ces interactions permet le contrôle de l'électrophilie du Pt(II). Ce phénomène est supporté par l'analyse RMN ¹⁹⁵Pt des différentes plateformes (**Schéma 18.I**). Le déplacement chimique observé pour le complexe **IV.27** est de -3197 ppm. Les auteurs indiquent que la coordination d'un équivalent de B(C₆F₅)₃ résulte en la formation du composé **IV.28** possédant une résonance vers -2654 ppm. L'ajout d'un deuxième équivalent conduit au produit **IV.29** résonnant à -2070 ppm. Le déblindage observé est diagnostique d'un appauvrissement en électrons du centre métallique. Les auteurs évoquent même la possibilité de décrire le complexe **IV.29** sous sa forme Pt(IV) (**IV.29'**) afin de rendre compte de sa forte déplétion électronique. L'exaltation de l'électrophilie du métal a pour conséquence une

accélération importante de l'élimination de 4,4'-CF₃-biphényle (**Schéma 18.II**). En présence d'un excès de bis(triméthylsilyl)acétylène (BTMSA) facilitant le couplage biaryle (stabilisation du complexe de Pt(0) résultant par coordination π), le complexe **IV.27** se réduit avec une constante de vitesse de $8.97 \cdot 10^{-6} \text{ M.s}^{-1}$ à 110°C. En présence de deux équivalents de B(C₆F₅)₃, la constante de vitesse à 45°C est de $1.74 \cdot 10^{-4} \text{ M.s}^{-1}$. L'extrapolation du modèle cinétique développé met en évidence une réaction 64 000 fois plus rapide en présence de deux équivalents d'acide de Lewis.

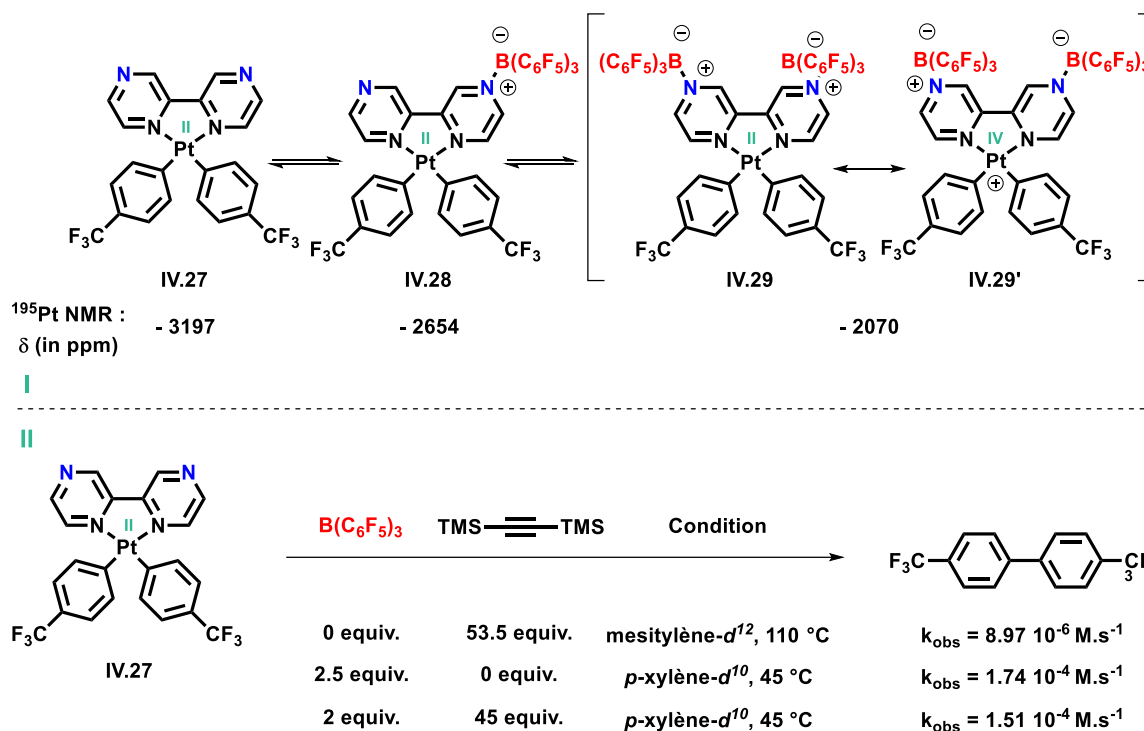


Schéma 18 : **I**. Modulation de l'électrophilie du complexe biarylPt(II)(bpyz) par coordination de B(C₆F₅)₃ en deuxième sphère. **II**. Élimination réductrice C(sp²)-C(sp²) accélérée en présence de deux équivalents ou plus de B(C₆F₅)₃.

En 2015, une étude très similaire fut publiée par la même équipe.²⁷ Dans ces travaux, les auteurs s'intéressent à l'impact de plusieurs acides de Lewis dérivés de bis(catechol)silicates et de diarylzinc sur le processus d'élimination réductrice à partir du complexe (p-CF₃-Ph)₂Pt(bpym). Cette fois-ci, l'arrangement des azotes présenté par le ligand bipyrimidine conduit à une coordination bidente de l'acide de Lewis (complexes **IV.31**, **IV.32** et **IV.33**). Les auteurs montrent d'abord que l'enthalpie libre de coordination diminue (processus exothermique) avec l'acidité de Lewis (**Schéma 19.I**). Néanmoins l'étude cinétique de l'élimination réductrice de 4,4'-CF₃-biphényle depuis le complexe **IV.30** dévoile un mécanisme différent de celui énoncé dans les premiers travaux (**Schéma 18**). Les auteurs remarquent dans un premier temps que la vitesse d'élimination réductrice augmente en présence d'un excès de BTMSA. D'autre part, plus la force de coordination de l'acide est forte et plus la vitesse de réaction est grande (**Schéma 19.II**). Sur la base des modèles cinétiques développés, les auteurs concluent que la coordination d'un acide de Lewis sur la bipyrimidine mène à la dissociation du ligand entraînant la

formation de l'intermédiaire **IV.34** par échange de ligand avec le BTMSA (*Schéma 19.II*). L'élimination réductrice est accélérée car énergétiquement plus favorable depuis cette plateforme.

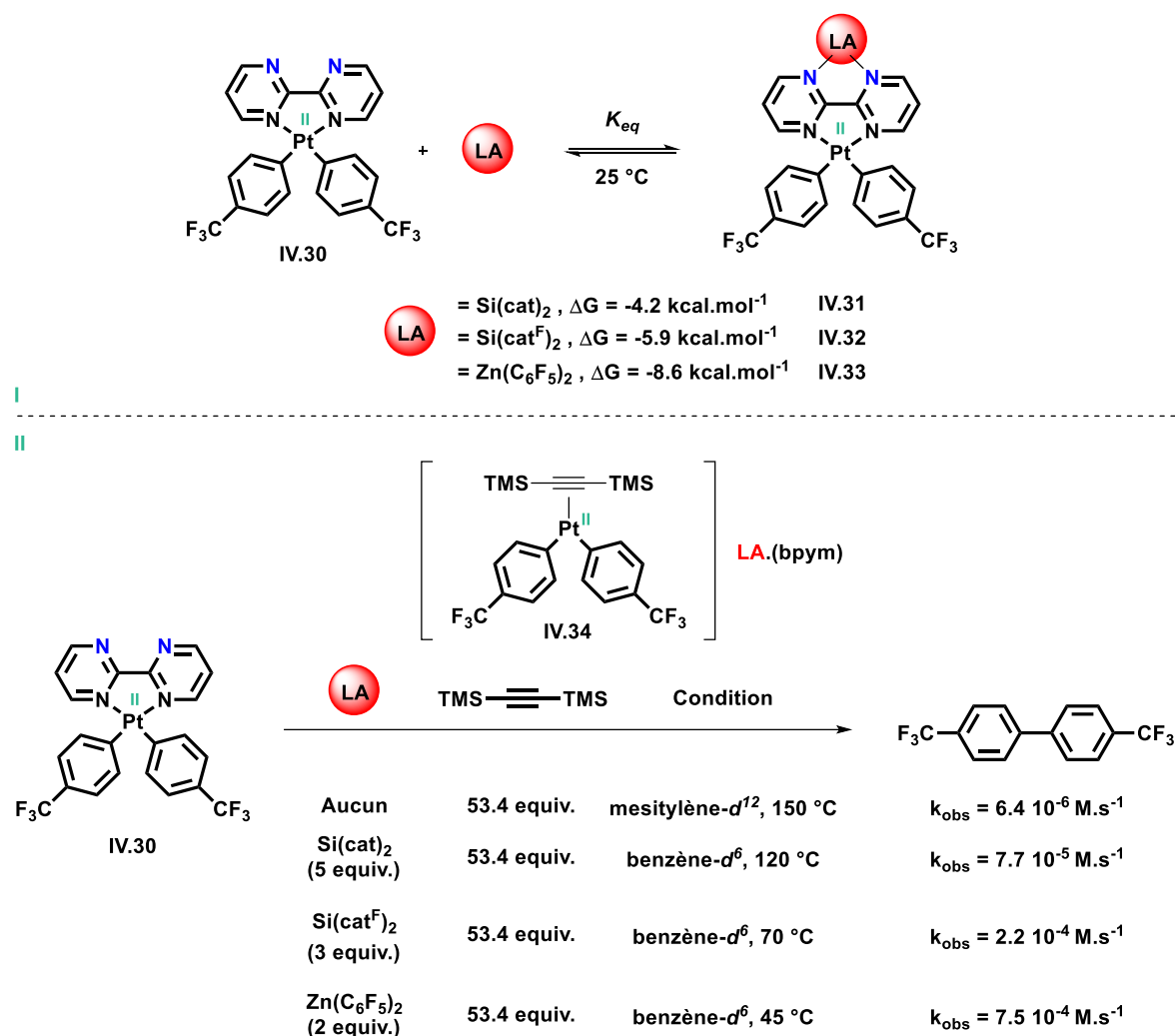


Schéma 19 : I. Paramètres thermodynamiques de la coordination en deuxième sphère d'acides de Lewis sur le complexe $(p\text{-CF}_3\text{-Ph})_2\text{Pt}(\text{bpym})$ **II.** Elimination réductrice $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-C}(\text{sp}^2)$ accélérée en présence d'acides de Lewis et de bis(trimethylsilyl)acétylène.

Dans ces deux études, Bergman et Don Tilley mettent en évidence une accélération du couplage biaryle par assistance d'un acide de Lewis opérant en deuxième sphère de coordination. Toutefois une interaction directe de l'acide de Lewis avec le métal a été montrée possible.²⁸ L'ajout de $\text{Zn}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ sur des complexes diarylPt^(II) conduit à la formation de nouvelles espèces présentant une interaction dative Pt→Zn. Néanmoins, la nature de l'interaction Z semble grandement dépendre du ligand auxiliaire. Tandis que le complexe $(\text{phen})\text{Pt}(t\text{Bu-Ph})_2$ (**IV.35**) présente une interaction apicale avec l'acide, un complexe analogue $(\text{dmpe})\text{Pt}(t\text{Bu-Ph})_2$ (**IV.36**) coordine l'acide via une interaction pontée par les carbones en position *ipso* des aryles portés par le platine (*Schéma 20.II*). Les structures des complexes résultants **IV.37** et **IV.38** ont été déterminées par diffraction des rayons-X et des études DFT ont montré que l'interaction Z apicale dans le complexe **IV.37** serait principalement issue d'une donation de l'orbitale dz^2 remplie du platine dans une orbitale p vide du zinc. Dans le cas du complexe **IV.38**,

l'interaction Z est supportée par la coordination des C_{ipso} sur le métal. L'interaction Pt→Zn est conséquemment plus faible dans le cas de **IV.38** compte tenu de la distance imposée entre le métal et l'acide par les carbones pontants. La thermolyse du complexe **IV.35** ne montre aucune réaction dans le benzène après 48 heures à 200°C (**Schéma 20.I**). L'ajout de 10 équivalents de $Zn(C_6F_5)_2$ provoque une élimination réductrice quantitative de 4,4'-*t*Bu-biphényle en 15 minutes à seulement 60°C. Les auteurs démontrent dans ces travaux que la coordination directe d'un acide de Lewis avec le métal exalte suffisamment l'électrophilie de celui-ci pour favoriser l'élimination $C(sp^2)-C(sp^2)$ d'aryles riches en électrons. Par ailleurs, la thermolyse (60°C pendant 65 h) du complexe **IV.36** présentant une interaction Z plus faible conduit aux composés **IV.39** et $Zn(tBu-Ph)_2$ par échange d'aryles. Ce constat souligne le rôle crucial de la nature de l'interaction sur le contrôle de la réactivité.

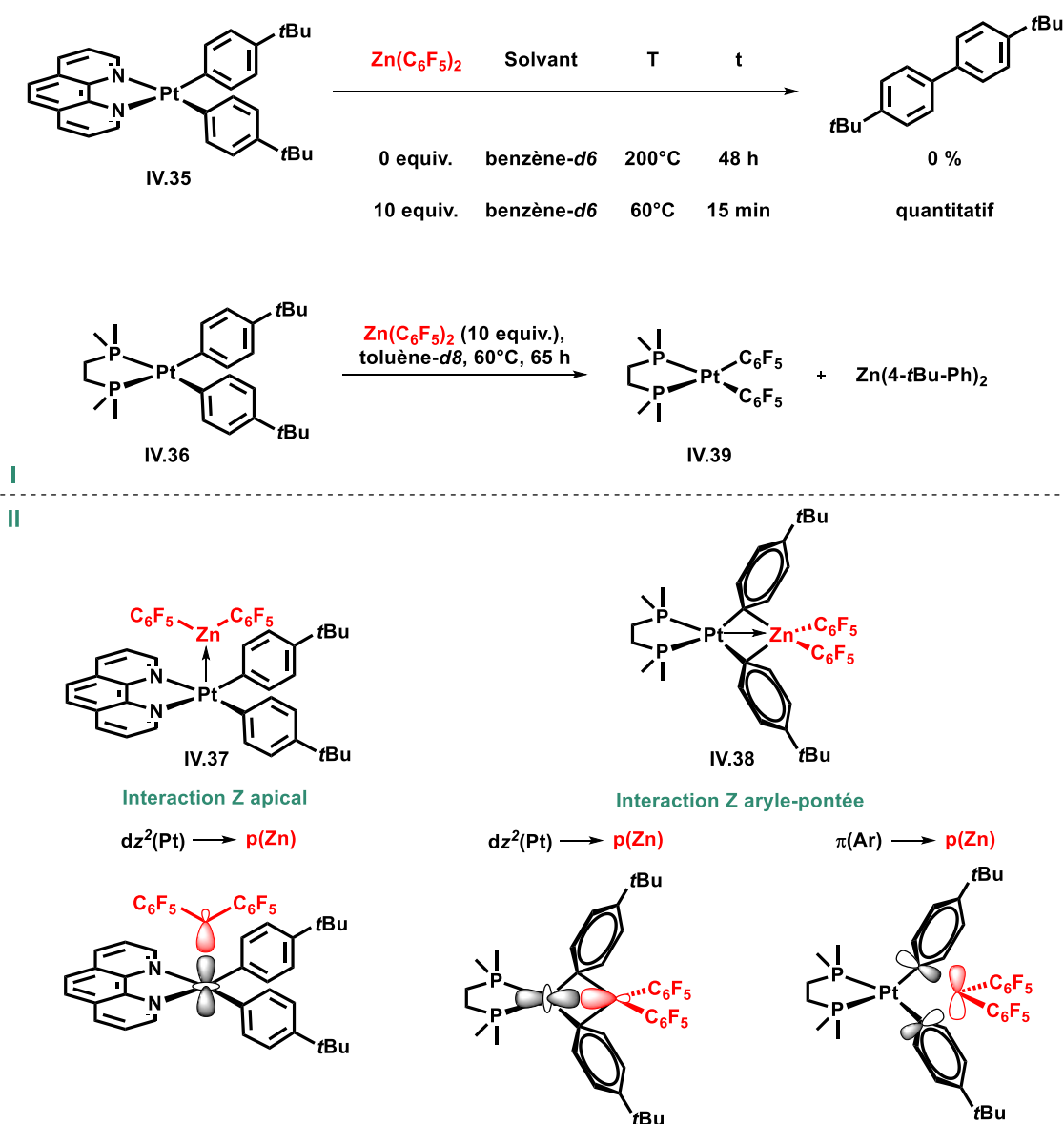


Schéma 20 : **I**. Nature de l'interaction Z entre $(phen)Pt(tBu-Ph)_2$, $(dmpe)Pt(tBu-Ph)_2$ et $Zn(C_6F_5)_2$. **II**. Thermolyse des complexes **IV.35** et **IV.36** en présence d'un excès de $Zn(C_6F_5)_2$.

Au regard des connaissances accumulées, l'assistance par acide de Lewis semble être une stratégie appropriée pour faciliter l'élimination réductrice. Si le mode d'action de ce dernier peut varier, la cause de l'accélération observée est toujours la même. L'interaction de l'acide de Lewis avec le complexe (ligand ou métal) entraîne un transfert de densité électronique du métal vers l'accepteur. Cette déplétion électronique du centre métallique rend le processus d'élimination énergétiquement plus accessible.

II - Objectifs initiaux et approches

Parmi les approches présentées dans cette partie introductive, bon nombre d'entre elles reposent sur la cationisation de l'Au(III). Les plus efficaces montrent une dissociation forte des paires d'ions générées. Les ligands ambiphiles ont montré maintes fois leur aptitude à abstraire un co-ligand du métal vers l'accepteur pour générer des complexes zwitterioniques (*cf.* introduction **Chapitre III**). Même si ce phénomène est rarement observé dans le cas des phosphines boranes, les travaux évoqués dans le **Chapitre III** démontrent la capacité de phosphine borane fortement acide à abstraire un fragment organique de l'Au(I) vers le bore. Il est donc raisonnable d'envisager que cette abstraction soit transposable aux systèmes Au(III)/PB. Dans ce cas, l'abstraction d'un anion chlorure depuis un complexe (PB)AuR₂Cl (**A**) entraînerait la cationisation de l'or et faciliterait le couplage réducteur C-C (**Schéma 21.Voie A**).

D'autre part, les travaux réalisés par Bergman et Don Tilley démontrent qu'une interaction σ -donneuse Pt \rightarrow Zn génère une déplétion électronique rendant énergétiquement accessible le couplage réducteur de biaryle (**Schéma 20.I**). Les travaux reportés dans le **Chapitre II** mettent en évidence la capacité des phosphines boranes à agir comme ligand LZ avec l'Au(I). Par conséquent, la présence d'une liaison Au(III) \rightarrow B dans **B_{ZN}** pourrait avoir un effet positif sur l'élimination réductrice de deux fragments organiques (**Schéma 21.Voie B**).

Dans les deux cas, la modulation de l'acidité de Lewis du bore pourrait avoir un impact et sera étudiée.

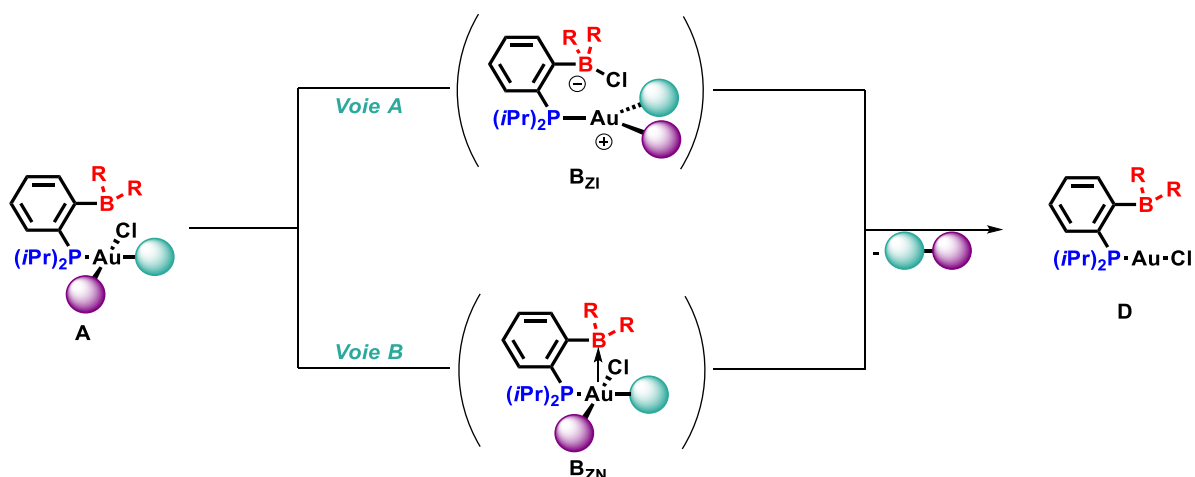


Schéma 21 : Deux modes de coordination accessibles pour l'Au(III) avec une mono-phosphine borane. Deux modes d'actions envisagés pour l'élimination réductrice.

Parmi les complexes d'Au(III) portant deux fragments organiques, les espèces dialkylanionoAu^(III) sont les plus stables. Par exemple, le complexe Ph₃PAuMe₂Cl élimine l'éthane très lentement avec une constante de vitesse d'environ $9 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ dans le benzène à 45°C (*Schéma 12*). A titre de comparaison, le couplage biaryle depuis le complexe Ph₃PAu(*p*-F-Ph)₂Cl s'opère beaucoup plus rapidement à -52°C avec une constante de vitesse de $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (*Schéma 5*). Les couplages C(*sp*³)-C(*sp*³) représente donc un réel défi en chimie de l'or et des autres métaux de transitions en général. La grande majorité des travaux qui y ont été consacré porte plus précisément sur l'élimination réductrice de l'éthane. Dans ce cadre, les ligands ambiphiles n'ont jamais été étudiés. Pourtant leur utilisation est pertinente et légitime puisque leur coordination sur l'Au(I) a montré leur capacité à générer des interactions Au→B ou à abstraire des co-ligands pour former des espèces zwitterioniques. D'après la littérature, ces deux cas semblent propices à l'élimination réductrice.

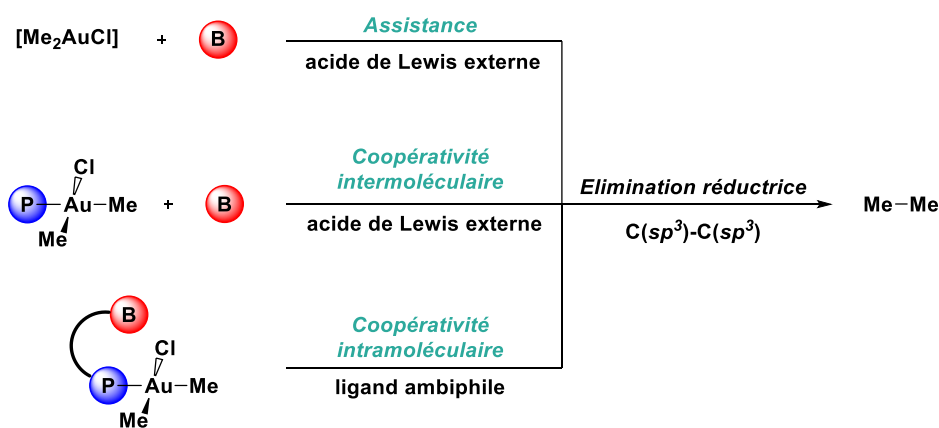


Schéma 22 : Elimination réductrice $C(sp^3)-C(sp^3)$ par assistance d'un acide de Lewis (système bimoléculaire) et par coopérativité avec les phosphines boranes.

Dans un premier temps, une série de monophosphines boranes a été synthétisée par variation de la substitution du fragment borane. Leur coordination sur un précurseur $Me_2Au^{(III)}Cl$ stable a ensuite été étudiée (*Schéma 22*). Les complexes résultants se sont avérés instables à température ambiante et se décomposent par élimination d'éthane. Comme attendu, la cinétique réactionnelle montre une forte dépendance à l'électrophilie du fragment accepteur suggérant la participation du bore dans la transformation. Des études théoriques ont permis de dégager un mode d'action plausible du ligand ambiphile faisant intervenir un phénomène de coopérativité « intramoléculaire » entre l'Au(III) et le bore. Afin d'évaluer l'effet de cette coopérativité « intramoléculaire » des monophosphines boranes sur le couplage $C(sp^3)-C(sp^3)$, ces résultats ont été comparés à des systèmes mettant en jeu des acides de Lewis externes. Le processus d'élimination réductrice $Me-Me$ a avant tout été examiné pour des réactions bimoléculaires associant $[Me_2AuCl]$ et un accepteur (borane) externe. Plusieurs accepteurs d'acidités différentes ont été employés afin d'évaluer le phénomène d'assistance (*Schéma 22*). Dans un second temps, l'impact de systèmes donneur/accepteur a été étudié. Pour ce faire, le couplage $Me-Me$ a

été étudié depuis un complexe R_3PAuMe_2Cl en présence d'acide de Lewis (**Schéma 22**). Cette deuxième étude a permis de mettre en évidence l'effet du bore dans un phénomène de coopérativité « intermoléculaire ». Dans un souci d'efficacité du discours, les études menées sur l'élimination $C(sp^3)$ - $C(sp^3)$ en présence d'acides de Lewis externes seront tout d'abord présentées. Les travaux réalisés depuis les monophosphines boranes seront ensuite discutés. De cette manière, les effets de la coopérativité « intramoléculaire » pourront directement être mis en lumière par comparaison.

III - Etudes préliminaires

III.1 – Elimination réductrice depuis [Me₂AuCl]

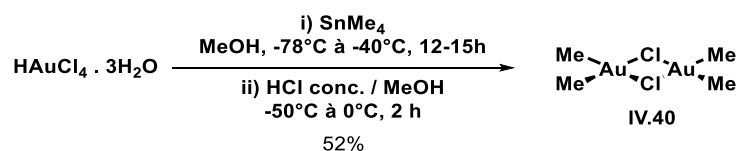


Schéma 23 : Synthèse du dimère de Schmidbaur [Me₂AuCl]₂ (**IV.40**).

Le dimère **IV.40** a été préparé selon une voie de synthèse inspirée de celle décrite par le groupe de Schmidbaur (*Schéma 23*).²⁹ Un léger excès de tétraméthylétain est ajouté à une solution d'acide tetrachloroaurique dans le méthanol préalablement refroidi à -78°C. Le milieu réactionnel est ensuite laissé lentement revenir à -40°C sur la nuit avant d'être neutralisé par ajout à froid (-50°C) d'une solution d'acide chlorhydrique dans le méthanol. L'évaporation des volatiles suivis d'une extraction au pentane permet l'obtention produit pur sous forme d'un solide blanc avec 52% de rendement isolé.

Une fois le dimère [Me₂Au^(III)Cl]₂ (**IV.40**) en mains, deux équivalents d'acide de Lewis ont été ajoutés et leur impact sur la cinétique d'élimination réductrice C(sp³)-C(sp³) a été investigué. Le choix des acides employés est crucial au vue de la nature comparative de ces études. L'objectif étant toujours d'étudier des systèmes les plus fidèles à ceux générés avec les phosphines boranes, la nature (composition, dureté, etc...) et la force de l'accepteur sont à considérer. Par la suite, un rappel sera fait sur les différentes méthodes utilisées pour définir l'acidité de Lewis d'un composé organique.

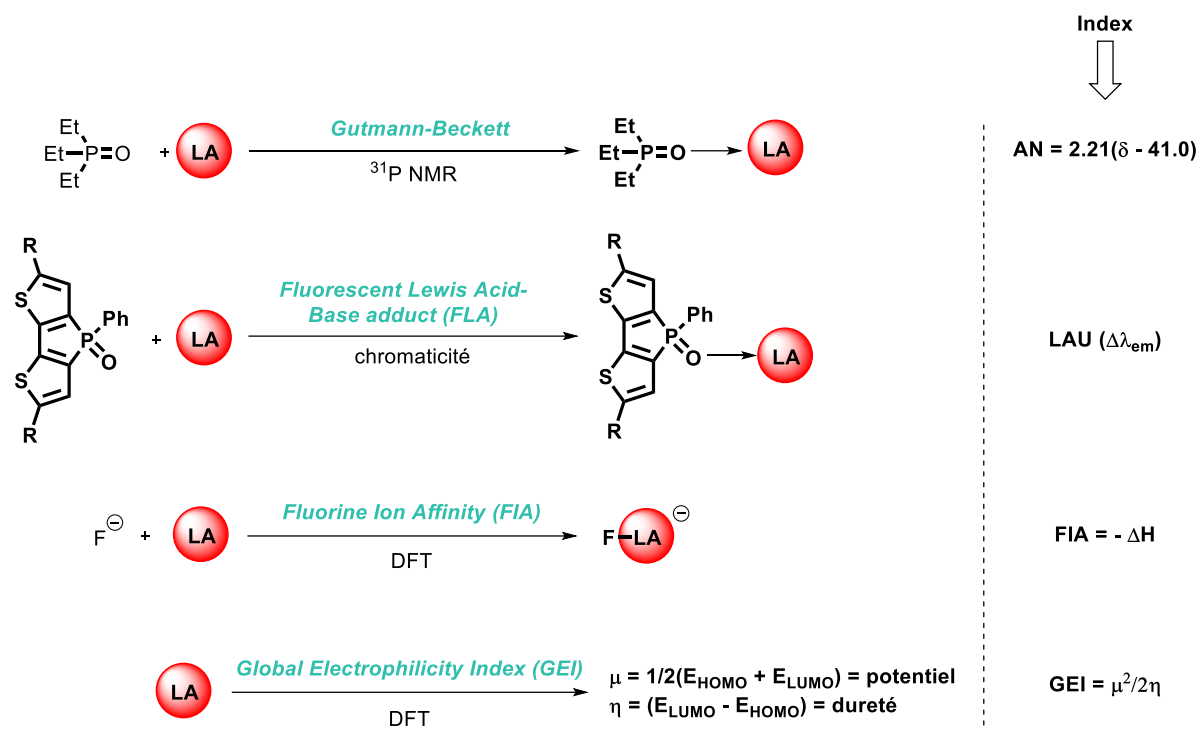


Schéma 24 : Rappel sur les différentes méthodes communément utilisées pour évaluer l'acidité de Lewis d'un composé organique.

L'intensification de l'utilisation d'acides de Lewis en chimie a poussé la communauté scientifique à trouver des méthodes générales pour évaluer de manière comparative l'acidité des composés organiques entre eux. En 1983, Lewis définit un acide comme une entité pouvant interagir avec la paire libre d'une autre molécule (base de Lewis) pour former un adduit plus stable.³⁰ La quasi-totalité des méthodes développées aujourd'hui consiste à évaluer expérimentalement ou théoriquement les forces d'interactions entre un même donneur et une série d'accepteurs de paires d'électrons. Plus cette dernière sera forte et plus l'accepteur sera acide. Plusieurs échelles ont ainsi pu être établies en fonction de la technique utilisée pour sonder cette force d'interaction. La première méthode et la plus communément utilisée fut élaborée par Gutmann et Beckett et consiste à évaluer la variation de déplacement chimique en RMN ³¹P de l'oxyde de triéthylphosphine en présence d'un acide de Lewis donné (**Schéma 24**).^{30,31} De là est défini un « nombre accepteur » (AN). D'autres méthodes conceptuellement similaires sont par la suite apparues principalement basées sur la RMN ¹H et ²H.³²⁻³⁴ Néanmoins ces méthodes sont parfois jugées inadéquates pour décrire l'interaction donneur-accepteur. En effet la RMN sonde les électrons de cœur tandis que l'acidité est un phénomène impliquant les électrons de valence. Pour pallier ce problème, une alternative consiste à utiliser des bases de Lewis fluorescentes telles que les oxydes de dithiényloxydes fortement conjugués (**Schéma 24**).³⁵ La formation d'un adduit avec un acide de Lewis altère la polarisation de la liaison P=O et impacte directement l'énergie de la LUMO des systèmes conjugués. Plus l'interaction est forte, plus la LUMO est stabilisée (meilleur recouvrement entre σ*_{P=O} et π*_{dithiényloxyde}) et un déplacement batho-chrome est observé dans le spectre d'émission. L'étude de la chromaticité d'un adduit permet d'attribuer une « unité d'acidité de Lewis »

(LAU) à chaque accepteur et de les comparer entre eux. Toutefois ces méthodes ne sont pas prédictives et parfois difficiles à mettre en œuvre. D'autres échelles ont donc été développées sur la base d'études théoriques. Le calcul de l'affinité d'un accepteur pour un ion fluorure est une méthode efficace et souvent employée pour estimer son acidité (FIA) (*Schéma 24*).³⁶ Bien que ces échelles soient fondées sur une interaction reflétant l'acidité de l'accepteur, ce phénomène est intrinsèquement dépendant de la nature de la base et de l'acide de Lewis (dureté, électronégativité, ...). Par conséquent un biais est implémenté lors de la classification. Néanmoins des calculs DFT permettent d'estimer directement l'électrophilie globale d'un composé (GEI) et confère un caractère plus universel à ces mesures (*Schéma 24*).^{37,38}

Pour démarrer nos études préliminaires, deux boranes commercialement disponibles et d'acidités très différentes ont donc été choisis. Quelque soit l'échelle considérée, il apparaît de manière univoque que $B(C_6F_5)_3$ est bien plus acide que BPh_3 (*Tableau 1*). Ces candidats se placent donc idéalement pour conclure quant à l'impact de l'acidité sur l'élimination réductrice.

Acide de Lewis	AN	LAU	FIA (kJ/mol)	GEI (eV)
BPh_3	0,572	55,0-69,6	344,7	1,874
$B(C_6F_5)_3$	0,717	76,7-82,0	452,6	3,78

Tableau 1 : Index d'acidité de Lewis BPh_3 et $B(C_6F_5)_3$ déterminés par différentes méthodes : Gutmann-Beckett (AN = acceptor number), Fluorescent Lewis Acid-Base adduct (LAU = Lewis acid unit), Fluoride Ion Affinity (FIA) et Global Electrophilicity (GEI = global electrophilicity index).³⁷

Bien que stable à l'état solide à température ambiante, le composé **IV.40** se dégrade spontanément en solution à cette même température pour former un précipité noir (probablement de l'or métallique) et de l'éthane (visible en RMN 1H) (*Schéma 25*). L'éthane étant un gaz que partiellement soluble dans le $CDCl_3$ et le produit auré étant inconnu et indétectable par RMN, un suivi quantitatif de la transformation n'est possible qu'à partir de **IV.40** en RMN 1H . Cette dernière se traduit par la disparition des signaux Au-Me à 1.33 ppm et l'apparition de l'éthane à 0.88 ppm. La conversion a pu être estimée depuis la disparition du dimère en présence d'un étalon interne, le tétrachloroéthane (TCE). Les tests ont été réalisés à l'abri de la lumière dans les mêmes conditions avec une quantité de matière de 0.0762 mmol et une concentration fixe de 0.127 M (toutes deux définies par atome d'or). Ces expériences ont également été lancées dans des tubes RMN pression avec un volume fixe en solution de 0.6 mL pour limiter l'impact du dégagement gazeux sur la cinétique de la réaction. En l'absence de borane, 94% de conversion est atteint après 188 heures à température ambiante. En présence de d'un équivalent de BPh_3 par atome d'or, seulement 73% de conversion est observée en 255 heures. Néanmoins, une réaction plus rapide se produit dans le cas où $B(C_6F_5)_3$ est ajouté, avec une conversion de 98% en 115 heures. Ces résultats démontrent un impact de l'acide de Lewis sur la réactivité. Les

boranes ne sont donc pas spectateurs : un effet négatif difficilement rationalisable de BPh_3 (acide faible) et un effet positif dans le cas de $B(C_6F_5)_3$ (acide fort). Par conséquent l'assistance ne semble être possible qu'à partir d'un certain degré d'acidité.

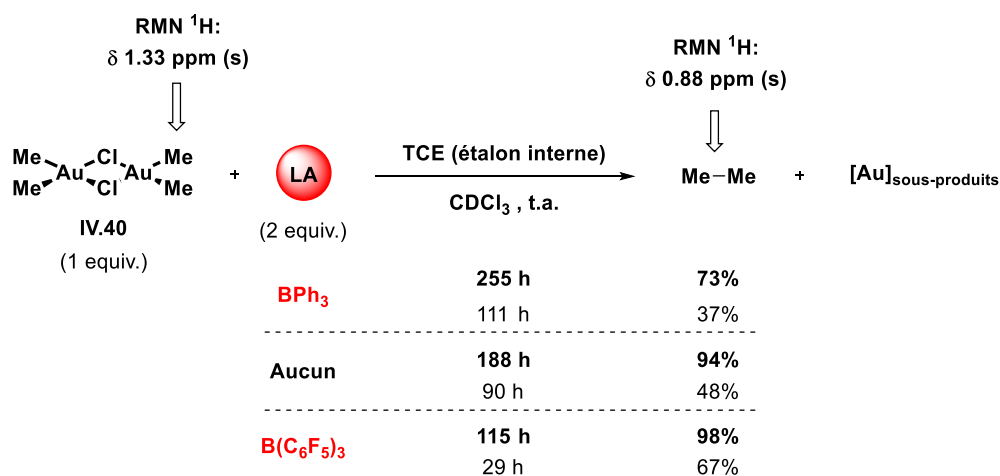


Schéma 25 : Elimination réductrice spontanée de l'éthane depuis **IV.40** et assistée par acide de Lewis (BPh_3 et $B(C_6F_5)_3$).

III.2 – Elimination réductrice depuis $(R_3P)AuMe_2Cl$

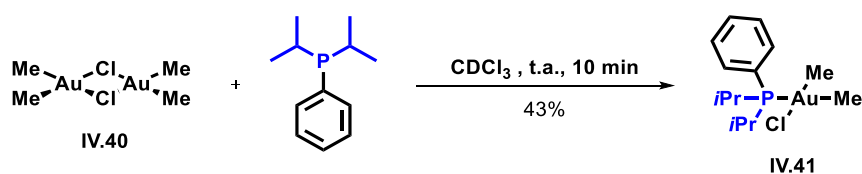


Schéma 26 : Synthèse du complexe $(iPr_2PhP)Au^{(III)}Me_2Cl$ (**IV.41**).

Le complexe $(iPr_2PhP)AuMe_2Cl$ utilisé pour l'étude de l'élimination réductrice assistée par acide de Lewis a été préparé à partir de la diisopropylphénylphosphine correspondant à l'analogue non-boré des monophosphines boranes à espaceur *ortho*-phénylène. L'utilisation de cette phosphine permet de conserver au maximum les propriétés stériques et électroniques du fragment donneur et constitue donc une référence fiable pour l'analyse comparative des systèmes coopératifs inter- et intramoléculaire. Pour ce faire, deux équivalents de iPr_2PhP sont ajoutés à un équivalent du dimère **IV.40** (**Schéma 26**). Un suivi par RMN $^{31}P\{^1H\}$ montre instantanément la conversion totale de iPr_2PhP résonnant à 11 ppm en faveur de la formation d'une nouvelle espèce observée à 48 ppm. Ce déblindage de 40 ppm environ est en chimie de l'or très significatif de la coordination du ligand phosphorée à l' $Au(III)$. Par ailleurs, la RMN 1H indique la disparition du singulet à 1.33 ppm correspondant aux Au-Me de **IV.40** et l'apparition de deux nouveaux doublets à 1.16 ($^3J_{PH} = 8.8$ Hz) et 0.93 ppm ($^3J_{PH} = 7.4$ Hz). Une analyse HSQC (1H - ^{13}C) établit une corrélation entre le premier proton à 1.16 ppm et un carbone visible en RMN $^{13}C\{^1H\}$ à

21.6 ppm (d, $^2J_{PC} = 111.2$ Hz, Au-CH_{3trans}) et une autre entre le proton à 0.93 ppm et un carbone à 9.5 ppm (d, $^2J_{PC} = 5.2$ Hz, Au-CH_{3cis}). L'inéquivalence des CH₃ suggère fortement la formation d'une espèce **IV.41** présentant les deux fragments méthylides en positions *cis* l'un de l'autre. Par ailleurs, les couplages permettent d'attribuer le premier jeu de signaux (1.16 ppm ; 21.6 ppm) au méthyle situé en *trans* de la phosphine et le deuxième (0.93 ppm ; 9.5 ppm) à celui en position *cis*. Le produit **IV.41** fut isolé avec 43% de rendement par cristallisation depuis un mélange pentane/CDCl₃ placé à -20°C pendant 1 semaine.

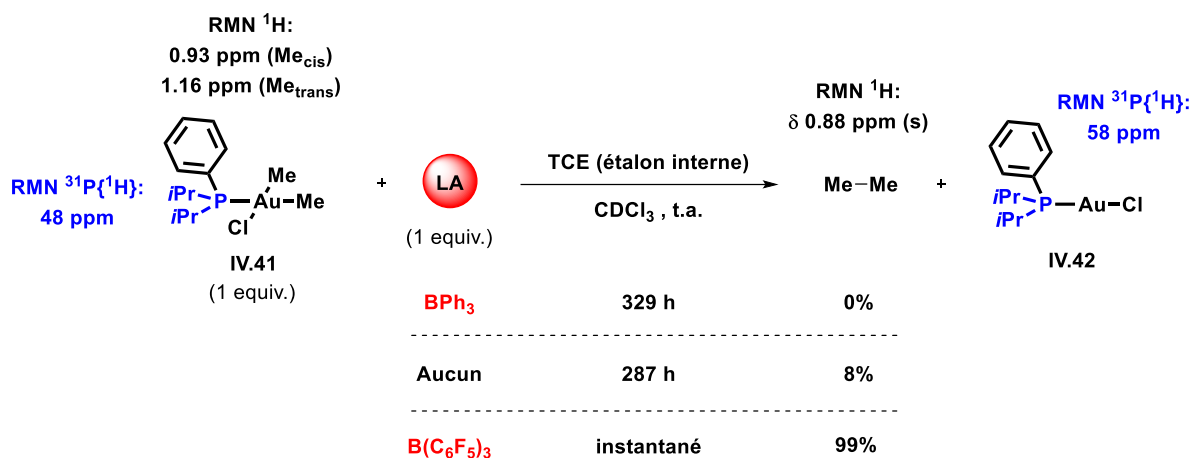


Schéma 27 : Élimination réductrice d'éthane depuis **IV.41** en présence ou non d'acide de Lewis (BPh₃ et B(C₆F₅)₃).

L'élimination réductrice de l'éthane depuis **IV.41** a ensuite été étudiée. Une solution de **IV.41** (0.0762 mmol) dans 0.6 mL de CDCl₃ (0.127 M) a été préparée dans un tube RMN pression. Un suivi par RMN ³¹P{¹H} et ¹H montre une faible conversion de **IV.41** ($\delta(^{31}\text{P})$: 48 ppm ; $\delta(^1\text{H})$: 3.04 ppm (CH_{iPr}), 1.16 ppm (Me_{trans}) et 0.93 ppm (Me_{cis})) vers la formation d'une nouvelle espèce **IV.42** ($\delta(^{31}\text{P})$: 58 ppm ; $\delta(^1\text{H})$: 2.49 ppm (CH_{iPr})) et d'éthane. Ces données suggèrent fortement l'occurrence d'une élimination réductrice conduisant au dégagement d'éthane et la formation de *iPr*₂PhAuCl (**Schéma 27**). Le complexe **IV.42** fut préparé indépendamment et caractérisé par RMN multinoyaux. La comparaison de sa signature spectroscopique avec les données RMN obtenues sur le mélange réactionnel vient confirmer ce scénario. Comme précédemment, la conversion de **IV.41** fut évaluée à partir du TCE. Celle-ci n'est que de seulement 8% après 287 heures. En accord avec les travaux discutés plus tôt dans la partie introductive, ces observations confirment la grande stabilité des complexes (phosphine)AuMe₂Cl. Il est intéressant de noter qu'aucune réaction n'est observée en présence d'un équivalent de BPh₃, même après 329 heures. Néanmoins, l'ajout de B(C₆F₅)₃ conduit instantanément à un dégagement gazeux (l'éthane) et à la formation quantitative de **IV.42**. Là encore une accélération considérable est observée dans le cas d'une assistance par acide fort.

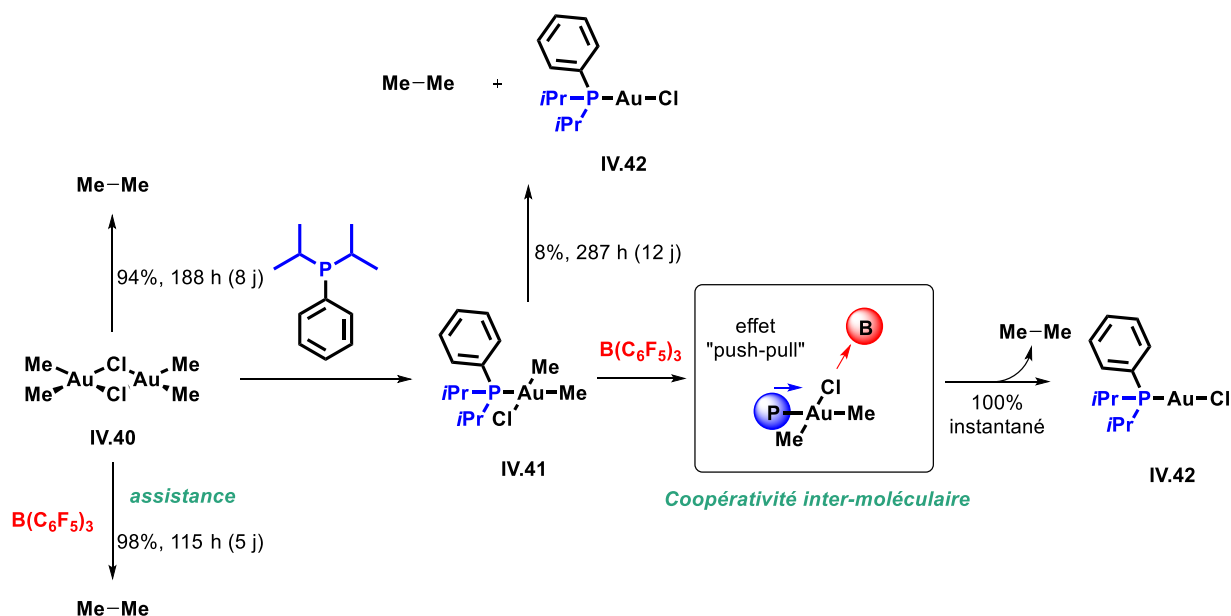


Schéma 28 : Synergie entre $i\text{Pr}_2\text{PhP}$ et $\text{B(C}_6\text{F}_5)_3$ lors de l'élimination réductrice de l'éthane depuis $(i\text{Pr}_2\text{PhP})\text{AuMe}_2\text{Cl}$.

Rappelons que la seule présence d'un ligand fortement donneur tel que $i\text{Pr}_2\text{PhP}$ entraîne un ralentissement considérable de l'élimination réductrice. En présence de $i\text{Pr}_2\text{PhP}$ coordonné à l'Au(III) et de $\text{B(C}_6\text{F}_5)_3$ fortement acide de Lewis, une synergie entre les antagonistes semble opérer puisqu'une accélération phénoménale est observée (**Schéma 28**). Etant donné que les couplages $\text{C}(sp^3)\text{-C}(sp^3)$ sont favorisés depuis des intermédiaires cationiques tricoordinés, il est possible qu'un effet « push-pull » facilite la dissociation de la liaison Au-Cl et soit à l'origine de la coopérativité « intermoléculaire » démontrée ici (**Schéma 28**).

Toutefois l'équipe de Stephan montre à plusieurs reprises que des phosphines donneuses (même encombrées) peuvent réagir avec des boranes déficients en électrons pour générer des adduits phosphonium borate. Dans le cas précis où le borane pauvre est $\text{B(C}_6\text{F}_5)_3$, les auteurs observent l'addition nucléophile aromatique de la phosphine en *para*-position d'un groupement C_6F_5 conduisant à la formation de zwitterions de la forme $\text{R}_3\text{P-C}_6\text{F}_4\text{-BF(C}_6\text{F}_5)_2$.^{39,40} Certaines de ces espèces ont été revendiquées dans des brevets comme activateurs de catalyseur pour la polymérisation. Bien qu'aucune trace de cette adduit n'a pu être observé au cours de la réaction, nous avons tenu à s'assurer que ces phosphoniums borates sont inactifs dans cette transformation.



Schéma 29 : Elimination réductrice de l'éthane par assistance de $\text{B(C}_6\text{F}_5)_3$ et coopérativité intermoléculaire $i\text{Pr}_2\text{PhP/B(C}_6\text{F}_5)_3$.

Pour le vérifier, le composé **IV.43** a été préparé selon une méthode inspirée de ces travaux.⁴⁰ Un équivalent de *i*Pr₂PhP a été ajouté à une solution de B(C₆F₅)₃ dans le toluène (*Schéma 29*). Un contrôle par RMN ³¹P{¹H} après 4 heures à température ambiante indique la formation d'une nouvelle espèce fortement déblindée (δ 11 ppm pour *i*Pr₂PhP) résonnant à 43 ppm sous la forme d'un heptuplet (³J_{PF} = 2*⁴J_{PF} = 5.3 Hz). Une analyse RMN ¹¹B{¹H} révèle quant à elle l'apparition d'un doublet à -0.5 ppm (¹J_{BF} = 60.0 Hz). Les couplages observés sont très caractéristiques des adduits ciblés. La succession de précipitation dans le pentane et de cristallisation dans un mélange DCM/pentane à -20°C ont permis l'isolement de **IV.43** avec 67% de rendement.

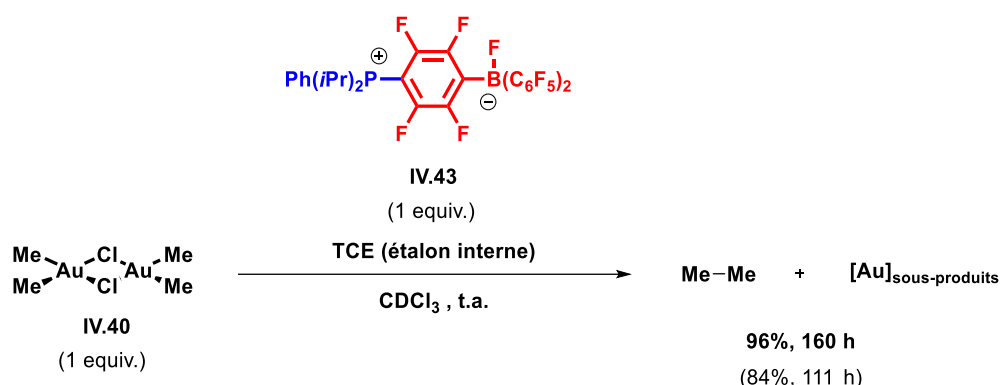


Schéma 30 : Elimination réductrice de l'éthane en présence d'un équivalent de **IV.43**.

Une expérience de contrôle a ensuite été réalisée dans laquelle l'élimination réductrice de l'éthane a été examinée en présence d'un équivalent de **IV.43** (dans les mêmes conditions décrites précédemment). Une conversion de 96% est observée en RMN ¹H après 160 heures à température ambiante (*Schéma 30*). La cinétique du couplage est donc légèrement plus rapide que depuis **IV.40** seul (94%, 188 h) mais bien plus lente qu'à partir du système **IV.41**/ B(C₆F₅)₃ (100%, instantané). Ce résultat permet d'écarter l'hypothèse d'un adduit actif. C'est également pour éviter toute formation d'adduit phosphine borane ou phosphonium borate que dans ces études le complexe **IV.41** a été préformé avant ajout du borane acide de Lewis.

III.3 - Récapitulatif

Pour conclure, les résultats obtenus sur l'élimination réductrice d'éthane depuis **IV.40** sont rassemblés dans le **Tableau 2**. En l'absence de donneur et d'accepteur (**entrée 4**), l'élimination réductrice C(sp³)-C(sp³) depuis **IV.40** s'avère être un processus très lent. Les études préliminaires ont révélé une cinétique réactionnelle particulièrement sensible à la présence de borane dans le milieu. Par ailleurs, la vitesse du couplage réducteur montre une forte dépendance à l'acidité de l'accepteur et démontre l'effet positif de l'assistance de Lewis (**entrée 3 vs entrée 5**).

entrée	donneur	accepteur	temps	conversion*
1	<i>i</i> Pr ₂ PhP	BPh ₃	329 h	0%
2	<i>i</i> Pr ₂ PhP		287 h	8%
3		BPh ₃	255 h	73%
4			188 h	94%
5		B(C ₆ F ₅) ₃	115 h	98%
6	<i>i</i> Pr ₂ PhP	B(C ₆ F ₅) ₃	instantané	99%

Tableau 2 : Récapitulatif des résultats sur l'élimination réductrice de l'éthane depuis le dimère **IV.40** en présence d'un système donneur/accepteur. *conversion calculée à partir de l'avancement en Au(III) ([Au(III)]=f(t)).

Ces études préliminaires ont également montré la grande stabilité du complexe (*i*Pr₂PhP)AuMe₂Cl par rapport au dimère [Me₂AuCl]₂ (**entrée 2 vs entrée 4**). Similairement aux constats précédent, la vitesse de réaction est considérablement ralentie en présence de BPh₃ (**entrée 1**). Toutefois, la réaction est instantanée en présence d'un borane extrêmement acide de Lewis tel que B(C₆F₅)₃ (**entrée 6**). Bien que (*i*Pr₂PhP)AuMe₂Cl soit plus stable que [Me₂AuCl]₂, l'élimination de l'éthane en présence de B(C₆F₅)₃ est bien plus rapide depuis le premier (**entrée 5 vs entrée 6**) et suggère une action synergique de la phosphine et de l'accepteur. Ces résultats mettent en évidence un phénomène de coopérativité « intermoléculaire » laissant pressentir un effet positif des ligands ambiphiles de type phosphines boranes.

IV - Couplage C(sp³)-C(sp³) via coopérativité Au(III)/B

IV.1 – Elimination réductrice depuis (ⁱPrPB^R)AuMe₂Cl

L'impact des ligands amphiphiles sur la cinétique du couplage réducteur Me-Me a ensuite été étudié. Pour ce faire, un premier test a été réalisé avec une phosphine borane ⁱPrPB^{Cy} (**II.8**) portant un bore disubstitué par des groupements cyclohexyles.⁴¹

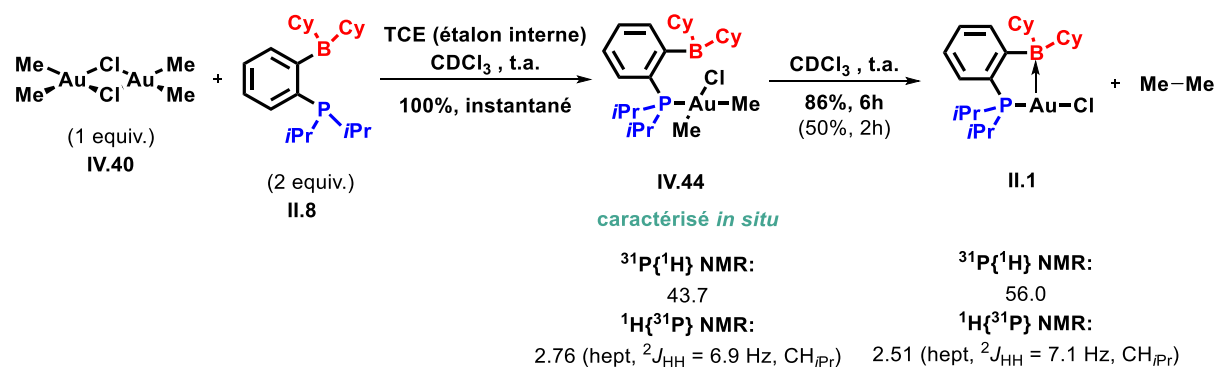


Schéma 31 : Elimination réductrice de l'éthane en présence de ⁱPrPB^{Cy} (**II.8**).

Deux équivalents de cette dernière ont été ajoutés à une solution de dimère **IV.40** en présence de TCE (standard interne) dans les mêmes conditions que celles décrites plus tôt (**Schéma 31**). Un contrôle par RMN ³¹P{¹H} et ¹H en début de réaction montre la disparition totale de **II.8** (δ(³¹P) : 7.6 ppm ; δ(¹H) : 1.33 ppm (CH₃)) et la formation immédiate d'un mélange contenant deux nouvelles espèces (**Schéma 33**). La conversion de l'une (δ(³¹P) : 43.7 ppm ; δ(¹H) : 2.76 ppm (CH_{iPr}), 1.13 ppm (d, ³J_{PH} = 8.7 Hz, Me_{trans}) et 0.93 ppm (d, ³J_{PH} = 7.2 Hz, Me_{cis})) vers l'autre (δ(³¹P) : 56.0 ppm ; δ(¹H) : 2.51 ppm (CH_{iPr})) est observée au cours du temps et s'accompagne d'une évolution d'éthane. Le système de doublets de la première espèce rappelle la résonance des méthylures du composé **IV.41**. Deux réactions en série semblent donc avoir lieu. La dissociation immédiate du dimère [Me₂AuCl]₂ et la formation d'un complexe **IV.44**. Le complexe (ⁱPrPB^{Cy})AuMe₂Cl subit à son tour une élimination réductrice conduisant au dégagement d'éthane et au produit auré **II.1**. Cette dernière assumption a pu être vérifiée par la synthèse indépendante de (ⁱPrPB^{Cy})AuCl.⁴¹

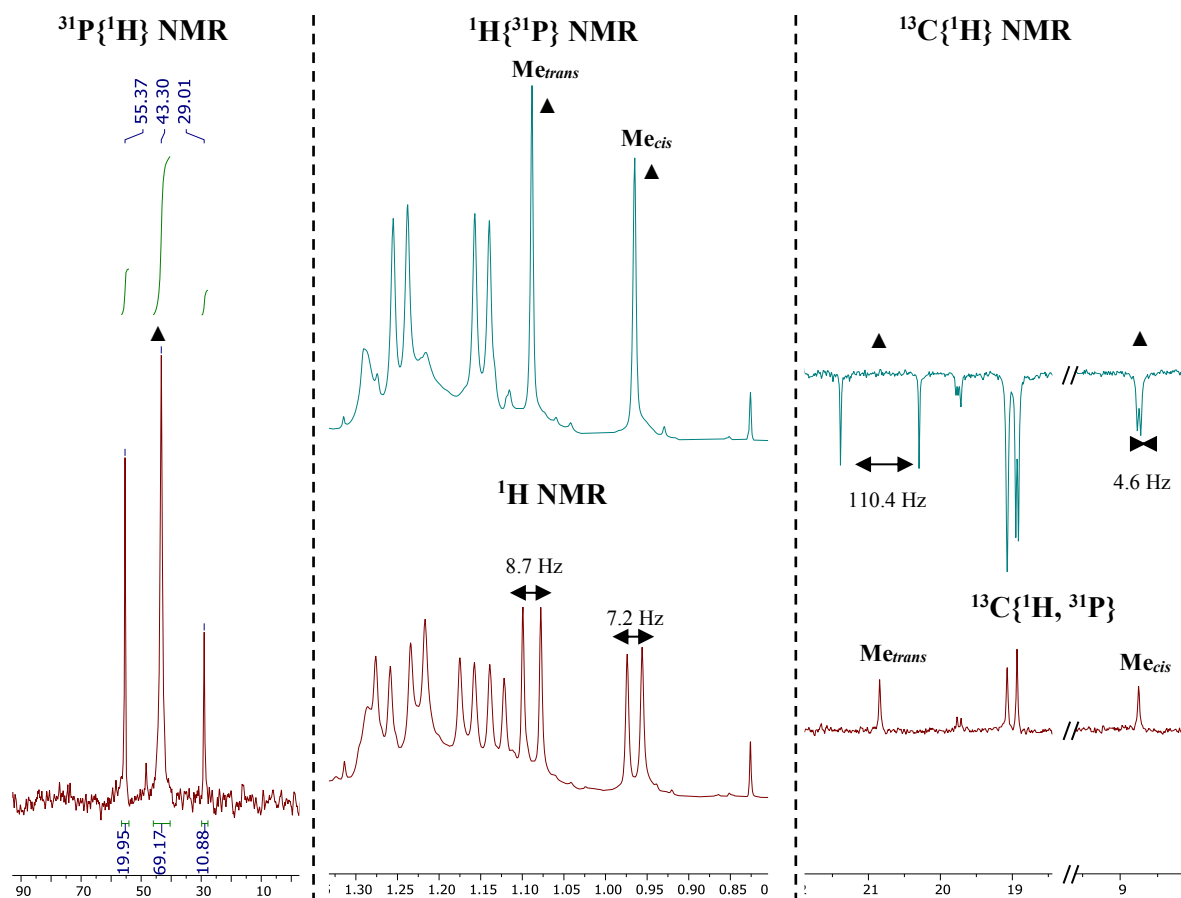


Schéma 32 : Extrait de la caractérisation RMN *in situ* de **IV.44** (▲) réalisé à -15°C après 5 min de réaction à température ambiante.

Toutefois la formation de **II.1** en fin de réaction ne constitue qu'une preuve indirecte du passage par l'Au(III) **IV.44**. Une caractérisation *in situ* de l'espèce intermédiaire a été réalisée à basse température afin de valider le scénario proposé. Dans un tube RMN, la phosphine borane (2 équivalents) a été ajoutée à température ambiante à une solution du dimère (1 équivalent) dans le CDCl_3 . Après 5 minutes, l'échantillon est injecté dans le spectromètre RMN préalablement refroidi à -15°C . Aucun avancement de la réaction n'est observé à cette température et le mélange a pu être analysé par RMN multi-noyaux (**Schéma 32**). La RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ montre la formation d'un mélange constitué à 69% (intégration relative) de l'espèce à identifier en solution avec **II.1** (20%) et une espèce inconnu à 29 ppm (11%). La RMN ^1H et $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ révèle entre autre la présence de deux doublets intégrant chacun pour 3 protons : δ 1.09 ppm ($^3J_{\text{PH}} = 8.7$ Hz) et 0.97 ($^3J_{\text{PH}} = 7.2$ Hz, 3H). Une analyse HSQC couplée à des séquences $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ et $^{13}\text{C}\{^1\text{H}, ^{31}\text{P}\}$ indique une corrélation du premier doublet avec un carbone résonant à 20.8 ppm (d, $^1J_{\text{PC}} = 110.4$ Hz) et une autre entre le deuxième et un carbone à 8.8 ppm (d, $^1J_{\text{PC}} = 4.6$ Hz). Ce constat vient supporter la structure proposée pour l'intermédiaire d'Au(III) **IV.44**. Les couplages ^{31}P permettent d'attribuer les protons et carbones les plus déblindés au méthylides en position *trans* du phosphore, et les plus blindés à ceux en position *cis*. Il est à noter qu'en dépit des tentatives

répétées, l'intermédiaire n'a pu être observé par spectroscopie de masse. Sa formation est informative du mode d'action du ligand ambiphile qui met en jeu la coordination de la phosphine borane sur l'Au(III). Ceci permet d'écarter l'hypothèse d'une simple assistance dans laquelle le phosphore serait spectateur et où le bore agirait comme acide de Lewis externe.

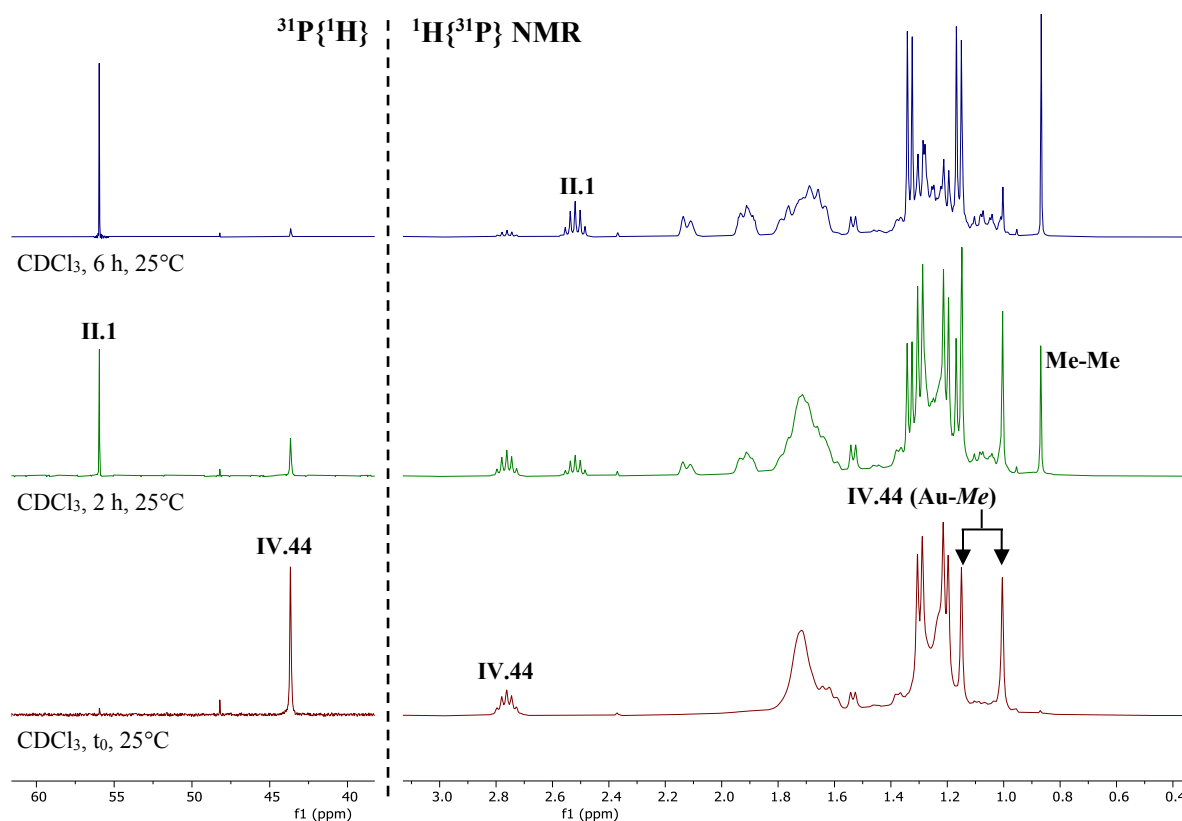


Schéma 33 : Superposition des spectres RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (à gauche) et $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ (à droite) du milieu réactionnel immédiatement après ajout de **II.8** sur **IV.40** (bas), 2h (milieu) et 6h (haut) après.

Une fois les signatures spectroscopiques des espèces **IV.44** et **II.1** bien définies, l'intégration relative de signaux caractéristiques à chacune par rapport au TCE permet d'évaluer l'avancement du couplage $\text{C}(sp^3)\text{-C}(sp^3)$. Un suivi de la réaction par RMN $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ et $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ montre une conversion en **IV.44** de 50% en 2h et de 86% après 6h à 25°C (**Schéma 33**).

Pour s'assurer de la généralité de cette réactivité, une étude similaire a ensuite été réalisée avec une autre phosphine borane **II.6** composé cette fois-ci d'un bore disubstitué par des groupements mésityles encombrés.⁴² Un contrôle par RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ et ^1H après ajout montre là aussi l'absence du ligand $i\text{PrPB}^{\text{Mes}}$ libre et la formation de deux nouvelles espèces. Une conversion de l'une ($\delta(^{31}\text{P})$: 59.3 ppm ; $\delta(^1\text{H})$: 7.69 ppm (CH_{Ar}), 1.09 ppm (d, $^3J_{\text{PH}} = 8.6$ Hz, Me_{trans}) et 0.83 ppm (d, $^3J_{\text{PH}} = 7.6$ Hz, Me_{cis}) vers l'autre ($\delta(^{31}\text{P})$: 54.2 ppm ; $\delta(^1\text{H})$: 0.99 ppm ($\text{CH}_{3i\text{Pr}}$) est observée au cours du temps et s'accompagne d'un dégagement d'éthane (**Schéma 35**). Le système observé ici est très ressemblant à celui décrit précédemment et laisse raisonnablement supposer la formation de **IV.45** subissant à son tour l'élimination réductrice $\text{C}(sp^3)\text{-C}(sp^3)$ conduisant à la formation d'éthane et de **IV.46** (**Schéma 34**). Pour

s'en assurer, le complexe ($i\text{PrPB}^{\text{Mes}}$)AuCl fut également préparé séparément et sa caractérisation par RMN multi-noyaux confirme cette assumption.^a L'intégration relative en RMN $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ des signaux caractéristiques de **IV.45** (par rapport au TCE) révèle une conversion en **IV.45** de 50% atteinte en 30 min. La réaction est presque totale (95%) en seulement 2.5 heures à 25°C (*Schéma 35*).

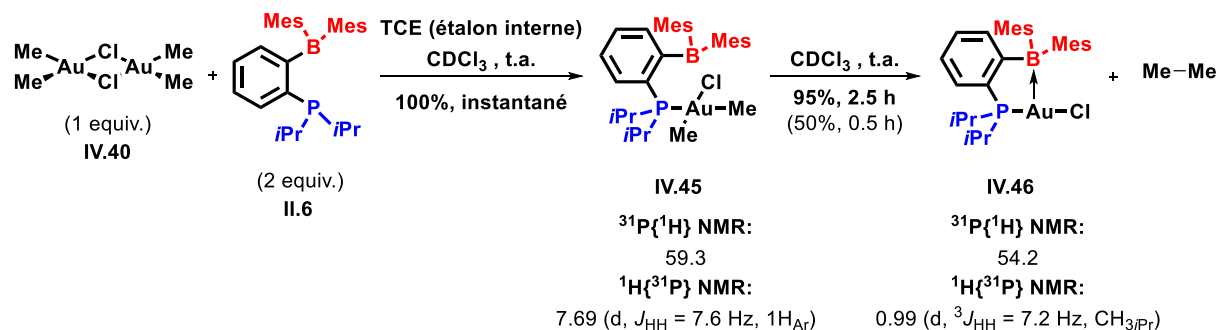


Schéma 34 : Elimination réductrice de l'éthane en présence de $i\text{PrPB}^{\text{Mes}}$ (**II.6**).

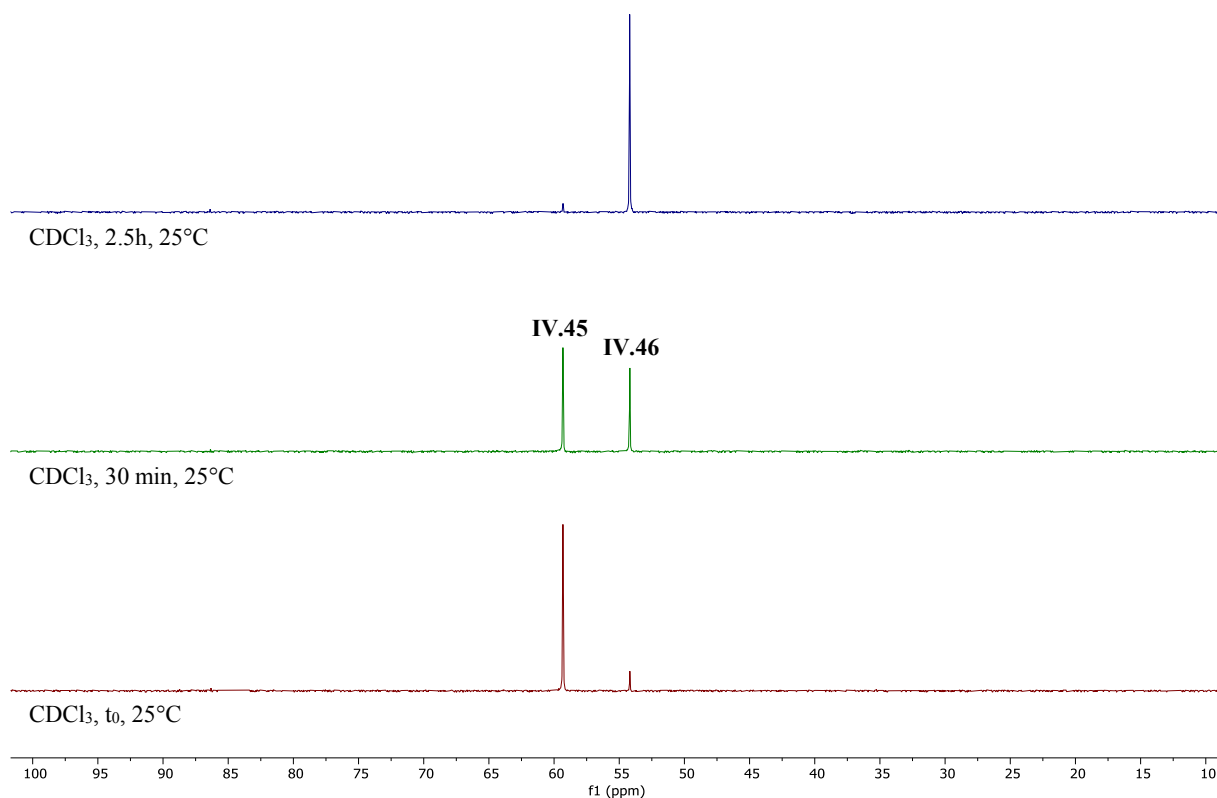


Schéma 35 : Superposition des spectres RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ du milieu réactionnel immédiatement après ajout de **II.6** sur **IV.40** (bas), 30 min (milieu) et 2.5 heures (haut) après.

^a Synthèse du ligand $i\text{Pr}_2\text{P-C}_6\text{H}_4\text{-BMes}_2$ ($i\text{PrPB}^{\text{Mes}}$) déjà décrite dans la littérature par l'équipe.⁴² La préparation du complexe ($i\text{PrPB}^{\text{Mes}}$)AuCl est détaillé dans la partie expérimentale en fin de ce chapitre.

Le ligand $iPrPB^{Mes}$ est une phosphine borane aux propriétés stériques et électroniques proches du système bimoléculaire $(iPr_2PhP)AuMe_2Cl/BPh_3$. Il est donc pertinent de comparer leurs cinétiques entre elles. Comme évoqué précédemment le couplage réducteur depuis **IV.40** se trouve drastiquement inhibé par ajout de iPr_2PhP et BPh_3 (*entrée 1* vs *entrée 2*). Néanmoins, une accélération phénoménale est observée en présence de $iPrPB^{Mes}$ (*entrée 4*). L'effet positif rencontré avec les phosphines boranes (*entrée 3 et 5*) démontre l'existence d'un phénomène de coopérativité intramoléculaire permettant même de s'affranchir de l'acidité de Lewis nécessaire aux réactivités d'assistance et de coopérativité intermoléculaire.

entrée	donneur	accepteur	temps	conversion*
1	iPr_2PhP	BPh_3	329 h	0%
2			188 h	94%
3		$iPrPB^{Cy}$	6 h	86%
4		$iPrPB^{Mes}$	2,5 h	95%

Tableau 3 : Récapitulatif des résultats sur l'élimination réductrice de l'éthane depuis le dimère **IV.40** en présence du système iPr_2PhP/BPh_3 et des phosphines boranes **II.8** et **II.6**. *conversion calculée à partir de l'avancement en $Au(III)$ ($[Au(III)] = f(t)$).

IV.2 – Etude du mode d'action des mono-phosphines boranes

IV.2.a - Impact de l'acidité

Afin de mieux comprendre le mode d'action des ligands ambiphiles dans cette réactivité, d'autres phosphines boranes aux acidités de Lewis différentes ont été préparées. Leur impact sur la cinétique réactionnelle a ensuite été étudié.

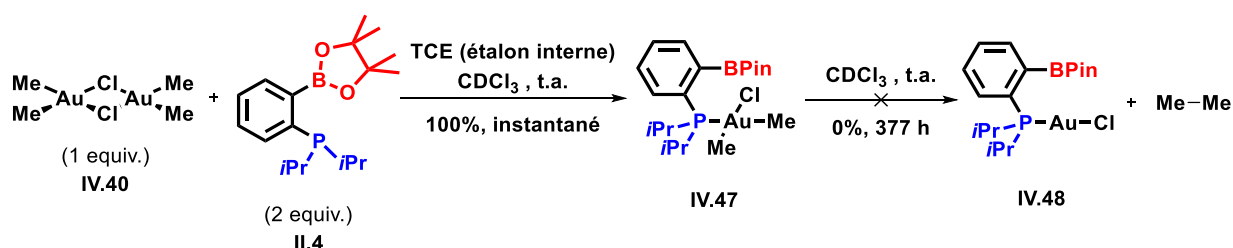


Schéma 36 : Absence d'élimination réductrice en présence de $i\text{PrPB}^{\text{pin}}$ (II.4).

Le composé $i\text{PrPB}^{\text{pin}}$ (II.4) a été choisi comme modèle de monophosphine borane faiblement acide de Lewis.⁴³ L'ajout de deux équivalents de II.4 à une solution de dimère IV.40 dans le CDCl_3 conduit à la disparition du ligand libre et du dimère ainsi qu'à la formation quantitative et immédiate de $(i\text{PrPB}^{\text{pin}})\text{AuMe}_2\text{Cl}$ (IV.47). Comme dans les cas précédents, cette déduction s'appuie sur l'apparition d'un singulet à 42.0 ppm en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ et de deux doublets à 1.03 ($^3J_{\text{PH}} = 8.8$ Hz) et 0.78 ppm ($^3J_{\text{PH}} = 7.6$ Hz) en RMN ^1H . Toutefois cette espèce s'avère être très stable en solution à température ambiante. Contrairement aux analogues $(i\text{PrPB}^{\text{Cy}})\text{AuMe}_2\text{Cl}$ (IV.44) et $(i\text{PrPB}^{\text{Mes}})\text{AuMe}_2\text{Cl}$ (IV.45), aucune réaction n'est observée même après 377 heures (Schéma 36).

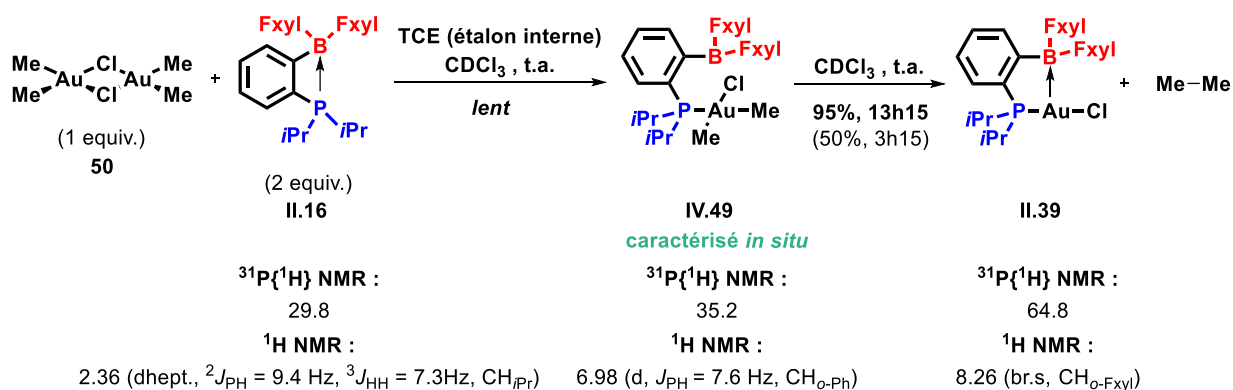
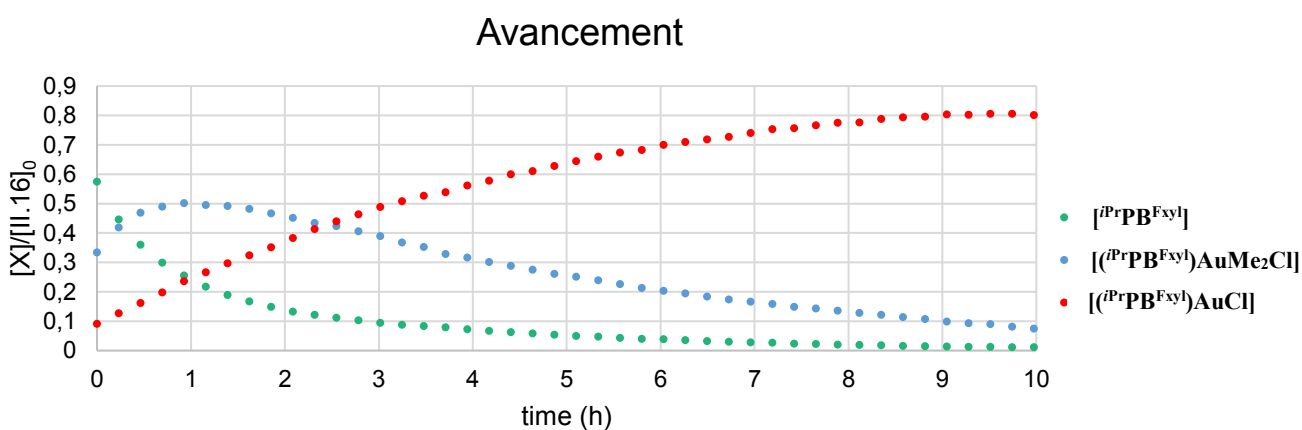


Schéma 37 : Elimination réductrice de l'éthane en présence de $i\text{PrPB}^{\text{Fxy}}$ (II.16).

Les travaux décrits dans les **Chapitres II** et **III** ont montré l'aptitude du ligand $i\text{PrPB}^{\text{Fxy}}$ (II.16) à s'engager dans des interactions σ -donneuse avec le métal ou à abstraire un co-ligand organique du métal. Ces observations démontrent le caractère hautement acide de Lewis du fragment borane BFxyl_2 .

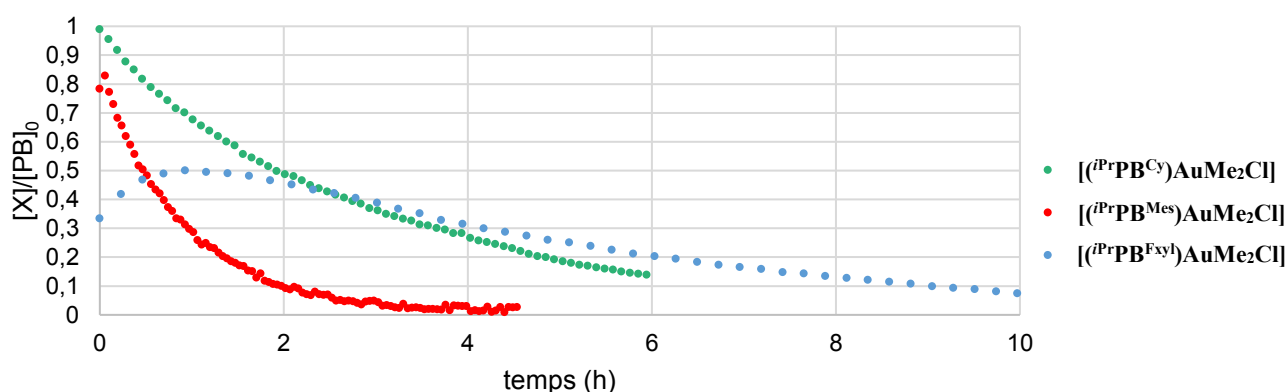
C'est pourquoi, dans la continuité de ces études, un dernier test a été réalisé avec $i\text{PrPB}^{\text{FxyI}}$. La phosphine borane $i\text{PrPB}^{\text{FxyI}}$ (2 équivalents) a donc été engagée avec le dimère **IV.40** (1 équivalent) à température ambiante. Un suivi par RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ révèle dans ce cas la présence de trois espèces résonnant telles des singulets à 29.8 (correspondant à $i\text{PrPB}^{\text{FxyI}}$), 35.2 et 64.8 ppm. Le complexe $(i\text{PrPB}^{\text{FxyI}})\text{AuCl}$ (**II.39**) ayant déjà été synthétisé et caractérisé lors des travaux précédents (*cf.* partie expérimentale du **Chapitre II**), le signal à 64.8 ppm a pu lui être assigné. Afin d'identifier l'intermédiaire observé à 35.2 ppm, une analyse par RMN multinoyaux a été effectuée à -15°C après 1h25 de réaction à température ambiante. A cette température l'avancement de la réaction est arrêté permettant ainsi la caractérisation *in situ* d'un mélange constitué à 48% de cette espèce (avec 30% de **II.16** et 22% de **II.39**). Malgré des recouvrements entre signaux, un système de deux doublets à 1.13 ppm ($^3J_{\text{PH}} = 8.0$ Hz, 3H, Me_{trans}) et 1.12 ppm ($^3J_{\text{PH}} = 6.6$ Hz, 3H, Me_{cis}) a été identifié *via* RMN ^1H et $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$. Ces attributions ont là aussi pu être confirmées par RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}, ^{31}\text{P}\}$ et HSQC : (*cf.* partie expérimentale).



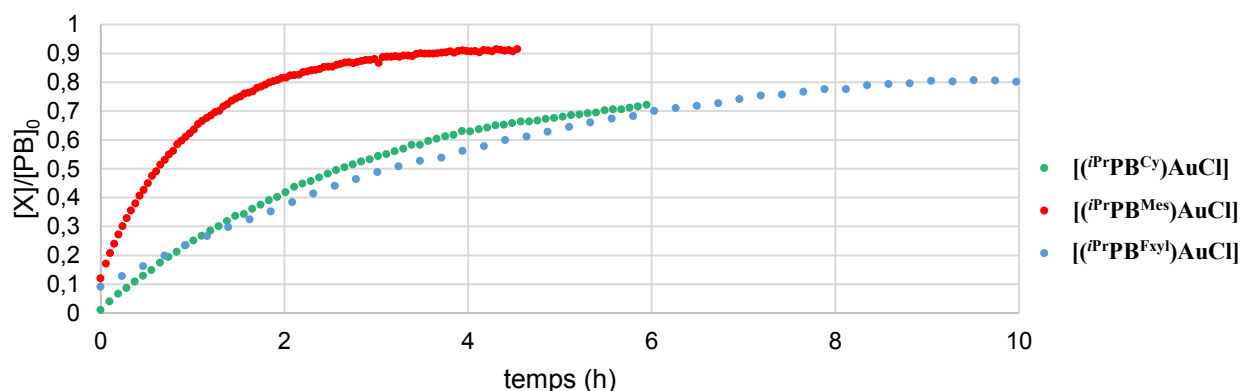
Graphique 1 : Avancement de la réaction.

Ces analyses ont permis d'identifier sans ambiguïté cet intermédiaire comme étant le complexe $(i\text{PrPB}^{\text{FxyI}})\text{AuMe}_2\text{Cl}$ (**IV.49**). En dépit de la complexité du mélange observé en RMN $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$, quelques signaux caractéristiques à chaque espèce restent distincts et ont permis d'évaluer la conversion (par rapport au TCE) (*Schéma 37*). Contrairement à $i\text{PrPB}^{\text{Cy}}$, $i\text{PrPB}^{\text{Mes}}$ et $i\text{PrPB}^{\text{pin}}$, l'avancement (*Graphique 1*) montre une séquence réactionnelle dans laquelle la formation du complexe d'Au(III) **IV.49** n'est pas instantanée. En effet, le milieu réactionnel se définit à chaque instant comme un mélange des trois espèces suivantes : le ligand libre $i\text{PrPB}^{\text{FxyI}}$ (**II.16**), l'intermédiaire $(i\text{PrPB}^{\text{FxyI}})\text{AuMe}_2\text{Cl}$ (**IV.49**) et le produit d'élimination réductrice $(i\text{PrPB}^{\text{FxyI}})\text{AuCl}$ (**II.39**). Si l'avancement de **II.16** et **II.39** semble homogène sur toute la réaction, deux régimes sont à distinguer pour l'intermédiaire **IV.49**. En début de réaction, la concentration de **IV.49** augmente jusqu'à atteindre un maximum après 1 heure. A ce stade, un mélange $i\text{PrPB}^{\text{FxyI}}/(i\text{PrPB}^{\text{FxyI}})\text{AuMe}_2\text{Cl}/(i\text{PrPB}^{\text{FxyI}})\text{AuCl}$ de 1/2/1 est obtenu. Après quoi une diminution lente de **IV.49** est observée en faveur du produit final **II.39**. Seulement 80% de conversion en $(i\text{PrPB}^{\text{FxyI}})\text{AuMe}_2\text{Cl}$ est atteinte après 10 heures à température ambiante (50% en 3h15).

Avancement $[Au(III)]=f(t)$ @ 25°C



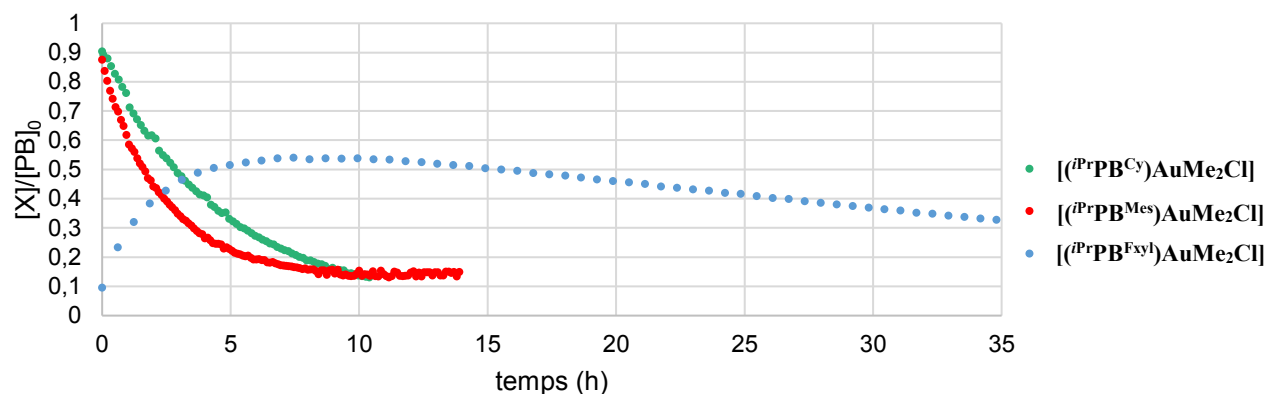
Avancement $[Au(I)]=f(t)$ @ 25°C



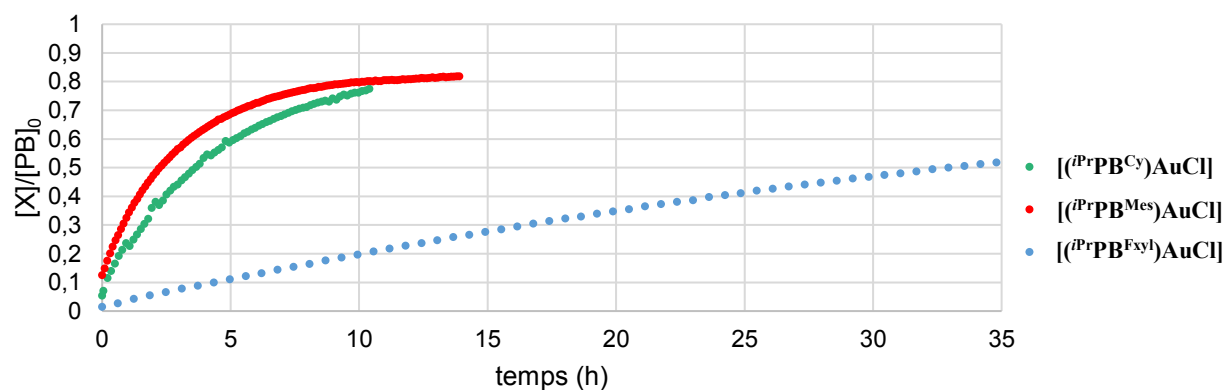
Graphique 2 : Suivis cinétiques des éliminations réductrices à 25°C en présence de $iPrPB^{Cy}$ (II.8), $iPrPB^{Mes}$ (II.6) et $iPrPB^{FxyI}$ (II.16). Les conversions représentées ont été évaluées à partir de l'évolution de la concentration du milieu en complexe d'Au(III) (haut) et en produit d'Au(I) (bas).

Les suivis cinétiques des éliminations réductrices réalisées à 25°C en présence de $iPrPB^{Cy}$, $iPrPB^{Mes}$ et $iPrPB^{FxyI}$ ont été réunis ci-dessus (**Graphique 2**). L'évolution de la concentration du milieu en complexe d'Au(III) et en produit d'Au(I) est indicative d'une réaction clairement plus rapide dans le cas de $iPrPB^{Mes}$. Par ailleurs, les vitesses de réactions en présence de $iPrPB^{Cy}$ et $iPrPB^{FxyI}$ s'avèrent être très similaires. Les résolutions cinétiques des systèmes (*cf.* partie expérimentale) ont permis de dégager les constantes de vitesses d'élimination réductrice de l'éthane (**Tableau 4**). L'élimination réductrice depuis $iPrPB^{Mes}$ s'avère la plus rapide. Toutefois, les cinétiques des réactions avec $iPrPB^{Cy}$ et $iPrPB^{FxyI}$ sont très similaires à température ambiante. Il est donc impossible d'après ces données de discriminer de manière univoque l'ordre de réactivité entre $iPrPB^{Cy}$ et $iPrPB^{FxyI}$.

Avancement [Au(III)]=f(t) @ 10°C

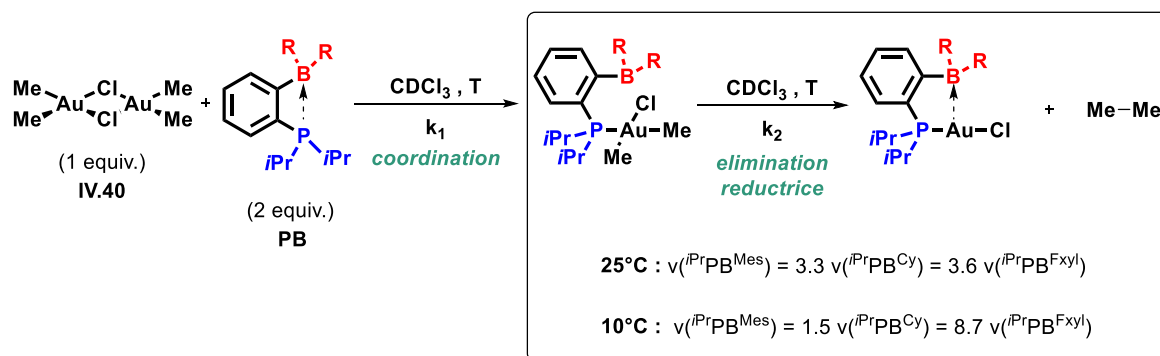


Avancement [Au(I)]=f(t) @ 10°C



Graphique 3 : Suivis cinétiques des éliminations réductrices à 10°C en présence de ⁱPrPB^{Cy} (II.8), ⁱPrPB^{Mes} (II.6) et ⁱPrPB^{Fxyl} (II.16). Les conversions représentées ont été évaluées à partir de l'évolution de la concentration du milieu en complexe d'Au(III) (haut) et en produit d'Au(I) (bas).

Des études similaires ont été réalisées à plus basse température. Les avancements à -10°C de ces expériences ont été rassemblés dans le graphique ci-dessus (**Graphique 3**). A cette température, les conversions des complexes d'Au(III) vers les produits d'Au(I) indiquent sans ambiguïté une vitesse de réaction suivant la tendance : $v(^{i}\text{PrPB}^{\text{Mes}}) > v(^{i}\text{PrPB}^{\text{Cy}}) > v(^{i}\text{PrPB}^{\text{Fxl}})$. Ces conclusions ont également été confirmées par la détermination des constantes de vitesses (*cf.* partie expérimentale).



entrée	phosphine borane	k_1 (L.mol ⁻¹ .h ⁻¹)		k_2 (h ⁻¹)	
		25°C	10°C	25°C	10°C
1	<i>i</i> PrPB ^{pin}	$k_1 \gg k_2$	N.R.	≈ 0	N.R.
2	<i>i</i> PrPB ^{Fxyl}	24,5619 ± 0,7751	2,4936 ± 0,0671	0,3026 ± 0,0019	0,0324 ± 0,0003
3	<i>i</i> PrPB ^{Cy}	$k_1 \gg k_2$	$k_1 \gg k_2$	0,3213 ± 0,0028	0,1889 ± 0,0022
4	<i>i</i> PrPB ^{Mes}	$k_1 \gg k_2$	$k_1 \gg k_2$	1,0649 ± 0,0172	0,2888 ± 0,0073

Tableau 4 : Constantes de vitesses à 25°C et 10°C.

Les paramètres cinétiques dégagés à 25°C et 10°C sont rassemblés dans le **Tableau 4** pour une meilleure vue d'ensemble. Un fort impact de l'acidité de Lewis est observé. De manière surprenante, la série *i*PrPB^{Mes}, *i*PrPB^{Cy} et *i*PrPB^{Fxyl} (**entrée 2 à 4**) montre une vitesse d'élimination réductrice C(sp³)-C(sp³) ralentie par une augmentation de l'acidité de Lewis du ligand ambiphile (**Schéma 38**). Par ailleurs, aucune réaction ne semble avoir lieu en présence de *i*PrPB^{pin} faiblement acide. La présence nécessaire à la réaction d'une phosphine borane même faiblement acceptrice prouve l'intervention d'un phénomène de coopérativité Au(III)/B. Cependant, la déplétion observée par l'augmentation de l'acidité de Lewis amène des interrogations quant au mode d'action des phosphines boranes dans cette transformation. Des études mécanistiques ont par conséquent été réalisées.

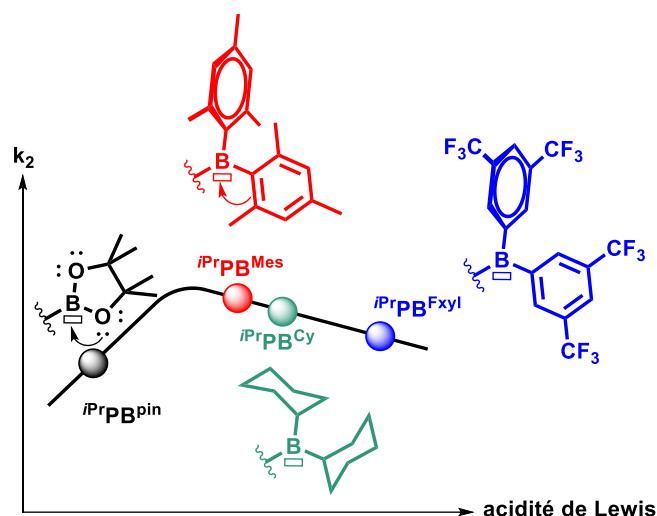


Schéma 38 : Evolution de la vitesse de l'élimination réductrice en fonction de l'acidité de Lewis du ligand ambiphile.

IV.2.b - Etudes mécanistiques

Bien qu'encore au stade préliminaire, des calculs DFT² réalisés sur le modèle du ligand ⁱPrPB^{Fxy1} permettent d'appréhender les facteurs pouvant régir cette élimination réductrice C(sp³)-C(sp³). Deux minimums iso-énergétiques ont pu être localisés pour le complexe initial (ⁱPrPB^{Fxy1})AuMe₂Cl (**IV.49**) : **A**_{coop-Z} et **A**_{coop-Ch}. Une exploration de la surface d'énergie potentiel depuis ces deux structures a permis d'identifier deux mécanismes mettant en jeu des modes de coopérativités Au/B différents (**Schéma 39**).

Coopérativité par interaction Z (Schéma 39.haut):

Une première structure **A**_{coop-Z} suggère la formation d'un complexe d'Au(III) adoptant une géométrie plan carré avec deux méthyles en *cis* l'un de l'autre et un site accepteur [BF_{xy1}]₂ en position apicale. La présence d'une longue distance Au-B de 3.619 Å et d'un fragment borane proche de la planéité ($\sum(\text{CBC}) = 358.75^\circ$) est diagnostique d'une faible interaction Au(III)→B. La minimisation de l'énergie et l'optimisation de géométrie du produit (ⁱPrPB^{Fxy1})AuCl (**II.39**) conduit à une structure **B** localisée très bas en énergie, à -60.4 kcal.mol⁻¹. L'or étant plus riche au degré d'oxydation +I, une forte interaction Z est cette fois mise en évidence au travers d'une quaternarisation du bore ($\sum(\text{CBC}) = 357.10^\circ$) et d'un raccourcissement de la distance Au-B, désormais de 2.797 Å. Bien qu'en accord avec les données obtenues à l'état solide (d(Au-B) = 2.555(2) Å et $\sum(\text{CBC}) = 357.10^\circ$), les calculs effectués en solution dans le CHCl₃ semblent légèrement sous-estimer la σ -donation. Une analyse NBO (*natural bond orbital*) a été réalisée afin d'en évaluer la force. La théorie des perturbations du second ordre est particulièrement adaptée à l'étude de ce type d'interaction et révèle une interaction de l'ordre de 10.38 kcal.mol⁻¹ ($\Delta E_{\text{int}}(2)$). Une analyse NLMO (*natural localized molecular orbital*) révèle une participation de l'ordre de 3.8% du bore dans une interaction dative d(Au)→p(B) (participation de l'or à hauteur de 94.9%). Un état de transition **TS**_{coop-Z} a pu être localisé par IRC (*intrinsic reaction coordinates*) à 28.2 kcal.mol⁻¹. Sa structure est très diagnostique du mode de coopérativité gouvernant la réaction. Ce dernier adopte une géométrie « hybride » entre le plan carré et la bipyramide à base trigonale. Un angle de torsion Cl-Au-C-C d'environ 125.65° montre une distorsion du plan carré provoquée par un mouvement du chlore adoptant une position « pseudo-apicale » au plan trigonal (MeAuMe). Un deuxième angle de torsion Cl-Au-P-B témoigne d'une inclinaison du ligand ambiphile venant positionner le bore en *trans* du chlore avec un angle (Cl-Au-B) de 152.96°. Il en résulte une proximité entre l'or et le bore situés à 2.936 Å l'un de l'autre. Une pyramidalisation du bore ($\sum(\text{CBC}) = 354.37^\circ$) vient corroborer la formation d'une interaction Z : plus forte que dans le complexe initial **A**_{coop-Z} mais plus faible que dans le produit **B**. Cette hypothèse a là aussi été supportée par des calculs NBO et NLMO estimant l'énergie de σ -

² Les minimisations d'énergies et optimisations d'énergies ont d'abord été réalisées en phase gaz (25°C) au niveau de théorie B3PW91/SDD+f(Au), 6-31**. Les énergies de Gibbs ont ensuite été corrigées en prenant en compte le solvant (25°C) au niveau de théorie PCM(CHCl₃)-B3W91/SDD+f(Au), 6-31G**, cela depuis les géométries optimisées en phase gaz (*single point calculations*).

donation Au→B à 7.30 kcal.mol⁻¹ ($\Delta E_{\text{int}}(2)$), avec une contribution de 3.61 % du bore (94.13 % pour l'or). Ce premier chemin réactionnel met en évidence une élimination réductrice très exergonique ($\Delta G^\circ = -60.4$ kcal.mol⁻¹) avec une barrière d'activation de 28.2 kcal.mol⁻¹ (ΔG^\ddagger).

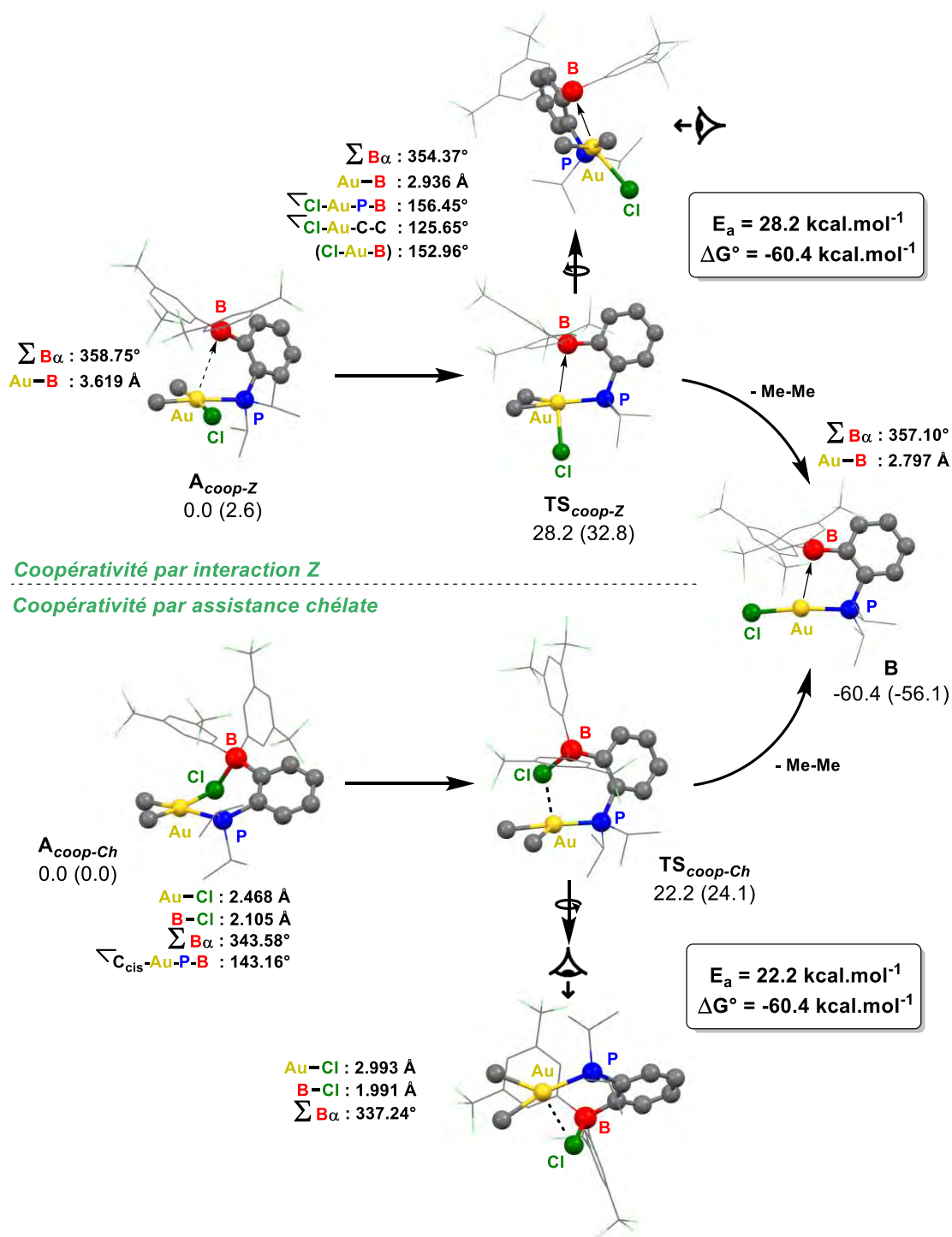


Schéma 39 : Chemins réactionnels calculés par DFT (25°C) pour l'élimination réductrice de l'éthane par coopérativité à interaction Z (haut) et assistance chélate (bas). Les énergies de Gibbs (ΔG) des réactifs, états de transition et produits sont exprimées en kcal.mol⁻¹ et correspondent aux valeurs obtenues dans le CHCl₃. Les valeurs indiquées entre parenthèses correspondent aux ΔG calculées en phase gaz.

Coopérativité par assistance chélate (Schéma 39.bas):

Comme mentionné plus tôt, l'exploration de la surface d'énergie potentielle des réactifs a mené à l'identification une autre forme $\mathbf{A}_{coop-Ch}$ du complexe ($iPrPB^{Fxy}$)AuMe₂Cl (**IV.49**), iso-énergétique à \mathbf{A}_{coop-Z} . Une inclinaison du ligand phosphine borane (angle de torsion Cl-Au-P-B de 143.16°) positionne le bore à 2.105 Å du chlore et suggère une interaction pontée Au-Cl→B. La formation d'une liaison B-Cl a pu être confirmée par analyse NBO où une orbitale σ_{B-Cl} a pu être localisée. Ceci se traduit également par un bore tétracoordiné fortement pyramidalisé ($\Sigma(CBC) = 343.58^\circ$). Un calcul IRC indique le passage par un état de transition $\mathbf{TS}_{coop-Ch}$ ($\Delta G = 22.2 \text{ kcal.mol}^{-1}$) mettant en lumière une assistance chélate du bore vis-à-vis du chlore. En effet, le passage de $\mathbf{A}_{coop-Ch}$ à $\mathbf{TS}_{coop-Ch}$ se caractérise par une élongation de la liaison Au-Cl et un raccourcissement de la liaison B-Cl. Tandis que les distances Au-Cl et Cl-B sont respectivement de 2.468 Å et 2.105 Å dans $\mathbf{A}_{coop-Ch}$, ces dernières sont de 2.993 Å et 1.991 Å dans $\mathbf{TS}_{coop-Ch}$. La courte distance interatomique B-Cl et la plus forte quaternarisation du bore ($\Sigma(CBC) = 337.24^\circ$) suggère une liaison encore plus forte que dans le complexe initial. Sans surprise, une analyse NBO de l'état de transition confirme là aussi la présence d'une liaison σ_{B-Cl} . La dissociation partielle de la liaison Au-Cl fait écho au processus d'ionisation interne discuté dans le **Chapitre III** et issue de l'abstraction d'un co-ligand de l'or. En somme, la transformation conduisant de $\mathbf{A}_{coop-Ch}$ à **B** est un processus favorable thermodynamiquement et cinétiquement ($\Delta G^\circ = -60.4 \text{ kcal.mol}^{-1}$; $\Delta G^\ddagger = 22.2 \text{ kcal.mol}^{-1}$).

Afin d'évaluer l'impact de ses modes de coopérativités sur l'élimination réductrice de l'éthane, un troisième mécanisme réactionnel a été calculé depuis **A'** (**Schéma 40**). Dans ce complexe, localisé à 2.8 kcal.mol⁻¹, la rotation du ligand autour de la liaison P-C_{ipso-Ar} éloigne le bore du centre métallique et empêche sa participation dans la transformation. Ces calculs supportent le passage par un état de transition \mathbf{TS}' (localisé à 33.8 kcal.mol⁻¹) et conduisant au complexe d'Au(I) **B'** (situé à -50.0 kcal.mol⁻¹). En l'absence de coopérativité du bore, la transformation s'avère aussi très favorable thermodynamiquement ($\Delta G^\circ = -50.0 \text{ kcal.mol}^{-1}$) mais demeure cinétiquement défavorisée avec une barrière d'activation de 31.0 kcal.mol⁻¹. A titre d'information, les paramètres cinétiques et thermodynamiques de cette transformation sont très similaires à ceux calculés depuis le complexe (*iPr*₂PhP)AuMe₂Cl (**IV.41**): $\Delta G^\circ = -50.5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ et $\Delta G^\ddagger = 32.5 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

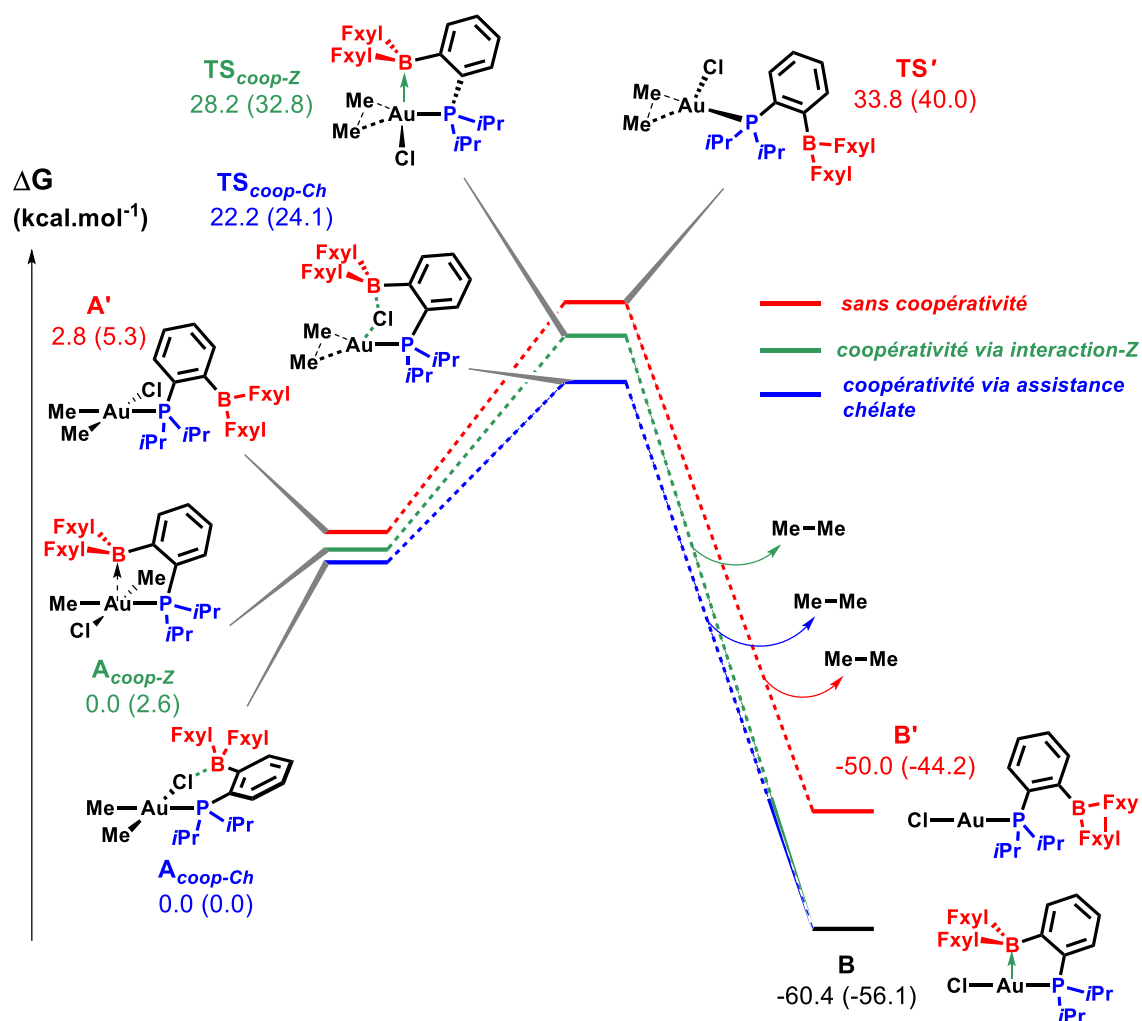


Schéma 40 : Profils réactionnels calculés par DFT à 25°C des différents mécanismes d'éliminations réductrices (rouge : sans coopérativité ; vert : coopérativité via interaction Z ; bleu : coopérativité par assistance chélate).

Les énergies de Gibbs (ΔG) des réactifs, états de transition et produits sont exprimées en kcal.mol^{-1} et correspondent aux valeurs obtenues dans le CHCl_3 . Les valeurs indiquées entre parenthèses correspondent aux ΔG calculées en phase gaz.

Les trois profils réactionnels sont rassemblés dans le **Schéma 40**. La comparaison du chemin réactionnel $\text{A}' \rightarrow \text{TS}' \rightarrow \text{B}'$ avec la transformation $\text{A}_{\text{coop-Z}} \rightarrow \text{TS}_{\text{coop-Z}} \rightarrow \text{B}$ est très informatif de l'effet d'un mode de coordination Z sur la réactivité. La présence d'interaction $\text{Au} \rightarrow \text{B}$ conduit une stabilisation de $2.8 \text{ kcal.mol}^{-1}$ du complexe initial $\text{A}_{\text{coop-Z}}$, de $5.6 \text{ kcal.mol}^{-1}$ de l'état de transition $\text{TS}_{\text{coop-Z}}$, et de $10.4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ du produit **B**. Plus globalement, ce mode de coopérativité rend le processus cinétiquement et thermodynamiquement plus accessible : $\Delta\Delta G^\circ = -10.4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ et $\Delta\Delta G^\ddagger = -2.8 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Toutefois, cette réaction thermodynamiquement très favorable reste cinétiquement défavorable avec une barrière énergétique relativement haute de $28.2 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Par ailleurs, l'étude comparative de ces chemins réactionnels avec $\text{A}_{\text{coop-Z}} \rightarrow \text{TS}_{\text{coop-Z}} \rightarrow \text{B}$ suggère un impact encore plus positif de l'assistance chélate $\text{Cl} \rightarrow \text{B}$. Bien que $\text{A}_{\text{coop-Ch}}$ soit iso-énergétique à $\text{A}_{\text{coop-Z}}$, l'état de transition $\text{TS}_{\text{coop-Ch}}$ est localisé $6.0 \text{ kcal.mol}^{-1}$ plus bas que $\text{TS}_{\text{coop-Z}}$, soit $11.6 \text{ kcal.mol}^{-1}$ plus bas que TS' . Autrement dit, la coopérativité par assistance chélate permet d'abaisser d'un tiers la barrière d'activation et de favoriser à la fois cinétiquement et thermodynamiquement l'élimination réductrice $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-C}(\text{sp}^3)$. Néanmoins, ces études

théoriques ne permettent pas encore d'expliquer les différences de réactivités entre les ligands $iPrPB^{F_{xyl}}$, $iPrPB^{Cy}$ et $iPrPB^{Mes}$. C'est pourquoi des efforts supplémentaires sont fournis pour étendre cette analyse DFT aux autres systèmes analogues ($iPrPB^{Cy}$)AuMe₂Cl et ($iPrPB^{Mes}$)AuMe₂Cl.

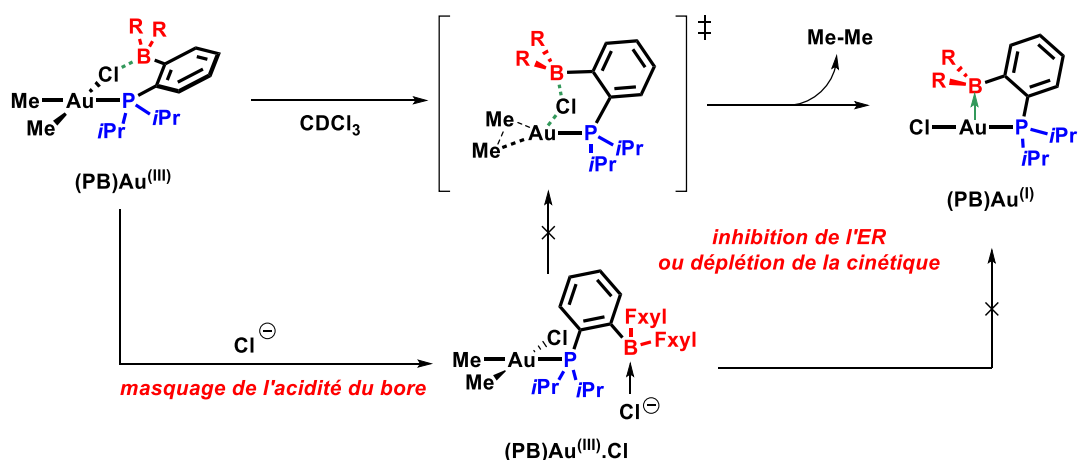


Schéma 41 : Inhibition ou déplétion de l'élimination réductrice en présence d'anion chlorure.

Au terme de cette investigation, un mécanisme de coopérativité par assistance chélate semble préféré. Afin de vérifier cette assomption, une série d'expériences de contrôles a été imaginé (**Schéma 41**). L'ajout d'une source d'anion chlorure devrait entraîner une compétition entre la formation d'interaction B→Cl avec le chlore porté par l' Au(III) et les anions chlorures présents dans le milieu (*cf.* (PB)Au(III).Cl). Ces derniers devraient au moins partiellement masquer l'acidité de Lewis du bore, diminuer l'efficacité de la coopérativité Au/B et donc ralentir l'élimination de l'éthane.

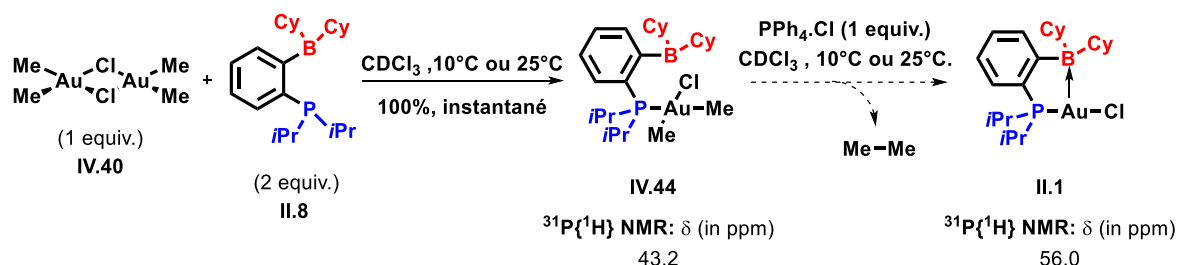
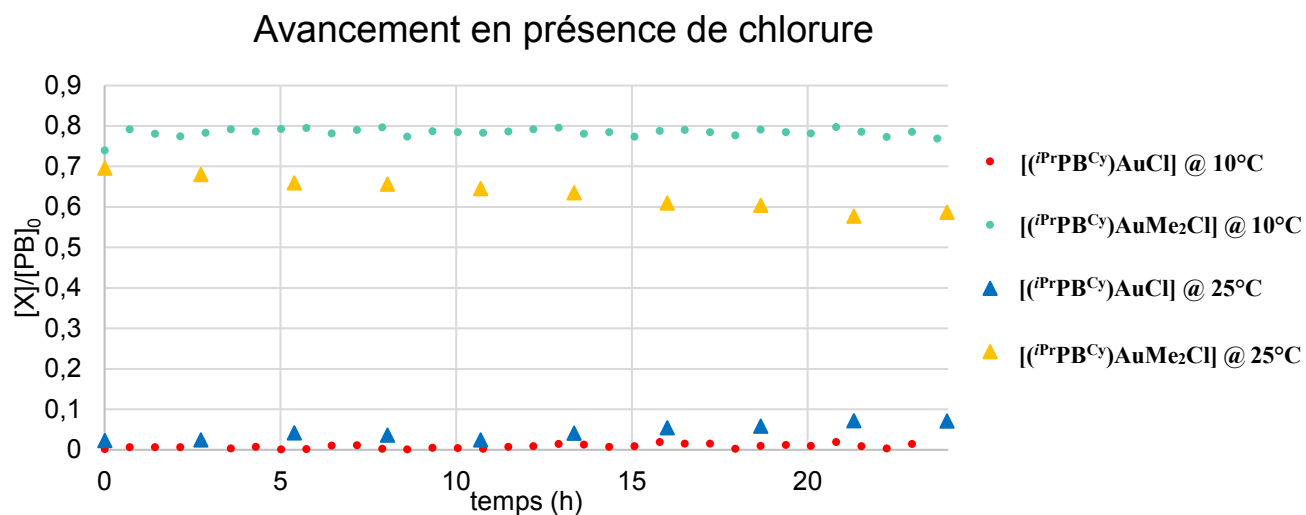


Schéma 42 : Inhibition de l'élimination réductrice avec $iPrPB^{Cy}$ (II.8) en présence de PPh₄Cl.

Pour ce faire, le système ($iPrPB^{Cy}$)AuMe₂Cl (**IV.44**) a été choisi comme modèle en raison de sa réactivité intermédiaire entre ($iPrPB^{Mes}$)AuMe₂Cl (**IV.45**) et ($iPrPB^{F_{xyl}}$)AuMe₂Cl (**IV.49**). Le complexe **IV.44** a dans un premier temps été préparé par ajout de deux équivalents de $iPrPB^{Cy}$ à une solution de **IV.40** dans le CDCl₃ (**Schéma 42**). La dissociation du dimère par coordination étant instantanée, un équivalent de PPh₄Cl a été ajouté après 2 minutes à température ambiante. Le mélange est ensuite refroidi à 10°C. Un contrôle en début de réaction par RMN ¹H et ³¹P{¹H} révèle la présence de ($iPrPB^{Cy}$)AuMe₂Cl et de PPh₄Cl (δ 23.1 ppm en RMN ³¹P{¹H}) avec seulement des traces du produit d'élimination réductrice **IV.44**. Un suivi RMN a été réalisé et l'avancement de la réaction a pu être déterminé par intégration relative en ³¹P de **IV.44** et **II.1** par rapport à PPh₄Cl (**Graphique 4**). Aucune

réaction n'est observée après 25 heures à 10°C. A cette température l'élimination réductrice de l'éthane se voit donc totalement inhibée par les anions chlorures. Le protocole a ensuite été répété à 25°C conduisant cette fois-ci à un ralentissement de la vitesse d'élimination. A cette température, seulement 12% de conversion est atteint en 25 heures contre 86% en 6h en l'absence de chlorure. Cette série d'expérience permet de corroborer l'hypothèse d'une assistance chélate Cl→B.



Graphique 4 : Suivi cinétique de l'élimination réductrice avec $iPrPB^Cy$ (IV.8) en présence d'un équivalent de PPh_4Cl à 10°C et 25°C.

V - Conclusion et perspectives

Dans ce dernier chapitre a été étudié l'impact des mono-phosphines boranes sur l'élimination réductrice $C(sp^3)-C(sp^3)$, connue pour être difficile à l'or. Bien que l'instabilité des espèces d'Au(III) soit très souvent admise à tort, les complexes $(R_3P)AuMe_2Cl$ montre une forte réticence à éliminer l'éthane. Il a été démontré dans ces travaux que l'ajout des ligands $iPrPB^{FxyI}$, $iPrPB^{Cy}$ et $iPrPB^{pin}$ sur un dimère $[AuMe_2Cl]_2$ conduit à la formation de complexe $(PB)AuCl$ et s'accompagne d'un dégagement d'éthane. Des analyses RMN à basses températures ont permis de confirmer le passage par un intermédiaire $(PB)AuMe_2Cl$. Des études cinétiques à 25°C ont permis de déterminer les constantes de vitesse d'éliminations réductrices Me-Me depuis ces espèces, comprises entre 0.30 h⁻¹ et 1.07 h⁻¹ (soit 95% de conversion atteinte entre 2.5h et 13h). Afin d'évaluer l'impact des ligands amphiphiles, l'élimination réductrice de l'éthane a été étudiée depuis un complexe analogue non-boré $(iPr_2PhP)AuMe_2Cl$. L'absence de réaction, même en présence d'acide de Lewis externe (BPh_3), suggère un phénomène de coopérativité responsable de l'accélération observé. La participation du bore a pu être mise en évidence au travers d'expériences de contrôles dans lesquels un masquage de l'acidité du bore (par ajout de chlorures) ou l'utilisation de mono-phosphine borane non-acide ($iPrPB^{pin}$) conduit à l'inhibition de la réaction. Des études DFT suggère une assistance chélate du bore se manifestant par la formation d'une interaction pontée $Au-Cl \rightarrow B$ et entraînant un abaissement de 8.8 kcal.mol⁻¹ de la barrière d'activation (dans le cas de $iPrPB^{FxyI}$). Dans le cas de $iPrPB^{Mes}$, le processus globale d'élimination réductrice est 1.2 fois plus rapide que le système le plus performant reporté par le groupe de Toste (cf. *Schéma 14*).

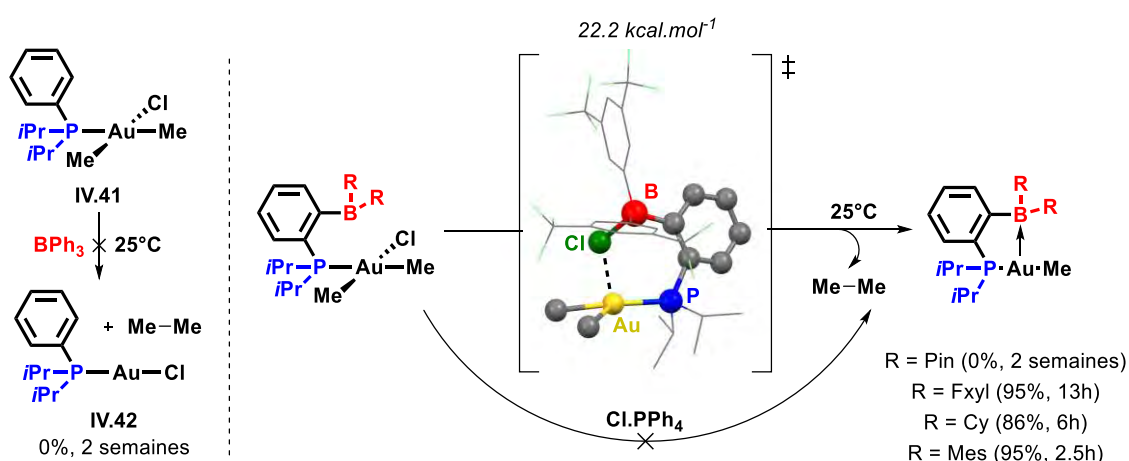


Schéma 43 : Récapitulatif des résultats obtenus pour l'élimination réductrice $C(sp^3)-C(sp^3)$ par coopérativité Au/B.

Des efforts ont été engagés dans une généralisation de l'élimination réductrice à d'autres groupements carbonés. Malheureusement, toutes tentatives de préparation d'autres dimères $[R_2AuCl]$ se sont avérées infructueuses. Par ailleurs, une extension de cette réactivité à l'élimination réductrice $C(sp^2)-Cl$ se révèle être prometteuse (**Schéma 44**). L'ajout d'un équivalent de $PhICl_2$ à une solution de **II.48** conduit à la formation de $CF_3-C_6H_4-Cl$ (**IV.50**) avec environ 50% de rendement. Toutefois, des inconnues subsistent concernant l'identité des intermédiaires et produits aurés. Ce projet de recherche est aujourd'hui en cours d'investigation.

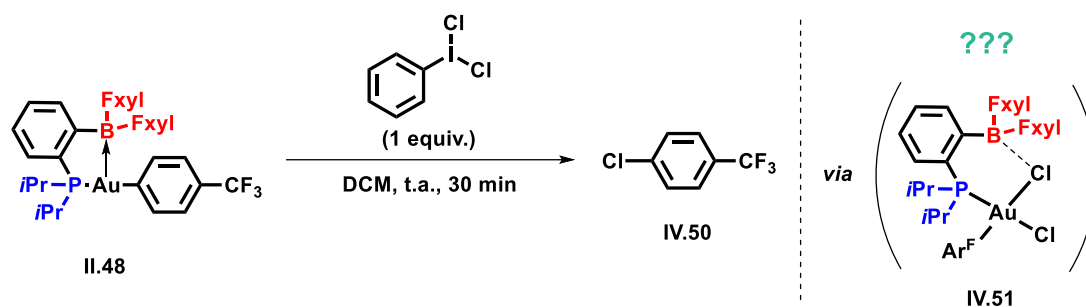


Schéma 44 : Résultat préliminaire sur l'élimination réductrice $C(sp^2)-Cl$.

Des résultats très encourageants ont également été obtenus pour l'élimination réductrice de $Pt(II)/Pt(0)$. D'après la littérature à ce sujet, les couplages réducteurs $C(sp^2)-C(sp^2)$ au platine s'avèrent être encore plus demandeurs en énergie. De manière générale, la production de biaryles depuis les complexes de $Pt(II)$ nécessite un long chauffage : plusieurs jours (voire des semaines) à $90-150^\circ C$.^{44,45} Des études préliminaires ont montré que l'addition de $iPrPB^{Fxylyl}$ à une solution de $(Et_2S)_2PtPh_2$ conduit à la formation quantitative de biphenyle après seulement 13 heures à température ambiante. Néanmoins l'exploration de cette réactivité c'est très vite retrouvée limitée lors d'une exemplification à d'autres aryles. La quasi-totalité des précurseurs $(Et_2S)_2PtAr_2$ sont isolables sous une forme dimérique à partir de laquelle aucune réaction n'est observée. Le ligand $iPrPB^{Fxylyl}$ semble incapable de dissocier le dimère et se coordiner au métal. Il est possible que l'interaction $P \rightarrow B$ phosphine borane, bien que réversible, diminue le pouvoir coordinant du fragment phosphine. Il est à noter que l'utilisation des ligands $iPrPB^{Cy}$ et $iPrPB^{Mes}$, possédant un phosphore entièrement disponible pour la coordination, conduit à la dissociation du dimère mais ne permettent pas le couplage réducteur. L'importance d'un fragment boryl hautement acide de Lewis apparaît de manière plus frappante que dans les études réalisées à l'or. Il serait intéressant de vérifier si un ligand ambiphile à espaceur plus long pourrait empêcher la formation d'une telle interaction $P \rightarrow B$ et favoriser la coordination au $Pt(II)$. Le ligand $iPr_2P-Xanthène-BFxylyl_2$ proposé dans le **Chapitre II** pourrait être un bon candidat.

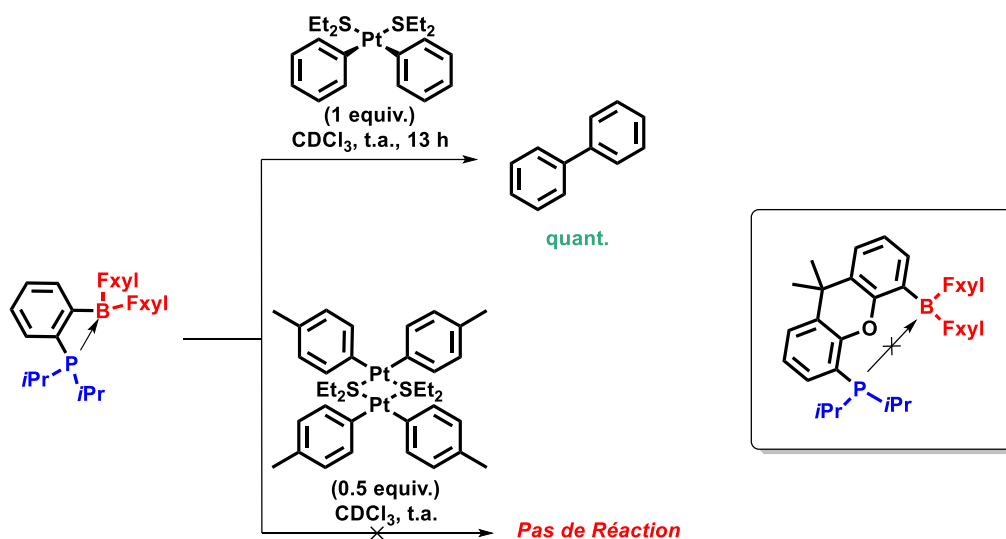


Schéma 44 : Résultat préliminaire sur l'élimination réductrice $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-C}(\text{sp}^2)$ au platine(II).

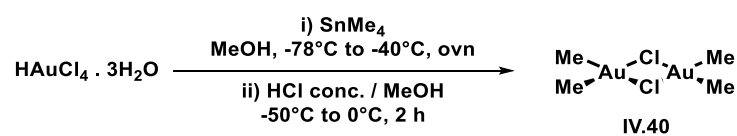
VI - Partie expérimentale / Supplementary information

General Comments

The phosphine-boranes $i\text{PrPB}^{\text{FxyI}}$ (**II.16**), $i\text{PrPB}^{\text{Mes}}$ (**II.6**), $i\text{PrPB}^{\text{Cy}}$ (**II.8**) et $i\text{PrPB}^{\text{Pin}}$ (**II.4**) were prepared as previously reported by our group.^{41–43,46} The synthesis and characterization of complex $(i\text{PrPB}^{\text{Cy}})\text{AuCl}$ (**II.1**) has also been described.⁴¹ For completeness, the synthesis and characterizations of $i\text{PrPB}^{\text{FxyI}}$ (**II.16**) and $(i\text{PrPB}^{\text{FxyI}})\text{AuCl}$ (**IV.39**) are provided in the supplementary informations of **Chapter II**. All others reagents were purchased from Sigma-Aldrich, Fluorochem, ACROS Organics or TCI chemicals and used as received.

Synthesis and Characterization

Synthesis of dimer $[\text{Me}_2\text{AuCl}]_2$ (**IV.40**):



The synthesis of dimer $[\text{Me}_2\text{AuCl}]_2$ (**IV.40**) was inspired from a procedure described in literature.²⁹ To an orange solution of tetrachloroauric(III) acid (788 mg, 2.0 mmol) in MeOH (20 mL) at -78°C was dropwisely added tetramethyltin (0.90 mL, 6.5 mmol, 3.25 equiv.). The mixture was allowed to reach -40°C overnight among which a pale yellow solution and a small amount of metallic gold was obtained. The mixture was cooled down to -50°C and a mixture of HCl/MeOH (1 ml HCl conc. in 7 mL MeOH) was added carefully over 15 min. Upon addition the solution turned colorless and was allowed to reach 0°C over 2h. The crude was then filtered through a cannula, and all volatiles were removed under high vacuum at room temperature. The resulting solid was then extracted 3 times with pentane (3X 10 mL). The solvent was removed *in vacuo* and the white solid dried overnight with P_2O_5 . The solid was identified as pure compound $[\text{Me}_2\text{AuCl}]_2$ (**IV.40**, 273 mg, 0.52 mmol, 52 % isolated yield). The compound was solubilized in CDCl_3 (1-2 mL) and stored at -20°C as a stock solution S_0 in glovebox.

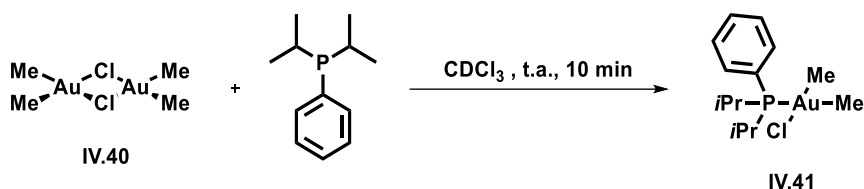
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400.1 MHz, 258 K): δ (in ppm) 1.30 ppm (s, 12H, Me).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 100.6 MHz, 258 K): δ (in ppm) 13.4 ppm (s, Me).

General method for titration of dimer [Me₂AuCl]₂ (IV.40):

[Me₂AuCl]₂ (IV.40) was stored as a stock solution S₀ in CDCl₃ at -20°C. To ensure a good control of stoichiometry it is necessary to filter and titrate S₀ prior to every use. To do so, a solution T₀ of tetrachloroethane (TCE) in CDCl₃ was prepared at C = 0.762 M. About 0.1-0.3 mL of S₀ was added into an NMR tube containing 0.1 mL of T₀ (0.0762 mmol). A small amount of CDCl₃ was added to complete the NMR tube to 0.5 mL total volume. Then the concentration was determined by ¹H NMR through relative integration of [Me₂AuCl]₂ (δ 1.33 ppm, s, 12H) according to TCE (δ 5.95 ppm, s, 2H).

Synthesis of (iPr₂PhP)AuMe₂Cl (IV.41):



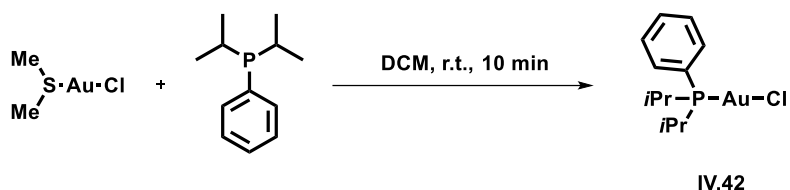
Once the stock solution S₀ titrated, an appropriate volume of dimer [Me₂AuCl]₂ (IV.40, 0.37 mmol, 1 equiv.) in CDCl₃ was filtered and transferred into an NMR pressure tube. A solution of iPr₂PhP (72 mg, 0.37 mmol, 2 equiv.) in CDCl₃ (0.20 mL) was prepared in parallel and poured into the NMR tube. Afterward the tube was sealed with teflon screw-cap to ensure air tightness. The mixture was let stand 10 min after which a ³¹P{¹H} NMR monitoring showed complete reaction. The solution was then transferred into a vial and pentane (0.5 mL) was carefully added by layering of the CDCl₃ solution. After a 1 week standing at -20°C colorless crystals were obtained. Finally the supernatant was removed, the solid was washed with chilled pentane (2X1 mL) and dried *in vacuo* to afford a white solid identified as pure (iPr₂PhP)AuMe₂Cl (IV.41, 71.9 mg, 0.16 mmol, 43% isolated yield).

¹H NMR (CDCl₃, 400.1 MHz, 298 K): δ (in ppm) 7.55-7.42 (m, 5H, H_{Ph}), 3.04 (dhept, ²J_{PH} = 9.9 Hz, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 2H, CH_{iPr}), 1.25 (dd, ³J_{PH} = 17.3 Hz, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 6H, CH_{3iPr}), 1.16 (d, ³J_{PH} = 8.8 Hz, 3H, Au-CH_{3trans}), 1.07 (dd, ³J_{PH} = 14.4 Hz, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 6H, CH_{3iPr}), 0.93 (d, ³J_{PH} = 7.4 Hz, 3H, Au-CH_{3cis}).

J_{mod}(¹³C{¹H}) NMR (CDCl₃, 100.6 MHz, 298 K): δ (in ppm) 134.6 (d, ³J_{PC} = 11.4 Hz, CH_{m-Ph}), 131.4 (d, ⁴J_{PC} = 2.4 Hz, CH_{p-Ph}), 128.6 (d, ²J_{PC} = 9.2 Hz, CH_{o-Ph}), 122.4 (d, ¹J_{PC} = 36.2 Hz, P-C_{ipso-Ph}), 21.6 (d, ²J_{PC} = 111.2 Hz, Au-CH_{3trans}; d, ¹J_{PC} = 23.3, CH_{iPr}), 18.1 (d, ²J_{PC} = 4.5 Hz, CH_{3iPr}), 17.5 (d, ²J_{PC} = 1.8 Hz, CH_{3iPr}), 9.5 (d, ²J_{PC} = 5.2 Hz, Au-CH_{3cis}).

³¹P{¹H} (CDCl₃, 162.0 MHz, 298 K): δ (in ppm) 48.2 (s)

Synthesis of (*i*Pr₂PhP)AuCl (IV.42):



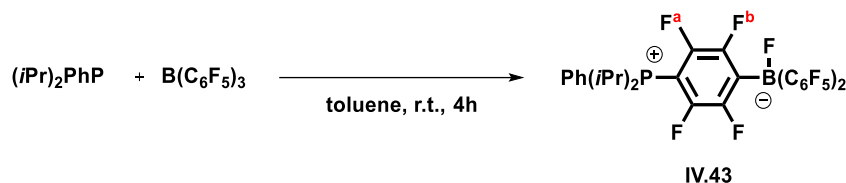
In a Schlenk tube was solubilized (dms)AuCl (250.0 mg, 0.85 mmol, 1 equiv.) in DCM (5 mL). In parallel a solution of *i*Pr₂PhP (165 mg, 0.85 mmol, 1 equiv.) in DCM (2 mL) was prepared and consecutively added onto the gold complex solution at room temperature. The mixture was stirred for 10 min leading from a cloudy dispersion to a clear and colorless solution. The volatiles were removed under high vacuum and the residue was washed with pentane (3X2 mL). The white solid thus obtained was finally dried *in vacuo* and identified as pure (*i*Pr₂PhP)AuCl (IV.42, 333.9 mg, 0.783 mmol, 92% isolated yield).

¹H NMR (CDCl₃, 400.1 MHz, 298 K): δ (in ppm) 7.72-7.68 (m, 2H, H_{*m*}-Ph), 7.56-7.51 (m, 1H, H_{*p*}-Ph), 7.50-7.45 (m, 2H, H_{*o*}-Ph), 2.49 (dhept, ²J_{PH} = 8.6 Hz, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 2H, CH_{*i*}Pr), 1.26 (dd, ³J_{PH} = 18.8 Hz, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 6H, CH_{3*i*Pr}), 1.07 (dd, ³J_{PH} = 16.8 Hz, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 6H, CH_{3*i*Pr}).

Jmod(¹³C{¹H}) NMR (CDCl₃, 100.6 MHz, 298 K): δ (in ppm) 135.0 (d, ³J_{PC} = 11.4 Hz, CH_{*m*}-Ph), 132.3 (d, ⁴J_{PC} = 2.7 Hz, CH_{*p*}-Ph), 129.0 (d, ²J_{PC} = 10.5 Hz, CH_{*o*}-Ph), 125.2 (d, ¹J_{PC} = 53.1 Hz, P-C_{*ipso*}-Ph), 25.0 (d, ¹J_{PC} = 34.8 Hz, CH_{*i*}Pr), 19.4 (d, ²J_{PC} = 4.8 Hz, CH_{3*i*Pr}), 18.3 (s, CH_{3*i*Pr}).

³¹P{¹H} (CDCl₃, 162.0 MHz, 298 K): δ (in ppm) 59.7 (s)

Synthesis of Ph(*i*Pr)₂P-*p*-(C₆F₄)-BF(C₆F₅)₂ (IV.43) :



To a solution of (*i*Pr)₂PhP (47.5 mg, 0.24 mmol, 1 equiv.) in toluene (2.5 mL) was slowly added at room temperature a solution of BCF (125 mg, 0.24 mmol, 1 equiv.) in toluene (2.5 mL). After 4h, the toluene was removed under vacuum and the white residue redispersed in pentane (2.5 mL). The resulting suspension was placed in a fridge at -20°C. After an overnight standing, a white precipitate decanted. The supernatant was removed and the solid washed twice with pentane (2x2.5 mL). The solid was solubilized in DCM (1 mL) and pentane (1 mL) was added carefully by layering of the DCM solution. The solution was then placed in a fridge at -20°C for two weeks yielding to the formation of white crystals. The former were washed twice with pentane (2x0.5 mL) to afford the pure product **IV.43** as a white solid (127.2 mg, 67%).

¹H NMR (CD₂Cl₂, 500.1 MHz, 298 K) : δ (in ppm) 7.93-7.84 (m, 1H, H_{*p*-Ph}), 7.77-7.71 (m, 2H, H_{*m*-Ph}), 7.68-7.61 (m, 2H, H_{*o*-Ph}), 3.37 (pseudo-hept, ³J_{HH} = ²J_{PH} = 7.1 Hz, 2H, CH_{*i*Pr}), 1.33 (dd, ³J_{PH} = 18.8 Hz, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 6H, CH_{3-*i*Pr}), 1.23 (dd, ³J_{PH} = 19.6 Hz, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 6H, CH_{3-*i*Pr}).

¹⁹F NMR (CD₂Cl₂, 470.5 MHz, 298 K) : δ -127.5 (s, 2F, F_b)*, -128.4 (s, 2F, F_a)*, -135.4 (pseudo-quint, 4F, J_{FF} = 12.5 Hz, F_{*o*-C₆F₅}), -161.4 (t, 2F, ³J_{FF} = 20.2 Hz, F_{*p*-C₆F₅}), -166.4 (m, 4F, F_{*m*-C₆F₅}), -192.6 (br. s, 1F, BF).

¹³C{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 125.8 MHz, 298 K) : δ (in ppm) 150.0 (pseudo-dq, ²J_{PC} = ²J_{FC} = 10.6 Hz, ¹J_{CF} = 245.8 Hz, CF_a), 148.4 (d br., ¹J_{CF} = 238.9 Hz, C_{*o*-C₆F₅}), 147.4 (dm, ¹J_{CF} = 255.6 Hz, CF_b), 144.7 (br. s, BC_{Ar}), 139.5 (d pseudo-hept, ¹J_{CF} = 246.2 Hz, ²J_{CF} = 2*³J_{CF} = 6.2 Hz, C_{*p*-C₆F₅}), 137.2 (dm, ¹J_{CF} = 246.8, C_{*m*-C₆F₅}), 135.8 (d, ⁴J_{PC} = 3.1 Hz, C_{*p*-Ph}), 133.0 (d, ²J_{PC} = 8.2 Hz, C_{*o*-Ph}), 130.7 (d, ³J_{PC} = 12.2 Hz, C_{*m*-Ph}), 122.5 (br. s, BC_{Ar}), 112.5 (d, ¹J_{PC} = 80.4 Hz, C_{*ipso*-Ph}), 88.8 (dt, ¹J_{PC} = 78.0 Hz, ²J_{CF} = ³J_{CF} = 17.2 Hz, C_{*ipso*-C₆F₄}), 22.8 (d, ¹J_{PC} = 45.2 Hz, CH_{*i*Pr}), 15.8 (d, ²J_{PC} = 2.9 Hz, CH_{3-*i*Pr}), 15.6 (s, CH_{3-*i*Pr}).

³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 202.5 MHz, 298 K) : δ (in ppm) 42.8 (hept, ³J_{PF} = 2*⁴J_{PF} = 5.3 Hz).

¹¹B{¹H} NMR (CD₂Cl₂, 160.5 MHz, 298 K) : δ (in ppm) -0.49 (d, J_{BF} = 60.0 Hz).

Synthesis of (*i*PrPB^{Mes})AuCl (IV.46) :



In a Schlenk tube was solubilized (dms)AuCl (80.6 mg, 0.27 mmol, 1 equiv.) in DCM (5 mL). In parallel a solution of *i*PrPB^{Mes} (II.6, 121 mg, 0.27 mmol, 1 equiv.) in DCM (5 mL) was prepared and consecutively added onto the gold complex solution at room temperature. The mixture was stirred for 10 min leading from a cloudy dispersion to a clear and colorless solution. The volatiles were removed under high vacuum and the residue was washed with pentane (3X 2 mL). The white solid thus obtained was finally dried *in vacuo* and identified as pure (*i*PrPB^{Mes})AuCl (IV.46, 171.2 mg, 0.253 mmol, 94% isolated yield).

¹H NMR (CDCl₃, 500.1 MHz, 298 K): δ (in ppm) 7.56 (pseudo-t, $J_{\text{HH}} \approx J_{\text{PH}} = 7.7$ Hz, 1H, H_{Ar}), 7.47 (ddt, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, $^5J_{\text{HH}} \approx J_{\text{PH}} = 2.3$ Hz, 1H, H_{Ar}), 7.43-7.36 (m, 2H, H_{Ar}), 6.8 (br.s, 4H, H_{m-Mes}), 2.70-1.69 (br.s, 12H, CH_{3o-Mes}), 2.61 (m, 2H, CH_{iPr}), 2.27 (s, 6H, CH_{3p-Mes}), 1.23 (br.s, 6H, CH_{3iPr}), 0.97 (dd, $^3J_{\text{PH}} = 18.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 6H, CH_{3iPr}).

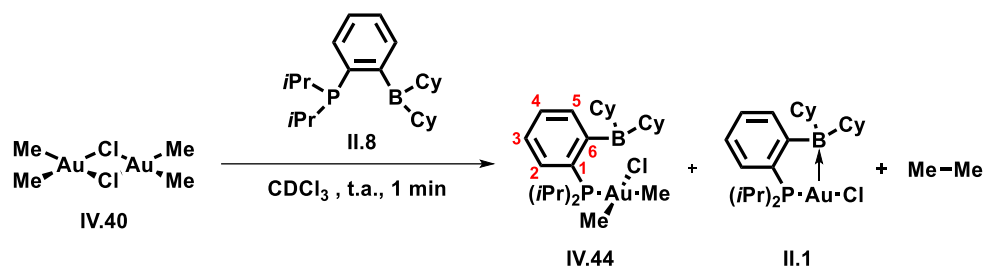
***J*mod(¹³C{¹H}) NMR (CDCl₃, 125.8 MHz, 298 K):** δ (in ppm) 158.0 (br.d, $^2J_{\text{PC}} = 19.2$ Hz, B-*C*_{ipso-Ar}), 143.8 (br.s, B-*C*_{ipso-Mes}), 141.4 (br.s, C_{Mes}), 140.9 (br.s, C_{Mes}), 135.0 (d, $J_{\text{PC}} = 13.5$ Hz, CH_{Ar}), 132.9 (d, $J_{\text{PC}} = 5.4$ Hz, CH_{Ar}), 132.5 (d, $^1J_{\text{PC}} = 52.1$ Hz, P-*C*_{Ar}), 131.0 (d, $J_{\text{PC}} = 2.9$ Hz, CH_{Ar}), 129.6 (d, $J_{\text{PC}} = 8.1$ Hz, CH_{Ar}), 129.4 (br.s, CH_{m-Mes}), 25.6 (br.s, CH or CH₃)[§], 23.4 (br.s, CH or CH₃)[§], 21.4 (s, CH_{3p-Mes}), 20.7 (br.s, CH₃)[§].

[§] despite a long-time aquisition, HSQC (¹³C{¹H}-¹H) and HMBC (¹³C{¹H}-¹H) NMR does not allow to assign those signals to the CH_{3iPr}, CH_{iPr} and CH_{3o-Mes} resonances.

³¹P{¹H} (CDCl₃, 202.5 MHz, 298 K): δ (in ppm) 54.2 (s)

¹¹B{¹H} NMR (CDCl₃, 160.5 MHz, 298 K): silent.

***In situ* characterization at -15°C of (*i*PrPB^{Cy})AuMe₂Cl (**IV.44**) :**



Once the stock solution S_0 titrated, an appropriate volume of dimer $[\text{Me}_2\text{AuCl}]_2$ (**IV.40**, 0.0381 mmol, 1 equiv.) in CDCl_3 was filtered and transferred into an NMR pressure tube. A solution of $i\text{PrPB}^{\text{Cy}}$ (**II.8**, 28.2 mg, 0.0762 mmol, 2 equiv.) in CDCl_3 was prepared in parallel and poured into the NMR pressure tube (total volume of 0.6 mL). Afterward the tube was sealed with teflon screw-cap to ensure air tightness. The mixture was let stand 5 min at room temperature and directly frozen at -80°C . Then the tube was removed from the cooling bath and immediately injected into the NMR spectrometer pre-cooled at -70°C . Multi-nucleus NMR analysis were finally performed at -15°C at which the extent of the reaction is stopped and the quality of the resonances observed is correct. A mixture of $(i\text{PrPB}^{\text{Cy}})\text{AuMe}_2\text{Cl}$ (**IV.44**), $(i\text{PrPB}^{\text{Cy}})\text{AuCl}$ (**II.1**) and an unidentified species was thus obtained. Once the characterization at low temperature realized, the tube was let stand at room-temperature until the reaction was completed. A last NMR monitoring showed the only presence of $(i\text{PrPB}^{\text{Cy}})\text{AuMe}_2\text{Cl}$ (**IV.44**) suggesting the non-identified specie could be a reaction intermediate.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 162.01 MHz, 258 K): δ (in ppm) 55.4 (s, 22 %, **II.1**), 43.3 (s, 65%, **IV.44**), 29.0 (s, 13%, non-identified intermediate).

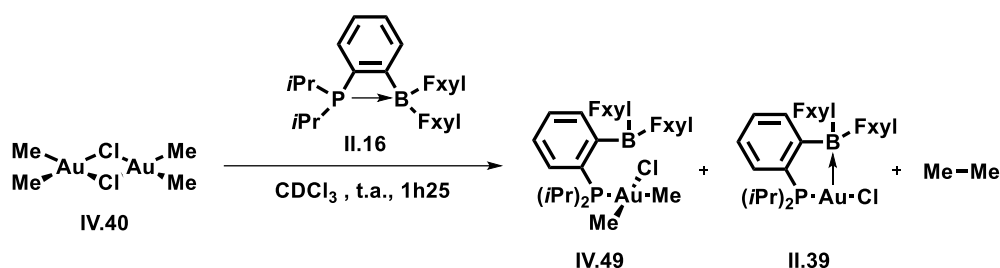
^1H NMR (CDCl_3 , 400.2 MHz, 258 K) of $(i\text{PrPB}^{\text{Cy}})\text{AuMe}_2\text{Cl}$: δ (in ppm) 7.45 (pseudo-t, $^3J_{\text{HH}} = ^3J_{\text{PH}} = 7.5$ Hz, 1H, H₂), 7.41 (pseudo-t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 1H, H₄), 7.32 (pseudo-t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 1H, H₃), 7.20 (pseudo-dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 3.5$ Hz, 1H, H₅), 2.74 (dhept, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 9.0$ Hz, 2H, $\text{CH}_{i\text{Pr}}$), 2.26-0.90 (several broad signals, H_{Cy})*, 1.25 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 16.8$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3i\text{Pr}}$), 1.15 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 14.5$ Hz, 6H, $\text{CH}_{3i\text{Pr}}$), 1.09 (d, $^3J_{\text{PH}} = 8.7$ Hz, 3H, P-Au-Me_{trans}), 0.97 (d, $^3J_{\text{PH}} = 7.2$ Hz, 3H, P-Au-Me_{cis}).

* In aliphatic region, only diagnostic signals of Au-Me and *i*Pr of **IV.44** are assigned and identified

$J_{\text{mod}}(^{13}\text{C}\{^1\text{H}\})$ (CDCl₃, 100.6 MHz, 258 K) of (ⁱPrPB^{Cy})AuMe₂Cl: δ (in ppm) 155.1 (br.s, C₆), 134.6 (d, ²J_{PC} = 9.4 Hz, C₂), 128.7 (pseudo-d, C₃ and C₃'), 126.0 (d, ⁴J_{PC} = 9.0 Hz, C₄), 123.7 (d, ¹J_{PC} = 36.3 Hz, C₁), 38.3 (s, B-CH_{Cy}), 29.8 (br.s, CH₂), 29.3 (br.s, CH₂), 28.3 (br.s, CH₂), 28.0 (br.s and s, 2 CH₂), 27.7 (s, CH₂), 27.6 (s, CH₂), 27.1 (s, CH₂), 27.0 (br.s and s, 2 CH₂), 23.8 (d, ¹J_{PC} = 22.5 Hz, CH_{iPr}), 20.8 (d, ¹J_{PC} = 110.4 Hz, P-Au-Me_{trans}), 19.1 (s, CH_{3iPr}), 18.9 (d, ²J_{PC} = 3.8 Hz, CH_{3iPr}), 8.8 (d, ¹J_{PC} = 4.6 Hz, P-Au-Me_{cis}).

¹¹B{¹H} NMR (CDCl₃, 128.4 MHz, 258 K): silent.

***In situ* characterization at -15°C of (*i*PrPB^{Fxyl})AuMe₂Cl (IV.49) :**



Once the stock solution S_0 titrated, an appropriate volume of dimer [Me₂AuCl]₂ (IV.40, 0.0381 mmol, 1 equiv.) in CDCl₃ was filtered and transferred into an NMR pressure tube. A solution of *i*PrPB^{Fxyl} (II.16, 48 mg, 0.0762 mmol, 2 equiv.) in CDCl₃ was prepared in parallel and poured into the NMR pressure tube (total volume of the NMR tube set at 0.6 mL). Afterward the tube was sealed with teflon screw-cap to ensure air tightness. The mixture was let stand 1h 25min at room temperature and directly injected into the NMR spectrometer pre-cooled at -15°C, temperature at which the extent of the reaction is stopped and the quality of the resonances is correct. A mixture of (*i*PrPB^{Fxyl})AuMe₂Cl (IV.49), (*i*PrPB^{Fxyl})AuCl (II.39) and *i*PrPB^{Fxyl} (II.16) was thus obtained and characterized by multi-nuclei NMR.

³¹P{¹H} NMR (CDCl₃, 162.01 MHz, 258 K): δ (in ppm) 67.0 (s, 22 %, II.39), 34.7 (s, 48%, IV.49), 30.5 (s, 30%, II.16).

¹H NMR (CDCl₃, 400.2 MHz, 258 K) of (*i*PrPB^{Fxyl})AuMe₂Cl: δ (in ppm) 7.73 (br.s, 2H, H_{p-Fxyl}), 7.65-7.53 (br.s, 5H, 4H_{o-Fxyl} and 1H_{Ar})^{1,5}, 7.44 (pseudo-tt, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ⁴J_{HH} ≈ J_{PH} = 1.5 Hz, 1H, H_{Ar}), 7.35 (pseudo-tt, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ⁴J_{HH} ≈ J_{PH} = 1.5 Hz, 1H, H_{Ar}), 6.92 (ddd, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, ³J_{PH} = 4.6 Hz, 1H, H_{Ar}), 2.72-2.61 (m, 2H, CH_{iPr})², 1.27 (dd, ³J_{PH} = 14.3 Hz, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 6H, CH_{3iPr})⁵, 1.13 (d, ³J_{PH} = 8.0 Hz, 3H, Au-CH_{3trans})³, 1.12 (d, ³J_{PH} = 6.6 Hz, 3H, Au-CH_{3cis}), 0.81 (br.m, 6H, CH_{3iPr})^{4,5}.

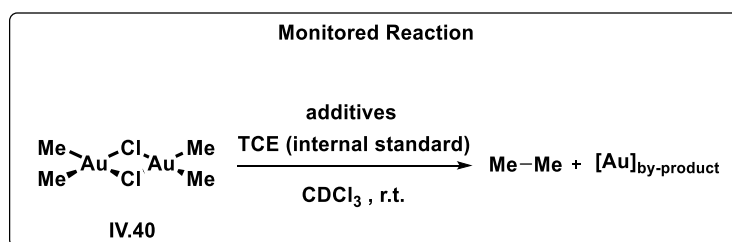
J_{mod}(¹³C{¹H}) (CDCl₃, 100.6 MHz, 258 K) of (*i*PrPB^{Fxyl})AuMe₂Cl: δ (in ppm) 156.5 (d br., ²J_{PC} = 15.5 Hz, B-C_{ipso-Ar}), 153.4 (br.s, B-C_{ipso-Fxyl}), 137.8 (d, J_{PC} = 12.2 Hz, CH_{Ar}), 134.1 (br.s, CH_{o-Fxyl}; s, CH_{Ar})⁶, 130.2 (d, J_{PC} = 2.5 Hz, CH_{Ar}), 129.6 (q, ²J_{CF} = 32.5 Hz, C-CF₃), 127.3 (d, J_{PC} = 6.4 Hz, CH_{Ar}), 126.4 (d, ¹J_{PC} = 37.0 Hz, P-C_{Ar}), 123.8 (q, ¹J_{CF} = 272.3 Hz, CF₃)⁷, 120.7 (m, CH_{p-Fxyl}), 24.4 (pseudo-d, ¹J_{PC} = 25.0 Hz, CH_{iPr}), 21.4 (d, ²J_{PC} = 100.5 Hz, Au-CH_{3trans}), 18.8 (d, ²J_{PC} = 4.6 Hz, CH_{3iPr}), 18.3 (br.s, CH_{3iPr})⁸, 10.3 (d, ²J_{PC} = 4.5 Hz, Au-CH_{3cis}).

¹¹B{¹H} (CDCl₃, 128.40 MHz, 258 K): δ (in ppm) silent (trace of a non-identified specie resonating at -7.21 ppm as a sharp singlet)

¹⁹F{¹H} NMR (CDCl₃, 282.38 MHz, 298 K): δ (in ppm) -63.2 (s, 50 %, IV.49), -63.4 (s, 25%, II.39), -63.6 (s, 25%, II.16).

Reductive Elimination from [Me₂AuCl]₂ (IV.40)

General method :

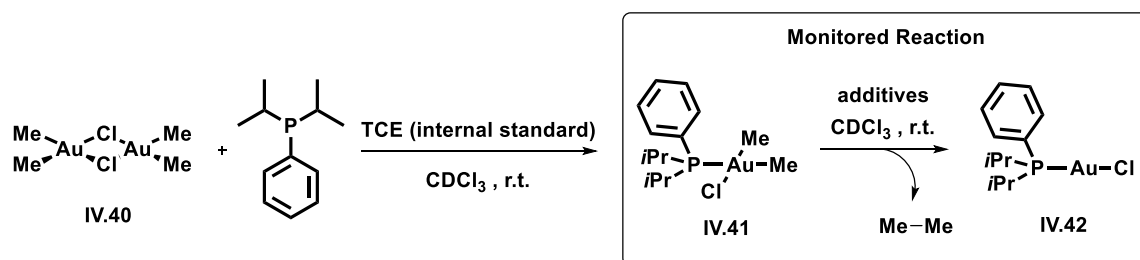


Once the stock solution S_0 titrated, an appropriate volume of dimer [Me₂AuCl]₂ (**IV.40** 0.0381 mmol, 1 equiv.) in CDCl₃ was filtered and transferred in an NMR pressure tube. Precisely 0.1 mL of the solution T_0 (TCE in CDCl₃, C=0.762 M) was added. When additives were used, a solution (0.762 mmol, 2 equiv.) of Lewis acid (BPh₃ and B(C₆F₅)₃) or Lewis adduct (**IV.43**) in CDCl₃ (1 mL) was prepared in parallel and 0.1 mL of the latter was added at room-temperature to the NMR tube. Finally the total volume was adjusted to 0.6 mL through the addition of supplementary CDCl₃. Thus the concentration in dimer [Me₂AuCl]₂ (**IV.40**) of the reaction mixture was precisely set at C = 0.0635 M. Finally the tube was sealed with teflon screw- cap to ensure air tightness.

The extent of the reductive elimination was monitored over time by ¹H NMR using relative integration of TCE's protons (δ 5.95 ppm, s, 2H, 0.0762 mmol) and the methyl resonance of the dimer (δ 1.33 ppm, s, 12H). Addition of the additives were taken as t_0 in the kinetic study. Ethane generation (δ 0.88 ppm, s, 6H) and formation of metallic gold were observed as the reaction evolved (massive amount at the end).

Reductive Elimination from (*i*Pr₂PhP)AuMe₂Cl (IV.41)

General method :

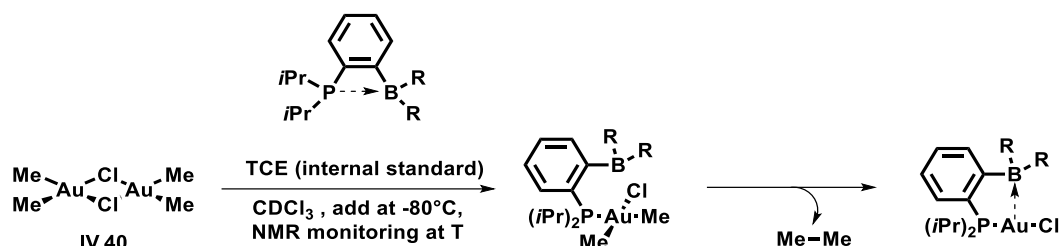


Once the stock solution S_0 titrated, an appropriate volume of dimer [Me₂AuCl]₂ (**IV.40**, 0.0381 mmol, 1 equiv.) in CDCl₃ was filtered and added in an NMR pressure tube. Precisely 0.1 mL of the solution T_0 (TCE in CDCl₃, C=0.762 mL) was added. In parallel a solution of diisopropylphenylphosphine (148 mg, 0.762 mmol) in CDCl₃ (1 mL) was prepared and 0.1 mL (0.0762 mmol, 2 equiv.) was added at room temperature to the NMR tube. The mixture was controlled by ³¹P{¹H} and showed immediate total conversion of [Me₂AuCl]₂ towards complexe (*i*Pr₂PhP)AuMe₂Cl (**IV.41**). When additives were used, a solution of Lewis acid (BPh₃ or B(C₆F₅)₃, 0.762 mmol, 2 equiv.) in CDCl₃ (1 mL) was prepared in parallel and 0.1 mL of the latter was added at room-temperature to the NMR tube. The total volume was adjusted to 0.6 mL through addition of more CDCl₃ to ensure a precise concentration of (*i*Pr₂PhP)AuMe₂Cl (**IV.41**) at C = 0.127 M. Finally the tube was sealed with teflon screw cap to ensure air tightness.

Considering the very slow reductive élimination from complexe (*i*Pr₂PhP)AuMe₂Cl (**IV.41**), the addition of the Lewis acid was taken as t_0 in the kinetic plotting. The extent of the reductive élimination from (*i*Pr₂PhP)AuMe₂Cl was monitored over time by ¹H NMR and ³¹P{¹H} NMR. The conversion was determined by ¹H NMR using relative integration of TCE's protons (δ 5.95 ppm, s, 2H, 0.0762 mmol) and Au-Me fragments of **IV.41** (δ 1.16 and 0.93 ppm). Generation of ethane and formation of product (*i*Pr₂PhP)AuCl (**IV.42**) were observed over time with only a small amount of black precipitate at the end of the reaction.

Reductive Elimination from (*i*PrPB^R)AuMe₂Cl

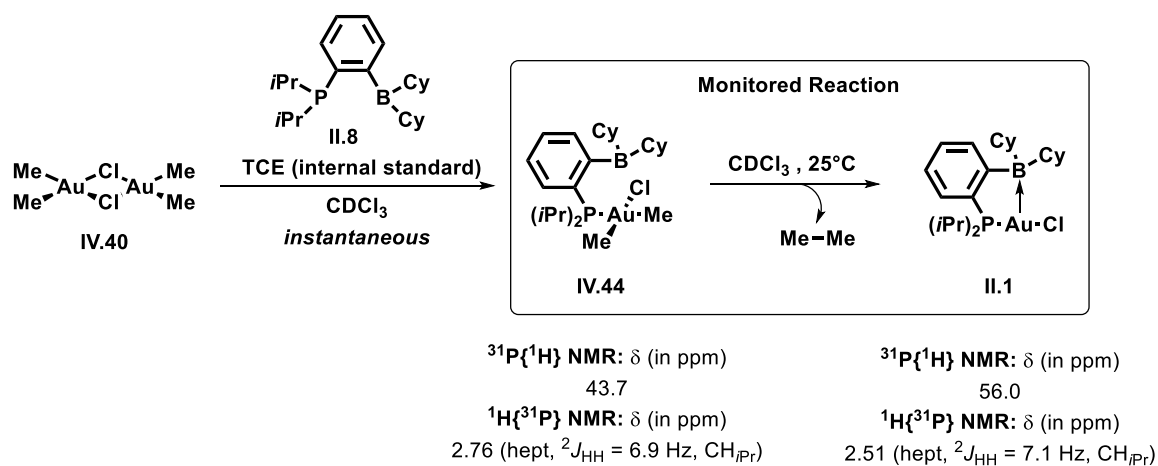
General method :



Once the stock solution S_0 titrated, an appropriate volume of dimer [Me₂AuCl]₂ (**IV.40**, 0.0381 mmol, 1 equiv.) in CDCl₃ was filtered and added in an NMR pressure tube. Precisely 0.1 mL of the solution T_0 (TCE in CDCl₃, C=0.762 M) was added. Then the mixture was frozen to -80°C. In parallel a solution of phosphine borane *i*PrPB^R (0.0762 mmol, 2 equiv.) in CDCl₃ (total volume of NMR tube fixed at 0.6 mL to precisely set the concentration of *i*PrPB^R at 0.127M) was prepared and dropwisely added in the NMR tube at -80°C. Afterward the tube was sealed with teflon screw cap to ensure air tightness. Finally the samples were warmed-up to room temperature, vigorously shaken and fastly injected in a NMR spectrometer either at 25°C or 10°C. The time of injection of the sample into the spectrometer was chosen as t_0 in the kinetic plotting.

The reactions extents were monitored through quantitative ¹H (16 scans, 3 s relaxation delay, 13.70 μs pulse width), ¹H{³¹P} (16 scans, 2 s relaxation delay, 13.70 μs pulse width) and ³¹P{¹H} (64 scans, 2 s relaxation delay, 9.40 μs pulse width) multi-scans NMR. All spectra were phased and integrated using Mnova 11.0 Mestrelab software. Experimental kinetic data were analyzed, plotted and modeled using Microsoft Excel software from Office Pack 2013. Generation of ethane and formation of Au(III) species (*i*PrPB^R)AuMe₂Cl and Au(I) products (*i*PrPB^R)AuCl were observed over time without any trace of « gold mirror » deposition on the side-wall of the tube. Ethane being only partially soluble in CDCl₃, quantitative measurement were determined from (*i*PrPB^R)AuMe₂Cl and (*i*PrPB^R)AuCl according to TCE.

With $i\text{PrPB}^{\text{Cy}}$ (**II.8**) at 25°C:



Scheme S1. Schematic representation of the procedure and relevant NMR probes used to display the extent of the reductive elimination.

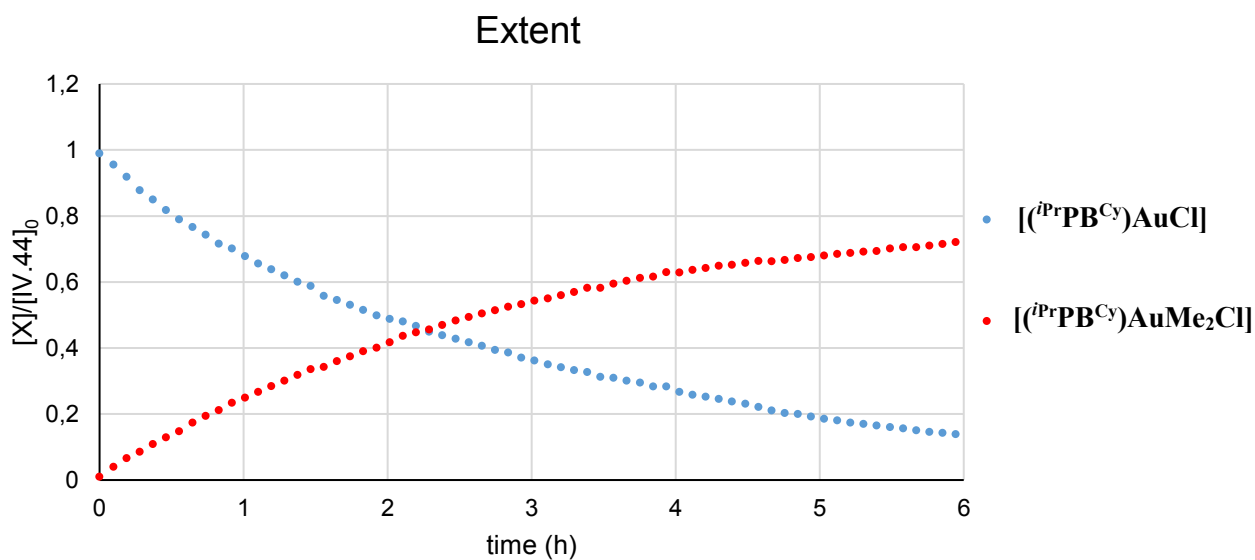


Figure S1. Representative plots of the reaction extent in **IV.44** and **II.39** against time at 298 K (**IV.44**) and **II.39**) were determined by $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ via integration of $\text{CH}_{i\text{Pr}}$.

Resolution of the kinetic model

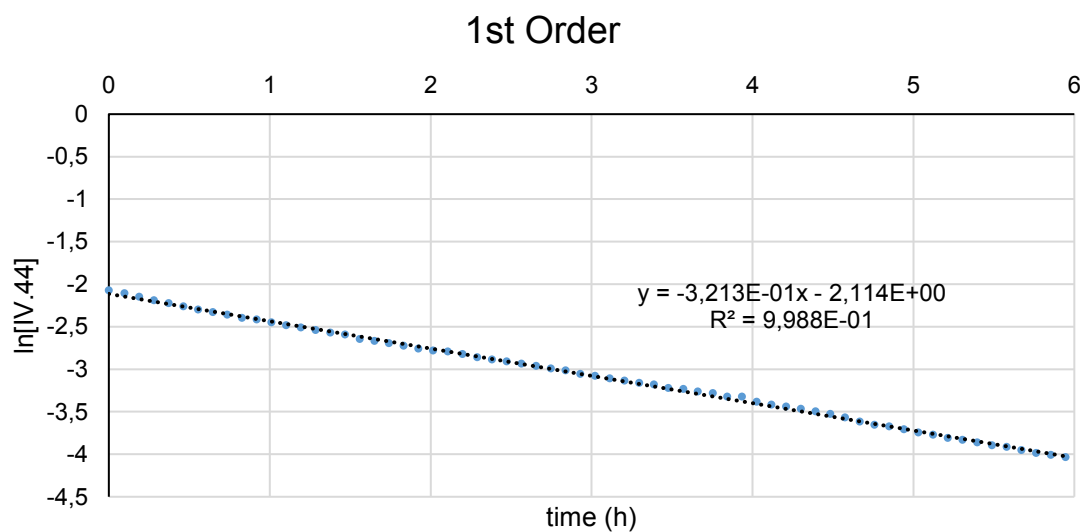


Figure S2. Representative plots of $\ln[\text{IV.44}]$ over time at 298 K and 1st order kinetic modeling.

According to these studies, the reductive elimination from **IV.44** seems to follow a 1st order kinetic law :

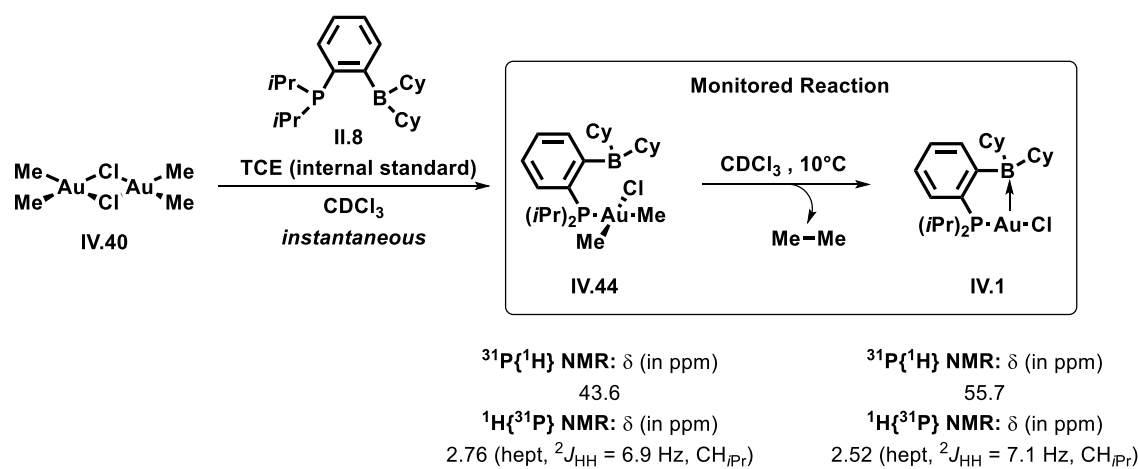
$$v = -\frac{d[\text{IV.44}]}{dt} = k_{obs}[\text{IV.44}]$$

Thus the concentration in **IV.44** can be plotted as :

$$\ln[\text{IV.44}] = -k_{obs}t + \ln[\text{IV.44}]_0$$

with $k_{obs}(298 \text{ K}) = 3.21 \cdot 10^{-1} \text{ h}^{-1}$

With $iPrPB^{Cy}$ (**II.8**) at 10°C:



Scheme S2. Schematic representation of the procedure and relevant NMR probes used to display the extent of the reductive elimination.

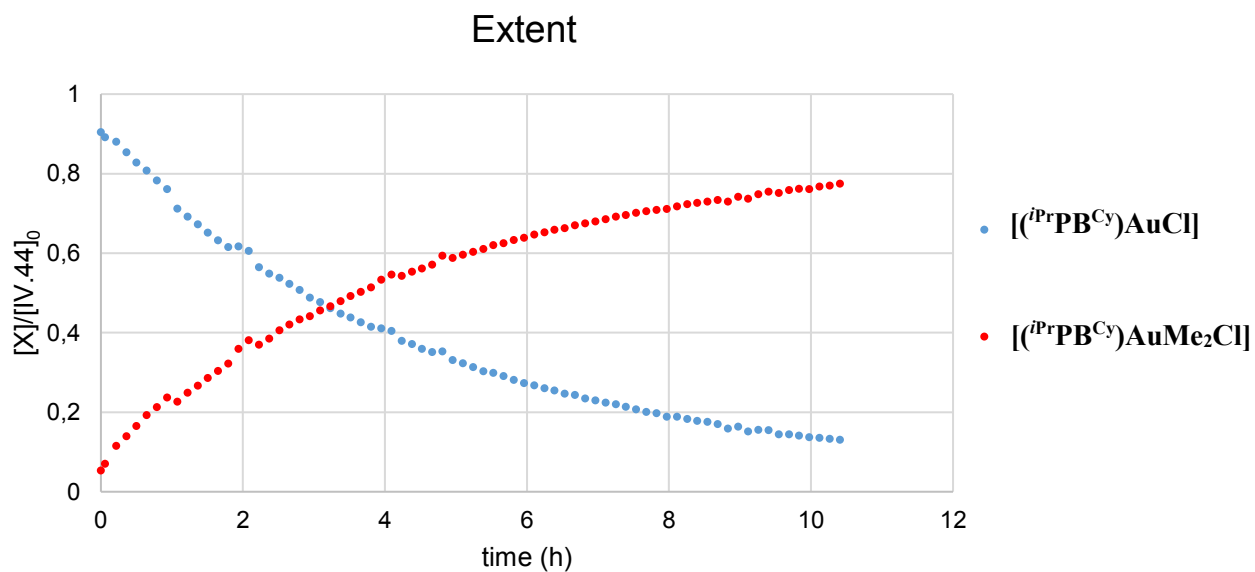


Figure S3. Representative plots of the reaction extent in **IV.44** and **II.39** against time at 283 K ($[IV.44]$ and $[II.39]$ were determined by $^1H\{^{31}P\}$ via integration of CH_{iPr}).

Resolution of the kinetic model

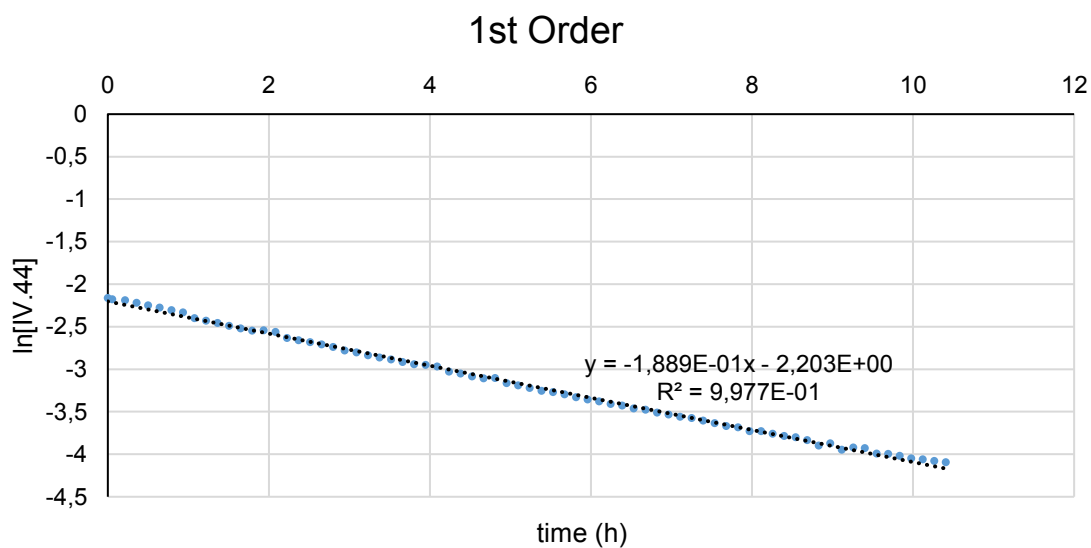


Figure S4. Representative plots of $\ln[\text{IV.44}]$ over time at 283 K and 1st order kinetic modeling.

According to these studies, the reductive elimination from **IV.44** seems to follow a 1st order kinetic law :

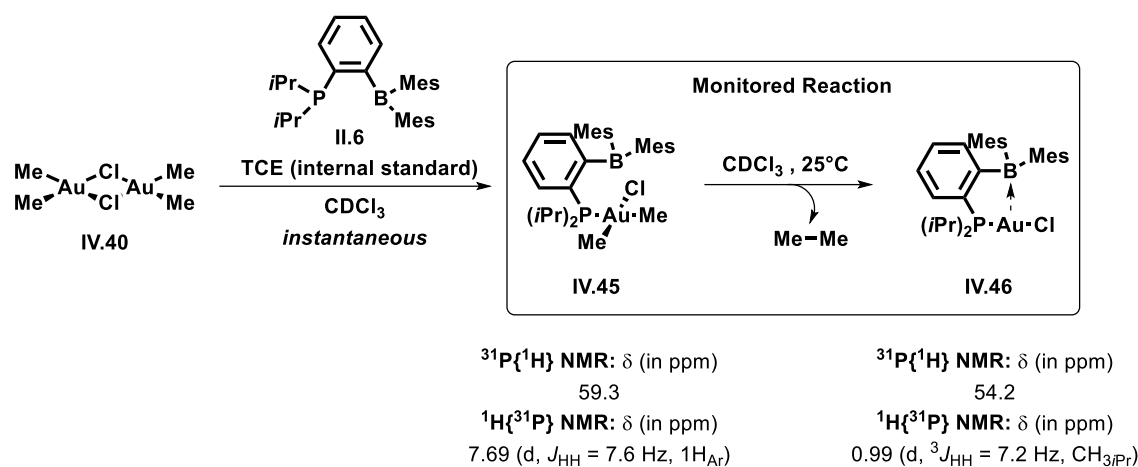
$$v = -\frac{d[\text{IV.44}]}{dt} = k_{obs}[\text{IV.44}]$$

Thus the concentration in **IV.44** can be plotted as :

$$\ln[\text{IV.44}] = -k_{obs}t + \ln[\text{IV.44}]_0$$

with $k_{obs}(283 \text{ K}) = 1.89 \cdot 10^{-1} \text{ h}^{-1}$

With $i\text{PrPB}^{\text{Mes}}$ (II.6) at 25°C:



Scheme S3. Schematic representation of the procedure and relevant NMR probes used to display the extent of the reductive elimination.

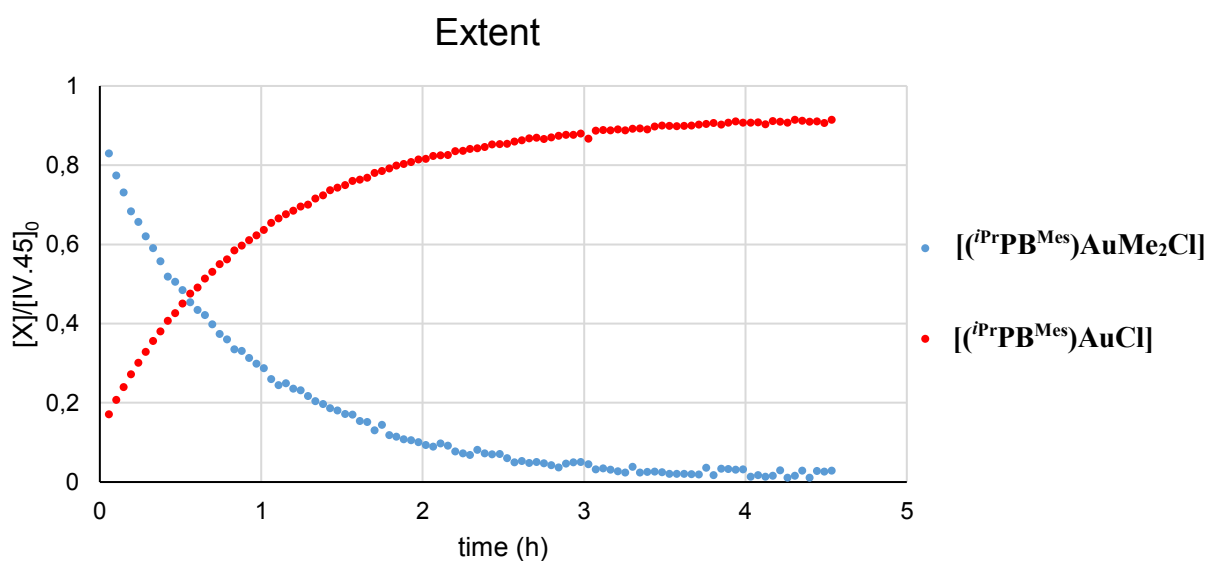


Figure S5. Representative plots of the reaction extent in IV.45 and IV.46 against time at 298 K ([IV.45] was determined by $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ via integration of H_{Ar} and [IV.46] via integration of $\text{CH}_{3\text{IPr}}$).

Resolution of the kinetic model

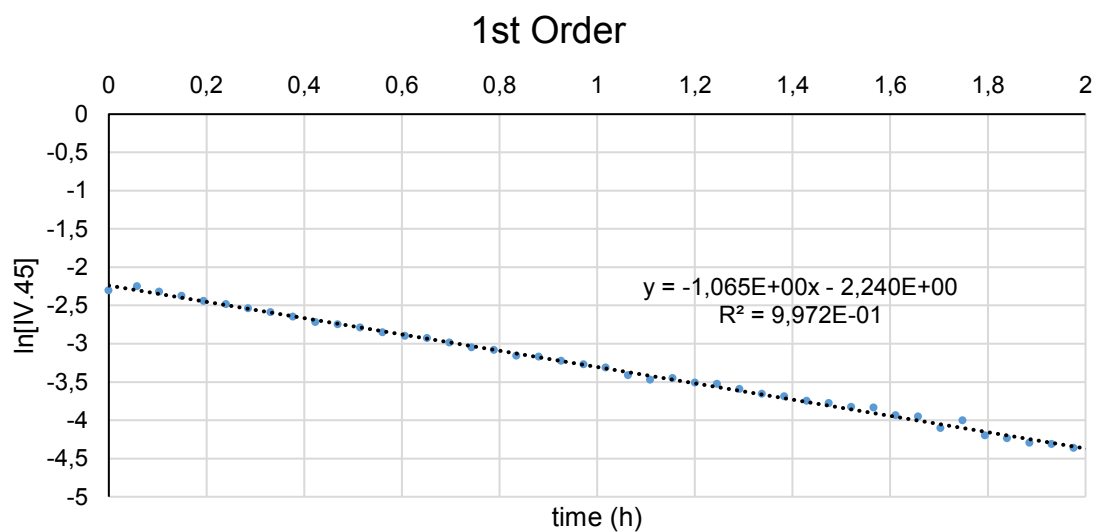


Figure S6. Representative plots of $\ln[\text{IV.45}]$ over time at 298 K and 1st order kinetic modeling.

According to these studies, the reductive elimination from **IV.45** seems to follow a 1st order kinetic law :

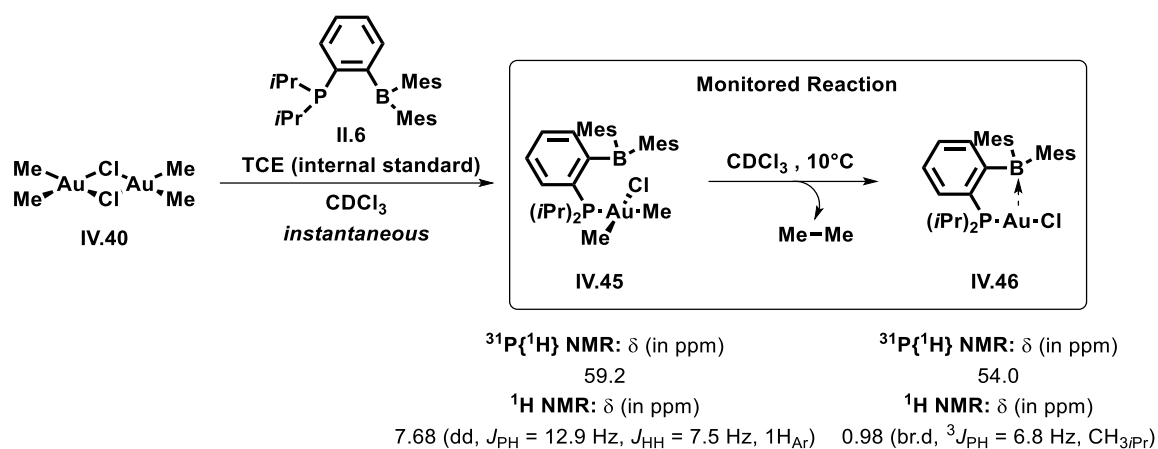
$$v = -\frac{d[\text{IV.45}]}{dt} = k_{obs}[\text{IV.45}]$$

Thus the concentration in **IV.45** can be plotted as :

$$\ln[\text{IV.45}] = -k_{obs}t + \ln[\text{IV.45}]_0$$

with $k_{obs}(298 \text{ K}) = 1.07 \cdot 10^0 \text{ h}^{-1}$

With $i\text{PrPB}^{\text{Mes}}$ (II.6) at 10°C :



Scheme S4. Schematic representation of the procedure and relevant NMR probes used to display the extent of the reductive elimination.

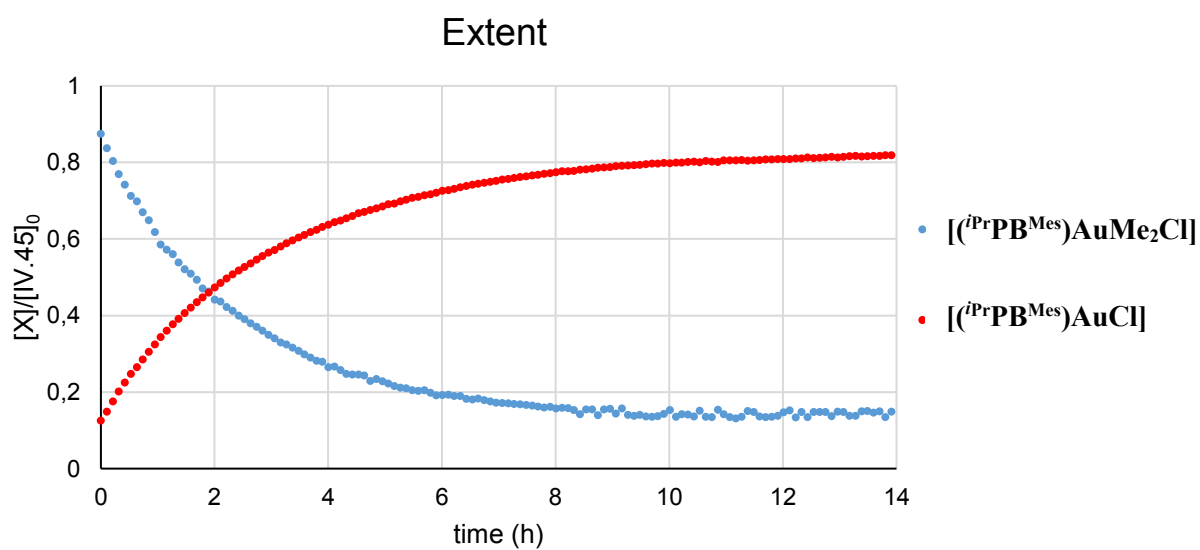


Figure S7. Representative plots of the reaction extent in **IV.45** and **IV.46** against time at 283 K ($[\text{IV.45}]$ was determined by $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ via integration of H_{Ar} and $[\text{IV.46}]$ via integration of $\text{CH}_{3(\text{iPr})}$).

Resolution of the kinetic model

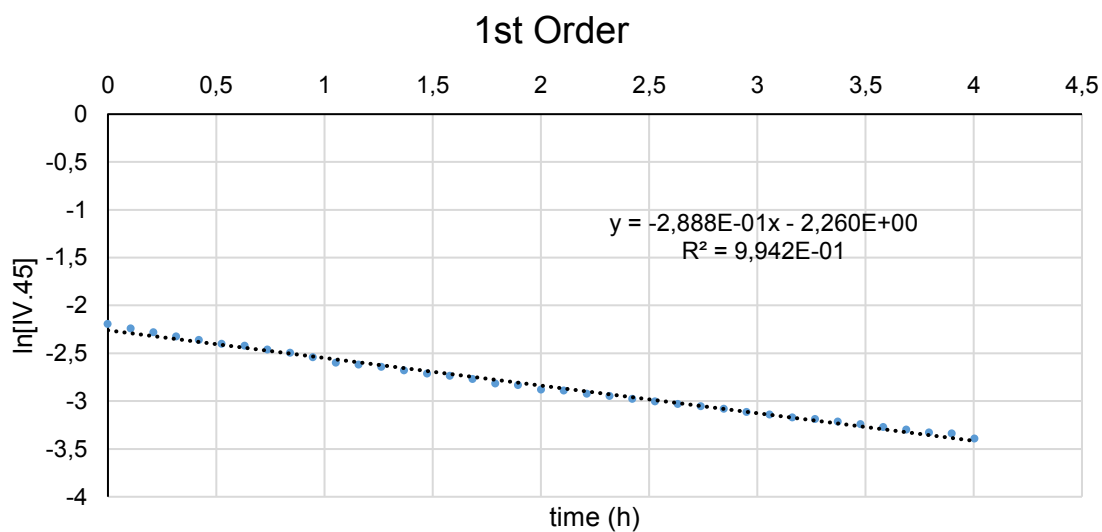


Figure S8. Representative plots of $\ln[\text{IV.45}]$ over time at 283 K and 1st order kinetic modeling.

According to these studies, the reductive elimination from **IV.45** seems to follow a 1st order kinetic law :

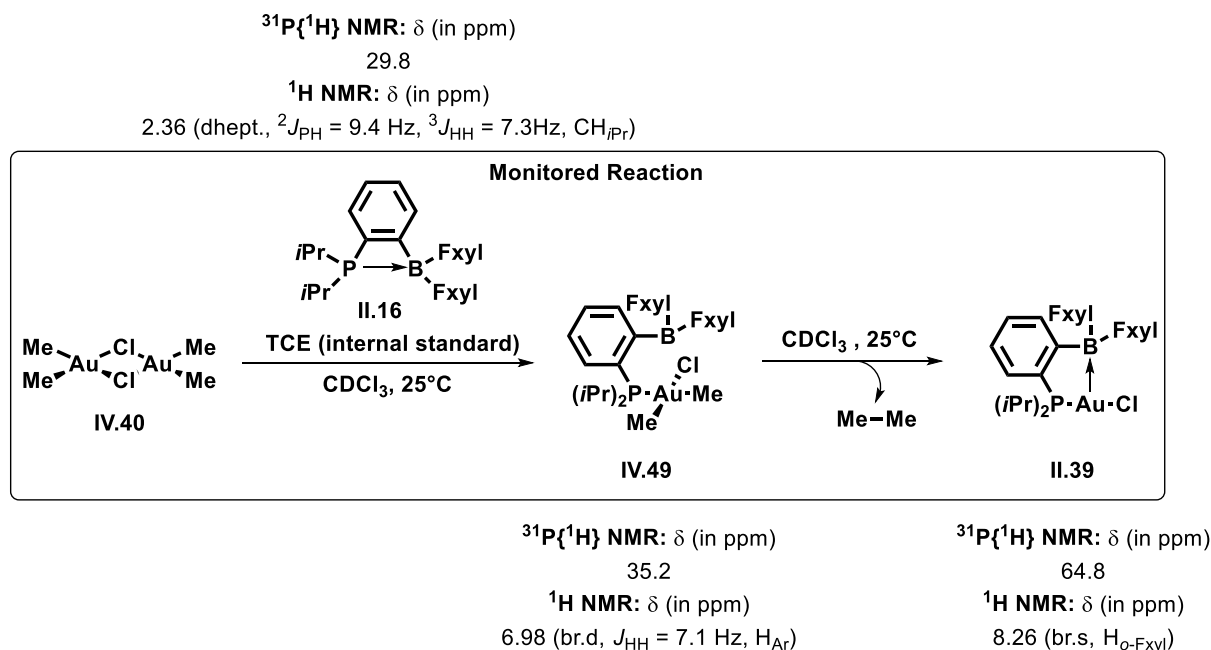
$$v = -\frac{d[\text{IV.45}]}{dt} = k_{obs}[\text{IV.45}]$$

Thus the concentration in **IV.45** can be plotted as :

$$\ln[\text{IV.45}] = -k_{obs}t + \ln[\text{IV.45}]_0$$

with $k_{obs}(283 \text{ K}) = 2.89 \cdot 10^{-1} \text{ h}^{-1}$

With $i\text{PrPB}^{\text{FxyI}}$ (**II.16**) at 25°C:



Scheme S5. Schematic representation of the procedure and relevant NMR probes used to display the extent of the reductive elimination.

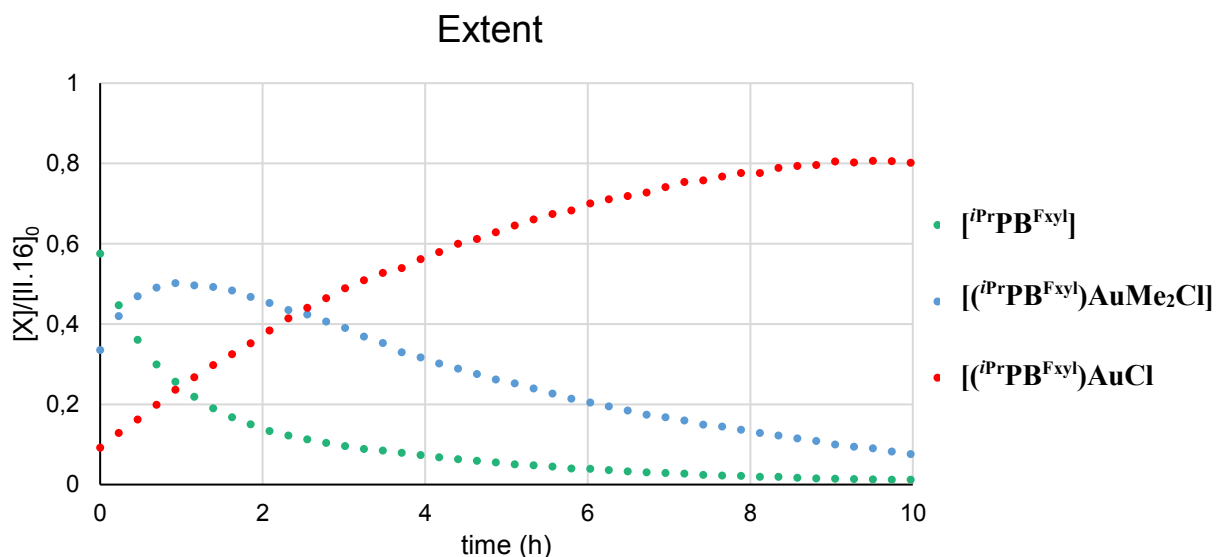
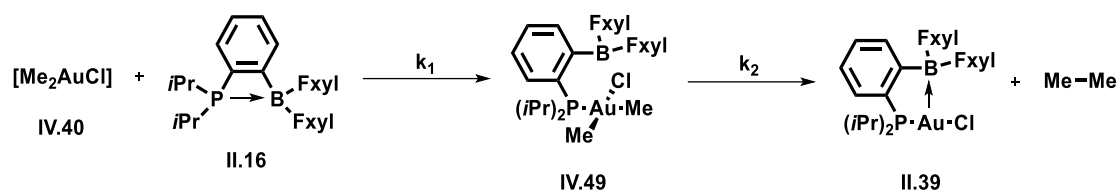


Figure S9. Representative plots of the conversion in **II.16**, **IV.49** and **II.39** against time at 298 K (**II.39**) was determined by $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ via integration of $\text{H}_{\text{o-FxyI}}$, **IV.49** by integration of H_{Ar} and **II.16** through integration of $\text{CH}_{i\text{Pr}}$.

Resolution of the kinetic model



The transformation observed is composed of the two consecutive reactions depicted above.

2nd Order Model

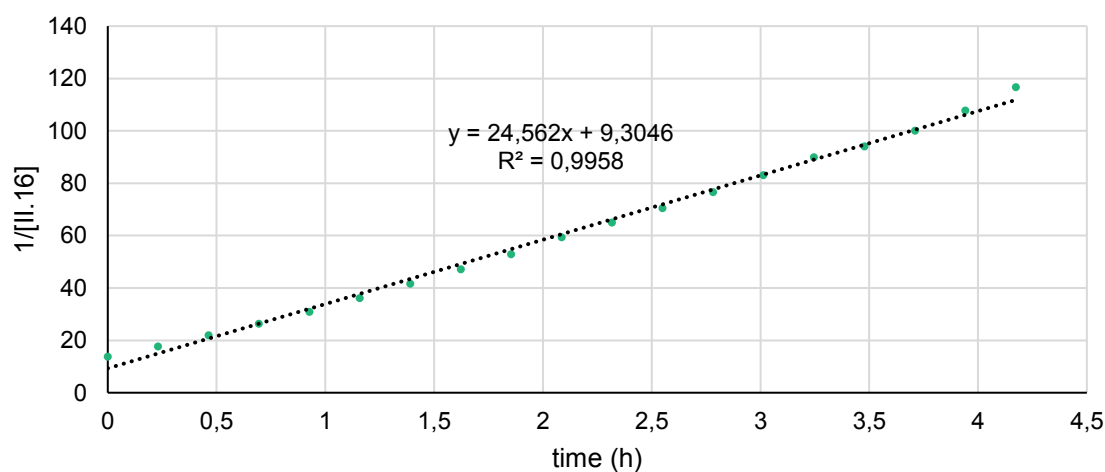


Figure S10. Representative plots of $1/[\text{II.16}]$ over time at 298 K and 2nd order kinetic modeling.

According to these studies, the consumption of **II.16** seems more likely to follow the following 2nd order law :

$$v_1 = -\frac{d[\text{II.16}]}{dt} = k_1[\text{II.16}][\text{IV.40}] = k_1[\text{II.16}]^2$$

Thus the concentration in **II.16** can be plotted as :

$$\frac{1}{[\text{II.16}]} = k_1 t + \frac{1}{[\text{II.16}]_0}$$

with $k_1(298\text{K}) = 2.46 \cdot 10^1 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$

Ideally, the expected consumption of **II.16** and **IV.49** would follow the equations stated below :

$$\frac{d[\text{IV.49}]}{dt} = v_1 - v_2 = k_1[\text{II.16}]^2 - k_2[\text{IV.49}]$$

Nevertheless a stationary phasis is observed around the maximum of [IV.49](t). In this area, [IV.49]_{stat}(t) is constant and the following equations are verified :

$$\frac{d[\text{IV.49}]_{\text{stat}}}{dt} = 0 = k_1[\text{II.16}]_{\text{stat}}^2 - k_2[\text{IV.49}]_{\text{stat}}$$

$$k_1[\text{II.16}]_{\text{stat}}^2 = k_2[\text{IV.49}]_{\text{stat}}$$

Meaning that the [5b](t) and [7b](t) evolves according to a zero order kinetic law:

$$-\frac{d[\text{II.16}]_{\text{stat}}}{dt} = k_2[\text{IV.49}]_{\text{stat}} = \frac{d[\text{II.39}]_{\text{stat}}}{dt}$$

$$\text{So } [\text{II.16}]_{\text{stat}} = -k_2[\text{IV.49}]_{\text{stat}}t + Cste \text{ and } [\text{II.39}]_{\text{stat}} = k_2[\text{IV.49}]_{\text{stat}}t + Cste$$

The Graph depicted below shows the volumic extent of II.16, IV.49 and II.39 during this period.

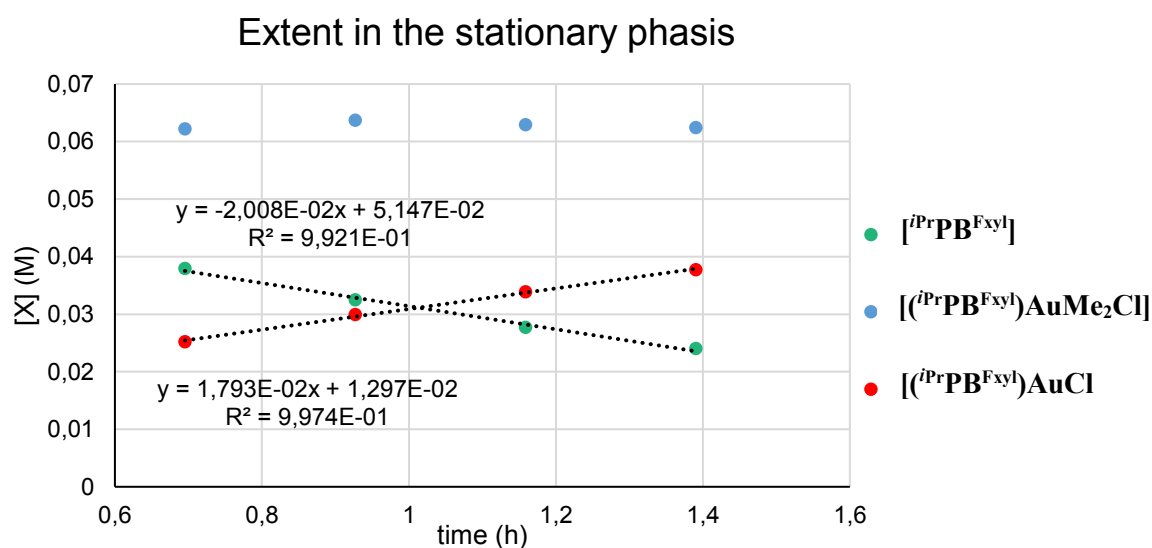
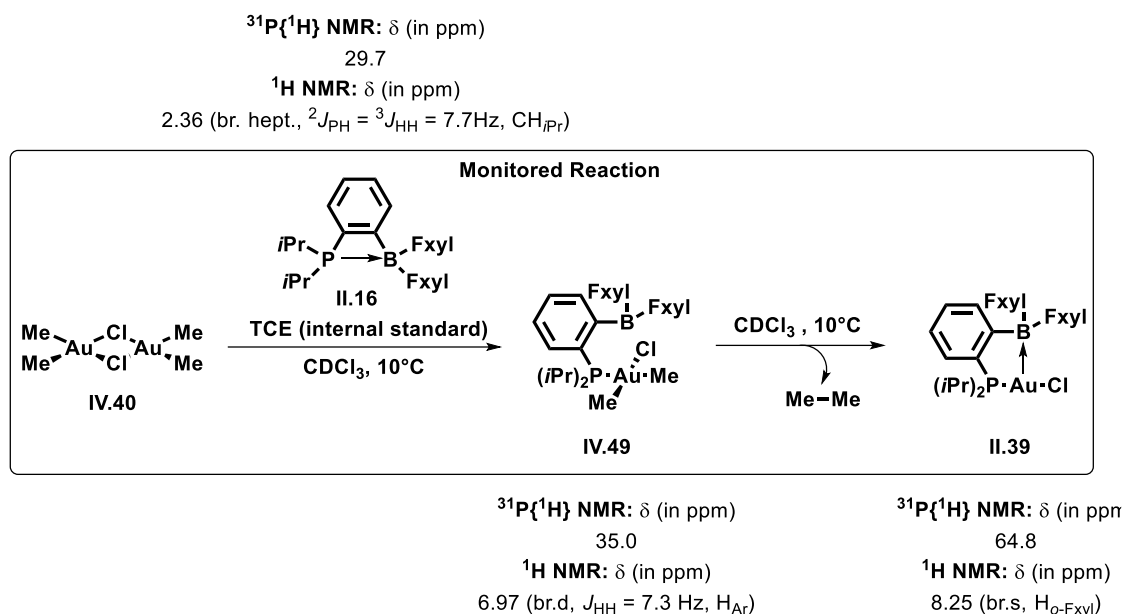


Figure S11. Extent of the reaction during the stationary phasis.

The linear regressions of [II.16](t) and [II.39](t) gave access to $k_2 = 3.03 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ taking [IV.49]_{stat} as the mean concentration of IV.49 in this phasis (0.063 mol.L⁻¹).

With $i\text{PrPB}^{\text{FxyI}}$ (**II.16**) at 10°C :



Scheme S6. Schematic representation of the procedure and relevant NMR probes used to display the extent of the reductive elimination.

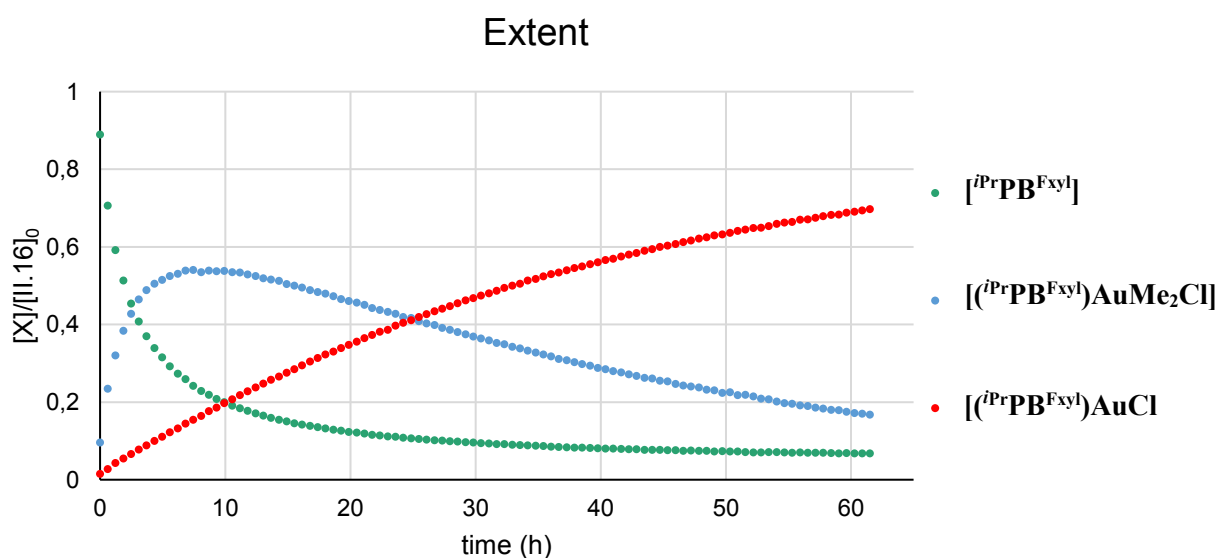
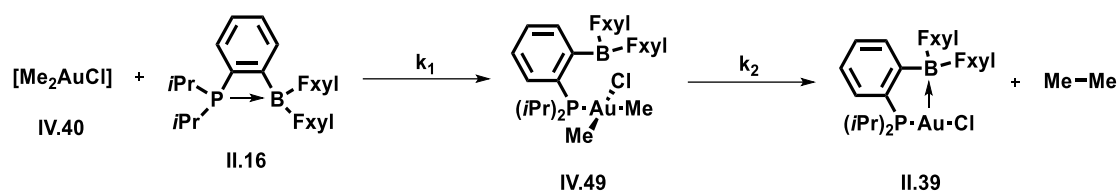


Figure S12. Representative plots of the conversion in **II.16**, **IV.49** and **II.39** against time at 283 K (**II.39**) was determined by $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ via integration of $\text{H}_{\text{o-FxyI}}$, **IV.49** by integration of H_{Ar} and **II.16** through integration of $\text{CH}_{i\text{Pr}}$.

Resolution of the kinetic model



The transformation observed is composed of the two consecutive reactions depicted above.

2nd Order model

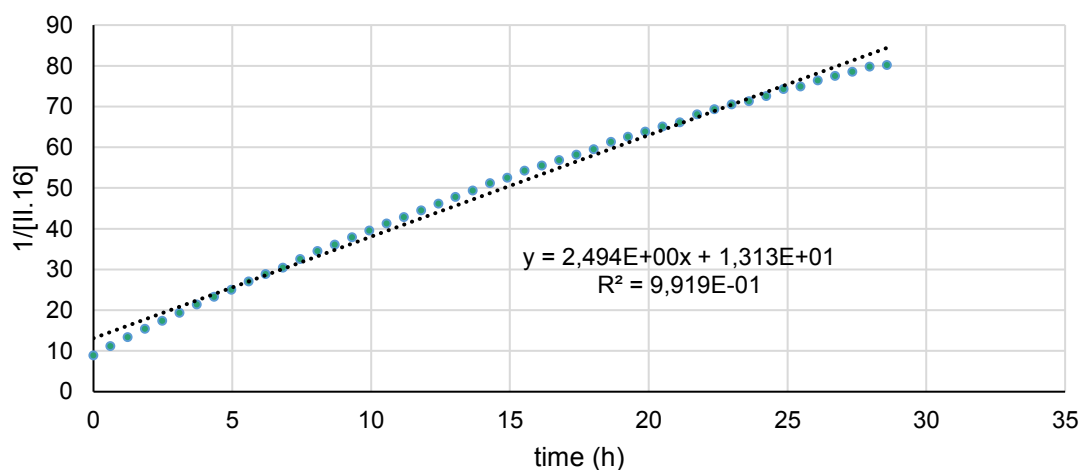


Figure S13. Representative plots of $1/[\text{II.16}]$ over time at 283 K and 2nd order kinetic modeling.

According to these studies, the consumption of **II.16** seems more likely to follow the following 2nd order law :

$$v_1 = -\frac{d[\text{II.16}]}{dt} = k_1[\text{II.16}][\text{IV.40}] = k_1[\text{II.16}]^2$$

Thus the concentration in **II.16** can be plotted as :

$$\frac{1}{[\text{II.16}]} = k_1 t + \frac{1}{[\text{II.16}]_0}$$

with $k_1(283\text{K}) = 2.49 \cdot 10^0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$

Ideally, the expected consumption of **II.16** and **IV.49** would follow the equations stated below :

$$\frac{d[\text{IV.49}]}{dt} = v_1 - v_2 = k_1[\text{II.16}]^2 - k_2[\text{IV.49}]$$

Nevertheless a stationary phasis is observed around the maximum of [IV.49](t). In this area, [IV.49]_{stat}(t) is constant and the following equations are verified :

$$\frac{d[\text{IV.49}]_{\text{stat}}}{dt} = 0 = k_1[\text{II.16}]_{\text{stat}}^2 - k_2[\text{IV.49}]_{\text{stat}}$$

$$k_1[\text{II.16}]_{\text{stat}}^2 = k_2[\text{IV.49}]_{\text{stat}}$$

Meaning that the [5b](t) and [7b](t) evolves according to a zero order kinetic law:

$$-\frac{d[\text{II.16}]_{\text{stat}}}{dt} = k_2[\text{IV.49}]_{\text{stat}} = \frac{d[\text{II.39}]_{\text{stat}}}{dt}$$

$$\text{So } [\text{II.16}]_{\text{stat}} = -k_2[\text{IV.49}]_{\text{stat}}t + Cste \text{ and } [\text{II.39}]_{\text{stat}} = k_2[\text{IV.49}]_{\text{stat}}t + Cste$$

The Graph depicted below shows the volumic extent of II.16, IV.49 and II.39 during this period.

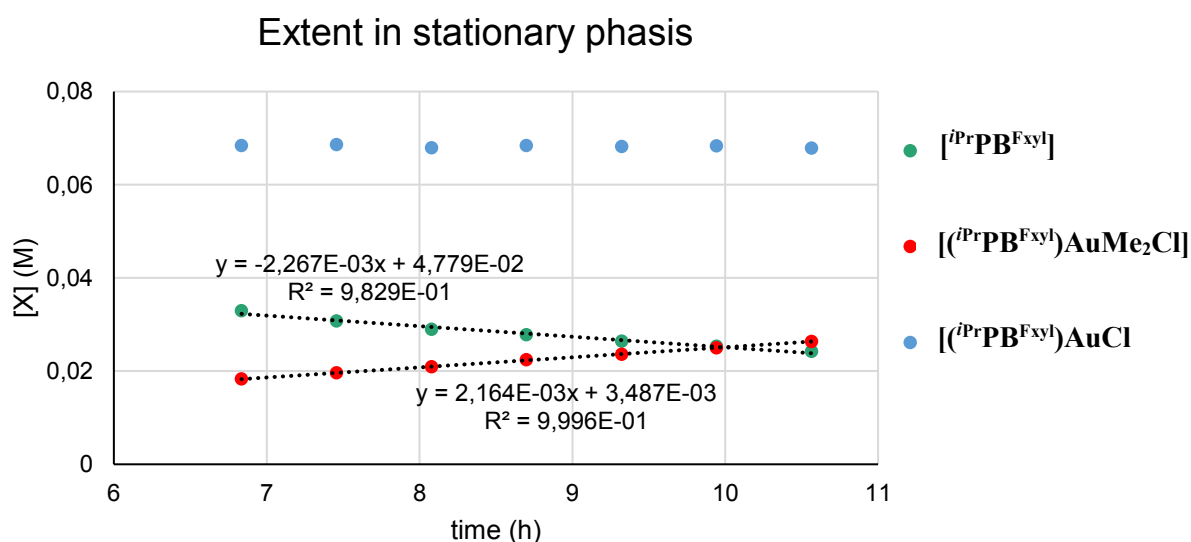
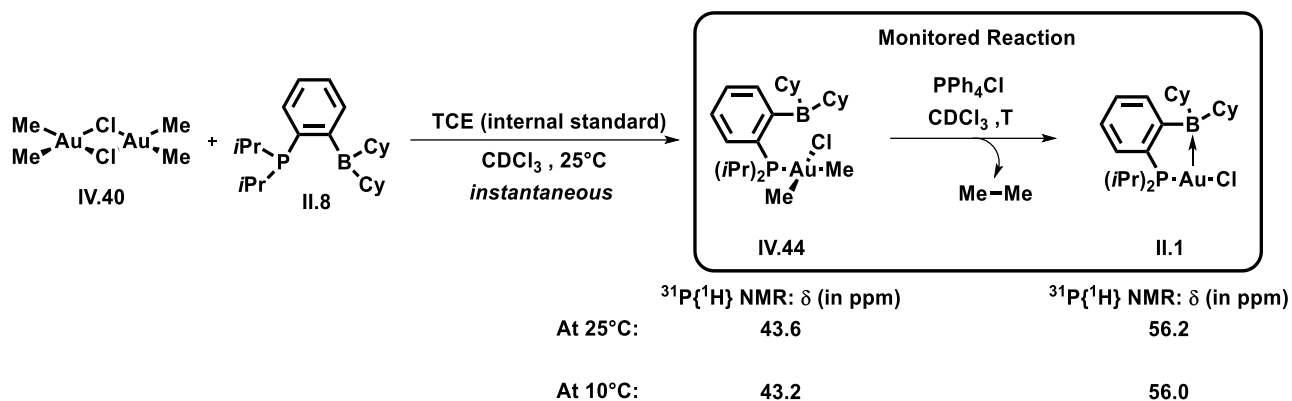


Figure S14. Extent of the reaction during the stationary phasis.

The linear regressions of [II.16](t) and [II.39](t) gave access to $k_2 = 3.25 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ taking [IV.49]_{stat} as the mean concentration of IV.49 in this phasis (0.068 mol.L⁻¹).

Reductive Elimination from $(i\text{PrPB}^{\text{Cy}})\text{AuMe}_2\text{Cl}$ in presence of chloride source:



Scheme S7. Schematic representation of the procedure and relevant NMR probes used to display the extent of the reductive elimination.

In this experiment **II.8** (2 equiv.) were added at room temperature to a solution of **IV.40** in CDCl_3 in the same conditions of concentration and molarity than previous experiments. The mixture was let stand at this temperature for 1 min before addition of PPh_4Cl (2 equiv.). Then the NMR pressure tube was injected into the NMR spectrometer set at 25°C or 10°C. In both case, first scans showed instantaneous splitting of dimer **IV.40** toward the formation of the intermediate **IV.44**. Consequently, the NMR monitoring only shows conversion of **IV.44** into **II.1**. Thus the kinetic of the reductive elimination from **IV.44** could directly be followed. The reaction was monitored by ^1H , $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ and $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR. The conversion was plotted from ^{31}P NMR using relative integration of **IV.44** and **II.1** according to PPh_4Cl (δ 23.1 ppm) also used herein as an internal standard. It has to be noticed that every reagents were soluble at 25°C and 10°C and no evolution of ethane could be observed during the monitoring.

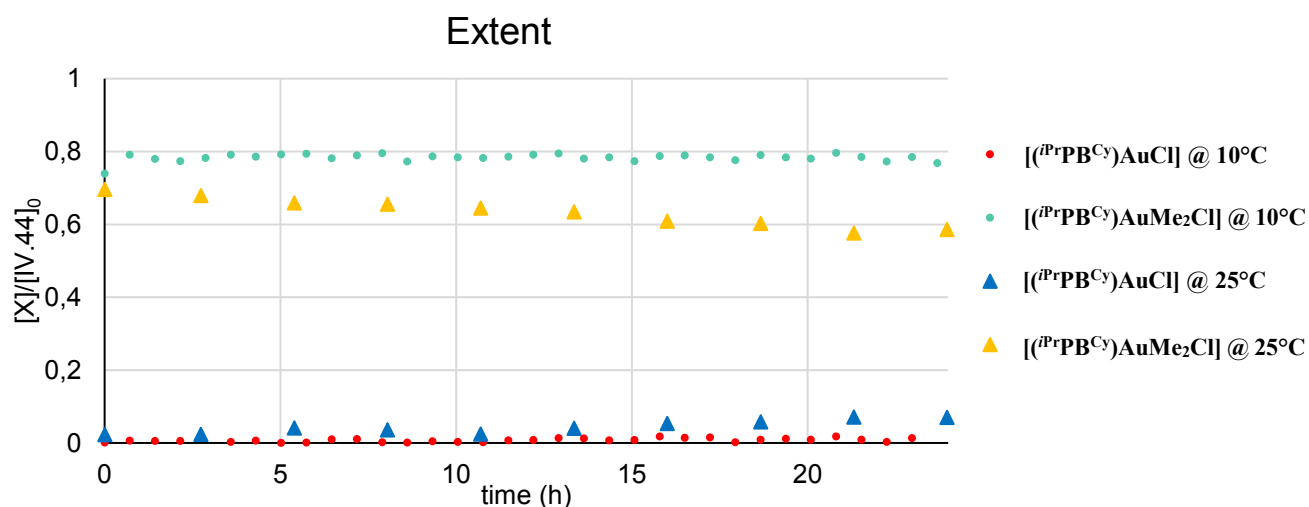


Figure 15. Representative plots of the reaction extent in **IV.44** and **II.1** against time at 298 K ($[\text{IV.44}]$ and $[\text{II.1}]$ were determined by $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ via relative integration according to PPh_4Cl).

Computational details

All calculations were performed using the Gaussian 16 package[°] and the B3PW91^d hybrid functional. All stationary points involved were fully optimized in gas phase. The gold atom was described with the relativistic electron core potential SDD and associated basis set,[°] augmented by a set of f-orbital polarization functions.^f The 6-31G** basis set was employed for all other atoms (C, H, P, B, N, F). Frequency calculations were undertaken to confirm the nature of the stationary points, yielding one imaginary frequency for transition states (TS), corresponding to the expected process, and all of them positive for *minima*. The connectivity of the transition states and their adjacent *minima* was confirmed by intrinsic reaction coordinate (IRC) calculations.^g In order to have better accuracy on energies (activation barriers and reaction energies), single points calculations have been carried out by taking into account solvent effect (CHCl₃) by means of the Polarizable Continuum Model (PCM) at PCM(CHCl₃)-B3W91/SDD+f(Au), 6-31G** level of theory on the geometry optimized in gas phase at B3PW91/SDD+f(Au), 6-31** level of theory. The bonding situation of the boron in intermediates and transition states were analyzed through Natural Bond Orbital^h calculations (NBO, 5.9 version).ⁱ

[°] Gaussian 16, Revision B.01, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.

^d (a) Becke A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652; (b) Perdew J. P., in *Electronic Structure of Solids '91*, Ed. P. Ziesche and H. Eschrig, Akademie Verlag, Berlin, **1991**, 11.

[°] D. Andrae, U. Esslermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123-141

^f Ehlers, A. W.; Bihme, M.; Dapprich, S.; Gobbi, A.; Hijllwarth, A.; Jonas, V.; Kiihler, K. F.; Stegmann, R.; Veldkamp, A.; Frenking, G. *Chem. Phys. Letters* **1993**, *208*, 111-114.

^g (a) Fukui, K. *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 363; (b) Hratchian, H. P.; Schlegel, H. B. in *Theory and Applications of Computational Chemistry: The First 40 Years*, Ed. Dykstra, C. E.; Frenking, G.; Kim, K. S.; Scuseria, G.; Elsevier, Amsterdam, **2005**, 195.

^h (a) Reed, E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899; (b) Foster, J. P.; Weinhold, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7211-7218; (c) Reed, A. E.; Weinhold, F. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 1736-1740.

ⁱ NBO 5.9, Glendening, E. D.; Badenhoop, J. K.; Reed, A. E.; Carpenter, J. E.; Bohmann, J. A.; Morales, C. M.; Weinhold F. (Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, **2004**); <http://www.chem.wisc.edu/~nbo5>.

VII - Bibliographie

- (1) Lide, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th Edition*; CRC Press, 2003.
- (2) Brain, F. H.; Gibson, C. S. 157. The Organic Compounds of Gold. Part VII. Methyl and Ethyl Compounds. *J. Chem. Soc. Resumed* **1939**, No. 0, 762–767.
<https://doi.org/10.1039/JR9390000762>.
- (3) Gorin, D. J.; Toste, F. D. Relativistic Effects in Homogeneous Gold Catalysis. *Nature* **2007**, *446* (7134), 395–403. <https://doi.org/10.1038/nature05592>.
- (4) Hofer, M.; Gomez-Bengoa, E.; Nevado, C. A Neutral Gold(III)–Boron Transmetalation. *Organometallics* **2014**, *33* (6), 1328–1332. <https://doi.org/10.1021/om400884s>.
- (5) Wu, Q.; Du, C.; Huang, Y.; Liu, X.; Long, Z.; Song, F.; You, J. Stoichiometric to Catalytic Reactivity of the Aryl Cycloaurated Species with Arylboronic Acids: Insight into the Mechanism of Gold-Catalyzed Oxidative C(sp²)–H Arylation. *Chem. Sci.* **2014**, *6* (1), 288–293.
<https://doi.org/10.1039/C4SC02070G>.
- (6) Vicente, J.; Bermúdez, M. D.; Escribano, J.; Carrillo, M. P.; Jones, P. G. Synthesis of Intermediates in the C–H Activation of Acetone with 2-Phenylazophenylgold(III) Complexes and in the C–C Coupling of Aryl Groups from Diarylgold(III) Complexes. Crystal and Molecular Structures of [Au{C₆H₃(NNC₆H₄Me-4')-2-Me-5}(Acac-C)Cl](Acac = Acetylacetonate), Cis-[Au(C₆H₄NNPh-2)Cl₂(PPh₃)], and [Au(C₆H₄CH₂NMe₂-2)(C₆F₅)Cl]. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, No. 10, 3083–3089. <https://doi.org/10.1039/DT9900003083>.
- (7) Vicente, Jose.; Dolores Bermudez, Maria.; Escribano, Jaime. Gold in Organic Synthesis. Preparation of Symmetrical and Unsymmetrical Biaryls via Carbon-Carbon Coupling from Cis-Diarylgold(III) Complexes. *Organometallics* **1991**, *10* (9), 3380–3384.
<https://doi.org/10.1021/om00055a063>.
- (8) Vicente, J.; Bermúdez, M. D.; Carrión, F. J. Gold in Organic Synthesis Part 2. Preparation of Benzyl-Alkyl and-Arylketones via C-C Coupling. *Inorganica Chim. Acta* **1994**, *220* (1), 1–3.
[https://doi.org/10.1016/0020-1693\(94\)03878-3](https://doi.org/10.1016/0020-1693(94)03878-3).
- (9) Wolf, W. J.; Winston, M. S.; Toste, F. D. Exceptionally Fast Carbon–Carbon Bond Reductive Elimination from Gold(III). *Nat. Chem.* **2014**, *6* (2), 159–164.
<https://doi.org/10.1038/nchem.1822>.
- (10) Nijamudheen, A.; Karmakar, S.; Datta, A. Understanding the Mechanisms of Unusually Fast H-H, C-H, and C-C Bond Reductive Eliminations from Gold(III) Complexes. *Chem. – Eur. J.* **2014**, *20* (45), 14650–14658. <https://doi.org/10.1002/chem.201403867>.
- (11) Usón, R.; Laguna, A.; Arrese, M. L. A New Approach to the Synthesis of Cationic, Neutral or Anionic Diarylgold(III) Complexes. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1984**, *14* (4), 557–567. <https://doi.org/10.1080/00945718408058267>.
- (12) Contel, M.; Edwards, A. J.; Garrido, J.; Hursthouse, M. B.; Laguna, M.; Terroba, R. Mesityl Gold(III) Complexes. X-Ray Structure of Mononuclear [Au(Mes)₂Cl(PPh₃)] and the Dimer [Au(Mes)₂Cl]₂. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *607* (1), 129–136. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)00306-5](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)00306-5).
- (13) Kang, K.; Liu, S.; Xu, T.; Wang, D.; Leng, X.; Bai, R.; Lan, Y.; Shen, Q. C(sp²)–C(sp²) Reductive Elimination from Well-Defined Diarylgold(III) Complexes. *Organometallics* **2017**, *36* (24), 4727–4740. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.7b00588>.
- (14) Jawad, J. K.; Puddephatt, R. J.; Stalteri, M. A. Selectivity in Reactions of Alkyl-Aryl-Transition-Metal Complexes with Electrophiles. *Inorg. Chem.* **1982**, *21* (1), 332–337.
<https://doi.org/10.1021/ic00131a061>.
- (15) Komiya, Sanshiro.; Shibue, Akira. Steric and Electronic Effects of the Tertiary Phosphine Ligand on the Dissociative Reductive Elimination from Cis-Aryldimethyl(Triarylphosphine)Gold(III). *Organometallics* **1985**, *4* (4), 684–687.
<https://doi.org/10.1021/om00123a012>.
- (16) Komiya, S.; Ozaki, S.; Shibue, A. Leaving Group Selectivity in Reductive Elimination from Organogold(III) Complexes. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, No. 20, 1555–1556.
<https://doi.org/10.1039/C39860001555>.

- (17) Winston, M. S.; Wolf, W. J.; Toste, F. D. Photoinitiated Oxidative Addition of CF₃I to Gold(I) and Facile Aryl-CF₃ Reductive Elimination. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (21), 7777–7782. <https://doi.org/10.1021/ja503974x>.
- (18) Winston, M. S.; Wolf, W. J.; Toste, F. D. Halide-Dependent Mechanisms of Reductive Elimination from Gold(III). *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (24), 7921–7928. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b04613>.
- (19) Levin, M. D.; Toste, F. D. Gold-Catalyzed Allylation of Aryl Boronic Acids: Accessing Cross-Coupling Reactivity with Gold. *Angew. Chem.* **2014**, *126* (24), 6325–6329. <https://doi.org/10.1002/ange.201402924>.
- (20) Komiya, S.; Albright, T. A.; Hoffmann, R.; Kochi, J. K. Reductive Elimination and Isomerization of Organogold Complexes. Theoretical Studies of Trialkylgold Species as Reactive Intermediates. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98* (23), 7255–7265. <https://doi.org/10.1021/ja00439a024>.
- (21) Lawrence Kuch, P.; Stuart Tobias, R. Synthesis of Cationic Dialkylgold(III) Complexes: Nature of the Facile Reductive Elimination of Alkane. *J. Organomet. Chem.* **1976**, *122* (3), 429–446. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)82404-3](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)82404-3).
- (22) Frank Shaw, C.; Lundeen, J. W.; Stuart Tobias, R. Complex Bis(Tertiaryphosphine)Dimethylgold(III) Cations: Phosphine Exchange and Reductive Elimination of Ethane. *J. Organomet. Chem.* **1973**, *51*, 365–374. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)93532-0](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)93532-0).
- (23) Komiya, S.; Kochi, J. K. Electrophilic Cleavage of Organogold Complexes with Acids. The Mechanism of the Reductive Elimination of Dialkyl(Aniono)Gold(III) Species. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98* (24), 7599–7607. <https://doi.org/10.1021/ja00440a025>.
- (24) Kaphan, D. M.; Levin, M. D.; Bergman, R. G.; Raymond, K. N.; Toste, F. D. A Supramolecular Microenvironment Strategy for Transition Metal Catalysis. *Science* **2015**, *350* (6265), 1235–1238. <https://doi.org/10.1126/science.aad3087>.
- (25) Levin, M. D.; Chen, T. Q.; Neubig, M. E.; Hong, C. M.; Theulier, C. A.; Kobylanskii, I. J.; Janabi, M.; O’Neil, J. P.; Toste, F. D. A Catalytic Fluoride-Rebound Mechanism for C(sp³)-CF₃ Bond Formation. *Science* **2017**, *356* (6344), 1272–1276. <https://doi.org/10.1126/science.aan1411>.
- (26) Liberman-Martin, A. L.; Bergman, R. G.; Tilley, T. D. A Remote Lewis Acid Trigger Dramatically Accelerates Biaryl Reductive Elimination from a Platinum Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (26), 9612–9615. <https://doi.org/10.1021/ja404339u>.
- (27) Liberman-Martin, A. L.; Levine, D. S.; Liu, W.; Bergman, R. G.; Tilley, T. D. Biaryl Reductive Elimination Is Dramatically Accelerated by Remote Lewis Acid Binding to a 2,2'-Bipyrimidyl-Platinum Complex: Evidence for a Bidentate Ligand Dissociation Mechanism. *Organometallics* **2016**, *35* (8), 1064–1069. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.5b01003>.
- (28) Liberman-Martin, A. L.; Levine, D. S.; Ziegler, M. S.; Bergman, R. G.; Tilley, T. D. Lewis Acid-Base Interactions between Platinum(II) Diaryl Complexes and Bis(Perfluorophenyl)Zinc: Strongly Accelerated Reductive Elimination Induced by a Z-Type Ligand. *Chem. Commun.* **2016**, *52* (43), 7039–7042. <https://doi.org/10.1039/C6CC02433E>.
- (29) Paul, M.; Schmidbaur, H. A New Synthesis of Dimethylgold(III) Chloride Using Tetramethyltin. *Z. Für Naturforschung B* **1994**, *49* (5), 647–649. <https://doi.org/10.1515/znB-1994-0513>.
- (30) Mayer, U.; Gutmann, V.; Gerger, W. The Acceptor Number — A Quantitative Empirical Parameter for the Electrophilic Properties of Solvents. *Monatshefte Für Chem. Chem. Mon.* **1975**, *106* (6), 1235–1257. <https://doi.org/10.1007/BF00913599>.
- (31) Beckett, M. A.; Strickland, G. C.; Holland, J. R.; Sukumar Varma, K. A Convenient n.m.r. Method for the Measurement of Lewis Acidity at Boron Centres: Correlation of Reaction Rates of Lewis Acid Initiated Epoxide Polymerizations with Lewis Acidity. *Polymer* **1996**, *37* (20), 4629–4631. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(96\)00323-0](https://doi.org/10.1016/0032-3861(96)00323-0).
- (32) Childs, R. F.; Mulholland, D. L.; Nixon, A. The Lewis Acid Complexes of α,β -Unsaturated Carbonyl and Nitrile Compounds. A Nuclear Magnetic Resonance Study. *Can. J. Chem.* **2011**. <https://doi.org/10.1139/v82-117>.

- (33) Morgan, M. M.; Marwitz, A. J. V.; Piers, W. E.; Parvez, M. Comparative Lewis Acidity in Fluoroarylboranes: B(*o*-HC₆F₄)₃, B(*p*-HC₆F₄)₃, and B(C₆F₅)₃. *Organometallics* **2013**, *32* (1), 317–322. <https://doi.org/10.1021/om3011195>.
- (34) Hilt, G.; Nödling, A. The Correlation of Lewis Acidities of Silyl Triflates with Reaction Rates of Catalyzed Diels–Alder Reactions. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *2011* (35), 7071–7075. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201101307>.
- (35) Gaffen, J. R.; Bentley, J. N.; Torres, L. C.; Chu, C.; Baumgartner, T.; Caputo, C. B. A Simple and Effective Method of Determining Lewis Acidity by Using Fluorescence. *Chem* **2019**, *5* (6), 1567–1583. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2019.03.022>.
- (36) Christe, K. O.; Dixon, D. A.; McLemore, D.; Wilson, W. W.; Sheehy, J. A.; Boatz, J. A. On a Quantitative Scale for Lewis Acidity and Recent Progress in Polynitrogen Chemistry. *J. Fluor. Chem.* **2000**, *101* (2), 151–153. [https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(99\)00151-7](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(99)00151-7).
- (37) Jupp, A. R.; Johnstone, T. C.; Stephan, D. W. The Global Electrophilicity Index as a Metric for Lewis Acidity. *Dalton Trans.* **2018**, *47* (20), 7029–7035. <https://doi.org/10.1039/C8DT01699B>.
- (38) Jupp, A. R.; Johnstone, T. C.; Stephan, D. W. Improving the Global Electrophilicity Index (GEI) as a Measure of Lewis Acidity. *Inorg. Chem.* **2018**, *57* (23), 14764–14771. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b02517>.
- (39) Welch, G. C.; Juan, R. R. S.; Masuda, J. D.; Stephan, D. W. Reversible, Metal-Free Hydrogen Activation. *Science* **2006**, *314* (5802), 1124–1126. <https://doi.org/10.1126/science.1134230>.
- (40) Welch, G. C.; Prieto, R.; Dureen, M. A.; Lough, A. J.; Labeodan, O. A.; Höltrichter-Rössmann, T.; Stephan, D. W. Reactions of Phosphines with Electron Deficient Boranes. *Dalton Trans.* **2009**, No. 9, 1559–1570. <https://doi.org/10.1039/B814486A>.
- (41) Bontemps, S.; Bouhadir, G.; Miqueu, K.; Bourissou, D. On the Versatile and Unusual Coordination Behavior of Ambiphilic Ligands *O*-R₂P(Ph)BR'₂. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (37), 12056–12057. <https://doi.org/10.1021/ja0637494>.
- (42) Bebbington, M. W. P.; Bontemps, S.; Bouhadir, G.; Bourissou, D. Photoisomerizable Heterodienes Derived from a Phosphine Borane. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46* (18), 3333–3336. <https://doi.org/10.1002/anie.200605078>.
- (43) Declercq, R.; Bouhadir, G.; Bourissou, D.; Légaré, M.-A.; Courtemanche, M.-A.; Nahi, K. S.; Bouchard, N.; Fontaine, F.-G.; Maron, L. Hydroboration of Carbon Dioxide Using Ambiphilic Phosphine–Borane Catalysts: On the Role of the Formaldehyde Adduct. *ACS Catal.* **2015**, *5* (4), 2513–2520. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00189>.
- (44) Shekhar, S.; Hartwig, J. F. Distinct Electronic Effects on Reductive Eliminations of Symmetrical and Unsymmetrical Bis-Aryl Platinum Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (40), 13016–13027. <https://doi.org/10.1021/ja0480365>.
- (45) Korenaga, T.; Abe, K.; Ko, A.; Maenishi, R.; Sakai, T. Ligand Electronic Effect on Reductive Elimination of Biphenyl from Cis-[Pt(Ph)₂(Diphosphine)] Complexes Bearing Electron-Poor Diphosphine: Correlation Study between Experimental and Theoretical Results. *Organometallics* **2010**, *29* (18), 4025–4035. <https://doi.org/10.1021/om100073j>.
- (46) Boudjelel, M.; Sosa Carrizo, E. D.; Mallet–Ladeira, S.; Massou, S.; Miqueu, K.; Bouhadir, G.; Bourissou, D. Catalytic Dehydrogenation of (Di)Amine-Boranes with a Geometrically Constrained Phosphine-Borane Lewis Pair. *ACS Catal.* **2018**, *8* (5), 4459–4464. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b00152>.

Abstract

The present work is dedicated to the study of metal/Lewis cooperativity. Over years gold has proven its reluctance to undergo elementary steps classically disclosed in the coordination chemistry of transition metals. The initial concept behind this research project consist in the installation of a Lewis acid in the first coordination sphere through the coordination of ambiphilic ligands. The ultimate objective is to take full advantage of the assistance provided by the acceptor to extol the reactivity at gold and achieve challenging transformations.

The introductory chapter delivers a bibliographic overview of the organometallic chemistry encountered with gold. A peculiar interest is paid to the limitations arising from an intrinsic difficulty to access high oxidation state. The coordination chemistry of ambiphilic ligands is subsequently introduced. The relation between the coordination mode of the ligand and the reactivity of the ensuing complexes is highlighted.

To support this research a new mono-*ortho*-phenylene-phosphinoborane bearing an extremely Lewis acidic boron has been developed. The second chapter brings forward the synthesis of neutral species by coordination of the ambiphilic ligand on gold(I) aryl, methyl and trifluoromethyl complexes. The presence in those species of a gold to boron dative interaction (*Z* interaction) allowed to assess and discuss the σ -acceptor ability of the new ligand. Then their reactivity towards oxidative addition has been studied.

The third chapter results from a serendipitous discovery made over attempts to generalize the former reactivity. The phosphine borane was found to react with gold(I) alkynyl and alkenyl complexes. *via* a stereo and regioselective 1,1-phosphaboration process. Zwitterionic complexes stemming from a migration of the organic fragment from the gold to the boron have been authenticated as key intermediates. Kinetic and DFT investigations suggest a stepwise pathway including the decoordination of the phosphine followed by the anti nucleophilic attack to the unsaturated bond henceforth activated by gold. The boron center acts as a relay and tether for the organic moiety.

The last chapter is devoted to the Au(III)/Au(I) reductive elimination. The complexation of a mono-*ortho*-phenylene-phosphinoborane has shown to foster the challenging $C(sp^3)$ - $C(sp^3)$ reductive coupling. Kinetic studies emphasised a strong impact of the ligand's Lewis acidity supporting the participation of the acceptor in the mechanism. DFT calculations were performed to elucidate the mechanism and shed light onto a gold/Lewis acid cooperativity.

Keywords : gold, Lewis acid, ambiphilic ligand, phosphine borane, *Z*-interaction, zwitterionic complex, π -complex, anti-insertion, phosphaboration, reductive elimination, metal/Lewis acid cooperativity.

Résumé

Cette thèse porte sur l'étude de la coopérativité métal/acide de Lewis. L'or se distingue des autres métaux de transitions par une réticence à s'engager dans les étapes élémentaires classiquement rencontrées en chimie organométallique. Ce projet de recherche repose sur la coordination de l'or par des ligands ambiphiles permettant l'installation d'un acide de Lewis dans la sphère de coordination. L'objectif ici est de tirer profit de la proximité de l'accepteur pour exalter la réactivité de l'or et réaliser des transformations initialement défavorables.

Le premier chapitre aborde de manière très générale l'état de l'art de la chimie organométallique de l'or. Une attention particulière est portée aux limitations générées par une difficulté intrinsèque de ce métal à accéder à de hauts degrés d'oxydations. La coordination des ligands ambiphiles sur l'or y est introduite dans un second temps. La relation entre les divers modes de coordinations adoptés et la réactivité des complexes résultant a été mise en avant.

Le deuxième chapitre est consacré à la synthèse de nouveaux complexes d'or PB-Au^(I)-R comportant un co-ligand organique. Ces derniers ont été obtenus depuis des précurseurs aryle, méthyle et trifluorométhyle d'Au(I) par coordination d'une phosphine borane récemment décrite par l'équipe et présentant un fragment borane hautement acide de Lewis. La présence d'une interaction datives de l'or vers le bore a pu être établie. L'évaluation de la force de l'interaction Au→B a notamment permis de discuter le caractère σ -accepteur du nouveau ligand. L'addition oxydante de divers électrophiles a ensuite été étudiée.

Lors l'exploration de la réactivité des complexes PB-Au^(I)-R (R = vinyle, acétylène), une réaction de 1,1-phosphaboration stéréo- et régiosélective du groupement insaturé a été découverte et fera l'objet d'un troisième chapitre. Des complexes zwitterioniques issus de l'abstraction du groupement organique de l'or vers le bore ont été identifiés comme intermédiaire clé de la transformation. Le mécanisme de la réaction a fait l'objet d'une étude expérimentale et théorique mettant en évidence une action concertée du bore et de l'or.

Enfin, il a été démontré dans un dernier chapitre que la coordination des mono-phosphines boranes sur les complexes d'Au(III) favorise grandement l'élimination réductrice C(sp³)-C(sp³) connue pour être difficile. Des études cinétiques montrent un impact de la présence de l'acide de Lewis. L'étude par DFT du mécanisme soutient la participation du borane des ligands ambiphiles.

Mots clés : or, acide de Lewis, ligand ambiphile, phosphine borane, interaction Z, complexe zwitterionique, complexe π , insertion anti, phosphaboration, élimination réductrice, coopérativité métal/acide de Lewis.