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

Maryne DUVAL

Le 11 février 2021

Ligands bidentes pour la synthèse de complexes de cuivre et d'or
Etude de leur réactivité

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

Jury

Mme Laurence GRIMAUD, Rapporteure
M. Armen PANOSSIAN, Rapporteur
M. Eric MANOURY, Examinateur
M. Didier BOURISSOU, Directeur de thèse
M. Lionel MAGNA, Invité

“La vie c’est comme une boîte de chocolats,

on ne sait jamais sur quoi on va tomber.”

Forrest Gump

A ma tata Josette,

Remerciements

Pour commencer, je souhaite remercier Mme Laurence GRIMAUD et M. Armen PANOSSIAN pour avoir accepté d'évaluer mes travaux de thèse ainsi que M. Eric MANOURY d'avoir présidé le jury lors de ma soutenance. Merci à vous pour l'intérêt que vous avez porté à mes travaux et pour la discussion très intéressante que nous avons pu avoir à la suite de ma présentation.

Didier, un énorme merci de m'avoir accueilli dans ton équipe et d'avoir été mon directeur de thèse durant ces trois années. Tu m'as appris une méthodologie de travail qui a su faire ses preuves depuis longtemps et qui nous pousse toujours à chercher plus loin dans notre compréhension et dans notre connaissance. Tu es un vrai passionné de chimie ce qui rend les discussions toujours très enrichissantes mais aussi bienveillantes. J'ai beaucoup apprécié d'apprendre à tes côtés.

Lionel, Damien et Hélène un grand merci à vous trois de m'avoir permis de faire une thèse IFPEN. Grâce à vous j'ai eu la possibilité de faire un peu partie d'une entreprise ce qui m'a permis d'interagir avec pas mal de personnes mais aussi de participer à des formations et des workshops très enrichissants. Malgré la distance entre Lyon et Toulouse vous avez toujours été présents lorsque j'en avais besoin, nos discussions m'ont permis de prendre du recul parfois et d'autres fois m'ont beaucoup appris. Lionel, merci à toi pour le temps que tu as consacré pour les corrections lors de la rédaction et lors la préparation de la soutenance, tes précieux conseils m'ont beaucoup aidé.

Gyorgy, tu es arrivé au milieu de ma thèse et tu as du prendre en main les thématiques de l'équipe qui étaient nouvelles pour toi. Tu as su t'intégrer à mon projet et c'est pourquoi je voudrais te remercier pour les discussions, les conseils et pour toutes les corrections. Tu es quelqu'un de passionné qui va apporter beaucoup à l'équipe sur le plan scientifique.

Blanca et Ghenwa, impossible pour moi de vous séparer. Vous êtes toutes les deux des passionnées de chimie et c'est un vrai plaisir de discuter avec vous, on en apprend toujours beaucoup. Vous êtes très occupées mais vous savez vous rendre disponible pour tous les étudiants ce qui fait qu'on peut venir vous poser des questions très aisément. Merci pour les conseils et pour toutes les questions lors des groupes meetings qui nous permettent de progresser à chaque fois. Au-delà de ça, vous êtes aussi toujours partante et pleines d'idées pour tourner des scènes pour les films de fin de thèse et je me suis beaucoup amusée à le faire avec vous.

Julien, les pauses cafés n'auraient pas été les mêmes sans toi ! Tu es quelqu'un de très attachant, toujours disponible pour les étudiants. A l'image d'un grand frère tu nous fais souvent rire et décompresser (très important dans les moments difficiles), tu sais aussi nous recadrer quand on fait ou dit des bêtises parfois et tu es toujours à l'écoute pour nous conseiller.

Je remercie aussi tous les autres permanents du laboratoire pour votre gentillesse et pour les nombreuses discussions qu'on a pu avoir.

Je voudrais ensuite remercier tout le personnel administratif ainsi que la plateforme technique. Maryse, Florence, Sérah vous êtes toujours souriantes et toujours là pour nous aider avec le casse-tête de l'administration. Olivier V. c'est toujours un plaisir de venir te voir, tu en fait beaucoup pour nous, on a de la chance de t'avoir au labo.

Je tiens également à remercier les ingénieurs qui travaillent avec nous, Olivier TdB, Isabelle, Julien B. et Romaric, que ça soit pour notre sécurité, pour nous aider ou pour discuter (de chimie) vous répondez toujours présent. Nos cristallographes, Natalie et Sonia merci pour le boulot formidable que vous faites pour analyser nos cristaux parfois très instables. Le service RMN Caro, Pierre, Marc et Claude vous avez toujours été adorables avec moi, merci pour tout. Je tiens également à remercier Mme Karinne MIQUEU et ses étudiants qui ont travaillé sur le projet pour réaliser tous les calculs théoriques.

A présent, je tiens à remercier les étudiants de mon équipe avec qui j'ai partagé de très bons moments mais aussi les galères de la thèse.

Charlie, c'est toi qui a commencé le projet sur le cuivre et qui m'a formé au tout début. J'ai beaucoup apprécié de travailler avec toi pendant la première année. Merci pour ce que tu m'as appris mais aussi pour tous les conseils que tu m'as donné que ça soit au labo ou pour les réunions IFPEN. J'ai également passé de très bons moments avec toi en dehors du labo et en attendant d'en repasser d'autres n'oublie pas que Cloclo a tout appris à Elvis ;).

Max, le toulousain au grand cœur. Toujours là pour rendre service ou pour discuter de chimie ou non d'ailleurs. Ambassadeur de la Malaisie (merci pour tous ces moments de gênance !) mais aussi des nuits toulousaines, merci pour les entrées VIP dans les boites (j'ai un nouveau pas de dance grâce à toi ;)) et pour toutes les soirées dans les bars. Tu as beaucoup manqué sur la fin de thèse et j'espère qu'on pourra voyager bientôt pour venir te voir aux states. PS : j'attends toujours de te voir faire du monocycle en crachant du feu !

Mathilde, mon acolyte de bureau et de labo (qui m'a abandonné sur la fin !). Merci d'avoir été là pour m'écouter me plaindre ou râler sur tout et n'importe quoi ! Je ne sais pas à qui j'aurais raconté mes bêtises de labo si tu n'avais pas été là. Tu es une personne très gentille et c'était très sympa d'avoir quelqu'un comme toi au milieu de tous ces forts caractères. Garde ta gentillesse et ton altruisme mais n'oublie pas de penser un peu à toi de temps en temps ;). Je ne me fais aucun souci pour toi dans le futur, tu trouveras un poste aux côtés de ton Adri chéri. D'ailleurs Adri, j'en profite pour te remercier pour les quelques soirées qu'on a pu partager, on s'est bien marré !! C'était cool de parler cailloux avec toi ;).

Arnaud, tu es un gars super et un grand amateur de sport automobile, tu as réussi à convertir pas mal de personnes dans cette passion et tu m'as presque redonné envie de suivre la F1 ! J'ai passé des moments très sympa avec toi au labo et en dehors (peut-être pas assez malheureusement). Tu adores la chimie et tu as une grande connaissance du domaine ce qui me laisse penser que tu iras loin et c'est tout ce que je te souhaite.

Enrico, ma che bellissimo ! Grâce à toi j'ai appris quelques mots d'italien (surtout des insultes hein). Tu es quelqu'un de très gentil et toujours à l'écoute des gens qui t'entoure, ton humour parfois sarcastique va

me manquer autant que les « bellissima, bello, bellissimi,… » que tu sors à tout le monde et qui font toujours du bien à entendre ! Je te souhaite d'être heureux dans la suite de ta vie !

Omar, tu es une personne de nature très calme ce qui fait que tu as une sorte de pouvoir apaisant quand on vient parler avec toi et c'est très appréciable. J'admire la minutie avec laquelle tu travailles et je n'ai aucun doute que tu iras loin !

Marte, Jeg har aldri sett noen drikke så mye cola om dagen som deg! You arrived at the end of my thesis so we were labmate for only a few weeks. But I really enjoyed the time spent with you in the lab. Keep your smile and your good mood.

Alexis, tu es un gars très sympa. Tu es aussi arrivé sur la fin de ma thèse mais on bien rigolé pendant les pauses café, les repas et les quelques parties de Mölkky qu'on a pu partager. J'espère qu'on aura l'occasion de se recroiser (à Dijon peut-être ?).

Cyril, que dire, on a commencé ensemble et on a fini ensemble ! A première vue, on n'a pas grand-chose en commun, des passions totalement opposées et pourtant je pense sincèrement que tu es la plus belle rencontre que j'ai fait dans ce laboratoire. Ces trois années n'auraient pas été les mêmes sans toi, je ne compte plus toutes nos discussions et tous nos fous rires durant la rédaction, tu as été un soutien important pendant cette période compliquée. On se voit très vite à Séville pour de nouvelles aventures.

Enfin je voudrais remercier les anciens de l'équipe Abdallah, Paul, Sam avec qui j'ai passé un très bon début de thèse, je me suis tout de suite sentie bien accueillie avec vous. On s'est bien marré entre les « apéro-labo », les prankes (On peut pranker 1 000 personnes une fois, mais pas pranker une personne 1 000 fois !!) et toutes les soirées au Black Lion. J'espère que nos chemins se croiseront un jour. Et pour finir je souhaite bon courage pour les nouveaux Arnaud G., Andras, David j'espère que vous sentirez chez vous dans cette équipe autant que je l'ai été.

Parce que le labo ne résume pas qu'à l'équipe LBPB, je souhaiterais remercier les étudiants des autres équipes. ECOIH, merci de m'avoir accueilli comme +1 lors des restos d'équipes, j'ai passé de super soirées avec vous. Maria, ta gentillesse et ton sourire sont un vrai bonheur au quotidien. Ugo, tu es arrivé petit stagiaire de M2 et te voilà un grand maintenant, je suis ravie que tu es décidé de faire ta thèse auprès de nous, on aura bien rigolé ensemble d'ailleurs ton rire va me manquer. Jean, ne JAMAIS jouer au blind test avec toi ! Je ne risque pas d'oublier cette leçon. Là encore on a passé de très bonnes soirées, on s'est bien marré même si j'ai compris qu'avec toi les soirées peuvent vite partir en grand n'importe quoi (peut-être le côté marseillais ?), mais bon après tout « on n'est pas des bêtes ! » (quoique, pour toi, ça se discute ;)). Que dire sur les SHEN, que des gens adorables. Soukaïna, la gentillesse incarnée et un sourire qui fait plaisir à croiser dans les couloirs. Anthony P. alias Pujol je crois que « la Pujolade » est entrée dans le dictionnaire du laboratoire ! Tout comme Soukaïna tu es quelqu'un de très généreux, reste comme tu es. Léo, j'ai beaucoup aimé nos déjeunés en tête à tête au RU, ils m'ont manqués sur la fin. Je crois que tu es autant adorable quand on est tous les deux qu'insupportable en fin de soirée (on ne mort pas les gens !!). Je te souhaite de trouver ton bonheur dans la vie et j'espère qu'on gardera contact. Enfin, je tiens à remercier l'équipe COP qui nous a rejoint il y un an et avec qui j'ai partagé le bureau. Corentin, tu es un gars en or, j'ai rarement rencontré quelqu'un comme toi. Tu es à l'écoute des gens et bienveillant et j'ai adoré nos débats plus ou moins philosophiques sur tout et n'importe quoi. Je te souhaite le meilleur pour la suite et

surtout essaye de ne pas te poser autant de questions et laisse toi vivre de temps en temps. Et Valentin, je n'ai pas eu beaucoup l'occasion de te voir mais tu m'a l'air d'être un mec génial.

La thèse c'est aussi des amis en dehors du labo qui permettent de penser à autre chose qu'à la thèse. Chris et Isa, vous avez été les meilleurs voisins dont on puisse rêver ! Etre voisin c'est des coups de main de dernières minutes, de la garderie pour animaux (et pour plantes ;)) mais c'est aussi et surtout beaucoup d'apéros (improvisés ou non), des soirées jeux de folie et des week-ends mémorables. Tous ces ingrédients donne une amitié durable j'en suis certaine, et j'ai hâte de voir grandir bébé James. Lilou et Jérémy, les deuxièmes meilleurs voisins ;). On a eu l'occasion de faire pas mal de soirées ensembles et beaucoup d'autres sont à venir à n'en pas douter. Alix, Jérémy, Alyss, Laure-Anne, Aurélie vous êtes des amis en or depuis longtemps (voir très longtemps) et même si la distance ou la thèse nous ont parfois éloignés, j'ai toujours pu compter sur vous et j'ai hâte de tous vous revoir.

Pour finir, rien de tout ça n'aurait été possible sans ma famille (et belle-famille) et en particulier mes parents. Merci à vous d'avoir cru en moi et de m'avoir soutenu même à distance. Je vous aime à la folie !

Enfin, Aymeric, mon chéri, tu as été un pilier durant cette thèse tu m'as soutenu dans les bons mais surtout dans les mauvais moments. Tu es mon meilleur ami, mon confident. Cela fait maintenant 6 ans que tu partages ma vie et j'espère que ça va durer encore de nombreuses années (on a survécu à la thèse, plus rien ne peut nous arrêter ;)). Je t'aime jusqu'à la lune et les étoiles ! ;)

Sommaire

Avant-Propos……1

Abréviations……3

Chapitre I :

Introduction générale sur l'oligomérisation de l'éthylène et mise en contexte de la thèse

1. **Oligomérisation de l'éthylène**……9

i. *Les procédés dits « Full-range »*……10

ii. *Les procédés dits « On purpose »*……12

2. **Réflexion préliminaire sur la réactivité des complexes de cuivre en oligomérisation**……14

i. *Etat de l'art et parallèle avec l'or* ……14

ii. Calculs prédictifs sur les stratégies envisagées pouvant aboutir à un système efficace d'oligomérisation de l'éthylène……17

a. Le couplage oxydant sur des complexes de cuivre(I) 17

b. Insertion-migratoire d'éthylène dans une liaison cuivre(I)–C..... 18

c. Insertion-migratoire d'éthylène dans une liaison cuivre(III)–C..... 19

3. Objectifs et structuration de la thèse……20

4. Computational details……23

Références bibliographiques……25

Chapitre II :

Le cuivre – De sa découverte jusqu'à sa stabilisation au degré d'oxydation +III

1. De la découverte du cuivre à ses applications en catalyse 31

i. Histoire du cuivre et ses propriétés 31

ii. Utilisation générale du cuivre en catalyse et chimie de coordination 32

2. Le cuivre(III), un intermédiaire supposé dans les réactions catalytiques 37

i. *La réaction d'amination de Chan–Evans–Lam* 37

ii. Réaction de couplage d'Ullmann-Goldberg 39

iii. Réaction de trifluorométhylation des aromatiques, stœchiométrique en cuivre 42

3. Les complexes de cuivre(III) détectés, isolés ou caractérisés 45

i. Complexes de cuivre(III) observés ou détectés in situ 46

ii. Les complexes de cuivres(III) stabilisés dans un macrocycle 48

iii. Stabilisations originales des complexes organométalliques de cuivre(III) 55

iv. Complexes organométalliques de cuivre(III) spiro 58

v. Les paires ioniques Cu^{I}/Cu^{III} et les complexes Cu-CF_3 60

4. Conclusion 64

Références bibliographiques 67

Chapitre III :

Addition oxydante intramoléculaire avec assistance chélate pour l'accès aux complexes de cuivre(III)

1. **Calculs DFT : quels ligands pour accéder et stabiliser le cuivre(III) ?**.....77
2. **Premiers résultats expérimentaux avec le ligand (P,C)**.....79
   - *i. Réactivité du ligand péri-iodonaphthylphosphine avec une quantité stœchiométrique de cuivre*.....79
     - a. Génération inattendue d'un phosphonium *péri*-ponté cyclique 79
     - b. Influence des substituants portés par le phosphore..... 86
     - c. Influence de la source de cuivre..... 88
   - *ii. Exploration de la synthèse et de la réactivité du phosphonium péri-ponté cyclique*.....90
     - a. Mise au point des conditions catalytiques 91
     - b. Synthèse du phosphonium *péri*-ponté par activation de liaisons moins activées..... 92
     - c. Réactivité des phosphoniums *péri*-pontés avec l'or 94
   - *iii. Réactivité du ligand péri-iodonaphthylphosphine avec des organocuivres*.....97
3. **Stratégie d'obtention du complexe de cuivre(III) avec le ligand de type (N,C)**.....102
   - *i. Echange d'halogènes*.....103
   - *ii. Réactivité avec des organocuivres*.....105
   - *iii. Utilisation d'un ligand (N,C) plus rigide : la benzoquinoline*.....106
4. **Conclusion et Perspectives**.....109
5. **Computational details**.....110

Partie Expérimentale……111

i. General remarks……113

ii. Synthesis of phosphonium ***III-2a***……114

iii. Synthesis of phosphonium ***III-22***……115

iv. Synthesis of phosphoniums ***III-25a*** *and* ***III-25b***……116

v. Synthesis of phosphonium ***III-2b***……118

vi. Synthesis of phosphonium ***III-2c***……119

vii. Synthesis of phosphonium ***III-2d***……120

viii. Synthesis of phosphonium ***III-2e***……121

ix. Synthesis of (P,C)AuI_2 ***III-3*** *starting from the phosphonium* ***III-2b***……122

x. Synthesis of (P,C)$AuBr_2$ ***III-30*** *starting from the peri-bromo phosphine* ***III-26***……123

xi. Synthesis of (P,C)$AuBr_2$ ***III-30*** *starting from the phosphonium* ***III-2e***……124

xii. Catalytic halogen exchange……125

xiii. Representative example of reactivity tests with organocopper(I) compounds……126

xiv. Synthesis of phosphonium ***III-44***……127

Références bibliographiques…… 129

Chapitre IV :

Addition oxydante intermoléculaire pour l'accès aux complexes de cuivre(III)

1. Introduction sur l'addition oxydante intermoléculaire..... 137

2. Calculs théoriques prédictifs sur le choix du ligand pour l'obtention d'un cuivre(III) par addition oxydante intermoléculaire 139

3. Premier choix de ligand pour stabiliser le cuivre à l'état d'oxydation +III : les β–dikétiminates..... 140

i. Généralités sur les β–dikétiminates 140

a. Propriétés des ligands β–dikétiminates 140

b. Les complexes β–dikétiminates : application en polymérisation..... 142

c. Ligands β–dikétiminates complexés par le cuivre 144

ii. Synthèse et réactivité des complexes β–dikétiminates de cuivre(I) 145

iii. Deuxième modèle de ligand (N,N) pour stabiliser le cuivre : les ligands β–dikétiminates possédant une protection méthyle 147

4. Les complexes anilido-imines de cuivre(I) : synthèse et réactivité..... 150

i. Synthèse et premiers résultats avec le complexe de cuivre anilido-imine substitué sur les azotes avec des groupements 2,6-diisopropylphényles. 150

ii. Synthèse et tests de réactivité du complexe de cuivre stabilisé par le ligand anilido-imine substitué sur les azotes avec des groupements 2,6-diméthylphényles 153

a. Synthèse du complexe anilido-imine de cuivre(I) 153

b. Tests de réactivité du dimère de cuivre(I) avec des électrophiles alkyles iodés et aryles iodés 154

c. Les composés porteurs d'un groupement allyle pour générer un complexe de cuivre(III)..... 156

d. Réactivité des diènes envers le complexe de cuivre(I) anilido-imine..... 160

5. Conclusion et perspectives..... 165

6. **Computational details**..... 167

Partie Expérimentale..... 169

i. *Generals remarks*..... 171

ii. *Synthesis of complex* ***IV-43***..... 171

iii. *Synthesis of complex* ***IV-45***..... 172

iv. *Synthesis of complex* ***IV-47***.....173

v. *Synthesis of complex* ***IV-50a***.....174

vi. *Synthesis of complex* ***IV-52***.....175

Références bibliographiques.....177

Chapitre V :

Synthèse et réactivité de nouveaux complexes d'or(I) stabilisés par des ligands anilido-imines

1. Introduction sur les complexes d'or(I) coudés de type β-dikétiminates……185

2. Stabilisation des nouveaux complexes anilido-imine d'or(I) par utilisation de ligand L donneurs ……187

i. Influence du ligand sur la synthèse d'un complexe d'or(I) anilido-imine……187

ii. *Généralisation de la formation de complexes anilido-imines d'or(I) stabilisés par des ligands L donneurs*……194

3. Réactivité des nouveaux complexes d'or(I) anilido-imines……196

i. Addition oxydante intermoléculaire sur les complexes d'or(I) anilido-imines……196

ii. Formation de complexes π anilido-imines d'or(I)……198

4. Stabilisation des complexes anilido-imines d'or(III) par addition oxydante *in situ*……198

i. Synthèse des complexes anilido-imines d'or(I) stabilisés par des ligands soufrés……199

ii. Synthèse de complexes d'or(III) par addition oxydante in situ……200

iii. Stabilisation des complexes anilido-imines d'or(I) par des alcènes……202

5. Conclusion et Perspectives……204

Partie Expérimentale ……207

i. General remarks……209

*ii. Synthesis of gold(I) complex **V-4***……209

*iii. NMR {^{15}N ; ^{1}H} sprectra of **V-9**, **V-3** and **V-4***……210

*iv. Synthesis of gold complex **V-8***……212

*v. Synthesis of gold(I) complex **V-10***……214

*vi. Synthesis of gold(I) complex **V-11***……216

*vii. Synthesis of complex **V-13***……218

Selected Crystallographic Data……219

*i. Crystal data and structure refinement for compound **V-4***……220

*ii. Crystal data and structure refinement for compound **V-8***……221

Références bibliographiques……223

Conclusion Générale et Perspectives……227

Avant-propos

Les travaux décrits dans ce manuscrit ont été effectués au Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée (UMR 5069) à l'Université Paul Sabatier de Toulouse sous la direction du Dr. Didier Bourissou. Les études théoriques ont été réalisées par Karinne Miqueu et ses collaborateurs à l'Institut des Sciences Analytiques et de Physico-Chimie pour l'Environnement et les Matériaux (Université de Pau et des Pays de l'Adour). Cette thèse a été financée par IFPEN.

Conditions générales de manipulation

Les réactions nécessitant une atmosphère inerte sont effectuées sous argon sec en utilisant les techniques standard de Schlenk ou une boîte à gants. Les solvants utilisés (THF, pentane, toluène, dichlorométhane, diéthylether, acétonitrile) sont séchés avec le purificateur de solvant MBraun SPS-800 équipé de colonnes filtrantes remplies de tamis moléculaire de 0.4 nm. Ils sont dégazés par « freeze-pump thaw » et stockés sous atmosphère d'argon.

Appareillage

Résonnance Magnétique Nucléaire (RMN) :

RMN en solution : Bruker Avance 300, 400 et 500

Les déplacements chimiques sont comptés positivement vers les champs faibles et exprimés en parties par million (ppm). Les références sont le tétraméthylsilane pour le ^{13}C et le ^{1}H, le CFCl3 pour le ^{19}F, l'acide phosphorique (solution à 85 %) pour le ^{31}P. Les abréviations suivantes ont été utilisées pour décrire les signaux : s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), hept (heptuplet), m (multiplet), br (broad, signal large). Le suivi des réactions à basse température a été réalisé sur le spectromètre Bruker Avance 400, de -70°C à 20°C. Les signaux ^{1}H, ^{13}C des différents composés ont été attribués en utilisant les expériences de RMN 2D COSY, HSQC et HMBC.

Rayons X (RX) :

Les études par diffraction des rayons X ont été effectuées par Nathalie Saffon-Merceron et Sonia Ladeira sur diffractomètres Bruker-AXS CCD-1000 et Bruker Kappa APEX II, Bruker-AXS APEX-II (Institut de Chimie de Toulouse). L'affinement a été réalisé par les programmes SHELXS-97[a] et SHELXL-97.[b]

Point de fusion :

Appareil digital Electrothermal Stuart SMP40.

Spectrométrie de masse :

Les analyses de spectrométrie de masse ont été réalisés en utilisant la méthode d'ionisation par électrospray (ESI) sur un spectromètre Waters UPLC Xevo G2 Q TOF ou l'ionisation chimique (DCI) sur un spectromètre DSQ II (Thermo Fisher Scientific).

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 PerkinElmer Clarus 560. La colonne BXP5 apolaire (méthyldisiloxane à 5 % phénylsiloxane) est utilisée.

Etudes théoriques :

Les études théoriques ont été réalisées par le Dr. Karinne Miqueu, le Dr. Laura Estevez et le Dr. Daiann Sosa Carrizo (Université de Pau et des pays de l'Adour) en utilisant le logiciel de calcul Gaussian. Les différentes structures ont été optimisées à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec les fonctionnelles et les bases détaillées dans les parties expérimentales des chapitres concernés.

[a] G. M. Sheldrick, Acta Crystallogr. 1990, A46, 467
[b] G. M. Sheldrick, Göttingen 1997.

Abréviations

Ac	Acétyle
Alk	Alkyle
APTS	Acide para-toluènesulfonique
Ar	Aryle
BCF = BAr^F	Tris(pentafluorophényl)borane
BDI	β-dikétiminate
BINAP	2,2'-bis(diphénylphosphino)-1,1'-binaphtyle
BPT	Bipyramide à base triangulaire
Bpy	Biphényle
Bu	Butyle
C_6D_6	Benzène-d_6
CD_2Cl_2	Dichlorométhane-d_2
$CDCl_3$	Chloroforme-d
COSY	Correlation spectroscopy
Cy	Cyclohéxyle
DCI	Desorbtion Chemical Ionisation
DCM	Dichlorométhane
DFT	Density Functional Theory
Dipp	2,6-diisopropylphényle
DMAP	4-diméthylaminopyridine
DMF	Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxide
DPPE	1,2-bis(diphénylphosphino)éthane
DRX	Diffraction des Rayons X
E	Electrophile

EI	Electronic Impact
équiv	équivalent(s)
ESI	Ionisation par Electrospray
Et	Ethyle
EXSY	Chemical exchange spectroscopy
GC/MS	Gas Chromatography/Mass Spectrometry
HERFD	High energy resolution fluorescence detection technique
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HRMS	High Resolution Mass Spectrometry
HSAB	Hard Soft Acid Base principle
HSQC = HMQC	Heteronuclear Single Quantum Correlation
IR	Infrarouge
*i*Pr	*iso*-propyle
L	ligand donneur d'un doublet non liant
LAO	Linear Alpha Olefin
LIO	Linear Internal Olefin
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
M	Métal de transition
MAO	Methylaluminoxane
Me	Méthyle
Mes	Mésityle
MP	Melting point
Mt	Million de tonnes
^{n}Bu	*n*-butyle
NCMe	Acétonitrile
NHC	*N*-Heterocyclic Carbene
NOESY	Nuclear Localized Molecular Orbital
Nu	Nucléophile

OAc	Acétate
o-DCB	*ortho*-dichlorobenzène
OTf	Trifluorométhanesulfonate
Ph	Phényle
PNP = PPN	Bis(triphenylphosphine)iminium
Pyr	Pyridine
RMN	Résonnance Magnétique Nucléaire
RPE	Résonnance paramagnétique électronique
SET	Single Electron Transfer
SHOP	Shell Higher Olefins Process
ta	température ambiante
^{t}Bu	*tertio*-butyle
TMS	Triméthylsilylane
$^{TMS}PS3H_3$	2,2',2''-trimercapto-3,3',3''-tris(trimethylsilyl)-triphenylphosphine
Tptm	Tris(2-pyridylthio)methanide
THF	Tétrahydrofurane
THT	Tétrahydrothiophène
TOF	Turnover Frequency
Tol	Toluene
TON	Turnover Number
TS	Transition State
X	halogène
XAS	X-ray absorption spectroscopy
XANES	X-ray Absorption Near Edge Strucure
Xantphos	(9,9-Dimethyl-9*H*-xanthene-4,5-diyl)bis(diphenylphosphane)
xyle	2,6-diméthylphényle

Chapitre I :

Introduction générale sur l'oligomérisation de l'éthylène et mise en contexte de la thèse

1. Oligomérisation de l'éthylène

L'éthylène est une molécule de base permettant la synthèse de nombreux produits chimiques. Avec une production mondiale s'élevant à 150 Mt en 2017 (plus de 200 Mt estimé en 2025), l'éthylène est un composé largement utilisé par les industries chimiques et pétrochimiques. A ce jour, cet hydrocarbure est principalement issu du vapocraquage du naphta,[a] et peut être engagé dans de nombreuses transformations d'intérêt industriel.[1] Une revue récente du groupe A. M. Gaffney et F. Li présente un aperçu des dernières avancées dans le domaine de la production d'éthylène.[2,3]

Une des utilisations majeures de l'éthylène concerne la formation d'α-oléfines linéaires (LAOs).[b] Ces dernières jouent un rôle très important en tant qu'intermédiaires réactionnels dans l'industrie chimique et pétrochimique. Leur utilisation principale est la production de diverses qualités de polyéthylène dans lequel l'α-oléfine est engagée en tant que co-monomère (Schéma 1). Cette application concerne essentiellement les LAOs à chaînes courtes comme le butène-1, l'hexène-1 et l'octène-1. Les autres applications sont la synthèse de plastifiants (oléfines de $C_6^=$ à $C_{10}^=$), de lubrifiants (oléfines de $C_8^=$ à $C_{14}^=$) et de détergents (oléfines de $C_{12}^=$ à $C_{16}^=$).

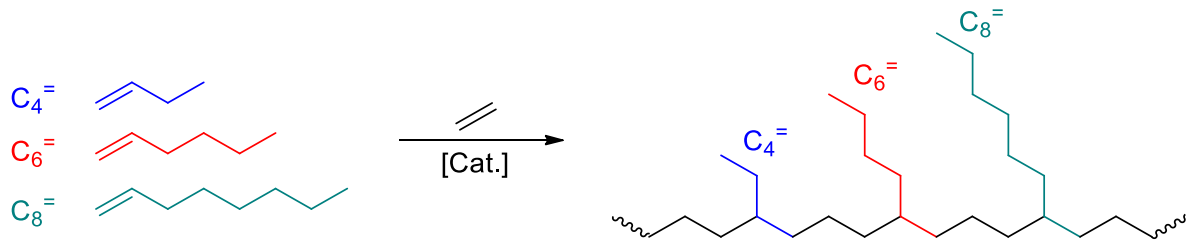


Schéma 1 : Utilisation du butène-1, héxène-1 et ocène-1 comme co-monomère pour le polyéthylène.

A l'heure actuelle, les α-oléfines sont principalement produites par oligomérisation de l'éthylène. Cette réaction, catalysée par des complexes organométalliques (catalyse homogène), est étudiée depuis une quarantaine d'années et a conduit à des développements industriels majeurs. Deux grandes familles de procédés permettent de réaliser cette transformation, les procédés dits « Full-range » conduisant à une large distribution de LAOs ($C_4^=$ à $C_{30}^=$) et les procédés « On purpose » qui permettent la production sélective d'une seule α-oléfine ($C_4^{=1}$ ou $C_6^{=1}$ et/ou $C_8^{=1}$). Les métaux de transition de la première période (Ti, Zr, Fe, Ni, Cr) occupent une place de choix dans ce domaine.

[a] Coupe hydrocarbonée issu de la distillation du pétrole brut

[b] Les LAOs sont des chaînes carbonées comportant un nombre pair d'atome de carbone allant de $C_4^=$ à $C_{30}^{=+}$

i. Les procédés dits « Full-range »

Les procédés « Full-range » sont basés sur un mécanisme de « *polymérisation dégénérée* » dit de Cossee-Arlman.[4–6] Ce mécanisme proposé pour la première fois en 1964, fait intervenir trois étapes principales : l'initiation, la propagation et le transfert (Schéma 2). La phase d'initiation correspond à l'insertion d'une molécule d'éthylène dans une liaison métal-hydrure (M-H) pour conduire à la formation d'une espèce métal-alkyle. La propagation correspond à l'insertion de nouvelles molécules d'éthylène dans la liaison métal-alkyle. Enfin le transfert (ou terminaison) qui correspond à la rupture de la chaîne de propagation par β-H élimination. Ainsi l'espèce métal-hydrure active est régénérée et l'α-oléfine est libérée. Outre le fait d'être peu sélectifs (production d'une large distribution d'oléfines), les systèmes catalytiques gouvernés par ce type de mécanisme peuvent former également des oléfines internes selon un processus d'isomérisation.

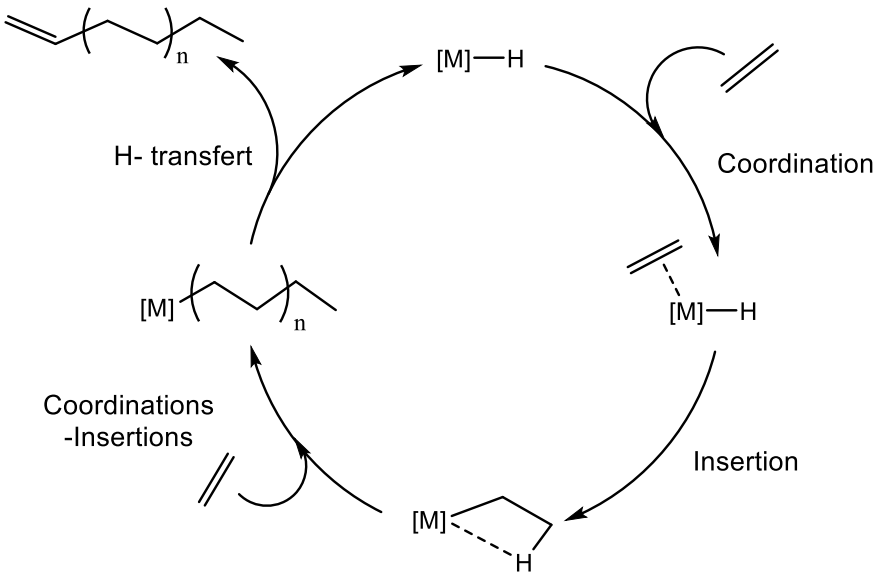


Schéma 2 : Mécanisme d'oligomérisation de l'éthylène par polymérisation dégénérée (ou mécanisme Cossee-Arlman).

Le catalyseur joue un rôle crucial dans ce type de mécanisme. Sa capacité à subir l'étape de β-H élimination est très importante car c'est de cette étape dont va dépendre la longueur de la chaine (rapport entre la vitesse de propagation et la vitesse de terminaison). De plus, il doit être capable d'empêcher au maximum l'isomérisation de la chaine ce qui entrainerait la formation d'oléfines internes et ferait chuter la sélectivité en LAOs.

Les trois plus grands procédés d'oligomérisation de type « Full-range » (environ 75% du marché) sont le procédé Gulftene de Chevron-Phillips, le procédé Ethyl d'Ineos et le procédé SHOP de Shell (Tableau 1)[7,8].

Tableau 1 : Principaux procédés industriels "Full-range" pour l'oligomérisation de l'éthylène.

Procédé – compagnie	**Catalyseur**	**Distribution**	**Caractéristiques de la distribution en oléfines**
SHOP – Shell	Ni/(P,O)	$C_4 - C_{24}$	Schulz-Flory ($K^{\{c\}} = 0,75 - 0,8$)
Gulftene – CPChem	$AlEt_3$	$C_4 - C_{30^+}$	Schulz-Flory ($K = 0,5 - 0,75$)
Ethyl – Ineos	$AlEt_3$	$C_4 - C_{24}$	Poisson

Le coefficient K représente la probabilité de propagation de chaine et est déterminé expérimentalement par le ratio C_{n+2}/C_n

Le procédé SHOP utilise un catalyseur à base de nickel formé *in situ* avec des ligands bidentes (P,O) (Schéma 3). La réaction se déroule en milieu biphasique (solvant : 1,3-butanediol), ce qui permet de séparer les oléfines produites du catalyseur et de recycler ce dernier. Des opérations complémentaires d'isomérisation et de métathèse permettent d'ajuster la distribution des oléfines produites en fonction des besoins du marché (LAOs/LIOs). De cette façon, le procédé valorise tous les oligomères formés selon une distribution initiale dite de Schulz-Flory[9] (Schéma 4).

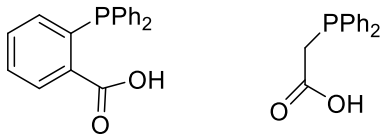


Schéma 3 : Exemples de ligands utilisés dans le procédé SHOP.

Le procédé Gulftene conduit également à une distribution large de type Schulz-Flory. Plus originale, le procédé Ethyl conduit quant à lui à une distribution de type Poisson centrée autour des C_6-C_{10} grâce à ses deux étapes de croissance différentes (la première est stœchiométrique et se fait à basse température (100-120°C) et la deuxième est catalytique et se fait à haute température et haute pression). D'autres systèmes, à base cette fois-ci de zirconium, ont également été développés à l'échelle industrielle. Notamment les procédés AlphaSelect (IFPEN), AlphaSablin (Sabic-Linde) ou encore Linear-1 (UOP) peuvent être cité.[7,10] A titre d'exemple, le procédé Alphaselect produit une distribution de Schulz-Flory beaucoup moins large que les précédents exemples et offre la possibilité d'ajuster cette distribution aux besoins du marché en modifiant notamment le ratio Al/Zrl.

[c] Probabilité de propagation de chaine

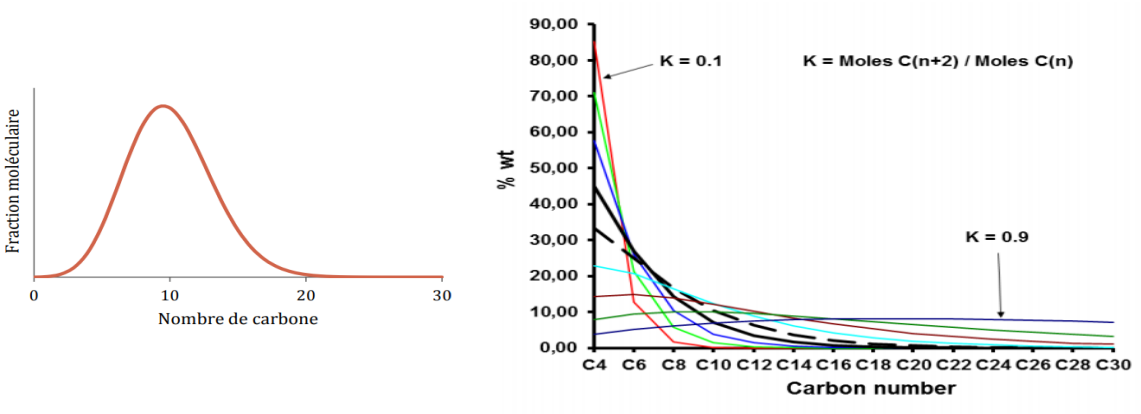


Schéma 4 : Distributions statistiques de Poisson (à gauche) et de Schulz-Flory (à droite) pour la taille des LAOs.

L'inconvénient principal des procédés « Full-range » est comme leur nom l'indique, la production d'une distribution d'α-oléfines qui n'adressent pas forcément le même marché. Cela entraine des étapes de séparation en sortie de procédé souvent lourdes et coûteuses. Par ailleurs, l'évolution de la demande en LAOs, de plus en plus centrée sur les oléfines de C_4 à C_{10}, ont conduits les industriels à s'intéresser à des procédés dits « On purpose » dans lesquels une seule α-oléfine est produite.

ii. Les procédés dits « On purpose »

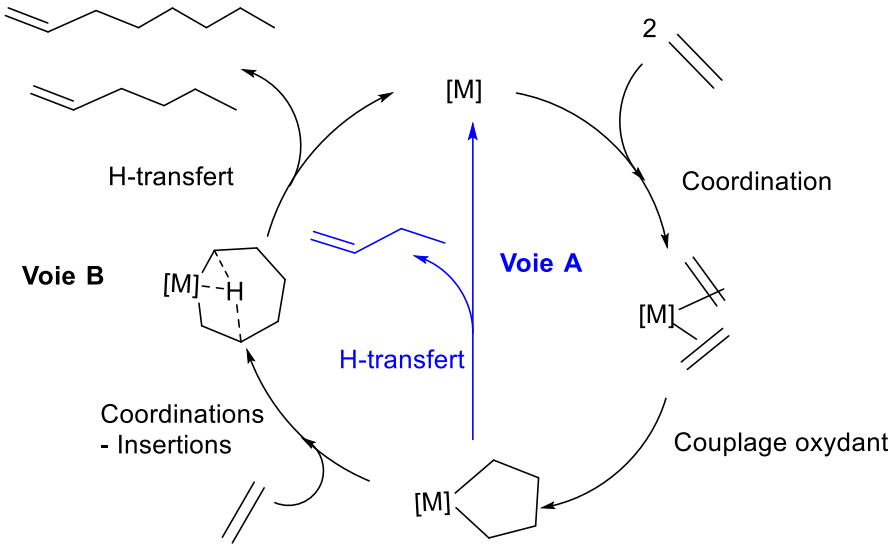


Schéma 5 : Mécanisme d'oligomérisation de l'éthylène par couplage oxydant.

Les procédés « On purpose » sont pour la plupart basés sur un mécanisme de type métallacyclique proposé par Briggs[11] en 1989. Le mécanisme de cette transformation fait intervenir une étape de couplage concerté entre deux molécules d'éthylène conduisant ainsi à la formation

d'un métallacyclopentane (Schéma 5). D'autres molécules d'éthylène peuvent alors s'insérer dans le métallacycle pour conduire à des métallacycles plus gros (7 chaînons ou plus). Le transfert intramoléculaire d'un atome d'hydrogène permet ensuite la libération de l'oléfine produite et la régénération du catalyseur. De la stabilité du métallacycle dépendra la nature des produits formés (butène-1 pour un métallacycle à 5 chaînons, hexène-1 pour un métallacycle à 7 chaînons...). Le Tableau 2 regroupe les principaux procédés « On purpose » pour l'oligomérisation de l'éthylène.

Tableau 2 : Les principaux procédés industrialisés "On Purpose"[12]

Procédé – compagnie	**Catalyseur**	**Sélectivité**
AlphaButol® – IFPEN*	Ti/AlR_3	Butène-1
AlphaHexol™ – IFPEN	Cr/AlR_3	Héxène-1
AlphaPlus – CP Chem	$Cr/AlCl_{3-n}R_n$	Héxène-1
Mitsui Chemicals	Ti/MAO	Héxène-1
Sasol Technology	Cr/MAO	Octène-1/ Héxène-1

*Remise en cause du mécanisme impliqué dans le procédé, depuis 2012. McGuinness évoque un mécanisme Cossee-Arlmann.[13,14]

Parmi ces procédés, celui développé par IFPEN (AlphaButol®) et commercialisé par Axens en 1987 représente à lui seul plus de 25% de la production mondiale en butène-1 (réparti sur plus de 35 sites). Il est basé sur un complexe de titane(IV) activé in situ par un alkylaluminium.[15] Au début des années 90, CP Chem développe le procédé AlphaPlus afin d'obtenir sélectivement l'héxène-1[16] suivi de près par IFPEN qui développe le procédé AlphaHexol™ (commercialisé en 2011 par Axens).[17] Les deux procédés sont basés sur un catalyseur de chrome(III) activé par un alkylaluminium. Des systèmes à base de titane sont récemment venus compléter les procédés de trimérisation sélective de l'éthylène en hexène-1.[18–21] En 2004, la société Sasol réalise une avancée majeure dans ce domaine avec la découverte d'un système de tétramérisation sélective de l'éthylène en octène-1.[22]

Malgré les progrès spectaculaires observés, plusieurs défis restent à relever pour mieux comprendre les mécanismes et mieux contrôler l'activité et la sélectivité de ces catalyseurs. De nombreuses équipes de recherche dans le milieu académique comme dans l'industrie travaillent sur ces problématiques. La plupart des efforts se concentrent sur les métaux de la première période et ont pour but d'ajuster la réactivité/sélectivité des systèmes catalytiques existants en jouant sur les propriétés des ligands. Une autre approche, plus originale, consisterait à explorer de nouveaux métaux de transition encore jamais considérés. Parmi les métaux de transition de la première période, le cuivre n'a encore que très peu été considéré ce qui le rend attrayant d'un point de vue industriel mais aussi d'un point de vue fondamental. Cette stratégie a motivée un partenariat entre l'équipe LBPB du LHFA et IFPEN. L'objectif de ce projet de thèse étant de mener une étude de fond

sur la réactivité de nouveaux complexes organométalliques de cuivre vis-à-vis de l'éthylène en s'appuyant sur une approche combinant des études expérimentales et théoriques.

2. Réflexion préliminaire sur la réactivité des complexes de cuivre en oligomérisation

i. Etat de l'art et parallèle avec l'or

Alors que le cuivre est un catalyseur de choix en synthèse organique (abondant, peu cher et peu toxique), son utilisation pour l'oligomérisation/polymérisation d'oléfines n'a été que très rarement évoquée. Comparativement aux autres métaux de transition de la première période (Ti, Fe, Ni, Cr, Co), nous ne disposons que de très peu d'informations sur la réactivité du cuivre vis-à-vis des étapes élémentaires qui composent les cycles catalytiques des processus d'oligomérisation d'oléfines (*insertion migratoire, β–H élimination / transfert, isomérisation, couplage oxydant*).

Les complexes de cuivre sont bien connus pour la polymérisation radicalaire contrôlée d'oléfines telles que le styrène ou les acrylates. En revanche, la polymérisation par coordination-insertion d'oléfines simples comme l'éthylène est pratiquement sans précédent avec un complexe organométallique de cuivre. Au début des années 2000, plusieurs groupes proposent une réaction de polymérisation de l'éthylène avec du cuivre(II) activé par un très large excès de MAO. Parmi, ces groupes, Stibrany a développé une série de complexes basée sur des ligands bis(benzimidazoles) qu'il a breveté pour leur activité en homopolymérisation d'éthylène et co-polymérisation en présence de MAO.[23] Il propose un mécanisme de coordination-insertion sur une espèce cuivre(II)-alkyle mais il n'a jamais réalisé d'étude mécanistique. De plus, le groupe de Foley publie une étude qui remet totalement en cause l'activité du cuivre (Schéma 6). Il démontre, grâce à différentes expériences et à une étude mécanistique que la présence seule de MAO peut réussir à polymériser l'éthylène. En réalité, il se pourrait qu'un transfert de ligand entre le cuivre(II) et l'aluminium ait lieu et que l'espèce réellement active soit une espèce Al-Alkyle. L'ensemble de ces travaux permettent de conclure qu'il n'y a aucun exemple avéré de polymérisation par coordination-insertion au cuivre.

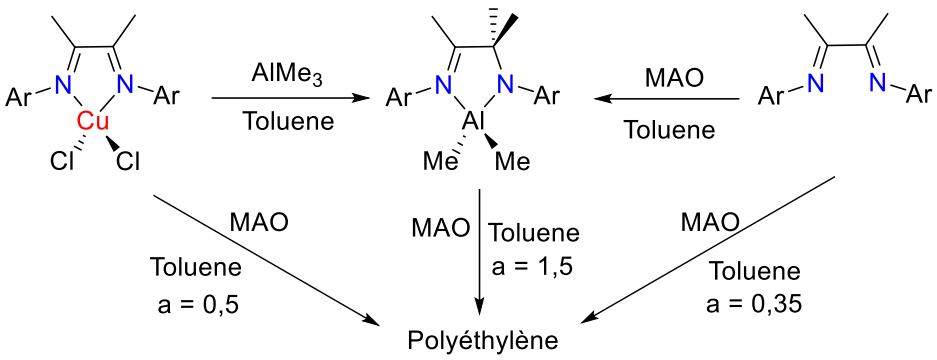


Schéma 6 : Polymérisation de l'éthylène à partir d'un complexe de cuivre(II) ou d'un aluminium.

Comme mentionné plus haut, il n'y a, dans le cas du cuivre, pratiquement pas d'études sur les différentes étapes élémentaires d'oligomérisation (insertion–migratoire / β-H élimination ou couplage oxydant / H-transfert). Les seules transformations apparentées à l'insertion d'oléfines dans des liaisons Cu^{I}–E (E = H,[24] B,[25] Sn,[26] Si[27]) qui sont connues sont des réactions d'hydrofonctionnalisations d'alcènes et d'alcynes mises en jeu dans des processus catalytiques.

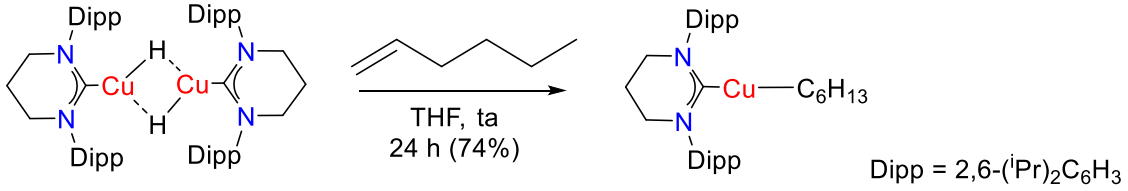


Schéma 7 : Exemple d'insertion d'une oléfine dans une liaison Cu^{I}–H.

L'insertion d'oléfines dans la liaison Cu–H de complexes de cuivre(I) à ligand NHC est décrite (Schéma 7). Il s'agit de la première étape élémentaire du mécanisme de Cossee-Arlman. L'insertion d'oléfines dans la liaison Cu–C constitue l'étape primordiale pour la croissance de la chaine oléfinique. Or il n'existe aucun exemple d'insertion d'oléfines dans une liaison Cu–C. Certains groupes ont réalisé des études mécanistiques dans lesquelles ils supposent l'insertion-migratoire d'une oléfine dans une liaison Cu^{I}–C et Cu^{III}–C. En pratique, seule l'insertion de CO_2 (molécule polaire plus réactive que l'éthylène) dans une liaison Cu–C a été démontrée (Schéma 8).

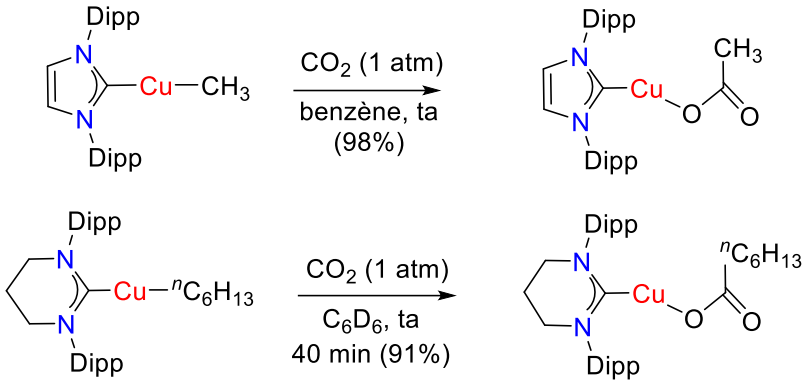


Schéma 8 : Rares exemples d'insertion de CO_2 dans la liaison Cu–C.

L'ensemble de ces études sur le cuivre(I) montrent que l'étape d'initiation du mécanisme par polymérisation dégénérée serait accessible (insertion de l'oléfine dans une liaison Cu-H) alors que l'étape de propagation par insertion-migratoire d'oléfines dans une liaison Cu–C semble être l'étape limitante.

Par certain aspect, ce manque d'information remet en cause la capacité du cuivre et des métaux du groupe 11 plus généralement, à subir les étapes élémentaires d'oligomérisation de l'éthylène. Toutefois, un parallèle pourrait être fait avec l'or, un autre métal du groupe 11. Ces deux métaux possèdent en effet une configuration à couche pleine d^{10} ce qui les rend a priori peu réactifs. La chimie organométallique de ce groupe est principalement axée sur le degré d'oxydation +I. Pendant longtemps, ils étaient réputés pour être inoxydables (d'où leur utilisation pour les pièces de monnaie). Néanmoins, grâce à une meilleure compréhension de leur stabilité, la chimie des complexes organométalliques d'or(III) se développent de plus en plus. Très récemment, l'équipe LBPB du LHFA a montré, pour la première fois, qu'un complexe cyclométallé d'or(III) pouvait réaliser les étapes élémentaires du mécanisme de Cossee-Arlman (insertion-migratoire dans une liaison Au^{III}–Me et β-H élimination) afin d'obtenir plusieurs isomères du butène (Schéma 9). Cette nouvelle réactivité de l'or ouvre un éventail de possibilités pour les métaux du groupe 11, notamment pour le cuivre dans le domaine de l'oligomérisation (accès à des complexes de cuivre(III), faisabilité des étapes élémentaires comme le couplage oxydant, l'insertion-migratoire et la β-H élimination).

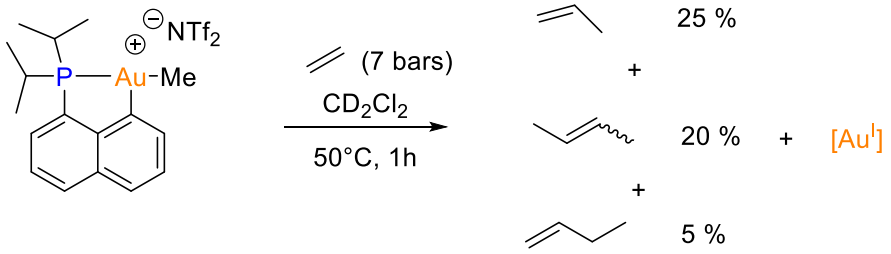


Schéma 9 : Premier exemple d'insertion migratoire et de β-H élimination avec un complexe cyclométallé (P,C)Au^{III}.

ii. Calculs prédictifs sur les stratégies envisagées pouvant aboutir à un système efficace d'oligomérisation de l'éthylène

Etant donné le peu d'informations présentes dans la littérature sur la coordination d'oléfines pour les complexes de Cu-alkyles, des études DFT ont été réalisées. Le but principal de ces calculs était d'étudier la faisabilité des étapes élémentaires de l'oligomérisation de l'éthylène (insertion-migratoire / β-H élimination ou couplage oxydant / H-transfert) avec les complexes de cuivre.

a. Le couplage oxydant sur des complexes de cuivre(I)

Comme précédemment évoqué, les procédés industriels conduisant à la production sélective d'α-oléfine à chaine courte sont principalement basés sur un mécanisme métallacyclique dans lequel une des étapes cruciales est le couplage oxydant de deux molécules d'éthylène sur un métal. Afin de savoir si le cuivre est capable de réaliser cette transformation, des calculs théoriques ont été réalisés (Schéma 10). Le couplage oxydant de deux molécules d'éthylène sur un complexe NHC–Cu^{I} montre une cinétique défavorable (50 kcal/mol) avec la formation d'un produit thermodynamiquement défavorable (15 kcal/mol). L'utilisation de ligands bidentes (phénantroline et β-dikétiminate) dans le but d'obtenir un complexe de cuivre(III) tétracoordiné potentiellement plus stable ne conduit pas à de meilleurs résultats. La barrière d'activation est légèrement plus élevée (52 – 57 kcal/mol) et les produits formés sont aussi hauts en énergie (13 – 18 kcal/mol).

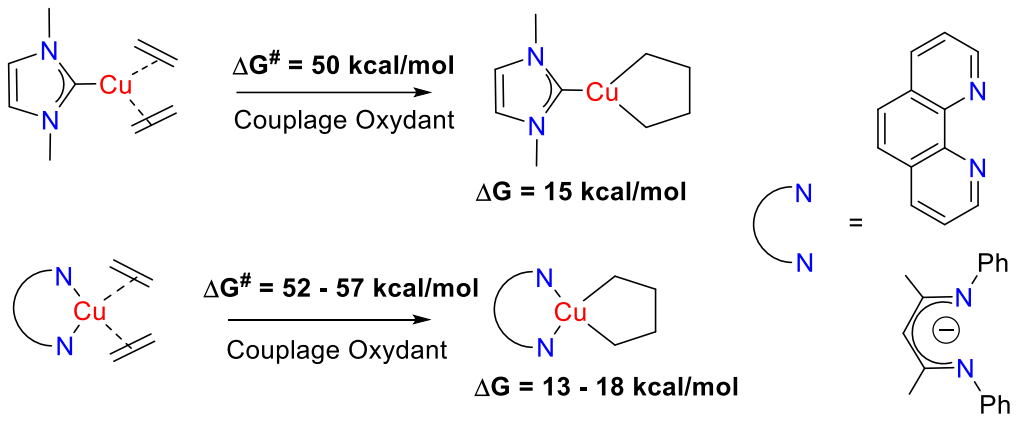


*Schéma 10 : Calculs DFT au niveau de théorie (B97D/SDD+f(Cu),6-31G**(autres atomes)) pour le couplage oxydant à partir des complexes de Cu^{I} (ΔG en kcal/mol).*

Suite à ces calculs, le choix a été fait de ne pas considérer le couplage oxydant pour les tests expérimentaux ce qui écarte la possibilité d'un mécanisme métallacyclique pour l'oligomérisation sélective de l'éthylène par des complexes de cuivre. Il est intéressant de noter que si l'insertion migratoire d'éthylène dans une liaison Cu–alkyle est faisable le mécanisme serait de type Cossee-Arlman.

b. <u>Insertion-migratoire d'éthylène dans une liaison cuivre(I)–C</u>

Les complexes organométalliques de cuivre(I) sont plus facilement accessibles que les complexes de cuivre(III), en particulier, les complexes dicoordinnés stabilisés par des ligands NHC ou phosphines de géométrie linéaires. C'est pourquoi ces complexes ont été considérés pour l'insertion d'éthylène (Schéma 11).

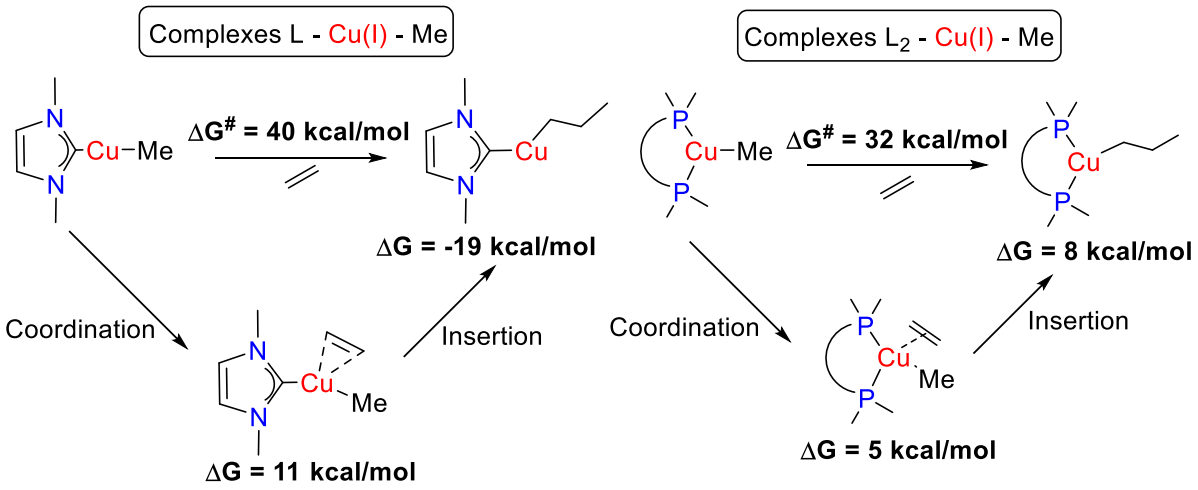


Schéma 11 : Calculs prédictifs sur l'insertion d'une molécule d'éthylène dans une liaison Cu^{I}–Me.

L'insertion d'éthylène dans un complexe dicoordiné NHC–Cu–Me est thermodynamiquement favorable mais requiert une barrière d'activation totale trop élevée pour être exploitée (40 kcal/mol). La géométrie et le nombre de coordination du précurseur cuivre(I)–Alkyle ont été étudiés afin d'abaisser cette barrière d'activation, notamment l'ajout d'une coordination sur le cuivre pourrait permettre d'abaisser la barrière d'activation. L'insertion d'éthylène dans différents complexes tricoordinés L_2–Cu–Me stabilisés par des ligands bidentes (azotés ou phosphorés) a donc été considérée. Même si la barrière d'activation totale est abaissée, elle reste élevée (32 kcal/mol avec un ligand diphosphine à espaceur *ortho*-carborane). Les complexes cuivre(I)–alkyles ne semblent donc pas des candidats de choix pour étudier la réactivité du cuivre en oligomérisation des oléfines.

c. Insertion-migratoire d'éthylène dans une liaison cuivre(III)–C

La faisabilité du processus de coordination-insertion sur des complexes cuivre(III)–alkyles a été examinée. Cette stratégie s'est largement inspirée des résultats cités ci-dessus pour l'accès à des complexes d'or(III). Ainsi, les calculs se sont basés sur des complexes cationiques cuivre(III)–alkyles cyclométallés. L'accès à ces derniers est envisagé par addition oxydante intramoléculaire assistée par la chélation d'un ligand donneur (amine ou phosphine) comme dans le cas de l'or (Schéma 12).

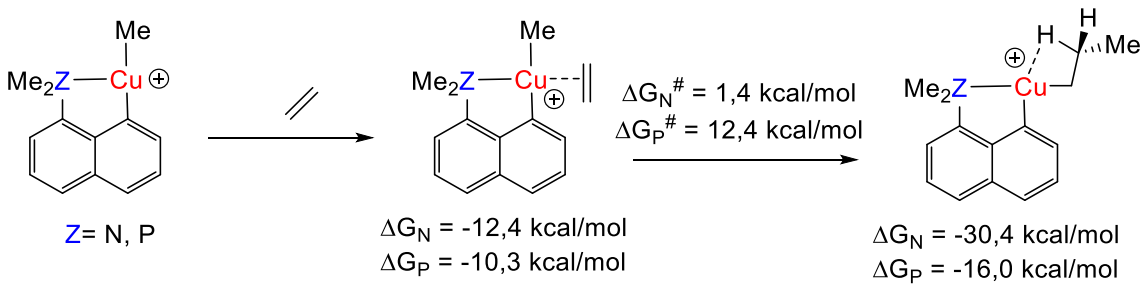


*Schéma 12 : Calculs DFT au niveau de théorie (B97D/SDD+f(Cu),6-31G**(autres atomes)) pour l'insertion migratoire de l'éthylène dans la liaison Cu^{III}-Me avec les ligands (P,C) et (N,C) (ΔG en kcal/mol) – site de coordination en trans de l'hétéroatome.*

Les calculs montrent que l'insertion d'une molécule d'éthylène dans un complexe tricoordiné de cuivre(III) est favorable tant d'un point de vue cinétique que d'un point de vue thermodynamique. Il est intéressant de noter que la coordination de l'éthylène sur le complexe Cu^{III}–Me se fait par un processus exergonique ce qui signifie que l'interaction stabilise l'intermédiaire. Alors que la coordination de l'éthylène sur les complexes Cu^{I}–Me décrit dans le schéma 11 se fait par un processus endergonique (interaction déstabilisante donc réaction moins favorisée). De plus, les barrières d'activation sont très faibles ce qui semble indiquer une réactivité rapide à température

ambiante. Les complexes organométalliques de cuivre(III) ont donc été considérés comme particulièrement pertinents à étudier dans le cadre de cette thèse.

3. Objectifs et structuration de la thèse

L'enjeu principal de cette thèse consiste à démontrer pour la première fois la faisabilité d'un processus d'oligomérisation de l'éthylène catalysé par des complexes de cuivre, et ainsi démontrer le potentiel de ce métal dans le domaine. Pour relever ce défi, une meilleure compréhension des propriétés (structure, stabilité, réactivité) des espèces actives et des intermédiaires clés des processus est indispensable.

Sur la base des résultats théoriques préliminaires, les complexes organométalliques de cuivre(III) semblent être les plus prometteurs pour l'oligomérisation de l'éthylène. L'enjeu est donc d'identifier et d'accéder à ces complexes haut valents de type cuivre(III)–alkyles.

Pour commencer, une présentation générale sur la chimie du cuivre a été réalisée, dans le chapitre II. Puis une étude bibliographique plus approfondie sur les complexes de cuivre(III) stables est rapportée afin de comprendre quels critères aident à la stabilisation de ces complexes et comment nous allons pouvoir concevoir un ligand capable de se complexer sur le cuivre pour former un complexe de cuivre(III). Les espèces de cuivre(III) étant très réactives et instables nous avons également décrit plusieurs exemples de cuivre(III) observés *in situ*. En effet, dans le cas où nos complexes seraient trop instables nous pourrions envisager de les caractériser *in situ*.

Par la suite, des calculs théoriques ont été réalisés par l'équipe du Dr. K. Miqueu à l'Université de Pau. Ces derniers, basés sur les résultats précédemment obtenus en chimie de l'or(III) par notre groupe ont permis d'extraire deux stratégies pour l'accès à des complexes de cuivre(III). La première des stratégies, exposée dans le chapitre III, consiste à réaliser une addition oxydante C–I intramoléculaire assistée par un effet chélate (Schéma 13). Les études théoriques ont montré que les ligands naphthylphosphine et naphthylamine *péri*-iodée étaient de bons choix. La grande réactivité des espèces de cuivre à haut degré d'oxydation a conduit à des couplages C–Br, C–C et C–P. L'obtention originale et inédite d'un phosphonium cyclique *péri*-ponté est constatée nous incitant à en étendre sa formation mais également à étudier quelque peu sa réactivité.

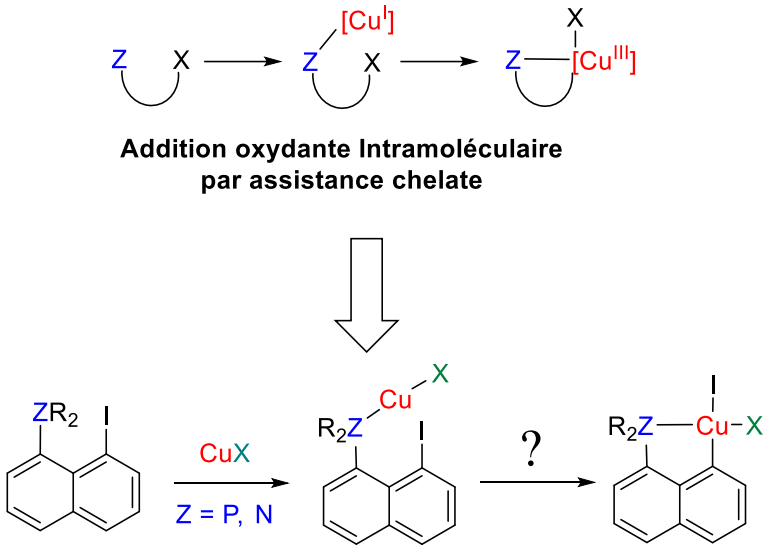


Schéma 13 : Stratégie envisagée et développée dans le chapitre III pour stabiliser un complexe de cuivre(III).

En parallèle, une seconde stratégie d'accès à des complexes de cuivre(III) a été mise au point, dans le chapitre IV. Elle consiste à réaliser une addition oxydante intermoléculaire à partir d'un complexe de cuivre(I) coudé, porteur d'un ligand bidente LX (Schéma 14). Le choix des ligands β-dikétiminates a été fait en accord avec les calculs théoriques prédictifs mais la non-innocence de ces ligands nous a conduits à leur modification. Les anilido-imines ont constitué une alternative intéressante permettant de former des complexes π de cuivre(I) avec des alcènes et des diènes-1,3.

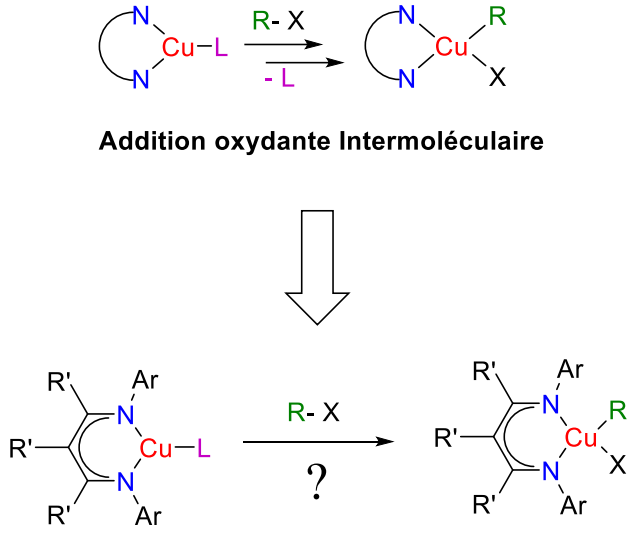


Schéma 14 : Stratégie envisagée et développée dans le chapitre IV pour stabiliser un complexe de cuivre(III).

Les résultats obtenus avec les complexes de cuivre(I) anilido-imines nous ont conduits à transposer cette stratégie à l'or. Ainsi, la synthèse de complexes anilido-imines d'or(I) et l'étude de leur réactivité vis-à-vis de l'addition oxydante a été entrepris dans le chapitre V (Schéma 15). Les

complexes d'or(III) étant plus stables que les complexes de cuivre(III), la formation de nouveaux complexes d'or(III) peut permettre de mieux appréhender la stabilisation du cuivre(III).

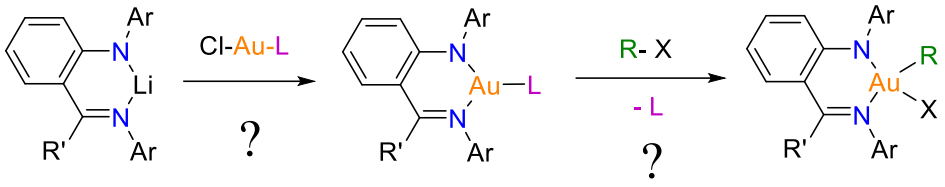


Schéma 15 : Stratégie envisagée et développée dans le chapitre V pour stabiliser des complexes d'or(I) et d'or(III).

4. Computational details

All calculations were performed using the Gaussian 09 package,[d] the B3PW91 hybrid functional[e] and the B97D Grimme's functional.[f] The copper and iodine atoms were described with the relativistic electron core potential SDD and associated basis set.[g] Copper atom was augmented by a set of f-orbital polarization functions.[h] The 6-31G** basis set were employed for all other atoms. All stationary points involved were fully optimized. 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)[i] calculations. All the geometrical structures were plotted with CYLview.[j]

[d] Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.

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

[f] Grimme, S. J. Comput. Chem. **2006**, *27*, 1787.

[g] D. Andrae, U. Häussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123; b) M. Dolg, *Modern Methods and Algorithm of Quantum Chemistry, Vol. 1* (Ed.: J. Grotendorst), John von Neuman Institute for Computing, Jülich (Germany), **2000**, pp. 479–508.

[h] A. W. Ehlers, M. Biihme, S. Dapprich, A. Gobbi, A. Hijllwarth, V. Jonas, K. F. Kiihler, R. Stegmann, A. Veldkamp, G. Frenking, *Chem. Phys. Letters* **1993**, *208*, 111.

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

[j] C.Y. Legault, CYLview, 1.0b, Université de Sherbrooke, **2009** (http://www.cylview.org).

Références bibliographiques

1. Ren, T., Patel, M. & Blok, K. Olefins from conventional and heavy feedstocks: Energy use in steam cracking and alternative processes. *Energy* **31**, 425–451 (2006).
2. Gao, Y. *et al.* Recent Advances in Intensified Ethylene Production—A Review. *ACS Catal.* 8592–8621 (2019) doi:10.1021/acscatal.9b02922.
3. Hulea, V. Toward Platform Chemicals from Bio-Based Ethylene: Heterogeneous Catalysts and Processes. *ACS Catal.* **8**, 3263–3279 (2018).
4. Cossee, P. Ziegler-Natta catalysis I. Mechanism of polymerization of α-olefins with Ziegler-Natta catalysts. *J. Catal.* **3**, 80–88 (1964).
5. Arlman, E. J. Ziegler-Natta catalysis II. Surface structure of layer-lattice transition metal chlorides. *J. Catal.* **3**, 89–98 (1964).
6. Arlman, E. J. & Cossee, P. Ziegler-Natta catalysis III. Stereospecific polymerization of propene with the catalyst system TiCl3AlEt3. *J. Catal.* **3**, 99–104 (1964).
7. Forestière, A., Olivier-Bourbigou, H. & Saussine, L. Oligomerization of Monoolefins by Homogeneous Catalysts. *Oil Gas Sci. Technol. - Rev. IFP* **64**, 649–667 (2009).
8. Breuil, P.-A. R., Magna, L. & Olivier-Bourbigou, H. Role of Homogeneous Catalysis in Oligomerization of Olefins : Focus on Selected Examples Based on Group 4 to Group 10 Transition Metal Complexes. *Catal. Lett.* **145**, 173–192 (2015).
9. Flory, P. J. Molecular Size Distribution in Linear Condensation Polymers [1]. *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 1877–1885 (1936).
10. Olivier-Bourbigou, H. *et al.* Olefin oligomerization for the production of fuels and petrochemicals. *Oil Gas Hambg.* **36**, (2010).
11. Briggs, J. R. The selective trimerization of ethylene to hex-1-ene. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 674 (1989).
12. McGuinness, D. S. Olefin Oligomerization via Metallacycles: Dimerization, Trimerization, Tetramerization, and Beyond. *Chem. Rev.* **111**, 2321–2341 (2011).
13. Suttil, J. A. & McGuinness, D. S. Mechanism of Ethylene Dimerization Catalyzed by Ti(OR') $_4$ /AlR $_3$. *Organometallics* **31**, 7004–7010 (2012).
14. Robinson, R., McGuinness, D. S. & Yates, B. F. The Mechanism of Ethylene Dimerization with the Ti(OR')$_4$ /AlR $_3$ Catalytic System: DFT Studies Comparing Metallacycle and Cossee Proposals. *ACS Catal.* **3**, 3006–3015 (2013).
15. Commereuc, D., Andrews, J., Chauvin, Y., Gillard, J. & Leonard, J. Dimerize ethylene to butene-1. *Hydrocarb. Process U. S.* **63:11**, (1984).
16. Reagan WK, W. Process for olefin polymerization. (1991).
17. Commereuc, D., Drochon, S. & Saussine, L. Catalytic composition and process for oligomerising ethylene in particular to 1-butene and/or 1-hexene. (2000).
18. Deckers, P. J. W., Hessen, B. & Teuben, J. H. Switching a Catalyst System from Ethene Polymerization to Ethene Trimerization with a Hemilabile Ancillary Ligand. *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 2516–2519 (2001).
19. Deckers, P. J. W., Hessen, B. & Teuben, J. H. Catalytic Trimerization of Ethene with Highly Active Cyclopentadienyl−Arene Titanium Catalysts. *Organometallics* **21**, 5122–5135 (2002).
20. Suzuki, Y. *et al.* Trimerization of Ethylene to 1-Hexene with Titanium Complexes Bearing Phenoxy−Imine Ligands with Pendant Donors Combined with MAO. *Organometallics* **29**, 2394–2396 (2010).

21. Kinoshita, S., Kawamura, K. & Fujita, T. Early-Transition-Metal Catalysts with Phenoxy–Imine-Type Ligands for the Oligomerization of Ethylene. *Chem. – Asian J.* **6**, 284–290 (2011).
22. Bollmann, A. *et al.* Ethylene Tetramerization: A New Route to Produce 1-Octene in Exceptionally High Selectivities. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 14712–14713 (2004).
23. Stibrany, R. T. *et al.* Polymerization and Copolymerization of Olefins and Acrylates by Bis(benzimidazole) Copper Catalysts. *Macromolecules* **36**, 8584–8586 (2003).
24. Jordan, A. J., Lalic, G. & Sadighi, J. P. Coinage Metal Hydrides: Synthesis, Characterization, and Reactivity. *Chem. Rev.* **116**, 8318–8372 (2016).
25. Yoshida, H. Borylation of Alkynes under Base/Coinage Metal Catalysis: Some Recent Developments. *ACS Catal.* **6**, 1799–1811 (2016).
26. Yoshida, H., Shinke, A., Kawano, Y. & Takaki, K. Copper-catalyzed α-selective hydrostannylation of alkynes for the synthesis of branched alkenylstannanes. *Chem. Commun.* **51**, 10616–10619 (2015).
27. Fujihara, T., Tani, Y., Semba, K., Terao, J. & Tsuji, Y. Copper-Catalyzed Silacarboxylation of Internal Alkynes by Employing Carbon Dioxide and Silylboranes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 11487–11490 (2012).

Chapitre II :

Le cuivre – De sa découverte jusqu'à sa stabilisation au degré d'oxydation +III

1. De la découverte du cuivre à ses applications en catalyse

i. Histoire du cuivre et ses propriétés

Le cuivre est de loin le premier métal travaillé par l'Homme puisqu'il était déjà utilisé au V^{ème} millénaire av. J.-C. Des découvertes archéologiques ont même permis de retrouver, en Syrie, une pépite de cuivre datant du X^{ème} millénaire av. J.-C. Le caractère noble du cuivre permet de le trouver à l'état natif dans la nature. C'est d'ailleurs grâce à cette caractéristique que l'Age du cuivre a eu lieu très tôt, entre 3 000 et 2 000 av. J.-C. Le nom du cuivre provient du nom de l'île sur laquelle il était massivement extrait : Chypre. En revanche, le cuivre étant un métal ductile et malléable, des alliages plus durs ont très vite vu le jour : le laiton (mélange de cuivre et de zinc) et le bronze (mélange de cuivre et d'étain). Ce dernier a conduit à une révolution technologique, l'Age de bronze.

Les métaux du groupe 11 sont connus depuis très longtemps pour leur utilisation dans la fabrication des pièces de monnaies, c'est d'ailleurs ce qui leur a valu le surnom de « métaux de frappe ». Aujourd'hui, les pièces de monnaies sont principalement composées de cuivre, par exemple, pour la pièce de 1 euro le centre « blanc » est en cupronickel (mélange de 75% Cu et 25% Ni) et sa couronne « jaune » est en maillechort (mélange de 75% Cu, 20% Zn et 5% Ni). L'argent et l'or étant plus nobles et moins abondants que le cuivre,[{a}] leur utilisation principale est maintenant en tant que métaux précieux et ornementaux.[{b}] La conductivité thermique et électrique élevée du cuivre a conduit à sa large utilisation en électronique et comme conducteur de courant basse tension.

De par leur place dans le tableau périodique, les éléments du groupe 11 se trouvent à la limite entre les métaux de transitions et les éléments du bloc p et possèdent ainsi une configuration électronique [Ar]3d^{10}4s^{1} (pour le cuivre), [Kr]4d^{10}5s^{1} (pour l'argent) et [Xe]5d^{10}6s^{1} (pour l'or). Cette configuration particulière associe des orbitales d pleines (exception à la règle de Klechkowski)[1] et une électronégativité élevée. Ceci explique en partie le caractère noble, peu réactif ainsi que la conductivité électrique de ces métaux.

[a] Prix en France en 2020 : ~0,005€/gramme ; Production mondiale en 2019 : 20 000 tonnes

[b] Prix en France en 2020 : ~52€/gramme pour l'or et ~0,72€/gramme pour l'argent ; Production mondiale en 2019 : 3 300 tonnes pour l'or et 24 258 tonnes pour l'argent

ii. Utilisation générale du cuivre en catalyse et chimie de coordination

La chimie du cuivre est principalement basée sur le degré d'oxydation +I. En effet sa configuration électronique en couche fermée d^{10} lui confère une grande stabilité. Les complexes de cuivre(I) sont le plus souvent tétracoordinés avec une géométrie tétraédrique mais ils peuvent aussi être di- ou tricoordinés (géométrie linéaire ou trigonale). Son abondance, son faible prix ainsi que sa faible toxicité en ont fait un métal très utilisé en catalyse. Sans oublier que les complexes définis du cuivre de degré d'oxydation +II et +III sont rares et instables[2,3] mais ils sont néanmoins très souvent postulés comme intermédiaires réactionnels.

La facilité qu'a le cuivre à changer de degré d'oxydation ($Cu^{I} \rightarrow Cu^{II} \rightarrow Cu^{III}$) lui permet de réaliser des processus redox à un ou à deux électrons ce qui lui vaut une grande diversité de réactivité. Il coordine facilement les hétéroatomes ainsi que les liaisons π mais peut aussi générer des organocuivres par transmétallation ou par activation C–H des alcynes terminaux et des arènes. Il est particulièrement connu pour catalyser les réactions de couplage C–C et C–hétéroatome.[4,5] Aujourd'hui, il remplace de plus en plus le palladium dans les réactions de couplage (aryles, alkyles et hétéroaryles) impliquant des organomagnésiens, des organoboranes, des organosiliciens, des organoindiums et des organomanganèses. Le chimiste R. Giri a publié une revue détaillée dans laquelle sont résumées les dernières avancées dans le domaine.[6]

Historiquement, l'utilisation du cuivre pour les réactions de couplage remonte à 1869 avec l'homocouplage du phénylacetylène.[7,8] En effet, le chimiste Carl Andreas Glaser a montré qu'en présence d'une base, d'oxygène et de sels de cuivre(I), l'alcyne terminal subissait une dimérisation (Schéma 1). Cette réaction de couplage C_{sp}–C_{sp} fut reprise treize ans après par A. Baeyer pour réaliser la synthèse de l'indigo,[9] mais elle a surtout servi de précurseur pour le couplage de Sonogashira très largement employé aujourd'hui. En 1901, l'allemand Fritz Ullmann découvre qu'en utilisant un excès de cuivre (3-7 équivalents), il était capable de dimériser deux halogénures d'aryles[10] dans des conditions drastiques (Schéma 1). Deux ans après, il constate que des quantités stœchiométriques de cuivre permettent le couplage croisé entre des halogénoarènes et des amines aromatiques.[11] La chimiste Irma Golberg (assistante d'Ullmann) a mis au point les conditions catalytiques de cette transformation très peu de temps après. Elle a également révélé le couplage avec les amines qui porte depuis son nom (Schéma 1).[12]

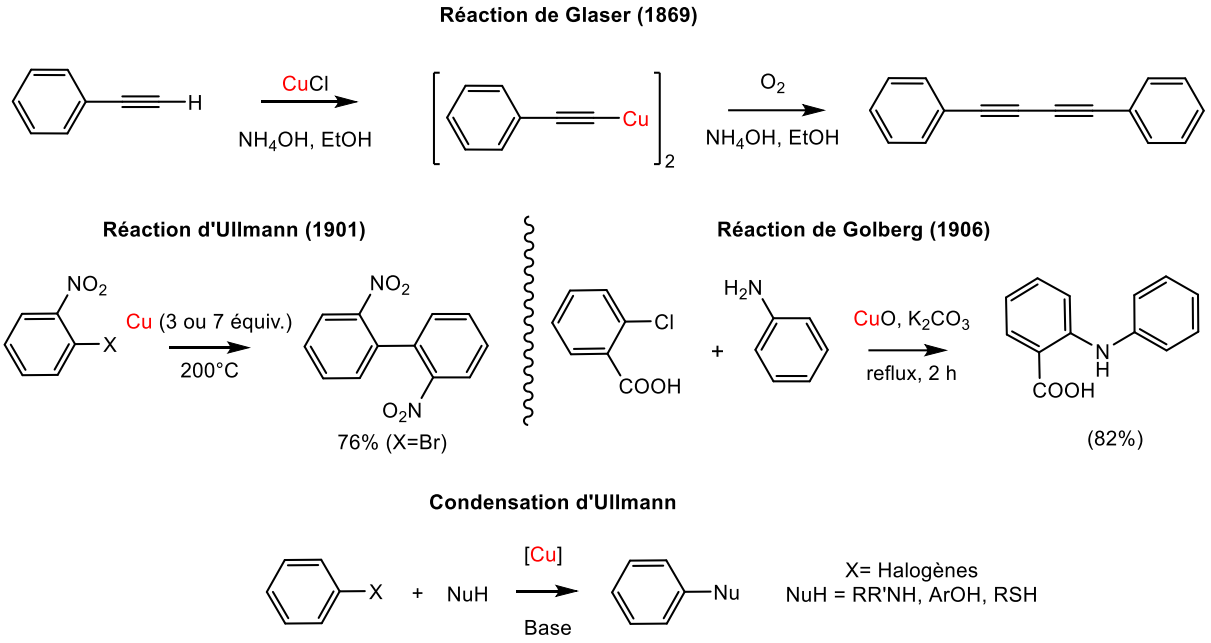


Schéma 1 : Premières réactions de couplage avec du cuivre.

Ces découvertes constituent les premiers exemples de couplages croisés et ont conduit à une multitude de développements et de variations. Par exemple, le couplage croisé entre des halogénoarènes et des amines aromatiques, aussi appelé « Condensation d'Ullmann » peut aussi être appliqué à des thiols et des alcools (Schéma 1). Malheureusement, les conditions drastiques (base forte, hautes températures) combinées aux charges importantes de cuivre (quantités sous stœchiométriques voir stœchiométriques) ont limité son utilisation.

Par ailleurs, dans les années 50, la société Wacker Chemie cherche à remplacer l'acétylène dans ses procédés industriels pour des raisons économiques et écologiques. Tout d'abord, Wacker s'aperçoit qu'en présence d'oxygène et de palladium sur charbon, l'éthylène (moins cher) entrainait la formation d'acétaldéhyde (odeur de pomme). En réalité, cette réaction avait déjà été décrite en 1894 par le chimiste F. C. Phillips[13] qui réalisait la transformation en solution aqueuse avec des proportions stœchiométriques (Schéma 2). Afin de pouvoir réaliser la réaction en conditions catalytiques, J. Smidt décide d'ajouter du cuivre afin de recycler le palladium : ainsi est né le procédé Wacker.[14,15] Ce procédé est le premier à considérer le palladium comme un catalyseur ce qui a conduit à l'apogée de la catalyse au palladium dans les années 70 en éclipsant totalement le cuivre.[16] Mais les années 90 sont marquées par le début de l'écologie et la nécessité d'inventer des procédés durables ce qui permet un retour de la catalyse au cuivre. Notamment, A. J. Paine[17] a réalisé une étude complète sur la condensation d'Ullmann prouvant que les espèces actives étaient en réalité les ions cuivreux ce qui signifie que le cuivre(I) peut être envisagé comme un catalyseur ligandé et malléable de choix.[18,19]

Aujourd'hui les réactions de couplages d'Ullmann se font dans des conditions douces et avec des rendements élevés pour de nombreuses arylations grâce à l'introduction des ligands chélates (le plus souvent de types bidentes azotés ou oxygénés).[20]

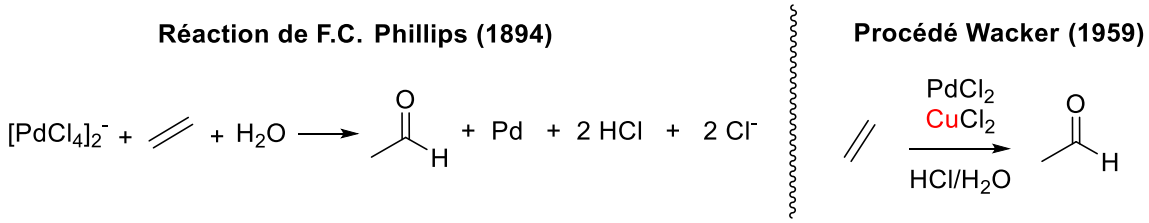


Schéma 2 : Oxydation de l'éthylène en aldéhyde en condition stœchiométrique (à gauche) et en condition catalytique (à droite).

Le mécanisme de la condensation d'Ullmann quant à lui reste le sujet de beaucoup de controverses. Contrairement aux autres métaux, le cuivre est caractérisé par sa capacité à subir des processus mono-électroniques rendant la transposition Pd/Cu difficile notamment avec le couplage d'Hartwig-Buchwald qui s'effectue par un processus redox à deux électrons.[21–23] Pour cette raison, plusieurs mécanismes ont été envisagés pour cette condensation[24] mais seulement deux sont plausibles d'après des études expérimentales et théoriques. Il s'agit du mécanisme SET (Single Electron Transfert) et du mécanisme addition oxydante/élimination réductrice Cu^{I}/Cu^{III} (Schéma 3). Les études mécanistiques d'Hartwig[25,26] et Buchwald[27,28] ont permis de mettre en évidence que les espèces actives sont de type [(LL)–Cu^{I}–Nu] en équilibre avec les espèces [(LL)–Cu^{0}–(LL)][Nu–Cu^{II}–Nu] pour les deux mécanismes. En revanche, la manière dont sont activés les halogénoarènes reste incertaine et dépend du mécanisme. Dans le cas du mécanisme SET, l'activation se fait par transfert mono-électronique pour former des intermédiaires de cuivre(II) alors que dans le mécanisme Cu^{I}/Cu^{III}, l'activation se fait par addition oxydante.

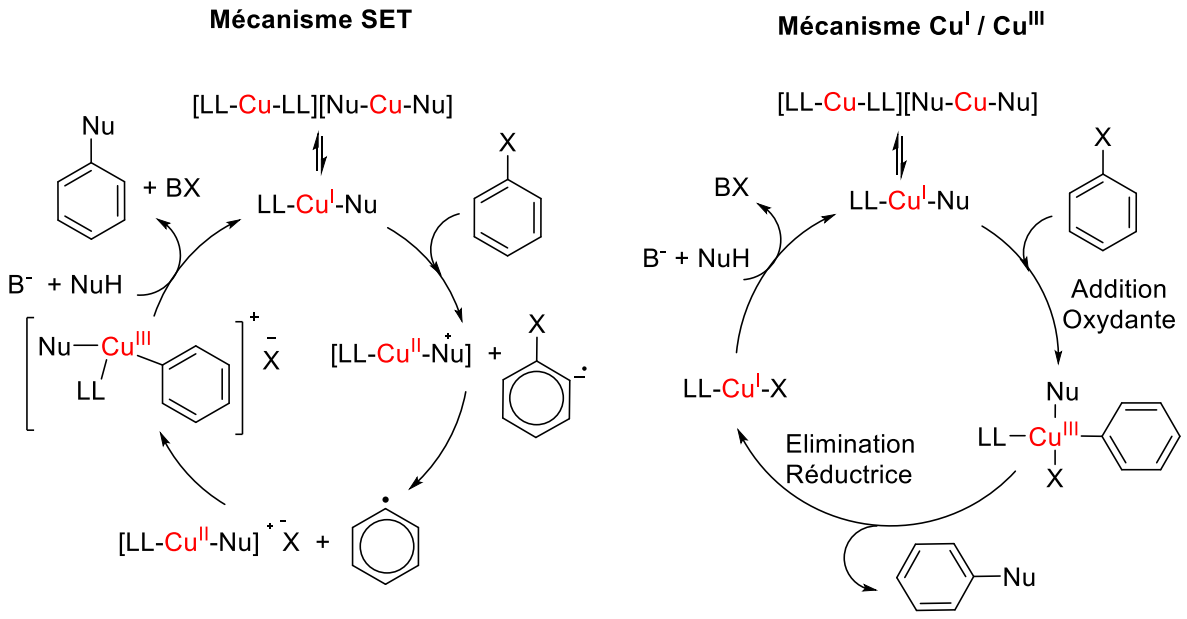


Schéma 3 : Principaux mécanismes postulés pour la condensation d'Ullmann.

Aujourd'hui encore, il est complexe de trancher pour un mécanisme général et précis en raison de plusieurs paramètres. D'une part, il est fort probable que le mécanisme dépende de la nature des substrats et/ou de celle des ligands (anioniques ou neutres) ou encore des conditions réactionnelles (anaérobies ou non).[24] D'autre part, le mécanisme par addition oxydante/élimination réductrice est compliqué à prouver car les intermédiaires de cuivre(III) proposés sont très instables et subissent rapidement l'élimination réductrice. Ils sont donc très difficiles à observer (cf partie 3.i). Si le mécanisme par addition oxydante/élimination réductrice semble privilégier aujourd'hui (grâce à des études cinétiques, théoriques ainsi que par les expériences avec des horloges radicalaires), le mécanisme SET ne peut être exclu pour autant.

Le cuivre à l'état d'oxydation +I est également très largement présent en chimie organique grâce à l'utilisation des organocuivreux(I). Ces derniers ont une grande capacité à transférer des groupements alkyles, alcènes ou aryles sur des substrats électrophiles et/ou insaturés, de façon régio et stéréosélective afin de créer des liaisons C–C (Schéma 4). Pour cela, les organocuivreux sont généralement employés de façon catalytique avec des organomagnésiens, des organozinciques, etc ou de façon stœchiométrique dans des réactions de types additions conjuguées, substitutions nucléophiles ou carbocupration.

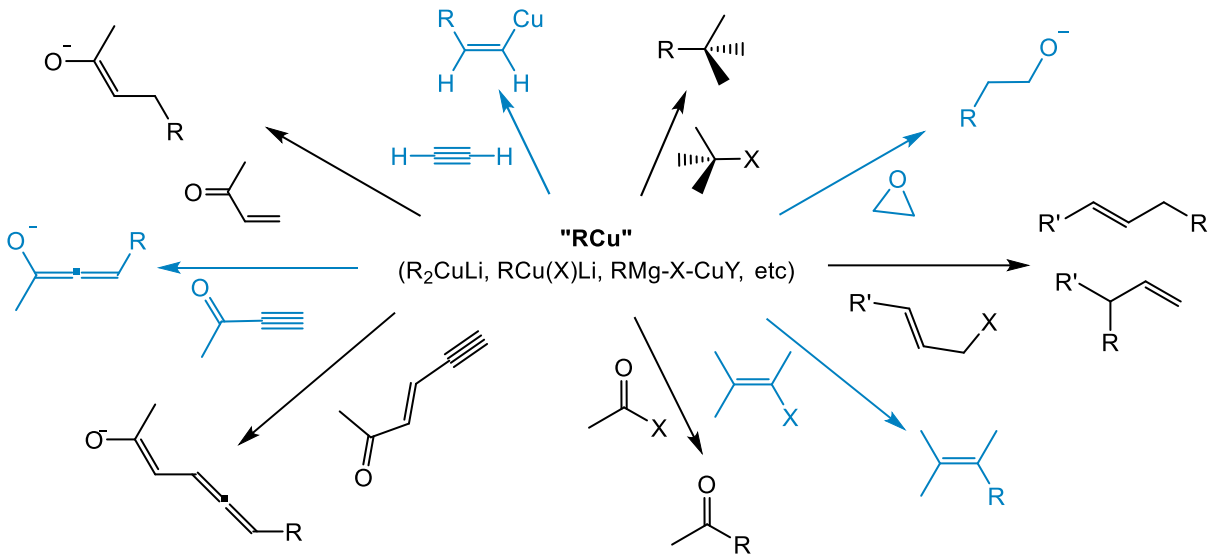


Schéma 4 : Formation de liaisons C-C nucléophiles à partir de complexes organométalliques de cuivres(I).

Le premier organocuprate synthétisé date de 1859.[29] Il s'agit de l'acétylure de cuivre(I) Cu_2C_2 préparé par le chimiste allemand Rudolf Christian Böttger en injectant de l'acétylène gazeux dans une solution de CuCl. Il faudra néanmoins attendre près d'un siècle (1952) pour qu'Henry Gilman synthétise et isole les premières espèces d'organocuivreux(I) RCu^{I} ainsi que les lithiens d'alkylcuivre(I) (R_2CuLi).[30] Ces travaux ainsi que ceux de House,[31] Corey, Posner,[32] Normant[33] et d'autres sont considérés comme pionniers dans la formation sélective de liaisons C–C avec des organocuivres. Par la suite, la réactivité s'est développée autour de la catalyse asymétrique. En revanche, les études mécanistiques sur la formation de liaisons C–C à partir de complexes organométalliques de cuivre(I) se sont très longtemps limitées à des études théoriques uniquement.[34] Il existe deux raisons à cela : tout d'abord, les organocuivreux(I) forment très souvent des agrégats dont la composition varie en fonction de la concentration, de la nature de LiX ou de la stœchiométrie. La deuxième raison se justifie par la grande instabilité des espèces d'organocuivres(III) considérées comme de potentiels intermédiaires. Depuis une quinzaine années, la mise en place de nouvelles techniques d'analyses comme la RMN à injection rapide a permis la détection d'organocuivres(III) extrêmement instables (cf partie 3.i). Ces études ont révélées l'implication du cuivre(III) comme intermédiaire réactionnel pour les processus de création de liaisons C–C catalysées au cuivre.

2. Le cuivre(III), un intermédiaire supposé dans les réactions catalytiques

Les intermédiaires réactionnels de cuivre(III) sont très difficiles à détecter du fait leur instabilité. Pour cette raison, décrire les mécanismes des réactions de couplage catalysées au cuivre est un défi scientifique. Afin de mieux comprendre comment les complexes de cuivre(III) se forment et par quels moyens il est possible d'affirmer leur présence, des études mécanistiques très récentes dans lesquelles des intermédiaires réactionnels de cuivre(III) ont été proposés sont présentés ci-dessous. Les premières études concernent deux réactions de couplages : l'amination de Chan–Evans–Lam et le couplage d'Ullmann–Goldberg. La dernière étude concerne une réaction stœchiométrique de trifluorométhylation.

i. La réaction d'amination de Chan–Evans–Lam

Les couplages catalytiques au cuivre (en conditions oxydantes ou non oxydantes) sont connus depuis plus d'un siècle. En revanche, la réaction de couplage entre un acide boronique et un hétéronucléophile catalysée au cuivre (ou réaction de Chan–Evans–Lam) n'est étudiée que depuis une vingtaine d'années et le mécanisme de cette réaction est encore inconnu. Pour cette raison, J. B. Watson[35] a réalisé une étude spectroscopique complète combinant plusieurs techniques d'analyse comme la RPE pour identifier la présence d'espèces paramagnétiques de cuivre(II), la HRMS pour identifier les composés présents dans le milieu au cours de la réaction et l'UV-vis pour identifier l'oxydation du cuivre(I) en cuivre(II).

Pour cela, J. B. Watson s'est basé sur deux réactions représentatives de cette amination : la première avec la pipéridine et la deuxième avec l'aniline (Schéma 5). Tout d'abord, il a réalisé ces réactions dans les conditions classiques (deux équivalents du dérivé boronique **II-1a** ou **II-1b,** un équivalent de l'amine **II-2** ou **II-4**, et un équivalent de $Cu(OAc)_2$. Il constate la formation de nombreux produits. En effet, il obtient le produit attendu Ar–NR_2 **II-3** ou **II-5** ainsi que trois sous-produits dérivés de l'acide / l'ester boronique : le phénol **II-6** résultant d'une oxydation, l'arène **II-7** résultant d'une déboronation et le produit d'homocouplage oxydant Ar–O–Ar **II-8**. Il constate également que s'il fait la réaction en conditions anhydres, les sous-produits phénol **II-6** et Ar–O–Ar **II-8** se forment en moins grandes quantités au profit du produit d'homocouplage Ar–Ar.

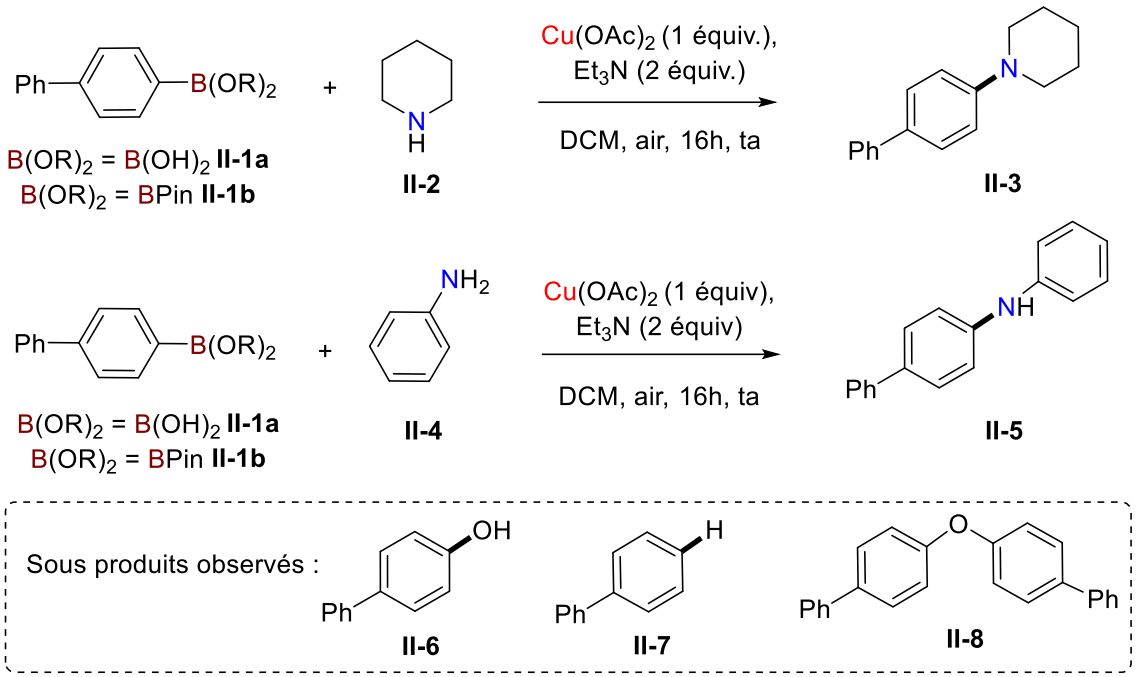


Schéma 5 : Réaction d'Amination de Chan–Evans–Lam utilisée pour l'étude mécanistique.

J. B. Watson a réalisé la réaction entre le dérivé boronique BPin **II-1b** et l'amine **II-2** en prélevant des aliquots du milieu réactionnel qu'il a analysé par HRMS. Il a identifié trois composés comme étant des produits issus de réactions parasites (composés **II-6**, **II-7** et **II-8**) ainsi que le complexe de transmétallation **II-10**. Une étude théorique a également été conduite afin d'identifier le chemin réactionnel. (Schéma 6).

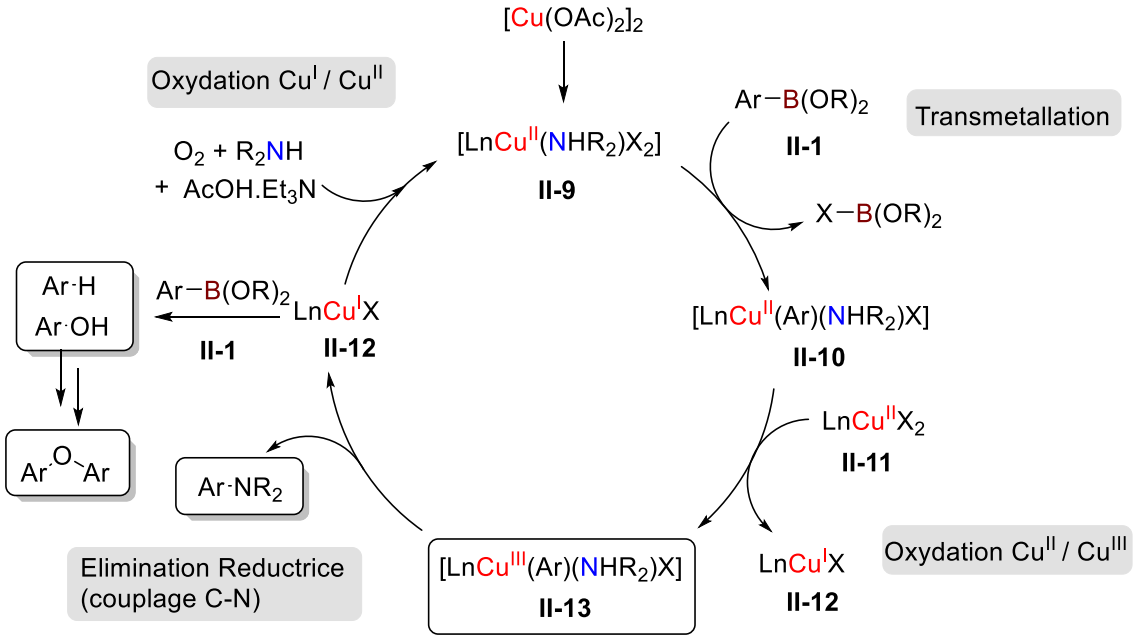


Schéma 6 : Mécanisme proposé pour l'amination de Chan- Evans–Lam catalysée par du cuivre.

Ainsi le mécanisme proposé par Watson débute par une dislocation du complexe $[Cu(OAc)_2]_2.2H_2O$ en présence de l'amine qui conduit au complexe **II-9**. L'addition de l'Ar–$B(OR)_2$ **II-1** permet ensuite de former, par transmétallation, le complexe **II-10**. L'oxydation du complexe **II-10** par l'espèce cuivre(II) **II-11** permet d'obtenir l'intermédiaire de cuivre(III) **II-13**. Le complexe **II-13** subit une élimination réductrice afin de former une liaison C–N et le complexe de cuivre(I) **II-12**. Le cycle se termine par l'oxydation de l'espèce **II-12** en présence d'O_2 et d'amine qui conduit à l'espèce **II-9**. Cette étude mécanistique montre l'intérêt de la RPE pour la détection des espèces de cuivre(II) **II-10**, de l'UV-Vis pour confirmer l'oxydation du cuivre(I) en cuivre(II) (**II-12 → II-9**) et de la HRMS ainsi que l'apport des calculs DFT afin de déterminer les intermédiaires potentiels.

Dans le cas où il ne serait pas possible d'obtenir un complexe de cuivre(III) stable et isolable, il est envisageable, en s'inspirant de cette étude, d'identifier un potentiel intermédiaire de cuivre(III) grâce à un suivi réactionnel par UV-vis ou HRMS. La possibilité d'oxyder un complexe de cuivre(II) en complexe de cuivre(III) par dismutation pourrait aussi être envisageable dans le cas où l'addition oxydante sur des complexes de cuivre(I) s'avère être une étape limitante.

ii. Réaction de couplage d'Ullmann-Goldberg

La réaction de couplage d'Ullmann est également une réaction catalysée avec du cuivre et dont le mécanisme reste incertain pour le moment. Depuis quelques années, plusieurs groupes, dont celui d'Hartwig se sont concentrés sur les mécanismes possibles des couplages C–N, C–O et C–C catalysés au cuivre. Mais ces mécanismes se contredisent. En effet, certaines études suggèrent que la réaction passe par une voie anionique, d'autres par une voie radicalaire ou encore par une voie neutre. Ces mécanismes ne sont basés que sur des calculs DFT ce qui ne suffit pas pour déterminer avec certitude le mécanisme mis en jeu expérimentalement.

Récemment, Hartwig a réalisé des calculs DFT et des études cinétiques complètes en se basant sur un modèle de réaction (Schéma 7) dans lequel un Aryl–I réagit soit avec un complexe K[Cu(LX)(OAr)] (formé *in situ* et observé par RMN) soit directement avec les précurseurs (ArOK/CuI/KLX) afin de former les produits d'éthérification (LX étant un ligand de type (N,O) ou (O,O)).[36]

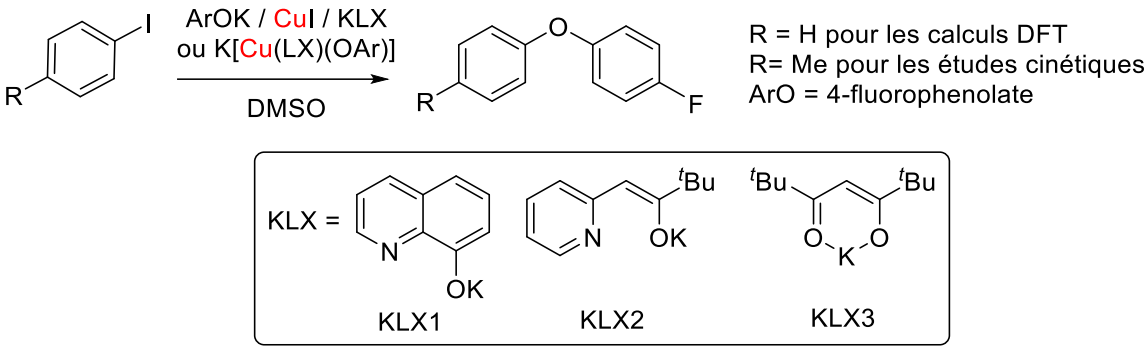


Schéma 7 : Réaction modèle pour l'étude mécanistique.

Tout d'abord, les complexes $K[Cu(LX)_2]$ ont été isolés et caractérisés (par RMN et RX) afin de montrer leur importance dans la réaction. Cette dernière a été réalisée sans le complexe $K[Cu(LX)_2]$ et seulement 17% de produit est obtenu en 3 heures à 110°C. En revanche, en présence du complexe $K[Cu(LX1)_2]$, la conversion est de 91% en 3 heures à 80°C et 99% avec le complexe $K[Cu(LX3)_2]$. Grâce à des études spectroscopiques (RMN ^1H et ^{19}F, UV-vis et ESI-MS), Hartwig constate que le complexe type $K[Cu(OAr)_2]$ réagit avec les ligands anioniques pour former des espèces mononucléaires tricoordinées K[Cu(LX)OAr].

Afin de savoir si le mécanisme passe par un chemin radicalaire ou anionique (addition oxydante), un équivalent de KLX et un équivalent de $KCu(OPh)_2$ sont mis en présence de trois équivalents de *o*-(allyloxy)iodobenzene (connu pour cycliser en présence de radicaux) (Schéma 8). Or aucun produit cyclique n'est observé, uniquement le produit de couplage C–O qui signifie que le mécanisme passe par le chemin anionique et non radicalaire. De plus, en conditions catalytiques, le même produit est formé ce qui montre une grande préférence pour le couplage C–O.

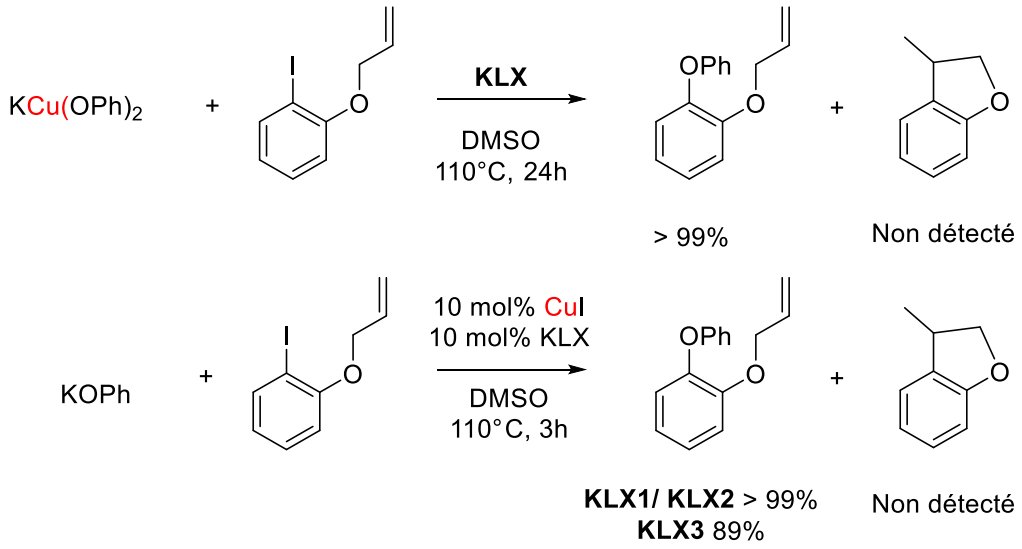


Schéma 8 : Réactions tests pour détecter la présence de radicaux dans l'arylation d'Ullmann.

Enfin, les études DFT suggèrent que le chemin réactionnel préférentiel est obtenu par voie redox à 2 électrons. Il débute par une addition oxydante de PhI sur le complexe de cuivre sans décoordination préalable du groupement OPh (Schéma 9) conduisant à un complexe anionique pentacoordiné qui subit une décoordination de l'iode permettant d'obtenir le complexe neutre tétracoordiné $(LX)Cu^{III}(OPh)(Ph)$. Ce dernier subit une élimination réductrice C–O afin de former le produit Ph–O–Ph. Ces calculs DFT proposent l'addition oxydante comme l'étape cinétiquement déterminante du processus avec une barrière d'activation comprise entre 25,2 et 27,2 kcal/mol selon le ligand. Le complexe $(LX)Cu^{III}(OPh)(Ph)$ est obtenu de façon thermoneutre (entre 3,7 et 7,5 kcal/mol). En revanche, l'élimination réductrice est clairement favorisée avec une barrière d'activation faible (entre 5,1 et 9,9 kcal/mol).

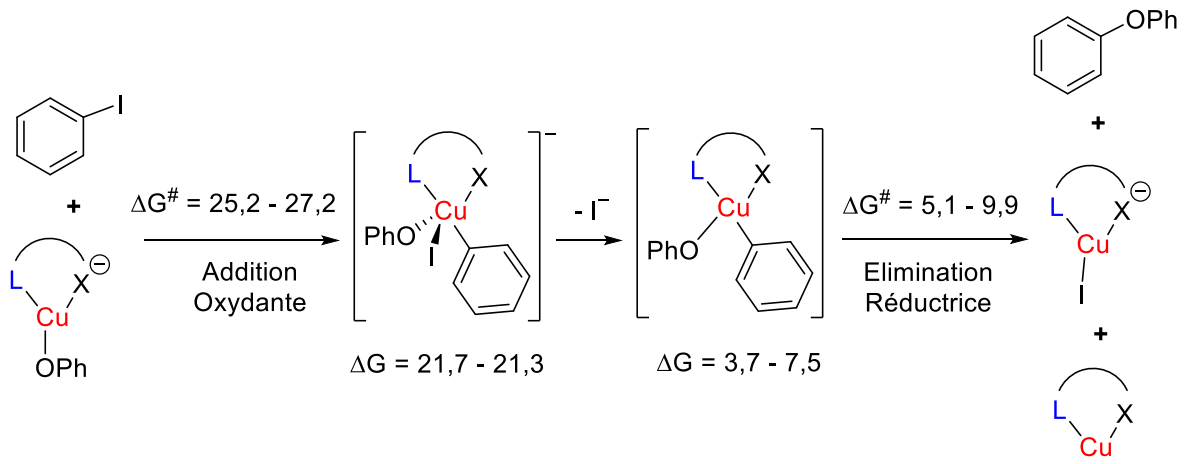


Schéma 9 : Calculs DFT représentant le chemin réactionnel le plus favorable (énergies en Kcal/mol).

En conclusion, Hartwig a réalisé une étude mécanistique très détaillée sur la réaction de couplage d'Ullmann–Goldberg. Cette étude permet de favoriser un mécanisme de réaction redox à deux électrons passant par le complexe neutre et tétracoordiné $(LX)Cu^{III}(OPh)(Ph)$. Ce dernier est généré par addition oxydante de l'aryl–I sur le complexe tricoordiné $[(LX)Cu^{I}OPh]^-$ et conduit au produit aryl–OPh par élimination réductrice.

Cette étude nous invite également à utiliser plusieurs techniques spectroscopiques (RMN, UV-vis et ESI-MS) pour tenter d'identifier de potentiels intermédiaires réactionnels de cuivre(III). Dans le cas où aucun intermédiaire de cuivre(III) n'a pu être détecté, nous pouvons également envisager de réaliser des tests d'horloge radicalaire afin d'éliminer/confirmer un mécanisme Cu^{I}/Cu^{III}.

iii. Réaction de trifluorométhylation des aromatiques, stœchiométrique en cuivre

A l'origine, pour former des composés aromatiques trifluorométhylés, il était nécessaire d'utiliser trois équivalents de dichlore et trois équivalents d'acide fluorhydrique et la réaction se faisait en deux étapes[37] (Schéma 10). Le problème de cette méthode de synthèse est qu'elle n'est pas ou peu compatible avec les groupements fonctionnels sensibles même ceux de type hétéroaromatiques.

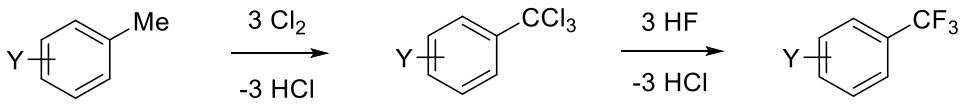


Schéma 10 : Synthèse de trifluorométhylbenzènes sans cuivre.

Dans les années 60, Mc Loughlin et Thrower[38] ont décrit le premier exemple de couplage réducteur entre un halogénure d'aryle et un iodure d'alkylperfluoré en présence de cuivre métallique. Depuis, de nombreux groupes se sont intéressés à cette réaction dont V. V. Grushin[39,40] qui a réussi à synthétiser le composé $CuCF_3$ avec de bons rendements (> 90%). Pour cela, un équivalent de CuCl est mis à réagir avec deux équivalents de ^tBuOK, dans le DMF, afin de former l'intermédiaire $[K(DMF)][Cu(O^tBu)_2]$ qui réagit avec CF_3H pour former $CuCF_3$. Ce dernier peut être facilement stabilisé avec une source de HF (exemple $Et_3N.3HF$) et conservé des jours à température ambiante. Il est également efficace dans la réaction de trifluorométhylation (86-99%) dans des conditions douces (23-50°C) (Schéma 11).

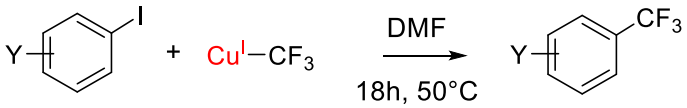


Schéma 11 : Réaction stœchiométrique de trifluorométhylation avec Cu^I–CF_3.

Dans le but de comprendre le mécanisme de la réaction de trifluorométhylation des aryl–X utilisant une source de cuivre, V. V. Grushin[41] a décidé d'étudier cette transformation stœchiométrique grâce à des études expérimentales (cinétique, Hammett, horloge radicalaire) et des études théoriques (DFT). Tout d'abord, une étude sur le comportement du iodure 2-allyloxyphényle vis-à-vis de $CuCF_3$ a été réalisée (Schéma 12). Cela a permis de constater la formation unique du produit de trifluorométhylation et non du produit de cyclisation (formé dans le cas de réactions radicalaires), ce qui va dans le sens d'un mécanisme faisant intervenir un intermédiaire de cuivre(III).

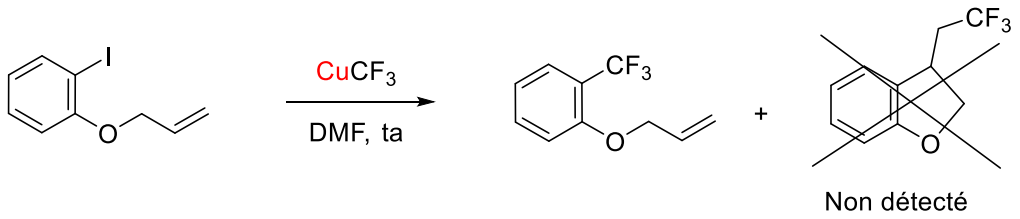


Schéma 12 : Réaction entre le iodure 2-allyloxyphenyle et le $CuCF_3$.

Ensuite, des calculs DFT ont été réalisés afin de déterminer le mécanisme de la réaction (Schéma 13). Pour cela, Grushin s'est basé sur la réaction entre PhI et $(DMF)CuCF_3$ et a proposé deux voies : la voie dissociative (sans aide du DMF) et la voie associative (avec assistance du DMF). Il a calculé que les deux voies passent par un intermédiaire aryl–Cu^{III}–I (tricoordiné pour le chemin dissociatif et tétracoordiné pour l'associatif) généré par addition oxydante. Le produit de trifluorométhylation est ensuite obtenu par élimination réductrice depuis l'espèce de cuivre(III). La barrière d'énergie pour l'addition oxydante (voie associative) est de 21,9 kcal/mol (cette étape étant cinétiquement déterminante) ce qui est en bon accord avec la valeur expérimentale (24 kcal/mol) calculée à partir des suivis cinétiques.

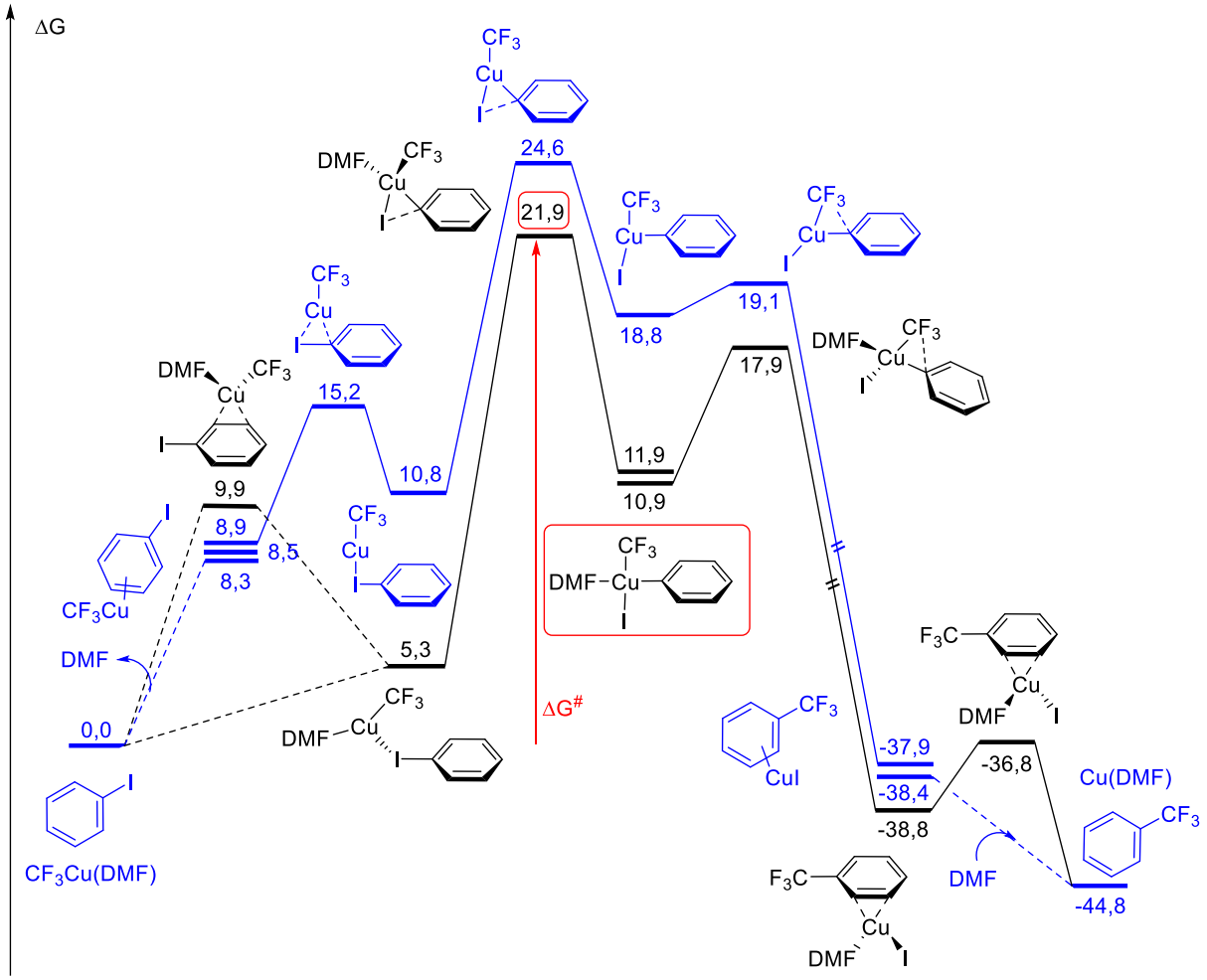


Schéma 13 : Calcul DFT pour les 2 chemins réactionnels possibles : associatif (noir) et dissociatif (bleu).

L'étude DFT a été étendue aux substrats *p*-RC_6H_4I afin de calculer les barrières énergétiques de leur trifluorométhylation avec $CuCF_3$. Pour la voie dissociative, un ordre de réactivité : NO_2 < CO_2Et < CN < Ac < Cl < MeO < Br < F < Me < ^{t}Bu est obtenu, alors qu'un ordre inverse est prédit pour le chemin associatif, en accord avec les observations expérimentales (corrélations de Hammett).

Cet ensemble de calculs théoriques et de données expérimentales constitue une preuve que la réaction de trifluorométhylation d'aryl–X avec du $CuCF_3$ passe par un mécanisme associatif d'addition oxydante et d'élimination réductrice dans lequel l'intermédiaire aryl–Cu^{III}–I est stabilisé par le DMF. La stabilisation du complexe de cuivre(III) par le solvant permet d'envisager la réalisation de tests d'addition oxydante au cuivre dans des solvants coordinants (NCMe, DMF, THF, DMSO…) afin de stabiliser un éventuel intermédiaire de cuivre(III).

3. Les complexes de cuivre(III) détectés, isolés ou caractérisés

Historiquement, les complexes de cuivre(III) sont soupçonnés depuis très longtemps d'être impliqués dans des processus de chimie bioinorganique comme l'activation de l'oxygène par des métalloenzymes.[42,43] Dans les années 70, le groupe de Margerum a constaté qu'en utilisant un ligand azoté tétradente anionique et fortement donneur, il pouvait former un complexe de cuivre(III) de géométrie plan carré (Schéma 14).[44] Ces travaux sont considérés comme pionniers dans le domaine mais ne concernent pas les complexes organométalliques de cuivre(III). Il faudra attendre 1989 pour voir émerger le premier complexe isolé et caractérisé d'organocuivre(III) obtenu par Burton[45] (Schéma 14). Ce complexe a pu être stabilisé par la présence de groupements CF_3. L'introduction de ligands perfluorés avait permis d'augmenter la stabilisation des complexes de cuivre(I). C'est donc naturellement que cette stratégie fut transposée pour stabiliser des complexes de cuivre(III). Par la suite, Naumann a réussi à isoler le complexe anionique $[Cu(CF_3)_4]^-$ stabilisé par des cations non coordinants et encombrés ($^nBu_4N$, Ph_4P ou PNP)[46] et de façon surprenante, ce complexe s'est avéré stable à l'air, à l'humidité et à la température jusqu'à 140°C. Ces découvertes n'ont été poursuivies qu'en 2015, lorsque le groupe de Grushin met au point une nouvelle voie de synthèse, plus accessible, permettant l'accès au complexe [Cu(CF3)4][cation] de façon quantitative. Grushin constate également que l'utilisation d'un ligand bidente azoté permet de stabiliser le cuivre(III) (Schéma 14).[47]

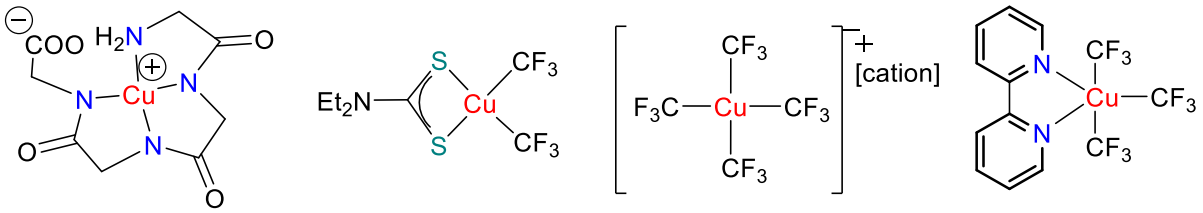


Schéma 14 : Premiers complexes de Cu^{III}-CF_3 synthétisés et isolés.

En revanche, l'état d'oxydation réel du complexe $[Cu(CF_3)_4]^-$ reste sujet à controverse. Dans un complexe classique, le ligand est considéré comme une base de Lewis et le métal comme un acide de Lewis ce qui signifie que les électrons de valence sont apportés par le ligand (Schéma 15 à gauche). Dans le cas du complexe $[Cu(CF_3)_4]^-$, plusieurs études[48–51] dont celle de Snyder[52] ont noté que la stabilité de l'anion est due à une inversion de champ du ligand, ce qui implique que les électrons proviennent du métal (Schéma 15 à droite). Ainsi, le centre métallique dans le complexe $[Cu(CF_3)_4]^-$ est en réalité plutôt décrit au degré d'oxydation +I (configuration électronique d^{10}).

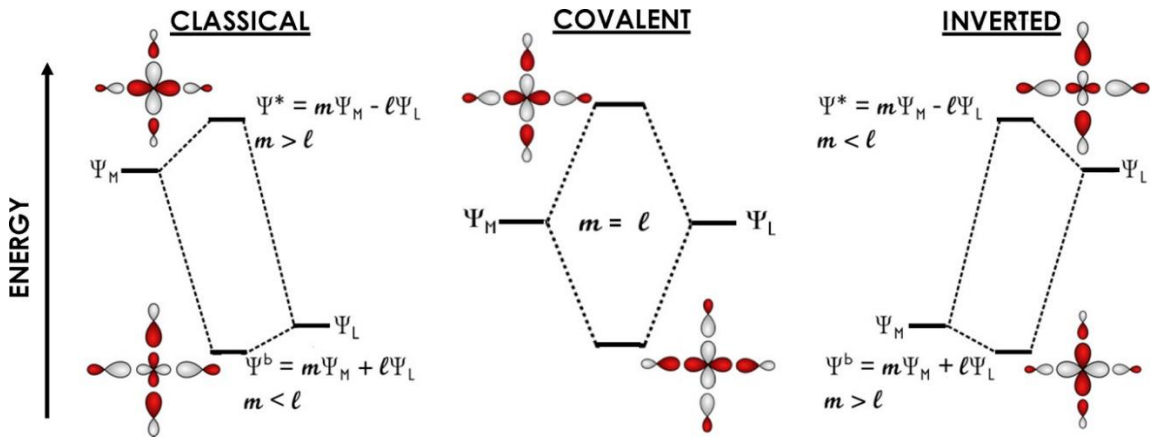


Schéma 15 : Schéma des orbitales moléculaires (MO) : champ de type Werner classique (liaison à prédominance métallique (à gauche)), régime covalent (liaison M–L à contribution égale entre le ligand et le métal (au milieu)) et champ de liaison inversé (liaison à à prédominance du ligand (à droite)).

Le groupement trifluorométhylé est souvent classé comme un cas particulier pour la stabilisation des complexes organométalliques et ne permet pas de certifier du degré d'oxydation exact pour le cuivre. C'est pourquoi, la suite du chapitre rassemble plusieurs exemples de complexes de cuivres(III) porteurs de groupements organiques pour espérer avoir une liaison Cu–C à prédominance métallique. Les complexes décrits ci-dessous ont pu être caractérisés et isolés grâce à un design de ligand approprié mais aussi observés grâce à des techniques de détections spécifiques. Le but étant de comprendre ce qui permet de stabiliser ces complexes (ligand, géométrie,…).

i. Complexes de cuivre(III) observés ou détectés in situ

La grande instabilité des complexes organométalliques de cuivre(III) a entrainé des difficultés pour certifier leur implication dans les réactions de couplages. Face à cet obstacle, certains groupes se sont concentrés sur la possibilité de les observer *in situ* en exploitant des techniques spectroscopiques atypiques.

Comme expliqué dans la partie 1.ii les organocuivreux tiennent une part importante dans la chimie du cuivre. Dans cette optique, S. H. Bertz et C. A. Ogle ont décidé d'étudier le mécanisme de l'addition conjuguée d'organocuivreux(I) sur un substrat carbonyle α,β-insaturé. En employant la RMN à injection rapide à -100°C (mise au point par le groupe de J. F. McGarrity dans les années 80[53–55]), ils ont été capables d'observer un complexe π de cuivre(I)[56] (Schéma 16). Pour cela, une solution de réactif de Gilman $Me_2CuLi.LiX$ **II-14** a été introduit dans le spectromètre à -100°C puis la 2-cyclohexenone a été ajoutée, conduisant à l'observation du complexe π **II-15a** en équilibre avec le complexe π **II-15b**. Les espèces ont été caractérisées par RMN ^1H, ^{13}C, COSY et EXSY (signaux ^1H de la

double liaison liée au cuivre blindés de 2 et 4 ppm (δ : 3-4 ppm). Par la suite, S. H. Bertz et C. A. Ogle ont poursuivi leur investigation mécanistique, ce qui leur a permis, grâce à une deuxième injection rapide à -100°C de TMSCN, d'observer pour la première fois un intermédiaire d'organocuivre(III) **II-16**.[57] Ce dernier s'est avéré stable à -100°C, ce qui a permis de le caractériser entièrement par RMN. A l'époque, il s'agissait du premier complexe alkyle–cuivre(III) susceptible de réaliser l'étape d'élimination réductrice en générant une liaison C–C. Effectivement, la remontée en température du complexe jusqu'à -80°C a conduit à la formation de l'énolate correspondant **II-17** (Schéma 16). A noter que les observations expérimentales citées ci-dessus confirment les études DFT réalisées précédemment par J. P. Snyder en 1995.[58,59]

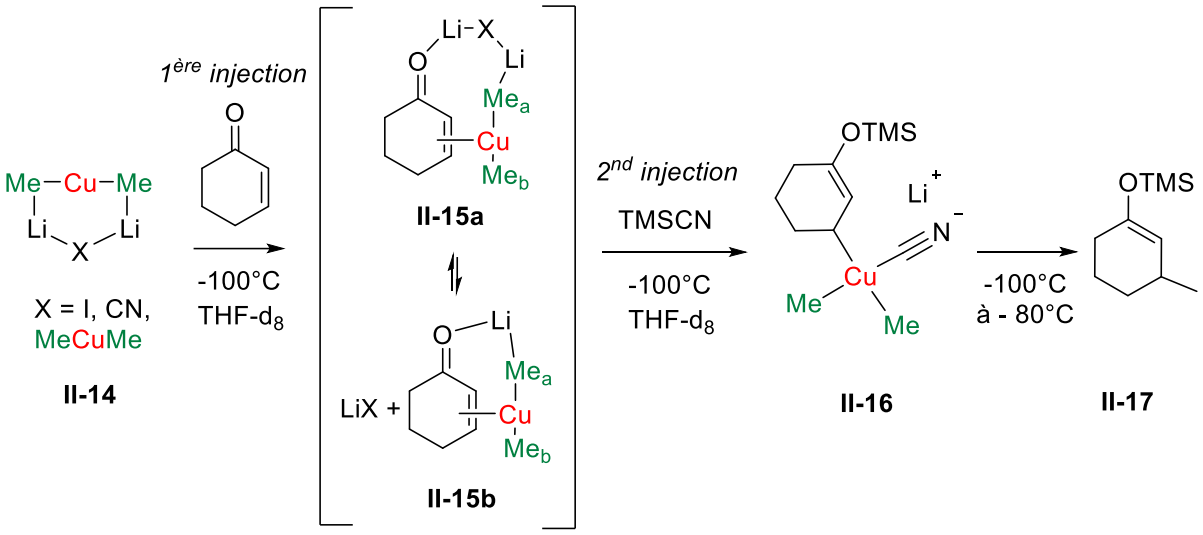


Schéma 16 : Réaction d'addition 1,4 d'un organocuivreux(I) (réactif de Gilman) sur la 2-cyclohexenone avec observation des intermédiaires Cu^{I} et Cu^{III} par RMN à injection rapide.

L'utilisation de la RMN à injection rapide ayant fait ses preuves pour l'observation de complexes alkyle–Cu^{III}, S. H. Bertz et C. A. Ogle ont décidé d'étendre la formation de ces espèces en générant d'autres complexes organométalliques de cuivres(III) anioniques **II-18** et **II-19**.[60–62] En s'appuyant sur les analyses RMN 2D (NOESY et HMQC) ils ont établi que les organocuivres(III) étaient tétracoordinés de géométrie plan carré. Par la suite, ils ont également réussi à obtenir des complexes alkyles–Cu^{III}–L neutres **II-20** (L= phosphines, phosphite, hétérocycles azotés et isonitrile)[63] (Schéma 17). Cette panoplie de nouveaux complexes neutres avaient permis au groupe de mettre en évidence les premières tendances expliquant la stabilisation du cuivre(III) en fonction du ligand L. Les ligands donneurs semblent améliorer la stabilisation du complexe de cuivre(III) selon l'ordre : isonitrile > DMAP > pyridine. En concordance avec la théorie HSAB, il apparait que les ligands phosphorés les plus durs permettent une meilleure stabilité suivant l'ordre : PBu_3 ~ PMe_3 > PPh_3 >> $AsPh_3$. Les complexes **II-19** se sont mêmes avérés stables pendant 1h, dans le THF à 20°C.[61,64] La caractérisation des complexes σ-allyles **II-21** et π-allyles **II-22** a également permis aux auteurs de prouver leur existence comme

intermédiaires dans les réactions d'additions conjuguées 1,4 et dans les réactions de substitutions nucléophiles de type S_N2 et S_N2'.[65,66]

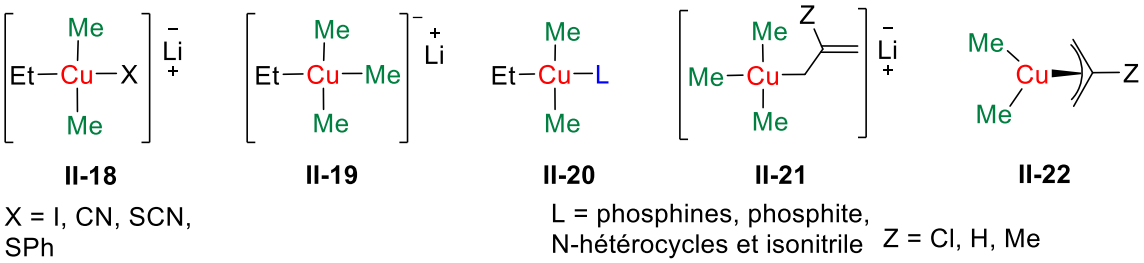
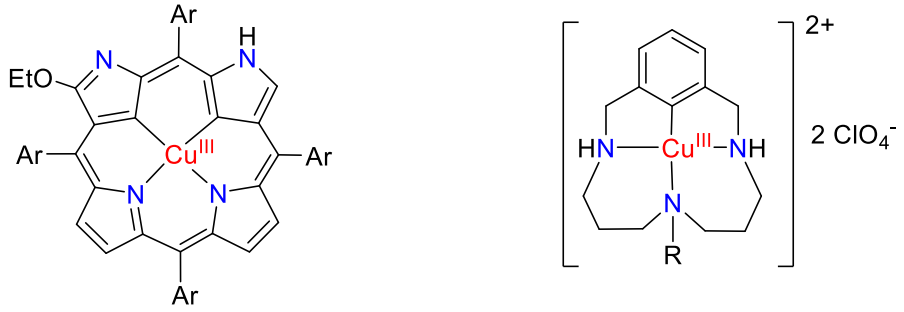


Schéma 17 : Structure de différents organocuivres(III) observés par RMN à -100°C.

Ces études ont permis d'observer des espèces alkyle–Cu^{III} hautement instables, prouvant ainsi leur implication pour les réactions d'additions conjuguées 1,4 et de substitutions nucléophiles. La RMN à injection rapide semble donc être un bon moyen pour observer des intermédiaires dans l'hypothèse où il ne serait pas possible d'isoler des complexes de cuivre(III) à température ambiante.

ii. Les complexes de cuivres(III) stabilisés dans un macrocycle

Afin de stabiliser un complexe organométallique de cuivre(III), une stratégie est d'utiliser un ligand macrocyclique de type azoté et tétradentate. Furuta a été le premier à stabiliser un complexe de cuivre(III) grâce à des porphyrines « doublement N-confuses » (la coordination du cuivre se fait sur le carbone et non sur l'azote comme une porphyrine classique) (Schéma 18).[67] Ensuite, les complexes de cuivre(III) ont été stabilisés et caractérisés avec divers ligands de type porphyrine, mais les études sur leur réactivité avec des nucléophiles n'ont montré aucun produit de couplage (C–C ou C–hétéroatome). En revanche, l'utilisation d'un ligand macrocyclique monoarylé par Llobet et Ribas[68] pour stabiliser les complexes de cuivre(III) a constitué une avancée majeure dans le domaine (Schéma 18). En effet, cela permit à Stahl de réaliser pour la première fois la formation d'une liaison C–N à partir d'un complexe de cuivre(III).[69]



Porphyrines "doublement N-confuses" (2000) **Macrocycle monoarylé (2002)**

Schéma 18 : Exemple de complexes de cuivres(III) stabilisés par des macrocycles.

Par la suite, Ribas[70] a décidé de synthétiser des espèces Aryl–Cu^{III}–X (X = I, Br, Cl) afin de prouver la faisabilité du mécanisme Cu^{I}/Cu^{III} pour les couplages d'Ullmann et Goldberg. Les complexes Aryl–Cu^{III}–X ont été synthétisés par dismutation du cuivre(II) (Schéma 19). Ils ont été caractérisés par RMN, UV-visible, voltammétrie cyclique et cristallographie RX. Les structures RX ont montré que les complexes adoptaient une géométrie pyramide à base carrée dans laquelle l'halogène est en position axiale alors que les trois atomes d'azote, l'atome de carbone du macrocycle et le cuivre sont coplanaires. De plus, la liaison Cu–C est de 1,90 Å, ce qui est cohérent avec les valeurs trouvées dans les rapports précédents pour les liaisons Cu^{III}–C.

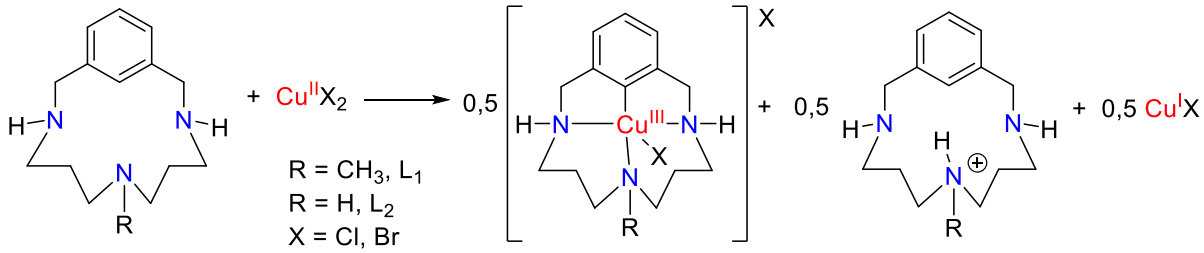


Schéma 19 : Dismutation du complexe de cuivre(II) en un complexe d'Aryl–cuivre(III) et un de cuivre(I).

Pour aller plus loin, Ribas a montré une autre voie permettant l'accès à des complexes Aryl–Cu^{III}–X, l'addition oxydante. En présence d'une éponge à proton, l'Aryl–X réalise une addition oxydante sur le cuivre(I) afin de reformer le complexe Aryl–Cu^{III}–X. Ribas a montré par une étude UV-vis (à 400 nm) que les complexes de cuivre(I) et de cuivre(III) pouvaient être inter-convertis par addition successive d'acide et de base. Les réactions sont très rapides et la répétition des cycles ne dégrade pas le complexe Aryl–Cu^{III}–X (Schéma 20). Cette transformation renversable permet de mieux comprendre les étapes élémentaires impliquées dans les cycles catalytiques faisant intervenir du cuivre comme le couplage d'Ullmann. Elle montre également la possibilité pour le cuivre(III) de réaliser l'élimination réductrice mais aussi que ces changements de degrés d'oxydation sont faciles à induire.

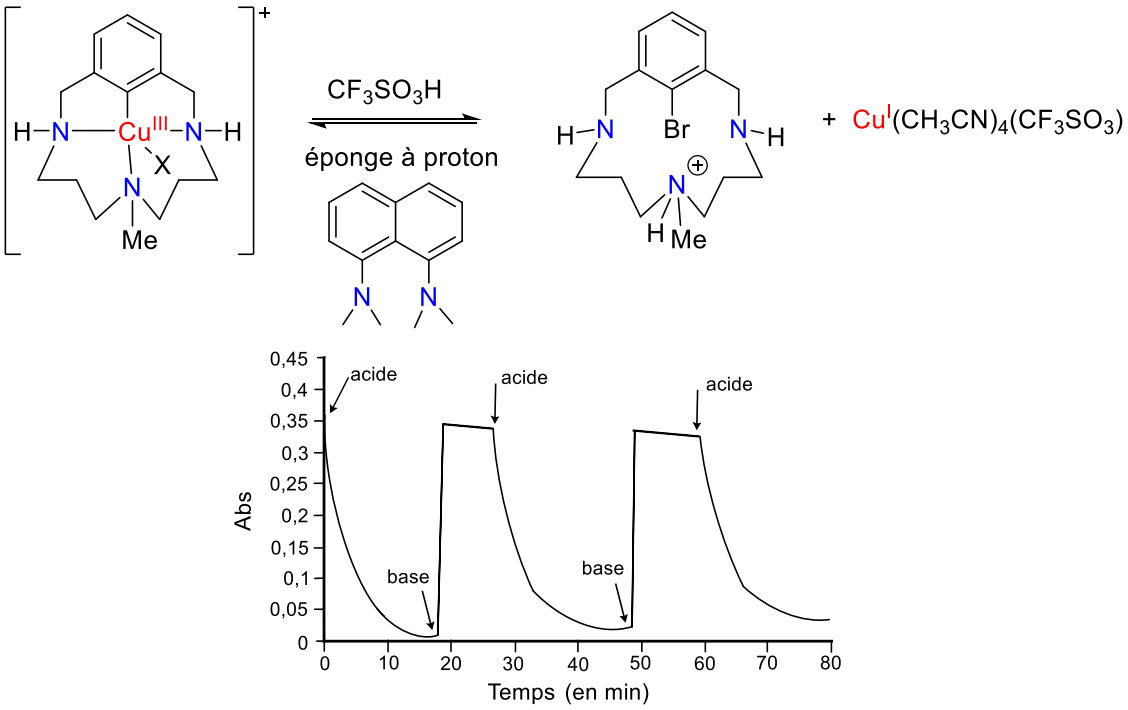


Schéma 20 : Spectre UV-Vis sur la réaction réversible d'halogénation.

Après avoir prouvé que l'addition oxydante d'un Aryl–X sur un complexe de cuivre(I) permet d'obtenir un complexe Aryl–Cu^{III}–X et que ce dernier peut subir une élimination réductrice, Ribas a étudié l'échange d'halogène.[71,72] En effet, la possibilité d'activer un Aryl–Cl ou un Aryl–Br pour former *in situ* un Aryl–I permettrait de faciliter les réactions de couplage qui sont jusqu'à maintenant limitées aux Aryl–I. De plus, la possibilité de former une liaison Aryl–F par un échange d'halogène peut faciliter de nombreuses synthèses, notamment pour toutes les molécules utilisées en pharmacie et agrochimie qui contiennent un atome de fluor sur un noyau aromatique.

En se basant sur les précédents travaux dans ce domaine, Ribas envisage que l'échange d'halogène passe par une addition oxydante de l'Aryl–X (X = Cl, Br, I) suivi par un échange d'un halogène X^- pour un F^- sur le cuivre, et enfin par une élimination réductrice (Schéma 21).

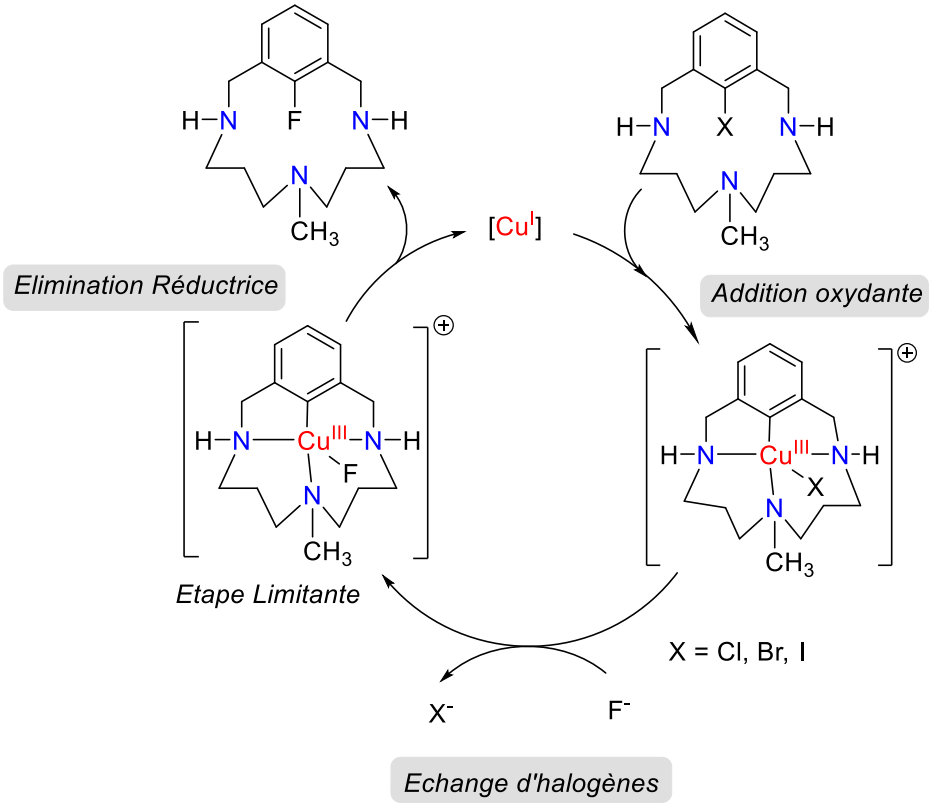


Schéma 21 : Cycle catalytique pour l'échange d'halogène.

Afin de vérifier le mécanisme, l'échange d'halogène entre le chlore, le brome et l'iode a été étudié (Schéma 22 chemin noir). Pour cela, les Aryl–Y (Y = I, Br) sont mis à réagir avec 11 mol% de $Cu^{I}(CH_3CN)_4$ cationique en présence d'un excès (dix équivalents) de NBu_4X (X = Br, Cl), dans l'acétonitrile à température ambiante. Un changement de couleur instantané, significatif de l'échange d'halogène, a été observé. Des analyses RMN et ESI-MS ont permis de déterminer que l'élimination réductrice était l'étape limitante.

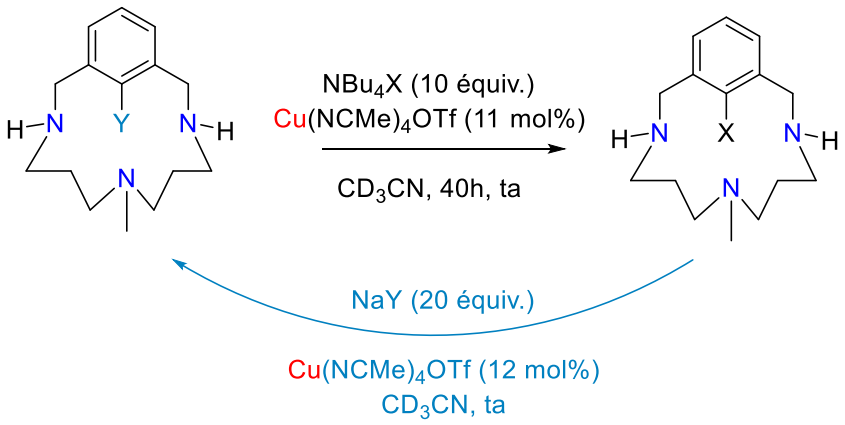


Schéma 22 : Réactions d'échange d'halogène.

L'échange des Aryl–Br et Aryl–Cl vers l'Aryl–I plus réactif, a été réalisé comme ci-dessus mais en remplaçant l'excès de NBu_4X par un excès de NaI, ce qui a permis de déplacer l'équilibre de la réaction dans le sens normalement thermodynamiquement défavorable, (Schéma 22 chemin bleu). La précipitation de NaCl ou NaBr constitue une force motrice importante, ce qui améliore la cinétique de la réaction. Ribas a constaté que ces transformations n'étaient pas complètes (produit de départ présent à la fin de la réaction). Pour échanger le brome pour l'iode, il a besoin de vingt équivalents de NaI et de 36 h pour obtenir 87% du produit voulu. Mais pour échanger un chlore contre un brome ou un iode, il a besoin en plus de chauffer la réaction à 40°C. Or à cette température, il observe la formation d'un sous-produit (17%) qui résulte d'un couplage intramoléculaire aryl–amine[70] (type Ullmann). Afin de limiter la formation de ce sous-produit, il effectue ces réactions dans l'acétone et constate seulement 2% de ce sous-produit. Il en conclut que l'échange d'halogène peut se faire de façon catalytique, d'une liaison Aryl–X vers une liaison Aryl–Y plus ou moins réactive.

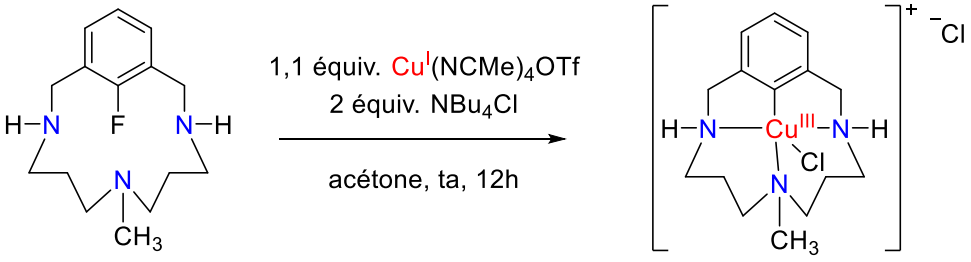


Schéma 23 : Réaction stœchiométrique de formation de l' Aryl–Cu^{III}–Cl.

Pour finir, il réussit à activer la liaison Aryl–F avec une quantité stœchiométrique de $Cu^I(CH_3CN)_4OTf$ afin de former le complexe Aryl–Cu^{III}–Cl en 12 h à température ambiante (Schéma 23). Le complexe formé n'est pas soluble dans l'acétonitrile, ce qui permet de déplacer l'équilibre de la réaction. En revanche, cela empêche la réversibilité de la réaction. La formation de l'Aryl–F à partir d'un Aryl–Cl ou d'un Aryl–Br n'est pas observée.

Toujours dans l'optique de stabiliser les complexes de cuivre(III), X. Zhang et M-X. Wang[73] ont synthétisé, en 2014, l'arylcuivre(II) **II-24** et l'arylcuivre(III) **II-25**, à partir d'un ou deux équivalents de $Cu(ClO_4)_2.6H_2O$ et d'un équivalent d'azacalix[1]arene[3]pyridine[74] (Schéma 24). La synthèse se fait en conditions aérobies, contrairement aux complexes de Ribas, et un rendement quantitatif a pu être observé en présence d'un excès de cuivre. Ces complexes sont stables à l'air et ont pu être caractérisés par RMN et diffraction des rayons X.

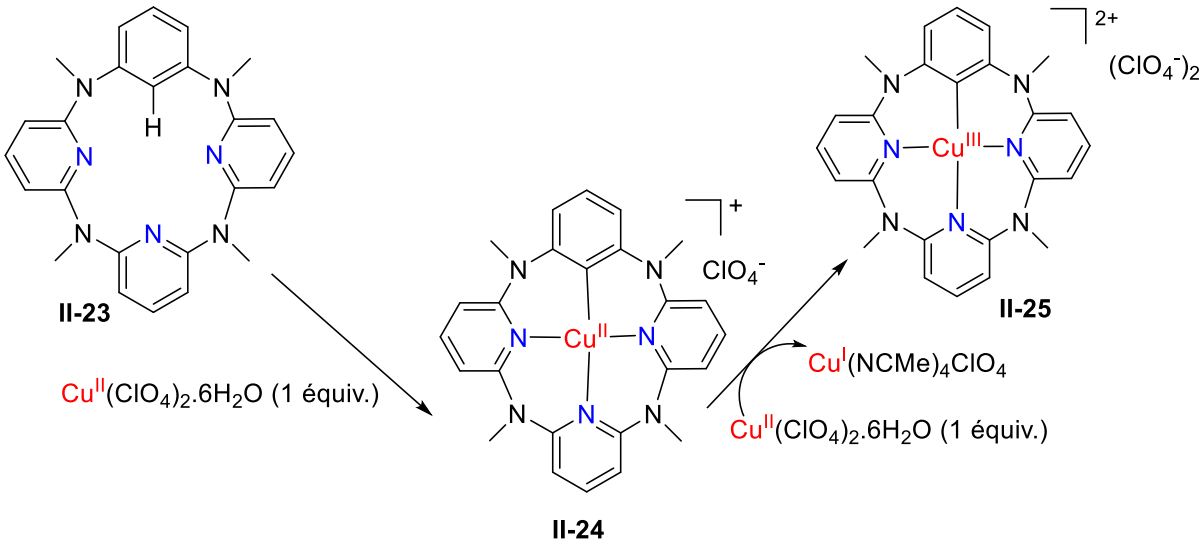


*Schéma 24 : Synthèse de l'Aryl–Cu^{II} **II-24** et de l'Aryl–Cu^{III} **II-25**.*

Récemment, Furuta a réussi à stabiliser des complexes de cuivre(III) grâce à un macrocycle de type carbacorrole (Schéma 25). Ces complexes de cuivre(III) sont obtenus à partir du macrocycle azoté et soit d'un excès de cuivre(II) acétate soit d'un équivalent de cuivre(II) mais à basse température. Les complexes se sont révélés très stables à la température et ont été caractérisés par RMN, UV-vis et diffraction des rayons X. Les complexes de cuivre(III) adoptent une structure plan carré légèrement distordue.

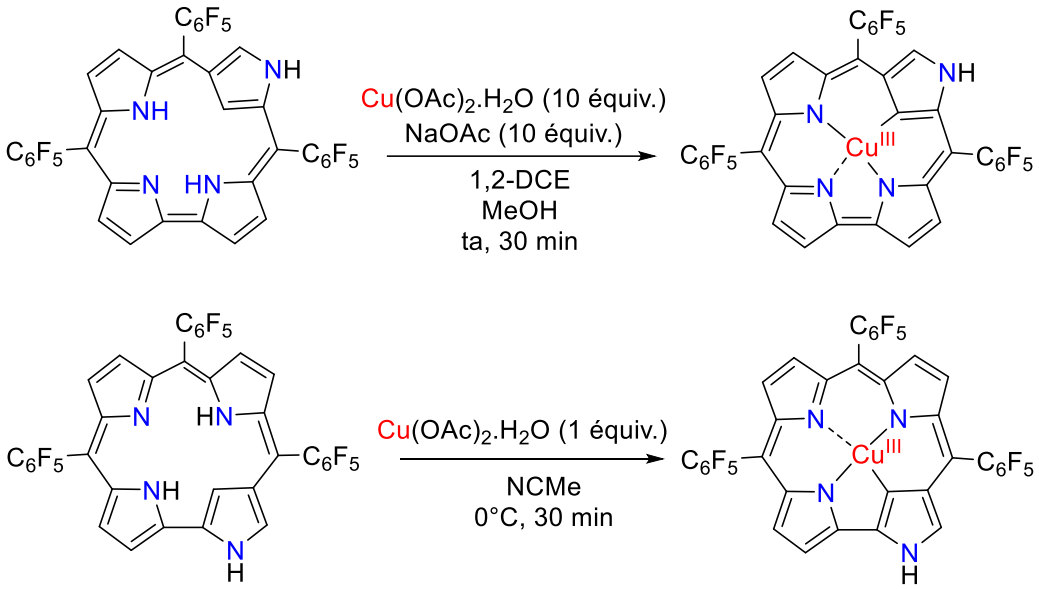


Schéma 25 : Structure d'un macrocycle de type carbacorrole.

Les complexes organométalliques présentés ci-dessus ont la particularité d'être stabilisés par des ligands anioniques mais il existe également des ligands macrocycliques neutres dérivés de NHC capables de stabiliser les complexes de cuivres(III). En effet, les NHC sont connus pour être de très

bons σ-donneurs et des π-accepteurs plus ou moins importants qui permettent de stabiliser les métaux de transitions dans différents degrés d'oxydation.[75,76] Ils sont également de plus en plus utilisés pour stabiliser les espèces métalliques 3d ioniques et de hauts degrés d'oxydation.[77] Le premier complexe organométallique de cuivre(III) stabilisé par des NHC macrocycliques a été obtenu récemment par dismutation de deux $Cu^{II}(OAc)_2$ avec un ligand NHC (Schéma 26).[78] Ce complexe a été isolé et caractérisé (spectroscopie RMN, analyse élémentaire et diffraction des rayons X). Les cristaux du composé montrent une géométrie plan carré mais avec une légère interaction Cu–O en position axiale (molécule d'Et_2O).

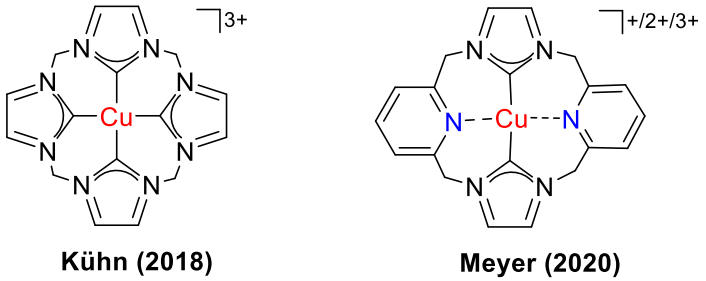


Schéma 26 : Exemples d'organocuivres(III) stabilisés par des NHC.

Encore plus récemment, F. Meyer a montré qu'un macrocycle possédant deux groupements NHC en transposition et deux groupements pyridines était capable de stabiliser le cuivre dans trois degrés d'oxydation[79] (Schéma 27).

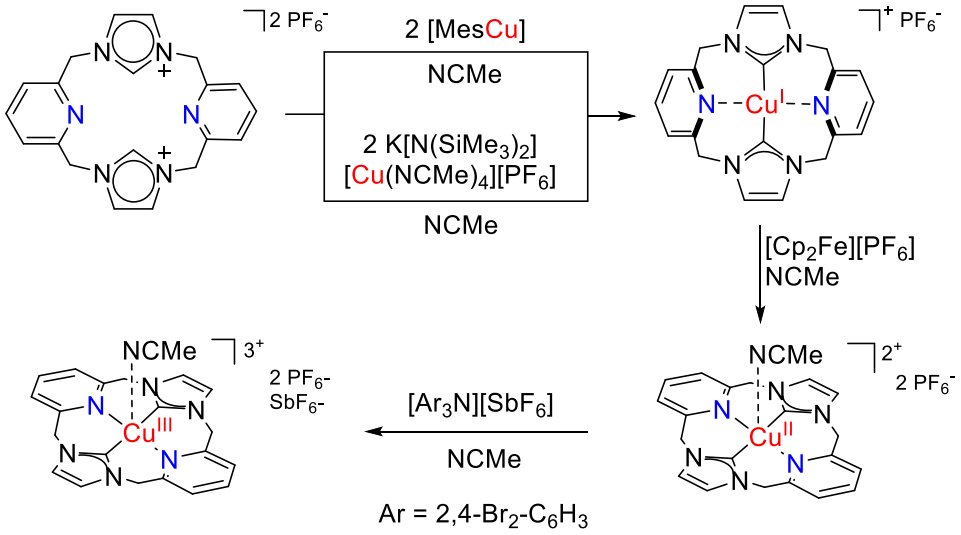


Schéma 27 : Synthèse des complexes de cuivre aux degrés d'oxydation +I, +II, +III.

Ces composés ont été synthétisés (Schéma 27) et caractérisés par spectroscopie UV-Vis, IR, RMN ou RPE, par absorption des rayons X et confirmés par la théorie. L'aptitude des pyridines à changer de configuration permet la stabilisation du cuivre dans les trois degrés d'oxydation (Schéma 28). La voltamétrie cyclique a montré un processus Cu^{I}/Cu^{II} quasi-réversible et un processus

Cu^{II}/Cu^{III} réversible. De plus, les spectroscopies UV-Vis et HERFD-XAS montrent trois signatures différentes permettant d'assigner les trois degrés d'oxydation du cuivre.

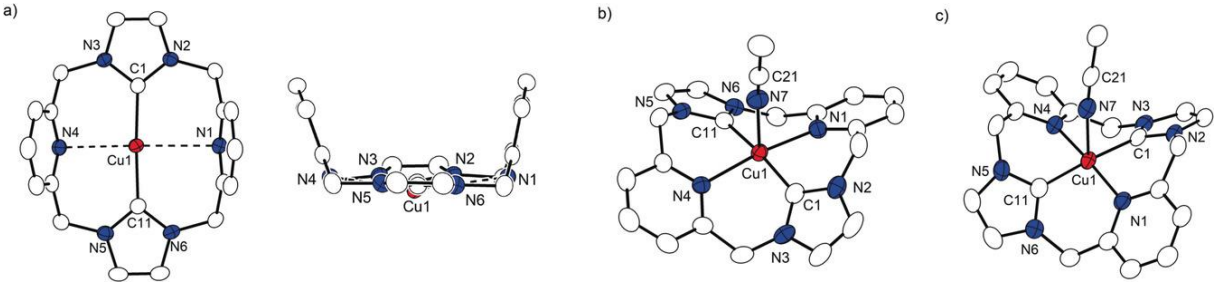


Schéma 28 : Structures RX des complexes de cuivre(I) a), de cuivre(II) b) et de cuivre(III) c).

Ces exemples montrent que les macrocycliques sont de bons ligands pour stabiliser le cuivre(III). En revanche, ils présentent l'inconvénient de saturer la sphère de coordination autour de cuivre, ce qui ne permet pas à l'éthylène de se coordiner et n'est donc pas propice à l'oligomérisation.

iii. Stabilisations originales des complexes organométalliques de cuivre(III)

Les complexes de cuivre à l'état d'oxydation +III sont le plus souvent isolés et stabilisés grâce à une géométrie plan carré et à l'utilisation de ligands tétradentes. En revanche, il existe de rares exemples de complexes de cuivre(III) non plan caractérisés dans la littérature. En 1990, G. Speier a synthétisé le premier complexe de cuivre(III) pentacoordiné de géométrie pyramidale à base carrée, il s'agit du complexe $[CuCl(PhCO_2)_2(py)_2]$.[80] Ce dernier n'étant pas un complexe organométallique, il faudra attendre les travaux de Ribas en 2010 sur les macrocycles monoarylés pour avoir les premiers complexes organométalliques de cuivre(III) de géométrie pyramidale à base carrée (cf partie 3.ii).[70] En ce qui concerne les complexes octaédriques, un seul complexe est rapporté dans la littérature. Il s'agit d'un cluster hétérométallique de type $Co^{III}Cu^{III}Co^{III}$, là encore non organométallique.[81]

Les complexes organométalliques de cuivre(III) pentacoordinnés possédant une géométrie de type bipyramide à base trigonale (BPT) sont un peu plus développés. Le premier exemple fut isolé et caractérisé en 2006 par le groupe de T. Takui grâce à l'utilisation d'un ligand tétradente.[82] Pour cela, le complexe $[Cu^{II}(tptm)Cl]$ (tptm = tris(2-pyridylthio)methanide) est oxydé en présence d'un équivalent de $[Ce^{IV}(NH_4)_2(NO_3)_6]$ et d'un équivalent de KPF_6 conduisant au complexe $[Cu^{III}(tptm)Cl]PF_6$ **II-26a** (Schéma 29). La structure de ce dernier fut déterminée par diffraction des rayons X et décrit des liaisons Cu–Cl, Cu–N et Cu–C plus courtes que pour le complexe $[Cu^{II}(tptm)Cl]$ (rayon ionique du cuivre plus petit pour $Cu^{III} < Cu^{II} < Cu^{I}$). De plus, le complexe $[Cu^{III}(tptm)Cl]PF_6$ a été caractérisé par UV-Vis, détection des bandes K par absorption des rayons X et RMN (^1H et ^{13}C). Les signaux observés en RMN

sont fins et les couplages sont visibles, ce qui confirme le caractère diamagnétique du complexe (complexe d^8 à champ fort et bas spin). T. Takui constate également que l'ajout d'un ion chlorure est possible et conduit à la formation *in situ* d'un complexe de géométrie octaédrique **II-26b** (calculé par DFT). L'analyse des spectres RMN présente des signaux très large voir absent (disparition des signaux des pyridines avec un équivalent d'ions chlorures), ce qui laisse supposer un complexe paramagnétique. Afin de confirmer cela, une analyse RPE a été réalisée et semble confirmer que le complexe $[Cu^{III}(tptm)Cl_2]$ est paramagnétique, dans un état triplet. En revanche, le caractère paramagnétique associé à l'instabilité du complexe ne permet pas de l'envisager pour notre projet.

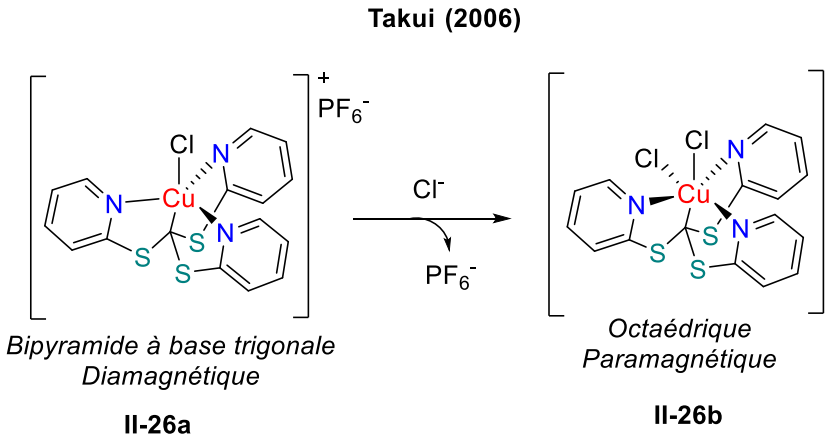


Schéma 29 : Complexes cuivre(III) diamagnétiques et paramagnétiques.

Neuf ans après, l'utilisation de ligands chélatants et tétradentes a permis au groupe de W-Z Lee de stabiliser un nouveau complexe de cuivre(III) **II-27a** stable à température ambiante et sur lequel sont coordinés trois atomes de soufre ainsi qu'un atome de phosphore (Schéma 30).[83] Le complexe est préparé à partir d'un équivalent de $[PPN]_2[Cu_2Cl_6]$ (ou d'un mélange équimolaire de $CuCl_2$/PPNCl) et d'un équivalent de $^{TMS}PS3H_3$ déprotoné. Le fait que l'espèce active soit $[Cu_2Cl_6]^{2-}$ suggère que la formation du complexe de cuivre(III) passe par un mécanisme de disproportionation intramoléculaire (Schéma 30). La structure cristallographique du complexe $[PPN][Cu^{III}(^{TMS}PS3)Cl]$ **II-27a** a révélé une géométrie BPT quasi-parfaite, significatif d'un complexe d^8 à bas spin et sans effet Jahn-Teller. L'analyse RPE a montré l'absence totale de signaux ce qui implique ainsi un complexe diamagnétique (confirmé par DFT).

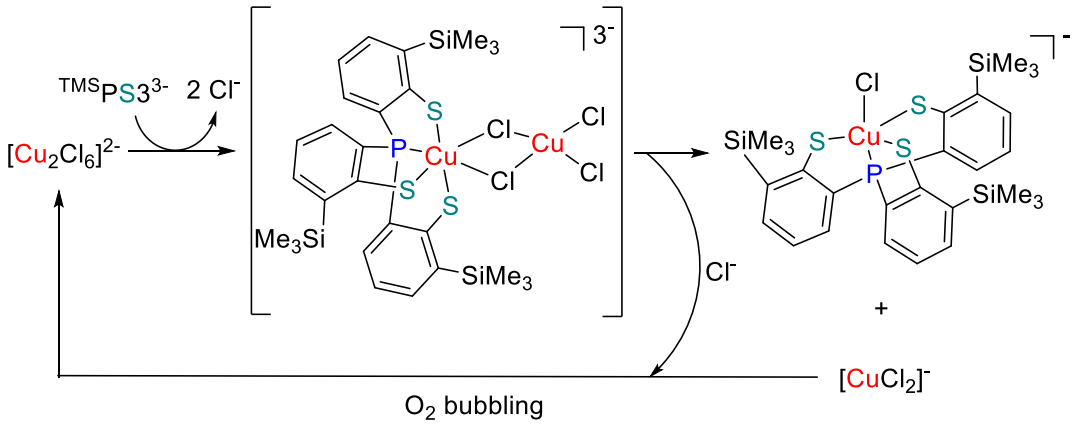


*Schéma 30 : Mécanisme postulé pour la formation du complexe **II-27a**.*

Par la suite, W-Z Lee a réussi à synthétiser différents nouveaux complexes BPT **II-27b** par simple échange du ligand Cl qui se trouve en position apicale (Schéma 31).[84] Ces nouveaux complexes se sont avérés stables à température ambiante et à l'air.

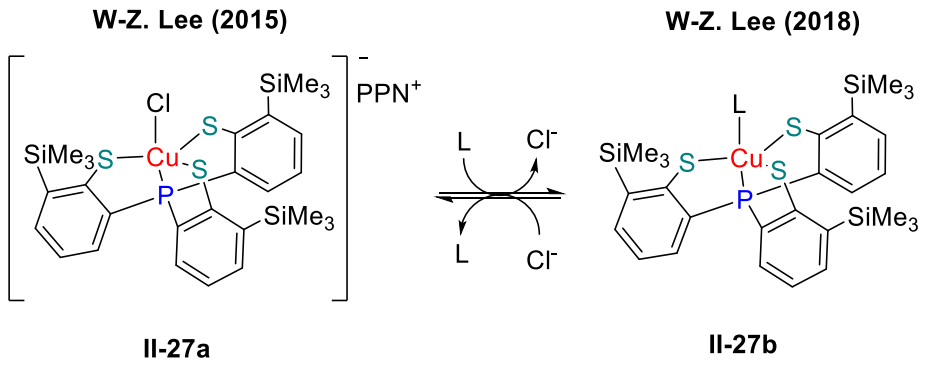


Schéma 31: Complexes pentacoordinés de cuivre(III) stabilisés par une géométrie bipyramide à base trigonale.

Le complexe [(bpy)$Cu^{III}(CF_3)_3$] **II-28** formé par V.V. Grushin en 2015 fait également partie des premiers complexes pentacoordinés de géométrie bipyramide à base triangulaire synthétisés (Schéma 32). D'après les analyses RMN ^{19}F et ^{1}H, le complexe a la particularité d'être de géométrie BPT en solution alors que les cristaux analysés par DRX arborent plutôt une géométrie de type pyramide à base carrée distordue. Ce complexe est désormais utilisé comme plateforme pour la synthèse d'autres complexes de Cu^{III}–CF_3 ou comme réactif pour des réactions de trifluorométhylation (cf partie 3.v).

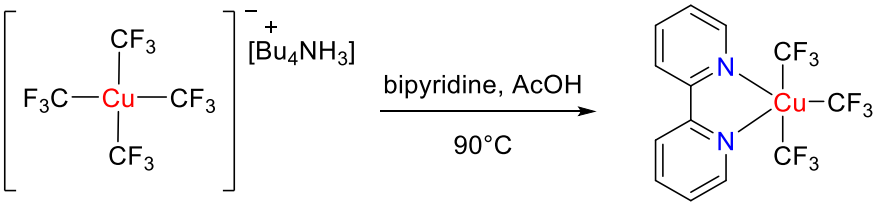


Schéma 32 : Synthèse du complexe [(bpy)$Cu^{III}(CF_3)_3$].

Ces exemples indiquent que les complexes de cuivre à l'état d'oxydation +III peuvent être pentacoordinés, stabilisés grâce à différentes géométries (BPT ou pyramide à base carrée), contrairement à l'or(III). Jusqu'à présent, tous les complexes Au^{III} décrits et isolés sont tétracoordinnés et de géométrie plan carré.

De plus, il est important de souligner ici que les complexes de cuivre(III) décrits ci-dessus sont stabilisés avec des hétéroatomes mous : soufre et/ou phosphore alors que le cuivre à l'état d'oxydation +III est considéré comme un métal dur d'après la théorie HSAB de Pearson (plus le degré d'oxydation d'un métal augmente plus son caractère dur augmente).[85–87]

iv. Complexes organométalliques de cuivre(III) spiro

En 2017, Zhang et Xi[88] ont synthétisé et isolé un complexe de cuivre(III) **II-31**. L'élimination réductrice intramoléculaire de ce dernier conduisant à la formation de produits de couplage C–C a été étudiée. Pour cela, le complexe de cuivre(I) **II-30** a d'abord été synthétisé à partir du dilithio-biphenylène **II-29** et d'un demi-équivalent de $CuBr.SMe_2$ dans du THF (Schéma 33). Après 0,5 h à température ambiante, un complexe spiro cuivre(I) est obtenu. Une fois ce complexe isolé, un traitement avec un équivalent d'oxydant (ex : *p*-benzoquinone) dans le THF à -78°C pendant 0,5 h permet d'accéder au complexe spiro organométallique de cuivre(III) **II-31**.

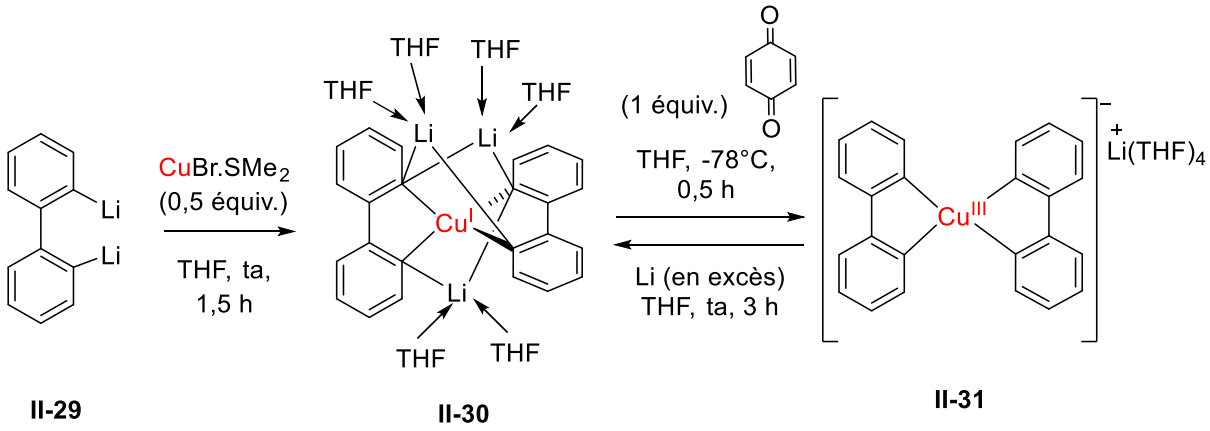


*Schéma 33 : Synthèse du complexe organométallique de cuivre(III) **II-31** par oxydation du complexe de cuivre(I) **II-30**.*

Les structures des complexes **II-30** et **II-31** ont été confirmées par diffraction des rayons X. Le complexe de cuivre(I) possède une géométrie tétraédrique légèrement distordue dans laquelle l'atome de cuivre est lié à quatre carbones. La longueur des liaisons Cu^{III}–C (1,952–1,968 Å) est plus faible que la longueur des liaisons Cu^{I}–C (2,030–2,040 Å), ce qui est cohérent avec les précédentes

analyses cristallographiques. Cette tendance est cohérente avec le fait que le rayon atomique d'un atome diminue lorsque sa valence augmente.

Après avoir isolé et caractérisé le complexe spiro Cu^{III} **II-31**, Zhang et Xi ont étudié sa réactivité vis-à-vis de l'élimination réductrice C–C. Pour cela, le complexe **II-31** a été mis en présence d'électrophiles et d'agents de méthylation dans des conditions douces (température ambiante dans le THF) afin de former quantitativement des liaisons C_{sp2}–C_{sp2} par élimination réductrice (Schéma 34). Ils ont également constaté qu'en traitant le complexe **II-31** avec un équivalent de $[Me_3S][BF_4]$, l'intermédiaire supposé Cu^{I} **II-34** est formé *in situ.* Ce dernier réagit avec le diiode et l'iodure de méthyle pour former un produit de couplage C–C.

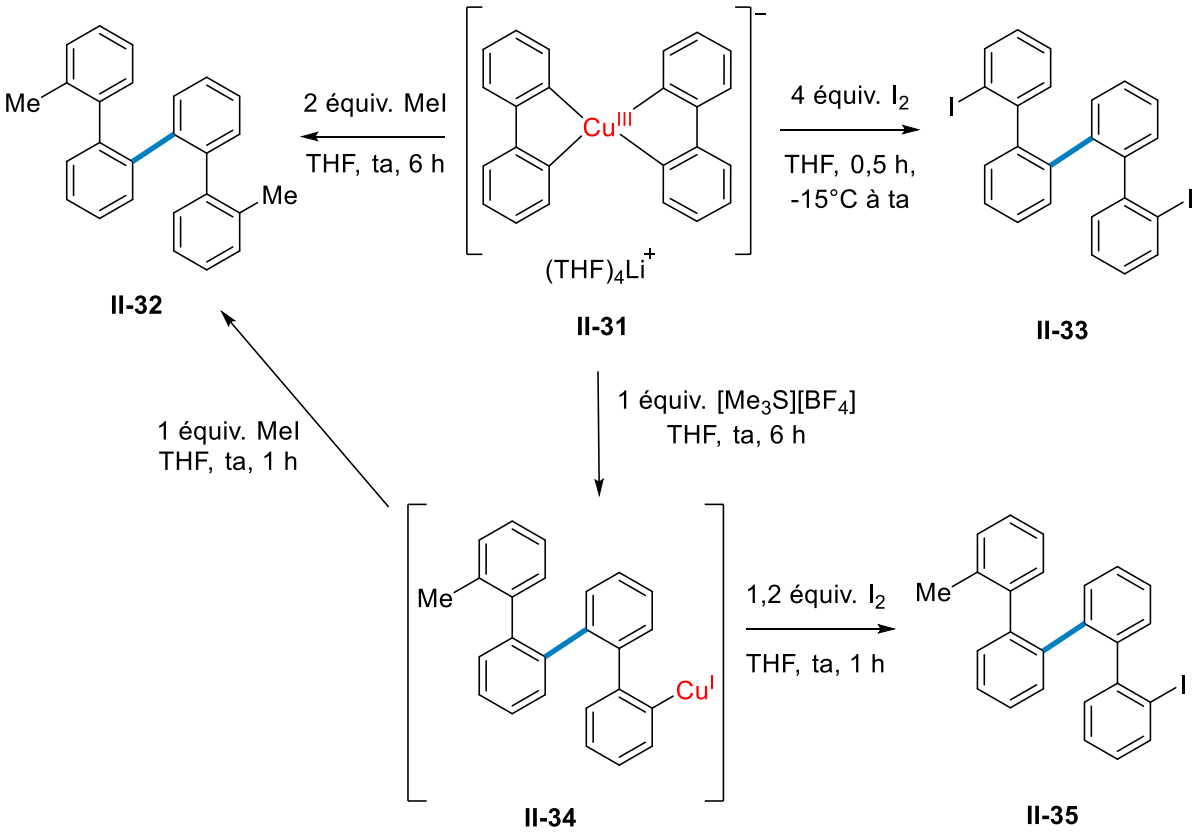
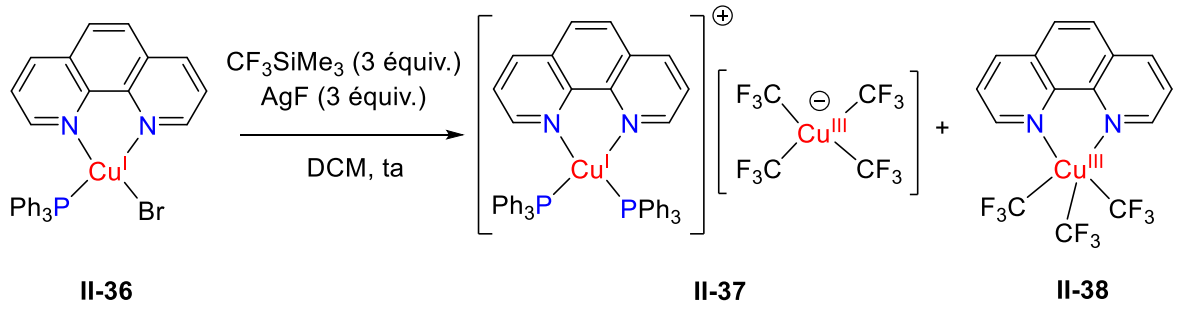


Schéma 34 : Exemples de couplage C–C par élimination réductrice depuis un complexe spiro cuivre(III) ***II-31****.*

En conclusion, Zhang et Xi ont synthétisé, isolé et caractérisé un complexe organocuivre(III) anionique et ont prouvé qu'il pouvait subir des éliminations réductrices conduisant à la formation de tétra-(*o*-phénylènes) symétriques et dissymétriques par couplage C_{sp2}–C_{sp2} de deux biphénylènes.

v. Les paires ioniques Cu^{I}/Cu^{III} et les complexes Cu-CF_3

Les réactions de trifluorométhylation d'aryl–X, d'acide boroniques, d'arènes constituent une part importante de la chimie du cuivre. C'est pourquoi il est important de comprendre le mécanisme ainsi que ce qui influence cette transformation afin d'en apprendre plus sur la réactivité du cuivre. L'espèce Cu–CF_3 a longtemps été considérée comme l'espèce active de cette transformation (supposant qu'elle était formée *in situ* pendant la réaction) mais sans preuve de son existence. Quelques articles décrivent l'isolation et la caractérisation d'espèces Cu^{I}–CF_3 porteuses d'un ligand de type NHC ou phénantroline (phen). En revanche, très peu de publications mettent en avant la possibilité que l'espèce active soit une espèce Cu^{III}–CF_3. Dans cet esprit, S-L. Zhang[89] s'est intéressé à deux nouveaux complexes de cuivres(III) : $[(phen)Cu^{I}(PPh_3)_2]^{+}[Cu^{III}(CF_3)_4]^{-}$ **II-37** et $(phen)Cu^{III}(CF_3)_3$ **II-38** (Schéma 35).



II-36 **II-37** **II-38**

*Schéma 35 : Synthèse des complexes **II-37** et **II-38.***

Le mécanisme le plus plausible pour la formation des complexes **II-37** et **II-38** est que le complexe **II-36** conduise à un complexe de cuivre(II) qui subit une dismutation afin de former les complexes **II-37** et **II-38** (Schéma 36). Ce mécanisme est soutenu par l'observation de l'intermédiaire cuivre(II) lors de l'analyse aux rayons X, par la présence d'un miroir d'argent et par la détection de $FSiMe_3$ en RMN ^{19}F. Par ailleurs, Zhang a remarqué que l'addition de deux équivalents de phénantroline sur le complexe **II-37**, dans l'acide acétique conduit après 2 h à 90°C au produit **II-38** avec un rendement de 45%. Ceci prouve qu'il existe un équilibre entre les deux complexes.

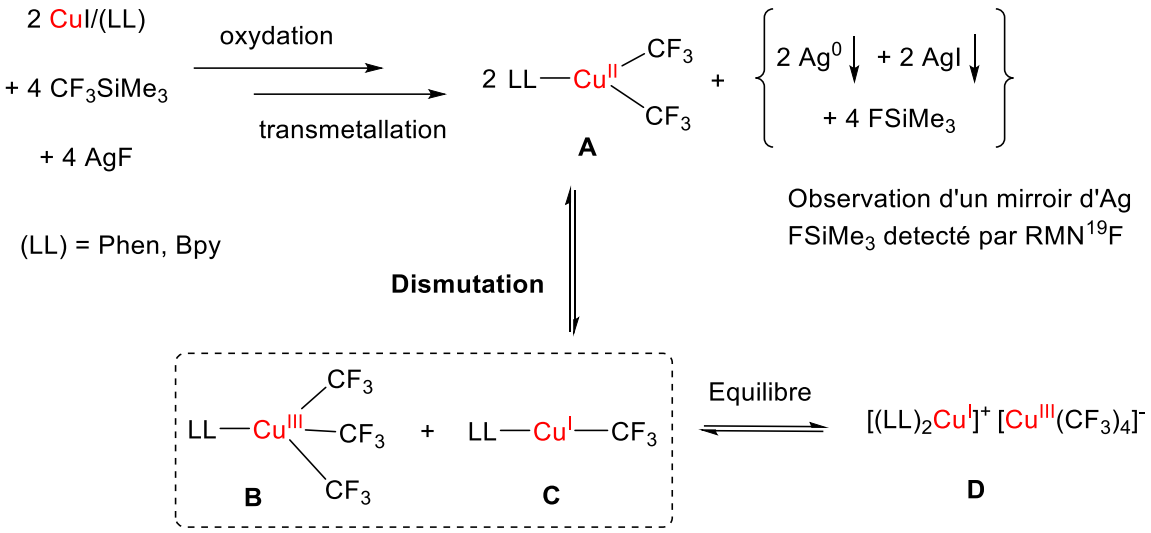


Schéma 36 : Mécanisme possible pour la formation des paires ioniques.

La caractérisation de l'espèce **II-37** par RMN ^{19}F a montré un signal à -34,6 ppm cohérent avec l'espèce $[Cu^{III}(CF_3)_4]^-$ précédemment décrite. Par ailleurs, l'analyse RMN ^{19}F de l'espèce **II-38** a montré deux signaux à -24,4 ppm (septuplet) et -37,4 ppm (quadruplet) avec un ratio respectif de 1 : 2. Les analyses RMN ^{1}H ont démontré un ratio de 1 : 2 pour les ligands phen/PPh_3 du complexe **II-37**. Enfin les analyses RMN ^{31}P exposent un signal à 3,0 ppm, ce qui confirme la présence du ligand PPh_3. De plus, les structures RX ont montré que le complexe **II-37** est constitué d'un anion $[Cu^{III}(CF_3)_4]^-$ de géométrie plan carré et d'un cation $[(phen)Cu^{I}(PPh_3)_2]^+$ de géométrie tétraédrique. Quant au complexe **II-38**, il possède une géométrie bipyramidale à base trigonale dans laquelle le ligand phen et un CF_3 occupent les positions équatoriales alors que les deux autres CF_3 sont en positions axiales. La longueur de la liaison Cu–CF_3 est plus courte en position équatoriale (1,938 Å) qu'en position axiale (1,953 Å) et les liaisons Cu^{III}–CF_3 sont plus courtes que les liaisons Cu^{I}–CF_3 (entre 1,970 et 2,025 Å).

Ensuite Zhang a étudié la réactivité des complexes Cu^{III}–CF_3 vis-à-vis des acides boroniques et a constaté que les complexes **II-28** et **II-38** étaient très réactifs (vis-à-vis des acides aryles boroniques et hétéroaryles) (Schéma 37), tandis que le complexe **II-37** n'est pas réactif mais pour des raisons encore inconnues.

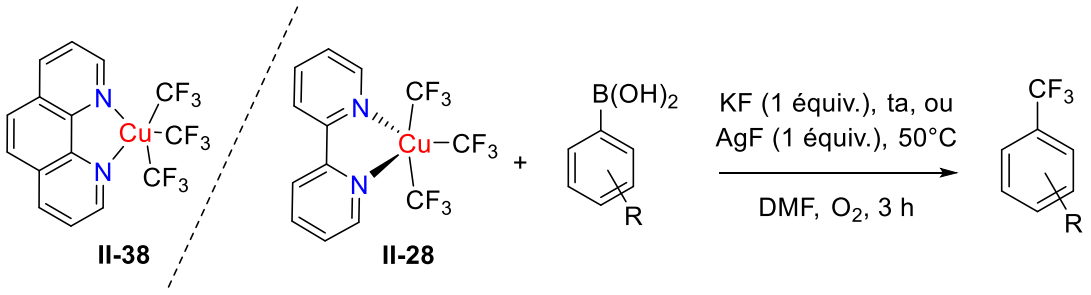


*Schéma 37 : Trifluorométhylation d'un acide boronique avec les complexes **II-28** ou **II-38**.*

Après cela, Zhang a décidé de s'intéresser plus en détail aux paires d'ions Cu^{I}/Cu^{III} et à leur réactivité avec les acides boroniques.[90] Pour cela, il a réalisé, en utilisant la même synthèse que précédemment, de nouvelles paires ioniques qui possèdent un cation cuivre(I) avec deux ligands (P,P) et l'anion $[Cu^{III}(CF_3)_4]^-$ connu (Schéma 38). Le mécanisme supposé pour cette réaction est le même que celui décrit précédemment (Schéma 36). Il est étayé par la détection de l'espèce $FSiMe_3$ ainsi que l'observation du miroir d'argent. En revanche, il semble qu'avec les ligands (P,P), l'équilibre entre les formes B + C et D soit déplacé vers la forme D (Schéma 36). Les bisphosphines étant des meilleurs ligands coordinants que les phenantrolines ou bipyridines, peut expliquer que cet équilibre soit en réalité irréversible.

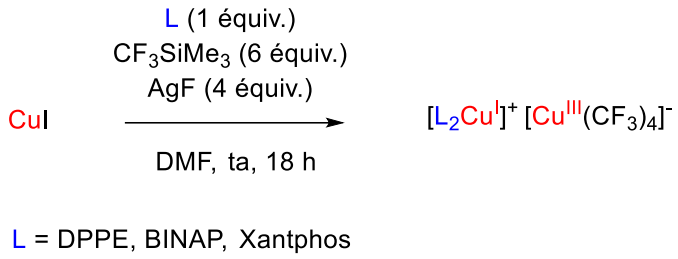


Schéma 38 : Synthèse des paires ioniques avec les ligands (P,P).

Ensuite, Zhang a montré que ces paires d'ions Cu^{I}/Cu^{III} avec des ligands DPPE, BINAP et Xantphos réagissaient avec les acides boroniques. Ce qui est en totale opposition avec ce qui avait été observé pour la paire $[(phen)Cu^{I}(PPh_3)_2]^+[Cu^{III}(CF_3)_4]^-$ **III-32**. Cela signifie que le cation est responsable de la réactivité et donc que le ligand joue un rôle crucial. De plus, la réaction se fait dans un solvant apolaire, ce qui laisse penser que l'espèce active serait l'espèce $(P_2)Cu^{III}(CF_3)_3$ neutre formée par déplacement de l'équilibre entre les formes B + C et D. Cette observation pourrait constituer un des rares exemples de $(P,P)Cu^{III}$ réactif pour des réactions de couplages (Schéma 36).

Très récemment, la réactivité de complexes de $Cu^{III}–CF_3$ a permis aux groupes de Q. Shen [91] et de W. Liu[92] de synthétiser de nouveaux complexes $[^nBu_4N][Ar–Cu^{III}–(CF_3)_3]$ et $[^nBu_4N][Alk–Cu^{III}–(CF_3)_3]$, respectivement (Schéma 39). Dans les deux cas, les complexes ont pu être isolés et caractérisés par RMN (^1H et ^{19}F), par diffraction des rayons X et par analyse élémentaire (ou par spectrométrie de masse dans le cas des espèces $[^nBu_4N][Alk–Cu^{III}–(CF_3)_3]$). Les complexes $Cu^{III}–Ar$ se sont avérés stables à l'air et à l'humidité alors que les espèces $Alk–Cu^{III}$ ne sont stables que quelques heures à température ambiante (plusieurs semaines à -20°C). Quant à la réactivité des nouveaux complexes, les deux groupes ont constaté qu'en les chauffant (à 55°C pour les $Alk–Cu^{III}$ et à 95°C pour les $Ar–Cu^{III}$) pendant quelques heures, ils subissaient spontanément une élimination réductrice conduisant à la formation de liaisons $C_{sp3}–CF_3$ et $C_{sp2}–CF_3$ respectivement. Après avoir réalisé des études mécanistiques cinétiques,

théoriques ainsi que sur l'influence du solvant, de la température et des substituants, W. Liu et Q. Shen ont conclu que le processus d'élimination réductrice se faisait par un mécanisme concerté.

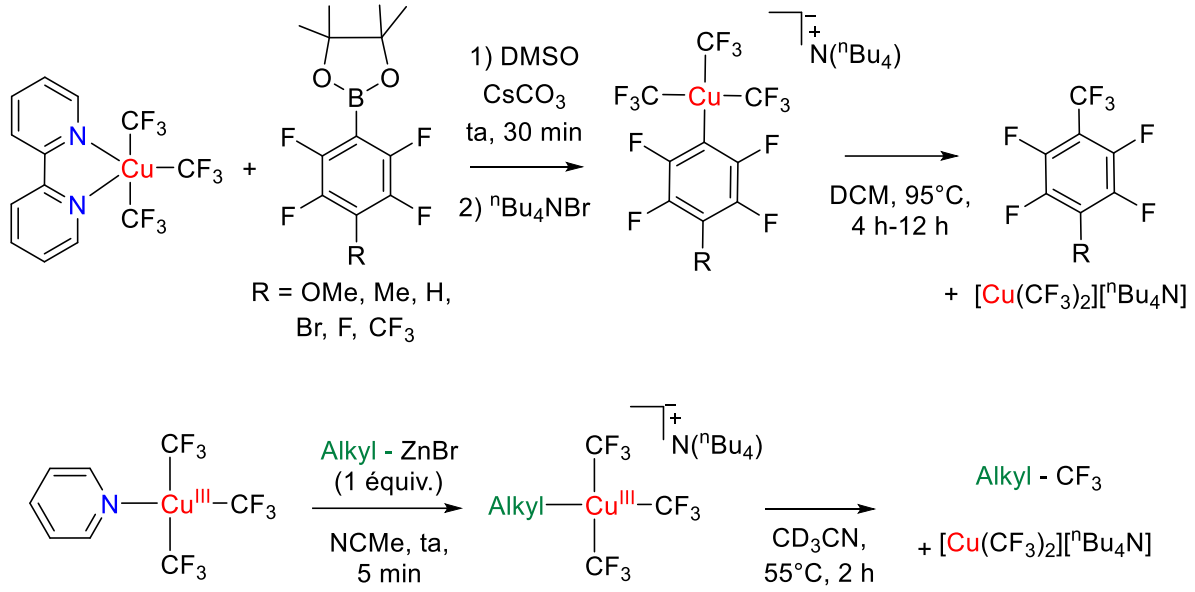


Schéma 39 : Synthèse des espèces Ar-Cu^{III} et élimination réductrice (réaction du dessus). Formation des espèces Alk-Cu^{III} et élimination réductrice (réaction du dessous)

Ces récentes découvertes apportent une nouvelle preuve d'un mécanisme passant par un intermédiaire cuivre(III) pour la réaction de trifluorométhylation mais montrent aussi que l'élimination réductrice des complexes [^{n}Bu$_4$N][Ar–Cu^{III}(CF$_3$)$_3$] et des [^{n}Bu$_4$N][Alk–Cu^{III}(CF$_3$)$_3$] peut être contrôlée par la température.

4. Conclusion

Ce chapitre permet d'avoir une vue d'ensemble sur la chimie du cuivre(III). Les différentes études mécanistiques autour des réactions de couplage au cuivre ont permis de mettre en évidence des intermédiaires de cuivre(III) grâce à la combinaison des études théoriques et des preuves expérimentales. Les études ont également démontré que les espèces de cuivre(III) subissent ensuite une élimination réductrice conduisant à la formation de produit de couplage C–C ou C–hétéroatome.

Les complexes organométalliques de cuivre(III) sont essentiellement caractérisés par RMN et DRX. La DRX montre que les cuivre(III) adoptent une géométrie plan carré quand ils sont tétracoordinnés et pyramidal à base carrée ou bipyramidal à base trigonale lorsqu'ils sont pentacoordinés. De plus, la longueur de la liaison $C–Cu^{III}$ est toujours plus courte que la liaison $C–Cu^{I}$ et est comprise entre 1,952 et 1,968 Å. Dans l'hypothèse où nous arrivons à obtenir des cristaux exploitables pour la diffraction des rayons X, ces données pourront nous d'aider à confirmer le degré +III de notre complexe de cuivre. D'autres techniques d'analyses plus ou moins pointues telles que la RPE, XANES, UV-Vis, RMN à injection rapide, peuvent être employées pour observer et/ou compléter la caractérisation des complexes de cuivre(III) en vue de mieux appréhender ces nouvelles espèces.

De manière générale, les complexes de cuivre(III) bien définis sont synthétisés par dismutation de complexes de cuivre(II) ou en traitant un complexe de cuivre (I) ou de cuivre(II) avec un oxydant externe. Seul le complexe de cuivre(III) de Ribas est formé par addition oxydante sur un cuivre(I). Les complexes de cuivre(III) tétracoordinnés, bien définis, sont le plus souvent décrits comme étant stabilisés par des ligands azotés. Néanmoins, certains complexes ont pu être stabilisés grâce à des ligands NHC (assimilables aux phosphines) comme les complexes de Kühn et de Meyer mais aussi grâce à des ligands multidentes à base de phosphore ou de soufre.

Aussi, une de nos stratégies envisagées pour l'accès à des complexes de cuivre(III) est de stabiliser ce dernier avec des ligands phosphorés. Cette stratégie s'appuie à la fois sur les résultats obtenus dans le cas de l'or(III)[93,94] mais aussi sur l'avantage que représente la présence d'une sonde phosphore pour le suivi des réactions par RMN (^{31}P). L'observation de S.L. Zhang sur la possibilité de former un complexe de cuivre(III) avec un ligand phosphoré nous conforte dans notre stratégie. Une autre stratégie envisagée consiste à stabiliser des complexes de cuivres(III) avec des ligands azotés en accord avec la théorie HSAB qui prédit une meilleure stabilisation du Cu^{III} avec des ligands donneurs durs tels que l'azote.

En ce qui concerne la voie de synthèse, nous envisageons d'obtenir les complexes de cuivre(III) par addition oxydante intramoléculaire grâce à une assistance chélate ou par addition oxydante intermoléculaire en utilisant des ligands bidentes.

Références bibliographiques

1. Wong, D. P. Theoretical justification of Madelung's rule. *J. Chem. Educ.* **56**, 714 (1979).
2. Heinze, K. The Quest for Mononuclear Gold(II) and Its Potential Role in Photocatalysis and Drug Action. *Angewandte Chemie International Edition* **56**, 16126–16134 (2017).
3. Liu, L. & Xi, Z. Organocopper(III) Compounds with Well-defined Structures Undergo Reductive Elimination to Form C-C or C-Heteroatom Bonds: Organocopper(III) Compounds with Well-defined Structures Undergo Reductive Elimination to Form C-C or C-Heteroatom Bonds †. *Chinese Journal of Chemistry* **36**, 1213–1221 (2018).
4. Cheng, L.-J. & P. Mankad, N. C–C and C–X coupling reactions of unactivated alkyl electrophiles using copper catalysis. *Chemical Society Reviews* (2020).
5. Xue, W. & Oestreich, M. Beyond Carbon: Enantioselective and Enantiospecific Reactions with Catalytically Generated Boryl- and Silylcopper Intermediates. *ACS Cent. Sci.* **6**, 1070–1081 (2020).
6. Thapa, S., Shrestha, B., Gurung, S. K. & Giri, R. Copper-catalysed cross-coupling: an untapped potential. *Org. Biomol. Chem.* **13**, 4816–4827 (2015).
7. Glaser, C. Beiträge zur Kenntniss des Acetenylbenzols. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **2**, 422–424 (1869).
8. Glaser, C. Untersuchungen über einige Derivate der Zimmtsäure. *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **154**, 137–171 (1870).
9. Baeyer, A. Ueber die Verbindungen der Indigogruppe. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **15**, 775–787 (1882).
10. Ullmann, F. & Bielecki, J. Ueber Synthesen in der Biphenylreihe. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **34**, 2174–2185 (1901).
11. Ullmann, F. Ueber eine neue Bildungsweise von Diphenylaminderivaten. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **36**, 2382–2384 (1903).
12. Goldberg, I. Ueber Phenylirungen bei Gegenwart von Kupfer als Katalysator. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **39**, 1691–1692 (1906).
13. Phillips, F. C. Analytical chemistry. *J. Chem. Soc., Abstr.* **66**, B293–B300 (1894).
14. Smidt, J. *et al.* Katalytische Umsetzungen von Olefinen an Platinmetall-Verbindungen Das Consortium-Verfahren zur Herstellung von Acetaldehyd. *Angewandte Chemie* **71**, 176–182 (1959).
15. Jira, R. Acetaldehyde from Ethylene—A Retrospective on the Discovery of the Wacker Process. *Angewandte Chemie International Edition* **48**, 9034–9037 (2009).
16. Johansson Seechurn, C. C. C., Kitching, M. O., Colacot, T. J. & Snieckus, V. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling: A Historical Contextual Perspective to the 2010 Nobel Prize. *Angewandte Chemie International Edition* **51**, 5062–5085 (2012).
17. Paine, A. J. Mechanisms and models for copper mediated nucleophilic aromatic substitution. 2. Single catalytic species from three different oxidation states of copper in an Ullmann synthesis of triarylamines. *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 1496–1502 (1987).
18. Capdevielle, P. & Maumy, M. Esters are effective co-catalysts in copper-catalyzed methanolysis of aryl bromides. *Tetrahedron Letters* **34**, 1007–1010 (1993).
19. Goodbrand, H. B. & Hu, N.-X. Ligand-Accelerated Catalysis of the Ullmann Condensation: Application to Hole Conducting Triarylamines. *J. Org. Chem.* **64**, 670–674 (1999).
20. Evano, G. & Blanchard, N. *Copper-Mediated Cross-Coupling Reactions*. (John Wiley & Sons, 2013).
21. Paul, F., Patt, J. & Hartwig, J. F. Palladium-catalyzed formation of carbon-nitrogen bonds. Reaction intermediates and catalyst improvements in the hetero cross-coupling of aryl halides and tin amides. *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 5969–5970 (1994).

22. Guram, A. S. & Buchwald, S. L. Palladium-Catalyzed Aromatic Aminations with in situ Generated Aminostannanes. *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 7901–7902 (1994).
23. Hartwig, J. F. Evolution of a Fourth Generation Catalyst for the Amination and Thioetherification of Aryl Halides. *Acc. Chem. Res.* **41**, 1534–1544 (2008).
24. Sambiagio, C., Marsden, S. P., Blacker, A. J. & McGowan, P. C. Copper catalysed Ullmann type chemistry: from mechanistic aspects to modern development. *Chem. Soc. Rev.* **43**, 3525–3550 (2014).
25. Tye, J. W., Weng, Z., Johns, A. M., Incarvito, C. D. & Hartwig, J. F. Copper Complexes of Anionic Nitrogen Ligands in the Amidation and Imidation of Aryl Halides. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 9971–9983 (2008).
26. Tye, J. W., Weng, Z., Giri, R. & Hartwig, J. F. Copper(I) Phenoxide Complexes in the Etherification of Aryl Halides. *Angewandte Chemie International Edition* **49**, 2185–2189 (2010).
27. Strieter, E. R., Blackmond, D. G. & Buchwald, S. L. The Role of Chelating Diamine Ligands in the Goldberg Reaction: A Kinetic Study on the Copper-Catalyzed Amidation of Aryl Iodides. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 4120–4121 (2005).
28. Strieter, E. R., Bhayana, B. & Buchwald, S. L. Mechanistic Studies on the Copper-Catalyzed N-Arylation of Amides. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 78–88 (2009).
29. Boettger, Rud. Ueber die Einwirkung des Leuchtgases auf verschiedene Salzsolutionen, insbesondere auf eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung. *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **109**, 351–362 (1859).
30. Gilman, H., Jones, R. G. & Woods, L. A. The Preparation of Methylcopper and some Observations on the Decomposition of Organocopper Compounds. *J. Org. Chem.* **17**, 1630–1634 (1952).
31. House, H. O. Use of lithium organocuprate additions as models for an electron-transfer process. *Acc. Chem. Res.* **9**, 59–67 (1976).
32. Corey, E. J. & Posner, G. H. Carbon-carbon bond formation by selective coupling of n-alkylcopper reagents with organic halides. *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 5615–5616 (1968).
33. Courtemanche, G., Alexakis, A., Vaissermann, J. & Normant, J.-F. Conjugate addition of organocuprates to γ-methyl-δ-oxy-α,β-enones. Influence of the alkoxy substituent on the diastereoselection. *Journal of Organometallic Chemistry* **423**, 281–305 (1992).
34. Yoshikai, N. & Nakamura, E. Mechanisms of Nucleophilic Organocopper(I) Reactions. *Chem. Rev.* **112**, 2339–2372 (2012).
35. Vantourout, J. C., Miras, H. N., Isidro-Llobet, A., Sproules, S. & Watson, A. J. B. Spectroscopic Studies of the Chan–Lam Amination: A Mechanism-Inspired Solution to Boronic Ester Reactivity. *Journal of the American Chemical Society* **139**, 4769–4779 (2017).
36. Giri, R. *et al.* Mechanism of the Ullmann Biaryl Ether Synthesis Catalyzed by Complexes of Anionic Ligands: Evidence for the Reaction of Iodoarenes with Ligated Anionic Cu^{I} Intermediates. *Journal of the American Chemical Society* **140**, 793–806 (2018).
37. Booth, H. S., Elsey, H. M. & Burchfield, P. E. Benzotrifluoride and its Halogenated Derivatives1. *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 2066–2069 (1935).
38. Mcloughlin, V. C. R. & Thrower, J. A route to fluoroalkyl-substituted aromatic compounds involving fluoroalkylcopper intermediates. *Tetrahedron* **25**, 5921–5940 (1969).
39. Zanardi, A., Novikov, M. A., Martin, E., Benet-Buchholz, J. & Grushin, V. V. Direct Cupration of Fluoroform. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 20901–20913 (2011).

40. Lishchynskyi, A. *et al.* Trifluoromethylation of Aryl and Heteroaryl Halides with Fluoroform-Derived CuCF $_3$: Scope, Limitations, and Mechanistic Features. *The Journal of Organic Chemistry* **78**, 11126–11146 (2013).
41. Konovalov, A. I., Lishchynskyi, A. & Grushin, V. V. Mechanism of Trifluoromethylation of Aryl Halides with CuCF $_3$ and the Ortho Effect. *Journal of the American Chemical Society* **136**, 13410–13425 (2014).
42. Levason, W. & Spicer, M. D. The chemistry of copper and silver in their higher oxidation states. *Coordination Chemistry Reviews* **76**, 45–120 (1987).
43. Esguerra, K. V. N. & Lumb, J.-P. Cu(III)-Mediated Aerobic Oxidations. *Synthesis* **51**, 334–358 (2019).
44. Margerum, D. W., Chellappa, K. L., Bossu, F. P. & Burce, G. L. Characterization of a readily accessible copper(III)-peptide complex. *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 6894–6896 (1975).
45. Willert-Porada, M. A., Burton, D. J. & Baenziger, N. C. Synthesis and X-ray structure of bis(trifluoromethyl)(N,N-diethyldithiocarbamato)-copper; a remarkably stable perfluoroalkylcopper(III) complex. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*.
46. Naumann, D., Roy, T., Tebbe, K.-F. & Crump, W. Synthesis and Structure of Surprisingly Stable Tetrakis(trifluoromethyl)cuprate(III) Salts. *Angewandte Chemie International Edition in English* **32**, 1482–1483 (1993).
47. Romine, A. M. *et al.* Easy Access to the Copper(III) Anion [Cu(CF3)4]−. *Angewandte Chemie International Edition* **54**, 2745–2749 (2015).
48. Kaupp, M. & Schnering, H. G. von. Formal Oxidation State versus Partial Charge—A Comment. *Angewandte Chemie International Edition in English* **34**, 986–986 (1995).
49. Walroth, R. C., Lukens, J. T., MacMillan, S. N., Finkelstein, K. D. & Lancaster, K. M. Spectroscopic Evidence for a 3d10 Ground State Electronic Configuration and Ligand Field Inversion in [Cu(CF3)4]1–. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 1922–1931 (2016).
50. DiMucci, I. M. *et al.* The Myth of d8 Copper(III). *J. Am. Chem. Soc.* (2019).
51. Gao, C., Macetti, G. & Overgaard, J. Experimental X-ray Electron Density Study of Atomic Charges, Oxidation States, and Inverted Ligand Field in Cu(CF3)4–. *Inorg. Chem.* **58**, 2133–2139 (2019).
52. Snyder, J. P. Elusiveness of CuIII Complexation; Preference for Trifluoromethyl Oxidation in the Formation of [CuI(CF3)4]− Salts. *Angewandte Chemie International Edition in English* **34**, 80–81 (1995).
53. McGarrity, J. F., Prodolliet, J. & Smyth, T. Rapid injection NMR: A simple technique for the observation of reactive intermediates. *Organic Magnetic Resonance* **17**, 59–65 (1981).
54. McGarrity, J. F. & Prodolliet, J. High-field rapid injection NMR: observation of unstable primary ozonide intermediates. *J. Org. Chem.* **49**, 4465–4470 (1984).
55. McGarrity, J. F., Ogle, C. A., Brich, Z. & Loosli, H. R. A rapid-injection (RI) NMR study of the reactivity of butyllithium aggregates in tetrahydrofuran. *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 1810–1815 (1985).
56. Bertz, S. H. *et al.* Rapid-Injection NMR Study of Iodo- and Cyano-Gilman Reagents with 2-Cyclohexenone: Observation of π-Complexes and Their Rates of Formation. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 13650–13651 (2002).
57. Bertz, S. H., Cope, S., Murphy, M., Ogle, C. A. & Taylor, B. J. Rapid Injection NMR in Mechanistic Organocopper Chemistry. Preparation of the Elusive Copper(III) Intermediate ^{1}. *Journal of the American Chemical Society* **129**, 7208–7209 (2007).
58. Snyder, J. P. & Bertz, S. H. 'Higher Order' Cyanocuprate Structure: Cyanide is Lithium Bound. *J. Org. Chem.* **60**, 4312–4313 (1995).

59. Snyder, J. P. Mechanism of Lithium Cuprate Conjugate Addition: Neutral Tetracoordinate CuI Cuprates as Essential Intermediates. *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 11025–11026 (1995).
60. Gärtner, T., Henze, W. & Gschwind, R. M. NMR-Detection of Cu(III) Intermediates in Substitution Reactions of Alkyl Halides with Gilman Cuprates. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 11362–11363 (2007).
61. Bertz, S. H., Cope, S., Dorton, D., Murphy, M. & Ogle, C. A. Organocuprate Cross-Coupling: The Central Role of the Copper(III) Intermediate and the Importance of the Copper(I) Precursor. *Angewandte Chemie International Edition* **46**, 7082–7085 (2007).
62. Bertz, S. H., Murphy, M. D., Ogle, C. A. & Thomas, A. A. Organocuprate(III) chemistry: synthesis and reactivity of amido, cyano, phosphido and thiolato ate complexes of copper(III). *Chem. Commun.* **46**, 1255–1256 (2010).
63. Bartholomew, E. R. *et al.* Neutral organocopper(III) complexes. *Chem. Commun.* 1176–1177 (2008).
64. Bartholomew, E. R. *et al.* Serendipity strikes again—efficient preparation of lithium tetramethylcuprate(III) via rapid injection NMR. *Chem. Commun.* **46**, 1253–1254 (2010).
65. Bartholomew, E. R., Bertz, S. H., Cope, S., Murphy, M. & Ogle, C. A. Preparation of σ- and π-Allylcopper(III) Intermediates in S_N2 and S_N2' Reactions of Organocuprate(I) Reagents with Allylic Substrates. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 11244–11245 (2008).
66. Bertz, S. H. *et al.* Rapid Injection NMR Reveals η3 'π-Allyl' CuIII Intermediates in Addition Reactions of Organocuprate Reagents. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 9557–9560 (2012).
67. Furuta, H., Maeda, H. & Osuka, A. Doubly N-Confused Porphyrin: A New Complexing Agent Capable of Stabilizing Higher Oxidation States. *Journal of the American Chemical Society* **122**, 803–807 (2000).
68. Ribas, X. *et al.* Aryl C-H Activation by Cu(II) To Form an Organometallic Aryl–Cu(III) Species: A Novel Twist on Copper Disproportionation. *Angewandte Chemie International Edition* **41**, 2991 (2002).
69. Huffman, L. M. & Stahl, S. S. Carbon−Nitrogen Bond Formation Involving Well-Defined Aryl−Copper(III) Complexes. *Journal of the American Chemical Society* **130**, 9196–9197 (2008).
70. Casitas, A. *et al.* Direct observation of CuI/CuIII redox steps relevant to Ullmann-type coupling reactions. *Chemical Science* **1**, 326 (2010).
71. Casitas, A., Canta, M., Solà, M., Costas, M. & Ribas, X. Nucleophilic Aryl Fluorination and Aryl Halide Exchange Mediated by a Cu^{I}/Cu^{III} Catalytic Cycle. *Journal of the American Chemical Society* **133**, 19386–19392 (2011).
72. Casitas, A. & Ribas, X. The role of organometallic copper(iii) complexes in homogeneous catalysis. *Chemical Science* **4**, 2301 (2013).
73. Zhang, Q. *et al.* Mechanistic Study on Cu(II)-Catalyzed Oxidative Cross-Coupling Reaction between Arenes and Boronic Acids under Aerobic Conditions. *Journal of the American Chemical Society* **140**, 5579–5587 (2018).
74. Zhang, H. *et al.* Direct Synthesis of High-Valent Aryl–Cu(II) and Aryl–Cu(III) Compounds: Mechanistic Insight into Arene C–H Bond Metalation. *Journal of the American Chemical Society* **136**, 6326–6332 (2014).
75. Díez-González, S. & Nolan, S. P. Stereoelectronic parameters associated with N-heterocyclic carbene (NHC) ligands: A quest for understanding. *Coordination Chemistry Reviews* **251**, 874–883 (2007).
76. Romain, C., Bellemin-Laponnaz, S. & Dagorne, S. Recent progress on NHC-stabilized early transition metal (group 3–7) complexes: Synthesis and applications. *Coordination Chemistry Reviews* **422**, 213411 (2020).

77. Cheng, J., Wang, L., Wang, P. & Deng, L. High-Oxidation-State 3d Metal (Ti–Cu) Complexes with N-Heterocyclic Carbene Ligation. *Chem. Rev.* **118**, 9930–9987 (2018).
78. S. Ghavami, Z. *et al.* A bench stable formal Cu(iii) N -heterocyclic carbene accessible from simple copper(ii) acetate. *Chemical Science* **9**, 8307–8314 (2018).
79. Liu, Y. *et al.* An Adaptable N-Heterocyclic Carbene Macrocycle Hosting Copper in Three Oxidation States. *Angewandte Chemie International Edition* **59**, 5696–5705 (2020).
80. Speier, G. & Fülöp, V. The oxidative addition of dibenzoyl peroxide to copper(I) chloride. The crystal and molecular structure of [CuCl(PhCO2)2(py)2](py = pyridine). *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 905–906 (1990).
81. Krebs, C. *et al.* A Paramagnetic Copper(III) Complex Containing an Octahedral CuIIIS6 Coordination Polyhedron. *Angewandte Chemie International Edition* **38**, 359–361 (1999).
82. Santo, R. *et al.* Diamagnetic–Paramagnetic Conversion of Tris(2-pyridylthio)methylcopper(III) through a Structural Change from Trigonal Bipyramidal to Octahedral. *Angewandte Chemie International Edition* **45**, 7611–7614 (2006).
83. Chang, H.-C. *et al.* Ambient Stable Trigonal Bipyramidal Copper(III) Complexes Equipped with an Exchangeable Axial Ligand. *Inorg. Chem.* **54**, 5527–5533 (2015).
84. Chang, H.-C., Chang, Y.-F., Lin, S.-H., Lin, T.-H. & Lee, W.-Z. Ambient Stable Cyanomethylcopper(III) Complex: a Strong Cu–C $_{sp^3}$ Bond Supported by a PS3-Tripodal Chelator. *Inorganic Chemistry* **58**, 22–26 (2019).
85. Pearson, R. G. Hard and Soft Acids and Bases. *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3533–3539 (1963).
86. Pearson, R. G. Hard and soft acids and bases, HSAB, part 1: Fundamental principles. *J. Chem. Educ.* **45**, 581 (1968).
87. Pearson, R. G. Hard and soft acids and bases, HSAB, part II: Underlying theories. *J. Chem. Educ.* **45**, 643 (1968).
88. Liu, L., Zhu, M., Yu, H.-T., Zhang, W.-X. & Xi, Z. Organocopper(III) Spiro Complexes: Synthesis, Structural Characterization, and Redox Transformation. *Journal of the American Chemical Society* **139**, 13688–13691 (2017).
89. Zhang, S.-L. & Bie, W.-F. Isolation and characterization of copper(III) trifluoromethyl complexes and reactivity studies of aerobic trifluoromethylation of arylboronic acids. *RSC Advances* **6**, 70902–70906 (2016).
90. Zhang, S.-L. & Bie, W.-F. Ligand-dependent formation of ion-pair Cu^{I} /Cu^{III} trifluoromethyl complexes containing bisphosphines. *Dalton Transactions* **45**, 17588–17592 (2016).
91. Lu, Z. *et al.* A Key Intermediate in Copper-Mediated Arene Trifluoromethylation, [nBu4N][Cu(Ar)(CF3)3]: Synthesis, Characterization, and C(sp2)−CF3 Reductive Elimination. *Angewandte Chemie* **131**, 8598–8602 (2019).
92. Paeth, M. *et al.* Csp^3 –Csp^3 Bond-Forming Reductive Elimination from Well-Defined Copper(III) Complexes. *Journal of the American Chemical Society* (2019).
93. Joost, M. *et al.* Facile Oxidative Addition of Aryl Iodides to Gold(I) by Ligand Design: Bending Turns on Reactivity. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 14654–14657 (2014).
94. Guenther, J. *et al.* Activation of Aryl Halides at Gold(I): Practical Synthesis of (P,C) Cyclometalated Gold(III) Complexes. *Journal of the American Chemical Society* **136**, 1778–1781 (2014).

Chapitre III :

Addition oxydante intramoléculaire avec assistance chélate pour l'accès aux complexes de cuivre(III)

1. Calculs DFT : quels ligands pour accéder et stabiliser le cuivre(III) ?

Les calculs DFT préliminaires sur l'insertion d'éthylène avec des complexes de Cu^{III}–Me tricoordinés ont permis de montrer que cette étape n'est pas limitante dans le processus d'oligomérisation de l'éthylène (cf Chapitre I). En revanche, l'accès aux complexes organométalliques de cuivre(III) est plus délicat. Au vue de l'état de l'art (cf. chapitre II), les complexes macrocycliques jouent un rôle prépondérant dans la stabilisation des organocuivres mais ceux-ci ne sont pas adaptés à notre projet. En effet, leur sphère de coordination saturée ne permet pas la coordination-insertion d'une oléfine. C'est pourquoi, les calculs théoriques ont été focalisés sur des complexes de cuivre(III) possédant des ligands bidentes permettant ainsi de libérer facilement deux sites de coordination autour du centre métallique, un site pour coordiner l'éthylène et un site pour introduire un groupement alkyle (Schéma 1).

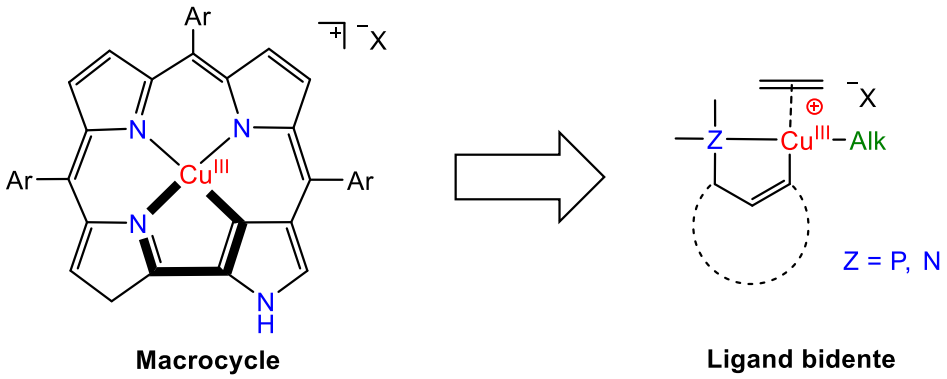


Schéma 1 : Design de ligand envisagé pour l'obtention et la stabilisation d'un complexe organométallique et cationique de cuivre(III)–alkyle.

Deux stratégies ont été envisagées pour obtenir les complexes de cuivre(III) identifiés (Schéma 2). Tout d'abord, la stratégie chélate avec addition oxydante intramoléculaire dans laquelle le précurseur de cuivre se coordine sur un groupement donneur du ligand (P ou N), ce qui permet d'orienter et de rapprocher le cuivre de la liaison C–X afin de réaliser l'addition oxydante pour obtenir le complexe de cuivre(III) correspondant. Par ailleurs, la stratégie d'addition oxydante intermoléculaire avec des complexes de Cuivre(I) a été explorée. Dans cette stratégie un ligand bidente (N,N) contraint le cuivre à former un complexe avec un faible angle de morsure ce qui va augmenter sa réactivité vis-à-vis de l'addition oxydante (cette stratégie est développée dans le Chapitre IV).

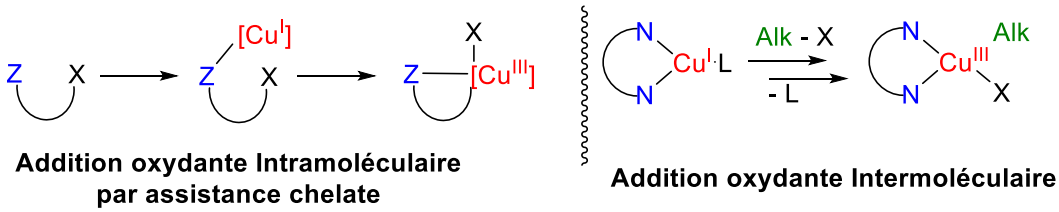


Schéma 2 : Représentation des deux stratégies envisagées pour la stabilisation de complexes de cuivre(III) – alkyles.

Les calculs DFT réalisés dans le Chapitre 1 sur l'insertion d'éthylène à partir de complexes (P,C) et (N,C) cyclométallés ont donné des résultats très prometteurs. De plus, les ligands (P,C) complexés par l'or ont permis d'obtenir les premiers exemples d'insertion d'éthylène à l'or.[1,2] C'est pourquoi deux modèles de ligands, en adéquation avec les résultats sur l'or ont été étudiés pour l'accès aux complexes cyclométallés de cuivre(III).

Tout d'abord, le ligand *péri*-iodonaphthylphosphine a été choisi, par analogie directe avec les résultats obtenus sur l'or (Schéma 3). Les calculs ont montré que l'addition oxydante sur le CuI se fait facilement avec une barrière d'activation de 9,9 kcal/mol légèrement plus faible que pour l'or permettant ainsi d'obtenir le complexe de cuivre(III) de façon thermoneutre. Même si le complexe de cuivre(III) semble moins thermodynamiquement stable que son analogue en or, la thermoneutralité de la réaction permet de justifier d'une stabilité équivalente entre les complexes de cuivre(I) et de cuivre(III).

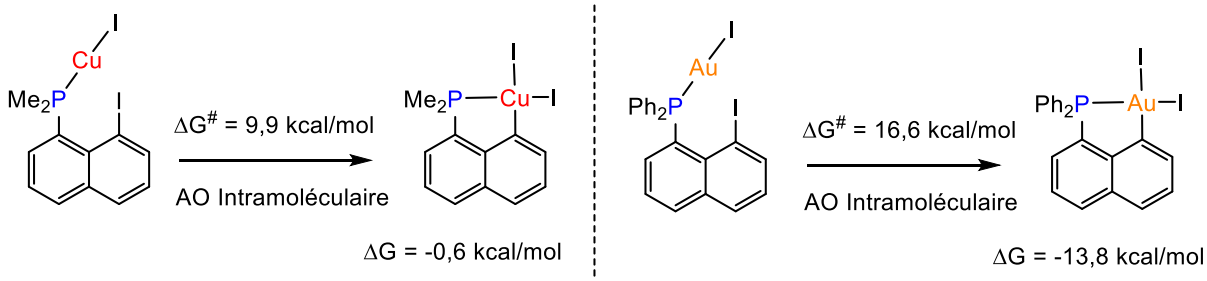


*Schéma 3 : Calculs DFT au niveau de théorie (B3PW91/SDD+f(M),6-31G**(autres atomes) réalisés en phase gaz) pour l'addition oxydante sur CuI (à gauche) ou sur AuI (à droite) par assistance chélate (ΔG en kcal/mol).*

Le ligand *péri*-iodonaphthylamine a également été envisagé pour obtenir les complexes organométalliques de cuivre(III). Selon la théorie HSAB, le cuivre(III) est un centre métallique dur donc il s'accorde mieux avec des ligands donneurs durs (azotés ou carbonés) (cf Chapitre 2). En revanche, comme l'azote et le cuivre sont des atomes de petites tailles, la formation d'un complexe cyclométallé entraine une tension de cycle non négligeable. Les calculs DFT montrent une barrière d'activation proche de celle avec l'analogue phosphoré ($\Delta G^{\#}$ = 3,6 kcal/mol) ainsi qu'une thermoneutralité du processus (Schéma 4). L'addition oxydante avec les analogues azotés semble équivalente de celle avec les analogues phosphorés (probable compensation entre la théorie HSAB et la tension de cycle).

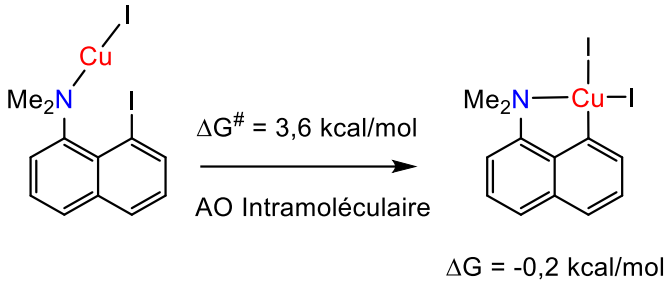


*Schéma 4 : Calculs DFT au niveau de théorie (B3PW91/SDD+f(Cu),6-31G**(autres atomes)) pour l'addition oxydante sur CuI par assistance chélate (ΔG en kcal/mol).*

La stratégie chélate semble donc être une bonne approche pour l'obtention de complexes organométalliques de cuivre à l'état d'oxydation +III. Les faibles barrières d'activation laissent penser que le processus peut se faire dans des conditions douces. La thermoneutralité de l'addition oxydante indique que le complexe de cuivre(III) est aussi stable que le précurseur de cuivre(I). Ce dernier est un analogue des complexes de cuivre(I) classiques de type L–Cu–I qui sont connus pour être relativement stables et isolables.[3] C'est pourquoi, ces ligands ont été envisagés en priorité dans notre étude expérimentale.

2. Premiers résultats expérimentaux avec le ligand (P,C)

Il est important de noter que les résultats expérimentaux décrits dans les parties 2)i.a et 2)i.b. ont été réalisés dans le cadre de la thèse du Dr Charlie Blons. Mon projet s'est inscrit dans la continuité de ces résultats dans le but de stabiliser un complexe de cuivre(III).

i. Réactivité du ligand péri-iodonaphthylphosphine avec une quantité stœchiométrique de cuivre

a. Génération inattendue d'un phosphonium *péri*-ponté cyclique

Comme mentionné ci-dessus, le ligand *péri*-iodonaphthylphosphine a été sélectionné pour les tests expérimentaux. Pour le premier test, nous avons décidé de nous inspirer directement des conditions utilisées pour l'addition oxydante à l'or (Schéma 5 ; à droite). Ainsi, la 8-iodonaphthyl-1-phosphine **III-1** est choisie pour réagir en présence d'un équivalent de CuI dans le dichlorométhane-d_2, à température ambiante (Schéma 5 ; à gauche). Contrairement à ce qui a été observé avec AuI, la réaction est terminée après quelques minutes d'agitation avec l'apparition d'un précipité blanc.

L'analyse RMN ^{31}P confirme la conversion totale de la phosphine au profit d'une nouvelle espèce dont le signal est très déblindé (δ : 117 ppm). L'analyse RMN ^{1}H a révélé uniquement trois signaux dans la région des aromatiques ce qui laisse supposer que le produit formé est symétrique et qu'il ne s'agit pas du produit d'addition oxydante.[4]

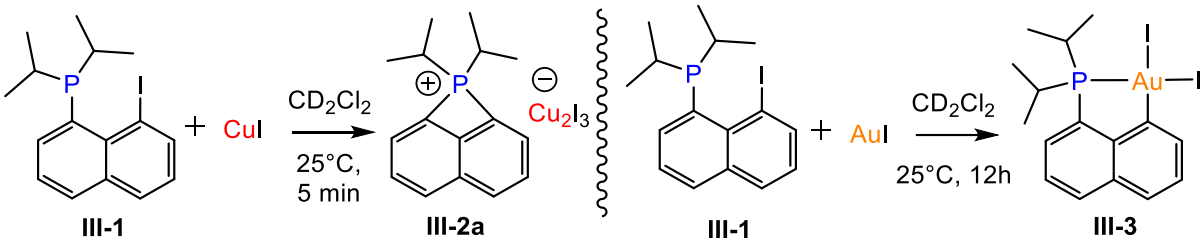


Schéma 5 : Réactivité de la 8-iodonaphthyl-1-(diisopropyl)phosphine avec 1 équivalent de CuI (à gauche) comparée à la réactivité obtenue dans le cas de AuI (à droite).

Le nouveau produit ayant été obtenu de façon très propre, il a pu être cristallisé. Une analyse par diffraction des Rayons X a permis d'établir la structure du produit formé. Il s'agit d'une paire d'ions constituée d'un cation phosphonium cyclique *péri*-ponté **III-2a** avec comme contre-anion un agrégat de $Cu_2I_3^-$. Le phosphonium adopte une géométrie tétraédrique autour du phosphore (ce dernier étant dans plan du naphthalène). La longueur des liaisons P–C_{sp2} est comprise entre 1,828 et 1,831 Å ce qui est cohérent avec la moyenne des liaisons P–C_{sp2} des composés naphthyl-phosphine (1,825 Å d'après la base de données crystallographiques Cambridge). La tension de cycle induite par un cycle à quatre chainons est confirmée par la présence d'angles aigus (C_2PC_4 = 77,04(2)° avec un angle opposé $C_{iPr}PC_{iPr}$ = 110,9(2)°, C_3C_2P = 87,7(3)° et l'angle $C_2C_3C_4$ = 107,5(4)° avec un angle externe obtus $C_7C_8C_9$ = 133,0(4)°) (Schéma 6).

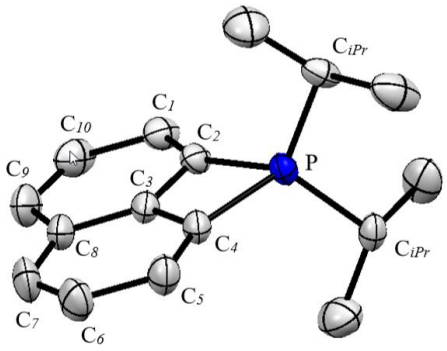


Schéma 6 : Structure cristallographique du phosphonium cyclique péri-ponté.

L'ensemble de ces données indique que la liaison C–I a bien été activée mais cette nouvelle réactivité est totalement inattendue et différente de l'or. Nous avons décidé d'approfondir les calculs DFT. Ces derniers ont montré que l'addition oxydante de la phosphine sur CuI avait bien lieu pour former le complexe cyclométallé de cuivre(III) avec une barrière d'activation très faible

($\Delta G^{\#}$ = 9,5 kcal/mol) et un processus thermoneutre (ΔG = 1,9 kcal/mol) (Schéma 7). Ensuite, le complexe cuivre(III) subit une élimination réductrice P–C. La barrière d'activation entre le complexe de cuivre(III) et le phosphonium est très faible ($\Delta G^{\#}$ = 7,6 kcal/mol). Le processus d'addition oxydante/élimination réductrice est thermodynamiquement et cinétiquement favorable ce qui est en accord avec les données expérimentales. De plus, l'apparition d'un précipité lors de la formation d'agrégat de $Cu_2I_3^-$ peut être une force motrice de la réaction.

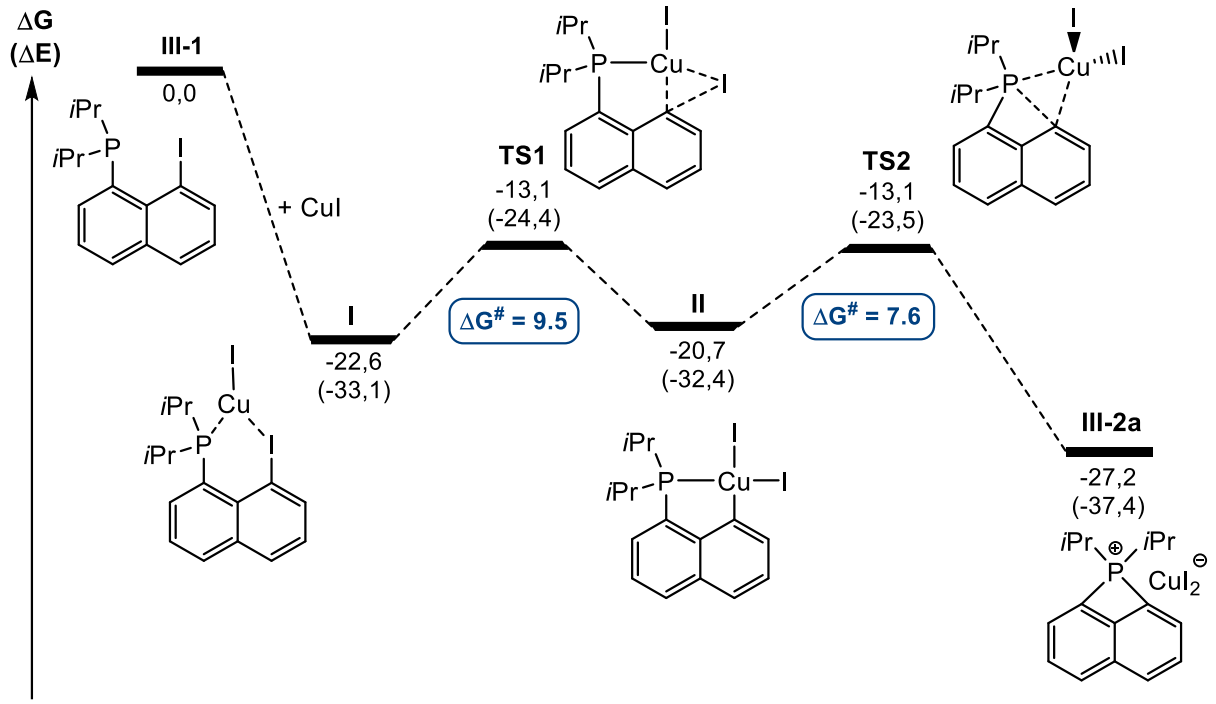


*Schéma 7 : Profil énergétique calculé au niveau de théorie SMD(dichlorométhane)-B3PW91/SDD+f(Cu)/6-31G**(autres atomes) pour la séquence addition oxydante C-I/élimination réductrice P-C (énergies en Kcal/mol).*

La formation de phosphonium cyclique tendu par élimination réductrice au cuivre est originale (rapide, propre, et quantitative : 99% de rendement isolé). En effet, l'étape d'élimination réductrice P–C conduisant à la création du phosphonium est un processus bien connu avec les métaux des groupes 8, 9 et 10.[5–8] L'obtention de phosphoniums avec les métaux du groupe 10 connait même un regain d'intérêt depuis quelques années notamment avec le palladium et le nickel.[9,10] A ce jour, les rares exemples de phosphoniums obtenus grâce aux métaux de frappe l'ont été avec l'or. Le groupe de R. A. J. O'Hair a été le premier à mettre en évidence la génération, en phase gazeuse, d'un phosphonium R_3PPh^+ à partir d'un complexe d'or cationique (R_3PAu^+) (Schéma 8).[11] La combinaison de techniques expérimentales (ESI couplée à de la spectrométrie de masse) et théoriques (DFT) a permis au groupe de postuler un mécanisme réactionnel passant par un intermédiaire or(III) cationique.

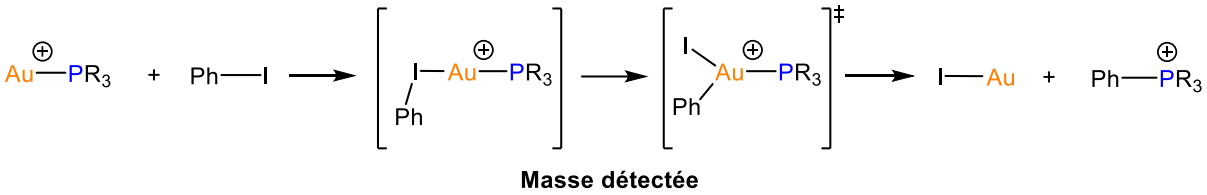


Schéma 8 : Couplage P–C_{aryle} passant par l'intermédiaire d'un complexe d'or(III).

Par la suite, M. S. Winston et F. D. Toste ont décrit un complexe d'or(III) capable de subir facilement une élimination réductrice P–C_{aryle} en solution, en vue de générer un phosphonium.[12] Les auteurs ont montré que l'oxydation du complexe Cy_3P–Au–(*p*-F-C_6H_4) par $PhICl_2$ conduit à la formation du complexe d'or(III) **III-4** de façon quantitative. Le complexe **III-4** est ensuite traité avec un sel d'argent produisant ainsi le phosphonium **III-6** (Schéma 9). Il s'agit du premier exemple d'élimination réductrice impliquant PCy_3 mais également le premier avec un complexe d'or(III) en solution. L'utilisation de la RMN à injection rapide à -78°C a permis d'observer un intermédiaire d'or(III) dimérique **III-5b**. Ce dernier est postulé pour être en équilibre avec une espèce tricoordinée d'or(III) cationique **III-5a** trop instable pour être observée et qui subirait l'élimination réductrice P–C.

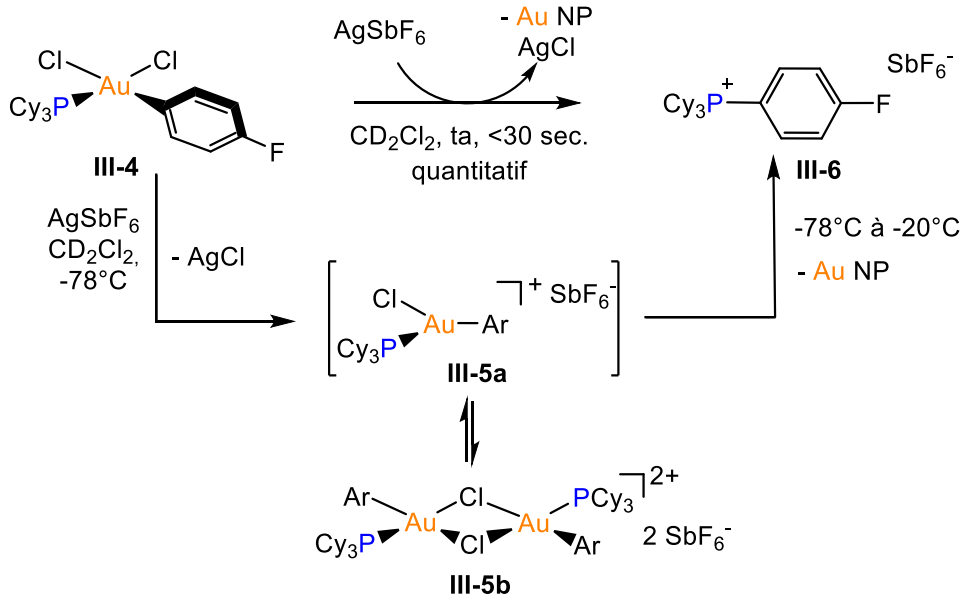


*Schéma 9 : Formation du phosphonium **III-6** à partir d'un complexe d'or(III) et mécanisme postulé.*

En allant plus loin dans l'exploration de cette réactivité nouvelle, les auteurs ont réalisé la synthèse d'un phosphonium cyclique **III-9**. Ce dernier est obtenu par élimination réductrice intramoléculaire P–C sur un complexe d'Au^{III} **III-8**. L'utilisation d'une naphthyl phosphine substituée en position *péri*, place l'arène riche en position favorable pour former le phosphonium cyclique à 6 chainons **III-9** (Schéma 10).

Ensuite, le groupe de M. S. Winston et F. D. Toste utilise le même ligand que le nôtre (une naphthyl phosphine *péri*-iodée) pour former un complexe (P,C) cyclométallé d'Au^{III}. Contrairement à ce qui est observé, dans notre cas, avec le cuivre, les auteurs ont constatés que sous l'action d'un abstracteur type sel d'argent, le complexe (P,C) cyclométallé d'Au^{III} **III-10** ne fait pas l'élimination réductrice P–C_{aryle} pour former le phosphonium cyclique à 4 chainons **III-11** (Schéma 10). Les auteurs ont supposé que la tension de cycle était trop importante pour permettre l'élimination réductrice P–C intramoléculaire.

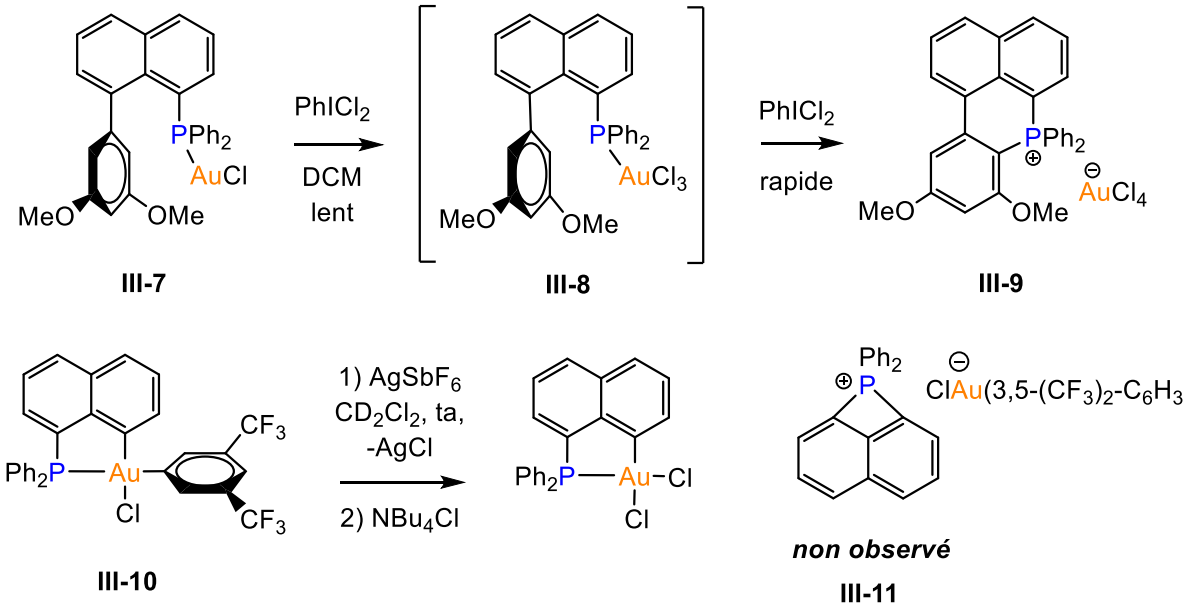


Schéma 10 : Synthèse d'un phosphonium cyclique par élimination réductrice intramoléculaire à l'or (en haut). Elimination réductrice P–C non observée dûe à une tension de cycle trop importante.

Par ailleurs, les profils énergétiques calculés des complexes d'or(III) et de cuivre(III), dans le cas de la formation du phosphonium **III-2a,** corrèlent avec les résultats observés expérimentalement (Schéma 11). Le complexe d'or(III) est thermodynamiquement et cinétiquement plus stable que le phosphonium avec une barrière d'activation pour l'élimination réductrice deux fois plus élevée que pour l'addition oxydante. Pour le cuivre, c'est l'inverse. Le phosphonium est thermodynamiquement plus stable que le complexe de cuivre(III) et la barrière d'activation pour l'élimination réductrice est plus faible que pour l'addition oxydante, ce qui explique pourquoi le phosphonium **III-2** est obtenu dans ce cas (Schéma 11).

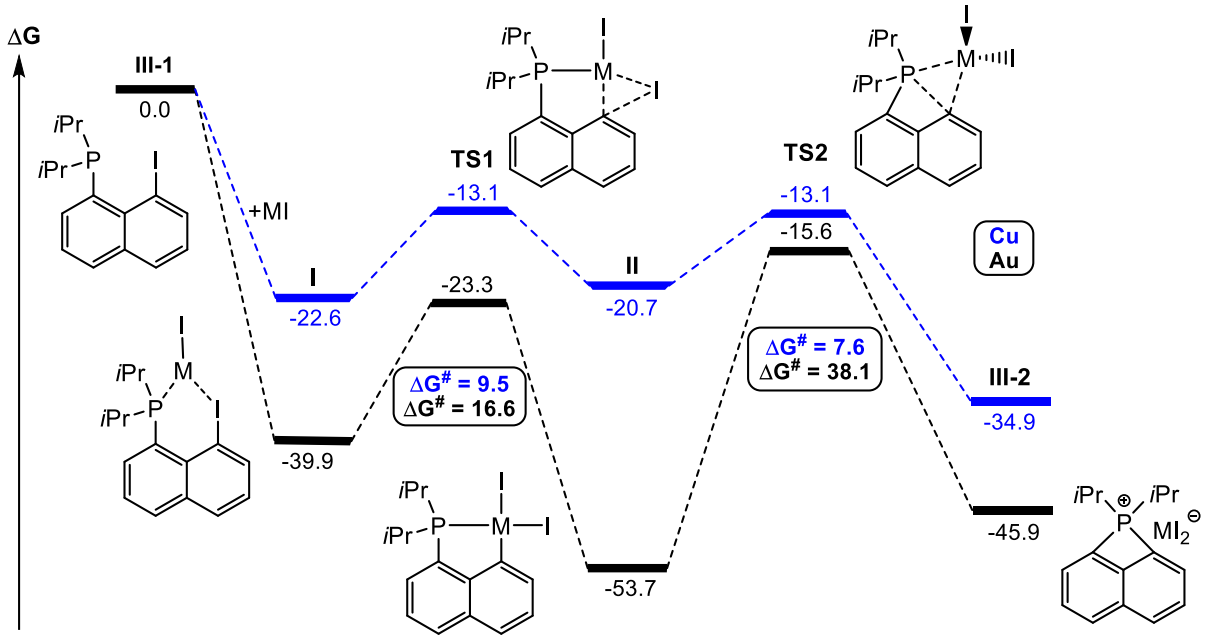


*Schéma 11 : Profils énergétiques calculés au niveau de théorie SMD(dichlorométhane) B3PW91/SDD+f(M),SDD(I),6-31G** (autres atomes) pour les réactions entre la 8-iodonaphthyl-1-phosphine **III-1** avec CuI et AuI. (Energie libre en kcal/mol.).*

Le cuivre est un catalyseur bien connu pour l'arylation des phosphines secondaires et les dérivés de type $HP(=O)R_2$ (R = aryles ou alcoxyles).[13,14] Récemment, le groupe de Glueck a publié la synthèse de 1-phosphapyracènes **III-15** *via* un processus tandem alkylation/arylation d'une phosphine primaire sur la 5-bromo-6-chlorométhyl-acénaphtène **III-12** catalysé par un complexe NHC–Cu–Cl (Schéma 12).[15] Le mécanisme de cette réaction a été exploré grâce à des études stœchiométriques et à la synthèse indépendante d'intermédiaires. Ainsi, l'intermédiaire **III-13** a pu être observé lors d'une étude stœchiométrique afin de confirmer son implication dans le mécanisme. Pour la suite de la réaction, Glueck propose un mécanisme impliquant une addition oxydante intramoléculaire de la liaison C–Br suivie par une élimination réductrice P–C afin de former la phosphine cyclique. Cette dernière est piégée avec du BH_3 afin de la rendre plus stable et ainsi pouvoir l'isoler plus facilement.

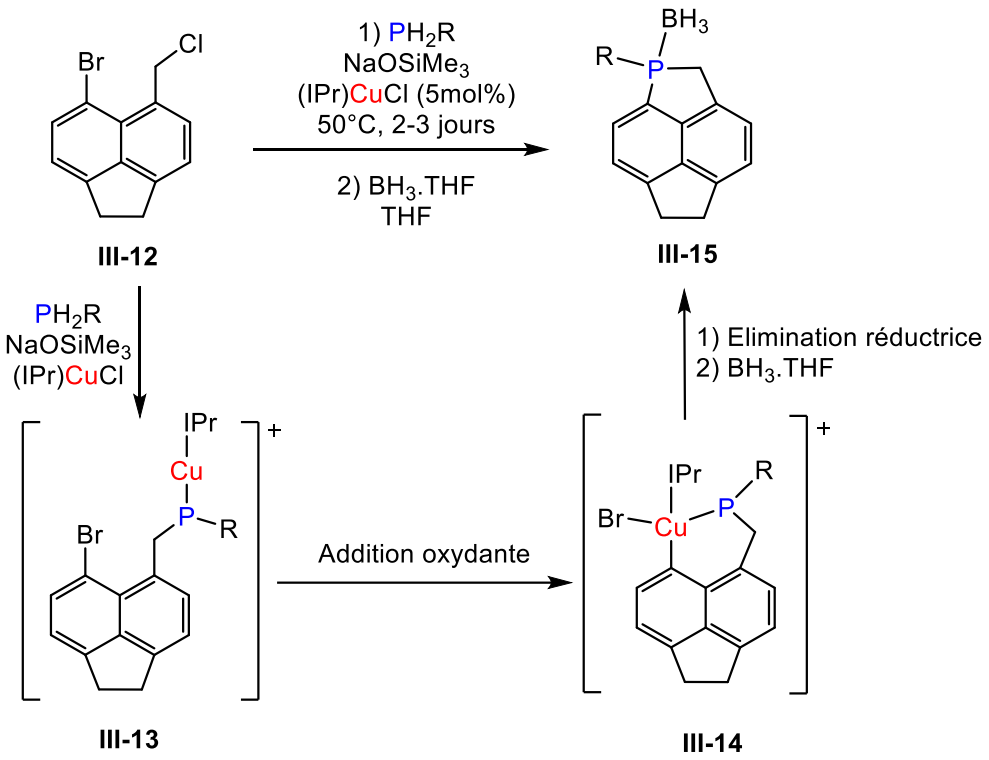


*Schéma 12 : Synthèse de 1-phosphapyracènes **III-15** catalytique au cuivre avec les intermédiaires **III-13** et **III-14** postulés.*

A l'inverse, très peu de réactions de couplage entre un complexe L–Cu et un groupement aryle ont été répertoriées. Dans la situation où le ligand L est une phosphine, le seul exemple décrit à ce jour provient du groupe de D. W. Allen.[16] Le mélange d'un équivalent de Ph_3P–Cu–Br avec un équivalent de bipyridine fonctionalisée par un bromo-arène **III-16** avait permis d'obtenir et d'isoler le phosphonium **III-17** (Schéma 13). Lorsque d'autres composés porteurs d'un halogénure d'aryle avaient été testés, ils n'avaient pas permis la formation de phosphonium par couplage P–C_{aryle}. Récemment, le groupe de C. E. Williams, A. Ariafard et J. S. Fairlamb a démontré que l'action d'un complexe NHC–Cu–Br **III-18** sur l'iodobenzène conduit à la génération d'un phosphonium **III-20** de façon quantitative (Schéma 13).[17,18] Grâce à des calculs DFT, un mécanisme réactionnel basé sur un cycle Cu^{I}/Cu^{III} (addition oxydante / élimination réductrice) a été proposé.

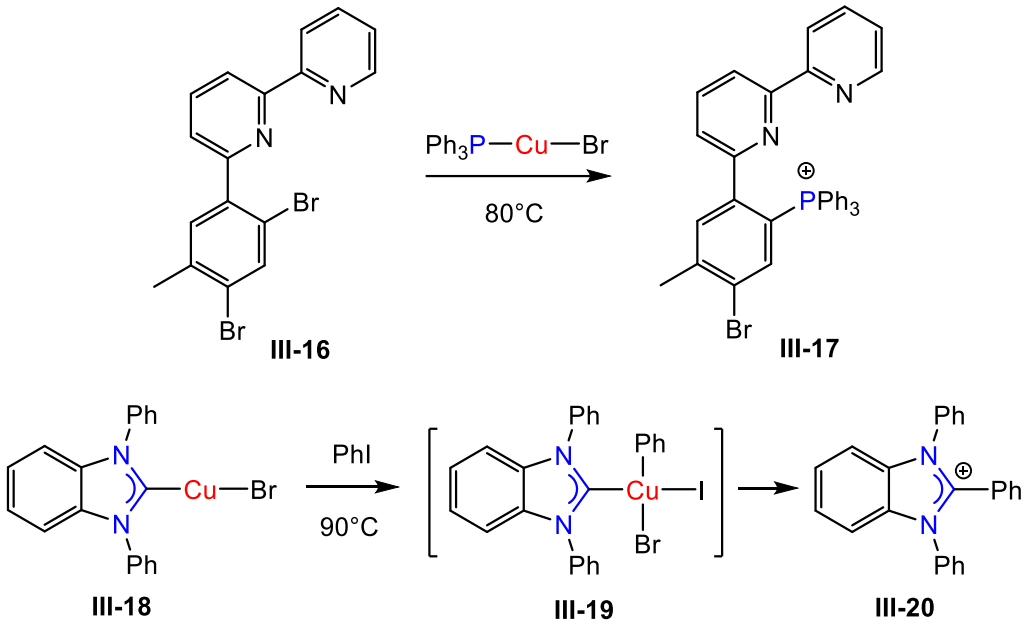


Schéma 13 : Exemples de réactions de couplage L–C_{aryle} avec un complexe type L–Cu^{I}–Br (L = phosphine ou NHC).

Dans le cas de notre réaction inédite et dans l'idée d'observer un intermédiaire réactionnel de type (P,C)Cu^{III}, une étude RMN à basse température a été réalisée. Pour cela, une suspension de CuI dans le dichlorométhane-d_2 a été refroidie à -60°C puis une solution de 8-iodonaphthyl-1-phosphine **III-1** dans le dichlorométhane-d_2 a été ajoutée. La réaction est ensuite lentement remontée en température mais aucune réaction n'est observée jusqu'à 10°C. A cette température la conversion est rapide pour obtenir le phosphonium **III-2**, ce qui n'a malheureusement pas permis d'observer d'intermédiaire.

b. Influence des substituants portés par le phosphore

Pour essayer de stabiliser un complexe intermédiaire de cuivre(III), notre première stratégie a été de défavoriser l'élimination réductrice P–C en changeant les substituants du phosphore. Le composé **III-21** porteur de la fonction 1,3-diisopropyl-1,3-diazaphospholidine a été sélectionné car cette fonction rend la phosphine très donneuse, encombrée et cyclique ce qui conduirait à un composé spiro en cas de formation du phosphonium (Schéma 14). Ainsi le composé **III-21** a été mis en présence d'un équivalent de CuI, dans le dichlorométhane-d_2. Ici encore nous observons la formation instantanée du phosphonium **III-22** à température ambiante. Les études à plus basses températures (entre -70°C et 10°C) n'ont pas permis d'identifier d'intermédiaire.

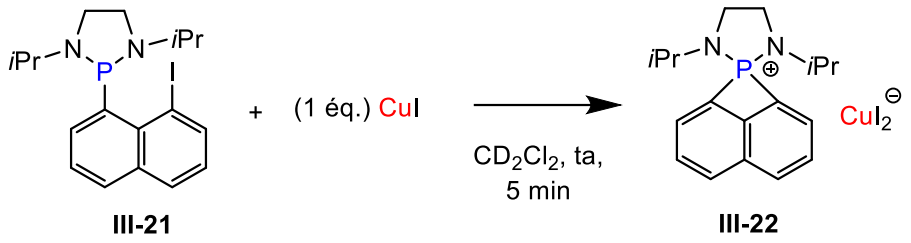


*Schéma 14 : Réactivité de la phoshine **III-21** avec CuI.*

L'enrichissement et l'encombrement de la phosphine ne semble pas permettre de défavoriser l'élimination réductrice P–C. Nous avons donc tenté de rendre la phosphine, à l'inverse, moins donneuse et moins encombrée en utilisant des substituants phényles sur le phosphore. L'idée ici était de défavoriser l'élimination réductrice afin d'observer le complexe de cuivre(III). La réaction entre le composé **III-23** et le précurseur CuI dans le dichlorométhane-d_2 à température ambiante conduit à l'apparition d'un nouveau signal large en RMN ^{31}P (-12,0 ppm) après seulement 5 min (Schéma 15). Ce nouveau composé cristallise spontanément dans le milieu réactionnel. L'analyse par diffraction des rayons X a révélé qu'il s'agissait d'un complexe de cuivre(I) **III-24a** dans lequel deux *péri*-iodo-naphthylphosphines sont coordinées sur CuI. L'atome de cuivre se retrouve dans une géométrie bipyramide à base triangulaire (P–Cu–P = 130,58(6)°; somme des angles P–Cu–P et des P–Cu–I = 359,66(5)°) et est impliqué dans une faible interaction Cu---I avec les iodes en positions apicales, portés par les naphthalènes (3,037(9) et 3,319(10) Å, *vs* 2,575(8) Å pour la liaison CuI en position équatoriale ; I---Cu---I = 167,49(4)°). De plus, les interactions entre le cuivre et les deux iodes *péri*-naphthalène implique une distorsion importante des ligands naphthalènes, comme l'indique les angles de torsion I–C---C–P (–20.0(5) and 35.8(5)°). Malgré cela, les longueurs des liaisons Cu–P (2,2763(14) Å et 2,2723(14) Å) ainsi que la liaison Cu–I en position équatoriale (2,575(8) Å) du composé **III-24a** sont du même ordre que pour les complexes de type bis(phosphine)–Cu–I décrits dans la littérature (2,255(2) < Cu–P < 2,881(2) et 2,524(2) < Cu–I < 2,6423(9)).[19–21]

L'observation de l'intermédiaire **III-24a** montre que l'addition oxydante n'a pas encore eu lieu. Le composé **III-24a** a donc été chauffé pendant deux jours dans le toluène afin d'induire l'activation de la liaison C–I de façon thermique mais sans succès. En revanche, l'ajout d'un équivalent de $AgSbF_6$ mène à la formation instantanée du phosphonium **III-25a** sans possibilité d'identifier le complexe de cuivre(III), même à basse température. En effet, $AgSbF_6$ permet d'abstraire l'iode du cuivre et ainsi générer une espèce Cu^{I} cationique très réactive vis-à-vis de l'addition oxydante. L'analyse HRMS du composé **III-25a** a révélé le contre-ion SbF_6^- dû à la formation d'AgI lors de l'abstraction de l'iode.

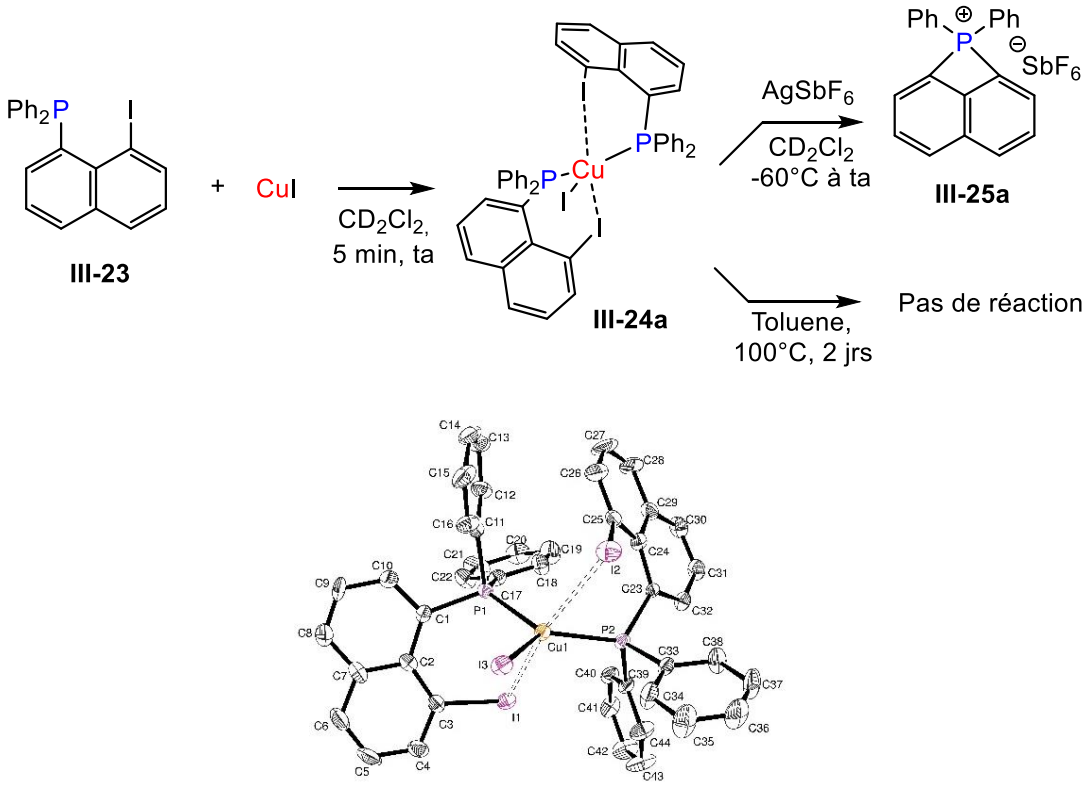


*Schéma 15 : Réactivité de la phosphine **III-23** avec le précurseur CuI (en haut). Structure cristallographique du composé **III-24a** (en bas).*

En résumé, le fait de changer les substituants sur le phosphore ne nous a pas permis de stabiliser un complexe de cuivre(III). En revanche, ces résultats semblent acquiescer un caractère général pour la formation de phosphoniums cycliques *péri*-pontés.

c. Influence de la source de cuivre

Lors d'une étude RMN à basse température, aucune réactivité entre la phosphine **III-1** et CuI n'avait été observée au-dessus de 10°C. A cette température, seul le signal du phosphonium avait été observé alors qu'on aurait pu s'attendre à observer la coordination de la phosphine sur le CuI avant un processus rapide d'addition oxydante/élimination réductrice.

Dans le but de stabiliser un complexe de cuivre(III) et afin d'éviter la formation du phosphonium, nous avons dans un deuxième temps décidé de modifier la source de cuivre. Le précurseur CuI étant un polymère inorganique insoluble, cela peut expliquer le manque de réactivité pour les études à basse température. Afin d'augmenter la possibilité d'observer un intermédiaire à basse température, nous avons opté pour des précurseurs solubles et/ou plus réactifs comme $(CuI)_4.3[SMe_2]$, $CuBr.SMe_2$ et $Cu(NCMe)_4PF_6$. Les réactions entre le ligand **III-1** et les différentes sources de cuivre ont mené, dans

tous les cas, à la formation systématique et instantanée du phosphonium à température ambiante. Pour $(CuI)_4.3[SMe_2]$ et $CuBr.SMe_2$, les études à basse température n'ont pas permis d'observer d'intermédiaires réactionnels. En revanche, dans le cas de $Cu(NCMe)_4PF_6$ deux nouveaux signaux sont détectés à -60°C (à 8,4 ppm et 4,9 ppm) correspondants probablement à la coordination de la phosphine sur le cuivre (Schéma 16). Lorsque la température est remontée à -20°C, le phosphonium est formé instantanément sans observer d'autres intermédiaires réactionnels.

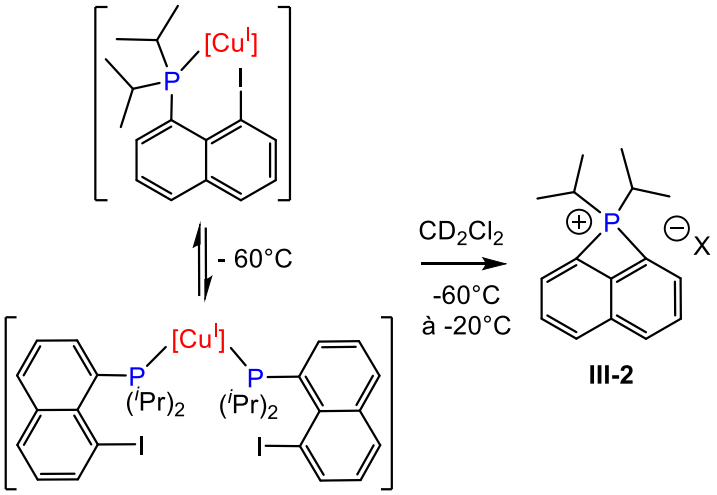


Schéma 16 : Intermédiaires postulés à - 60°C avec le $Cu(NCMe)_4PF_6$.

Pour stabiliser le complexe de cuivre(III), nous avons également envisagé d'utiliser un précurseur de CuI stabilisé par un ligand donneur L de type phosphine ou pyridine (meilleure solubilité que CuI seul). De plus, la présence d'un ligand L peut aider à la stabilisation du complexe de cuivre(III) (obtention d'un complexe pentacoordiné). Les précurseurs Pyr–Cu–I et $[Cy_3P–Cu–I]_2$ ont été sélectionnés mais les tests de réactivité de ces précurseurs sur la phosphine **III-1** n'ont pas permis d'observer d'intermédiaire de cuivre(III), même à basse température. Dans le cas du précurseur Pyr–Cu–I la réaction a également été effectuée dans la pyridine dans l'espoir d'augmenter la stabilité de l'intermédiaire mais sans succès, le phosphonium est obtenu instantanément.

Dans le cas de la 8-iodonaphthyl-1-phosphine **III-23**, nous nous sommes demandé si en changeant la source de cuivre il était possible de former un intermédiaire différent de **III-24a**. Ce dernier pouvant peut-être générer un complexe de cuivre(III). Ainsi, la phosphine *péri*-iodée **III-23** est mise en présence d'un équivalent de $Cu(NCMe)_4(OTf)$ à température ambiante, dans le dichlorométhane-d_2 (Schéma 17). Après 5 min, la RMN ^{31}P montre la consommation totale de la phosphine **III-23** de départ et la formation d'un signal large à -7,5 ppm (RMN ^{31}P) caractéristique de l'espèce **III-24b** sur laquelle le cuivre(I) est coordiné à deux atomes de phosphore. En revanche, cette espèce évolue spontanément à température ambiante pour générer le phosphonium **III-25b** en 4 h

sans nécessiter l'ajout de sel d'argent. Encore une fois, aucun intermédiaire de cuivre(III) n'a pu être observé.

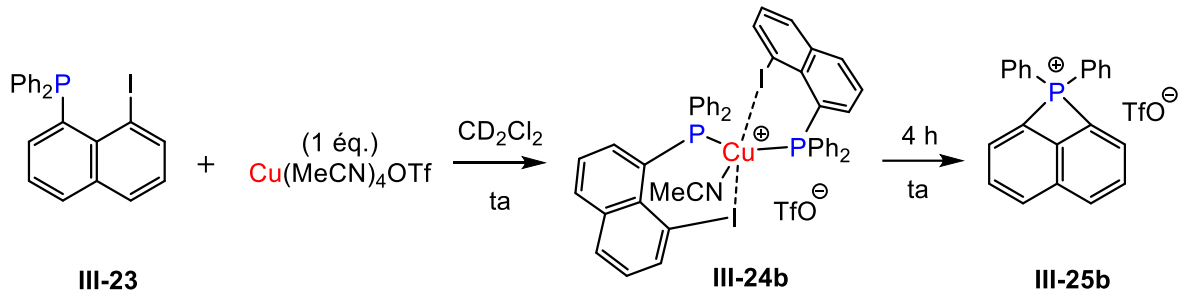


*Schéma 17 : Réaction entre la phosphine **III-23** le cuivre Cu(NCMe)$_4$OTf.*

ii. Exploration de la synthèse et de la réactivité du phosphonium péri-ponté cyclique

Les dérivées naphthyles *péri*-pontés par un seul atome E sont des composés peu connus mais possédant des propriétés intéressantes dues à la contrainte très forte induite par leur géométrie (cycle à quatre chaînons coplanaire à deux cycles aromatiques).[22–24] Parmi les éléments du groupe 13 au groupe 16 le bore[25–29] et le phosphore[30–33] ont plus été développés. En revanche, seul deux exemples décrivent la formation de phosphonium *péri*-pontés inclus dans un cycle à quatre chainons. Dans les deux cas, la phosphine *péri*-pontée est d'abord formée par substitution nucléophile, puis la méthylation de cette phosphine conduit à l'obtention du phosphonium (Schéma 18).[30,32]

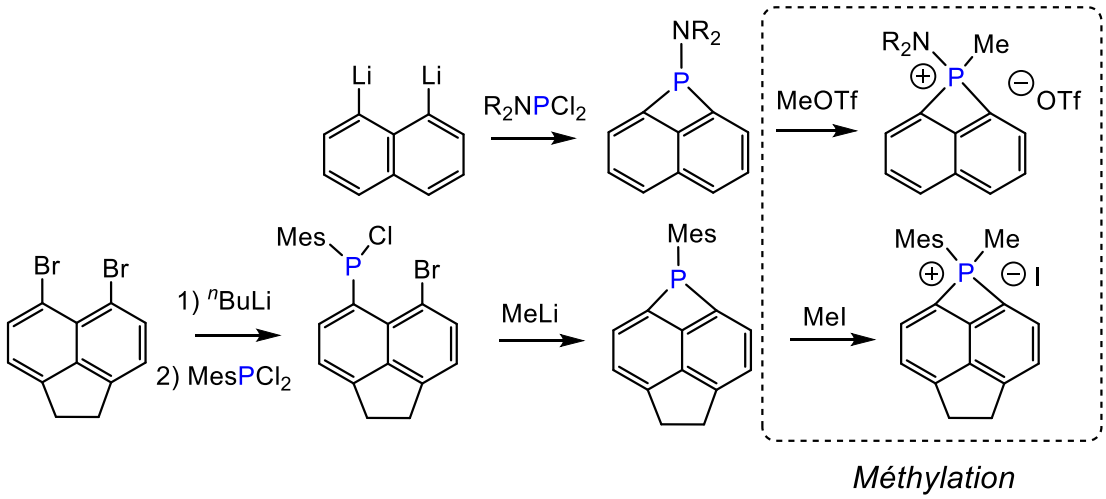


Schéma 18 : Exemples pour la formation de phosphoniums cycliques péri-ponté par méthylation d'une phosphine.

De ce fait, nous avons décidé de développer la synthèse de phosphoniums cycliques obtenu par couplage P–C au cuivre. En effet, ce type de réactivité est totalement inconnu pour le cuivre et

permettrait d'obtenir des phosphoniums *péri*-pontés en une seule étape. De plus, la tension de cycle de ces phosphoniums suggère une grande réactivité de la liaison C–P de ces composés. Notamment, il est envisageable de réouvrir le cycle par une réaction d'addition oxydante sur le cuivre. Cette réactivité pourrait permettre d'accéder aux complexes de cuivre(III) par une nouvelle voie de synthèse. En effet, Mizuta a déjà observé ce genre de réactivité avec le platine(0) (isoélectronique au cuivre(I)).[31] Dans son exemple, il décrit l'addition oxydante P–C sur une phosphine *péri*-pontée et coordinée sur le tungstène (Schéma 19).

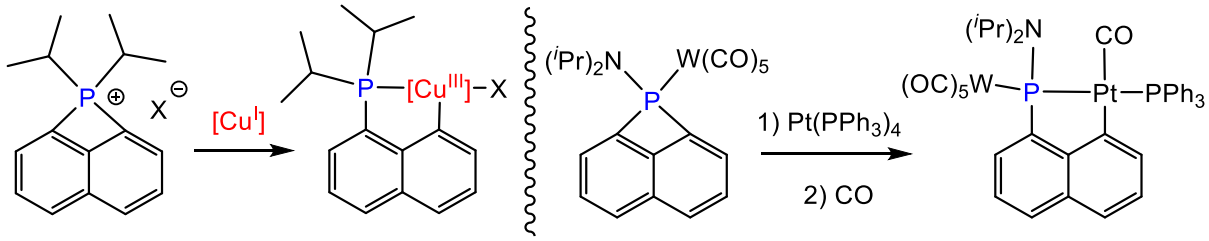


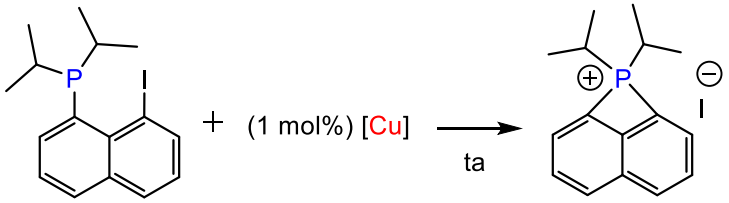
Schéma 19 : Réactivité envisagée du phosphonium avec le cuivre (à gauche) vs celle obtenue avec le platine (à droite).

a. Mise au point des conditions catalytiques

La rareté des couplages catalytiques C–P au cuivre associée à la facilité de former le phosphonium cyclique *péri*-ponté, nous as incité à étudier la réactivité de la liaison P–C du phosphonium isolé. En raison de la possibilité intrinsèque de catalyse (régénération du cuivre(I)), nous avons envisagé d'accéder au phosphonium **III-2b** avec des quantités catalytiques de cuivre. Tout d'abord, la réaction a été testée en conditions sous-stœchiométrique. Pour cela, la phosphine *péri*-iodée **III-1** a été mise en présence de 20 mol% d'une source de cuivre ((Py)CuI, CuI ou Cu(NCMe)$_4$OTf), dans le dichlorométhane-d$_2$ à température ambiante conduisant à la formation instantanée du phosphonium **III-2b**. Les quantités de cuivre ont pu être diminuées à 1 mol% pour les précurseurs CuI et Cu(NCMe)$_4$OTf (Tableau 1). Dans ces conditions, plusieurs solvants polaires ont été testés (en raison de problèmes de solubilité, les solvants apolaires n'ont pas été considérés) et il apparait que ce dernier joue un rôle dans la cinétique de la réaction (Tableau 1). En effet, plus le solvant est polaire plus la réaction est rapide. En prenant en compte la cinétique mais aussi la propreté de la réaction, nous avons établi deux jeux de conditions optimales en fonction de la source de cuivre (lignes 3 & 4). Lorsque la réaction est réalisée dans le THF en utilisant 1 mol% de Cu(MeCN)$_4$OTf, la conversion complète est obtenue après 30 min à température ambiante et le phosphonium **III-2b** précipite instantanément durant la réaction ce qui permet de l'isoler par simple filtration. Si la réaction se déroule dans l'acétonitrile avec 1 mol% de CuI, 5 min à température ambiante suffisent à obtenir le phosphonium **III-2b**. Pour isoler ce dernier, il suffit d'éliminer le solvant par évaporation et de laver le

résidu avec du THF. Malgré ces traitements, la quantité catalytique de cuivre utilisée pour la réaction n'est pas éliminée. Le phosphonium est obtenu avec 1 mol% de CuI_2^- comme contre ion, d'après l'analyse ICP-MS. De façon intéressante la source de cuivre joue également un rôle sur la cinétique. Les réactions présentées lignes 1 & 4 se sont déroulées toutes les deux dans l'acétonitrile mais la réaction est terminée en 5 min avec le CuI alors qu'il faut attendre 1 heure avec le $Cu(NCMe)_4OTf$. Cette différence de réactivité peut s'expliquer par le fait que l'atome de cuivre du précurseur $Cu(MeCN)_4OTf$ est lié à 4 ligands L fortement donneurs (accentué par un milieu saturé en MeCN) alors que pour le CuI le métal n'est que monocoordiné (CuI insoluble dans MeCN). Ainsi le CuI n'a pas besoin de subir la décoordination d'un ligand pour effectuer le processus d'addition oxydante / élimination réductrice contrairement au $Cu(MeCN)_4OTf$.

*Tableau 1 : Récapitulatif de l'optimisation pour la formation du phosphonium **III-2b** catalysée au cuivre.([a] : rendements isolés entre parenthèses).*



III-1 **III-2b**

entry	Cu source	Solvent	Time	Conversion (%)[a]
1	$Cu(MeCN)_4OTf$	MeCN	1 h	100 (84)
2	$Cu(MeCN)_4OTf$	DMF	5 min	100
3	$Cu(MeCN)_4OTf$	THF	30 min	100 (89)
4	CuI	MeCN	5 min	100 (91)
5	CuI	THF	1.5 h	100

b. Synthèse du phosphonium *péri*-ponté par activation de liaisons moins activées

Les tests catalytiques sur la 8-iodonaphthyl-1-phosphine **III-1** ont permis d'obtenir le phosphonium dans des conditions douces et avec de faibles quantités catalytiques de cuivre (1 mol%). Nous avons ensuite voulu savoir si cette transformation était unique ou s'il était possible de l'étendre et d'activer des liaisons C–X (X = Br, Cl) moins réactives. Pour commencer, nous avons envisagé d'activer la liaison C_{aryle}–Br. Pour cela, un équivalent de la 8-bromonaphthyl-1-phosphine **III-26** a été mis en présence de 5 mol% de $CuBr.SMe_2$ dans l'acétonitrile à 50°C (Schéma 20). Après 30 minutes d'agitation, le phosphonium **III-2c** est obtenu de façon quantitative et a pu être isolé avec un bon

rendement (82%). Le suivi RMN ^{31}P de la réaction n'a pas permis d'observer un intermédiaire de cuivre(III). Etant donné que l'activation de la liaison C_{aryle}–Br a pu se faire rapidement et dans des conditions douces (quantités catalytiques, 50°C), nous avons ensuite tenté d'activer la liaison C_{aryle}–Cl avec le cuivre. Pour cela, la 8-chloronaphthyl-1-phosphine **III-27** a été mis en présence d'un équivalent de $Cu(NCMe)_4OTf$, dans le dichlorométhane (Schéma 20). La réaction a dû être chauffée à 45°C (point ébullition du dichlorométhane) pendant 15 jours pour que la conversion soit complète (d'après le suivi RMN ^{31}P) conduisant ainsi au phosphonium **III-2d**. Nous avons ensuite essayé d'optimiser la réactivité en changeant la source de cuivre (CuCl) ou sa quantité (0,5 équiv. de $Cu(NCMe)_4OTf$) mais aussi en changeant le solvant (MeCN, THF, *o*-DCB) ou la température (80°C), en vain. Même si le temps de réaction (15 jours) pour former le phosphonium **III-2d** est long, nous avons réussi à prouver que le cuivre est capable d'activer la liaison C_{aryle}–Cl en conditions stœchiométriques.

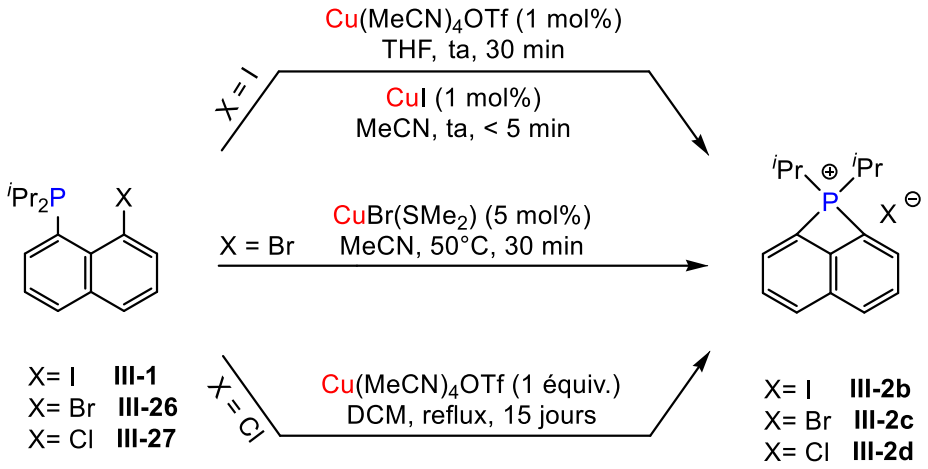


*Schéma 20 : Synthèse des phosphoniums **III-2** par activation de liaison C–X avec le cuivre.*

En parallèle des tests expérimentaux, des calculs DFT ont été réalisés dans le but de compléter la compréhension de cette réactivité (Schéma 21). Les calculs ont montré que l'énergie d'activation pour l'étape d'addition oxydante augmentait suivant l'ordre C–I < C–Br < C–Cl ($\Delta G^{\#}$ = 7,8, 13,7 et 18,5 kcal/mol). D'un point de vue thermodynamique, l'étape conduisant à l'intermédiaire cuivre(III) est moins favorable avec le bromure et le chlorure qu'avec l'iodure (3,1 kcal/mol pour le brome et 1,8 kcal/mol pour le chlore comparé à –1,4 kcal/mol pour l'iode). De même, l'énergie d'activation de l'étape d'élimination réductrice suit le même ordre que pour l'étape d'addition oxydante. L'halogène n'étant pas directement impliqué dans le processus d'élimination réductrice P–C_{aryle}. Son impact sur la barrière l'activation est amoindri ($\Delta G^{\#}$ = 6,3 avec l'iode, 9,5 avec le brome et 12,8 kcal/mol pour le chlore). Dans tous les cas, le processus d'élimination réductrice est thermodynamiquement favorable tout comme le processus global (ΔG = -29,4 kcal/mol pour **III-2d**, -32,6 kcal/mol pour **III-2c**, -34,1 kcal/mol pour **III-2b**). Le contre ion n'a pas une grande importance pour la stabilité des

phosphoniums. En revanche, ces calculs DFT montrent que l'étape addition oxydante est plus demandeuse en énergie que l'étape d'élimination réductrice ce qui signifie que l'addition oxydante est l'étape limitante et que la différence d'énergie d'activation en fonction de l'halogène utilisé corrèle avec les observations expérimentales (temps de réaction plus long avec le chlore).

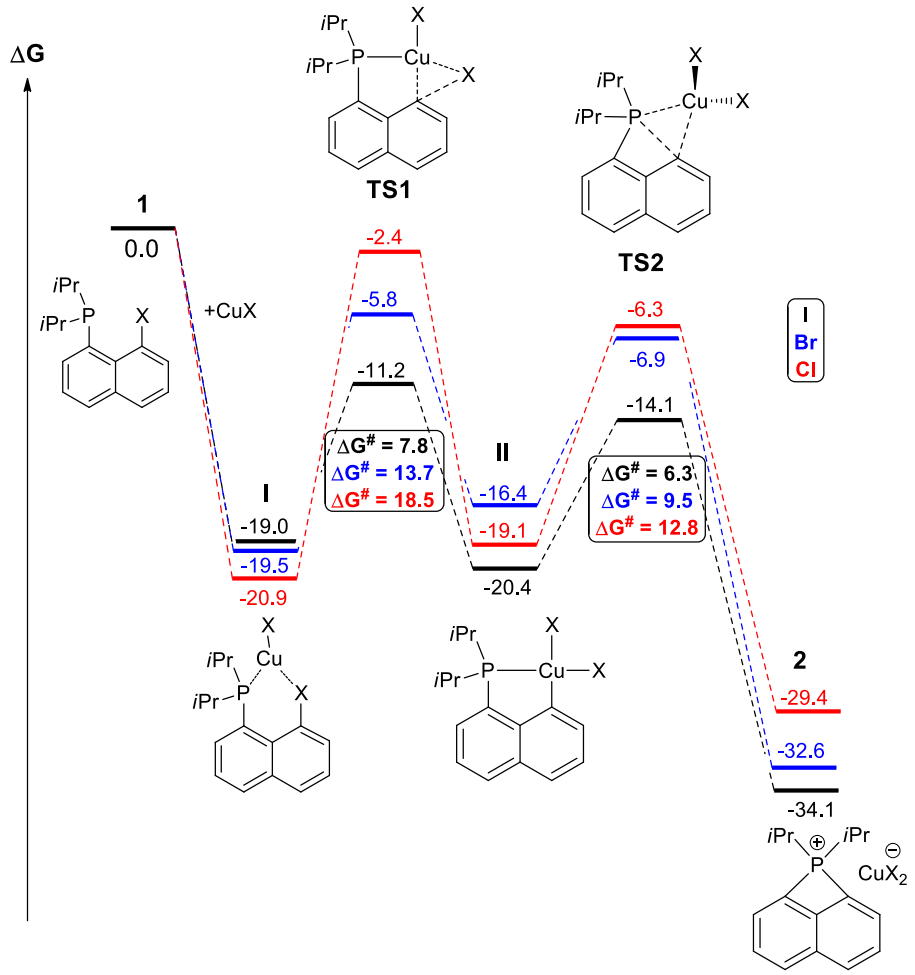


*Schéma 21 : Profils énergétiques calculés au niveau de théorie SMD(MeCN)-B3PW91/SDD+f(Cu),SDD(I,Br,Cl), 6-31G**(autres atomes) pour la séquence addition oxydante C –X (X : I, Br, Cl) / élimination réductrice P – C (énergies libres en Kcal/mol).*

c. Réactivité des phosphoniums *péri*-pontés avec l'or

Dans le but de développer la réactivité des phosphoniums cycliques *péri*-pontés et d'éventuellement former un complexe de cuivre(III), nous avions tout d'abord envisagé de rajouter un équivalent d'une source de cuivre sur le phosphonium **III-2b** (obtenu avec seulement 1 mol% de cuivre) mais aucune réactivité n'a été observé. Ainsi nous avons envisagé d'étudier la réactivité de la liaison P–C face à un précurseur d'or dans l'idée de réaliser une addition oxydante. Le phosphonium **III-2b** isolé a donc été mis à réagir avec un équivalent de AuI, dans le dichlorométhane (Schéma 22).

Après 9 jours à 50°C, le complexe d'or(III) **III-3** est obtenu avec une conversion de 80%. Ce résultat confirme que la liaison P–C est réactive face à l'addition oxydante mais avec une cinétique plus lente qu'en partant de la 8-iodonaphthyl-1-phosphine **III-1** (100% en 2 h à 50°C) (Schéma 22). Cette différence de réactivité est facilement attribuable à l'absence de l'assistance chélate du phosphore ce qui augmente la barrière d'activation. Par ailleurs, cette nouvelle réaction fait partie des rares exemples d'addition oxydante intermoléculaire à l'or.[34–37] De façon intéressante, réaliser la réaction à 100°C dans le *o*-DCB permet augmenter la cinétique de la réaction et d'arriver à conversion complète en 4 jours (Schéma 22).

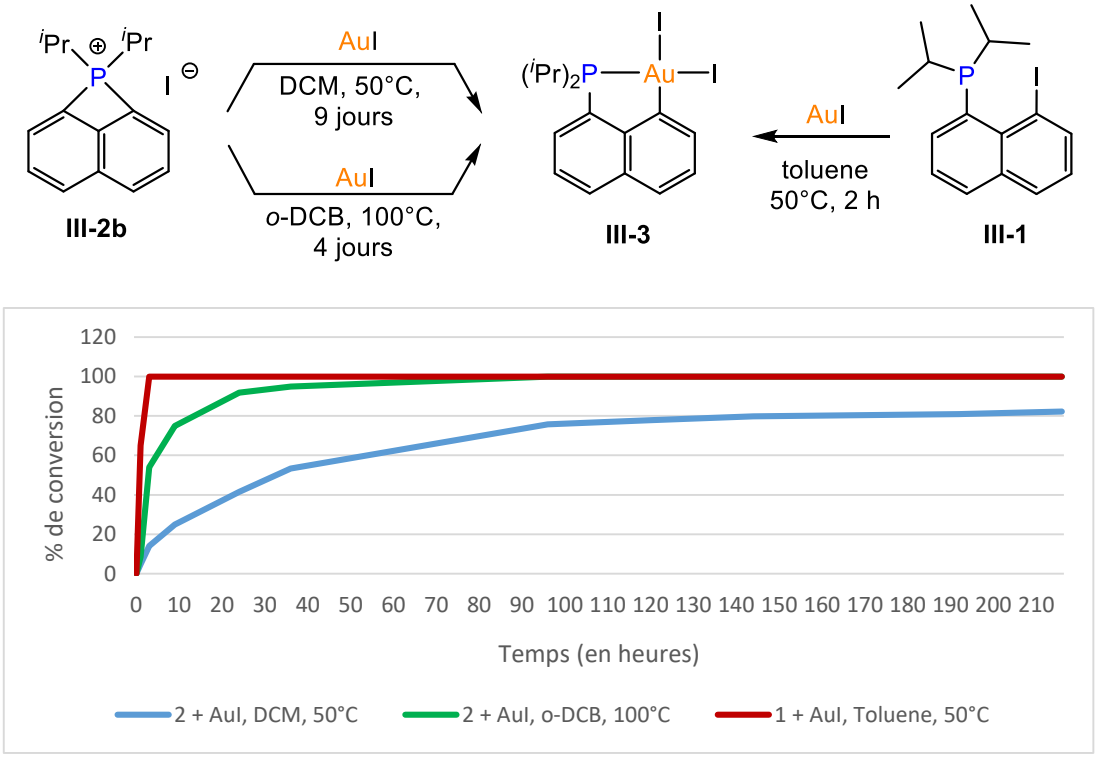


*Schéma 22 : Réactivité du phosphonium **III-2b** avec AuI comparé à l'addition oxydante sur la phosphine péri-iodée **III-1**. Graphique montrant le pourcentage de conversion de **III-1** et **III-2b** (déterminé par analyse des spectres RMN ^{31}P).*

Au vue de cette nouvelle réactivité prometteuse avec l'or, nous avons voulu savoir si l'expansion de cycle par addition oxydante était envisageable avec une autre source d'or. Ainsi, le phosphonium **III-2c** a été mis à réagir avec un équivalent de AuBr.SMe$_2$ dans l'*o*-DCB à 80°C. Après 24 h à cette température, la conversion envers le complexe d'or(III) **III-28** était seulement de 10% d'après le suivi RMN ^{31}P. Ainsi nous avons décidé de synthétiser le phosphonium **III-2e** à partir de la phosphine **III-26** et d'un équivalent de CuBr.SMe$_2$ dans l'*o*-DCB à température ambiante. Puis, l'addition d'un équivalent de AuBr.SMe$_2$ sur ce phosphonium **III-2e** s'est déroulée dans l'o-DCB. Après avoir chauffé la réaction pendant 1 h à 80°C, l'analyse RMN ^{31}P a permis de constater la conversion totale du phosphonium en une nouvelle espèce à 53,5 ppm (spectres Schéma 23). Cette dernière a pu être attribuée au complexe

III-29 déjà observé dans le cas de l'addition oxydante intramoléculaire à l'or[38] et sur lequel l'or est coordiné sur le phosphore, permettant ainsi de faciliter l'étape d'addition oxydante. Dans notre cas, l'espèce **III-29** réagit lentement pour former le complexe d'or(III) **III-30** (conversion complète après 6 jours à 80°C).

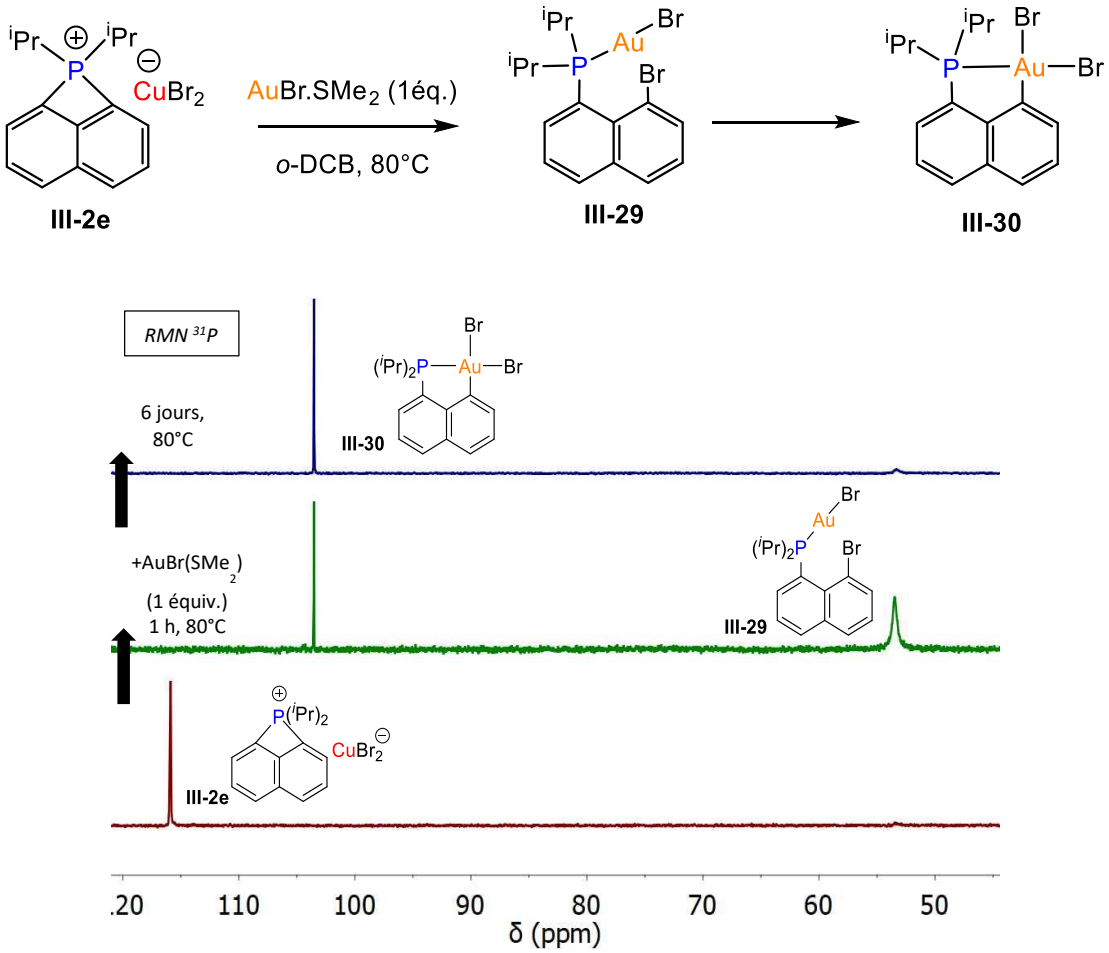


*Schéma 23 : Réactivité du phosphonium **III-2e** avec $AuBr.SMe_2$ (au-dessus). Spectres montrant la formation de l'intermédiaire **III-29** (en-dessous).*

L'observation du composé **III-29** comme intermédiaire réactionnel dans le cas de la formation de l'or(III) **III-30** et non dans le cas de la formation du complexe d'or(III) **III-3** suggère que deux mécanismes différents interviennent (Schéma 24). Le premier est l'addition oxydante directe de l'or sur la liaison P–C, permise en raison de la tension de cycle sur le phosphonium **III-2** (chemin A). Le deuxième chemin réactionnel passe par la reconstitution de la phosphine *péri*-halogénée (processus d'addition oxydante P–C_{aryle} et d'élimination réductrice C_{aryle}–X), suivie d'un échange entre le cuivre et l'or puis l'addition oxydante C_{aryle}–X sur l'or (chemin B). Il est tout à fait envisageable que ces deux mécanismes se fassent de façon compétitive ou simultanée. Dans le cas de l'addition oxydante du phosphonium **III-2b** (contre-ion I^- + 1 mol% CuI_2^-) sur AuI, il est probable que le chemin emprunté soit

le A étant donné que seules des traces de cuivre sont présentes dans le milieu réactionnel et qu'aucun intermédiaire n'a été observé. En ce qui concerne l'addition oxydante du phosphonium **2e** (contre-ion : $CuBr_2^-$) sur $AuBr.SMe_2$, le chemin B semble être largement préféré au vue de la détection et de la caractérisation du complexe **III-29**. De plus, la formation du complexe d'or(I) coordiné sur la phosphine **III-29** grâce au cuivre constitue une preuve de la réversibilité du processus d'addition oxydante / élimination réductrice sur la liaison P–C avec du cuivre.

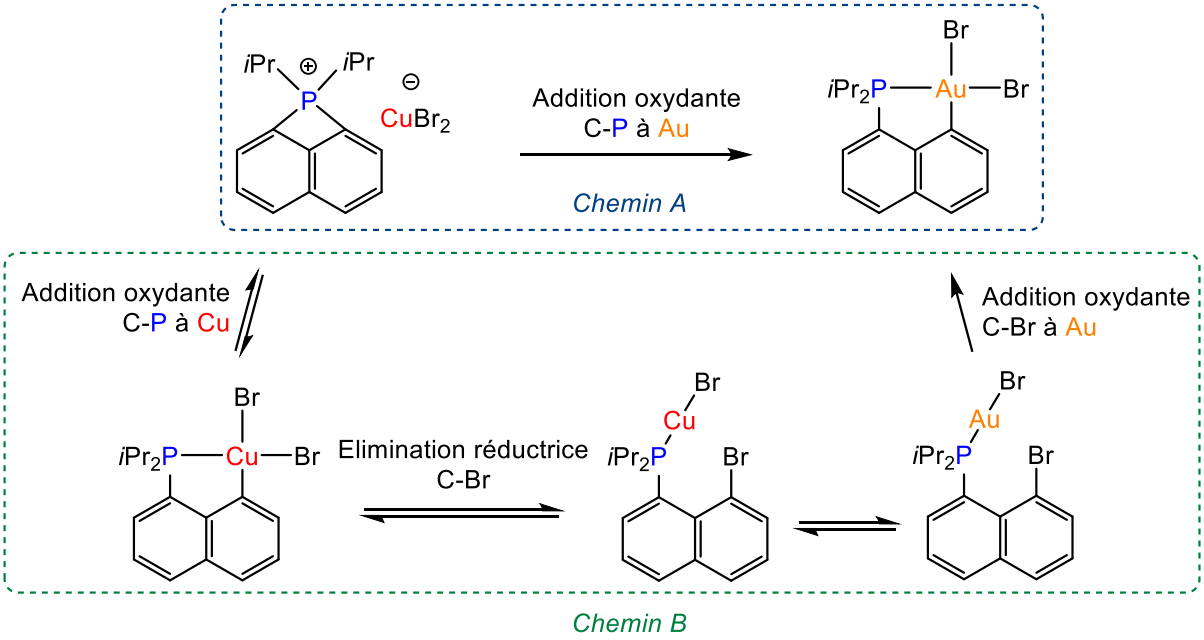


Schéma 24 : Mécanisme postulé pour la réaction d'addition oxydante sur le $AuBr.SMe_2$.

La formation inédite des phosphoniums cycliques *péri*-pontés nous a permis d'étudier leur réactivité vis-à-vis de l'addition oxydante à l'or. Néanmoins, cela ne nous a pas permis d'obtenir ou d'observer de complexe de cuivre(III). Nous avons donc décidé de passer des sources de cuivre(I) inorganiques à des sources d'organocuivre(I).

iii. Réactivité du ligand péri-iodonaphthylphosphine avec des organocuivres

L'utilisation d'organocuivres a également été envisagée pour stabiliser les espèces de cuivre(III) d'intérêt car elle comporte deux avantages. Le premier est de conduire à un intermédiaire de cuivre(III) pentacoordiné potentiellement plus stable et porteur d'une liaison Cu–R (alkyles ou aryles) dans laquelle pourrait se faire l'insertion d'éthylène (Schéma 25). Le deuxième avantage est de pouvoir analyser par GC-MS, la formation éventuelle de produits de couplages C–C. Ceci constituerait une

preuve indirecte d'un processus par addition oxydante / élimination réductrice passant par un intermédiaire organocuivre(III).

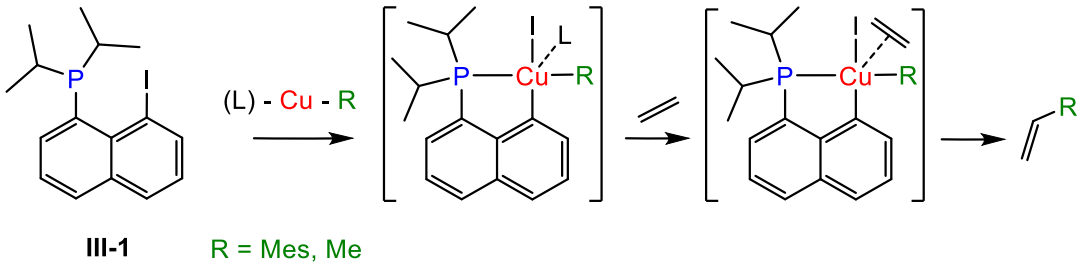


Schéma 25 : Stratégie envisagée pour stabiliser un complexe de cuivre(III).

Les organocuivres de type (L)–Cu–R sont très rares car très peu stables thermiquement (cf Chapitre II partie 1.ii.). La plupart du temps, ces espèces sont stabilisées avec un ligand de type NHC.[39,40] De plus, la synthèse de ces complexes présente un inconvénient majeur, l'utilisation d'alkylaluminium (indispensable pour transférer le groupement R sur le cuivre). Des traces d'aluminium peuvent persister après la purification et poser la question de l'espèce réellement active lors de futures applications en oligomérisation (cf Chapitre 1). Ainsi, nous avons choisi un organocuivre dont la synthèse ne nécessite pas l'utilisation d'alkylaluminium, le Cy_3P–Cu–Me. Sa synthèse, décrite par Jordan, consiste à former *in situ* $[Cy_3P–Cu–I]_2$ puis à ajouter le méthyllithium.[41] Le complexe est obtenu est sous forme cristalline avec un rendement limité mais avec une grande pureté, contrôlable par RMN ^1H. Nous avons également choisi d'utiliser le mésitylcuivre, noté CuMes, afin de disposer d'une source d'organocuivre aromatique.[42] En effet, dans le cas de l'or, l'insertion de l'oléfine est beaucoup plus facile dans la liaison M–C_{sp2} que dans la liaison M–C_{sp3}.[2,43]

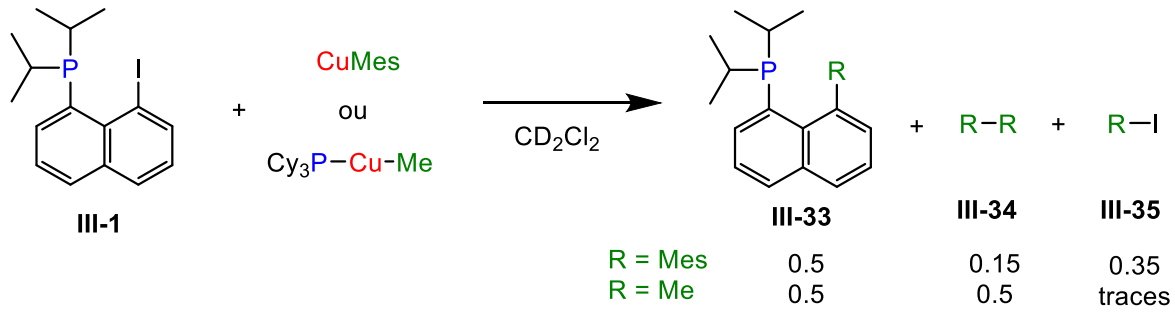


*Schéma 26 : Réactivité du ligand péri-iodonaphthyl-phosphine **III-1** vis à vis des organocuivres.*

La phosphine **III-1** a été mise en présence d'un équivalent d'organocuivre (Cy_3P–Cu–Me ou CuMes) dans le dichlorométhane-d_2 à température ambiante (Schéma 26). La RMN (^{31}P et ^1H) a montré une rapide consommation des réactifs au profit de la formation d'un mélange complexe d'espèces difficiles à analyser, même à basse température (-70°C). Pour cette raison, nous n'avons pas été capables d'identifier de potentiels complexes de cuivre comme intermédiaires ou comme produits de

ces réactions. En revanche, les analyses RMN (^{31}P et ^{1}H) et GC/MS du brut réactionnel ont permis d'identifier certains produits en fin de réaction (plus d'évolution des signaux par RMN (^{31}P et ^{1}H)). Ainsi, les produits de couplages **III-33**, **III-34** et **III-35** ont été identifiés et prouvent l'activation de la liaison $C_{naphthyl}$–I par le cuivre avec un processus d'addition oxydante / élimination réductrice. Les produits d'homocouplages de type R–R proviennent vraisemblablement de la redistribution et de la dégradation des organocuivres. La décomposition du Cy_3P–Cu–Me en l'absence de la phosphine génère de l'éthane alors que la formation de Mes–Mes (avec CuMes) est moins favorisée. Pour la formation des produits **III-33** et **III-35**, il est concevable de postuler un mécanisme d'addition oxydante / élimination réductrice passant par un intermédiaire cuivre(III) **III-36** qui peut s'isomériser (forme **III-36a** et **III-36b**, Schéma 27). L'absence de phosphonium indique que l'élimination réductrice P–$C_{naphthyl}$ est défavorisée vis-à-vis de l'élimination réductrice C–$C_{naphthyl}$ et C–I.

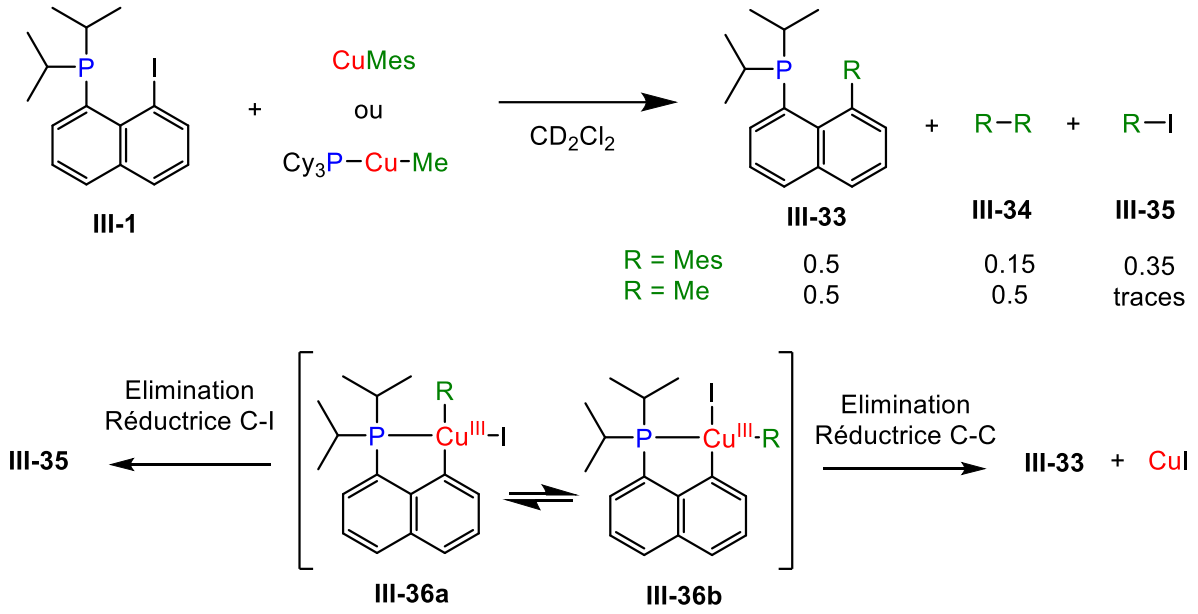


*Schéma 27 : Mécanisme postulé pour la formation des produits de couplages entre le ligand péri-iodonapthyl-phosphine **III-1** et les organocuivres.*

Comme mentionné précédemment, la formation des complexes (P,C)Au^{III} cyclométallés à partir des phosphoniums a permis de mettre en évidence l'activation de la liaison P–C par addition oxydante. Dans ces cas, les réactions sont plus lentes et ont même permis d'observer un intermédiaire réactionnel (cas du phosphonium bromé **III-2c**). Afin de voir si cette tendance est transposable aux organocuivres, nous avons décidé de tester la réactivité du phosphonium isolé **III-2b** avec un équivalent de Cy_3P–Cu–Me ou de CuMes, en présence ou non d'oléfine. L'objectif étant toujours d'accéder à un complexe organométallique de cuivre(III) ou d'observer un produit issu d'un tel intermédiaire cuivre(III) (Schéma 28).

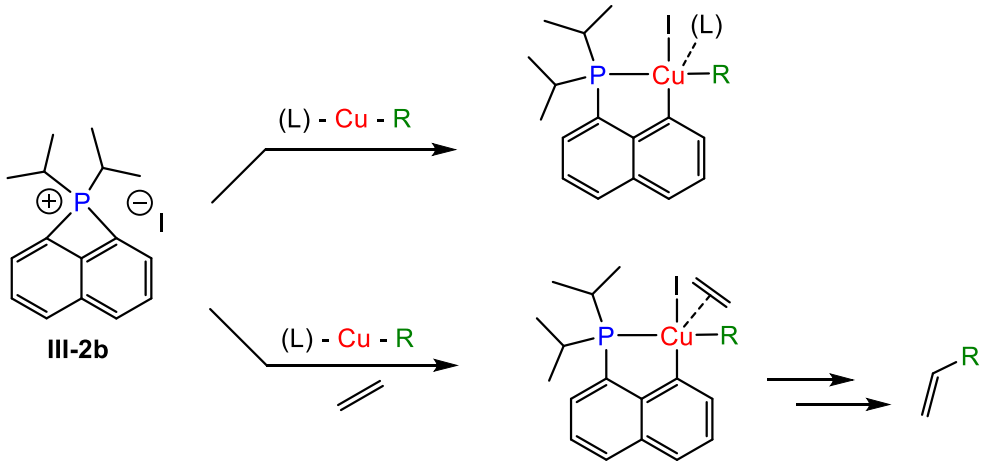


*Schéma 28 : Stratégie envisagée pour synthétiser un complexe de cuivre(III) à partir du phosphonium **III-2b**.*

En réalité, la mise en présence d'un équivalent de CuMes a donné les mêmes produits qu'à partir de la phosphine **III-1** mais avec une cinétique plus lente (Schéma 29). En effet, la réaction est terminée après 4 h à 40°C, ce qui est cohérent avec une activation de la liaison P–C_{aryl} lente (pas d'assistance chélate sur le phosphore). En revanche, aucun intermédiaire de cuivre(III) n'a pu être observé. La mise en présence du phosphonium **III-2b** avec un équivalent de Cy_3P–Cu–Me a conduit à la consommation instantanée des réactifs mais de façon étrange aucun produit de couplage n'a été détecté (ni par GC/MS ni par RMN). La RMN (^{31}P et ^{1}H) ne permet pas d'identifier clairement les produits obtenus même à basse température.

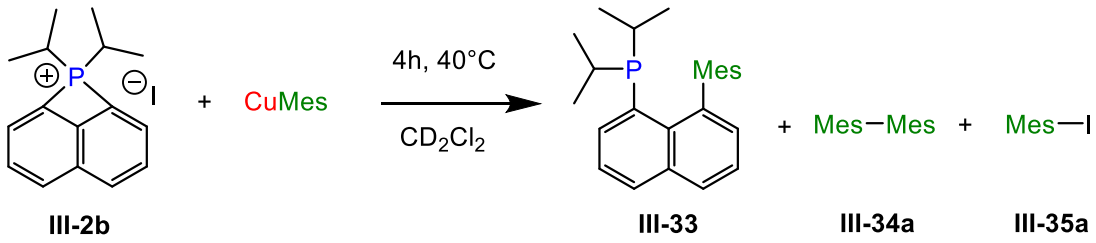


*Schéma 29 : Réaction du phosphonium **III-2b** avec l'organocuivre CuMes dans le CD_2Cl_2.*

Nous avons par la suite choisi de réaliser ces tests en présence d'oléfine. En effet, la coordination d'une oléfine pourrait permettre une meilleure stabilisation du complexe de cuivre(III) (Schéma 28). Dans le cas contraire, l'obtention de produits de couplage issus de l'insertion d'oléfines dans la liaison Cu–C constituerait une preuve indirecte de la coordination et de l'insertion de cette oléfine ainsi que sa libération par β-H élimination. De plus, les calculs DFT nous ont indiqué que la coordination et l'insertion d'éthylène se faisait facilement avec un complexe cationique et tricoordiné de cuivre(III) (cf Chapitre 1). Ainsi nous avons estimé qu'il serait judicieux d'utiliser un phosphonium porteur d'un contre-ion non-coordinant pour le cuivre ce qui permettrait d'obtenir un intermédiaire de cuivre(III) cationique potentiellement plus réactif en présence d'une oléfine.

Pour commencer, nous avons donc synthétisé les précurseurs phosphoniums d'intérêt par simple échange de contre-ion. Les phosphoniums **III-2f** et **III-2g** sont obtenus à partir du phosphonium iodé **III-2b** et d'un léger excès de $AgNTf_2$ ou de NaBArF, dans le dichlorométhane à température ambiante (anions non-coordinants connus dans la chimie de l'or). La précipitation instantanée de AgI et NaI permet d'obtenir ces nouveaux phosphoniums rapidement (< 30 min, à température ambiante) et de les caractériser par RMN (^{31}P et ^{1}H) (Schéma 30).

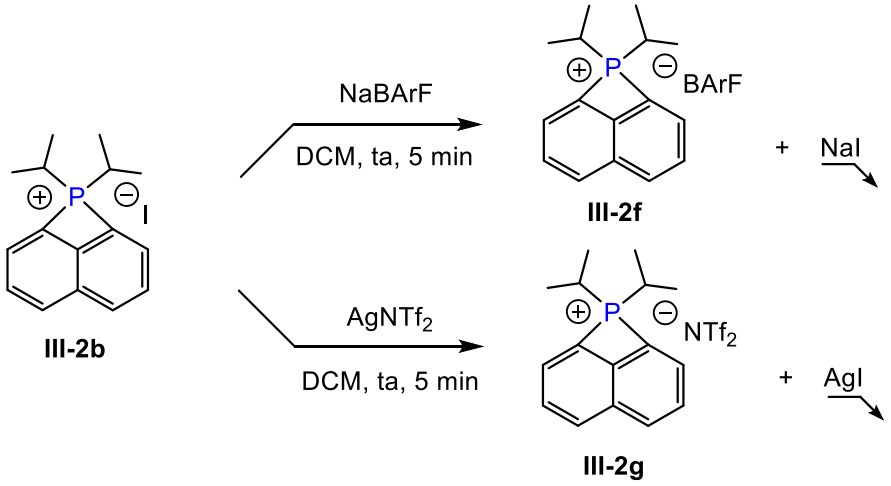


*Schéma 30 : Echange d'halogènes conduisant aux phosphoniums **III-2f** et **III-2g**.*

Par la suite, le phosphonium **III-2f** a été mis en présence d'un équivalent de $Cy_3P–Cu–Me$ et d'éthylène. L'addition a été réalisée à basse température et la RMN (^{31}P et ^{1}H) a révélé la consommation instantanée de $Cy_3P–Cu–Me$ et du phosphonium **III-2f** (Schéma 31). Cependant, aucun produit d'insertion-migratoire / β-H élimination n'a pu être détecté par GC/MS ou RMN (^{31}P et ^{1}H). Nous avons donc décidé de refaire la réaction mais en présence d'autres oléfines plus réactives (le norbornène et le styrène). Dans les deux cas, le même comportement qu'en présence d'éthylène est observé. Au vue de ces résultats, nous avons décidé de tester la réactivité entre le $Cy_3P–Cu–Me$ et le phosphonium **III-2f** en l'absence d'oléfine. Le test a révélé les mêmes signaux en RMN ce qui signifie que l'oléfine n'a aucun effet sur la réactivité. Dans le cas du phosphonium **III-2g**, les tests en présence d'oléfines (éthylène, styrène et norbornène) ont montré l'apparition d'un précipité noir après quelques secondes, ce qui est signe de la dégradation d'un réactif. De plus, la RMN a permis de constater la consommation totale et instantanée de $Cy_3P–Cu–Me$ alors que le phosphonium n'a pas été consommé.

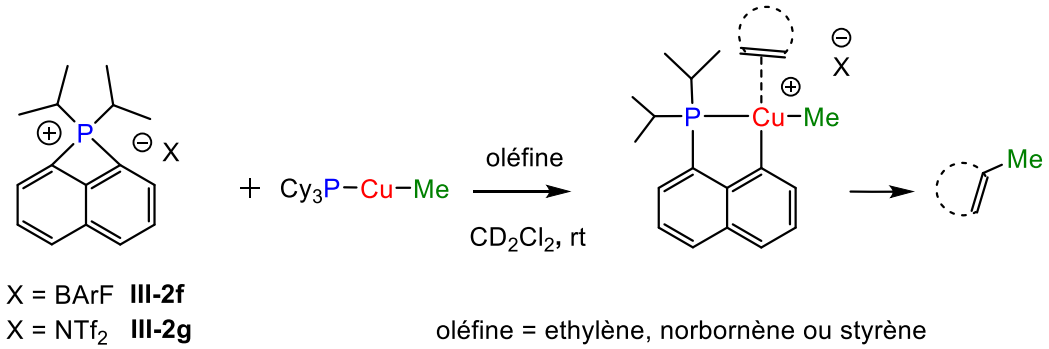


*Schéma 31 : Réactivité des phosphoniums **III-2f** et **III-2g** avec le Cy_3P–Cu–Me.*

La réaction entre le phosphonium $BArF^-$ **III-2f** et le CuMes en présence d'éthylène nécessite d'être chauffée à 40°C pendant 4 h pour former des produits de couplage. La RMN a montré les mêmes produits de couplage que sans éthylène ce qui signifie que l'éthylène ne s'insère pas dans la liaison Cu–C. La quantification des produits obtenus (par RMN ^{31}P) a montré la même répartition qu'avec le ligand *péri*-iodonaphthyle phosphine **III-1**. Les mêmes ont été réalisés avec les oléfines styrène et norbornène et ont montré les mêmes résultats.

En conclusion, ces résultats nous ont appris que la formation d'un complexe de cuivre(III) ne semble pas être freinée par l'étape d'addition oxydante mais que l'étape d'élimination réductrice est trop favorisée avec l'utilisation du ligand (P,C)naphthalène. De manière intéressante, il semblerait que l'élimination réductrice P–C soit favorisée malgré la tension de cycle du produit obtenu. En revanche, cette élimination réductrice peut être défavorisée dans le cas où une élimination réductrice C–C est possible (cas des organocuivres). Ainsi le ligand 8-halogénonaphthyl-1-phosphine ne semble pas être le meilleur choix pour la stabilisation d'un complexe organométallique de cuivre(III) contrairement aux résultats obtenus avec l'or.

3. Stratégie d'obtention du complexe de cuivre(III) avec le ligand de type (N,C)

Il est important de noter que les résultats expérimentaux décrits dans les parties 3)i et 3)ii. ont été réalisés dans le cadre de la thèse du Dr Charlie Blons. Mon projet s'est inscrit dans la continuité de ces résultats par utilisation de la benzoquinoline (partie 3)iii.) dans le but de stabiliser un complexe de cuivre(III).

i. Echange d'halogènes

Les calculs DFT mentionnés ci-dessus (cf partie 1.) ont montré que le ligand *péri*-iodonaphthylamine est un bon candidat pour les tests de réactivité visant à générer un complexe (N,C)cyclométallé de cuivre(III). En comparaison avec le ligand *péri*-iodonaphthylphosphine, l'élimination réductrice conduisant à la formation d'un ammonium cyclique à quatre chaînons est défavorisée en raison de la taille de l'azote (plus petit que le phosphore) et de la longueur des liaisons N–C (plus courtes que les liaisons P–C) (Schéma 32).

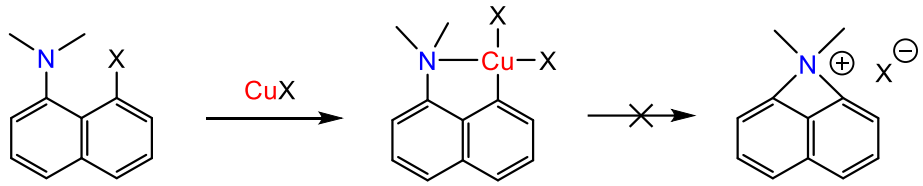


Schéma 32 : Stratégie pour l'obtention d'un complexe (N,C)$Cu^{III}X_2$ sans former d'ammonium.

Le ligand 8-iodonaphthyl-1-diméthylamine **III-37** a donc été mis en présence d'un équivalent de précurseur de cuivre (CuI ou $(CuI)_4.3[SMe_2]$) dans le dichlorométhane-d_2 à température ambiante (Schéma 33). Etrangement, aucune réactivité n'a été constatée même en chauffant à reflux. La RMN ^1H n'a révélée aucun déplacement des signaux NMe_2, ce qui signifie qu'il n'y a pas eu de coordination de l'azote sur le cuivre.

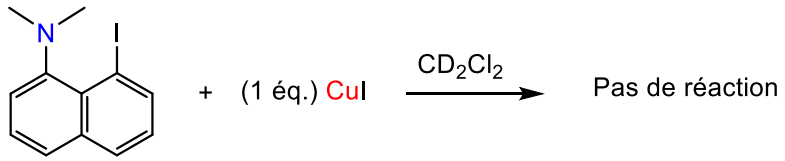


*Schéma 33 : Réaction de l'amine **III-37** avec le CuI.*

En revanche, la réaction d'un équivalent de $CuBr.SMe_2$ sur le ligand aminé **III-37** dans le dichlorométhane-d_2 a conduit lentement à l'obtention d'une nouvelle espèce (16 h, à 25°C) (Schéma 34). Le suivi de la réaction par RMN ^1H a montré que cette nouvelle espèce présentait les mêmes multiplicités que le ligand de départ. De plus, le signal du précurseur $CuBr.SMe_2$ a progressivement diminué au profit d'un signal correspondant au SMe_2 libre. Au cours de la réaction un précipité blanc apparait qui peut être attribué au CuI. A la fin de la réaction, les analyses par RMN (^1H, ^{13}C) et MS ont permis d'identifier la nouvelle espèce comme étant l'analogue *péri*-bromé de l'amine **III-37** de départ. Aucun intermédiaire n'a pu être observé par RMN au cours de la réaction.

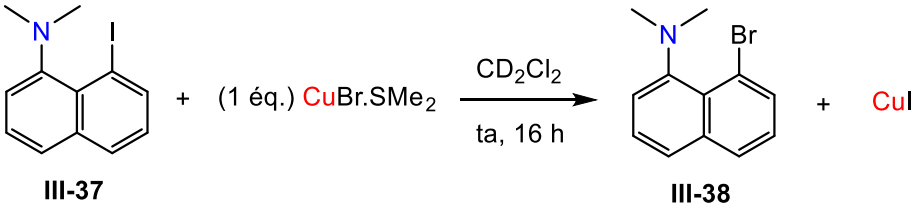


*Schéma 34 : Réactivité de l'amine **III-37** avec $CuBr.SMe_2$.*

Cette nouvelle réactivité avec le ligand (N,C) rappelle fortement l'échange d'halogène observé par le groupe de X. Ribas avec les macrocycles monoarylés[44] (cf Chapitre II partie 3. ii.). Cela nous a permis de postuler un mécanisme Cu^{I} / Cu^{III} pour cette réaction (Schéma 35). Tout d'abord, le cuivre se coordine sur l'amine **III-37**, puis une addition oxydante sur la liaison C_{aryle}–I permet d'obtenir le complexe de cuivre(III) qui peut se réarranger pour subir une élimination réductrice C_{aryle}–Br afin de former le produit **III-38**.

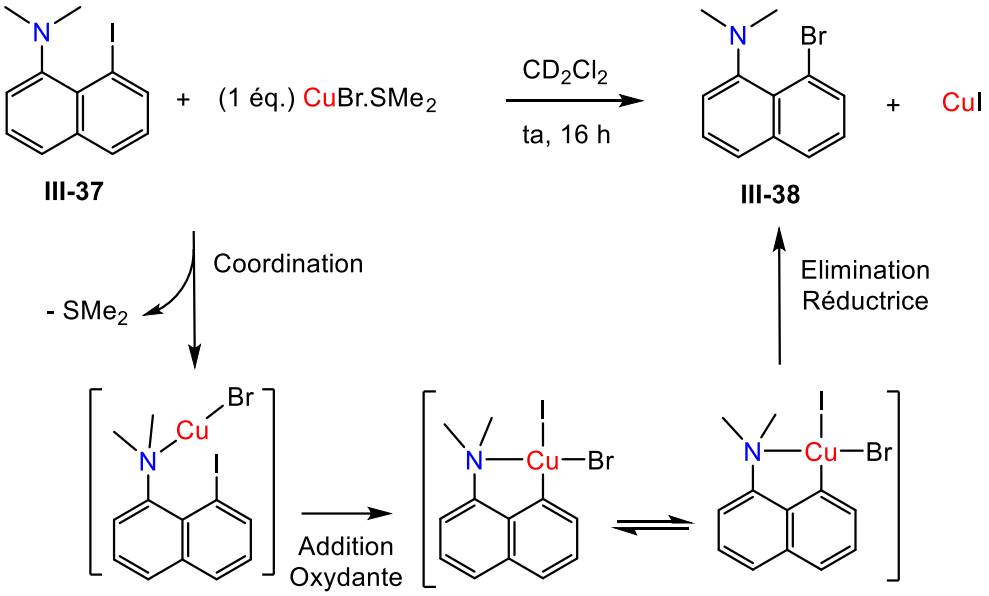


Schéma 35 : Mécanisme postulé pour l'échange d'halogène iode / brome passant par un intermédiaire cuivre(III).

Lors de son étude sur l'échange d'halogènes catalysé au cuivre, le groupe de X. Ribas a mis au point des conditions catalytiques (cf Chapitre II partie 3. ii.)[45,46] et nous avons décidé de nous baser sur ses conditions. Ainsi, après optimisation du processus, le ligand 8-iodonaphthyl-1-dimethylamine **III-37** a été mis en présence de 5 mol% de $CuBr.SMe_2$ et d'un excès d'une source de bromure (NBu_4Br) dans l'acétonitrile deutéré. Après 21 h à 60°C, l'amine *péri*-bromée **III-38** a pu être synthétisée avec 76% de rendement (Schéma 36). Cette réactivité n'a pas été optimisée mais constitue une preuve de concept de la possibilité d'une catalyse au cuivre(III) avec un ligand bidente de type (N,C).

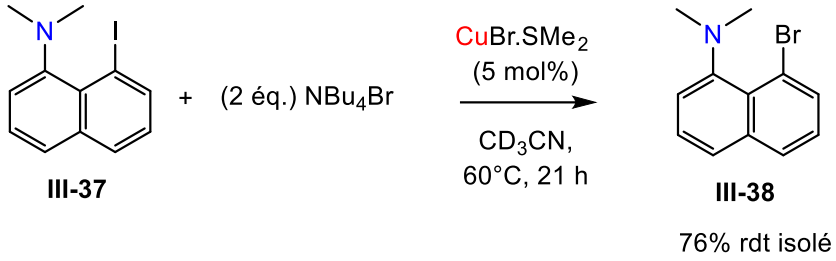


Schéma 36 : Réaction d'échange d'halogène catalytique

Ces observations montrent la facilité de l'addition oxydante C_{aryle}–I sur un cuivre(I) mais également la facilité de l'élimination réductrice C_{aryle}–Br ce qui signifie que l'intermédiaire de cuivre(III) possède une faible stabilité cinétique.

ii. Réactivité avec des organocuivres

De même que pour le ligand analogue phosphoré, la réactivité du ligand *péri*-iodonaphthylamine **III-37** avec les organocuivres (Cy_3P–Cu–Me et CuMes) a été étudiée. Les tests ont été effectués dans les mêmes conditions que précédemment (dichlorométhane-d_2, à 25°C) et ont également conduit à l'obtention de produits de couplage. Malgré des réactions plus lentes et plus propres qu'avec le ligand phosphoré, aucun intermédiaire de cuivre(III) n'a été observé. En revanche, le même type de produits de couplage **III-38, III-39, III-34** et **III-35** est identifié par analyse RMN ^{1}H et GC-MS (Schéma 37).

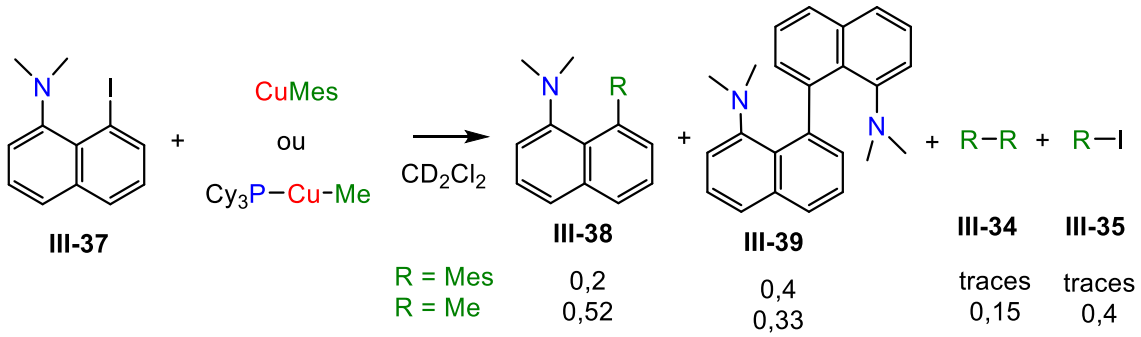


*Schéma 37 : Réactivité du ligand **III-16** avec les organocuivres.*

La formation des produits de couplage **III-38, III-39** et **III-35** permet de postuler un mécanisme faisant intervenir un complexe de cuivre(III). En effet, nous pouvons supposer que la coordination de l'organocuivre sur l'amine entraine l'addition oxydante de la liaison C_{aryle}–I afin d'obtenir l'intermédiaire **III-40** qui peut s'isomériser puis subir une élimination réductrice entrainant la formation du produit **III-38** ou du produit **III-35**. Dans ce dernier cas, nous formons également

un intermédiaire cuivre(I) **III-41** qui peut se disproportionner pour donner le produit d'homocouplage **III-39** (Schéma 38). Cette théorie est soutenue par le groupe de Van Koten qui a déjà synthétisé le complexe **III-41** (sous forme d'agrégats) et qui a montré qu'il se décomposait thermiquement par disproportionnation pour former le composé **III-39**.[47]

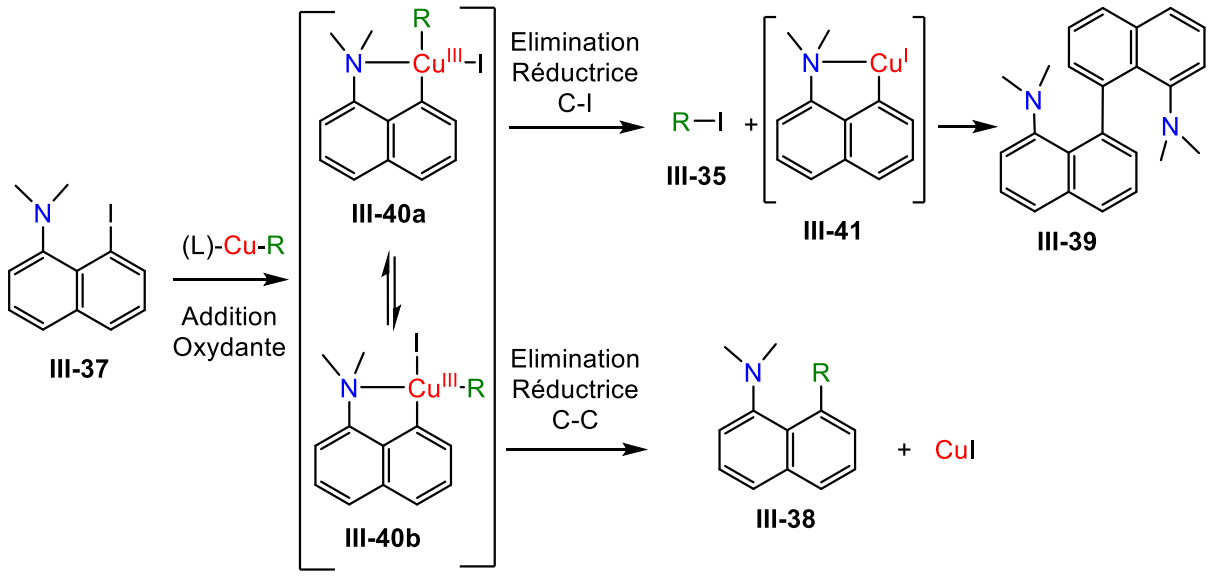


*Schéma 38 : Mécanisme postulé pour la réaction de l'amine **III-37** vis-à-vis des organocuivres.*

Comme pour le ligand *péri*-iodonaphthylphosphine **III-1**, nous constatons que l'addition oxydante avec des précurseurs de cuivre(I) n'est pas l'étape limitante et que l'élimination réductrice se fait également très facilement. De manière intéressante, l'élimination réductrice N–C qui conduirait à l'ammonium de façon analogue au phosphonium n'a pas lieu (tension de cycle). Seules des éliminations réductrices C–C et C–I sont observées.

iii. Utilisation d'un ligand (N,C) plus rigide : la benzoquinoline

Dans l'optique de défavoriser l'élimination réductrice qui conduit à la formation de produits de couplage et empêche l'observation de complexe de cuivre(III), nous avons estimé qu'il était possible de modifier la structure du ligand dans le but de le rendre plus rigide et avec un atome d'azote plus donneur. Dans cette optique, le ligand type 10-halogénobenzo[*h*]quinoléine a été considéré, ce dernier ayant précédemment permit au groupe de Ribas de former un complexe d'or(III) **III-42** par addition oxydante (Schéma 39).[48]

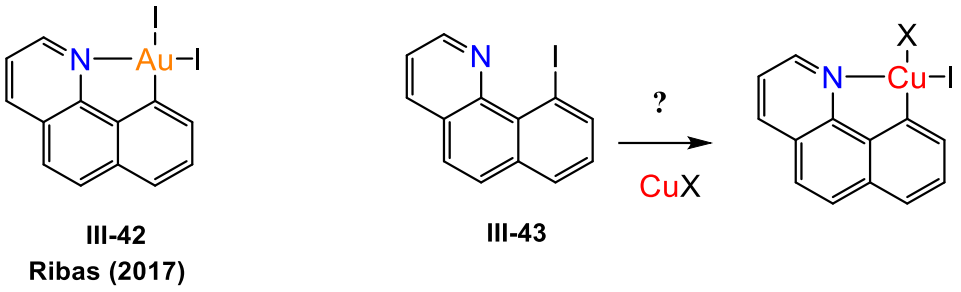


*Schéma 39 : Synthèse du complexe d'or(III) **III-42** par Ribas et nouvelle stratégie avec les ligands benzo[h]quinoléine.*

Premièrement des calculs DFT ont été réalisés afin de savoir si la réaction d'addition oxydante est envisageable dans notre cas. L'addition oxydante du précurseur CuI sur la 10-iodobenzo[*h*]quinoléine **III-43** a montré une barrière d'activation de seulement 7,7 kcal/mol mais un processus quasi thermoneutre (ΔG = 4,0 kcal/mol) (Schéma 40). Ceci nous permet ainsi d'envisager ce ligand pour notre étude.

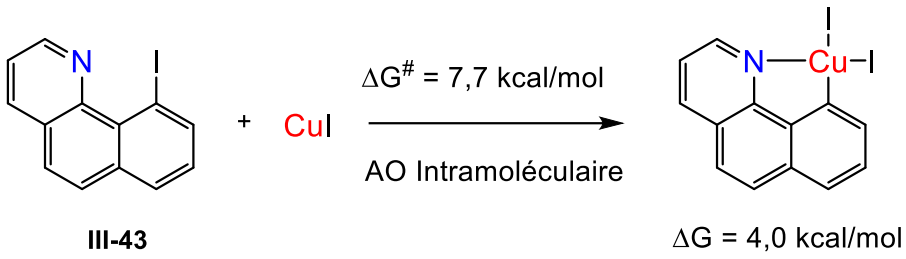


Schéma 40 : Faisabilité du processus d'addition oxydante étudiée par calculs théoriques.

Pour commencer, la benzoquinoline iodée **III-43** est mise en présence d'un équivalent de $CuBr.SMe_2$ dans le dichlorométhane-d_2 à température ambiante (Schéma 41). Le suivi de la réaction par RMN ^1H montre la formation lente (> 24 h, à température ambiante) du composé **III-44** par échange d'halogène. Bien qu'aucun intermédiaire de cuivre(III) n'ait été observé, il est tout à fait envisageable de postuler un mécanisme d'addition oxydation / élimination réductrice comme dans le cas des ligands (P,C).

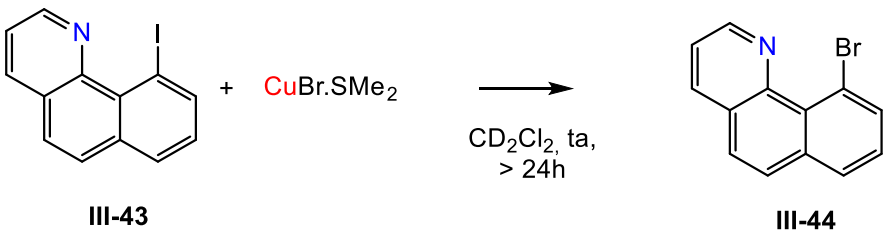


*Schéma 41 : Réaction entre un équivalent de $CuBr.SMe_2$ et un équivalent de **III-43**.*

De même que pour les ligands (N,C) et (P,C) décrits ci-dessus, les tests de réactivité ont été réalisés avec les organocuivres (PCy_3–Cu–Me et Cu–Mes) dans le but de stabiliser un potentiel

complexe de cuivre(III). Ainsi le ligand **III-43** est mis à réagir avec un équivalent de PCy_3–Cu–Me dans le dichlorométhane-d_2, à température ambiante (Schéma 42). La conversion complète des réactifs de départ est observée en 5 min. L'analyse RMN ^{1}H ainsi que la GC-MS ont permis d'identifier les produits formés. Il s'agit du produit de couplage C_{aryle}–Me **III-45** et du produit d'homocouplage C_{aryle}–C_{aryle} **III-46**. En revanche, aucun intermédiaire de cuivre(III) n'a pu être observé même à basse température. Les mêmes tests ont donc été réalisés en présence d'oléfines (éthylène, styrène ou norbornène). Dans tous les cas, la réaction est terminée après 5 min à température ambiante et les mêmes produits de couplages **III-44** et **III-45** ont été observés, sans possibilité de distinguer un complexe de cuivre(III).

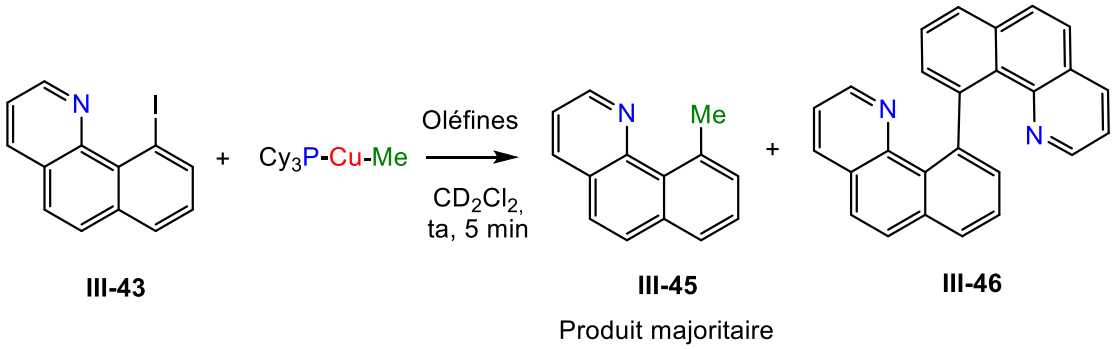


*Schéma 42 : Réactivité du ligand **III-43** avec l'organocuivre PCy_3–Cu–Me en présence ou non d'oléfines.*

Par la suite, le ligand 10-iodobenzo[*h*]quinoléine **III-43** est mis à réagir avec un équivalent du précurseur Cu–Mes dans le dichlorométhane-d_2 à température ambiante (Schéma 43). Après 5 min, l'analyse RMN ^{1}H montre la conversion totale des deux réactifs au profit de la formation des produits de couplage **III-47**, **III-48** et **III-49** identifiés par GC/MS et RMN ^{1}H. Une fois encore, aucun intermédiaire n'a pu être observé. Les tests se sont ensuite déroulés en présence d'oléfines (éthylène, styrène ou norbornène) mais ont donné les mêmes résultats que précédemment.

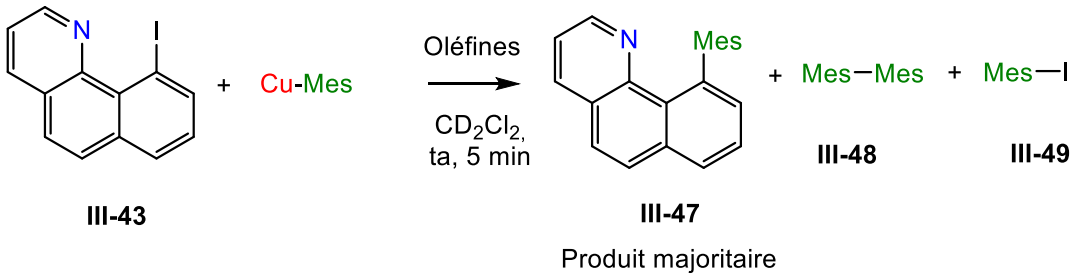


Schéma 43 : Réactivité du ligand III-43 avec l'organocuivre Cu–Mes en présence ou non d'oléfines.

Malgré la rigidité et le caractère plus donneur de la benzoquinoline iodée **III-43**, l'élimination réductrice C–C ou C–I n'a pas pu être évitée même à basse température.

4. Conclusion et Perspectives

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à synthétiser un complexe de cuivre(III) stabilisé par un ligand bidente de type (P,C) ou (N,C). Pour cela, nous avons tout d'abord pensé à former le complexe d'intérêt par addition oxydante intramoléculaire aidée d'une assistance chélate (transposition de la chimie de l'or). Dans le cas du ligand (P,C) nous avons constaté la formation de phosphoniums cycliques *péri*-pontés par élimination réductrice P–C (même en changeant de substituants ou grâce à des études basse température). En outre, la génération originale de ces composés phosphorés nous a incité à développer leur synthèse (conditions catalytiques, activation de liaisons C_{aryle}–X moins réactives) mais aussi leur réactivité avec l'or (addition oxydante P–C directe et processus réversible d'addition oxydante / élimination réductrice au cuivre).

Les ligands (N,C) ont également été envisagés pour former un complexe de cuivre(III) mais l'élimination réductrice ne semble pas évitable dans ce cas non plus, même avec un ligand plus donneur et plus rigide. Mais il s'agit cette fois d'une élimination réductrice C–X (échange d'halogène).

Pour finir, l'usage des organocuivres(I) avec les ligands (P,C), (N,C) mais aussi avec les phosphoniums a été considéré dans l'idée d'obtenir un complexe de cuivre(III) porteur d'un groupement R. Cette stratégie a finalement conduit à la formation de produits de couplage. La présence d'oléfines n'ayant pas permis d'intercepter un intermédiaire. Les oléfines ont d'ailleurs été spectatrices des réactions puisqu'aucun produit issu d'une β-H élimination n'a été identifié.

L'enjeu principal pour la suite est de stabiliser suffisamment les intermédiaires organométalliques de cuivre(III) afin de pouvoir envisager leur réactivité en présence d'éthylène. Dans le cas des ligands *péri*-iodonaphthylphosphine et *péri*-iodonaphthylamine, les perspectives concernent principalement leur réactivité avec des organocuivres Cu–R plus encombrés (R = néopentyle ou méthyltriméthylsilyle) permettant potentiellement de défavoriser l'élimination réductrice et ainsi mieux stabiliser l'intermédiaire cuivre(III).

Une autre perspective concernant les ligands *péri*-iodonaphthylamine et de réaliser les tests de réactivité avec les organocuivres en présence d'oléfines. Les réactions du ligand (N,C) **III-37** avec les organocuivres étant plus lentes que celles avec le ligand (P,C) **III-1**, nous pouvons supposer que l'insertion d'une oléfine serait favorisée par rapport à l'élimination réductrice C–C ou C–I.

5. Computational details

All calculations were performed using the Gaussian 09 package,[a] the B3PW91 hybrid functional[b] and the B97D Grimme's functional.[c] The copper and iodine atoms were described with the relativistic electron core potential SDD and associated basis set.[d] Copper atom was augmented by a set of f-orbital polarization functions.[e] The 6-31G** basis set were employed for all other atoms. All stationary points involved were fully optimized. 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)[f] calculations. All the geometrical structures were plotted with CYLview.[g] [h]

[a] Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.

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

[c] Grimme, S. J. Comput. Chem. **2006**, *27*, 1787.

[d] D. Andrae, U. Häussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123; b) M. Dolg, *Modern Methods and Algorithm of Quantum Chemistry, Vol. 1* (Ed.: J. Grotendorst), John von Neuman Institute for Computing, Jülich (Germany), **2000**, pp. 479–508.

[e] A. W. Ehlers, M. Biihme, S. Dapprich, A. Gobbi, A. Hijllwarth, V. Jonas, K. F. Kiihler, R. Stegmann, A. Veldkamp, G. Frenking, *Chem. Phys. Letters* **1993**, *208*, 111.

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

[g] C.Y. Legault, CYLview, 1.0b, Université de Sherbrooke, **2009** (http://www.cylview.org).

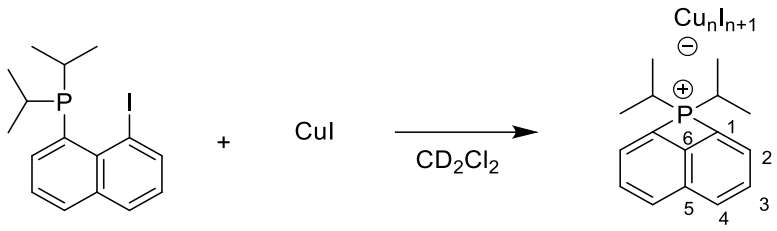
[h]

Partie Expérimentale

i. General remarks

The starting materials 1-Iodo-8-diisopropylphosphinonaphthalene **III-1**,[49] 1-iodo-8-*N*,*N*-isopropyldiazaphospholidinonaphthalene **III-21**,[50] 1-iodo-8-diphenylphosphinonaphthalene **III-23**,[38] 1-bromo-8-diisopropylphosphinonaphthalene **III-26**, 1-chloro-8-diisopropylphosphinonaphthalene **III-27**,[49] (P,C)-cyclometallated gold(III) di-iodide complex **III-3**,[1] dimethylsulfide gold bromide,[51] PCy_3-Cu-Me,[41] CuMes,[42] 1-iodo-8-dimethylaminonaphthalene,[52] and 10-iodobenzo[*h*]quinoléine **III-43**[48] were prepared according to the reported procedures.

*ii. Synthesis of phosphonium **III-2a***



In a J. Young valve NMR tube, CuI (7.7 mg, 0.041 mmol) was suspended in 0.3 mL of CD_2Cl_2 and a solution of 1-iodo-8-diisopropylphosphinonaphthalene (15.0 mg, 0.041 mmol) in 0.3 mL of CD_2Cl_2 was subsequently added. Color evolved from light yellow to light orange within a few minutes with persistence of a white precipitate. NMR analysis revealed complete conversion to the phosphonium species. After a night in the NMR tube, the phosphonium salt crystallized spontaneously in CD_2Cl_2 with $Cu_6I_7^-$ as the counter-anion, affording suitable crystals for X-ray diffraction analysis.

^{1}H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 8.21-8.15 (m, 4H, $H_{2\&4}$), 7.88 (dt, $^4J_{PH}$ = 8.5 Hz, $^3J_{HH}$ = 6.5 Hz, 2H, H_3), 4.20-4.03 (m, 2H, CH*i*Pr), 1.45 (d, $^3J_{PH}$ = 20.8 Hz, 6H, CH_3*i*Pr), 1.42 (d, $^3J_{PH}$ = 20.9 Hz, 6H, CH_3*i*Pr);

^{13}C{^{1}H} NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ 151.8 (s, C_6), 131.8 (d, $^1J_{PC}$ = 11.9 Hz, C_3), 129.6 (d, $^2J_{PC}$ = 3.7 Hz, C_2), 128.8 (s, C_4), 127.3 (d, $^2J_{PC}$ = 13.9 Hz, C_5), 124.1 (d, $^2J_{PC}$ = 80.4 Hz, C_1), 27.7 (d, $^2J_{PC}$ = 26.0 Hz, CH*i*Pr), 18.1 (d, $^2J_{PC}$ = 1.8 Hz, CH_3*i*Pr);

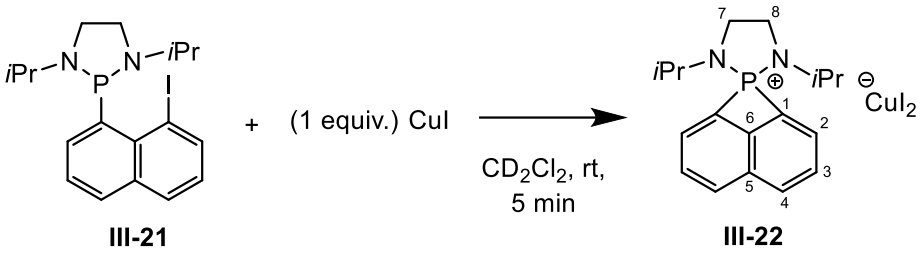
^{31}P{^{1}H} NMR (121 MHz, CD_2Cl_2): δ 117.6.

HRMS (ESI+): calcd for $[M]^+ = C_{16}H_{20}P^+$: 243.1303. Found: 243.1310;

HRMS (ESI-): calcd for $[M]^- = I^-$: 126.9046. Found: 126.9053. Calcd for $[M]^- = CuI_2^-$: 316.7385. Found: 316.7386. Calcd for $[M]^- = Cu_2I_3^-$: 506.5726. Found: 506.5729.

Elemental Analysis: calcd for $C_{16}H_{20}CuI_2P$: C 34.28, H 3.60. Found: C 34.71, H 3.12.

*iii. Synthesis of phosphonium **III-22***



III-21 **III-22**

In a J Young valve NMR tube CuI (6.7 mg, 0.035 mmol) was suspended in 0.3 mL of CD_2Cl_2 and a solution of 1-iodo-8-*N*,*N*-isopropyldiazaphospholidinonaphthalene **III-21** (15.0 mg, 0.035 mmol) in 0.3 mL of CD_2Cl_2 was added. Color evolved from light yellow to colorless within a few minutes along with consumption of CuI. NMR analysis revealed complete conversion to the phosphonium **III-22**.

^{1}H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ 8.28 (dd, 2H, $^3J_{HH}$ = 8.3 Hz, J_{PH} = 5.3 Hz, H_4), 8.11 (dd, 2H, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, J_{PH} = 14.0 Hz, H_2), 8.03-7.92 (m, 2H, H_3) 3.94 (s, 2H, $H_{7\ or\ 8}$), 3.92 (s, 2H, $H_{7\ or\ 8}$), 3.38-3.27 (m, 2H, CH*i*Pr), 1.22 (d, 12H, $^3J_{HH}$ = 6.7 Hz, CH_3*i*Pr);

^{13}C{^{1}H} NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ 153.7 (d, $^3J_{PC}$ = 12.7 Hz, C_6), 139.0 (d, $^1J_{PC}$ = 104.7 Hz, C_1), 132.8 (d, $^2J_{PC}$ = 15.2 Hz, C_3), 129.5 (d, J_{PC} = 4.9 Hz, C_2), 127.9 (d, $^3J_{PC}$ = 23.1 Hz, C_5), 127.2 (s, C_4), 47.0 (d, $^2J_{PC}$ = 8.0 Hz, CH*i*Pr), 42.5 (d, $^2J_{PC}$ = 7.2 Hz, $C_{7\ \&\ 8}$), 20.9 (d, $^3J_{PC}$ = 3.5 Hz, CH_3*i*Pr);

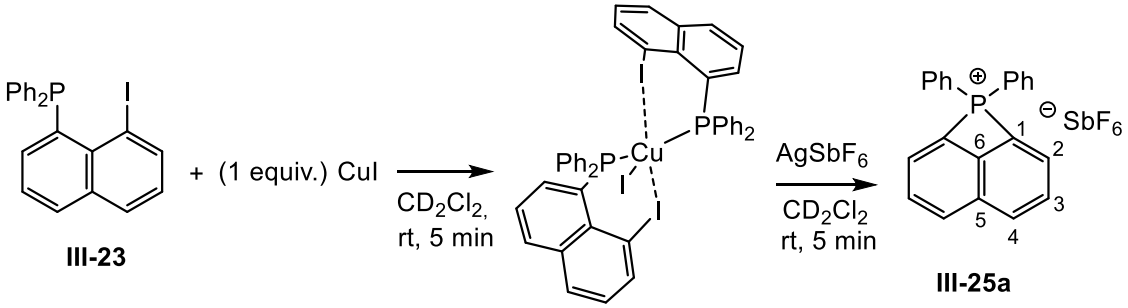
^{31}P{^{1}H} NMR (202 MHz, CD_2Cl_2): δ 53.9.

HRMS (DCI-CH_4): calcd for $[M]^+ = C_{18}H_{24}N_2P^+$: 299.1677. Found: 299.1675;

HRMS (DCI-CH_4): calcd for $[M]^- = CuI_2^-$: 316.7386. Found: 316.7387.

*iv. Synthesis of phosphoniums **III-25a** and **III-25b***

Procedure for III-25a:



III-23 **III-24a** **III-25a**

Preparative manipulation: In a glove-box, a vial was charged with CuI (43.5 mg, 0.228 mmol). A solution of 1-iodo-8-diphenylphosphinonaphthalene **III-23** (100.0 mg, 0.228 mmol) in 3.5 mL of CH_2Cl_2 was added and the mixture was stirred for 5 minutes during which a pale yellow precipitate appeared. $AgSbF_6$ (78.4 mg, 0.228 mmol) was then added to the mixture and stirring was continued for another 5 minutes with the persistence of the white precipitate. Filtration over a Celite® pad and evaporation of the solvent afforded compound **III-25a** as a beige powder (85.0 mg, 68%).

For **III-24a**: [**HRMS (ESI+)**: calcd for $[M\text{-}I]^+ = C_{44}H_{32}P_2CuI_2^+$: 938.9365. Found: 938.9367.

For **III-25a**: **MP:** 138 °C;

^{1}H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ 8.32 (dd, $^3J_{HH}$ = 8.5 Hz, J_{PH} = 4.3 Hz, 2H, H_4), 8.13 (dd, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, J_{PH} = 11.3 Hz, 2H, H_2), 8,01 (ddd, $^3J_{HH}$ = 8.5 Hz, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, $^4J_{PH}$ = 7.1 Hz, 2H, H_3), 7.95-7.90 (m, 6H, $H_{ortho\ Ph}$ + $H_{para\ Ph}$), 7.77-7.72 (m, 4H, $H_{meta\ Ph}$);

^{13}C{^{1}H} NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ 153.0 (s, C_6), 137.2 (d, $^4J_{PC}$ = 3.4 Hz, $C_{para\ Ph}$), 133.8 (d, $^2J_{PC}$ = 13.2 Hz, $C_{ortho\ Ph}$), 132.6 (d, $^3J_{PC}$ = 13.9 Hz, C_3), 131.0 (d, $^4J_{PC}$ = 13.8 Hz, $C_{meta\ Ph}$), 130.7 (d, J_{PC} = 4.1 Hz, C_2), 128.6 (d, $^3J_{PC}$ = 16.0 Hz, C_5), 128.4 (d, $^3J_{PC}$ = 92.9 Hz, C_1), 126.9 (s, C_4), 118.5 (d, $^1J_{PC}$ = 70.2 Hz, C_{ipso});

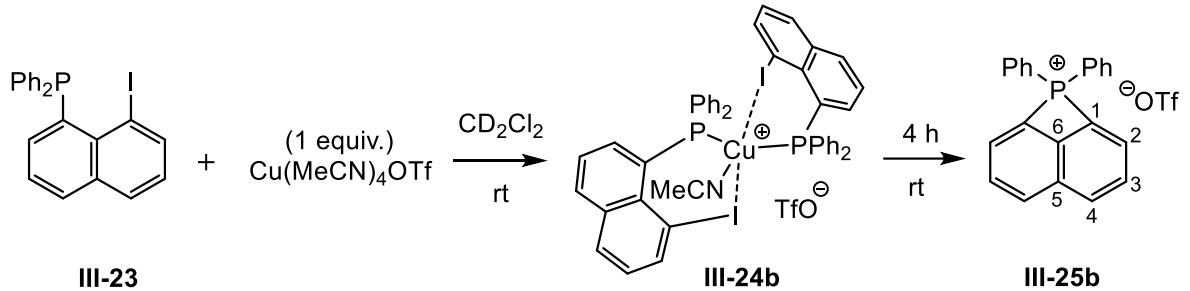
^{31}P{^{1}H} NMR (202 MHz, CD_2Cl_2): δ 71.8;

HRMS (DCI-CH_4): calcd for $[M]^+ = C_{22}H_{16}P^+$: 311.0990. Found: 311.0990;

HRMS (ESI-): calcd for $[M]^- = SbF_6^-$: 234.8942. Found: 234.8944;

Elemental Analysis: calcd for $C_{22}H_{16}F_6PSb$: C 48.30, H 2.95. Found: C 47.73, H 2.49.

Procedure III-25b:



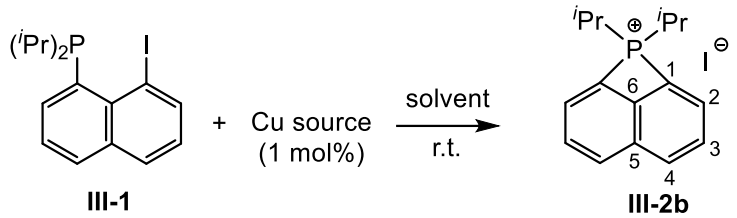
III-23 **III-24b** **III-25b**

NMR experiment: In a J Young valve NMR tube, $Cu(MeCN)_4OTf$ (12.9 mg, 0.034 mmol) was suspended in 0.3 mL of CD_2Cl_2 and a solution of 1-iodo-8-diphenylphosphinonaphthalene **III-23** (15.0 mg, 0.034 mmol) in 0.3 mL of CD_2Cl_2 was added. After a few minutes, ^{31}P NMR analysis revealed formation of a single species in solution (δ -7.5 ppm, complex **III-24b**). This was accompanied by the formation of a white crystalline material. This species gradually evolved to phosphonium **III-25b** after 4 h at room temperature.

HRMS (ESI-): calcd for $[M]^- = CF_3SO_3^-$: 148.9520. Found: 148.9522.

^1H and ^{31}P spectra of **III-25b** are similar to those of **III-25a** (see above).

*v. Synthesis of phosphonium **III-2b***



III-1 **III-2b**

Conditions A *(Table 1, entry 3)***:** In a glove-box, $Cu(MeCN)_4OTf$ (1.2 mg, 0.0031 mmol) was suspended in 2 mL of THF and a solution of 1-iodo-8-diisopropylphosphinonaphthalene **III-2b** (113.0 mg, 0.31 mmol) in 1 mL of THF was added. Color evolved from light yellow to red within a few minutes. A white precipitate appeared during the reaction corresponding to the phosphonium **III-2b**. NMR analysis revealed complete conversion to the phosphonium species after 30 min. The precipitated solid was filtered and dried. The solution was concentrated to dryness *in vacuo*. The residue was washed with 1 mL of THF. The 2 crops were combined and dried to obtain a light yellow solid (101 mg, 89 %).

Conditions B *(Table 1, entry 4)***:** In a glove-box, CuI (0.5 mg, 0.0027 mmol) was suspended in 2.0 mL of MeCN and a solution of 1-iodo-8-diisopropylphosphinonaphthalene **III-1** (100.0 mg, 0.27 mmol) in 3.0 mL of MeCN was added. Color evolved from light yellow to red within a few seconds. NMR analysis revealed complete conversion to the phosphonium **III-2b** after 5 min. Volatiles were removed *in vacuo*. The crude product was washed with 2.0 mL of THF, filtrated and dried to obtain a light yellow solid (91 mg, 91 %).

MP : 216 °C.

^{1}H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 8.22 (dd, J_{PH} = 9.0 Hz, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, 2H, H_4), 8.13 (dd, J_{PH} = 8.5 Hz, $^3J_{HH}$ = 3.8 Hz, 2H, H_2),7.85 (dt, J_{PH} = 8.5 Hz, $^3J_{HH}$ = 6.5 Hz, 2H, H_3), 4.27 (d hept, $^2J_{PH}$ = 9.5 Hz, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, 2H, CH*i*Pr), 1.41 (dd, $^3J_{PH}$ = 21.0 Hz, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, 12H, CH_3*i*Pr);

^{13}C{^{1}H} NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): δ 151.5 (s, C_6), 131.4 (d, $^1J_{PC}$ = 11.7 Hz, C_3), 129.2 (d, $^2J_{PC}$ = 3.5 Hz, C_2), 128.9 (s, C_4), 127.1 (d, $^2J_{PC}$ = 14.3 Hz, C_5), 126.0 (d, $^2J_{PC}$ = 82.1 Hz, C_1), 29.3 (d, $^2J_{PC}$ = 28.9 Hz, CH*i*Pr), 18.3 (d, $^2J_{PC}$ = 1.5 Hz, CH_3*i*Pr);

^{31}P{^{1}H} NMR (121 MHz, CD_2Cl_2): δ 117.5.

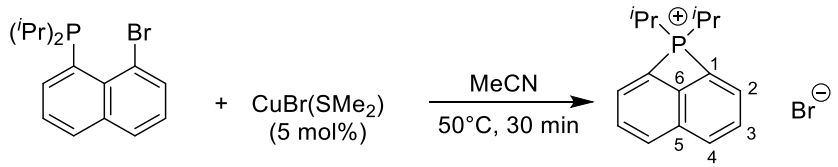
HRMS (ESI+): calcd for $[M]^+ = C_{16}H_{20}P^+$: 243.1303. Found: 243.1310;

HRMS (ESI-): calcd for $[M]^- = I^-$: 126.9050. Found: 126.9046.

Elemental Analysis: calcd for $C_{16}H_{20}PI$: C 51.91, H 5.45. Found: C 52.07, H 5.57.

ICP-MS: calcd 1706 ppm (based on 1 mol% CuI_2^- in **III-2b**), found: 1865 ppm.

*vi. Synthesis of phosphonium **III-2c***



III-26 **III-2c**

1-bromo-8-diisopropylphosphinonaphthalene **III-26** (100.0 mg, 0.309 mmol) was suspended in 7 mL of MeCN and a solution of $CuBr(SMe_2)$ (2.8 mg, 0.0155 mmol) in 2 mL of MeCN was added. Color evolved from light yellow to orange and NMR analysis revealed complete conversion to the phosphonium **III-2c** after 30 min at 50°C. Volatiles were removed under *vacuo*. The crude product was washed with 3 mL of THF, filtered and dried to afford a beige solid (82.7 mg, 82 %).

MP : 202 °C.

^{1}H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 8.15 (dd, J_{PH} = 9.0 Hz, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz 2H, H_4), 8.09 (dd, J_{PH} = 8.4 Hz, $^3J_{HH}$ = 8.4 Hz, 2H, H_2), 7.81 (dt, J_{PH} = 8.5 Hz, $^3J_{HH}$ = 6.5 Hz, 2H, H_3), 4.18 (hept d, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, $^2J_{PH}$ = 3.7 Hz, 2H, CH*i*Pr), 1.38 (dd, $^3J_{PH}$ = 20.15 Hz, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, 12H, CH_3*i*Pr);

^{13}C{^{1}H} NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ 151.8 (d, J_{PC} = 4.1 Hz, C_6), 131.3 (d, J_{PC} = 11.4 Hz, C_3), 128.8 (d, J_{PC} = 3.7 Hz, C_2), 128.7 (s, C_4), 127.5 (d, J_{PC} = 83.2 Hz, C_1), 127.1 (d, J_{PC} = 14.9 Hz, C_5), 29.8 (d, $^1J_{PC}$ = 30.3 Hz, CH*i*Pr), 18.2 (d, $^2J_{PC}$ = 1.3 Hz, CH_3*i*Pr);

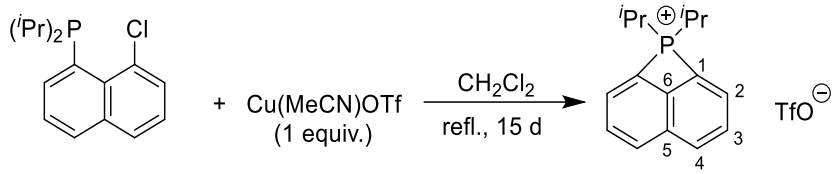
^{31}P{^{1}H} NMR (121 MHz, CD_2Cl_2): δ 113.9.

HRMS (ESI+): calcd for $[M]^+ = C_{16}H_{20}P^+$: 243.1303. Found: 243.1314;

MS (DCI-NH_3): calcd for $[^{79}Br]^-$ = 78.92 (100%); for $[^{81}Br]^-$ = 80.92 (97.3%). Found: 79.0 (95%); 81.0 (100%).

Elemental Analysis: calcd for $C_{16}H_{20}PBr$: C 59.46, H 6.24. Found: C 59.86, H 6.58.

*vii. Synthesis of phosphonium **III-2d***



III-27 **III-2d**

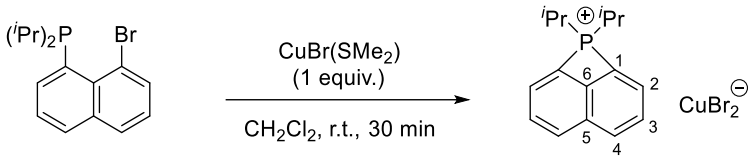
NMR experiment: In a J. Young valve NMR tube, $Cu(MeCN)_4OTf$ (20.3 mg, 0.0538 mmol) was suspended in 0.3 mL of CH_2Cl_2 and a solution of 1-chloro-8-diisopropylphosphinonaphthalene **III-27** (15.0 mg, 0.0538 mmol) in 0.3 mL of CH_2Cl_2 was added. After 15 days of reflux in CH_2Cl_2, ^{31}P NMR spectroscopy revealed complete conversion to the phosphonium **III-2d**.

^{1}H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 8.15 (dd, J_{PH} = 8.4 Hz, $^3J_{HH}$ = 3.7 Hz, 2H, H_4), 8.01 (dd, J_{PH} = 9.2 Hz, $^3J_{HH}$ = 6.9 Hz, 2H, H_2), 7.87 (m, 2H, H_3), 3.57 (d hept, $^2J_{PH}$ = 7.1 Hz, $^3J_{HH}$ = 1.8 Hz, 2H, CH*i*Pr), 1.40 (d, $^3J_{PH}$ = 20.7 Hz, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, 12H, CH_3*i*Pr);

^{31}P{^{1}H} NMR (121 MHz, CD_2Cl_2): δ 118.2.

HRMS (ESI-): calcd for $[M]^- = CF_3SO_3^-$: 148.9520 Found : 148.9519.

*viii. Synthesis of phosphonium **III-2e***



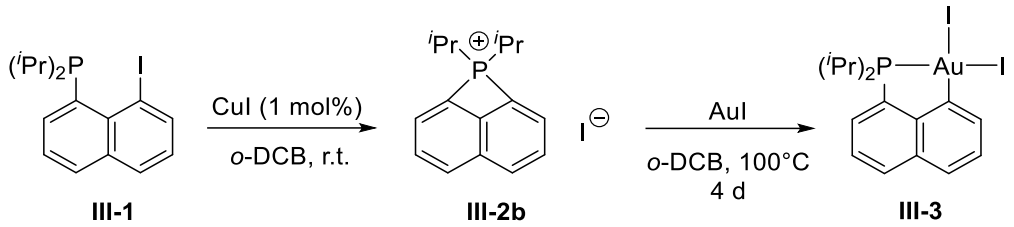
III-26 **III-2e**

NMR experiment: In a J. Young valve NMR tube, $CuBr(SMe)_2$ (9.5 mg, 0.0464 mmol) was suspended in 0.3 mL of CH_2Cl_2 and a solution of 1-bromo-8-diisopropylphosphinonaphthalene **III-26** (15.0 mg, 0.0464 mmol) in 0.3 mL of CH_2Cl_2 was added. Color evolved from yellow to light yellow within a few minutes. NMR analysis revealed complete conversion to the phosphonium species in 30 min at room temperature.

Analytical data were consistent with those previously reported for **III-2c**.

HRMS (ESI-): calcd for $[M]^- = CuBr_2^-$: 222.7643. Found: 222.7648;

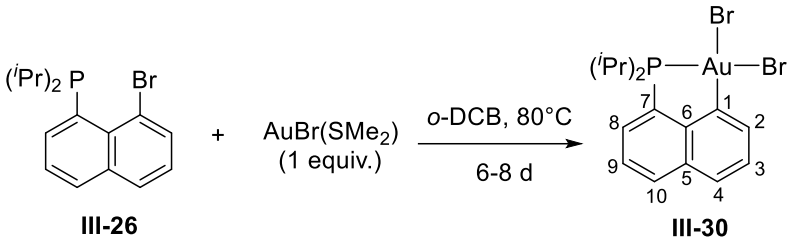
*ix. Synthesis of (P,C)AuI$_2$ **III-3** starting from the phosphonium **III-2b***



In a J. Young valve NMR tube, CuI (1 mol%) was suspended in 0.1 mL of *o*-DCB and a solution of 1-iodo-8-diisopropylphosphinonaphthalene **III-1** (100 mg, 0.27 mmol) in 0.4 mL of *o*-DCB was added. Conversion to the phosphonium **III-2b** was monitored by ^{31}P NMR spectroscopy. After complete conversion, AuI (87.4 mg, 0.27 mmol) was added in 0.2 mL of *o*-DCB and the reaction mixture was stirred at 100°C. NMR monitoring revealed complete conversion after 4 days. The reaction mixture was filtered, concentrated under vacuum and dried to afford the product **III-3** as an orange powder (154.2 mg, 82 %).

Analytical data were consistent with those previously reported.[1]

*x. Synthesis of (P,C)AuBr₂ **III-30** starting from the peri-bromo phosphine **III-26***



III-26 **III-30**

In a Schlenk tube, $AuBr(SMe_2)$ (52 mg, 0.153 mmol) was suspended in 1 mL of *o*-DCB and a solution of 1-bromo-8-diisopropylphosphinonaphthalene **III-26** (50 mg, 0.153 mmol) in 1.5 mL of *o*-DCB was added. The mixture was stirred for 8 days at 80°C. Volatiles were removed under vacuum to afford the product **III-30** as a white solid (86 mg; 93 %).

MP : 250 °C (dec.)

^{1}H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ 9.00 (ddd, $^3J_{HH}$ = 7.7 Hz, $^4J_{HH}$ = 0.86 Hz, J_{PH} = 2.3 Hz, 1H, H_2), 8.11 (dd, $^3J_{HH}$ = 7.9 Hz, J_{PH} = 3.4 Hz, 1H, H_6), 7.87 (ddd, $^3J_{HH}$ = 8.1 Hz, $^4J_{HH}$ = 0.55 Hz, J_{PH} = 2.9 Hz, 1H, H_4), 7.80 (ddd, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz, $^4J_{HH}$ = 0.75 Hz, J_{PH} = 9.9 Hz, 1H, H_{10}), 7.65 (ddd, $^3J_{HH}$ = 7.8 Hz, $^4J_{HH}$ = 7.4 Hz, J_{PH} = 3.6 Hz, 1H, H_9), 7.51 (dd, $^3J_{HH}$ = 7.9 Hz, 1H, H_3), 3.36 (hept d, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, $^2J_{PH}$ = 2.3 Hz, 2H, CH*i*Pr), 1.45 (dd, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, $^2J_{PH}$ = 20.0 Hz, 6H, CH_3*i*Pr), 1.35 (dd, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, $^2J_{PH}$ = 18.6 Hz, 6H, CH_3*i*Pr);

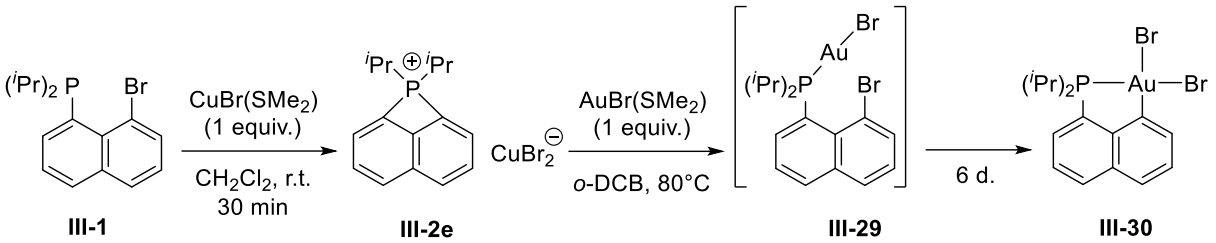
^{13}C{^{1}H} NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ 150.4 (d, J_{PC} = 6.6 Hz, C_1), 147.0 (d, J_{PC} = 24.2 Hz, C_6), 135.8 (d, J_{PC} = 2.3 Hz, C_2), 134.9 (d, J_{PC} = 15.2 Hz, C_5), 133.6 (d, J_{PC} = 2.6 Hz, C_8), 131.2 (d, J_{PC} = 2.3 Hz, C_{10}), 128.7 (s, C_3), 127.6 (s, C_4), 126.4 (d, J_{PC} = 9.7 Hz, C_9), 126.3 (d, J_{PC} = 53.6 Hz, C_7), 29.2 (d, $^1J_{PC}$ = 3.4 Hz, CH*i*Pr), 18.3 (s, CH_3*i*Pr), 17.8 (d, $^2J_{PC}$ = 2.2 Hz, CH_3*i*Pr);

^{31}P{^{1}H} NMR (121 MHz, CD_2Cl_2): δ 106.1.

HRMS (ESI+): calcd for $[M\text{-}Br]^+ = C_{16}H_{20}PAuBr^+$: 519.0152. Found: 519.0148.

Elemental Analysis: calcd for $C_{16}H_{20}PAuBr_2$: C 32.02, H 3.36. Found: C 32.00, H 3.49.

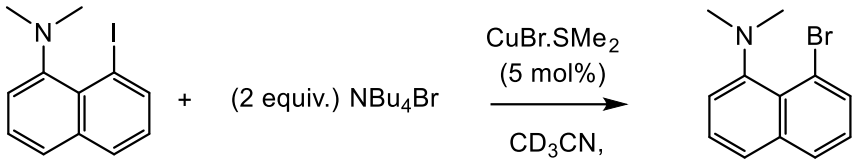
xi. Synthesis of (P,C)AuBr₂ ***III-30*** *starting from the phosphonium* ***III-2e***



III-1 **III-2e** **III-29** **III-30**

NMR experiment: In a J. Young valve NMR tube, the phosphonium **III-2e** was prepared freshly prior to use: $CuBr(SMe_2)$ (9.5 mg, 0.0464 mmol) was suspended in 0.1 mL of CH_2Cl_2 and a solution of 1-bromo-8-diisopropylphosphinonaphthalene **III-26** (15 mg, 0.0464 mmol) in 0.4 mL of CH_2Cl_2 was added. After 30 min at r.t., ^{31}P NMR spectroscopy revealed complete conversion to the phosphonium **III-2e**. Then CH_2Cl_2 was removed and $AuBr(SMe_2)$ (15.7 mg, 0.0464 mmol) was added in 0.5 mL of *o*-DCB and the reaction mixture was stirred at 80°C. NMR analysis that was performed after 1 hour, showed complete consumption of the starting phosphonium **III-2e**. It also revealed the formation of intermediate **III-29** (^{31}P NMR resonance signal at δ 53.5 ppm) along with the product **III-30**. The reaction was continued and complete conversion to complex **III-30** was reached after 6 days at 80°C.

xii. Catalytic halogen exchange



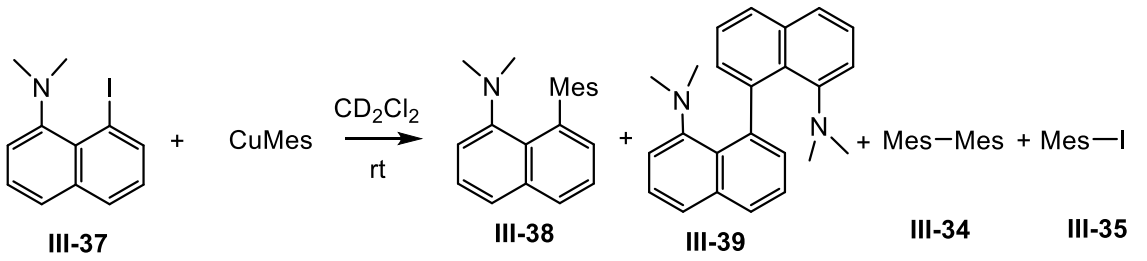
III-37 **III-38**

A J Young valve NMR tube was charged with NBu_4Br (32.6 mg, 1.000 mmol) and a solution of 1-iodo-8-dimethylaminonaphthalene (15.0 mg, 0.050 mmol) in 0.6 mL of CD_3CN before adding 0.1 mL of a 0.025 M stock solution of $Me_2S.CuBr$ (2.5 µmol) in CD_3CN. The tube was then sealed and placed in a 60°C thermostated bath. The reaction was monitored by NMR.

Analytical data were consistent with those previously reported.[53]

^{1}H NMR (300 MHz, CD_3CN): δ 7.83 (d, $^3J_{HH}$ = 8.1 Hz, 1H, $H_{naphthyl}$), 7.76 (d, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.2 Hz, 1H, $H_{naphthyl}$), 7.55 (d, $^3J_{HH}$ = 7.8 Hz, 1H, $H_{naphthyl}$), 7.44 (t, $^3J_{HH}$ = 7.9 Hz, 1H, $H_{naphthyl}$), 7.26 (t, $^3J_{HH}$ = 7.8 Hz, 1H, $H_{naphthyl}$), 7.24 (t, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, 1H, $H_{naphthyl}$), 2.70 (s, NMe_2).

xiii. Representative example of reactivity tests with organocopper(I) compounds



III-37		III-38	III-39	III-34	III-35
		0.2	0.4	traces	traces

In a J Young valve NMR tube, 1-iodo-N,N-dimethyl-8-naphthylamine (15.0 mg, 0.050 mmol) was dissolved in 0.3 mL of CD_2Cl_2 and a solution of CuMes (9.1 mg, 0.050 mmol) in 0.3 mL of CD_2Cl_2 was added. The resulting mixture was allowed to react for 10 h at rt after which full consumption of starting materials was observed along with apparition of a white precipitate.

Relative ratios of products were determined by ^{1}H NMR using alkyl signals.

III-38a: ^{1}H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): 2.33 (s, 3H, *p*-Me), 2.22 (s, 6H, NMe_2), 1.90 (s, 6H, *o*-Me);

GC/MS (EI): Calcd for $[M]^+ = C_{21}H_{23}N$: 289.2. Found: 289.4.

III-39: Analytical data were consistent with those previously reported.[47]

^{1}H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): 1.64 (s, 6H, NMe_2), 1.59 (s, 6H, NMe_2);

GC/MS (EI): Calcd for $[M] = C_{24}H_{24}N_2$: 340.2. Found: 340.4.

III-34a: Analytical data were consistent with those previously reported.[54]

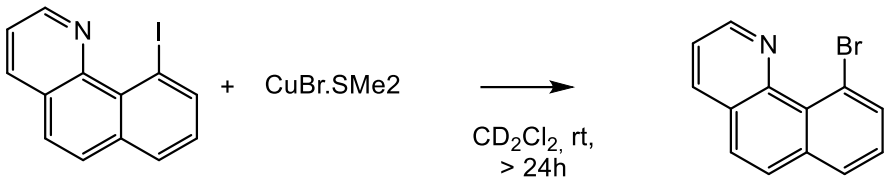
^{1}H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): 6.90 (s, 2H, H_{Ar}), 2.42 (s, 6H, *o*-Me), 2.23 (s, 3H, *p*-Me);

GC/MS (EI): Calcd for $[M] = C_9H_{11}I$: 246.0. Found: 246.2.

III-34a: GC/MS (EI): Calcd for $[M]^+ = C_{21}H_{23}N$: 238.2. Found: 238.3.

Other reactivity tests were carried out using a similar procedure involving 1-iodo-8-diisopropylphosphinonaphthalene and CuMes as reagents for the formation of coupling products **III-33a**, **III-34a** and **III-35a**; 1-iodo-8-diisopropylphosphinonaphthalene and Cy_3P-Cu-Me for the formation of **III-33b**, **III-34b** and **III-35b**[54] and 1-iodo-N,N-dimethyl-8-naphthylamine and Cy_3P-Cu-Me for the formation of **III-38b**,[55] **III-39**, **III-34b** and **III-35b**.

*xiv. Synthesis of phosphonium **III-44***



III-43 **III-44**

NMR experiment: In a J. Young valve NMR tube, $CuBr(SMe)_2$ (13.4 mg, 0.0655 mmol) was suspended in 0.3 mL of CD_2Cl_2 and a solution of 10-iodobenzo[*h*]quinoléine **III-43** (20.0 mg, 0.0655 mmol) in 0.3 mL of CD_2Cl_2 was added. Color evolved from colorless to light yellow within a few minutes. The reaction was monitored by NMR.

Analytical data were consistent with those previously reported.[48]

Références bibliographiques

1. Rekhroukh, F., Brousses, R., Amgoune, A. & Bourissou, D. Cationic Gold(III) Alkyl Complexes: Generation, Trapping, and Insertion of Norbornene. *Angewandte Chemie International Edition* **54**, 1266–1269 (2015).
2. Rekhroukh, F. *et al.* β-Hydride Elimination at Low-Coordinate Gold(III) Centers. *Journal of the American Chemical Society* **138**, 11920–11929 (2016).
3. Nishizawa, Y. Studies on Organophosphorus Compounds. II. On Phosphite Cuprous Halide Complex Compounds. *BCSJ* **34**, 1170–1178 (1961).
4. Blons, C. *et al.* Formation of a *peri* -Bridged Phosphonio-Naphthalene by Cu-Mediated Phosphine-Aryl Coupling. *Chemistry - A European Journal* **24**, 11922–11925 (2018).
5. Macgregor, S. A. Transition metal-mediated P–C/X exchange at bound phosphine ligands (X = aryl, alkyl, NR2, OR and F): scope and mechanisms. *Chem. Soc. Rev.* **36**, 67–76 (2006).
6. Wang, L., Chen, H. & Duan, Z. Synthetic Applications of Transition-Metal-Catalyzed C−P Bond Cleavage. *Chemistry – An Asian Journal* **13**, 2164–2173 (2018).
7. Lee, Y. H. & Morandi, B. Transition metal-mediated metathesis between P–C and M–C bonds: Beyond a side reaction. *Coordination Chemistry Reviews* **386**, 96–118 (2019).
8. Jiang, T. *et al.* Transition-metal-catalyzed reactions involving reductive elimination between dative ligands and covalent ligands. *Chemical Society Reviews* **49**, 1487–1516 (2020).
9. Marcoux, D. & Charette, A. B. Palladium-Catalyzed Synthesis of Functionalized Tetraarylphosphonium Salts. *J. Org. Chem.* **73**, 590–593 (2008).
10. Marcoux, D. & Charette, A. B. Nickel-Catalyzed Synthesis of Phosphonium Salts from Aryl Halides and Triphenylphosphine. *Advanced Synthesis & Catalysis* **350**, 2967–2974 (2008).
11. Robinson, P. S. D., Khairallah, G. N., da Silva, G., Lioe, H. & O'Hair, R. A. J. Gold-Mediated C□I Bond Activation of Iodobenzene. *Angewandte Chemie* **124**, 3878–3883 (2012).
12. Kawai, H., Wolf, W. J., DiPasquale, A. G., Winston, M. S. & Toste, F. D. Phosphonium Formation by Facile Carbon–Phosphorus Reductive Elimination from Gold(III). *Journal of the American Chemical Society* **138**, 587–593 (2016).
13. Beletskaya, I. P. & Cheprakov, A. V. Copper in cross-coupling reactions: The post-Ullmann chemistry. *Coordination Chemistry Reviews* **248**, 2337–2364 (2004).
14. Zhang, H., Zhang, X.-Y., Dong, D.-Q. & Wang, Z.-L. Copper-catalyzed cross-coupling reactions for C–P bond formation. *RSC Adv.* **5**, 52824–52831 (2015).
15. Wang, G. *et al.* Copper–Phosphido Intermediates in Cu(IPr)-Catalyzed Synthesis of 1-Phosphapyracenes via Tandem Alkylation/Arylation of Primary Phosphines. *Organometallics* **37**, 1760–1772 (2018).
16. Allen, D. W., Cropper, P. E. & Nowell, I. W. The kinetic coordination template effect of an ortho(2,2'-bipyridyl) substituent in the metal ion-catalysed formation of arylphosphonium salts from an aryl halide. X-ray crystallographic confirmation and an unusual aspect of ligand reactivity in coordination compounds. *Polyhedron* **8**, 1039–1043 (1989).
17. Williams, T. J. *et al.* Mechanistic Elucidation of the Arylation of Non-Spectator N-Heterocyclic Carbenes at Copper Using a Combined Experimental and Computational Approach. *Organometallics* **34**, 3497–3507 (2015).
18. Younesi, Y. *et al.* Theoretical rationalisation for the mechanism of N-heterocyclic carbene-halide reductive elimination at Cu III , Ag III and Au III. *Chemical Communications* **52**, 5057–5060 (2016).

19. Bowmaker, G. A. *et al.* Lewis-base adducts of Group 11 metal(I) compounds. Part 27. Solid-state phosphorus-31 cross-polarization magic-angle spinning nuclear magnetic resonance, far-infrared, and structural studies on the mononuclear 2 : 1 adducts of triphenylphosphine with copper(I) and gold(I) halides. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1089–1097 (1987).
20. Kaddouri, H., Vicente, V., Ouali, A., Ouazzani, F. & Taillefer, M. Copper-Catalyzed Arylation of Nucleophiles by Using Butadienylphosphines as Ligands: Mechanistic Insight. *Angewandte Chemie* **121**, 339–342 (2009).
21. Gibbons, S. K. *et al.* Synthesis, Structure, and Luminescence of Copper(I) Halide Complexes of Chiral Bis(phosphines). *Inorg. Chem.* **56**, 12809–12820 (2017).
22. Novak, I., Harrison, L. J., Li, W. & Kovač, B. Molecular and Electronic Structure of 1,8-Peribridged Naphthalenes. *J. Phys. Chem. A* **111**, 2619–2624 (2007).
23. Mezheritskii, V. V. Peri-Annulated Heterocyclic Systems. Part I. in *Advances in Heterocyclic Chemistry* (ed. Katritzky, A. R.) vol. 95 1–25 (Academic Press, 2007).
24. Kilian, P., Knight, F. R. & Woollins, J. D. Naphthalene and Related Systems peri-Substituted by Group 15 and 16 Elements. *Chemistry – A European Journal* **17**, 2302–2328 (2011).
25. Hergel, A., Pritzkow, H. & Siebert, W. Synthesis and Reactivity of a Naphtho[l,8-bc]boret. *Angewandte Chemie International Edition in English* **33**, 1247–1248 (1994).
26. Hoefelmeyer, J. D. & Gabbaï, F. P. Synthesis of 1,8-Diborylnaphthalenes by the Ring-Opening Reaction of a New Anionic Boron-Bridged Naphthalene Derivative. *Organometallics* **21**, 982–985 (2002).
27. Hoefelmeyer, J. D., Schulte, M., Tschinkl, M. & Gabbaï, F. P. Naphthalene derivatives peri-substituted by Group 13 elements. *Coordination Chemistry Reviews* **235**, 93–103 (2002).
28. Hoefelmeyer, J. D., Solé, S. & Gabbaï, F. P. Reactivity of the dimesityl-1,8-naphthalenediylborate anion: isolation of the borataalkene isomer and synthesis of 1,8-diborylnaphthalenes. *Dalton Trans.* 1254–1258 (2004).
29. Wade, C. R., Saber, M. R. & Gabbaï, F. P. Synthesis and structure of peri-substituted boron/pnictogen naphthalene derivatives. *Heteroatom Chemistry* **22**, 500–505 (2011).
30. Mizuta, T., Nakazono, T. & Miyoshi, K. Naphtho[1,8-b,c]phosphete and 1,2-Diphosphaacenaphthene from the Reaction of 1,8-Dilithionaphthalene with RPCl2. *Angewandte Chemie International Edition* **41**, 3897–3898 (2002).
31. Mizuta, T., Iwakuni, Y., Nakazono, T., Kubo, K. & Miyoshi, K. Preparation and reaction of phosphorus peri-bridged naphthalenes and their adducts with Lewis acids. *Journal of Organometallic Chemistry* **692**, 184–193 (2007).
32. Wawrzyniak, P., Slawin, A. M. Z., Fuller, A. L., Woollins, J. D. & Kilian, P. Phosphorus peri-bridged acenaphthenes: efficient syntheses, characterisation and quaternization reactions. *Dalton Trans.* **0**, 7883–7884 (2009).
33. Owsianik, K., Vendier, L., Błaszczyk, J. & Sieroń, L. Synthesis and structures of non-cyclic and cyclic mono- and bisphosphonium salts derived from 1,8-bis(diphenylphosphino)naphthalene. *Tetrahedron* **69**, 1628–1633 (2013).
34. Joost, M. *et al.* Facile Oxidative Addition of Aryl Iodides to Gold(I) by Ligand Design: Bending Turns on Reactivity. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 14654–14657 (2014).
35. Wu, C.-Y., Horibe, T., Jacobsen, C. B. & Toste, F. D. Stable gold(III) catalysts by oxidative addition of a carbon–carbon bond. *Nature* **517**, 449–454 (2015).
36. Zeineddine, A. *et al.* Rational development of catalytic Au(I)/Au(III) arylation involving mild oxidative addition of aryl halides. *Nature Communications* **8**, 565 (2017).

37. Harper, M. J. *et al.* Oxidative Addition, Transmetalation, and Reductive Elimination at a 2,2'-Bipyridyl-Ligated Gold Center. *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 4440–4445 (2018).
38. Guenther, J. *et al.* Activation of Aryl Halides at Gold(I): Practical Synthesis of (P,C) Cyclometalated Gold(III) Complexes. *Journal of the American Chemical Society* **136**, 1778–1781 (2014).
39. Mankad, N. P., Gray, T. G., Laitar, D. S. & Sadighi, J. P. Synthesis, Structure, and CO2 Reactivity of a Two-Coordinate (Carbene)copper(I) Methyl Complex. *Organometallics* **23**, 1191–1193 (2004).
40. Goj, L. A., Blue, E. D., Munro-Leighton, C., Gunnoe, T. B. & Petersen, J. L. Cleavage of X−H Bonds (X = N, O, or C) by Copper(I) Alkyl Complexes To Form Monomeric Two-Coordinate Copper(I) Systems. *Inorg. Chem.* **44**, 8647–8649 (2005).
41. Schaper, F., Foley, S. R. & Jordan, R. F. Acrylonitrile Polymerization by Cy3PCuMe and (Bipy)2FeEt2. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 2114–2124 (2004).
42. Phanopoulos, A. *et al.* Binuclear β-diketiminate complexes of copper(i). *Dalton Transactions* **46**, 2081–2090 (2017).
43. Rekhroukh, F. *et al.* Gold(iii)–arene complexes by insertion of olefins into gold–aryl bonds. *Chemical Science* **8**, 4539–4545 (2017).
44. Ribas, X. *et al.* Aryl C-H Activation by Cu(II) To Form an Organometallic Aryl–Cu(III) Species: A Novel Twist on Copper Disproportionation. *Angewandte Chemie International Edition* **41**, 2991 (2002).
45. Casitas, A., Canta, M., Solà, M., Costas, M. & Ribas, X. Nucleophilic Aryl Fluorination and Aryl Halide Exchange Mediated by a Cu^{I}/Cu^{III} Catalytic Cycle. *Journal of the American Chemical Society* **133**, 19386–19392 (2011).
46. Casitas, A. & Ribas, X. The role of organometallic copper(iii) complexes in homogeneous catalysis. *Chemical Science* **4**, 2301 (2013).
47. Wehman, E. *et al.* 8-(Dimethylamino)naphthylcopper(I), a novel stable organocopper compound with unusual structural features. Its synthesis, crystal structure (X-ray), and reactivity. *Journal of Organometallic Chemistry* **325**, 293–309 (1987).
48. Serra, J., Parella, T. & Ribas, X. Au(iii)-aryl intermediates in oxidant-free C–N and C–O cross-coupling catalysis. *Chemical Science* **8**, 946–952 (2017).
49. Bontemps, S. *et al.* Phosphino-Boryl-Naphthalenes: Geometrically Enforced, Yet Lewis Acid Responsive P → B Interactions. *Inorg. Chem.* **52**, 4714–4720 (2013).
50. Bousquet, L. Synthèse et réactivité d'espèces divalentes du carbone : bis-ylures et yldiures. (Université de Toulouse, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2017).
51. Brandys, M.-C., C. Jennings, M. & J. Puddephatt, R. Luminescent gold(I) macrocycles with diphosphine and 4,4'-bipyridyl ligands. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **0**, 4601–4606 (2000).
52. NOHMA BEYDOUN & PFEFFER, M. Synthesis of N-methylbenzo[d,e]quinolines. *Synthesis (Stuttg.)* 729–731 (1990).
53. Pla, D., Sadek, O., Cadet, S., Mestre-Voegtlé, B. & Gras, E. Naphthylaminoborane: from structural switches to frustrated Lewis pair reactivity. *Dalton Transactions* **44**, 18340–18346 (2015).
54. Cahiez, G., Chaboche, C., Mahuteau-Betzer, F. & Ahr, M. Iron-Catalyzed Homo-Coupling of Simple and Functionalized Arylmagnesium Reagents. *Org. Lett.* **7**, 1943–1946 (2005).
55. He, F. & Wang, Z.-X. Nickel-catalyzed cross-coupling of aryl or 2-menaphthyl quaternary ammonium triflates with organoaluminum reagents. *Tetrahedron* **73**, 4450–4457 (2017).

Chapitre IV :

Addition oxydante intermoléculaire pour l’accès aux complexes de cuivre(III)

1. Introduction sur l'addition oxydante intermoléculaire

En parallèle de la stratégie d'addition oxydante intramoléculaire par assistance chélate, nous avons également envisagé d'accéder à un complexe de cuivre(III) par addition oxydante intermoléculaire avec des complexes de cuivre(I). Cette stratégie est directement liée aux résultats sur la chimie de l'or. En effet, l'or au degré d'oxydation +I est généralement mono- ou dicoordiné avec une géométrie linéaire. Cette géométrie rend l'addition oxydante très difficile. Dans le cas de l'or, seuls quelques groupes ont réussi à favoriser l'addition oxydante intermoléculaire dans des conditions particulières. Le groupe de D. F. Toste a montré que l'ajout d'un composé cyclique contraint (biphénylène) sur un complexe Au^{I}–NHC conduisait à la formation d'un or(III) par libération de la tension de cycle (Schéma 1).[1] Les auteurs ont constaté une transformation quantitative et la formation d'un complexe d'or(III) cationique (caractérisé par RMN). Par addition de NBu_4Cl, le complexe a pu être généré sous une forme neutre, lui conférant ainsi une grande stabilité (stockage à l'air et à l'humidité sans dégradation).

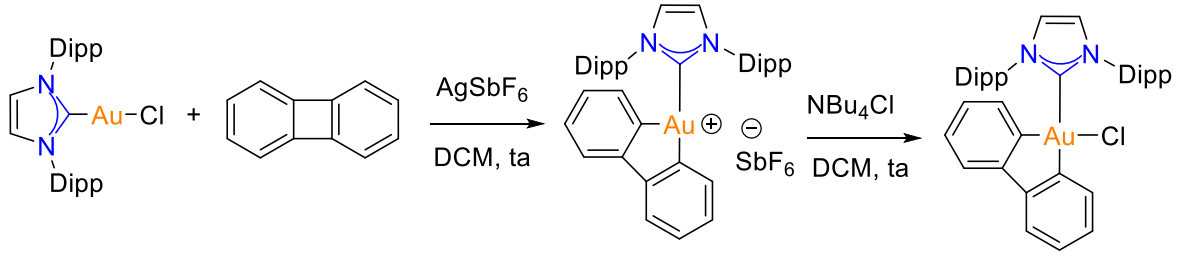


Schéma 1 : Addition oxydante d'un biphénylène sur le NHC-Au-Cl.

Par ailleurs, notre groupe a mis en avant l'importance du design de ligand pour l'accès à des complexes d'or(III) par addition oxydante intermoléculaire. Il faut savoir que le palladium(0) et le platine(0) sont isoélectroniques de l'or(I). Or, il est connu que pour un complexe avec un fragment ML_2, l'addition oxydante est plus favorisée avec un angle de morsure plutôt qu'avec une configuration linéaires de type L–M–L.[2] Le diagramme de Walsh effectué par S. Otsuka,[3] représenté ci-après permet d'expliquer cet impact de la géométrie linéaire / coudée (Schéma 2). En effet, dans le cas où le complexe de platine(0) est d^{10} et linéaire (à gauche sur le schéma) la HOMO est de géométrie $d(z^2)$. Or, cette géométrie ne permet pas un recouvrement optimal avec l'orbitale σ^* de l'électrophile. En revanche, une géométrie coudée entraine un changement de géométrie pour la HOMO puisque l'orbitale d(xz) est déstabilisée alors que l'énergie de l'orbitale $d(z^2)$ est abaissée (à droite sur le schéma). De ce fait, la géométrie de la HOMO est compatible avec un recouvrement orbitalaire de la σ^* de l'électrophile facilitant l'addition oxydante.

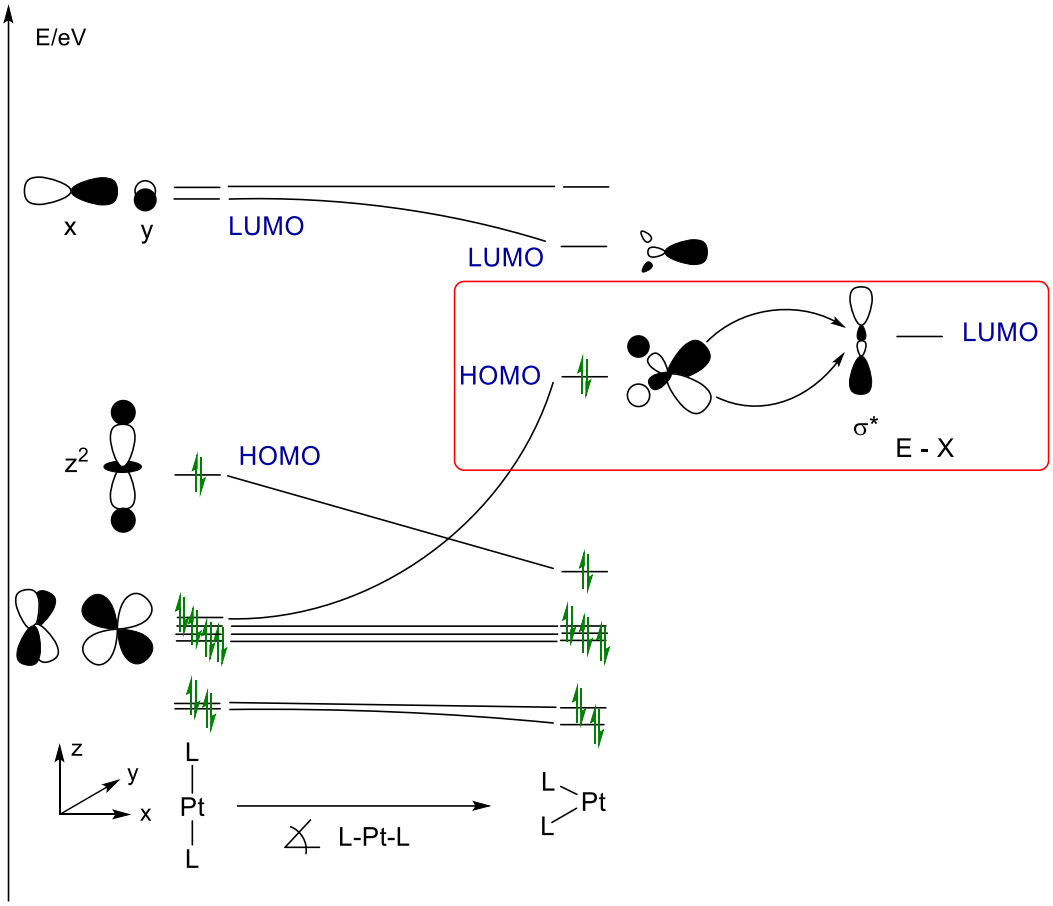


Schéma 2 : Diagramme de Walsh du complexe PtL_2 avec deux géométries différentes, linéaire (à gauche) et coudée (à droite).

Par transposition de cette stratégie, notre équipe a pu accéder à de nouveaux complexes d'or(III) en utilisant un ligand diphosphine dérivé du carborane possédant un faible angle de morsure (~ 90°) (Schéma 3, à gauche).[4] Par la suite, notre groupe a constaté que l'utilisation d'un ligand hémilabile de type (P,N) permet de stabiliser le complexe d'or(I) de façon linéaire (coordination du phosphore uniquement) puis la coordination de l'azote lors de l'addition oxydante permet de stabiliser le complexe avec une géométrie plan carré (Schéma 3, à droite).[5]

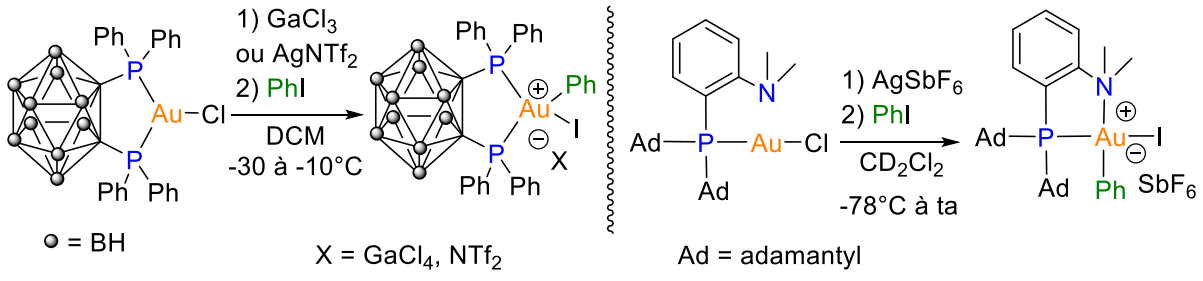


Schéma 3: Exemples d'addition oxydante intermoléculaire à l'or avec un ligand bidente à faible angle de morsure (P,P) (à gauche) et avec un ligand hémilabile (P,N) (à droite).

2. Calculs théoriques prédictifs sur le choix du ligand pour l'obtention d'un cuivre(III) par addition oxydante intermoléculaire

D'après la théorie HSAB et les rares exemples de complexes cuivre(III) isolés (cf Chapitre 2), le cuivre à l'état d'oxydation +III préfère les ligands azotés. Ainsi, des calculs ont été entrepris et le choix s'est porté sur des ligands classiques pour la chimie du cuivre et possédant un faible angle de morsure : les phénantrolines (~ 82°) et les β-diketiminates (~ 98°). Dans cette stratégie un ligand bidente (N,N) contraint le cuivre à former un complexe avec un faible angle de morsure ce qui va augmenter sa réactivité vis-à-vis de l'addition oxydante.

Les phénantrolines ont été choisies en raison de leur rigidité et parce qu'elles sont modulables sur les positions *ortho* et *para* des azotes. Pour les β-diketiminates, leur choix est justifié car ils sont anioniques et très donneurs ce qui permet de former des complexes de cuivre(I) riches et modulables (stériquement et électroniquement). Pour les deux complexes de cuivre(I), l'addition oxydante de Me–I et de Ph–I a été considérée (Schéma 4).

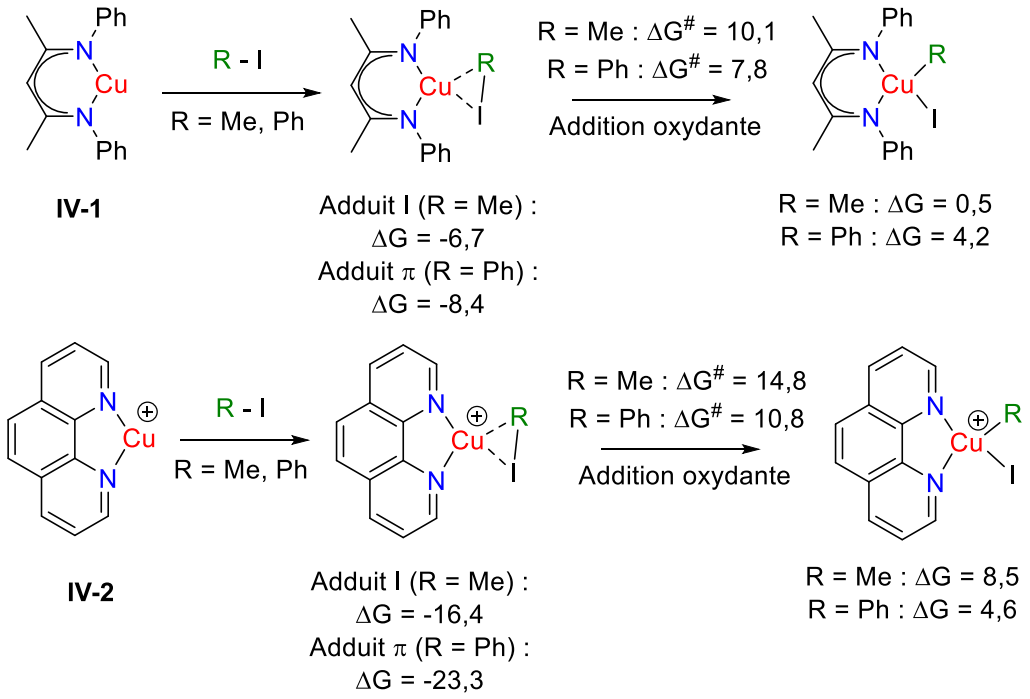


*Schéma 4 : Calculs DFT au niveau de théorie (B97D/SDD+f(Cu),6-31G**(autres atomes)) pour l'addition oxydante de l'iodométhane et de l'iodobenzène sur les complexes dicoordinés de Cu(I) (ΔG en kcal/mol).*

La réaction de Me–I sur les complexes **IV-1** et **IV-2** débute par la formation d'un adduit cuivre R–I suivi par l'addition oxydante avec des barrières d'activation faibles (10,1 kcal/mol pour **IV-1** et 14,8 kcal/mol pour **IV-2**). Il est intéressant de noter que le ligand β-diketiminate semble stabiliser plus fortement le complexe de cuivre(III) issu de l'addition oxydante (enthalpie libre de réaction de ΔG = 0,5 kcal/mol contre ΔG = 8,5 kcal/mol pour le complexe **IV-2**). L'ajout de Ph–I sur les complexes

IV-1 et **IV-2** entraine la formation d'un adduit π avant de réaliser l'addition oxydante. Cette dernière semble également très accessible avec des barrières d'activation faibles (7,8 kcal/mol pour **IV-1** et 10,8 kcal/mol pour **IV-2**) et des processus quasi-thermoneutres. Ainsi, le ligand β-diketiminate est choisi pour les premiers tests expérimentaux, car les barrières d'activation sont légèrement plus faibles et les complexes obtenus sont plus stables (notamment dans le cas de Me–I). De plus, la coordination-insertion d'éthylène nécessite d'abstraire un iode. De ce fait, le complexe de cuivre(III) cationique (issu de **IV-2**) se retrouverait dicationique ce qui le rendrait trop instable pour réaliser l'insertion de l'éthylène (dégradation du complexe avant qu'une coordination ne soit possible). Alors que le complexe de cuivre(III) neutre (issu de **IV-1**) deviendrait, seulement, cationique ce qui le rendrait suffisamment stable pour réagir avec l'éthylène. Le complexe neutre à ligand β-diketiminate semble donc être le plus adapté pour assurer un compromis entre stabilité et réactivité.

3. Premier choix de ligand pour stabiliser le cuivre à l'état d'oxydation +III : les β–dikétiminates

i. Généralités sur les β–dikétiminates

a. Propriétés des ligands β–dikétiminates

Les β–diketiminates aussi appelés BDI sont les analogues azotés des acétylacétonates (acac) ce qui leur vaut parfois le surnom de Nacnac. Les premiers complexes BDI remontent à 1968. Il s'agit des complexes **IV-3**,[6] **IV-4**,[7] et **IV-5**,[8] (Schéma 5). Par la suite, la synthèse et l'utilisation de ces ligands s'est largement développée. Ce sont des ligands mono-anioniques de type (LX) fortement donneurs. La charge négative est délocalisée le long de la chaine NCCCN (Schéma 5) de ce fait la densité électronique de la HOMO et de la HOMO -1 sont principalement localisées sur les positions N et α–C ce qui augmente les propriétés nucléophiles du BDI.[9,10] Ainsi, ce dernier forme avec les métaux ou les métalloïdes des liaisons N–M fortes avec un caractère σ important permettant de stabiliser les complexes de basse valence. Les propriétés stéréoélectroniques des β-diketiminates sont faciles à modifier ce qui a permis la synthèse et l'isolation de nombreuses espèces insaturées tels que des complexes monovalents,[11] du groupe 3 à 5,[12,13] du groupe 10[14] ainsi que des complexes porteurs de ligands BDI encombrés.[15]

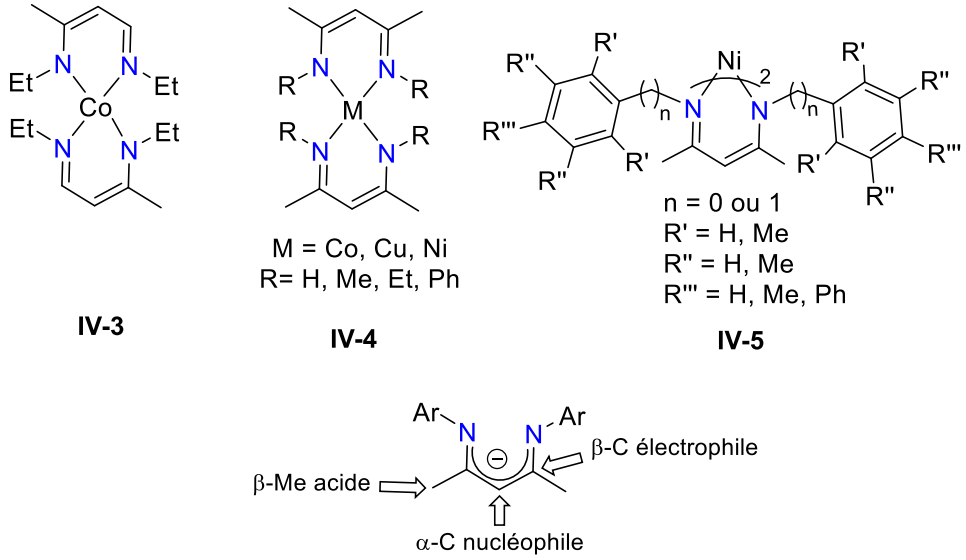


Schéma 5 : Premiers complexes BDI synthétisés (au dessus). Propriétés d'un β–diketiminate (en dessous).

La structure du composé BDI est très importante, en effet un changement même infime peut totalement changer les propriétés et la réactivité du complexe.[9,16,17] Par exemple, un ligand β-diketiminate qui possède des substituants attracteurs sur les β–C (ex : CF_3) entrainera un complexe pauvre en électrons et donc moins enclin à s'oxyder (Schéma 6).[10] A l'inverse, si le BDI possède des substituants trop encombrés sur les β–C (ex : ^{t}Bu) ils vont avoir tendance à se repousser ce qui entraine un rapprochement des substituants N–Ar l'un vers l'autre (Schéma 6).[10] Ce rapprochement a pour conséquence de rendre le complexe très encombré et donc moins réactif.

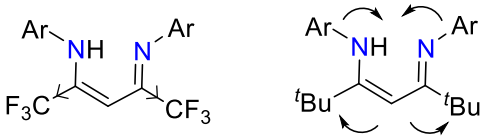


Schéma 6 : Influence des substituants (portés par les positions β–C) sur les propriétés du BDI.

Au début des années 2000, les propriétés stéréoélectroniques des composés BDI ont permis à plusieurs groupes de stabiliser les métalloïdes du groupe 13 sous la forme d'espèces monovalentes analogues des carbènes.[18–20] Tout d'abord, le groupe de P. P. Power a réalisé la synthèse du complexe **IV-7** à partir du lithien **IV-6** et a prouvé, par différentes caractérisations que le complexe était monovalent (Schéma 7).[21] En parallèle, le groupe de H. W. Roesky a montré la possibilité de former l'espèce d'aluminium(I) **IV-10** en réduisant l'espèce d'aluminium(III) **IV-9** (Schéma 7).[22] Cette dernière étant obtenue à partir du composé **IV-8** (elle-même générée avec $AlMe_3$ et le ligand $BDI^{Dipp,Me}$).[23] La présence des groupements 2,6-diisopropylphényles encombrés sur les azotes confère une protection stérique autour du métalloïde, le rendant stable à température ambiante (décomposition notable observée à partir de 150°C).

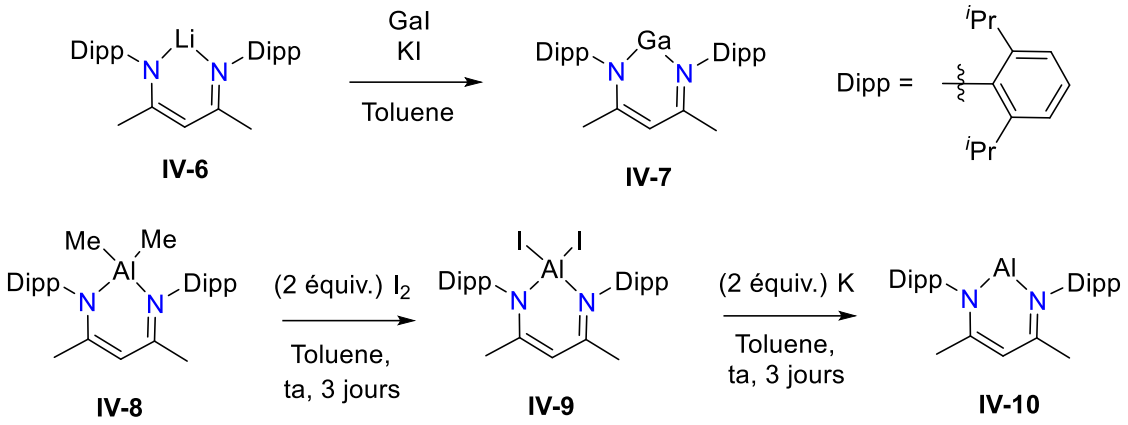


Schéma 7 : Synthèse des premiers complexes monovalent de BDI avec des métalloïdes du groupe 13.

La réactivité de ces nouveaux complexes aluminium **IV-10** et gallium **IV-7** a ensuite été largement étudiée. Notamment les groupes de G. I. Nikonov et de G. Linti ont décrit la formation de complexes d'aluminium(III) **IV-11**[24] et de gallium(III) **IV-12**[25] respectivement (Schéma 8). Ces derniers obtenus par addition oxydante montrent l'activation d'une grande variété de liaisons σ H–X. Plus tard, le groupe de G. I. Nikonov[26] ainsi que celui de M. R. Crimmin[27] ont même réussi à réaliser l'addition oxydante de liaisons plus fortes tels que C–F et C–O dans des conditions relativement douces sur le complexe **IV-10.**

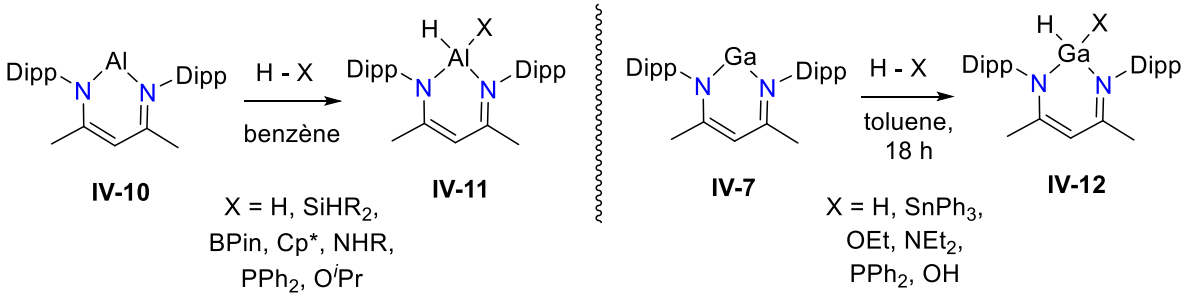


*Schéma 8 : Additions oxydantes H–X sur les complexes **IV-10** et **IV-7**.*

b. <u>Les complexes β-dikétiminates : application en polymérisation</u>

La possibilité de complexer pratiquement tous les métaux et métalloïdes du groupe 1 au groupe 14 combinée à des propriétés stéréoélectroniques variées ont conduit les β-dikétiminates à être utilisés pour de nombreuses polymérisations[15] comme la co-polymérisation d'époxydes avec du CO_2[28] ou la polymérisation de lactones par ouverture de cycle.[29] En particulier, les complexes β-dikétiminates ont attesté de leur efficacité en polymérisation d'oléfines.[30] En 1996, le groupe de D. H. McConville a été le premier à utiliser un complexe diamido porté par un métal de transition (analogue des BDI) pour réaliser la polymérisation d'α-oléfines linéaires (Schéma 9).[31] Le complexe **IV-13** s'est montré efficace dans des conditions très douces (10-30 min, 23°C) et avec de

bonnes activités. Quelques années plus tard, le groupe de D. Liu et W-H Sun a préparé un complexe β–diketiminate de zirconium **IV-14** asymétrique (Schéma 9).[30,32] Par activation avec le MAO, le complexe a fait preuve d'une activité en polymérisation d'éthylène. Des polymères de hauts poids moléculaires ont été constatés en réalisant la transformation à 70°C (10 bars C_2H_4, ratio 1 000:1 pour Al:Zr). L'hypothèse émise par les auteurs pour justifier de cette tendance à former des polymères de hauts poids moléculaires est que le métal est moins disposé pour la β–H élimination en raison de l'encombrement stérique engendré par le substituant Dipp sur le β-dikétiminate. Dans le cadre d'une étude comparant les réactivités des complexes de nickel **IV-15a** et **IV-15b** en polymérisation d'éthylène, le groupe de Y. Lei a pu rationaliser cette hypothèse (Schéma 9).[33] En effet, les auteurs ont d'abord constaté que les deux complexes étaient actifs pour la polymérisation d'éthylène mais aussi pour l'oligomérisation (à condition d'être activé par le MAO). Ils ont constaté que le complexe **IV-15b**, porteur de substituants plus encombrés était plus actif pour la polymérisation que le complexe **IV-15a**. A l'inverse, il semblerait que le complexe **IV-15b** offre une distribution plus courte (C_4–C_8) que le complexe **IV-15a** (C_4–C_{16}) due à la présence des groupements ^{i}Pr qui empêchent l'approche de l'éthylène.

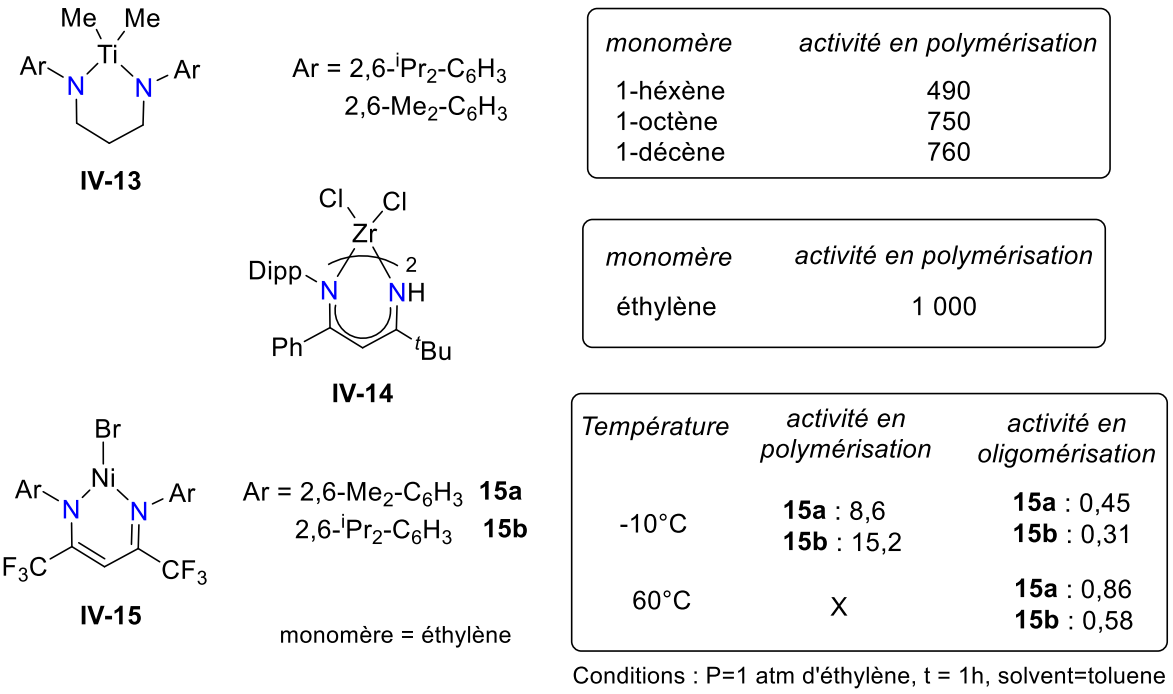


Schéma 9 : Exemples de pré-catalyseurs à ligands BDI (ou analogue) actifs en polymérisation/oligomérisation de α-oléfines (activité en kg.mol[catalyseur]$^{-1}$.h^{-1}).

c. Ligands β-dikétiminates complexés par le cuivre

Au vue de la grande diversité disponible avec les ligands β-dikétiminates, il n'est pas étonnant de constater que le cuivre ait lui aussi été exploré. Dans le domaine de la biologie, la réactivité du cuivre avec le dioxygène est bien connue (transport de l'oxygène dans le processus de respiration chez certaines espèces). Naturellement, plusieurs groupes se sont inspirés de cette réactivité pour étudier les complexes Cu–O_2.[34] Par exemple, le groupe de W. B. Tolman a synthétisé les complexes de cuivre BDI **IV-16** dont la structure a pu être confirmée par la cristallographie des rayons X (Schéma 10).[35,36] L'analyse spectroscopique par absorption des rayons X combinée aux calculs théoriques a permis d'attribuer un degré d'oxydation +III au cuivre.[37,38] D'après des études cinétiques et des calculs théoriques, il semblerait que deux chemins soient envisageables pour le mécanisme de la réaction d'oxygénation. De plus, en présence d'un germylène le complexe **IV-16** a conduit à la formation d'un complexe bimétallique $Cu^{III}O_2Ge^{IV}$ **IV-17** (Schéma 10).[39]

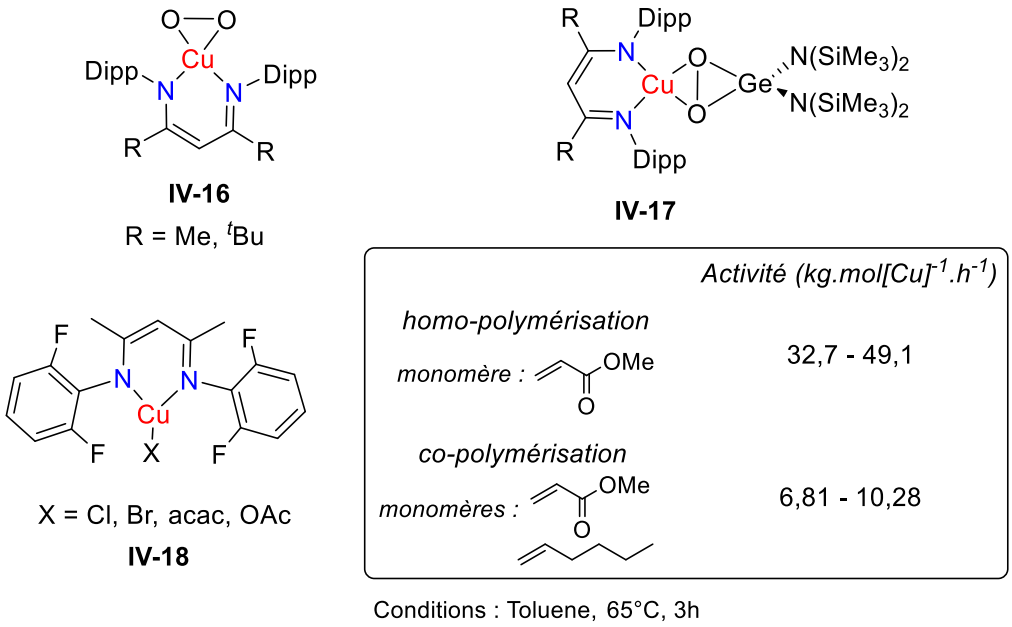


*Schéma 10 : Exemples de complexes β-dikétiminates de cuivre(III) synthétisés (**IV-16** et **IV-17**). Exemple d'utilisation des complexes β-dikétiminates de cuivre(II) en homo- et co-polymérisation (**IV-18**).*

Les complexes de cuivre BDI sont aussi développés pour diverses applications. Les complexes nitrènes et carbènes développés par le groupe de Warren sont utilisés comme catalyseur pour la cyclopropanation[40] ou pour l'amination.[41] Récemment, les complexes de cuivre(I) BDI se sont même montrés efficaces en catalyse pour l'alkylation sélective de perfluoroarènes par activation C_{sp3}–H.[42] De plus, les complexes de cuivre(II) β-dikétiminates porteurs de groupements aryles fluorés **IV-18** élaborés par le groupe de G. Xie ont démontré des activations pour la polymérisation de l'acrylate de méthyle et pour la copolymérisation du 1-hexène avec l'acrylate de méthyle (Schéma 10).[43]

La possibilité de générer des complexes de cuivre(I) β-dikétiminates aptes à effectuer de la polymérisation mais aussi aptes à former des complexes de cuivre(III) β-dikétiminates avec l'oxygène nous a confortés dans le choix de ce ligand pour notre stratégie d'addition oxydante intermoléculaire.

ii. Synthèse et réactivité des complexes β-dikétiminates de cuivre(I)

Les résultats expérimentaux décrits dans les parties 3)ii. et 3)iii. ont été réalisés dans le cadre de la thèse du Dr Charlie Blons. Mon projet s'est inscrit dans la continuité de ces résultats dans le but de stabiliser un complexe de cuivre(III).

L'analyse des calculs théoriques décrit des complexes de cuivre(I) dicoordinés, porteurs de ligands β-dikétiminates comme étant de bons candidats pour l'addition oxydante intermoléculaire C–I. Expérimentalement, ces complexes ne sont pas assez stables pour être isolés sous forme dicoordinée, ils sont stabilisés par un ligand L donneur qui leur confère une géométrie tricoordinée plane. Dans notre cas, il est nécessaire que le ligand L soit facilement déplaçable par des réactifs faiblement donneurs comme Me–I ou Ph–I afin de générer un complexe de cuivre(III). Nous avons donc choisi pour nos premiers tests expérimentaux le complexe de cuivre(I) **IV-20** décrit par Badiei et Warren, stabilisé sous la forme d'un adduit dinucléaire avec le toluène (Schéma 11).[44] En effet, nous avons supposé que le toluène était facilement déplaçable par les réactifs Ph-I et Me-I.

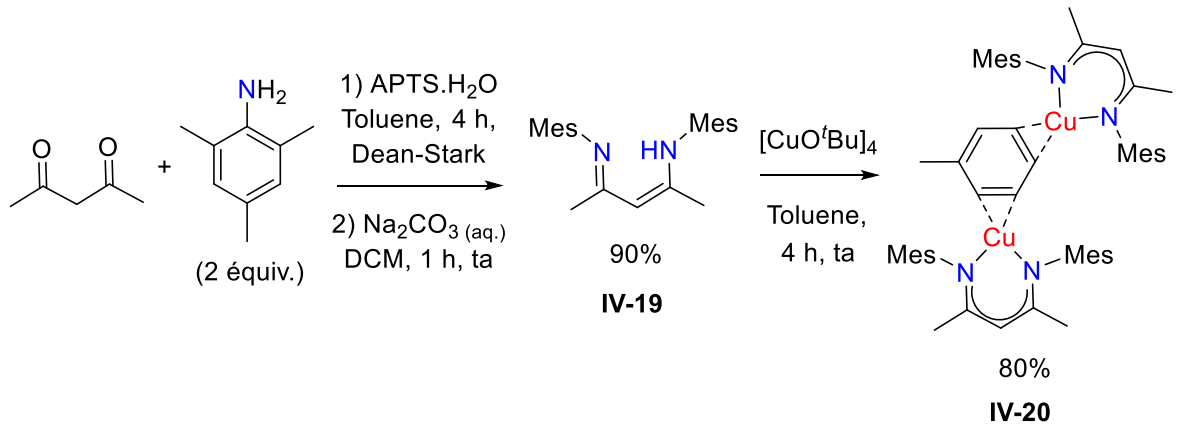


Schéma 11 : Synthèse du complexe β-dikétiminate de cuivre(I) ***IV-20.***

Le ligand **IV-19** est synthétisé selon la procédure de M. S. Varonka et T. H. Warren.[15] Dans un premier temps, la mise en présence d'un équivalent d'acétylacétone et de deux équivalents de 2,4,6-triméthylaniline, en présence d'un équivalent d'acide *para*-toluènesulfonique (APTS), a permis de synthétiser le composé par une réaction de condensation. Ce dernier étant obtenu sous la forme

d'un hydrate de *para*-toluènesulfonate, une basification avec du carbonate de sodium est nécessaire afin d'obtenir le ligand **IV-19** avec un bon rendement (90% à l'échelle de plusieurs grammes). La complexation du ligand BDI est décrite par T. H. Warren[44] avec du $[CuO^tBu]_8$. Or il nous a été impossible de synthétiser ce précurseur selon la procédure de S. Jagner.[45] Une solution alternative a donc été de synthétiser le précurseur $[CuO^tBu]_4$ sous la forme d'un tétramère, décrit par le groupe de S. Ogoshi[46] (réaction entre un équivalent de KO^tBu et un équivalent de CuI dans le THF, puis sublimation de $[CuO^tBu]_4$). Ainsi la complexation entre le ligand **IV-19** et le $[CuO^tBu]_4$ a permis d'obtenir le complexe β-dikétiminate **IV-20** avec de bons rendements (environ 80%) (Schéma 11).

Le premier test de réactivité du complexe **IV-20** ainsi isolé avec un équivalent de Me–I a conduit à la formation d'un nouveau produit majoritaire en un peu plus de 6 h (observé en RMN ^1H). La même réaction effectuée avec cinq équivalents de MeI entraine une conversion complète en 1 h à température ambiante. La réaction étant plus propre il a été possible d'identifier facilement le produit obtenu comme étant le composé **IV-21** issu de la méthylation du ligand β-dikétiminate accompagnée d'un précipité blanc attribué au CuI. En revanche, le complexe de cuivre(III) n'a pas pu être observé (Schéma 12). Cette réaction parasite n'est pas sans précédent, la non-innocence des ligands BDI a souvent été observée dans des processus comme la protonation, l'addition d'électrophiles (simples ou insaturés) ou la métallation.[10] Etant donné que les azotes sont liés au métal, la position privilégiée pour les attaques électrophiles devient celle en *para* du métal (carbone α).

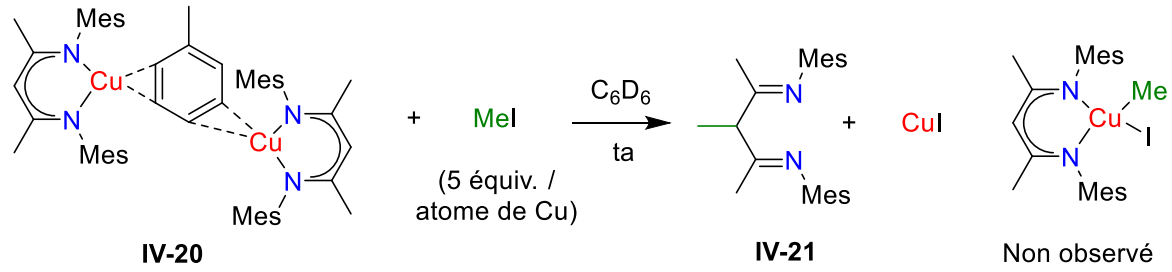
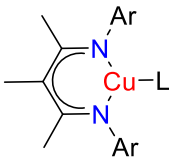


*Schéma 12 : Réactivité du complexe **IV-20** avec un excès d'iodométhane.*

Au vu de ces résultats, il a été décidé de synthétiser de nouveaux complexes de cuivre(I) BDI avec le carbone α du ligand BDI protégé afin de favoriser la réactivité au niveau du centre métallique. Le groupement à introduire sur cette position doit permettre de diminuer la nucléophilie du carbone α sans appauvrir le cuivre. Un bref état de l'art a permis de désigner le groupement méthyle. Bien que la synthèse du ligand soit décrite, il n'existe aucun complexe de cuivre stabilisé par un ligand L donneur (PPh_3, NCMe...) ce qui a impliqué d'établir une voie de synthèse pour la complexation et l'isolation du complexe **IV-22** (Schéma 13). En parallèle, nous avons également envisagé le ligand anilido-imine pour stabiliser le cuivre. Le complexe **IV-23** stabilisé par une molécule d'acétonitrile a été décrit par Tolman[47] et possède plusieurs avantages. La présence du cycle aromatique entraine la suppression

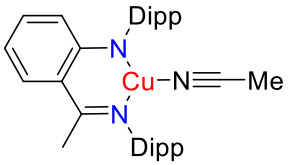
de la nucléophilie du carbone α et la perte de l'aromaticité dans le cycle NCCCN. De plus, le complexe **IV-23** est stabilisé par l'acétonitrile, facilement déplaçable.

Complexe β-dikétiminate de cuivre(I) protection méthyle



IV-22

Complexe anilido-imine de cuivre(I)

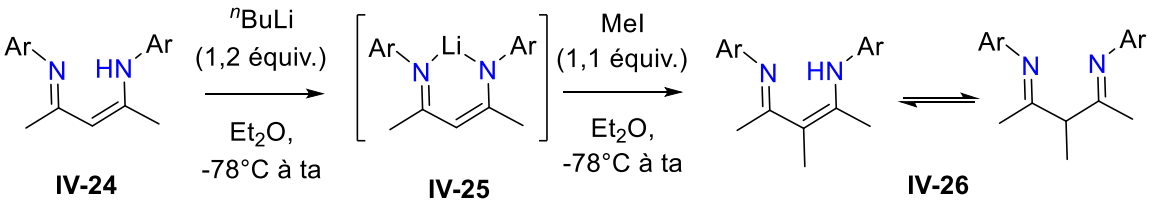


IV-23

Schéma 13 : Complexes de cuivre(I) envisagés et possédant une protection du carbone en position α.

iii. Deuxième modèle de ligand (N,N) pour stabiliser le cuivre : les ligands β-dikétiminates possédant une protection méthyle

Afin d'obtenir le complexe de cuivre(I) **IV-22**, il a fallu synthétiser le ligand β-dikétiminate perméthylé. La synthèse consiste tout d'abord à former la β–dikétimine **IV-24** par condensation de l'acétylacétone sur la 2,6-diméthylaniline (comme présenté dans le Schéma 11 pour le ligand **IV-19**). Ensuite, la méthylation du carbone α sur le composé **IV-24** se fait selon la procédure de Holland[48] afin d'obtenir le ligand β-dikétiminate perméthylé **IV-26** (Schéma 14). Ce dernier étant obtenu sous la forme de tautomères en équilibre, la purification s'est avérée compliquée avec des problèmes de reproductibilité et l'obtention de faibles quantités du composé **IV-26** (purification par précipitation à froid).



IV-24 **IV-25** **IV-26**

Ar = 2,6-diméthylphényle

*Schéma 14 : Synthèse du ligand β-dikétiminate perméthylé **IV-26.***

La complexation du ligand **IV-26** sur le cuivre n'étant pas décrite, nous avons tout d'abord tenté de réaliser la réaction de la même façon que pour les β-dikétiminates non protégés (utilisation de $[CuO^tBu]_4$). Cette tentative n'a pas fonctionné, la complexation n'a jamais eu lieu même en modifiant les conditions (précurseur CuMes plus basique, chauffage, excès de cuivre(I)). Une autre stratégie fut

de lithier le ligand β-dikétiminate **IV-26** afin de réaliser une transmétallation plus facilement avec le cuivre. La mise en contact d'un léger excès de ^{n}BuLi avec le brut du composé **IV-26** (non isolé afin d'éviter les problèmes de reproductibilité et de purification) a entrainé l'obtention du lithien **IV-27** qui a pu être isolé. Ce dernier a ensuite été mis en présence de précurseurs cationiques de cuivre(I) ($Cu(NCMe)_4OTf$ et $Cu(NCMe)_4PF_6$) (Schéma 15). Le complexe de cuivre(I) **IV-28** a été obtenu rapidement, mais s'est avéré trop instable pour être isolé. L'addition de la phosphine PPh_3 n'a pas permis non plus d'obtenir le complexe correspondant.

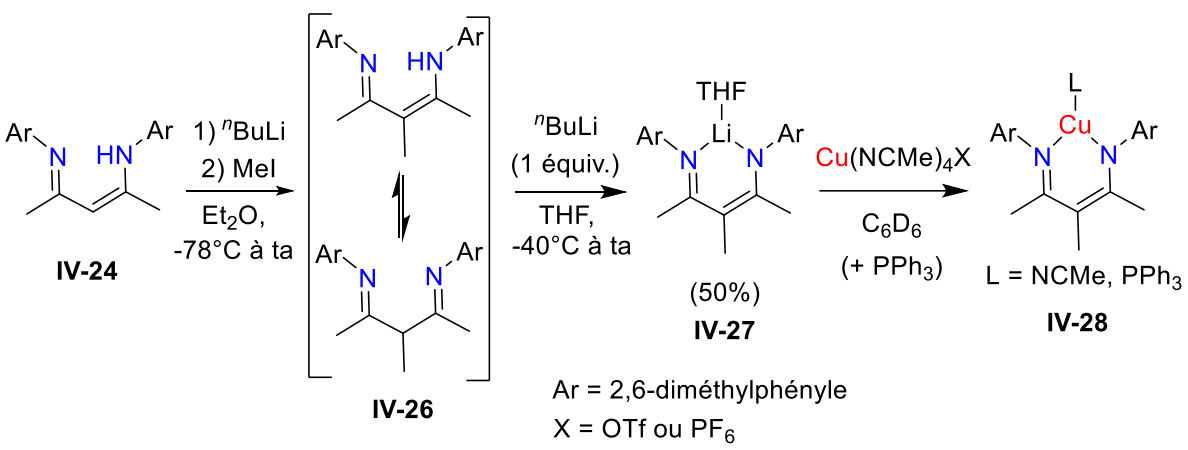


Schéma 15 : Tentatives de synthèse des complexes de cuivre(I) ***IV-28.***

Face à ces difficultés pour obtenir et isoler un complexe de cuivre(I) avec le ligand β-dikétiminate perméthylé **IV-26**, nous nous sommes inspirés de l'étude de Crimmin dans laquelle il synthétise des complexes β-dikétiminates de cuivre(I) stabilisés par des oléfines.[49] En effet, la présence d'une oléfine coordinée au cuivre peut permettre de stabiliser un complexe de cuivre(I) **IV-29** et la présence d'une oléfine lors de l'addition oxydante peut permettre de stabiliser le complexe de cuivre(III) **IV-30** résultant (Schéma 16). Ce processus pourrait être suivi d'une β–H élimination et la libération des oléfines correspondantes pourrait constituer une preuve indirecte de l'insertion migratoire au cuivre.

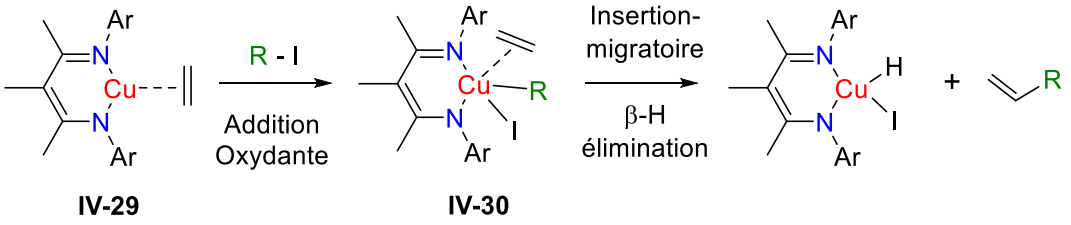


Schéma 16 : Réactivité d'addition oxydante envisagée avec les complexes ß-dikétiminates de Cu(I) stabilisés par une oléfine.

Ainsi, deux nouveaux complexes de cuivre(I) ont été synthétisés, l'un est stabilisé par le norbornène **IV-31** et l'autre par l'éthylène **IV-32** (Schéma 17). Tout d'abord, sur le composé **IV-27** isolé est ajouté le précurseur $Cu(NCMe)_4OTf$ afin d'obtenir le complexe **IV-28**. Ce dernier n'étant stable que quelques instants, l'oléfine est directement ajoutée (sans purification préalable). Ainsi, les complexes

IV-31 et **IV-32** ont pu être isolés et se sont montrés très stables puisqu'aucune dégradation ne se produit lors du traitement. Même en séchant les composés sous vide, les oléfines ne se décoordinent pas (pas de déplacement des signaux RMN ^{1}H). L'analyse par diffraction des rayons X des complexes **IV-31** et **IV-32** a montré une élongation des liaisons C=C par rapport aux oléfines libres (Δd = 0,062 Å pour **IV-31** et Δd = 0,054 Å pour **IV-32**). Dans le cas du complexe **IV-31**, cette élongation est plus importante que pour les complexes de type LX azotés et tricoordinés de cuivre(I)–norbornène précédemment décrits par les groupes de Crimmin[49] et Hofmann.[50] Les données sur la structure du complexe **IV-32** ont été comparés aux autres structures de type LX azotées, tricoordinées de cuivre(I)–éthylène répertoriées sur la base de données Cambridge. L'élongation de la liaison C=C est plus importante pour le complexe **IV-32** (0,002 Å < Δd < 0,040 Å). De façon intéressante, le complexe décrit par le groupe de Warren[51] est l'analogue non-perméthylé du complexe **IV-32** mais présente une liaison C=C plus courte (Δd = 0,035 Å). Ces données sont probablement la preuve d'une rétrodonation plus importante mais surtout cela témoigne encore une fois qu'une petite variation sur la structure du ligand peut engendrer un changement significatif de rétrodonation et donc par extension, de la réactivité face à l'addition oxydante.

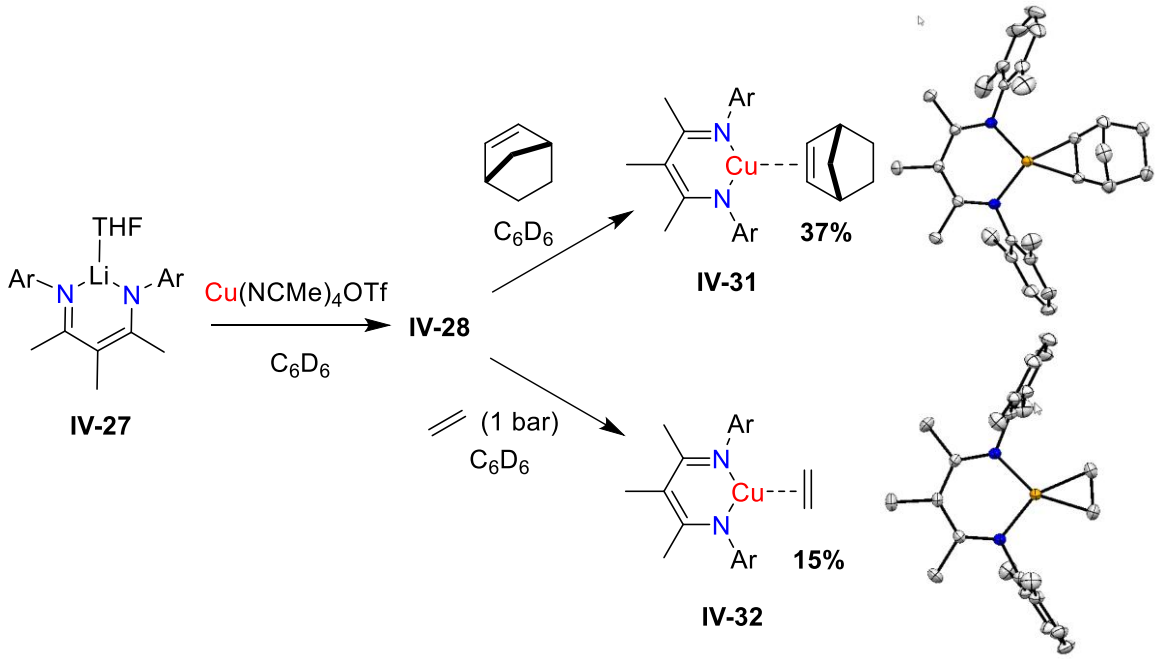
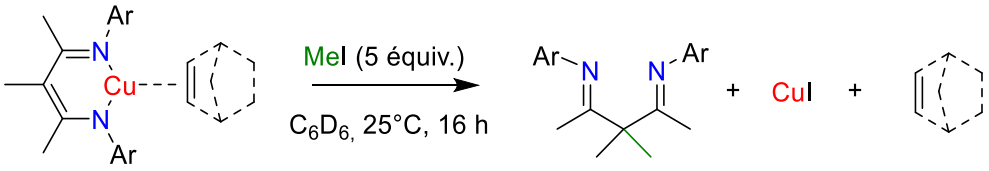


*Schéma 17 : Synthèse des complexes de cuivre(I) **IV-31** et **IV-32** stabilisés par une oléfine.*

Une fois ces complexes en main, quelques tests de réactivité ont été réalisés. Tout d'abord, l'addition de MeI a conduit lentement (16 h à 25°C, dans le benzène) à la deuxième méthylation du ligand accompagnée de la précipitation de CuI et de la libération des oléfines (Schéma 18). Ce résultat montre que la rétrodonation du cuivre est trop forte pour que les oléfines soient déplacées par MeI et que la nucléophilie du carbone α du ligand n'est pas assez atténuée. Un test d'addition oxydante de

PhI sur le complexe **IV-32** a été effectué afin de voir si un électrophile insaturé serait plus apte à déplacer l'oléfine. Même avec un large excès de PhI (20 équivalents) et sous vide statique (environ 10^{-2} bar), il n'y a pas de réaction à température ambiante. Le chauffage à 80°C conduit à la dégradation du mélange sans possibilité d'identification de nouveaux produits. Au vu de ces résultats, les complexes β-dikétiminates de cuivre(I) ne semblent pas être de bons précurseurs pour l'addition oxydante de RI (R = Me, Ph). Nous avons donc décidé de travailler avec les ligands anilido-imines.



IV-31
IV-32

*Schéma 18 : Réactivité des complexes **IV-31** et **IV-32** vis à vis de MeI.*

4. Les complexes anilido-imines de cuivre(I) : synthèse et réactivité

Les résultats expérimentaux décrits dans la partie 4)i. ont été réalisés en partenariat avec le Dr Charlie Blons durant sa thèse. Mon projet s'est inscrit dans la continuité de ces résultats dans le but de stabiliser un complexe de cuivre(III).

i. Synthèse et premiers résultats avec le complexe de cuivre anilido-imine substitué sur les azotes avec des groupements 2,6-diisopropylphényles.

Le complexe anilido-imine de cuivre(I) étant connu et décrit par Tolman,[47] sa synthèse a été entreprise. Tout d'abord, la condensation de la 2-fluoroacétophénone sur la 2,6-diisopropylaniline en présence de tétrachlorure de titane a permis d'obtenir l'intermédiaire **IV-33**, isolé avec un rendement de 57%. Ensuite la 2,6-diisopropylaniline est déprotonnée par un équivalent de ^{n}BuLi et ajoutée à l'intermédiaire **IV-33** afin d'obtenir l'imine **IV-34** isolée avec un rendement de 64% (Schéma 19). La suite de la procédure de Tolman consiste à lithier l'espèce **IV-34** (et l'isoler) afin de la complexer sur $Cu(NCMe)_4OTf$ pour obtenir le complexe **IV-23**. Malgré toutes nos tentatives pour reproduire cette procédure, le complexe **IV-23** a toujours été généré sous forme de mélange avec le ligand **IV-34**. De plus, le complexe **IV-23** s'est avéré difficile à manipuler car très peu stable.

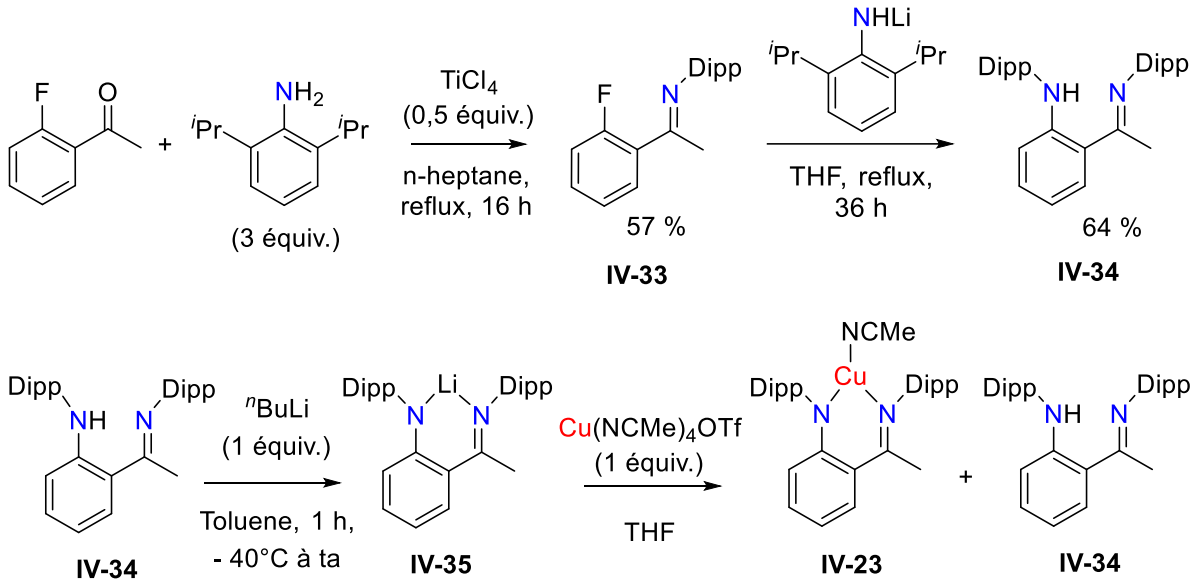


Schéma 19 : Synthèse du complexe anilido-imine de cuivre(I) ***IV-23****.*

Pour cette raison nous avons envisagé de synthétiser le complexe **IV-23** (avec 25% de ligand protonné) et de le faire réagir directement sur une oléfine (éthylène et norbornène). Nous souhaitions ainsi obtenir des complexes plus stables et plus facile à manipuler permettant d'éliminer les 25% de ligand **IV-34**. Le complexe **IV-23** a donc été soumis à un excès de norbornène (ou à une atmosphère d'éthylène) ce qui a conduit à la formation des nouveaux complexes **IV-36** et **IV-37** (Schéma 20). Ces complexes se sont avérés plus stables que le complexe acétonitrile **IV-23** mais il n'a pas été possible d'éliminer les 25% de ligand toujours présent.

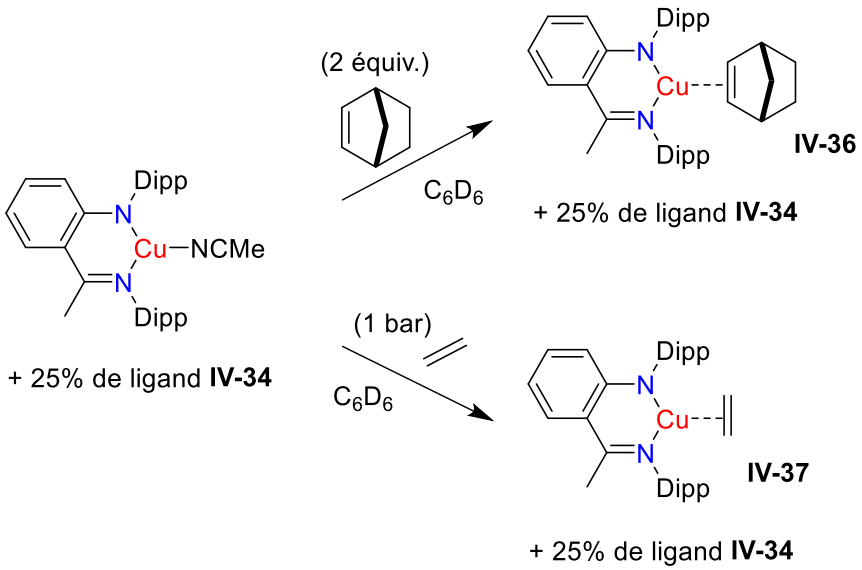


Schéma 20 : Synthèse des complexes anilido-imines de cuivre(I)–oléfines à partir du complexe de cuivre(I)–NCMe.

Nous avons donc décidé de synthétiser les complexes anilido-imine de cuivre(I) oléfinique via une synthèse « one-pot » afin d'éviter les problèmes de stabilité lors des traitements. A partir du ligand

IV-34 isolé, nous avons synthétisé le lithien puis le complexe **IV-23** sans les isoler et enfin le complexe stabilisé par le norbornène **IV-36** qui a été isolé avec un rendement cristallographique de 25% (Schéma 21). Cette synthèse permet d'obtenir le complexe avec une pureté de 94% (contrairement à 75% pour la synthèse étape par étape).

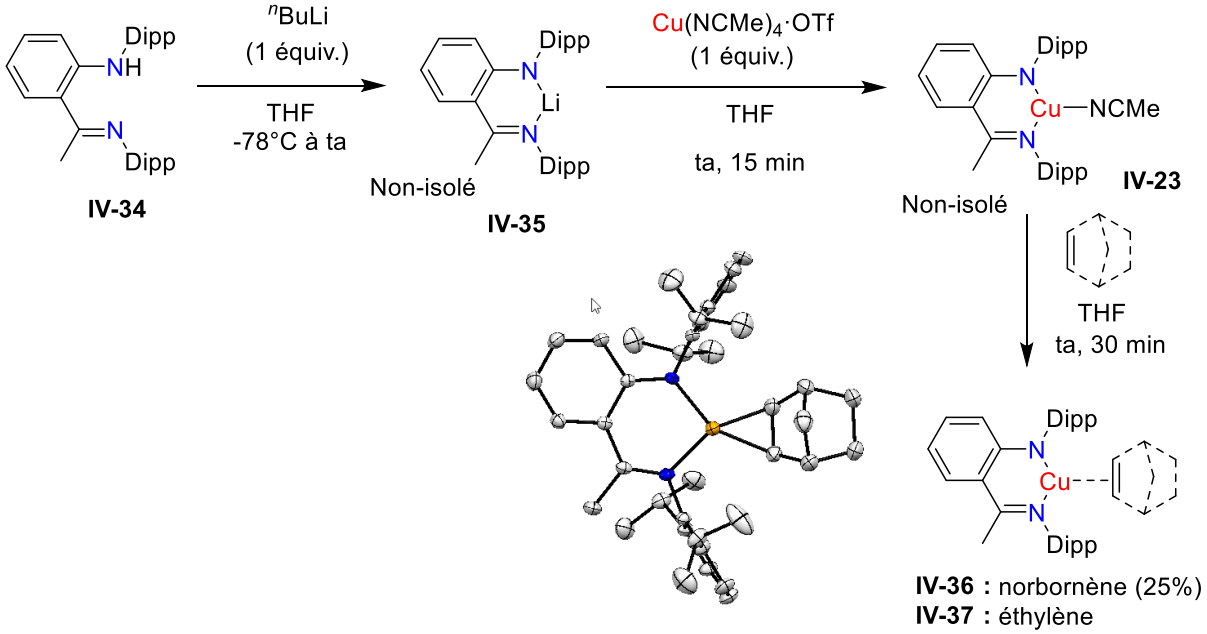


Schéma 21 : Synthèse "one-pot" des complexes de cuivre(I) stabilisés par des oléfines.

Par la suite, la synthèse du complexe anilido-imine de cuivre(I) stabilisé par l'éthylène **IV-37** a été entreprise. Dans ce cas, le complexe a été obtenu sous la forme d'un mélange avec le ligand de départ. La purification par cristallisation a permis d'isoler le complexe **IV-37** avec une pureté observée en RMN ^{1}H de 88%.

En parallèle des essais pour améliorer la synthèse des complexes anilido-imines de cuivre(I), quelques tests de réactivité ont été menés avec les complexes contaminés par 25% de ligand protonné (Schéma 22). La mise en présence d'un excès d'électrophile de type MeX avec un complexe acétonitrile, éthylène ou norbornène à température ambiante dans le benzène-d_6 n'a conduit à aucune réaction. En revanche, lorsque la réaction est réalisée à 80°C, le ligand **IV-34** est reformé lentement ce qui signifie que les électrophiles MeX ne semblent pas assez réactifs pour déplacer le ligand. C'est pourquoi la réactivité du complexe anilido-imine **IV-23** avec un excès d'iodure de phényle a été étudiée. A température ambiante, aucune réaction n'est constatée par RMN ^{1}H tandis que si cette dernière est chauffée à 80°C, la formation du ligand de départ **IV-34** et d'un nouveau composé est observée par RMN ^{1}H. Même si le nouveau composé n'a pu être complètement caractérisé par RMN, l'analyse HRMS montre un signal m/z pouvant correspondre au composé **IV-38**. Ainsi la formation de ce nouveau composé suggère la formation d'un intermédiaire cuivre(III) qui aurait subi une élimination

réductrice pour obtenir le composé **IV-38**. Cette hypothèse est renforcée par l'observation d'un précipité blanc associable à CuI.

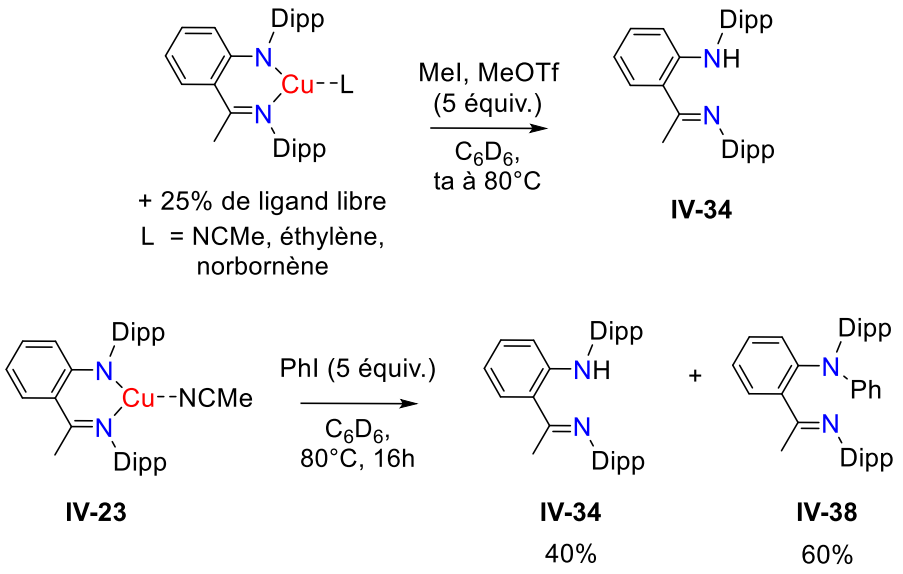


Schéma 22 : Tests préliminaires d'addition oxydante sur les complexes anilido-imines stabilisés par un ligand L et comprenant 25% de ligand protonné.

ii. Synthèse et tests de réactivité du complexe de cuivre stabilisé par le ligand anilido-imine substitué sur les azotes avec des groupements 2,6-diméthylphényles

a. Synthèse du complexe anilido-imine de cuivre(I)

Face à la difficulté de déplacer les oléfines dans le cas des complexes de cuivre **IV-36** et **IV-37**, nous avons décidé de modifier légèrement la structure du ligand. Pour cela, nous avons opté pour un ligand anilido-imine sur lequel les azotes sont substitués pas des groupements 2,6-diméthylphényles. Ces derniers ont l'avantage d'être moins encombrés que les substituants 2,6-diisopropylphényles permettant d'obtenir un complexe dinucléaire de cuivre(I) stabilisé par des interactions π-Cu impliquant les substituants aryles des azotes. L'avantage est de ne pas avoir de ligand L externe à déplacer et la rétrodonation des aryles sur le cuivre est probablement moins importante que celle des oléfines ce qui confère, a priori, une plus grande réactivité au complexe. Cette synthèse est décrite par les groupes de Q. Wu et de T. H. Warren et permet d'obtenir le complexe en seulement trois étapes (Schéma 23).[52,53]

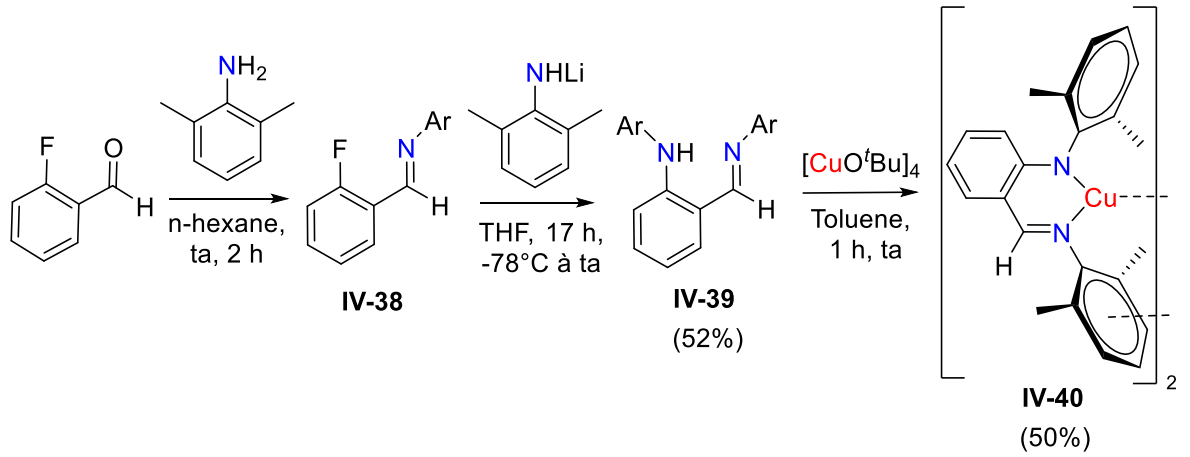


Schéma 23 : Nouvelle synthèse envisagée pour l'obtention des complexes anilido-imines de cuivre(I).

Nous avons donc entrepris la synthèse du ligand **IV-39** décrite par le groupe de Q. Wu.[52] Tout d'abord, l'imine **IV-38** est obtenue en 2 h à température ambiante à partir du 2-fluorobenzaldéhyde et de la 2,6-dimethylaniline. Puis l'ajout de la 2,6-dimethylaniline lithiée sur l'imine **IV-38** conduit à la formation du ligand anilido-imine **IV-39** avec un rendement de 52%. La mise en présence du ligand **IV-39** avec un équivalent de [CuO^{t}Bu]$_4$ n'a entrainé que 50% de conversion pour le complexe **IV-40** même avec un excès de [CuO^{t}Bu]$_4$. Le groupe de T. H. Warren a montré qu'il était possible d'obtenir le complexe de cuivre(I) **IV-40** en tirant sous vide le complexe **IV-41** et en le lavant au pentane (Schéma 24). Nous avons donc décidé de synthétiser ce complexe. Pour cela, nous avons lithié le ligand **IV-39** puis réalisé sa complexation sur le précurseur Cu(NCMe)$_4$OTf. Après lavage au pentane et évaporation, le complexe **IV-40** a pu être généré à 95% pur (présence de 5% de ligand protonné **IV-39**).

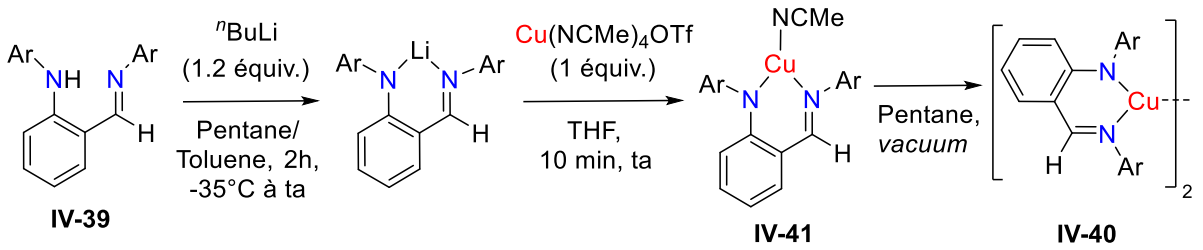


Schéma 24 : Synthèse alternative permettant l'obtention du complexe anilido-imine de cuivre(I) stabilisé sous forme de dimère.

b. <u>Tests de réactivité du dimère de cuivre(I) avec des électrophiles alkyles iodés et aryles iodés</u>

Pour commencer, nous avons envisagé de faire réagir les électrophiles Me–I et Ph–I avec le dimère de cuivre(I) **IV-40** dans le but de pouvoir séparer le dimère et réaliser l'addition oxydante conduisant à la formation du complexe de cuivre(III)–alkyle ou aryle. Pour cela, un équivalent

d'électrophile est mis en présence d'un équivalent de complexe de cuivre(I) à température ambiante dans le benzène-d_6 (Schéma 25). Le suivi de la réaction par RMN ^{1}H n'a montré aucune réaction après 24 h à température ambiante. Le chauffage de la réaction à 60°C pendant 2 h n'a pas permis la formation de nouveaux complexes, uniquement de la dégradation. Les tests ont aussi été réalisés avec cinq équivalents d'électrophiles mais cela n'a pas conduit à une réaction même en chauffant à 60°C pendant 2 h (observation de dégradation).

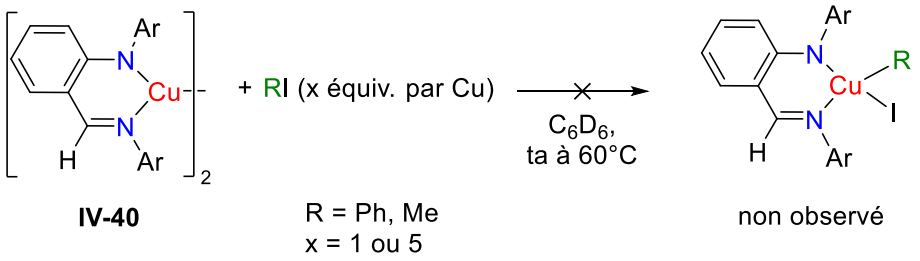


*Schéma 25 : Tests de réactivité du dimère **IV-40** avec les électrophiles RI.*

Nous avons aussi envisagé de réaliser ces tests en présence d'éthylène dans le but de pouvoir stabiliser un éventuel complexe de cuivre(III) sous la forme pentacoordinée **IV-42** (Schéma 26). Pour cela, un bar d'éthylène est introduit dans une solution avec deux équivalents d'électrophiles et un équivalent du dimère de cuivre(I) dans le benzène-d_6. La formation instantanée et quantitative d'un nouveau complexe a été observée. L'analyse RMN ^{1}H a révélé que ce nouveau complexe est le complexe anilido-imine de cuivre **IV-43** sur lequel une molécule d'éthylène est coordinée. La RMN ^{1}H a montré un blindage important (~ 2,20 ppm) du signal de l'éthylène, ce qui est cohérent avec la forte rétrodonation du cuivre avec ce type de ligand.[49–51] En revanche, l'addition oxydante R–I sur le cuivre n'a pas eu lieu et ce même en chauffant, en mettant la réaction sous vide (pour faciliter le déplacement de l'éthylène) ou avec cinq équivalents d'électrophile.

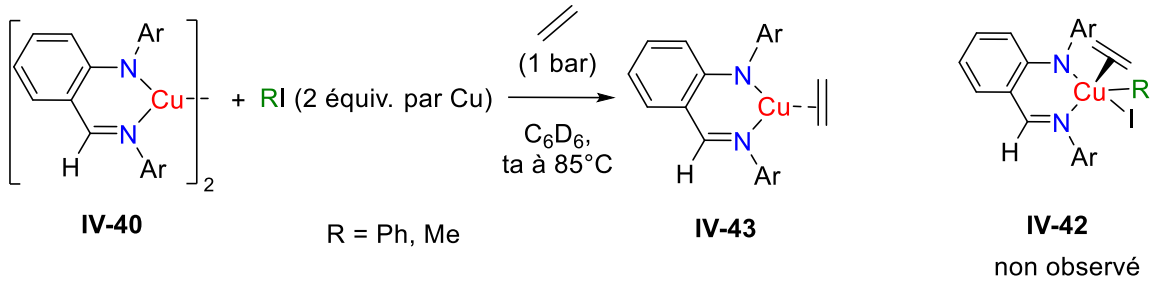


*Schéma 26 : Test de réactivité du complexe **IV-40** avec les électrophiles RI en présence d'éthylène.*

Ces tests nous ont appris que les électrophiles Ph–I et Me–I ne semblent pas assez efficaces pour réagir avec le dimère de cuivre(I). A l'inverse, l'éthylène est assez réactif pour réagir avec le dimère ce qui nous a incités à faire réagir d'autres alcènes pour séparer le dimère. L'idée étant de

former de nouveaux complexes de cuivre(I) porteurs d'alcènes potentiellement plus faciles à déplacer que l'éthylène ou pouvant induire une addition oxydante.

c. <u>Les composés porteurs d'un groupement allyle pour générer un complexe de cuivre(III)</u>

Très récemment, notre groupe[54] ainsi que celui de M. Tilset[55] ont synthétisé les premiers complexes π-allyles d'or(III) (Schéma 27). Les deux groupes ont constaté que les coordinations η^1 (σ-allyle) et η^3 (π-allyle) existaient. La géométrie η^3 (π-allyle) est induite par l'abstraction d'un halogène générant un complexe d'or(III) π-allyle. Le complexe **IV-44** s'est même montré stable à l'air, à température ambiante pendant des semaines.

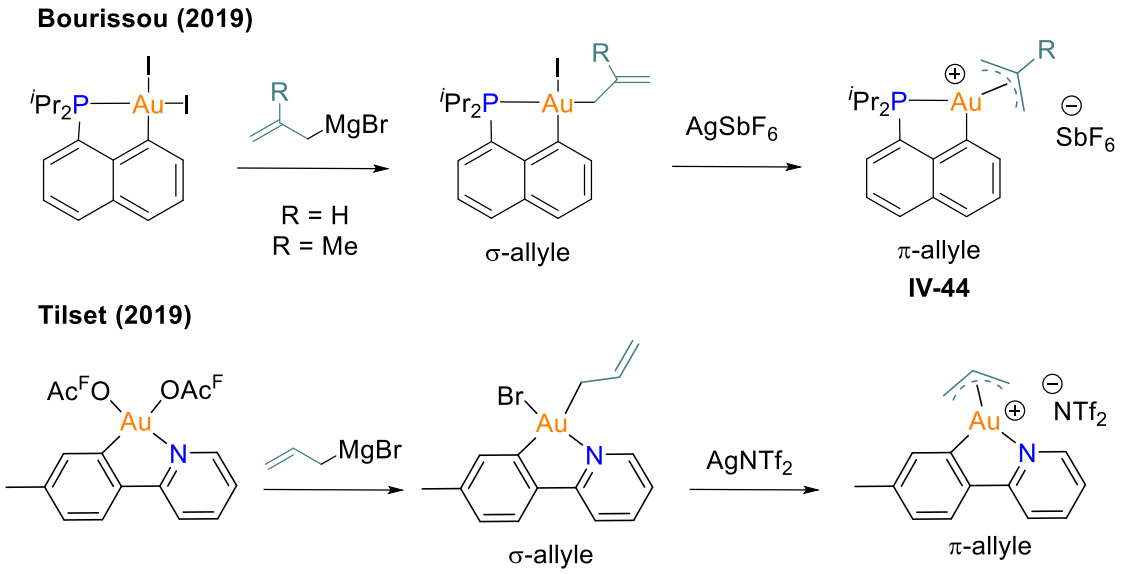


Schéma 27 : Premiers complexes d'or(III) π-allyles stables et isolables.

Nous avons donc décidé de nous inspirer de cette stratégie et nous avons envisagé de faire réagir le dimère de cuivre(I) **IV-40** avec des halogénures d'allyles dans le but de générer un complexe de cuivre(III) dans lequel l'allyle serait coordiné de façon η^1 (σ-allyle) ou η^3 (π-allyle) (Schéma 28), la coordination de la double liaison pouvant potentiellement aider à la stabilisation d'un complexe de cuivre(III).

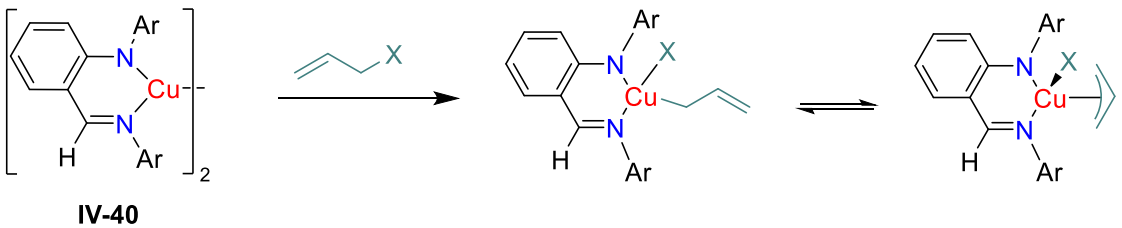
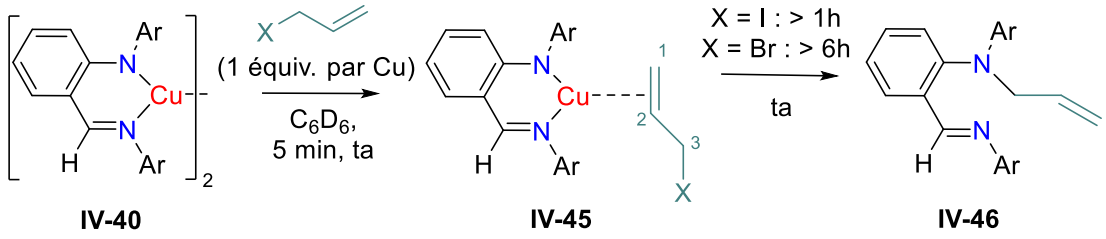


Schéma 28 : Stratégie envisagée pour l'obtention d'un complexe anilido-imine de cuivre(III)–allyle.

Ainsi, un équivalent d'iodure d'allyle est mis à réagir avec un équivalent de complexe de cuivre(I) **IV-40** à température ambiante, dans le benzène-d_6 (Schéma 29). La solution change de couleur (de marron à jaune) en quelques secondes et l'analyse RMN ^{1}H montre la conversion complète du dimère au profit d'un nouveau composé avec un blindage des signaux de l'allyle suggérant une coordination au cuivre. Cette nouvelle espèce est obtenue de façon quantitative mais n'est pas stable à température ambiante et réagit spontanément pour former un nouveau composé en quelques heures. Ce nouveau composé a été identifié comme étant le produit de couplage N–C **IV-46** sur lequel l'allyle est lié sur l'azote de l'aniline. La structure de ce composé a été confirmée en synthétisant le produit de couplage N–C par une voie purement organique. Bien que l'intermédiaire ne soit pas stable plus d'une heure à température ambiante, l'analyse RMN ^{1}H permet de suggérer un complexe de cuivre(I) sur lequel l'iodure d'allyle est coordiné **IV-45a**. En revanche, la façon dont l'allyle iodé est coordiné sur le cuivre est impossible à déterminer avec certitude dans ces conditions.

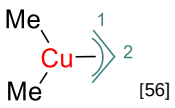
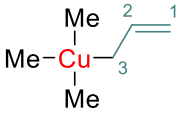
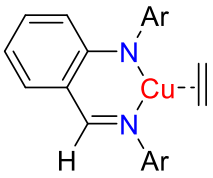
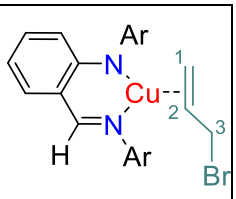


IV-40 **IV-45** **IV-46**

*Schéma 29 : Réactivité observée entre le complexe de cuivre(I) **IV-40** et un équivalent d'halogénure d'allyle.*

Nous avons ensuite envisagé de réaliser le même test mais avec le bromure d'allyle. La liaison C–Br étant moins réactive que la liaison C–I, il est concevable que l'addition oxydante soit plus lente et ainsi qu'il sera possible de caractériser un intermédiaire cuivre(III) – π-allyle. La mise en présence d'un équivalent du complexe de cuivre(I) **IV-40** et d'un équivalent de bromure d'allyle à température ambiante dans le benzène-d_6, a conduit à la formation quantitative du même type de complexe qu'avec l'iodure d'allyle (Schéma 29). Même si ce dernier est plus stable que son analogue iodé il réagit spontanément pour générer le composé **IV-46**. Cependant la stabilité de l'intermédiaire **IV-45b** (plusieurs heures à température ambiante) a permis de réaliser une caractérisation RMN complète (COSY, HMBC, HSCQ). L'analyse des signaux par RMN 2D HSQC montre que les signaux des carbones C_1 et C_3 n'ont pas le même déplacement chimique donc ils ne sont pas équivalents ce qui signifie que le complexe ne peut pas être de type π-allyle. De plus, les analyses montrent que les protons ^{1}H portés par le C_1 sont les plus blindés or si le complexe était de type σ-allyle ces protons seraient les plus éloignés du centre métallique et donc leur environnement seraient le même (pas de blindage important). En revanche, le déplacement chimique des protons allyliques semble coïncider avec une coordination η^2 de l'allyle sur le complexe de cuivre(I) formant le complexe **IV-45b** (Tableau 1).

Tableau 1 : Tableau récapitulatif des signaux ^{1}H et ^{13}C vinyliques en fonction de la coordination sur le cuivre.

Déplacements chimiques en fonction de la coordination de l'allyle (ppm)	 [56]	 [56]	 **IV-43**	 **IV-45b**
H_1 et C_1	3,09 et 4,21 / 77,4	3,81 et 4,37 / 95,0	3,04 / 75,5	2,77 et 2,90 / 73,0
H_2 et C_2	5,35 / 124,4	6,17 / 148,2	/	3,94 / 90,0
H_3 et C_3	/	1,63 / 43,4	/	2,77 et 2,90 / 32,0

La formation d'un complexe de cuivre(III) η^3 (π-allyle) n'est pas constaté mais les produits obtenus permettent de postuler un mécanisme pour la formation du composé **IV-46**. Tout d'abord, l'iodure d'allyle se coordine sur le cuivre par la double liaison mais la liaison C–X étant très réactive, elle réalise l'addition oxydante sur le cuivre pour former un complexe de cuivre(III) σ- ou π-allyle. Ce dernier n'étant pas stable il subit spontanément l'élimination réductrice C–N pour générer le produit **IV-46**.

Les halogénures d'allyle semblent donc trop réactifs pour stabiliser un potentiel complexe de cuivre(III). Par la suite, nous avons envisagé de faire réagir le complexe **IV-40** avec des acétates d'allyle (ou dérivés), le groupe carboxylate pouvant à la fois stabiliser le cuivre(III) par coordination K^1 ou K^2, et se dissocier pour libérer un site de coordination sur le cuivre (Schéma 30).

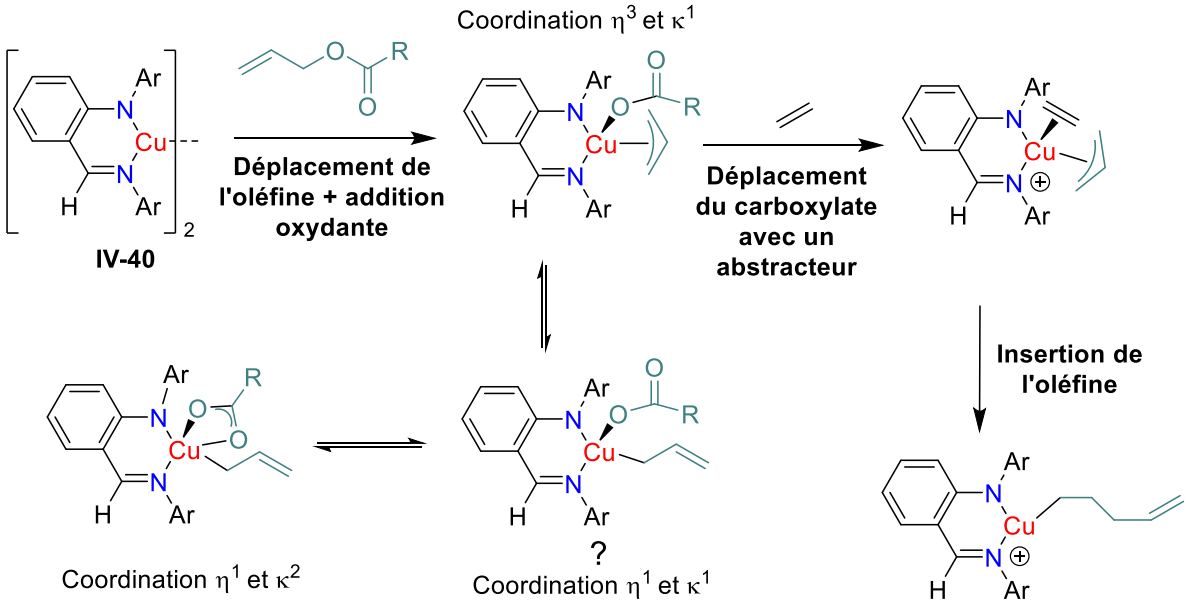


*Schéma 30 : Réactivité envisagée pour le complexe **IV-40** avec les carboxylates d'allyle.*

Pour commencer, notre choix s'est porté sur le trifluoroacétate d'allyle, la sonde ^{19}F permettant de mieux identifier de potentiels intermédiaires. Un équivalent de trifluoroacétate d'allyle est donc mis en présence d'un équivalent du complexe **IV-40** dans le benzène-d_6 à température ambiante (Schéma 31). Là encore la solution subit un changement de couleur instantanément (de marron à jaune) significatif d'une réaction d'après l'analyse RMN ^1H. Cette dernière montre également que la réaction est quantitative et que le dimère est entièrement consommé (reste un peu de trifluoroacétate d'allyle). Les signaux du groupement allyle montrent également un fort blindage (similaire au complexe **IV-45**) significatif d'une coordination η^2 sur le cuivre. De plus, une caractérisation complète (RMN 2D : COSY, HMBC, HSQC) du composé **IV-47** formé a permis d'identifier un couplage entre les protons H_3 du groupement acétate et le C_4 du groupement allyle ce qui soutient que le complexe ne peut pas être de type η^3 et K^1 mais plutôt de type η^2.

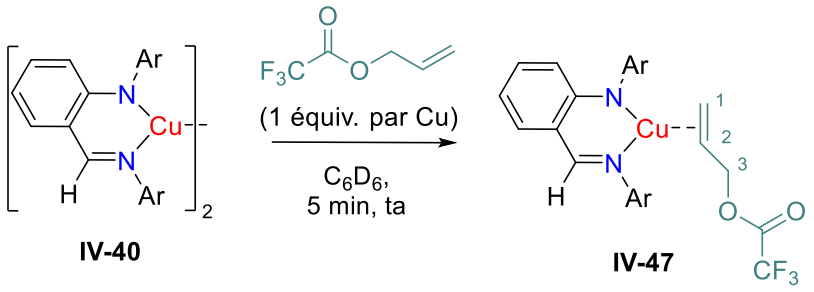


*Schéma 31 : Réactivité du complexe **IV-40** avec le trifluoroacétate d'allyle.*

A l'inverse des complexes de cuivre(I) allyle **IV-45**, le composé **IV-47** est stable à température ambiante et ne réagit pas spontanément pour former le produit de couplage N–C **IV-46**. Le chauffage du complexe jusqu'à 70°C n'a entrainé que de la dégradation mais aucune formation d'un potentiel cuivre(III) ni d'un produit de couplage N–C **IV-46**. Dans l'idée d'induire une coordination de type η^3 nous avons considéré l'utilisation de BCF et de $AgSbF_6$ capables d'abstraire le groupement acétate (Schéma 32). Les premiers tests réalisés à ce jour n'ont conduit qu'à de la dégradation accompagné par la formation de nombreux produits observés par RMN ^1H. Même si l'analyse RMN ^1H ne permet pas de déterminer la structure de tous les produits formés, il semblerait que les signaux caractéristiques du produit de couplage N–C **IV-46** soient présents. Le fait de former en partie ce produit de couplage laisse supposer un possible intermédiaire de cuivre(III) – π-allyle.

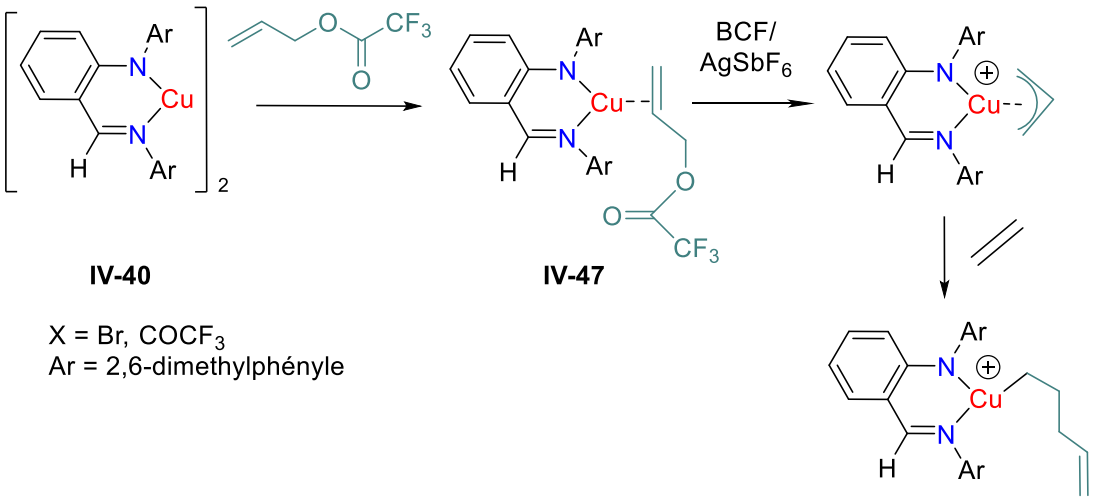


*Schéma 32 : Stratégie envisagée pour obtenir un complexe π-allyle de cuivre(III) à partir du complexe **IV-47**.*

d. Réactivité des diènes envers le complexe de cuivre(I) anilido-imine

En chimie organométallique les 1,3-diènes ont souvent été utilisés car ils permettent de stabiliser un complexe par la coordination d'une ou des deux doubles liaisons. De plus, la libération d'un site de coordination grâce à la décoordination d'une double liaison est souvent clé pour permettre une réactivité. Dans le cas de notre complexe de cuivre(I) anilido-imine **IV-40,** il semblerait que la seule possibilité pour séparer le dimère soit par la coordination d'une double liaison C=C. Cependant, la forte rétrodonation du complexe de cuivre(I) (due à l'angle de morsure du ligand) rend l'addition oxydante impossible pour le moment. Nous avons donc songé à tirer profit de cette forte coordination, pour cela nous avons envisagé de faire réagir le dimère de cuivre(I) **IV-40** avec des composés 1,3-diènes dans le but de générer un complexe **IV-48** sur lequel il est possible de faire réagir un électrophile ce qui pourrait induire la formation du complexe de cuivre(III) – π-allyle (Schéma 33).

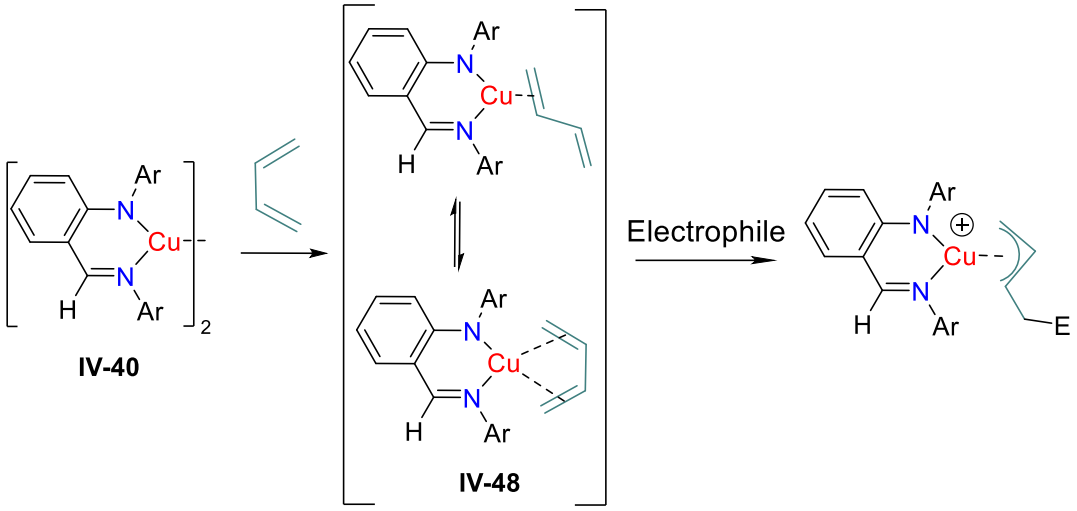
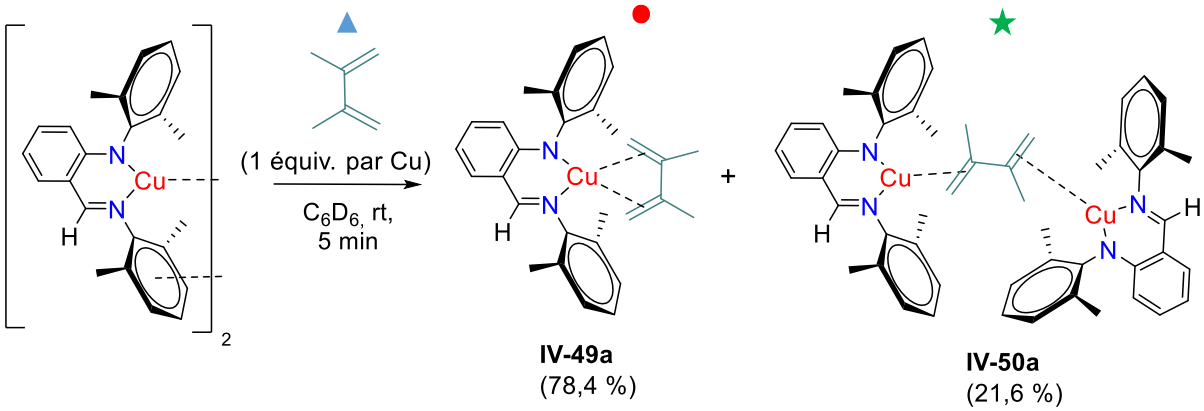
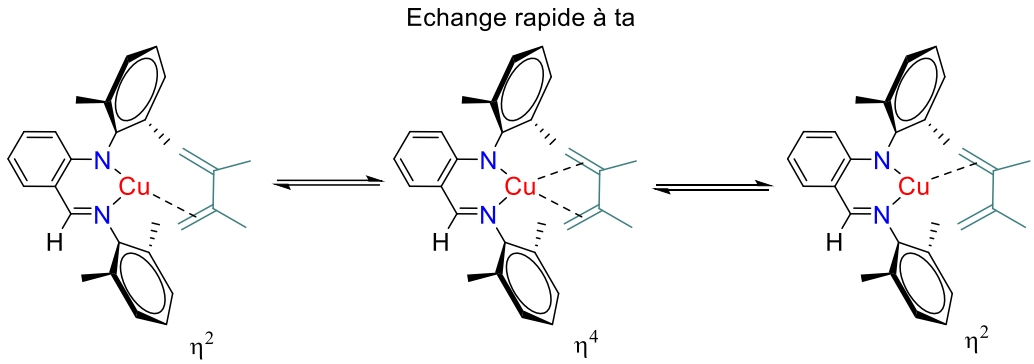


Schéma 33 : Stratégie envisagée pour obtenir un complexe de cuivre(III) – π-allyle à partir d'un complexe de cuivre(I) – 1,3-diène.

Pour réaliser les premiers tests, nous avons mis en présence un équivalent de dimère **IV-40** avec un équivalent 2,3-diméthylbutadiène, dans le benzène-d_6 à température ambiante (Schéma 34). La RMN ^{1}H a montré la consommation instantanée et totale du dimère (reste du diène libre) au profit de la formation de deux nouveaux composés (21,6% et 78,4% de rendement RMN). Le spectre RMN ^{1}H après 5 min à température ambiante est décrit en bleu dans le schéma ci-dessous. Un déplacement chimique des signaux des alcènes (de 5,0 ppm à 3,6 ppm) est observé ce qui peut suggérer une coordination au cuivre. La formation d'un produit majoritaire nous a permis d'identifier que les signaux représentés par les ronds rouges appartenaient, probablement, à la même espèce qui peut correspondre à l'espèce **IV-49a**. En effet, la région entre 7 et 8 ppm est caractéristique du H porté en α de l'imine, dans le dimère **IV-40** ce proton résonne à 7,75 ppm donc le proton à 7,79 ppm suggère un complexe de cuivre (déplacement très faible). De plus, la symétrie (associé au blindage) des signaux du diène dans l'espèce « rond rouge » insinue une coordination η^4 mais il est plus probable que la coordination soit η^2 avec un échange rapide à température ambiante entre les deux formes (Schéma 34, au milieu). Dans le but, d'isoler cette espèce **IV-49a**, un vide dynamique est, premièrement, mis en place pour éliminer l'excès de 1,3-butadiène qui n'a pas réagi. Puis un contrôle RMN est réalisé afin de vérifier que le diène a bien été éliminé et que l'espèce **IV-49a** ne s'est pas dégradée. En réalité, le spectre RMN ^{1}H, représenté en violet sur le schéma ci-dessous montre la diminution de l'espèce **IV-49a** et l'augmentation de l'espèce « étoile verte ». En intégrant les signaux correspondant à cette dernière, nous avons observés que le ratio diène / complexe anilido-imine était de 0,5 : 1 et que les signaux du diène étaient symétriques ce qui laisse supposer que le diène est stabilisé par deux atomes de cuivre sous la forme d'un dimère **IV-50a**. Un traitement plus long sous vide dynamique accompagné d'un lavage au pentane a conduit à l'obtention du complexe **IV-50a** de façon plus propre ce qui a permis de confirmer sa structure par RMN.





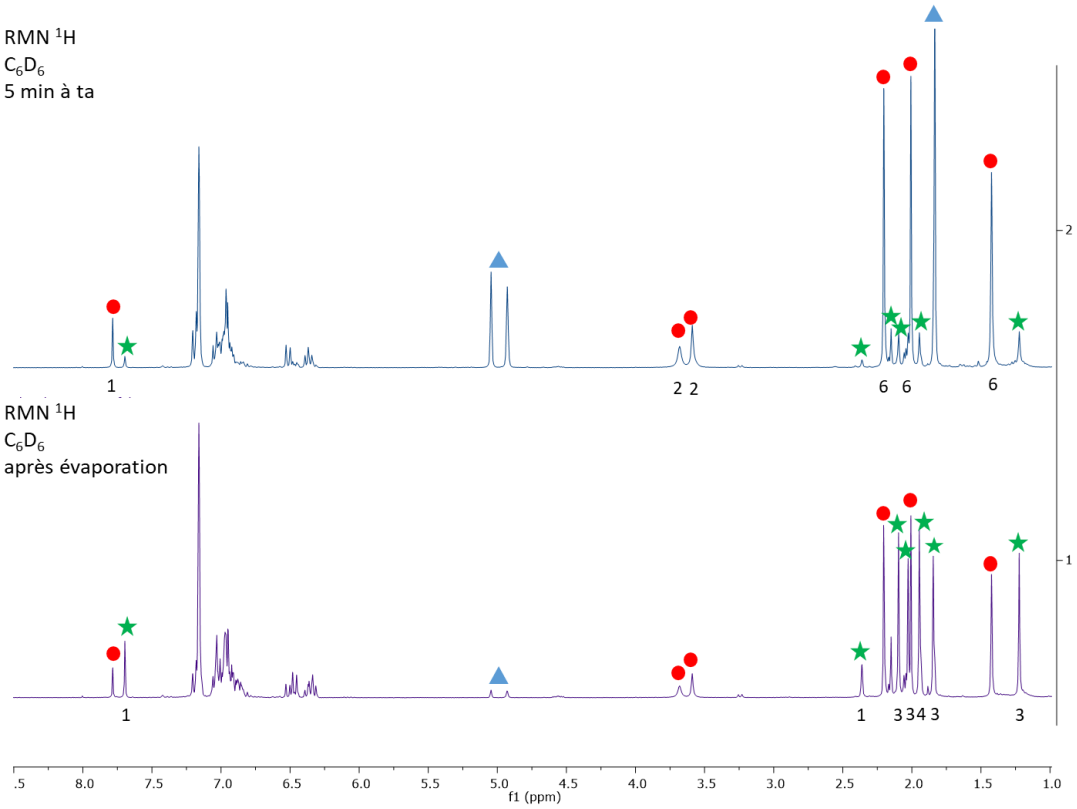


*Schéma 34 : Réaction entre le complexe de cuivre(I) **IV-40** et le 2,3-diméthylbutadiène dans le benzène-d_6. Spectres RMN ^{1}H de la réaction montrant l'évolution des deux espèces.*

En parallèle, les mêmes tests ont été réalisés avec l'isoprène et le cyclohexa-1,3-diène mais des conversions légèrement différentes ont été observées. La tension de cycle liée au cyclohexa-1,3-diène semble favoriser la formation du complexe **IV-50b** alors que l'isoprène semble préférer la stabilisation sous la forme « pseudo » η^4 du complexe **IV-49c** (Schéma 35). Afin de pouvoir induire un complexe π-allyle par addition d'un électrophile il est nécessaire d'avoir un complexe de cuivre(I) avec un diène coordiné en η^2. C'est pourquoi nous avons ensuite envisagé de réaliser les tests avec des diènes substitués par des groupements plus encombrants et donneurs afin de défavoriser la formation du dimère **IV-50**. Notre choix s'est porté sur le 2-phenylbutadiène.

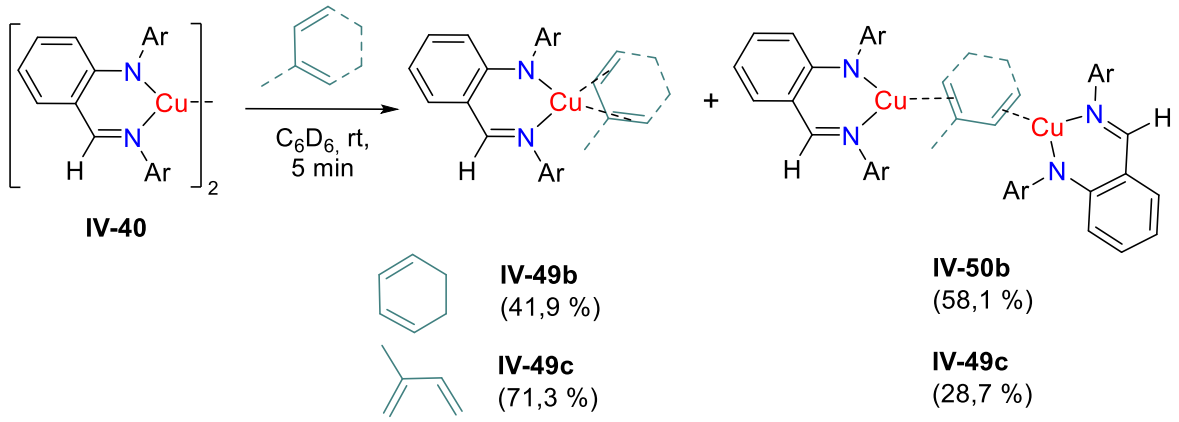
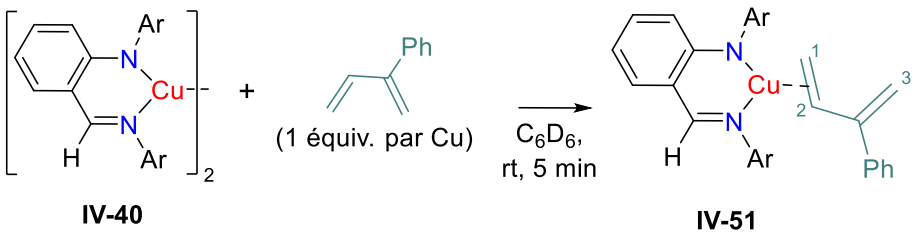


*Schéma 35 : Réactivité du complexe **IV-40** avec les dienes : 1,3-cyclohéxadiène et isoprène.*

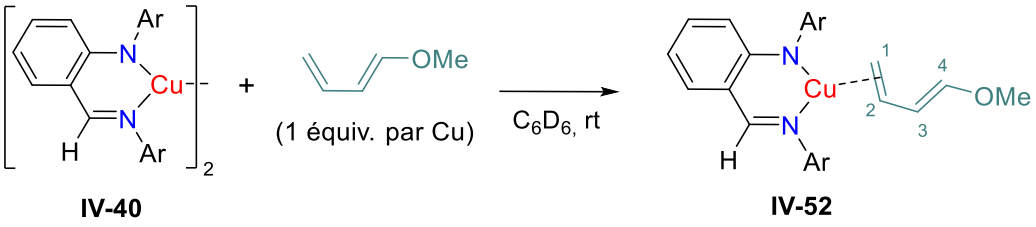
Tout d'abord, le 2-phenylbutadiène a été synthétisé puis un équivalent de ce dernier est mis à réagir avec un équivalent de complexe de cuivre(I) **IV-40** dans le benzène-d_6 à température ambiante (Schéma 36). Cette fois-ci, la RMN ^{1}H révèle la complète et instantanée conversion du dimère en un seul nouveau complexe stable à température ambiante permettant une caractérisation RMN en 2D. L'attribution des signaux et des couplages montre que les protons vinyliques en position 1 résonnent à 3,09 ppm (forme libre à 5,14 ppm) ce qui signifie qu'ils ont connu un déplacement chimique de 2,05 ppm alors que les protons de la position 3 n'ont subi qu'un déplacement de 0,55 et 1,14 ppm (ils résonnent à 4,0 et 4,59 ppm pour 5,14 ppm dans la forme libre). Cette observation montre que l'environnement des protons de la position 1 est plus modifié que ceux de la position 3 et coïncide avec le fort blindage observé précédemment pour les complexes anilido-imines de cuivre(I)–oléfines. De plus, le proton en position 2 révèle également un déplacement chimique important de 1,7 ppm (6,5 ppm pour la forme libre et 4,8 ppm dans le complexe **IV-51**). Ainsi, le nouveau composé est le complexe **IV-51** dans lequel le diène est coordiné sur le cuivre(I) de façon η^2. La réaction est donc régiosélective et la coordination du diène se fait par les carbones C_1 et C_2 éloignant le groupement phényle du cuivre(I), probablement en raison de l'encombrement stérique.



IV-40 **IV-51**

*Schéma 36 : Complexe de cuivre(I) **IV-51** obtenu à partir du dimère de cuivre(I).*

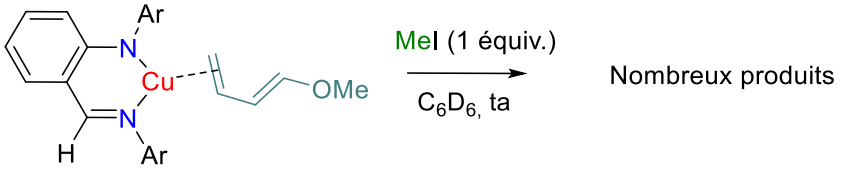
Ensuite le même test de réactivité a été réalisé avec un équivalent du complexe **IV-40** et un équivalent du 1-méthoxybutadiène et des résultats similaires ont été obtenus (Schéma 37). En effet, un seul complexe est obtenu en 5 minutes à température ambiante, dans le benzène-d_6. L'analyse RMN révèle que ce nouveau composé est le complexe **IV-52**. En effet, l'attribution des signaux et des couplages montre que les protons vinyliques en position 1 résonnent à 2,89 ppm (forme libre à 4,99 et 4.83 ppm) ce qui signifie qu'ils ont connu un déplacement chimique d'environ 2 ppm alors que le proton de la position 4 n'a subi qu'un déplacement de 1,27 ppm (il résonne à 5,17 ppm pour 6,44 ppm dans la forme libre). Cela signifie que dans le complexe **IV-52**, le diène est coordiné sur le cuivre(I) par la double liaison en η^2 de façon à ce que le groupement méthoxy soit éloigné du cuivre.



IV-40 **IV-52**

*Schéma 37 : Formation du complexe de cuivre(I) **IV-52** obtenu à partir du dimère de cuivre(I) **IV-40**.*

Par la suite, un premier test de réactivité sur le complexe **IV-52** a été envisagé avec l'électrophile Me–I dans l'idée d'induire un complexe de cuivre(III) η^3 (π-allyle). Ainsi, un équivalent de Me–I est ajouté au complexe **IV-52**, dans le benzène-d_6, à température ambiante (Schéma 38). L'analyse de la RMN ^{1}H après 5 minutes montre la formation de plusieurs produits que nous n'avons pas pu identifier, pour le moment.



IV-52

*Schéma 38 : Réactivité du complexe **IV-52** avec MeI.*

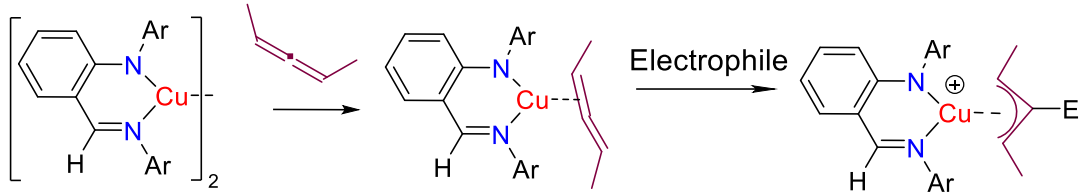
5. **Conclusions et perspectives**

Ce chapitre s'est intéressé à développer la stratégie d'addition oxydante intermoléculaire pour l'obtention d'un complexe de cuivre(III). Pour cela, nous avons choisi de travailler avec des ligands azotés bidentes possédant un faible angle de morsure rendant le cuivre(I) potentiellement plus réactif vis-à-vis de l'addition oxydante. Après avoir réalisés des calculs DFT, les premiers ligands sélectionnés ont été les β-dikétiminates. Après avoir mis au point la synthèse et la complexation de ces derniers, les premiers tests ont été réalisés et ont révélé la non-innocence du ligand β-dikétiminate (même avec une protection méthyle en plus) ce qui ne nous a pas permis l'obtention d'un complexe de cuivre(III).

Ainsi, nous avons décidé de travailler avec des ligands anilido-imines pour complexer le cuivre(I) car il n'est pas possible de fonctionnaliser la position α du ligand (suppression de la nucléophilie). Tout d'abord, le ligand anilido-imine avec des substituants Dipp portés par les azotes a été sélectionné. Bien que la synthèse du complexe soit décrite, il a été impossible de la reproduire. Une synthèse alternative a donc été mise au point et a permis de former des complexes de cuivre(I) stabilisés par des oléfines (norbornène et éthylène). La réactivité de ces complexes a brièvement été étudiée mais il semblerait que l'oléfine soit difficile à déplacer due à une forte rétrodonation. Lorsqu'une réactivité est observée, elle conduit soit à la reformation du ligand d'origine soit à la formation d'un produit de couplage N-C_{sp2}.

Face aux difficultés rencontrées pour déplacer l'oléfine, nous avons opté pour l'utilisation d'un ligand anilido-imine légèrement modifié. Le groupement 2,6-diméthylphényle est choisi à la place du groupement Dipp ce qui diminue l'encombrement stérique autour du cuivre et permet la stabilisation du complexe de cuivre(I) sous la forme d'un dimère. La synthèse du complexe a nécessité plusieurs mises au point mais le dimère a pu être obtenu pur à 95%. Par la suite, la réactivité du dimère a montré que les électrophiles tels que MeI ou PhI ne suffisent pas à casser le dimère. En revanche, les alcènes (halogénure d'allyle, acétate d'allyle et diènes) réagissent rapidement avec le dimère pour former des complexes de cuivre(I) – π-alcènes. Ces complexes témoignent de la forte rétrodonation du cuivre engendré par l'utilisation des ligands anilido-imines. De plus, dans le cas des halogénures d'allyles, nous avons constaté que les complexes de cuivre(I) – π-alcènes étaient stables à température ambiante seulement quelques heures. En effet, ces derniers réagissent spontanément pour former le produit de couplage N–C. Même si aucun intermédiaire n'est observé, il est tout à fait envisageable que le mécanisme de la réaction passe par un complexe de cuivre(III) subissant une élimination réductrice pour générer le produit de couplage.

Dans le but de générer des complexes de cuivre(III) anilido-imines, il est envisageable d'utiliser des allènes (Schéma 39). Ces derniers pourraient se coordiner sur le cuivre de façon η^2 puis par addition d'un électrophile former un complexe de cuivre(III) η^3 (π-allyle).



IV-40

Schéma 39 : Réactivité envisagée avec le complexe anilido-imine de cuivre(I) ***IV-40*** *et un allène pour induire un complexe de cuivre(III).*

6. **Computational details**

All calculations were performed using the Gaussian 09 package,[a] the B3PW91 hybrid functional[b] and the B97D Grimme's functional.[c] The copper and iodine atoms were described with the relativistic electron core potential SDD and associated basis set.[d] Copper atom was augmented by a set of f-orbital polarization functions.[e] The 6-31G** basis set were employed for all other atoms. All stationary points involved were fully optimized. 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)[f] calculations. All the geometrical structures were plotted with CYLview.[g]

[a] Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.

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

[c] Grimme, S. J. Comput. Chem. **2006**, *27*, 1787.

[d] D. Andrae, U. Häussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123; b) M. Dolg, *Modern Methods and Algorithm of Quantum Chemistry, Vol. 1* (Ed.: J. Grotendorst), John von Neuman Institute for Computing, Jülich (Germany), **2000**, pp. 479–508.

[e] A. W. Ehlers, M. Biihme, S. Dapprich, A. Gobbi, A. Hijllwarth, V. Jonas, K. F. Kiihler, R. Stegmann, A. Veldkamp, G. Frenking, *Chem. Phys. Letters* **1993**, *208*, 111.

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

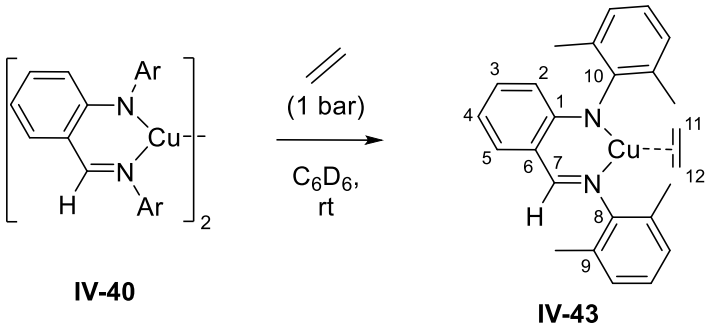
[g] C.Y. Legault, CYLview, 1.0b, Université de Sherbrooke, **2009** (http://www.cylview.org).

Partie Expérimentale

i. Generals remarks

Complexes I**V-20**,[44] **IV-26**,[48] **IV-34,**[47] **IV-40,**[53] 2-phénylbutadiène[57] and [CuO*t*-Bu]$_4$[46] were prepared according to reported procedures. Complexes **IV-27**, **IV-31, IV-32**, **IV-36** and **IV-37** was described in Charlie Blons's thesis.[58]

*ii. Synthesis of complex **IV-43***



IV-40 **IV-43**

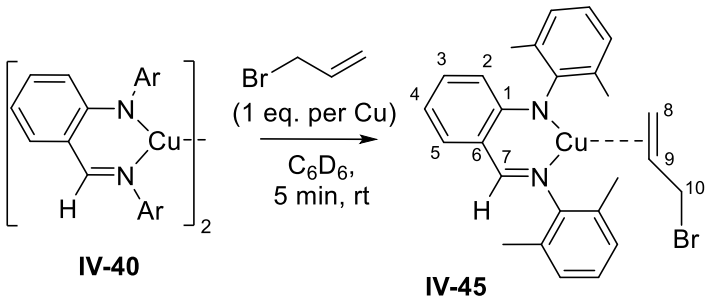
In a J. Young valve NMR tube, a solution of **IV-40** (20.0 mg, 0.048 mmol) in 0.6 mL of C_6D_6 was added. After a freeze-pump thaw degassing, 1 bar of ethylene was applied to the NMR tube. Color evolved from orange to yellow within a few seconds. NMR analysis revealed complete conversion to the complex **IV-43**. Volatiles were removed *in vacuo* and an orange oil was obtain (yield was not calculated because of the presence of protonated ligand).

According to the ^{1}H and ^{13}C NMR, 0.25 equivalent of protonated ligand is present in the solution.

^{1}H NMR (500 MHz, C_6D_6): 7.77 (s, 1H, NCH), 7.18-7.17 (m, 2H, Ar), 6.99-6.94 (m, 4H, Ar), 6.55 (d, 1H, $^3J_{HH}$ = 8.8 Hz, H_2), 6.38 (dd, 1H, $^3J_{HH}$ = 8.3 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.0 Hz, H_3), 3.04 (s, 4H, CH_2=CH_2), 2.20 (s, 6H, CH_3), 2.01 (s, 6H, CH_3).

^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, C_6D_6): 166.2 (C_7), 155.3 (C_1), 152.5 (C_8), 151.8 (C_{10}), 137.9 (Ar), 134.4 (Ar), 131.8 (C_9), 125.9 (Ar), 123.7 (Ar), 115.06 (C_6), 114.6 (C_2), 75.71 (CH_2=CH_2), 18.71 (CH_3).

*iii. Synthesis of complex **IV-45***



IV-40 **IV-45**

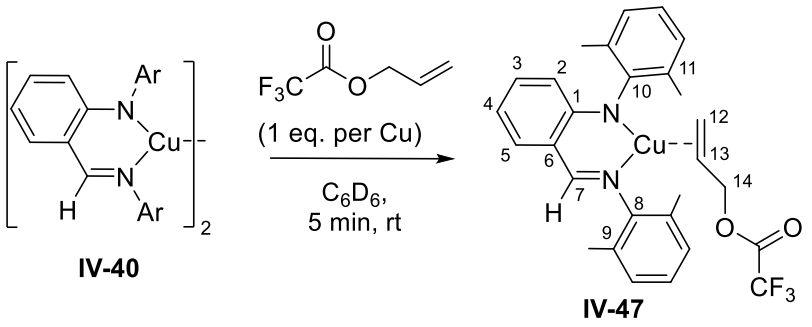
In a J. Young valve NMR tube, a solution of **IV-40** (20.0 mg, 0.048 mmol) in 0.6 mL of C_6D_6 was added and allyl bromide (4.4 µL, 0.048 mmol) was added. Color evolved from orange to yellow within a few seconds. NMR analysis revealed complete conversion to the complex **IV-45** and volatiles were removed *in vacuo* and an orange oil was obtain (yield was not calculated because of the presence of protonated ligand).

According to the ^{1}H NMR, 0.3 equivalent of protonated ligand is present in the solution.

^{1}H NMR (500 MHz, C_6D_6): 7.66 (s, 1H, H_7), 7.03-6.92 (m, 8H, Ar), 6.51 (d, 1H, $^3J_{HH}$ = 8.9 Hz, H_2), 6.38 (m, 1H, H_3), 3.98-3.89 (m, 1H, H_9), 2.90 (m, 2H, $H_{8\&10}$), 2.77 (m, 2H, $H_{8\&10}$), 2.15 (s, 3H, Ar-CH_3), 2.09 (s, 3H, Ar-CH_3), 1.98 (s, 3H, Ar-CH_3), 1.89 (s, 3H, Ar-CH_3).

^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, C_6D_6): 166.1 (C_7), 155.0 (C_6), 151.9 (C_{ipso}), 151.4 (C_{ispo}), 137.6 (Ar), 134.3 (Ar), 129.2 (Ar), 128.7 (Ar), 128.6 (Ar), 125.3 (Ar), 123.7 (Ar), 115.1 (C_2), 114.6 (C_1), 112.3 (C_3), 90.1 (C_9), 72.6 (C_8), 32.2 (C_{10}), 18.7 (CH_3), 18.7 (CH_3), 18.6 (CH_3) 18.5 (CH_3).

*iv. Synthesis of complex **IV-47***



In a J. Young valve NMR tube, a solution of **IV-40** (20.0 mg, 0.048 mmol) in 0.6 mL of C_6D_6 was added and trifluoroallyl acetate (6 µL, 0.048 mmol) was added. Color evolved from orange to yellow within a few seconds. NMR analysis revealed complete conversion to the complex **IV-45.** Volatiles were removed *in vacuo* and a light orange oil was obtain (yield was not calculated because of the presence of protonated ligand).

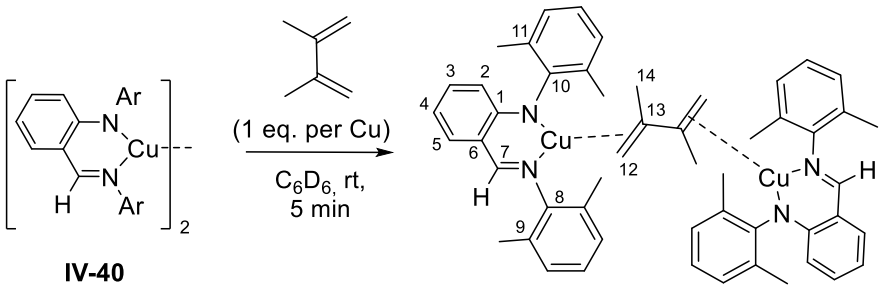
According to the ^{1}H NMR, 0.3 equivalent of protonated ligand is present in the solution.

^{1}H NMR (500 MHz, C_6D_6): 7.69 (s, 1H, H_7), 7.03-6.92 (m, 8H, Ar), 6.48 (dt, 1H, $^3J_{HH}$ = 8.3 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.0 Hz, H_4), 6.37 (m, 1H, H_2), 3.58-3.49 (m, 1H, H_{13}), 3.50 (dd, 1H, H_{14}), 3.39 (dd, 1H, H_{14}), 2.84 (d, 1H, H_{12}), 2.77 (d, 1H, H_{12}), 2.15 (s, 3H, Ar-CH_3), 2.10 (s, 3H, Ar-CH_3), 2.02 (s, 3H, Ar-CH_3), 1.92 (s, 3H, Ar-CH_3).

^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, C_6D_6): 166.4 (C_7), 156.6 (q, $^2J_{CF}$ = 42.0 Hz, (C=O)CF_3), 155.1 (C_1), 152 (C_8), 151.4 (C_{10}), 137.8 (C_5), 134.6 (C_3), 132.0 (C_9) 131.9 (C_{11}), 129.2 (Ar), 129.0 (Ar), 128.8 (Ar), 128.8 (Ar), 128.7 (Ar), 128.5 (Ar), 123.9 (Ar), 115.2 (C_4), 115.1 (q, CF_3), 115.1 (C_6), 112.6 (C_2), 84.2 (C_{13}), 72.4 (C_{12}), 66.6 (C_{14}), 18.5 (CH_3), 18.3 (CH_3), 18.2 (CH_3) 18.1 (CH_3).

^{19}F NMR (282 MHz, C_6D_6): - 74.95.

*v. Synthesis of complex **IV-50a***



IV-40 **IV-50a**

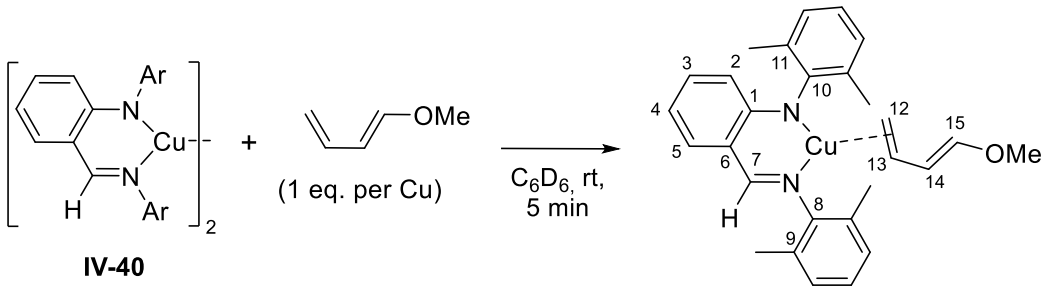
In a J. Young valve NMR tube, a solution of **IV-40** (20.0 mg, 0.048 mmol) in 0.6 mL of C_6D_6 was added and 2,3-dimethylbutadiene (6 µL, 0.048 mmol) was added. Color evolved from orange to yellow within a few seconds. NMR analysis revealed presence of product **IV-49** and **IV-50**. The solution was evaporated and washed with 0.5 mL of pentane in order to obtain full conversion into the **IV-50** complex.

According to the ^{1}H NMR, 0.3 equivalent of protonated ligand is present in the solution.

^{1}H NMR (500 MHz, C_6D_6): 7.69 (s, 1H, H_7), 7.03-6.90 (m, 8H, Ar), 6.86 (dt, 1H, $^3J_{HH}$ = 7.1 Hz, H_4), 6.47 (m, 1H, H_2), 6.37-6.32 (m, 1H, H_3), 2.36 (br, 1H, H_{12}), 2.10 (s, 3H, Ar-CH_3), 2.03 (s, 3H, Ar-CH_3), 1.95 (s, 3H, Ar-CH_3), 1.93 (br, 1H, H_{12}) 1.84 (s, 3H, Ar-CH_3), 1.22 (s, 3H, H_{14}).

^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, C_6D_6): 166.3 (C_7), 155.5 (C_1), 150.8 (C_8), 150.4 (C_{10}), 137.9 (C_5), 134.2 (C_3), 132.0 (C_9) 129.8 (C_{11}), 128.9 (Ar), 128.8 (Ar), 128.8 (Ar), 128.7 (Ar), 128.5 (Ar), 128.4 (Ar), 123.9 (Ar), 115.6 (C_4), 114.8 (C_6), 111.9 (C_2), 105.7 (C_{13}) 73.3 (C_{12}), 21.4 (C_{14}), 18.6 (CH_3), 18.6 (CH_3), 18.5 (CH_3) 18.4 (CH_3).

*vi. Synthesis of complex **IV-52***



IV-40 **IV-52**

In a J. Young valve NMR tube, a solution of **IV-40** (20.0 mg, 0.048 mmol) in 0.6 mL of C_6D_6 was added and diméthylbutadiene (6 µL, 0.048 mmol) was added. Color evolved from orange to yellow within a few seconds. NMR analysis revealed complete conversion to the complex **IV-52.** Volatiles were removed *in vacuo* and an light orange oil was obtain (yield was not calculated because of the presence of protonated ligand).

^{1}H NMR (500 MHz, C_6D_6): 7.82 (s, 1H, H_7), 7.05-6.91 (m, 8H, Ar), 6.56 (d, 1H, $^3J_{HH}$ = 9.0 Hz, H_4), 6.38 (pseudo td, 1H, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, $^3J_{HH}$ = 6.6 Hz, H_2), 5.16 (d, 1H, $^3J_{HH}$ = 12.4 Hz, H_{15}), 4.66 (dd, 1H, $^3J_{HH}$ = 12.4 Hz, $^3J_{HH}$ = 10.4 Hz H_{14}), 4.38 (ddd, 1H, $^3J_{HH}$ = 10.4 Hz, $^3J_{HH}$ = 14.5 Hz, $^3J_{HH}$ = 19.2 Hz, H_{13}), 2.94 (s, 3H, OMe), 2.91 (m, 1H, H_{12}), 2.22 (s, 6H, Ar-CH_3), 2.04 (s, 6H, Ar-CH_3).

^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, C_6D_6): 166.3 (C_7), 155.6 (C_1), 151.5 (C_8), 151.1 (C_{10}), 151.0 (OMe), 138.0 (C_5), 134.2 (C_3), 132.1 (C_9) 129.6 (C_{11}), 129.1 (Ar), 128.6 (Ar), 124.7 (Ar), 123.0 (Ar), 115.5 (C_4), 115.1 (C_6), 111.9 (C_2), 102.6 (C_{14}), 94.1 (C_{13}), 68.1 (C_{12}), 55.9 (OMe), 18.7 (CH_3), 18.7 (CH_3).

Références bibliographiques

1. Wu, C.-Y., Horibe, T., Jacobsen, C. B. & Toste, F. D. Stable gold(III) catalysts by oxidative addition of a carbon–carbon bond. *Nature* **517**, 449–454 (2015).
2. Dierkes, P. & Leeuwen, P. W. N. M. van. The bite angle makes the difference: a practical ligand parameter for diphosphine ligands. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1519–1530 (1999).
3. Otsuka, S. Chemistry of platinum and palladium compounds of bulky phosphines. *Journal of Organometallic Chemistry* **200**, 191–205 (1980).
4. Joost, M. *et al.* Facile Oxidative Addition of Aryl Iodides to Gold(I) by Ligand Design: Bending Turns on Reactivity. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 14654–14657 (2014).
5. Zeineddine, A. *et al.* Rational development of catalytic Au(I)/Au(III) arylation involving mild oxidative addition of aryl halides. *Nature Communications* **8**, 565 (2017).
6. Bonnett, R., Bradley, D. C. & Fisher, K. J. Bis-(NN'-diethylbutane-2,4-di-iminato)cobalt(II), a tetrahedral cobalt derivative of a new nitrogen chelate group. *Chem. Commun. (London)* 886–887 (1968).
7. McGeachin, S. G. Synthesis and properties of some β-diketimines derived from acetylacetone, and their metal complexes. *Canadian Journal of Chemistry* (1968).
8. Parks, J. E. & Holm, R. H. Synthesis, solution stereochemistry, and electron delocalization properties of bis(.beta.-iminoamino)nickel(II) complexes. *Inorg. Chem.* **7**, 1408–1416 (1968).
9. Bourget-Merle, L., Lappert, M. F. & Severn, J. R. The Chemistry of β-Diketiminatometal Complexes. *Chem. Rev.* **102**, 3031–3066 (2002).
10. Camp, C. & Arnold, J. On the non-innocence of "Nacnacs": ligand-based reactivity in β-diketiminate supported coordination compounds. *Dalton Transactions* **45**, 14462–14498 (2016).
11. Tsai, Y.-C. The chemistry of univalent metal β-diketiminates. *Coordination Chemistry Reviews* **256**, 722–758 (2012).
12. Fairlamb, I. J. S. & Lynam, J. M. *Organometallic Chemistry: Volume 39*. (Royal Society of Chemistry, 2014).
13. Hohloch, S., M. Kriegel, B., G. Bergman, R. & Arnold, J. Group 5 chemistry supported by β-diketiminate ligands. *Dalton Transactions* **45**, 15725–15745 (2016).
14. Zhu, D. & M. Budzelaar, P. H. N -Aryl β-diiminate complexes of the platinum metals. *Dalton Transactions* **42**, 11343–11354 (2013).
15. Mindiola, D. J., Holland, P. L. & Warren, T. H. COMPLEXES OF BULKY b-DIKETIMINATE LIGANDS. 55.
16. Chen, C., M. Bellows, S. & L. Holland, P. Tuning steric and electronic effects in transition-metal β-diketiminate complexes. *Dalton Transactions* **44**, 16654–16670 (2015).
17. Huse, K., Weinert, H. M., Wölper, C. & Schulz, S. Electronic effect of a perfluorinated β-diketiminate ligand on the bonding nature of copper carbonyl complexes. *Dalton Trans.* (2020).
18. Hill, M. S. & Hitchcock, P. B. A mononuclear indium(I) carbene analogue. *Chem. Commun.* 1818–1819 (2004).
19. Hill, M. S., Hitchcock, P. B. & Pongtavornpinyo, R. Neutral carbene analogues of the heaviest Group 13 elements: Consideration of electronic and steric effects on structure and stability. *Dalton Trans*.
20. Hill, M. S., Hitchcock, P. B. & Pongtavornpinyo, R. Oxidative Addition Reactions of Alkyl Halides with the Group 13 Carbene Analogue [In{N(Dipp)C(Me)}2CH] (Dipp = 2,6-iPr2C6H3). *Inorg. Chem.* **46**, 3783–3788 (2007).
21. J. Hardman, N., E. Eichler, B. & P. Power, P. Synthesis and characterization of the monomer Ga{(NDippCMe)2CH} (Dipp = C6H3Pri2-2,6): a low valent gallium(i) carbene analogue. *Chemical Communications* **0**, 1991–1992 (2000).

22. Cui, C. *et al.* Synthesis and Structure of a Monomeric Aluminum(I) Compound [HC(CMeNAr)2Al] (Ar=2,6–iPr2C6H3): A Stable Aluminum Analogue of a Carbene. *Angewandte Chemie* **112**, 4444–4446 (2000).
23. Qian, B., Ward, D. L. & Smith, M. R. Synthesis, Structure, and Reactivity of β-Diketiminato Aluminum Complexes. *Organometallics* **17**, 3070–3076 (1998).
24. Chu, T., Korobkov, I. & Nikonov, G. I. Oxidative Addition of σ Bonds to an Al(I) Center. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 9195–9202 (2014).
25. Seifert, A., Scheid, D., Linti, G. & Zessin, T. Oxidative Addition Reactions of Element–Hydrogen Bonds with Different Polarities to a Gallium(I) Compound. *Chemistry – A European Journal* **15**, 12114–12120 (2009).
26. Chu, T., Boyko, Y., Korobkov, I. & Nikonov, G. I. Transition Metal-like Oxidative Addition of C–F and C–O Bonds to an Aluminum(I) Center. *Organometallics* **34**, 5363–5365 (2015).
27. Crimmin, M. R., Butler, M. J. & White, A. J. P. Oxidative addition of carbon–fluorine and carbon–oxygen bonds to Al(I). *Chem. Commun.* **51**, 15994–15996 (2015).
28. Cheng, M., Lobkovsky, E. B. & Coates, G. W. Catalytic Reactions Involving C1 Feedstocks: New High-Activity Zn(II)-Based Catalysts for the Alternating Copolymerization of Carbon Dioxide and Epoxides. *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 11018–11019 (1998).
29. Cheng, M., Attygalle, A. B., Lobkovsky, E. B. & Coates, G. W. Single-Site Catalysts for Ring-Opening Polymerization: Synthesis of Heterotactic Poly(lactic acid) from rac-Lactide. 2.
30. Yuan, S.-F., Yan, Y., Solan, G. A., Ma, Y. & Sun, W.-H. Recent advancements in N-ligated group 4 molecular catalysts for the (co)polymerization of ethylene. *Coordination Chemistry Reviews* **411**, 213254 (2020).
31. Scollard, J. D. & McConville, D. H. Living Polymerization of α-Olefins by Chelating Diamide Complexes of Titanium. *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 10008–10009 (1996).
32. Yuan, S., Zhang, L., Liu, D. & Sun, W.-H. Synthesis and ethylene polymerization by β-diketiminato zirconium chlorides. *Macromol. Res.* **18**, 690–694 (2010).
33. Li, Y., Lei, Y., Gao, M., Chen, W. & Li, G. Atmospheric reactivity of ethylene catalyzed by β-diketiminato Ni(II)/methylaluminoxane system. *Applied Organometallic Chemistry* **28**, 441–444 (2014).
34. Itoh, S. Developing Mononuclear Copper–Active-Oxygen Complexes Relevant to Reactive Intermediates of Biological Oxidation Reactions. *Acc. Chem. Res.* **48**, 2066–2074 (2015).
35. Spencer, D. J. E., Aboelella, N. W., Reynolds, A. M., Holland, P. L. & Tolman, W. B. β-Diketiminate Ligand Backbone Structural Effects on Cu(I)/O2 Reactivity: Unique Copper−Superoxo and Bis(μ-oxo) Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 2108–2109 (2002).
36. Aboelella, N. W. *et al.* Snapshots of Dioxygen Activation by Copper: The Structure of a 1:1 Cu/O2 Adduct and Its Use in Syntheses of Asymmetric Bis(μ-oxo) Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 10660–10661 (2002).
37. Sarangi, R. *et al.* X-ray Absorption Edge Spectroscopy and Computational Studies on LCuO2 Species: Superoxide−CuII versus Peroxide−CuIII Bonding. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 8286–8296 (2006).
38. Aboelella, N. W. *et al.* Dioxygen Activation at a Single Copper Site: Structure, Bonding, and Mechanism of Formation of 1:1 Cu−O2 Adducts. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 16896–16911 (2004).
39. York, J. T., Young, V. G. & Tolman, W. B. Heterobimetallic Activation of Dioxygen: Characterization and Reactivity of Novel Cu(I)−Ge(II) Complexes. *Inorg. Chem.* **45**, 4191–4198 (2006).

40. Dai, X. & Warren, T. H. Discrete Bridging and Terminal Copper Carbenes in Copper-Catalyzed Cyclopropanation. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 10085–10094 (2004).
41. Badiei, Y. M. *et al.* Copper–Nitrene Complexes in Catalytic C□H Amination. *Angewandte Chemie* **120**, 10109–10112 (2008).
42. Xie, W., Heo, J., Kim, D. & Chang, S. Copper-catalyzed direct alkylation of perfluoroarenes with hydrocarbons. *Chem. Rxiv.* 15-30 (2019).
43. Wang, L. *et al.* Synthesis and structures of mono(β-diiminato) copper complexes and their catalytic performances for homo- and copolymerizations of methyl acrylate. *Transit Met Chem* **41**, 857–866 (2016).
44. Badiei, Y. M. & Warren, T. H. Electronic structure and electrophilic reactivity of discrete copper diphenylcarbenes. *Journal of Organometallic Chemistry* **690**, 5989–6000 (2005).
45. Håkansson, M., Lopes, C. & Jagner, S. Copper(I) alkoxides: preparation and structural characterisation of triphenylmethoxocopper(I) and of an octanuclear form of t-butoxocopper(I). *Inorganica Chimica Acta* **304**, 178–183 (2000).
46. Saijo, H., Ohashi, M. & Ogoshi, S. Fluoroalkylcopper(I) Complexes Generated by the Carbocupration of Tetrafluoroethylene: Construction of a Tetrafluoroethylene-Bridging Structure. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 15158–15161 (2014).
47. Anne M. Reynolds, Benjamin F. Gherman, Christopher J. Cramer, and & Tolman, W. B. Characterization of a 1:1 Cu−O2 Adduct Supported by an Anilido Imine Ligand.(2005).
48. Rodriguez, M. M., Bill, E., Brennessel, W. W. & Holland, P. L. N2 Reduction and Hydrogenation to Ammonia by a Molecular Iron-Potassium Complex. *Science* **334**, 780–783 (2011).
49. Phanopoulos, A. *et al.* Binuclear β-diketiminate complexes of copper(I). *Dalton Transactions* **46**, 2081–2090 (2017).
50. Straub, B. F., Eisenträger, F. & Hofmann, P. A remarkably stable copper(I) ethylene complex: synthesis, spectroscopy and structure. *Chemical Communications* **0**, 2507–2508 (1999).
51. Dai, X. & H. Warren, T. Dioxygen activation by a neutral β-diketiminato copper(i) ethylene complex synthesis of Tl[Me2NN] and 1–3 with relevant analytical and spectroscopic details. *Chemical Communications* **0**, 1998–1999 (2001).
52. Gao, H. *et al.* Synthesis, Molecular Structure, and Solution-Dependent Behavior of Nickel Complexes Chelating Anilido−Imine Donors and Their Catalytic Activity toward Olefin Polymerization. *Organometallics* **23**, 6273–6280 (2004).
53. Badiei, Y. M., Krishnaswamy, A., Melzer, M. M. & Warren, T. H. Transient Terminal Cu−Nitrene Intermediates from Discrete Dicopper Nitrenes. *Journal of the American Chemical Society* **128**, 15056–15057 (2006).
54. Rodriguez, J. *et al.* Au(III) pi-Allyl ComplexesA. *Angewandte Chemie International Edition* **n/a**,.
55. Holmsen, M. S. M., Nova, A., Øien-Ødegaard, S., Heyn, R. H. & Tilset, M. A Highly Asymmetric Gold(III) η3-Allyl Complex. *Angewandte Chemie* **132**, 1532–1536 (2020).
56. Bartholomew, E. R., Bertz, S. H., Cope, S., Murphy, M. & Ogle, C. A. Preparation of σ- and π-Allylcopper(III) Intermediates in S_N2 and S_N2' Reactions of Organocuprate(I) Reagents with Allylic Substrates. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 11244–11245 (2008).
57. Cheung, F. K., Hayes, A. M., Morris, D. J. & Wills, M. The use of a [4 + 2] cycloaddition reaction for the preparation of a series of 'tethered' Ru(II)–diamine and aminoalcohol complexes. *Org. Biomol. Chem.* **5**, 1093–1103 (2007).
58. Blons, C. *Thèse : Complexes Organométalliques d'Or(III) et de Cuivre(III) et leur Réactivité vis-à-vis des Substrats pi*. (2018).

Chapitre V :

Synthèse et réactivité de nouveaux complexes d’or(I) stabilisés par des ligands anilido-imines

1. Introduction sur les complexes d'or(I) coudés de type β-dikétiminates

Comme expliqué dans le Chapitre II, la découverte des complexes organométalliques de cuivre(III) stables est encore récente et très peu d'exemples de complexes stabilisés par un cuivre au degré d'oxydation +III sont rapportés. Un point commun semble, néanmoins, se dessiner pour ces complexes, la sphère de coordination autour du cuivre est saturée ce qui limite grandement la réactivité de ces complexes. Ainsi, dans les chapitres III et IV nous avons essayé de synthétiser des complexes de cuivre(III) avec des ligands bidentes dans le but de libérer la sphère de coordination du cuivre et ainsi pouvoir étudier la réactivité de ces complexes de cuivre(III). Tandis que notre première stratégie était directement transposée des résultats que nous avions obtenus avec l'or, notre deuxième stratégie était plutôt basée sur une utilisation de complexes β-diketiminates de cuivre(I) déjà rapportés mais pour d'autres applications. Les résultats exposés dans le chapitre IV ont permis de confirmer que les complexes π de cuivre(I) possédaient une forte rétrodonation alors que l'addition oxydante semble plus difficile d'accès. Dans certains cas, des produits de couplage ont été observés permettant de postuler un mécanisme d'addition oxydante / élimination réductrice mais démontrant également la grande instabilité des complexes de cuivre(III).

Les complexes d'or(III) semblent plus stables que leurs analogues de cuivre (cf complexes $(P,C)Au^{III}$ dans le chapitre III),[1,2] ce qui permet de les isoler, de les caractériser, d'étudier leur réactivité mais surtout de comprendre quels critères permet leur stabilisation. Dans le but de mieux appréhender les complexes de cuivre BDI et anilido-imines exposés dans le chapitre précédent, nous avons envisagé qu'une étude approfondie sur des complexes d'or(I) et d'or(III) β-diketiminate / anilido-imines nous permettrait de mieux appréhender leurs analogues de cuivre. En effet, même s'il ne semble pas possible pour le moment de stabiliser un complexe de cuivre(III), il est raisonnable de penser que la stabilisation d'un complexe d'or(III) par addition oxydante intermoléculaire à partir de complexes d'or(I) se fasse.

Très peu de complexes BDI d'or sont rapportés à ce jour dans la littérature.[3] Les premiers exemples datent des travaux du groupe de G. W. Everett en 1978 qui expose la synthèse et la caractérisation d'un complexe d'or(I) dans lequel deux ligands BDI sont coordinés à l'or et liés par un espaceur CH_2–CH_2 (Schéma 1).[4] Par la suite, le groupe de M. Bochmann a montré qu'avec un ligand β-diketiminate porteur de substituants CF_3, il était capable de former un complexe d'or(I) BDI dans lequel l'or se coordine uniquement sur un atome d'azote de façon linéaire montrant ainsi que la formation d'un complexe d'or(I) tricoordiné n'est pas si évidente.[5] En revanche, la modification des substituants portés par les aryles (les rendant plus donneurs) a permis au groupe de M. Bochmann

de stabiliser un complexe d'or(I) tricoordiné sur lequel l'or est lié à une phosphine, la structure a été confirmée par diffraction des rayons X.[6]

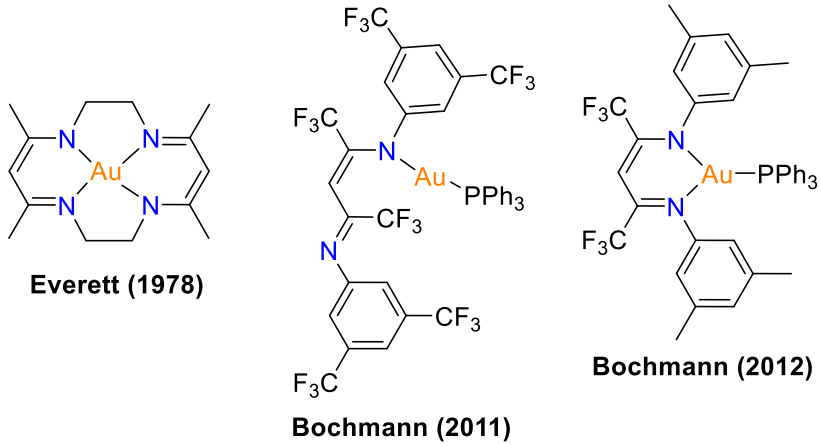


Schéma 1 : Exemples connues de complexes β-diketiminates di-, tri ou tétracoordinés d'or(I).

Dans le même temps, le groupe de M. Tilset et R. H. Heyn a réalisé la synthèse d'un complexe d'or(III) BDI à partir du précurseur d'or $[Me_2AuCl]_2$ et du dérivé lithié BDI-Li.[7] Ainsi le complexe d'or(III) a pu être isolé et caractérisé sous la forme d'un complexe β-diketiminate d'or(III) plan carré (Schéma 2). En revanche, là encore la non-innocence du ligand a été observée lorsque HOTf est ajouté. Le but était d'abstraire un méthyle pour libérer un site de coordination mais cela conduit à la protonation du carbone α.

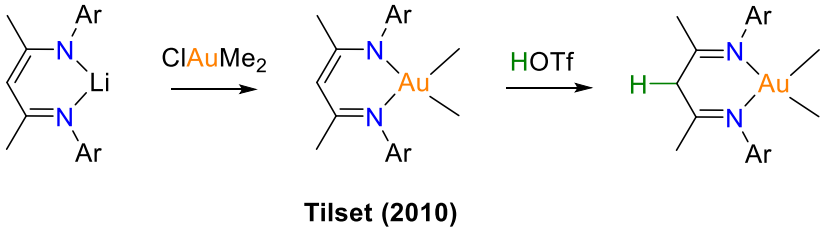


Schéma 2 : Synthèse et réactivité d'un complexe BDI d'or(III).

Ainsi le premier défi est de pouvoir former des complexes d'or(I) anilido-imines dans lesquels l'or est lié aux deux atomes d'azote (formant un complexe coudé d'or(I)) comme c'est le cas pour le cuivre). Afin d'éviter les problèmes de non-innocence du ligand β-diketiminate, nous avons choisi de travailler avec les analogues anilido-imines.

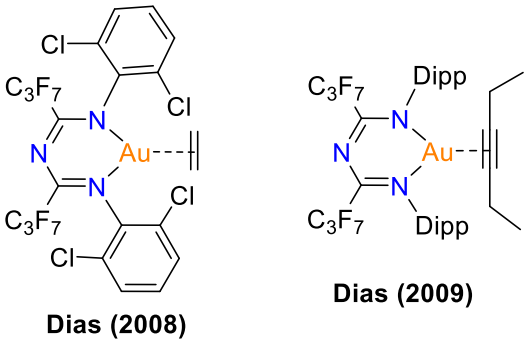


Schéma 3 : Complexes 1,3,5-triazapentadiényles d'or(I) π-alcène et π-alcyne.

D'autre part, l'étude des complexes β-diketiminate / anilido-imines de cuivre(I) dans le chapitre IV, nous avait amené à stabiliser des complexes π de cuivre(I). L'analyse de ces complexes a révélé une rétrodonation importante du cuivre ne nous permettant pas de déplacer l'oléfine coordinée. Dans le cas de l'or, aucun complexe π BDI d'or(I) n'est rapporté. En revanche, l'utilisation d'un ligand 1,3,5-triazapentadiényle dont la structure est très similaire aux ligands β-diketiminates a permis au groupe de R. Dias de synthétiser des complexes d'or(I) π-éthylène et π-hex-3-yne.[8,9] La rétrodonation de l'or dans le complexe π-éthylène s'est révélée plus importante que dans le complexe analogue de cuivre(I) décrit par R. Dias (déplacement chimique ^{1}H vers les hauts champs plus important et liaison $H_2C{=}CH_2$ plus longue). A l'inverse, dans le complexe d'or(I) π-hex-3-yne, la rétrodonation s'est montrée moins importante que dans son analogue au cuivre. Le but de ce chapitre est donc aussi de réussir à former des complexes π d'or(I) afin de confirmer que les complexes d'or(I) β-diketiminates / anilido-imines sont capables de faire de la rétrodonation mais aussi de savoir si le déplacement de ces oléfines est plus faciles que dans le cas du cuivre.

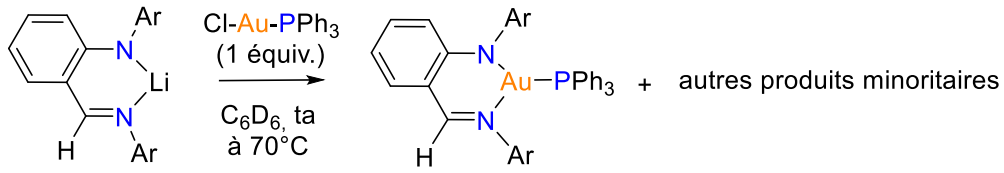
2. Stabilisation des nouveaux complexes anilido-imine d'or(I) par utilisation de ligand L donneurs

i. *Influence du ligand sur la synthèse d'un complexe d'or(I) anilido-imine*

Les ligands anilido-imines porteurs de substituants 2,6-diisopropylaryles ou de substituants 2,6-diméthylaryles ont montré leur efficacité pour stabiliser le cuivre(I). Dans le chapitre IV, nous avions vu que le cuivre à l'état d'oxydation +I ne peut être de géométrie coudée (avec un ligand bidente) que dans le cas où un ligand donneur extérieur L vient stabiliser le complexe. Les phosphines étant connues pour être de bons ligands donneurs, nous avons opté pour le précurseur

$ClAuPPh_3$ pour nos premiers tests de complexation, les substituants phényles de la phosphine ayant l'avantage de ne pas être encombrés ce qui peut faciliter la coordination de l'or sur le ligand anilido-imine.

Afin de former un nouveau complexe d'or(I) à partir du précurseur $ClAuPPh_3$, il est nécessaire d'utiliser un ligand préalablement déprotonné. Le lithien **V-1** a donc été synthétisé et isolé (décrit dans le chapitre IV) puis mis en présence d'un équivalent de $ClAuPPh_3$ dans le benzène-d_6, à température ambiante (Schéma 4). Un changement de couleur instantané est observé (la solution passe de jaune à orange) accompagné de la formation d'un précipité blanc. L'analyse de la RMN ^{31}P montre la consommation totale et instantanée du précurseur $ClAuPPh_3$ (32,81 ppm) et la formation de trois nouveaux produits à 33,8 ppm (51,7%), 31,60 ppm (22,7%) et 31,55 ppm (25,6%). En revanche, aucune formation de PPh_3 libre (-4,0 ppm) n'est constatée. Le déplacement chimique du proton porté par l'imine est en général diagnostique de l'espèce formée car très proche de l'imine et seul (aucun autre signal entre 7,5 ppm et 10 ppm). L'analyse RMN ^1H montre la présence probable de trois signaux à 8,62 ppm, 8,59 ppm et 8,46 ppm confirmant la présence de trois produits. Dans l'idée d'augmenter la conversion en l'un des produits, la réaction a été chauffée à jusqu'à 70°C. Après 3 h, aucun changement n'est observé alors qu'après une nuit à 70°C, un miroir d'or s'est formé sur les parois du tube et la RMN ^{31}P révèle la formation de PPh_3 libre. La réaction a été réalisée de nouveau mais cette fois la RMN ^{31}P dévoile le déplacement du signal de 33,8 ppm à 33,56 ppm (43%) et les deux autres signaux à 31,60 ppm (27,7%) et 31,55 ppm (29,3%). De plus, la RMN ^1H ne montre qu'un large signal à 8,59 ppm alors que la région des méthyles des groupements 2,6-diméthylphényles montre plusieurs signaux révélant qu'il y a plusieurs espèces dans le milieu. Le mélange réactionnel est filtré et lavé au pentane ce qui a eu pour conséquence d'augmenter le ratio du signal à 33,8 ppm (62,8%) en RMN ^{31}P mais a aussi entrainé la formation de deux nouveaux produits (à 32,03 ppm (20%) et 30,66 ppm (11%)) en plus des signaux à 31,60 ppm (2,3%) et 31,55 ppm (3,1%). Malgré la présence de nombreux produits, la RMN ^1H montre un produit majoritaire, le signal à 8,46 ppm (correspondant au proton de l'imine) intègre pour 1H par rapport aux signaux à 2,47 ppm et 2,13 ppm correspondant aux méthyles des groupements 2,6-diméthylphényles et intégrant chacun pour 6H. Le signal à 8,46 ppm est très proche du déplacement chimique du même proton pour les autres complexes d'or(I) caractérisés dans la suite de ce chapitre, de même pour le phosphore à 33,8 ppm. Ces données RMN permettent de postuler la formation du complexe **V-2**. Face aux difficultés d'obtention d'un seul produit de manière sélective nous avons décidé de ne pas nous attarder sur cette réaction pour le moment.



V-1

(62,8%)
V-2

*Schéma 4 : Réactivité du lithien **V-1** pour former un complexe anilido-imine d'or(I).*

Au vu de ce résultat nous avons également envisagé de faire réagir le précurseur $ClAuPPh_3$ avec le lithien **V-3**. En effet, les substituants 2,6-diisopropylaryles étant plus encombrés que les substituants 2,6-diméthylphényles, il est envisageable de favoriser la formation du complexe tricoordiné **V-5**. Ainsi, un équivalent du lithien **V-3** est mis en présence d'un équivalent de $ClAuPPh_3$ dans le benzène-d_6 à température ambiante. Un changement instantané de couleur est observé (de jaune à orange) accompagné de la précipitation de LiCl. L'analyse RMN ^{31}P montre un seul signal à 42,05 ppm, ce qui signifie que le précurseur d'or(I) est entièrement consommé. De plus, l'analyse RMN ^{1}H montre la disparition totale des signaux du lithien de départ **V-3** et la présence d'un seul nouveau composé. De manière surprenante, ce nouveau composé montre des signaux originaux. Le signal à 3,05 ppm (doublet) intègre pour seulement 2H alors qu'il est supposé correspondre au signal du groupement méthyle de l'imine. Un signal est présent à 12,12 ppm (pour 1H) ce qui laisse supposer la présence d'un NH. Afin de comprendre la structure exacte de ce nouveau composé, des cristaux ont été obtenus. Ces derniers ont révélé que le nouveau composé était un complexe d'or(I) **V-4** dans lequel l'or est en réalité coordiné sur le méthyle de l'imine et non sur les azotes, ce qui explique les signaux observés en RMN ^{1}H. La probable liaison hydrogène NH-N peut également apporter une stabilisation supplémentaire au complexe **V-4** ce qui expliquerait la formation unique du composé **V-4**.

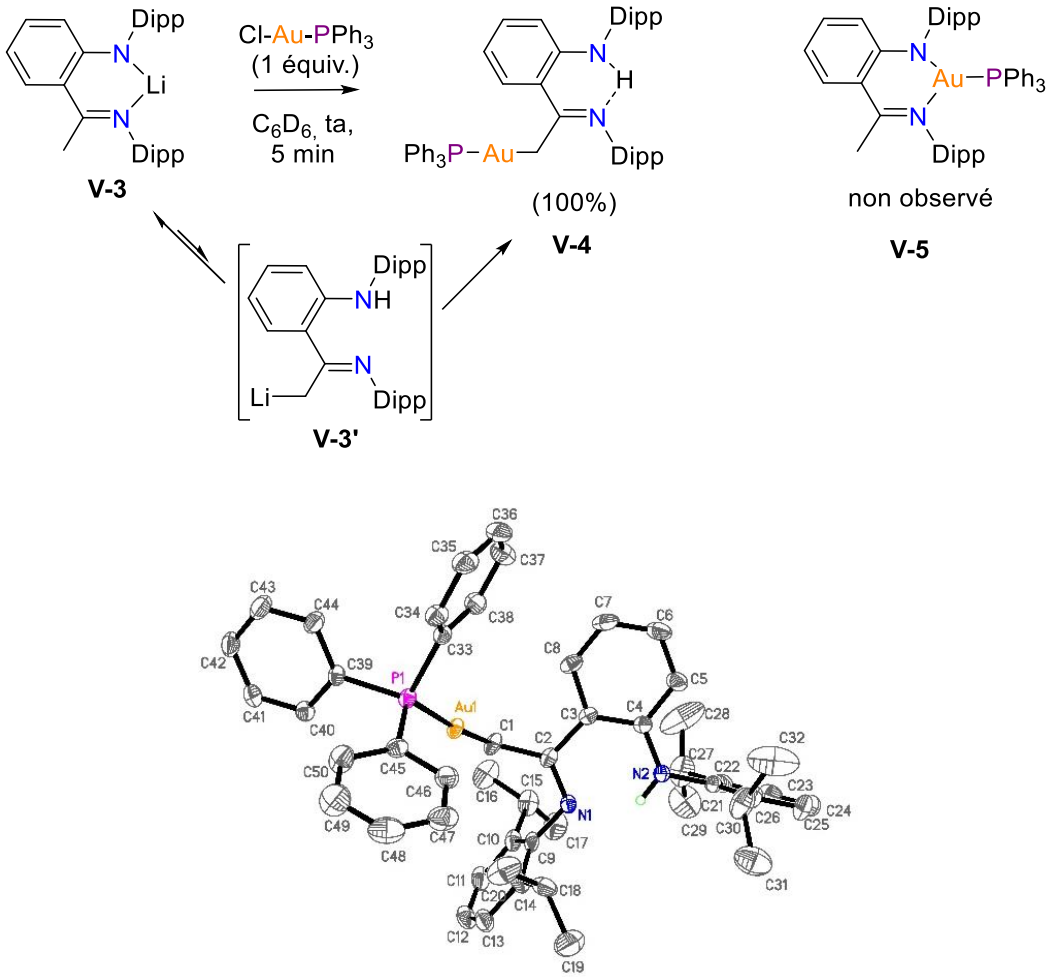


Schéma 5 : Synthèse du complexe anilido-imine d'or(I) (en haut). Structure RX du complexe d'or(I) obtenu.

La formation de ce nouveau complexe suggère un possible équilibre de l'espèce **V-3** avec l'espèce **V-3'** (non visible en RMN ^{1}H donc probablement très minoritaire). Cette espèce **V-3'** réagirait donc en présence de $ClAuPPh_3$ pour former le complexe **V-4**. Cette réaction démontre, une fois de plus la non-innocence des ligands anilido-imines vis-à-vis des électrophiles. Pour cette raison, nous avons décidé de modifier légèrement la structure du ligand en remplaçant le groupement méthyle par un hydrogène. Ainsi, le ligand protonné **V-6** a pu être synthétisé selon la procédure décrite par le groupe de Q. Wu et obtenu pur avec un rendement de 49%.[10] La lithiation de ce ligand n'étant pas rapportée, nous avons mis en place une procédure basée pour la lithiation du ligand **V-1**. L'utilisation d'un léger excès de $^{n}BuLi$ sur le ligand **V-6** à -35°C a permis de générer le lithien **V-7** avec un rendement de 82%.

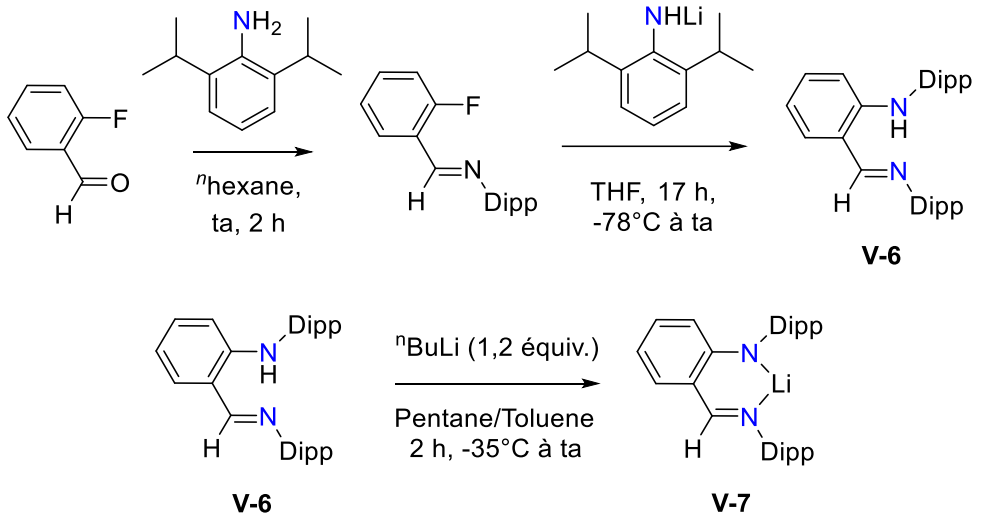


*Schéma 6 : Synthèse du ligand anilido-imine **V-6** et lithiation pour générer le composé **V-7**.*

Une fois ce nouveau ligand isolé, la réactivité avec le précurseur d'or(I) a pu être étudiée. La mise en présence d'un équivalent du lithien **V-7** et d'un équivalent de $ClAuPPh_3$, dans le benzène-d_6 à température ambiante a permis d'obtenir un nouveau composé instantanément, d'après les analyses RMN ^{1}H et ^{31}P. Le spectre RMN ^{31}P du nouveau complexe montre un déplacement chimique à 32,7 ppm, ce qui est très proche de celui du précurseur de départ (32,81 ppm). Or, dans l'hypothèse où l'or serait lié aux deux atomes d'azotes, on pourrait s'attendre à observer un shift plus important du phosphore. Pour cette raison, des cristaux ont été réalisés. L'analyse des cristaux par rayons X montre que les liaisons Au–N sont de 2,134 Å et de 2,376 Å et l'angle NAuN est de 81,46(6)° (comparé à 2,137 Å et 2,384 Å dans le complexe tricoordiné de M. Bochmann pour un angle de 84,41(15)°).[6] La longueur de la liaison Au–P est de 2,213 Å (pour 2,236 Å dans le complexe BDI d'or(I) dicoordiné rapporté par M. Bochmann).[5] Ces données confirment donc bel et bien que le complexe d'or(I) **V-8** est stabilisé sous la forme d'un complexe tricoordiné dans sa forme solide.

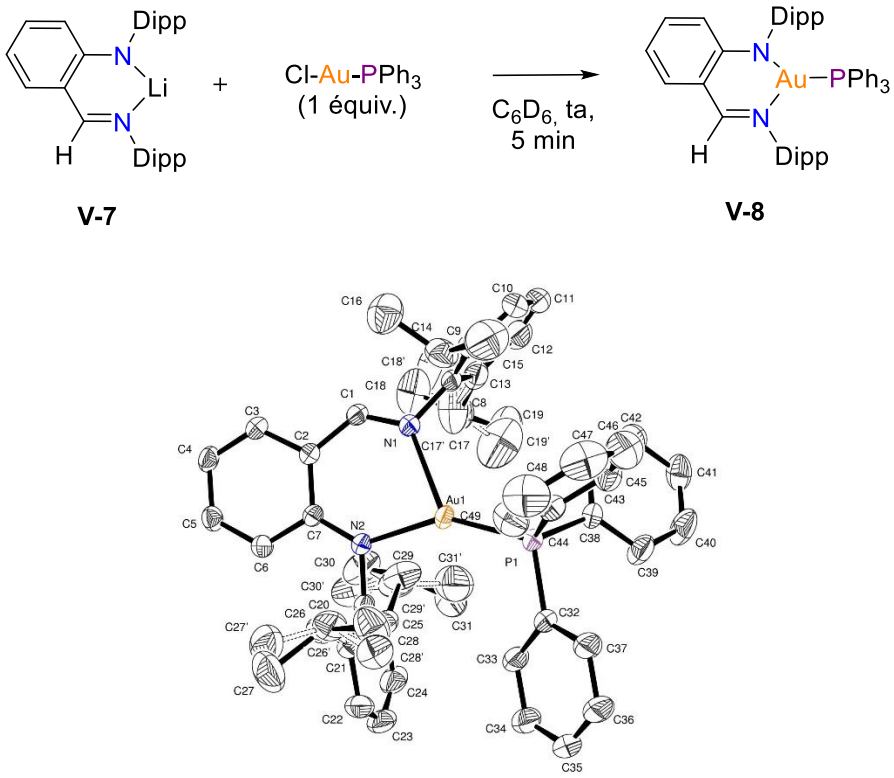
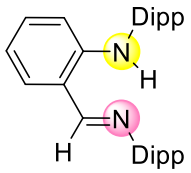
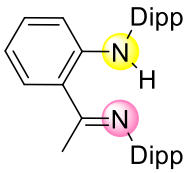
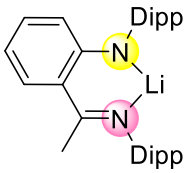
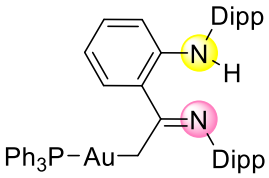


*Schéma 7 : Formation du complexe anilido-imine d'or(I) **V-8** et sa structure RX.*

La diffraction des rayons X permet de confirmer la structure du complexe dans sa forme solide mais la question se pose de savoir si cette structure est la même en solution. En effet, il se peut que le complexe d'or(I) soit uniquement dicoordiné, lié par l'azote de l'aniline. Pour répondre à cette question nous avons postulé que l'environnement électronique de l'azote de l'imine ne serait pas le même s'il était lié (ou non) à l'or et donc que le déplacement chimique de l'azote serait différent et peut-être caractéristique d'une coordination. Contrairement au phosphore ^{31}P, l'azote ^{15}N a une abondance isotopique relative très faible (0,37% pour 99,63% de ^{14}N), plus faible que le ^{13}C ce qui le rend très difficile, voire impossible à détecter directement en RMN. Le développement des cryo-sondes pour la RMN ces dernières années a permis au groupe de M. Erdély de répertorier le déplacement chimique de l'azote ^{15}N de plusieurs composés.[11] Cette étude révèle que ces données sont obtenus par les analyses RMN 2D (HSQC et HMBC) en étudiant le couplage de l'azote avec un proton ^{1}H voisin mais aussi que le solvant à un impact important sur le déplacement chimique de l'azote. Ainsi, nous avons entrepris tout d'abord de réaliser une analyse RMN {^{15}N ; ^{1}H} sur le ligand protonné **V-9a** de départ, sur le lithien **V-3** et sur le complexe **V-4** dans le but de constater l'influence de l'environnement sur le déplacement chimique des azotes. Le tableau ci-dessous combinant les résultats, permet de constater que la coordination d'un lithien sur les azotes entraine un déplacement significatif des signaux (déblindé pour l'azote de l'aniline et blindé pour celui de l'imine) (Tableau 1). De façon logique, la coordination de l'or sur le CH_3 de l'imine entraine un déplacement

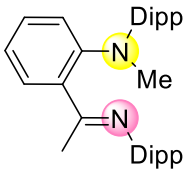
moins important du signal de l'azote de l'imine puisqu'il n'est pas directement impliqué. Le remplacement d'un CH_3 dans le ligand **V-9a** par un H dans le composé **V-6** ne semble pas impacter le déplacement chimique des azotes.

*Tableau 1 : Déplacements chimiques {^{15}N ; ^{1}H} pour les composés **V-6**, **V-9a**, **V-3** et **V-4**.*

RMN HMBC et HSQC {^{15}N ; ^{1}H} (ta, C_6D_6)	 **V-6**	 **V-9a**	 **V-3**	 **V-4**
δ du N aniline (jaune)	87,19 ppm	88,11 ppm	179,20 ppm	86,81 ppm
δ du N imine (rose)	313,15 ppm	313,54 ppm	265,35 ppm	288,48 ppm

Une fois cette « échelle » de valeur établie nous avons entrepris de réaliser l'analyse du complexe anilido-imine d'or(I) **V-8** dans le but de confirmer que l'espèce est bien tricoordinée. Les données RMN {^{15}N ; ^{1}H} ont montré que l'azote de l'aniline avait un déplacement de 171,11 ppm ce qui est cohérent avec un azote coordiné (cf composé **V-3**). En revanche, l'azote de l'imine possède un déplacement chimique de 292,6 ppm (entre les composés **V-3** et **V-9a**). Ce déplacement chimique semble donc confirmer une interaction de l'or avec l'azote de l'imine même en solution.

Dans le cas du ligand protonné **V-9a**, une liaison hydrogène entre le proton du NH et l'azote de l'imine permet de stabiliser le composé **V-9a** dans la conformation représenté dans le Tableau 1. L'analyse RMN ^{15}N de ce composé **V-9a** permet de constater une constante de couplage de $^{1}J_{NH}$ = 86,6 Hz entre l'azote de l'aniline et le proton qu'il porte. Une corrélation RMN {^{15}N ; ^{1}H} entre le proton NH et l'azote de l'imine est également constaté confirmant la présence d'une liaison hydrogène. De manière intéressante, l'analyse RMN ^{15}N du composé **V-4** montre une constante de couplage $^{1}J_{NH}$ = 86,2 Hz entre l'azote de l'aniline et le proton qu'il porte. Une corrélation entre le proton du NH et l'azote de l'imine est aussi observée. Ces données sont un bon indice de la présence d'une liaison hydrogène intramoléculaire au sein du complexe **V-4.** Dans l'idée d'obtenir des informations sur la coordination ou non de l'azote de l'imine avec l'or, il serait intéressant de synthétiser le composé **V-9b** (analogue méthylé du composé **V-9a**) puis de réaliser une RMN ^{15}N (Schéma 8). En effet, l'absence de proton NH permettrait de calibrer le déplacement de l'azote de l'imine sans participation de l'imine dans une liaison hydrogène.



V-9b

*Schéma 8 : Composé anilido-imine **V9b** analogue méthylé du composé **V-9a**.*

ii. *Généralisation de la formation de complexes anilido-imines d'or(I) stabilisés par des ligands L donneurs*

Après avoir établi que le ligand anilido-imine **V-6** était le meilleur choix pour former un complexe d'or(I) tricoordiné, nous avons voulu savoir s'il était possible de stabiliser ce genre de complexe d'or(I) par d'autres ligands L. L'autre question qui se pose est de savoir si l'or se coordine toujours sur les deux azotes pour former un or(I) tricoordiné ou si la coordination se fait seulement sur un azote formant un complexe d'or(I) linéaire et donc possiblement moins enclin à réaliser une addition oxydante.

Pour commencer, le choix s'est porté sur la triéthylphosphine car elle est plus donneuse que la triphénylphosphine mais a l'avantage de ne pas être trop encombrée, ce qui peut permettre une réactivité ultérieure. Ainsi le ligand anilido-imine **V-7** est mis en présence d'un équivalent de $ClAuPEt_3$ dans le benzène-d_6, à température ambiante (Schéma 9). Après 5 min, l'analyse des signaux RMN ^{31}P montrent la présence (5%) du précurseur de départ à 30,49 ppm et la présence d'un nouveau signal à 25,54 ppm (95%). L'intégration des signaux RMN ^{1}H révèle la présence d'un seul nouveau composé **V-10** mais avec deux protons qui ont des déplacements chimiques originaux à 10,25 ppm et 8,45 ppm (doublet). Ces deux signaux sont larges et intègrent chacun pour 0,80 H au lieu de 1 H ce qui peut indiquer un équilibre entre deux conformations. La caractérisation de cette nouvelle espèce par RMN 2D a permis d'attribuer ces signaux aux protons H_1 et H_2. Il est donc probable que ce nouveau composé soit un complexe anilido-imine d'or(I) dicoordiné dans lequel l'azote de l'imine se place loin de l'or. Des analyses RMN {^{15}N ; ^{1}H} ont été entreprises et montrent le signal de l'azote de l'aniline à 140,40 ppm plus blindé que dans le complexe **V-8** ce qui peut être attribuable à un complexe linaire dicoordiné. L'azote de l'imine semble résonner à 309,15 ppm ce qui confirme la probable non-coordination avec l'or.

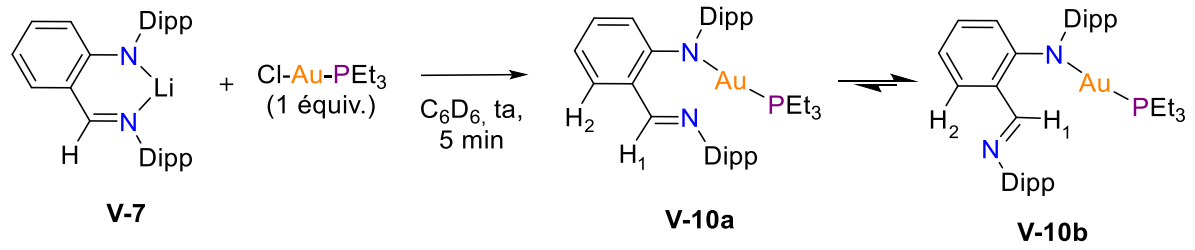


Schéma 9 : Synthèse d'un nouveau complexe anilido-imine d'or(I) obtenu sous la forme de deux produits en équilibre.

Ce résultat met en avant encore une fois que les ligands anilido-imines sont très dépendants de leur environnement et qu'un changement même infime peut modifier leur comportement. Nous avons envisagé, par la suite, d'utiliser un ligand L de type isonitrile car il est moins encombré que les phosphines. L'isonitrile est plus donneur qu'une phosphine en raison de son doublet non liant sur le carbone et peut donc permettre de mieux stabiliser un complexe anilido-imine d'or(I) tricoordiné sans pour autant empêcher une réactivité ultérieure.

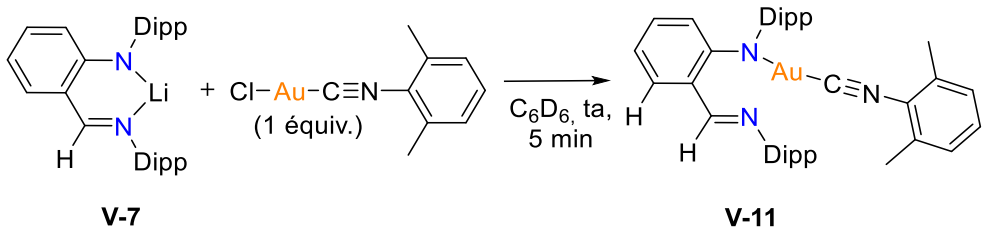


Schéma 10 : Synthèse du complexe d'or(I) anilido-imine stabilisé par un isonitrile.

Ainsi, un équivalent du lithien **V-7** est mis en présence d'un équivalent de ClAuCN-xyle dans le benzène-d_6, à température ambiante (Schéma 10). Après 5 min, le suivi de la réaction par RMN ^{1}H montre un seul produit pouvant correspondre à un complexe d'or(I) **V-11** puisque le signal du proton de l'imine résonne à 8,90 ppm au lieu de 7,5 ppm dans le lithien **V-7** de départ (8,0 ppm pour le ligand protonné **V-6**). L'analyse des données RMN {^{15}N ; ^{1}H} montre le signal de l'azote de l'aniline à 137,03 ppm plus blindé que dans le complexe **V-8** et dans le complexe **V-10** ce qui peut être attribuable à un complexe linaire dicoordiné. L'azote de l'imine semble résonner à 315,87 ppm ce qui confirme la probable non-coordination avec l'or.

3. Réactivité des nouveaux complexes d'or(I) anilido-imines

i. *Addition oxydante intermoléculaire sur les complexes d'or(I) anilido-imines*

Les complexes anilido-imines d'or(I) **V-8**, **V-9** et **V-11** ayant été isolés et caractérisés, l'étude de leur réactivité vis-à-vis de l'addition oxydante a été envisagée. Pour réaliser les premiers tests de réactivité, le biphénylène est choisi car ce dernier est connu pour être très réactif envers l'addition oxydante qui permet de libérer la tension de cycle contenue dans le cycle à quatre chaînons. Il conduit par ailleurs à des complexes stables, facilement identifiables.[12,13]

Dans le benzène-d_6 à température ambiante, un équivalent de biphénylène est mis à réagir avec un équivalent de complexe d'or **V-11** (Schéma 11). Le suivi de la réaction par RMN ^{1}H ne montre aucune réaction même après plusieurs heures à température ambiante. La réaction a donc été chauffée jusqu'à 70°C pendant 1 heure. A cette température, aucune réaction n'est constatée mais un miroir d'or se forme signe d'une dégradation du complexe d'or. Le biphénylène ne semble donc pas être assez réactif pour déplacer le groupement isonitrile. Les précédents résultats sur l'addition oxydante à l'or avec les complexes (P,P) et (P,N) ont montré que les aryles iodés riches étaient plus réactifs que les aryles iodés pauvres.[13,14] Pour cette raison, l'iodotoluène est également choisi pour les premiers tests de réactivité. Le test a donc ensuite été réalisé avec un équivalent d'iodotoluène et un équivalent du complexe d'or **V-11** dans le benzène-d_6 à température ambiante. Les mêmes observations sont constatées, aucune réaction n'a lieu à température ambiante et à 70°C le complexe se dégrade après 1 h sans observer une autre réaction.

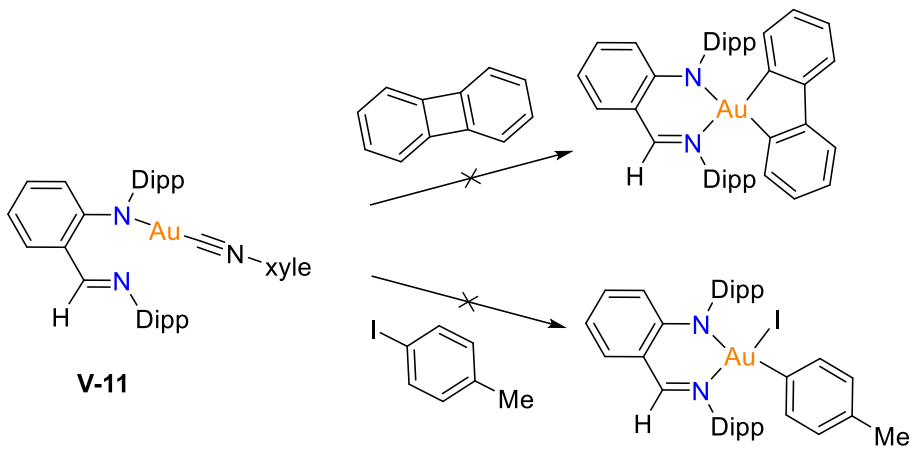


*Schéma 11 : Test de réactivité pour l'addition oxydante avec le complexe **V-11**.*

Dans un second temps, les tests d'addition oxydante ont été entrepris avec le complexe **V-8**. Etant donné que très peu d'exemples de complexes β-diketiminates d'or(I) tricoordinés sont décrits, il est difficile de rationaliser quel ligand L sera plus facilement déplaçable. Ainsi le complexe d'or **V-8** est mis en présence d'un équivalent de biphénylène dans le benzène-d_6, à température ambiante (Schéma 12). Là encore, le suivi RMN ^{1}H ne montre aucune réaction après plusieurs heures à température ambiante et le chauffage de la réaction a également conduit à de la dégradation visuelle (miroir d'or) après 1 h à 70°C. Le test d'addition oxydante avec l'iodotoluène a conduit aux mêmes conclusions.

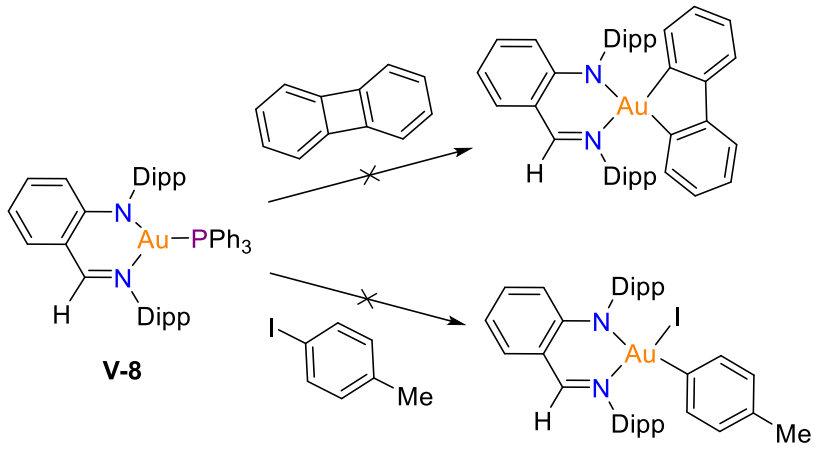


*Schéma 12 : Tests d'addition oxydante à partir du complexe **V-8.***

Enfin même si le complexe **V-10** semble uniquement dicoordiné avec un or probablement linéaire, il envisageable de faire un substrat susceptible réaliser une addition oxydante avec l'or(I) formant un complexe d'or(III) sur lequel l'azote de l'imine viendrait de coordiner pour stabiliser l'or(III). En revanche, la mise en présence d'un équivalent du complexe **V-10** avec un équivalent de biphénylène à température ambiante dans le benzène-d_6 n'a pas conduit à une réaction même après 1 h à 70°C (Schéma 13). De même dans le cas de l'iodotoluène.

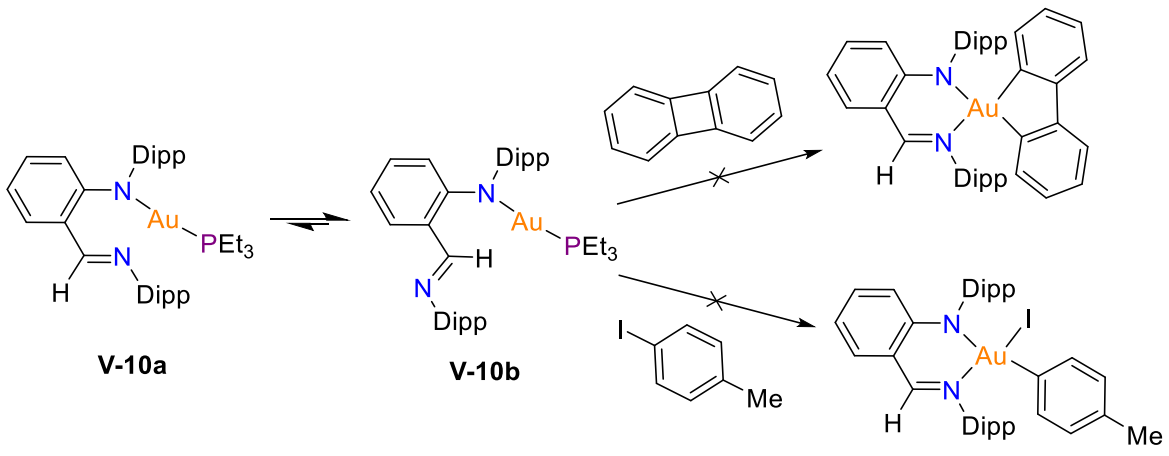


*Schéma 13 : Tests d'addition oxydante sur le complexe **V-10** réalisés dans le benzène-d_6.*

ii. *Formation de complexes π anilido-imines d'or(I)*

La stabilisation des complexes d'or(I) par des ligands L donneurs semble être trop importante pour permettre une addition oxydante, nous avons donc envisagé de déplacer les ligands L par des alcènes. En effet, il est envisageable que ces derniers soit plus faciles à déplacer et permettent une addition oxydante. Notre choix s'est porté sur l'iodure de vinyle et sur le trifluoroacétate d'allyle car en plus de pouvoir stabiliser un complexe d'or(I) par coordination de la double liaison, ils peuvent également induire une addition oxydante.[15]

Tout d'abord, un équivalent d'iodure de vinyle est mis à réagir avec un équivalent du complexe d'or **V-8** dans le benzène-d_6, à température ambiante (Schéma 14). Le suivi de la réaction par RMN ^{1}H n'a révélé aucune réaction après plusieurs heures à température ambiante. La réaction a donc été chauffée jusqu'à 70°C mais n'a conduit qu'à de la dégradation par la formation d'un miroir d'or. Lorsque le test est réalisé avec un équivalent de trifluoroacétate d'allyle, les mêmes résultats ont été constatés.

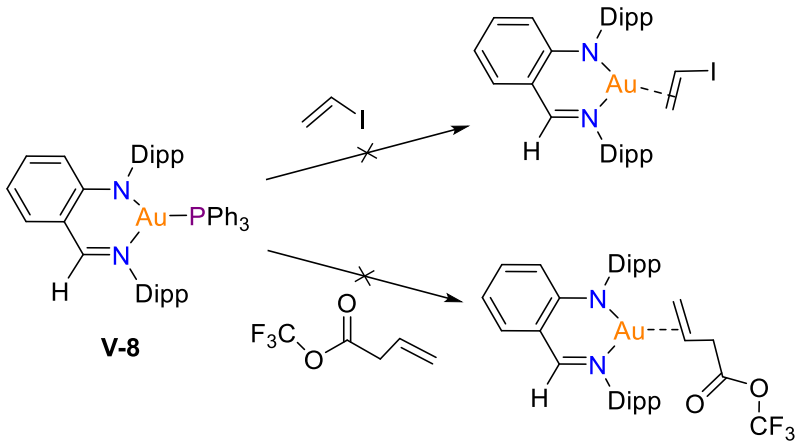


*Schéma 14 : Test de réactivité du complexe **V-8** avec les alcènes.*

Pour le moment, il semblerait que les ligands PPh_3, PEt_3 et isonitrile soient trop coordinés sur l'or pour être déplacés. La synthèse de nouveaux complexes anilido-imines d'or(I) stabilisés par des ligands L moins coordinants est donc envisagée.

4. Stabilisation des complexes anilido-imines d'or(III) par addition oxydante *in situ*

Les complexes anilido-imines d'or(I) stabilisés par des ligands L semblent être réfractaires à l'addition oxydante d'électrophiles. Une stratégie que nous avons considérée est l'utilisation de

précurseurs d'or(I) stabilisés par un ligand soufré faiblement coordiné tel que $ClAuSMe_2$ ou ClAuTHT (Schéma 15). Nous pouvons imaginer former un complexe d'or(I) soufré *in situ* puis le faire réagir sur un électrophile pour former un complexe d'or(III). Dans l'hypothèse, où ce genre de complexe n'est pas assez stable pour être caractérisé, il est envisagé de réaliser la complexation en présence d'électrophile dans l'idée d'obtenir directement un complexe d'or(III) qui serait peut-être plus stable et plus facile à caractériser.

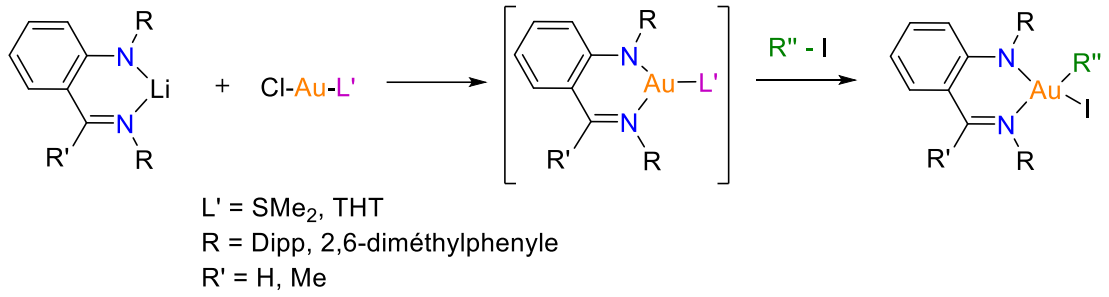


Schéma 15 : Stratégie envisagée pour stabiliser un complexe anilido-imine d'or(I) ou d'or(III).

i. *Synthèse des complexes anilido-imines d'or(I) stabilisés par des ligands soufrés*

Pour réaliser les premiers tests de réactivité, les trois lithiens anilido-imines **V-1, V-3** et **V-7** ont été considérés. Tout d'abord, le lithien **V-3** est mis en présence d'un équivalent de $ClAuSMe_2$ dans le benzène-d_6 à température ambiante ce qui a conduit instantanément à la formation d'un précipité noir (Schéma 16). L'analyse RMN ^1H de la réaction après 5 min à température ambiante a montré deux signaux déblindés à 12,1 ppm (caractéristique d'un NH) et 8,73 ppm intégrant chacun pour 1H. De plus, le signal à 3,03 ppm correspondant au méthyle de l'imine intègre seulement pour 2H. Le déplacement et l'intégration de ces signaux rappelle ceux du complexe analogue **V-4,** ce qui permet de postuler la formation d'un complexe **V-12**. Bien que ce produit soit majoritaire, il se dégrade à température ambiante en quelques heures. De plus, ce résultat nous confirme une fois de plus la non-innocence du ligand **V-3** vis-à-vis de la coordination à l'or.

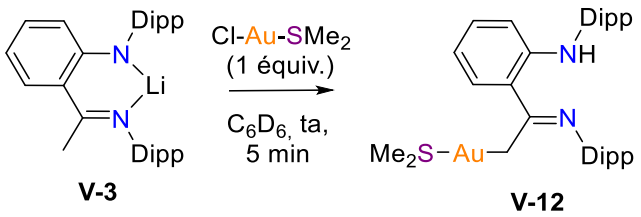


*Schéma 16 : Synthèse du complexe anilido-imine d'or(I) à partir du lithien **V-3** et du précurseur $ClAuSMe_2$.*

De ce fait, nous avons réalisé les mêmes tests avec les lithiens **V-1** et **V-7** dans le but de voir si une meilleure stabilisation peut être observée mais les mêmes observations ont été constatées (formation d'un précipité noir instantanément) (Schéma 17). Les RMN ^{1}H ont montré la formation du ligand protonné de départ en 5 min dans les deux cas. La possibilité de générer un complexe anilido-imine d'or(I) tricoordiné trop instable pour être observé à température ambiante nous a incités à réaliser les tests à -70°C mais cela n'a pas permis d'observer un complexe anilido-imine d'or(I).

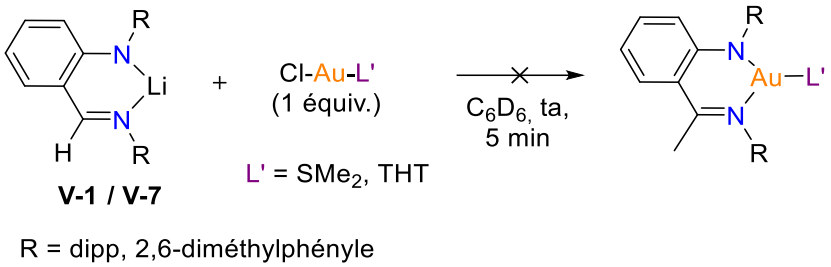


Schéma 17 : Test d'addition oxydante d'un lithien anilido-imine avec le précurseur ClAuL.

De même, les tests réalisés avec le précurseur ClAuTHT et un équivalent **V-1, V-3** ou **V-7** ont conduit encore une fois à la formation d'un précipité noir significatif d'une dégradation. Aucun complexe d'or(I) n'a pu être observé même en réalisant les tests à basse température (-70°C).

ii. *Synthèse de complexes d'or(III) par addition oxydante in situ*

Les ligands soufrés SMe_2 et THT ne semblent pas être des ligands assez donneurs pour stabiliser les complexes d'or(I) anilido-imines sous la forme tricoordinée. Pour cette raison, nous avons envisagé de réaliser les tests de complexation en présence d'un électrophile dans l'idée de pouvoir obtenir directement un complexe d'or(III) assez stable pour le caractériser. Les précurseurs $ClAuSMe_2$ et ClAuTHT semblent réagir de la même façon peu importe le lithien anilido-imine mis en présence. Aucun des deux n'a montré une meilleure stabilisation, nous avons décidé donc de réaliser les prochains tests uniquement avec le précurseur $ClAuSMe_2$ (pour des raisons de disponibilité et de prix).

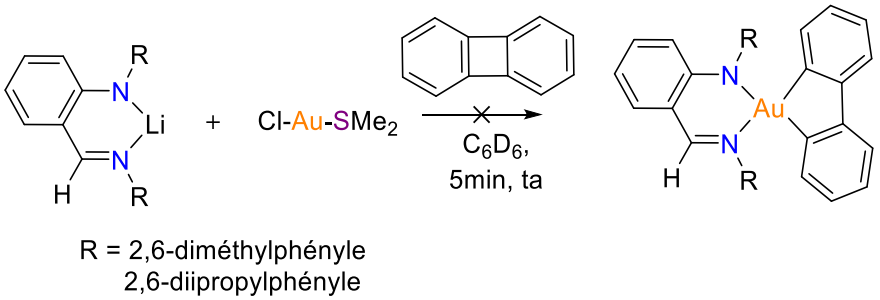


Schéma 18 : Test de complexation pour former un complexe d'or(III) en présence de biphénylène.

Tout d'abord, le biphénylène est mis en présence d'un équivalent de lithien **V-1** ou **V-7** dans le benzène-d_6 puis un équivalent de $ClAuSMe_2$ est ajouté avec du benzène-d_6, à température ambiante (Schéma 18). La solution change très brièvement de couleur (de jaune à rouge) puis la formation d'une suspension noire avec un précipité est constatée en quelques secondes et l'analyse de la RMN ^1H confirme cette dégradation dans les deux cas. Aucun nouveau produit ne semble être formé d'après l'analyse du spectre RMN ^1H mais le changement rapide de couleur peut indiquer la formation d'un nouveau complexe trop instable pour être observé à température ambiante. Nous avons donc décidé de reproduire les tests à -70°C dans l'idée de favoriser la formation d'un complexe d'or(III) avant que la dégradation n'ait lieu mais aucun nouveau complexe n'a pu être observé.

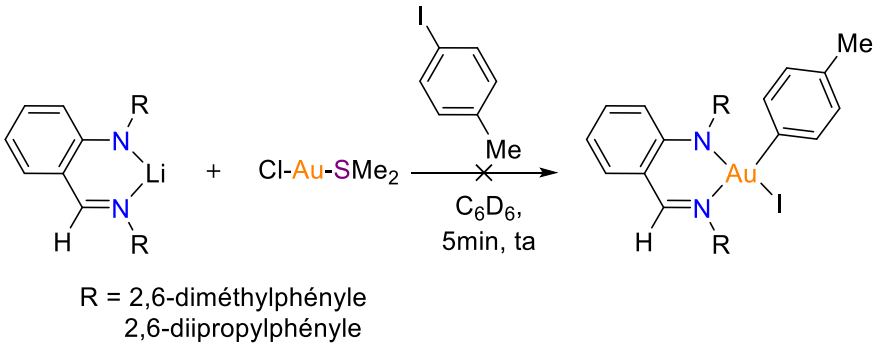


Schéma 19 : Test de complexation pour former un complexe d'or(III) en présence de paraméthylphényle iodé.

En parallèle de ces réactions, des tests de réactivité ont été réalisés avec le $ClAuSMe_2$ et un équivalent de lithien **V-1 ou V-7** en présence d'un équivalent de l'électrophile iodotoluène (Schéma 19). Les mêmes observations que précédemment ont été constatées et aucun nouveau complexe n'a pu être observé même à -70°C.

La stratégie de stabilisation des complexes anilido-imines d'or(III) par une addition oxydante intermoléculaire *in situ* ne semble pas efficace pour le moment. Nous avons donc, simultanément, envisagé une autre stratégie basée sur la stabilisation des complexes anilido-imines d'or(I) par des alcènes.

iii. *Stabilisation des complexes anilido-imines d'or(I) par des alcènes*

Dans le cas du cuivre, l'utilisation des oléfines nous a permis de stabiliser des complexes anilido-imines de cuivre(I). Nous avons donc entrepris de transposer cette stratégie aux complexes d'or anilido-imines. Pour cela, nous avons premièrement mis à réagir le lithien **V-7** avec un équivalent de $ClAuSMe_2$ en présence d'un équivalent de styrène dans le dichlorométhane-d_2 à température ambiante (Schéma 20). Un précipité noir est formé en quelques secondes et la RMN ^1H montre uniquement les signaux du styrène libre ainsi que des signaux de dégradation ce qui signifie probablement que le ligand **V-7** n'est pas un bon candidat pour stabiliser un complexe π de d'or(I) anilido-imine.

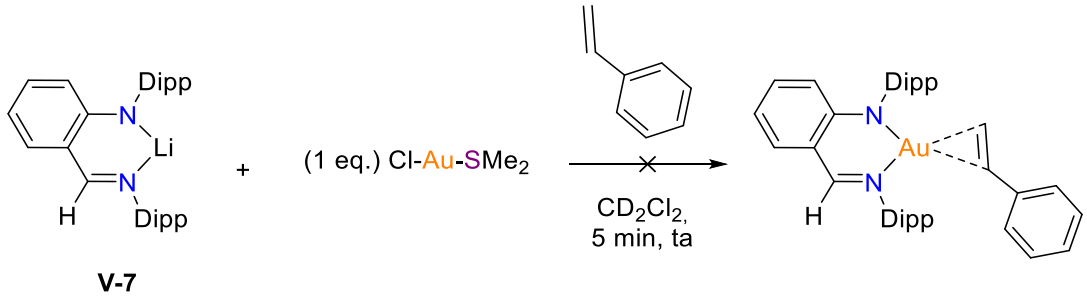
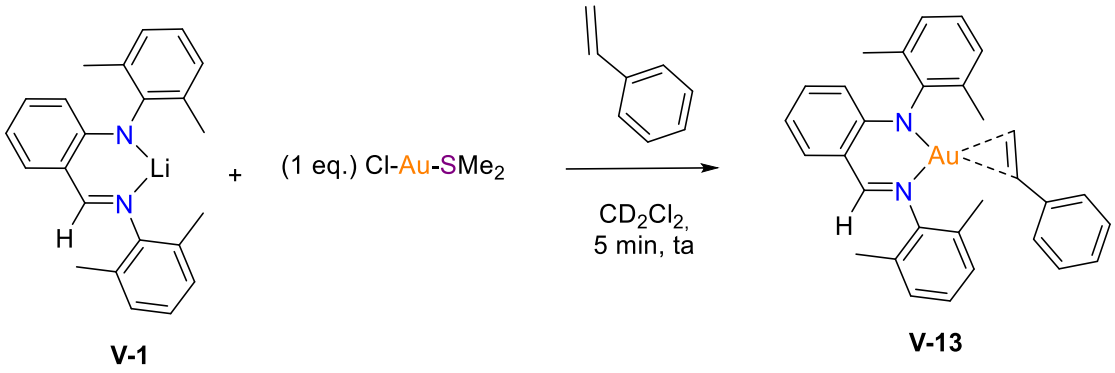


*Schéma 20 : Complexation du lithien **V-7** sur le $ClAuSMe_2$ en présence de styrène pour former un π-complexe d'or(I).*

Nous avons donc changé le lithien **V-7** pour le lithien **V-1**, ce dernier est mis à réagir avec un équivalent de $ClAuSMe_2$ en présence d'un équivalent de styrène dans le dichlorométhane-d_2 à température ambiante. Même si la formation d'un précipité noir est constatée en quelques secondes, la RMN ^1H montre de nouveaux signaux à 4,0 ppm, 2,6 ppm et 2,4 ppm intégrant chacun pour 1H par rapport au signal à 8,14 ppm (1H correspondant au proton de l'imine) et pouvant correspondre aux signaux du styrène coordiné (blindés entre 2,75 ppm et 3,25 ppm par rapport à la forme libre). Le blindage important de ces signaux laisse supposer une forte rétrodonation de l'or dans la LUMO du styrène. En effet, notre groupe a récemment synthétisé et caractérisé des complexes (P,P) et (P,N) d'or(I) π-styrène.[16] Les protons vinyliques résonnent à 4,75 ppm, 4,56 ppm et 6,22 ppm pour le (P,P) (4,33 ppm, 4,17 ppm et 6,03 ppm pour le (P,N)). Cela amène une preuve que l'or dans le complexe **V-13** rétrodonne beaucoup. Le complexe β-diketiminate de cuivre(I) π-styrène décrit par le groupe de T. H. Warren expose des protons vinyliques, appartenant au styrène coordiné, à 4,47 ppm, 3,30 ppm et 3,00 ppm comparable à notre complexe.[17]

En revanche, la formation de ce nouveau composé n'est pas quantitative (~ 50% en RMN) en raison de la dégradation visuelle et rapide observée lors de la réaction (formation du ligand de départ

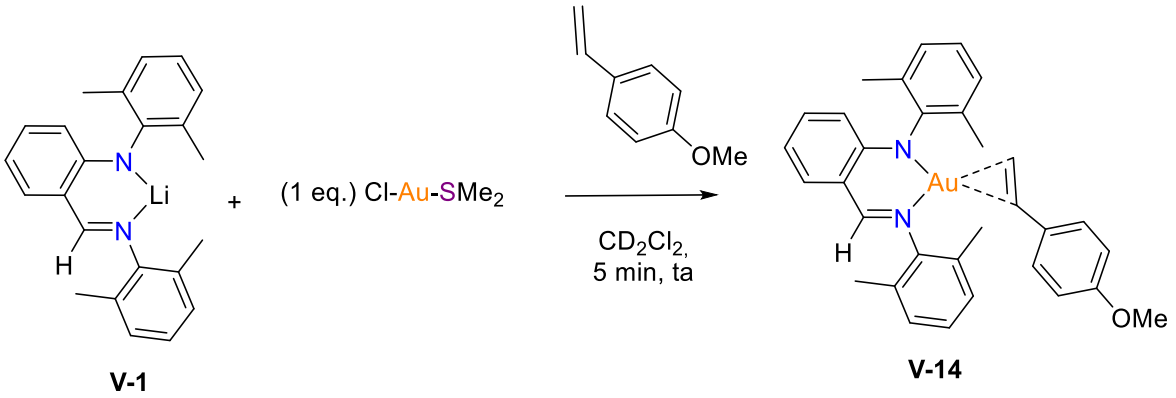
et d'un autre sous-produit et présence du styrène libre). De plus, le nouveau composé semble se dégrader à température ambiante après 1 heure. Le même test à -70°C conduit aux mêmes résultats.



V-1 **V-13**

*Schéma 21 : Complexation du lithien **V-1** sur le $ClAuSMe_2$ en présence de styrène pour former un π-complexe d'or(I).*

Dans le but d'obtenir une meilleure conversion pour le nouveau composé et tenter de confirmer sa structure, nous avons ensuite envisagé d'utiliser des styrènes porteurs d'un groupement électroattracteur ou d'un groupement électrodonneur (Schéma 22). Le but étant de pouvoir dégager une première tendance qui favoriserait la stabilisation des complexes π d'or(I) anilido-imine. Le premier test s'est déroulé dans les mêmes conditions que précédemment mais en présence d'un équivalent de 4-méthoxystyrène. Des résultats similaires sont obtenus, le nouveau composé **V-14** semble se former avec une conversion de 65% mais toujours avec de la dégradation (précipité noir). En revanche, lorsque le test est réalisé en présence d'un équivalent de 4-nitrostyrène seule de la dégradation est observée.



V-1 **V-14**

*Schéma 22 : Complexation du lithien **V-1** sur le $ClAuSMe_2$ en présence de 4-méthoxystyrène pour former un π-complexe d'or(I).*

5. Conclusion et Perspectives

Ce chapitre très exploratoire est consacré à la synthèse et à l'étude de la réactivité de complexes anilido-imines d'or(I). Grâce à l'utilisation de ligands L donneurs (PPh_3, PEt_3 et isonitrile), il a été possible de stabiliser des complexes anilido-imines d'or(I) de façon tricoordiné. Le ligand anilido-imine porteur d'un CH_3 sur l'imine a montré une réactivité alternative conduisant à la formation d'un complexe d'or(I) linéaire lié au CH_2 de l'imine.

Après avoir synthétisé et caractérisé ces complexes d'or(I), leur réactivité vis-à-vis de l'addition oxydante a été étudiée. Les premiers tests révèlent que les ligands L ne se décoordinent pas pour permettre une addition oxydante ni même pour coordiner un alcène. Bien entendu ces tests nécessiteront d'être réalisés en présence d'un excès d'électrophile dans le but de peut-être faciliter le déplacement du ligand L.

En raison de la trop grande stabilité des complexes d'or(I) tricoordinés et porteurs de ligands L donneurs, la décision d'utiliser des ligands L moins stabilisants (SMe_2 et THT) a été prise dans le but de favoriser leur réactivité ultérieure. En réalité, la formation de ces nouveaux complexes d'or(I) s'est révélée impossible en raison de leur trop grande instabilité et ce même en présence d'électrophiles, l'idée était de former directement un complexe d'or(III) potentiellement plus stable.

La juste balance entre stabilité et réactivité pour les complexes d'or(I) anilido-imines est difficile à trouver pour le moment. Pour la suite, il serait intéressant d'utiliser des ligands nitriles (ex : acétonitrile) et phosphites pour accéder à des complexes d'or(I) anilido-imines (Schéma 23). En effet, il est raisonnable de penser que ces ligands soient plus faciles à déplacer car moins fortement coordinés.

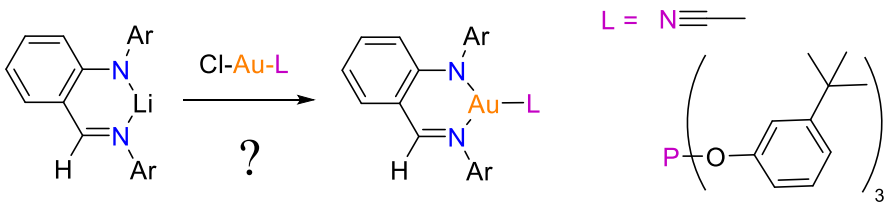


Schéma 23 : Perspective envisagée pour générer un complexe d'or(I) tricoordiné.

L'or étant connu pour se lier avec les alcynes, une autre perspective intéressante serait de former un complexe π d'or(I) anilido-imines dans le but de comparer la stabilité de ces complexes avec les complexes anilido-imines d'or(I) π-alcènes (Schéma 24).

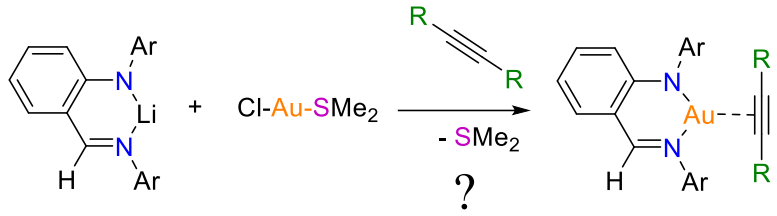


Schéma 24 : Perspective envisagée pour générer un complexe d'or(I) π-alcyne.

Enfin une dernière perspective, inspirée des résultats obtenus avec le cuivre dans le chapitre IV, pourrait être d'utiliser la stratégie des 1,3-diènes pour stabiliser un complexe d'or(I) anilido-imine et peut-être former un complexe d'or(III) – π-allyle (Schéma 25).

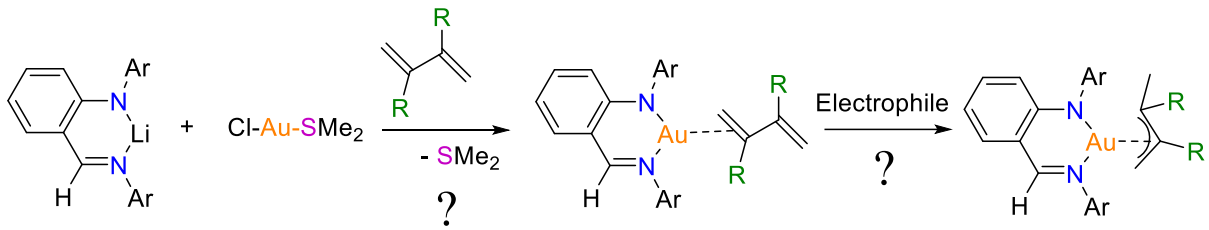


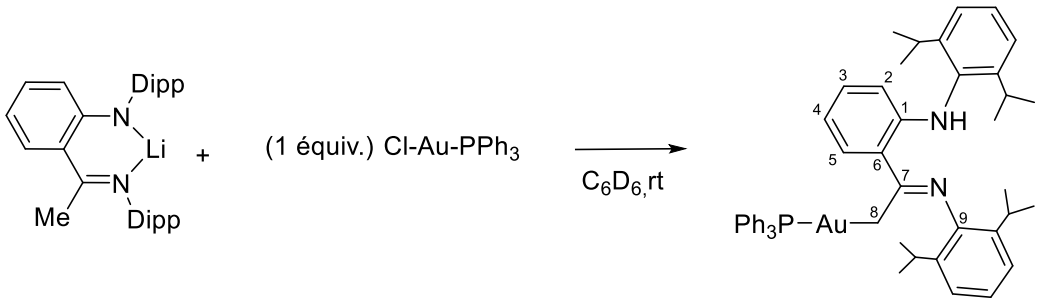
Schéma 25 : Perspective envisagée pour générer un complexe d'or(I) π-alcène pour induire un complexe d'or(III) π-allyle.

Partie Expérimentale

i. General remarks

The starting materials anilido-imine [DippAIH]H **V-7**[10] and ClAuCN-xyle,[18] were prepared according to the reported procedures.

*ii. Synthesis of gold(I) complex **V-4***



V-3 **V-4**

In a J. Young valve NMR tube, $ClAuPPh_3$ (22.5 mg, 0.046 mmol) was suspended in 0.3 mL of C_6D_6 and a solution of **V-3** (21.0 mg, 0.046 mmol) in 0.3 mL of C_6D_6 was subsequently added. Color evolved from yellow to orange within a few seconds with persistence of a white precipitate. NMR analysis revealed complete conversion to the complex **V-4**. Solution was filtrated and washed with 1 mL of pentane.

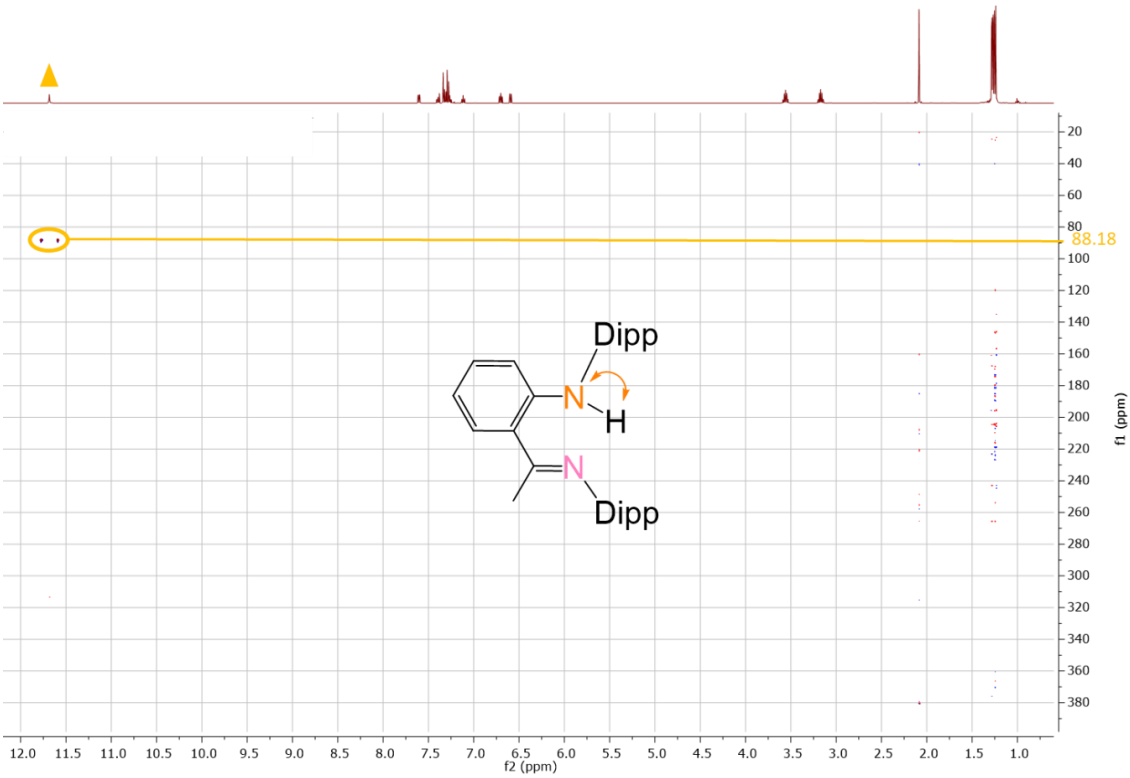
^{1}H NMR (500 MHz, C_6D_6): 12.04 (s, 1H, NH), 8.81 (dd, 1H, $^3J_{HH}$ = 8.0 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.4 Hz, H_5), 7.25-7.05 (m, 12H, Ar), 6.98 (ddd, 1H, $^3J_{HH}$ = 8.2 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.3 Hz, H_3), 6.90-6.81 (m, 9H, Ar), 6.62 (ddd, 1H, $^3J_{HH}$ = 7.9 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.1 Hz, H_4), 6.45 (dd, 1H, $^3J_{HH}$ = 8.3 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.0 Hz, H_2), 3.57-3.49 (hept, 4H, CH_{iPr}), 2.97 (d, 2H, $^2J_{HH}$ = 11.1 Hz, H_8), 1.23 (dd, 12H, $^3J_{HH}$ = 12.0 Hz, $^4J_{HH}$ = 6.9 Hz $(CH_3)_{iPr}$), 1.05 (dd, 12H, $^3J_{HH}$ = 17.5 Hz, $^4J_{HH}$ = 6.9 Hz $(CH_3)_{iPr}$).

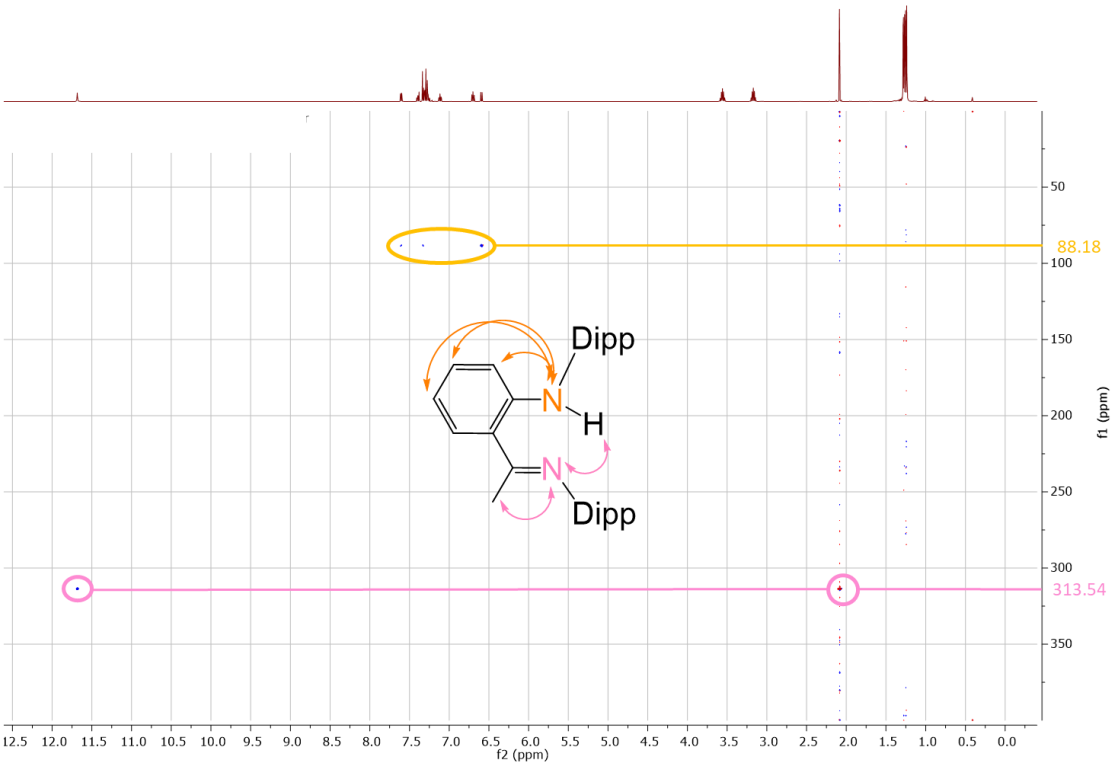
^{13}C{^{1}H} NMR (126 MHz, C_6D_6): 179.3 (d, $^3J_{PC}$ = 4.5 Hz, C_7), 150.8 (s, C_6), 148.1 (s, C_9), 138.3 (C_{ipso} PPh_3), 136.6 (s, C_{10}), 134.5 (d, J_{PC} = 13.8 Hz, PPh_3), 131.5 (C_5), 131.1 (Ar), 130.5 (C_4), 129.1 (d, J_{PC} = 10.8 Hz, PPh_3), 127.3 (Ar), 123.9 (d, J_{PC} = 68.4 Hz, PPh_3), 120.6 (Ar), 114.6 (C_3), 113.5 (C_2), 36.7 (d, $^1J_{PC}$ = 80.6 Hz, C_8), 29.1 (CH_{iPr}), 28.7 (CH_{iPr}), 24.95 (CH_3), 24.93 (CH_3), 24.3 (CH_3) 24.1 (CH_3).

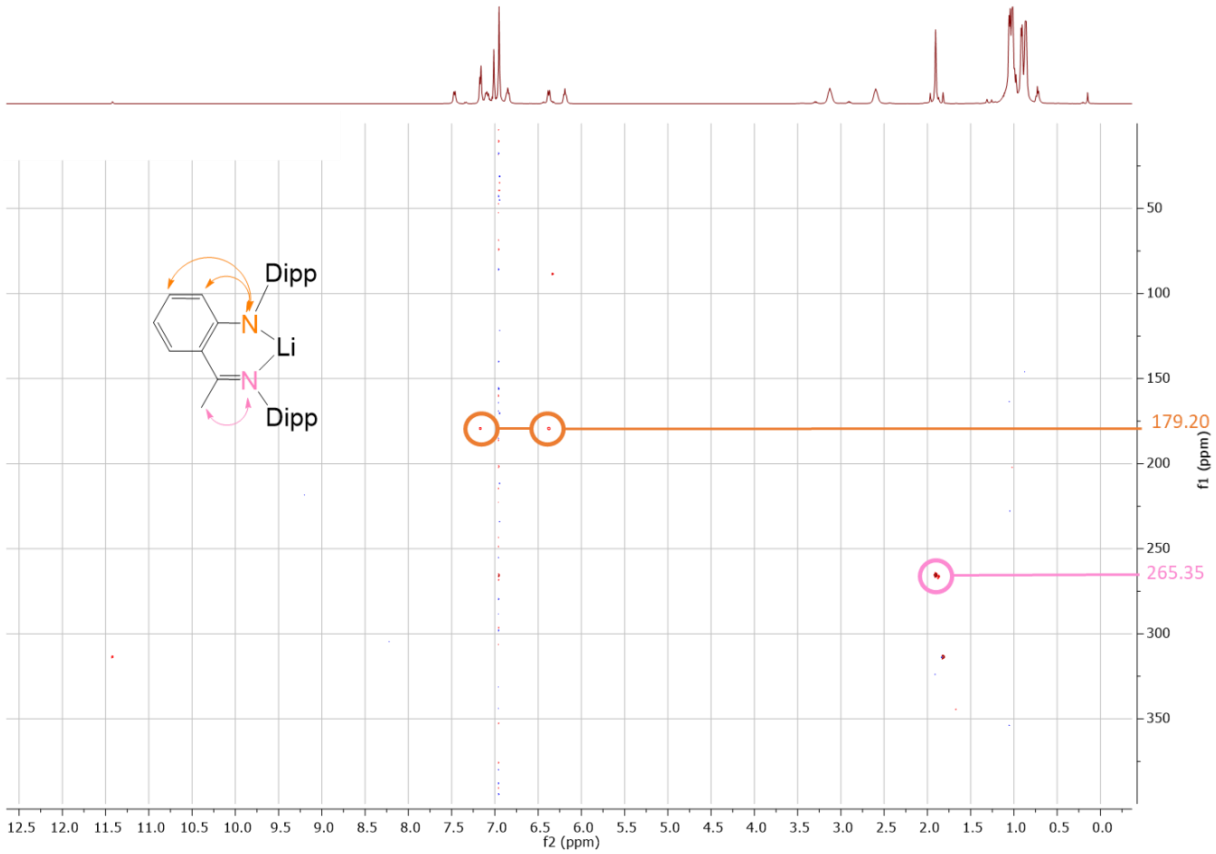
^{31}P{^{1}H} NMR (202 MHz, C_6D_6): 42.04.

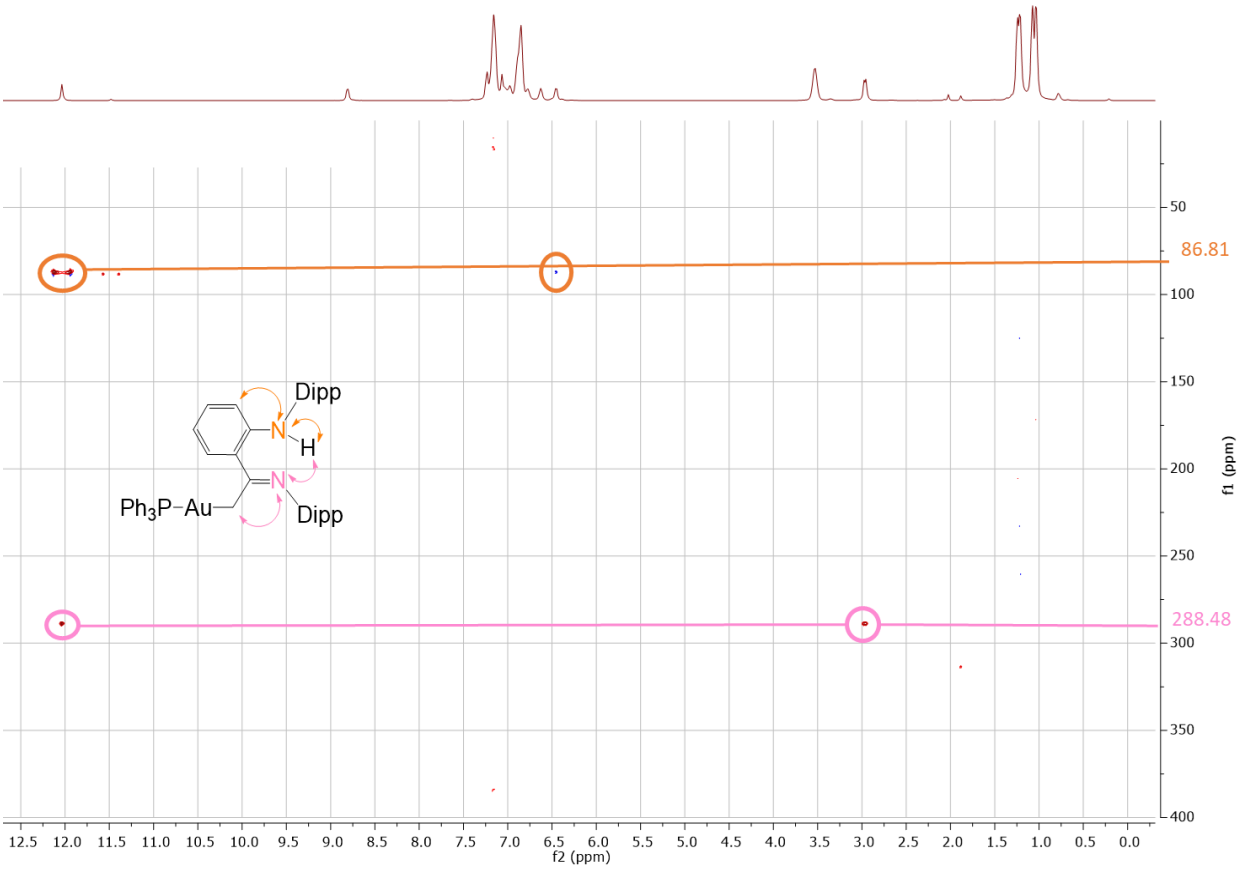
{^{15}N ; ^{1}H} NMR : 86,81 (NH), 288,48 ($NCCH_2$).

iii. *NMR {^{15}N ; ^{1}H} spectra of **V-9**, **V-3** and **V-4***

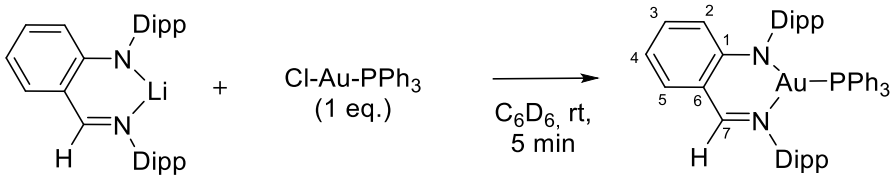





Dipp
N
Li
N
Dipp
179.20
265.35
f1 (ppm)
f2 (ppm)


Dipp
N
H
N
Ph3P–Au
Dipp
86.81
288.48
f1 (ppm)
f2 (ppm)

iv. *Synthesis of gold complex **V-8***



V-7 **V-8**

In a J. Young valve NMR tube, $ClAuPPh_3$ (26.5 mg, 0.054 mmol) was suspended in 0.3 mL of C_6D_6 and a solution of **V-7** (24.0 mg, 0.054 mmol) in 0.3 mL of C_6D_6 was subsequently added. Color evolved from yellow to light orange within a few seconds with persistence of a precipitate. NMR analysis revealed complete conversion to the complex **V-8** in 5 minutes. Solution was filtrated and washed with 1 mL of pentane.

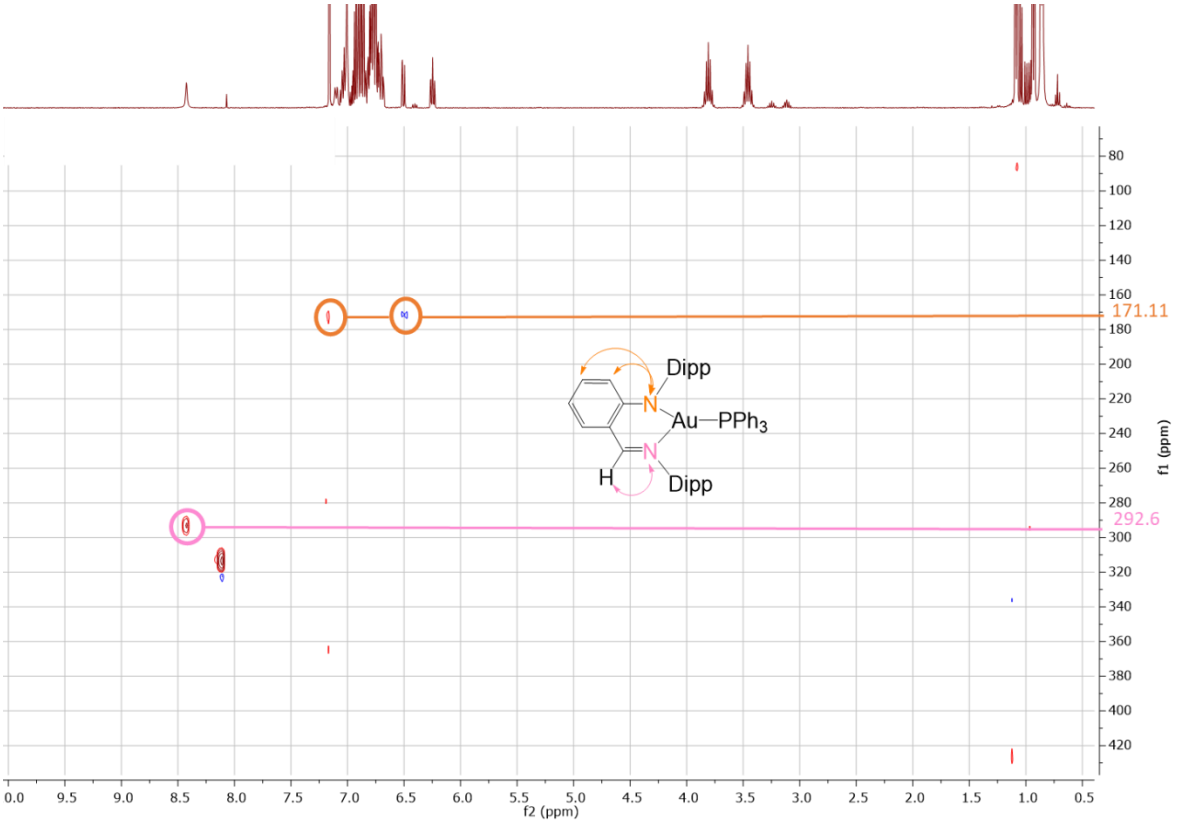
According to ^{1}H and ^{13}C NMR, 0.4 equivalent of PPh_3 is present in the solution.

^{1}H NMR (500 MHz, C_6D_6): 8.43 (s, 1H, NCH), 7.10 (d, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 7.6 Hz, H_5), 7.06-6.99 (m, 5H, PPh_3), 6.98-6.83 (m, 10H, Ar), 6.82-6.68 (m, 13.5H, Ar), 6.50 (dd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 8.9 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 0.8 Hz, H_2), 6.45 (ddd, 1H, $^{3}J_{HH}$ = 6.8 Hz, $^{4}J_{HH}$ = 1.1 Hz, H_3), 3.81 (hept, 2H, $^{3}J_{HH}$ = 7.0 Hz, CH_{iPr}), 3.46 (hept, 2H, $^{3}J_{HH}$ = 6.8 Hz, CH_{iPr}), 1.08 (d, 6H, $^{4}J_{HH}$ = 7.0 Hz $(CH_3)_{iPr}$), 1.08 (d, 6H, $^{4}J_{HH}$ = 6.8 Hz $(CH_3)_{iPr}$), 1.05 (d, 12H, $^{4}J_{HH}$ = 6.9 Hz $(CH_3)_{iPr}$).

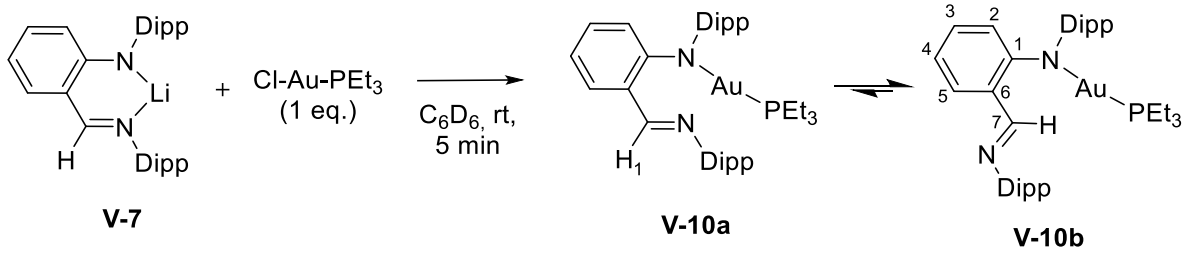
^{13}C{^{1}H} NMR (126 MHz, C_6D_6): 166.4 (C_7), 157.9 (C_6), 152.7 (C_{ipso} Dipp), 150.3 (C_{ipso} Dipp), 143.6 (C_{ipso} Dipp), 139.5 (C_{ipso} Dipp), 134.0 (d, J_{PC} = 14.9 Hz, PPh_3), 132.7 (C_5), 132.6 (d, $^{1}J_{PC}$ = 56.4 Hz, PPh_3), 131.5 (Ar), 130.5 (C_4), 123.9 (d, J_{PC} = 11.6 Hz, PPh_3), 123.6 (Ar), 117.6 (C_2), 112.2 (C_3), 28.4 (CH_{iPr}), 27.9 (CH_{iPr}), 24.9 (CH_3) 24.4 (CH_3).

^{31}P{^{1}H} NMR (202 MHz, C_6D_6): 32.7.

{^{15}N ; ^{1}H} NMR : 171,11 (NH), 292,6 ($NCCH_2$).


171.11
292.6
Dipp
Au—PPh3
H
Dipp
f2 (ppm)
f1 (ppm)

v. *Synthesis of gold(I) complex **V-10***



V-7 **V-10a** **V-10b**

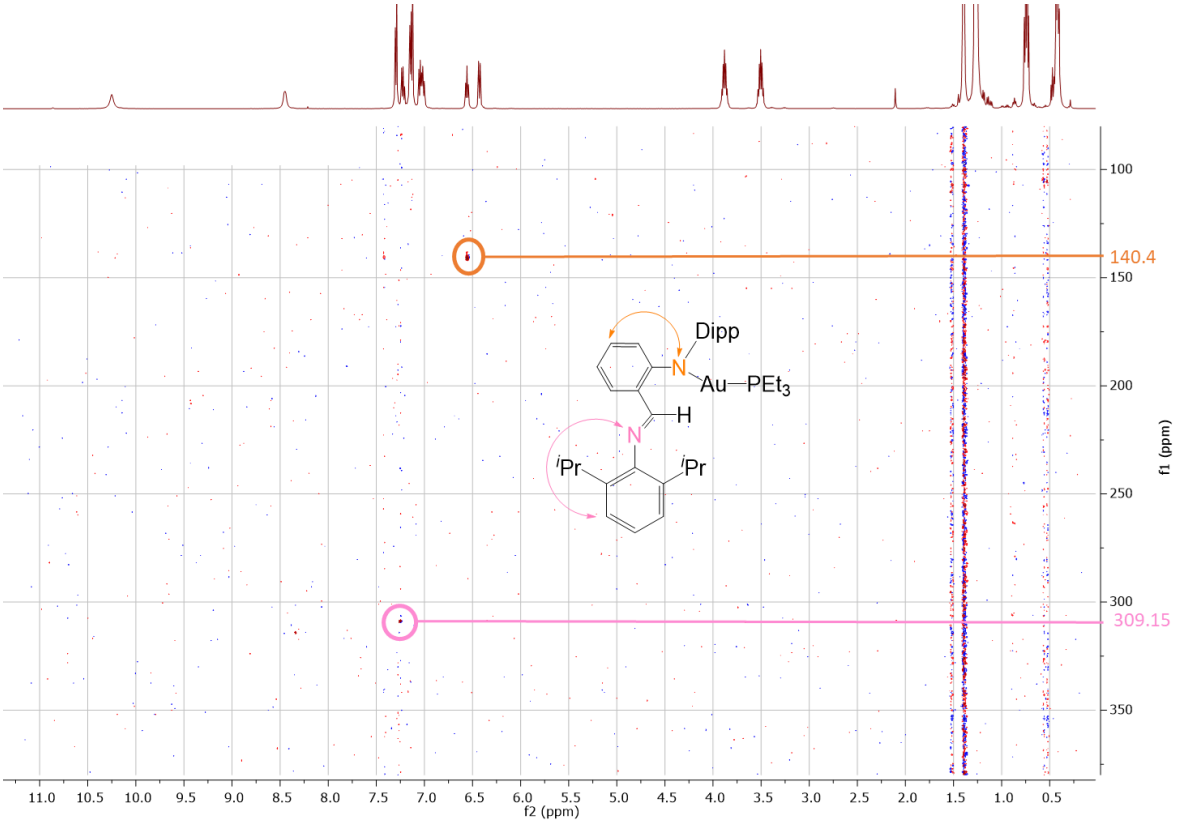
In a J. Young valve NMR tube, $ClAuPEt_3$ (15.7 mg, 0.048 mmol) was suspended in 0.3 mL of C_6D_6 and a solution of **V-7** (20.0 mg, 0.048 mmol) in 0.3 mL of C_6D_6 was subsequently added. Color evolved from yellow to light orange within a few seconds with persistence of a white precipitate. NMR analysis revealed complete conversion to the complex **V-10**. Solution was filtrated and washed with 1 mL of pentane.

^{1}H NMR (500 MHz, C_6D_6): 10.29 (br, 0.8H, NCH), 8.48 (br, 0.8H, $^3J_{HH}$ = 4.8 Hz, H_5), 7.34-7.33 (m, 2H, Ar), 7.27-7.24 (m, 1H, Ar), 7.19-7.18 (m, 2H, Ar), 7.10-7.04 (m, 2H, Ar), 6.60 (t, 1H, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz, H_3), 6.46 (d, 1H, $^3J_{HH}$ = 8.7 Hz, H_2), 3.92 (hept, 2H, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, CH_{iPr}), 3.54 (hept, 2H, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, CH_{iPr}), 1.43 (d, 6H, $^4J_{HH}$ = 6.9 Hz $(CH_3)_{iPr}$), 1.31 (d, 12H, $^4J_{HH}$ = 6.9 Hz $(CH_3)_{iPr}$), 1.29 (d, 6H, $^3J_{HH}$ = 6.9 Hz $(CH_3)_{iPr}$), 0.78 (q, 6H, $^3J_{HH}$ = 7.7 Hz, CH_2 PEt_3), 0.49-0.42 (m, 9H, CH_3 PEt_3).

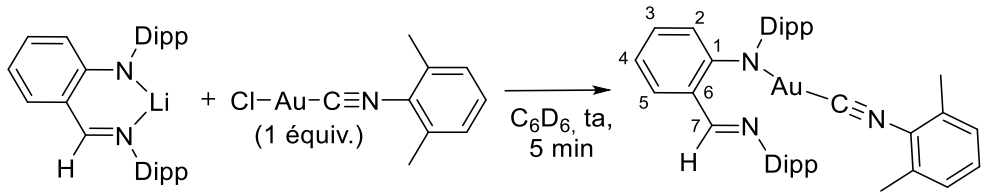
^{13}C{^{1}H} NMR (126 MHz, C_6D_6): 161.5 (C_7), 158.3 (C_6), 152.7 (C_{ipso} Dipp), 145.9 (C_{ipso} Dipp), 139.4 (C_{ipso} Dipp), 132.8 (Ar), 131.1 (C_5), 128.4 (Ar), 125.2 (C_4), 124.4 (Ar), 123.5 (Ar), 123.1 (Ar), 119.3 (C_1), 117.7 (C_3), 113.32 (C_2), 28.4 (CH_{iPr}), 27.7 (CH_{iPr}), 25.6 (CH_3) 24.3 (CH_3), 24.2 (CH_3), 17.2 (CH_2 PEt_3), 8.2 (CH_3 PEt_3).

^{31}P{^{1}H} NMR (202 MHz, C_6D_6): 25.5.

{^{15}N ; ^{1}H} NMR : 140,4 (NH), 309,15 ($NCCH_2$).


140.4
309.15
Dipp
N
Au—PEt3
H
N
iPr
iPr
f1 (ppm)
f2 (ppm)

vi. *Synthesis of gold(I) complex **V-11***



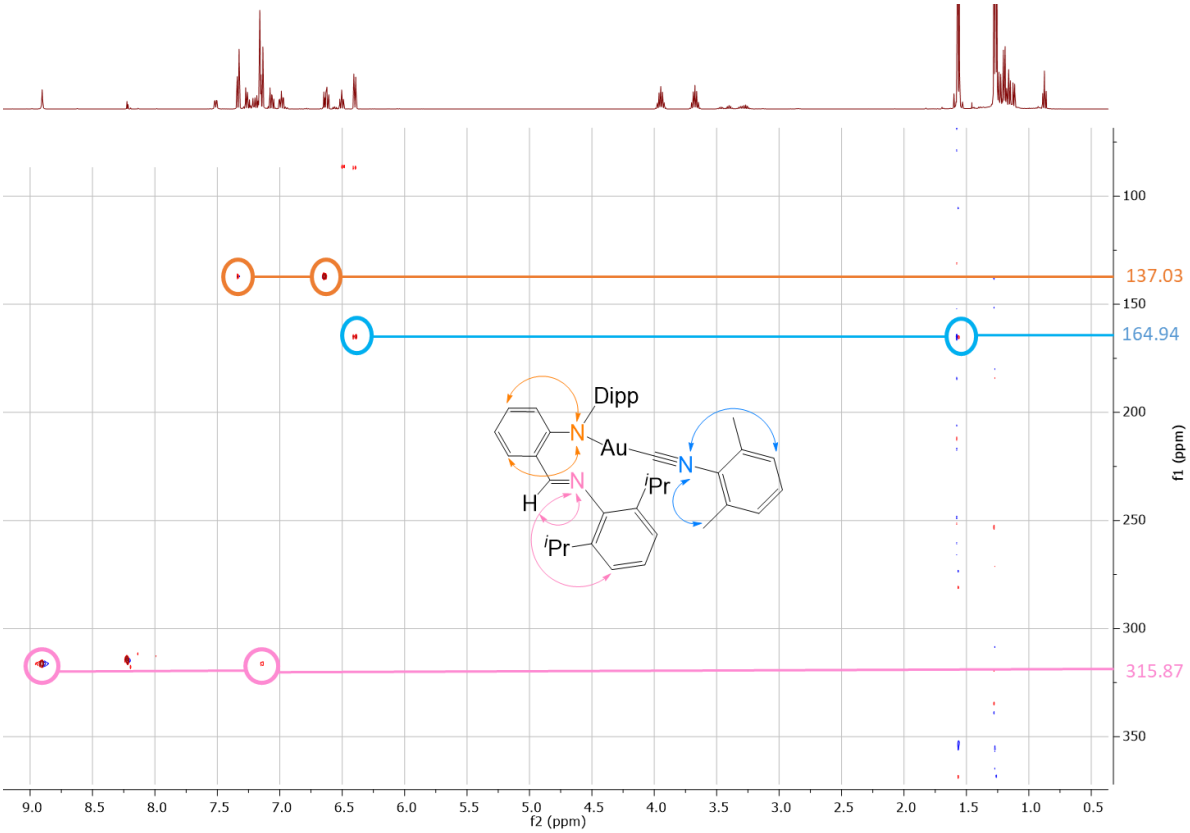
V-7 **V-11**

In a J. Young valve NMR tube, $ClAuCN_{xyle}$ (16.3 mg, 0.045 mmol) was suspended in 0.3 mL of C_6D_6 and a solution of **V-7** (20.0 mg, 0.045 mmol) in 0.3 mL of C_6D_6 was subsequently added. Color evolved from yellow to orange within a few seconds with persistence of a white precipitate. NMR analysis revealed complete conversion to the complex **V-11**. Solution was filtrated and washed with 1 mL of pentane.

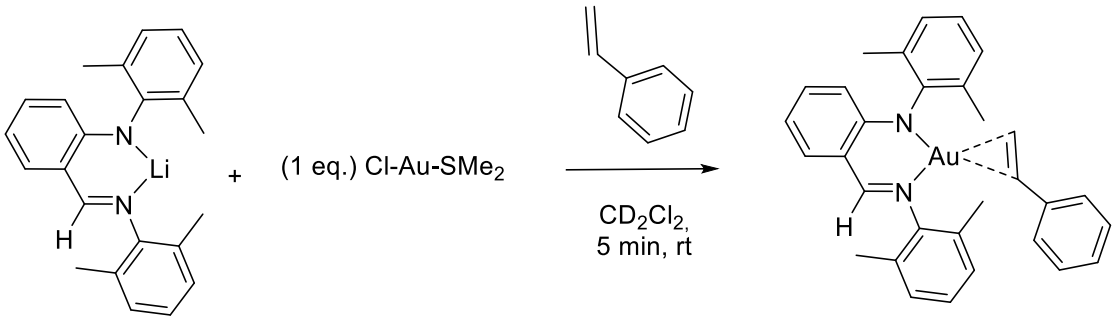
^{1}H NMR (500 MHz, C_6D_6): 8.91 (s, 1H, NCH), 7.51 (dd, 1H, $^3J_{HH}$ = 7.8 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.4 Hz, H_5), 7.33 (m, 2H, Ar), 7.27-7.24 (m, 1H, Ar), 7.15-7.13 (m, 2H, Ar), 7.06 (dd, 1H, $^3J_{HH}$ = 8.3 Hz, $^4J_{HH}$ = 7.0 Hz, Ar), 6.99 (td, 1H, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.9 Hz, Ar), 6.63 (m, 2H, $H_{3\&xyle}$), 6.50 (dt, 1H, $^3J_{HH}$ = 6.9 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.0 Hz, H_2), 6.4 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 7.7 Hz, H_{xyle}), 3.95 (hept, 2H, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, CH_{iPr}), 3.67 (hept, 2H, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, CH_{iPr}), 1.57 (s, 6H, Me_{xyle}), 1.56 (d, 6H, $^4J_{HH}$ = 5.4 Hz $(CH_3)_{iPr}$), 1.27 (dd, 18H, $^3J_{HH}$ = 6.9 Hz, $^4J_{HH}$ = 2.3 Hz $(CH_3)_{iPr}$).

^{13}C{^{1}H} NMR (126 MHz, C_6D_6): 164.5 (C_7), 157.2 (C_6), 151.3 (C_{ipso} Dipp), 148.1 (C_{ipso} Dipp), 147.8 (C_{ipso} Dipp), 144.5 (C_{ipso}), 139.1 (C_{ipso}), 136.5 (C_5), 135.5 (C_5), 132.5 (C_4), 129.6 (C_{xyle}), 128.3 (C_{xyle}), 125.4 (Ar), 124.6 (Ar), 124.3 (Ar), 123.2 (Ar), 118.9 (C_1), 117.9 (C_3), 117.6 (CN_{xyle}), 113.8 (C_2), 28.4 (CH_{iPr}), 27.8 (CH_{iPr}), 25.0 (CH_3) 24.3 (CH_3), 23.8 (CH_3), 17.9 ($CH_{3\ xyle}$).

{^{15}N ; ^{1}H} NMR : 140,4 (NH), 309,15 ($NCCH_2$).


137.03
164.94
315.87
Dipp
Au
N
H
iPr
iPr
f1 (ppm)
f2 (ppm)

vii. *Synthesis of complex **V-13***



V-1 **V-13**

In a J. Young valve NMR tube, $ClAuSMe_2$ (16.3 mg, 0.045 mmol) was suspended in 0.3 mL of CD_2Cl_2. Then styrene () was added and finally a solution of **V-1** (20.0 mg, 0.045 mmol) in 0.3 mL of CD_2Cl_2 was subsequently added. Color evolved from yellow to light orange within a few seconds with persistence of a white precipitate. NMR analysis revealed conversion to the complex **V-13**. After 1h at rt, NMR analysis revealed decomposition of compound **V-13**.

According to ^1H NMR an excess of styrene and side-products (~ 25% + ~ 25%) are presents. Because of that integration of $^1H_{aryles}$ are impossible.

^{1}H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): 8.14 (s, 1H, NCH), 7.44-7.23 (m, Ar), 7.19-6.93 (m, Ar), 6.46 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz, Ar), 6.10 (d, 1H, $^3J_{HH}$ = 9.2 Hz, Ar), 3.96 (dd, 1H, $^3J_{HH}$ = 12.2 Hz, $^3J_{HH}$ = 8.6 Hz, CH_{vinyle}), 2.62 (dd, 1H, $^3J_{HH}$ = 12.2 Hz, $^4J_{HH}$ = 2.7 Hz, CH_2), 2.48 (dd, 1H, $^3J_{HH}$ = 8.6 Hz, $^4J_{HH}$ = 2.7 Hz, CH_2), 2.35 (s, 3H, CH_3), 2.27 (br, 6H, CH_3), 2.21 (br, 3H, CH_3).

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 (λ = 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.[a] The structures were solved using an intrinsic phasing method (SHELXT),[b] and refined using the least-squares method on F^2.[c] 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 sp_3 carbon and 1.2 times for all other carbon atoms.

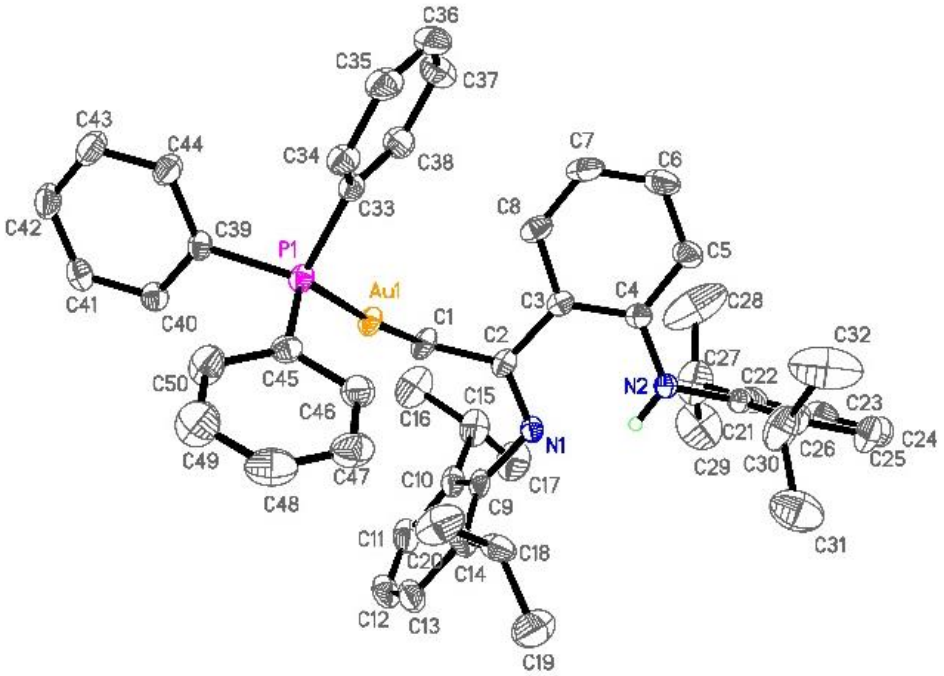
All structures were disordered. Several restraints (SAME, SIMU, DELU, ISOR) were applied to refine some moieties of the molecules and to avoid the collapse of the structures during the least-squares refinement by the large anisotropic displacement parameters. The details of data collection and crystal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

[a] 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.

[b] ShelXT, G. M. Sheldrick, University of Göttingen, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2015**, *71*, 3–8.

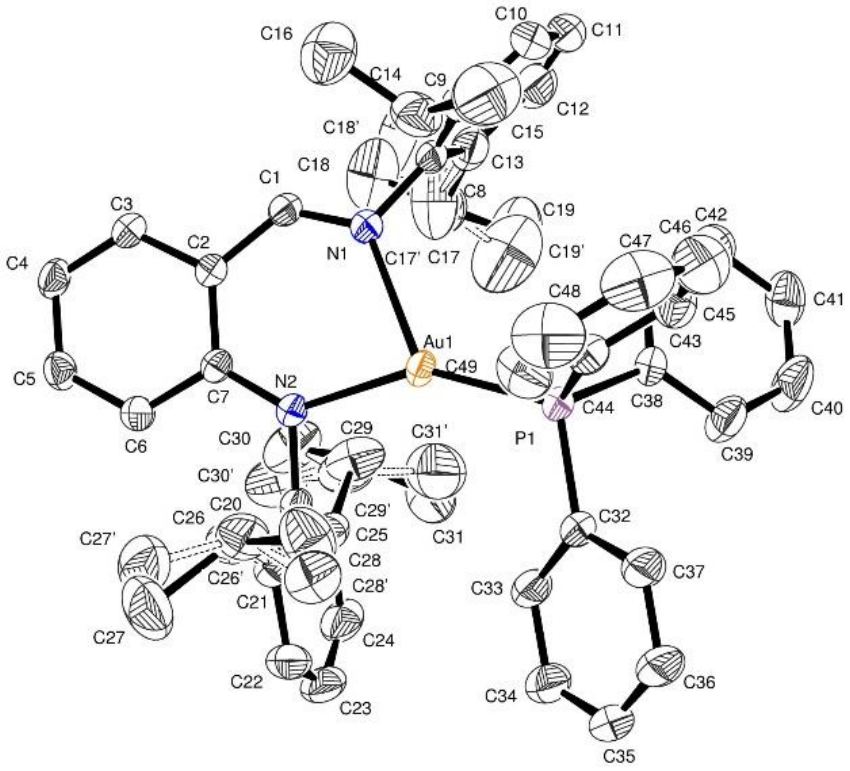
[c] ShelXL, G. M. Sheldrick, University of Göttingen, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2015**, *71*, 3–8.

i. *Crystal data and structure refinement for compound **V-4***



Identification code	MD390B_a	
Empirical formula	C56 H62 Au N2 P	
Formula weight	991.01	
Temperature	193(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_{1/n}$	
Unit cell dimensions	a = 18.4481(9) Å	α = 90°.
	b = 12.5235(7) Å	β = 107.863(2)°.
	c = 22.3917(13) Å	γ = 90°.
Volume	4923.9(5) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.337 Mg/m^3	
Absorption coefficient	3.057 mm^{-1}	
F(000)	2024	
Crystal size	0.400 x 0.200 x 0.200 mm^3	
Theta range for data collection	2.753 to 30.529°.	
Index ranges	-22<=h<=26, -17<=k<=17, -32<=l<=31	
Reflections collected	202661	
Independent reflections	14951 [R(int) = 0.0579]	
Completeness to theta = 25.242°	99.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7461 and 0.6533	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	14951 / 491 / 659	
Goodness-of-fit on F^2	1.015	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0248, wR2 = 0.0505	
R indices (all data)	R1 = 0.0426, wR2 = 0.0563	
Largest diff. peak and hole	0.864 and -0.480 e. $Å^{-3}$	

ii. *Crystal data and structure refinement for compound **V-8***



Identification code	MD456	
Empirical formula	C49 H54 Au N2 P	
Formula weight	898.88	
Temperature	193(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P\ 2_1/n$	
Unit cell dimensions	a = 13.1688(3) Å	α = 90°.
	b = 16.3390(3) Å	β = 93.4010(10)°.
	c = 20.2504(4) Å	γ = 90°.
Volume	4349.51(15) $Å^3$	
Z	4	
Calculated density	1.373 Mg/m^3	
Absorption coefficient	3.453 mm^{-1}	
F(000)	1824	
Crystal size	0.200 x 0.200 x 0.080 mm^3	
Theta range for data collection	2.896 to 30.034°.	
Limiting indices	-18<=h<=18, -22<=k<=23, -28<=l<=28	
Reflections collected / unique	171876 / 12705 [R(int) = 0.0460]	
Completeness to theta = 25.242	99.5 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	12705 / 216 / 571	
Goodness-of-fit on F^2	1.034	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0220, wR2 = 0.0522	
R indices (all data)	R1 = 0.0311, wR2 = 0.0560	
Largest diff. peak and hole	0.845 and -0.611 e. $Å^{-3}$	

Références bibliographiques

1. Guenther, J. *et al.* Activation of Aryl Halides at Gold(I): Practical Synthesis of (P,C) Cyclometalated Gold(III) Complexes. *Journal of the American Chemical Society* **136**, 1778–1781 (2014).
2. Rekhroukh, F., Brousses, R., Amgoune, A. & Bourissou, D. Cationic Gold(III) Alkyl Complexes: Generation, Trapping, and Insertion of Norbornene. *Angewandte Chemie International Edition* **54**, 1266–1269 (2015).
3. Camp, C. & Arnold, J. On the non-innocence of "Nacnacs": ligand-based reactivity in β-diketiminate supported coordination compounds. *Dalton Transactions* **45**, 14462–14498 (2016).
4. Brawner, S. A., Lin, I. J. B., Kim, J.-H. & Everett, G. W. Synthesis of .beta.-diiminate chelates by condensation of 2,4-pentanedione with Pt(NH3)6Cl4, Pt(en)3Cl4, and Au(en)2Cl3. Crystal and molecular structure of trans-[Pt(NH3)2(2,4-pentanediiminate)2](ClO4)2. *Inorg. Chem.* **17**, 1304–1308 (1978).
5. Carrera, N., Savjani, N., Simpson, J., Hughes, D. L. & Bochmann, M. Syntheses and structures of thermally stable diketiminato complexes of gold and copper. *Dalton Trans.* **40**, 1016–1019 (2011).
6. Savjani, N., Schormann, M. & Bochmann, M. Structural variation in gold(I)-chelate systems: Synthesis of an asymmetrically bridged β-diketiminato complex of gold. *Polyhedron* **38**, 137–140 (2012).
7. Venugopal, A. *et al.* (β-Diketiminato)dimethylgold(III): Synthesis, Structure, and Reactivity. *Organometallics* **29**, 2248–2253 (2010).
8. Flores, J. A. & Dias, H. V. R. Gold(I) Ethylene and Copper(I) Ethylene Complexes Supported by a Polyhalogenated Triazapentadienyl Ligand. *Inorg. Chem.* **47**, 4448–4450 (2008).
9. Dias, H. V. R., Flores, J. A., Wu, J. & Kroll, P. Monomeric Copper(I), Silver(I), and Gold(I) Alkyne Complexes and the Coinage Metal Family Group Trends. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 11249–11255 (2009).
10. Gao, H. *et al.* Synthesis, Molecular Structure, and Solution-Dependent Behavior of Nickel Complexes Chelating Anilido−Imine Donors and Their Catalytic Activity toward Olefin Polymerization. *Organometallics* **23**, 6273–6280 (2004).
11. Andersson, H., Carlsson, A.-C. C., Nekoueishahraki, B., Brath, U. & Erdélyi, M. Chapter Two - Solvent Effects on Nitrogen Chemical Shifts. in *Annual Reports on NMR Spectroscopy* (ed. Webb, G. A.) vol. 86 73–210 (Academic Press, 2015).
12. Wu, C.-Y., Horibe, T., Jacobsen, C. B. & Toste, F. D. Stable gold(III) catalysts by oxidative addition of a carbon–carbon bond. *Nature* **517**, 449–454 (2015).
13. Zeineddine, A. *et al.* Rational development of catalytic Au(I)/Au(III) arylation involving mild oxidative addition of aryl halides. *Nature Communications* **8**, 565 (2017).
14. Joost, M. *et al.* Facile Oxidative Addition of Aryl Iodides to Gold(I) by Ligand Design: Bending Turns on Reactivity. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 14654–14657 (2014).
15. Rodriguez, J. *et al.* Au(III) pi-Allyl ComplexesA. *Angewandte Chemie International Edition* **n/a**,.
16. Navarro, M. *et al.* π Complexes of P^P and P^N chelated gold(i). *Chemical Communications* **55**, 7974–7977 (2019).
17. Dai, X. & H. Warren, T. Dioxygen activation by a neutral β-diketiminato copper(i) ethylene complex synthesis of Tl[Me2NN] and 1–3 with relevant analytical and spectroscopic details. *Chemical Communications* **0**, 1998–1999 (2001).
18. Montanel-Pérez, S., Elizalde, R., Laguna, A., Villacampa, M. D. & Gimeno, M. C. Synthesis of Bioactive N-Acyclic Gold(I) and Gold(III) Diamino Carbenes with Different Ancillary Ligands. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2019**, 4273–4281 (2019).

Conclusion générale
et Perspectives

L'objectif principal de cette thèse était d'étudier la réactivité du cuivre vis-à-vis des étapes élémentaires qui composent les cycles catalytiques des processus d'oligomérisation d'oléfines (*insertion migratoire, β–H élimination / transfert, isomérisation, couplage oxydant*). Pour cela, nous avons utilisé une méthodologie combinant calculs théoriques et tests expérimentaux. Les calculs théoriques ont été réalisés par l'équipe du Dr. Karinne Miqueu (IPREM, Université de Pau). Les premiers calculs sur les étapes élémentaires d'entrées dans les processus d'oligomérisation ont abouti à l'élimination de l'approche couplage oxydant. Les calculs sur l'insertion d'éthylène dans la liaison Cu^{I}–C ou Cu^{III}–C ont permis de montrer que les complexes de cuivre(III)-alkyles étaient potentiellement de meilleurs candidats pour réaliser l'insertion-migratoire d'éthylène par rapport aux complexes de cuivre(I)–alkyles. Le verrou principal de cette thèse était donc l'accès à ces complexes de cuivre(III).

Une étude bibliographique sur ces complexes de cuivre(III) a permis de rendre compte du peu d'exemples décrits mais aussi de leur grande instabilité. Néanmoins, nous avons vu que même si certains complexes sont trop instables pour être isolés, des techniques spectroscopiques permettent de les observer et de les caractériser. Les quelques exemples de complexes organométalliques stables et bien définis de cuivre(III) montrent une sphère de coordination autour du cuivre saturée ne permettant pas d'envisager une réactivité en oligomérisation de l'éthylène.

Ainsi des calculs théoriques préliminaires prédictifs ont été réalisés sur des ligands bidentes afin de déterminer un design de ligands capable de former un complexe de cuivre(III) stable et bien défini. Ces calculs, en partie inspirés de précédents résultats obtenus dans notre groupe avec l'or(III), ont conduit à deux stratégies envisagées pour générer les complexes de cuivre(III) d'intérêts : une stratégie d'addition oxydante intramoléculaire assistée par la chélation d'un ligand donneur et une stratégie d'addition oxydante intermoléculaire à partir d'un complexe de cuivre(I) bidente et coudé très réactif (Schéma 1).

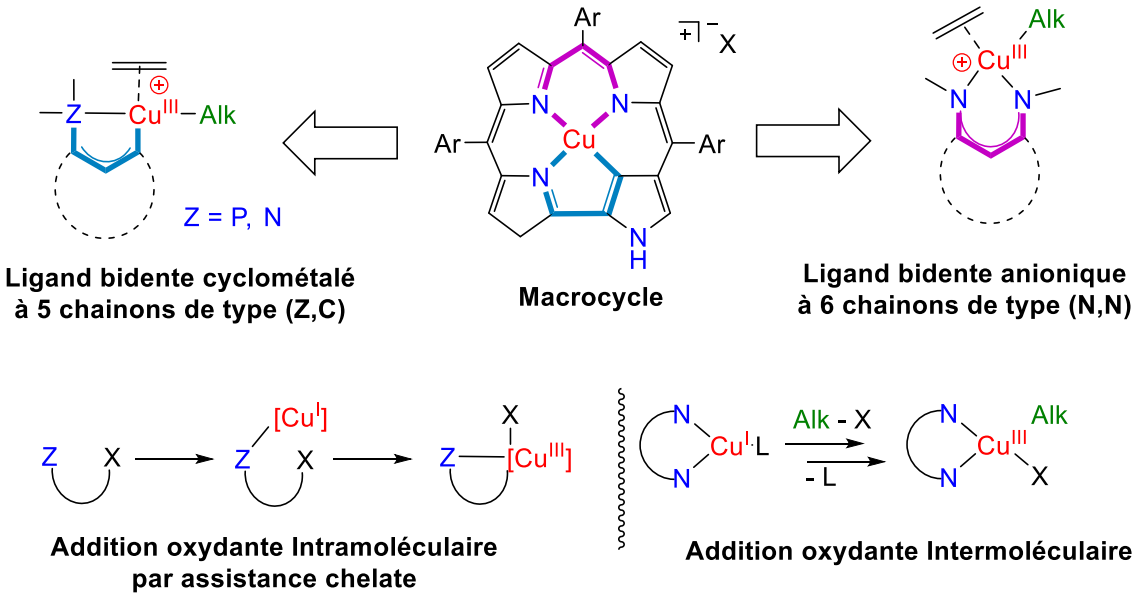


Schéma 1 : Design de ligand bidente envisagé pour stabiliser des complexes de cuivre(III)–alkyle et stratégies pour les obtenir.

La première stratégie se base sur l'assistance chélate du ligand afin de faciliter l'addition oxydante de la liaison C–X conduisant au cuivre(III). Les premiers tests de réactivité avec la naphthylphosphine *péri*-iodée et un précurseur de cuivre(I) ont montré l'activation de la liaison C–I conduisant à la formation d'un phosphonium cyclique *péri*-ponté (Schéma 2). À partir du ligand naphthylamine *péri*-iodé, les tests ont conduit, avec le précurseur $CuBr.SMe_2$, à la formation de l'équivalent naphthylamine *péri*-bromé. Enfin les tests de réactivité de ces ligands (phosphorés et azotés) avec des organocuivres ont conduit à la formation de produits de couplage C–C. Dans tous les cas, un intermédiaire cuivre(III) a pu être postulé mais s'est révélé trop instable pour être observé. En effet, il subit instantanément une élimination réductrice P–C, C–Br ou C–C.

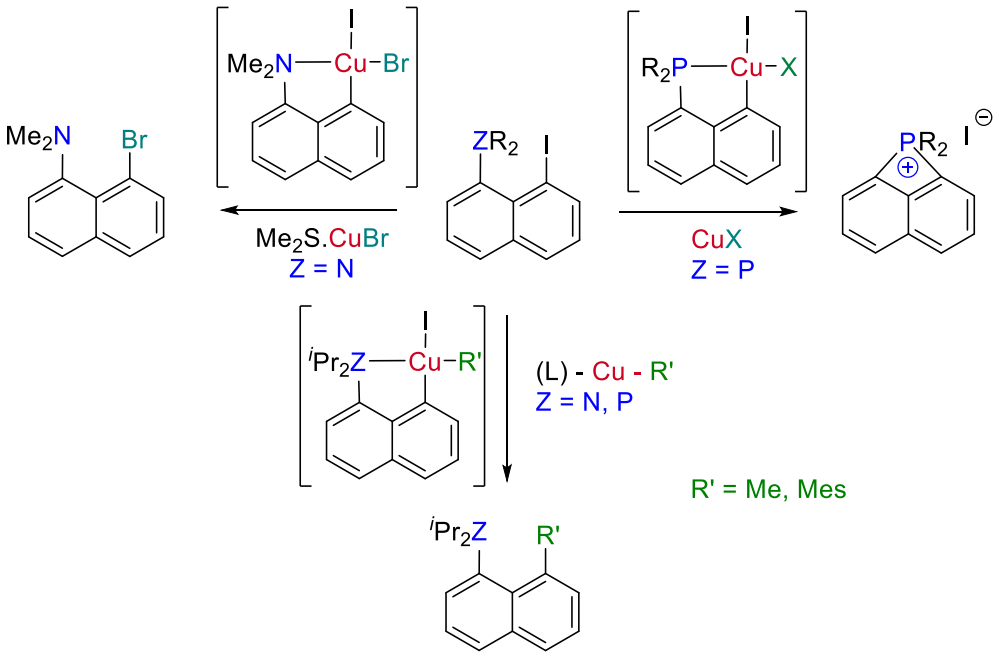


Schéma 2 : Réactivités observées avec les ligands naphthylphosphine péri-iodée et naphthylamine péri-iodée vis à vis des précurseurs de cuivre(I) et d'organocuivre(I).

Nous avons ensuite développé la synthèse du phosphonium cyclique *péri*-ponté avec des quantités catalytiques de cuivre afin de pouvoir étudier sa réactivité. Mais aussi car un cycle catalytique redox Cu^{I} / Cu^{III} est intéressant à développer d'un point de vue fondamental. Ainsi, la mise en présence du phosphonium cyclique avec le précurseur AuI a permis de former le complexe d'or(III) correspondant (Schéma 3). Ceci a mis en évidence l'activation de la liaison P–C vis-à-vis de l'addition oxydante. Les tests de réactivité du phosphonium avec les organocuivres, en présence ou non d'oléfines, ont conduit à l'obtention des mêmes produits de couplage que dans les tests à partir de la naphthylphosphine et du CuMes (Schéma 2). De même que précédemment, les intermédiaires cuivre(III) ont pu être postulés mais n'ont pas pu être observés. Aucun produit issu d'une β-H élimination n'a été observé ce qui ne nous a pas permis de mettre en évidence la réactivité d'un intermédiaire de cuivre(III) vis-à-vis des oléfines.

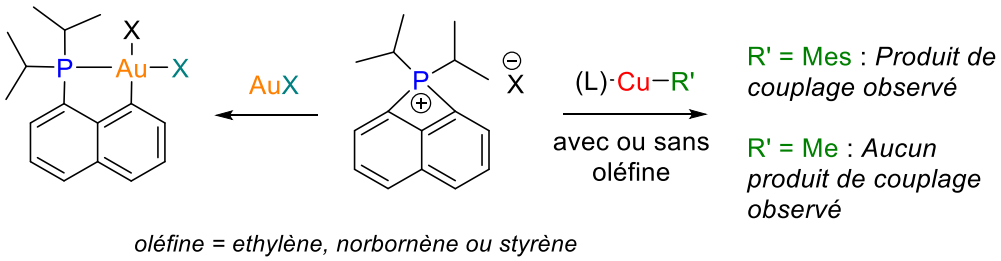


Schéma 3 : Réactivités observées du phosphonium cyclique avec les précurseurs d'organocuivre(I) ou les précurseurs AuX.

En revanche, l'étude du mécanisme de formation du phosphonium cyclique *péri*-ponté avec le cuivre a mis en évidence la faisabilité de l'étape d'addition oxydante C–I conduisant à un complexe

de cuivre(III). En effet, cette étape s'est avérée plutôt favorable tant cinétiquement que thermodynamiquement. Le verrou de cette stratégie d'assistance chélate semble donc plutôt se situer dans la stabilité du complexe de cuivre(III) ainsi formé.

Une perspective à considérer concernant la stratégie d'addition oxydante consisterait à utiliser des ligands soufrés ou oxygénés. Le groupe de L. H. Doerrer[a] a décrit un complexe de cuivre(III) stabilisé grâce à deux atomes d'oxygène. Dans le chapitre II, nous avons exposé des exemples de complexes pentacoordinés de cuivre(III) stabilisés avec du soufre. Ainsi, il est fait envisageable de pouvoir stabiliser le cuivre à l'état d'oxydation +III avec des ligands tridentes de type (ZCZ') (Schéma 4).

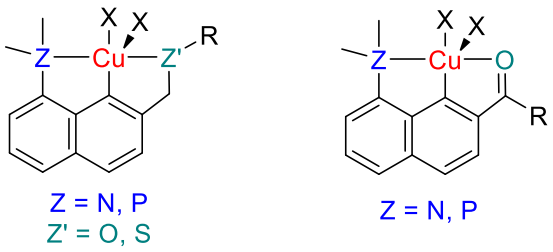


Schéma 4 : Complexes envisagés pour la stratégie d'addition oxydante intramoléculaire dirigée par les ligands pinces.

La deuxième stratégie envisagée pour former un complexe de cuivre(III) par addition oxydante intermoléculaire, consiste d'abord à former un complexe de cuivre(I) coudé et stabilisé par un ligand externe donneur. Les premiers tests de réactivité avec le complexe β-dikétiminate ont conduit à la méthylation du ligand (Schéma 5). Ce résultat avait conduit à protéger le ligand et pour cela, le choix s'est porté sur le ligand perméthylé et le ligand anilido-imine. Face à la difficulté à isoler ces complexes, une stratégie consistant à les stabiliser sous la forme de complexes oléfines a été mise en place. Les tests de réactivité sur le modèle perméthylé ont conduit, en présence de MeI à la deuxième méthylation du ligand.

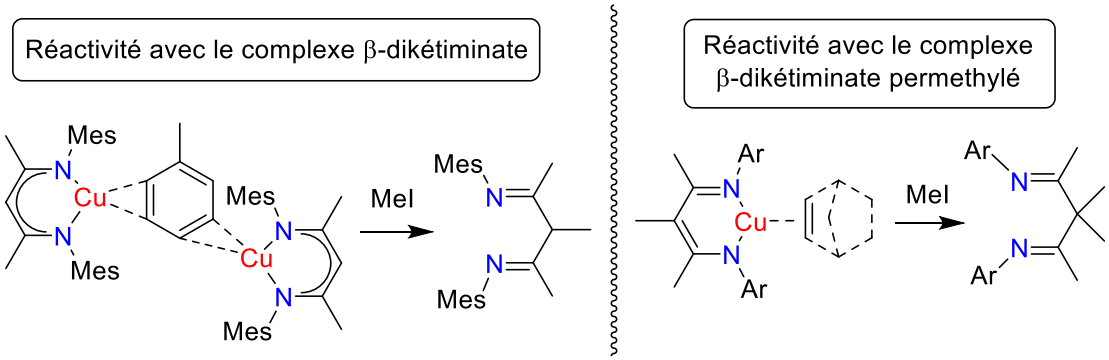
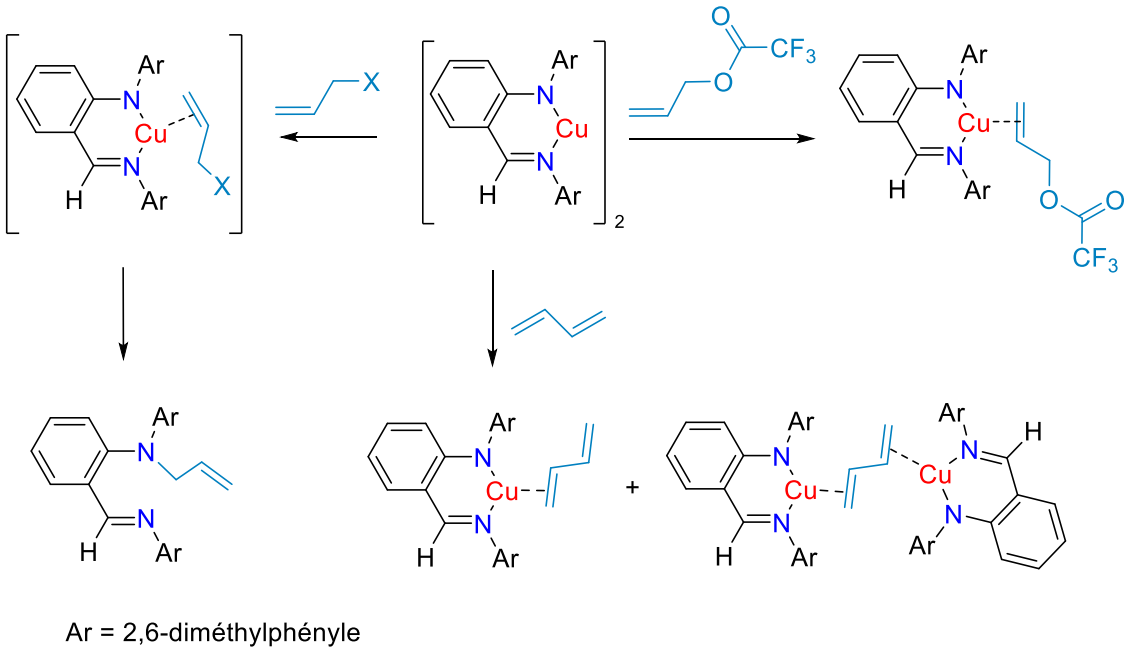


Schéma 5 : Réactivités observées des complexes β-dikétiminates de cuivre(I) et β-dikétiminates protégés de cuivre(I).

[a] S. F. Hannigan, J. S. Lum, J. W. Bacon, C. Moore, J. A. Golen, A. L. Rheingold, L. H. Doerrer, *Organometallics* **2013**, 32, 3429−3436

Le modèle anilido-imine a permis d'accéder à des complexes de cuivre(I) stabilisés par des oléfines (éthylène et norbornène) mais les premiers tests de réactivité avec des électrophiles ont montré la reprotonation du ligand ou la formation d'un produit de type Ullmann. Dans ce dernier cas, l'hypothèse d'un intermédiaire cuivre(III) est envisagée même si ce dernier n'a pu être observé. Par la suite, nous avons décidé de modifier la structure du ligand anilido-imine. En effet, l'utilisation de substituants moins encombrés (Me au lieu de ^{i}Pr) permet de stabiliser le complexe de cuivre(I) sous la forme d'un dimère. Les tests de réactivité réalisés avec les électrophiles seuls n'ont conduit à aucune réaction alors que les tests de réactivité avec des halogénures d'allyle ou des acétates d'allyle ont permis la formation de nouveaux complexes π de cuivre(I) (Schéma 6). Les complexes de cuivre(I) stabilisés avec les halogénures d'allyle se sont montrés instables conduisant à la formation de produits de couplage N–C permettant ainsi de postuler un intermédiaire cuivre(III). La mise en présence du dimère de cuivre(I) avec des diènes a conduit à la formation de nouveaux complexes π de cuivre(I) stabilisés de façon η^2 ou de façon η^4 sous la forme d'un dimère. La réactivité de ces nouveaux composés est à étudier (avec des électrophiles) dans le but de générer un complexe de cuivre(III).



Ar = 2,6-diméthylphényle

Schéma 6 : Réactivités observées du complexe anilido-imine de cuivre(I) avec les alcènes.

L'ajout de bras hémilabiles phosphines sur le ligand β-dikétiminate a très récemment permis au groupe de P. W. Roesky[{b}] de stabiliser un complexe de cuivre(I) (Schéma 7). La transposition de cette structure au ligand anilido-imine est donc une perspective intéressante à considérer. En effet, il est envisageable de pouvoir former un complexe de cuivre(I) tétracoordiné avec les deux phosphines

[b] C. Zovko, S. Bestgen, C. Schoo, A. Görner, J. M. Goicoechea, P. W. Roesky, *Chem. Eur. J.*, **2020**, 26, 13191-13202.

coordinées. La décoordination d'une ou des deux phosphines permettrait l'addition oxydante intermoléculaire d'un électrophile formant ainsi un complexe de cuivre(III) tétra- ou pentacoordiné.

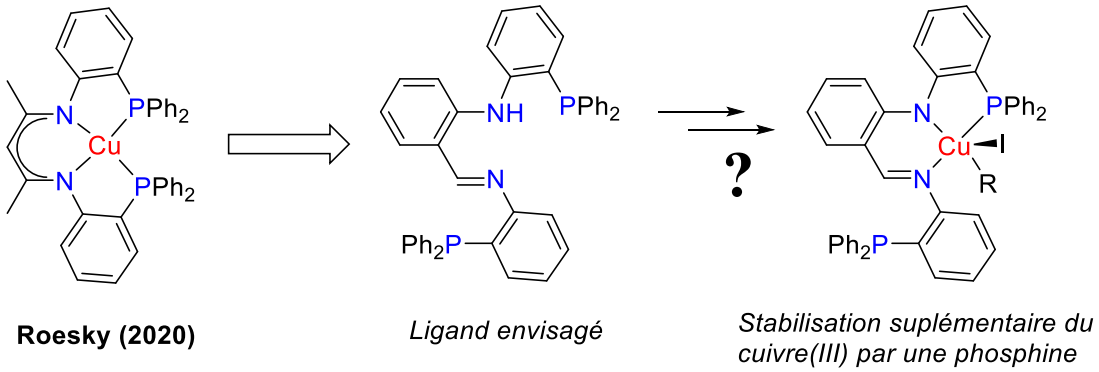


Schéma 7 : Design de ligand envisagé pour stabiliser un complexe anilido-imine de cuivre(III) par addition oxydante intermoléculaire.

Les complexes de cuivre(I) semblent être réactifs vis-à-vis des alcènes pour former des complexes π mais la forte rétrodonation de ces complexes semble empêcher une addition oxydante ultérieure. Cette conséquence associée au peu de recul existant sur la réactivité de ce genre de complexe en addition oxydante nous a conduits à transposer cette stratégie à l'or. Les complexes d'or(III) étant généralement plus stables que leurs analogues cuivre(III), nous avons supposé qu'ils seraient possiblement plus faciles d'accès. Des complexes anilido-imines d'or(I) stabilisés par des phosphines ou un isonitrile ont été synthétisés et ont montrés que la formation d'un complexe tricoordiné par rapport à un complexe linéaire dépendait beaucoup du ligand L utilisé. De plus, ces tests de complexation ont également montré une fois de plus la non-innocence du ligand anilido-imine (Schéma 8). Ces complexes n'ont montré aucune réactivité vis-à-vis de l'addition oxydante.

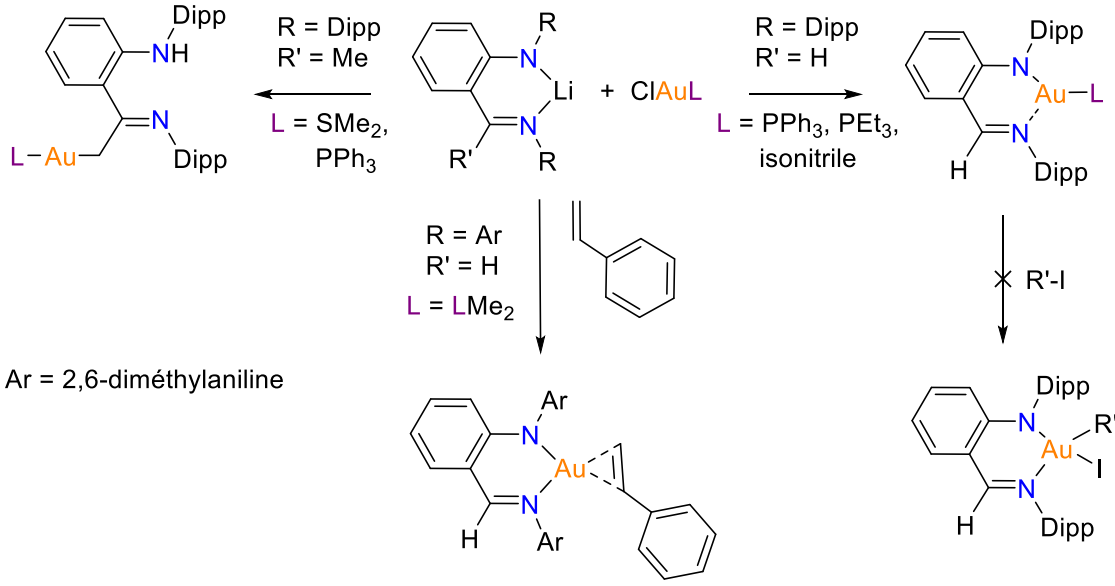


Schéma 8 : Réactivités observées avec les lithiens anilido-imines en présence de précurseurs d'or(I).

Au contraire, l'utilisation d'un ligand moins donneur (SMe_2, THT) n'a pas permis d'accéder à des complexes d'or(I) tricoordinés bien définis. Ces résultats nous ont incités à réaliser ces tests de complexation en présence des électrophiles dans le but de générer directement des complexes anilido-imines d'or(III) par addition oxydante, mais en vain pour le moment. Seule une réactivité avec le styrène a été observée conduisant à la formation probable d'un complexe π d'or(I).

Tout l'enjeu de cette dernière stratégie à l'or réside dans la juste balance à trouver pour obtenir des complexes d'or(I) stables mais actifs vis-à-vis de l'addition oxydante. Une perspective intéressante pourrait être d'utiliser directement une source d'or(III) sur les ligands anilido-imines comme l'a démontré le groupe M. Tilset (Schéma 9).[c] La formation d'un complexe d'or(III) apporterait une preuve de la possibilité pour les ligands anilido-imines de stabiliser le degré d'oxydation +III d'un métal du groupe 11.

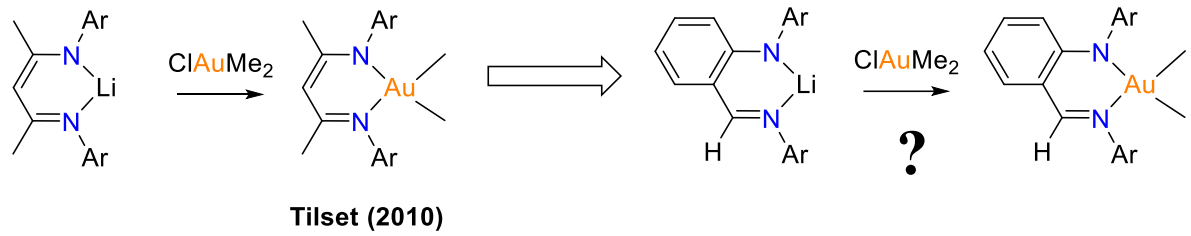


Schéma 9 : Stratégie envisagée pour former un complexe anilido-imine d'or(III).

[c] A. Venugopal, M. K. Ghosh, H. Jürgens, K. W. Törnroos, O. Swang, M. Tilset, R. H. Heyn, *Organometallics,* **2010**, 29, 2248–2253

Abstract

This thesis focused on the synthesis of copper(III) complexes and the study of their reactivity toward the elementary steps induce in catalytic cycles of olefin oligomerization processes (migratory insertion, β-H elimination/transfer, isomerization, oxidative coupling). For this purpose, a methodology combining theoretical calculations and experimental tests was used.

The first chapter of this thesis presents in general oligomerization of ethylene for the obtaining of linear α-olefin and explains the interest of using a copper catalyst from an industrial and fundamental point of view. According to the predictive theoretical calculations performed, the migratory insertion process in a Cu(III)–C bond seems more accessible than in a Cu(I)–C bond. The first lock of this thesis is therefore access to these copper(III) complexes.

The second chapter gives a general overview of copper chemistry and its use in catalysis. In more depth, a bibliographic report on stable copper(III) complexes is reported in order to understand which criteria help stabilize this complexes. Copper(III) species being known to be very unstable, the experimental techniques used for the detection of these highly reactive species are also described. On the other hand, the known and stable organometallic copper(III) complexes are not suitable for the reactivity envisaged. Based on theoretical calculations as well as on the results previously obtained in the group on gold chemistry, two strategies described in chapters three and four, were considered to obtain a stable copper(III) complexes.

The third chapter of this thesis deals with the first strategy for access to copper(III) complexes based on intramolecular C–I oxidative addition assisted by a chelate effect. Theoretical studies were carried out and the naphthylphosphine and naphthylamine *peri*-iodide ligands were chosen. C–Br, C–C and C–P couplings have been observed and allow to suppose a copper(III) intermediate. The original and unprecedented formation of a cyclic *peri*-bridged phosphonium is observed. Catalytic conditions have been developed as well as the activation of less reactive bonds (C–Br and C–Cl) were developed. The reopening of the ring by oxidative addition to gold is also observed.

The fourth chapter deals with the second access strategy for the copper(III) complex, intermolecular oxidative addition from a bent copper(I) complex, carrying an LX bidente ligand. The choice of β-diketiminate ligands was performed in accordance with the predictive theoretical calculations. The non-innocence of these ligands led to their functionalization. Anilido-imines have constituted an interesting alternative allowing the formation of copper(I) π-complexes with alkenes and 1,3-dienes.

The fifth chapter is about the synthesis of gold(I) anilido-imines complexes and the study of their reactivity toward oxidative addition. Gold(III) complexes are more stable than copper(III) complexes, the formation of new gold(III) complexes can help better understand the stabilization of copper(III) complexes.

Key words: copper, oxidative addition, reductive elimination, coupling, cyclic phosphonium, π-complex, or, olefin

Résumé

Cette thèse s'est intéressée à la synthèse de complexes de cuivre(III) et à l'étude de leur réactivité vis-à-vis des étapes élémentaires composant les cycles catalytiques des processus d'oligomérisation d'oléfines (*insertion migratoire, β–H élimination/transfert, isomérisation, couplage oxydant*). Dans ce but, une méthodologie combinant calculs théoriques et tests expérimentaux a été exploitée.

Le premier chapitre de cette thèse présente de manière générale l'oligomérisation d'éthylène pour la formation d'α-oléfines linéaires et explique l'intérêt d'utiliser un catalyseur à base de cuivre d'un point de vue industriel et fondamental. D'après les calculs théoriques prédictifs réalisés, l'insertion migratoire dans une liaison Cu(III)–C semble plus accessible que dans une liaison Cu(I)–C. Le premier verrou de cette thèse est donc l'accès à ces complexes de cuivre(III).

Le deuxième chapitre expose de façon générale la chimie du cuivre et son utilisation en catalyse. De façon plus approfondie, une étude bibliographique sur les complexes de cuivre(III) stables est reportée afin de comprendre quels critères aident à la stabilisation de ces complexes. Les espèces de cuivre(III) étant connues pour être très instables, les techniques expérimentales utilisées pour la détection de ces espèces hautement réactives sont également décrites. En revanche, les complexes organométalliques de cuivre(III) connus et stables ne conviennent pas à la réactivité envisagée**.** En s'appuyant sur des calculs théoriques ainsi que sur les résultats précédemment obtenus dans le groupe sur la chimie de l'or, deux stratégies, décrites dans les chapitres trois et quatre, ont été envisagées pour obtenir un complexe de cuivre(III) stable.

Le troisième chapitre de cette thèse traite de la première stratégie pour l'accès à des complexes de cuivre(III) basée sur l'addition oxydante C–I intramoléculaire assistée par un effet chélate. Des études théoriques ont été menées et les ligands naphthylphosphine et naphthylamine *péri*-iodée ont été choisis. Des couplages C–Br, C–C et C–P ont été observés et permettent de supposer un intermédiaire de cuivre(III). La formation originale et inédite d'un phosphonium cyclique *péri*-ponté est constatée. Des conditions catalytiques ont été mises au point ainsi que l'activation de liaisons moins réactives (C–Br et C–Cl). La réouverture du cycle par addition oxydante à l'or est également observée.

Le quatrième chapitre porte sur la deuxième stratégie d'accès au complexe de cuivre(III), l'addition oxydante intermoléculaire à partir d'un complexe de cuivre(I) coudé, porteur d'un ligand bidente LX. Le choix des ligands β-dikétiminates a été fait en accord avec les calculs théoriques prédictifs. La non-innocence de ces ligands a conduit à leur modification. Les anilido-imines ont constitué une alternative intéressante permettant de former des complexes π de cuivre(I) avec des alcènes et des dienes-1,3.

Le cinquième chapitre a pour objet la synthèse de complexes anilido-imines d'or(I) et l'étude de leur réactivité vis-à-vis de l'addition oxydante. Les complexes d'or(III) sont plus stables que les complexes de cuivre(III), la formation de nouveaux complexes d'or(III) peut permettre de mieux appréhender la stabilisation du cuivre(III).

Mots clés : cuivre, addition oxydante, élimination réductrice, couplage, phosphonium cyclique, complexe π, or, oléfine