

## Chimie de l'or et ligands « non innocents »

Les métaux de transition sont des éléments chimiques d'une incroyable richesse. En chimie moléculaire, on s'intéresse en particulier aux complexes de coordination formés par l'association métal de transition/ligand, qui trouvent des applications dans des domaines variés. Quelques exemples sont donnés *figure 1* dans le cas de l'or : complexe cationique d'or(I), qui est un catalyseur très performant pour l'activation de liaisons multiples CC (alcènes, allènes, alcyne) ; complexe pince d'or(III), qui possède des propriétés lumineuses remarquables ; et auranofine, complexe thiolate d'or(I) utilisé dans le traitement de la polyarthrite rhumatoïde. La structure, les propriétés et les applications des complexes dépendent bien sûr directement et largement des ligands, qui constituent vraiment la variable d'ajustement et le moyen pour le chimiste de moduler les caractéristiques des métaux de transition.

Historiquement, la chimie de l'or est très jeune et ne s'est développée qu'au cours des trente-quarante dernières années. Jusque-là, ce métal précieux était considéré comme inerte chimiquement et donc pratiquement sans intérêt. Depuis la fin des années 1980, on assiste à une véritable « ruée vers l'or ». La découverte de l'activité catalytique remarquable de l'or à l'échelle nanométrique par M. Haruta (Osaka) et des complexes d'or par H. Teles (BASF, Ludwigshafen) a suscité un engouement considérable et a conduit à des applications industrielles d'importance, notamment pour la synthèse du chlorure de vinyle [1]. Dès lors, la catalyse à l'or s'est énormément développée. De nombreux travaux ont porté sur la synthèse et les propriétés des nanoparticules d'or [2]. En parallèle, des études organométalliques ont été menées pour comprendre la chimie de coordination et la réactivité des complexes d'or. Une part importante des travaux de l'équipe LBPB (Ligands Bifonctionnels et Polymères Biodégradables) s'inscrit dans ce cadre et vise à explorer de nouvelles facettes de la chimie de l'or. Nous concevons et exploitons des ligands qui s'engagent dans des modes de coordination inédits avec l'or et/ou qui confèrent à l'or des réactivités sans précédent. Deux exemples représentatifs sont présentés ici.

classiquement les donneurs à deux électrons (ligands de type L) des donneurs à un électron (de type X). Le *cis*-platine, célèbre exemple de complexe possédant une activité biologique anticancéreuse, illustre cette situation. La présence d'électrons non liants sur les métaux de transition (couche d partiellement remplie) permet d'envisager un troisième type d'interaction métal/ligand dans lequel les deux électrons sont apportés par le métal *via* une liaison dative avec un acide de Lewis (par exemple un borane), qui se comporte alors comme un ligand  $\sigma$ -accepteur à deux électrons (ligand Z). La rareté de ce mode de coordination nous a conduits à mener des études pour comprendre dans quelles conditions les acides de Lewis pouvaient se comporter comme des ligands  $\sigma$ -accepteurs, pour appréhender la nature et la force de ces interactions  $M \rightarrow Z$ , et pour déterminer l'influence de la coordination d'acides de Lewis sur les propriétés des métaux de transition (aux niveaux géométrique, électronique, optique...). Pour cela, nous nous sommes appuyés sur un nouveau type de ligands, dits amphiphiles, car associant des sites de coordination donneur et accepteur d'électrons. Divers complexes mettant en jeu des interactions  $M \rightarrow Z$  ont ainsi pu être préparés. Leur mode de liaison a fait l'objet d'analyses poussées et d'études théoriques approfondies [3]. Deux exemples sont donnés dans la *figure 2*. Il s'agit de complexes d'or(I) dérivés de ligands phosphine- et diphosphine-borane. La présence d'interactions  $Au \rightarrow B$  a été mise en évidence par diffraction de rayons X (distance  $Au \cdots B$  courte, pyramidalisation du bore), spectroscopie RMN (blindage du signal RMN  $^{11}B$  qui sort dans la zone des atomes de bore tétracoordinés) et calculs DFT (analyses NBO notamment qui révèlent la présence d'une interaction donneur  $\rightarrow$  accepteur entre une orbitale d occupée de l'or et l'orbitale 2p vacante du bore) [4]. Au-delà de l'intérêt fondamental associé à ce nouveau type d'interaction métal/ligand, la présence de ligands Z dans la sphère de coordination de métaux de transition ouvre des perspectives en catalyse *via* la participation de l'acide de Lewis à des transformations chimiques. On parle alors de coopérativité métal-ligand [5].

### Coordination d'acides de Lewis comme ligands $\sigma$ -accepteurs sur l'or

La plupart des ligands des métaux de transition sont  $\sigma$ -donneurs. Ils apportent des électrons au métal et on distingue

### Addition oxydante de liaisons aryl-X sur l'or et couplage catalytique C-C

Si les complexes d'or se sont avérés des acides de Lewis de choix pour l'activation électrophile de liaisons  $\pi$  CC, leur

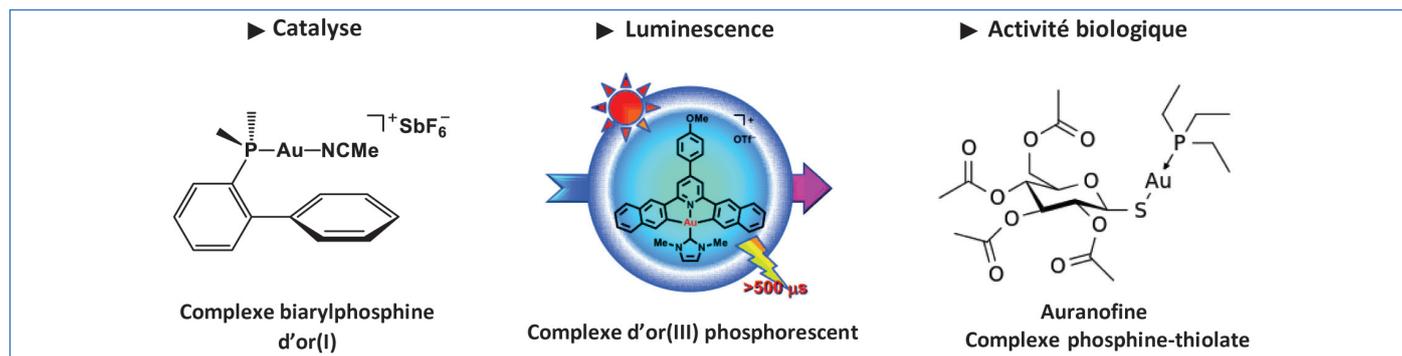
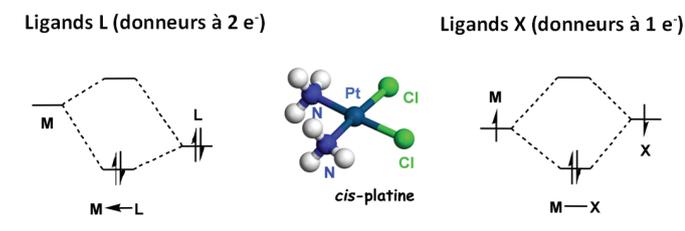


Figure 1 - Exemples de complexes d'or et propriétés/domaines d'application associés.



### Acides de Lewis (boranes) comme ligands σ-accepteurs

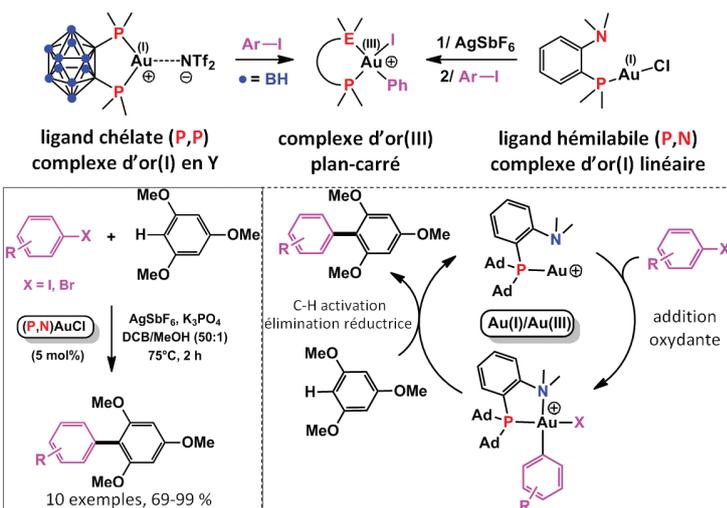
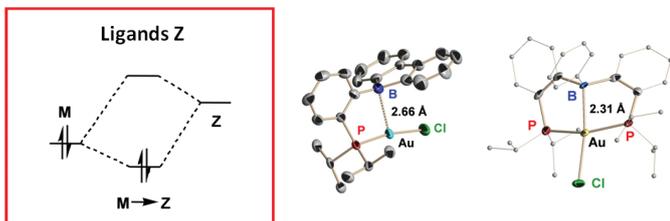


Figure 2 - Représentation simplifiée des trois types d'interactions métal/ligand (L, X et Z) et exemples de complexes d'or mettant en jeu des interactions datives Au → B.

Figure 3 - Addition oxydante d'halogéno-arènes sur l'or avec des ligands chélates (P,P) ou hémilabiles (P,N) ; application au couplage catalytique C-C.

réactivité est longtemps restée assez pauvre. En fait, l'or a longtemps été considéré comme inapte à réaliser des transformations élémentaires de la chimie organométallique propres aux métaux de transition (telles que l'addition oxydante, l'insertion migratoire ou la β-H élimination) et à la base de nombreux cycles catalytiques. En pratique, nous avons montré que le choix du(des) ligand(s) est décisif et peut rendre l'or très réactif [6]. On se concentrera ici sur le cas de l'addition oxydante d'halogéno-arènes, l'activation de liaisons C<sub>sp</sub>2-X représentant l'étape initiale de nombre de transformations catalytiques, en particulier de couplages C-C, C-N... Nous avons développé deux stratégies complémentaires pour réaliser l'addition oxydante d'iodo- et bromo-arènes sur l'or (figure 3). Celles-ci reposent sur l'habillage de l'or par des ligands chélate (une diphosphine) [7] ou hémilabile (une phosphine-amine) [8] permettant d'activer et préorganiser le centre métallique, et aussi de stabiliser le complexe d'or(III) formé. Cette transformation élémentaire a ensuite pu être incorporée dans une transformation catalytique d'intérêt, l'arylation d'arènes et hétéroarènes (couplage C-C avec activation C-H). L'exemple de l'arylation du triméthoxy-benzène est illustré dans la figure 3. Il faut noter ici que l'or n'est pas juste un équivalent des autres métaux de transition tels que l'iridium, le palladium ou le platine, car il permet d'effectuer ces réactions de couplage dans des conditions beaucoup plus douces et présente des sélectivités particulières.

Ces exemples visent à illustrer la richesse et le potentiel des complexes de métaux de transition. Malgré les très nombreux travaux déjà réalisés aux niveaux académique comme industriel, le domaine a encore beaucoup à nous révéler et à nous apporter : d'un point de vue fondamental, avec la caractérisation de modes de liaison inédits et de nouveaux types de complexes, mais aussi de réactivités originales, ainsi qu'au niveau des applications, aussi bien en chimie fine, en chimie des matériaux qu'en chimie médicinale.

De par ses propriétés très spécifiques, l'or n'est pas un métal de transition comme les autres. Comme nous l'avons indiqué, la chimie de l'or est encore récente, et beaucoup reste à découvrir et développer. En particulier, le contrôle de la stabilité et de la réactivité des complexes d'or de haut degré d'oxydation constitue un enjeu important pour la catalyse d'oxydation et de couplage oxydant, mais cela reste un défi pour le chimiste organométallicien. Le développement de « ligands » jouera certainement un rôle majeur pour avancer dans cette direction.

- [1] Hashmi A.S.K., Hutchings G.J., *Gold catalysis*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, p. 7896 ; *Modern Gold Catalyzed Synthesis*, A.S.K. Hashmi, F.D. Toste (eds), Wiley-VCH, **2012** ; Ciriminna R., Falletta E., Della Pina C., Teles J.H., Pagliaro M., *Industrial applications of gold catalysis*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55, p. 14210.
- [2] Dossier « Les nanoparticules d'or », *L'Act. Chim.*, **2018**, 425, p. 15.
- [3] Amgoune A., Bourissou D., σ-Acceptor, Z-type ligands for transition metals, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, p. 859.
- [4] Bontemps S., Bouhadir G., Miqueu K., Bourissou D., On the versatile and unusual coordination behavior of ambiphilic ligands o-R<sub>2</sub>P(Ph)BR'<sub>2</sub>, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, p. 12056 ; Sircoglou M., Bontemps S., Mercy M., Saffon N., Takahashi M., Bouhadir G., Maron L., Bourissou D., Transition-metal complexes featuring Z-type ligands: agreement or discrepancy between geometry and d(n) configuration?, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, p. 8583.
- [5] Devillard M., Bouhadir G., Bourissou D., Cooperation between transition metals and Lewis acids: a way to activate H<sub>2</sub> and H-E bonds, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, p. 730 ; Bouhadir G., Bourissou D., Complexes of ambiphilic ligands: reactivity and catalytic applications, *Chem. Soc. Rev.*, **2016**, 45, p. 1065.
- [6] Joost M., Amgoune A., Bourissou D., Reactivity of gold complexes towards elementary organometallic reactions, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, p. 15022.
- [7] Joost M., Zeineddine A., Estévez L., Mallet-Ladeira S., Miqueu K., Amgoune A., Bourissou D., Facile oxidative addition of aryl iodides to gold(I) by ligand design: bending turns on reactivity, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, p. 14654.
- [8] Zeineddine A., Estévez L., Mallet-Ladeira S., Miqueu K., Amgoune A., Bourissou D., Rational development of catalytic Au(I)/Au(III) arylation involving mild oxidative addition of aryl halides, *Nature Commun.*, **2017**, 8, p. 565.

Cette fiche a été réalisée par **Didier BOURISSOU**, directeur de recherche au CNRS (Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée, Toulouse, dbouriss@chimie.ups-tlse.fr).

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par un comité éditorial mené par Jean-Pierre Foulon et Séverine Bléneau-Serdel (contact : bléneau@lactualitechimique.org). Elles sont regroupées et en téléchargement libre sur [www.lactualitechimique.org/spip.php?rubrique11](http://www.lactualitechimique.org/spip.php?rubrique11).