



**THESE DE DOCTORAT DE L'ETABLISSEMENT UNIVERSITE BOURGOGNE FRANCHE-COMTE
PREPAREE A L'INSTITUT DE CHIMIE MOLECULAIRE DE L'UNIVERSITE DE BOURGOGNE**

Ecole doctorale n°553
Ecole doctorale Carnot-Pasteur

Doctorat de Chimie

Par
M. NGUYEN Tuan-Anh

**Complexes d'Au(I) à base des ligands 1,1'-diphosphines ferrocéniques :
Synthèse, caractérisation et applications dans la réaction de
cycloisomérisation intramoléculaire de 1,6-énynes**

Thèse présentée et soutenue à Dijon, le 8 avril 2022

Composition du Jury :

M. GANDON Vincent	Professeur – Université Paris Saclay	Rapporteur
Mme MARINETTI Angela	Directrice de recherche CNRS – Institut de Chimie des Substances Naturelles	Rapporteuse
M. FENSTERBANK Louis	Professeur – Sorbonne Université	Examinateur
M. PICQUET Michel	MCF HDR – Université de Bourgogne Franche-Comté	Examinateur
M. HIERSO Jean-Cyrille	Professeur – Université de Bourgogne Franche-Comté	Directeur de thèse
M. ROGER Julien	MCF – Université de Bourgogne Franche-Comté	Co-encadrant de thèse

Titre : Complexes d'Au(I) à base des ligands 1,1'-diphosphines ferrocéniques : Synthèse, caractérisation et application dans la réaction de cycloisomérisation intramoléculaire de 1,6-énynes

Mots clés : Ferrocène ; Ligands diphosphines ; Complexes d'or(I) ; Cycloisomérisation

Résumé : Ce travail de thèse se focalise sur le développement de nouveaux complexes d'or(I) basés sur des ligands diphosphines ferrocéniques encore peu valorisés au sein de notre laboratoire. Une fois leurs modes de synthèse développés, ces nouveaux complexes d'or(I)-diphosphines caractérisés, leurs réactivités catalytiques ont été étudiées dans la réaction de cycloisomérisation de 1,6-énynes.

Le premier chapitre de cette thèse a été consacré à l'étude de la chimie de coordination des ligands 1,1'-diphosphines ferrocéniques hétéroannulaires vis-à-vis du métal d'or. Une large variété des complexes neutres d'halogénures d'Au(I)-diphosphines dans lesquels les centres métalliques d'Au(I) adoptent des géométries de coordinations différentes a été achevée. Leurs caractérisations par les techniques d'analyse modernes telles que la RMN multi-noyaux (^1H , ^{13}C , ^{31}P), la masse exacte en haute résolution, l'analyse élémentaire, voltammétrie cyclique et la diffraction des rayons X des monocristaux ont été discutées.

Le deuxième chapitre traite de la synthèse des nouveaux complexes cationiques d'or(I)-diphosphines multinucléaires à partir des complexes d'halogénures d'or(I) étudiés dans le premier chapitre. Les ligands 1,1'-diphosphines ferrocéniques à conformation contrôlée permettent de stabiliser les espèces cationiques d'or(I) formées. Leurs caractérisations en solution et à l'état solide ont également été discutées en détail.

Le troisième chapitre est dédié à l'étude de l'activité catalytique de ces complexes d'or(I)-diphosphine dans la réaction de cycloisomérisation de 1,6-énynes. Ce type de réaction donne accès à une large gamme de produits cycliques de 3 à 6 chaînons pertinent pour la synthèse de composés polycycliques hautement fonctionnalisés d'intérêt en biologie notamment.

Title: Gold(I) complexes based on ferrocenyl 1,1'-diphosphine ligands: Synthesis, characterization and application in the intramolecular cycloisomerization reaction of 1,6-enynes

Keywords: Ferrocene ; Diphosphine ligands ; Gold(I) complexes ; Cycloisomerization

Abstract: This thesis work focuses on the development of new gold(I) complexes based on ferrocenyl diphosphine ligands which are not yet well developed in our laboratory. The catalytic reactivities of the new isolated gold(I)-diphosphine complexes was studied in the cycloisomerization reaction of 1,6-enynes.

The first chapter of this thesis focuses on the study of the coordination behavior of ferrocenyl 1,1'-diphosphine ligands towards the gold metal. A wide variety of neutral gold(I)-diphosphine halide complexes in which the gold(I) metal centers adopt different coordination geometries have been achieved. Their characterizations by modern analytical techniques such as multinuclear NMR (^1H , ^{13}C , ^{31}P), high-resolution mass spectroscopy, elemental analysis, cyclic voltammetry and single crystal X-ray diffraction have been discussed.

The second chapter describes the synthesis of new multinuclear gold(I)-diphosphine cationic complexes from the gold(I) halide complexes studied in the first chapter. The conformationally controlled ferrocenyl 1,1'-diphosphine ligands are able to stabilize the formed gold(I) cationic species. Their characterizations in solution and in the solid state have also been discussed in detail.

The third chapter is dedicated to catalytic study of isolated gold(I)-diphosphine complexes in the cycloisomerization reaction of 1,6-enynes. This type of reaction gives access to a wide range of 3–6 membered cyclization products which are relevant for the synthesis of highly functionalized bioactive polycyclic compounds.