

Proposition de Sujet de Thèse pour Contrat Doctoral UCA

Adresse e-mail à utiliser pour toute correspondance :

veronique.michelet@unice.fr

Titre de la thèse

Catalyse asymétrique en présence de complexes d'or(III)

Thesis Title

Asymmetric Au(III) catalysis

Directeur de Thèse (HDR ou assimilé)

Nom : MICHELET

Prénom : VERONIQUE

Téléphone : 0633961344

Courriel : veronique.michelet@unice.fr

Laboratoire d'accueil

ICN

Co-directeur

Nom : OLIVERO

Prénom : Sandra

HDR : Non

Unité de recherche : ICN

Téléphone : 33 4 92 07 61 06

Courriel : Sandra.Olivero@unice.fr

Domaine Scientifique

DS4 - Chimie

Description du sujet

Longtemps sous-estimés en raison de leur prétendu manque d'activité catalytique, les complexes d'or se sont récemment révélés comme des acides de Lewis carbophiles favorisant des transformations à économie d'atomes, très efficaces et originales, résultant en une grande diversité structurale [1]. Cependant, malgré ces avancées remarquables, les variantes énantiosélectives n'ont pas prospéré aussi rapidement et restent encore très difficiles. Alors que l'utilisation de ligands atropisomères bidentes en catalyse asymétrique à l'or (I) était prédominante, une meilleure compréhension de l'influence des complexes chiraux près du substrat a incité la communauté scientifique à concevoir un nouvel environnement chiral pour de nouveaux ligands [2] ou des complexes Au (III)[3]. Dans une première approche, nous nous sommes intéressés à ces concepts en 2016 en réussissant la synthèse d'un complexe Au (I) linéaire présentant un environnement très encombré [4]. Le projet de thèse vise à synthétiser de nouveaux complexes d'Or (III) chiraux selon des processus chimiques et électrochimiques et de les utiliser en catalyse asymétrique pour la préparation de composés d'intérêt relevant des produits bioactifs ou aux propriétés olfactives [5].

- 1- Gold Catalysis: An Homogeneous Approach (Eds. F.D. Toste, V. Michelet), ICP, London, 2014.
- 2- G. Zuccarello, J. G. Mayans, I. Escofet, D. Scharnagel, M. S. Kirillova, A. H. Pérez-Jimeno, P. Calleja, J. R. Boothe, A. M. Echavarren, *J. Am. Chem. Soc.* 2019, 141, 11858.
- 3- Y. Li, W. Li, J. Zhang, *Chem. Eur. J.* 2017, 23, 467.
- 4- Y. Tang, I. Benaissa, M. Huynh, L. Vendier, N. Lugan, S. Bastin, P. Belmont, V. César, V. Michelet *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019, 58, 7977.
- 5- J.-J. Jiang, J.-F. Cui, B. Yang, Y. Ning, N. Chun Him Lai, M.-K. Wong *Org. Lett.* 2019, 21, 6289. P. T. Bohan, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139, 11016. J.-F. Cui, H.-M. Ko, K.-P. Shing, J.-R. Deng, N. C.-H. Lai, M.-K. Wong, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017, 56, 3074.

Description of the thesis

Long underrated due to their alleged lack of catalytic activity, gold complexes were recently submitted to a reinvestigation and have been shown to behave as carbophilic Lewis acids and to promote atom-economical, highly efficient and original transformations, resulting in a great deal of structural diversity.¹ However, despite these outstanding advances, the enantioselective variants have not flourished as fast and remain a highly challenging task. Whereas the use of bidentate atropisomeric ligands in asymmetric gold(I) catalysis was predominant as a mimic of several asymmetric transformations, a better understanding of the influence of the chiral complexes near the substrate prompted the scientific community to, either design a novel chiral environment for new ligands² or tackle Au(III) complexes.³ On a first approach, we entered into the field in 2016 by designing and succeeding in the synthesis of a highly hindered (potentially chiral) environment on a linear di-coordinated Au(I) complex.⁴ The present project aims to enter into the asymmetric Au(III) catalysis field. This project, based on chemical and electrochemical accesses to Au(III) complexes is highly challenging considering the scarce examples in the literature so far.⁵

- 1 Gold Catalysis: An Homogeneous Approach (Eds. F.D. Toste, V. Michelet), ICP, London, 2014.
- 2 G. Zuccarello, J. G. Mayans, I. Escofet, D. Scharnagel, M. S. Kirillova, A. H. Pérez-Jimeno, P. Calleja, J. R. Boothe, A. M. Echavarren, *J. Am. Chem. Soc.* 2019, 141, 11858.
- 3 Y. Li, W. Li, J. Zhang, *Chem. Eur. J.* 2017, 23, 467.
- 4 Y. Tang, I. Benaissa, M. Huynh, L. Vendier, N. Lugan, S. Bastin, P. Belmont, V. César, V. Michelet *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019, 58, 7977.
- 5 J.-J. Jiang, J.-F. Cui, B. Yang, Y. Ning, N. Chun-Him Lai, M.-K. Wong *Org. Lett.* 2019, 21, 6289. P. T. Bohan, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139, 11016. J.-F. Cui, H.-M. Ko, K.-P. Shing, J.-R. Deng, N. C.-H. Lai, M.-K. Wong, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017, 56, 3074.

Informations complémentaires