



**HAL**  
open science

# Synthèse et propriétés luminescentes de complexes de cuivre(I) stabilisés par des diphosphines ou des diimines macrocycliques

Tuan-Anh Phan

► **To cite this version:**

Tuan-Anh Phan. Synthèse et propriétés luminescentes de complexes de cuivre(I) stabilisés par des diphosphines ou des diimines macrocycliques. Chimie de coordination. Université de Strasbourg, 2019. Français. NNT : 2019STRAF073 . tel-04399506

**HAL Id: tel-04399506**

**<https://theses.hal.science/tel-04399506>**

Submitted on 17 Jan 2024

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

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

*ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES*

Laboratoire de Chimie des Matériaux Moléculaires – UMR 7042

**THÈSE** présentée par :

**Tuan-Anh PHAN**

soutenue le : 20 décembre 2019

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Chimie

**Synthèse et propriétés luminescentes  
de complexes de cuivre(I) stabilisés par  
des diphosphines ou des diimines  
macrocycliques**

**THÈSE dirigée par :**

**M. NIERENGARTEN Jean-François**  
**M. ARMSPACH Dominique**

Dr, Université de Strasbourg  
Pr, Université de Strasbourg

**RAPPORTEURS :**

**M. LUNEAU Dominique**  
**Mme. DUMARCAY Florence**

Pr, Université Claude Bernard Lyon 1  
MdC, Université de Lorraine

---

**AUTRES MEMBRES DU JURY :**

**M. SOLLOGOUB Matthieu**

Pr, Sorbonne Université

**MEMBRE INVITÉ :**

**M. RITLENG Vincent**

Pr, Université de Strasbourg



*"Essaie, on n'est pas à l'abri d'un coup de chance !"*

Jean Normant (1936-2016)



Cette thèse a été réalisée au sein du Laboratoire de Chimie des Matériaux Moléculaires sous la direction de Jean-François Nierengarten, directeur de recherche au CNRS, et de l'Equipe Confinement Moléculaire et Catalyse sous la direction de Dominique ARMSPACH, professeur des universités à l'Université de Strasbourg.

Tout d'abord, je remercie très chaleureusement mes deux directeurs de thèse pour m'avoir donné la possibilité de rejoindre leur équipe ainsi que la confiance qu'ils m'ont accordée. Je tiens à remercier JF de m'avoir fait grandir tant d'un point de vue scientifique, qu'humain. Sa rigueur scientifique, sa curiosité scientifique et ses vastes connaissances dans le domaine de la chimie de coordination m'ont été d'une grande utilité tout au long de mes travaux de thèse. Je tiens à remercier Dominique pour son écoute, ses encouragements et ses qualités humaines tout au long de ces trois années.

Je souhaiterais ensuite remercier les membres du jury : le Pr Dominique Luneau, le Dr Florence Dumarçay, le Pr Matthieu Sollogoub et le Pr Vincent Ritleng pour avoir accepté et pris le temps de juger ce travail de thèse.

Je voudrais adresser mes plus sincères remerciements au Dr Michel Holler (Mimiche). Merci pour ton humour, ton enthousiasme, ta disponibilité et ton soutien de chaque instant!

Je remercie également tous les membres permanents, post-doctorants, thésards et stagiaires que j'ai rencontré au sein des deux laboratoires : Uwe, Iwona, Eric, Marine, Fernando, Issei, Nihed, Thibaut, Aurélien, Vivien, Morgane, Dialia, Brigino, Boram, Julien, Jean, Romain, Dorian, Fanny, Tim, Céline, Alexandra, Maiwenn, Pierre, Marcel, Lucie, Fengkai, Yang, Thanh...

Ce travail n'aurait jamais été possible sans la contribution des partenaires et des services scientifiques. Je remercie toute l'équipe du service de RMN, en particulier Bruno et Maurice. Je voudrais également remercier les personnels des services de Spectrométrie de Masse (Stéphanie et Jean-Marc) et de Microanalyse (Noémie). Ma gratitude va également à Lydia et Corinne du service RX pour son investissement dans la résolution souvent difficile des structures moléculaires. Je tiens à remercier le Dr Béatrice Delavaux-Nicot (Laboratoire de Chimie de Coordination, Toulouse) pour les mesures d'électrochimiques et le Pr Nicola Armaroli (Photonics for Health, Energy and Environment Lab, Bologne, Italie) pour les mesures photophysiques.

Je remercie aussi mes amis Vietnamiens ou venus d'autres horizons, rencontrés tout au long de mes années d'études. Je tiens à les remercier pour tout ce que j'ai vécu auprès d'eux et pour tout ce que nous avons partagé.

Enfin, mes remerciements s'adressent à mes parents et à ma famille proche, qui m'ont soutenu tout au long de mes études en France et qui me soutiennent encore. Ils sont présents pour moi alors que je n'ai sûrement pas été aussi présent pour eux. Con cảm ơn ông bà, bố mẹ và em Hung nhiều!



<b>Remerciements</b> .....	v
<b>Table des matières</b> .....	vii
<b>Abréviations et Symboles</b> .....	ix

## Chapitre I.

<b>Introduction</b> .....	11
I. 1. Complexes homoleptiques de type $[\text{Cu}(\text{NN})_2]^+$ .....	13
I. 2. Complexes hétéroleptiques de type $[\text{Cu}(\text{NN})(\text{PP})]^+$ .....	14
I. 3. Complexes hétéroleptiques de type $[\text{Cu}(\text{NN})(\text{PP})]^+$ topologiquement contraints .....	17
I. 4. Facteurs influençant la luminescence des complexes mononucléaires tétraédriques de Cu(I).....	18
I. 5. Propriétés rédox des complexes mononucléaires tétraédriques de cuivre(I).....	20
I. 6. Complexes de cuivre(I) trigonaux et linéaires.....	20
I. 7. Références.....	23

## Chapitre II.

<b>Complexes mononucléaires trigonaux de type <math>[\text{Cu}(\text{NN})\text{P}]^+</math> comprenant une phénanthroline macrocyclique</b> .....	27
II. 1. Introduction.....	28
II. 2. Résultats et discussion.....	29
II. 2. 1. Études préliminaires.....	29
II. 2. 2. Synthèse des complexes de cuivre trigonaux.....	32
II. 2. 3. Synthèse du [2]rotaxane.....	36
II. 3. Conclusion.....	45
II. 4. Partie expérimentale.....	46
II. 5. Références.....	57

## Chapitre III.

<b>Complexes mononucléaires tricoordinés de type <math>[\text{M}(\text{PP})\text{X}]</math> dérivés de diphosphino-<math>\alpha</math>-cyclodextrine</b> .....	59
III. 1. Introduction.....	60
III. 2. Résultats et discussion.....	64
III. 2. 1. Études préliminaires.....	64
III. 2. 2. Synthèse de diphosphines métallo-confinantes dérivées d' $\alpha$ -cyclodextrine. ....	72

III. 2. 2. a. Synthèse du ligand $\alpha$ -DEXPHOS (L1).....	72
III. 2. 2. b. Synthèse du ligand ARMPHOS (L2).....	75
III. 2. 3. Synthèse de complexes mononucléaires tricoordinés de type [M(PP)X].....	77
III. 2. 3. a. Synthèse de complexes [M(PP)X] incorporant la diphosphine $\alpha$ -DEXPHOS.....	77
III. 2. 3. b. Synthèse de complexes [M(PP)X] incorporant la diphosphine ARMPHOS.....	84
III. 2. 4. Propriété photophysique de complexes mononucléaires tricoordinés de type [Cu(PP)X]...90	
III. 3. Conclusion.....	93
III. 4. Partie expérimentale.....	94
III. 5. Références.....	119

## Chapitre IV.

Complexes hétéroleptiques de type [Cu(PP)(NN)] <sup>+</sup> avec une diphosphine confinante dérivée de $\beta$ -cyclodextrine.....	121
IV. 1. Introduction.....	122
IV. 2. Résultats et discussion.....	124
III. 2. 1. Synthèse des complexes hétéroleptiques de cuivre(I) avec $\beta$ -DEXPHOS.....	124
IV. 2. 2. Spectroscopie d'UV-visible du complexe de cuivre(I) avec $\beta$ -DEXPHOS.....	138
IV. 3. Conclusion.....	139
IV. 4. Partie expérimentale.....	140
IV. 5. Références.....	152

## Chapitre V.

Conclusion générale et Perspectives.....	153
--	-----

OLED	Organic Light-Emitting Diode
SOC	Spin-Orbit Coupling
ISC	InterSystem Crossing
phen	1,10-phénanthroline
dmp	2,9-diméthyl-1,10-phénanthroline
bpy	2,2'-bipyridine
MLCT	Metal to Ligand Charge Transfer
PJT	Pseudo-Jahn–Teller effect
RISC	Reverse InterSystem Crossing
TADF	Thermally Activated Delayed Fluorescence
$\Phi$	Quantum yield (Rendement quantique)
$\tau$	Excited state lifetime (Durée de vie de l'état excité)
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
DCM	Dichlorométhane
ACN	Acétonitrile
THF	Tétrahydrofurane
T <sub>1</sub>	Triplet excited state (L'état excité triplet)
S <sub>1</sub>	Singlet excited state (L'état excité singulet)
S <sub>0</sub>	Ground state (L'état fondamental)
dppp	1,3-bis(diphénylphosphino)propane
tpp	Triphénylphosphine
tpfp	Tris( <i>p</i> -fluorophényl)phosphine
tpfpp	Tris(pentafluorophényl)phosphine
tpmp	Tris( <i>p</i> -méthoxyphényl)phosphine
NMR	Nuclear magnetic resonance
$\delta$	Chemical shift (ppm)
<i>J</i>	Coupling constant (Hz)
COSY	COrrelation SpectroscopY
NOESY	Nuclear Overhauser Effect SpectroscopY
ROESY	Rotation frame Overhauser Effect SpectroscopY
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Correlation
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Correlation
TOCSY	TOTAL Correlation SpectroscopY
DOSY	Diffusion-Ordered SpectroscopY
ESI	Electro-Spray Ionisation
MALDI-TOF	Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation - Time Of Flight
MS	Mass spectrometry
UV-vis	Ultraviolet–visible spectroscopy
IR	InfraRed absorption spectroscopy
CD	Cyclodextrine
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -butyllithium
LDA	Lithium diisopropylamide
<i>d.r.</i>	Diastereomeric ratio
tht	Tétrahydrothiophène



# **Chapitre I**

## **Introduction générale**

La recherche de matériaux électroluminescents à haute performance et leur incorporation dans des diodes électroluminescentes organiques (OLED) suscitent un vif intérêt depuis le début des années 1990.<sup>1</sup> À cet égard, les complexes de métaux de transition présentent un potentiel élevé en tant qu'émetteurs phosphorescents car associés comme dopants à un polymère conducteur tels que le poly(*N*-vinylcarbazole), tous leurs excitons générés électriquement, tant singulets que triplets, étant collectés et convertis en photons, augmentant ainsi considérablement les performances des dispositifs. Les complexes de métaux de transition les plus performants à ce jour et faisant l'objet d'une utilisation commerciale comportent tous des cations métalliques de la deuxième et troisième rangée du tableau périodique tels que le Ru(II), l'Ir(III) ou encore le Pt(II).<sup>2-6</sup> Ce sont des métaux lourds présentant des constantes de couplage spin-orbite (SOC) importante ce qui favorise un croisement intersystème (ISC) efficace de l'état singulet vers l'état triplet. L'émission photonique résulte donc à la fois d'un état singulet et d'un état triplet à durée de vie courte ( $\sim 10^6 \text{ s}^{-1}$ ) ce qui permet d'obtenir en théorie une efficacité quantique interne de près de 100%.

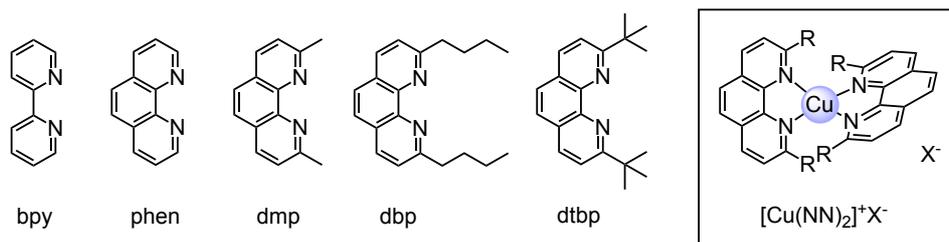
Cependant, la présence systématique de métaux précieux dans ces matériaux est problématique car les ressources se font rares et le recyclage reste difficile et onéreux au vu de la dispersion importante du métal dans le matériau. Dans le cadre d'une production à grande échelle et bon marché, il est indispensable de remplacer ces métaux nobles par des métaux plus abondants, peu coûteux et non toxiques.<sup>7,8</sup> À cet égard, les complexes de Cu(I) ont fait l'objet de recherches intenses durant la dernière décennie.<sup>9-11</sup> À l'état fondamental, le Cu(I) a une configuration électronique  $d^{10}$ . Comme les orbitales *d* sont entièrement occupées, les bandes d'absorption *d-d* ne sont pas présentes. Par conséquent, le processus de désactivation interne des états excités associés à ces bandes n'a pas lieu contrairement à d'autres métaux de transition comme les cations  $d^6$  et  $d^8$ . Il est donc possible de concevoir des matériaux émettant dans le bleu comportant des complexes de Cu(I). En général, les complexes de Cu(I) épousent une géométrie de coordination tétraédrique ou tétraédrique déformée, les géométries linéaire ou trigonale étant plus rares car ne permettant pas d'enrichir suffisamment le métal en électrons. Leur variété structurale est importante et de nombreux complexes de Cu(I) mono-, di- et multinucléaires comprenant des ligands neutres et/ou anioniques sont connus pour leurs propriétés photophysiques intéressantes.<sup>12,13</sup>

*Dans cette étude, nous nous focaliserons exclusivement sur les complexes luminescents mononucléaires de Cu(I) qui ont fait l'objet d'études approfondies depuis le début des années 70.*<sup>14</sup> La formation de complexes monométalliques de Cu(I) stables passe souvent par la coordination du Cu(I) par deux ligands bidentes de façon à former un complexe de géométrie tétraédrique. A noter que bon nombre de complexes de Cu(I) luminescents présentent également des géométries trigonale ou linéaire, mais leur stabilité est souvent moins élevée. A ce jour, les ligands les plus utilisés pour stabiliser les complexes de Cu(I) sont les diphosphines et/ou diimines. Cependant l'incorporation de ligands soufrés est également possible.<sup>15</sup> La plupart des complexes de Cu(I) monométalliques étant cationiques, ils comportent souvent un contre-ion dont l'influence sur les propriétés photophysiques n'est pas négligeable.<sup>16,17</sup>

## I. 1. Complexes homoleptiques de type $[\text{Cu}(\text{NN})_2]^+$

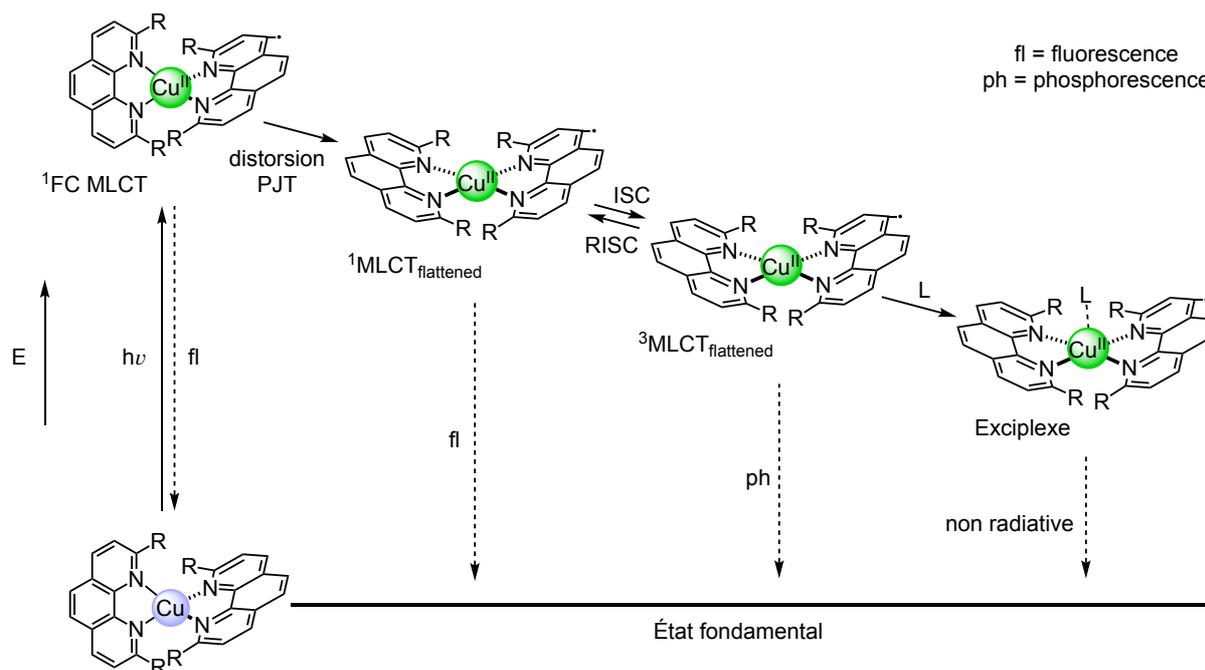
Les diimines ont été largement utilisées en chimie de coordination en raison de leur grande robustesse vis-vis des réactions d'oxydo-réduction.<sup>18,19</sup> Elles forment des complexes chélates avec des métaux mous, en particulier des métaux de transition à degré d'oxydation peu élevé comme le cuivre(I).

En général, les ligands diimine (NN) tels que la 1,10-phénanthroline (phen) ou la 2,2'-bipyridine (bpy) sont à la fois  $\sigma$ -donneur et  $\pi$ -accepteur. À l'état solide, les complexes  $[\text{Cu}(\text{NN})_2]^+$  préfèrent adopter une géométrie de coordination D<sub>2</sub> (tétraèdre aplati) en raison de l'existence d'interactions  $\pi$ - $\pi$  intermoléculaires entre les ligands hétéroaromatiques, l'angle dièdre entre les deux plans des ligands dépendant largement du contre-ion.<sup>20,21</sup> En solution, l'angle dièdre entre les deux plans des ligands est typiquement proche de 90° à l'état fondamental.<sup>22-25</sup>



**Fig 1.** Structure de ligands diimines couramment utilisés pour préparer des complexes de type  $[\text{Cu}(\text{NN})_2]^+$

Le spectre d'absorption des complexes homoleptiques  $[\text{Cu}(\text{NN})_2]^+$  est caractérisé par la présence de deux bandes d'absorption: une bande intense centrée sur le ligand (LC) dans l'UV et une bande moyennement intense de transfert de charge métal-ligand ou Metal-to-Ligand Charge Transfer en anglais (MLCT) dans le visible.<sup>9,22,25-29</sup> Cette dernière est à l'origine de la luminescence des complexes  $[\text{Cu}(\text{NN})_2]^+$ . Le complexe de Cu(I) absorbe un photon dans le visible entre 400 et 700 nm. En raison de la nature MLCT de cette transition électronique, le cuivre(I) est formellement oxydé en Cu(II), et le ligand réduit. À l'état excité, le cuivre a donc une configuration électronique  $d^9$  et subit une distortion de pseudo-Jahn-Teller (PJT) vers une géométrie plan-carré.<sup>30</sup> Cette dernière stabilise non seulement l'état singulet  $^1\text{MLCT}$  mais réduit également la constante de couplage spin-orbite (SOC) entre les états  $^1\text{MLCT}$  et  $^3\text{MLCT}$ .<sup>28,31</sup> Le croisement intersystème (ISC) entre les états  $^1\text{MLCT}$  et  $^3\text{MLCT}$  s'en trouve ralenti et une phosphorescence à longue durée de vie (de 100  $\mu\text{s}$  à quelques ms) est souvent observée pour ce type de complexes. La luminescence des complexes de Cu(I) provient de deux états excités  $^1\text{MLCT}$  et  $^3\text{MLCT}$  en équilibre thermique, équilibre du à la co-existence du croisement intersystème (ISC) et du croisement intersystème inverse (RISC). L'écart énergétique entre ces deux états est relativement faible, car d'environ 1500-2000  $\text{cm}^{-1}$ . La grande partie des excitons sont à l'état triplet mais la luminescence observée à température ambiante résulte principalement des excitons à l'état singulet, un phénomène connu sous le nom de TADF (voir paragraphe I. 5.).<sup>32</sup> Par ailleurs, la géométrie plan-carré de ces états excités MLCT facilite l'attaque d'un nucléophile sur le cuivre(II) et l'exciplexe pentacoordiné qui en résulte se désexcite par une voie non radiative.<sup>9,28,33,34</sup>



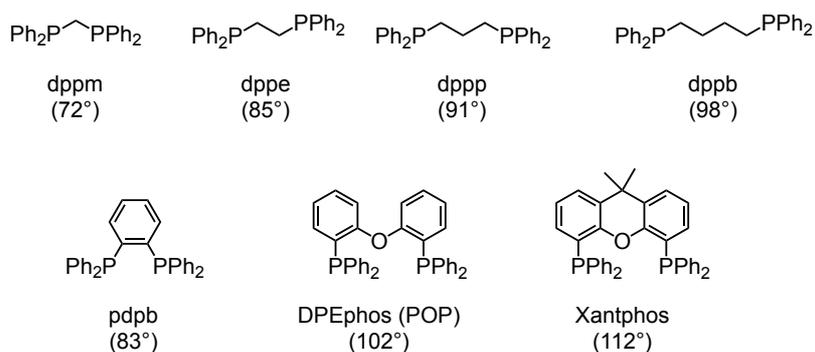
**Fig 2.** Evolution de la sphère de coordination d'un complexe  $[\text{Cu}(\text{NN})_2]^+$  sous irradiation lumineuse.

L'augmentation du rendement quantique d'émission des complexes de Cu(I) passe de ce fait par la protection du centre métallique contre une addition nucléophile et la minimisation de la déformation de la première sphère de coordination vers la géométrie plan-carré.<sup>22,28,29,35-39</sup> À ce propos, il a été montré que l'introduction de groupements stériquement encombrés à proximité de l'atome de cuivre (en positions 2,9 d'un ligand phen ou en positions 6,6' d'un ligand bpy) limite l'évolution de la géométrie du complexe vers la forme plan-carré.<sup>26,29,40-42</sup> Par exemple, le rendement quantique d'émission ( $\Phi$ ) et la durée de vie de l'état excité  $^3\text{MLCT}$  ( $\tau$ ) des complexes de type  $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$  augmentent en présence de groupements volumineux sur les positions 2,9 :  $[\text{Cu}(\text{dmp})_2]^+$  (0,03%, 90 ns) <  $[\text{Cu}(\text{dbp})_2]^+$  (0,09%, 150 ns) <  $[\text{Cu}(\text{dtbp})_2]^+$  (5,6%, 3,3  $\mu\text{s}$ ).<sup>41</sup> Toutefois, si le substituant est trop volumineux, la répulsion interligand peut déstabiliser le complexe et celui-ci se dissocie partiellement en solution.<sup>26,38,41,43</sup>

## I. 2. Complexes hétéroleptiques de type $[\text{Cu}(\text{NN})(\text{PP})]^+$

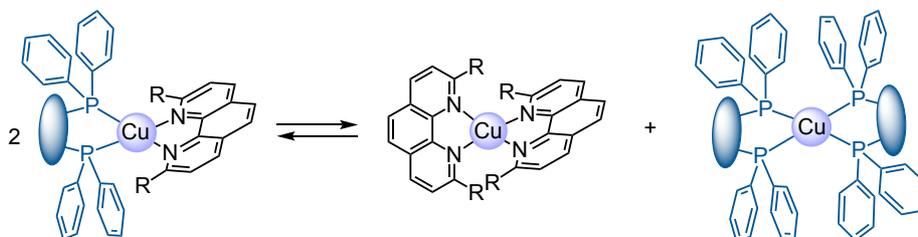
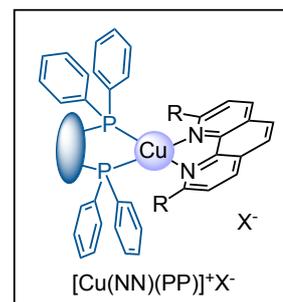
Dès les années 80, des ligands phosphines ( $\text{PR}_3$ ) ont été associés aux diimines pour obtenir des complexes mononucléaires hétéroleptiques de type  $[\text{Cu}(\text{NN})(\text{PR}_3)_2]^+$  aux propriétés photophysiques nettement améliorées (voir ci-dessous).<sup>35,44,45</sup> Cependant, les complexes  $[\text{Cu}(\text{NN})(\text{PR}_3)_2]^+$  se dissocient en solution et cette instabilité cinétique a fortement limité leur utilisation. Ce n'est qu'en 2002 que des ligands diphosphines ont été utilisés. Ces ligands P(III) ont avant tout été utilisés en catalyse homogène car leurs propriétés électroniques et stériques modulables permettent de stabiliser de nombreux complexes de métaux de transition d'intérêt catalytique à divers degrés d'oxydation, notamment les métaux de transition tardifs.<sup>46-49</sup> Contrairement aux ligands diimines qui sont plan, les ligands diphosphines possèdent une structure pyramidale à base triangulaire stable jusqu'à 135°C, la barrière d'inversion du phosphore étant nettement plus élevée (30 kcal/mol) que celle de l'azote (5,8 kcal.mol<sup>-1</sup>).<sup>50,51</sup> En d'autres termes, les trois substituants liés à l'atome phosphore forment avec le doublet du phosphore un tétraèdre déformé. Par ailleurs, les phosphines chélatantes dotées d'un angle de morsure élevé sont capables de favoriser la géométrie tétraédrique recherchée et donc de déstabiliser la géométrie plan-carré à l'état excité.<sup>52,53</sup> Comme les diimines, les phosphines sont des ligands à la fois  $\sigma$ -donneur en raison de la présence d'un doublet libre très accessible sur l'atome de phosphore et également  $\pi$ -accepteur car il peut y avoir

rétrodonation du métal vers l'orbitale antiliante  $\sigma^*$  du ligand P(III).<sup>54,55</sup> Comme dans le cas des complexes homoleptiques de type  $[\text{Cu}(\text{NN})_2]^+$  à l'état fondamental, les complexes  $[\text{Cu}(\text{NN})(\text{PP})]^+$  épousent une géométrie de coordination D<sub>2</sub>.<sup>56-62</sup> L'angle de morsure d'un ligand diimine se situe en général autour de 80° avec peu de variations possibles en raison de son caractère très rigide et figé.<sup>59,63-65</sup> Au contraire, les ligands diphosphines ont des degrés de rigidité très variables et donc des angles de morsure allant de 85° à 125° dans les complexes de Cu(I).<sup>58,62-69</sup> Il est clair qu'un ligand PP très rigide à angle de morsure élevé tels que le POP et le Xantphos aura tendance à former des complexes tétraédriques très déformés dans lesquels la tension de cycle au niveau du cycle chélate P-Cu-P est élevée.<sup>58,62,63,65,69</sup>



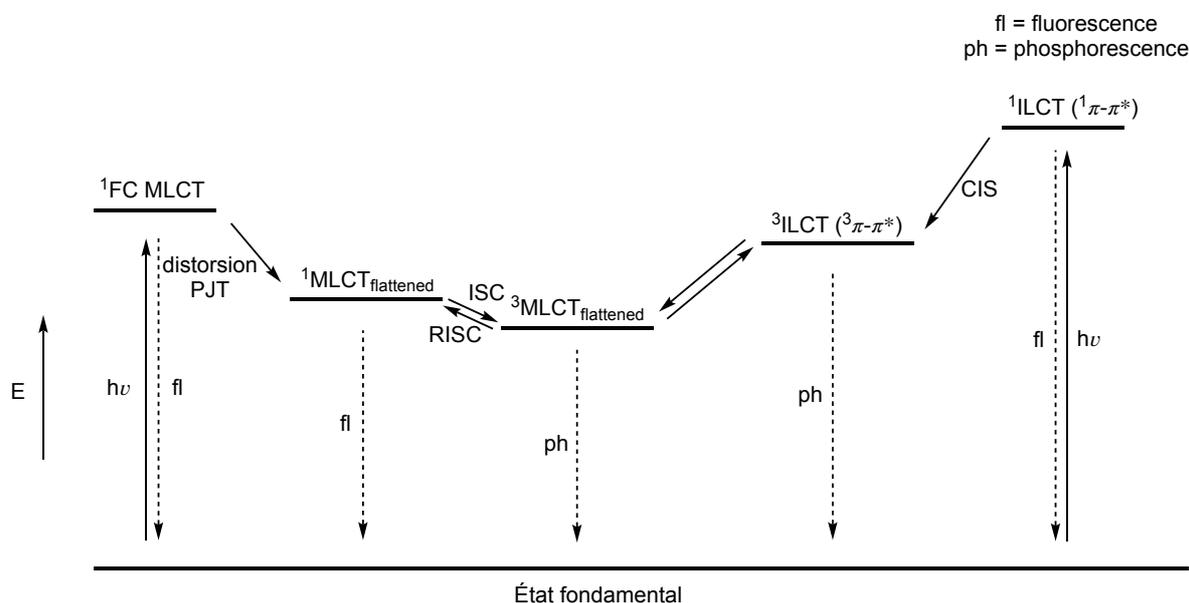
**Fig 3.** Structures de diphosphines commerciales et leurs angles de morsure naturels.

Le contrôle de la coordination du cuivre(I) dans les complexes hétéroleptiques n'était pas maîtrisé avant que McMillin ne remplace les ligands monophosphine initialement utilisés par des diphosphines chélatantes en 2002.<sup>56,70</sup> L'incorporation du ligand à grand angle de morsure bis(2-diphenylphosphinophenyl)ether (POP) a ainsi été une étape déterminante dans la stabilisation cinétique de ce type de complexes. Dans ce cas, la dissociation des ligands n'est pas observée si la diimine est peu encombrée.<sup>61,71</sup> Par contre, l'introduction de substituants volumineux à proximité des atomes donneurs d'un ligand diimine destabilise le complexe hétéroleptique si bien que le composé pur ne peut être obtenu qu'à l'état solide par cristallisation. En solution, un échange dynamique de ligands est systématiquement observé conduisant à des mélanges de complexes homoleptiques  $[\text{Cu}(\text{NN})_2]^+$  et  $[\text{Cu}(\text{PP})_2]^+$  et hétéroleptique  $[\text{Cu}(\text{NN})(\text{PP})]^+$  en équilibre.<sup>61,72</sup> Cet échange est marqué pour des complexes comprenant des diphosphines souples telles que dppm, dppe, dppp et dppb.<sup>61</sup> Cette dissociation est limitée dans le cas de phosphines plus rigides et à grand angle de morsure comme DPEphos et Xantphos en raison de l'instabilité des complexes homoleptiques  $[\text{Cu}(\text{DPEphos})_2]^+$  et  $[\text{Cu}(\text{xantphos})_2]^+$ .<sup>73</sup>



**Schéma 1.** Réaction d'échange de ligands des complexes hétéroleptiques  $[\text{Cu}(\text{NN})(\text{PP})]^+$  en solution.

Le spectre UV-vis des complexes  $[\text{Cu}(\text{NN})(\text{PP})]^+$  est caractérisé par deux bandes d'absorption. Correspondant à des transitions  $\pi-\pi^*$  centrées sur les diimines et diphosphines, la première de ces bandes est intense et présente un fort coefficient d'extinction molaire. La deuxième bande autour de 300 nm est caractéristique d'un état excité MLCT.<sup>65,74-78</sup> La bande MLCT est à l'origine de la couleur jaune/orange de ce type de complexes.<sup>74,79,80</sup>



**Fig 4.** Les états excités émissifs des complexes hétéroleptiques  $[\text{Cu}(\text{NN})(\text{PP})]^+$ .

Le remplacement d'un ligand NN par une diphosphine dans ces complexes tétraédriques du Cu(I) a un impact considérable sur leurs propriétés photo-physiques :

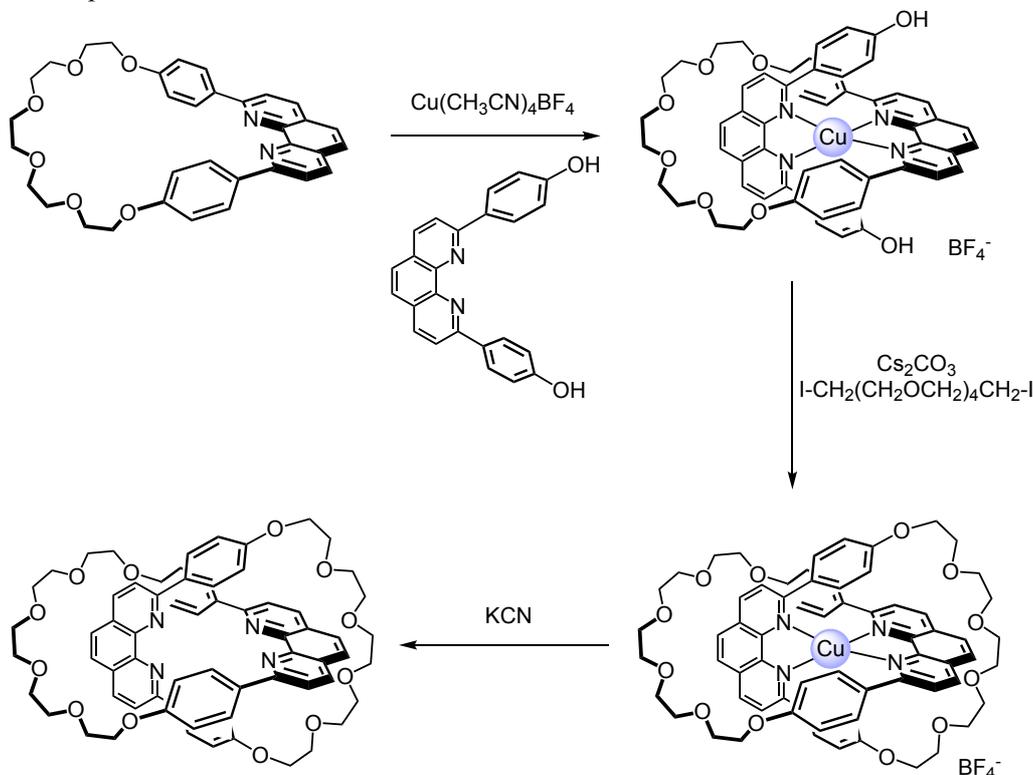
- L'introduction d'un ligand diphosphine diminue le niveau d'énergie de la HOMO grâce à sa capacité à accepter les électrons du cuivre, ce qui conduit à une augmentation de l'écart HOMO-LUMO et donc à un décalage de la bande d'absorption vers le bleu.<sup>16,59,81</sup>

- Comme la LUMO est centrée sur le ligand diimine, le coefficient d'extinction molaire de la bande MLCT des complexes hétéroleptiques  $[\text{Cu}(\text{NN})(\text{PP})]^+$  est divisé par deux par rapport aux homologues homoleptiques  $[\text{Cu}(\text{NN})_2]^+$ .

Comme mentionné ci-dessus, des phosphines volumineuses ont été introduites dans les complexes hétéroleptiques pour limiter, grâce aux contraintes stériques, la distorsion PJT (effet Pseudo-Jahn-Teller) qui est nettement moins marquée que dans les complexes homoleptiques. Par exemple, l'aplanissement induit par l'irradiation du complexe  $[\text{Cu}(\text{dmp})_2]$  est de plus de  $20^\circ$  (il passe de  $90^\circ$  à l'état fondamental à  $58^\circ/67^\circ$  à l'état excité) tandis que celle du complexe  $[\text{Cu}(\text{bcp})(\text{xantphos})]$  est seulement de  $12^\circ$  (de  $83.8^\circ$  à  $71.5^\circ$ ).<sup>23,31,82</sup>

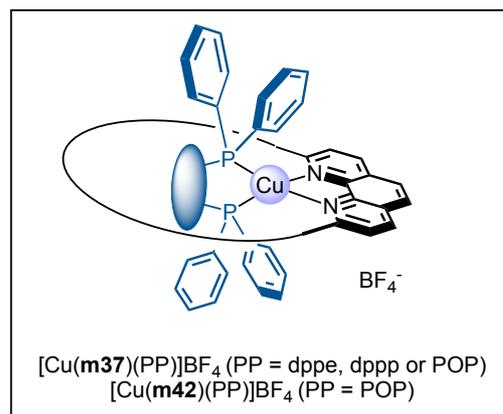
### I. 3. Complexes hétéroleptiques de type $[\text{Cu}(\text{NN})(\text{PP})]^+$ topologiquement contraints

Une stratégie efficace pour déplacer l'équilibre vers le complexe hétéroleptique et donc éviter la formation des complexes homoleptiques consiste à introduire une contrainte topologique.<sup>83-86</sup> Cette stratégie a été initialement mise en oeuvre par Sauvage pour préparer des pseudorotaxanes, des intermédiaires nécessaires à la synthèse de molécules mécaniquement entrelacées.<sup>87-89</sup>

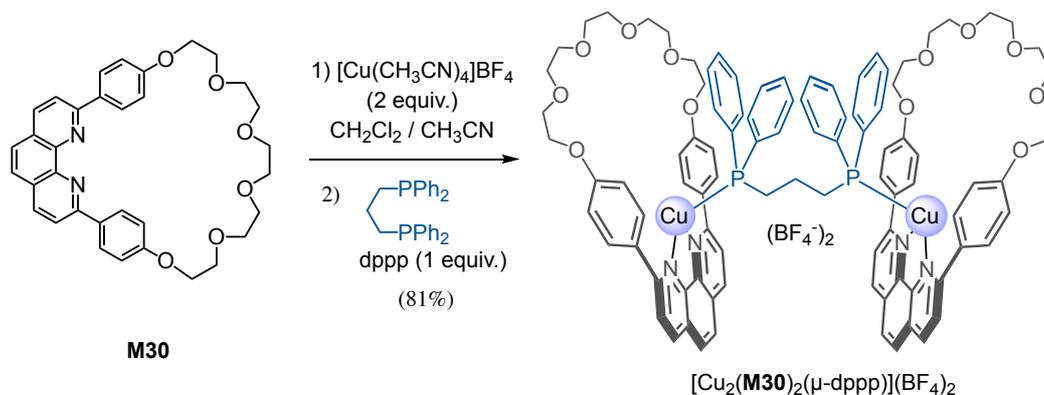


**Schéma 2.** Préparation d'un caténaire via l'intermédiaire de type pseudorotaxane.

En présence d'une quantité stœchiométrique d'un ligand macrocyclique chélatant et d'un ligand chélatant non cyclique, la formation de complexes homoleptiques du Cu(I) est thermodynamiquement défavorable car seul le ligand non cyclique est capable de former un complexe homoleptique, laissant vacants la moitié des sites de coordination disponibles à savoir ceux du ligand macrocyclique, vacants. En revanche, tous les sites de coordination sont occupés lorsque des complexes hétéroleptiques sont formés de manière exclusive. Par conséquent, pour que le principe d'occupation maximale des sites soit respecté, l'équilibre doit être déplacé vers la formation des complexes hétéroleptiques.<sup>90-93</sup> C'est le cas lorsque le macrocycle est suffisamment grand et souple pour permettre l'enfilage du ligand à travers le macrocycle sans contrainte.<sup>83,86</sup>



En revanche, si les ligands macrocycliques et non cycliques sont tous les deux rigides, le ligand non cyclique peut être partiellement enfilé à travers le macrocyle et le complexe peut, le cas échéant, épouser une géométrie de coordination tétraédrique fortement déformée. Il arrive également que la formation d'un complexe trigonal dinucléaire soit favorisée lorsque le macrocyle est rigide et de taille réduite et le ligand non cyclique souple et peu chélatant.<sup>84,85</sup>



**Schéma 3.** Formation des complexes dinucléaires trigonaux comprenant un macrocyle rigide et de taille réduite et une diphosphine souple.

L'écart énergétique entre les états triplet et singulet de ces pseudorotaxanes dépend de la taille du macrocyle. Le complexe présentant le plus grand anneau  $[\text{Cu}(\text{M42})(\text{POP})]^+$  a été testé comme matériau émissif. Les OLED fabriqués à partir de ce dernier émettent une couleur verte avec une plus grande luminance et possèdent une stabilité accrue par rapport à leur analogue acyclique  $[\text{Cu}(\text{dmp})(\text{POP})]^+$ .<sup>86</sup>

#### I. 4. Facteurs influençant la luminescence des complexes mononucléaires tétraédriques de Cu(I)

Afin d'optimiser les performances des complexes de Cu(I) d'intérêt et de dégager des relations structure-activité, il est important de connaître les paramètres influençant leur luminescence. Cette dernière dépend en grande partie de leur capacité de former ou non sous irradiation lumineuse des exciplexes donnant lieu à des processus de désactivation non radiative. De ce fait, tout facteur limitant la formation de ces exciplexes améliore le rendement quantique d'émission et la durée de vie de l'état excité  $^3\text{MLCT}$  des complexes de cuivre(I).

##### 1/ Effet stérique et électronique du ligand

Comme indiqué ci-dessus, les complexes de cuivre(I) comprenant des ligands PP et NN rigides et stériquement encombrés qui stabilisent les géométries tétraédriques ou trigonales (voir paragraphe I. 6.) entraînent une augmentation du rendement quantique d'émission et de la durée de vie de l'état excité  $^3\text{MLCT}$ .<sup>40,59,67,68,70,94</sup> La nature électronique des ligands influence également considérablement les processus photoinduits. L'incorporation de substituents électrodonneurs dans le ligand ancillaire diphosphine ou l'extension de la conjugaison du ligand diimine stabilisent également l'état excité  $^3\text{MLCT}$ .<sup>64,75,95</sup> Les complexes de cuivre comprenant ce type de ligands présentent ainsi des émissions de faible énergie et des rendements quantiques inférieurs.

## 2/ Nature du solvant

La durée de vie de l'état excité des complexes de cuivre(I) diminue dans un solvant coordonnant.<sup>40,96</sup> L'extinction de la luminescence dépend à la fois du pouvoir coordonnant et des propriétés stériques du solvant. Par ailleurs, un solvant coordonnant comme l'acétonitrile est susceptible de catalyser la réaction d'échange de ligand dans un complexe hétéroleptique. Celui-ci peut-être stable pendant plusieurs jours dans un solvant non-coordinant (DCM) alors que sa stabilité n'est que de quelques heures dans un solvant coordonnant (ACN).

## 3/ Nature du contre-ion

La capacité du contre-ion à coordiner le métal est également un facteur d'extinction de luminescence, les anions non coordonnants comme BPh<sub>4</sub> n'ayant pas d'influence sur la luminescence. Celle-ci diminue selon l'ordre suivant : BPh<sub>4</sub> < PF<sub>6</sub> < BF<sub>4</sub> < ClO<sub>4</sub> < NO<sub>3</sub>.<sup>27,97</sup>

## 4/ Température

L'influence de la température sur l'émission lumineuse a été étudiée dès les années 1980.<sup>42,45</sup> Typiquement, la luminance élevée des métaux de transition de la troisième rangée résulte directement de leurs fortes interactions spin-orbite permettant d'atteindre une efficacité interne de 100%. Cependant, ces complexes présentent un grand écart énergétique entre l'état singulet et l'état triplet, ce qui fait que le seul processus radiatif à l'oeuvre est dans ce cas la phosphorescence. En revanche, l'écart énergétique entre l'état singulet et l'état triplet est minime dans les complexes de Cu(I) car ces derniers présentent de faibles couplages spin-orbitaux. Cette caractéristique est intéressante car il existe un équilibre entre ces deux états et les excitons triplet peuvent être convertis thermiquement en excitons singulet émissifs.<sup>13,75</sup> La proportion d'excitons triplet et singulet est donc très variable dans ces systèmes et dépend de la température. En effet, à basse température, l'état triplet le plus bas (T<sub>1</sub>) qui a un caractère <sup>3</sup>MLCT est l'état émissif prédominant et donne lieu à un processus de phosphorescence. Par contre, à la température ambiante, l'état singulet S<sub>1</sub> le plus bas est énergétiquement proche de l'état triplet T<sub>1</sub> ( $\Delta E = 0,2$  eV) et peut donc être alimenté thermiquement.<sup>98</sup> Ce phénomène est appelé fluorescence retardée et à activation thermique ou Thermally Activated Delayed Fluorescence en anglais (TADF).<sup>99,100</sup> La TADF conduit à une diminution drastique du temps de désintégration et au décalage vers le bleu du spectre d'émission puisque le niveau d'énergie de l'état d'émission S<sub>1</sub> est plus élevée que celui de l'état T<sub>1</sub>. À température ambiante, le processus de désintégration des complexes de Cu(I) implique de ce fait une combinaison de phosphorescence et de TADF.<sup>101</sup>

## 5/ Effet de matrice

La relation existant entre l'environnement chimique des complexes de cuivre et leurs propriétés optiques a fait l'objet de nombreuses études. Les propriétés spectroscopiques de la plupart des complexes de cuivre(I) luminescents, notamment la couleur et le rendement quantique d'émission, sont sensibles à l'effet de matrice.<sup>102</sup> Cet effet, qui est aussi nommé effet rigidochromique, s'explique par une plus faible distortion des molécules à l'état solide. La diminution de l'émission issue de l'état triplet et le déplacement vers le rouge du maximum d'émission lorsqu'on passe d'un milieu figé (poudre, couches mince) à un milieu non rigide (solvant) a été attribué à cet effet.<sup>45</sup>

## I. 5. Propriétés redox des complexes mononucléaires tétraédriques de cuivre(I)

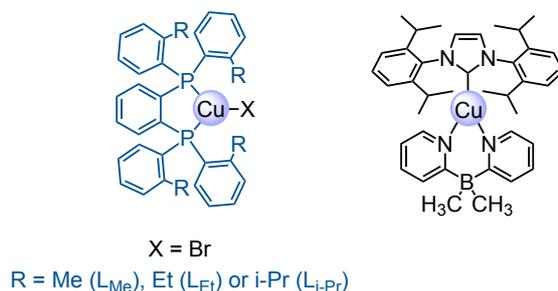
Les propriétés électrochimiques des complexes de cuivre(I) sont en grande partie liées à la variation des géométries et des modes de coordination lorsqu'on passe du Cu(I) au Cu(II). Généralement, la réduction est réversible et l'oxydation est quasi réversible. La réduction des complexes a lieu à des potentiels cathodiques assez faibles, généralement entre -1,5 et -2,1 V vs. SCE dans l'acétonitrile.<sup>11,29</sup> Lors de la réduction, l'électron supplémentaire est injecté dans l'orbitale  $\pi^*$  centrée sur la diimine (confirmé par des calculs de mécanique quantique). L'oxydation consiste à retirer un électron de la HOMO qui est centrée sur le cuivre. Le niveau d'énergie de la HOMO des complexes de Cu(I) est relativement élevé et donc leur potentiel d'oxydation relativement bas ( $E(\text{Cu}^{\text{II/I}}) < 0,9$  V vs. SCE en général) car ce cation  $d^{10}$  est très riche en électrons.<sup>79</sup> A titre de comparaison, un cation plus pauvre en électrons comme Ru(II) est oxydé à des potentiels beaucoup plus élevés ( $E(\text{Ru}^{\text{III/II}}) = +1,27$  V vs. SCE pour  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ).<sup>9</sup> L'oxydation du cuivre(I) en cuivre(II) s'accompagne d'un aplanissement important de la géométrie tétraédrique qui finit par évoluer vers une structure plan-carré ou pyramidale à base carrée plus stable. Il n'est donc pas étonnant que le potentiel d'oxydation soit déplacé anodiquement lors de l'introduction de ligands stériquement encombrés en raison de la déstabilisation de la géométrie du cuivre(II).<sup>70</sup> Par conséquent, le potentiel d'oxydation du Cu(I) en Cu(II) peut être utilisé pour évaluer la rigidité de la sphère de coordination autour du cuivre et déterminer le niveau d'énergie de la HOMO.<sup>9,29,95,103</sup>

À l'état excité, les complexes de cuivre(I) sont généralement de puissants réducteurs ( $E(\text{Cu}^{\text{II/I}^*}) = -1,82$  V vs. SCE pour  $[\text{Cu}(\text{dmp})(\text{xantphos})]^+$ ) mais de faibles oxydants ( $E(\text{Cu}^{1*/0}) = +0,53$  V vs. SCE pour  $[\text{Cu}(\text{dmp})(\text{xantphos})]^+$ ).<sup>33,104</sup> Il est donc clair qu'en plus de leur incorporation dans des dispositifs électroluminescents, nombre de complexes de cuivre(I) pourraient servir de photosensibilisateurs pour remplacer les complexes  $[\text{Ru}(\text{NN})_3]^{2+}$  actuellement largement utilisés, mais beaucoup plus onéreux et toxiques.<sup>9,105</sup>

## I. 6. Complexes de cuivre(I) trigonaux et linéaires

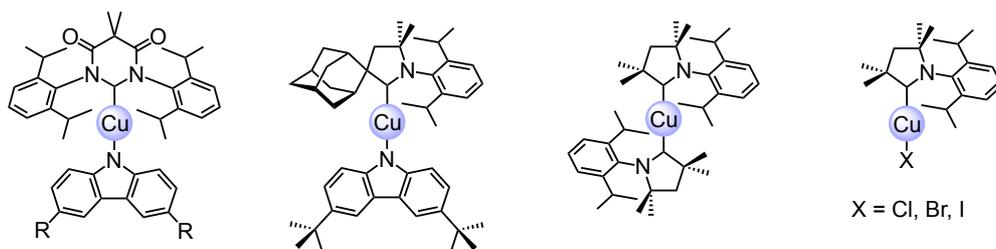
Comme mentionné précédemment dans le cas des complexes tétraédriques du cuivre(I), la stratégie la plus courante pour réduire la relaxation géométrique à l'état excité est d'utiliser des ligands stériquement congestionnés afin de rigidifier l'environnement chimique autour du cuivre(I). Une autre approche consiste à privilégier des complexes de géométrie trigonale ou linéaire. De nombreux complexes trigonaux associant un ligand bidentate diimine ou diphosphine avec un ligand anionique monodentate ou neutre de type carbène, halogénure ou thiol autour du Cu(I) ont ainsi été synthétisés.<sup>106-110</sup> Dans ces derniers, la distorsion de Jahn-Teller à l'état excité (passage d'une géométrie en forme de Y à une géométrie en forme de T) conduisant à une desexcitation non radiative existe également, mais un ligand stériquement encombré comme une diphosphine volumineuse ou un carbène N-hétérocyclique (NHC) peut atténuer cette déformation.<sup>106</sup> En outre, les complexes neutres  $[\text{Cu}(\text{PP})\text{X}]$  présentent une stabilité thermique élevée facilitant le dépôt sous vide lors de la fabrication des OLED. Cette stratégie a été mise en oeuvre avec succès en associant la diphosphine chélatante rigide 1,2-bis[bis(2-méthylphényl)phosphino]benzène à un halogénure de cuivre(I). La présence de substituants en ortho du phosphore sur les quatre groupements phényle empêche la formation du complexe dinucléaire  $[\text{Cu}_2\text{X}_2(\text{PP})_2]$  et favorise la formation du complexe tricoordiné mononucléaire du cuivre(I). La HOMO est essentiellement localisée sur l'atome halogène, mais concerne également la liaison  $\sigma$  entre les atomes de cuivre(I) et de phosphore, tandis que la LUMO est localisée sur l'unité phénylène du ligand diphosphine. La luminescence résulte donc des transitions de transfert de charge ( $\sigma + \text{X} \rightarrow \pi^*$ ). Afin de déterminer l'effet du ligand anionique, différents halogénures (chlorure, bromure ou iodure) ont été utilisés. Comme le maximum d'émission est dans l'ordre  $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$ , l'augmentation du rendement quantique doit être lié à l'« effet d'atome lourd ». Parmi ces trois complexes, le dispositif électroluminescent le plus performant a été fabriqué à partir de

CuBr, l'efficacité quantique externe (EQE) s'élevant à 21,3%. Une telle efficacité a été attribuée à l'encombrement stérique et la rigidité de la diposphine, ce qui permet de limiter la désactivation non radiative.<sup>106,110</sup>



**Fig 5.** Structures des complexes de cuivre(I) trigonaux .

Des complexes de cuivre(I) linéaires présentant d'excellentes propriétés photophysiques (EQE jusqu'à 19,4%) ont également été étudiés.<sup>111-116</sup> La formation de complexes linéaires passe par la coordination de l'atome de cuivre(I) par un ligand très  $\sigma$  donneur et stériquement encombré comme des carbènes de type alkyl(amino)carbène cyclique (CAAC) ou N-hétérocyclique (NHC). Si les ligands sont suffisamment encombrés pour réduire la relaxation géométrique à l'état excité, ces complexes de cuivre(I) linéaires sont aussi luminescents en solution.



**Fig 6.** Structures des complexes de cuivre(I) linéaires .

Les complexes de cuivre(I) linéaires possèdent plusieurs caractéristiques susceptibles d'exalter leur luminescence :

- L'absorption et l'émission de ces complexes sont attribuées à la transition ILCT (centrée sur les ligands) entre le ligand carbazolyne (ou l'halogénure) et le ligand de type carbène. Le faible caractère métallique des états singulet  $S_1$  et triplet  $T_1$  permet de réduire au maximum la distorsion Jahn-Teller à l'état excité. Par conséquent, le changement de géométrie associé au passage de l'état fondamental à l'état excité et donc la désactivation non radiative est éliminé.

- L'écart énergétique entre l'état singulet et l'état triplet est faible et la durée de désactivation ( $S_1 \rightarrow S_0$ ) courte. Le faible écart énergétique entre les états  $S_1$  et  $T_1$  est attribué à la séparation dans l'espace de la LUMO et l'HUMO.<sup>117</sup> Par ailleurs, la forte interaction spin-orbite entre les orbitales HOMO et LUMO à travers les orbitales d de l'atome de cuivre permet d'avoir une durée de désactivation courte malgré le grand écart énergétique entre les états singulet  $S_1$  et fondamental  $S_0$ .

Les complexes trigonaux ou linéaires du cuivre(I) sont relativement peu étudiés à ce jour malgré leurs propriétés photophysiques très prometteuses. Des études plus approfondies portant sur des ligands aux propriétés électroniques et stériques diverses doivent être entreprises afin de rationaliser leur relations structure/activité et ce dans l'optique de fabriquer des dispositifs électroluminescents stables et efficaces.

*L'objectif principal de cette thèse est de mettre en oeuvre des stratégies novatrices visant à exalter les propriétés luminescentes de complexes de Cu(I) et à améliorer leur stabilité tout en développant une chimie de coordination originale. Deux stratégies ont été ainsi explorées :*

*- La première consiste à utiliser des contraintes stériques et topologiques pour élaborer des complexes de Cu(I) trigonaux, puis de les stabiliser par formation de rotaxanes.*

*- La deuxième approche vise à développer des ligands chélatants diphosphine capables de stabiliser des complexes du Cu(I) trigonaux et tétraédriques par confinement du centre métallique dans une cavité moléculaire.*

## I. 7. Références

- 1 C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**, 913–915.
- 2 T. J. Meyer, *Pure Appl. Chem.*, 1986, **58**, 1193–1206.
- 3 A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser and A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.*, 1988, **84**, 85–277.
- 4 S. Sprouse, K. A. King, P. J. Spellane and R. J. Watts, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 6647–6653.
- 5 M. G. Colombo, A. Hauser and H. U. Güdel, in *Electronic and Vibronic Spectra of Transition Metal Complexes I*, ed. H. Yersin, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1994, pp. 143–171.
- 6 M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson and S. R. Forrest, *Nature*, 1998, **395**, 151.
- 7 O. S. Wenger, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 13522–13533.
- 8 C. Bizzarri, E. Spuling, D. M. Knoll, D. Volz and S. Bräse, *Coord. Chem. Rev.*, 2018, **373**, 49–82.
- 9 N. Armaroli, *Chem. Soc. Rev.*, 2001, **30**, 113–124.
- 10 A. Lavie-Cambot, M. Cantuel, Y. Leydet, G. Jonusauskas, D. M. Bassani and N. D. McClenaghan, *Coord. Chem. Rev.*, 2008, **252**, 2572–2584.
- 11 Y. Zhang, M. Schulz, M. Wächtler, M. Karnahl and B. Dietzek, *Coord. Chem. Rev.*, 2018, **356**, 127–146.
- 12 N. Armaroli, G. Accorsi, F. Cardinali and A. Listorti, *Photochem. Photophysics Coord. Compd. I*, 2007, 69–115.
- 13 M. J. Leitl, D. M. Zink, A. Schinabeck, T. Baumann, D. Volz and H. Yersin, *Top. Curr. Chem.*, 2016, **374**, 25.
- 14 D. R. McMillin, M. T. Buckner and B. Tae. Ahn, *Inorg. Chem.*, 1977, **16**, 943–945.
- 15 M. Osawa, I. Kawata, R. Ishii, S. Igawa, M. Hashimoto and M. Hoshino, *J. Mater. Chem. C*, 2013, **1**, 4375–4383.
- 16 N. Armaroli, G. Accorsi, M. Holler, O. Moudam, J.-F. Nierengarten, Z. Zhou, R. T. Wegh and R. Welter, *Adv. Mater.*, 2006, **18**, 1313–1316.
- 17 F. So and D. Kondakov, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 3762–3777.
- 18 C. Kaes, A. Katz and M. W. Hosseini, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 3553–3590.
- 19 R. M. Williams, L. D. Cola, F. Hartl, J.-J. Lagref, J.-M. Planeix, A. D. Cian and M. W. Hosseini, *Coord. Chem. Rev.*, 2002, **230**, 253–261.
- 20 J. F. Dobson, B. E. Green, P. C. Healy, C. H. L. Kennard, C. Pakawatchai and A. H. White, *Aust. J. Chem.*, 1984, **37**, 649–659.
- 21 B. Bozic-Weber, V. Chaurin, E. C. Constable, C. E. Housecroft, M. Meuwly, M. Neuburger, J. A. Rudd, E. Schönhofer and L. Siegfried, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 14157–14169.
- 22 A. K. Ichinaga, J. R. Kirchhoff, D. R. McMillin, C. O. Dietrich-Buchecker, P. A. Marnot and J. P. Sauvage, *Inorg. Chem.*, 1987, **26**, 4290–4292.
- 23 L. X. Chen, G. B. Shaw, I. Novozhilova, T. Liu, G. Jennings, K. Attenkofer, G. J. Meyer and P. Coppens, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 7022–7034.
- 24 M. S. Lazorski and F. N. Castellano, *Polyhedron*, 2014, **82**, 57–70.
- 25 M. Iwamura, S. Takeuchi and T. Tahara, *Acc. Chem. Res.*, 2015, **48**, 782–791.
- 26 M. K. Eggleston, D. R. McMillin, K. S. Koenig and A. J. Pallenberg, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 172–176.
- 27 R. M. Everly and D. R. McMillin, *Photochem. Photobiol.*, 1989, **50**, 711–716.
- 28 M. W. Mara, K. A. Fransted and L. X. Chen, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, **282–283**, 2–18.
- 29 M. Sandroni, Y. Pellegrin and F. Odobel, *Comptes Rendus Chim.*, 2016, **19**, 79–93.
- 30 M. W. Mara, N. E. Jackson, J. Huang, A. B. Stickrath, X. Zhang, N. A. Gothard, M. A. Ratner and L. X. Chen, *J. Phys. Chem. B*, 2013, **117**, 1921–1931.
- 31 Z. A. Siddique, Y. Yamamoto, T. Ohno and K. Nozaki, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 6366–6378.
- 32 R. M. Everly and D. R. McMillin, *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**, 9071–9075.

- 33 D. R. McMillin, J. R. Kirchhoff and K. V. Goodwin, *Coord. Chem. Rev.*, 1985, **64**, 83–92.
- 34 G. Capano, U. Rothlisberger, I. Tavernelli and T. J. Penfold, *J. Phys. Chem. A*, 2015, **119**, 7026–7037.
- 35 M. T. Buckner and D. R. McMillin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1978, 759–761.
- 36 A. A. Del Paggio and D. R. McMillin, *Inorg. Chem.*, 1983, **22**, 691–692.
- 37 C. O. Dietrich-Buchecker, P. A. Marnot, J.-P. Sauvage, J. R. Kirchhoff and D. R. McMillin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1983, 513–515.
- 38 C. T. Cunningham, K. L. H. Cunningham, J. F. Michalec and D. R. McMillin, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 4388–4392.
- 39 G. B. Shaw, C. D. Grant, H. Shirota, E. W. Castner, G. J. Meyer and L. X. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 2147–2160.
- 40 C. E. McCusker and F. N. Castellano, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 8114–8120.
- 41 O. Green, B. A. Gandhi and J. N. Burstyn, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 5704–5714.
- 42 J. R. Kirchhoff, R. E. Gamache, M. W. Blaskie, A. A. Del Paggio, R. K. Lengel and D. R. McMillin, *Inorg. Chem.*, 1983, **22**, 2380–2384.
- 43 M. T. Miller, P. K. Gantzel and T. B. Karpishin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 4292–4293.
- 44 R. A. Rader, D. R. McMillin, M. T. Buckner, T. G. Matthews, D. J. Casadonte, R. K. Lengel, S. B. Whittaker, L. M. Darmon and F. E. Lytle, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 5906–5912.
- 45 P. A. Breddels, P. A. M. Berdowski, G. Blasse and D. R. McMillin, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 Mol. Chem. Phys.*, 1982, **78**, 595–601.
- 46 P. C. J. Kamer and P. W. N. M. van Leeuwen, Eds., *Phosphorus(III) Ligands in Homogeneous Catalysis: Design and Synthesis: Kamer/Phosphorus(III) Ligands in Homogeneous Catalysis: Design and Synthesis*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2012.
- 47 P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen and J. N. H. Reek, *Acc. Chem. Res.*, 2001, **34**, 895–904.
- 48 P. Dierkes and P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1999, 1519–1530.
- 49 C. P. Casey and G. T. Whiteker, *Isr. J. Chem.*, 1990, **30**, 299–304.
- 50 J. M. Lehn, in *Dynamic Stereochemistry*, Springer Berlin Heidelberg, 1970, pp. 311–377.
- 51 A. Rauk, L. C. Allen and K. Mislow, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1970, **9**, 400–414.
- 52 C. A. Tolman, *Chem. Rev.*, 1977, **77**, 313–348.
- 53 Z. Freixa and P. W. N. M. van Leeuwen, *Dalton Trans.*, 2003, 1890–1901.
- 54 S. Daly, M. F. Haddow, A. G. Orpen, G. T. A. Rolls, D. F. Wass and R. L. Wingad, *Organometallics*, 2008, **27**, 3196–3202.
- 55 R. H. Crabtree, *The organometallic chemistry of the transition metals*, Wiley-Interscience, Hoboken, NJ, 2005.
- 56 S.-M. Kuang, D. G. Cuttell, D. R. McMillin, P. E. Fanwick and R. A. Walton, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 3313–3322.
- 57 L.-Y. Zou, Y.-X. Cheng, Y. Li, H. Li, H.-X. Zhang and A.-M. Ren, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 11252–11259.
- 58 K. Kubiček, S. Thekku Veedu, D. Storozhuk, R. Kia and S. Techert, *Polyhedron*, 2017, **124**, 166–176.
- 59 L. Yang, J.-K. Feng, A.-M. Ren, M. Zhang, Y.-G. Ma and X.-D. Liu, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2005, **2005**, 1867–1879.
- 60 Q. Zhang, J. Ding, Y. Cheng, L. Wang, Z. Xie, X. Jing and F. Wang, *Adv. Funct. Mater.*, 2007, **17**, 2983–2990.
- 61 A. Kaeser, M. Mohankumar, J. Mohanraj, F. Monti, M. Holler, J.-J. Cid, O. Moudam, I. Nierengarten, L. Karmazin-Brelot, C. Duhayon, B. Delavaux-Nicot, N. Armaroli and J.-F. Nierengarten, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 12140–12151.
- 62 E. Leoni, J. Mohanraj, M. Holler, M. Mohankumar, I. Nierengarten, F. Monti, A. Sournia-Saquet, B. Delavaux-Nicot, J.-F. Nierengarten and N. Armaroli, *Inorg. Chem.*, 2018, **57**, 15537–15549.

- 63 S. Keller, A. Pertegás, G. Longo, L. Martínez, J. Cerdá, J. M. Junquera-Hernández, A. Prescimone, E. C. Constable, C. E. Housecroft, E. Ortí and H. J. Bolink, *J. Mater. Chem. C*, 2016, **4**, 3857–3871.
- 64 M. Nishikawa, Y. Wakita, T. Nishi, T. Miura and T. Tsubomura, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 9170–9181.
- 65 M. Heberle, S. Tschierlei, N. Rockstroh, M. Ringenberg, W. Frey, H. Junge, M. Beller, S. Lochbrunner and M. Karnahl, *Chem. – Eur. J.*, 2017, **23**, 312–319.
- 66 S. Igawa, M. Hashimoto, I. Kawata, M. Yashima, M. Hoshino and M. Osawa, *J. Mater. Chem. C*, 2012, **1**, 542–551.
- 67 T. Tsubomura, K. Kimura, M. Nishikawa and T. Tsukuda, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 7554–7562.
- 68 K. Saito, T. Arai, N. Takahashi, T. Tsukuda and T. Tsubomura, *Dalton Trans.*, 2006, 4444–4448.
- 69 M. Schulz, F. Dröge, F. Herrmann-Westendorf, J. Schindler, H. Görls and M. Presselt, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 4835–4842.
- 70 D. G. Cuttell, S.-M. Kuang, P. E. Fanwick, D. R. McMillin and R. A. Walton, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 6–7.
- 71 M. Holler, B. Delavaux-Nicot and J.-F. Nierengarten, *Chem. – Eur. J.*, 2019, **25**, 4543–4550.
- 72 A. J. J. Lennox, S. Fischer, M. Jurrat, S.-P. Luo, N. Rockstroh, H. Junge, R. Ludwig and M. Beller, *Chem. – Eur. J.*, 2016, **22**, 1233–1238.
- 73 O. Moudam, A. Kaeser, B. Delavaux-Nicot, C. Duhayon, M. Holler, G. Accorsi, N. Armaroli, I. Séguy, J. Navarro, P. Destruel and J.-F. Nierengarten, *Chem. Commun.*, 2007, 3077–3079.
- 74 F. Brunner, L. Martínez-Sarti, S. Keller, A. Pertegás, A. Prescimone, E. C. Constable, H. J. Bolink and C. E. Housecroft, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 15180–15192.
- 75 X.-L. Chen, R. Yu, Q.-K. Zhang, L.-J. Zhou, X.-Y. Wu, Q. Zhang and C.-Z. Lu, *Chem. Mater.*, 2013, **25**, 3910–3920.
- 76 I. Andrés-Tomé, J. Fyson, F. B. Dias, A. P. Monkman, G. Iacobellis and P. Coppo, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 8669–8674.
- 77 C. Femoni, S. Muzzioli, A. Palazzi, S. Stagni, S. Zacchini, F. Monti, G. Accorsi, M. Bolognesi, N. Armaroli, M. Massi, G. Valenti and M. Marcaccio, *Dalton Trans.*, 2012, **42**, 997–1010.
- 78 L. Zhang, B. Li and Z. Su, *Langmuir*, 2009, **25**, 2068–2074.
- 79 M. Sandroni, M. Kayanuma, M. Rebarz, H. Akdas-Kilig, Y. Pellegrin, E. Blart, H. L. Bozec, C. Daniel and F. Odobel, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 14628–14638.
- 80 A. Barbieri, G. Accorsi and N. Armaroli, *Chem. Commun.*, 2008, 2185–2193.
- 81 R. D. Costa, D. Tordera, E. Ortí, H. J. Bolink, J. Schönle, S. Graber, C. E. Housecroft, E. C. Constable and J. A. Zampese, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 16108–16118.
- 82 S. Tschierlei, M. Karnahl, N. Rockstroh, H. Junge, M. Beller and S. Lochbrunner, *ChemPhysChem*, 2014, **15**, 3709–3713.
- 83 M. Mohankumar, M. Holler, J.-F. Nierengarten and J.-P. Sauvage, *Chem. – Eur. J.*, 2012, **18**, 12192–12195.
- 84 M. Mohankumar, M. Holler, M. Schmitt, J.-P. Sauvage and J.-F. Nierengarten, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 1261–1263.
- 85 M. Mohankumar, F. Monti, M. Holler, F. Niess, B. Delavaux-Nicot, N. Armaroli, J.-P. Sauvage and J.-F. Nierengarten, *Chem. – Eur. J.*, 2014, **20**, 12083–12090.
- 86 M. Mohankumar, M. Holler, E. Meichsner, J.-F. Nierengarten, F. Niess, J.-P. Sauvage, B. Delavaux-Nicot, E. Leoni, F. Monti, J. M. Malicka, M. Cocchi, E. Bandini and N. Armaroli, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 2336–2347.
- 87 C. O. Dietrich-Buchecker, J. P. Sauvage and J. P. Kintzinger, *Tetrahedron Lett.*, 1983, **24**, 5095–5098.
- 88 J. -P. Sauvage and C. Dietrich-Buchecker, Eds., *Molecular Catenanes, Rotaxanes and Knots: A Journey Through the World of Molecular Topology*, Wiley, 1st edn., 1999.
- 89 C. J. Bruns and J. F. Stoddart, *The nature of the mechanical bond: from molecules to machines*, Wiley, Hoboken, New Jersey, 2017.

- 90 S. De, K. Mahata and M. Schmittel, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 1555–1575.
- 91 R. Kramer, J. M. Lehn and A. Marquis-Rigault, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 1993, **90**, 5394–5398.
- 92 R. Chakrabarty, P. S. Mukherjee and P. J. Stang, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 6810–6918.
- 93 M. Fujita, *Chem. Soc. Rev.*, 1998, **27**, 417–425.
- 94 L. Bergmann, J. Friedrichs, M. Mydlak, T. Baumann, M. Nieger and S. Bräse, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 6501–6503.
- 95 T. McCormick, W.-L. Jia and S. Wang, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 147–155.
- 96 T. J. Penfold, S. Karlsson, G. Capano, F. A. Lima, J. Rittmann, M. Reinhard, M. H. Rittmann-Frank, O. Braem, E. Baranoff, R. Abela, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, C. J. Milne and M. Chergui, *J. Phys. Chem. A*, 2013, **117**, 4591–4601.
- 97 K. V. Goodwin and D. R. McMillin, *Inorg. Chem.*, 1987, **26**, 875–877.
- 98 H. Yersin, A. F. Rausch, R. Czerwieńiec, T. Hofbeck and T. Fischer, *Coord. Chem. Rev.*, 2011, **255**, 2622–2652.
- 99 R. Czerwieńiec, J. Yu and H. Yersin, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 8293–8301.
- 100 S. Reineke, *Nat. Photonics*, 2014, **8**, 269–270.
- 101 R. Czerwieńiec, M. J. Leitzl, H. H. H. Homeier and H. Yersin, *Coord. Chem. Rev.*, 2016, **325**, 2–28.
- 102 A. J. Lees, *Comments Inorg. Chem.*, 1995, **17**, 319–346.
- 103 W. L. Jia, T. McCormick, Y. Tao, J.-P. Lu and S. Wang, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 5706–5712.
- 104 Y. Zhang, M. Heberle, M. Wächtler, M. Karnahl and B. Dietzek, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 105801–105805.
- 105 S. Delaney, M. Pascaly, P. K. Bhattacharya, K. Han and J. K. Barton, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 1966–1974.
- 106 M. Hashimoto, S. Igawa, M. Yashima, I. Kawata, M. Hoshino and M. Osawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 10348–10351.
- 107 V. A. Krylova, P. I. Djurovich, B. L. Conley, R. Haiges, M. T. Whited, T. J. Williams and M. E. Thompson, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 7176–7179.
- 108 M. J. Leitzl, V. A. Krylova, P. I. Djurovich, M. E. Thompson and H. Yersin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 16032–16038.
- 109 M. Osawa, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 1801–1803.
- 110 M. Osawa, M. Hoshino, M. Hashimoto, I. Kawata, S. Igawa and M. Yashima, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 8369–8378.
- 111 M. Gernert, U. Müller, M. Haehnel, J. Pflaum and A. Steffen, *Chem. – Eur. J.*, 2017, **23**, 2206–2216.
- 112 R. Hamze, R. Jazzar, M. Soleilhavoup, P. I. Djurovich, G. Bertrand and M. E. Thompson, *Chem. Commun.*, 2017, **53**, 9008–9011.
- 113 D. Di, A. S. Romanov, L. Yang, J. M. Richter, J. P. H. Rivett, S. Jones, T. H. Thomas, M. A. Jalebi, R. H. Friend, M. Linnolahti, M. Bochmann and D. Credginton, *Science*, 2017, **356**, 159–163.
- 114 A. S. Romanov, C. R. Becker, C. E. James, D. Di, D. Credginton, M. Linnolahti and M. Bochmann, *Chem. – Eur. J.*, 2017, **23**, 4625–4637.
- 115 R. Hamze, J. L. Peltier, D. Sylvinson, M. Jung, J. Cardenas, R. Haiges, M. Soleilhavoup, R. Jazzar, P. I. Djurovich, G. Bertrand and M. E. Thompson, *Science*, 2019, **363**, 601–606.
- 116 S. Shi, M. C. Jung, C. Coburn, A. Tadde, D. Sylvinson M. R., P. I. Djurovich, S. R. Forrest and M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 3576–3588.
- 117 P. W. Atkins, *Quanta: a handbook of concepts*, Oxford University Press, Oxford [England] ; New York, 2nd ed., 1991.

## **Chapitre II**

**Complexes mononucléaires trigonaux de type  $[\text{Cu}(\text{NN})\text{P}]^+$   
comprenant une phénanthroline macrocyclique**

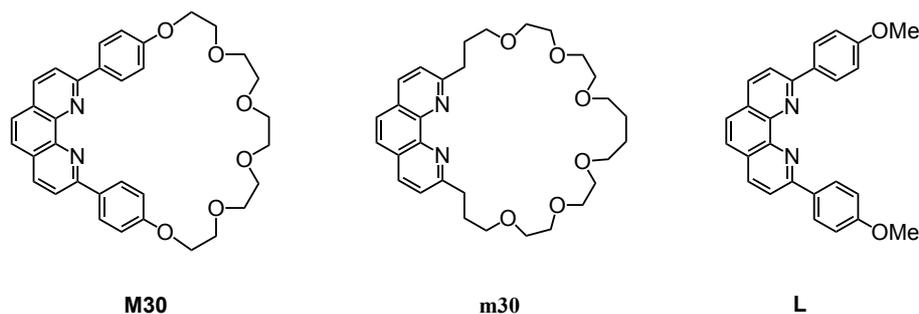
## II. 1. Introduction

Les complexes cuivreux du type  $[\text{Cu}(\text{NN})(\text{PPh}_3)_2]^+$  (NN : ligand du type phénanthroline ou bipyridine) ont fait l'objet de nombreux travaux dans les années 80.<sup>1-4</sup> Si leurs propriétés photophysiques étaient prometteuses, leur instabilité cinétique en solution a fortement limité leur utilisation. Les dérivés  $[\text{Cu}(\text{NN})(\text{PPh}_3)_2]^+$  sont stables à l'état solide, cependant un équilibre entre différentes espèces a toujours été observé en solution. Si le complexe  $[\text{Cu}(\text{NN})(\text{PPh}_3)_2]^+$  est en général l'espèce majeure, la décoordination de  $\text{PPh}_3$  a été mise en évidence et des complexes  $[\text{Cu}(\text{NN})(\text{PPh}_3)]^+$  et  $[\text{Cu}(\text{NN})_2]^+$  sont aussi présents en solution. Les proportions dépendent de la nature du ligand NN et des conditions expérimentales (solvant, température, etc.). Les complexes tétracoordinés ont pu être stabilisés en utilisant des diphosphines chélatantes (PP) et des ligands NN peu encombrés.<sup>5-7</sup> Par contre, des dérivés tricoordinés du type  $[\text{Cu}(\text{NN})(\text{PPh}_3)]^+$  stables n'ont été décrits que très récemment dans la littérature en combinant des contraintes topologiques et stériques.<sup>8,9</sup> Spécifiquement, en utilisant le ligand macrocyclique **M30** et la dppp comme diphosphine, la formation du complexe homoleptique  $[\text{Cu}(\text{M30})_2]^+$  est impossible (contrainte topologique) et la formation du pseudo-rotaxane tétracoordiné  $[\text{Cu}(\text{NN})(\text{dppp})]^+$  empêchée en raison de la rigidité du macrocycle (contrainte stérique). Le résultat est la formation d'un complexe dinucléaire comportant deux sous-unités  $[\text{Cu}(\text{M30})]^+$  pontées par un ligand dppp. Les propriétés photophysiques de ce premier composé tricoordiné sont prometteuses et nous ont encouragés à poursuivre nos investigations de cette famille de composés. Jusqu'à présent, aucun composé du type  $[\text{Cu}(\text{NN})(\text{PPh}_3)]^+$  n'a été caractérisé par diffraction des rayons X. Par ailleurs, il était important de démontrer le rôle des contraintes topologiques et stériques dans leur stabilité. En d'autres termes, est-ce que la nature macrocyclique du ligand est suffisante pour les stabiliser ? Par ailleurs, nous avons aussi utilisé ce type de complexes pour construire un ligand rotaxane.

## II. 2. Résultats et discussion

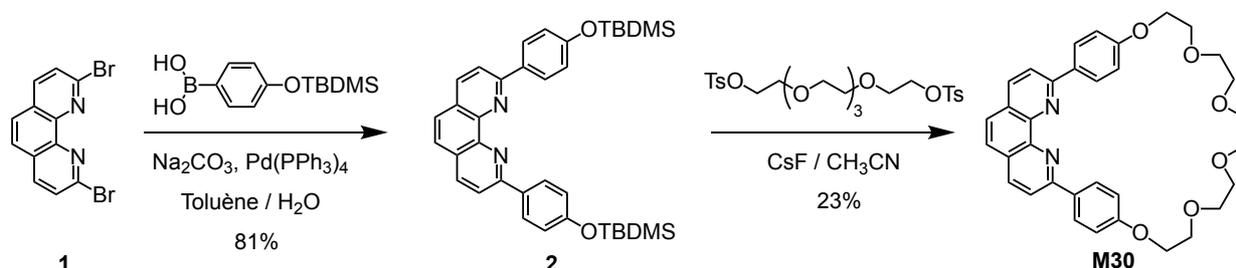
### II. 2. 1. Études préliminaires

Afin d'évaluer le rôle des contraintes topologiques et stériques pour l'obtention de complexes cuivreux trigonaux de type  $[\text{Cu}(\text{NN})(\text{PPh}_3)]^+$ , nous avons tout d'abord préparé des complexes de cuivre(I) à partir de trois ligands à base de phénanthroline et de  $\text{PPh}_3$  (Figure 1). Les ligands à base de phénanthroline sont deux ligands macrocycliques, à savoir un macrocycle rigide **M30** et un macrocycle moins rigide **m30**, et un ligand acyclique **L**, à savoir la 2,9-dianisyl-1,10-phénanthroline.



**Fig 1.** Ligands à base de la phénanthroline pour préparer les complexes trigonaux  $[\text{Cu}(\text{NN})\text{P}]^+$ .

Le macrocycle **m30** a été synthétisé selon une procédure décrite dans la littérature.<sup>10</sup> Le ligand acyclique **L** a été synthétisé par Vivien Douche, stagiaire M1 au laboratoire. La synthèse du ligand macrocyclique **M30** est décrite dans la littérature.<sup>11</sup> Nous avons cependant choisi de tester une voie de synthèse alternative évitant la préparation d'un intermédiaire phénanthroline portant deux groupements phénol car ce dernier est très peu soluble et assez difficile à obtenir. Notre voie de synthèse est illustrée dans le schéma 1. La 2,9-dibromo-1,10-phénanthroline **1** a été synthétisée selon une procédure décrite dans la littérature.<sup>12</sup> Le composé **1** est soumis à un double couplage de Suzuki avec l'acide 4-(*tert*-butyldiméthylsilyloxy)phénylboronique commercial pour donner le composé **2** avec un rendement de 81%. La réaction de cyclisation est alors réalisée en faisant réagir le composé **2** avec le pentaéthylène glycol di(*p*-toluènesulfonate) en présence de  $\text{CsF}$  dans l'acétonitrile. Dans ces conditions, la réaction du fluorure avec **2** permet de générer *in situ* le diphenolate correspondant qui réagit ensuite avec le ditosylate pour donner le macrocycle **M30**. Ce dernier a été isolé avec un rendement de 23%. Cette réaction permet d'éviter la synthèse de l'intermédiaire diphenol qui est peu soluble dans les solvants organiques usuels.



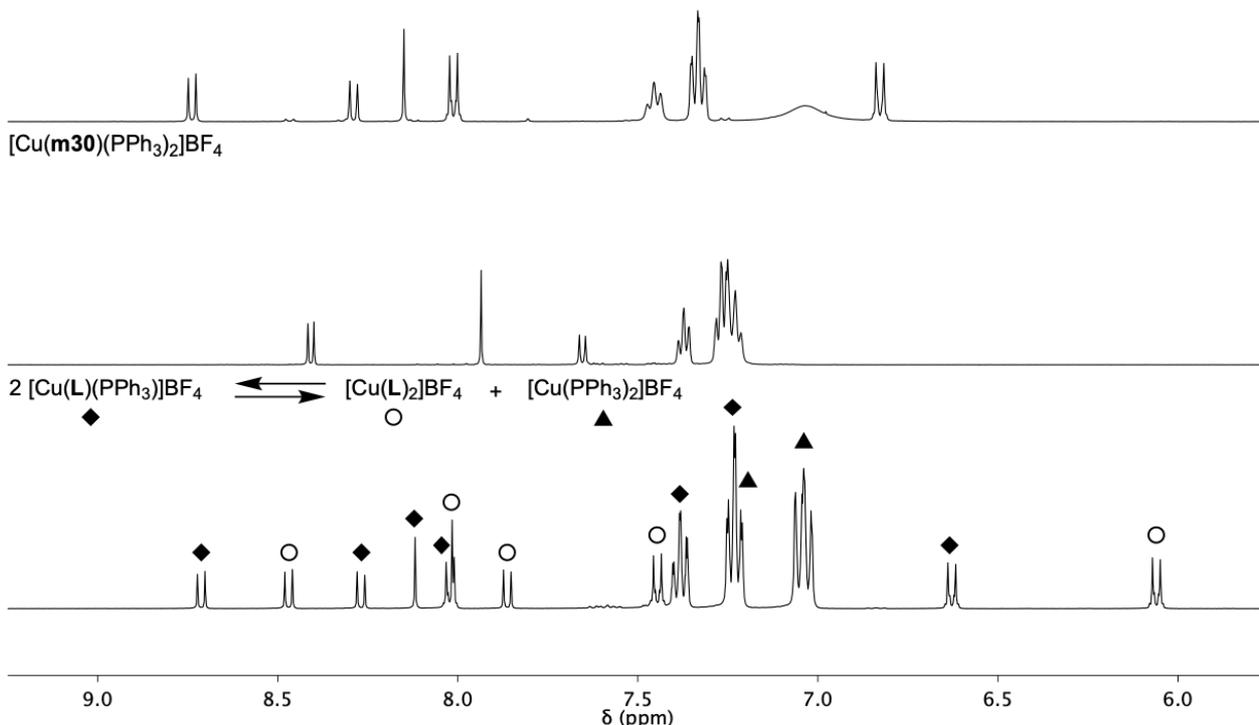
**Schéma 1.** Synthèse du macrocycle **M30**.

Une fois ces ligands à base de phénanthroline disponibles, ces derniers ont été testés dans des réactions de complexation en présence d'un sel cuivreux et de triphénylphosphine. Ainsi, un ou deux équivalents de triphénylphosphine ont été ajoutés à une solution équimolaire de  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4$  et du ligand phénanthroline. Après 1 h, le solvant a été évaporé et les différents mélanges réactionnels analysés par spectroscopie RMN (Figure 2) et par spectrométrie de masse.

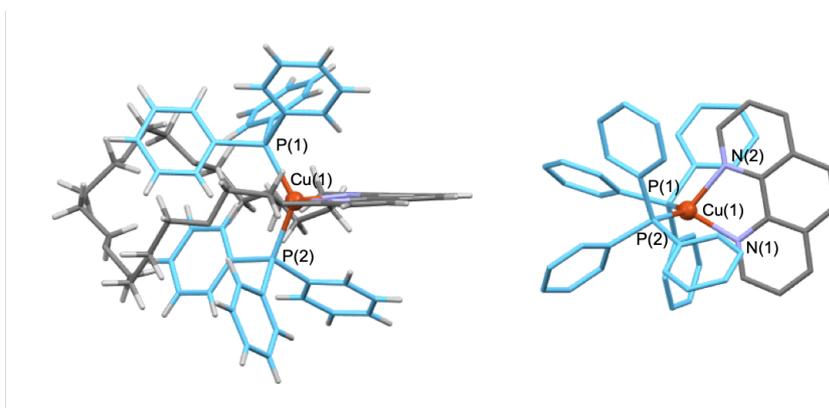
Dans le cas du ligand acyclique **L**, la réaction de complexation a donné un mélange de complexes homoleptiques et de complexes hétéroleptiques quel que soit la stœchiométrie. En partant de deux équivalents de  $\text{PPh}_3$ , l'analyse par spectroscopie RMN a révélé que le complexe hétéroleptique est toujours tricoordiné malgré l'excès de  $\text{PPh}_3$  (Figure 2). La présence des substituants aryles en position 2,9 de la phénanthroline empêche bien la coordination d'une seconde phosphine. Cette observation a été confirmée par spectrométrie de masse. Les pics majoritaires sont observés à 848,08, 717,90, 587,73 ( $m/z$ ) et correspondent aux complexes  $[\text{Cu}(\text{L})_2]^+$ ,  $[\text{Cu}(\text{L})(\text{PPh}_3)]^+$  et  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2]^+$  respectivement. La contrainte stérique empêche donc la formation du complexe  $[\text{Cu}(\text{L})(\text{PPh}_3)_2]^+$ , cependant l'utilisation d'un ligand acyclique permet la formation de  $[\text{Cu}(\text{L})_2]^+$ . Ce dernier étant particulièrement stable d'un point de vue thermodynamique, il n'est pas possible d'éviter sa formation. Ce premier résultat montre que l'utilisation d'un ligand macrocyclique est indispensable pour obtenir un complexe  $[\text{Cu}(\text{NN})(\text{PPh}_3)]^+$  stable.

Dans le cas du **m30**, lorsque deux équivalents de  $\text{PPh}_3$  sont utilisés, le spectre RMN  $^1\text{H}$  indique la formation d'un complexe de cuivre entre le ligand phénanthroline et deux ligands phosphine (Figure 2). Ce complexe a donc une géométrie de coordination tétraédrique. Cette interprétation a été confirmée par la structure du complexe  $[\text{Cu}(\text{m30})(\text{PPh}_3)_2]^+$  obtenue par diffraction aux RX (Figure 3). Le macrocycle **m30** n'est pas assez encombré pour empêcher la formation du complexe tétraédrique. Nous avons également traité le ligand **m30** avec  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4$  et un seul équivalent de  $\text{PPh}_3$ . Le mélange de complexes ainsi obtenu n'est pas stable et s'oxyde progressivement. Une analyse plus détaillée n'a donc pas été possible. Ce deuxième résultat montre néanmoins que l'obtention de complexes  $[\text{Cu}(\text{NN})(\text{PPh}_3)]^+$  stables n'est pas uniquement liée à la nature macrocyclique du ligand phénanthroline et que la combinaison des contraintes topologiques et stériques est indispensable.

Dans le cas du macrocycle **M30**, la formation quantitative du complexe  $[\text{Cu}(\text{M30})(\text{PPh}_3)]^+$  a été démontrée au laboratoire.<sup>13</sup> En utilisant un excès de triphénylphosphine (2 équivalents), les signaux du spectres RMN  $^1\text{H}$  du mélange réactionnel suggère l'existence d'un processus dynamique à l'échelle du temps de mesure de la RMN. En solution, les ligands phosphorés peuvent se coordonner/décoordiner rapidement mais aussi former des complexes  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_n]^+$ . Après recristallisation, c'est bien l'espèce tricoordinée  $[\text{Cu}(\text{M30})(\text{PPh}_3)]^+$  qui est isolée montrant que c'est bien le produit le plus stable thermodynamiquement. Ceci démontre que la stabilité de ces espèces tricoordinées est le résultat des deux contraintes imposées au système et que les deux ne peuvent pas être dissociées.



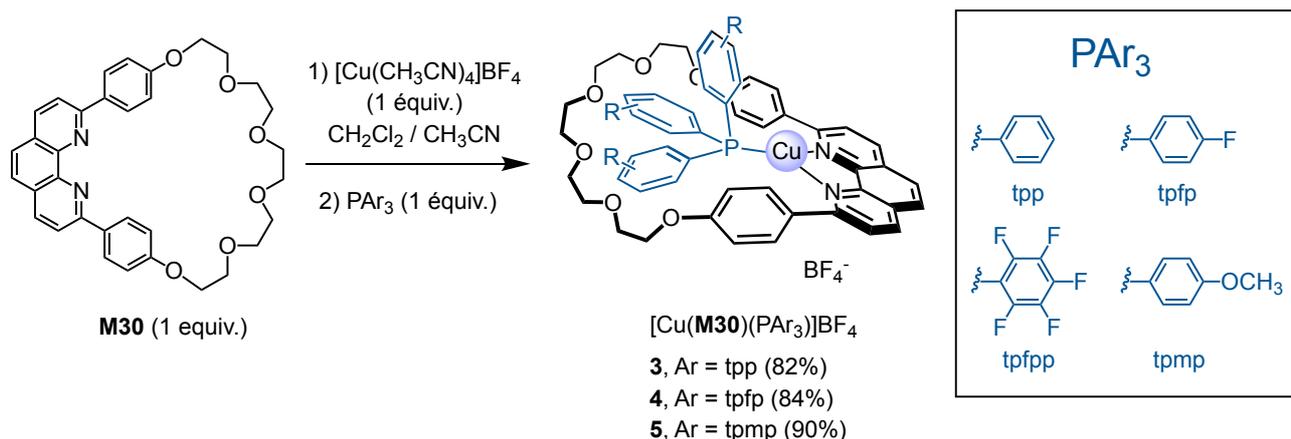
**Fig 2.** Spectres RMN  $^1\text{H}$  des mélanges réactionnels obtenus en mélangeant  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4$  (1 équiv.), de la triphénylphosphine (2 équiv.) et un ligand à base de phénanthroline (1 équiv.) (**L** : spectre du bas ; **m30** : spectre au centre ; **M30** : spectre du haut)



**Fig 3.** Structure par diffraction des rayons X du complexe  $[\text{Cu}(\mathbf{m30})(\text{PPh}_3)_2]^+$  (**m30** : gris, N : violet,  $\text{PAr}_3$  : bleu ciel, Cu : orange) et sphères de coordination autour l'atome de cuivre(I). Longueurs (Å) et angles de liaisons ( $^\circ$ ) importants pour le complexe  $[\text{Cu}(\mathbf{m30})(\text{PPh}_3)_2]^+$  : Cu(1)-N(1) : 2,0883(11), Cu(1)-N(2) : 2,1214(11), Cu(1)-P(1) : 2,2809(4), Cu(1)-P(2) : 2,2743(4), N(1)-Cu(1)-N(2) : 81,01(4), N(1)-Cu(1)-P(1) : 113,69(3), N(1)-Cu(1)-P(2) : 107,12(3), N(2)-Cu(1)-P(1) : 105,27(3), N(2)-Cu(1)-P(2) : 108,49(3), P(1)-Cu(1)-P(2) : 130,034(13).

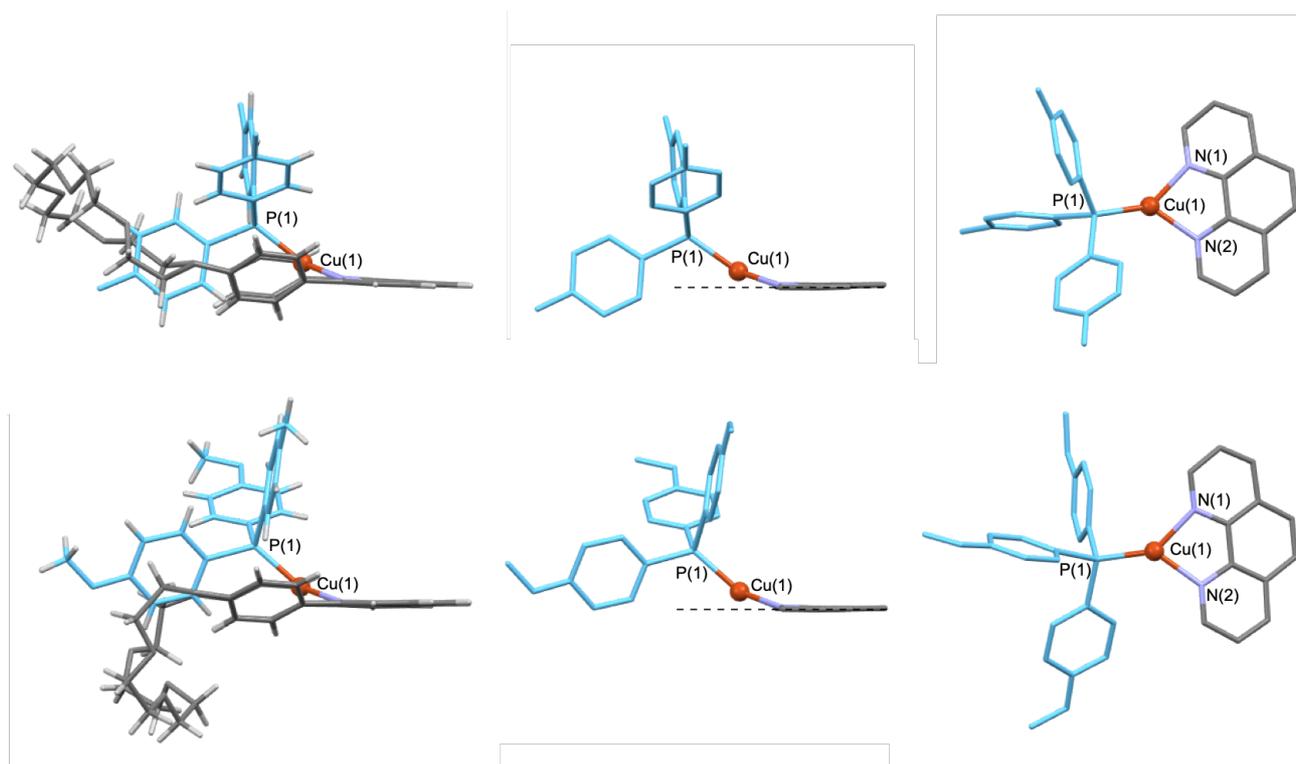
## II. 2. 2. Synthèse des complexes de cuivre trigonaux

Sur la base de ces résultats, nous avons préparé une série de complexes de cuivre trigonaux avec différentes triarylphosphines.  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4$  et la monophosphine sont ajoutés à une solution de **M30** dans un mélange d'acétonitrile et de dichlorométhane (3/7). Après 1 h, le solvant est évaporé et le mélange réactionnel analysé par RMN  $^1\text{H}$ . Dans le cas de la tris(pentafluorophényl)phosphine, cette monophosphine incorporant des groupements aryle électro-déficients est non coordinante vis-à-vis du cuivre(I). L'acétonitrile intervient donc dans la coordination du cuivre(I) et conduit au complexe trigonal  $[\text{Cu}(\text{M30})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ . Dans les autres cas, l'analyse RMN relève la formation quasi quantitative d'un produit majoritaire.



**Schéma 2.** Synthèse des complexes de cuivre trigonaux avec différents triarylphosphines

Ces complexes ont été purifiés par recristallisation dans le dichlorométhane par diffusion de vapeurs de diéthyléther. Les structures radiocristallographiques des complexes  $[\text{Cu}(\text{M30})(\text{PAr}_3)]\text{BF}_4$  incorporant la tris(*p*-fluorophényl)phosphine (tpfp) et la tris(*p*-méthoxyphényl)phosphine (tpmp) ont ainsi été établies.



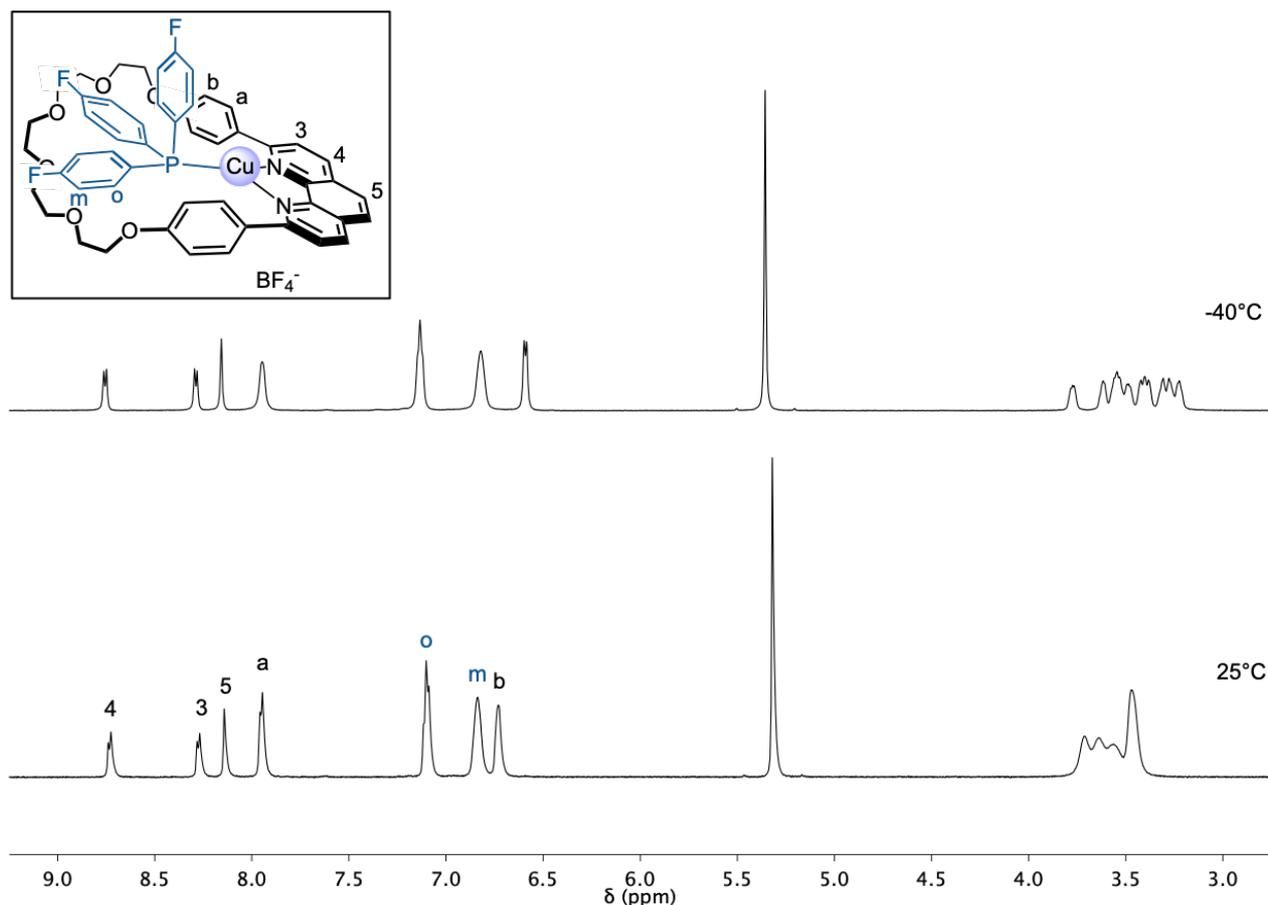
**Fig 4.** Structures par diffraction des rayons X des complexes **4** et **5** (**M30** : gris, N : violet,  $\text{PAr}_3$  : bleu ciel, Cu : orange) et sphères de coordination autour l'atome de cuivre(I). Longueurs (Å) et angles de liaisons (°) importants pour le complexe **4** : Cu(1)-N(1) : 2,040(2), Cu(1)-N(2) : 2,051(2), Cu(1)-P(1) : 2,175(1), N(1)-Cu(1)-N(2) : 81,66(9), N(1)-Cu(1)-P(1) : 141,06(7), N(2)-Cu(1)-P(1) : 132,05(7); pour le complexe **5** : Cu(1)-N(1) : 2,052(3), Cu(1)-N(2) : 2,055(3), Cu(1)-P(1) : 2,1764(9), N(1)-Cu(1)-N(2) : 82,14(11), N(1)-Cu(1)-P(1) : 137,45(8), N(2)-Cu(1)-P(1) : 132,02(8).

La coordination du cuivre(I) est de forme trigonale déformée. Plus courtes que celles observés dans des complexes tétraédriques, les longueurs de liaisons sont de 2.04-2.06 Å (Cu-N) et 2.17-2.18 Å (Cu-P). La somme des angles de liaisons N(1)-Cu-N(2), N(1)-Cu-P(1) et N(2)-Cu-P(1) est respectivement de  $354.77^\circ$  (tpfp) et de  $351.61^\circ$  (tpmp), ce qui reflète la distortion de la coordination trigonale de l'atome de cuivre(I). De plus, ces complexes possèdent des interactions intermoléculaire  $\pi$ - $\pi$  et CH- $\pi$  à l'état solide. L'analyse des structures par diffraction aux RX des monocristaux de ces complexes révèle qu'il existe des interactions  $\pi$ - $\pi$  entre le groupement phényle de la monophosphine et le substituant aryle en position 2 de la phénanthroline mais aussi des interactions CH- $\pi$  entre l'autre groupement phényle de la monophosphine et le substituant aryle en position 9 de la phénanthroline.

Dans le cas de la tris(*p*-fluorophényl)phosphine, l'analyse de la structure moléculaire montre qu'il y a un enfilage partiel de la triarylphosphine à travers le macrocycle **M30**. Un groupement phényle du ligand  $\text{PAr}_3$  est inclus dans la cavité du macrocyle tandis que les deux autres se trouvent à l'extérieur. Avec des substituants plus encombrés en position para, comme dans le cas de la tris(*p*-méthoxyphényl)phosphine, le macrocyle **M30** est complètement replié sur lui-même et les trois sous-unités phényle sont situées sur un même côté du plan moyen du macrocyle. La géométrie de coordination trigonale déformée a été également confirmée par la position de l'atome de cuivre(I) par rapport au plan moyen du macrocyle **M30**. L'atome de cuivre (I) sort du plan moyen du macrocyle de 1.807 Å (pour le tpfp) et de 2.005 Å (pour le tpmp) respectivement.

## II. Complexes mononucléaires trigonaux de type $[\text{Cu}(\text{NN})\text{P}]^+$ comprenant une phénanthroline macrocyclique

Ces complexes ont été caractérisés en solution par spectroscopie RMN. Ces spectres indiquent la présence d'une espèce unique, à savoir un complexe de cuivre(I) de stœchiométrie phénanthroline/monophosphine 1:1. Des spectres RMN ont aussi été mesurés à différentes températures. Dans le cas du **4** (composé **4**), les spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$  ne montrent pas de changements importants en fonction de la température. En solution, les trois groupements phényles de la monophosphine peuvent échanger rapidement leurs positions quel que soit la température. Par conséquent, les trois groupements phényles apparaissent comme équivalents en RMN. Le macrocycle doit probablement se replier pour que le phényle localisé dans le macrocycle puisse échanger sa position avec les deux autres situés d'un côté de la phénanthroline. Des résultats identiques ont été obtenus pour  $[\text{Cu}(\mathbf{M30})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$  (**3**).

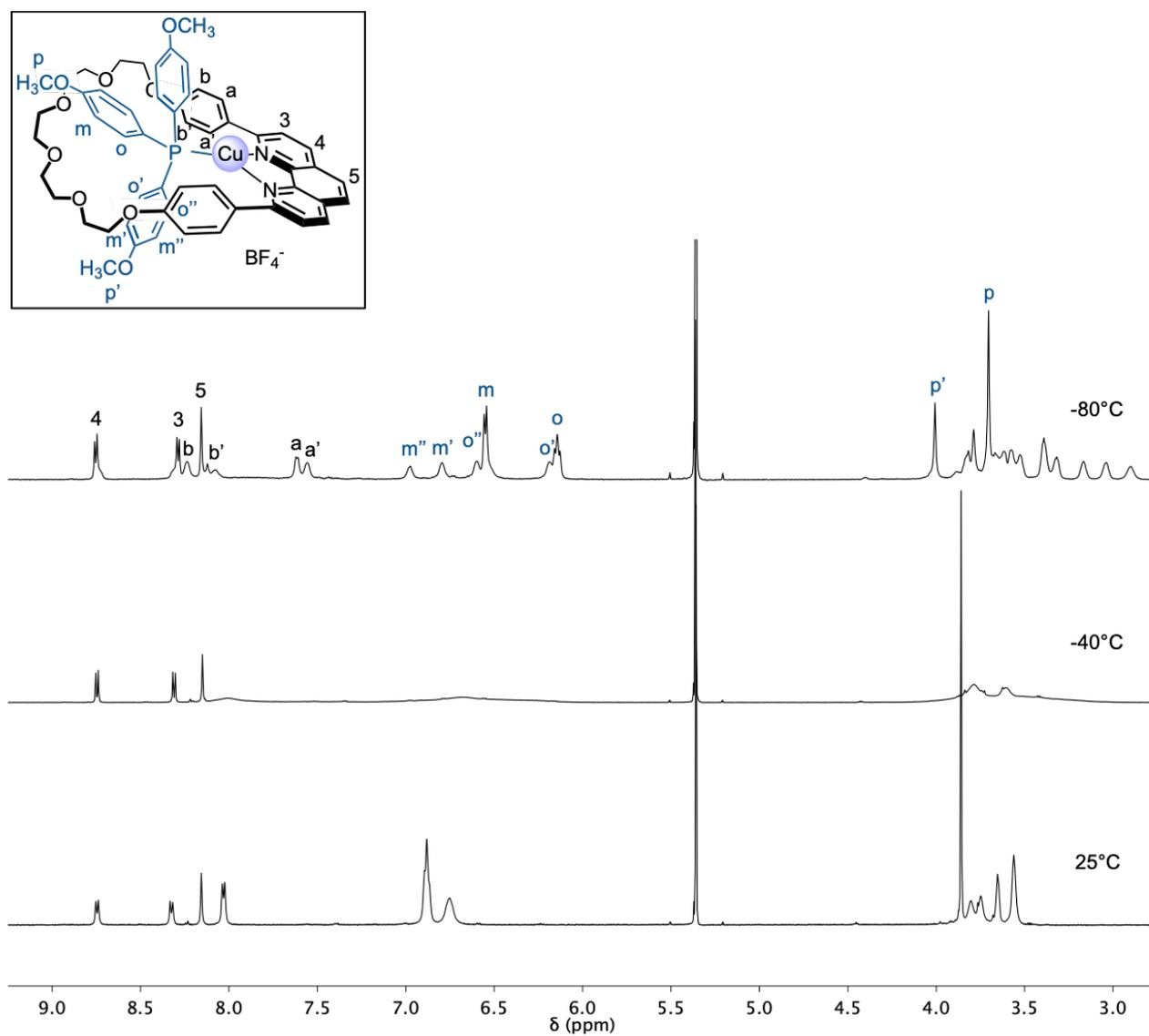


**Fig 5.** Spectres RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) du composé **4** mesurés à différentes températures.

Pour le **5** (composé **5**), le spectre RMN  $^1\text{H}$  enregistré à température ambiante montre que les trois groupements aromatiques de la phosphine sont équivalents. Ils échantonnent donc leur position plus vite que le temps de mesure RMN. En refroidissant, cet échange devient lent à l'échelle de temps de la RMN  $^1\text{H}$  et deux ensembles de signaux sont observés pour les groupements phényle de la monophosphine. Un premier système de spin est observé pour les deux groupements anisyle équivalents localisés à l'extérieur du macrocycle. Le second système de spin correspondant au groupement anisyle localisé dans le macrocycle est plus complexe puisque les protons sont diastérotopes montrant qu'ils n'échantonnent plus leurs positions par rotation autour de la liaison P-C. Le complexe **5** adopte une conformation de symétrie  $C_s$ . La présence du groupement anisyle au sein du **M30** bloque également la rotation des groupements aromatiques de la phénanthroline, en effet ceux-ci donnent lieu à 4 signaux ( $a/a'$  et  $b/b'$ ). Ces observations sont en accord avec la structure RX de **5**, il est cependant difficile de dire si le macrocycle est replié à basse température ou s'il est déplié comme dans le cas de **4**.

## II. Complexes mononucléaires trigonaux de type $[\text{Cu}(\text{NN})\text{P}]^+$ comprenant une phénanthroline macrocyclique

Visiblement, ces deux conformères ne sont pas observés et le groupement OMe n'est pas assez volumineux pour empêcher les mouvements de la chaîne pentaéthylène glycol du **M30**.



**Fig 6.** Spectres RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) du composé **5** mesurée à différentes températures.

### II. 2. 3. Synthèse du [2]rotaxane

Afin d'empêcher les échanges de conformation au sein de cette famille de complexes trigonaux de cuivre(I), nous avons envisagé de synthétiser un [2]rotaxane.

Le mot "rotaxane" est dérivé des mots latins rota (roue) and axis (axe).<sup>14,15</sup> Dans le cas le plus simple, le rotaxane est constitué par un fragment linéaire (appelé « axe ») sur lequel est enfilé un macrocycle. L'axe contient des groupements encombrants à ses extrémités (appelés « bouchons ») qui empêchent la dissociation des deux composants du rotaxane. Les précurseurs du rotaxane, i.e complexe d'inclusion en absence des groupements encombrants aux bouts des axes, sont appelés des "pseudorotaxanes".

Les complexes de type rotaxane seraient plus stables que leurs analogues acycliques puisque les molécules entrelacées empêchent leurs sous-unités de se dissocier totalement et sont ainsi capable d'inhiber la décomposition du complexe  $[\text{Cu}(\text{M30})(\text{PAR}_3)]^+$ . De plus, l'ion métallique se trouve souvent dans un milieu hautement rigide et confinant, ce qui permet de moduler ses propriétés d'oxydo-réduction en stabilisant les états de faible oxydation et en empêchant l'accès à un état d'oxydation plus élevé.<sup>16</sup>

Les stratégies de synthèse des rotaxanes sont bien développées. Depuis la première synthèse basée sur une méthode statistique en 1967 par le groupe de Harrison,<sup>17</sup> d'autres méthodes de synthèse plus efficaces ont été réalisées en préorganisant les composants par des interactions non covalentes (interactions de type  $\pi$ - $\pi$  stacking,<sup>18</sup> liaisons hydrogène,<sup>19</sup> interactions hydrophobes,<sup>20</sup> interactions métal-ligand<sup>21</sup> ou interactions ioniques<sup>22</sup>). Cette préorganisation tridimensionnelle des composants organiques est appelée "l'effet template".<sup>23</sup>

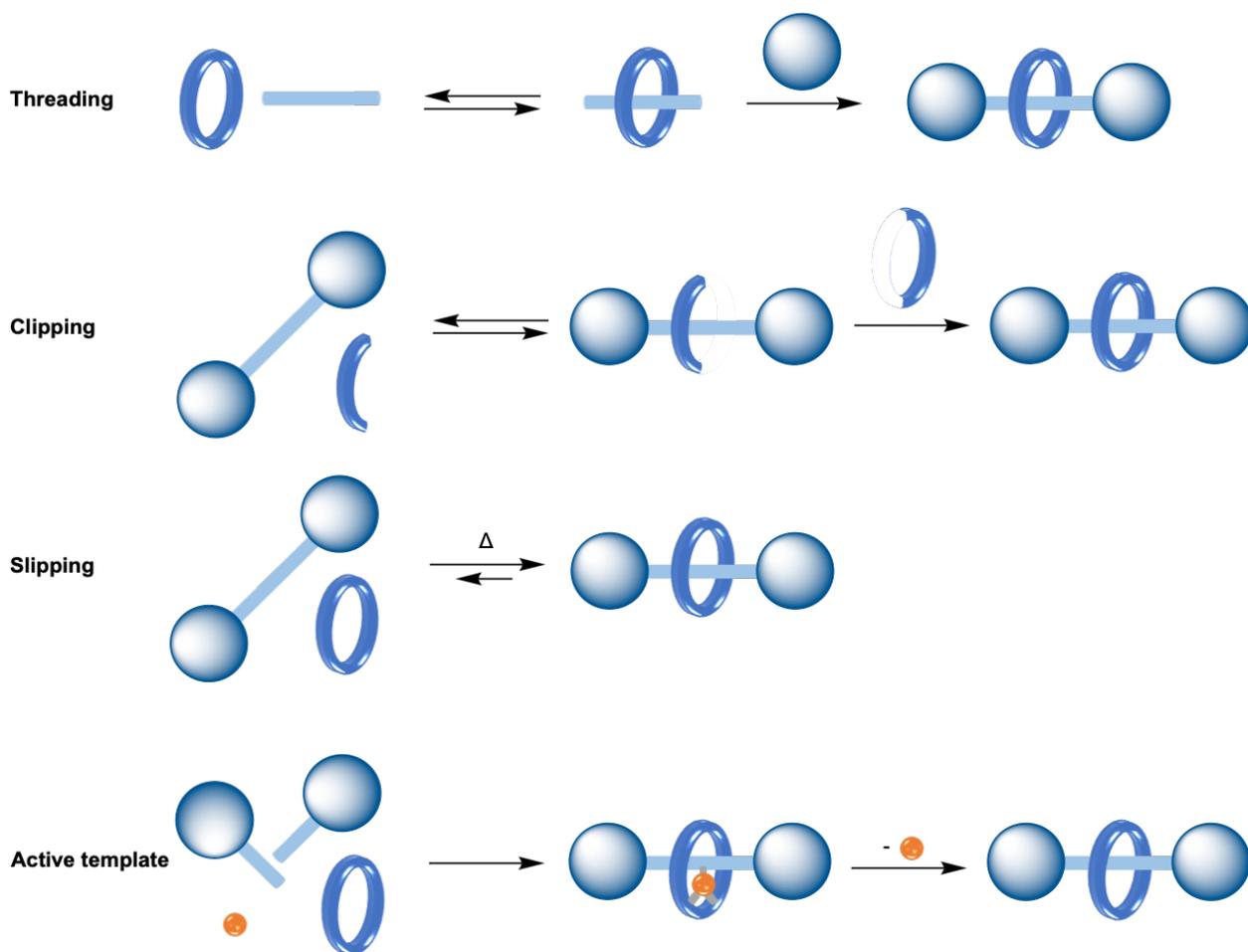
Quatre principales approches ont été utilisées pour préparer des rotaxanes, à savoir :

1/ **Threading** : Cette méthode consiste à attacher des bouchons aux deux extrémités de l'axe du pseudorotaxane pour le convertir en rotaxane.<sup>24</sup>

2/ **Clipping** : Cette méthode consiste à réaliser une réaction de cyclisation d'un macrocycle "ouvert" autour d'un axe portant des bouchons.<sup>25</sup>

3/ **Slipping** : Cette méthode consiste à favoriser l'enfilage de l'axe avec des bouchons de taille appropriés à travers le macrocyle à haute température. À température ambiante, l'axe et le macrocyle ne peuvent plus se dissocier et le rotaxane se forme.<sup>26</sup>

4/ **Active template** : Cette méthode consiste à mettre en jeu un métal de transition complexé à un macrocyle et qui catalyse la formation de liaisons covalentes afin de former le rotaxane.<sup>27</sup>



**Fig 7.** Différentes stratégies développées pour la préparation des rotaxanes.

Comme les complexes  $[\text{Cu}(\text{M30})(\text{PAr}_3)]^+$  peuvent adopter une conformation de type pseudorotaxane, il suffit alors d'attacher des bouchons auxiliaires sur la monophosphine afin de former le [2]rotaxane désiré. Nous avons ainsi envisagé de préparer le [2]rotaxane par la stratégie "threading".

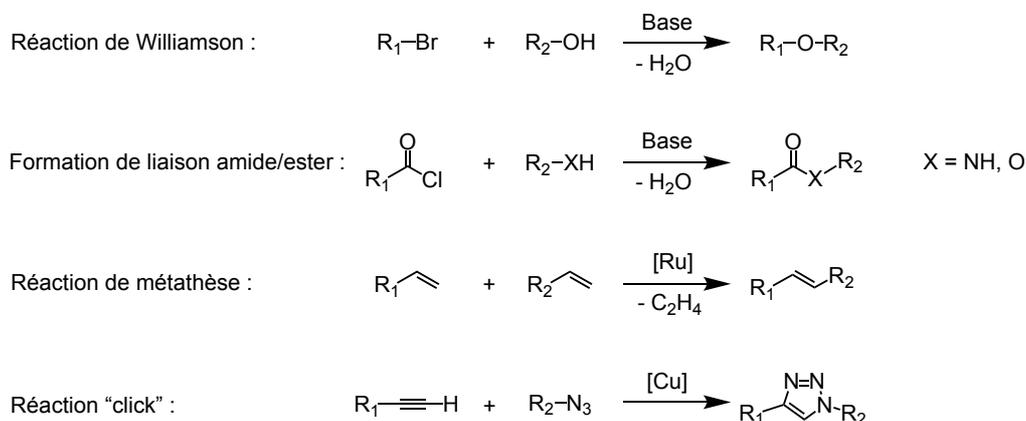
Le deuxième paramètre important est le choix de la réaction pour introduire les bouchons. Cette réaction est souvent l'étape limitante pour l'obtention de rotaxanes avec des rendements satisfaisants. Parmi plusieurs types de réaction permettant de former des rotaxanes, les conditions réactionnelles les plus utilisées sont des réactions de Williamson qui conduisent à des éthers ou des condensations qui permettent de former des esters ou des amides.<sup>14</sup> Ces réactions ont lieu en présence de nucléophiles dans un solvant coordonnant et génèrent des sous-produits (eau ou anion halogénure). Par conséquent, ces réactions donnent généralement de faibles rendements car ces conditions réactionnelles déstabilisent le complexe de cuivre intermédiaire.

Au contraire, la réaction de métathèse croisée permet d'obtenir les rotaxanes avec un rendement nettement plus élevé.<sup>28-31</sup> La réaction peut être mise en œuvre dans un solvant non coordonnant, apolaire de manière à favoriser l'interaction non covalente entre le macrocycle et l'axe. De plus, cette réaction est particulièrement facile à mettre en œuvre, rapide, efficace et compatible avec de nombreux groupements fonctionnels. En effet, la réaction de métathèse des oléfines a été utilisée pour générer presque quantitativement des rotaxanes dans plusieurs cas. Cependant, cette réaction est incompatible avec les phosphines libres,<sup>32-34</sup> la phosphine qui est un bien meilleur ligand donneur d'électrons que l'oléfine se liant au catalyseur et le désactivant. Dans notre cas, le complexe de cuivre(I) est cinétiquement instable et en solution, la réaction d'échange de ligand génère une

## II. Complexes mononucléaires trigonaux de type $[\text{Cu}(\text{NN})\text{P}]^+$ comprenant une phénanthroline macrocyclique

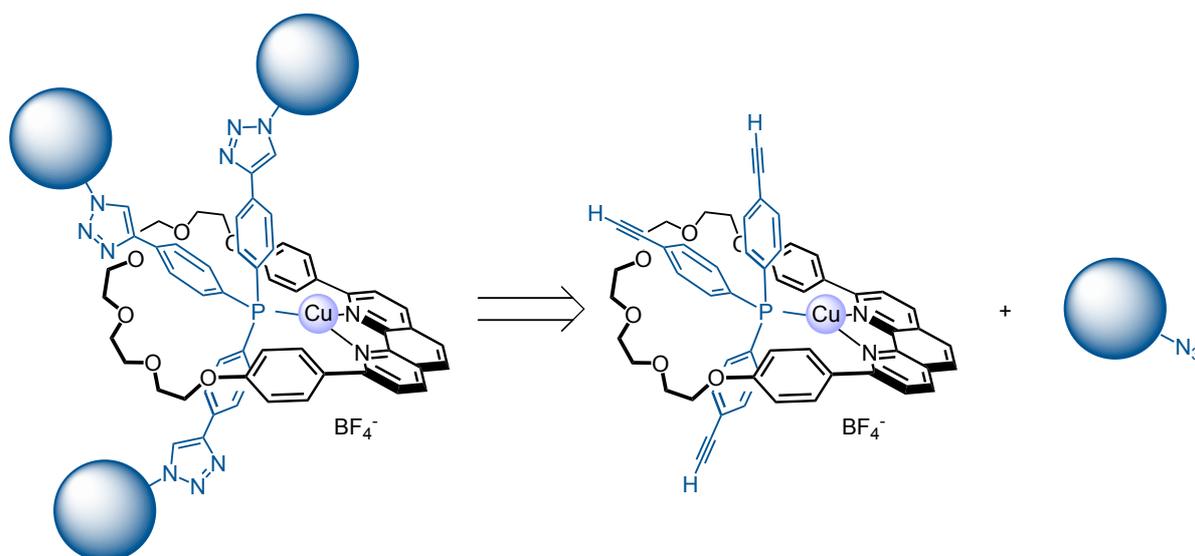
quantité catalytique de phosphine suffisante pour désactiver le catalyseur. Il a donc fallu trouver un autre type de réaction pour introduire les bouchons.

La réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire catalysée au cuivre(I) entre un azoture et un alcyne (CuAAC) est aussi connue pour être une des méthodes les plus efficaces pour préparer des rotaxanes avec des rendements élevés.<sup>35-37</sup>



**Fig 8.** Les réactions les plus utilisées pour introduire les bouchons afin de former des rotaxanes.

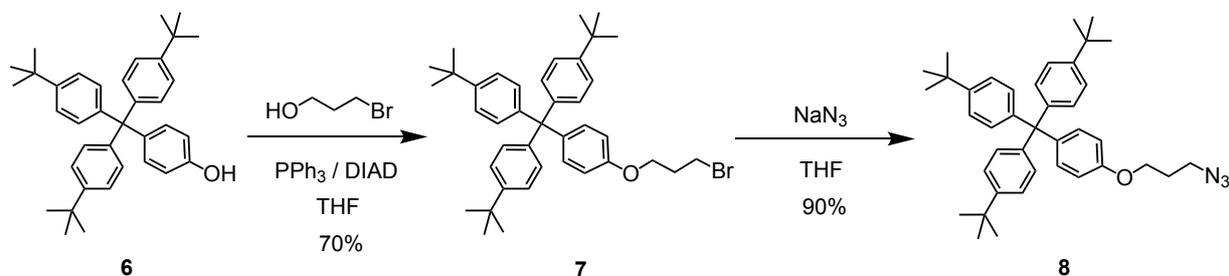
L'approche envisagée a donc été d'utiliser la réaction "click" pour préparer la monophosphine stériquement encombrée. Deux possibilités se sont offertes à nous : synthétiser une monophosphine portant des fonctions alcyne en position para et les bouchons portant une fonction azoture, ou une monophosphine comportant des fonctions azoture en position para et des bouchons comportant une fonction alcyne. Cependant, la présence des fonctions azotures en position para conduit à un produit instable qui est souvent utilisé *in situ*.<sup>38</sup> Par conséquent, la première approche a été retenue.



**Fig 9.** Schéma rétrosynthétique possible pour synthétiser le [2]rotaxane.

### Synthèse du bouchon

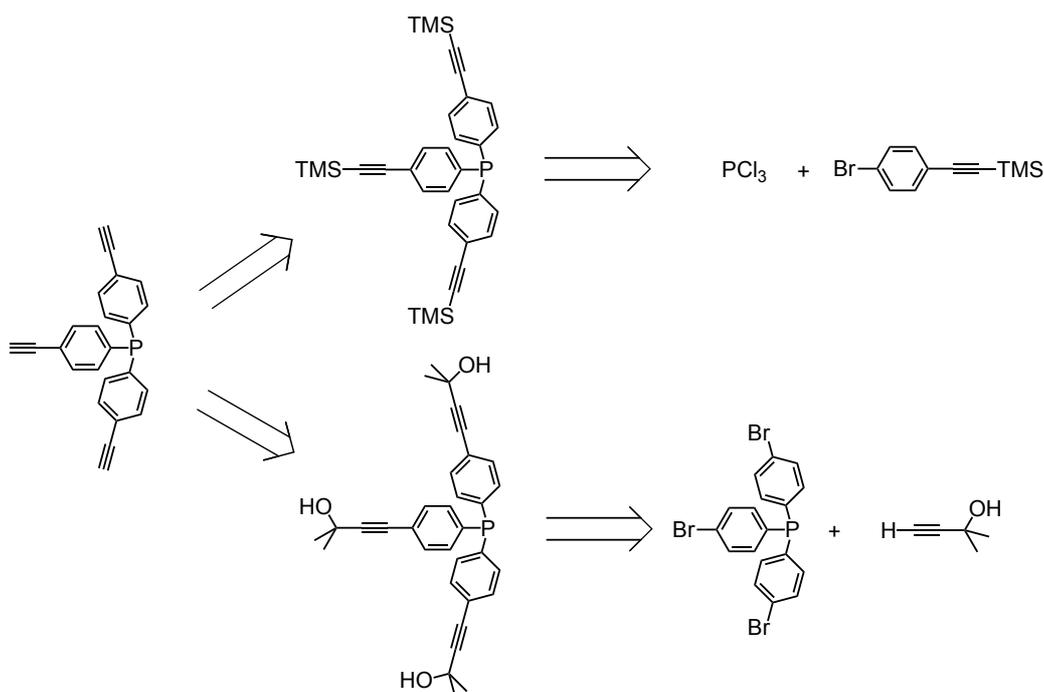
Le bouchon comportant une fonction azoture **8** a été préparé selon une procédure décrite dans la littérature (schéma 3).<sup>39</sup> La synthèse commence par l'introduction d'une chaîne alkyle sur les groupements type trityle substitués **6** selon les conditions de réaction de Mitsunobu. Le bouchon bromé **7** est obtenu avec un rendement de 70%. Ce dernier est ensuite transformé en azoture avec un rendement de 90%.



**Schéma 3.** Synthèse d'un bouchon de type trityl **8** comportant la fonction azoture.

### Synthèse du triarylphosphine comportant les fonctions alcynes terminales

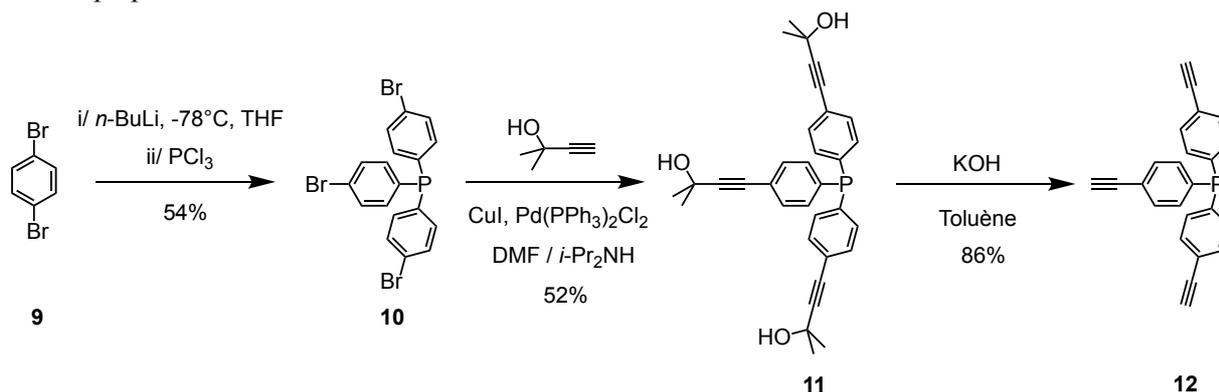
Pour synthétiser le composé monophosphine désiré possédant les fonctions alcyne terminales, deux voies de synthèse ont été considérées (Figure 10). La première consiste à faire réagir un dérivé lithié obtenu à partir du 1-bromo-4-(triméthylsilyléthynyl)benzène avec du trichlorure de phosphore.<sup>40</sup> La deuxième consiste à protéger les fonctions alcyne par l'alcool propargylique avant de les greffer sur les groupements phényle du phosphore.<sup>41</sup> L'utilisation de groupements protecteurs de type alcool propargylique au lieu de groupements alkylsilyle permet une déprotection dans des conditions plus douces, tout en limitant la formation des oxydes de phosphine. De plus, la présence des fonctions alcools polaires facilite la purification en vue d'une séparation par chromatographie sur gel de silice des différents produits. Pour ces raisons, la seconde voie de synthèse a été privilégiée.



**Fig 10.** Schéma rétrosynthétique pour préparer la triarylphosphine possédant les fonctions alcynes terminales.

La première étape commence par un échange lithium-halogène par réaction entre le 1,4-dibromo-benzène **9** et le *n*-BuLi suivi de la réaction avec le  $\text{PCl}_3$  pour obtenir la triarylphosphine bromée **10** avec un rendement de 54%. Ce composé est ensuite couplé au diméthyléthynylcarbinol commercial par une réaction de Sonogashira pour obtenir le dérivé d'alcool propargylique **11** correspondant avec un rendement de 52%.

Les dérivés d'alcool propargylique sont des précurseurs bien connus d'alcynes terminales. Dans les conditions d'une réaction rétro-Favorski, en présence d'hydroxide de potassium (KOH) comme base dans le toluène, le composé **11** a été converti en triarylphosphine désirée **12** avec un rendement de 86%. Ces phosphines sont réactives et se décomposent lentement. Ce produit doit donc être utilisé le plus rapidement possible une fois qu'il a été préparé.



**Schéma 4.** Synthèse de la triarylphosphine **12** comportant les fonctions alcyne terminales.

### Synthèse du [2]rotaxane

La triarylphosphine synthétisée a été utilisée pour la formation du pseudorotaxane avec le ligand **M30**. Pour cela,  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4$  et la monophosphine sont ajoutés à une solution de **M30** dans un mélange d'acétonitrile et de dichlorométhane (3/7). Le complexe **13** a été obtenu avec un rendement de 93%. Sa caractérisation par RMN du  $^1\text{H}$  a été difficile. Le spectre enregistré à température ambiante présente des signaux larges. Comme dans le cas du composé **5**, le spectre s'affine en refroidissant mais la situation devient plus complexe en raison d'un échange lent entre deux conformères (Figure 11).

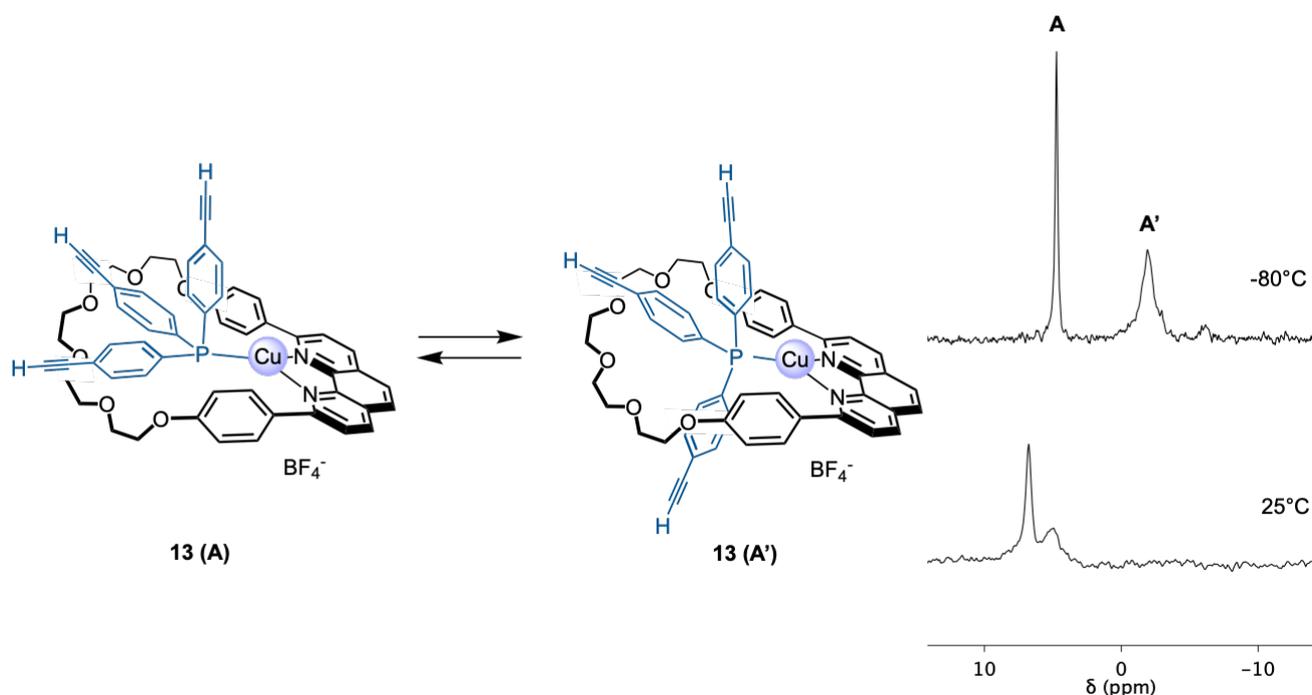
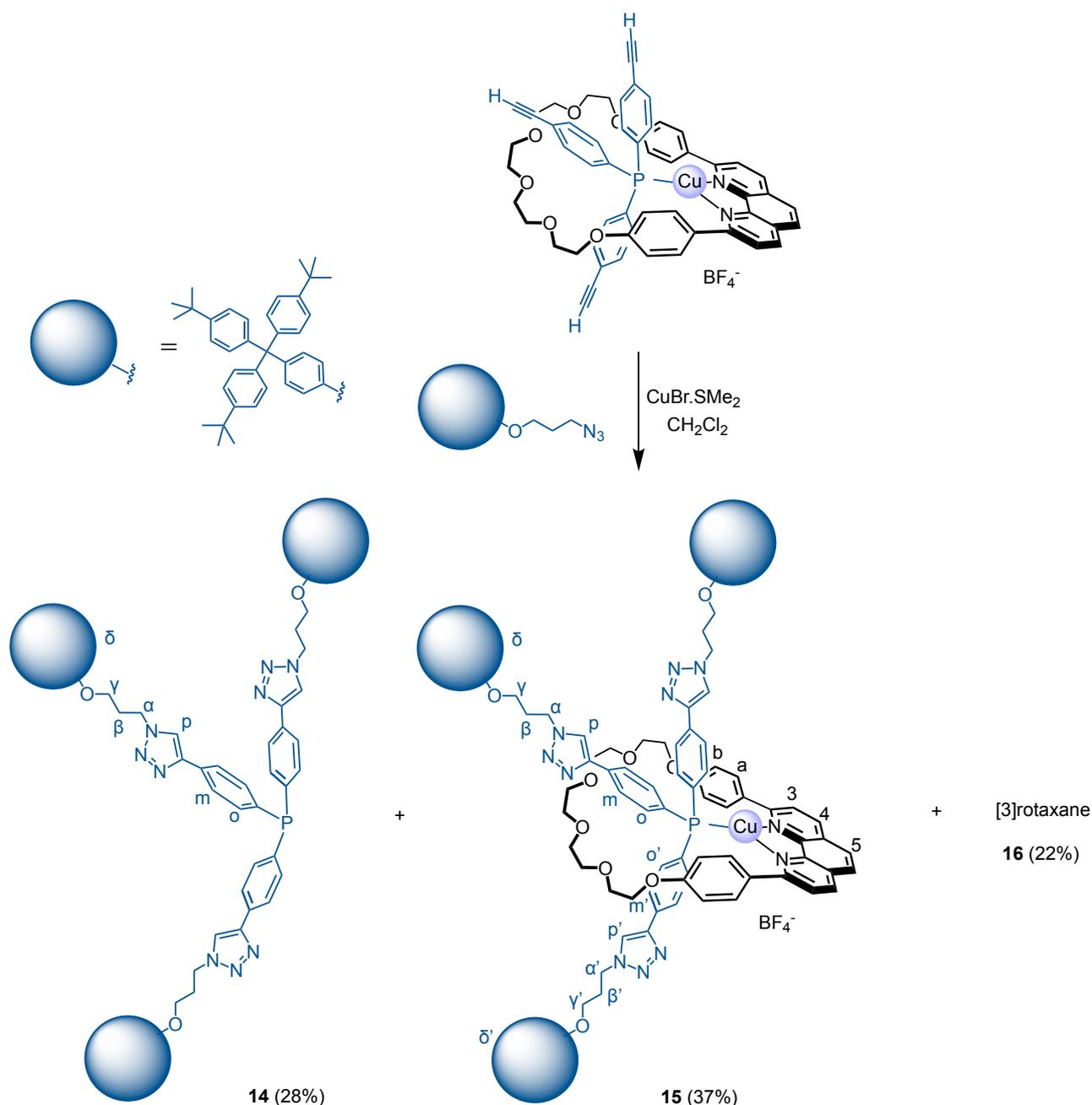


Fig 11. Spectres RMN  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) du composé **13** mesurée à différentes températures.

Le pseudorotaxane **13** est ensuite mis à réagir avec le bouchon dans les conditions d'une réaction "click". La première tentative pour synthétiser le [2]rotaxane a été effectuée en présence d'une quantité catalytique de  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4$  à température ambiante pendant 2 jours. Ces conditions ont été utilisées avec succès pour préparer plusieurs rotaxanes à base du Cu(I) par l'approche threading.<sup>42-45</sup> Cependant, la réaction "click" n'a pas eu lieu dans ces conditions. Il semble que la gêne stérique induite par le macrocycle sur les triples liaisons est nuisible à la formation des triazoles et donc du [2]rotaxane désiré.

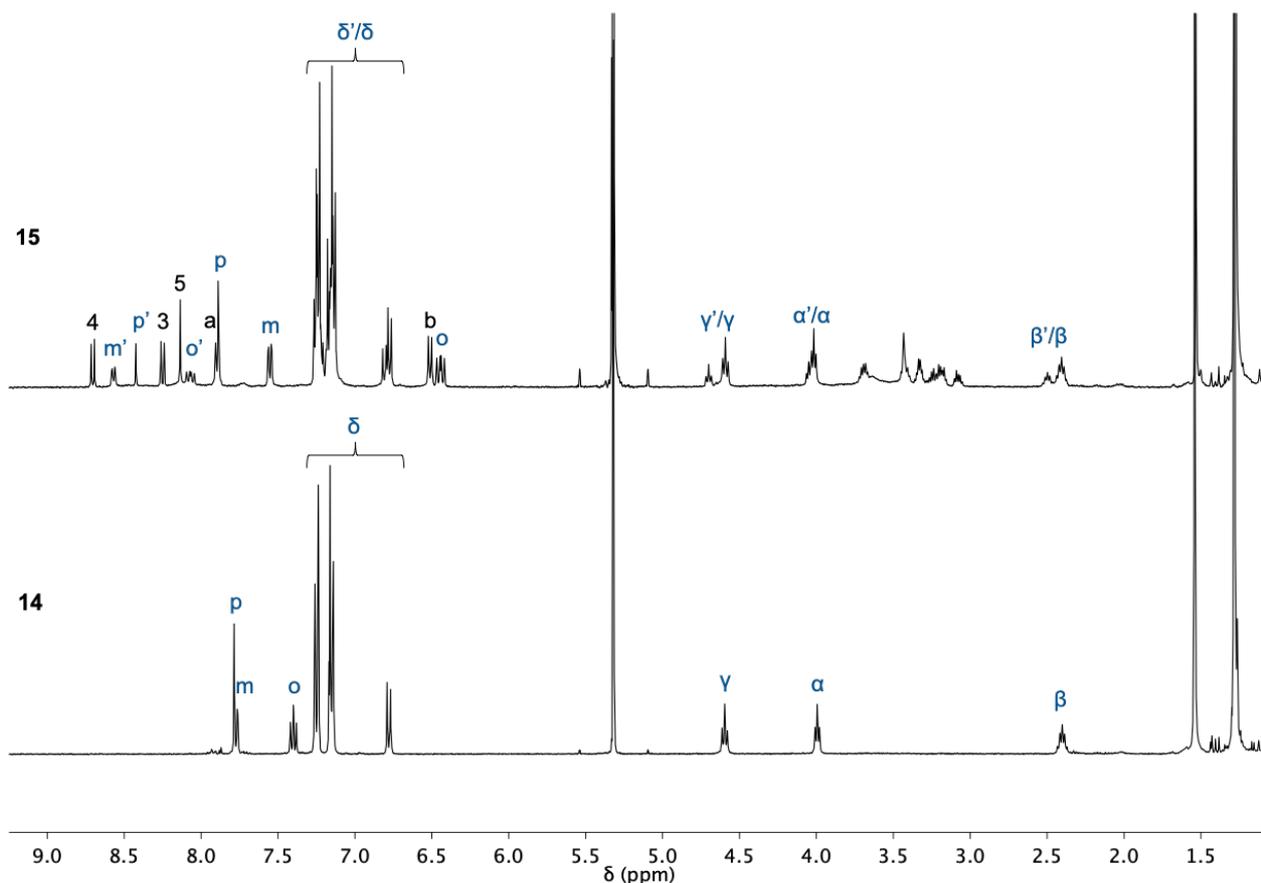
Le complexe  $\text{Cu}(\text{DMS})\text{Br}$  commercial présente une bonne activité catalytique pour la réaction "click" par rapport à son analogue  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4$ .<sup>46,47</sup> En utilisant ce catalyseur, le rotaxane **15** a été obtenu avec un bon rendement de 37%. Le "dumbbell" **14**, c'est à dire l'axe sans macrocycle comportant des groupements encombrants à ses extrémités, est obtenu avec un rendement de 28%. Ce sous-produit peut provenir d'une décoordination de la phosphine ou de la réaction avec le conformère A. De manière surprenante, le [3]rotaxane **16** comportant un axe et deux macrocycles **M30** est aussi obtenu avec un rendement de 22%. La formation du [3]rotaxane conduit à deux isomères possibles : deux macrocycles sur la même branche de la monophosphine ou deux macrocycles sur deux branches différentes. Ces isomères ne peuvent pas être séparés par chromatographie. L'analyse par spectrométrie de masse confirme la formation de [3]rotaxanes ( $m/z = 1677,352$   $[M]^{2+}$ , calcd. pour  $\text{C}_{212}\text{H}_{230}\text{N}_{13}\text{O}_{15}\text{Cu}_2$ ). Il est à noter que toutes les fonctions alcynes sont transformées en triazole et ainsi un catalyseur efficace tels que  $\text{Cu}(\text{DMS})\text{Br}$  est nécessaire pour que la réaction ait lieu.



**Schéma 5.** Synthèse [2]rotaxane **15** avec les sous-produits : le "dumbbell" **14** et le [3]rotaxane **16**.

La formation du [3]rotaxane signifie que la réaction conduisant au [2]rotaxane est vraisemblablement de type "active template" et non "threading". Due à la labilité des complexes de Cu(I), le ligand monophosphine du complexe de cuivre (I) trigonal peut être décomplexé. La réaction "click" catalysée par le cuivre(I) a lieu dans la cavité du macrocycle **M30**, ce qui permet l'enfilage d'un axe dans le macrocycle en même temps que la formation du triazole. L'utilisation de la réaction "click" ne permet pas d'obtenir exclusivement le [2]rotaxane. Il faudra donc utiliser les réactions non catalysées au cuivre pour optimiser la formation de ce type de rotaxanes.

Le “dumbbell” **14** et le [2]rotaxane **15** ont été caractérisés par spectrométrie de masse, spectroscopies RMN 1D et 2D. Le spectre RMN du proton est représentée dans la figure 12.



**Fig 12.** Spectres RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) du dumbbell **14** et du [2]rotaxane **15**.

Il est important de noter que les trois substituants de l'atome de phosphore sont équivalents chimiquement dans le cas du “dumbbell”. Cependant, ils sont non-équivalents chimiquement dans le cas du [2]rotaxane car l'un se situe d'un côté du macrocycle et les deux autres de l'autre côté du macrocycle. Les deux substituants non enfilés dans le macrocycle se trouvent dans le cône de blindage des phényles du macrocycle **M30**. En effet, un fort blindage des protons des deux phényles lié au phosphore et des deux triazoles a été observé. Cette observation a été confirmée par spectroscopie RMN NOESY du [2]rotaxane. Une corrélation spatiale entre les protons aromatiques de la triarylphosphine et les protons des phényles du macrocycle **M30** a été détectée. Ceci ne peut s'expliquer que par la proximité spatiale de ces deux fragments dans le [2]rotaxane proposée.

L'axe du [2]rotaxane possède deux types de groupements coordinants : la monophosphine et les triazoles. Différents modes de coordination de l'axe au cuivre(I) peuvent être envisagés. Cependant, le phénomène de coordination dynamique liée à la présence des triazoles n'a pas été observé dans le cas du [2]rotaxane **14**. Ceci peut s'expliquer par la coordination forte du phosphore au cuivre (I) et la présence d'un espaceur aromatique rigide entre ces deux groupements coordinants. La structure du [2]rotaxane est donc maintenue.

Finalement, afin de confirmer le caractère enfilé du [2]rotaxane **15**, celui-ci a été démétallé à l'aide de cyanure de potassium selon des conditions usuelles. Cependant, du fait de l'instabilité de la monophosphine, le [2]rotaxane s'est oxydé et a été caractérisé sous forme de l'oxyde de phosphine. Le [2]rotaxane démétallé oxydé **17** a été obtenu avec un rendement de 23%.

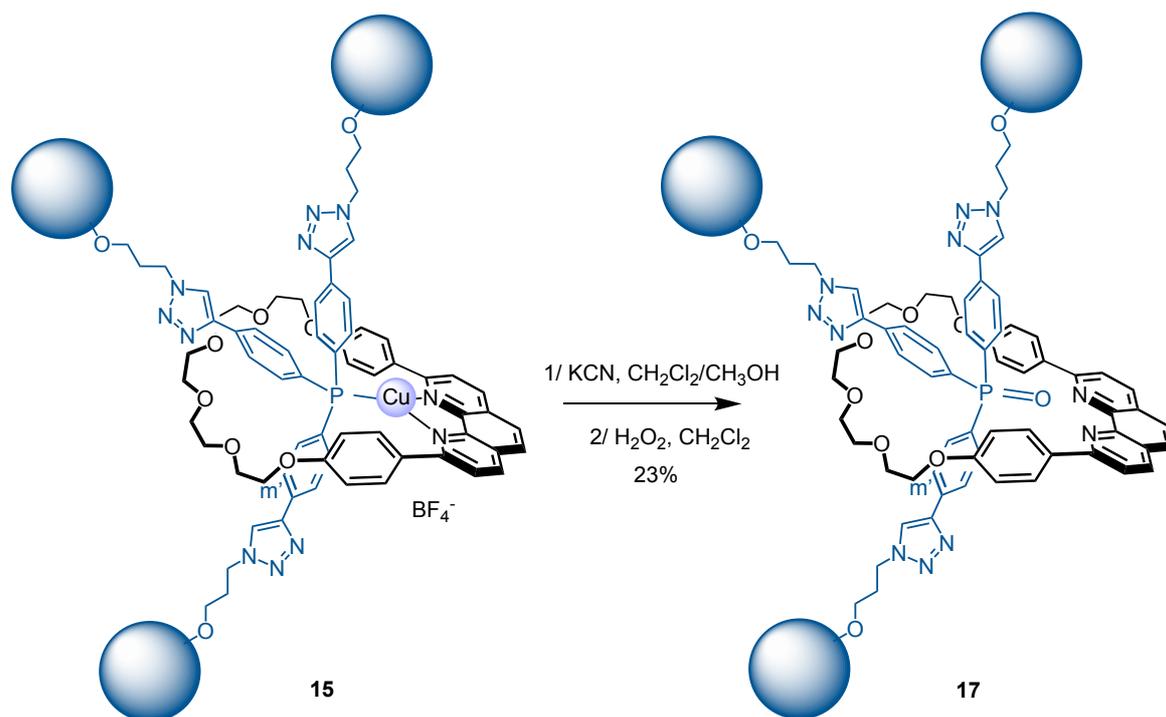


Schéma 6. Synthèse [2]rotaxane démétallé oxydé **17**.

Le [2]rotaxane **17** a été caractérisé par spectroscopie RMN. Comme dans le cas du métallo[2]rotaxane **15**, les substituants de l'atome de phosphore sont présents dans un rapport 2/1. Lorsque le [2]rotaxane est démétallé, les déplacements chimiques des signaux correspondant aux phényles lié au phosphore et des deux triazoles revient à une valeur habituelle. En l'absence de Cu(I), les substituants de l'axe sont libres de se déplacer et ne sont pas figés à l'intérieur du macrocycle. Finalement, la structure du [2]rotaxane démétallé a pu être confirmée par spectrométrie de masse ( $m/z$  : 2679,21  $[M + H]^+$ , calcd pour C<sub>178</sub>H<sub>197</sub>N<sub>11</sub>PO<sub>10</sub>).

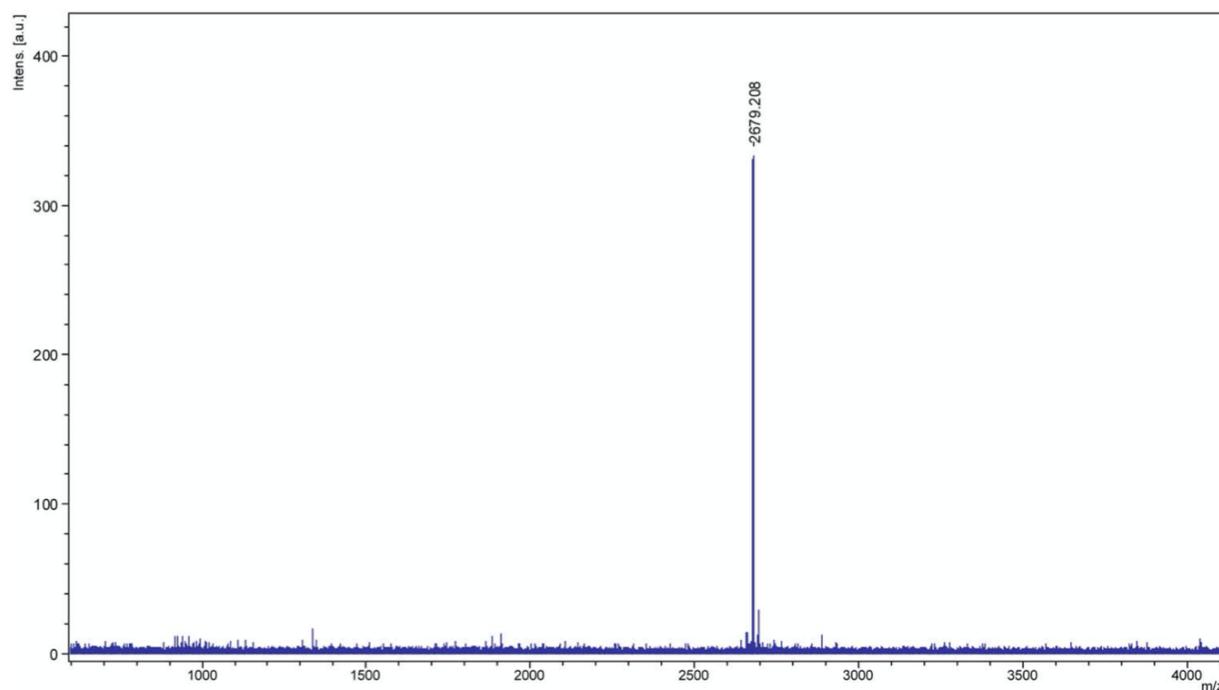


Fig 13. Spectre de masse (MALDI-TOF) du [2]rotaxane démétallé oxydé **17**.

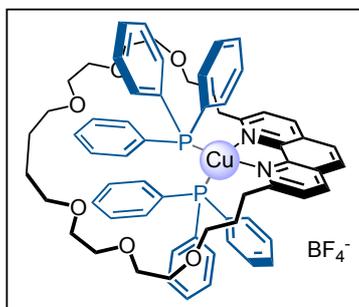
### II. 3. Conclusion

En conclusion, grâce à l'approche fondée sur la contrainte topologique, des complexes de cuivre(I) trigonaux comprenant une phénanthroline macrocyclique et une monotriarylphosphine ont pu être synthétisés. En utilisant un macrocycle incorporant la 2,9-diphényl-1,10-phénanthroline, la formation du complexe tétraédrique est défavorable et le principe d'«occupation maximale des sites de coordination» déplace l'équilibre vers la formation du complexe hétéroleptique  $[\text{Cu}(\text{M30})(\text{PAr}_3)]^+$ . Ces complexes de cuivre sont sous forme d'un pseudorotaxane lorsque les substituants sur les phénylènes de l'entité  $\text{PAr}_3$  sont petits. En présence de substituants de plus grandes tailles, ces complexes de cuivre épousent deux conformations différentes : l'une de type pseudorotaxane, l'autre avec le macrocycle replié et les trois sous-unités phényle situées sur un même côté du plan moyen du macrocycle. Afin de bloquer l'échange entre les deux conformères, le [2]rotaxane a été synthétisé à l'aide d'une réaction «click» (CuAAC). En présence de différents cations métalliques, ce ligand de type rotaxane incorporant deux entités coordinantes liées mécaniquement pourrait ainsi favoriser la formation de complexes ne pouvant exister avec leurs analogues acycliques. Dotés d'une géométrie originale, ces composés devraient présenter des propriétés électroniques intéressantes. Des études électrochimiques sont actuellement réalisées par le Docteur Béatrice Delavaux-Nicot (LCC Toulouse). Par ailleurs, les propriétés photophysiques sont en cours d'études au sein du laboratoire du Professeur Nicola Armaroli (ISOF, Bologne, Italie).

## II. 4. Partie expérimentale

Reagents were purchased as reagent grade and used without further purification. Compounds **1**, **6**, **7**, **8**, **10**, **11**, **12** were prepared according to previously reported procedures. Acetonitrile ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) was distilled over  $\text{CaH}_2$  under Ar. Dichloromethane ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) was distilled over  $\text{CaH}_2$  under Ar. Tetrahydrofuran (THF) was distilled over Na under Ar. All reactions were performed in standard glassware under an inert Ar atmosphere. Evaporation and concentration were done at water aspirator pressure and drying in vacuo at  $10^{-2}$  Torr. Column chromatography: silica gel 60 (230-400 mesh, 0.040-0.063 mm) was purchased from E. Merck. Thin Layer Chromatography (TLC) was performed on aluminum sheets coated with silica gel 60  $F_{254}$  purchased from E. Merck. IR spectra ( $\text{cm}^{-1}$ ) were recorded on a Perkin–Elmer Spectrum One Spectrophotometer. UV/Visible spectra were recorded on a Perkin-Elmer Lambda 35 UV/Vis Spectrometer. NMR spectra were recorded on a Bruker AVANCE I 300 or AVANCE III HD 400 or AVANCE III HD 500 with solvent peaks as reference at  $25^\circ\text{C}$ . The  $^1\text{H}$  signals were assigned by 2D experiments (COSY and NOESY). MALDI-TOF-MS were obtained on a Bruker AUTOFLEX MALDI/TOF mass spectrometer with a dithranol matrix. ESI-MS mass spectra were carried out on a Bruker MicroTOF spectrometer.

### $[\text{Cu}(\mathbf{m30})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$



A solution of **m30** (80 mg, 0.15 mmol) and  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4$  (47.8 mg, 0.15 mmol) in a 7/3  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$  mixture (10 mL) was stirred for 0.5 h, then triphenylphosphine (79.7 mg, 0.30 mmol) was added. After 1 h, the solvents were evaporated. Recrystallization by slow diffusion of  $\text{Et}_2\text{O}$  into a  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solution of the crude product gave  $[\text{Cu}(\mathbf{m30})(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$  (174 mg, 95%) as a yellow crystalline solid.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = 8.43 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 2H), 7.96 (s, 2 H), 7.67 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 2H), 7.39 (m, 6H), 7.27 (m, 24H), 3.36–3.12 (m, 20H), 3.06 (t,  $J$  = 5.8 Hz, 4H), 2.99 (t,  $J$  = 7.6 Hz, 4H), 1.62 (m, 4H), 1.41 (m, 4H) ppm;

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 162 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = 1.11 ppm;

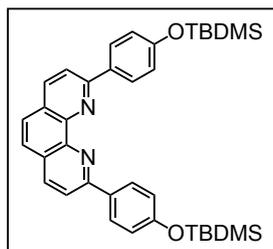
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 126 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = 163.4, 143.5, 138.7, 133.9 (d,  $J$  = 15.4 Hz), 130.6, 131.3, 129.3, 128.3, 126.5, 124.8, 71.3, 70.7, 70.6, 70.5, 70.1, 38.4, 29.4, 26.5 ppm;

ESI-MS: 1114.54 (2%,  $[\text{Cu}(\mathbf{m30})(\text{PPh}_3)_2 + \text{H}]^+$  calcd. for  $\text{C}_{66}\text{H}_{72}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2\text{Cu}$ ), 851.33 (14%,  $[\text{Cu}(\mathbf{m30})(\text{PPh}_3) + \text{H}]^+$  calcd. for  $\text{C}_{48}\text{H}_{57}\text{N}_2\text{O}_6\text{PCu}$ ), 638.23 (39%,  $[\mathbf{m30} + \text{Cu} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{O}]^+$  calcd for  $\text{C}_{31}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_8\text{Cu}$ ), 527.31 (100%,  $[\mathbf{m30} + \text{H}]^+$  calcd for  $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_6$ );

Elemental analysis calcd (%) for  $\text{C}_{66}\text{H}_{72}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2\text{CuBF}_4 \cdot 1/3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : C 64.78, H 5.96, N 2.28; found: C 64.85, H 5.99, N 2.15;

UV-vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 275 (55650).

### Compound 2



A mixture of 2,9-dibromo-1,10-phenanthroline (1.20 g, 3.55 mmol),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (3.76 g, 35.5 mmol) and boric acid (2.68 g, 10.65 mmol) was dissolved in a mixture of toluene (66 mL) and water (12 mL). The solution two-phase mixture was degassed and then  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (615 mg, 0.53 mmol) was rapidly added under a flow of argon. The mixture was heated at  $95^\circ\text{C}$  with vigorous stirring for 18 h. The mixture was extracted with  $\text{Et}_2\text{O}$  (3 x 100 mL) and the combined organic layers were dried ( $\text{MgSO}_4$ ), filtered and evaporated. Column chromatography on  $\text{SiO}_2$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) gave **2** (1.7 g, 81% yield) as a pale yellow solid.

$R_f$  ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ , 95:5, v/v) = 0.45.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = 8.36 (AB system, 4H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 8.26 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{Phen}}$ ), 8.08 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{Phen}}$ ), 7.74 (s, 2H,  $\text{H}_{\text{Phen}}$ ), 7.05 (AB system, 4H,  $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 1.04 (s, 18H), 0.27 (s, 12H) ppm;

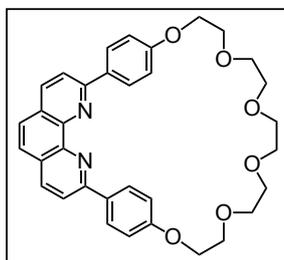
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 126 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = 157.4, 156.7, 146.2, 136.9, 133.1, 129.1, 127.7, 125.8, 120.7, 119.6, 77.4, 77.2, 76.9, 25.9, 18.5, -4.2 ppm;

ESI-MS: 593.32 ( $[\text{M} + \text{H}]^+$  calcd. for  $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{Si}_2\text{O}_2$ );

Elemental analysis calcd (%) for  $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{Si}_2\text{O}_2$ : C 72.93, H 7.48, N 4.73; found: C 72.82, H 7.49, N 4.72;

UV-vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 240 (41700), 282 (63200), 321 (36600) nm ( $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ).

### M30

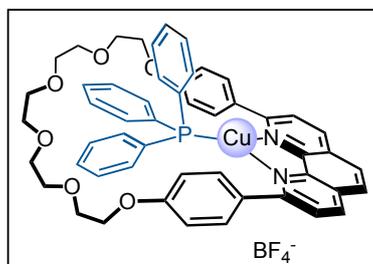


A solution of **2** (2 g, 3.37 mmol) and pentaethylene glycol di(*p*-toluenesulfonate) (1.84 g, 3.37 mmol) in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (500 mL) was added dropwise to a suspension of  $\text{CsF}$  (3.07 g, 20.24 mmol) in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (260 mL) heated at  $60^\circ\text{C}$ . After heating under reflux for 48 h, the resulting mixture was filtered through celite and concentrated. The residue was dissolved in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . The organic phase was washed with water, dried ( $\text{MgSO}_4$ ), filtered, and evaporated. Column chromatography on  $\text{SiO}_2$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$  0.5% to 1%) gave **M30** (0.44 g, 23%) as a yellow crystalline solid. The analytical data were identical to those described in the literature.

### General procedure for the preparation of pseudo-rotaxanes $[\text{Cu}(\text{M30})(\text{PAR}_3)]\text{BF}_4$

A solution of **M30** (1 equiv.) and  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4$  (1 equiv.) in a 7/3  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$  mixture was stirred for 0.5 h, then the appropriate triarylphosphine ligand (1 equiv.) was added. After 1 h, the solvents were evaporated. The heteroleptic complexes were then obtained pure as crystalline solids by slow diffusion of  $\text{Et}_2\text{O}$  into a  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solution of the crude product.

#### $[\text{Cu}(\text{M30})(\text{tpp})]\text{BF}_4$ (**3**)



This compound was thus obtained in 82% yield as a yellow crystalline solid.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = 8.76 (d,  $J$  = 8 Hz, 2H), 8.31 (d,  $J$  = 8 Hz, 2H), 8.16 (s, 2H), 8.03 (d,  $J$  = 7 Hz, 4H), 7.51 (t,  $J$  = 7 Hz, 4H), 7.34 (m, 6H), 6.80 (m, 10H), 3.79–3.46 (m, 20H) ppm;

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 202 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = 6.72 ppm;

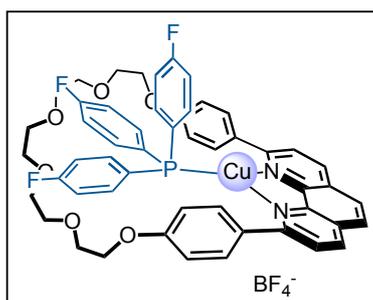
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 126 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = 161.2, 158.4, 143.6, 139.6, 133.2 (d,  $J$  = 18 Hz), 131.8, 131.3 (d,  $J$  = 0.5 Hz), 130.1, 129.7 (d,  $J$  = 43 Hz), 129.1 (d,  $J$  = 10 Hz), 127.9, 126.3, 124.1, 115.9, 71.0, 70.7, 70.5, 68.4, 67.2 ppm;

ESI-MS: 891.26 (100%,  $[\text{Cu}(\text{M30})(\text{PAR}_3) + \text{H}]^+$  calcd. for  $\text{C}_{52}\text{H}_{49}\text{N}_2\text{PO}_6\text{Cu}$ ), 629.18 (67%,  $[\text{M30} + \text{Cu}]^+$  calcd for  $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_6\text{Cu}$ ), 567.25 (37%,  $[\text{M30} + \text{H}]^+$  calcd for  $\text{C}_{34}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{O}_6$ );

Elemental analysis calcd (%) for  $\text{C}_{52}\text{H}_{49}\text{N}_2\text{PO}_6\text{CuBF}_4 \cdot 1/2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : C 61.71, H 4.93, N 2.74; found: C 61.57, H 4.98, N 2.70;

UV-vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 261 (33900), 295 (23950), 342 (21500) nm ( $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ).

#### $[\text{Cu}(\text{M30})(\text{tpfp})]\text{BF}_4$ (**4**)



This compound was thus obtained in 84% yield as a white crystalline solid.

$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = 8.73 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 2H), 8.27 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 2H), 8.14 (s, 2H), 7.93 (d,  $J$  = 7.4 Hz, 4H), 7.10 (m, 6H), 6.84 (m, 6H), 6.73 (br d,  $J$  = 7.4 Hz, 4H), 3.8–3.35 (m, 20H) ppm;

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (243 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = 3.83 ppm;

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  NMR (565 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = -109.1, -153.0 ppm;

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (126 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = 164.7 (d,  $^1J_{\text{F,C}}$  = 251.9 Hz), 161.8, 159.1, 144.1, 140.1, 136.1 (dd,  $^3J_{\text{F,C}}$  = 8.4 Hz,  $^2J_{\text{P,C}}$  = 16.6 Hz), 132.4, 130.7, 128.4, 126.8, 126.2 (d,  $^2J_{\text{P,C}}$  = 42.0 Hz), 124.7, 117.0 (dd,  $^2J_{\text{F,C}}$  = 21.6 Hz,  $^3J_{\text{P,C}}$  = 11.3 Hz), 116.5, 71.2, 71.1, 70.8, 69.6, 68.4 ppm;

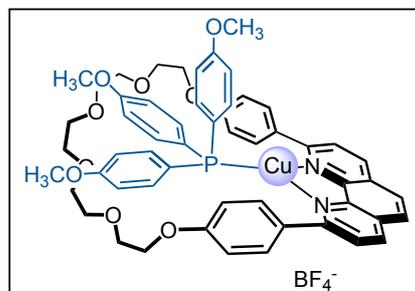
## II. Complexes mononucléaires trigonaux de type $[\text{Cu}(\text{NN})\text{P}]^+$ comprenant une phénanthroline macrocyclique

ESI-MS: 945.24 (100%,  $[\text{Cu}(\mathbf{M30})(\text{PAR}_3)]^+$  calcd for  $\text{C}_{52}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{PO}_6\text{F}_3\text{Cu}$ ), 629.18 (25%,  $[\mathbf{M30} + \text{Cu}]^+$  calcd for  $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_6\text{Cu}$ ), 567.25 (6%,  $[\mathbf{M30} + \text{H}]^+$  calcd for  $\text{C}_{34}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{O}_6$ );

Elemental analysis calcd (%) for  $\text{C}_{52}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{PO}_6\text{CuBF}_7 \cdot 1/2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : C 58.62, H 4.40, N 2.60; found: C 58.95, H 4.43, N 2.60;

UV-vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 260 (39200), 296 (28200), 344 (25000)  $\text{nm}$  ( $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ).

### $[\text{Cu}(\mathbf{M30})(\text{tpmp})]\text{BF}_4$ (**5**)



This compound was thus obtained in 90% yield as a white crystalline solid.

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25°C):  $\delta$  = 8.72 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 2H), 8.29 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 2H), 8.13 (s, 2H), 8.00 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 4H), 6.84 (m, 6H), 6.82 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 4H), 6.70 (m, 6H), 3.82 (s, 9H), 3.87–3.38 (m, 20H) ppm;

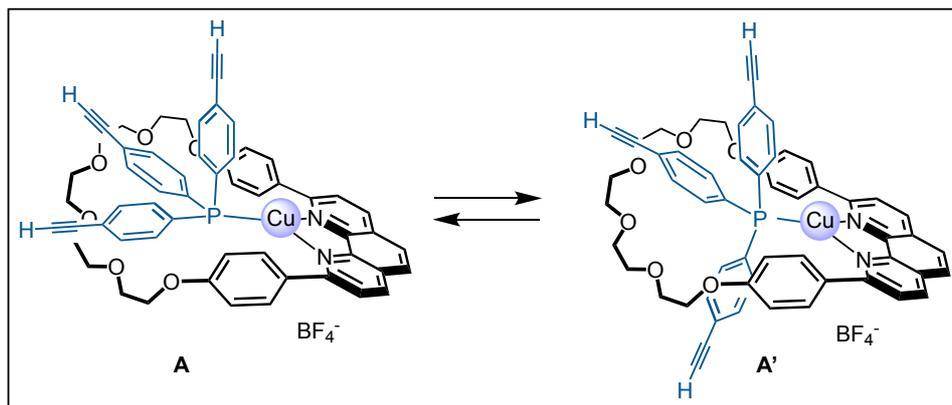
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (243 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25°C):  $\delta$  = 3.03 ppm;

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (126 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25°C):  $\delta$  = 162.1, 161.9, 158.7, 144.1, 140.0, 135.1 (d,  $^2J_{\text{P,C}}$  = 16.5 Hz), 132.1, 130.5, 128.3, 126.7, 124.4, 122.0 (d,  $^1J_{\text{P,C}}$  = 47.8 Hz), 116.9, 115.1 (d,  $^3J_{\text{P,C}}$  = 11.3 Hz), 71.5, 71.2, 71.0, 70.1, 68.8, 55.9 ppm;

ESI-MS: 981.30 (100%,  $[\text{Cu}(\mathbf{M30})(\text{PAR}_3)]^+$  calcd for  $\text{C}_{55}\text{H}_{55}\text{N}_2\text{PO}_9\text{Cu}$ ), 629.17 (2%,  $[\mathbf{M30} + \text{Cu}]^+$  calcd for  $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_6\text{Cu}$ ), 567.25 (3%,  $[\mathbf{M30} + \text{H}]^+$  calcd for  $\text{C}_{34}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{O}_6$ );

Elemental analysis calcd (%) for  $\text{C}_{55}\text{H}_{55}\text{N}_2\text{PO}_9\text{CuBF}_4 \cdot 1/3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : C 60.55, H 5.11, N 2.55; found: C 60.55, H 5.12, N 2.54;

UV-vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 262 (35300), 345 (17000)  $\text{nm}$  ( $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ).

**Pseudo-rotaxane 13**


This compound was thus obtained in 93% yield as a yellow crystalline solid.

$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $-20^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = 8.73 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 2H, A), 8.62 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 2H, A'), 8.25 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 2H, A), 8.16 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 2H, A'), 8.15 (s, 2H, A), 8.08 (m, 2H, A'), 8.05 (s, 2H, A'), 8.01 (m, 2H, A'), 7.94 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 4H), 7.84 (br d,  $J$  = 8.2 Hz, 4H, A'), 7.32 (m, 6H, A), 7.18 (m, 4H, A'), 7.10 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 4H), 6.49 (m, 6H, A), 6.44 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 4H, A'), 6.28 (m, 4H, A'), 4.23-3.10 (m, 20H, A and A'), 3.44 (s, 1H, A'), 3.29 (s, 2H, A'), 3.23 (s, 3H, A) ppm;

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (243 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = 6.75 (A), 4.94 (A') ppm;

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $-20^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = 160.7 (A), 159.8 (A'), 159.0 (A), 158.0 (A'), 143.7 (A), 143.4 (A'), 140.0 (A), 139.2 (A'), 137.3 (d,  $^2J_{\text{P,C}}$  = 16.6 Hz, A'), 133.8 (d,  $^3J_{\text{P,C}}$  = 11.1 Hz, A'), 132.6 (d,  $^2J_{\text{P,C}}$  = 17.2 Hz, A), 132.5 (d,  $^3J_{\text{P,C}}$  = 10.5 Hz, A), 132.3 (d,  $^3J_{\text{P,C}}$  = 10.6 Hz, A'), 132.3 (d,  $^2J_{\text{P,C}}$  = 14.4 Hz, A'), 132.0 (A), 131.7 (A'), 130.8 (d,  $^1J_{\text{P,C}}$  = 42.9 Hz, A), 130.5 (A'), 130.3 (d,  $^1J_{\text{P,C}}$  = 37.3 Hz, A'), 130.3 (A), 127.9 (A), 127.8 (A'), 126.5 (A), 126.3 (A'), 125.5 (d,  $^1J_{\text{P,C}}$  = 43.9 Hz, A'), 124.6 (A), 124.3 (A'), 124.2 (A'), 124.0 (A), 117.5 (A'), 116.5 (A), 115.5 (A'), 82.5 (A'), 82.3 (A'), 82.3 (A), 80.5 (A'), 79.9 (A'), 79.6 (A), 70.9, 70.7, 70.4, 70.4, 70.3, 70.3, 70.1, 69.3, 68.4, 67.1 (A and A') ppm;

ESI-MS: 963.26 (100%,  $[\text{Cu}(\text{M30})(\text{PAr}_3)]^+$  calcd for  $\text{C}_{58}\text{H}_{49}\text{N}_2\text{PO}_6\text{Cu}$ ), 629.17 (10%,  $[\text{M30} + \text{Cu}]^+$  calcd for  $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_6\text{Cu}$ ), 567.25 (8%,  $[\text{M30} + \text{H}]^+$  calcd for  $\text{C}_{34}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{O}_6$ );

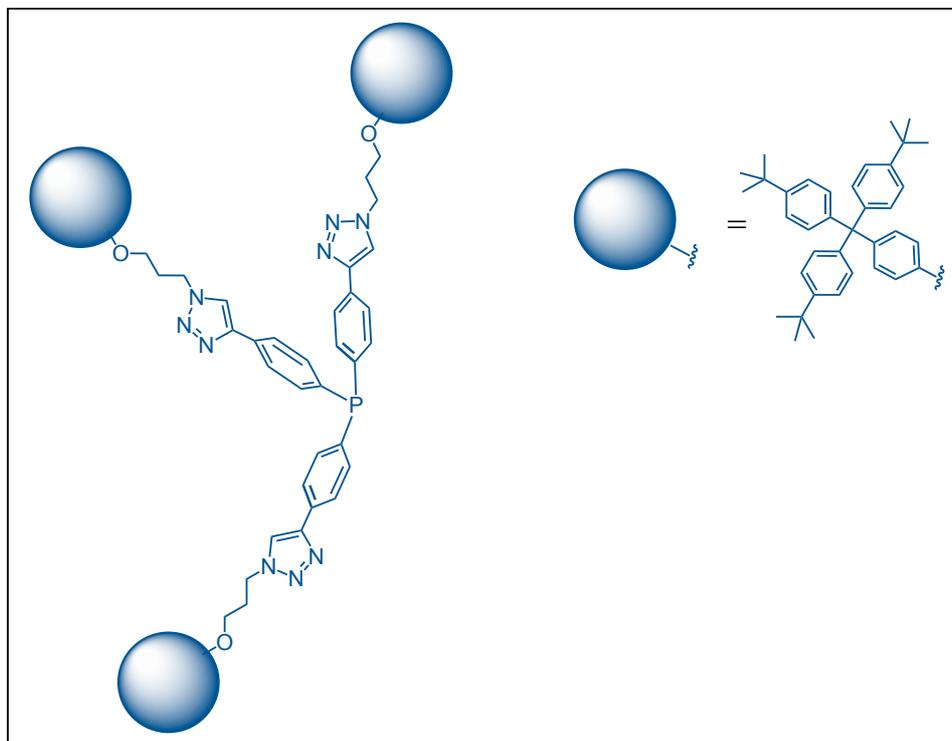
Elemental analysis calcd (%) for  $\text{C}_{58}\text{H}_{49}\text{N}_2\text{PO}_6\text{CuBF}_4 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : C 56.09, H 4.24, N 2.14; found: C 56.29, H 4.55, N 2.34;

UV-vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 256 (31100), 296 (20800), 340 (17000) nm ( $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ );

IR (neat): 3258 (C=C-H stretch), 2108 (C≡C stretch)  $\text{cm}^{-1}$ .

### Compound 14 and 15

A mixture of **13** (200 mg, 0.19 mmol), azide **8** (369 mg, 0.63 mmol) and  $\text{Cu}(\text{DMS})\text{Br}$  (3.9 mg, 0.019 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL) was stirred at room temperature under inert atmosphere. After 48 h, the solution was concentrated, and column chromatography on  $\text{SiO}_2$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  1% to 4%) gave dumbbell **14** (110 mg, 28% yield) as a colorless glassy solid and [2]rotaxane **15** (198 mg, 37% yield) as a yellow solid.



**14.**  $R_f(\text{SiO}_2, \text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}, 95:5, v/v) = 0.85$ .

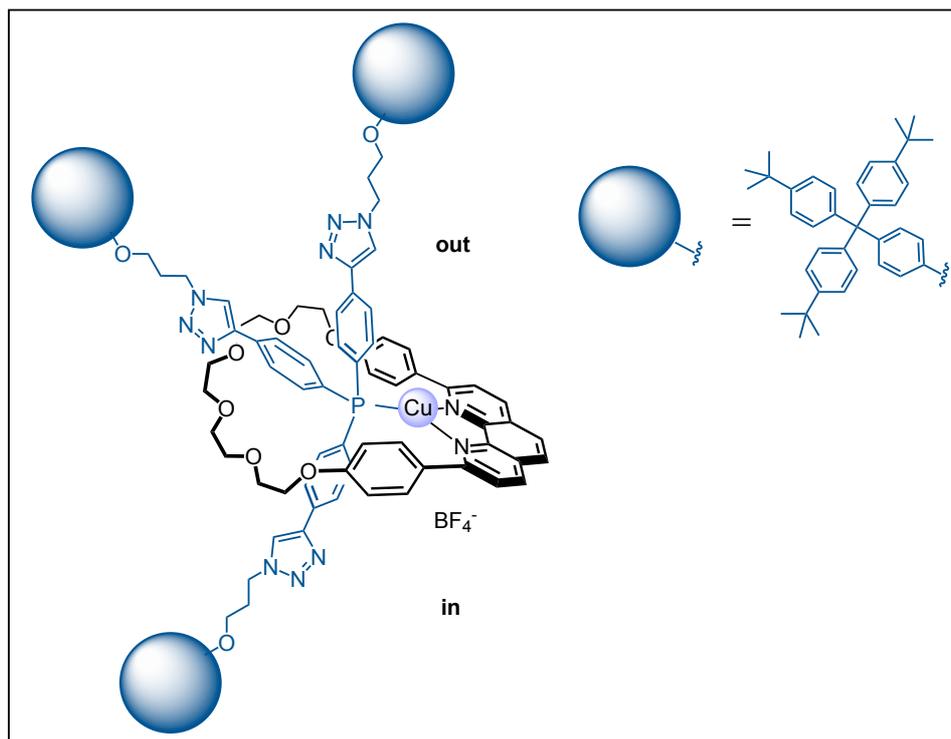
$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25°C):  $\delta = 7.79$  (s, 3H), 7.77 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$  Hz,  $^4J_{\text{P,C}} = 1.3$  Hz, 6H) 7.40 (td,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$  Hz,  $^3J_{\text{P,C}} = 1.8$  Hz, 6H), 7.28-7.23 (m, 18H), 7.19-7.13 (m, 24H), 6.78 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.0$  Hz, 6H), 4.60 (t,  $J = 6.9$  Hz, 6H), 3.99 (t,  $J = 5.7$  Hz, 6H), 2.45-2.35 (m, 6H), 1.28 (s, 78H) ppm;

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (162 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25°C):  $\delta = 6.38$  ppm;

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (126 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta = 156.8, 148.8, 147.1, 144.8, 140.5, 140.3$  (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 49.5$  Hz), 135.0 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 15.0$  Hz), 132.9, 132.4, 130.8, 126.1 (d,  $^3J_{\text{P,C}} = 8.7$  Hz), 124.7, 121.9, 113.6, 64.7, 63.5, 47.8, 34.6, 31.5, 30.6 ppm;

MALDI-TOF MS: 2097.15 (100%,  $[\text{M} + \text{H}]^+$  calcd for  $\text{C}_{144}\text{H}_{163}\text{N}_9\text{PO}_3$ ), 2113.15 (16%,  $[\text{M} + \text{OH}]^+$  calcd for  $\text{C}_{144}\text{H}_{163}\text{N}_9\text{PO}_4$ ), 2159.08 (30%,  $[\text{M} + \text{Cu}]^+$  calcd for  $\text{C}_{144}\text{H}_{162}\text{N}_9\text{PO}_3\text{Cu}$ );

Elemental analysis calcd (%) for  $\text{C}_{144}\text{H}_{162}\text{N}_9\text{PO}_3 \cdot 5/3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : C 78.13, H 7.44, N 5.63; found: C 78.11, H 7.49, N 5.55;



15.  $R_f(\text{SiO}_2, \text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}, 95:5, v/v) = 0.40$ .

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 8.70$  (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$  Hz, 2H), 8.57 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$  Hz,  $^4J_{\text{P,H}} = 1.7$  Hz, 2H, in), 8.42 (s, 1H, in), 8.25 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$  Hz, 2H), 8.14 (s, 2H), 8.07 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$  Hz,  $^3J_{\text{P,H}} = 11.8$  Hz, 2H, in), 7.90 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.6$  Hz, 4H), 7.89 (s, 2H, out), 7.55 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.4$  Hz,  $^4J_{\text{P,H}} = 1.8$  Hz, 4H, out), 7.28-7.20 (m, 18H), 7.20-7.11 (m, 24H), 6.81 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.0$  Hz, 2H, in), 6.77 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.0$  Hz, 4H, out), 6.51 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.6$  Hz, 4H), 6.44 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.4$  Hz,  $^3J_{\text{P,H}} = 11.4$  Hz, 4H, out), 4.70 (t,  $J = 6.7$  Hz, 2H, in), 4.59 (t,  $J = 7.0$  Hz, 4H, out), 4.05 (t,  $J = 5.8$  Hz, 2H, in), 4.02 (t,  $J = 5.7$  Hz, 4H, out), 3.75-3.03 (m, 20H), 2.54-2.46 (m, 2H, in), 2.46-2.36 (m, 4H, out), 1.28 (2 s, 78H) ppm;

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (162 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 6.37$  ppm;

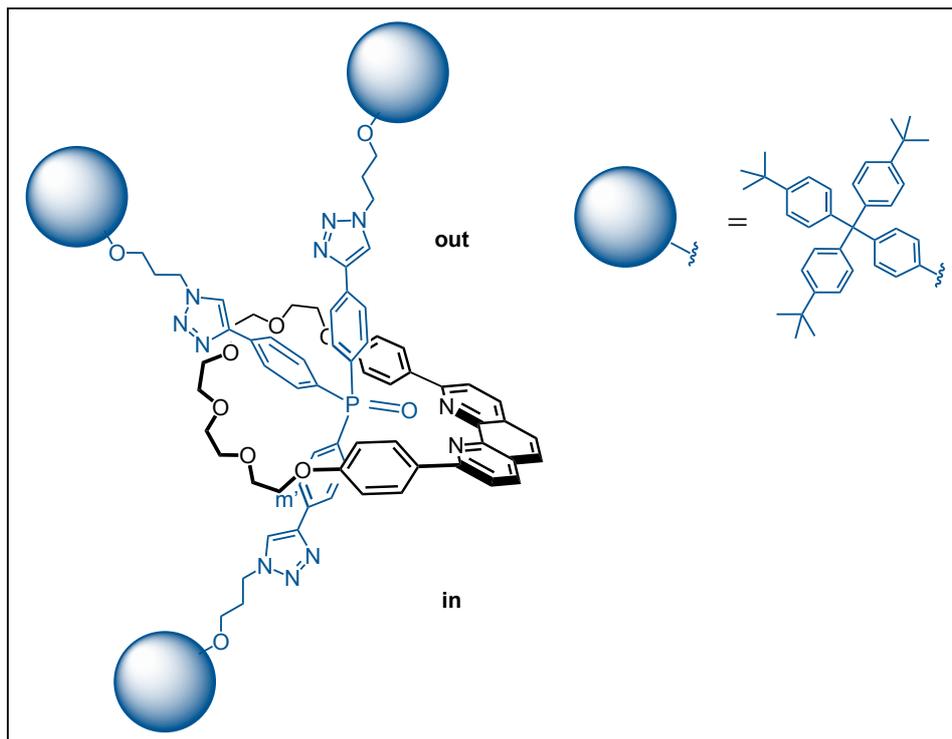
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (126 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 161.3, 159.6, 156.8$  (out), 156.7 (in), 148.8 (in and out), 146.8 (in), 146.6 (out), 144.8 (in and out), 144.76, 144.2 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 24.9$  Hz, in), 140.5 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 22.7$  Hz, out), 140.5 (in and out), 140.06, 137.3 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 15.9$  Hz, in), 133.3 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 16.0$  Hz, out), 132.4, 132.3 (in and out), 130.9, 130.7 (in and out), 130.4 (out), 130.0 (in), 128.4, 128.0 (d,  $^3J_{\text{P,C}} = 10.3$  Hz, in), 126.8, 126.2 (d,  $^3J_{\text{P,C}} = 10.5$  Hz, out), 124.9, 124.7 (in and out), 123.4 (in), 121.3 (out), 116.1, 113.5 (in and out), 71.3, 70.4, 70.4, 69.2, 67.2, 64.7 (out), 64.4 (in), 63.5 (in and out), 47.9 (out), 47.7 (in), 34.6 (in and out), 31.5 (in and out), 30.5 (out), 30.1 (in) ppm;

MALDI-TOF MS: 2725.25 (100%,  $[\text{Cu}(\mathbf{M30})(\text{PAr}_3)]^+$  calcd for  $\text{C}_{178}\text{H}_{196}\text{N}_{11}\text{PO}_9\text{Cu}$ ), 629.22 (16%,  $[\mathbf{M30} + \text{Cu}]^+$  calcd for  $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_6\text{Cu}$ );

Elemental analysis calcd (%) for  $\text{C}_{178}\text{H}_{196}\text{N}_{11}\text{PO}_9\text{CuBF}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ : C 74.14, H 6.88, N 5.31; found: C 73.92, H 7.00, N 5.15;

UV-vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 268$  (133300), 339 (32200) nm ( $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ).

## Compound 17



To a solution of **15** (55 mg, 0.019 mmol) in the mixture of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  5/2 (10 mL) was added KCN (12.7 mg, 0.19 mmol). After 1 h, the solvents were removed under reduced pressure.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  was added and the organic layer was washed with water, dried ( $\text{MgSO}_4$ ), filtered and concentrated.

The resulting residue was dissolved in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL), then  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30% wt/wt solution in water, 0.7  $\mu\text{L}$ , 0.076 mmol) was added. After 2 h, the reaction was washed with water, dried ( $\text{MgSO}_4$ ), filtered and concentrated. Column chromatography on  $\text{SiO}_2$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  1% to 3%) gave the rotaxane **17** (12 mg, 23% yield) as a yellow glassy solid.

$R_f(\text{SiO}_2, \text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}, 95:5, \text{v/v}) = 0.76$ .

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):  $\delta = 8.62$  (s, 1H, in), 8.15 (br d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.4$  Hz, 2H), 8.11 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$  Hz, 4H), 7.89 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$  Hz,  $^4J_{\text{P,H}} = 1.8$  Hz, 4H, out), 7.88 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.4$  Hz, 2H), 7.85 (s, 2H, out), 7.65 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$  Hz,  $^3J_{\text{P,H}} = 11.6$  Hz, 4H, out), 7.64 (s, 2H), 7.40 (br dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$  Hz, 2H, in), 7.34 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$  Hz,  $^3J_{\text{P,H}} = 11.7$  Hz, 2H, in), 7.24-7.17 (m, 18H), 7.14-7.03 (m, 24H), 6.94 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$  Hz, 2H, in), 6.81 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$  Hz, 4H), 6.77 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.9$  Hz, 4H, out), 4.64 (t,  $J = 6.9$  Hz, 4H, out), 4.17 (br t, 2H, in), 4.02 (t,  $J = 5.5$  Hz, 4H, out), 3.99 (t,  $J = 5.9$  Hz, 2H, in), 4.02-3.42 (m, 20H), 2.50-2.28 (m, 4H, out), 2.24-2.13 (m, 2H, in), 1.28 (2 s, 78H) ppm;

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (202 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25°C):  $\delta = 28.45$  ppm;

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):  $\delta = 159.7, 157.2, 156.6$  (in), 156.3 (out), 148.5 (out), 148.4 (in), 146.8, 146.3 (in), 144.4 (out), 144.2, 140.4, 139.7 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 41.4$  Hz), 136.8, 134.1, 133.1 (out), 132.8 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 10.4$  Hz, out), 132.5 (out), 132.4 (in), 132.3 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 10.8$  Hz, in), 131.8 (in), 130.8, 129.5, 127.6, 125.8 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 6.3$  Hz, out), 125.7, 125.4 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 7.8$  Hz, in), 124.2 (out), 124.2 (in), 124.1 (in), 121.0 (out), 120.0, 115.1, 113.7 (in), 113.1 (out), 77.4, 77.2, 76.9, 71.0, 70.7, 70.7, 68.8, 66.8, 64.4 (in), 64.0 (out), 63.2 (in), 63.2 (out), 47.6 (out), 47.3 (in), 34.4, 31.5, 30.3 (out), 30.2 (in) ppm;

MALDI-TOF MS: 2679.21 (100%,  $[\text{M} + \text{H}]^+$  calcd for  $\text{C}_{178}\text{H}_{197}\text{N}_{11}\text{PO}_{10}$ );

Elemental analysis calcd (%) for  $\text{C}_{178}\text{H}_{196}\text{N}_{11}\text{PO}_{10} \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ : C 78.29, H 7.55, N 5.55; found: C 78.51, H 7.92, N 5.00;

UV-vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 276$  (128200), 318 (26800) nm ( $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ).

### X-Ray crystal structures

$[\text{Cu}(\mathbf{m30})(\text{PPh}_3)_2]^+$ . Crystals suitable for X-ray crystal-structure analysis of  $[\text{Cu}(\mathbf{m30})(\text{PPh}_3)_2]^+$  were obtained by slow diffusion of diethylether into a dichloromethane solution of the compound. Data were collected at 173(2) K on a Bruker APEX-II Duo KappaCCD diffractometer (Mo- $K\alpha$  radiation,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). The structure was solved by direct methods (SHELXS-97) and refined against F2 using the SHELXL-2013 software. The non-hydrogen atoms were refined anisotropically, using weighted full-matrix least-squares on F2. The H-atoms were included in calculated positions and treated as riding atoms using SHELXL default parameters. The crystallographic data are reported in table 1.

**5.** Crystals suitable for X-ray crystal-structure analysis of **5** were obtained by slow diffusion of diethylether into a dichloromethane solution of the compound. Data were collected at 173(2) K on a Bruker APEX-II Duo KappaCCD diffractometer (Mo- $K\alpha$  radiation,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). The structure was solved by direct methods (SHELXS-97) and refined against F2 using the SHELXL-2013 software. The non-hydrogen atoms were refined anisotropically, using weighted full-matrix least-squares on F2. The H-atoms were included in calculated positions and treated as riding atoms using SHELXL default parameters. The crystallographic data are reported in table 2.

**Table 1.** Crystallographic and structure refinement data for  $[\text{Cu}(\mathbf{m30})(\text{PPh}_3)_2]^+$ 

<b>Crystal Data</b>	
Crystal size	$0.40 \times 0.36 \times 0.30 \text{ mm}^3$
Empirical formula	$\text{C}_{66}\text{H}_{72}\text{N}_2\text{P}_2\text{O}_6\text{CuBF}_4$
$M_r$	1201.54
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P2_1/C$
Temperature	173(2) K
Unit cell parameters	
a	12.1810(3) Å
b	22.1624(6) Å
c	22.5880(6) Å
$\alpha$	90°
$\beta$	95.8310(10)°
$\gamma$	90°
V	6066.3(3) Å <sup>3</sup>
Z	4
D (calculated)	1.316 g/cm <sup>3</sup>
F (000)	2520
$\mu$	0.478 mm <sup>-1</sup>
<b>Data Processing and Reduction</b>	
$\theta$ range for data collection	1.680 to 31.044°
Index ranges	$-17 \leq h \leq 16, -32 \leq k \leq 32, -32 \leq l \leq 32$
Reflections collected	60187
Independent reflections	19364 [R(int) = 0.0207]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	19364 / 0 / 739
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.012
Final R indices [I > 2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0381, wR2 = 0.0958
R indices (all data)	R1 = 0.0540, wR2 = 0.1054
Largest diff. peak and hole	0.865 and -0.465 eÅ <sup>-3</sup>

**Table 2.** Crystallographic and structure refinement data for **5**

<b>Crystal Data</b>	
Crystal size	$0.26 \times 0.15 \times 0.12 \text{ mm}^3$
Empirical formula	$\text{C}_{55}\text{H}_{55}\text{N}_2\text{O}_9\text{PCuBF}_4$
$M_r$	1069.33
Crystal system	Triclinic
Space group	$P-1$
Temperature	173(2) K
Unit cell parameters	
a	11.7597(2) Å
b	13.6151(3) Å
c	17.1159(4) Å
$\alpha$	71.8580(10)°
$\beta$	80.6520(10)°
$\gamma$	72.3960(10)°
V	2475.17(9) Å <sup>3</sup>
Z	2
D (calculated)	1.435 g/cm <sup>3</sup>
F (000)	1112
$\mu$	0.550 mm <sup>-1</sup>
<b>Data Processing and Reduction</b>	
$\theta$ range for data collection	1.255 to 27.447°
Index ranges	$-15 \leq h \leq 15, -17 \leq k \leq 17, -22 \leq l \leq 22$
Reflections collected	69334
Independent reflections	11290 [R(int) = 0.0727]
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data / restraints / parameters	11290 / 0 / 664
Goodness-of-fit on $F^2$	1.051
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0632, wR2 = 0.1601
R indices (all data)	R1 = 0.1054, wR2 = 0.1924
Largest diff. peak and hole	1.274 and -0.729 eÅ <sup>-3</sup>

## II. 5. Références

- 1 M. T. Buckner and D. R. McMillin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1978, 759.
- 2 A. A. Del Paggio and D. R. McMillin, *Inorg. Chem.*, 1983, **22**, 691–692.
- 3 C. O. Dietrich-Buchecker, P. A. Marnot, J.-P. Sauvage, J. R. Kirchhoff and D. R. McMillin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1983, 513.
- 4 J. R. Kirchhoff, D. R. McMillin, W. R. Robinson, D. R. Powell, A. T. McKenzie and S. Chen, *Inorg. Chem.*, 1985, **24**, 3928–3933.
- 5 D. G. Cuttall, S.-M. Kuang, P. E. Fanwick, D. R. McMillin and R. A. Walton, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 6–7.
- 6 S.-M. Kuang, D. G. Cuttall, D. R. McMillin, P. E. Fanwick and R. A. Walton, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 3313–3322.
- 7 M. Holler, B. Delavaux-Nicot and J.-F. Nierengarten, *Chem. – Eur. J.*, 2019, **25**, 4543–4550.
- 8 M. Mohankumar, F. Monti, M. Holler, F. Niess, B. Delavaux-Nicot, N. Armaroli, J.-P. Sauvage and J.-F. Nierengarten, *Chem. – Eur. J.*, 2014, **20**, 12083–12090.
- 9 D. Kakizoe, M. Nishikawa, Y. Fujii and T. Tsubomura, *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 14804–14811.
- 10 M. Mohankumar, M. Holler, M. Schmitt, J.-P. Sauvage and J.-F. Nierengarten, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 1261–1263.
- 11 C. O. Dietrich-Buchecker and J. P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.*, 1983, **24**, 5091–5094.
- 12 H. C. Guo, R. H. Zheng and H. J. Jiang, *Org. Prep. Proced. Int.*, 2012, **44**, 392–396.
- 13 M. Mohankumar, F. Monti, M. Holler, F. Niess, B. Delavaux-Nicot, N. Armaroli, J.-P. Sauvage and J.-F. Nierengarten, *Chem. – Eur. J.*, 2014, **20**, 12083–12090.
- 14 J.-P. Sauvage, *Molecular catenanes, rotaxanes and knots: a journey through the world of molecular topology*, Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
- 15 M. Xue, Y. Yang, X. Chi, X. Yan and F. Huang, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 7398–7501.
- 16 M. Cirulli, A. Kaur, J. E. M. Lewis, Z. Zhang, J. A. Kitchen, S. M. Goldup and M. M. Roessler, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 879–889.
- 17 I. Thomas. Harrison and Shuyen. Harrison, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 5723–5724.
- 18 M. Asakawa, P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Bělohradský, M. T. Gandolfi, O. Kocian, L. Prodi, F. M. Raymo, J. F. Stoddart and M. Venturi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 302–310.
- 19 C. A. Schalley, T. Weilandt, J. Brüggemann and F. Vögtle, in *Templates in Chemistry I: -/-*, eds. C. A. Schalley, F. Vögtle and K. H. Dötz, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2004, pp. 141–200.
- 20 S. A. Nepogodiev and J. F. Stoddart, *Chem. Rev.*, 1998, **98**, 1959–1976.
- 21 J. C. Chambron, V. Heitz and J. P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 12378–12384.
- 22 M. R. Sambrook, P. D. Beer, M. D. Lankshear, R. F. Ludlow and J. A. Wisner, *Org. Biomol. Chem.*, 2006, **4**, 1529–1538.
- 23 D. B. Amabilino and J. Fraser. Stoddart, *Chem. Rev.*, 1995, **95**, 2725–2828.
- 24 P. R. Ashton, E. J. T. Chrystal, P. T. Glink, S. Menzer, C. Schiavo, N. Spencer, J. F. Stoddart, P. A. Tasker, A. J. P. White and D. J. Williams, *Chem. – Eur. J.*, 1996, **2**, 709–728.
- 25 P. R. Ashton, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vicent and D. J. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1989, **28**, 1396–1399.
- 26 F. M. Raymo, K. N. Houk and J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 9318–9322.
- 27 J. D. Crowley, S. M. Goldup, A.-L. Lee, D. A. Leigh and R. T. McBurney, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1530–1541.
- 28 B. Mohr, J.-P. Sauvage, R. H. Grubbs and M. Weck, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1997, **36**, 1308–1310.
- 29 M. Weck, B. Mohr, J.-P. Sauvage and R. H. Grubbs, *J. Org. Chem.*, 1999, **64**, 5463–5471.
- 30 J. S. Hannam, T. J. Kidd, D. A. Leigh and A. J. Wilson, *Org. Lett.*, 2003, **5**, 1907–1910.
- 31 E. N. Guidry, S. J. Cantrill, J. F. Stoddart and R. H. Grubbs, *Org. Lett.*, 2005, **7**, 2129–2132.

- 32 T. M. Trnka and R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.*, 2001, **34**, 18–29.
- 33 M. D. McReynolds, J. M. Dougherty and P. R. Hanson, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 2239–2258.
- 34 M. Mohankumar, M. Holler, E. Meichsner, J.-F. Nierengarten, F. Niess, J.-P. Sauvage, B. Delavaux-Nicot, E. Leoni, F. Monti, J. M. Malicka, M. Cocchi, E. Bandini and N. Armaroli, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 2336–2347.
- 35 V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin and K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 2596–2599.
- 36 J. E. Moses and A. D. Moorhouse, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, **36**, 1249–1262.
- 37 M. Meldal and C. W. Tornøe, *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 2952–3015.
- 38 C. T. McTernan, T. K. Ronson and J. R. Nitschke, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 6837–6842.
- 39 J. D. Crowley, K. D. Hänni, A.-L. Lee and D. A. Leigh, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 12092–12093.
- 40 R. Moritz, G. Zardalidis, H.-J. Butt, M. Wagner, K. Müllen and G. Floudas, *Macromolecules*, 2014, **47**, 191–196.
- 41 G. Grelaud, G. Argouarch and F. Paul, *Tetrahedron Lett.*, 2010, **51**, 3786–3788.
- 42 P. Mobian, J.-P. Collin and J.-P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.*, 2006, **47**, 4907–4909.
- 43 S. Durot, P. Mobian, J.-P. Collin and J.-P. Sauvage, *Tetrahedron*, 2008, **64**, 8496–8503.
- 44 J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, Y. Trolez and K. Rissanen, *New J. Chem.*, 2009, **33**, 2148–2154.
- 45 J.-P. Collin, S. Durot, M. Keller, J.-P. Sauvage, Y. Trolez, M. Cetina and K. Rissanen, *Chem. – Eur. J.*, 2011, **17**, 947–957.
- 46 F. Wang, H. Fu, Y. Jiang and Y. Zhao, *Green Chem.*, 2008, **10**, 452–456.
- 47 H. Isobe, T. Fujino, N. Yamazaki, M. Guillot-Nieckowski and E. Nakamura, *Org. Lett.*, 2008, **10**, 3729–3732.

## **Chapitre III**

### **Complexes mononucléaires tricoordinés de type [M(PP)X] dérivés de diphosphino- $\alpha$ -cyclodextrine**

### III. 1. Introduction

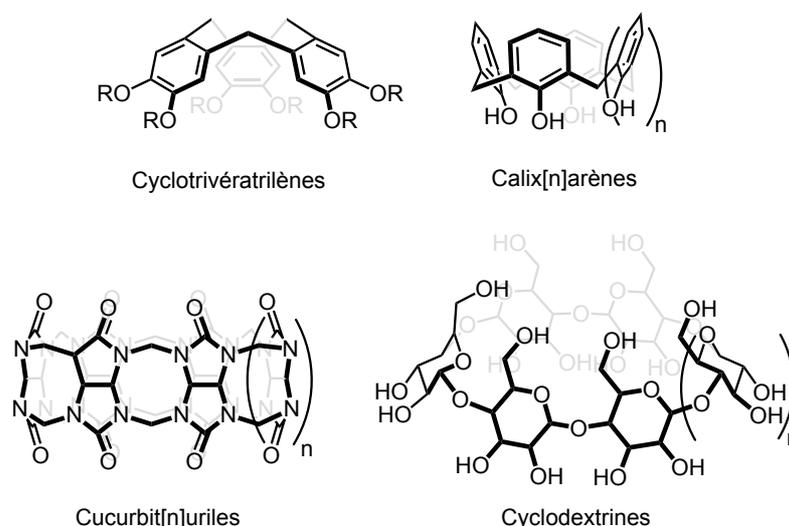
Une autre manière de supprimer les équilibres décrits dans la première partie du chapitre précédent, équilibres qui s'apparentent à un mouvement de balancier du ligand non cyclique à travers le macrocyle chélatant, est d'utiliser des ligands macrocycliques plus rigides et plus épais en forme de tube. Cette stratégie devrait également permettre de mieux protéger le cation cuivre(I) grâce à sa complète encapsulation dans une cavité moléculaire et de réduire la relaxation géométrique à l'état excité grâce au contrôle stérique de la première sphère de coordination du métal et ce dans l'espoir d'exalter sa luminescence.

La plupart des cavités moléculaires connues à ce jour sont des composés comportant des atomes ne coordinant pas (C, H) ou faiblement (O) les métaux de transition. Afin de forcer un cation métallique à résider dans la cavité, il est donc nécessaire de greffer des atomes donneurs de manière rigide sur les parois internes du macrocycle.

Le macrocyle envisagé doit de ce fait répondre aux exigences suivantes :

- Afin d'introduire des atomes donneurs sur des positions précises du macrocycle, il est impératif de le fonctionnaliser de manière régiosélective. La méthode de fonctionnalisation doit être efficace et comporter le moins d'étapes possibles afin de pouvoir disposer de plusieurs grammes d'intermédiaires polyfonctionnalisés permettant d'accéder au ligand cavitaire ciblé.
- Le macrocyle doit comporter des atomes donneurs greffés capables d'orienter, souvent par chélation, le centre métallique vers le cœur de la cavité.
- La taille de la cavité doit être modulable ce qui implique la présence de sous-unités identiques dont le nombre peut être ajusté. Selon la taille du ligand cavitaire, des substrats de différentes tailles et formes pourront être liés au métal à l'intérieur de l'espace cavitaire.

Les quatre composés macrocycliques cavitaires les plus utilisés à ce jour pour complexer des métaux de transitions sont les cyclotrivrétrilènes (CTV), les calix[n]arènes, les cucurbit[n]uriles et les cyclodextrines (CDs).<sup>1-3</sup>



**Fig 1.** Macrocycles cavitaires les plus utilisés pour former des complexes d'inclusion avec les métaux de transition.

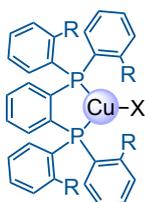
Les CTV et les calix[n]arènes font partie de la famille des cyclophanes. Ce sont des macrocycles très hydrophobes composés de noyaux benzéniques reliés entre eux par des ponts méthyléniques.<sup>4</sup> Les CTV sont synthétisés à partir d'alcool de vératryle en milieu acide.<sup>5</sup> Comme la cavité des CTV est peu profonde, ces cavités servent principalement d'accepteurs de liaison hydrogène. Ils peuvent néanmoins se comporter comme des ligands chélatants vis-à-vis de cations alcalins. Quelques ligands dérivés de CTV capables de complexer des métaux de transition ont été décrits, mais dans tous les cas, les atomes donneurs ne sont pas bien placés pour une complexation intra-cavitaire et les centres métalliques se retrouvent systématiquement à l'extérieur.<sup>6-8</sup>

L'obtention des calix[n]arènes en une seule étape rend ces cavités fort attrayantes pour une grande diversité d'applications.<sup>9</sup> Ils sont synthétisés par condensation du para-*tert*-butylphénol et du formaldéhyde en milieu basique.<sup>10,11</sup> Un nombre considérable d'études sur la coordination et l'inclusion de cations métalliques, dont bon nombre de métaux de transition, par des ligands dérivés de calix[n]arènes a été réalisé.<sup>12-14</sup> Ces ligands, souvent chélatants, ont montré leur capacité à former des complexes métalliques, tant mononucléaires que polynucléaires. Leur utilisation en chimie de coordination passe par le contrôle de leur conformation car il s'agit de composés en général très flexibles, surtout pour les plus grands d'entre eux. Conforth a ainsi constaté que les calix[4]arènes peuvent être présents sous forme de quatre conformations distinctes.<sup>15</sup> Ces quatre conformères, nommés plus tard par Gutsche cône, cône partiel, 1,3-alterné et 1,2-alterné peuvent donner lieu à une multitude de complexes métalliques différents soit à l'état natif, soit par greffage d'atomes donneurs adéquats.<sup>16,17</sup> Il est à noter que la présence d'un métal coordonné a un impact important sur la conformation du macrocycle.

Les cucurbit[n]uriles sont des composés comportant des sous-unités de type glycoluryle reliées entre elles par des ponts méthyléniques. Le nom « cucurbiturile » dérive de la ressemblance de la molécule avec une citrouille. Ces composés sont obtenus par condensation de glycoluryle et du formaldéhyde.<sup>18</sup> Bien que constituant d'excellentes molécules hôtes, notamment envers des espèces cationiques dont les cations métalliques, leur fonctionnalisation s'avère difficile et l'introduction d'atomes donneurs orientés vers l'intérieur de la cavité n'est pas connue à ce jour.<sup>19</sup> Par ailleurs, leur faible solubilité dans la plupart des solvants organiques constitue également un obstacle majeur quant à leur utilisation en chimie de coordination.

Les cyclodextrines sont des oligosaccharides cycliques hydrosolubles constitués d'unités  $\alpha$ -D-glucopyranose reliées entre elles par des ponts 1,4-glycosidiques.<sup>20</sup> Seules l' $\alpha$ -, la  $\beta$ - et la  $\gamma$ -CD, qui comportent respectivement six, sept et huit unités glucose, sont commerciales et l'essentiel des études portent sur ces trois macrocycles et leur dérivés.<sup>21,22</sup> Elles épousent toutes la forme d'un cône tronqué et comportent de ce fait deux bords ou faces : un bord évasé ou face secondaire (nommé ainsi en raison de la présence d'hydroxyles secondaires) et le bord rétréci ou face primaire (nommé ainsi en raison de la présence d'hydroxyles primaires). Leur propriété la plus remarquable réside dans leur capacité à héberger une multitude de composés hydrophobes, principalement organiques, en milieu aqueux grâce à l'existence d'une cavité hydrophobe. Comportant un grand nombre de groupements hydroxyle fonctionnalisables, elles ont fait l'objet de nombreux travaux portant sur leur dérivatisation et notamment le greffage de groupement coordinants.<sup>23,24</sup> Dans ce contexte, les CDs se sont avérées des plateformes de choix pour la formation de complexes métalliques intra-cavité. Il a ainsi été possible de synthétiser des ligands phosphorés, souffrés, azotés et de type carbène N-hétérocyclique capables de positionner un centre métallique au coeur ou à proximité immédiate de la cavité de façon à contrôler sa première sphère de coordination.<sup>1,25</sup> Certains des complexes synthétisés ont donné lieu à des sélectivités intéressantes voire inédites dans plusieurs réactions catalytiques majeures, notamment asymétriques, telles que l'hydrogénation d'alcènes pro-chiraux, l'hydroformylation ou encore la cycloisomérisation d'1,6-énynes.<sup>26-31</sup>

Comme explicité ci-dessus, un tel confinement du métal est également susceptible de conduire à des propriétés luminescentes tout à fait originales. Récemment, des dérivés stériquement encombrés de la diphosphine chélatante rigide 1,2-bis(phénylphosphino)benzène (pdpb) ont été utilisés par le groupe d'Osawa pour élaborer des complexes mononucléaires de cuivre(I) de géométrie trigonale ( $[Cu(PP)X]$ ,  $X = Cl, Br$  ou  $I$ ) aux propriétés luminescentes remarquables.<sup>32,33</sup> La présence de groupements volumineux en ortho des phényles permet d'empêcher la formation d'espèces dinucléaires de géométrie tétraédrique présentant deux ligands chlorido  $\mu^2$  pontants.<sup>34,35</sup> Cependant, ces ligands ont été obtenus avec des rendements relativement modestes, surtout lorsque l'encombrement stérique des substituants en ortho du phényle est élevé. En effet, on observe une chute considérable du rendement qui passe respectivement de 75% à 36% et 12% lorsque le groupement méthyle est remplacé par un résidu éthyle ou isopropyle. Or seule la présence de groupements isopropyle permet d'accéder exclusivement aux complexes mononucléaires d'intérêt.

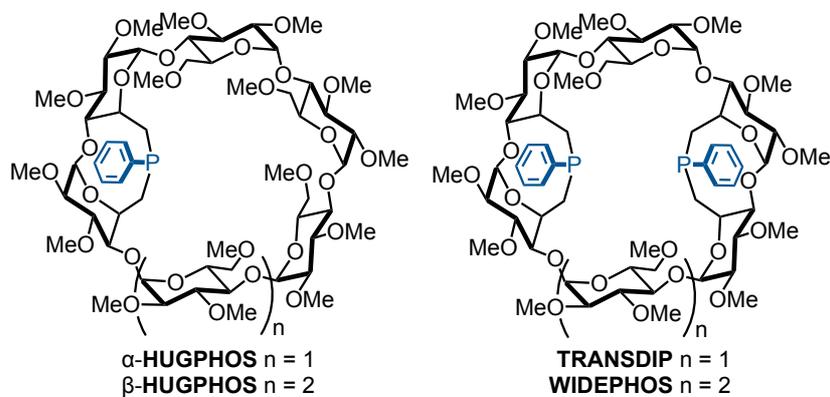


$X = Br$

$R = Me$  ( $L_{Me}$ ),  $Et$  ( $L_{Et}$ ) or  $i-Pr$  ( $L_{i-Pr}$ )

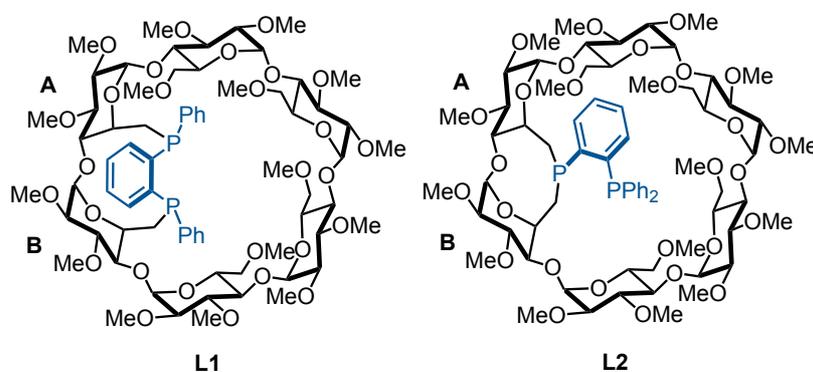
**Fig 2.** Complexes mononucléaires trigonaux de cuivre(I) avec des diphosphines dérivés de pdpb.

Une autre manière d'empêcher la formation d'espèces dinucléaires tétraédriques est de contrôler la seconde sphère de coordination du cuivre(I) à l'aide d'une cavité moléculaire. Cette approche devrait permettre d'augmenter la stabilité des complexes de cuivre(I) mais aussi de préparer des complexes de cuivre avec des diphosphines dissymétriques et de basicité variable permettant la modulation des propriétés photophysiques des complexes cuivreux ciblés. L'objectif principal de ce chapitre est donc d'incorporer le motif 1,2-diphosphinobenzène dans une cavité de type CD en veillant à ce que les deux atomes de phosphore pointent vers l'intérieur de la cavité pour conserver le caractère cis-chélatant du ligand pdpb et en sélectionnant une cavité compatible avec la présence d'un seul halogénure, à savoir une  $\alpha$ -CD.<sup>36</sup> A ce jour, seuls des ligands  $P^{III}$  confinants de type monophosphine (**HUGPHOS**) ou diphosphine trans-chélatante (**TRANSDIP** et **WIDEPHOS**) ont été décrits.<sup>36,37</sup>



**Fig 3.** Ligands confinants de type phosphine sur plateforme CD.

Par exemple, les ligands **HUGPHOS** sont des exemples rares de monophosphines dans lesquelles le doublet libre du phosphore est orienté vers l'intérieur de la cavité. Ils résultent du pontage rigide de deux unités glucose adjacentes par une unité phénylphosphinidène sur la face primaire d'une  $\alpha$ -CD ou  $\beta$ -CD. En ajoutant un deuxième site de coordination en position ortho du groupement phénylène, il devrait être possible de former une diphosphine cis-chélatante et confinante de type pdpb permettant une encapsulation parfaite de l'anion halogénure et permettant d'inhiber totalement la formation des complexes dinucléaires. Par ailleurs, comme les deux atomes de phosphore de cette diphosphine ont des propriétés électroniques différentes, les propriétés photophysiques et électrochimiques des complexes de type  $[Cu(PP)X]$  qui en résultent devraient être différentes de celles des diphosphines symétriques synthétisées par Osawa. Par ailleurs, il est également envisagé de préparer une autre diphosphine cis-chélatante présentant deux atomes de phosphore aux propriétés électroniques équivalentes. Cette deuxième diphosphine devrait également permettre la stabilisation des espèces  $[Cu(PP)X]$ , mais avec un positionnement différent du métal et de l'anion halogénure au sein de la cavité CD et donc un environnement stérique différent de la précédente. Il est à noter que de tels ligands cis-chélatants pourraient également conduire à des développements très intéressants en catalyse asymétrique, notamment en hydrogénation asymétrique d'oléfines prochirales.<sup>38</sup>



**Fig. 4.** Structures des diphosphines ciblées construites sur plateforme  $\alpha$ -CD.

### III. 2. Résultats et discussion

#### III. 2. 1. Études préliminaires

La synthèse de la diphosphine **L2** est directement inspirée de celle de la monophosphine  $\alpha$ -HUGPHOS qui a été mise au point au sein de notre laboratoire. Elle consiste à faire réagir le dimésylate **1** avec de la phénylphosphine doublement déprotonnée (phényldiphosphure) à 25°C. Dans le cas de la phénylphosphine non substituée, cette réaction est diastéréosélective à 100% grâce à la répulsion stérique entre le groupement phényle et la cavité CD. Le seul diastéréoisomère obtenu est celui dans lequel le doublet libre du phosphore est orienté vers l'intérieur de la cavité. Il est à noter que des conditions de haute dilution ne sont pas requises car la préorganisation du dimésylate **1** favorise la réaction de cyclisation et inhibe les réactions d'oligomérisation. Nous avons dans un premier temps tenté de préparer la diphosphine **L2** dans les mêmes conditions en remplaçant la phénylphosphine par le diphénylphosphino-2-phosphinobenzène (**2**).

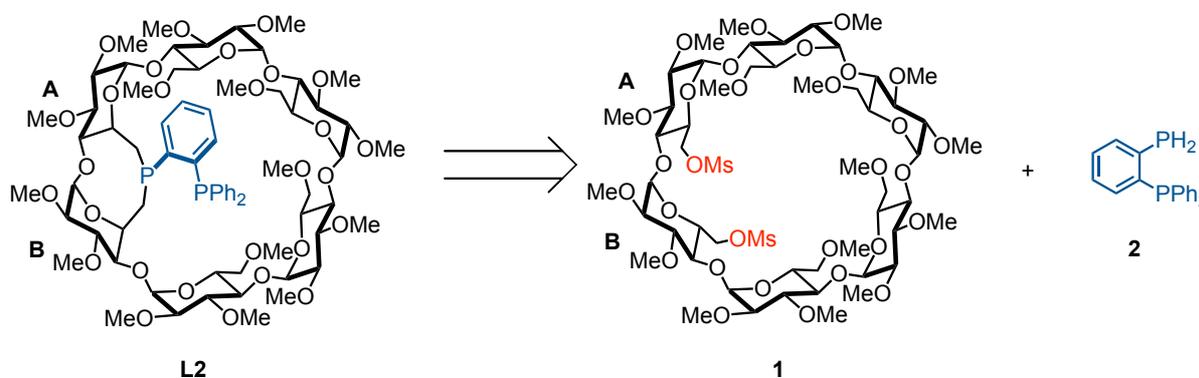


Fig 5. Schéma rétrosynthétique du ligand diphosphine **L2**.

La diphosphine **2** a été synthétisée selon un protocole décrit dans la littérature (schéma 1).<sup>39,40</sup> Le composé **4** a ainsi été obtenu en couplant le 1-iodo-2-bromobenzène **3** avec la diphénylphosphine selon la méthode de Stelzer avec un rendement de 91%.<sup>41</sup> Une ortho métallation du composé **4** en présence de *n*-BuLi, puis la substitution du chlorodiéthylphosphite par l'organolithien correspondant a permis d'obtenir le composé **5** avec un rendement de 58%. Ce dernier a ensuite été réduit par LiAlH<sub>4</sub> en présence de Me<sub>3</sub>SiCl pour fournir la phosphine primaire **2** avec un rendement de 86%. Les deux atomes de phosphore n'étant séparés que par trois liaisons, ils couplent avec une constante de couplage relativement élevée (<sup>3</sup>J<sub>P,P</sub> = 98 Hz). La présence de la fonction phosphine primaire a été confirmée grâce à la présence d'un doublet de doublet intégrant pour deux protons à  $\delta = 3,90$  ppm (<sup>1</sup>J<sub>P,H</sub> = 207 Hz et <sup>4</sup>J<sub>P,H</sub> = 12 Hz).

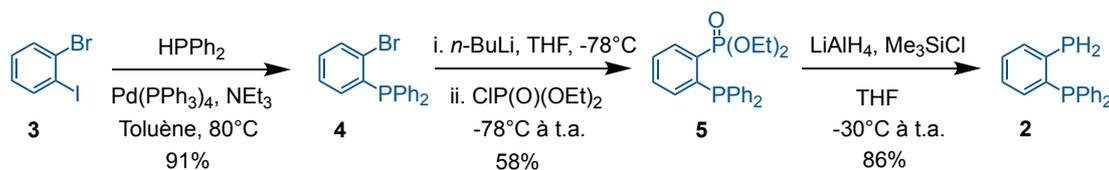
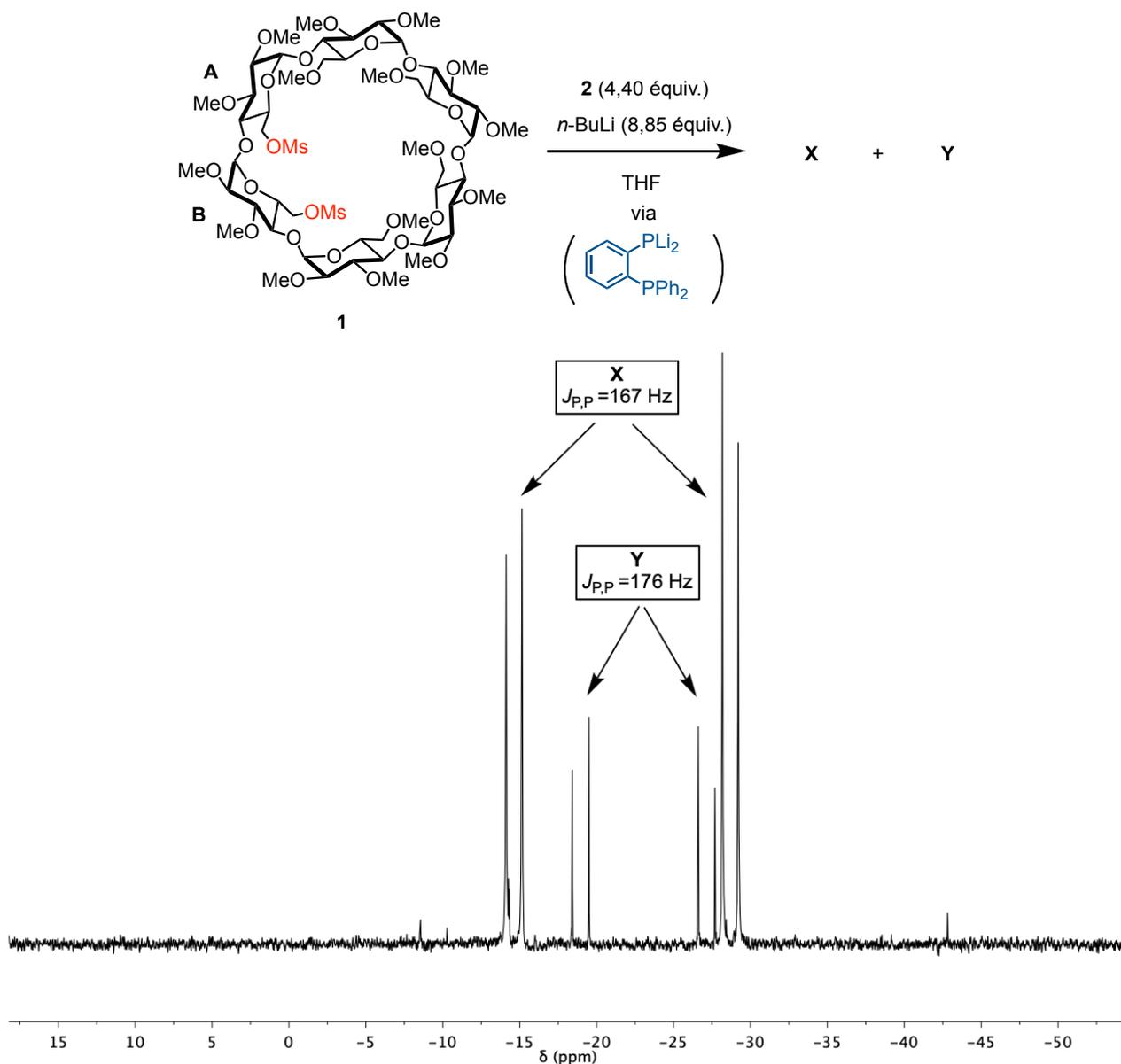


Schéma 1. Synthèse du 1-diphénylphosphino-2-phosphinobenzène **2**.

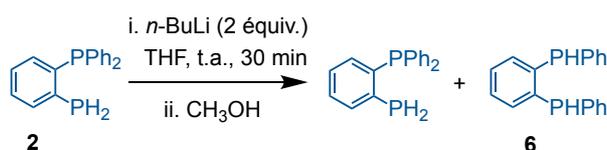
Après avoir généré le dianion par déprotonation de la phosphine primaire **2** à l'aide de deux équivalents de  $n$ -BuLi dans le THF à  $-78^\circ\text{C}$ , celui-ci a été ajouté à une solution de dimésylate **1** dans le THF à  $25^\circ\text{C}$  selon le protocole établi pour la synthèse de la monophosphine  $\alpha$ -HUGPHOS. Après 12 h de réaction à  $25^\circ\text{C}$ , puis neutralisation, le mélange réactionnel a été soumis à une analyse par spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$  qui a révélé que la réaction de phosphination fournit très majoritairement deux diphosphines, l'une avec une constante de couplage  $J_{P,P}$  de 167 Hz et l'autre avec une valeur  $J_{P,P}$  de 176 Hz.



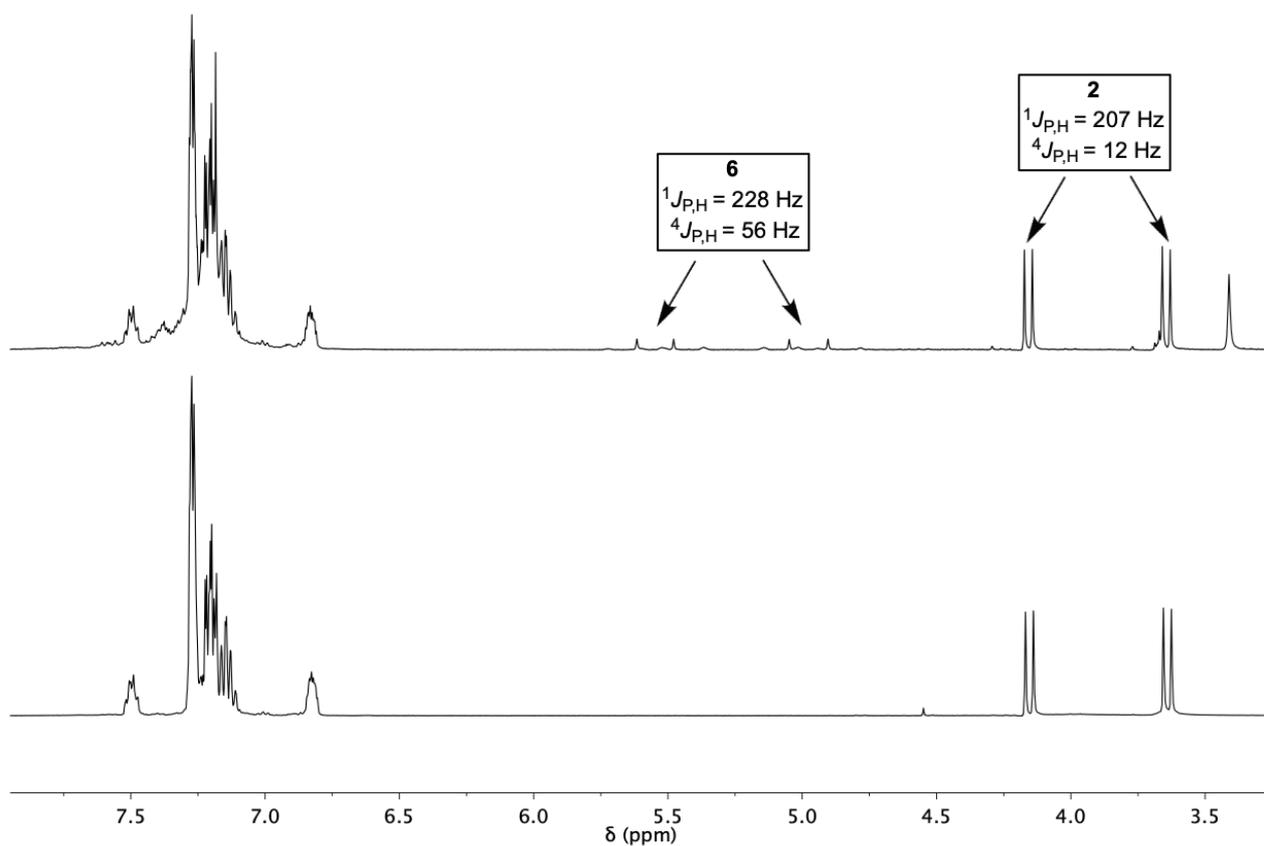
**Fig 6.** Spectre RMN  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) du mélange réactionnel obtenu en soumettant le dimésylate **1** aux conditions classiques de phosphination.

Deux hypothèses ont été retenues à ce stade pour expliquer l'apparition d'un 2<sup>ème</sup> produit en plus de la diphosphine attendue (**X** et **Y**). Il est possible que la réaction de phosphination n'ait pas donné lieu à une réaction de cyclisation, mais à une seule substitution du fait de l'encombrement stérique de la phosphine primaire engagée. Cependant, cette possibilité a été très rapidement écartée car le spectre RMN  $^1\text{H}$  montre clairement que les deux fonctions mésylate ont réagi lors de la réaction. Par ailleurs, il se peut également que la réaction ne soit plus stéréosélective et fournisse deux diastéréoisomères comprenant un atome de phosphore pontant ayant un doublet non liant orienté soit vers l'extérieur, soit vers l'intérieur de la cavité. Au vu de la différence de déplacements chimiques  $^{31}\text{P}$  entre les deux composés (respectivement -28,7, -14,7 et -27,2, -19,0 ppm pour **X** et **Y**), cette interprétation est peu probable.

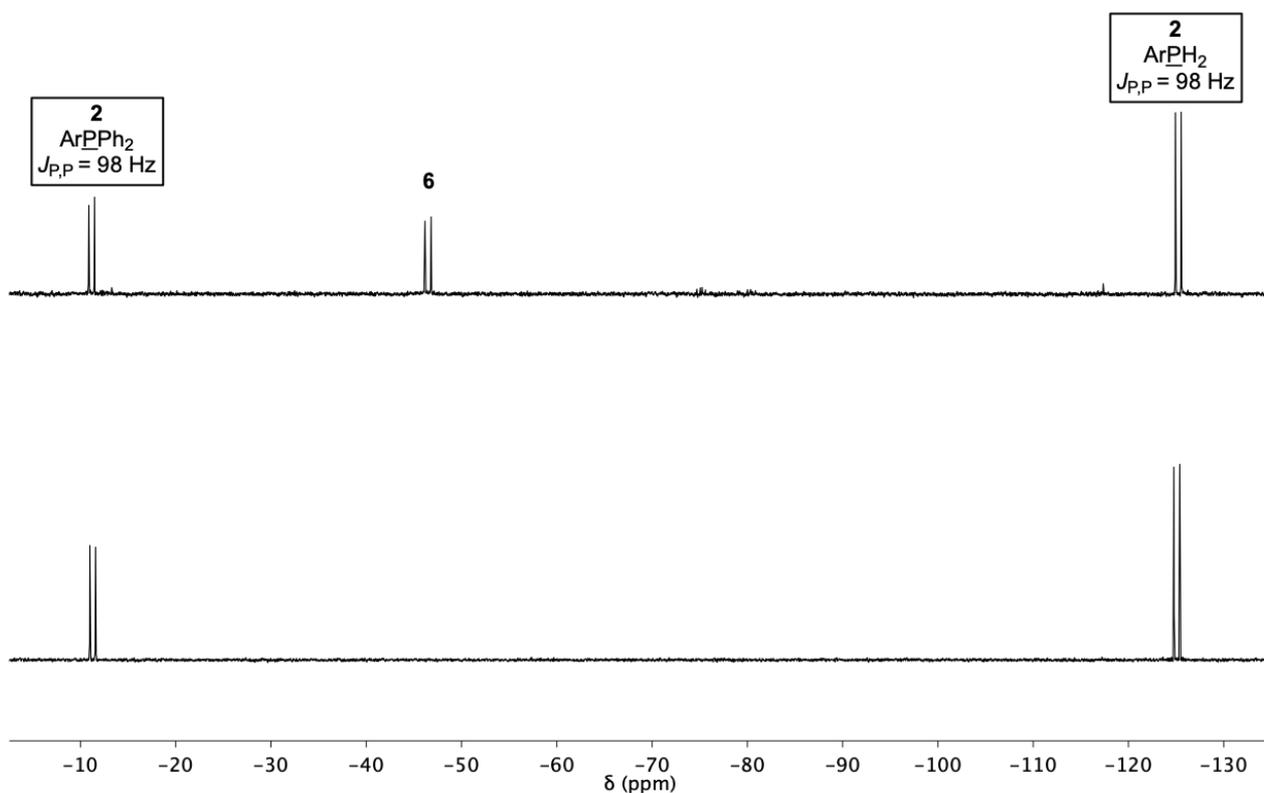
Afin de connaître la structure exacte des deux composés en question, nous avons étudié cette réaction de phosphination étape par étape. Tout d'abord, nous avons commencé par réaliser une étude RMN sur la réaction de déprotonation de la phosphine primaire en présence de *n*-BuLi. La déprotonation a donc été réalisée dans les mêmes conditions que précédemment, mais en neutralisant le diphosphure formé au préalable à l'aide d'un excès de méthanol. On distingue sur le spectre RMN  $^{31}\text{P}$  du brut réactionnel neutralisé, deux singulets dont les déplacements chimiques sont très proches l'un de l'autre, en plus des deux doublets de **2**. Une recherche dans la littérature a permis de montrer que ces deux singulets correspondent aux deux diastéréoisomères de la diphosphine secondaire **6**. Dans chacun des diastéréoisomères, les deux atomes de phosphore ne présentent plus de constante de couplage et deviennent magnétiquement équivalents en raison du caractère plus symétrique des deux composés (respectivement de symétrie  $C_s$  et  $C_2$ ).<sup>42,43</sup>



**Schéma 2.** Réarrangement de la diphosphine **2** en diphosphine **6** en présence de *n*-BuLi.

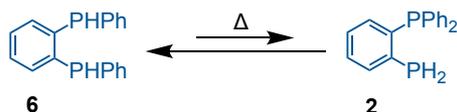


**Fig 7.** Spectres RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) du composé **2** avant (bas) et après ajout 2 équivalents de  $n\text{-BuLi}$  (haut).



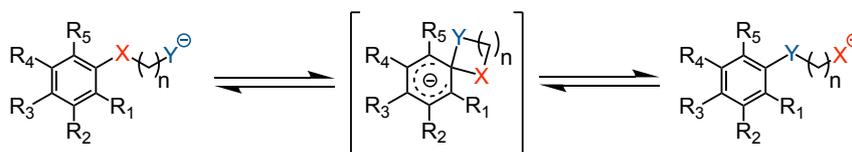
**Fig 8.** Spectres RMN  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) du composé **2** avant (bas) et après ajout de 2 équivalents de  $n\text{-BuLi}$  (haut).

Cette interprétation a été confirmée par le spectre de masse du mélange qui présente les mêmes pics que le composé de départ ( $m/z = 295,08 [M + H]^+$  correspondant à  $C_{18}H_{16}P_2$ ). Il est donc clair que la diphosphine **2** a subi une réaction de réarrangement dans laquelle un groupement phényle de la phosphine tertiaire  $ArPPh_2$  a migré sur le phosphore du fragment  $ArPH_2$ . Le réarrangement partiel de **6** en **2** dans leur forme neutre a déjà été mentionné par Kyba en 1994.<sup>44</sup> En effet, celui-ci a observé la formation d'une faible quantité de phosphine **2** à haute température lorsqu'il a cherché à purifier la diphosphine secondaire **6** par distillation sous pression réduite. Le mélange de diphosphines **2** et **6** dans une proportion 1/10 a été identifié dans le distillat, le réarrangement étant un équilibre fortement déplacé en faveur de la diphosphine thermodynamiquement la plus stable, à savoir **6**.



**Schéma 3.** Équilibre entre les deux diphosphines **2** et **6** à haute température.

Cette réaction est en réalité une substitution nucléophile en série aromatique intramoléculaire s'apparentant à un réarrangement de Smiles.<sup>45-48</sup> Comme dans toutes les substitutions nucléophiles en série aromatique, il est nécessaire d'avoir un groupement partant adéquat sur le noyau aromatique pour que la réaction ait lieu. Il s'avère qu'un groupement ayant un caractère partant peu marqué comme le fragment diarylphosphino puisse également jouer ce rôle. Dans le cas du réarrangement observé par Kyba, le nucléophile est l'atome de phosphore neutre du fragment  $ArPH_2$ . La déprotonation de cette phosphine par l'action de  $n$ -BuLi augmente significativement la nucléophilie du phosphore, ce qui permet de réduire considérablement la température de réaction.



**Schéma 4.** Principe général du réarrangement de Smiles.

Afin de former spécifiquement un seul produit lors du greffage de la diphosphine sur la plateforme CD, il faut donc soit bloquer totalement le réarrangement, soit convertir quantitativement la diphosphine de départ **2** en diphosphine isomérisée **6**. Nous avons dans un premier temps étudié l'effet de la température, le temps de réaction et le nombre d'équivalents de base sur cette nouvelle variante de la transposition de Smiles (tableau 1).

**Tableau 1.** Etude du réarrangement du composé **2** avec *n*-BuLi.

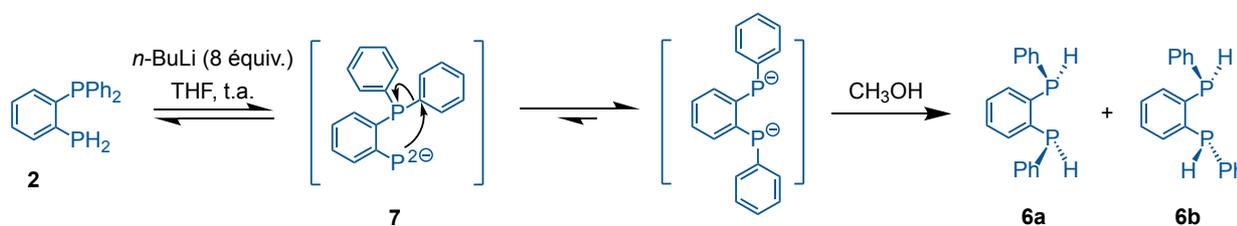
Entrée	Equivalent de	T (°C)	Produit de départ	Produit isomérisé
	<i>n</i> -BuLi		(%)	(%)
1 <sup>[a]</sup>	2	-78	97	3
2 <sup>[b]</sup>	2	25	76	24
4 <sup>[a]</sup>	4	-78	92	8
5 <sup>[b]</sup>	4	25	0	100

<sup>[a]</sup> *n*-BuLi, THF, -78°C, 1 h, puis neutralisé par MeOH

<sup>[b]</sup> *n*-BuLi, THF, -78°C, 10 min, puis 1 h à température ambiante et neutralisé par MeOH.

Conversion calculée par RMN <sup>1</sup>H et <sup>31</sup>P.

En présence de 2 équivalents de *n*-BuLi, le produit isomérisé commence à apparaître même à basse température (-78°C). En laissant le mélange réactionnel revenir à température ambiante et en utilisant un large excès de *n*-BuLi, la réaction est complète au bout d'une heure et le produit de départ n'est plus détecté. Toutefois, en présence d'un excès moindre de *n*-BuLi, le réarrangement n'est pas complet et les proportions de **7** et **8** ne varient plus au bout d'une heure, ce qui suggère, comme dans le cas des diphosphines neutres, l'existence d'un équilibre.



**Schéma 5.** Mécanisme de la nouvelle variante du réarrangement de Smiles en présence de *n*-BuLi.

Le dianion **7** comportant à la fois un meilleur nucléophile (dianion vs monoanion) et un meilleur groupement partant (diarylphosphine vs arylphosphure) que **8**, l'équilibre est fortement déplacé vers la formation du diphosphure **8**. Jusqu'à présent, le seul moyen de purifier la diphosphine secondaire **6** était de la distiller sous pression réduite, mais cette méthode de purification conduit systématiquement à la présence d'une faible quantité de diphosphine **2** dans la diphosphine **6**. Ne nécessitant pas de chauffage à haute température et parce que la réaction de transposition est quantitative en présence d'un excès de *n*-BuLi, la nouvelle voie de synthèse de la phosphine **6** que nous avons mise au point permet d'accéder au 1,2-(diphénylphosphino)benzène pur.<sup>42,43,49</sup>

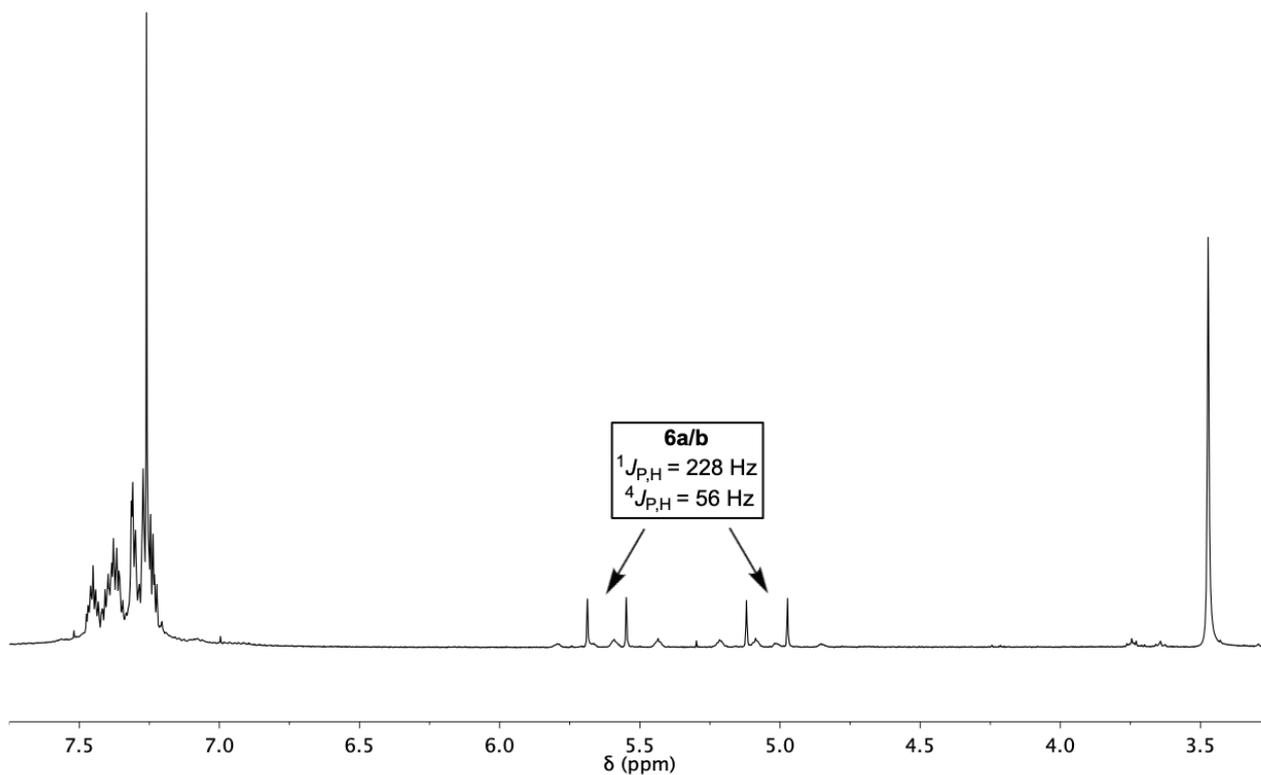


Fig 9. Spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) de la diphosphine **6** après le réarrangement.

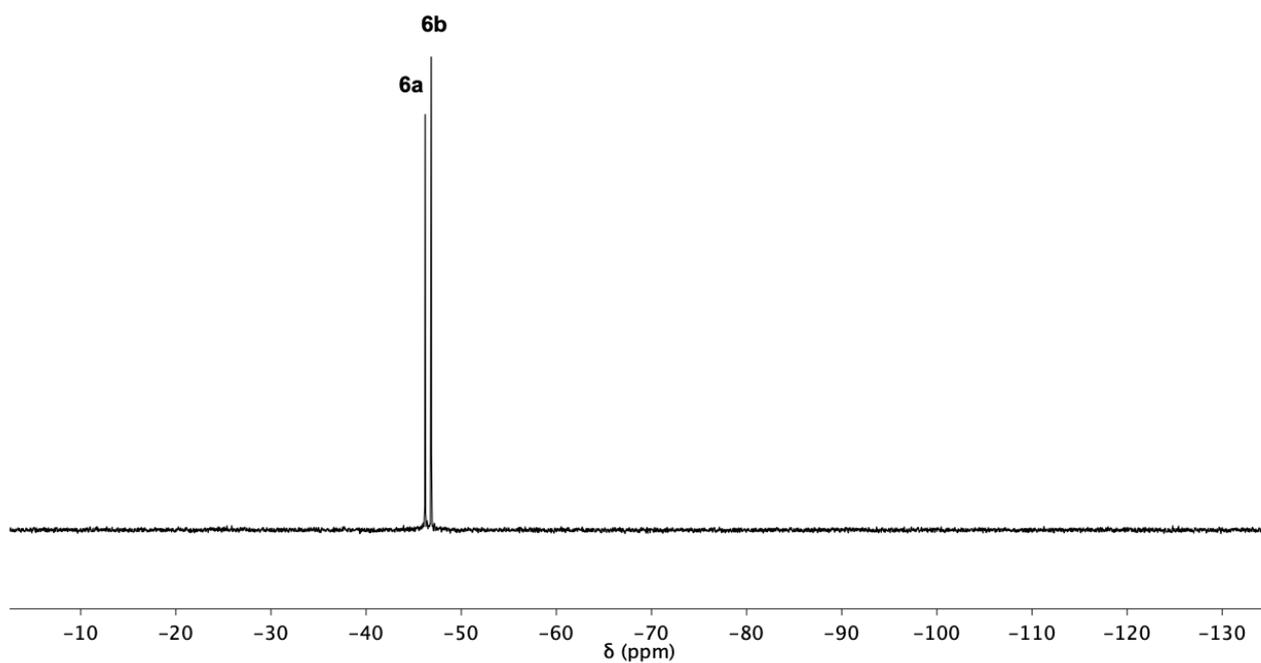


Fig 10. Spectre RMN  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) de la diphosphine **6** suite au réarrangement de Smiles.

Afin de bloquer le réarrangement, il est possible de réaliser la réaction à basse température. Cependant, ces conditions réactionnelles sont incompatibles avec les réactions de substitution nucléophile utilisées lors de la phosphination de la CD. Une autre stratégie a donc été retenue et mise en œuvre. Nous avons fait l'hypothèse que seul un phosphore doublement chargé comme **7** est suffisamment nucléophile pour provoquer cette réaction totalement inédite. Afin d'éviter la double déprotonation de la phosphine primaire conduisant au réarrangement de Smiles et d'obtenir un phosphore uniquement monodéprotoné, une étude systématique de l'effet des bases sur cette réaction de réarrangement a été réalisée et des bases moins fortes que *n*-BuLi ont notamment été testées. Il est à noter que les bases utilisées doivent cependant être suffisamment fortes pour déprotoner partiellement la phosphine primaire ( $pK_a = 24$ ).<sup>50</sup>

**Tableau 2.** Proportions de phosphines **2** et **6** en fonction des bases utilisées.

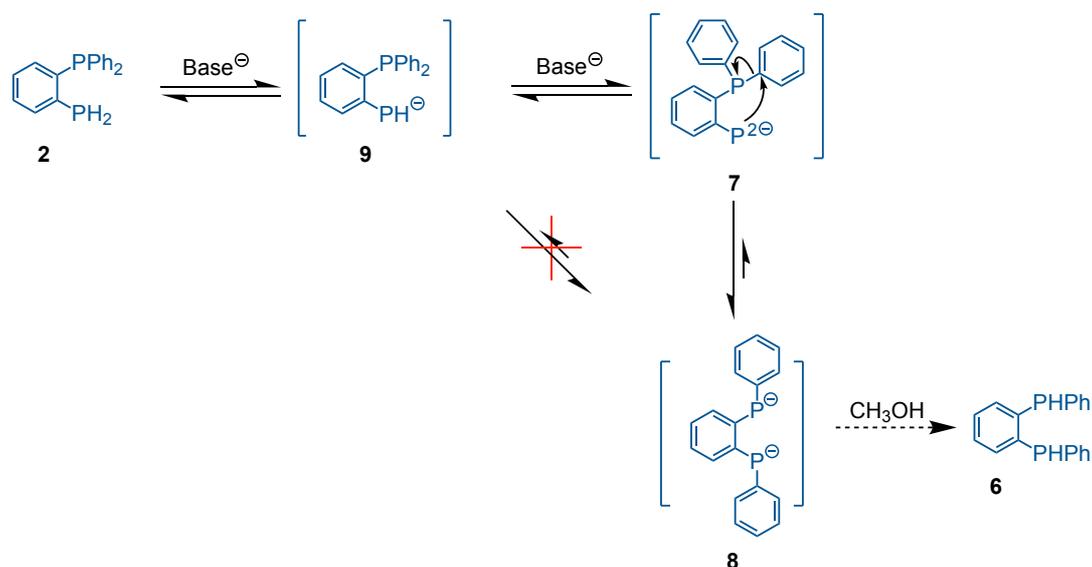
Entrée	Base	pKa	Produit de départ	Produit isomérisé
			(%)	(%)
1	<i>t</i> -BuLi	53	13	87
2	<i>n</i> -BuLi	50	79	21
3	PhLi	43	95	5
4	LDA	36	100	0
5	LiHMDS	30	77 <sup>[a]</sup>	0

Condition : Base (2 équiv.), THF, -78°C, 10 min, puis 30 min à température ambiante et neutralisé par MeOH.

Conversion calculée par RMN <sup>1</sup>H et <sup>31</sup>P.

<sup>[a]</sup> Formation de la tétraphosphine PPh<sub>2</sub>ArPH-PHArPPh<sub>2</sub>.

Conformément à nos prédictions, l'utilisation d'une base plus faible de type LDA permet d'éviter la réaction de double déprotonation de la phosphine primaire ( $pK_a = 42$ ) et donc d'empêcher en grande partie le réarrangement qui en résulte (Schéma 5) car seules des traces de phosphine réarrangée ont été détectée en présence de 2 équivalents de cette base (Tableau 2, entrée 4).<sup>50</sup> Il est à noter que l'utilisation d'une base plus faible de type LiHMDS conduit à la formation d'un composé tétraphosphine de type Ph<sub>2</sub>P-Ar-PH-PH-Ar-PPh<sub>2</sub> provenant de la dimérisation de **2**.



**Schéma 6.** Réactivité des mono- et diphosphures **9** et **7**.

### III. 2. 2. Synthèse de diphosphines métallo-confinantes dérivées d' $\alpha$ -CD

#### III. 2. 2. a. Synthèse du ligand $\alpha$ -DEXPHOS (L1)

Les synthèses de deux diphosphines cavitaires cis-chélatantes (**L1** et **L2**) capables de confiner un centre métallique ont été mises au point en s'appuyant sur les études préliminaires précédentes. En présence d'un excès de *n*-BuLi, la phosphine primaire **2** fournit le phosphore doublement chargé **7**, qui s'isomérisse quantitativement en diphosphure secondaire **8**. Présents sous forme de trois stéréoisomères, à savoir un mélange équimolaire d'énantiomères (mélange racémique) et un composé méso, ce dernier réagit avec le dimésylate **1** pour conduire à une diphosphine cyclique, théoriquement présente sous forme de quatre diastéréoisomères (**10a-d**), à savoir : une diphosphine dans laquelle les deux paires libres des atomes de phosphore pointent vers l'intérieur de la cavité (**10a**), deux diphosphines dans lesquelles une paire libre pointe vers l'extérieur et l'autre vers l'intérieur (**10b** et **10c**) et une diphosphine dans laquelle les deux atomes de phosphore pointent vers l'extérieur de la cavité (**10d**).

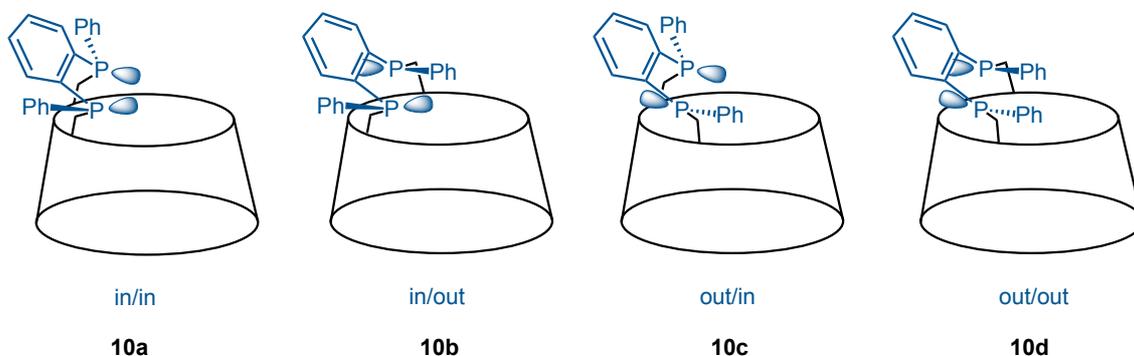


Fig 11. Représentation des quatre diastéréoisomères possibles du ligand diphosphine **L1** (**10**).

L'analyse par spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$  du mélange réactionnel montre que seuls trois diastéréoisomères sur les quatre possibles ont été formés. Comme l'orientation des paires libres des atomes de phosphore vers l'extérieur de la cavité impliquerait la présence de deux groupements phényle volumineux dans la cavité de la CD, la formation de ce produit s'avère impossible. Cependant, le diastéréoisomère **10a** (*in/in*) n'a pas été formé exclusivement, contrairement à d'autres composés macrocycliques dérivés de diphosphure secondaire **8**.<sup>51,52</sup> Dans le cas des diastéréoisomères **10b** (*in/out*) ou **10c** (*out/in*), la disposition *anti* des substituants phényle sur les atomes de phosphore conduit à des constantes de couplage  $^3J_{\text{P,P}}$  proches de zéro.<sup>49</sup> Les atomes de phosphore de ces deux diastéréoisomères résonnent de ce fait sous la forme de singulets contrairement au stéréoisomère *syn* **10a** (*in/in*) dont le spectre  $^{31}\text{P}$  se présente sous la forme d'un doublet de doublet ( $^3J_{\text{P,P}} = 170$  Hz). Les fractions molaires des trois diastéréoisomères **10a**/(**10b**+**10c**) ont été calculées à partir des intégrales des signaux RMN  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$  (respectivement 40/60). La distribution des diastéréoisomères n'est pas affectée par la gêne stérique causée par la plateforme CD lors de l'étape de cyclisation car le même rapport (méso/racémique = 40/60) a été observé lors de l'alkylation du diphosphure secondaire **8** à l'aide d'iodure de méthyle.<sup>52</sup> Nous pouvons présumer que la configuration de ces diastéréoisomères sont stables à température ambiante car la barrière d'inversion des atomes de phosphores est importante (de l'ordre de 29-31 kcal) dans le cas des diarylalkylphosphines.<sup>53</sup>

Comme la réaction de substitution conduit probablement à un mélange des trois isomères sous contrôle cinétique, le mélange réactionnel a été chauffé à reflux dans le mésitylène pendant 4 h afin de favoriser le produit thermodynamiquement le plus stable par simple inversion du phosphore à haute température ( $T > 135^\circ\text{C}$ ).<sup>51,54</sup> Un suivi par RMN  $^1\text{H}$  et RMN  $^{31}\text{P}$  a permis de montrer qu'une isomérisation sous contrôle thermodynamique a bien lieu à haute température. En effet, on constate la disparition progressive des pics correspondant aux stéréoisomères thermodynamiquement moins stables **10b** et **10c** et une augmentation concomitante de la proportion du stéréoisomère **10a** (*in/in*). Après 4 h de chauffage, les proportions molaires des diastéréoisomères **10a**/(**10b**+**10c**) sont respectivement de 96/4. Il semble que l'équilibre soit atteint après cette durée de chauffage car les proportions des trois isomères ne varient plus. Finalement, la séparation des différents diastéréoisomères a pu être réalisée par chromatographie sur colonne de silice. Il est à noter qu'en raison de la proximité spatiale des doublets des deux atomes de phosphore, la diphosphine est parfaitement stable vis-à-vis de l'oxydation et a pu être purifiée par chromatographie sur silice sans précaution particulière.<sup>54</sup> En raison de rapports frontaux très proches, la diphosphine **10a** n'a pu être isolée qu'avec un rendement de 47% bien que le rendement déterminé par RMN  $^1\text{H}$  atteigne 94%.

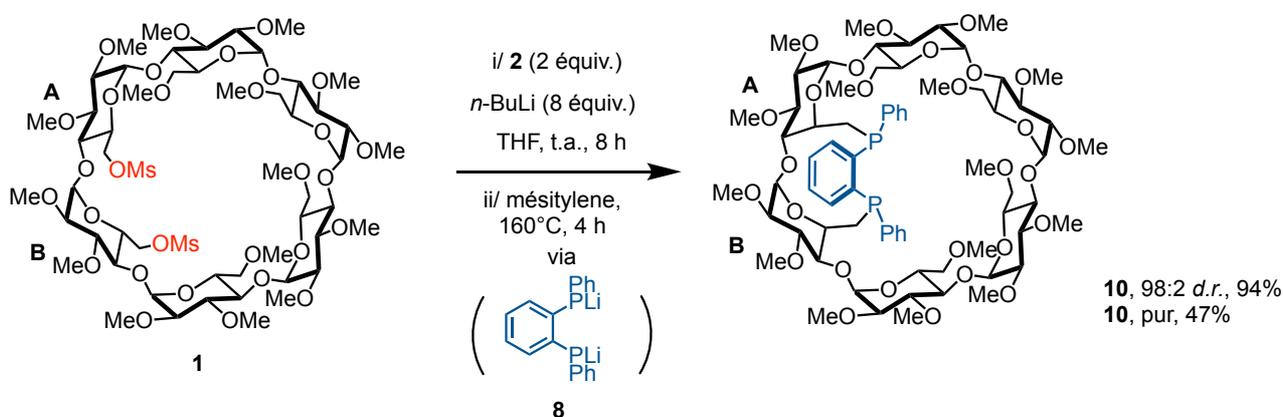


Schéma 7. Synthèse du ligand  $\alpha$ -DEXPHOS (**L1**).

Les analyses par spectroscopies RMN, spectrométrie de masse et analyse élémentaire ont permis de caractériser entièrement la diphosphine **10a** que nous avons baptisée  $\alpha$ -DEXPHOS. Des études radiocristallographiques effectuées sur des complexes métalliques de l' $\alpha$ -DEXPHOS (voir ci-dessous) ont également permis d'établir avec certitude la structure moléculaire de cette dernière.

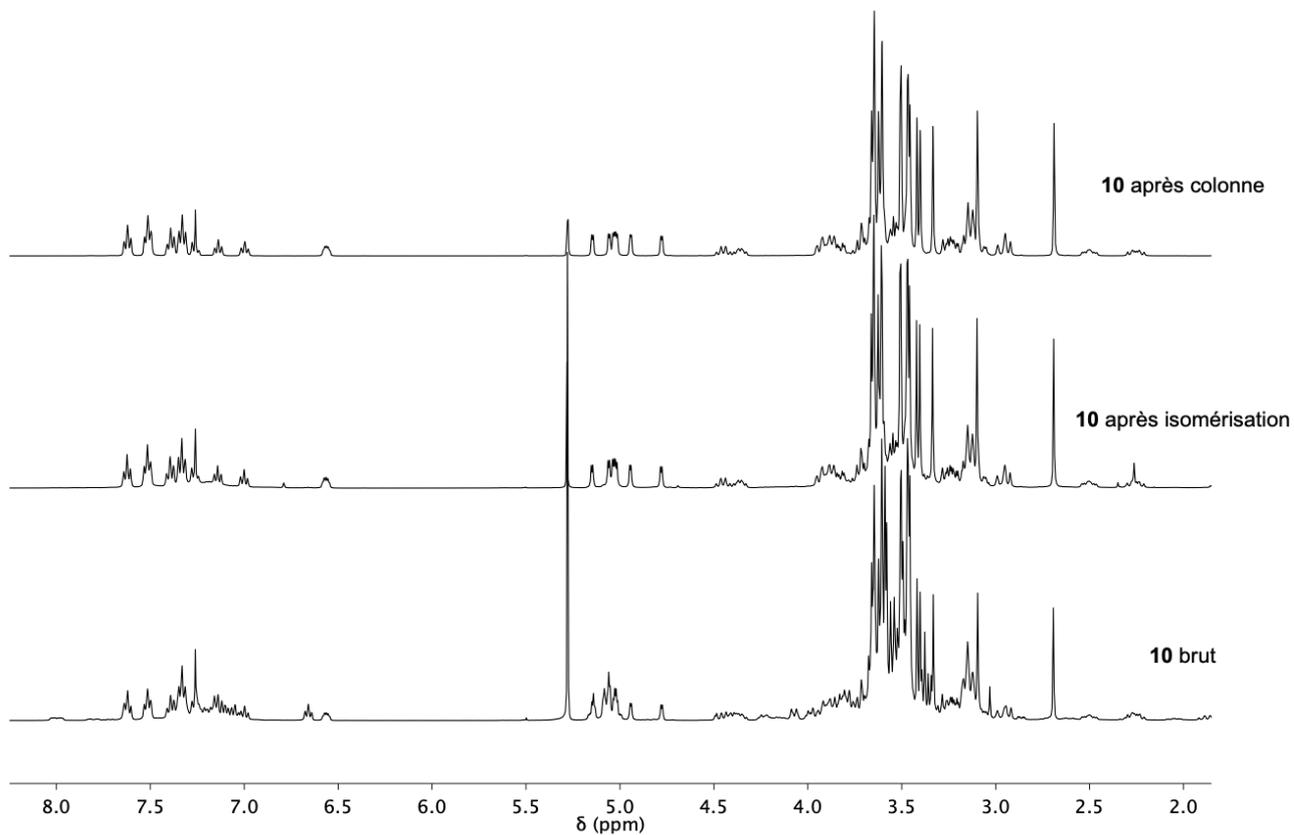


Fig 12. Spectres RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) du ligand diphosphine **10** à différents stades de sa synthèse.

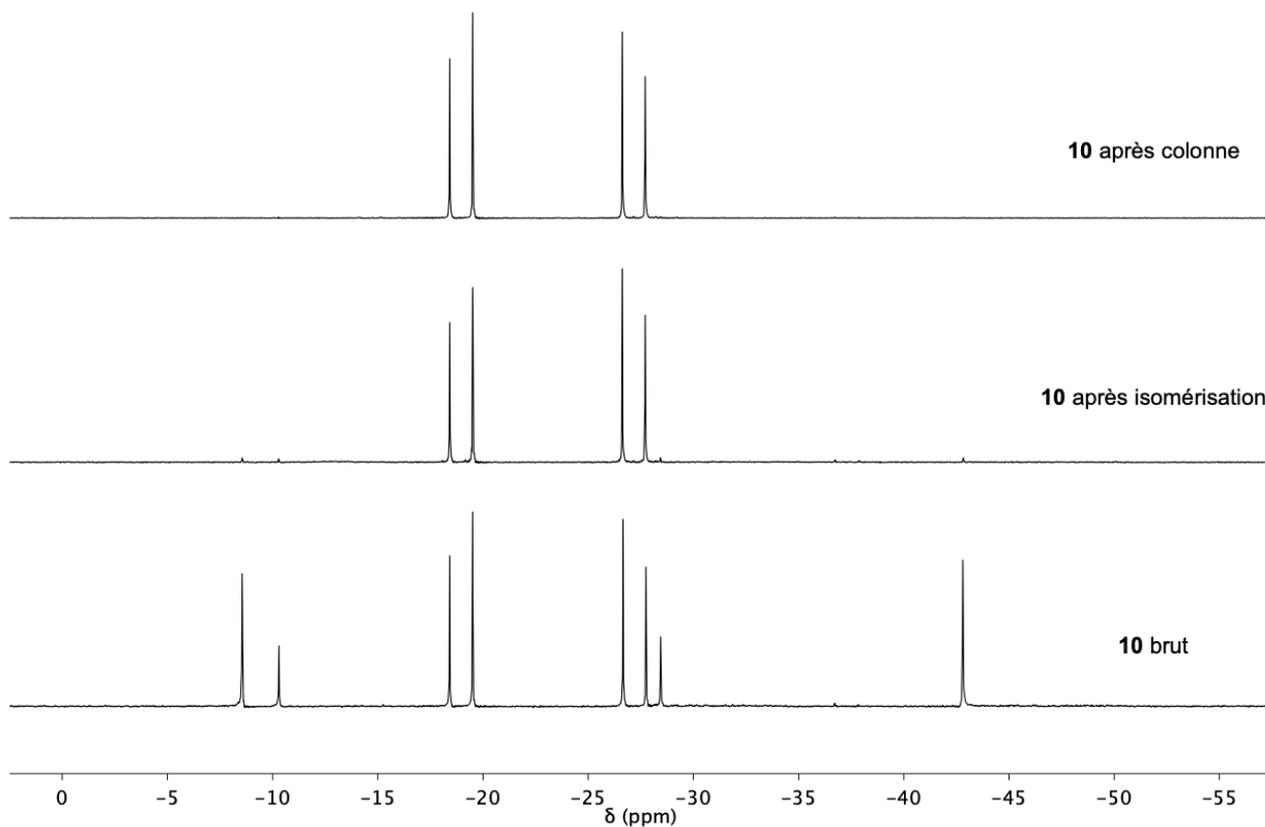


Fig 13. Spectres RMN  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) du ligand diphosphine **10** à différents stades de sa synthèse.

## III. 2. 2. b. Synthèse du ligand ARMPHOS (L2)

Pour synthétiser **L2**, nous avons décidé d'utiliser le LDA comme base car il permet d'éviter la double déprotonation de la diphosphine **2** et donc son réarrangement. Le phosphore monoanionique **9** qui résulte d'une monodéprotonation de **2** réagit dans un premier temps avec une première fonction mésylate. Comme le LDA est présent en excès, la phosphine secondaire issue de cette première substitution nucléophile est à son tour déprotonée pour fournir un phosphore monoanionique probablement sous forme des deux régioisomères. Ces derniers réagissent avec la fonction mésylate de l'unité glucose adjacente pour former la phosphine tertiaire cyclique **11**. On constate cependant la présence en faibles quantités (9%) de la tétraphosphine **12** issue de la substitution nucléophile des deux fonctions mésylate par un diphosphure provenant de la dimérisation de **2**. La présence du produit secondaire **12** a été confirmée par spectrométrie de masse ( $m/z = 1811,62$  [ $M + H + Na + CH_3CN$ ] $^+$  correspondant à  $C_{88}H_{118}O_{28}P_4$ ). Elle peut être aisément séparée du produit majoritaire par chromatographie sur colonne.

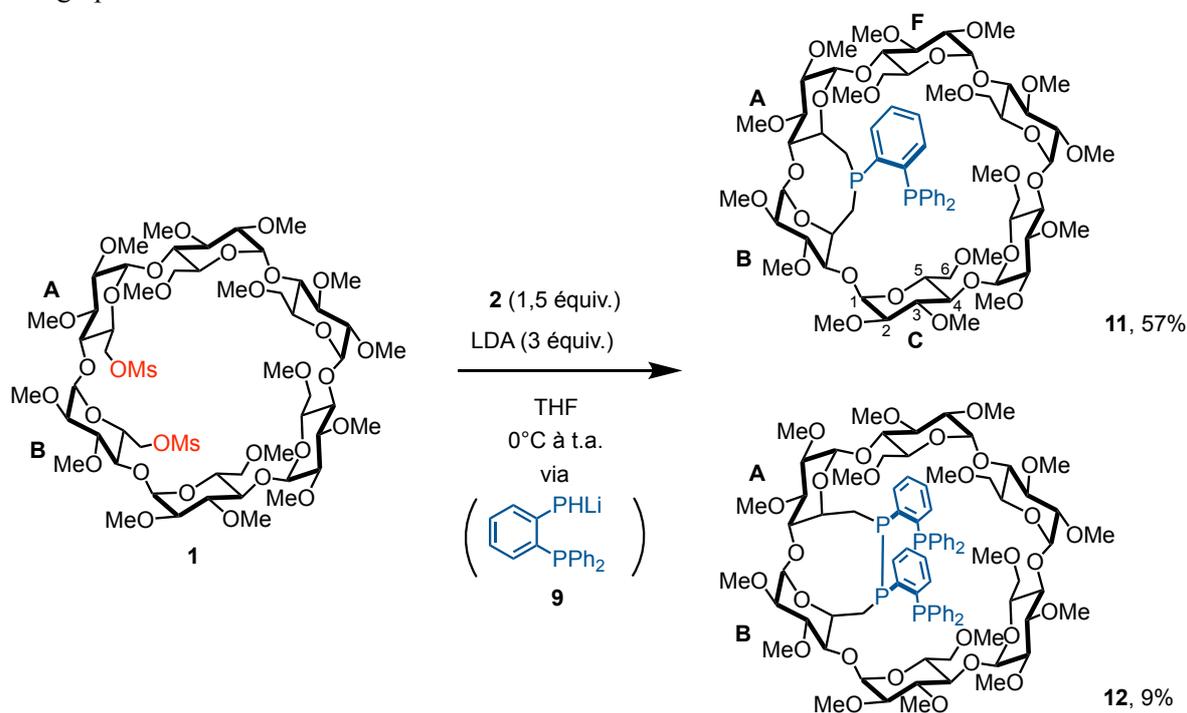
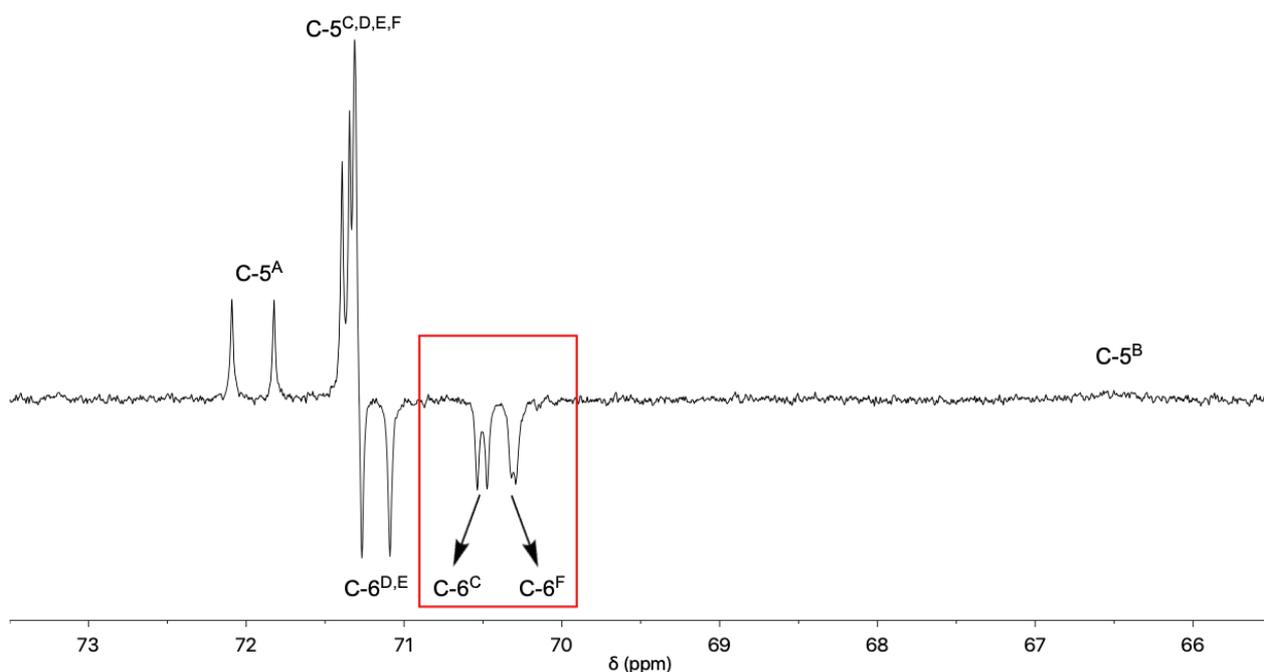


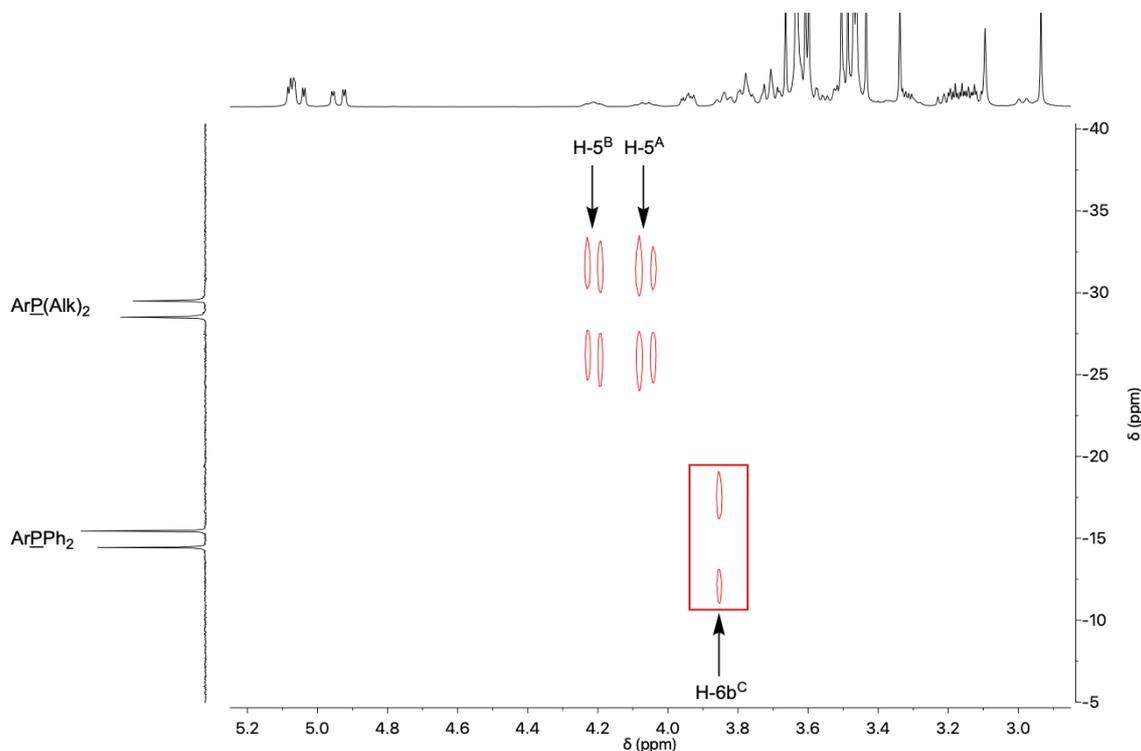
Schéma 8. Préparation du ligand ARMPHOS (L2).

La diphosphine **11** que nous avons baptisée ARMPHOS a été entièrement caractérisée par spectroscopie RMN, spectrométrie de masse et analyse élémentaire. Comme dans d'autres phosphines très rigides, le spectre RMN  $^{13}C$  a révélé des couplages à travers l'espace entre un atome de phosphore et des atomes de carbones, à savoir l'atome de phosphore du groupement triaryldiphosphine et les atomes de carbones C-6 des unités glucose C et F ( $^T J_{P,C} = 7,7$  Hz et 3,0 Hz).<sup>55-57</sup> Très rarement observé, ce type de couplage ne peut s'expliquer que par la proximité spatiale entre les noyaux carbone et phosphore en présence et la rigidité de la molécule.



**Fig 14.** Partie du spectre RMN DEPT  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) du composé **11**.

La présence des couplages précités montre clairement que le résidu triarylphosphine se trouve à l'alomb de la cavité, une disposition qui résulte de la présence d'un atome de phosphore pontant possédant un doublet libre pointant vers l'intérieur de la cavité comme dans les monophosphines de type  $\alpha$ -HUGPHOS.<sup>36</sup> Cette orientation particulière de la paire libre est à même de conduire à l'encapsulation d'un centre métallique après complexation. Par ailleurs, une tâche de corrélation impliquant le proton H-6<sup>C</sup> et l'atome de phosphore du groupement triarylphosphine a également été détectée sur le spectre RMN 2D HMQC  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$ , corrélation qui ne peut provenir que d'un couplage à travers l'espace entre les deux noyaux.

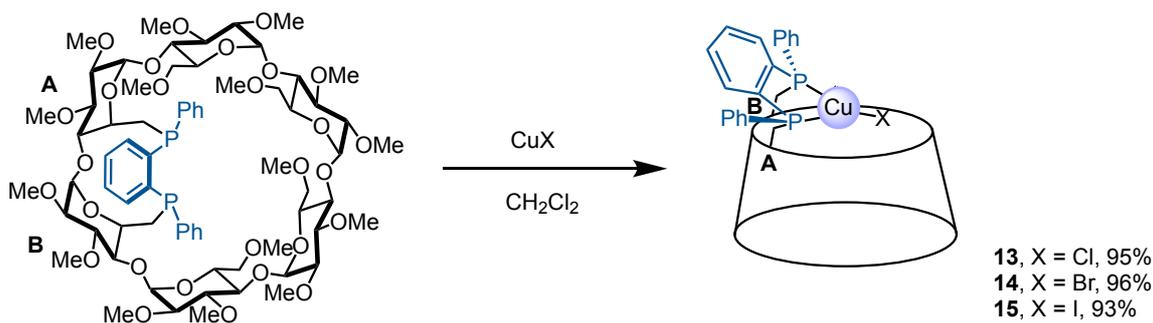


**Fig 15.** Partie du spectre RMN HMQC  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) du composé **11**.

## III. 2. 3. Synthèse de complexes mononucléaires tricoordinés de type [M(PP)X]

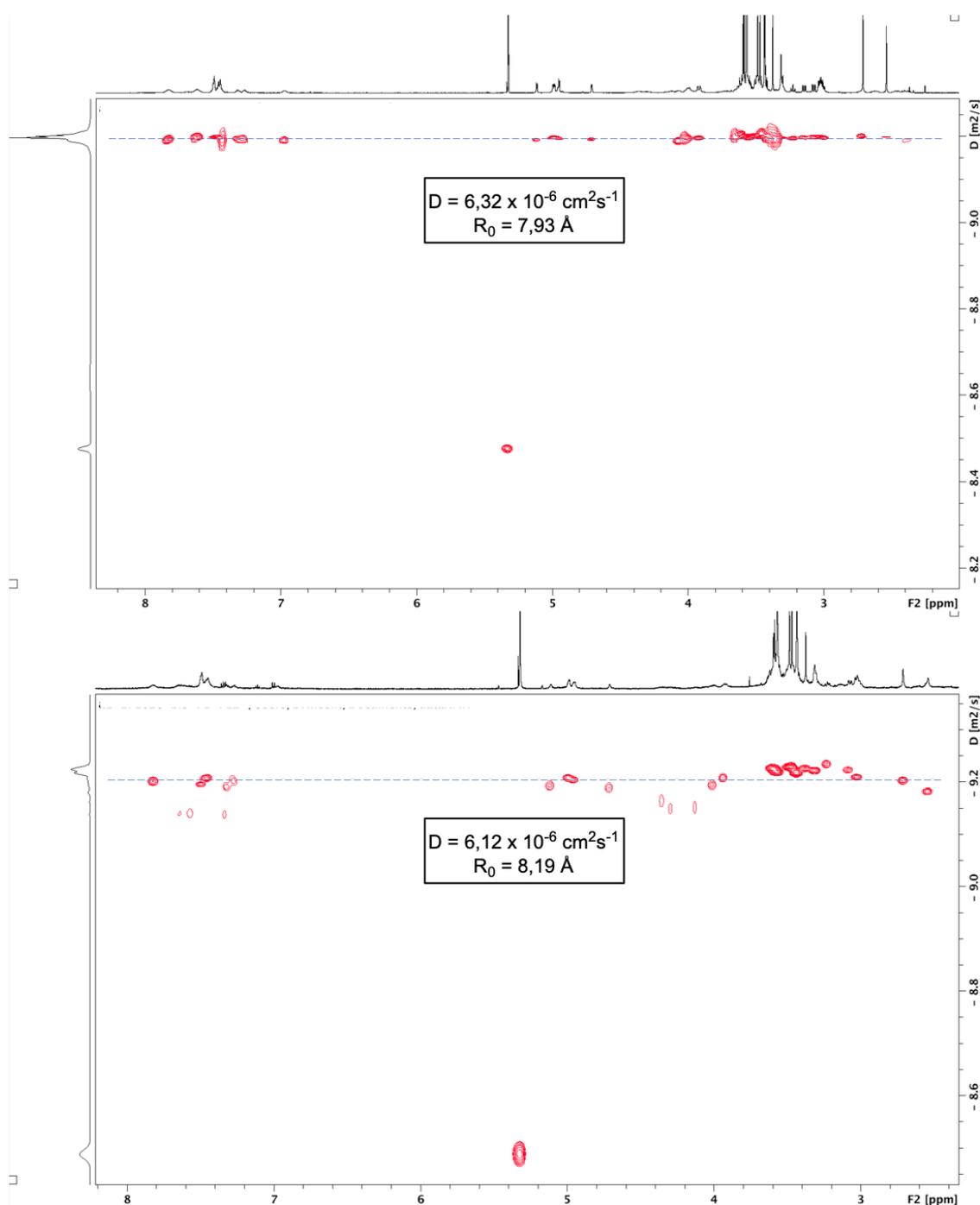
III. 2. 3. a. Synthèse de complexes [M(PP)X] incorporant la diphosphine  $\alpha$ -DEXPHOS

Le ligand  $\alpha$ -DEXPHOS a été utilisé pour synthétiser des analogues cavitaires des complexes de type [Cu(PP)X] développés par Osawa. Par rapport à ces derniers, les atomes de phosphore sont plus basiques (diarylalkylphosphine et non triarylphosphine) et le confinement du métal plus important. La série de complexes trigonaux [Cu( $\alpha$ -DEXPHOS)X] avec X = Cl, Br ou I a été synthétisée afin d'étudier l'effet de l'halogénure sur les propriétés photophysiques des complexes ciblés. Le complexe de cuivre(I) a été obtenu de manière quasi quantitative (93-96%) par simple ajout d'un équivalent d'halogénure cuivreux (CuX) sous atmosphère inerte à une solution de  $\alpha$ -DEXPHOS dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> préalablement désoxygéné.



**Schéma 9.** Préparation des complexes de cuivre(I) trigonaux **13-15** à partir du ligand  $\alpha$ -DEXPHOS.

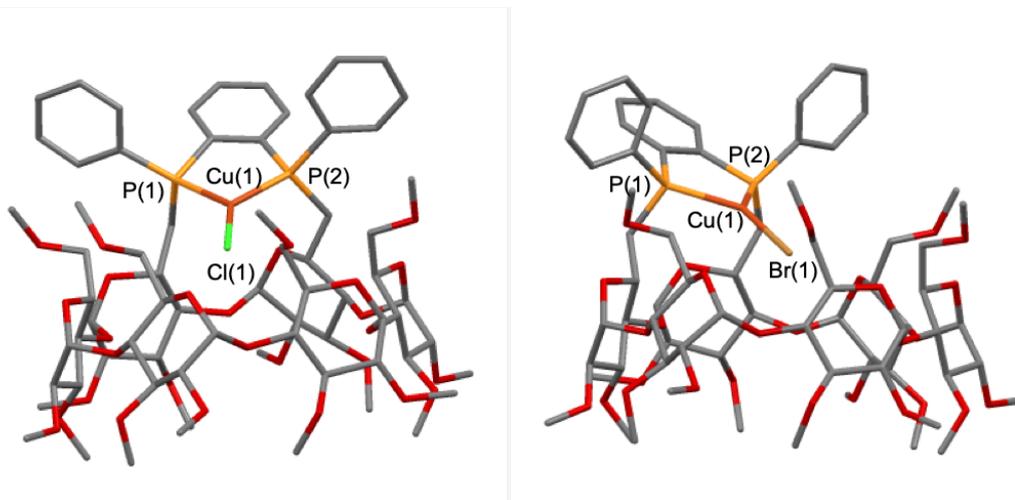
Le spectre RMN <sup>1</sup>H montre que les ions halogénures n'interagissent pas avec les protons intracavitaires H-5 contrairement à d'autres complexes halogénures à base de CDs confinantes dans lesquelles la liaison M-X est parallèle à l'axe de la CD car les déplacements chimiques des protons H-5 sont peu affectés par la complexation ( $\Delta\delta_{\max} = 0,24$  ppm).<sup>30,58</sup> Afin de s'assurer que les complexes [Cu( $\alpha$ -DEXPHOS)X] ne forment pas de complexes dinucléaires de type [Cu( $\mu$ -X)( $\alpha$ -DEXPHOS)]<sub>2</sub> en solution, une étude par RMN DOSY a été réalisée sur le complexe **14** dans CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Toutes les tâches de corrélation se retrouvent sur le même axe horizontal ce qui montre bien qu'une seule espèce est présente en solution (Figure 16). Par ailleurs, le coefficient de diffusion associé à ce complexe correspond bien à une espèce mononucléaire [Cu( $\alpha$ -DEXPHOS)Br].



**Fig 16.** Spectres RMN DOSY ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) du ligand  $\alpha$ -DEXPHOS (en bas) et du complexe **14** (en haut).

Sans surprise, les spectres ESI-TOF des complexes **13-15** comportent uniquement des pics associés à des cations mononucléaires, la plupart dépourvus d'halogénure (voir partie expérimentale).

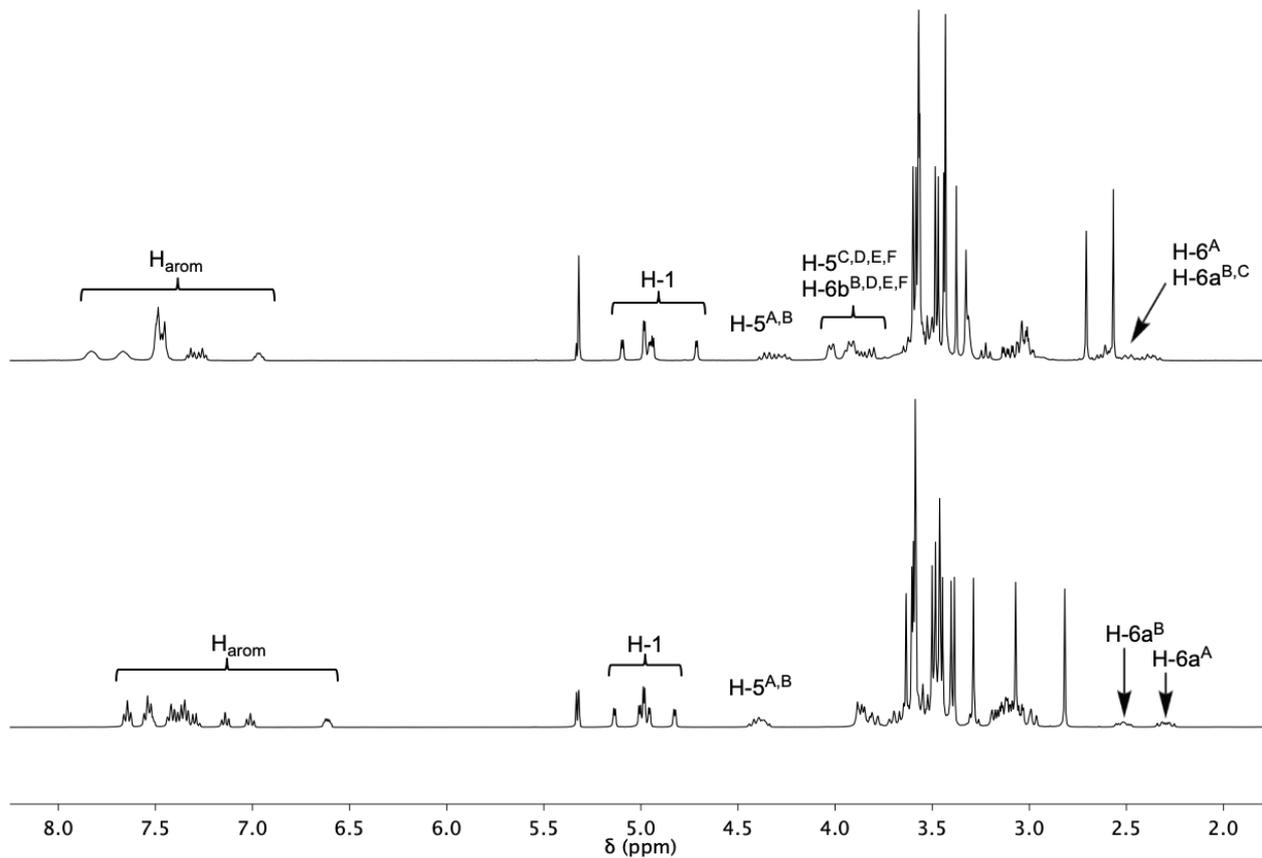
Des monocristaux ont été obtenus par diffusion lente de pentane dans une solution de **13** ou **14** dans le 1,2-dichloroéthane. Ils ont fait l'objet d'études radiocristallographiques qui ont permis d'établir la structure moléculaire des deux complexes. Les deux molécules sont isostructurales. Leurs structures sont représentées dans la figure 17.



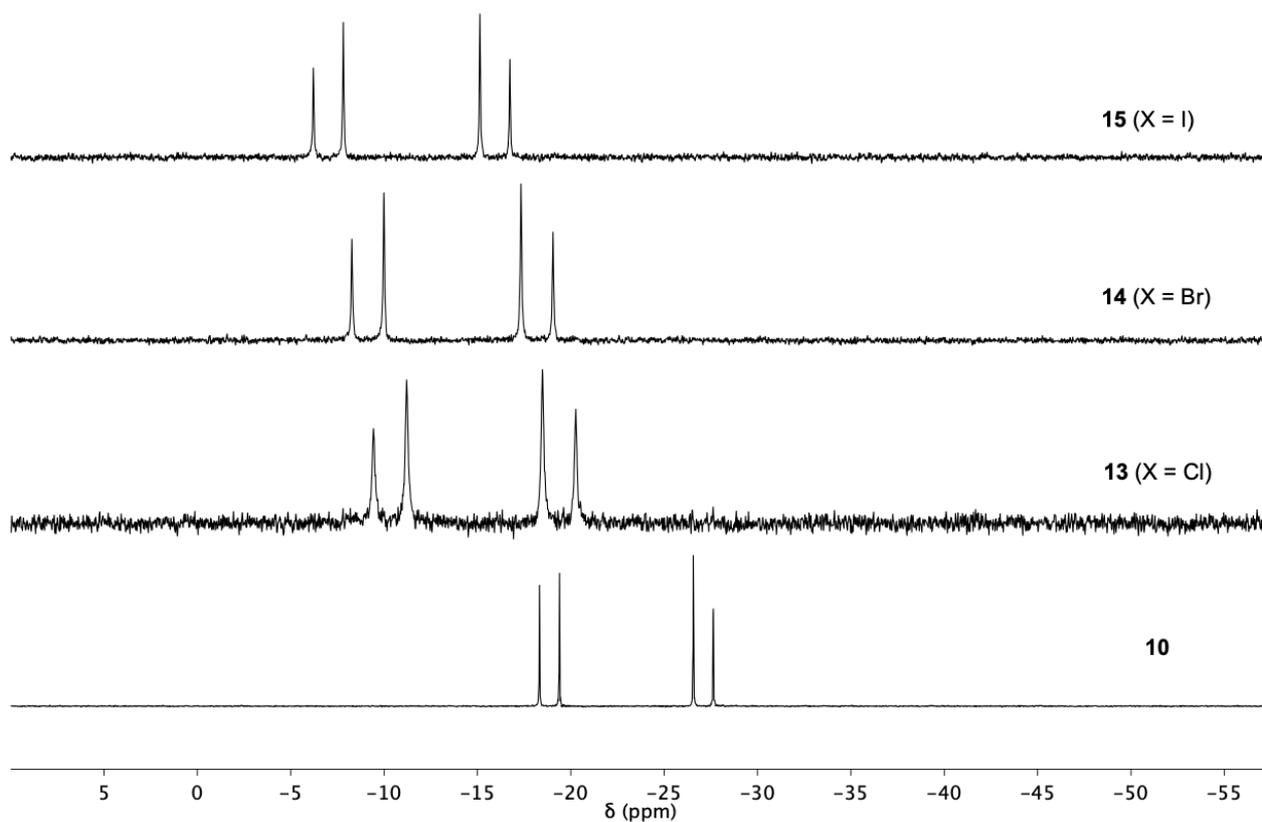
**Fig 17.** Structures radiocristallographiques des complexes **13** (à gauche) et **14** (à droite). Longueurs (Å) et angles de liaisons (°) importants pour le complexe **13** : Cu(1)-P(1) : 2,413(3), Cu(1)-P(2) : 2,236(3), Cu(1)-Cl(1) : 2,187(3), P(1)-Cu(1)-P(2) : 90,26(8), P(1)-Cu(1)-Cl(1) : 135,29(12), P(2)-Cu(1)-Cl(1) : 134,10(13); pour le complexe **14** : Cu(1)-P(1) : 2,268(2), Cu(1)-P(2) : 2,255(2), Cu(1)-Br(1) : 2,2218(17), P(1)-Cu(1)-P(2) : 90,87(8), P(1)-Cu(1)-Br(1) : 136,94(8), P(2)-Cu(1)-Br(1) : 131,53(8).

A l'état solide, le complexe est bien mononucléaire et de géométrie trigonale planaire. La somme des angles de liaisons P(1)-Cu-P(2), P(1)-Cu-X et P(2)-Cu-X est respectivement de 359,5° (**13**) et de 358,8° (**14**). La distance P-Cu dans chacune des liaisons phosphore-métal est presque identique. Comme prévu, les doublets des atomes de phosphores sont orientés vers l'intérieur de la cavité et force le centre métallique à résider à l'intérieur de l'espace cavitaire, ce qui empêche la formation du complexe dinucléaire. Les protons intracavitaires H-5 et H-6 sont relativement éloignés de l'halogénure inclus, les distances H-5/6...X étant toutes supérieures à 3,02 Å. Ces observations sont en accord avec les déplacements chimiques des protons H-5 dans les complexes **13** (Figure 18). Par ailleurs, la plateforme CD épouse une forme circulaire presque parfaite sans déformation des unités glucose qui présentent toutes une conformation standard  ${}^4C_1$ .

En RMN  ${}^{31}\text{P}$ , le ligand  $\alpha$ -DEXPHOS aussi bien que les complexes de cuivre(I) **13-15** résonnent sous la forme d'un système AB (Figure 19). Les constantes de couplage P,P des complexes ( $260 \leq J_{\text{P,P}} \leq 288$  Hz) sont cependant plus élevées que celle du ligand ( $J_{\text{P,P}} = 173$  Hz) en raison de la chélation, les complexes chlorés présentant la constante de couplage la plus élevée. Comme prévu, la complexation du métal se traduit également par un déblindage significatif des deux atomes de phosphore ( $7,7 \leq \Delta\delta \leq 11,9$  ppm).

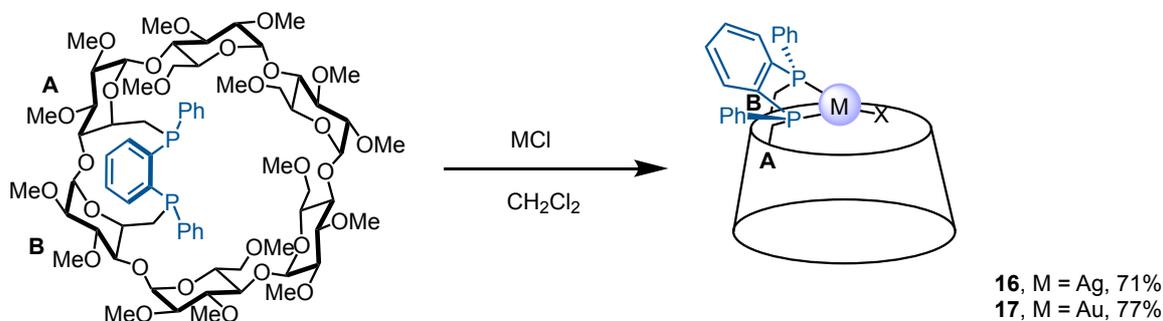


**Fig 18.** Spectres RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) du ligand  $\alpha$ -DEXPHOS (en bas) et du complexe **13** (en haut).



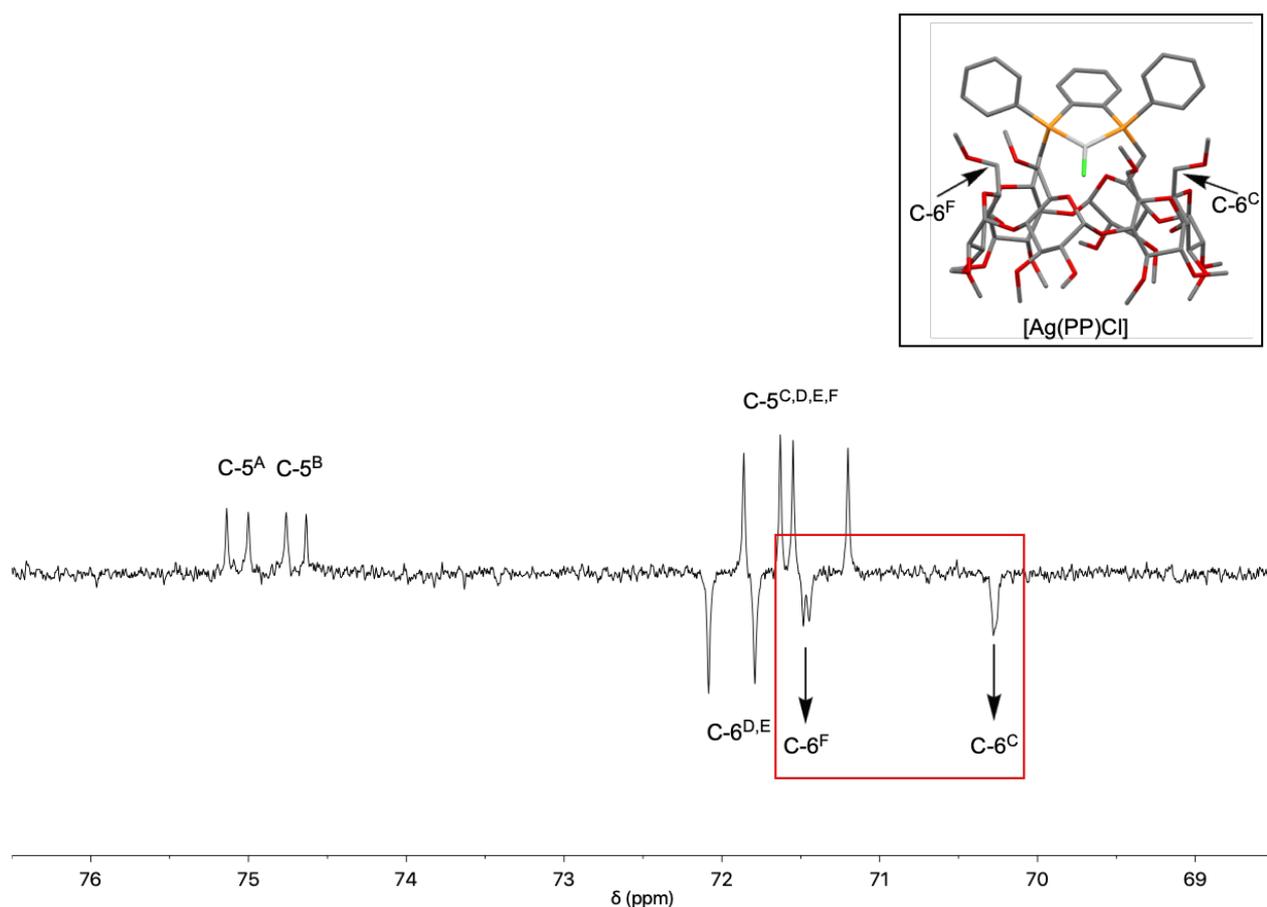
**Fig 19.** Spectres RMN  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) du ligand  $\alpha$ -DEXPHOS (**10**) et des complexes **13**, **14**, **15**.

Le ligand  $\alpha$ -DEXPHOS a également permis de préparer des complexes trigonaux de l'argent(I) et de l'or(I). Comme pour les complexes cuivreux, il suffit de faire réagir la diphosphine **10a** avec 1 équivalent de sel d'argent (AgCl) ou d'or  $[AuCl(tht)]$  adéquat. Etant bien plus stables que leurs homologues cuivreux, ces complexes ont pu être purifiés par chromatographie sur silice. Le complexe d'argent **16** a été isolé avec un rendement de 71% tandis que le rendement de la complexation à l'or (**17**) est de 77%.



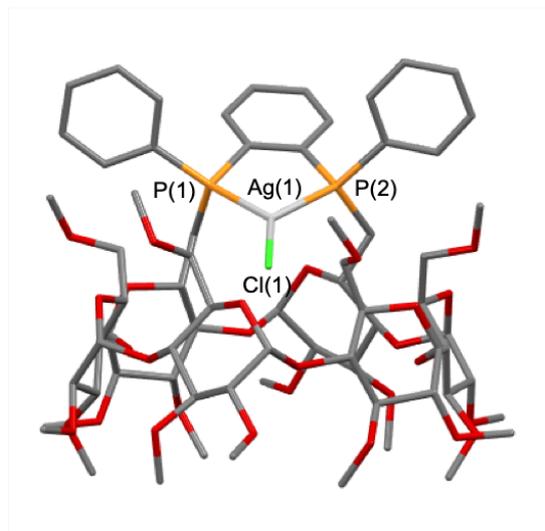
**Schéma 10.** Préparation des complexes d'argent(I) et d'or(I) trigonaux **16** et **17** avec le ligand  $\alpha$ -DEXPHOS.

Ces complexes d'argent(I) et d'or(I) ont été entièrement caractérisés par spectroscopie de RMN, spectrométrie de masse et analyse élémentaire. Il est à noter que les métaux se situent à l'embouchure de la cavité car comme dans les complexes cuivreux, les déplacements des protons intra-cavitaires H-5 ne sont pas particulièrement déblindés ( $\Delta\delta_{\max} = 0,4$  ppm). Des couplages atypiques associés aux carbones C-6 des unités glucose non pontantes C et F ont été observés. Ces couplages n'étant présents, ni dans les spectres  $^{13}C$  des complexes cuivreux et d'or(I), ni dans celui du ligand, il semble qu'ils proviennent d'interactions à travers l'espace entre les carbones C-6<sup>C/F</sup> et le cation Ag(I) qui contrairement à l'or(I) et au Cu(I), possède un spin  $\frac{1}{2}$  susceptible de coupler avec des carbones. Comme dans le cas des couplages  $J_{P,C}$  à travers l'espace (voir ci-dessous), ces interactions pourraient provenir d'une proximité spatiale entre les différents noyaux en présence causée par la rigidité de la molécule macrocyclique.<sup>60</sup>



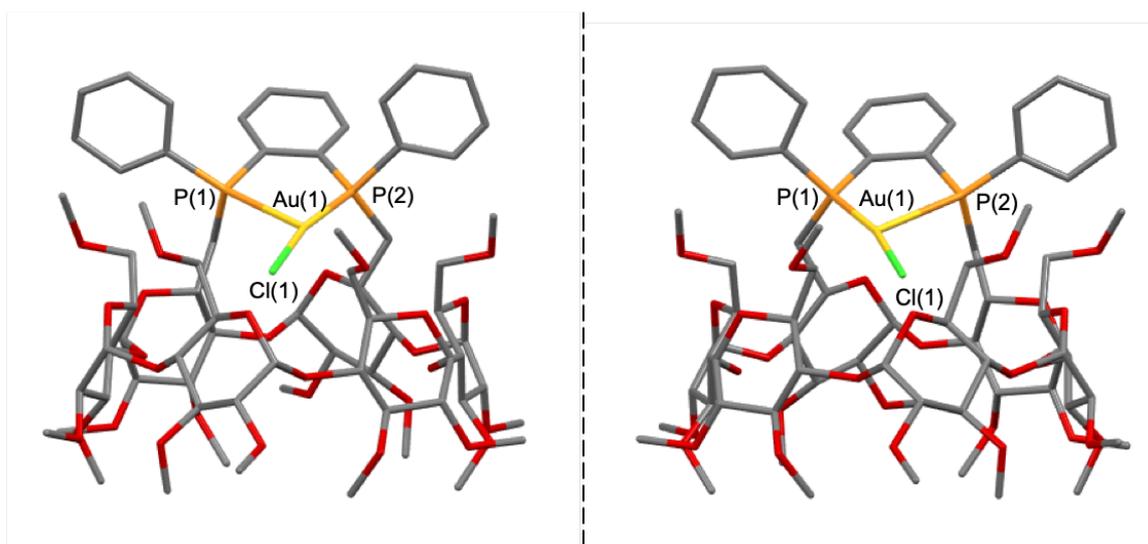
**Fig 20.** Partie du spectre RMN HSQC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) du composé **16**.

Une étude radiocristallographique du complexe **16** a été entreprise afin d'expliquer les couplages à travers l'espace entre ces derniers. Des monocristaux de complexe **16** ont été obtenus par diffusion lente de pentane dans une solution de **16** dans le 1,2-dichloroéthane. La structure moléculaire du complexe d'argent(I) **16** montre que les atomes de carbone C-6<sup>C</sup> et C-6<sup>F</sup>, le centre métallique et les deux atomes de phosphore sont compris dans un même plan qui est quasiment perpendiculaire à l'axe de la CD. Il est raisonnable de penser que malgré l'absence de liaisons, les distances entre ces trois atomes ne varient pas beaucoup, même en solution, en raison de la rigidité de la molécule. Par ailleurs, la constante de couplage  $J_{\text{Ag,C}}$  est d'autant plus grande que la distance  $\text{M}\cdots\text{C}$  est petite ( $J_{\text{Ag,C}} = 1,8$  Hz pour une distance  $\text{M}\cdots\text{C}-6^{\text{C}}$  de 4,411 Å et  $J_{\text{Ag,C}} = 4,6$  Hz pour une distance  $\text{M}\cdots\text{C}-6^{\text{F}}$  de 4,185 Å).



**Fig 21.** Structure radiocristallographique du complexe **16**. Longueurs (Å) et angles de liaisons (°) importants pour le complexe **16** : Ag(1)-P(1) : 2,4788(19), Ag(1)-P(2) : 2,4445(19), Ag(1)-Cl(1) : 2,3730(18), P(1)-Ag(1)-P(2) : 85,46(6), P(1)-Ag(1)-Cl(1) : 137,61(7), P(2)-Ag(1)-Cl(1) : 136,79(7).

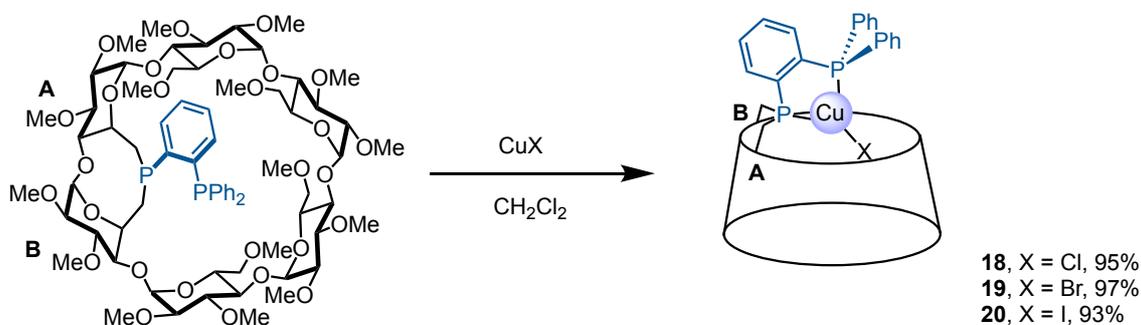
Contrairement aux complexes de cuivre précédents, le complexe d'argent **16** présente des liaisons M-P légèrement différentes. Cette dissymétrie se manifeste par la présence de deux pseudo-énantiomères dans un rapport 89/11. Ce passage d'une géométrie trigonale parfaite à une géométrie en forme de T est encore plus marquée dans le cas du complexe d'or **17** car ce type de complexe a une préférence marquée pour la géométrie linéaire. En effet, une étude radiocristallographique réalisée sur un monocristal obtenu par diffusion lente de pentane dans une solution de **17** dans le 1,2-dichloroéthane, a permis de mettre en évidence la présence de deux pseudo-énantiomères dans un rapport 84/16. Il semble que la formation préférentielle d'un des deux pseudo-énantiomères soit conditionnée par une meilleure complémentarité stérique entre la cavité chirale et le fragment Au-Cl.



**Fig 22.** Structure radiocristallographique du complexe **17** (gauche) et son pseudo-énantiomère (droite). Longueurs (Å) et angles de liaisons (°) importants pour le complexe **17** : Au(1)-P(1) : 2,824(5), Au(1)-P(2) : 2,222(4), Au(1)-Cl(1) : 2,305(4), P(1)-Au(1)-P(2) : 82,23(15), P(1)-Au(1)-Cl(1) : 111,83(15), P(2)-Au(1)-Cl(1) : 165,91(17).

III. 2. 3. b. Synthèse de complexes  $[M(PP)X]$  incorporant la diphosphine ARMPHOS

Une série de complexe cuivreux **18-20** de type  $[Cu(PP)X]$  a été également synthétisée avec le ligand **ARMPHOS**. Comme pour l' $\alpha$ -**DEXPHOS**, le complexe de cuivre(I) a été obtenu par l'ajout de  $CuX$  à une quantité équimolaire de diphosphine en solution dans le  $CH_2Cl_2$ . Les rendements de complexation sont supérieurs à 93% après 2 h de réaction.



**Schéma 11.** Préparation des complexes de cuivre(I) tricoordinés **18-20** avec le ligand **ARMPHOS**.

Comme dans la série précédente, la complexation métallique fournit une seule espèce. Les complexes sont tous mononucléaires aussi bien en solution qu'à l'état solide comme l'a montré une étude RMN DOSY (Figure 24) et une étude radiocristallographique réalisée sur le complexe bromé **19** (voir ci-dessous).

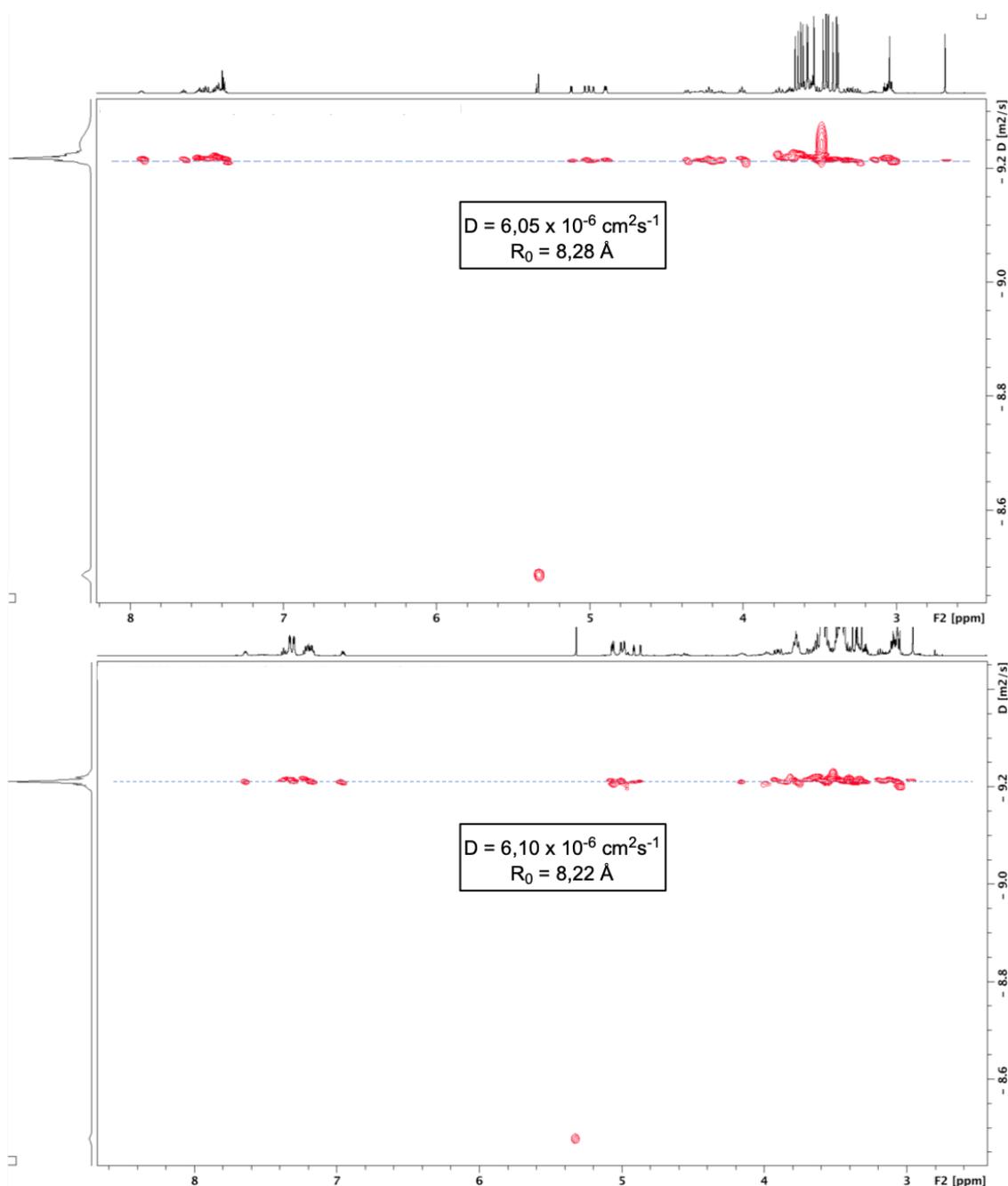


Fig 23. Spectres RMN DOSY ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) du ligand **ARMPHOS** (en bas) et du complexe **19** (en haut).

Comme dans la série  $\alpha$ -**DEXPHOS**, le spectre RMN  $^1\text{H}$  des complexes de cuivre(I) incorporant le ligand **ARMPHOS** montre l'absence de déblindage des protons H-5 et H-6 après complexation. L'halogénure reste relativement éloigné des protons intracavitaires. En RMN  $^{31}\text{P}$ , à nouveau, la chélation du cuivre(I) se traduit par une augmentation notable des constantes de couplages P-P ( $277 \leq J_{\text{P,P}} \leq 308$  Hz pour les complexes et  $^3J_{\text{P,P}} = 162$  Hz pour le ligand) relatives aux systèmes AB. Par ailleurs, les couplages à travers l'espace impliquant les carbones C-6<sup>C</sup>/C-6<sup>F</sup> et les atomes de phosphore n'ont pas été détectés après complexation, car les deux atomes donneurs sont à présent engagés dans des liaisons de coordination fortes.

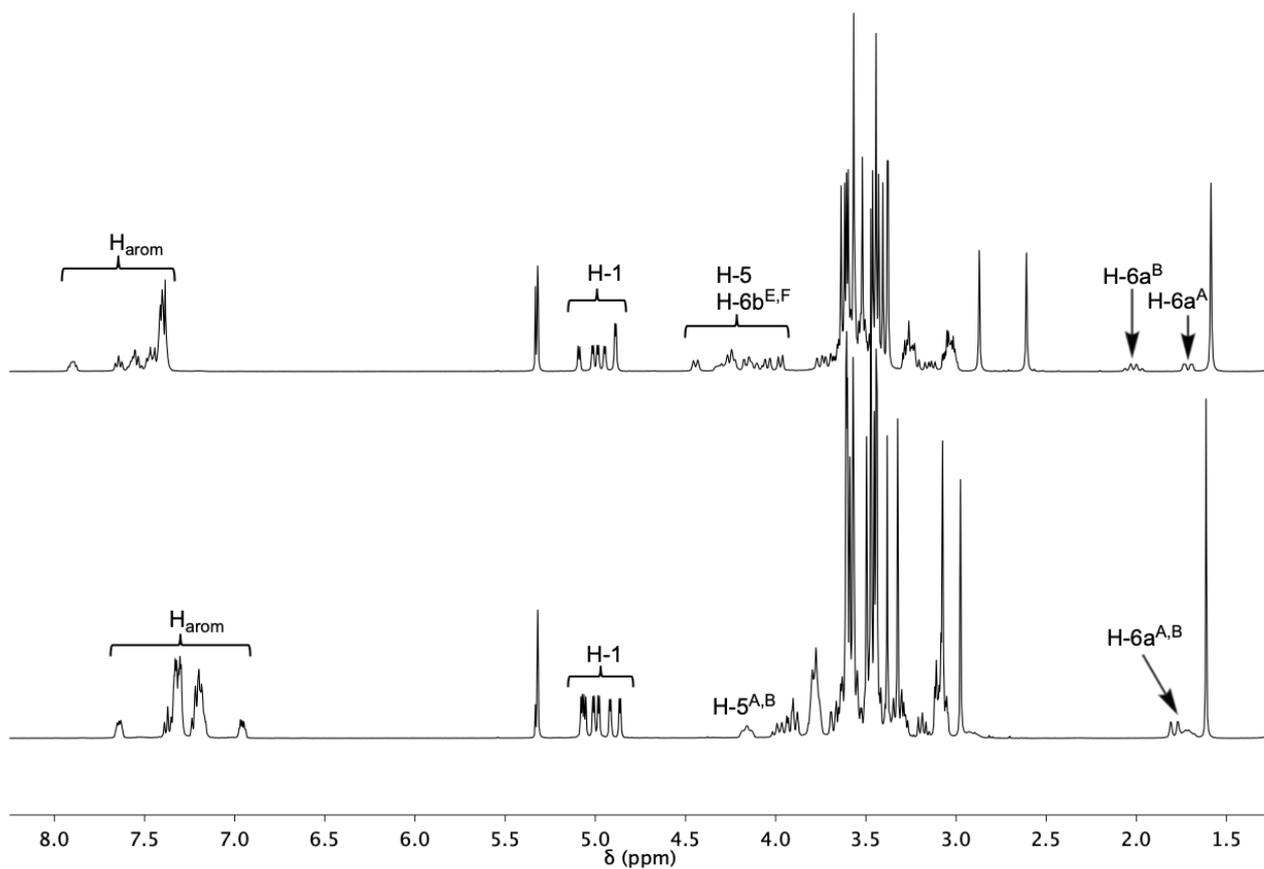


Fig 24. Spectres RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) du ligand ARMPHOS (en bas) et du complexe **18** (en haut)

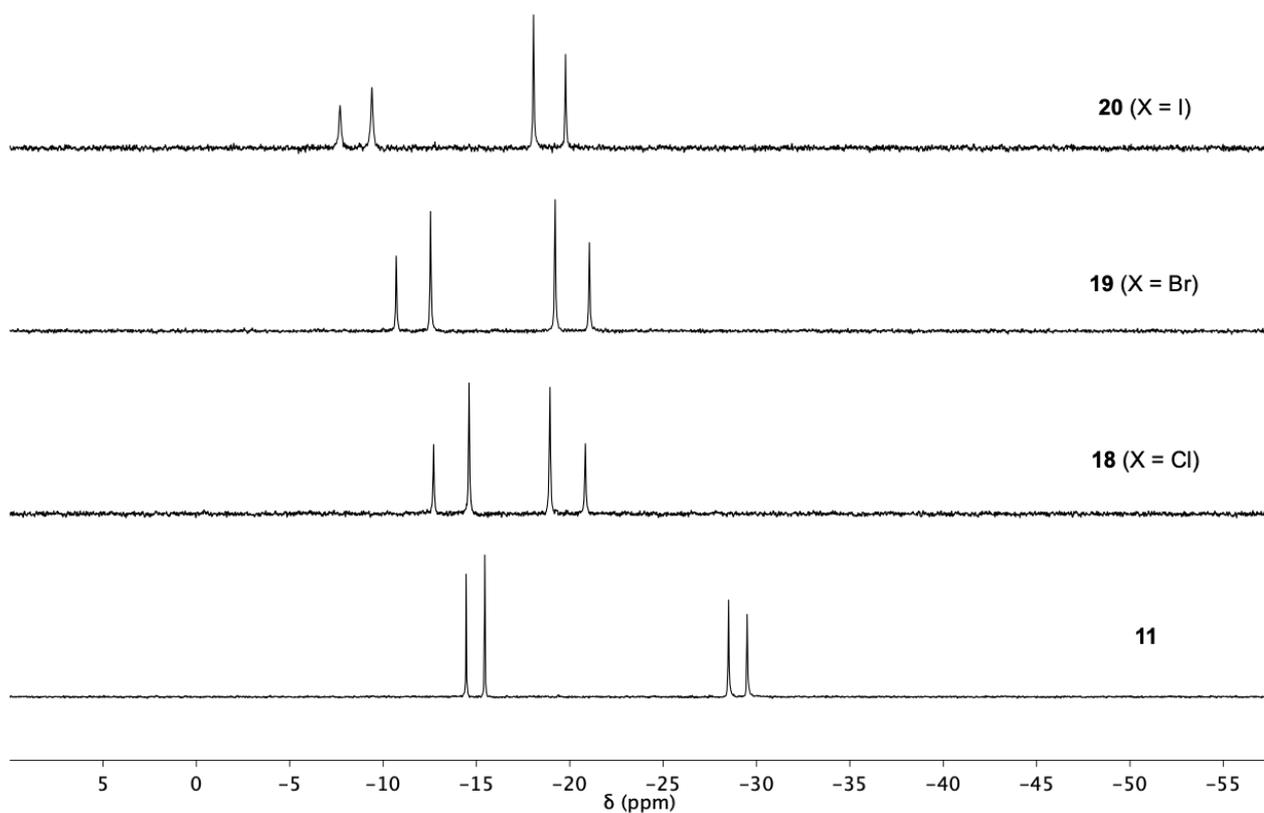
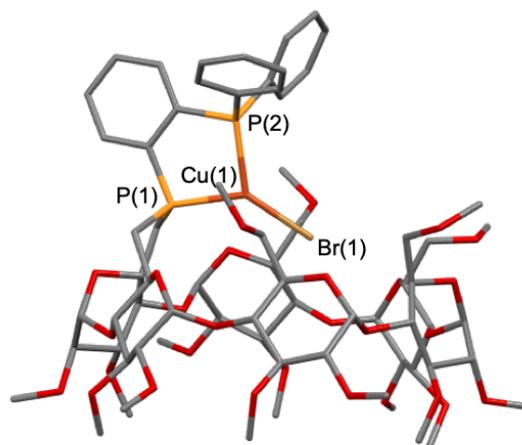


Fig 25. Spectres RMN  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) du ligand ARMPHOS et des complexes **18-20**.

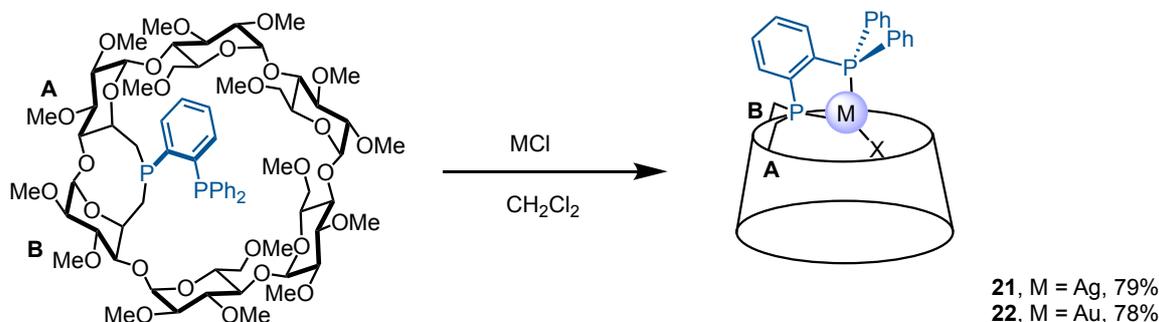
Des monocristaux de complexe **19** ont été obtenus par diffusion lente de pentane dans une solution de **19** dans le THF. Ils ont fait l'objet d'une étude radiocristallographique qui a permis d'accéder à la structure moléculaire du complexe. Cette dernière est représentée dans la figure 27.



**Fig 26.** Structure radiocristallographique du complexe **19**. Longueurs (Å) et angles de liaisons (°) importants pour le complexe **19** : Cu(1)-P(1) : 2,2257(18), Cu(1)-P(2) : 2,2687(18), Cu(1)-Br(1) : 2,2749(11), P(1)-Cu(1)-P(2) : 92,91(7), P(1)-Cu(1)-Br(1) : 130,54(6), P(2)-Cu(1)-Br(1) : 135,19(6).

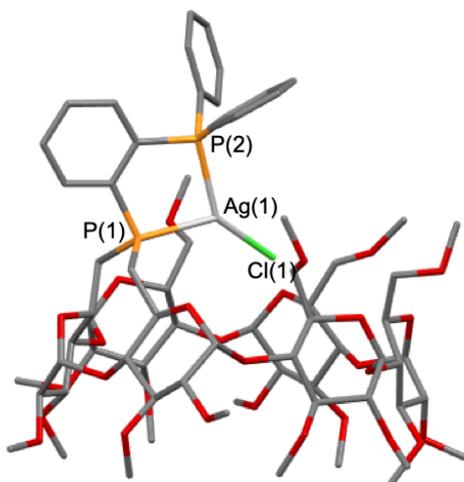
La coordination du cuivre(I) est de forme trigonale légèrement déformée, la liaison P-Cu relative à l'atome de phosphore pontant étant plus courte que celle impliquant le phosphore du groupement triarylphosphine. Cette différence de longueur de liaison est probablement liée au fait que contrairement à la série  $\alpha$ -DEXPHOS, les deux atomes de phosphore possèdent des basicités différentes. Comme dans le cas des complexes dérivés de l' $\alpha$ -DEXPHOS, il s'agit d'une espèce mononucléaire avec cependant un fragment M-X moins enfoncé dans la cavité (distance entre le plan moyen défini par les oxygènes O-4 de la CD et le cuivre(I) : 3,548 Å dans [Cu( $\alpha$ -DEXPHOS)Br] et 3,885 Å dans [Cu( $\alpha$ -ARMPHOS)Br]). Comme dans les complexes de la série  $\alpha$ -DEXPHOS, le squelette CD épouse une forme circulaire presque parfaite, l'ensemble des unités glucose ayant une conformation standard  ${}^4C_1$ .

Le même ligand est également à l'origine de complexes tricoordinés de l'argent(I) **21** et de l'or(I) **22**. Comme dans le cas de l' $\alpha$ -DEXPHOS, l'ajout d'un équivalent de sel d'argent (AgCl) ou d'or  $[AuCl(tht)]$  adéquats à une solution de diphosphine dans du  $CH_2Cl_2$  désoxygéné permet d'obtenir le complexe ciblé. Les deux complexes d'argent(I) **21** et d'or(I) **22** ont été respectivement isolés avec un rendement de 79% et 78% après purification chromatographique sur silice. Comme précédemment, ces complexes d'argent(I) et d'or(I) ont été entièrement caractérisés par spectroscopie RMN, spectrométrie de masse et analyse élémentaire.



**Schéma 12.** Préparation des complexes d'argent(I) et d'or(I) trigonaux **21**, **22** à partir du ligand **ARMPHOS**.

Le complexe d'argent(I) **21** possède une géométrie trigonale similaire à celle du complexe de cuivre(I). Contrairement à la série  $\alpha$ -DEXPHOS, un seul complexe a été observé dans la maille. La présence de deux atomes de phosphore de basicité différente ne favorise pas la formation de deux isomères, la liaison entre le métal et la dialkylarylphosphine étant plus courte et donc plus forte que celle impliquant l'entité triarylphosphine.

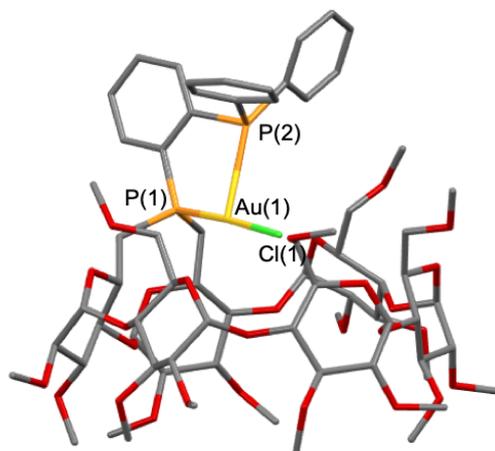


**Fig 27.** Structure radiocristallographique du complexe **21**. Longueurs (Å) et angles de liaisons (°) importants pour le complexe **21** : Ag(1)-P(1) : 2,4226(10), Ag(1)-P(2) : 2,5153(10), Ag(1)-Cl(1) : 2,3649(11), P(1)-Ag(1)-P(2) : 85,15(3), P(1)-Ag(1)-Cl(1) : 142,00(4), P(2)-Ag(1)-Cl(1) : 132,85(4).

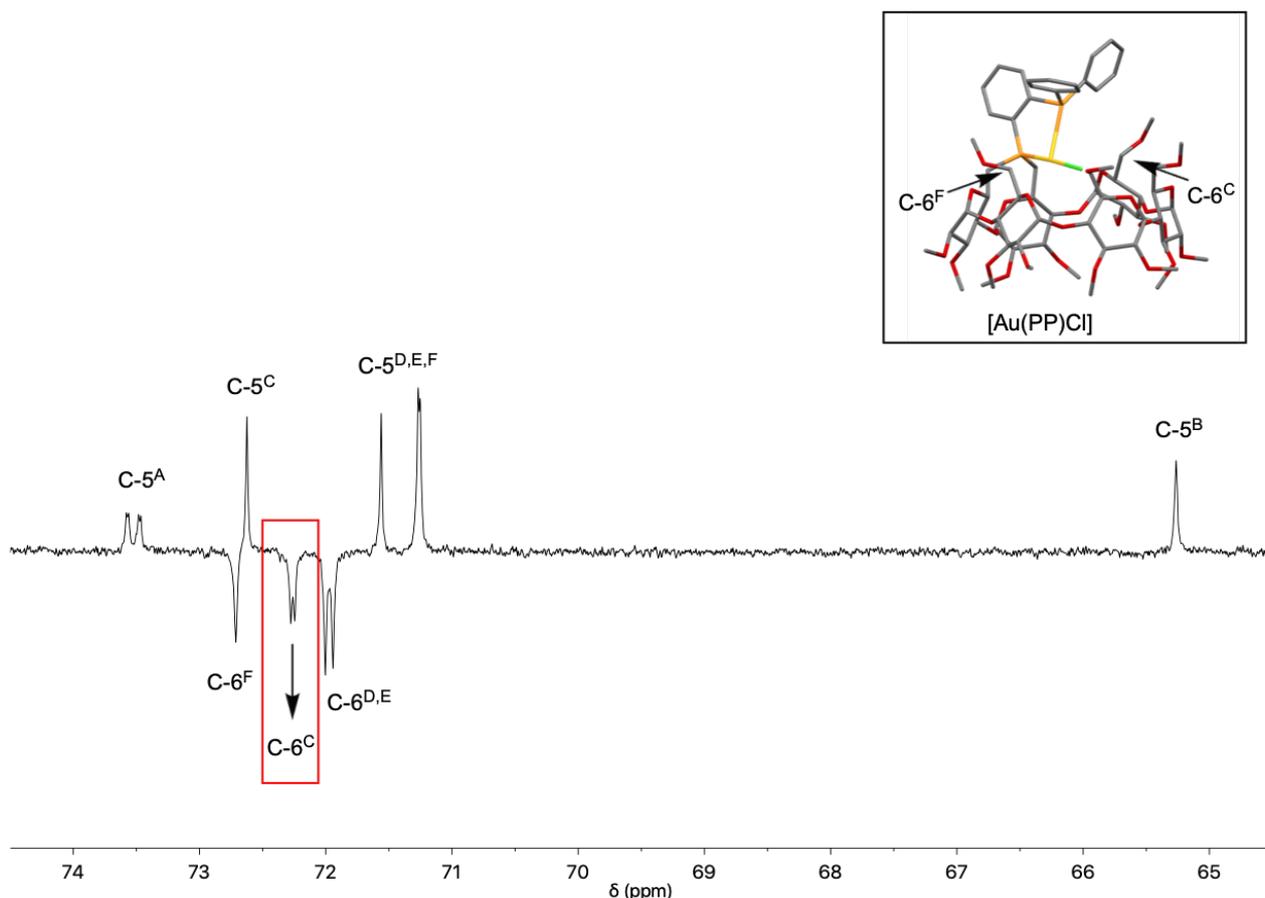
En RMN  $^{13}C$ , la disparition du couplage à travers l'espace entre l'atome de phosphore de la triarylphosphine et les atomes de carbone C-6<sup>C</sup> et C-6<sup>F</sup> montre que le doublet du phosphore de ce fragment est fortement lié à l'argent et n'est donc plus disponible pour interagir avec les carbones C-6 des unités glucose voisines.

Au contraire, les mêmes couplages sont maintenus dans le complexe d'or(I) **22**, cependant avec des constantes de couplage moindres ( $J_{P,C} = 3,7$  Hz pour C-6<sup>C</sup>) que dans le ligand, ce qui montre bien que la paire libre de la triarylphosphine est plus faiblement liée à l'or que dans le cas des complexes d'argent et de cuivre et reste disponible pour interagir à travers l'espace avec les carbones C-6 de l'unité C.

Cette hypothèse a été confirmée par la structure moléculaire de **22** qui a été établie à partir de l'étude radiocristallographique d'un monocristal obtenu par diffusion lente de pentane dans une solution de **22** dans THF. En effet, on constate que la liaison P-Au impliquant le phosphore pontant (P(1)•••Au(1) : 2,225 Å) est bien plus courte que celle impliquant le phosphore de l'unité triarylphosphine (P(2)•••Au(1) : 2,916 Å).



**Fig 28.** Structure radiocristallographique du complexe **22**. Longueurs (Å) et angles de liaisons (°) importants pour le complexe **22** : Au(1)-P(1) : 2,2247(6), Au(1)-P(2) : 2,9157(7), Au(1)-Cl(1) : 2,2910(7), P(1)-Au(1)-P(2) : 79,21(2), P(1)-Au(1)-Cl(1) : 176,11(3), P(2)-Au(1)-Cl(1) : 104,27(2).



**Fig 29.** Partie du spectre RMN HSQC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) du composé **22**.

### III. 2. 4. Propriété photophysique de complexes mononucléaires tricoordinés de type [Cu(PP)X]

L'ensemble des complexes [Cu(PP)X] ont fait l'objet d'études photophysiques préliminaires qui devront être complétées par notre partenaire photochimiste. Les complexes de cuivre(I) sont assez robustes à l'état solide et conservent leur luminescence après plusieurs semaines à l'air. Cependant, les complexes dérivés du ligand  $\alpha$ -DEXPHOS ne sont stables en solution que pendant quelques heures comme le montrent les spectres d'absorption UV-vis d'une solution fraîchement préparée et celle laissée à l'air pendant 72 h. Les complexes de cuivre(I) issus du ligand ARMPHOS sont plus robustes car aucune dégradation n'a été observée avec les complexes chlorure **18** et bromure **19** après 3 jours en solution.

Les spectres d'absorption des ligands et des complexes sont représentés dans la figure 30. Les spectres d'absorption des diphosphines présentent une bande large et intense à 275 nm, ce qui est caractéristique d'une arylphosphine. Cette bande correspond à une transition  $n \rightarrow \pi^*$  et  $\pi \rightarrow \pi^*$  de la paire d'électron libre ou des substituants phényle du noyau aromatique substitué par les deux atomes de phosphore.<sup>61</sup> Les spectres d'absorption des complexes [Cu(PP)X] sont similaires aux complexes trigonaux reportés par Osawa.<sup>32,33</sup> Les spectres présentent une bande large avec un maximum à  $\sim 310$  nm et un épaulement à  $\sim 380$  nm. Ces deux bandes sont attribuées à des transitions (M+X)LCT. Les bandes d'absorption (M+X)LCT des complexes avec ARMPHOS sont cependant moins intenses.<sup>62-64</sup> Dans les deux séries de complexes, les spectres d'absorption des complexes iodure sont différents. Une deuxième bande apparaît vers 275 nm. Il est probable que la nature électronique de la LUMO soit affectée par le ligand iodo.

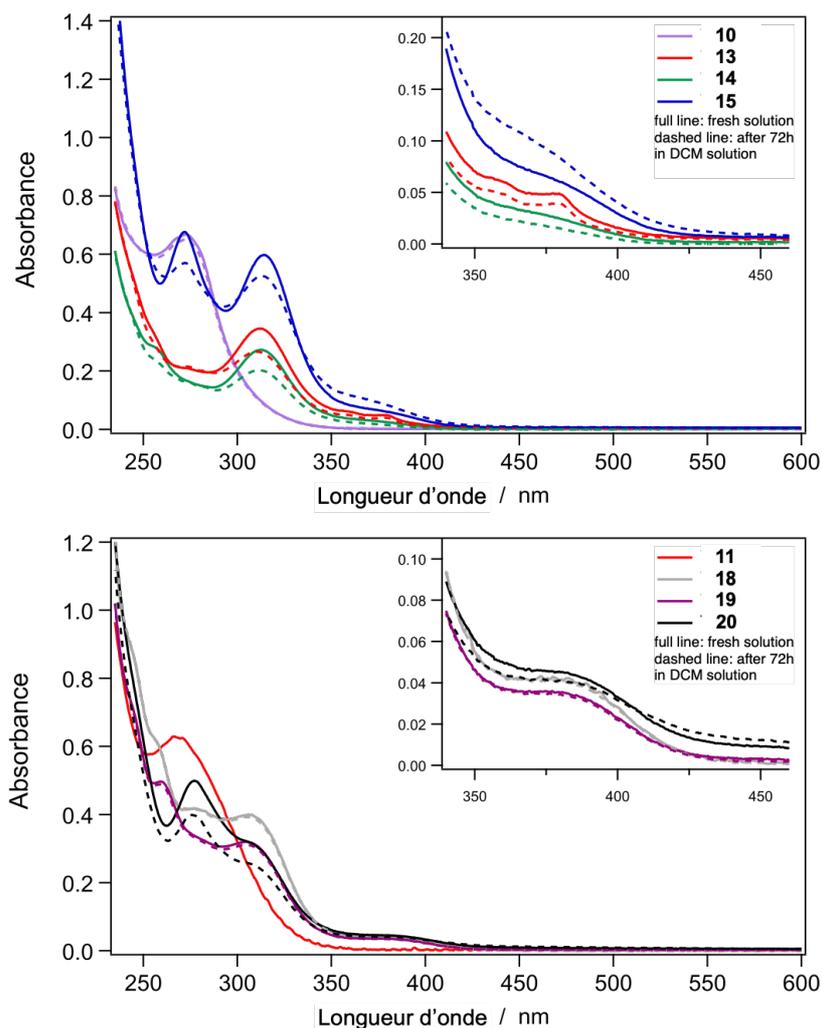
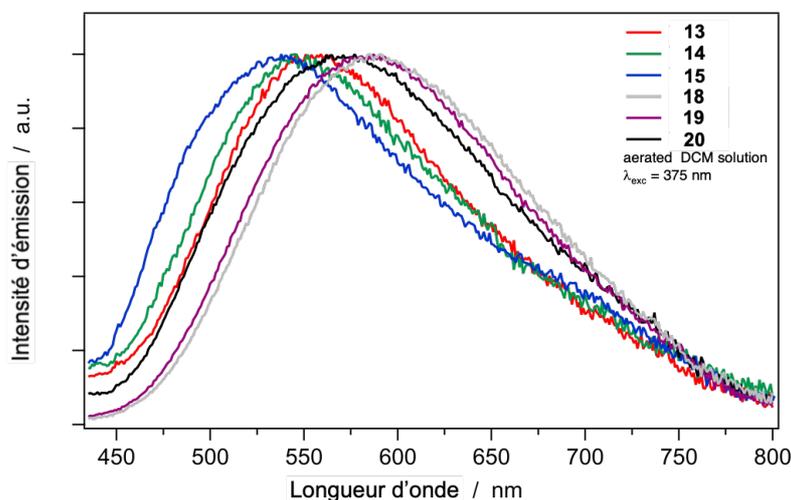


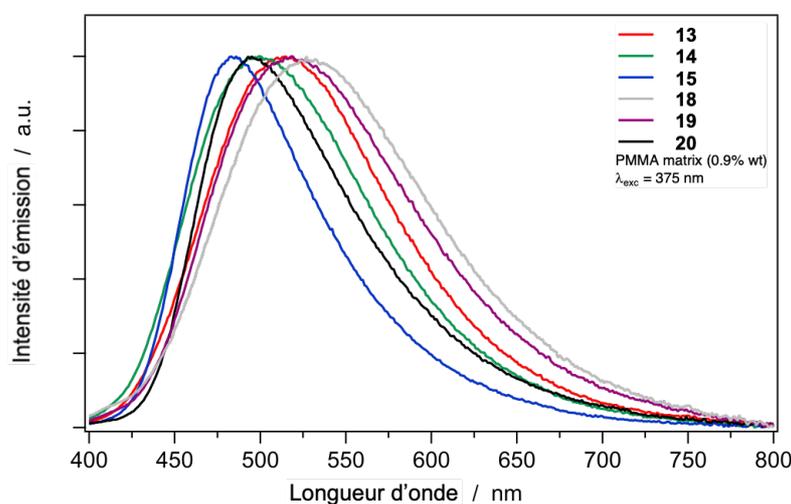
Fig 30. Spectres d'absorption des complexes avec le ligand  $\alpha$ -DEXPHOS (haut) et ARMPHOS (bas).

Les propriétés photoluminescentes des complexes ont été étudiées en solution (DCM) et à l'état solide (poudre, film, matrice PMMA). Tandis que les ligands en solution ne sont pas luminescents, les complexes en solution émettent à des longueurs d'ondes situées entre 537 et 589 nm. Les longueurs d'ondes d'émission diminuent avec l'augmentation de la taille de l'halogénure ( $I < Br < Cl$ ), conformément à la baisse d'intensité du champ (ligand field) avec l'augmentation de la taille de l'halogénure. Comme l'état excité est de nature  $(M+X)LCT$ , ces états excités dépendent fortement la nature du contre-ion lié à l'atome de cuivre(I).



**Fig 31.** Spectres d'émission en solution des complexes  $[Cu(PP)X]$ .

À l'état solide, les bandes d'émission subissent un effet hypsochrome. Émettant dans le bleu et présentant un rendement quantique (PLQY) particulièrement élevé, le complexe **15** présente les propriétés photophysiques les plus intéressantes.



**Fig 32.** Spectres d'émission dans la matrice PMMA des complexes  $[Cu(PP)X]$ .

La longueur d'onde correspondant au maximum d'émission et le PLQY des complexes de cuivre(I) sont sensibles à l'effet de matrice et à la morphologie. La modification de la géométrie à l'état fondamental dans les différentes formulations est probablement à l'origine du déplacement des maxima d'émission. Ce phénomène est plus prononcé dans le cas des complexes dérivés de l'ARMSPHOS lorsque le fragment Cu-X est moins enfoncé dans la cavité. Dans le cas des complexes dérivés de l' $\alpha$ -DEXPHOS, il est atténué, le métal étant plus profondément encapsulé et ce d'autant plus que l'ion halogénure a une taille importante. En particulier, dans le cas du complexe **15**, la longueur d'onde correspondant au maximum d'émission ne varie pas en fonction des différentes formulations utilisées à l'état solide.

**Tableau 3.** Propriétés des complexes [Cu(PP)X] à l'état solide.

	PMMA matrix		Neat films		Powders	
	$\lambda_{\max}$ (nm)	PLQY <sup>[a]</sup> (%)	$\lambda_{\max}$ (nm)	PLQY <sup>[b]</sup> (%)	$\lambda_{\max}$ (nm)	PLQY <sup>[b]</sup> (%)
<b>13</b>	515	16.0	530	10.5	503	6.9
<b>14</b>	500	13.1	492	14.0	486	11.6
<b>15</b>	485	15.2	483	10.0	483	31.9
<b>18</b>	530	4.0	549	4.3	547	6.8
<b>19</b>	520	6.1	547	4.6	545	7.0
<b>20</b>	495	8.7	527	5.9	524	11.0

<sup>[a]</sup> Determined using an integrating sphere.  $\lambda_{\text{exc}} = 340$  nm

<sup>[b]</sup> Determined using an integrating sphere.  $\lambda_{\text{exc}} = 375$  nm

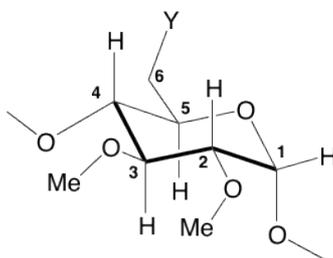
Cette étude est en cours de finalisation et devrait fournir les paramètres manquants pour entièrement caractériser la luminescence des complexes d'intérêt, en particulier en solution (coefficients d'extinction molaire, rendement quantique de photoluminescence (PLQY), durée de vie de luminescence ( $\tau$ ) à température ambiante et à basse température, etc.).

### III. 3. Conclusion

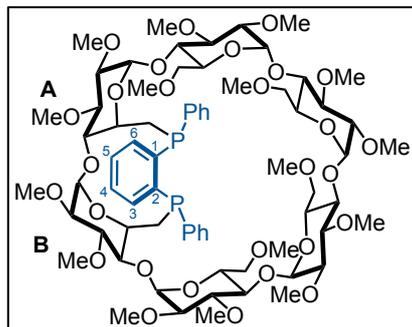
En conclusion, il a été possible d'accéder aux premières diphosphines cis-chélatantes et métallicoconfines ( $\alpha$ -DEXPHOS et ARMPHOS) à partir de la même phosphine primaire fonctionnelle 1-diphénylphosphino-2-phosphinobenzène. Une nouvelle variante du réarrangement de Smiles a permis de convertir quantitativement cette dernière en diphosphure secondaire **8** en présence d'un excès de *n*-BuLi. Ce dianion réagit avec le dimésylate **1** pour donner la phosphine cyclique  $\alpha$ -DEXPHOS ainsi que deux de ses diastéréoisomères. Les différences d'énergie entre ces différents stéréoisomères sont suffisantes pour permettre par un simple chauffage à haute température de favoriser la formation du produit thermodynamiquement le plus stable, à savoir la diphosphine métallicoconfine  $\alpha$ -DEXPHOS. L'utilisation d'une base moins forte telle que LDA inhibe totalement le réarrangement de Smiles ce qui permet d'accéder à une deuxième diphosphine cis-chélatante et métallicoconfine (ARMPHOS) dans laquelle le plan P-Ar-P est perpendiculaire à celui de l' $\alpha$ -DEXPHOS et les deux atomes de phosphore ne sont plus électroniquement équivalents. Comme pour d'autres phosphines du même type ( $\alpha$ -HUGPHOS et TRANSDIP), la réaction de double phosphination cyclisante conduisant à l'ARMPHOS est diastéréosélective à 100% et fournit exclusivement le stéréoisomère dans lequel la paire libre du phosphore pontant pointe vers l'intérieur de la cavité. L'orientation particulière des paires libres dans les deux ligands a permis d'accéder à des complexes trigonaux mononucléaires du cuivre(I) dans lesquels l'entité CuX est totalement encapsulée dans une cavité  $\alpha$ -CD, empêchant ainsi la formation de complexes tétraédriques dinucléaires. Des complexes d'or(I) et d'argent(I) ayant une coordinance identique mais avec une géométrie différente dans le cas du complexe d'or ont également été synthétisés. Les phosphines synthétisées sont plus riches en électrons que celles synthétisées par Osawa.<sup>32,33</sup> Par ailleurs, dans le cas de l'ARMPHOS, les deux atomes de phosphore ont une basicité différente. Ces propriétés électroniques particulières devraient conduire à des propriétés luminescentes différentes de celles observées par Osawa. Les propriétés photophysiques et électrochimiques de ces deux familles de complexes trigonaux sont en train d'être étudiées par nos partenaires physico-chimistes.

### III. 4. Partie expérimentale

All manipulations were performed in Schlenk-type flasks under dry nitrogen. Solvents were dried by conventional methods and distilled immediately prior to use. Deuterated solvents were passed down a 5 cm-thick alumina column and stored under nitrogen over molecular sieves (4 Å). Routine  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  spectra were recorded on FT Bruker AVANCE 300, AVANCE 400 and AVANCE 500.  $^1\text{H}$  NMR spectral data were referenced to residual protiated solvents ( $\delta = 7.26$  ppm for  $\text{CDCl}_3$  and 5.32 ppm for  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ),  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  chemical shifts are reported relative to deuterated solvents ( $\delta = 77.16$  ppm for  $\text{CDCl}_3$  and 53.84 ppm for  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) and the  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR data are given relative to external  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Mass spectra were recorded either on a Maldi TOF spectrometer (MALDI-TOF) using  $\alpha$ -cyano-4-hydroxycinnamic acid as matrix, or on a Bruker MicroTOF spectrometer (ESI-TOF) using  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$  or  $\text{CH}_3\text{OH}$  as the solvent. Elemental analyses were performed by the Service de Microanalyse, Institut de Chimie, Strasbourg. All commercial reagents were used as supplied. A,B-dimesylates **1** and  $[\text{AuCl}(\text{tht})]$  were prepared according to literature procedures.<sup>65,66</sup> In this chapter, the cyclodextrins are depicted as seen from the secondary face, the glucose units being ranged counterclockwise in the following order: A, B, C, D, E, F. The numbering of the atoms within a glucose unit is as follows:



A B A B A B C D E F A B C D E F C  
**6,6** -Dideoxy-6,6 -[(1*R*,2*S*)-1,2-phenylenebis(phenylphosphino)]-2,2,2,2,2,3,3,3,3,3,3,6,  
 D E F  
**6,6,6** -hexadeca-O-methyl- $\alpha$ -cyclodextrin (**10a**)



A solution of *n*-BuLi in hexane (1.6 M, 2.77 mL, 4.33 mmol) was added dropwise to a stirred solution of H<sub>2</sub>PAR (0.326 g, 1.11 mmol) in thf (16 mL) at  $-78^{\circ}\text{C}$ . After 10 min, the reaction mixture was allowed to reach room temperature and then kept at this temperature for 8 h under stirring. The resulting red suspension was cannulated within 15 min into a stirred solution of dimesylate **1** (0.75 g, 0.55 mmol) in thf (45 mL). The reaction mixture was stirred for 12 h at room temperature. The solvent was then removed *in vacuo* and excess Li<sub>2</sub>PAR was protonated with MeOH (5 mL). After removal of the solvent *in vacuo*, mesitylene (20 mL) was added and the resulting solution was heated at reflux for 4 h. Removal of the solvent *in vacuo*, afforded a colourless solid, which was filtered over a short plug of silica using CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (500 mL, 90:10, *v/v*) as solvent. The resulting colourless residue was then subjected to column chromatography (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH, 97:3, *v/v*) to afford pure **10a** (yield: 0.38 g, 47%) as a colourless solid.

$R_f(\text{SiO}_2, \text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}, 97:3, \text{v/v}) = 0.21$

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):  $\delta$  (assignment by combined COSY, ROESY, TOCSY and HSQC) = 2.26 (m, 1H, H-6a<sup>A</sup>), 2.50 (m, 1H, H-6a<sup>B</sup>), 2.69 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-6), 2.94 (d, <sup>2</sup> $J_{\text{H-6b},\text{H-6a}} = 10.1$  Hz, 1H, H-6a<sup>C</sup>), 2.99 (d, <sup>2</sup> $J_{\text{H-6b},\text{H-6a}} = 14.5$  Hz, 1H, H-6b<sup>B</sup>), 3.08 (m, 1H, H-6b<sup>A</sup>), 3.10 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-6), 3.34 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-6), 3.41 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-2), 3.43 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-6), 3.46 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-2), 3.47 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-2), 3.48 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-2), 3.51 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-2), 3.52 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-2), 3.61 (s, 6H, CH<sub>3</sub>O-3), 3.63 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-3), 3.65 (s, 6H, CH<sub>3</sub>O-3), 3.67 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-3), 3.10-3.97 (29H, H-2, H-3, H-4, H-5<sup>C,D,E,F</sup>, H-6<sup>D,E,F</sup>, H-6b<sup>C</sup>), 4.36 (m, 1H, H-5<sup>A</sup>), 4.45 (m, 1H, H-5<sup>B</sup>), 4.79 (d, <sup>3</sup> $J_{\text{H-2},\text{H-1}} = 3.4$  Hz, 1H, H-1<sup>B</sup>), 4.95 (d, <sup>3</sup> $J_{\text{H-2},\text{H-1}} = 2.9$  Hz, 1H, H-1<sup>A</sup>), 5.03 (d, <sup>3</sup> $J_{\text{H-2},\text{H-1}} = 3.3$  Hz, 1H, H-1), 5.04 (d, <sup>3</sup> $J_{\text{H-2},\text{H-1}} = 3.1$  Hz, 1H, H-1), 5.07 (d, <sup>3</sup> $J_{\text{H-2},\text{H-1}} = 3.3$  Hz, 1H, H-1), 5.16 (d, <sup>3</sup> $J_{\text{H-2},\text{H-1}} = 3.3$  Hz, 1H, H-1), 6.57 (m, 1H, H-3<sub>arom</sub>), 7.01 (m, 1H, H-4<sub>arom</sub>), 7.15 (m, 1H, H-5<sub>arom</sub>), 7.25-7.43 (6H, H<sub>metaPh</sub>, H<sub>paraPh</sub>), 7.52 (3H, H<sub>orthoPh</sub>, H-6<sub>arom</sub>), 7.63 (m, 2H, H<sub>orthoPh</sub>) ppm;

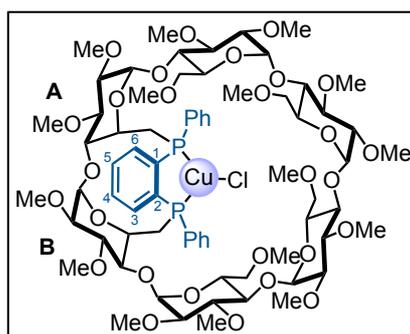
<sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):  $\delta$  (assignment by HSQC) = 30.52 (dd, <sup>1</sup> $J_{\text{P,C}} = 15.7$  Hz, <sup>4</sup> $J_{\text{P,C}} = 4.9$  Hz, C-6<sup>B</sup>), 33.32 (d, <sup>1</sup> $J_{\text{P,C}} = 15.3$  Hz, C-6<sup>A</sup>), 57.53, 57.69, 57.90, 58.18, 58.19 and 58.37 (CH<sub>3</sub>O-2), 58.12, 58.73, 59.09 and 59.21 (CH<sub>3</sub>O-6), 61.68, 61.88, 61.92, 61.94, 62.04 and 62.17 (CH<sub>3</sub>O-3), 69.68, 70.81, 70.87 and 71.51 (C-6<sup>C,D,E,F</sup>), 70.73 and 71.29 [x3] (C-5<sup>C,D,E,F</sup>), 73.08 (d, <sup>2</sup> $J_{\text{P,C}} = 25.8$  Hz, C-5<sup>B</sup>), 73.30 (d, <sup>2</sup> $J_{\text{P,C}} = 18.6$  Hz, C-5<sup>A</sup>), 80.43, 81.29, 81.40, 81.43, 81.57 [x2], 81.67, 81.76, 81.93 [x2], 82.05, 82.09, 82.16, 82.18 and 82.42 [x2] (C-2, C-3, C-4<sup>C,D,E,F</sup>), 88.58 (d, <sup>3</sup> $J_{\text{P,C}} = 11.5$  Hz, C-4<sup>B</sup>), 89.68 (d, <sup>3</sup> $J_{\text{P,C}} = 9.6$  Hz, C-4<sup>A</sup>), 99.46, 99.62, 100.14,

100.23, 100.39 and 100.88 (C-1), 128.23 (s, C<sub>paraPh</sub>), 128.36 (s, C-5<sub>arom</sub>), 128.46 (s, C<sub>paraPh</sub>), 128.48 (d,  $^3J_{P,C}$  = 6.1 Hz, C<sub>metaPh</sub>), 128.69 (d,  $^3J_{P,C}$  = 6.3 Hz, C<sub>metaPh</sub>), 128.92 (s, C-4<sub>arom</sub>), 130.65 (d,  $^2J_{P,C}$  = 8.7 Hz, C-3<sub>arom</sub>), 131.92 (d,  $^2J_{P,C}$  = 18.8 Hz, C<sub>orthoPh</sub>), 133.21 (d,  $^2J_{P,C}$  = 19.0 Hz, C<sub>orthoPh</sub>), 133.97 (dd,  $^2J_{P,C}$  = 3.7 Hz,  $^3J_{P,C}$  = 3.3 Hz, C-6<sub>arom</sub>), 137.44 (dd,  $^1J_{P,C}$  = 17.9 Hz,  $^4J_{P,C}$  = 15.3 Hz, C<sub>ipsoPh</sub>), 141.41 (dd,  $^1J_{P,C}$  = 11.7 Hz,  $^4J_{P,C}$  = 5.3 Hz, C<sub>ipsoPh</sub>), 143.47 (dd,  $^1J_{P,C}$  = 28.1 Hz,  $^2J_{P,C}$  = 13.6 Hz, C-1<sub>arom</sub>), 150.43 (dd,  $^1J_{P,C}$  = 35.1 Hz,  $^2J_{P,C}$  = 12.0 Hz, C-2<sub>arom</sub>) ppm;  
 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):  $\delta$  = -27.2 (d,  $^3J_{P,P}$  = 176 Hz, P<sub>2</sub>), -19.0 (d,  $^3J_{P,P}$  = 176 Hz, P<sub>1</sub>) ppm;  
 elemental analysis (%) calcd for C<sub>70</sub>H<sub>104</sub>O<sub>28</sub>P<sub>2</sub>: C 57.76, H 7.20, found: C 57.52, H 7.21;  
 MS (ESI-TOF) for C<sub>70</sub>H<sub>104</sub>O<sub>28</sub>P<sub>2</sub>:  $m/z$  (%): 1477.61 (100) [M + Na]<sup>+</sup>, 1493.61 (37) [M + O + Na]<sup>+</sup>, 1509.60 (26) [M + 2O + Na]<sup>+</sup>, 1566.55 (17) [M + 2O + K + CH<sub>3</sub>CN]<sup>+</sup>.

Full  $^1\text{H}$  NMR assignment of all glucose units of compound **10a** was achieved by combined COSY, ROESY, TOCSY and HSQC ( $\delta$  values in ppm).

	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6a	H-6b
<b>Unit A</b>	4.95	3.14	3.68	3.15	4.36	2.26	3.08
<b>Unit B</b>	4.79	3.11	3.53	3.25	4.45	2.50	2.99
<b>Unit C</b>	5.16	3.23	3.56	3.73	3.72	2.94	3.49
<b>Unit D</b>	5.03	3.15	3.50	3.67	3.67	3.28	3.88
<b>Unit E</b>	5.04	3.17	3.54	3.56	3.91	3.63	3.83
<b>Unit F</b>	5.07	3.14	3.60	3.63	3.88	3.46	3.94

$P,P'$ -Chloro-<sup>A B</sup> {<sup>A B</sup> 6 ,6 -Dideoxy-6 ,6 -[(1*R*,2*S*)-1,2-phenylenebis(phenylphosphino)]-2 ,2 ,2 ,2 ,2 ,2 ,3 ,3 ,  
<sup>C D E F C D E F G</sup> 3 ,3 ,3 ,3 ,6 , 6 ,6 ,6 ,6 -hexadeca-O-methyl- $\alpha$ -cyclodextrin}copper(I) (**13**)



Anhydrous CuCl (6.1 mg, 0.06 mmol) was added to a solution of **10a** (90 mg, 0.06 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 mL) under vigorous stirring. After 2 h, the reaction mixture was filtered over celite and the filtrate was evaporated under vacuum. The resulting solid was washed with pentane to afford analytically pure **13** (91 mg, 95%) as a pale yellow solid.

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C):  $\delta$  (assignment by combined COSY, ROESY, TOCSY and HSQC) = 2.37 (m, 1H, H-6a<sup>A</sup>), 2.49 (m, 1H, H-6a<sup>B</sup>), 2.56 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-6), 2.59 (m, 1H, H-6a<sup>C</sup>), 2.62 (m, 1H, H-6b<sup>A</sup>), 2.70 (s,

3H, CH<sub>3</sub>O-6), 3.30 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-6), 3.32 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-6), 3.37 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-2), 3.43 (s, 6H, CH<sub>3</sub>O-2), 3.44 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-2), 3.47 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-2), 3.48 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-2), 3.57 (s, 12H, CH<sub>3</sub>O-3), 3.58 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-3), 3.60 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-3), 2.88-4.06 (30H, H-2, H-3, H-4, H-5<sup>C,D,E,F</sup>, H-6<sup>D,E,F</sup>, H-6b<sup>B,C</sup>), 4.27 (m, 1H, H-5<sup>A</sup>), 4.35 (m, 1H, H-5<sup>B</sup>), 4.72 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2,H-1</sub> = 2.5 Hz, 1H, H-1<sup>B</sup>), 4.94 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2,H-1</sub> = 2.9 Hz, 1H, H-1), 4.96 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2,H-1</sub> = 2.9 Hz, 1H, H-1), 4.98 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2,H-1</sub> = 2.4 Hz, 2H, H-1<sup>A,E</sup>), 5.10 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2,H-1</sub> = 3.0 Hz, 1H, H-1), 6.97 (m, 1H, H-3<sub>arom</sub>), 7.26 (m, 1H, H-4<sub>arom</sub>), 7.32 (m, 1H, H-5<sub>arom</sub>), 7.42-7.54 (7H, H<sub>metaPh</sub>, H<sub>paraPh</sub>, H-6<sub>arom</sub>), 7.65 (m, 2H, H<sub>orthoPh</sub>), 7.82 (m, 2H, H<sub>orthoPh</sub>) ppm;

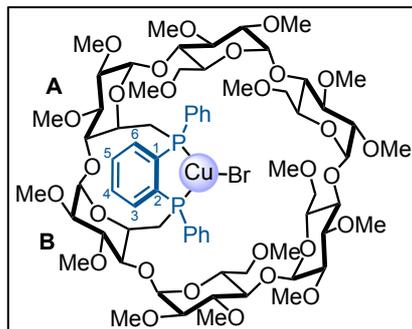
<sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (126 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C):  $\delta$  (assignment by HSQC) = 30.38 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 14.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 3.0 Hz, C-6<sup>B</sup>), 31.44 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 14.4 Hz, C-6<sup>A</sup>), 57.43, 57.68, 57.70, 57.72 and 57.98 [x2] (CH<sub>3</sub>O-2), 57.98, 58.91, 59.09 (br), and 59.21 (CH<sub>3</sub>O-6), 61.60, 61.81, 61.90, 61.93, 62.03 and 62.07 (CH<sub>3</sub>O-3), 69.75, 71.06, 71.57 and 71.76 (C-6<sup>C,D,E,F</sup>), 71.30, 71.37, 71.50 and 72.05 (C-5<sup>C,D,E,F</sup>), 73.81 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 13.0 Hz, C-5<sup>B</sup>), 73.84 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 13.7 Hz, C-5<sup>A</sup>), 80.03 (d, <sup>4</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.8 Hz, C-3<sup>A</sup>), 80.54 (d, <sup>4</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.9 Hz, C-3<sup>B</sup>), 81.26, 81.48, 81.62 [x2], 81.95, 82.02, 82.13, 82.24, 82.57, 82.62, 82.69, 82.91 and 83.11 [x2] (C-2, C-3<sup>C,D,E,F</sup>, C-4<sup>C,D,E,F</sup>), 89.66 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 13.2 Hz, C-4<sup>B</sup>), 90.28 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 13.2 Hz, C-4<sup>A</sup>), 100.03, 100.31, 100.54, 100.83 [x2] and 101.12 (C-1), 129.21 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 8.9 Hz, C<sub>metaPh</sub>), 129.46 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 9.1 Hz, C<sub>metaPh</sub>), 130.43 (s, C<sub>paraPh</sub>), 130.53 (s, C<sub>paraPh</sub>), 130.61 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 3.6 Hz, C-5<sub>arom</sub>), 130.83 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.5 Hz, C-4<sub>arom</sub>), 131.87 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 35.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 18.4 Hz, C<sub>ipsoPh</sub>), 131.97 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 7.7 Hz, C-3<sub>arom</sub>), 132.60 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 14.9 Hz, C<sub>orthoPh</sub>), 133.50 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 15.8 Hz, C<sub>orthoPh</sub>), 133.62 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 6.5 Hz, C-6<sub>arom</sub>), 135.39 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 25.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 13.5 Hz, C<sub>ipsoPh</sub>), 141.24 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 32.8 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 26.7 Hz, C-1<sub>arom</sub>), 146.07 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 38.3 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 30.6 Hz, C-2<sub>arom</sub>) ppm;

<sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C):  $\delta$  = -19.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub> = 288 Hz, P<sub>2</sub>), -10.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub> = 288 Hz, P<sub>1</sub>) ppm; elemental analysis (%) calcd for C<sub>70</sub>H<sub>104</sub>O<sub>28</sub>P<sub>2</sub>CuCl·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: C 52.02, H 6.52, found: C 51.80, H 6.53; MS (MALDI-TOF) for C<sub>70</sub>H<sub>104</sub>O<sub>28</sub>P<sub>2</sub>CuCl: *m/z* (%): 1517.56 (100) [M - Cl]<sup>+</sup>, 1533.55 (13) [M - Cl + O]<sup>+</sup>.

Full <sup>1</sup>H NMR assignment of all glucose units of compound **13** was achieved by combined COSY, ROESY, TOCSY and HSQC ( $\delta$  values in ppm).

	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6a	H-6b
<b>Unit A</b>	4.98	3.07	3.62	3.04	4.27	2.37	2.62
<b>Unit B</b>	4.72	3.02	3.55	3.22	4.35	2.49	3.87
<b>Unit C</b>	5.10	3.12	3.50	3.56	3.81	2.59	3.57
<b>Unit D</b>	4.94	3.02	3.50	3.61	3.91	3.40	3.94
<b>Unit E</b>	4.98	3.03	3.55	3.62	4.02	3.49	3.93
<b>Unit F</b>	4.96	2.99	3.52	3.51	4.01	2.92	3.69

$P,P'$ -Bromo- $\{6^A, 6^B$ -Dideoxy- $6^A, 6^B$ -[(1*R*,2*S*)-1,2-phenylenebis(phenylphosphino)]-2, 2, 2, 2, 2, 2, 3, 3, 3, 3, 3, 3, 6, 6, 6, 6, 6, 6-hexadeca-O-methyl- $\alpha$ -cyclodextrin}copper(I) (**14**)



Anhydrous CuBr (17.7 mg, 0.12 mmol) was added to a solution of **10a** (180 mg, 0.12 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (6 mL) under vigorous stirring. After 2 h, the reaction mixture was filtered over celite and the filtrate was evaporated under vacuum. The resulting solid was washed with pentane to afford analytically pure **14** (190 mg, 96%) as a pale yellow solid.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C):  $\delta$  (assignment by combined COSY, ROESY, TOCSY and HSQC) = 2.39 (m, 1H, H-6a<sup>A</sup>), 2.46 (m, 1H, H-6a<sup>B</sup>), 2.54 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-6), 2.60 (m, 1H, H-6b<sup>A</sup>), 2.70 (m, 1H, H-6a<sup>C</sup>), 2.71 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-6), 3.30 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-6), 3.31 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-6), 3.37 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-2), 3.43 (s, 9H, CH<sub>3</sub>O-2), 3.47 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-2), 3.49 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-2), 3.57 (s, 12H, CH<sub>3</sub>O-3), 3.59 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-3), 3.59 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-3), 2.95-4.15 (30H, H-2, H-3, H-4, H-5<sup>C,D,E,F</sup>, H-6<sup>D,E,F</sup>, H-6b<sup>B,C</sup>), 4.30 (m, 1H, H-5<sup>A</sup>), 4.34 (m, 1H, H-5<sup>B</sup>), 4.70 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2,H-1</sub> = 2.7 Hz, 1H, H-1<sup>B</sup>), 4.92-5.01 (m, 4H, H-1), 5.11 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2,H-1</sub> = 3.2 Hz, 1H, H-1), 6.98 (m, 1H, H-3<sub>arom</sub>), 7.27 (m, 1H, H-4<sub>arom</sub>), 7.32 (m, 1H, H-5<sub>arom</sub>), 7.39-7.55 (7H, H<sub>metaPh</sub>, H<sub>paraPh</sub>, H-6<sub>arom</sub>), 7.60 (m, 2H, H<sub>orthoPh</sub>), 7.82 (m, 2H, H<sub>orthoPh</sub>) ppm;

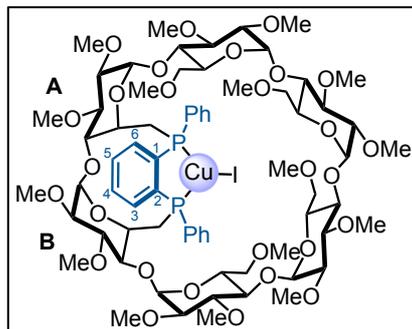
<sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (126 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C):  $\delta$  (assignment by HSQC) = 30.01 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 13.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.5 Hz, C-6<sup>B</sup>), 31.63 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 16.6 Hz, C-6<sup>A</sup>), 57.43, 57.59, 57.66, 57.70, 57.86 and 57.96 (CH<sub>3</sub>O-2), 57.99, 58.90, 59.01 and 59.14 (CH<sub>3</sub>O-6), 61.70, 61.79, 61.86, 62.01 [x2] and 62.04 (CH<sub>3</sub>O-3), 70.20, 71.26, 71.66 and 71.89 (C-6<sup>C,D,E,F</sup>), 71.23, 71.27, 71.37 and 71.93 (C-5<sup>C,D,E,F</sup>), 73.71 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 12.3 Hz, C-5<sup>B</sup>), 73.78 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 13.0 Hz, C-5<sup>A</sup>), 79.90 (d, <sup>4</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.2 Hz, C-3<sup>A</sup>), 80.44 (d, <sup>4</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.1 Hz, C-3<sup>B</sup>), 81.30, 81.49, 81.61, 81.68, 81.86, 82.03, 82.27, 82.32, 82.61, 82.70, 82.76, 82.87 and 83.15 [x2] (C-2, C-3<sup>C,D,E,F</sup>, C-4<sup>C,D,E,F</sup>), 89.82 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 13.3 Hz, C-4<sup>B</sup>), 90.49 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 13.4 Hz, C-4<sup>A</sup>), 100.11, 100.28, 100.74, 100.96 [x2] and 101.10 (C-1), 129.25 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 8.8 Hz, C<sub>metaPh</sub>), 129.44 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 8.9 Hz, C<sub>metaPh</sub>), 130.28 (s, C<sub>paraPh</sub>), 130.54 (s, C<sub>paraPh</sub>), 130.73 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.5 Hz, C-5<sub>arom</sub>), 130.96 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 3.7 Hz, C-4<sub>arom</sub>), 131.71 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 36.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 19.8 Hz, C<sub>ipsoPh</sub>), 132.07 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 8.0 Hz, C-3<sub>arom</sub>), 132.34 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 14.5 Hz, C<sub>orthoPh</sub>), 133.40 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 14.6 Hz, C<sub>orthoPh</sub>), 133.79 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 7.0 Hz, C-6<sub>arom</sub>), 135.18 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 29.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 12.1 Hz, C<sub>ipsoPh</sub>), 141.40 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 33.1 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 26.4 Hz, C-1<sub>arom</sub>), 146.36 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 39.9 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 30.2 Hz, C-2<sub>arom</sub>) ppm;

<sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C):  $\delta$  = -18.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub> = 277 Hz, P<sub>2</sub>), -9.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub> = 277 Hz, P<sub>1</sub>) ppm;

elemental analysis (%) calcd for C<sub>70</sub>H<sub>104</sub>O<sub>28</sub>P<sub>2</sub>CuBr.1/2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: C 51.59, H 6.45, found: C 51.39, H 6.49;

MS (MALDI-TOF) for C<sub>70</sub>H<sub>104</sub>O<sub>28</sub>P<sub>2</sub>CuBr:  $m/z$  (%): 1517.56 (100) [ $M - Br$ ]<sup>+</sup>, 1533.55 (16) [ $M - Br + O$ ]<sup>+</sup>.

$P,P'$ -Iodo-<sup>A B</sup> {<sup>A B</sup> 6,6 -Dideoxy-6,6 -[(1*R*,2*S*)-1,2-phenylenebis(phenylphosphino)]-2,2,2,2,2,2,3,3,3,3,3,3,6,6,6,6 -hexadeca-O-methyl- $\alpha$ -cyclodextrin} copper(I) (**15**)



Anhydrous CuI (11.8 mg, 0.06 mmol) was added to a solution of **10a** (90 mg, 0.06 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 mL) under vigorous stirring. After 2 h, the reaction mixture was filtered over celite and the filtrate was evaporated under vacuum. The resulting solid was washed with pentane to afford analytically pure **15** (95 mg, 93%) as a pale yellow solid.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C):  $\delta$  (assignment by combined COSY, ROESY, TOCSY and HSQC) = 2.44 (m, 1H, H-6a<sup>A</sup>), 2.48 (m, 1H, H-6a<sup>B</sup>), 2.52 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-6), 2.59 (m, 1H, H-6b<sup>A</sup>), 2.84 (m, 1H, H-6a<sup>C</sup>), 2.80 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-6), 3.30 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-6), 3.31 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-6), 3.37 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-2), 3.44 (s, 9H, CH<sub>3</sub>O-2), 3.47 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-2), 3.48 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-2), 3.56 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-3), 3.56 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-3), 3.57 (s, 6H, CH<sub>3</sub>O-3), 3.59 (s, 6H, CH<sub>3</sub>O-3), 2.95-4.30 (30H, H-2, H-3, H-4, H-5<sup>C,D,E,F</sup>, H-6<sup>D,E,F</sup>, H-6b<sup>B,C</sup>), 4.35 (m, 1H, H-5<sup>A</sup>), 4.37 (m, 1H, H-5<sup>B</sup>), 4.69 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2,H-1</sub> = 2.8 Hz, 1H, H-1<sup>B</sup>), 4.92-5.01 (m, 4H, H-1), 5.11 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2,H-1</sub> = 3.2 Hz, 1H, H-1), 7.03 (m, 1H, H-3<sub>arom</sub>), 7.29 (m, 1H, H-4<sub>arom</sub>), 7.34 (m, 1H, H-5<sub>arom</sub>), 7.39-7.54 (7H, H<sub>metaPh</sub>, H<sub>paraPh</sub>, H-6<sub>arom</sub>), 7.58 (m, 2H, H<sub>orthoPh</sub>), 7.82 (m, 2H, H<sub>orthoPh</sub>) ppm;

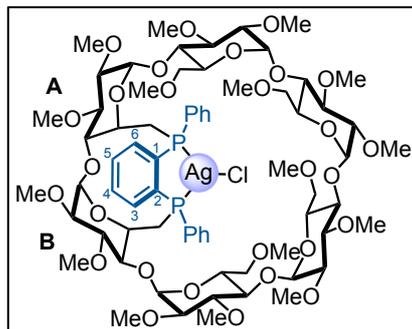
<sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (126 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C):  $\delta$  (assignment by HSQC) = 30.06 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 10.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 3.7 Hz, C-6<sup>B</sup>), 32.08 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 15.0 Hz, C-6<sup>A</sup>), 57.51, 57.56, 57.69, 57.76, 57.86 and 57.97 (CH<sub>3</sub>O-2), 58.24, 58.84, 58.98 and 59.04 (CH<sub>3</sub>O-6), 61.76, 61.80, 61.84, 61.98, 62.00 and 62.11 (CH<sub>3</sub>O-3), 70.23, 71.73, 72.20 and 72.35 (C-6<sup>C,D,E,F</sup>), 71.07, 71.18 [x2] and 71.50 (C-5<sup>C,D,E,F</sup>), 73.34 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 12.1 Hz, C-5<sup>B</sup>), 73.78 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 13.6 Hz, C-5<sup>A</sup>), 79.76 (d, <sup>4</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.9 Hz, C-3<sup>A</sup>), 80.39 (d, <sup>4</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.7 Hz, C-3<sup>B</sup>), 81.37, 81.56, 81.63, 81.73, 81.89, 82.18, 82.32, 82.45, 82.74, 82.86, 82.97 [x2], 83.11 and 83.30 (C-2, C-3<sup>C,D,E,F</sup>, C-4<sup>C,D,E,F</sup>), 89.97 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 13.4 Hz, C-4<sup>B</sup>), 90.92 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 13.0 Hz, C-4<sup>A</sup>), 100.34, 100.41, 100.92, 101.16 [x2] and 101.27 (C-1), 129.35 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 8.5 Hz, C<sub>metaPh</sub>), 129.42 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 8.5 Hz, C<sub>metaPh</sub>), 130.25 (s, C<sub>paraPh</sub>), 130.67 (s, C<sub>paraPh</sub>), 130.93 (m, C-5<sub>arom</sub>), 131.18 (m, C-4<sub>arom</sub>), 131.60 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 20.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 18.0 Hz, C<sub>ipsoPh</sub>), 132.23 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 8.3 Hz, C-3<sub>arom</sub>), 132.22 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 13.9 Hz, C<sub>orthoPh</sub>), 133.37 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 15.0 Hz, C<sub>orthoPh</sub>), 134.07 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 6.8 Hz, C-6<sub>arom</sub>), 134.85 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 26.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 12.7 Hz, C<sub>ipsoPh</sub>), 141.46 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 31.9 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 26.0 Hz, C-1<sub>arom</sub>), 146.78 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 37.9 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 31.4 Hz, C-2<sub>arom</sub>) ppm;

<sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C):  $\delta$  = -15.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub> = 260 Hz, P<sub>2</sub>), -7.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub> = 260 Hz, P<sub>1</sub>) ppm;

elemental analysis (%) calcd for C<sub>70</sub>H<sub>104</sub>O<sub>28</sub>P<sub>2</sub>CuI.2/3CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: C 49.85, H 6.24, found: C 49.73, H 6.21;

MS (MALDI-TOF) for C<sub>70</sub>H<sub>104</sub>O<sub>28</sub>P<sub>2</sub>CuI: *m/z* (%): 1517.56 (100) [M - I]<sup>+</sup>, 1533.55 (13) [M - I + O]<sup>+</sup>.

$P,P'$ -Chloro-<sup>A B</sup> {6,6-Dideoxy-6,6-<sup>A B</sup> -[(1*R*,2*S*)-1,2-phenylenebis(phenylphosphino)]-2,2,2,2,2,2,3,3,3,3,3,3,6,6,6,6-hexadeca-O-methyl- $\alpha$ -cyclodextrin} silver(I) (**16**)



AgCl (9.8 mg, 0.07 mmol) was added to a solution of **10a** (100 mg, 0.07 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 mL) under vigorous stirring. After 2 h, the reaction mixture was filtered over celite and the filtrate was evaporated under vacuum. The resulting solid was subjected to column chromatography (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH, 95:5, v/v) to afford analytically pure **16** (78 mg, 71%) as a pale yellow solid.

*R<sub>f</sub>*(SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH, 95:5, v/v) = 0.27.

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C):  $\delta$ (assignment by combined COSY, ROESY, TOCSY and HSQC) = 2.33 (m, 1H, H-6a<sup>A</sup>), 2.44 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-6), 2.45 (m, 1H, H-6a<sup>B</sup>), 2.62 (m, 1H, H-6b<sup>A</sup>), 2.68 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-6), 2.82 (m, 1H, H-6a<sup>C</sup>), 2.97-3.20 (8H, H-2, H-4<sup>A</sup>, H-6a<sup>F</sup>), 3.27 (m, 1H, H-4<sup>B</sup>), 3.28 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-6), 3.29 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-6), 3.38 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-2), 3.43 (s, 9H, CH<sub>3</sub>O-2), 3.47 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-2), 3.49 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-2), 3.56 (s, 9H, CH<sub>3</sub>O-3), 3.57 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-3), 3.59 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-3), 3.60 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-3), 3.34-3.80 (14H, H-3, H-4<sup>C,D,E,F</sup>, H-6a<sup>D,E</sup>, H-6b<sup>C,F</sup>), 3.86-4.32 (9H, H-5, H-6b<sup>B,D,E</sup>), 4.71 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H-2,H-1</sub> = 3.0 Hz, 1H, H-1<sup>B</sup>), 4.95 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H-2,H-1</sub> = 3.2 Hz, 1H, H-1), 4.97 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H-2,H-1</sub> = 3.1 Hz, 1H, H-1), 4.98 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H-2,H-1</sub> = 2.9 Hz, 1H, H-1), 5.00 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H-2,H-1</sub> = 2.8 Hz, 1H, H-1<sup>A</sup>), 5.14 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H-2,H-1</sub> = 3.5 Hz, 1H, H-1), 6.92 (m, 1H, H-3<sub>arom</sub>), 7.25 (m, 1H, H-4<sub>arom</sub>), 7.30 (m, 1H, H-5<sub>arom</sub>), 7.38-7.56 (9H, H<sub>orthoPh</sub>, H<sub>metaPh</sub>, H<sub>paraPh</sub>, H-6<sub>arom</sub>), 7.78 (m, 2H, H<sub>orthoPh</sub>) ppm;

<sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (126 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C):  $\delta$ (assignment by HSQC) = 30.33 (m, C-6<sup>B</sup>), 32.22 (d, <sup>1</sup>*J*<sub>P,C</sub> = 10.7 Hz, C-6<sup>A</sup>), 57.43, 57.53, 57.72, 57.78, 57.88 and 58.05 (CH<sub>3</sub>O-2), 58.00, 58.90, 58.92 and 59.00 (CH<sub>3</sub>O-6), 61.72, 61.73, 61.84, 62.04, 62.05 and 62.08 (CH<sub>3</sub>O-3), 70.26 (d, <sup>TS</sup>*J*<sub>Ag,C</sub> = 1.8 Hz, C-6<sup>C</sup>), 71.45 (d, <sup>TS</sup>*J*<sub>Ag,C</sub> = 4.6 Hz, C-6<sup>F</sup>), 71.78 and 72.07 (C-6<sup>D,E</sup>), 71.19, 71.54, 71.62 and 71.85 (C-5<sup>C,D,E,F</sup>), 74.69 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>P,C</sub> = 16.0 Hz, C-5<sup>B</sup>), 75.06 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>P,C</sub> = 17.2 Hz, C-5<sup>A</sup>), 79.91 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>P,C</sub> = 3.1 Hz, C-3<sup>A</sup>), 80.50 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>P,C</sub> = 3.0 Hz, C-3<sup>B</sup>), 81.36, 81.55, 81.66, 81.78, 81.80, 82.10, 82.42, 82.51, 82.68, 82.84, 82.91, 82.97, 83.24 and 83.27 (C-2, C-3<sup>C,D,E,F</sup>, C-4<sup>C,D,E,F</sup>), 89.67 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>P,C</sub> = 13.5 Hz, C-4<sup>B</sup>), 90.46 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>P,C</sub> = 13.6 Hz, C-4<sup>A</sup>), 100.12, 100.26, 101.01, 101.08 [x2] and 101.11 (C-1), 129.29 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>P,C</sub> = 8.5 Hz, C<sub>metaPh</sub>), 129.41 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>P,C</sub> = 8.5 Hz, C<sub>metaPh</sub>), 130.02 (s, C<sub>paraPh</sub>), 130.46 (s, C<sub>paraPh</sub>), 130.56 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>P,C</sub> = 3.4 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>P,C</sub> = 1.2 Hz, C-5<sub>arom</sub>), 130.89 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>P,C</sub> = 3.6 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>P,C</sub> = 1.7 Hz, C-4<sub>arom</sub>), 132.15 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>P,C</sub> = 14.9 Hz, C<sub>orthoPh</sub>), 132.63 (ddd, <sup>1</sup>*J*<sub>P,C</sub> = 17.5 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>P,C</sub> = 10.0 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>Ag,C</sub> = 4.0 Hz, C<sub>ipsoPh</sub>), 132.80 (dd, <sup>2</sup>*J*<sub>P,C</sub> = 6.2 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>P,C</sub> = 1.3 Hz, C-3<sub>arom</sub>), 133.40 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>P,C</sub> = 15.3 Hz, C<sub>orthoPh</sub>), 135.18 (dd, <sup>2</sup>*J*<sub>P,C</sub> = 4.5 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>P,C</sub> = 1.6 Hz, C-6<sub>arom</sub>), 135.87 (dd, <sup>1</sup>*J*<sub>P,C</sub> = 19.9 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>P,C</sub> = 12.8 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>Ag,C</sub> = 1.7 Hz, C<sub>ipsoPh</sub>), 140.17 (dd, <sup>1</sup>*J*<sub>P,C</sub> = 23.3 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>P,C</sub> = 22.8 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>Ag,C</sub> = 3.0 Hz, C-1<sub>arom</sub>), 145.38 (ddd, <sup>1</sup>*J*<sub>P,C</sub> = 28.5 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>P,C</sub> = 26.9 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>Ag,C</sub> = 2.9 Hz, C-2<sub>arom</sub>) ppm;

$^3\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (202.5 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25°C):  $\delta = -12.0$  (2 dd,  $^2J_{\text{P,P}} = 322$  Hz,  $^1J_{\text{P},^{107}\text{Ag}} = 299$  Hz,  $^1J_{\text{P},^{109}\text{Ag}} = 345$  Hz,  $\text{P}_2$ ),  $-4.0$  (2 dd,  $^2J_{\text{P,P}} = 322$  Hz,  $^1J_{\text{P},^{107}\text{Ag}} = 283$  Hz,  $^1J_{\text{P},^{109}\text{Ag}} = 322$  Hz,  $\text{P}_1$ ) ppm;

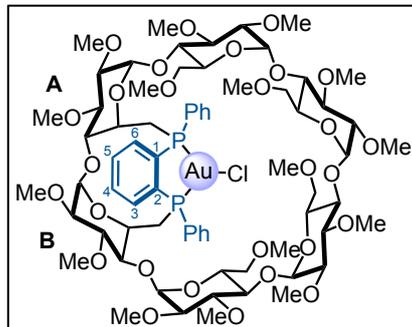
elemental analysis (%) calcd for  $\text{C}_{70}\text{H}_{104}\text{O}_{28}\text{P}_2\text{AgCl}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : C 50.65, H 6.35, found: C 50.76, H 6.35;

MS (MALDI-TOF) for  $\text{C}_{70}\text{H}_{104}\text{O}_{28}\text{P}_2\text{AgCl}$ :  $m/z$  (%): 1561.51 (100)  $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ , 1577.52 (66)  $[\text{M} - \text{Cl} + \text{O}]^+$ .

Full  $^1\text{H}$  NMR assignment of all glucose units of compound **16** was achieved by combined COSY, ROESY, TOCSY and HSQC ( $\delta$  values in ppm).

	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6a	H-6b
<b>Unit A</b>	5.00	3.08	3.65	3.05	4.18	2.33	2.62
<b>Unit B</b>	4.71	3.01	3.56	3.27	4.26	2.45	4.05
<b>Unit C</b>	5.14	3.16	3.49	3.54	3.90	2.82	3.67
<b>Unit D</b>	4.95	3.02	3.52	3.61	4.07	3.38	3.94
<b>Unit E</b>	4.98	3.01	3.58	3.62	4.22	3.42	4.04
<b>Unit F</b>	4.97	3.00	3.50	3.48	4.12	3.09	3.76

$P,P'$ -Chloro- $\{^{\text{A B}}\text{6,6-Dideoxy-6,6-}[(1R,2S)\text{-1,2-phenylenebis(phenylphosphino)}]\text{-2,2,2,2,2,2,3,3,}^{\text{A B}}\text{,}^{\text{A B C D E F A B}}\text{3,3,3,3,6,6,6,6-hexadeca-O-methyl-}\alpha\text{-cyclodextrin}\}\text{gold(I)}$  (**17**)



$\text{Au}(\text{tht})\text{Cl}$  (22.0 mg, 0.07 mmol) was added to a solution of **10a** (100 mg, 0.07 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 mL) under vigorous stirring. After 2 h, the reaction mixture was filtered over celite and the filtrate was evaporated under vacuum. The resulting solid was subjected to column chromatography ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ , 95:5, v/v) to afford analytically pure **17** (89 mg, 77%) as a pale yellow solid.

$R_f(\text{SiO}_2, \text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}, 95:5, \text{v/v}) = 0.25$ .

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25°C):  $\delta$  (assignment by combined COSY, ROESY, TOCSY and HSQC) = 2.15 (m, 1H, H-6a<sup>A</sup>), 2.42 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{O-6}$ ), 2.60 (m, 1H, H-6a<sup>B</sup>), 2.67 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{O-6}$ ), 2.75 (m, 1H, H-6a<sup>C</sup>), 2.79 (m, 1H, H-6b<sup>A</sup>), 2.97-3.16 (8H, H-2, H-4<sup>A</sup>, H-6a<sup>F</sup>), 3.30 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{O-6}$ ), 3.31 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{O-6}$ ), 3.32 (m, 1H, H-4<sup>B</sup>), 3.39 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{O-2}$ ), 3.43 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{O-2}$ ), 3.43 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{O-2}$ ), 3.47 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{O-2}$ ), 3.49 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{O-2}$ ), 3.56 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{O-3}$ ), 3.57 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{O-3}$ ), 3.57 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{O-3}$ ), 3.59 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{O-3}$ ), 3.60 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{O-3}$ ), 3.37-3.68 (13H, H-3, H-4<sup>C,D,E,F</sup>, H-6a<sup>D,E</sup>, H-6b<sup>C</sup>), 3.76-4.15 (8H, H-5<sup>C,D,E,F</sup>, H-6b<sup>B,D,E,F</sup>), 4.37 (m,

1H, H-5<sup>A</sup>), 4.59 (m, 1H, H-5<sup>B</sup>), 4.73 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2,H-1</sub> = 3.0 Hz, 1H, H-1<sup>B</sup>), 4.94 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2,H-1</sub> = 3.2 Hz, 1H, H-1), 4.97 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2,H-1</sub> = 3.2 Hz, 2H, H-1<sup>A,F</sup>), 4.98 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2,H-1</sub> = 3.0 Hz, 1H, H-1), 5.12 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2,H-1</sub> = 3.4 Hz, 1H, H-1<sup>C</sup>), 6.80 (m, 1H, H-3<sub>arom</sub>), 7.19 (m, 1H, H-4<sub>arom</sub>), 7.25 (m, 1H, H-5<sub>arom</sub>), 7.42 (m, 1H, H-6<sub>arom</sub>), 7.42-7.51 (6H, H<sub>metaPh</sub>, H<sub>paraPh</sub>), 7.68 (m, 2H, H<sub>orthoPh</sub>), 7.78 (m, 2H, H<sub>orthoPh</sub>) ppm;

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (126 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C):  $\delta$ (assignment by HSQC) = 31.87 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 19.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 10.5 Hz, C-6<sup>B</sup>), 33.15 (br d, C-6<sup>A</sup>), 57.51, 57.58, 57.73, 57.75, 57.93 and 58.02 (CH<sub>3</sub>O-2), 57.98, 58.43 and 59.02 [x2] (CH<sub>3</sub>O-6), 61.68, 61.78, 61.93, 62.04, 62.06 and 62.07 (CH<sub>3</sub>O-3), 70.30, 71.13, 71.53 and 71.79 (C-6<sup>C,D,E,F</sup>), 71.50, 71.56, 71.68 and 71.86 (C-5<sup>C,D,E,F</sup>), 73.29 (dd, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 10.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>P,C</sub> = 4.9 Hz, C-5<sup>A</sup>), 74.51 (dd, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 6.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>P,C</sub> = 3.4 Hz, C-5<sup>B</sup>), 80.00 (br s, C-3<sup>A</sup>), 80.75 (br s, C-3<sup>B</sup>), 81.38, 81.56, 81.63, 81.67, 82.00, 82.15, 82.24, 82.35, 82.59, 82.88, 82.93, 83.01, 83.10 and 83.15 (C-2, C-3<sup>C,D,E,F</sup>, C-4<sup>C,D,E,F</sup>), 89.11 (dd, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 10.0 Hz, <sup>5</sup>J<sub>P,C</sub> = 4.6 Hz, C-4<sup>B</sup>), 91.14 (dd, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 8.0 Hz, <sup>5</sup>J<sub>P,C</sub> = 3.6 Hz, C-4<sup>A</sup>), 100.03, 100.35, 100.84, 100.94, 101.11 and 101.15 (C-1), 129.17 (dd, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 5.1 Hz, <sup>5</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.5 Hz, C<sub>metaPh</sub>), 129.48 (dd, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 6.9 Hz, <sup>5</sup>J<sub>P,C</sub> = 3.4 Hz, C<sub>metaPh</sub>), 129.77 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 4.3 Hz, C-5<sub>arom</sub>), 130.02 [x2] (s, C<sub>paraPh</sub>), 130.95 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 9.3 Hz, C-4<sub>arom</sub>), 132.16 (dd, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 9.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>P,C</sub> = 4.9 Hz, C<sub>orthoPh</sub>), 133.16 (dd, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 5.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.6 Hz, C-3<sub>arom</sub>), 133.66 (dd, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 11.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>P,C</sub> = 6.0 Hz, C<sub>orthoPh</sub>), 134.98 (dd, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 3.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 3.7 Hz, C-6<sub>arom</sub>), 135.48 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 34.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 21.3 Hz, C<sub>ipsoPh</sub>), 136.36 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 5.0 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.7 Hz, C-1<sub>arom</sub>), 136.59 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 39.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 31.7 Hz, C<sub>ipsoPh</sub>), 146.00 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 18.0 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 14.2 Hz, C-2<sub>arom</sub>) ppm;

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C):  $\delta$  = 15.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub> = 192 Hz, P<sub>2</sub>), 16.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub> = 192 Hz, P<sub>1</sub>) ppm;

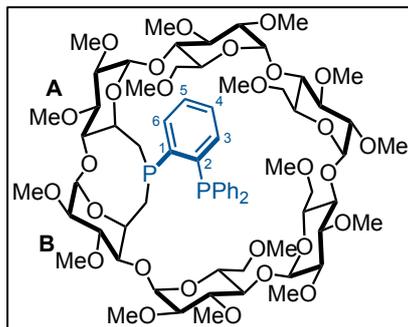
elemental analysis (%) calcd for C<sub>70</sub>H<sub>104</sub>O<sub>28</sub>P<sub>2</sub>AuCl·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: C 48.10, H 6.03, found: C 48.43, H 6.09;

MS (MALDI-TOF) for C<sub>70</sub>H<sub>104</sub>O<sub>28</sub>P<sub>2</sub>AuCl: *m/z* (%): 1651.59 (100) [*M* - Cl]<sup>+</sup>, 1667.59 (86) [*M* - Cl + O]<sup>+</sup>.

Full <sup>1</sup>H NMR assignment of all glucose units of compound **17** was achieved by combined COSY, ROESY, TOCSY and HSQC ( $\delta$  values in ppm).

	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6a	H-6b
<b>Unit A</b>	4.97	3.08	3.63	3.03	4.37	2.15	2.79
<b>Unit B</b>	4.73	3.04	3.56	3.32	4.59	2.60	4.05
<b>Unit C</b>	5.12	3.13	3.49	3.53	3.85	2.75	3.56
<b>Unit D</b>	4.94	3.02	3.49	3.62	3.89	3.40	3.88
<b>Unit E</b>	4.98	3.02	3.56	3.64	4.03	3.47	3.98
<b>Unit F</b>	4.97	3.00	3.52	3.51	4.10	3.11	3.79

$\overset{\text{A}}{\text{6}}, \overset{\text{B}}{\text{6}}$  -Dideoxy- $\overset{\text{A}}{\text{6}}, \overset{\text{B}}{\text{6}}$  -[(*R*)-2-diphenylphosphinophenylphosphinidene]- $\overset{\text{A}}{\text{2}}, \overset{\text{B}}{\text{2}}, \overset{\text{C}}{\text{2}}, \overset{\text{D}}{\text{2}}, \overset{\text{E}}{\text{2}}, \overset{\text{F}}{\text{2}}, \overset{\text{A}}{\text{3}}, \overset{\text{B}}{\text{3}}, \overset{\text{C}}{\text{3}}, \overset{\text{D}}{\text{3}}, \overset{\text{E}}{\text{3}}, \overset{\text{F}}{\text{3}}$ ,  
 $\overset{\text{C}}{\text{6}}, \overset{\text{D}}{\text{6}}, \overset{\text{E}}{\text{6}}, \overset{\text{F}}{\text{6}}$  -hexadeca-O-methyl- $\alpha$ -cyclodextrin (**11**)



A solution of LDA in thf/heptane/ethyl benzene (2.0 M, 1.11 mL, 2.22 mmol) was added dropwise to a stirred solution of H<sub>2</sub>PAR (0.098 g, 0.89 mmol) in thf (10 mL) at  $-78^{\circ}\text{C}$ . The red solution was stirred at  $-78^{\circ}\text{C}$  for 10 min before being allowed to reach  $0^{\circ}\text{C}$  over 20 min. The resulting red suspension maintained at  $0^{\circ}\text{C}$  was cannulated within 5 min into a stirred solution of dimesylate **1** (1.00 g, 0.74 mmol) in thf (24 mL) at  $0^{\circ}\text{C}$ . The reaction mixture was stirred for 12 h at room temperature. The solvent was then removed *in vacuo* and excess LiHPAr was protonated with MeOH (5 mL). Removal of the solvent *in vacuo*, afforded a colourless solid, which was filtered over a short plug of silica using CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (500 mL, 90:10, v/v) as solvent. After removal of the solvent *in vacuo*, the resulting colourless residue was subjected to column chromatography (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH, 97:3, v/v) to afford pure **11** (yield: 0.61 g, 57%) as a colourless solid.

$R_f$ (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH, 97:3, v/v) = 0.18.

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 $^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta$  (assignment by combined COSY, ROESY, TOCSY and HSQC) = 1.76 (m, 1H, H-6a<sup>A</sup>), 1.78 (br d, <sup>2</sup> $J_{\text{H-6b,H-6a}}$  = 15.1 Hz, 1H, H-6a<sup>B</sup>), 2.94 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-6), 2.94 (m, 1H, H-6b<sup>B</sup>), 3.09 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-6), 3.34 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-6), 3.43 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-6), 3.46 (s, 6H, CH<sub>3</sub>O-2), 3.47 (s, 6H, CH<sub>3</sub>O-2), 3.49 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-2), 3.50 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-2), 3.60 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-3), 3.61 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-3), 3.63 (s, 6H, CH<sub>3</sub>O-3), 3.64 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-3), 3.66 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-3), 2.95-4.01 (31H, H-2, H-3, H-4, H-5<sup>C,D,E,F</sup>, H-6<sup>C,D,E,F</sup>, H-6b<sup>A</sup>), 4.06 (m, 1H, H-5<sup>B</sup>), 4.21 (m, 1H, H-5<sup>A</sup>), 4.92 (d, <sup>3</sup> $J_{\text{H-2,H-1}}$  = 3.1 Hz, 1H, H-1<sup>A</sup>), 4.95 (d, <sup>3</sup> $J_{\text{H-2,H-1}}$  = 3.0 Hz, 1H, H-1), 5.04 (d, <sup>3</sup> $J_{\text{H-2,H-1}}$  = 3.3 Hz, 1H, H-1), 5.07 (d, <sup>3</sup> $J_{\text{H-2,H-1}}$  = 3.2 Hz, 1H, H-1), 5.07 (d, <sup>3</sup> $J_{\text{H-2,H-1}}$  = 4.1 Hz, 1H, H-1<sup>B</sup>), 5.08 (d, <sup>3</sup> $J_{\text{H-2,H-1}}$  = 3.2 Hz, 1H, H-1), 6.92 (m, 1H, H-3<sub>arom</sub>), 7.10-7.23 (5H, H<sub>orthoPh</sub>, H-4<sub>arom</sub>), 7.24-7.38 (7H, H<sub>metaPh</sub>, H<sub>paraPh</sub>, H-5<sub>arom</sub>), 7.62 (m, 1H, H-6<sub>arom</sub>) ppm;

<sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 $^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta$  (assignment by HSQC) = 27.92 (d, <sup>1</sup> $J_{\text{P,C}}$  = 10.3 Hz, C-6<sup>B</sup>), 34.33 (d, <sup>1</sup> $J_{\text{P,C}}$  = 16.3 Hz, C-6<sup>A</sup>), 57.47, 57.89, 57.94 [x2] and 58.10 [x2] (CH<sub>3</sub>O-2), 58.80 [x2], 59.20 and 59.32 (CH<sub>3</sub>O-6), 61.64, 61.78 [x2], 62.08 and 62.09 [x2] (CH<sub>3</sub>O-3), 66.50 (br d, <sup>2</sup> $J_{\text{P,C}}$  = 7.6 Hz, C-5<sup>B</sup>), 70.31 (d, <sup>TS</sup> $J_{\text{P,C}}$  = 3.0 Hz, C-6<sup>F</sup>), 70.51 (d, <sup>TS</sup> $J_{\text{P,C}}$  = 7.7 Hz, C-6<sup>C</sup>), 71.09 and 71.27 (C-6<sup>D,E</sup>), 71.32 [x2], 71.35 and 71.40 (C-5<sup>C,D,E,F</sup>), 71.96 (d, <sup>2</sup> $J_{\text{P,C}}$  = 33.6 Hz, C-5<sup>A</sup>), 81.05, 81.30, 81.42 [x2], 81.46, 81.61, 81.70 [x2], 81.97, 82.01, 82.06, 82.32, 82.36, 82.38, 82.45 (br) and 83.27 (br) (C-2, C-3, C-4<sup>C,D,E,F</sup>), 87.94 (C-4<sup>B</sup>), 89.68 (C-4<sup>A</sup>), 97.37 (br), 99.75, 99.91, 100.00 [x2] and 100.84 (C-1), 128.36 (s, C<sub>paraPh</sub>), 128.55 (s, C<sub>paraPh</sub>), 128.60 (s, C<sub>metaPh</sub>), 128.66 (s, C<sub>metaPh</sub>), 129.19 (s, C-4<sub>arom</sub>), 129.85 (s, C-5<sub>arom</sub>), 131.52 (d, <sup>2</sup> $J_{\text{P,C}}$  = 8.1 Hz, C-6<sub>arom</sub>), 133.29 (d, <sup>2</sup> $J_{\text{P,C}}$  = 9.8 Hz, C<sub>orthoPh</sub>), 133.44 (d,

$^2J_{P,C} = 9.7$  Hz,  $C_{orthoPh}$ ), 134.54 (d,  $^2J_{P,C} = 6.6$  Hz,  $C-3_{arom}$ ), 137.89 (dd,  $^1J_{P,C} = 13.0$  Hz,  $^4J_{P,C} = 2.4$  Hz,  $C_{ipsoPh}$ ), 138.45 (dd,  $^1J_{P,C} = 13.8$  Hz,  $^4J_{P,C} = 8.5$  Hz,  $C_{ipsoPh}$ ), 141.91 (dd,  $^1J_{P,C} = 30.9$  Hz,  $^2J_{P,C} = 9.7$  Hz,  $C-2_{arom}$ ), 148.04 (dd,  $^1J_{P,C} = 33.6$  Hz,  $^2J_{P,C} = 10.1$  Hz,  $C-1_{arom}$ ) ppm;

$^{31}P\{^1H\}$  NMR (162 MHz,  $CDCl_3$ , 25°C):  $\delta = -28.7$  (d,  $^3J_{P,P} = 167$  Hz,  $P_1$ ),  $-14.7$  (d,  $^3J_{P,P} = 167$  Hz,  $P_2$ ) ppm;

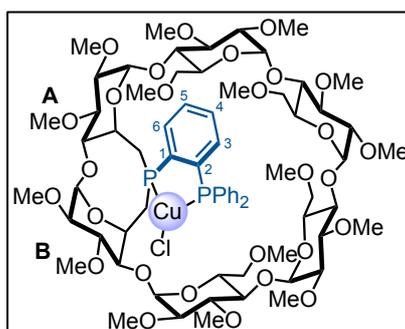
elemental analysis (%) calcd for  $C_{70}H_{104}O_{28}P_2 \cdot 3CH_2Cl_2$ : C 51.27, H 6.48, found: C 51.38, H 6.41;

MS (ESI-TOF) for  $C_{70}H_{104}O_{28}P_2$ :  $m/z$  (%): 1455.63 (47) [ $M + H$ ] $^+$ , 1477.62 (100) [ $M + Na$ ] $^+$ , 1493.61 (46) [ $M + Na + O$ ] $^+$ , 1509.60 (17) [ $M + Na + 2O$ ] $^+$ .

Full  $^1H$  NMR assignement of all glucose units of compound **11** was achieved by combined COSY, ROESY, TOCSY and HSQC ( $\delta$  values in ppm).

	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6a	H-6b
<b>Unit A</b>	4.92	3.11	3.50	3.30	4.21	1.76	3.38
<b>Unit B</b>	5.07	3.32	3.45	3.21	4.06	1.78	2.94
<b>Unit C</b>	4.95	3.19	3.53	3.71	3.94	3.72	3.85
<b>Unit D</b>	5.08	3.16	3.59	3.63	3.83	3.69	3.79
<b>Unit E</b>	5.07	3.17	3.57	3.72	3.77	3.62	3.95
<b>Unit F</b>	5.04	3.15	3.50	3.62	3.78	2.99	3.77

$P,P'$ -Chloro- $\{6^A,6^B$ -Dideoxy- $6^A,6^B$ - $[(R)$ -2-diphenylphosphinophenylphosphinidene]- $2^A,2^B,2^C,2^D,2^E,2^F,3^A,3^B,3^C,3^D,3^E,3^F,6^A,6^B,6^C,6^D,6^E,6^F$ -hexadeca-O-methyl- $\alpha$ -cyclodextrin}copper(I) (**18**)



Anhydrous  $CuCl$  (6.8 mg, 0.07 mmol) was added to a solution of **11** (100 mg, 0.07 mmol) in  $CH_2Cl_2$  (3 mL) under vigorous stirring. After 2 h, the reaction mixture was filtered over celite and the filtrate was evaporated under vacuum. The resulting solid was washed with pentane to afford analytically pure **18** (101 mg, 95%) as a pale yellow solid.

$^1H$  NMR (500 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 25°C):  $\delta$  (assignment by combined COSY, ROESY, TOCSY and HSQC) = 1.71 (m, 1H,  $H-6a^A$ ), 2.02 (m, 1H,  $H-6a^B$ ), 2.58 (s, 3H,  $CH_3O-6$ ), 2.87 (s, 3H,  $CH_3O-6$ ), 3.37 (s, 3H,  $CH_3O-6$ ), 3.38 (s, 3H,  $CH_3O-6$ ), 3.40 (s, 3H,  $CH_3O-2$ ), 3.42 (s, 3H,  $CH_3O-2$ ), 3.44 (s, 6H,  $CH_3O-2$ ), 3.46 (s, 3H,  $CH_3O-2$ ), 3.51 (s, 3H,  $CH_3O-2$ ), 3.56 (s, 6H,  $CH_3O-3$ ), 3.59 (s, 3H,  $CH_3O-3$ ), 3.60 (s, 3H,  $CH_3O-3$ ), 3.61 (s, 3H,  $CH_3O-3$ ), 3.63

(s, 3H, CH<sub>3</sub>O-3), 2.96-3.82 (26H, H-2, H-3, H-4, H-6<sup>C,D</sup>, H-6a<sup>E,F</sup>, H-6b<sup>A,B</sup>), 3.92-4.48 (8H, H-5, H-6b<sup>E,F</sup>), 4.88 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2,H-1</sub> = 2.2 Hz, 1H, H-1<sup>A</sup>), 4.89 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2,H-1</sub> = 2.7 Hz, 1H, H-1), 4.95 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2,H-1</sub> = 3.1 Hz, 1H, H-1), 4.99 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2,H-1</sub> = 3.3 Hz, 1H, H-1), 5.02 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2,H-1</sub> = 3.1 Hz, 1H, H-1), 5.09 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2,H-1</sub> = 4.2 Hz, 1H, H-1<sup>B</sup>), 7.34-7.50 (10H, H<sub>Ph</sub>), 7.50-7.60 (2H, H-3<sub>arom</sub>, H-4<sub>arom</sub>), 7.64 (m, 1H, H-5<sub>arom</sub>), 7.90 (m, 1H, H-6<sub>arom</sub>) ppm;

<sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (126 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C):  $\delta$ (assignment by HSQC) = 28.45 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 10.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 9.6 Hz, C-6<sup>B</sup>), 35.94 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 9.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 7.2 Hz, C-6<sup>A</sup>), 57.53, 57.66, 57.71, 57.84, 57.85 and 57.87 (CH<sub>3</sub>O-2), 58.49, 58.71, 59.04 and 59.12 (CH<sub>3</sub>O-6), 61.61 [x2], 61.64, 61.90, 62.10 and 62.57 (CH<sub>3</sub>O-3), 65.62 (br, C-5<sup>B</sup>), 70.95, 70.98, 71.32 and 71.99 (C-5<sup>C,D,E,F</sup>), 71.52 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 20.1 Hz, C-5<sup>A</sup>), 71.88, 71.94, 72.01 and 72.45 (C-6<sup>C,D,E,F</sup>), 80.84, 80.39, 81.43, 81.51, 81.74, 81.86 [x2], 82.08, 82.37, 82.45, 82.63, 82.69, 82.77, 82.82, 83.14 and 83.25 (C-2, C-3, C-4<sup>C,D,E,F</sup>), 87.82 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 9.3 Hz, C-4<sup>B</sup>), 89.83 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 4.8 Hz, C-4<sup>A</sup>), 98.15, 99.79, 100.02, 100.04, 100.79 and 101.17 (C-1), 129.42 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 6.9 Hz, C<sub>metaPh</sub>), 129.49 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 6.8 Hz, C<sub>metaPh</sub>), 130.57 [x2] (C<sub>paraPh</sub>), 131.27 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.9 Hz, C-4<sub>arom</sub>), 132.07 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.8 Hz, C-5<sub>arom</sub>), 132.74 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 22.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 6.1 Hz, C<sub>ipsoPh</sub>), 133.13 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 15.3 Hz, C<sub>orthoPh</sub>), 133.32 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 15.9 Hz, C<sub>orthoPh</sub>), 133.34 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 4.7 Hz, C-6<sub>arom</sub>), 133.51 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 21.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 12.0 Hz, C<sub>ipsoPh</sub>), 135.65 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 6.8 Hz, C-3<sub>arom</sub>), 139.63 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 37.7 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 27.6 Hz, C-2<sub>arom</sub>), 145.38 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 39.1 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 33.8 Hz, C-1<sub>arom</sub>) ppm;

<sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C):  $\delta$  = -19.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub> = 308 Hz, P<sub>1</sub>), -14.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub> = 308 Hz, P<sub>2</sub>) ppm;

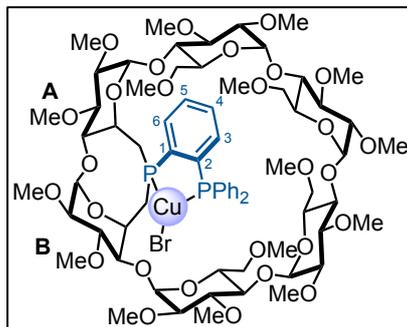
elemental analysis (%) calcd for C<sub>70</sub>H<sub>104</sub>O<sub>28</sub>P<sub>2</sub>CuCl.1/2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: C 53.02, H 6.63, found: C 53.00, H 6.64;

MS (MALDI-TOF) for C<sub>70</sub>H<sub>104</sub>O<sub>28</sub>P<sub>2</sub>CuCl: *m/z* (%): 1517.61 (100) [M - Cl]<sup>+</sup>, 1533.61 (10) [M - Cl + O]<sup>+</sup>.

Full <sup>1</sup>H NMR assignment of all glucose units of compound **18** was achieved by combined COSY, ROESY, TOCSY and HSQC ( $\delta$  values in ppm).

	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6a	H-6b
<b>Unit A</b>	4.88	3.02	3.53	3.26	4.29	1.71	3.45
<b>Unit B</b>	5.09	3.27	3.47	3.23	4.11	2.02	3.14
<b>Unit C</b>	4.89	3.04	3.55	3.57	3.96	3.26	3.70
<b>Unit D</b>	4.95	3.02	3.57	3.65	4.25	3.24	3.74
<b>Unit E</b>	5.02	3.06	3.56	3.66	4.43	3.57	4.16
<b>Unit F</b>	4.99	3.00	3.51	3.51	4.22	3.51	4.03

*P,P'*-Bromo-<sup>A B</sup> {<sup>A B</sup> 6 ,6 -Dideoxy-6 ,6 -[(*R*)-2-diphenylphosphinophenylphosphinidene]-2 ,2 ,2 ,2 ,2 ,2 ,3 ,  
<sup>B C D E F C D E F</sup> 3 ,3 ,3 ,3 ,3 ,6 ,6 ,6 ,6 -hexadeca-O-methyl- $\alpha$ -cyclodextrin}copper(I) (**19**)



Anhydrous CuBr (9.8 mg, 0.07 mmol) was added to a solution of **11** (100 mg, 0.07 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 mL) under vigorous stirring. After 2 h, the reaction mixture was filtered over celite and the filtrate was evaporated under vacuum. The resulting solid was washed with pentane to afford analytically pure **19** (106 mg, 97%) as a pale yellow solid.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C):  $\delta$  (assignment by combined COSY and HSQC) = 1.71 (m, 1H, H-6a<sup>A</sup>), 2.02 (m, 1H, H-6a<sup>B</sup>), 2.68 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-6), 3.03 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-6), 3.37 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-6), 3.38 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-6), 3.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-2), 3.43 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-2), 3.44 (s, 6H, CH<sub>3</sub>O-2), 3.47 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-2), 3.52 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-2), 3.56 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-3), 3.57 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-3), 3.60 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-3), 3.61 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-3), 3.63 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-3), 3.65 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-3), 2.97-4.39 (34H, H-2, H-3, H-4, H-5, H-6<sup>C,D,E,F</sup>, H-6a<sup>A,B</sup>), 4.88 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2,H-1</sub> = 2.7 Hz, 1H, H-1<sup>A</sup>), 4.89 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2,H-1</sub> = 3.1 Hz, 1H, H-1), 4.96 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2,H-1</sub> = 3.0 Hz, 1H, H-1), 4.99 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2,H-1</sub> = 3.3 Hz, 1H, H-1), 5.02 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2,H-1</sub> = 3.1 Hz, 1H, H-1), 5.10 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2,H-1</sub> = 4.2 Hz, 1H, H-1<sup>B</sup>), 7.34-7.60 (12H, H<sub>Ph</sub>, H-3<sub>arom</sub>, H-4<sub>arom</sub>), 7.63 (m, 1H, H-5<sub>arom</sub>), 7.91 (m, 1H, H-6<sub>arom</sub>) ppm;

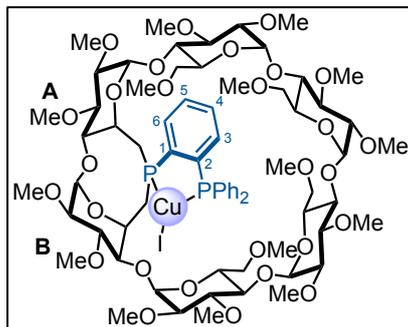
<sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (126 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C):  $\delta$  (assignment by HSQC) = 28.42 (m, C-6<sup>B</sup>), 36.64 (m, C-6<sup>A</sup>), 57.66, 57.74 [x2], 57.82 and 57.94 [x2] (CH<sub>3</sub>O-2), 58.59, 58.88, 59.10 and 59.16 (CH<sub>3</sub>O-6), 61.57, 61.61, 61.66, 62.00, 62.07 and 62.63 (CH<sub>3</sub>O-3), 65.74 (br d, C-5<sup>B</sup>), 70.92, 71.20, 71.49 and 71.96 (C-5<sup>C,D,E,F</sup>), 71.45 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 18.1 Hz, C-5<sup>A</sup>), 72.07, 72.14, 72.57 and 73.29 (C-6<sup>C,D,E,F</sup>), 80.81, 81.44, 81.49 [x2], 81.78, 81.86, 81.90, 81.99, 82.30, 82.41, 82.70, 82.84 [x2], 82.93 and 83.29 [x2] (C-2, C-3, C-4<sup>C,D,E,F</sup>), 87.92 (dd, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 6.7 Hz, <sup>5</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.6 Hz, C-4<sup>B</sup>), 90.18 (br d, C-4<sup>A</sup>), 98.26, 99.82, 100.09, 100.30, 100.88 and 101.36 (C-1), 129.48 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 8.4 Hz, C<sub>metaPh</sub>), 129.54 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 8.1 Hz, C<sub>metaPh</sub>), 130.58 and 130.75 (C<sub>paraPh</sub>), 131.40 (br d, C-4<sub>arom</sub>), 132.12 (br d, C-5<sub>arom</sub>), 132.50 (dd, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 23.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 5.8 Hz, C<sub>ipsoPh</sub>), 133.18 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 15.5 Hz, C<sub>orthoPh</sub>), 133.38 (br dd, C<sub>ipsoPh</sub>), 133.47 (br d, C-6<sub>arom</sub>), 133.50 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 15.2 Hz, C<sub>orthoPh</sub>), 135.34 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 7.5 Hz, C-3<sub>arom</sub>), 140.11 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 38.2 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 28.7 Hz, C-2<sub>arom</sub>), 145.50 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 38.7 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 33.0 Hz, C-1<sub>arom</sub>) ppm;

<sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C):  $\delta$  = -20.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub> = 297 Hz, P<sub>1</sub>), -11.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub> = 297 Hz, P<sub>2</sub>) ppm;

elemental analysis (%) calcd for C<sub>70</sub>H<sub>104</sub>O<sub>28</sub>P<sub>2</sub>CuBr.1/2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: C 51.59, H 6.45, found: C 51.54, H 6.46;

MS (MALDI-TOF) for C<sub>70</sub>H<sub>104</sub>O<sub>28</sub>P<sub>2</sub>CuBr: *m/z* (%): 1517.61 (100) [*M* - Br]<sup>+</sup>, 1533.61 (13) [*M* - Br + O]<sup>+</sup>.

*P,P'*-Iodo-<sup>A B</sup>{<sup>A B</sup>6,6-Dideoxy-6,6-[(*R*)-2-diphenylphosphinophenylphosphinidene]-<sup>A B C D E F A</sup>2,2,2,2,2,2,3,3,3,3,3,3,6,6,6,6-hexadeca-O-methyl- $\alpha$ -cyclodextrin}copper(I) (**20**)



Anhydrous CuI (13.1 mg, 0.07 mmol) was added to a solution of **11** (100 mg, 0.07 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 mL) under vigorous stirring. After 2 h, the reaction mixture was filtered over celite and the filtrate was evaporated under vacuum. The resulting solid was washed with pentane to afford analytically pure **20** (105 mg, 93%) as a pale yellow solid.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C):  $\delta$  (assignment by combined COSY and HSQC) = 1.69 (m, 1H, H-6a<sup>A</sup>), 2.05 (m, 1H, H-6a<sup>B</sup>), 2.76 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-6), 3.20 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-6), 3.36 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-6), 3.38 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-6), 3.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-2), 3.43 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-2), 3.44 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-2), 3.45 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-2), 3.47 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-2), 3.53 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-2), 3.56 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-3), 3.57 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-3), 3.60 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-3), 3.61 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-3), 3.63 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-3), 3.65 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-3), 2.97-4.36 (34H, H-2, H-3, H-4, H-5, H-6<sup>C,D,E,F</sup>, H-6b<sup>A,B</sup>), 4.85 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2,H-1</sub> = 2.5 Hz, 1H, H-1<sup>A</sup>), 4.89 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2,H-1</sub> = 2.9 Hz, 1H, H-1), 4.97 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2,H-1</sub> = 2.8 Hz, 1H, H-1), 4.98 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2,H-1</sub> = 3.1 Hz, 1H, H-1), 5.02 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2,H-1</sub> = 3.1 Hz, 1H, H-1), 5.12 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2,H-1</sub> = 4.2 Hz, 1H, H-1<sup>B</sup>), 7.28-7.60 (12H, H<sub>Ph</sub>, H-3<sub>arom</sub>, H-4<sub>arom</sub>), 7.64 (m, 1H, H-5<sub>arom</sub>), 7.95 (m, 1H, H-6<sub>arom</sub>) ppm;

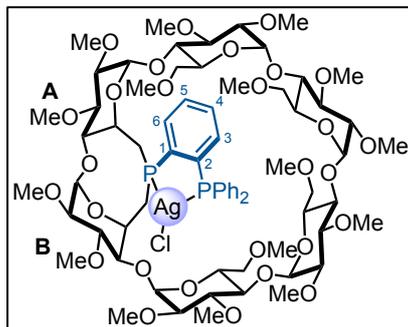
<sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (126 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C):  $\delta$  (assignment by HSQC) = 28.32 (m, C-6<sup>B</sup>), 37.69 (m, C-6<sup>A</sup>), 57.71, 57.74, 57.78, 57.79, 57.93 and 57.99 (CH<sub>3</sub>O-2), 58.64, 58.97, 59.15 and 59.18 (CH<sub>3</sub>O-6), 61.52, 61.57, 61.66, 61.96, 62.06 and 62.64 (CH<sub>3</sub>O-3), 65.72 (br d, C-5<sup>B</sup>), 70.62, 71.19, 71.42 and 71.71 (C-5<sup>C,D,E,F</sup>), 71.20 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 16.7 Hz, C-5<sup>A</sup>), 72.53, 72.63, 73.60 and 74.43 (C-6<sup>C,D,E,F</sup>), 80.70, 81.32, 81.36, 81.46, 81.70, 81.99, 82.07 [x3], 82.39, 82.73, 82.86, 82.90, 82.96, 83.21 and 83.35 (C-2, C-3, C-4<sup>C,D,E,F</sup>), 88.02 (br d, C-4<sup>B</sup>), 90.54 (br d, C-4<sup>A</sup>), 98.23, 99.66, 100.18, 100.54, 100.95 and 101.58 (C-1), 129.44 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 9.2 Hz, C<sub>metaPh</sub>), 129.51 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 8.7 Hz, C<sub>metaPh</sub>), 130.43 and 130.91 (C<sub>paraPh</sub>), 131.50 (br d, C-4<sub>arom</sub>), 132.23 (br d, C-5<sub>arom</sub>), 132.25 (dd, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 26.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 5.0 Hz, C<sub>ipsoPh</sub>), 132.86 (dd, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 23.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 11.5 Hz, C<sub>ipsoPh</sub>), 133.04 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 15.0 Hz, C<sub>orthoPh</sub>), 133.71 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 15.8 Hz, C<sub>orthoPh</sub>), 133.78 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 7.5 Hz, C-6<sub>arom</sub>), 134.98 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 7.4 Hz, C-3<sub>arom</sub>), 140.30 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 37.0 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 27.8 Hz, C-2<sub>arom</sub>), 145.89 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 37.1 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 33.0 Hz, C-1<sub>arom</sub>) ppm;

<sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C):  $\delta$  = -18.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub> = 277 Hz, P<sub>1</sub>), -8.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub> = 277 Hz, P<sub>2</sub>) ppm;

elemental analysis (%) calcd for C<sub>70</sub>H<sub>104</sub>O<sub>28</sub>P<sub>2</sub>CuI.CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: C 49.27, H 6.17, found: C 49.21, H 6.19;

MS (ESI-TOF) for C<sub>70</sub>H<sub>104</sub>O<sub>28</sub>P<sub>2</sub>CuI: *m/z* (%): 1566.55 (100) [*M* - I + O + CH<sub>3</sub>OH]<sup>+</sup>.

<sup>A B</sup> <sup>A B</sup> <sup>A B C D E F A</sup>  
***P,P'*-Chloro-{6,6-Dideoxy-6,6-[(*R*)-2-diphenylphosphinophenylphosphinidene]-2,2,2,2,2,2,3,3,3,3,3,3,6,6,6,6-hexadeca-O-methyl- $\alpha$ -cyclodextrin}silver(I) (**21**)**



AgCl (9.8 mg, 0.07 mmol) was added to a solution of **11** (100 mg, 0.07 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 mL) under vigorous stirring. After 2 h, the reaction mixture was filtered over celite and the filtrate was evaporated under vacuum. The resulting solid was subjected to column chromatography (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH, 95:5, v/v) to afford analytically pure **21** (87 mg, 79%) as a pale yellow solid.

*R<sub>f</sub>*(SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH, 95:5, v/v) = 0.27.

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C):  $\delta$  (assignment by combined COSY, ROESY, TOCSY and HSQC) = 1.68 (m, 1H, H-6a<sup>A</sup>), 2.09 (m, 1H, H-6a<sup>B</sup>), 2.69 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-6), 2.98-3.12 (5H, H-2<sup>A,C,D,E,F</sup>), 3.09 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-6), 3.35 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-6), 3.36 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-6), 3.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-2), 3.43 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-2), 3.44 (s, 6H, CH<sub>3</sub>O-2), 3.46 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-2), 3.52 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-2), 3.55 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-3), 3.57 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-3), 3.59 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-3), 3.60 (s, 6H, CH<sub>3</sub>O-3), 3.63 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-3), 3.66 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-3), 3.19-3.75 (19H, H-2<sup>B</sup>, H-3, H-4, H-6a<sup>C,D,E,F</sup>, H-6b<sup>A,B</sup>), 3.75-3.87 (2H, H-6b<sup>C,F</sup>), 3.93-4.46 (8H, H-5, H-6b<sup>D,E</sup>), 4.88 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2,H-1</sub> = 2.3 Hz, 1H, H-1<sup>A</sup>), 4.89 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2,H-1</sub> = 2.9 Hz, 1H, H-1), 4.97 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2,H-1</sub> = 3.0 Hz, 1H, H-1), 5.00 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2,H-1</sub> = 3.2 Hz, 1H, H-1), 5.01 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2,H-1</sub> = 3.0 Hz, 1H, H-1), 5.10 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2,H-1</sub> = 4.2 Hz, 1H, H-1<sup>B</sup>), 7.28-7.46 (10H, H<sub>Ph</sub>), 7.46-7.54 (2H, H-3<sub>arom</sub>, H-4<sub>arom</sub>), 7.62 (m, 1H, H-5<sub>arom</sub>), 7.93 (m, 1H, H-6<sub>arom</sub>) ppm;

<sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (126 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C):  $\delta$  (assignment by HSQC) = 29.75 (m, C-6<sup>B</sup>), 37.28 (m, C-6<sup>A</sup>), 57.64, 57.69, 57.73, 57.87, 58.01 and 58.02 (CH<sub>3</sub>O-2), 58.67, 59.01, 59.09 and 59.11 (CH<sub>3</sub>O-6), 61.48, 61.60, 61.64, 62.02, 62.08 and 62.68 (CH<sub>3</sub>O-3), 65.66 (br, C-5<sup>B</sup>), 71.21, 71.22, 71.70 and 72.33 (C-5<sup>C,D,E,F</sup>), 72.49 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 18.0 Hz, C-5<sup>A</sup>), 72.06, 72.23, 72.44 and 73.30 (C-6<sup>C,D,E,F</sup>), 80.77, 81.42, 81.53, 81.59, 81.79, 81.85, 82.02, 82.03, 82.22, 82.39, 82.50, 82.78, 82.91, 82.95, 83.22 and 83.35 (C-2, C-3, C-4<sup>C,D,E,F</sup>), 87.58 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 9.2 Hz, C-4<sup>B</sup>), 90.05 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 5.1 Hz, C-4<sup>A</sup>), 98.29, 99.85, 100.03, 100.23, 100.99 and 101.07 (C-1), 129.49 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 4.0 Hz, C<sub>metaPh</sub>), 129.56 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 3.9 Hz, C<sub>metaPh</sub>), 130.48 and 130.58 (C<sub>paraPh</sub>), 131.45 (br s, C-4<sub>arom</sub>), 131.92 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.2 Hz, C-5<sub>arom</sub>), 133.25 (m, C<sub>ipsoPh</sub>), 133.30 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 16.7 Hz, C<sub>orthoPh</sub>), 133.44 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 17.3 Hz, C<sub>orthoPh</sub>), 134.14 (m, C<sub>ipsoPh</sub>), 134.17 (dd, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 6.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.3 Hz, C-6<sub>arom</sub>), 136.34 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 6.0 Hz, C-3<sub>arom</sub>), 139.26 (ddd, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 25.6 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 23.5 Hz, <sup>2</sup>J<sub>Ag,C</sub> = 3.9 Hz, C-2<sub>arom</sub>), 143.28 (ddd, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 33.1 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 29.4 Hz, <sup>2</sup>J<sub>Ag,C</sub> = 2 Hz, C-1<sub>arom</sub>) ppm;

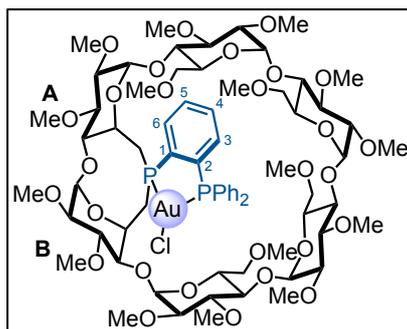
<sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C):  $\delta$  = -15.2 (2 dd, <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub> = 338 Hz, <sup>1</sup>J<sub>P,107Ag</sub> = 357 Hz, <sup>1</sup>J<sub>P,109Ag</sub> = 412 Hz, P<sub>1</sub>), -8.2 (2 dd, <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub> = 338 Hz, <sup>1</sup>J<sub>P,107Ag</sub> = 226 Hz, <sup>1</sup>J<sub>P,109Ag</sub> = 261 Hz, P<sub>2</sub>) ppm;

elemental analysis (%) calcd for  $C_{70}H_{104}O_{28}P_2AgCl \cdot 1/2CH_2Cl_2$ : C 51.59, H 6.45, found: C 51.57, H 6.48; MS (MALDI-TOF) for  $C_{70}H_{104}O_{28}P_2AgCl$ :  $m/z$  (%): 1561.40 (100)  $[M - Cl]^+$ , 1577.40 (96)  $[M - Cl + O]^+$ .

Full  $^1H$  NMR assignement of all glucose units of compound **21** was achieved by combined COSY, ROESY, TOCSY and HSQC ( $\delta$  values in ppm).

	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6a	H-6b
<b>Unit A</b>	4.88	3.02	3.59	3.30	4.26	1.68	3.45
<b>Unit B</b>	5.10	3.29	3.51	3.27	4.12	2.09	3.27
<b>Unit C</b>	4.89	3.07	3.54	3.61	3.96	3.48	3.83
<b>Unit D</b>	4.97	3.02	3.60	3.68	4.22	3.54	3.98
<b>Unit E</b>	5.01	3.05	3.55	3.70	4.42	3.53	4.26
<b>Unit F</b>	5.00	3.03	3.53	3.52	4.20	3.51	3.79

$P,P'$ -Chloro- $\{6^A,6^B$ -Dideoxy- $6^A,6^B$ - $[(R)$ -2-diphenylphosphinophenylphosphinidene]- $2^A,2^B,2^C,2^D,2^E,2^F,3^A,3^B,3^C,3^D,3^E,3^F,6^A,6^B,6^C,6^D,6^E,6^F$ -hexadeca-O-methyl- $\alpha$ -cyclodextrin}gold(I) (**22**)



Au(tht)Cl (33.0 mg, 0.10 mmol) was added to a solution of **11** (150 mg, 0.10 mmol) in  $CH_2Cl_2$  (3 mL) under vigorous stirring. After 2 h, the reaction mixture was filtered over celite and the filtrate was evaporated under vacuum. The resulting solid subjected to column chromatography ( $SiO_2$ ,  $CH_2Cl_2/MeOH$ , 95:5,  $v/v$ ) to afford analytically pure **22** (135 mg, 78%) as a pale yellow solid.

$R_f(SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH, 95:5, v/v) = 0.19$ .

$^1H$  NMR (500 MHz,  $CD_2Cl_2$ ,  $25^\circ C$ ):  $\delta$ (assignment by combined COSY, ROESY, TOCSY and HSQC) = 2.00 (m, 1H, H-6a<sup>A</sup>), 2.28 (m, 1H, H-6a<sup>B</sup>), 2.93 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-6), 3.05 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-6), 2.99-3.13 (5H, H-2<sup>A,C,D,E,F</sup>), 3.38 (s, 6H, CH<sub>3</sub>O-6), 3.42 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-2), 3.43 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-2), 3.44 (s, 6H, CH<sub>3</sub>O-2), 3.46 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-2), 3.51 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-2), 3.56 (s, 6H, CH<sub>3</sub>O-3), 3.58 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-3), 3.61 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-3), 3.62 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-3), 3.65 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-3), 3.24-3.72 (19H, H-2<sup>B</sup>, H-3, H-4, H-6a<sup>C,D,E,F</sup>, H-6b<sup>A,B</sup>), 3.74-4.29 (9H, H-6b<sup>C,D,E,F</sup>, H-5<sup>B,C,D,E,F</sup>), 4.49 (m, H-5<sup>A</sup>), 4.89 (d,  $^3J_{H-2,H-1} = 3.0$  Hz, 1H, H-1), 4.93 (d,  $^3J_{H-2,H-1} = 2.7$  Hz, 1H, H-1<sup>A</sup>), 4.97 (d,  $^3J_{H-2,H-1} = 3.1$  Hz, 1H, H-1), 4.99 (d,  $^3J_{H-2,H-1} = 3.3$  Hz, 1H, H-1), 5.01 (d,  $^3J_{H-2,H-1} = 3.1$  Hz, 1H, H-1), 5.06 (d,

$^3J_{H-2,H-1} = 4.2$  Hz, 1H, H-1<sup>B</sup>), 7.26-7.40 (11H, H<sub>ph</sub>, H-3<sub>arom</sub>), 7.47 (m, 1H, H-4<sub>arom</sub>), 7.56 (m, 1H, H-5<sub>arom</sub>), 7.76 (m, 1H, H-6<sub>arom</sub>) ppm;

$^{13}C\{^1H\}$  NMR (126 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C):  $\delta$ (assignment by HSQC) = 31.64 (dd,  $^1J_{P,C} = 33.7$  Hz,  $^3J_{P,C} = 6.1$  Hz, C-6<sup>B</sup>), 37.62 (dd,  $^1J_{P,C} = 31.9$  Hz,  $^3J_{P,C} = 5.2$  Hz, C-6<sup>A</sup>), 57.65, 57.73, 57.77, 57.91, 58.02 and 58.06 (CH<sub>3</sub>O-2), 58.84, 59.03, 59.13 and 59.15 (CH<sub>3</sub>O-6), 61.53, 61.62, 61.64, 62.00, 62.11 and 62.71 (CH<sub>3</sub>O-3), 65.25 (br d, C-5<sup>B</sup>), 71.24, 71.26, 71.55 and 72.62 (C-5<sup>C,D,E,F</sup>), 71.93, 71.99 and 72.70 (C-6<sup>D,E,F</sup>), 72.25 (d,  $^{13}J_{P,C} = 3.7$  Hz, C-6<sup>C</sup>), 73.51 (dd,  $^2J_{P,C} = 12.0$  Hz,  $^4J_{P,C} = 2.2$  Hz, C-5<sup>A</sup>), 80.79, 81.45, 81.47, 81.52, 81.83 [x2], 81.99 [x2], 82.31, 82.39 [x2], 82.79, 82.83, 82.92, 83.26 and 83.32 (C-2, C-3, C-4<sup>C,D,E,F</sup>), 87.06 (d,  $^3J_{P,C} = 11.9$  Hz, C-4<sup>B</sup>), 89.53 (d,  $^3J_{P,C} = 6.0$  Hz, C-4<sup>A</sup>), 98.32, 100.02 [x2], 100.26, 101.02 and 101.06 (C-1), 129.08 (d,  $^3J_{P,C} = 5.2$  Hz, C<sub>metaPh</sub>), 129.14 (d,  $^3J_{P,C} = 5.0$  Hz, C<sub>metaPh</sub>), 129.50 and 129.52 (C<sub>paraPh</sub>), 130.81 (d,  $^3J_{P,C} = 7.9$  Hz, C-5<sub>arom</sub>), 131.92 (d,  $^3J_{P,C} = 1.8$  Hz, C-4<sub>arom</sub>), 133.00 (dd,  $^2J_{P,C} = 6.4$  Hz,  $^3J_{P,C} = 5.5$  Hz, C-6<sub>arom</sub>), 133.95 (d,  $^2J_{P,C} = 4.1$  Hz, C<sub>orthoPh</sub>), 134.09 (d,  $^2J_{P,C} = 4.5$  Hz, C<sub>orthoPh</sub>), 136.44 (dd,  $^1J_{P,C} = 9.2$  Hz,  $^3J_{P,C} = 2.0$  Hz, C<sub>ipsoPh</sub>), 137.14 (dd,  $^1J_{P,C} = 13.3$  Hz,  $^3J_{P,C} = 3.9$  Hz, C<sub>ipsoPh</sub>), 137.60 (dd,  $^1J_{P,C} = 60.3$  Hz,  $^2J_{P,C} = 34.5$  Hz, C-2<sub>arom</sub>), 137.89 (dd,  $^2J_{P,C} = 9.1$  Hz, C-3<sub>arom</sub>), 140.78 (dd,  $^1J_{P,C} = 14.8$  Hz,  $^2J_{P,C} = 7.1$  Hz, C-1<sub>arom</sub>) ppm;

$^{31}P\{^1H\}$  NMR (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C):  $\delta = -2.5$  (d,  $^2J_{P,P} = 141$  Hz, P<sub>1</sub>), 18.9 (d,  $^2J_{P,P} = 141$  Hz, P<sub>2</sub>) ppm;

elemental analysis (%) calcd for C<sub>70</sub>H<sub>104</sub>O<sub>28</sub>P<sub>2</sub>AuCl.1/4CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: C 49.37, H 6.16, found: C 49.36, H 6.19;

MS (MALDI-TOF) for C<sub>70</sub>H<sub>104</sub>O<sub>28</sub>P<sub>2</sub>AuCl:  $m/z$  (%): 1651.48 (100) [M - Cl]<sup>+</sup>, 1667.49 (40) [M - Cl + O]<sup>+</sup>, 1686.48 (16) [M - Cl + 2O]<sup>+</sup>.

Full  $^1H$  NMR assignment of all glucose units of compound **22** was achieved by combined COSY, ROESY, TOCSY and HSQC ( $\delta$  values in ppm).

	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6a	H-6b
<b>Unit A</b>	4.93	3.06	3.59	3.33	4.49	2.00	3.47
<b>Unit B</b>	5.06	3.26	3.49	3.27	4.15	2.28	3.48
<b>Unit C</b>	4.89	3.08	3.53	3.63	3.96	3.69	3.77
<b>Unit D</b>	4.97	3.03	3.55	3.66	4.11	3.52	3.91
<b>Unit E</b>	5.01	3.05	3.52	3.68	4.26	3.50	4.20
<b>Unit F</b>	4.99	3.04	3.52	3.54	4.10	3.28	4.02

### X-Ray crystal structures

**13, 14, 16, 17.** Crystals suitable for X-ray crystal-structure analysis of **13, 14, 16, 17** were obtained by slow diffusion of pentane into a 1,2-dichloethane solution of the compound. Data were collected at 173(2) K on a Bruker APEX-II Duo KappaCCD diffractometer (Mo-K $\alpha$  radiation,  $\lambda = 0.71073$  Å). The structures were solved by direct methods (SHELXS-97) and refined against F2 using the SHELXL-2013 software. The non-hydrogen atoms were refined anisotropically, using weighted full-matrix least-squares on F2. The H-atoms were included in calculated positions and treated as riding atoms using SHELXL default parameters. The crystallographic data are reported in table 4, 5, 6, 7.

**19, 21, 22.** Crystals suitable for X-ray crystal-structure analysis of **19, 21, 22** were obtained by slow diffusion of pentane into a thf solution of the compound. Data were collected at 173(2) K on a Bruker APEX-II Duo KappaCCD diffractometer (Mo-K $\alpha$  radiation,  $\lambda = 0.71073$  Å). The structures were solved by direct methods (SHELXS-97) and refined against F2 using the SHELXL-2013 software. The non-hydrogen atoms were refined anisotropically, using weighted full-matrix least-squares on F2. The H-atoms were included in calculated positions and treated as riding atoms using SHELXL default parameters. The crystallographic data are reported in table 8, 9, 10.

**Table 4.** Crystallographic and structure refinement data for **13**.

<b>Crystal Data</b>	
Crystal size	0.50 × 0.30 × 0.12 mm <sup>3</sup>
Empirical formula	C <sub>70</sub> H <sub>104</sub> PO <sub>28</sub> P <sub>2</sub> CuCl.(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
<i>M<sub>r</sub></i>	1752.36
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>C</i>
Temperature	173(2) K
Unit cell parameters	
a	14.1938(4) Å
b	21.4434(5) Å
c	32.2826(8) Å
$\alpha$	90°
$\beta$	93.944(2)°
$\gamma$	90°
V	9802.4(4) Å <sup>3</sup>
Z	4
D (calculated)	1.187 g/cm <sup>3</sup>
F (000)	3696
$\mu$	2.435 mm <sup>-1</sup>
<b>Data Processing and Reduction</b>	
$\theta$ range for data collection	2.475 to 66.598°
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -25 ≤ k ≤ 20, -36 ≤ l ≤ 38
Reflections collected	97735
Independent reflections	30052 [R(int) = 0.0647]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	30052 / 2 / 1951
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.069
Final R indices [I > 2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0836, wR2 = 0.2226
R indices (all data)	R1 = 0.1016, wR2 = 0.2369
Largest diff. peak and hole	1.346 and -1.183 eÅ <sup>-3</sup>

**Table 5.** Crystallographic and structure refinement data for **14**.

<b>Crystal Data</b>	
Crystal size	0.50 × 0.30 × 0.25 mm <sup>3</sup>
Empirical formula	C <sub>70</sub> H <sub>104</sub> PO <sub>28</sub> P <sub>2</sub> CuBr.(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
<i>M<sub>r</sub></i>	1796.82
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>C</i>
Temperature	173(2) K
Unit cell parameters	
a	14.1802(5) Å
b	21.4902(6) Å
c	32.3176(10) Å
$\alpha$	90°
$\beta$	93.803(2)°
$\gamma$	90°
V	9826.6(5) Å <sup>3</sup>
Z	4
D (calculated)	1.215 g/cm <sup>3</sup>
F (000)	3768
$\mu$	2.655 mm <sup>-1</sup>
<b>Data Processing and Reduction</b>	
$\theta$ range for data collection	2.471 to 66.672°
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 15, -21 ≤ k ≤ 25, -36 ≤ l ≤ 38
Reflections collected	127030
Independent reflections	26010 [R(int) = 0.0554]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	26010 / 12 / 1964
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.034
Final R indices [I > 2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0775, wR2 = 0.2163
R indices (all data)	R1 = 0.0863, wR2 = 0.2257
Largest diff. peak and hole	1.617 and -1.791 eÅ <sup>-3</sup>

**Table 6.** Crystallographic and structure refinement data for **16**.

<b>Crystal Data</b>	
Crystal size	0.34 × 0.12 × 0.08 mm <sup>3</sup>
Empirical formula	C <sub>70</sub> H <sub>104</sub> PO <sub>28</sub> P <sub>2</sub> AgCl.C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>
<i>M<sub>r</sub></i>	1697.74
Crystal system	Orthorhombic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2
Temperature	120(2) K
Unit cell parameters	
a	21.2345(10) Å
b	32.2541(18) Å
c	14.1259(7) Å
$\alpha$	90°
$\beta$	90°
$\gamma$	90°
V	9674.8(9) Å <sup>3</sup>
Z	4
D (calculated)	1.166 g/cm <sup>3</sup>
F (000)	3568
$\mu$	3.297 mm <sup>-1</sup>
<b>Data Processing and Reduction</b>	
$\theta$ range for data collection	2.491 to 66.759°
Index ranges	-25 ≤ h ≤ 25, -38 ≤ k ≤ 38, -16 ≤ l ≤ 16
Reflections collected	140343
Independent reflections	17060 [R(int) = 0.1526]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	17060 / 2 / 972
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.038
Final R indices [I > 2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0595, wR2 = 0.1584
R indices (all data)	R1 = 0.0670, wR2 = 0.1642
Largest diff. peak and hole	1.175 and -0.850 eÅ <sup>-3</sup>

**Table 7.** Crystallographic and structure refinement data for **17**.

<b>Crystal Data</b>	
Crystal size	0.50 × 0.20 × 0.12 mm <sup>3</sup>
Empirical formula	C <sub>70</sub> H <sub>104</sub> PO <sub>28</sub> P <sub>2</sub> AuCl.C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>
<i>M<sub>r</sub></i>	1786.83
Crystal system	Orthorhombic
Space group	<i>P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2</i>
Temperature	173(2) K
Unit cell parameters	
a	21.3414(6) Å
b	32.4914(11) Å
c	14.1137(5) Å
$\alpha$	90°
$\beta$	90°
$\gamma$	90°
V	9786.6(6) Å <sup>3</sup>
Z	4
D (calculated)	1.213 g/cm <sup>3</sup>
F (000)	3696
$\mu$	4.432 mm <sup>-1</sup>
<b>Data Processing and Reduction</b>	
$\theta$ range for data collection	2.477 to 67.109°
Index ranges	-25 ≤ h ≤ 25, -38 ≤ k ≤ 38, -16 ≤ l ≤ 14
Reflections collected	112034
Independent reflections	17338 [R(int) = 0.1237]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	17338 / 1 / 912
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.044
Final R indices [I > 2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0958, wR2 = 0.2556
R indices (all data)	R1 = 0.1128, wR2 = 0.2699
Largest diff. peak and hole	3.121 and -2.673 eÅ <sup>-3</sup>

**Table 8.** Crystallographic and structure refinement data for **19**.

<b>Crystal Data</b>	
Crystal size	0.18 × 0.12 × 0.06 mm <sup>3</sup>
Empirical formula	(C <sub>70</sub> H <sub>104</sub> PO <sub>28</sub> P <sub>2</sub> CuBr) <sub>2</sub> ·C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O
<i>M<sub>r</sub></i>	3269.94
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>
Temperature	120(2) K
Unit cell parameters	
a	22.1002(9) Å
b	18.0071(7) Å
c	22.9278(9) Å
$\alpha$	90°
$\beta$	108.071(3)°
$\gamma$	90°
V	8674.3(6) Å <sup>3</sup>
Z	2
D (calculated)	1.252 g/cm <sup>3</sup>
F (000)	3448
$\mu$	1.855 mm <sup>-1</sup>
<b>Data Processing and Reduction</b>	
$\theta$ range for data collection	2.027 to 67.005°
Index ranges	-26 ≤ h ≤ 26, -20 ≤ k ≤ 21, -27 ≤ l ≤ 27
Reflections collected	147547
Independent reflections	28774 [R(int) = 0.1233]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	28774 / 9 / 1915
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.059
Final R indices [I > 2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0507, wR2 = 0.1238
R indices (all data)	R1 = 0.0666, wR2 = 0.1328
Largest diff. peak and hole	1.153 and -0.476 eÅ <sup>-3</sup>

**Table 9.** Crystallographic and structure refinement data for **21**.

<b>Crystal Data</b>	
Crystal size	0.22 $\times$ 0.20 $\times$ 0.18 mm <sup>3</sup>
Empirical formula	C <sub>70</sub> H <sub>104</sub> PO <sub>28</sub> P <sub>2</sub> AgCl.C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O
<i>M<sub>r</sub></i>	1670.89
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>
Temperature	120(2) K
Unit cell parameters	
a	22.4248(5) Å
b	19.4299(5) Å
c	22.4822(6) Å
$\alpha$	90°
$\beta$	114.4220(10)°
$\gamma$	90°
V	8919.3(4) Å <sup>3</sup>
Z	4
D (calculated)	1.244 g/cm <sup>3</sup>
F (000)	3528
$\mu$	0.364 mm <sup>-1</sup>
<b>Data Processing and Reduction</b>	
$\theta$ range for data collection	1.976 to 27.908°
Index ranges	-27 $\leq$ h $\leq$ 29, -25 $\leq$ k $\leq$ 25, -28 $\leq$ l $\leq$ 29
Reflections collected	178762
Independent reflections	41678 [R(int) = 0.0414]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	41678 / 5 / 1923
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.035
Final R indices [I > 2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0385, wR2 = 0.0989
R indices (all data)	R1 = 0.0470, wR2 = 0.1041
Largest diff. peak and hole	1.685 and -0.792 eÅ <sup>-3</sup>

**Table 10.** Crystallographic and structure refinement data for **22**.

<b>Crystal Data</b>	
Crystal size	0.22 × 0.20 × 0.15 mm <sup>3</sup>
Empirical formula	C <sub>70</sub> H <sub>104</sub> PO <sub>28</sub> P <sub>2</sub> AgCl.C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O
<i>M<sub>r</sub></i>	1759.99
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>
Temperature	120(2) K
Unit cell parameters	
a	13.5391(5) Å
b	15.2077(7) Å
c	21.2441(11) Å
$\alpha$	90°
$\beta$	93.884(2)°
$\gamma$	90°
V	4364.1(3) Å <sup>3</sup>
Z	2
D (calculated)	1.339 g/cm <sup>3</sup>
F (000)	1828
$\mu$	1.827 mm <sup>-1</sup>
<b>Data Processing and Reduction</b>	
$\theta$ range for data collection	2.189 to 30.064°
Index ranges	-19 ≤ h ≤ 19, -21 ≤ k ≤ 21, -29 ≤ l ≤ 29
Reflections collected	292460
Independent reflections	25284 [R(int) = 0.0388]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	25284 / 1 / 1018
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.028
Final R indices [I > 2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0198, wR2 = 0.0482
R indices (all data)	R1 = 0.0225, wR2 = 0.0494
Largest diff. peak and hole	1.129 and -0.573 eÅ <sup>-3</sup>

## III. 5. Références

- 1 R. Gramage-Doria, D. Armspach and D. Matt, *Coord. Chem. Rev.*, 2013, **257**, 776–816.
- 2 S. H. A. M. Leenders, R. Gramage-Doria, B. de Bruin and J. N. H. Reek, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **44**, 433–448.
- 3 J. Yang, B. Chatelet, D. Hérault, J.-P. Dutasta and A. Martinez, *Eur. J. Org. Chem.*, 2018, **2018**, 5618–5628.
- 4 A. S. Lindsey, *J. Chem. Soc. Resumed*, 1965, 1685–1692.
- 5 G. M. Robinson, *J. Chem. Soc. Trans.*, 1915, **107**, 267–276.
- 6 A. Collet, *Tetrahedron*, 1987, **43**, 5725–5759.
- 7 M. J. Hardie, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 516–527.
- 8 T. Brotin and J.-P. Dutasta, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 88–130.
- 9 Z. Asfari, V. Böhmer, J. Harrowfield, J. Vicens and M. Saadioui, *Calixarenes 2001*, 2001.
- 10 C. D. Gutsche and R. Muthukrishnan, *J. Org. Chem.*, 1978, **43**, 4905–4906.
- 11 *Org. Synth.*, 1990, **68**, 234.
- 12 C. Wieser, C. B. Dieleman and D. Matt, *Coord. Chem. Rev.*, 1997, **165**, 93–161.
- 13 C. Redshaw, *Coord. Chem. Rev.*, 2003, **244**, 45–70.
- 14 D. Sémeril and D. Matt, *Coord. Chem. Rev.*, 2014, **279**, 58–95.
- 15 J. W. Cornforth, E. D. Morgan, K. T. Potts and R. J. W. Rees, *Tetrahedron*, 1973, **29**, 1659–1667.
- 16 C. D. Gutsche and L. J. Bauer, *Tetrahedron Lett.*, 1981, **22**, 4763–4766.
- 17 C. D. Gutsche and L. J. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 6052–6059.
- 18 R. Behrend, E. Meyer and F. Rusche, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 1905, **339**, 1–37.
- 19 J. Lü, J.-X. Lin, M.-N. Cao and R. Cao, *Coord. Chem. Rev.*, 2013, **257**, 1334–1356.
- 20 M. L. Bender and M. Komiyama, *Cyclodextrin Chemistry*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1978.
- 21 J. Szejtli, J.-M. Lehn and J. L. Atwood, Eds., *Cyclodextrins*, Pergamon, Oxford, 1. ed., 1996.
- 22 J. Szejtli, *Chem. Rev.*, 1998, **98**, 1743–1754.
- 23 A. R. Khan, P. Forgo, K. J. Stine and V. T. D'Souza, *Chem. Rev.*, 1998, **98**, 1977–1996.
- 24 C. J. Easton and S. F. Lincoln, *Modified cyclodextrins: scaffolds and templates for supramolecular chemistry*, Imperial College Press ; Distributed by World Scientific Pub. Co, London : River Edge, NJ, 1999.
- 25 S. Roland, J. M. Suarez and M. Sollogoub, *Chem. – Eur. J.*, 2018, **24**, 12464–12473.
- 26 R. Breslow and P. Campbell, *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 3085–3085.
- 27 R. Breslow and L. E. Overman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 1075–1077.
- 28 Y. Kuroda, T. Hiroshige, T. Sera, Y. Shirowa, H. Tanaka and H. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 1912–1913.
- 29 F. Hapiot, A. Ponchel, S. Tilloy and E. Monflier, *Comptes Rendus Chim.*, 2011, **14**, 149–166.
- 30 M. Guitet, P. Zhang, F. Marcelo, C. Tugny, J. Jiménez-Barbero, O. Buriez, C. Amatore, V. Mouriès-Mansuy, J.-P. Goddard, L. Fensterbank, Y. Zhang, S. Roland, M. Ménand and M. Sollogoub, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, 7213–7218.
- 31 M. Jouffroy, R. Gramage-Doria, D. Armspach, D. Sémeril, W. Oberhauser, D. Matt and L. Toupet, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 3937–3940.
- 32 M. Hashimoto, S. Igawa, M. Yashima, I. Kawata, M. Hoshino and M. Osawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 10348–10351.
- 33 M. Osawa, M. Hoshino, M. Hashimoto, I. Kawata, S. Igawa and M. Yashima, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 8369–8378.
- 34 M. Osawa, M. Hashimoto, I. Kawata and M. Hoshino, *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 12446–12455.
- 35 M. Osawa, M. Aino, T. Nagakura, M. Hoshino, Y. Tanaka and M. Akita, *Dalton Trans.*, 2018, **47**, 8229–8239.
- 36 E. Engeldinger, L. Poorters, D. Armspach, D. Matt and L. Toupet, *Chem. Commun.*, 2004, 634–635.
- 37 R. Gramage-Doria, D. Rodriguez-Lucena, D. Armspach, C. Egloff, M. Jouffroy, D. Matt and L. Toupet, *Chem. – Eur. J.*, 2011, **17**, 3911–3921.
- 38 Y. T. Wong, C. Yang, K.-C. Ying and G. Jia, *Organometallics*, 2002, **21**, 1782–1787.

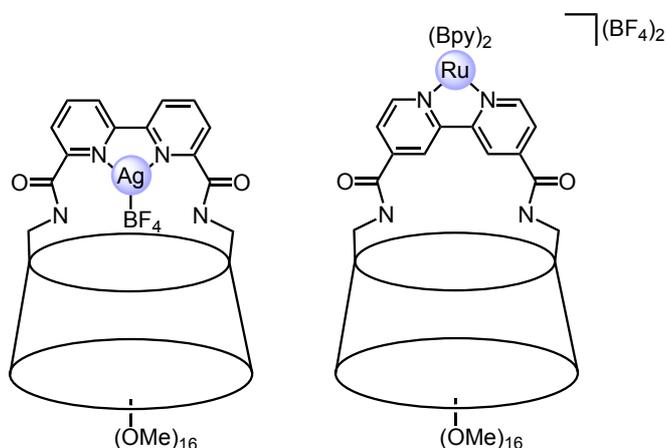
- 39 S. Basra, J. G. de Vries, D. J. Hyett, G. Harrison, K. M. Heslop, A. G. Orpen, P. G. Pringle and K. von der Luehe, *Dalton Trans.*, 2004, 1901.
- 40 I. Bonnaventure and A. B. Charette, *J. Org. Chem.*, 2008, **73**, 6330–6340.
- 41 P. Machnitzki, T. Nickel, O. Stelzer and C. Landgrafe, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1998, **1998**, 1029–1034.
- 42 F. G. Mann and A. J. H. Mercer, *J. Chem. Soc. Perkin 1*, 1972, 1631–1639.
- 43 E. P. Kyba, M. C. Kerby and S. P. Rines, *Organometallics*, 1986, **5**, 1189–1194.
- 44 M. D. Soucek, C. C. Clubb, E. P. Kyba, D. S. Price, V. G. Scheuler, H. O. Aldaz-Palacios and R. E. Davis, *Organometallics*, 1994, **13**, 1120–1128.
- 45 T. J. Snape, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 2452–2458.
- 46 W. E. Truce, E. M. Kreider and W. W. Brand, in *Organic Reactions*, ed. John Wiley & Sons, Inc., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2011, pp. 99–215.
- 47 A. R. P. Henderson, J. R. Kosowan and T. E. Wood, *Can. J. Chem.*, 2017, **95**, 483–504.
- 48 C. M. Holden and M. F. Greaney, *Chem. – Eur. J.*, 2017, **23**, 8992–9008.
- 49 P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, W.-P. Leung and P. Yin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1995, 3925–3932.
- 50 K. Issleib and R. Kümmel, *J. Organomet. Chem.*, 1965, **3**, 84–91.
- 51 E. P. Kyba, A. M. John, S. B. Brown, C. W. Hudson, M. J. McPhaul, A. Harding, K. Larsen, S. Niedzwiecki and R. E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 139–147.
- 52 E. P. Kyba, R. E. Davis, C. W. Hudson, A. M. John, S. B. Brown, M. J. McPhaul, L.-K. Liu and A. C. Glover, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 3868–3875.
- 53 R. D. Baechler and K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 3090–3093.
- 54 M. Widhalm, *Monatshefte Für Chem. Chem. Mon.*, 1990, **121**, 1053–1057.
- 55 L. Poorters, D. Armspach, D. Matt, L. Toupet, S. Choua and P. Turek, *Chem. – Eur. J.*, 2007, **13**, 9448–9461.
- 56 J.-C. Hierso, D. Armspach and D. Matt, *Comptes Rendus Chim.*, 2009, **12**, 1002–1013.
- 57 J.-C. Hierso, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 4838–4867.
- 58 E. Engeldinger, D. Armspach, D. Matt, P. G. Jones and R. Welter, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 2593–2596.
- 59 S. E. Creutz, I. Krummenacher, C. R. Clough and C. C. Cummins, *Chem. Sci.*, 2011, **2**, 2166–2172.
- 60 D. J. Fife, K. W. Morse and W. M. Moore, *J. Photochem.*, 1984, **24**, 249–263.
- 61 A. Tsuboyama, K. Kuge, M. Furugori, S. Okada, M. Hoshino and K. Ueno, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 1992–2001.
- 62 S. K. Gibbons, R. P. Hughes, D. S. Glueck, A. T. Royappa, A. L. Rheingold, R. B. Arthur, A. D. Nicholas and H. H. Patterson, *Inorg. Chem.*, 2017, **56**, 12809–12820.
- 63 D. Armspach, L. Poorters, D. Matt, B. Benmerad, F. Balegroune and L. Toupet, *Org. Biomol. Chem.*, 2005, **3**, 2588.
- 64 R. Uson, A. Laguna, M. Laguna, D. A. Briggs, H. H. Murray and J. P. Fackler, in *Inorganic Syntheses*, ed. H. D. Kaesz, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2007, pp. 85–91.

## **Chapitre IV**

**Complexes hétéroleptiques de type  $[\text{Cu}(\text{PP})(\text{NN})]^+$  avec une diphosphine confinante dérivée de  $\beta$ -cyclodextrine**

#### IV. 1. Introduction

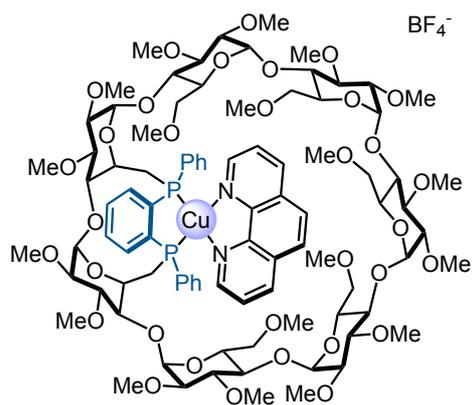
L'étude précédente (Chapitre 3) a permis de montrer que la cavité  $\alpha$ -CD des diphosphines macrocycliques  $\alpha$ -DEXPHOS et ARMPHOS est suffisamment grande pour encapsuler des fragments métalliques de type M-X (M = Cu, Ag, Au et X = Cl, Br ou I). Cependant l'inclusion d'un ligand plus volumineux de type diimine (bpy, phen, etc.) implique la synthèse d'une diphosphine métalloconfinante de plus grande taille dérivée de  $\beta$ -CD. Cette dernière serait à même de fournir des complexes hétéroleptiques de type  $[\text{Cu}(\text{PP})(\text{NN})]^+$  qui comme les complexes trigonaux du chapitre 3 ont fait l'objet d'un vif intérêt en raison leurs propriétés lumineuses remarquables (voir chapitre 1). Si de nombreux ligands NN dérivés de CD ont fait l'objet d'études photophysiques,<sup>1-7</sup> il n'en va pas de même des ligands PP.<sup>8</sup> Or ces derniers sont plus intéressants que leurs analogues azotés pour accéder aux complexes hétéroleptiques d'intérêt en raison de la taille relativement faible des ligands diimines par rapport aux diphosphines peu oxydables qui comprennent systématiquement plusieurs substituents aromatiques volumineux.



**Fig 1.** Exemples de complexes incorporant une anse rigide de type 2,2'-bipyridine sur la face primaire d'une  $\alpha$ -CD perméthylée.

L'objectif de ce chapitre est donc de mettre au point la synthèse d'une diphosphine cavitaire cis-chélatante susceptible d'héberger un ligand de type diimine. Les propriétés métalloconfinantes de ce ligand PP devrait empêcher la formation du complexe homoleptique  $[\text{Cu}(\text{PP})_2]^+$  car la coordination d'un deuxième ligand PP est stériquement impossible et donc stabiliser le complexe hétéroleptique  $[\text{Cu}(\text{PP})(\text{NN})]^+$  selon le principe d'occupation maximale des sites (voir chapitre 1).

Par ailleurs, l'encapsulation, même partielle du ligand diimine dans la cavité CD, est à même de rigidifier considérablement le complexe et de le stabiliser dans sa géométrie tétraédrique. Cette propriété est particulièrement intéressante dans le cadre d'applications photophysiques car le passage d'une géométrie tétraédrique vers une géométrie aplatie à l'état excité devrait être très défavorable ce qui devrait augmenter à la fois le rendement quantique de luminescence et la durée de vie de l'état excité.

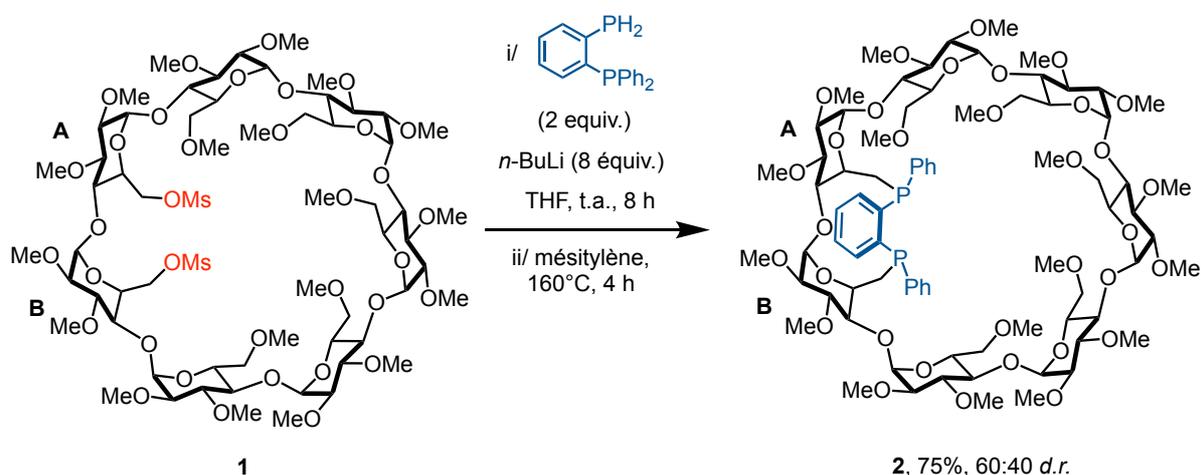


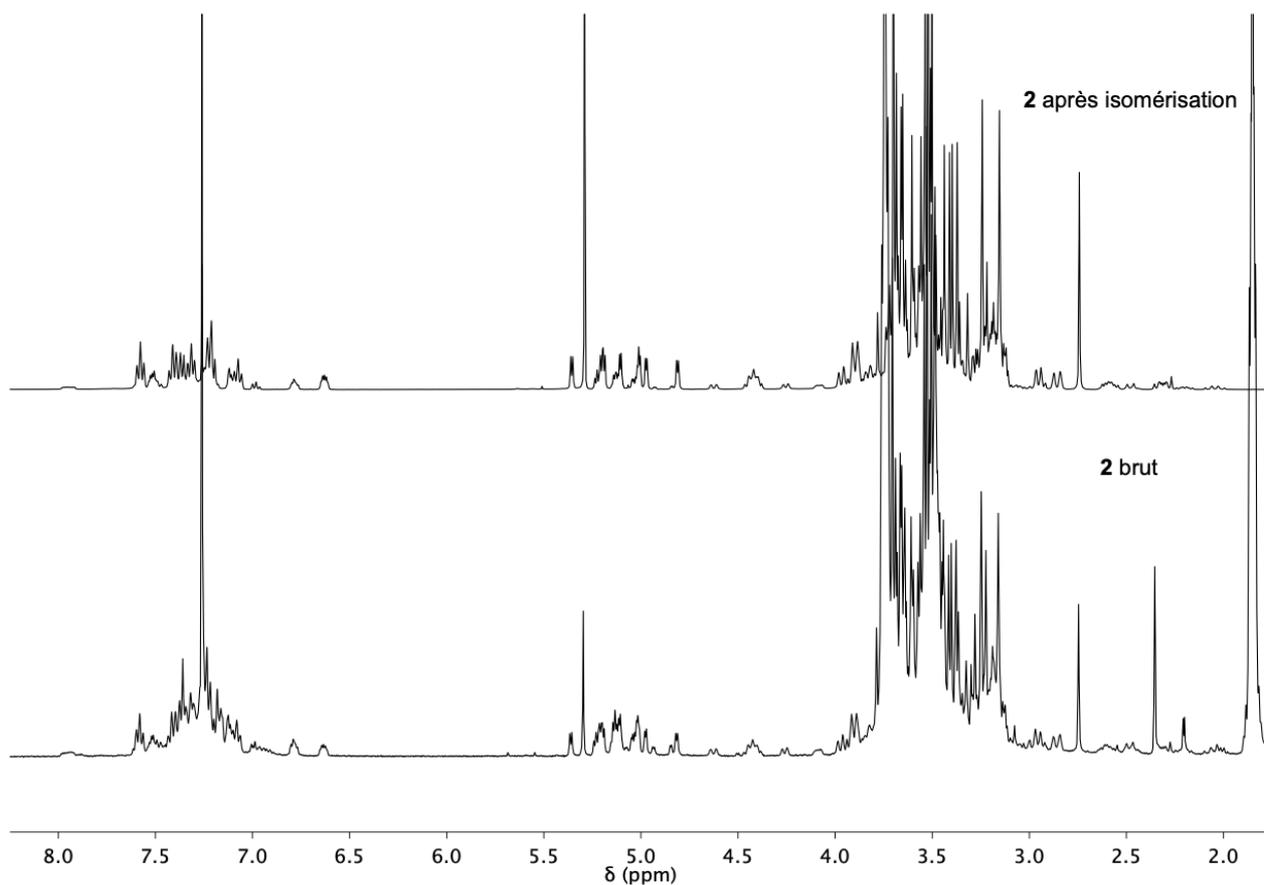
**Fig 2.** Structure du complexe hétéroleptique de cuivre(I) de type  $[\text{Cu}(\text{PP})(\text{NN})]^+$  envisagé.

## IV. 2. Résultats et discussion

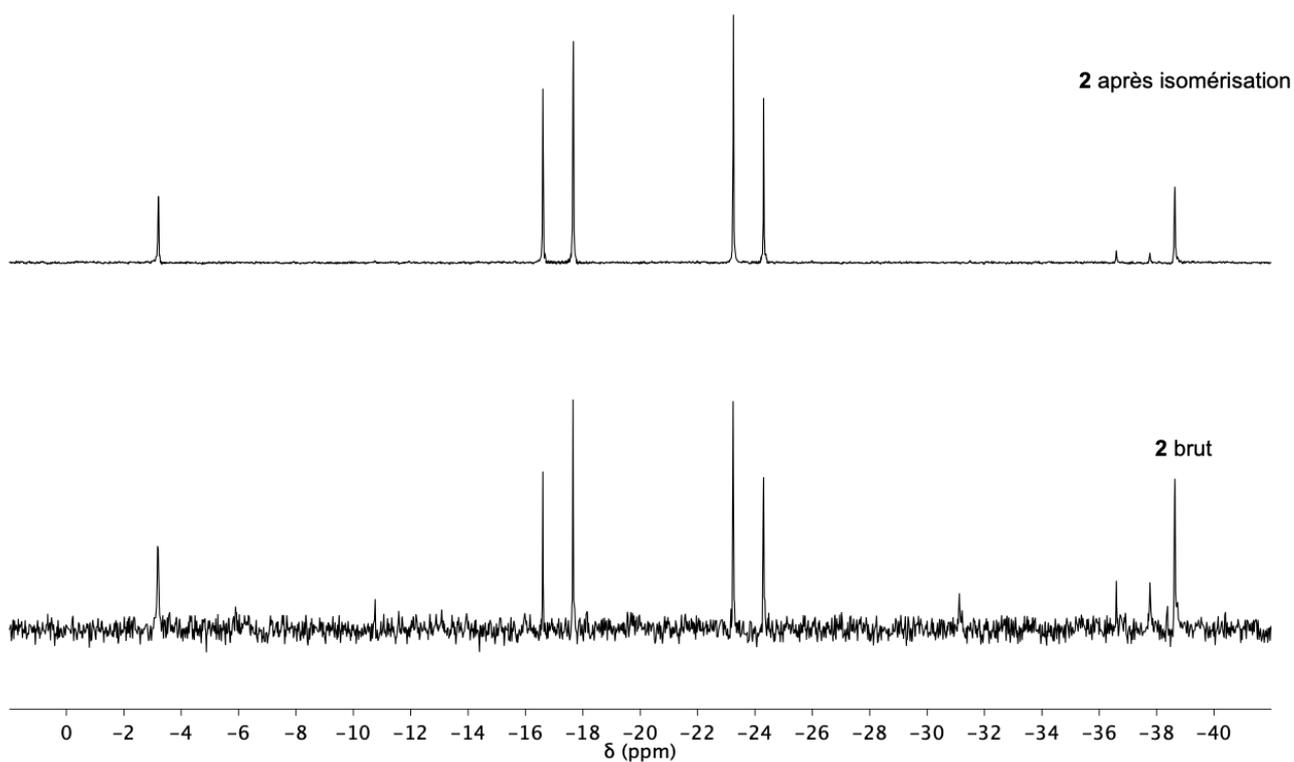
## IV. 2. 1. Synthèse des complexes hétéroleptiques de cuivre(I) avec β-DEXPHOS

Le ligand **2**, baptisé β-DEXPHOS, a été synthétisé selon le protocole décrit dans le chapitre précédent (Schéma 1). Comme dans le cas de l'α-DEXPHOS, la double phosphination cyclisante impliquant le dimésylate **1** et le 1,2-bis(phénylphosphure)benzène généré *in situ* conduit à un mélange du produit ciblé (*in/in*) et de ses deux diastéréoisomères (*in/out* et *out/in*) dans un rapport 40/60 respectivement. Cependant, dans le cas de β-DEXPHOS, le chauffage du mélange de diastéréoisomères à 160°C durant 4 h dans le mésitylène ne conduit pas à la diphosphine ciblée *in/in* de manière quasi exclusive, bien que ce composé thermodynamiquement plus stable soit comme pour l'α-DEXPHOS à nouveau majoritaire. Aussi, un rapport (*in/in*)/(*in/out* + *out/in*) de 60/40 a été déterminé à partir des intégrales des signaux RMN <sup>1</sup>H et <sup>31</sup>P contre 96/4 dans le cas de l'α-DEXPHOS. Comme la cavité β-CD est suffisamment grande pour héberger un groupement phényle, il est raisonnable de penser que les différences d'énergie entre les différents diastéréoisomères en présence sont trop faibles pour favoriser de manière significative la formation de la diphosphine ciblée.

Schéma 1. Préparation du ligand **2**.

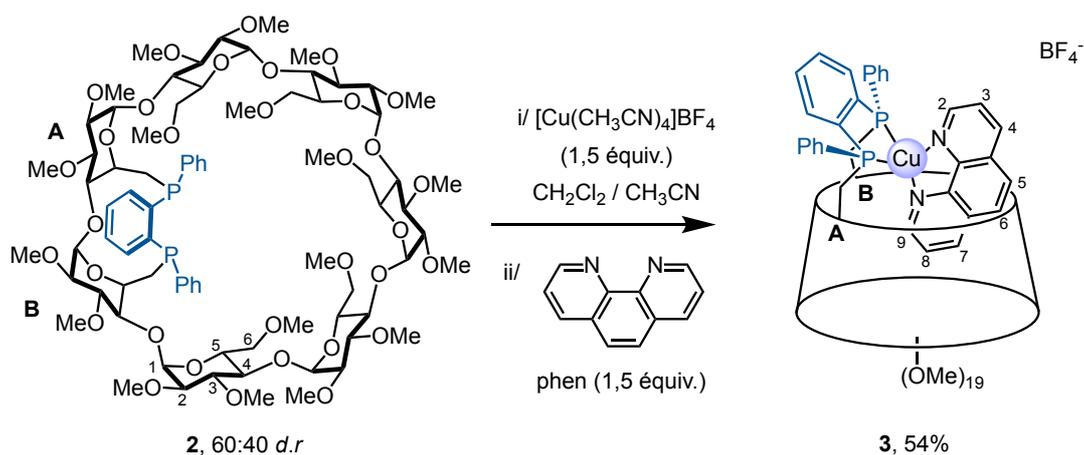


**Fig 3.** Spectres RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) du composé **2** avant (bas) et après (haut) l'isomérisation dans le mésitylène.



**Fig 4.** Spectres RMN  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) du composé **2** avant (bas) et après (haut) l'isomérisation dans le mésitylène.

Comme la séparation chromatographique des différents diastéréoisomères est particulièrement difficile voire impossible, le complexe de cuivre ciblé a été directement synthétisé à partir du mélange de diastéréoisomères. Seul le diastéréoisomère chélatant de type *in/in* fournit un complexe mononucléaire tétraédrique qu'il est aisé d'isoler. En effet, ce complexe coordinativement saturé est bien plus stable que les complexes trigonaux du chapitre 3 et a pu être purifié par chromatographie sur silice. Afin de saturer tous les sites de coordination, un excès de sel de cuivre(I) et de phénantroline a été utilisé. Bien que le complexe de cuivre(I) a été préparé à partir d'un mélange de diastéréoisomères, le rendement en complexe isolé calculé par rapport au dimésylate **1** reste satisfaisant (38%).



**Schéma 2.** Préparation du complexe  $[\text{Cu}(\beta\text{-DEXPHOS})(\text{phen})]$ .

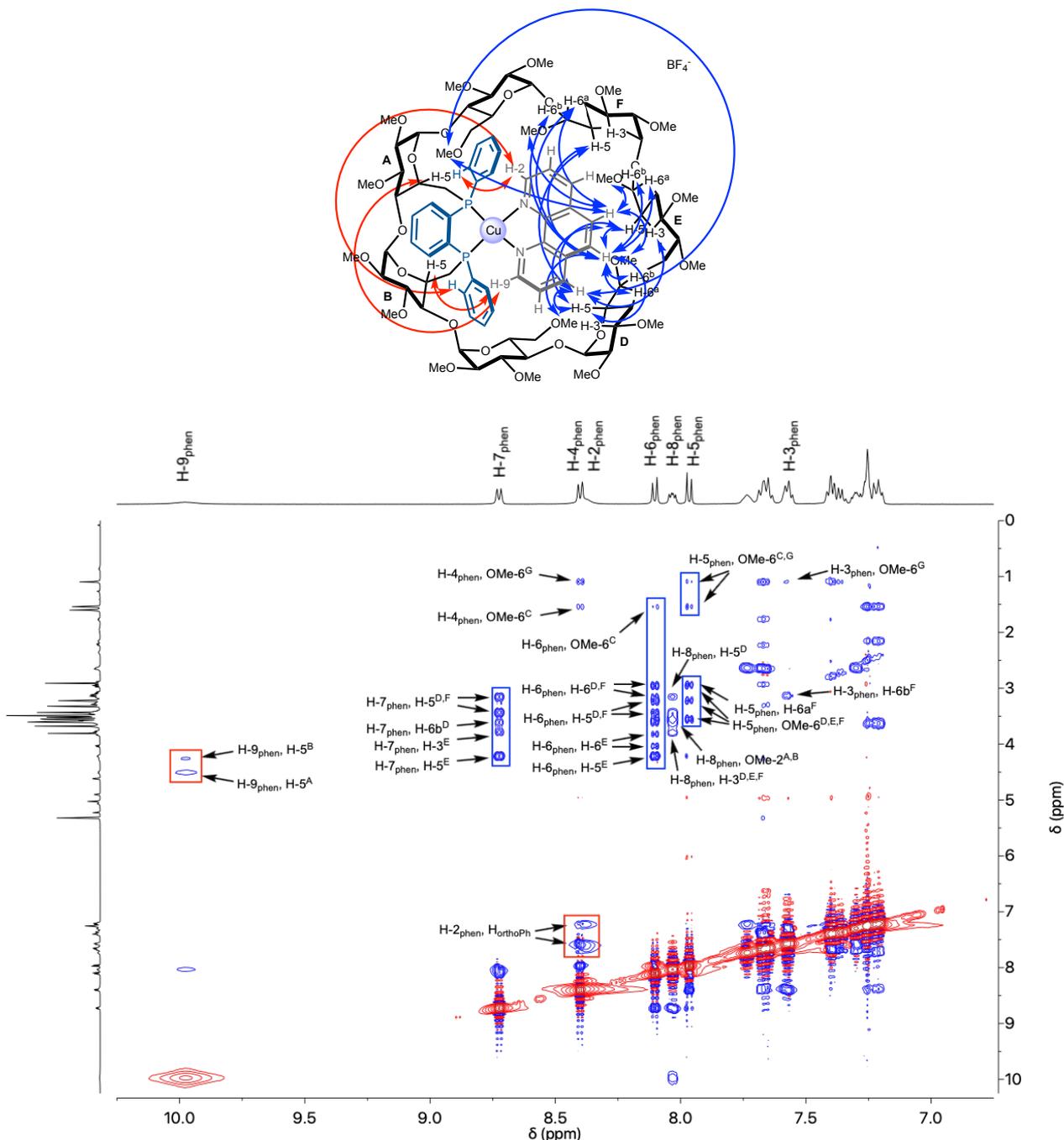
La nature hétéroleptique du complexe **3** a été confirmée par spectrométrie de masse. En effet, le spectre ESI-TOF de **3** comprend un seul massif isotopique très intense à  $m/z = 1877,7$  correspondant au cation  $[\text{Cu}(\text{PP})(\text{NN})]^+$  ( $[\text{M} - \text{BF}_4]^+$ ). Par ailleurs, le spectre RMN  $^1\text{H}$  de **3** indique clairement que la diphosphine et la phénanthroline sont bien présents en quantité équimolaire dans ce complexe. Par rapport au spectre de la phénanthroline libre, les signaux associés à la phénanthroline sont dédoublés dans le complexe. Cette perte de symétrie montre bien que le ligand azoté forme un complexe hétéroleptique avec le ligand  $\beta$ -DEXPHOS de symétrie  $C_1$ . Une étude RMN plus poussée impliquant une série d'analyses RMN 2D a permis de localiser avec précision la position du ligand diimine par rapport à la cavité CD grâce aux nombreux protons tapissant la paroi interne de la CD. L'encapsulation de la phénanthroline dans la cavité a ainsi été confirmée grâce aux observations suivantes :

i/ Un fort blindage des protons H-6 et MeO-6 des unités glucose C et G lié à leur proximité avec les noyaux aromatiques du ligand phénanthroline. Le fait que ces protons d'unités glucose non pontées se trouvent dans le cône d'anisotropie de la phénanthroline est une preuve indiscutable de la présence de cette dernière dans la cavité CD.

ii/ La présence de tâches de corrélation ROESY entre le proton H-9<sub>phen</sub> et les protons intracavitaires des unités pontantes A et B d'une part et celles impliquant le proton H-2<sub>phen</sub> et les protons externes en position ortho des substituants phényle de la diphosphine d'autre part.

iii/ la présence de nombreuses tâches de corrélation ROESY, certaines très intenses, causées par la proximité spatiale entre les protons H-5<sub>phen</sub>, H-6<sub>phen</sub> et H-7<sub>phen</sub> de la phénanthroline et les protons intracavitaires H-5<sub>CD</sub>, H-3<sub>CD</sub> des unités glucose D, E, F situées à l'opposé des unités pontées A et B.

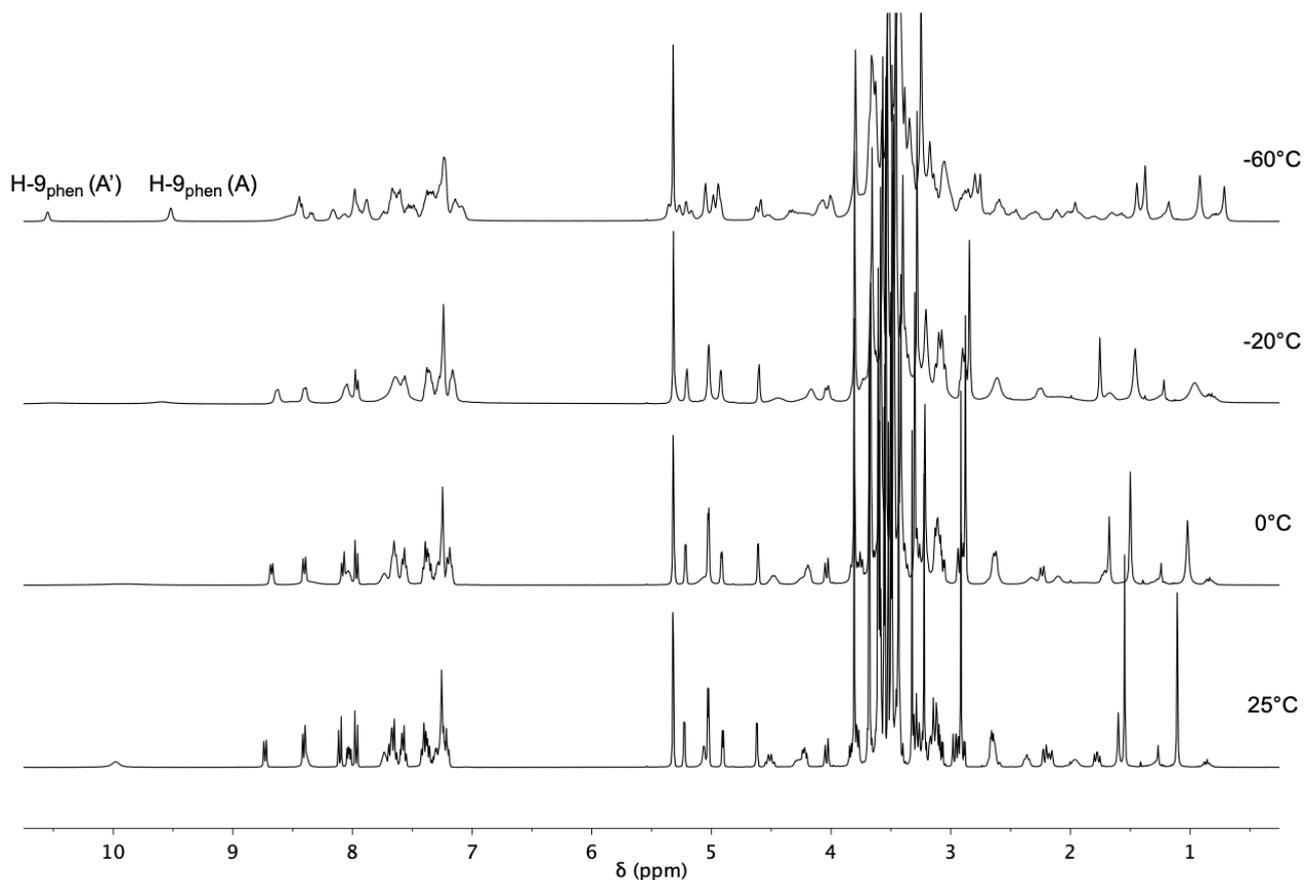
Comme aucune tâche de corrélation intense impliquant les protons  $\text{H-4}_{\text{phen}}$ ,  $\text{H-3}_{\text{phen}}$  et les protons des unités glucose C, D, E, F n'a été détecté, la phénanthroline n'est cependant que partiellement encapsulée.



**Fig 5.** Partie du spectre ROESY du complexe **3** révélant les corrélations entre des protons de la phénanthroline et les protons internes de la CD.

Le fait que des tâches de corrélation impliquant les protons  $\text{H-5}_{\text{phen}}$ ,  $\text{H-4}_{\text{phen}}$ ,  $\text{H-3}_{\text{phen}}$ , et les  $\text{OMe-6}^{\text{Cet/ouG}}$  de la CD aient été détectées suggère une certaine déformation de la sphère de coordination du métal qui s'écarte probablement de la géométrie tétraédrique idéale et/ou d'une déformation de la CD. De plus, les signaux correspondant aux protons H-2 et H-9 de la phénanthroline ainsi que ceux associés aux deux atomes de phosphore sont très larges à température ambiante, ce qui suggère l'existence d'un phénomène fluxionnel.

Cette hypothèse a été confirmée par une étude RMN à température variable. A basse température ( $-60^\circ\text{C}$ ), deux espèces dans un rapport 2/1 en échange lent à l'échelle de temps de la RMN ont été clairement identifiées, la coalescence intervenant vers  $-20^\circ\text{C}$ . En particulier le doublet élargi du  $\text{H-9}_{\text{phen}}$  se sépare en deux avec un écart de 1,1 ppm entre les signaux à basse température.



**Fig 6.** Spectres RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) du composé **3** mesurés à différentes températures

En RMN  $^{31}\text{P}$ , deux systèmes AB ont été observés à basse température, chacun correspondant aux deux espèces en équilibre. Grâce à l'équation d'Eyring, l'énergie libre d'activation correspondant à l'échange entre les deux espèces en échange ( $\Delta G^\ddagger = 11,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) a été déduit.<sup>9</sup>

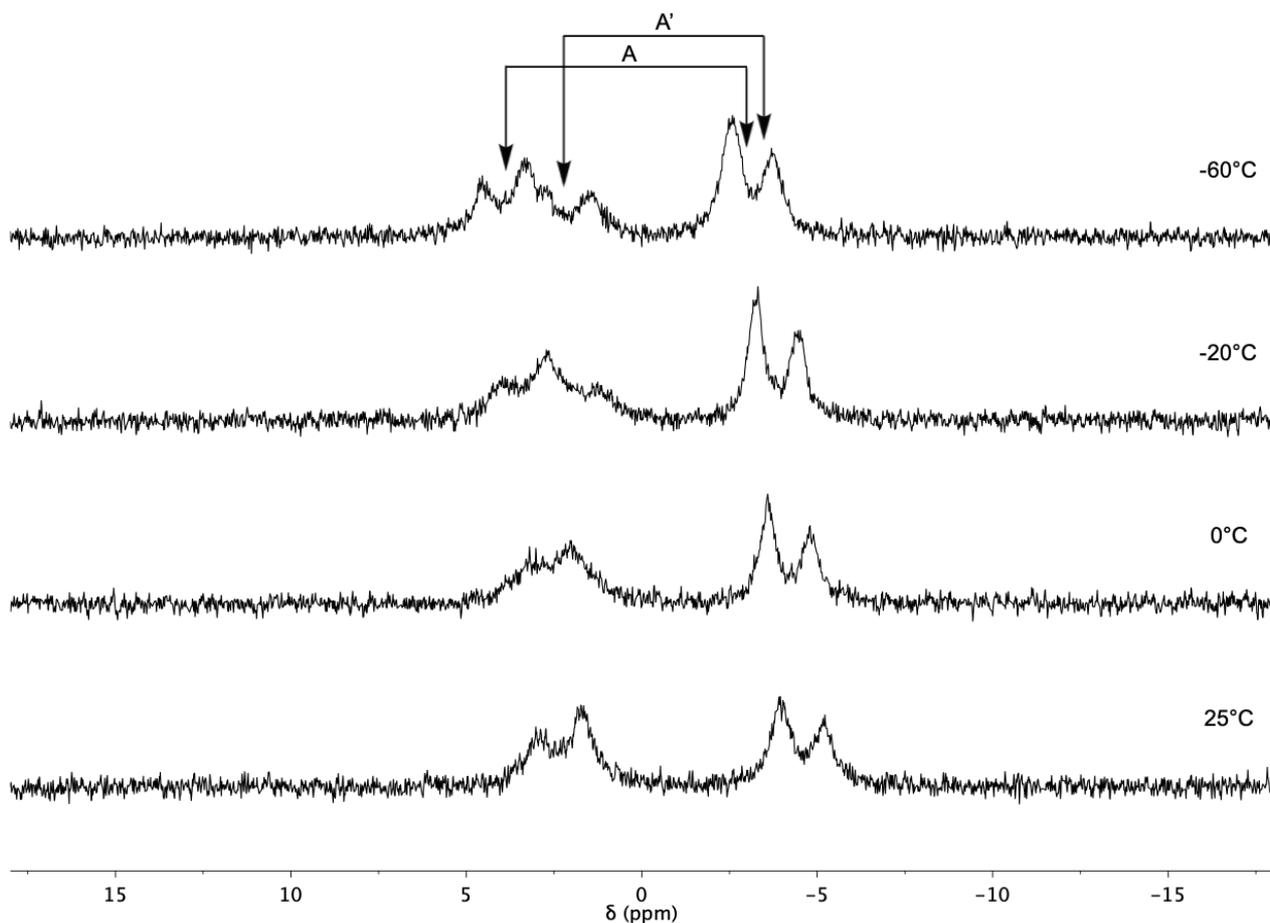
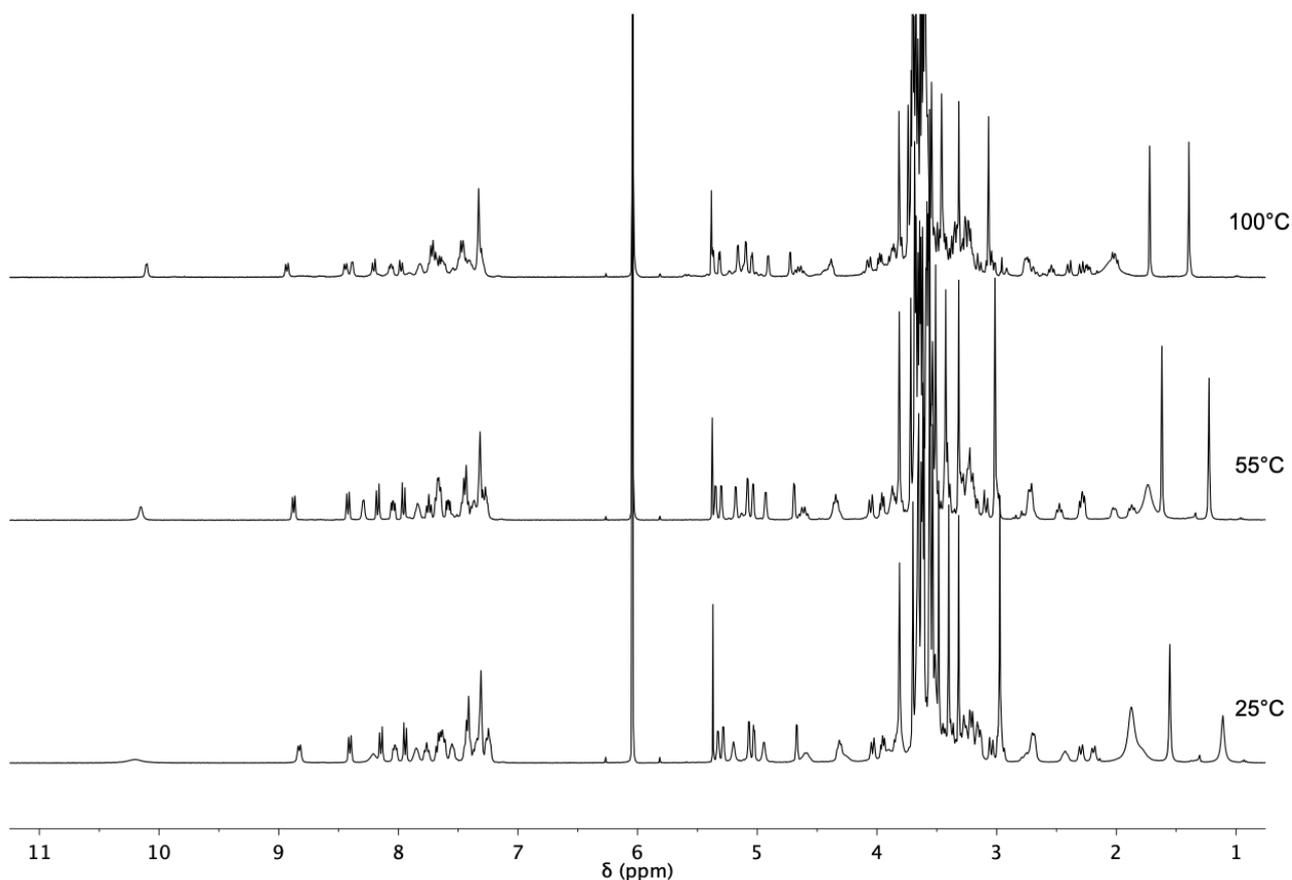


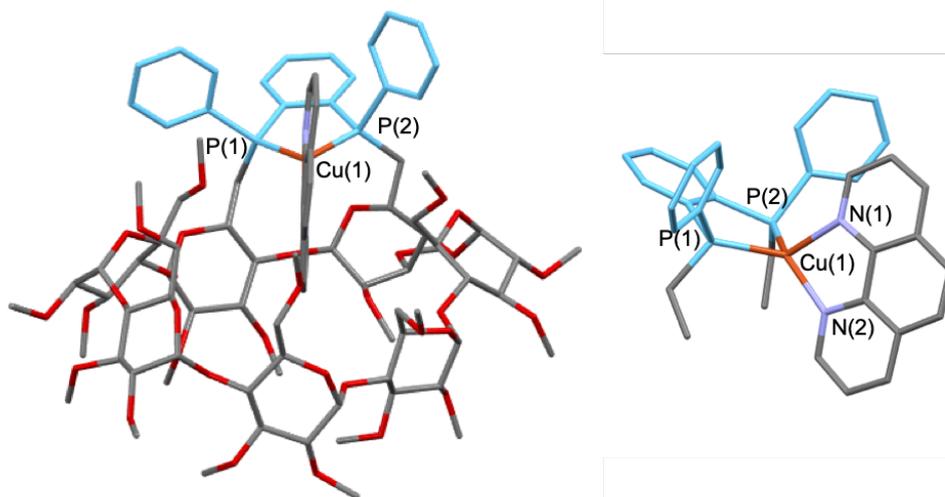
Fig 7. Spectres RMN  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) du composé **3** mesurés à différentes températures.

À plus haute température, les signaux s'affinent mais sans modification majeure de l'apparence des spectres  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$ , ce dernier consistant en un système AB unique. À partir de  $80^\circ\text{C}$ , le cuivre(I) commence à s'oxyder en cuivre(II) et le complexe se décompose irréversiblement. Il est à noter que le complexe est stable et un échange de ligand n'a pas été observé à chaud ou dans un solvant coordinant de type acétonitrile.



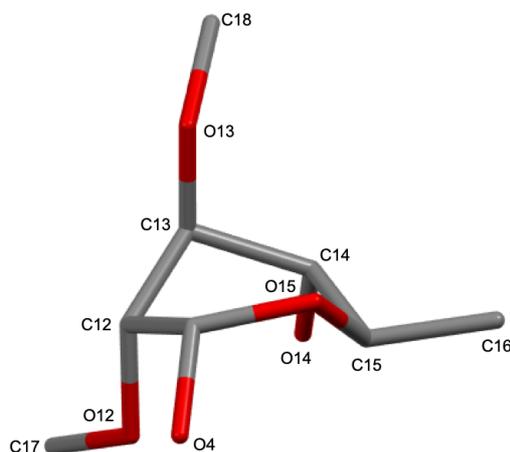
**Fig 8.** Spectres RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) du composé **3** mesurés à différentes températures.

Une étude radiocristallographique de ce complexe a été entreprise afin d'expliquer le fort déblindage du proton H-9 de la phénanthroline et la présence de deux espèces en équilibre. L'obtention de monocristaux permettant de réaliser cette dernière a nécessité l'échange du contre-ion  $\text{BF}_4^-$  (composé **3**) par  $\text{PF}_6^-$  (composé **4**).



**Fig 9.** Structures par diffraction des rayons X du complexe **4** (C : gris, N : violet, O : rouge, PAr : bleu, Cu : orange foncé). Longueurs (Å) et angles de liaisons ( $^\circ$ ) importants pour le complexe **4** : Cu(1)-P(1) : 2,234(3), Cu(1)-P(2) : 2,243(3), Cu(1)-N(1) : 2,053(9), Cu(1)-N(2) : 2,050(8), P(1)-Cu(1)-P(2) : 90,29(10), P(1)-Cu(1)-N(1) : 120,6(2), P(1)-Cu(1)-N(2) : 126,1(2), P(2)-Cu(1)-N(1) : 109,1(2), P(2)-Cu(1)-N(2) : 130,6(2), N(1)-Cu(1)-N(2) : 82,1(3).

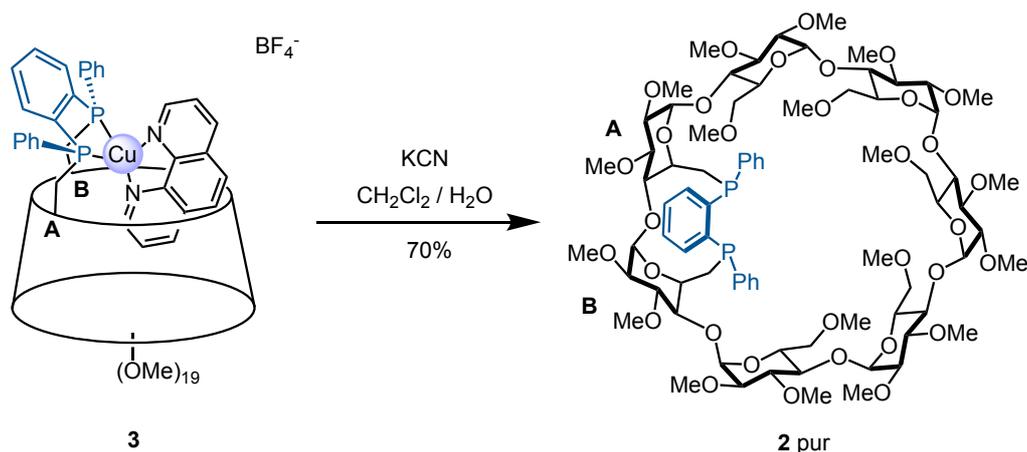
La structure moléculaire montre que le complexe est tétraédrique et que la phénanthroline est partiellement incluse dans la cavité CD conformément aux observations issues de l'étude RMN. Bien que les longueurs de liaisons Cu-N d'une part et Cu-P d'autre part sont quasiment identiques, la 1<sup>ère</sup> sphère de coordination du métal est déformée, le plan formé par la phénanthroline n'étant pas tout à fait perpendiculaire à celui formé par le fragment P-Ar-P (angle entre ces deux plans :  $80,8^\circ$ ). Par ailleurs, l'oxygène glucosidique reliant les deux unités pontantes A et B forme une liaison hydrogène faible avec le H-9 de la phénanthroline ( $\text{H-9}_{\text{phen}} \cdots \text{O-4}^A$  :  $2,21 \text{ \AA}$ ). A noter que les liaisons hydrogène impliquant un proton pyridinique H-2 et un oxygène sont relativement courantes. Au vu de la déformation de la sphère de coordination du métal à l'état solide, il est probable que le phénomène fluxionnel révélé par RMN soit lié à l'oscillation du ligand phen autour de l'axe passant par le métal et perpendiculaire à l'entité P-Ar-P. Compte tenu de l'important déblindage du H-9<sub>phen</sub> à basse température dans l'un des deux conformères ( $10,46 \text{ ppm}$  vs  $9,38 \text{ ppm}$ ), la force de la liaison hydrogène impliquant l'oxygène glucosidique ne doit pas être la même dans les deux espèces en présence. Le pontage des unités A et B, la chélation du métal, la rigidité du squelette 1,10-phénanthroline et de la diphosphine contribuent probablement tous à la présence d'une forte tension de cycle au niveau des unités pontantes A et B qui se manifeste par une très forte déformation de l'unité glucose B.



**Fig 10** Agrandissement de l'unité glucose B illustrant sa conformation  ${}^0S_2$ .

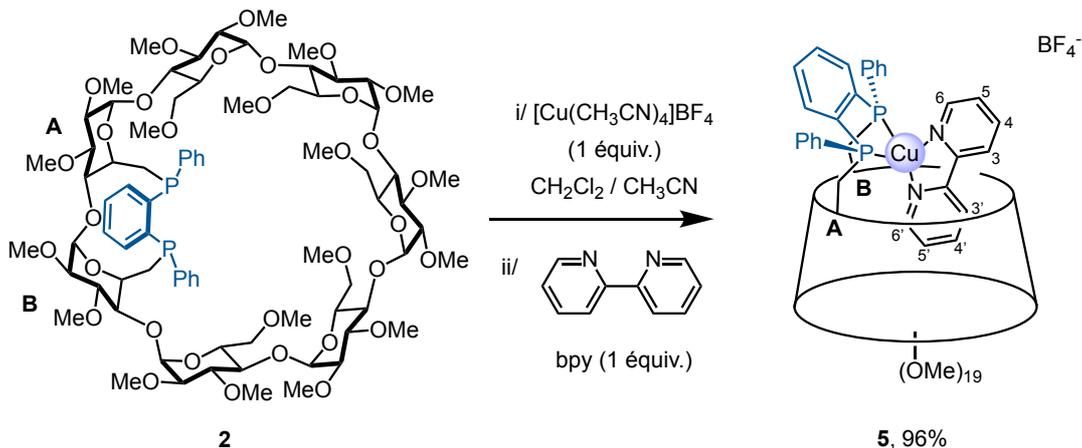
Cette dernière épouse une conformation atypique  ${}^0S_2$  dans laquelle les substituants 2, 3 et 4 sont axiaux tandis que les autres unités conservent la conformation  ${}^4C_1$  standard.<sup>10,11</sup> La forte distortion de l'unité glucose B provoque un aplatissement de la cavité qui n'est plus circulaire mais rectangulaire. A titre de comparaison, toutes les unités glucoses présentent une conformation  ${}^4C_1$  standard dans les complexes de l' $\alpha$ -DEXPHOS qui reste circulaire même après complexation. La présence de la phénanthroline à l'intérieur de la cavité a également un impact significatif sur la partie aromatique du ligand diphosphine  $\beta$ -DEXPHOS. Tandis que les deux groupements phényle liés aux atomes de phosphore sont presque parallèles dans le complexe de cuivre(I) avec l' $\alpha$ -DEXPHOS (angle entre les deux plans formés par les phényles =  $168,81^\circ$ ), l'un des phényles subit une rotation significative autour de la liaison P-C dans le complexe **4** (angle entre les deux plans formés par les phényles =  $129,4^\circ$ ) en raison de la gêne stérique engendrée par la phénanthroline et notamment le proton H-2<sub>phen</sub>. Il est donc probable que le mouvement d'oscillation décrit ci-dessus a également un impact significatif sur la conformation des deux groupements phényle au vu de la largeur des pics associés à ces derniers.

Le mélange de diastéréoisomères contenant la  $\beta$ -DEXPHOS ne pouvant être séparé par chromatographie sur silice, son isolement passe par une démétallation du complexe **3** à l'aide de cyanure de potassium. Le ligand  $\beta$ -DEXPHOS pur a ainsi été obtenu avec un rendement de 70%. Le spectre de masse ESI-TOF de  $\beta$ -DEXPHOS révèle deux massifs isotopiques correspondant au ligand mono-oxydé ( $m/z = 1697,73$  pour  $[\text{M} + \text{O} + \text{Na}]^+$ ) et dioxydé ( $m/z = 1713,70$  pour  $[\text{M} + 2\text{O} + \text{Na}]^+$ ). Le spectre RMN  $^1\text{H}$  de la  $\beta$ -DEXPHOS est très similaire à celui de l'analogue  $\alpha$ -DEXPHOS dérivé d' $\alpha$ -CD, tant au niveau des protons aromatiques que des protons anomériques et méthoxy ce qui suggère que l'entité 1,2-bis(phénylphosphino)benzène possède la même conformation dans les deux ligands.



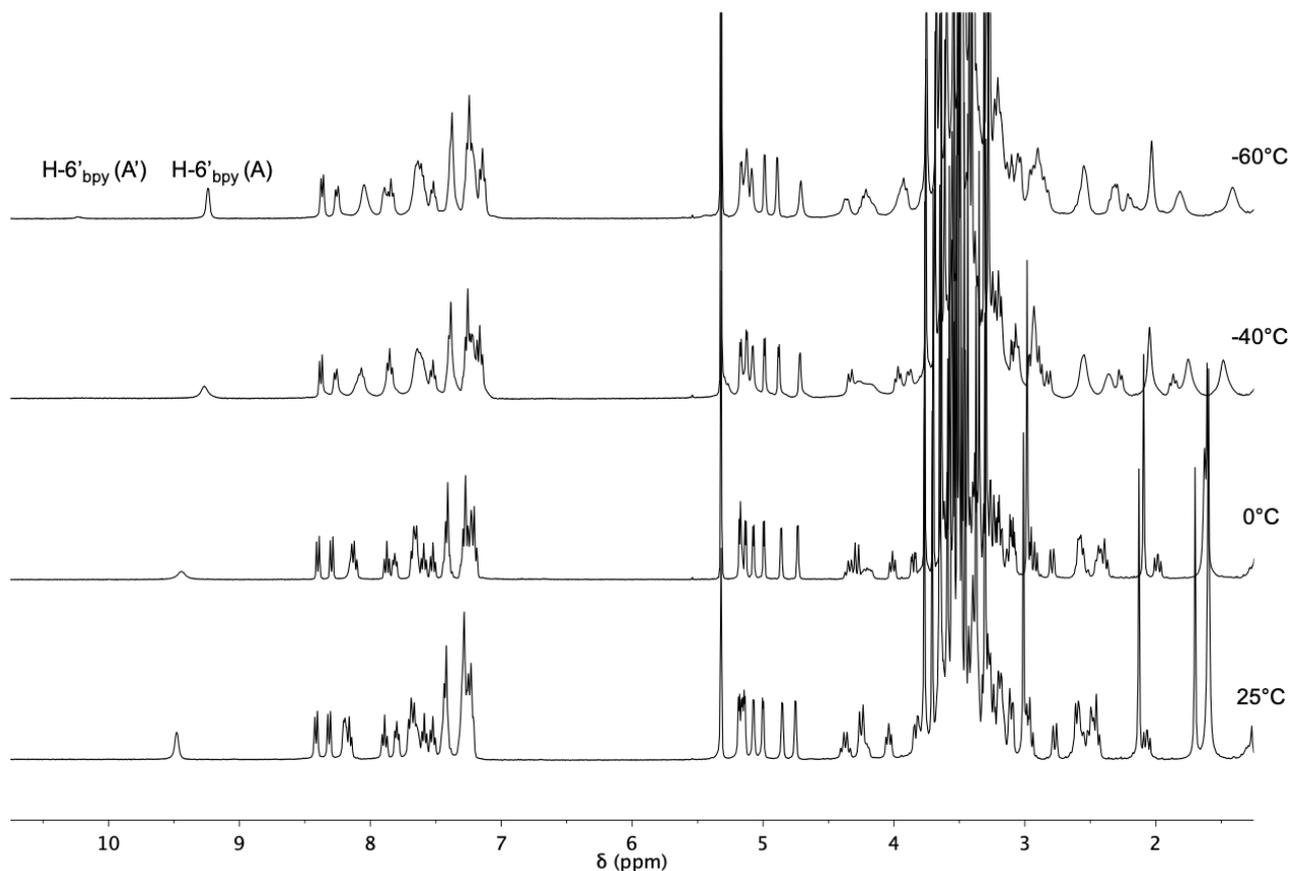
**Schéma 3.** Préparation du ligand  $\beta$ -DEXPHOS diastéréoisomériquement pur.

Afin de confirmer que la déformation du squelette CD et de la sphère de coordination du métal est causée par les extrémités de la phénanthroline (H-2 et H-9) et non pas par sa partie centrale (H-5 et H-6), un complexe de cuivre(I) dans lequel la phénanthroline a été remplacée par une 2,2'-bipyridine (bpy) beaucoup plus flexible, a également été synthétisé à partir du ligand **2** pur. A nouveau, seule la formation du complexe de cuivre(I) hétéroleptique a été observée.



**Schéma 4.** Préparation du complexe **5**.

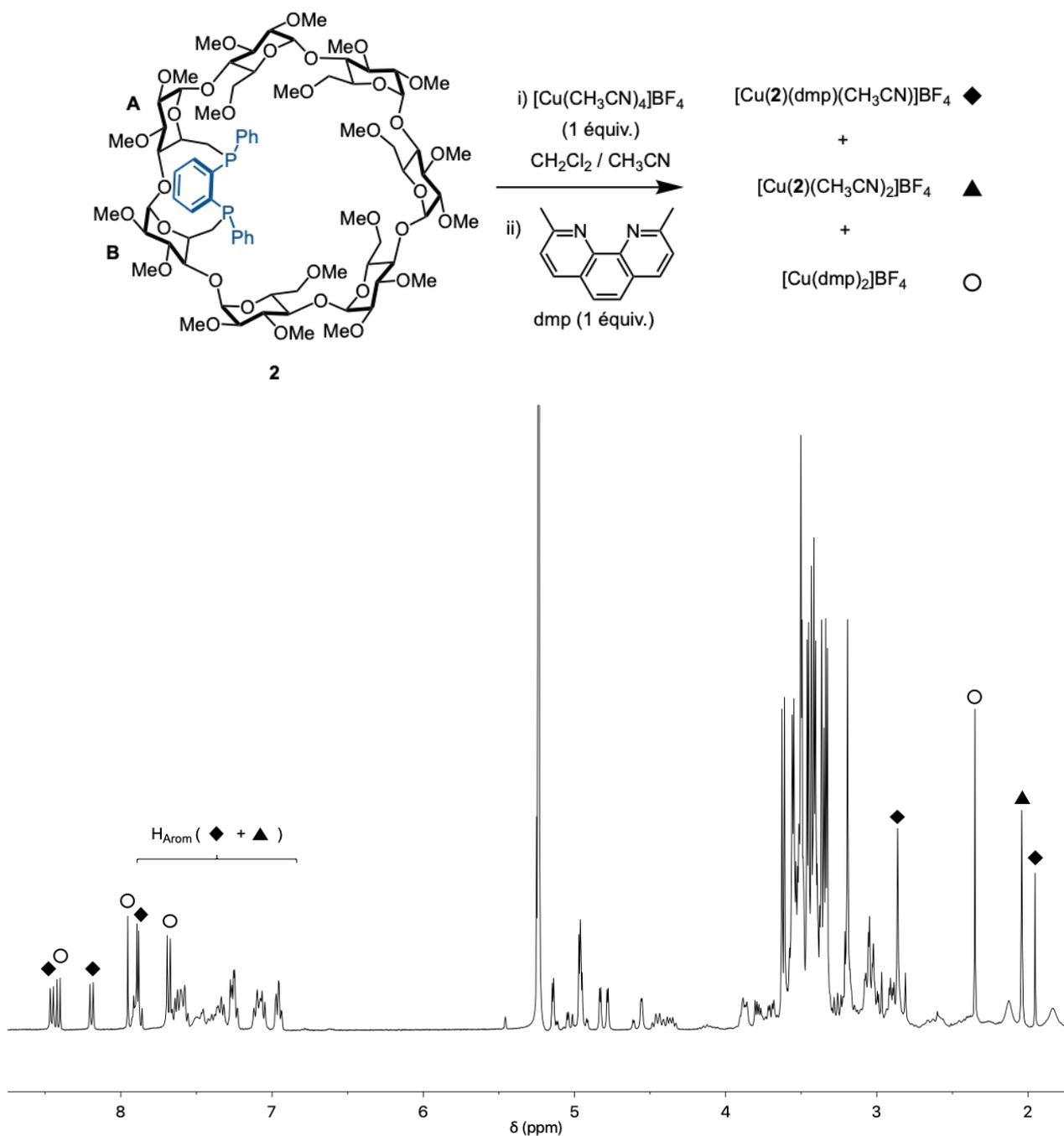
Malgré l'absence de gêne stérique au niveau de la partie centrale du ligand diimine, deux conformères en équilibre lent à l'échelle de temps de la RMN sont à nouveau présents dans le mélange réactionnel comme l'a montré une étude RMN à température variable, cependant dans une proportion 1/9. Comme les signaux des protons pyridiniques (H-6 et H-6') sont particulièrement larges à température ambiante, ce sont bien les interactions entre ces deux protons et le ligand CD qui sont responsables du mouvement observé.



**Fig 11.** Spectres RMN  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) du composé **5** mesurés à différentes températures.

Afin d'accéder à des complexes hétéroleptiques aux propriétés lumineuses améliorées, un autre ligand diimine plus encombré de type 2,9-diméthyl-1,10-phénanthroline (dmp) a également fait l'objet d'une étude de complexation. En effet, la présence de substituants alkyle en positions 2,9 de la phénanthroline est connue pour augmenter à la fois le rendement quantique d'émission ( $\Phi$ ) et la durée de vie de l'état excité  $^3\text{MLCT}$  ( $\tau$ ) des complexes de cuivre(I) correspondants (voir chapitre 1). L'incorporation de ces ligands stériquement encombrés dans des complexes hétéroleptiques  $[\text{Cu}(\text{PP})(\text{NN})]^+$  représente cependant un véritable défi lorsque la diphosphine est elle-même stériquement encombrée comme c'est le cas pour la  $\beta$ -DEXPHOS.

En présence d'un mélange équimolaire de dmp, de  $\beta$ -DEXPHOS et de cuivre(I), le spectre  $^1\text{H}$  RMN du mélange réactionnel montre la formation de trois complexes dont les complexes  $[\text{Cu}(\text{dmp})_2]^+$  et  $[\text{Cu}(\mathbf{2})(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$  ainsi qu'un complexe hétéroleptique impliquant un ligand dmp et une  $\beta$ -DEXPHOS. Le complexe hétéroleptique s'apparente à une espèce tétracoordinée dans laquelle une molécule d'acétonitrile stériquement peu encombrée va compléter la sphère de coordination du métal à l'intérieur de la cavité.<sup>12</sup>



**Fig 12.** Spectre RMN  $^1\text{H}$  du mélange réactionnel obtenu en présence d'une quantité équimolaire de  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4$ , de  $\beta$ -DEXPHOS et de dmp.

Le spectre de masse ESI-TOF du mélange réactionnel comprend trois pics majoritaires à  $m/z = 1929,75$ ,  $1721,65$  et  $479,14$  correspondant bien aux espèces postulées, à savoir  $[\text{Cu}(\mathbf{2})(\text{dmp})]^+$  (100%),  $[\text{Cu}(\mathbf{2})]^+$  (8%) et  $[\text{Cu}(\text{dmp})_2]^+$  (40%) respectivement. L'effet stérique des deux groupements méthyle en position 2,9 de la dmp déstabilise le complexe hétéroleptique. En raison de la stabilité supérieure du complexe  $[\text{Cu}(\text{dmp})_2]^+$ , la complexation dynamique conduit à un mélange de complexes homoleptiques et hétéroleptiques.

Par contre, la déstabilisation du complexe hétéroleptique n'a pas été observée en présence de 2-méthyl-1,10-phénanthroline (mmp). Cette phénanthroline monosubstituée fournit dans les mêmes conditions uniquement le complexe hétéroleptique ciblé, cependant sous la forme de deux isomères en raison de la symétrie  $C_s$  du ligand diimine et de la symétrie  $C_1$  de la diphosphine. Dans l'un des deux isomères, le groupement méthyle est localisé à proximité de l'entité P-Ar-P (**6a**) tandis que dans l'autre (**6b**) le même méthyle se trouve à l'intérieur de la cavité. Pour des raisons de gêne stérique entre la paroi interne de la CD et le méthyle et comme ce dernier peut s'insérer entre les deux substituants phényle de la diphosphine, la formation de l'isomère **6a** est nettement favorisée. Comme le passage d'un isomère à l'autre implique la rupture simultanée de deux liaisons de coordination, ces deux isomères ne sont pas en équilibre comme l'a montré une analyse RMN à haute température dans  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

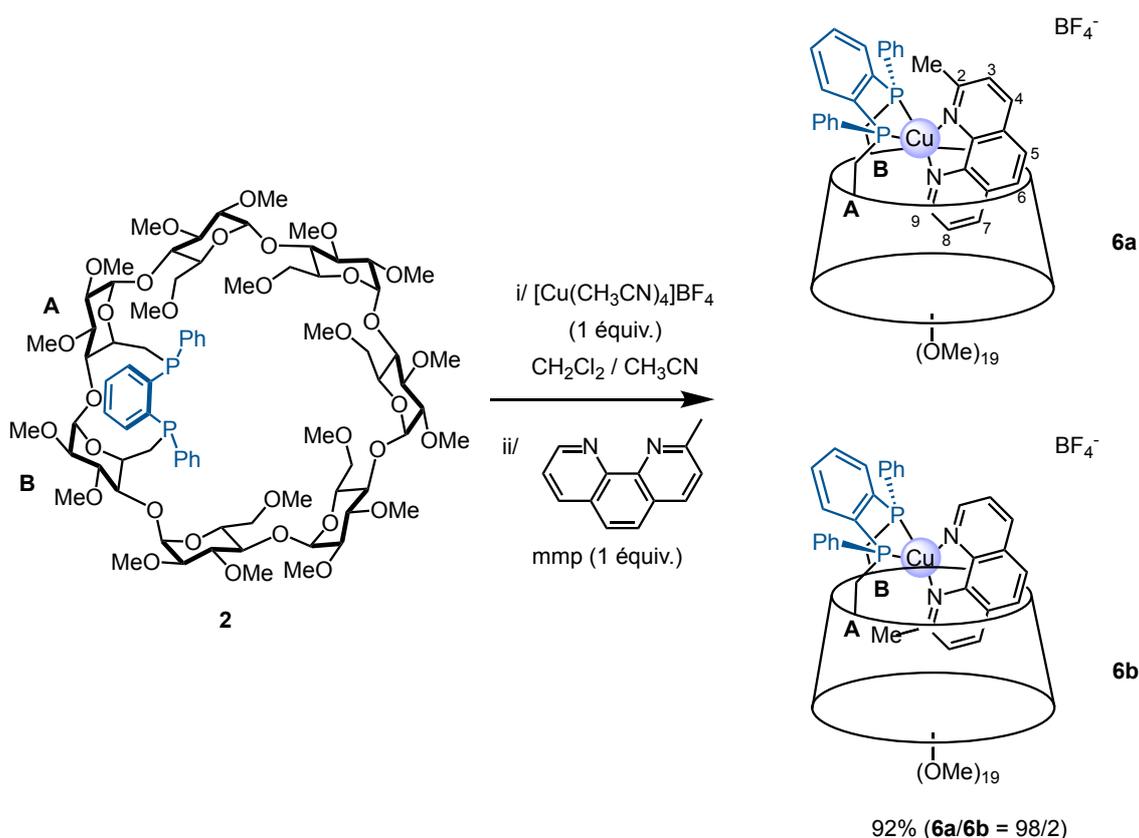
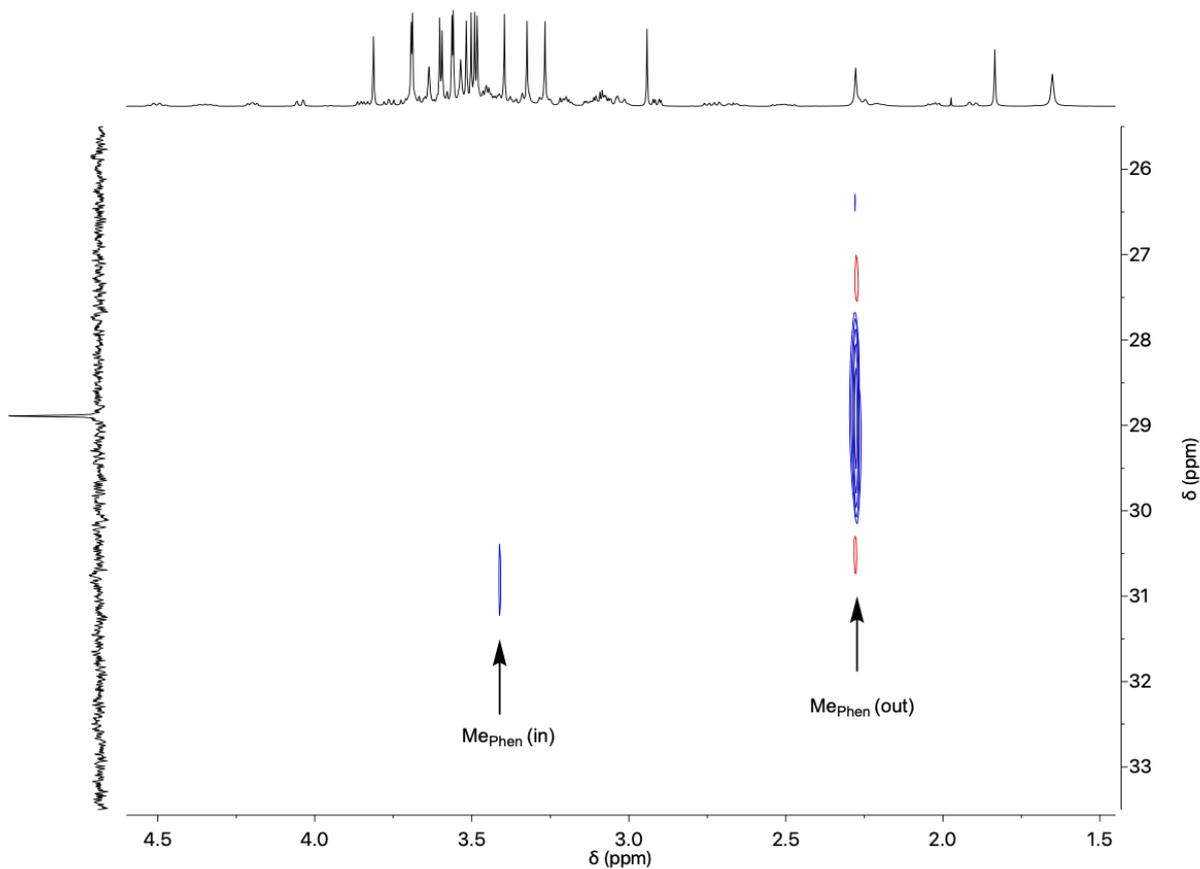


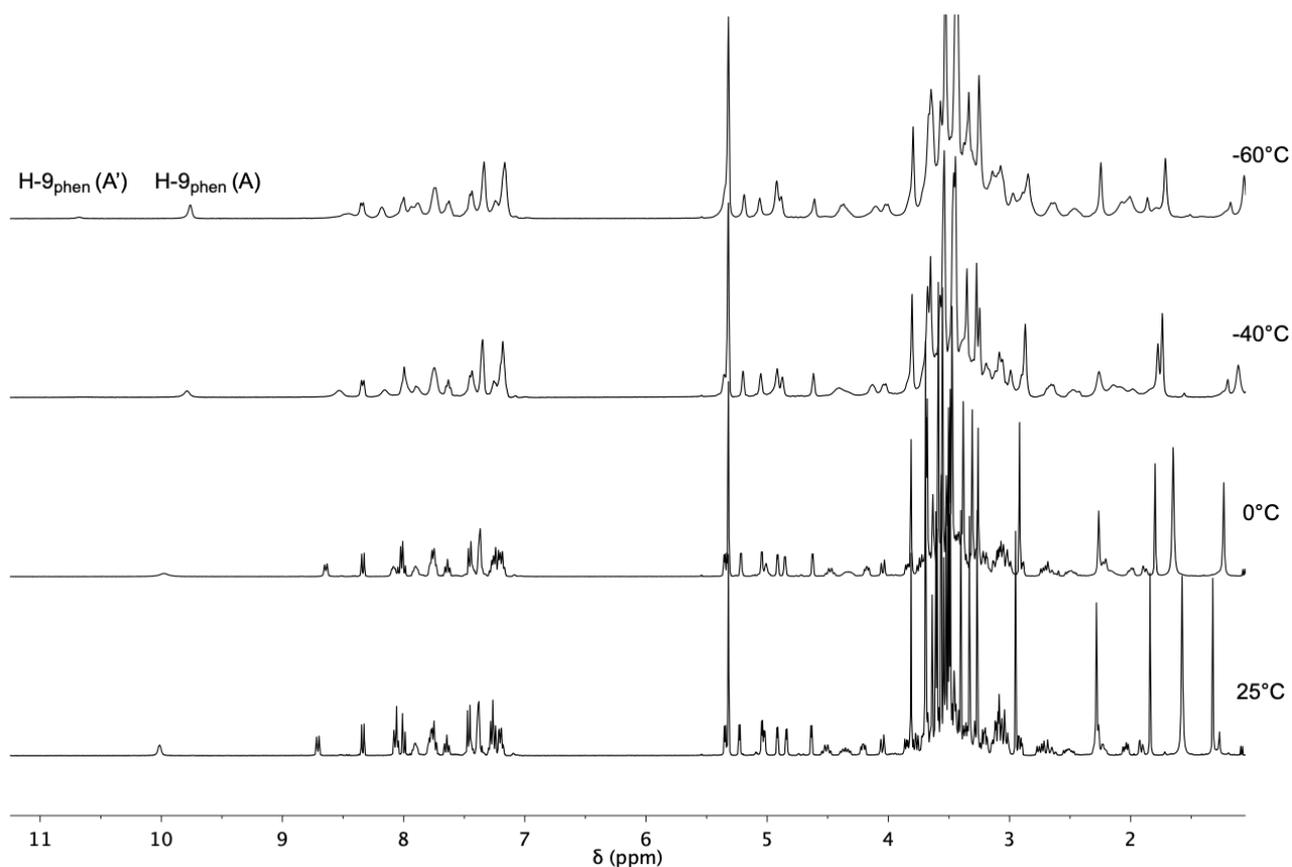
Schéma 5. Préparation du complexe  $[\text{Cu}(\beta\text{-DEXPHOS})(\text{mmp})]$ .

En réalité, les deux isomères **6a** et **6b** s'apparentent à des composés spiro chiraux.<sup>13,14</sup> L'isomère **6a** a été clairement identifié par une étude RMN 2D ROESY. En effet, on distingue sur le spectre ROESY du complexe **6a** une tâche de corrélation intense due à la proximité spatiale entre le groupement 2-méthyle de la phénanthroline et des protons aromatiques du ligand diphosphine. Lorsqu'il se trouve dans la cavité comme dans l'isomère minoritaire **6b**, le même groupement méthyle n'est pas à l'origine de tâches de corrélation ROESY, mais est fortement déblindé par rapport à un méthyle localisé à l'intérieur de la cavité CD ( $\Delta\delta = 1,1$  ppm) comme l'a montré le spectre RMN HSQC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ .



**Fig 13.** Partie du spectre RMN HSQC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) du composé **6**.

La présence d'un méthyle à proximité des phényles du ligand PP impacte fortement l'oscillation du ligand phen autour de l'axe passant par le métal et perpendiculaire à l'entité P-Ar-P car la proportion des deux conformères n'est plus la même que dans le cas de la phénanthroline non substituée, l'un d'entre eux étant fortement favorisé. En effet, le rapport A/A' est de 6/4 pour le complexe phen **4** et de 9/1 pour le complexe mmp **6a** (isomère majoritaire).



**Fig 14.** Spectres RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) du composé **6** mesurés à différentes températures.

Il est à noter que la présence de substituants plus volumineux qu'un méthyle comme un phényle en position 2 de la 1,10-phénanthroline déstabilise le complexe hétéroleptique et comme dans le cas de la dmp, la formation d'un mélange de complexes hétéroleptiques et homoleptiques a été observé.

#### IV. 2. 2. Spectroscopie d'UV-visible du complexe de cuivre(I)

Les spectres UV-Vis des complexes **3**, **5** et **6** comprennent des bandes caractéristiques des complexes de type  $[\text{Cu}(\text{PP})(\text{NN})]^+$  : une bande d'absorption intense dans l'UV correspondant à la bande centrée sur le ligand (LC), et une autre bande de plus faible intensité dans le visible correspondant à la bande de transfert de charge métal-ligand (MLCT). La longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption de la bande MLCT se situe à 429, 421 et 419 nm pour les complexes **3**, **5** et **6** respectivement. Par rapport aux complexes hétéroleptiques dérivés du ligand classique pdpb, cette bande est déplacée vers le rouge en raison du caractère plus électrodonneur du ligand DEXPHOS (de 422 nm à 429 nm pour **3** et de 414 nm à 421 nm pour **5**). Par contre, la bande LC n'est pratiquement pas affectée.<sup>15,16</sup> Les bandes d'absorption, tant au niveau des coefficients d'absorption molaires que des maxima d'absorption, dépendent fortement de la nature du ligand diimine. Celles associées aux complexes **3** et **5** sont similaires. Par contre, en raison de la présence du groupement donneur d'électrons méthyle en position 2 de la 1,10-phénanthroline, la bande LC du complexe **6** est fortement déplacée vers le rouge et les coefficients d'extinction molaire des deux bandes LC et MLCT diminuent.

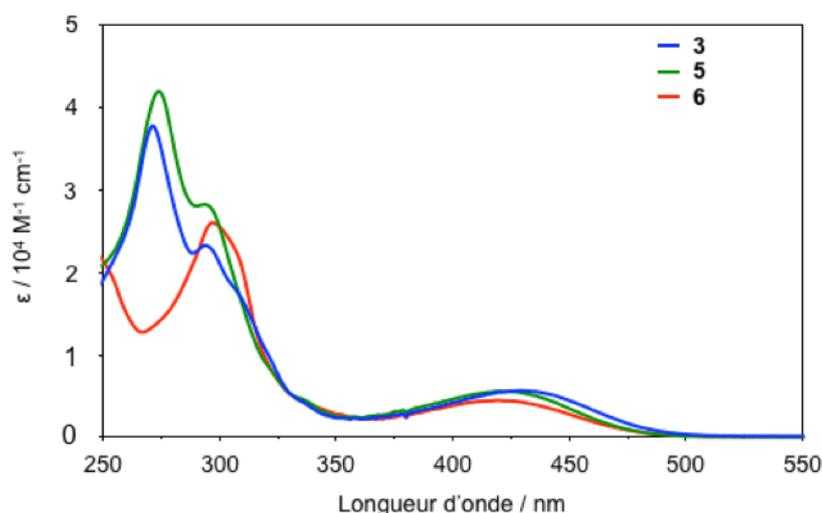


Fig 15. Spectres d'absorption UV/vis des composés **3**, **5**, **6** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

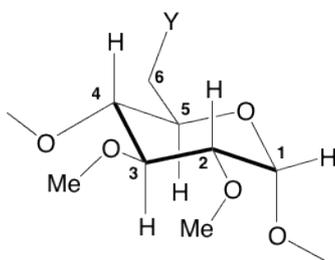
### IV. 3. Conclusion

Grâce à une approche fondée sur la contrainte topologique, des complexes de cuivre(I) tétraédriques comprenant une diphosphine greffée sur le plateforme β-CD et une diimine ont été synthétisés. La très grande préorganisation des atomes de phosphore dans le ligand diphosphine force le centre métallique et le ligand diimine à résider dans la cavité. En raison de contraintes, notamment stériques, tant au niveau des groupements phényle du fragment diphosphine que du pont glycosidique reliant les deux unités glucose A et B, un phénomène d'oscillation du ligand 1,10-phénanthroline à l'intérieur de la cavité CD a été mis en évidence. En utilisant un ligand diimine moins rigide de type 2,2'-bipyridine ou en introduisant un groupement méthyle en position 2 de la 1,10-phénanthroline, il est possible de favoriser l'un des deux conformères possibles. En raison de l'encapsulation du ligand azoté dans la cavité CD, il est raisonnable de penser qu'un aplatissement de la sphère de coordination à l'état excité est très défavorable, ce qui devrait limiter la désactivation non radiative et donc contribuer à améliorer les propriétés luminescentes de ce type de complexes.

Les propriétés photophysiques et photochimiques des complexes de cuivre(I) **3**, **5** et **6** feront bientôt l'objet d'une étude complète au sein du laboratoire du Professeur Nicola Armaroli (Bologne, Italie).

#### IV. 4. Partie expérimentale

All manipulations were performed in Schlenk-type flasks under dry nitrogen. Solvents were dried by conventional methods and distilled immediately prior to use. Deuterated solvents were passed down a 5 cm-thick alumina column and stored under nitrogen over molecular sieves (4 Å). Routine <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} spectra were recorded on FT Bruker AVANCE 300, AVANCE 400 and AVANCE 500. <sup>1</sup>H NMR spectral data were referenced to residual protiated solvents ( $\delta = 5.32$  ppm for CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} chemical shifts are reported relative to deuterated solvents ( $\delta = 53.84$  ppm for CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) and the <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR data are given relative to external H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Mass spectra were recorded either on a Maldi TOF spectrometer (MALDI-TOF) using  $\alpha$ -cyano-4-hydroxycinnamic acid as matrix, or on a Bruker MicroTOF spectrometer (ESI-TOF) using CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CN or CH<sub>3</sub>OH as the solvent. Elemental analyses were performed by the Service de Microanalyse, Institut de Chimie, Strasbourg. All commercial reagents were used as supplied. A,B-dimesylates **1** and [Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>]BF<sub>4</sub> were prepared according to literature procedures.<sup>17,18</sup> In this chapter, the cyclodextrins are depicted as seen from the secondary face, the glucose units being ranged counterclockwise in the following order: A, B, C, D, E, F, G. The numbering of the atoms within a glucose unit is as follows:



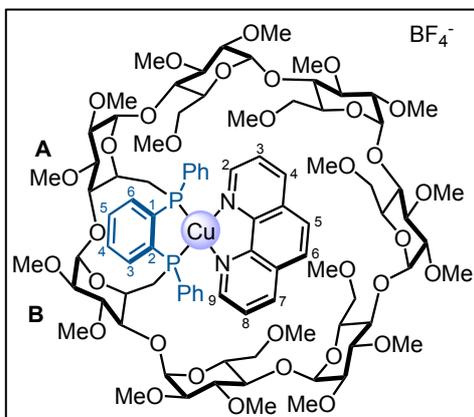


(s, 3H, CH<sub>3</sub>O-6), 3.32 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-6), 3.35 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-6), 3.41 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-2), 3.43 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-2), 3.47 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-2), 3.49 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-2), 3.49 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-2), 3.50 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-2), 3.52 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-2), 3.54 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-3), 3.59 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-3), 3.61 (s, 6H, CH<sub>3</sub>O-3), 3.62 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-3), 3.63 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-3), 3.66 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O-3), 3.04-3.96 (37H, H-2, H-3, H-4, H-5<sup>C,D,E,F,G</sup>, H-6<sup>C,D,E,F,G</sup>, H-6b<sup>A</sup>), 4.40 (m, 1H, H-5<sup>A</sup>), 4.41 (m, 1H, H-5<sup>B</sup>), 4.85 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2,H-1</sub> = 3.6 Hz, 1H, H-1<sup>B</sup>), 4.97 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2,H-1</sub> = 3.3 Hz, 1H, H-1), 5.00 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2,H-1</sub> = 3.4 Hz, 1H, H-1<sup>A</sup>), 5.06 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2,H-1</sub> = 3.5 Hz, 1H, H-1), 5.19 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2,H-1</sub> = 3.7 Hz, 1H, H-1), 5.21 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2,H-1</sub> = 3.8 Hz, 1H, H-1), 5.28 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2,H-1</sub> = 4.0 Hz, 1H, H-1), 6.62 (m, 1H, H-3<sub>arom</sub>), 7.05 (m, 1H, H-4<sub>arom</sub>), 7.17 (m, 1H, H-5<sub>arom</sub>), 7.21-7.41 (6H, H<sub>orthoPh</sub>, H<sub>metaPh</sub>, H<sub>paraPh</sub>), 7.43 (m, 2H, H<sub>metaPh</sub>), 7.49 (m, 1H, H-6<sub>arom</sub>), 7.62 (m, 2H, H<sub>orthoPh</sub>) ppm; <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (126 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C): δ(assignment by HSQC) = 31.19 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 16.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>P,C</sub> = 4.9 Hz, C-6<sup>B</sup>), 32.81 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 13.8 Hz, C-6<sup>A</sup>), 57.76, 57.90, 58.22, 58.53, 58.75, 59.09, 59.11, 59.13, 59.14, 59.20, 59.53 (d) and 59.76 (CH<sub>3</sub>O-2 and CH<sub>3</sub>O-6), 60.89, 61.41, 61.57, 61.68, 61.76, 61.87 and 62.10 (CH<sub>3</sub>O-3), 70.69, 71.07, 71.37, 71.64 and 71.73 (C-5<sup>C,D,E,F,G</sup>), 71.16, 71.59, 71.62, 71.75 and 71.80 (C-6<sup>C,D,E,F,G</sup>), 73.00 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 19.7 Hz, C-5<sup>B</sup>), 73.18 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 14.2 Hz, C-5<sup>A</sup>), 82.46 (d, <sup>4</sup>J<sub>P,C</sub> = 1.5 Hz, C-3<sup>A</sup>), 82.93 (d, <sup>4</sup>J<sub>P,C</sub> = 3.5 Hz, C-3<sup>B</sup>), 76.53, 79.08, 80.03, 80.47, 80.98, 81.47, 81.49, 81.97, 81.99, 82.02, 82.04, 82.17, 82.18, 82.45, 82.46, 82.48, 82.60, 83.00 and 83.13 (C-2, C-3<sup>C,D,E,F,G</sup>, C-4<sup>C,D,E,F,G</sup>), 86.30 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 11.2 Hz, C-4<sup>B</sup>), 89.89 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 9.8 Hz, C-4<sup>A</sup>), 98.44, 98.46, 98.65, 98.81, 98.90, 99.55 and 100.07 (C-1), 127.75 (s, C<sub>paraPh</sub>), 128.36 (s, C-5<sub>arom</sub>), 128.57 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 5.4 Hz, C<sub>metaPh</sub>), 128.81 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 6.1 Hz, C<sub>metaPh</sub>), 128.96 (s, C<sub>paraPh</sub>), 129.09 (s, C-4<sub>arom</sub>), 130.62 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 8.8 Hz, C-3<sub>arom</sub>), 131.47 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 16.7 Hz, C<sub>orthoPh</sub>), 134.00 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 20.2 Hz, C<sub>orthoPh</sub>), 134.77 (dd, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 3.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>P,C</sub> = 3.3 Hz, C-6<sub>arom</sub>), 137.58 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 18.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>P,C</sub> = 15.7 Hz, C<sub>ipsoPh</sub>), 142.26 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 13.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>P,C</sub> = 4.3 Hz, C<sub>ipsoPh</sub>), 143.68 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 27.7 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 13.2 Hz, C-1<sub>arom</sub>), 151.24 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 34.1 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 13.7 Hz, C-2<sub>arom</sub>) ppm; <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (121.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C): δ = -24.6 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,P</sub> = 168 Hz, P<sub>2</sub>), -17.7 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,P</sub> = 168 Hz, P<sub>1</sub>) ppm; elemental analysis (%) calcd for C<sub>79</sub>H<sub>120</sub>O<sub>33</sub>P<sub>2</sub>·1/6CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: C 56.81, H 7.25, found: C 56.84, H 7.27; MS (ESI-TOF) for C<sub>79</sub>H<sub>120</sub>O<sub>33</sub>P<sub>2</sub>: *m/z* (%): 1697.73 (100) [*M* + O + Na]<sup>+</sup>, 1713.70 (54) [*M* + 2O + Na]<sup>+</sup>.

Full <sup>1</sup>H NMR assignment of all glucose units of compound **2** was achieved by combined COSY, ROESY, TOCSY and HSQC (δ values in ppm).

	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6a	H-6b
<b>Unit A</b>	5.00	3.10	3.54	3.20	4.40	2.33	3.23
<b>Unit B</b>	4.85	3.15	3.49	3.31	4.41	2.53	3.03
<b>Unit C</b>	5.21	3.20	3.50	3.62	3.83	3.20	3.58
<b>Unit D</b>	5.19	3.10	3.43	3.62	3.63	3.35	3.84
<b>Unit E</b>	5.06	3.09	3.44	3.65	3.60	3.41	3.84
<b>Unit F</b>	4.97	3.10	3.51	3.57	3.76	3.09	3.72
<b>Unit G</b>	5.28	3.06	3.43	3.48	3.67	3.40	3.92

<sup>A B</sup> <sup>A B</sup> <sup>A B C D E F G A B C D</sup>  
***P,P'*-{6,6-Dideoxy-6,6-[(1*R*,2*S*)-1,2-phenylenebis(phenylphosphino)]-2,2,2,2,2,2,2,3,3,3,3,3,3,3,6,6,6,6-nonadeca-O-methyl-β-cyclodextrin}-(1,10-Phenanthroline)-copper(I)**  
<sup>E F G C D E F G</sup>  
**tetrafluoroborate (3)**



Complex **3** was synthesized according to the procedure outlined above.

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C): δ (assignment by combined COSY, ROESY, TOCSY and HSQC) = 1.10 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 1.54 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 1.72-2.25 (4H, H-6<sup>C,G</sup>), 2.36 (m, 1H, H-5<sup>G</sup>), 2.63 (m, 1H, H-6a<sup>A</sup>), 2.64 (m, 1H, H-6a<sup>B</sup>), 2.66 (m, 1H, H-6a<sup>A</sup>), 2.91 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.22 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.32 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.43 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.49 (s, 6H, CH<sub>3</sub>O), 3.50 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.52 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.55 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.56 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.58 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.59 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.60 (s, 6H, CH<sub>3</sub>O), 3.68 (s, 6H, CH<sub>3</sub>O), 3.81 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 2.87-3.86 (30H, H-2, H-3, H-4, H-5<sup>C,D,F</sup>, H-6<sup>D,F</sup>, H-6a<sup>E</sup>, H-6b<sup>B</sup>), 4.03 (m, 1H, H-6b<sup>E</sup>), 4.22 (m, 1H, H-5<sup>E</sup>), 4.26 (m, 1H, H-5<sup>A</sup>), 4.51 (m, 1H, H-5<sup>B</sup>), 4.62 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2,H-1</sub> = 3.2 Hz, 1H, H-1), 4.91 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2,H-1</sub> = 3.8 Hz, 1H, H-1<sup>B</sup>), 5.03 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2,H-1</sub> = 3.1 Hz, 2H, H-1), 5.06 (br d, 1H, H-1), 5.22 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2,H-1</sub> = 3.7 Hz, 1H, H-1), 5.32 (br d, 1H, H-1<sup>A</sup>), 7.17-7.44 (9H, H<sub>orthoPh</sub>, H<sub>metaPh</sub>, H<sub>paraPh</sub>, H-3<sub>arom</sub>), 7.57 (m, 1H, H-4<sub>arom</sub>), 7.58 (m, 1H, H-3<sub>Phen</sub>), 7.65 (m, 1H, H-5<sub>arom</sub>), 7.67 (m, 2H, H<sub>orthoPh</sub>), 7.74 (m, 1H, H-6<sub>arom</sub>), 7.97 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-6,H-5</sub> = 8.9 Hz, 1H, H-5<sub>Phen</sub>), 8.03 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-7,H-8</sub> = 7.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-9,H-8</sub> = 4.9 Hz, 1H, H-8<sub>Phen</sub>), 8.10 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-5,H-6</sub> = 8.9 Hz, 1H, H-6<sub>Phen</sub>), 8.38 (br d, 1H, H-2<sub>Phen</sub>), 8.40 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-3,H-4</sub> = 8.1 Hz, 1H, H-4<sub>Phen</sub>), 8.72 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-8,H-7</sub> = 8.0 Hz, 1H, H-7<sub>Phen</sub>), 9.97 (br d, 1H, H-9<sub>Phen</sub>) ppm;

<sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (126 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C): δ (assignment by HSQC) = 33.58 and 33.69 (br d, C-6<sup>A,B</sup>), 57.34, 57.41, 58.06, 58.24, 58.59, 58.63 [x2], 58.76, 59.09, 59.12, 59.47 and 59.54 (CH<sub>3</sub>O-2 and CH<sub>3</sub>O-6), 60.54, 60.73 [x2], 60.77, 61.25, 61.61 and 61.86 (CH<sub>3</sub>O-3), 69.96, 71.25, 71.51, 72.30 and 73.90 (C-5<sup>C,D,E,F,G</sup>), 70.39, 70.64, 71.65, 72.79 and 73.01 (C-6<sup>C,D,E,F,G</sup>), 72.08 (br d, C-5<sup>A</sup>), 75.16 (br d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 7.4 Hz, C-5<sup>B</sup>), 78.50, 80.04, 80.07, 80.26, 80.82, 81.10, 81.17, 81.79 [x2], 82.24, 82.43, 82.45 [x2], 82.55, 82.56, 82.58 [x2], 82.92 and 83.05 [x2] (C-2, C-3, C-4<sup>B,C,D,E,F,G</sup>), 88.62 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 11.6 Hz, C-4<sup>A</sup>), 98.38 [x2], 98.83, 99.11, 99.49, 100.12 and 101.81 (C-1), 125.02 (s, C-8<sub>Phen</sub>), 125.12 (s, C-3<sub>Phen</sub>), 127.12 (s, C-5<sub>Phen</sub>), 127.91 (s, C-6<sub>Phen</sub>), 129.14 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 8.2 Hz, C<sub>metaPh</sub>), 129.19 (s, C<sub>paraPh</sub>), 129.35 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 8.5 Hz, C<sub>metaPh</sub>), 129.70 (s, C<sub>quatPhen</sub>), 130.00 (s, C<sub>quatPhen</sub>), 130.07 (s, C<sub>paraPh</sub>), 130.86 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 12.3 Hz, C<sub>orthoPh</sub>), 131.83 (m, C-5<sub>arom</sub>), 132.09 (m, C-4<sub>arom</sub>), 132.12 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 13.4 Hz, C<sub>orthoPh</sub>), 132.66 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 8.5 Hz, C-3<sub>arom</sub>), 133.85 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 21.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>P,C</sub> = 15.7 Hz, C<sub>ipsoPh</sub>), 134.25

#### IV. Complexes hétéroleptiques [Cu(PP)(NN)]<sup>+</sup> avec une diphosphine confinante dérivée de β-cyclodextrine

(d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 7.7 Hz, C-6<sub>arom</sub>), 134.95 (br dd, C<sub>ipsoPh</sub>), 137.48 (s, C-4<sub>Phen</sub>), 137.63 (s, C-7<sub>Phen</sub>), 141.39 (br dd, C-1<sub>arom</sub>), 144.28 (s, C<sub>quatPhen</sub>), 145.37 (s, C<sub>quatPhen</sub>), 147.24 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 41.0 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 33.6 Hz, C-2<sub>arom</sub>), 149.54 (s, C-2<sub>Phen</sub>), 151.46 (s, C-9<sub>Phen</sub>) ppm;

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (202.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C): δ = -4.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub> = 181 Hz, P<sub>2</sub>), 2.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub> = 181 Hz, P<sub>1</sub>) ppm;

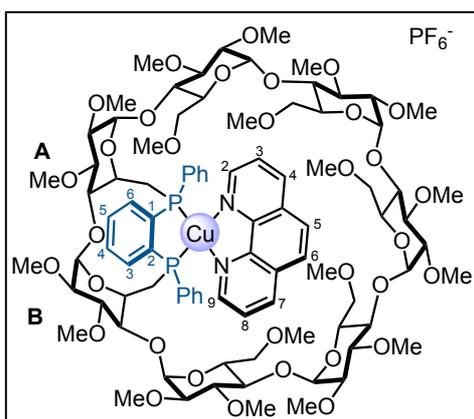
elemental analysis (%) calcd for C<sub>91</sub>H<sub>128</sub>O<sub>33</sub>P<sub>2</sub>N<sub>2</sub>CuBF<sub>4</sub>·1/3CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: C 54.34, H 6.43, N 1.39, found: C 54.36, H 6.57, N 1.38;

MS (ESI-TOF) for C<sub>91</sub>H<sub>128</sub>O<sub>33</sub>P<sub>2</sub>N<sub>2</sub>CuBF<sub>4</sub>: *m/z* (%): 1901.72 (100) [M - BF<sub>4</sub>]<sup>+</sup>.

Full <sup>1</sup>H NMR assignment of all glucose units of compound **3** was achieved by combined COSY, ROESY, TOCSY and HSQC (δ values in ppm).

	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6a	H-6b
<b>Unit A</b>	5.32	3.22	3.52	3.29	4.26	2.63	2.66
<b>Unit B</b>	4.91	3.50	3.78	3.49	4.51	2.64	3.63
<b>Unit C</b>	5.03	3.13	3.45	3.26	3.15	1.95	2.15
<b>Unit D</b>	5.06	3.08	3.42	3.52	3.16	3.27	3.61
<b>Unit E</b>	5.22	3.45	3.78	3.68	4.22	3.82	4.03
<b>Unit F</b>	5.03	3.11	3.44	3.44	3.42	2.96	3.13
<b>Unit G</b>	4.62	2.90	3.31	2.93	2.36	1.77	2.22

<sup>A B</sup> <sup>A B</sup> <sup>A B C D E F G A B C D</sup>  
*P,P'*-{<sup>6,6</sup>-Dideoxy-<sup>6,6</sup>-[(1*R*,2*S*)-1,2-phenylenebis(phenylphosphino)]-<sup>2,2,2,2,2,2,2,2,3,3,3,3</sup>,  
<sup>E F G C D E F G</sup>  
<sup>3,3,3,6,6,6,6,6</sup>-nonadeca-O-methyl-β-cyclodextrin}-(1,10-Phenanthroline)-copper(I)  
 hexafluorophosphate (**4**)



KPF<sub>6</sub> (46 mg, 0.25 mmol) was added to a solution of **3** (10 mg, 0.005 mmol) in a mixture of dichloromethane and water (10 mL, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O, 5:5, *v/v*). The reaction mixture was stirred at 25°C for 0.5 h. The organic solution was washed with water (2 x 5 mL) and subsequently dried (MgSO<sub>4</sub>) before being evaporated in vacuo. Recrystallization of the residue by slow diffusion of Et<sub>2</sub>O into a CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution of the crude product gave **4** (yield: 9.4 mg, 91%) as a yellow crystalline solid.

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C): δ (assignment by combined COSY, ROESY, TOCSY and HSQC) = 1.10 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 1.54 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 1.72-2.25 (4H, H-6<sup>C,G</sup>), 2.36 (m, 1H, H-5<sup>G</sup>), 2.63 (m, 1H, H-6a<sup>A</sup>), 2.64 (m, 1H, H-6a<sup>B</sup>), 2.66 (m, 1H, H-6a<sup>A</sup>), 2.91 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.22 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.32 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.43 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.49 (s, 6H, CH<sub>3</sub>O), 3.50 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.52 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.55 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.56 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.58 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.59 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.60 (s, 6H, CH<sub>3</sub>O), 3.68 (s, 6H, CH<sub>3</sub>O), 3.81 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 2.87-3.86 (30H, H-2, H-3, H-4, H-5<sup>C,D,F</sup>, H-6<sup>D,F</sup>, H-6a<sup>E</sup>, H-6b<sup>B</sup>), 4.03 (m, 1H, H-6b<sup>E</sup>), 4.22 (m, 1H, H-5<sup>E</sup>), 4.26 (m, 1H, H-5<sup>A</sup>), 4.51 (m, 1H, H-5<sup>B</sup>), 4.62 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2,H-1</sub> = 3.2 Hz, 1H, H-1), 4.91 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2,H-1</sub> = 3.8 Hz, 1H, H-1<sup>B</sup>), 5.03 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2,H-1</sub> = 3.1 Hz, 2H, H-1), 5.06 (br d, 1H, H-1), 5.22 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2,H-1</sub> = 3.7 Hz, 1H, H-1), 5.32 (br d, 1H, H-1<sup>A</sup>), 7.17-7.44 (9H, H<sub>orthoPh</sub>, H<sub>metaPh</sub>, H<sub>paraPh</sub>, H-3<sub>arom</sub>), 7.57 (m, 1H, H-4<sub>arom</sub>), 7.58 (m, 1H, H-3<sub>Phen</sub>), 7.65 (m, 1H, H-5<sub>arom</sub>), 7.67 (m, 2H, H<sub>orthoPh</sub>), 7.74 (m, 1H, H-6<sub>arom</sub>), 7.97 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-6,H-5</sub> = 8.9 Hz, 1H, H-5<sub>Phen</sub>), 8.03 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-7,H-8</sub> = 7.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H-9,H-8</sub> = 4.9 Hz, 1H, H-8<sub>Phen</sub>), 8.10 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-5,H-6</sub> = 8.9 Hz, 1H, H-6<sub>Phen</sub>), 8.38 (br d, 1H, H-2<sub>Phen</sub>), 8.40 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-3,H-4</sub> = 8.1 Hz, 1H, H-4<sub>Phen</sub>), 8.72 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-8,H-7</sub> = 8.0 Hz, 1H, H-7<sub>Phen</sub>), 9.97 (br d, 1H, H-9<sub>Phen</sub>) ppm;

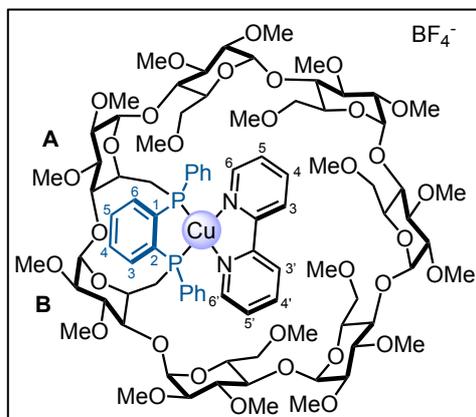
<sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (126 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C): δ (assignment by HSQC) = 33.58 and 33.69 (br d, C-6<sup>A,B</sup>), 57.34, 57.41, 58.06, 58.24, 58.59, 58.63 [x2], 58.76, 59.09, 59.12, 59.47 and 59.54 (CH<sub>3</sub>O-2 and CH<sub>3</sub>O-6), 60.54, 60.73 [x2], 60.77, 61.25, 61.61 and 61.86 (CH<sub>3</sub>O-3), 69.96, 71.25, 71.51, 72.30 and 73.90 (C-5<sup>C,D,E,F,G</sup>), 70.39, 70.64, 71.65, 72.79 and 73.01 (C-6<sup>C,D,E,F,G</sup>), 72.08 (br d, C-5<sup>A</sup>), 75.16 (br d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 7.4 Hz, C-5<sup>B</sup>), 78.50, 80.04, 80.07, 80.26, 80.82, 81.10, 81.17, 81.79 [x2], 82.24, 82.43, 82.45 [x2], 82.55, 82.56, 82.58 [x2], 82.92 and 83.05 [x2] (C-2, C-3, C-4<sup>B,C,D,E,F,G</sup>), 88.62 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 11.6 Hz, C-4<sup>A</sup>), 98.38 [x2], 98.83, 99.11, 99.49, 100.12 and 101.81 (C-1), 125.02 (s, C-8<sub>Phen</sub>), 125.12 (s, C-3<sub>Phen</sub>), 127.12 (s, C-5<sub>Phen</sub>), 127.91 (s, C-6<sub>Phen</sub>), 129.14 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 8.2 Hz, C<sub>metaPh</sub>), 129.19 (s, C<sub>paraPh</sub>), 129.35 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 8.5 Hz, C<sub>metaPh</sub>), 129.70 (s, C<sub>quatPhen</sub>), 130.00 (s, C<sub>quatPhen</sub>), 130.07 (s, C<sub>paraPh</sub>), 130.86 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 12.3 Hz, C<sub>orthoPh</sub>), 131.83 (m, C-5<sub>arom</sub>), 132.09 (m, C-4<sub>arom</sub>), 132.12 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 13.4 Hz, C<sub>orthoPh</sub>), 132.66 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 8.5 Hz, C-3<sub>arom</sub>), 133.85 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 21.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>P,C</sub> = 15.7 Hz, C<sub>ipsoPh</sub>), 134.25 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 7.7 Hz, C-6<sub>arom</sub>), 134.95 (br dd, C<sub>ipsoPh</sub>), 137.48 (s, C-4<sub>Phen</sub>), 137.63 (s, C-7<sub>Phen</sub>), 141.39 (br dd, C-1<sub>arom</sub>), 144.28 (s, C<sub>quatPhen</sub>), 145.37 (s, C<sub>quatPhen</sub>), 147.24 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 41.0 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 33.6 Hz, C-2<sub>arom</sub>), 149.54 (s, C-2<sub>Phen</sub>), 151.46 (s, C-9<sub>Phen</sub>) ppm;

<sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} NMR (202.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C): δ = -144.5 (sep, <sup>1</sup>J<sub>P,F</sub> = 710 Hz, PF<sub>6</sub>), -4.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub> = 186 Hz, P<sub>2</sub>), 2.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub> = 186 Hz, P<sub>1</sub>) ppm;

elemental analysis (%) calcd for C<sub>91</sub>H<sub>128</sub>O<sub>33</sub>P<sub>2</sub>N<sub>2</sub>CuPF<sub>6</sub>·4CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: C 47.78, H 5.74, N 1.17, found: C 47.44, H 6.07, N 1.20;

MS (ESI-TOF) for C<sub>91</sub>H<sub>128</sub>O<sub>33</sub>P<sub>2</sub>N<sub>2</sub>CuPF<sub>6</sub>: *m/z* (%): 1901.72 (100) [M - PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>.

***P,P'*-{6,6-Dideoxy-6,6-[(1*R*,2*S*)-1,2-phenylenebis(phenylphosphino)]-2,2,2,2,2,2,2,3,3,3,3,3,3,3,6,6,6,6-nonadeca-O-methyl-β-cyclodextrin}-(2,2'-bipyridine)-copper(I) tetrafluoroborate (5)**



Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> (8.5 mg, 0.027 mmol) was added to a solution of **2** (45 mg, 0.027 mmol) in a mixture of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN (5 mL, 7:3, v/v) at room temperature. The resulting solution was stirred for 0.5 h whereupon 2,2'-bipyridine (4.2 mg, 0.027 mmol) was added. After 2 h, the solvents were removed *in vacuo* and recrystallization of the residue by slow diffusion of Et<sub>2</sub>O into a CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution of the crude product gave **5** (yield: 51 mg, 96%) as a yellow crystalline solid.

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C): δ (assignment by combined COSY, ROESY, TOCSY and HSQC) = 1.68 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 2.12 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 2.05 (m, 1H, H-6a<sup>G</sup>), 2.39-2.65 (6H, H-5<sup>G</sup>, H-6<sup>A,C</sup>, H-6a<sup>B</sup>), 2.78 (m, 1H, H-6b<sup>G</sup>), 3.00 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.30 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.37 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.45 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.48 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.50 (s, 6H, CH<sub>3</sub>O), 3.51 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.51 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.53 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.55 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.55 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.59 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.65 (s, 6H, CH<sub>3</sub>O), 3.71 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.77 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 2.91-3.87 (30H, H-2, H-3, H-4, H-5<sup>C,D,E</sup>, H-6<sup>D,E</sup>, H-6a<sup>F</sup>, H-6b<sup>B</sup>), 4.03 (m, 1H, H-5<sup>F</sup>), 4.21 (m, 1H, H-5<sup>A</sup>), 4.26 (m, 1H, H-6b<sup>F</sup>), 4.36 (m, 1H, H-5<sup>B</sup>), 4.75 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2,H-1</sub> = 3.4 Hz, 1H, H-1), 4.85 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2,H-1</sub> = 3.5 Hz, 1H, H-1<sup>B</sup>), 5.00 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2,H-1</sub> = 3.4 Hz, 1H, H-1), 5.07 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2,H-1</sub> = 3.5 Hz, 1H, H-1), 5.14 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2,H-1</sub> = 3.4 Hz, 1H, H-1), 5.16 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2,H-1</sub> = 3.7 Hz, 1H, H-1), 5.18 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2,H-1</sub> = 4.1 Hz, 1H, H-1<sup>A</sup>), 7.18-7.47 (10H, H<sub>orthoPh</sub>, H<sub>metaPh</sub>, H<sub>paraPh</sub>, H-3<sub>arom</sub>, H-5<sub>Bpy</sub>), 7.52 (m, 1H, H-4<sub>arom</sub>), 7.59 (m, 1H, H-5<sub>arom</sub>), 7.65 (m, 1H, H-6<sub>arom</sub>), 7.68 (m, 2H, H<sub>orthoPh</sub>), 7.80 (m, 1H, H-5'<sub>Bpy</sub>), 7.88 (m, 1H, H-4<sub>Bpy</sub>), 8.15 (m, 1H, H-4'<sub>Bpy</sub>), 8.19 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-5,H-6</sub> = 3.6 Hz, 1H, H-6<sub>Bpy</sub>), 8.31 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-4,H-3</sub> = 8.2 Hz, 1H, H-3<sub>Bpy</sub>), 8.41 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-4',H-3'</sub> = 8.1 Hz, 1H, H-3'<sub>Bpy</sub>), 9.47 (br d, 1H, H-6'<sub>Bpy</sub>) ppm;

<sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (126 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C): δ (assignment by HSQC) = 32.31 (br d, C-6<sup>B</sup>), 33.03 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 16.6 Hz, C-6<sup>A</sup>), 57.73, 58.00, 58.23, 58.40, 58.74, 58.83, 58.93, 59.03 [x2], 59.14, 59.80, 60.00 (CH<sub>3</sub>O-2 and CH<sub>3</sub>O-6), 60.57, 60.69, 60.86, 61.34, 61.42, 61.52 and 62.17 (CH<sub>3</sub>O-3), 70.17, 71.02, 71.56, 71.74 and 73.67 (C-5<sup>C,D,E,F,G</sup>), 70.75, 71.15, 71.21, 73.19 and 73.42 (C-6<sup>C,D,E,F,G</sup>), 72.35 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 15.8 Hz, C-5<sup>A</sup>), 74.88 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 10.5 Hz, C-5<sup>B</sup>), 77.12, 80.07, 80.26, 80.58, 81.04, 81.50 [x2], 81.64, 81.77 [x2], 82.03, 82.12, 82.28, 82.35, 82.51, 82.56, 82.64, 82.82 and 82.84 (C-2, C-3, C-4<sup>C,D,E,F,G</sup>), 87.06 (br d, C-4<sup>B</sup>), 88.48 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 11.8 Hz, C-4<sup>A</sup>),

IV. Complexes hétéroleptiques [Cu(PP)(NN)]<sup>+</sup> avec une diphosphine confinante dérivée de β-cyclodextrine

98.44, 98.77, 98.95, 99.18, 99.91, 100.19 and 101.57 (C-1), 122.14 (s, C-3<sub>Bpy</sub>), 122.74 (s, C-3'<sub>Bpy</sub>), 126.01 (s, C-5<sub>Bpy</sub>), 126.17 (s, C-5'<sub>Bpy</sub>), 129.14 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 7.9 Hz, C<sub>metaPh</sub>), 129.28 (s, C<sub>paraPh</sub>), 129.37 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 8.4 Hz, C<sub>metaPh</sub>), 130.23 (s, C<sub>paraPh</sub>), 130.92 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 11.9 Hz, C<sub>orthoPh</sub>), 131.70 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 2.4 Hz, C-5<sub>arom</sub>), 131.99 (br d, C-4<sub>arom</sub>), 132.31 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 13.9 Hz, C<sub>orthoPh</sub>), 132.41 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 9.7 Hz, C-3<sub>arom</sub>), 133.67 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 20.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 16.0 Hz, C<sub>ipsoPh</sub>), 134.09 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 7.5 Hz, C-6<sub>arom</sub>), 134.62 (br dd, C<sub>ipsoPh</sub>), 138.52 (s, C-4'<sub>Bpy</sub>), 138.61 (s, C-4<sub>Bpy</sub>), 141.30 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 37.2 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 28.3 Hz, C-1<sub>arom</sub>), 147.26 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 40.8 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 33.1 Hz, C-2<sub>arom</sub>), 149.53 (s, C-6<sub>Bpy</sub>), 150.78 (s, C-6'<sub>Bpy</sub>), 152.64 (s, C<sub>quatBpy</sub>), 154.00 (s, C<sub>quatBpy</sub>) ppm;

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (121.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C): δ = -5.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub> = 194 Hz, P<sub>2</sub>), 2.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub> = 194 Hz, P<sub>1</sub>) ppm;

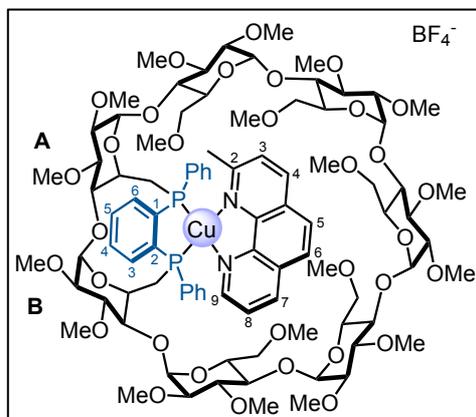
elemental analysis (%) calcd for C<sub>89</sub>H<sub>128</sub>O<sub>33</sub>P<sub>2</sub>N<sub>2</sub>CuBF<sub>4</sub>·1/2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: C 53.52, H 6.47, N 1.39, found: C 53.18, H 6.60, N 1.21;

MS (ESI-TOF) for C<sub>89</sub>H<sub>128</sub>O<sub>33</sub>P<sub>2</sub>N<sub>2</sub>CuBF<sub>4</sub>: *m/z* (%): 1877.72 (100) [M - BF<sub>4</sub>]<sup>+</sup>.

Full <sup>1</sup>H NMR assignment of all glucose units of compound **5** was achieved by combined COSY, ROESY, TOCSY and HSQC (δ values in ppm).

	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6a	H-6b
<b>Unit A</b>	5.18	3.22	3.49	3.28	4.21	2.57	2.60
<b>Unit B</b>	4.85	3.25	3.64	3.44	4.36	2.56	3.77
<b>Unit C</b>	5.07	3.20	3.41	3.38	3.19	2.43	2.49
<b>Unit D</b>	5.00	3.10	3.41	3.38	3.54	3.28	3.39
<b>Unit E</b>	5.16	3.11	3.32	3.59	3.16	3.36	3.84
<b>Unit F</b>	5.14	3.30	3.64	3.38	4.03	3.60	4.26
<b>Unit G</b>	4.75	2.98	3.25	2.96	2.46	2.05	2.78

$P,P'$ -{<sup>A B</sup>6,6-Dideoxy-6,6-[(1*R*,2*S*)-1,2-phenylenebis(phenylphosphino)]-2,2,2,2,2,2,2,3,3,3,3,  
<sup>E F G C D E F G</sup>3,3,3,6,6,6,6,6-nonadeca-O-méthyl- $\beta$ -cyclodextrin}-2-Méthyl-1,10-Phénanthroline)-copper(I)  
tetrafluoroborate (**6**)



Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> (13.3 mg, 0.042 mmol) was added to a solution of **2** (70 mg, 0.042 mmol) in a mixture of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN (5 mL, 7:3, v/v) at room temperature. The resulting solution was stirred for 0.5 h whereupon 2-methyl-1,10-phenanthroline (13.3 mg, 0.042 mmol) was added. After 2 h, the solvents were removed *in vacuo* and recrystallization of the residue by slow diffusion of Et<sub>2</sub>O into a CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution of the crude product gave **6** (yield: 78 mg, 92%) as a yellow crystalline solid.

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C):  $\delta$  (assignment by combined COSY, ROESY, TOCSY and HSQC) = 1.31 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 1.84 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 1.89-2.32 (5H, H-6<sup>C,G</sup>, H-5<sup>G</sup>), 2.28 (s, Me<sub>Phen</sub>), 2.51 (m, 1H, H-6a<sup>A</sup>), 2.67 (m, 1H, H-6a<sup>B</sup>), 2.73 (m, 1H, H-6b<sup>A</sup>), 2.95 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.27 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.33 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.48 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.49 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.50 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.52 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.54 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.56 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.56 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.60 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.61 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.64 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.69 (s, 6H, CH<sub>3</sub>O), 3.81 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O), 2.89-3.88 (30H, H-2, H-3, H-4, H-5<sup>C,D,F</sup>, H-6<sup>D,F</sup>, H-6a<sup>E</sup>, H-6b<sup>B</sup>), 4.05 (m, 1H, H-6b<sup>E</sup>), 4.20 (m, 1H, H-5<sup>E</sup>), 4.35 (m, 1H, H-5<sup>A</sup>), 4.50 (m, 1H, H-5<sup>B</sup>), 4.63 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2,H-1</sub> = 3.2 Hz, 1H, H-1), 4.84 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2,H-1</sub> = 3.5 Hz, 1H, H-1<sup>B</sup>), 4.92 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2,H-1</sub> = 3.2 Hz, 1H, H-1), 5.02 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2,H-1</sub> = 3.3 Hz, 1H, H-1), 5.04 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2,H-1</sub> = 3.4 Hz, 1H, H-1), 5.23 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2,H-1</sub> = 3.7 Hz, 1H, H-1), 5.35 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-2,H-1</sub> = 4.0 Hz, 1H, H-1<sup>A</sup>), 7.16-7.50 (10H, H<sub>orthoPh</sub>, H<sub>metaPh</sub>, H<sub>paraPh</sub>, H-3<sub>arom</sub>, H-3<sub>Phen</sub>), 7.64 (m, 1H, H-4<sub>arom</sub>), 7.75 (m, 1H, H-5<sub>arom</sub>), 7.77 (m, 2H, H<sub>orthoPh</sub>), 7.91 (m, 1H, H-6<sub>arom</sub>), 8.00 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-6,H-5</sub> = 8.7 Hz, 1H, H-5<sub>Phen</sub>), 8.06 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-5,H-6</sub> = 8.7 Hz, 1H, H-6<sub>Phen</sub>), 8.07 (m, 1H, H-8<sub>Phen</sub>), 8.34 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-3,H-4</sub> = 8.2 Hz, 1H, H-4<sub>Phen</sub>), 8.70 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-8,H-7</sub> = 7.9 Hz, 1H, H-7<sub>Phen</sub>), 10.01 (br d, 1H, H-9<sub>Phen</sub>) ppm;

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (126 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C):  $\delta$  (assignment by HSQC) = 28.88 (s, Me<sub>Phen</sub>), 35.23 and 35.34 (br d, C-6<sup>A,B</sup>), 57.39, 57.72, 58.12, 58.26, 58.60, 58.67, 58.89, 59.10 [x2], 59.43, 59.50 and 61.32 (CH<sub>3</sub>O-2 and CH<sub>3</sub>O-6), 60.50, 60.86, 60.92, 60.95, 61.27, 61.59 and 62.17 (CH<sub>3</sub>O-3), 69.88, 71.35, 71.56, 72.16 and 73.65 (C-5<sup>C,D,E,F,G</sup>), 70.82, 70.86, 71.65, 72.10 and 72.96 (C-6<sup>C,D,E,F,G</sup>), 71.67 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 15.5 Hz, C-5<sup>A</sup>), 74.60 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 8.6 Hz, C-5<sup>B</sup>), 78.28, 80.50 [x2], 80.58, 80.72, 81.16, 81.27, 81.51, 81.73, 82.16, 82.22, 82.30, 82.51 [x2],

IV. Complexes hétéroleptiques [Cu(PP)(NN)]<sup>+</sup> avec une diphosphine confinante dérivée de β-cyclodextrine

82.61 [x2], 82.79, 82.80 and 83.05 (C-2, C-3, C-4<sup>C,D,E,F,G</sup>), 86.45 (br d, C-4<sup>B</sup>), 88.54 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 11.6 Hz, C-4<sup>A</sup>), 98.16, 98.47, 99.12, 99.35, 99.67, 100.19 and 101.66 (C-1), 124.73 (s, C-8<sub>Phen</sub>), 125.71 (s, C-3<sub>Phen</sub>), 126.77 (s, C-6<sub>Phen</sub>), 127.40 (s, C-5<sub>Phen</sub>), 127.88 (s, C<sub>quatPhen</sub>), 128.95 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 8.3 Hz, C<sub>metaPh</sub>), 129.13 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 8.2 Hz, C<sub>metaPh</sub>), 129.51 (s, C<sub>paraPh</sub>), 130.02 (s, C<sub>paraPh</sub>), 130.12 (s, C<sub>quatPhen</sub>), 131.38 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 12.4 Hz, C<sub>orthoPh</sub>), 131.63 (m, C-5<sub>arom</sub>), 132.27 (m, C-4<sub>arom</sub>), 132.66 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 13.1 Hz, C<sub>orthoPh</sub>), 133.22 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 9.2 Hz, C-3<sub>arom</sub>), 134.22 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 19.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 15.6 Hz, C<sub>ipsoPh</sub>), 134.82 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 7.6 Hz, C-6<sub>arom</sub>), 135.49 (br dd, C<sub>ipsoPh</sub>), 137.66 (s, C-7<sub>Phen</sub>), 137.90 (s, C-4<sub>Phen</sub>), 138.95 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 36.3 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 27.0 Hz, C-1<sub>arom</sub>), 143.89 (s, C<sub>quatPhen</sub>), 145.48 (s, C<sub>quatPhen</sub>), 146.99 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 39.3 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 32.8 Hz, C-2<sub>arom</sub>), 151.17 (s, C-9<sub>Phen</sub>), 159.62 (s, C-2<sub>Phen</sub>) ppm;  
<sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} NMR (202.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C): δ = -8.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub> = 196 Hz, P<sub>2</sub>), 1.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub> = 196 Hz, P<sub>1</sub>) ppm;  
 elemental analysis (%) calcd for C<sub>92</sub>H<sub>130</sub>O<sub>33</sub>P<sub>2</sub>N<sub>2</sub>CuBF<sub>4</sub>·1/3CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: C 54.56, H 6.48, N 1.38, found: C 54.50, H 6.61, N 1.35;

MS (ESI-TOF) for C<sub>91</sub>H<sub>128</sub>O<sub>33</sub>P<sub>2</sub>N<sub>2</sub>CuBF<sub>4</sub>: *m/z* (%): 1915.73 (100) [M - BF<sub>4</sub>]<sup>+</sup>.

Full <sup>1</sup>H NMR assignment of all glucose units of compound **6** was achieved by combined COSY, ROESY, TOCSY and HSQC (δ values in ppm).

	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6a	H-6b
<b>Unit A</b>	5.35	3.21	3.51	3.27	4.35	2.51	2.73
<b>Unit B</b>	4.84	3.31	3.70	3.38	4.50	2.67	3.50
<b>Unit C</b>	4.92	3.08	3.41	3.21	3.02	2.21	2.27
<b>Unit D</b>	5.02	3.10	3.47	3.56	3.27	3.33	3.69
<b>Unit E</b>	5.23	3.42	3.76	3.66	4.20	3.85	4.05
<b>Unit F</b>	5.04	3.13	3.44	3.46	3.44	3.03	3.09
<b>Unit G</b>	4.63	2.91	3.34	3.06	2.27	1.90	2.03

### **X-Ray crystal structures**

4. Crystals suitable for X-ray crystal-structure analysis of **4** were obtained by slow diffusion of pentane into a dichloromethane solution of the compound. Data were collected at 173(2) K on a Bruker APEX-II Duo KappaCCD diffractometer (Mo-K $\alpha$  radiation,  $\lambda = 0.71073$  Å). The structure was solved by direct methods (SHELXS-97) and refined against F<sup>2</sup> using the SHELXL-2013 software. The non-hydrogen atoms were refined anisotropically, using weighted full-matrix least-squares on F<sup>2</sup>. The H-atoms were included in calculated positions and treated as riding atoms using SHELXL default parameters. The crystallographic data are reported in table 1.

**Table 1.** Crystallographic and structure refinement data for **4**.

<b>Crystal Data</b>	
Crystal size	0.50 × 0.18 × 0.12 mm <sup>3</sup>
Empirical formula	C <sub>91</sub> H <sub>128</sub> O <sub>33</sub> P <sub>2</sub> N <sub>2</sub> CuPF <sub>6</sub> ·(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>
<i>M</i> <sub>r</sub>	2388.10
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>
Temperature	120(2) K
Unit cell parameters	
a	13.8620(16) Å
b	21.453(2) Å
c	20.274(2) Å
α	90°
β	93.062(3)°
γ	90°
V	6020.4(12) Å <sup>3</sup>
Z	2
D (calculated)	1.317 g/cm <sup>3</sup>
F (000)	2496
μ	0.479 mm <sup>-1</sup>
<b>Data Processing and Reduction</b>	
θ range for data collection	1.899 to 28.026°
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 18, -28 ≤ k ≤ 28, -26 ≤ l ≤ 26
Reflections collected	171650
Independent reflections	28921 [R(int) = 0.2371]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	28921 / 1 / 1353
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.006
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0807, wR2 = 0.1814
R indices (all data)	R1 = 0.1746, wR2 = 0.2320
Largest diff. peak and hole	1.088 and -0.641 eÅ <sup>-3</sup>

## IV. 5. Références

- 1 R. Deschenaux, M. M. Harding and T. Ruch, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1993, 1251–1258.
- 2 F. Sallas, J. Kovács, I. Pintér, L. Jicsinszky and A. Marsura, *Tetrahedron Lett.*, 1996, **37**, 4011–4014.
- 3 R. Heck, F. Dumarcay and A. Marsura, *Chem. – Eur. J.*, 2002, **8**, 2438–2445.
- 4 M. Chavarot and Z. Pikramenou, *Tetrahedron Lett.*, 1999, **40**, 6865–6868.
- 5 J. M. Haider and Z. Pikramenou, *Chem. Soc. Rev.*, 2005, **34**, 120–132.
- 6 D. Armspach, D. Matt and A. Harriman, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2000, **2000**, 1147–1150.
- 7 D. Armspach, D. Matt and N. Kyritsakas, *Polyhedron*, 2001, **20**, 663–668.
- 8 M. Jouffroy, D. Armspach and D. Matt, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 12942–12969.
- 9 H. Friebolin, *Basic one- and two-dimensional NMR spectroscopy*, WILEY-VCH, Weinheim, 4th completely rev. and updated ed., 2005.
- 10 K. Harata, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1988, 928–929.
- 11 D. Armspach, D. Matt, L. Poorters, R. Gramage-Doria, P. Jones and L. Toupet, *Polyhedron*, 2011, **30**, 573–578.
- 12 E. Engeldinger, D. Armspach, D. Matt, P. G. Jones and R. Welter, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 2593–2596.
- 13 A. von Zelewsky, *Stereochemistry of coordination compounds*, Wiley, Chichester, England ; New York, 1996.
- 14 V. Hebbe-Viton, V. Desvergnès, J. J. Jodry, C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage and J. Lacour, *Dalton Trans.*, 2006, 2058–2065.
- 15 R. D. Costa, D. Tordera, E. Ortí, H. J. Bolink, J. Schönle, S. Graber, C. E. Housecroft, E. C. Constable and J. A. Zampese, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 16108–16118.
- 16 X.-L. Li, Y.-B. Ai, B. Yang, J. Chen, M. Tan, X.-L. Xin and Y.-H. Shi, *Polyhedron*, 2012, **35**, 47–54.
- 17 D. Armspach, L. Poorters, D. Matt, B. Benmerad, F. Balegroune and L. Toupet, *Org. Biomol. Chem.*, 2005, **3**, 2588.
- 18 S. Knapp, A. F. Trope, M. S. Theodore, N. Hirata and J. J. Barchi, *J. Org. Chem.*, 1984, **49**, 608–614.

## **Chapitre V**

### **Conclusion générale et Perspectives**

Cette thèse a trait au contrôle de la première sphère de coordination d'un cation  $d^{10}$  ( $\text{Cu}^I$ ,  $\text{Ag}^I$  et  $\text{Au}^I$ ) au moyen de contraintes topologiques présentes dans un composé mécaniquement entrelacé de type rotaxane d'une part et de contraintes stériques résultant de l'encapsulation du métal dans une cavité moléculaire de type cyclodextrine d'autre part. La coordination du métal par un ligand macrocyclique tant diimine que diphosphine a notamment permis de stabiliser des espèces mononucléaires et hétéroleptiques présentant des premières sphères de coordination originales.

Le premier chapitre de ce mémoire donne un aperçu des complexes de cuivre(I) mononucléaires luminescents ayant fait l'objet d'études photophysiques et s'attache à décrire les différentes stratégies utilisées pour les synthétiser et les stabiliser, notamment celles impliquant des ligands macrocycliques. Les relations structure/activité relatives à leur luminescence y sont également explicitées afin de mettre en lumière les paramètres structurels impactant leurs propriétés photophysiques. L'accent est particulièrement mis sur les complexes hétéroleptiques tétraédriques combinant un ligand diimine et un ligand diphosphine car ce sont les systèmes les plus étudiés au regard de leurs propriétés photochimiques remarquables, ainsi que sur les complexes de cuivre(I) linéaires et trigonaux qui permettent d'éviter la distorsion de Jahn-Teller à l'état excité, à l'origine de la désexcitation non radiative des complexes.

La deuxième partie de ce mémoire porte sur la préparation de complexes trigonaux de cuivre(I) de type  $[\text{Cu}(\text{NN})\text{P}]^+$  potentiellement luminescents. Cette dernière a nécessité l'utilisation d'un macrocycle dérivé d'une 1,10-phénanthroline disubstituée en positions 2,9 (**M30**) et d'une monotriarylphosphine substituée en para. Lorsque des substituants encombrés sont présents en position 4 des groupements aryle de la triarylphosphine, un équilibre lent à l'échelle de temps de la RMN entre deux conformères dont l'un présente une structure de pseudo-rotaxane a été observé par RMN  $^1\text{H}$ . Afin d'augmenter la stabilité de cette famille de complexe de cuivre(I), un [2]rotaxane a été préparé par l'approche "threading" en utilisant la réaction "click" sur une triarylphosphine comportant des substituants éthynyle en para des phényles. La formation d'un [3]rotaxane a également été observée lors de cette synthèse.

La troisième partie de ce mémoire a trait à la préparation de complexes de cuivre(I) de type  $[\text{Cu}(\text{PP})\text{X}]$  ( $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  et  $\text{I}$ ) incorporant des diphosphines cavitaires dérivées d' $\alpha$ -CD. La découverte d'une nouvelle variante du réarrangement de Smiles a permis de mettre au point la synthèse des deux premières diphosphines métallo-confinantes cis-chélatantes à partir du même produit de départ, à savoir le 1-diphénylphosphino-2-phosphinobenzène. Ces diphosphines empêchent la formation de complexes dinucléaires non désirés par encapsulation du centre métallique et forme systématiquement des complexes mononucléaires avec l'ensemble des cations  $d^{10}$  ( $\text{Cu}^I$ ,  $\text{Ag}^I$  et  $\text{Au}^I$ ). Nous avons montré que le degré de confinement du métal et les propriétés électroniques des atomes de phosphore confinants avait un impact important sur la stabilité des complexes et leurs propriétés luminescentes.

La quatrième partie de ce mémoire porte sur la synthèse d'une diphosphine cis-chélatante métallo-confinante dérivée de  $\beta$ -CD et son incorporation dans des complexes tétraédriques de cuivre(I) de type  $[\text{Cu}(\text{PP})(\text{NN})]^+$ . Nous avons montré que la cavité  $\beta$ -CD est suffisamment grande pour héberger un ligand phénanthroline ou bipyridine ce qui empêche la formation de complexes homoleptiques de type  $[\text{Cu}(\text{PP})_2]^+$ . L'encapsulation partielle de la 1,10-phénanthroline dans la diphosphinocyclodextrine conduit à un équilibre entre deux conformères dans lesquelles la géométrie du métal n'est plus tout à fait tétraédrique comme l'a mis en évidence une étude RMN à température variable et la structure moléculaire du complexe. Une telle encapsulation du ligand diimine devrait limiter l'aplatissement de la sphère de coordination du métal à l'état excité.

Les différents travaux réalisés au cours de cette thèse ont montré que le contrôle de la première sphère de coordination du cuivre(I) par des ligands macrocycliques permettait d'accéder à des géométries et des modes de coordination inédits susceptibles d'améliorer les propriétés luminescentes des complexes de cuivre(I). Des études photophysiques approfondies devront permettre d'évaluer l'impact des contraintes macrocycliques tant sur la stabilité que sur la luminescence des complexes en matière de rendements quantiques et de longueurs d'onde d'émission.

A ce titre, des modifications supplémentaires de la structure des systèmes étudiés permettront sans doute d'exalter encore davantage les propriétés photophysiques des complexes de cuivre(I) synthétisés dans le cadre de cette thèse.

Pour ce qui est des systèmes topologiquement contraints, l'objectif sera de préparer des [2]rotaxanes incorporant des complexes tétraédriques hétéroleptiques de cuivre(I) à priori plus luminescents que les complexes trigonaux de cuivre(I) étudiés.

En ce qui concerne les systèmes cavitaires dérivés de CD, le pontage d'une  $\beta$ -CD, voire d'une  $\gamma$ -CD par un fragment POP, qui possède un angle de morsure plus grand que les ligands de type pdpb, est de nature à améliorer les propriétés photophysiques et électrochimiques des complexes de cuivre(I) et ce d'autant plus que des ligands diimine plus volumineux pourraient être hébergés dans la cavité.

# Synthèse et propriétés luminescentes de complexes de cuivre(I) stabilisés par des diphosphines ou des diimines macrocycliques

## Résumé

Ce mémoire de thèse a trait à la stabilisation de complexes de cuivre(I) de géométrie inédite par des ligands macrocycliques. Les macrocycles utilisés sont des polyéthers cycliques comportant une unité phénanthroline et des ligands diphosphine construits sur plateformes cyclodextrine (CD) méthylée. Un ligand diimine macrocyclique comprenant une unité 2,9-diaryl-1,10-phénanthroline a permis de préparer des complexes mononucléaires trigonaux de type  $[\text{Cu}(\text{NN})\text{P}]^+$  grâce à une approche combinant à la fois des contraintes stériques et topologiques. Afin d'augmenter la stabilité de cette famille de complexe, un [2]rotaxane a été synthétisé à l'aide d'une réaction "click" catalysée par le cuivre (CuAAC). Dans le cas des diphosphines cavitaires, nous avons mis au point la synthèse de deux diphosphines métallo-confinantes dérivées de l' $\alpha$ -CD ayant des propriétés électroniques différentes. De tels ligands permettent de confiner le centre métallique au cœur du macrocycle, ce qui se traduit par la formation exclusive de complexes mononucléaires de cuivre(I). La cavité de l' $\alpha$ -CD permet d'encapsuler des ligands exogènes de petite taille comme les halogénures et stabilise de ce fait les complexes  $[\text{Cu}(\text{PP})\text{X}]$ . Avec une cavité plus grande de type  $\beta$ -CD, il est possible d'encapsuler des diimines ce qui conduit à la formation de complexes hétéroleptiques tétraédriques de type  $[\text{Cu}(\text{PP})(\text{NN})]^+$ .

Mot clés: diphosphine • diimine • ligand confinant • cuivre(I) • luminescence • rotaxane • cyclodextrine

## Abstract

This thesis deals with the stabilization of copper(I) complexes displaying unusual geometries with macrocyclic ligands. The macrocycles that have been used are phenanthroline-containing cyclic polyethers and diphosphine ligands built on methylated cyclodextrin (CD) platforms. A diimine ligand comprising a 2,9-diaryl-1,10-phenanthroline unit was shown to promote the formation of trigonal mononuclear  $[\text{Cu}(\text{NN})\text{P}]^+$  complexes by combining both steric and topological constraints. In order to increase the stability of such complexes, a [2]rotaxane was synthesized using a copper-catalyzed click reaction (CuAAC). In the case of confining diphosphines, we have developed the synthesis of two metallo-confining diphosphines derived from  $\alpha$ -CD with different electronic properties. Such ligands are able to confine the metal center inside the molecular cavity, resulting in the exclusive formation of copper(I) mononuclear complexes. While the small  $\alpha$ -CD cavity is ideal for encapsulating halide anions and stabilize  $[\text{Cu}(\text{PP})\text{X}]$  complexes, the  $\beta$ -CD cavity that is part of a larger diphosphine ligand is capable of encapsulating a diimine ligand and promote the formation of tetrahedral  $[\text{Cu}(\text{PP})(\text{NN})]^+$  heteroleptic complexes.

Key words: diphosphine • diimine • confining ligand • copper(I) • luminescence • rotaxane • cyclodextrin