

# Dédoublément et détermination des excès énantiomériques des complexes de ruthénium<sup>II</sup> hexacoordinés $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{ppy}]^+$ et $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Quo}]^+$ (bpy = bipyridine, ppy = phénylpyridine, Quo = 8-quinolate) utilisés comme *templates* dans la construction de réseaux anioniques tridimensionnels

Muriel Brissard, Hani Amouri, Michel Gruselle\*, René Thouvenot

Laboratoire de chimie inorganique et matériaux moléculaires, université Pierre-et-Marie-Curie, unité CNRS 7071, case courrier 42, 4, place Jussieu, 75252 Paris cedex 05, France

Reçu le 18 juin 2001 ; accepté le 10 juillet 2001

**Abstract – Resolution and determination of the enantiomeric excesses of hexacoordinated complexes of Ru<sup>II</sup>:  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{ppy}]^+$  and  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Quo}]^+$  (bpy = bipyridine, ppy = phenylpyridine, Quo = 8-quinolate) used as cationic templates in the formation of three-dimensional anionic networks.** The bimetallic networks coordinated with oxalate bridges  $\{[\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^- \text{C}^+\}_n$  form an important family of molecular magnets. The role of the cation  $\text{C}^+$  is fundamental for the nature of the obtained network (bi- or tridimensional). Thus, tridimensional polymers can be obtained in optically active forms using monocationic resolved templates such as  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{ppy}]^+$  **1** and  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Quo}]^+$  **2**. These cations were synthesized and resolved. A <sup>1</sup>H NMR technique based on the formation of diastereomeric salts obtained with optically active anion  $[\Delta\text{Trisphat}]^-$  {Trisphat = tris(tetrachlorobenzenediolato)phosphate(V)} was used to measure the enantiomeric excesses. **To cite this article: M. Brissard et al., C. R. Chimie 5 (2002) 53–58 © 2002 Académie des sciences / Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS**

resolution / <sup>1</sup>H NMR / ruthenium / polymers

**Résumé –** Les réseaux bimétalliques coordonnés par des ponts oxalates  $\{[\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^- \text{C}^+\}_n$  constituent une famille importante d'aimants à base moléculaire. Le rôle du cation  $\text{C}^+$  est fondamental pour la nature bi- ou tridimensionnelle du réseau obtenu. Ainsi, des polymères tridimensionnels peuvent être obtenus sous forme optiquement active en utilisant des *templates* monocationiques dédoublés tels que  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{ppy}]^+$  **1** et  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Quo}]^+$  **2**, que nous nous sommes attachés à synthétiser et dédoubler. Nous avons utilisé pour la mesure des excès énantiomériques une technique de RMN <sup>1</sup>H basée sur la formation de sels diastéréomériques obtenus avec l'anion optiquement actif  $[\Delta\text{Trisphat}]^-$  {Trisphat = tris(tetrachlorobenzenediolato)phosphate(V)}. **Pour citer cet article : M. Brissard et al., C. R. Chimie 5 (2002) 53–58 © 2002 Académie des sciences / Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS**

résolution / RMN <sup>1</sup>H / ruthénium / polymères

\* Correspondance et tirés à part.

Adresse e-mail : gruselle@ccr.jussieu.fr (M. Gruselle).

## 1. Introduction

Les réseaux bimétalliques coordonnés par des ponts oxalates, de formule générale  $\{[M^II M^III(C_2O_4)_3]^- C^+ \}_n$  ( $ox = (C_2O_4)^{2-}$ ,  $C^+ = \text{monocation}$ ) constituent une famille importante d'aimants à base moléculaire [1–7]. Dans ces composés, le sous-réseau anionique  $[M^II M^III(C_2O_4)_3]^-$ , résultat d'un enchaînement d'espèces monomères  $[M(ox)_{3/2}]^{n-}$  de symétrie  $D_3$ , présente deux structures différentes selon les configurations relatives de ces sous-unités hexacoordinées ( $\Delta$  ou  $\Lambda$ ) : – bidimensionnelle et organisée en nid d'abeille si cet enchaînement est hétérochiral ( $\Delta$ - $\Lambda$ ) [6–7] (Fig. 1a) ; – tridimensionnelle et hélicoïdale s'il est homochiral ( $\Delta$ - $\Delta$  ou  $\Lambda$ - $\Lambda$ ) [1–5] (Fig. 1b).

L'orientation vers l'une ou l'autre de ces deux structures dépend de la nature du cation  $C^+$ , qui joue dans la synthèse de ces polymères un rôle fondamental de *template*. En effet, l'utilisation d'un monocation achiral ( $N(Bu)_4^+$ ...) aboutit à un réseau bidimensionnel, tandis que celle d'un cation de symétrie  $D_3$ , comme  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ , mène à la formation d'un composé tridimensionnel. En partant de réactifs racémiques, le polymère bidimensionnel est constitué d'une alternance de plans anioniques montrant des configurations opposées les unes aux autres : par exemple, à trois plans  $Mn_\Lambda$ - $Cr_\Delta$  succèdent trois plans  $Mn_\Delta$ - $Cr_\Lambda$ , rendant ainsi le polymère globalement racémique [6–7] (Fig. 2). En série tridimensionnelle, l'utilisation de réactifs non dédoublés aboutit également à la formation d'un produit racémique [1–5] (Fig. 2).

Nous avons montré récemment [8–10] que la synthèse de ces polymères sous forme optiquement active est possible à partir de  $[M^III(ox)_3]^{3-}$  ( $M^III = Cr^III$ ,  $Co^III$ ) dédoublé. Par exemple, pour la structure bidimensionnelle, tous les plans présenteront alors un enchaînement  $Mn_\Lambda$ - $Cr_\Delta$  si l'on part de  $[Cr_\Delta(ox)_3]^{3-}$ .

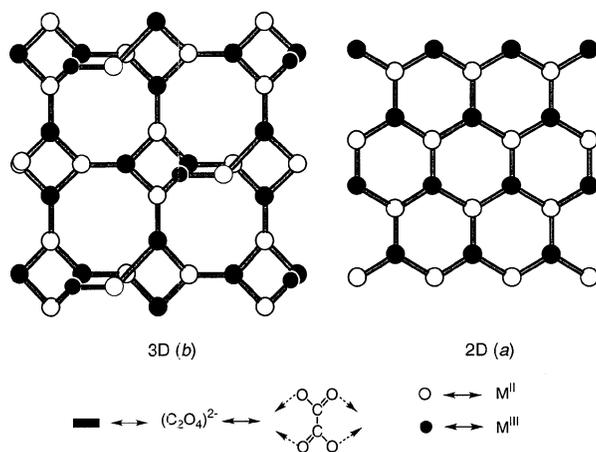


Fig. 1. Représentation schématique des polymères 2D (a) et 3D (b).

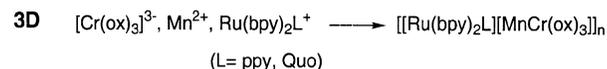
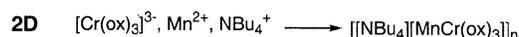


Fig. 2. Synthèse des polymères 2D et 3D.

Pour le réseau tridimensionnel, nous avons montré que chacun des énantiomères  $\Delta$  et  $\Lambda$  de la brique monomère  $[Cr(ox)_3]^{3-}$  est capable de produire un auto-assemblage conduisant à des polymères optiquement actifs où tous les métaux hexacoordinés possèdent alors la configuration de l'anion de départ [8–9].

Il est important de noter que la synthèse de ces composés est hautement diastéréosélective et qu'avec la seule configuration absolue de l'anion monomère dédoublé, on induit la configuration absolue des autres éléments chiraux (métaux hexacoordinés) dans le polymère final. Il reste cependant à prouver [8–9] que cette induction de chiralité peut s'effectuer également par le monocation sous forme optiquement active en utilisant une brique anionique  $[Cr(ox)_3]^{3-}$  racémique. Il faut pour cela synthétiser des monocations de type  $[Ru(bpy)_2L]^+$  (L = ppy, Quo) et les dédoubler en leurs énantiomères  $\Delta$  et  $\Lambda$ , ce qui n'avait jamais été réalisé auparavant.

Dans cette note, nous présenterons donc le dédoublement des espèces  $[Ru(bpy)_2ppy]^+$  **1** et  $[Ru(bpy)_2Quo]^+$  **2** en leurs énantiomères respectifs  $[\Delta Ru(bpy)_2ppy]^+$  (**1 $\Delta$** ),  $[\Lambda Ru(bpy)_2ppy]^+$  (**1 $\Lambda$** ) et  $[\Delta Ru(bpy)_2Quo]^+$  (**2 $\Delta$** ),  $[\Lambda Ru(bpy)_2Quo]^+$  (**2 $\Lambda$** ). Dans une deuxième partie, nous montrerons le dosage par RMN  $^1H$  grâce à l'utilisation de l'anion  $[\Delta Trisphat]$  {Trisphat = tris(tetrachlorobenzenediolato)phosphate(V)} [11–13] des excès énantiomériques de ces produits enrichis.

## 2. Résultat et discussion

### 2.1. Obtention des énantiomères des cations $[Ru(bpy)_2ppy]^+$ **1** et $[Ru(bpy)_2Quo]^+$ **2**

La séparation des énantiomères de  $[Ru(bpy)_2(Cl)_2]$  [14] est possible par chromatographie sur colonne chirale. Les complexes de type  $[Ru(bpy)_2L]PF_6$  (**1 $\Delta$** ), (**1 $\Lambda$** ), (**2 $\Delta$** ) et (**2 $\Lambda$** ) peuvent être ensuite obtenus [15] par remplacement des ligands chlores, avec rétention de configuration. Cette méthode, qui nécessite un lourd investissement en chromatographie liquide haute pression, n'étant pas très accessible, nous avons proposé une voie chimique mettant en jeu la formation des réseaux bimétalliques à ponts oxalates décrits précédemment.

La formation des polymères tridimensionnels [8–10] est, nous l'avons vu, hautement diastéréosélective.



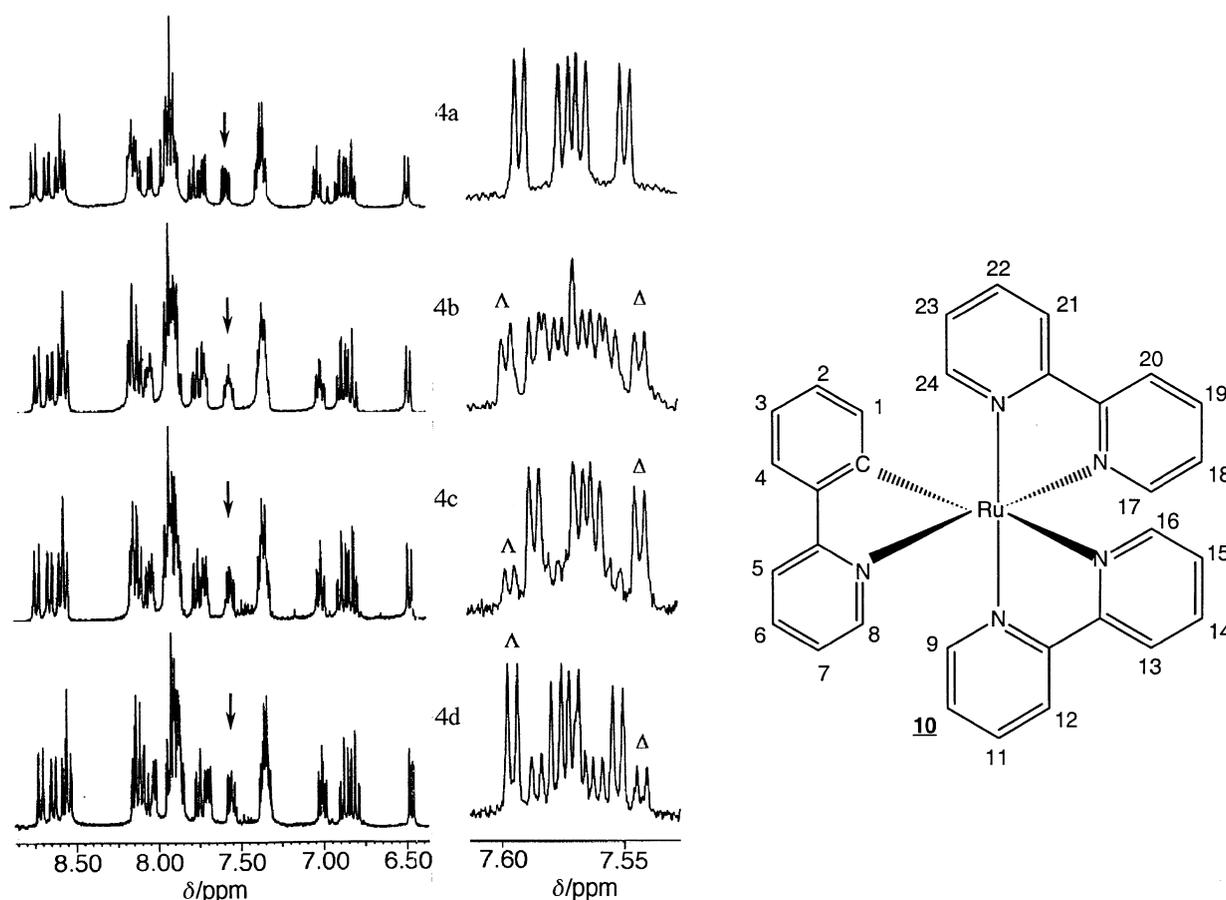


Fig. 4. Spectres RMN  $^1\text{H}$  de **1** en solution dans l'acétone  $d_6$  ( $c = 0,014 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ). **a**, **b**. Forme racémique, respectivement en l'absence et en présence de  $[\Delta\text{Trisphat}]^-$ . **c**, **d**. Formes enrichies **1 $\Delta$**  et **1 $\Lambda$**  en présence de  $[\Delta\text{Trisphat}]^-$ . À gauche, région des protons aromatiques et pyridiniques. À droite, agrandissement du signal du proton H-10 ; tous les agrandissements sont centrés sur le milieu du multiplet.

diastéréomériques et donc l'excès énantiomérique est ainsi respectivement de 44 et 50% dans (**1 $\Delta$** ) et (**1 $\Lambda$** ) ; il est de 20% dans (**2 $\Delta$** ) et (**2 $\Lambda$** ).

### 3. Conclusion

Nous avons présenté dans cet article une méthode originale de dédoublement des cations  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{ppy}]^+$  et  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Quo}]^+$  par formation diastéréosélective de polymères tridimensionnels du type  $\{[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L})][\text{MnCo}(\text{ox})_3]\}_n$ . Ces cations optiquement actifs pourront par la suite être utilisés comme *templates* dans la construction de réseaux optiquement actifs du même type, pour y induire les configurations absolues des cations  $\text{M}^{\text{II}}$  et  $\text{M}^{\text{III}}$  dans le sous-réseau anionique.  $\text{M}^{\text{II}}$  et  $\text{M}^{\text{III}}$  seront alors choisis pour générer dans ces structures des propriétés d'aimants moléculaires. Ces polymères alors pourront posséder des propriétés de dichroïsme naturel en même temps qu'un ordre magnétique à longue distance.

Nous avons également montré que l'anion chiral  $[\Delta\text{Trisphat}]^-$  permet la différenciation systématique en

RMN  $^1\text{H}$  des deux énantiomères des cations du type  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]^+$  et, ainsi, de déterminer la pureté énantiomérique des produits enrichis.

### 4. Section expérimentale

#### 4.1. Réactifs

Les composés suivants ont été préparés selon les procédés de la littérature :  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{ox})_3]\cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  [19], racémique  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{ppy}]\text{PF}_6$  [14,17], racémique  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Quo}]\text{PF}_6$  [14,20], [*l*-cinchonidinium]  $[\Delta\text{Trisphat}]$  [11,12],  $[\text{NBu}_4][\Delta\text{Trisphat}]$  [13]. La résolution des énantiomères  $\Delta$  et  $\Lambda$   $\text{K}_3[\text{Co}(\text{ox})_3]\cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  a été effectuée selon la procédure décrite dans la littérature [16]. Les autres réactifs ont été achetés et utilisés tels quels.

#### 4.2. Procédures générales

Les pouvoirs rotatoires des composés de départ ont été effectués en solution à 20 °C, dans un tube de 1 dm, en utilisant la raie D du sodium sur un polari

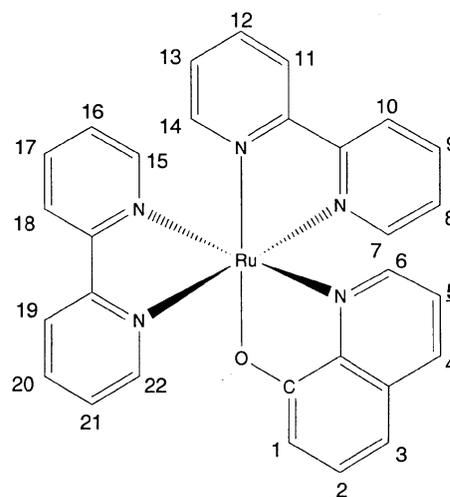
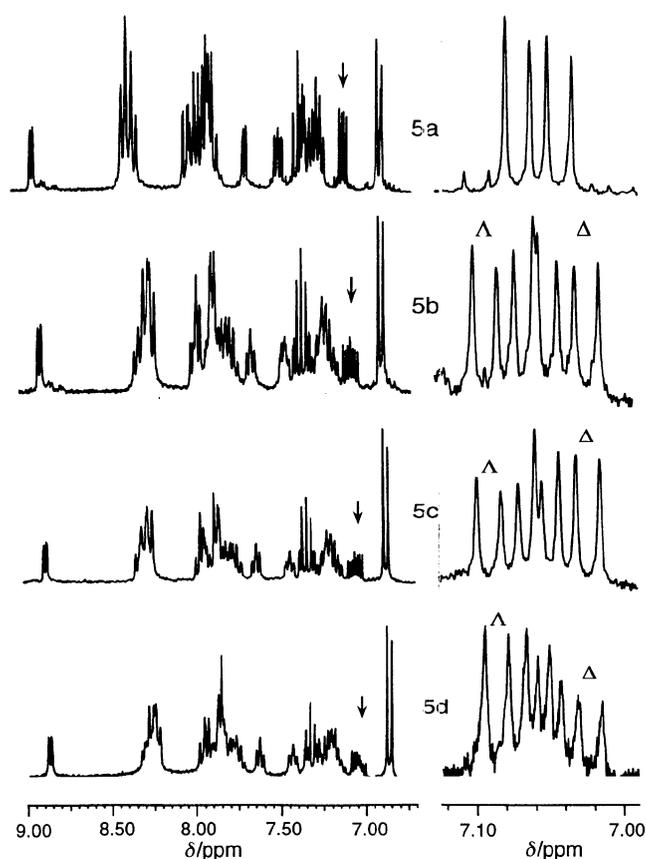


Fig. 5. Spectres RMN  $^1\text{H}$  de **2** en solution dans  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  ( $c = 0,014 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ). **a**, **b**. Forme racémique, respectivement en l'absence et en présence de  $[\Delta\text{Trisphat}]^-$ . **c**, **d**. Formes enrichies  $2\Delta$  et  $2\Lambda$  en présence de  $[\Delta\text{Trisphat}]^-$ . À gauche, région des protons aromatiques et pyridiniques. À droite, agrandissement du signal du proton H-5 ; tous les agrandissements sont centrés sur le milieu du multiplet.

mètre Ameria AA5. Les excès énantiomériques ont été calculés par comparaison des pouvoirs rotatoires maximum trouvés dans la littérature [11–15]. Les spectres de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz) ont été obtenus à 300 K dans des tubes de 5 mm de diamètre externe sur un spectromètre Bruker AC 300 équipé d'une sonde QNP (solutions d'acétone  $d_6$  pour (**1**) et de  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  pour (**2**)  $c = 0,014 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ). Les déplacements chimiques sont donnés d'après la convention IUPAC par rapport au tétraméthylsilane.

### 4.3. Préparation de (**1** $\Delta$ ), (**1** $\Lambda$ ), (**2** $\Delta$ ) et (**2** $\Lambda$ )

#### 4.3.1. Préparation de (**1** $\Delta$ ) et (**1** $\Lambda$ ) [10]

Dans un tube à hémolyse, une solution aqueuse (0,2 ml) de  $\text{K}_3[\Delta\text{Co}(\text{ox})_3]\cdot 3 \text{H}_2\text{O}$   $\{[\alpha]_{\text{D}} = -1 892$  ( $c = 0,02$  dans  $\text{H}_2\text{O}$ ) (rotation maximale d'après [16] :  $[\alpha]_{\text{D}} = -1 940\}$ ) (39,4 mg, 0,08 mmol) et de  $\text{MnCl}_2\cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  (15,7 mg = 0,08 mmol) est ajoutée rapidement à une solution (0,4 mL) de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{ppy}]\text{PF}_6$  (**1**) racémique (100,2 mg = 0,14 mmol) dans le DMSO. De l'acétone et de l'eau sont successivement ajoutés

pendant 5 min, en grattant continuellement les parois du tube avec un pipette Pasteur (les additions sont faites dans cet ordre : acétone– $\text{H}_2\text{O}$ –acétone– $\text{H}_2\text{O}$ –acétone) (1,2 ml à chaque fois). Le précipité est filtré, lavé à l'eau (5 ml) et à l'acétone jusqu'à ce que le filtrat devienne incolore, puis séché à l'air. On obtient ainsi le solide vert  $\{[\Delta\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{ppy})][\text{Mn}\Delta\text{Co}(\text{ox})_3]\}_n$  (68,6 mg = 0,072 4 mmol) (rendement : 91%). Le filtrat violet est concentré à l'évaporateur rotatif pour éliminer l'acétone et, après précipitation par addition d'éther (200 ml),  $[\Delta\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{ppy}]\text{PF}_6$  (**1** $\Delta$ ) enrichi (43,7 mg = 0,061 2 mmol) est filtré et séché à l'air. La même procédure a été employée pour l'autre énantiomère **1** $\Lambda$ , en utilisant le complexe  $\text{K}_3[\Delta\text{Co}(\text{ox})_3]\cdot 3 \text{H}_2\text{O}$   $\{[\alpha]_{\text{D}} = +1 667$  ( $c = 0,02$  dans  $\text{H}_2\text{O}$ ) (rotation maximale d'après [16] :  $[\alpha]_{\text{D}} = +1 928\}$ ).

$\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{N}_5\text{F}_6\text{PRu}$  RMN  $^1\text{H}$  (300,13 MHz,  $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$ , 300 K, TMS) :  $\delta = 6,48$  (d, 1H), 6,85 (m, 2H), 7,02 (t, 1H), 7,36 (m, 3H), 7,57 (t, 1H), 7,70 (d, 1H), 7,76 (t, 1H), 7,91 (m, 6H), 8,03 (d, 1H), 8,12 (m, 3H), 8,57 (pseudo-t, 2H), 8,65 (d, 1H), 8,73 (d, 1H).

### 4.3.2. Préparation de (2A) et (2A)

Dans un tube à hémolyse, une solution aqueuse (0,2 ml) de  $K_3[\Delta Co(ox)_3] \cdot 3 H_2O$   $\{[\alpha]_D = -1 892$  ( $c = 0,02$  dans  $H_2O$ ) (rotation maximale trouvée d'après [16] :  $[\alpha]_D = -1 940\}$  (39,4 mg, 0,08 mmol) et de  $MnCl_2 \cdot 4 H_2O$  (15,7 mg = 0,08 mmol) est ajoutée à une solution de  $[Ru(bpy)_2Quo]PF_6$  (**2**) racémique (100,2 mg = 0,14 mmol) ; après dissolution partielle de **2** dans 0,4 mL de DMSO, on complète la dissolution du complexe par un ajout d'acétone). Le mélange est agité pendant 45 min, puis on ajoute de l'éther (10 mL). Le précipité rouge-brun est filtré, lavé à l'acétone et à l'éther, puis séché à l'air. On obtient ainsi le solide rouge  $\{[\Delta Ru(bpy)_2(Quo)] [Mn\Delta Co(ox)_3]_n\}$  (63,5 mg = 0,067 9 mmol) (rendement : 84%). Le filtrat rouge est concentré à l'évaporateur rotatif pour éliminer l'acétone et l'éther puis, après précipitation par addition d'éther (200 ml),  $[\Delta Ru(bpy)_2Quo]PF_6$  (**2A**) enrichi (50,1 mg = 0,071 3 mmol) est filtré et séché à l'air. La même

procédure a été employée pour l'autre énantiomère **2A**, en utilisant le complexe  $K_3[\Delta Co(ox)_3] \cdot 3 H_2O$   $\{[\alpha]_D = +1 667$  ( $c = 0,02$  dans  $H_2O$ ) (rotation maximale trouvée d'après [16] :  $[\alpha]_D = +1 928\}$ ).

$C_{29}H_{22}N_5O_6PRu$  RMN  $^1H$  (300,13 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 300 K, TMS) :  $\delta = 6,88$  (d, 2H), 7,09 (q, 1H), 7,29 (m, 4H), 7,46 (t, 1H), 7,66 (d, 1H), 7,92 (m, 7H), 8,41 (m, 5H), 8,88 (d, 1H).

### 4.3.3. Préparation des sels de [ $\Delta$ Trisphat] (1A), (1A), (2A) et (2A)

Nous donnerons à titre d'exemple la préparation de [ $\Delta$ Trisphat] (1 $\Delta$ ) : 128 mg de (**1A**)  $PF_6^-$  sont dissous dans un minimum d'acétone avec 193 mg de [ $\Delta$ Trisphat]Cinconidium. La solution est agitée 30 min, puis, après évaporation du solvant, le résidu est chromatographié sur colonne d'alumine neutre (éluant : chlorure de méthylène). 0,156 g (76%) de [ $\Delta$ Trisphat] (1 $\Delta$ ) sont ainsi récupérés.

**Remerciements.** Nous remercions B. Malézieux, C. Train et R. Andrés pour leur aide et leurs conseils, ainsi que O. Convert pour les études RMN des complexes  $[Ru(bpy)_2L]PF_6$ . Nous remercions également le CNRS et l'université Pierre-et-Marie-Curie pour leur support financier. Ce travail représente une partie du travail de thèse de Muriel Brissard.

## Références

- [1] Decurtins S., Schmalte H.W., Pellaux R., Schneuwly P., Hauser A., *Inorg. Chem.* 35 (1996) 1451.
- [2] Decurtins S., Schmalte H.W., Pellaux R., Huber R., Fisher P., Ouladdiaf B., *Adv. Mater.* 8 (1996) 647.
- [3] Decurtins S., Schmalte H.W., Schneuwly P., Ensling J., Güttlich P., *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 9521.
- [4] Decurtins S., Schmalte H.W., Schneuwly P., Oswald H.R., *Inorg. Chem.* 32 (1993) 1888.
- [5] Sieber R., Decurtins S., Stoekli-Evans H., Wilson C., Yufit D., Howard J.A.K., Capelli S., Hauser A., *Chem. Eur. J.* 6 (2000) 361.
- [6] Decurtins S., Schmalte H.W., Oswald H.R., Linden A., Ensling J., Güttlich P., Hauser A., *Inorg. Chem. Acta* 216 (1994) 65.
- [7] Pellaux R., Schmalte H.W., Huber R., Fischer P., Hauss T., Ouladdiaf B., Decurtins S., *Am. Chem. Soc.* 36 (1997) 2301.
- [8] Andrés R., Gruselle M., Malézieux B., Verdaguer M., Vaissermann J., *Inorg. Chem.* 38 (1999) 4637.
- [9] Gruselle M., Andrés R., Malézieux B., Brissard M., Train C., Verdaguer M., The 14th International Symposium on Chirality, ISCD 12 Chirality, Chamonix, France (2000).
- [10] Brissard M., Gruselle M., Malézieux B., Thouvenot R., Guyard-Duhayon C., Convert O., *Eur. J. Inorg. Chem.* (2001) 1745.
- [11] Lacour J., Ginglinger C., Grivet C., Bernardinelli G., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 36 (1997) 608.
- [12] Lacour J., Ginglinger C., Grivet C., Bernardinelli G., *Angew. Chem.* 109 (1997) 660.
- [13] Ratni H., Jodry J.J., Lacour J., Kündig E.P., *Organometallics* 19 (2000) 3997.
- [14] Sullivan B.P., Salmon D.J., Mayer T.J., *Inorg. Chem.* 17 (1978) 3334.
- [15] Heseck D., Inoue Y., Everitt S.R.L., Ishida H., Kunieda M., Drew M.G.B., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1999) 3701.
- [16] Kauffman G.B., Takahashi L.T., Sugisaka N., *Inorg. Synth.* 8 (1966) 207.
- [17] Constable E.C., Holmes J.M., *J. Organomet. Chem.* 301 (1986) 203.
- [18] Convert O. et al. (en préparation).
- [19] Bailar J.C., Jones E.M., *Inorg. Synth.* 1 (1939) 37.
- [20] Warren J.T., Chen W., Johnston D.H., Turro C., *Inorg. Chem.* 38 (1999) 6187.