

La chiralité dans les complexes de métaux de transition

Des mononucléaires aux réseaux de coordination

Hani Amouri et Michel Gruselle

Résumé	Cet article, qui relate les travaux de l'équipe de recherche des auteurs, montre la richesse de la chimie organométallique et de coordination dans le domaine de la chiralité. Avec les assemblages supramoléculaires et les matériaux moléculaires, de nouveaux horizons s'ouvrent pour la synthèse asymétrique de matériaux chiraux.
Mots-clés	Chiralité, chimie organométallique, chimie de coordination, chimie supramoléculaire, dichroïsme circulaire, matériaux chiraux.
Abstract	Chirality in transition metal chemistry: from mononuclear complexes to coordination networks This article reviews the research activity of the author's group and shows the impact of organometallic and coordination chemistry in the field of chirality. Supramolecular assemblies and molecular materials open novel horizons in asymmetric synthesis of chiral materials.
Keywords	Chirality, organometallic chemistry, coordination chemistry, supramolecular chemistry, circular dichroism, chiral materials.

Les origines de la chiralité remontent à Louis Pasteur (1822-1895) dont les travaux sur l'acide tartrique ont permis de définir la notion de mélange racémique et ont conduit au premier dédoublement [1]. Il a en effet montré que les cristaux d'acide tartrique racémique étaient constitués d'un mélange 50/50 de cristaux images l'un de l'autre dans un miroir et contenant soit l'acide (+)-tartrique soit l'acide(-)-tartrique. Cette découverte est à l'origine de l'émergence d'une nouvelle discipline : la stéréochimie.

Par la suite, Lord Kelvin définit la chiralité telle que nous la concevons aujourd'hui : « *I call any geometrical figure, or group of points, chiral, and say that it has chirality, if its image in a plane mirror, ideally realized, cannot be brought to coincide with itself* » [2].

Selon l'IUPAC, elle se définit comme suit : « *The geometric property of a rigid object (or spatial arrangement of points or atoms) of being non-superposable on its mirror image; such an object has no symmetry elements of the second kind (a mirror plane, $s = S_1$, a centre of inversion, $i = S_2$, a rotation-reflexion axis, S_{2n}). If the object is superposable on its mirror image the object is described as being achiral* » (figure 1) [3].

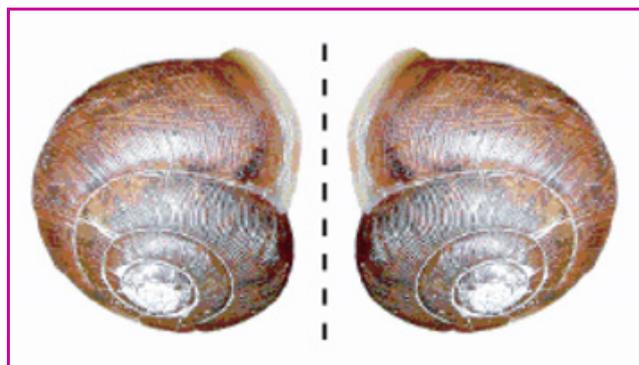


Figure 1 - La coquille d'escargot : un exemple d'objet chiral.

Compte tenu de l'importance représentée par les propriétés spécifiques de chacun des énantiomères, le dédoublement des molécules chirales dans leurs énantiomères comme la synthèse asymétrique font l'objet de recherches actives. Les lecteurs de *L'Actualité Chimique* pourront se reporter à des articles récents parus dans la revue à ce sujet [4]. Cette question est si importante que selon la FDA (US Food & Drug Administration), les brevets concernant les médicaments doivent décrire les propriétés de chacun des énantiomères⁽¹⁾.

Si Pasteur fut incontestablement celui qui ouvrit la voie au dédoublement de substances chirales en faisant le lien entre les propriétés géométriques de cristaux énantiomorphes (hémiedrisme) et les propriétés en solution de chacun des énantiomères (déviations de la lumière polarisée plane dans deux sens opposés), c'est son élève Gernez qui, avec la découverte de l'homo-cristallisation contrôlée de conglomerats, permit le dédoublement contrôlé de mélanges racémiques [5]. C'est d'ailleurs par une procédure dérivée de celle de Gernez que Werner dédoublait le premier complexe de coordination : le cobalt-hexol [6] (figure 2).

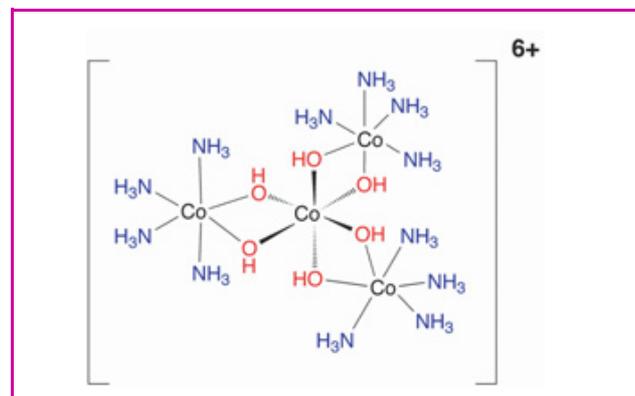


Figure 2 - Complexe (Δ) de cobalt-hexol.

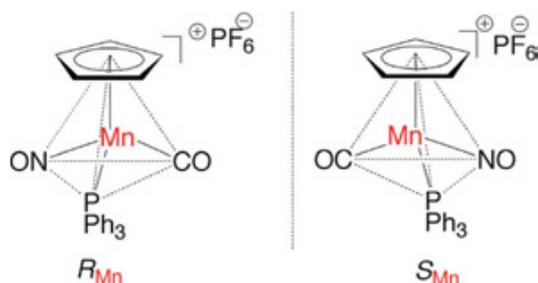
Toutes ces découvertes constituent les bases des principes fondamentaux sur lesquels s'appuient les chimistes d'aujourd'hui dans le domaine de la synthèse asymétrique. Le développement de la chimie supramoléculaire et le concept de transfert de l'information de l'échelle moléculaire au niveau supramoléculaire introduit par Lehn [7] ont influencé les recherches sur la synthèse asymétrique de matériaux moléculaires.

Si en chimie organique, le concept de chiralité est courant et la synthèse asymétrique bien étudiée, il n'en va pas de même en chimie de coordination où l'investigation systématique des conditions fixant la configuration d'un centre métallique chiral n'est que récente. Pourtant, en chimie de coordination et organométallique, la diversité directionnelle des liaisons possibles « métal-ligand » et les modes de coordination sont à la base de nombreuses « combinaisons chirales ». De plus, les auto-assemblages, sous contrôle thermodynamique, ouvrent la voie à l'édification de matériaux optiquement actifs à partir de briques élémentaires.

En retraçant les principaux travaux de notre groupe « Architectures moléculaires, auto-assemblage, reconnaissance et chiralité » sur les complexes mono-, di-, trinucéaire et les réseaux de coordination, nous ferons un état de l'art dans le domaine de la chiralité en chimie de coordination en insistant sur le problème du contrôle des configurations.

Complexes mononucléaires

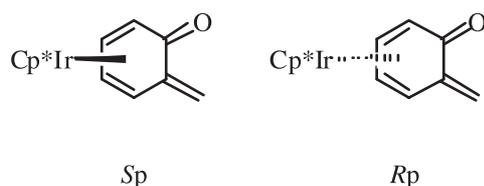
Le premier complexe organométallique mononucléaire chiral a été dédoublé en 1969 par Brunner *et al.* Il s'agit d'un complexe de manganèse tétrasubstitué $[\text{CpMn}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]$ à structure de « tabouret de piano » [8] :



Du point de vue des éléments chiraux, les structures les plus fréquemment rencontrées dans ce domaine relèvent d'une chiralité centrée, plane ou hélicoïdale [9]. Nous développerons ainsi la préparation de complexes relevant tout d'abord d'une chiralité plane, puis d'une chiralité hélicoïdale.

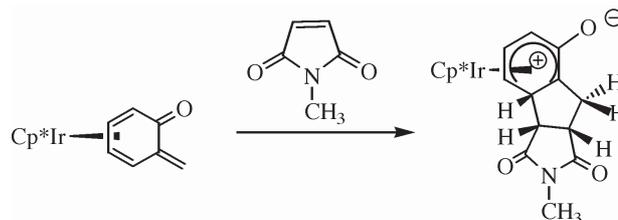
Complexe d'iridium relevant de la chiralité plane

Les complexes d'*o*-méthylène quinone (*o*-MQ) présentent une chiralité plane et existent donc sous forme de deux énantiomères nommés (*Sp*) et (*Rp*) :



Ce complexe réagit par cycloaddition [2+3] avec le *N*-méthylmaléimide. La réaction est totalement régiosélective

et diastéréosélective et conduit à la formation d'un système tricyclique [10] :



La réaction appliquée à un seul des deux énantiomères isolés par dédoublement des (*o*-MQ) permettrait de contrôler en une seule étape la configuration de trois carbones. Nous avons alors tenté de dédoubler le complexe racémique pré-curseur $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_4(\text{R})\text{O})][\text{BF}_4]$ ($\text{Cp}^* = \eta\text{-C}_5\text{Me}_5$) à l'aide de l'anion optiquement actif Δ -Trisphat découvert par J. Lacour (Δ -Trisphat = tris[tétrachlorobenzène-1,2-bis(olato)]phosphate) [11]. Nous avons de ce fait préparé les paires diastéréomériques (*Sp*)- $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{O})][\Delta\text{-Trisphat}]$ et (*Rp*)- $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{O})][\Delta\text{-Trisphat}]$. La déprotonation de ces derniers complexes devrait alors permettre d'obtenir les complexes *o*-MQ (*Rp*) ou (*Sp*) optiquement purs [12] (figure 3). Si nous avons constaté que les paires d'ions formées $[(\text{Sp}),(\Delta)]$ et $[(\text{Rp}),(\Delta)]$ entre le complexe pré-curseur et le Δ -Trisphat se distinguent en RMN du proton, le dédoublement par cette voie n'a pas été possible. Nous verrons ultérieurement que si le Δ -Trisphat est un excellent agent de déplacement chiral en RMN, il est aussi un très bon anion chiral pour le dédoublement de cations par cristallisation ou chromatographie de sels diastéréomères.

Les complexes hexacoordinés du ruthénium (II)

Les complexes hexacoordinés du ruthénium (II) par des ligands bidentates sont des exemples types de complexes relevant d'une chiralité hélicoïdale. La figure 4 représente les deux énantiomères (Δ) et (Λ) du dication $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L-L})]^{2+}$ (bpy = 2,2'-bipyridine ; L-L = bipyridine fonctionnalisée).

Le dédoublement de ce type de complexe, comme leur synthèse asymétrique, ont fait l'objet de nombreux travaux [13]. Si les dédoublements de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3][\text{X}]_2$ et de $[\text{Ru}(\text{phen})_3][\text{X}]_2$ (phen = 1,10-phénantroline, X = Cl, PF_6) sont

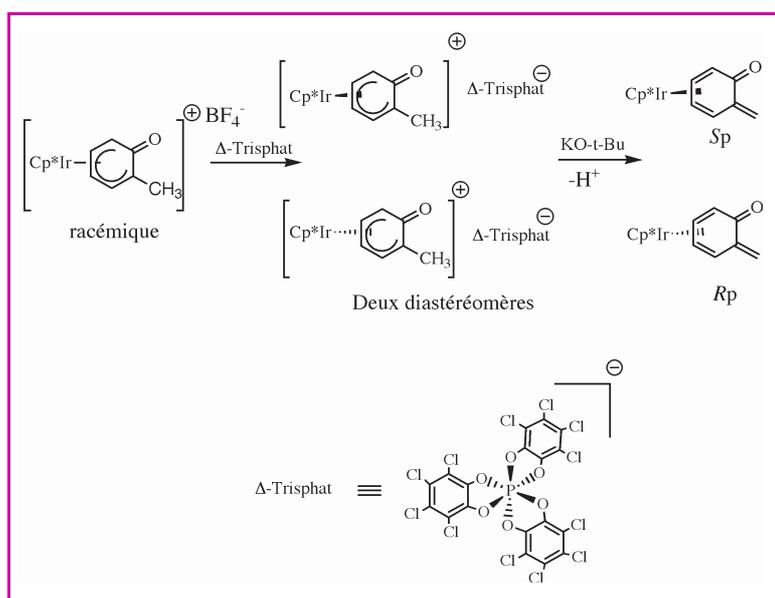


Figure 3 - Métathèse de l'ion BF_4 par le Δ -Trisphat.

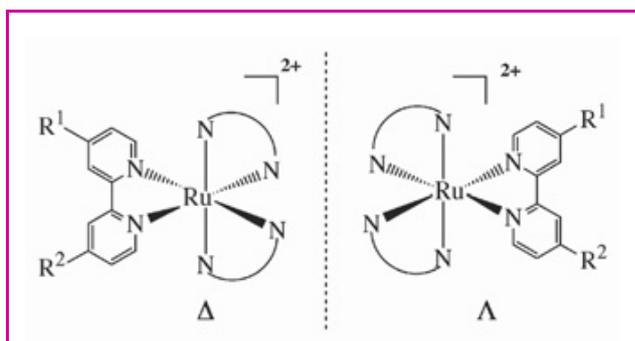


Figure 4 - Énantiomères Δ et Λ d'un complexe de ruthénium hexacoordonné.

classiques et s'opèrent en utilisant un sel de l'acide tartrique [14], la synthèse des dérivés optiquement actifs possédant un ligand bipyridyle fonctionnalisé passe par contre par le dédoublement préalable de complexes du type $[\text{Ru}(\text{L-L})_2\text{L}'_2]\text{X}_2$ où : L-L = bpy, phen ; L' = pyridine (Py), CH_3CN [15]. C'est pourquoi nous avons préalablement préparé les énantiomères (Δ) et (Λ) de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L-L})](\text{PF}_6)_2$ avec L-L : H2dcbpy = acide 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine ; dcbpy = 4,4'-dicarboxylate-2,2'-bipyridine(2⁻) ; Hcmbpy = acide 4-carboxy-4'-méthyl-2,2'-bipyridine ; cmbpy = 4-carboxylate-4'-méthyl-2,2'-bipyridine(1⁻) [16].

Les interactions diastéréomériques de ces complexes dans leurs formes énantiomériquement pures ont alors été étudiées à l'échelle moléculaire avec le Δ -Trisphat comme anion, mais aussi à l'échelle supramoléculaire avec l'ADN. Les résultats obtenus montrent qu'avec le Δ -Trisphat, la paire d'ions homochirale ($\Delta\text{Ru}-\Delta$ -Trisphat^{*}) est plus intime que celle de la paire hétérochirale ($\Lambda\text{Ru}-\Delta$ -Trisphat). Avec l'ADN, nous avons montré que la constante d'affinité est plus grande pour l'énantiomère (Λ - $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Hcmbpy})](\text{PF}_6)_2$) que pour l'énantiomère (Δ - $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Hcmbpy})](\text{PF}_6)_2$). Ces résultats sont cependant contraires à ceux obtenus pour les complexes non substitués $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ [17]. Cela indique que toute modification du ligand peut entraîner des conséquences inattendues dans le processus de reconnaissance. Ainsi pour les complexes di-carboxyliques $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{H2dcbpy})](\text{PF}_6)_2$, la différence de comportement entre les énantiomères (Δ) et (Λ) porte sur la capacité de l'isomère (Δ) à cliver l'ADN. A la différence des autres complexes polypyridines de ruthénium (II), cette coupure n'a pas pour origine une activation photochimique. Si le complexe (Δ - $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{H2dcbpy})](\text{PF}_6)_2$) coupe l'ADN linéaire, le composé racémique est lui sans effet. Il s'agit là d'une observation montrant que le dérivé obtenu sous la forme racémique n'est pas un « simple » mélange équimolaire des énantiomères, mais une forme associée inactive vis-à-vis de l'ADN. La structure d'un monocristal racémique mettant en évidence la formation d'un édifice supramoléculaire par liaisons hydrogène (figure 5) est un argument en faveur d'une telle hypothèse [17].

Si les complexes polypyridines du ruthénium (II) chargés 2⁺ sont bien connus, ceux possédant une seule charge sont plus rares, en particulier sous forme de leurs énantiomères. Partant des complexes (Δ - et (Λ - $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{py}_2](\text{PF}_6)_2$ (py = pyridine), nous avons obtenu les complexes monochargés (Δ - et (Λ - $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{ppy}](\text{PF}_6)$ où (ppy = 2-phénylpyridyne- H^+) (ee = 0,6) et (Δ - et (Λ - $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Quo}](\text{PF}_6)$ où (Quo = 8-hydroxyquinoline- H^+) (ee = 1,0). Ces complexes ont été utilisés *vide infra* comme cations templates pour la synthèse de matériaux moléculaires optiquement actifs [18].

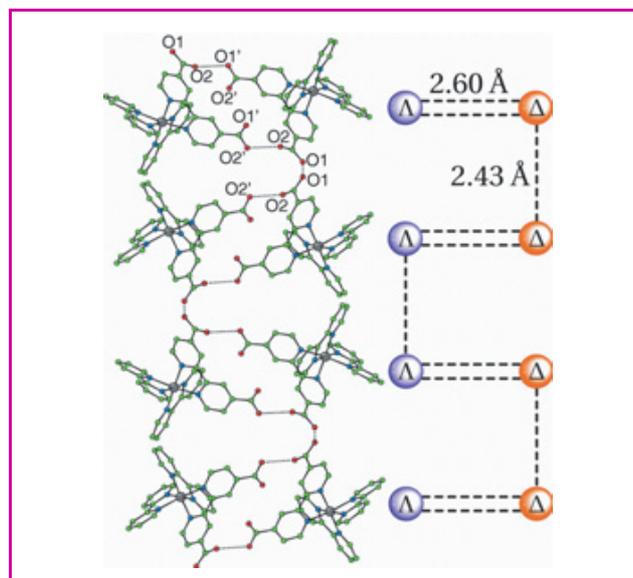


Figure 5 - Structure de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{H2dcbpy})](\text{PF}_6)_2$.

Complexes dinucléaires

Clusters bimétalliques comportant un ligand acétylénique

Du fait de leur géométrie tétraédrique, les complexes dinucléaires de dérivés acétyléniques sont chiraux à condition que leurs quatre sommets soient différents [19] (figure 6).

Nicholas a mis à profit cette possibilité pour séparer les énantiomères d'un dérivé di-nucléaire du cobalt en utilisant un alcool propargylique secondaire optiquement actif et en substituant un carbonyle du sommet $\text{Co}(\text{CO})_3$ par la triphénylphosphine $\text{Co}(\text{CO})_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ [20]. Pour notre part, nous avons isolé les diastéréomères de clusters hétéro-bimétalliques [Mo-Co] en partant du 2-*exo*-propynylfénol [21].

Un autre moyen d'atteindre des clusters bimétalliques chiraux consiste en la formation d'une « anse » entre l'un des deux sommets métalliques et un sommet carboné du cluster. Dans ce cas, la chiralité du complexe obtenu pourra être considérée comme centrée (figure 6).

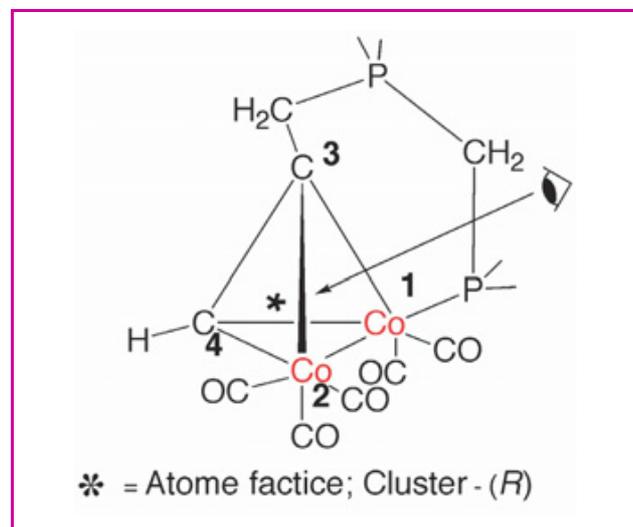


Figure 6 - Complexe bimétallique chiral d'un dérivé de l'acétylène.

Par contre, si les deux sommets métalliques sont reliés aux groupements méthylènes (CH_2) du cluster, le complexe obtenu est de symétrie C_2 et relève d'une chiralité hélicoïdale. Nous avons ainsi préparé un complexe binucléaire du cobalt $[\text{Co}_2(\text{CO})_4\mu, \eta^2, \eta^2(-\text{H}_2\text{CC}\equiv\text{CCH}_2-)(-\text{dppm})_2][\text{BF}_4]_2$ qui relève de cette symétrie hélicoïdale (voir *figure 7*). La structure moléculaire de cette espèce a été confirmée par diffraction des rayons X [22]. Dans ce complexe binucléaire, deux ligands bidentates (dppm) coordonnent les deux métaux aux deux sommets des groupements méthylènes acétyléniques. Nous avons alors remplacé les deux anions (BF_4^-) par des anions Δ -Trisphat. Les deux diastéréomères de chiralité hélicoïdale (Δ, Δ) et (Λ, Λ) ont ainsi été différenciés par RMN ^1H et ^{31}P .

Complexe binucléaire du ruthénium possédant une chiralité plane

Le complexe binucléaire du ruthénium *trans*-[bis(Cp^*Ru -carbazolylole)][PF_6], étant de symétrie C_2 , possède deux éléments de chiralité plane (*figure 8*).

En remplaçant (PF_6^-) par l'anion Δ -Trisphat, il est possible de séparer les deux paires de diastéréomères [*trans*-[(*Sp, Sp*)-bis(Cp^*Ru)-carbazolylole][Δ -Trisphat] et [*trans*-[(*Rp, Rp*)-bis(Cp^*Ru)-carbazolylole][Δ -Trisphat] par cristallisation fractionnée. L'analyse par RMN ^1H montre que le sel qui cristallise en premier est enrichi en [(*Sp, Sp*)- Δ] (ee = 40 %) tandis que la solution est enrichie en [(*Rp, Rp*)- Δ] (ee = 44 %). Nous avons alors obtenu la structure de l'isomère *trans*-[(*Sp, Sp*)-bis(Cp^*Ru)-carbazolylole][Δ -Trisphat] par diffraction des rayons X. Ce complexe cristallise dans une maille monoclinique (groupe d'espace chiral $P2_1$) [23]. La configuration absolue a ensuite été déterminée en utilisant le paramètre de Flack ($x = 0,07$) [24]. La courbe de dichroïsme circulaire de ce cristal a été enregistrée et confirme la configuration déterminée à partir des rayons X.

Par ailleurs, la structure présentée dans la *figure 9* nous apporte des informations très utiles sur la nature de la reconnaissance entre l'anion Δ -Trisphat et le cation *trans*-[(*Sp, Sp*)-bis(Cp^*Ru)-carbazolylole] $^{+1}$. En effet, l'anion Δ -Trisphat s'intercale entre les complexes bimétalliques du ruthénium, formant une structure supramoléculaire monodimensionnelle. Il existe alors deux interactions « π - π » ($d = 3,51 \text{ \AA}$ et $d = 3,66 \text{ \AA}$) entre un cycle aromatique tétrachloré du Δ -Trisphat et deux fragments « η - Cp^*Ru » de deux complexes binucléaires du ruthénium (*figure 9*).

En solution, les courbes de dichroïsme circulaire confirment la séparation des deux diastéréomères optiquement actifs. La soustraction de la contribution du Δ -Trisphat aux courbes enregistrées montre la relation énantiomérique existant entre les cations *trans*-[(*Sp, Sp*)-bis(Cp^*Ru)-carbazolylole] $^{+1}$ et *trans*-[(*Rp, Rp*)-bis(Cp^*Ru)-carbazolylole] $^{+1}$ des deux complexes de ruthénium (*figure 10*).

Métallo-macrocycles trinocléaires de rhodium

Nous allons maintenant aborder un exemple de chiralité en chimie supramolé-

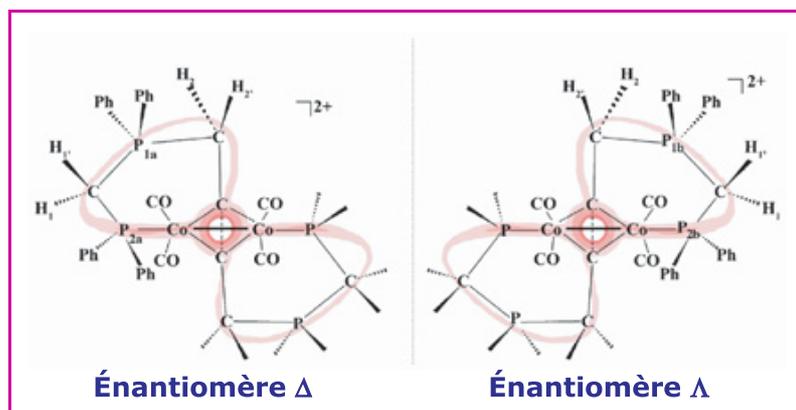


Figure 7.

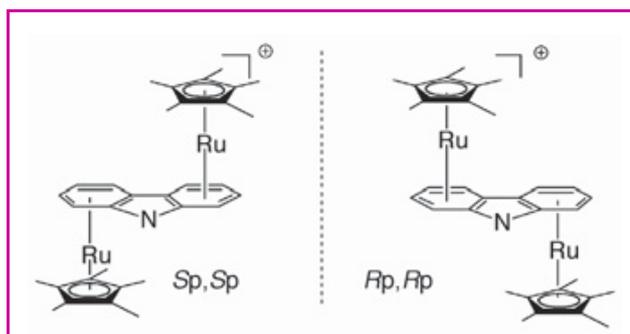


Figure 8 - Complexe binucléaire du ruthénium *trans*-[bis(Cp^*Ru)-carbazolylole][PF_6].

culaire de coordination, à savoir le dédoublement de métallo-macrocycles chiraux du rhodium $[\text{Cp}^*\text{Rh}(5\text{-chloro-2,3-dioxypyridine})_3]_3$. Dans notre cas, les briques constitutives de l'assemblage sont achirales. Leur association conduit à une espèce trinocléaire possédant trois éléments de chiralité centrés sur le rhodium. L'auto-assemblage est totalement diastéréosélectif et conduit à un racémique où les centres stéréogènes sont homochiraux, c'est-à-dire : ($R_{\text{Rh}}, R_{\text{Rh}}, R_{\text{Rh}}$) et ($S_{\text{Rh}}, S_{\text{Rh}}, S_{\text{Rh}}$) (50/50) (*figure 11*).

Les complexes obtenus possèdent une symétrie C_3 . Ils sont capables d'encapsuler un cation lithium qui est alors coordonné à trois atomes d'oxygène pour donner le sel racémique trinocléaire correspondant $[\text{Li}\{\text{Cp}^*\text{Rh}(5\text{-chloro-2,3-dioxypyridine})_3\}_3][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (*figure 11*). Le dédoublement de ce macrocycle a été réalisé en substituant l'anion CF_3SO_3^- du sel trimétallique par le Δ -Trisphat. Les sels diastéréomères ainsi obtenus (*figure 12*) $[\text{Li}\{\text{Cp}^*\text{Rh}(5\text{-chloro-2,3-dioxypyridine})_3\}_3][\Delta\text{-Trisphat}]$ et $[\text{Li}\{\text{Cp}^*\text{Rh}(5\text{-chloro-2,3-dioxypyridine})_3\}_3][\Delta\text{-Trisphat}]$ sont alors séparés par cristallisation fractionnée. L'analyse par RMN ^1H montre que l'espèce qui cristallise en premier est enrichie en [($S_{\text{Rh}}, S_{\text{Rh}}, S_{\text{Rh}}$)- Δ] (de = 78 %) tandis que la solution est enrichie en [($R_{\text{Rh}}, R_{\text{Rh}}, R_{\text{Rh}}$)- Δ] (de = 90 %). Nous

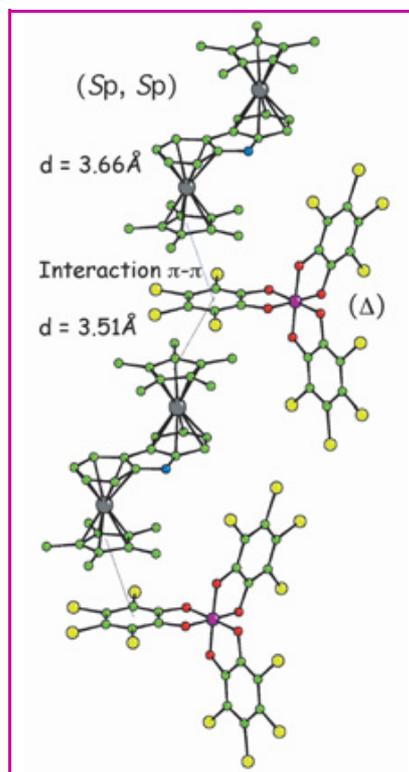


Figure 9 - Structure du complexe *trans*-[(*Sp, Sp*)-bis(Cp^*Ru)-carbazolylole] Δ -Trisphat.

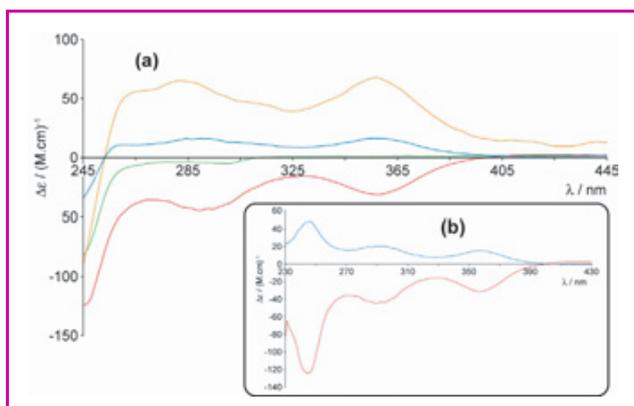


Figure 10 - (a) : courbes de dichroïsme circulaire de $[trans-[(Sp,Sp)-bis(Cp^*Ru)-carbazole][\Delta-Trisphat]$ (orange), de $[trans-[(Rp,Rp)-bis(Cp^*Ru)-carbazole][\Delta-Trisphat]$ enrichi (bleu), de $trans-[(Rp,Rp)-bis(Cp^*Ru)-carbazole][\Delta-Trisphat]$ enrichi (rouge), et du $\Delta-Trisphat$ (vert) dans CH_2Cl_2 à la même concentration (0,032 mM) ; (b) : courbes de dichroïsme circulaire des deux énantiomères (Sp,Sp) et (Rp,Rp) après soustraction de la courbe relative au $\Delta-Trisphat$.

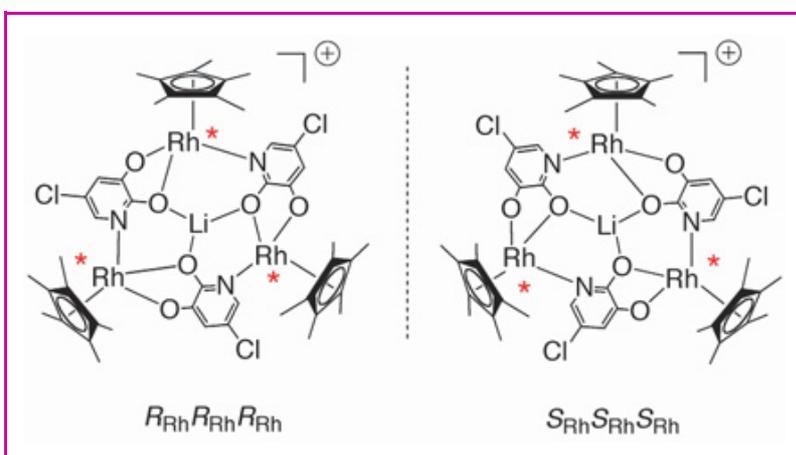


Figure 11 - Énantiomères de $[LiC(Cp^*Rh(5-chloro-2,3-dioxypyridine))_3]^+$.

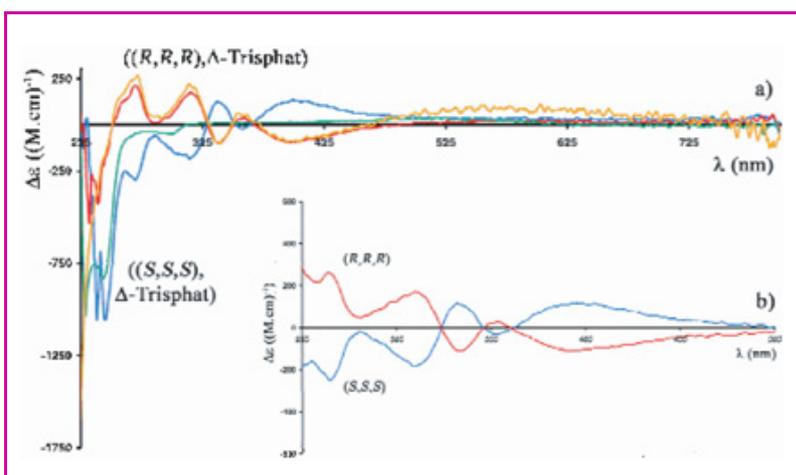


Figure 12 - (a) : courbes de dichroïsme circulaire de $[LiC((R,R,R)-Cp^*Rh(5-chloro-2,3-dioxypyridine))_3][\Delta-Trisphat]$ (orange), de $[LiC((R,R,R)-Cp^*Rh(5-chloro-2,3-dioxypyridine))_3][\Delta-Trisphat]$ enrichi (bleu), de $[LiC((S,S,S)-Cp^*Rh(5-chloro-2,3-dioxypyridine))_3][\Delta-Trisphat]$ enrichi (rouge), et du $[n-Bu_4N][\Delta-Trisphat]$ (vert) dans CH_2Cl_2 à la même concentration (0,03 mM) ; (b) : courbes de dichroïsme circulaire des deux énantiomères (R,R,R) et (S,S,S) après soustraction de la courbe relative au $\Delta-Trisphat$.

avons par la suite obtenu la structure de l'isomère $[LiC((R,R,R)-Cp^*Rh(5-chloro-2,3-dioxypyridine))_3][\Delta-Trisphat]$ [25] par diffraction des rayons X. Cet énantiomère cristallise dans une maille orthorhombique (groupe d'espace chiral $P2_12_12_1$). La configuration absolue a été déterminée en utilisant le paramètre de Flack ($x = 0,01$) et a montré que la configuration absolue de chaque rhodium est (R). La courbe de dichroïsme circulaire de ce cristal a été enregistrée et confirme la configuration obtenue par la diffraction des rayons X (figure 12).

Comme dans l'exemple précédent relatif au complexe binucléaire de ruthénium, la structure met en évidence la présence d'une reconnaissance chirale à l'état solide. Cette reconnaissance se traduit par une interaction $\pi-\pi$ ($d = 3,60 \text{ \AA}$) entre le groupement Cp^*Rh du macrocycle et l'un des groupements tétrachlorocatécholates du $\Delta-Trisphat$ (figure 13).

L'importance en catalyse des métallo-macrocycles optiquement purs a été récemment soulignée par différents auteurs, comme Tykwinski [26], Bergman et Raymond [27] ou Lin [28].

Matériaux polynucléaires chiraux

Si la chiralité à l'échelle moléculaire est largement étudiée, la synthèse de matériaux moléculaires chiraux, sous la forme de leurs énantiomères, reste un domaine à explorer. Nous allons montrer que la maîtrise des configurations est possible à partir de briques élémentaires et/ou de templates.

L'auto-assemblage conduisant à des réseaux bimétalliques à ponts oxalates de formule générale $M^1M^2(C_2O_4)_3Cat$, où M^1 et M^2 sont des ions métalliques dont les états d'oxydation possibles sont (I), (II) ou (III) et où « Cat » est un cation mono- ou divalent suivant la charge du sous-réseau anionique $M^1M^2(C_2O_4)_3$. Dans la plupart des cas, de tels matériaux moléculaires sont obtenus simplement par l'auto-assemblage d'une brique anionique $[M(III)(C_2O_4)_3]^{3-}$ en présence d'un ion M^{2+} servant de mortier et d'un cation template « Cat » de charge adaptée [29] :



Dans le sous-réseau anionique, constitué d'enchaînements octaédriques, chaque centre métallique hexacoordonné (figure 14) est un élément de chiralité hélicoïdale. C'est la configuration relative de ces éléments chiraux voisins qui impose la structure du sous-réseau. Ainsi un enchaînement homochiral entraîne-t-il la formation d'hélices pour le sous-réseau anionique tridimensionnel (3D), tandis qu'un enchaînement hétérochiral a pour conséquence la formation d'un sous-réseau bidimensionnel (2D) (figure 15).

Ce qui gouverne l'orientation 2D ou 3D de l'auto-assemblage, c'est la nature du cation template utilisé dans la réaction. Ainsi, les cations templates de symétrie D_3 $[(Ru(bpy)_3)]^{2+}$, $[(Ni(phen)_3)]^{2+}$ présentant une chiralité hélicoïdale conduisent à des réseaux 3D, tandis que les sels d'ammonium achiraux $[NR_4]^+$ (où R = propyle, butyle, pentyle) ou chiraux [30] présentant une chiralité centrée $[NR^1R^2R^3R^4]^+$ (où R^1, R^2, R^3 et R^4 sont des radicaux alkyles) conduisent à des réseaux 2D. Nous nous sommes alors intéressés aux configurations absolues de ces réseaux. Dans le cas des réseaux 3D, la nature chirale ne fait aucun doute du fait de leur structure en hélices. Si l'on observe par exemple la structure de $Li(I)Cr(III)(C_2O_4)_3Ru(bpy)_3$, on constate tout d'abord que l'auto-assemblage à partir de la brique anionique $[Cr(III)(C_2O_4)_3]^{3-}$, du cation template $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ racémique et du mortier Li^+ est accompagné d'un dédoublement

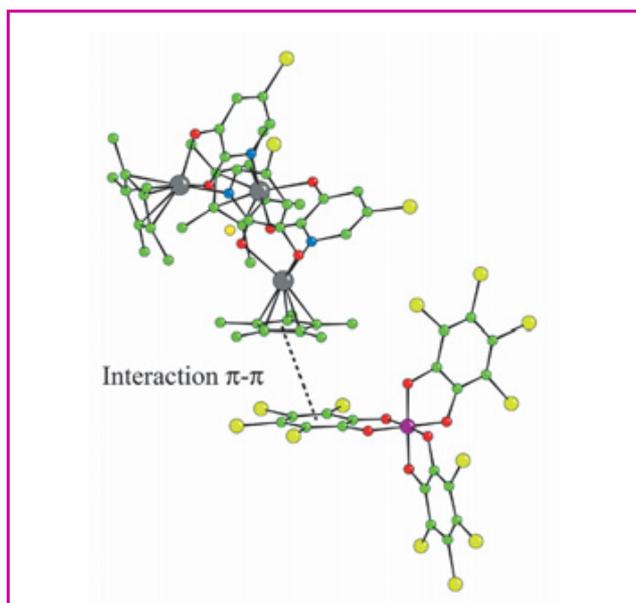


Figure 13 - Structure du complexe $[\text{LiC}(\text{R,R,R})\text{-}\{\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{5-chloro-2,3-dioxopyridine})\}_3][\Delta\text{-Trisphat}]$.

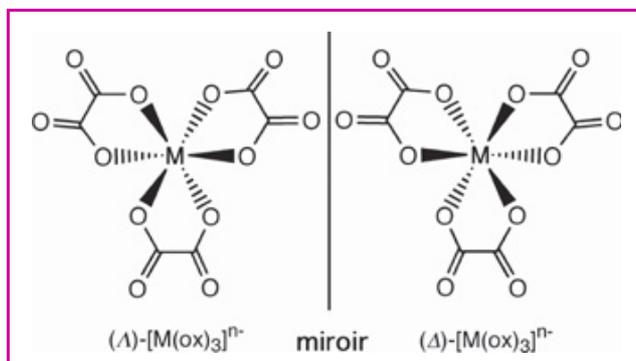


Figure 14 - Énantiomères Δ et Λ de $[\text{M}(\text{ox})_3]^{n-}$.

spontané (groupe d'espace $P2_13$) [31]. Dans le cristal, le sous-réseau anionique est formé d'hélices homochirales connectées par des ponts oxalates se développant dans les trois dimensions de l'espace. Du fait de leur géométrie, les cavités du réseau anionique acceptent le sous-réseau cationique. Les cations forment des hélices parallèles à celles du réseau anionique, mais ne sont pas connectés. Partant d'un tel constat, nous avons vérifié que la formation du réseau est énantiosélective et sous le contrôle de la configuration de la brique anionique et/ou du cation template [31] (figure 16).

Le même résultat stéréochimique a été obtenu en utilisant des monocations du ruthénium hexacoordinés (Δ) - et (Λ) - $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{ppy}]\text{PF}_6$ ou (Δ) - et (Λ) - $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Quo}]\text{PF}_6$ [32]. Dans ce cas, nous avons pu effectuer le dédoublement de ces sels en utilisant la brique anionique $[\text{Co}(\text{III})(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ comme inducteur chiral et Mn^{2+} comme mortier [33]. Les courbes de dichroïsme circulaire correspondant aux deux diastéréomères ($\Delta\text{Ru}\Delta\text{-Trisphat}$ et $\Lambda\text{Ru}\Delta\text{-Trisphat}$) de ces sels sont représentées sur la figure 17.

La nature chirale des réseaux 2D apparaît *a priori* comme moins évidente. En effet, le plus connu d'entre eux, $\text{Mn}(\text{II})\text{Cr}(\text{III})(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$, possède une structure achirale (groupe d'espace $R3c$). Dans cette

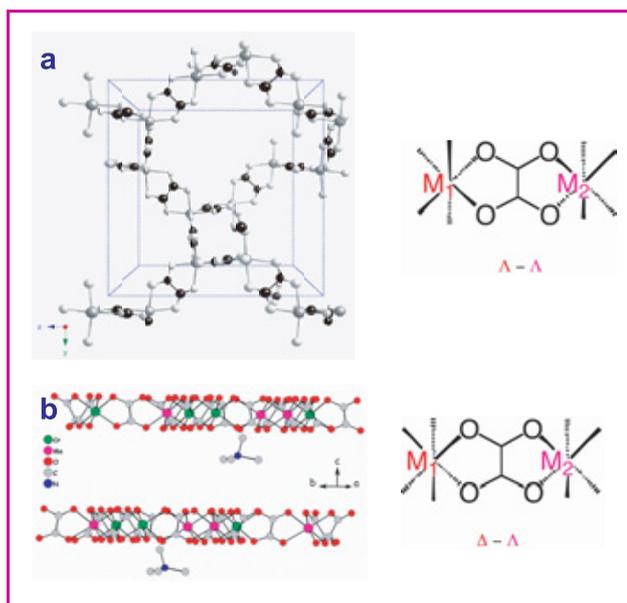


Figure 15 - Réseaux tridimensionnel (a) et bidimensionnel (b).

structure, le sous-réseau anionique est composé de feuillets et le sous-réseau cationique occupe les espaces interfeuillets. Dans un feuillet, les configurations des centres métalliques hexacoordinés adjacents alternent. On observe alors pour le feuillet (n) la configuration $(\Delta)\text{-Mn}(\text{II})(\Lambda)\text{-Cr}(\text{III})(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, et pour le feuillet (n+1), $(\Lambda)\text{-Mn}(\text{II})(\Delta)\text{-Cr}(\text{III})(\text{C}_2\text{O}_4)_3$. Une telle organisation a amené à la conclusion que ce type de réseau 2D est intrinsèquement achiral. Pourtant, dans un certain nombre de cas, avec par exemple le cation template $[\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_4]^+$ pour le réseau $\text{Mn}(\text{II})\text{Fe}(\text{III})(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_4$, la forme cristalline adopte un groupe d'espace chiral ($C222_1$) [34]. Dans cette structure, toutes les couches anioniques ont la même configuration et le cation template adopte une conformation chirale dont la configuration est strictement corrélée à celle des couches anioniques.

Dans ces conditions, l'obtention de réseaux 2D énantio- mériquement purs est en principe possible. Nous avons montré qu'en partant de la brique anionique $[\text{Cr}(\text{III})(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ sous forme de chacun de ses énantiomères avec l'utilisation comme mortier de l'ion M^{2+} (Fe, Mn, Ni...) et de l'ion tétrabutyl ammonium comme template, on obtient bien des réseaux 2D chiraux (groupe d'espace $P6_3$) et optiquement actifs. Dans un cas, l'utilisation de sels d'ammonium optiquement actifs (figure 18) a montré que le template est capable d'assembler la couche anionique de manière énantiosélective [35] (figure 19). Le contrôle de la configuration des réseaux 2D par le cation template est donc possible.

En guise de conclusion

Tout au long de cet article, nous avons montré que le champ de nos travaux s'étend de l'étude de complexes mononucléaires jusqu'à celle de matériaux inorganiques, c'est-à-dire vers un accroissement de la complexité des systèmes. Nous avons montré que les lois fondamentales

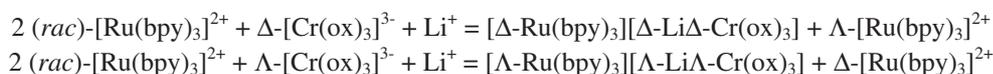


Figure 16.

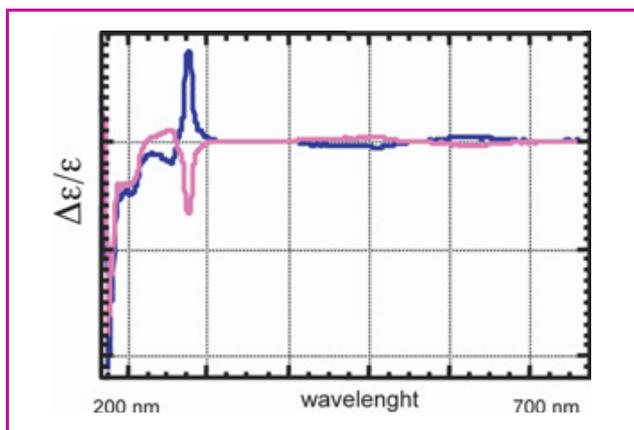


Figure 17 - (a) : courbes de dichroïsme circulaire du (Δ)-[Ru(bpy)₂ppy][Δ-Trisphat] (rose) et du (Δ)-[Ru(bpy)₂ppy][Δ-Trisphat] (bleu) dans CH₂Cl₂ à la même concentration (0,032 mM).

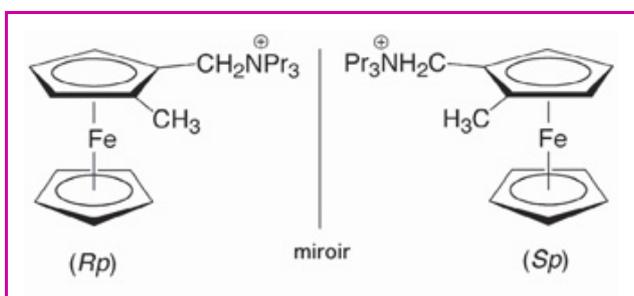


Figure 18 - (Rp)-[1-CH₂NR₃-2-CH₃-C₅H₃Fe-C₅H₅]⁺ et (Sp)-[1-CH₂NR₃-2-CH₃-C₅H₃Fe-C₅H₅]⁺.

dégagées par Pasteur, Werner et leurs élèves sont le socle fondamental pour une approche rationnelle de la synthèse de matériaux chiraux. Nous ajouterons que la capacité des chimistes à synthétiser et à contrôler la configuration d'éléments chiraux dans des complexes polynucléaires ou des matériaux tient de plus en plus à leur aptitude à maîtriser à la fois la configuration de briques élémentaires et le contrôle de leur auto-assemblage. Les développements récents de la chimie des auto-assemblages chiraux à la surface de matériaux ouvrent de nouveaux espaces de recherche dans des domaines aussi variés que la catalyse énantiosélective, la chromatographie, ou encore ceux des matériaux hybrides à propriétés multiples.

Remerciements

Les auteurs remercient le CNRS et l'Université Pierre et Marie Curie pour leur soutien financier, et tous ceux qui ont collaboré à ce travail, en particulier : C. Cordier (maître de conférence, Université René Diderot), D.B. Grotjahn (professeur, San Diego State University), N. Ovanesyan (Institut des nouveaux problèmes de chimie physique Chernogolovka), M.N. Rager (École Nationale Supérieure de Chimie de Paris), R. Thouvenot (directeur de recherche CNRS, Université

Pierre et Marie Curie) et C. Train (maître de conférence, Université Pierre et Marie Curie), ainsi que les doctorants et post-doctorants.

Note et références

- FDA's policy statement for the development of new diastereomeric drugs (avril 2004) : <http://www.fda.gov/cder/guidance/stereo.htm>
- a) Pasteur L., *Ann. Chim. Phys.* 3rd series, **1850**, 28, p. 56 ; b) Jacques J., Collet A., Wilen S.H., *Enantiomers, Racemates*, Wiley, New York, **1981**, p. 6.
- Lord Kelvin, *Baltimore Lectures on Molecular Dynamics and the Wave Theory of Light*, Cambridge University Press, Londres, **1904**, Annexe H, § 22, note de bas de page, p. 619.
- Moss G.P., *Pure Appl. Chem.*, **1996**, 68, p. 2193.
- a) Agbossou-Niedercom F., *L'Act. Chim.*, **2002**, 5-6, p. 80 ; b) Riant O., *L'Act. Chim.*, **2003**, 4-5, p. 39 ; c) Kagan H., *L'Act. Chim.*, **2003**, 11-12, p. 10.
- Gernez D., *C. R. Acad. Sci.*, **1866**, 63, p. 843.
- Werner A., *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, **1914**, 47, p. 3087.
- Lehn J.-M., *Supramolecular Chemistry, Concept and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**.
- Brunner H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1969**, 8, p. 382.
- Collet A., Crassous J., Dutasta J.-P., Guy L., *Molécules Chirales : Stéréochimie et Propriétés*, EDP Sciences, **2006**.
- Amouri H., Le Bras J., *Acc. Chem. Res.*, **2002**, 35, p. 501.
- a) Shevchenko I.V., Fischer A., Jones P.G., Schmutzler R., *Chem. Ber.*, **1992**, 125, p. 1325 ; b) Lacour J., Ginglinger C., Grivet C., Bernardinelli G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**, 36, p. 608.
- Amouri H., Thouvenot R., Gruselle M., *C. R. Chimie*, **2002**, 5, p. 257.
- a) Lacour J., Hebbe-Viton V., *Chem. Soc. Rev.*, **2003**, 32, p. 373 ; b) Chavarot M., Menage S., Hamelin O., Charnay F., Pecaut J., Fontecave M., *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, p. 4810.
- Dwyer F.P., Gyarmas E.C., *J. Proc. R. Chem. Soc. N. S. W.*, **1949**, 83, p. 174.
- Hua X., von Zelewsky A., *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, p. 5791.
- Caspar R., Amouri H., Gruselle M., Cordier C., Malézieux B., Duval R., Leveque H., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, p. 499.
- Regis C., Musatkina L., Tatosyan A., Amouri H., Gruselle M., Guyard-Duhayon C., Duval R., Cordier C., *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, p. 7986.
- Brissard M., Convert O., Gruselle M., Guyard-Duhayon C., Thouvenot R., *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, p. 1378.
- Gruselle M., Kondratenko M.A., Amouri H., Vaissermann J., *Organometallics*, **1995**, 14, p. 5242.
- a) Nicholas K.M., *Acc. Chem. Res.*, **1987**, 26, p. 207 ; b) Caffyn A.J.M., Nicholas K.M., *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon, New York, **1995** ; c) Melikyan G.G., Nicholas K.M., *Modern Acetylene Chemistry*, VCH, P.J. Stang, F. Diederich (eds), **1995**.
- El Hafa H., Cordier C., Gruselle M., Besace Y., Jaouen G., Mc Glinchey M.J., *Organometallics*, **1994**, 13, p. 5149.
- Amouri H., Thouvenot R., Gruselle M., Malezieux B., Vaissermann J., *Organometallics*, **2001**, 20, p. 1904.
- Amouri H., Caspar R., Gruselle M., Guyard-Duhayon C., Lev D.A., Collins L.S.B., Grotjahn D.B., *Organometallics*, **2004**, 23, p. 4338.
- a) Flack H.D., *Helv. Chim. Acta*, **2003**, 86, p. 905 ; b) Flack. H.D., Bernardinelli G., *J. Appl. Crystallogr.*, **2000**, 33, p. 1143.
- Mimassi L., Guyard-Duhayon C., Rager M.N., Amouri H., *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, p. 6644.
- Campbell K., Johnson C., Mc Donald R., Ferguson M.J., Haley M.M., Tykwinski R.R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, p. 5967.
- a) Fiedler D., Bergman R.G., Raymond K.N., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, p. 6748 ; b) Fiedler D., Leung D.H., Bergman R.G., Raymond K.N., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, p. 3674.
- Lee S., Hu A., Lin W., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, p. 12948.
- a) Tamaki H., Zhong Z.J., Matsumoto N., Kida S., Koikawa M., Achiwa N., Hashimoto Y., Okawa H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, p. 6974 ; b) Tamaki H., Mitsumi M., Nakamura K., Matsumoto N., Kida S., Okawa H., Iijima S., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1993**, 233, p. 257 ; c) Atovmyan L.O., Shilov G.V., Lubovskaya R.N., Zhilyaeva E.I., Ovanesyan N.S., Pirumova S.I., Gusakovskaya I.G., Morozov Y.G., *JETP Lett.*, **1993**, 58, p. 766 ; d) Decurtins S., Schmale H.W., Schneuwly P., Ensling J., Gutlich P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, p. 9521 ; e) Day P., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, p. 701 ; f) Hernandez-Molina M., Lloret F., Ruiz-Perez C., Julve M., *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, p. 4131 ; g) Coronado E., Galan-Mascaros J.R., Gomez-Garcia C.J., Martinez-Agudo J.M., *Adv. Mater.*

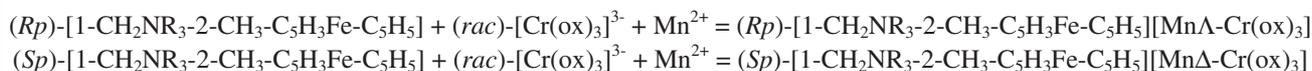


Figure 19.

- 1999, 11, p. 558 ; h) Decurtins S., Schmale H.W., Oswald H.R., Linden A., Ensling J., Gutlich P., Hauser A., *Inorg. Chim. Acta*, **1994**, 216, p. 65 ; i) Atovmyan L.O., Shilov G.V., Ovanesyan N.S., Pyalling A.A., Lyubovskaya R.N., Zhilyaeva E.I., Morozov Y.G., *Synth. Met.*, **1995**, 71, p. 1809.
- [30] Ovanesyan N.S., Makhaev V.D., Aldoshin S.M., Gredin P., Boubekour K., Train C., Gruselle M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2005**, p. 3101.
- [31] Andrés R., Gruselle M., Malézieux B., Verdaguer M., Vaissermann J., *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, p. 4637.
- [32] Andrés R., Brissard M., Gruselle M., Train C., Vaissermann J., Malézieux B., Jamet.-P., Verdaguer M., *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, p. 4633.
- [33] Brissard M., Gruselle M., Malézieux B., Thouvenot R., Guyard-Duhayon C., Convert O., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, p. 1745.
- [34] Shilov G.V., Ovanesyan N.S., Sanina N.A., Atovmyan L.O., Gruselle M., *Russ. J. Coord. Chem.*, **2001**, 27, p. 567.
- [35] a) Gruselle M., Thouvenot R., Malezieux B., Train C., Gredin P., Demeschik T.V., Troitskaya L.L., Sokolov V.I., *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, p. 4763 ; b) Gruselle M., Train C., Boubekour K., Gredin P., Ovanesyan N., *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, p. 2491.



H. Amouri

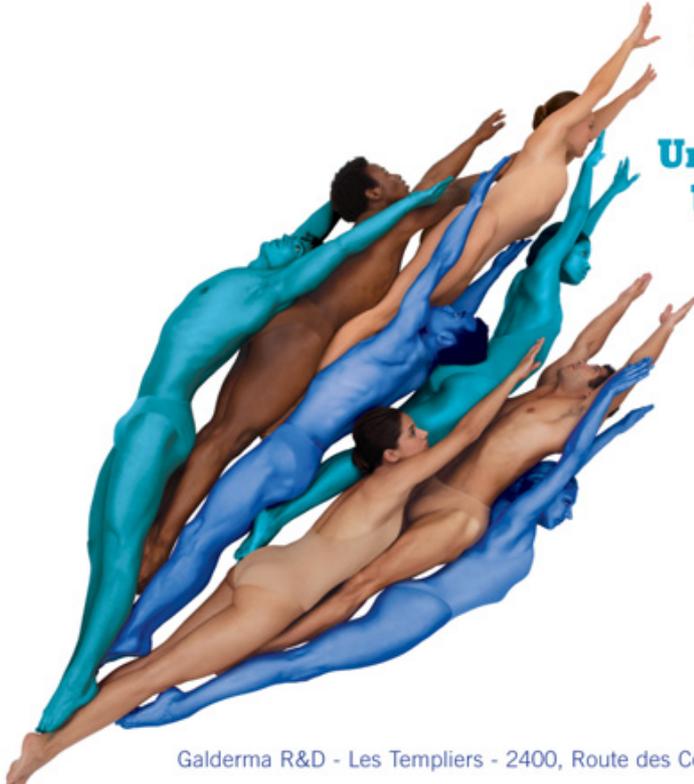
Hani, Haniel Amouri et Michel Gruselle sont directeurs de recherche au CNRS au Laboratoire de chimie inorganique et matériaux moléculaires de l'UPMC*. Hani, Haniel Amouri y anime l'équipe « ARChitectures Moléculaires : Auto-assemblage, Reconnaissance et Chiralité ».



M. Gruselle

* Laboratoire de chimie inorganique et matériaux moléculaires, UMR CNRS 7071, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, case 42, 75252 Paris Cedex 05.

Courriels : amouri@ccr.jussieu.fr, gruselle@ccr.jussieu.fr



**Imaginatif.
Innovant.**

**Un laboratoire de dermatologie
unique en son genre.**

- Un investisseur de tout premier plan en recherche dermatologique
- Une R&D de pointe à vocation internationale
- Exclusivement dédié à l'innovation thérapeutique, correctrice et esthétique

Leader mondial en dermatologie, Galderma va plus loin pour offrir des solutions thérapeutiques innovantes permettant aux médecins d'améliorer la santé des patients.

Galderma R&D - Les Templiers - 2400, Route des Colles - 06410 BIOT

GALDERMA  www.galderma.com

Committed to the future of dermatology