



**HAL**  
open science

**Excès énantiomérique de chaque complexe > 99% Cr (4)  
Ru (2) SÉPARATION CHIRALE PAR FLUIDE  
SUPERCRITIQUE À L'ÉCHELLE PRÉPARATIVE DE  
COMPLEXES TRIS ( $\beta$ -DICÉTONÉS) DE RU(III),  
CR(III) ET CO(III)**

Isabelle Fabing, Miguel Cortijo, Christine Viala, Jacques Bonvoisin, Thibault Reynaldo, Ludovic Favereau, Jeanne Crassous, Miguel Cortijo, Christine Viala, Jacques Bonvoisin, et al.

► **To cite this version:**

Isabelle Fabing, Miguel Cortijo, Christine Viala, Jacques Bonvoisin, Thibault Reynaldo, et al.. Excès énantiomérique de chaque complexe > 99% Cr (4) Ru (2) SÉPARATION CHIRALE PAR FLUIDE SUPERCRITIQUE À L'ÉCHELLE PRÉPARATIVE DE COMPLEXES TRIS ( $\beta$ -DICÉTONÉS) DE RU(III), CR(III) ET CO(III). Congrès des patients (Rencontres SEP 2019), Mar 2019, Paris, Porte de Versailles, France. hal-03969175

**HAL Id: hal-03969175**

**<https://hal.science/hal-03969175>**

Submitted on 2 Feb 2023

**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.

# SÉPARATION CHIRALE PAR FLUIDE SUPERCRITIQUE À L'ÉCHELLE PRÉPARATIVE DE

## COMPLEXES TRIS (β-DICÉTONÉS) DE RU(III), CR(III) ET CO(III)

Isabelle Fabing<sup>a</sup>, Miguel Cortijo<sup>b</sup>, Christine Viala<sup>b</sup>, Jacques Bonvoisin<sup>b</sup>

Thibault Reynaldo<sup>c</sup>, Ludovic Favereau<sup>c</sup>, Jeanne Crassous<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Plateforme HPLC ICT PICT LSPCMIB, UMR 5068, CNRS-Université Paul Sabatier, 31062 Toulouse Cedex 09

<sup>b</sup> CEMES, CNRS, UPR 8011, Université de Toulouse, 31055 Toulouse Cedex 04

<sup>c</sup> Sciences Chimiques de Rennes, UMR 6226, CNRS-Université de Rennes, 35042 Rennes Cedex

[fabing@chimie.ups-tlse.fr](mailto:fabing@chimie.ups-tlse.fr)

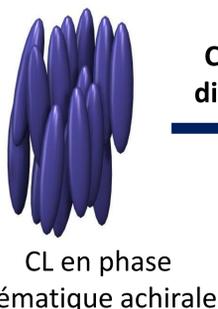
ICT Institut de Chimie de Toulouse

SPCMIB

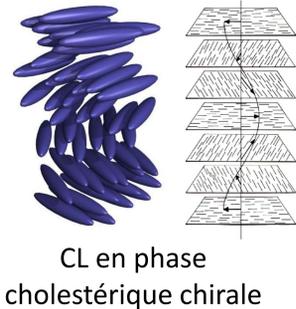
Genotoul Pict

CEMES

### Cristaux liquides et complexes tris (β-dicétonés) de Ru(III), de Cr(III) et de Co(III)



Complexe tris (β-dicétoné) de M(III)  
chiral dopant



Les molécules dans les cristaux liquides (CL) peuvent se positionner de trois manières différentes (nématique, smectique et cholestérique). Dans un cristal liquide nématique, les molécules allongées tendent toutes à s'orienter parallèlement.

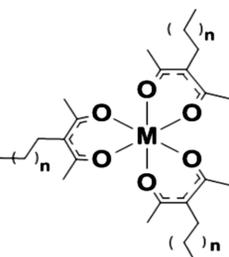
Si les nématiques sont chiraux, ils peuvent s'arranger de manière périodique, en hélice, appelée phase cholestérique. Elle est caractérisée par le pas « cholestérique », distance entre deux couches parallèles lorsque les molécules ont fait un tour complet sur elles-mêmes.

Un cristal liquide cholestérique peut refléter la lumière en raison de sa structure hélicoïdale. Selon sa longueur d'ondes et sa polarisation, la lumière interagit différemment avec le cholestérique.

**Objectif :** Cinq nouveaux complexes tris (β-dicétonés) de Ru(III), de Cr(III) et de Co(III) synthétisés doivent être optiquement résolus en énantiomères purs par chromatographie supercritique préparative pour mesurer leur pouvoir dopant sur les CL nématiques.

### Séparation chirale à l'échelle préparative

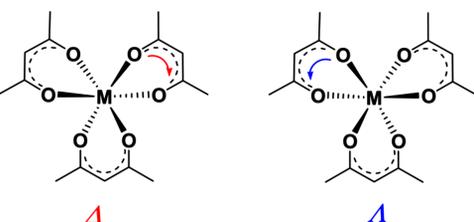
#### Complexes



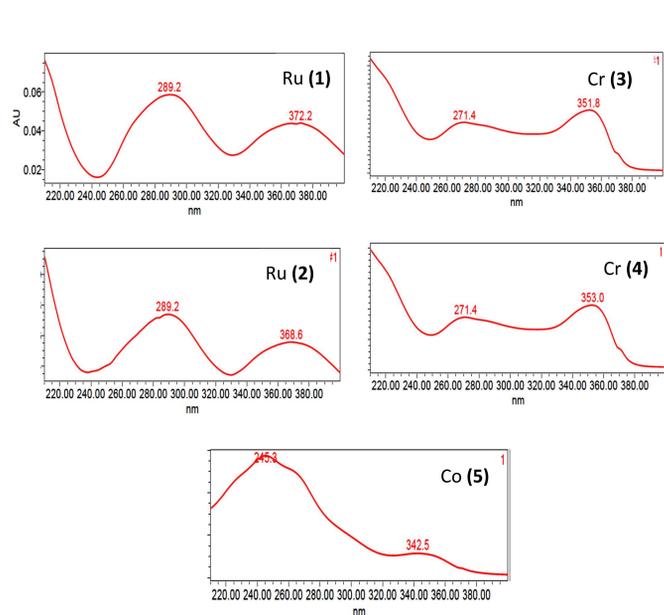
- M = Ru; n = 2 (1)
- M = Ru; n = 6 (2)
- M = Cr; n = 2 (3)
- M = Cr; n = 6 (4)
- M = Co; n = 2 (5)

n = 2 (Buacac = 3-butylpentane-2,4-dionato)  
n = 6 (Oacac = 3-octylpentane-2,4-dionato)

#### Représentation des configurations



#### Spectre UV des différents complexes

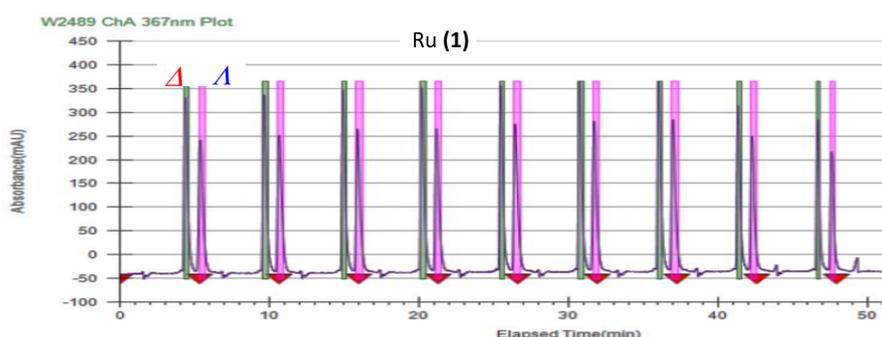


#### Matériel et méthode



**Conditions isocratiques :** 20 Injections empiées :  
Colonne : Chiralpak IC 5μm (20x250 mm) 500 mg Ru (1)  
Pression : P<sub>out</sub> 140 Bar Solvant de dilution : 10 mL CH<sub>3</sub>OH  
Température : 40 °C V<sub>inj</sub> : 0,5 mL  
Débit : 40 mL/min Run : 110 min  
Co-solvant : 20 % CH<sub>3</sub>OH  
Détection : UV

#### Waters Prep80q (ICT)



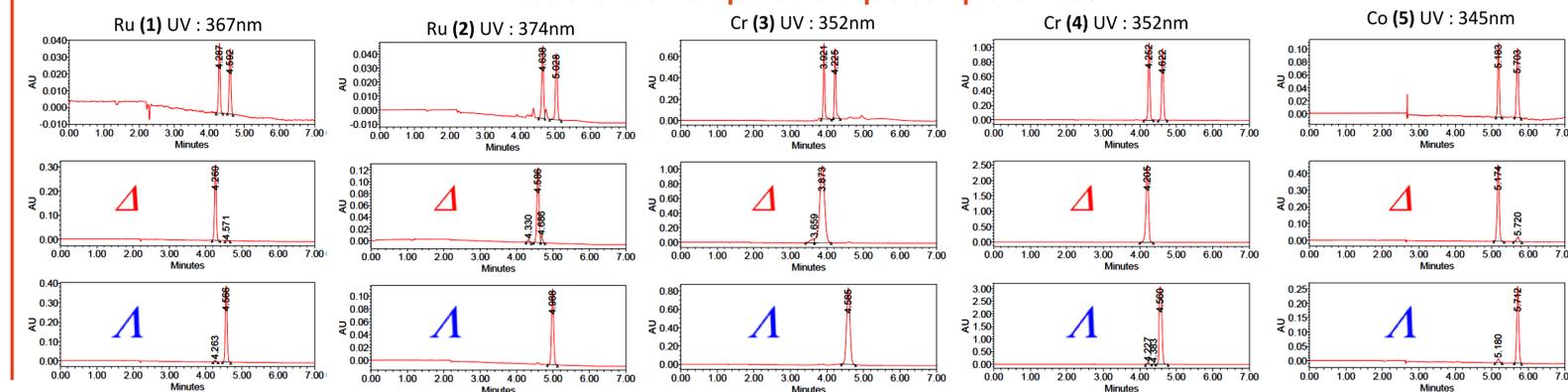
### Analyse des fractions énantiopures

#### Matériel et méthode

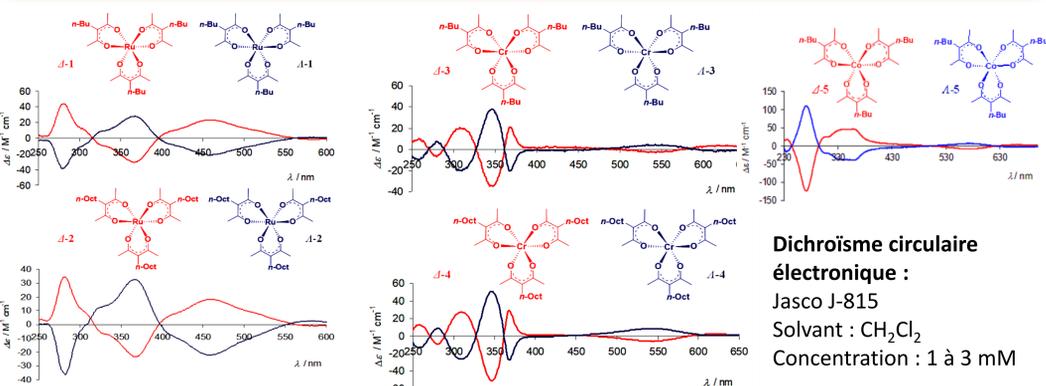
**Conditions :**  
Colonne : Chiralpak IC 3μm (4,6x100 mm)  
Pression : P<sub>out</sub> 130 Bar  
Température : 40 °C  
Débit : 1,2 mL/min  
Run : 10 min  
Gradient :

Temps (min)	% CO <sub>2</sub>	% CH <sub>3</sub> OH
0	100	0
5	60	40
7	60	40
7,5	100	0

#### Excès énantiomérique de chaque complexe > 99%



### Caractérisation des composés énantiopurs



### Conclusion

La chromatographie supercritique demeure incontournable pour les séparations chirales de ces complexes métalliques et permet l'obtention rapide de quantités significatives d'énantiomères purs.

Cinq nouveaux complexes tris (β-dicétonés) chiraux de Ru(III), de Cr(III) et de Co(III) ont été synthétisés. Les énantiomères obtenus présentent des excès énantiomériques supérieurs à 99%.

Les études électrochimiques, UV-visible et de dichroïsme circulaire électronique des énantiomères démontrent que les complexes de Ru et de Cr ont une commutation chiroptique efficace déclenchée par processus redox<sup>1</sup>.

**Référence 1 :** Synthesis, Spectroelectrochemical Behavior, and Chiroptical Switching of Tris(β-diketonato) Complexes of Ruthenium(III), Chromium(III), and Cobalt(III), Miguel Cortijo, Christine Viala, Thibault Reynaldo, Ludovic Favereau, Isabelle Fabing, Monika Srebro-Hooper, Jochen Autschbach, Nicolas Ratel-Ramond, Jeanne Crassous and Jacques Bonvoisin *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 8, 4555-4567.