

# LC.2 Chimie supramoléculaire

Marion

## | Élément imposé – Reconnaissance moléculaire

**Niveau :** L3

**Pré-requis :**

- Interactions faibles (VdW, LH, ion dipoles) (L1)
- Notions de thermodynamique chimique : constante thermo, G, H, S de réaction (L2)
- Notions sur les complexes (liaison de coordination, denticité ligands, coordinence) (L2)
- Chromatographie phase liquide - principe (L3)

**Difficultés :**

- Mobilisation de connaissances dans des domaines différents
- Niveau vocabulaire

**Activité :**

- Doc : recherche d'applications de la reconnaissance moléculaire enjeux, interactions, comparaisons

**Biblio :**

- Atwood, Supramolecular Chemistry
- Housecroft, Chimie inorganique
- TI, NM220V1
- Fosset PCSI

## Plan proposé

1	Les concepts clés de la reconnaissance moléculaire . . . . .	2
1.1	Les interactions faibles . . . . .	2
1.2	Stabilité des complexes hôte-invité . . . . .	2
1.3	Sélectivité de l'hôte pour le substrat . . . . .	2
2	Applications . . . . .	3
2.1	Reconnaissance des molécules organiques par les cyclodextrines . . . . .	3
2.2	Reconnaissance des ions . . . . .	3

## Intro pédagogique

Objectifs :

- Connaître les concepts clés de la reconnaissance moléculaire (c'est nouveau)
- Connaître et comprendre qq applications

L3 car besoin de bcp de notions socle

## Leçon

### Intro

**Chimie supramoléculaire** : domaine qui fait référence à des espèces plus complexes que des molécules et qui vont être **liées et organisées** grâce à des **interactions faibles**

Notion de molécule hôte et molécule invité [image Atwood]

Mécanisme type clé serrure

On le retrouve dans notre corps (avec les enzymes), mais on le synthétise aussi

**Reconnaissance moléculaire** : Association d'un récepteur (**hôte**) et d'un substrat (**invité**) pour conduire à la formation d'un **complexe hôte-invité**

## 1 Les concepts clés de la reconnaissance moléculaire

### 1.1 Les interactions faibles

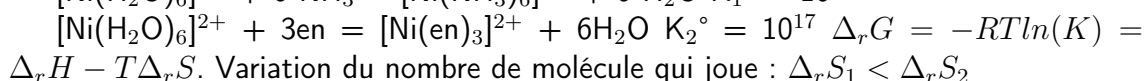
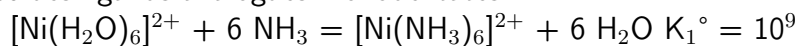
(déjà vu en L1)

Interactions :

- ion-dipole : énergie 50-200 kJ/mol. Exemple : ether couronne avec ion  $\text{Na}^+$  ou  $\text{K}^+$ . On compte également les liaisons de coordination des complexes
- ion-ion : énergie 100-350 kJ/mol. Exemple [Atwood] entre une molécule chargée et un complexe chargé
- Van der Waals : énergie 0.02-30 kJ/mol
- Liaisons hydrogène : énergie 5-150 kJ/mol

### 1.2 Stabilité des complexes hôte-invité

**Effet chélate** : complexe avec des ligands polydentates est plus stable qu'un complexe avec des ligands analogues monodentates.



**Effet macrocycle** : complexe avec un ligand macrocyclique est plus stable qu'un complexe avec un ligand analogue non cyclique. Complexe avec ether couronne plus stable qu'avec pentaglyme : effet enthalpique [tableau cours martin vérot] (Figure 1 :  $\Delta_r H_1 > \Delta_r H_2$ )

### 1.3 Sélectivité de l'hôte pour le substrat

Comparaison pour les éthers couronne : ion alcalin piégé préférentiellement par un ether couronne en lien avec son rayon ionique [techniques de l'ingénieur]

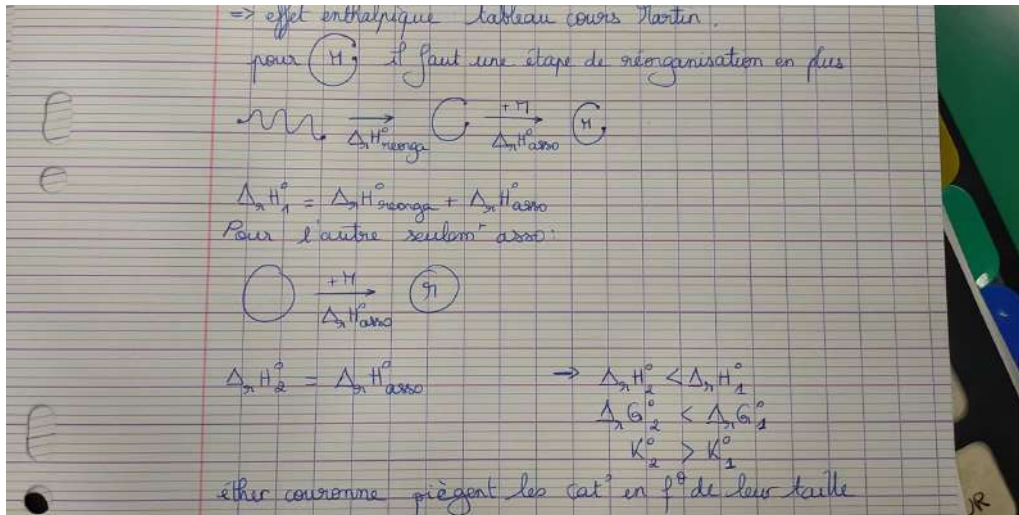


Figure 1 – Caption

## 2 Applications

### 2.1 Reconnaissance des molécules organiques par les cyclodextrines

Cyclodextrines (oligosaccharide cyclique) forment des cavités. Plusieurs unités de glu-copyranoses : leur nombre influe sur la géométrie [technique de l'ingénieur]  
 Cavité hydrophobe , extérieur hydrophile : permet d'emprisonner les molécules orga dans un milieu aqueux  
 Autre application : HPLC chirale : on greffe des cyclodextrines sur phase stationnaire pour séparer des énantiomères

### 2.2 Reconnaissance des ions

Membrane cellule sont des bicouches lipidiques  
 Problème, les ions chargés ne peuvent pas passer la parois  
 Solution, Valiomyicine qui piège  $\text{K}^+$  pour traverser la bicouche

## Conclusion

Bcp de recherches sur la construction d'hôtes

## Questions/Réponses

Questions	Réponses
Autres interactions ?	pi-stacking, hydrophobes, halogènes
Revenir sur la coordinence et la denticité	

*Différence chimie supra et de coordination*

*Illustrer effet chélate par des entités plus classiques*

*Principe clé serrure énoncé ?*

Par Fisher

*Modèle clé serrure valide ?*

Pas vraiment, car préorganisation du récepteur

*Interaction brin d'ADN ?*

LH avec bases azotés, permet l'organisation en double hélice qui pose des problèmes pour LE VIVANT

*Pb de tension de cycle pour les complexes avec des ligands bidentates ?*

*Complexe lambda et delta*

Chiral

*Etudiants doivent connaître la nomenclature des ethers couronnées ?*

Non, à ré-expliquer. 1 nombre = nombre total d'atome, 2 nombre = nombre d'oxygènes

*Effet de solvant*

Très important !! Pour les anions notamment

*Vous connaissez l'hydrophobie ? Sur quels paramètres on joue ?*

*Contribution entropique, enthalpique ? Les deux ?*

les deux (mais plus enthalpique car pleins de molécules d'eau libérée)

*Données chiffrées sur le paramètre de Rebeck ?*

*Conséquence sur la sélectivité du récepteur si il est très rigide ?*

Plus sélectif

*Chimie des sucres en pré-requis*

Pas forcément

*Différence milieu aqueux, milieu physiologique ?*

pH fixe et d'autres espèces présentes

*On peut placer cette leçon a un niveau moins élevé ?*

Ce serait trop descriptif

*Techniques exp en TP ?*

Cyclodextrine pour catalyse par transfert de phase

*TD ?*

Expliquer des constantes de stabilité

## L. Titre

---

<i>On peut imaginer une classe inversée si niveau plus élevé?</i>	Oui on peut leur demander de chercher des exemples et de l'étudier (recherche biblio)
<i>PN?</i>	Lehn et Sauvage
<i>Application HPLC</i>	Cavités greffées sur la phase stationnaire

---

## Debrief

Mettre hydrophobie et **solvant** (dans le changement le ligand, cycle de Hess solvation/désolvation???) en avant

Applications : traitements thérapeutiques

Machine moléculaire pk pas, mais à la fin

Aequorin??

Ne pas forcément prendre des exemples de chimie de coordination