

# LC.2 Chimie supramoléculaire

Marion/

Correcteur :

Léo Corne

## I Thème –

### | 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 . . . . .	3
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

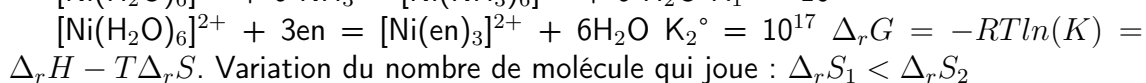
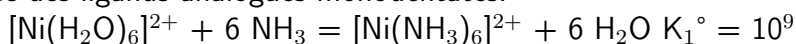
(déjà vu en L1)

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.



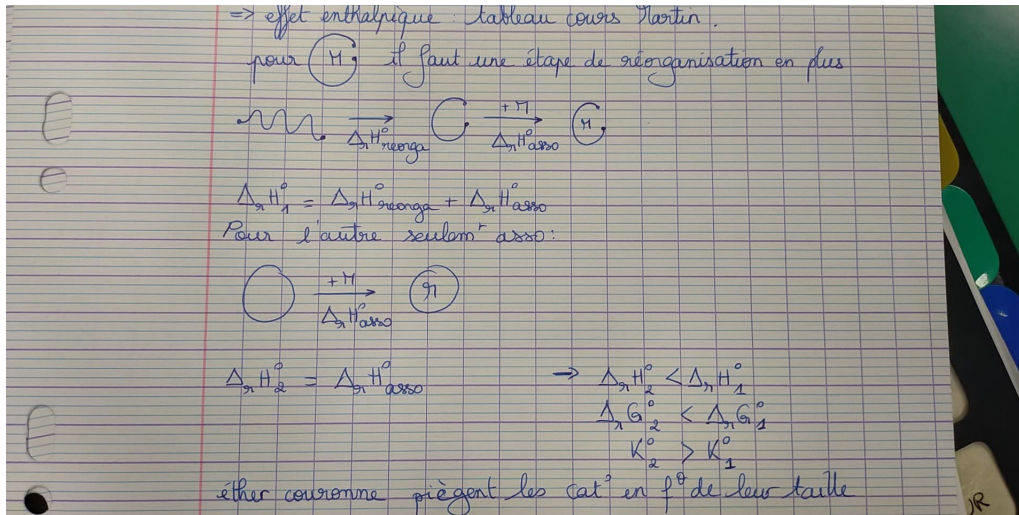


Figure 1 – Caption

**Effet macrocyclo :** complexe avec un ligand macrocyclique est plus stable qu'un complexe avec un ligand analogue non cyclique. Complexe avec éther 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 éther couronne en lien avec son rayon ionique [techniques de l'ingénieur]

## 2 Applications

### 2.1 Reconnaissance des molécules organiques par les cyclodextrines

Cyclodextrines (oligosaccharide cyclique) forment des cavités. Plusieurs unités de glucopyranoses : 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 paroi

Solution, Valiomyicine qui piège  $K^+$  pour traverser la bicouche

## Conclusion

Bcp de recherches sur la construction d'hôtes

## Questions/Réponses

Questions	Réponses
<i>Autres interactions ?</i>	pi-stacking, hydrophobes, halogènes
<i>Revenir sur la coordinence et la denticité</i>	
<i>Différence chimie supra et de coordination</i>	
<i>Illustrer effet chélate par des entités plus classiques</i>	
<i>Principe clé serrure énoncé ?</i>	Par Fisher
<i>Modèle clé serrure valide ?</i>	Pas vraiment, car préorganisation du récepteur
<i>Interaction brin d'ADN ?</i>	LH avec bases azotés, permet l'organisation en double hélice qui pose des problème pour LE VIVANT
<i>Pb de tension de cycle pour les complexes avec des ligands bidentates ?</i>	
<i>Complexe lambda et delta</i>	Chiral
<i>Etudiants doivent connaitre la nomenclature des ethers courronnes ?</i>	Non, à ré-expliquer. 1 nombre = nombre total d'atome, 2 nombre = nombre d'oxygènes
<i>Effet de solvant</i>	Très important !! Pour les anions notamment
<i>Vous connaissez l'hydrophobie ? Sur quels paramètres on joue ?</i>	
<i>Contribution entropique, enthalpique ? Les deux ?</i>	les deux (mais plus enthalpique car pleins de molécules d'eau libérée)
<i>Données chiffrées sur le paramètre de Rebeck ?</i>	
<i>Conséquence sur la sélectivité du récepteur si il est très rigide ?</i>	Plus sélectif
<i>Chimie des sucres en pré-requis</i>	Pas forcément
<i>Différence milieu aqueux, milieu physiologique ?</i>	pH fixe et d'autres espèces présentes

## L. Titre

---

<i>On peut placer cette leçon a un niveau moins élevé ?</i>	Ce serait trop descriptif
<i>Techniques exp en TP ?</i>	Cyclodextrine pour catalyse par transfert de phase
<i>TD ?</i>	Expliquer des constantes de stabilité
<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