

LC2: Chimie supramoléculaire

Marion

ET: Reconnaissance moléculaire

Niveau L3

- Prérequis:
- interactions faibles (VdW, liaisons H, ion-dipole) (L1)
 - notions de thermo chimique: constante thermo, $\Delta_r G$, $\Delta_r H$, $\Delta_r S$ (L2)
 - notions sur les complexes (liaison de coordination, denticité ligands, coordination) (L2)
 - chromatographie phase liquide - principe (L3)

Difficultés: - mobilisat° de connaissances dans des domaines \neq ^{HPLC}
- nouveau vocabulaire

Objectifs: - connaître les concepts clés de la reconnaissance moléculaire
- connaître et comprendre qq applications

Activités liées: - activité docu sur la recherche d'applicat° de la reconnaissance moléculaire, enjeux, interactions, comparaisons

Biblio: Atwood, Supramolecular chemistry; Housecroft, Chimie inorganique; TI, NM220V1; Fosset PCSI

Discours per aperçu de la chimie supra, définit° et idées clés de sur quoi ça repose chimie en dvpt, mb applicat°

Intro: supramoléculaire: hôte et invité assemblés par des liaisons faibles \Rightarrow reconnaissance moléculaire mécanisme type clé serrure.

def IUPAC: la chimie supramoléculaire est un domaine qui fait référence à des espèces plus complexes que des molécules et qui sont être liés et organisés grâce à des interact° faible

importance dans le vivant des sys hôtes invités.

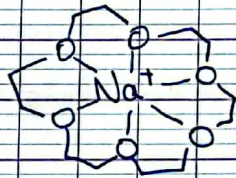
def reconnaissance moléculaire : association d'un récepteur (hôte) et d'un substrat (invité) pour conduire à la format° d'un complexe hôte-invité.

I] Les concepts clés de la reconnaissance moléculaire

1) Les interactions faibles

interaction ion-dipôle : énergie $\sim 50-200 \text{ kJ/mol}$

ex ether couronne :



liaison de coordinat°.

interact° ion-ion : électrostatique énergie qq 100 kJ/mol

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$ avec une molécule chargée négativement

+ interact° hydrophobes à mettre.

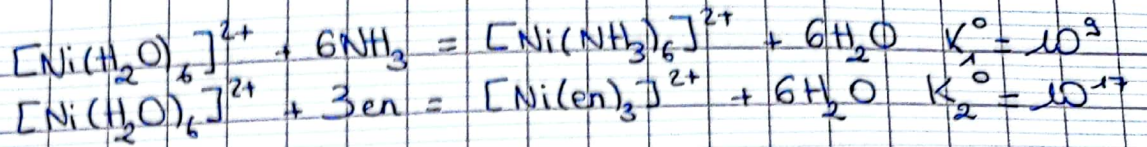
interact° de VdW : qq kJ/mol

liaison H : qq 10 kJ/mol \rightarrow exemple de l'ADN.

\Rightarrow d'autres paramètres jouent sur la stabilité de ces complexes

2) Stabilité des complexes hôtes-invités

effet chélate : complexe avec des ligands polydentate sera plus stable qu'un complexe avec des ligands analogues monodentates

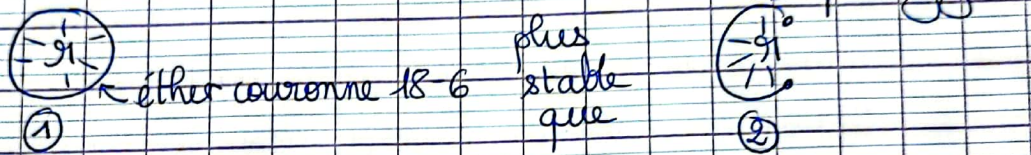


$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$$

↳ similaire ↪ ≠ pour les 2 réactions.

effet chélate ⇒ effet entropique.

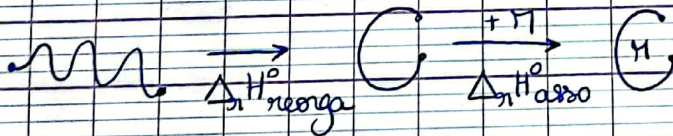
effet macrocyclo : éther couronne 18-6 vs pentaglyme
 complexe avec un ligand macrocyclo est plus stable qu'un
 complexe avec un ligand analogue non cyclique



pas de \neq de $\Delta_r S^\circ$

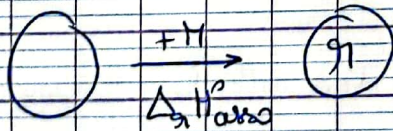
⇒ effet enthalpique : tableau cours Martin.

pour (M) il faut une étape de réorganisation en plus



$$\Delta_r H_1^\circ = \Delta_r H_{\text{reorg}}^\circ + \Delta_r H_{\text{asso}}^\circ$$

Pour l'autre seulement asso:



$$\Delta_r H_2^\circ = \Delta_r H_{\text{asso}}^\circ$$

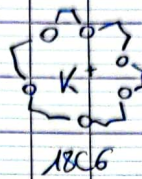
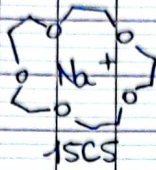
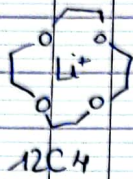
$$\begin{aligned} \Delta_r H_2^\circ &< \Delta_r H_1^\circ \\ \Delta_r G_2^\circ &< \Delta_r G_1^\circ \\ K_2^\circ &> K_1^\circ \end{aligned}$$

+ effet
de solvant
à ajouter

éther couronne piègent les cat⁺ en f^o de leur taille

3) Sélectivité de l'ôte pour les substrats

éther couronne → techniques inge



↳ taille permet sélectivité

II] Applications

1) Reconnaissance de molécules organiques par les cyclodex

cyclodextrine → oligosaccharide cyclique
plusieurs unités de glucopyranoses leur nb influe sur
géométrie (technique inge, Foxet, Atwood)

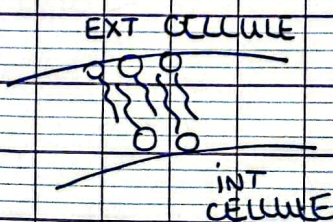
↳ fongicide piégé par cyclodextrine

cavité hydrophobe, extérieur hydrophile ⇒ permet d'emprisonner
molécules org dans un milieu aqueux

autre appli : HPLC chirale : on greffe des cyclodextrine
sur phase stativ : permet de séparer des énantiomères.

2) Reconnaissance des ions

dans le vivant : parois des cellules formées de phospholipides
organisées en bicouche



on veut que les cat⁺ passent la parois.
Valinomycine permet de piéger K⁺
et traversent la bicouche

Conclusion: bep de recherches de ce domaine sur la construct° d'hôtes, fabricat° d'hôtes.

Questions:

- interact° entre cycle ars types?
 - autres interact°? hydrophobes, halogènes
 - ≠ entre chimie de coordinat° et supra? chimie de coordination cas particulier de supra
 - illustrat° de l'effet chélate avec des entités plus supra?
 - qui a énoncé le principe clé-serrure? Fischer
 - est-ce un modèle adapté à la réalité? non car solvant à prendre en compte + préorganisat° du récepteur pour recevoir invité
- ⇒ - effet de solvant super important en supra à mettre en avant: cat° super faciles à solvater en milieu orga mais pas en milieu aqueux.
- à quelle famille E Valinomycine? macrocycle peptidique.
 - on peut proposer un TP pour cette leçon? cyclodextrine pour faire de la catalyse par transfert de phase.