

LC2 : Chimie supramoléculaire

Leçon par Marion

Element imposé : Reconnaissance moléculaire

Niveau : L3 car elle nécessite de nombreuses bases solides de L2 et L1.

Prérequis :

- Interactions faibles (VdW, liaisons H, ion-dipôle) (L1)
- Notions de thermodynamique chimique : constante thermodynamique, $\Delta_r G$, $\Delta_r H$, $\Delta_r S$ (L2)
- Notions sur les complexes (liaison de coordination, denticité ligands, coordinence) (L2)
- Chromatographie phase liquide principe (HPLC) car on va citer une des applications pour la HPLC (L3)

Difficultés : Pas de difficultés majeures propres à ce thème

- Mobilisation de connaissances dans des domaines différents
- Nouveau vocabulaire

Séquence pédagogique

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

Objectifs : Connaître les concepts clés de la reconnaissance moléculaire
connaître et comprendre quelques applications

Biblio Atwood, Supramolecular Chemistry
Housecraft, chimie inorganique
TI, NM220V1
Fosset PCSI

Contents

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

Introduction

On connaît tous très bien la chimie moléculaire, vue au cours des deux premières années. Les molécules sont cohérentes avec des liaisons covalentes. En synthèse, on met des liaisons covalentes entre petites molécules pour en faire une plus grande.

En supra, les interactions seront faibles.

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.

Dans le cas de la reconnaissance moléculaire, une molécule **hôte** reconnaît un **invité** via des interactions qui leur sont propres. C'est un mécanisme de type clé-serrure. On le retrouve beaucoup en enzymatique dans le vivant mais on peut synthétiser des hôtes spécifiques.

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

Intéressons-nous à la reconnaissance.

1 Les concepts clé de la reconnaissance moléculaire

Les complexes sont liés par des liaisons faibles.

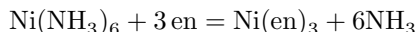
1.1 Les interactions faibles mises en jeu

Déjà vu en L1, ici on passe rapidement sur les interactions les plus importantes en supra.

- Ion-dipôle : entre un ion et un dipôle, plutôt forte (100 kJ/mol). Exemple : ether couronnes. On peut les rapprocher aux liaisons de coordination
- Liaison ion-ion, coulombienne (qq 100 kJ/mol), de l'ordre de la liaison covalente. Association entre un $\text{Fe}(\text{CN})_6$ et un hôte avec des N chargés +
- VdW : de plus faible énergie
- La liaison hydrogène qui permet de relier les deux brins de l'ADN

1.2 Stabilité des complexes hôte-invité

- Effet chélate : comparaison entre $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6$ et $\text{Ni}(\text{en})_3$. Un complexe avec des ligands polydentates sera plus stable qu'un complexe avec des ligands analogues monodentates. Effet entropique :



La constante de formation de $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6$ est $K_1^0 = 10^9$ et la formation de $\text{Ni}(\text{en})_3$ est $K_2^0 = 10^{17}$. Or,

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0$$

Les liaisons étant les mêmes, on n'a pas un effet enthalpique mais entropique.

- Effet macrocycle : complexe avec un ligand macrocycle est plus stable qu'un complexe avec un ligand analogue non cyclique. Effet enthalpique. : ether couronne 18-6 et pentaglyme.

1.3 Sélectivité de l'hôte pour le substrat

Facteur de Rebeck 0,55 idéal

2 Applications

2.1 Reconnaissance de molécules organiques par les cyclodextrines

images de cyclodextrines On a formation s'une cavité très hydrophobes et l'extérieur est chargé en hydroxyles. On piège alors les composés hydrophobes dans la cavité.

Utilisation dans le traitement de l'eau.

Egalement en chromatographie chirale.

2.2 Reconnaissance des ions

La membrane cellulaire est composée de phospho lipides qui s'organisent sous forme de bicouche. Pour que les cations métalliques passent à l'intérieur de la cellule, ils doivent traverser la bicouche lipidique mais ils sont hydrophiles donc on a des ionophores.

Conclusion

On a vu les complexes clés sur lesquels on peut jouer. Il y a beaucoup de recherche encore actuellement.

Questions

- Beaucoup parlé des interactions, complètement exhaustif ? Hydrophobes, interaction entre cycles aromatiques : parallèle éclipsé, parallèle décalé, parallèle orthogonal. Liaison halogène, pi-cation.
- Au nouveau des prérequis, on est passé de constante d'éq à constante d'association. Complexe vues au niveau des complexes en L1. Quelle unité ?
- Revenir rapidement sur la denticité et la coordinence ? Denticité : nb d'atomes non contigus avec lesquels le ligand peut se lier au métal.
- Différence entre la chimie de coordination et la chimie supra ? Chimie de coordination est un cas particulier de la chimie substrat.
- Illustrer l'effet chélate avec des exemples plus courants de chimie supra.
- Principe clé-serrure ? Premier énoncé ? Validité ? Pré-organisation du récepteur qui s'adapte à la molécule qu'il complexe.
- Interactions de l'hélice d'ADN ? Liaisons H entre les bases nucléiques.
- Complexes de Ni : est-ce que le ligand aurait été stable avec du propylène diamine ? Ici cycle à donc stable, plus grand pb d'entropie, plus petit, pb de tendu. Le complexe est-il chiral ? Λ et Δ
- En prérequis la nomenclature des éther couronnes ? nb total d'atomes puis nb d'oxygènes. Publi original ?
- Effet de solvant ? Hydrophobie, on joue sur la surface de l'interface. effet entropique car on libère des molécules d'eau qui solvataient. De plus, l'eau libérée forme des liaisons H donc effet enthalpique.
- Cavité rigide, conséquence sur l'interaction hôte-invité ? Plus sélectif vis-à-vis de la taille.
- Cyclodextrines, on met la chimie des sucres en prérequis ? Oui
- Différence entre milieu aqueux et physiologique ? pH et force ionique : isotonique
- Possible de faire une introduction en L2 ? HPLC, chimie des sucres, effet chélate et macrocycle plus en L3.
- Que faire en TD? Expliquer des constantes d'interactions, les sélectivités. Imaginable de faire de la classe inversée ? Activité documentaire pour trouver des exemples plutôt bibliographique. Plus intéressant de prendre les anciennes publi ou les nouvelles ? Dans les anciennes on a les concepts. Dans les publi récentes on a besoin d'avoir des prérequis ?
- PN? 1987 Lehn, 2016 Sauvage

Retour

- Idée intro : moteurs moléculaires (PN2016)
- <https://en.wikipedia.org/wiki/Aequorin>