

Interactions non covalentes - Chimie supramoléculaire

(1)

Niveau : L3

Pré requis : Électronégativité, cte de format/dissoc

• Synthèse ULM/2017
2018

Introduction

→ ISO CP Supramoléculaire
chemistry. Paul D. Beer

Les interactions non covalentes sont abordées dès le lycée.

JH. Lehn nous dit : Au-delà de la chimie moléculaire, fondée sur la liaison covalente

s'étend ainsi un domaine que l'on peut nommer supramoléculaire : la chimie des interact^o moléculaires, des associations de 2 ou plusieurs espèces chimiques, les complexes et la liaison intermoléculaire. L'idée de la leçon

I] Interactions non covalentes

- expliquer comment les interact^o
non cov fonctionnent

- aborder la chimie supramoléc

à l'aide d'exemples pour comprendre
ce qui est fait est pourquoi.

1) Liaison ionique

— même ^{kcal} plutôt que ^{SI}

Force 15-50 kcal/mol - forte ^{SI}

2 atomes avec une Δ d'électronégativité $> 1,7$

exp. NaCl

liaison qui résiste mal à la mise en solution :



constante diélectrique $\nearrow$ sépar^o des ions $\nearrow$

2) Forces de van der Waals

prix Nobel de 1910 (de Physique)

Force entre 0,1 et 1 kcal/mol faible

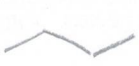
non directionnelle - aug avec la surface d'interaction

3 types :

• 2 dipôles permanents - Keesom

2 molécules polaires : pôle négatif $\propto$ positif = force électrostatique

$M = 58 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

		
T_{fus}	-138°C	-95°C
T_{vap}	$-0,5^\circ\text{C}$	56°C

{ - micelle
- phénomène
organisé

organisé $\oplus$ simple
pour introduire
la chose
et inter/intra
moléculaire

$$E = \frac{2p_1^2 p_2^2}{3kTr^6}$$

moment dipolaire (d - Debye) = C.m

distance



2

$$k = (4\pi\epsilon_0\epsilon_r)^{-1} k_B$$

Actionne aussi entre 2 molec ≠ (polaires.)

Ce qui explique que les molec polaires st solubles ds les solvants polaires.

$T \uparrow E \downarrow$ normal. car agitat° moléculaire.

• dipôle permanent - dipôle induit (Debye)

molécule polaire $\Rightarrow$ champ électrique

donc si une molécule apolaire est proche $\Rightarrow$ polarisation induite

$\rightarrow$ image

$E \propto \frac{\alpha p^2}{r^6}$

α — polarisabilité de la molécule apolaire $C m^2 V^{-1}$ ou $C^2 m^2 J^{-1}$

p^2 — moment dip. de la molécule polaire C.m

GERSCHÉL

• dipôle induit - dipôle induit (London) - dispersion

Liasons intermoléculaires
(pour aug de niveau).

$\rightarrow$ image.

$$E \propto \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6}$$

molécule apolaire, les e^- en perpétuelle mut

$\Rightarrow$ dipôle à un instant t (m si dipôle moyen nul)

$\Rightarrow$ interact° électrostatique instantanées.

La ④ forte des 3.

$\rightarrow$ Tableau 7-1.

} bien explique et trouver ④ info

et monter le niveau à L_3

3) Liaison Hydrogène

(3)

(Pauling Nobel 1954)

$E \sim 1 \text{ à } 10 \text{ kcal/mol}$

Tableau 7.3.

→ refine en courbe



Normalement on dit que $T_f \uparrow$ qd $M \uparrow$ (peu de lien ac London puisque ça vient de là.)
(T_{vap})

On voit que NH_3 , H_2O et HF T_{vap} les $\oplus$ hautes pr M les $\oplus$ petites

$\Rightarrow$ attraction entre les molécules

Dans les 3 cas H lié à un atome fortement électronég

$\rightarrow N-H$; $H-O$ et HF fortement polarisé

De $\oplus$ N, O, F et H pt des atomes petits $\Rightarrow$ peuvent s'approcher à courte distance $\Rightarrow$ interact° très fortes

→ p174

La liaison se fait tjrs par le H d'où le terme liaison H ou pont hydrogène.

⚠ ms les doublets non liants ont une orientation ds l'espace
caractère covalent $\Rightarrow$ orientat° des liaisons H

exp l'eau solide (glace)

→ image 7.5

les liaisons $H \neq$ prop:

- $T_{fus} \uparrow$
- miscibilité $\uparrow$ (exp alcool / eau)
- viscosité de certains liq (glycérol)
- dureté de certains solide (exp sucre)

très imp ds la constit° ds certaines molécules biologique: ADN.

hélice α

feuillet β

→ image 7.6

autre exp Kevlar

$\Rightarrow$ pas forte ms nombreuses

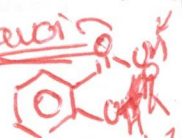
les 3 atomes doivent être alignés.
(limite enlever les du dessous)

exemples
[renforcement acide par liaison H]

acide salicylique

(A savoir)

$pK_a = 2.98$
 $pK_b = 13.6$

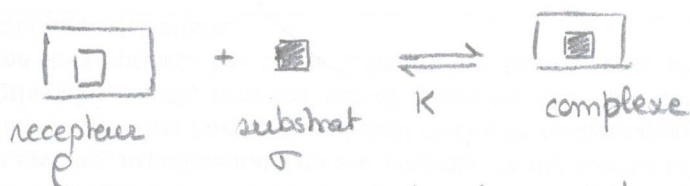


II) Chimie supramoléculaire.

(4)

1) Reconnaissance moléculaire

Principe: récepteur (-hôte) + substrat (invité)



Pour que cela fonctionne il faut qu'il y ait complémentarité de:

- forme
- charge
- taille

entre récepteur et substrat

$$K = \frac{[e\sigma]}{[\sigma][e]}$$

$$\text{et } K = \frac{K_f}{K_d}$$

2) Préorganisation et récepteur moléculaire

≠ types de récepteur

~~Préorg~~

→ image Topo / récepteur

2 parties: → squelette

- site d'interaction ac substrat

modes de complexation

→ image Rupto

Lorsque nb de pt d'interaction $\uparrow \Rightarrow E_{\text{interact}}^{\circ} \uparrow \Rightarrow K \uparrow$

on peut combiner les interactions pour aug K.

3) Exemples:

a) Podants et coronands.

→ image exemples 34.

Prendre son temps
pour que le jury
intègre le voc

Ici on accueille un cation puisque O δ^-

• lorsque l'orga $\uparrow \Rightarrow \oplus$ stable = K $\uparrow$

→ image p 37

• effet taille de cycle

→ image p 38

Cs^+ trop gros pour $\text{Dich}[12]\text{C}_6$

K^+ gros aussi pour $\text{Dich}[12]\text{C}_6$ alors que Na^+ bonne taille

↳ m chose que boucle d'or
(trop gd / trop petit / bonne taille)

1/2.

• effet de solvant

→ image p 39

Si solvant polaire solvant bien les réactions de ne se met pas de le coronants et leters couronne fait des liaisons H avec le solvant

→ aussi interact° faible: compét-

b) Les cages: Cryptands et Cryptates

→ prix Nobel 1987 J.M Lehn

→ image p 45

complexation des alcalins par les cryptants.

→ image p 48

même principe qu'avant il faut qu'il y ai la bonne taille

mais ici la bonne charge

rouge $\rightarrow 20 \Rightarrow \oplus$ charge $\ominus$

complexe mieux

avec les gros cations.

cryptants peuvent être utilisé comme catalyseur ou agent de transfert de charge.

c) Les rotaxanes et caténanes continuité des travaux de Lehn

image p 105

image p 110

type particuliers de

↳ moteurs moléculaires animation Nobel 2016

↳ dans notre corps

↳ ordinateur moléculaire - J.P. Sauvage

mille milliards de bits d'info/cm²

moyen à retenir
+ exp concrète
Ces la mûreper.

Conclusion

- Dans cette leçon nous allons voir :

- la puissance des liaisons non covalente
- la variété des édifices supra moléculaires
- les applicat^o et pour l'instant théoriques ms bcp de recherche dessus.