

Interactions non covalentes - Chimie supramoléculaire

①

Niveau : L3

Pré requis : Électronégativité, cte de format/dissoc

- Synthèse ULM/2017/2018

Introduction

→ 160 CP Supramoléculaire chemistry. Paul D. Beer

Les interactions non covalentes sont abordées dès le lycée.

J.M. 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

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 $\nearrow$ séparat^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

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

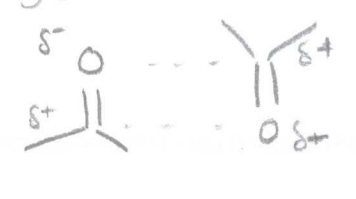
		
T _{fus}	-138°C	-95°C
T _{vap}	-0,5°C	56°C

- expliquer comment les interact^o non cov fonctionnent
- aborder la chimie supramoléc à l'aide d'exemple pour comprendre ce qui est fait est pourquoi.

{ - micelle
- phénomène organisat^o

organisat^o @ simple
pour introduire la chose
et inter / intra moléculaire

$E = \frac{2p_1^2 p_2^2}{3kTr^6}$ — moment dipolaire (C.I. - Debye) = C.m
distance



$= (4\pi\epsilon_0\epsilon_r)^2 k_B$

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

$E \propto \frac{\alpha p^2}{r^6}$ — 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 ⊕ forte des 3.

$\rightarrow$ Tableau 7.1.

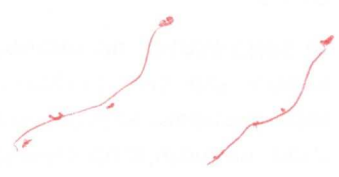
} bien explique et montrer ⊕ mfe
et montrer le niveau à L_3

3) Liaison Hydrogène

(Pauling Nobel 1954)

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

Tableau 7.3 $\rightarrow$ refaire en courbe



Normalement on dit que $T_p \uparrow$ qd $M \uparrow$ (peu de lien de 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 électroneg
 $\rightarrow N-H$; $H-O$ 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

$\rightarrow p174$

La liaison se fait tj 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)

$\rightarrow$ 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)

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

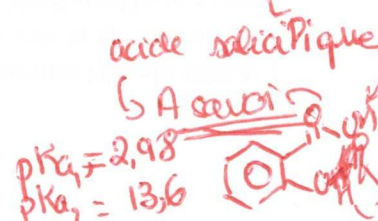
exemples
[renforcement acidité par liaison H]

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

hélice α
feuillet β

$\rightarrow$ image 7.6

autre exp Kevlar $\Rightarrow$ pas forte ms nombreuses
~~liens de liaisons H dans l'effet thermique~~

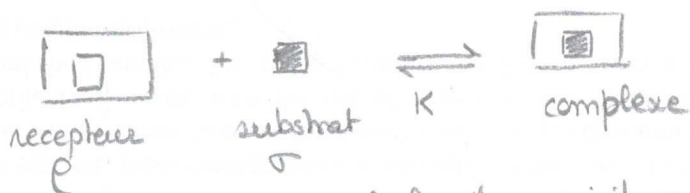


II 7 Chimie supramoléculaire.

(4)

1) Reconnaissance moléculaire

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



Pour que cela fonctionne il faut qu'il y ai 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 avec substrat

modes de complexation

→ image hapt

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 roc

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 $Dich[12]O_4$

K^+ gros aussi pour $Dich[12]O_4$ alors que Na^+ bonne taille

↳ m^e 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 cations de ne se met pas ds le coronants et l'etere couronne fait des liaisons H avec le solvant

→ aussi interact^o 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 $\rightarrow 2O \Rightarrow \oplus$ 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'inf/cm²

moyen à réseau
+ exp concrète
C60 la molécule

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 mais beaucoup de recherche dessus.