

Supports de cours

1) Supramolecular Chemistry

Concepts and perspectives

J.-M. Lehn

VCH, Weinheim

3) Supramolecular Chemistry

F. Vögtle

Wiley, Chichester

2) Aspects de la chimie des composés macrocycliques

B. Dietrich, P. Viout, J.-M. Lehn

InterEditions/Éditions du CNRS, Chichester

4) Supramolecular Chemistry

J. W. Steed, J. L. Atwood

Wiley, Chichester

Master Chimie; chimie Supramoléculaire 2005

Chimie Supramoléculaire : Définitions

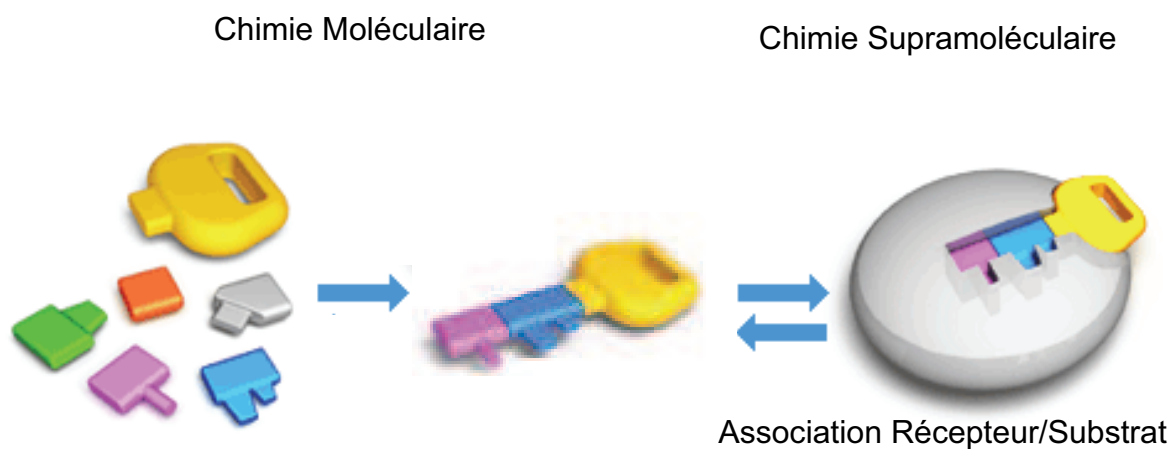
Jean-Marie Lehn 1978

« la chimie au-delà de la molécule »

« la chimie des assemblées moléculaires et de la liaison intermoléculaire »

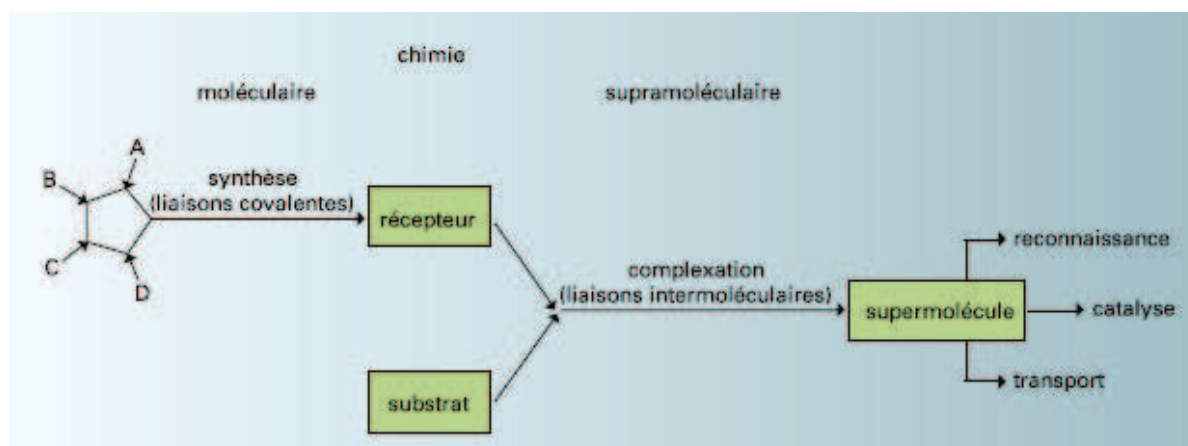
Master Chimie; chimie Supramoléculaire 2005

Chimie Supramoléculaire : Définitions



Master Chimie; chimie Supramoléculaire 2005

Chimie Supramoléculaire : Définitions



Master Chimie; chimie Supramoléculaire 2005

Chimie Supramoléculaire : Définitions

Host-Guest relationship; Donald J. Cram 1986

« Complexes are composed of two or more molecules or ions held together in unique structural relationships by electrostatic forces other than those of full covalent bonds... Molecular complexes are usually held together by hydrogen bonding, by ion pairing, by π -acid to π -base interaction, by metal-to-ligand binding, by van der Waals attractive forces, by solvent reorganizing, and by partially made and broken covalent bonds (transition states)... High structural organisation is usually produced only through multiple binding sites... A highly structured molecular complexe is composed of at least one host and one guest molecular compound... A host-guest relationship involves a complementary stereoelectronic arrangement of binding sites in host and guest... The host component is defined as an organic molecule or ion whose biding sites converge in the complex.... The guest component as any molecule or ion whose binding sites diverge in the complexe... »

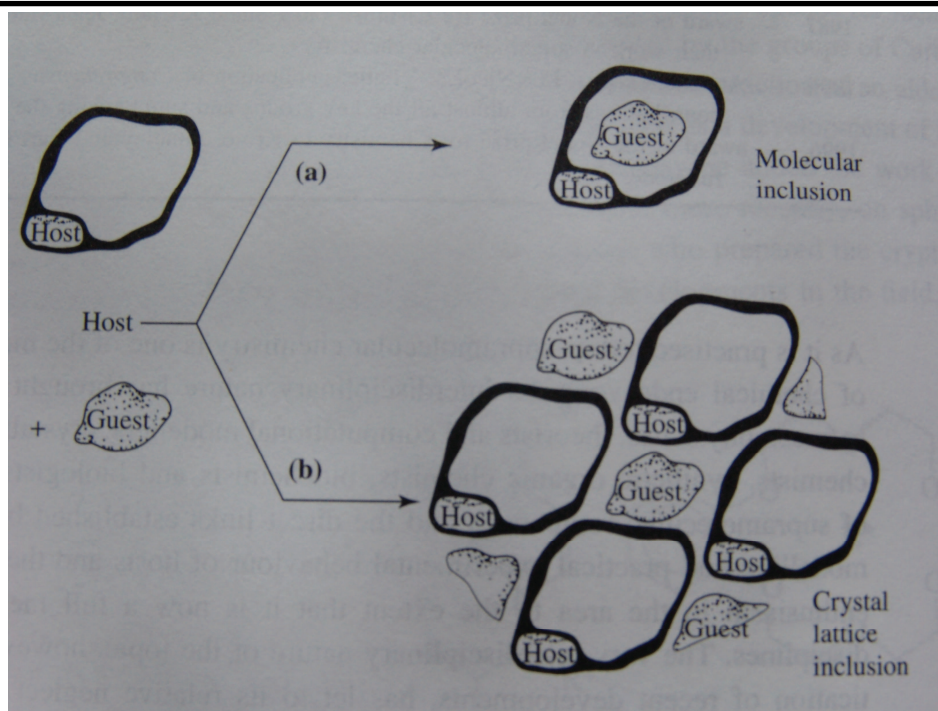
Master Chimie; chimie Supramoléculaire 2005

Chimie Supramoléculaire : Développements

- 1810 – Sir Humphrey Davy: Découverte de l'hydrate de chlore
- 1823 – Michael Faraday: Formule de l'hydrate de chlore
- 1841 – F.Wölher: synthèse du premier clathrate (β -quinol H_2S)
- 1893 – E. Fischer: Concept clef-serrure
- 1906 – Paul Ehrlich: introduction du concept de récepteur
- 1937 – K. L. Wolf: le terme de « supermolécule » est utilisé pour décrire l'association entre deux molécules d'acide acétique
- 1939 – La liaison hydrogène est introduite par L. Pauling dans son livre « the nature of the chemical bond »
- 1948 – H.M. Powel: Structure de diffraction des rayons X du premier clathrate
- 1953 – Watson et Crick: Structure de diffraction des rayons X de l'ADN
- 1956 – Dorothy Crowfoot: Structure de diffraction des rayons X vitamine B12
- 1964 – Busch et Jäger: Bases de Schiff Macrocycliques
- 1967 – Charles Pedersen: éthers couronnes
- 1969 – J.-M. Lehn: Cryptands
- 1973 – D. J. Cram: Spherand et notion de préorganisation
- 1978 – J.-M. Lehn: Définitions et apparition du terme « chimie supramoléculaire »
- 1987 – Prix Nobel Cram / Lehn / Pedersen

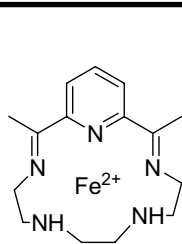
Master Chimie; chimie Supramoléculaire 2005

Chimie Supramoléculaire : Développements

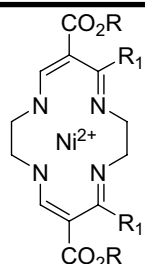


Master Chimie; chimie Supramoléculaire 2005

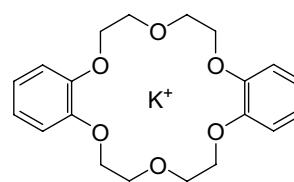
Chimie Supramoléculaire : Développements



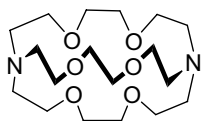
(Busch 1964)



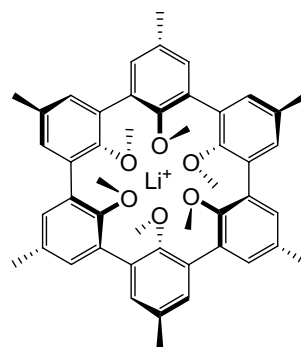
(Jäger 1964)



(Pedersen 1967)



(Lehn 1968)



(Cram 1973)

Master Chimie; chimie Supramoléculaire 2005

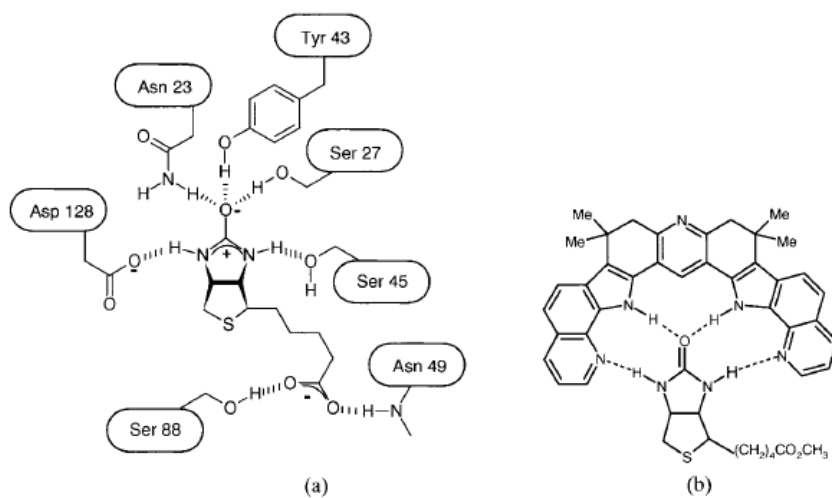
Calculs de constantes d'équilibres Et d'énergies d'activations

Table 1.4 Binding constants for a range of complexation processes.

Substrate	Ligand	Solvent	K_1/M^{-1}	$\Delta G^\circ/kJ\ mol^{-1}$
Na^+	ClO_4^-	H_2O	3.2	-3
Iodine	Hexamethylbenzene	CCl_4	1.35	-0.8
Tetracyanoethylene	Hexamethylbenzene	CH_2Cl_2	17	-7.1
7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethan	pyrene	CH_2Cl_2	0.94	0.0
Salicylic acid	Caffeine	H_2O	44	-9.7
Hydrocortisone	Benzoate ion	H_2O	2.9	-2.5
Methyl <i>trans</i> -cinnamate	Imidazole	H_2O	1.0	0.0
<i>p</i> -Hydroxybenzoic acid	α -Cyclodextrin	H_2O	1130	-17.6
Caffeine	Caffeine	H_2O	19	-7.1
Phenol	Dimethylformamide	C_6H_6	442	-15.0

Master Chimie; chimie Supramoléculaire 2005

Principes Généraux de la Reconnaissance Moléculaire

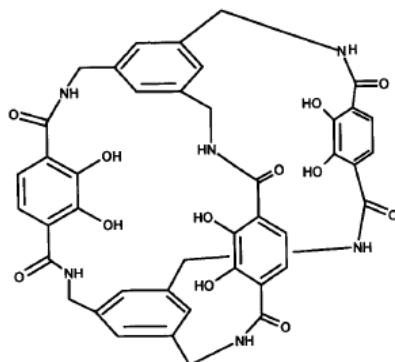


$$K = 2.5 \cdot 10^{13} \text{ M}^{-1}$$

$$K = 9.3 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}$$

Master Chimie; chimie Supramoléculaire 2005

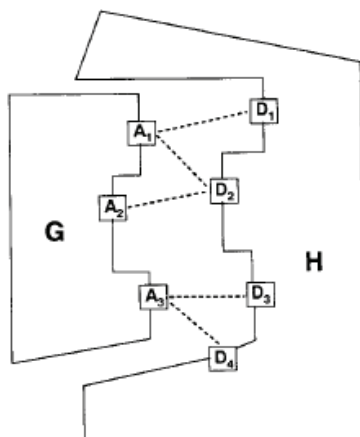
Principes Généraux de la Reconnaissance Moléculaire



En présence de Fe(III) on obtient une constante d'association $K = 10^{60} \text{ M}^{-1}$

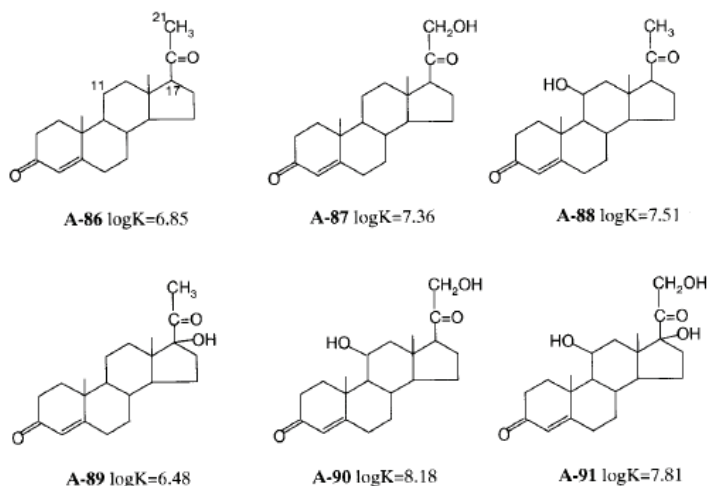
Master Chimie; chimie Supramoléculaire 2005

Principes Généraux de la Reconnaissance Moléculaire



Master Chimie; chimie Supramoléculaire 2005

Principes Généraux de la Reconnaissance Moléculaire

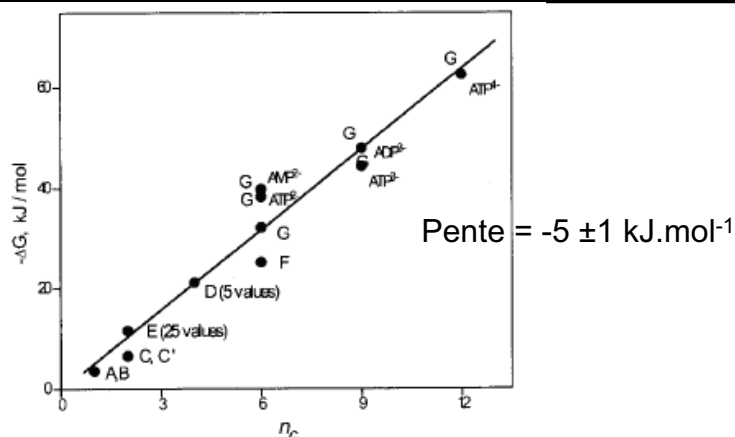


- 1) On donne les constantes d'association pour différents stéroïdes associés à des récepteurs glucocorticoïdes. Utiliser les données fournies pour les composés A-86 à A-89 pour calculer les incréments d'énergie libre associés à la fonction hydroxyle suivant la position occupée sur le stéroïde.
- 2) Utiliser ces valeurs d'incrémentes pour calculer les constantes d'association des stéroïdes A-90 et A-91 ; comparer aux valeurs expérimentales.

Master Chimie; chimie Supramoléculaire 2005

Principes Généraux de la Reconnaissance Moléculaire

Figure A 3. Experimental complexation free energies ($-\Delta G$, kJ mol⁻¹) vs. number n of salt bridges in ion pairs, in water.^{14a} A, B and C, C', complexes of a tetraphenolate cyclophane (4-) with Me₄N⁺ and an azoniacyclophane (4+) with mono- and dianionic naphthalene derivatives; D, anionic (sulfonate or carboxylate) with cationic (ammonio) triphenylmethane derivatives; E, organic dianions with organic dications; F, cationic azamacrocycle (6+ charges) with aliphatic dicarboxylates; G, cationic azacrowns with adenosine mono-, di- and triphosphates.



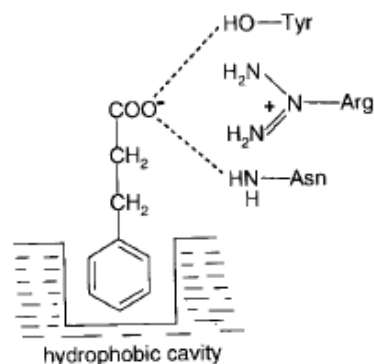
- 1) Appliquer l'équation

$$K_T = (55.6)^{n-1} K_1 K_2 K_3 \dots$$
 Pour expliquer la corrélation linéaire entre énergie libre de complexation et nombre d'interactions donneur/accepteur de type ionique présentées dans le schéma ci-dessus.

- 2) Quelle valeur de K pour une simple association entre paire d'ions faut-il avoir pour observer une telle pente de -5 kJ.mol⁻¹ par paire d'ions.

Master Chimie; chimie Supramoléculaire 2005

Principes Généraux de la Reconnaissance Moléculaire

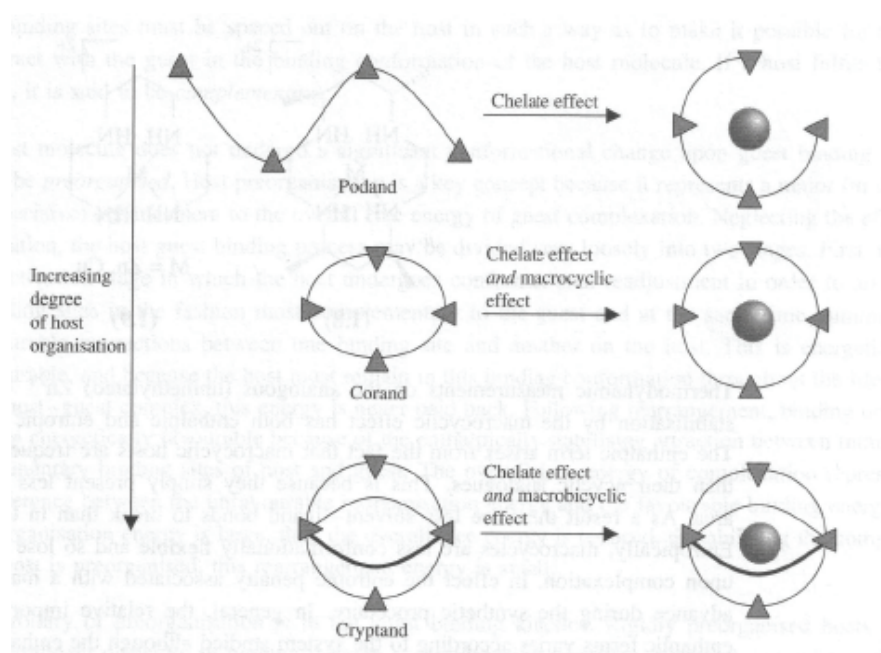


L'association de l'anion hydrocinnamate au site actif de la carboxypeptidase A, implique une liaison ionique entre une paire d'ions, deux liaisons hydrogènes et l'inclusion du groupement phényl de l'inhibiteur dans une poche hydrophobe de l'enzyme.

Calculez la constante d'association entre l'ion hydrocinnamate en utilisant la valeur en utilisant les valeurs d'incrément trouvés pour les liaisons H (exo 1) et pour les paires d'ions (exo 2). On donne d'autre part comme incrément d'énergie libre pour l'interaction hydrophobe une valeur de $-11.2 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Comparez avec la valeur expérimentale $K=1.6 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$.

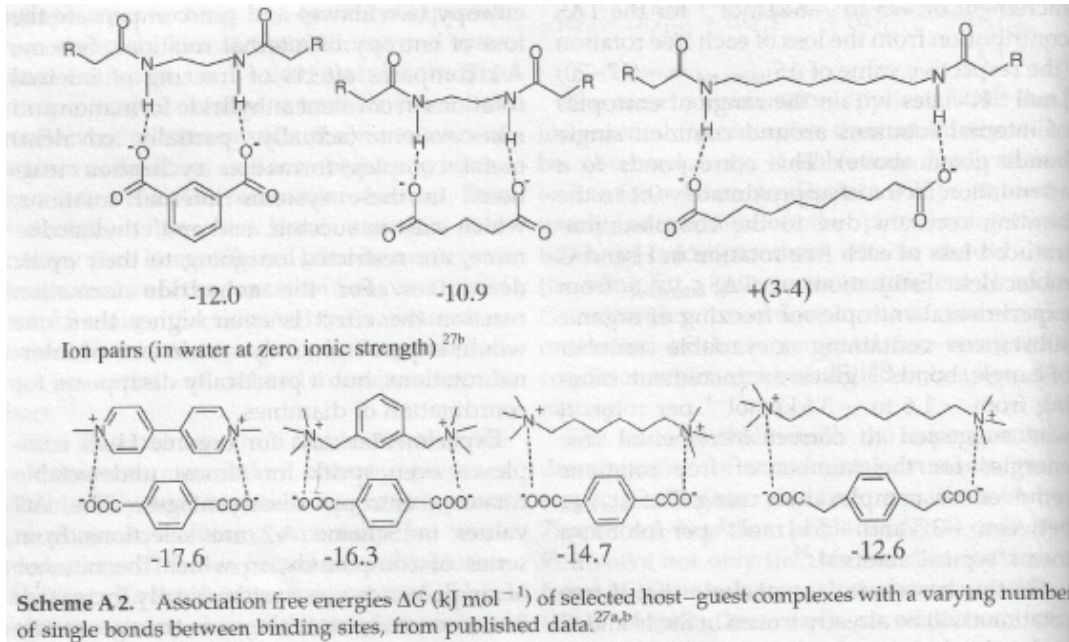
Master Chimie; chimie Supramoléculaire 2005

Effets Chélate, macrocycle et cryptate



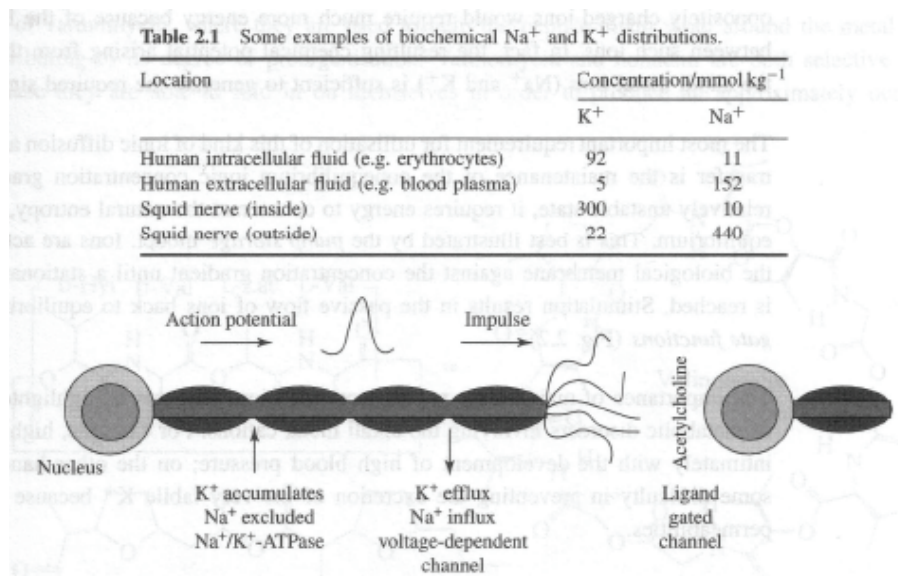
Master Chimie; chimie Supramoléculaire 2005

Effets entropiques



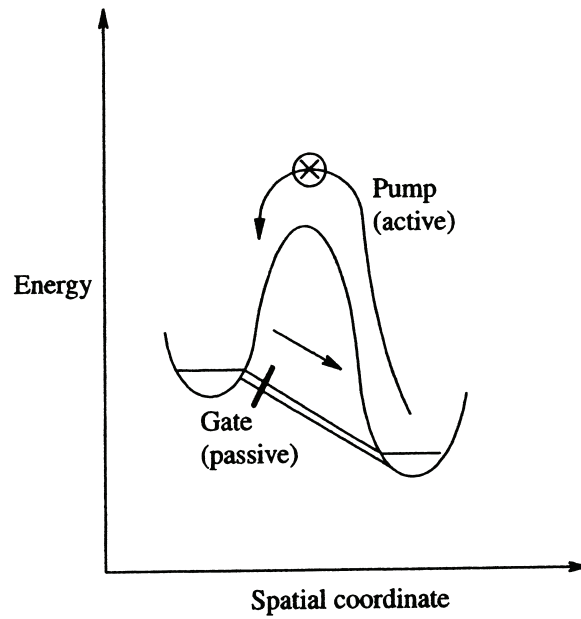
Master Chimie; chimie Supramoléculaire 2005

Transport d'ions en biologie



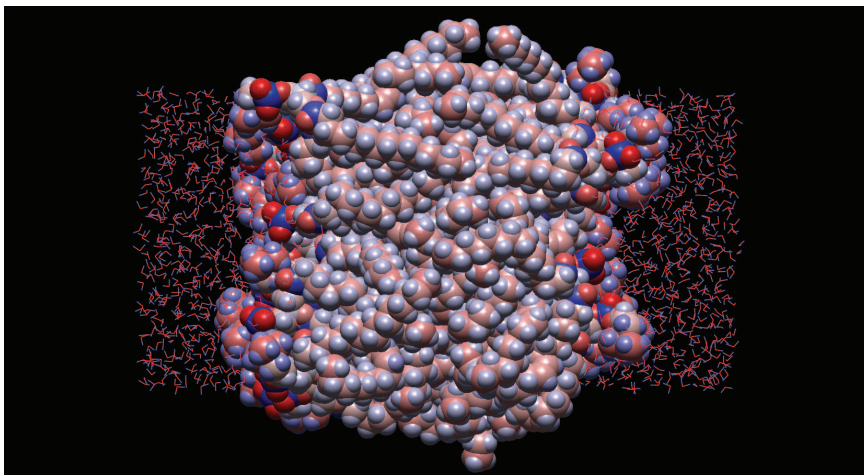
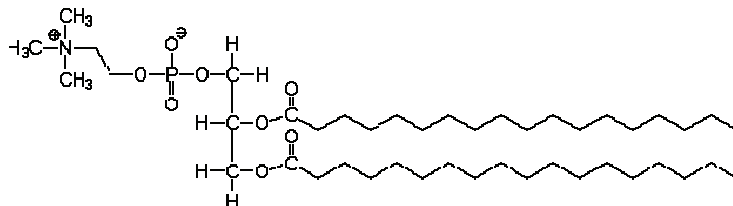
Master Chimie; chimie Supramoléculaire 2005

Transport Actif / Transport Passif



Master Chimie; chimie Supramoléculaire 2005

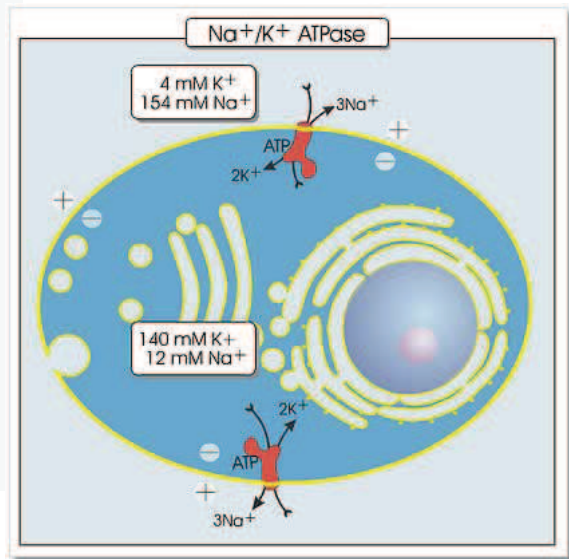
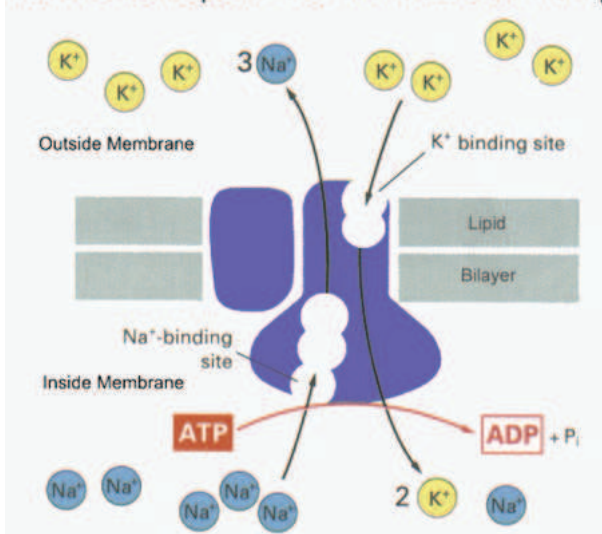
Membranes phospholipidiques



Master Chimie; chimie Supramoléculaire 2005

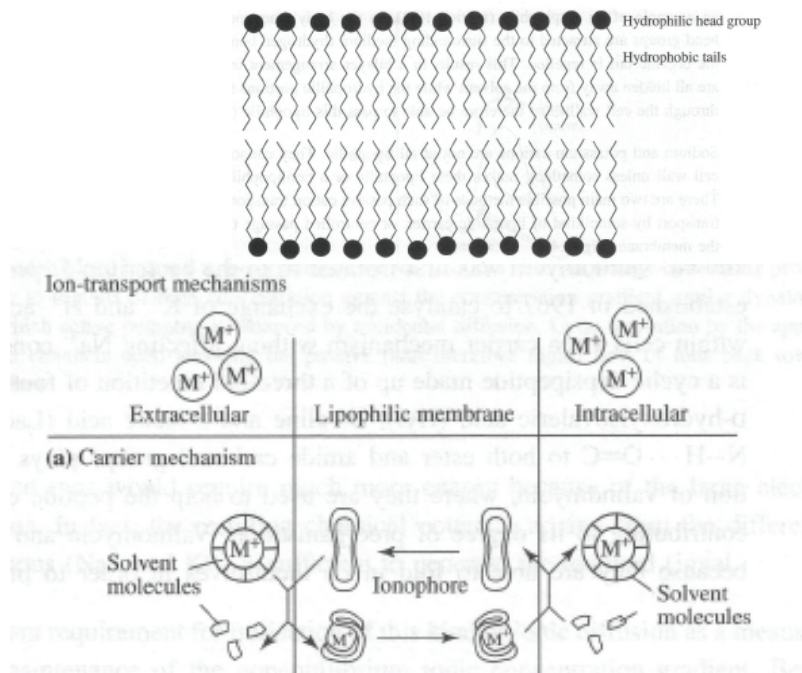
Enzymes transmembranaires

Active Transport: Na⁺/K⁺ ATPase Pump



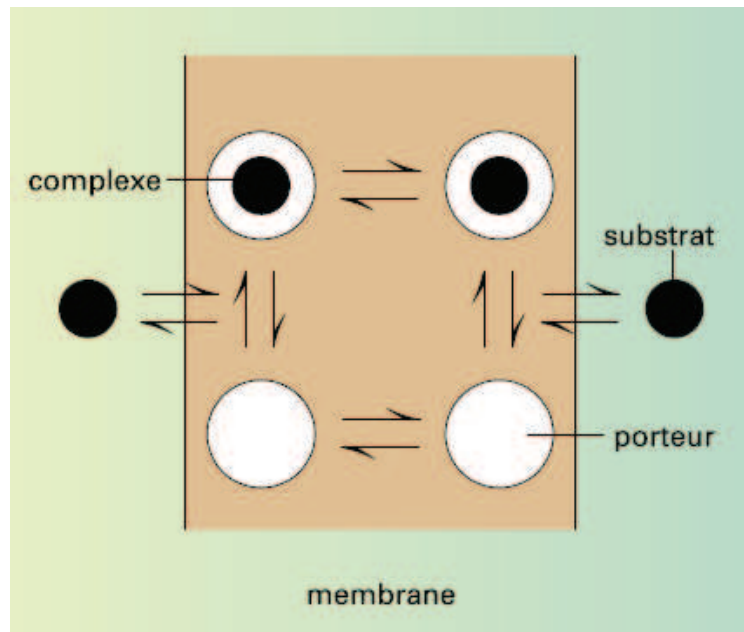
Master Chimie; chimie Supramoléculaire 2005

Mécanisme du transport d'ions à l'aide d'ionophores



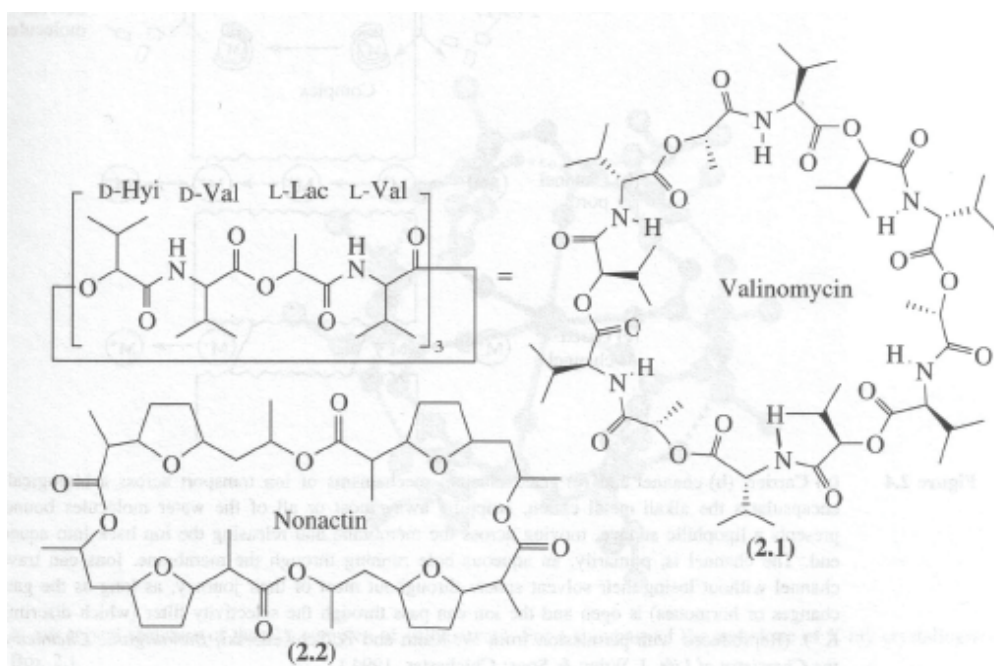
Master Chimie; chimie Supramoléculaire 2005

Mécanisme du transport d'ions à l'aide d'ionophores



Master Chimie; chimie Supramoléculaire 2005

Transporteurs d'ions



Master Chimie; chimie Supramoléculaire 2005

Structure de la Valinomycine

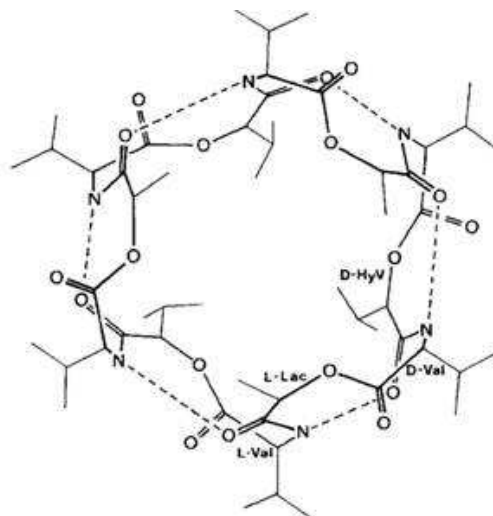
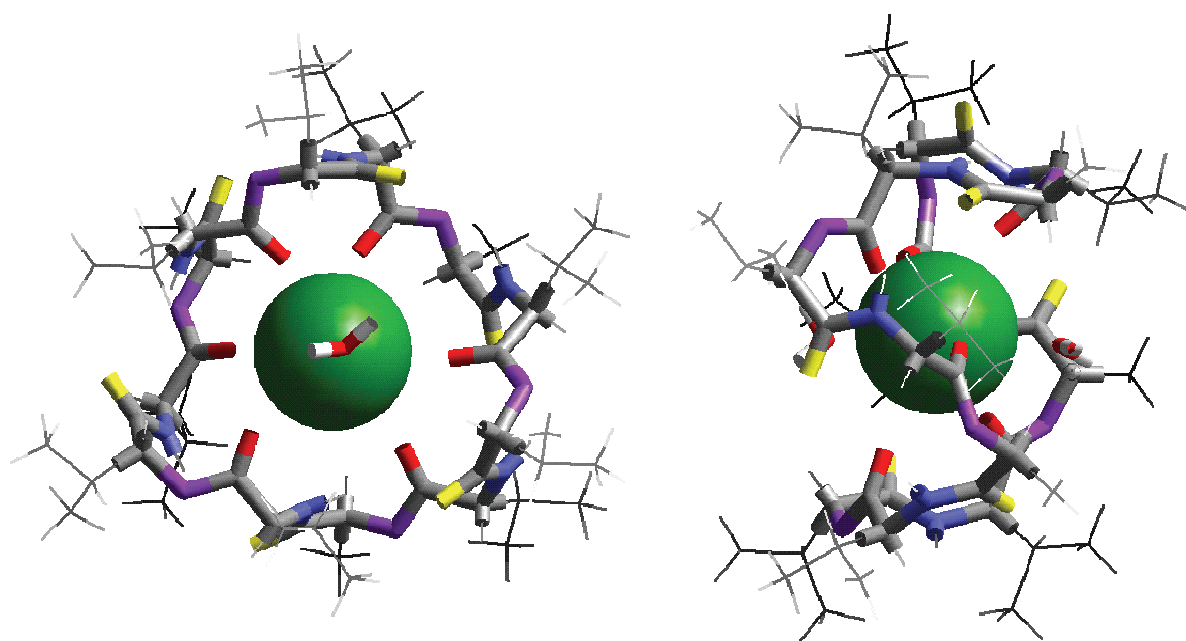


Figure 37. Conformation of valinomycin in nonpolar solvents (for the structural formula, see Figure 3). All six amide hydrogens form 1–4 intramolecular hydrogen bonds.¹⁸

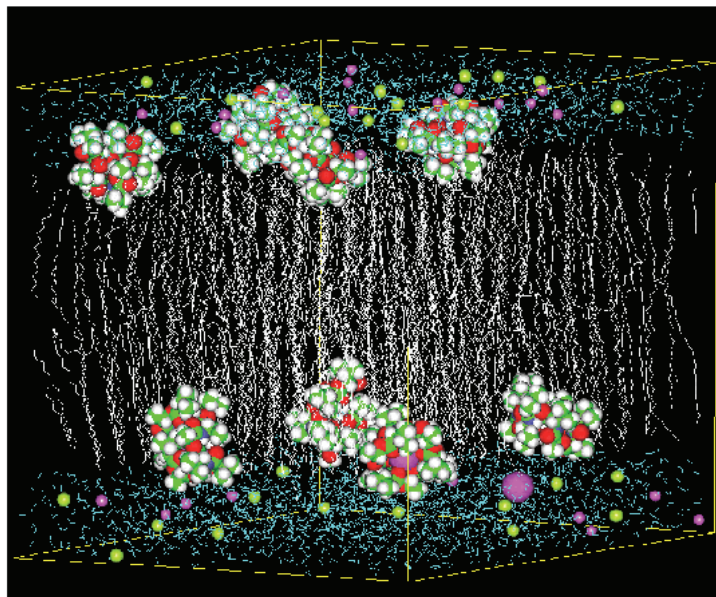
Master Chimie; chimie Supramoléculaire 2005

Structure du complexe Valinomycine / K⁺



Master Chimie; chimie Supramoléculaire 2005

Valinomycine / K⁺ : Transport Membranaire



Master Chimie; chimie Supramoléculaire 2005

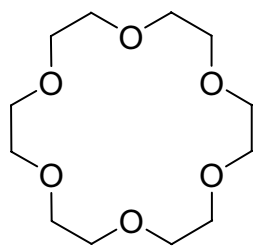
Ionophores: Stabilités, Sélectivités

Table A2. Logarithms of stability constants (M^{-1}) of complexes of alkali metal cations with some ionophores, compiled from published data.^{7,35}

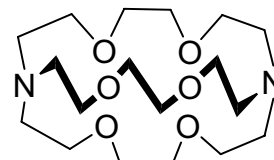
<i>Ionophore</i>	<i>Solvent</i>	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
Valinomycin (A-1)	methanol	<0.7	0.9	4.7	5.2	4.4
18-Crown-6 (A-2)	methanol	ca.0	4.4	6.1	5.4	4.7
	water		0.8	2.0	1.6	1.0
[2.2.2]-Cryptand (A-3)	methanol	2.6	8.0	10.8	9.0	4.4
	water	1.25	3.9	5.3	4.3	
Pentaglyme (A-4)	methanol		1.5	2.2		
Tripod (A-5)	methanol/water (88/12)	<2	2.2	2.3	<2	

Master Chimie; chimie Supramoléculaire 2005

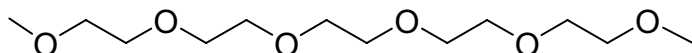
Ionophores: Stabilités, Sélectivités



A-2



A-3



A-4

Master Chimie; chimie Supramoléculaire 2005

Effet Macrocycle (ΔH et ΔS)

Table A 4. Differences in thermodynamic parameters (kJ mol^{-1}) of complexation with cyclic and acyclic ligands, compiled from published data.^{7,35,37d}

<i>Acyclic ligand</i>	<i>Cyclic ligand</i>	<i>Solvent</i>	<i>Metal ion</i>	$\Delta\Delta G$	$\Delta\Delta H$	$T\Delta\Delta S$
Pentaglyme	18-crown-6	MeOH	Na^+	-16.1	-15.5	0.63
			K^+	-23.0	-2.50	20.1
			Rb^+	-19.5	-2.89	16.4
			Cs^+	-15.3	-11.0	3.89
			Ba^{2+}	-25.4	-23.3	2.01
			Pb^{2+}	-27.2	-18.6	8.37

Master Chimie; chimie Supramoléculaire 2005

Effet macrocycle / Effet cryptant

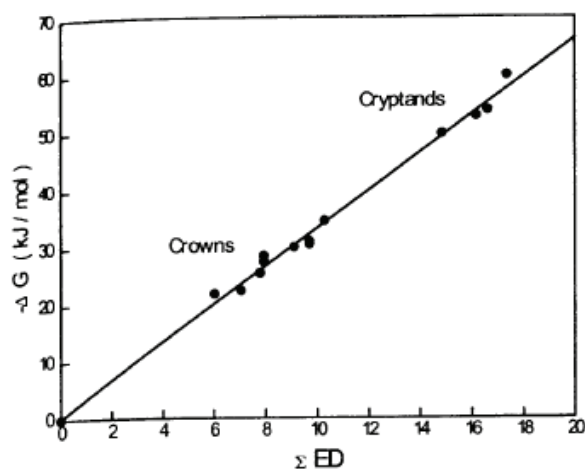
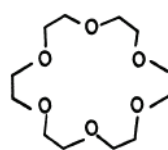


Figure A5. Correlation of experimental complexation free energies (in methanol) for crown ether and cryptand complexes with the sum of group electron donor parameters (ED).³⁸ Reprinted with permission from *J. Am. Chem. Soc.*, Schneider *et al.*, 1993, 58, 3648. Copyright 1993, American Chemical Society.

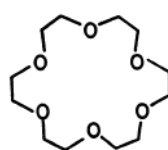
Master Chimie; chimie Supramoléculaire 2005

Effet macrocycle / Effet cryptant

MACROCYCLIC EFFECT



2.2

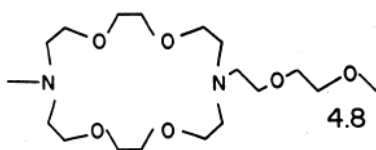


6.1

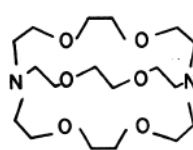
Δ

3.9

CRYPTATE EFFECT



4.8



9.75

4.95

log K_S of K^+ complex in MeOH (top)
and MeOH/H₂O (95/5) (bottom)

Master Chimie; chimie Supramoléculaire 2005

Concept Ion / Cavité et ses limitations

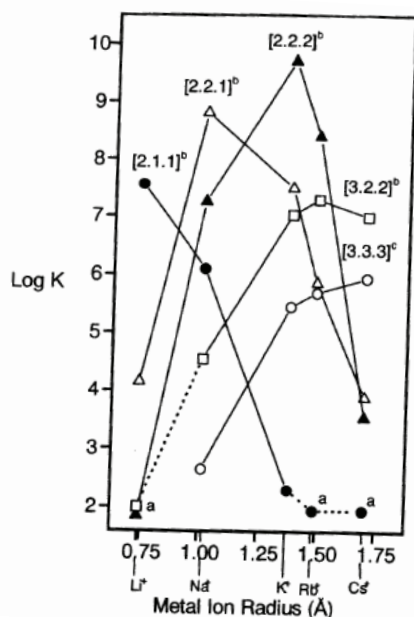
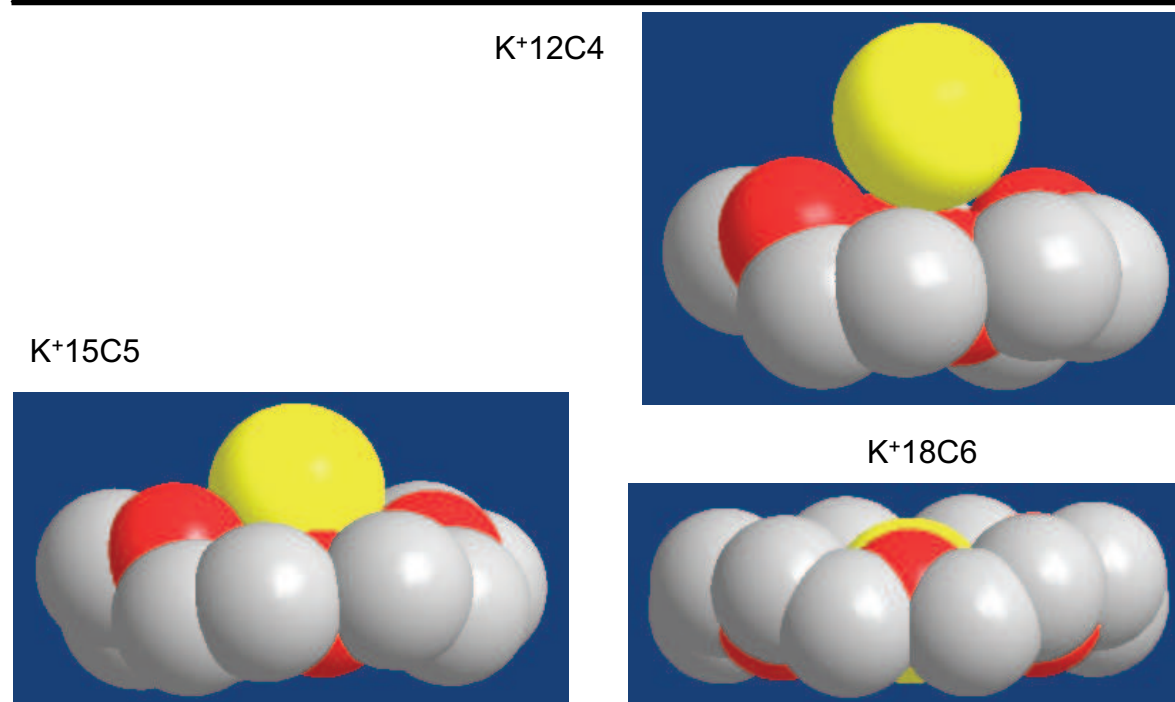


Figure A.6. Size selectivity of cryptands; affinity ($\lg K$) vs. ion diameters; (a), values with $\lg K < 2.0$, (b) in 95% MeOH, (c) in MeOH.⁴¹ Reprinted with permission from *J. Am. Chem. Soc.*, Lehn *et al.*, 1975, 97, 6700. Copyright 1975 American Chemical Society.

Master Chimie; chimie Supramoléculaire 2005

Concept Ion / Cavité et ses limitations



Master Chimie; chimie Supramoléculaire 2005

Concept Ion / Cavité et ses limitations

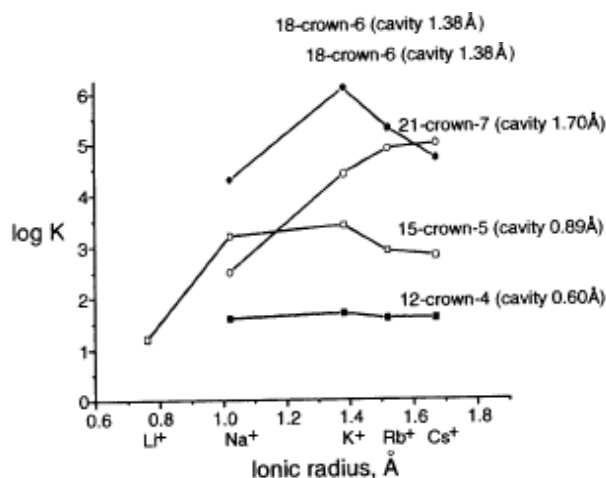


Fig etl Figure A 8. Logarithms of the binding constants (average of published results),^{7,35} of alkali cations by crown ethers in methanol vs. ionic radii. In case of Li⁺ with majority of crown ethers log $K < 1$.

Master Chimie; chimie Supramoléculaire 2005

Concept Ion / Cavité et ses limitations

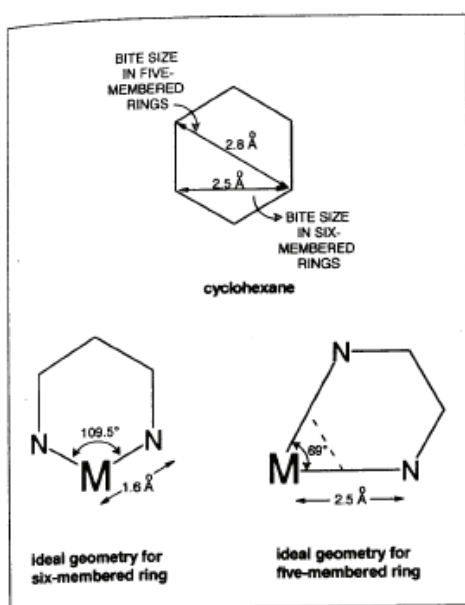
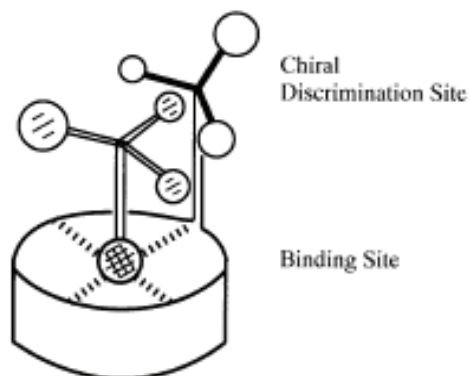


Figure A 10. Optimum geometry of six-membered and five-membered rings.^{37a,d} Reprinted with permission from *Chem. Rev.*, Hancock, *et al.*, 1989, 89, 1875. Copyright 1992 American Chemical Society. Reprinted with permission from *J. Chem. Ed.*, Hancock, *et al.*, 1992, 69, 615. Copyright 1992 American Chemical Society.

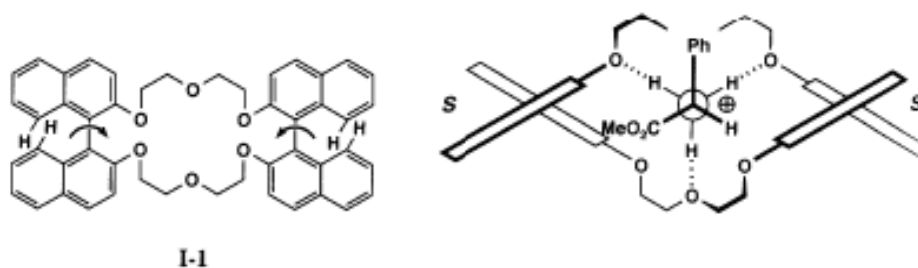
Master Chimie; chimie Supramoléculaire 2005

Chimie Supramoléculaire : Applications Discrimination Chirale



Master Chimie; chimie Supramoléculaire 2005

Chimie Supramoléculaire : Applications Discrimination Chirale

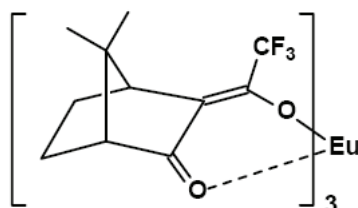
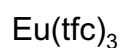


Master Chimie; chimie Supramoléculaire 2005

Chimie Supramoléculaire : Applications Discrimination Chirale



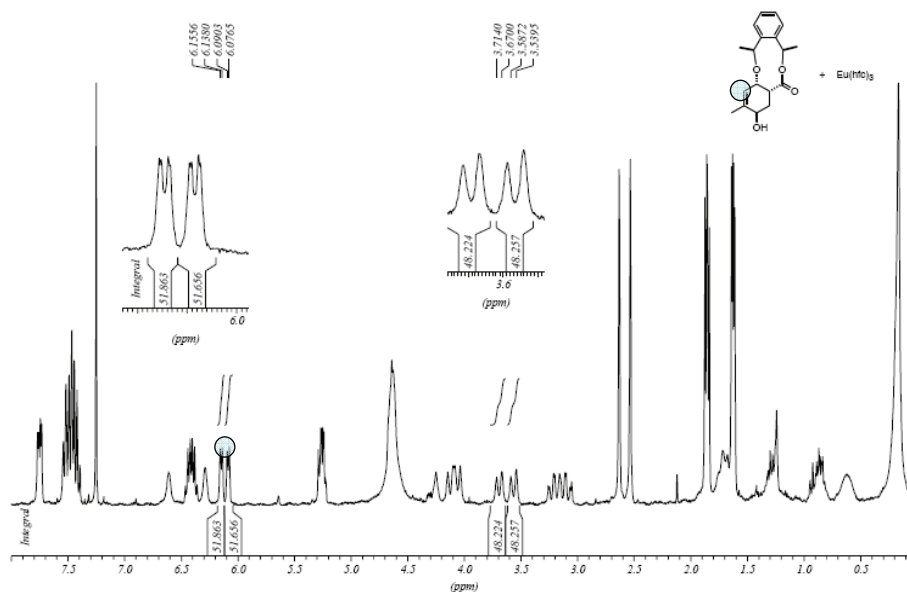
A* est un agent de solvation chiral, un complexe d'euprium chiral (RMN)



Master Chimie; chimie Supramoléculaire 2005

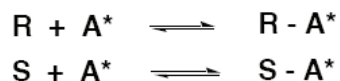
Chimie Supramoléculaire : Applications Discrimination Chirale

Heptafluorocampheyleuropium $\text{Eu}(\text{hfc})_3$

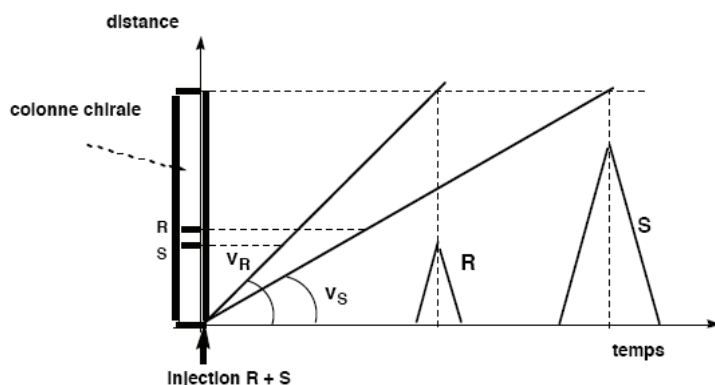


Master Chimie; chimie Supramoléculaire 2005

Chimie Supramoléculaire : Applications Discrimination Chirale



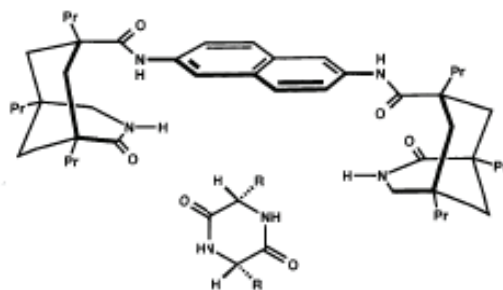
A* est un composé chiral greffé sur une colonne de chromatographie (gaz, liquide)



1.2. formation de diast, interactions labiles

Master Chimie; chimie Supramoléculaire 2005

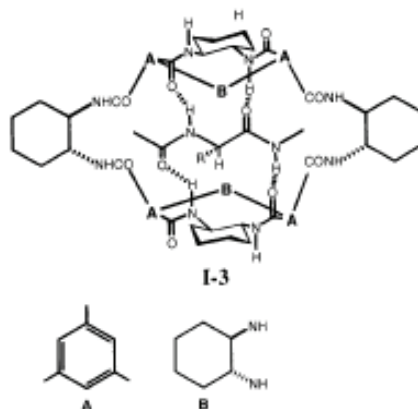
Chimie Supramoléculaire : Applications Discrimination Chirale



I-2

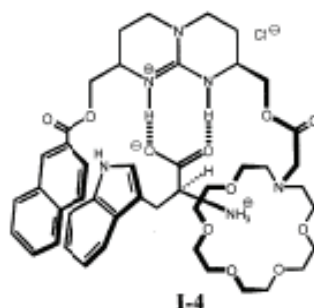
Master Chimie; chimie Supramoléculaire 2005

Chimie Supramoléculaire : Applications Discrimination Chirale



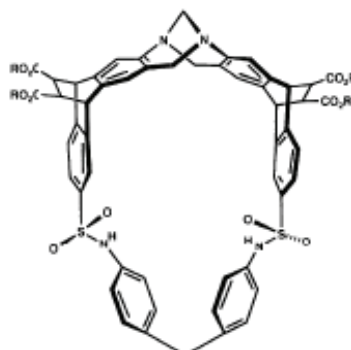
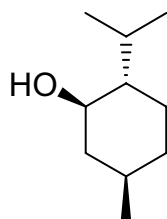
Master Chimie; chimie Supramoléculaire 2005

Chimie Supramoléculaire : Applications Discrimination Chirale



Master Chimie; chimie Supramoléculaire 2005

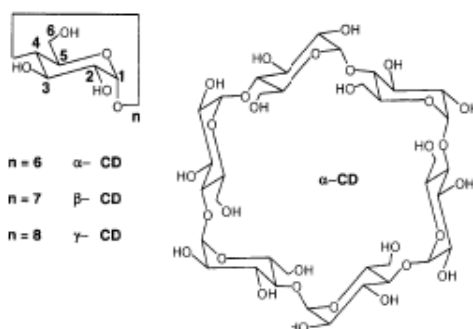
Chimie Supramoléculaire : Applications Discrimination Chirale



I-5

Master Chimie; chimie Supramoléculaire 2005

Chimie Supramoléculaire : Applications Discrimination Chirale

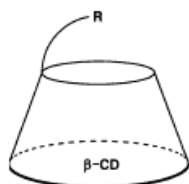


CD	a	b	c
α-CD	13.7	4.5	6.7
β-CD	15.3	7.0	7.0
γ-CD	16.9	9.5	7.8

Dimensions en Angström

Master Chimie; chimie Supramoléculaire 2005

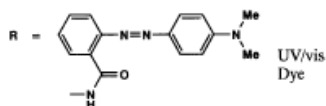
Chimie Supramoléculaire : Applications Discrimination Chirale



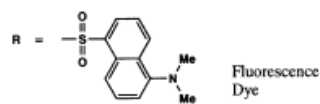
Utilisation de fluorophores associés aux cyclodextrines

β -Cyclodextrin
with monosubstitution
R in 6-position

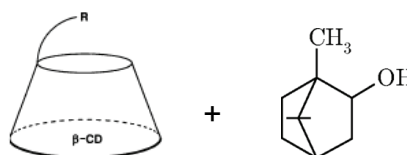
I-35



I-35a Substituent R
Methylorange (MO)



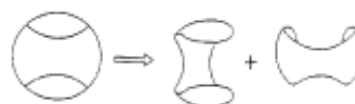
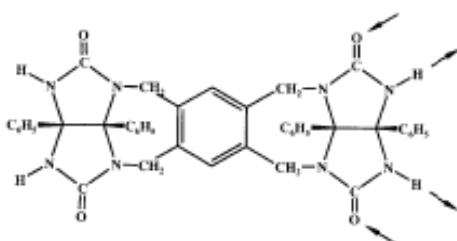
I-35b Substituent R
Dansylamide (DNS)



100% Discrimination

Master Chimie; chimie Supramoléculaire 2005

Chimie Supramoléculaire : Applications Discrimination Chirale



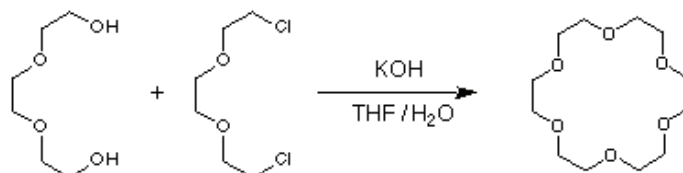
Achiral Chiral

Encapsulation énantiosélective

Master Chimie; chimie Supramoléculaire 2005

Chimie Supramoléculaire : Applications

Processus d'auto-organisation/Synthèse Template

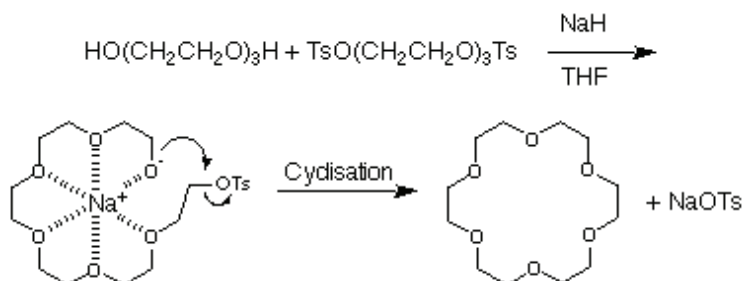


Synthèse originale du 18C6 à haute dilution

Master Chimie; chimie Supramoléculaire 2005

Chimie Supramoléculaire : Applications

Processus d'auto-organisation/Synthèse Template

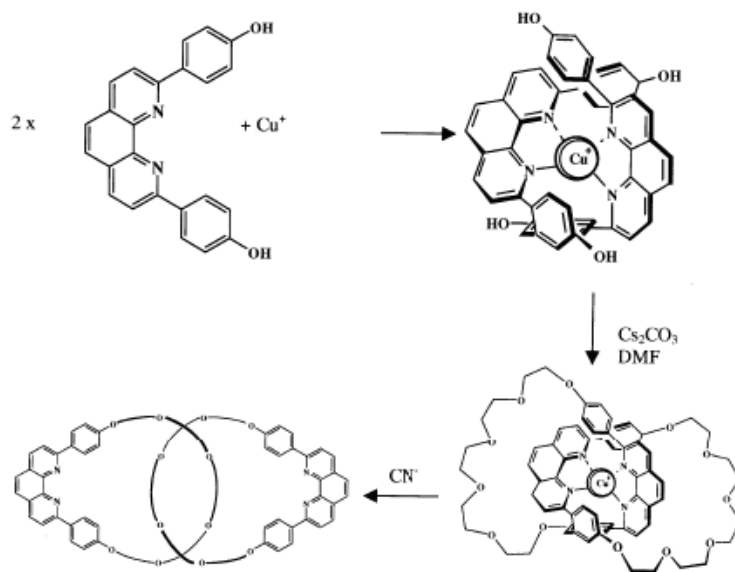


Synthèse « template » du 18C6

Master Chimie; chimie Supramoléculaire 2005

Chimie Supramoléculaire : Applications

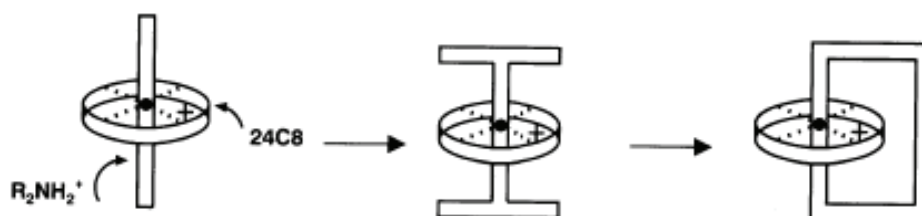
Processus d'auto-organisation/Synthèse Template



Master Chimie; chimie Supramoléculaire 2005

Chimie Supramoléculaire : Applications

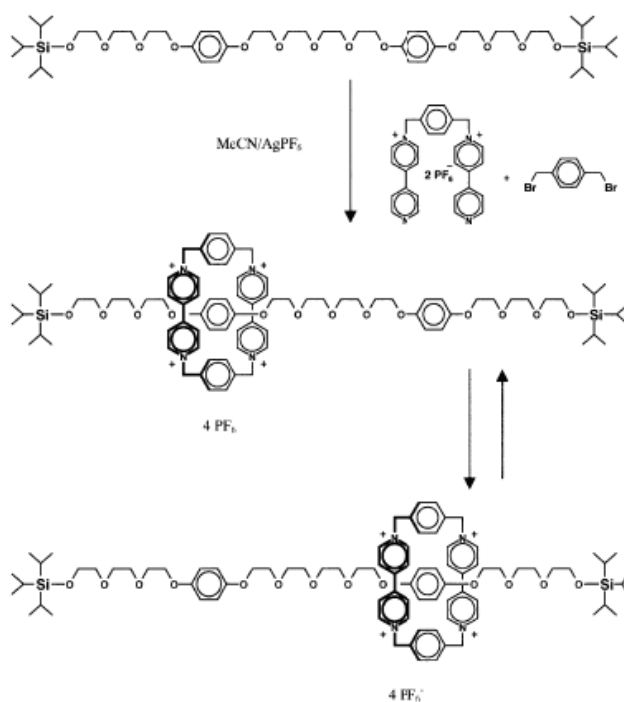
Processus d'auto-organisation/Synthèse Template



Master Chimie; chimie Supramoléculaire 2005

Chimie Supramoléculaire : Applications

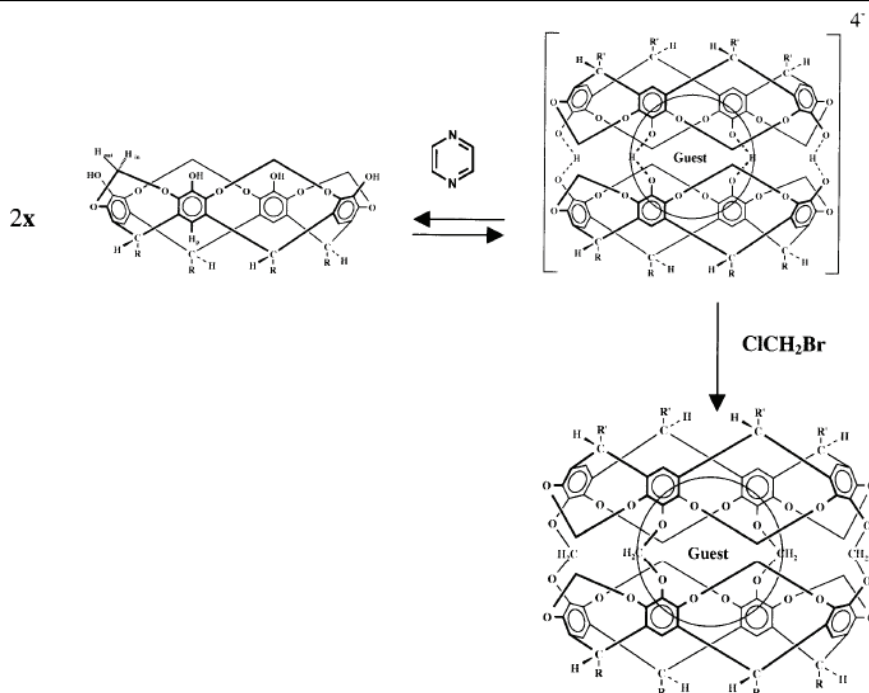
Processus d'auto-organisation/Synthèse Template



Master Chimie; chimie Supramoléculaire 2005

Chimie Supramoléculaire : Applications

Processus d'auto-organisation/Synthèse Template



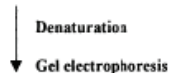
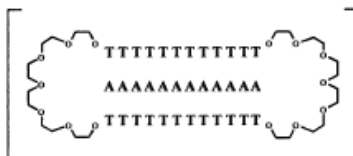
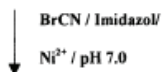
Master Chimie; chimie Supramoléculaire 2005

Chimie Supramoléculaire : Applications

Processus d'auto-organisation/Synthèse Template



+



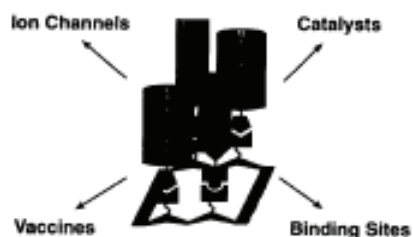
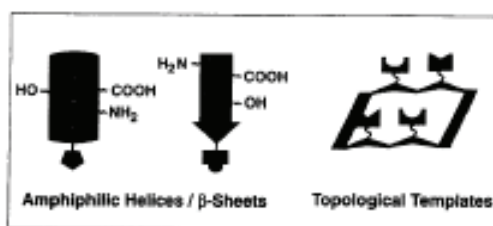
+



Master Chimie; chimie Supramoléculaire 2005

Chimie Supramoléculaire : Applications

Processus d'auto-organisation/Synthèse Template

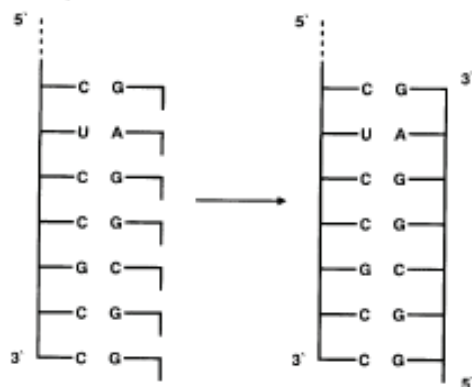


TASP (Template Assembled Synthetic Proteins)

Master Chimie; chimie Supramoléculaire 2005

Chimie Supramoléculaire : Applications

Processus d'auto-organisation/Synthèse Template

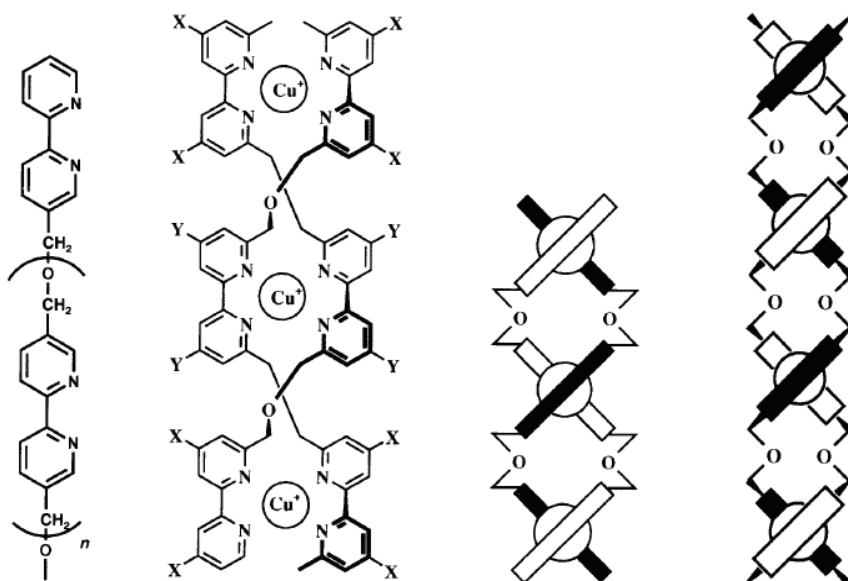


Condensation template d'oligonucléotides

Master Chimie; chimie Supramoléculaire 2005

Chimie Supramoléculaire : Applications

Processus d'auto-organisation/Synthèse Template



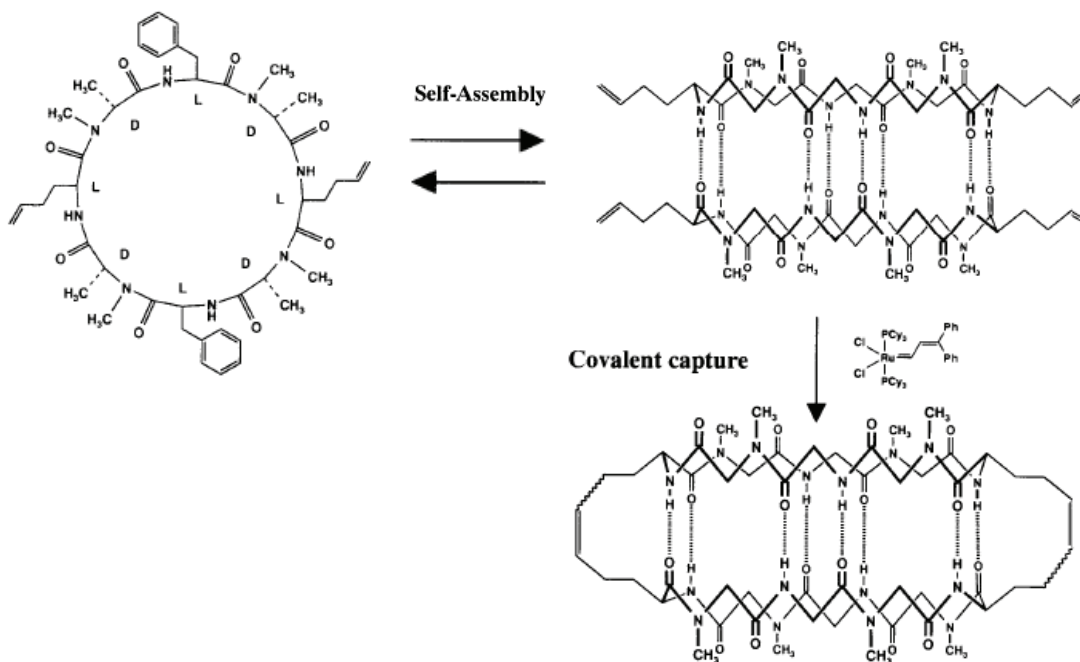
Y = X = H

Hélices artificielles

Master Chimie; chimie Supramoléculaire 2005

Chimie Supramoléculaire : Applications

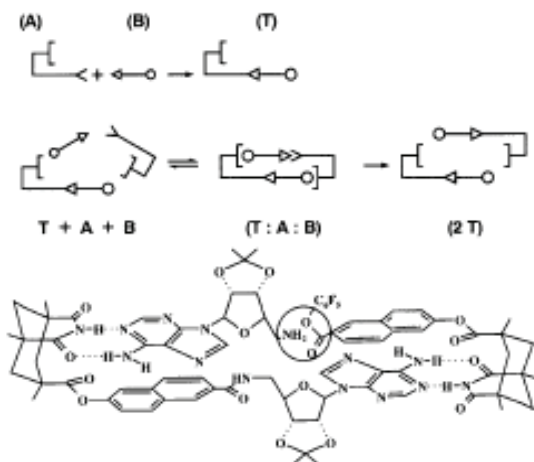
Processus d'auto-organisation/Synthèse Template



Master Chimie; chimie Supramoléculaire 2005

Chimie Supramoléculaire : Applications

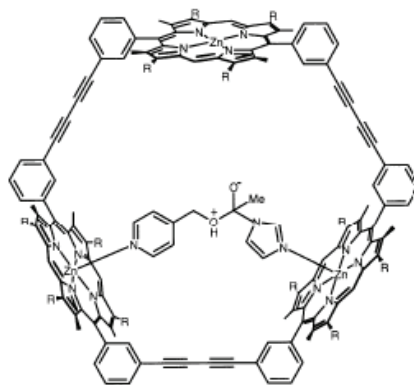
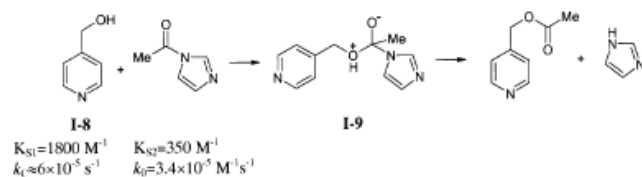
Autoréplication?



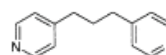
Problème : Inhibition par le substrat

Master Chimie; chimie Supramoléculaire 2005

Chimie Supramoléculaire : Applications Catalyse Supramoléculaire



I-10
 $K_f = 1.3 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$



I-11
 $K = 2.3 \times 10^7 \text{ M}^{-1}$

Master Chimie; chimie Supramoléculaire 2005

Chimie Supramoléculaire : Applications Autres

Catalyse micellaire

Applications en chimie analytique
électrodes sélectives
senseurs piézoélectriques

Dispositifs optiques

Activation anionique / sélectivité moléculaire

Interrupteurs moléculaires

Transport membranaire

Master Chimie; chimie Supramoléculaire 2005

Chimie Supramoléculaire : Applications

Switch moléculaire et transport membranaire

