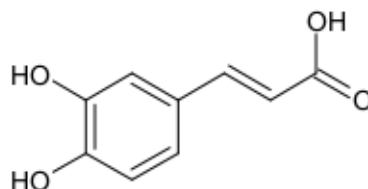


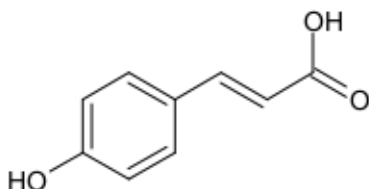
Modélisation moléculaire et lipophilie

Juin 2010

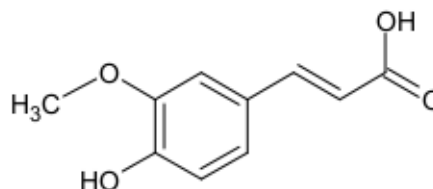
L'acide caféique (composé 1) est une molécule anti-oxydante présente dans le café ainsi que chez de nombreux autres végétaux.



(1)



(2)



(3)

1. Calculer log P (octanol/eau) pour l'acide caféique par la méthode de Rekker à partir des constantes fragmentales suivantes. Comparer à la valeur expérimentale : 1,15

$$\begin{aligned} f(C_6H_5) &= 1,902 & f(OH) &= -0,353 & f(H) &= 0,204 \\ f(CH) &= 0,315 & f(COOH) &= -0,942 \end{aligned}$$

Note : On ajoute une « constante magique » (0,219) pour chaque paire de doubles liaisons conjuguées ; la conjugaison des 3 doubles liaisons du cycle benzénique est déjà prise en compte dans la valeur de $f(C_6H_5)$

2. On extrait 5 mL d'une solution aqueuse d'acide caféique à 10^{-3} M, préalablement acidifiée, par 1 mL d'octanol.
- Pourquoi faut-il acidifier la solution ?
 - Calculer la concentration de l'acide caféique dans la phase organique après extraction, puis le rendement de l'extraction (rapport du nombre de moles de soluté dans la phase organique au nombre total de moles). On utilisera la valeur expérimentale de $\log P$ pour le calcul.
3. Chez les végétaux, l'acide caféique est synthétisé par oxydation de l'acide 4-hydroxy-cinnamique (composé 2). Il peut ensuite être transformé en acide férulique (composé 3). Pour étudier ces réactions par la méthode de Hückel, on a calculé les valeurs propres des trois composés :

(1)	2,60	2,49	2,24	1,95	1,52	1,17	0,86	0,63	-0,34	-1,05	-1,21	-1,67	-2,19	
(2)	2,50	2,46	2,00	1,53	1,21	1,00	0,67	-0,34	-1,00	-1,20	-1,66	-2,17		
(3)	2,79	2,49	2,41	2,00	1,65	1,50	1,16	0,83	0,62	-0,34	-1,05	-1,21	-1,67	-2,19

- Calculer l'énergie des électrons π pour les trois composés. Les réactions $(2) \rightarrow (1)$ et $(1) \rightarrow (3)$ sont-elles favorisées sur le plan thermodynamique ?
- Classer les trois composés par ordre de nucléophilie croissante.
- Que peut-on dire du caractère électrophile des trois composés ?