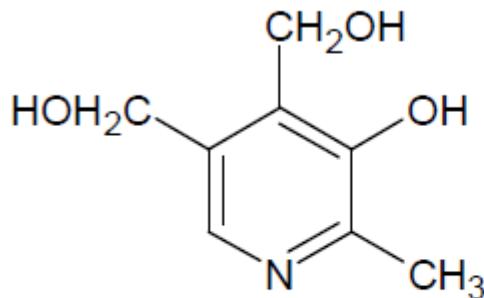


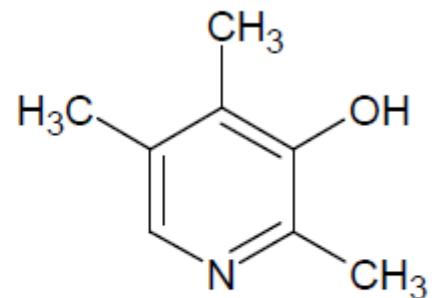
Modélisation moléculaire et lipophilie

Mai 2012

I. On considère la vitamine B_6 ou pyridoxine (composé 1 sur le schéma ci-dessous) :



(1)



(2)

1. Identifier les fonctions acide et basique de ce composé. Quelles sont les différentes formes présentes en solution aqueuse ? Définir les constantes d'équilibre.
2. Les pK_a mesurés par potentiométrie sont $pK_{a1} = 8,96$ pour la fonction acide et $pK_{a2} = 5,00$ pour la fonction basique. D'autre part une étude spectrophotométrique a fourni la valeur $k_z = 8$ pour la constante de tautomérisation. En déduire les microconstantes d'acidité : k_1^0 et k_1^\pm pour la fonction acide, k_2^0 et k_2^\pm pour la fonction basique.
3. Le coefficient de distribution mesuré à pH 7 est tel que $\log D = -0,73$ dans le système octanol/eau. En déduire le coefficient de partage de la pyridoxine.

II. Le composé (2), analogue de la pyridoxine, a fait l'objet d'une modélisation par la méthode de Hückel.

1. Expliquer pourquoi la méthode de Hückel ne peut pas être appliquée à la pyridoxine elle-même.
2. Construire le diagramme énergétique des électrons π du composé (2), connaissant les valeurs propres :

| | | | | | | | | | |
|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|-------|
| 2,67 | 2,34 | 2,24 | 2,14 | 1,66 | 0,85 | 0,69 | -0,93 | -1,13 | -2,03 |
|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|-------|

Identifier les orbitales moléculaires HOMO et LUMO. Calculer l'énergie électronique π .