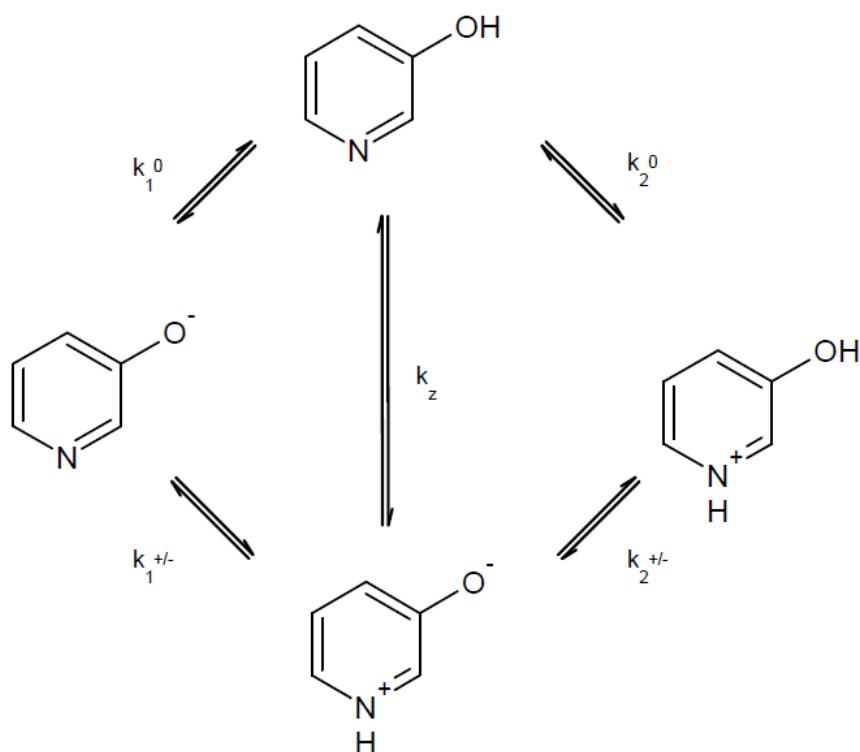


Mai 2012 - Corrigé

Partie I

- La fonction acide est constituée par le groupement phénolique -OH et la fonction basique par l'azote pyridinique.

En ne représentant que ces deux fonctions on obtient le schéma suivant :



k_1^0 et k_2^0 représentent les constantes d'acidité de la forme neutre HX^0 :

$$k_1^0 = \frac{[X^-][H^+]}{[HX^0]} \quad k_2^0 = \frac{[HX^0][H^+]}{[H_2X^+]}$$

k_1^\pm et k_2^\pm représentent les constantes d'acidité du zwitterion HX^\pm :

$$k_1^\pm = \frac{[X^-][H^+]}{[HX^\pm]} \quad k_2^\pm = \frac{[HX^\pm][H^+]}{[H_2X^+]}$$

k_z représente la constante de formation du zwitterion à partir de la forme neutre :

$$k_z = \frac{[HX^\pm]}{[HX^0]}$$

2. Nous calculerons les constantes sous forme de pk . En utilisant les formules du cours on obtient :

$$\begin{aligned} pK_{a1} &= pk_1^0 + \log(1 + k_z) \Rightarrow pk_1^0 = 8,96 - \log 9 \approx 8,01 \\ pK_{a2} &= pk_2^0 - \log(1 + k_z) \Rightarrow pk_2^0 = 5,00 + \log 9 \approx 5,95 \end{aligned}$$

$$k_z = \frac{k_1^0}{k_1^\pm} \Rightarrow k_1^\pm = \frac{k_1^0}{k_z} \quad k_z = \frac{k_2^\pm}{k_2^0} \Rightarrow k_2^\pm = k_2^0 k_z$$

$$pk_1^\pm = pk_1^0 + \log k_z = 8,01 + \log 8 \approx 8,91$$

$$pk_2^\pm = pk_2^0 - \log k_z = 5,95 - \log 8 \approx 5,05$$

3. Le coefficient de distribution est donné par :

$$D = \frac{P}{1 + 10^{pH-pk_1^0} + 10^{pk_2^0-pH} + k_z}$$

On en déduit :

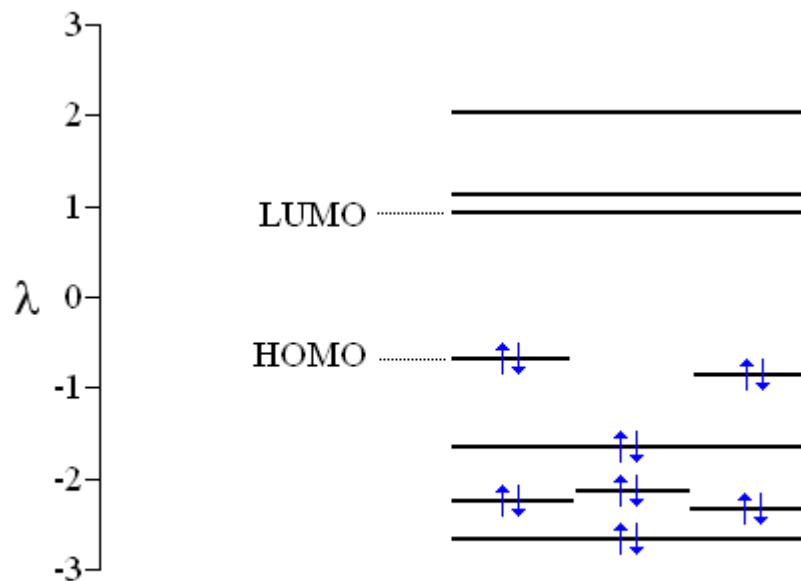
$$\begin{aligned} \log P &= \log D + \log(1 + 10^{pH-pk_1^0} + 10^{pk_2^0-pH} + k_z) \\ &= -0,73 + \log(1 + 10^{7-8,01} + 10^{5,95-7} + 8) \\ &\approx 0,23 \end{aligned}$$

Partie II

1. La méthode de Hückel ne peut pas être appliquée à la pyridoxine à cause des groupements CH_2 qui n'apportent que des électrons σ .
Dans le composé (2), le remplacement des groupements CH_2OH par des groupements CH_3 permet d'appliquer la méthode de Hückel car les groupements CH_3 apportent des électrons π par hyperconjugaison.

2. En se rappelant que :

- chaque carbone sp^2 apporte un électron π ,
 - l'azote pyridinique apporte un électron π ,
 - l'oxygène phénolique apporte deux électrons π ,
 - chaque groupement méthyle apporte deux électrons π ,
- on compte au total 14 électrons π , d'où le diagramme d'énergie :



On en déduit l'énergie des électrons π :

$$\begin{aligned}
 E_\pi &= 2(\alpha_C + 2,67\beta_{CC}) \\
 &+ 2(\alpha_C + 2,34\beta_{CC}) \\
 &+ 2(\alpha_C + 2,24\beta_{CC}) \\
 &+ 2(\alpha_C + 2,14\beta_{CC}) \\
 &+ 2(\alpha_C + 1,66\beta_{CC}) \\
 &+ 2(\alpha_C + 0,85\beta_{CC}) \\
 &+ 2(\alpha_C + 0,69\beta_{CC}) \\
 &= 14\alpha_C + 25,18\beta_{CC}
 \end{aligned}$$