

## Juin 2010 - Corrigé

1. La conjugaison dans le cycle benzénique étant déjà prise en compte, il reste à considérer deux paires de double liaisons conjuguées :

- C=C de la chaîne latérale avec le cycle
- C=C et C=O de la chaîne latérale

Soit 2 « constantes magiques »  $C_M$

$$\begin{aligned}\log P &= f(C_6H_5) - 2f(H) + 2f(OH) + 2f(CH) + f(COOH) + 2C_M \\ &= 1,902 - 2 \times 0,204 - 2 \times 0,353 + 2 \times 0,315 - 0,942 + 2 \times 0,219 \\ &= 0,91 \\ \log P \text{ exp.} &= \mathbf{1,15}\end{aligned}$$

La valeur calculée est donc légèrement inférieure à la valeur observée.

2. (a) L'acidification permet de protoner le groupe COOH. On considérera donc uniquement le partage de la forme neutre.
- (b) Soit  $V$  et  $V'$  les volumes respectifs de la phase aqueuse et de la phase organique ; soit  $C_0$  la concentration du soluté dans la phase aqueuse avant extraction.

Ecrivons la conservation du nombre de moles de soluté :

$$C_0V = CV + C'V'$$

Or,  $P = C'/C$ , d'où  $C = C'/P$  :

$$C_0V = \frac{C'}{P}V + C'V' = C' \left( \frac{V}{P} + V' \right)$$

D'où la concentration du soluté dans la phase organique après extraction :

$$C' = \frac{C_0V}{V/P + V'} = \frac{10^{-3} \times 5}{5/10^{1,15} + 1} = 3,69 \times 10^{-3}M$$

Le nombre de moles de soluté extraites est  $n' = C'V'$  ; le nombre total de moles est  $n_0 = C_0V$ . Le rendement de l'extraction est donc :

$$R = \frac{C'V'}{C_0V} = \frac{3,69 \times 10^{-3} \times 1}{10^{-3} \times 5} = 0,74$$

3. (a) En se rappelant que :
- chaque carbone  $sp^2$  apporte un électron au système  $\pi$
  - l'oxygène de la fonction OH (hybridé  $sp^2$ ) apporte deux électrons
  - l'oxygène du carbonyle (non hybridé) apporte un électron
- on obtient le nombre d'électrons  $\pi$  pour chaque composé, soit 16 pour (1), 14 pour (2) et 18 pour (3).  
D'où l'énergie des électrons  $\pi$  :

$$E_\pi(1) = 16\alpha_C + 26,92\beta_{CC}$$

$$E_\pi(2) = 14\alpha_C + 22,74\beta_{CC}$$

$$E_\pi(3) = 18\alpha_C + 30,90\beta_{CC}$$

Comme  $\alpha_C$  et  $\beta_{CC}$  sont négatifs, les réactions (2)  $\rightarrow$  (1) et (1)  $\rightarrow$  (3) s'accompagnent d'une diminution d'énergie : elles sont donc thermodynamiquement favorisées.

- (b) Les valeurs propres  $\lambda_{HOMO}$  sont : 0,63 pour (1), 0,67 pour (2) et 0,62 pour (3). La nucléophilie varie dans le même sens que l'énergie de l'orbitale HOMO, donc en sens inverse des valeurs propres. L'ordre des nucléophilies est donc :

$$(2) < (1) \lesssim (3)$$

- (c) Les valeurs propres  $\lambda_{LUMO}$  sont les mêmes pour les 3 composés : leurs électrophilites sont donc comparables.