

Juin 2011 - Corrigé

Partie I

1. L'azote est hybridé sp^2 . Le « doublet libre » de l'azote correspond à l'orbitale p_z non hybridée : il peut donc se délocaliser. Chaque carbone sp^2 apportant un électron, il y a donc 6 électrons π au total.
2. Le doublet de l'azote étant délocalisé, il apparaît sur l'azote un déficit électronique qui favorise la dissociation du proton : le pyrrole est donc un acide faible.
3. Les 3 premières OM sont occupées. On en déduit l'énergie des électrons π :

$$\begin{aligned} E_\pi &= 2(\alpha_C + 2,32\beta_{CC}) \\ &+ 2(\alpha_C + 1,19\beta_{CC}) \\ &+ 2(\alpha_C + 0,62\beta_{CC}) \\ &= 6\alpha_C + 8,26\beta_{CC} \end{aligned}$$

4. Les charges nettes se calculent par :

$$q_1 = 2 - 2 \times (0,74^2 + 0,56^2) = 0,28$$

$$q_2 = q_5 = 1 - 2 \times (0,38^2 + 0,11^2 + 0,6^2) = -0,03$$

$$q_3 = q_4 = 1 - 2 \times (0,29^2 + 0,58^2 + 0,37^2) = -0,12$$

5. a) On considère l'orbitale HOMO (soit Ψ_3) car le composé se comporte comme nucléophile. Les sites privilégiés de substitution correspondent aux atomes ayant le plus fort coefficient (en valeur absolue) pour l'orbitale HOMO : il s'agit donc des carbones 2 et 5.

b) Sur la base des charges atomiques, on aurait conclu aux carbones 3 et 4 qui ont les charges les plus négatives. Le résultat expérimental montre que pour cette réaction l'interaction des orbitales frontières constitue le facteur prépondérant.

Partie II

1. La signification des paramètres d'ABRAHAM est la suivante :
 - E : excès de réfraction moléculaire (traduit l'effet du volume et de la polarisabilité)
 - S : polarité / polarisabilité
 - A : acidité par liaison hydrogène (HBA)
 - B : basicité par liaison hydrogène (HBB)
 - V : volume moléculaire
2. D'après les valeurs des coefficients, le volume moléculaire est le principal facteur favorisant la lipophilie ; la basicité par liaison hydrogène est le principal facteur favorisant l'hydrophilie.
3. Pour la 2-nitro-aniline :

$$\log P = 0,088 + 0,562 \times 1,18 - 1,054 \times 1,37 + 0,034 \times 0,3 - 3,46 \times 0,36 + 3,814 \times 0,99 = 1,85$$

Pour la 3-nitro-aniline :

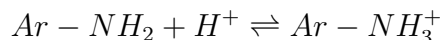
$$\log P = 0,088 + 0,562 \times 1,20 - 1,054 \times 1,71 + 0,034 \times 0,4 - 3,46 \times 0,35 + 3,814 \times 0,99 = 1,54$$

Pour la 4-nitro-aniline :

$$\log P = 0,088 + 0,562 \times 1,22 - 1,054 \times 1,91 + 0,034 \times 0,42 - 3,46 \times 0,38 + 3,814 \times 0,99 = 1,24$$

On note une légère surestimation pour la 3-nitro-aniline et une légère sous-estimation pour la 4-nitro-aniline.

4. En notant par Ar le fragment $NO_2-C_6H_4$ la réaction acide-base s'écrit :



La constante d'acidité K_a et le pK_a sont définis par :

$$K_a = \frac{[Ar - NH_2][H^+]}{[Ar - NH_3^+]} \quad pK_a = -\log K_a$$

5. Pour une base faible, le coefficient de distribution est donné par :

$$D = \frac{P}{1 + 10^{pK_a - pH}} = \frac{10^{1,39}}{1 + 10^{2-3}} = 22,3$$