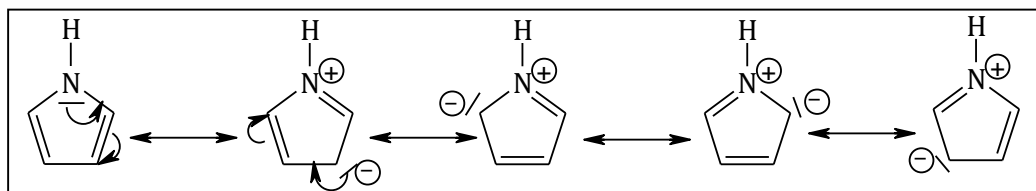


## Corrigé exercice 4

### LE PYRROLE ET LA PYRROLIDINE

1) Le pyrrole est isoélectronique de l'anion cyclopentadiényle  $C_5H_5^-$  (à revoir dans l'exercice : « Hydrocarbures »).

On peut écrire **cinq** formules mésomères :



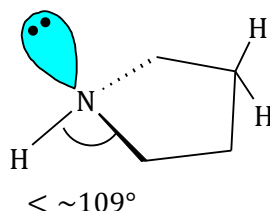
On constate que **trois** doublets sont ainsi conjugués (sur l'écriture initiale, il s'agit du doublet libre de l'azote ainsi que des deux doublets pi, c'est-à-dire le deuxième doublet de chaque liaison double).

Certes, les quatre formules de droite créent une séparation de charges, qui plus est dans le sens contraire de l'électronégativité. Cependant, cette **délocalisation d'un nombre impair de doublets dans un cycle** permet à cette molécule d'être **aromatique** (règle de Hückel). Les quatre formules de droite, qui apparaissent lorsqu'on met en jeu cette délocalisation, doivent donc avoir une certaine contribution à la représentation du pyrrole.

La molécule est plane pour permettre cette aromaticité.

2) Aucune autre formule mésomère ne peut être écrite pour la pyrrolidine. Celle-ci est une amine secondaire, on prévoit un type VSEPR  $AX_3E_1$  autour de l'azote.

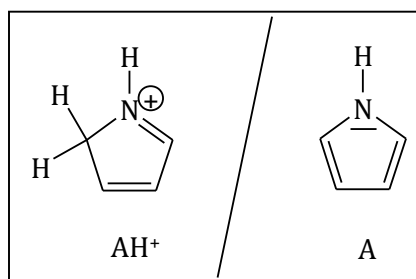
L'azote est donc localement au sommet d'une pyramide à base triangulaire HCC.



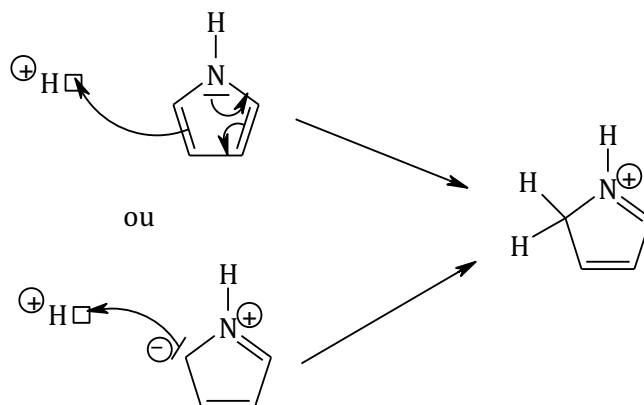
Le doublet non liant est a priori plus répulsif qu'une liaison simple : on prévoit donc des angles  $\widehat{HNC}$  et  $\widehat{CNC}$  msurant légèrement moins de  $109^\circ$ .

Comme on peut le voir en construisant un modèle moléculaire, les cinq atomes du cycle (NCCCC) sont presque dans un même plan (en réalité, ils oscillent légèrement autour de leur plan moyen). Chaque atome de carbone du cycle est de type  $AX_4$ , donc tétraédrique, chaque hydrogène des  $CH_2$  pointant de part et d'autre du plan du cycle (on n'en a représenté que deux sur le dessin pour une raison de lisibilité).

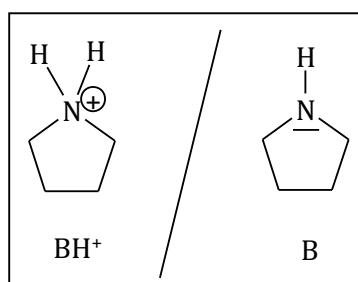
3) Dans le pyrrole (noté A), la charge négative étant plutôt située au niveau des atomes de carbone dans l'hybride des cinq formules mésomères, c'est l'un de ceux-ci qui se protonne pour passer à l'acide conjugué ! D'après l'énoncé, l'expérience montre que la protonnation se produit sur un carbone adjacent à l'azote :



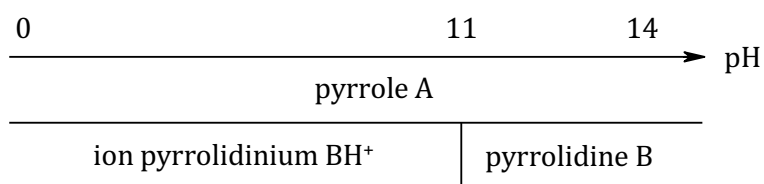
Remarque : on peut écrire le mécanisme de la capture du proton à partir de la formule mésomère que l'on souhaite. On voit qu'il est plus simple de partir d'une formule où apparaît une charge négative sur le carbone qui se protonne :



La pyrrolidine (notée B) est une amine secondaire classique ; elle possède un  $pK_a$  usuel pour un couple ammonium/amine. La protonation se fait sur le doublet libre de l'azote, celui-ci étant chargé  $-\delta$ , d'où le couple :



4) Le pH d'une solution aqueuse est toujours compris entre 0 et 14, et même le plus souvent entre 1 et 13 ; on ne peut donc jamais avoir prédominance de  $AH^+$ , dont le  $pK_a$  est négatif :



5) Pour la pyrrolidine, le doublet et la charge  $-\delta$  sont **localisés** sur l'azote, ce qui lui confère son caractère basique.

En revanche, le doublet libre et la charge  $-\delta$  sont **fortement délocalisés** sur les quatre carbones du cycle du pyrrole. Le caractère basique (affinité pour le proton) est donc diminué. De plus, en passant à l'acide conjugué, il y a **perte du caractère aromatique** qu'avait le pyrrole. L'acide conjugué du pyrrole n'a en effet plus que deux doublets conjugués.

L'aromaticité étant un facteur de stabilité très important, ceci explique la très faible propension du pyrrole à la protonation.

6) Pyrrole et pyrrolidine sont davantage solubles en solvant organique que dans l'eau, car ce sont des molécules neutres possédant un cycle carboné hydrophobe.

Pour extraire l'un des deux en phase aqueuse, on doit **le transformer en son acide conjugué, qui est un ion donc très soluble dans l'eau.**

On a vu que le pyrrole ne pouvait pas se protonner dans l'eau, on peut donc utiliser n'importe quel acide plus fort que  $\text{BH}^+$ , donc de  $\text{p}K_a$  nettement inférieur à 11, pour protonner exclusivement la pyrrolidine. Ainsi, l'ion pyrrolidinium passera en phase aqueuse, alors que le pyrrole restera en phase organique.

Le plus simple est d'utiliser l'acide chlorhydrique (solution aqueuse de  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  ; on rappelle :  $\text{p}K_a(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}) = 0$ ).

*L'exercice « Extraction acido-basique » présente un mode opératoire qui conviendrait très bien pour cette séparation. Se reporter à cet exercice, en remplaçant le décane par le pyrrole et l'octan-1-amine par la pyrrolidine.*