

# 12. Les Aromatiques

12.1 Introduction, historique (Benzène)

12.2 Structures géométriques et électroniques.

12.3 Propriétés Spectroscopiques

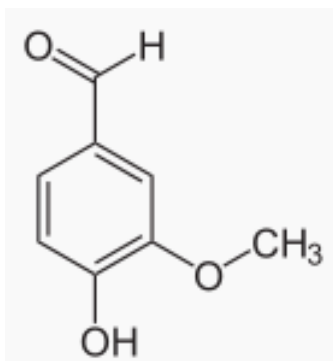
12.4 Réactivité des aromatiques

## 12.1. Introduction

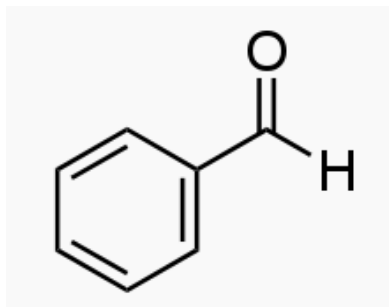
- *Les aromatiques :*

L'aromaticité est une conséquence de la résonance et se retrouve seulement dans les systèmes cycliques.

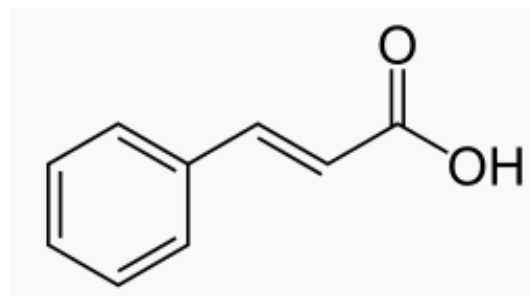
Contexte historique: Dans le passé, le terme «composé aromatique» référait aux composés ayant une odeur agréable.



Vanilline  
Odeur de Vanille



Benzaldéhyde  
Odeur d'amande



Acide cinnamique  
Odeur de cannelle



En 1825, Faraday identifie un produit de formule  $C_6H_6$ , c'est le benzène.  
Puis 1834 Milscherlich produit le même composé par pyrolyse de l'acide benzoïque, il lui attribue la formule  $C_6H_6$ .

## 12.1. Introduction

### • Les aromatiques :

Le benzène  $C_6H_6$  historique :

$C_6H_6 + Br_2$  dans le  $CCl_4$ : aucune réaction

$C_6H_6 + Cl_2$ (ou  $Br_2$ ) +  $FeX_3$ :  $C_6H_5Cl$  ou  $C_6H_5Br$  (trois isomères si 2 éq. de  $X_2$ ).

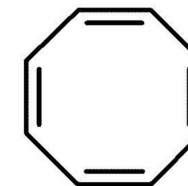
$C_6H_6 + H_2 + Pd/C$  : aucune réaction

$C_6H_6 + KMnO_4 + H_2O$ , 25 °C: aucune réaction

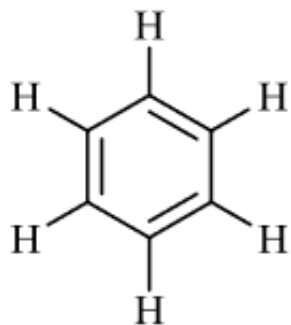
$C_6H_5CH_3 + KMnO_4 + OH^-$ , 100 °C:  $C_6H_5CO_2H$  (le groupe méthyle oxydé de préférence aux alcènes!)

Structures imaginées et proposées pour le benzène :

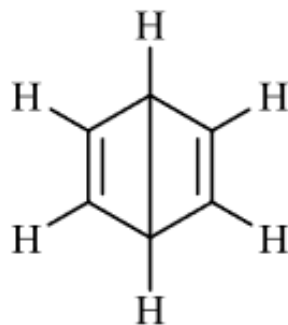
Par contre le Cyclooctatétraène réagit comme les alcènes  
Comment expliquer cette différence de réactivité?



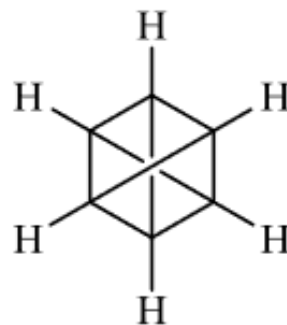
Kékulé 1865



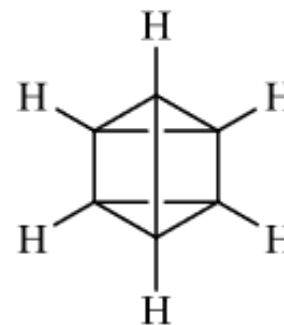
Dewar 1867



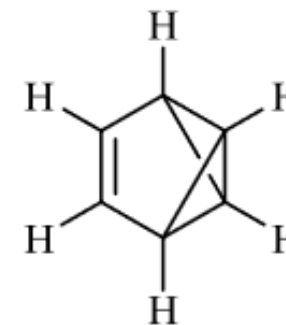
Claus 1867



Ladenburg 1869

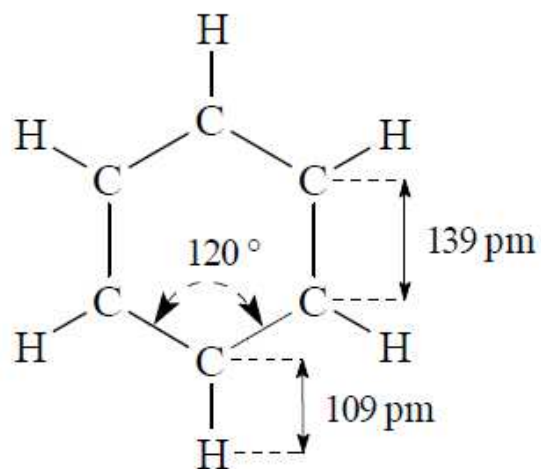


Hückel 1939



## 12.2. Structures géométriques et électroniques

Le benzène  $C_6H_6$  historique et preuves structurales :

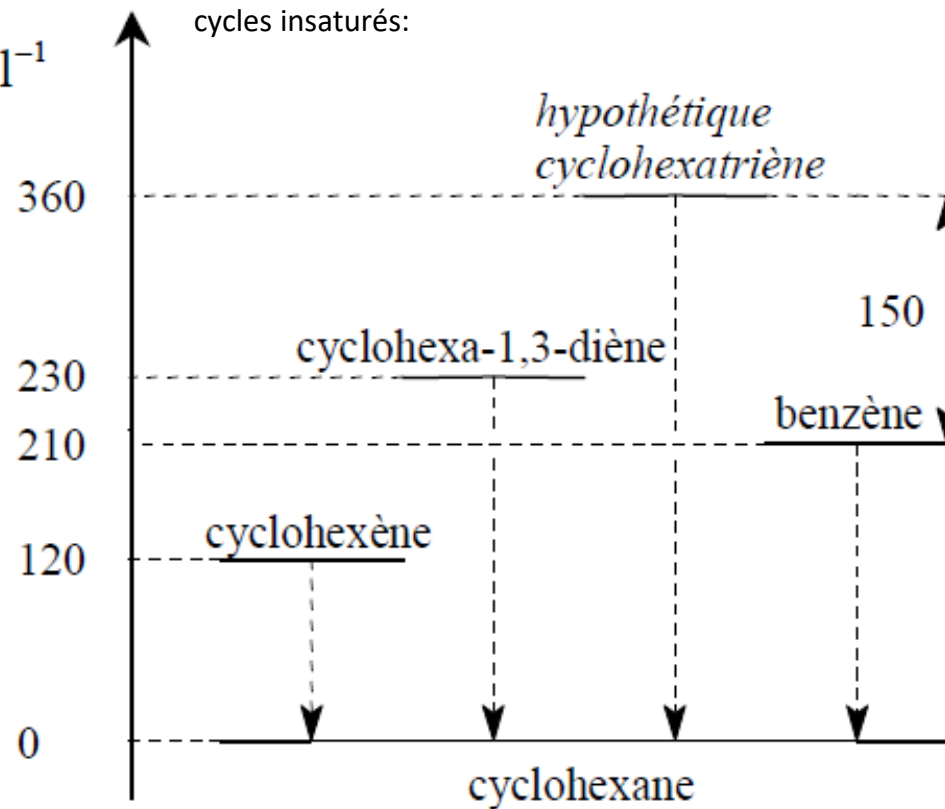


Rappel longueur de liaison simple et double :



Comparatif énergie de formation du cyclohexane à partir de différents cycles insaturés:

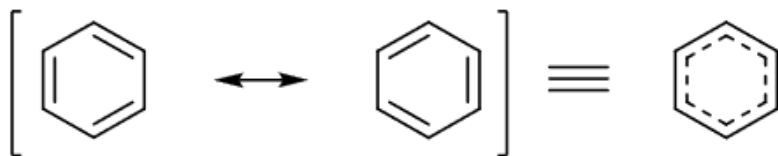
$H_m^\circ / kJ \cdot mol^{-1}$



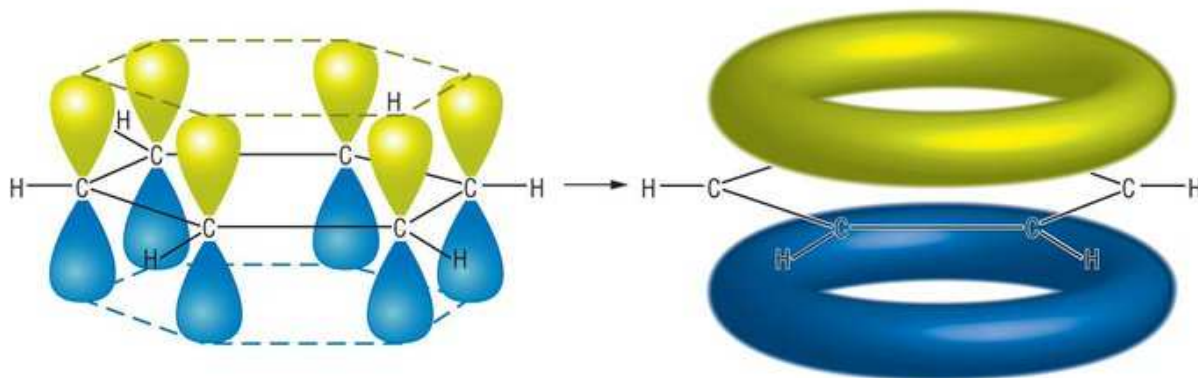
Cyclohexène :  $120 kJ \times mol^{-1}$  ,  
 cyclohexa-1,3-diène:  $230 kJ \times mol^{-1}$  , conjugaison donc moindre que ( $2 \times 120 = 240 kJ \times mol^{-1}$  ),  
 benzène ( $210 kJ \times mol^{-1}$  ), elle est très nettement inférieure à celle de  
 l'Hypothétique Cyclohexatriène (vaudrait  $3 \times 120 = 360 kJ \times mol^{-1}$ )

## 12.2. Structures géométriques et électroniques

Délocalisation électronique dans le benzène :



Orbitales moléculaires du benzène :



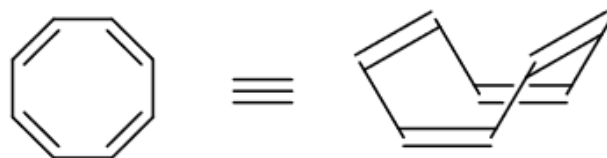
### Règles de Hückel:

1. Les composés planaires, cycliques, ayant un système  $\pi$ - $\sigma$ - $\pi$  ininterrompu contenant  $4n+2$  électrons avec  $n$  entier (0,1,2,3...) sont **aromatiques**
2. Les composés planaires, cycliques, ayant un système  $\pi$ - $\sigma$ - $\pi$  ininterrompu contenant  $4n$  électrons sont **anti-aromatiques**.
3. Les composés non-planaires ou acycliques, ou n'ayant pas un système  $\pi$ - $\sigma$ - $\pi$  ininterrompu contenant  $4n$  ou  $4n+2$  électrons sont **non-aromatiques**.

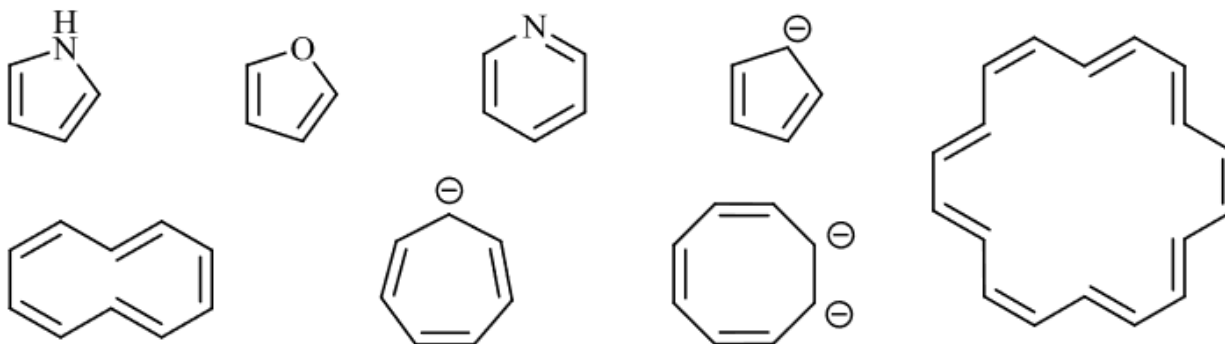
## 12.2. Structures géométriques et électroniques

Exemples:

- a) Benzène (cyclohexatriène): planaire, cyclique, système  $\pi$ - $\sigma$ - $\pi$  conjugué avec 6 électrons donc  $4n+2$  où  $n=1$ .
- b) Cyclobutadiène: planaire, cyclique, système  $\pi$ - $\sigma$ - $\pi$  conjugué avec 4 é donc  $4n$  où  $n$  entier impossible (composé isolé seulement en matrice et extrêmement instable) est cyclobutadiène antiaromatique.
- c) Cyclooctatétraène: devrait être anti-aromatique selon cette règle mais il est parfaitement stable et réagit comme des liens alcènes ordinaires: pourquoi? Puisque l'anti-aromaticité est déstabilisante, le composé va, s'il le peut, éviter une des conditions d'anti-aromaticité. C'est le cas du cyclooctatétraène qui peut se «déplanariser».

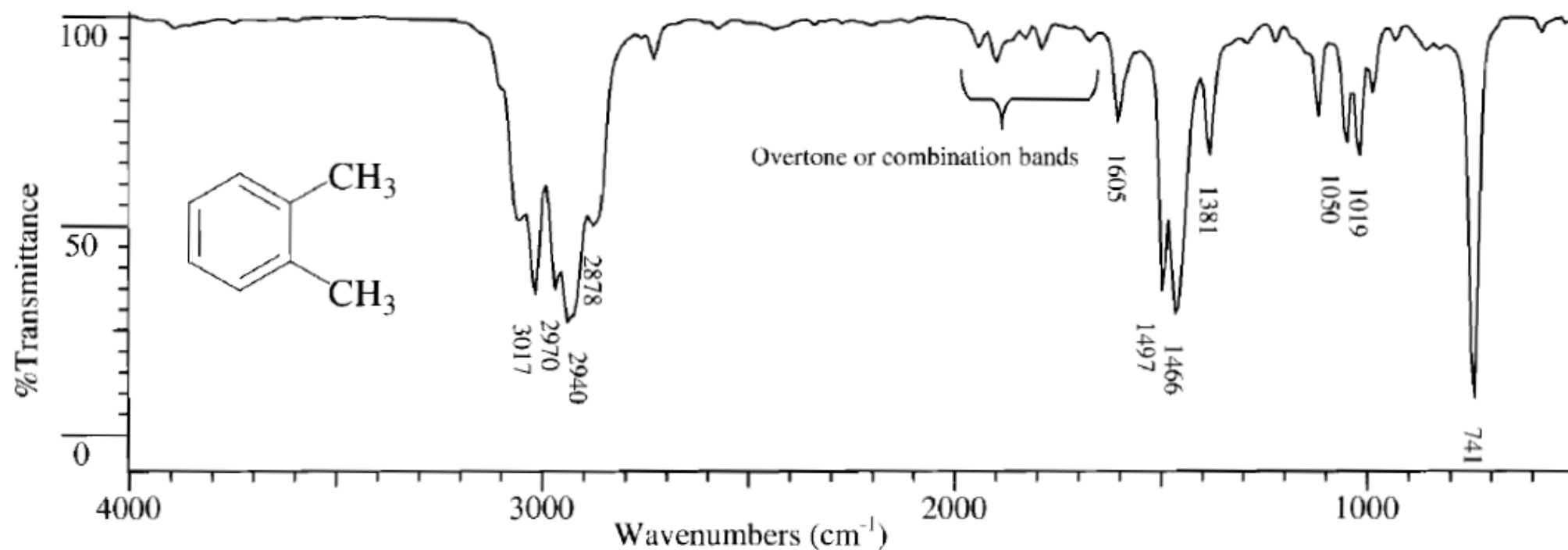


Exercices: Indiquez si les composés suivants sont aromatiques, anti-aromatiques ou non-aromatiques:



### 12.3. Propriétés Spectroscopiques

Spectroscopie infra-rouge Bandes caractéristiques des aromatiques Vibration CH hors du plan du cycle située vers 741  $\text{cm}^{-1}$ ,



**FIGURE 2.13.** *o*-Xylene. Aromatic C—H stretch, 3017  $\text{cm}^{-1}$ . Methyl bands, C—H stretch 3970, 2940, 2875  $\text{cm}^{-1}$ . Overtone or combination bands, 2000–1667  $\text{cm}^{-1}$  (see Figure 2.16). C=C ring stretch, 1605, 1497, 1466  $\text{cm}^{-1}$ . In-plane C—H bend, 1050, 1019  $\text{cm}^{-1}$ . Out-of-plane —C—H bend, 741  $\text{cm}^{-1}$ .

## 12.3. Propriétés Spectroscopiques

### RMN du proton :

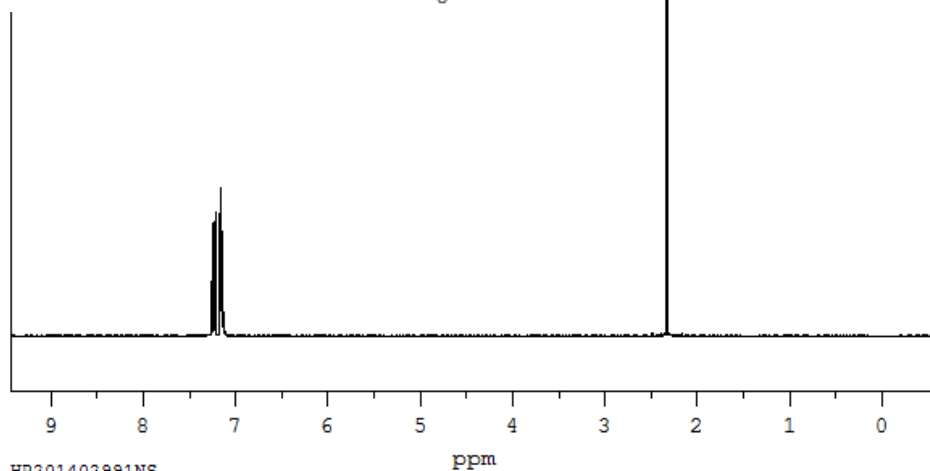
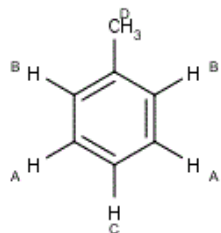
Les protons aromatiques sont caractéristiques et déblindés entre 6 et 8 ppm:

- Exemple RMN 1H Toluène (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz) :

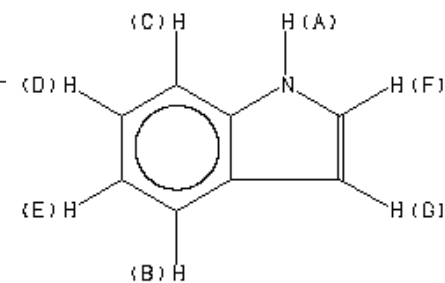
Assign. Shift (ppm)

A	7.243
B	7.17
C	7.15
D	2.347

Assigned with HMQC and HMBC.

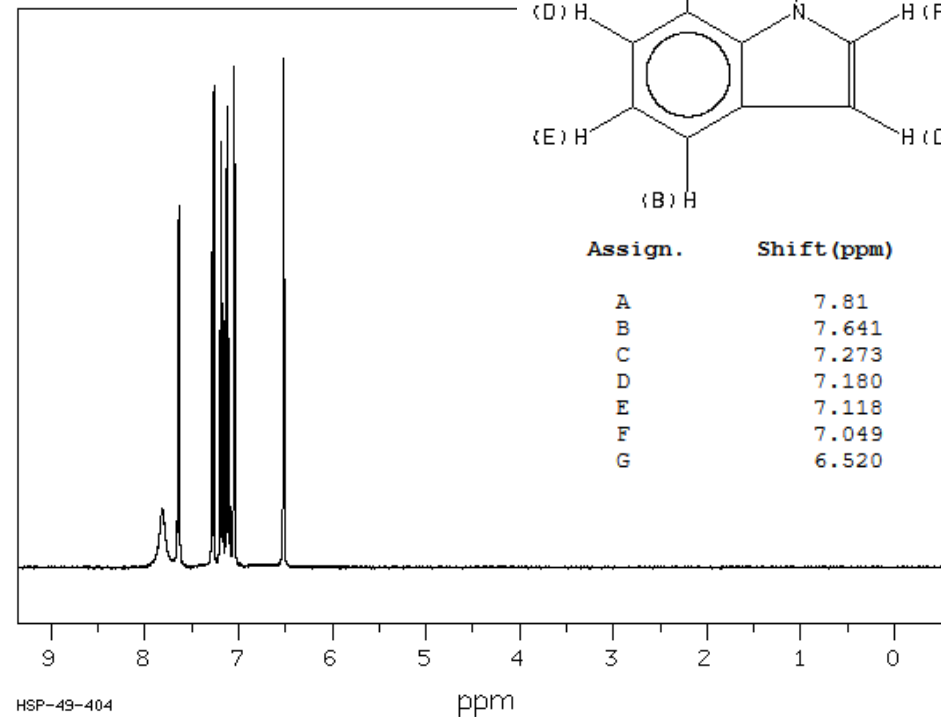


### RMN 1H Indole (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz) :



Assign. Shift (ppm)

A	7.81
B	7.641
C	7.273
D	7.180
E	7.118
F	7.049
G	6.520



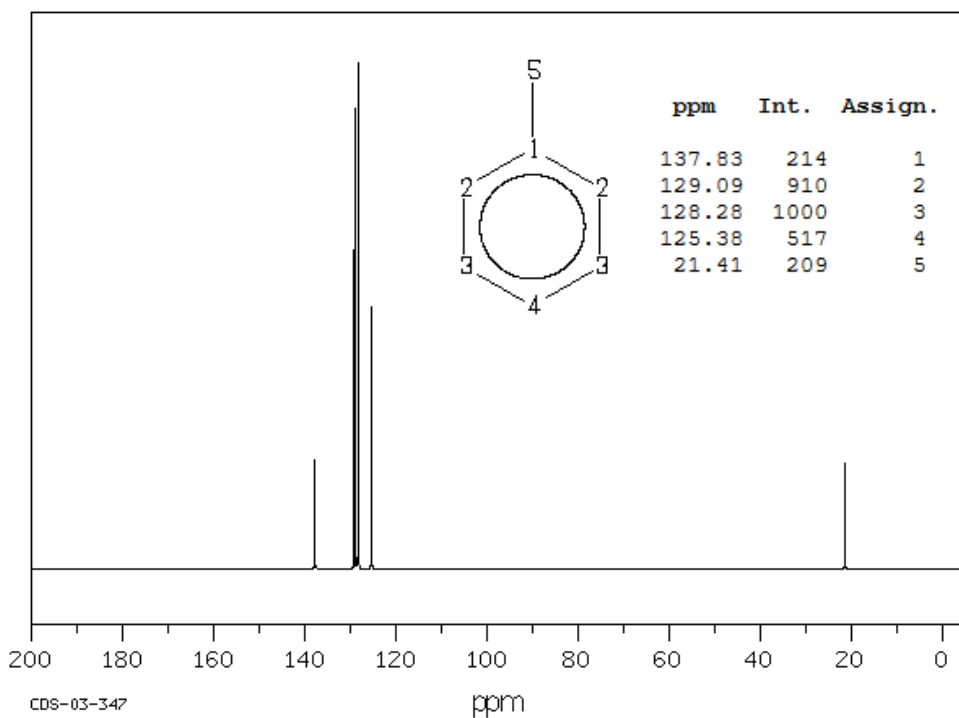


## 12.3. Propriétés Spectroscopiques

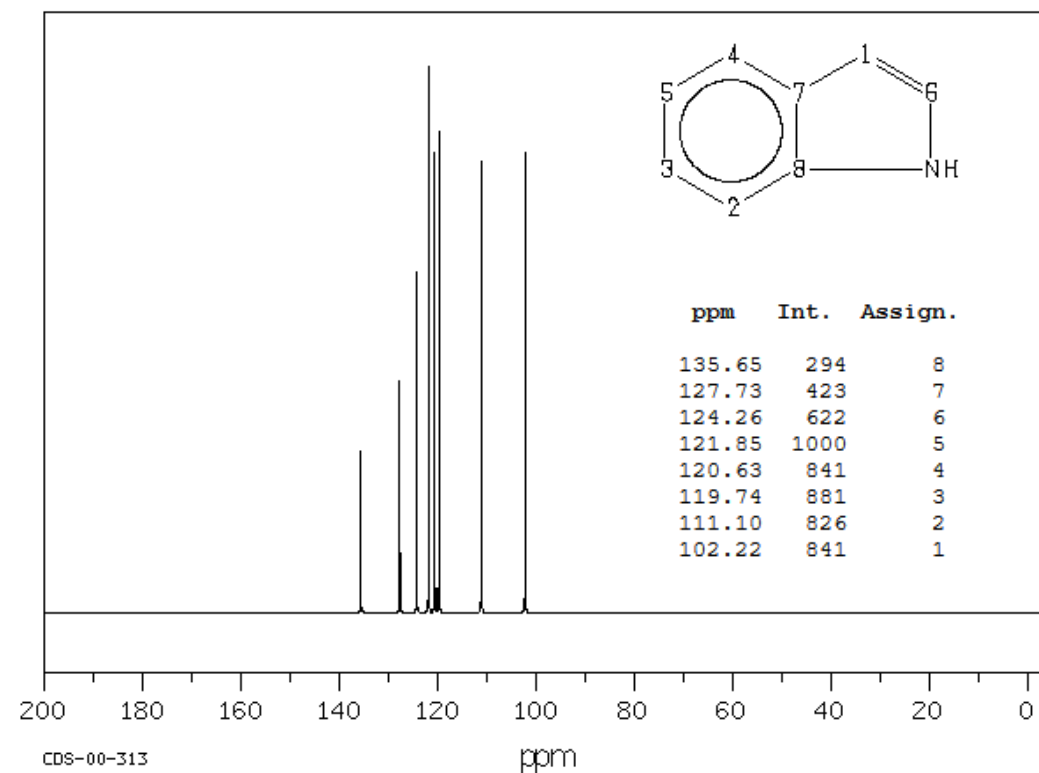
### RMN du Carbone des aromatiques :

Les carbones aromatiques sont déblindés de 110 à 150 ppm:

Exemple RMN 13C Toluène (CDCl<sub>3</sub>, 100MHz) :



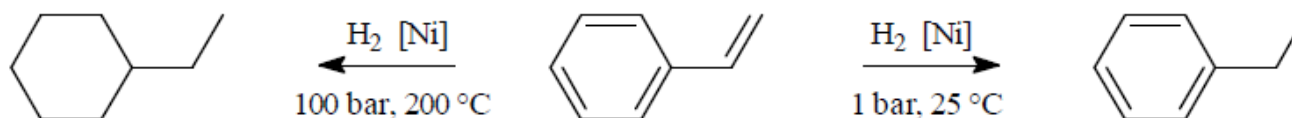
RMN 13 C Indole (25 MHz, CDCl<sub>3</sub>)



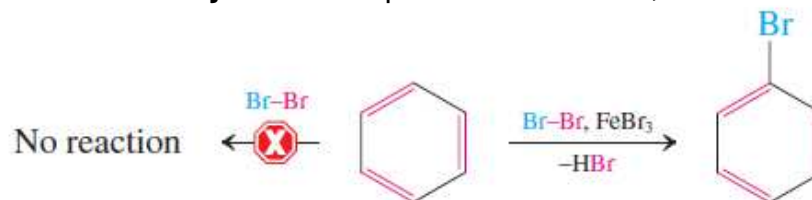
## 12.4. Réactivité des aromatiques

### Stabilité des aromatiques, réactivité particulière :

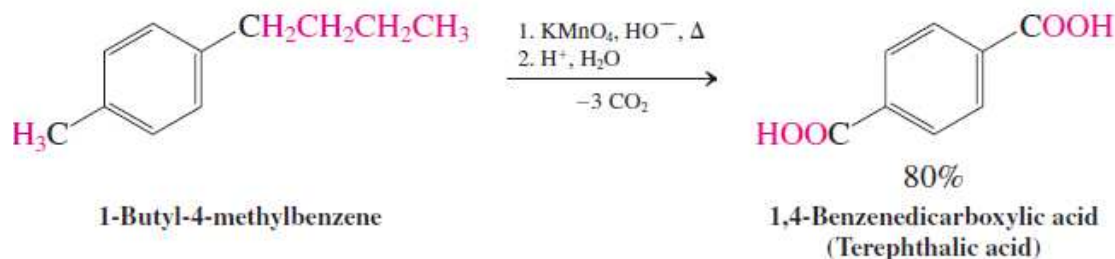
**Résistance à la réduction :** Le benzène **ne réagit pas** avec le dihydrogène dans les mêmes conditions douces d'hydrogénation d'un alcène. Si l'on force les conditions la réaction est totale. Pas de réduction sélective possible.



**Résistance aux l'halogénations:** Sans catalyseur à température ambiante, le benzène ne réagit ni avec  $\text{Cl}_2$  ni avec  $\text{Br}_2$ .



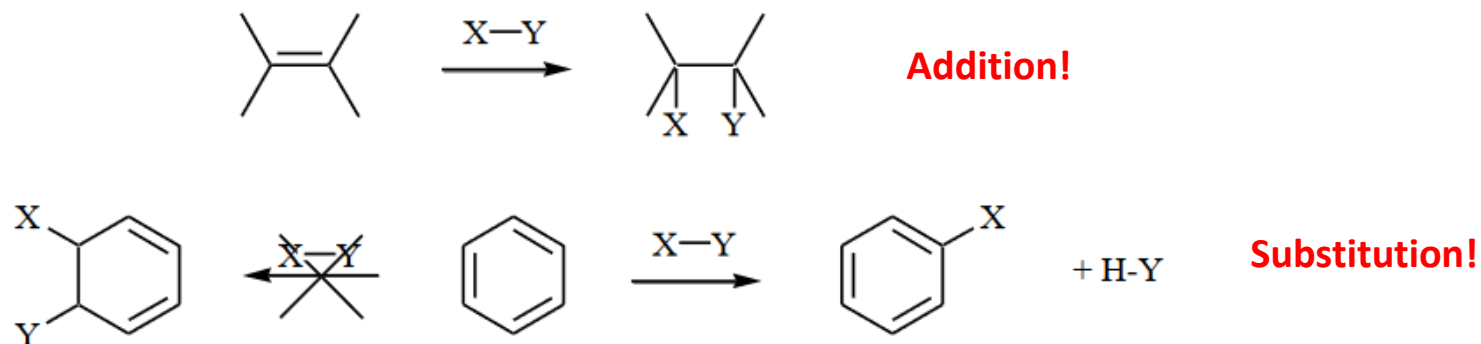
**Résistance à l'oxydation:** Le cyclohexène, traité par l'acide nitrique concentré est oxydé en acide hexanedioïque. En revanche, dans les mêmes conditions, le benzène est inerte. . Par contre, le traitement d'un hydrocarbure benzénique possédant des substituants aliphatiques par un oxydant puissant fournit l'acide benzoïque et des produits d'oxydation de la chaîne, sans modifier le cycle.



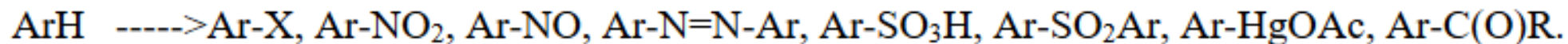
## 12.4. Réactivité des aromatiques

### Stabilité des aromatiques, réactivité particulière :

Comparativement aux alcènes et alcynes, les composés aromatiques réagissent avec des électrophiles puissants pour donner lieu à de la substitution plutôt que de l'addition. La raison principale est la régénération de l'aromaticité du système qui autrement serait perdue par la réaction d'addition. L'aromaticité représente environ 150 kJ/mol ce qui est une force motrice importante.



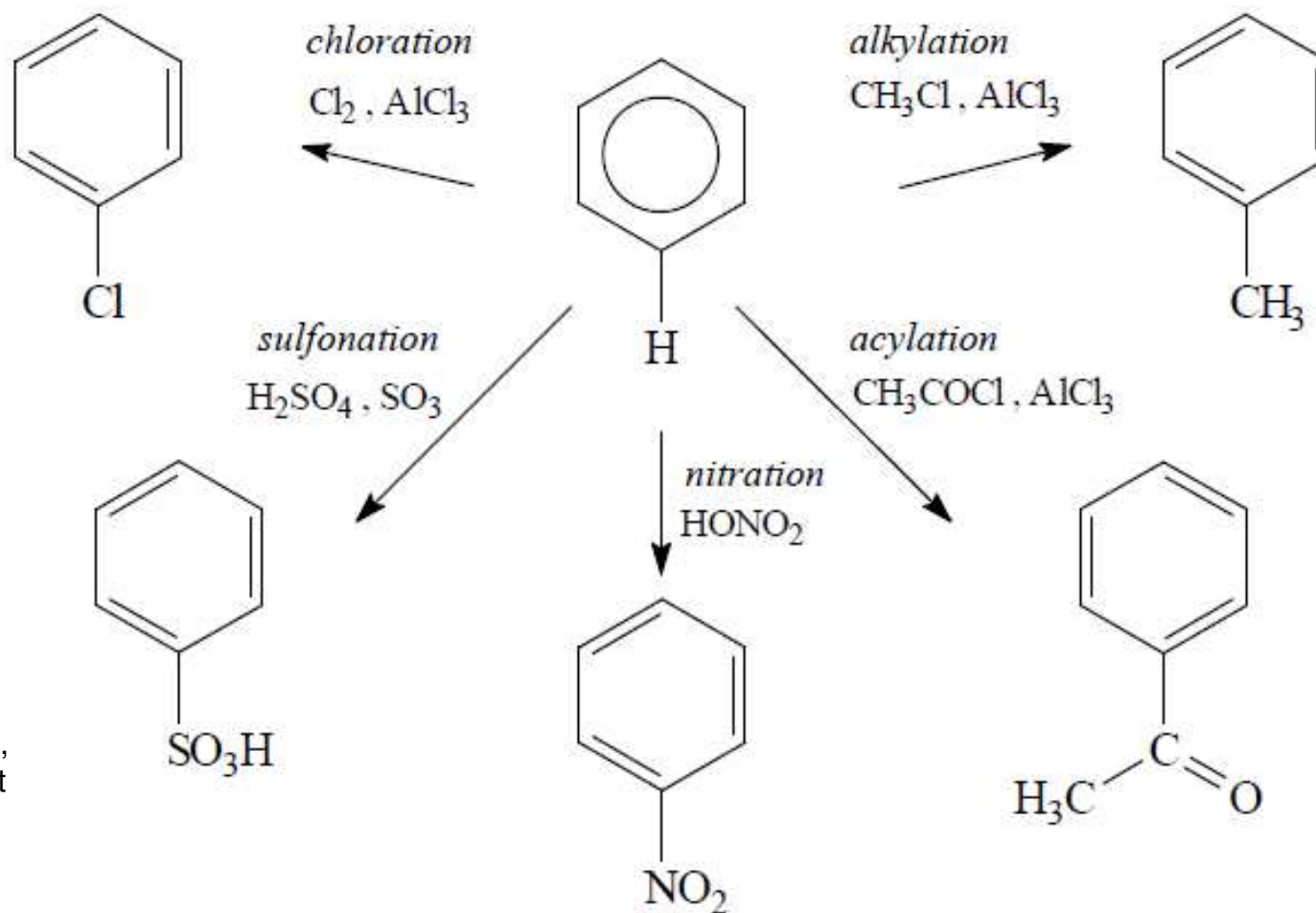
La substitution d'un proton aromatique est une réaction très générale, exemples:



## 12.4. Réactivité des aromatiques

### La substitution électrophile aromatique:

Exemples de réactions :



Un catalyseur comme  $\text{AlCl}_3$ , acide de Lewis, est souvent nécessaire.

## 12.4. Réactivité des aromatiques

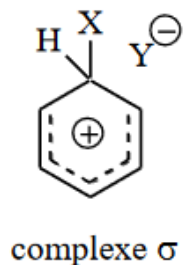
### La substitution électrophile aromatique mécanisme:

Plusieurs intermédiaires sont formés

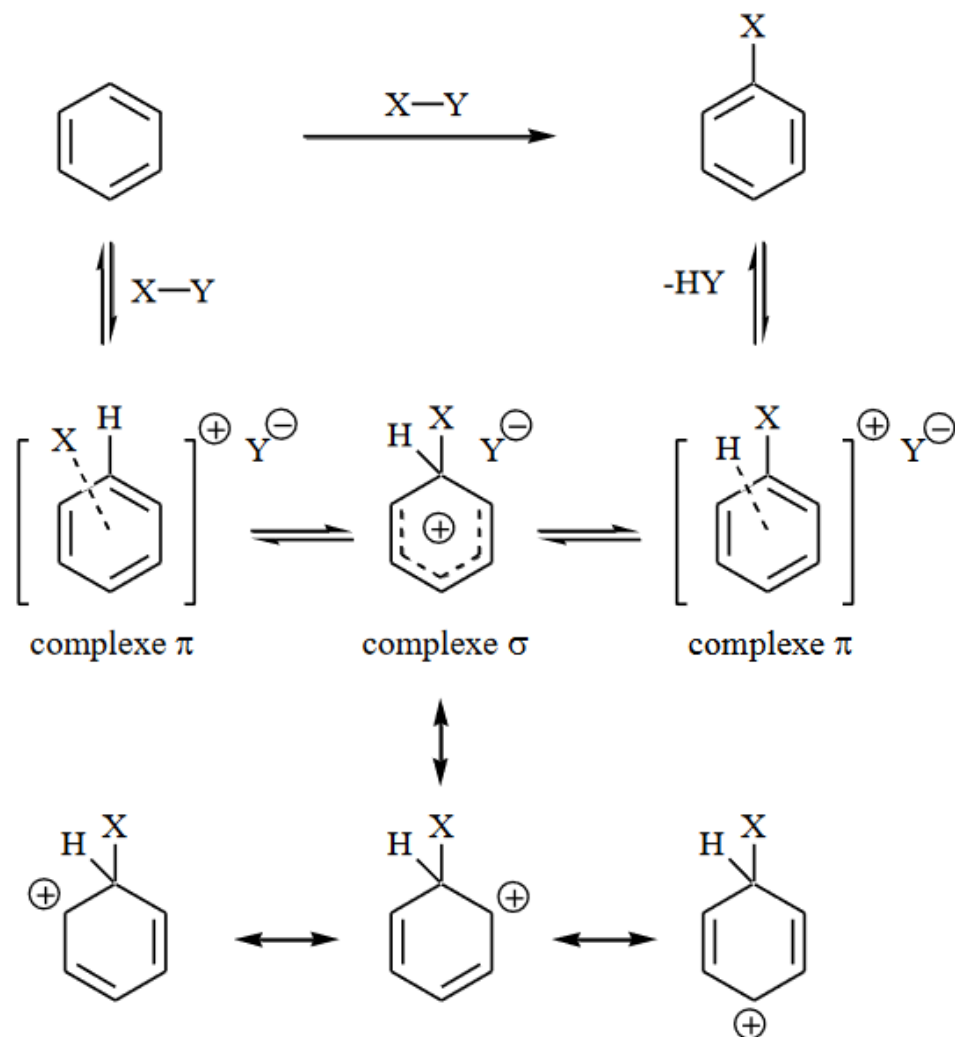
Etape 1 : Formation du complexe  $\pi$ , par interaction entre l'électrophile et l'aromatique.



Etape 2 : Obtention du complexe  $\sigma$ , appelé arenium ou intermédiaire de Wheland



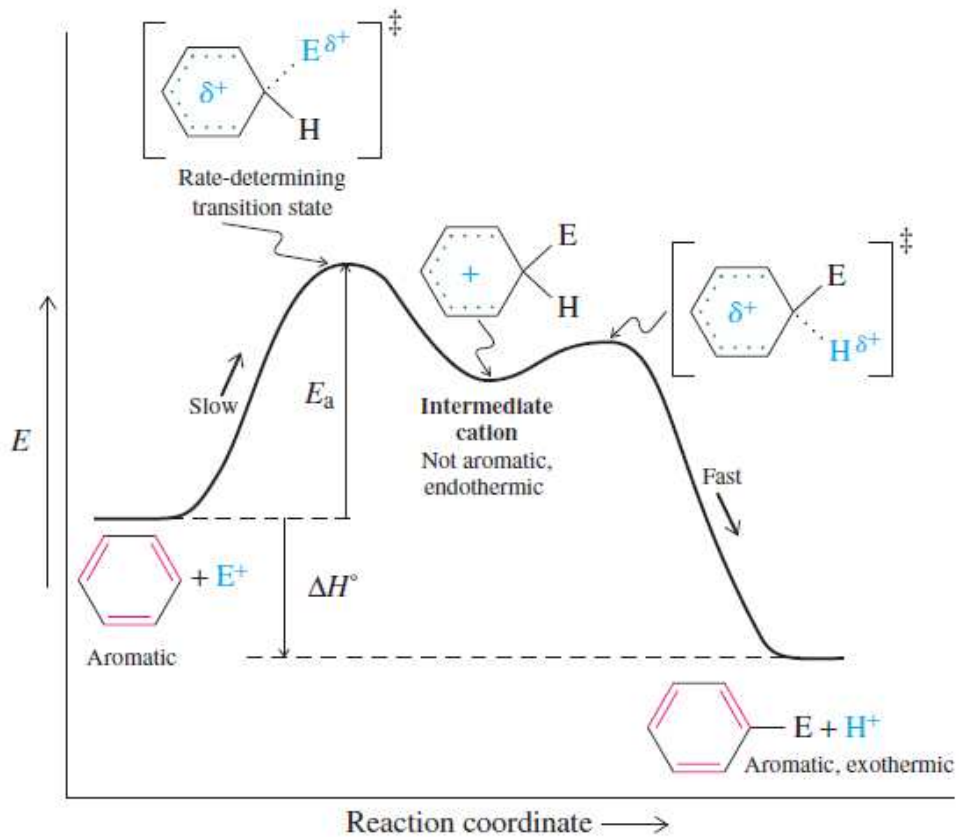
Etape 3 : Elimination de l'Hydrogène via un complexe  $\pi$



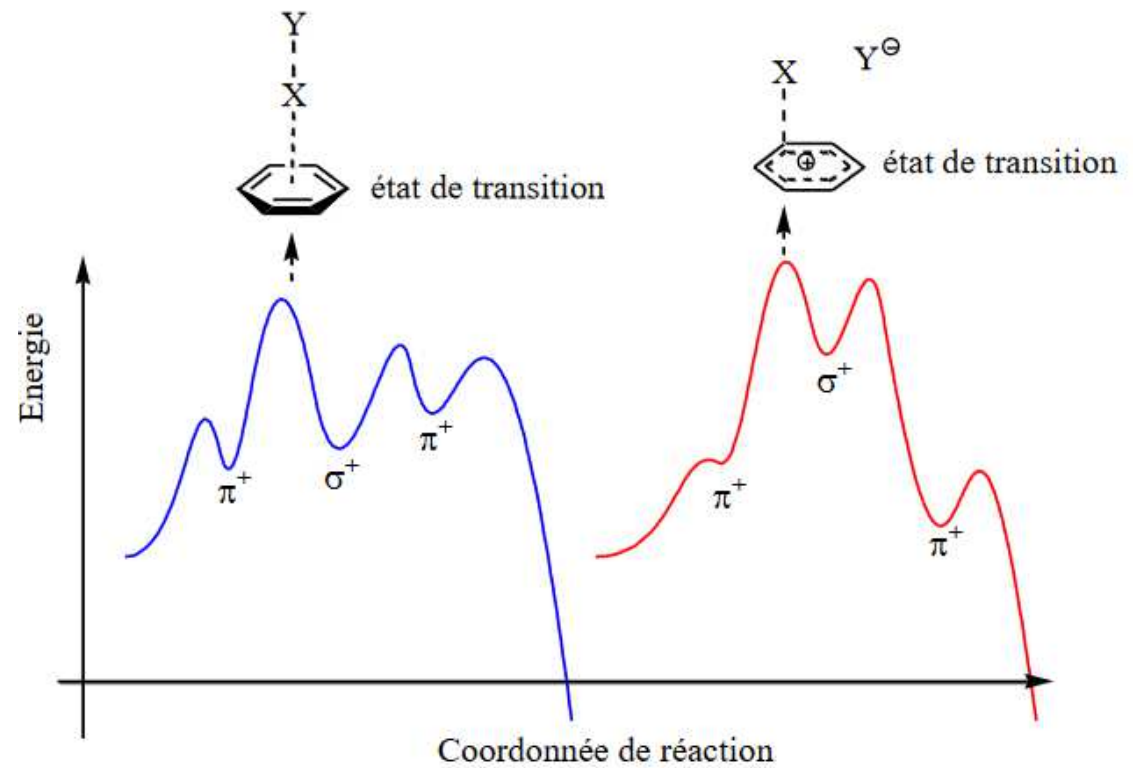
## 12.4. Réactivité des aromatiques

### La substitution électrophile aromatique mécanisme:

Diagramme énergétique simplifié:



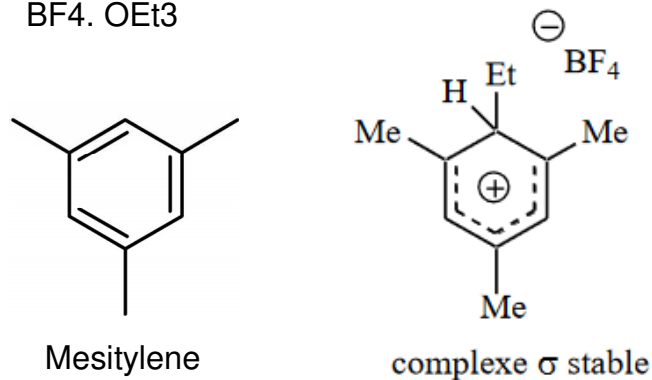
Diagrammes énergétiques détaillés :



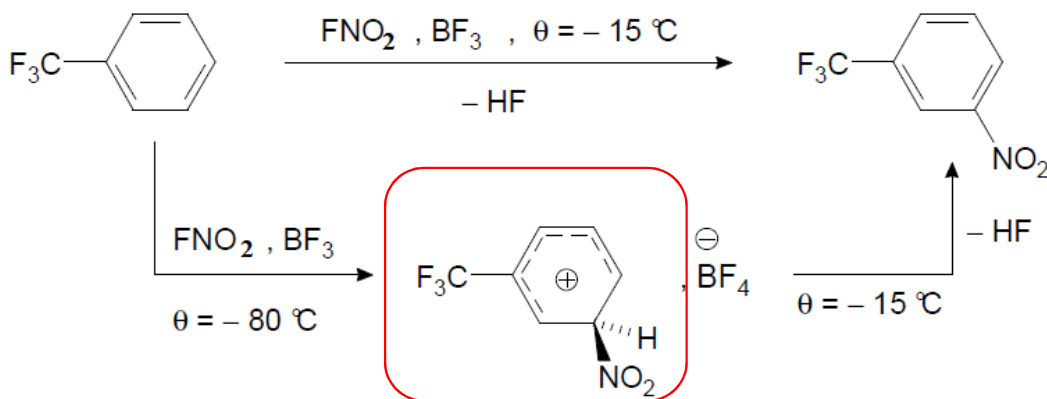
## 12.4. Réactivité des aromatiques

### Preuves du mécanisme:

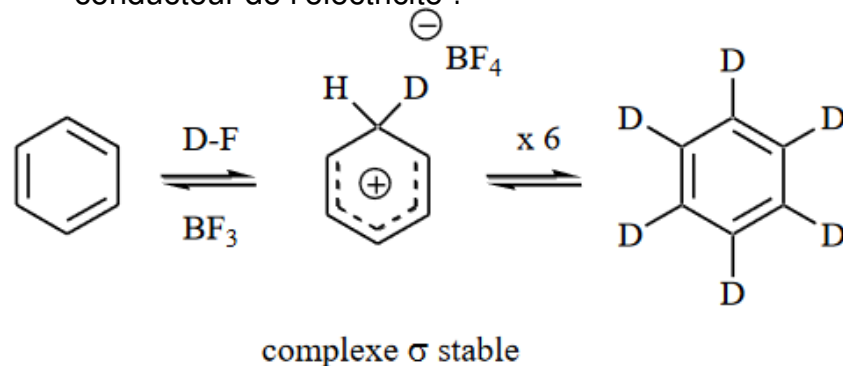
**Isolation de complexe  $\sigma$  stable dans certain cas**, par exemple alkylation du mésitylène par  $\text{BF}_4 \cdot \text{OEt}_3$



Idem lors de la nitration suivante: Intermediaire  $\sigma$  isolé à  $-80^\circ\text{C}$ .



Obtention d'un complexe  $\sigma$  coloré est un milieu devient conducteur de l'électricité !



Les ions arénium ont été parfaitement caractérisés en milieu superacide et même, pour certains, à l'état solide, associés à des ions pratiquement non nucléophiles:

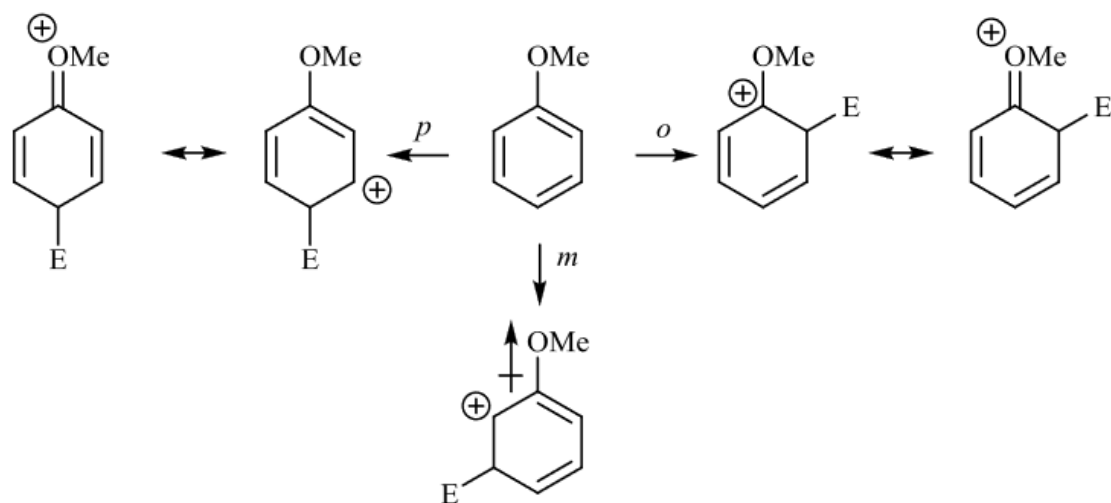
C. Reed *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 6315

Ainsi ont été isolés les cations issus de la protonation de l'hexaméthylbenzène, du pentaméthylbenzène et même du benzène

## 12.4. Réactivité des aromatiques

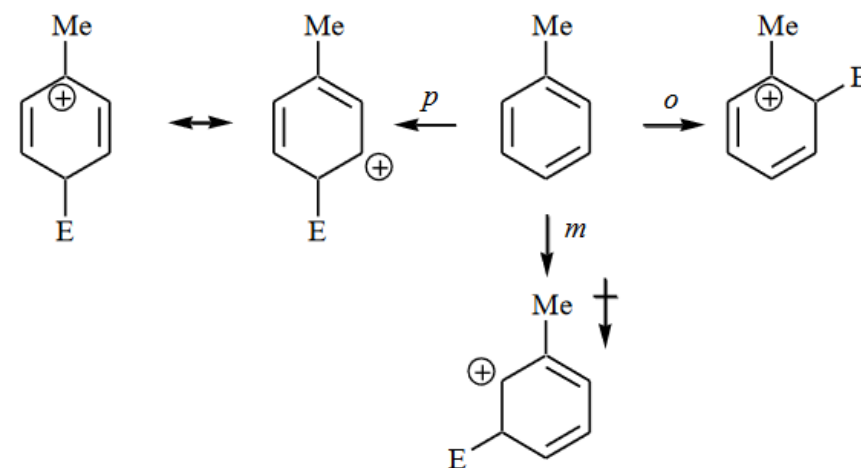
Pouvoir directeur ortho, meta, para :

Par effet mésomère donneur:



Position méta, pas de résonance avec le OMe, et effet inductif défavorable

Par effet inductif donneur:



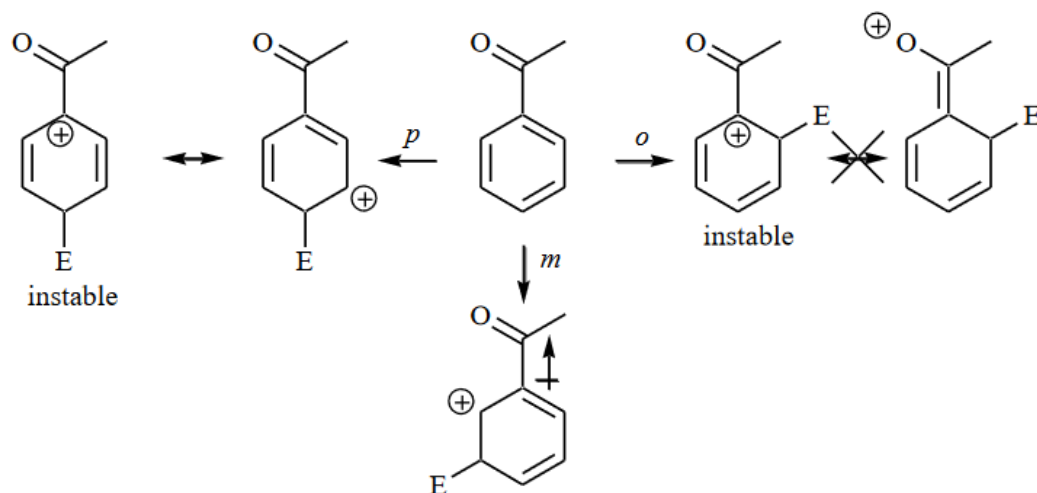
En méta, pas de formes mésomères conduisant à un cation tertiaire. Cependant effet inductif donneur de l'alkyle favorable.



## 12.4. Réactivité des aromatiques

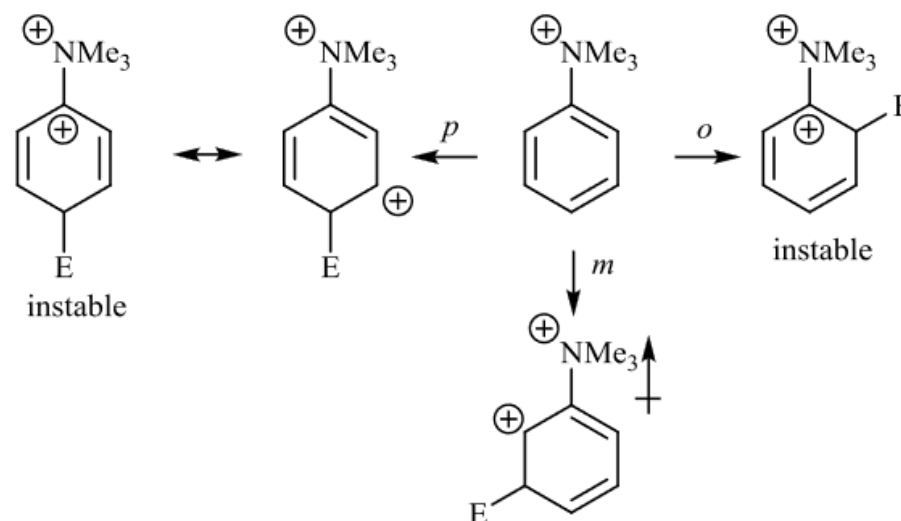
Pouvoir directeur ortho, meta, para :

Par effet mésomère attracteur:



En méta, pas de forme mésomère ayant un carbocation adjacent, mais effet inductif du carbonyl tout de même défavorable

Par effet inductif attracteur:

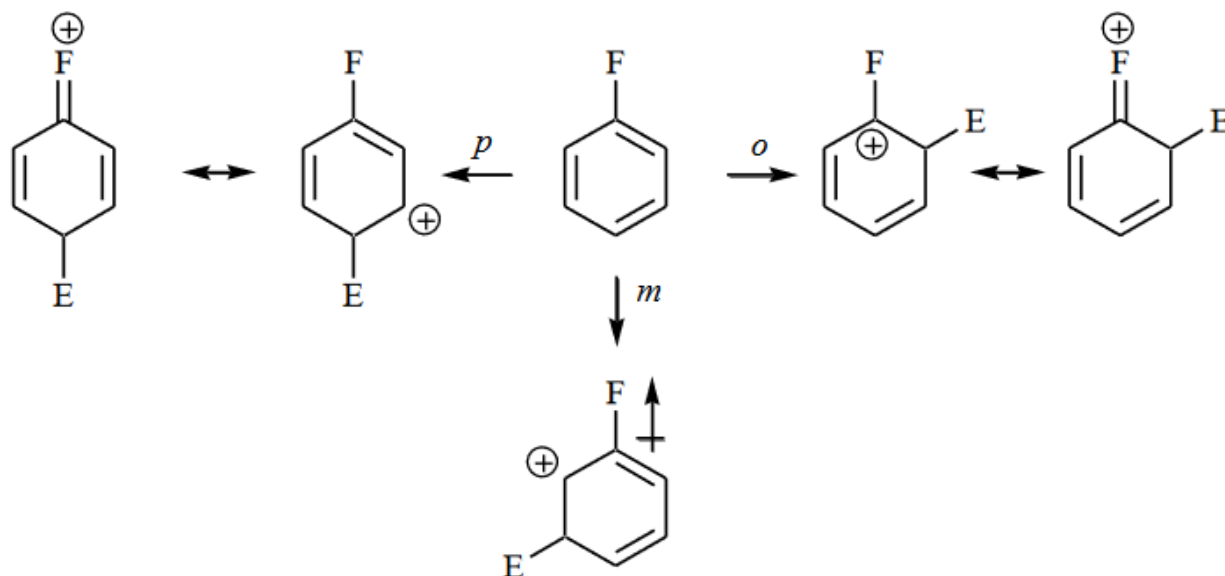


Idem en méta pas de formes mésomères sur le carbocation adjacent, mais l'effet inductif est toujours défavorable

## 12.4. Réactivité des aromatiques

Pouvoir directeur ortho, meta, para :

Cas des halogènes, effet mésomère donneur, inductif attracteur:



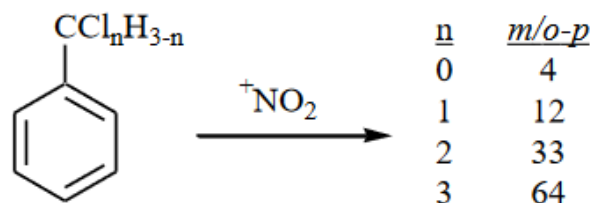
Toutes les positions sont désactivées par effet inductif attracteur de plus en méta pas de possibilité de profiter de l'effet mésomère donneur.

## 12.4. Réactivité des aromatiques

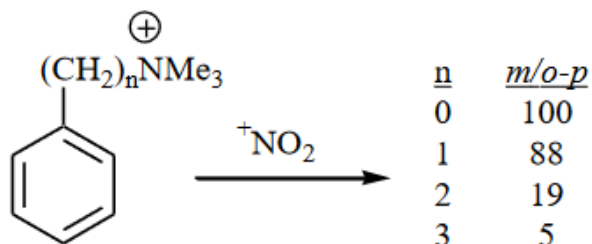
Pouvoir directeur ortho, meta, para :

Exemples de sélectivité en fonction des groupements:

Sélectivité méta en fonction des groupements désactivants:

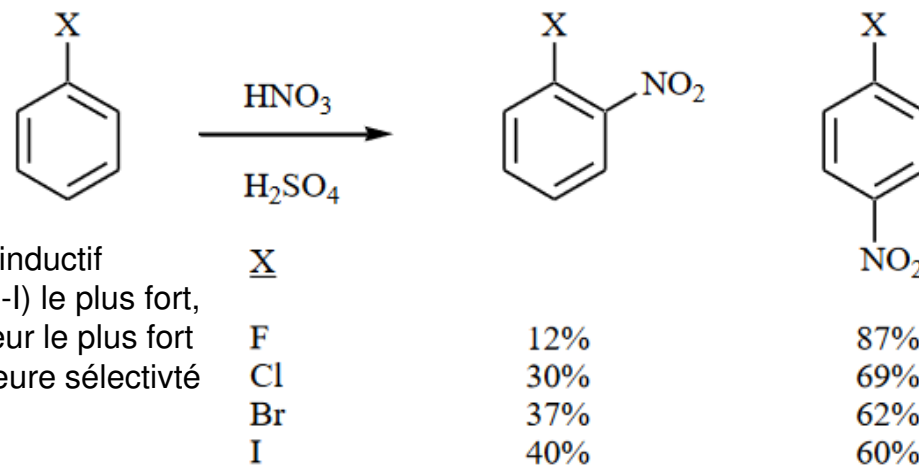


+ d'atome de chlore induit plus de méta,  
ex: 3 chlore 64% meta



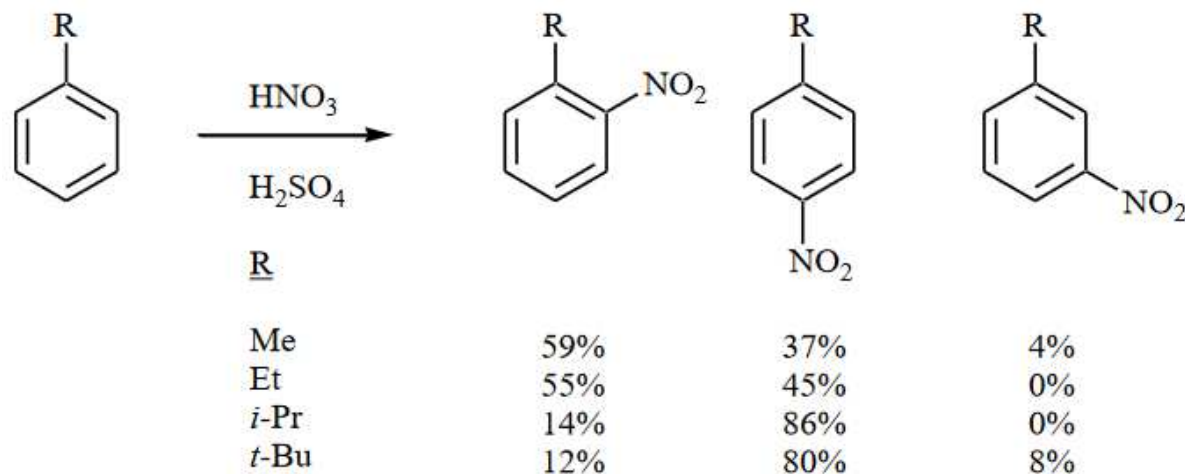
Distance + courte, sélectivité accrue!

Sélectivité ortho ou para? :



Fluor effet inductif  
attracteur (-I) le plus fort,  
et pi donneur le plus fort  
donc Meilleure sélectivité  
para !

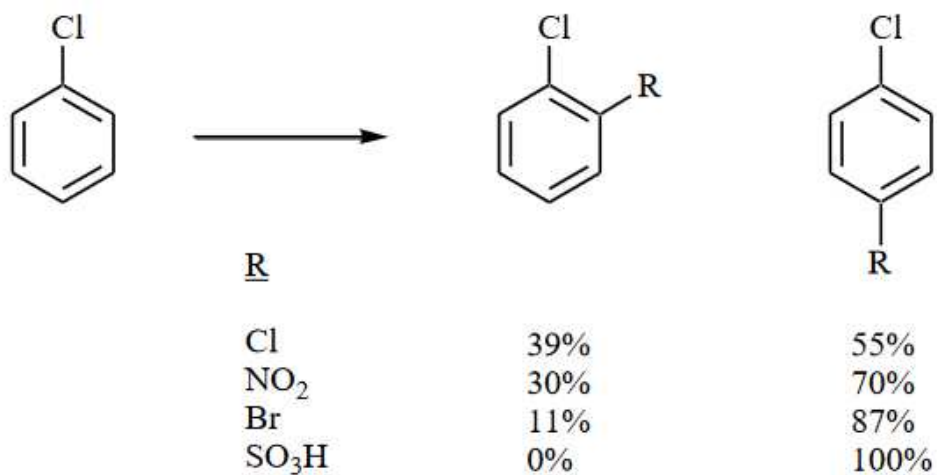
Effets stériques dominent quand effets électroniques faibles:



## 12.4. Réactivité des aromatiques

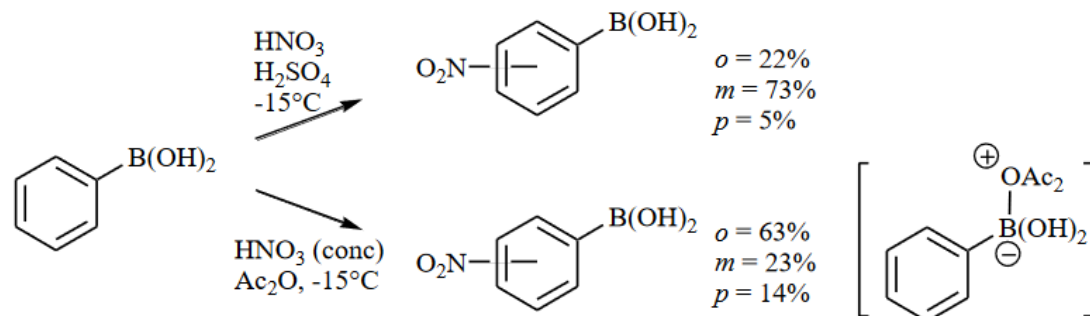
Pouvoir directeur ortho, meta, para :

**Effet de la force de l'électrophiles sur la sélectivité :  
effet difficile a interpréter!**



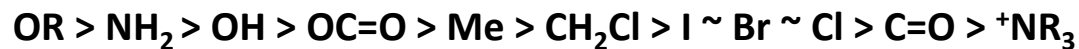
Plus l'électrophile est fort moins l'on observe de sélectivité.

Effet des conditions et du substitutants peuvent changer l'orientation:



**Effet de plusieurs substituants:**

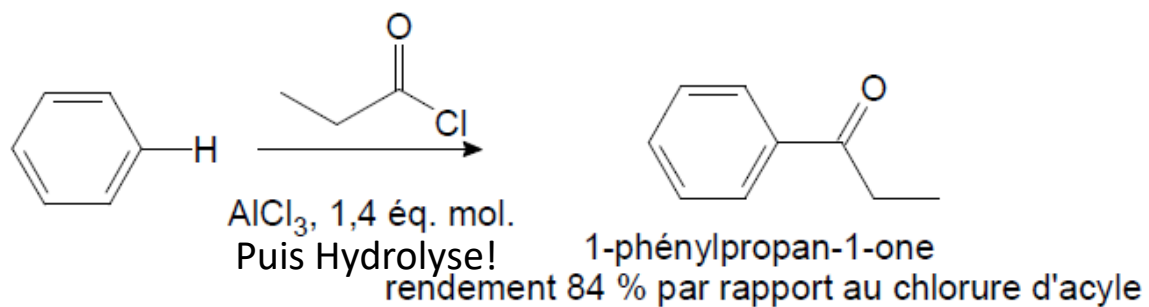
**En général le + activant l'emporte sur les – activants ou les désactivants, on observe à peu près cette ordre de priorité:**



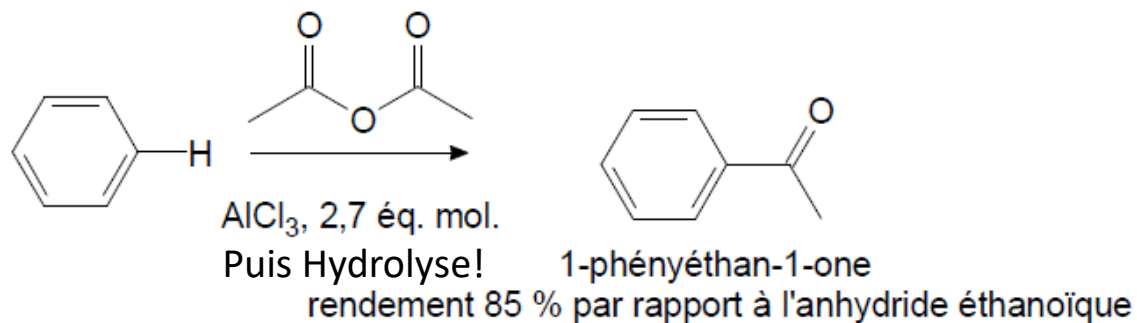
## 12.4. Réactivité des aromatiques

### Acylation de Friedel et Crafts:

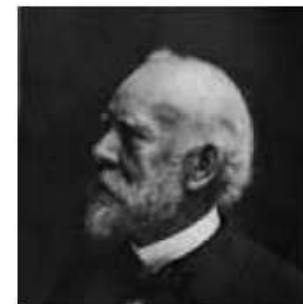
Permet de fixer un groupe Acyl



**Attention: Avec RCOX, il se dégage du HX**



J. T. Crafts



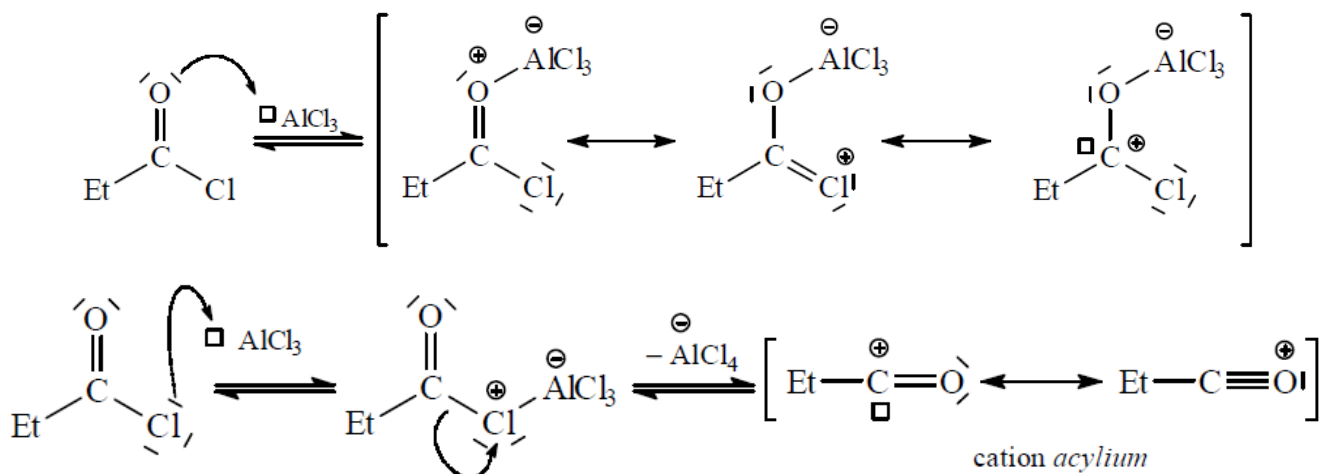
C. Friedel

découverte en 1877 : Charles Friedel (1832-1899), professeur à la Sorbonne et James M. Crafts (1839-1917), professeur au MIT

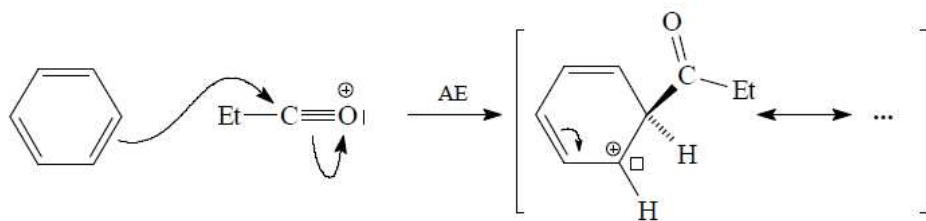
## 12.4. Réactivité des aromatiques

### Mécanisme Acylation de Friedel et Crafts:

#### 1<sup>ère</sup> étape: formation du cation acylium

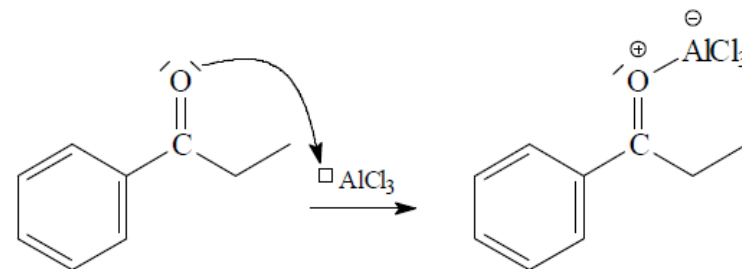


#### 2<sup>ème</sup> étape: addition de l'acylium sur l'aromatique, formation de l'arénium



Intermédiaire de Wheland ou  $\sigma$

#### 3<sup>ème</sup> étape: retour à l'aromaticité

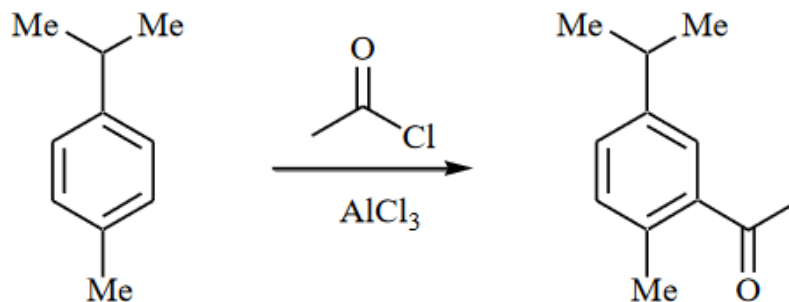
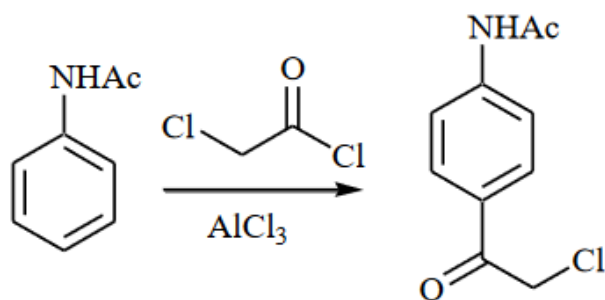


Remarque la polyacylation est négligeable car une cétone aromatique, de plus complexée par le chlorure d'aluminium, est moins réactive que le benzène vis-à-vis d'un électrophile.

## 12.4. Réactivité des aromatiques

### Exemples d'Acylation de Friedel et Crafts:

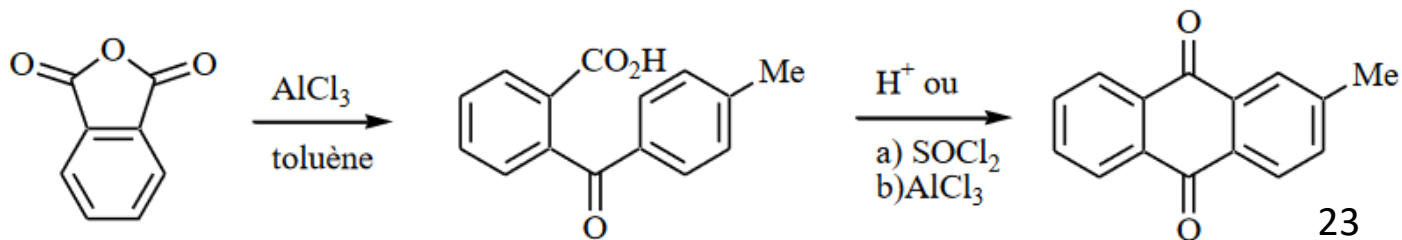
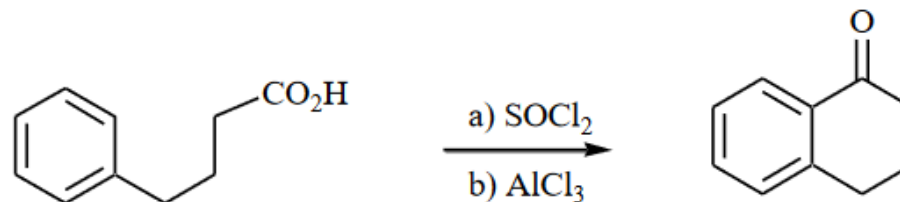
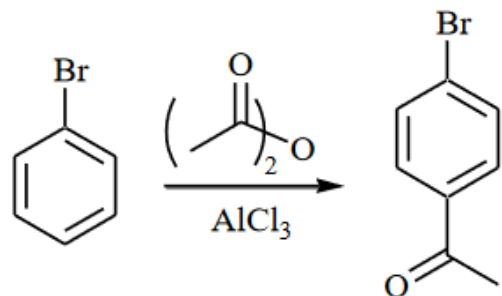
Bonne sélectivité para, l'acylation est bien sensible à la gêne stérique:



Si para bloqué, l'acyl se positionne près du substituant le moins encombré

Réaction fonctionne avec les acides carboxyliques en intramoléculaires seulement:

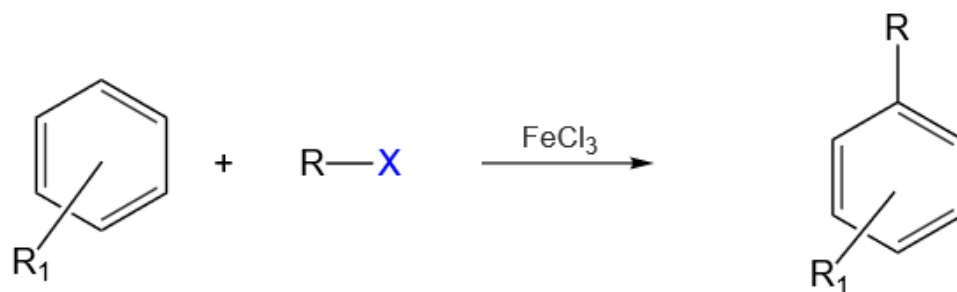
Réaction fonctionne avec les anhydrides:



## 12.4. Réactivité des aromatiques

### L'Alkylations de Friedel et Crafts:

Exemple général: Réaction entre un dérivé halogéné et un composé aromatique en présence d'un acide de Lewis

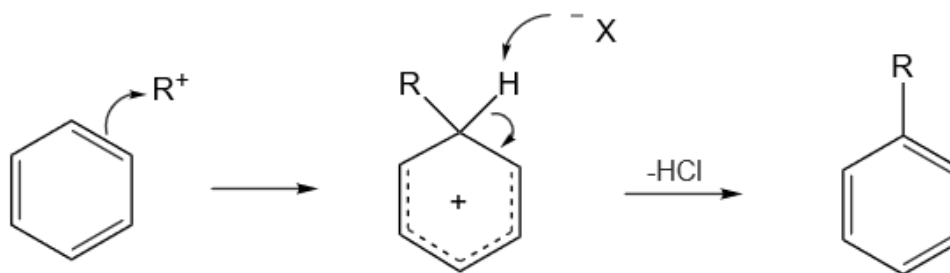


Mécanisme:

- 1<sup>ère</sup> étape formation du carbocation
- 2<sup>ème</sup> étape réaction de l'aromatique avec le carbocation



Pouvoir d'activation suit approximativement l'ordre suivant :

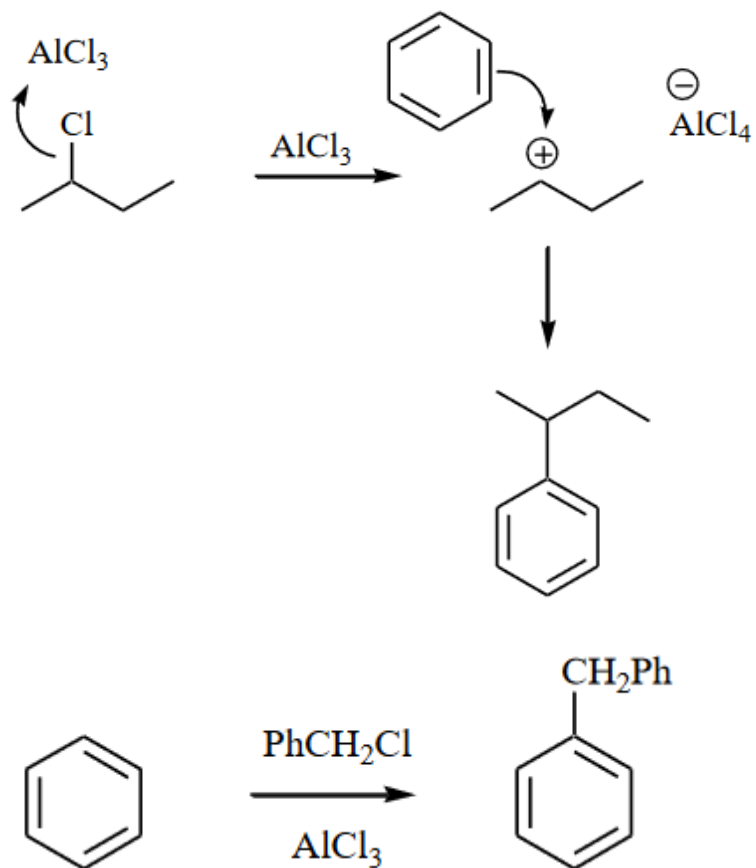




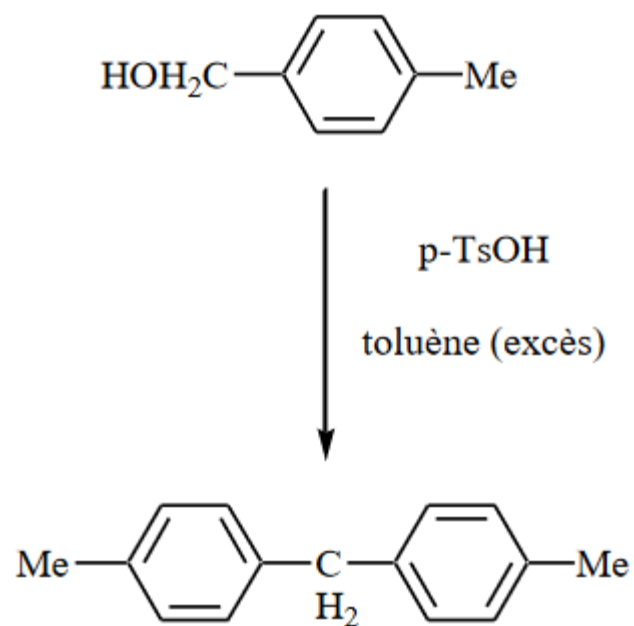
## 12.4. Réactivité des aromatiques

### L'Alkylations de Friedel et Crafts:

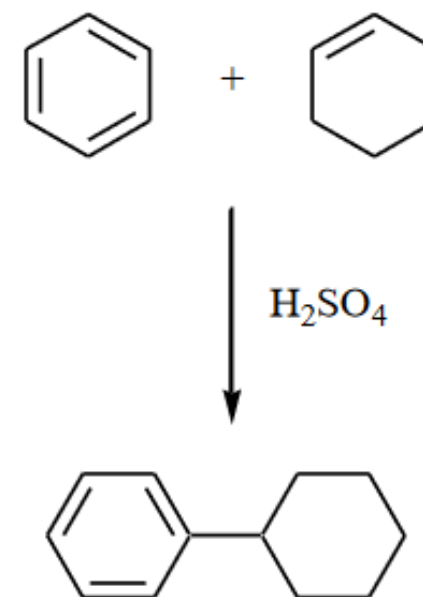
Avec dérivés halogénés:



Avec alcools:



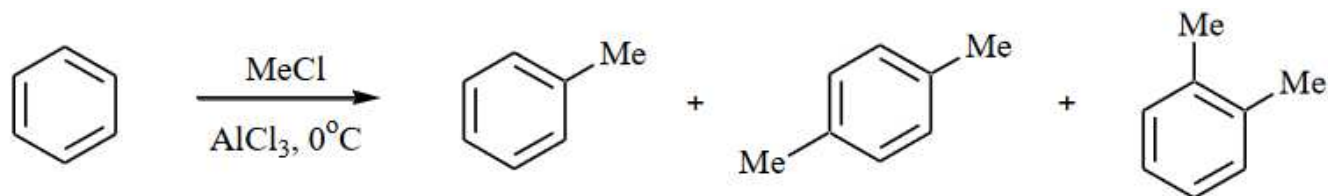
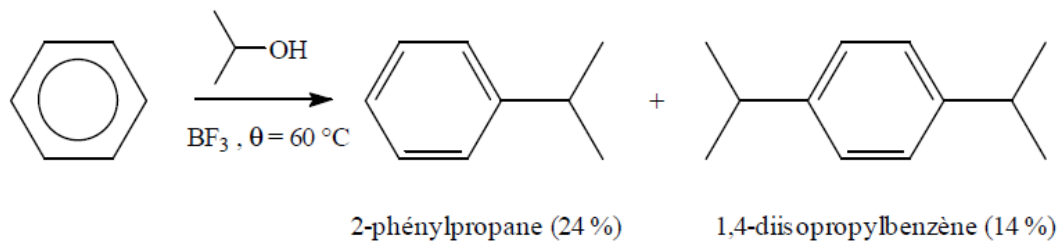
A partir d'alcènes :



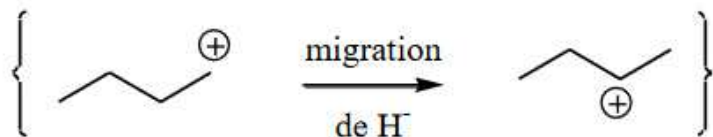
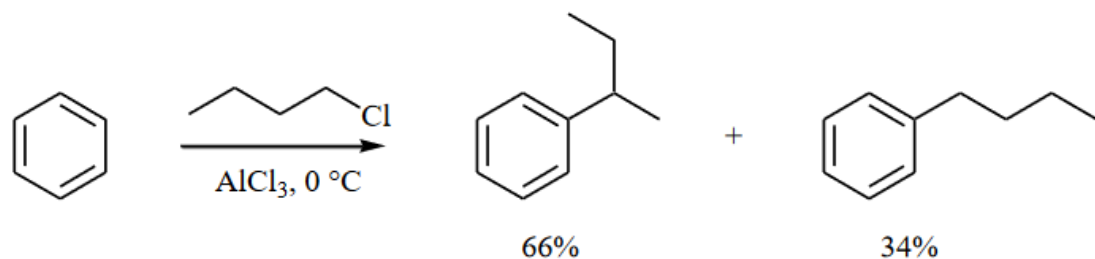
## 12.4. Réactivité des aromatiques

### Inconvénients de l'Alkylation de Friedel et Crafts:

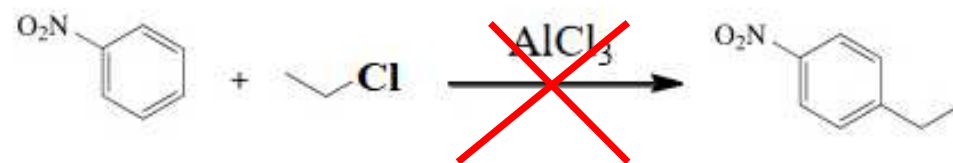
Polyalkylation souvent inévitable:



Réarrangement du carbocation:

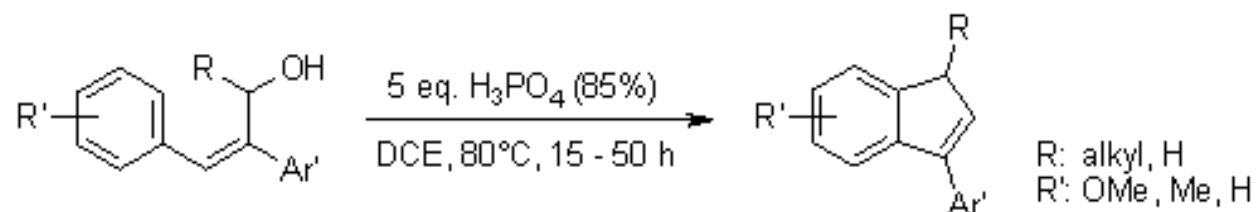
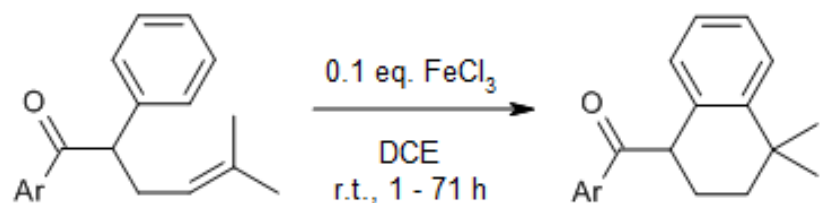


Alkylation de Friedel et Crafts ne fonctionne pas avec les dérivés aromatiques désactivés!

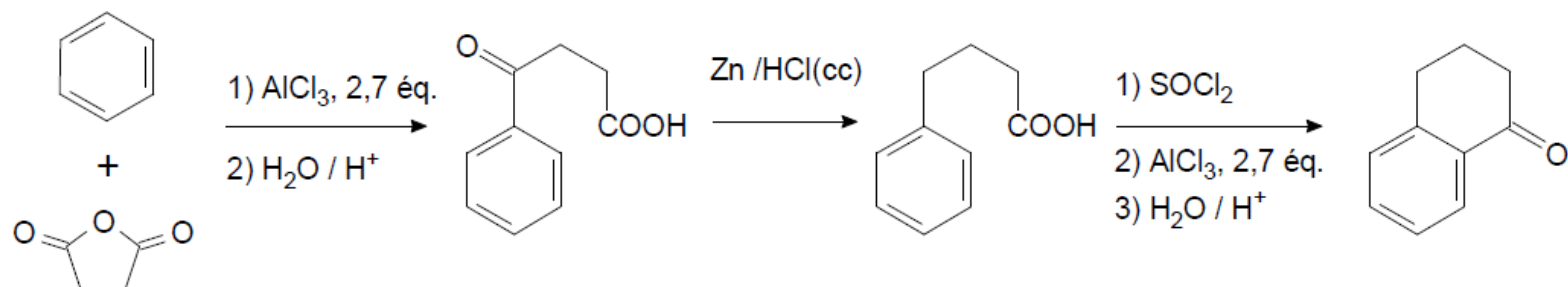


## 12.4. Réactivité des aromatiques

### Alkylations de Friedel et Crafts intramoléculaire:



Application synthèse de la tétralone :

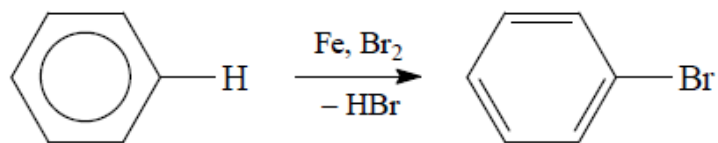


## 12.4. Réactivité des aromatiques

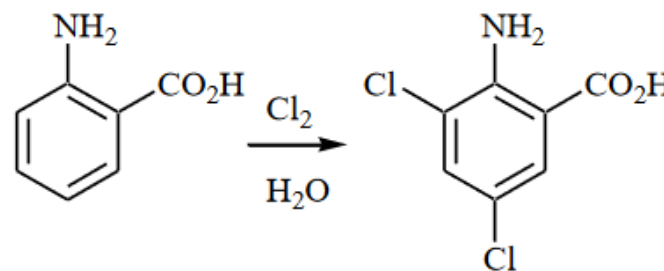
### Halogénéation des aromatiques :

Classiquement avec  $\text{Cl}_2$  et  $\text{Br}_2$

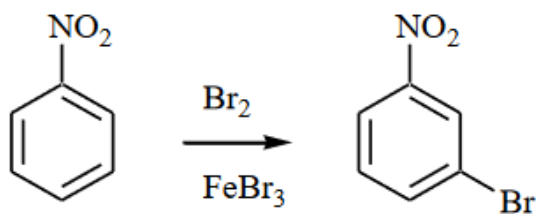
$\text{F}_2$  trop violent (explosion),  $\text{I}_2$  pas assez réactif



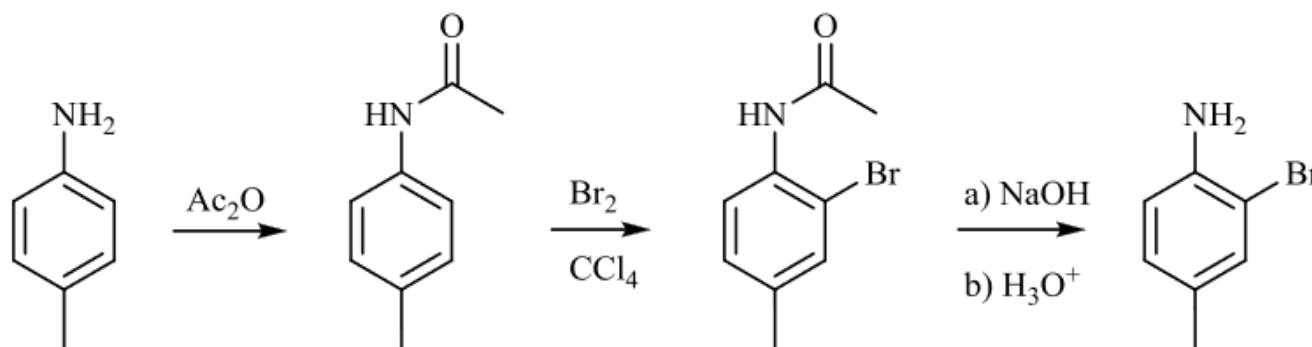
Avec les aromatiques activés pas nécessaire d'ajouter de catalyseur:



Fonctionne aussi sur les aromatiques désactivés:



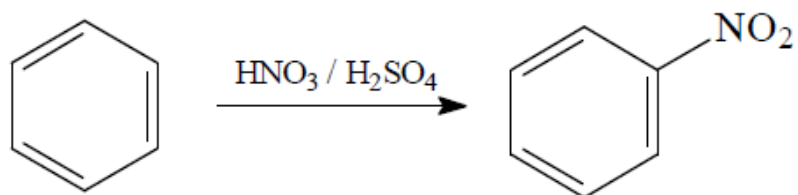
Obtenir la mono halogénéation nécessite une diminution de la réactivité de l'aromatique par dérivation du substituant donneur :



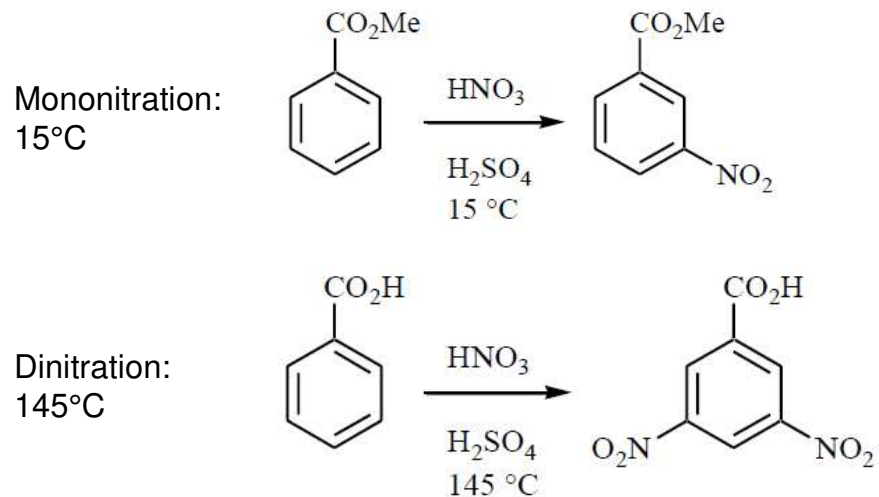
## 12.4. Réactivité des aromatiques

### La nitration des aromatiques :

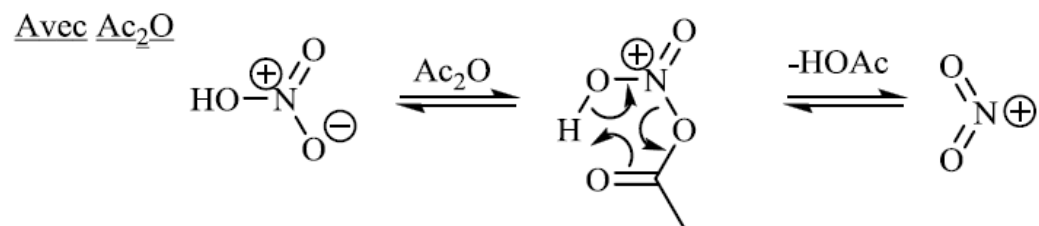
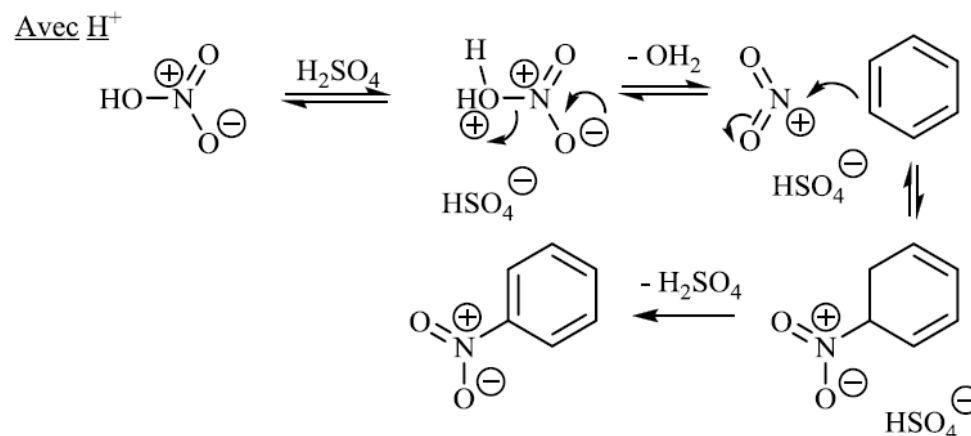
Permet la substitution d'un H aromatique par  $\text{NO}_2$



Fonctionne aussi sur les aromatiques désactivés, mais chauffage nécessaire:



Exemples de préparation du nitronium avec  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{Ac}_2\text{O}$  :

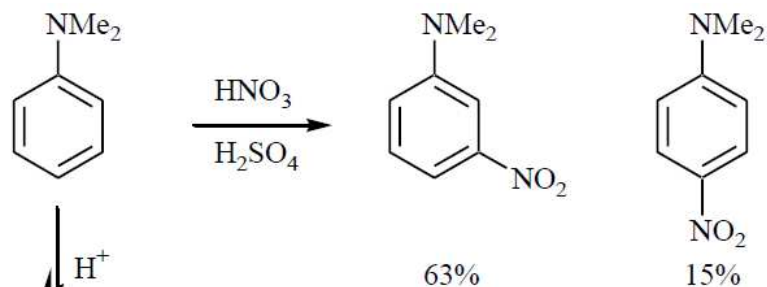


## 12.4. Réactivité des aromatiques

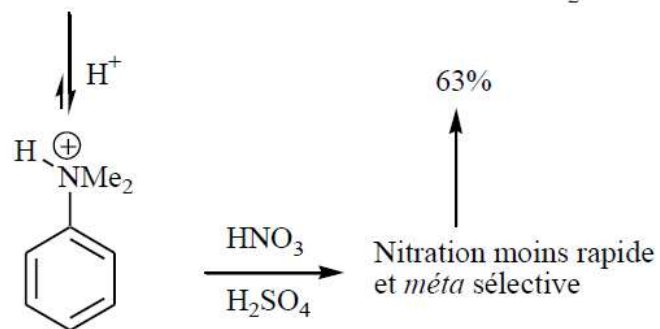
### La nitration des aromatiques :

Problème de sélectivité avec les groupements basiques comme les amines:

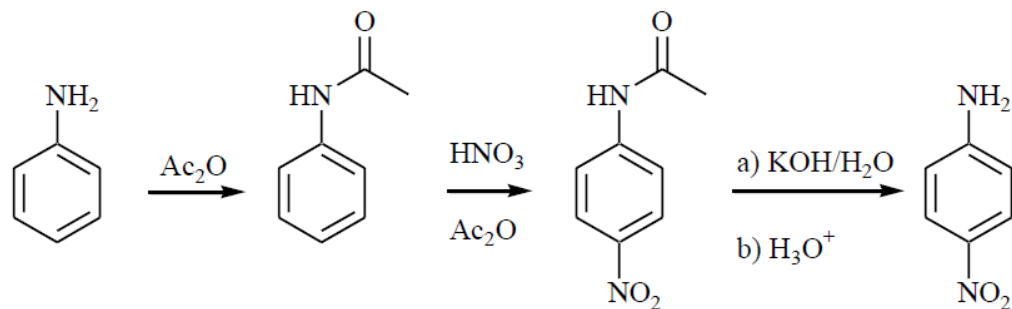
Concentration peu élevée nitration très rapide et o,p-sélective



Concentration très élevée, mais peu réactif

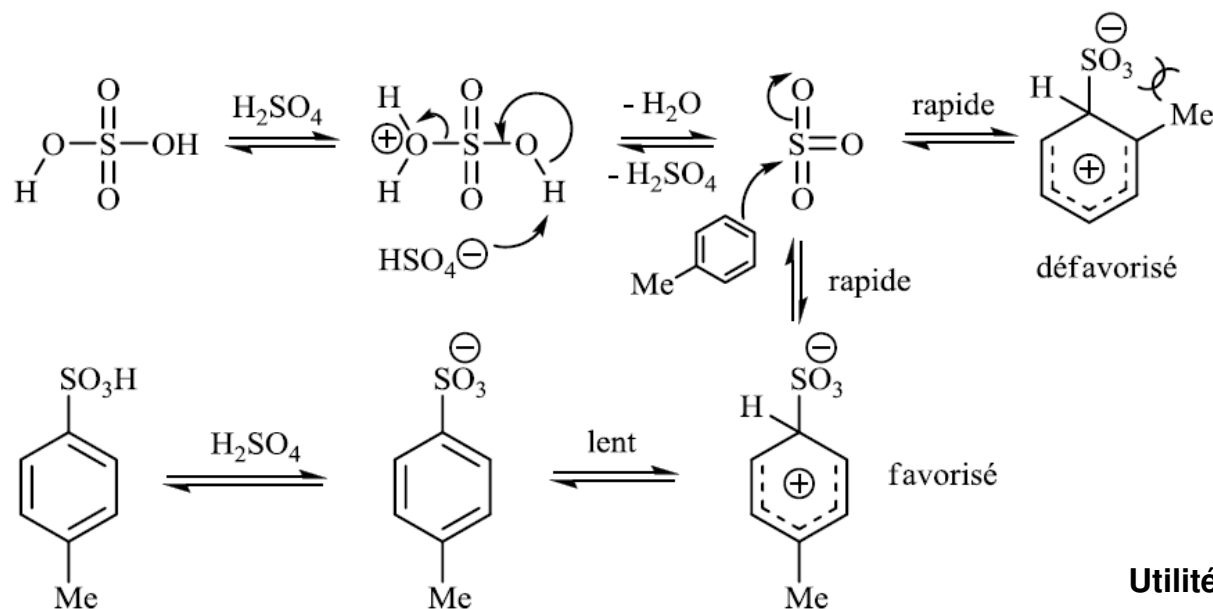


Transformation de l'amine en amide pour éviter la nitration en méta:

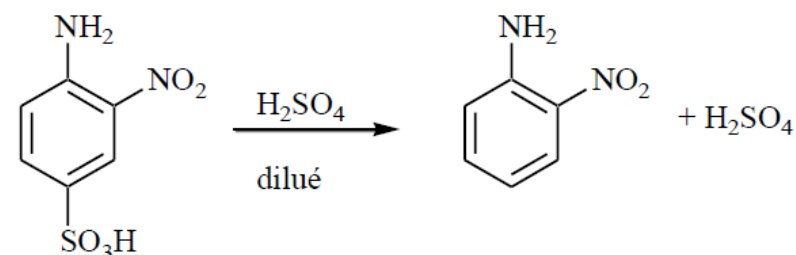


## 12.4. Réactivité des aromatiques

### La sulfonation des aromatiques :

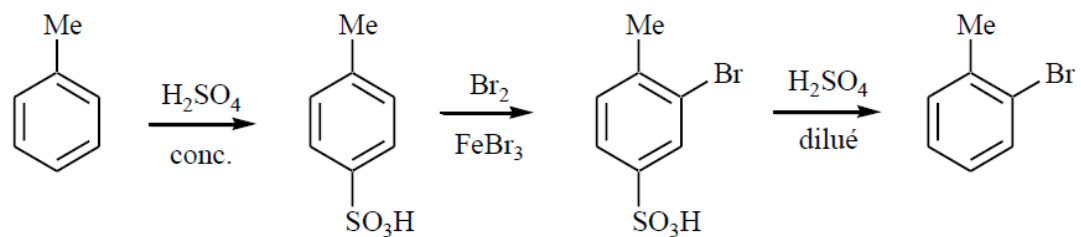
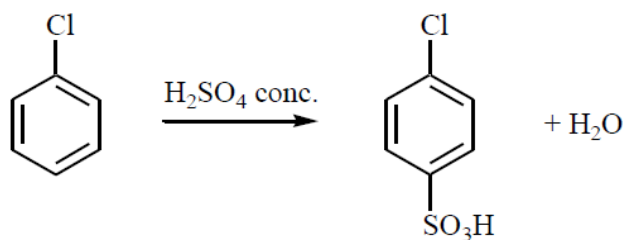


La sulfonation est facilement réversible, en chauffant en milieu acide diluée  $\text{H}^+$  substitue  $\text{SO}_3\text{H}$ :



Utilité en stratégie de synthèse,  $\text{SO}_3\text{H}$  utilisé comme groupement protecteur de la position para:

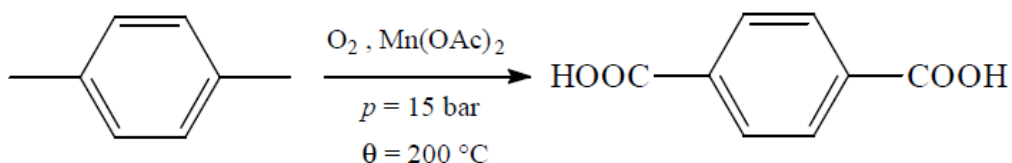
Aromatiques désactivés réagissent aussi, position para favorisées:



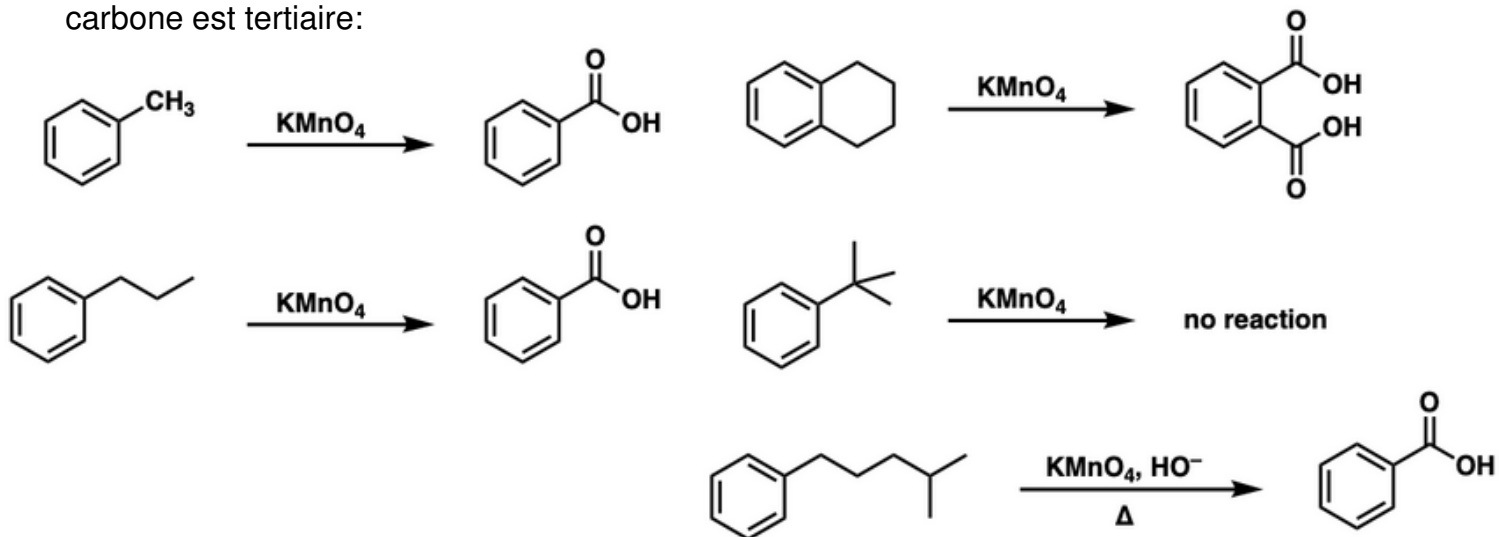
## 12.4. Réactivité des aromatiques

### Oxydation des chaînes latérales des aromatiques :

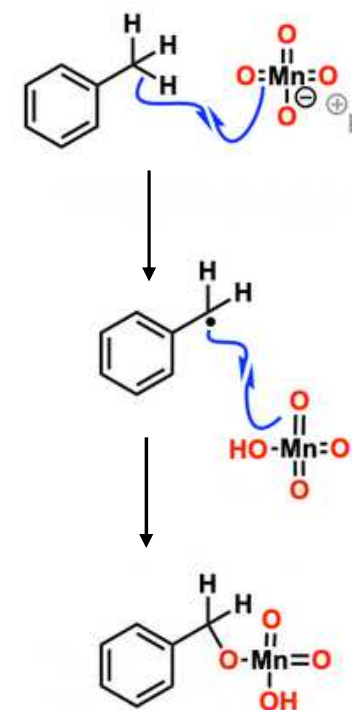
Dans l'industrie utilisation du dioxygène en présence de catalyseur:



Au laboratoire utilisation de permanganate ou chromate de potassium, Dans tous les cas nous observons le même résultat, la coupure oxydante sur le carbone lié à l'aromatique sauf si le carbone est tertiaire:



Proposition de mécanisme, encore sujet à étude:





# 13. Dérivés Halogénés

13.1 Introduction, nomenclature

13.2 Structures géométriques et électroniques.

13.3 Propriétés physiques

13.4 Propriétés Spectroscopiques

13.5 Méthodes de préparations

13.6 Réactivité des dérivés halogénés, SN, E

### 13.1. Introduction

- *Les dérivés halogénés* :

**Dénomination** : Halogénure d'alkyls (d' aryls)

Ils peuvent être polyhalogénés aliphatiques ( ou non saturés ) ou aromatiques

**Symbole** : RX

**Groupement caractéristique** : X = F, Cl, Br, I

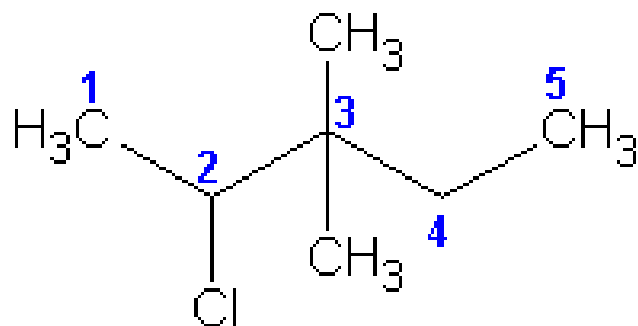
**Hybridation du Carbone** : C sp<sup>3</sup>

**Liaison simple** : 1 liaison  $\sigma$

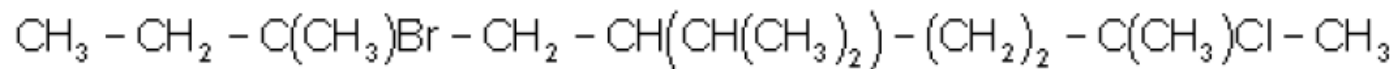
## 13.1. Introduction

### Nomenclature

- 1 - Identifier la chaîne la plus longue de l'alcane correspondant
- 2 - Numéroté cette chaîne de manière à ce que le substituant ait l'indice le plus petit.
- 3 - Enumérer les substituants par ordre alphabétique



**2-Chloro-3,3-diméthylpentane**



7-bromo-2-chloro-(1'-méthyl-5-méthyl)-2,7-diméthyl-nonane

$\text{CH}_3 - \text{CHBr}_2$  : gem-dibromoéthane

$\text{CH}_2\text{Br} - \text{CH}_2\text{Br}$  : vic-dibromoéthane

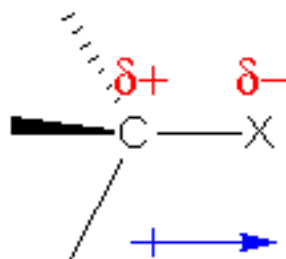
## 13.2. Structures géométriques et électroniques

- *Les dérivés halogénés :*

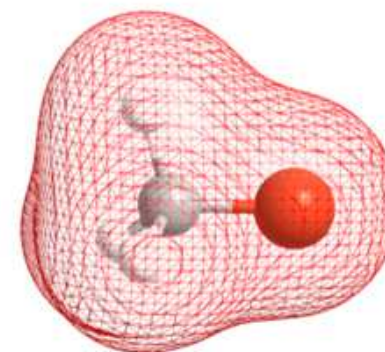
### Longueur de liaison

Liaison		Energie de liaison ( KJ / mole )	Longueur de liaison ( Å )
C - F	$2sp^3 - 2p$	440,6	1,42
C - Cl	$2sp^3 - 3p$	328,1	1,77
C - Br	$2sp^3 - 4p$	275,5	1,91
C - I	$2sp^3 - 5p$	239,9	2,12

**Molécule polaire :** liaison polarisée

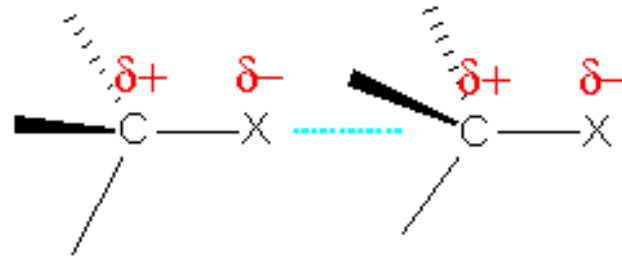


$$\mu = 1.9 \text{ D}$$



## 13.2. Structures géométriques et électroniques

=> [interaction dipolaire](#)



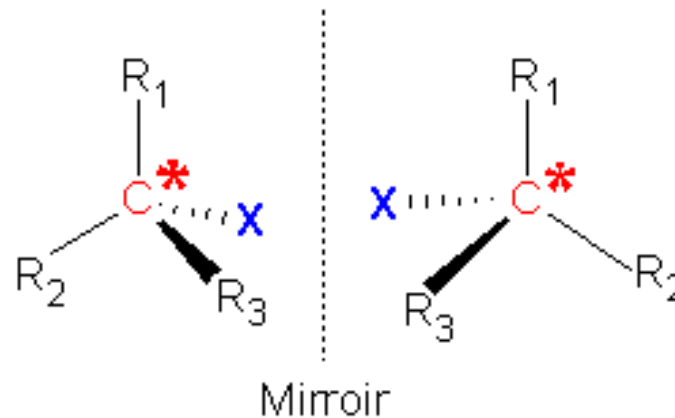
vic - CHX - CHX -

gem - CH<sub>2</sub> - CX<sub>2</sub> -

**Isomérisie de position**

**Stéréoisomérisie :**

*exemple CXR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>*



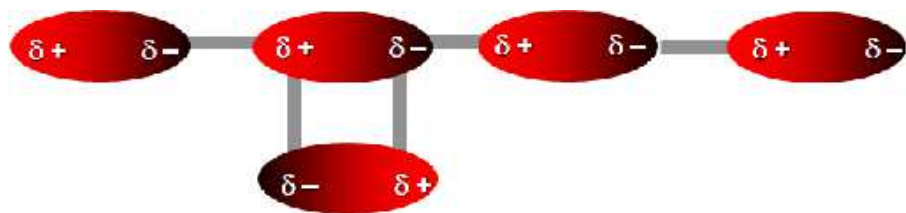
Ces 2 molécules sont images dans un miroir et ne sont pas superposables => **distinctes**

### 13.3. Propriétés physiques

- Températures d'ébullition :

Elles sont plus élevées que celles des alcanes correspondants (Interactions dipôle - dipôle ).

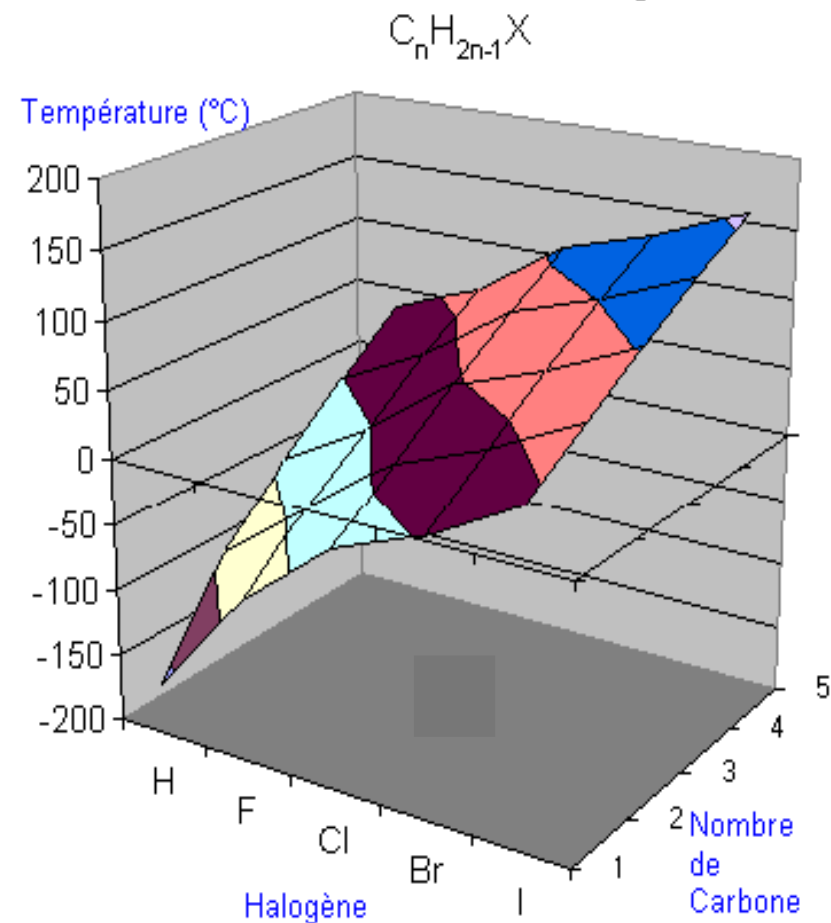
Les points d'ébullition augmentent avec la taille de l'halogène ([Forces de London](#) plus marquées car [polarisabilité](#) plus grande).



Le pt ébullition augmente avec le nombre d'halogènes (sauf fluor):

RX	t.éb	RX	t.éb
CH <sub>3</sub> Cl	-24°C	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> F	-32°C
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	40°C	CH <sub>3</sub> CHF <sub>2</sub>	-25°C
CHCl <sub>3</sub>	61°C	CH <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	-47°C
CCl <sub>4</sub>	77°C	CF <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	-78°C

Variation des T° Eb. de dérivés halogénés linéaires



### 13.3. Propriétés physiques

#### Inflammabilité

Plus une molécule organique contient d' atomes d'halogène moins elle est inflammable.

**Toxicité** Parfois dangereux. Parfois cancérogène.



**DICHLOROMÉTHANE**

**Solubilité, miscibilité avec l'eau:** Les dérivés halogénés sont très peu solubles dans l'eau (considérés insolubles), ils sont très peu miscibles, ils forment deux phases avec une phase aqueuse. Ils sont souvent utilisés comme solvants.

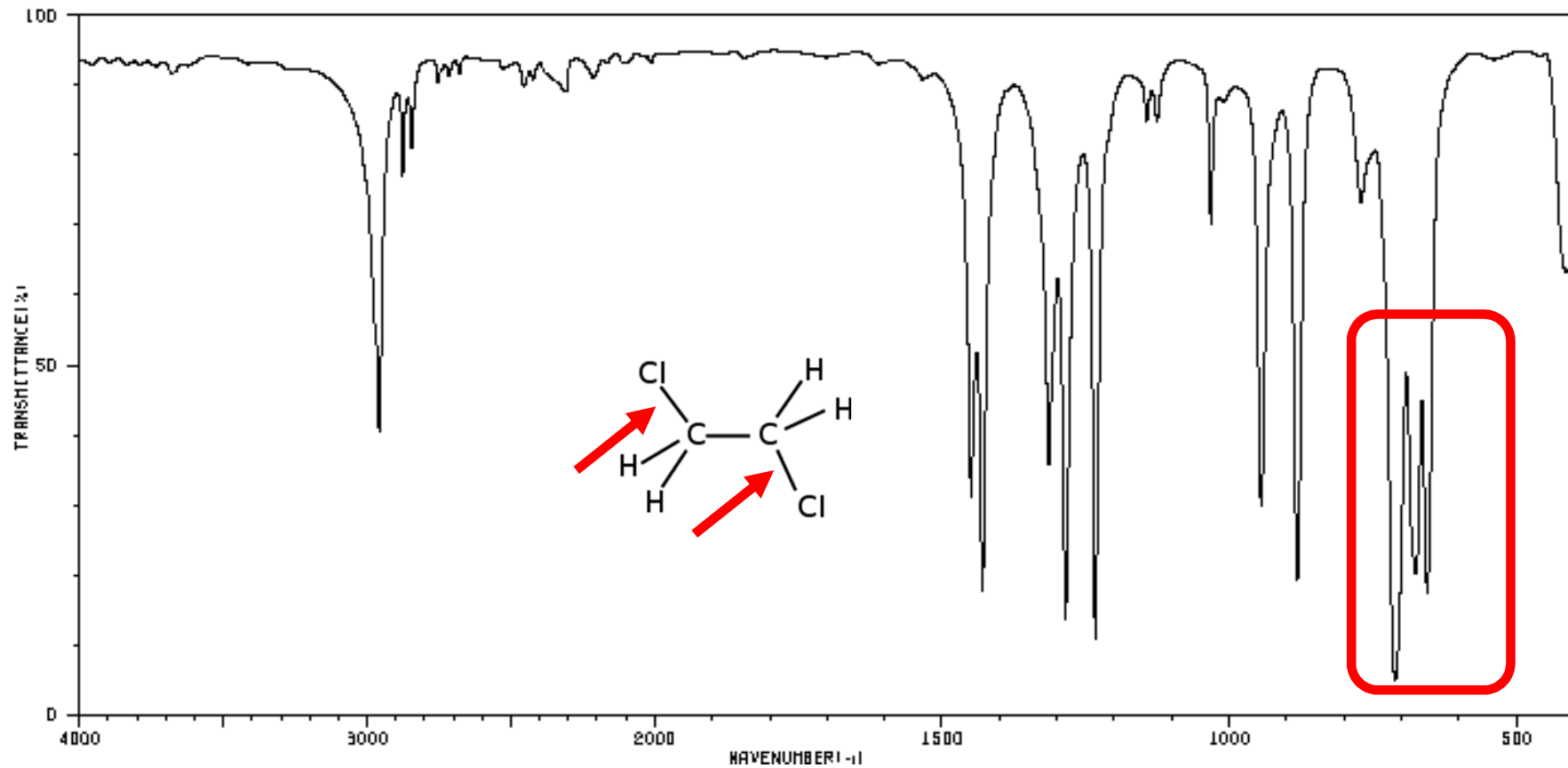
**Densité:** Ces composés ont des densités variables pouvant être inférieures, exemples: composés monochlorés, supérieurs à celle de l'eau, exemples : dichlorométhane ou composés bromés



### 13.4. Propriétés Spectroscopiques

- Spectroscopie infra-rouge : Les vibrations C-Cl apparaissent dans la large région 550-850  $\text{cm}^{-1}$ .

Exemple 1,2 dichloroéthane:



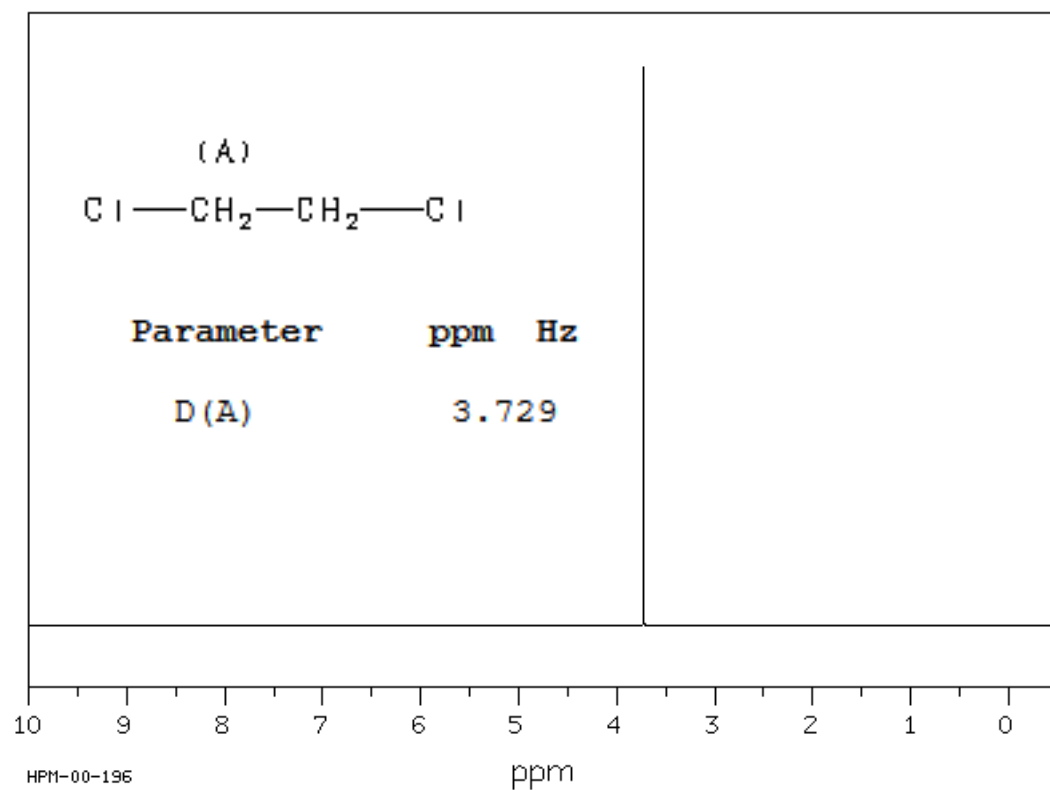


## 13.4. Propriétés Spectroscopiques

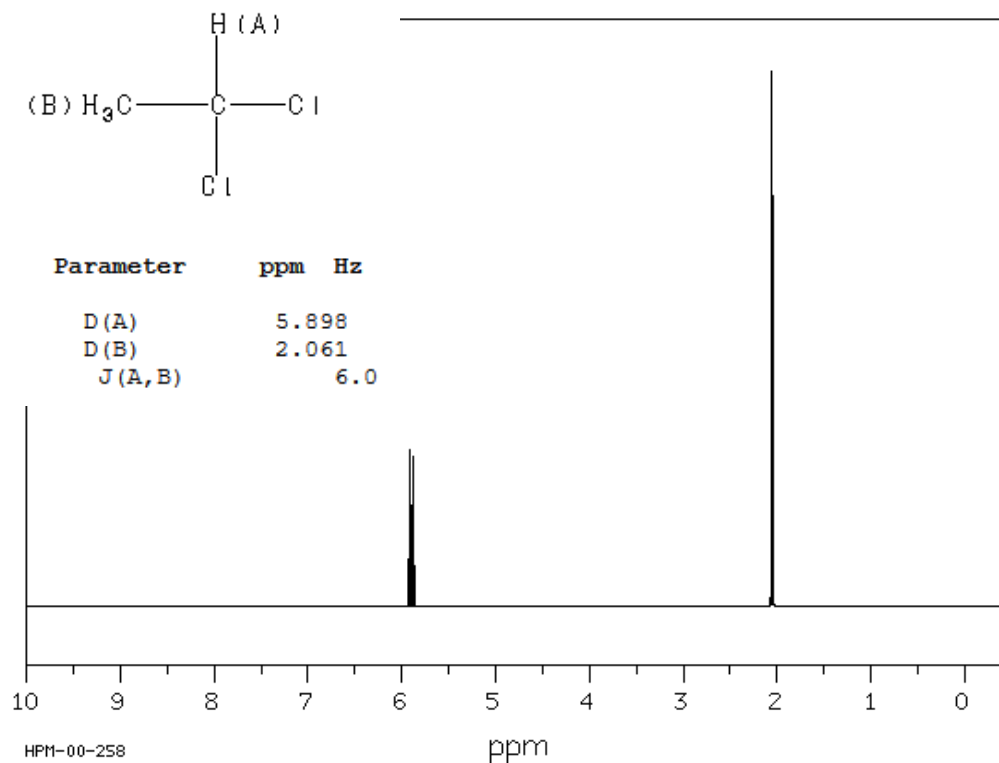
RMN du proton :

protons déblindés, déplacements chimiques augmentent avec le nombre d'halogènes

- Exemple 1,2 dichloroethane (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz) :



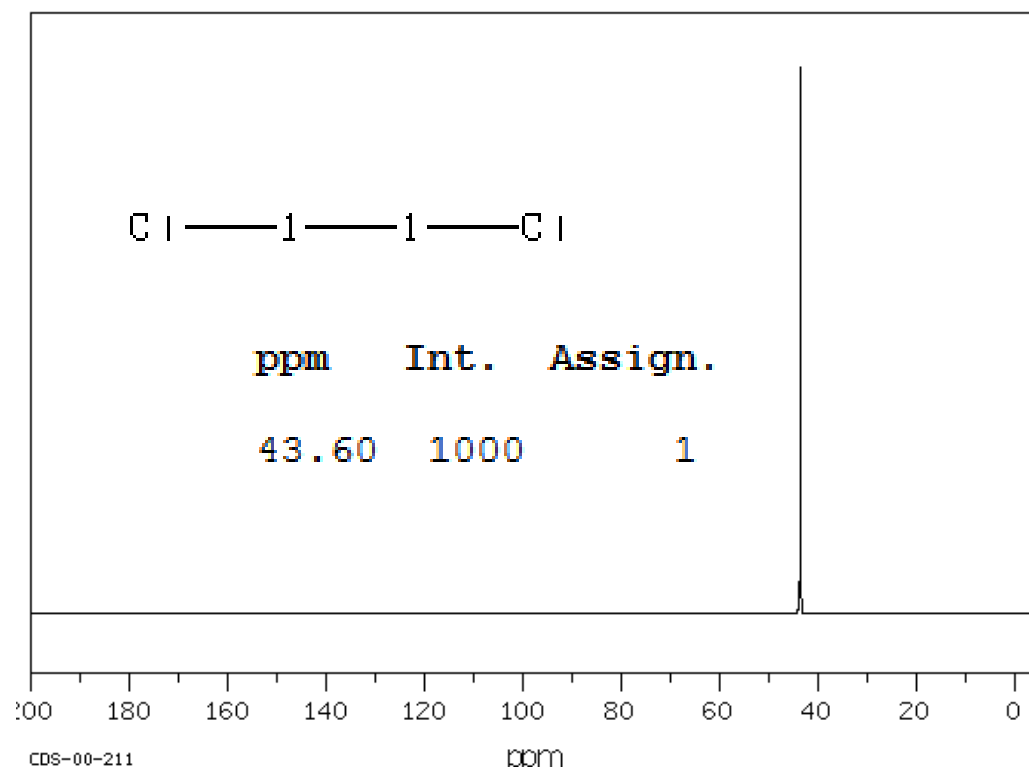
Exemple 1,1 dichloroethane (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz):



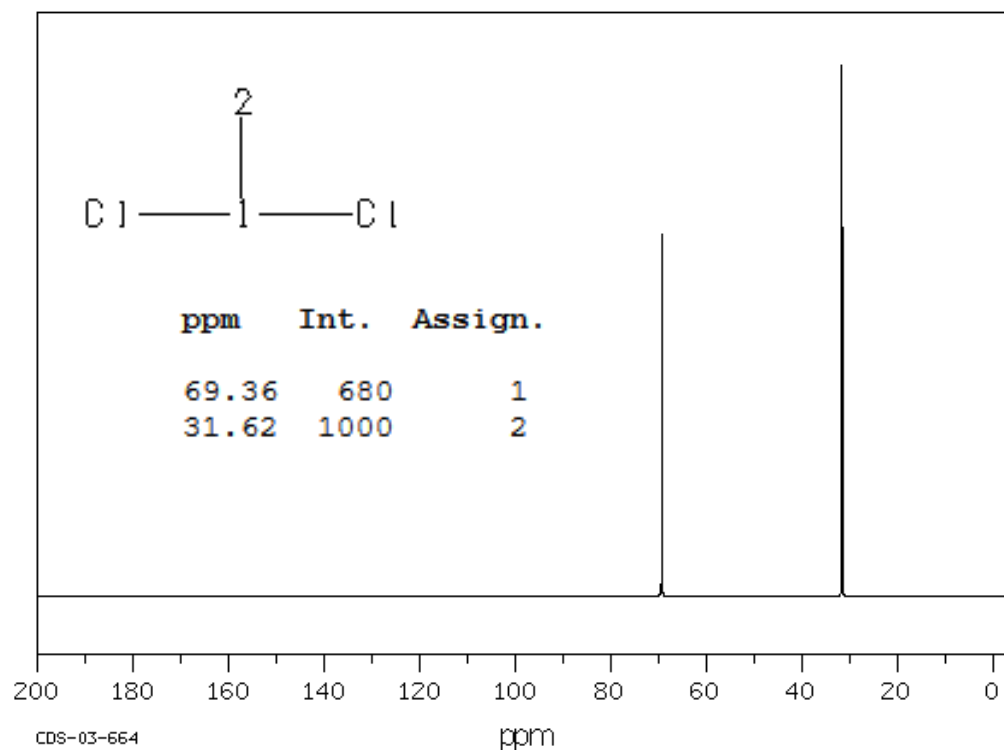
## 13.4. Propriétés Spectroscopiques

### RMN du carbon :

- Exemple 1,2 dichloroethane, carbone légèrement déblindé (CDCl<sub>3</sub>, 15MHz) :



- Exemple 1,1 dichloroethane, carbone plus déblindé (CDCl<sub>3</sub>, 25MHz)



### 13.5. Méthodes de préparation des dérivés halogénés

#### Etat Naturel

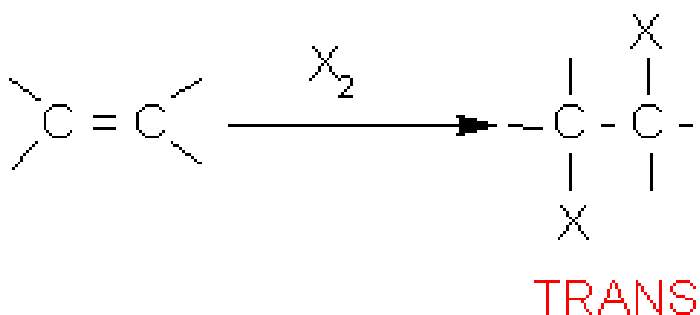
N'existent pratiquement pas ( on en trouve dans certaines algues ).

#### Au laboratoire: méthodes vues précédemment à partir d'alcane, d'alcènes, etc...

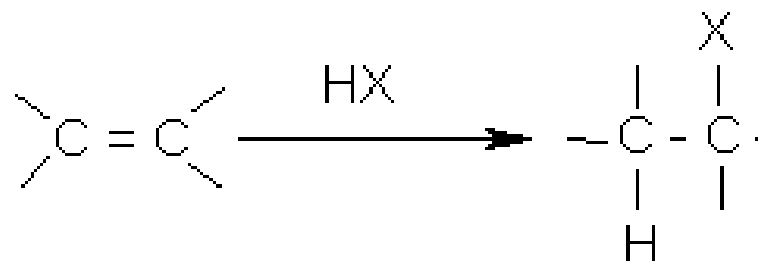
Un halogénure sera souvent préparé en tant qu'intermédiaire de synthèse.  
Le choix sera fonction de la facilité de préparation et d'arguments économiques.

Rappels: A partir d'alcènes

##### a. Halogénéation

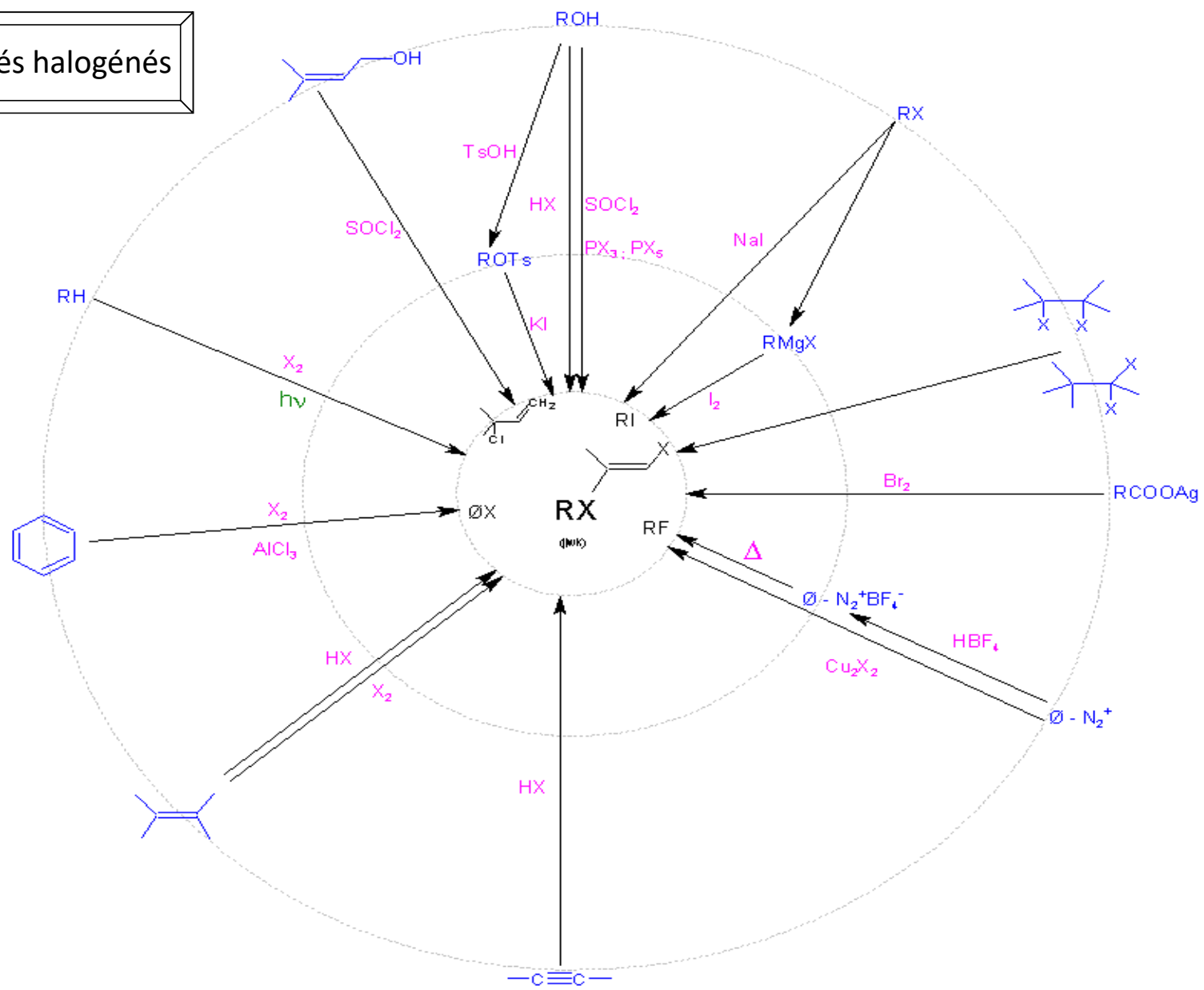


##### b. Hydracides : ( X = halogène )



13.5. Méthodes de préparation des dérivés halogénés

Au laboratoire: résumé



## 13.6. Réactivité des dérivés halogénés

### La substitution nucléophile

- Vue d'ensemble, introduction
- La substitution nucléophile bimoléculaire, S<sub>N</sub>2
- La substitution nucléophile monomoléculaire, S<sub>N</sub>1
- Réactions secondaires, éliminations, réarrangements

#### Généralités:

RX est un substrat comprenant un groupement partant X (nucléofuge) Y est un nucléophile



**Nu: Nucléophile** (ionique ou neutre)

**X: Nucléofuge**

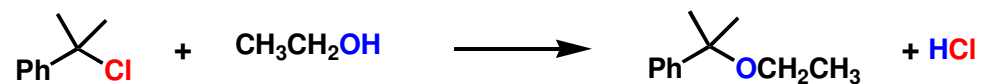
Solvolyse : Nu = solvant

2 mécanismes généraux observés pour ces réactions! S<sub>N</sub>2 et S<sub>N</sub>1

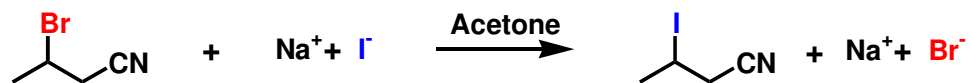
### 13.6. Réactivité des dérivés halogénés

## Exemples de réactions de S<sub>N</sub>

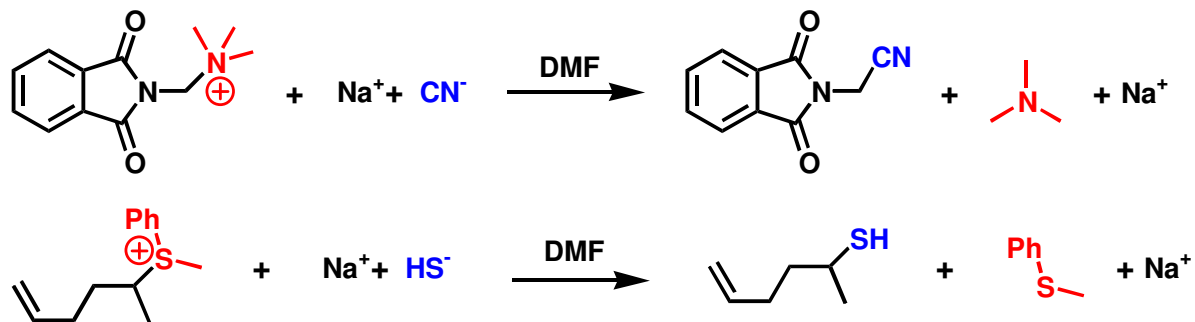
## Substrat neutre et nucléophile neutre



## Substrat neutre et nucléophile anionique



## Substrat cationique et nucléophile anionique



## 13.6. Réactivité des dérivés halogénés

### Observations expérimentales :



Sir Christopher Ingold  
(1893–1970)

Edward Davies Hughes  
(1906–1963)

**Il découle des résultats expérimentaux, deux cas limites de substitution nucléophile prépondérants dont la vitesse de réaction dépend de la concentration en nucléophile  $S_N2$  ou non  $S_N1$ .**

De nombreux facteurs influencent ces réactions se sont principalement:

- La structure du substrat de départ.
- Le nucléophile et sa concentration.
- Le nucléofuge
- Le solvant

## 13.6. Réactivité des dérivés halogénés

### Substitution bimoléculaire S<sub>N</sub>2



La vitesse de la réaction est dépendante de la concentration [RX] du substrat et du nucléophile [Nu].

Etude cinétique de la réaction :

$$v = -d[RX]/dt = -d[Nu]/dt = k [RX] [Nu]$$

Exemples de réaction de S<sub>N</sub>2 :



Observations expérimentales :

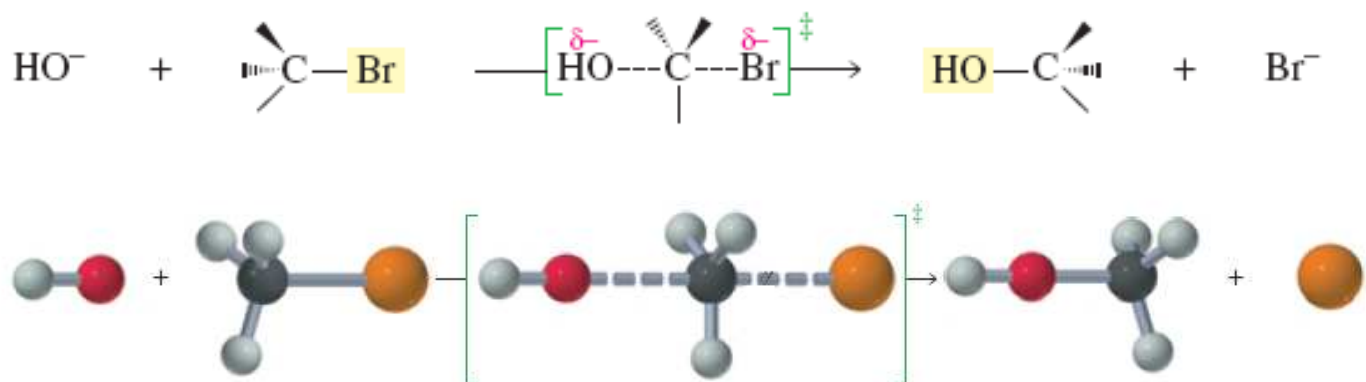
- ✓ La vitesse dépend de [RX] et [Nu]
- ✓ L'empêchement stérique ralentit la vitesse de réaction.
- ✓ Avec un carbone asymétrique, il y a inversion de configuration.

Alkyl halide	Class of alkyl halide	Relative rate
$\text{CH}_3-\text{Br}$	methyl	1200
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{Br}$	primary	40
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Br}$	primary	16
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{Br}$	secondary	1
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{Br}$	tertiary	too slow to measure



## 13.6. Réactivité des dérivés halogénés

### Mécanisme de la réaction $S_N2$



- Mécanisme en une étape
- Attaque dorsale du nucléophile
- Réaction concertée.
- Passage par un ET avec un carbone pentacoordiné
- Inversion de configuration relative au niveau du carbone substitué, appelé inversion de Walden

## 13.6. Réactivité des dérivés halogénés

### Aspect théorique, considération orbitales :

#### a. Back-side attack



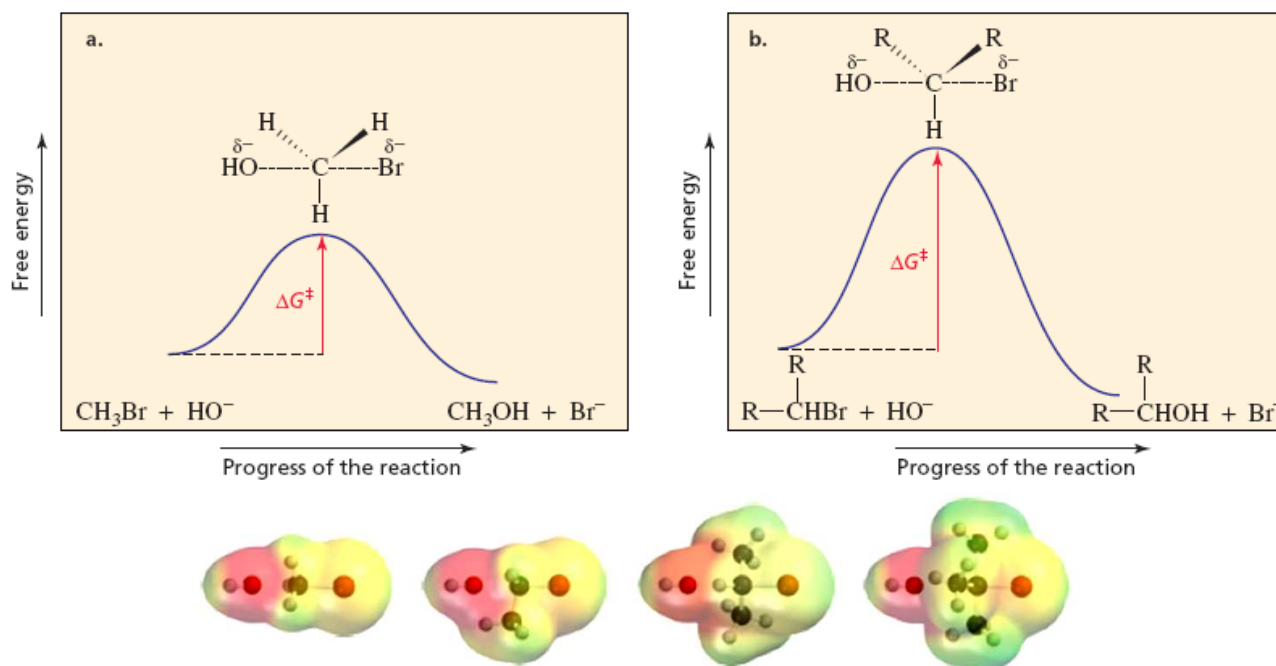
#### b. Front-side attack



## 13.6. Réactivité des dérivés halogénés

### Profil énergétique de la réaction $S_N2$

Exemples d'approche de l'anion hydroxyle sur des dérivés bromés.



L'encombrement stérique réduit la vitesse. D'où l'ordre de réactivité suivant :  $CH_3 > 1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$

## 13.6. Réactivité des dérivés halogénés

### Autres facteurs influençant la $S_N2$ .

- ✓ Le groupement partant (nucléofuge)
- ✓ Le nucléophile
- ✓ Le solvant

Comparaison de variation de la vitesse en fonction du groupements partant :

	<u>relative rates of reaction</u>
$\text{HO}^- + \text{RCH}_2\text{I} \longrightarrow \text{RCH}_2\text{OH} + \text{I}^-$	30,000
$\text{HO}^- + \text{RCH}_2\text{Br} \longrightarrow \text{RCH}_2\text{OH} + \text{Br}^-$	10,000
$\text{HO}^- + \text{RCH}_2\text{Cl} \longrightarrow \text{RCH}_2\text{OH} + \text{Cl}^-$	200
$\text{HO}^- + \text{RCH}_2\text{F} \longrightarrow \text{RCH}_2\text{OH} + \text{F}^-$	1

	Energie de liaison $\text{kJ.mol}^{-1}$	Distance en pm	pKa
C-H	435	101	
C-F	485	135	3.45
C-Cl	340	177	-5.7
C-Br	285	194	-7.7
C-I	213	214	-10.7



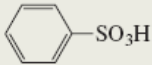
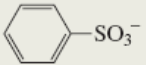


Plus le caractère basique du nucléofuge est faible, plus il sera un bon groupe partant.

## 13.6. Réactivité des dérivés halogénés

### Comparaison de nucléofuges

Les valeurs de pK<sub>a</sub> de l'acide conjugué nous renseignent sur la force de la base conjuguée.

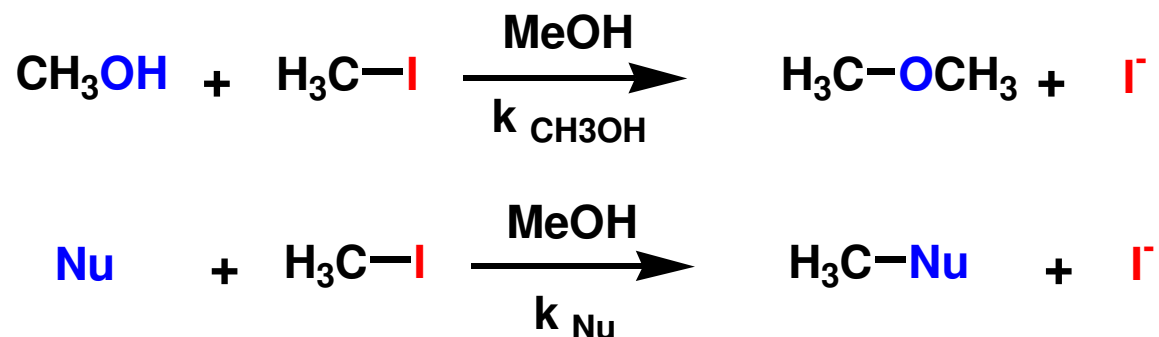
Comme le nucléofuge part avec les électrons de liaison, les meilleurs sont ceux qui peuvent accepter et stabiliser ces électrons.

Acid	pK <sub>a</sub>	Conjugate base (leaving group)
HI	-10.0	I <sup>-</sup>
HBr	-9.0	Br <sup>-</sup>
HCl	-7.0	Cl <sup>-</sup>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-5.0	<sup>-</sup> OSO <sub>3</sub> H
CH <sub>3</sub> <sup>+</sup> OH <sub>2</sub>	-2.5	CH <sub>3</sub> OH
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	-1.7	H <sub>2</sub> O
	-0.6	
HF	3.2	F <sup>-</sup>
	4.8	
H <sub>2</sub> S	7.0	HS <sup>-</sup>
HC≡N	9.1	<sup>-</sup> C≡N
<sup>+</sup> NH <sub>4</sub>	9.4	NH <sub>3</sub>
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> SH	10.5	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> S <sup>-</sup>
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup> NH	10.8	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N
CH <sub>3</sub> OH	15.5	CH <sub>3</sub> O <sup>-</sup>
H <sub>2</sub> O	15.7	HO <sup>-</sup>
HC≡CH	25	HC≡C <sup>-</sup>
NH <sub>3</sub>	36	<sup>-</sup> NH <sub>2</sub>
H <sub>2</sub>	~40	H <sup>-</sup>

### 13.6. Réactivité des dérivés halogénés

#### Influence du nucléophile

Mesure empirique de pouvoir nucléophile.



Détermination du pouvoir nucléophile **valable uniquement pour le solvant de l'expérience !**

$$n = \log \frac{k_{\text{Nu}}}{k_{\text{CH}_3\text{OH}}}$$

## 13.6. Réactivité des dérivés halogénés

### Comparaison de nucléophiles



**Pas de corrélation générale  
basicité/nucléophilie en solvant protique**

Par contre on observe des tendances :

✓ La déprotonation d'un nucléophile le rend encore plus nucléophile

better nucleophile      poorer nucleophile



✓ En solvant protique, pour des structures similaires, la nucléophilie augmente quand on descend dans une colonne.

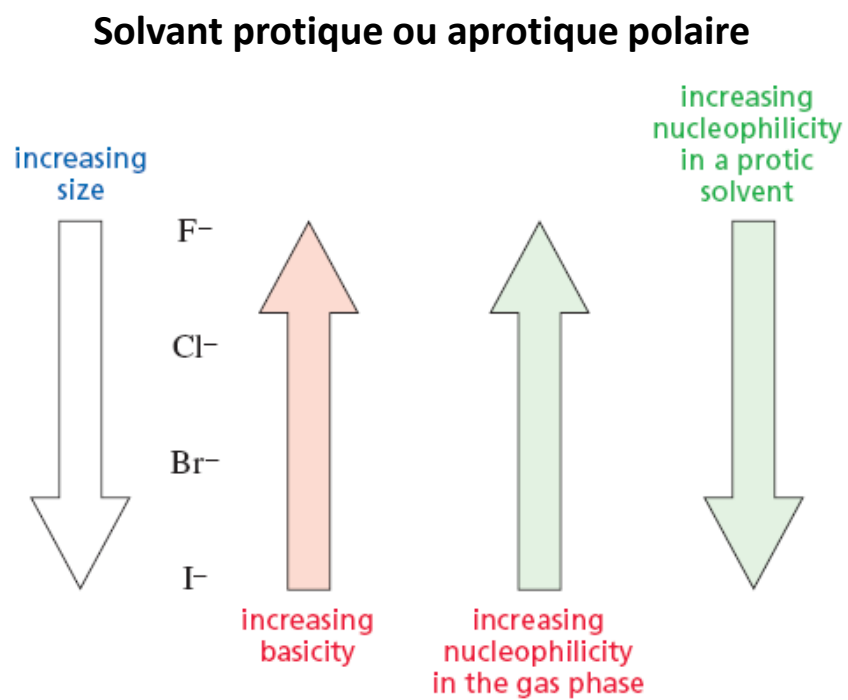
✓ L'encombrement du nucléophile diminue sa nucléophilie.

Constantes de nucléophilie de divers nucléophiles

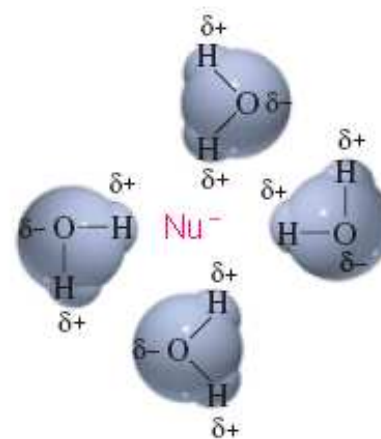
Nucléophile	$n$	$\text{p}K_a$ de l'acide conjugué
$\text{CH}_3\text{OH}$	0,0	-1,7
$\text{NO}_3^-$	1,5	-1,3
$\text{F}^-$	2,7	3,45
$\text{CH}_3\text{CO}_2^-$	4,3	4,8
$\text{Cl}^-$	4,4	-5,7
$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	5,3	
$\text{NH}_3$	5,5	9,25
$\text{N}_3^-$	5,8	4,74
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$	5,8	9,89
$\text{Br}^-$	5,8	-7,7
$\text{CH}_3\text{O}^-$	6,3	15,7
$\text{HO}^-$	6,5	15,7
$\text{NH}_2\text{OH}$	6,6	5,8
$\text{NH}_2\text{NH}_2$	6,6	7,9
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$	6,7	10,70
$\text{CN}^-$	6,7	9,3
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{As}$	7,1	
$\text{I}^-$	7,4	-10,7
$\text{HO}_2^-$	7,8	
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{P}$	8,7	8,69
$\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^-$	9,9	6,5

## 13.6. Réactivité des dérivés halogénés

### Influence du solvant



**Solvation du nucléophile en solvant protique.**





En solvant protique, plus les électrons du site nucléophile sont polarisables, plus la réactivité est grande.



## 13.6. Réactivité des dérivés halogénés

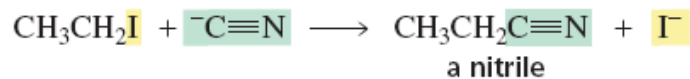
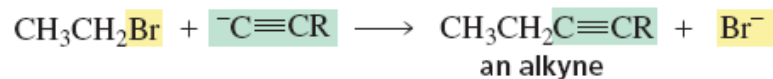
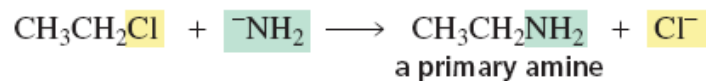
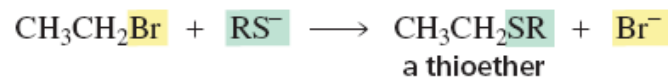
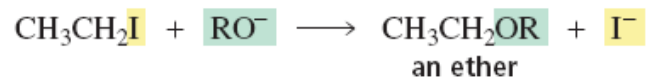
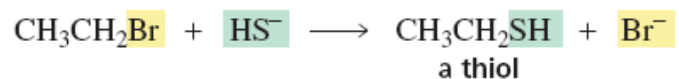
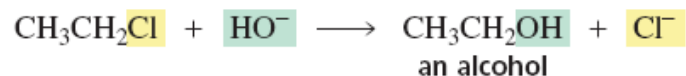
### Exemples de solvants

Solvent	Structure	Abbreviation	Dielectric constant ( $\epsilon$ , at 25 °C)	Boiling point (°C)
<i>Protic solvents</i>				
Water	H <sub>2</sub> O	—	79	100
Formic acid	HCOOH	—	59	100.6
Methanol	CH <sub>3</sub> OH	MeOH	33	64.7
Ethanol	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	EtOH	25	78.3
<i>tert</i> -Butyl alcohol	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COH	<i>tert</i> -BuOH	11	82.3
Acetic acid	CH <sub>3</sub> COOH	HOAc	6	117.9
<i>Aprotic solvents</i>				
Dimethyl sulfoxide	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	DMSO	47	189
Acetonitrile	CH <sub>3</sub> CN	MeCN	38	81.6
Dimethylformamide	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCHO	DMF	37	153
Hexamethylphosphoric acid triamide	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N] <sub>3</sub> PO	HMPA	30	233
Acetone	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	Me <sub>2</sub> CO	21	56.3
Dichloromethane	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	—	9.1	40
Tetrahydrofuran		THF	7.6	66
Ethyl acetate	CH <sub>3</sub> COOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	EtOAc	6	77.1
Diethyl ether	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Et <sub>2</sub> O	4.3	34.6
Benzene		—	2.3	80.1
Hexane	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	—	1.9	68.7

## 13.6. Réactivité des dérivés halogénés

### Réversibilité de la réaction S<sub>N</sub>2

Les réactions tendent vers la formation d'un seul produit quand la différence entre le caractère nucléophile et nucléofuge de chaque espèce est importante.



Dans le cas contraire, la réaction est équilibrée et suit le principe de Le Châtelier



Henri Louis Le Châtelier  
(1850–1936)

## 13.6. Réactivité des dérivés halogénés

### Substitution monomoléculaire S<sub>N</sub>1

Etude cinétique de la réaction

$$v = -d[RX]/dt = -d[Nu]/dt = k [RX]$$

Exemples de réaction de S<sub>N</sub>1 :



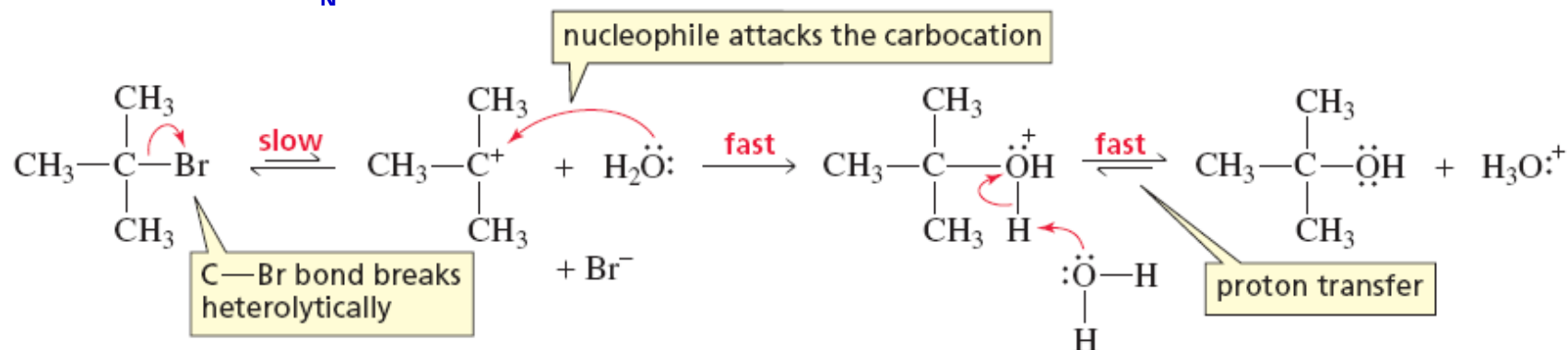
Observations expérimentales :

- ✓ La vitesse dépend de uniquement de [RX]
- ✓ Les substrats les plus substitués augmentent la vitesse.
- ✓ Avec un carbone asymétrique, deux stéréoisomères sont obtenus.

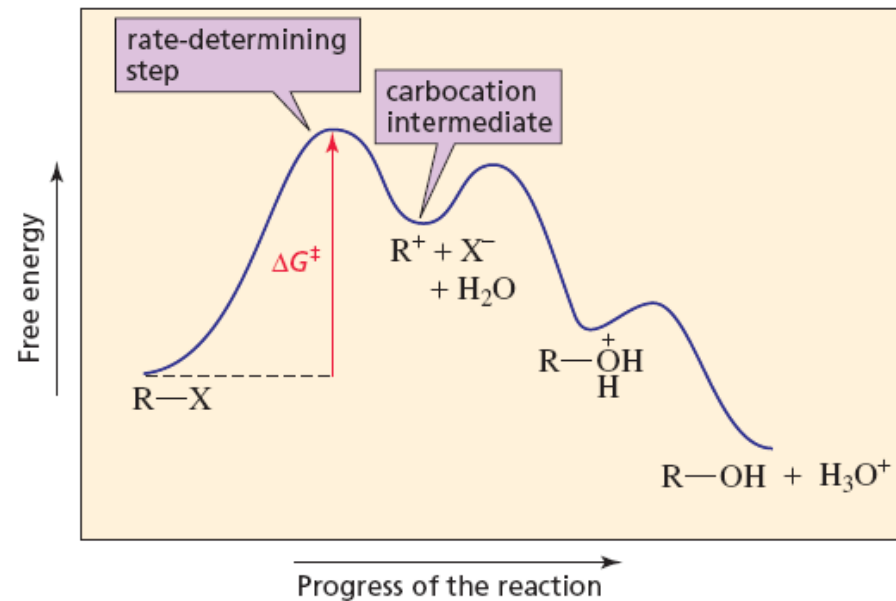
Alkyl bromide	Class of alkyl bromide	Relative rate
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{C}-\text{Br} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	tertiary	1,200,000
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{CH}-\text{Br} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	secondary	11.6
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{Br}$	primary	1.00*
$\text{CH}_3-\text{Br}$	methyl	1.05*

## 13.6. Réactivité des dérivés halogénés

### Mécanisme de la réaction S<sub>N</sub>1



- ✓ Mécanisme en deux étapes, la coupure hétérolytique est l'étape cinétiquement déterminante.
- ✓ Formation d'un carbocation plan.
- ✓ Attaque du nucléophile possible sur les deux faces du carbocation.

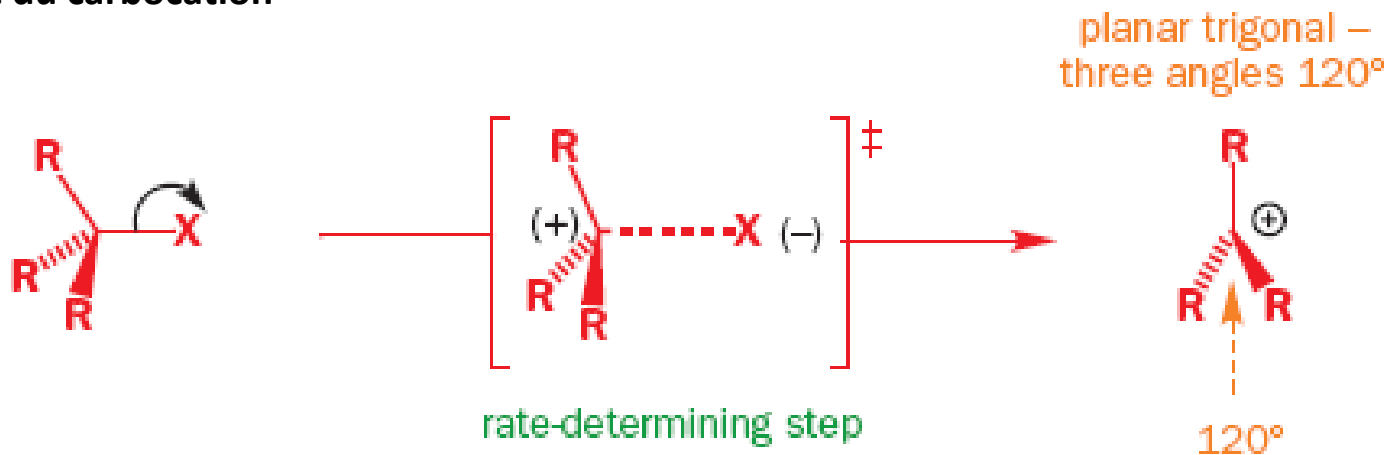


## 13.6. Réactivité des dérivés halogénés

### Facteurs influençant la réaction $S_N1$

Deux facteurs principaux:

- ✓ Le nucléofuge : Mêmes remarques que pour les  $S_N2$   
+ l'énergie de liaison est faible et + le nucléofuge est stable, + facile sera l'étape de dissociation, de coupure hétérolytique et de formation de paire d'ions.
- ✓ La structure du carbocation



Par contre la nucléophile n'a que peu d'influence sur la vitesse, étant donné qu'il n'intervient pas dans le mécanisme au niveau de l'étape cinétiquement déterminante.

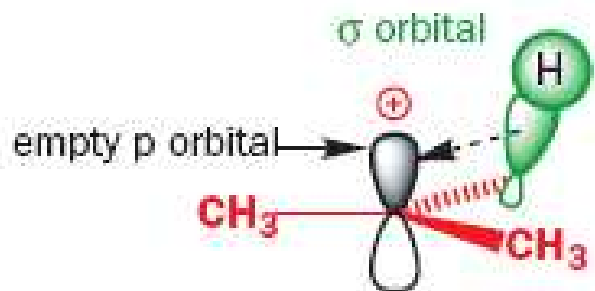
## 13.6. Réactivité des dérivés halogénés

### La structure du carbocation

Plus le carbocation formé est stable, moins la barrière énergétique de dissociation est élevée, plus facile est sa formation, et la vitesse de  $S_N1$  augmente

**Paramètres favorables pour stabiliser le carbocation:**



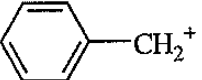

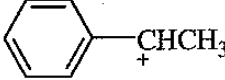
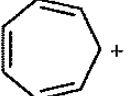
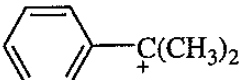
- ✓ Effet inductif donneurs
- ✓ Délocalisation de la charge par effet mésomères.
- ✓ Hyperconjugaison



### Classement relatif de carbocation :



Affinité de certains carbocations pour l'ion hydrure

Affinité pour l'hydrure (kJ/mol) <sup>a</sup>			
$CH_3^+$	1310	$CH_2=CHCH_2^+$	1070
$CH_3CH_2^+$	1150	$CH_2=CH\overset{+}{C}HCH_3$	992
$(CH_3)_2CH^+$	1030	$CH_2=CH\overset{+}{C}(CH_3)_2$	942
$(CH_3)_3C^+$	963	$CH_3CH=CH\overset{+}{C}HCH_3$	942
$CH_2=CH^+$	1200	 +	1250
 +	933	 +	975
 +	1080	 +	946
 +	800	 +	920

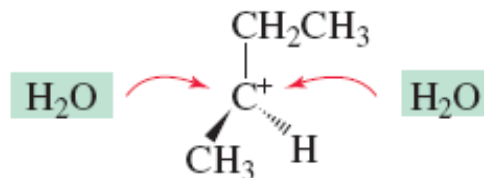
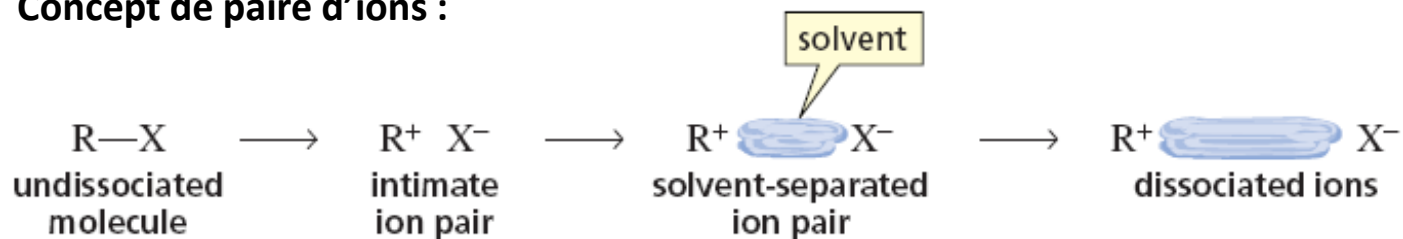
## 13.6. Réactivité des dérivés halogénés

### Remarques sur la stéréochimie S<sub>N</sub>1

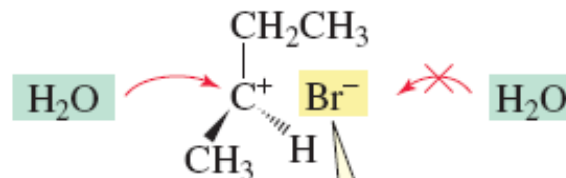


Saul Winstein (1912–1969)

Concept de paire d'ions :



Br<sup>-</sup> has diffused away, giving H<sub>2</sub>O equal access to both sides of the carbocation



Br<sup>-</sup> has not diffused away, so it blocks the approach of H<sub>2</sub>O to one side of the carbocation



**Mécanisme S<sub>N</sub>1 n'entraîne pas toujours l'obtention d'un mélange racémique du fait du comportement de la paire d'ion formé.**

### 13.6. Réactivité des dérivés halogénés

#### Résumé comparatif des $S_N1$ et $S_N2$

$S_N2$	$S_N1$
Mécanisme en une étape	Mécanisme en deux étapes
Etape déterminante bimoléculaire	Etape déterminante monomoléculaire
Passage par un état de transition formé d'un carbone pentacoordiné	Formation d'un intermédiaire réactionnel carbocationique plan
Rôle important du nucléophile	Rôle important du nucléofuge
Inversion de configuration	Mélange de stéréoisomères
Ordre de réactivité $CH_3 > 1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$	Ordre de réactivité $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > CH_3$
Favorisé dans les solvants aprotiques polaires	Favorisé dans les solvants protiques polaires



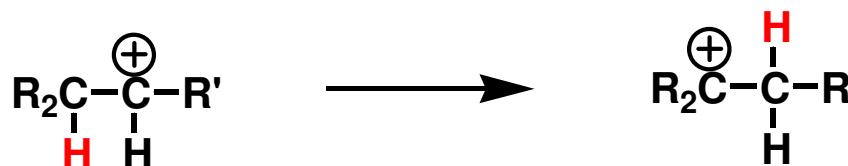
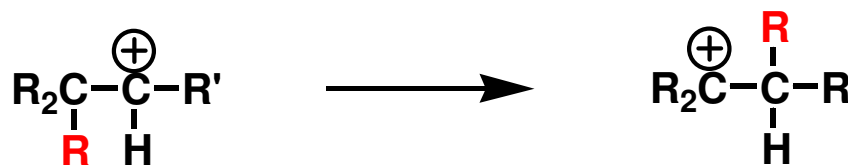
## 13.6. Réactivité des dérivés halogénés

### Réactions secondaires :

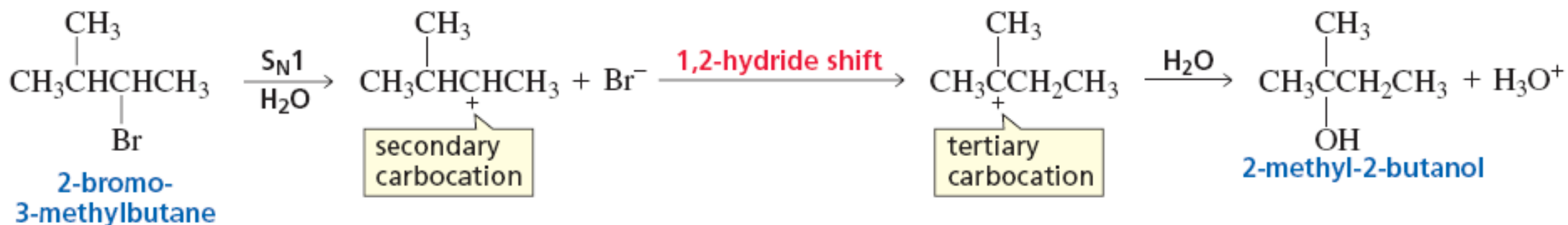
- ✓ Les réarrangements de carbocation
- ✓ Les réactions déliminations

Les réarrangements, deux cas principaux:

- par migration d'un alkyle
- par migration d'un hydrure.

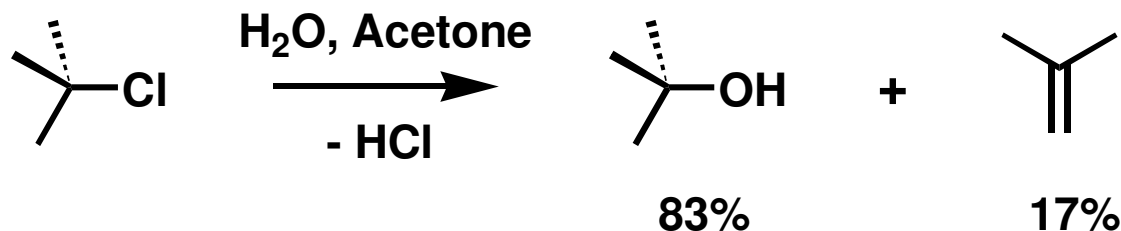


Ils se produisent par transposition de carbénium instable en carbénium plus stabilisé.

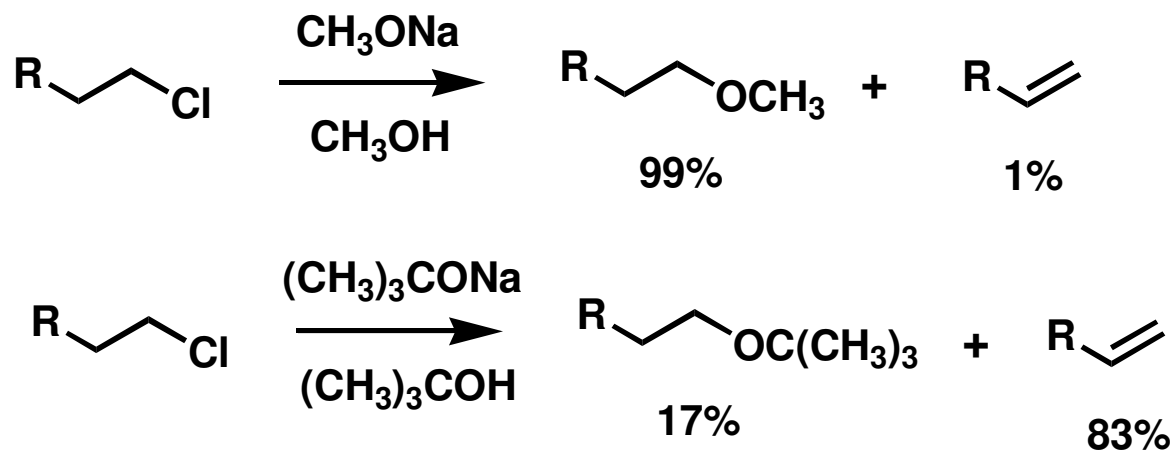


### 13.6. Réactivité des dérivés halogénés

#### Les réactions d'éliminations



Elles peuvent devenir prépondérantes suivant les conditions réactionelles.  
Elles sont favorisées par les bases fortes et encombrées.

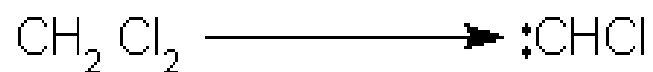
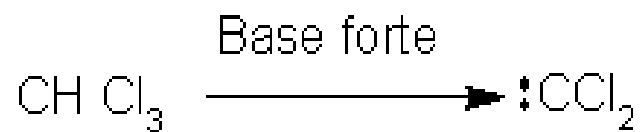


Comme pour les réactions de substitution nucléophile, nous distinguons deux cas limites d'éliminations dont la vitesse de réaction peut être d'ordre 1 ou 2.

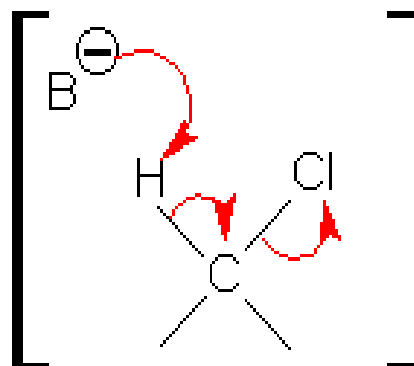
## 13.6. Réactivité des dérivés halogénés

### Les réactions d'éliminations $\beta$ élimination (ou élimination-1,2)

Elle est plus courante que  $\alpha$  élimination (qui conduit à la formation d'un carbène)



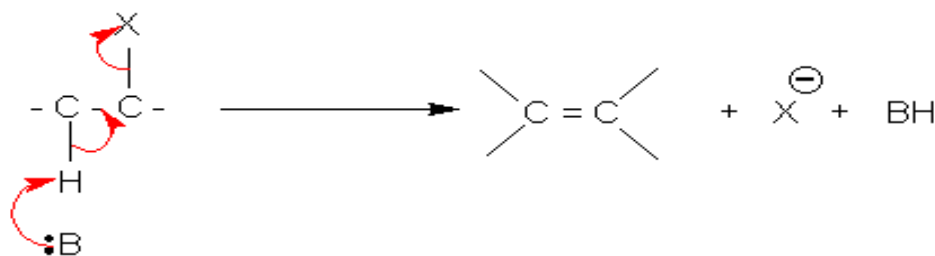
base forte : tBuOK ou nBuli



## 13.6. Réactivité des dérivés halogénés

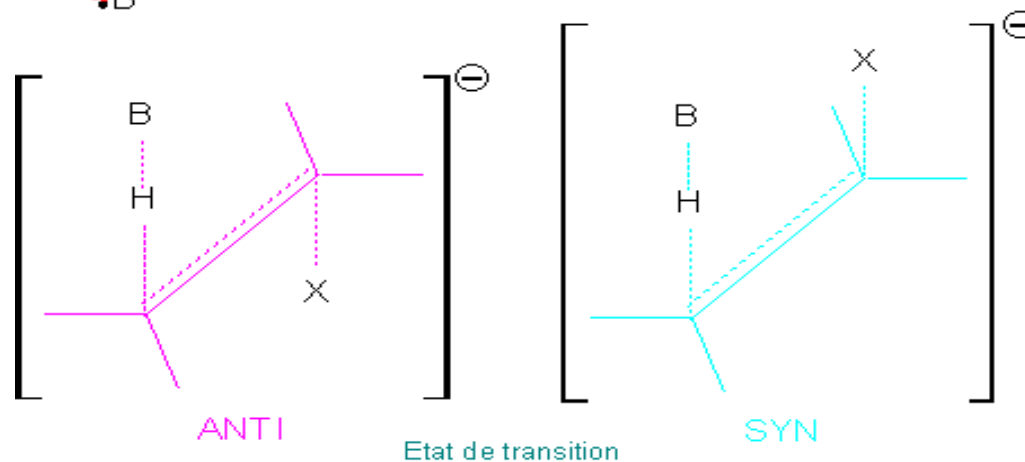
### Elimination E2

Le mécanisme est bimoléculaire, la  $\beta$ -élimination est de règle



• Réaction baso-catalysée ( KOH alcoolique; tBuOK /tBuOH ; [NaNH2](#) ; amines tertiaires )

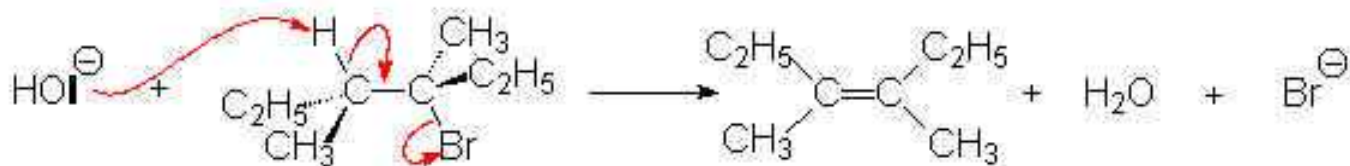
Mécanisme concerté ( synchrone ) en 1 étape, souvent en compétition avec SN2



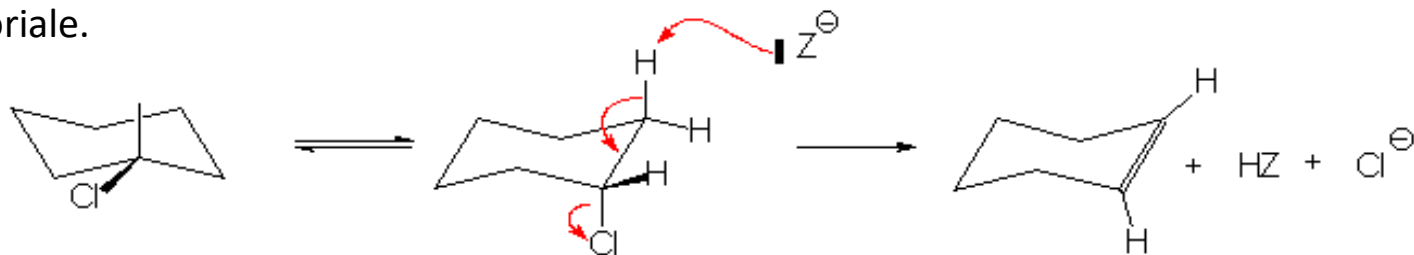
## 13.6. Réactivité des dérivés halogénés

### Stereochimie elimination E2

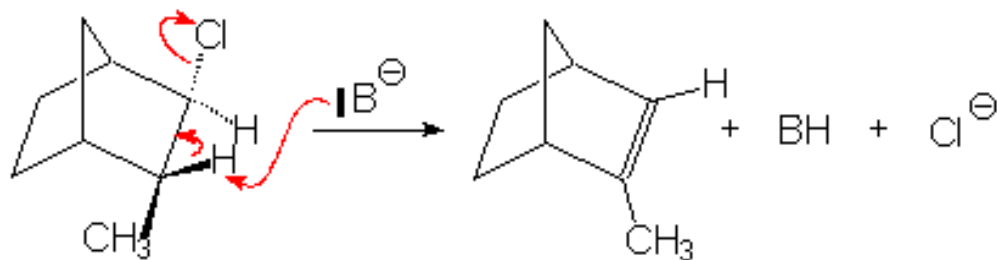
On constate que la réaction est une élimination antipériplanaire.



La position axiale est favorable pour l'élimination, alors que le dérivé halogéné le plus stable est le dérivé halogéné en position équatoriale.



Si l'élimination antipériplanaire est défavorisée, on a une élimination (difficile) synpériplanaire

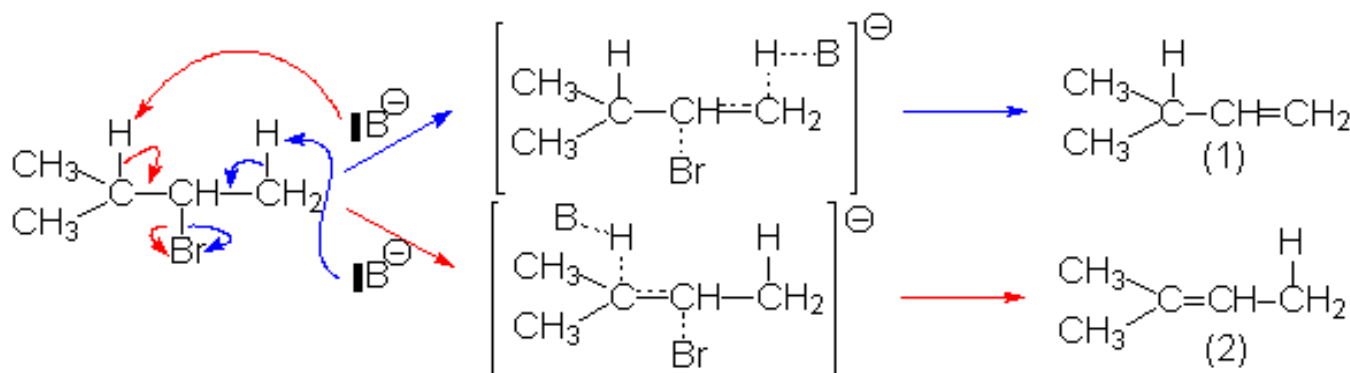


## 13.6. Réactivité des dérivés halogénés

### Orientation Elimination E2

Si l'élimination antipériplanaire est permise:

- Problème de la régiosélectivité de l'élimination
- Etude de la stabilité des deux états de transition possibles

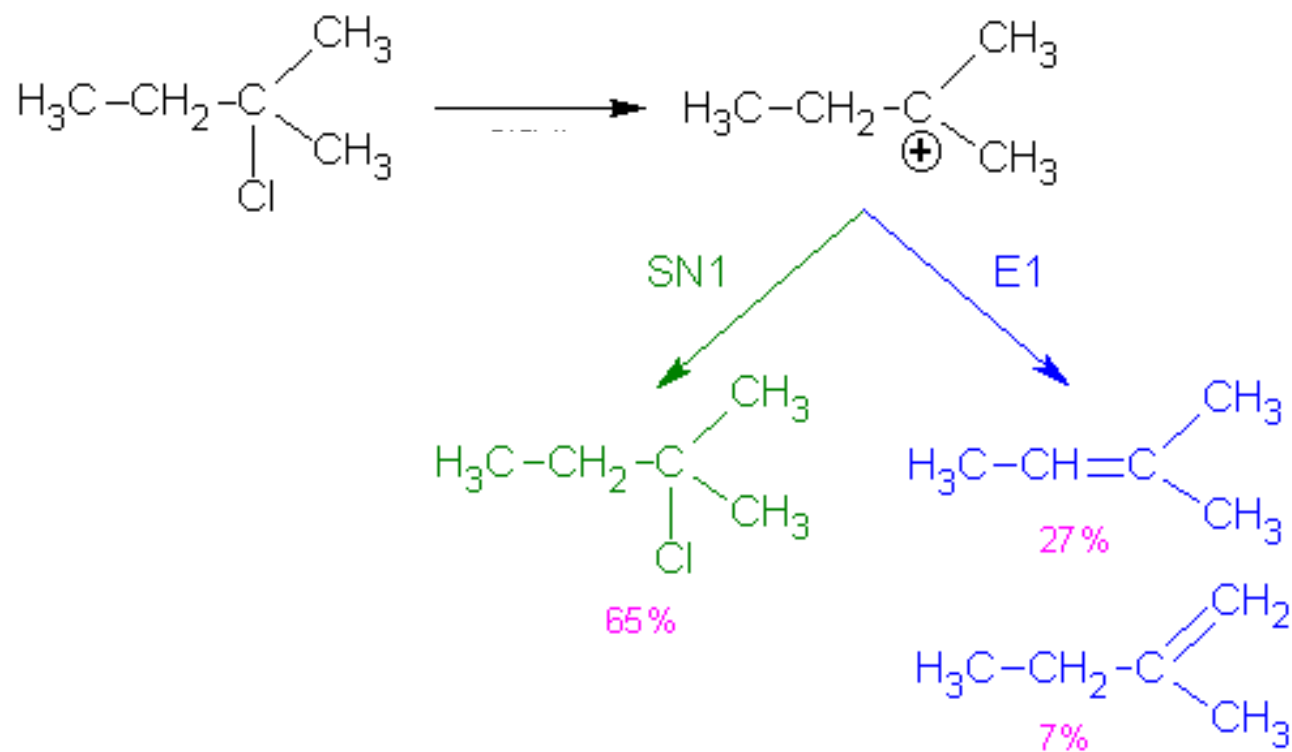


Le composé (2) est majoritaire, car l'état de transition (2), qui ressemble fort au produit final (2), est plus stable que l'état de transition (1)

- la liaison C-C est plus stable car substituée par des groupements donneurs.
- Obtention de l'alcène le plus substitué par des groupements donneurs
- Règle de Zaitsev

### 13.6. Réactivité des dérivés halogénés

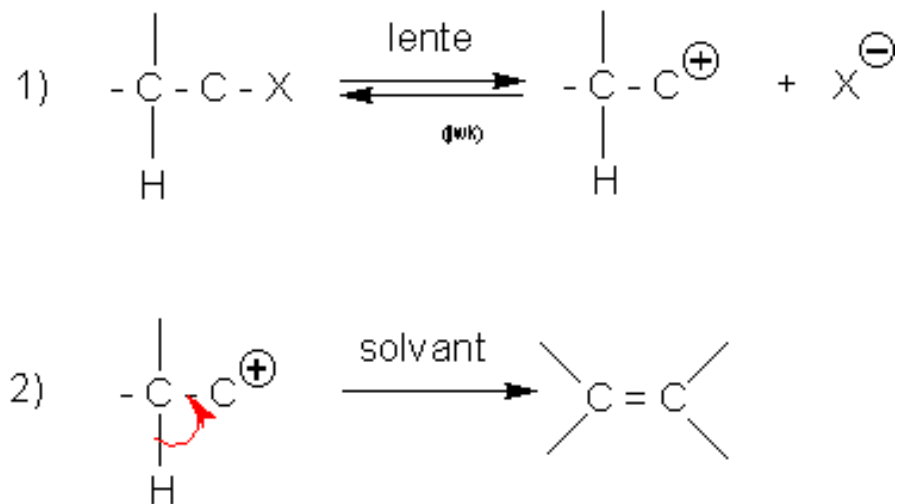
#### Elimination E1 - exemple



## 13.6. Réactivité des dérivés halogénés

### Mécanisme E1:

Elimination en 2 étapes par l'intermédiaire d'un carbocation en milieu neutre ou acide, souvent en compétition avec SN1.



**1<sup>ère</sup> étape identique à la SN1**

L'évolution ultérieure dépend des conditions opératoires :

- **Température élevée et base forte donne E1,**
- **Température faible et nucléophile non basique donne SN1.**



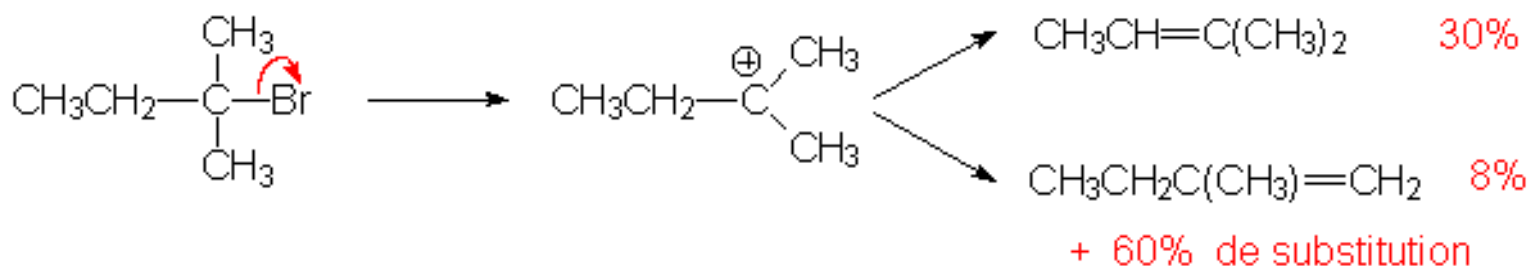
### 13.6. Réactivité des dérivés halogénés

- La réactivité E1 est donc la même que celle des réactions SN1

- les substrats tertiaires sont donc bien plus réactifs que les secondaires et les primaires.

- La stéréochimie de la réaction est par contre aléatoire, et l'isomère géométrique obtenu est le plus stable, et donc le moins encombré (E plutôt que Z).

- L'orientation suit la règle de Zaitzev, car le produit obtenu est le plus stable thermodynamiquement, donc l'alcène le plus substitué par des groupements donneurs



# 14. Les Organomagnésiens

14.1 Introduction, nomenclature

14.2 Méthodes de préparations

14.3 Réactivité des organomagnésiens

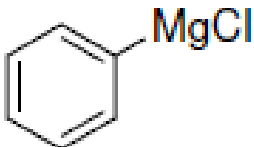
## 13.1. Introduction

François Auguste Victor GRIGNARD  
Nobel Prize 1912  
1871-1935

### Synthèses développées par GRIGNARD 1900

➤ **Symbole :**  $\text{RMgX}$   $\overset{\delta-}{\text{R}} - \overset{\delta+}{\text{MgX}}$

➤ **Exemples de nomenclature :**  bromure d'éthylmagnésium

➤ **Equilibre (de Schlenk)**  chlorure de phénylmagnésium



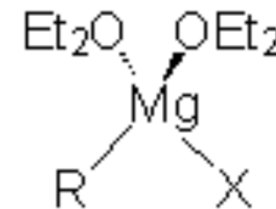
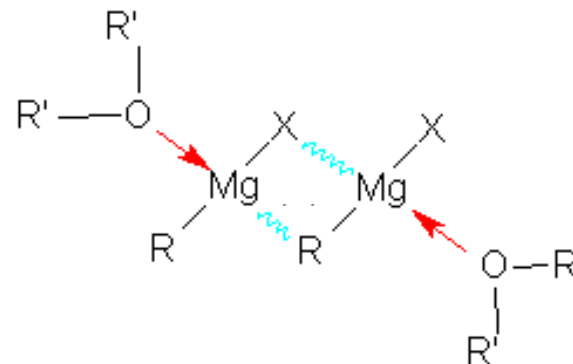
L'équilibre dépend du solvant et du groupe organique mais se situe largement à gauche.  
Les alkyls-magnésiens sont des acides de LEWIS par le Mg.

Le magnésium forme 2 liaisons et possède 2 orbitales p vacantes.



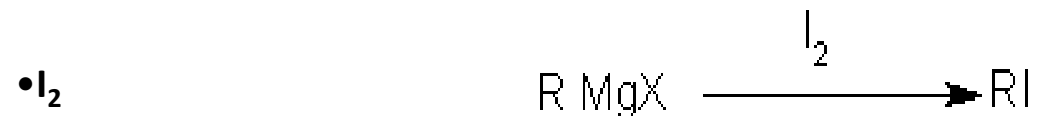
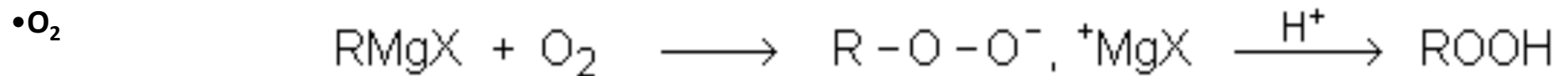
## 14.1. Introduction

Solvatation en milieu étheré = formation de complexes acide-base de **LEWIS** forts



Les structures solvatées sont vraisemblablement encore plus complexes.

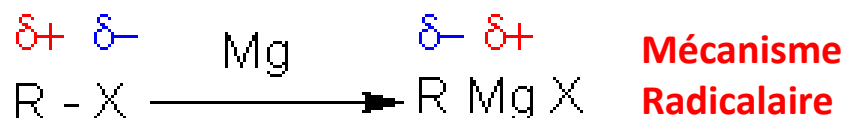
➤ Ils sont sensibles aux oxydants, donc à l'air



## 14.2. Méthodes de préparation des organomagnésiens

**Evidemment pas de produits naturels seulement des produits de synthèse obtenu au laboratoire:**

**Action d'un métal sur des dérivés halogénés**

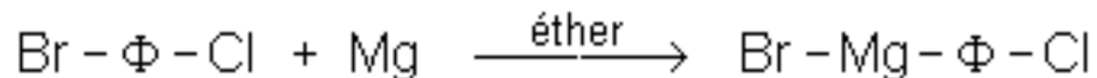


**Inversion de la polarité du Carbone. (Umpolung)**

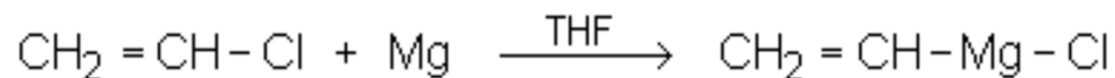
Réactivités en fonction des dérivés halogénés aliphatiques.

R-X aliphatiques	RMgX
F	-
Cl	+
Br	++
I	++

**Avec les halogénés aromatiques chlorés, pas de réactions dans l'éther:**



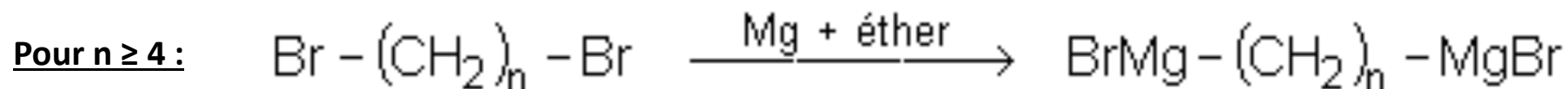
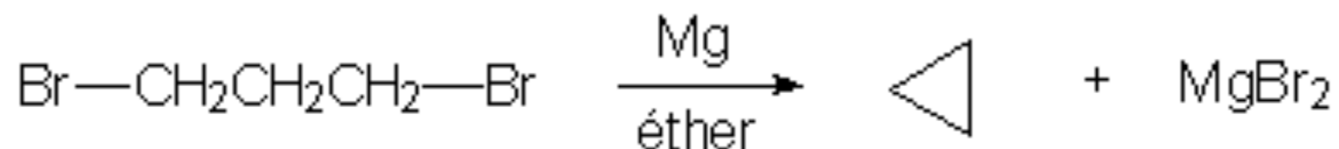
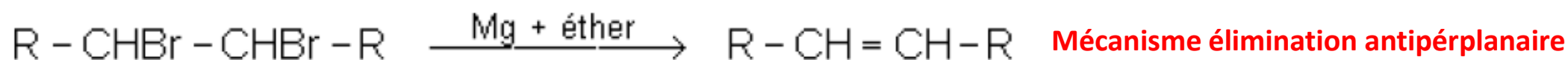
**Pour les aromatiques et vinyliques chlorés, il faut du THF:**



## 14.2. Méthodes de préparation des organomagnésiens

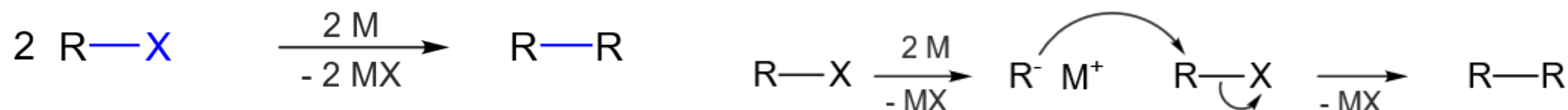
### Réactions secondaires :

Problème d'élimination quand 2 atomes d'halogènes sont à une distance de  $\leq 3$ .



### Réactions de Wurtz :

Mécanisme de réaction de Wurtz:



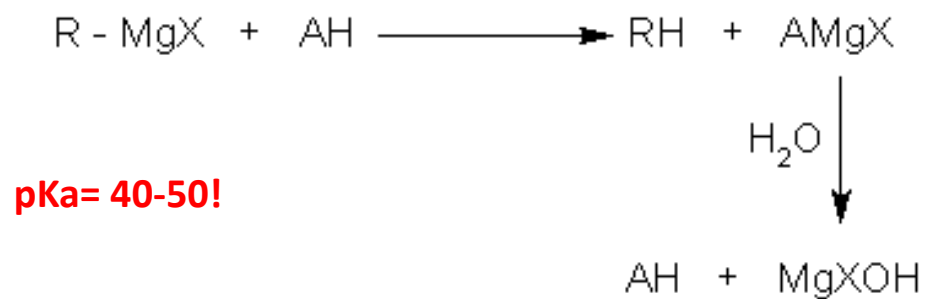
Possible pendant la préparation des organomagnésiens:




M = Na, Ag, Zn, Fe, activated Cu, In,  
mixture of manganese and copper chloride

### 14.3. Réactivité des organomagnésiens

## Propriétés Chimiques

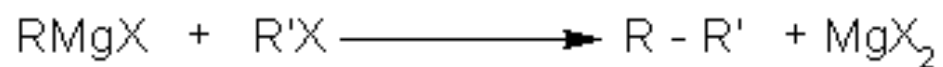
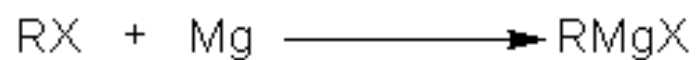


Composés à Hydrogène acide sont déprotonés

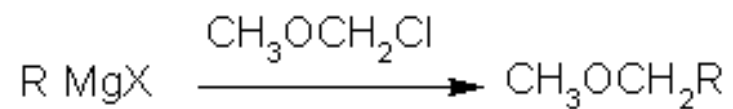
<b>ROH</b>	<b>ArOH</b>	<b>RCOOH</b>	<b>RNH<sub>2</sub></b> <b>R-NH-R'</b> <b>NH<sub>3</sub></b>		<b>R-C≡C-H</b>	<b>H<sub>2</sub>O;</b> <b>HX</b>	<b>RSH</b>
------------	-------------	--------------	---	--	----------------	-------------------------------------	------------

### 14.3. Réactivité des organomagnésiens

#### Réactions d'alkylation



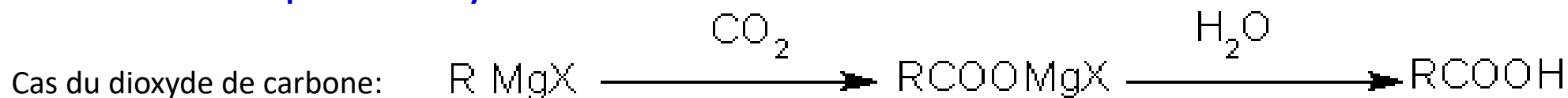
#### Exemple addition sur les éthers chlorométhylque



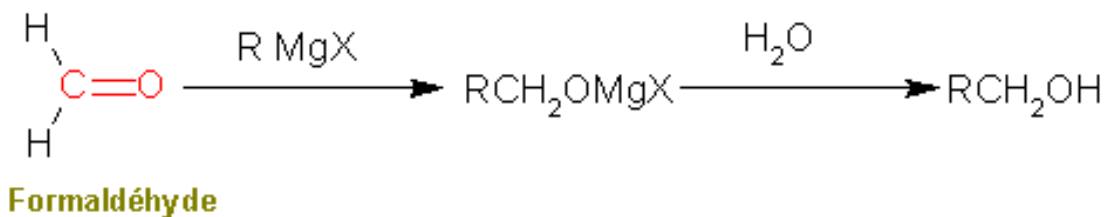


### 14.3. Réactivité des organomagnésiens

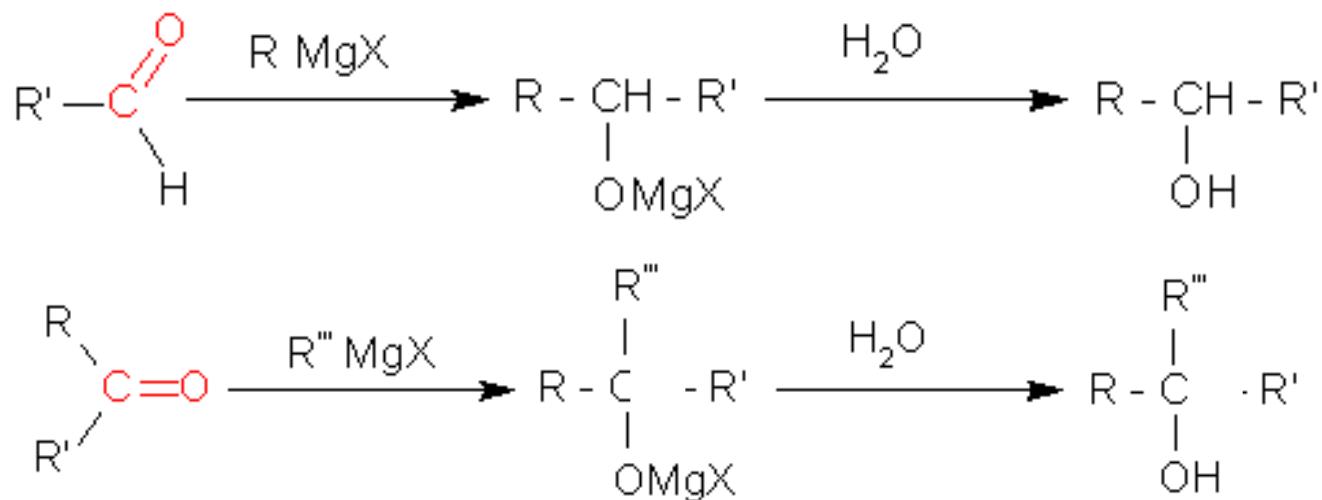
#### Réaction sur des composés carbonylés



#### Aldéhydes et Cétones



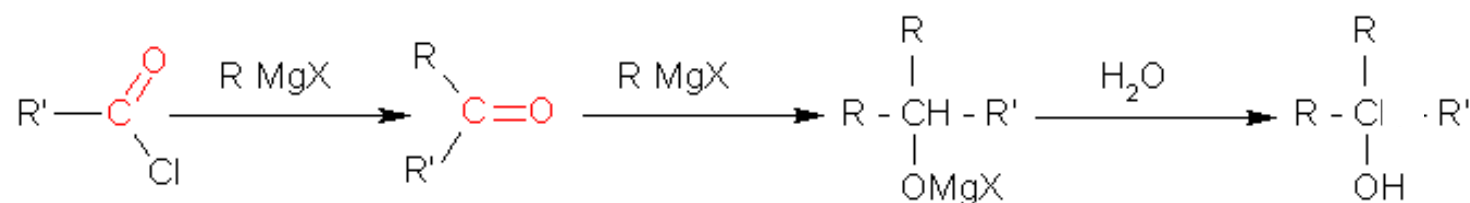
Formation d'alcools  
primaires, secondaires, ou  
tertiaires



### 14.3. Réactivité des organomagnésiens

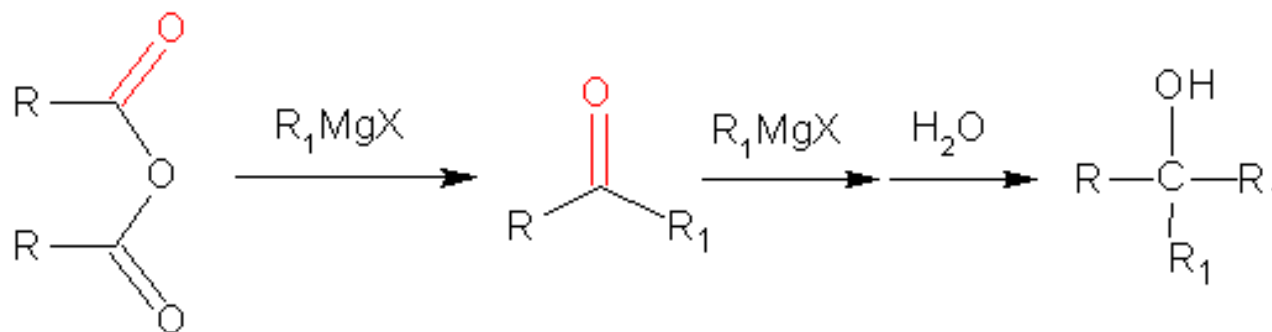
#### Réaction sur des composés carbonylés

##### Chlorure d'acide



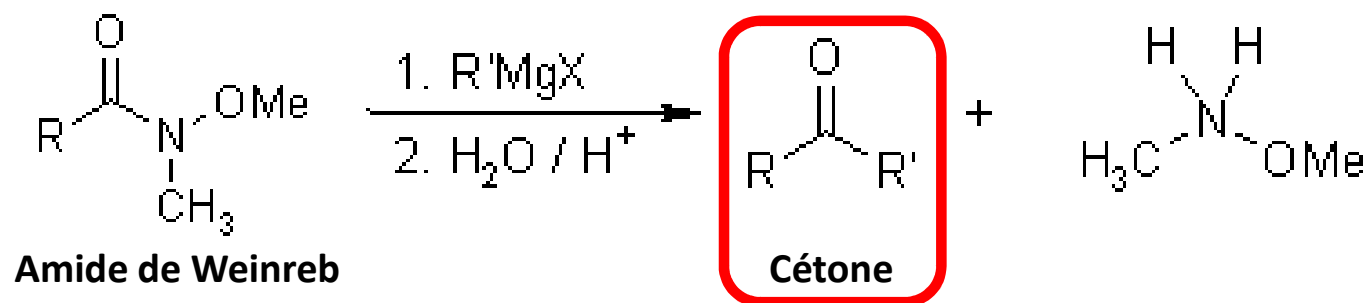
Isolement de la cétone à basse température

##### Anhydride d'acide

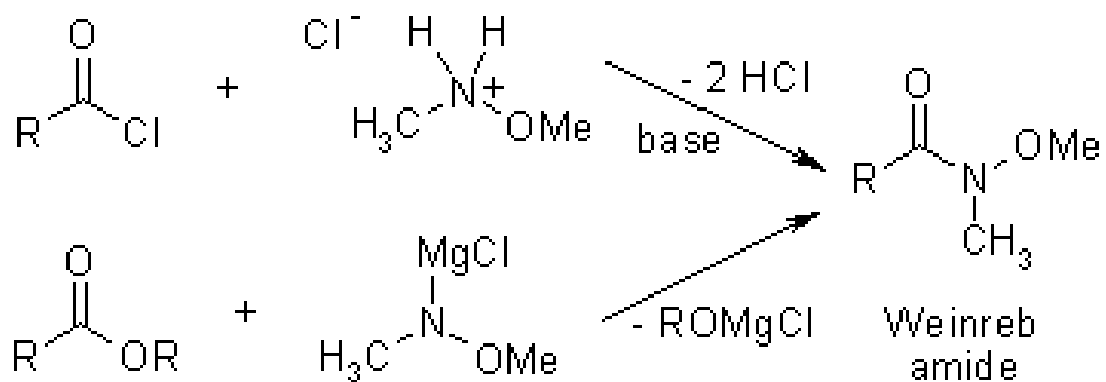


### 14.3. Réactivité des organomagnésiens

#### Réaction sur des composés carbonylés, Amide de Weinreb



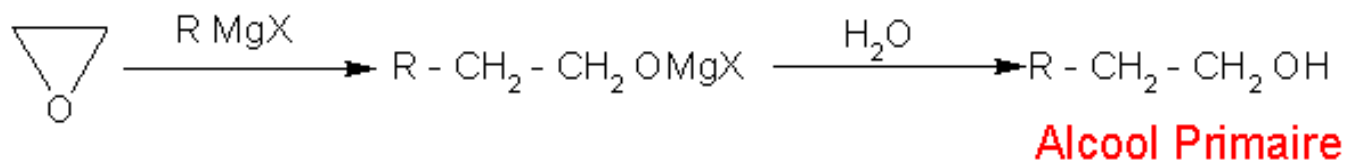
#### Exemples de préparation d'amides de Weinreb :



### 14.3. Réactivité des organomagnésiens

#### Réaction sur les époxydes

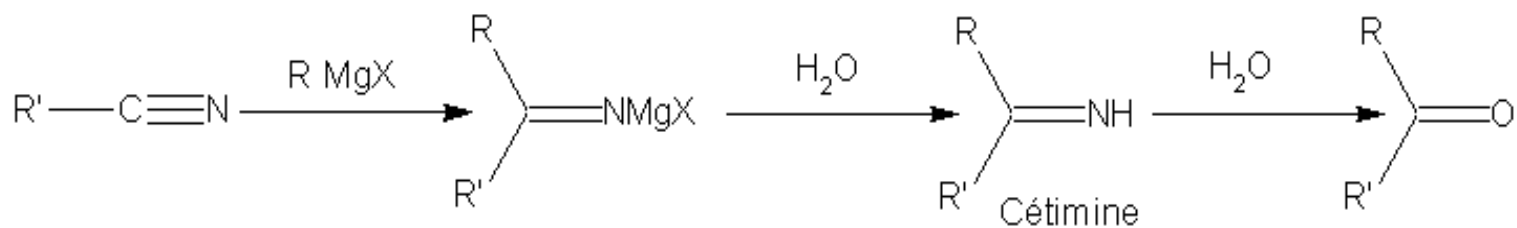
##### ➤ Oxyde d'éthylène - Substitution nucléophile



- méthode d'allongement ( de 2 C ) d'une chaîne aliphatique

#### Réaction avec des composés azotés

##### ➤ Nitriles



- Ne marche pas avec tous les nitriles