« APPLICATION DE LEQUATION DE MAYR A LA QUANTIFICATION DE LA REACTIVITE ELECTROPHILE ET NUCLEOPHILE DE DERIVES THIOPHENIQUES » PAR WAHIBA GABSI

Discipline : chimie / Laboratoire de recherche Institut Lavoisier de Versailles

Résumé :
Le travail rapporté dans ce mémoire a pour objectif l'étude de la réactivité nucléophile d' une série de 3-X-thiophènes (X = OC2H5, CH3, H et Br) et celle de la réactivité électrophile d'une série de 3-X-5-nitrothiophènes (X = NO2, CN, SO2CH3, CONH2 et H). L'application de l'équation log k = s(N + E) a permis de positionner sur l'échelle universelle N de Mayr la réactivité nucléophile alpha-carbonée des 3-X-thiophènes dans l' acétonitrile. Par ailleurs, l'effet du substituant X a été discuté à la lumière de "l'hyper-ortho correlation" mis en évidence pour la première fois avec cette série de nucléophiles. L'étude cinétique dans l'eau a révélé que l'addition d'anions phénate para-substitués peut intervenir compétitivement sur les deux positions C-2 et C-4 non substitués du 2,4-dinitrothiophène et du 3-cyano-5-nitrothiophène. Les constantes cinétiques ainsi recueillies ont permis la quantification de la réactivité électrophile ambidente des positions C-4 et C-2 de chacun de ces deux électrophiles. L'analyse des diverses

corrélations structure-réactivité obtenues a permis de montrer que le mécanisme de l' interaction peut s'inscrire vraisemblablement dans le contexte d'un mécanisme SET (Single Electron Transfert). Il est intéressant de noter que ce résultat constitue le premier exemple d'un processus SET observé dans le cadre des réactions de -complexation polaires en série thiophénique.

Abstract:
The aim of this work is to study the nucleophilic reactivity of a series of 3-X-thiophenes (X = OC2H5, CH3, H and Br) and the electrophilic reactivity of a series of 3- X-5-nitrothiophenes (X = NO2, CN, SO2CH3, CONH2 and H). According to the free energy relationship log k = s(N + E), the nucleophile-specific parameters N and s of 3-X-thiophenes have been evaluated and compared with the reactivities of other C-nucleophiles in acetonitrile. On the other hand, the satisfactory Hammett correlations (log k1 vs.-obtained confirms that a 3-X substituent exerts an effect on the 2-position of the same type as that exerted from the 5-position (hyper-ortho correlations). Kinetics of the reactions of 3-5-dinitrothiophene and 3-cyano-5-nitrothiophene with a series of para-substituted phenoxide anions have been investigated in aqueous solution at 20 °C. Two unsubstituted electrophilic centers of these thiophenes were identified. The electrophilicity parameters E of the C-4 and C-2 positions of the two thiophenes were determined and compared with the reactivities of other ambident electrophiles. Analysis of the experimental data in terms of structure-reactivity relationships reveals that the reactions mechanism likely involves a single electron transfer (SET) process. It is of particular interest to note that the systems studied in this paper provide a rare example of a SET mechanism in -complexation reactions.

INFORMATIONS COMPLÉMENTAIRES

M. Sebastien THIBAUDEAU, Professeur, Université de POITIERS - Rapporteur
M. Jammeleddine KHIARI, Professeur, Université de CARTHAGE - Rapporteur
M. Jean-cyrille HIERSO, Professeur, Université de Bourgogne - Examinateur
M. Taoufik BOUBAKER, Professeur, Faculté de Sciences de Monastir - CoDirecteur de these
M. Régis GOUMONT, Professeur, université de Versailles St Quentin en yvelines - Directeur de these
M. Mheddine ASKRI, Professeur, Faculté de Sciences de Monastir - Examinateur

Contact : DSR - Service FED : theses@uvsq.fr