« SYNTHÈSE ET RÉACTIVITÉ DE DÉRIVÉS BENZOCHALCOGÉNADIAZOLIQUES: APPROCHE EXPÉRIMENTALE ET THÉORIQUE » PAR SAIDA BEN SALAH

Discipline : chimie / Laboratoire de recherche Institut Lavoisier de Versailles

Résumé :
Lors du présent travail, des 4-nitrobenzochalcogénadiazoles ont été synthétisés et une étude cinétique approfondie de leur réactivité vis-à-vis diverses entités nucléophiles a été réalisée. Cette étude a permis la détermination des paramètres d'électrophile E de ces espèces et leur insertion dans l'échelle universelle d'électrophilie de Mayr. En outre, sur la base des diverses corrélations Structure-Réactivité étudiées, les mécanismes d' interaction entre les 4-nitrobenzochalcogénadiazoles et les nulcéophiles utilisés ont été élucidés et un mécanisme de transfert d'électrons (SET) a été suggéré pour la complexation du 4-nitrobenzofurazane par les anions de phénate en raison de l'obtention d'une valeur très élevée de nuc (nuc = 1,12). En vue d'activer les propriétés électrophiles de nos 4-nitrobenzochalcogénadiazoles, nous avons procédé à la quaternarisation de leurs motifs annélés. De nouveaux électrophiles positivement chargés ont été ainsi obtenus, et une étude cinétique approfondie de leur réactivité électophile vis-à-vis des anilines, des amines et des indoles, nous a permis de mettre l'accent sur la réactivité

électrophile ambidente de ces espèces. D'une manière surprenante, l'interaction entre le 4-nitrobenfurazane et le 4-nitrobenzothiadiazole N-méthylés avec une série d'anilines para-Y-substituées a permis de définir des corrélations de Mayr, Hammett et Brönsted non linéaires. Cette déviation des divers graphes obtenus a été expliquée par le changement du mécanisme réactionnel. D'autre part, l'étude de la réactivité du 4-nitrobenzosélénadiazole N-méthylé vis-à-vis une série d'amines s'est révélée beaucoup plus originale que prévu en raison de la mise en évidence d'une corrélation linéaire de pente unité entre le log(kexp) et le log(kcal).

Abstract:
In the present work, 4-nitrobenzochalcogenadiazols have been synthesized and kinetics for -complexation of these compounds with various nucleophiles have been measured in aqueous solutions at 20 °C. According Mayr's approach, E parameters of 4-nitrobenzochalcogenadiazols have been evaluated and using these values, a positioning of the reactivity of our electrophiles on the electrophilicity scale was possible. Based on Structure-Reactivity correlations, possible mechanistic pathways for each process were given and the abnormally high Brönsted coefficient nuc of 1.12 reveals that the -complexation reaction of 4-nitrobenzofurazan with a series of 4-X-substituted phenoxide ions may proceed via single electron transfer process (SET). In order to increase the electrophilicity parameters of 4-nitrobenzochalcogenadiazols, we proceeded to the N-méthylation of their annelated rings.Thus, a new serie of positively charged electrophiles has been obtained. kinetic study of the coupling of N-methylated compounds with para-substituted anilines, indoles and amines showed that these salts can react as ambident electrophiles. Surprisingly, kinetics of coupling of N-méthylaed 4-nitrobenzofurazan and 4-nitrobenzothiadiazol with 4-Y-substituted anilines, resulted in a non linear Mayr type plot. Hammet and Brönsted plots were also non linear. These results have been interpreted as reflecting changes in the mechanistic process. Interestingly, when studying the reactivity of N-methylated benzoselenadiazol versus a series of amines, a satisfactory correlation between the log values of experimental and calculated rate constants with a slope very close to unity has been obtained and discussed.

INFORMATIONS COMPLÉMENTAIRES

M. Jean-Cyrille HIERSO, Professeur des universités, Université de Bourogne - Rapporteur
M. Kaïss AOUADI, Maître de conférences, FACULTE DES SCIENCES DE MONASTIR - Rapporteur
M. Rafik GHARBI, Professeur des universités, Faculté Des Sciences de Monastir -

Examinateur
M. Sébastien THIBAUDEAU, Professeur des universités, Université de Poitiers - Examinateur
M. Régis GOUMONT, Professeur des universités, UVSQ - Directeur de these
M. Taoufik BOUBAKER, Professeur des universités, Faculté des sciences de Monastir - CoDirecteur de these

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