

REACTIVITE EN MILIEU ACIDE DE L'ADDUIT- σ 2,2-DIMETHOXY-3-(METHYLSULFONYL)-5-NITROTHIOPHENE DANS LE METHANOL

Abderraouf ECHAIEB et Taoufik BOUBAKER*

Laboratoire de Chimie Hétérocyclique, Produits Naturels et Réactivité, Faculté des Sciences de Monastir,
Université de Monastir 5019, Avenue de l'Environnement, Monastir, Tunisie

(Reçu le 17 Janvier 2013, accepté le 25 Avril 2013)

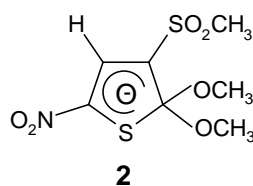
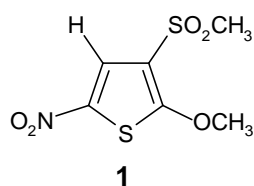
RÉSUMÉ: Les constantes cinétiques relatives à la réaction de décomposition de l'adduit- σ **2** issue de l'interaction entre le 2-méthoxy-3-(méthylsulfonyl)-5-nitrothiophène **1** et les ions CH_3O^- ont été réalisées dans le méthanol à 20 °C. Comme nous le verrons, la décomposition du complexe **2** en milieu acide se déroule en fait en deux étapes successives comprenant la formation instantanée d'une espèce intermédiaire **2, H⁺** (acide nitronique), favorisée aux faibles pH, puis la décomposition de cette espèce en thiophène **1** attendu.

ABSTRACT: The rate constants for the decomposition of the 2,2-dimethoxy-3-(methylsulfonyl)-5-nitrothiophene Meisenheimer adduct- σ **2** derived from thiophene **1** have been determined in methanol at 20 °C. As we will see, the reaction occurs in two distinct stages. In the first, instantaneous formation of an intermediate species **2, H⁺** (nitronic acid), favoured at low pH. In the second slower stage the adduct- σ **2** is gradually converted into expected thiophene **1**.

Key words: Kinetic, adduct- σ , thiophene, nitronic acid.

INTRODUCTION

La réactivité des ions CH_3O^- vis-à-vis de divers thiophènes a été étudiée par Spinelli et al d'une part [1,2], Terrier et al d'autre part [3]. Le mécanisme de formation des complexes- σ a été très étudié et d'importants résultats ont été obtenus, cependant, très peu de travaux ont été consacrés à l'étude dans des milieux acides du mécanisme réactionnel de décomposition de ces complexes- σ . Le travail que nous présentons s'inscrit dans le cadre des travaux consacrés à l'étude de la réactivité des hétérocycles à cinq chaînons [1-8]. Dans un premier temps, nous allons définir et présenter les méthodes et les conditions opératoires utilisées pour obtenir l'ensemble des paramètres cinétiques nécessaires à la discussion de la réaction de décomposition de l'adduit- σ **2** issue de l'interaction entre le 2-méthoxy-3-(méthylsulfonyl)-5-nitrothiophène **1** et les ions CH_3O^- dans le méthanol à 20 °C. La seconde partie sera consacrée à l'analyse des résultats obtenus qui nous permettra de comprendre le mécanisme de cette décomposition. Comme nous le verrons, la décomposition du complexe **2** en milieu acide se déroule en fait en deux étapes successives comprenant la formation instantanée d'une espèce intermédiaire **2, H⁺** (acide nitronique), favorisée aux faibles pH, puis la décomposition de cette espèce en thiophène **1** attendu.



* Correspondant, e-mail : boubaker_taoufik@yahoo.fr

RESULTATS ET DISCUSSION

Etude par spectrophotométrie UV-visible

L'examen du spectre UV-visible de la Figure 1 montre que l'addition d'une solution de CH_3OK à une solution méthanolique contenant le thiophène **1** ($\lambda_{\text{max}} = 342 \text{ nm}$) se traduit par l'apparition de l'adduit- σ **2** de couleur jaune caractérisée par un spectre présentant une bande d'absorption ($\lambda_{\text{max}} = 390 \text{ nm}$) dans la région du visible. Par ailleurs, l'addition d'une quantité stoechiométrique d'un acide fort (acide méthanesulfonique) à la solution contenant le complexe **2**, fait apparaître de nouveau le spectre relatif au composé thiophénique **1**, ce qui prouve que la relation qui lie **1** et **2** est bien un équilibre réversible, ceci va nous permettre d'étudier la cinétique de décomposition du complexe **2** par divers acides dans le méthanol.

Il est intéressant de noter que les études effectuées par de nombreux auteurs concernant les interactions des ions CH_3O^- avec divers anisoles, ont en effet montré que l'attaque des ions CH_3O^- est toujours plus rapide sur un carbone non substitué que sur un carbone substitué mais que les complexes formés sont en général moins stables [3-13].

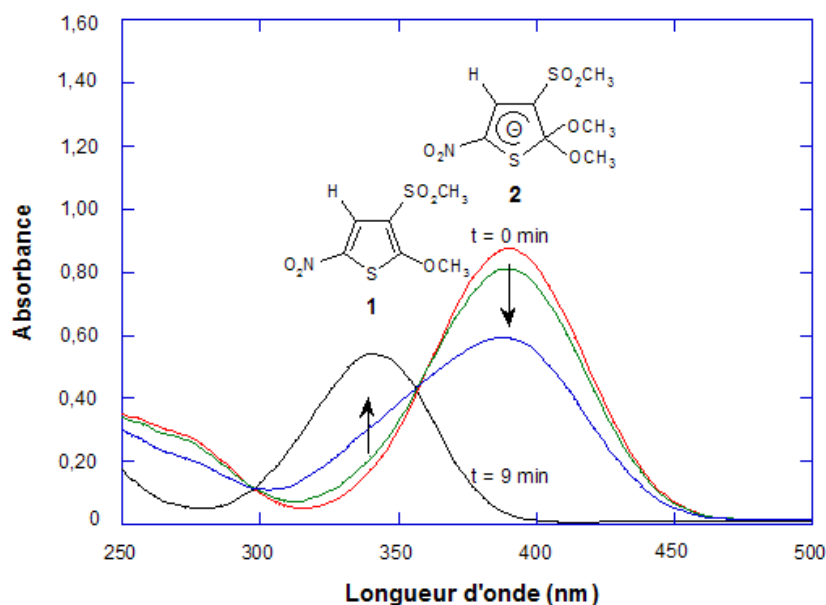


Figure 1. Spectres d'absorption UV-visible illustrant la conversion du complexe **2** ($\lambda_{\text{max}} = 390 \text{ nm}$) en thiophène **1** ($\lambda_{\text{max}} = 342 \text{ nm}$) dans le méthanol à $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Conditions : $[\mathbf{1}] = 5.10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ et $[\text{CH}_3\text{SO}_2\text{H}] = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. (Disparition du pic situé à 390 nm et apparition de celui du thiophène situé à 342 nm).

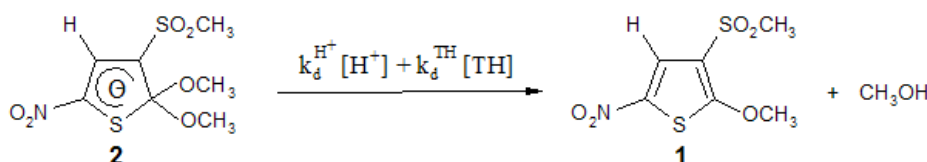
Etude cinétique

L'étude cinétique afférente à la décomposition du complexe **2** a été réalisée dans le méthanol à $20 \text{ }^\circ\text{C}$. A fin de couvrir une large gamme de pH ($2 < \text{pH} < 6,56$), nous avons utilisé des solutions diluées en acide méthanesulfonique ($\text{CH}_3\text{SO}_2\text{H}$) ainsi que des solutions tampons T/TH ayant un $\text{pK}_a^{\text{CH}_3\text{OH}}$ inférieur à celui du couple **2/1** ($\text{pK}_a^{\text{CH}_3\text{OH}}(\mathbf{2/1}) = 12,34$) [1,7] tels l'acide dichloroacétique ($\text{CHCl}_2\text{CO}_2\text{H}/\text{CHCl}_2\text{CO}_2^-$: $\text{pK}_a = 5,96$) et l'acide trichloroacétique ($\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CCl}_3\text{CO}_2^-$: $\text{pK}_a = 4,47$). Les cinétiques ont systématiquement été suivies à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible dans des conditions de pseudo-premier ordre, la concentration en tampon et H^+ ($5.10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ à $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) étant toujours très supérieure à celle du complexe **2** ($3.10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$).

En fonction des informations recueillies dans la littérature concernant la réactivité dans le méthanol des divers complexes diméthoxylés, **3** [14], **4** [15], **5** [10], **6** [16], **7** [10], et **8** [10], la réaction de

décomposition du complexe **2** peut à priori se dérouler suivant le Schéma I, dans lequel $k_d^{H^+}$ et k_d^{TH} représentent les constantes de vitesses relatives à la décomposition du complexe **2** par l'ion H^+ et par la forme acide TH du tampon utilisé.

Schéma 1



Dans ces conditions, l'expression de la constante de vitesse apparente du pseudo-premier ordre (k_{obs}) correspondant à la décomposition de **2** à une concentration en ion H^+ fixée est donnée par la relation (1). Sur le plan expérimental, les valeurs des constantes k_{obs} s'identifient aux pentes des droites de l'équation (2) [17, 9, 18-23], où A_o , A et A_e sont respectivement et à une longueur d'onde donnée l'absorbance à l'instant initial, à l'instant t et à l'équilibre.

$$k_{obs} = k_d^{H^+} [H^+] + k_d^{TH} [TH] \quad (1)$$

$$\ln(A - A_e) = -k_{obs} t + \ln(A_o - A_e) \quad (2)$$

Dans tous les cas un seul processus de relaxation a bien été observé, comme l'illustre la Figure 2a qui présente un exemple donnant l'absorbance en fonction du temps et la Figure 2b montre bien la linéarité du graphe $\ln(A - A_e) = f(t)$ de l'exemple précédent. Les valeurs des constantes de vitesse k_{obs} relatives à la décomposition du complexe **2** par l'acide méthanesulfonique et par les divers tampons sont groupées dans les Tableaux I, II et III. Il est intéressant de noter que les cinétiques effectuées dans des solutions tamponnées, aucune catalyse des réactions n'a été observée (Figure 3).

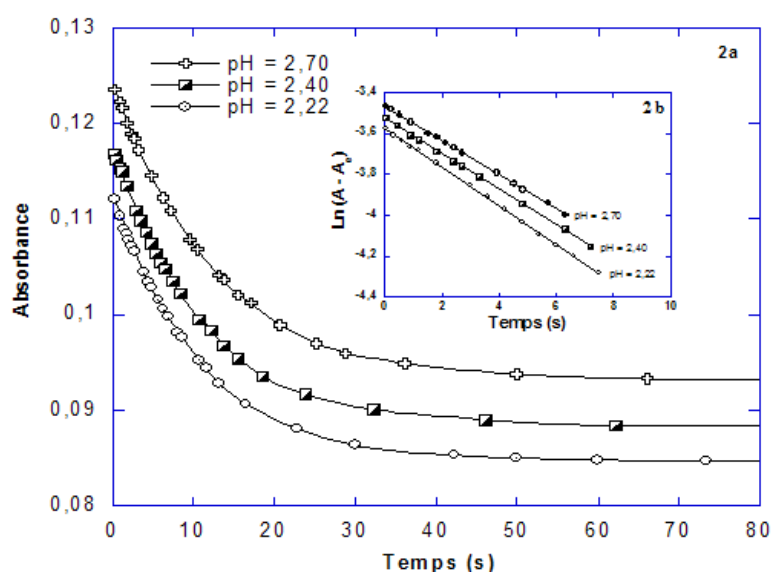


Figure 2. a) Variation de l'absorbance mesurée à 390 nm en fonction du temps lors de la décomposition du complexe **2** par l'acide méthanesulfonique à divers pH dans le méthanol à 20 °C. b) Vérification de la loi de vitesse du pseudo-premier ordre $\ln(A - A_e) = f(t)$.

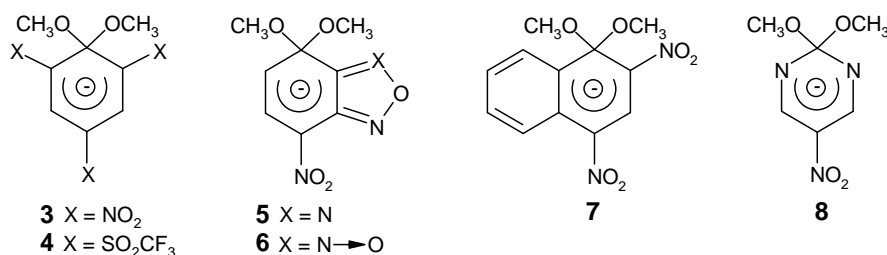


Tableau I : Influence de la concentration en acide méthanesulfonique sur la cinétique de décomposition du complexe 2 dans le méthanol à 20 °C.

[H ⁺] mol L ⁻¹	2.10 ⁻²	8.10 ⁻³	6.10 ⁻³	4.10 ⁻³	2.10 ⁻³	1.10 ⁻³
k _{obs} (s ⁻¹)	9,09.10 ⁻²	9,00.10 ⁻²	8,92.10 ⁻²	9,05.10 ⁻²	8,69.10 ⁻²	8,30.10 ⁻²

Tableau II : Influence de la concentration en acide trichloroacétique sur la cinétique de décomposition du complexe 2 dans le méthanol à 20 °C.

$\text{TH} = \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{C} - \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$ [TH] (mol L ⁻¹)	k _{obs} (s ⁻¹)				
	pH = 3,87 [T]/[TH] = 1/4	pH = 4,17 [T]/[TH] = 1/2	pH = 4,47 [T]/[TH] = 1/1	pH = 4,77 [T]/[TH] = 2/1	pH = 5,07 [T]/[TH] = 4/1
5 . 10 ⁻³	6,28 . 10 ⁻²	5,37 . 10 ⁻²	3,94 . 10 ⁻²	2,79 . 10 ⁻²	1,84 . 10 ⁻²
1 . 10 ⁻²	6,34 . 10 ⁻²	5,44 . 10 ⁻²	3,72 . 10 ⁻²	2,69 . 10 ⁻²	1,75 . 10 ⁻²
1,5 . 10 ⁻²	6,41 . 10 ⁻²	5,41 . 10 ⁻²	3,83 . 10 ⁻²	2,66 . 10 ⁻²	1,84 . 10 ⁻²
2 . 10 ⁻²	6,33 . 10 ⁻²	5,64 . 10 ⁻²	3,75 . 10 ⁻²	2,80 . 10 ⁻²	1,75 . 10 ⁻²
2,5 . 10 ⁻²	6,38 . 10 ⁻²	5,48 . 10 ⁻²	3,98 . 10 ⁻²	2,57 . 10 ⁻²	1,90 . 10 ⁻²
3 . 10 ⁻²	6,29 . 10 ⁻²	5,43 . 10 ⁻²	3,82 . 10 ⁻²	2,59 . 10 ⁻²	1,76 . 10 ⁻²
3,5 . 10 ⁻²	6,30 . 10 ⁻²	5,40 . 10 ⁻²	3,91 . 10 ⁻²	2,75 . 10 ⁻²	1,83 . 10 ⁻²

Tableau III : Influence de la concentration en acide dichloroacétique sur la cinétique de décomposition du complexe 2 dans le méthanol à 20 °C.

$\text{TH} = \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} - \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$ [TH] (mol L ⁻¹)	k _{obs} (s ⁻¹)				
	pH = 5,36 [T]/[TH] = 1/4	pH = 5,66 [T]/[TH] = 1/2	pH = 5,96 [T]/[TH] = 1/1	pH = 6,26 [T]/[TH] = 2/1	pH = 6,56 [T]/[TH] = 4/1
5 . 10 ⁻³	1,18 . 10 ⁻²	6,25 . 10 ⁻³	2,70 . 10 ⁻³	1,80 . 10 ⁻³	7,84 . 10 ⁻⁴
10 ⁻²	1,04 . 10 ⁻²	6,31 . 10 ⁻³	2,73 . 10 ⁻³	1,63 . 10 ⁻³	7,75 . 10 ⁻⁴
1,5 . 10 ⁻²	1,06 . 10 ⁻²	6,47 . 10 ⁻³	2,66 . 10 ⁻³	1,54 . 10 ⁻³	7,84 . 10 ⁻⁴
2 . 10 ⁻²	1,13 . 10 ⁻²	6,33 . 10 ⁻³	2,63 . 10 ⁻³	1,70 . 10 ⁻³	7,75 . 10 ⁻⁴
2,5 . 10 ⁻²	1,08 . 10 ⁻²	6,45 . 10 ⁻³	2,69 . 10 ⁻³	1,60 . 10 ⁻³	7,90 . 10 ⁻⁴
3 . 10 ⁻²	1,09 . 10 ⁻²	6,10 . 10 ⁻³	2,83 . 10 ⁻³	1,57 . 10 ⁻³	7,76 . 10 ⁻⁴
3,5 . 10 ⁻²	1,11 . 10 ⁻²	6,30 . 10 ⁻³	2,80 . 10 ⁻³	1,65 . 10 ⁻³	7,83 . 10 ⁻⁴

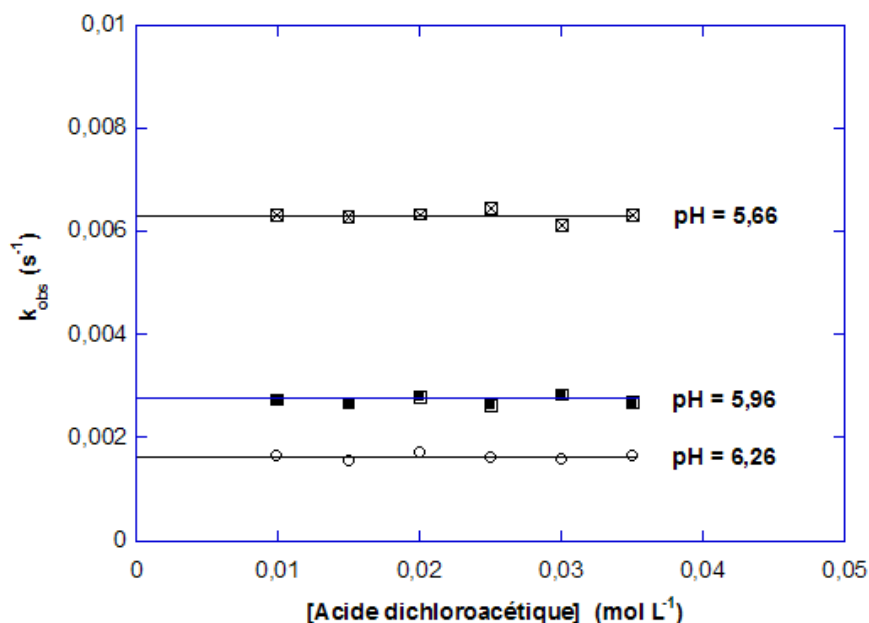


Figure 3. Influence du pH sur les constantes de vitesses apparentes de décomposition du complexe **2** par le tampon acide dichloroacétique dans le méthanol et à 20 °C.

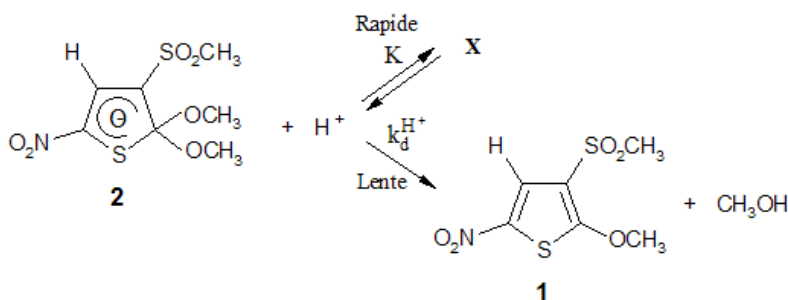
Mécanisme réactionnel de la décomposition de l'adduit- σ **2**

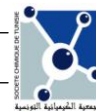
Dans la mesure où la décomposition du σ -complexe **2** correspond à un processus non catalysé, l'expression de la constante de vitesse k_{obs} extrapolée à concentration de tampon nulle (Tableau IV), à un pH donné, se réduit alors à l'équation (3) qui devrait normalement conduire à l'observation d'une droite de pente -1. D'une manière surprenante, nous avons constaté que la variation logarithmique des diverses constantes k_{obs} avec le pH ne présente pas le caractère linéaire attendu (Figure 4). Ce résultat signifie que la décomposition de **2** n'intervient pas directement selon le Schéma I.

$$\log k_{\text{obs}} = \log k_{\text{d}}^{\text{H}^+} - \text{pH} \quad (3)$$

La présence, aux $\text{pH} < 4$ d'un plateau dans le graphe $\log k_{\text{obs}} = f(\text{pH})$ nous amène à suggérer que la décomposition se déroule suivant un mécanisme impliquant la formation instantanée d'une espèce intermédiaire **X**, favorisée aux faibles pH, suivie de la décomposition de cette espèce en thiophène **1** attendu (Schéma II). Dans ces conditions, l'expression de la constante de vitesse apparente k_{obs} associée à ce processus à un pH donné, peut être décrite par l'équation (4) [24] dans laquelle K représente la constante d'équilibre entre le complexe **2** et l'espèce intermédiaire **X**.

Schéma 2





$$k_{\text{obs}} = \frac{k_d^{\text{H}^+} [\text{H}^+]}{1 + K [\text{H}^+]} \quad (4)$$

En fonction de la valeur de la concentration en ion H^+ , cette dernière équation peut être simplifiée. En effet, aux plus faibles concentrations en ion H^+ où l'espèce **X** ne se forme pas de manière importante, le terme $K [\text{H}^+]$ est négligeable devant l'unité dans l'équation (4). L'expression de la constante apparente, k_{obs} , prend alors la forme simplifiée

$$k_{\text{obs}} = k_d^{\text{H}^+} [\text{H}^+] \quad (5)$$

que l'on peut écrire sous la forme logarithmique

$$\log k_{\text{obs}} = \log k_d^{\text{H}^+} - \text{pH} \quad (3)$$

et la représentation graphique de $\log k_{\text{obs}}$ en fonction de pH doit correspondre à une droite de pente -1 et d'ordonnée à l'origine $\log k_d^{\text{H}^+}$. Aux concentrations en ion H^+ les plus élevées l'équation générale (4) se simplifie en équation (6) de sorte le graphe $\log k_{\text{obs}} = f(\text{pH})$ doit présenter un plateau qui correspond à une situation où le terme $K [\text{H}^+]$ est grand devant l'unité.

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_d^{\text{H}^+}}{K} \quad (6)$$

Comme le montre la Figure 4, le tracé $k_{\text{obs}} = f(\text{pH})$ n'est pas linéaire sur toute la gamme de pH étudié ($2 < \text{pH} < 6,56$). Une droite de pente -1 pour des valeurs de $\text{pH} > 4,77$ et un palier pour des $\text{pH} < 4$ ont été obtenus. Ce résultat confirme que le mécanisme de décomposition du complexe **2** en milieu acide ($\text{pH} < 4$), comporte deux étapes compétitives correspondant à la formation instantanée de l'espèce **X**, puis la décomposition de cette dernière en thiophène **1** et ce, en bon accord avec le Schéma réactionnel II proposé, ce qui permet de déterminer à la fois :

$$k_d^{\text{H}^+} = 2.10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$$

$$K = 2,22.10^4$$

Tableau IV. Influence du pH sur les constantes de vitesse k_{obs} relatives à la décomposition du complexe **2** dans le méthanol à 20 °C (pour des $\text{pH} > 3,87$ les k_{obs} ont été extrapolées à concentration de tampon nulle).

Milieu acide			Milieu tampon				
Acide méthanesulfonique		Acide trichloroacétique	Acide dichloroacétique				
pH	$k_{\text{obs}} (\text{s}^{-1})$	$[\text{T}^-]/[\text{TH}]$	pH	$k_{\text{obs}} (\text{s}^{-1})$	$[\text{T}^-]/[\text{TH}]$	pH	$k_{\text{obs}} (\text{s}^{-1})$
2,00	$9,09.10^{-2}$	1/4	3,87	$7,05.10^{-2}$	1/4	5,36	$1,04.10^{-2}$
2,10	$9,00.10^{-2}$	1/2	4,17	$5,69.10^{-2}$	1/2	5,66	$6,32.10^{-3}$
2,22	$8,92.10^{-2}$	1/1	4,47	$4,43.10^{-2}$	1/1	5,96	$2,73.10^{-3}$
2,40	$9,05.10^{-2}$	2/1	4,77	$3,02.10^{-2}$	2/1	6,26	$1,63.10^{-3}$
2,70	$8,69.10^{-2}$	4/1	5,07	$1,95.10^{-2}$	4/1	6,56	$6,22.10^{-4}$
3,00	$8,30.10^{-2}$						

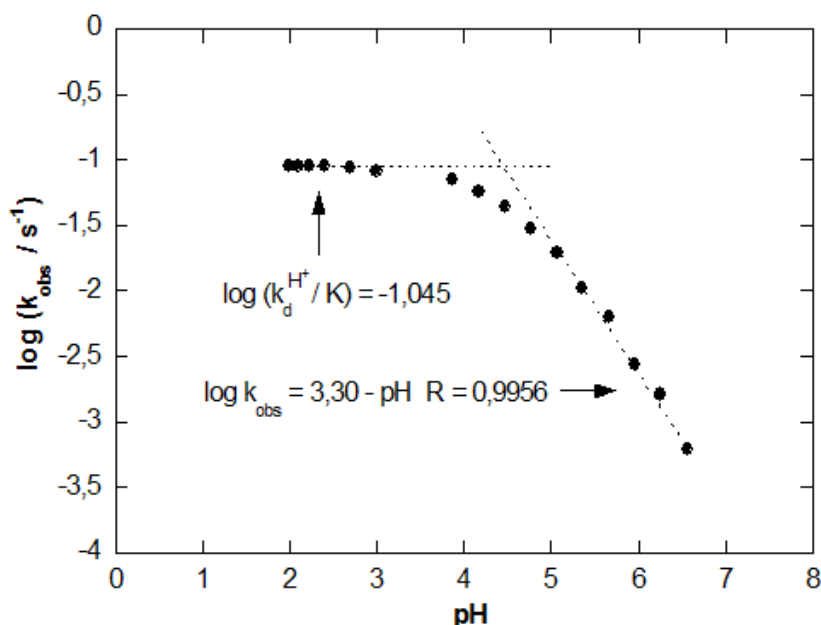
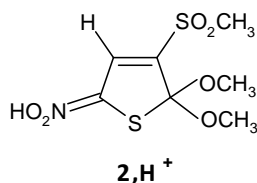


Figure 4. Profil vitesse-pH relatif à la décomposition du complexe **2** à $\lambda_{\max} = 390$ nm dans le méthanol à 20° C.

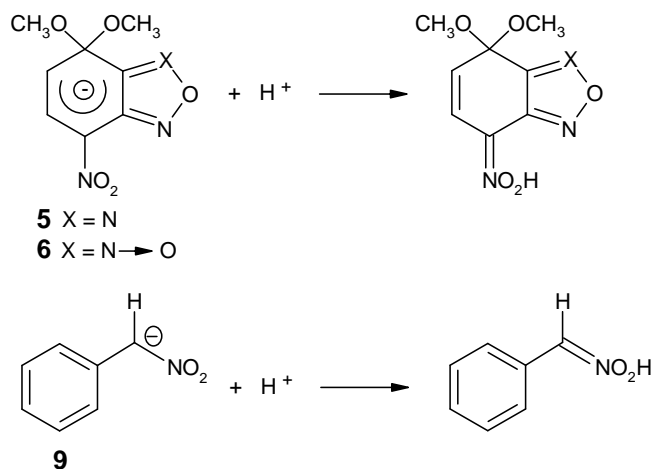
Structure de l'espèce intermédiaire x

Comme nous l'avons mentionné précédemment, la délocalisation de la charge négative est particulièrement forte dans le complexe **2** par suite de la présence d'un groupe nitré, il semble donc assez raisonnable d'attribuer le palier observé aux faibles pH à la protonation des oxygènes du groupe NO₂. Ceci est justifié par le fait que les constantes de vitesses mises en jeu lors de la protonation d'un site oxygéné sont instantanées et relèvent d'un processus contrôlé par la diffusion ($k \sim 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$) [25]. En conséquence, l'espèce intermédiaire X provient vraisemblablement de la protonation du groupement NO₂ et correspond à la formation de l'acide nitronique **2,H⁺**. Il est à noter que la formation très rapide de cet acide **2,H⁺** explique pourquoi le processus de protonation n'a pas été observé dans nos conditions expérimentales.



Il est intéressant de noter que la formation d'acide nitronique par protonation d'espèces à charge délocalisée a été observée dans certains σ -complexes diméthoxylés tels **5** et **6** [26] et dans certaines bases carbonées comme **9** [27].

Par ailleurs, cette étude est particulièrement intéressante puisqu'elle permet de calculer la valeur de la constante d'acidité thermodynamique K_a afférente à l'équilibre entre la forme protonée **2,H⁺** et le complexe **2**. En effet, la relation $K_a = 1 / K$ conduit à une valeur de $K_a = 4,50 \cdot 10^{-5}$.



CONCLUSION

La conclusion importante qui émerge de cette réaction de σ -complexation est que le changement du mécanisme de décomposition du complexe diméthoxylé **2** observé dans des solutions de $\text{pH} < 4$ est compatible avec une protonation rapide et réversible du groupe NO_2 (Structure **2**, H^+). Un tel comportement n'ayant jamais été observé auparavant en série thiophénique.

PARTIE EXPERIMENTALE

- Le 2,2-diméthoxy-3-(méthylsulfonyl)-5-nitrothiophène a été synthétisé selon la méthode décrite par Spinelli et al [28].
- L'acide dichloroacétique ($\text{CHCl}_2\text{CO}_2\text{H}$), l'acide trichloroacétique ($\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$) et le méthanol sont des produits commerciaux de la meilleure pureté.
- Les cinétiques des réactions ont été étudiées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible, SHIMADZU, modèle 1650 PC couplé avec un contrôleur de température thermo-électrique modèle TCC-240A.
- Pour chaque pH , les concentrations $[\text{TH}]$ et $[\text{T}^-]$ ont été modifiées de sorte que la constante k_{obs} soit mesurée dans des conditions suffisamment différentes pour permettre une bonne évaluation des constantes de vitesse. En général, pour chacun des cinq rapports $[\text{T}^-]/[\text{TH}]$: 1/4, 1/2, 1/1, 2/1 et 4/1 sept mesures ont été réalisées (Tableaux II et III).

REFERENCES

- [1] G. Consiglio, D. Spinelli, C. Arnone, F. Sancassan, C. Dell' Erba, R. Noto et F. Terrier, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1984**, 317.
- [2] G. Consiglio, C. Arnone, D. Spinelli, F. Sancassan, C. Dell' Erba, G. Leandri et F. Terrier, *Gazz. Chim. Ital.*, **1987**, 117, 267
- [3] F. Terrier, A. P. Chatrousse et C. Paulmier, *J. Org. Chem.*, **1979**, 44, 1634.
- [4] V. Frenna, *Tetrahedron.*, **1995**, 51, 5403-5416.
- [5] C. Arnone, G. Consiglio, V. Frenna et D. Spinelli, *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 3093-3097.
- [6] G. Consiglio, V. Frenna, S. Guernelli, G. Macaluso et D. Spinelli, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2002**, 965.
- [7] F. Terrier, A. P. Chatrousse, C. Paulmier et R. Schaal, *J. Org. Chem.*, **1975**, 40, 2911.
- [8] M. P. Simonin, F. Terrier et C. Paulmier, *Tetrahedron Lett.*, **1973**, 2803.
- [9] N. El Guesmi, T. Boubaker, R. Goumont et F. Terrier, *Org. Biomol. Chem.*, **2008**, 4041-4052.
- [10] F. Terrier, *Nucleophilic Aromatic Displacement* (Ed.: H. Feuer), VCH, New York, **1991**.
- [11] G. Doddi, G. Illuminati, et F. Stegel, *Tetrahedron Lett.*, **1973**, 3221.
- [12] P. Mencarelli et F. Stegel, *J. Org. Chem.*, **1976**, 41, 2824.
- [13] G. Baldini, G. Doddi, G. Illuminati et F. Stegel, *J. Org. Chem.*, **1976**, 41, 2153.
- [14] C. F. Bernasconi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 92, 4682.
- [15] N. El Guesmi, T. Boubaker, R. Goumont et F. Terrier, *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 12018-12029.
- [16] F. Terrier, *Chem. Rev.*, **1982**, 82, 77.
- [17] T. Boubaker, R. Goumont, E. Jan et F. Terrier, *Org. Biomol. Chem.*, **2003**, 1, 2764.
- [18] E. Buncl, J. M. Dust et F. Terrier, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2261.

- [19] F. Terrier, F. Millot et W. P. Norris, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 5883.
- [20] M. R. Crampton, L. C. Rabbit et F. Terrier, *Can. J. Chem.*, **1999**, 77, 639.
- [21] T. Boubaker, A. P. Chatrousse, B. Tangour et F. Terrier, *J. Soc. Chim. Tun.*, **2002**, 4, 11.
- [22] C. F. Bernasconi et J. R. Grandler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 8117.
- [23] T. Boubaker, A. P. Chatrousse, F. Terrier, J. Dust et E. Buncel, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.2.*, **2002**, 1627.
- [24] F. Terrier, R. Goumont, M. J. Pouet, T. Boubaker et J. C. Halle, *Polish. J. Chem.*, **1994**, 68, 2415-2428.
- [25] R. Stewart in "*The Proton: Applications to Organic Chemistry*", Academic Press., **1985**.
- [26] E. Buncel, M. R. Crampton, M. J. Strauss et F. Terrier in "*Electron Deficient Aromatic and Heteroaromatic Base Interactions*", Elsevier, Amsterdam., **1984**.
- [27] C. F. Bernasconi, D. A. V. Kliner, A. S. Mullin et J. X. Ni, *J. Org. Chem.*, **1988**, 53, 3342.
- [28] D. Spinelli, G. Consiglio et A. Corrao, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1972**, 1866.