

RÉDUCTION ÉLECTROCHIMIQUE DIRECTE ET INDIRECTE DES N-ARYLSULFONYL-N-PHÉNYL HYDRAZONATES

T. SAIED, M. L. BENKHOUD, K. BOUJLEL *

* *Laboratoire de Chimie Analytique et d'Électrochimie, Faculté des Sciences de Tunis,
Campus Universitaire, 1002 El Menzah, Tunis, Tunisie*

(Soumis en novembre 2001, accepté en septembre 2002)

ABSTRACT: Cathodic reduction of several N-Arylsulfonyl-N-phényl hydrazonates of a typical structure (scheme 1) has been investigated by cyclic voltammetry and controlled potential electrolysis at mercury electrode in aprotic solvent. Quantitative results for preparative electrolysis show the occurrence of reductive cleavage of the carbon-sulfur bond leading to the formation of N-phenylhydrazonates in good yields. For all the investigated compounds values of the kinetic solution electron transfer are reported.

Key words : Hydrazonates, cyclic voltammetry, redox catalysis, rate constant of solution electron transfer.

RESUME: Les N-Arylsulfonyl-N-phényl hydrazonates sont réductibles sur électrode stationnaire de mercure en milieu de faible acidité en N-phényl hydrazonates. La réduction ne concerne que la liaison Azote-soufre et se fait par transfert irréversible selon un processus E.C.E mettant en jeu deux électrons. L'utilisation des transporteurs d'électron électrogénérés, nous a permis de mettre en évidence, au moyen de la voltammétrie cyclique, la possibilité de coupure de la liaison Azote-soufre par voie indirecte (catalyse rédox). Les valeurs des constantes cinétiques de transfert d'électrons ont pu être déterminées à partir de la mesure des accroissements catalytiques et de l'exploitation des abaques théoriques.

Mots clés : hydrazonates, voltammétrie cyclique, catalyse rédox, constantes de transfert d'électron en solution.

INTRODUCTION

La protection de la fonction amine par le groupement tosylé a été souvent employée en synthèse organique. La déprotection chimique s'avère, dans certains cas, inefficace et non sélective [1] car elle conduit souvent à des mélanges complexes de produits. La méthode électrochimique s'est révélée sélective et très efficace [2-6] et peut être réalisée aussi bien par voie directe que par voie indirecte [7].

Dans ce travail, nous avons entrepris l'étude du comportement électrochimique des N-Arylsulfonyl-N-phénylhydrazonates (schéma-1-), afin de confirmer par électrolyses préparatives et par les courbes $i = f(E)$ que la déprotection de la fonction amine est la seule réaction qui se produit à l'interface électrode solution selon un mécanisme ECEC. La connaissance du type de mécanisme de réduction de ces substrats est exploitée pour la mise en évidence de la possibilité d'induction de la coupure de la liaison azote-soufre par les transporteurs d'électron électrogénérés. Les résultats théoriques de la catalyse rédox seront exploités pour la détermination des constantes cinétiques de transfert d'électrons en solution à partir de la mesure des accroissements catalytiques.

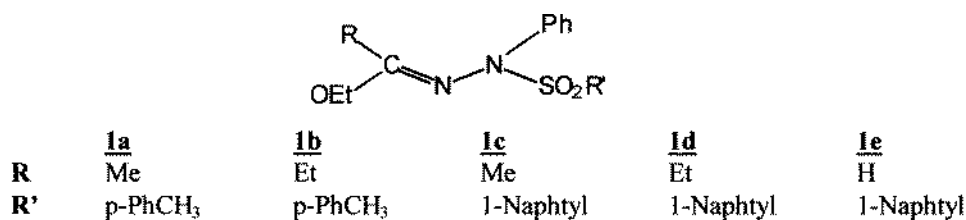


Schéma -1-

RESULTATS ET DISCUSSIONS

A/ Réduction par voie directe

Les courbes $i=f(E)$ enregistrées par voltammétrie cyclique, montrent, pour les composés **1a** et **1b**, l'existence d'un seul stade de réduction irréversible localisé vers -1.7V par rapport à $\text{Ag}/\text{AgI}/\Gamma$ 0.1M (tableau I). Pour les composés **1c**, **1d** et **1e** le voltammogramme présente deux pics de réduction (figure 1) dont le second est localisé vers -2V et attribué à la réduction du groupement naphtyl, et ce par comparaison avec la courbe $i=f(E)$ de réduction du naphtalène enregistrée dans les mêmes conditions.

Tableau I : Caractéristiques des courbes voltampérométriques de quelques N-Aryl sulfonyl-N-phényl hydrazonates dans le DMF-TBAP $0,1\text{M}$. Electrode à goutte de mercure stationnaire. Electrode de référence : $\text{Ag}/\text{AgI}/\Gamma$ $0,1\text{M}$. Vitesse de balayage 50mV/s . Concentration molaire du substrat 10^{-3}M .

Substrats	Premier stade		Deuxième stade	
	$E_p(\text{V})$	$i_p(\mu\text{A})$	$E_p(\text{V})$	$i_p(\mu\text{A})$
1a	-1.78	8	-	-
1b	-1.70	8.1	-	-
1c	-1.30	7.2	-2.04	5.4
1d	-1.40	7.5	-2.13	6
1e	-1.43	7.4	-2.04	6.4

L'écart observé sur la valeur du potentiel du premier pic de réduction est attribué à une activation par le groupement naphtyl qui permet une meilleure délocalisation de la charge issue du premier transfert électronique ce qui facilite la rupture de la liaison azote-soufre.

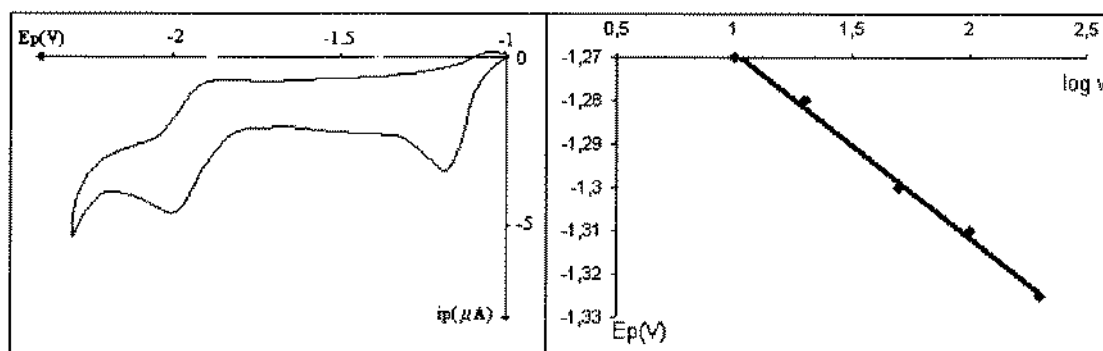


Figure 1 : Voltammogramme de réduction du composé **1c** dans le DMF-TBAP 0.1M . Electrode de mercure stationnaire. Concentration du substrat = 10^{-3}M . Référence: $\text{Ag}/\text{AgI}/\Gamma$ $0,1\text{M}$. Vitesse de balayage $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Sensibilité $s = 2\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Figure2 : Influence de la vitesse de balayage sur le potentiel du premier pic de réduction du composé **1c**. Electrode à goutte stationnaire de mercure. Référence $\text{Ag}/\text{AgI}/\Gamma$ $0,1\text{M}$. DMF-TBAP $0,1\text{M}$. Concentration molaire du substrat 10^{-3}M .

L'étude de l'influence de la variation de la vitesse de balayage sur le potentiel du premier pic de réduction montre que celui-ci se déplace vers des valeurs de plus en plus cathodiques (figure 2).

Pour un transfert irréversible il est établi théoriquement que la pente de la droite donnant la variation de E_p en fonction de $\log v$ est égale à $30/(\alpha n_a)$ mV à 25°C où α est le coefficient de transfert d'électron et n_a le nombre d'électron mis en jeu dans l'étape cinétiquement déterminante. La valeur trouvée pour α est égale à 0.7 environ et cette valeur est confirmée par le calcul de la différence $|E_p - E_{p/2}|$ (tableau II) et par le tracé de la courbe $\ln i_p = f(E_p)$ (figure 3) pour différentes vitesses de balayage dont la pente théorique est égale à $\alpha n_a F/(RT)$ soit $\alpha n_a 38.9$ volt à 25°C.

Tableau II : Caractéristiques des courbes voltampérométriques du composé **1c** dans le DMF-TBAP 0,1M. Electrode à goutte de mercure stationnaire. Electrode de référence : Ag/AgI/I⁻ 0,1M. Concentration molaire du substrat 10^{-3} M.

(a) : $|E_p - E_{p/2}| = 44.7/(\alpha n_a)$ mV à 25°C.

Vitesse de balayage (mV.s ⁻¹)	E_p (V)	i_p (μA)	$E_{p/2}$ (V)	$ E_p - E_{p/2} $ (a)	$\ln i_p$
10	-1.27	3.6	-1.19	0.08	1.280
20	-1.28	5.1	-1.2	0.08	1.629
50	-1.29	6.8	-1.21	0.08	1.916
100	-1.31	9.5	-1.23	0.08	2.250
200	-1.325	14	-1.24	0.085	2.63

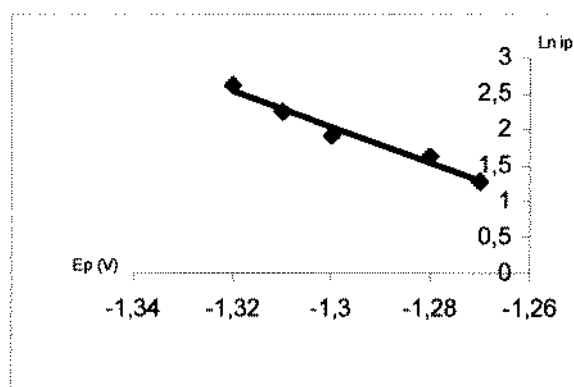


Figure 3 : Courbe $\ln i_p = f(E_p)$ pour différentes vitesses de balayage dans le cas de la réduction du composé **1c**. Electrode à goutte stationnaire de mercure. Référence Ag/AgI/I⁻ 0,1M. DMF-TBAP 0,1M. Concentration molaire du substrat 10^{-3} M. E_p est le potentiel du premier stade de réduction.

Les mesures coulométriques (tableau III) confirment que le nombre d'électron mis en jeu est de $2F/mol$.

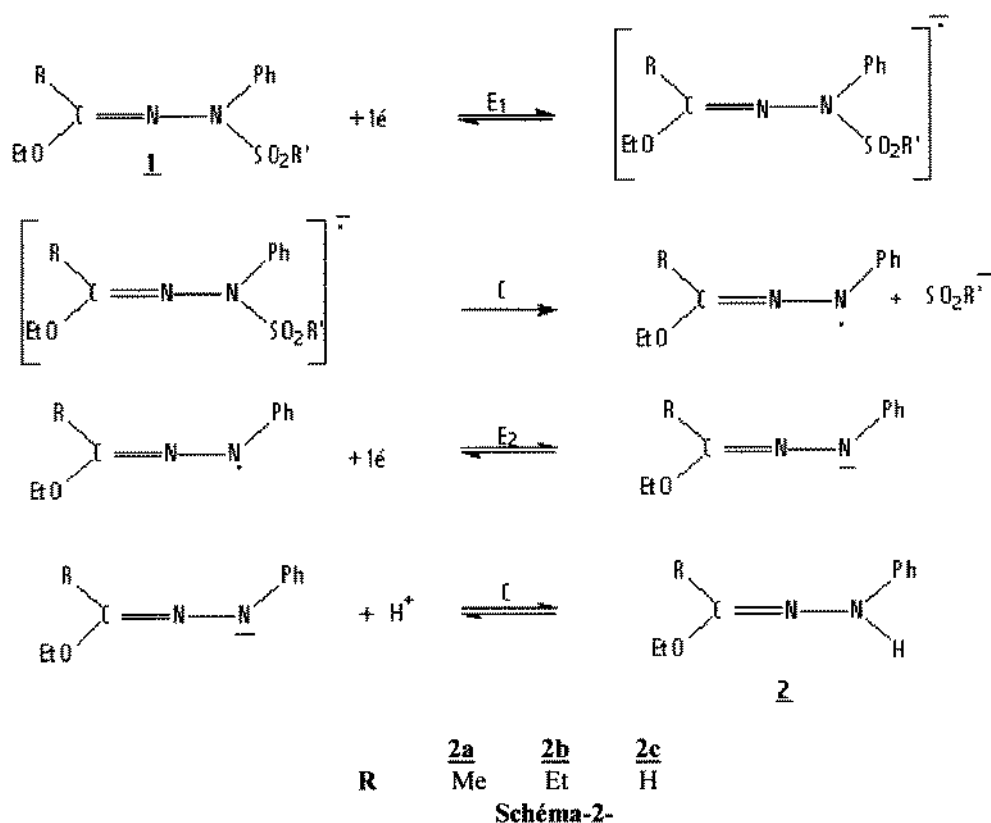
L'ensemble de ces résultats est en faveur d'un mécanisme du type ECE [8-9], une réaction chimique rapide précédée et suivie d'un transfert monoélectronique. Les deux transferts d'électrons ont lieu au même potentiel ($E_1 = E_2$) car le radical neutre formé est plus facilement réductible que le produit de départ.

En milieu aprotique, les électrolyses préparatives à potentiel contrôlé correspondant au premier stade de réduction (tableau III) ont permis de confirmer la coupure de la liaison azote-soufre. Les hydrazonates d'hydrazines **2**, identifiés par leurs spectres IR et RMN de proton sont obtenus avec de bon rendements.

Tableau-III - Résultats des mesures coulométriques effectuées sur quelques N-Aryl sulfonyl-N-phényl hydrazonates dans le DMF- TBAP 0.1M. Electrode de travail: nappe de mercure agitée de 12 cm² de surface environ. Référence Ag/AgI/F 0.1M. Concentration moyenne du substrat 3.10⁻⁴ M.

Substrats	Potentiel de réduction en (V)	Quantité d'électricité en F/mol	Produits	Rendement
1a	-1.78	2.33	2a	73%
1b	-1.70	2.54	2b	82%
1c	-1.30	2.19	2a	73%
1d	-1.40	2.05	2b	82%
1e	-1.43	2.13	2c	66%

Le mécanisme de la réduction cathodique des N-Aryl sulfonyl-N-phényl hydrazonates peut être résumé par le schéma 2:



B/ Réduction par catalyse rédox en solution

Les N-Arylsulfonyl-N-phényl hydrazonates constituent d'excellents candidats pour une réduction par voie indirecte (schéma 3) car la réaction chimique qui suit le premier transfert d'électron est très rapide. La catalyse rédox peut nous permettre de déterminer la valeur de la constante de vitesse de l'étape cinétiquement déterminante car l'accroissement catalytique ip/ip° [10,11] (ip° représente le courant de pic du médiateur seul et ip le courant de pic du médiateur en présence du substrat) est une fonction cinétique des réaction (2) et (3).

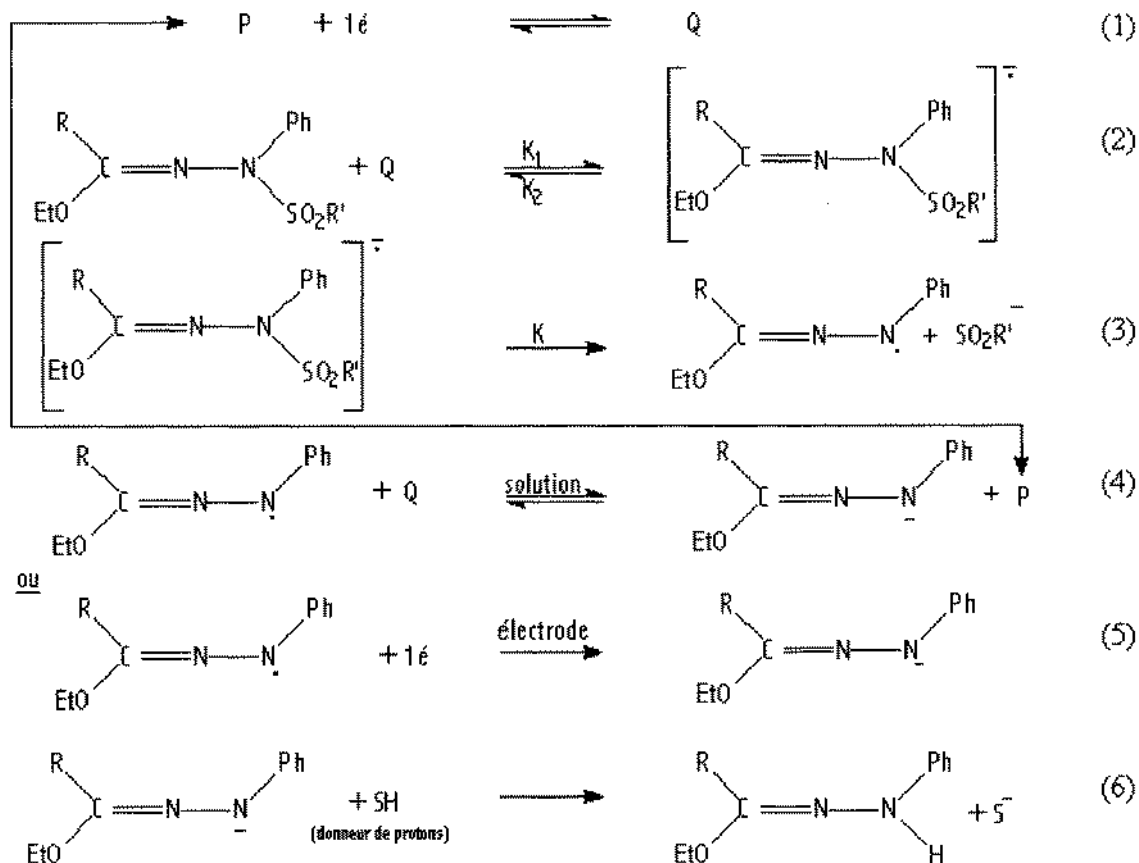


Schéma-3-

La figure 4 montre l'évolution des courbes $i = f(E)$ du 2-méthylantracène utilisé comme médiateur en présence de concentrations croissantes du composé **1a**.

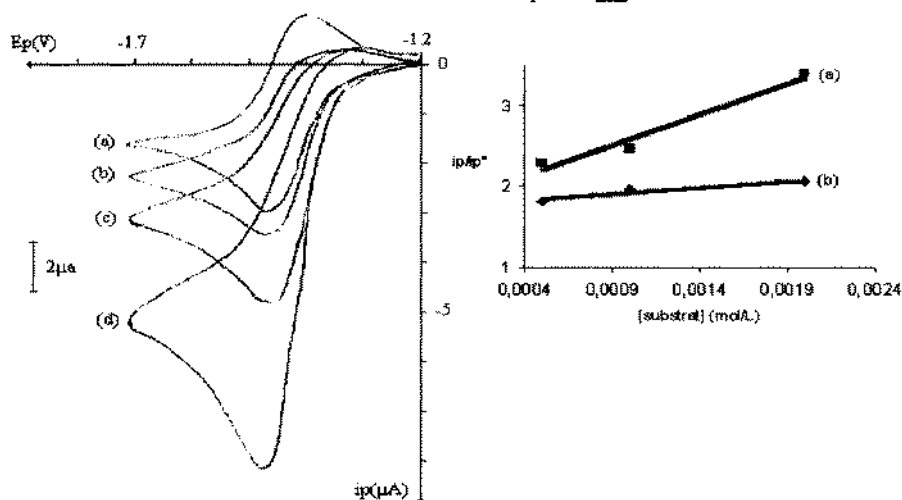


Figure 4 : Evolution des courbes $i=f(E)$ du 2-méthylantracène en présence de concentrations croissantes du composé **1a** pour plusieurs facteurs d'excès γ dans le DMF-TBAP 0,1 M. Electrode de mercure stationnaire. Référence : Ag/AgI/I⁻ 0,1M. $\gamma = [\text{substrat}]/[\text{médiateur}]$. (a) $\gamma = 0$; (b) $\gamma = 1$; (c) $\gamma = 2$; (d) $\gamma = 5$. Concentration du médiateur 10^{-3} M. Vitesse de balayage 50 mV.s^{-1} .

Figure 5 : Variation de l'efficacité catalytique ip/ip^0 dans le cas de la réduction indirecte du composé **1c** par deux médiateurs différents. Vitesse de balayage 100 mV.s^{-1} . Electrode à goutte stationnaire de mercure. Référence Ag/AgI/I⁻ 0.1M. (a): 4- benzoyl biphenyl ($E_p = -1.25 \text{ V}$); (b): 3-benzoyl pyridine ($E_p = -1.13 \text{ V}$). $\gamma = 2$

L'augmentation importante du courant de réduction du médiateur et la perte de réversibilité du stade de réduction de ce dernier, qui se traduit par une diminution progressive du courant anodique de réoxydation du radical anion, permettent de rendre compte de l'interaction en solution entre la forme réduite du 2-méthylantracène et le substrat **1a** {réaction (2)}. Ces observations sont donc compatibles avec un mécanisme du type catalyse rédox [12-19] où on a une régénération continue du médiateur P en solution. Les coulométries à potentiel contrôlé réalisées sur des solutions contenant le médiateur P et le substrat **1** avec un facteur d'excès égal à 1 et menés au potentiel de réduction du médiateur nous ont permis d'isoler les produits de coupure **2** après un arrêt volontaire de l'électrolyse quand la quantité d'électricité mise en jeu est égale à $2F \cdot \text{mol}^{-1}$. D'autre part les études théoriques prévoient pour l'accroissement catalytique i_p/i_p° (et donc pour k_1) une valeur d'autant plus grande que la différence entre les potentiels de pic du médiateur et du substrat est faible. Ce résultat est parfaitement illustré par les courbes de la figure 5 où on peut noter que l'accroissement catalytique est plus grand avec le 4-benzoyl biphényl ($E_p = -1.25V$) qu'avec la 3-benzoylpyridine ($E_p = -1.13V$).

D'autre part pour déterminer l'étape cinétiquement déterminante du processus catalytique, nous avons étudié expérimentalement l'influence de la concentration du médiateur C_p et de la vitesse de balayage sur l'efficacité catalytique i_p/i_p° .

Ainsi, nous remarquons, qu'à facteur d'excès γ constant, le rapport i_p/i_p° augmente avec la concentration du médiateur lorsque celle ci est comprise entre $5 \cdot 10^{-4}$ et $2 \cdot 10^{-3} M$ (tableau IV). Dans ce domaine de concentration, on peut donc émettre l'hypothèse d'existence d'une cinétique contrôlée par la réaction de transfert d'électron en solution (2) comme le prévoit la théorie. L'exploitation des abaques théoriques [20] donnant i_p/i_p° en fonction de $\log \lambda_1$ permet de déterminer les valeurs de la constante cinétique k_1 . Les résultats trouvés sont présentés dans le tableau IV. Le fait de trouver, aux erreurs expérimentales près, des valeurs constantes pour k_1 , pour différentes valeurs du facteur d'excès γ et de la vitesse de balayage, montrent que l'étape cinétiquement déterminante du processus de catalyse rédox est la réaction de transfert d'électron en solution. La cinétique de cette réaction est supérieure à $k_2 C_p$. Dans nos conditions expérimentales C_p est de l'ordre de $10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$, et si k_2 est égale à la constante de vitesse de diffusion $10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot L \cdot s^{-1}$, il est donc possible d'admettre pour k une valeur supérieure à 10^6 s^{-1} .

CONCLUSION

Les résultats obtenus mettent en évidence la désactivation très rapide du radical anion issu du premier transfert d'électron dans le cas de la réduction électrochimique des N-Aryl sulfonyl N-phénylhydrazonates. La catalyse rédox de cette réduction par les radicaux anions électrogénérés, stables en milieu de faible acidité, a permis de confirmer ces observations et d'accéder à la valeur de la constante de vitesse de la réaction de transfert d'électron en solution.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les courbes intensité-potential et les électrolyses préparatives sont réalisées dans le diméthylformamide (DMF) séché sur du sulfate de magnésium et distillé sous pression réduite. Il est ensuite conservé sur alumine préalablement activée à $350^\circ C$ pendant 4 heures. Le perchlorate de tétradutylammonium (TBAP) d'origine FLUKA est utilisé comme électrolyte support à des concentration 0.1M. Les N-Arylsulfonyl-N-phénylhydrazonates sont préparés en faisant réagir les N-phénylhydrazonates soit avec le chlorure de paratoluène sulfonyl soit avec le chlorure de naphthalène sulfonyl dans la pyridine [21].

L'enregistrement des voltammogrammes a été réalisé au moyen d'un potentiostat PAR modèle 362 couplé à un enregistreur XY de type SEFRAM. L'électrode de travail est une électrode à goutte de mercure stationnaire et la référence est composée du système Ag /AgI /I⁻ 0.1M dans le DMF. La contre électrode est un fil de platine.

Tableau IV : Détermination de la constante cinétique k_1 pour les composés **1a**, **1b** et **1c**. Electrode de mercure stationnaire. DMF-TBAP 0,1M. Référence : Ag/AgI/T 0,1M. Vitesse de balayage 100mV.s⁻¹.

Médiateurs	substrats	C°p(mol/l)	γ	ip/ip°	$k_1(\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1})$	log k_1	Valeur moyenne de log k_1	
2-Méthylanthracène Ep°= -1.47V	1a	5.10 ⁻⁴	1	-	-	-	-	2.65
			2	1.33	921.73	2.96		
			5	2.20	766.66	2.88		
		10 ⁻³	1	1.07	159.79	2.20		
			2	1.51	401.36	2.83		
			5	2.53	554.08	2.74		
		2.10 ⁻³	1	1.33	333.07	2.52		
			2	1.85	365.21	2.56		
			5	3.22	348.77	2.54		
Anthracène Ep°= -1.5V	1b	5.10 ⁻⁴	1	1.05	1412.53	3.15	3.18	
			2	1.10	1843.38	3.26		
			5	1.21	1775.01	3.24		
		10 ⁻³	1	1.10	1380.11	3.14		
			2	1.15	1414.33	3.15		
			5	1.43	1380.11	3.14		
		2.10 ⁻³	1	1.12	1445.15	3.16		
			2	1.28	1552.32	3.19		
			5	1.98	1605.98	3.20		
3-Benzoyl Pyridine Ep°= -1.13V	1c	5.10 ⁻⁴	1	1.44	1042.68	3.01	2.93	
			2	1.80	950.93	2.97		
			5	2.22	688.89	2.83		
		10 ⁻³	1	1.62	1153.61	3.06		
			2	1.96	959.53	2.98		
			5	3.76	1194.32	3.07		
		2.10 ⁻³	1	1.66	948.68	2.97		
			2	2.06	789.08	2.89		
			5	2.89	656.32	2.81		
4-Benzoyl biphenyl Ep°= -1.25V	1c	5.10 ⁻⁴	1	1.68	2658.31	3.42	3.32	
			2	2.29	3052.15	3.48		
			5	3.54	2783.59	3.44		
		10 ⁻³	1	1.90	1574.42	3.19		
			2	2.46	1503.56	3.17		
			5	3.76	1194.32	3.07		
		2.10 ⁻³	1	2.64	2797.66	3.44		
			2	3.40	2460.53	3.39		
			5	5.18	2000.00	3.30		

Les électrolyses préparatives sont réalisées avec un montage galvanostatique (potentiostat Radiometer Tacussel, type PJT 35-2) à trois électrodes dans une cellule à compartiments séparés en forme de U avec un compartiment central. L'électrode de travail est une nappe de mercure agitée d'environ 12 cm² de surface. La quantité d'électricité consommée est déterminée par un intégrateur de type IG5N Tacussel. Quand la valeur du courant atteint 0.1% de sa valeur initiale, on arrête l'électrolyse. Les produits sont récupérés par trois extractions à l'éther. Les phases étherées sont lavées à l'eau distillée puis séchées sur MgSO₄. L'évaporation du solvant permet d'obtenir un produit brut dont la purification est effectuée par chromatographie sur colonne. L'éluant est un mélange d'éther de pétrole et d'acétate d'éthyle (7/3 en volume). Les produits séparés sont identifiés par analyse de leurs spectres IR et de RMN. Les spectres IR sont réalisés grâce à un spectrographe Perkin Elmer 177 dont la précision est de 2 cm⁻¹ et ceux de RMN sont enregistrés dans le CDCl₃ par un appareil de type Bruker (300 MHz).

1a Rdt= 65 % ; F= 135°C ; IR: ν_{C-N} =1685 cm⁻¹; ¹H R.M.N (DMSO-d₆ + CDCl₃, δ ppm): 1.2 (t, 3H); 1.9 (s, 3H); 2.4 (s, 3H); 3.4 (q, 2H); 7.5 (mu, 9H).

1b Rdt = 71 % ; F= 131°C ; IR: ν_{C-N} =1677 cm⁻¹; ¹H R.M.N (DMSO-d₆ + CDCl₃, δ ppm) : 1.2 (t, 3H); 1.35 (t, 3H); 2.36 (q, 2H); 2.4 (s, 3H); 4.03 (q, 2H); 7 (mu, 9H).

1c Rdt = 61% ; F= 140°C ; IR: $\nu_{C=N}$ = 1688 cm^{-1} ; ^1H R.M.N (DMSO- d_6 + CDCl_3 , δ ppm) : 1.3 (t, 3H); 2.1 (s, 3H); 4.2 (q, 2H); 7.5 (mu, 12H).

1d Rdt = 50 % ; F= 149°C ; IR: $\nu_{C=N}$ = 1680 cm^{-1} ; ^1H R.M.N (DMSO- d_6 + CDCl_3 , δ ppm) : 1.3 (t, 3H); 1.4 (t, 3H); 2.4 (q, 2H); 4 (q, 2H); 7.5 (mu, 12H).

1e Rdt = 69 % ; F= 138°C ; IR: $\nu_{C=N}$ = 1681 cm^{-1} ; ^1H R.M.N (DMSO- d_6 + CDCl_3 , δ ppm) : 1.34 (t, 3H); 4 (q, 2H); 7.5 (mu, 12H); 8.3 (s, 1H).

2a Rdt = 73 % ; IR: $\nu_{C=N}$ = 1610 cm^{-1} ; ν_{N-H} = 3501 cm^{-1} . ^1H R.M.N (CDCl_3 , δ ppm): 1.2 (t, 3H); 2.1 (s, 3H); 4 (q, 2H); 7 (mu, 5H).

2b Rdt = 82 % ; IR: $\nu_{C=N}$ = 1616 cm^{-1} ; ν_{N-H} = 3480 cm^{-1} . ^1H R.M.N (CDCl_3 , δ ppm): 1.3 (t, 3H); 4 (q, 2H); 1.2 (t, 3H); 2.3(q, 2H); 7.1 (mu, 5H).

2c Rdt = 66 % ; IR: $\nu_{C=N}$ = 1620 cm^{-1} ; ν_{N-H} = 3490 cm^{-1} . ^1H R.M.N (CDCl_3 , δ ppm) : 1.3 (t, 3H); 4 (q, 2H); 7.1 (mu, 5H); 8.1 (s, 1H).

REMERCIEMENT: Les auteurs remercient le SERST (Labo-CH02) pour son soutien financier

BIBLIOGRAPHIE

- [1] L. Guvigny, M. Larcheveque, *J. Organometal Chem.*, **1972**, 64,315.
- [2] L.Horner, H. Newmen, *Chem.Ber.*, **1965**, 98, 462.
- [3] L. Horner, R. Ssinger, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1969**, 12, 793.
- [4] R. T. Cottrel, C. K. Mann, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93, 3579.
- [5] R. Kossai, G. Jeminet, J. Simonet, *Electrochimica Acta.*, **1977**, 22, 1395.
- [6] B. NYASSE, L. Grehn, V. Ragnarsson, H.L.S.Maia, L.S.Monterio, I Leito, I. Koppel, J. Koppel, *J.Chem. Soc Perkin Trans.*, **1995**, 1, 2025.
- [7] R. Kossai, G. Geminet, J. Simonet ; *Tetrahedron Lett.*, **1979**, 12, 1059.
- [8] H.L.S. Maia, M. J. Medeiros, M.I. Montenegro, D.Court, D.Pletcher; *J.Electroanal. Chem.*, **1984**, 164, 347.
- [9] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochimie: principes, méthodes et applications*, Masson éditeur., **1983**, p 245.
- [10] N. Ben Salah, A. Gadri, F. Matoussi M'Halla, *J.Soc Alger.Chim.*, **2000**, 10(2), 147.
- [11] L. Chirchi, K. Boujlel. *J. Soc Chim. Tun.*, **1992**, 3, 163.
- [12] C.P. Andrieux, J.M. Savéant, K.B. Su, *J. Phys. Chem.*, **1986**, 90, 3815.
- [13] C. P. Andrieux, J. M. Dumas-Bouchiat, J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.*, **1978**, 87, 39.
- [14] C. P. Andrieux, J. M. Dumas-Bouchiat, J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.*, **1978**, 87, 55.
- [15] C. P. Andrieux, J. M. Dumas-Bouchiat, J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.*, **1978**, 88, 27.
- [16] C. P. Andrieux, C. Blockman, J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.*, **1979**, 79, 413.
- [17] C. P. Andrieux, J. M. Dumas-Bouchiat, J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.*, **1970**, 113,1. [18] J. M. Savéant, K. B. Su, *J. Electroanal. Chem.*, **1985**, 196, 1.
- [19] L. Nadjo, J. M. Savéant, K. B. Su, *J. Electroanal. Chem.*, **1985**, 196, 23.
- [20] J. M. Savéant, K. B. Su, *J. Electroanal. Chem.*, **1984**, 171, 341.
- [21] M.Chihaoui; thèse de doctorat d'état, Faculté des sciences de Tunis, **1981**.