

MÉCANISME RÉACTIONNEL ET CORRÉLATIONS STRUCTURE-RÉACTIVITÉ DES ANILINES PARA-X-SUBSTITUÉES DANS LES RÉACTIONS DE S_NAr

N. Elguesmi ^a, R. Goumont ^b, T. Boubaker ^{a*}

^a UR de Chimie Théorique et Réactivité, Faculté des Sciences de Monastir,
5019, Avenue de l'Environnement, Monastir, Tunisie

^b UMR 8081, Institut Lavoisier-Franklin, Université de Versailles,
45, Avenue des Etats-Unis, 78035 Versailles Cedex, France

(Reçu le 30 Juin 2007, accepté le 25 Septembre 2007)

RESUME : La réaction du 2,4,6-tris(trifluorométhanesulfonyl) anisole avec une série d'aniline para-X-substituée (X = OCH₃, CH₃, H, F, Cl) a été étudiée cinétiquement dans l'acétonitrile à 20 °C. Le mécanisme et la nature de l'étape déterminante ont été proposés. Les résultats cinétiques recueillis, complétés par l'analyse des effets électroniques du substituant X (σ) sur les constantes de vitesse bimoléculaires (k_1) ont permis d'établir une parfaite corrélation de Hammett avec une valeur négative de ρ ($\rho = -1,82$). Par ailleurs, une excellente relation linéaire a été obtenue entre le log k_1 et l'effet de basicité des anilines, avec un coefficient de Brønsted $\beta_{Nu} = 0,41$.

Mots clés : S_NAr, Brønsted, Hammett.

ABSTRACT : The reaction of 2,4,6-tris(trifluorométhanesulfonyl) anisole with a series of aniline para-X-substituted (X = OCH₃, CH₃, H, F, Cl) was studied kinetically in the acetonitrile with 20 °C. The mechanism and the nature of rate limiting have been proposed. The kinetic findings collected, completed with the analysis of the electronic effects of the substituent X (σ) on the constants of bimolecular rate (k_1) have enabled us to establish an excellent correlation of Hammett, with negative ρ value ($\rho = -1,82$). Besides, good linear relationships was obtained from plots of log k_1 against basicity of anilines, with the Brønsted coefficient $\beta_{Nu} = 0,41$.

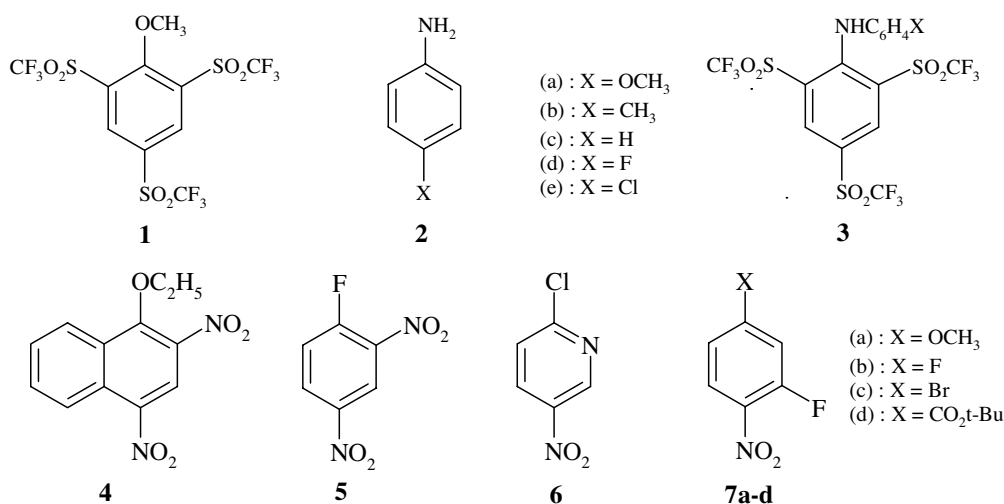
Key words : S_NAr, Brønsted, Hammett.

INTRODUCTION

Le mécanisme réactionnel des réactions de substitution nucléophile aromatique (S_NA_r) ont fait l'objet de nombreuses études, notamment la réactivité des nucléophiles oxygénés, azotés et soufrés avec divers électrophiles tels les composés 2,4-dinitro-1-naphtylethylether **4** [1], le 1-Fluoro-2,4-dinitrobenzene **5** [2], le 2-chloro-5-nitro-pyridine **6** [3] et le 1-X-3-fluoro-4-nitrobenzene **7a-d** [4]. La nature de l'étape déterminante de la vitesse (edv) de ces réactions, en revanche, est toujours très discutée car les groupements portés par les réactifs, la stabilité de l'intermédiaire et la nature du solvant influent considérablement sur le mécanisme de la réaction [1,5-7].

Le travail que nous présentons s'inscrit dans le cadre des recherches consacrées à l'étude cinétique et thermodynamique des réactions de σ -complexation et de substitution nucléophile aromatique [8,11]. Une étude cinétique approfondie de la réaction de couplage du 2,4,6-tris(trifluorométhanesulfonyl) anisole **1** avec une série d'aniline para-x-substituée **2a-e**, a été réalisée dans l'acétonitrile. Comme nous le verrons, les relations structure-réactivité de Hammett et de Brønsted ont été utilisées, afin de pouvoir discuter l'ensemble des résultats obtenus et préciser le mécanisme de cette interaction.

* correspondant



RESULTATS

I. Etude cinétique de la réaction anisole - aniline

I.1. Spectre UV-Visible des produits 3a-e et définition des conditions expérimentales

La réaction des anilines para-x-substituées **2a-e** avec le 2,4,6-tris(trifluorométhanesulfonyl) anisole **1** se traduit par la formation des produits de substitution **3a-e** caractérisés par des spectres UV-visible présentant une bande d'absorption dont le maximum λ_{\max} se situe entre 350 et 360 nm. La figure 1 présente à titre d'exemple les spectres d'absorptions obtenus pour l'anisole **1** et les produits de substitution **3b** et **3e** dans l'acétonitrile.

Les mesures cinétiques ont été suivies à 20 °C par spectrophotométrie UV-visible à la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption des produits **3a-e** et dans des conditions de pseudo-premier ordre, la concentration de l'aniline étant toujours très supérieure (10^{-2} à 10^{-1} mol L⁻¹) à celle de l'anisole **1** ($\approx 5 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹).

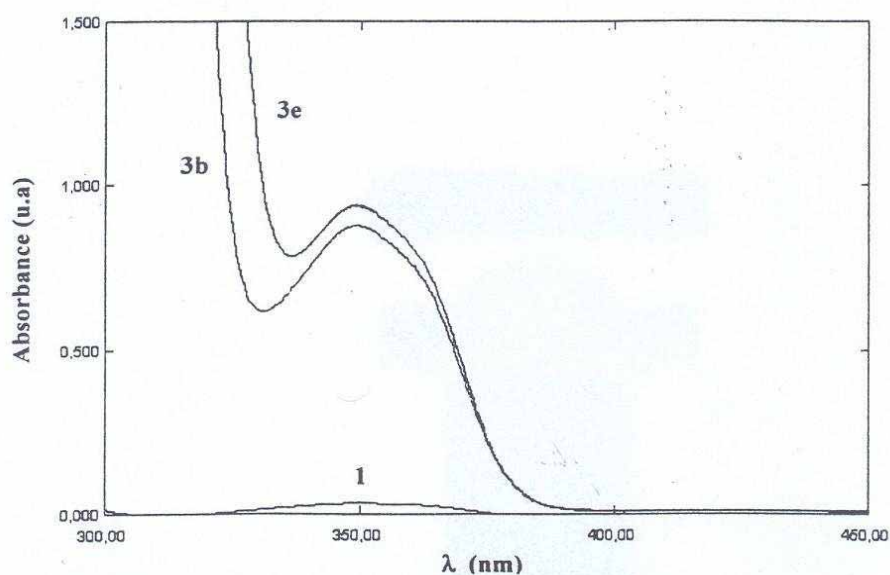


Figure 1 : Spectres d'absorption de l'anisole **1** et des produits **3b** et **3e** issu respectivement de la réaction de l'anisole **1** avec la paraméthylaniline **2b** et la parachloroaniline **2e** dans l'acétonitrile à 20 °C. [1] = $5 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹, [2b] = 10^{-2} mol L⁻¹ et [2e] = 10^{-2} mol L⁻¹.

1.2. Mécanisme réactionnel et traitement cinétique

Dans toutes les expériences réalisées, nous avons constaté que les enregistrements cinétiques relatifs aux réactions de l'anisole **1** avec les diverses anilines **2a-e**, n'ont révélé qu'un seul processus de relaxation, correspondant donc à la formation des produits de substitution **3a-e**. Les figures 2a et 2b montrent l'évolution de l'absorbance en fonction du temps dans le cas du système anisole-paraméthylaniline.

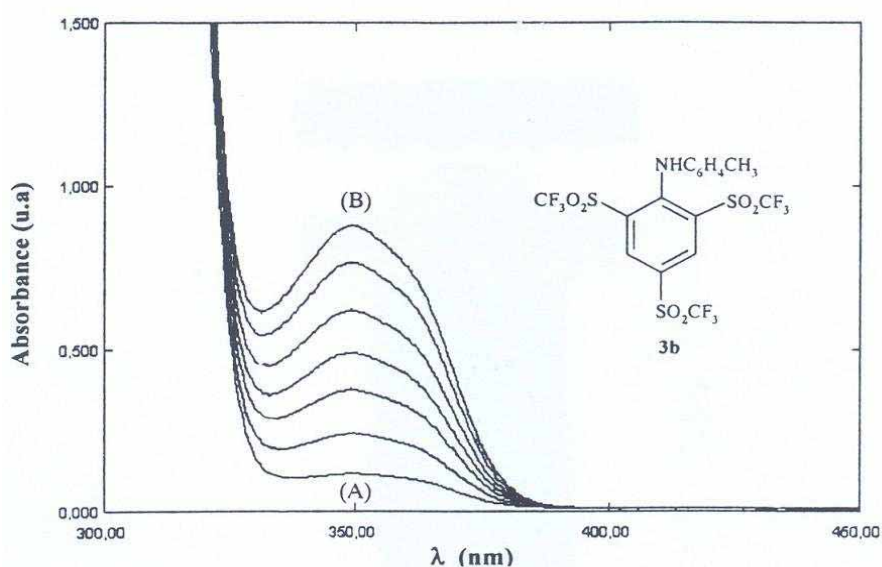


Figure 2a : Evolution progressive dans le temps associée au seul processus de relaxation correspondant à la formation du produit de substitution **3b** dans l'acétonitrile et à 20 °C. $[1] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[2b] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. (A) spectre enregistré à $t = 100 \text{ s}$ et (B) spectre enregistré après 1 heure.

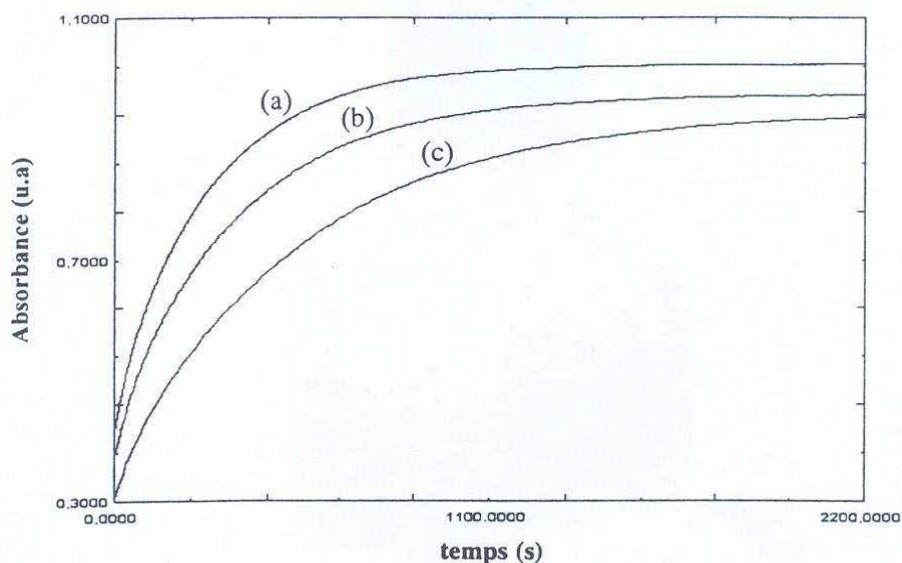
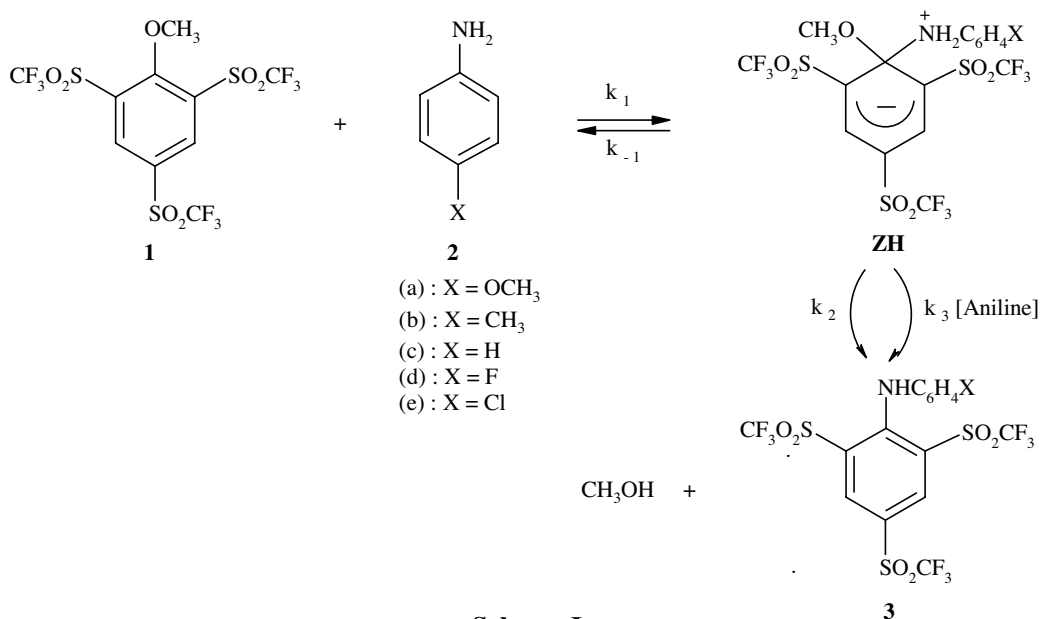


Figure 2b : Evolution de l'absorbance mesurée à 350 nm en fonction du temps de l'apparition du produit **3b** dans l'acétonitrile et à 20 °C. Les tracées (a), (b), (c) correspondent à des concentrations de paraméthylaniline **2b** respectivement égales à $8 \cdot 10^{-2}$, $6 \cdot 10^{-2}$ et $4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Par ailleurs, les informations recueillies dans la littérature concernant la réactivité des nucléophiles azotés (amines primaires et secondaires) avec divers électrophiles permettent à priori de s'inscrire le mécanisme de l'interactions de l'anisole **1** avec les diverses anilines **2a-e** dans le cadre d'une substitution nucléophile aromatique (S_NAr), à deux étapes de type addition-élimination avec formation d'un intermédiaire zwitterionique **ZH** qui ne s'accumule pas (schéma I) [1-6,12-16].



Schema I

Dans le schéma I, la constante de vitesse bimoléculaire k_1 est associée au processus d'addition de l'aniline en position-1 du 2,4,6-tris(trifluorométhanesulfonyl) anisole **1** pour former l'intermédiaire zwitterionique **ZH** alors que la constante de vitesse monomoléculaire k_{-1} est associée au processus de décomposition spontanée de cet intermédiaire avec retour aux réactifs par réaromatisation du noyau benzénique. La conversion en produit final **3a-e** de l'intermédiaire zwitterionique peut être spontanée (k_2) catalysé par le solvant, ou catalysée par le nucléophile jouant le rôle de base (k_3). Dans ces conditions, l'équation de vitesse relative à la formation des produits de substitution **3a-e** s'écrit alors

$$\frac{d[3]}{dt} = (k_2 + k_3 [\text{Aniline}]) [\text{ZH}] \quad (1)$$

Par ailleurs, l'application de l'approximation de l'état quasi-stationnaire (principe de Bodenstein), à l'intermédiaire zwitterionique **ZH**, on a :

$$\frac{d[\text{ZH}]}{dt} = k_1 [1] [\text{Aniline}] - (k_{-1} + k_2 + k_3 [\text{Aniline}]) [\text{ZH}] = 0 \quad (2)$$

ce qui donne

$$[\text{ZH}] = \frac{k_1 [1] [\text{Aniline}]}{k_{-1} + k_2 + k_3 [\text{Aniline}]} \quad (3)$$

En remplaçant $[\text{ZH}]$ par sa valeur dans l'expression (1), on obtient

$$\frac{d[3]}{dt} = k_1 \frac{k_2 + k_3 [\text{Aniline}]}{k_{-1} + k_2 + k_3 [\text{Aniline}]} [1] [\text{Aniline}] \quad (4)$$

En désignant par C_0 la concentration initiale de l'anisole **1** et x la concentration du produit final **3a-e** formé à l'instant t . L'équation précédente conduit, après intégration, à une loi cinétique de pseudo-premier ordre du type

$$\text{Ln} \frac{C_0}{C_0 - x} = k_{\text{obs}} t \quad (5)$$

où k_{obs} , constante de vitesse apparente de pseudo-premier ordre relative à la formation des produits de substitution **3a-e** est donnée par :

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_1 k_2 + k_1 k_3 [\text{Aniline}]}{k_{-1} + k_2 + k_3 [\text{Aniline}]} [\text{Aniline}] \quad (6)$$

Sur le plan expérimental, l'utilisation de la loi de Beer-Lambert permet de relier l'absorbance d'une solution aux concentrations. En effet, si A_0 , A_∞ et A_t représentent respectivement et à une longueur d'onde donnée, les valeurs de l'absorbance initiale (**1**), finale (**3a-e**) et à l'instant t quelconque, il s'ensuit :

$$\text{Ln} (A_\infty - A_t) = -k_{\text{obs}} t + \text{Ln} (A_\infty - A_0) \quad (7)$$

Cette dernière équation montre que la constante de vitesse apparente k_{obs} peut, en principe, se déduire facilement de la pente des droites obtenues, en traçant $\text{Ln} (A_\infty - A_t)$ en fonction du temps. En accord avec l'équation (7), nous avons toujours constaté une variation linéaire des graphes $\text{Ln} (A_\infty - A_t) = f(t)$ correspondant aux diverses réactions effectuées à 20 °C dans l'acétonitrile et pour une concentration d'aniline donnée, comme l'illustre à titre d'exemple la figure 3. Les constantes de vitesse apparentes k_{obs} ont donc été facilement déterminées à partir de la pente des droites $\text{Ln} (A_\infty - A_t) = f(t)$. Le tableau I, regroupe l'ensemble des valeurs de k_{obs} mesurées pour la formation des cinq produits **3a-e** dans l'acétonitrile à 20 °C.

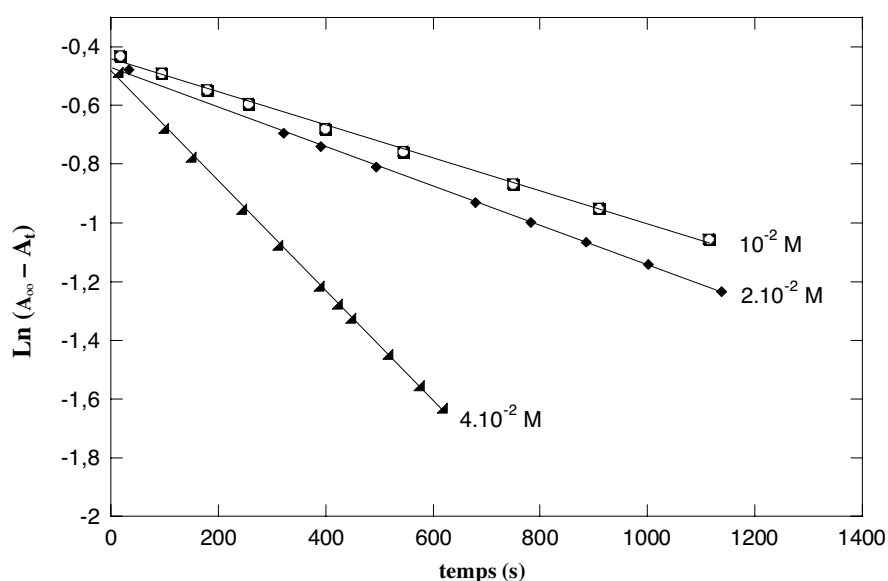


Figure 3 : Pseudomonomolécularité des cinétiques d'apparition du produit **3b** issu de la réaction de l'anisole **1** avec la paraméthylaniline **2b** dans l'acétonitrile et à 20 °C.

Tableau I : Valeurs des constantes de vitesses apparentes k_{obs} relatives à la formation des produits de substitution **3a-e** par les diverses anilines **2a-e** dans l'acétonitrile et à 20 °C.

[para-x-aniline] mol.L ⁻¹	k_{obs} (s ⁻¹)				
	OCH ₃	CH ₃	H	F	Cl
10 ⁻²	8,87.10 ⁻⁴	5,40.10 ⁻⁴	2,45.10 ⁻⁴	2,16.10 ⁻⁴	1,02.10 ⁻⁴
2.10 ⁻²	1,66.10 ⁻³	6,70.10 ⁻⁴	5,50.10 ⁻⁴	4,46.10 ⁻⁴	2,06.10 ⁻⁴
3.10 ⁻²	-	-	-	6,57.10 ⁻⁴	-
4.10 ⁻²	3,43.10 ⁻³	1,87.10 ⁻³	9,90.10 ⁻⁴	8,72.10 ⁻⁴	4,14.10 ⁻⁴
5.10 ⁻²	-	-	-	1,05.10 ⁻³	-
6.10 ⁻²	4,70.10 ⁻³	3,02.10 ⁻³	1,42.10 ⁻³	1,27.10 ⁻³	5,81.10 ⁻⁴
8.10 ⁻²	6,78.10 ⁻³	3,81.10 ⁻³	1,93.10 ⁻³	-	8,38.10 ⁻⁴
10 ⁻¹	8,89.10 ⁻³	5,05.10 ⁻³	2,22.10 ⁻³	-	-

DISCUSSION

I. Etape déterminante de la réaction anisole - aniline

Selon le schéma I, l'obtention des produits de substitution **3a-e** passe par la formation d'un intermédiaire zwitterionique **ZH**. Dans ces conditions, l'étape limitante de la réaction, qui peut être soit l'addition nucléophile de l'aniline **2a-e** sur l'anisole **1**, soit la réaromatisation de **ZH**, pouvait être précisée à partir de l'exploitation des données cinétiques obtenues. En effet, l'expression générale de la constante de vitesse apparente k_{obs} donnée par la relation :

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_1 k_2 + k_1 k_3 [\text{Aniline}]}{k_{-1} + k_2 + k_3 [\text{Aniline}]} [\text{Aniline}] \quad (6)$$

peut être simplifiée. Dans l'hypothèse où $k_2 + k_3 [\text{Aniline}] \gg k_{-1}$, la formation de l'intermédiaire zwitterionique **ZH** est l'étape déterminante de l'interaction et k_{obs} se réduit à :

$$k_{\text{obs}} = k_1 [\text{Aniline}] \quad (8)$$

Ce qui implique que les graphes de k_{obs} en fonction de la concentration en aniline **2a-e** doivent se caractériser par une ordonnée à l'origine nulle et la pente de la droite donne directement la valeur de la constante bimoléculaire k_1 . Si cette condition n'est pas remplie, la conversion en produit final **3a-e** de l'intermédiaire zwitterionique **ZH** constitue l'étape déterminante de la réaction de couplage. Comme on peut le constater, les constantes de vitesse k_{obs} mesurées dans l'acétonitrile, varient linéairement en fonction de la concentration en aniline **2a-e** (figure 4). En accord avec l'équation (8), toutes les droites se caractérisent par une ordonnée à l'origine nulle ce qui confirme l'absence de toute catalyse basique.

En conclusion, le mécanisme réactionnel de la réaction anisole-aniline s'effectue selon un processus de substitution nucléophile aromatique $S_{\text{N}}\text{Ar}$ à deux étapes de type addition-élimination dont le processus d'addition constitue l'étape déterminante de la réaction. De telles situations ont été rapportées dans la littérature, notamment par El-Bardan lors d'une étude cinétique dans le DMSO et le DMF de la réaction du 2-Choro-5-nitropyridine avec une série d'anilines substituées (eq. 9) [17] et par Emokpae lors de l'étude de la réaction de 2-phenoxy-3,5-dinitropyridine avec l'aniline dans le DMSO (eq. 10) [18].

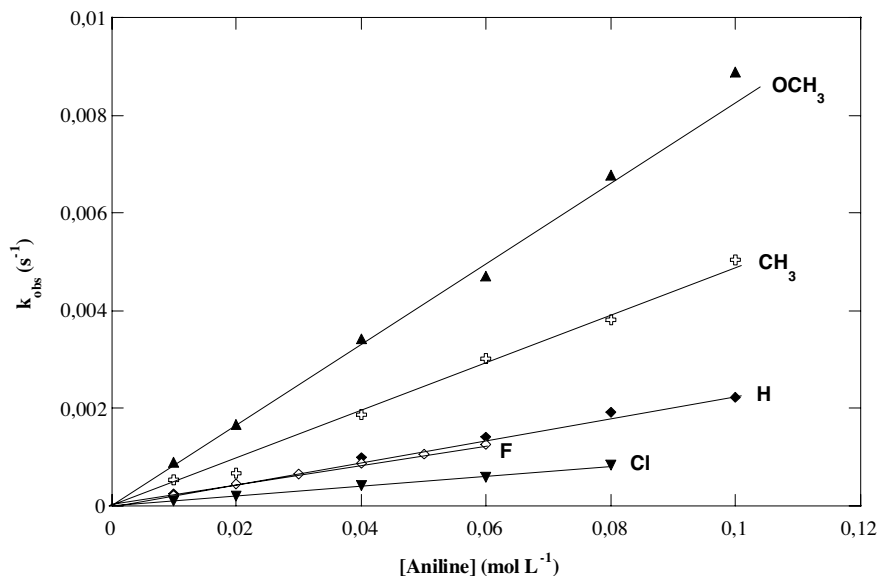
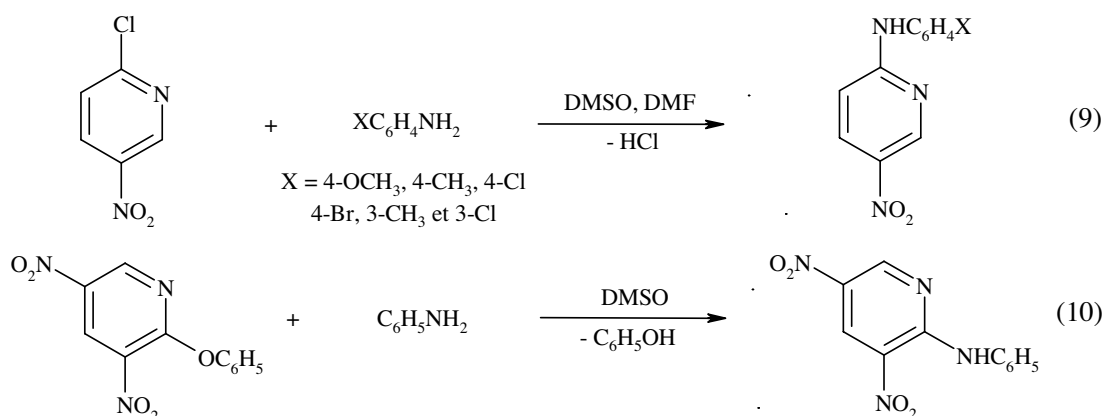


Figure 4 : Influence de la concentration en aniline **2a-e** sur les variations des constantes de vitesse apparentes k_{obs} relatives à l'apparition des produits **3a-e** dans l'acétonitrile à 20 °C.

II. Etude des corrélations structure-reactivite

II.1. Correlation de Hammett : Influence du substituant X sur les constantes de vitesse bimoléculaires k_1

Les variations de vitesse de réaction à l'intérieur d'une famille de composés aromatiques substitués peuvent être analysées par la relation de Hammett [19,20]

$$\log \frac{k}{k^0} = \rho \sigma \quad (11)$$

où ρ représente une constante caractéristique de la réaction étudiée dans des conditions définies de température et de solvant, elle traduit la sensibilité de la réaction au changement de substituant, σ est un paramètre caractéristique du substituant X, il mesure l'effet électroattracteur ou électrodonneur par effet inductif du substituant sur le site réactionnel, k^0 est la constante de vitesse pour un composé aromatique non substitué et k est la constante de vitesse relative à un composé aromatique méta ou para substitué. Nous avons regroupé dans le tableau II les valeurs des constantes de vitesse bimoléculaire k_1 relatives à la formation des produits **3a-e** qui ont été déterminées à partir des pentes des droites, $k_{\text{obs}} = k_1$ [**2a-e**] (figure 4) dans l'acétonitrile et celles des constantes de Hammett σ rapportées dans la littérature des divers substituants X situés en position -4 de l'aniline [20].

Tableau II : Constantes de vitesse bimoléculaire k_1 relatives à la formation des produits **3a-e** dans l'acétonitrile à 20 °C et valeur des constantes de Hammett σ .

Substituant	OCH ₃	CH ₃	H	F	Cl
k_1 (mol ⁻¹ .L.s ⁻¹)	8,73.10 ⁻²	4,92.10 ⁻²	2,21.10 ⁻²	2,08.10 ⁻²	1,03.10 ⁻²
σ_{para}	-0,27	-0,17	0	0,06	0,23
pK _a	12,24 ^a	11,25 ^b	10,50 ^b	10,51 ^a	9,89 ^a

^a *Pol. J. Chem.*, 1987, 61, 449-455 ; ^b *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, 87, 5005-5010.

L'examen du tableau II montre que l'étape d'addition caractérisée par la constante de vitesse bimoléculaire k_1 est très sensible à la nature du substituant X situé en position -4 du groupe NH₂ des diverses anilines étudiées. En effet, la constante bimoléculaire k_1 décroît régulièrement lorsqu'on passe de X = OCH₃, le substituant le plus électrodonneur à X = Cl, le substituant le plus électroattracteur. Cette influence de X a été analysée à l'aide de la corrélation de Hammett. Comme le montre la figure 5 une excellente corrélation linéaire régit l'influence du substituant X mesurée par la constante de Hammett (σ) sur la constante de vitesse k_1 relative à l'addition de l'anisole **1** sur les diverses anilines parasubstituées **2a-e**.

La constante de réaction $\rho = -1,82$ déduite de la pente de la droite $\log k_1 = f(\sigma_{\text{para}})$ témoigne d'une influence notable du substituant X sur l'aptitude des anilines **2a-e** à réagir sur l'anisole **1**. Notons que l'obtention de telles corrélations linéaires implique un même mécanisme en dépit de la variation de substituant et justifie que l'étape d'addition est bien dans ce cas l'étape déterminante de la réaction.

La valeur négative de ρ obtenue indique un développement d'une charge positive sur le site réactionnel azoté de l'aniline dans l'état de transition (structure **A**), plus le substituant X est électrodonneur, plus cette charge positive et donc l'état de transition correspondant est stabilisé, ce qui justifie la diminution de vitesse observée lors du passage de X = OCH₃ à X = Cl.

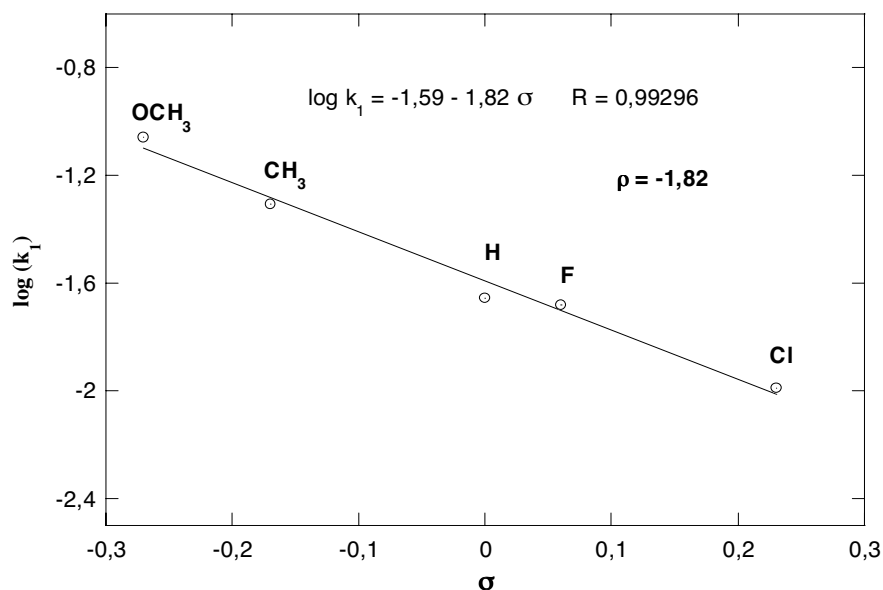
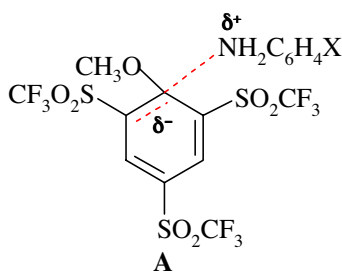


Figure 5 : Corrélation de Hammett : Influence de la nature des substituants X sur la constante de vitesse bimoléculaire k_1 relative à la formation des produits **3a-e** dans l'acétonitrile et à 20 °C.



II.2. Correlation de Brönsted : Influence de la basicité des anilines sur les constantes de vitesse bimoléculaires k_1

Une autre manière d'analyser l'effet de la nature du substituant X sur la réactivité des diverses anilines **2a-e** vis-à-vis de l'anisole **1** est de se référer à des relations empiriques de Brönsted. D'une manière générale, les variations de réactivité induites par un changement de basicité du nucléophile, peuvent être décrites à l'aide de l'expression de Brönsted suivante [21,22]:

$$\log k = a + \beta_{\text{Nu}} \text{p}K_a \quad (12)$$

où a représente une constante caractéristique d'une réaction donnée dans des conditions de température et de solvant bien définies et β_{Nu} une constante appelée coefficient de Brönsted, elle traduit le degré de transfert de charge entre le nucléophile et l'électrophile ayant lieu dans l'état de transition.

Dans la mesure où l'étape déterminante de la réaction de couplage est l'addition de l'aniline parasubstituée **2a-e** sur la position-1 de l'anisole **1** avec formation de l'intermédiaire zwitterionique **ZH**, on doit s'attendre à l'existence d'une corrélation linéaire entre les vitesses d'addition k_1 que nous avons mesuré et les $\text{p}K_a$ rapportés dans la littérature des diverses anilines utilisées et qui figurent dans le tableau II. En effet, l'examen du tableau II montre que les valeurs de k_1 augmentent parallèlement avec la basicité de l'aniline, ce comportement est bien illustré par la figure 6, où l'on a reporté le logarithme de la constante k_1 en fonction du $\text{p}K_a$ des anilines **2a-e**.

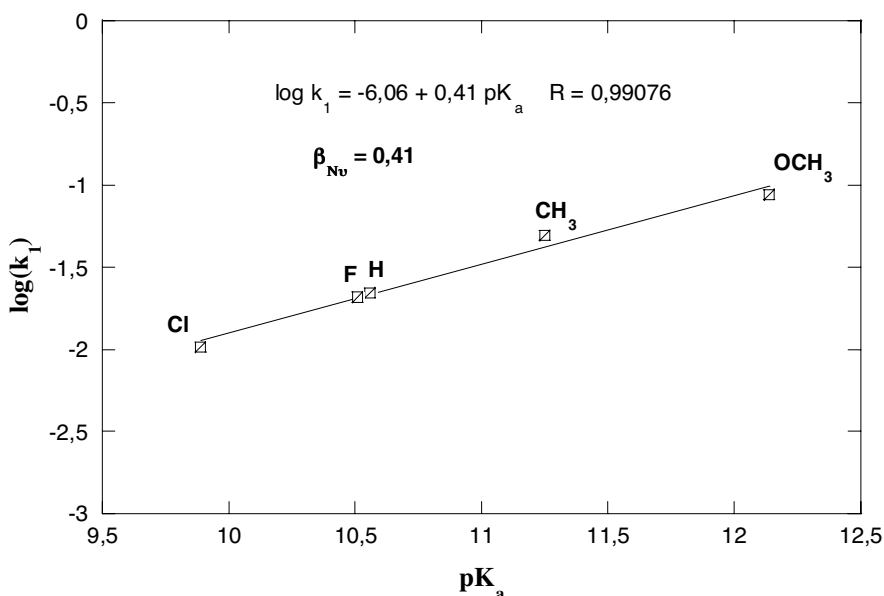
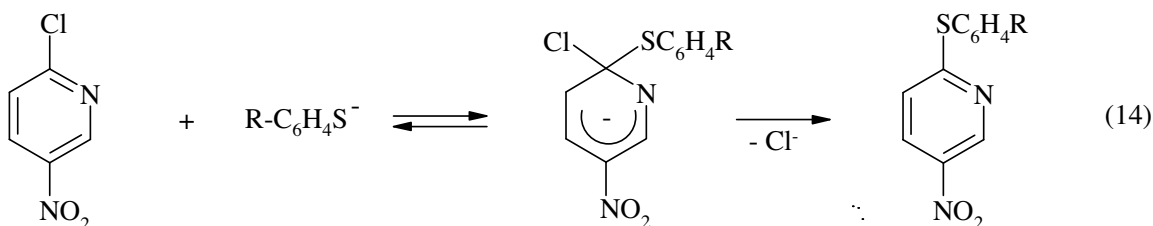
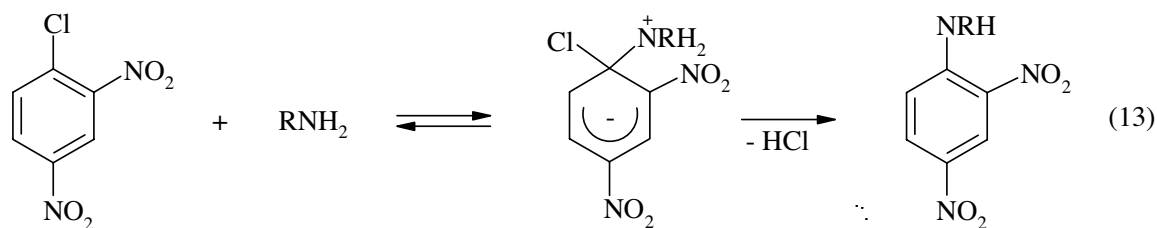


Figure 6 : Corrélation de Brönsted : influence de la basicité des anilines **2a-e** sur le constante de vitesse bimoléculaire k_1 relative à la formation des produits **3a-e** dans l'acétonitrile et à 20 °C.

En accord avec la relation de Brønsted donnée par l'équation (12), une excellente corrélation a été obtenue. La valeur de la pente obtenue à partir du tracé $\log k_1 = f(\text{p}K_a)$ et qui correspond au coefficient de Brønsted ($\beta_{\text{Nu}} = 0,41$) semble indiquer que la formation de la liaison C-N et donc le transfert de la charge du nucléophile (aniline) vers l'électrophile (anisole **1**) est presque à moitié réalisée dans l'état de transition.

Il est intéressant de conclure en notant que la valeur de $\beta_{\text{Nu}} = 0,41$ déterminée pour cette série d'aniline est très voisine de celles obtenues par plusieurs auteurs. A titre d'exemple, une valeur de 0,52 a été trouvée par Dixon et Bruce pour la réaction du 1-Chloro-2,4-dinitrobenzene avec diverses amines en solution aqueuse (eq. 13) [23] et une valeur de 0,45 déterminée par El. Bardan lors de l'étude cinétique de la réaction de 2-Chloro-5-nitro-pyridine avec des ions arenethiolates dans le méthanol (eq. 14) [3].



CONCLUSION

Le travail que nous avons présenté dans ce rapport, constitue une contribution à l'étude cinétique dans l'acétonitrile à 20 °C par les techniques spectrophotométriques UV-Visibles de la réaction de couplage carbone-azote du 2,4,6-tris(trifluorométhanesulfonyl) anisole avec une série d'aniline para-X-substituée (X = OCH₃, CH₃, H, F, Cl).

Les résultats cinétiques obtenus lors de l'étude de cette réaction de couplage ont permis de préciser quantitativement que le mécanisme réactionnel s'effectue selon un processus de substitution nucléophile aromatique (S_NAr) à deux étapes de type addition élimination dans lequel l'étape de formation de l'intermédiaire zwitterionique est limitante. Par ailleurs, les corrélations structure-réactivité obtenues lors de cette étude ont permis également de montrer que la formation de la liaison C-N et donc du transfert de la charge du nucléophile (aniline) vers l'électrophile (anisole) est presque à moitié réalisé dans l'état de transition.

PARTIE EXPERIMENTALE

- Les anilines utilisées sont des produits Aldrich de la meilleure pureté possible.
- Le 2,4,6-tris(trifluorométhylsulfonyl) anisole composé solide blanchâtre fourni par le Laboratoire SIRCOB de l'Université de Versailles (France).
- Les cinétiques ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible SHIMADZU, modèle 1650 PC couplé avec un contrôleur de température thermo-électrique modèle TCC-240A.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient vivement Monsieur François Terrier Professeur à l'université de Versailles (France) pour le grand intérêt et ces précieux conseils lors de la réalisation de ce travail.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J. F. Bunnett, S. Sekiguchi et L. A. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 4865.
- [2] L. Forlani, E. Marianucci et P. Todesco, *Gazzeta chimica Italiana.*, **1992**, 122, 349.
- [3] E. A. Hamed, A. A. El-Bardan, E. F. Saad, G. A. Gohar et G. M. Hassan, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2.*, **1997**, 2415.
- [4] M. Makosza, T. Lemek, A. Kwast et F. Terrier, *J. Org. Chem.*, **2002**, 67, 394.
- [5] C. F. Bernasconi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 92, 4682.
- [6] F. Terrier. In *Nucleophilic Aromatic Displacement*; Feuer, H. Ed; VCH, New York., **1991**.
- [7] (a) E. Buncel, M. R. Crampton, M. J. Strauss et F. Terrier. In *Electron-Deficient Aromatic and Heteroaromatic-Base Interactions*; Elsevier, Amsterdam., **1984**. (b) E. Buncel, J. M. Dust et F. Terrier, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 2261.
- [8] T. Boubaker, A. P. Chatrousse, F. Terrier et E. Buncel, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.2.*, **2002**, 1627.
- [9] M. Mokhtari, R. Goumont, J. C. Hallé et F. Terrier. *Arkivoc.*, **2002**, XI, 168.
- [10] T. Boubaker, E. Jan, R. Goumont et F. Terrier. *Org. Biomol. Chem.*, **2003**, 1, 2764.
- [11] T. Boubaker, A.P. Chatrousse, B. Tangour et F. Terrier. *J. Soc. Chim. Tun.*, **2002**, 4, 11.
- [12] H. K. Oh, J. M. Lee et I. Lee, *Int. J. Chem. Kinet.*, **2004**, 36, 434.
- [13] J. F. Bunnett et R. E. Zahler, *Chem. Rev.*, **1951**, 49, 271.
- [14] E. Buncel, J. M. Dust et F. Terrier, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 2261.
- [15] I-H. Um, S-M. Chun, O-K. Chae, M. Fujio et Y. Tsuno, *J. Org. Chem.*, **2004**, 69, 3166.
- [16] J. A. Orvik et J. F. Bunnett, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 2417.
- [17] A. A. El Bardan, G. M. El Subruiti, F. Z. M. El Hegazy et E. A. Hamed, *Int. J. Chem. Kinet.*, **2002**, 34, 645.
- [18] T. A. Emokpae, P. U. Uwakwe et J. Hirst, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.2.*, **1993**, 125
- [19] L. P. Hammett et H. L. P. fluger, *J. Am. Chem. Soc.*, **1933**, 55, 571.
- [20] L. P. Hammett "Reaction rates, Equilibria, and Mechanism", *Physical organic Chemistry*, Second Edition, Mc Graw-Hill : **1970** New York.
- [21] J. N. Brönsted et K ; Pederson, *Z. Phys. Chem.*, **1924**, 108, 185.
- [22] C. F. Bernasconi, *Tetrahedron.*, **1989**, 45, 4017.
- [23] J. E. Dixon et T. C. Bruice, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 2052.