

ETUDE CINÉTIQUE ET INSERTION DE LA REACTIVITÉ DE L'ETHYL-2-CYANO-3-PHENYLACRYLATE DANS L'ECHELLE DE MAYR

Nejeh DHAHRI ^a, Taoufik BOUBAKER ^{a*} and Régis GOUMONT ^b

^aLaboratoire C.H.P.N.R, Faculté des Sciences de Monastir, Université de Monastir,
Avenue de l'Environnement, 5019 Monastir, Tunisie.

^bInstitut Lavoisier de Versailles, UMR 8180, Université de Versailles, 45,
Avenue des Etats-Unis, 78035 Versailles Cedex, France.

(Reçu le 31 Mai 2012, accepté le 01 Octobre 2012)

RÉSUMÉ : Les cinétiques de l'interaction des ions OH⁻ avec l'ethyl-2-cyano-3-phénylacrylate **1a** ont été réalisées par spectroscopie UV-visible dans l'eau à 20 °C. Le paramètre d'électrophilie (E) de **1a** a été chiffré à l'aide de l'équation $\log k (20\text{ °C}) = s (N + E)$ (Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1994, 33, 938-957). L'augmentation de l'électrophilie provoquée par l'introduction d'un second groupe CO₂Et dans **1a** pour donner **1b** est très importante (≈ 9 unités E) comparée à celle observée lors du passage de **1c** à **1a** (≈ 2,5 unités E). Cette variation indique que les deux groupes CO₂Et contribuent d'une manière très efficace à la stabilisation par résonance du carbanion **A**.

Mots clés : Echelle d'Electrophilie, Equation de Mayr, Accepteurs de Michael.

ABSTRACT: Kinetics of the addition of OH⁻ to ethyl-2-cyano-3-phénylacrylate **1a** have been determined by UV-vis spectroscopy in water at 20 °C. The second-order rate constant (k) is employed to determine the electrophilicity parameter (E) of **1a** as defined by the equation $\log k (20\text{ °C}) = s (N + E)$ (Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1994, 33, 938-957). The increase in electrophilie brought about by the introduction of a second CO₂Et group in **1a** to give **1b** is very large and equal to about 9 E units while that the transition from **1c** to **1a** is only of the order of 2,5 E units. This suggests that the two CO₂Et group contributes very effectively to the resonance stabilization of the carbanion **A**.

Key words: Electrophilicity Scale, Mayr Equation, Michael Acceptors.

INTRODUCTION

Récemment, les valeurs d'électrophilie (E) d'une série d'accepteurs de Michael [1,2] ont été mesurées sur la base de l'équation (1) [3-5] et insérer au sein de l'échelle universelle de Mayr qui couvre actuellement plus de 30 unités E [3-10]. Dans l'équation (1), la force de l'électrophile est mesurée par le paramètre E alors que le nucléophile est caractérisé par les paramètres s et N [3-5].

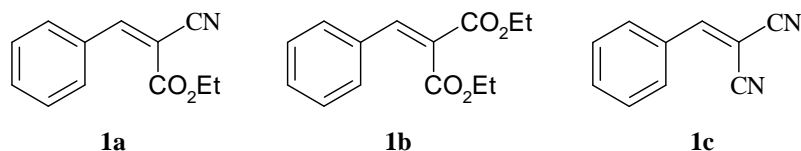
$$\log k (20\text{ °C}) = s (E + N) \quad (1)$$

La différence d'électrophilie ($\Delta E = 11,13$) observée lors du passage du diethyl benzylidène malonate **1b** ($E = -20,55$) [2] au benzylidènemalonitrile **1c** ($E = -9,42$) [1] constitue un résultat particulièrement intéressant alors que, selon Hammett, [11] l'effet électroattracteur des groupes CN ($\sigma = 0,66$) et CO₂Et ($\sigma = 0,45$) ne diffèrent que de 0,21 unité σ . Ces résultats, nous ont amenés à étudier le comportement de l'oléfine **1a** portant deux groupes électroattracteurs CN et CO₂Et.

L'objectif de ce travail était d'une part, l'étude cinétique de la réaction de couplage de l'oléfine **1a** avec l'ion hydroxyde dans l'eau à 20 °C, ce qui impliquait une évaluation quantitative de l'électrophilie E de cette oléfine et d'autre part la situer sur l'échelle universelle E de classification des électrophiles de Mayr. Nous verrons que la comparaison de l'oléfine **1a** avec leurs homologues

* Correspondant, email : boubaker_taoufik@yahoo.fr

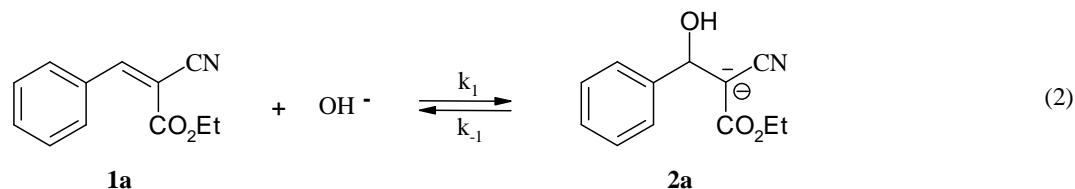
1b et **1c**, a permis d'obtenir d'intéressantes informations concernant la réorganisation structurale qu'exige la réhybridation sp^3 - sp^2 .



RESULTATS

1. Etude cinétique de la formation de l'adduit hydroxylé **2a**

Dans l'eau, les ions OH^- réagissent avec l'oléfine **1a** pour donner naissance à l'adduit **2a**, suivant l'équilibre (2), où k_1 et k_{-1} sont, respectivement les constantes de vitesse de formation et de décomposition de l'adduit **2a**.



L'évaluation des constantes cinétiques relatives à la réaction de couplage entre **1a** et OH^- nécessite une étude préliminaire par spectrophotométrie UV-visible afin de déterminer les longueurs d'onde d'absorption de l'oléfine **1a** et de l'adduit hydroxylé **2a**. En effet, le spectre UV-visible de l'oléfine **1a** dans l'eau présente un maximum d'absorption situé à une longueur d'onde $\lambda_{\text{max}} = 304$ nm (Figure 1). Comme on peut le voir sur cette Figure l'addition d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium sur l'oléfine considérée **1a** se traduit par l'apparition de l'adduit **2a** caractérisé par un maximum d'absorption situé à une longueur d'onde $\lambda_{\text{max}} = 250$ nm. Il est intéressant de noter que la Figure 1 montre un faisceau de spectres présentant un point isobestique bien défini à 266 nm.

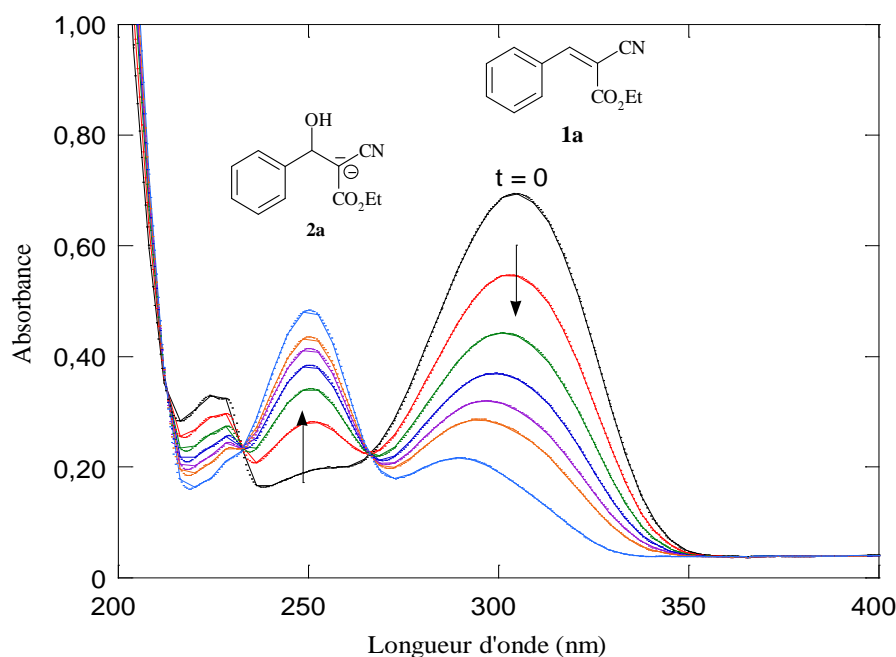


Figure 1. Spectres UV-visible relatifs à l'évolution progressive de l'oléfine **1a** vers la formation de l'adduit hydroxylé **2a** dans l'eau à 20 °C avec $[\mathbf{1a}] = 5 \cdot 10^{-5}$ mol L^{-1} et $[\text{OH}^-] = 10^{-3}$ mol L^{-1} . Premier passage à $t = 0$ s et les autres passages toutes les 4 min.

L'étude cinétique afférente à la formation de l'adduit hydroxylé **2a** a été réalisée dans l'eau à 20 °C et dans des conditions de pseudopremier ordre avec des concentrations en ion OH⁻ (8.10⁻⁴ - 8.10⁻³ mol L⁻¹) très supérieures à celle (de l'ordre de 5.10⁻⁵ mol L⁻¹) de l'oléfine étudiée.

Dans toutes les expériences réalisées, les enregistrements absorbance en fonction du temps obtenus n'ont révélé qu'un seul processus de relaxation (Figure 2), correspondant à la formation quantitative de l'adduit hydroxylés **2a** suivant l'équilibre (1). Dans ces conditions, la loi de vitesse relative à l'équilibre (1) est donnée par l'équation (3) [12-14].

$$\text{Log} \frac{A_e - A_o}{A_e - A} = k_{\text{obs}} t \quad (3)$$

où A, A₀, A_e sont, respectivement et à une longueur d'onde donnée, l'absorbance à un instant t, à l'instant initial et à l'équilibre et k_{obs}, la constante de vitesse du pseudo-premier ordre relative à l'établissement de l'équilibre (1) à une concentration en ions OH⁻ donnée. Son expression est donnée par la relation (4).

$$k_{\text{obs}} = k_1[\text{OH}^-] + k_{-1} \quad (4)$$

Sur le plan expérimental, les constantes de vitesse observées (k_{obs}) ont été déduites d'un suivi de la diminution de l'absorbance à la longueur d'onde d'absorption λ_{max} = 304 nm de l'oléfine **1a**. La Figure 2 présente un exemple d'enregistrement de l'absorbance de l'adduit **2b** en fonction du temps à différentes concentrations en ion OH⁻ et la Figure 3 confirme la linéarité du graphe Log (A_e - A) = f(t) correspondant aux courbes précédentes.

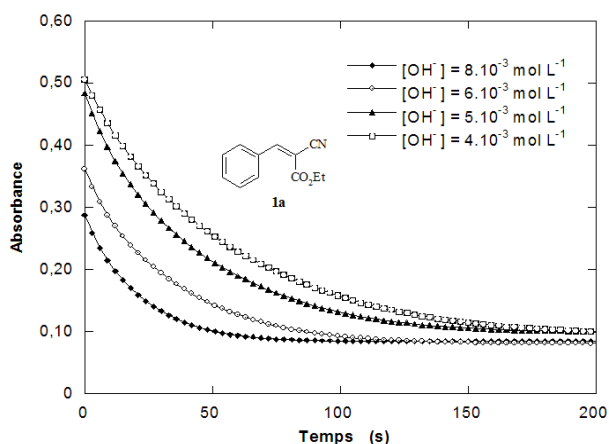


Figure 2. Evolution de l'absorbance en fonction du temps relative à la disparition de l'oléfine **1a** en **2a** à différentes concentrations en ion OH⁻ dans l'eau à 20 °C. λ_{max} = 304 nm et [1a] = 5.10⁻⁵ mol L⁻¹

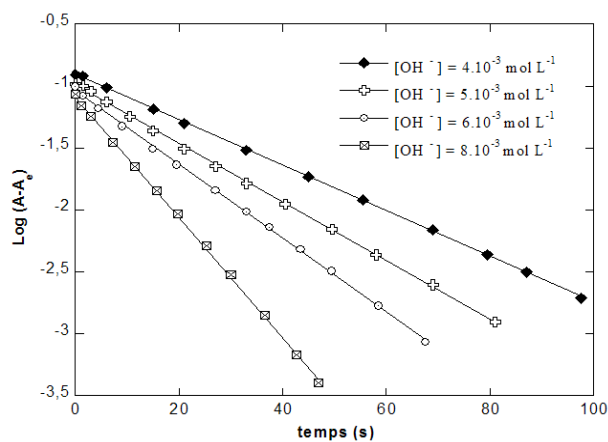


Figure 3. Vérification expérimentale de la loi de vitesse du pseudo-premier ordre relative à la disparition de l'oléfine **1a** dans l'eau à 20 °C et λ_{max} = 304 nm.

2. Détermination de la constante de vitesse de formation k₁ de l'adduit **2a**

Les valeurs de k_{obs} obtenues en faisant varier la concentration en ions OH⁻ dans l'eau sont rassemblées dans le Tableau I. Comme le montre la Figure 4, le tracé k_{obs} = f([OH⁻]) est bien linéaires en accord avec l'équation (3) et la valeur de la constante de vitesse k₁ de formation de l'adduit **2a** a été facilement déterminée à partir de la pente de la droite obtenue. En revanche, l'ordonnée à l'origine de cette droite est dans tous les cas trop faible pour permettre une

détermination correcte de la constante k_{-1} . Il est intéressant de noter que, la relation (2) nous a permis non seulement de déterminer k_{obs} à partir de l'absorbance de l'adduit hydroxylé **2b** en fonction du temps mais aussi de vérifier par sa linéarité que la réaction étudiée est bien du premier ordre par rapport à l'oléfine **1a**.

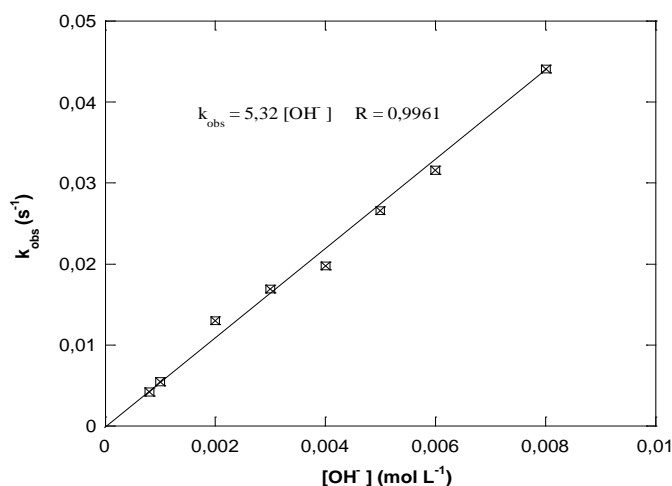


Figure 4. Influence de la concentration en ion OH^- sur la vitesse de disparition de l'oléfine **1a** dans l'eau à 20 °C.

Tableau I. Variation de la constante de vitesse du pseudo premier ordre k_{obs} en fonction de la concentration en ions OH^- relative à la formation de l'adduit hydroxylé **2a** dans l'eau à 20 °C.

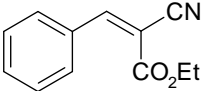
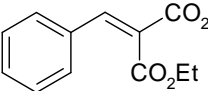
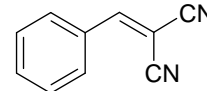
$[\text{OH}^-]$ mol L ⁻¹	k_{obs} s ⁻¹	k_1 mol ⁻¹ L s ⁻¹	Coefficient de corrélation
$8 \cdot 10^{-4}$	$4,18 \cdot 10^{-3}$	5,32	0,9961
$1 \cdot 10^{-3}$	$5,45 \cdot 10^{-3}$		
$2 \cdot 10^{-3}$	$1,30 \cdot 10^{-2}$		
$3 \cdot 10^{-3}$	$1,69 \cdot 10^{-2}$		
$4 \cdot 10^{-3}$	$1,88 \cdot 10^{-2}$		
$5 \cdot 10^{-3}$	$2,67 \cdot 10^{-2}$		
$6 \cdot 10^{-3}$	$3,20 \cdot 10^{-2}$		
$8 \cdot 10^{-3}$	$4,44 \cdot 10^{-2}$		

DISCUSSION

1. Paramètres d'électrophilie E de **1a** et comparaison avec les oléfines **1b** et **1c**

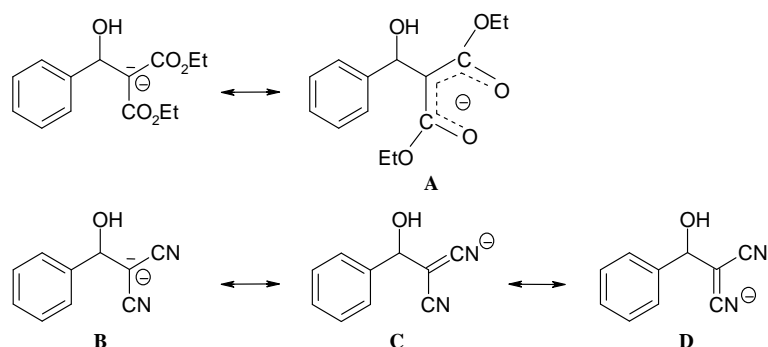
Dans un but de comparaison, nous avons chiffré la valeur d'électrophilie E de l'oléfine **1a** dans le milieu étudié à partir de l'équation (1) et des valeurs de $N = 10,47$ et $s = 0,61$ de l'ion OH^- mesurées par Mayr [5]. Le Tableau II rassemble notre valeur E de **1a** et permet sa comparaison avec les données analogues disponibles pour les oléfines **1b** et **1c** précédemment étudiés.

Tableau II. Comparaison entre la valeur de E de l'oléfine **1a** et celles de **1b** et **1c** chiffrées par Mayr.

Oléfine	 1a	 1b	 1c
E	$E = -11,73^a$	$E = -20,55^b$	$E = -9,42^c$

^a Valeur calculée à partir de la relation entre la constante cinétique du second ordre expérimentale (k_1) et la constante du second ordre calculée à partir de l'équation de Mayr (k_{cal}) [15]. ^b Référence [1]. ^c Référence [2].

Un examen attentif du Tableau II montre qu'il existe des différences d'électrophilie E considérable entre les oléfines considérées. En effet, le passage de l'oléfine **1b** à l'oléfine **1c** s'accompagne d'une augmentation de E relativement forte ($\Delta E = 11,13$). Par contre, la substitution du second groupe CN dans **1a** se traduit par une augmentation de E égale à 2,31 unités E . Cette valeur de ΔE est très faible par rapport à celle qui caractérise la substitution des groupes CO_2Et par les groupes CN dans **1c**. Nous suggérons que les raisons de ce comportement sont liées à la structure des carbanions formés. L'oléfine **1b** donne un carbanion dont la charge négative est très délocalisée sur les groupes CO_2Et (structure **A**). En revanche, l'oléfine **1c** donne un carbanion dont la charge négative a moins tendance à se délocaliser sur les groupes CN (structure **B**). Le carbone conserve donc un caractère sp^3 relativement prononcé et les réorganisations de structure et de solvation exigées par la réaction sont moins fortes. Il est bien connu que dans le cas des nitriles tels que les malonitriles, le groupe CN est un faible accepteur $-M$ [16, 17] de sorte que le transfert de charge de carbone vers l'azote est très limité dans les bases carbonées de type **C** et **D**.



2. Insertion de la réactivité de l'oléfine **1a** dans l'échelle de Mayr

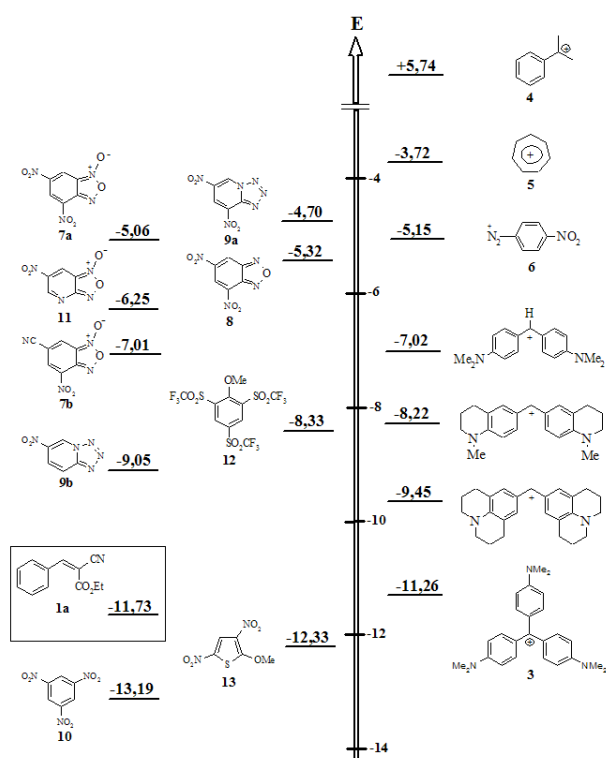
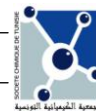


Schéma 1. Positionnement de l'oléfine **1a** sur l'échelle d'électrophilie E de Mayr.

A la lumière de la valeur de E de l'oléfine **1a**, nous l'avons inséré sur l'échelle d'électrophilie de Mayr, construite sur la base d'une réactivité des diverses nucléophiles vis-à-vis d'électrophiles chargés ou neutres qui contient actuellement plus de 30 unités E [3-10]. Comme on peut le constater, le Schéma 1 permet une intéressante comparaison de la réactivité **1a** avec celles des électrophiles mesurées précédemment par d'autres auteurs.

En effet le positionnement de l'oléfine **1a** suggère une réactivité assez voisine du cation (4-NMe₂)-tritylium **3** ($E = -11,26$) [5]. Une autre observation importante est que la réactivité de notre électrophile **1a** apparaît nettement moins réactif que le cation cumyl **4** ($E = 5,74$) [18], le cation le plus électrophile chiffré par Mayr, l'ion tropilium **5** ($E = -3,72$) [8] et le cation 4-nitrobenzènediazonium **6** ($E = -5,15$) [19].

Par ailleurs, une comparaison de l'oléfine **1a** avec les électrophiles neutres comme les benzofuroxanes **7a-b**, le benzofurazane **8**, les



tetrazolopyridines **9a-b**, le trinitrobenzène **10**, l'azanitrobenzofuroxane **11**, la thiophène **12** [20, 21] et la triflone **13** [22, 23], montre que la réactivité de l'oléfine **1a** est assez voisine du thiophène **13**. En revanche elle se situe 7 unités au dessous de la réactivité du benzofuroxane **7a** mais elle reste 1,50 unités supérieures à celle du 2,4,6-trinitrobenzène **10** considéré comme électrophile de référence dans les réactions de σ -complexation [12-14, 22-24].

CONCLUSION

Le travail que nous avons présenté dans ce rapport, constitue une contribution à l'étude cinétique dans l'eau à 20 °C par les techniques spectrophotométriques UV-visibles de la réaction de couplage carbone-oxygène de l'ethyl-2-cyano-3-phénylacrylate **1a** avec l'ion hydroxyde OH⁻.

Les résultats cinétiques obtenus lors de cette étude ont permis de situer l'oléfine **1a** sur l'échelle universelle E de classification des électrophiles. Par ailleurs, la grande variation de E observée lors du passage de l'oléfine **1b** à **1c** a été attribuée au fait que la réorganisation structurale s'accompagne d'une dispersion de la charge négative sur un seul groupe CO₂Et dans l'oléfine **1a**, mais sur les deux groupes CO₂Et dans le cas de l'oléfine **1b**.

PARTIE EXPERIMENTALE

- L'ethyl-2-cyano-3-phénylacrylate **1a** a été synthétisé par chauffage au reflux dans le toluène d'un mélange de cyanoacétate d'éthyle (1,2 eq.) et de benzaldéhyde (1 eq.) en milieu tamponné acide acétique/pipéridine. Le composé **1a** est obtenu sous forme d'un solide jaune fondant à 44 °C avec un rendement de 73% [25].

- 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.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] T. Lemek, H. Mayr. *J. Org. Chem.*, **2003**, 68, 6880-6886.
- [2] O. Kaumanns, R. Lucius, H. Mayr. *Chem. Eur. J.*, **2008**, 14, 9675-9682
- [3] H. Mayr, M. Patz. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 938.
- [4] H. Mayr, M. Patz, M. F. Gotta, A. R. Ofial. *Pure. Appl. Chem.*, **1998**, 70, 1993.
- [5] S. Minegishi, H. Mayr. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 286-295
- [6] K. Troshin, C. Schindele, H. Mayr. *J. Org. Chem.*, **2011**, 76, 9391-9408
- [7] J. Ammer, H. Mayr. *Macromolecules.*, **2010**, 43, 1719-1723
- [8] H. Mayr, B. Kempf, A. R. Ofial. *Acc. Chem. Res.*, **2003**, 36, 66.
- [9] B. Kempf, N. Hampel, A. R. Ofial, H. Mayr. *Chem. Eur. J.*, **2003**, 9, 2290.
- [10] H. Mayr, T. Bug, M. F. Crotta, N. Hering, B. Irrgang, B. Janker, B. Kempf, R. Loos, A. R. Ofial, G. Remmenikov, H. Schimmel. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 9500.
- [11] L. P. Hammett "Reaction rates, Equilibria, and Mechanism", *Physical organic Chemistry*, Second Edition, Mc Graw-Hill: **1970** New York.
- [12] T. Boubaker, A. P. Chatrousse, F. Terrier et E. Buncel, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.2.*, **2002**, 1627.
- [13] T. Boubaker, E. Jan, R. Goumont, F. Terrier. *Org. Biomol. Chem.*, **2003**, 1, 2764.
- [14] T. Boubaker, A.P. Chatrousse, B. Tangour, F. Terrier. *J. Soc. Chim. Tun.*, **2002**, 4, 11.
- [15] W. Gabsi, T. Boubaker (Résultats non publiés)
- [16] S. Bradamante, G. A. Pagani. *J. Chem. Soc., Perkin Trans2*, **1986**, 1035.
- [17] J. P. Richard, G. Williams, J. Gao. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 115.
- [18] J. Ammer, H. Mayr. *Macromolecules.*, **2010**, 43, 1719-1723
- [19] H. Mayr, M. Hartnagel, K. Gimm. *Liebigs. Ann.*, **1999**, 55, 69.
- [20] F. Terrier, S. Lakhdar, T. Boubaker, R. Goumont. *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, 6242.
- [21] F. Terrier, S. Lakhdar, R. Goumont, T. Boubaker, E. Buncel. *Chem. Comm.*, **2004**, 2586.
- [22] N. El Guesmi, T. Boubaker, R. Goumont, F. Terrier. *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 12018-12029.
- [23] N. El Guesmi, T. Boubaker, R. Goumont, F. Terrier. *Org. Biomol. Chem.*, **2008**, 6, 4041-4052.
- [24] F. Terrier. "Nucleophilic Aromatic displacement" Feurer, H. Ed.; New York, **1991**.
- [25] D. T. Mowri, *J. Am. Chem. Soc.*, **1946**, 68, 2108.