

INFLUENCE DES SOLVANTS SUR L'EQUILIBRE PROTOTROPIQUE
DES PYRAZOLINE-5-ONES.

J. DESCHAMPS^(*), H. SAUVAITRE, J. ARRIAU.
Laboratoire de chimie structurale, Faculté des Sciences de Pau, (France).

A. MAQUESTIAU^(**), Y. VAN HAVERBEKE, R. JACQUERYE.
Service de chimie organique, Faculté des Sciences, Mons, (Belgique).

L'équilibre entre les trois formes prototropiques CH, OH et NH (fig.1) des pyrazoline-5-ones substituées sur l'atome d'azote 1 est très sensible à des nombreux facteurs, et, en particulier, à la nature des solvants utilisés (1) (2) (3).

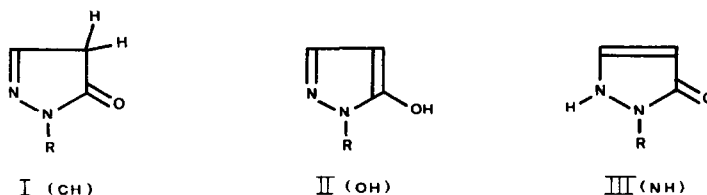


Fig. 1 : formes prototropiques des pyrazoline-5-ones substituées sur l'azote 1.

Ce problème de l'influence des solvants a été repris expérimentalement d'une manière quantitative, par des mesures de spectroscopie de RMN et UV, selon une méthode décrite dans une publication précédente (3) (Tableaux 1 et 2, fig.2).

Parallèlement, les trois formes moléculaires ont été étudiées par des méthodes semi empiriques de la chimie théorique. Toutes les techniques de calcul utilisées (C.N.D.O., Extended Huckel, Pariser-Par-Pople, Huckel ω) confirment, en accord avec les observations expérimentales (1,2,3) la plus grande stabilité de la forme CH, pour des molécules isolées, les isomères OH semblant les plus défavorisés (5).

Ils confirment également la plus grande polarité des tautomères NH et l'on pourrait s'attendre à ce qu'ils soient favorisés dans des solvants de constante diélectrique élevée (1,2,7).

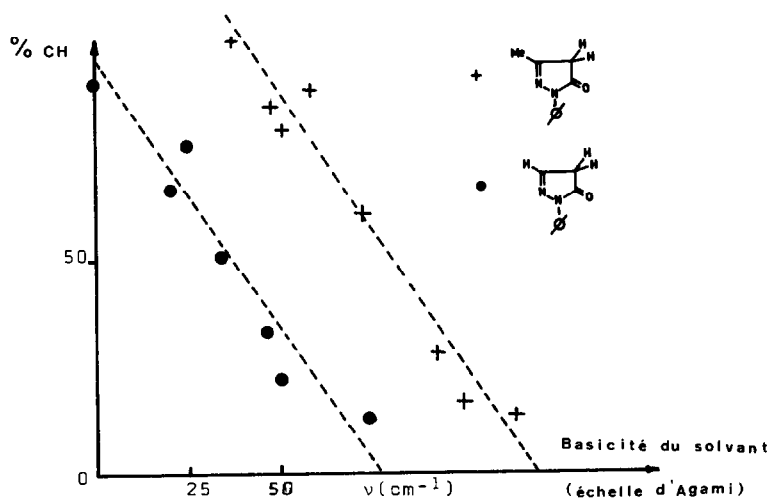
(*) Personnes auxquelles doit être adressée la correspondance.

Tableau I : Pourcentage en forme CH de pyrazoline-5-ones (les solvants sont classés par ordre croissant de basicité.

Solvant	Substituants			
	1,3-di-méthyl	1-phényl-3-méthyl-	1,3-diphényl-	1-phényl-
CHCl ₃	100	100	100	89
C ₆ H ₆	94	-	-	-
CH ₃ NO ₂	88	-	100	78
C ₆ H ₅ NO ₂	87	-	-	67
CH ₃ CN	85	100	85	50
TMSO*	66	84	73	32
Acetone	63	81	57	21
Dioxanne	68	89	77	-
THF	47	61	38	12
DMF	20	28	12	0
Pyridine	15	18	0	0
DMSO	8	18	0	0
HMPT*	0	0	0	0

Tableau II : Pourcentage approximatif des formes NH et OH de la 1,4-diméthylpyrazoline-5-one.

	% NH	% OH
CF ₃ CH ₂ OH	100	0
H ₂ O	95	5
CH ₃ OH	80	20
CH ₃ CH ₂ OH	71	29
(CH ₃) ₂ CHOH	63	27
(CH ₃) ₃ COH	46	54



* TMSO : tétraméthylène sulfone ; HMPT : hexaméthylphosphotriamide.

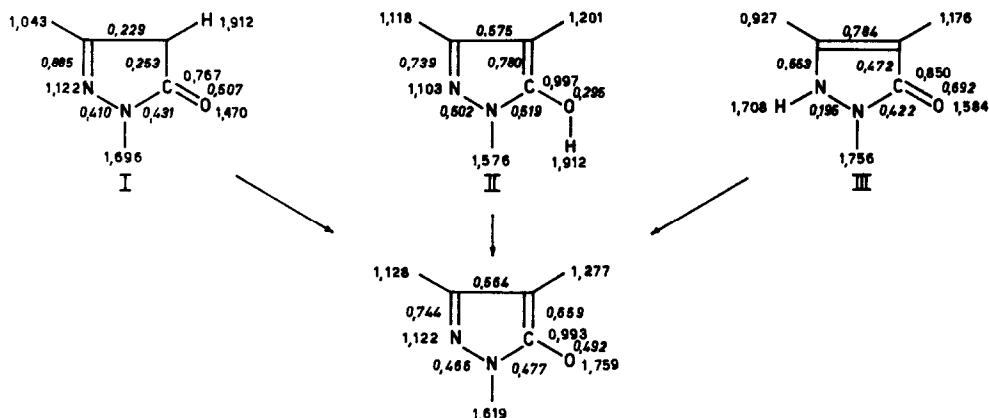
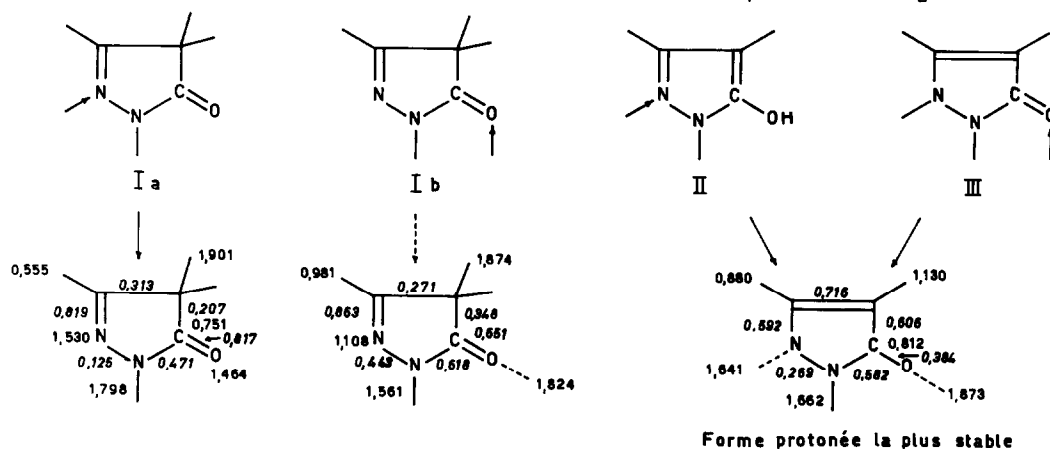


Fig.3 - Structure des trois formes tautomères des pyrazoline-5-ones et de l'anion commun : indices de liaison (en italique) et charges.



Forme protonée la plus stable

Fig. 4 - Structure des formes protonées de pyrazoline-5-ones.

Cependant, des phénomènes d'association spécifique pouvant aussi intervenir⁴, une première approche de ces possibilités a été effectuée par le calcul, en méthode Huckel ω , au niveau de l'anion commun et des cations (formes protonées) dérivés des trois espèces moléculaires (4).

L'examen du tableau I montre la nette décroissance, dans les solvants aprotiques, du pourcentage en tautomère CH des quatre pyrazolones étudiées lorsque la basicité du solvant, mesurée selon l'échelle d'Agami (6), augmente. Cette diminution favorise essentiellement la forme OH (3) (8). La figure 2 met en évidence le caractère régulier de la relation entre le pourcentage d'isomère CH et la basicité. Comme on peut le voir (fig.3), l'anion intermédiaire commun a une structure très proche de celle de la forme moléculaire de type OH. On peut donc concevoir qu'une solvataion de type basique entraîne, au niveau du groupement OH, une association spécifique stabilisant la molécule hydroxylée.

Dans le cas des solvants hydroxyliques, la forme NH est nettement prépondérante. (Tableau II). L'influence de la constante diélectrique ne semble pas être un facteur primordial : en effet, le trifluoroéthanol de constante diélectrique proche de celle de l'éthanol mais beaucoup plus acide que ce dernier provoque un net accroissement de tautomère NH. On peut donc mettre en parallèle le pouvoir donneur de protons du solvant hydroxylé avec l'augmentation de la forme NH. Ce phénomène semble très général (8). La structure électronique du cation commun le plus probable (fig. 4) étant très proche de celle du tautomère NH, on peut penser, en accord avec les résultats expérimentaux, que pour les solvants protiques, la pyrazolone-5 existe sous une forme solvatée de structure proche de la forme NH.

En conclusion, les associations spécifiques entre soluté et solvant semblent être le facteur prépondérant dans le déplacement de l'équilibre prototropique des pyrazolones-5. Une étude plus approfondie des formes solvatées est en cours par les méthodes " tous électrons externes ", et le travail est étendu à la série de l'isoxazoline-5-one.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.

- (1) J. ELGUERO, R. JACQUIER, G. TARRAGO - Bull. Soc. Chim. France, 3780 (1967).
- (2) A.R. KATRITZKY, F.N. MAINE - Tetrahedron, 20, 299 (1964).
- (3) A. MAQUESTIAU, Y. VAN HAVERBEKE, R. JACQUERYE - Bull. Soc. Chim. Belges, 80, 17 (1971).
- (4) J. ARRIAU, M. CHAILLET, J. DESCHAMPS - Tetrahedron (sous presse).
- (5) J. DESCHAMPS, J. ARRIAU, P. PARMENTIER - Tetrahedron (sous presse).
- (6) C. AGAMI, M. CAILLOT - Bull. Soc. Chim. France, 1990 (1969).
- (7) J. ARRIAU, J. DESCHAMPS, P. PARMENTIER - Tetrahedron (sous presse).
- (8) A. MAQUESTIAU, Y. VAN HAVERBEKE, R. JACQUERYE (à paraître).