

ETUDE PAR DES METHODES SEMI-EMPIRIQUES DE LA CHIMIE THEORIQUE DANS LA SERIE DES PYRAZOLONES—I

EQUILIBRE TAUTOMÈRE DE PYRAZOLONES SIMPLES*

J. DESCHAMPS, J. ARRIAU

Laboratoire de Chimie Structurale de la Faculté des Sciences de PAU 64-Pau-France

P. PARMENTIER

Laboratoire Kodak-Pathé-Rue des Vignerons 94-Vincennes

(Received in France 23 March 1971; Received in the UK for publication 22 April 1971)

Résumé—L'équilibre tautomère de pyrazolones simples a été étudié à l'aide de méthodes semi-empiriques de la chimie théorique: CNDO Extended Hückel, Pariser Parr Pople, Hückel ω . En l'absence d'interactions spécifiques, la forme I (CH) est la forme privilégiée énergétiquement. Un premier examen de l'influence des solvants et des substituants sur l'équilibre tautomère est envisagé.

Abstract—The tautomerism of pyrazolones was investigated by means of various semi-empirical MO methods: CNDO, Extended Hückel, Pariser Parr Pople, Hückel ω . Without specific interactions, the CH form is energetically favoured. Solvents and substituents effects on equilibrium tautomerism are analysed.

INTRODUCTION

L'ÉTUDE par les méthodes de la chimie théorique des spectres d'adsorption électronique et de la structure d'une série de coupleurs et de colorants magenta issus de la pyrazolone paraissait susceptible d'apporter des renseignements intéressants dans le cadre des problèmes de développement chromogène en photographie.

La taille des molécules envisagées (25 à 30 atomes principaux) pose a priori le problème du choix des méthodes de calcul à utiliser. Si l'on se limite aux méthodes semi-empiriques, les techniques prenant en considération tous les électrons externes (Hoffmann et CNDO) ne sont guère applicables qu'à l'étude des molécules de base à partir desquelles sont formés les coupleurs et les colorants.

Le problème était donc de savoir dans quelle mesure des méthodes d'approximation π (PPP et Hückel) pouvaient, en première approximation, apporter une contribution utile.

A cette fin, nous avons abordé ce travail par un examen comparatif des résultats concernant la pyrazolone elle-même, obtenus par toutes les méthodes semi-empiriques citées, la méthode de Hückel étant employée sous la forme d'une technique itérative de type ω .

L'accord entre les résultats obtenus nous a conduit à effectuer le même type d'étude pour la phényl-1 méthyl-3 pyrazolone, structure de base des coupleurs magenta; les diverses méthodes restant en bon accord, il nous a alors paru possible

* Cet article est le premier d'une série de publications dont l'ensemble fait partie de la Thèse de Doctorat ès-Sciences de l'un de nous (J.A.).

d'étudier, à l'aide de la méthode Hückel ω , les molécules de coupleurs et de colorant qui en dérivent.

Parallèlement, ayant eu accès à différents résultats expérimentaux sur les dérivés de la pyrazolone, et en particulier à des données concernant les équilibres tautomères,* nous avons été amenés à examiner dans quelle mesure nos résultats pouvaient traduire les renseignements expérimentaux connus.

Nous exposerons dans les premiers articles les résultats concernant la pyrazolone et la phényl-1 pyrazolone, puis nous aborderons ultérieurement les résultats concernant les coupleurs et les colorants magenta.

Tautomerie des pyrazolones

La molécule cyclique non substituée de pyrazolinone (ou pyrazolone-5 ou pyrazoline-2 one-5) que pour simplifier nous appellerons par la suite de ce travail pyrazolone, peut être représentée, selon la position des atomes d'hydrogène sur le cycle, par l'un des huit schémas suivants :

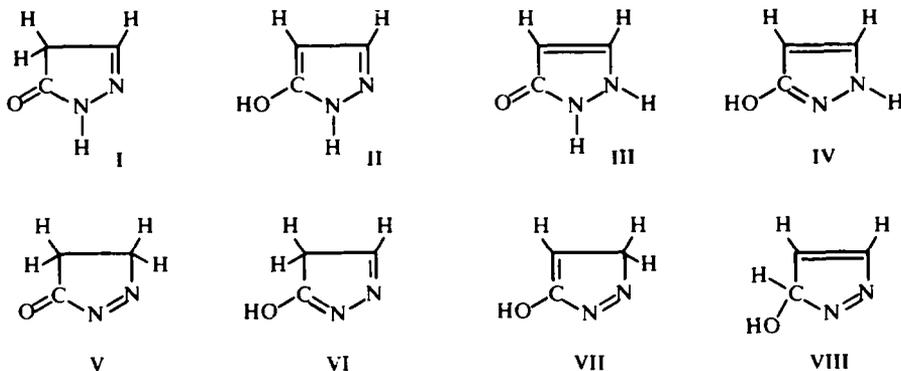


FIG 1

Ces huit formes tautomères correspondent aux trois types de pyrazolones suivantes :

Pyrazolones-5 (I, II, III) pouvant être substituées sur l'azote n° 1 sur le schéma.

Pyrazolones-3 (III, IV) pouvant être substituées sur l'azote n° 2 sur le schéma.

Pyrazolones non substituables à l'azote (V, VI, VII, VIII).

De nombreux auteurs¹⁻¹¹ se sont penchés sur l'analyse expérimentale de la structure des pyrazolones en solution solide, en phase vapeur ou en solution dans différents solvants. Deux monographies récentes font apparaître la complexité du problème.^{12, 13}

De l'ensemble de ces travaux on peut toutefois retenir deux points essentiels :

Le premier concerne la façon d'aborder le problème. Comme dans tous les autres cas de tautomerie, les méthodes purement chimiques ont été délaissées (leurs conclusions restant toujours dangereusement tributaires de problèmes de déplacement d'équilibre), au profit de méthodes physico-chimiques.

En outre, la plupart des auteurs s'attachent à la comparaison des résultats obtenus

* Ce travail a été réalisé dans le cadre de la recherche coopérative sous programme n° 138 "Etudes structurales de composés hétérocycliques azotés et soufrés".

par application d'un faisceau de méthodes: UV, IR, RMN, Dipolmétrie. . . . Une technique tout à fait générale pour la mise en évidence de l'existence d'une forme tautomère donnée est alors la comparaison des données expérimentales obtenues pour le mélange de formes en équilibre avec les données correspondantes obtenues dans les mêmes conditions pour des produits "modèles" de structure bloquée d'une manière non ambiguë; ces formes bloquées sont obtenues le plus souvent par la substitution des protons mobiles par des groupes méthyles, supposant que ces derniers n'ont qu'une faible influence sur la propriété observée.

Le second point concerne les différents facteurs susceptibles d'influer sur l'équilibre tautomère; ils sont multiples (polarité du solvant, température, caractère protique ou aprotique du solvant, nature et position du substituant sur le cycle) et n'ont souvent été examinés que de façon très qualitative.

Conditions de calcul

Les méthodes de calcul utilisées pour obtenir les résultats présentés dans ce mémoire et dans les publications qui suivront sont de deux types:

—Méthodes ne prenant en considération que les seuls électrons π de la molécule; méthode Pariser-Parr-Pople, pour l'étude des formes I, II, III et IV; la méthode Hückel ω que nous voulons éprouver pour l'ensemble des molécules étudiées.

Afin de permettre une comparaison avec les résultats obtenus en méthode CNDO, les diagrammes de charges π déterminés en PPP et ω ont été complétés par le calcul de la répartition des charges du squelette σ à l'aide de la méthode de Del Re.

—Méthode introduisant tous les électrons de valence d'un même atome; méthode de Hoffman (extended Hückel); méthode CNDO de Del Bene et Jaffe.

Ces deux méthodes de calculs ont été utilisées pour l'étude des formes tautomères I, II, III, IV.

Géométrie moléculaire adoptée. A l'exception de la méthode de Hückel ω , les méthodes de calcul semi-empiriques nécessitent la connaissance de la géométrie moléculaire. En l'absence de données expérimentales, nous avons tenté de déterminer, pour ces molécules, une géométrie approchée.

Les différentes longueurs de liaison d_{rs} ont été estimées à partir des indices P_{rs} obtenus à la convergence des calculs ω , à l'aide de la formule de Julg²⁵

$$d_{rs} = \frac{3.25}{\frac{Z_r + Z_s}{2}} (1.52 - 0.19 P_{rs})$$

avec toutefois, pour les liaisons C—N et N—N, utilisation de la modification proposée récemment par Pujol³⁰

$$\begin{aligned} d_{C-N} &= 1.46 - 0.19 P_{rs} \\ d_{N-N} &= 1.47 - 0.19 P_{rs} \end{aligned} \quad (1)$$

Les longueurs de liaison d_{C-N} et d_{N-N} déterminées par les relations (1) sont très voisines de celles que l'on pourrait obtenir par les formules proposées par Nishimoto et Forster³¹ ou Leroy.³²

Nous avons reporté dans le Tableau I l'ensemble des longueurs de liaisons adoptées pour les quatre principales formes tautomères I, II, III et IV de la pyrazolone.

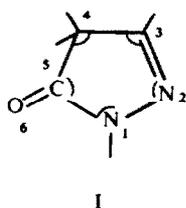
La détermination complète de la géométrie moléculaire nécessitait la connaissance des angles du cycle pyrazolique. Pour chacune des formes tautomères nous avons fixé deux angles du cycle à des valeurs raisonnables, les trois autres angles étant déterminés à partir de ces données.

Nous n'avons que peu d'éléments de comparaison entre les géométries ainsi calculées et des valeurs expérimentales. Toutefois, la géométrie de la forme II (forme hydroxy) peut être rapprochée en première approximation de celle du pyrazole. Les longueurs de liaison calculées pour cette forme tautomère sont en bon accord avec les longueurs de liaison du pyrazole proposées par Mighell *et al.*³³ après une nouvelle interprétation du spectre de rayons X de Erlich³⁴ et avec les distances théoriques obtenues pour cette molécule par d'autres auteurs.^{30, 35}

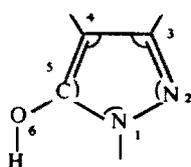
GÉOMETRIE MOLÉCULAIRE

TABLEAU I. LONGUEURS DE LIAISONS

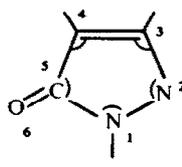
Liaison	Forme I	Forme II	Forme III	Forme IV
1-2	1.38	1.35	1.36	1.36
1-5	1.38	1.36	1.42	1.31
2-3	1.29	1.32	1.35	1.35
3-4	1.50	1.42	1.37	1.41
4-5	1.48	1.39	1.43	1.44
5-6	1.27	1.36	1.28	1.37



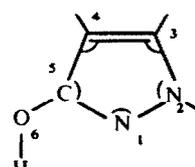
I



II



III



IV

ANGLES

TABLEAU II. COMPARAISON ENTRE L'EXPÉRIENCE ET LE CALCUL POUR LES GÉOMÉTRIES DES FORMES II ET III

		1-2	1-5	2-3	3-4	4-5	5-6
Forme II	Pyrrôle ³³	1.36	1.35	1.31	1.41	1.345	
	Notre calcul	1.35	1.36	1.32	1.42	1.39	
Forme III	Bromo- antipyrine ³⁶	1.36	1.39	1.30	1.43	1.32	1.28
	Notre calcul	1.36	1.42	1.35	1.37	1.43	1.28

De même, la géométrie calculée pour la forme III paraît justifiée par un rapprochement avec celle obtenue expérimentalement par Romain³⁶ pour le cycle pyrazolique de la diméthyl-2,3 bromo-4 antipyrine.

Méthode de Pariser-Parr-Pople. La méthode PPP a été utilisée sous son aspect

classique*.^{14, 15} Les différents paramètres atomiques utilisés sont rassemblés dans le Tableau III. Pour la forme tautomère I, le groupement CH₂ a été introduit dans le calcul comme un pseudo hétéroatome participant par deux électrons π au système conjugué de cette molécule.^{45, 46}

TABLEAU III

Atome r	N _r	Z	I, eV	A, eV
C	1	3.25	11.22	0.69
=N—	1	3.90	14.63	2.37
—N—	2	4.25	29.60	12.29
=O	1	4.55	17.17	2.37
—O—	2	4.90	30.50	13.95
CH ₂	2	4.20	29.50	13.12

Intégrales biélectriques bicentriques: deux séries de calculs ont été effectués, dans le formalisme de Mataga¹⁷ pour la première (calcul a), et de Parr¹⁶ pour la seconde (calcul b).

Intégrales de coeur associées aux différentes liaisons (β_{rs}^c): ces différentes intégrales ont été déterminées à l'aide de la relation semiempirique de OHNO:^{18, 19}

$$\beta_{rs}^c = \frac{1}{2} (N_r + N_s) \left| -\frac{a}{d_{rs}} + \gamma_{rs} \right| S_{rs}$$

avec T

avec

$$\gamma_{rs} = 14.395 / (d_{rs}^2 + b^2)^{1/2} \text{ et } b = 28.79 / (\gamma_{rr} + \gamma_{ss})$$

Pour les quatre formes tautomères étudiées par cette méthode, les valeurs en eV des intégrales β_{rs}^c associées aux différentes liaisons sont regroupées dans le tableau suivant:

TABLEAU IV. INTÉGRALES DE COEUR β_{rs}^c

Liaison	Forme I	Forme II	Forme III	Forme IV
1-2	-2.30	-2.38	-2.90	-2.45
1-5	-2.80	-3.00	-2.95	-2.40
2-3	-2.52	-2.30	-3.10	-3.10
3-4	-2.07	-2.41	-2.71	-2.50
4-5	-2.09	-2.50	-2.26	-2.35
5-6	-2.54	-1.99	-2.06	-1.99

La contribution des intégrales de pénétration à la valeur des termes diagonaux de la matrice du champ autocohérent a été supposée constante.

Pour le calcul des fonctions d'onde associées aux états excités, en vue du calcul

* Nous avons utilisé le programme de MM. Bessis et Chalvet déjà mis à notre disposition par ces auteurs pour des études antérieures.

des spectres électroniques, il a été tenu compte de toutes les configurations mono-excitées.

Enfin, l'énergie totale d'une molécule, dans le cadre de cette méthode a été calculée par la somme de deux termes :

$$E_T = E_\pi + E_R$$

$$\text{avec } E_\pi = \sum_{i=1}^{n/2} \langle \phi_i | h^2 | \phi_i \rangle + \langle \phi_i | F | \phi_i \rangle \quad \text{énergie électronique}$$

$$E_R = \frac{1}{2} \sum_r \sum_{s \neq r} N_r N_s \gamma_{rs} \quad \text{énergie de répulsion des coeurs}$$

Méthode de type ω . Dans la technique itérative ω utilisée, les paramètres α_r et β_{rs} caractéristiques de la méthode de Hückel sont donnés à la n° itération par les relations :

$$\alpha_r = \alpha_r^\circ + \omega Q_r^{n-1} \quad \alpha_r^\circ = \alpha_c + \delta_r^\circ \beta_{cc}$$

$$\beta_{rs} = \eta_{rs}^\circ + \omega^* \left[P_{rs}^{n-1} - \frac{2Q_r^{n-1} Q_s^{n-1}}{P_{rs}^{n-1}} \right]$$

dérivant d'une assimilation²⁰ des termes de Hückel avec ceux proposés par Fischer-Hjalmar²¹ permettant de mettre sous forme additive l'énergie totale calculée en méthode de P.P.P.

Q_r^{n-1} = charge nette de l'atome r à l'itération $n - 1$

P_{rs}^{n-1} = indice de liaison entre les atomes r et s à l'itération $n - 1$

ω et ω^* = paramètres empiriques

Cette méthode ω à β variable présente par rapport aux méthodes habituellement employées²²⁻²⁵ un certain nombre de particularités :

(a) Lors du développement de l'élément diagonal α_r , on évite d'introduire les paramètres ω' et ω'' des méthodes ω traditionnelles. L'intégrale coulombienne α_r caractérisant l'atome r varie au cours des itérations successives en fonction de la seule charge nette Q_r portée par l'atome r .

(b) L'effet de voisinage des atomes r et s est reporté à chaque itération dans le calcul des termes non diagonaux β_{rs} par l'intermédiaire non seulement de P_{rs} , indice de liaison entre r et s , mais de Q_r et Q_s , charges nettes des atomes r et s .

TABLEAU V

Paramètres atomiques $\alpha_r = \alpha_c + \delta_r^\circ \beta_{cc}$		Paramètres de liaisons $\eta_{rs} = \eta_{rs}^\circ \beta_{cc}$		
Atome	δ°	Liaison	η_{rs} initial	η°
C	0.0	C—C	0.6	
=N	0.4	C=C	1.0	0.6
—N—	0.9	C—N	0.7	
=O	1.2	C=N	1.0	0.7
—O—	2.0	C—O	0.9	
CH ₂	2.5	C=O	1.6	0.9
		N—N	0.8	
		N=N	1.0	0.8

(c) Les grandeurs α_r° et η_{rs}° caractérisant respectivement des atomes isolés et des liaisons ne dépendent que de la nature du couple d'atomes liés; elles semblent être en première approximation transférables non seulement à des molécules d'une même série, mais à des types de molécules différents.

Les différents paramètres utilisés sont rassemblés dans le Tableau V. Après différents essais, la valeur moyenne adoptée pour le paramètre ω et ω^* sont: $\omega = 0.6$ $\omega^* = 0.4$.

Méthode de Del Re. La méthode de Del Re²⁸ a été utilisée pour étudier la répartition des charges du squelette σ des quatre formes principales de la pyrazolone, afin de permettre une approche du moment dipolaire total ($\mu_\pi + \mu_\sigma$) de ces molécules. Les paramètres caractéristiques de la méthode ε_{A-B} , γ et δ , utilisés au cours de ce travail sont rassemblés dans le Tableau suivant:

TABLEAU VI

Liaison A-B	C—H	C—C	C—N	C—O	N—N	N—H	O—H
ε_{AB}	1.00	1.0	1.05	0.95	1.00	0.45	0.45
$\gamma_A^{(B)}$	0.30	0.10	0.10	0.10	0.10	0.30	0.30
$\gamma_B^{(A)}$	0.40	0.10	0.10	0.10	0.10	0.40	0.40
δ_A°	0.07	0.07	0.07	0.07	0.24	0.24	0.40
δ_B°	0.00	0.07	0.24	0.40	0.24	0.00	0.00

Méthode Hoffman et CNDO. Les calculs des orbitales moléculaires dans le cadre des méthodes Hoffman³⁰ et CNDO—Jaffe²⁶ ont été effectués à l'aide des programmes originaux.*

Formes tautomères de la pyrazolone

Etude des molécules isolées. Les énergies "électroniques" calculées par les méthodes semiempiriques caractérisent les seuls électrons pris en considération (électrons π pour PPP ou électrons de valence pour CNDO). Les énergies de répulsion des coeurs sont de même calculées pour un certain modèle de coeur. Il ne faut donc pas s'attendre à trouver pour une même molécule des valeurs comparables de l'énergies en utilisant deux méthodes de calcul différentes. Par contre, les comparaisons internes à une méthode peuvent avoir une signification.

C'est dans le cadre de ces considérations que nous effectuerons la comparaison des résultats concernant les énergies "totales" calculées par les méthodes PPP, Hoffman et CNDO.

Pour la méthode Hückel ω , où $E_{\text{Hückel}}$ représente l'énergie "totale",²¹ les résultats obtenus restent quelque peu tributaires du choix des paramètres α_r° de départ, tout particulièrement en ce qui concerne les formes contenant le groupement CH_2 , traité comme un pseudo hétéroatome. Pour permettre une comparaison à l'intérieur de la série, il a paru opportun de définir:

* Les programmes de calcul automatique de Hoffman et de Del Bene et Jaffe ont été mis à notre disposition par le Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée du CNRS par l'intermédiaire de MM. Chalvet et Tinland que nous tenons à remercier.

$$E_f = E_{\text{Hückel}} - \sum_{r=1}^n N_p \alpha_r^0$$

La grandeur E_f représentée par la différence entre l'énergie de la molécule et celle des atomes de départ pris isolément peut être rapprochée d'une énergie "d'état de liaison" pour la molécule envisagée.

(a) *Pyrazolone non substituée*. Nous avons regroupé dans le Tableau VII les énergies calculées par les quatre méthodes ω , PPP, Hoffman et CNDO pour les différentes formes tautomères de la pyrazolone.

Le classement relatif concernant la stabilité des quatre formes tautomères principales est le suivant :

ω	I > III > IV > II
PPP (a)	I > IV > III > II
(b)	I > IV > II ~ III
Hoffman	I > III > IV > II
CNDO	I > IV ~ III > II

L'examen des résultats précédents montre que dans tous les cas la forme I semble la forme privilégiée. Cette première conclusion est à rapprocher des données expérimentales montrant que la forme I (forme CH dans le formalisme de Katritzky) est pratiquement la seule détectable en phase vapeur⁴⁰ et dans les solvants inertes (carbures saturés^{1, 4, 40}).

La plupart des études expérimentales^{4, 8, 40} ont porté sur des dérivés substitués sur l'azote en 1 (azote voisin du C=O) éliminant donc la possibilité d'une forme de type IV, d'ailleurs difficilement détectable en solution.⁴ Katritzky *et al.* ont étudié différents composés pour lesquels cette forme est envisageable, et proposent pour l'équilibre des pyrazolones les classements :

- (a) I > III > II ref (1)
- (b) IV > III ref (2) avec toutefois IV très voisin de III
- (c) IV > II ref (3)

Le classement (a) concernant l'équilibre tautomère des pyrazolones 5 semble repris par la plupart des auteurs.^{6, 8, 40}

Les divers résultats obtenus semblent être le plus correctement interprétés par les calculs CNDO et PPP (a). Il faut toutefois remarquer que les différences restent petites dans tous les cas et que l'aspect semi-empirique des méthodes nous interdit d'attacher une signification absolue aux classements obtenus, par ailleurs valables seulement pour les molécules isolées.

La méthode ω utilisée donne des résultats très voisins de ceux des autres méthodes (à l'inversion III-IV près). Il est en outre intéressant de noter qu'en ce qui concerne les trois formes tautomères des pyrazolones 5 (forme I, II et III) particulièrement intéressantes dans la suite de ce travail puisque seules ces formes sont susceptibles d'être substituées sur l'azote en 1, l'ensemble des méthodes de calcul, y compris la méthode ω , s'accordent pour indiquer l'ordre de stabilité suivant :

$$I > III > II$$

Il semble donc qu'on puisse accorder quelque crédit au fait que les données du calcul Hückel ω prévoient comme plus défavorisées les formes V à VIII pour lesquelles on n'a d'ailleurs jamais obtenu de formes substituées bloquées.

TABLEAU VII. ENERGIE DES FORMES TAUTOMERES DE LA PYRAZOLONE

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
ω (unités β)	E_n 14-639	12-169	10-961	12-266	17-707	15-325	15-278	14-768
	$\Sigma N p^{\sigma}_p$ 8-4	6-2	4-8	6-2	12-0	9-8	9-8	9-8
	E_f 6-239	5-969	6-161	6-066	5-707	5-525	5-478	4-968
PPP (eV) (a)	E_n -272-092	-261-722	-269-903	-260-043				
	E_n 124-956	118-690	126-679	116-151				
	E_f -147-136	-143-032	-143-224	-143-892				
(b)	E_n -325-315	-311-279	-324-871	-307-904				
	E_n 175-068	165-293	178-940	160-976				
	E_f -150-247	-145-986	-145-931	-146-928				
Hoffman (eV)	E_f -599-863	-597-623	-599-369	-597-717				
CNDO (eV)	E_f -848-192	-841-093	-844-213	-844-425				

(b) *Pyrazolones substituées*. L'étude des dérivés substitués des pyrazolones a été effectuée dans le cadre de la méthode Hückel ω . L'emploi de la seule technique ω nous a en effet permis d'aborder l'examen d'un nombre élevé de molécules dans des conditions de temps de calcul raisonnables, et de multiplier ainsi les tests de comparaison entre les données expérimentales et les résultats du calcul.

L'étude de la phényl-1 méthyl-3 pyrazolone-5 (forme I), (PMP) composé de base de l'ensemble des colorants magenta, a toutefois été effectuée par l'ensemble des méthodes de calcul à notre disposition; les résultats concernant cette molécule seront présentés ultérieurement.

(α) *Phényl-1 pyrazolone-5—Phényl-1 méthyl-3 pyrazolone-5*. Les énergies "d'état de liaison" E_f (en unités β) associées aux trois formes tautomères I, II et III de ces composés sont regroupées dans le tableau suivant :

TABLEAU VIII

Molécule	Forme I	Forme II	Forme III
Phényl-1 pyrazolone-5	13-390	13-136	13-296
Phényl-1 méthyl-3 pyrazolone-5	13-545	13-274	13-436

Ces résultats indiquent que pour les deux séries envisagées, la forme I (CH) est privilégiée énergétiquement. La forme III (NH) serait ensuite la plus stable.

Pauwels et Newman⁴² ont étudiée par spectroscopie RMN et IR l'équilibre tautomère des trois formes de la phényl-1 pyrazolone-5. Ces auteurs concluent que pour des solvants apolaires la forme I (CH) est prépondérante et semble la plus stable énergétiquement.

La spectre infra-rouge en phase vapeur de la phényl-1 méthyl-3 pyrazolone-5 a été enregistré au laboratoire. La présence à 1720 cm^{-1} d'une bande intérieure caractéristique de la vibration du groupement carbonyle de la forme I indique que ce composé existe également en phase vapeur sur la forme I (CH).

(β) *Amino-3 pyrazolones et phényl-1 amino-3 pyrazolones*. Dans le cadre d'une première extension de l'étude des pyrazolones à des molécules plus complexes de

coupleur (substituant de type $\text{—N} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagup \\ \text{—} \\ \diagdown \\ \Sigma \end{array}$ fixé en position 3 sur le noyau pyrazolique),

nous avons examiné l'équilibre tautomère des amino-3 et des phényl-1 amino-3 pyrazolones.

Cette étude a été effectuée comme précédemment à l'aide de la méthode ω . Cinq formes tautomères sont susceptibles d'être envisagées: trois formes amino-3 pyrazolones (1, 2, 3), deux formes imino-3 pyrazolones (4, 5).

Les valeurs E_f , calculées pour ces différents composés sont rassemblées dans le Tableau IX.

Pour les deux séries envisagées ($R = \text{H}$ et $R = \text{C}_6\text{H}_5$), les données théoriques montrent que :

— la forme I (CH) est toujours énergétiquement la forme privilégiée.

— les composés imino (4) et (5) semblent moins stables que les composés amino correspondants, le modèle (5) apparaissant particulièrement défavorisé.

Aucune étude n'a été effectuée, à notre connaissance, sur l'équilibre tautomère de l' amino pyrazolone (R = H).

Pauwels et Newman ont étudié par spectroscopie IR et RMN la phényl-1 amino-3 pyrazolone en solution dans différents solvants. Ces auteurs ont pu montrer:^{4,3}

- que la forme 5 (imino) ne semblait apparaître dans aucun solvants polaires ou apolaires utilisés.
- que dans les solvants "inertes" (CCl₄), la forme I (VH) est la seule forme existant dans le milieu.

Ces conclusions expérimentales semblent être correctement traduites par les résultats des calculs. En outre, l'ensemble des résultats théoriques et expérimentaux

convergent pour indiquer que les coupleurs de type $\text{—N} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \Sigma \end{array}$ issus de la pyrazolone existent dans les solvants inactifs sous la forme "amino CH" (Forme I).

Première approche de l'influence du solvant. Les calculs précédents se rapportent à des molécules isolées. Pour tenir compte des phénomènes dus à la solvation, il faudrait prendre en considération:

- les interactions de type dipolaire entre molécules de solvant et molécules de soluté
- les forces de dispersion du type de celles de Van der Waals
- les interactions soluté-solvant à moyenne distance (liaison hydrogène, transfert de charge)

l'autoassociation du soluté

les effets électrochimiques dus au solvant (variation de la constante de dissociation)

Dans le cadre de la méthode de PPP, nous avons essayé de tenir compte en première approximation, de l'intervention du solvant dans le cas d'une interaction de type dipole-dipole. Cette première approche du problème ne pourra donc être utilisée pour une étude des interactions spécifiques entre soluté et solvant de type liaison hydrogène ou transfert de charge, qui sont pourtant non négligeables dans le cas de l'équilibre tautomère des pyrazolones.⁴

Le formalisme utilisé est celui proposé par Jano³⁷ et que certains auteurs ont appliqué récemment à l'étude des modifications des spectres électroniques en fonction du solvant.^{38, 39}

"L'énergie totale" calculée par la méthode PPP s'écrit, compte tenu de l'effet des molécules de solvant, sous la forme générale:

$$E_T = E_\pi + E_R + E_{\text{solv.}}$$

avec
$$E_{\text{solv.}} = - \left(1 - \frac{1}{D} \right) \left[\frac{1}{2} \sum_r Q_r^2 \gamma_{rr} + \sum_{\substack{r,s \\ r \neq s}} Q_r Q_s \gamma_{rs} \right]$$

où D est la constante diélectrique du solvant et les quantités entre crochets sont des grandeurs propres à la méthode: Q_r , charge nette portée par l'atome r , γ_{rr} et γ_{rs} intégrales biélectroniques mono et bicentriques.

Les valeurs des énergies $E_\pi + E_R$ et de l'énergie de solvation $E_{\text{solv.}}$ sont rapportées pour les quatre premières formes tautomères dans le tableau suivant.

TABLEAU IX

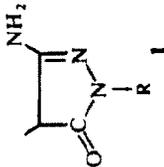
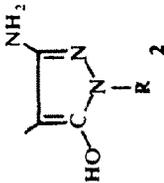
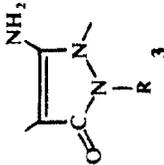
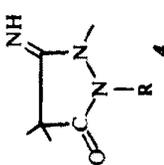
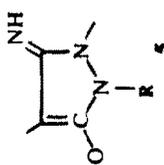
Molécules					
R=H	6-469	6-165	6-378	6-299	5-762
R=C ₆ H ₅	13-636	13-344	13-522	13-442	12-945
	E _f	E _f	E _f	E _f	E _f

TABLEAU X

		Form I	Form II	Form III	Forme IV
(a)	$E + E_R$	-147.136	-143.032	-143.224	-143.892
eV	$E_{\text{solv.}}$	$-2.188 \left(1 - \frac{1}{D}\right)$	$-1.089 \left(1 - \frac{1}{D}\right)$	$-2.680 \left(1 - \frac{1}{D}\right)$	$-1.122 \left(1 - \frac{1}{D}\right)$
(b)	$E + E_R$	-150.247	-145.986	-145.986	146.928
eV	$E_{\text{solv.}}$	$-2.375 \left(1 - \frac{1}{D}\right)$	$-1.233 \left(1 - \frac{1}{D}\right)$	$-2.908 \left(1 - \frac{1}{D}\right)$	$-1.288 \left(1 - \frac{1}{D}\right)$

Du tableau X il ressort que le terme $E_{\text{solv.}}$ a la valeur la plus importante pour la forme tautomère III (forme NH dans le formalisme de Katritzky).

Si l'on envisage le cas d'un solvant fortement polaire pour lequel la constante diélectrique D a une valeur élevée, le terme $E_{\text{solv.}}$ prend alors une valeur non négligeable qui vient s'ajouter dans le calcul de l'énergie totale aux termes énergétiques E_{π} et E_R . Il semble donc d'un point de vue qualitatif que le passage d'un solvant apolaire (D faible donc $E_{\text{solv.}}$ peu important) à un solvant polaire ($E_{\text{solv.}}$ important) favorisera une évolution vers la forme tautomère NH, ce qui paraît en bon accord avec les conclusions expérimentales de Jacquier⁶ Katritzky¹ et Maquestiau.⁴⁰ Ces auteurs observent en effet un déplacement de l'équilibre tautomère de la forme CH (Forme I) vers la forme NH (Forme III) lorsque l'on augmente la polarité du solvant.

Influence de la substitution sur l'équilibre tautomère des pyrazolones. L'introduction d'un substituant sur l'un des atomes de carbone C_3 ou C_4 du cycle pyrazolique est l'un des facteurs susceptible de modifier l'équilibre tautomère des pyrazolone-5.

La plupart des résultats expérimentaux obtenus par les différents auteurs se rapportent à des substitutions par des groupements méthyles. Deux conclusions semblent se dégager de ces différents travaux.

— La substitution en 3 ne modifie pas l'équilibre tautomère, la forme I (CH) restant la forme privilégiée.

— L'introduction d'un substituant sur le sommet 4 favorise la forme tautomère III (NH) au détriment de la forme I (CH).

Introduire un substituant sur l'un des atomes du cycle de la pyrazolone revient en première approximation à perturber l'atome sur lequel va se fixer le substituant.

Dans une première approche du problème, nous avons essayé de traduire cette perturbation dans le cadre de la méthode Hückel.

Pour les deux atomes 3 et 4 sur lesquels le substituant est susceptible de se fixer, la valeur de l'intégrale α_c^2 obtenue à la convergence du calcul ω a été modifiée d'une quantité $\delta\alpha$, avec $\delta\alpha = 0.2\beta$ et $\delta\alpha = -0.2\beta$. Un simple calcul Hückel avec les paramètres de l'itération finale a été alors effectué pour les quatre formes tautomères de la pyrazolone.

Les valeurs de E_f obtenues pour les deux types de perturbations sont rassemblées dans le Tableau XI.

L'examen de ce tableau suggère les remarques suivantes :

— Pour un substituant situé en position 3, et quelle que soit la nature de la perturbation $\delta\alpha$, la forme tautomère I (CH) demeure la forme énergétiquement privilégiée.

TABLEAU XI. INFLUENCE DE LA SUBSTITUTION SUR L'EQUILIBRE TAUTOMERE DES PYRAZOLONES

		Forme I		Forme II		Forme III		Forme IV	
		E_f	ΔE_f^*	E_f	ΔE_f	E_f	ΔE_f	E_f	ΔE_f
non substitué		6.239	0	5.969	0	6.161	0	6.066	0
Substituant	$\delta\alpha = +0.2$	6.246	+0.007	6.190	0.221	6.163	-0.002	6.001	-0.065
en 3	$\delta\alpha = -0.2$	6.228	-0.011	6.147	0.178	0.030	0.030	5.971	-0.095
Substituant	$\delta\alpha = +0.2$	6.210	-0.029	6.005	0.036	6.213	0.052	6.021	-0.045
en 4	$\delta\alpha = -0.2$	6.246	0.007	5.926	-0.043	6.143	-0.018	5.951	-0.105

— La forme hydroxy II semble gagner en stabilité sous l'effet d'une substitution du carbone du cycle pyrazolique.

— L'introduction d'un substituant sur le sommet 4 donne, pour une perturbation $\delta\alpha = +0.2$, l'ordre de stabilité suivant :

$$\text{III} \approx \text{I} > \text{IV} > \text{II}$$

La forme tautomère III (NH) devient la forme privilégiée.

— Quelle que soit la nature et la position du substituant, la forme hydroxy IV devient moins stable sous l'effet de la substitution.

Ces premiers résultats laissent penser qu'une étude plus approfondie de l'influence de la nature du substituant sur l'équilibre tautomère pourrait être envisagée en introduisant dans le calcul de façon explicite le substituant sur le cycle pyrazolique.

CONCLUSION

L'examen des formes tautomères de la pyrazolone à l'aide des quatre méthodes semi empiriques de la chimie théorique Hückel ω , Hoffman, PPP et CNDO permet de traduire un certain nombre de propriétés concernant l'équilibre tautomère des pyrazolones : En phase vapeur ou en solution dans des solvants inactifs, la forme I (CH) est la forme la plus stable. La forme III (NH) est ensuite la forme la plus favorisée. Les pyrazolones non substituables à l'azote (V, VIII) sont peu stables. Le passage d'un solvant apolaire à un solvant polaire favorise la forme NH.

Une extension à l'étude de plusieurs dérivés substitués, dans le cadre de la méthode ω , montre que dans tous les cas la forme I demeure la forme privilégiée.

La méthode ω utilisée, pour laquelle l'étude de cet équilibre constituait un test semble conduire à des conclusions en bon accord avec les données des méthodes de calcul plus élaborées PPP, Hoffman, CNDO et avec les résultats expérimentaux.

Une confrontation entre les conclusions de cette méthode et les données des calculs PPP et CNDO sera effectuée dans le mémoire suivant lors de l'étude des spectres électroniques des pyrazolones étudiées dans cette première partie.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ A. R. Katritzky et F. N. Maine. *Tetrahedron* **20**, 299 (1964)
- ² A. R. Katritzky et F. N. Maine. *Ibid.* **20**, 315 (1964)

- ³ A. R. Katritzky, F. N. Maine et S. Golding, *Ibid.* **21**, 1693 (1965)
- ⁴ G. Tarrago. *Thèse—Montpellier* (1965)
- ⁵ J. Elguero, R. Jacquier et G. Tarrago, *Bull. Soc. Chim.* **10**, 3772 (1967)
- ⁶ J. Elguero, R. Jacquier et G. Tarrago, *Ibid.* **10**, 3780 (1967)
- ⁷ N. A. Evans, D. J. Wheland et R. B. Johns, *Tetrahedron* **21**, 3351 (1965)
- ⁸ V. G. Vinokurov, J. S. Troitskaya et I. I. Grandberg, *J. Gen. Chem. USSR* **33**, 2531 (1963)
- ⁹ M. Sano, I. Itoh, Y. Nakai et T. Naito, *Chem. Pharm. Bull.* **17**, 1485 (1969)
- ¹⁰ J. M. Desmarchelier et R. B. Johns, *Org. Mass. Spectr.* **2**, 697 (1969)
- ¹¹ R. Jones, A. J. Ryan, S. Sternhell et S. E. Wright, *Tetrahedron* **19**, 149 (1963)
- ¹² A. R. Katritzky et J. M. Lagowsky, *Advances in Heterocyclic Chemistry*, p. 28. Academic Press Vol. 2 (1963)
- ¹³ R. H. Wiley et P. Wiley, *Pyrazolones, Pyrazolidones and derivatives*, p. 5. Interscience Publ. (1964)
- ¹⁴ R. Pariser et R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **21**, 466 (1953)
- ¹⁵ J. A. Pople, *Trans. Faraday Soc.* **49**, 1375 (1953)
- ¹⁶ R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **20**, 1489 (1952)
- ¹⁷ K. Nishimoto et N. Mataga, *Zeit. Phys. Chem. New Folge Bd.* **12**, 5335 (1957)
- ¹⁸ R. Ohno, *Theoret. Chim. Acta* **2**, 219 (1964)
- ¹⁹ F. L. Pilar, *J. Chem. Phys.* **47**, 5375 (1967)
- ²⁰ J. Deschamps, *Méthodes d'études des Structures Moléculaires*, 1ère Partie (Cours de 3ème Cycle polycopié) Pau (1968)
- ²¹ J. Fisher-Hjalmar, *Zero Differential Overlap in π Electron Theories. Advances in Quantum Chemistry*, Vol. 2, p. 25. Academic Press New York (1965)
- ²² A. Streitwieser, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 4123 (1960)
- ²³ W. Kuhn, *Tetrahedron* **19S**, 2-88-389-437 (1963)
- ²⁴ R. Phan-Tan-Luu, L. Bouscasse, F. J. Vincent et J. Metzger, *J. Bull. Soc. Chim.* **9**, 3283 (1967)
- ²⁵ Janssen, *Tetrahedron* **20**, 2339 (1964)
- ²⁶ J. Del Bene et H. H. Jaffe, *J. Chem. Phys.* **48**, 1807 (1968)
- ²⁷ R. S. Mulliken, A. Riecke, D. Orloff et H. Orloff, *Ibid.* **17**, 1248 (1949)
- ²⁸ G. Del Re, *J. Chem. Soc.* 4031 (1958)
- ²⁹ A. Julg, "Chimie Théorique" Dunod Paris (1964)
- ³⁰ R. H. Hoffman, *J. Chem. Phys.* **39**, 1397 (1963)
- ³¹ K. Nishimoto et L. S. Forster, *Theoret. Chim. Acta* **4**, 155 (1966)
- ³² G. Leroy, C. Aussems et F. Van Remortere, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **77**, 181 (1968)
- ³³ A. D. Mighell et C. N. Reimann, *J. Phys. Chim.* **71**, 2375 (1967)
- ³⁴ H. N. N. Erlich, *Acta Crystallog.* **20**, 783 (1960)
- ³⁵ M. J. S. Dewar et G. J. Gleicher, *J. Chem. Phys.* **44**, 759 (1966)
- ³⁶ P. Romain, *Thèses Paris* (1957)
- ³⁷ I. Jano, *Compt. Rend. Acad. Sci.* **261**, 103 (1965)
- ³⁸ C. Leibovici, *Thèses Bordeaux* (1967)
- ³⁹ J. C. Rayez, *Thèse de 3ème Cycle Bordeaux* (1970)
- ⁴⁰ A. Maquestiau, Y. Van Averbecke et R. Jacquerie, *Résultats non publiés*
- ⁴¹ F. Peradejordi, *Thèses Paris* (1964)
- ⁴² G. A. Newman et P. J. S. Pauwels, *Tetrahedron* **25**, 4605 (1969)
- ⁴³ G. A. Newman et P. J. S. Pauwels, *Ibid.* **26**, 1571 (1970)
- ⁴⁴ M. Roche et L. Pujol, *Bull. Soc. Chim.* **4**, 1097 (1969)
- ⁴⁵ K. Inusuka, *Bull. Soc. Chim. Japan* **36**, 1045 (1963)
- ⁴⁶ T. Morita, *Bull. Soc. Chim. Japan* **33**, 1496 (1960)