

L'étude de la tautomérie de la 1, 3-diméthyl, pyrazolone-5, au moyen de la méthode PM3, a montré qu'en phase gazeuse, la forme tautomère b (CH) est beaucoup plus stable que les formes a (NH) et c (OH), les différences énergétiques étant respectivement de 7.00 Kcal/mole et 4.20 Kcal/mole. Les constantes d'équilibre pour les couples (b/c) et (b/a), sont respectivement  $2.05 \cdot 10^{-5}$  et  $6.94 \cdot 10^{-4}$ .

En présence de molécules d'eau, l'étude des formes tautomères au moyen du modèle de la supermolécule, montre qu'il y a déplacement d'équilibres en faveur de la forme enolique (c). La différence énergétique entre les formes tautomères (b) et (c) se réduit à 4.22 Kcal/mole et celle entre (b) et (a) à 1.86 Kcal/mole. Les constantes d'équilibres sont de  $1.70 \cdot 10^{-2}$  et  $2.86 \cdot 10^{-2}$ , respectivement pour les couples (b/c) et (b/a). L'évaluation des constantes d'équilibre traduit bien le déplacement d'équilibre vers la forme énol (c) puisque la valeur de cette constante pour l'équilibre (b/c) passe de  $2.05 \cdot 10^{-5}$ , en phase gazeuse, à  $1.70 \cdot 10^{-2}$  en présence de solvant. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de Maquestiau et ses collaborateurs, obtenus par le biais de mesures spectroscopiques. Nos résultats confirment aussi que la contribution du terme entropique au calcul de la constante d'équilibre peut être négligée en phase gazeuse mais qu'elle doit nécessairement être prise en compte en présence de solvant.

Ce travail nous a permis d'examiner l'efficacité de la méthode semi-empirique PM3 dans le domaine de la chimie hétérocyclique.

L'étude, en phase gazeuse, des formes tautomères de la 4-acétoacétyl, 3-méthyl, 1-phényl, pyrazolone-5 au moyen de la méthode PM3, a montré que la formation d'un cycle à six, par pont hydrogène entre les atomes O6 et O12, stabilise fortement le système (c'est le cas de PY4 et PY5); au contraire, sa formation entre les atomes O12 et O16 a un effet moins stabilisant, comme c'est le cas pour les formes tautomères PY3 et PY6.