

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

SPECTRES D'ABSORPTION ET STRUCTURE ELECTRONIQUE DE QUELQUES PYRAZOLONES SIMPLES ET DE LEURS DERIVES SUBSTITUES

J. ARRIAU et J. DESCHAMPS

Laboratoire de Chimie Structurale de la Faculté des Sciences de Pau 64—Pau—France

et

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—Les spectres électroniques des quatre formes principales I, II, III et IV de la pyrazolone sont étudiés par les méthodes semi-empiriques de la chimie théorique: CNDO Jaffé, Pariser Parr Pople, Hückel ω et une première analyse de l'influence des solvants et des substituants est envisagée. Les résultats des calculs sont en accord satisfaisant avec les données expérimentales. Les moments dipolaires calculés font apparaître des différences de polarité marquées entre les quatre formes tautomères étudiées.

Abstract—Electronic spectra of pyrazolones I, II, III et IV are computed by several semi empirical MO methods: CNDO Jaffé, Pariser Parr Pople, Hückel ω , and a first approach of solvents and substituents effects is attempted. Theoretical results obtained account satisfactorily for the experimental data. Dipole moments calculations show great differences in polarities of the four tautomeric forms studied.

Nous avons abordé à l'aide des méthodes semi-empiriques Hückel ω , Pariser Parr Pople, Hoffmann et CNDO CI Jaffé, l'étude de la structure électronique et des spectres d'absorption de quelques pyrazolones simples.

L'accord entre les résultats obtenus pour les différentes méthodes nous a conduit à effectuer une première analyse des spectres électroniques de différents dérivés substitués de pyrazolones.

Conditions de calcul

L'ensemble des calculs a été effectué dans le cadre des approximations présentées dans le mémoire précédent. Les paramètres caractéristiques de chacune des méthodes et les géométries moléculaires précédemment définis ont été conservés.

Pour l'étude des dérivés méthylés de la pyrazolone par la méthode Hückel ω , le groupement CH_3 a été considéré comme un pseudo-hétéroatome participant par deux électrons π au système conjugué; l'intégrale coulombienne α_{CH_3} , caractérisant ce groupement a été prise égale à $\alpha_{\text{CH}_3} = \alpha_c + 2.5 \beta_{c-c}$.

Molécules étudiées

La pyrazolone simple peut être représentée par huit formes tautomères (I à VIII).

D'après nos résultats précédents les formes V à VIII étant défavorisées énergétiquement, nous nous sommes limités dans cette deuxième partie, à l'étude des quatre premiers isomères (I, II, III, IV, Fig 1).

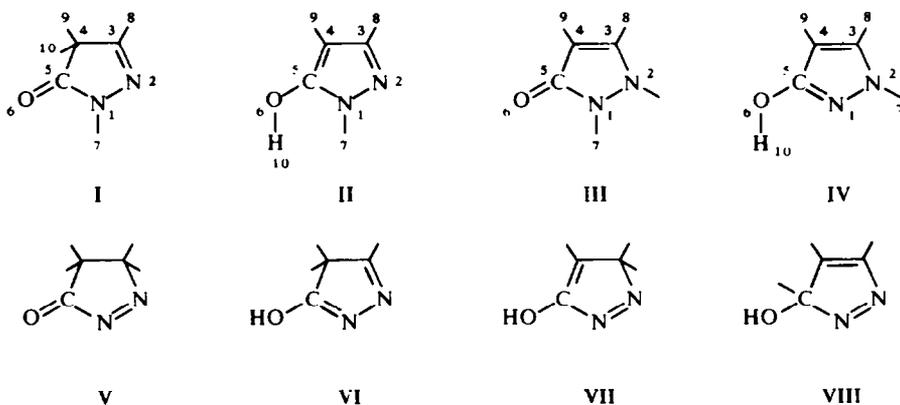


FIG 1. Formes tautomères de la pyrazolone

Pour chacune de ces formes tautomères nous avons étudié l'ensemble des dérivés monosubstitués méthylés, en outre, dans le cas des pyrazolones 5 (formes tautomères I, II, III) nous avons calculé dans le cadre de la méthode de Hückel ω le spectre électronique des dérivés substitués en 3 par le groupement NH_2 .

SPECTRE ELECTRONIQUE DES FORMES I, II, III, IV DE LA PYRAZOLONE *Etude des molécules non substituées*

Les résultats théoriques ainsi que les données expérimentales en notre possession ont été regroupés pour comparaison dans le Tableau I.

Analyse des résultats théoriques

Transitions $\pi \rightarrow \pi^*$. Dans le domaine des longueurs d'onde supérieures à 200 μ , on n'attend, pour les trois méthodes de calcul, qu'une seule bande d'absorption d'intensité moyenne. Dans le cas de la forme tautomère III (forme NH) une deuxième transition moins intense que la précédente devrait apparaître aux environs de 6 eV.

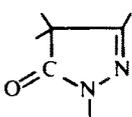
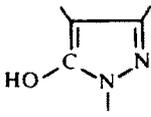
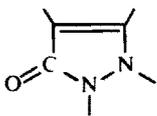
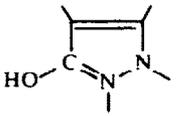
La bande d'absorption propre à chaque forme étudiée est située dans une région spectrale bien déterminée: 5.6 et 5.9 eV pour la forme hydroxy II et IV, 5.4 eV pour la forme CH, 4.6 eV pour la forme NH.

La méthode ω redonne pour les quatre formes les mêmes domaines relatifs à la première bande d'absorption (exprimés en unités β).

Formes IV et II	Forme I	Forme III
-1.75 β et -1.72 β	-1.52 β	-1.33 β

Pour les deux formes hydroxy II et IV, les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ calculées en CNDO Jaffé sont situées à des longueurs d'onde nettement plus élevées que ne le laissent prévoir les résultats PPP et ω . Il semble qu'une telle anomalie ait déjà été relevée par certains auteurs^{4,5,6} lors de l'étude de molécules semblables comportant; comme les

TABLEAU I. SPECTRE ELECTRONIQUE DES FORMES I, II, III ET IV DE LA PYRAZOLONE

Composé	ω $\Delta E(\beta)$	PPP				CNDO Jaffé		Expérimental	
		(a)		(b)		ΔE eV	$f(\text{cgs})$	ΔE eV	ϵ
	ΔE eV	$f(\text{cgs})$	ΔE eV	$f(\text{cgs})$	ΔE eV	$f(\text{cgs})$	ΔE eV	ϵ	
	$n \rightarrow \pi^*$				4.022 (0.0)		non observé		
	$\pi \rightarrow \pi^*$	-1.521 -1.761	5.396 (0.170) 6.576 (0.520)	5.107 (0.244) 6.525 (0.471)	5.491 (0.165) 6.516 (0.131)	4.268 (0.0)	5.298 (5.200)		
	$n \rightarrow \pi^*$				4.082 (0.0)		3.936 ¹⁵		
	$\pi \rightarrow \pi^*$	-1.716 -1.928	5.733 (0.325) 6.644 (0.147)	5.745 (0.248) 6.262 (0.067)	4.900 (0.104) 5.407 (0.008)	5.695 (4.280)			
	$n \rightarrow \pi^*$				3.880 (0.0)		non observé ^c		
	$\pi \rightarrow \pi^*$	-1.328 -1.864	4.980 (0.583) 6.241 (0.217)	5.038 (0.545) 6.027 (0.074)	4.651 (0.206) 6.082 (0.002)	4.63 (2.650) 6.047 (1.900)			
	$n \rightarrow \pi^*$				4.199 (0.0)		non observé		
	$\pi \rightarrow \pi^*$	-1.752 -1.980	5.943 (0.232) 6.607 (0.233)	5.929 (0.228) 6.149 (0.084)	5.066 (0.054) 5.309 (0.040)	5.64 (6.300)			

^a triméthyl-3,4,4-pyrazolone, solvant : n heptane, résultats obtenus au laboratoire

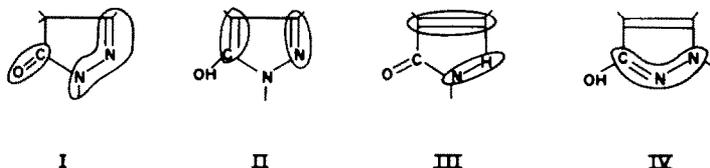
^b diméthyl-1,3-éthoxy pyrazolone, solvant : n heptane, résultats obtenus au laboratoire

^c triméthyl-1,2,3-pyrazolone, solvant : n heptane,¹²

^d diméthyl-2,3-éthoxy-5-pyrazolone, solvant : cyclohexanone¹

formes hydroxy II et IV de la pyrazolone, des atomes d'oxygène extracycliques, de type phénolique. Une nouvelle paramétrisation de cet hétéro atome conduirait peut être à de meilleurs résultats.

Il est intéressant de noter que l'examen des coefficients des orbitales moléculaires obtenues par les méthodes PPP, CNDO et par la méthode ω semble indiquer que la première transition $\pi \rightarrow \pi^*$ des quatre pyrazolones étudiées, met principalement en jeu les parties suivantes de la molécule :



Transitions $n \rightarrow \pi^*$. Pour chacune des molécules, le spectre calculé par la méthode CNDO prévoit une transition $n \rightarrow \pi^*$ aux environs de 4 eV ($\sim 300 \text{ m}\mu$). Une deuxième transition de même type est encore attendue pour la forme I dans cette région spectrale.

L'analyse du développement des orbitales moléculaires montre que les transitions $n \rightarrow \pi^*$ des formes II et IV et la deuxième transition $n \rightarrow \pi^*$ de la forme I font principalement intervenir les électrons de la paire libre des atomes d'azote (atome N_2 pour les formes I et II, atome N_1 pour la forme IV) et la première orbitale π vacante.

La transition $n \rightarrow \pi^*$ de la forme tautomère III et la première transition $n \rightarrow \pi^*$ de la forme I mettent en jeu les électrons des paires libres de l'atome d'oxygène cétonique et la première orbitale π^* vacante.

Influence du solvant. Pour une toute première approche de l'influence du solvant nous avons calculé, dans le cadre de la méthode PPP, à l'aide des formalismes de Jano,⁷ déjà utilisés pour l'étude de la tautomérie, l'énergie de solvation associée à l'état fondamental et aux différents états excités des quatre formes I, II, III, IV de la pyrazolone (Tableau II).

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

Le passage de la molécule gazeuse à la molécule en solution diluée dans des solvants de plus en plus polaires, se traduit théoriquement par un déplacement bathochrome de la première transition $\pi \rightarrow \pi^*$ de la forme I, par un déplacement hypsochrome moins marqué pour la première bande intense des formes II et IV, par un déplacement important vers les courtes longueurs d'onde pour la première transition $\pi \rightarrow \pi^*$ de la forme III.

TABLEAU II. INFLUENCE DU SOLVANT SUR LE SPECTRE ELECTRONIQUE

Molécule	Etat électronique	$E_a - E_a^N$ (eV)		$-E_{\text{solv.}}/1 - 1/D$ (eV)	
		(a)	(b)	(a)	(b)
Forme I	Etat fondamental	0-000	0-000	2-188	2-375
	Etat excité 1	5-396	5-107	2-756	2-682
	Etat excité 2	6-576	6-525	1-795	1-700
Forme II	Etat fondamental	0-000	0-000	1-089	1-232
	Etat excité 1	5-733	5-745	0-747	0-946
	Etat excité 2	6-644	6-262	0-918	1-098
Forme III	Etat fondamental	0-000	0-000	2-680	2-908
	Etat excité 1	4-980	5-038	0-923	1-207
	Etat excité 2	6-241	6-027	1-591	1-799
Forme IV	Etat fondamental	0-000	0-000	1-121	1-288
	Etat excité 1	5-943	5-929	0-840	1-207
	Etat excité 2	6-607	6-149	0-941	0-936

Comparaison avec les données expérimentales

Transition $\pi \rightarrow \pi^$.* Comme le laissaient prévoir les résultats théoriques, le spectre électronique expérimental des modèles bloqués I, II, III et IV de la pyrazolone ne présente en solution qu'une seule bande intense dans la région spectrale comprise

entre 200 et 600 $m\mu$. Dans le cas de la forme III (forme NH) il apparaît en outre aux environs de 205 $m\mu$, pour les solutions dans le n-heptane, une bande d'intensité moyenne correspondant à la deuxième transition $\pi \rightarrow \pi^*$ attendue dans cette partie du spectre.

Les formes hydroxy II et IV absorbent aux environs de 220 $m\mu$, les bandes d'absorption des formes CH et NH étant respectivement situées dans le n-heptane à 237 $m\mu$ et 268 $m\mu$.

Le classement relatif du domaine d'absorption est indentique à celui prévu par les méthodes PPP et Hückel ω , les formes hydroxy-II et IV étant mal classées par la méthode CNDO de Jaffe ainsi que nous l'avons indiqué plus haut.

Si l'on compare les valeurs expérimentales des maxima d'absorption et les énergies ΔE des transitions calculés par la méthode de Pariser Parr Pople, on peut remarquer que le calcul (a) avec les intégrales γ_{pq} évaluées selon Mataga conduit à des valeurs plus proches des données expérimentales que le calcul (b) effectué avec la formalisme de Parr.

Les résultats de la méthode Hückel ω recourent de façon satisfaisante les conclusions du calcul PPP et les résultats expérimentaux.

Aucune analyse systématique de l'influence du solvant sur le déplacement des spectres d'absorption électroniques des formes bloquées de la pyrazolone n'a été effectuée par un même auteur. Si l'on essaye toutefois de rassembler les différentes données expérimentales concernant les spectres d'absorption électronique de chacune des formes fixes, on remarque (Tableau III):

TABLEAU III. SPECTRE ELECTRONIQUE EXPERIMENTAL DES FORMES BLOQUEES DE LA PYRAZOLONE

Molécule	Solvant				
	n-heptane	cyclohexane	chloroforme	Alcool	Eau
I Triméthyl-3,4,4-pyrazolone	237	237 ¹	240 ⁹	242 ⁹	244 ¹⁷
II Diméthyl-1,3-ethoxy-5-pyrazolone		219 ¹			219 ¹
III Triméthyl-1,2,3-pyrazolone	257 ³				247 ²
Tétraméthyl-1,2,3,4-pyrazolone	268 ³		268 ⁹	260 ⁹	256 ⁹
IV Diméthyl-2,3-ethoxy-5-pyrazolone	225				221

La bande $\pi \rightarrow \pi^*$ de la forme I (forme CH) se déplace de façon bathochrome en passant du n-heptane au chloroforme et à l'alcool.

Les bandes caractéristiques des formes II et IV ne sont pratiquement pas modifiées.

La première bande $\pi \rightarrow \pi^*$ de la forme bloquée III subit un très net déplacement vers les courtes longueurs d'onde en passant du n-heptane à l'eau. Ces résultats semblent donc correctement traduits par les prévisions du calcul.

Transition $n \rightarrow \pi^$.* Les travaux antérieurs ne signalaient pas la présence de transitions de type $n \rightarrow \pi^*$ dans les spectres électroniques des quatre formes fixes de la pyrazolone. A la suite des premiers résultats théoriques nous avons repris l'étude dans le n-heptane du spectre expérimental des formes bloquées I, II et III de la pyrazolone.

Pour la forme bloquée II, on a pu observer aux environs de 3.90 eV (320 $m\mu$) et seulement pour les solutions de n-heptane, une bande de faible intensité ($\epsilon \approx 15$)

située sur le côté des grandes longueurs d'onde de la bande intense. Cette bande expérimentale semble pouvoir être rapprochée de la transition $n \rightarrow \pi^*$ attendue dans cette partie du spectre. Les transitions $n \rightarrow \pi^*$ correspondantes des formes I et III n'ont pas été mises en évidence: ceci peut toutefois s'expliquer par le fait que les transitions $n \rightarrow \pi^*$ des modèles I et III sont très certainement masquées à l'intérieur de la bande intense de type $\pi \rightarrow \pi^*$. On a vu en effet que la première transition $\pi \rightarrow \pi^*$ des pyrazolones se déplace fortement vers les grandes longueurs d'onde en passant de la forme II à la forme I puis III.

L'ensemble des résultats théoriques et expérimentaux converge pour montrer que les quatre formes I, II, III et IV de la pyrazolone ont un spectre électronique simple composé essentiellement d'une seule bande $\pi \rightarrow \pi^*$ d'intensité moyenne. Le passage d'un solvant apolaire à un solvant polaire se traduit par un déplacement hypsochrome dans le cas de la forme III, par un déplacement bathochrome dans le cas de la forme I, les spectres électroniques des formes II et IV n'étant pratiquement pas modifiés. Sur le côté des grandes longueurs d'onde de la bande $\pi \rightarrow \pi^*$ on attend selon la forme tautomère envisagée une ou deux transitions de type $n \rightarrow \pi^*$; ces transitions n'ont pu être observées que dans le cas de la forme hydroxy II.

Etude des molécules substituées

Dérivés méthylés de la pyrazolone. L'ensemble des dérivés monométhylés des formes tautomères I, II, III et IV a été examiné.

Dans le Tableau IV sont rapportées les valeurs, en unité β , des deux premières transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ du spectre électronique théorique ainsi que les maximum d'absorption des spectres expérimentaux de différents dérivés substitués méthylés connus.

Si pour chaque molécule étudiée on symbolise par + et - le déplacement bathochrome ou hypsochrome de la première bande d'absorption $\pi \rightarrow \pi^*$, on peut schématiser l'influence de la substitution méthyle sur le spectre électronique des pyrazolones I, II, III et IV par les diagrammes suivants (Fig 2).

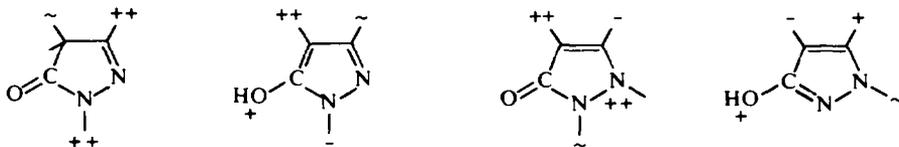


FIG 2

Les données expérimentales disponibles n'apportent aucun élément de comparaison en ce qui concerne les résultats obtenus pour les formes II et IV.

Les déplacements bathochromes, pour une substitution sur l'azote en 1 de la forme I (CH) sont correctement traduits par la différence de 10 $m\mu$ observée expérimentalement pour les spectres des modèles suivants: triméthyl-3,4,4-pyrazolone-5, tétraméthyl-1,3,4,4-pyrazolone-5.

En comparant entre eux les spectres expérimentaux des différents produits de structure III (NH), Tarrago¹⁰ propose le diagramme suivant (Fig 3).

TABLEAU IV. SPECTRE ELECTRONIQUE DES DERIVES METHYLES DE LA PYRAZOLONE

Molécules	1ère Transition ΔE (unité β)	2ème Transition ΔE (unité β)	Données expérimentales Dérivés substitués	ΔE (m μ)
Forme I	-1.521	-1.766		
1 Me	-1.467	-1.723	Triméthyl-3,4,4-pyrazolone	238 ^a
3 Me	-1.463	-1.722		
4 Me	-1.520	-1.758	Tétraméthyl-1,3,4,4-pyrazolone	248
Forme II	-1.716	-1.928		
1 Me	-1.729	-1.915		
3 Me	-1.720	-1.931	Triméthyl-1,3,6-pyrazolone	219 ^b
4 Me	-1.663	-1.905		
6 Me	-1.696	-1.908		
Forme III	-1.328	-1.864	Pyrazolone	246
			Méthyl-3-pyrazolone	243
1 Me	-1.326	-1.768	Méthyl-5-pyrazolone	251
2 Me	-1.298	-1.873	Diméthyl-2,3-pyrazolone	252 ^c
3 Me	-1.356	-1.839	Diméthyl-2,4-pyrazolone	260
4 Me	-1.273	-1.837	Diméthyl-1,3-pyrazolone	245
			Diméthyl-1,4-pyrazolone	253
Forme IV	-1.752	-1.980		
2 Me	-1.758	-1.986		
3 Me	-1.737	-1.968	Diméthyl-2,3-ethoxy-5-pyrazolone	
4 Me	-1.766	-1.883		225 ^b
6 Me	-1.729	-1.975		

^a Résultats obtenus au laboratoire

^b Katritzky (ref. 1, 2)

^c Tarrago (ref. 8)

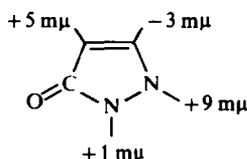


FIG 3

Ce diagramme recoupe les prévisions du calcul concernant l'influence du substituant méthyl sur cette forme tautomère.

En conclusion de cette première analyse des spectres électroniques des dérivés substitués monométhylés de la pyrazolone il est intéressant de noter les deux points suivants :

L'introduction d'un groupement méthyl sur le noyau pyrazolonique entraîne selon le sommet sur lequel il est fixé le déplacement du spectre électronique vers les grandes ou vers les courtes longueurs d'onde.

Les bandes d'absorption expérimentales, très nettement séparées pour les formes tautomères simples, peuvent devenir pour des formes tautomères partiellement

méthylées beaucoup moins différenciées parfois même confondues: la spectroscopie électronique devient alors d'une utilisation délicate pour l'étude de l'équilibre tautomère. Ainsi la première transition $\pi \rightarrow \pi^*$ des deux molécules: diméthyl-1,3-pyrazolone-5 (forme CH) et diméthyl-1,3-pyrazolone-5 (forme NH) est prévue théoriquement dans la même région spectrale pour les deux composés: 1.399β et 1.356β .

Amino-3-pyrazolones-5. Les cinq composés suivant, correspondant aux différentes formes tautomères de l'amino-3-pyrazolone ont été examinés (Fig 4).

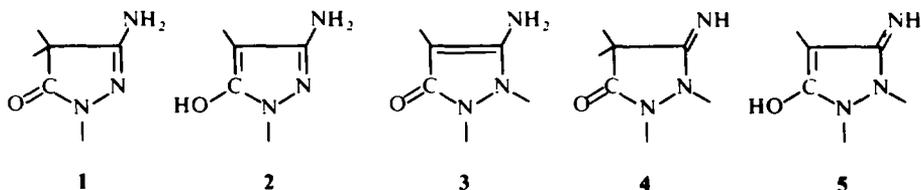


FIG 4

Dans le Tableau V ci-dessous sont rassemblées les valeurs en unité β , des deux premières transitions électroniques $\pi \rightarrow \pi^*$ calculées ainsi que la valeur de la première transition $\pi \rightarrow \pi^*$ de la molécule non substituée.

L'introduction du groupement NH_2 sur le carbone en position 3 du noyau pyrazolique se traduit théoriquement:

Par un déplacement bathochrome très marqué de la première bande d'absorption $\pi \rightarrow \pi^*$ de la forme I (forme CH).

Par de faibles modifications des spectres des formes 2 et 3.

La première bande $\pi \rightarrow \pi^*$ des deux dérivés amino (modèles 4 et 5) est attendue par le calcul à 1.646β et 1.209β , c'est à dire dans les régions spectrales où absorbent respectivement les formes tautomères II et III de la pyrazolone simple.

Nous avons enregistré dans le n-heptane le spectre électronique de l'amino-3-pyrazolone: ce spectre est formé d'une seule bande située à $270 \text{ m}\mu$ (pyrazolone I, $\lambda_{\text{max}} = 238 \text{ m}\mu$). L'amino-3-pyrazolone existant très certainement, en solution dans le n-heptane, sous la forme I (*cf* mémoire précédent), les données du calcul Hückel ω semblent donc traduire de façon satisfaisante le déplacement bathochrome important de la première transition $\pi \rightarrow \pi^*$ de la forme I (forme CH) de la pyrazolone, sous l'effet d'une substitution en 3 par le groupement amino.

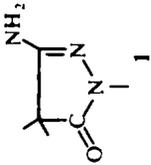
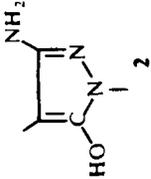
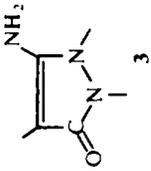
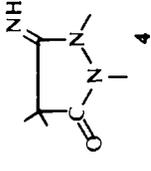
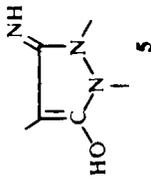
POTENTIEL D'IONISATION—REPARTITION DES CHARGES

Parallèlement à l'examen des spectres électroniques des quatre formes tautomères I, II, III, IV de la pyrazolone, il nous a paru intéressant d'analyser, pour une connaissance plus précise de la structure électronique de chacun des modèles envisagés, les données théoriques concernant les potentiels d'ionisation, les répartitions de charges et les moments dipolaires obtenus par les différentes méthodes de calcul.

Potentiel d'ionisation

L'application du théorème de Koopman (assimilation du potentiel d'ionisation d'une molécule à l'énergie du dernier niveau moléculaire occupé) donne pour les

TABLEAU V

Molécule					
Pyrazolone 3NH ₂					
1ère transition	-1.389	-1.698	-1.366	-1.646	-1.209
2ème transition	-1.663	-1.908	-1.762	-1.725	-1.782
Molécule non substituée	-1.521	-1.716	-1.328		

potentiels d'ionisation (P.I.) des quatre pyrazolones I, II, III et IV les valeurs rassemblées dans le Tableau VI:

TABLEAU VI. ENERGIE ASSOCIEE A LA DERNIERE O.M. OCCUPEE

Molécule Méthodes	Forme I	Forme II	Forme III	Forme IV
ω unité β	-0.481	-0.429	-0.440	-0.480
PPP (eV)	10.442 11.385	10.250 11.405	9.325 10.363	10.554 11.185
Hoffmann (eV)	12.805	12.401	12.303	12.418
CNDO (eV)	10.694	9.601	9.782	10.132

Les formes tautomères I et IV (à l'exception du calcul (b)), ont un P.I. plus élevé que les formes II et III. Si l'on se limite en particulier aux trois modèles habituellement étudiés I, II, et III, on observe le classement relatif suivant :

$$P.I._I > P.I._{III} \sim P.I._{II}$$

Ce résultat suggère une remarque importante pour l'étude de l'équilibre tautomère des pyrazolones en solution : les modèles II et III dont le P.I. est le plus faible auront une facilité plus grande à donner des électrons (au solvant par exemple) que le modèle I, et peuvent donc se trouver favorisés dans un milieu accepteur d'électrons, par rapport à la forme tautomère I.¹¹

Moments dipolaires

Dans le Tableau VII sont reportés les moments dipolaires théoriques et expérimentaux des quatre formes tautomères I, II, III et IV de la pyrazolone.*

Pour le calcul CNDO le moment dipolaire indiqué est le moment dipolaire calculé dans l'approximation de la charge ponctuelle.

Pour les calculs ω et PPP les moments dipolaires totaux μ_T ont été déterminés en ajoutant aux moments dipolaires μ_π , les moments σ déduits de la répartition des charges σ de la méthode de Del Re.¹⁷ Cette approximation qui consiste à admettre l'additivité des moments π et σ obtenus indépendamment l'un de l'autre, a déjà été utilisée avec succès par plusieurs auteurs.^{13, 14, 15}

Les moments dipolaires expérimentaux relevés sont ceux relatifs aux formes bloquées correspondantes, substituées sur l'azote en 1 par un noyau benzénique.¹⁶

L'ordre de grandeur relatif des moments dipolaires des quatre modèles étudiés est le suivant :

* Dans un souci de simplification il n'a pas été reporté dans le présent mémoire le calcul des répartitions des charges des différentes molécules étudiées. Nous tenons toute fois à la disposition des personnes intéressées les diagrammes électroniques de toutes les pyrazolones analysées dans ce travail.

TABLEAU VII. MOMENTS DIPOLAIRES DES FORMES I, II, III ET IV DE LA PYRAZOLONE

Molécule	Del Re + ω		Del Re + PPP		CNDO		Exp
	($\mu\sigma$) _h	($\mu\pi$) _h	($\mu\sigma$) _h	($\mu\pi$) _h	($\mu\pi$) _h	($\mu\pi$) _h	
Forme I	0.43	0.28	0.43	0.28	0.43	0.28	2.83
		0.05	0.43	0.28	3.09	2.06	
Forme II	-0.67	0.10	0.67	0.10	0.67	0.10	2.65
		-1.301	-0.67	0.10	-1.98	-1.58	
Forme III	0.32	0.79	0.32	0.79	0.32	0.79	5.03
		-0.66	0.32	0.79	7.13	-0.46	
Forme IV	-0.05	0.96	0.05	0.96	0.05	0.96	—
		-0.39	-0.05	0.96	1.41	0.24	

CNDO	III > I > II > IV
PPP	(a) III > I > II > IV
	(b) III > I > II > IV
ω	III > I > II > IV
Exp.	III > I > II > IV

La forme tautomère IV (NH) est la forme la plus polaire; on comprend donc que cette forme ait tendance à apparaître plus favorisée pour des solvants de polarité croissante.

Les formes hydroxy II et IV ont des moments dipolaires voisins et plus élevés.

Le moment dipolaire calculé par les méthodes ω et PPP pour la forme III est exagéré: la charge nette élevée obtenue pour ces méthodes pour l'oxygène extracyclique est certainement responsable de cette valeur anormale.

Le classement relatif obtenu pour l'ensemble des techniques de calcul utilisées, y compris la méthode ω , est en bon accord avec celui qui ressort des valeurs expérimentales des moments mesurés par Grandberg *et al.*¹⁶ pour différentes pyrazolones substituées bloquées.

CONCLUSION

L'étude des spectres d'absorptions électroniques des quatre formes principales de la pyrazolone par les méthodes semi-empiriques de la Chimie Théorique Hückel ω , PPP et CNDO Jaffé nous a permis de retrouver les spectres électroniques expérimentaux de ces composés et de proposer une interprétation pour les différentes transitions expérimentales observées. Une première approche de l'influence des solvants et de substitution par des groupements méthyles, sur les spectres électroniques précédents semble correctement traduire les données expérimentales connues.

Les moments dipolaires prévus théoriquement peuvent être rapprochés des valeurs expérimentales obtenues pour différentes pyrazolones "bloquées" par des substitutions.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ A. R. Katritzky, P. W. Maine et S. Golding, *Tetrahedron* **21**, 1693 (1965)
- ² A. R. Katritzky et P. W. Maine, *Ibid.* **20**, 299 (1964)
- ³ A. Maquestiau, Y. Van Haverbeke et R. Jacquerie, *résultats non publiés*
- ⁴ J. Del Bene et H. H. Jaffé, *J. Chem. Phys.* **49** (3) 1221 (1968)
- ⁵ Guimon, *Thèse de 3ème cycle Pau* (1964)
- ⁶ J. Teyssyre, *Thèse 3ème cycle en cours*
- ⁷ I. Jano, *C.R. Acad. Sci. Paris* **261**, 103 (1965)
- ⁸ G. Tarrago, *Thèse Montpellier* (1965)
- ⁹ J. Elguero, R. Jacquier et G. Tarrago, *Bull. Soc. Chim.* **10**, 3772 (1967)
- ¹⁰ J. Elguero, R. Jacquier et G. Tarrago, *Ibid.* **10**, 3780 (1967)
- ¹¹ R. Jacquerie, *Communication personnelle*
- ¹² J. Deschamps, *Thèses Bordeaux* (1956)
- ¹³ E. J. Vincent, R. Phan Tau Luu et J. Metzger, *Bull. Soc. Chim.* **11**, 3530 (1966)
- ¹⁴ H. Sauvaitre, *Thèses Pau* (1969)
- ¹⁵ H. Berhjud et A. Pullman, *C.R. Acad. Sci. Paris* **262**, 76 (1966)
- ¹⁶ V. G. Vinokurov, V. S. Troitskaya, I. C. Granberg et A. Pentin, *J. Gen. Chem. U.R.S.S.* **39**, 2531 (1963)
- ¹⁷ G. Del Re, *J. Chem. Soc.* 4051 (1958)