

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

DERIVES SUBSTITUES DE LA PHENYL-1 METHYL-3 PYRAZOLONE-5

J. ARRIAU et J. DESCHAMPS

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 25 April 1972; Received in the UK for publication 12 July 1972)

Résumé—Le spectre électronique de la phényl-1 méthyl-3 pyrazolone a été étudié à l'aide de différentes méthodes semi-empiriques de la chimie théorique: C.N.D.O., P.P.P., Hückel- ω . L'introduction de substituants sur le noyau benzénique peut modifier de façon importante le spectre électronique de ce composé soit de part la nature du substituant (NO_2) soit de part sa position sur le cycle. Une première approche de l'influence du solvant est présentée.

Abstract—Electronic spectra of 1-phényl 3-méthyl pyrazolone is investigated by means of various semi-empirical MO methods: C.N.D.O., P.P.P., Hückel- ω . A substituent on the benzene ring can strongly perturb electronic spectra according its nature or position. A first approach of solvent effect is presented.

DANS LE CADRE de l'étude théorique entreprise sur une série de coupleurs et de colorants magenta issus de la pyrazolone, nous avons présenté dans les premiers articles de la série^{1, 2, 3} les résultats concernant l'analyse de pyrazolones simples par différentes méthodes semi empiriques de la Chimie Théorique: Hückel- ω , Pariser Parr Pople, Hoffman, CNDO Jaffé. Au cours du présent mémoire nous avons étendu l'étude comparative précédente à la Phényl-1 Méthyl-3 Pyrazolone-5 (P.M.P.) structure de base des coupleurs magenta.

L'accord satisfaisant entre les différentes méthodes de calcul nous a conduit à étudier, à l'aide de la méthode Hückel- ω , différents dérivés monosubstitués de la Phényl-1 Méthyl-3 Pyrazolone-5 intervenant dans la formation de coupleurs usuels utilisés en photographie pour le développement chromogène.

CONDITIONS DE L'ETUDE

Les paramètres caractéristiques de chacune des méthodes de calcul ainsi que les différentes approximations présentées dans les mémoires précédents ont été conservés.

En l'absence de géométrie expérimentale, nous avons considéré la molécule de phényl méthyl pyrazolone, comme une pyrazolone simple et un cycle benzénique, la distance $d_{\text{C-N}}$ entre les deux noyaux étant calculée à partir de l'indice $p_{\text{C-N}}$ à la convergence du calcul Hückel- ω : $d_{\text{C-N}} = 1.39 \text{ \AA}$. La phényl méthyl pyrazolone non substituée a en outre été supposée plane (Fig 1).

TABLEAU I. SPECTRE ÉLECTRONIQUE—CALCUL DE LA PHÉNYL-1 MÉTHYL-3 PYRAZOLONE-5

	Hückel- ω (unités β)	Pariser Parr Pople (eV)*	C.N.D.O. Jaffe (eV)	Expérimental n-heptane (eV)
I	-1.174	4.951 (0.012)	4.061 (0.0) $n \rightarrow \pi^*$	e
	-1.193	5.011 (0.121)	4.505 (0.007) $\pi \rightarrow \pi^*$	E 4.411 (1.980)
			4.793 (0.123) $\pi \rightarrow \pi^*$	4.545 (3.500)
II	-1.366	5.362 (0.135)	5.058 (0.0) $n \rightarrow \pi^*$	5.048 (13.300)
			5.130 (0.143) $\pi \rightarrow \pi^*$	
III	-1.661	6.369 (0.167)	5.826 (0.191) $\pi \rightarrow \pi^*$	6.082 (18.150)
	-1.724		6.562 (0.432) $\pi \rightarrow \pi^*$	
	-1.743		6.762 (0.228) $\pi \rightarrow \pi^*$	

* Les intégrales biélectroniques bicentriques γ_{pq} ont été calculées selon le formalisme de MATAGA.

Lors de l'étude des dérivés monosubstitués de la P.M.P. dans le cadre de la méthode Hückel- ω , les paramètres suivants ont été adoptés pour les groupements Cl et NO₂.

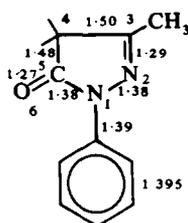


FIG 1. Numérotation des atomes—Longueur des liaisons.

I—Molécule non substituée

1—*Tautomérie*. La Phényl-1 Méthyl-3 Pyrazolone-5 peut être représentée par l'une des trois formes tautomères suivantes :

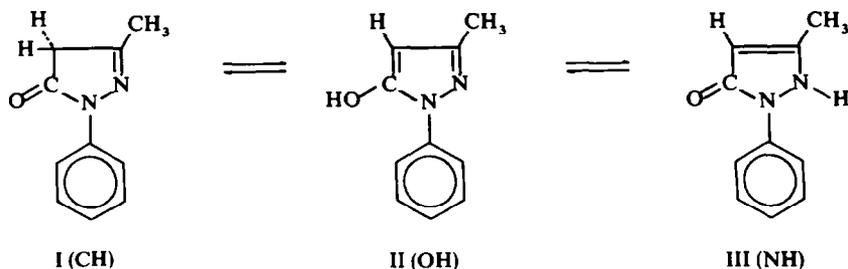


FIG 2. Equilibre tautomère de la phényl-1 méthyl-3 pyrazolone.

Dans le premier mémoire de la série¹ nous avons pu montrer que dans le cas de molécules isolées la forme tautomère I (CH) est la forme privilégiée énergétiquement. Ce résultat recoupe les conclusions récentes obtenues par spectroscopie I.R. en phase vapeur⁴ et par résonance magnétique nucléaire.⁵

L'équilibre tautomère entre les trois formes CH, OH et NH de la phényl méthyl pyrazolone, correspond à une prototropie impliquant l'existence d'un anion commun. Il paraissait intéressant d'essayer de déterminer la structure de cet anion, susceptible par ailleurs d'intervenir au cours de la réaction de copulation dans la formation du dérivé leuco du colorant magenta.⁶

Dans le cadre de la méthode Hückel- ω et selon le formalisme développé pour l'étude des ions³ les formes ioniques des trois modèles CH, OH et NH ont été calculées:

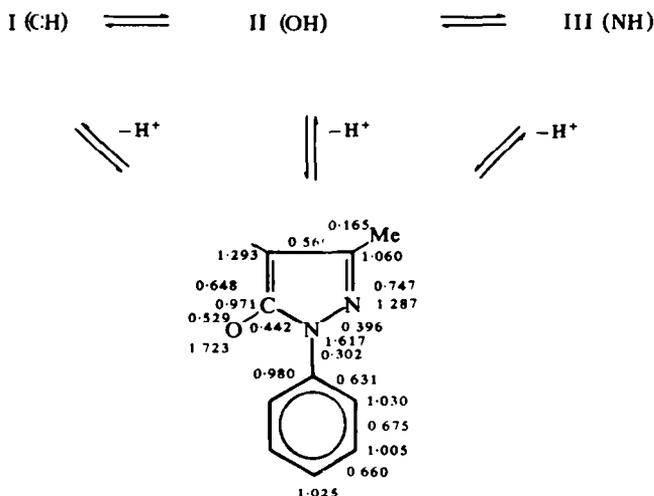


FIG 3. Anion de la phényl-1 méthyl-3 pyrazolone.

Les trois formes envisagées présentent un anion commun. Le digramme de répartition des charges indique que l'ion commun obtenu possède, comme dans le cas des pyrazolones simples une structure proche de la forme hydroxy II.

La forme I (CH) de la P.M.P. étant la plus favorisée énergétiquement et la seule présente dans les molécules plus complexes de coupleur et de colorant, nous n'envisagerons pour la suite de ce travail que les résultats concernant cette seule forme tautomère CH.

Spectre électronique de la Phényl-1 Méthyl-3 Pyrazolone-5

Nous avons regroupé dans le Tableau II les résultats obtenus par les méthodes Hückel- ω , Pariser Parr Pople et CNDO Jaffé ainsi que le spectre électronique expérimental enregistré dans le n Heptane.

Transitions $\pi \rightarrow \pi^$.* Pour les trois méthodes de calcul, le spectre de transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ se divise en trois parties nettement différenciées:

Entre 3.40 et 4.90 eV (360–250 m μ) apparaît une première région formée de deux transitions très voisines, l'une des transitions ayant une intensité extrêmement faible.

L'examen des coefficients des orbitales moléculaires montre que ces deux premières transitions correspondraient à un "transfert de charge" intramoléculaire entre le cycle benzénique et le noyau pyrazolique. Le schéma comparatif des diagrammes énergétiques Hückel- ω , de la pyrazolone, du benzène et de la Phényl-1 Méthyl-3 Pyrazolone-5 illustre cette interprétation (Fig 4).

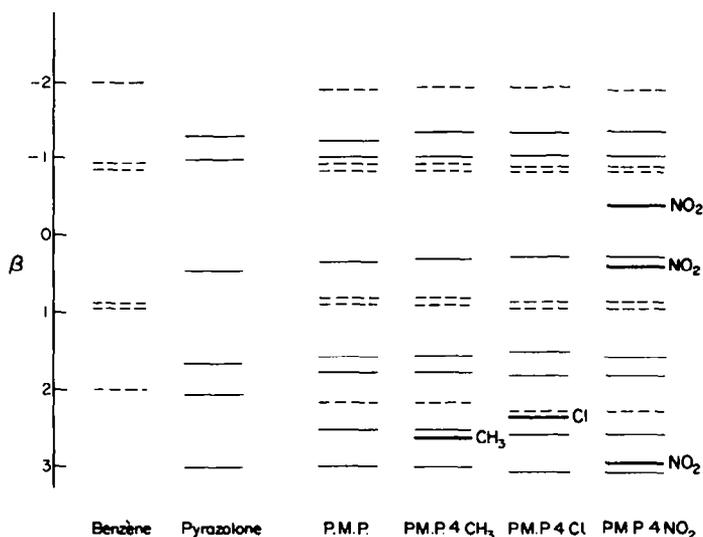


FIG. 4. Dérivés substitués de la phényl-1, méthyl-3, pyrazolone-5 (diagramme énergétique).

A 5.13 eV (CNDO Jaffé) (région II) on attend une bande d'intensité marquée que l'étude du développement des orbitales moléculaires permet de rapprocher de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ mise en évidence dans la pyrazolone simple et faisant principalement intervenir le fragment C=N—N du cycle pyrazolique. On peut noter que cette transition caractéristique de la forme tautomère CH de la pyrazolone est déplacée vers les grandes longueurs d'onde sous l'effet de la substitution en 1 par le noyau benzénique.

On a en effet:

	Pyrazolone	P.M.P.
CNDO Jaffé	5.491 eV	5.130 eV
Hückel ω	-1.521 β	-1.366 β

Dans la région des courtes longueurs d'onde (région III) les trois méthodes de calcul s'accordent enfin pour prévoir une transition intense $\pi \rightarrow \pi^*$ située à la limite des possibilités d'observation expérimentale courante.

Transitions $n \rightarrow \pi^$.* Entre 2.00 et 6.20 eV (600 et 200 m μ), le spectre calculé en CNDO Jaffé prévoit deux transitions de type $n \rightarrow \pi^*$.

Une première transition est attendue à 4.061 eV, sur le côté des grandes longueurs d'onde de la région I du spectre π . Cette première transition concerne plus particulièrement les électrons de la paire libre de l'atome d'oxygène extracyclique et la première orbitale π^* vacante.

Une deuxième transition $n \rightarrow \pi^*$ mettant principalement en jeu les électrons de la paire libre de l'atome d'azote N₂ est calculée à 5.058 eV. Cette deuxième transition serait pratiquement confondue avec la bande intense caractérisant la région II du spectre $\pi \rightarrow \pi^*$ du composé.

Influence du solvant. L'application du formalisme de Jano,⁷ dans le cadre de la méthode Pariser Parr Pople, permet de calculer l'énergie de solvation associée à l'état fondamental et aux différents états excités de la Phényl Méthyl Pyrazolone. Rappelons toutefois qu'il ne s'agit que d'une première approche des phénomènes dus à la solvation, le formalisme envisagé ne faisant intervenir que les seules interactions de type dipole-dipole.

TABLEAU 2. INFLUENCE DU SOLVANT SUR LE SPECTRE ÉLECTRONIQUE

Etat électronique	$E_x - E_x^N$ (eV)	$-E_{\text{solv}}/l - \frac{1}{D}$ (eV)
Etat fondamental	0	-2.466
Etat excité 1	4.591	-2.299
Etat excité 2	5.011	-2.839
Etat excité 3	5.362	-2.481
Etat excité 4	6.369	-2.198
Etat excité 5	6.488	-2.080

Le passage de la molécule gazeuse à la molécule en solution dans des solvants de polarité croissante se traduit théoriquement par un déplacement bathochrome de la première transition de la région I, par un déplacement hypsochrome de la deuxième transition; la bande intense caractéristique de la phényl pyrazolone étudiée (région III) ne devrait être que peu affectée par le changement de solvant. Un déplacement bathochrome marqué est enfin attendu pour la troisième région spectrale.

Comparaison avec les données expérimentales. Le spectre électronique expérimental de la Phényl-1 Méthyl-3 Pyrazolone-5 a été enregistré dans les 7 solvants suivants: n-heptane, cyclohexane, dioxane, CHCl₃, MeCN, MeOH, H₂O. Comme le laissaient prévoir les données du calcul, il se compose de trois régions distinctes:

Entre 300 et 260 m μ , on observe un massif d'intensité moyenne, structuré dans le n Heptane et n'apparaissant plus que sous forme d'épaulement marqué dans les solvants polaires. Cette première partie du spectre semble devoir correspondre aux deux bandes de type $\pi \rightarrow \pi^*$ à caractère de transfert de charge prévues par le calcul, la structuration observée dans le n Heptane pouvant provenir de la première transition de type $n \rightarrow \pi^*$ attendue dans cette région spectrale.

TABLEAU 3. PHÉNYL-1 MÉTHYL-3 PYRAZOLONE-5—SPECTRE ÉLECTRONIQUE EXPÉRIMENTAL

Région	n-heptane	Cyclohexane	dioxane	CHCl ₃	MeCN	MeOH	H ₂ O
I	e E 281 (1980)	e E 272 (3800)	e E 273 (5450)	e 273 (6100)	272 (5250)	E	Dissymétric
	273 (3500)	E	E	e			
	E 267 (3650)	E					
II	246 (13300)	246 (14000)	245 (20100)	245 (16750)	244 (16200)	245 (12500)	241 (13800)
III	204 (18150)	—	—	—	210 (18850)	—	—

E: épaulement marqué d'intensité apparente importante

e: épaulement peu marqué dont il est difficile de préciser la position

? bande douteuse

— région non observée (absorptions du solvant, limite des possibilités expérimentales . . .)

A 246 m μ , il apparaît une bande intense pouvant être rapprochée de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ mise en évidence dans la pyrazolone simple, et déplacée vers les grandes longueurs d'onde par rapport au dérivé non substitué. En accord avec les prévisions du calcul la passage du n Heptane à des solvants de polarité croissante ne se traduit que par un faible déplacement hypsochrome de cette deuxième partie du spectre (n-heptane $\lambda_{\max} = 246$ m μ , MeCN, H₂O $\lambda_{\max} = 244$ m μ , $\lambda_{\max} = 241$ m μ).

A 204 m μ dans les solutions de n Heptane on observe enfin une bande intense correspondant à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ de la région III du spectre électronique calculé, et se déplaçant vers les grandes longueurs d'onde dans les solvants polaires.

Répartition des charges

Le diagramme de répartition des charges à l'état fondamental de la phényl méthyl pyrazolone reste très voisin de celui de la pyrazolone simple pour le cycle à 5 chaînons.

-Le groupement carbonyle est fortement polaire

Charges nettes	C ₆		Pyrazolone	P.M.P.
		CNDO	0.421	0.424
		ω + DEL RE	0.434	0.431
	O ₇	CNDO	-0.480	-0.479
		ω + DEL RE	-0.585	-0.582

L'atome d'azote N₍₂₎ conserve une charge totale $\pi + \sigma$ négative, plus marquée toutefois que pour la pyrazolone simple.

	N ₂		Pyrazolone	P.M.P.
		CNDO	-0.182	-0.223
		ω + DEL RE	-0.165	-0.236

-Les atomes d'hydrogène du carbone en 4, groupement CH₂, présentent un net caractère acide, traduisant une aptitude de la P.M.P. à former un anion.

	H		Pyrazolone	P.M.P.
		CNDO	0.044	0.045
		DEL RE	0.039	0.039

-Deux sites de protonation semblent particulièrement favorisés: l'atome d'azote N₂ et l'oxygène extracyclique.

Il est intéressant de noter que pour les deux premiers états excités, l'examen de la répartition des charges dans le cadre de la méthode de Pariser Parr Pople, rend compte d'une migration de charge non négligeable entre le noyau benzénique et le cycle pyrazolique.

Ce résultat recoupe l'interprétation de bande de "transfert" proposée à partir de l'examen du développement des orbitales moléculaires pour les deux premières transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ du spectre électronique de la P.M.P.

Le moment dipolaire de la phényl méthyl pyrazolone calculé avec les approximations présentées précédemment² semble enfin relativement proche de la valeur expérimentale proposée par Grandberg.⁸

TABLEAU 4. MOMENTS DIPOLAIRES DE LA PHÉNYL-1 MÉTHYL-3 PYRAZOLONE

DEL RE + ω en Debye			DEL RE + P.P.P. en Debye			C.N.D.O. en Debye			Expérimental en Debye
μ_x	μ_y	μ_T	μ_x	μ_y	μ_T	μ_x	μ_y	μ_T	
2.76	3.15	4.14	3.62	3.08	4.75	3.03	2.49	3.92	3.33

Spectres électroniques des dérivés monosubstitués de la phényl méthyl pyrazolone

Les composés monosubstitués en *ortho*, *meta* et *para* sur le noyau benzénique par les groupements Me, Cl et NO₂ ont été étudiés.

Si nous considérons l'introduction d'un substituant sur le système conjugué d'une molécule, l'effet global observé peut être schématiquement envisagé comme résultant des contributions suivantes.⁹

- un effet électronique—caractérisant la nature du substituant et sa participation au système conjugué de la molécule.

- un effet de position—la présence du substituant pouvant entraîner, selon l'environnement moléculaire, des gênes stériques (avec modification possible de la géométrie moléculaire initiale), ou l'apparition de dipôles induits (effet de champs).

Dérivés substitués en para. Pour ce premier type de substitution, seul l'effet électronique propre au substituant semble devoir être envisagé, l'effet de position pouvant être considéré comme négligeable de par la géométrie moléculaire de la P.M.P.

Les groupements Cl et Me n'intervenant que sous la forme de niveaux "profonds" ne perturbent que peu les niveaux supérieurs d'énergie mis en jeu dans les premières transitions électroniques (*cf.* Fig 4). Le diagramme énergétique du dérivé nitré apparaît par contre nettement différencié, de part la position très caractéristique des niveaux propres au groupement NO₂.

Dérivés méthylés et chlorés. Le spectre électronique calculé est très proche de celui de la Phényl Méthyl Pyrazolone de départ. Pour les trois régions spectrales l'introduction du substituant en position *para* se traduit par un léger déplacement bathochrome, plus important dans le cas du dérivé chloré que du dérivé méthylé.

Les spectres électroniques expérimentaux des dérivés chlorés et méthylés de la P.M.P. enregistrés dans le *n*-heptane, le dioxane et l'acétonitrile, confirment de façon satisfaisante ces données du calcul. On remarque en outre que, le passage d'un solvant apolaire à un solvant polaire laisse pratiquement inchangé le spectre expérimental.

Dérivé nitré. Le nombre de transitions théoriques calculées pour ce composé dans la région de longueur d'ondes expérimentalement accessible est très élevé, la "transition caractéristique" du noyau pyrazolonique étant située au milieu de plusieurs transitions très voisines. L'interprétation des spectres électroniques des molécules nitrées à partir d'un modèle aussi simple que celui de la méthode Hückel- ω semble donc plus délicate que pour les autres dérivés substitués, une filiation directe à partir des données de la molécule non substituée apparaissant pratiquement impossible.

Vers les plus grandes longueurs d'onde on attend deux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ très voisines: la première correspondant à une intervention prépondérante des fragments C=N—N et NO₂, la deuxième mettant uniquement en jeu le groupe NO₂. On peut

TABLEAU 5. DERIVÉS SUBSTITUÉS EN PARA DE LA PHÉNYL-1 MÉTHYL-3 PYRAZOLONE-5
SPECTRE ÉLECTRONIQUE CALCULÉ

H		Me		Cl		NO ₂	
n-heptane	n-heptane	dioxane	dioxane	n-heptane	dioxane	n-heptane	dioxane
E 281 (1980)	E 287 (3740)	e		293 (62*)	E 280 (6250)	E 336 (175)*	
273 (3500)	277 (6840)	277 (5960)	E 276 (7060)	281 (171*)		316 (311*)	328 (15500)
E 267 (3650)	E 271					d	
						272 (105*)	
246 (13300)	248 (21800)	248 (19700)	246 (21890)	251 (874*)	252 (21000)	263 (88*)	267 (3900)
204 (18150)	204 (30600)	—	?	205 (1330*)	—	e 259 (61*)	264 (2580)
						228 (219*)	224 (8300)
						E 206 (26100)	227 (11400)

* Les coefficients d'extinction molaire indiqués n'ont qu'une valeur relative: ils ont été calculés par rapport à la concentration à saturation $\epsilon = k C_t^{-1}$.

DONNÉES EXPÉRIMENTALES

Région	substituant		H	Me	Cl	NO ₂
	I	II				
I			-1.174	-1.179	-1.174	-0.701
			-1.193	-1.186	-1.185	-0.791
II						-1.199
			-1.366	-1.351	-1.345	-1.234
III						-1.277
						-1.290
			-1.661	-1.655	-1.650	-1.367
			-1.724	-1.709	-1.685	-1.398
IV?			-1.743	-1.725	-1.686	-1.468
						-1.732

certainement faire correspondre, à ces deux transitions théoriques le massif expérimental situé entre 350 et 280 m μ dans le n-heptane.

Entre 1.20 et 1.30 β , il apparaît un groupe de quatre transitions trop proches pour pouvoir être séparées expérimentalement. Cette deuxième région spectrale peut être rapprochée du massif structuré observé dans le n-heptane entre 280 et 250 m μ .

Dans la région des plus courtes longueurs d'onde, le spectre calculé prévoit enfin quatre transitions également très voisines parmi laquelle une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ qui peut être rapprochée de la transition caractéristique de la Phényl Méthyl Pyrazolone de départ. Cette dernière région spectrale semble devoir correspondre à la bande intense de la région III du spectre expérimental.

Dérivés substitués en méta. L'introduction d'un substituant en position *meta* n'entraîne que de très faibles modifications dans le spectre électronique de la Phényl Méthyl Pyrazolone de départ. Les spectres calculés des dérivés chlorés et méthyles sont pratiquement identiques à celui de la P.M.P. Pour le composé nitré, on retrouve les trois régions spectrales mises en évidence dans le spectre du dérivé substitué en *para*.

TABLEAU 6

Substituant région	H	Me	Cl	NO ₂
I	-1.174	-1.179	-1.181	0.733
	-1.193	-1.224	-1.231	0.779
II				-1.135
	-1.366	-1.364	-1.363	-1.180
				-1.266
III				-1.278
	-1.664	-1.652	-1.620	
	-1.724	-1.697	-1.670	-1.312
	-1.743	-1.748	-1.749	-1.380

Dérivés substitués en ortho. Les spectres électroniques calculés pour les molécules supposés planes ne reproduisent plus les données expérimentales (Tableau VIII).

- pour les trois composés étudiés, on attendrait un déplacement bathochrome de l'ensemble du spectre plus important que dans le cas de la substitution en *para*.

- expérimentalement, le spectre électronique des dérivés substitués en *ortho* est déplacé vers les courtes longueurs d'onde par rapport à celui de la P.M.P. le coefficient d'extinction molaire de l'ensemble des bandes du spectre devenant beaucoup plus faible que pour la molécule non substituée.

Des effets semblables ont déjà été observés par des auteurs antérieurs pour des substituants fixés en position *ortho* dans le cas de molécules formées de deux noyaux.^{10, 11, 12, 14} Le déplacement hypsochrome du spectre électronique de ces composés a pu être expliqué par l'effet d'encombrement stérique du substituant en *ortho* provoquant la rotation de l'un des noyaux et un effet de "déconjugaison" pour l'ensemble de la molécule. Cet effet de déconjugaison contrebalançant l'effet électronique propre du substituant (traduit en première approximation par les

TABLEAU 7. DERIVÉS SUBSTITUÉS EN *ortho* DE LA PHÉNYL-1 MÉTHYL-3 PYRAZOLONE-5
 SPECTRE ÉLECTRONIQUE CALCULÉ

Substituant		H	Me	Cl	NO ₂
Région					
I		-1.174	-1.164	-1.160	-0.718
		-1.193	-1.211	-1.212	-0.824
					-1.179
II		-1.366	-1.349	-1.344	-1.228
					-1.283
					-1.293
III		-1.664	-1.648	-1.628	-1.366
		-1.724	-1.657	-1.643	-1.446
		-1.743	-1.703	-1.681	-1.473
				-1.683	

DONNÉES EXPÉRIMENTALES										
Me					Cl					
H	n-heptane	n-heptane	MeCN	dioxane	n-heptane	dioxane	MeCN	n-heptane	dioxane	MeCN
e	E 281 (1980)	E 279 (73*)		E ~ 280	dissymétrie	dissymétrie	dissymétrie	320 (440*)	330 (2200)	335 (320*)
	273 (3500)	E 279 (73*)		E ~ 270 (2240)						
	E 267 (3650)									
	246 (13300)	206 (437*)	236 (9000)	238 (9300)	243 (266*)	242 (9750)	241 (6460)	E 270 (880*)	dissymétrie	dissymétrie
204 (18150)	~ 206 (790*)	?	—	~ 210 (437*)	E ~ 210 (17600)	~ 212 (12200)	E 260 (490*)	239 (3720*)	240 (13700)	239 (3450*)

 * Les coefficients d'extinction molaire indiqués ont été calculés par rapport à la concentration à saturation $\epsilon = k C^{-1}$.

modifications observées sur le spectre électronique du dérivé substitué en *para*) entraîne généralement un déplacement hypsochrome de spectre électronique de la molécule.^{16, 17, 18}

Dans le cas présent, et pour la bande intense de la région II, caractéristique de la pyrazolone, on a :

	$\lambda_{m\mu}$	Effet électronique		$\lambda_{m\mu}$	Effet électronique attendu	Effet stérique
P.M.P.	246	0				
Me en 4	248	+ 2 m μ	Me en 3	238	+ 2 m μ	- 10 m μ
Cl en 4	251	+ 5 m μ	Cl en 2	243	+ 5 m μ	- 8 m μ

A partir des résultats obtenus sur les modèles plans, nous avons tenté à l'aide d'un calcul de perturbation au premier ordre¹⁰ de traduire l'influence de la rotation du noyau benzénique sur le spectre électronique calculé des trois dérivés mono substitués de la phényl-1 méthyl-3 pyrazolone.

La modification d'énergie $\delta\Delta E_{i-j}$ apportée à la transition électronique $i-j$ sous l'effet de la rotation du noyau ϕ autour de la liaison $r-s$ s'exprime par la relation :

$$\Delta\delta E_{i-j} = -2 |C_{rj}C_{sj} - C_{ir}C_{is}| \delta\eta_{rs}$$

avec $\delta\eta_{rs} = \eta_{rs}(\cos \theta - 1)$

θ angle de rotation.

C_{rj} coefficient de l'orbitale atomique r dans l'orbitale moléculaire j .

Dérivés méthylés et chlorés. L'examen des résultats obtenus (Tableau VIII) montre que :

TABLEAU 8. DÉRIVÉS SUBSTITUÉS DE LA PHÉNYL-1 MÉTHYL-3 PYRAZOLONE 5. INFLUENCE DE LA ROTATION DU NOYAU ϕ SUR LE SPECTRE ÉLECTRONIQUE

	P.M.P. Me en <i>ortho</i>	P.M.P. Cl en <i>ortho</i>	P.M.P. NO ₂ en <i>ortho</i>
I	$\delta\Delta E = -0.168 \delta\eta_{rs}$	$\delta\Delta E = -0.178 \delta\eta_{rs}$	$\delta\Delta E = -0.109 \delta\eta_{rs}$
	$\delta\Delta E = -0.179 \delta\eta_{rs}$	$\delta\Delta E = -0.189 \delta\eta_{rs}$	$\delta\Delta E = 0.038 \delta\eta_{rs}$
II			$\delta\Delta E = -0.135 \delta\eta_{rs}$
	$\delta\Delta E = -0.152 \delta\eta_{rs}$	$\delta\Delta E = -0.160 \delta\eta_{rs}$	$\delta\Delta E = 0.049 \delta\eta_{rs}$
			$\delta\Delta E = 0.072 \delta\eta_{rs}$
III			$\delta\Delta E = 0.085 \delta\eta_{rs}$
	$\delta\Delta E = -0.074 \delta\eta_{rs}$	$\delta\Delta E = 0.034 \delta\eta_{rs}$	$\delta\Delta E = -0.118 \delta\eta_{rs}$
	$\delta\Delta E = 0.005 \delta\eta_{rs}$	$\delta\Delta E = -0.081 \delta\eta_{rs}$	$\delta\Delta E = -0.123 \delta\eta_{rs}$
	$\delta\Delta E = 0.015 \delta\eta_{rs}$	$\delta\Delta E = 0.022 \delta\eta_{rs}$	$\delta\Delta E = 0.034 \delta\eta_{rs}$
		$\delta\Delta E = 0.131 \delta\eta_{rs}$	

Pour les deux premières régions spectrales, l'effet de rotation autour de la liaison N₁C₇ se traduit, en accord avec les données des spectres expérimentaux enregistrés dans le n-heptane, le dioxane et MeCN, par un déplacement hypsochrome marqué de l'ensemble des transitions électroniques.

La région III du spectre calculé devrait par contre être très faiblement déplacée vers les grandes longueurs d'onde. Ce dernier résultat rend compte des données expérimentales obtenues au laboratoire. Dans les solutions de n-heptane la bande intense observée à 206 m μ dans le spectre expérimental de la P.M.P. apparaît en effet à 206 m μ et 210 m μ dans les spectres des dérivés chlorés et méthylés.

Dérivé nitré. La rotation du noyau benzénique autour de la liaison 1-7 devrait entraîner pour le substituant NO_2 des modifications du spectre électronique moins importantes que pour les composés précédents (Tableau 8).

Il faut toutefois remarquer que dans le cas du dérivé nitré, l'encombrement stérique dû au substituant peut provoquer à la fois la rotation du noyau benzénique et du groupement NO_2 , ce dernier facteur apparaissant même prépondérant. Lors de l'étude du (dinitro-2',4'-Phényl)-1-chloro-4-pyrazole, Galigne et Falgueirettes¹³ ont en effet montré par spectroscopie de rayon X, que si les noyaux benzénique et pyrazolique formaient un angle de $21^\circ 36'$, l'angle du cycle benzénique et du groupement NO_2 était égal à $65^\circ 15'$.

Pour les trois premières régions spectrales mises en évidence dans le calcul de la molécule plane la rotation du substituant NO_2 se traduirait dans le même formalisme par les modifications suivantes:

I	$\delta\Delta E = -0.123 \delta\eta_{rs}$
	$\delta\Delta E = -0.124 \delta\eta_{rs}$
	$\delta\Delta E = 0.003 \delta\eta_{rs}$
II	$\delta\Delta E = -0.049 \delta\eta_{rs}$
	$\delta\Delta E = 0.002 \delta\eta_{rs}$
	$\delta\Delta E = -0.126 \delta\eta_{rs}$
III	$\delta\Delta E = 0.281 \delta\eta_{rs}$
	$\delta\Delta E = 0.279 \delta\eta_{rs}$

Les deux transitions de la région I sont déplacées vers les courtes longueurs d'onde, la deuxième région spectrale ne devrait être que peu affectée par la rotation du groupement NO_2 , la région des courtes longueurs d'onde (partie III) subit un net déplacement bathochrome.

L'ensemble de ces prévisions permet de proposer une première interprétation des spectres électroniques expérimentaux de l'ortho nitro phényl méthyl pyrazolone. En accord avec les données du calcul, le passage du composé nitré en *para* au composé nitré en *ortho* correspond en effet à un déplacement vers les courtes longueurs d'onde de la bande de la région I et à un fort déplacement bathochrome de la troisième région spectrale. Le massif de la région II demeure par contre inchangé pour les deux composés.

CONCLUSION

Le spectre électronique de la phényl méthyl pyrazolone est formé de trois parties nettement différenciées:

—vers les grandes longueurs d'onde deux bandes d'intensité relativement faible faisant intervenir le cycle benzénique.

—une transition intense caractéristique du noyau pyrazolonique.

—une deuxième bande de forte intensité dans la région des courtes longueurs d'onde, seulement visible expérimentalement dans les solvants de type n-heptane.

Lors d'une substitution en *ortho* sur le noyau benzénique la perte de planéité de la molécule sous l'effet de l'encombrement stérique du substituant entraîne un déplacement hypsochrome de l'ensemble du spectre. Cet effet se superpose à un léger déplacement bathochrome dû au substituant lui-même et mis en évidence lors de l'étude des dérivés monosubstitués en *para*.

Le substituant NO_2 qui introduit des niveaux énergétiques proches des niveaux mis en jeu dans les premières transitions, perturbe de façon profonde le spectre électronique et fait apparaître des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ au voisinage du visible.

En dépit de son caractère très simple, la méthode Hückel- ω utilisée permet une traduction convenable des faits expérimentaux et pourra être utilisée en première approximation pour l'étude des très grosses molécules de coupleurs et de colorants.

TABLEAU 9. PHÉNYL-1 MÉTHYL-3 PYRAZOLONE 5. INFLUENCE DE LA SUBSTITUTION SUR LE SPECTRE ÉLECTRONIQUE (MÉTHODE DE PERTURBATION)

	Substituant en <i>para</i>	Substituant en <i>meta</i>	Substituant en <i>ortho</i>
I	$\delta\Delta E = 0.173 \delta\alpha_r$ $\delta\Delta E = -0.082 \delta\alpha_r$	$\delta\Delta E = -0.058 \delta\alpha_r$ $\delta\Delta E = 0.243 \delta\alpha_r$	$\delta\Delta E = -0.005 \delta\alpha_r$ $\delta\Delta E = 0.183 \delta\alpha_r$
II	$\delta\Delta E = -0.061 \delta\alpha_r$	$\delta\Delta E = 0.004(5) \delta\alpha_r$	$\delta\Delta E = -0.068 \delta\alpha_r$
III	$\delta\Delta E = 0.007 \delta\alpha_r$ $\delta\Delta E = 0.254 \delta\alpha_r$ $\delta\Delta E = 0.001 \delta\alpha_r$	$\delta\Delta E = 0.050 \delta\alpha_r$ $\delta\Delta E = 0.182 \delta\alpha_r$ $\delta\Delta E = -0.005 \delta\alpha_r$	$\delta\Delta E = -0.066 \delta\alpha_r$ $\delta\Delta E = 0.182 \delta\alpha_r$ $\delta\Delta E = 0.005 \delta\alpha_r$

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ J. Deschamps, J. Arriau et P. Parmentier, *Tetrahedron* **27**, 5779 (1971)
- ² J. Arriau, J. Deschamps et P. Parmentier, *Ibid.* **27**, 5795 (1971).
- ³ J. Arriau, M. Chaillet et J. Deschamps, *Ibid.* **27**, 5807 (1971)
- ⁴ Résultats obtenus au laboratoire non publiés
- ⁵ R. Jacquerye, Thèse en cours
- ⁶ J. D. Roberts et M. C. Caserio, *Basic Principles of Organic Chemistry* Benjamin Inc. New York (1965)
- ⁷ J. Jano, *C.R. Acad. Sci.* **261**, 103 (1965)
- ⁸ V. G. Vinukurov, V. S. Troitskaya, I. C. Granober et A. Penin, *J. Gen. Chem. (URSS)* **39**, 2531 (1963)
- ⁹ H. H. Jaffe et M. Orchin, *Theory and Application of Ultraviolet Spectroscopy*, Willey and Sons, New York (1964)
- ¹⁰ H. Suzuki, *Electronic Spectra and Geometry of Organic Molecules*, Academic Press, New York (1967)
- ¹¹ L. L. Ingraham, *Electronic Spectra Effects in Organic Chemistry*, Edité par M. S. Newman, Wiley and Sons, New York (1956)
- ¹² R. Larrieu, *Thèse 3ème Cycle*, Pau (1971)
- ¹³ R. Galigne et G. Falguciettes, *Acta Crystl* **B26**, 280 (1970)
- ¹⁴ E. Haselback et E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **51**, 16 (1968)
- ¹⁵ C. A. Coulson, *Proc. Phys. Soc. (Londón)* **A65**, 933 (1952)
- ¹⁶ W. F. Forbes et W. A. Mueller, *Can. J. Chem.* **33**, 1145 (1955)
- ¹⁷ W. F. Forbes et W. A. Mueller, *Ibid.* **35**, 488 (1957)
- ¹⁸ J. C. Dearion et W. F. Forbes, *Ibid.* **36**, 1362 (1958)