

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

## SPECTRES ELECTRONIQUES D'ARYLAZO—PYRAZOLONES SUBSTITUES

J. ARRIAU,\* J. P. CAMPILLO et J. DESCHAMPS

Laboratoire de Chimie Structurale de l'Institut Universitaire de Recherche Scientifique, Université de  
Pau, 64016 Pau, France

et

P. PARMENTIER

Laboratoire Kodak-Pathé, Rue des Vignerons, 94300 Vincennes, France

(Received in France 5 March 1973; Received in the UK for publication 12 November 1973)

**Résumé**—Les spectres électroniques d'absorption d'arylazopyrazolones substituées ont été calculés à l'aide des méthodes semi-empiriques de la Chimie Théorique: Pariser-Parr-Pople et Hückel de type  $\omega$ . Les données théoriques sont comparées aux spectres expérimentaux enregistrés parallèlement dans le n-heptane, le chloroforme et l'acétonitrile. Une structure particulière semble devoir être retenue pour la phényl-1 méthyl-3 (o-nitro-phénylhydrazo)-4 pyrazolin-5-one.

**Abstract**—Electronic spectra of some substituted arylazopyrazolones have been calculated by means of semi-empirical MO methods: Pariser-Parr-Pople and Hückel— $\omega$ . The results of computation have been compared with experimental data obtained by UV spectroscopy in n-heptane, chloroform and acetonitrile. A particular structure could be assigned to 1-phenyl-3-methyl-4-(o-nitrophenylhydrazo)-pyrazolin-5-one.

### INTRODUCTION

L'action du chlorure de phényl diazonium sur une solution méthanolique de pyrazolones conduit, en présence de carbonate de sodium, à une aryl-azo-pyrazolone selon le schéma suivant (Fig 1).

Les aryl-azo-pyrazolones présentent dans la partie visible du spectre électronique, une bande d'absorption intense située aux environs de 400 nm, et de ce fait, sont utilisées comme colorants pour certaines applications photographiques. Des travaux expérimentaux récents<sup>1-3</sup> ont montré que la position de cette bande dépendait de façon importante de la nature et de la position des substituants fixés sur la molécule.

Après avoir dans un premier temps analysé l'ensemble du spectre électronique et expérimental de l'aryl-azo-pyrazolone la plus simple, nous avons voulu au cours de ce mémoire essayer de préciser l'influence de la substitution sur les propriétés spectrales de ce colorant azoïque en nous attachant plus particulièrement à l'analyse de l'évolution de la position de la bande intense située dans la partie visible du spectre électronique de ce composé.

### Conditions de l'Etude

Les différentes transitions énergétiques des spectres d'absorptions électroniques ont été calculées

pour la seule forme hydrazone des aryl-azo-pyrazolones. Comme nous l'avons montré dans un précédent mémoire,<sup>4</sup> cette forme tautomère, énergétiquement privilégiée, est en effet la seule forme présente en solution.

Deux types de substitutions ont été envisagés (Fig 2), substitution  $\Sigma$  sur le carbone en 3 du cycle pyrazolonique, et substitution  $\Sigma'$  sur le noyau benzénique du groupement phénylhydrazo.

### Méthodes employées

Pour des raisons de taille et de temps de calcul, les spectres électroniques ont été calculés dans le cadre de méthodes ne prenant en considération que les seuls électrons  $\pi$  de la molécule; (a) méthode de Hückel avec technique  $\omega$  dans son formalisme original;<sup>5a</sup> (b) méthode de Pariser-Parr-Pople. Le programme et les paramètres utilisés étant ceux proposés par Bessis et Chalvet. Les 22 premières configurations excités ayant été utilisées pour le calcul d'interactions de configurations. Ces deux techniques de calcul, que nous avons précédemment éprouvées lors de l'étude de molécules de structure voisine, nous avaient conduit à des résultats en tous points comparables à ceux de méthodes plus élaborés: CNDO/S de Jaffe.<sup>6</sup>

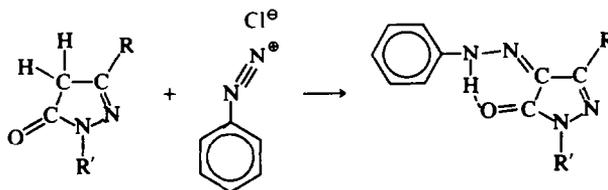


Fig 1

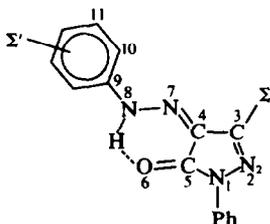


Fig 2

### Structure géométrique utilisée

La méthode de Pariser-Parr-Pople nécessite la connaissance de la structure géométrique des molécules; en l'absence de données expérimentales précises, nous avons adopté, pour les aryl-azo-pyrazolones étudiées, la structure géométrique moyenne suivante, les longueurs  $d_n$  étant déduites des indices  $p_n$  obtenus à la convergence d'un calcul HMO avec technique  $\omega$ .

Distances	Angles
$N_1-N_2 = 1.361$	$C_5-N_1-N_2 = 113.4^\circ$
$N_1-C_3 = 1.381$	$N_1-N_2-C_3 = 114^\circ$
$N_2-C_3 = 1.304$	$N_2-C_3-C_4 = 100^\circ$
$C_3-C_4 = 1.447$	$C_3-C_4-C_5 = 115.6^\circ$
$C_4-C_5 = 1.442$	$C_4-C_5-N_1 = 97^\circ$
$C_5-O_6 = 1.281$	$N_1-C_5-O_6 = 130^\circ$
$C_4-N_7 = 1.323$	$C_3-C_4-N_7 = 120^\circ$
$N_7-N_8 = 1.332$	$C_4-N_7-N_8 = 120^\circ$
$N_8-C_9 = 1.385$	$N_7-N_8-C_9 = 120^\circ$
$N-H = 1.040$	$C_4-C_5-\Sigma = 120^\circ$
$C-H = 1.090$	
$C-\Sigma(CH_3) = 1.488$	

### Derives non substitués (Fig 4)

Nous avons reporté dans le Tableau I le spectre électronique des aryl-azo-pyrazolones les plus simples résultant respectivement de la copulation du chlorure de phényl-diazonium avec la pyrazoline-5 one et la phényl-1 méthyl-3 pyrazoline-5 one (PMP). (Fig 4).

L'examen du Tableau 1 montre que, le spectre électronique du composé  $R = H$ ,  $\Sigma = H$  comprend deux parties distinctes: (a)—vers les plus grandes longueurs d'onde, il apparaît une première transition de type  $\pi \rightarrow \pi^*$  située dans le visible (région I). Cette transition calculée à 373 nm en PPP et à  $-0.71 \beta$  pour la méthode Hückel  $-\omega$ , présente une

force d'oscillateur importante; on peut certainement la faire correspondre à la bande expérimentale de forte intensité observée à 391 nm pour la solution dans le n-heptane (cf. Fig 3). Il est intéressant de noter que les fragments de la molécule mis en jeu par cette transition, sont essentiellement le noyau pyrazolonique et la liaison "N-N" (Parties A et B Fig 4). C'est cette première partie du spectre électronique, caractéristique des aryl-azo-pyrazolones;<sup>5</sup> que nous analyserons plus particulièrement tout au long de cette étude. Cet examen sera effectué essentiellement en méthode HMO  $-\omega$  les données de la méthode PPP sur la molécule avec  $R = \Sigma = H$  ayant montré que ce premier état excité pouvait être raisonnablement représenté par une monoconfiguration.

(b) Entre 350 et 200 nm, le spectre électronique calculé prévoit deux régions complexes formées de plusieurs transitions d'énergies voisines. Ces deux parties du spectre semblent pouvoir être respectivement rapprochées de l'épaule marqué observé aux environs de 293 nm et de la bande de forte intensité située à 250 nm dans le n-heptane, la dissymétrie plus ou moins importante des bandes expérimentales peut sans doute être associée à la présence de plusieurs transitions d'énergies voisines, comme le laisse supposer le spectre électronique calculé. Le passage de  $R = H$ ,  $\Sigma = H$  à  $R = C_6H_5$ ,  $\Sigma = CH_3$  conserve les trois parties précédentes du spectre électronique. La bande intense de la région I est déplacée vers les grandes longueurs d'onde. L'introduction de niveaux énergétiques supplémentaires dus au noyau benzénique augmente en outre de façon importante le nombre de transitions attendues dans la région II.

### Molécules substituées

*Substitution  $\Sigma$  par des groupements de type  $CH_3$  et  $NH-X$ .* Les groupements  $CH_3$ ,  $NH_2$ ,  $NH-\phi$  et  $NH-CO-\phi$  ont successivement été envisagés. Les aryl-azo-pyrazolones correspondantes sont schématisées (Fig 5).

Le spectre électronique calculé en méthode HMO  $-\omega$  pour ces trois composés apparaît toujours formé de deux régions spectrales; l'introduction de substituants en position 3 du noyau pyrazolonique déplaçant l'ensemble du spectre vers les grandes longueurs d'onde. Les énergies des quatre premières transitions exprimées en unité sont reportés dans le Tableau 2.

Tableau I

	R = H		$\Sigma = H$		R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		$\Sigma = CH_3$	
	P.P.P. spectres (nm)	F.o. (u.c.g.s.)	Hückel— $\omega$ $\Delta E$ (unité $\beta$ )	Hückel— $\omega$ $\Delta E$ (unité $\beta$ )	Hückel— $\omega$ $\Delta E$ (unité $\beta$ )	Données* expérimentales		
Région I	373	0.6802	-0.7090	-0.7420	(a) 391 (367)	(b) 392	(c) 388 (362)	
Region II	292	0.1741	-1.0048	-1.0343				
	257	0.0014	-1.1918	-1.1067	(293)	(283)	(283)	
	234	0.0432	-1.2738	-1.1248				
	224	0.0803	-1.4359	-1.2552	250	253	252	
	222	0.1284	-1.4534	-1.3590				247
	216	0.1230	-1.4874	-1.3594				
				-1.3625				

\*Les valeurs expérimentales correspondent aux spectres enregistrés dans: (a) le n-heptane (b) le chloroforme (c) l'acétonitrile.

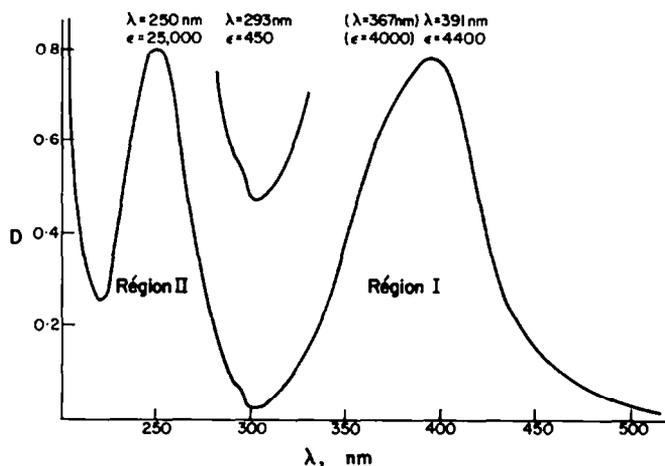


Fig 3. Spectre électronique du colorant A en solution dans le n-heptane.

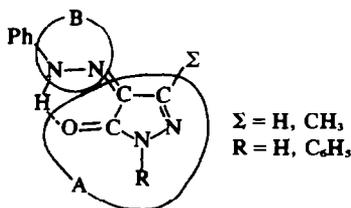


Fig 4

Pour la région I, associée à la bande intense située dans le visible, le déplacement bathochrome est identique à celui mis en évidence par l'un de nous<sup>7b</sup> lors de l'étude des dérivés substitués en 3 de la phényl-1 pyrazolone-5.  $NH-\Phi > NH_2 > NH-CO-\Phi > CH_3 > H$ . L'addition sur le substi-

tuant en 3 d'un noyau benzénique à la molécule d'aryl-azo-pyrazolone introduit des niveaux énergétiques supplémentaires augmentant de façon importante le nombre de transitions électronique attendues, dans la deuxième bande intense située dans la partie visible du spectre. L'examen pour chacun des composés des coefficients des orbitales moléculaires montre que les différents niveaux énergétiques calculés mettent principalement en jeu des parties bien précises de la molécule (cf. Schéma 1). Ainsi pour  $\Sigma = H, CH_3, NH_2$ , et  $NH\phi$  la deuxième transition électronique concerne plus particulièrement les fragments  $C=N-N$  et  $C=N-NPh$  de la molécule, alors que pour  $\Sigma = N-H-CO\phi$  cette deuxième transition très proche de la première, mettrait en jeu la partie noyau pyrazolonique et le fragment  $N-H-COPh$ .

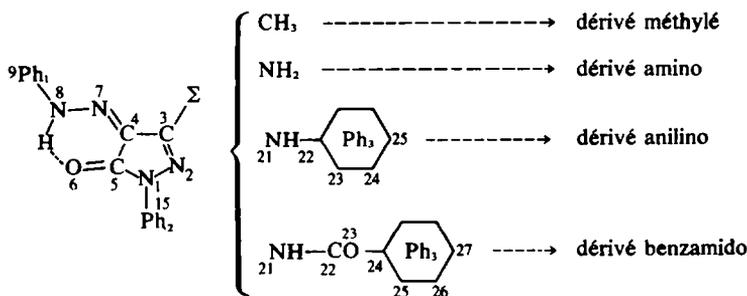


Fig 5

Tableau 2

Substituant	H	CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	NH-Φ	NH-CO-Φ
Région I	-0.7679	-0.7420	-0.6220	-0.6140	-0.6536 0.7779
Région II	-1.0508	-1.0343	-0.9757	-0.9370	-0.9762
	-1.1304	-1.1067	-0.9865	-0.9600	-1.0149
	-1.1556	-1.1234	-0.9895	-0.9862	-1.0302

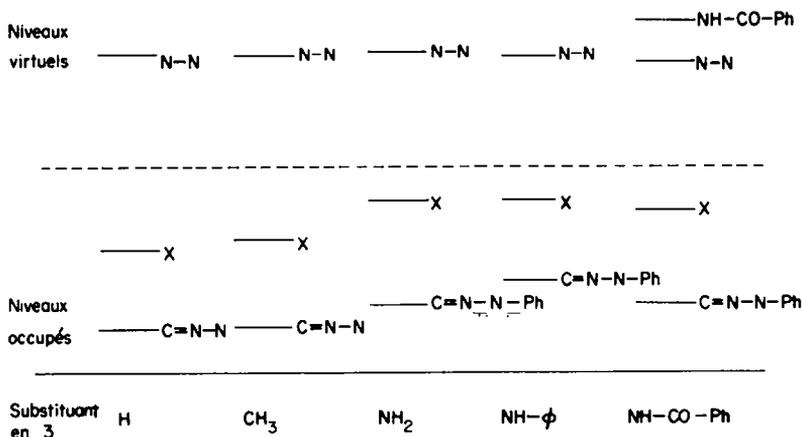


SCHÉMA 1. Le dernier niveau occupé fait essentiellement intervenir le noyau pyrazolonique

### Influence de la substitution du noyau benzénique des groupements $\Sigma'$

D'une façon générale on admet que, si l'on considère l'introduction d'un substituant sur le système conjugué d'une molécule, l'effet global observé peut, en première approximation être pris comme résultant de deux contributions distinctes:<sup>8</sup>

(a) Un effet électronique caractérisant la nature du substituant et sa participation au système conjugué de la molécule; (b) un effet de position, la présence du substituant pouvant entraîner, selon l'environnement moléculaire, outre un effet électronique des gênes stériques susceptibles de modifier la structure géométrique de la molécule.

Une première approche de l'étude de l'influence

de la substitution sur le noyau benzénique des groupements  $\Sigma$  anilino et benzamido fixés sur le carbone en 3 du cycle pyrazolonique, a été effectuée à l'aide du formalisme de perturbation au premier ordre<sup>9-11</sup> déjà utilisé par de nombreux auteurs et plus récemment par l'un de nous<sup>7a-7c</sup> pour l'étude de molécules semblables.

Rappelons que la modification énergétique  $\Delta E$  associée à une transition électronique, dans le cas où l'on envisage que l'effet purement électronique du substituant, est donnée par la relation de type Coulson et Longuet-Higgins:<sup>9,10</sup>

$$\delta(\Delta E_{i-j}) = (C_{ir}^2 - C_{ir}^2) \delta\alpha,$$

$C_{ir}$  et  $C_{ir}$  étant les coefficients des orbitales

moléculaires "i" et "j" correspondant à l'atome "r", qui subit la perturbation.

Dans le cas d'une substitution en position ortho du groupement phényle, l'effet d'encombrement stérique, susceptible d'entraîner une rotation du noyau benzénique ou une distorsion de la liaison "r-s", se traduit par la relation:

$$\delta(\Delta E_{r,j}) = 2(C_{jr}C_{js} - C_{ir}C_{is})\delta\eta_{rs} \quad (11)$$

Il est important de souligner que cette technique de calcul utilisant des grandeurs relatives à la molécule non substituée, ne permet d'envisager que le cas de substituants ne modifiant pas de façon profonde la structure électronique de la molécule initiale.<sup>7a</sup>

Nous avons rassemblé dans le Tableau 3, les modifications  $\Delta E(\beta)$  apportées à l'énergie associée à la première transition des colorants azoïques substitués en 3 par les groupements anilino et benzamido. Ces modifications résultant de perturbations intervenant soit au niveau des atomes substitués 25 et 26 soit au niveau des liaisons (3-21), 21-22 . .).

L'introduction du substituant sur le noyau benzénique relié au carbone en 3 du cycle pyrazolone devrait se traduire par des modifications peu importantes de la position de la première transition caractéristique de ces composés. Pour le dérivé anilino on attend toutefois un léger déplacement hyp-

sochrome lors d'une substitution en para et en ortho.

L'effet d'encombrement stérique, semble conduire pour le composé benzamido à un déplacement bathochrome de la première bande du spectre, dans le cas où la rotation du groupement benzamido se fait autour des liaisons 21-22 et 3-21. On attend par contre un déplacement hypsochrome marqué pour une rotation du substituant N—H— $\Phi$  autour de la liaison C<sub>3</sub>—N<sub>21</sub>.

#### Substitution de type $\Sigma'$

Afin de pouvoir effectuer une analyse détaillée de l'influence de la substitution sur l'ensemble du spectre électronique, nous avons synthétisé 17 aryl-azo-pyrazolones (Fig 6) et enregistré, leurs spectres électroniques expérimentaux en solution dans le n-heptane, le chloroforme et l'acétonitrile. Le domaine étudié est compris entre 200 et 600 nm.

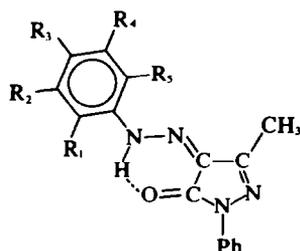
#### Dérivés mono substitués en para

Pour ce type de substitution, seul l'effet électronique caractérisant le substituant semble devoir être envisagé; l'effet de position pouvant être considéré comme négligeable de par la structure géométrique des molécules.

Les spectres électroniques calculés (Tableau 4) montrent que l'introduction d'un substituant en position para devrait se traduire par un léger déplacement bathochrome de l'ensemble du spec-

Tableau 3.

Effet	Électronique sur l'atome			De rotation autour de la liaison		
	25	24	23	3-21	21-22	
dérivé anilino	$-0.031\delta\alpha$	$0.0001\delta\alpha$	$-0.031\delta\alpha$	$-0.235\delta\eta_{rs}$	$-0.040\delta\eta_{rs}$	
dérivé benzamido	$0.001\delta\alpha$	$0.000\delta\alpha$	$0.001\delta\alpha$	$0.128\delta\eta_{rs}$	$-0.035\delta\eta_{rs}$	$0.0003\delta\eta_{rs}$



Poly-substitution					Mono-substitution		
R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	ortho	méta	para
CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H
Cl	H	H	Cl	H	OCH <sub>3</sub>	H	H
Cl	H	Cl	H	Cl	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H
NO <sub>2</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	H	H	Cl	H	H
					CN	H	H
					NO <sub>2</sub>	H	H
					N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	H	H
					H	H	CH <sub>3</sub>
					H	H	OCH <sub>3</sub>
					H	H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
					H	H	Cl
					H	H	NO <sub>2</sub>
					H	H	CO—CH <sub>3</sub>

Fig 6.

Tableau 4. Colorant A; Substitution en para du groupement phénylhydrazo; Spectres électroniques d'absorptions

Substituant	H			CH <sub>3</sub>			NO <sub>2</sub>					
	Calculé ΔE(β)	Expérimental λ (nm)			Calculé ΔE(β)	Expérimental λ (nm)			Calculé ΔE(β)	Expérimental λ (nm)		
Spectre		a	b	c		a	b	c		a	b	c
Region I	-0.7420	391 (367)	392	388 (362)	-0.7414	397	406	396	-0.6503	394	404	398
Region II	-1.0343				-1.0138				-0.8656			
	-1.1067				-1.1004				-0.9475			
	-1.1234	(293)	(283)	(283)	-1.1182	299			-1.1138	304	303	(300)
	-1.1248				-1.1229				-1.1299			(d)
	-1.2552	250	253	252	-1.2855	251	254	249	-1.1311	247	248	244
	-1.3590				-1.3387				-1.1628			
									-1.2595			
								-1.2613				

Le valeurs expérimentales données ont été enregistrées dans: (a) l'heptane, (b) le chloroforme, (c) l'acétonitrile.

tre, déplacement plus important pour le dérivé nitré que pour le dérivé méthylé.

Il est intéressant de remarquer que l'introduction d'un groupement NO<sub>2</sub> perturbe de façon profonde le diagramme énergétique en introduisant des niveaux propres au groupement NO<sub>2</sub> au voisinage des niveaux responsables des premières transitions électroniques (Schéma 2).

Les données expérimentales obtenues dans les trois solvants confirment le déplacement bathochrome obtenu sous l'effet de la substitution.

Il semble toutefois que pour la bande caractéristique de la région I, le déplacement observé dans le cas du dérivé nitré est moins important que ne le laissait prévoir les données du calcul.

Ce dernier point pourrait traduire une non planéité du groupement NO<sub>2</sub> et du noyau benzénique déjà mise en évidence lors de l'examen de systèmes semblables;<sup>12</sup> un calcul de perturbation

au premier ordre tenant compte d'une éventuelle rotation du groupement NO<sub>2</sub> conduit bien à un déplacement hypsochrome de la première région spectrale et des deux premières transitions de la région II, les autres transitions calculées n'apparaissant que peu perturbées (*cf* Fig 7).

Cet effet hypsochrome résultant de la non planéité du groupement NO<sub>2</sub> et du noyau benzénique, associé au déplacement vers les grandes longueurs d'onde attendu sous l'effet électronique du même substituant, paraît expliquer le faible effet global bathochrome observé.

Pour les deux dérivés substitués étudiés, il est enfin intéressant de signaler que le changement de solvant ne modifie pas de façon importante la position des bandes expérimentales du spectre, le déplacement bathochrome observé dans le chloroforme étant dans tous les cas nettement plus marqué que celui obtenu dans l'acétonitrile.

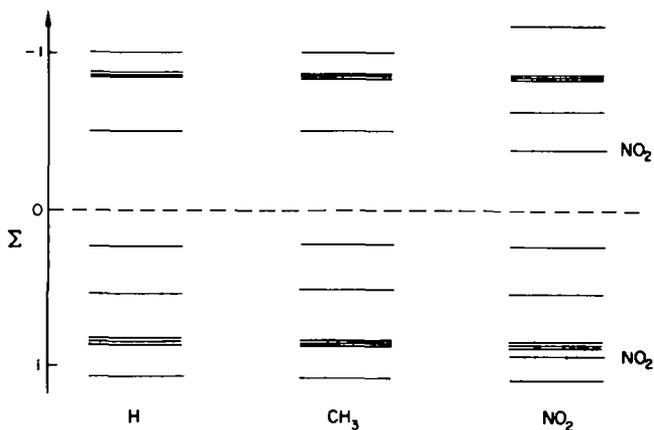
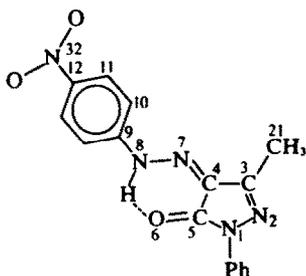


SCHÉMA 2



Région	Transition	Rotation autour de 12-32 $\delta(\Delta E)$
I	14-15	-0.155 $\delta_{n..}$
II	14-16	-0.013 $\delta_{n..}$
	13-15	-0.144 $\delta_{n..}$

Fig 7.

### Dérivés monosubstitués en ortho

(a) *Dérivés méthylés*. Si l'on se limite à la bande intense caractéristique de la région I, l'introduction d'un groupement méthyle en position ortho devrait se traduire par un déplacement bathochrome de cette partie du spectre, déplacement plus important que celui attendu pour une substitution en para. Les résultats expérimentaux traduisent de façon satisfaisante cette prévision.

(b) *Dérivé nitré*. Comme nous l'avons déjà signalé lors de l'étude de la substitution en para, la fixation d'un groupement  $\text{NO}_2$  sur le groupe phénylhydrazo perturbe de façon profonde le diagramme énergétique de la molécule initiale. La première transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  déplacée de façon bathochrome par rapport à la bande correspondante du dérivé non substitué, fait maintenant intervenir un niveau énergétique propre au substituant. Il est intéressant de noter que la deuxième transition  $\pi \rightarrow \pi^*$ , attendue à  $-0.82\beta$  se rapproche de façon notable de la première région spectrale et qu'une différenciation nette entre les différentes régions, particulièrement les régions II et III, apparaît difficile, l'écart énergétique  $\Delta E$  entre les transitions calculées étant dans tous les cas peu marqué.

Ces premières prévisions semblent reproduire correctement les données expérimentales. Ainsi, pour les solutions dans le n-heptane, la substitution par  $\text{NO}_2$  entraîne un déplacement bathochrome de

la bande de ce composé de 391 nm à 402 nm et l'on observe sur le côté des courtes longueurs d'onde de cette bande intense un épaulement marqué que l'on pourrait rapprocher de la transition calculée à  $-0.82\beta$  (cf Fig 8).

Si l'on reprend toutefois pour la première région les données des spectres calculés et expérimentaux des deux aryl-azo-pyrazolones nitrées, en position ortho et para, nous obtenons (Tableau 4 et 5).

En se limitant plus particulièrement à la première transition caractéristique de ces colorants azoïques, les résultats du calcul indiquent un déplacement bathochrome plus important dans le cas d'une substitution en para qu'en ortho; ces prévisions sont en contradictions avec les données expérimentales, puisque pour les trois solvants utilisés, le dérivé o-nitré absorbe à une longueur d'onde plus élevée que le composé p-nitré. Une difficulté apparaît donc quant à l'interprétation du spectre électronique expérimental de ce dérivé substitué.

Si l'on examine la structure géométrique de l'aryl-azo-pyrazolone o-nitré, on peut toutefois remarquer que le substituant  $\text{NO}_2$  pourrait, de par son encombrement stérique se placer en position anti par rapport au groupement  $\text{C}=\text{O}$  (Fig 9a), et que, de ce fait, la création d'un pont hydrogène  $\text{N}-\text{O} \dots \text{H}-\text{N}$  (Fig. 9b), sera favorisée au détriment de la liaison hydrogène  $\text{C}=\text{O} \dots \text{H}-\text{N}$

Tableau 5. Colorant A; Substitution en ortho du groupement phénylhydrazo; Spectres électroniques

Substituant	H			$\text{CH}_3$			$\text{NO}_2$		
	Calculé $\Delta E(\beta)$	Expérimental $\lambda$ (nm) a b c	Calculé $\Delta E(\beta)$	Expérimental $\lambda$ (nm) a b c	Calculé $\Delta E(\beta)$	Expérimental $\lambda$ (nm) a b c			
Région I	-0.7420	391 392 398	-0.7393	398 404 400	-0.6581 -0.8251 -0.9556	402 409 408 348 350 350			
	-1.0343		-1.0180						
	-1.1067	d d 283	-1.1005	d d d	-1.1130	d d d			
Région II	-1.1234		-1.1185		-1.1227	(275)* (280) (285)			
	-1.1248	250 253 247	-1.1489	249 254 250	-1.1313	248 251 249			
	-1.2552		-1.2665		-1.2328				

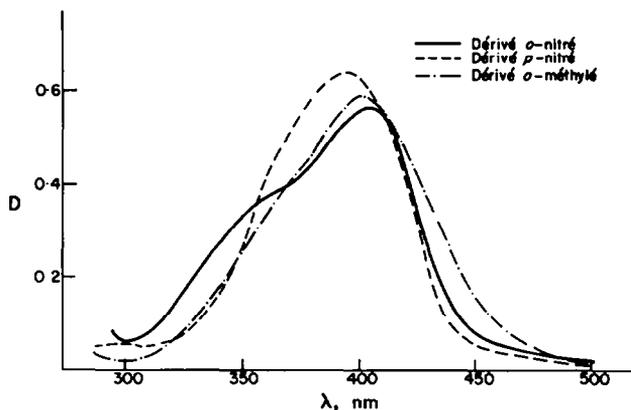


Fig 8. Spectre électronique des dérivés *o*-CH<sub>3</sub>, *p*-NO<sub>2</sub> et *o*-NO<sub>2</sub> du colorant A en solution dans le *n*-heptane.

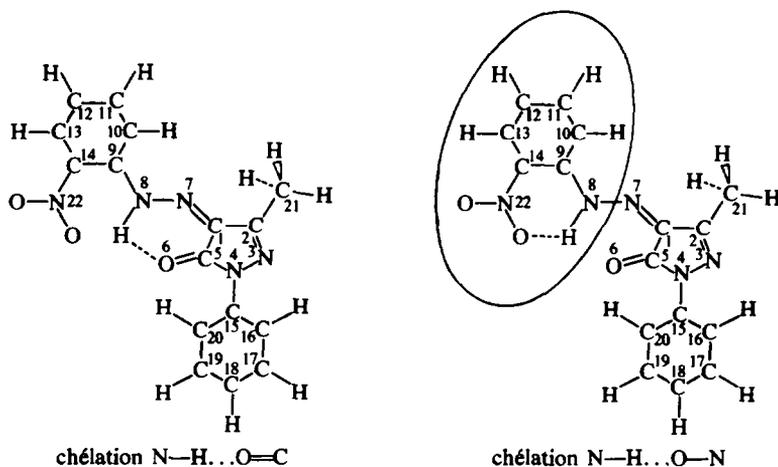


Fig 9.

existant pour la molécule isolée et pour des substituants de type CH<sub>3</sub>.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons enregistré les spectres Infra-Rouge et de Résonance Magnétique Nucléaire des aryl-azopyrazolones suivantes: (a) Composé non substitué; (b) Dérivés substitués (*o*-CH<sub>3</sub>, *p*-CH<sub>3</sub>, *o*-Cl, *o*-NO<sub>2</sub>, *p*-NO<sub>2</sub>).

L'introduction d'un substituant NO<sub>2</sub> en ortho élève de 18 cm<sup>-1</sup> la fréquence  $\nu_{C=O}$  du vibrateur carbonyle, alors que les groupements CH<sub>3</sub> ou même Cl dans la même position n'entraînent que des modifications de 2 ou 3 cm<sup>-1</sup>. Cet écart de 18 cm<sup>-1</sup> observé pour le dérivé *o*-nitré pourrait traduire une rupture de pont hydrogène C=O...N-N.

Il est également intéressant de noter que les indices  $P_{C=O}$  calculés pour les dérivés nitrés et méthylés recourent convenablement l'élévation de fréquence observée; on a en effet:

Composé	$P_{C=O}$	$\nu_{C=O}$ (cm <sup>-1</sup> )
non substitué	0.717	1660
<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	0.7139	1659
<i>o</i> -CH <sub>3</sub>	0.7138	1659
<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	0.7240	1666
<i>o</i> -NO <sub>2</sub> (a)	0.7243	1678
<i>o</i> -NO <sub>2</sub> (b)	0.754	1678

Les calculs (a) et (b) correspondent respectivement aux deux conformères de ce composé représenté Fig 9a et 9b.

L'enregistrement des spectres de Résonance Magnétique Nucléaire des composés précédents, a permis de déceler dans tous les cas la présence d'un signal  $\tau_{N-H}$  compris entre -3.5 et -3.8  $\tau$ . Ceci

Tableau 6.

Substituant	H		p-NO <sub>2</sub>		o-NO <sub>2</sub>		
	Calculé (β)	Expéri- mental λ (nm)	Calculé	Expéri- mental λ (nm)	Calculé a	Calculé* b	Expéri- mental λ (nm)
Région I	- 0.7420	391	- 0.6503 - 0.8656	394	- 0.6993 - 0.8662	- 0.65081 - 0.8251	402 348

\*Les cas b correspond à un calcul tenant compte d'une chelation N—H...O—N (cf. Fig 9b).

Tableau 7.

Groupe	$\nu_{C=O}$ (cm <sup>-1</sup> )
H	1660
p-CH <sub>3</sub>	1659
o-CH <sub>3</sub>	1659
p-Cl	1661
o-Cl	1663
p-NO <sub>2</sub>	1666
o-NO <sub>2</sub>	1678

semble indiquer que pour tous les composés l'hydrogène du groupement phénylhydrazo intervient dans une chelation.<sup>12,13</sup>

Sans que ces résultats expérimentaux constituent une preuve déterminante il semble toutefois que la confrontation des données de Résonance Magnétique Nucléaire (présence d'une chelation) et Infra-Rouge (rupture du pont N—H...O=C traduit par une élévation de 18 cm<sup>-1</sup> de la fréquence  $\nu_{C=O}$ ) nous conduirait à retenir pour la molécule

d'aryl-aza-pyrazolone substituée en ortho par un groupement nitro la structure géométrique.<sup>6</sup>

Signalons enfin que le calcul de spectre électronique tenant compte de ce nouveau type de chelation dans la molécule d'aryl-aza-pyrazolone rend compte de façon satisfaisante des données expérimentales obtenues (cf Tableau 6), c'est-à-dire du classement relatif d'absorption H < oNO<sub>2</sub> < pNO<sub>2</sub>.

#### Autres dérivés substitués

En complément de l'étude expérimentale et théorique des dérivés méthylés et nitrés, nous avons enregistré, dans les trois solvants n-heptane, chloroforme et acétonitrile, les spectres électroniques d'absorptions de plusieurs composés mono et polysubstitués par différents groupements. Un certain nombre de remarques importantes se dégagent de l'examen de ces données expérimentales rassemblées respectivement dans les Tableaux 7, 8 et 9 pour les dérivés para-substitués, ortho-substitués et polysubstitués.

Tableau 7. Spectres électroniques d'absorption des dérivés monosubstitués en para

Substituant	Région I	Région II	Région III
H	(a) 391	d(283)	250
	(b) 392	d(283)	253
	(c) 388	d(283)	247
OCH <sub>3</sub>	(a) 412	318	306 (297)
	(b) 418	319	307
	(c) 412	315	302
OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(a) 414	317	303 (293)
	(b) 419	317	303
	(c) 413	315	301
Cl	(a) 395 (367)	(312)	300 (292)
	(b) 401	(312)	301 (290)
	(c) 391 (362)	(309)	296 (287)
CN	(a) 389 (369)		(307) (297)
	(b) 394 (365)		(307) (297)
	(c) 390 (366)		(305) (297)
N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	(a) 478	340	(328) 302
	(b) 504	(342)	308
	(c) 499	(341)	305 297

Les spectres ont été enregistrés dans: (a) l'heptane, (b) le chloroforme, (c) l'acétonitrile.

Tableau 8. Spectres électroniques d'absorption des dérivés monosubstitués en ortho

Substituant	Région I	Région II	Région III
H	(a) 391	d(283)	250
	(b) 392	d(283)	253
	(c) 388	d(283)	247
OCH <sub>3</sub>	(a) 403	(310)	250
	(b) 413	(319)	250
	(c) 409	(313)	248
OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(a) 409	311	250
	(b) 415	318	250
	(c) 411	316	248
Cl	(a) 392 (368)	(304)	(263) 251
	(b) 396 (365)	(303)	(262) 252
	(c) 389 (362) (298)	(287)	(262) 250
CO—CH <sub>3</sub>	(a) 392	d(350)	254 241
	(b) 405	d(348)	253
	(c) 397 (373) d(348)		252 240

Les spectres ont été enregistrés dans: (a) l'heptane, (b) le chloroforme, (c) l'acétonitrile.

Tableau 9. Spectres électroniques d'absorption des composés polysubstitués

Substituant	Région I	Région II	Région III
H	(a) 391	d(283)	250
	(b) 392	d(283)	253
	(c) 388	d(283)	247
2-6 CH <sub>3</sub>	(a) 394		251 218
	(b) 399 357		262 253
	(c) 382 (335)	284	251
2-5 Cl	(a) 398 (372)	316	(267) 248 (232)
	(b) 397 (369)	316	(267) 250
	(c) 392 (362)	309	(265) 248 228
3-4-6 Cl	(a) 394 (376)	326 312 (301)	(270) 247
	(b) 397 (369)	338 317 (304)	(268) 248
	(c) 392 (362)	323 312	(270) 249
4-OCH <sub>3</sub> -2NO <sub>2</sub>	(a) 428 385 (370)		270 247 222
	(b) 443 399 (375)		285 278 249
	(c) 438 393 (375)		277 248 224

Les spectres ont été enregistrés dans: (a) l'heptane, (b) le chloroforme, (c) l'acétonitrile.

Dans tous les cas, la bande intense de la région I est déplacée vers les grandes longueurs d'onde. Toutefois, le déplacement observé est beaucoup plus marqué pour les substituants donneurs d'électrons que pour ceux accepteurs d'électrons. On peut noter que dans le cas du substituant N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> le déplacement observé s'élève à 87 nm.

La deuxième région spectrale qui pour le dérivé non substitué se caractérisait par une légère dissymétrie à 293 nm apparaît maintenant formée de plusieurs bandes ou épaulements de faible intensité.

La région II n'est que peu modifiée.

Lors de la polysubstitution, l'effet global observé semble correspondre de façon satisfaisante à la somme des effets caractérisant chacun des substituants pris séparément. Il faut noter toutefois

qu'avec l'augmentation du nombre de substituants, les possibilités de gêne stérique deviennent plus importantes dans la molécule, entraînant comme nous l'avons signalé des distorsions du système conjugué, et des déplacements, généralement hypsochromes, des bandes du spectre. Ainsi dans le cas du dérivé 2-4-6 Cl, l'effet électronique dû aux atomes de chlore est pratiquement annulé; en effet, la bande intense de ce composé observée à 394 nm dans le n-heptane ne s'est déplacée que très faiblement par rapport au dérivé non substitué.

#### CONCLUSION

Les aryl-aza-pyrazolones utilisées comme colorant azoïque présentent un spectre électronique formé de trois parties distinctes.

Sous l'effet de la substitution en 3 sur le cycle py-

razolonique, la bande intense située dans la partie visible se déplace de façon importante vers les grandes longueurs d'onde dans l'ordre des substituants suivant:  $H > CH_3 \gg NH-CO-Ph > NH_2 > NH-Ph$ .

Selon sa nature et sa position sur le noyau benzénique du groupement phénylhydrazone, l'introduction d'un substituant peut modifier de façon importante la structure électronique du colorant et la position de la bande caractéristique. Ainsi: (a)—Un groupement  $NO_2$  devrait favoriser la création d'un pont hydrogène " $NO \dots HN$ "; (b) Les substituants donneurs d'électrons conduisent à un déplacement bathochrome marqué de la première région spectrale, plus important que les substituants accepteurs d'électrons; et (c)—Dans le cas d'une polysubstitution, et en tenant compte des effets stériques, l'effet global observé correspond à la somme des effets propres à chacun des substituants.

#### BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup>J. Elguero, R. Jacquier et G. Tarrago *Bull. Soc. Chim.* 2990 (1966)
- <sup>2</sup>D. Dal Monte Casoni, *Bull. Sci. Fac. Chim. Industr. Bologna* 4 9, (1951)
- <sup>3</sup>P. Parmentier Communication personnelle
- <sup>4</sup>J. Arriau, J. P. Campillo, J. Elguero et J. M. Pereillo, *Tetrahedron* 30, 1345 (1974)
- <sup>5</sup>J. Deschamps, J. Arriau et P. Parmentier, *Tetrahedron* 27, 5779 (1971)
- <sup>6</sup>J. Arriau, J. P. Campillo, J. Deschamps, G. Tarrago et R. Jacquier, *Bull. Soc. Chim.* 1358, 1403 (1973)
- <sup>7(a)</sup>J. Arriau, J. Deschamps et P. Parmentier, *Tetrahedron* 28, 5725 (1972); <sup>(b)</sup>J. Arriau, J. Deschamps et P. Parmentier, *Tetrahedron* 28, 5739 (1972); <sup>(c)</sup>J. Arriau, J. Deschamps et P. Parmentier, *Tetrahedron* 28, 5755 (1972)
- <sup>8</sup>H. H. Jaffé et M. Orchin, *Theory and application of Ultra-Violet Spectroscopy*, Wiley, New York, 1964
- <sup>9</sup>C. A. Coulson *Proc. Phys. Soc.* 65, 1952 (1952)
- <sup>10</sup>H. C. Longuet-Higgins et R. G. Sowden, *J. Chem. Soc.* 1404 (1952)
- <sup>11</sup>H. Suzuki, *Electronic Spectra and Geometry of Organic Molecules*, Academic Press, New York, 1967
- <sup>12</sup>R. Galigne et G. Falgueirettes, *Acta Cryst.* B 26, 280 (1970)
- <sup>13</sup>J. Elguero, R. Jacquier et G. Tarrago, *Bull. Soc. Chim.* 9, 2981-2989 (1966)
- <sup>14</sup>L. Mester, E. Moczar et J. Parello, *Tetrahedron Letters* 3228 (1964)