

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

SPECTRES D'ABSORPTION ET STRUCTURE ELECTRONIQUE DE PYRAZOLONES SUBSTITUEES EN 3, UTILISEES COMME COUPLEUR EN DEVELOPPEMENT CHROMOGENE

J. ARRIAU et J. DESCHAMPS

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

P. PARMENTIER

Laboratoire KODAK-PATHE, Rue des Vignerons 94, Vincennes

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

Résumé— Le spectre d'absorption et la structure électronique de plusieurs pyrazolones substituées en 3 utilisées comme coupleur en photographie ont été étudiées à l'aide d'une méthode simple de type HÜCKEL- ω . Une première approche de la réactivité relative des molécules envisagées montre que le dérivé phényl aminé conduit le plus facilement au colorant azométhine magenta.

Abstract— Electronic structure and absorption spectra of 3-substituted pyrazolones, used as colour formers in photographic processes are investigated by means of a simple HÜCKEL- ω type calculation. A first approach of relative reactivity of these molecules is studied. 3 Phenyl amino derivate seems the most reactive compound giving an azomethine dye.

LA CONDENSATION d'une amino 4 N-N' dialkylaniline (développeur) et de dérivés substitués en 3 de la phényl pyrazolone-5 (coupleur) conduit, après oxydation par le bromure d'argent à la formation de colorants magenta.¹

Dans le cadre de l'étude théorique entreprise sur les colorants azométhines issus de la pyrazolone, nous avons examiné la structure électronique et les spectres d'absorptions des phényl-1 pyrazolones-5 substituées en 3 par les groupements suivants: amino (NH₂), phényl amino (ou anilino) (NHPh), benzoyl amino (ou benzamido) (NHCOPh).

Les molécules étudiées présentant de nombreux sites de substitution, nous avons en outre tenté d'approcher, à partir des résultats obtenus sur les modèles simples, les caractéristiques des molécules plus complexes de coupleurs substitués.

CONDITIONS DE L'ETUDE

L'ensemble des composés (Fig. 1) a été étudié à l'aide de la méthode Hückel- ω décrite dans les premiers articles de la série,^{2,3,4} les conclusions obtenues dans le cadre de cette méthode ayant été comparées aux données de méthodes plus élaborées Pariser Parr Pople et C.N.D.O. lors de l'examen de pyrazolones simples et de la phényl-1 méthyl-3 pyrazolone-5.⁵

Dans le cas de molécules susceptibles de présenter une chelation, on a simulé la

liaison hydrogène intramoléculaire en modifiant d'une valeur $\delta\alpha = \pm 0.2 \beta$ les intégrales coulombiennes α_r^2 obtenues à la convergence des hétéroatomes mis en jeu dans la liaison. Un simple calcul Hückel avec les paramètres de l'itération finale a été alors effectué.

Rappelons que les modifications du spectre électronique par l'introduction des substituants sur les différents sommets des cycles benzéniques ont été simulées par la relation suivante, déjà utilisée dans le mémoire précédent

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

Dans le cas d'une substitution en *ortho* il a en outre été tenu compte des modifications des spectres électroniques sous l'effet de la rotation due à l'encombrement stérique des substituants par la relation

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

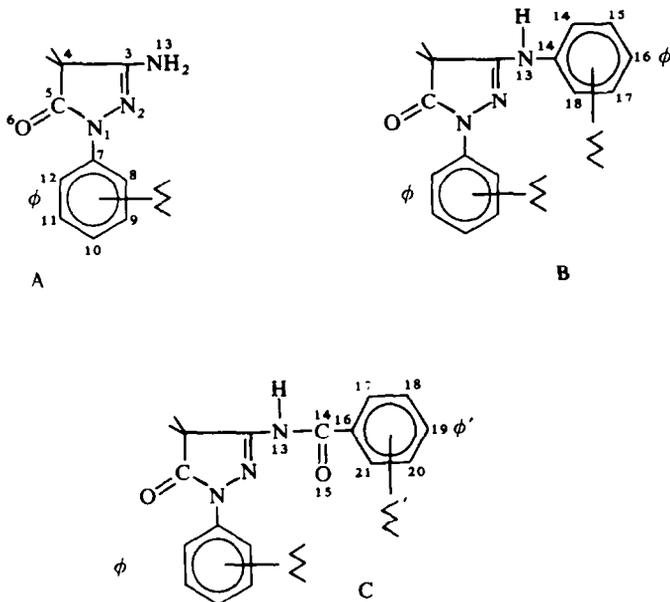


FIG. 1. Molécules étudiées, numérotation des atomes

Etude des molécules non substituées

Tautomerie. Chacune des molécules de colorants étudiés peut être théoriquement représentée par l'une des cinq formes tautomères suivantes: trois formes amino-3 pyrazolones (CH, OH, NH), deux formes imino-3. Dans le cas de la phényl amino-3 pyrazolone on est ainsi conduit à l'équilibre tautomère suivant:

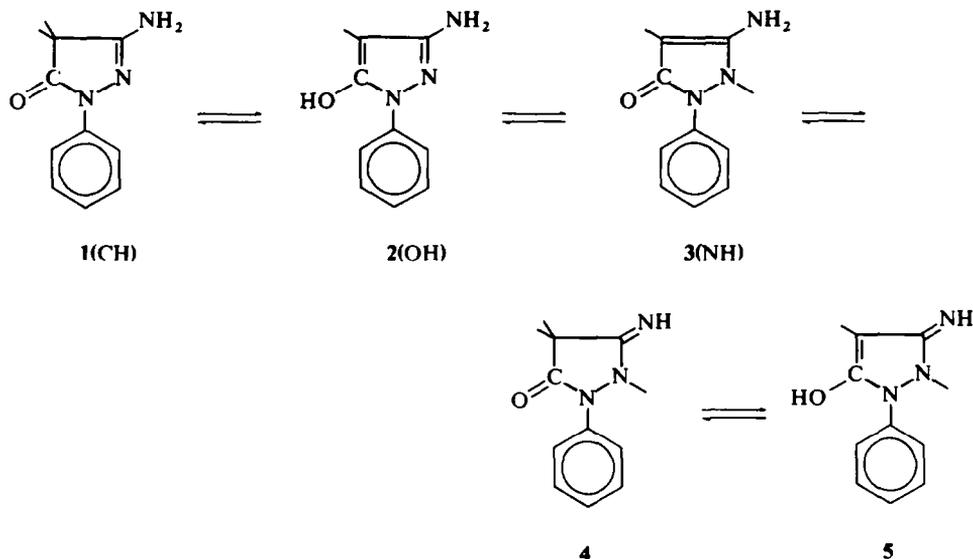


FIG. 2. Equilibre tautomère de la phényl-1 amino-3 pyrazolone.

Pour les coupleurs de la série C (phényl-1 benzamido-3 pyrazolone-5) une chélation entre l'hydrogène de l'azote N_2 et le groupement carbonyle du substituant benzamido peut en outre être envisagée dans le cas des formes tautomères 3, 4 et 5.

Les valeurs en unité β des énergies d'état de liaison calculées pour les trois séries de coupleurs magenta sont rassemblées dans le Tableau 4. Nous avons également

TABLEAU I. COUPLEURS ISSUS DE LA PHENYL-1 PYRAZOLONE-5 ENERGIE D'ETAT DE LIAISON DES FORMES TAUTOMERES

Forme tautomère Substituant	I(CH)	II(OH)	III(NH)	IV Imino	V Imino
H	13-390	13-136	13-296		
Me	13-545	13-274	13-436		
NH ₂	13-636	13-344	13-522	13-442	12-945
NHPh	21-074	20-781	20-917	19-290	18-865
NH C-Ph O	24-101	23-798	23-991	23-834	23-450
NH C-Ph O			24-111	23-960	23-593
+ chélation					

reporté pour mémoire dans ce tableau, les énergies d'état de liaison de la phényl-1 pyrazolone-5 et de la phényl-1 méthyl-3 pyrazolone-5.

Pour l'ensemble des composés étudiés la forme tautomère 1 (CH) est énergétiquement favorisée. Ce résultat est en bon accord avec les données expérimentales généralement admises.^{7,8} On peut toutefois remarquer que dans le cas des coupleurs benzamido, la deuxième série de calculs tenant compte de la chélation tendrait à

retenir la forme tautomère 3 (NH) comme forme la plus stable. L'influence de la chélation n'étant traduite, dans le cadre de la méthode utilisée, que de façon approchée il paraît cependant difficile de formuler à la lumière de ces résultats une conclusion définitive; on notera en outre que la différence d'énergie entre la forme tautomère 1 (CH) et la forme chélatée 3 (NH) a une valeur très faible. Une étude expérimentale approfondie serait seule susceptible d'apporter des données précises certaines concernant la stabilité relative des deux formes tautomères CH et NH de la phényl-1 benzamido-3 pyrazolone-5.

Anion commun. L'équilibre prototropique entre les trois formes amino CH, OH et NH des pyrazolones précédentes impliquant l'existence d'un anion commun, il nous a paru intéressant d'étudier la structure de cet ion mis en jeu dans la première étape de la réaction de copulation conduisant au colorant magenta.^{9, 10}

On admet en effet que la formation de colorant à partir de molécules de coupleur R_2CH_2 et de développateur (*p*-phénylène diamine) s'effectue selon le schéma réactionnel suivant :

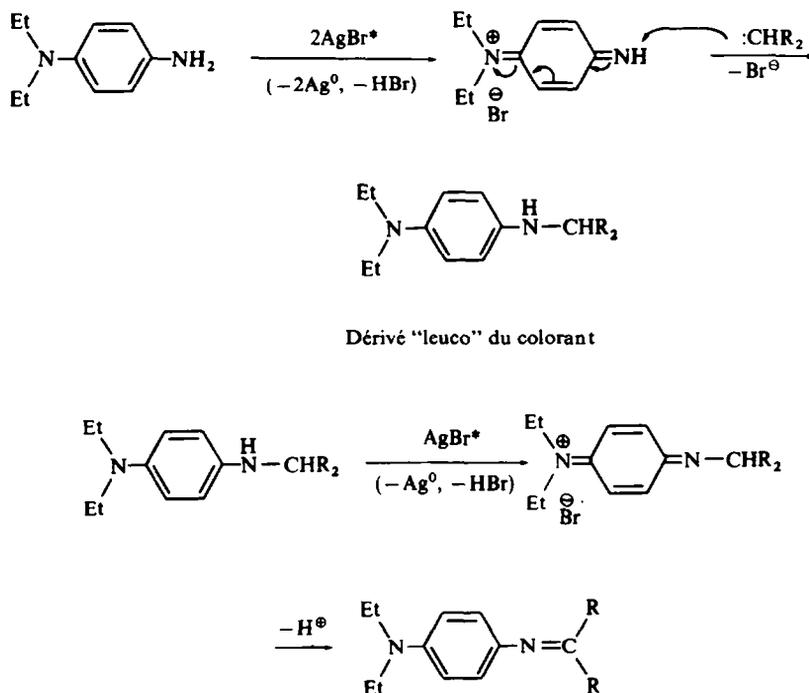


FIG. 3. Réaction de formation du colorant azométhine.

Pour chaque série de coupleurs, le diagramme de répartition des charges de l'anion commun obtenu montre, comme nous l'avons déjà observé pour les pyrazolones simples, que la structure électronique de l'anion est très proche de celle de la forme moléculaire hydroxy 2.

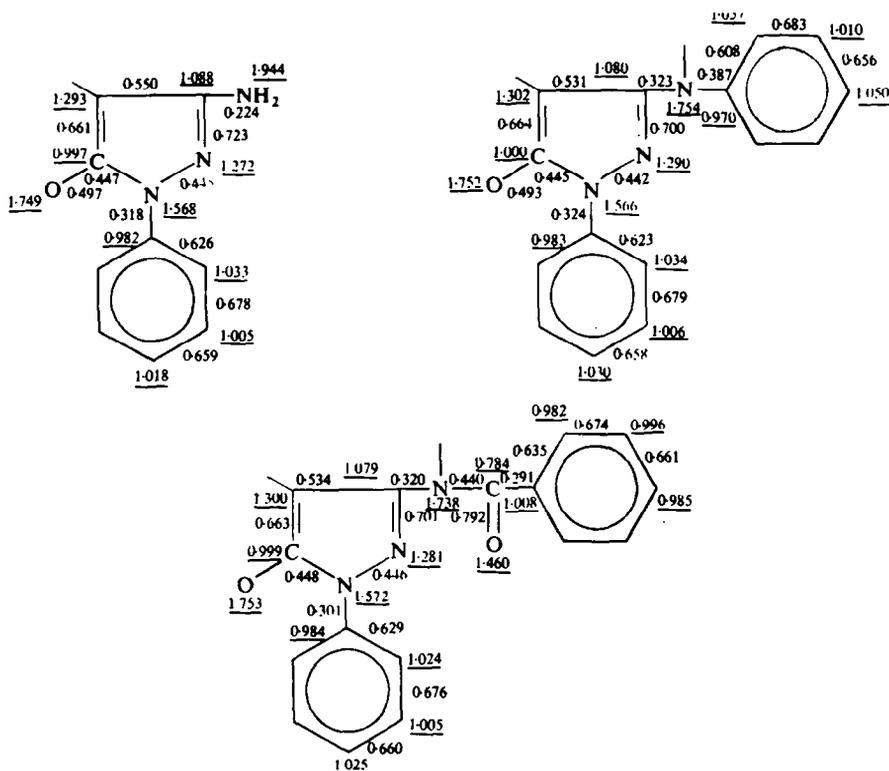


FIG. 4. Anion des dérivés substitués en 3 de la phényl-1, pyrazolone-5.

Si l'on examine par ailleurs pour les trois composés étudiés et la phényl-1 méthyl-3 pyrazolone, la différence d'énergie ΔE entre l'anion et la molécule on obtient :

	Me	NH ₂	NHPh	NHCOPh
ΔE	-0.145 β	-0.026 β	-0.029 β	-1.040 β

Les valeurs calculées pour ΔE montrent que les modèles A et B (NH₂ et NHPh) pour lesquels ΔE est le plus faible auront la tendance la plus grande à donner l'anion commun.

Dans la mesure où la formation de l'anion R₂CH⁻ apparaît comme l'étape importante dans la formation du colorant¹¹ on peut penser que les phényl amino et phényl anilino pyrazolone conduiront le plus facilement au dérivé leuco et au colorant magenta attendu.

Ces premières conclusions semblent en bon accord avec les données expérimentales : les coupleurs du type NH₂ ou NHPh apparaissent beaucoup plus réactif que les modèles correspondants comportant les groupements Me ou NHCOPh.¹²

Il faut toutefois remarquer que cette première approche de l'étude de la réactivité des coupleurs magenta issus de la pyrazolone simplifie de façon grossière la réaction complexe de copulation.

Une deuxième étape intermédiaire correspondant à la fixation de la *p*-phénylène diamine oxydée sur l'anion RCH_2^- pourrait être envisagée. L'examen de la charge portée par le carbone 4 pour les différentes formes anioniques (Fig. 4) semble indiquer que cette deuxième étape dans la formation du dérivé leuco se ferait préférentiellement selon l'ordre des substituants suivant :



Spectre électronique des dérivés substitués en 3 de la phényl-1 pyrazolone-5

Analyse des résultats théoriques. Nous avons regroupé dans la Fig. 5 les diagrammes énergétiques de la pyrazolone simple et de la phényl-1 méthyl-3 pyrazolone-5 (P.M.P.) et des dérivés A, B, C de la phényl-1 pyrazolone-5 substitués par NH_2 , NPh et $NHCOPh$.

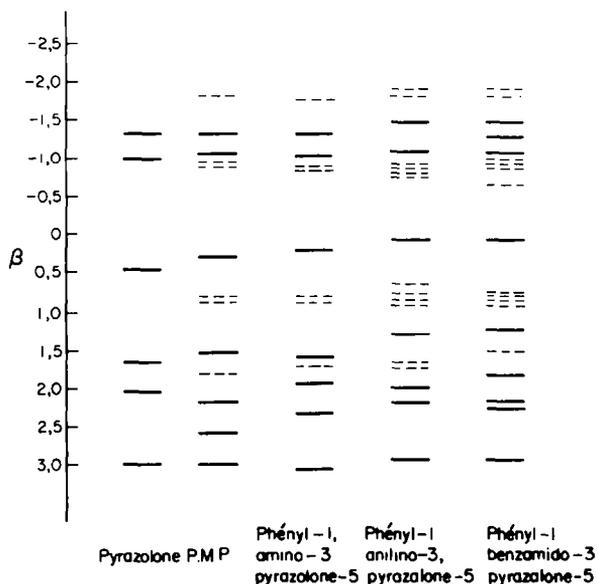


FIG. 5. Dérivés substitués en 3 de la phényl-1, pyrazolone- diagramme energetique.

Pour les composés B et C la présence d'un noyau benzénique sur le substituant en 3 introduit des niveaux virtuels proches des premiers niveaux libres de la P.M.P.

Le spectre électronique calculé (Tableau 2a) est formé de trois régions différenciées :
—vers les plus grandes longueurs d'onde (région 3) on attend un groupe de transitions voisines correspondant à un transfert de charge intramoléculaire entre le noyau pyrazolique et les systèmes benzéniques. Cette première partie du spectre est déplacée vers les grandes longueurs d'onde de la P.M.P. à la phényl benzamido pyrazolone.

La région II correspond à la transition intense caractéristique du noyau pyrazolique. Sous l'effet de la substitution en 3 on attend pour cette deuxième partie du spectre un déplacement bathochrome dans l'ordre suivant des substituants :



TABLEAU 2. SPECTRE ELECTRONIQUE DE COUPLEURS ISSUS DE 1-A PHENYL-1 PYRAZOLONE-5

(a) Spectre électronique calculé

Substituant	Me	NH ₂	NHPh	NH C-Ph O
Région I				
	-1.174	-1.109	-0.975	-0.786
	-1.193	-1.126	-1.001	-1.037
			-1.005	-1.045
			-1.043	-1.060
Région II				
	-1.366	-1.314	1.248	-1.245
Région III				
	-1.664	-1.619	-1.485	-1.414
	-1.724	-1.710	-1.513	-1.428
			-1.538	-1.469
			-1.553	-1.478
				-1.488

(b) Données expérimentales

Me	NH ₂		NHPh		NH C-Ph O	
	n-heptane	dioxane	n-heptane	dioxane	n-heptane	dioxane
I c	E 296					
	E 281 (1980)	286 (7*)	E 315 (20*)	E 310 (8800)	E 310 (9610)	310 (9270)
	273 (3500)	284 (7520)	E 280 (49*)	d	d	310 (9690)
II	E 267 (3650)	E 273				
	246 (13300)	250 (245*)	268 (66*)	273 (21150)	273 (26300)	273 (18700)
III	204 (18150)	212	E 235 (31*)	(220 (13500))	220 (14660)	232 (17600)
			E 220 (44*)			232 (16800)

* Le coefficient d'extinction molaire a été calculé par rapport à la concentration à saturation $\epsilon = kC^{-1}$

—Dans la région des courtes longueurs d'onde le spectre électronique calculé prévoit enfin un groupe de plusieurs transitions d'énergie voisine. L'introduction de substituants sur le carbone en 3 du noyau pyrazolique déplace également de façon bathochrome cette troisième région spectrale selon la séquence :



Comparaison aux données expérimentales. Les spectres électroniques expérimentaux des trois coupleurs I, II et III ont été étudiés dans des solutions de n-Heptane, de dioxane et d'acétonitrile (Tableau 2b).

Comme le laissaient prévoir les données du calcul les spectres obtenus comprennent trois parties :

—entre 350 et 270 $m\mu$ il apparaît tout d'abord un massif d'intensité moyenne, structuré dans le n-Heptane et se réduisant à un épaulement marqué dans le dioxane et MeCN. Cette première partie du spectre peut être rapprochée des transitions à caractère de transfert de charge attendues dans la région des grandes longueurs d'onde du spectre calculé.

— entre 250 et 275 $m\mu$ on observe une bande intense bien définie et se déplaçant vers les grandes longueurs d'onde selon l'ordre de substitution :



Cette deuxième partie du spectre correspond à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ caractéristique du noyau pyrazolique. Le passage du n-heptane au dioxane et à MeCN se traduit par un léger déplacement bathochrome du maximum de la bande.

—Un troisième massif présentant un reste de structure dans le n heptane apparaît enfin entre 220 et 235 $m\mu$. Pour les solvants polaires on n'observe plus qu'un épaulement marqué sur le côté des courtes longueurs d'onde de la bande intense.

Cette dernière région peut être rapprochée du groupe de transition prévu par le calcul entre -1.40β et -1.70β déplacé vers les grandes longueurs d'onde du dérivé méthylé au dérivé benzamido.

Potentiel d'ionisation, repartition des charges

L'application du théorème de Koopmans¹³ (assimilation du potentiel d'ionisation P.I. d'une molécule à l'énergie du dernier niveau moléculaire occupé) conduit pour la série de dérivés substitués en 3 de la phényl 1 pyrazolone-5 aux valeurs suivantes de P.I. :

	Me	NH ₂	NPh	NHCOPh
P.I.	-0.307 β	-0.240 β	-0.113 β	-0.174 β

soit le classement relatif :



Il est intéressant de noter qu'un classement identique est obtenu pour les P.I. des formes anioniques. On a en effet :

	Me	NH ₂	NPh	NHCOPh
P.I.	-0.104 β	-0.061 β	-0.025 β	-0.046 β

Les résultats précédents indiquent que parmi les quatre coupleurs issus de la pyrazolone, la phényl-1 anilino-3 pyrazolone sous forme moléculaire ou anionique aura l'aptitude la plus grande à donner des électrons au milieu c'est-à-dire sera le plus facilement oxydée.

Si l'on reprend alors la deuxième étape de formation du colorant, correspondant à l'oxydation du dérivé leuco de structure proche de la forme ionique du coupleur, on peut penser que l'oxydation de ce composé se fera préférentiellement dans l'ordre des P.I. calculés, soit :



La deuxième étape de la réaction de copulation apparaît donc également la plus favorable au coupleur de type phényl-1 anilino-3 pyrazolone-5.

La répartition des charges dans les trois molécules de coupleur étudiées est très proche de celle mise en évidence lors de l'étude de la P.M.P. les parties polaires de la molécule étant principalement localisées au niveau des hétéroatomes d'oxygène O_6 et d'azote N_2 .

Il est toutefois intéressant de remarquer que les charges nettes π et $\pi + \sigma$ portées par ces hétéroatomes augmentent sous l'effet de la substitution en 3 dans l'ordre suivant :



On a en effet :

		Me	NH_2	NHCOPh	NHPH
N_2	π	-0.165	-0.198	-0.208	-0.221
	$\pi + \sigma$	-0.236	-0.239	-0.273	-0.286
O_6	π	-0.447	-0.451	-0.452	-0.456
	$\pi + \sigma$	-0.582	-0.587	-0.589	-0.593

Ce résultat suggère une remarque importante pour l'examen d'une première approche de l'influence du solvant sur les composés envisagés. Si l'on considère en effet que, la molécule de solvant étant beaucoup moins volumineuse que celle de coupleur, l'effet dû au seul caractère polaire du solvant est de deuxième ordre devant les interactions spécifiques soluté—solvant (résultats qui semblent déjà se dégager de l'étude des pyrazolones simples¹⁴), on peut penser que l'action du solvant se fera essentiellement au niveau des parties polaires de la molécule du soluté et sera donc d'autant plus grande que les atomes mis en jeu auront une polarité marquée.

Parmi les différents modèles étudiés, la molécule de phényl-1 anilino-3 pyrazolone-5 devrait donc être la plus sensible à l'influence du solvant.

Ce dernier résultat peut être rapproché des données expérimentales concernant les spectres électronique. Si l'on se rapporte en effet aux spectres expérimentaux des quatre coupleurs étudiés, on peut remarquer (Tableau 2b) que le déplacement bathochrome observé sur la région II du spectre expérimental est le plus marqué pour le dérivé substitué en 3 par le groupement anilino.

ETUDE DES MOLECULES SUBSTITUEES

L'ensemble des dérivés monosubstitués sur les noyaux benzéniques des trois

modèles précédents a été étudié. L'examen systématique de l'influence des substituants sur les coupleurs issus de la phényl pyrazolone présentait un double intérêt: d'une part recouper les données expérimentales existantes pour les composés substitués effectivement utilisés dans le développement chromogène, d'autre part examiner si des substitutions nouvelles étaient susceptibles de modifier l'absorption électronique ou la réactivité des composés de départ.

L'introduction de substituants dans les molécules de coupleurs étudiées a été effectuée à l'aide de la méthode de perturbation utilisée lors de l'étude des dérivés substitués de la phényl-1 méthyl-3 pyrazolone.⁵

Il est important de souligner que cette technique de calcul, utilisant les grandeurs caractérisant la molécule non substituée, ne permet pas d'envisager le cas de substituants tels que le groupement NO₂ qui modifient de façon profonde la structure électronique de la molécule initiale.⁵

Spectre électronique

TABLEAU 3. SPECTRE ELECTRONIQUE DE LA PHENYL-1 AMINO-3 PYRAZOLONE-5
INFLUENCE DE LA SUBSTITUTION SUR LE NOYAU Φ

Atome substitué	10		9		8	
	Effet électronique		Effet électronique		Effet électronique	
Région					Effet rotation liaison 3-13	
I	0.187 ($\delta\alpha_r$)	0.059 ($\delta\alpha_r$)	0.004 ($\delta\alpha_r$)	-0.090 ($\delta\eta_{rs}$)		
	-0.067 ($\delta\alpha_r$)	0.246 ($\delta\alpha_r$)	0.192 ($\delta\alpha_r$)	-0.109 ($\delta\eta_{rs}$)		
II	-0.039 ($\delta\alpha_r$)	0.008 ($\delta\alpha_r$)	-0.059 ($\delta\alpha_r$)	-0.073 ($\delta\eta_{rs}$)		
III	0.019 ($\delta\alpha_r$)	0.051 ($\delta\alpha_r$)	-0.054 ($\delta\alpha_r$)	-0.026 ($\delta\eta_{rs}$)		
	0.006 ($\delta\alpha_r$)	0.001 ($\delta\alpha_r$)	0.002 ($\delta\alpha_r$)	0.019 ($\delta\alpha_{rs}$)		

Phényl-1 amino-3 pyrazolone. L'influence de la substitution sur le spectre électronique de la phényl-1 amino-3 pyrazolone-5 devrait se traduire par des modifications voisines de celles observées pour le spectre de la P.M.P., l'effet dû au substituant apparaissant toutefois beaucoup moins important pour le dérivé aminé.

Position *para*: on attend un léger déplacement bathochrome de la bande intense de la région II, la partie III du spectre restant pratiquement inchangée.

Position *meta*: excepté la deuxième transition de la région I l'ensemble du spectre électronique n'est que peu modifié par le substituant.

Position *ortho*: l'effet d'encombrement stérique conduit à un déplacement hypsochrome plus faible que pour la phényl-1 méthyl-3 pyrazolone.

Phényl-1 anilino-3 pyrazolone. (a) Substituants fixés sur le noyau (Φ).

Si l'on examine plus particulièrement les modifications susceptibles d'intervenir au niveau de la bande intense de la région II, on remarque que les substituants fixés en *para* et *meta* devraient entraîner un léger déplacement hypsochrome de cette partie du spectre. Il est en outre intéressant de noter que la rotation du noyau Ph sous l'encombrement stérique du substituant en *ortho*, déplace cette même région spectrale vers les grandes longueurs d'onde, le déplacement bathochrome dû à la rotation du noyau s'ajoutant au déplacement bathochrome caractérisant l'effet électronique du substituant.

TABLEAU 4. SPECTRE ELECTRONIQUE DE LA PHENYL-1 ANILINO-3 PYRAZOLONE-5
INFLUENCE DE LA SUBSTITUTION SUR LE NOYAU (Φ)

Région	Atome substitué	10	9	8	
		Effet électronique	Effet électronique	Effet électronique	Effet rotation liaison (1-7)
I		0.184 ($\delta\alpha_r$)	0.053 ($\delta\alpha_r$)	0.018 ($\delta\alpha_r$)	-0.036 ($\delta\eta_{rs}$)
		-0.043 ($\delta\alpha_r$)	0.247 ($\delta\alpha_r$)	0.211 ($\delta\alpha_r$)	-0.041 ($\delta\eta_{rs}$)
		-0.043 ($\delta\alpha_r$)	-0.001 ($\delta\alpha_r$)	-0.041 ($\delta\alpha_r$)	-0.041 ($\delta\eta_{rs}$)
		-0.023 ($\delta\alpha_r$)	0.005 ($\delta\alpha_r$)	-0.038 ($\delta\alpha_r$)	-0.031 ($\delta\eta_{rs}$)
II		0.008 ($\delta\alpha_r$)	0.021 ($\delta\alpha_r$)	-0.040 ($\delta\alpha_r$)	0.037 ($\delta\eta_{rs}$)
III		0.147 ($\delta\alpha_r$)	0.042 ($\delta\alpha_r$)	0.018 ($\delta\alpha_r$)	-0.113 ($\delta\eta_{rs}$)
		0.080 ($\delta\alpha_r$)	0.236 ($\delta\alpha_r$)	0.211 ($\delta\alpha_r$)	-0.118 ($\delta\eta_{rs}$)
		0.080 ($\delta\alpha_r$)	-0.011 ($\delta\alpha_r$)	-0.042 ($\delta\alpha_r$)	-0.118 ($\delta\eta_{rs}$)
		0.027 ($\delta\alpha_r$)	0.046 ($\delta\alpha_r$)	-0.033 ($\delta\alpha_r$)	0.005 ($\delta\eta_{rs}$)
		-0.061 ($\delta\alpha_r$)	-0.006 ($\delta\alpha_r$)	-0.038 ($\delta\alpha_r$)	-0.108 ($\delta\eta_{rs}$)

Le spectre électronique expérimental de la trichloro-2,4,6 phényl-1 anilino-3 pyrazolone-5 a été enregistré au laboratoire. En accord avec les données du calcul, on observe que la substitution en *ortho* déplace fortement la bande intense de la phényl-1 anilino-3 pyrazolone-5 vers les grandes longueurs d'onde. On a en effet :

phényl-1 anilino-3 pyrazolone trichloro-2,4,6 phényl-1
anilino-3 pyrazolone

Région II

 $\lambda_{\max} = 263 \text{ m}\mu$ $\lambda_{\max} = 284 \text{ m}\mu$ (b) Substituants fixés sur le noyau (Φ').TABLEAU 5. SPECTRE ELECTRONIQUE DE LA PHENYL-1 ANILINO-3 PYRAZOLONE-5 INFLUENCE DE LA SUBSTITUTION SUR LE NOYAU Φ'

Région	Atome substitué	17	16	15	
		Effet électronique	Effet électronique	Effet de rotation liaison 13-14	Effet de rotation liaison 3-13
I		0.002 ($\delta\alpha_r$)	0.009 ($\delta\alpha_r$)	-0.028 ($\delta\alpha_r$)	-0.040 ($\delta\eta_{rs}$)
		-0.042 ($\delta\alpha_r$)	-0.001 ($\delta\alpha_r$)	-0.039 ($\delta\alpha_r$)	-0.041 ($\delta\eta_{rs}$)
		-0.042 ($\delta\alpha_r$)	0.246 ($\delta\alpha_r$)	0.210 ($\delta\alpha_r$)	-0.041 ($\delta\eta_{rs}$)
		0.173 ($\delta\alpha_r$)	0.058 ($\delta\alpha_r$)	0.001 ($\delta\alpha_r$)	0.066 ($\delta\eta_{rs}$)
II		0.018 ($\delta\alpha_r$)	0.024 ($\delta\alpha_r$)	-0.038 ($\delta\alpha_r$)	0.049 ($\delta\eta_{rs}$)
III		-0.119 ($\delta\alpha_r$)	-0.013 ($\delta\alpha_r$)	-0.072 ($\delta\alpha_r$)	0.233 ($\delta\eta_{rs}$)
		-0.163 ($\delta\alpha_r$)	-0.023 ($\delta\alpha_r$)	-0.083 ($\delta\alpha_r$)	0.234 ($\delta\eta_{rs}$)
		-0.163 ($\delta\alpha_r$)	0.223 ($\delta\alpha_r$)	0.167 ($\delta\alpha_r$)	0.234 ($\delta\eta_{rs}$)
		-0.015 ($\delta\alpha_r$)	0.017 ($\delta\alpha_r$)	-0.037 ($\delta\alpha_r$)	-0.022 ($\delta\eta_{rs}$)
		0.051 ($\delta\alpha_r$)	0.036 ($\delta\alpha_r$)	-0.053 ($\delta\alpha_r$)	0.127 ($\delta\eta_{rs}$)

TABLEAU 6. DERIVES SUBSTITUES SUR LE NOYAU (Φ') DE LA PHENYL-1 ANILINO-3 PYRAZOLONE-5

H	Me en 4'			Me en 3'			Me en 2'		
	n-heptane	dioxane	MeCN	n-heptane	dioxane	MeCN	n-heptane	dioxane	MeCN
E 315 (20*)	310 (29*)	E 310 (6480)	E 310 (8700)	E 315 (34*)	E 310 (7220)	E 310 (6520)	~ 310 (125*)	~ 310 (6000)	~ 310 (4230)
E 280 (49*)	E			E		d	E 280		
268 (66*)	268 (93*)	273 (18700)	273 (19106)	268 (1102*)	273 (19110)	273 (18700)	267 (430*)	272 (19090)	272 (12400)
E 235 (31*)	E 235 (60*)			E 235 (40*)			E 235 (165*)		
e 220 (44*)	e	E 220 (10000)	E 220 (12500)	c	E 220 (9440)	E 220 (9700)	E 222 (211*)	E 220 (9390)	E 220 (6730)

* Le coefficient d'extinction molaire a été calculé par rapport à la concentration à saturation $\epsilon = kC_s^{-1}$

Les modifications spectrales dues à l'introduction de substituants sur le noyau (Φ) de la phényl-1 anilino-3 pyrazolone-5 sont du même ordre de grandeur que celles relevées dans le cas du noyau (Φ) pour des substituants fixés en *ortho* et *meta*, légèrement plus marquées pour les substituants en *para*.

La rotation du noyau (Φ) autour de la liaison 13-14 devrait ici encore se traduire par un léger déplacement bathochrome de la bande intense du coupleur.

On peut enfin remarquer que la rotation du groupement anilino autour de la liaison 3-13 conduit pour l'ensemble des transitions du spectre calculé à un important déplacement hypsochrome.

Les spectres électroniques expérimentaux des dérivés méthylés en *ortho*, *meta* et *para* sur le noyau (Φ) de la phényl-1 anilino-3 pyrazolone ont été enregistrés dans le *n*-heptane, le dioxane et l'MeCN. Pour les trois composés étudiés les spectres obtenus sont pratiquement identiques à celui de la phényl-1 anilino pyrazolone de départ (Tableau 6).

Ce résultat ne paraît pas en désaccord avec les données du calcul concernant les dérivés substitués en *para* et *meta*: dans la mesure où nous avons déjà observé pour les dérivés substitués en *para* de la phényl-1 méthyl-3 pyrazolone qu'une perturbation de $-0.060 \delta\alpha_r$, correspond pour le substituant méthylé à un déplacement du spectre expérimental de $2 m\mu$. On peut s'attendre à ce que la perturbation de $-0.018 \delta\alpha_r$, calculée pour la phényl-1 (méthyl-4' anilino-3) pyrazolone-5 n'entraîne aucune modification sensible du spectre expérimental.

Le faible déplacement hypsochrome observé pour le substituant *ortho* méthylé nous conduirait enfin à admettre, en plus d'une rotation du noyau (Φ) autour de la liaison 13-14 une légère distorsion de l'ensemble du groupement anilino autour de la liaison 3-13 (noyau pyrazolique—groupement anilino).

Phényl benzamido pyrazolone. (a) Substituants fixés sur le noyau (Φ).

TABLEAU 7. SPECTRE ELECTRONIQUE DE LA PHENYL-1 BENZAMIDO-3 PYRAZOLONE-5
INFLUENCE DE LA SUBSTITUTION SUR LE NOYAU (Φ)

Région	Atome Substitué	10	9	8	
		Effet électronique	Effet électronique	Effet électronique	Effet rotation liaison (1-7)
I		$-0.051 (\delta\alpha_r)$	$-0.001 (\delta\alpha_r)$	$-0.048 (\delta\alpha_r)$	$-0.077 (\delta\eta_{rs})$
		$-0.054 (\delta\alpha_r)$	$-0.001 (\delta\alpha_r)$	$-0.051 (\delta\alpha_r)$	$-0.071 (\delta\eta_{rs})$
		$0.192 (\delta\alpha_r)$	$0.059 (\delta\alpha_r)$	$0.011 (\delta\alpha_r)$	$-0.046 (\delta\eta_{rs})$
		$-0.054 (\delta\alpha_r)$	$0.246 (\delta\alpha_r)$	$0.202 (\delta\alpha_r)$	$-0.071 (\delta\eta_{rs})$
II		$-0.032 (\delta\alpha_r)$	$0.008 (\delta\alpha_r)$	$-0.049 (\delta\alpha_r)$	$-0.041 (\delta\eta_{rs})$
III		$-0.237 (\delta\alpha_r)$	$-0.054 (\delta\alpha_r)$	$-0.070 (\delta\alpha_r)$	$0.078 (\delta\eta_{rs})$
		$-0.012 (\delta\alpha_r)$	$0.021 (\delta\alpha_r)$	$-0.050 (\delta\alpha_r)$	$-0.007 (\delta\eta_{rs})$
		$0.004 (\delta\alpha_r)$	$-0.252 (\delta\alpha_r)$	$-0.244 (\delta\alpha_r)$	$-0.006 (\delta\eta_{rs})$
		$0.003 (\delta\alpha_r)$	$0.001 (\delta\alpha_r)$	$0.002 (\epsilon\alpha_r)$	$-0.006 (\delta\eta_{rs})$
		$0.004 (\delta\alpha_r)$	$0.001 (\delta\alpha_r)$	$0.002 (\delta\alpha_r)$	$-0.006 (\delta\eta_{rs})$

L'introduction de substituant sur le noyau (Φ) de la phényl-1 benzamido-3 pyrazolone (P.B.P.) se traduit pour le spectre calculé par des modifications spectrales identiques à celles mises en évidence pour les composés de la première série phényl-1 amino-3 pyrazolone. Dans le cas de substituants en *ortho* on devrait observer un déplacement hypsochrome de la bande caractéristique du coupleur sous l'effet de

l'encombrement stérique. Ce résultat est correctement traduit par le spectre électronique expérimental de la trichloro-2,4,6 phényl-1 benzamido-3 pyrazolone. On a en effet :

$$\begin{array}{ll} \text{P.B.P.} & \text{trichloro-2,4,6 P.B.P.} \\ \lambda_{\max} = 272 \text{ m}\mu & \lambda_{\max} = 266 \text{ m}\mu \end{array}$$

(b) Substituants fixés sur le noyau Ph'

TABLEAU 8. SPECTRE ELECTRONIQUE DE LA PHENYL-1 BENZAMIDO-3 PYRAZOLONE-5 INFLUENCE DE LA SUBSTITUTION SUR LE NOYAU (Φ')

Région	Atome substitué		17	
	19	18	Effet de rotation liaison (14-16)	Effet de rotation liaison (13-14)
I	0.188 ($\delta\alpha_r$)	0.025 ($\delta\alpha_r$)	0.102 ($\delta\alpha_r$)	0.206 ($\delta\eta_{rs}$)
	-0.002 ($\delta\alpha_r$)	0.251 ($\delta\alpha_r$)	0.247 ($\delta\alpha_r$)	-0.071 ($\delta\eta_{rs}$)
	0.001 ($\delta\alpha_r$)	0.001 ($\delta\alpha_r$)	-0.001 ($\delta\alpha_r$)	0.070 ($\delta\eta_{rs}$)
	0.002 ($\delta\alpha_r$)	-0.001 ($\delta\alpha_r$)	-0.002 ($\delta\alpha_r$)	0.071 ($\delta\eta_{rs}$)
II	0.042 ($\delta\alpha_r$)	0.017 ($\delta\alpha_r$)	0.001 ($\delta\alpha_r$)	-0.033 ($\delta\eta_{rs}$)
III	0.187 ($\delta\alpha_r$)	0.024 ($\delta\alpha_r$)	0.013 ($\delta\alpha_r$)	0.143 ($\delta\eta_{rs}$)
	0.134 ($\delta\alpha_r$)	0.073 ($\delta\alpha_r$)	-0.001 ($\delta\alpha_r$)	0.199 ($\delta\eta_{rs}$)
	0.190 ($\delta\alpha_r$)	0.025 ($\delta\alpha_r$)	0.104 ($\delta\alpha_r$)	0.136 ($\delta\eta_{rs}$)
	-0.112 ($\delta\alpha_r$)	-0.050 ($\delta\alpha_r$)	0.030 ($\delta\alpha_r$)	0.135 ($\delta\eta_{rs}$)
	0.190 ($\delta\alpha_r$)	-0.224 ($\delta\alpha_r$)	0.147 ($\delta\alpha_r$)	0.135 ($\delta\eta_{rs}$)

Comme pour les deux coupleurs précédents, la substitution du noyau Ph' de la phényl-1 benzamido-3 pyrazolone-5 ne devrait entraîner que des modifications peu importantes du spectre électronique de ce composé.

Potentiel d'ionisation

Nous avons regroupé dans le Tableau 9 les modifications δ , apportées au potentiel d'ionisation des quatre coupleurs étudiés sous l'effet de la substitution des noyaux benzéniques.

TABLEAU 9. INFLUENCE DE LA SUBSTITUTION SUR LE POTENTIEL D'IONISATION DES COUPLEURS ISSUS DE LA PHENYL-1 PYRAZOLONE-5

Position du substituant	P.M.P.	Phényl-1 Amino-3 Pyrazolone	Phényl-1 Anilino-3 Pyrazolone	Phényl-1 Benzamido-3 Pyrazolone	
<i>para</i>	-0.081 ($\delta\alpha_r$)	0.066 ($\delta\alpha_r$)	0.043 ($\delta\alpha_r$)	0.054 ($\delta\alpha_r$)	
<i>meta</i>	0.003 ($\delta\alpha_r$)	0.002 ($\delta\alpha_r$)	0.001 ($\delta\alpha_r$)	0.007 ($\delta\alpha_r$)	
<i>ortho</i> {	électronique	0.069 ($\delta\alpha_r$)	0.059 ($\delta\alpha_r$)	0.041 ($\delta\alpha_r$)	0.051 ($\delta\alpha_r$)
	rotation	-0.154 ($\delta\eta_{rs}$)	-0.109 ($\delta\eta_{rs}$)	-0.041 ($\delta\eta_{rs}$)	-0.071 ($\delta\eta_{rs}$)
<i>para</i>			0.042 ($\delta\alpha_r$)	0.002 ($\delta\alpha_r$)	
<i>meta</i>			0.001 ($\delta\alpha_r$)	0.001 ($\delta\alpha_r$)	
<i>ortho</i> {	électronique		0.040 ($\delta\alpha_r$)	0.002 ($\delta\alpha_r$)	
	rotation α		-0.042 ($\delta\eta_{rs}$)	-0.003 ($\delta\eta_{rs}$)	
	rotation β		-0.919 ($\delta\eta_{rs}$)	-0.069 ($\delta\eta_{rs}$)	

L'introduction des substituants en position *ortho*, *para* et *meta* se traduit théoriquement pour tous les composés par un très léger abaissement du P.I. de la molécule de départ; ceci ne devrait pas toutefois modifier de façon sensible les possibilités d'oxydation des molécules initiales.

L'effet d'encombrement stérique lors de la substitution en *ortho* des noyaux benzéniques est accompagné d'une diminution marquée du P.I. pour le dérivé méthylé et aminé.

La rotation du groupement anilino autour de la liaison 3-13 paraît enfin devoir augmenter de façon importante le caractère réducteur de la phényl-1 anilino-3 pyrazolone-5.

CONCLUSION

Les dérivés substitués en 3 de la phényl-1 pyrazolone-5, utilisés comme coupleurs magenta dans le développement chromogène ont un spectre électronique formé de trois parties distinctes. Sous l'effet de la substitution en 3 la bande intense de la région II caractéristique du système pyrazolique est déplacée fortement vers les grandes longueurs d'onde dans l'ordre de substitution:



L'introduction de substituants sur les noyaux benzéniques ne modifie pas de façon notable le spectre électronique de la molécule de départ, les perturbations les plus importantes intervenant pour des substituants fixés en *ortho* du noyau Ph relié à l'atome d'azote N_1 .

La phényl-1 anilino-3 pyrazolone présentant l'aptitude la plus grande à libérer des protons H^+ (formation de l'anion) devrait conduire le plus facilement au dérivé leuco, première étape dans la formation du colorant magenta.

Sous l'effet de la substitution des noyaux benzéniques, l'ensemble des coupleurs étudiés voit son caractère réducteur augmenter très sensiblement.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ G. H. Brown, B. Graham, P. Vittum et A. Weissberger, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 919 (1951)
- ² J. Deschamps, J. Arriau et P. Parmentier, *Tetrahedron* **27**, 5779 (1971)
- ³ J. Arriau, J. Deschamps et P. Parmentier, *Ibid.* **27**, 5795 (1971)
- ⁴ J. Arriau, M. Chaillot et J. Deschamps, *Ibid.* **27**, 5807 (1971)
- ⁵ J. Arriau, J. Deschamps et P. Parmentier—*Tetrahedron* **28**, 5723 (1972)
- ⁶ A. Strietwieser, *Molecular Orbital Theory for Organic Chemist*, Wiley and Sons, New York (1961)
- ⁷ G. A. Newman et P. J. S. Pauwels, *Tetrahedron* **26**, 1971 (1970)
- ⁸ G. J. Lestina, G. P. Harp, D. P. Maier et T. H. Regan, *J. Org. Chem.* **33**, 3336 (1968)
- ⁹ J. D. Roberts et M. C. Caserio, *Basic Principles of Organic Chemistry*, Benj. Inc. New York (1965)
- ¹⁰ C. E. U. Mees, *The Theory of the Photographic Process*, Mac Millan Co. New York N.Y. (1942)
- ¹¹ L. K. J. Tong, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 583 (1957)
- ¹² L. K. J. Tong, *Ibid.* **90**, 5164 (1968)
- ¹³ Koopmans, *Physica* **1**, 104 (1937)
- ¹⁴ J. Deschamps, J. Arriau, H. Sauvaitre, A. Maquestiau, Van Haverbeke et R. Jacquerye, *Tetrahedron Letters* **31** 2929 (1971)