

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

COLORANTS AZOMETHINES ISSUS DE LA PHENYL-1 PYRAZOLONE-5

J. ARRIAU et J. DESCHAMPS

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

et

P. PARMENTIER

Laboratoire Kodak-Pathé—Rue des Vignerons 94—Vincennes

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

Résumé—La partie visible du spectre électronique des colorants azométhines magenta issus de la pyrazolone a été étudiée à l'aide de la méthode Hückel- ω et de la méthode P.P.P. L'analyse de l'influence de la substitution indique que c'est sur la molécule de développeur que doivent porter les substitutions susceptibles de faire évoluer la position de la bande parasite "y" de ces colorants tout en conservant inchangée la position de la bande caractéristique "x".

Abstract—Electronic spectra of azomethine dyes from 1 phenyl pyrazolones are studied by means of Hückel- ω and P.P.P. MO calculations. Analysis of substituent effects shows substitutions of the color developer can modify the parasite "y" band of these dyes without any perturbation of the characteristic "x" band.

LA PARTIE visible du spectre électronique des colorants azométhines issus de la pyrazolone comprend deux bandes d'absorption :^{1,2} vers les plus grandes longueurs d'onde (partie verte du spectre) une bande intense appelée "bande x" caractéristique du colorant azométhine envisagé, vers les plus courtes longueurs d'onde (partie bleue) une "bande y" d'intensité moins marquée apparaissant généralement comme un épaulement à la bande intense. De nombreux travaux expérimentaux ont été effectués dans le but de réduire ou de supprimer cette deuxième transition électronique, indésirable pour une application photographique de ces molécules;^{2,6} plus récemment une étude théorique¹⁴ a permis de préciser l'influence des solvants sur les deux premières transitions des composés précédents.

A l'aide d'une méthode de type Hückel- ω déjà utilisée lors de l'étude de pyrazolones substituées et dont les conclusions avaient été comparées aux données des méthodes plus élaborées Pariser Parr Pople, Extended Hückel et CNDO^{7,12} nous avons entrepris l'examen des spectres d'absorption et de la structure électronique de plusieurs colorants magenta issus de la pyrazolone en nous attachant plus particulièrement aux facteurs susceptibles de modifier la position et les caractéristiques de la bande indésirable "y" de ces colorants. Une analyse comparative de la molécule de colorant la plus simple résultant de la copulation entre la pyrazolone:5 et la *p*-

phénylène diamine a toutefois été effectuée par les techniques Extended Hückel et Pariser Parr Pople.

CONDITIONS DE L'ETUDE

Les paramètres caractéristiques de chacune des méthodes de calcul ainsi que les différentes approximations présentées dans le premier mémoire de la série⁷ ont été conservés.

En l'absence de géométrie expérimentale nous avons déterminé pour les colorants magenta étudiés une géométrie approchée. Les longueurs de liaison d_{rs} ont été estimées à partir des indices p_{rs} obtenus à la convergence des calculs Hückel- ω à l'aide des relations de Julg⁸ et de Pujol⁹ déjà utilisées lors de l'étude des pyrazolones simples. Les valeurs d_{rs} adoptées ainsi que la numérotation des différents atomes sont rassemblées dans la Fig. 1.

Une première approche de l'influence de la substitution sur le spectre électronique des molécules envisagées a été effectuée à l'aide du formalisme classique de perturbation :

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

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

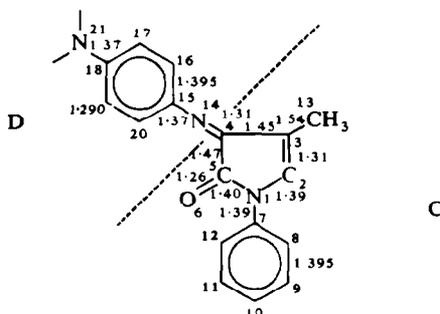


FIG 1. Longueurs de liaison— numérotation des atomes

C: partie coupleur

D: partie développeur

ETUDE DES MOLECULES NON SUBSTITUEES

Conformation des colorants magenta

Les colorants magenta issus de la pyrazolone peuvent être représentés sous deux configurations syn ou anti résultant de la possibilité de rotation de la *p*-phénylène diamine autour de la liaison =N—C. (Fig 2).

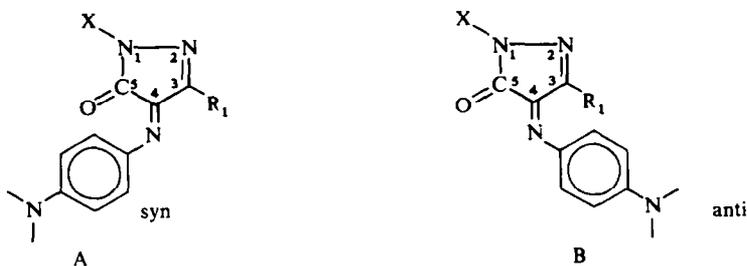


FIG 2. Conformation des colorants azométhines.

La présence de l'un ou l'autre des conformères apparaissant liée à la nature du groupement R_1 fixé sur le carbone en 3 du cycle pyrazolique, nous avons étudié dans le cadre des méthodes Extended Hückel et P.P.P. les modèles A et B Fig 2, le substituant X, fixé sur l'atome d'azote N_1 étant dans tous les cas un atome d'hydrogène.

TABLEAU I

		Forme syn (eV)	Form anti (eV)
$R_1 = H$	E.H.	-1272-199	-1273-504
	P.P.P.	-303-540	-304-407
$R_1 = Me$	E.H.	-1376-334	-1372-202

Les résultats précédents montrent que pour $R_1 = H$ la forme syn est énergétiquement la plus stable, la forme anti devenant favorisée pour $R_1 = Me$. L'examen des énergies électroniques et de répulsion met en outre en évidence que dans le cas du dérivé méthylé $R_1 = Me$, le gain de stabilité de la forme syn provient essentiellement de l'énergie de répulsion beaucoup plus importante dans le cas de l'isomère syn que dans le cas de l'isomère anti lorsque le substituant R_1 est volumineux.

Ces données recourent les conclusions formulées par des études antérieures de spectroscopie UV³ et RMN¹⁰ la forme syn apparaissant toujours comme la forme énergétiquement privilégiée excepté dans le cas où le substituant fixé sur le carbone 3 et l'atome d'hydrogène.

Etude du spectre électronique

Pour la suite de ce travail, la molécule de colorant étudiée est la forme anti résultant de la condensation de la phényl-1 méthyl-3 pyrazolone et de la *p*-phénylène diamine (Fig 1).

Diagramme énergétique. Nous avons reporté dans la Fig 3 les diagrammes énergétiques de la para phénylène diamine oxydée (D), de l'anion de la phényl-1 méthyl-3 pyrazolone (C) et du colorant magenta résultant de la copulation des deux systèmes C et D. L'examen de la Fig 3 montre que le diagramme énergétique du colorant formé peut être reproduit avec une bonne approximation par la superposition des diagrammes des deux formes ioniques C et D de départ.

La proximité des derniers niveaux moléculaires occupés et du premier niveau libre laisse supposer que la molécule étudiée devrait présenter des transitions électroniques, dans le domaine des grandes longueurs d'onde.

L'analyse du développement des orbitales moléculaires indique que le premier niveau virtuel du colorant concerne essentiellement la liaison azométhine C_4N_{14} reliant les parties C et D de la molécule, les deux derniers niveaux occupés correspondant plus particulièrement aux fragments $C=N-N$ de la phényl-1 méthyl-3 pyrazolone et NR_2 de la *p*-phénylène diamine.

Spectre électronique. Le spectre électronique de la molécule de colorant étudiée est formé de quatre régions spectrales. Nous rappelons que pour le calcul P.P.P.,

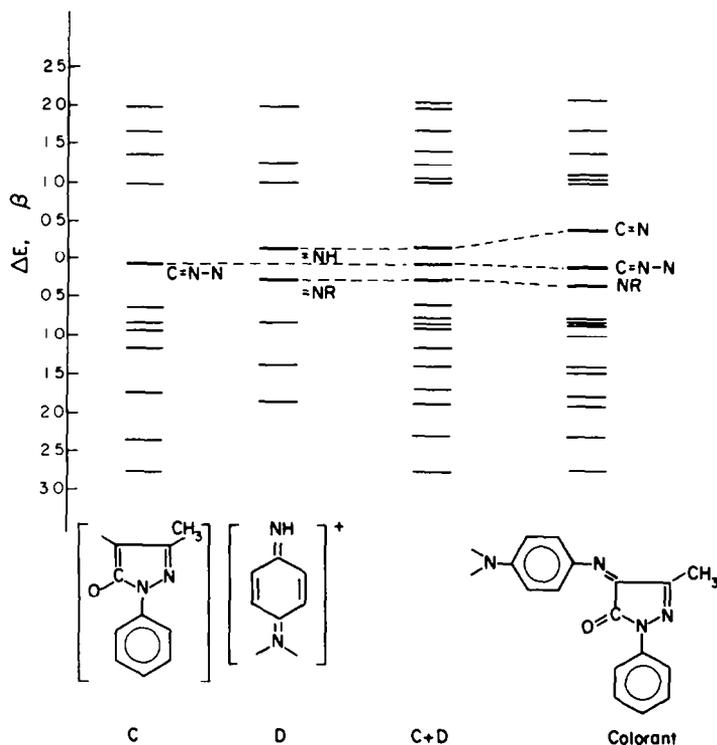


FIG 3. Diagrammes etc energetiques *para* phenylene diamine oxydee (D) anion phenyl-1 methyl-3 pyrazolone (C) colorants azomethine.

le noyau benzénique placé sur l'azote N_1 a été remplacé par un atome d'hydrogène. Le nombre de transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ calculé par cette méthode sera donc moins élevé que dans le cas de la méthode ω , le noyau benzénique introduisant des transitions supplémentaires dans les régions II et III du spectre calculé.

Vers les plus grandes longueurs d'onde les deux méthodes de calcul prévoient tout d'abord deux transitions d'intensité marquée nettement détachées du reste du spectre électronique. La première transition calculée à -0.591β (2.609 eV) met essentiellement en jeu la partie $C=N-N$ de la pyrazolone de départ et la liaison azométhine C_4N_{14} . La deuxième transition moins intense que la précédente et prévue à -0.836β (3.409 eV), fait intervenir la partie NR_2 de la *p*-phénylène diamine et la liaison C_4N_{14} coupleur-développateur. Il semble que l'on puisse rapprocher ces deux premières transitions des bandes x et y, observées à 493 m μ et 442 m μ dans le spectre électronique expérimental enregistré dans le *n*-Heptane, ces bandes correspondant respectivement à la transition caractéristique des colorants magenta et à l'absorption parasite précédemment signalée.

Les parties II, III et IV du spectre calculé sont très proches des trois régions mises en évidence lors de l'étude de la phényl méthyl pyrazolone:¹¹ il semble donc que l'on devrait retrouver pour la partie ultraviolette du spectre électronique du colorant étudié, des domaines d'absorption proches de celui du coupleur de départ. Les données expérimentales paraissent confirmer ces prévisions, on notera toutefois que

TABLEAU 2

	$\dot{\omega}$	P.P.P.		Données expérimentales	
	ΔE (β)	ΔE (eV)	f (c.g.s.)	λ_{exp}	
I	-0.591	2.609	(0.437)	493	(28,500)
	-0.836	3.409	(0.311)	442	(18,800)
	-1.129				
II	-1.149	3.797	(0.047)	270	(9,300)
	-1.165				
	-1.185			285	
	-1.202				
	-1.347	5.035	(0.089)		
-1.370	5.467	(0.098)	249	(17,500)	
III	-1.381				
	-1.394	5.577	(0.132)		
	-1.410				
IV	-1.570	5.842	(0.013)		
	-1.593			E	
	-1.723	6.085	(0.431)		

la région IV située vers les plus courtes longueurs d'onde se réduit pour le spectre de la molécule de colorant à un épaulement marqué.

Potentiel d'ionisation, repartition des charges

L'examen de l'énergie associée au dernier niveau moléculaire occupé montre que le potentiel d'ionisation de la molécule de colorant a une valeur beaucoup moins élevée que celui du coupleur correspondant. Pour les trois méthodes de calculs utilisées, on obtient en effet les valeurs de potentiel d'ionisation suivantes :

	phényl méthyl pyrazolone	colorant
Hückel ω	-0.307 β	-0.265 β
P.P.P.	10.325 eV	9.915 eV
Extended Hückel	12.760	11.012

La répartition des charges dans le colorant azométhine étudié est très voisine de celle mise en évidence dans la phényl méthyl pyrazolone de départ, les parties polaires étant localisées au niveau des hétéroatomes N₂ et O₆. La liaison azométhine coupleur-développeur C₄N₁₄ présente également une polarité marquée l'atome d'azote N₁₄ possédant une charge nette π négative de 0.089.

Le diagramme de répartition des charges dans les deux premiers états excités V₁ et V₂ montre que la première transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du colorant pyrazolique entraîne une migration d'électrons du fragment C (coupleur) vers la partie D (développeur) de la molécule, la deuxième transition $\pi \rightarrow \pi^*$ faisant intervenir un transfert électronique de la partie développeur (NR₂) vers la liaison C=N.

Signalons enfin que pour les deux premières transitions électroniques N \rightarrow V₁ et N \rightarrow V₂, la densité électronique de la liaison azométhine C₄N₁₄ augmente de façon importante.

			C ₄	N ₁₄
Etat fondamental	N	ω	0.980	1.090
		P.P.P.	0.920	1.174
1° état excité	V ₁	ω	1.098	1.263
		P.P.P.	0.980	1.405
2° état excité	V ₂	ω	1.047	1.309
		P.P.P.	1.066	1.406

ETUDE DES MOLECULES SUBSTUEES

Dès 1949 Brown *et al.*³ remarquaient que l'introduction de substituants sur le coupleur pyrazolonique de départ paraissait susceptible de modifier la position et l'intensité de la bande indésirable "y" des colorants azométhines étudiés. Reprenant cette première idée de travail, nous avons examiné l'influence de la nature du coupleur pyrazolonique sur les deux premières transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ de spectre visible des colorants magenta.

L'étude du développement des orbitales moléculaires ayant par ailleurs fait ressortir que la deuxième bande visible des colorants envisagés faisait principalement intervenir la partie NR₂ du développateur, nous avons tenté d'analyser l'influence du changement de cette partie de la molécule sur le spectre électronique du colorant pyrazolonique final.

Modification de la partie coupleur du colorant pyrazolonique

Substitution sur le carbone en 3 de la phényl-1 pyrazolone 5 (coupleur). Les groupes Me, NH₂, NHPh et NHCOPh conduisant aux colorants représentés dans le schéma suivant ont successivement été envisagés.

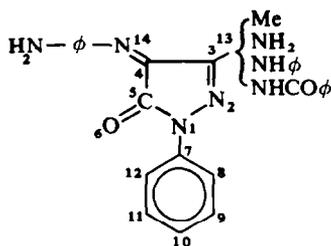


FIG 4. Colorants substitués sur le carbone en 3 de la phényl pyrazolone.

Spectre électronique. Nous avons regroupé dans le Tableau 3 les valeurs des deux premières transitions des quatre colorants étudiés. Les diagrammes énergétiques correspondants, limités aux trois derniers niveaux moléculaires occupés et aux deux premiers niveaux virtuels sont reportés dans la Fig 5.

L'examen des données précédentes montre que sous l'effet de la substitution du carbone en 3 du cycle pyrazolonique, l'énergie associée aux deux derniers niveaux moléculaires occupés augmente dans l'ordre de substitution,



Il est intéressant de noter que la modification énergétique apparaît la plus marquée par le dernier niveau occupé, le premier niveau virtuel restant pratiquement inchangé

TABLEAU 3

(Σ) en 3	Me	NH ₂	NH Ph	NHCO Ph
1ère transition (β)	-0.591	-0.554	-0.454	-0.504
2ème transition (β)	-0.831	-0.816	-0.754	-0.795

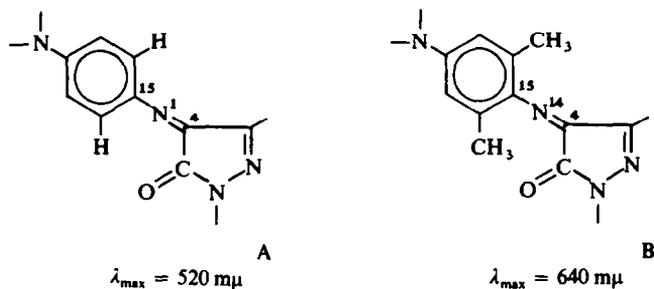


FIG. 5.

pour les quatre composés. L'introduction de substituants sur le carbone en 3 du cycle pyrazolonique devrait donc se traduire par un déplacement bathochrome de la partie visible du spectre du colorant, déplacement plus important pour la première transition que pour la deuxième transition. Ces résultats semblent traduire de façon satisfaisante les premiers spectres électroniques enregistrés dans le n Heptane dans le cas des deux coupleurs suivants: phényl-1 méthyl-3 pyrazolone, phényl-1 anilino-3 pyrazolone.

Substitution sur les noyaux benzéniques du coupleur. L'introduction de substituants sur les noyaux benzéniques de la partie C (coupleur) des quatre colorants étudiés a été simulée à l'aide de méthodes de perturbation, déjà utilisées dans les mémoires précédents.^{11, 12} Rappelons que seul un effet électronique a été envisagé dans le cas de substituants placés en position para ou meta, pour les substituants fixés en position ortho, il a en outre été tenu compte des possibilités de rotation dues à l'encombrement stérique.

Les valeurs des énergies de perturbation $\delta\Delta E$ calculées montrent (Tableau 4) que les modifications essentielles du spectre électronique devraient intervenir pour des substituants placés sur le noyau benzénique Ph relié à l'azote N₁, la substitution des noyaux (Φ') des phényl anilino et phényl benzamido pyrazolone n'ayant que des effets de deuxième ordre sur l'évolution des deux premières transitions $\pi \rightarrow \pi^*$.

On peut en outre noter que pour tous les composés l'influence de la substitution se traduit par des modifications plus marquées pour la première transition $\pi \rightarrow \pi^*$ que pour la deuxième transition. Ce résultat recoupe les conclusions formulées par Brown *et al.*³ à la suite de l'analyse des spectres électroniques expérimentaux de différents colorants azométhines issus de la pyrazolone.

L'introduction de substituants sur la partie C (coupleur) des colorants pyrazoloniques magenta paraît donc susceptible d'entraîner des modifications dans la position des deux premières transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ du spectre électronique de ces

composés. Il semble toutefois que les déplacements observés devraient être plus marqués pour la bande x caractéristique des colorants que pour la bande indésirable y .

Modification du développeur des colorants pyrazoliques

Nous avons examiné successivement l'influence sur le spectre électronique du colorant de l'introduction de substituants sur les sommets ortho et meta de la *p*-phénylène diamine et l'effet dû au remplacement du groupement terminal NR_2 de ce composé par un groupement OR ou par un hétérocycle conjugué.

Substitution sur le noyau p-phénylène diamine. L'examen du Tableau 5 indique que l'introduction de substituants en position meta sur le noyau *p*-phénylène diamine devrait se traduire par un léger déplacement bathochrome des deux premières transitions du spectre électronique du colorant. On peut noter que ce déplacement bathochrome est le plus marqué pour la deuxième transition $\pi \rightarrow \pi^*$.

Sous l'effet de la substitution en *ortho*, la première région spectrale du colorant pyrazolonique étudié se déplace vers les courtes longueurs d'onde, l'effet hypsochrome dû au substituant venant s'ajouter à un effet de déconjugaison consécutif à un encombrement stérique et à la rotation de la *p*-phénylène diamine autour de la liaison $\text{C}_{14}\text{--N}_{15}$.

Il est intéressant de noter que si le substituant est suffisamment volumineux pour provoquer non seulement une rotation du noyau benzénique autour de la liaison $\text{C}_{14}\text{N}_{15}$ mais une distorsion de la liaison azométhine C_4N_{14} (cas de substituants fixés en *ortho* et *ortho prime*)¹⁷ on peut s'attendre à un déplacement bathochrome très important des deux premières transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ du colorant étudié. Ce dernier résultat permet d'expliquer l'écart important relevé pour la première transition des spectres électroniques expérimentaux des deux colorants suivants :

Signalons que Knott et Pauwels¹⁵ puis Figueras¹⁶ à la suite d'études UV et RMN avaient été conduits à proposer pour le colorant B outre une rotation autour de la liaison $\text{N}_{14}\text{C}_{15}$, la possibilité d'une distorsion importante de la liaison azométhine C_4N_{14} .

Modification du groupement NR_2 de la p-phénylène diamine. Les cinq développeurs suivants ont été envisagés

TABLEAU 5. INFLUENCE DE LA SUBSTITUTION DE LA *p*-PHENYLENE DIAMINE (DEVELOPPEUR) SUR LE SPECTRE ELECTRONIQUE

C	Meta	Ortho		
		E. Electronique	E. Rotation liaison (14-15)	E. Rotation liaison (4-14)
Phényl-1 méthyl-3 pyrazolone-5	-0.025 $\delta\alpha_r$ -0.082 $\delta\alpha_r$	0.045 $\delta\alpha_r$ 0.067 $\delta\alpha_r$	-0.177 $\delta\eta_{rs}$ -0.011 $\delta\eta_{rs}$	0.448 $\delta\eta_{rs}$ 0.315 $\delta\eta_{rs}$
Phényl-1 anilino-3 pyrazolone-5	-0.015 $\delta\alpha_r$ -0.052 $\delta\alpha_r$	0.050 $\delta\alpha_r$ 0.064 $\delta\alpha_r$	-0.155 $\delta\eta_{rs}$ -0.037 $\delta\eta_{rs}$	0.427 $\delta\eta_{rs}$ 0.339 $\delta\eta_{rs}$
Phényl-1 anilino-3 pyrazolone-5	-0.003 $\delta\alpha_r$ -0.090 $\delta\alpha_r$	0.061 $\delta\alpha_r$ 0.052 $\delta\alpha_r$	-0.107 $\delta\eta_{rs}$ -0.087 $\delta\eta_{rs}$	0.418 $\delta\eta_{rs}$ 0.385 $\delta\eta_{rs}$
Phényl-1 benzamido-3 pyrazolone-5	-0.007 $\delta\alpha_r$ -0.099 $\delta\alpha_r$	0.056 $\delta\alpha_r$ 0.058 $\delta\alpha_r$	-0.127 $\delta\eta_{rs}$ -0.079 $\delta\eta_{rs}$	0.398 $\delta\eta_{rs}$ 0.365 $\delta\eta_{rs}$

TABLEAU 4. INFLUENCE DE LA SUBSTITUTION DES NOYAUX BENZENIQUES DU COUPLEUR SUR LE SPECTRE
ELECTRONIQUE DES COLORANTS

Partie C du colorant	Noyau Ph				Noyau Ph			
	para * ($\delta\alpha_r$)	meta * ($\delta\alpha_s$)	ortho * ($\delta\alpha_t$)	† ($\delta\eta_{rs}$) ^c	para * ($\delta\alpha_r$)	meta * ($\delta\alpha_s$)	ortho * ($\delta\alpha_t$)	† ($\delta\eta_{rs}$) ^c
Phényl-1 méthyl-3 pyrazolone	-0.045	-0.001	-0.039	-0.083				
	-0.057	-0.005	-0.037	-0.096				
Phényl-1 amino-3 pyrazolone	-0.047	-0.001	-0.043	-0.078				
	-0.033	-0.002	-0.023	-0.070				
Phényl-1 anilino-3 pyrazolone	-0.039	-0.001	-0.038	-0.041	-0.037	-0.001	-0.035	-0.263
	-0.001	-0.001	-0.011	-0.004	-0.001	-0.002	-0.022	-0.008
Phényl-1 benzamido-3 pyrazolone	-0.045	-0.001	-0.042	-0.062	-0.001	-0.001	-0.001	-0.053
	-0.014	-0.015	-0.010	-0.033	-0.0	0.0	0.001	0.010

* Effet électronique: $\delta\Delta E_{i-j} = (C_p^2 - C_r^2) \delta\alpha_r$

† Effet de rotation: $\delta\Delta E_{i-j} = -2(C_p C_r - C_r C_s) \delta\eta_{rs}$

^a Liaison 1-7

^b Liaison 13-14 N— $\left\{ \begin{array}{l} \text{Ph} \\ \text{COPh} \end{array} \right.$

^c Liaison 3-13

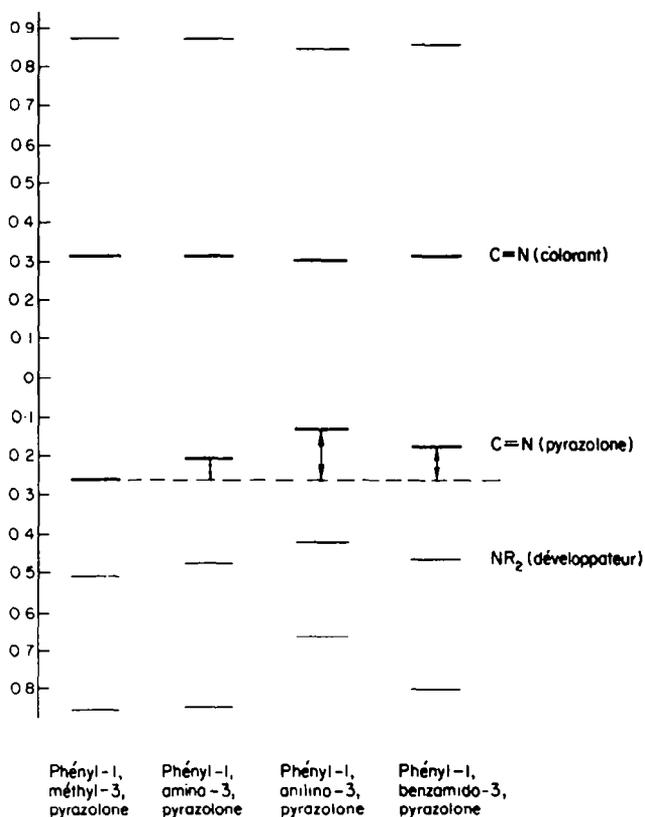


FIG 5. Diagrammes etc. energetiques des colorants substitués sur le carbone en 3 de la phenyl pyrazolone.

Spectre électronique. Nous avons reporté dans la Fig 6 les diagrammes énergétiques des colorants formés par condensation de la phényl-1 méthyl-3 pyrazolone avec chacun des développeurs précédents. Les énergies, en unité β , associées aux deux premières transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ des composés obtenus sont reportés dans le tableau suivant.

Le dernier niveau moléculaire occupé et le premier niveau virtuel étant situés à des positions identiques dans le diagramme énergétique, la première transition $\pi \rightarrow \pi^*$ demeure, pour tous les composés étudiés pratiquement égale à celle calculée dans le cas du développeur initial para phénylène diamine. Il semble donc que la modification du groupement NR₂ du développeur ne devrait entrainer aucun changement pour la bande caractéristique du coupleur pyrazolonique étudié.

Si l'on examine l'énergie associée à la deuxième transition $\pi \rightarrow \pi^*$ c'est à dire la bande parasite γ du colorant, on peut séparer les cinq développeurs en deux groupes : d'une part les composés A, B et E pour lesquels les deux premières transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ sont plus séparées que dans le cas du développeur *p*-phénylène diamine, d'autre part les composés C et D pour lesquels l'écart entre les deux derniers niveaux moléculaires devient moins important, ce qui se traduit par un rapprochement de deux transitions de la première région spectrale. Ces premiers résultats de calcul font donc apparaitre la possibilité théorique soit de séparer "la bande parasite γ " de la bande caractéristique du colorant soit de faire en quelque sorte "entrer" la

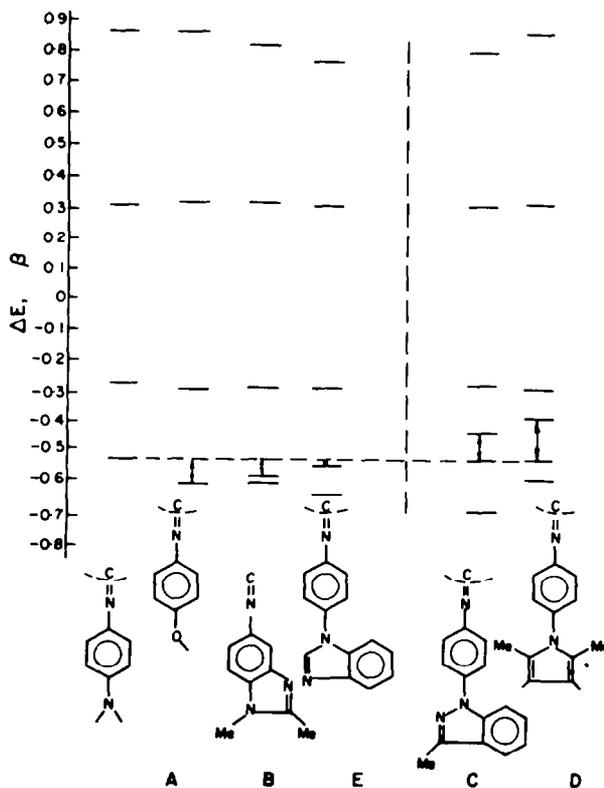
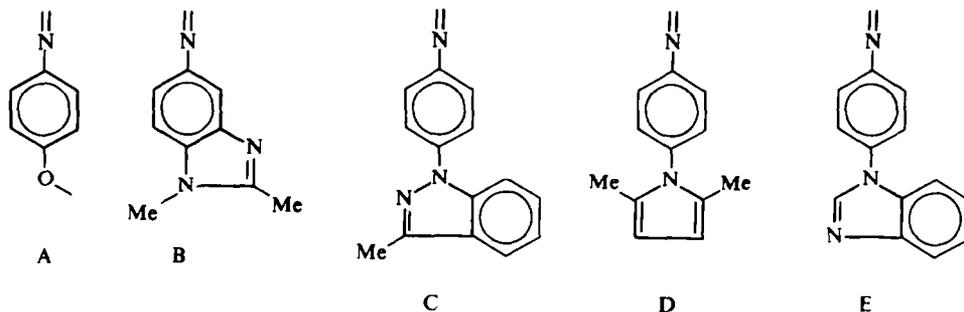


FIG 6. Diagrammes etc. energetiques des colorants A. B. C. D. E.

TABLEAU 6

Développeur	<i>p</i> phénylène diamine	A	B	C	D	E
1° transition	-0.591	-0.610	-0.614	-0.582	-0.600	-0.595
2° transition	-0.831	-0.922	-0.898	-0.732	-0.701	-0.830

bande y dans la bande intense x, la position de cette dernière bande demeurant dans tous les cas inchangée. Remarquons toutefois que dans le cas du développeur D la présence de nouveaux niveaux moléculaires occupés à des valeurs énergétiques élevées seraient susceptibles de faire apparaître de nouvelles transitions électroniques au voisinage de la bande caractéristique du colorant.

Caractère réducteur. Lors de la réaction de copulation conduisant au colorant pyrazolonique le développeur *p*-phénylène diamine réagit sous la forme d'un sel de quinone imine. On admet en effet que dans une étape préliminaire, la *p*-phénylène diamine de départ est oxydée par l'halogénure d'argent selon la relation suivante:¹³



Parallèlement à l'examen des modifications intervenant dans les propriétés spectrales des colorants magenta formés sous l'effet du changement de développeur, il paraissait donc important de comparer les caractères réducteurs des cinq développeurs envisagés et de la phénylène diamine. Dans une première approche du problème nous avons calculé les valeurs des potentiels d'ionisation (P.I.) de la *p*-phénylène diamine et des cinq composés A, B, C, D et E. (Tableau 7)

TABLEAU 7. POTENTIEL D'IONISATION DES COLORANTS A, B, C, D, E

Développeur	<i>p</i> -phénylène diamine	A	B	C	D	E
P.I.	-0.251	-0.333	-0.334	-0.275	-0.348	-0.326

TABLEAU 8. INFLUENCE DE LA SUBSTITUTION DU NOYAU BENZENIQUE DES DEVELOPPEURS A, B, C, D, E SUR LE POTENTIEL D'IONISATION DU COLORANT

Développeur	Position du substituant		<i>ortho</i>	
	<i>meta</i>	E. Electronique	E. Rotation liaison (14-15)	E. Rotation liaison (4-14)
A	0.011 $\delta\alpha_r$	0.029 $\delta\alpha_r$	0.089 $\delta\eta_{rs}$	-0.069 $\delta\eta_{rs}$
B	0.011 $\delta\alpha_r$	0.016 $\delta\alpha_r$	0.087 $\delta\eta_{rs}$	-0.068 $\delta\eta_{rs}$
C	0.015 $\delta\alpha_r$	0.025 $\delta\alpha_r$	0.087 $\delta\eta_{rs}$	-0.067 $\delta\eta_{rs}$
D	0.007 $\delta\alpha_r$	0.029 $\delta\alpha_r$	0.079 $\delta\eta_{rs}$	-0.061 $\delta\eta_{rs}$
E	0.008 $\delta\alpha_r$	0.028 $\delta\alpha_r$	0.083 $\delta\eta_{rs}$	-0.064 $\delta\eta_{rs}$

Le Tableau 8 montre que l'ensemble des développeurs ont un caractère réducteur beaucoup plus faible que la *p*-phénylène diamine: seul le composé C qui apparaît par ailleurs relativement peu satisfaisant du point de vue des propriétés spectrales a un potentiel d'ionisation voisin de celui du développeur de départ. Les cinq développeurs envisagés devraient donc présenter une aptitude beaucoup moins marquée que la *p*-phénylène diamine à réagir sur l'halogénure d'argent.

Un calcul de perturbation au premier ordre semble toutefois indiquer que l'introduction de substituants sur les différents sommets des nouveaux développeurs augmenterait de façon sensible le caractère réducteur des molécules précédentes (Tableau 8).

CONCLUSION

L'examen de la structure électronique et des spectres d'absorption de colorants azométhines issus de la pyrazolone a été effectuée à l'aide de la méthode Hückel- ω et, pour les composés les plus simples de la série, par les techniques Pariser-Parr-Pople et Extended Hückel.

Les résultats obtenus montrent que les molécules précédentes existent préférentiellement sous une forme anti par rapport au groupement carbonyle du cycle pyrazolonique. Le spectre électronique de ces composés comprend dans le domaine du visible deux transitions relativement proches mettant en jeu des parties précises de la molécule.

L'introduction de substituants sur la partie coupleur du colorant pyrazolonique déplace les deux transitions précédentes, les modifications observées étant toutefois les plus marquées pour la bande intense x du colorant.

L'examen dans le cadre de la méthode Hückel- ω de l'influence de la modification du développeur *p*-phénylène diamine indique que la bande parasite "y" du colorant magenta formé devrait évoluer sous l'influence de la substitution, la position de la bande caractéristique "x" du colorant demeurant inchangée. Les nouvelles molécules de développeur ainsi obtenues seraient toutefois moins favorables à la réaction d'oxydation par l'halogénure d'argent que la *p*-phénylène diamine de départ.

Remerciements—Les calculs ont été effectués pour la plus grande partie sur l'ordinateur IBM 7040 de la Faculté des Sciences de Toulouse. Nous remercions Monsieur le Doyen Durand de nous avoir permis l'accès de son laboratoire. Le calcul P.P.P. a été réalisé à la Faculté des Sciences de Bordeaux grâce à l'amabilité de Monsieur le Professeur Hoareau et de Monsieur Rayez que que nous tenons à remercier.

Nous exprimons à Monsieur le Professeur Jacquier et à ses collaborateurs (Faculté des Sciences de Montpellier), à Monsieur le Professeur Maquestiau et à ses Collaborateurs (Faculté des Sciences de Mons, Belgique) nos vifs remerciements pour les entrevues fructueuses que nous avons eu avec eux.

Nous remercions enfin Monsieur O. Chalvet, Maître de Recherche au Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée du C.N.R.S. pour tous les échanges que nous avons eus avec lui à l'occasion de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ R. H. Wiley et P. Wiley, *Pyrazolones, Pyrazolidones and Derivatives*, Interscience Publ., New York (1964)
- ² P. Wiley, *Kirk Othmes. Encycl. Chem. Techn.* 2nd Ed. **16**, 762 (1968)
- ³ G. H. Brown, B. Graham, P. W. Vittum et A. Weissberger, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 919 (1951)
- ⁴ A. Weissberger et H. D. Porter, *Ibid.* **65**, 732 (1943)
- ⁵ A. Weissberger et H. D. Porter, *Ibid.* **65**, 580 (1953)
- ⁶ A. Weissberger et H. D. Porter, *Ibid.* **66**, 1849 (1944)
- ⁷ J. Deschamps, J. Arriau et P. Parmentier, *Tetrahedron* **27**, 5775 (1971)
- ⁸ A. Julg, *Chimie Théorique*, Dunod Paris (1964)
- ⁹ M. Roche et L. Pujol, *Bull. Soc. Chim.* **4**, 1097 (1969)
- ¹⁰ P. J. S. Pauwels, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 580 (1967)
- ¹¹ J. Arriau, J. Deschamps et P. Parmentier, *Tetrahedron* **28**, 5723 (1972)
- ¹² J. Arriau, J. Deschamps et P. Parmentier, *Tetrahedron* **27**, 5755 (1971)
- ¹³ J. D. Roberts et M. C. Caserio, *Basic Principles of Organic Chemistry* W. A. Benjamin, New York (1965)

- ¹⁴ W. S. Smith, *J. Phys. Chem.* **68** (6), 1501 (1964)
- ¹⁵ Knott et P. J. S. Pauwells, *J. Org. Chem.* **33** (5), 2120 (1968)
- ¹⁶ Figueras cité par Knott et P. J. S. Pauwells (**15**)
- ¹⁷ L. L. Ingraham, *Steric Effets in Organic Chemistry*, M. S. Newmann. Ed. John and Sons, Inc., New York, NY (1956)