

# Les spectres d'absorption des hydrocarbures azoïques et l'halochromie.

Par Taku UÉMURA et Yasuo INAMURA

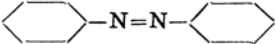

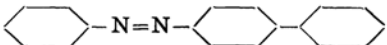
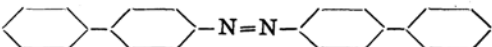
(Reçu le 9 juillet 1938.)

Nous avons déjà publié<sup>(1)</sup> sur les spectres d'absorption d'une vingtaine de composés azoïques mixtes et ceux de leurs isomères pour étudier spectrochimiquement de la production de tautomérie dans leurs solutions alcooliques. Les résultats obtenus des hydrocarbures azoïques sont montrés dans le présent mémoire qui est formé d'une partie des recherches des composés azoïques depuis longtemps étudiés dans notre laboratoire.

**Corps étudiés et procédé expérimental.** Les actuels hydrocarbures azoïques ont une forme générale  $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}'$  où les radicaux, comme  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{OH}$  ou  $-\text{SO}_3\text{H}$  ne sont pas substitués dans les noyaux aromatiques. On peut aussi nommer le hydrocarbure à ce qui contient d'alcoyle dans le radical aryle, mais puisque ces alcoyles dans les hydrocarbures n'influent pas sur l'absorption des rayons lumineux, nous avons exclu les pareils hydrocarbures et observé surtout les spectres d'absorption des composés monoazoïques.

Le but de nos études actuelles est de trouver une courbe caractéristique de hydrocarbures azoïques et, en même temps, de savoir l'influence de la substitution du noyau aryle par un radical diphényl ou naphthalène. L'halochromie par l'acide sulfurique est aussi étudiée en comparant des courbes d'absorption de ces corps préparés.

Les composés que nous avons formés pour la présente recherche sont les suivants en notant leur couleur comme un solide :

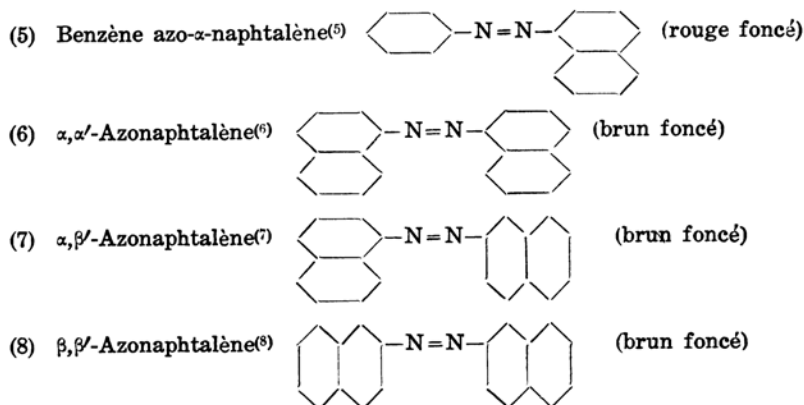
- (1) Azobenzène  (orange)
- (2) Disazobenzène<sup>(2)</sup>  (brun)
- (3) Phénylazodiphényle<sup>(3)</sup>  (jaune)
- (4) Azodiphényle<sup>(4)</sup>  (jaunâtre)

(1) Ce bulletin **10** (1935), 169.

(2) C. Mills, *J. Chem. Soc.*, **67** (1895), 925.

(3) R. Pummerer et J. Binapfl, *Ber.*, **54** (1921), 2770, 2773, 2778, 2781.

(4) R. Pummerer et J. Binapfl, *ibid.*, **54** (1921), 2782.



Le procédé d'expérience est presque le même que celui que nous avons déjà appliqué aux composés azoïques mixtes, à savoir en se servant du tube de Baly en quartz et du spectrographe en quartz (type E) de l'Anglais Adam Hilger, la source lumineuse par le courant continu (4 à 5 ampères à 100 volts) d'un arc métallique en fer. Les plaques panchromatiques "Fuji" (marque japonaise) ont été utilisées avec le révélateur du métol-hydroquinone en comptant 30 secondes comme temps de pose photographique pour obtenir des spectres d'absorption. Les solutions benzéniques pour photographier ont été préparées en dissolvant l'échantillon (2 à 15 mg.) dosé par un microbalance en fiole graduée (50 c.c.). Les concentrations de ces solutions sont variées de 1/1000 à 1/10000 mol pour les employer convenablement. L'observation de l'halochromie a été faite en adoptant l'acide sulfurique comme dissolvant. Nos courbes de Hartley-Baly obtenues par les photographies d'absorption sont calculées de l'épaisseur de solutions de 1/10000 mol de concentration et discutées du point spectrochimique.

**Spectres d'absorption.** *Composés azoïques d'une série benzénique. (Influences d'augmentation des radicaux azoïques).* La comparaison des courbes d'absorption de disazobenzène (courbe 2) et celle d'azobenzène (courbe 1), que nous avons pris comme une substance principale, est faite dans la figure 1. La première bande (longueur d'onde du centre: 466 m $\mu$ ) ne change presque pas sa position centrale, mais on peut considérablement reconnaître un effet hyperchromique par l'augmentation

(5) R. Nietzki et R. Zehntner, *Ber.*, **26** (1893), 143.

(6) R. Nietzki et O. Goll, *ibid.*, **18** (1885), 3252.

(7) R. Nietzki et J. Göttig, *ibid.*, **20** (1887), 612.

(8) M. Lange, D.R.P., 78225; P. Friedlaender, "Fortschritte der Theerfarbenfabrikation," **4**, 1016.

d'un radical azoïque. La deuxième bande (longueur d'onde du centre: 323  $m\mu$  en azobenzène) montre en disazobenzène à la longueur d'onde 376  $m\mu$  et exprime alors une influence bathochromique. Les variations de deux bandes d'absorption de ces composés peuvent être basées sur le nombre du radical azoïque. La bande halochromique en solution d'acide sulfurique change sa position de 429  $m\mu$  (azobenzène) à 513  $m\mu$  (disazobenzène) de longueur d'onde et cette transposition hyperchromique et bathochromique correspond à celle de première et deuxième bandes d'absorption produites par les solutions benzéniques. Seulement, la bande halochromique donnée par l'azobenzène (courbe 1) montre une influence hypsochromique en la comparant avec la première bande de sa solution benzénique.

*Composés azoïques d'une série diphenyle. (Influence du radical diphenyle).* En substituant le noyau benzénique d'azobenzène par celui

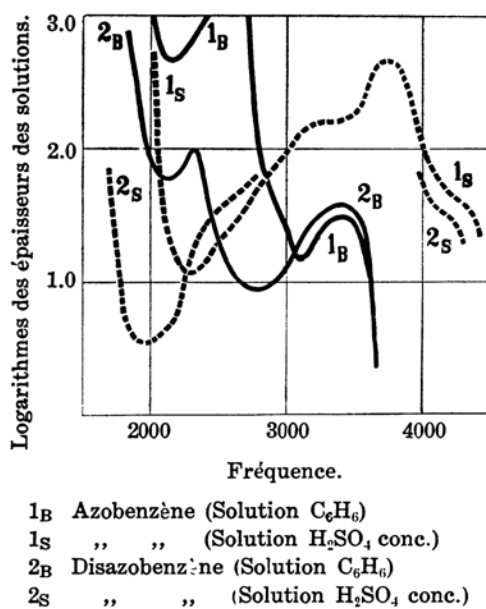


Fig. 1.

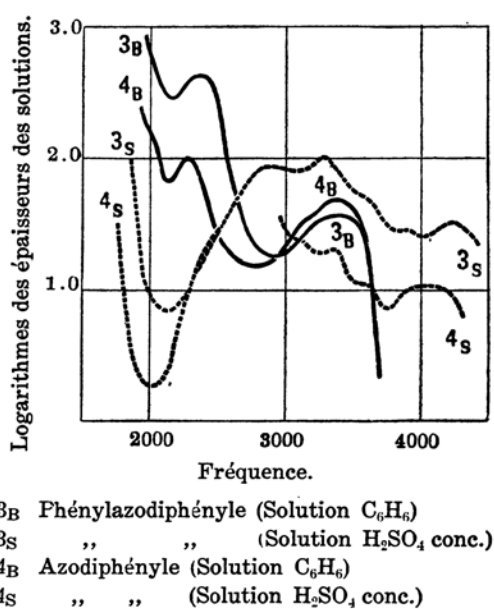


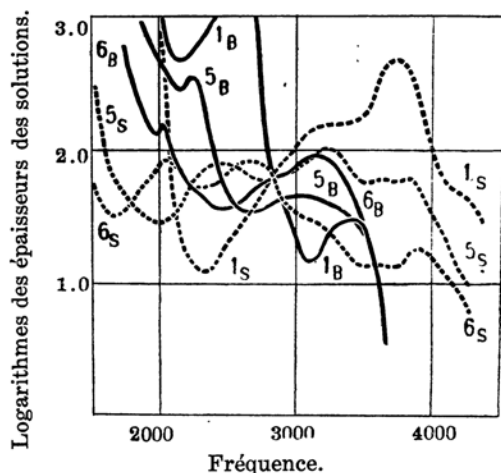
Fig. 2.

de diphenyle, la couleur du cristal change au jaune ou au jaunâtre, tandis que celle d'azobenzène est orange, c'est-à-dire la couleur du cristal tourne de plus en plus pâle en remplaçant le radical benzénique par celui diphenyle. L'absorption en solution benzénique manifeste cependant un effet hyperchromique et bathochromique (fig. 2). La première bande en solution benzénique d'azodiphényle (longueur d'onde du centre: 469  $m\mu$ ) est plus

hyperchromique que celle de phénylazodiphényle (longueur d'onde du centre:  $463\text{ m}\mu$ ), mais la deuxième bande de cette première substance montre encore une faible transposition bathochromique (de  $342\text{ m}\mu$  à  $362\text{ m}\mu$  de longueur d'onde centrale).

La bande halochromique est étroite et celle d'azodiphényle (courbe  $4_s$ ) est plus hyperchromique et plus bathochromique (de  $470\text{ m}\mu$  à  $495\text{ m}\mu$ ) que celle de phénylazodiphényle (courbe  $3_s$ ) (fig. 2). Une sinuosité observée entre 3000 et 4000 de fréquence en bande halochromique est probablement une caractéristique du noyau diphényle.

*Influence du noyau naphtalénique sur les spectres d'absorption.*  
L'introduction du noyau naphtalénique dans les composés benzéniques



- 1<sub>B</sub> Azobenzène (Solution  $\text{C}_6\text{H}_6$ )  
1<sub>S</sub> „ „ (Solution  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc.)  
5<sub>B</sub> Benzène azo- $\alpha$ -naphtalène (Solution  $\text{C}_6\text{H}_6$ )  
5<sub>S</sub> „ „ (Solution  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc.)  
6<sub>B</sub>  $\alpha, \alpha'$ -Azonaphtalène (Solution  $\text{C}_6\text{H}_6$ )  
6<sub>S</sub> „ „ (Solution  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc.)

Fig. 3.

grandit la largeur de la deuxième bande, et, en même temps, donne sensiblement un effet bathochromique (fig. 3). La longueur d'onde centrale de la deuxième bande d'azobenzène est  $323\text{ m}\mu$ ; de benzène azo- $\alpha$ -naphtalène,  $378\text{ m}\mu$  et d' $\alpha, \alpha'$ -azonaphtalène,  $408\text{ m}\mu$ . L'effet hyperchromique observé dans ces composés est moindre que celui des corps montrés dans les figures 1 et 2.

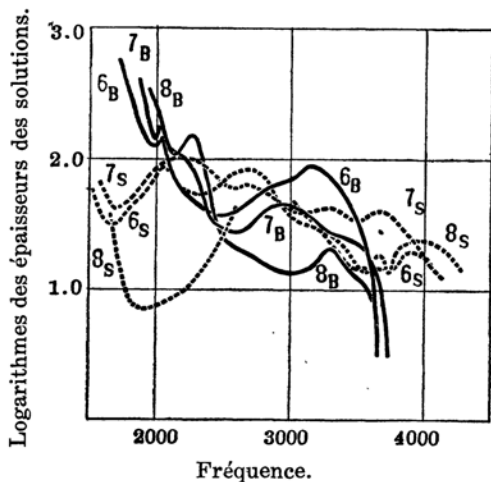
La bande d'absorption par l'halochromie, comme on peut la trouver dans la figure 3, présente plutôt une influence hypochromique par l'augmentation du radical naphtalénique

et, en comparant avec les autres hydrocarbures, les bandes halochromiques sont moins étroites en largeur.

*Isomérisie de position des hydrocarbures azonaphtaléniques et l'absorption des rayons lumineux.* La figure 4 montre l'absorption des trois isomères de position des azonaphtalènes qui sont différents à la position connective entre deux radicaux naphtalénique et azoïque. Parmi les bandes d'absorption en solution benzénique, comme on voit à la figure 4, la première bande d' $\alpha, \alpha'$ -azonaphtalène (courbe  $6_B$ ) est plus batho-

chromique que celle du  $\beta,\beta'$ -composé (courbe 8<sub>B</sub>) (le centre des bandes se trouve à 520  $m\mu$  au corps  $\alpha,\alpha'$  et à 467  $m\mu$  au corps  $\beta,\beta'$ ) et on peut encore dire que le composé  $\alpha,\beta'$  contient peut-être les bandes de ses isomères. Pour les deuxième bandes d'absorption, le corps  $\alpha,\alpha'$  se trouve au voisinage de celui  $\alpha,\beta'$ ; tandis que le composé  $\beta,\beta'$  a son centre dans la région de longueurs d'onde beaucoup plus basses (la position du centre est à 408  $m\mu$  pour  $\alpha,\alpha'$ ; à 390  $m\mu$  pour  $\alpha,\beta'$  et 333  $m\mu$  pour  $\beta,\beta'$ ). Parmi ces trois isomères, le pouvoir absorbant du  $\beta,\beta'$  est le plus puissant, c'est-à-dire le plus hyperchromique.

La bande halochromique du composé  $\alpha,\alpha'$  est aussi semblable à celle du  $\alpha,\beta'$  mais très différente de celle du  $\beta,\beta'$  (l'absorption par l'halochromie se trouve son centre à 599  $m\mu$  pour  $\alpha,\alpha'$ ; à 588  $m\mu$  pour  $\alpha,\beta'$  et à 527  $m\mu$  pour  $\alpha,\beta'$ ). Cette bande halochromique du  $\beta,\beta'$  est plus large et encore fort hyperchromique que celle des ses deux isomères. Les bandes produites par l'halochromie sont généralement divisées en de nombreuses petites bandes dans la région ultraviolette et c'est peut-être une caractéristique du noyau naphthalénique.



6 <sub>B</sub>	$\alpha,\alpha'$ -Azonaphtalène (Solution $C_6H_6$ )
6 <sub>S</sub>	" " (Solution $H_2SO_4$ conc.)
7 <sub>B</sub>	$\alpha,\beta'$ -Azonaphtalène (Solution $C_6H_6$ )
7 <sub>S</sub>	" " (Solution $H_2SO_4$ conc.)
8 <sub>B</sub>	$\beta,\beta'$ -Azonaphtalène (Solution $C_6H_6$ )
8 <sub>S</sub>	" " (Solution $H_2SO_4$ conc.)

Fig. 4.

**Halochromie des composés azoïques.** M. P. Pfeiffer<sup>(9)</sup> a déjà exposé dans son ouvrage que les corps azoïques, comme des cétones ou des imines, forment des composés moléculaires avec des acides ou des sels métalliques et, dans ce cas, de nouveaux corps moléculaires formés montrent de couleurs plus profondes que les composés originaux, ce qui est une halochromie typique. Jusqu'à présent, la recherche sur l'halochromie a été principalement limitée aux cétones insaturées ou aux composés de série de triphénylméthane, et pour les corps azoïques, le sel hydrofluorique d'azobenzène ou ses autres sels comme perchlorate, hydrochlorique et

(9) P. Pfeiffer, "Organische Molekülverbindungen," 194, (1927).

azotate sont seulement connus. C'est pourquoi, le mémoire dans ce domaine est encore comparativement insuffisant.

On a déjà cependant publié, comme une conclusion spectrochimique, qu'une bande d'absorption étroite et nette est trouvée aux cétones. Nous avons aussi observé cette caractéristique en solutions d'acide sulfurique des hydrocarbures azoïques (figs. 1-4). Nous pouvons obtenir un cristal en appliquant le tetrachlorure d'étain en solution toluïque de ces carbures azoïques et la couleur de ce cristal obtenu dans ce cas est même que celui déjà donné en solution d'acide sulfurique concentré. Tous ces résultats nous donnent une vérification expérimentale aux idées proposées par M. P. Pfeiffer, et nous pouvons donc assigner une formule développée  $\left[ \text{Ar}-\underset{\text{H}}{\text{N}=\text{N}}-\text{Ar}' \right]^+ \text{X}^-$  aux composés halochromiques, substances additives.

Si on fait recristalliser le précipité obtenu en versant la solution d'acide sulfurique concentré à la glace, le corps azoïque original est établi, ce qu'on nous conduit à penser que cette substance halochromique est celle d'addition. Mais quand on laisse cette solution d'acide sulfurique concentré à elle-même pendant de longues heures ou la chauffe, une sulfonation apparaît et quelquefois même une décomposition se produit.

La concentration d'acide sulfurique pour faire l'halochromie a une limite convenable, et quand nous diluons cette solution concentrée par l'addition de l'eau, l'hydrolyse se produit en se fanant subitement avec la précipitation. Si nous ajoutons alors l'acide sulfurique concentré pour renforcer sa concentration, la couleur se rétablit et la réaction est donc réversible. La limite de concentration d'acide sulfurique est 1.5 de densité pour l'azobenzène, et à peu près 1.6 pour les autres hydrocarbures azoïques.

Plus le poids moléculaire du composé devient grand, plus la concentration d'acide sulfurique doit être élevée pour faire colorer la solution. Quand nous déterminons un coefficient d'extinction d'une bande d'absorption halochromique donnée par des hydrocarbures azoïques, l'intensité des corps, comme une base, peut être connue. La variation de couleur des matières colorantes azoïques par un acide peut généralement être supposée de composé halochromique des hydrocarbures azoïques en tenant compte d'effet auxochromique des radicaux remplacés.

**Régularité sur l'absorption des rayons lumineux par les hydrocarbures azoïques.** L'absorption des rayons lumineux par des hydrocarbures azoïques est fondée sur le nombre d'une liaison double conjuguée dans le noyau aromatique (le noyau benzénique est supposé d'avoir trois liaisons doubles) et celui d'un radical azoïque, et la position du centre et l'intensité d'une bande en sont déterminées.

Les hydrocarbures azoïques montrent les deux bandes d'absorption (une large et une étroite) dans un dissolvant organique comme le benzène et ils donnent aussi la bande halochromique par l'acide sulfurique concentré qui a une forme caractéristique. La première bande d'absorption est peut-être due au radical azoïque, et sa position d'absorption maximum est cependant à peu près indépendante de l'augmentation du radical azoïque et du nombre des liaisons doubles conjuguées, puis son pouvoir absorbant est basé sur la nature du noyau introduit. Pour la deuxième bande au contraire, sa position, son intensité et sa forme sont considérablement influencées par des noyaux aromatiques insérés.

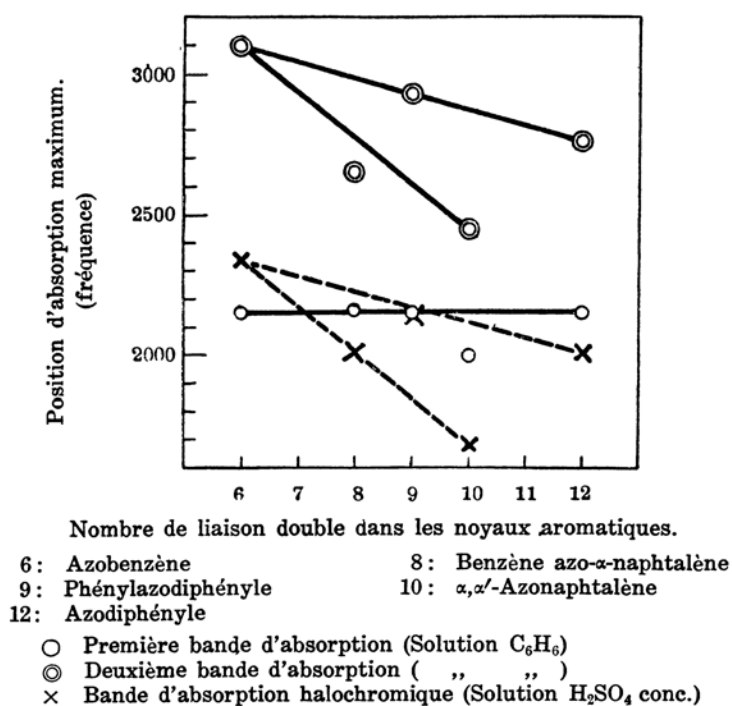


Fig. 5.

La variation du pouvoir absorbant d'une bande halochromique correspond à la première bande d'absorption en solution benzénique, tandis que la transposition d'une bande d'absorption à la deuxième bande.

La figure 5 nous exprime que l'invariabilité de la position centrale de la première bande d'absorption des hydrocarbures azoïques, l'azobenzène comme l'étalon, est montrée en solution benzénique. On peut encore observer en figure 5 que la deuxième bande d'absorption et la transposition de l'absorption maximum de la bande halochromique donnent une rela-

tion linéaire dans une homologue (série diphényle ou série naphthalénique) et en même temps parallèle.

### Résumé.

Les résultats obtenus dans les recherches actuelles peuvent résumer comme suit:

(1) Les solutions benzéniques des hydrocarbures azoïques actuellement étudiés donnent une première absorption faible des rayons lumineux dans la région visible, et une deuxième dans la région ultraviolette.

(2) La position centrale de la première bande d'absorption n'exprime pas de grandes différences dans les hydrocarbures azoïques étudiés.

(3) Une transposition bathochromique de la deuxième bande d'absorption est sensiblement observée par l'augmentation du radical azoïque ou du nombre de liaison double, tandis que la première bande a une tendance à devenir moins nette.

(4) Pour la deuxième bande d'absorption, la série des composés naphthaléniques montre une largeur plus grande que celle benzénique et diphényle.

(5) Dans les présents hydrocarbures azoïques, la transposition d'absorption maximum de la deuxième bande en solution benzénique et celle par l'halochromie produite par l'acide sulfurique concentré exprime une relation linéaire et parallèle dans une homologue en augmentant le nombre de liaison double dans les noyaux aromatiques.

(6) La bande d'absorption halochromique donnée par une solution d'acide sulfurique concentré a une forme caractéristique, et les deux bandes d'absorption observées en solution benzénique n'y sont plus reconnues. La bande halochromique a généralement une forme étroite et elle est plus bathochromique que la deuxième bande en solution benzénique montrée par le même corps. Cependant son influence hyperchromique est quelquefois trouvée.

(7) La concentration d'acide sulfurique pour donner l'halochromie a une certaine limite. Quand on laisse une solution colorée à elle-même ou on la chauffe, elle se change chimiquement. La substance colorée obtenue par l'halochromie est peut-être une substance additive formée entre l'acide et le composé azoïque.

En terminant cet exposé, les auteurs sont très heureux d'exprimer leurs sincères remerciements envers la Société "Hattori-Hôkôkai" qui a bien voulu se charger d'une partie des dépenses de leurs recherches.

*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Arts  
et Métiers de Tokyo (Tokyo Kogyô-Daigaku).*

---