

## ABSORPTION IR DU GROUPE $\text{—N=N—}$ EN COLORANTS AZOÏQUES

P. BASSIGNANA et C. COGROSSI

Laboratoire de Recherches, Ferrania S.p.A., Ferrania, Savona, Italie

(Received 1 July 1964)

**Résumé**—110 colorants azo ont été examinés pour établir les positions d'oscillation du groupe  $\text{—N=N—}$ . La principale difficulté, trouvée pendant l'examen du spectre IR dans la zone près de  $1580\text{ cm}^{-1}$ , est due au fait que la vibration de valence  $\text{—N=N—}$  en dérivés aromatiques peut se superposer aux fortes absorptions du noyau phénylique.

On rapporte l'absorption du groupe  $\text{—N=N—}$  à  $1410 \pm 30\text{ cm}^{-1}$  et l'absorption du groupe  $\text{—C=N—}$  à  $1145 \pm 15\text{ cm}^{-1}$ . Toutefois, nous n'avons observé aucun ordre selon lequel il soit possible d'établir une classification des substituants se fondant sur le caractère électrodonneur ou électron-capteur.

**Abstract**—110 azo-compounds have been examined to assign the positions of azo-group vibrations. The main difficulty in assigning the azo frequency in the range at  $1580\text{ cm}^{-1}$  for the aryl-compounds has resulted from the azo-peak being superimposed on a peak due to ring vibrations. The infrared spectrum shows the typical absorption of  $\text{—N=N—}$  group in the region at  $1410 \pm 30\text{ cm}^{-1}$  and the absorption of  $\text{C=N}$  group around  $1145 \pm 15\text{ cm}^{-1}$ .

However, we have seen no linear vibrations of the frequency with the electron-releasing or electron-withdrawing character of the substituent carried by the phenyl group.

### INTRODUCTION

BIEN des études<sup>1-5</sup> ont été développées pour la détermination des vibrations dues au groupement Azo, mais aucune assignation concluante n'a été signalée en littérature.

Bellamy<sup>6</sup> précise dans son livre que la double liaison  $\text{—N=N—}$ , en comparaison des groupes  $\text{C=N}$  et  $\text{C=C}$ , devrait présenter ses oscillations dans la région de  $1600\text{ cm}^{-1}$ , à moins que la molécule qui renferme ce groupe ne soit symétrique. La principale difficulté pour établir l'attribution de la vibration de valence  $\nu(\text{—N=N—})$  est due au fait que cette vibration, avec des dérivés aromatiques, peut se superposer aux absorptions du noyau phénylique, qui présentent généralement une forte intensité.

Le Fèvre et ses collaborateurs<sup>1-3</sup> ont examiné 43 dérivés azo et diazo en arylazo-arènes, et ils ont suggéré que, pour ces échantillons, la bande d'absorption  $\text{—N=N—}$  se trouve dans la zone  $1400\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$ . De plus, ces Auteurs ont examiné les spectres IR d'alcoylazo aliphatiques et ils admettent que la vibration de valence apparaît, pour ce cas, dans la région  $1565\text{--}1576\text{ cm}^{-1}$ . A cet effet, ils confirment l'assignation proposée par Herzberg,<sup>7</sup> qui attribue au groupe azo l'absorption à  $1578\text{ cm}^{-1}$  observée par West et Killingsworth<sup>8</sup> dans le spectre Raman de l'azométhane.

<sup>1</sup> R. S. W. Le Fèvre, M. F. O'Dwyer and R. L. Werner, *Austral. J. Chem.* **6**, 341 (1953).

<sup>2</sup> R. S. W. Le Fèvre, J. B. Sousa and R. L. Werner, *Austral. J. Chem.* **9**, 151 (1956).

<sup>3</sup> R. S. W. Le Fèvre and R. L. Werner, *Austral. J. Chem.* **10**, 26 (1957).

<sup>4</sup> K. Ueno, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 3066 (1957).

<sup>5</sup> K. Ueno, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 3205 (1957).

<sup>6</sup> L. J. Bellamy, *The infrared spectra of complex molecules* (2nd edition) J. Wiley, New York (1958).

<sup>7</sup> G. Herzberg, *Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules* p. 357 Van Nostrand (1945).

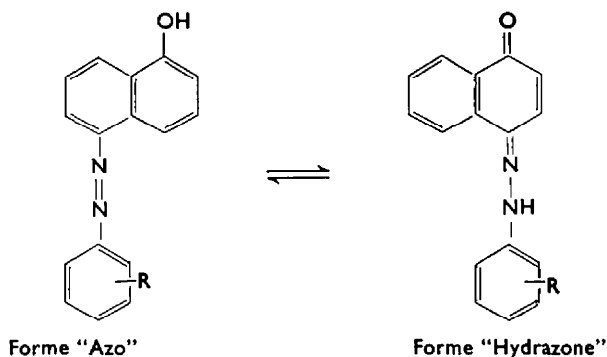
<sup>8</sup> W. West and R. B. Killingsworth, *J. Chem. Phys.* **6**, 1 (1938).

La définition de la zone de vibration du groupement azo prend ensuite beaucoup d'importance lorsqu'on doit examiner des colorants azoïques. Par conséquent, nous nous sommes proposé l'examen du groupe azo dans une série de 110 dérivés azo-aromatiques et asymétriques, dans le but de définir ultérieurement les résultats sus exposés.

#### DISCUSSION DES RÉSULTATS

Dans le Tableau A, on indique les absorptions dues au modèle de squelette du noyau aromatique substitué et les absorptions du groupe azo. Pour éviter de possibles confusions d'interprétation, nous n'avons pas signalé les valeurs des vibrations concernant les groupements liés en positions différentes dans les noyaux aromatiques.

Ainsi que pour les études sur les arylazoarènes<sup>1,2</sup>, l'examen dans la zone 1600–1400  $\text{cm}^{-1}$  est rendu plus difficile par la présence de bandes d'absorption du noyau aromatique près de 1600  $\text{cm}^{-1}$ , près de 1580  $\text{cm}^{-1}$  et près de 1500  $\text{cm}^{-1}$ . En effet, l'absorption du groupement  $\text{—N=N—}$  est attribuée aux vibrations présentes à  $1410 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$  et à  $1577 \pm 8 \text{ cm}^{-1}$ , et bien que la dernière absorption soit attribuée par quelques A.A.<sup>9–11</sup> au groupe azo, il est important de rappeler que celui-ci pourrait être lié à une vibration du noyau aromatique (1580  $\text{cm}^{-1}$ ). Nous croyons que la bande à  $1577 \pm 8 \text{ cm}^{-1}$  représente une vibration normale du noyau aromatique conjugué avec la double liaison  $\text{—N=N—}$ . Cette vibration, alors, ne caractérisera pas la double liaison azo, mais indirectement elle nous indiquera une forte conjugaison d'un noyau aromatique avec une double liaison qui, dans le cas particulier des azo-colorants, est le groupe  $\text{—N=N—}$ . Cette bande IR disparaît ou diminue tellement en intensité qu'elle se révèle comme un épaulement de la bande d'absorption à 1600  $\text{cm}^{-1}$ , lorsque le groupe azo est substitué par un groupe hydrazone. En effet, l'examen IR d'azo-colorants de la classe 1-arylazo-2-naphtole et 4-arylazo-1-naphtole, avec substituants électron-capteurs dans le noyau aromatique, nous permet d'observer la complète absence de la vibration près de 1577  $\text{cm}^{-1}$ . La disparition de cette bande est due à la présence de la forme tautomère hydrazonique de notre échantillon.<sup>10</sup>



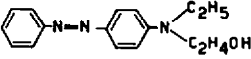
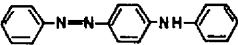
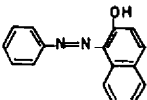
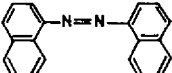
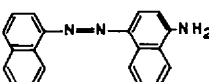
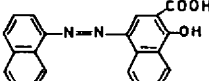
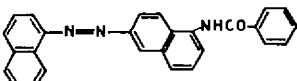
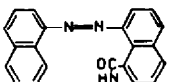
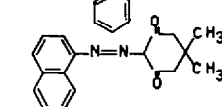
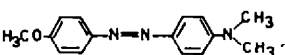
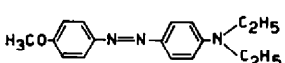
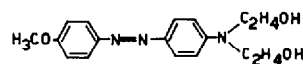
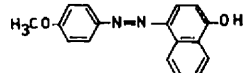
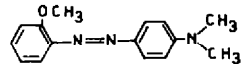
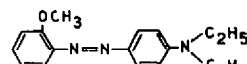
Dans le spectre IR correspondant nous observons les vibrations du groupe carbonyle  $\text{C=O}$  (1625–1615  $\text{cm}^{-1}$ ), du groupe  $\text{—NH}$  (3140  $\text{cm}^{-1}$  et 3240–3280  $\text{cm}^{-1}$ ), tandis que

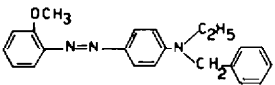
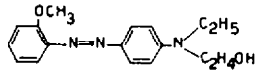
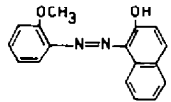
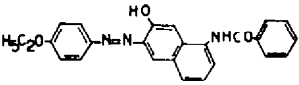
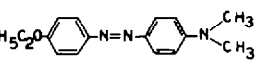
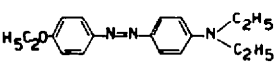
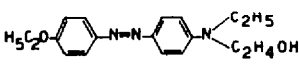
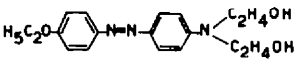
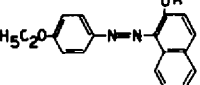
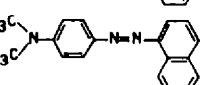
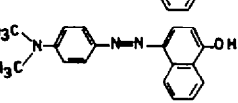
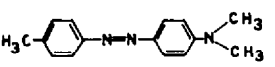
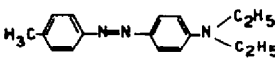
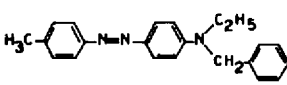
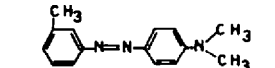
<sup>9</sup> R. S. W. Le Fèvre, M. F. O'Dwyer and R. L. Werner, *Chem. & Ind.* 378 (1953).

<sup>10</sup> K. J. Morgan, *J. Chem. Soc.* 2151 (1961).

<sup>11</sup> F. A. Snavely, W. S. Tzahanovsky and F. H. Suydam, *J. Org. Chem.* 27, 994 (1962).

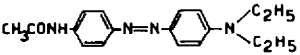
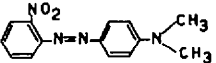
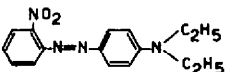
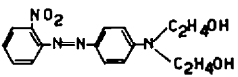
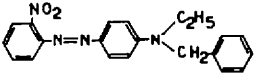
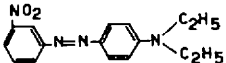
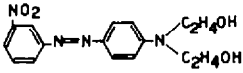
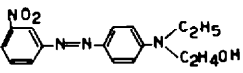
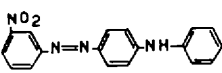
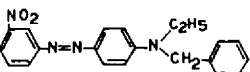
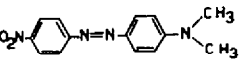
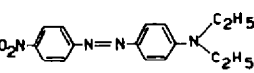
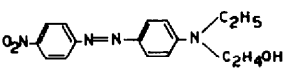
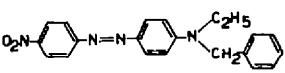
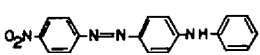
TABLEAU A

Echantillons	$\nu(C=O)$	Vibrations planes de squelette des $C=C$	Vibr. planes de squelette des $O=C$ , conjugués $-N=N-$	Vibrations planes de squelette des $C=C$	$\nu(-N=N-)$	$C-N=$
		1603 F	1570 m	1527 F	1406 F	1155 F
		1595 F	1570 m	1534 F	1406 F	1149 F
	1615 m	1590 m		1495	1445 m	1140 m
		1587 F	1575 m	1534 F	1391 F	1159 m
		1600 F		1558 m	1401 F	1114 F
	1626 m	1582 m		1508 m	1406 F	1149 m
		1603 m	1582 m	1515 m	1412 m	1136 m
		1592 m	1572 m	1527 F	1410 m	
		1600 m		1527 F	1414 m	1149 m
		1597 F	1563 m	1506 m	1406 m	1149 F
		1597 F	1563 m	1510 F	1403 F	1136 F
		1595 F	1580 m	1507 m	1390 m	1154 F
	1625 m	1595 F		1515 F	1414 F	1152 F
		1600 F	1575 m	1524 F	1406 F	1142 F
		1603 F	1583 m	1527 F	1408 F	1136 F

Echantillons	$\nu$ (C=O)	Vibrations planes de squelette des C=C	Vibr. planes de squelette des C-C conjugués-N=N	Vibrations planes des squelette des C=C	$\nu$ (N=N-)	C-N=
		1605 F	1570 m	1527 F	1406 F	1145 F
		1595 F	1570 m	1527 F	1406 F	1143 F
	1614 m	1595 m		1498 F	1445 m	1145 F
	1621 m	1605 m		1504	1410 d	1159 d
		1608 F	1563 F	1522 F	1397 F	1149 F
		1608 F	1563 F	1520 F	1403 F	1143 F
		1600 F	1563 m	1527 m	1408 m	1149 F
		1598 F	158 m		1390 m	1150 F
	1621 m	1608 F		1515 F	1406 m	1157 F
		1597 F	1565 m	1520 F	1406 F	1149 F
	1650 m	1605 F			1414 m	1136 F
		1600 F	1563 m	1527 m	1406 m	1152 F
		1595 F	1563 F	1520 F	1401 F	1149 F
		1592 F	1565 F	1527 F	1397 F	1149 F
		1605 F	1565 m	1527 m	1406 m	1149 F

suite 2

Echantillons	$\nu(\text{C}=\text{O})$	Vibrations planes de squelette des C=C	Vibr. planes de squelette des C=C conjugués N=N	Vibrations planes de squelette des C=C	$\nu(\text{N}=\text{N}-)$	C-N=
		1600 F	1563 m	1524 F	1403 F	1149 F
		1608 F	1563 m	1527 F	1401 F	1157 F
		1597 F	1563 m	1527 m	1397 m	1149 F
		1597 F	1565 m	1524 F	1410 F	1149 F
		1608 F	1565 m	1515 F	1397 F	1149 F
	1634 F	1610 m	1580 m	1511 m	1410 m	1149 m
		1605 F	1570 m	1527 F	1408 F	1149 F
		1605 F	1570 m	1527 F	1403 F	1136 F
	1621 m	1587 m		1504 F	1422 m	1156 m
		1613 F	1563 m	1527 m	1381 F	1159 F
		1603 F	1565 m	1527 F	1403 F	1159 F
		1603 F	1565 m	1527 F	1401 F	1159 m
	1621 F	1608 F		1504 F	1420 F	1164 F
		1592 F	1565 m	1520 F	1406 F	1152 m
	$\nu$ CO amide I 1672 F	1613 F	1558 F		1403 m	1153 F

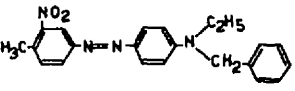
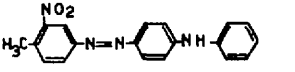
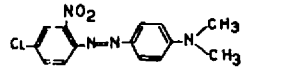
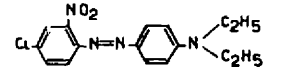
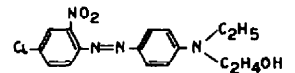
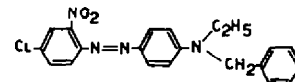
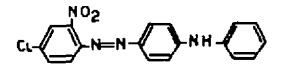
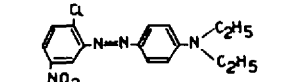
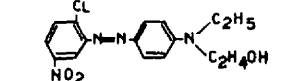
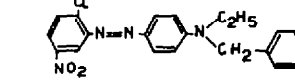
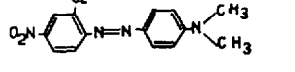
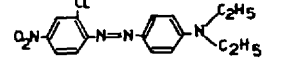
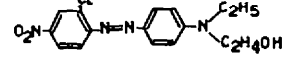
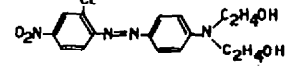
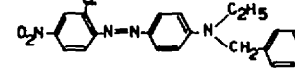
Echantillons	$\nu(\text{C=O})$	Vibrations planes de squelette des $\text{C}=\text{C}$	Vibr. planes de squelette des $\text{C}=\text{C}$ conjugués $\text{N}=\text{N}$	Vibrations planes de squelette des $\text{C}=\text{C}$	$\nu(\text{N}=\text{N}-)$	$\text{C}-\text{N}=\text{N}$
	$\nu$ CO amide I 1667 m	1597 F	1555 F	1527 F	1403 F	1149 F
		1603 F	1565 d	1531 F	1403 F	1149 F
		1600 F	1565 d		1406 F	1136 F
		1596 F	1573 m		1397 F	1150 F
		1595 F	1565 d	1524 F	1397 F	1143 F
		1610 F	1565 d	1527 F	1397 F	1143 F
		1598 F	1565 m	1512 F	1390 F	1142 F
		1603 F	1565 m	1527 F	1403 F	1143 F
		1595 F	1565 d	1534 F	1406 F	1136 F
		1595 F	1560 m	1515 m	1395 F	1143 F
		1598 F	1582 m	1520 m	1360 F	1130 F
		1600 F	1588 F	1518 F	1394 F	1142 F
		1606 F	1593 F	1520 F	1396 F	1150 F
		1595 F	1582 F	1515 m	1388 F	1152 F
		1587 F	1582 m	1527 F	1397 m	1131 F

suite 4

Echantillons	$\nu(\text{C=O})$	Vibrations planes de squelette des C=C	Vibr. planes de squelette des C=C conjuguées —N=N—	Vibrations planes de squelette des C=C	$\nu(\text{—N=N—})$	C—N=
		1580 F		1520 m	1442 m	1178 F
		1592 F	1563 m	1527 F	1410 F	1136 F
		1595 F	1563 m	1520 F	1406 F	1136 F
		1592 F	1570 m	1527 F	1397 F	1136 F
	1615 F	1598 m		1492 F	1442 F	1140 F
		1595 F	1563 m	1527 F	1376 F	1136 F
		1610 F	1555 m	1520 F	1406 F	1136 F
		1597 F	1565 m	1527 F	1406 F	1145 F
		1604 F	1570 m	1514 F	1390 F	1163 F
	$\nu$ CO amide, de 1689 F	1626 F	1570 d	1515 F	1401 F	1136 m
		1595 F	1563 m	1524 m	1406 F	1147 F
		1605 F	1572 m	1515 F	1406 F	1143 F
		1598 F		1512 F	1402 m	1150 F
		1613 F		1527 F	1401 F	1149 F
		1608 F	1555 m	1524 F	1410 m	1147 F

Echantillons	$\nu(\text{C=O})$	Vibrations planes de squelette des $\text{O=C}$	Vib. planes de squelette des $\text{C=C}$ conjugués $\text{N=N}$	Vibrations planes de squelette des $\text{C=C}$	$\nu(\text{N=N-})$	$\text{C=N=}$
		1597 F	1555 m	1527 F	1406 F	1149 F
		1597 F	1567 m	1527 F	1379 F	1151 F
		1595 F		1505 F	1374 m	1148 F
	$\nu \text{ CO amide :}$ 1650 F 1615 F	1595 F		1497 F	1376 F	1136 m
	1621 F	1595 F		1527 F	1410 m	1125 m
	1621 m	1563 m		1502 F	1453 m	1120 F
	1621 F	1595 m		1511 F	1406 m	1125 F
		1603 F	1577 m	1534 F	1403 m	1149 F
		1600 F	1575 m	1527 F	1397 F	1140 F
		1600 F	1575 m	1515 F	1395 F	1150 F
		1605 F	1575 m	1527 F	1401 F	1144 F
		1608 F	1585 F	1531 F	1406 m	1151 F
		1600 F	1575 d	1518 F	1368 F	1146 F
		1600 F	1565 d	1518 F	1390 F	1148 F
		1596 F		1512 F	1388 F	1148 F

suite 6

Echantillons	$\nu (\text{C=O})$	Vibrations planes de squelette des $\text{C=C}$	Vibr. planes de squelette des $\text{C=C}$ conjugués $\text{N=N}$	Vibrations planes de squelette des $\text{C=C}$	$\nu (\text{N=N—})$	$\text{C—N=}$
		1595 F	1558 m	1514 F	1390 F	1145 F
		1597 F	1585 d	1527 F	1346 m	1140 F
		1613 F	1563 d	1531 F	1410 m	1149 F
		1613 F	1565 d	1524 F	1397 m	1149 F
		1600 F	1565 m	1524 m	1412 m	1144 F
		1605 F	1565 m	1527 F	1410 F	1142 F
		1608 F	1587 F	1531 F	1397 m	1143 F
		1595 F	1560 m	1513 F	1405 m	1136 F
		1598 F	1560 m	1515 F	1400 m	1140 F
		1596 F	1560 m	1515 F	1402 m	1138 F
		1600 F	1580 m	1510 F	1418 m	1144 F
		1606 F	1558 m	1516 F	1412 m	1145 F
		1600 F	1560 m	1515 F	1405 m	1150 F
		1595 F	1560 m	1514 F	1398 m	1134 F
		1600 F	1577 m	1513 F	1402 m	1142 F

suite 7

Echantillons	$\nu(\text{C=O})$	Vibrations planes de squelette des $\text{C}=\text{C}$	Vibr. planes de squelette des $\text{C}=\text{C}$ conjuguées $\text{N}=\text{N}$	Vibrations planes de squelette des $-\text{C}=\text{C}-$	$\nu(\text{N}=\text{N}-)$	$\text{C}-\text{N}=\text{C}$
		1595 F	1575 m	1512 F	1382 m	1144 F
		1616 F	1572 F	1515 F	1406 m	1168 m
		1600 F	1557 m	1514 F	1396 F	1152 F
		1602 F	1560 m	1514 F	1395 F	1152 F

la vibration à  $1577\text{ cm}^{-1}$ , attribuée au noyau aromatique conjugué avec la double liaison  $\text{—N=N—}$ , disparaît.

Nous ne nous arrêtons pas longtemps sur la vibration de valence  $\text{—N=N—}$ , qui paraît dans la zone de  $1410 \pm 30\text{ cm}^{-1}$ , parce que beaucoup d'observations ont été déjà rapportées à ce sujet et, d'autre part, nous observons cette bande d'absorption dans tous les spectres IR des dérivés azo examinés. L'étude de la région restante de vibration du spectre IR ( $1400\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ ) présente des difficultés non négligeables, dues au grand nombre de bandes d'absorption, de façon qu'on peut aisément se tromper en assignant d'autres absorptions au groupe azo  $\text{—N=N—}$ . En particulier la zone s'étendant de  $1350$  à  $1100\text{ cm}^{-1}$ , dans laquelle devraient paraître les bandes d'absorption les plus intéressantes du spectres liées à vibrations dues à des liaisons  $\text{C=N=}$ , se présente bien encombrée, tant à cause des bandes caractéristiques du substituant dans le noyau aromatique que de celles dues aux vibrations planes  $\delta(\text{CH})$  de déformation du noyau aromatique. Toutefois, ces dernières vibrations sont bien peu influencées par le type et par la masse du substituant, et, par conséquent, leur position d'absorption restera suffisamment constante. Au contraire, la présence d'un même substituant dans les deux noyaux aromatiques en positions différentes (*ortho*, *métha*, *para*) change de manière différente le caractère des deux liaisons  $\text{—C=N=}$ , rendant asymétrique la structure électronique du groupe  $\text{C=N=N=C}$  et justifiant, ainsi un déplacement possible des fréquences de vibration. On remarque sur le Tableau A, à la dernière colonne, la position d'une absorption du dérivé azo, qu'il est possible d'attribuer au groupe  $\text{C=N=}$ . Cette bande, que nous trouvons dans tous les spectres des échantillons examinés, se déplace légèrement, lorsqu'on change le caractère électron-donneur et électron-capteur des substituants dans les deux noyaux aromatique, et, par conséquent, la zone de vibration est comprise entre  $1160\text{--}1130\text{ cm}^{-1}$ . Toutefois, nous n'avons observé aucun ordre, selon lequel il serait possible d'établir une classification des substituants; cela peut être attribué à l'effet équilibrant du doublet d'électrons solitaires des atomes d'azote.

#### PARTIE EXPÉRIMENTALE

Nous avons employé, pour notre étude, le spectromètre Perkin-Elmer modèle 112, simple faisceau-double passage et le modèle 125 à réseaux. Dans le modèle 112, la vapeur d'eau a été éliminée par un courant d'air sec. Les substances solides ont été examinées à l'état de poudres sous la forme de pastilles de KBr.

Tous les produits ont été étudiés après recristallisation.

*Remerciements*—Les auteurs remercient les Directeurs de la Ferrania S.p.A. d'avoir permis la publication de ce travail.