

MASTER SCIENCES ANALYTIQUES

Module 9 : METHODES SPECTROSCOPIQUES

Cours de Spectroscopie UV-VISIBLE

Présenté par

**F. GUEDIRA**

# PLAN

**CHAPITRE I :** (rappel)

**SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION  
DANS L'UV-VISIBLE**

**CHAPITRE II :**

**APPLICATION DE LA SPECTROSCOPIE  
UV-VISIBLE**

- **A - ANALYSE QUALITATIVE**
- **B - ANALYSE QUANTITATIVE**

# CHAPITRE I

## SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DANS L'UV- VISIBLE

## I – Domaine UV-Visible

### Transitions électroniques

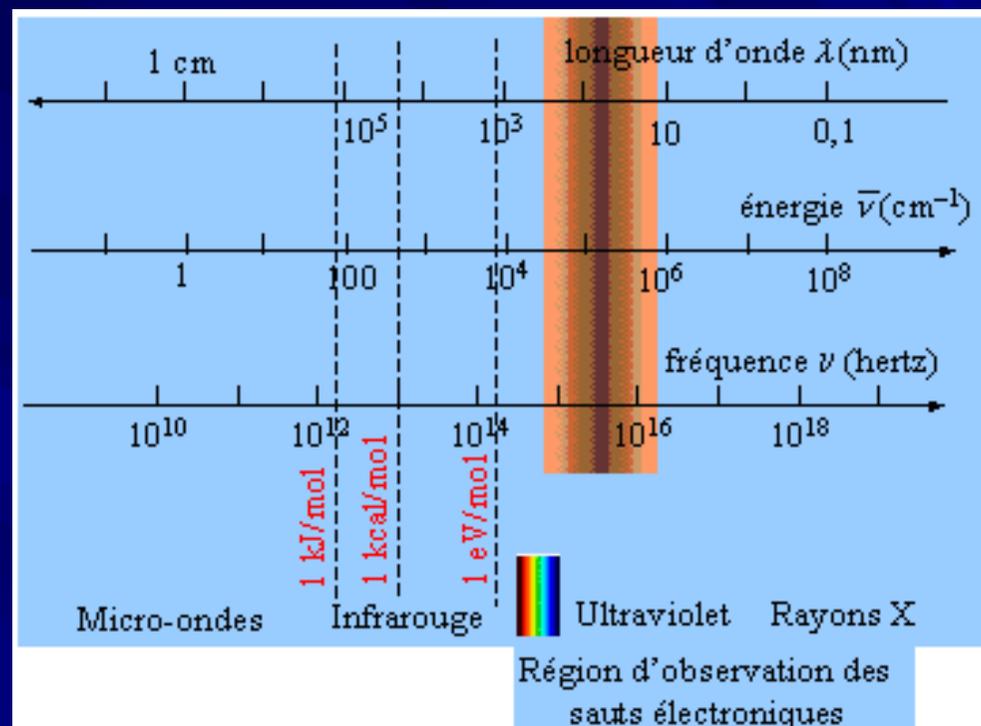
- région du visible (800-400 nm)
- région de l'ultraviolet (400-10 nm environ)

Proche UV: 400 – 200 nm

UV- lointain : 200 – 10 nm

Domaine UV utilisable en analyse : 190 – 400 nm

Domaine visible utilisable en analyse : 400 – 800 nm



Spectre électromagnétique et domaine d'observation des sauts électroniques

## II – PRINCIPE et REGLES de SELECTION

Transition électronique (UV-visible)  $\Leftrightarrow$  saut  
d'un électron d'une **orbitale moléculaire  
fondamentale occupée à une orbitale  
moléculaire excitée vide**

Mais toutes les transitions énergétiquement possibles  
ne sont pas permises

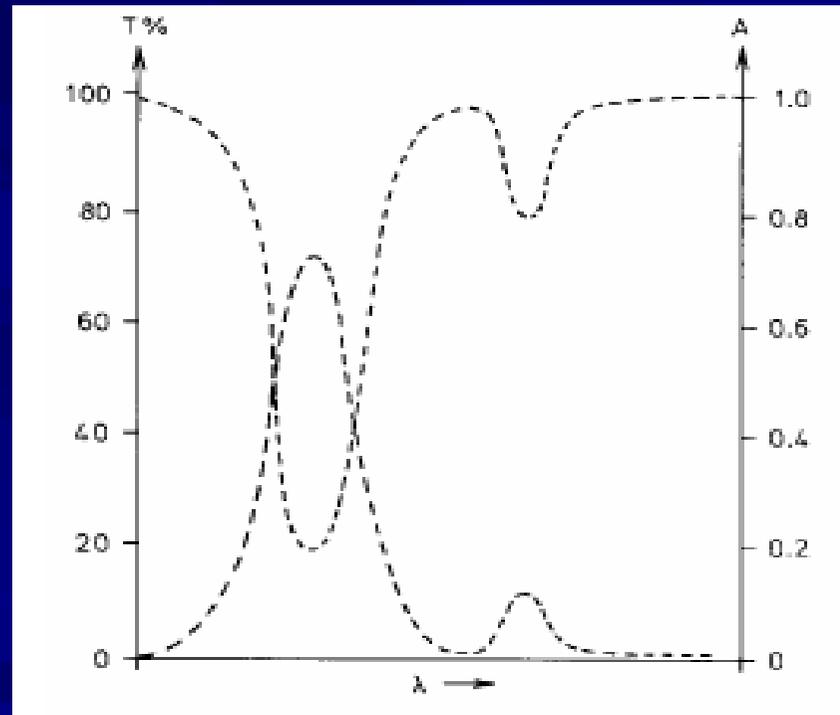
## Transition permise si

- Energie du photon = à la différence d'énergie entre le terme fondamental et un terme excité
- variation du moment dipolaire électrique non nulle
- orbitales impliquées telles que  $\Delta l = \pm 1$  et  $\Delta S = 0$

Symétrie de l'orbitale occupée par l'électron avant et après la transition changée mais pas le spin de l'électron

### III - SPECTRE D'ABSORPTION

Spectre représente : transmittance %T ou absorbance A en fonction de  $\lambda$  ou  $\bar{\nu}$



RQ: Les spectres sont parfois représentés en  $\epsilon$  ou  $\log \epsilon$

Bande d'absorption UV-visible est caractérisée par :

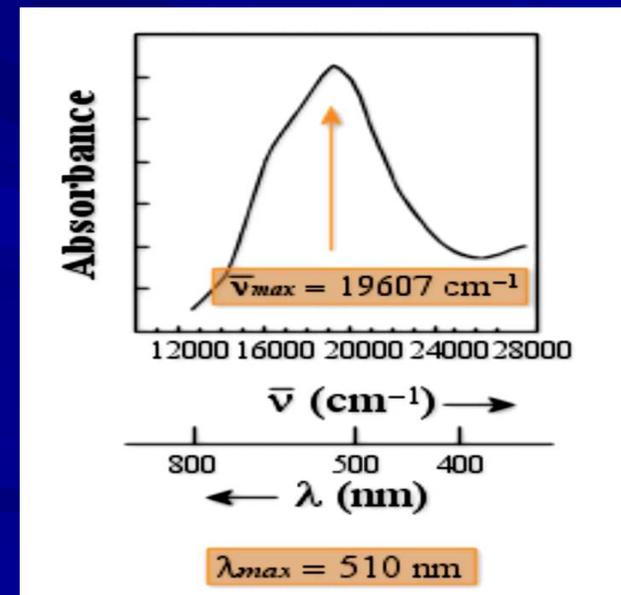
➤ position en longueur d'onde  $\lambda_{\max}$ , nm (ou en nombre d'onde,  $\text{cm}^{-1}$ )

➤ intensité liée au coefficient d'extinction

molaire  $\epsilon_{\max}$

$\lambda_{\max}$  : radiation qui provoque la transition électronique

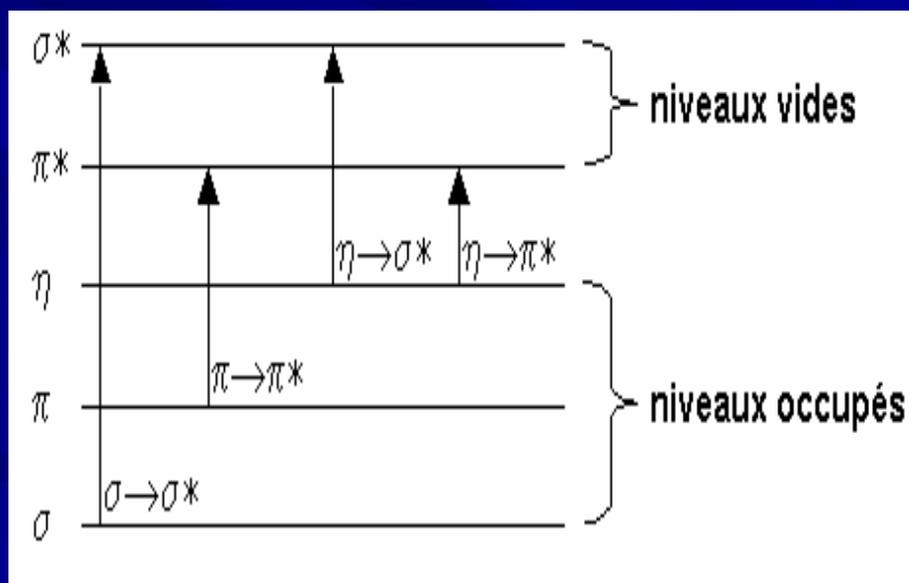
Intensité : liée au moment dipolaire. Sa valeur permet de savoir si transition permise ou interdite



## IV – LES DIFFERENTS TYPES DE TRANSITIONS ET CHROMOPHORES

Transitions électroniques : passage des électrons des orbitales moléculaires liantes ou non liantes remplies, vers des orbitales moléculaires antiliantes non remplies

Pour des orbitales de type  $\sigma$ ,  $\pi$  et  $n$  :



L'absorption d'un photon dans le domaine  
UV-visible



électrons appartenant à de petits groupes  
d'atomes

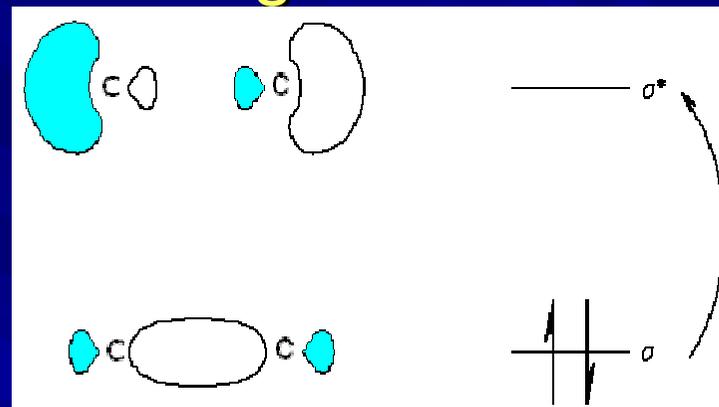
**chromophores** :  $C=C$ ,  $C=O$ ,  $C=N$ ,  $C\equiv C$ ,  $C\equiv N\dots$

$\lambda$  d'absorption de ces chromophores  
dépend de la nature des orbitales  
mises en jeu

## IV.1 - Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$

- Grande stabilité des liaisons  $\sigma$  des composés organiques  $\Rightarrow$

Transition d'un électron d'une OM liante  $\sigma$  vers une OM antiliante  $\sigma^*$  : grande énergie

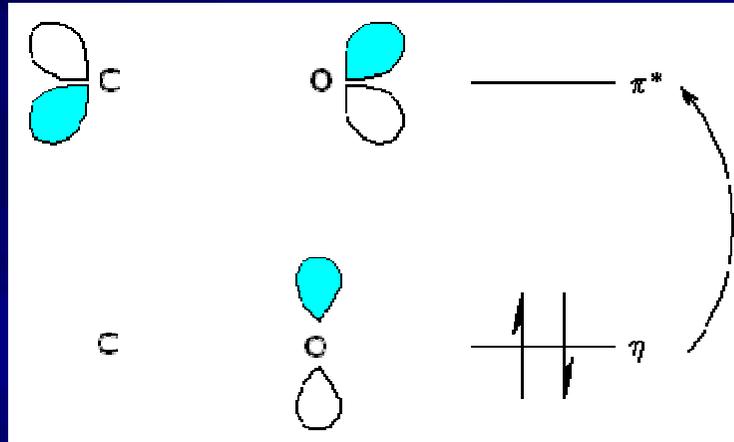


Cas des hydrocarbures

- Bande d'absorption  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 
  - intense
  - UV-lointain, vers 130 nm

## IV.2 - Transition $n \rightarrow \pi^*$

- Passage d'un électron d'une OM non-liante  $n$  à une OM antiliante  $\pi^*$

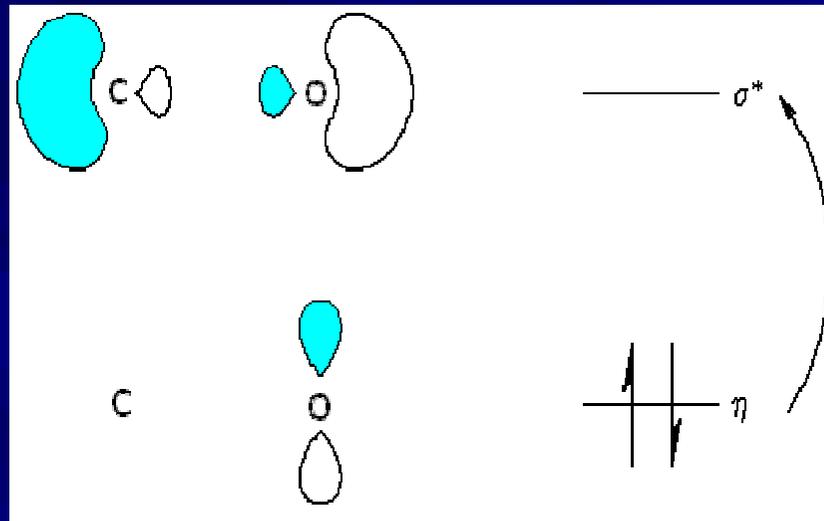


Cas des molécules avec hétéroatome porteur de doublets libres appartenant à un système insaturé

- Ex : bande carbonyle, située entre 270 et 280 nm
- $\epsilon$  est faible car transition interdite

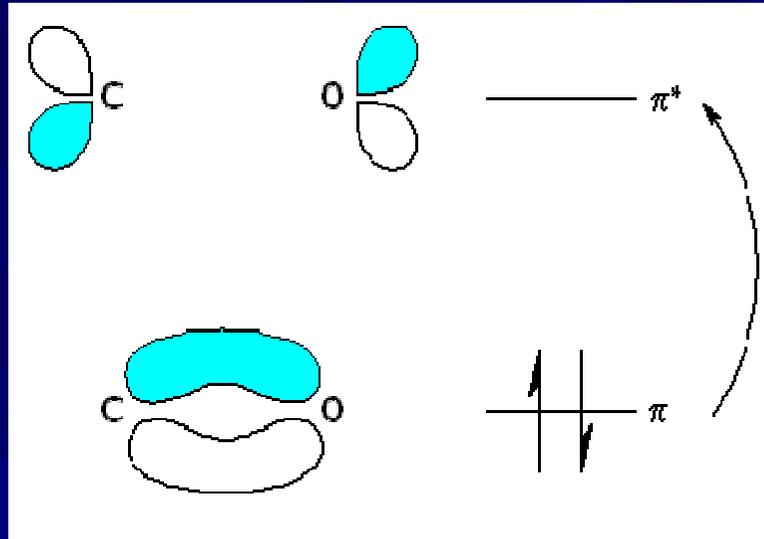
## IV.3 - Transition $n \rightarrow \sigma^*$

- Transfert d'un électron du doublet  $n$  d'un hétéroatome (O, N, S, Cl..) à un niveau  $\sigma^*$



- Cas des alcools, éthers, amines, dérivés halogénés
- Bande d'intensité moyenne
- Extrême limite du proche-UV

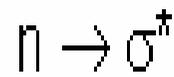
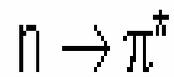
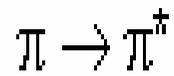
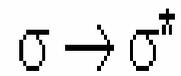
## VI.4 - Transition $\pi \rightarrow \pi^*$



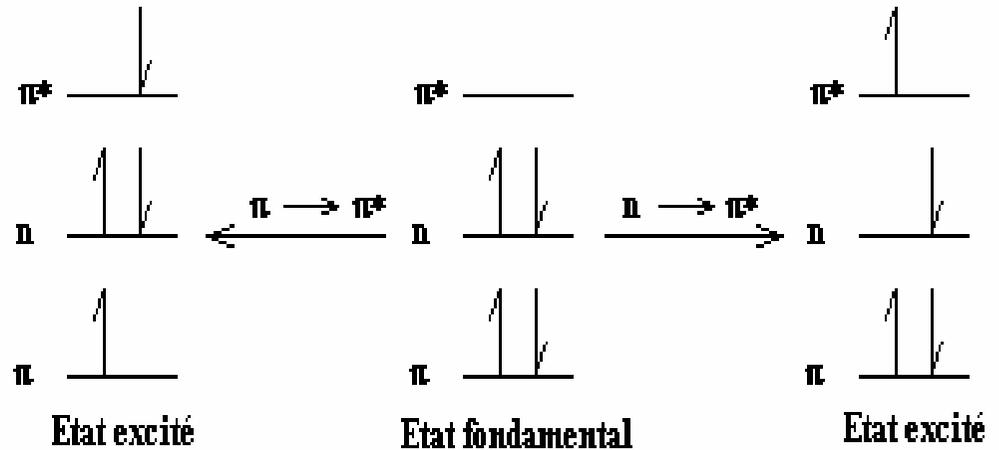
■ Composés possédant une **double liaison isolée** :

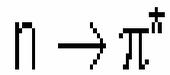
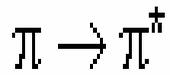
**forte bande d'absorption  
vers 165 - 200 nm**

# Transitions électroniques :

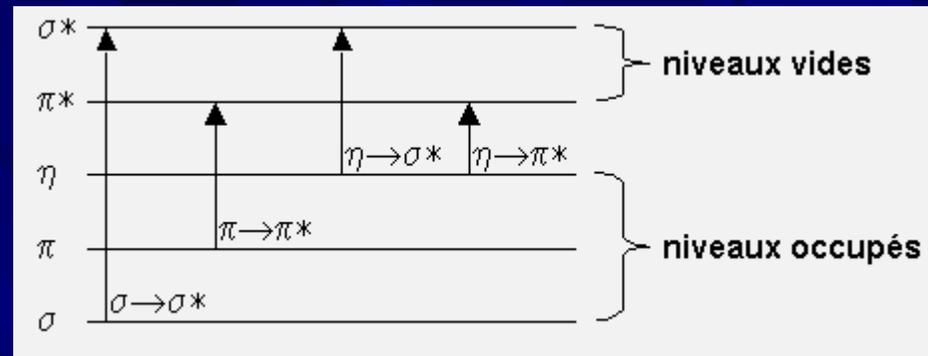


} Intensité plus faible





Intensité plus faible



$\lambda$  dépend de la nature des orbitales mises en jeu

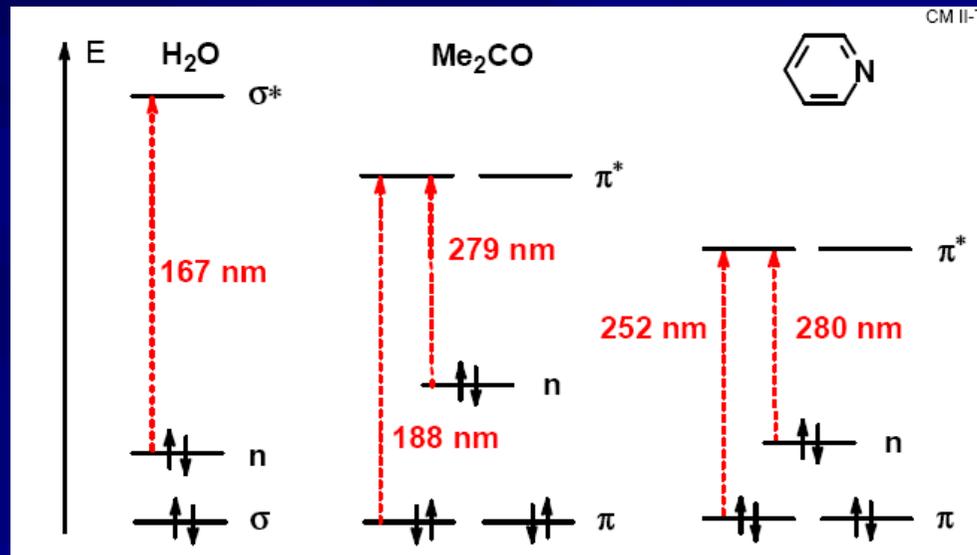


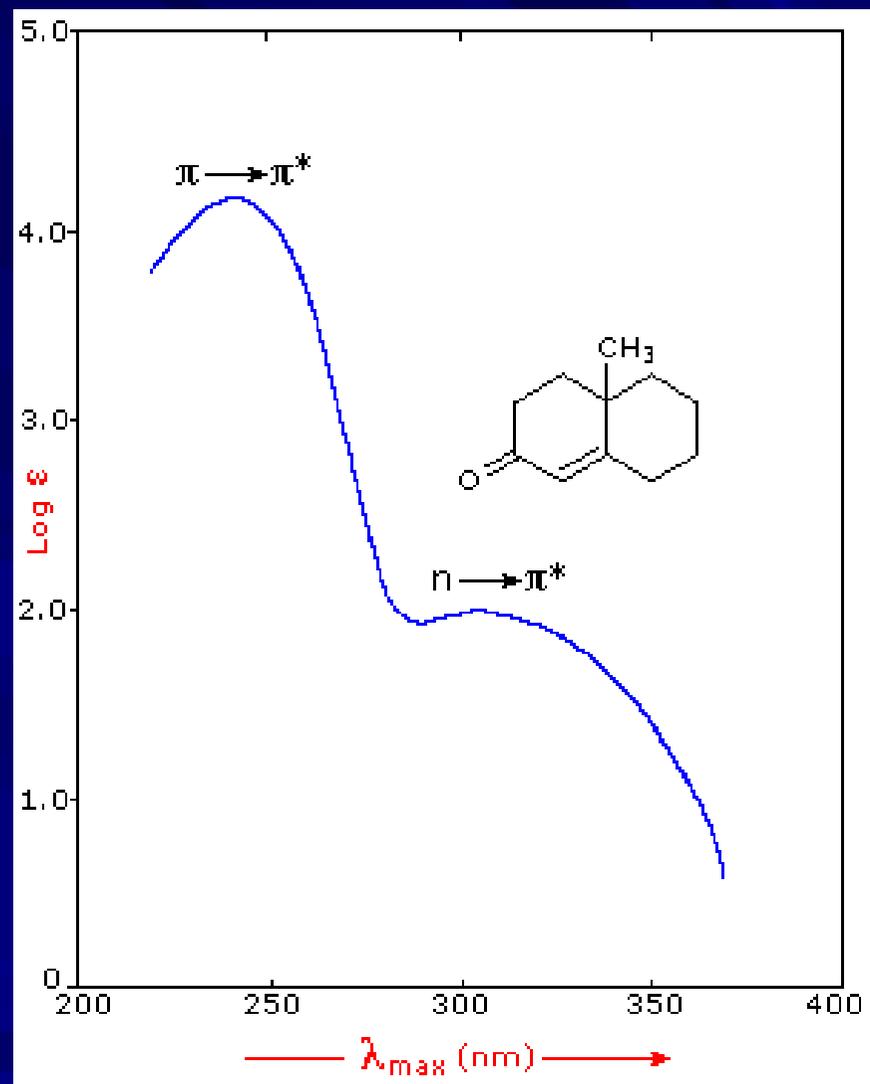
Diagramme énergétique: transitions situées les unes par rapport aux autres

## Les transitions $n \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \sigma^*$ : intensité relativement faible car en partie interdites

Chromophore	Exemple	Transition	$\lambda_{\text{max}}$ , nm	$\epsilon$	Solvant
C=C	Ethylène	$\pi \rightarrow \pi^*$	170	15000	hexane
C≡C	1-Hexyne	$\pi \rightarrow \pi^*$	180	10000	hexane
C=O	Ethanal	$n \rightarrow \pi^*$	290	15	hexane
		$\pi \rightarrow \pi^*$	180	10000	hexane
N=O	Nitrométhane	$n \rightarrow \pi^*$	275	17	éthanol
		$\pi \rightarrow \pi^*$	200	5000	éthanol
C-X	Bromure de méthyle	$n \rightarrow \sigma^*$	205	200	hexane

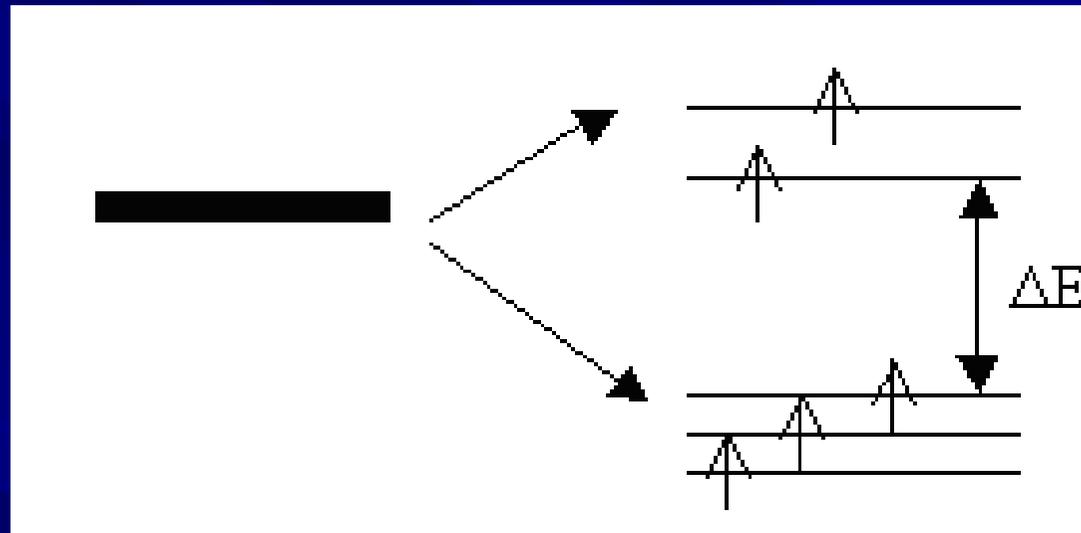
$n \rightarrow \pi^*$ : transitions dans des molécules comportant hétéroatome porteur de doublets électroniques libres appartenant à un système insaturé

$n \rightarrow \sigma^*$ : les alcools, les éthers, les amines, les dérivés halogénés



## IV.5 Transitions d-d

Cas des complexes des métaux de transition :  
Champ cristallin  $\Rightarrow$  levée de dégénérescence  
des orbitales d



$e_g$

$t_{2g}$

## Complexes colorés :

absorptions dans le visible  $\Leftrightarrow$  transition d'un électron d'une orbitale d peuplée à une orbitale d vide

### Exemple :

Si **géométrie octaédrique**, un électron passe du  $t_{2g}$  au niveau  $e_g$

$\Rightarrow$  **transition d-d**

$\Delta E$  entre ces orbitales d fonction

- du métal
- de son degré d'oxydation
- de la géométrie de coordination
- de la nature du ligand

-Cr(Cl) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	736nm
-Cr(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>3+</sup>	573nm
-Cr(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>3+</sup>	462nm
-Cr(en) <sub>3</sub> <sup>3+</sup>	456nm
-Cr(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	380nm

Intensité des bandes d-d généralement faible

Si complexe  $\longrightarrow$  une seule transition,  
sa couleur  $\longrightarrow$  couleur complémentaire  
de celle absorbée

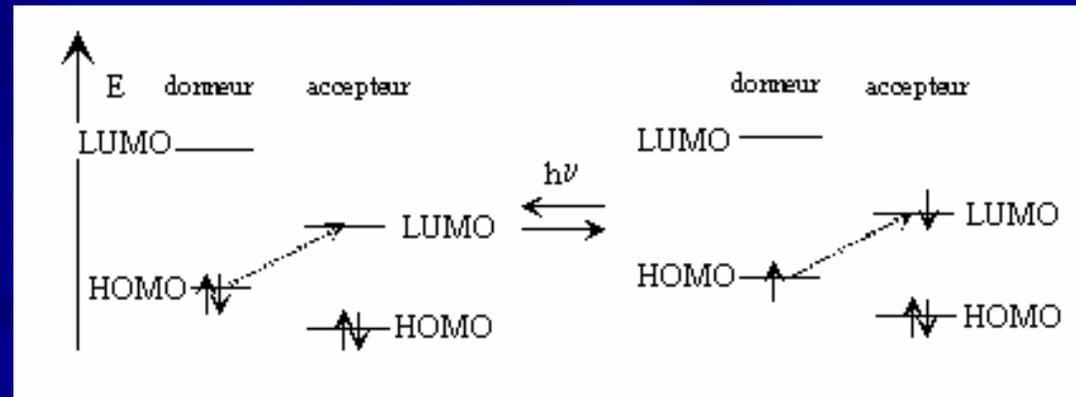
Ex :  $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  rouge violet absorbe dans le  
vert

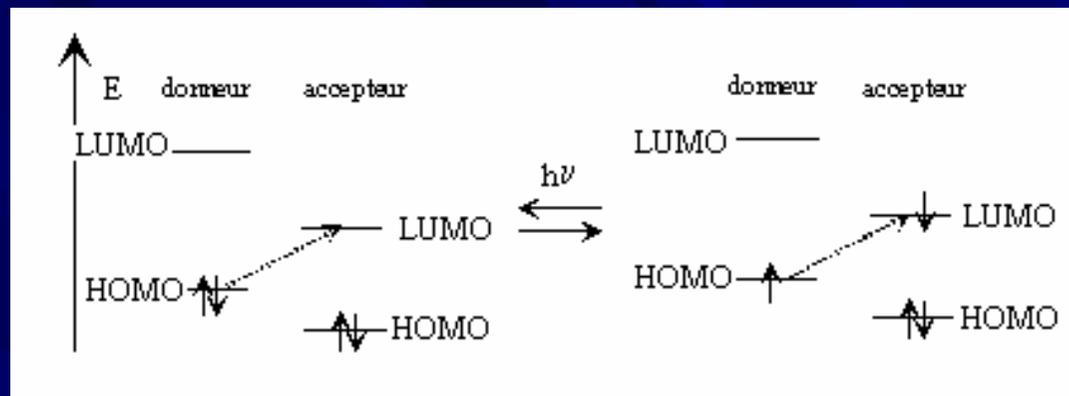
## IV.6 - Transitions de transfert de charge

Soit un composé transparent dans un domaine spectral

Ce composé + espèce avec laquelle il interagit par un mécanisme du type donneur-accepteur (D-A)  $\Rightarrow$  absorbant  $\Rightarrow$  **Transition de transfert de charge**

Mécanisme de transfert donneur-accepteur





## Mécanisme de transfert donneur-accepteur

*HOMO : haute orbitale occupée*      *LUMO : Basse orbitale vide*



Passage d'un électron appartenant à une orbitale liante du donneur (le partenaire nucléophile) vers une orbitale vacante de l'accepteur (l'électrophile), d'un niveau d'énergie proche

- Position de la bande d'absorption fonction du **potentiel d'ionisation** du donneur et de **l'affinité électronique** de l'accepteur
- **Valeur de  $\epsilon$  en général très grande**

# V - EFFET DE L'ENVIRONNEMENT SUR LES TRANSITIONS

## V.1 - Terminologie

➤ **Groupe chromophore** : gpt insaturé responsable de l'absorption

(C=C, C=O, C=N, N=N...)

➤ **Groupe auxochrome** :  
groupe saturé lié à un  
chromophore

⇒ **modifie** longueur d'onde et  
intensité de l'absorption maximale

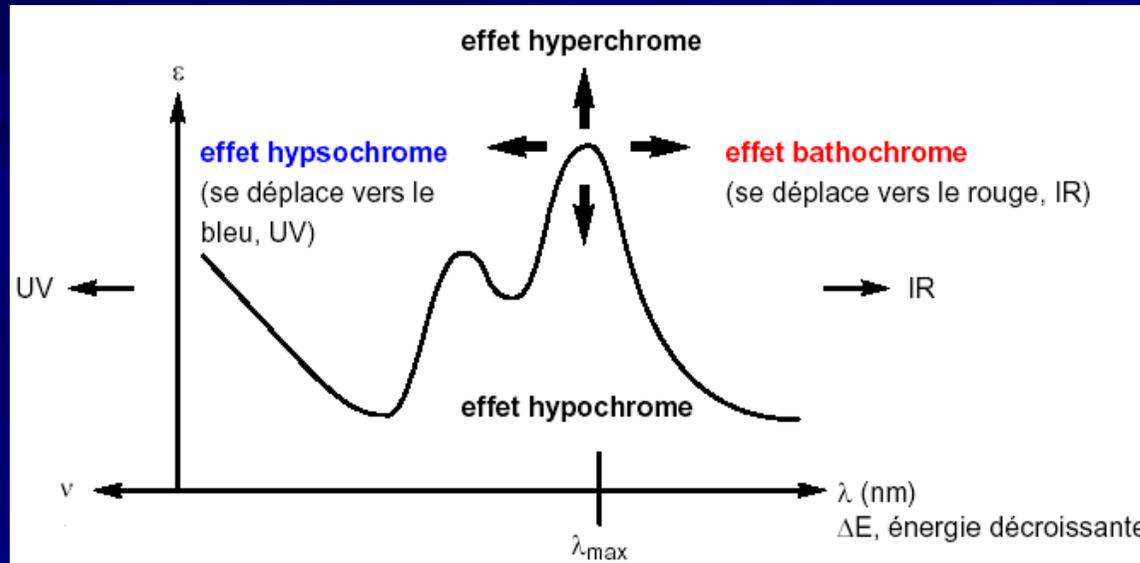
➤ **Ex.** : OH, NH<sub>2</sub>, Cl...

➤ Effet bathochrome

déplacement des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'onde

➤ Effet hypsochrome

déplacement des bandes d'absorption vers les courtes longueurs d'onde



➤ Effet hyperchrome

augmentation de l'intensité d'absorption

➤ Effet hypochrome

diminution de l'intensité d'absorption

## V.2 - Effet de la substitution

- **Position** de la bande d'absorption dépend de la présence ou non de **substituants sur le groupement chromophore**

- Exemple :

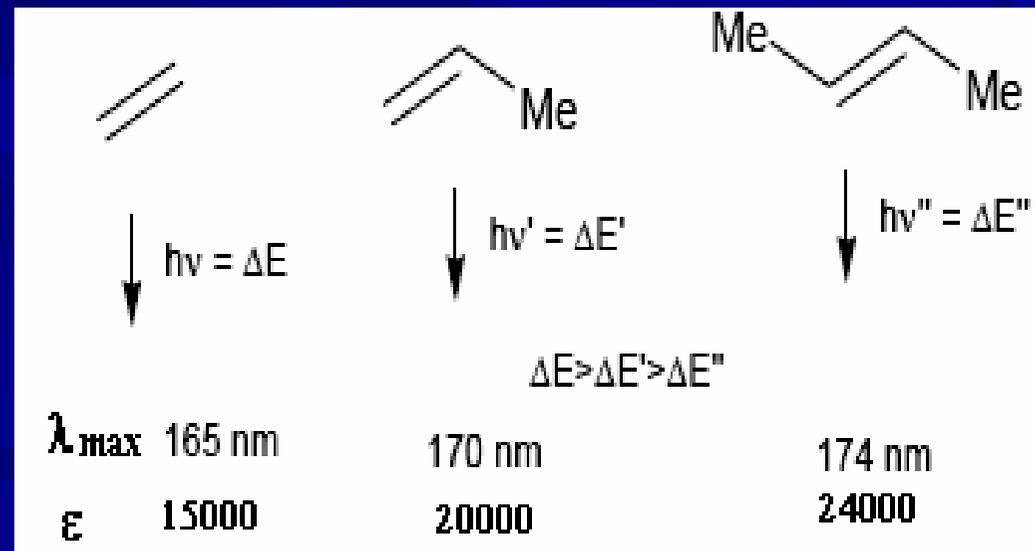
gpt éthylénique

$\pi \rightarrow \pi^*$

déplacée

vers le

visible



Effet bathochrome

Pour les **substituants à effet mésomère** (auxochromes) portés par un chromophore C=C ou C=O

Paires d'électrons non-appariées : OH, -OR, -X, -NH<sub>2</sub>, ...

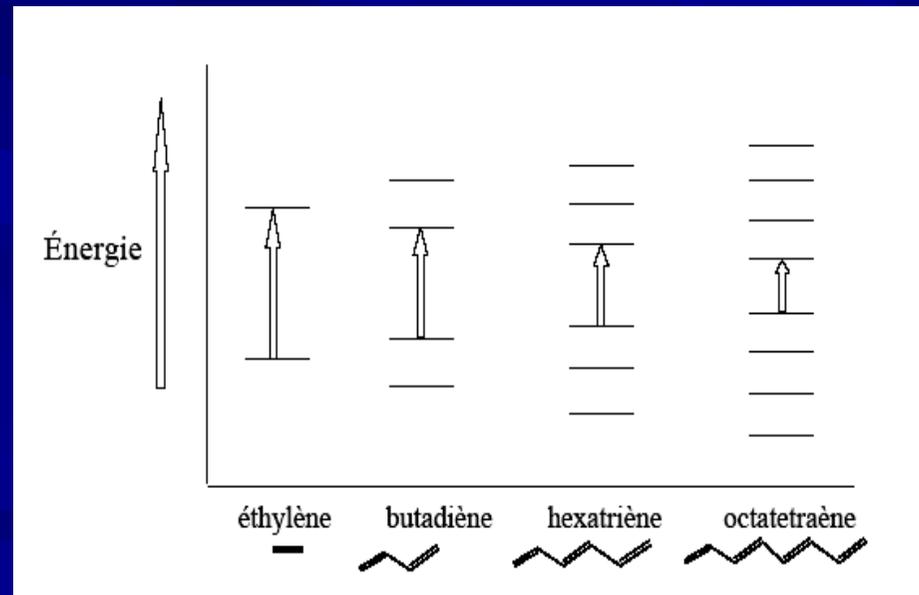
⇒ résonance ⇒ conjugaison augmente  
⇒ effets bathochrome et hyperchrome

## V.3 - Effet de la conjugaison

■ Enchaînement d'insaturations  $\Rightarrow$  délocalisation des électrons  $\pi$

Délocalisation  $\Leftrightarrow$  facilité de mouvement des électrons

$\Rightarrow$  accompagnée d'un rapprochement des niveaux d'énergies



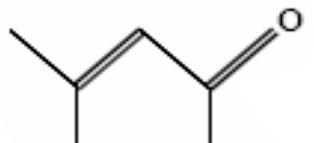
# Conjugaison



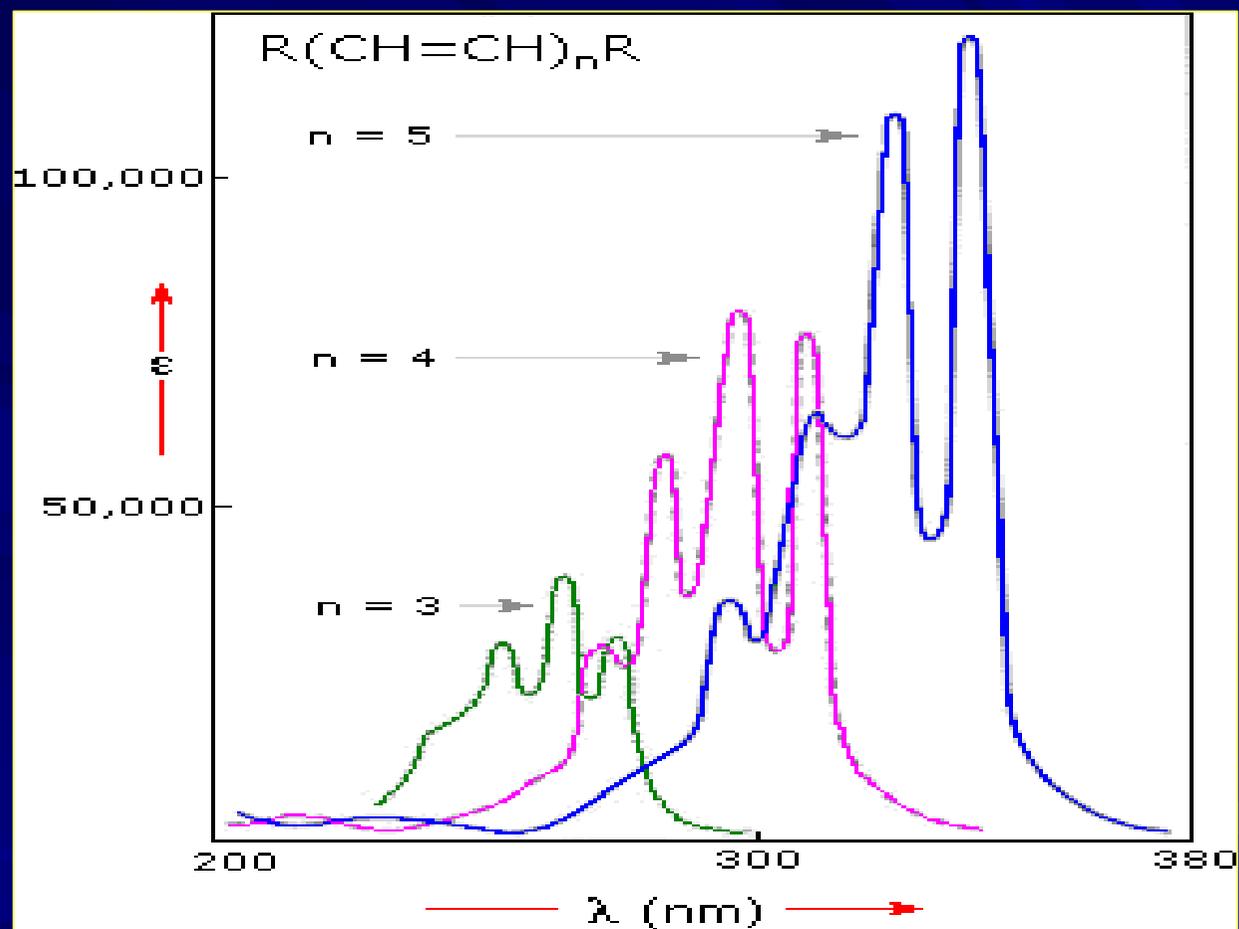
Effet bathochrome  
+ effet hyperchrome  
sur la bande  $\pi \rightarrow \pi^*$

Composé	$\lambda_{\max}$	$\epsilon_{\max}$
Ethylène	165	15000
Buta-1, 3-diène	217	20900

Même effet observé sur la transition  $n \rightarrow \pi^*$

Composés	transition $\pi \rightarrow \pi^*$	transition $n \rightarrow \pi^*$
Propanone	188 nm	279 nm
 Oxyde de mésityle	236 nm	315 nm

Oxyde de mésityle ou méthyl isobutylcétone



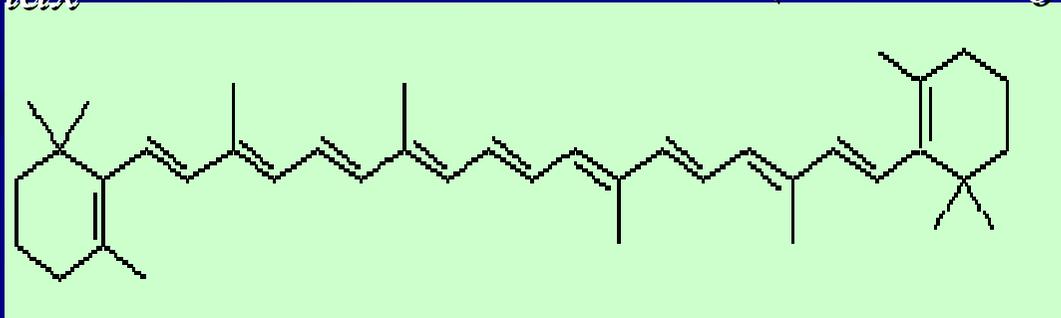
■ *Remarque :*

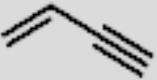
*Déplacement bathochrome = origine de la couleur de nombreux composés naturels de formules semi-développées avec des chromophores conjugués étendus*

■ *Couleur orangée du  $\beta$ -carotène*

*onze doubles liaisons conjuguées :*

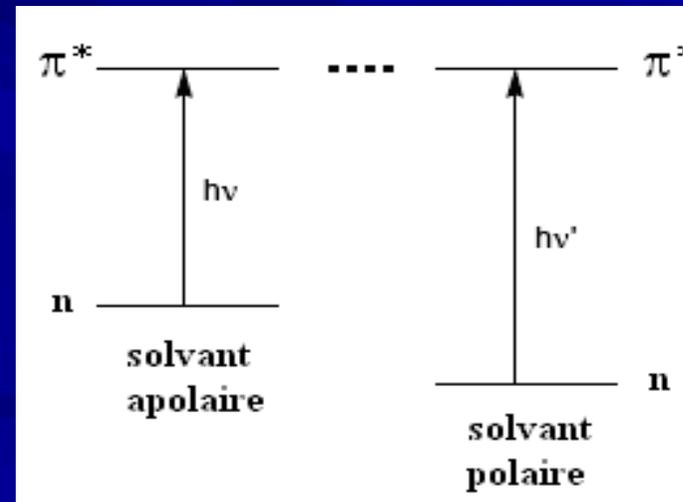
$\lambda_{max} = 497$  et  $466$  nm (chloroforme)



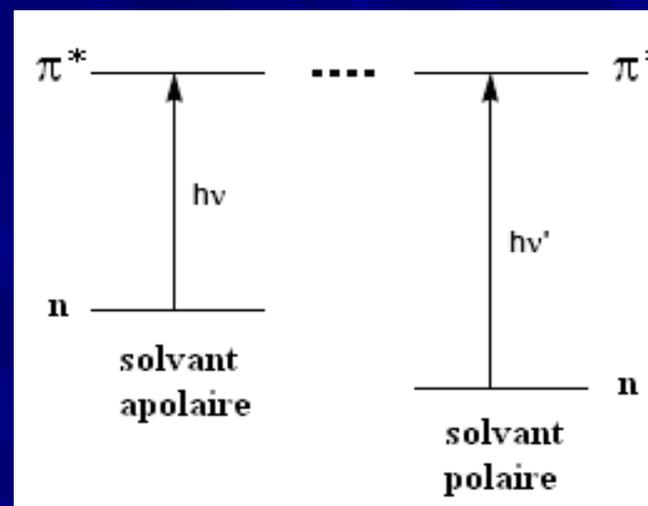
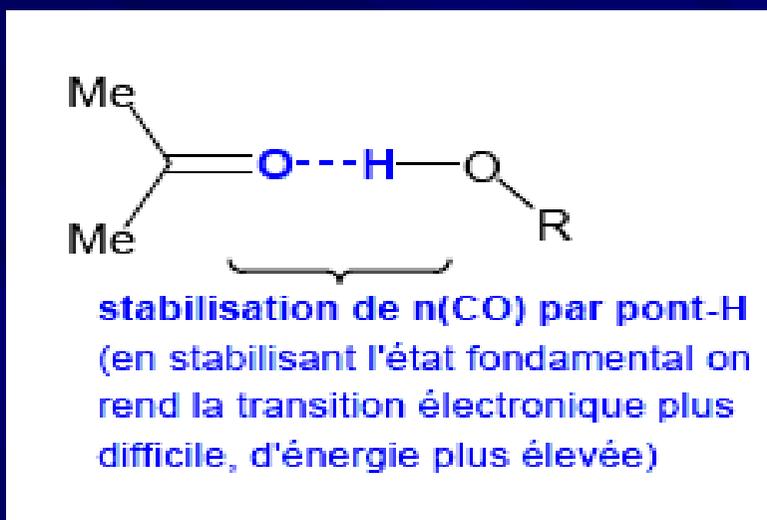
		$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$\epsilon_{\text{max}}$ ( $M^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ )
Éthène	$\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$	171	15 530
<i>E</i> -Hex-3-ène		184	10 000
Oct-1-ène		177	12 600
Buta-1,3-dène		217	21 000
<i>E</i> ou <i>Z</i> -Penta-1,3-dène		223	23 000
But-1-èn-3-yne		228	7 800
Cyclopenta-1,3-dène		239	3 400
<i>E</i> -Hexa-1,3,5-trène		274	50 000

## V.4 - Effet de solvant

- **Position, intensité** et forme des bandes d'absorption des composés en solution **fonction du solvant**
- Ces changements  $\Leftrightarrow$  **interactions physiques soluté-solvant**  $\Leftrightarrow$  **différence d'énergie entre état fondamental et état excité**



## Cas de la transition $n \rightarrow \pi^*$ : Ex. du groupement carbonyle des fonctions cétones



- Liaison  $\delta^+\text{C}=\text{O}\delta^-$  stabilisée par un solvant polaire  
⇒ Plus d'énergie pour provoquer la transition  
 **$\lambda$  diminue par augmentation de la polarité du solvant**

■ Cas de la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$

Si état excité plus polaire que état fondamental : forme excitée plus stabilisée par un solvant polaire

$\Delta E$  diminue  $\Rightarrow$   $\lambda$  augmente par augmentation de la polarité du solvant

## *En résumé*

déplacement des bandes d'absorption par effet de la polarité des solvants  $\Rightarrow$  reconnaître la nature électronique des transitions observées

Par augmentation de la polarité du solvant

**Transition  $n \rightarrow \pi^*$  : effet hypsochrome**

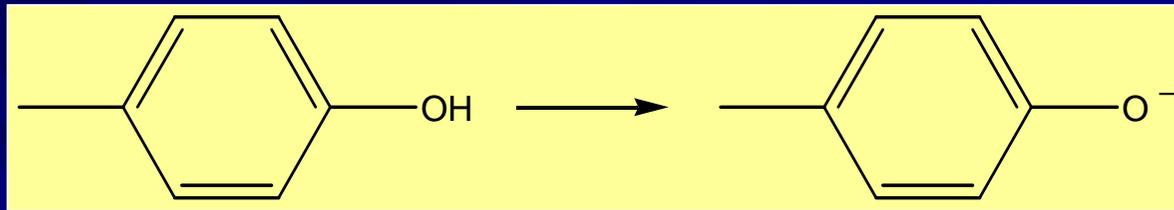
**Transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  : effet bathochrome**

Le déplacement des bandes par effet de la polarité des solvants



Nature des transitions

dans l'eau , spectre sensible au pH qui modifie l'ionisation de certaines fonctions chimiques



$\lambda_{\max} = 274 \text{ nm}$

$\lambda_{\max} = 295 \text{ nm}$