

CHAPITRE I

SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DANS L'UV-VISIBLE

I - DOMAINE UV-VISIBLE

Dans une molécule, les transitions électroniques ont lieu dans la région de l'ultraviolet (400-10 nm environ) et du visible (800-400 nm).

- visible : 800 nm (rouge) - 400 nm (indigo)
- proche-UV : 400 nm - 200 nm
- UV-lointain : 200 nm - 10 nm.

Le domaine du spectre ultraviolet utilisable en analyse s'étend environ de 190 à 400 nm. Le domaine du spectre visible s'étend environ de 400 à 800 nm.

II – PRINCIPE ET REGLES DE SELECTION

Une transition UV-visible (souvent 180 à 750 nm) correspond à un saut d'un électron d'une orbitale moléculaire fondamentale occupée à une orbitale moléculaire excitée vacante. La matière absorbe alors un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre le niveau fondamental et le niveau excité. Mais toutes les transitions énergétiquement possibles ne sont pas permises.

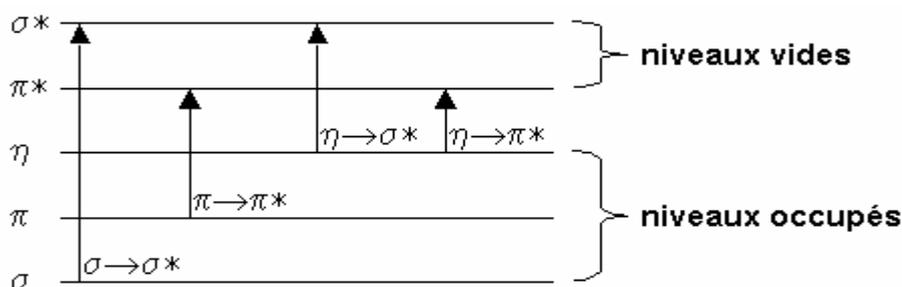
Les transitions permises sont celles qui provoquent une variation du moment dipolaire électrique. De plus, une transition permise a lieu si les orbitales impliquées au cours de ce processus sont telles que $\Delta l = \pm 1$ et $\Delta S = 0$. En d'autres termes, le photon fait changer la symétrie de l'orbitale occupée par l'électron avant et après la transition mais ne fait pas changer le spin de cet électron.

III – SPECTRE D'ABSORPTION

Le spectre enregistré représente la transmittance ou l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. La bande d'absorption est caractérisée par sa position en longueur d'onde λ_{\max} , nm (ou en nombre d'onde, cm^{-1}) et par son intensité reliée au coefficient d'extinction molaire ϵ_{\max} ($A = \epsilon l C$). La position du maximum d'absorption correspond à la longueur d'onde de la radiation qui provoque la transition électronique. Quant à l'intensité, on peut montrer qu'elle est liée au moment dipolaire. Sa valeur (ϵ) permet de savoir si la transition est permise ou interdite.

IV– LES DIFFERENTS TYPES DE TRANSITIONS ET CHROMOPHORES

Les transitions électroniques correspondent au passage des électrons des orbitales moléculaires liantes ou non liantes remplies, vers des orbitales moléculaires antiliantes non remplies. Le diagramme suivant illustre ceci pour des orbitales de type σ , π et n :



L'absorption d'un photon dans le domaine UV-visible peut souvent être attribuée à des électrons appartenant à de petits groupes d'atomes appelés chromophores (C=C, C=O, C=N, C≡C, C≡N...).

La longueur d'onde d'absorption dépend de la nature des orbitales mises en jeu.

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

La grande stabilité des liaisons σ des composés organiques fait que la transition d'un électron d'une OM liante σ vers une OM antiliante σ^* demande beaucoup d'énergie. La bande d'absorption correspondante est intense et située dans l'UV-lointain, vers 130 nm.

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

Cette transition résulte du passage d'un électron d'une OM non-liante n à une OM antiliante π^* . Ce type de transition a lieu dans le cas des molécules comportant un hétéroatome porteur de doublets électroniques libres appartenant à un système insaturé. La bande correspondante est faible car la transition est interdite.

La plus connue est celle qui correspond à la bande carbonyle située entre 270 et 280 nm. Le coefficient d'absorption molaire est faible.

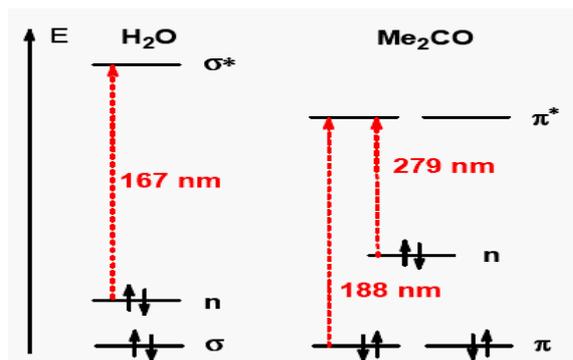
IV.3 - Transition $n \rightarrow \sigma^*$

Le transfert d'un électron du doublet n d'un hétéroatome (O, N, S, Cl..) à un niveau σ^* est observé pour les alcools, les éthers, les amines ainsi que pour les dérivés halogénés. Cette transition donne une bande d'intensité moyenne qui se situe à l'extrême limite du proche-UV.

IV.4 - Transition $\pi \rightarrow \pi^*$

La transition électronique dans les composés possédant une double liaison isolée conduit à une forte bande d'absorption vers 165-200 nm.

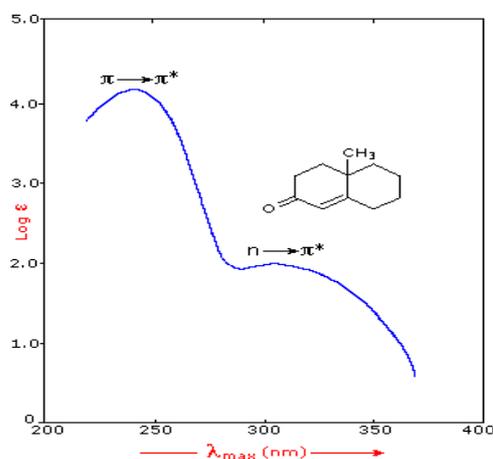
Sur le diagramme énergétique suivant sont situées ces transitions les unes par rapport aux autres dans le cas général.



Les transitions $n \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \sigma^*$ présentent une intensité relativement faible car elles sont en partie interdites.

Exemples

Chromophore	Exemple	Transition	λ_{\max} , nm	ϵ	Solvant
C=C	Ethylène	$\pi \rightarrow \pi^*$	170	15000	hexane
C≡C	1-Hexyne	$\pi \rightarrow \pi^*$	180	10000	hexane
C=O	Ethanal	$n \rightarrow \pi^*$	293	12	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

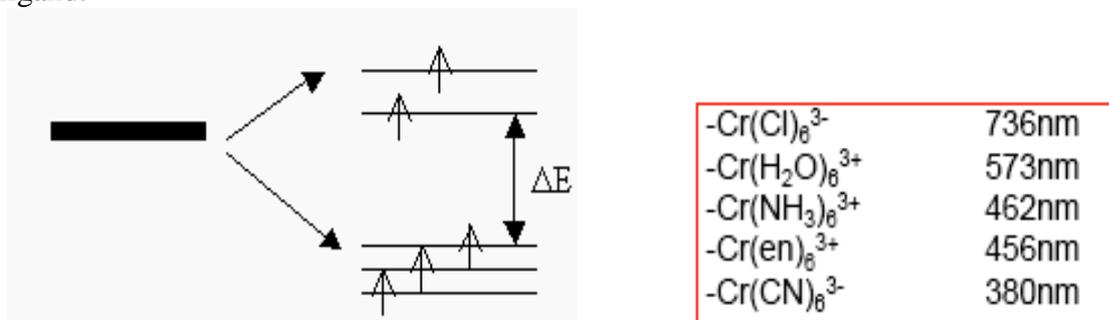


IV.5 - Transitions d-d

Dans les complexes des métaux de transition, on assiste sous l'effet du champ cristallin à une levée de dégénérescence des orbitales d.

En général, ces complexes sont colorés. Par exemple, les solutions des complexes de cuivre(II) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ sont bleues. Les absorptions dans le visible sont le plus souvent dues à une transition d'un électron d'une orbitale d peuplée à une orbitale d vide (Ex. un électron passe du niveau t_{2g} au niveau e_g pour une géométrie octaédrique). On parle de transition **d-d**. Les coefficients d'extinction molaire sont souvent très faibles, de 1 à $100 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Les différences d'énergie entre les orbitales d qui interviennent dans ces transitions d-d, dépendent du métal, de son degré d'oxydation, de la géométrie de coordination et de la nature du ligand.



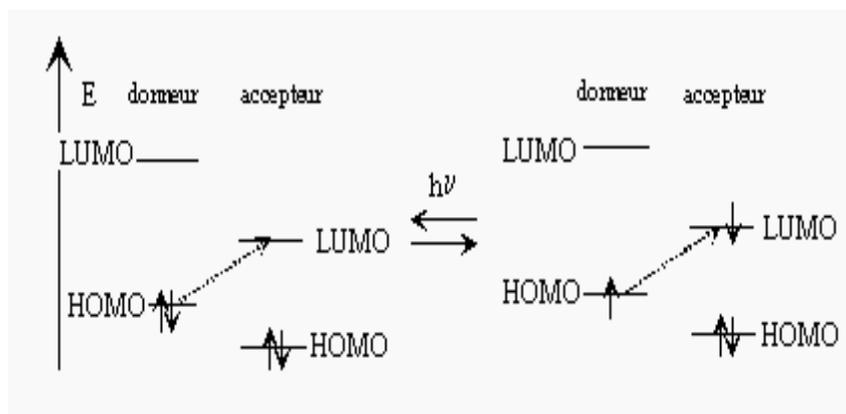
L'intensité des bandes correspondantes est généralement faible.

Si un complexe ne présente qu'une seule transition, sa couleur correspond à la couleur complémentaire de celle absorbée pendant la transition.

Exemple : Le complexe $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ est rouge-violet et absorbe dans le vert.

IV.6- Transitions de transfert de charge

Un composé transparent dans un domaine spectral peut devenir absorbant s'il est mis en présence d'une espèce avec laquelle il interagit par un mécanisme du type donneur-accepteur (D-A). Ce phénomène est lié au 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. La transition est appelée transition de transfert de charge.



Mécanisme de transfert donneur-accepteur

HOMO : haute orbitale occupée

LUMO : Basse orbitale vide

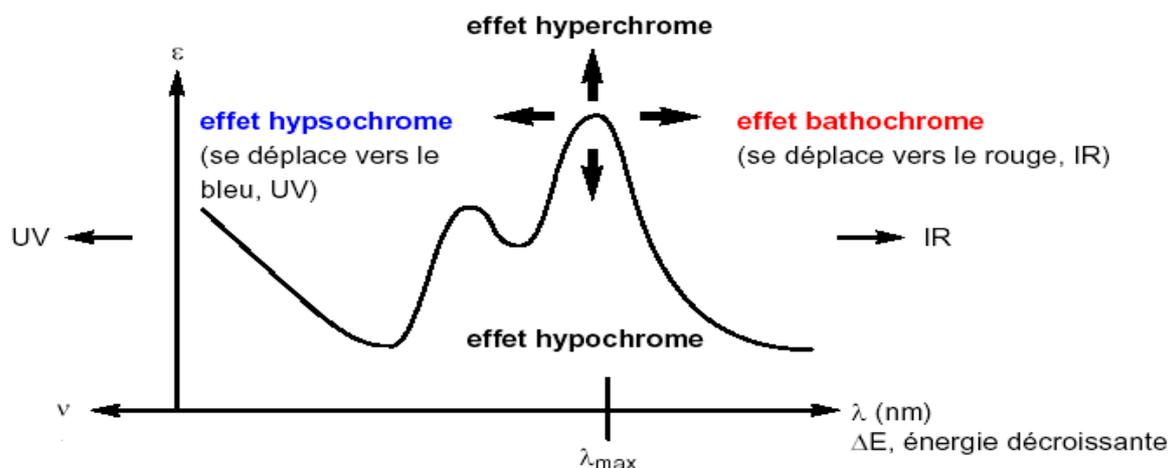
La position de la bande d'absorption correspondante est fonction du **potentiel d'ionisation** du donneur et de l'**affinité électronique** de l'accepteur; la valeur de ϵ pour une telle transition est en général très grande.

V- EFFET DE L'ENVIRONNEMENT SUR LES TRANSITIONS

V.1 – Terminologie

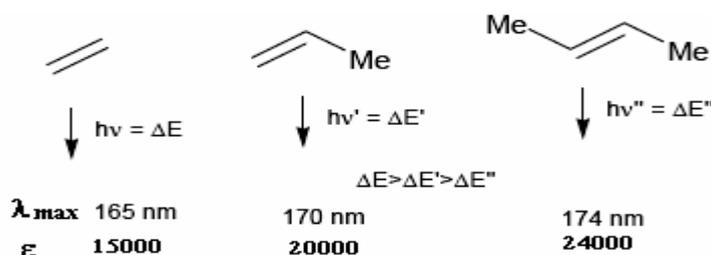
- **Groupe chromophore** : groupement insaturé covalent responsable de l'absorption (C=C, C=O, C=N, C≡C, C≡N, C=S, N=N ...).
- **Groupe auxochrome** : groupement saturé lié à un chromophore et qui modifie la longueur d'onde et l'intensité de l'absorption maximale. Ex. : OH, NH₂, Cl...
- **Effet bathochrome** : 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.

Ces effets sont illustrés sur la figure suivante :



V.2 - Effet de la substitution

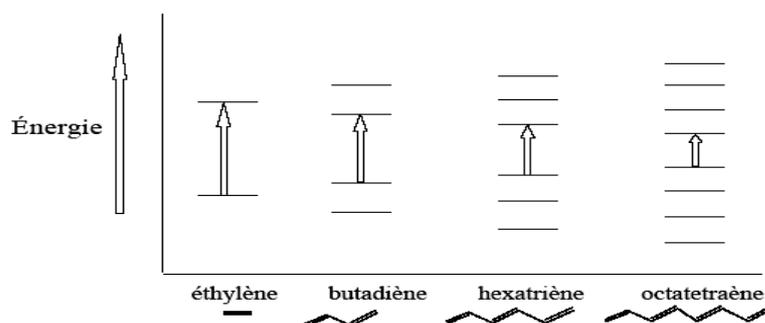
La position de la bande d'absorption dépend de la présence ou non de substituants sur le groupement chromophore. Par exemple, plus le groupe éthylénique est substitué, plus la bande d'absorption due à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ est déplacée vers le visible : effet bathochrome.



Les substituants à effet mésomère (auxochromes -OH, -OR, -X, -NH₂,...) portés par un chromophore C=C ou C=O, donnent des effets bathochrome et hyperchrome.

V.3 - Effet de la conjugaison

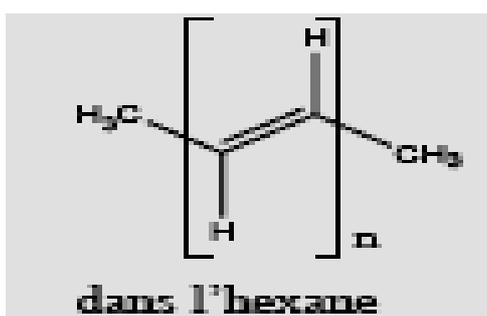
L'enchaînement d'insaturations entraîne la délocalisation des électrons π . Cette délocalisation qui traduit la facilité des électrons à se mouvoir le long de la molécule est accompagnée d'un rapprochement des niveaux d'énergies.



Il en découle un effet bathochrome et un effet hyperchrome sur la bande d'absorption correspondant à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$.

Composé	λ_{\max}	ϵ_{\max}
Ethylène CH ₂ =CH ₂	165	15000
Buta-1, 3-diène CH ₂ =CH-CH=CH ₂	217	20900

Plus les liaisons multiples sont nombreuses, plus la longueur d'onde est élevée :



n	λ (nm)	$\epsilon \cdot 10^{-4}$ (l·cm ⁻¹ ·mol ⁻¹)
1	174	1,6
2	227	2,4
4	310	7,7
6	380	14,7

Evolution de λ et de ϵ et avec la conjugaison

Le même effet est observé sur la transition $n \rightarrow \pi^*$.

Composés	transition $\pi \rightarrow \pi^*$	transition $n \rightarrow \pi^*$
Propanone	188 nm	279 nm
Méthyl isobutylcétone	236 nm	315 nm
(oxyde de mésityle)		

V.4 - Effet de solvant

La position, l'intensité et la forme des bandes d'absorption des composés en solution dépendent du solvant. Ces changements traduisent les interactions physiques soluté-solvant qui modifient la différence d'énergie entre état fondamental et état excité.

➤ **Transition $n \rightarrow \pi^*$: λ diminue par augmentation de la polarité du solvant.**

➤ **Transition $\pi \rightarrow \pi^*$: λ augmente par augmentation de la polarité du solvant.**

L'étude du déplacement des bandes par effet de la polarité des solvants peut aider à reconnaître la nature des transitions observées.

Dans l'eau, les spectres sont très souvent sensibles au pH qui modifie l'ionisation de certaines fonctions chimiques.

