

CHAPITRE III

SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DANS L'UV-VISIBLE

I - INTRODUCTION

Dans une molécule, les transitions électroniques ont lieu dans la région de l'ultraviolet et du visible. Le domaine UV-visible s'étend environ de 800 à 10 nm.

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

II - PRINCIPE ET REGLES DE SELECTION

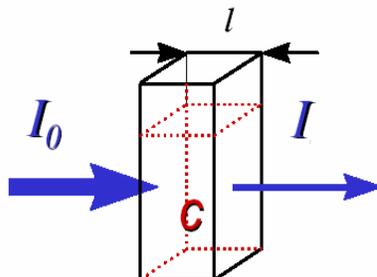
Les transitions UV-visibles mettent en jeu les énergies les plus importantes de la chimie (environ de 13000 à 50000 cm^{-1} soit 160 à $665 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). L'ordre de grandeur des énergies mises en jeu est celui des énergies de liaison des molécules et ces rayonnements peuvent parfois provoquer des ruptures de liaisons. Plus généralement, ils provoquent des **transitions électroniques** entre les différents niveaux d'énergie des molécules.

Une transition électronique est analysée comme un changement de population entre une orbitale moléculaire fondamentale occupée et une orbitale moléculaire excitée vacante. Lorsqu'elle a lieu, la matière absorbe un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre ces niveaux fondamental et excité. Mais toutes les transitions énergétiquement possibles ne sont pas permises.

Les règles de sélection déterminent si une transition est **permise (active)** ou **interdite (inactive)**. 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 - ABSORPTION DE LA LUMIERE & LOI DE BEER-LAMBERT

Soit une lumière monochromatique traversant une solution absorbante de concentration C contenue dans une cuve d'épaisseur l .



Une partie de ce rayonnement sera absorbée par l'échantillon et une partie sera transmise. Bouguer, Lambert et Beer ont étudié les relations qui existent entre I_0 et I : *l'intensité d'une lumière monochromatique traversant un milieu où elle est absorbée décroît de façon exponentielle* :

$$I = I_0 e^{-kIC}$$

- * I_0 est l'intensité de la lumière incidente
- * I est l'intensité après passage à travers la cuve contenant la solution (intensité transmise)
- * l est la distance traversée par la lumière (épaisseur de la cuve) (en cm)
- * C est la concentration des espèces absorbantes
- * k est une constante caractéristique de l'échantillon.

Cette équation peut se réécrire $\log(I_0/I) = kIC/2.3 = \epsilon l C$.

- * $\log(I_0/I)$ est appelé **absorbance (A)**
- * $I/I_0 = T$ est la **transmission**
- * **% T** est la **transmittance**
- * ϵ est le **coefficient d'extinction molaire** ; c'est une caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée. Si C est la molarité, ϵ est en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$.

On obtient alors la relation connue sous le nom de **loi de Beer-Lambert** :

$$A = -\log T = \epsilon l C$$

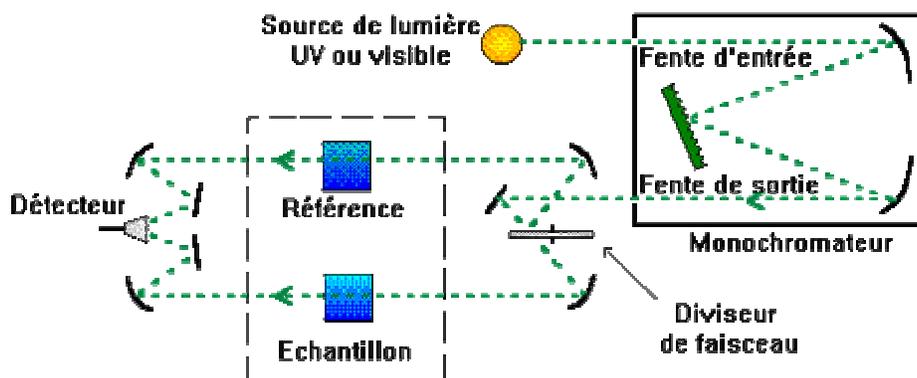
Validité de la loi de Beer-Lambert

La loi de Beer-Lambert s'applique pour des radiations monochromatiques et sa validité est bonne lorsqu'on travaille avec des solutions suffisamment diluées pour ne pas modifier les propriétés des molécules (association, complexation ...).

IV - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

IV.1 - Appareillage

L'étude des absorptions nécessite l'utilisation d'un appareil appelé spectromètre. La figure suivante représente le schéma de principe d'un *spectromètre d'absorption UV- visible double faisceau*.



Il est constitué des éléments suivants :

Source

Le rôle de la source est de fournir la radiation lumineuse.

Dans la région de l'UV (190 à 400 nm), la source est une lampe à décharge au deutérium.

Une lampe à filament de tungstène est utilisée pour la région allant de 350 à 800 nm.

Monochromateur

Le monochromateur a pour rôle de disperser le rayonnement polychromatique provenant de la source et d'obtenir des radiations monochromatiques.

Les monochromateurs les plus utilisés sont composés en général d'une fente d'entrée, d'un dispositif de dispersion comme un prisme ou un réseau et d'une fente de sortie.

L'échantillon et le détecteur, placés juste derrière le monochromateur, ne seront donc traversés que par un domaine étroit de longueurs d'onde.

Diviseur de faisceau ou photomètre

La lumière monochromatique qui émerge du monochromateur est séparée en deux faisceaux qui traversent les compartiments de l'échantillon et de la référence.

Détecteur

Le détecteur est un tube photomultiplicateur qui convertit la lumière reçue en courant. Ce type de détecteurs est de plus en plus remplacé par des photodiodes (semi-conducteurs) plus sensibles.

Le détecteur est relié à un enregistreur qui permet de tracer un spectre d'absorption de l'échantillon analysé.

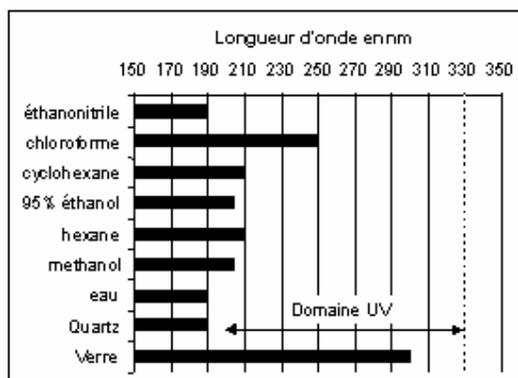
Remarque : En UV-visible, le porte-échantillon est placé à la sortie du monochromateur, et non après la source, afin d'éviter de détériorer l'échantillon avec le rayonnement UV provenant de la source.

IV.2 - Echantillonnage

Les composés peuvent être étudiés dans divers états physiques (gazeux, liquide, solide ...). La plupart du temps, l'étude se fait en solution.

IV.2.1 - Solvants

Pour l'étude en solution, le composé doit être dissous dans un solvant convenablement choisi : il doit dissoudre le produit et être transparent (n'absorbe pas) dans la région examinée. Le tableau suivant donne la zone d'absorption de certains solvants et matériaux.



Exemple : L'hexane peut être utilisé comme solvant pour des échantillons qui absorbent à des longueurs d'onde supérieures à 210 nm.

IV.2.2 - Cellules

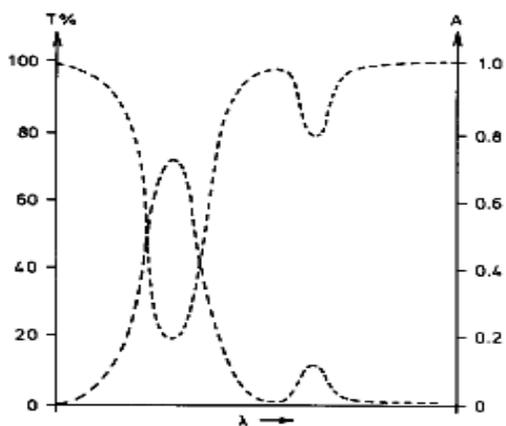
La solution à étudier doit être placée dans une cellule ou cuve.

Les cellules de mesure sont généralement des tubes parallélépipédiques de 1x1 cm de côté et 4 à 5 cm de hauteur. Elles sont en quartz pour le domaine UV-visible. Le verre est réservé aux mesures dans le domaine visible uniquement.

V - SPECTRE D'ABSORPTION

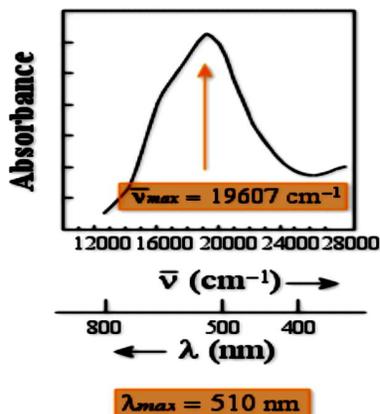
Le spectre enregistré représente la transmittance ou l'absorbance en fonction de λ ou $\bar{\nu}$.

Selon que l'ordonnée est A ou %T, on a les allures suivantes :



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

La bande d'absorption, observée dans le domaine de l'UV-visible, 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} .

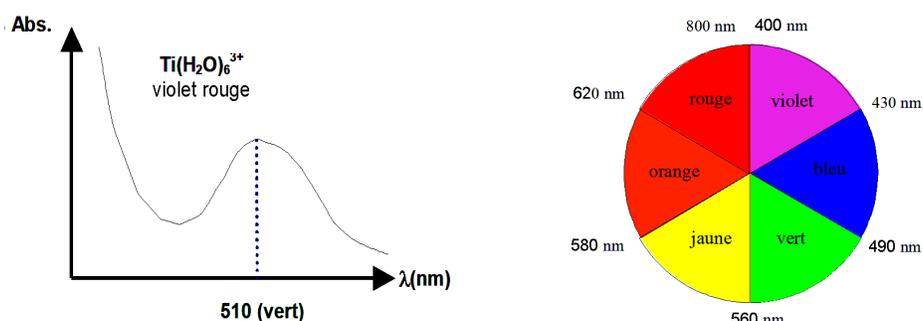


La position du maximum d'absorption correspond à la longueur d'onde de la radiation qui provoque la transition électronique. Quant à l'intensité, on peut montrer qu'elle est liée au moment dipolaire. Sa valeur permet de savoir si la transition est permise ou interdite.

REMARQUE : Absorption et couleur

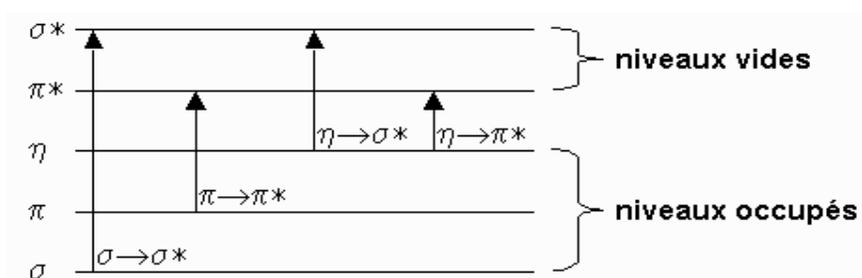
La couleur d'un composé est le complémentaire de ce qu'il absorbe (violet/jaune, bleu/orange, vert/rouge).

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



VI - TYPES DE TRANSITIONS ELECTRONIQUES

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 ($\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{N}$...).

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

VI.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.

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

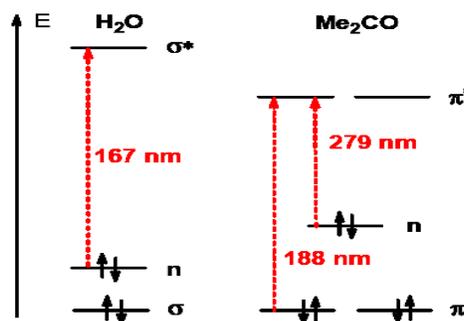
VI.3 - Transition $n \rightarrow \sigma^*$

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.

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

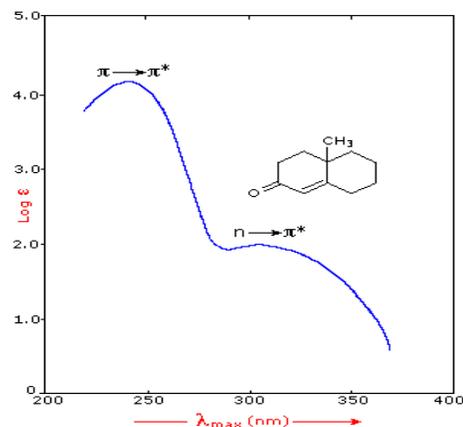
La transition électronique dans les composés possédant une double liaison isolée conduit à une forte bande d'absorption vers 165-200 nm.

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



Exemples :

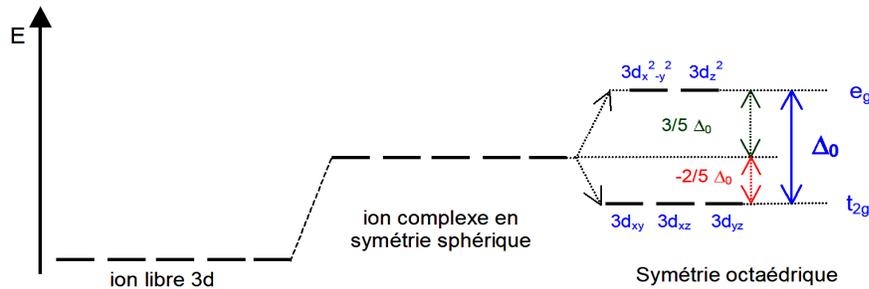
| Exemple | Transition | λ_{\max} , nm | ϵ |
|--------------------|--------------------------|-----------------------|------------|
| Ethylène | $\pi \rightarrow \pi^*$ | 165 | 15000 |
| 1-hexyne | $\pi \rightarrow \pi^*$ | 180 | 10000 |
| Ethanal | $n \rightarrow \pi^*$ | 293 | 12 |
| | $\pi \rightarrow \pi^*$ | 180 | 10000 |
| Nitrométhane | $n \rightarrow \pi^*$ | 275 | 17 |
| | $\pi \rightarrow \pi^*$ | 200 | 5000 |
| Bromure de méthyle | $n \rightarrow \sigma^*$ | 205 | 200 |



VI.5 - Transition 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 $100 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

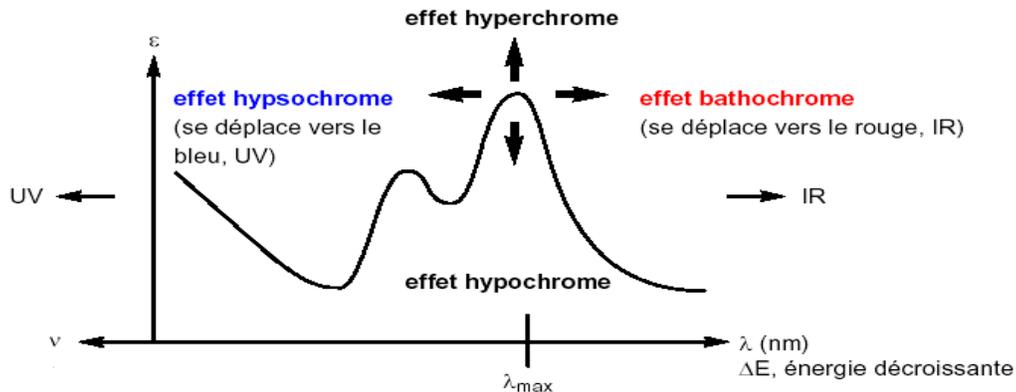


VII - EFFET DE L'ENVIRONNEMENT SUR LES TRANSITIONS

VII.1 - Terminologie

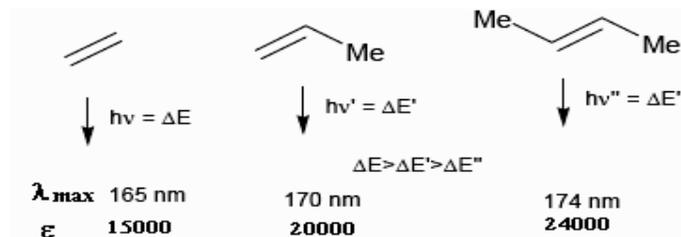
- **Groupement auxochrome** : groupement saturé qui, quand il est lié à un chromophore, modifie à la fois la longueur d'onde et l'intensité de l'absorption maximale. Ex. : OH, NH_2 ...
- **Effet bathochrome** : déplacement des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'onde.
- **Effet hypsochrome** : 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 :



VII.2 - Effet de la substitution

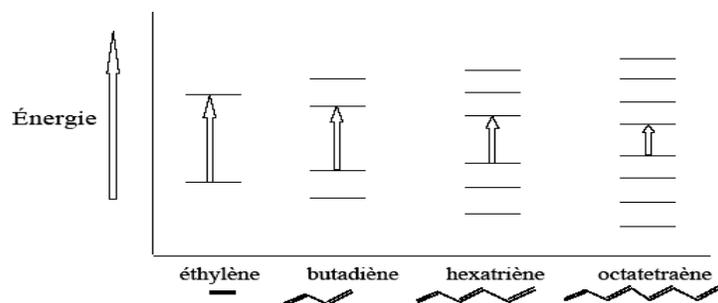
La position de la bande d'absorption dépend de la présence ou non de substituants sur le groupement chromophore. Par exemple, plus le groupe éthylénique est substitué, plus la bande d'absorption due à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ est déplacée vers le visible : effet bathochrome.



Pour les substituants à effet mésomère (auxochromes) portés par un chromophore C=C ou C=O, les paires d'électrons non-appariées peuvent participer à la résonance, augmentant la conjugaison d'une molécule : -OH, -OR, -X, -NH₂, ... d'où des effets bathochrome et hyperchrome.

VII.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.



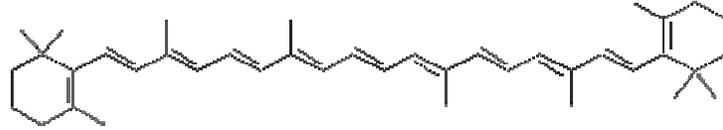
Il en découle un effet bathochrome et un effet hyperchrome sur la bande d'absorption correspondant à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$.

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

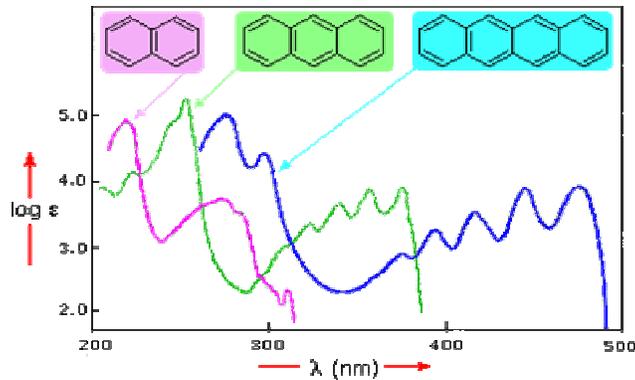
Le même effet est observé sur la transition $n \rightarrow \pi^*$.

| Composés | transition $\pi \rightarrow \pi^*$ | transition $n \rightarrow \pi^*$ |
|-----------------------|------------------------------------|----------------------------------|
| Propanone | 188 nm | 279 nm |
| Méthyl isobutylcétone | 236 nm | 315 nm |

Remarque : Le déplacement bathochrome est à l'origine de la couleur de nombreux composés naturels dont les formules semi-développées présentent des chromophores conjugués étendus. Ainsi la couleur orangée du β -carotène (formule ci-dessous), provient de la réunion de onze doubles liaisons conjuguées: $\lambda_{\text{max}} = 497$ et 466 nm (dans le chloroforme).



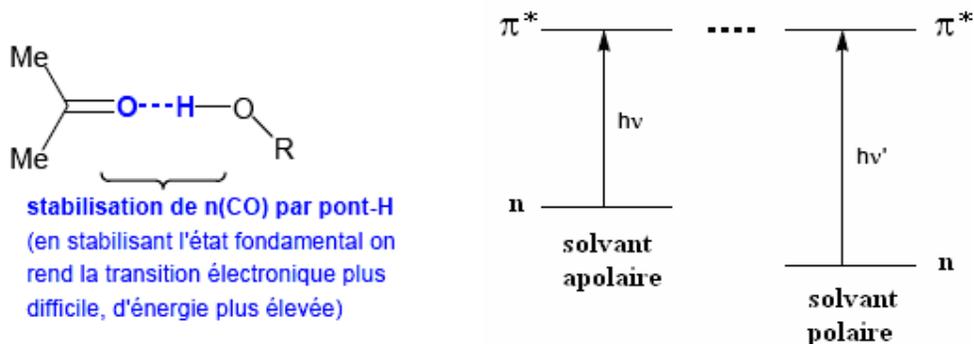
Pour les aromatiques polynucléaires, plus le nombre de cycles condensés augmente, plus l'absorption se déplace vers de plus grandes longueurs d'onde jusqu'à ce qu'elle atteigne la région du visible.



VII.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.

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



Avant l'absorption, la liaison $\delta^+\text{C}=\text{O}^{\delta-}$ est stabilisée par un solvant polaire. Il faut plus d'énergie pour provoquer la transition $\Rightarrow \lambda$ diminue par augmentation de la polarité du solvant.

Cas de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$: Si l'état excité est plus polaire que l'état fondamental, c'est la forme excitée qui est stabilisée par un solvant polaire. ΔE diminue $\Rightarrow \lambda$ **augmente par augmentation de la polarité du solvant.**

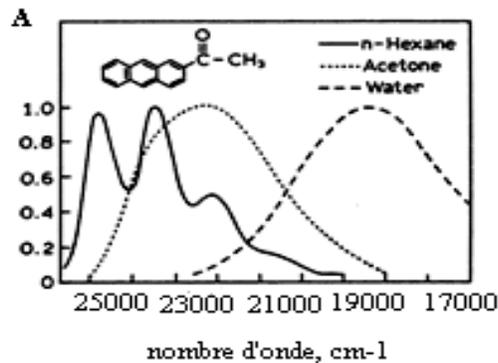
En résumé, l'étude du déplacement des bandes d'absorption par effet de la polarité des solvants peut aider à reconnaître la nature électronique des transitions observées.

Par augmentation de la polarité du solvant :

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

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

Remarque : Une structure fine peut être observée dans les solvants non polaires comme dans le cas de la bande vers 256 nm ($\epsilon = 200$) du benzène et des aromatiques polynucléaires. Cf spectre présenté dans le n-hexane.



VIII - PRINCIPAUX CHROMOPHORES

Le spectre UV ou visible ne permet pas l'identification d'un produit mais celle du groupement chromophore qu'il contient.

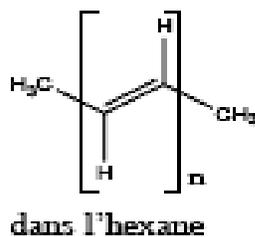
VIII.1. - Chromophore éthylénique

VIII.1.1 - Chromophore isolé

Ethylène : Transition $\pi \rightarrow \pi^*$: $\lambda_{\max} = 165$, $\epsilon = 15000$

VIII.1.2 - Diènes et polyènes

On note un effet bathohyperchrome très remarquable par rapport au chromophore isolé.



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

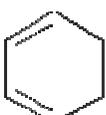
L'étude des spectres d'un grand nombre de molécules a permis d'établir des corrélations entre structures et maxima d'absorption. Les plus connues sont les règles empiriques, dues à Woodward, Fieser et Scott, qui concernent les diènes et composés carbonylés insaturés. A partir de tableaux qui rassemblent, sous forme d'incrément, les divers facteurs de structure à considérer, on peut prévoir la position de la bande d'absorption $\pi \rightarrow \pi^*$ de ces systèmes conjugués. La concordance est bonne entre les valeurs calculées et les positions expérimentales.

Exemples : Cf Table 1

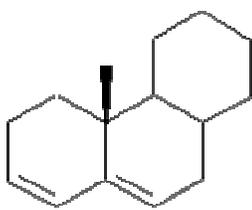
Exemple 1:

| | | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-----------------------------------|
|  Diène parent linéaire | | |
| Valeur de base | | 217 nm |
| 3 alkyles | 3 x 5 | <u>15 nm</u> |
| Calculée | | $\lambda_{\max} = 232 \text{ nm}$ |
| Observée | | $\lambda_{\max} = 234 \text{ nm}$ |

Exemple 2:

| | | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-----------------------------------|
|  Diène parent homoannulaire | | |
| Valeur de base | | 253 nm |
| 2 restes de cycles | 2 x 5 | <u>10 nm</u> |
| Calculée | | $\lambda_{\max} = 263 \text{ nm}$ |
| Observée | | $\lambda_{\max} = 256 \text{ nm}$ |

Exemple 3:

| | | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|-----------------------------------|
|  Diène parent hétéroannulaire | | |
| Valeur de base | | 214 nm |
| 3 restes de cycles | 3 x 5 = | 15 nm |
| Double liaison exocyclique | | <u>5 nm</u> |
| Calculée | | $\lambda_{\max} = 234 \text{ nm}$ |
| Observée | | $\lambda_{\max} = 235 \text{ nm}$ |

VIII.2 - Chromophore carbonyle

VIII.2.1 - Chromophore isolé

On a deux types de transitions : $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$.

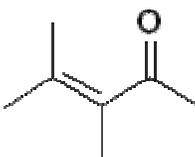
Acétone : $n \rightarrow \pi^*$: $\lambda_{\max} = 280 \text{ nm}$, $\epsilon = 16$; $\pi \rightarrow \pi^*$: $\lambda_{\max} = 186 \text{ nm}$, $\epsilon = 1000$.

VIII.2.2 - Chromophore conjugué

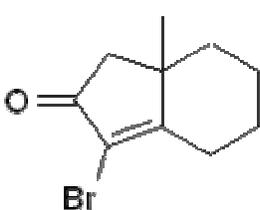
Les règles de calcul établies par Woodward, Fieser et Scott permettent de prévoir la position de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ de groupements carbonyles α , β -insaturés.

Exemples : Cf Table 2

Exemple 1 :

| | | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|-----------------------------------|
|  <p style="text-align: center;">Cétone acyclique α, β - insaturée</p> | | |
| Valeur de base | 215 nm | |
| Alkyle en α | | 10 nm |
| 2 alkyles en β | 2x12 | 24 |
| Calculée | | $\lambda_{\max} = 249 \text{ nm}$ |
| Observée | | $\lambda_{\max} = 249 \text{ nm}$ |

Exemple 2 :

| | | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|-----------------------------------|
|  <p style="text-align: center;">Cétone cyclique à 5 chaînons α, β - insaturée</p> | | |
| Valeur de base | 202 nm | |
| Brome en α | | 25 nm |
| 2 restes de cycle en β | 2x12 | 24 nm |
| Double liaison exocyclique | | 5 nm |
| Calculée | | $\lambda_{\max} = 256 \text{ nm}$ |
| Observée | | $\lambda_{\max} = 251 \text{ nm}$ |

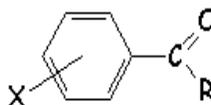
VIII.3 - Composés benzéniques

L'absorption des composés aromatiques est beaucoup plus complexe que celle des éthyléniques. Plusieurs transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ sont observées.

Le spectre UV du benzène présente trois bandes d'absorption dues à des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$.

➤ $\lambda_{\max} = 184 \text{ nm}$, $\epsilon = 60000$ ➤ $\lambda_{\max} = 203 \text{ nm}$, $\epsilon = 7900$ ➤ $\lambda_{\max} = 256 \text{ nm}$, $\epsilon = 200$

L'effet des substituants perturbe les OM. Les règles de Scott permettent de prévoir approximativement λ_{\max} dans l'éthanol de la bande vers 256 nm des composés carbonyles aromatiques substitués de formule générale :



Exemples : Cf Table 3

Exemple 1 :

| | | |
|-------------------------|--|---------------------------------------|
| | | |
| | | Cétone aromatique, R = reste de cycle |
| Valeur de base | | 246 nm |
| Reste de cycle en ortho | | 3 nm |
| Brome en méta | | 2 nm |
| Calculée | | $\lambda_{\max} = 251 \text{ nm}$ |
| Observée | | $\lambda_{\max} = 253 \text{ nm}$ |

Exemple 2:

| | | |
|----------------|-----|-----------------------------------|
| | | |
| | | C=O aromatique, R = OH |
| Valeur de base | | 230 nm |
| 2 OH en méta | 2x7 | 14 nm |
| OH en para | | 25 nm |
| Calculée | | $\lambda_{\max} = 269 \text{ nm}$ |
| Observée | | $\lambda_{\max} = 270 \text{ nm}$ |

IX - APPLICATIONS DE LA SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE

X.1 - Analyse qualitative

Les spectres UV fournissent généralement peu de renseignements sur la structure moléculaire des composés. Néanmoins, on les utilise soit pour une confirmation soit pour une identification grâce aux règles empiriques.

X.2 - Analyse quantitative

L'analyse quantitative par la spectrométrie UV-visible est très employée (beaucoup plus que l'analyse qualitative) grâce à l'utilisation de la loi de Beer-Lambert.

Comme applications, on peut citer :

- Dosage du fer dans l'eau ou dans un médicament
- Dosage des molécules actives dans une préparation pharmaceutique
- Dosage du benzène dans le cyclohexane

...

X.3 - Autres applications

D'autres applications sont connues pour le Contrôle Qualité ou le suivi de la cinétique d'une réaction, la détermination des constantes de dissociation des acides ou des constantes de complexation...