

Chapitre II

SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DANS L'UV-VISIBLE

I - DOMAINE UV-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

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 ces niveaux fondamental et excité.

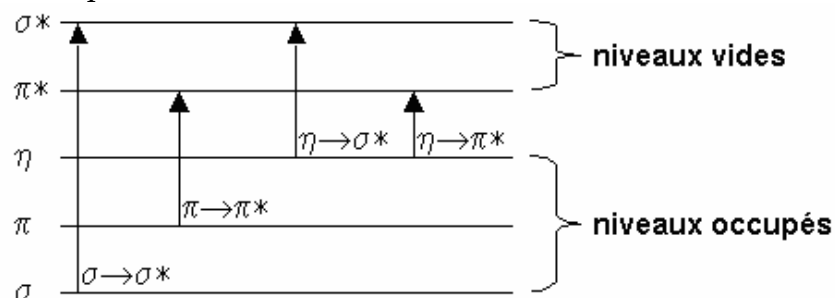
Toutes les transitions énergétiquement possibles ne sont pas permises. Les transitions permises sont celles qui provoquent une variation du moment dipolaire électrique.

III - SPECTRE D'ABSORPTION

Un spectre UV-Visible est le tracé de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde (en nm). La bande d'absorption est caractérisée par sa position en longueur d'onde ($\lambda_{\max}$) et par son intensité liée au coefficient d'extinction molaire $\epsilon_{\max}$ ($A = \epsilon \ell C$) ; la valeur de ϵ peut indiquer si la transition est permise ou interdite.

IV - LES DIFFERENTS 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 :



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 ($C=C$, $C=O$, $C=N$, $C\equiv C$, $C\equiv N$...). 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 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.

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.

Exemples

Exemple	Transition	$\lambda_{\max}$, nm	ϵ
Ethylène (C=C)	$\pi \rightarrow \pi^*$	165	15000
1-hexyne (C $\equiv$ C)	$\pi \rightarrow \pi^*$	180	10000
Ethanal (C=O)	$n \rightarrow \pi^*$	293	12
	$\pi \rightarrow \pi^*$	180	10000
Nitrométhane (NO ₂)	$n \rightarrow \pi^*$	275	17
	$\pi \rightarrow \pi^*$	200	5000
Bromure de méthyle (H ₃ C-Br)	$n \rightarrow \sigma^*$	205	200

V - EFFET DE L'ENVIRONNEMENT SUR LES TRANSITIONS

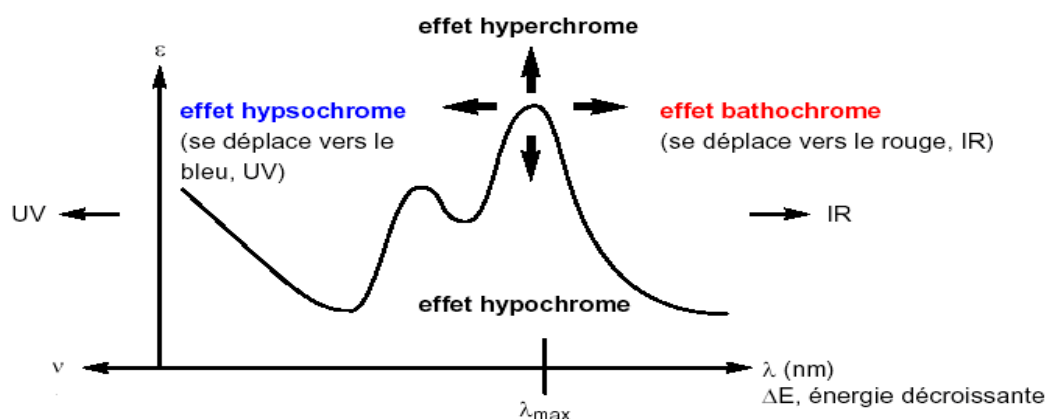
V.1 - Terminologie

➤ **Groupelement auxochrome** : groupement saturé lié à un chromophore et qui modifie la longueur d'onde et l'intensité de l'absorption. Ex. : OH, NH₂, Cl...

➤ **Effet bathochrome** : déplacement des bandes vers les grandes longueurs d'onde.

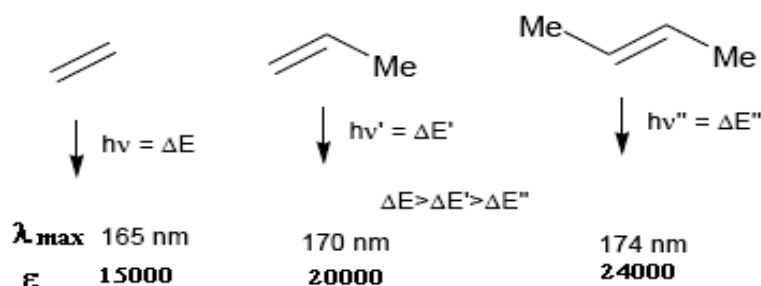
- **Effet hypsochrome** : déplacement des bandes vers les courtes longueurs d'onde.
- **Effet hyperchrome** : augmentation de l'intensité d'absorption.
- **Effet hypochrome** : diminution de l'intensité d'absorption.

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.

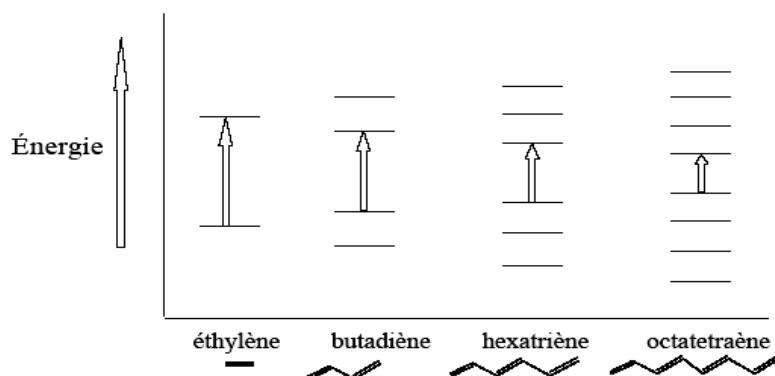


Les substituants à effet mésomère (auxochromes -OH, -OR, -X, -NH₂, ...) portés par un chromophore C=C ou C=O donnent des effets bathochrome et hyperchrome.

V.3 - Effet de la conjugaison

V.3.1 - Composés éthyléniques

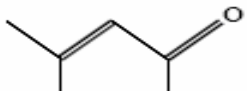
L'enchaînement d'insaturations entraîne la délocalisation des électrons π . Cette délocalisation qui traduit la facilité des électrons à se mouvoir le long de la molécule est accompagnée d'un rapprochement des niveaux d'énergies.



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

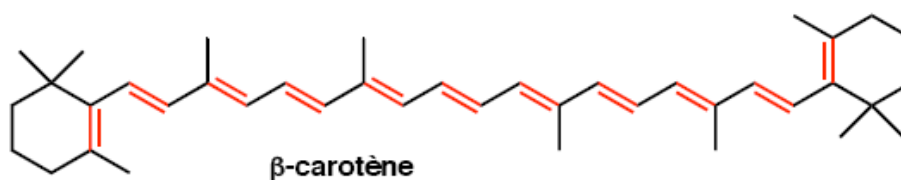
Composé	$\lambda_{\max}$	$\epsilon_{\max}$
Ethylène $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	165	15000
Buta-1, 3-diène $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	217	20900

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

Composés	transition $\pi \rightarrow \pi^*$	transition $n \rightarrow \pi^*$
Propanone $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$	188 nm	279 nm
Méthyl isobutylcétone ou oxyde de mésityle 	236 nm	315 nm

Remarque : Le déplacement bathochrome est à l'origine de la couleur de nombreux composés naturels qui présentent des chromophores conjugués étendus.

β -carotène La couleur orangée du β -carotène provient de la réunion de onze doubles liaisons conjuguées : $\lambda_{\max} = 497$ et 466 nm (dans le chloroforme).



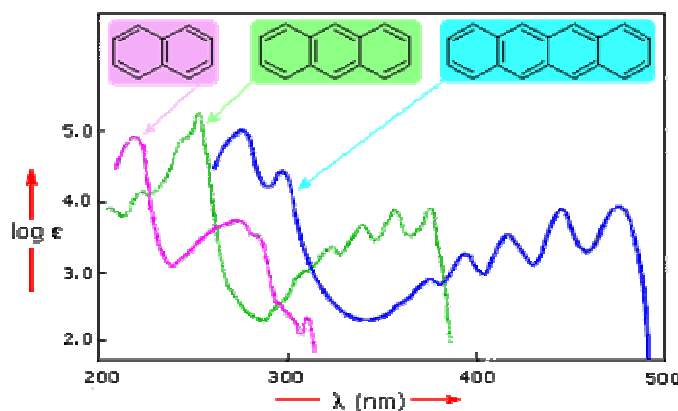
V.3.2 - Composés benzéniques

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 3 bandes dues à des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$.

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

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 atteindre la région du visible.

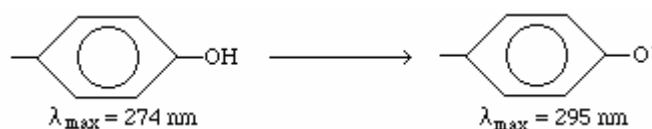


V.4 - Effet de solvant

La position, l'intensité et la forme des bandes 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.

Par augmentation de la polarité du solvant : Transition $n \rightarrow \pi^*$: effet hypsochrome
Transition $\pi \rightarrow \pi^*$: effet bathochrome

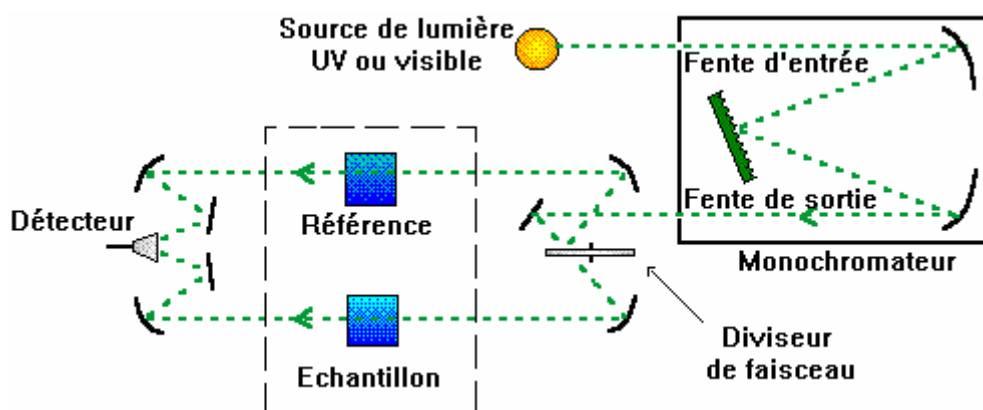
Dans l'eau, les spectres sont très souvent sensibles au pH qui modifie l'ionisation de certaines fonctions chimiques.



VI - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

VI.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.

Monochromateur

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

Afin d'éviter de détériorer l'échantillon avec le rayonnement UV provenant de la source, celui-ci est placé à la sortie du monochromateur et ne sera donc traversé 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

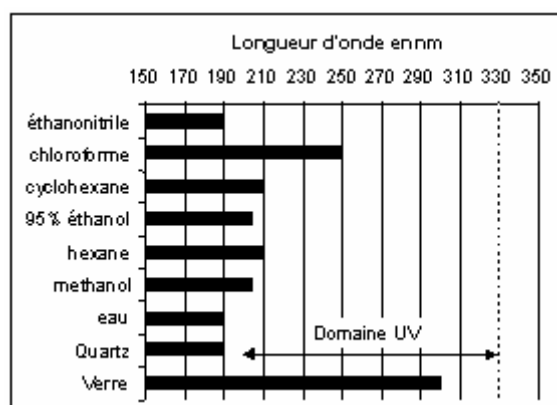
Le détecteur convertit la lumière reçue en courant. Il est relié à un enregistreur qui permet de tracer un spectre d'absorption de l'échantillon analysé.

VI.2 - Echantillonnage

Les composés peuvent être étudiés dans divers états physiques (gazeux, liquide, solide ...). Généralement, les spectres sont enregistrés à partir de solutions diluées.

VI.2.1 - Solvants

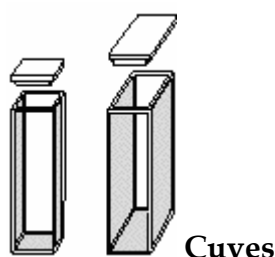
Pour l'étude en solution, le solvant doit être convenablement choisi : il doit dissoudre le produit et être transparent (n'absorbe pas) dans la région examinée. Le tableau suivant donne la zone d'absorption de certains solvants et matériaux.



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

VII.2.2 - Cellules

La solution à étudier doit être placée dans une cellule ou cuve. Les cuves ont différentes épaisseurs et sont en quartz pour le domaine UV-visible. Le verre est réservé aux mesures dans le domaine visible uniquement.



VII - APPLICATIONS DE LA SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE

VII.1 - Analyse qualitative

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

VII.2 - Analyse quantitative

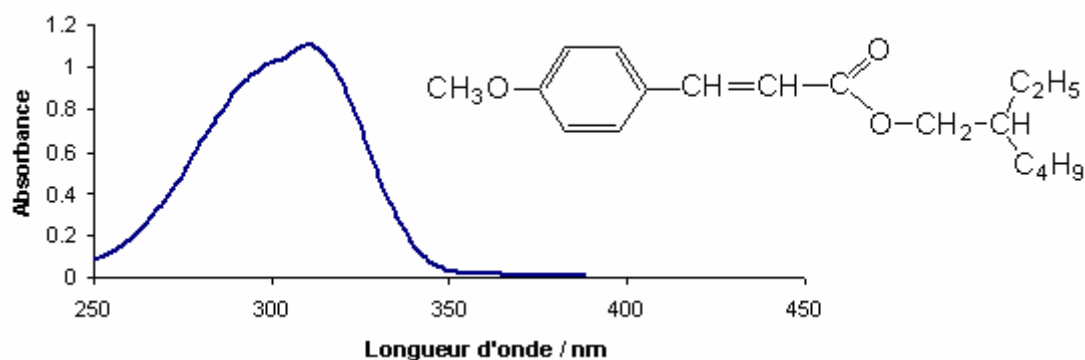
L'analyse quantitative par la spectrométrie UV-visible est très employée grâce à l'utilisation de la loi de Beer-Lambert. Ces mesures ont des applications dans divers domaines :

- En laboratoire :

- Suivi de la cinétique d'une réaction
- Mesure des constantes de dissociation d'acides et de bases ou des constantes de complexation...

- Détermination de la composition d'un mélange (benzène dans le cyclohexane)
- Etude d'isomérisation cis-trans ou de tautomérie
- Police scientifique
- Expertise judiciaire
- Environnement :
 - Ozone dans l'air des villes
 - Métaux lourds dans l'eau
 - Mesure du phénol dans l'eau (à la bande 200-300 nm)
 - Matière organique, matières en suspension, nitrates contenus dans l'eau
- Lutte antidopage
- Agroalimentaire
- Mesure des couleurs
- Pharmacie :
 - Dosage du fer dans un médicament
 - Dosage des molécules actives dans une préparation pharmaceutique
- Parfums et cosmétiques : les crèmes solaires contiennent des filtres UV ou « écrans solaire ».

Spectre UV du 4-méthoxycinnamate de [2-éthyl-1-hexyl], Filtre typique UV B :



$$\varepsilon = 30\,000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1} \text{ à } \lambda_{\text{max}} = 310 \text{ nm}$$