

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

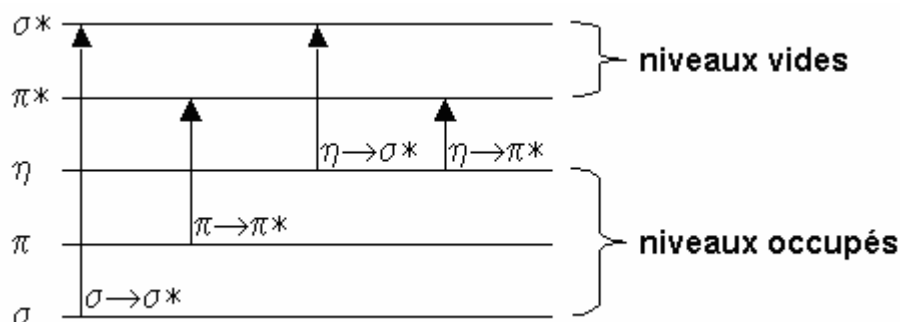
Une transition UV-visible (souvent 180 à 750 nm) correspond à un saut d'un électron d'une orbitale moléculaire fondamentale occupée à une orbitale moléculaire excitée vacante. La matière absorbe alors un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre ces niveaux fondamental et excité. Mais 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 en règle générale le tracé de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde (usuellement exprimée en nm). La bande d'absorption est caractérisée par sa position en longueur d'onde (λ_{\max}) et par son intensité reliée au coefficient d'extinction molaire ϵ_{\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. 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.

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

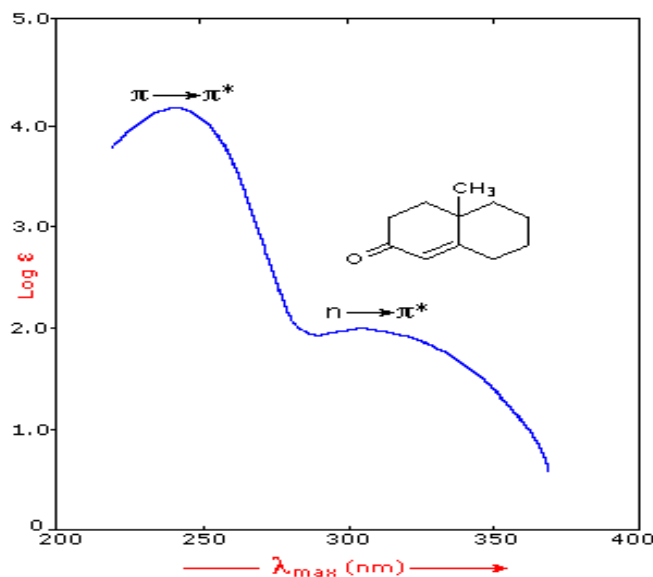
Le transfert d'un électron du doublet n d'un hétéroatome (O, N, S, Cl..) à un niveau σ^* est observé pour les alcools, les éthers, les amines ainsi que pour les dérivés halogénés. Cette transition donne une bande d'intensité moyenne qui se situe à l'extrême limite du proche-UV.

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.

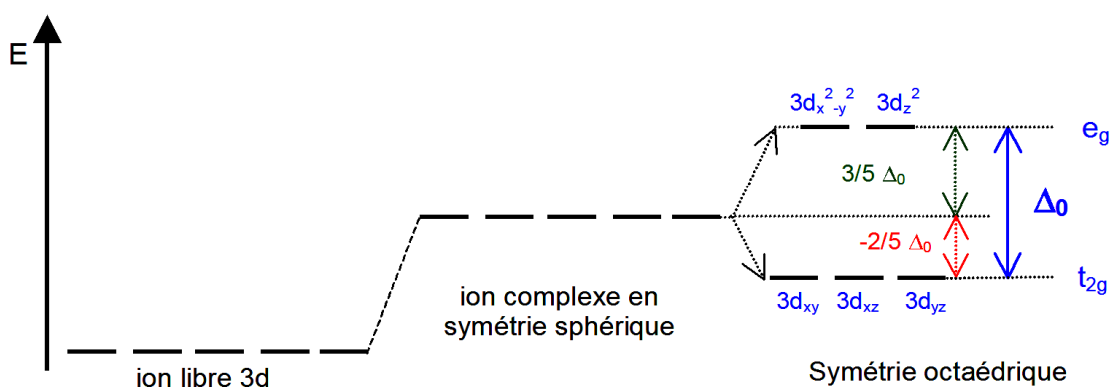
Exemples

Exemple	Transition	λ_{\max} , nm	ϵ
Ethylène (C=C)	$\pi \rightarrow \pi^*$	165	15000
1-hexyne (C≡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



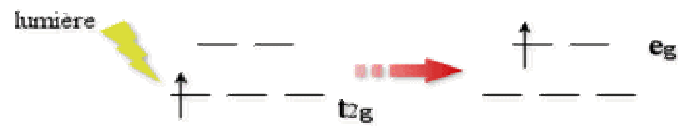
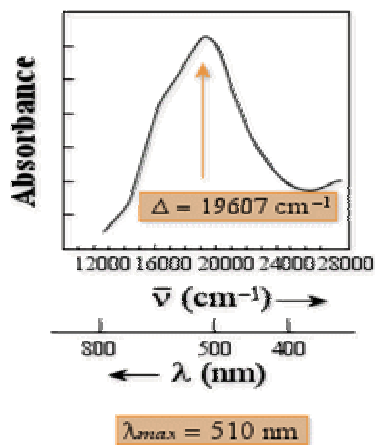
IV.5 - Transitions d - d

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

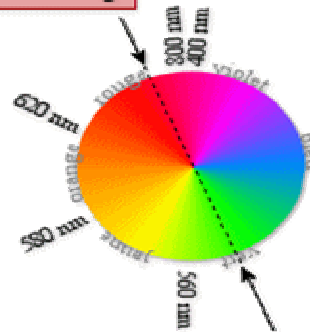


En général, ces complexes sont colorés. Par exemple, les solutions des complexes de cuivre(II) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ sont bleues. Les absorptions dans le visible sont le plus souvent dues à une transition d'un électron d'une orbitale d peuplée à une orbitale d vide (Ex. un électron 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 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

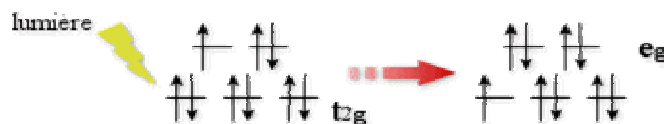
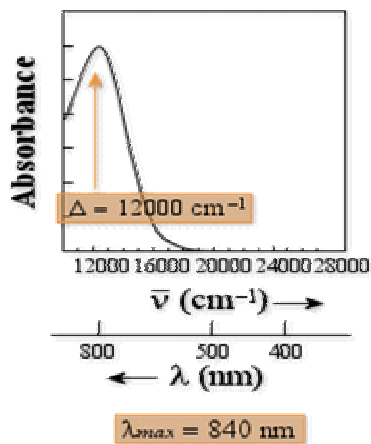
Si un complexe ne présente qu'une seule transition, sa couleur correspond à la couleur complémentaire de celle absorbée pendant la transition.



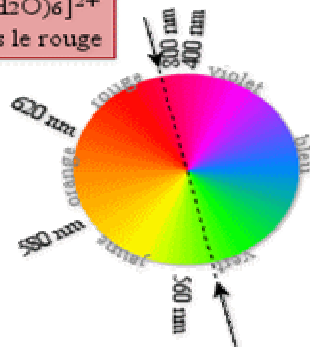
Le complexe $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ est rouge



Le complexe $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ absorbe le vert



Le complexe $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ absorbe dans le rouge



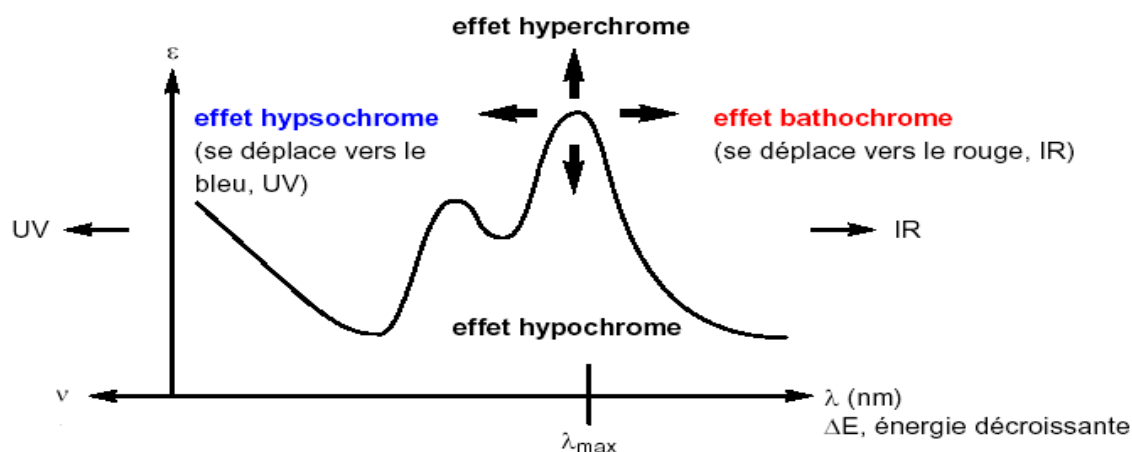
Il apparaît bleu-vert

V - EFFET DE L'ENVIRONNEMENT SUR LES TRANSITIONS

V.1 - Terminologie

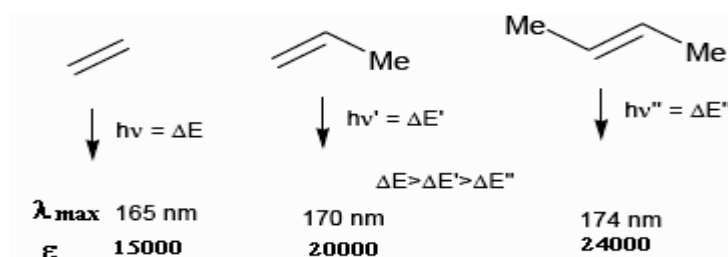
- **Groupement auxochrome** : groupement saturé lié à un chromophore et qui modifie la longueur d'onde et l'intensité de l'absorption. Ex. : OH, NH₂, Cl...
- **Effet bathochrome** : déplacement des bandes vers les grandes longueurs d'onde.
- **Effet hypsochrome** : déplacement des bandes vers les courtes 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.

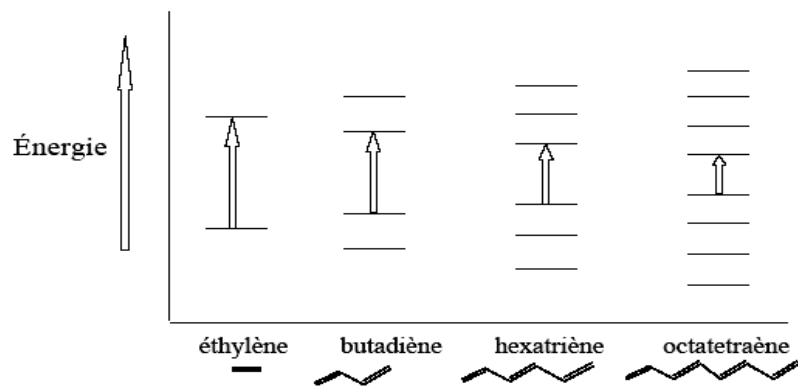


Les substituants à effet mésomère (auxochromes -OH, -OR, -X, -NH₂, ...) portés par un chromophore C=C ou C=O donnent des effets bathochrome et hyperchrome.

V.3 - Effet de la conjugaison

V.3.1 - Composés éthyléniques

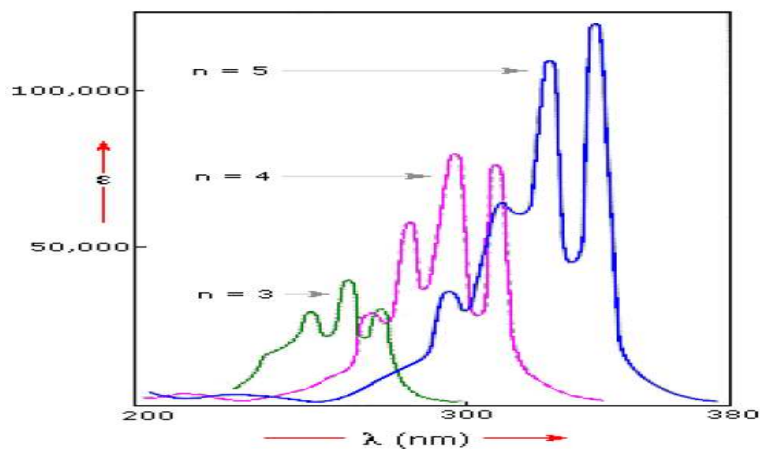
L'enchaînement d'insaturations entraîne la délocalisation des électrons π . Cette délocalisation qui traduit la facilité des électrons à se mouvoir le long de la molécule est accompagnée d'un rapprochement des niveaux d'énergies.



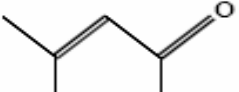
Il en découle un effet bathochrome et un effet hyperchrome sur la bande d'absorption correspondant à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$.

Composé	λ_{\max}	ϵ_{\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

Cas des polyènes conjugués où n = nombre de liaisons doubles :

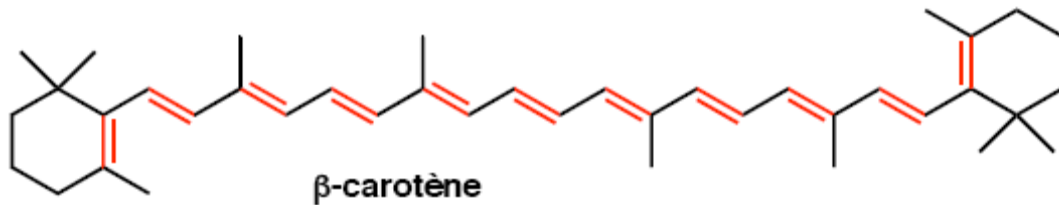


Le même effet est observé sur la transition $n \rightarrow \pi^*$.

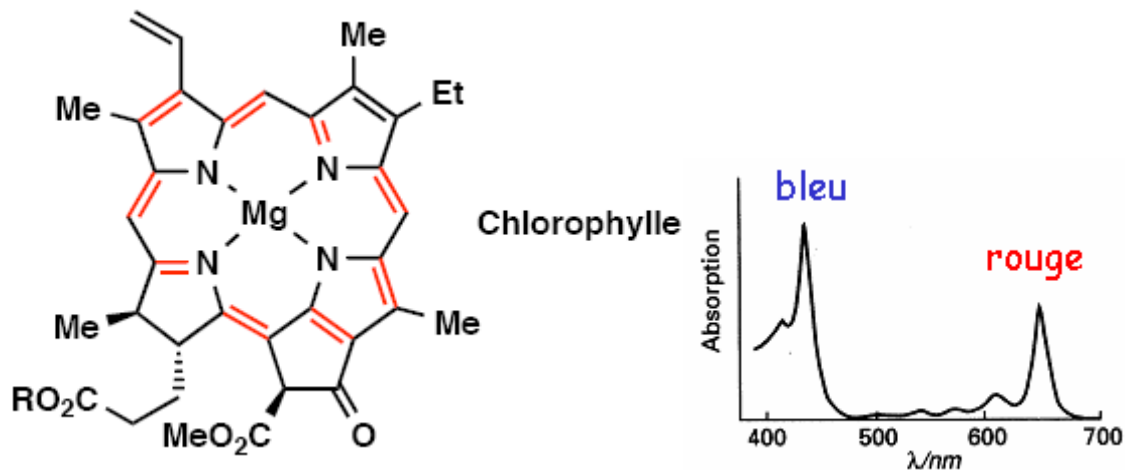
Composés	transition $\pi \rightarrow \pi^*$	transition $n \rightarrow \pi^*$
Propanone $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$	188 nm	279 nm
Méthyl isobutylcétone	236 nm	315 nm
 Oxyde de mésityle		

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).



Chlorophylle



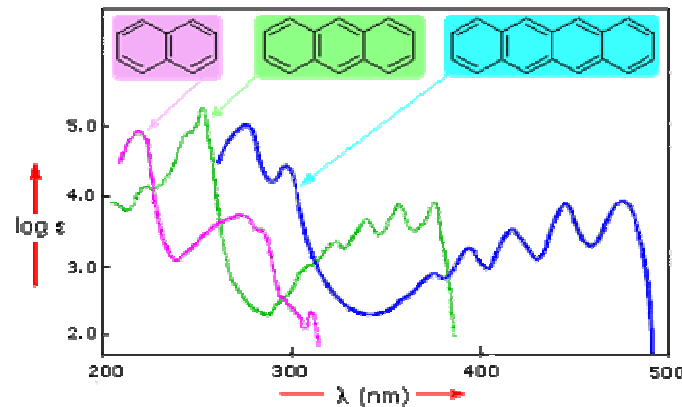
V.3.2 - Composés benzéniques

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 trois bandes d'absorption dues à des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$.

- $\lambda_{\max} = 184$ nm, $\epsilon = 60000$ ➤ $\lambda_{\max} = 203$ nm, $\epsilon = 7900$ ➤ $\lambda_{\max} = 256$ 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 ce qu'elle atteigne la région du visible.



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.

Par augmentation de la polarité du solvant :

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

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.



VI - APPLICATIONS DE LA SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE

VI.1 - Analyse qualitative

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

VI.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

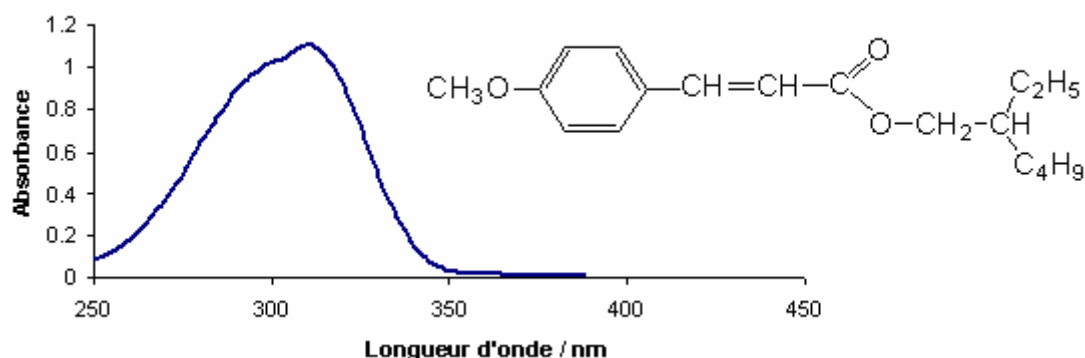
- Pharmacie :

- 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 ». Ces filtres absorbent les radiations UV les plus dangereuses pour la peau.

	UV C 200-290 nm	UV B 290-320 nm	UV A 320-400 nm
Effets Biologiques	Dangereux	Coup de soleil	Bronzage
Absorption atmosphérique	Totale	Partielle	Faible

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

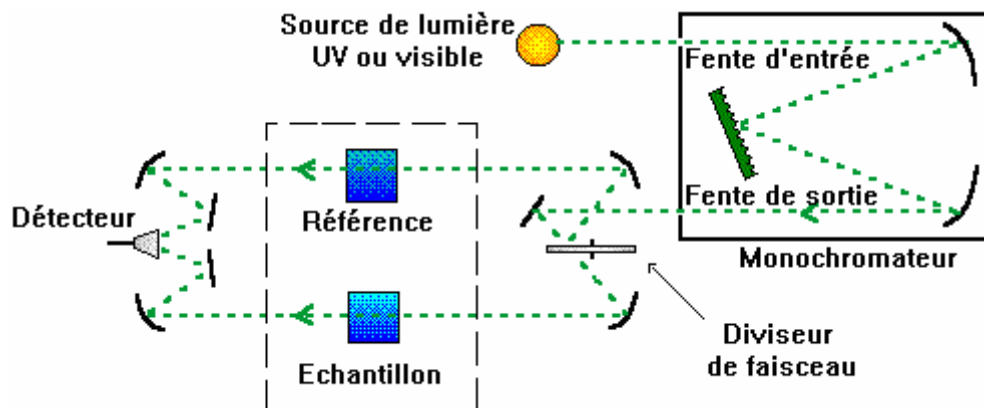


$$\epsilon \text{ 30 000 L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1} \text{ à } \lambda_{\text{max}} = 310 \text{ nm}$$

VII - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

VII.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

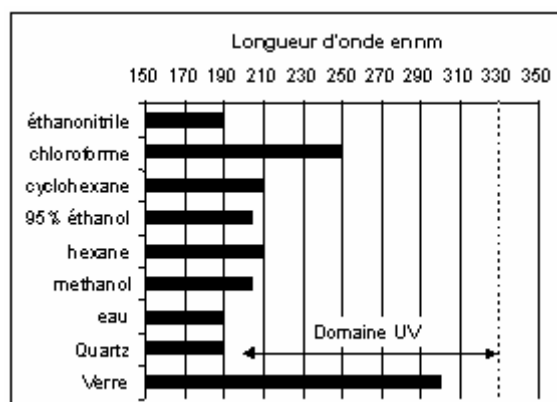
Le détecteur convertit la lumière reçue en courant. Il est relié à un enregistreur qui permet de tracer un spectre d'absorption de l'échantillon analysé.

VII.2 - Echantillonnage

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

VII.2.1 - Solvants

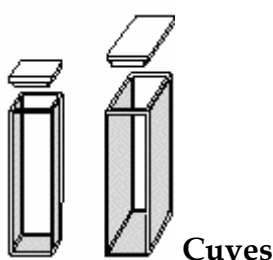
Pour l'étude en solution, le solvant doit être convenablement choisi : il doit dissoudre le produit et être transparent (n'absorbe pas) dans la région examinée. Le tableau suivant donne la zone d'absorption de certains solvants et matériaux.



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.



VIII - EXERCICES D'APPLICATION

I - Calculer, à $\lambda_{\max} = 280$ nm, l'absorbance lorsque les radiations correspondantes ont parcouru 0,50 cm d'une solution 0,165 mol.L⁻¹ de propanone (acétone) dans le cyclohexane.

II - On réalise les spectres UV-visible du (E)-azobenzène et de l'hydrazobenzène. Les longueurs d'onde au maximum d'absorption (en nm) sont les suivantes :

(E)-azobenzène Ph-N=N-Ph : 228 ; 314 ; 433

Hydrazobenzène Ph-NH-NH-Ph : 229 ; 235 ; 244 ; 315.

L'un de ces deux composés est coloré ; indiquer lequel et justifier la réponse. Expliquer ce phénomène en comparant la structure des deux composés.

III - 1) Le spectre UV d'un composé en solution dans l'hexane présente une bande d'absorption centrée à 305 nm. L'absorption que présente le même composé en solution dans l'éthanol est située à 307 nm. A quelle type de transition peut-on attribuer cette absorption?

2) Les données spectrales suivantes sont relatives à un composé :

$$\lambda_{\max}^{\text{ETOH}} = 287 \text{ nm} \qquad \lambda_{\max}^{\text{dioxane}} = 295 \text{ nm}$$

Indiquer la transition qui donne lieu à l'absorption observée.