

II-5- Effet de l'environnement sur les transitions

Terminologie

- ▶ Groupement chromophore : groupement insaturé covalent responsable de l'absorption ($C=C$, $C=O$, $C=N$, $C \equiv C$, $C \equiv N$, $C=S$, $N=N$...).
- ▶ Groupement auxochrome : groupement saturé lié à un chromophore et qui modifie la longueur d'onde et l'intensité de l'absorption maximale. Ex. : OH , NH_2 , 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-6:

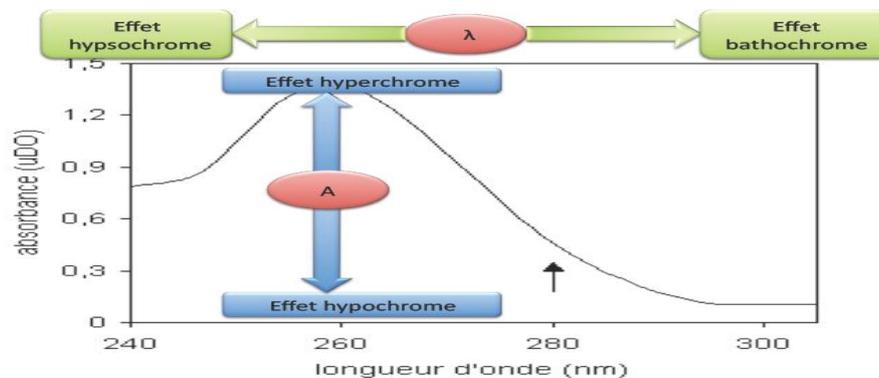


Figure-6 déplacement bathochrome, hypsochrome, hypochrome et hyperchrome

II-5-1- 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, Fig. 7.

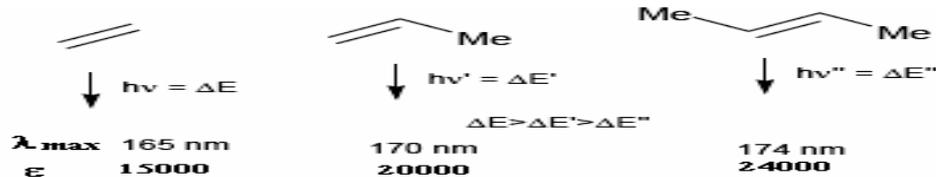
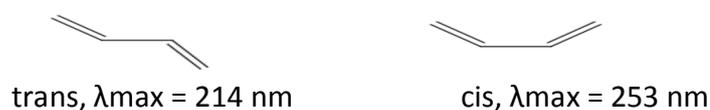


figure -7 effet de la substitution sur la transition $\pi \rightarrow \pi^*$

Les substituants à effet mésomère (auxochromes $-OH$, $-OR$, $-X$, $-NH_2$, ...) portés par un chromophore $C=C$ ou $C=O$, donnent des effets bathochrome et hyperchrome.

II-5-2- Effet de la conformation

La transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du chromophore diénique a une énergie différente selon que la conformation est s-cis ou s-trans. Les diènes acycliques sont sous la forme s-trans qui est la plus stable :



II-5-3- Effet de la conjugaison

la conjugaison de deux ou plusieurs liaisons π 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.

Fig.8.

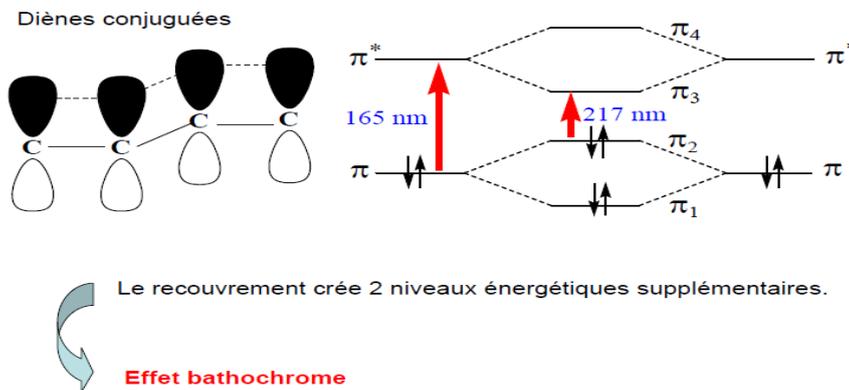


figure -8 effet de la conjugaison sur l'absorption $\pi \rightarrow \pi^*$

λ augmente au fur et à mesure que le nombre de doubles liaisons augmente. Quand ce nombre devient plus grand que 5, l'accroissement de λ_{\max} devient moins rapide.

fig. 9

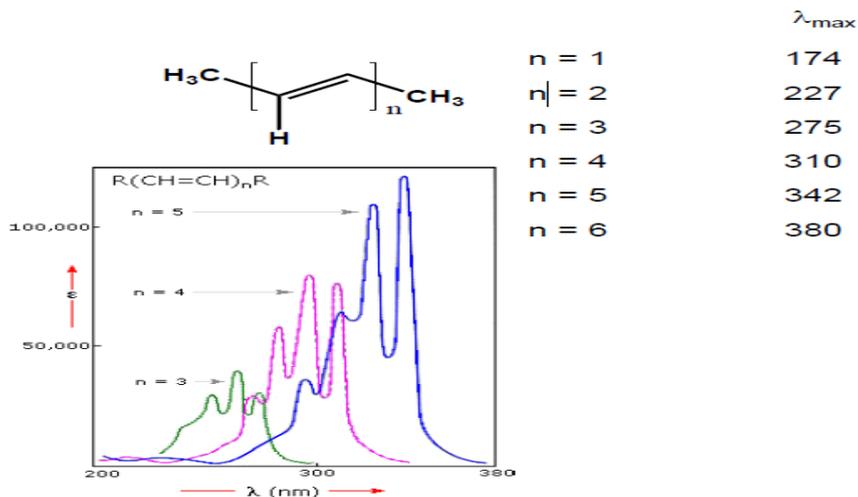
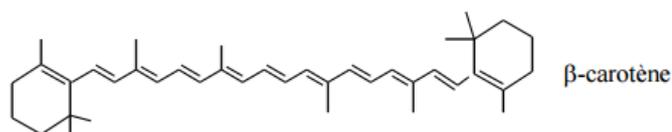


figure-9 l'accroissement de λ_{\max} au fur et à mesure que le nombre de doubles liaisons conjugués

Les hydrocarbures linéaires conjugués commencent à absorber dans le visible avec sept doubles liaisons conjuguées. Le β -carotène, de couleur rouge-orangé a son maximum d'absorption à 452 nm ($\epsilon = 15,2 \cdot 10^5$).



Dans le cas où les doubles liaisons sont séparées par deux atomes de carbone sp^3 , leur interaction est plus faible mais conduit à des effets non négligeables. Au-delà, elles se comportent comme si elles appartenait à des molécules différentes.

Dans les hydrocarbures aromatiques ont des spectres très caractéristiques dont la richesse doit être attribuée à la grande symétrie de ces molécules.

Trois types de bandes sont observées :

- Type 1 : Des bandes de faible intensité ($\epsilon \approx 10^2 - 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) présentant souvent une structure vibrationnelle complexe et apparaissant aux grandes λ . Elles sont notées 1L_b ou α

- Type 2 : Des bandes intermédiaires d'intensité moyenne ($\approx 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) présentant souvent elles aussi une structure vibrationnelle. Elles sont notées 1L_a ou β .

- Type 3 : Des bandes très intenses ($\epsilon \approx 10^5$) situées aux courtes longueurs d'onde et pouvant être dédoublées. On leur donne le symbole 1B (éventuellement 1B_a et 1B_b).

- **Cas du benzène**

Le benzène (groupe D_{6h}) présente trois bandes $\pi \rightarrow \pi^*$ à 255, 215 et 180 nm. Leur origine ne peut être comprise avec un modèle d'électrons sans interactions comme dans la méthode de Hückel.

En effet, d'après les OM calculées selon cette méthode ; Fig. 10, on s'attend à l'existence de quatre transitions de même énergie d'un électron de π_2 ou π_3 vers un niveau π_4 ou π_5 . Mais en raison des interactions électroniques, ces quatre états excités voient leur dégénérescence levée.

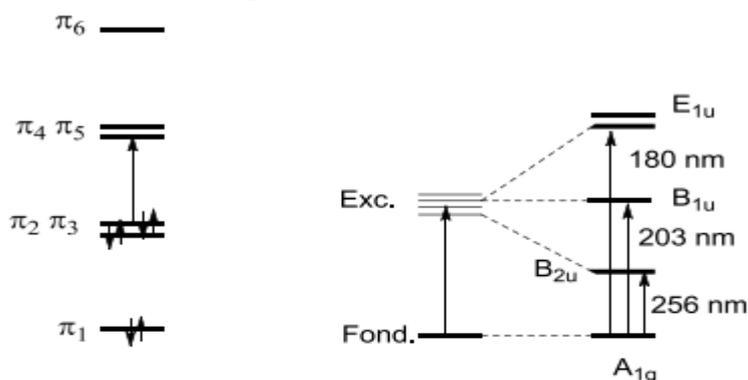


figure-10 deffiretes transitions dans le benzène selon la méthode de Hückel

D'après le spectre du benzène donné sur la fig.-11, présente à 256 nm une bande peu intense ($\epsilon \approx 200 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) dotée d'une structure vibrationnelle très nette (1L_b). Une bande d'intensité moyenne ($\epsilon \approx 7000 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) apparaît vers 200 nm (1L_a) sous forme d'épaule d'une bande très intense ($\epsilon \approx 50000 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) située à 180 nm (1B). La bande 1L_a (203 nm) possède un caractère de transfert de charge dans les dérivés du benzène.

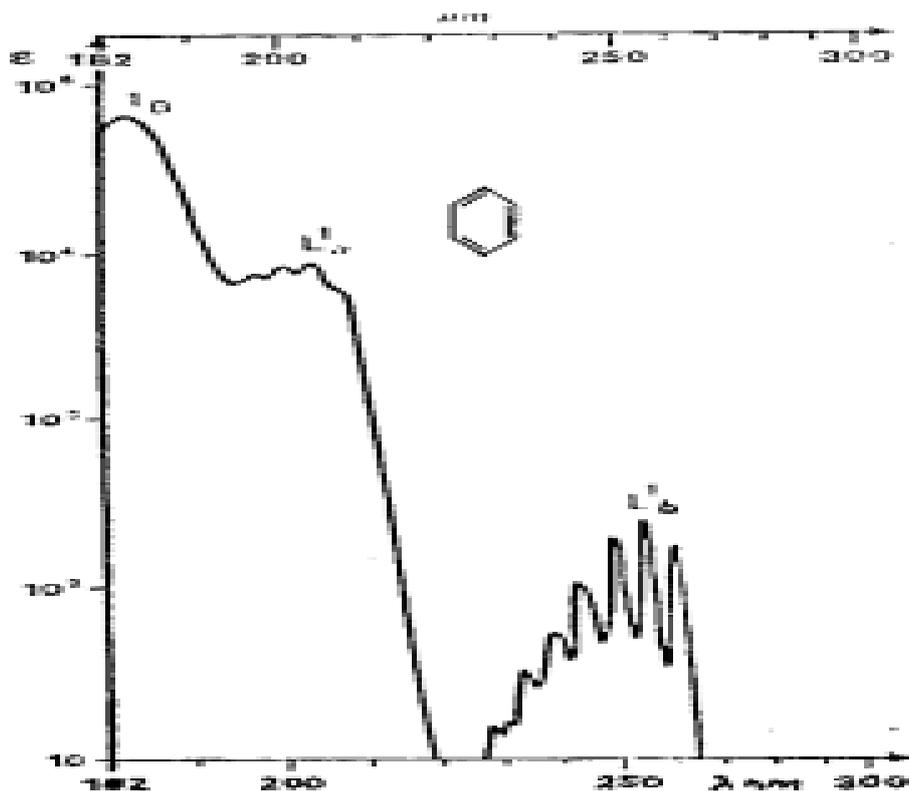
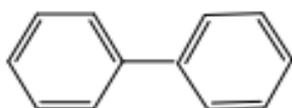


Figure-11 spectre du benzène

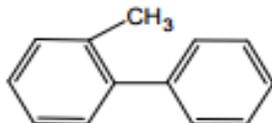
Cependant, la transition de plus basse énergie $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$ (1L_b). est observée dans l'UV proche (256 nm avec $\epsilon = 200$)

- **Cas du biphényle**

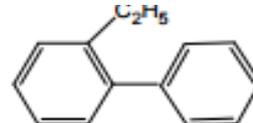
Dans le biphényle, la conjugaison est grande quand les deux noyaux benzéniques sont coplanaires. A l'état gazeux et en solution, l'angle entre les deux cycles est d'environ 45° . L'introduction d'un groupe encombrant, particulièrement en position ortho de la molécule biphényle, sert à augmenter l'angle entre les phényles et par conséquent, la conjugaison effective est diminuée. Son effet se manifeste par une diminution des valeurs de λ et de ϵ comme on peut le noter à partir des exemples suivants :



$\lambda = 249$ (TC)
 $\epsilon = 14500$



$236,5$
 10500



233
 9000

II-5-4- 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 ; Fig.12.

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

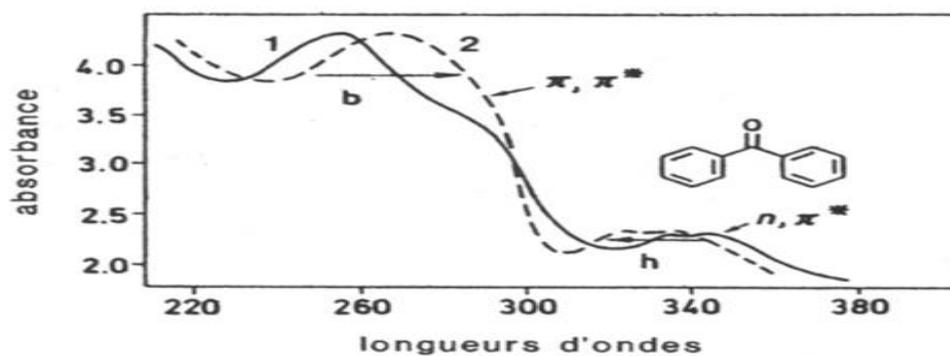


fig.14- effet de solvant sur les transitions $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$

II-6- Règles de Woodward-Fieser et Scott

Dans les années 40, cependant, avant l'arrivée des techniques plus puissantes d'identification dont nous disposons à présent, la spectrométrie UV-Vis a été utilisée à cette fin. 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 rassemblant, sous forme d'incrément, les divers facteurs et particularités de structure à prendre en compte, on peut prévoir une corrélation entre structure et position des maxima d'absorption la position de bandes d'absorption $\pi \rightarrow \pi^*$ de ces systèmes conjugués particuliers:

- **carbonylés α , β – insaturés**
- **diènes conjugués**
- **carbonyles aromatiques**

Cette règle basés sur l'addition d'incrément caractéristique à des valeurs de bases:

$$\lambda_{max} = \lambda_{base} + \text{incrément}$$

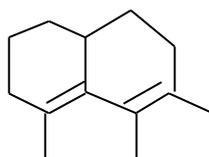
II-6- 1-Règles de woodward-fieser-scott pour le calcul de position du maximum d'absorption des diènes et des polyènes (précision 3nm)

Chromophore parent



Diène acyclique 215nm

λ_{base} : 215nm



Diène hétéroannulaire

215nm



Diène homo annulaire

254nm (215+39nm)

Incréments

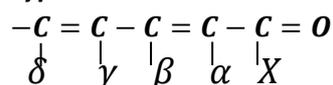
Chaque substituant alkyle	5nm
Chaque double liaison conjuguée additionnelle	30nm
Chaque double liaison exocyclique	5nm
Homo annulaire	39nm

Groupes auxochromes

-O-acyle	0nm
-O-R	6nm
-S-R	30nm
-Cl,-Br	5nm
-N(R) ₂	60nm

II-6- 2-Règles de woodward pour le calcul de la position du maximum d'absorption des composés carbonylés insaturés (precision 3nm)

Type de structure concernée



structure de base

X = H	207nm
X = alkyle	215nm
X = OH, OR	193nm
Cycle à 5C	202nm

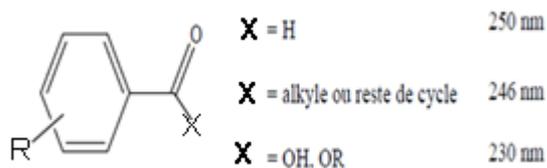
Solvant :méthanol ou éthanol

Incréments

Chaque double liaison conjuguée additionnelle	30nm
Caractère exocyclique d'une double liaison C=C	5nm
Caractère homoannulaire diénique	39nm
Pour chaque substituant, ajouter (en nm) :	

position	α	β	γ	δ
Alkyle	10	12	18	18
Cl	15	12		
Br	25	30		
Oh	35	30		50
O-alkyle	35	30	17	31
O-acyle	6	6	6	6
N(R) ₂		95		

II-6-3-Règles de woodward pour le calcul de la position du maximum d'absorption des benzocétone



X= H ;250nm

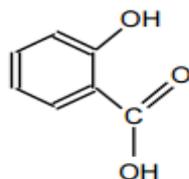
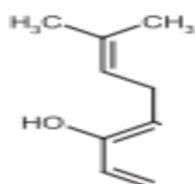
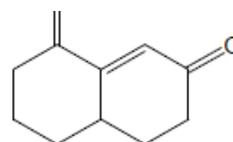
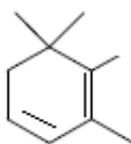
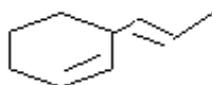
X= C ;246nm (reste de cycle)

X=OH, X= OR, = 230nm

R/o; R/m=3nm ; R/p=7nm

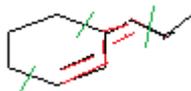
Cl/o $Cl/m = 0nm$; $Cl/p = 10nm$
 Br/o ; Br/m ; $Br/p = 2nm$
 $OH/o,m$ $OR/o,m = 7nm$; $OH,OR/p = 25nm$
 $NH_2/o,m = 13nm$; $NH_2/p = 58nm$
 $NR_2/o,m = 20nm$; $NR_2/p = 85nm$
 $NHAc/o,m = 20$; $NHAc/p = 45nm$
 Exemples

Sachant que λ_{max} . égale à λ_{base} + incréments , calculer λ_{max} des composés suivants:



Solution:

- Pour le composé



$\lambda_{max} = \lambda_{base} + \text{incréments}$

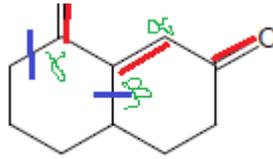
$$\lambda_{max} = 215 + 3R = 215 + 3 \times 5 = 230nm$$

- Pour le composé



$$\lambda_{max} = 254 + 4R = 254 + 4 \times 5 = 274nm$$

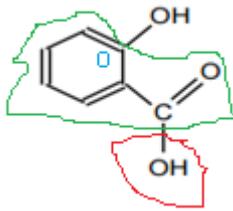
- Pour le composé



$X = \text{alkyle}; \lambda_{\text{base}} = 215\text{nm}$

$$\lambda_{\text{max}} = 215 + \frac{R}{\beta} + \frac{R}{\gamma} + 1\text{dlca} + 2\text{exo} = 215 + 12 + 18 + 30 + 2 \times 5 = 285\text{nm}$$

- Pour le composé



$X = \text{OH} \Rightarrow \lambda_{\text{base}} = 230\text{nm}$

$$\lambda_{\text{max}} = 230 + \frac{\text{OH}}{\text{ortho}} = 230 + 7 = 237\text{nm}.$$