

Chapitre 6: Spectroscopie d'absorptions dans UV-visible

La spectroscopie d'absorption dans l'UV et le visible est une méthode très commune dans les laboratoires. Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée.

DOMAINE SPECTRAL

Le domaine UV-visible s'étend environ de 800 à 10 nm.

_ Visible: 800 nm (rouge) - 400 nm

_ Proche -UV: 400 nm - 200 nm

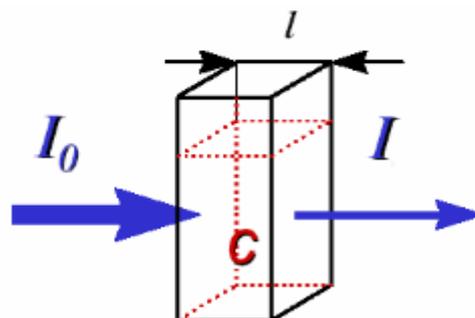
_ UV-lointain : 200 nm - 10 nm.

PRINCIPE

Dans une molécule, les transitions électroniques 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.

LOI D'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 :

$$I = I_0 e^{-k l C}$$

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 $\log(I_0/I) = k l C / 2.3 = \epsilon l C = \log(1/T)$

* $\log(I_0/I)$ 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 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$. On obtient alors la relation connue sous le nom de **loi de Beer-Lambert** :

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

- Additivité de la loi de Beer-Lambert : mélange de 2 constituants

$$A = A_1 + A_2 = \epsilon_1 l c_1 + \epsilon_2 l c_2 = l(\epsilon_1 c_1 + \epsilon_2 c_2)$$

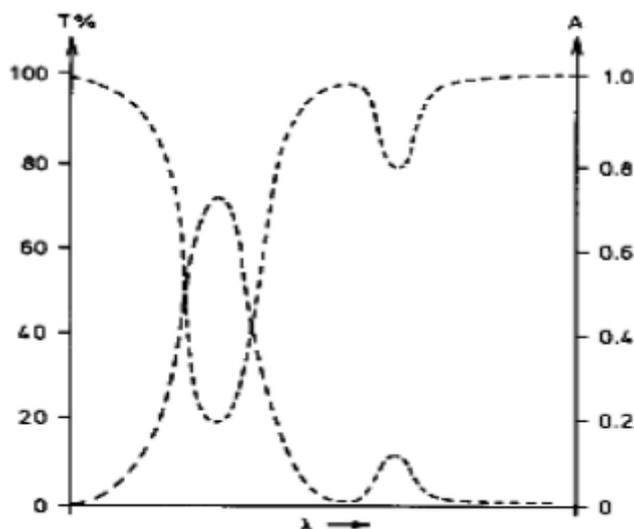
Validité de la loi de Beer-Lambert

La loi de Beer-Lambert s'applique pour

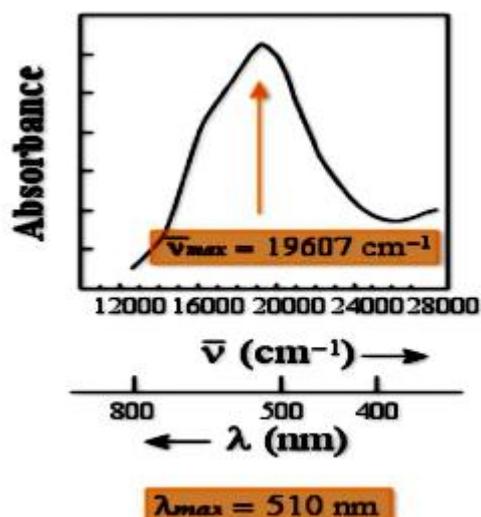
- des radiations monochromatiques et sa validité est bonne lorsqu'on travaille avec des solutions suffisamment diluées ($c < 0,01 M$) pour ne pas modifier les propriétés des molécules (association, complexation ...).
- absence d'interactions soluté-solvant

SPECTRE D'ABSORPTION

Le spectre enregistré représente la transmittance ou l'absorbance en fonction de λ ou ν . Selon que l'ordonnée est A ou %T, on a les allures suivantes :



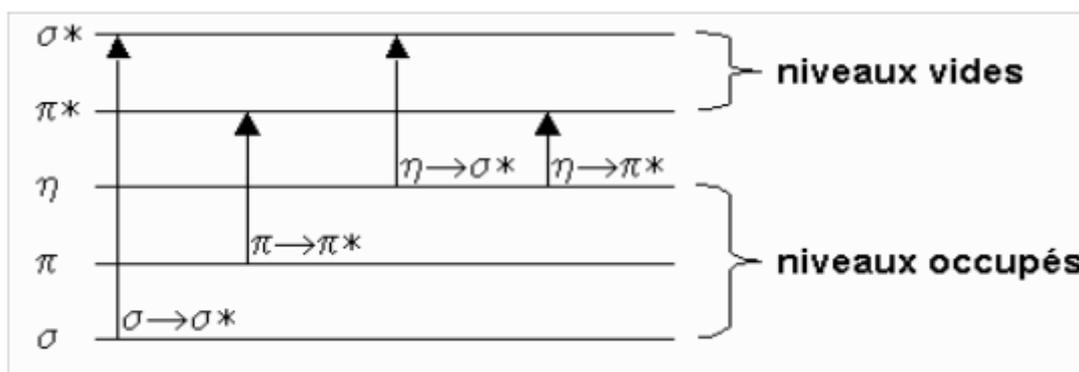
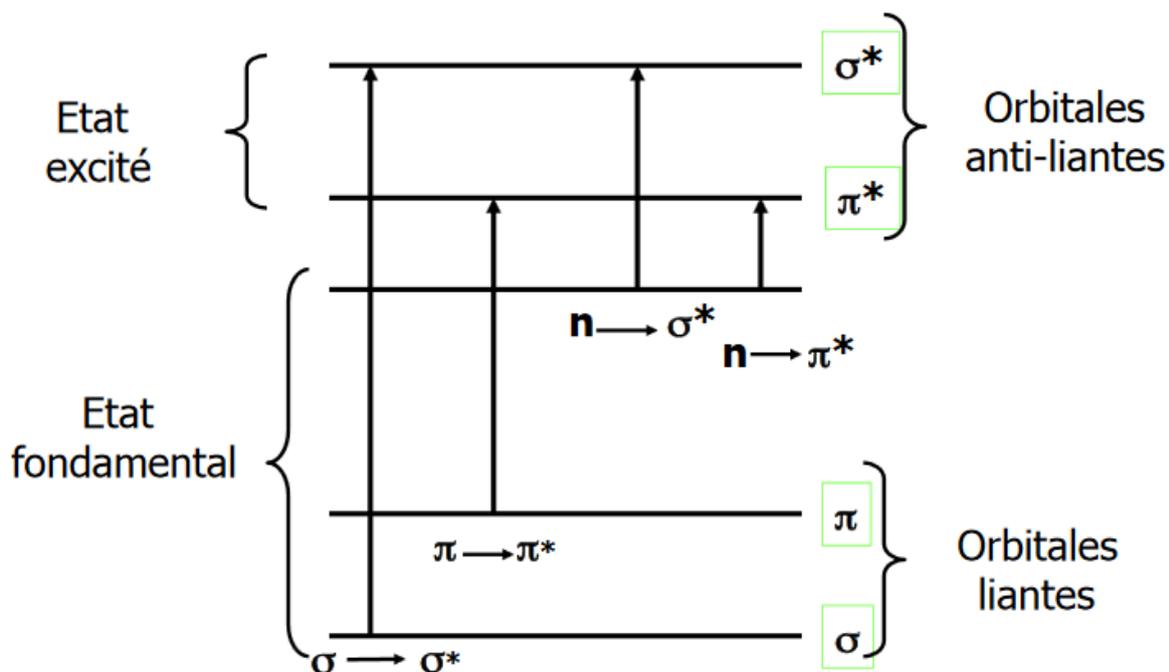
La bande d'absorption, observée dans le domaine de l'UV-visible, est caractérisée par sa position en longueur d'onde λ_{max} , nm (ou en nombre d'onde, cm^{-1}) et par son intensité liée au coefficient d'extinction molaire ϵ_{max}



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.

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 ($C=C$, $C=O$, $C=N$, $C\equiv C$, $C\equiv N$...). La longueur d'onde d'absorption dépend de la nature des orbitales mises en jeu.

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.

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.

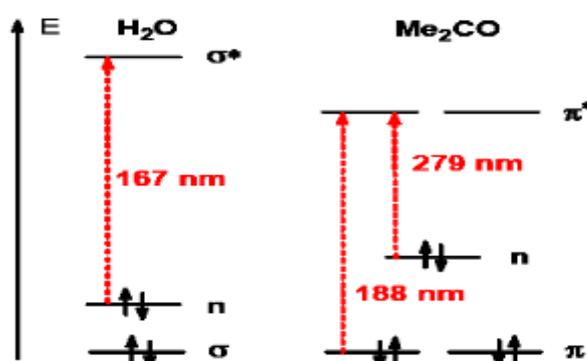
Transition $n \rightarrow \sigma^*$

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.

Transition $\pi \rightarrow \pi^*$

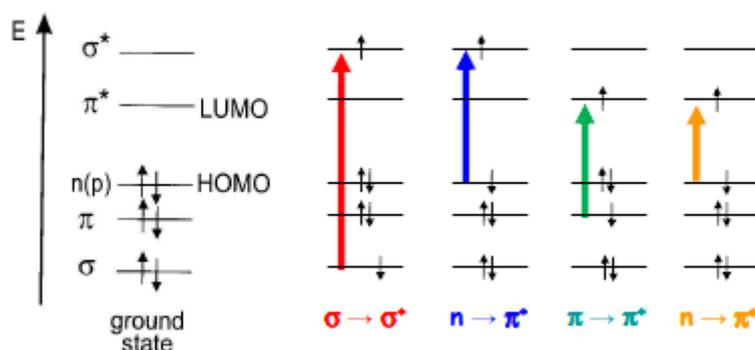
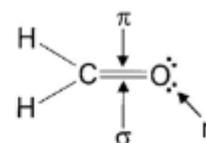
La transition électronique dans les composés possédant une double liaison isolée conduit à une forte bande d'absorption vers 165-200 nm.

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



Ordre énergétique des orbitales localisées

Exemple du formaldéhyde

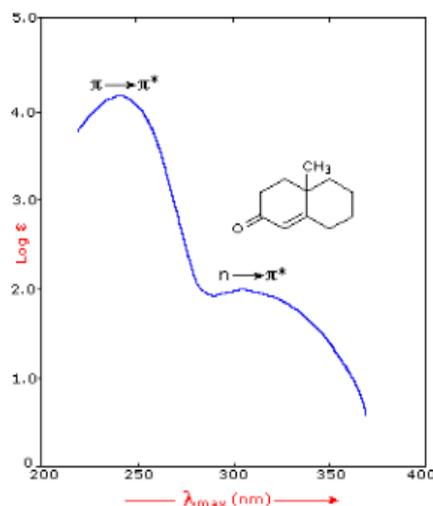


Ordre énergétique des transitions électroniques

En général : $n \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^* < n \rightarrow \sigma^* < \sigma \rightarrow \sigma^*$

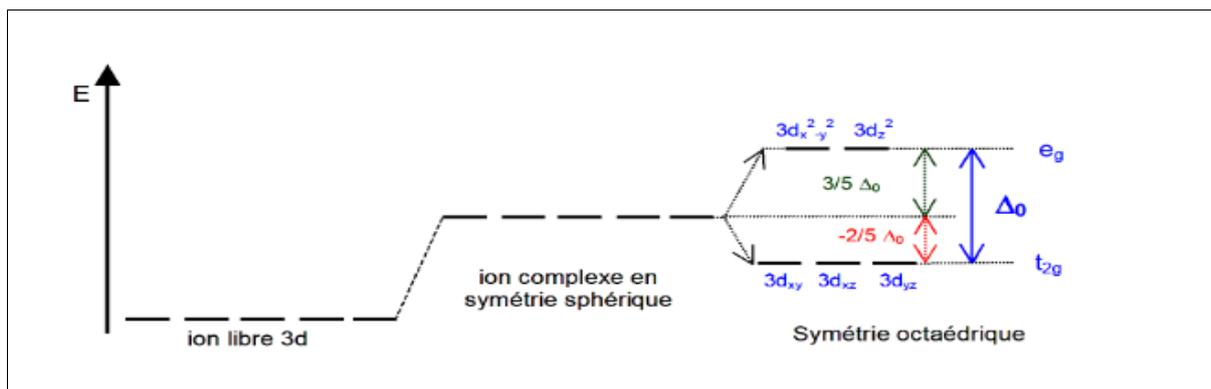
Exemples :

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



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. 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 $\text{L.mol}^{-1}\text{.cm}^{-1}$



EFFET DE L'ENVIRONNEMENT SUR LES TRANSITIONS

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, NH₂...

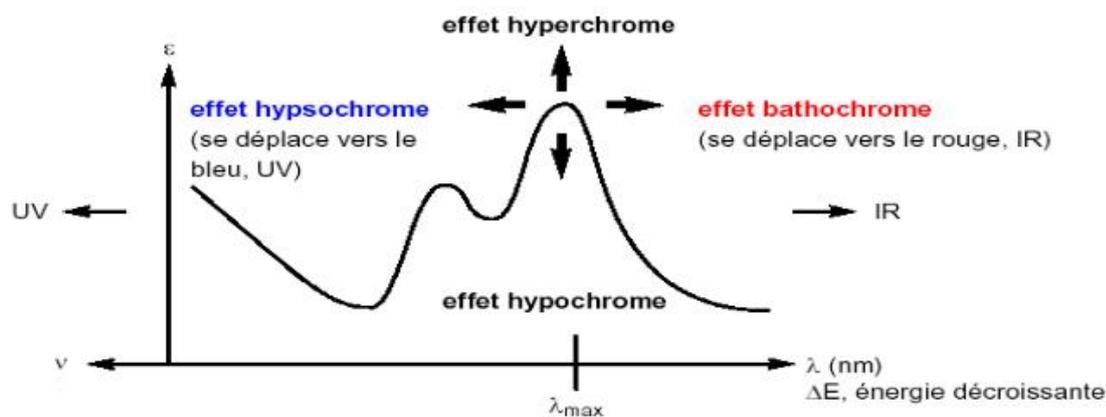
Effet bathochrome: déplacement des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'onde.

Effet hypsochrome: déplacement des bandes d'absorption vers les courtes longueurs d'onde.

Effet hyperchrome: augmentation de l'intensité d'absorption.

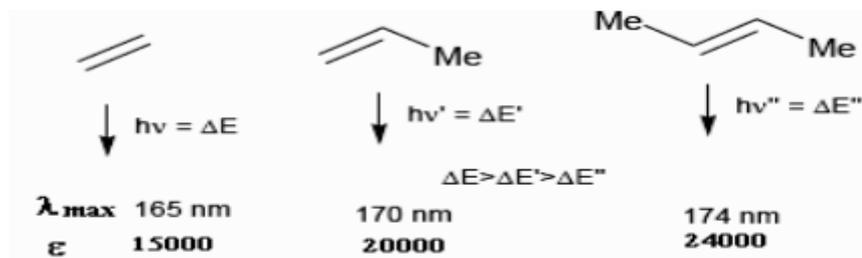
Effet hypochrome: diminution de l'intensité d'absorption.

Ces effets sont illustrés sur la figure suivante :



Effet de la substitution

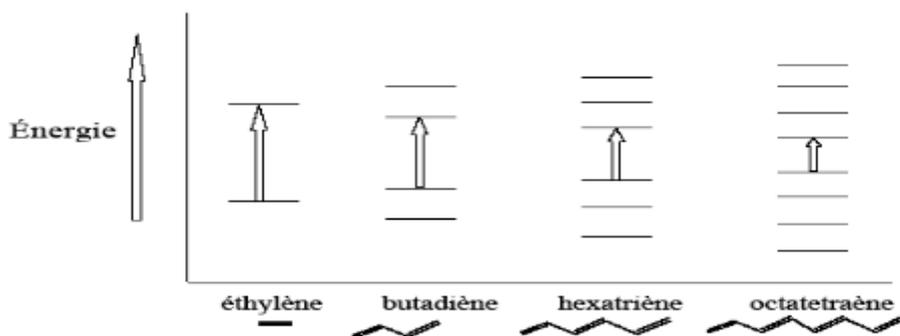
La position de la bande d'absorption dépend de la présence ou non de substituants sur le groupement chromophore. Par exemple, plus le groupe éthylénique est substitué, plus la bande d'absorption due à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ est déplacée vers le visible : effet bathochrome.



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.

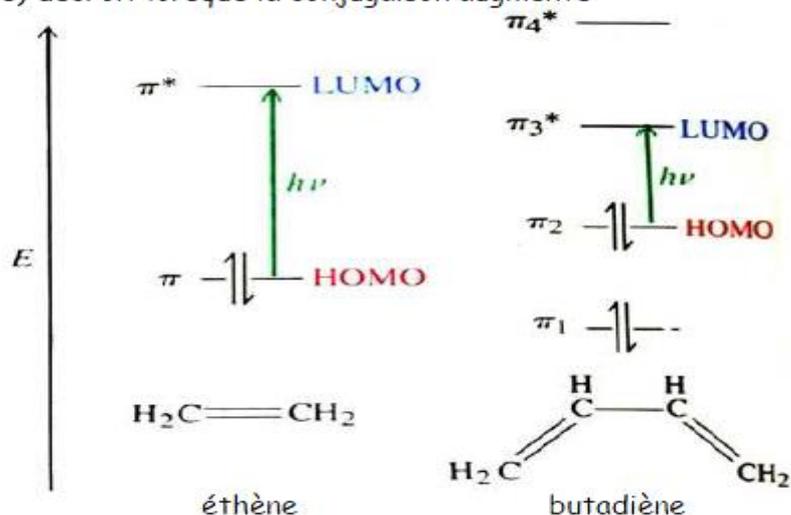
Effet de la conjugaison

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.



Conjugaison - Orbitales moléculaires π et π^*

L'énergie de la transition HOMO \rightarrow LUMO (transition π - π^* la moins énergétique) décroît lorsque la conjugaison augmente



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

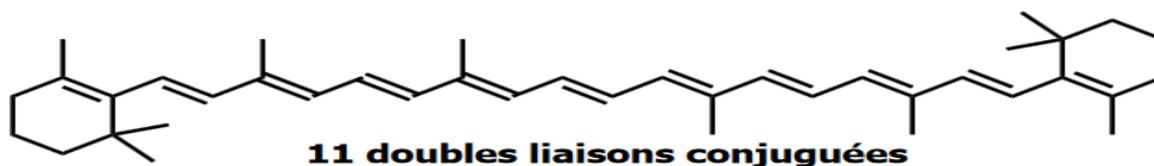
Composé	λ_{max}	ϵ_{max}
Ethylène	165	15000
Buta-1, 3-diène	217	20900

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).

Le β -carotène est un polyène conjugué naturel

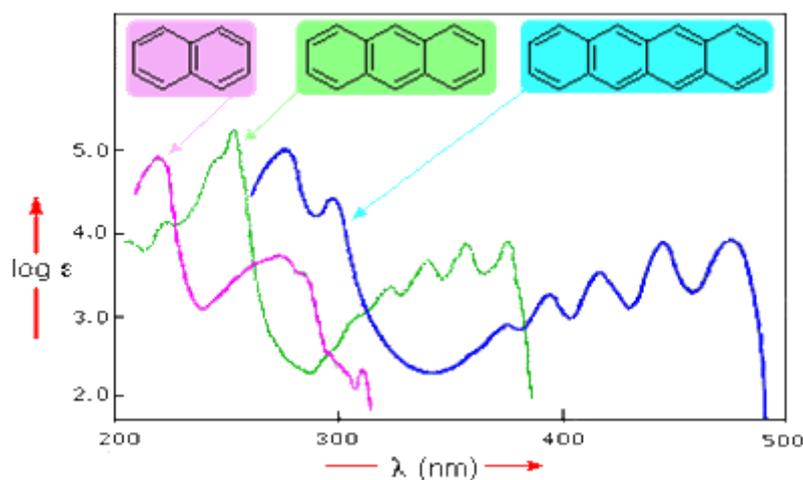


Composés benzéniques

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 $\pi \rightarrow \pi^*$.

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

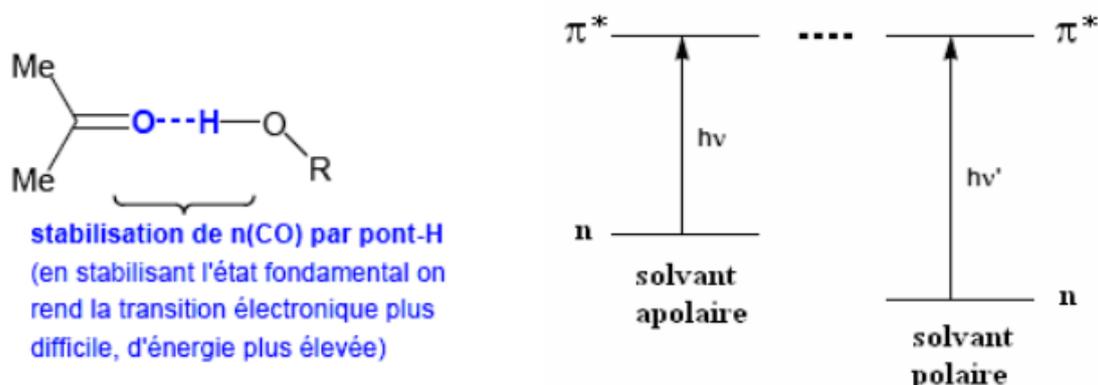
Pour les aromatiques polynucléaires, plus le nombre de cycles condensés augmente, plus l'absorption se déplace vers de plus grandes longueurs d'onde jusqu'à ce qu'elle atteigne la région du visible



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 C=O 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. E 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 :

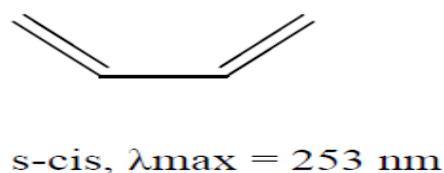
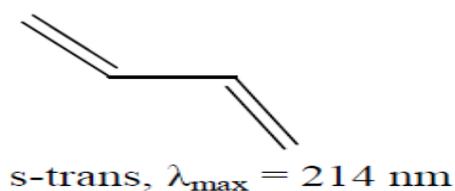
Transition $n \rightarrow \pi^*$: effet hypsochrome

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

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. **Le préfixe s indique que la conformation est repérée par rapport à la liaison simple intermédiaire.**

Les diènes acycliques sont sous la forme s-trans qui est la plus stable :



PRINCIPAUX CHROMOPHORES

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

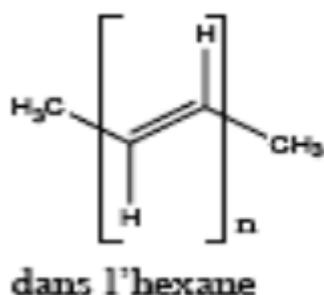
Chromophore éthylénique

Chromophore isolé

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

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 π - π^* de ces systèmes conjugués. La concordance est bonne entre les valeurs calculées et les positions expérimentales.

TABLE 1- Règles de WOODWARD – FIESER : Prédiction de λ_{max} pour les diènes conjugués (dans l'éthanol)

Structure de base	Parent homoannulaire	Parent hétéroannulaire	Diène acyclique
Valeur de base	253 nm	214 nm	217 nm
			incrément à ajouter (nm)
Double liaison conjuguée supplémentaire			30
Double liaison exocyclique			5
Alkyle ou reste de cycle			5
— O — R			6
— S — R			30
— Cl , — Br			5
— NR ₂			60
— O — CO — R			0

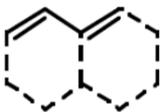
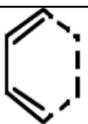
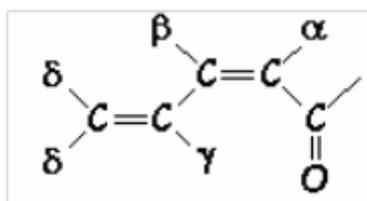
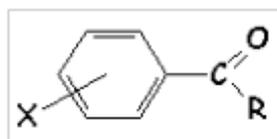
	acyclique 217nm		<u>hétéroannulaire</u> 214 nm		<u>homoannulaire</u> 255 nm
---	--------------------	---	----------------------------------	---	--------------------------------

TABLE 2- Règles de WOODWARD : prévision de λ_{max} pour les composés carbonylés α,β -insaturés (dans l'éthanol)


Structure de base					
Valeur de base (dans l'éthanol)	215 nm	215 nm	202 nm	207 nm	
Incréments à ajouter (en nm)					
Conjugaison supplémentaire					
• Hétéroannulaire				30	
• Homoannulaire				68	
Double liaison exocyclique				5	
<u>Substituants :</u>		<u>α</u>	<u>β</u>	<u>γ</u>	<u>δ</u>
-R		10	12	18	18
-O-R		35	30	17	31
-O-CO-CH ₃ ou O-CO-C ₆ H ₅		6	6	6	6
-OH		35	30		50
-Br		25	30		

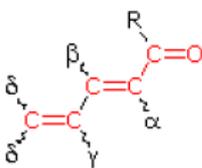
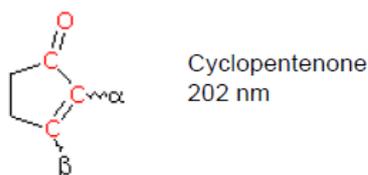
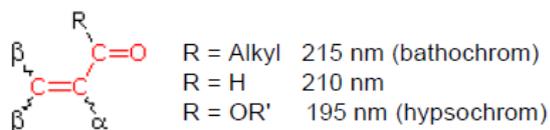
TABLE 3- Règles de SCOTT : prévision de λ_{max} des composés carbonylés aromatiques (dans l'éthanol)

Les règles de SCOTT permettent de prévoir approximativement λ_{max} dans l'éthanol de la bande vers 256 nm des composés carbonylés aromatiques substitués de formule générale :



Valeur de base :			
R = alkyle ou reste de cycle	246 nm		
H	250 nm		
OH, OR	230 nm		
incrément à ajouter en nm			
	En ortho	En méta	En para
Alkyle (ou reste de cycle)	3	3	10
— OH , — OR	7	7	25
— Cl	0	0	10
— Br	2	2	15
— NH — CO — CH ₃	20	20	45
— NR ₂	20	20	85
— NH ₂	15	15	58

pro Substituent in	ortho	meta	para
Alkyl, Alicyclus	3	3	10
OH, OAlkyl	7	7	25
O ⁻	11	20	78
Cl	0	0	10
Br	2	2	15
NH ₂	13	13	58
NHCOCH ₃	20	20	45
N(CH ₃) ₂	20	20	85



α-Substituent

R- (Alkyl Group)	+10 nm
Cl- (Chloro Group)	+15
Br- (Chloro Group)	+25
HO- (Hydroxyl Group)	+35
RO- (Alkoxy Group)	+35
RCO ₂ - (Acyl Group)	+6

β-Substituent

R- (Alkyl Group)	+12 nm
Cl- (Chloro Group)	+12
Br- (Chloro Group)	+30
HO- (Hydroxyl Group)	+30
RO- (Alkoxy Group)	+30
RCO ₂ - (Acyl Group)	+6
RS- (Sulfide Group)	+85
R ₂ N- (Amino Group)	+95

γ & δ-Substituents

R- (Alkyl Group)	+18 nm (both γ & δ)
HO- (Hydroxyl Group)	+50 nm (γ)
RO- (Alkoxy Group)	+30 nm (γ)

Further π-Conjugation

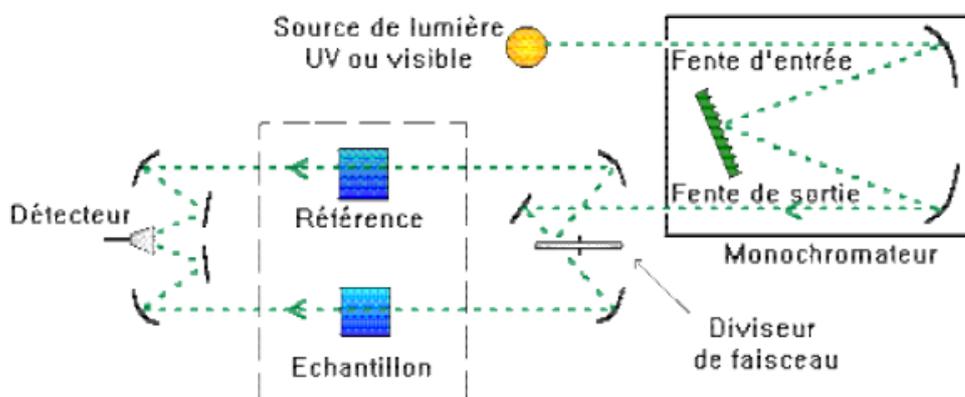
C=C (Double Bond)	+30
C ₆ H ₅ (Phenyl Group)	+60

Exocyclic C=C	+5
Homoannular cyclohexadiene	+39

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

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



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.

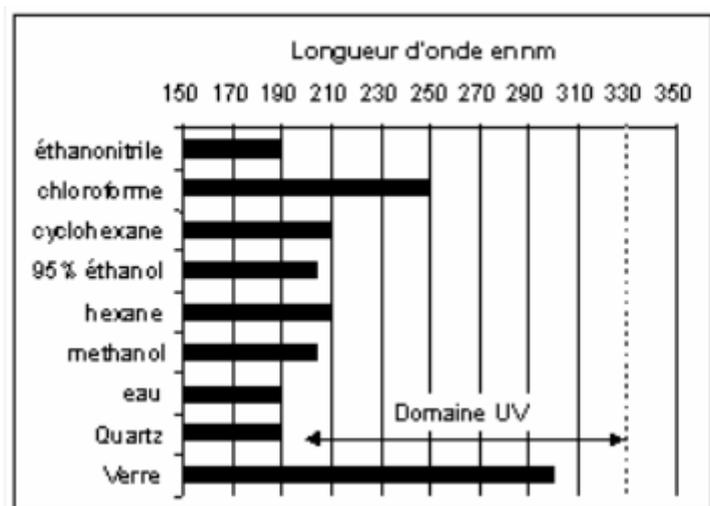
Remarque : En UV-visible, le porte-échantillon est placé à la sortie du monochromateur, et non après la source, afin d'éviter de détériorer l'échantillon avec le rayonnement UV provenant de la source.

Echantillonnage

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

Solvants

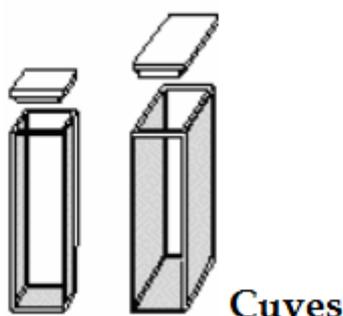
Pour l'étude en solution, le solvant doit être convenablement choisi : il doit dissoudre le produit et être transparent (n'absorbe pas) dans la région examinée. Le tableau suivant donne la zone d'absorption de certains solvants et matériaux.



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

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.



APPLICATIONS DE LA SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE

Analyse qualitative

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

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 tautomérisation

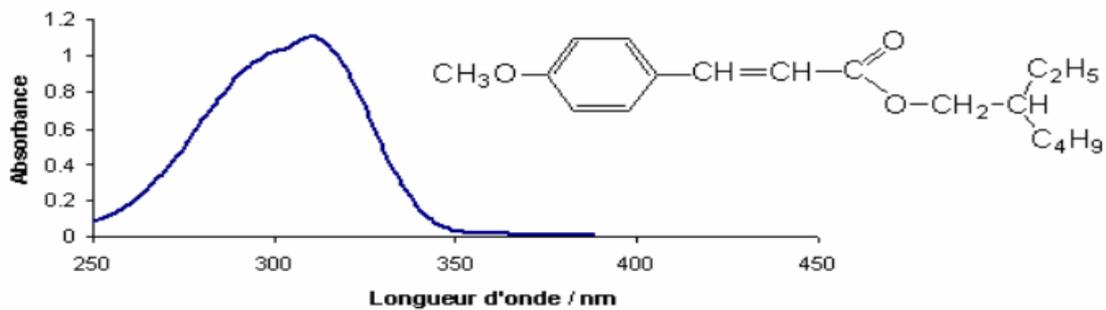
- Environnement

- 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

-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 :



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