

# Chapitre 2

## Spectroscopie d'absorption **Ultraviolet-** **Visible**

Rencontré dans la pratique

10-200 nm

- UV lointain



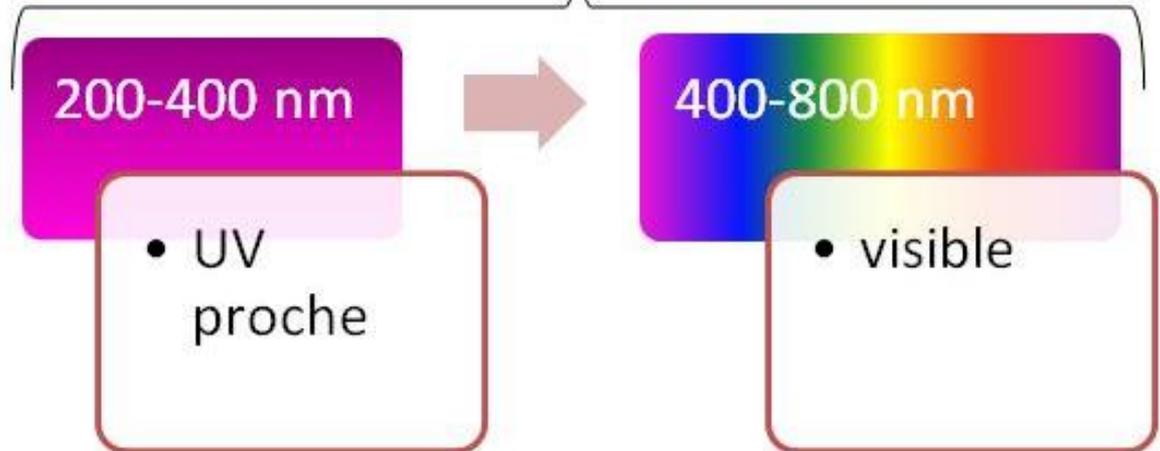
200-400 nm

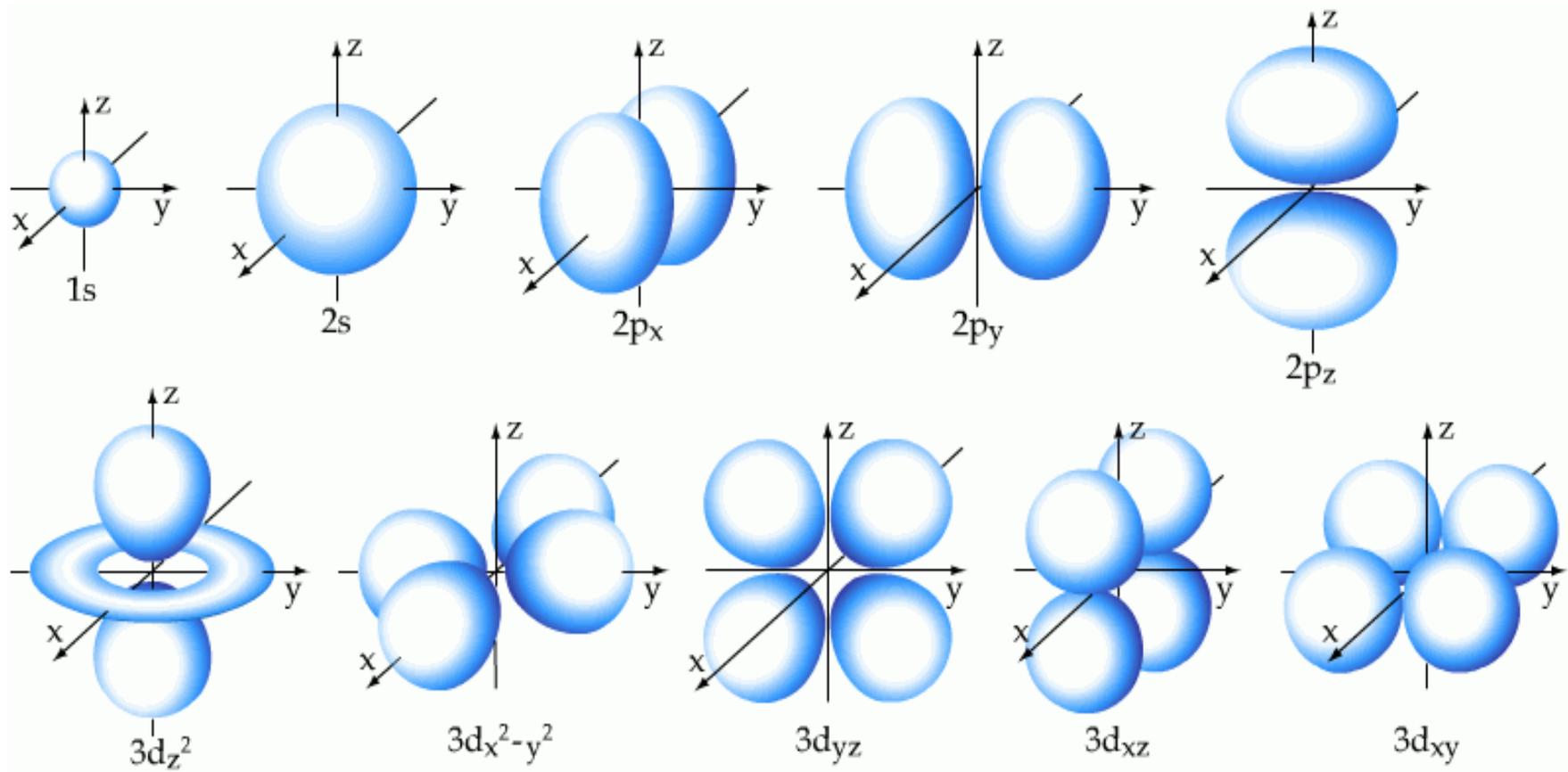
- UV proche



400-800 nm

- visible





# Introduction

- Méthode d'analyse instrumentales (appareil)
- Analyse quantitative par excellence
- Renseigne sur la conjugaison (liaison  $\pi$ )
- Systèmes organiques et inorganiques
- Sensibilités  $10^{-4}$  à  $10^{-5}$  M,
- Bonne précision
- Facile et commode (acquisition de données).

# 1. Principe

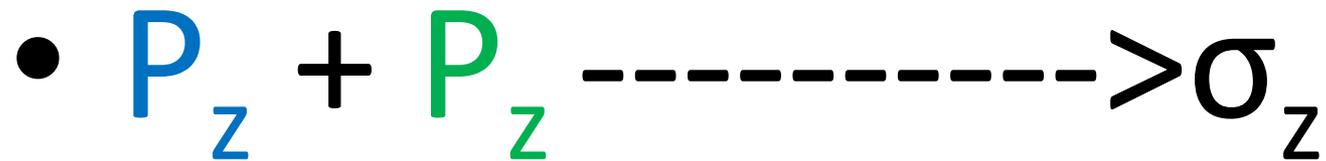
- Saut d'un électron d'une OM fondamentale occupée à une OM excitée vacante.
- Absorption d'un photon dont l'énergie correspond à la différence entre ces niveaux fondamental et excité.
- Transfert d'une quantité d'énergie :  
Rayonnement-----> électrons
- Transitions provoquant une variation du moment dipolaire électrique.

## 2. Orbitale moléculaire liante (OM)

« Espace occupé par les électrons participant aux liaisons: électrons de valence »

- Orbitale  $\sigma$  (assurant les liaisons simples) ;
- Orbitale  $\pi$  (assurant les liaisons doubles ou triples) ;

## 2.1. Orbitale $\sigma$



## 2.2. Orbitale $\pi$

- P+P (recouvrement latéral)-----  
----->  $\pi$
- $\pi$  (Liaisons doubles ou triples)

## 3. Orbitale non liante n

- Localisée autour d'un hétéroatome comme O, N, S...
- Caractère presque atomique (de type p).

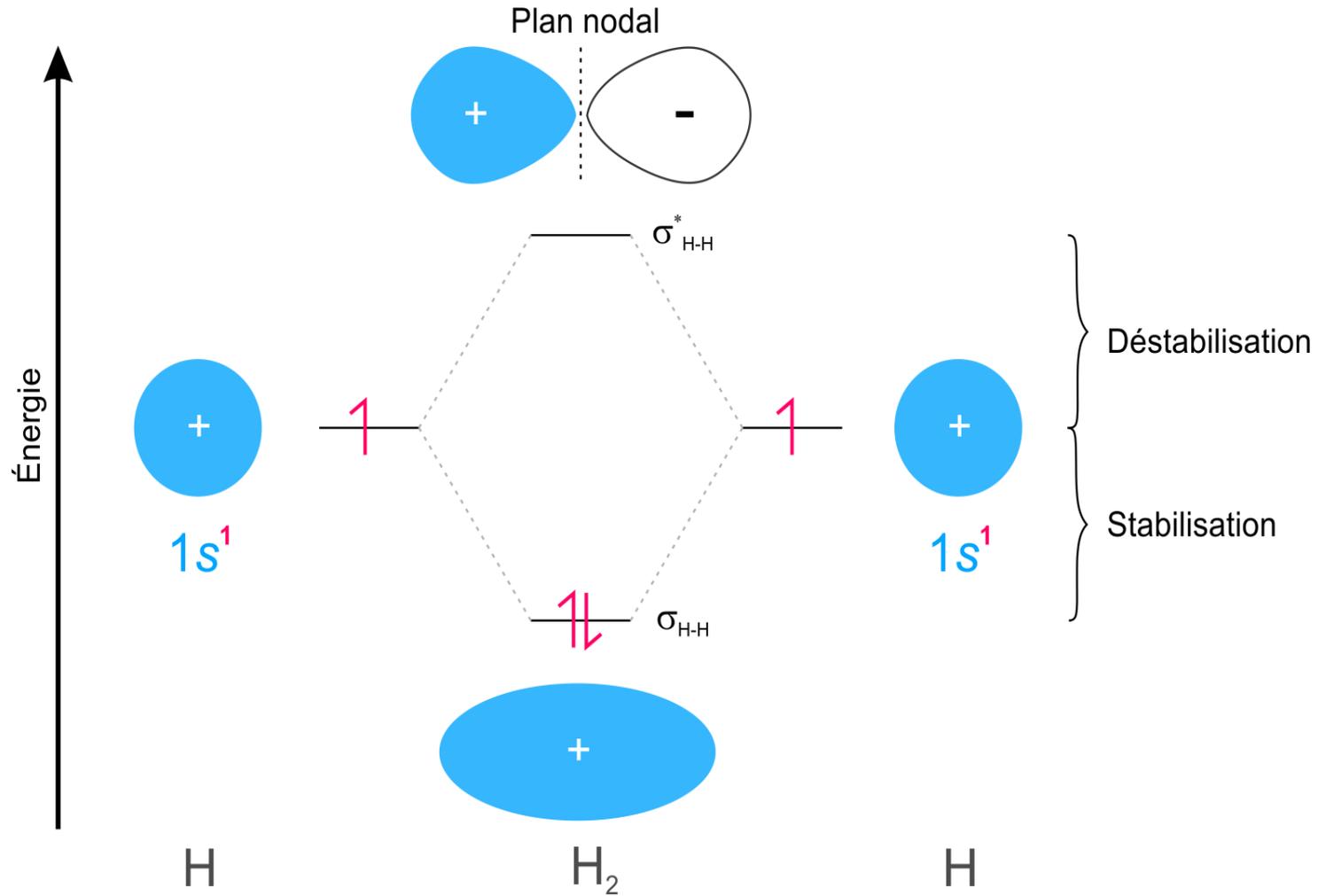
## 4. Orbitale moléculaire antiliante ( $OM^*$ )

« Espace non occupé par les électrons: vacant»

- Orbitale  $\sigma^*$  (anti  $\sigma$  )
- Orbitale  $\pi^*$  (anti  $\pi$  )

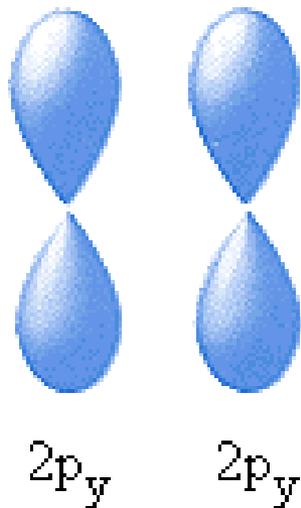
# Exemples

## $\sigma$ et $\sigma^*$

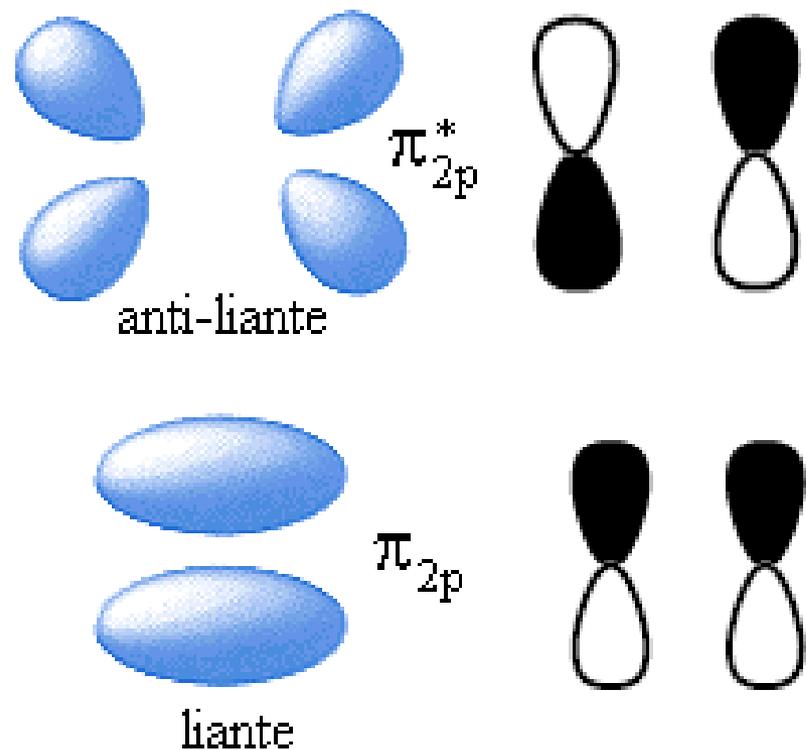


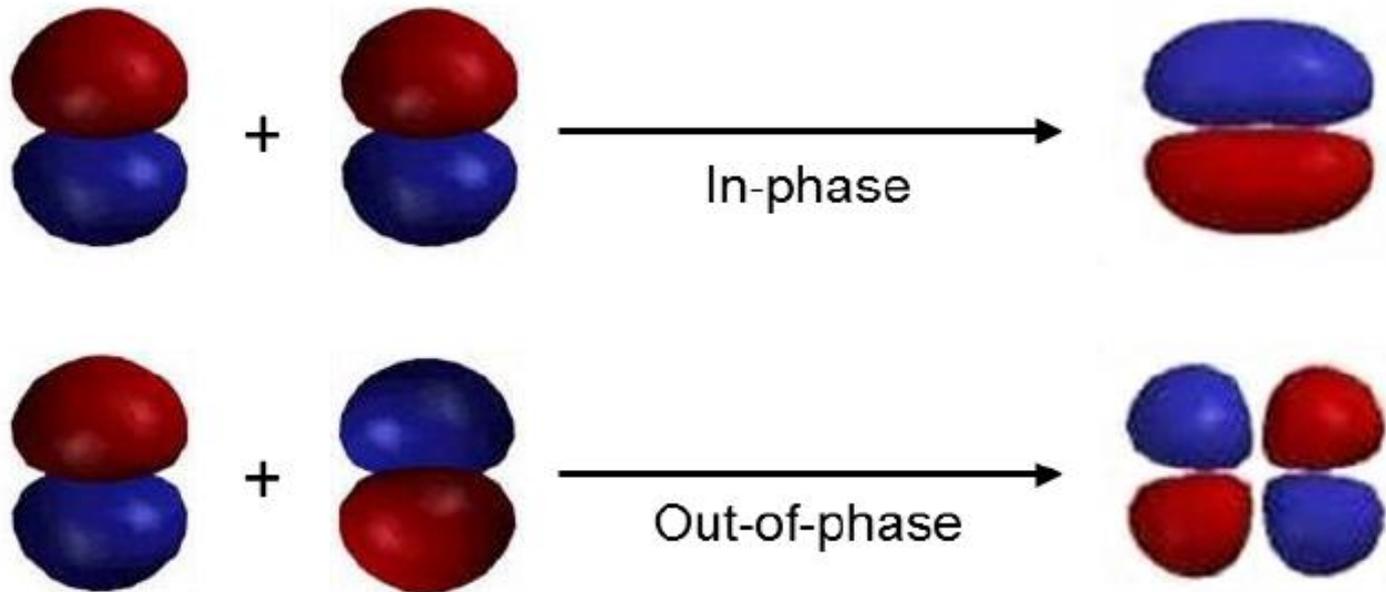
# $\pi$ et $\pi^*$

orbitales atomiques

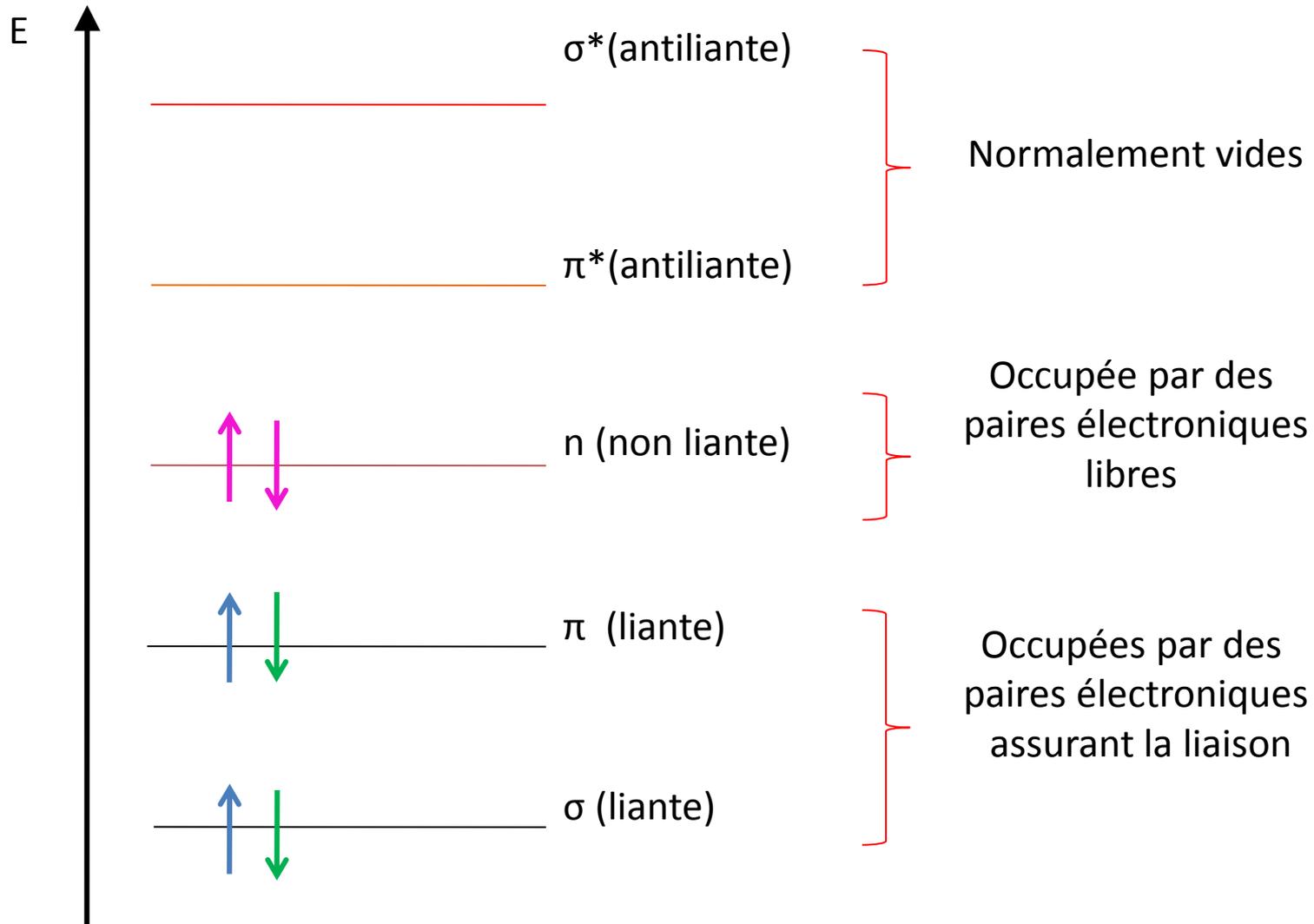


orbitales moléculaire:





# 5. Ordre énergétique des OM



## 6. Types des transitions électroniques envisageables

- Gouverné par des règles de transitions électroniques (moléculaires)

## 6.1. Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$

- Demande beaucoup d'énergie (la + énergétique)
- UV lointain (vers 130 nm)
- Majorité des composés organiques

## 6.2. Transition $n \rightarrow \sigma^*$

- Composés saturés contenant des paires é s libres
- Extrême limite du proche UV (vers 200 nm).
- Eau, alcools, amines, dérivés halogénés
- Bande d'intensité moyenne

## 6.3. Transition $\pi \rightarrow \pi^*$

- Molécules ayant une double liaison
- C=C, C $\equiv$ C, C=O, C $\equiv$ N,
- (165-200 nm)
- Bande d'intensité forte
- Largement modulable (conjugaison).

## 6.4. Transition $n \rightarrow \pi^*$

- Hétéroatome porteur de doublets électroniques libres appartenant à un système insaturé
- (160-280 nm).
- Bande d'intensité faible
- Groupement carbonyle (C=O)

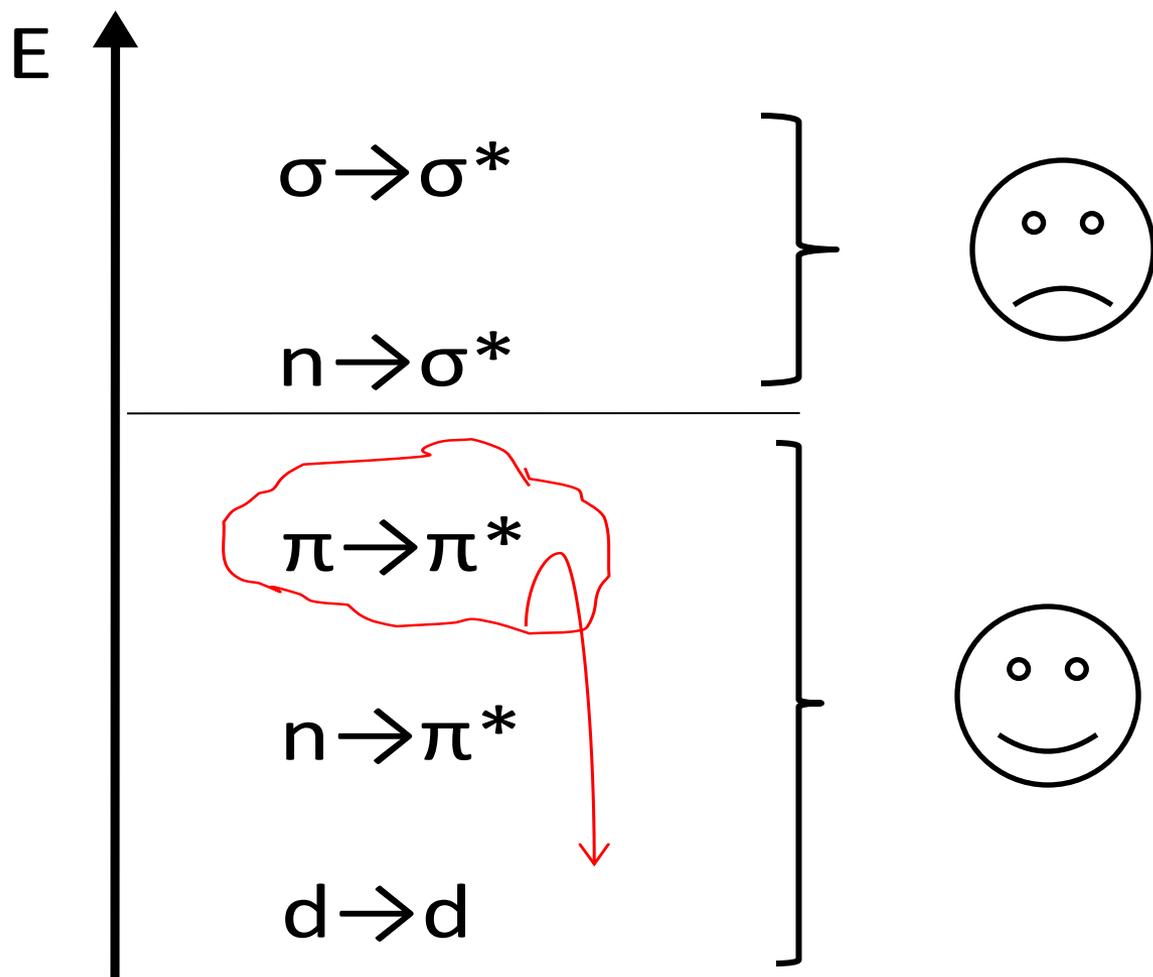
# Exemple (composés :hétéroatomes)

Compound	$\lambda_{\max}$ , nm	$\epsilon_{\max}$
CH <sub>3</sub> OH	167	1480
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O	184	2520
CH <sub>3</sub> Cl	173	200
CH <sub>3</sub> I	258	365
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S	229	140
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	215	600
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	227	900

## 6.5. Transition $d \rightarrow d$

- N'appartient pas aux transitions purement moléculaires
- Complexes des métaux de transition (Fe, Cu, Mn)
- Levé de la dégénérescence causé par un champ cristallin

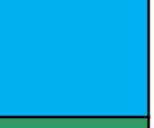
# 7. Ordre énergétique des transitions électroniques



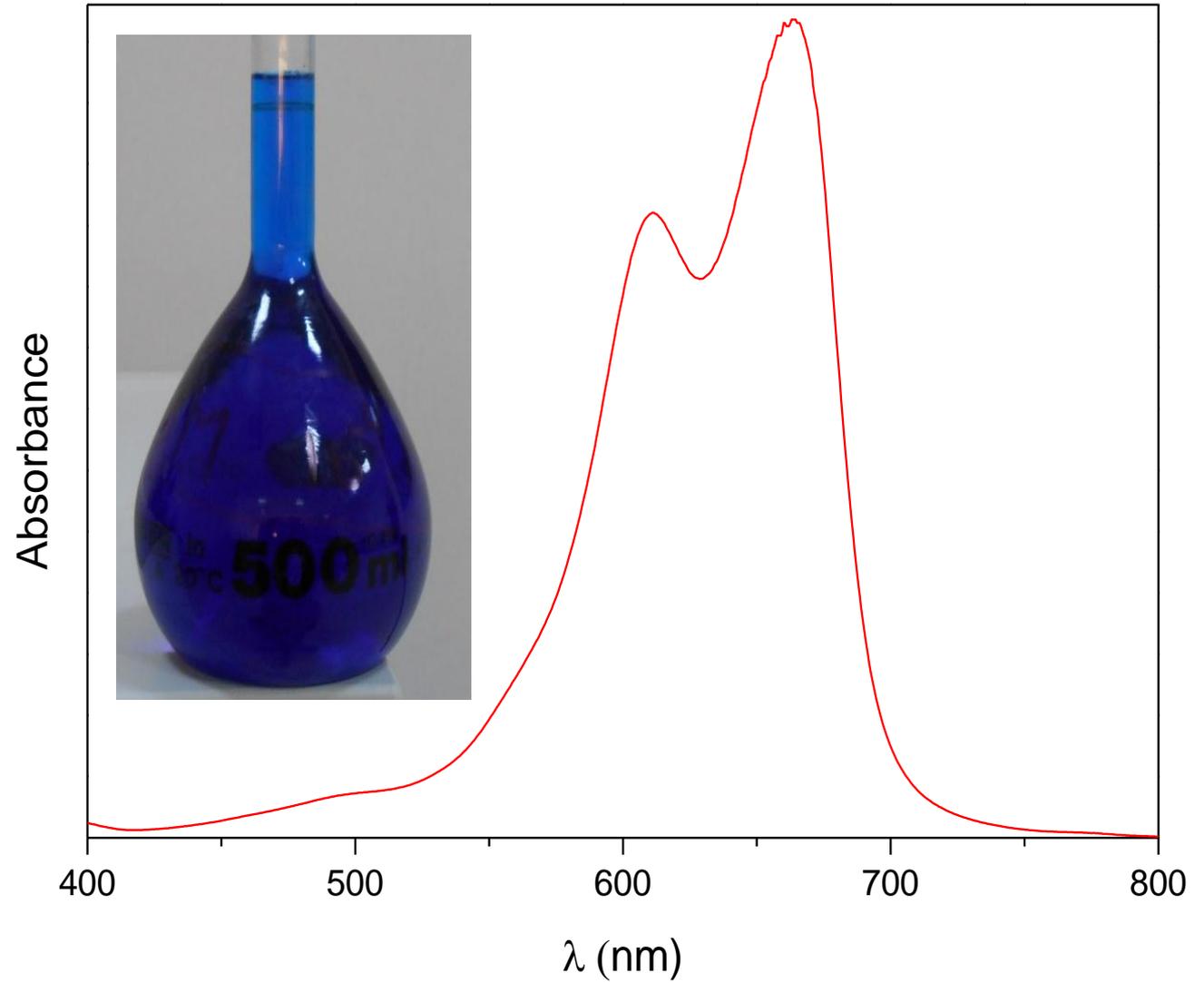
## 8. Perception des couleurs

« La couleur aperçue est le complémentaire de ce qui est absorbé »

“اللون المشاهد هو اللون المكمل للون الممتص”

Longueur d'onde (nm)	Couleur absorbée		Complémentaire (couleur aperçue)	
380-435	Violet		Jaune-Vert	
435-480	Bleu		Jaune	
480-490	Bleu verdâtres		Orange	
490-500	Vert-bleu		Rouge	
500-560	Vert		Rouge-Pourpre	
560-580	Jaune-vert		pourpre	
580-595	Jaune		Bleu	
595-650	Orange		Bleu verdâtre	
650-780	Rouge		Vert-Bleu	

# Exemple





# 9. Loi de Beer-Lambert

- L'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée est proportionnelle à:
  - ✓ Capacité de l'analyte à absorber la lumière (coefficient d'absorption molaire  $\epsilon$ )
  - ✓ Distance parcourue par le rayonnement ( $l$ )
  - ✓ Concentration de l'analyte ( $C$ )

$$A = \varepsilon \times l \times c$$

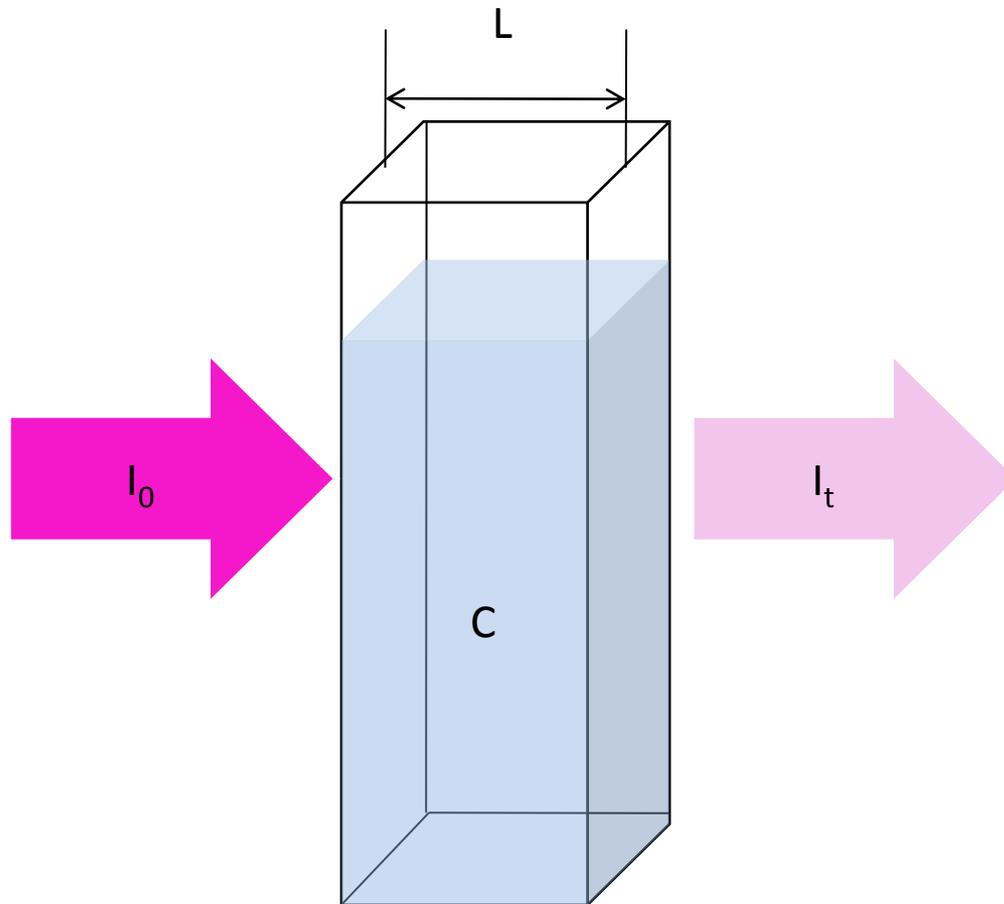
$A$  = sans unité

$\varepsilon$  = (L/mole.cm)

$l$  = (cm)

$c$  = (mol/L)

$$A = -\log\left(\frac{I_t}{I_0}\right) = -\log(T) = -\log(\%T / 100)$$



# 9.1. Additivité des absorbances

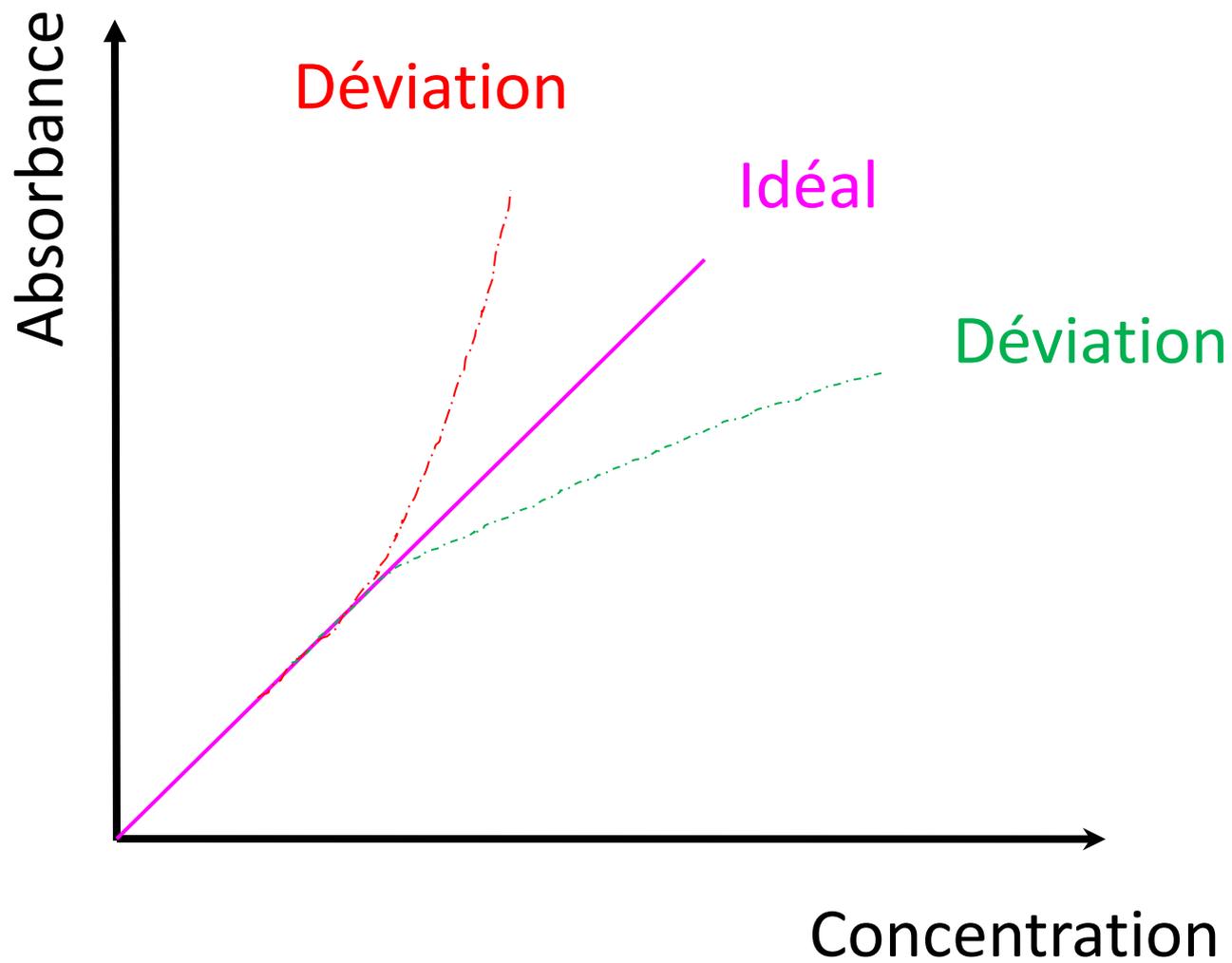
- « L'absorbance  $A$  d'un mélange de  $n$  espèces absorbantes est la somme des absorbances de chaque espèce »

$$A_{\text{mélange}} = \sum_{i=1}^n A_i = \sum_{i=1}^n (\varepsilon_i \times l \times c_i)$$

- On mesure l'absorbance de la solution à des longueurs d'onde différentes (à  $\lambda_{\text{max}}$  de chaque espèce).

## 9.2. Validité de la loi de Beer-Lambert

- Valable pour de faibles concentrations d'analyte.
- 2 raisons
- À des concentrations plus élevées, l'interaction entre les particules de l'analyte augmentent
- l'indice de réfraction varie avec la concentration de l'analyte



# 10. Certains termes et définitions

## ❖ Groupement chromophore

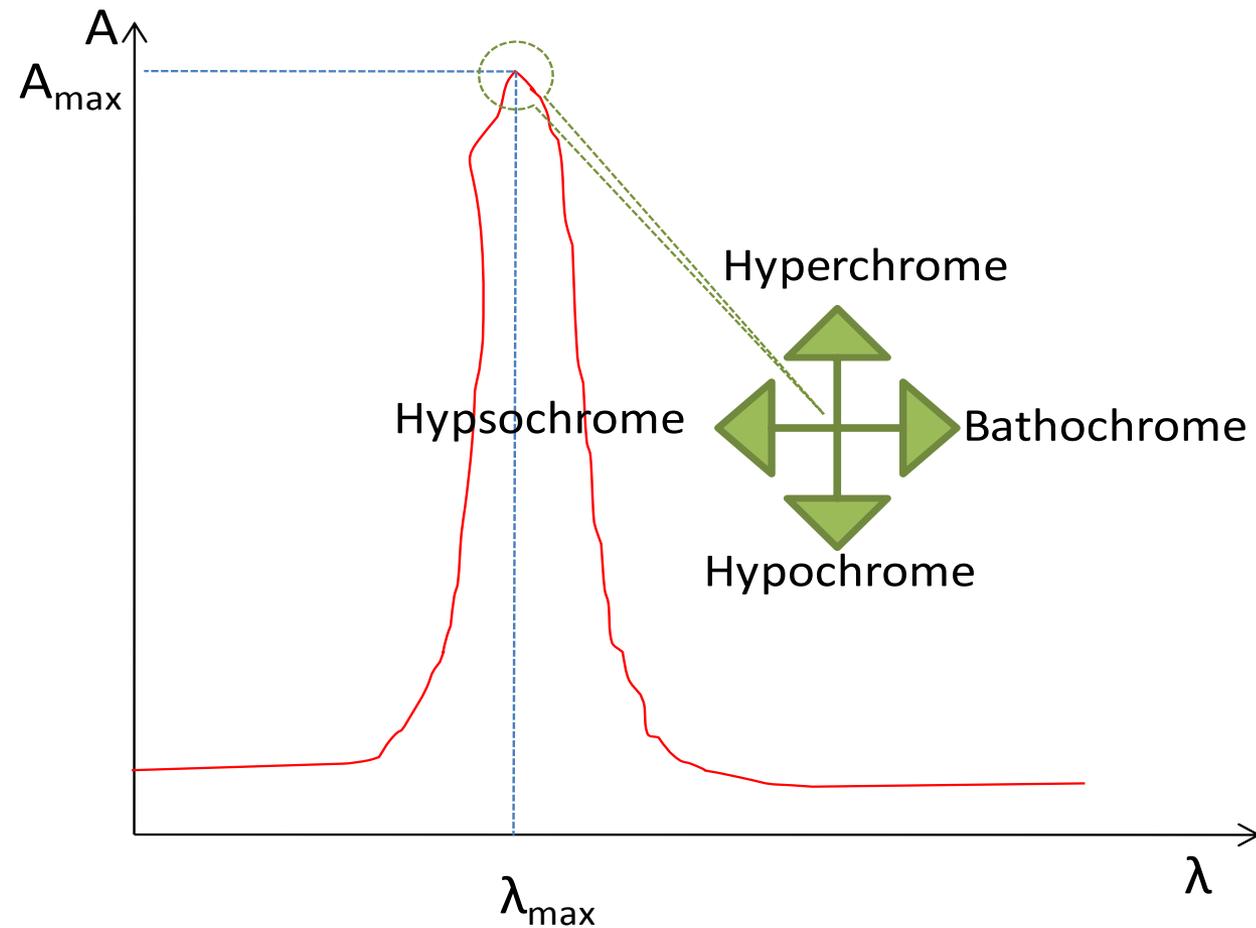
« Partie de la molécule qui contient les électrons impliqués dans une transition donnant lieu à une absorption ».

- $C=C$ ,  $C=O$ ,  $C\equiv C$ ,  $C\equiv N$ ,  $N=N$ .

# ❖ Groupement auxochrome

- Groupement saturé lié à un chromophore
- Effet sur  $\lambda_{\max}$  et  $A_{\max}$
- -OH, -OCH<sub>3</sub>, -NH<sub>2</sub>, -Cl, -NO<sub>2</sub>...

# ❖ Déplacement de $\lambda_{\max}$ et $A_{\max}$



# 11. Effet de l'environnement sur l'absorption UV-vis

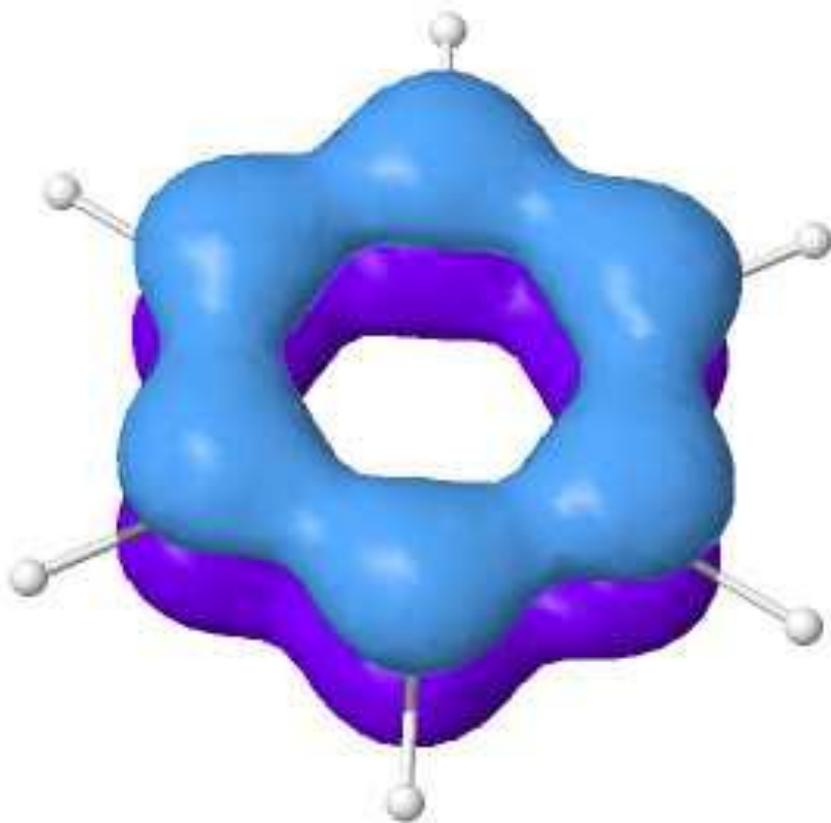
- **Environnement**: tout ce qui entoure le groupement chromophore ou tout ce qui entoure la molécule elle-même.
- Deux types d'environnement :
  - ✓ Environnement intrinsèque (conjugaison, substitution...);
  - ✓ Environnement extrinsèque (nature du solvant...).

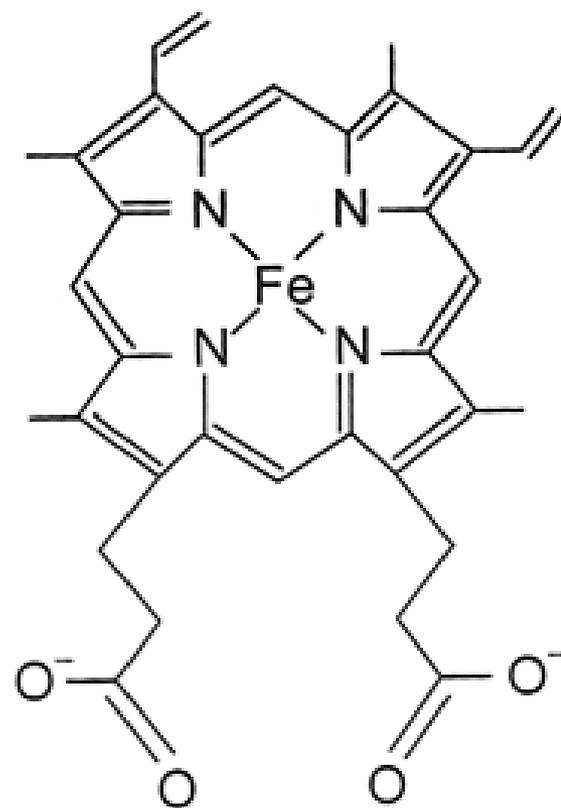
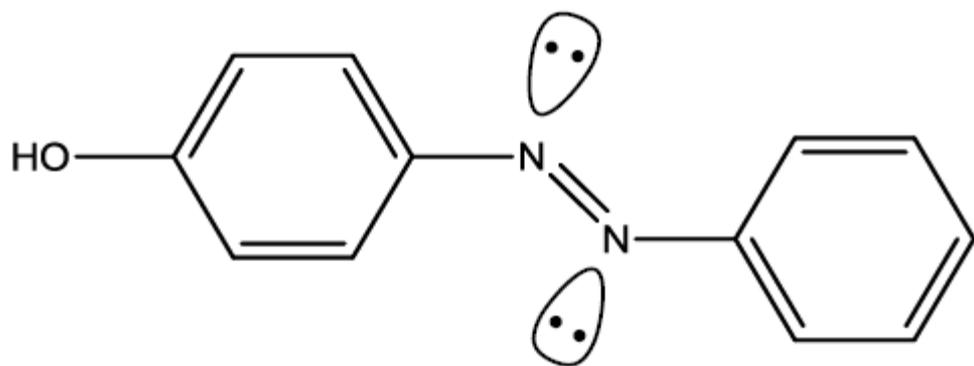
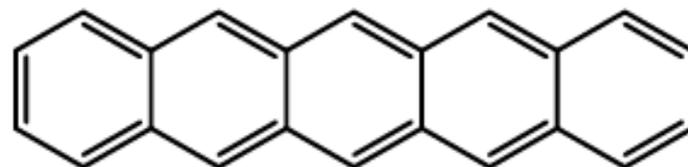
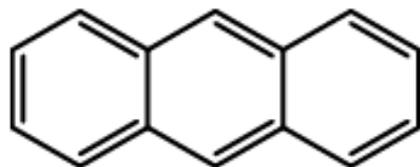
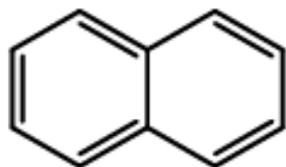
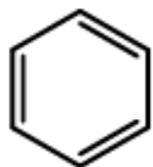
# 11.1. Effet du solvant

- Solvants de polarité différente =>différence concernant l'intensité, la position de l'absorption maximale et la forme de la bande d'absorption.

## 11.2. Effet de la conjugaison

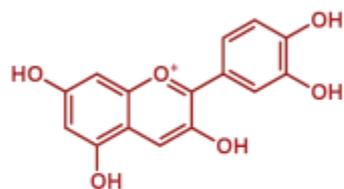
- Conjugaison= délocalisation des électrons
- Plus le degré de délocalisation des électrons augmente, moins il faut d'énergie pour induire les transitions électroniques.



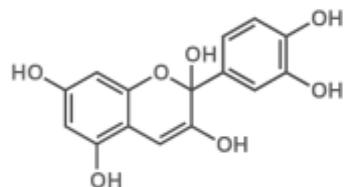


## Poinsettia Plants & pH

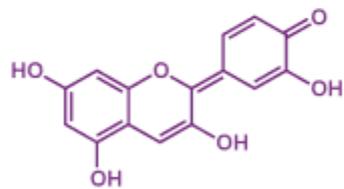
The poinsettia plant can be used to make an indicator solution to test for pH. This is because the red leaves contain anthocyanin pigments, the structure of which subtly changes at varying pH. Red cabbage contains similar pigments, and as such can be also be used. Some possible structures & colours are shown below.



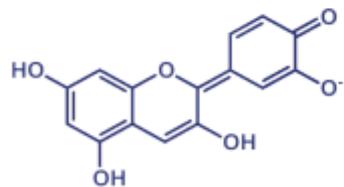
RED (pH < 3)



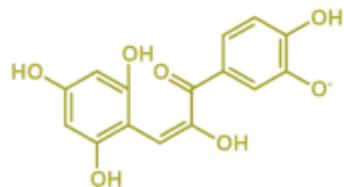
COLOURLESS (pH 3 - 4)



VIOLET (pH 4 - 7)



BLUE (pH 7 - 8)

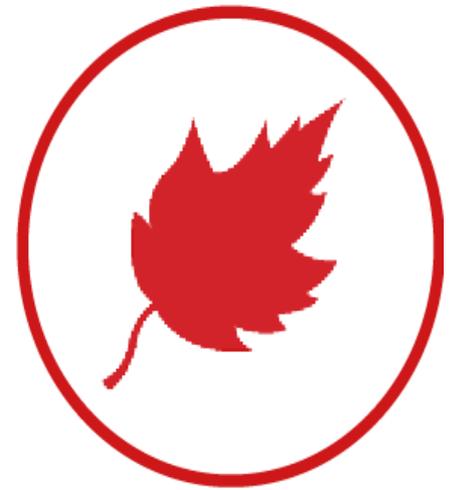


YELLOW-GREEN (pH > 8)

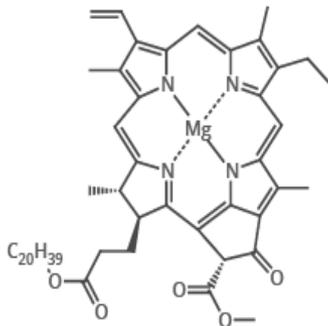


## Poisonous Poinsettias?

- Poinsettia plants have a false reputation for being poisonous. Whilst eating a lot of the leaves could cause stomach pain and vomiting, this is unlikely due to their awful taste!



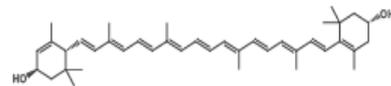
## CHLOROPHYLL



**CHLOROPHYLL A**  
A type of chlorin

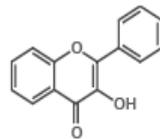
Chlorophyll is the chemical that gives plant leaves their green colour. Plants require warm temperatures and sunlight to produce chlorophyll - in autumn, the amount produced begins to decrease, and the existing chlorophyll is slowly broken down, diminishing the green colour of the leaves.

## CAROTENOIDS & FLAVONOIDS

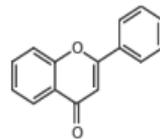


**LUTEIN**  
A type of carotenoid

Carotenoids and flavonoid pigments are always present in leaves, but as chlorophyll is broken down in the autumn their colours come to the fore. Xanthophylls, a subclass of carotenoids, are responsible for the yellows of autumn leaves. One of the major xanthophylls, lutein, is also the compound that contributes towards the yellow colour of egg yolks.

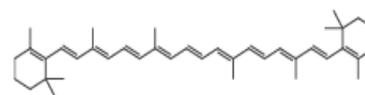


**FLAVONOL**  
(general structure)



**FLAVONE**  
(general structure)

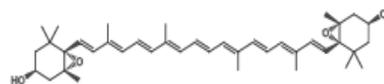
## CAROTENOIDS



**β-CAROTENE**  
A type of carotenoid

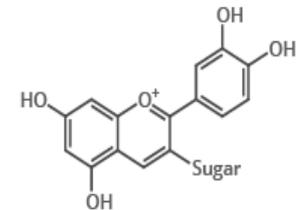
Carotenoids can also contribute orange colours. Beta-carotene is one of the most common carotenoids in plants, and absorbs green and blue light strongly, reflecting red and yellow light and causing its orange appearance. It is also responsible for the orange colouration of carrots.

Carotenoids in leaves start degrading at the same time as chlorophyll, but they do so at a much slower rate; beta-carotene is amongst the most stable, and some fallen leaves can still contain measurable amounts.



**VIOLAXANTHIN**  
A type of carotenoid

## ANTHOCYANINS & CAROTENOIDS



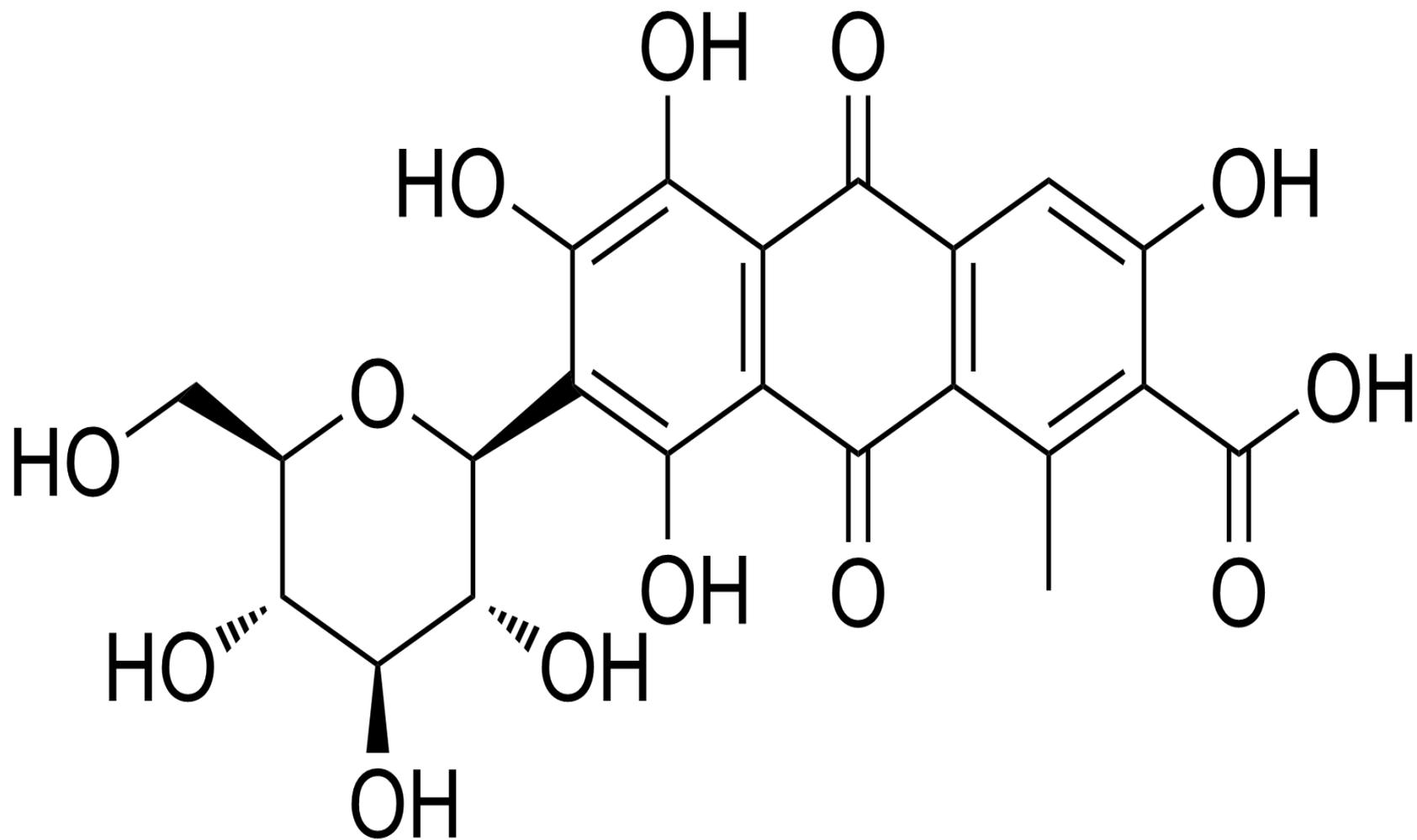
**ANTHOCYANINS**  
(general structure)

Unlike the carotenoids, anthocyanin synthesis is kick-started by the onset of autumn - as sugar concentration in the leaves increases, sunlight initiates anthocyanin production. The purpose they serve isn't clear, but it's been suggested that they help protect the leaves from excess light, prolonging the amount of time before they fall.

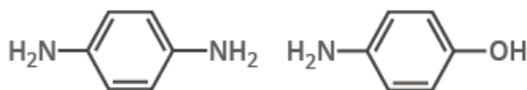


**LYCOPENE**  
A type of carotenoid





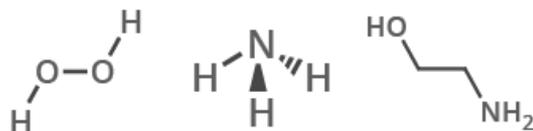
## 1 PRIMARY INTERMEDIATES



PARAPHENYLENEDIAMINE (PPD) & PARA-AMINOPHENOL

All permanent hair dyes contain a 'primary intermediate'; these are often p-diamines or p-aminophenols. They are oxidised by hydrogen peroxide to give reactive species which then go on to react with couplers to produce dyes. The exact structure of the reactive species produced by oxidation is still the subject of some debate.

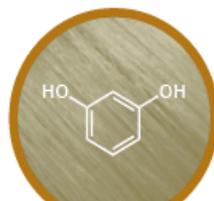
## 2 OTHER COMPOUNDS



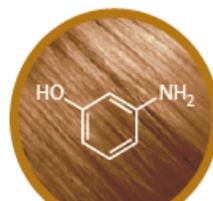
HYDROGEN PEROXIDE, AMMONIA, & ETHANOLAMINE

Hydrogen peroxide is the agent responsible for oxidation of primary intermediates, and also lightens the natural pigments present in the hair, the melanins eumelanin and pheomelanin. The dye-forming reactions are carried out at an alkaline pH, which is why ammonia is also required in the dye mixture. This raised pH causes the hair cuticle to swell, which in turn allows hydrogen peroxide and dye molecules to pass into the cortex. Ethanolamine can be used as an alternative, milder alkaline agent.

## 3 COUPLING AGENTS



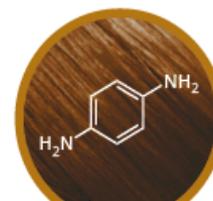
RESORCINOL  
GREENISH YELLOW



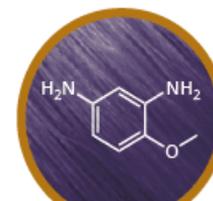
m-AMINOPHENOL  
LIGHT BROWN



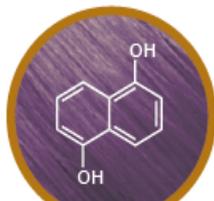
2-METHYL-5-AMINOPHENOL  
MAGENTA



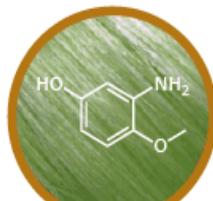
p-PHENYLENEDIAMINE  
DARK BROWN



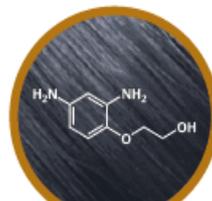
2,4-DIAMINOANISOLE  
PURPLE-BLUE



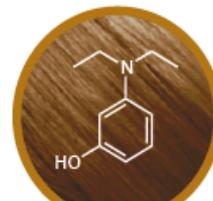
1,5-DIHYDROXYNAPHTHALENE  
BLUE-VIOLET



4-METHOXY-3-AMINOPHENOL  
GREEN



2,4-DIAMINOPHENOXYETHANOL  
DARK BLUE

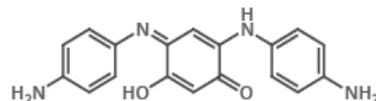


m-DIETHYLAMINOPHENOL  
OLIVE BROWN

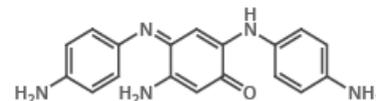


p-AMINO-o-CRESOL  
DARK RED

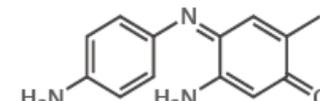
Coupling agents, also referred to as colour couplers, are the other component in the dye mixture. Independently, they contribute little in the way of colour, but they can react with primary intermediates in the presence of an oxidising agent to produce dye molecules, some examples of which are shown below. Most dyes will contain a mix of different coupling agents, rather than just one. Primary intermediates can, in some cases, couple to themselves to produce colouration. In the end, multiple different dye products are formed from a single formulation of hair dye.



GREEN INDO DYE  
FROM PPD & RESORCINOL



BROWN INDO DYE  
FROM PPD & m-AMINOPHENOL



MAGENTA INDO DYE  
FROM PPD & 2-METHYL-5-AMINOPHENOL

## 11.3. Effet de la substitution

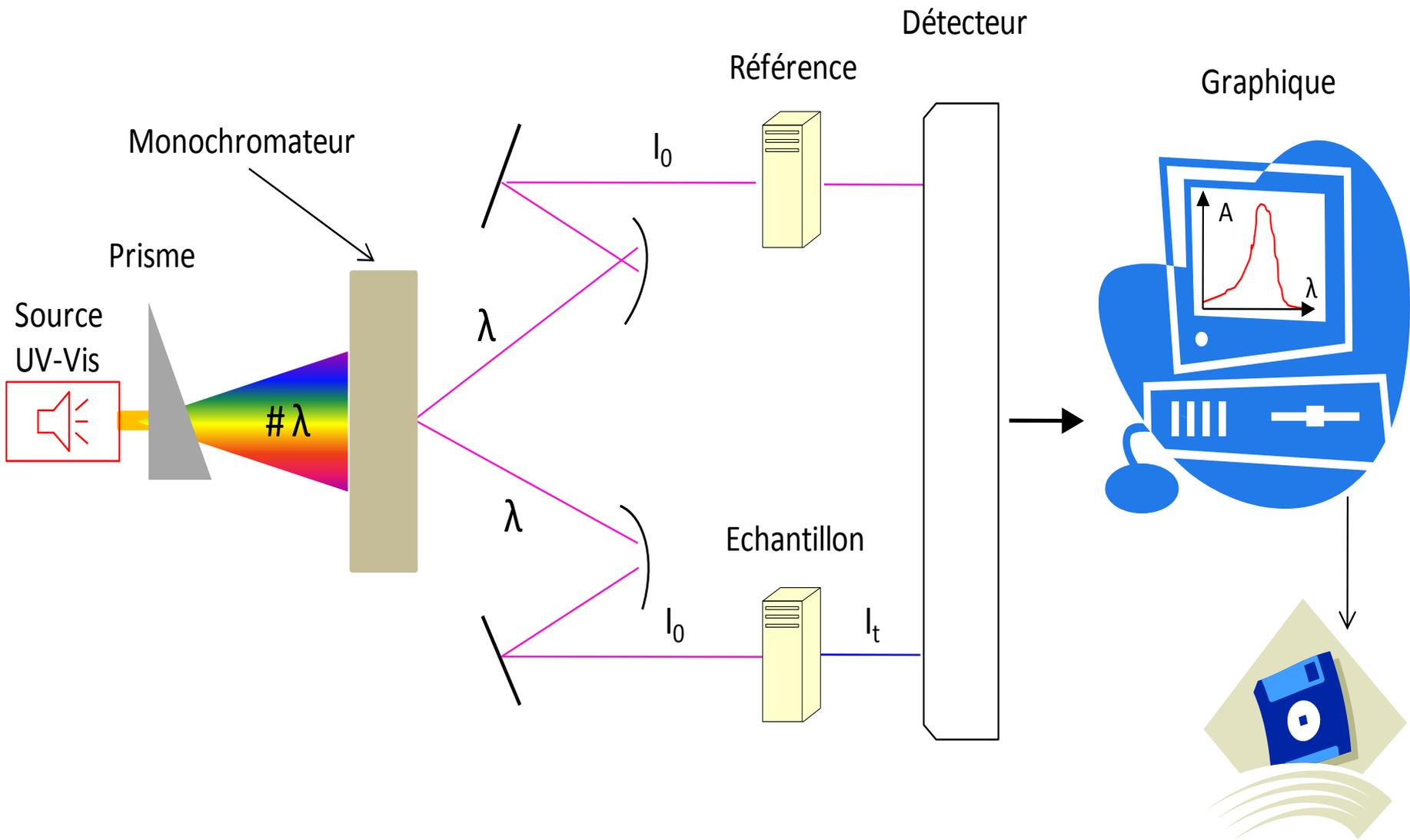
- Présence des substituants sur le groupement chromophore.
- Substituants à effet mésomère (auxochromes)
- Paires électroniques libres peuvent participer à la résonance

# 12. Expérimental

## 12.1. Appareillage

Un spectrophotomètre UV-Vis comporte:

- Source de lumière UV-vis
- Prisme de dispersion
- Monochromateur
- Compartiment d'échantillonnage
- Détecteur
- Système d'enregistrement.



# 12.2.Echantillonnage

## a) Etats physique

- **Gazeux** : mis dans une enceinte celée fabriquée en quartz ;
- **Liquide** : mis dans des cellules en quartz ;
- **Solide** : déposé sur un substrat ou dispersé dans un liquide.

## **b) Solvants**

- Transparents dans la région spectrale examinée
- Eau, éthanol, hexane...

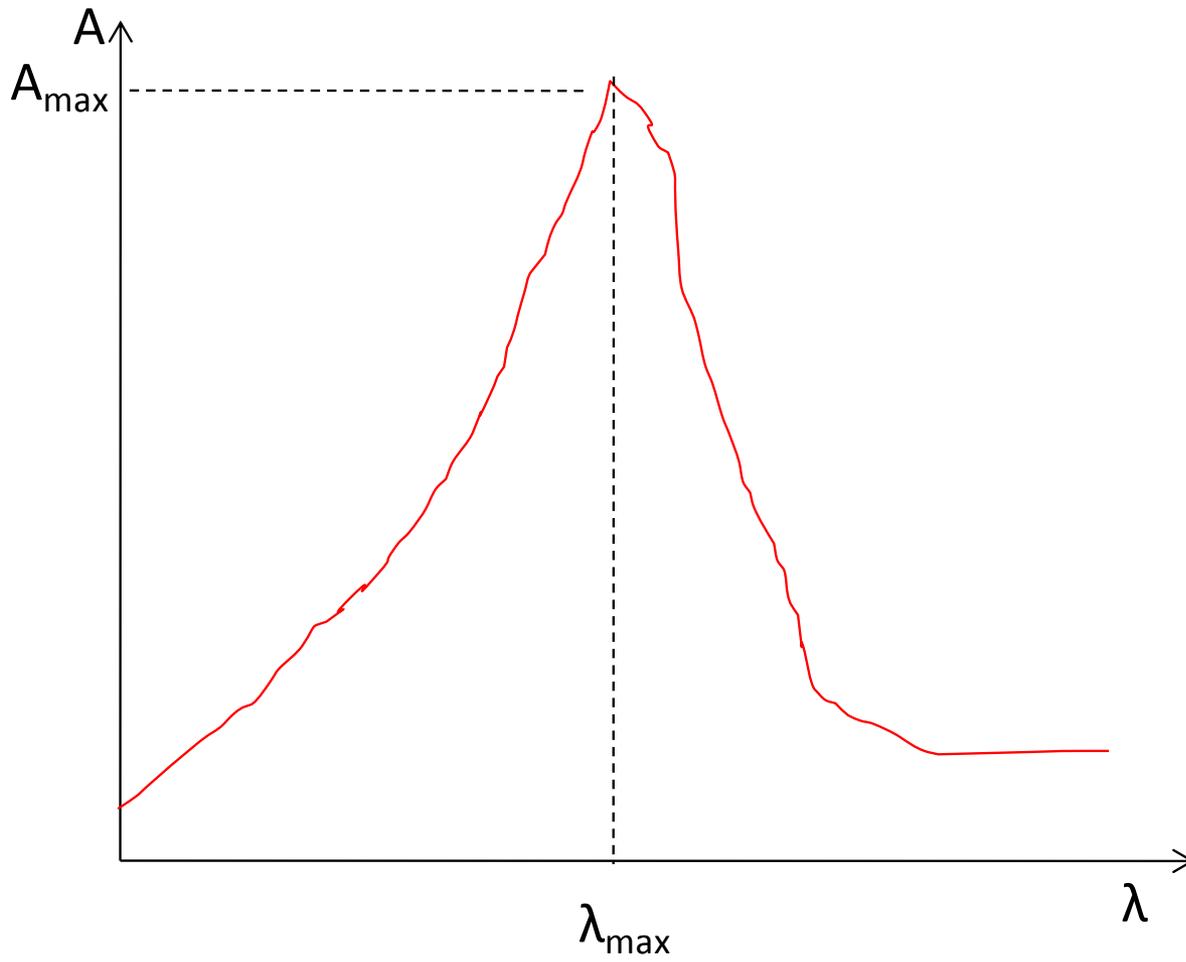
# 12.3. Procédure et présentation des spectres

## a) Procédure

- Mettre le solvant dans la cuve de référence
- Traçage du blanc
- Mettre l'échantillon dans la cuve (liquides)
- Sélection de la longueur d'onde ( absorbance) ou sélection de la gamme spectrale (spectre)
- OK, enregistrement.
- Sauvegarder les données (format souhaitée)

## b) Présentation des spectre

- Graphique :
  - ✓ abscisses .....longueur d'onde
  - ✓ Ordonnée.....intensité de l'absorbance
- Spectre:
- Maximum :  $\lambda_{\max}$
- $\epsilon_{\max}$  à  $A_{\max}$



# 13. Applications

## 13.1. Analyse qualitative et quantitative

### 13.1.1. Analyse qualitative

- Peu de renseignements sur la structures des composés

### 13.1.2. Analyse quantitative (dosage)

- Très employée grâce à l'application de la loi de Beer-Lambert.

# Remarques \*\*\*

- « La concentration d'un analyte peut être déterminée par la mesure de son absorbance »
- Deux cas sont envisageables :
  - a) l'analyte à étudier absorbe dans le domaine UV-vis.
  - b) l'analyte à étudier n'absorbe pas dans le domaine UV-vis. Dans ce cas, on peut le faire réagir avec un réactif chromophore pour former un produit absorbant. (Cette réaction de dérivatisation doit être quantitative)

## 13.1.2.1. Méthodes d'analyse quantitative

### a) Dosage par étalonnage

- Consister à déterminer la concentration d'une espèce dans un milieu (concentration molaire ou massique) par l'utilisation de solutions (appelées solutions étalons) qui contiennent l'espèce chimique à doser en différentes concentrations connues.

# Mise en œuvre

- On prépare une gamme de solutions étalon de différentes concentrations de l'espèce à doser (noté X) de concentrations connues.
- On mesure l'absorbance de chaque solution étalon (on cherche une fonction linéaire  $A = k[x]$ ).
- On reporte sur un graphique des points dont l'abscisse correspond à la concentration des solutions connues et l'ordonnée à la valeur de l'absorbance mesurée (on obtient alors une courbe d'étalonnage).

- On fait un prélèvement d'une quantité de la solution S et on mesure son absorbance.
- On mesure l'absorbance de la solution à doser afin d'obtenir un point de la courbe dont l'abscisse indique la concentration recherchée.

## **b) Méthode des ajouts dosés**

- La méthode consiste à ajouter des quantités connues d'une solution étalon à des prélèvements identiques d'échantillon.
- Chaque solution est ensuite diluée jusqu'à un volume donné avant d'effectuer la mesure de l'absorbance.

# Mise en œuvre

- Supposons que plusieurs prélèvements identiques  $V_x$  de solution inconnue de concentration  $C_x$  soient transférés dans des fioles jaugées de volume  $V_t$ .
- À chacune de ces fioles, on ajoute un volume variable  $V_s$  de solution étalon de l'analyte de concentration  $C_s$ .
- On ajoute ensuite, éventuellement, les réactifs qui permettent de rendre absorbant l'espèce à doser.
- Chaque solution est enfin diluée jusqu'au trait de jauge.

## 13.2. Cinétique chimique

- Peut être déterminée par la mesure de la variation de la concentration à la fois d'un réactif ou d'un produit en fonction du temps.

