

Spectroscopie ultra violet et Visible

1-Introduction

Le domaine du visible et de l'UV a été abondamment étudié et ce depuis longtemps. Mais s'il est indispensable pour une approche expérimentale de la nature de la liaison, il est pauvre en information structurale. Son emploi est de plus en plus réservé à l'analyse quantitative via la loi de Beer-Lambert.

Le domaine concerné s'étend de 800 à 80 nm (10^{-9} m). L'angström est aussi utilisé ($1\text{\AA} = 10^{-10}$ m = 0.1 nm). Le visible va de 800 (rouge) à 400 (bleu) nm, l'UV proche de 400 à 200 nm et l'UV lointain de 200 à 80 nm.

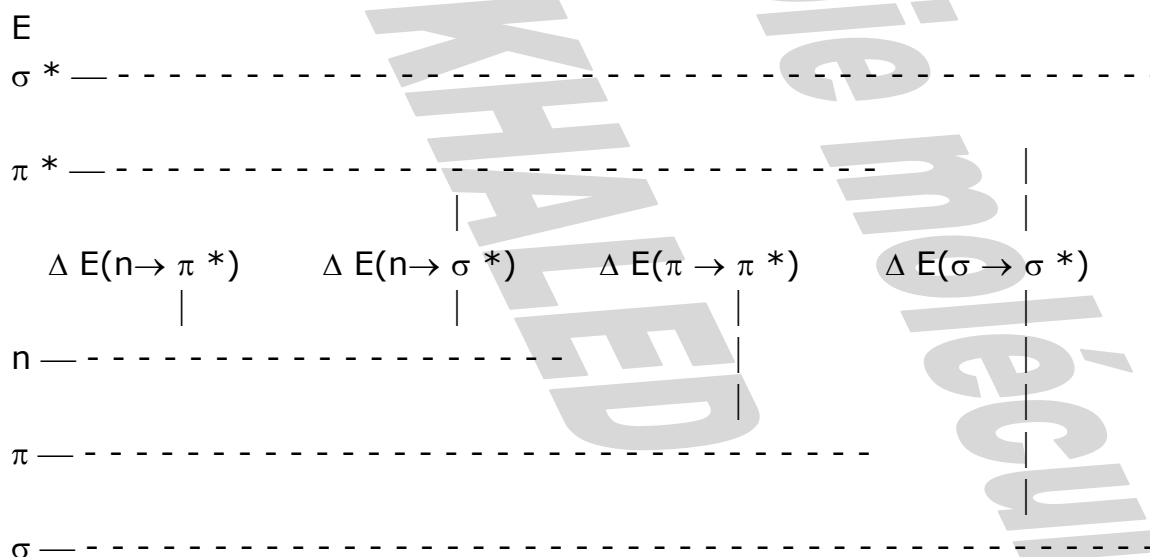
1-1-Nature des transitions en spectrométrie UV-visible

Tout processus favorable d'interaction photon-matière résulte d'une transition énergétique entre un niveau fondamental et un niveau excité.

Nous avons précisé que la spectroscopie UV-visible s'occupe des électrons de valence. Les transitions possibles seront donc entre les électrons des orbitales moléculaires (OM) liantes ou non liantes et orbitales moléculaires anti-liantes.

Les trois types d'OM rencontrées dans les molécules organiques (en absence de métaux de transition) sont les OM non liantes (n), les OM liantes ou anti liantes σ et π (respectivement σ^* et π^*).

Un électron se trouve au repos sur une des trois OM suivantes : n, σ ou π . Selon la valeur du ΔE d'excitation, il pourra se retrouver sur la σ^* ou la π^* .



1-2- Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$

On voit sur le graphique que cette transition nécessite un ΔE élevé. Cette transition ne sera donc possible que pour des faibles longueurs d'onde, de l'ordre de 190 nm.

On observe ce genre de transitions dans les molécules ne possédant que des simples liaisons, en l'occurrence les alcanes. Elles ne présentent que peu d'intérêt.

1-3- Transition $\pi \rightarrow \pi^*$

Ce type de transition n'existe que dans les composés possédant des électrons π , issus des doubles ou triples liaisons. Cette transition est assez intense car énergétiquement favorable. La valeur de la longueur d'onde maximale d'absorption dépend de l'environnement de la double liaison.

Composé	Chromophore	Solvant / Etat	λ max	ϵ max
Ethylène	C=C	Gaz	162	10 000
Z but-2-ène	C=C	Gaz	174	-
E but-2-ène	C=C	Gaz	178	13 000
Butyne	C \equiv C	Gaz	172	4 500
Acétone	C=O	Gaz	195	9 000

1-4- Transitions $n \rightarrow \pi^*$

C'est la transition de plus faible énergie. Néanmoins, elle ne correspond qu'à un faible pic sur les spectres. Elle n'existe que lorsque qu'un élément possédant un doublet non liant (O, N, S...) se trouve lié par une double liaison à un autre élément (C=O, C=S, N=O). C'est une transition interdite donc de faible ϵ .

Composé	Chromophore	Solvant / Etat	λ max	ϵ max
Acétaldéhyde	C=O	Vapeur	289	12,5
Acétone	C=O	Cyclohexane	275	22
Cyclohexanone	C=O	Isooctane	291	15

1-5- Transitions $n \rightarrow \sigma^*$

Ces transitions nécessitent moins d'énergie que les $\sigma \rightarrow \sigma^*$.

Composés gazeux	Solvant	λ max	ϵ max
Méthanol	Vapeur	183	150
Triméthylamine	Vapeur	227	900
Iodométhane	Hexane	258	380

2- spectrophotométrie UV-visible

La technique de spectrophotométrie ou d'absorptiométrie est basée sur la propriété de la matière, et plus particulièrement de certaines molécules, d'absorber certaines longueurs d'ondes du spectre UV-visible. Elle permet de réaliser des dosages grâce à la **loi de Beer-Lambert** qui montre une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration, aussi bien qu'une étude structurale des complexes par l'étude des spectres d'absorption.

Cette méthode est basée sur l'utilisation d'un spectrophotomètre qui détermine l'absorption d'une solution pour une longueur d'onde donnée ou pour une plage de longueurs d'ondes judicieusement choisie.

2-1 Loi de BEER-LAMBERT

Quand une OEM est absorbée par un échantillon de matière, l'intensité de l'onde absorbée est proportionnelle à l'épaisseur de l'échantillon, au nombre de molécules absorbantes par unité de volume et à un coefficient propre à l'échantillon de matière.

$dI/I_0 = -k dl$ d'où $\ln I/I_0 = -kl$ ou $\ln I_0/I = kl$ k est proportionnel au nombre de particules absorbantes, pour une solution on utilise la concentration en mole par litre.

k est aussi proportionnel à un coefficient propre à la molécule absorbante, ϵ appelé coefficient d'extinction molaire ($k = \ln 10 \cdot \epsilon$). D'où la formule habituelle de la loi de Beer-Lambert

$$\log_{10} \frac{I_0}{I} = \frac{\epsilon l c}{M}$$

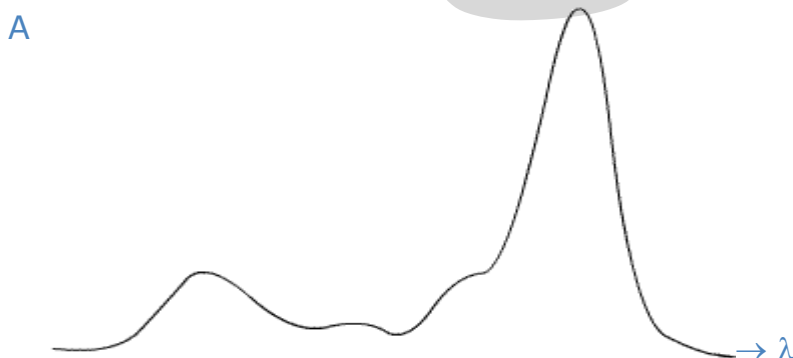
avec l en cm, c en gramme/ litre, M en g/mol, ϵ en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$. ϵ correspond à l'absorption provoquée par 1 cm de trajet optique d'une solution concentrée à 1. mol/l

La grandeur I/I_0 est la **transmission**, dite aussi "**transmittance**", souvent exprimée en pourcentage de I_0 , et notée $T = 100 \cdot I/I_0$

La grandeur $\log_{10}(I/I_0)$ est appelée **densité optique**, notée **DO**, ou "**absorbance**" et notée **A**

3-Spectre en UV et le Visible

Un spectre UV-visible ressemble à ceci : une courbe d'absorbance A en fonction de la longueur d'onde.



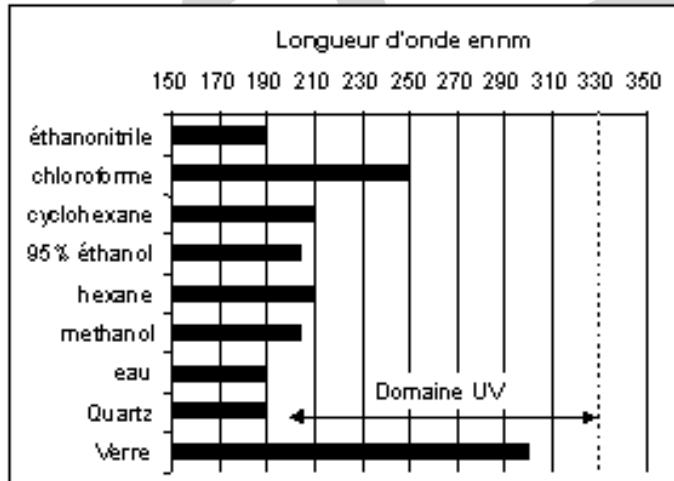
Le domaine UV s'étale entre 10 et 400 nm mais la plupart des spectromètres ont comme limites 190 à 400 nm. De plus, ces appareils permettent aussi d'accéder aux longueurs d'ondes visibles, entre 400 et 750 nm.

Avant de rentrer dans les détails, commençons en disant que les deux grandeurs caractéristiques d'une molécule en spectroscopie UV-visible seront sa longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{\max}) et son coefficient d'absorption (ϵ_{\max}) à λ_{\max} donné. Précisons que la λ_{\max} correspond à la longueur d'onde la mieux absorbée par la molécule, et ϵ_{\max} l'aptitude plus ou moins importante à absorber les photons à cette longueur d'onde.

Ces deux valeurs caractérisent un site de la molécule, site dont la structure possède l'aptitude à absorber les électrons UV ou visible. Ce site s'appelle un *chromophore*.

4-Techniques et montages

Les méthodes utilisées dérivent de l'optique classique, dans le visible. Lampes à filaments de tungstène, éléments optiques en verre. Dans l'ultraviolet les lampes sont à décharge sous moyenne pression d'hydrogène ou de deutérium et les éléments optiques en quartz (SiO_2). Les appareils sont généralement à doubles faisceaux (1 pour l'échantillon, 1 pour la référence comme en IR). Les monochromateurs sont des réseaux plans (ou concave) 1200 traits par mm. Le détecteur est un tube photomultiplicateur qui converti la lumière reçue en courant. Ils sont de plus en plus remplacés par des photodiodes plus sensibles. Les cellules de mesures sont des tubes parallélépipédiques en silice de 1x1 cm de côté et 4 à 5 cm de hauteur. Car le quartz est transparent aux UV. Le verre sera réservé aux mesures dans le domaine visible. Il est nécessaire de faire attention aux solvants car ceux-ci peuvent absorber fortement dans le domaine des ultraviolets.



1. Théorie de Born-Oppenheimer.

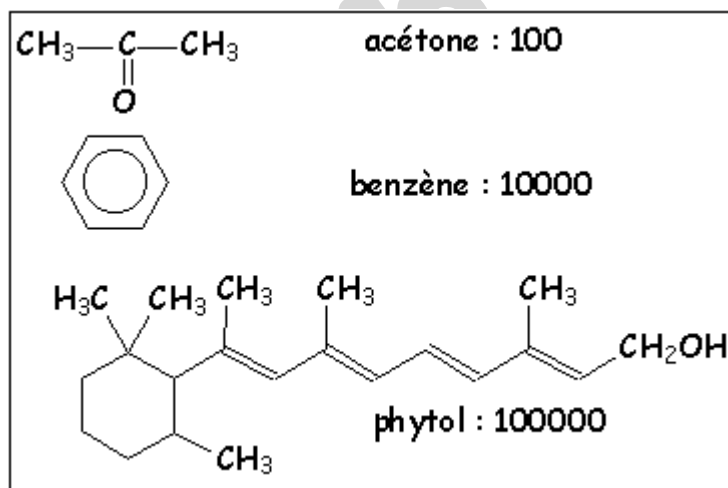
Ce modèle pose l'approximation suivante: les noyaux sont fixes les uns par rapport aux autres. seuls les électrons sont mobiles. donc seuls les niveaux d'énergie électroniques sont quantifiés (voir cours d'atomistique). Soit une molécule dans l'état énergétique E_i . On ne va considérer que les niveaux quantifiés d'énergie, en supposant qu'ils ne varient pas lors d'une transition électronique, ce qui est faux en pratique Cette molécule est atteinte par un photon $h\nu$, d'énergie susceptible de provoquer une transition électronique. La molécule passe à l'état d'énergie E_j . Deux règles permettent de connaître ces transitions:

* il y a transition uniquement si $h_n = h_{n-1} = E_j - E_i$.

2. Domaine de l'U.V.

λ varie de 180 à 450 nm. On observe les substances en solution diluée (quelques milligrammes pour 100 cm³). Les solvants utilisés ne doivent pas absorber dans cette zone. Par exemple, on utilisera l'éthanol (à l'abri de l'air, car l'éthanal absorbe dans cette zone), l'hexane. Le chloroforme peut être utilisé si l'on étudie le composé au dessus de 220 nm.

3. Loi de Beer - Lambert.



Le spectre compare un faisceau monochromatique de l'ongueur d'onde donnée λ passant au travers de la solution à étudier, et un autre faisceau de même longueur d'onde et de même intensité initiale passant au travers d'une cuve ne contenant que le solvant utilisé. Soit I l'intensité du premier et I_0 celle du second. On définit la densité optique de la solution à étudier par : $D = \log(I_0/I)$, qui est toujours positif. La densité optique D est proportionnelle à la longueur de la cuve et à la concentration molaire volumique du composé. Le coefficient de proportionnalité s'appelle le coefficient d'extinction molaire ϵ : $D = \epsilon \cdot l(\text{cm}) \cdot c(\text{g/l})$ ϵ varie beaucoup. Au maximum d'absorption de chacun des corps suivant (λ_{max}) correspond une valeur de ϵ

4. Études des différents chromophores.

4.1. Définitions

Un chromophore est une fonction ou un groupe d'atomes qui modifient la fréquence de l'onde U.V. ainsi que l'intensité d'absorption (ϵ). Les quatre termes utilisés sont :

- effet bathochrome : le chromophore diminue la fréquence d'absorption (augmente le λ_{max}).
- effet hypsochrome : le chromophore augmente la fréquence d'absorption (diminue le λ_{max}).
- effet hypochrome : le chromophore diminue l'intensité d'absorption : (diminue ϵ).
- effet hyperchrome : le chromophore augmente l'intensité d'absorption : (augmente ϵ).

4.2. Double liaison carbone-carbone.

Plus le groupe est substitué, plus la bande d'absorption est déplacée vers le visible : effet bathochrome. Par exemple:

- Z et E but-2-ène et 2-méthyl-propène : $\lambda_{\text{max}} = 186 \text{ nm}$

- 2-méthyl but-2-ène : $\lambda_{\text{max}} = 192 \text{ nm}$

- 2,3-diméthyl but-2-ène : $\lambda_{\text{max}} = 198 \text{ nm}$

On constate donc un incrément de 5 nm par substituant.

Mais l'intérêt de l'U.V. pour les éthyléniques reste réduit.

4.3. Diènes conjugués : Règles de Woodward-Fieser

Selon la nature "s-cis" ou "s-trans" du diène, λ_{max} est différent. Pour le butadiène s-trans, $\lambda_{\text{max}} = 214 \text{ nm}$; par contre, pour le butadiène s-cis, $\lambda_{\text{max}} = 253 \text{ nm}$:

Transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ de quelques diènes conjugués

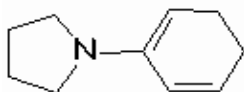
Composés	λ_{max} (nm) (nm)	Log ϵ
Buta-1,3-diène	217	4,32
Z Hexa-1,3,5-triène	247	4,21
	256	4,35
	266	4,27
E Hexa-1,3,5-triène	247	4,53
	258	4,64
	268	4,56
Cyclopentadiène	238	3,62
Cyclohexa-1,3-diène	259	4,0
Cycloocta-1,3,5,7-tétraène	280	2,64

Si le substituant est autre chose qu'un groupe alcoyle, il faut rajouter aux λ_{max} des incréments

correspondant à la nature des substituants:

Règles de WOODWARD – FIESER pour les diènes conjugués.

Structure de base	
Valeur de base	
Substituant	Valeur à ajouter pour chaque substituant (nm)
Double liaison conjuguée supplémentaire	30
Double liaison exocyclique	5
Alkyle ou reste alkyle	5
— O — R	6
— S — R	30
— Cl , — Br	5
— NR ₂	60
— O — CO — R	0



Exemple : $\lambda_{\max} = 253 + 2 \cdot 5 + 60 = 323 \text{ nm}$

La règle de Fieser-Kuhn permet de déterminer à peu de chose près la longueur d'onde (λ_{\max}) :

$$\begin{cases} \lambda_{\max} = 114 + 5M + n(48,0 - 117n) - 16,5 \cdot R_{\text{endo}} - 10 \cdot R_{\text{exo}} \\ \epsilon_{\max} = (1,74 \times 10^4)n \end{cases}$$

où n est le nombre de doubles liaisons conjuguées,

M est le nombre de substituants alkyles du système conjugué,

Rendo est le nombre de doubles liaisons endocycliques faisant partie du système conjugué,

Rexo est le nombre de doubles liaisons exocycliques faisant partie du système conjugué

4.4. Cétones éthyléniques

Ici $\lambda_{\max} = 215 \text{ nm}$ (but-1-ène-3-one). S'il y a une double liaison supplémentaire, il faut incrémenter de 30 nm si les doubles liaisons sont s-trans, et de 69 nm si elles sont s-cis.

Règles WOODWARD pour les composés carbonylés α,β insaturés

Structure de base				
Valeur de base dans l'éthanol	207	215	215	202
Particularités de la structure	Valeur à ajouter (nm)			
Nature exocyclique d'une double liaison	5			
Conjugaison supplémentaire	30			
Composante diénique homoannulaire	39			
 (Chaîne ouverte ou cyclique)				
Nature de substituants	Valeur à ajouter (nm)			
	α	β	γ	δ
— R ; — OR ; — O — CO — CH ₃ ; — O — CO — C ₆ H ₅	10	12	18	18
— OH	35	30		50
— Br	25	30		

4.5. Carbonyles saturés

En dehors de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ de longueur d'onde faible, il y a une transition $n \rightarrow \pi^*$ un petit peu permise : pour la propanone, $\lambda_{\max} = 275 \text{ nm}$, et $\epsilon = 20$.

4.6. Molécules aromatiques

Le benzène présente trois bandes d'absorption U.V. :

la bande K : 184 nm ($\epsilon = 6000$)

la bande B : 203 nm ($\epsilon = 7900$)

la bande R : 256 nm ($\epsilon = 200$)

Si l'on étudie la symétrie des orbitales moléculaires du benzène, on constate que seules quatre transitions sont permises, dont deux de même énergie, d'où les trois bandes K, B et R.

L'effet inductif des substituants ne modifie pas les niveaux énergétiques des O.M. p. Par contre l'effet mésomère les transforme profondément, et on a rapprochement de ces O.M., d'où un effet bathochrome. On dit que le substituant est un auxochrome.

Voici les valeurs des incréments pour les bandes B et R :

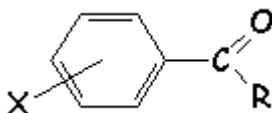
Substituant	-NH ₃ ⁺	-NH ₃ ⁺	-Cl	-OH	-NH ₂	-CO-CH ₃	-CHO
bande B	+ 0	+ 3	+ 6	+ 7	+ 17	+ 32	+ 36
bande R	- 2	+ 5	+ 7	+ 14	+ 24		

Absorption de quelques dérivés substitués du benzène

Composés	λ_{\max} (nm) (nm)	log ϵ	solvant
Phénol	271	3,28	Éthanol
Ion phénate (ion phénolate)	287	3,41	Hexane
Éthoxybenzène	271	3,23	Éthanol
Aniline	284	3,27	Éthanol
Ion anilinium	254	2,18	
Chlorobenzène	258	2,13	

Absorption de composés aromatiques à groupements chromophores

Composés	λ_{\max} (nm) (nm)	log ϵ	solvant
Styrène	245	4,18	Éthanol
Benzaldéhyde	241	4,15	Cyclohexane
Acétophénone	243	4,12	Éthanol
Nitrobenzène	260	3,91	Éthanol



Les règles de SCOTT permettent de prévoir approximativement le λ_{\max} d'absorption dans l'éthanol des composés carbonyles aromatiques substitués :

Règles de SCOTT : Prédiction de λ_{\max} des composés carbonylés aromatiques (dans l'éthanol)

Valeur à ajouter en nm			
En 2	En 3	En 4	
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

Lorsque deux substituants sont en para et que leur effet mésomère n'est pas très différent, on peut ajouter les deux incréments. Voici quelques exemples et contre-exemples (pour la bande B):

substituant A	— Cl	— NH ₂	— Cl	— OCH ₃
substituant B	— COOH	— CO — CH ₃	— NO ₂	— NO ₂
DI calculé	+ 32	+ 48	+ 71	+ 97
DI observé	+ 38	+ 55	+ 77	+ 199

La spectroscopie U.V. est donc surtout intéressante pour étudier les systèmes conjugués et aromatiques, et vérifier par exemple la présence de tel ou tel substituant sur un noyau aromatique.