

CHAPITRE II- SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE

I) Introduction

La spectroscopie UV-visible est basée sur la propriété d'absorption de certaines molécules, dans le domaine qui s'étend de 200 à 800 nm . 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. L'étude des spectres UV-visible nous renseigne sur les énergies de liaison et les niveaux d'énergie électroniques.

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.

II) Les transitions électroniques et leurs natures

Dans le cas de la spectroscopie ultraviolette et visible, les transitions qui sont à l'origine de l'absorption du rayonnement électromagnétique dans ce domaine du spectre sont des transitions d'énergie entre les niveaux électroniques.

Quand un photon est absorbé par une molécule, l'électron de la plus haute orbitale occupée (HOMO) est promu vers la plus basse orbitale non occupée (LUMO) faisant passer la molécule de l'état fondamental à un état électronique excité, la différence d'énergie est de l'ordre d'une centaine de KJ/mol.

Selon la nature des liaisons, les transitions induites (Figure 8) par une onde électromagnétique nécessiteront :

- plus d'énergie pour les transitions des électrons participant aux liaisons σ (notées $\sigma \rightarrow \sigma^*$)
- moins d'énergie pour les transitions des électrons participant aux liaisons π (notées $\pi \rightarrow \pi^*$)
- moins d'énergie encore pour les transitions des électrons non liants n vers des orbitales anti-liantes π^* (notées $n \rightarrow \pi^*$), transitions considérées comme interdites et donc moins probables et moins intenses, (il existe aussi des transitions $n \rightarrow \sigma^*$).

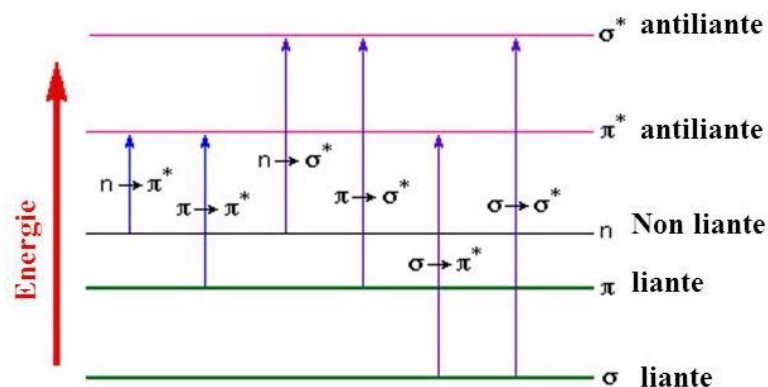


Figure 8. Niveaux d'énergie et transitions

III) Dispositif expérimental de la spectroscopie UV

Un spectrophotomètre comprend essentiellement 4 parties (Figure 9):

- **Source lumineuse** constituée par une lampe au deutérium utilisée dans le domaine de 190 à 400 nm ou une lampe à filament de tungstène qui couvre la région comprise entre 350 à 800 nm
- **Monochromateur** qui est composé principalement d'un système dispersif dont l'élément de base est un prisme, un réseau ou un filtre coloré. Il sert à isoler le rayonnement sur lequel on fait la mesure (Fente d'entrée et de sortie)
- **Cuve** de longueur connue qui contient soit l'échantillon soit la référence. Dans le domaine UV et visible, elle doit être transparente aux radiations d'étude, d'où l'utilisation des cuves quartz.
- **Le détecteur** (une photodiode, un photomultiplicateur ...). Les photodiodes sont utilisées avec des monochromateurs, qui sélectionnent une seule longueur d'onde perçue par le détecteur.

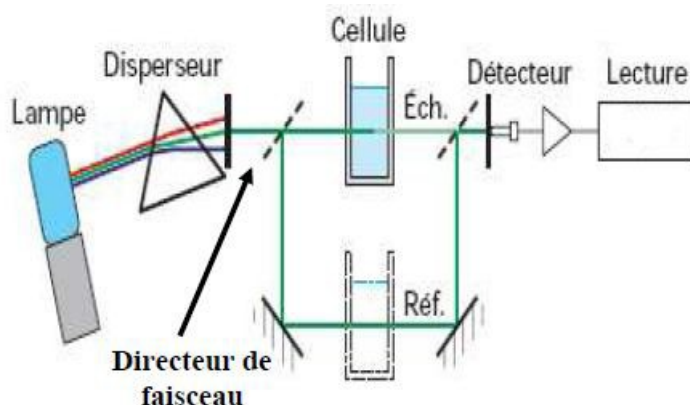


Figure 9. Le schéma de principe d'un spectrophotomètre UV

En analyse spectrophotométrique, on utilise une lumière sensiblement monochromatique. La spectrophotométrie UV est utilisée couramment dans les laboratoires d'analyse (chimie, pharmacie, environnement, agroalimentaire, biologie, ..etc.), elle permet de travailler sur de faibles quantités de substances, elle est également non destructrice, et s'applique à un très grand nombre de dosages.

La colorimétrie est un cas particulier de la spectrophotométrie dans le domaine du visible. On utilise une source de lumière blanche filtrée et un colorimètre pour la détection et les déterminations.

Dans un spectrophotomètre UV-visible le rayonnement est de nature monochromatique avant son passage dans la cellule de mesure contrairement à la spectrophotométrie d'absorption IR.

III-1) Absorbance - La loi de Beer-Lambert

Comme vu précédemment, l'absorbance d'un rayonnement monochromatique est proportionnelle à la longueur du parcours optique et à la concentration de l'espèce étudiée. L'absorbance vérifie la loi de Beer-Lambert soit :

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} . l . C$$

- A : absorbance
- ε : le coefficient d'absorption molaire en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$
- l : la largeur de cuve en cm (parcours optique)
- C : la concentration de la solution en mol/L

Cette loi utilisée pour de nombreux dosages d'espèces chimiques colorés (analyse quantitative) n'est valable que pour les faibles concentrations et dans le cas où la lumière utilisée est monochromatique.

III-2) Allure des spectres UV

En spectrophotométrie UV-Visible, il est courant de tracer le graphe de l'absorbance A en fonction de la longueur d'onde λ , un exemple du spectre du bleu de méthylène est donné en figure 10.

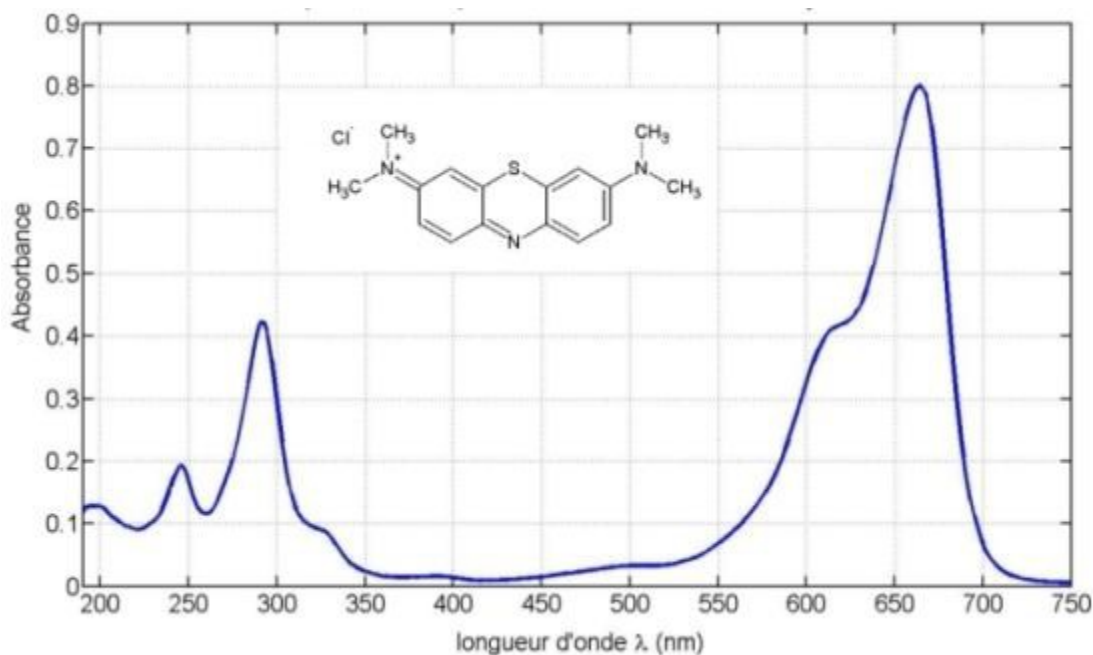


Figure 10. Spectre d'absorption UV-visible du bleu de méthylène

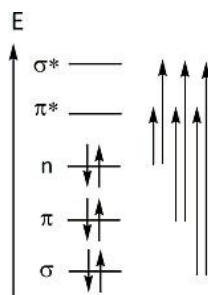
La région visible du spectre correspond à des longueurs d'onde comprises entre 400 nm et 800 nm. La région ultra-violette couvre l'intervalle 200-400 nm. En spectroscopie UV-visible, les absorptions sont dues aux transitions électroniques, le spectre UV-visible tracé est un spectre de bandes et non un spectre de raies à cause du nombre important de niveaux d'énergie vibrationnels. Une espèce chimique est caractérisée en spectroscopie UV-visible par la longueur d'onde du maximum λ_{max} d'absorption et par la valeur correspondante du coefficient d'extinction molaire $\varepsilon(\lambda_{\text{max}})$.

IV) Analyse de l'absorption

IV-1) Les groupes chromophores et les différents types de transitions

Les transitions entre les niveaux électroniques sont fortement liées aux grandeurs λ_{max} et ε_{max} .

Comme illustré sur la figure ci-dessous, de nombreuses transitions sont possibles mais seules celles de plus faibles énergies conduisent à une absorption dans l'UV-Visible.



La nature σ ou π des niveaux impliqués reflètent la nature du groupe fonctionnel, certaines fonctions organiques provoqueront donc une absorption.

Les groupes d'atomes caractérisés par le couple (λ_{\max} , ϵ_{\max}) qui absorbent sont appelés des **groupes chromophores** (Tableau1) et ceux qui n'absorbent pas mais qui provoquent seulement des modifications de l'absorption par un chromophore sont dits **auxochromes**.

Les spectres UV-visible peuvent donc nous renseigner sur la structure et les fonctions présentes dans une molécule organique, notamment les molécules insaturées afin de mesurer l'étendue de leur conjugaison.

Tableau 1.Principaux groupements chromophores

Chromophore	Exemple	λ_{\max}	ϵ	Solvant
C = O aldéhyde	acétaldéhyde	290	17	hexane
C = O cétone	acétone	279	15	hexane
COOH	acide acétique	208	32	éthanol
CO ₂ R	acétate d'éthyle	211	57	éthanol
CONH ₂	acétamide	178	9 500	hexane
		220	63	eau
Éthylénique	oct-1-ène	177	12 600	heptane
Alcyne	oct-2-yne	178	10 000	heptane
Aromatique	benzène	255	215	hexane

IV-2) Les effets de l'environnement des chromophores

IV-2-1) L'effet sur la longueur d'onde et le coefficient d'extinction molaire

Quand un chromophore est soumis à des influences électroniques, la bande d'absorption peut se déplacer vers les grandes longueurs d'onde, on parle d'effet **bathochrome**, ou vers les faibles longueurs d'onde, c'est l'effet **hypsochrome**.

Si l'absorption lumineuse est augmentée, on dit qu'il y a un effet **hyperchrome**.

Si elle est diminuée, il y a un effet **hypochrome**.(Figure 12)

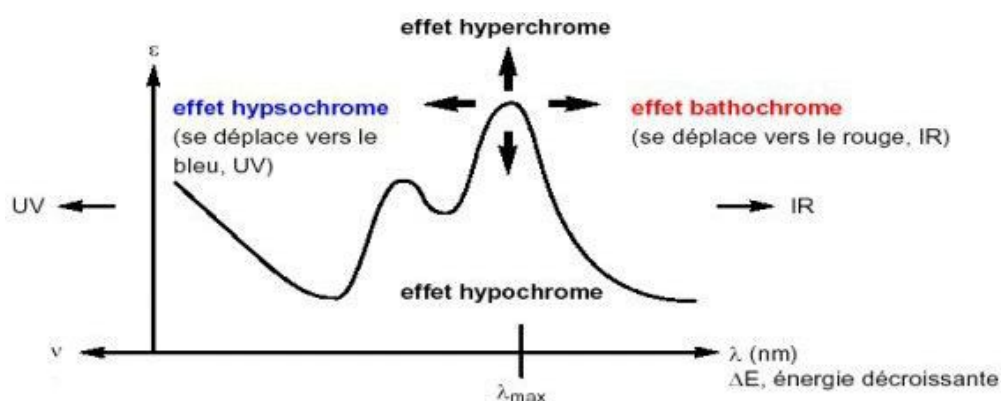
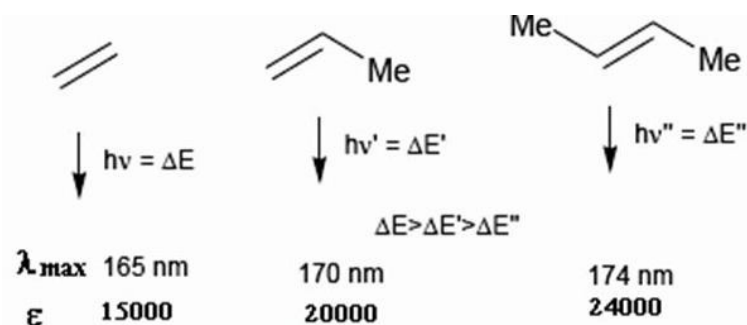


Figure 12. Les effets de l'environnement sur les transitions

IV-2-2) L'effet de la substitution

La présence de substituants sur le groupement chromophore peut influencer la position de la bande d'absorption, à titre d'exemple, plus le groupe éthylénique est substitué, plus la bande d'absorption due à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ est déplacée vers le visible, on observe alors un effet bathochrome.



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

IV-2-3) L'effet du solvant

L'intensité, la forme et la position 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 $n - \pi^*$: λ diminue par augmentation de la polarité du solvant
- Transition $p - \pi^*$: 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 caractériser la nature des transitions observées.

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

IV-2-4) L'effet de la conjugaison

La présence de liaisons multiples et de doublets non liants permet en général une bonne absorption dans l'UV-Visible, car la conjugaison du système conduit à un rapprochement des niveaux π et π^* et par conséquent une augmentation du λ_{\max} qui entraîne un effet bathochromique. Si les alcènes absorbent de façon caractéristique dans l'UV, les polyènes voient leur λ_{\max} augmenter et se déplacer vers les grandes longueur d'onde avec le nombre de liaisons π conjuguées pour finir par atteindre le domaine du visible pour les grand systèmes fortement conjuguées. Ainsi, le β -carotène, contenant 11 liaisons C=C conjuguées, a son maximum d'absorption vers 450 nm.

Les substances colorées absorbent dans le domaine visible, la couleur perçue est toujours complémentaire de celle de la radiation absorbée, par exemple, le β -carotène qui absorbe dans le bleu apparaît alors en couleur orange (couleur complémentaire du bleu). Le cercle chromatique permet de faire la correspondance entre les couleurs absorbées et les couleurs complémentaires (celles qui se trouvent en opposition dans ce cercle) (Figure 13).

Longueurs d'onde	Couleur absorbée	Couleur complémentaire
650-780	rouge	bleu-vert
595-650	orange	bleu turquoise
560-595	jaune vert	pourpre
500-560	vert	rouge pourpre
490-500	bleu vert	rouge
480-490	turquoise	orange
435-480	bleu	jaune
380-435	violet	jaune vert

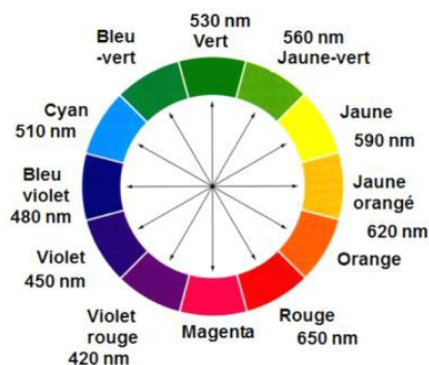


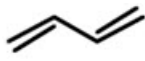

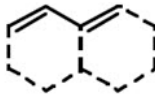
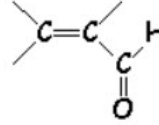
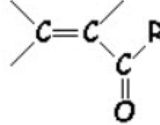
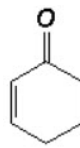
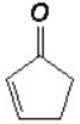
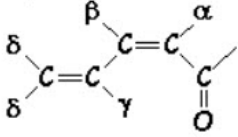
Figure 13. Cercle chromatique et correspondance entre couleurs absorbées et couleurs complémentaires

Dans le cas des complexes des métaux de transitions, les transitions électroniques sont réalisées entre orbitales d, il s'agit de transitions d-d, qui sont en général peu intenses et qui conduisent souvent à des absorptions dans le visible.

IV-2-5) Les règles de calcul de Woodward, Fieser et Scott

Ces règles empiriques établies par Woodward en 1941 et subséquemment modifiées par Fieser et Scott, permettent la prévision de la longueur d'onde du maximum d'absorption (λ_{\max}) de la transition $\pi-\pi^*$ pour les diènes conjugués et les composés carbonyles α,β -insaturés. Les valeurs calculées par ces règles sont en bon accord avec les positions expérimentales.

Les valeurs des incréments à ajouter à la longueur d'onde de base dépendent de la position des substituants sur la structure et de leur nature comme indiqué dans le tableau suivant :

Règles de Woodward et Fieser (position de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ pour les diènes et les polyènes dans l'éthanol)						
Structure de base						
	Acyclique 217 nm	homoannulaire 253 nm	hétéroannulaire 214 nm			
Incrément à ajouter (nm)	Double liaison conjuguée supplémentaire					+ 30 nm
	Double liaison exocyclique					+ 5 nm
	Alkyle ou reste de cycle					+ 5 nm
	-O-R					+ 6 nm
	-S-R					+ 30 nm
	-Cl, -Br					+ 5 nm
	NR ₂					+ 60 nm
	-O-CO-R					+ 0 nm
	-S-R					+ 30 nm
	-Cl, -Br					+ 5 nm
	NR ₂					+ 60 nm
Règles de Woodward et Fieser (position de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ et les composés carbonylés α, β -insaturés) dans l'éthanol						
Structure de base						
	207	215	215	202		
Incrément à ajouter	Double liaison exocyclique					+ 5 nm
	C=C (Conjugaison supplémentaire)					+ 30 nm
	Diène homoannulaire					+ 39 nm
position des substituants	α (nm)	β (nm)	γ (nm)	δ (nm)		
-R, -RO, -CH ₃ CO ₂ , -PhCO ₂	10	12	18	18		
-OH	35	30	-	50		
-Br	25	30	-	-		
-NR ₂	-	95	-	-		
Incrément de solvant (nm)						
Eau	Chloroforme	Méthanol	Ether	Hexane	Cyclohexane	Dioxan
+ 8	- 1	0	- 7	- 11	- 11	- 5