

CHAPITRE II

SPECTROSCOPIE ULTRAVIOLET ET VISIBLE

I- INTRODUCTION

Les quanta de la région ultra-violet et visible sont absorbés par la matière en changeant l'énergie électronique des molécules. Un électron passe d'une orbitale de basse énergie (état fondamental) à une orbitale d'énergie supérieure (état excité). L'énergie totale de la molécule peut être décomposée en trois termes:

$$E = E_{\text{elect.}} + E_{\text{vib.}} + E_{\text{rot.}}$$

100-800
20
0,4-0,04
kJ.mol⁻¹

L'excitation de la molécule par une radiation uv-visible est capable d'induire simultanément des transitions entre niveaux électroniques, niveaux de vibration et niveaux de rotation. Il en résulte que les spectres électroniques possèdent une structure complexe.

II- SPECTRES UV-VISIBLE DES MOLÉCULES ORGANIQUES

II.1- Introduction

Pour des molécules polyatomiques, il est extrêmement difficile et le plus souvent impossible de donner une description détaillée des états énergétiques concernés par les transitions électroniques. De plus pour les molécules organiques l'absorption ne se produit pas toujours dans une région facilement accessible du spectre. Pratiquement la spectroscopie organique UV-VIS étudie **les systèmes conjugués**. La sélectivité de l'absorption en fonction de la structure électronique permet de révéler la présence d'un groupement dans une molécule très complexe.

La spectroscopie UV-VIS permet 1 d'établir des corrélations entre les spectres et la structure, 2 de réaliser des dosages.

II.2- Généralités

II.2.1- Le spectre électromagnétique

Dans la région de l'UV, l'unité de longueur d'onde utilisée de façon courante est le nanomètre ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} = 10 \text{ \AA}$). Le spectre UV-VIS s'étend pratiquement entre 150 et 800 nm:

Les spectromètres de routine sont utilisables dans la région entre 200 et 750 nm, mais on s'intéresse le plus souvent à la région 200-380 nm (partie uv: lampe deuterium; partie visible: lampe au tungstène). La zone de routine 200-380 nm est dite "quartz région" car on doit utiliser une optique en quartz (prisme, cellules) transparent dans l'uv pour pouvoir enregistrer les spectres. En dessous de 200 nm l'absorption atmosphérique nécessite d'opérer sous vide.

II.2.2- Les solvants

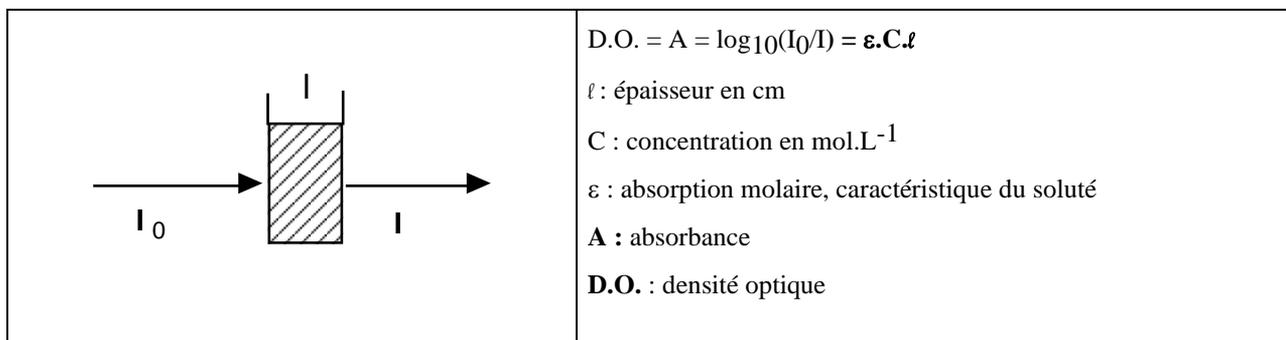
Le solvant utilisé doit être de pureté convenable: il existe des solvants commerciaux de type catégorie spectrale. Le solvant doit être inerte chimiquement vis-à-vis du soluté.

La quantité de produit utilisée pour tracer un spectre est toujours faible (de 1 à 10 mg environ pour 100 mL de solvant). Le produit est pesé avec précision puis dissous dans le solvant choisi de façon à obtenir une solution de concentration connue. Des dilutions ultérieures sont souvent nécessaires. Un solvant souvent utilisé est l'éthanol à 95. Une structure fine peut être révélée par l'emploi du cyclohexane ou d'hydrocarbures car ces solvants, de faible polarité, interagissent peu avec les molécules absorbantes. Les solvants ont une longueur d'onde minimum d'utilisation car ils doivent être transparents dans la région utilisée.

<u>Solvant</u>	<u>Longueur d'onde minimum (nm) pour une cellule de 1 cm d'épaisseur</u>
acétonitrile	190
eau	190
cyclohexanone	195
hexane	205
méthanol	205
éthanol	210
éther	215
chloroforme	237
CCl ₄	257

II.2.3- Loi de Beer-Lambert

L'échantillon de concentration C placé dans une cuve d'épaisseur ℓ est traversé par une radiation transportant une énergie I_0 . A la suite de l'absorption, l'énergie I de la radiation transmise est plus petite que I_0 . La transmittance T est définie par la relation $T = I/I_0$ et peut servir à caractériser l'intensité de l'absorption. Cette intensité est exprimée de façon plus commode à partir de la loi de Beer-Lambert :



Plus I est petit, plus la D.O. est grande. La transmittance T varie entre 0 et 1 (entre 0 et 100 pour le pourcentage de transmission) et la densité optique varie donc entre 0 et l'infini. Pratiquement la D.O. varie entre 0 et 2 car si $T = 0,01$ (1 % de transmission), $D.O. = 2$.

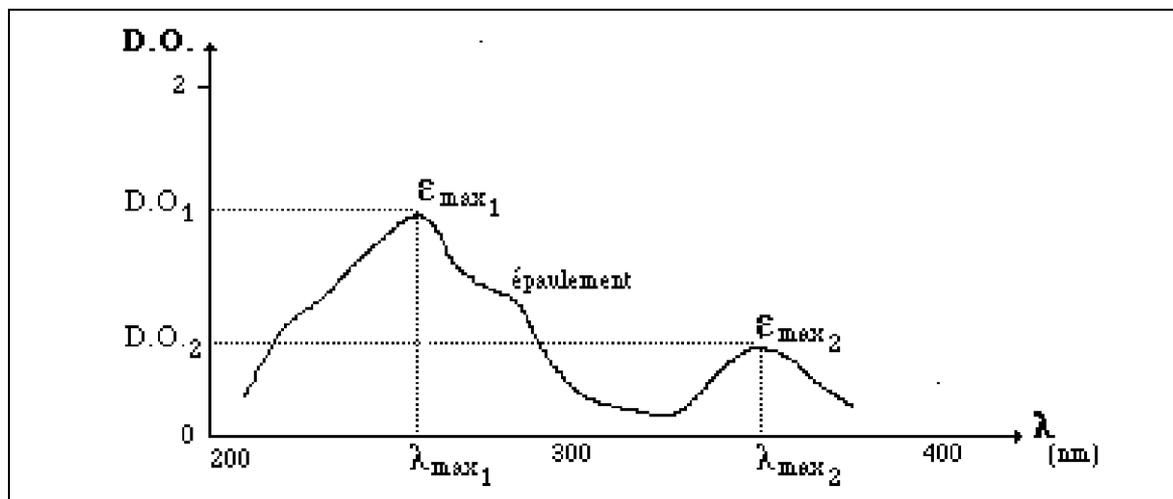
Lors de l'enregistrement d'un spectre la D.O. est de l'ordre de 0,5 à 1 pour une épaisseur standard des cellules de 1 cm. Si on considère un composé pour lequel $\epsilon = 10^4$ (ordre de grandeur courant) et dont la masse molaire est de 150, la concentration doit être :

$$C = \frac{D.O.}{\epsilon \cdot \ell} = \frac{0,5}{10^4 \cdot 1} = 0,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ g.L}^{-1}$$

Il est clair que le produit étudié doit être pesé avec une balance de précision (au moins au 1/10 de mg). Selon les cas on pourra être amené à faire une dilution de la solution initiale.

II.2.4- Allure du spectre d'absorption UV-VISIBLE

L'excitation de la molécule par une radiation uv-visible fait passer un électron d'une orbitale moléculaire occupée de l'état fondamental (de type σ , n ou π) à une orbitale moléculaire libre de l'état excité (de type π^* ou σ^*). Si ΔE est la différence d'énergie entre état fondamental et état excité, la transition énergétique correspond à l'absorption d'un photon tel que $\Delta E = h\nu = hc/\lambda$. Dans les molécules polyatomiques les niveaux de vibration et de rotation sont nombreux et proches les uns des autres : le spectre obtenu n'est pas un spectre de raies mais un spectre de bandes. En phase liquide les bandes d'absorption sont souvent très élargies et l'allure du spectre UV-VIS rencontrée le plus couramment est constituée par une enveloppe de bandes.



Le spectre d'une substance est caractérisé par:

- 1 la ou les longueurs d'onde des maximum d'absorption (λ_{\max} en nm)
- 2 la ou les valeurs des absorptions molaires correspondantes (ϵ_{\max})
- 3 éventuellement les épaulements (notés sh de l'anglais shoulder)

Le λ_{\max} caractérise la transition électronique $\Delta E = hc/\lambda_{\max}$. La valeur de ϵ_{\max} est directement liée à la probabilité de transition des électrons d'une orbitale dans une autre; ce problème sort du cadre de ce cours. On peut cependant dire que les valeurs de ϵ_{\max} élevées ($> 10^4$) sont obtenues pour de fortes probabilités de transition alors que les valeurs de ϵ_{\max} faibles ($< 10^3$) correspondent à des transitions de faible probabilité, dites transitions interdites.

II.2.5- Termes employés en spectroscopie UV

Chromophore : groupement insaturé covalent responsable de l'absorption (C=C, C=O, NO₂ ...)

Groupement auxochrome : groupement saturé contenant des électrons non liants (n), qui lié à un chromophore modifie à la fois la longueur d'onde et l'intensité du maximum d'absorption (O-H, NH₂, Cl)

Déplacement bathochrome : déplacement des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'onde (déplacement vers le rouge)

Déplacement hypsochrome : déplacement des bandes d'absorption vers les faibles longueurs d'onde (déplacement vers le bleu)

Effet hyperchrome : augmentation de l'intensité d'absorption

Effet hypochrome : diminution de l'intensité d'absorption

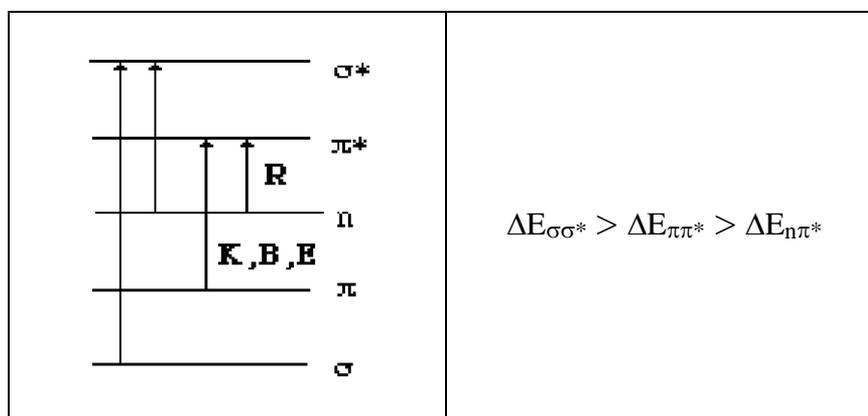
$E^{1\%}_{1\text{cm}}$: valeur de l'absorption d'une solution à 1 % dans une cellule de 1 cm d'épaisseur lorsque le poids moléculaire du composé est inconnu.

Point isobestique : point commun à un ensemble de courbes d'absorption d'un composé, tracées pour différentes valeur du pH.

Principe d'additivité : Dans une même molécule, deux chromophores isolés par un ou plusieurs atomes ne possédant pas d'électrons n absorbent à peu près indépendamment l'un de l'autre. En conséquence deux molécules qui ont le même chromophore ont le même spectre UV. Une molécule A contenant deux chromophores indépendants donne un spectre qui est la somme des spectres de deux molécules différentes B et C contenant chacune le chromophore isolé.

II.2.6- Transitions électroniques

Les transitions électroniques correspondant à l'excitation des électrons σ sont de trop haute énergie pour absorber dans l'UV usuel (200 nm). Ainsi la transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$ dans un hydrocarbure est de l'ordre de 775 kJ.mol^{-1} (154,6 nm); il en résulte que les hydrocarbures sont transparents dans l'UV usuel (utilisation comme solvants). En conséquence la plupart des absorptions proviennent de l'excitation des électrons π ou n (non liants). On peut mettre clairement en évidence les transitions que l'on rencontre sur un diagramme énergétique.



1- Transitions $n \rightarrow \pi^*$ (R: radikalartig)

Un électron non liant passe dans une orbitale antiliante. Ces transitions sont associées aux groupes carbonyle, thiocarbonyle, nitro, nitroso. Ce sont des transitions interdites dont l' ϵ_{\max} est faible < 100 . Le λ_{\max} diminue avec la polarité du solvant (effet hypsochrome).

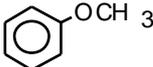
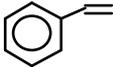
2- Transitions $\pi \rightarrow \pi^*$

- Les bandes K (konjugierte) sont associées aux systèmes π conjugués et ont en général des ϵ_{\max} supérieurs à 10000. Les hydrocarbures, constitués par des doubles liaisons non polaires, ne sont pas polaires: le λ_{\max} ne change pas avec la polarité du solvant. Les énones du fait de la polarisation du système conjugué par la carbonyle, ont leur λ_{\max} qui augmente avec la polarité du solvant (effet bathochrome).

- Les bandes B (benzoïde) sont caractéristiques des composés aromatiques et hétéroaromatiques. La valeur de ϵ_{\max} se situe entre 200 et 500. Le benzène possède une large bande d'absorption vers 255 nm; la structure fine qui révèle de nombreux pics peut être observée

dans un solvant apolaire (comme le cyclohexane) si l'appareil utilisé a une bonne résolution. Dans un solvant polaire la structure fine est détruite et seule l'enveloppe de la courbe est observée.

- Si le noyau aromatique est substitué par un groupement auxochrome, le λ_{\max} et l' ϵ_{\max} de la bande B augmentent (effet bathochrome et hyperchrome).

			
Composé	Benzène	Anisole	Styrène
λ_{\max}	255	296	282
ϵ_{\max}	230	316	450

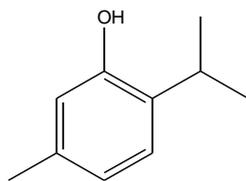
- Les bandes E (éthylénique) sont caractéristiques des **composés aromatiques** et situent leur λ_{\max} entre 180 et 210 nm.

EXERCICES ULTRAVIOLET ET VISIBLE

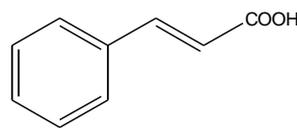
I- LOI DE BEER-LAMBERT

1- On prépare une solution de 9,5 mg de thymol dans 100 mL d'éthanol. On enregistre le spectre UV dans des cellules de 10 mm de longueur. Pour une valeur de λ_{\max} de 280 nm, la densité optique vaut 1,01. Calculer ϵ_{\max} .

2- L'acide cinnamique possède en UV les caractéristiques suivantes: $\lambda_{\max} = 277$ nm, $\epsilon_{\max} = 21700$. On a préparé une solution contenant 75 mg d'acide cinnamique dans un litre d'éthanol. Comment faire pour tracer le spectre UV avec une densité optique raisonnable (de l'ordre de 1), sachant que les cellules ont une longueur de 10 mm ?



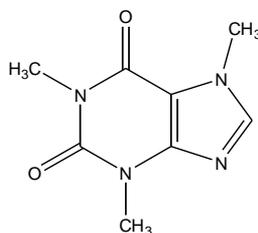
Thymol



Acide cinnamique

Réponses : [1- $\epsilon = 1595$. 2- dilution de 10]

II- DOSAGE DE LA CAFÉINE



Caféine = $194,19 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

1- La caféine absorbe les radiations électromagnétiques dans le domaine ultraviolet. Sur cette base, on se propose de déterminer la teneur en caféine dans le coca-cola. 20,3 mg de caféine sont introduits dans une fiole jaugée de 100. On ajoute du chlorure de méthylène jusqu'au trait de jauge

de façon à obtenir 100 mL de solution S_0 . On prélève 5 mL de S_0 à la pipette que l'on introduit dans une fiole de 50; on complète avec du chlorure de méthylène de façon à obtenir 50 mL de solution S_1 . On mesure la densité optique **D.O.** de la solution S_1 en fonction de la longueur d'onde λ avec un appareil dont l'épaisseur des cuves est de 10 mm.

λ nm	300	295	290	286	282	280	278	276	274	270	265	255	250
D.O.	0,040	0,223	0,575	0,765	0,920	0,960	0,990	0,980	0,950	0,860	0,680	0,330	0,327

Tracer la courbe $D.O. = f(\lambda)$. Déterminer λ_{\max} et ϵ_{\max} .

2- Afin de réaliser le dosage, on procède à un étalonnage. On prépare 5 solutions de concentrations différentes de la façon suivante: on prélève un volume V de solution S_0 , on le place dans une fiole de 50 et on complète à 50 mL avec du chlorure de méthylène. On se place à la longueur d'onde λ_{\max} ; la mesure de la densité optique en fonction du volume V donne les résultats suivants :

V_{mL}	0	1	2	3	4	5
D.O.	0	0,227	0,430	0,615	0,790	0,990

Vérifier (par régression linéaire) que la loi de Beer-Lambert est vérifiée. La fonction obtenue sera utilisée pour les questions 3 et 4.

3- Rappelons que le coca-cola est une solution aqueuse contenant, entre autres constituants, de la caféine! On extrait la caféine contenue dans 10 mL de coca-cola (volume mesuré à la pipette) par 2 fois 100 mL de chlorure de méthylène (on admet alors que l'extraction est complète). Les 200 mL de solution sont introduits dans une fiole de 250. On complète avec du chlorure de méthylène de façon à obtenir 250 mL de solution S_3 . Pour la longueur d'onde λ_{\max} , la densité optique de la solution S_3 vaut 0,350. Calculer la concentration en caféine dans le coca-cola en mg.L^{-1} .

4- De façon à vérifier si l'extraction réalisée dans la question 2 est complète, on prépare une solution aqueuse de caféine contenant 17,2 mg de caféine dans 100 mL de solution. On prélève 10 mL de cette solution que l'on extrait au chlorure de méthylène comme dans la question 2 de façon à obtenir 250 mL de solution S_4 . Pour la longueur d'onde λ_{\max} , la densité optique de la solution S_4 vaut 0,345. Calculer le rendement de l'extraction.

Réponses : [1- $\lambda_{\max} = 278$ nm ; $\epsilon_{\max} = 9470$. 2- $D.O. = 9328,8.C + 0,0212$; ($R^2 = 0,9983$). 3- 171 mg/L. 4- Rdt = 98%].