

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 $h\nu = h\nu_i = E_j - E_i$.

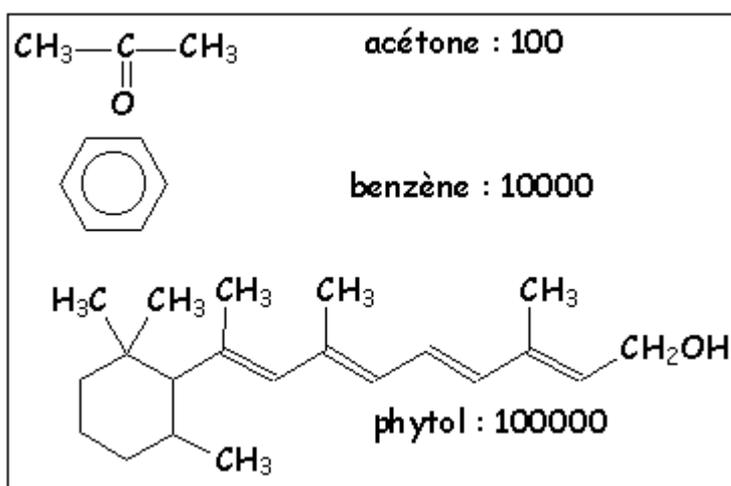
* la probabilité (donc son intensité) de la transition est proportionnelle au carré suivant:

$$P(i \rightarrow j) = K \left[\int \psi_i^*(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{r} \cdot \psi_j(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r} \right]^2$$

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 : $\lambda_{\max} = 186 \text{ nm}$
- 2-méthyl but-2-ène : $\lambda_{\max} = 192 \text{ nm}$
- 2,3-diméthyl but-2-ène : $\lambda_{\max} = 198 \text{ nm}$

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

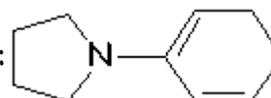
Selon la nature "s-cis" ou "s-trans" du diène, λ_{\max} est différent. Pour le butadiène s-trans, $\lambda_{\max} = 214 \text{ nm}$; par contre, pour le butadiène s-cis, $\lambda_{\max} = 253 \text{ nm}$:

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

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,

R_{endo} est le nombre de doubles liaisons endocycliques faisant partie du système conjugué,

R_{exo} 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. π . 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 :

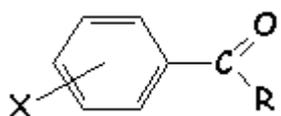
Substituant	$-\text{NH}_3^+$	$-\text{NH}_3^+$	$-\text{Cl}$	$-\text{OH}$	$-\text{NH}_2$	$-\text{CO}-\text{CH}_3$	$-\text{CHO}$
bande B	+ 0	+ 3	+ 6	+ 7	+ 17	+ 32	+ 36
bande R	- 2	+ 5	+ 7	+ 14	+ 24		

Absorption de quelques dérivés substitués du benzène

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

Absorption de composés aromatiques à groupements chromophores

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



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

Règles de SCOTT : Prév́ision 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 exmples 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
$\Delta\lambda$ calculé	+ 32	+ 48	+ 71	+ 97
$\Delta\lambda$ 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.