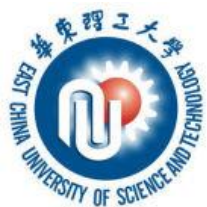


Spectroscopie

17-10-2023

Lecture 6



Principales bandes d'absorption

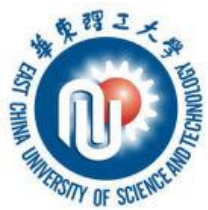
On distingue 4 types de bandes d'absorptions dans les spectres UV des molécules organiques. Elles sont caractérisées par la longueur d'onde de leur maximum d'absorption (λ_{\max})

Bandes R :

Elles sont dues à une transition électroniques $n \rightarrow \pi^*$

Lorsqu'un hétéroatome porteur de doublet(s) non apparié(s), n , fait partie d'un système insaturé ou est conjugué avec un tel système, **une transition de faible énergie peut se produire** : passage d'un électron **non liant dans une orbitale anti-liante π^*** .

Ces bandes **R présentent en général une faible absorption molaire** avec le plus souvent $\epsilon_{\max} < 100 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$



Principales bandes d'absorption

Bandes B (benzénoïdes):

Elles sont dues à une transition électronique $\pi \rightarrow \pi^*$

Elles apparaissent dans les spectres de molécules aromatiques ou hétéroaromatiques.

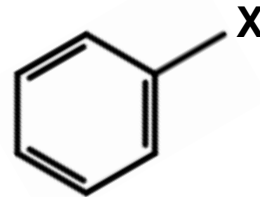
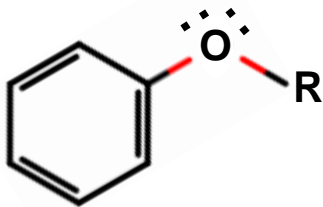
Ces bandes B ont une structure fine et des valeurs d'absorption molaire avec le plus souvent $\epsilon_{\max} < 1\,000 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$.

Bandes E (Éthyléniques):

Elles sont aussi dues à une transition électronique $\pi \rightarrow \pi^*$

Elles apparaissent dans les spectres de molécules aromatiques substituées par des groupements auxochromes.

Par exemple :



X = Halogène, Azote, Soufre, tout porteur de doublet donneur

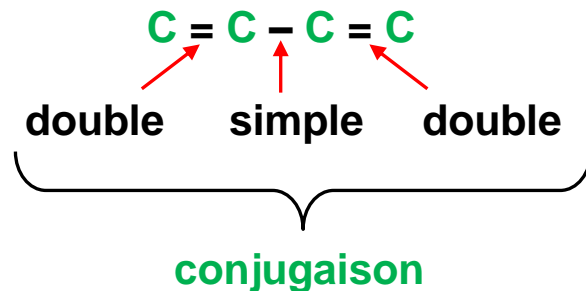
Ces bandes E ont des valeurs d'absorption molaire de l'ordre de

$2000 < \epsilon_{\max} < 14\,000 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$.

Bandes K (Konjugierte) :

Elles sont dues à une transition électronique $\pi \rightarrow \pi^*$

Elles apparaissent dans les spectres de molécules possédant **un système de doubles liaisons conjuguées** :



Les bandes K ont des valeurs d'absorption molaire élevées :

$$\epsilon_{\max} > 10\,000 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}.$$



Chromophores

Tous les composés sont capables d'absorber le rayonnement

électromagnétique mais à $\lambda < 185$ nm

un nombre limité des composés absorbe $\lambda > 200$ nm, ceux dont les électrons de valence ont de faibles énergies d'excitation: **les chromophores**

Chromophores : ce sont des groupements chimiques insaturés covalents qui donnent lieu à une absorption dans l'ultraviolet.

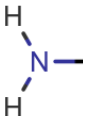
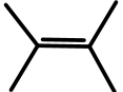
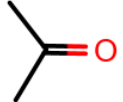
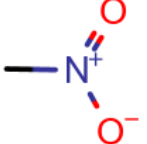
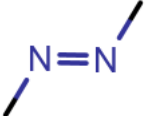

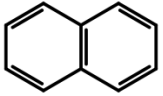
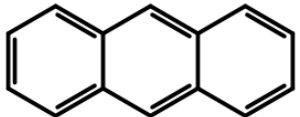
Transitions $n \rightarrow \sigma^*$

Transitions $\sigma \rightarrow \sigma^*$

composé	λ_{\max} (nm)
CH ₄	125
CH ₃ -CH ₃	135

composé	λ_{\max} (nm)	ϵ_{\max} (mol ⁻¹ L cm ⁻¹)
H ₂ O	167	1480
CH ₃ OH	184	150
CH ₃ Cl	173	200
CH ₃ I	258	365
(CH ₃) ₂ S	229	140
(CH ₃) ₂ O	184	2520
CH ₃ NH ₂	215	600
(CH ₃) ₃ N	227	900

Chromophores

Chromophore	Formule	λ_{\max} (nm)	ϵ_{\max} (mol ⁻¹ L cm ⁻¹)
Amine		195	2800
Ethylène		190	8000
Carbonyle		195	1000
Nitro		220-230	1000
Azo		285-400	3-25
Benzène		185-202-255	
Naphtalène		220-275-312	
Anthracène		252-375	

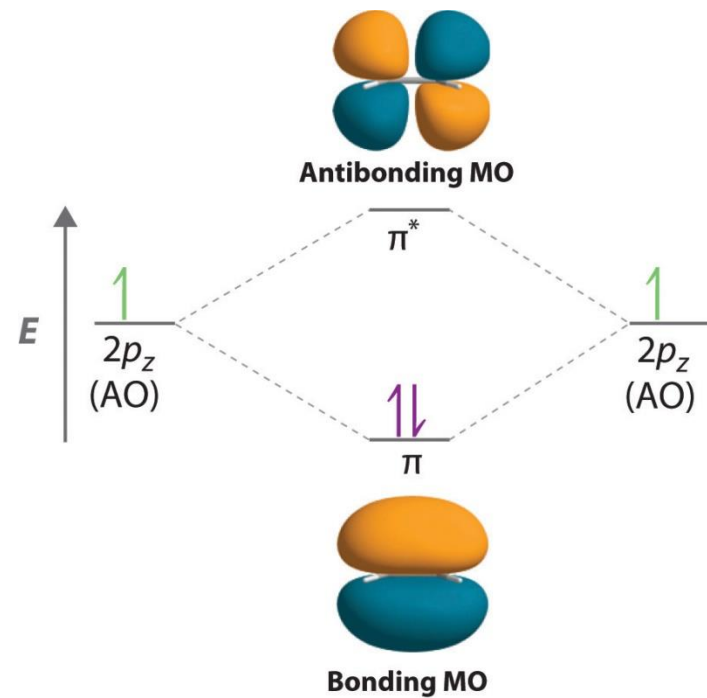
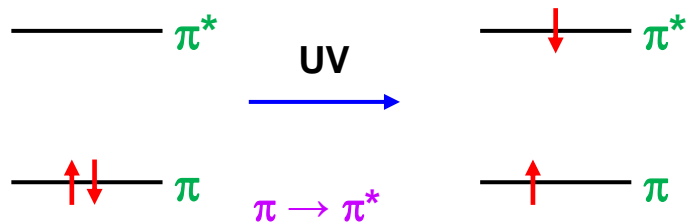
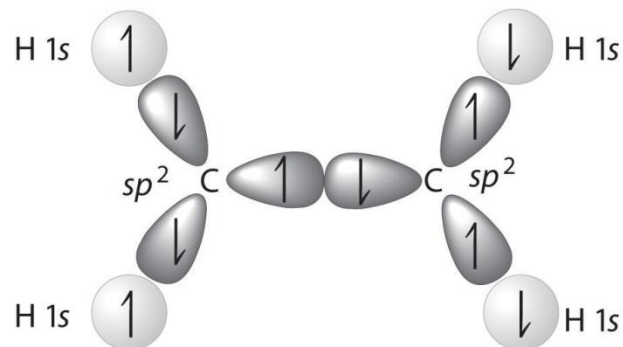
Chromophores

Il existe des **chromophores « élémentaires »** qui, en fonction de leurs propriétés électroniques, **absorbent certaines longueur d'ondes UV-visible**.

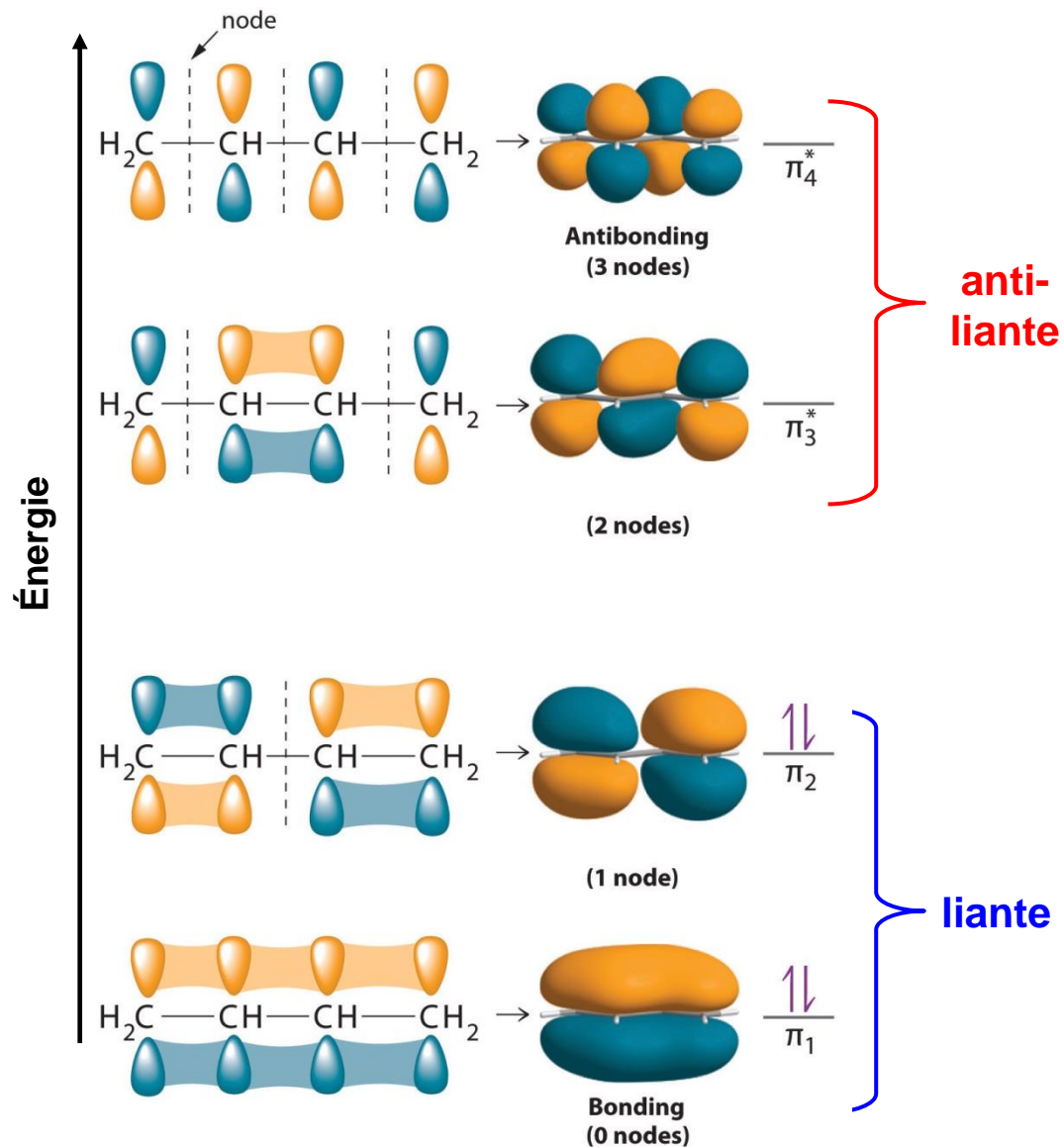
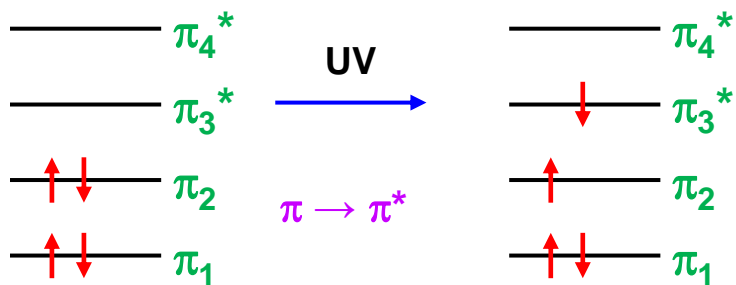
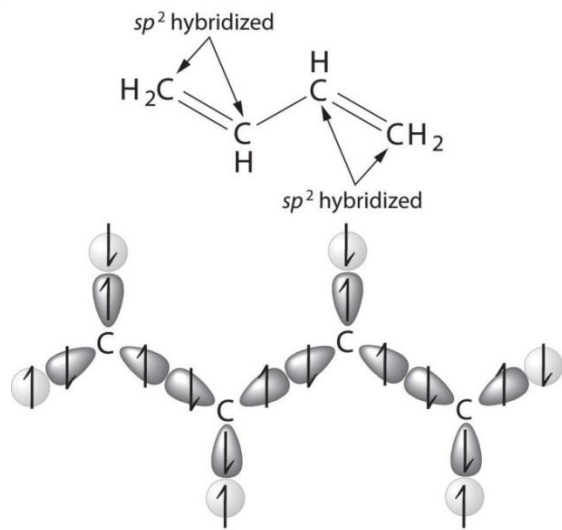
Chromophores élémentaires	λ_{\max} (nm)	ϵ_{\max} (mol ⁻¹ L cm ⁻¹)
alcène (>C=C<)	173*	10000
alcyne (- C≡C-)	178*	2000
cétone (>C=O)	290	16
aldéhyde (-CH=O)	279	15
acide (-COOH)	208	32
chlorure d'acide (-COCl)	220	100
amide (-CONH ₂)	220	63
ester (-COOR)	211	57
nitro (-NO ₂)	214	17
azométhane (-N=N-)	338	4

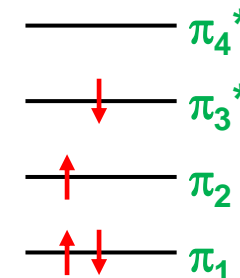
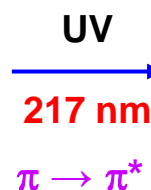
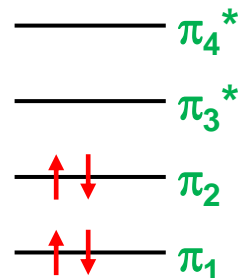
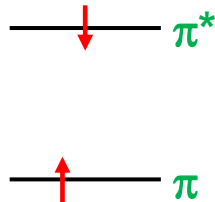
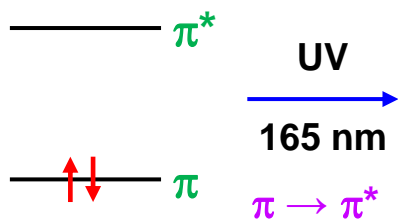
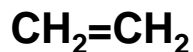
* Dans le n-heptane

Éthylène $\text{CH}_2=\text{CH}_2$



Butadiène $\text{CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2$





Plus la **longueur du polyène augmente**, plus l'énergie (le gap entre la HOMO et la LUMO) **diminue**, et donc plus la **longueur d'onde augmente**.



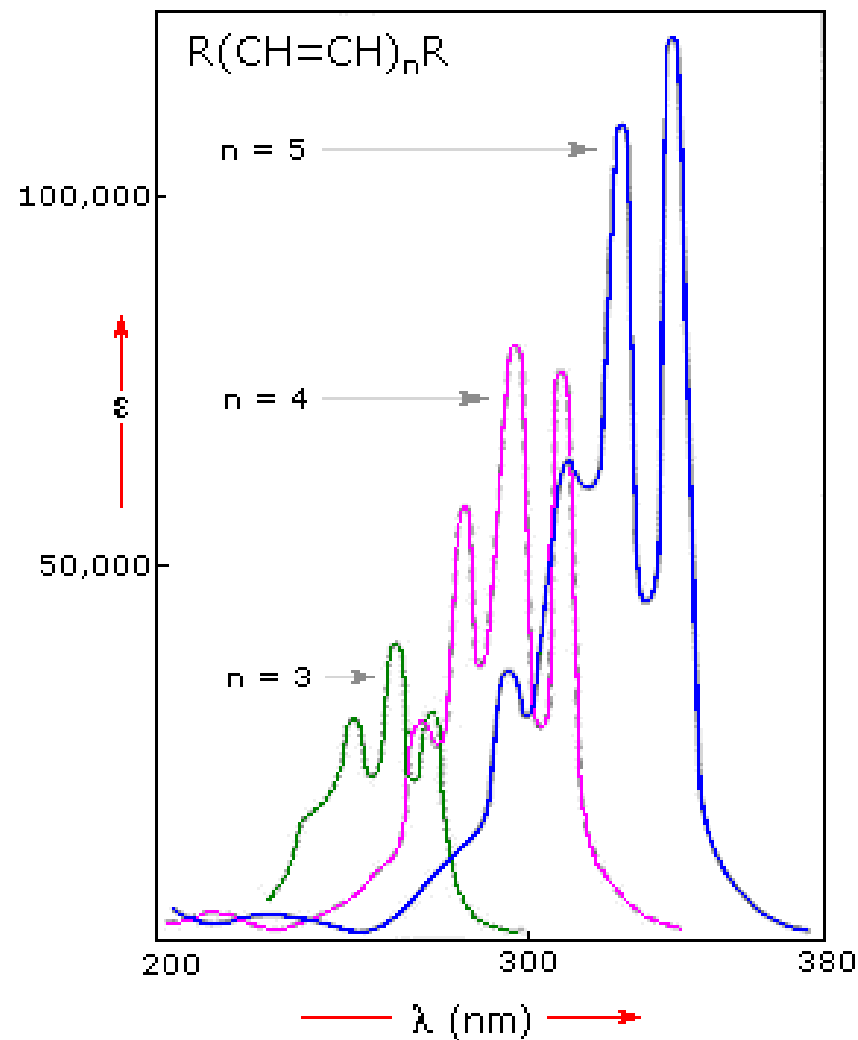
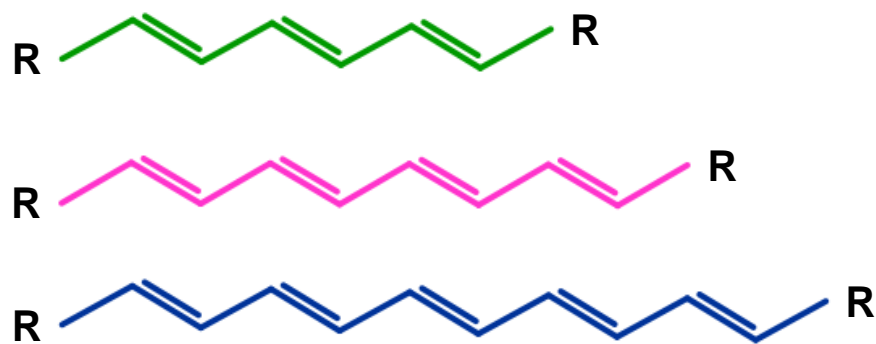
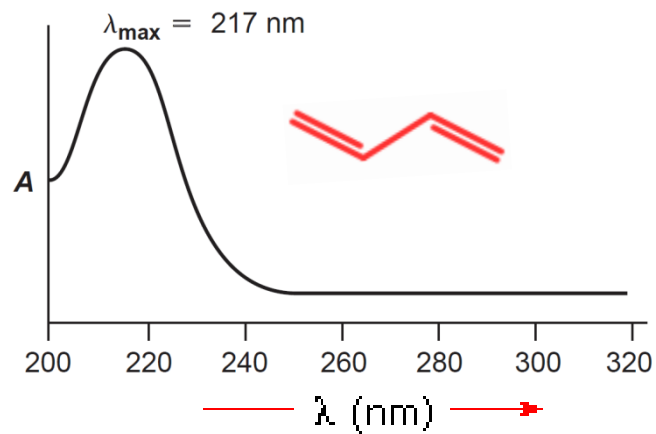
258 nm



290 nm



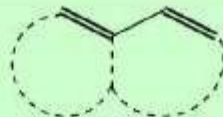
Les molécules deviennent alors de plus en plus colorées

λ_{\max} alcènes



Pour le calcul de λ_{\max}

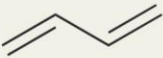
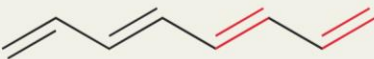
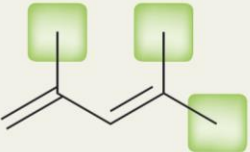
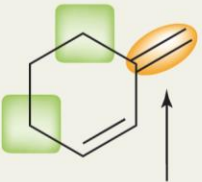
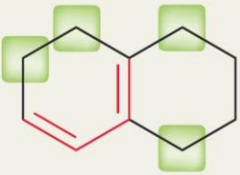
Pour les polyènes conjugués ayant **moins de 4 doubles liaisons**.

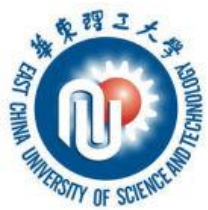
Valeur de base		
		
préférentiellement s-trans (par exemple acyclique) 217 nm	s-cis (homoannulaire) 253 nm	s-trans (hétéroannulaire) 214 nm
Incrément		
Par double liaison conjuguée supplémentaire		+ 30 nm
Par position exocyclique d'une double liaison		+ 5 nm
Par reste carboné	Groupe alkyle ou aryle	+ 5 nm
Par groupement auxochrome	O-alkyle	+ 6 nm
	O-acyle	± 0 nm
	S-alkyle	+ 30 nm
	N(alkyle) ₂	+ 60 nm
	Cl	+ 5 nm
	Br	+ 5 nm

Règles de Woodward-Fieser pour les diènes et polyènes

Pour le calcul de λ_{max}

Pour les polyènes conjugués ayant **moins de 4 doubles liaisons**.

FEATURE TO LOOK FOR:	λ_{MAX}	EXAMPLE	CALCULATION
Conjugated diene	Base value = 217		217 nm
Each additional double bond	+30	 <p>Two additional double bonds</p>	Base: 217 + 2 × 30 <hr/> 277 nm (observed = 290 nm)
Each auxochromic alkyl group	+5	 <p>Three alkyl groups connected to chromophore</p>	Base: 217 + 3 × 5 <hr/> 232 nm (observed = 232 nm)
Each exocyclic double bond (a double bond where one vinylic position is part of a ring and the other vinylic position is outside the ring)	+5	 <p>Exocyclic</p>	Base: 217 + 2 × 5 alkyl groups + 5 exocyclic double bond <hr/> 232 nm (observed = 230 nm)
Homoannular diene—both double bonds are contained in one ring, so the diene moiety is locked in an <i>s-cis</i> conformation	+39		Base: 217 + 4 × 5 alkyl groups + 39 homoannular diene <hr/> 276 nm (observed = 269 nm)



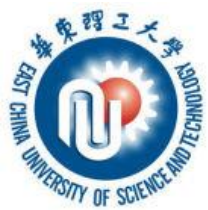
Règles de Fieser-Kuhn pour les polyènes conjugués

Pour les polyènes conjugués ayant **plus de 4 doubles liaisons**, les règles de Fieser-Kuhn doivent être appliquées afin d'obtenir la longueur d'onde d'absorption maximale.

Selon cette règle, l'équation suivante peut être utilisée pour résoudre la longueur d'onde de **l'absorption maximale** λ_{\max} et **aussi l'absorptivité maximale** ϵ_{\max} :

$$\lambda_{\max} = 114 + 5M + n (48,0 - 1,7 n) - 16,5 R_{\text{endo}} - 10 R_{\text{exo}}$$

$$\epsilon_{\max} = (1,74 \times 10^4) n$$

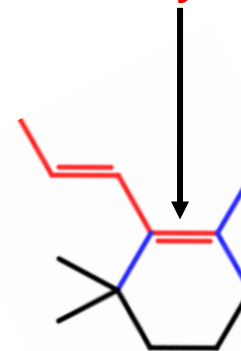


Règles de Fieser-Kuhn pour les polyènes conjugués

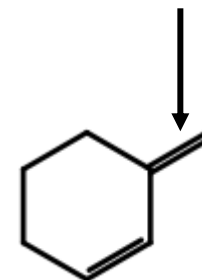
M est le nombre de substituants d'alkyle / résidus d'anneau dans le système conjugué.

n est le nombre de doubles liaisons conjuguées.

R_{endo} est le nombre d'anneaux avec doubles liaisons endocycliques dans le système conjugué.



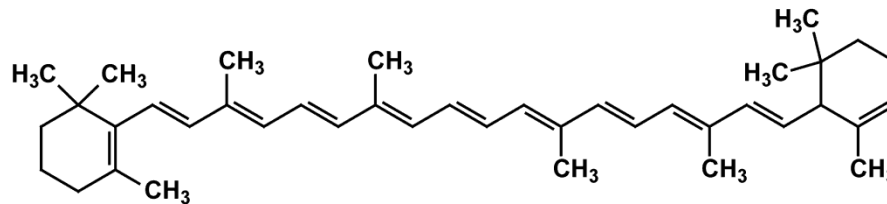
R_{exo} est le nombre d'anneaux avec des doubles liaisons exocycliques dans le système conjugué.



β -carotène

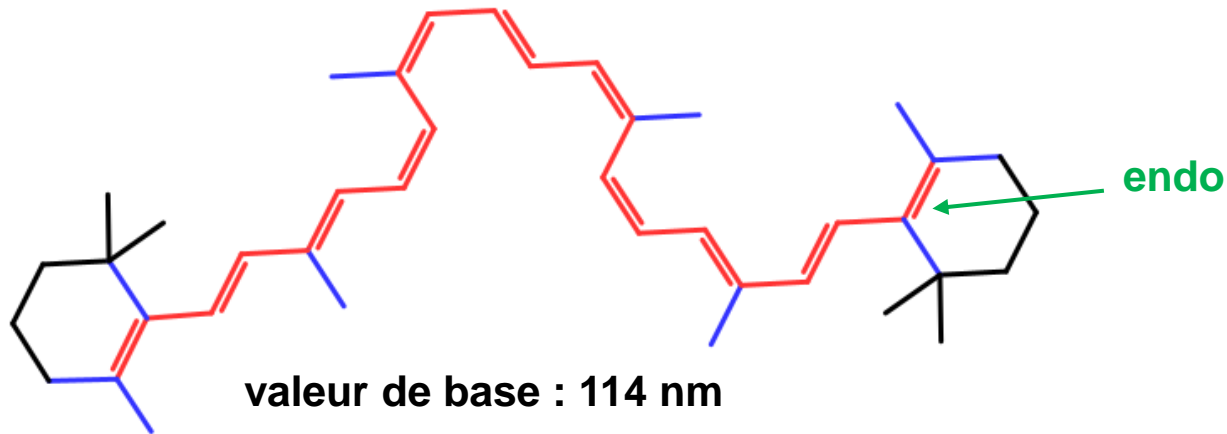
β -carotène est le précurseur de la vitamin A qui est un dérivé terpénique avec plusieurs unités isoprène.

β -carotène



Les caroténoïdes constituent une classe importante de pigments naturels. Ils sont responsables de la couleur jaune ou orangée de nombreux fruits et légumes. Le β -carotène est abondant **dans les carottes, les citrouilles abricots et nectarines**. Les légumes de couleur vert foncé comme les épinards et les brocolis en sont aussi une source importante. Dans ces légumes, la couleur **orange** est masquée par la couleur **verte de la chlorophylle**. Lorsque la chlorophylle s'estompe, la couleur jaune-orange devient plus visible c'est l'automne !!!

β -carotène



M (nombre de substituants alkyls) : 10 **n (nombre de doubles liaisons conjuguées) : 11**

R_{endo} (nombre de doubles liaisons endocycliques) : 2

R_{exo} (nombre de doubles liaisons exocycliques) : 0

Substitution dans l'équation

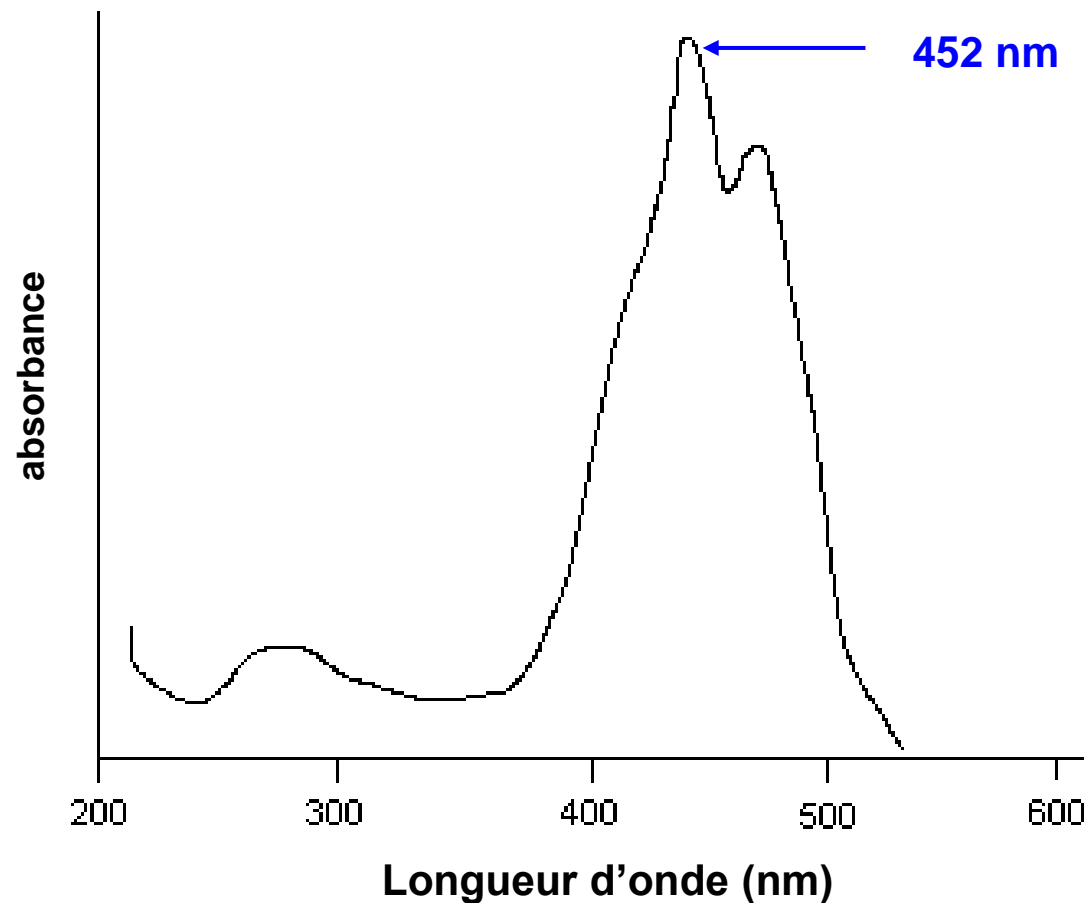
$$\lambda_{\text{max}} = 114 + 5M + n (48.0 - 1.7 n) - 16.5 R_{\text{endo}} - 10 R_{\text{exo}}$$

$$= 114 + 5 \times 10 + 11 \times (48.0 - 1.7 \times 11) - 16.5 \times 2 - 10 \times 0$$

$$= 114 + 50 + 322.3 - 33$$

β -carotène

$$\epsilon_{452} \sim 140\,000 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$$

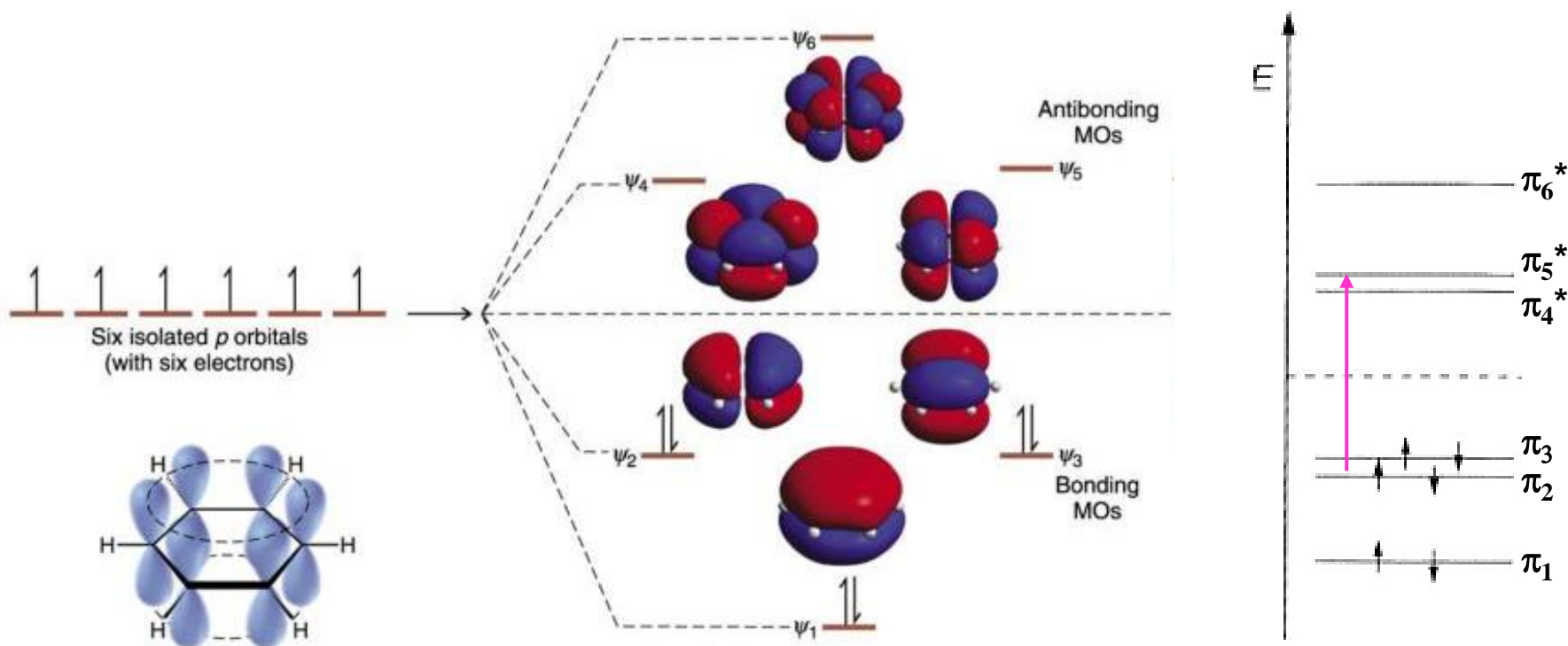


$$\lambda_{\text{max, calc}} = 453.3 \text{ nm}$$

$$\epsilon_{\text{max, calc}} = (1,74 \times 10^4) n = (1,74 \times 10^4) \times 11 = 191400 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$$

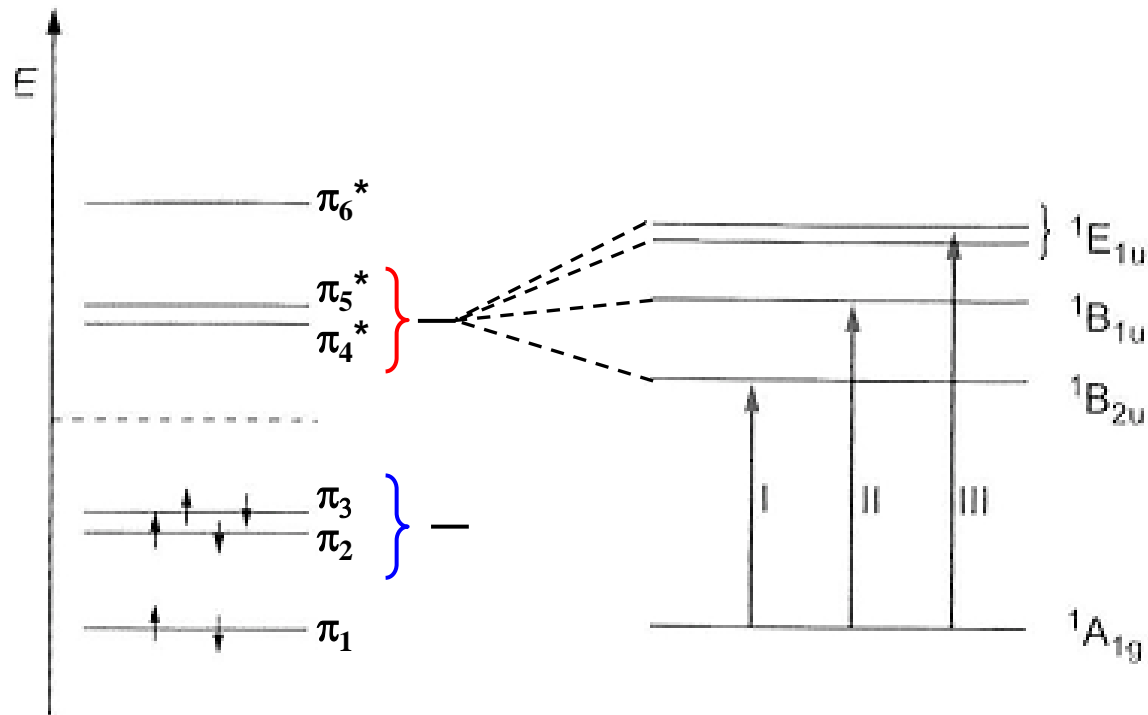
Composés benzéniques

On s'attend à l'existence de quatre transitions de même énergie d'un électron de π_2 ou π_3 vers un niveau π_4^* ou π_5^* .



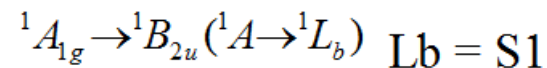
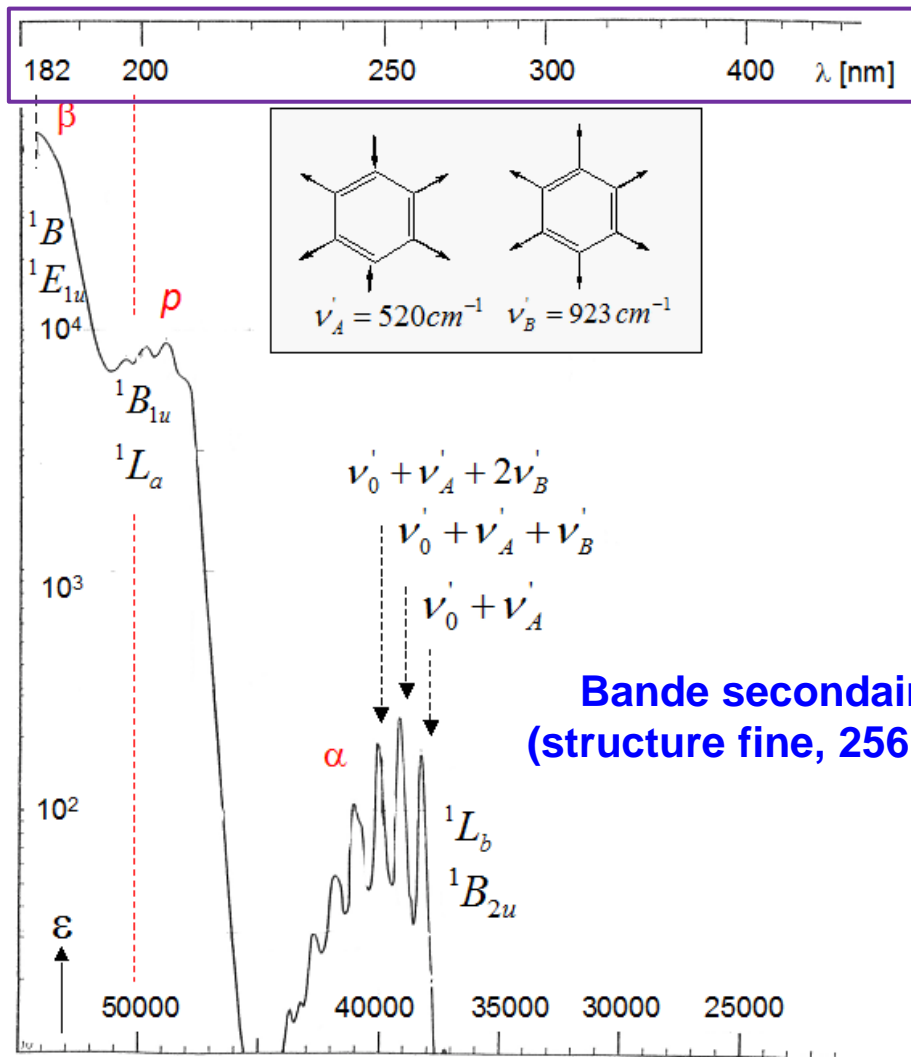
Composés benzéniques

En raison des interactions électroniques, ces 4 états excités voient leur dégénérescence **levée en trois niveaux B_{2u} , B_{1u} et E_{1u}** . Seule la première transition $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$ est observée dans l'UV proche, interdite par symétrie (256 nm avec $\varepsilon = 200$)

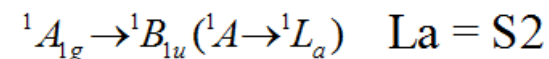


Composés benzéniques

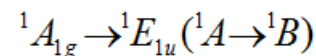
Bandes primaires (184, 202 nm)



$$\lambda_{\text{max}} = 256 \text{ nm} (\epsilon = 204 \text{ cm}^2 \cdot \text{mmol}^{-1})$$



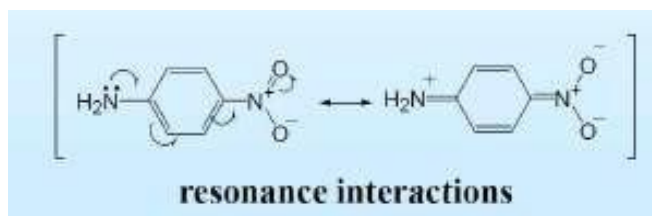
$$\lambda_{\text{max}} = 203 \text{ nm} (\epsilon = 7400 \text{ cm}^2 \cdot \text{mmol}^{-1})$$




$$\lambda_{\text{max}} = 184 \text{ nm} (\epsilon = 60\,000 \text{ cm}^2 \cdot \text{mmol}^{-1})$$

Influence du substituant

Pour la **substitution en para**, si un substituant est **électroattracteur** et l'autre **électro-donneur**, le déplacement de la bande primaire est plus grand que celui correspondant à la somme des déplacements dû à chaque substituant.




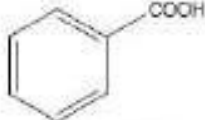


Substituent		Primaire		Secondaire	
		λ (nm)	ϵ	λ (nm)	ϵ
		203.5	7400	254	204
Electron-Releasing Substituents	-CH ₃	206.5	7000	261	225
	-Cl	209.5	7400	263.5	190
	-Br	210	7900	261	192
	-OH	210.5	6200	270	1450
	-OCH ₃	217	6400	269	1480
	-NH ₂	230	8600	280	1430
Electron-Withdrawing Substituents	-CN	224	13000	271	1000
	-COOH	230	11600	273	970
	-COCH ₃	245.5	9800		
	-CHO	249.5	11400		
	-NO ₂	268.5	7800		

électro-donneur

électroattracteur

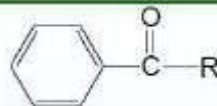
Effet du pH

Substituent	Primaire		Secondaire	
	λ (nm)	ϵ	λ (nm)	ϵ
	203.5	7400	254	204
-OH	210.5	6200	270	1450
-O ⁻	235	9400	287	2600
-NH ₂	230	8600	280	1430
-NH ₃ ⁺	203	7500	254	169
-COOH	230	11600	273	970
-COO ⁻	224	8700	268	560

Chromophore	λ_{max}	$A_{1\text{cm}}^{1\%}$
 benzoic acid	273	85
 phenol \rightleftharpoons phenolate	270 - 287	172 - 271
 NH_3^+ \rightleftharpoons NH_2	255 - 286	16 - 79

Règle pour les dérivés benzoyles

Empirical Rules for Benzoyl Derivatives



Parent chromophore:

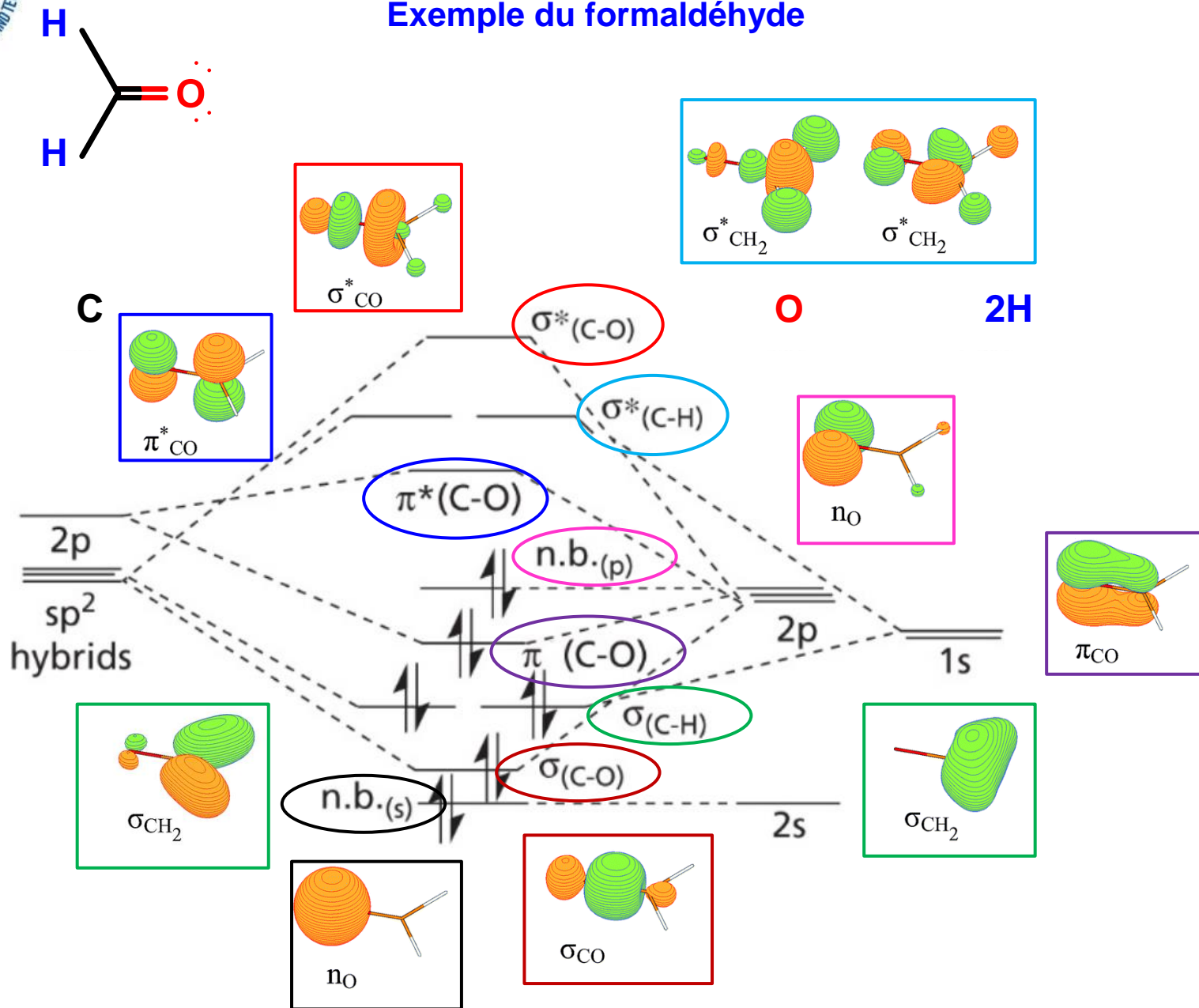
R = Alkyl or ring residue	246
R = H	250
R = OH or OAlkyl	230

Increment for each substituent:

-Alkyl or ring residue	<i>o</i> -, <i>m</i> -	3
	<i>p</i> -	10
-OH, -OCH ₃ , or -OAlkyl	<i>o</i> -, <i>m</i> -	7
	<i>p</i> -	25
-O ⁻	<i>o</i> -	11
	<i>m</i> -	20
	<i>p</i> -	78
-Cl	<i>o</i> -, <i>m</i> -	0
	<i>p</i> -	10
-Br	<i>o</i> -, <i>m</i> -	2
	<i>p</i> -	15
-NH ₂	<i>o</i> -, <i>m</i> -	13
	<i>p</i> -	58
-NHCOCH ₃	<i>o</i> -, <i>m</i> -	20
	<i>p</i> -	45
NHCH ₃	<i>p</i> -	73
-N(CH ₃) ₂	<i>o</i> -, <i>m</i> -	20
	<i>p</i> -	85

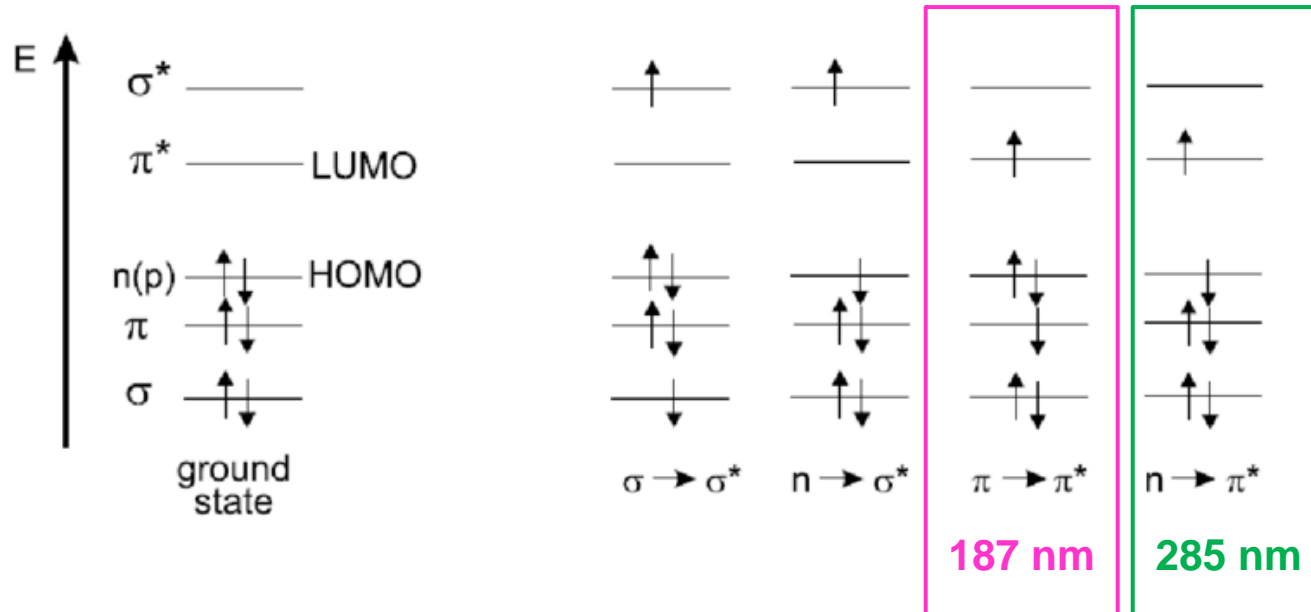
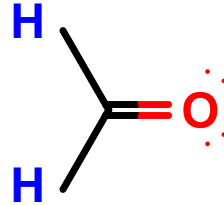
Transitions électroniques pour les carbonyles

Exemple du formaldéhyde



Transitions électroniques pour les carbonyles

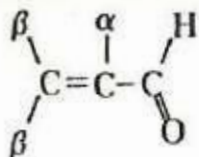
Exemple du formaldéhyde



Quelques règles

Règles empiriques pour les aldéhydes, acides et esters conjugués

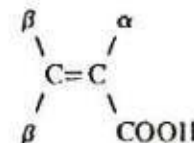
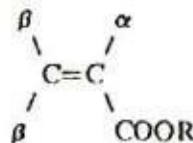
Empirical Rules for Unsaturated Aldehydes



PARENT	208 nm
With α or β alkyl groups	220
With α , β or β , β alkyl groups	230
With α , β , β alkyl groups	242

Empirical Rules for Unsaturated Acids and Esters

Base Values for:




with α or β alkyl group	208 nm
with α , β or β , β alkyl groups	217
with α , β , β alkyl groups	225
for an exocyclic α , β double bond	add 5 nm
for an endocyclic α , β double bond in a 5- or 7-membered ring	add 5 nm

Quelques règles

Règle de Woodward-Fieser pour les énones conjuguées

— Système d'incréments pour calculer les maxima d'absorption des composés carbonyles α,β -insaturés

$\delta - \underset{\delta}{\text{C}} = \underset{\gamma}{\text{C}} - \underset{\beta}{\text{C}} = \underset{\alpha}{\text{C}} - \underset{\text{X}}{\text{C}} = \text{O}$			(dans le méthanol ou l'éthanol)
Valeurs de base		X = H	207 nm
		X = alcyle (resp. cycle de 6C)	215 nm
		X = OH, O—alkyle	193 nm

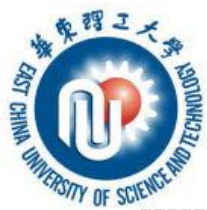
Incréments

par liaison (C=C) conjuguée supplémentaire	+ 30 nm
par position exocyclique d'une liaison (C=C)	+ 5 nm
par composant diénique homoannulaire	+ 39 nm
par substituants en	

	position			
	α	β	γ	δ et suivantes
alkyle (ou reste cyclique)	10	12	18	18
Cl	15	12		
Br	25	30		
OH	35	30		50
O—alkyle	35	30	17	31
O—acyle	6	6	6	6
N(Alkyle) ₂		95		

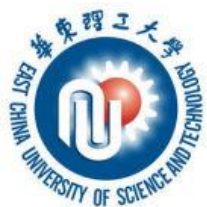
Les valeurs de base sont le résultat de mesure dans les alcools. Pour les autres milieux, il convient d'effectuer des corrections en fonction du solvant :

eau	+ 8 nm
chloroforme	- 1 nm
dioxane	- 5 nm
éther	- 7 nm
hexane	- 11 nm
cyclohexane	- 11 nm



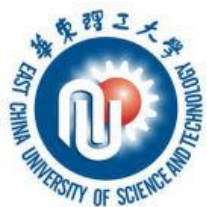
Transitions $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ et $\sigma \rightarrow \pi^*$

composé	solvant	λ_{\max} (nm)	ϵ_{\max} (mol ⁻¹ L cm ⁻¹)	transition
<chem>C6H13CH=CH2</chem>	heptane	177	13000	$\pi \rightarrow \pi^*$
<chem>C5H11CH\equiv CCH3</chem>	heptane	178	10000	$\pi \rightarrow \pi^*$
		196	2000	
		225	160	
<chem>CH3(C=O)CH3</chem>	hexane	186	1000	$n \rightarrow \sigma^*$
		280	16	$n \rightarrow \pi^*$
<chem>CH3(C=O)H</chem>	hexane	180	élevé	$n \rightarrow \sigma^*$
		293	12	$n \rightarrow \pi^*$
<chem>CH3(C=O)OH</chem>	éthanol	204	41	$n \rightarrow \pi^*$
<chem>CH3(C=O)NH2</chem>	eau	214	60	$n \rightarrow \pi^*$
<chem>CH3N=NCH3</chem>	éthanol	339	5	$n \rightarrow \pi^*$
<chem>CH3NO2</chem>	isooctane	280	22	$n \rightarrow \pi^*$
<chem>C2H5ONO2</chem>	dioxane	270	12	$n \rightarrow \pi^*$



Valeurs d'absorption de chromophores isolés

composé	transition	λ_{\max} (nm)	$\log \epsilon_{\max}$ (mol ⁻¹ L cm ⁻¹)
R-OH	$n \rightarrow \sigma^*$	180	2.5
R-O-R	$n \rightarrow \sigma^*$	180	3.5
R-NH ₂	$n \rightarrow \sigma^*$	190	3.5
R-SH	$n \rightarrow \sigma^*$	210	3.0
R ₂ C=CR ₂	$\pi \rightarrow \pi^*$	175	3.0
R-C \equiv C-R	$\pi \rightarrow \pi^*$	170	3.0
R-C \equiv N	$n \rightarrow \pi^*$	160	< 1.0
R-N=N-R	$n \rightarrow \pi^*$	340	< 1.0
R-NO ₂	$n \rightarrow \pi^*$	271	< 1.0
R-CHO	$\pi \rightarrow \pi^*$	190	2.0
	$n \rightarrow \pi^*$	290	1.0
R ₂ CO	$\pi \rightarrow \pi^*$	180	3.0
	$n \rightarrow \pi^*$	280	1.5
R-COOH	$n \rightarrow \pi^*$	205	1.5
R-COOR'	$n \rightarrow \pi^*$	205	1.5
R-CONH ₂	$n \rightarrow \pi^*$	210	1.5



Relation avec la structure chimique

Anions inorganiques transitions $n \rightarrow \pi^*$

Anion	λ_{\max} (nm)
nitrate	313
carbonate	217
nitrite	360, 280
azido	230

Métaux de transition

Éléments de transition de la première
(3d) à la deuxième série (4d)



Bandes larges dépendantes de
l'environnement

Terres rares

Lanthanides: 4f
Actinides: 5f



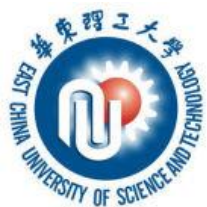
Bandes étroites et indépendantes de
l'environnement

Auxochrome

Auxochromes : ce sont des groupements saturés qui, lorsqu'ils sont liés à un chromophore, modifient la longueur d'onde λ_{\max} et l'intensité du maximum d'absorption.

Effet hypsochromique de paires auxochromes isolées sur la transition $n \rightarrow \pi^*$
d'un groupement carbonyle

composé	solvant	λ_{\max} (nm)	ϵ_{\max} (mol ⁻¹ L cm ⁻¹)
CH ₃ COH	hexane	293	12
CH ₃ COCH ₃	hexane	279	15
CH ₃ COCl	hexane	235	53
CH ₃ CONH ₂	eau	214	-
CH ₃ COCH ₂ CH ₃	eau	204	60
CH ₃ COOH	éthanol	204	41



Solvant

Ils doivent dissoudre le produit et être transparents dans la région examinée.

L'éthanol à 95 % est le solvant le plus utilisé ; il est suffisamment bon solvant pour beaucoup de composés organiques.

Les hydrocarbures sont des solvants utilisés pour des substances non polaires ; ils doivent être purifiés soigneusement pour éliminer toute trace de substances aromatiques ou éthyléniques.

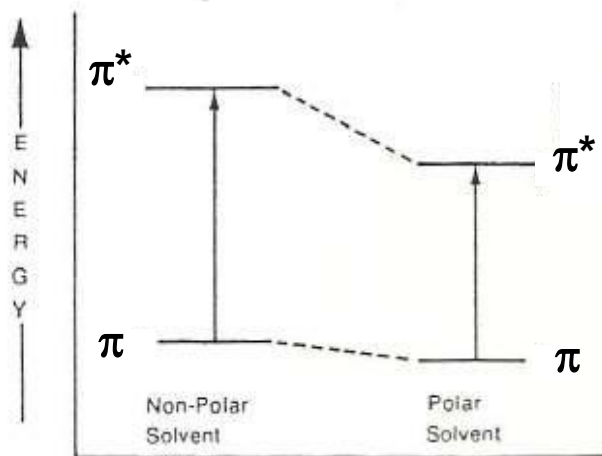
L'eau distillée et les acides sont de bons solvants : leur transmission est très bonne.

Les solvants ont tout de même des effets : leur polarité changeant, on observe des changements quant à la longueur d'onde et à l'intensité du maximum d'absorption.

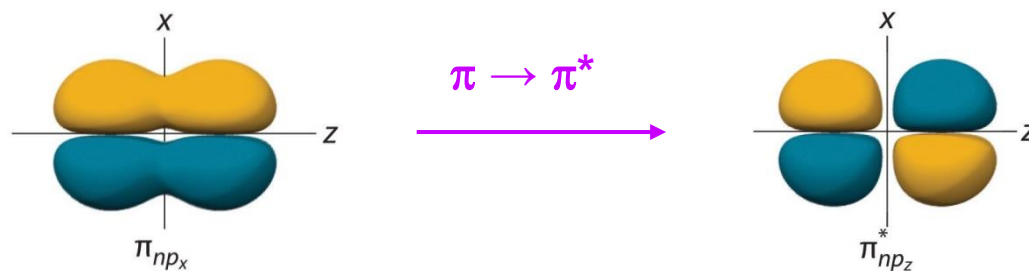
Solvent	Cut-off (nm)
H ₂ O	205
Acetonitrile	210
Ether	210
Hexane	210
Méthanol	210
Chloroforme	245
CCl ₄	265
DMF	270
Pyridine	305
Acétone	330
Nitrométhane	380
Ethanol	205
Cyclohexane	210
Dioxane	220
Pyridine	305
Benzène	280
Toluène	285
1,2-Dichloroethane	230
Acétone	330

Effets de solvant

Effets de solvant sur les alcènes



diminution de l'énergie causée par
les interactions du solvant



Effets de solvant

Effets de solvant sur les carbonyles

