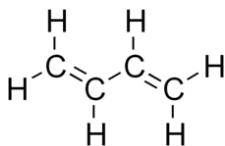


Bathochrome

https://fr.wikipedia.org/wiki/Syst%C3%A8me_conjugu%C3%A9 Extrait

Conjugaison de type π - σ - π : il s'agit d'une « alternance » de liaisons simples et multiples (c'est-à-dire double ou triple, comme $C=C-C=C$) dans une molécule ou un matériau. L'exemple le plus simple de la conjugaison π - σ - π est le buta-1,3-diène, représenté ci-dessous.



Représentation de Lewis « classique » du buta-1,3-diène

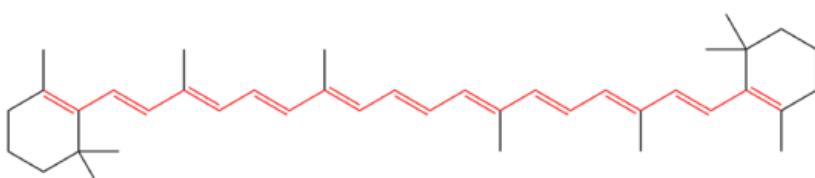
Ce composé présente - formellement - deux liaisons doubles sur les trois liaisons présentes entre les atomes de carbone. De fait, les liaisons se délocalisent sur l'ensemble du squelette carboné en apportant un caractère de liaison double sur la liaison centrale (formellement simple) et font apparaître des charges en bouts de chaîne.



Mésomérie du buta-1,3-diène.

Conséquences de la délocalisation

Les systèmes conjugués possèdent des propriétés uniques qui donnent des couleurs intenses. De nombreux pigments utilisent des systèmes d'électrons conjugués, comme la longue chaîne d'hydrocarbure conjuguée du β -carotène, donnant une couleur fortement orangée. Quand un électron du système absorbe un photon de lumière de la bonne longueur d'onde, il peut être porté à un niveau d'énergie plus élevé (voir particule dans une boîte). La majorité de ces transitions électroniques se font d'un électron d'une orbitale pi vers une orbitale pi antiliante (π vers π^*) ; un électron non liant peut aussi être déplacé (n vers π^*). **Les systèmes conjugués de moins de huit doubles liaisons conjuguées absorbent uniquement dans les ultraviolets et apparaissent incolores à l'œil humain.** À chaque double liaison ajoutée, le système absorbe des photons de plus grande longueur d'onde (et donc de plus basse énergie), et la couleur du composé s'étend du bleu au jaune. Les composés orange ou rouges ne s'appuient typiquement pas que sur les seules doubles liaisons.



Structure chimique du bêta-carotène.

Les onze doubles liaisons conjuguées formant le chromophore de cette molécule sont surlignées en rouge.

Les systèmes conjugués forment la base des **chromophores**, qui sont les parties absorbant la lumière d'une molécule, qui peuvent rendre un composé coloré. De tels chromophores sont souvent présents dans des composés organiques variés, et parfois présents dans les polymères, qui sont colorés ou brillent dans le noir. Ils sont habituellement causés par les systèmes annulaires conjugués avec des liaisons comme $C=O$ et $N=N$ en plus des liaisons $C=C$ conjuguées.

<https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-analytique/spectroscopies/introduction-a-la-spectroscopie-uv-visible>

Antoine Eloi

La présence de liaisons multiples et de doublets non liants permet en général une bonne absorption dans l'UV-Visible. De plus, la conjugaison du système π conduit à un resserrement des niveaux π et π^* et par conséquent une augmentation du λ_{\max} . Il s'agit de l'effet bathochrome. Si les alcènes absorbent de façon caractéristique dans l'UV, les polyènes voient leur λ_{\max} augmenter avec le nombre de liaisons π conjuguées pour finir par atteindre le domaine du visible pour les grandes molécules conjuguées. Ainsi, le β -carotène, contenant 11 liaisons $C=C$ conjuguées, a son maximum d'absorption vers 450 nm.

Transitions électroniques. Après excitation par une onde électromagnétique, les électrons de valence sont impliqués dans des transitions électroniques. Seulement quatre types de transitions sont permises entre les orbitale σ , π et les doublets non liants n .

Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$

- n'implique que des liaisons simples (C-H ou C-C par exemple)
- nécessite beaucoup d'énergie, elle se situe donc dans l'UV

Transition $n \rightarrow \sigma^*$

- présente pour des atomes possédant des électrons non liants (N, O, S,...)
- nécessite beaucoup d'énergie, elle se situe donc entre 150 et 250 nm

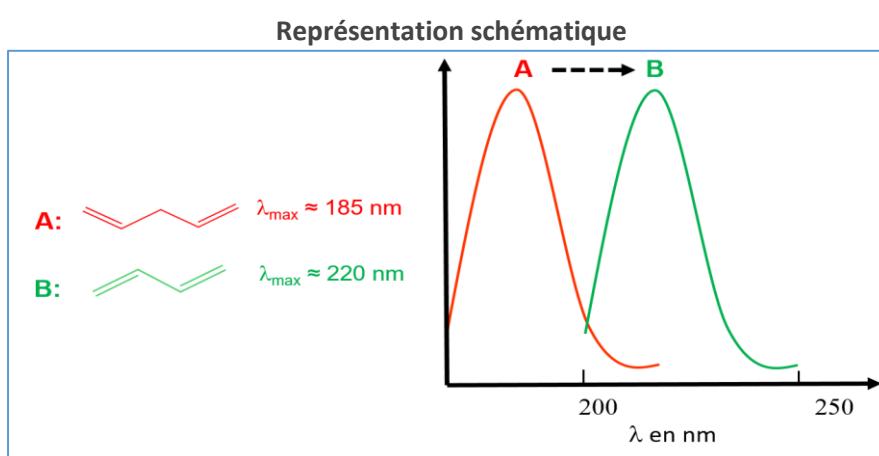
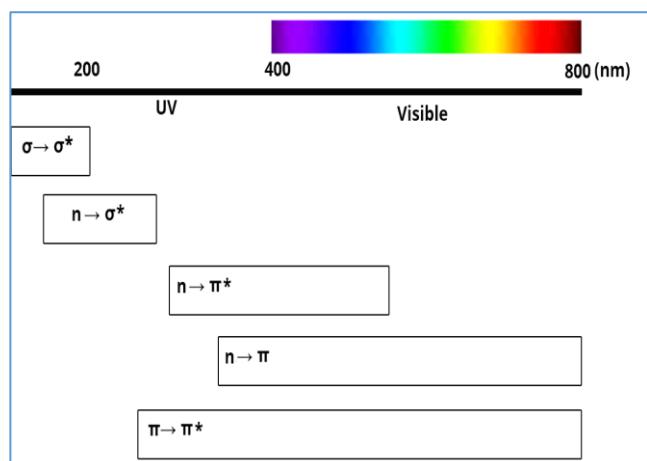
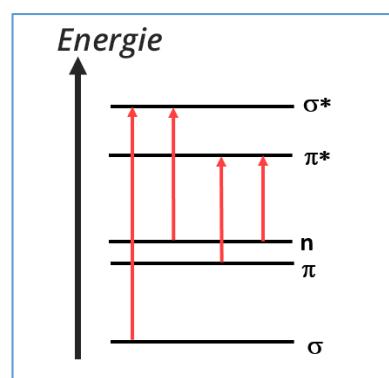
Transition $n \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi$

- présentes pour des atomes possédant des électrons non liants et des fonctions insaturées
- il est parfois possible d'observer une transition $n \rightarrow \pi$ lorsque le niveau du doublet est inférieur à celui de l'orbitale π
- ces transitions se situent en général dans le domaine de l'UV

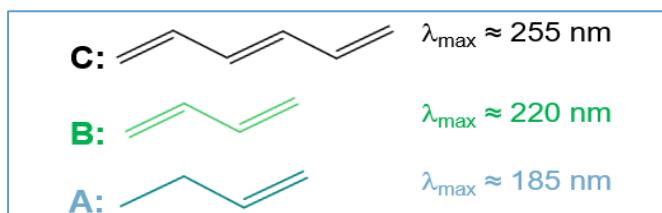
Transition $\pi \rightarrow \pi^*$ (aromatiques)

- présentes pour des atomes possédant des fonctions insaturées
- se situent dans le domaine UV et visible (200 à 700 nm)
- ...

Règles de Woodward-Fieser. Les règles de Woodward et Fieser permettent de prédire la longueur d'onde du maximum d'absorption des systèmes conjugués. Lorsque le nombre d'électrons délocalisés augmente dans une molécule, ses chromophores subissent un effet bathochrome.



La molécule A possède une liaison C=C responsable de son absorption à 185 nm. La molécule B possède le même chromophore mais ses électrons sont délocalisables, son absorption est donc décalée vers les hautes longueurs d'onde : **effet bathochrome**.



Les molécules A, B et C possèdent le même chromophore C=C mais un nombre d'électrons délocalisables croissant. Leur absorption subit donc un **effet bathochrome**.