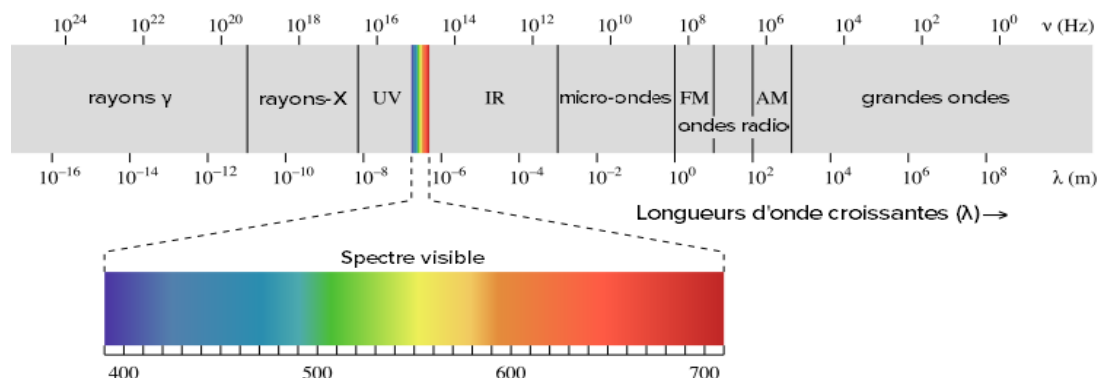


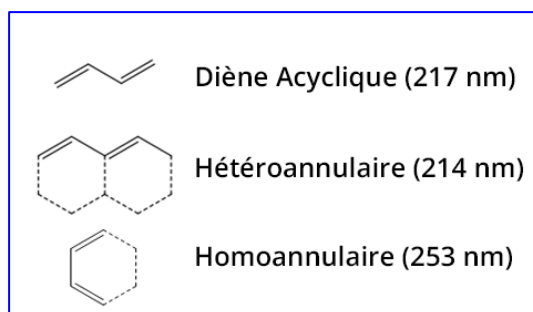
UV-Visible



<https://chimactiv.agroparistech.fr/fr/bases/spectroscopie-uv/savoir-plus/4>

Les règles empiriques de **Woodward Fieser** ont pour objectif de prédire la longueur d'onde du maximum d'absorption dans l'UV-Visible de composés organiques. Elles stipulent ainsi que certains groupements ou fonctions de par leur nature vont induire ou non une augmentation de la longueur d'onde du maximum d'absorption différente : on parle de **chromophore**. Les longueurs d'onde d'absorption maximale de diènes (structure de base) et les incréments pour plusieurs groupements constituent les règles de Woodward et Fieser. Pour les polyènes on utilise la règle de Fieser-Kuhn.

Chromophore	Incrément
-OCOR (ester)	+ 0 nm
-R (alkyl)	+ 5 nm
-C=C (double liaison exocyclique)	+ 5 nm
-OR (éther)	+ 6 nm
-X (-Cl, -Br, -halogène)	+ 10 nm
-SR (sulfure)	+ 30 nm
-C=C (double liaison conjuguée)	+ 30 nm
-NR ₂ (amine secondaire)	+ 60 nm
-C ₆ H ₅ (phényle)	+ 60 nm



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

$\lambda_{\max}$ est la longueur d'onde d'absorption maximale

M est le nombre de substituants alkyle / résidus de cycle dans le système conjugué

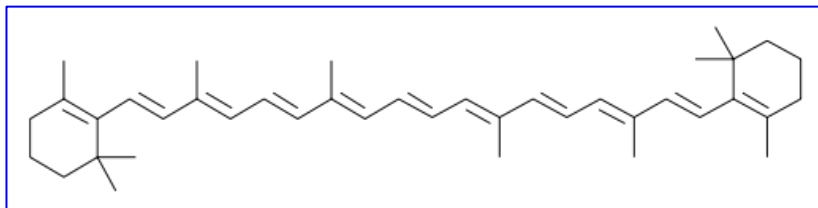
n est le nombre de liaisons doubles conjuguées

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

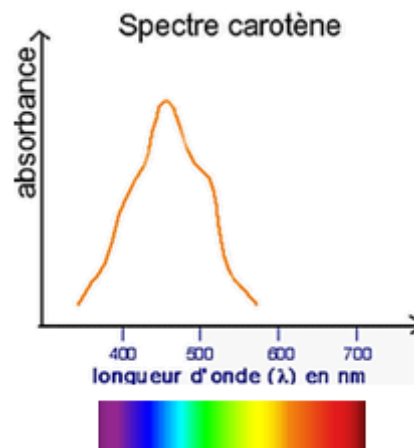
R_{exo} est le nombre d'anneaux avec des doubles liaisons exocycliques dans le système conjugué

et $\epsilon_{\max} = (1,74 \times 10^4) \epsilon$ où, $\epsilon_{\max}$ est le coefficient d'absorption maximale.

Exemple du β -carotène



Le β -carotène absorbe dans les domaines du bleu-vert.
La carotte est rouge !



Groupe chromophore	Système	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$	Transition
Ethylénique	$\text{RCH}=\text{CHR}$	165	15000	$\pi \rightarrow \pi^*$
		193	10000	$\pi \rightarrow \pi^*$
Acétylénique	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$	173	6000	$\pi \rightarrow \pi^*$
Carbonyle	$\text{RR}_1\text{C}=\text{O}$	188	900	$\pi \rightarrow \pi^*$
		279	15	$n \rightarrow \pi^*$
Carbonyle	$\text{RHC}=\text{O}$	290	16	$n \rightarrow \pi^*$
Carboxyle	RCOOH	204	60	$n \rightarrow \pi^*$
Amido	RCONH_2	< 208		$n \rightarrow \pi^*$
Azométhyne	$>\text{C}=\text{N}-$	190	5000	$\pi \rightarrow \pi^*$
Nitrile	$-\text{C}\equiv\text{N}$	< 160		$\pi \rightarrow \pi^*$
Azo	$-\text{N}=\text{N}-$	347	4,5	$n \rightarrow \pi^*$
Nitroso	$-\text{N}=\text{O}$	300	100	
		665	20	
Nitrate	$-\text{ONO}_2$	270	12	$n \rightarrow \pi^*$
Nitro	$-\text{N}(\text{O})_2$	271	18,6	$n \rightarrow \pi^*$
Nitrite	$-\text{ONO}$	218,5	1120	$\pi \rightarrow \pi^*$
		346,5		$n \rightarrow \pi^*$

Extrait et adapté de

<https://www.lcmcp.cnrs.fr/sites/thierry-azais/wp-content/uploads/2020/06/3-UV-visible-2019.pdf>