



**Universitat de les Illes Balears
Departament de Química**

10150- Técnicas para la Experimentación en Química. Espectroscopia UV-Visible

Bloque II. Espectroscopia Ultravioleta-Visible

• Forma de una banda electrónica: principio de Franck-Condon

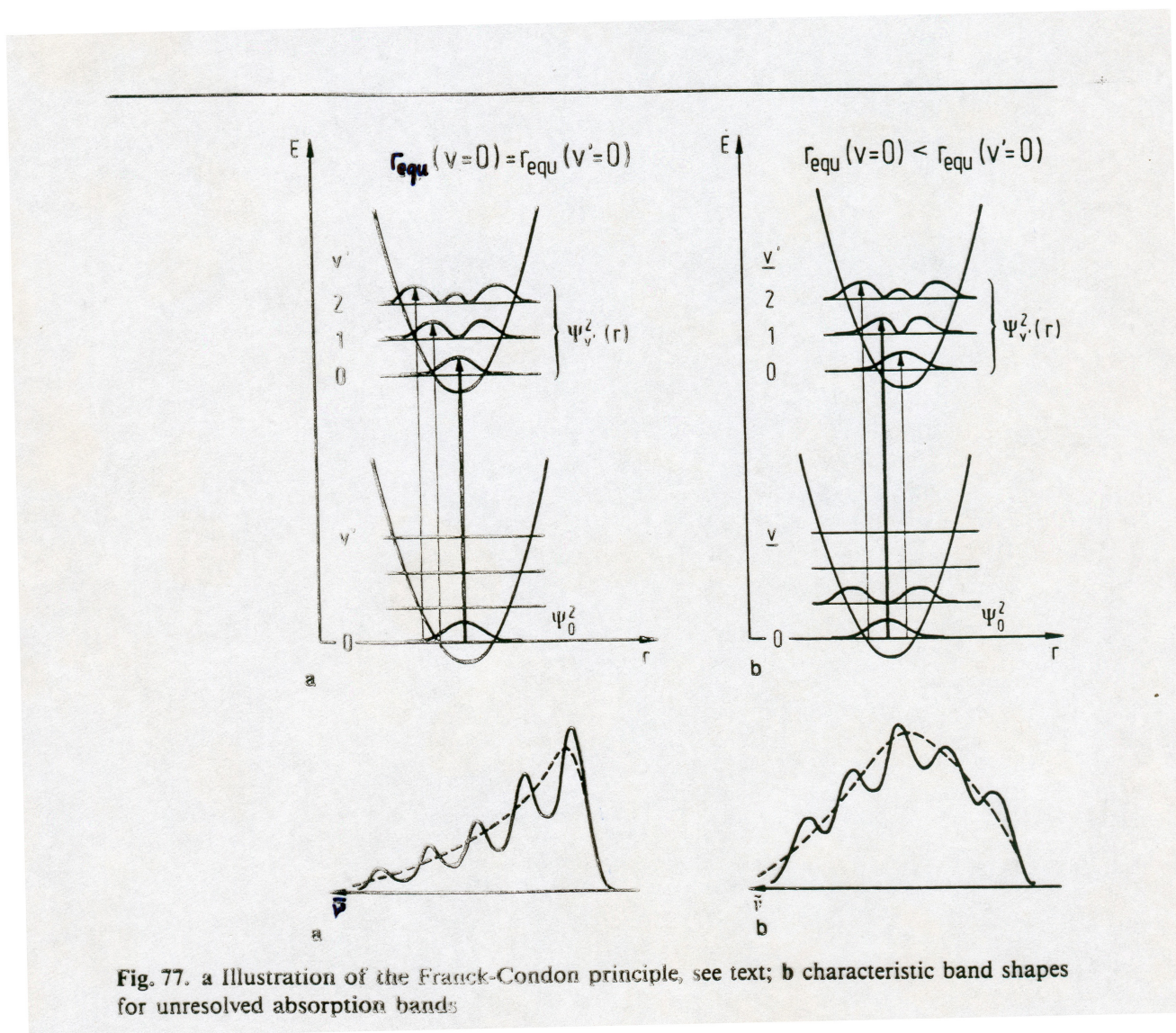
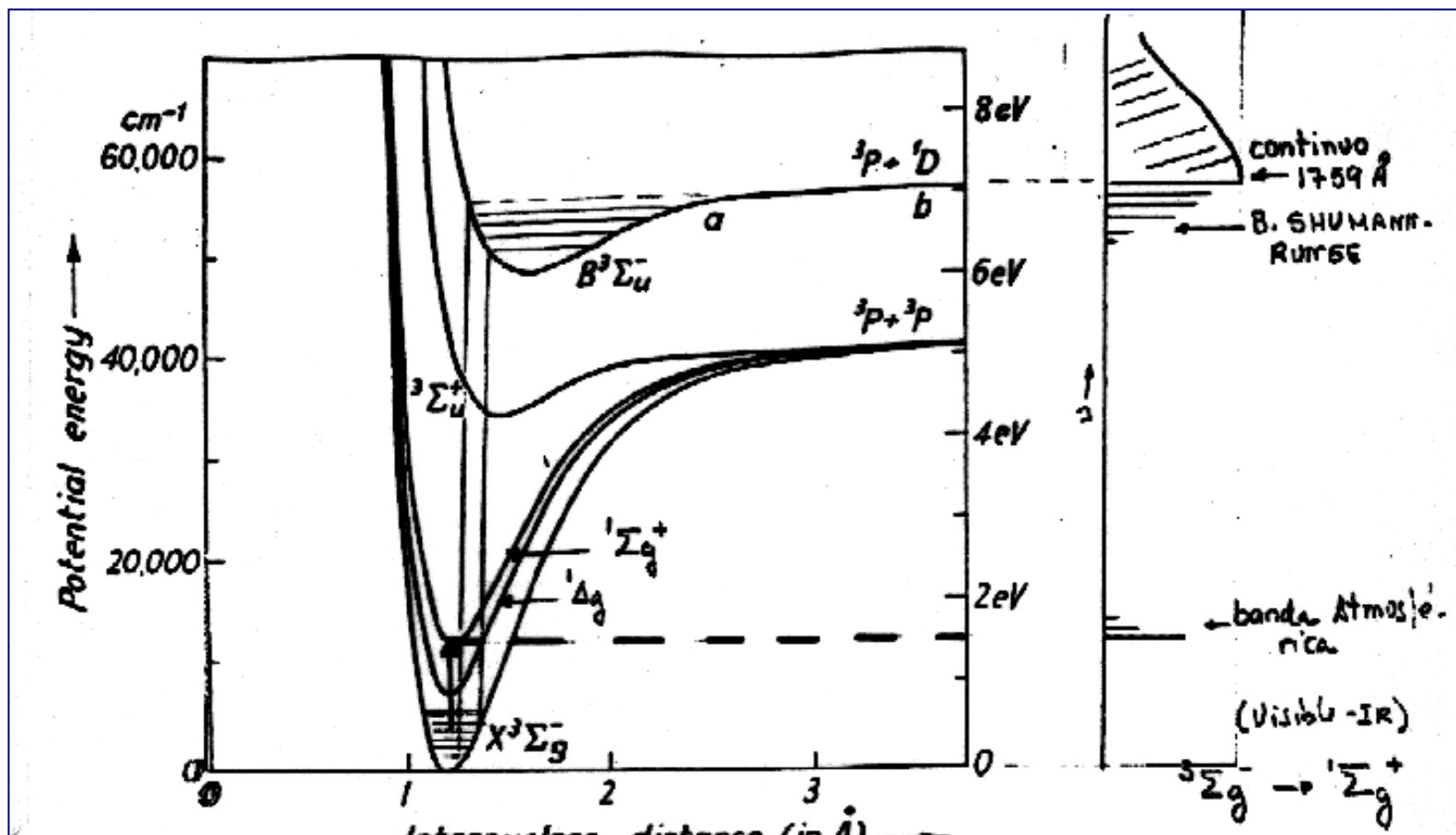


Fig. 77. a Illustration of the Franck-Condon principle, see text; b characteristic band shapes for unresolved absorption bands

• Moléculas sencillas en fase gaseosa:

Diagrama de las Transiciones electrónicas en la molécula de Oxígeno:



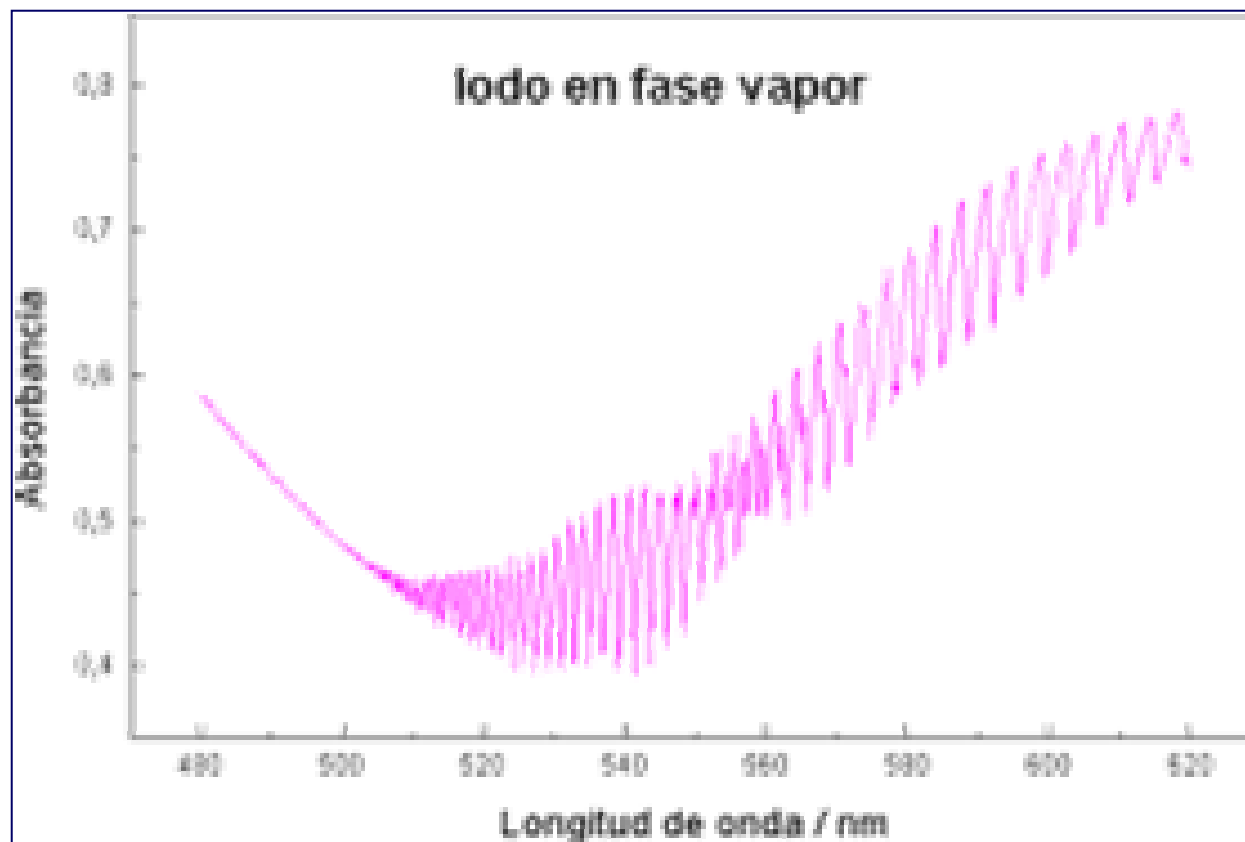
Parámetros que pueden determinarse:

- Distancias de enlace
- Energías de disociación en el estado excitado



• ***Moléculas sencillas en fase gaseosa:***

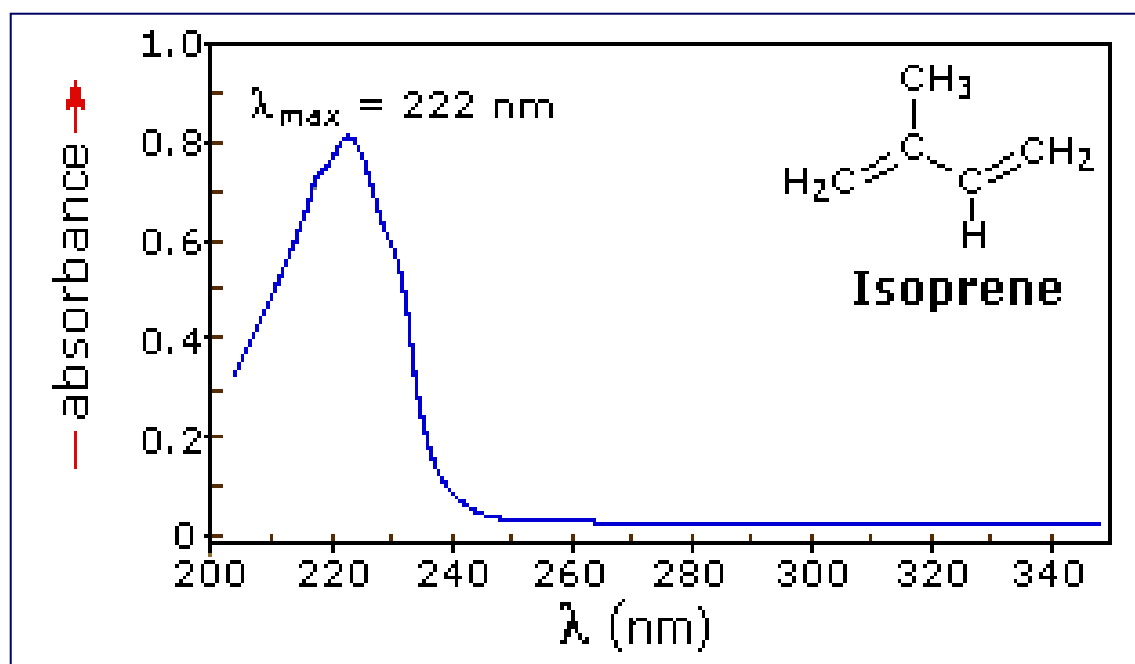
Banda de absorción electrónicas en la molécula de I_2



Parámetros que pueden determinarse:

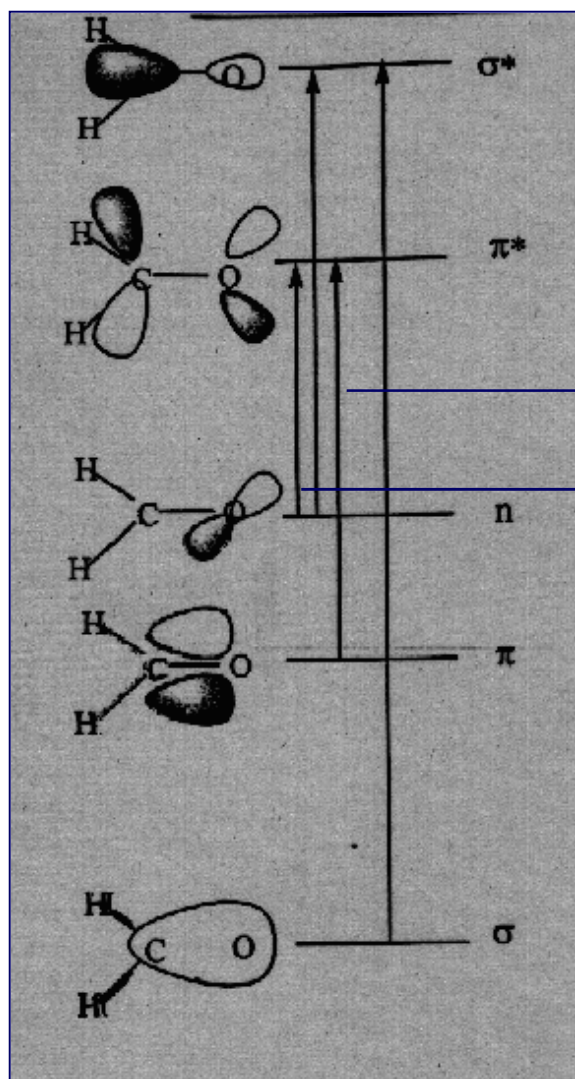
-Energías de disociación en el estado excitado

• ***Moléculas complejas: transiciones electrónicas***



Moléculas complejas: transiciones electrónicas

Ejemplo: tránsitos en la molécula de formaldehído.



$$\lambda_{max} 175 \text{ nm}$$

$$\epsilon = 18.000$$

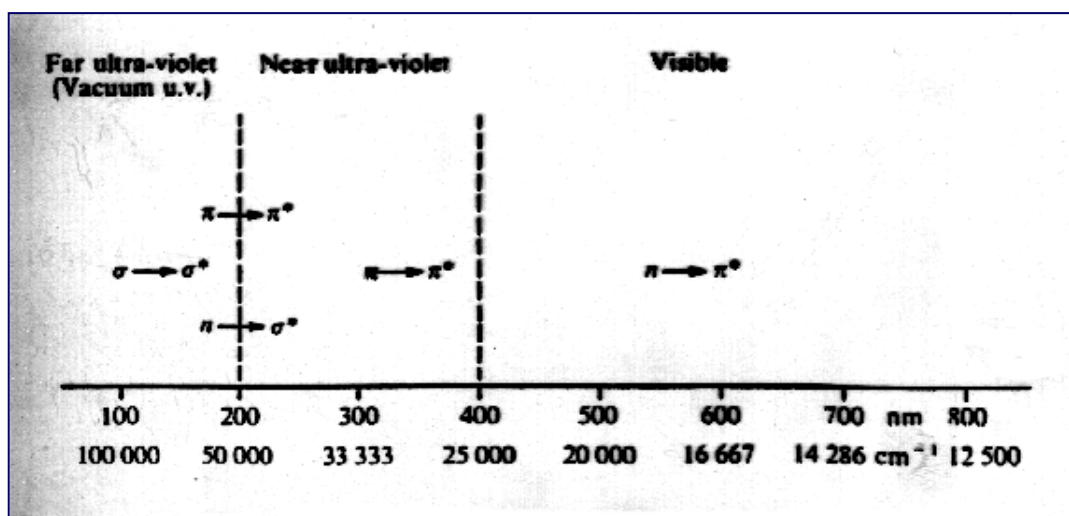
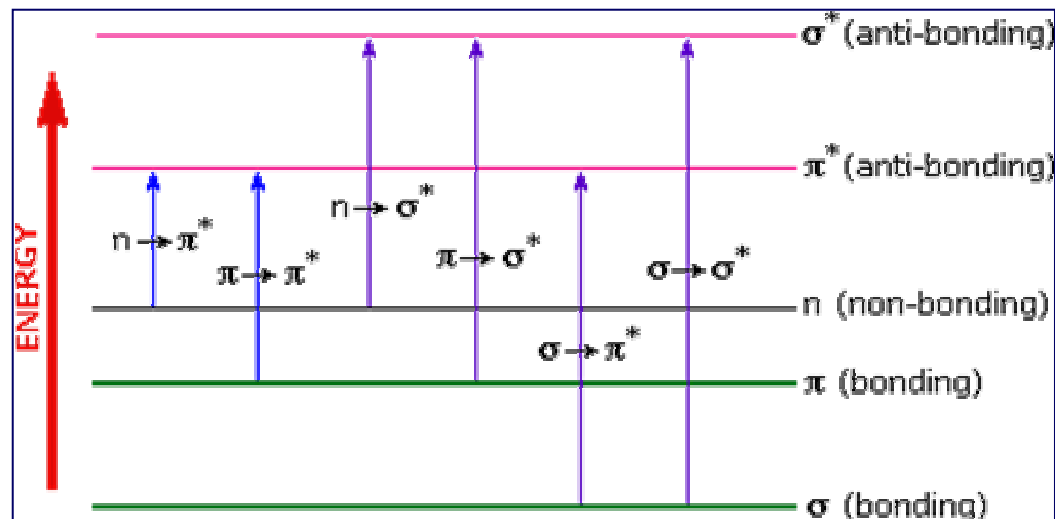
$$\lambda_{max} 304 \text{ nm}$$

$$\epsilon = 18$$



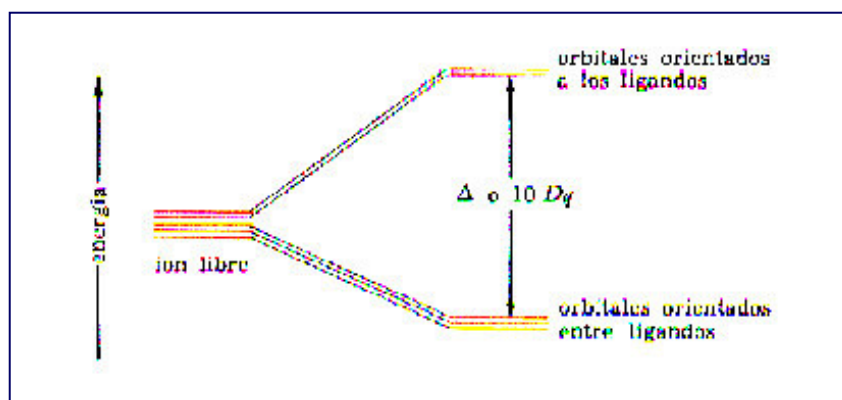
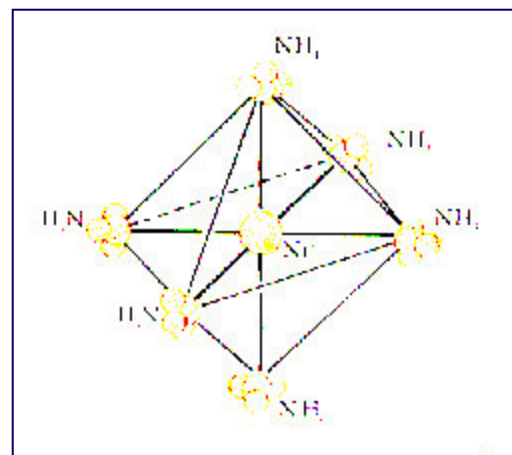
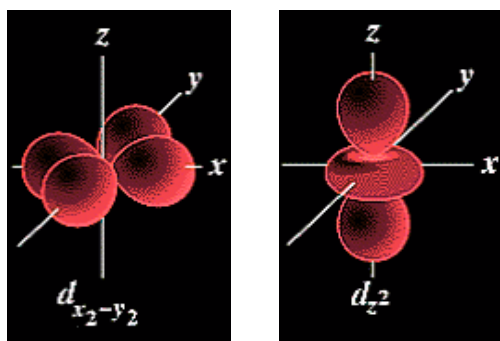
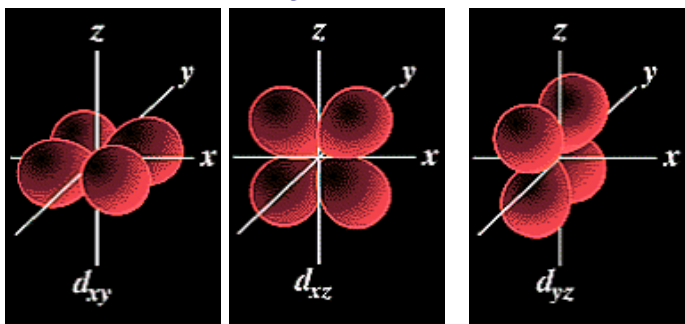
Moléculas complejas: transiciones electrónicas

Moléculas con enlaces σ , π y n (no enlazantes)



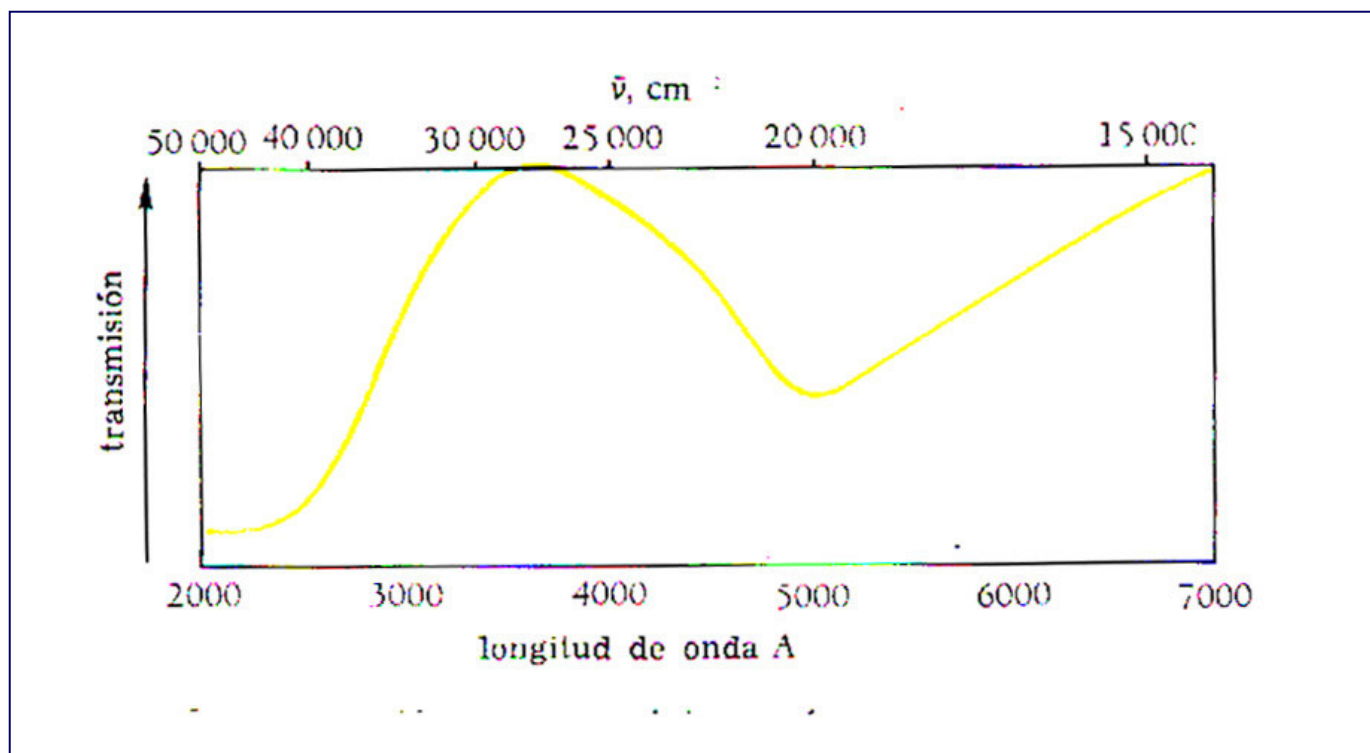
Moléculas complejas: transiciones electrónicas

Complejos de iones metálicos (orbitales d y f)



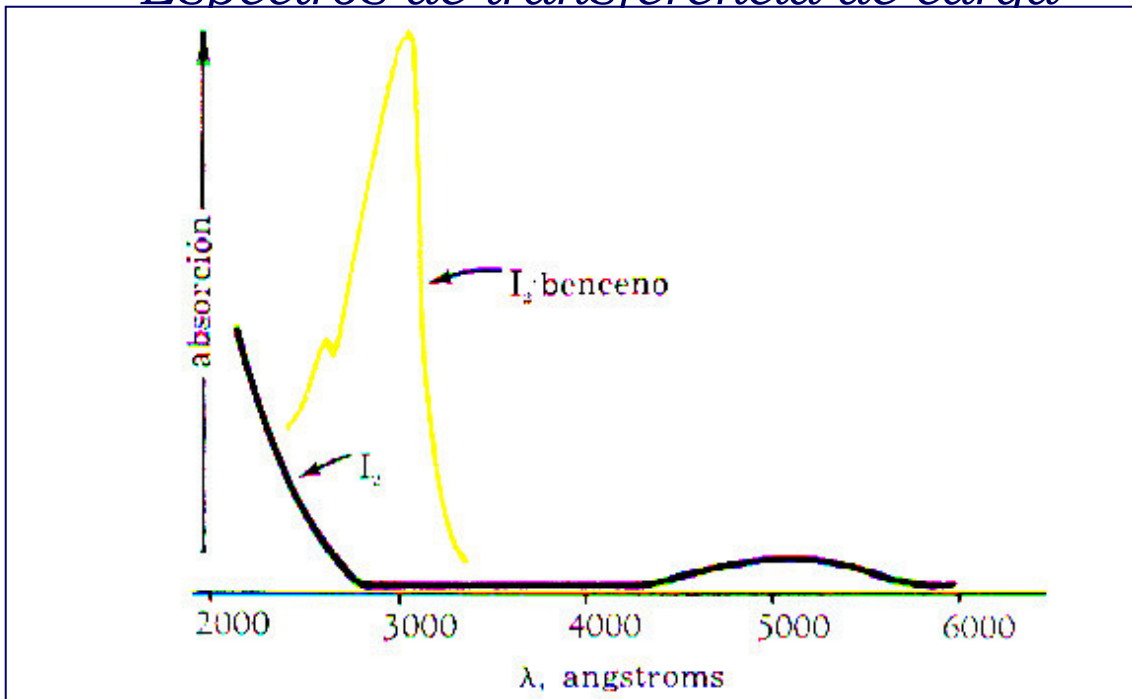
Moléculas complejas: transiciones electrónicas

Complejos de iones metálicos (orbitales d y f)

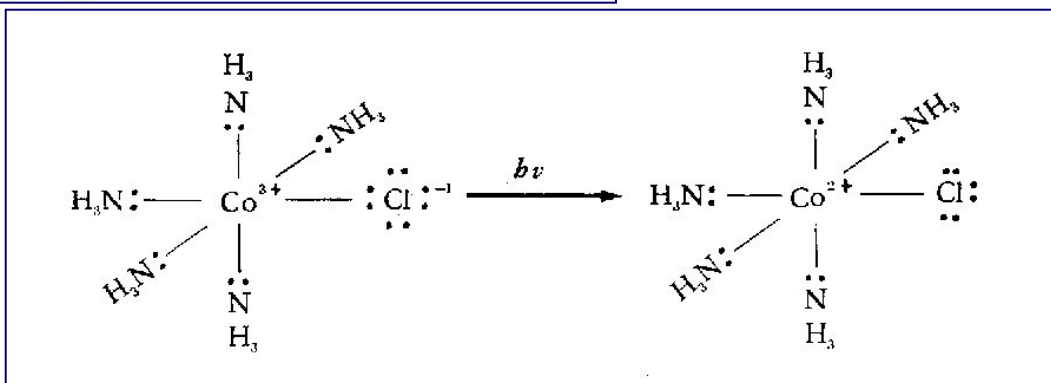


Moléculas complejas: transiciones electrónicas

Espectros de transferencia de carga

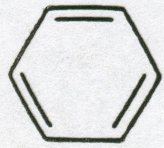


227,5 nm



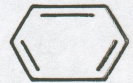


Grupos Cromóforos

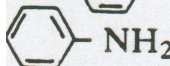
Chromophore	Typical Compound	Electronic Transition	Characteristic values	
			λ_{max}/nm	$\epsilon/m^2 mol^{-1}$
$>C=C<$	ethylene	$\pi \rightarrow \pi^*$	180	1300
$>C=O$	acetone	$\pi \rightarrow \pi^*$	185	95
	benzene	$n \rightarrow \pi^*$	277	2
		$\pi \rightarrow \pi^*$	200	800
			255	22
$-N=N-$	azomethane	$n \rightarrow \pi^*$	347	1
$-N=O$	nitrosobutane	$n \rightarrow \pi^*$	665	2



Efectos sobre los espectros de los cromóforos: Auxocromos

Group	Compound	λ/nm
$>\text{C}=\text{C}<$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	180
	C_6H_6	255
$>\text{C}=\text{O}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	277
$-\text{N}=\text{N}-$	$\text{CH}_3-\text{N}=\text{N}-\text{CH}_3$	347
$>\text{C}=\text{S}$	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{S}$	400
$-\text{N}=\text{O}$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{O}$	665

Chromophoric groups

Compound	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$\epsilon_{\text{max}}/\text{m}^2\text{mol}^{-1}$
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	180	10^3
$\text{CH}_2=\text{CHNH}_2$	220	10^4
	255	23
 NH_2	280	143

Effect of the auxochrome $-\text{NH}_2$, on λ_{max} and ϵ_{max} of $>\text{C}=\text{C}<$ and 

Position/ Intensity	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$\epsilon_{\text{max}}/\text{m}^2\text{mol}^{-1}$	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$\epsilon_{\text{max}}/\text{m}^2\text{mol}^{-1}$
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	180	10^3	—	—
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	217	2.1×10^3	—	—
$\text{H}_2\text{C}=\text{O}$	180	10^3	273	1.2
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$	217	1.6×10^3	321	2.0

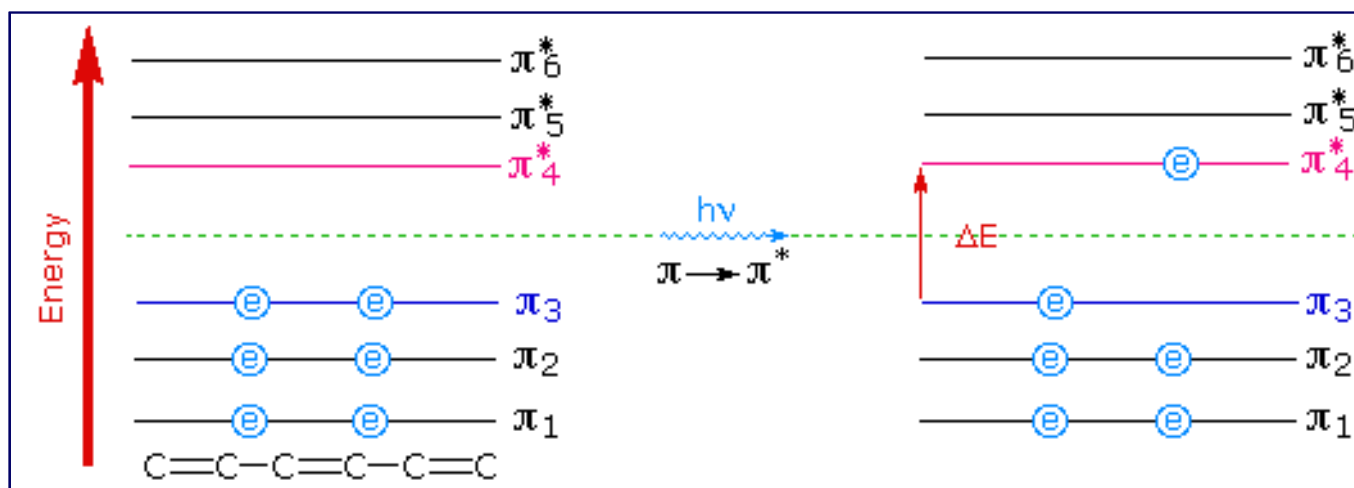
Effect of conjugation on λ_{max} and ϵ_{max}



Universitat de les Illes Balears
Departament de Química

Efectos sobre los espectros de los cromóforos

Efecto de la conjugación:





Grupo Cromóforo: grupo funcional en donde se produce la transición electrónica

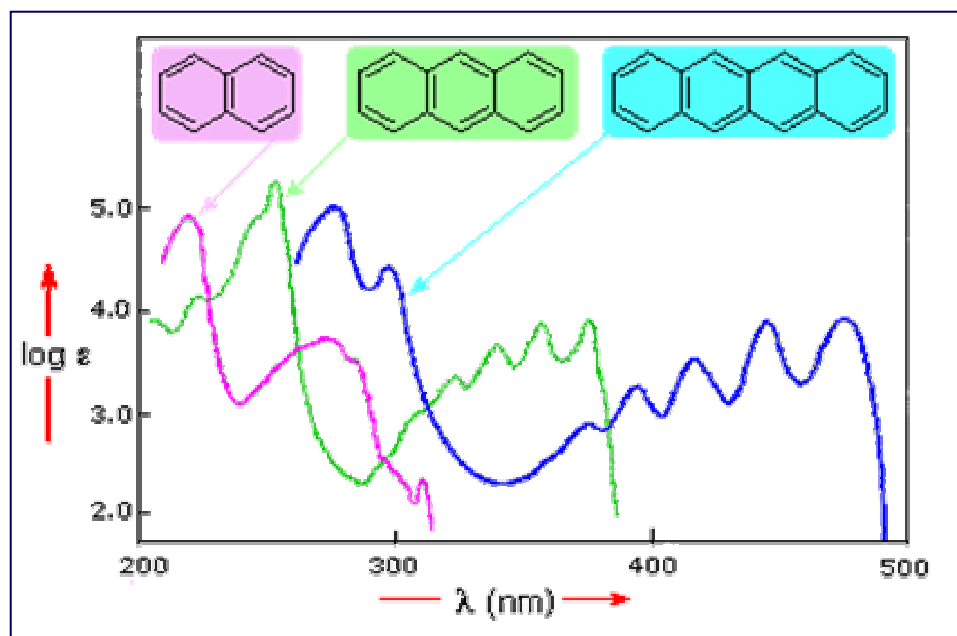
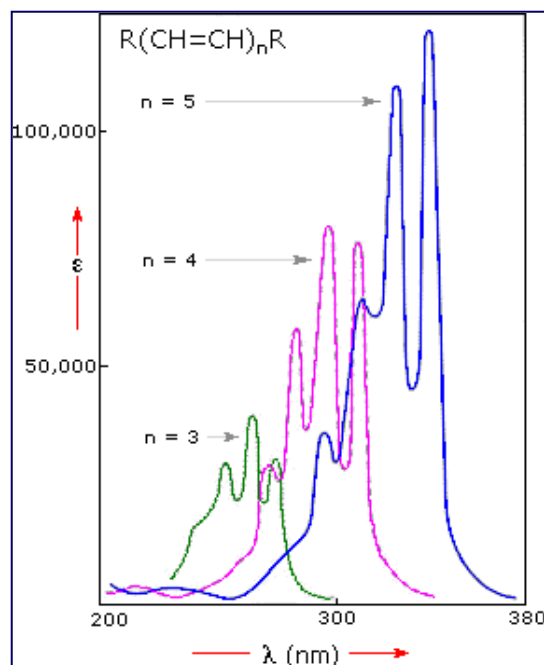
Grupo Auxocromo: grupo funcional que modifica la transición electrónica del cromóforo

Desplazamiento batocrómico: desplazamiento a mayor longitud de onda

Desplazamiento hipsocrómico: desplazamiento a menor longitud de onda

Efecto hipercrómico: aumento de la intensidad de absorción

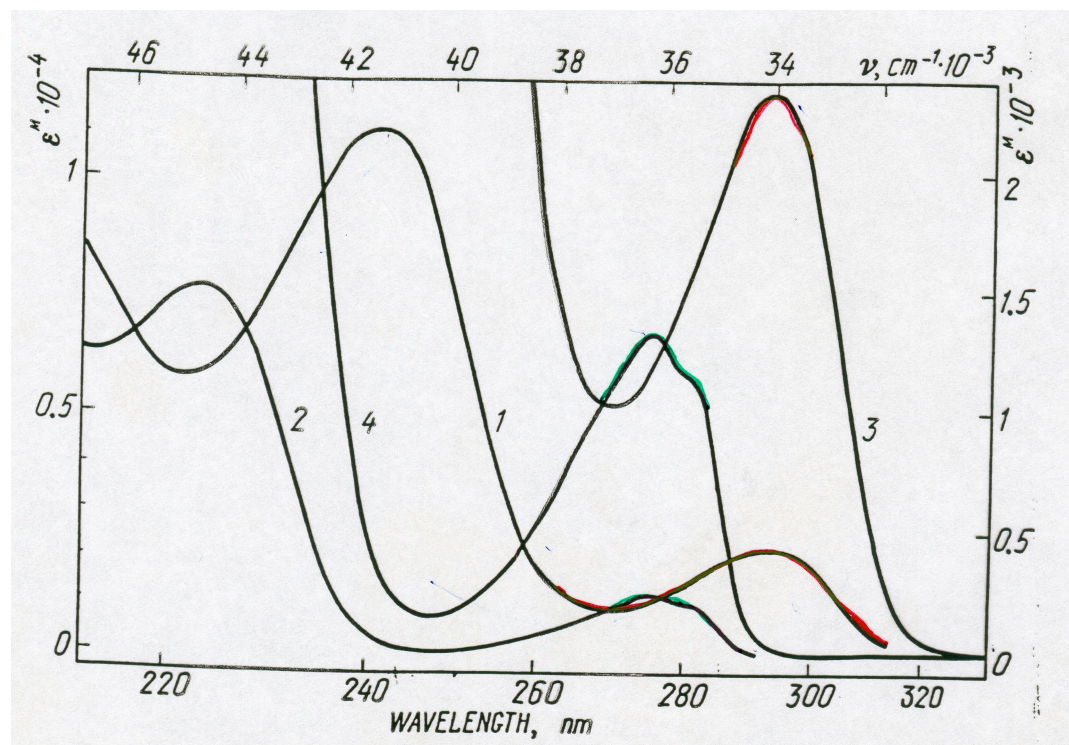
Efecto hipocrómico: disminución de la intensidad de absorción





Universitat de les Illes Balears
Departament de Química

Efectos sobre los espectros de los cromóforos: pH

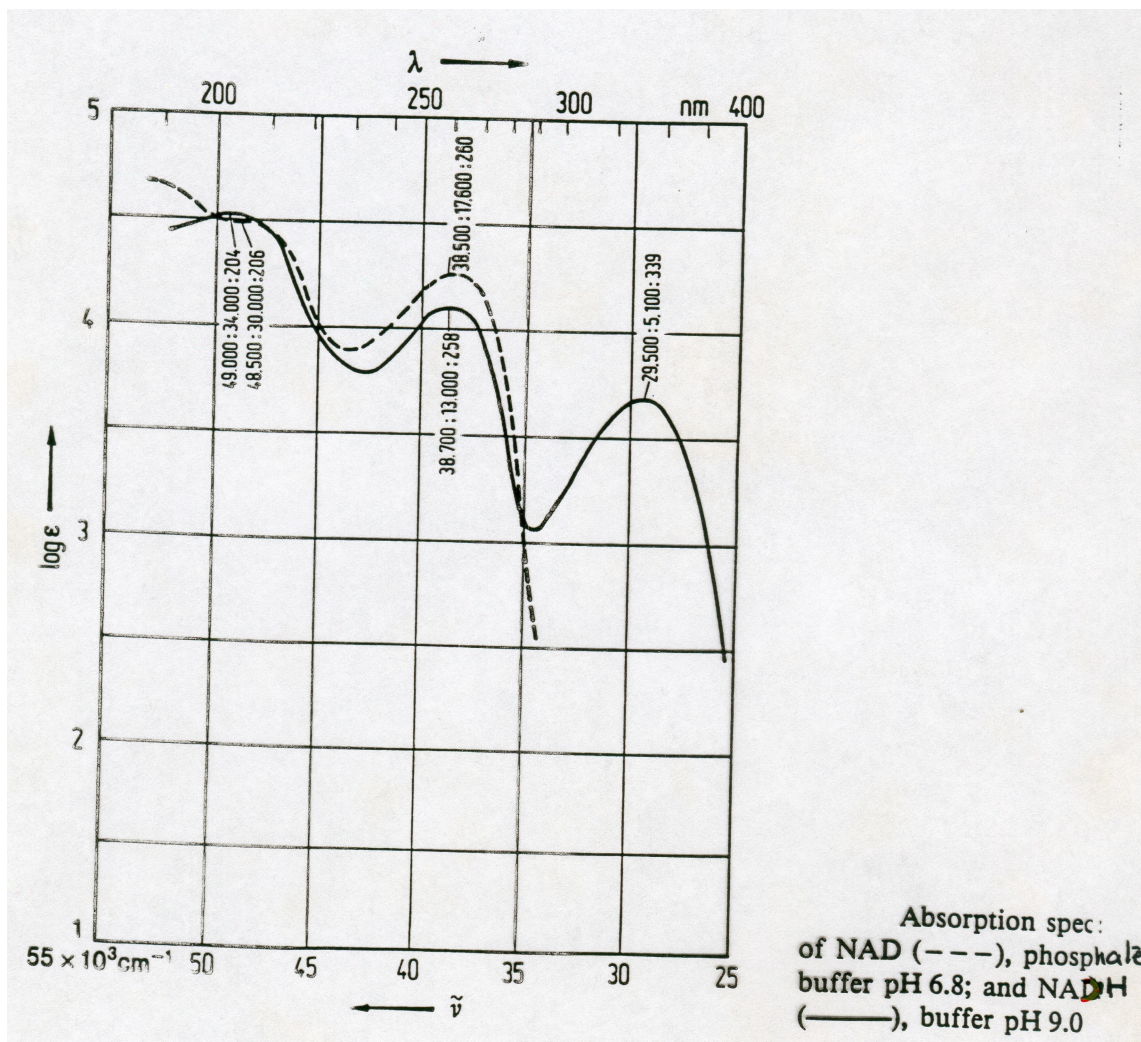


Tirosina a pH alcalino (1,3) y neutro (2,4)



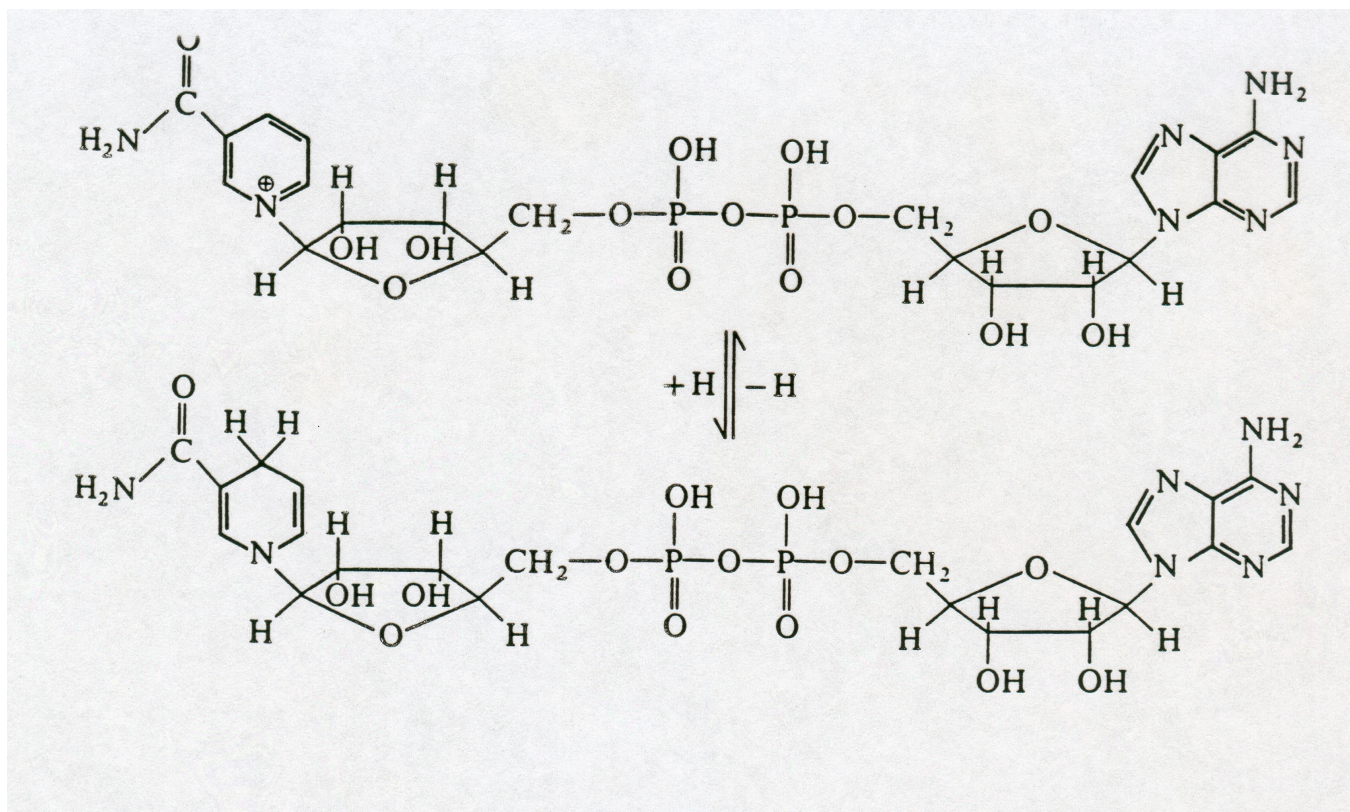
Universitat de les Illes Balears
Departament de Química

Efectos sobre los espectros de los cromóforos: Estado de oxidación

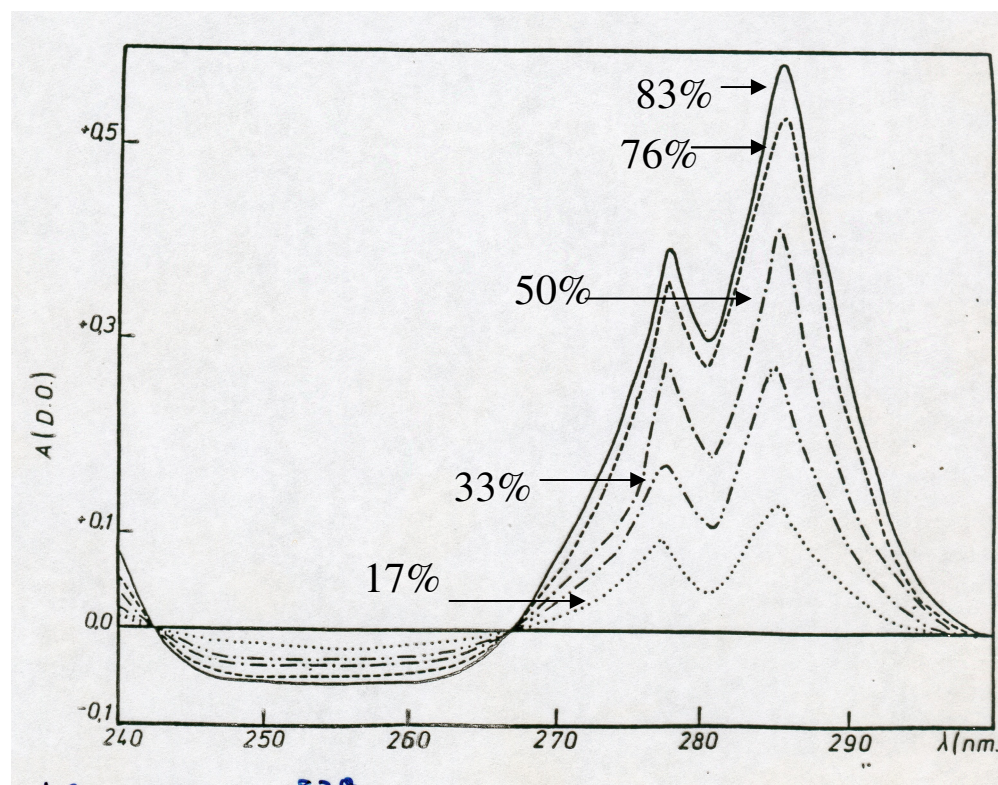
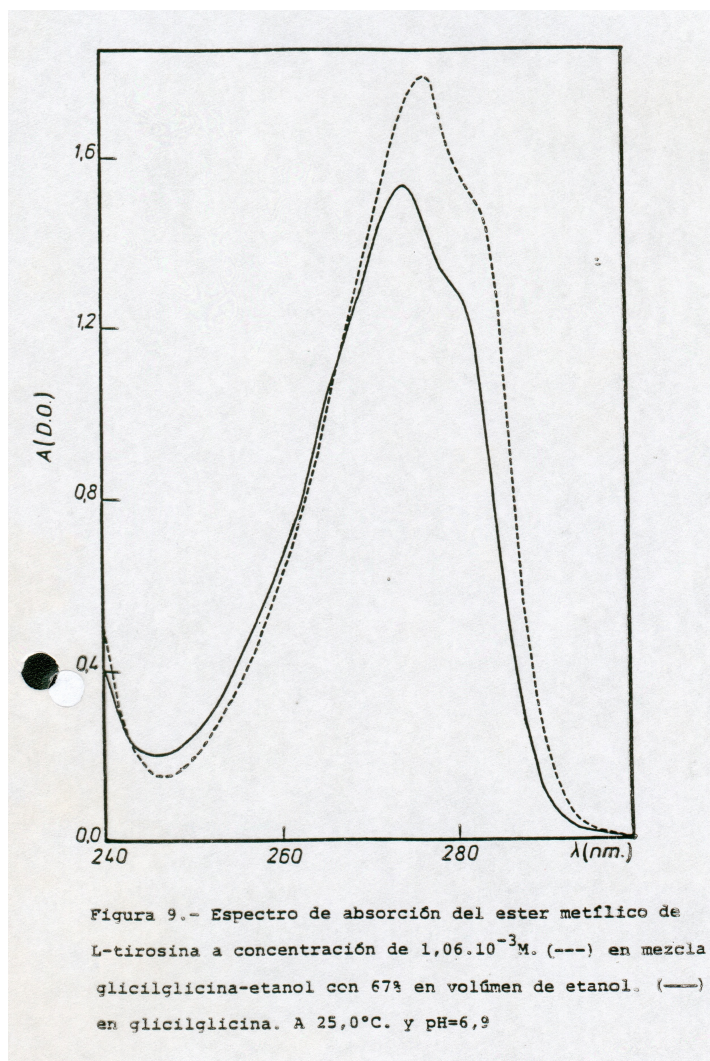




NADP

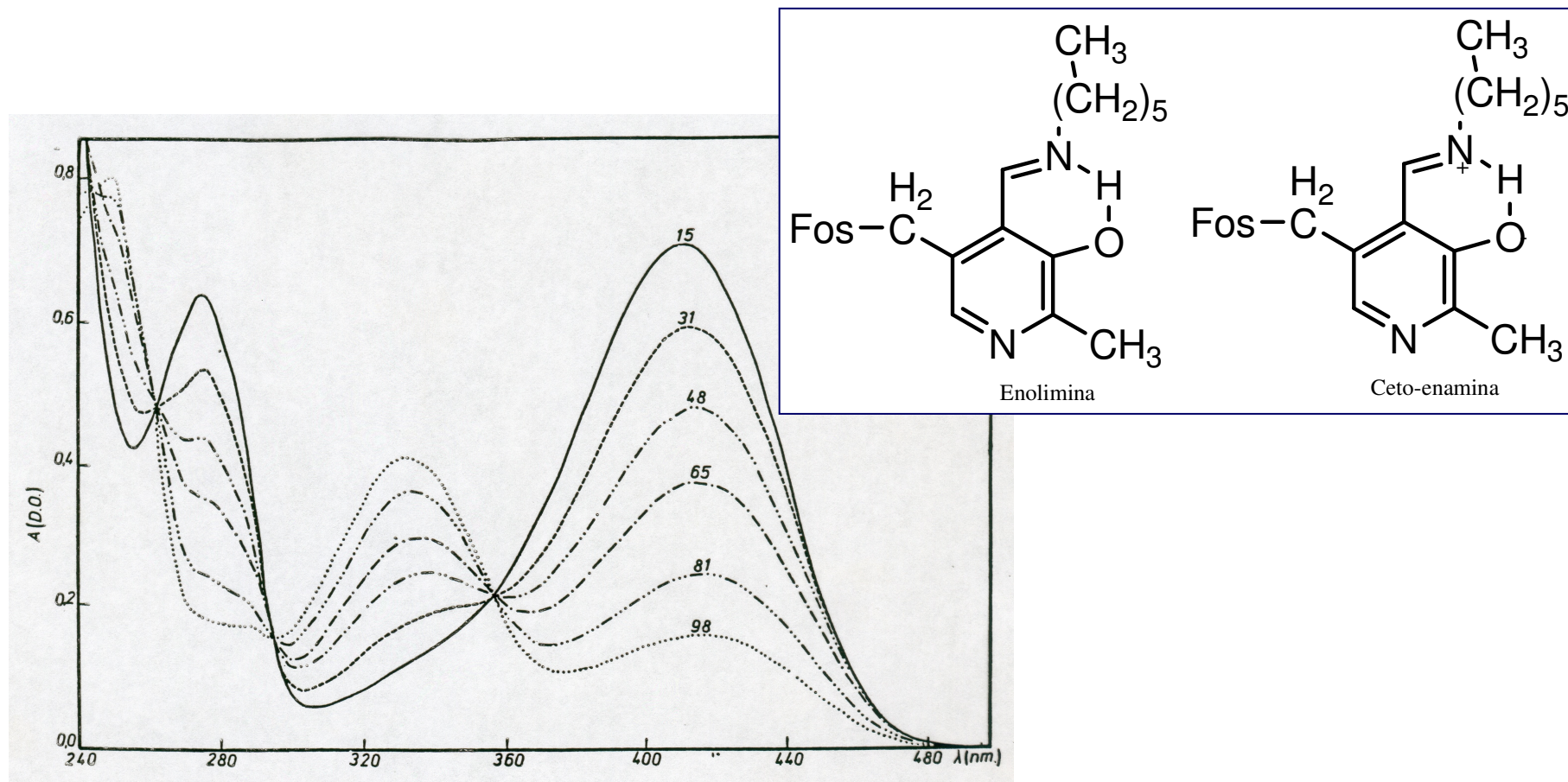


Efectos sobre los espectros de los cromóforos: polaridad del disolvente



Espectro de diferencia a diferentes porcentajes de etanol en la mezcla

Efectos sobre los espectros de los cromóforos: polaridad del disolvente. Desplazamiento de equilibrios tautoméricos



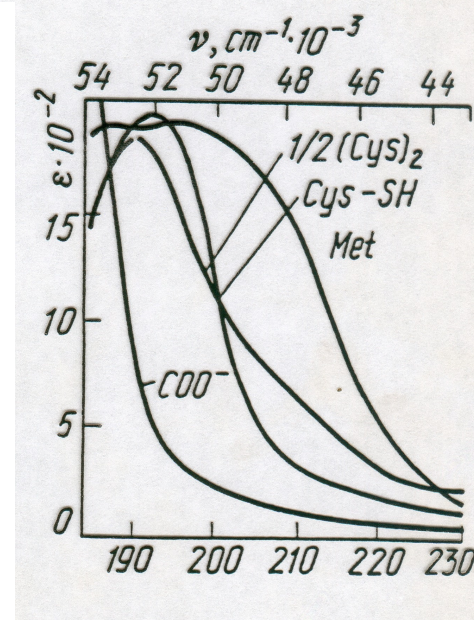
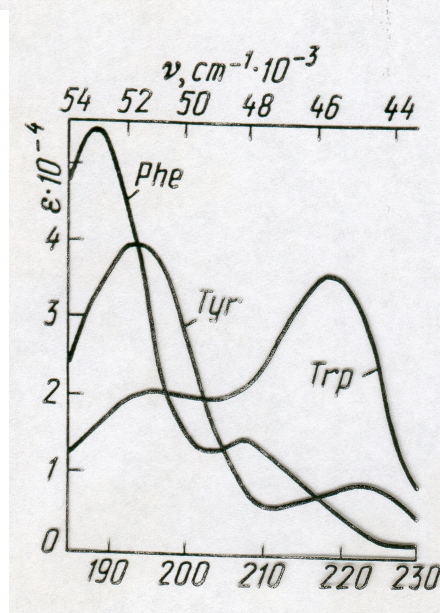
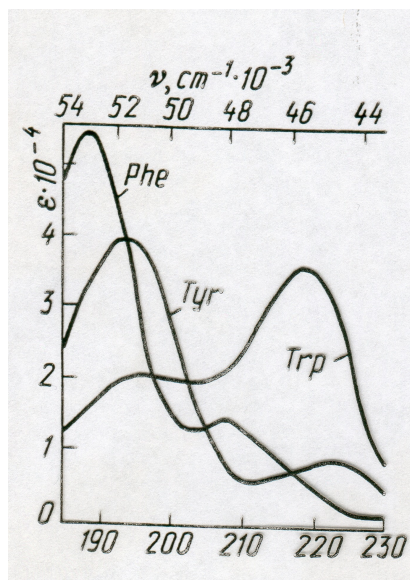
Efecto del porcentaje de etanol en la mezcla etanol-agua

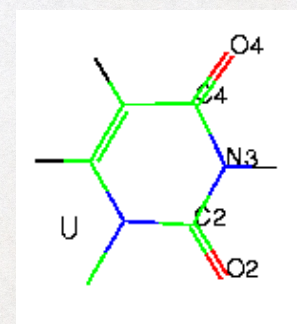
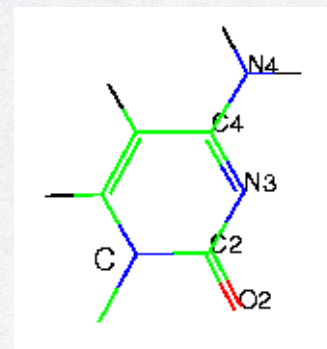
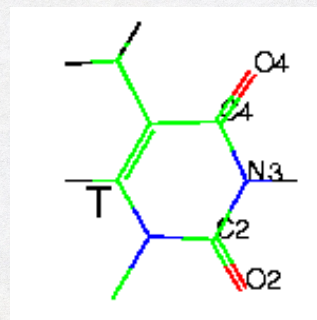
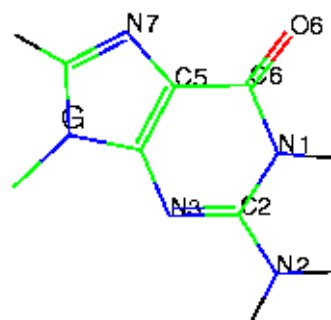
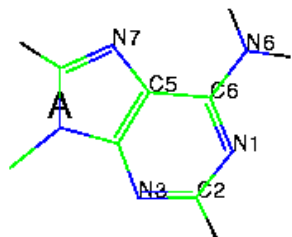


Grupos Cromóforos de interés biológico

Absorption maxima ($\lambda_{\max}$) and extinction coefficients (ϵ) for selected amino acids at neutral pH

Molecule	$\lambda_{\max}$ (nm)	ϵ at $\lambda_{\max}$ ($\times 10^{-3}$) ($\text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)
Tryptophan	280	5.6
	219	47.0
Tyrosine	274	1.4
	222	8.0
	193	48.0
Phenylalanine	257	0.2
	206	9.3
	188	60.0
Histidine	211	5.9
Cystine	250	0.3





Absorption maxima ($\lambda_{\max}$) and extinction coefficients (ϵ) for purine and pyrimidine bases and their derivatives

	$\lambda_{\max}$ (nm)	ϵ at $\lambda_{\max}$ ($\times 10^{-3}$) ($\text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)
Adenine	260.5	13.4
Adenosine	259.5	14.9
NADH	340	6.23
NAD ⁺	259	14.4
Guanine	260	18
Guanosine	275	8.1
Cytosine	276	9.0
Cytidine	267	6.1
Uracil	271	9.1
Uridine	259.5	8.2
Thymine	261.1	10.1
Thymidine	264.5	7.9
DNA	267	9.7
RNA	258	6.6
	258	7.4

**Grupos
Cromóforos de
interés
biológico**