



# UV/Vis (ultraljubičasta/vidljiva) spektrofotometrija

➤ **Spektroskopija ili spektrofotometrija** - studij interakcije materije i svjetla odnosno elektromagnetskog zračenja

➤ Područje elektromagnetskog zračenja

| Radiation       | Wavelength, $\lambda$ (nm)    | Frequency, $\nu$ (Hz)                 | Energy (kJ mol <sup>-1</sup> )      |
|-----------------|-------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|
| Cosmic rays     | $<10^{-3}$                    | $>3 \times 10^{20}$                   | $>1.2 \times 10^8$                  |
| Gamma rays      | $10^{-1}-10^{-3}$             | $3 \times 10^{18}-3 \times 10^{20}$   | $1.2 \times 10^6-1.2 \times 10^8$   |
| X-rays          | $10-10^{-1}$                  | $3 \times 10^{16}-3 \times 10^{18}$   | $1.2 \times 10^4-1.2 \times 10^6$   |
| Far ultraviolet | 200–10                        | $1.5 \times 10^{15}-3 \times 10^{16}$ | $6 \times 10^2-1.2 \times 10^4$     |
| Ultraviolet     | 380–200                       | $8 \times 10^{14}-1.5 \times 10^{15}$ | $3.2 \times 10^2-6 \times 10^2$     |
| Visible         | 780–380                       | $4 \times 10^{14}-8 \times 10^{14}$   | $1.6 \times 10^2-3.2 \times 10^2$   |
| Infrared        | $3 \times 10^4-780$           | $10^{13}-4 \times 10^{14}$            | $4-1.6 \times 10^2$                 |
| Far infrared    | $3 \times 10^5-3 \times 10^4$ | $10^{12}-10^{13}$                     | 0.4–4                               |
| Microwaves      | $3 \times 10^7-3 \times 10^5$ | $10^{10}-10^{12}$                     | $4 \times 10^{-3}-0.4$              |
| Radio frequency | $10^{11}-3 \times 10^7$       | $10^6-10^{10}$                        | $4 \times 10^{-7}-4 \times 10^{-3}$ |

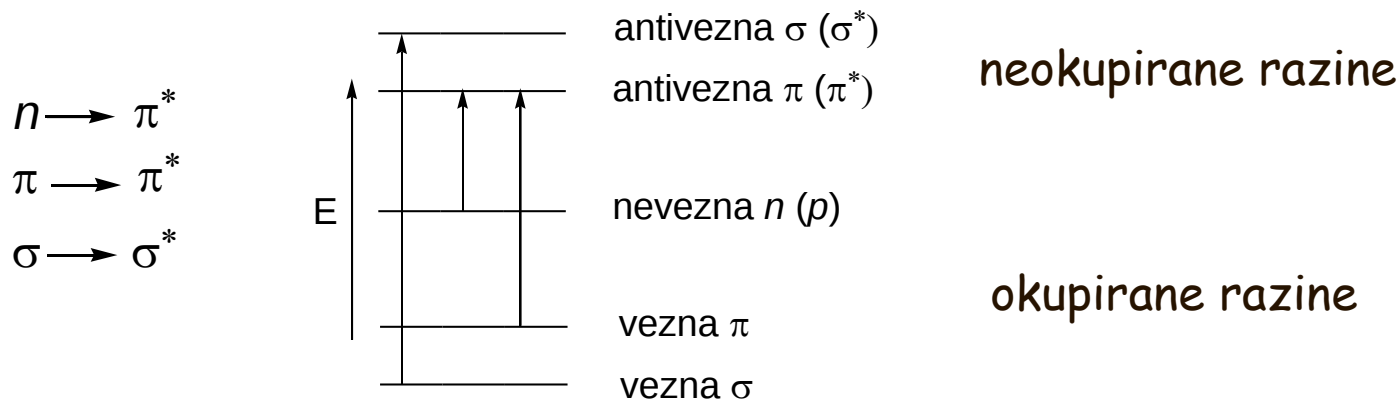
# UV/VIS spektrofotometrija

- Govorimo o energijama koje pobuđuju molekulu iz osnovnog u pobuđeno stanje
- Obično je područje mjerenja:
  - 200-380 nm UV
  - 380-780 nm VIS
- Prikaz UV spektra
  - Karakterizira se blagim krivuljama, za razliku od IR spektra
- Relativne energije MO (prema rastućim vrijednostima, dakle, prema manjoj stabilnosti):  $\sigma < \pi < n < \pi^* < \sigma^*$ 
  - Prijelaz  $\sigma$  u  $\sigma^*$  je najteži, te se odnosi na niže valno područje

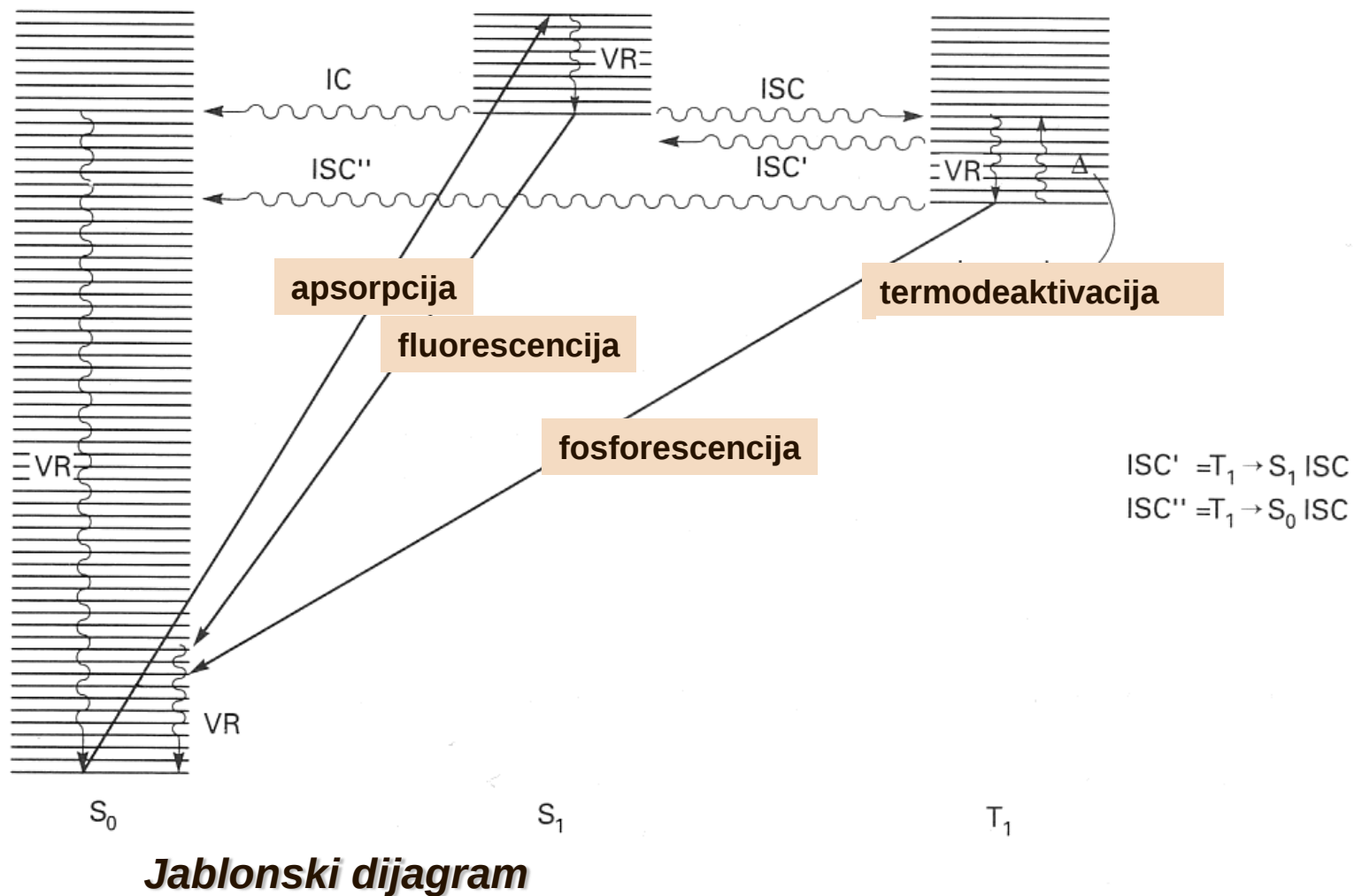
- Ukupna energija molekule je suma njene elektronske, vibracijske i rotacijske energije. Veličina ovih energija se smanjuje ovim redom:

$$E_{\text{elektr}} > E_{\text{vib}} > E_{\text{rot}}$$

- Apsorbirana energija u UV području uzrokuje promjene u **elektronskoj** energiji molekule, koje su rezultat prijelaza elektrona. Ovi se prijelazi odnose na pobuđenje elektrona iz veznih u antivezne orbitale.



# ✓ Dijagram Jablonskog



- Odnos apsorbirane energije u jednom elektronskom prijelazu i frekvencije ( $\nu$ ), valne duljine ( $\lambda$ ) i valnog broja ( $\tilde{\nu}$ ) zračenja koje je proizvelo prijelaz je:

$$\Delta E = h\nu = hc / \lambda = h\tilde{\nu}c$$

- Apsorbirana energija ovisna je o razlici energija između osnovnog i pobuđenog stanja; što je razlika u energiji manja, to je valna duljina apsorpcije veća.
- Pobuđenje elektrona praćeno je promjenama u vibracijskim i rotacijskim kvantnim brojevima te apsorpcijske linije postaju široki pikovi koji sadrže vibracijsku i rotacijsku finu strukturu a u interakciji s molekulama otapala vide se glatki maksimumi.

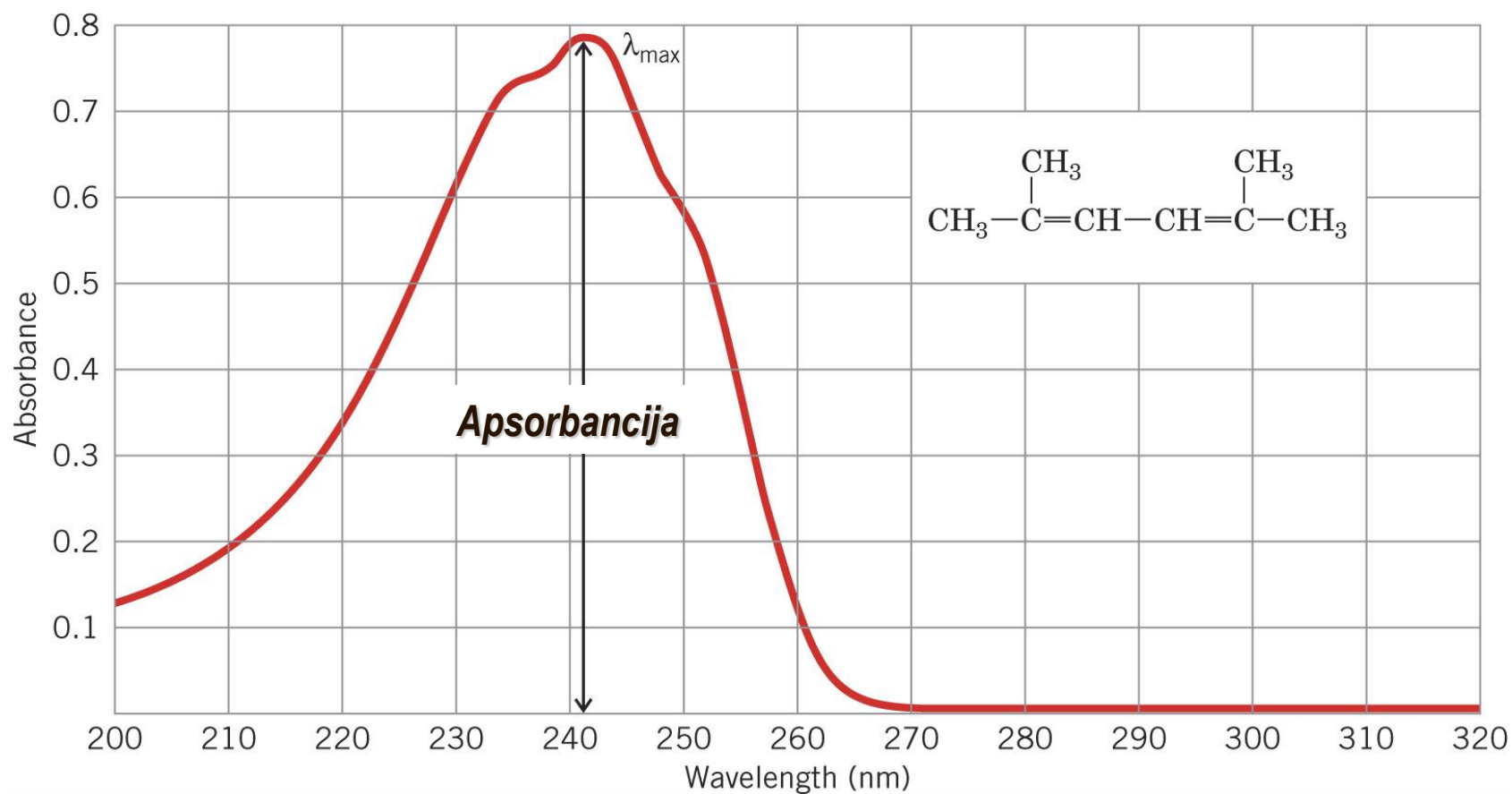
## ❑ Lambert-Beerovo pravilo:

- Valna duljina maksimalne apsorpcije ( $\lambda_{\max}$ ) prikazuje se u nanometrima kao jedinicama (nm)
- Molarni apsorpcijski koeficijent ( $\varepsilon$ ) također se prikazuje za pojedinu vrpcu UV spektra
  - ❑  $\varepsilon$  predstavlja intenzitet apsorpcije
  - ❑  $A$  je apsorbancija,  $C$  molarma koncentracija uzorka, a  $l$  duljina ćelije s uzorkom (u centimetrima)

$$A = \varepsilon \times C \times l \quad \text{ili} \quad \varepsilon = \frac{A}{C \times l}$$

- Primjer: UV apsorpcijski spektar 2,5-dimetil-2,4-heksadiena u metanolu pri koncentraciji  $5,95 \times 10^{-5} \text{ M}$  u ćeliji od 1,0 cm duljine

## ✓ UV spektar 2,5-dimetil-2,4-heksadiena



$\lambda_{\text{max}}^{\text{methanol}}$  242.5 nm ( $\epsilon = 13,100$ )

---

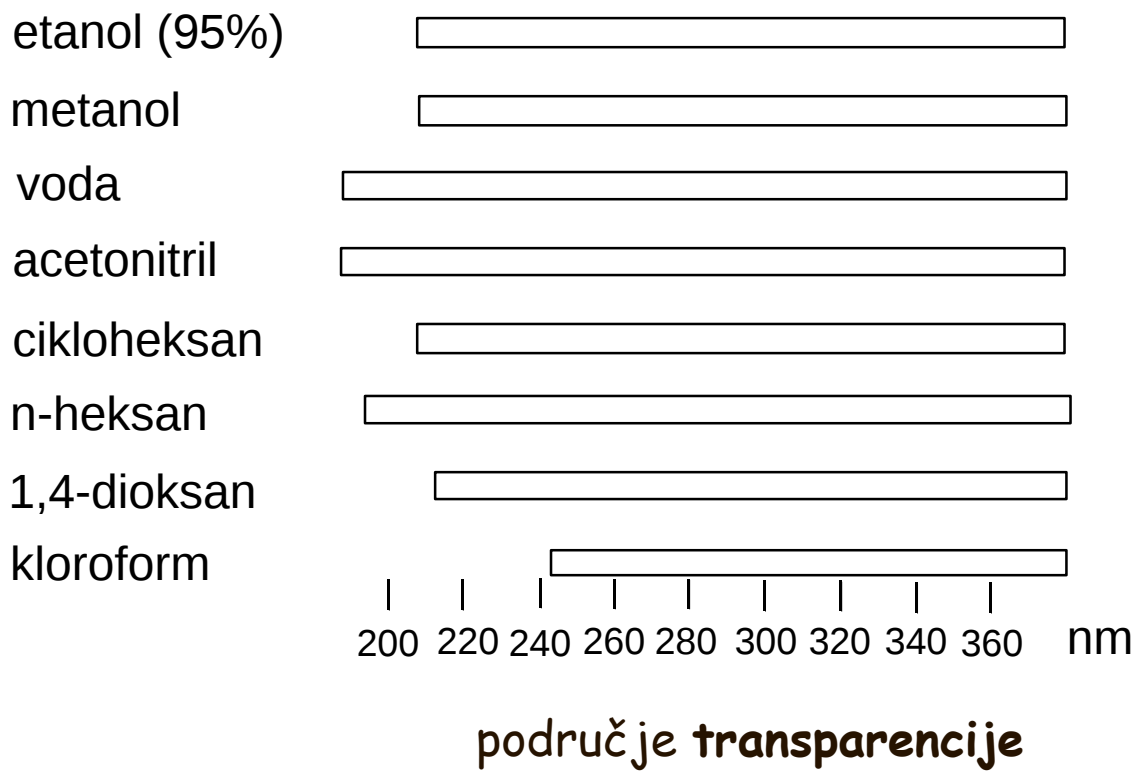
## ❑ **Lambert-Beerovo pravilo:**

- ❑ što je veći broj molekula koje su u mogućnosti apsorbirati svjetlo određene valne duljine, apsorpcija raste
- ❑ što učinkovitije molekula apsorbira svjetlo određene valne duljine, povećava se apsorpcija
- ❑ Iz ovoga slijedi Lambert-Beerovo pravilo pri čemu je:
  - $l$  duljina puta (cm)
  - $c$  koncentracija (mol/litra)
  - $A$  **apsorbancija** ili optička gustoća (stari naziv)
  - $\epsilon$  **molarni apsorpcijski koeficijent** (molarna apsorptivnost) ili molarni koeficijent ekstinkcije (stari naziv) – svojstvo molekule koja apsorbira

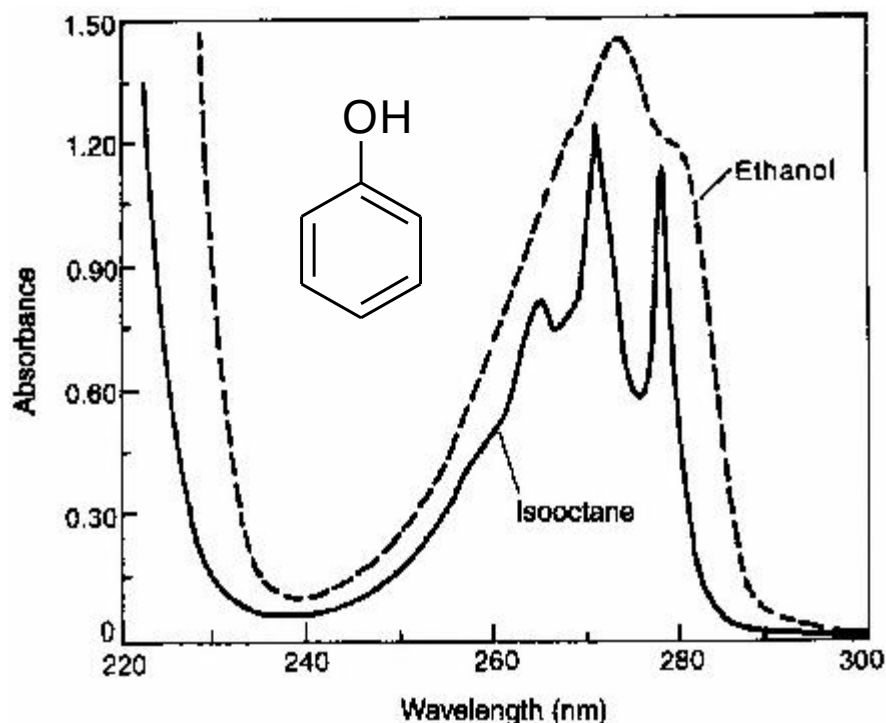
**Apsorptivnost** – ovisi o veličini apsorbirajućeg sustava i vjerojatnosti elektronskog prijelaza i varira od 0 do  $10^6$   
vrijednosti iznad  $10^4$  – apsorpcije visokog intenziteta  
vrijednosti ispod  $10^3$  – apsorpcije niskog intenziteta  
vrijednosti između 0 i 1000 – zabranjeni prijelazi

## ❑ Izbor otapala:

- ✓ otapalo ne bi trebalo apsorbirati UV u istom području kao i supstanca čiji se spektar snima



- ✓ utjecaj otapala na finu strukturu apsorpcijske vrpce (polarna i nepolarna otapala) - npr. nepolarno otapalo ne stvara vodikove veze s otopljenom tvari i spektar podsjeća na spektar snimljen u plinskoj fazi, vidi se fina struktura; u polarnom otapalu fina struktura nestaje stvaranjem kompleksa (vodikovim vezama) između otapala i otopljene tvari



- ✓ UV spektri fenola u izooktanu i etanolu

## □ utjecaj otapala na valnu duljinu apsorpcije – na osnovu stabilizacije osnovnog ili pobuđenog stanja

**$n \rightarrow \pi^*$  prijelazi acetona  
u raznim otapalima:**

| otapalo                          | $\lambda_{\max}$ (nm) |
|----------------------------------|-----------------------|
| H <sub>2</sub> O                 | 264,5                 |
| CH <sub>3</sub> OH               | 270                   |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH | 272                   |
| CHCl <sub>3</sub>                | 277                   |
| C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>   | 279                   |

□ Polarna otapala koja tvore jače vodikove veze s polarnim molekulama u osnovnom stanju (nego u pobuđenom stanju) povisuju energiju elektronskih prijelaza. Polarna otapala pomiču  $n \rightarrow \pi^*$  prijelaze prema kraćim valnim duljinama.

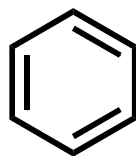
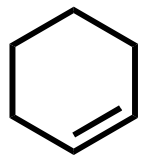
□ U nekim slučajevima pobuđena stanja tvore jače vodikove veze nego odgovarajuća osnovna stanja te u tom slučaju polarna otapala pomiču apsorpciju prema duljim valnim duljinama jer se energija prijelaza smanjila.

Polarna otapala pomiču prijelaze  $\pi \rightarrow \pi^*$  tipa prema duljim valnim duljinama.

# ✓ Apsorpcije jednostavnih nekonjugiranih kromofora

| kromofor                                     | oznaka prijelaza              | $\lambda_{\max}$ (nm) |
|----------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------|
| <b><math>\sigma</math>-vezani elektroni</b>  |                               |                       |
| $\text{>C-C<} \text{ i } \text{>C-H}$        | $\sigma \rightarrow \sigma^*$ | $\sim 150$            |
| <b>slobodni elektronski parovi</b>           |                               |                       |
| $\text{—}\ddot{\text{C}}\text{—}$            | $n \rightarrow \sigma^*$      | $\sim 185$            |
| $\text{—}\ddot{\text{N}}\text{<}$            | $n \rightarrow \sigma^*$      | $\sim 195$            |
| $\text{—}\ddot{\text{S}}\text{—}$            | $n \rightarrow \sigma^*$      | $\sim 195$            |
| $\text{>C=}\ddot{\text{O}}$                  | $n \rightarrow \sigma^*$      | $\sim 190$            |
| $\text{>C=}\ddot{\text{O}}$                  | $n \rightarrow \pi^*$         | $\sim 300$            |
| <b><math>\pi</math>-vezani elektroni</b>     |                               |                       |
| $\text{>C=C<}$<br>(izolirana dvostruka veza) | $\pi \rightarrow \pi^*$       | $\sim 190$            |

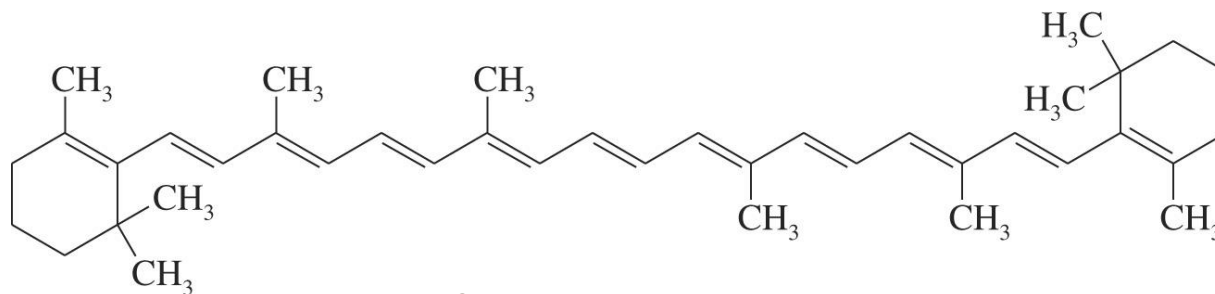
- Najčešće korišteno otapalo je etanol (96%)
  - Od nepolarnih otapala: cikloheksan
  - Izbor otapala ovisi o topivosti spojeva, uzorka
  - Uz UV spektar se uvijek mora navesti i otapalo
- 
- KONJUGACIJOM se valne duljine u spektru pomiču ka većim vrijednostima
  - KROMOFOR - bilo koja skupina koja je uzrok apsorpcijske vrpce



Kompletni sustav  
čini kromofor

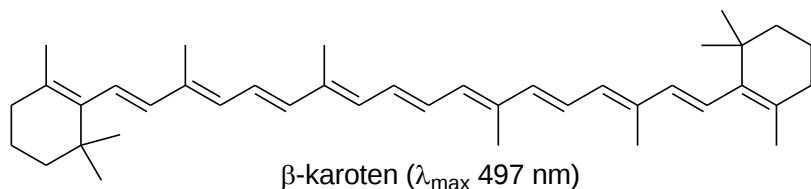
- AUKSOKROM - skupina koja uz već postojeći, daje novi kromofor (pomiče se apsorpcija u veće valno područje)

- **BATOKROMNI POMAK** - uslijed supstitucije ili zbog otapala dolazi do većih apsorpcijskih maksimuma (red shift)
- **HIPSOKROMNI POMAK** - supstitucija auksokroma ili zbog otapala (pomak ka manjim valnim duljinama) (blue shift)
- **Hiperkromni efekt** - povećanje intenziteta apsorpcije
- **Hipokromni efekt** - smanjenje intenziteta apsorpcije
- Što je konjugirani sustav dulji, manja je razlika u energiji između HOMO i LUMO orbitale
  - Manja razlika u energiji rezultira većom vrijednošću za  $\lambda_{\max}$
  - $\beta$ -Karoten ima 11 konjugiranih dvostrukih veza i maksimum apsorpcije pri 497 nm što predstavlja plavo-zeleno područje vidljivog spektra, a sam spoj posjeduje komplementarnu crveno-narančastu boju

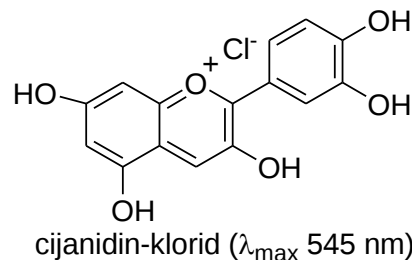


$\beta$ -karoten

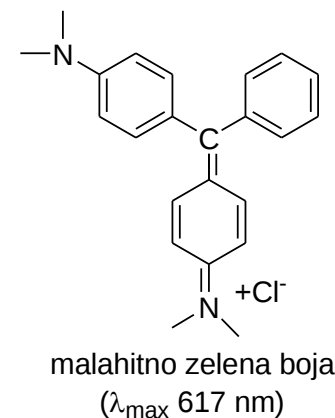
## ❑ **SPEKTRI u vidljivom području**



narančasti



plavi



zeleni

❑ Odnos između **boje apsorbiranog** svjetla i **boje spoja** koju vidimo:

✓ **boja i valna duljina  
apsorbiranog svjetla**

|                   |          |   |
|-------------------|----------|---|
| ljubičasta        | (400 nm) | → |
| plava             | (450 nm) | → |
| plavo-zelena      | (500 nm) | → |
| zeleno-žuta       | (530 nm) | → |
| žuta              | (550 nm) | → |
| narančasto-crvena | (600 nm) | → |
| crvena            | (700 nm) | → |

✓ **boja  
koja se vidi**

|                   |
|-------------------|
| žuta              |
| narančasta        |
| crvena            |
| crveno-ljubičasta |
| ljubičasta        |
| plavo-zelena      |
| zeleni            |

□ Kod svih spojeva, osim alkana, može doći do nekoliko elektronskih prijelaza različitih energija:

$\sigma \rightarrow \sigma^*$  : u alkanima

$\sigma \rightarrow \pi^*$  : u karbonilnim spojevima

$\pi \rightarrow \pi^*$  : u alkenima, karbonilnim spojevima, alkinima, azo-spojevima itd.

npr. alkeni: 175 nm

alkini: ~170 nm;

karbonilni : ~188 nm ( $\varepsilon = 900$ )

$n \rightarrow \sigma^*$  : u kisikovim, dušikovim, sumpornim i halogenim spojevima

npr. alkoholi i amini: 175 – 200 nm

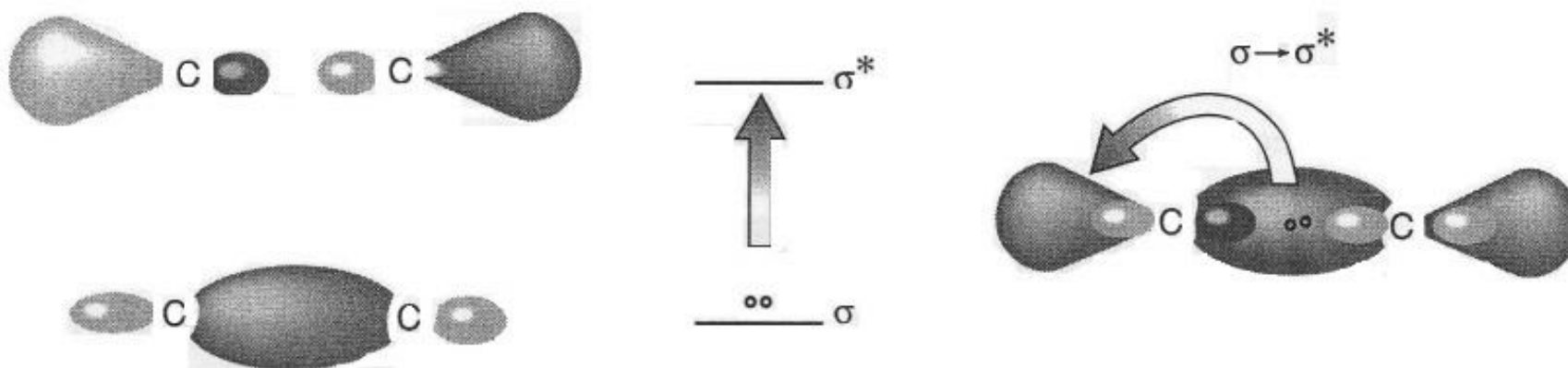
tioli i sulfidi: 200 – 220 nm

$n \rightarrow \pi^*$  : u karbonilnim spojevima

$n \rightarrow \pi^*$  prijelazi 280–290 nm ( $\varepsilon = 15$ )

## ■ ALKANI

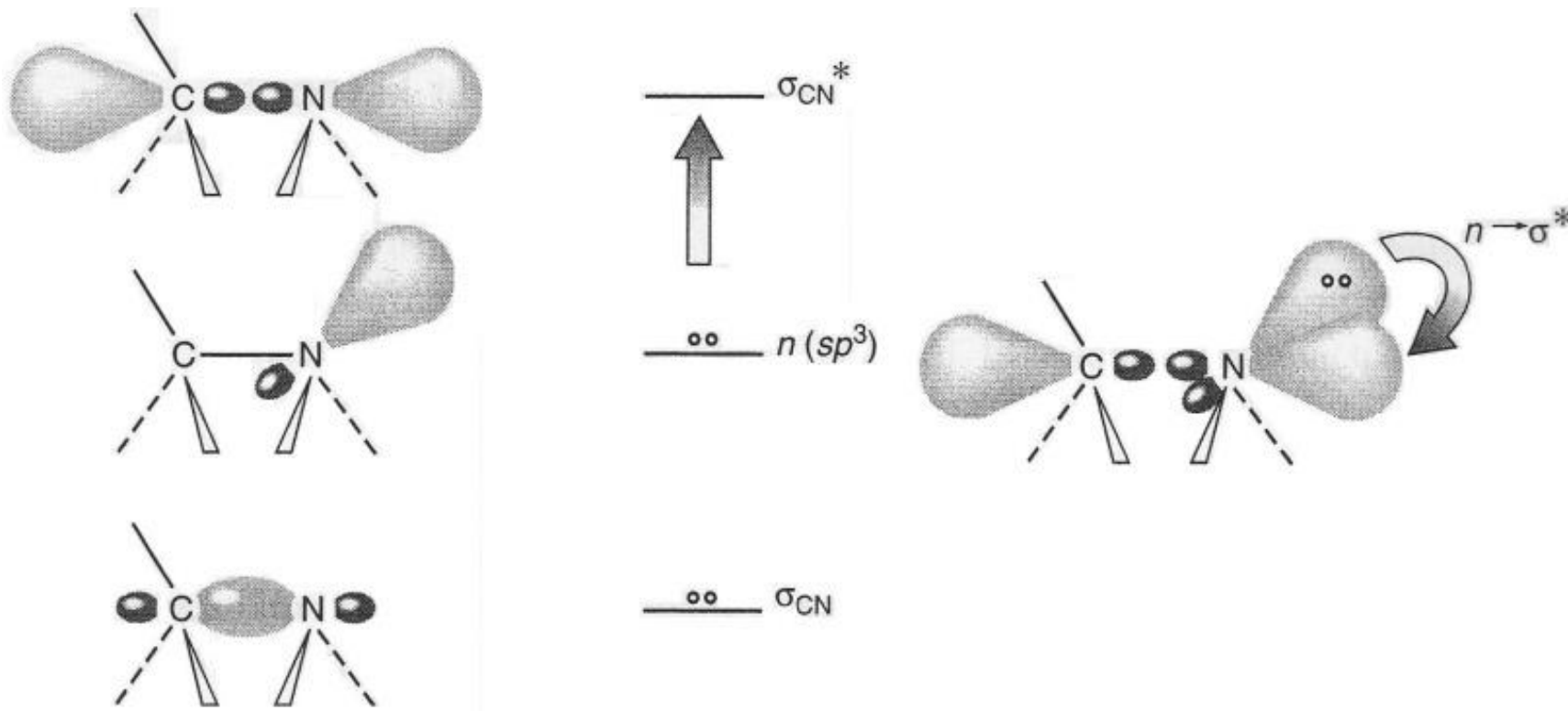
- sadrže samo jednostruke veze i ne posjeduju nesparene elektrone; ovi prijelazi su visoko energijski i apsorbiraju u vrlo kratkom valnom području (izvan područja uobičajenih spektrofotometara).



ilustracija  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  prijelaza

## ■ ALKOHOLI, ETERI, AMINI I SUMPORNI SPOJEVI

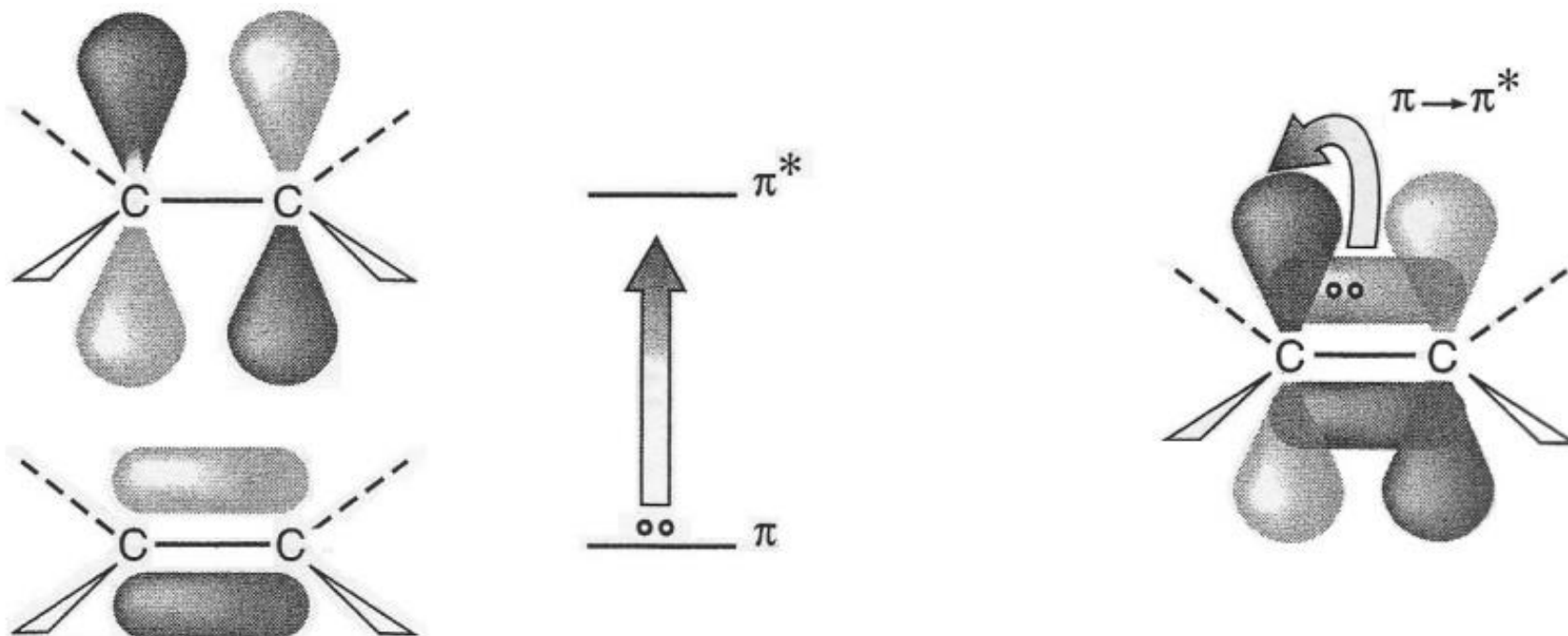
□ zasićene molekule koje imaju nevezne elektronske parove,  $n \rightarrow \sigma^*$  prijelazi su također visoko energijski prijelazi ali apsorbiraju zračenje unutar mjernog područja



ilustracija  $n \rightarrow \sigma^*$  prijelaza u aminima

## ■ ALKENI I ALKINI

- nezasićene molekule,  $\pi \rightarrow \pi^*$  prijelazi su mogući i također su visoko energijski prijelazi ali je njihov položaj apsorpcije ovisan o supstituentu



ilustracija  $\pi \rightarrow \pi^*$  prijelaza kod alkena

## ■ KARBONILNI SPOJEVI

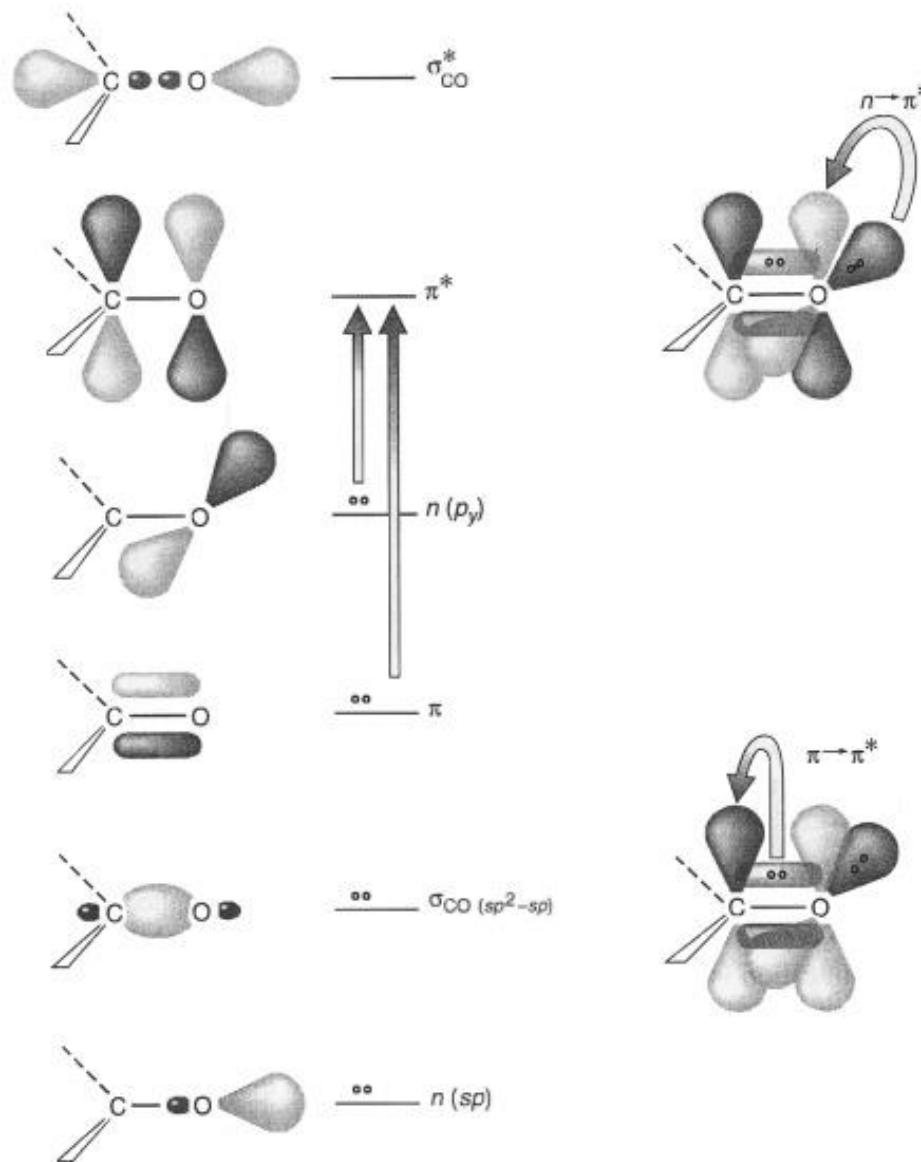
- nezasićeni spojevi koji imaju kao atome kisik ili dušik mogu imati i  $n \rightarrow \pi^*$  prijelaze; to su najviše studirani prijelazi, osjetljivi su na supstituente;

tipični karbonilni spoj:

$n \rightarrow \pi^*$  prijelazi 280–290 nm ( $\epsilon=15$ )

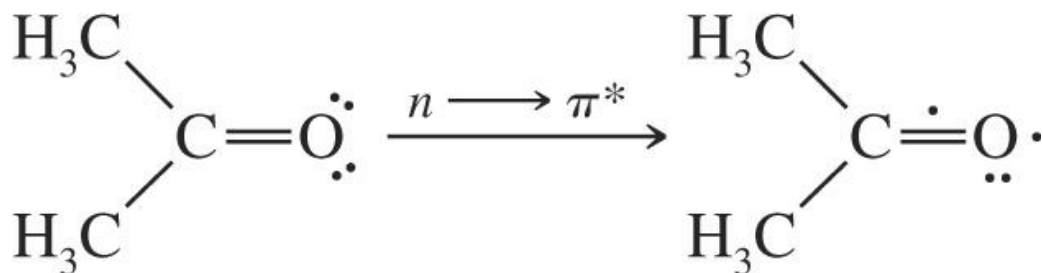
$\pi \rightarrow \pi^*$  prijelazi  $\sim 188$  nm ( $\epsilon= 900$ )

- Nasuprot onome što bi se moglo očekivati od jednostavne teorije, kisikov atom karbonilne skupine **nije  $sp^2$  hibridiziran**. Spektroskopičari su pokazali da iako je ugljikov atom  $sp^2$  hibridiziran, hibridizacija kisikovog atoma se više približava  **$sp$  hibridizaciji**



- Elektronski prijelazi u karbonilu

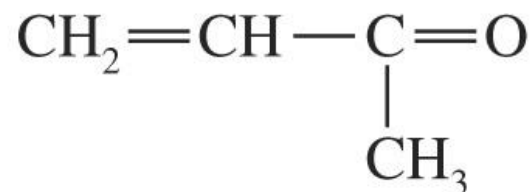
- **Karbonilni spojevi** apsorbiraju u UV području



**Acetone**

$$\lambda_{\text{max}} = 280 \text{ nm}$$

$$\epsilon_{\text{max}} = 15$$

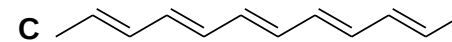
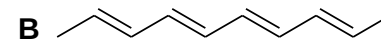
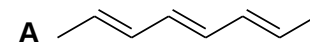
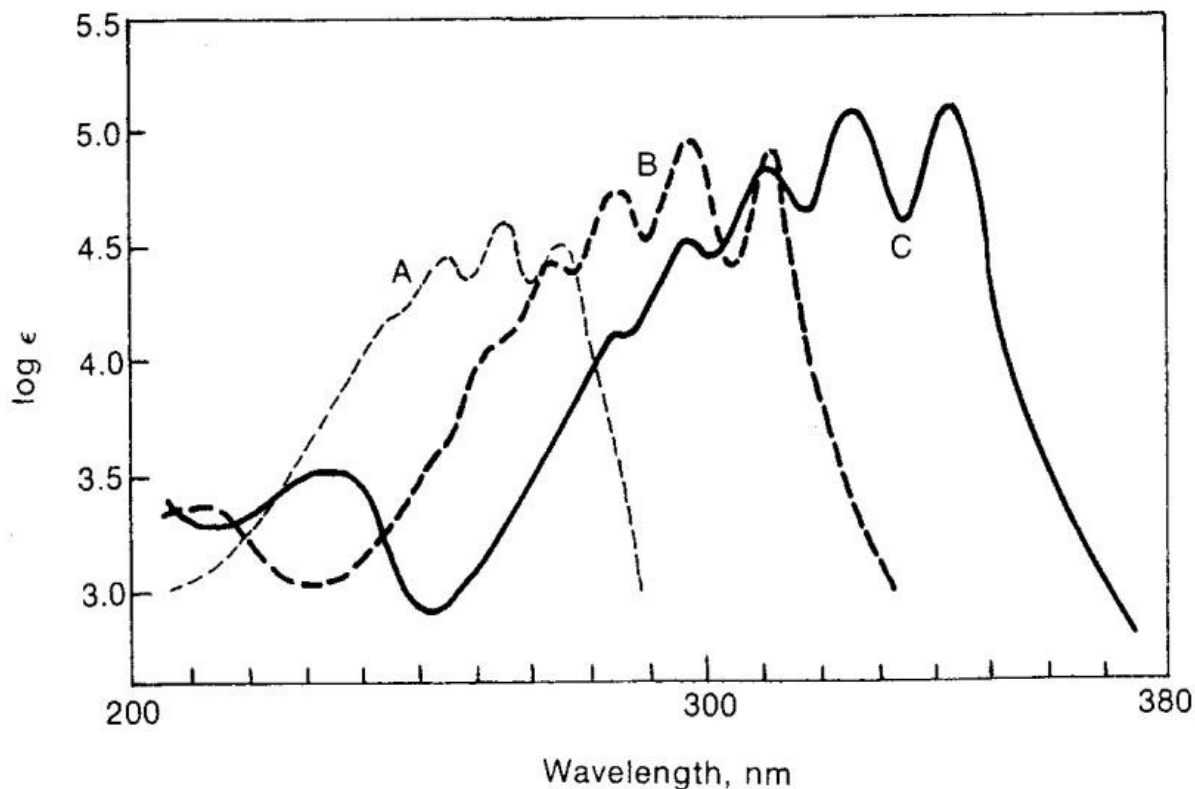


$$n \longrightarrow \pi^* \quad \lambda_{\text{max}} = 324 \text{ nm}, \quad \epsilon_{\text{max}} = 24$$

$$\pi \longrightarrow \pi^* \quad \lambda_{\text{max}} = 219 \text{ nm}, \quad \epsilon_{\text{max}} = 3600$$

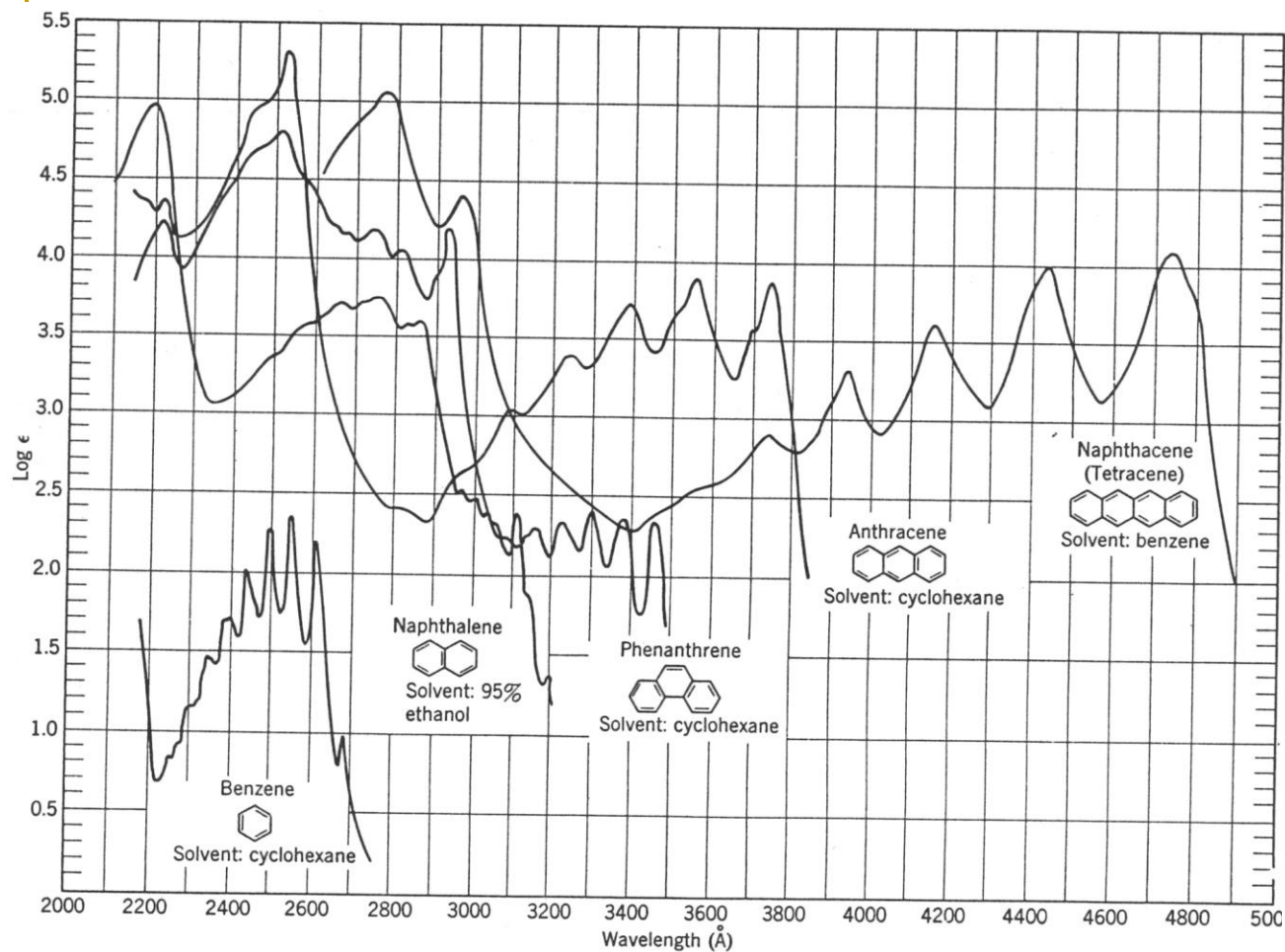
## ■ Posljedica konjugacije

- konjugacija dvaju kromofora uzrokuje batokromni pomak i povećanje intenziteta apsorpcije

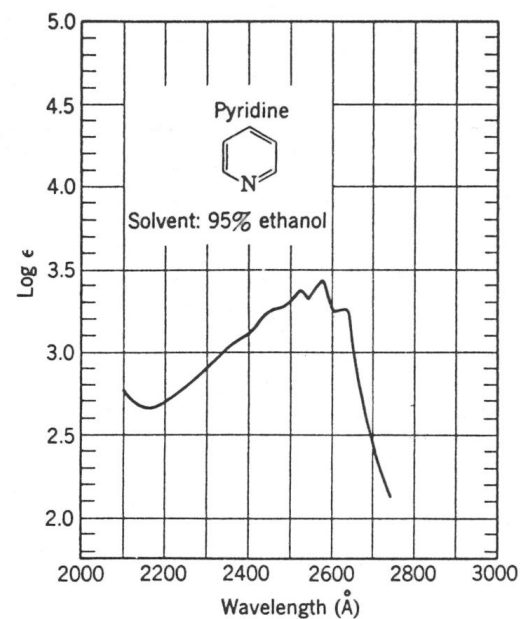


$\text{CH}_3-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CH}_3$   
UV-spektri dimetil-poliena:  
A)  $n = 3$ ; B)  $n = 4$ ; C)  $n = 5$ .

## ■ Posljedica konjugacije



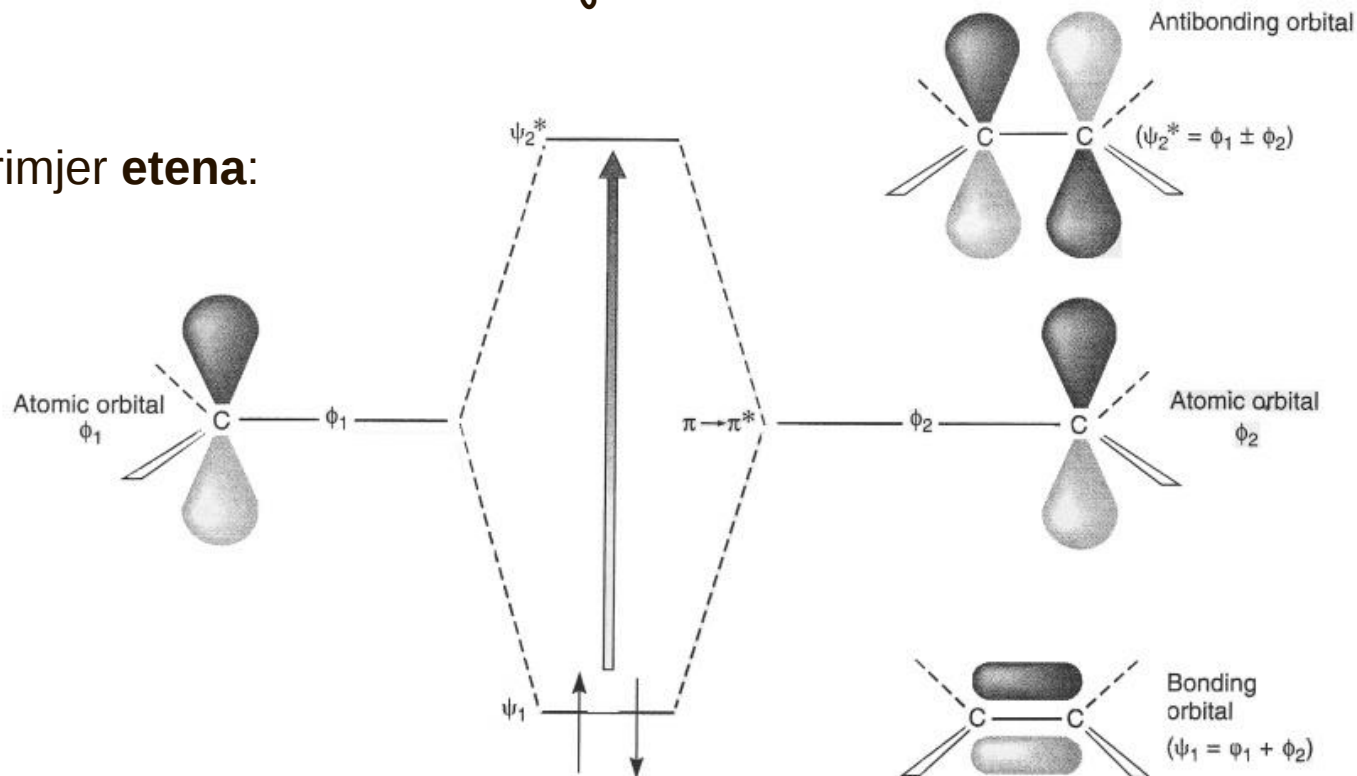
**FIGURE 7.7.** Electronic absorption spectra of benzene, naphthalene, phenanthrene, anthracene, and naphthacene.



**FIGURE 7.8.** Ultraviolet spectrum of pyridine.

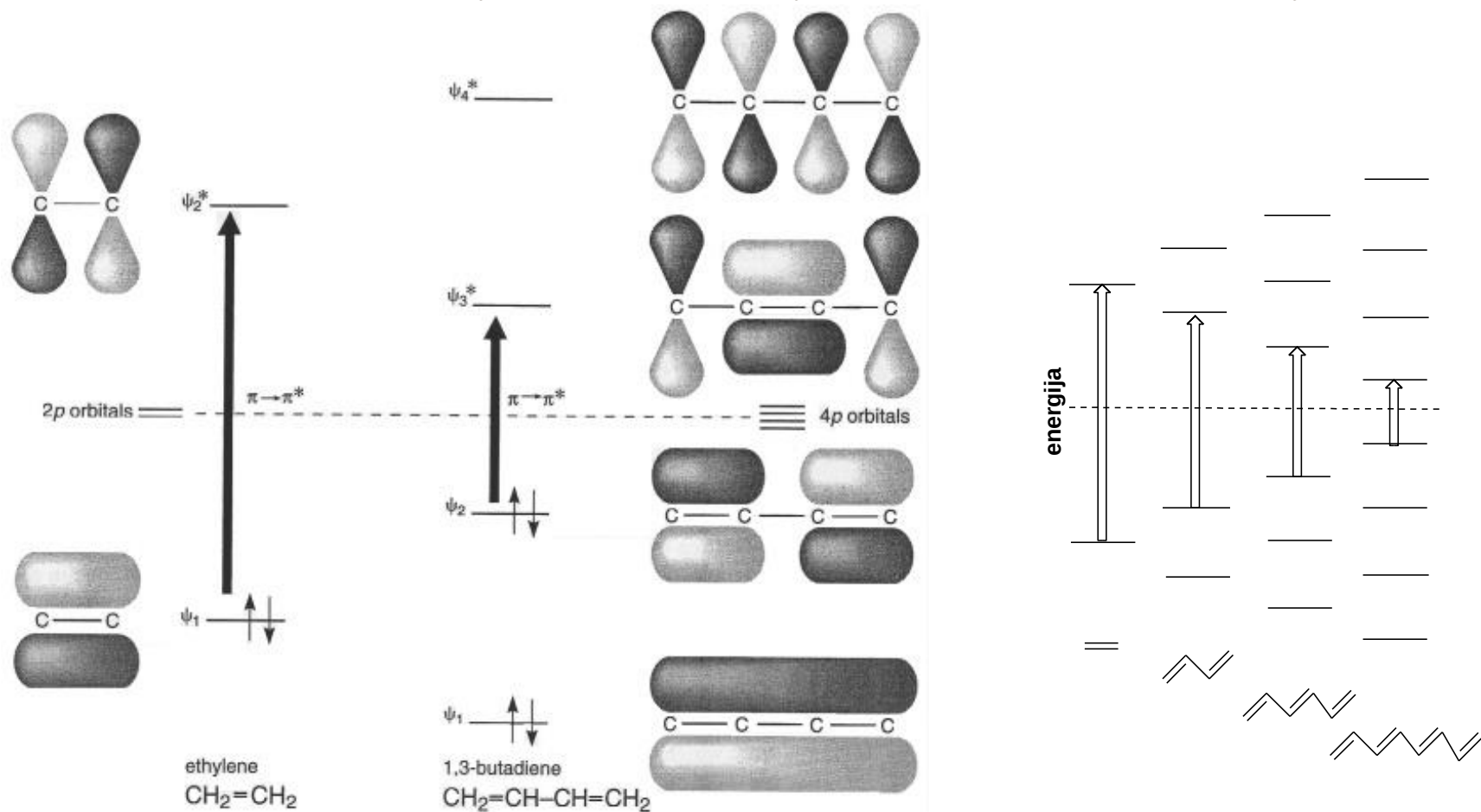
- batokromni pomak, uslijed produljenja konjugacije, ukazuje na smanjenje energije potrebne za elektronsku pobudu; to se može objasniti molekularno-orbitalnom teorijom

□ Primjer **etena**:



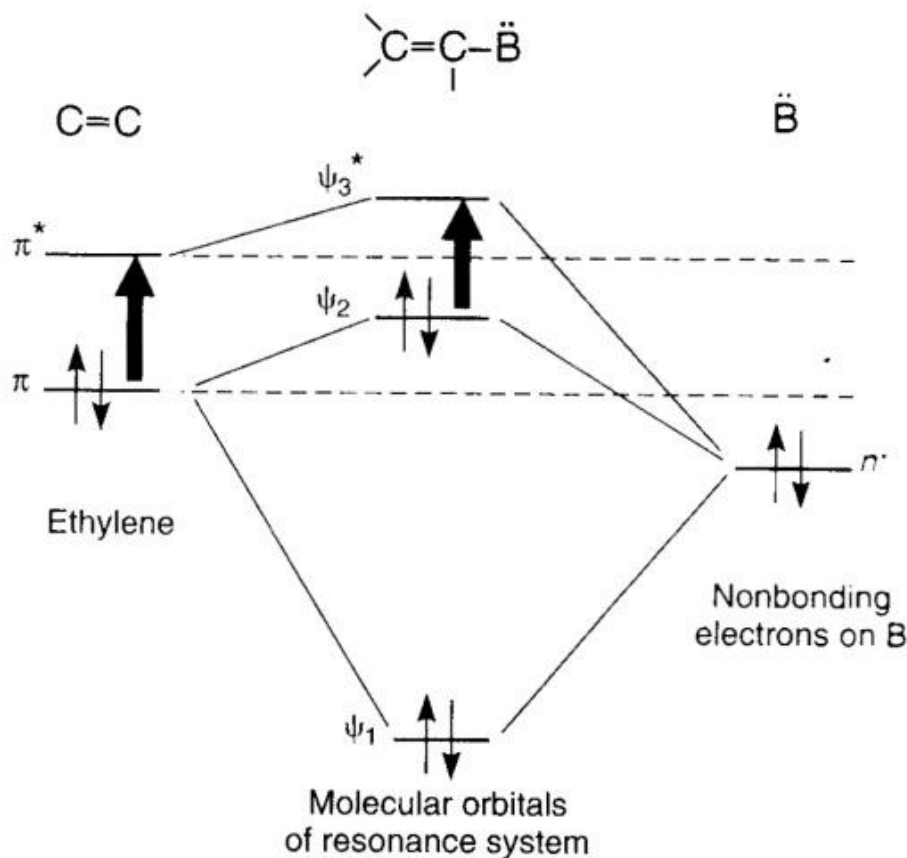
- Stvaranje molekularnih orbitala etena linearnom kombinacijom atomskih orbitala (u svakoj atomskoj orbitali imamo po jedan elektron te novi  $\pi$  sustav ima dva elektrona koji prvo popunjavaju orbitale niže energije).

- **butadien:** povećanjem broja p orbitala, koje grade konjugirani sustav, za HOMO - LUMO prijelaze potrebna je progresivno niža energija



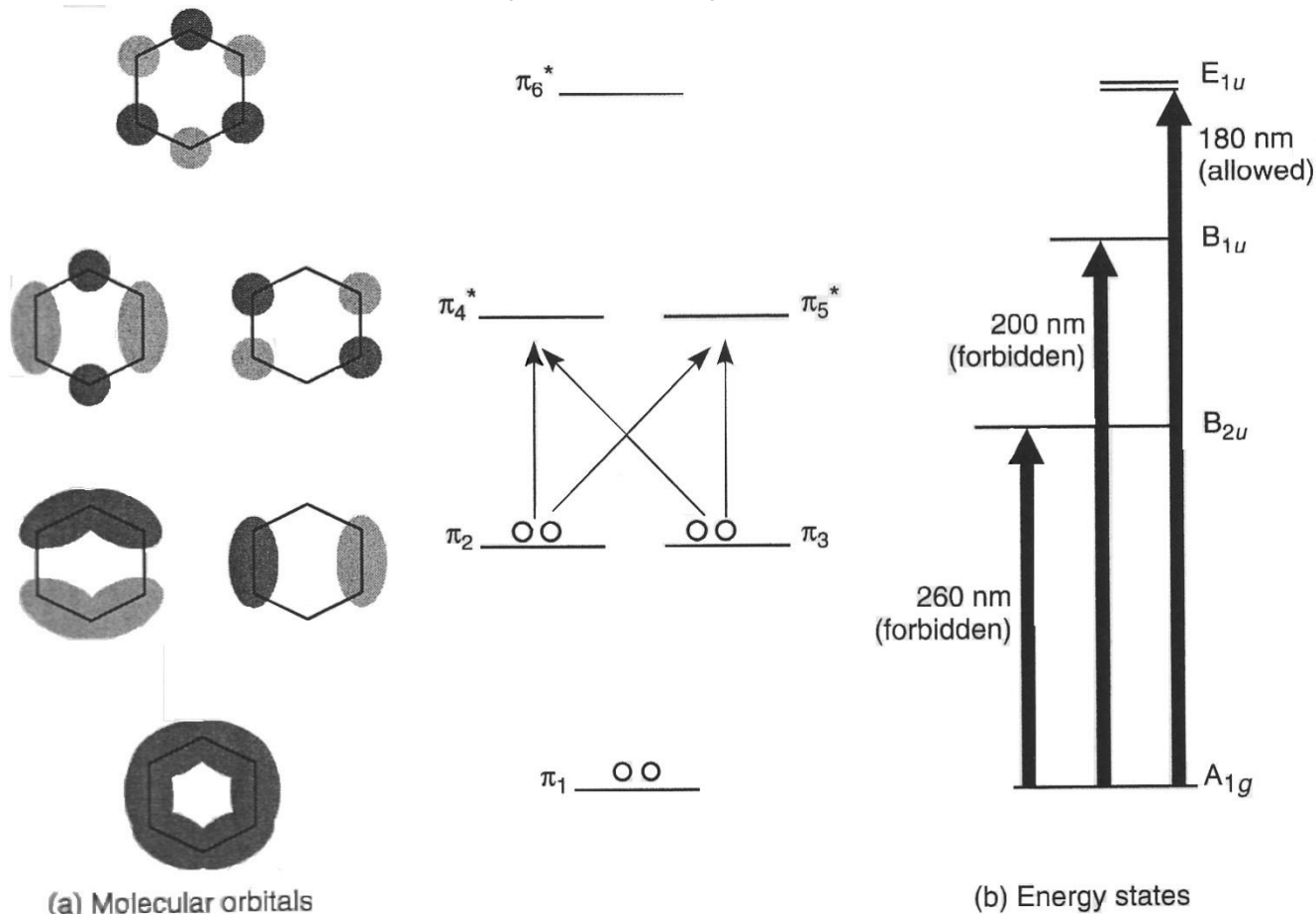
- Usporedba energetske razine molekularnih orbitala i energija  $\pi - \pi^*$  prijelaza u etenu i 1,3-butadienu

- batokromni pomak zbog supstituenta (sa slobodnim elektronskim parom) vezanog na dvostruku vezu, uslijed rezonancije; slobodni elektroni postaju dio  $\pi$  sustava molekulskih orbitala



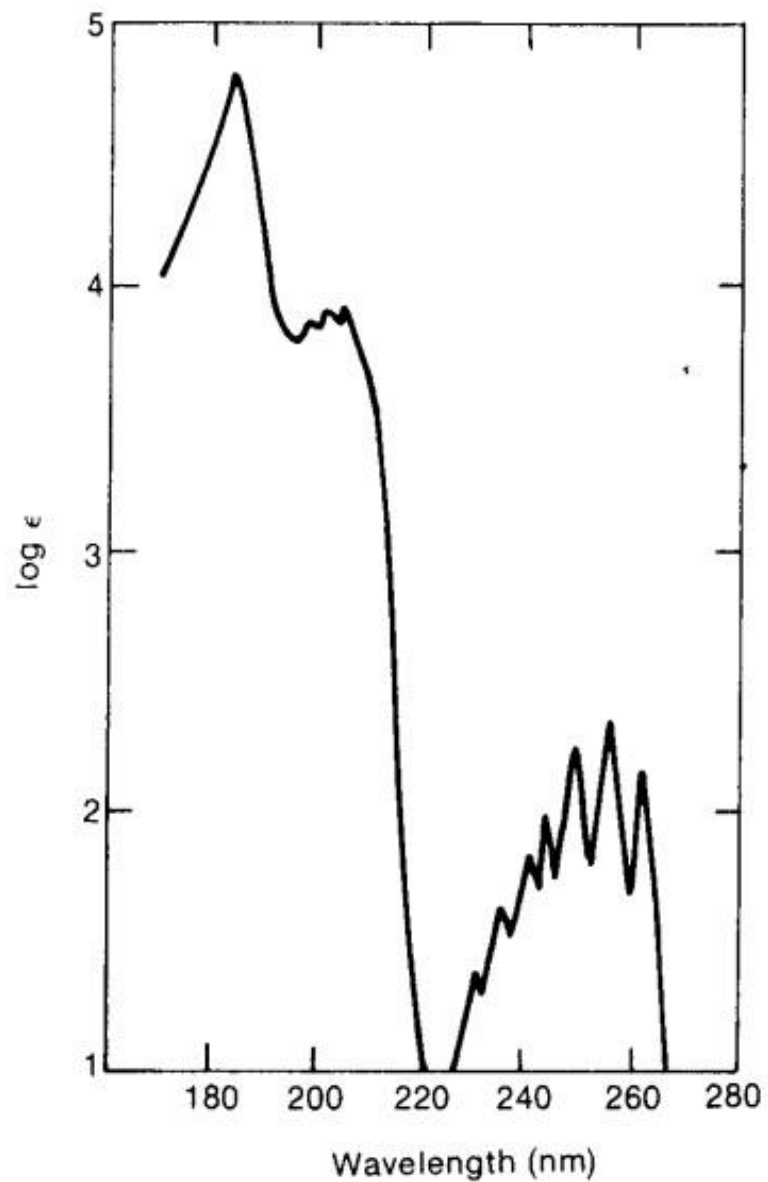
- odnosi energija novih molekulskih orbitala i  $\pi$  sustava koji je u interakciji sa svojim auksokromom

## ■ Molekulske orbitale i energijska stanja **benzena**

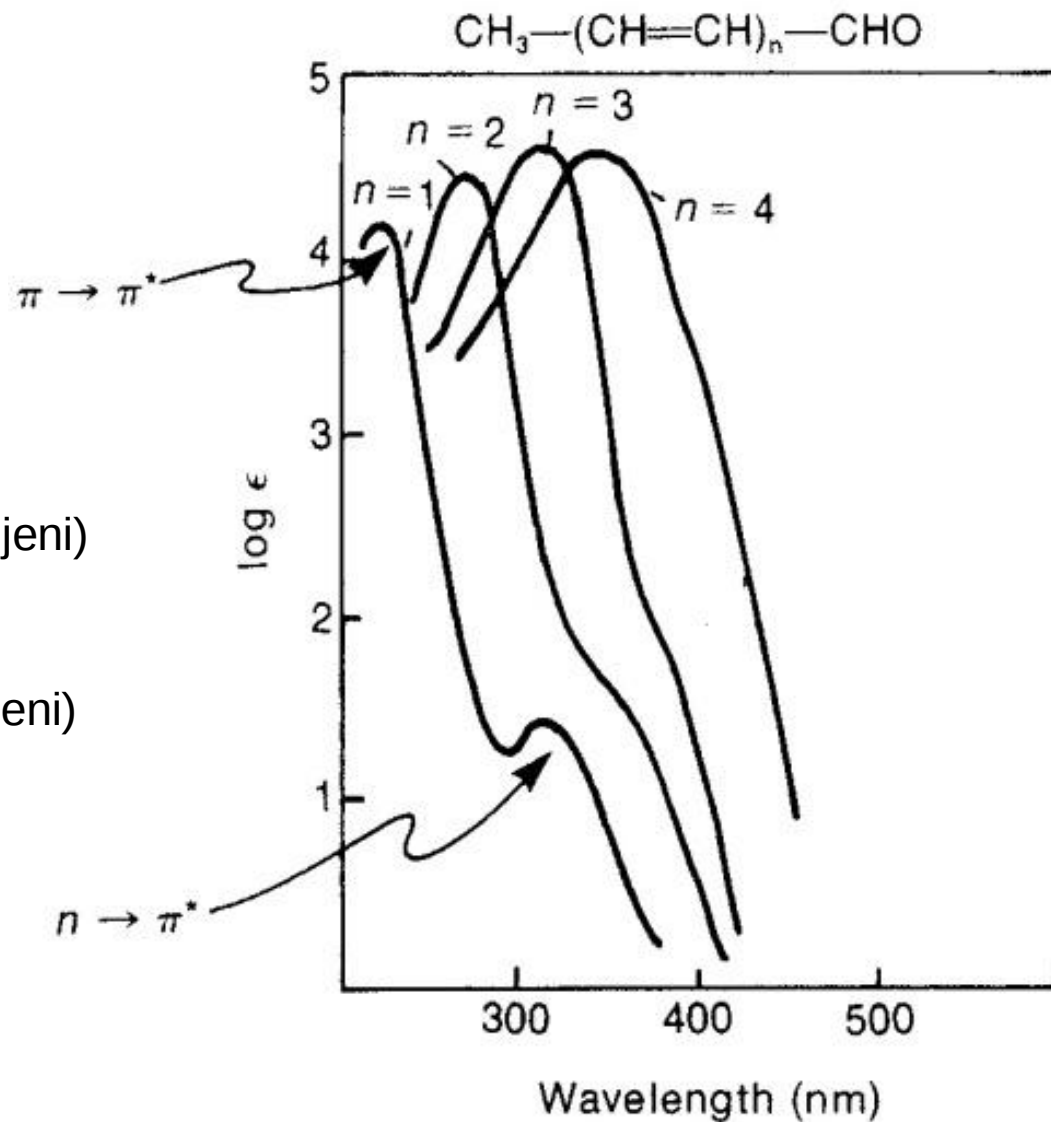
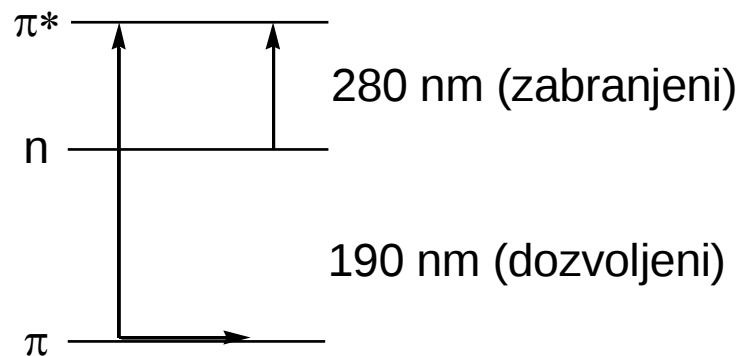


- ✓ elektronski prijelazi su u osnovi  $\pi \rightarrow \pi^*$  prijelazi; mogli bi na temelju jednostavnih objašnjenja elektronskih prijelaza u benzenu zaključiti da imamo četiri moguća prijelaza istih energija i da se UV spektar sastoji od jednog apsorpcijskog pika - međutim, zbog elektron-elektron repulzija i simetrijskih razmatranja, stvarna energijska stanja benzena su modificirana i ne baš jednostavna

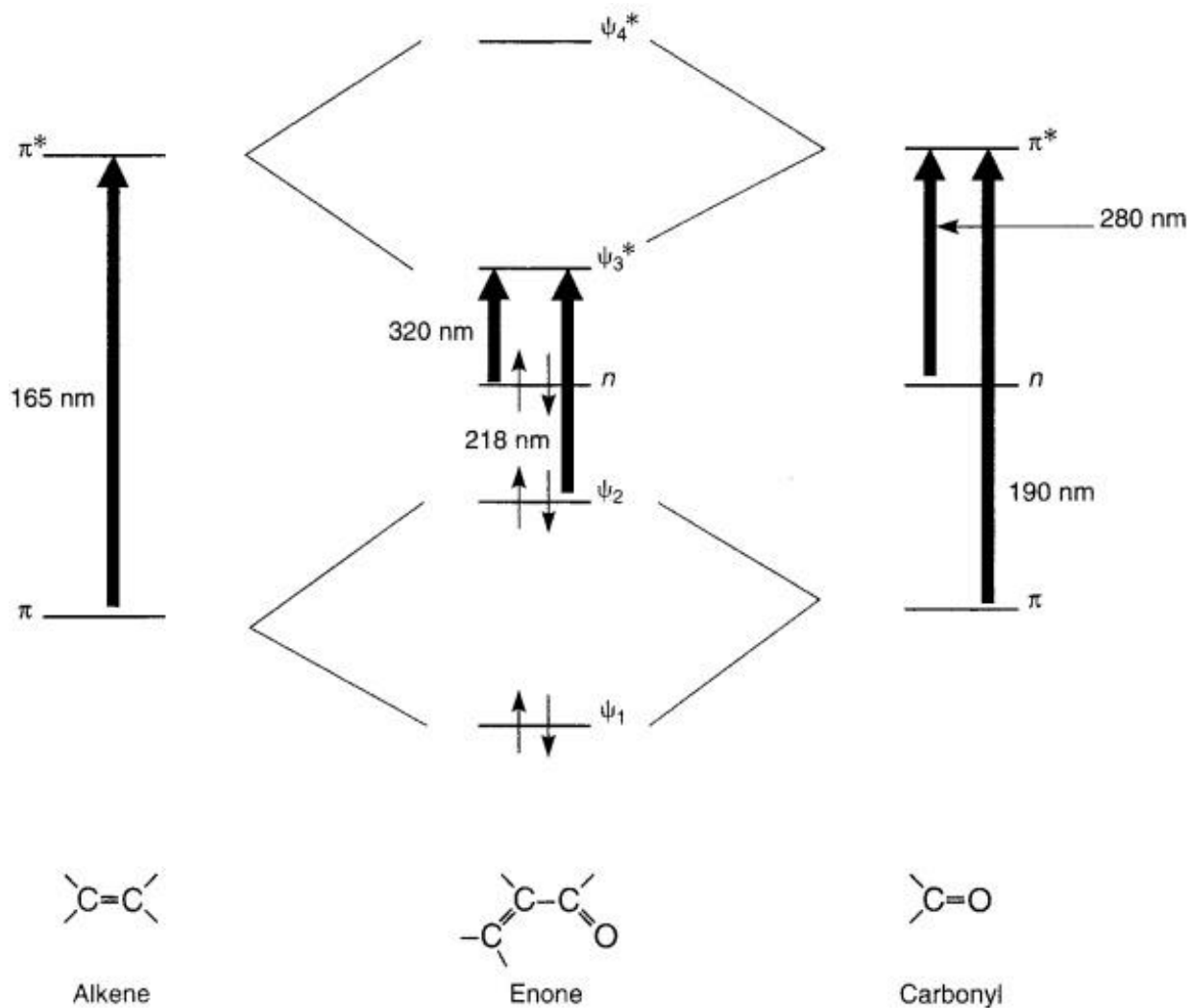
## ✓ UV spektar benzena



## ■ Karbonilni spojevi ENONI

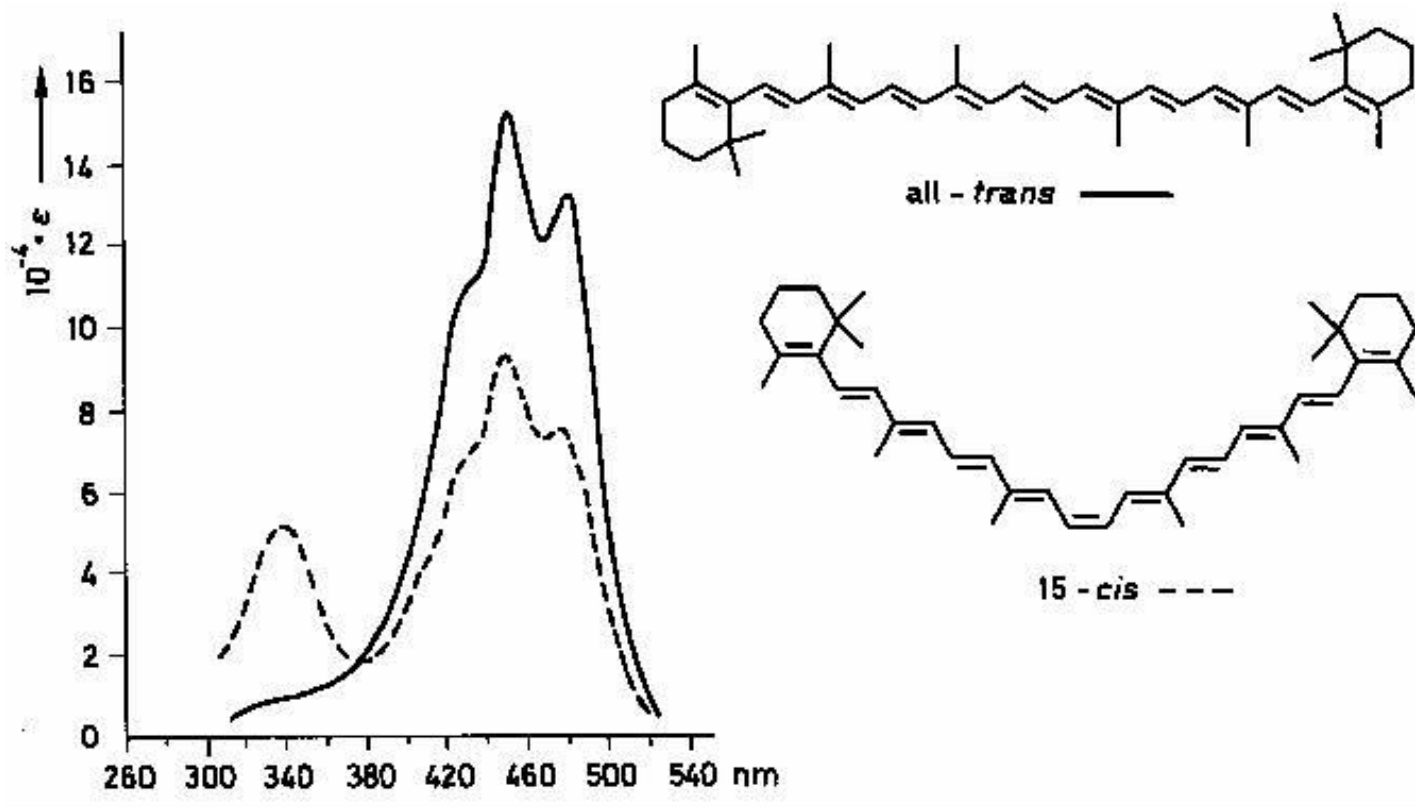


✓ Spektri nekoliko polien-aldehida



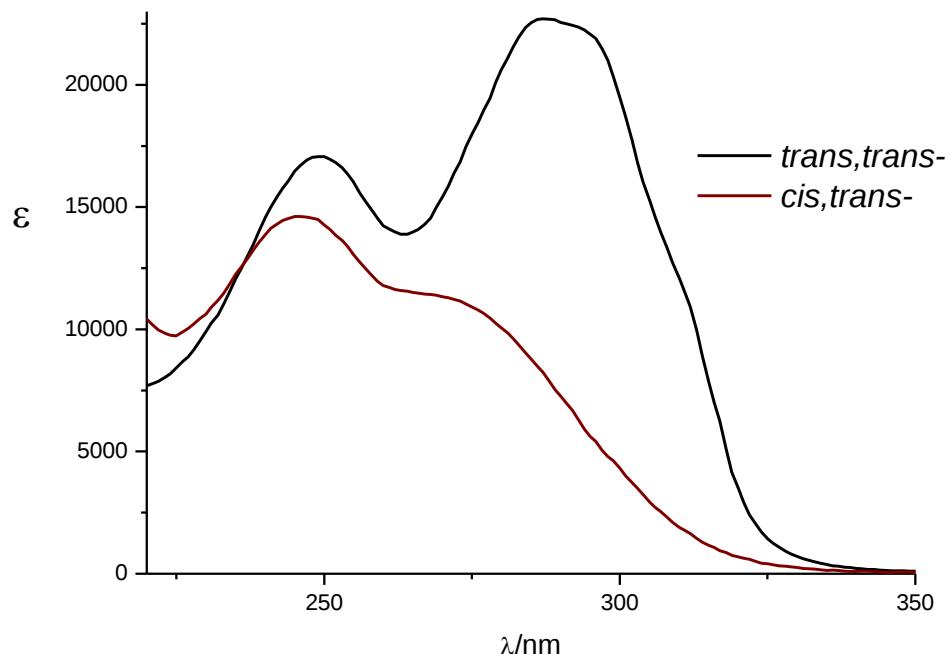
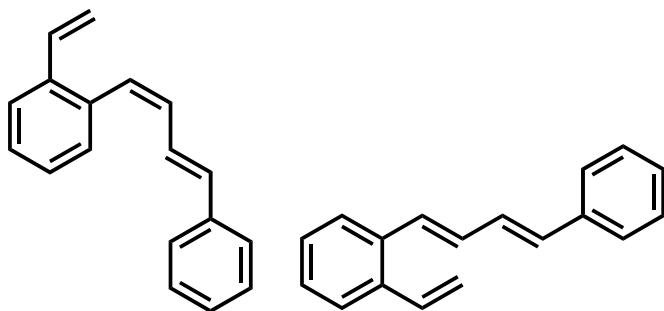
- **Orbitale enonskog sustava u usporedbi s orbitalama sustava (alkeni i karbonil), koji nisu u interakciji**

## ■ Konjugirani polieni



- razlika u apsorpcijskim spektrima  $\beta$ -karotena zbog **trans-** ili **cis-konfiguracije**

- Razlika u valnoj duljini apsorbancije zbog ***trans***- ili ***cis***-konfiguracije



- Valne duljine na kojima se nalazi maksimum:

$\lambda(\textit{trans,trans}) = 287 \text{ nm}$

$\lambda(\textit{cis,trans}) = 246 \text{ nm}$

TABLE 7.1

## Summary of Electronic Transitions

| Example                | Electronic Transition            | $\lambda_{\max}$ (nm) | $\epsilon_{\max}$ | Band <sup>a</sup>     |
|------------------------|----------------------------------|-----------------------|-------------------|-----------------------|
| Ethane                 | $\sigma \rightarrow \sigma^*$    | 135                   |                   |                       |
| Water                  | $n \rightarrow \sigma^*$         | 167                   | 7,000             |                       |
| Methanol               | $n \rightarrow \sigma^*$         | 183                   | 500               |                       |
| 1-Hexanethiol          | $n \rightarrow \sigma^*$         | 224                   | 126               |                       |
| <i>n</i> -Butyl iodide | $n \rightarrow \sigma^*$         | 257                   | 486               |                       |
| Ethylene               | $\pi \rightarrow \pi^*$          | 165                   | 10,000            |                       |
| Acetylene              | $\pi \rightarrow \pi^*$          | 173                   | 6,000             |                       |
| Acetone                | $\pi \rightarrow \pi^*$          | ~150                  |                   |                       |
|                        | $n \rightarrow \sigma^*$         | 188                   | 1,860             |                       |
|                        | $n \rightarrow \pi^*$            | 279                   | 15                | <i>R</i>              |
| 1,3-Butadiene          | $\pi \rightarrow \pi^*$          | 217                   | 21,000            | <i>K</i>              |
| 1,3,5-Hexatriene       | $\pi \rightarrow \pi^*$          | 258                   | 35,000            | <i>K</i>              |
| Acrolein               | $\pi \rightarrow \pi^*$          | 210                   | 11,500            | <i>K</i>              |
|                        | $n \rightarrow \pi^*$            | 315                   | 14                | <i>R</i>              |
| Benzene                | Aromatic $\pi \rightarrow \pi^*$ | ~180                  | 60,000            | <i>E</i> <sub>1</sub> |
|                        | Aromatic $\pi \rightarrow \pi^*$ | ~200                  | 8,000             | <i>E</i> <sub>2</sub> |
|                        | Aromatic $\pi \rightarrow \pi^*$ | 255                   | 215               | <i>B</i>              |
| Styrene                | Aromatic $\pi \rightarrow \pi^*$ | 244                   | 12,000            | <i>K</i>              |
|                        | Aromatic $\pi \rightarrow \pi^*$ | 282                   | 450               | <i>B</i>              |
| Toluene                | Aromatic $\pi \rightarrow \pi^*$ | 208                   | 2,460             | <i>E</i> <sub>2</sub> |
|                        | Aromatic $\pi \rightarrow \pi^*$ | 262                   | 174               | <i>B</i>              |
| Acetophenone           | Aromatic $\pi \rightarrow \pi^*$ | 240                   | 13,000            | <i>K</i>              |
|                        | Aromatic $\pi \rightarrow \pi^*$ | 278                   | 1,110             | <i>B</i>              |
|                        | $n \rightarrow \pi^*$            | 319                   | 50                | <i>R</i>              |
| Phenol                 | Aromatic $\pi \rightarrow \pi^*$ | 210                   | 6,200             | <i>E</i> <sub>2</sub> |
|                        | Aromatic $\pi \rightarrow \pi^*$ | 270                   | 1,450             | <i>B</i>              |

<sup>a</sup>The *R* band, German *radikalartig*; *K* band, German, *konjugierte*; *B* band, benzenoid; *E* band, ethylenic; see: A. Burawoy, *Berichte*, 63, 3155 (1930); *J. Chem. Soc.*, 1177 (1939); also see the chapter by E. A. Braude listed in the reference section.

## Absorption Characteristics of Five-Membered Heteroaromatics

| Parent    | Substituent <sup>a</sup>                                                | Band I                |                   | Band II               |                   |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------|-----------------------|-------------------|-----------------------|-------------------|
|           |                                                                         | $\lambda_{\max}$ (nm) | $\epsilon_{\max}$ | $\lambda_{\max}$ (nm) | $\epsilon_{\max}$ |
| Furan     |                                                                         | 200                   | 10,000            | 252                   | 1                 |
| Furan     | 2-CHO                                                                   | 227                   | 2,200             | 272                   | 13,000            |
| Furan     | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ 2\text{-C-CH}_3 \end{array}$ | 225                   | 2,300             | 270                   | 12,900            |
| Furan     | 2-CO <sub>2</sub> H                                                     | 214                   | 3,800             | 243                   | 10,700            |
| Furan     | 2-NO <sub>2</sub>                                                       | 225                   | 3,400             | 315                   | 8,100             |
| Furan     | 2-Br, 5-NO <sub>2</sub>                                                 |                       |                   | 315                   | 9,600             |
| Pyrrole   |                                                                         | 183                   |                   | 209                   | 6,730             |
| Pyrrole   | 2-CHO                                                                   | 252                   | 5,000             | 290                   | 16,600            |
| Pyrrole   | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ 2\text{-C-CH}_3 \end{array}$ | 250                   | 4,400             | 287                   | 16,000            |
| Pyrrole   | 2-CO <sub>2</sub> H                                                     | 228                   | 4,500             | 258                   | 12,600            |
| Pyrrole   | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ 1\text{-C-CH}_3 \end{array}$ | 234                   | 10,800            | 288                   | 760               |
| Thiophene |                                                                         | 231                   | 7,100             |                       |                   |
| Thiophene | 2-CHO                                                                   | 265                   | 10,500            | 279                   | 6,500             |
| Thiophene | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ 2\text{-C-CH}_3 \end{array}$ | 252                   | 10,500            | 273                   | 7,200             |
| Thiophene | 2-CO <sub>2</sub> H                                                     | 249                   | 11,500            | 269                   | 8,200             |
| Thiophene | 2-NO <sub>2</sub>                                                       | 268–272               | 6,300             | 294–298               | 6,000             |
| Thiophene | 2-Br                                                                    | 236                   | 9,100             |                       |                   |

<sup>a</sup>2-CHO means a carboxaldehyde group at the 2-position of the ring.

Match the three steroid structures shown below to the following values for  $\lambda_{\text{max}}^{\text{hexane}}$ : Compound A, 275 nm; B, 304 nm, and C, 356 nm.

