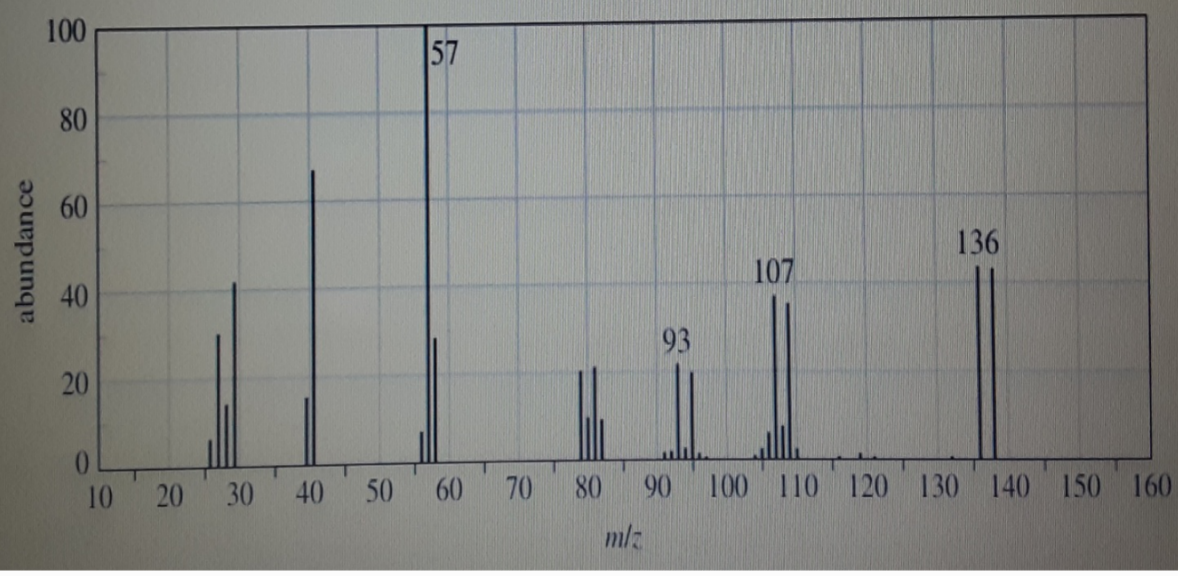
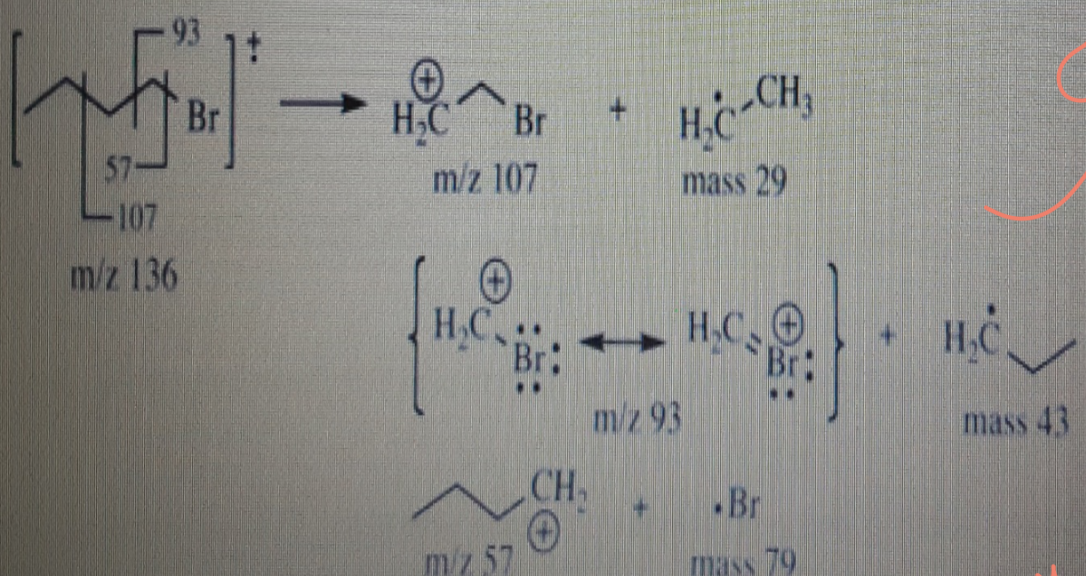
(A true story.) While organizing the undergraduate stockroom, a new chemistry professor found a half-gallon jug containing a cloudy liquid (bp 100–105 °C), marked only "STUDENT PREP." She ran a quick mass spectrum, which is printed below. As soon as she saw the spectrum (without even checking the actual mass numbers), she said, "I know what it is."

1



(a) The "student prep" compound must be 1-bromobutane. The most obvious feature of the mass spectrum is the pair of peaks at M and M+2 of approximately equal heights, characteristic of a bromine atom. Loss of bromine (79) from the molecular ion at 136 gives a mass of 57, C_4H_9, a butyl group. Which of the four possible butyl groups is it? The peaks at 107 (loss of 29, C_2H_5) and 93 (loss of 43, C_3H_7) are consistent with a linear chain, not a branched chain. A branched chain is more likely to lose CH_3 (loss of 15).

(b) The base peak at 57 is so strong because the carbon-halogen bond is the weakest in the molecule. Typically, loss of a halogen is the dominant fragmentation in alkyl halides.



★ مقایسه فراوانی ایزوتوپ های

Br
Cl
S

★ را یاد بگیرید

✓ در صورتی که ایزوتوپ های Br وجود داشته باشند، فراوانی انواع M و M+2 با همدیگر برابر خواهند بود.

107, 109 — 93, 95 - 136, 138

✓ در مورد کلر، فراوانی M ۳ برابر M+2 است.

Cl

79, 81

Ketones undergo a reduction when treated with sodium borohydride, $NaBH_4$. What is the structure of the compound produced by reaction of 2-butanone with $NaBH_4$ if it has an IR absorption at 3400 cm^{-1} and $M^+ = 74$ in the mass spectrum?

۲

$$CH_3CH_2\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}CH_3 \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ NaBH_4} ?$$

2-Butanone

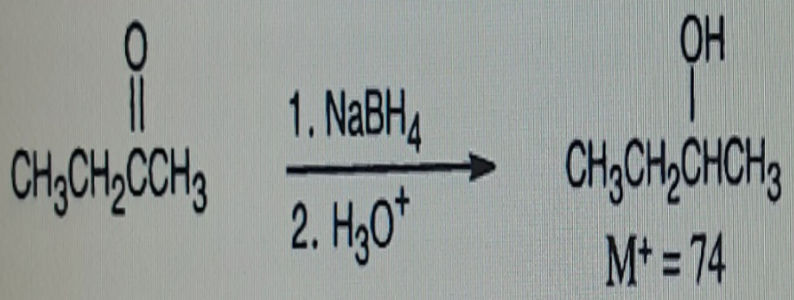
Nitriles, R−C≡N, undergo a hydrolysis reaction when heated with aqueous acid. What is the structure of the compound produced by hydrolysis of propanenitrile, $CH_3CH_2C{\equiv}N$, if it has IR absorptions at 2500–3100 cm^{-1} and 1710 cm^{-1} and has $M^+ = 74$?

☆ طبق تدریس IR حوالی 3500 ← پیک OH

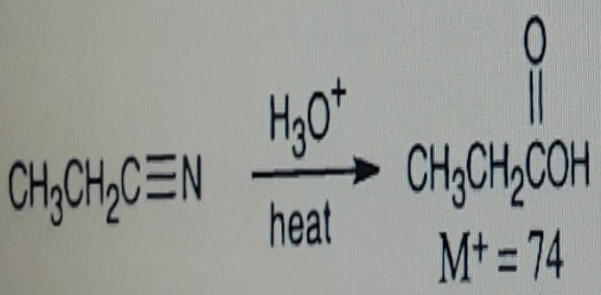
☆ NaBH4 احیاگر هست (تدریس در صفحه احیاکننده)

The absorption at 3400 cm^{-1} is due to a hydroxyl group.

12.46



12.47

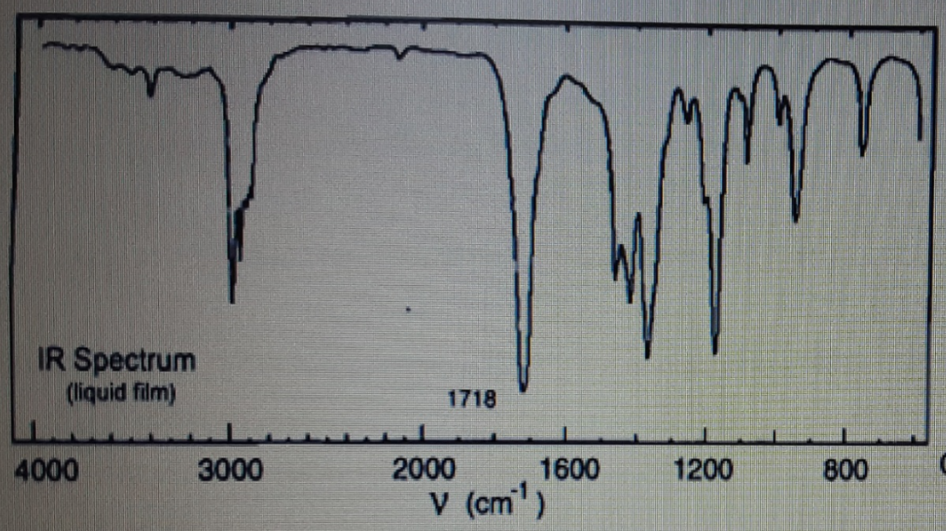


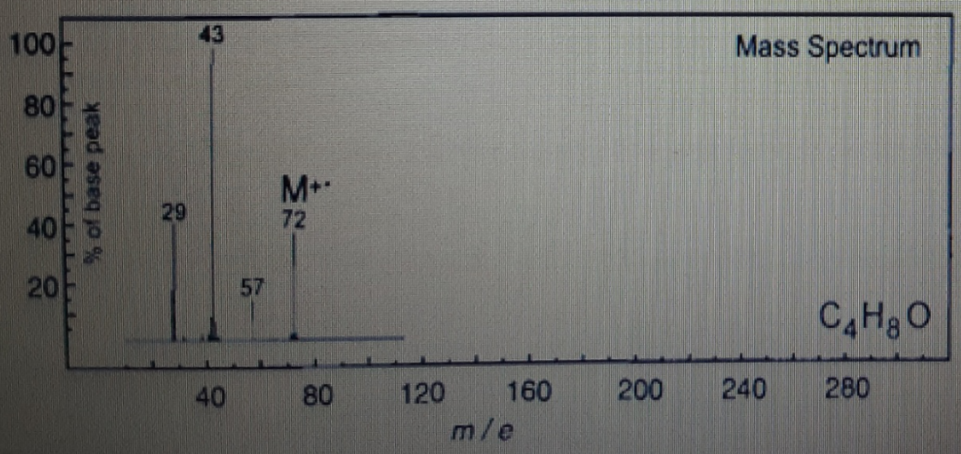
The absorption at 1710 cm^{-1} is due to the carbonyl group of a carboxylic acid, and the absorption at 2500–3100 cm^{-1} is due to the –OH group of the carboxylic acid.

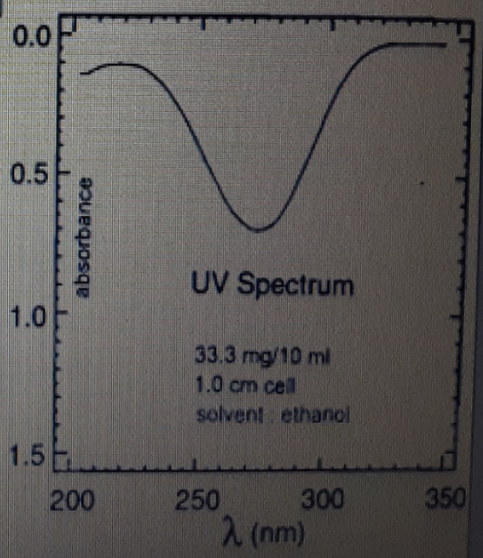
☆ طبق تدریس IR حضور shoulder و دره در حوالی 3100 - 2500 ← COOH نشان میدهد

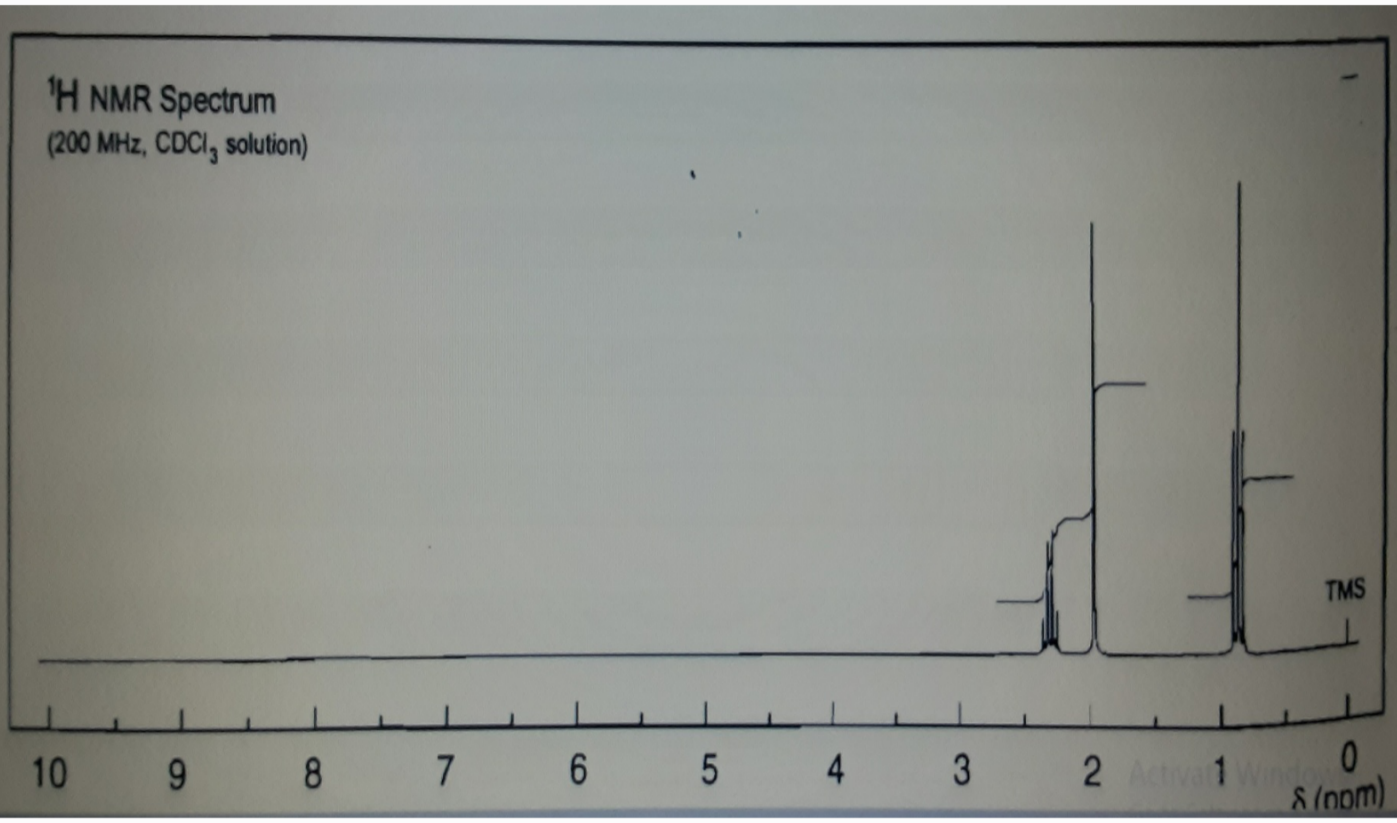
✓ حضور 1700 ← کربونیل را نشان میدهد

Problem 3


IR Spectrum
(liquid film)
1718
4000
3000
2000
1600
1200
800
ν (cm⁻¹)


Mass Spectrum
% of base peak
100
80
60
40
20
43
29
57
M+·
72
C4H8O
40
80
120
160
200
240
280
m/e


absorbance
0.0
0.5
1.0
1.5
UV Spectrum
33.3 mg/10 ml
1.0 cm cell
solvent : ethanol
200
250
300
350
λ (nm)


¹H NMR Spectrum
(200 MHz, CDCl3 solution)
TMS
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
δ (ppm)

طیف IR : 1718 ← حضور کربونیل $R_1-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R_2$

3000 ← C—H (بصورت sp^3)

طیف UV : یک پیوندی یا گروهی وجود دارد که جذب UV دارد مثل پیوند کونژوگه یا پایی ← میتونه کربونیل باشه مثلاً

طیف NMR : تک شاخه حوالی 2 ← متیل (که deshielded شده)

۳ شاخه حوالی 1 ← 2 تا H همسایه دارد

۴ شاخه حوالی 2.5 ← 3 تا H همسایه دارد

← deshielded هست ← نزدیک به الکترون کشنده (مثلا کربونیل)

از تمام اطلاعات استفاده می‌کنیم و کنارهم می‌زاریم تا به ساختار برسیم!

طیف Mass :

C_4H_8O داریم شده

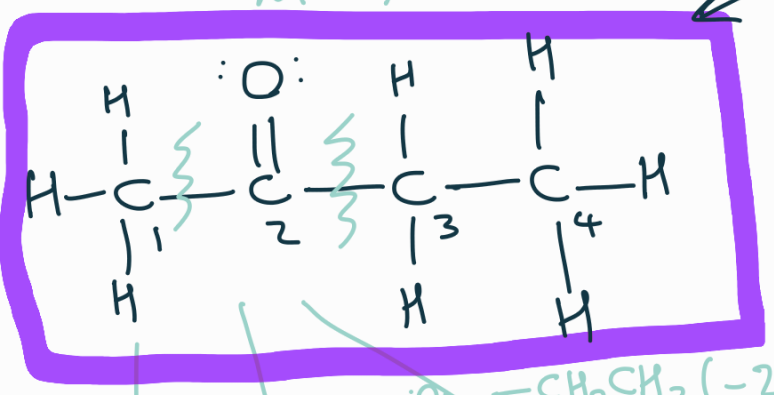
M^+

72 ← 57

−15 مثلاً ($-CH_3$)

2-butanone

M = 72



$-CH_3$ (−15) → $m/z = 57$ ✓

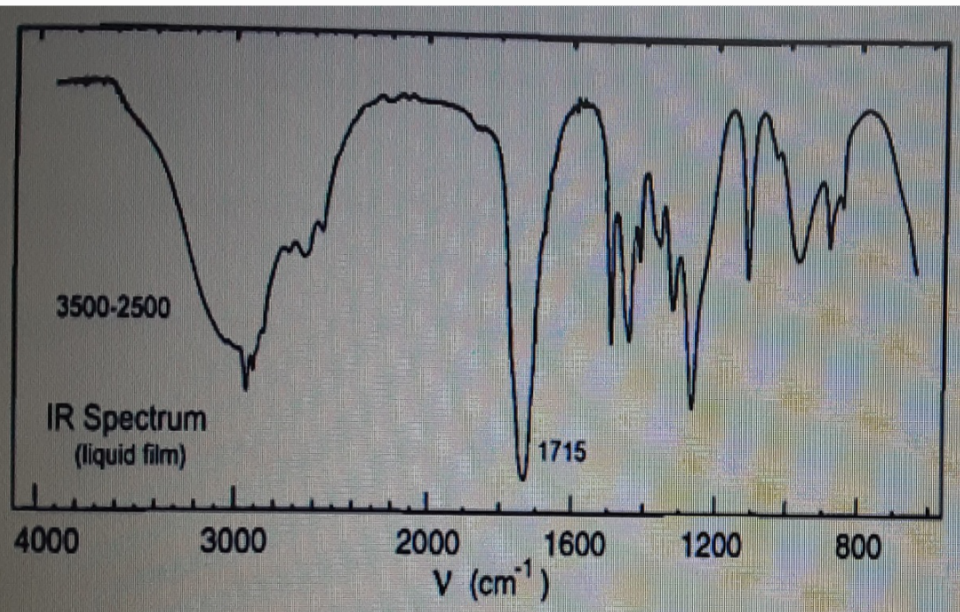
$-H_3C-\overset{O}{\overset{\|}{C}}^+$ (−43) → $m/z = 29$ ✓

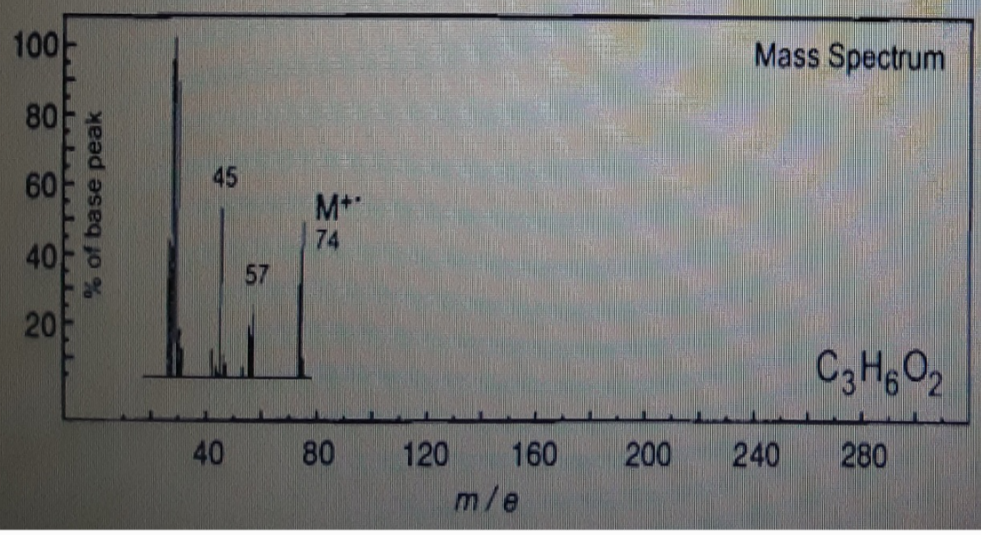
$-CH_2CH_3$ (−29) → $m/z = 43$ ✓

$H_3C-C\equiv O^{\oplus}$ acylium پایدار ✓

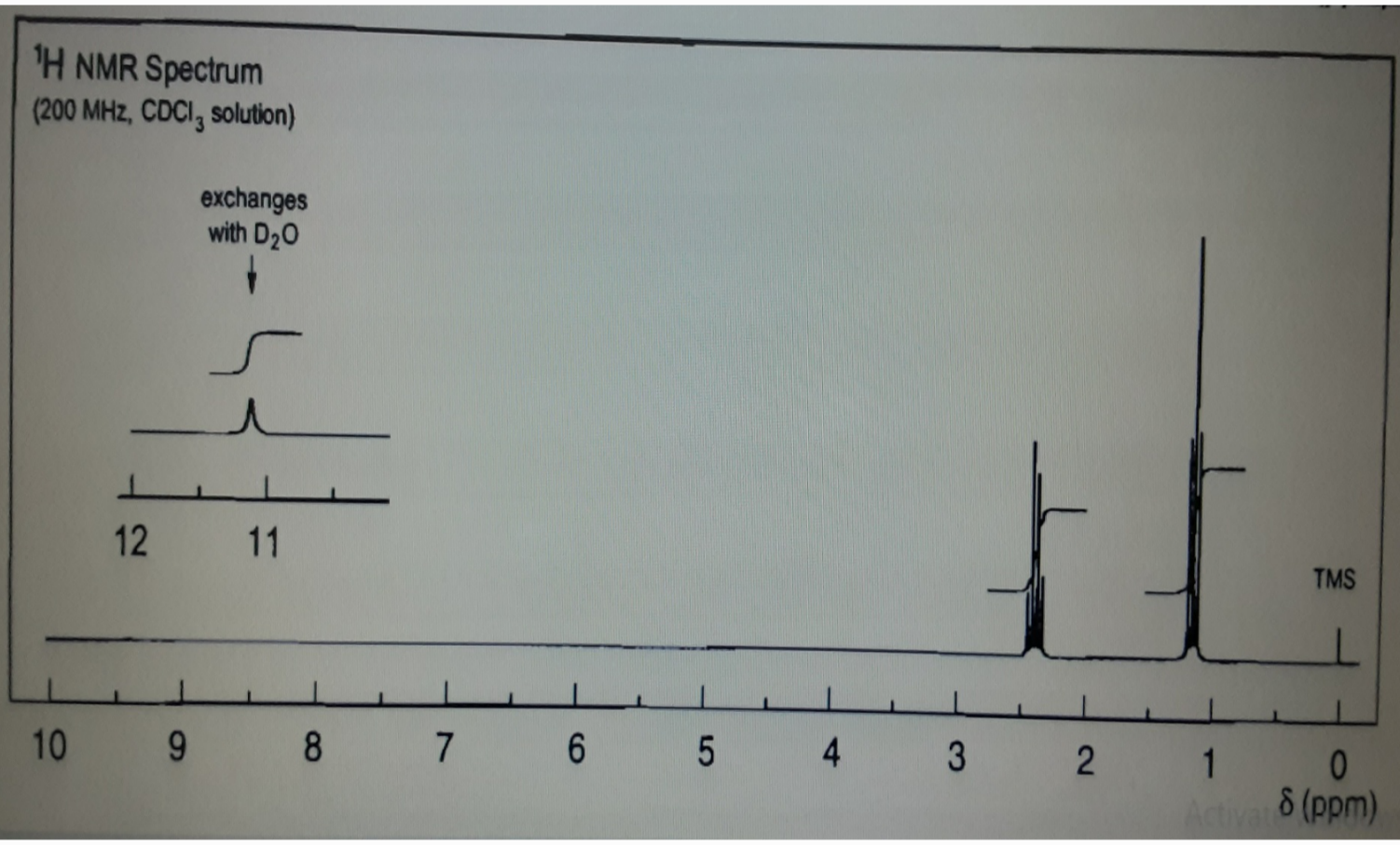
$m/z = 29$ (میتونه اتیل باشد)

Problem 4





No significant UV absorption above 220 nm



طیف IR: 1715 ← حضور کربونیل

2500 — 3500 ← حضور شانه و دره ← COOH

طیف Mass: $m/z = 45$ ← میتواند نشونه‌ی COOH باشد

$m/z = 57$ ← به علت از دست دادن OH هست

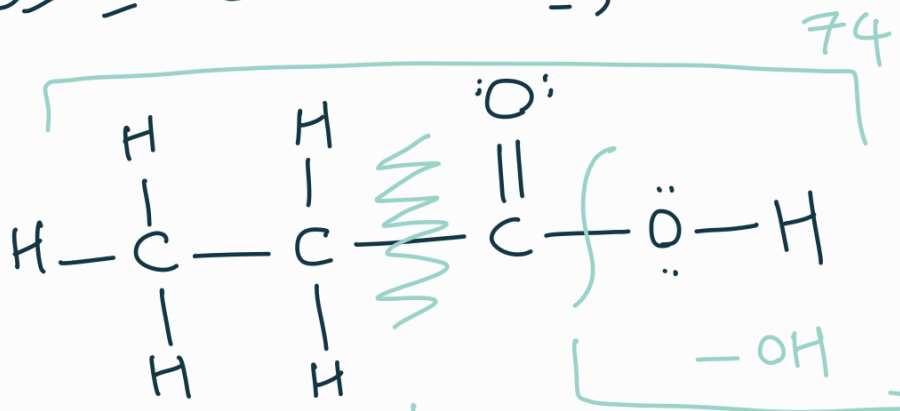
طیف NMR: جابجایی شیمیایی 11 ← پروتون COOH

$\delta = 1.1$ ← ۳ شاخه (۲ تا پروتون همسایه)

$\delta = 2.5$ ← ۴ شاخه (۳ تا پروتون همسایه) → متین deshield شده

طیف UV: چیزی نشان نمی‌دهد چون پیوندهای تضعیف میشود به دلیل مزدوجی و ایجاد رزونانس با الکترون ناپیوندی روی اکسیژن هیدروکسیل

احتمالاً:



← ساختار

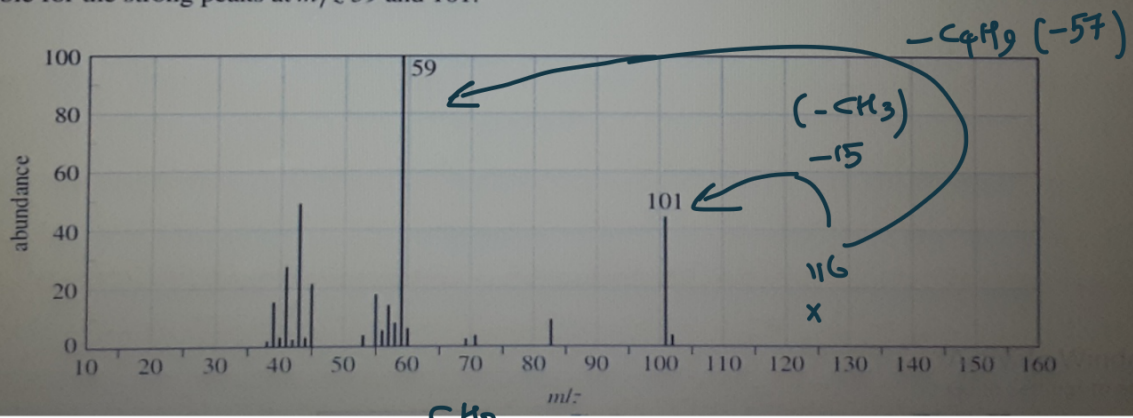
$-OH$, -17 → $m/z = 57$

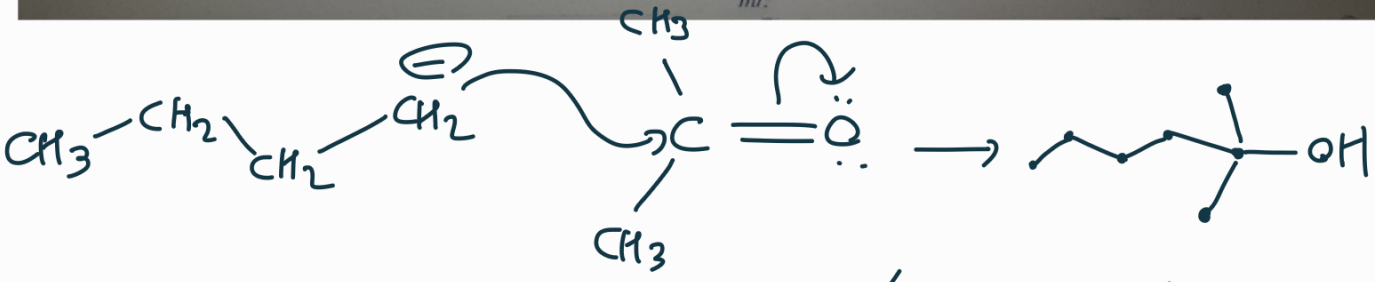
$-CH_2CH_3$, -29 → $m/z = 45$

A laboratory student added 1-bromobutane to a flask containing dry ether and magnesium turnings. An exothermic reaction resulted, and the ether boiled vigorously for several minutes. Then she added acetone to the reaction mixture and the ether boiled even more vigorously. She added dilute acid to the mixture and separated the layers. She evaporated the ether layer, and distilled a liquid that boiled at 143 °C. GC–MS analysis of the distillate showed one major product with a few minor impurities. The mass spectrum of the major product is shown here.

(a) Draw out the reactions that took place and show the product that was formed.

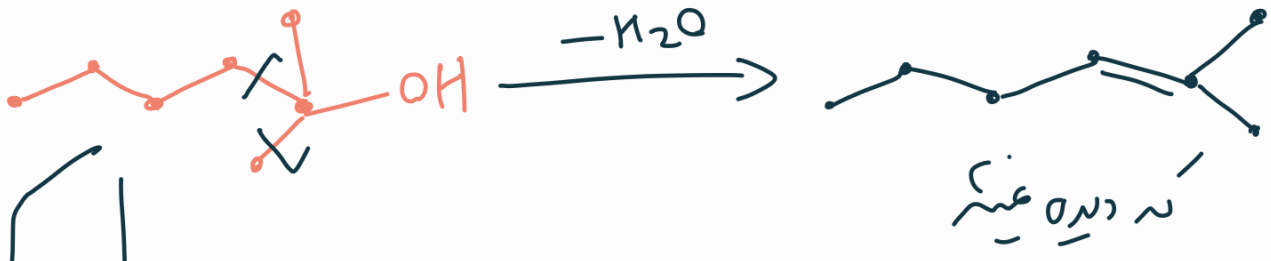
(b) Explain why the molecular ion is or is not visible in the mass spectrum, and show what ions are likely to be responsible for the strong peaks at m/z 59 and 101.



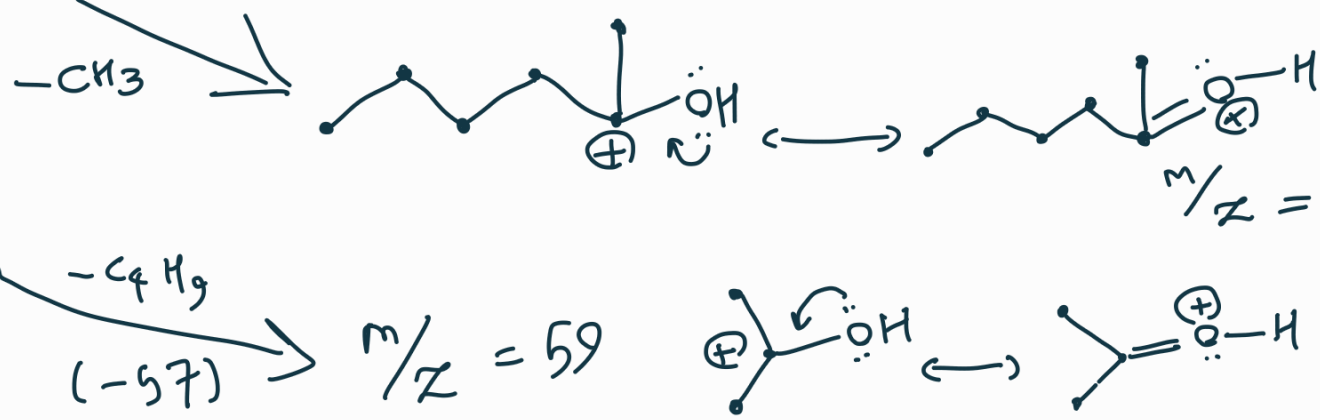


✓ الکل ها یون مولکولی شون پیک نمی دهد یا خیلی ضعیف ✓

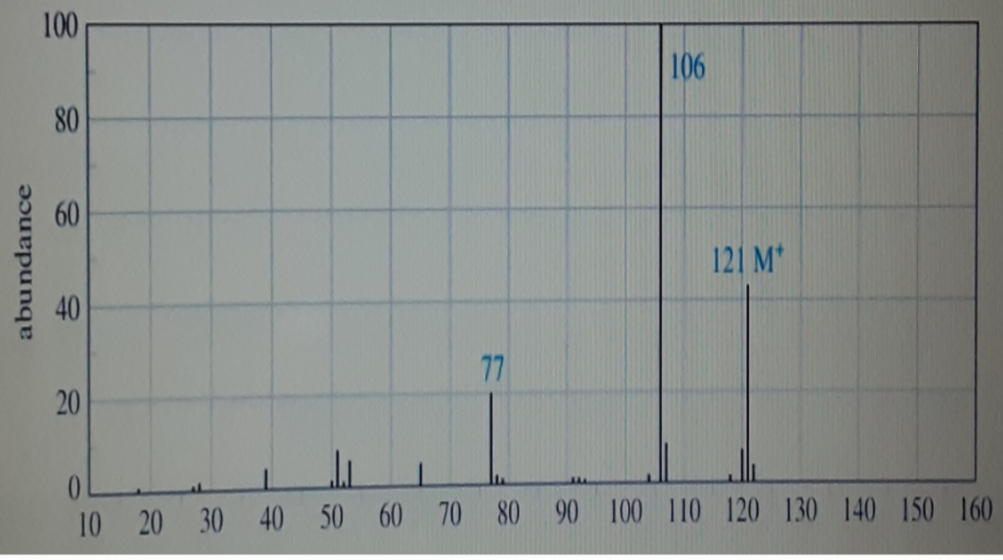
✓ دو تا روش دهیدراتاسیون و α-کلیواژ داشتن!

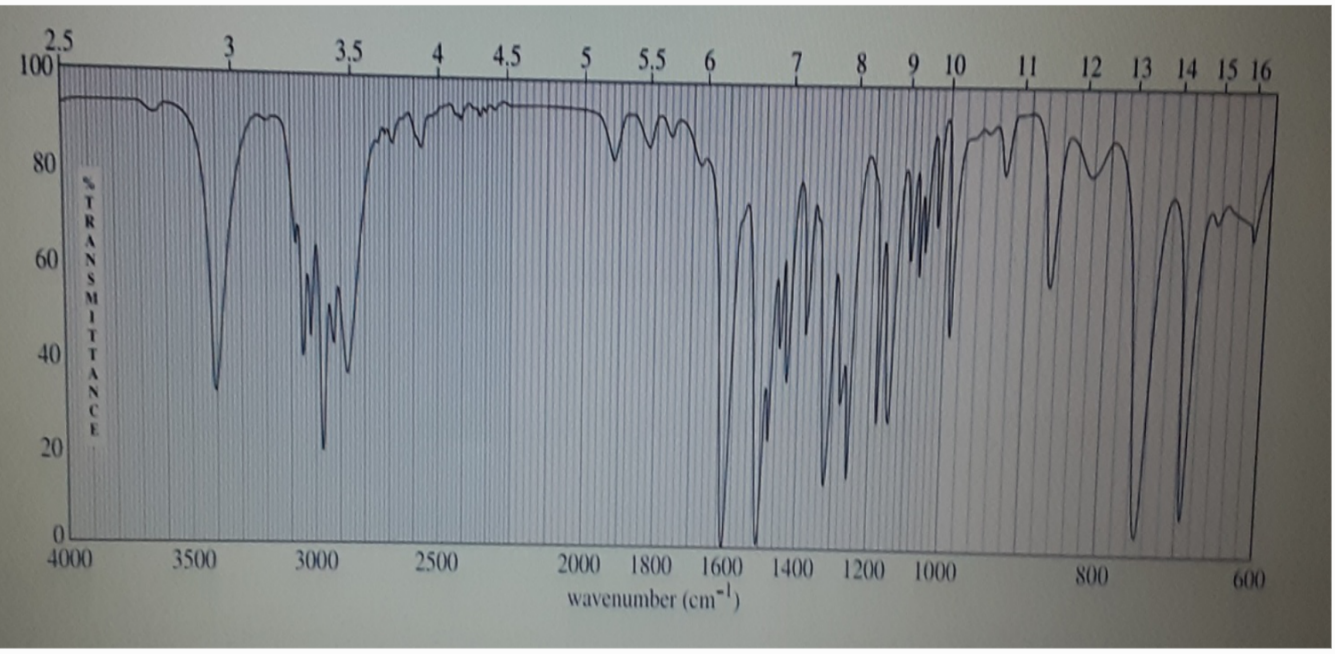


که دیده نمیشه



The ultimate test of fluency in MS and IR is whether you can determine a moderately complex structure from just the MS and the IR, with no additional information. The IR and MS of a compound are shown below. Use everything you know about IR and MS, plus reasoning and intuition, to determine a likely structure. Then show how your proposed structure is consistent with these spectra.



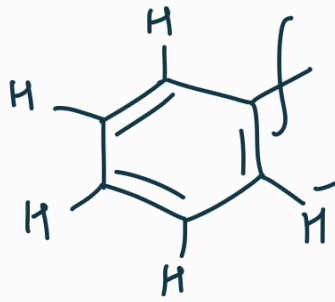


* در 3400 یک دره بدون شاخه شدن داره است،
یعنی آمین نوع دوم داریم (تدریس IR)

← در 1600 هم یک پیک خیلی قوی داریم ← حضور باند دوگانه آروماتیکی

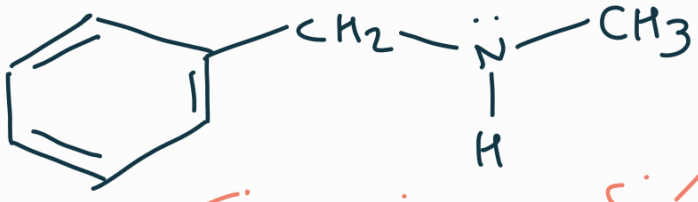
* طبق Mass: عدد فرد M^+ (یون مولکولی) ← حتماً N داریم!

121 M^+ $\xrightarrow[-CH_3]{-15}$ 106 (یه مقدار از رشته داره است)



77 یعنی حضور

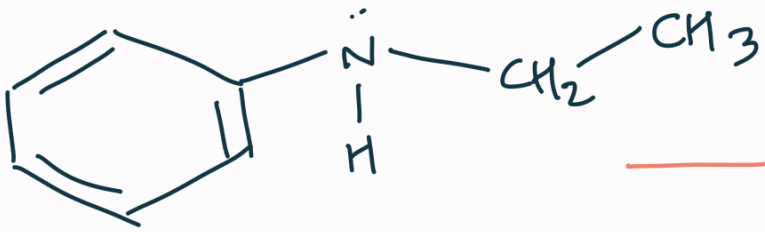
پس :



→ تروپیلیوم باید تشکیل می‌شد که

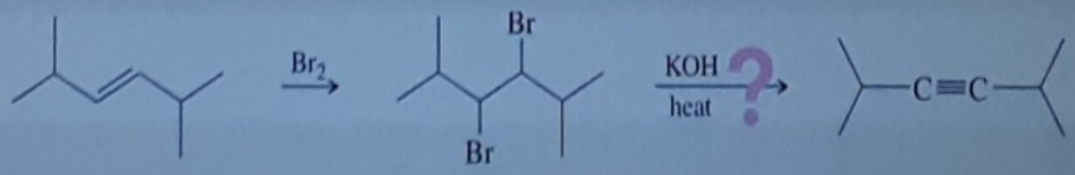
X بزرگی تشکیل میشد که نشده! پس ساختار این نیست.

or

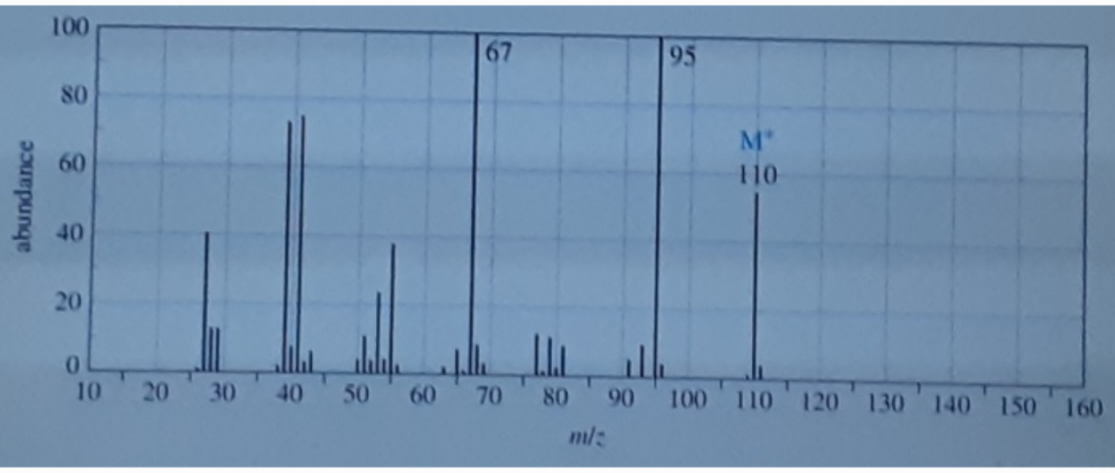


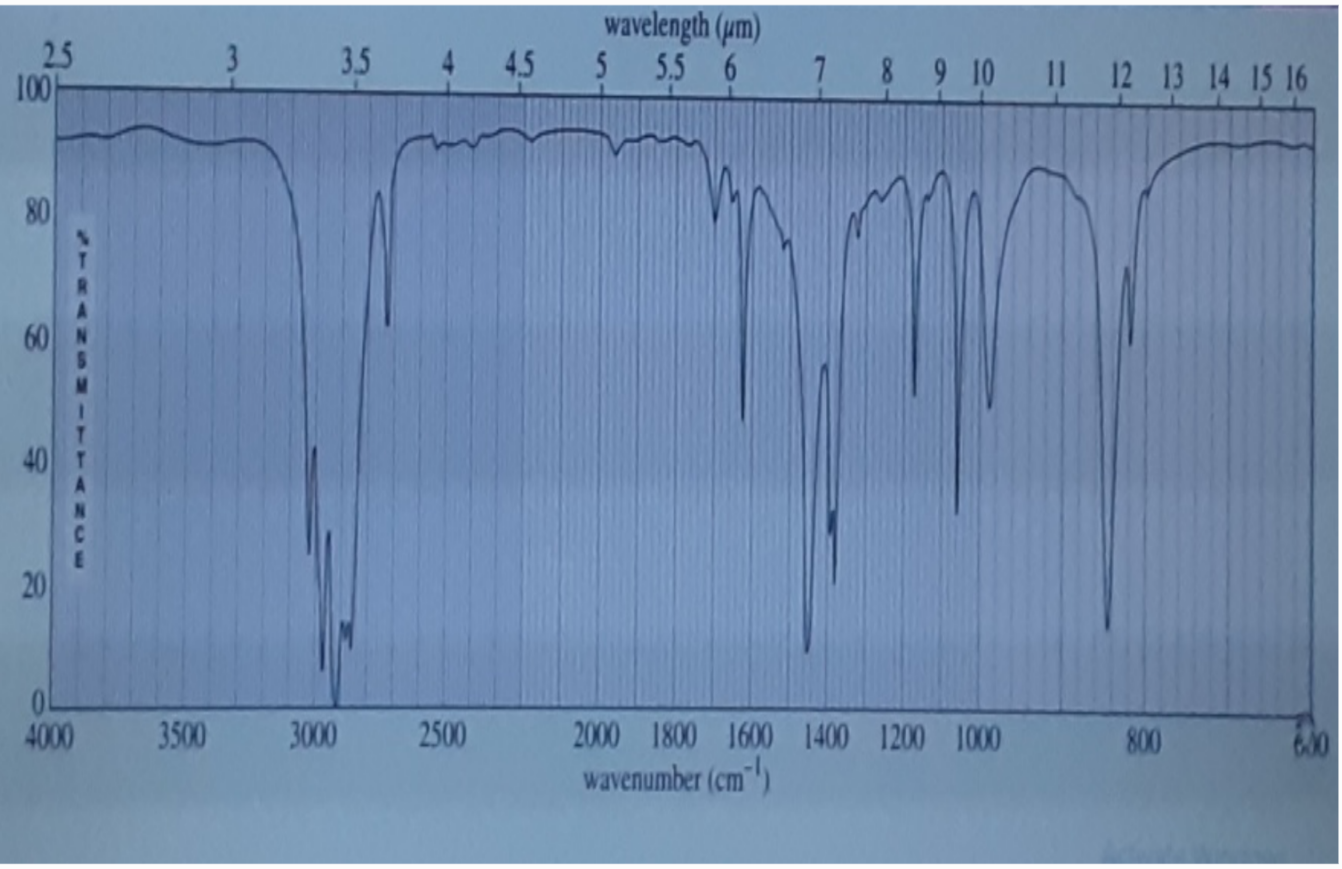
✓ → اینجا $m/z = 91$ تشکیل نمی‌شود و $-CH_3$ (15-) هم روی میدهد

Chapter 9 covered a synthesis of alkynes by a double dehydrohalogenation of dihalides. A student tried to convert *trans*-2,5-dimethylhex-3-ene to 2,5-dimethylhex-3-yne by adding bromine across the double bond and then doing a double elimination. The infrared and mass spectra of the major product are shown here.



(a) Do the spectra confirm the right product? If not, what is it?
(b) Explain the important peaks in the IR spectrum.





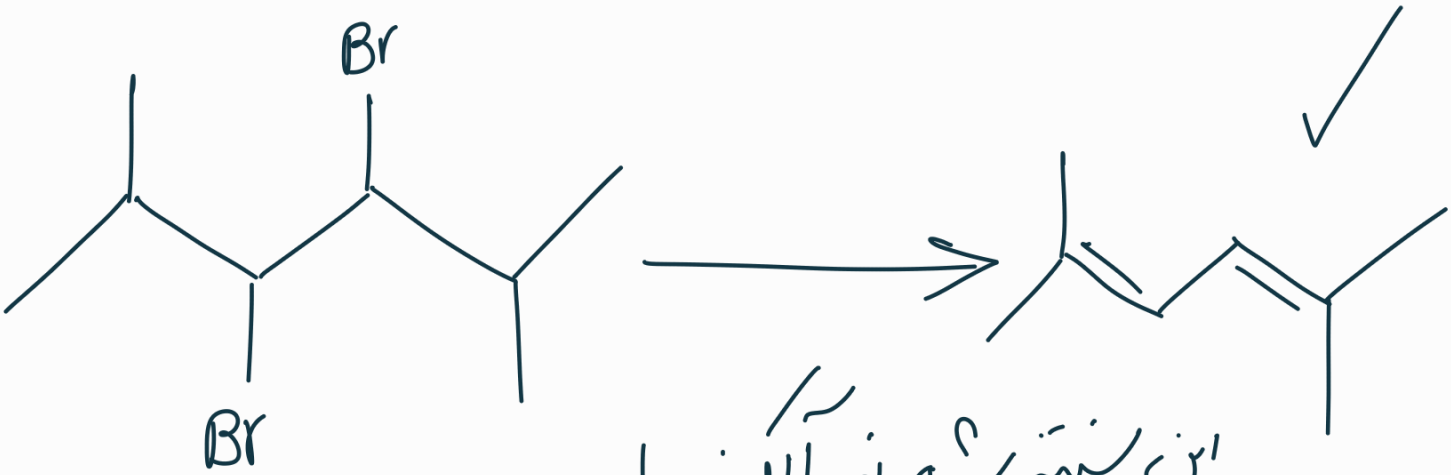
طبق MS ← یک آلکین داریم

طبق IR ← 1620 ← دی ان کونژوگه

← غیبت پیک کوچک بینگه C≡C در کمتر از 2200

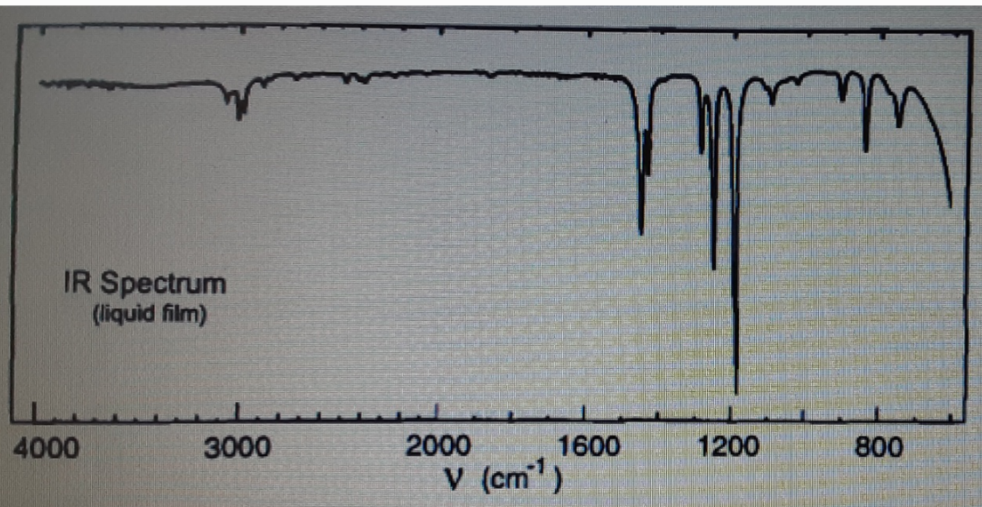
← بالای 3000 (یعنی 3100 و کمتر) ← C≡C—H

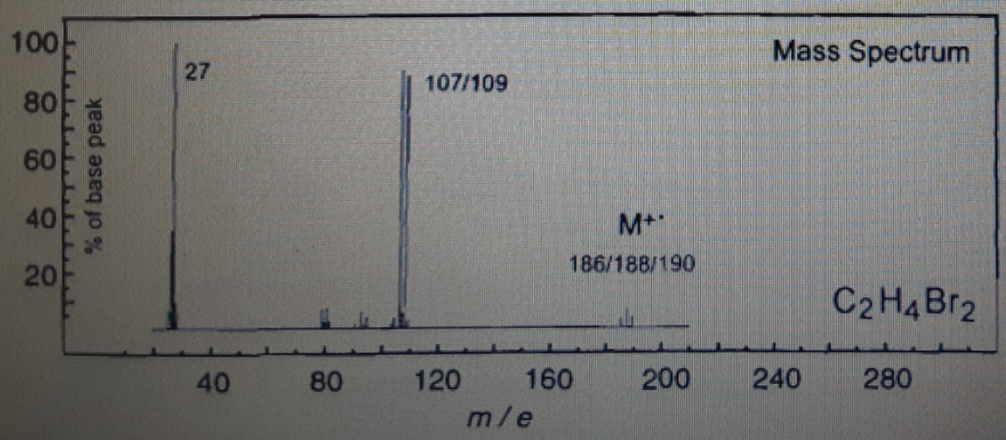
* پس یعنی دی ان کونژوگه داریم نه alkyne



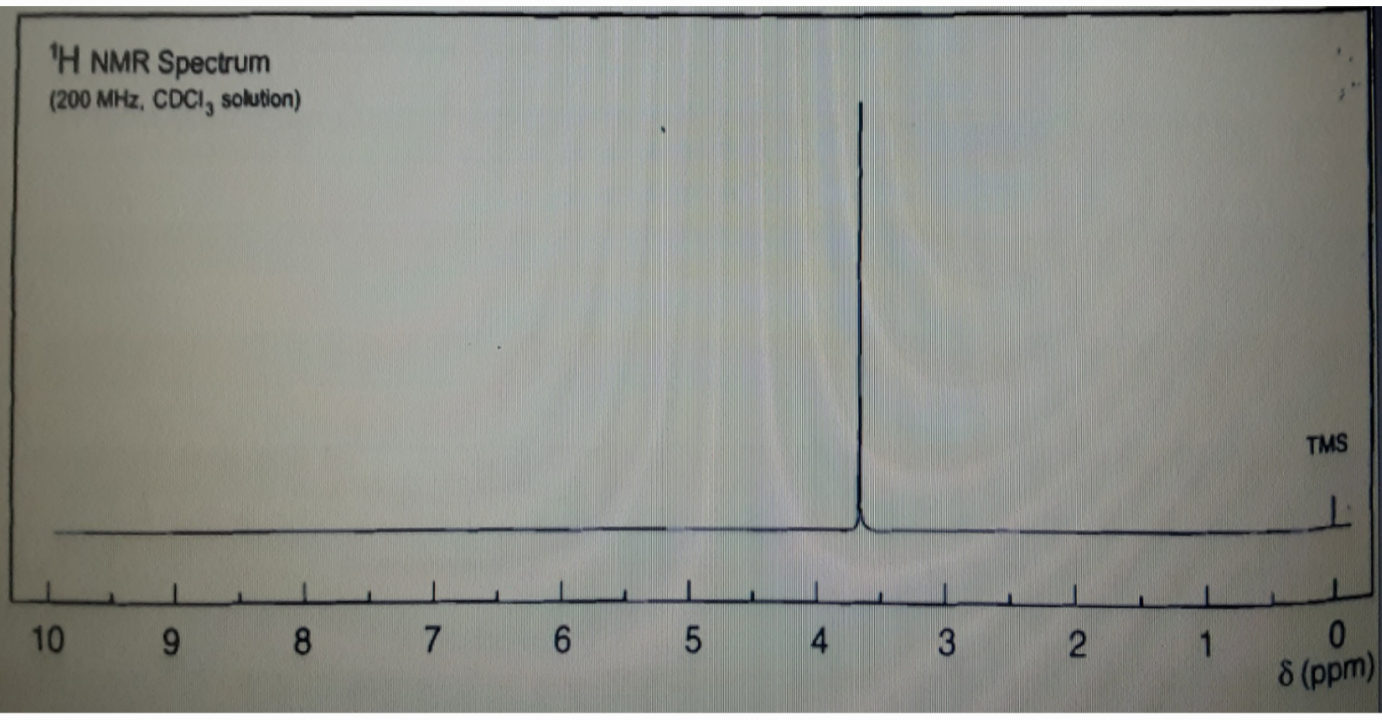
این سنتز شده نه آلکین!

Problem 8





No significant UV absorption above 220 nm



طیف MS: با توجه به اینکه M و M+2 از نظر فراوانی برابرند

یعنی Br در ترکیب حضور دارد.

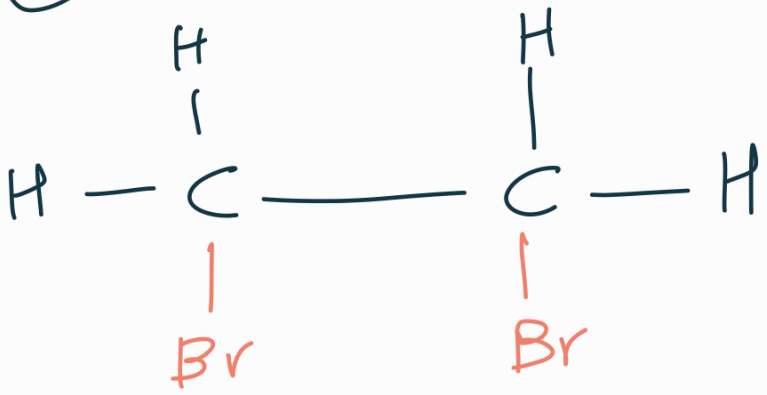
طیف UV ← کروموفور یا اگزوکروم هم نداریم و جذبی نشان نداده است

طیف ^{1}H-NMR ← همه‌ی هیدروژن‌ها در یک جابجایی شیمیایی ظاهر شده اند و این پیام مهمی دارد.

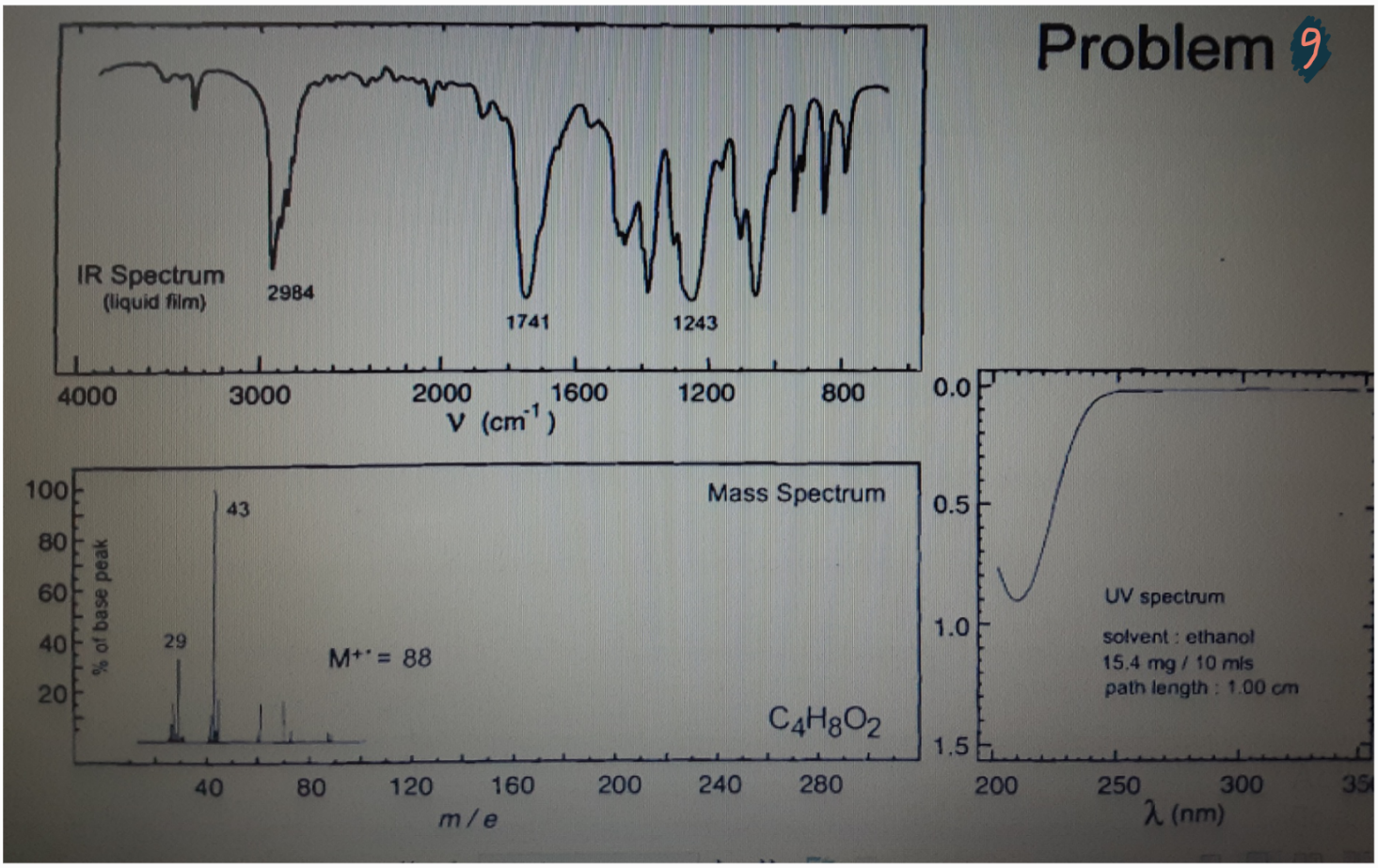
یعنی همه هیدروژن‌ها از نظر نزدیکی به عامل الکترون کشنده و هدایت دیگر باید یکسان باشند.

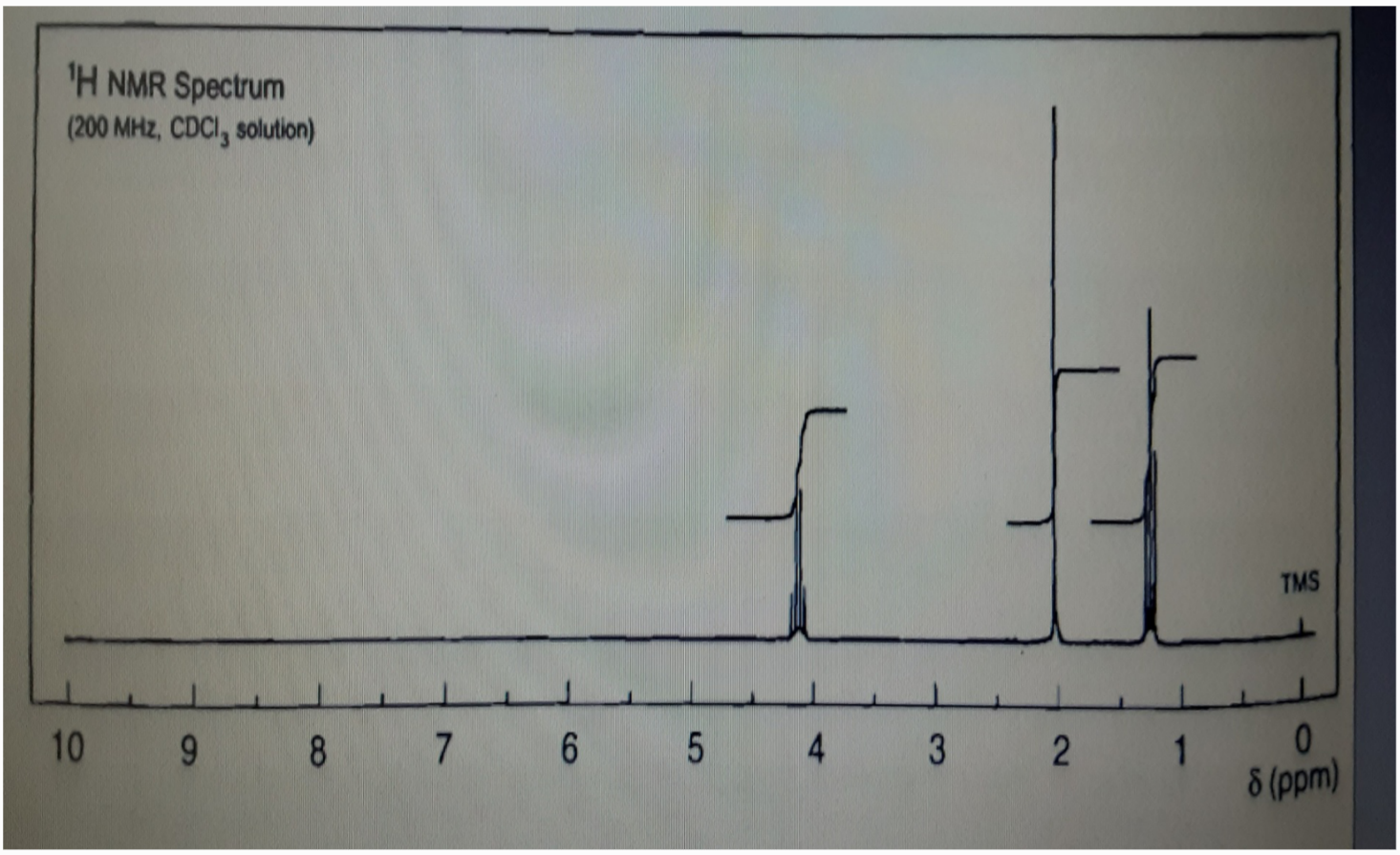
طیف IR ← اطلاعات خیلی خاصی نمی‌دهد، کمتر از 3000 یک پیک کوچک داریم که نشانه‌ی C-H می‌تواند باشد،

ساختار ترکیب



Problem 9


IR Spectrum
(liquid film)
2984
1741
1243
4000
3000
2000
1600
1200
800
ν (cm⁻¹)
Mass Spectrum
% of base peak
100
80
60
40
20
43
29
M⁺· = 88
C4H8O2
40
80
120
160
200
240
280
m / e
0.0
0.5
1.0
1.5
UV spectrum
solvent : ethanol
15.4 mg / 10 mls
path length : 1.00 cm
200
250
300
λ (nm)


¹H NMR Spectrum
(200 MHz, CDCl3 solution)
TMS
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
δ (ppm)

IR ← حضور جذب قوی در حوالی 1700 cm⁻¹

به حضور کربونیل در ترکیب یقین میدهد!!

← کمتر از 3000 هم C—H (sp³) داریم

UV ← محققی جذب نشان داده است که

احتمال بیشتر میشود که کربونیل داریم

MS ← m/z = 29 ← اتیل دارد ترکیب

← 88 — ? = 43 ← همون آسیلیوم

45 ← یه اتخلاف 45 از ش

هم شده که باید حدس بزنیم

→ Ethoxy بوده

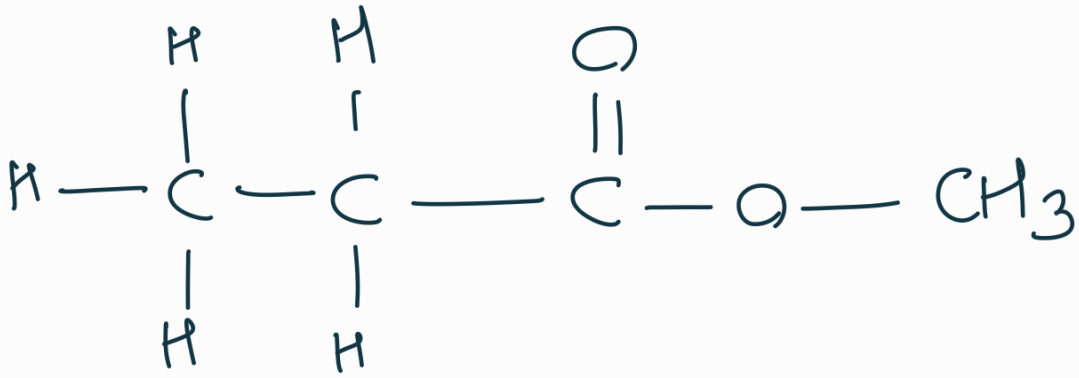
طبق H-NMR

← δ=۲ ← احتمالاً متیل deshield

← δ=1 ← متیل معمولی و شیلد شده

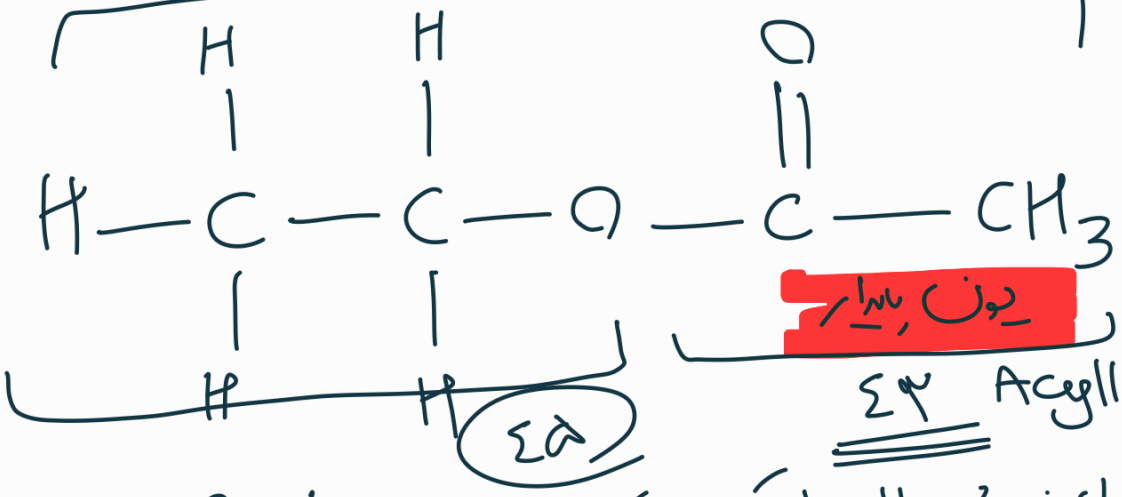
← δ=۴ ← CH₂ ای که دیشیلد شده

با توجه به نتایج، ترکیب استر هست اما: کدومش؟



(a)

MW = 88



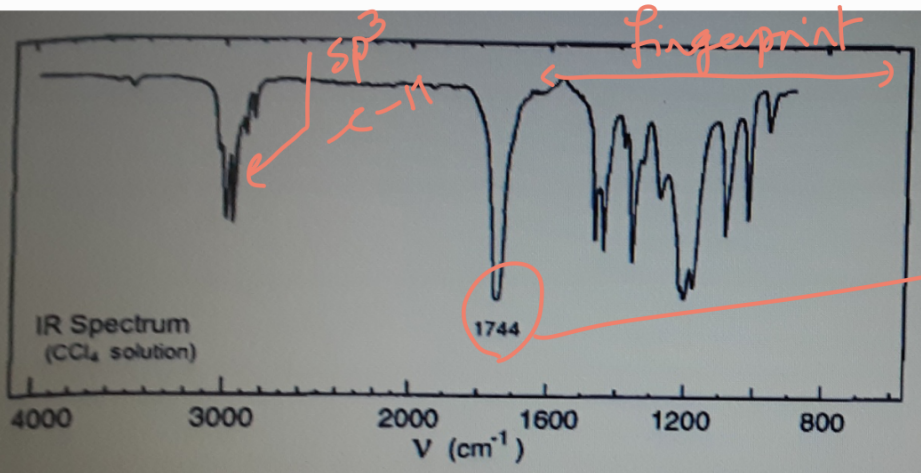
(b)

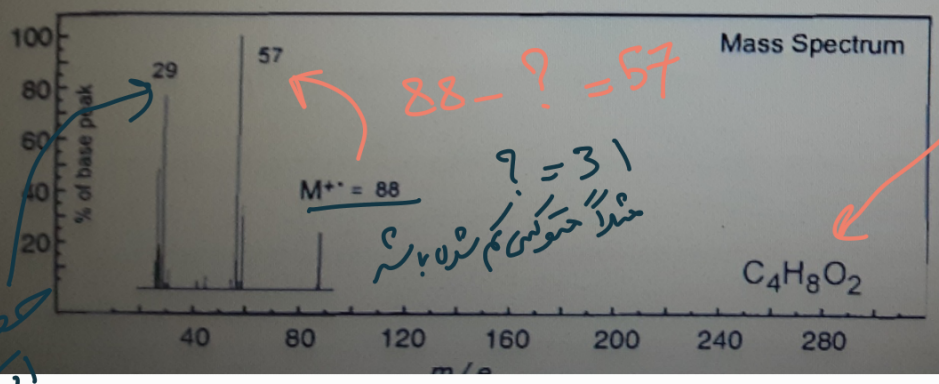
ترکیب این سوال اتیل اتانوات می باشد،

اگر (a) را انتخاب کنیم، متیل باید خیلی deshield

تر باشد، جابجایی شیمیایی الکوکسی ها حدود 4 هست
(متوکسی مثلاً)

Problem 10

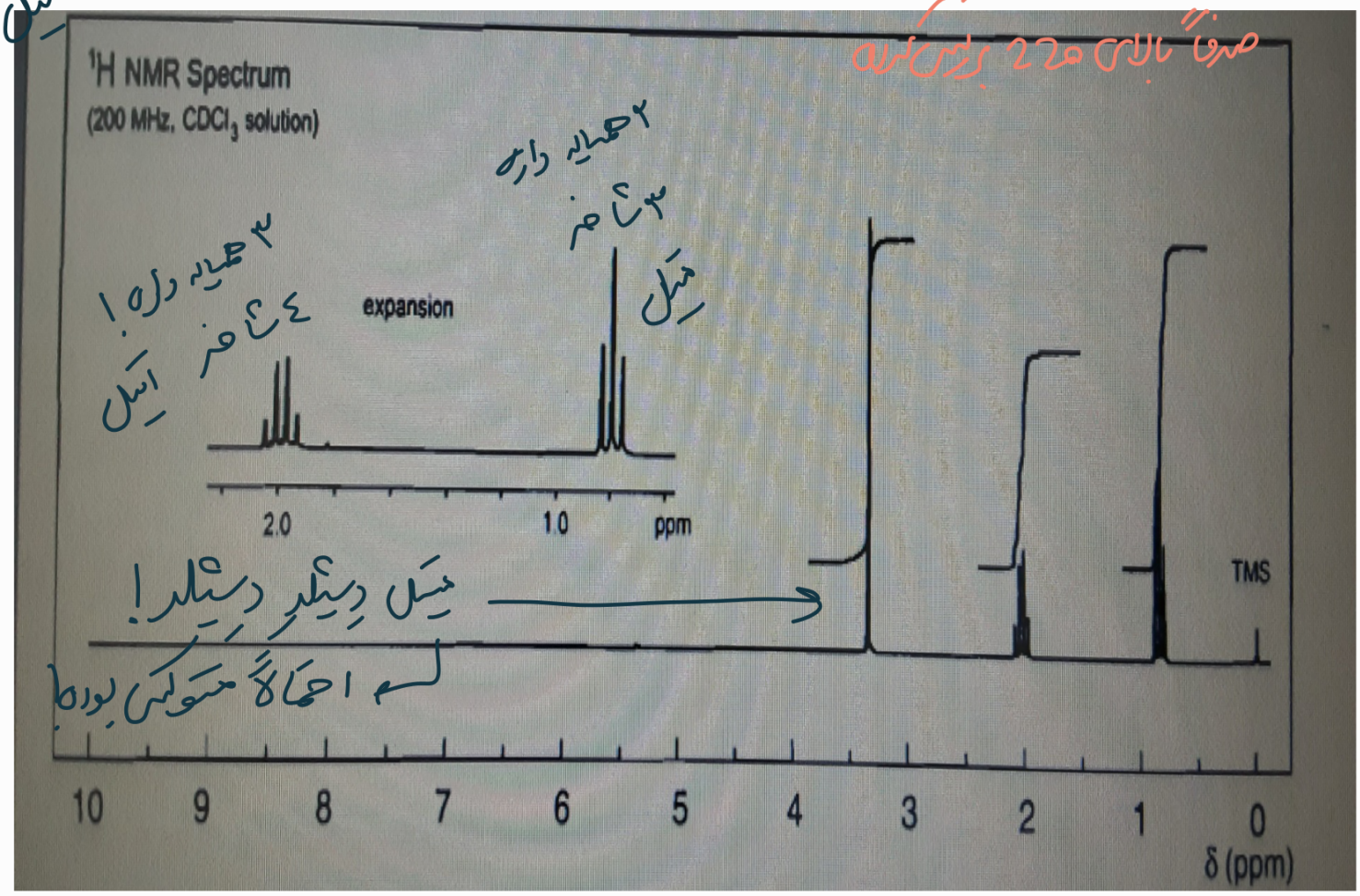




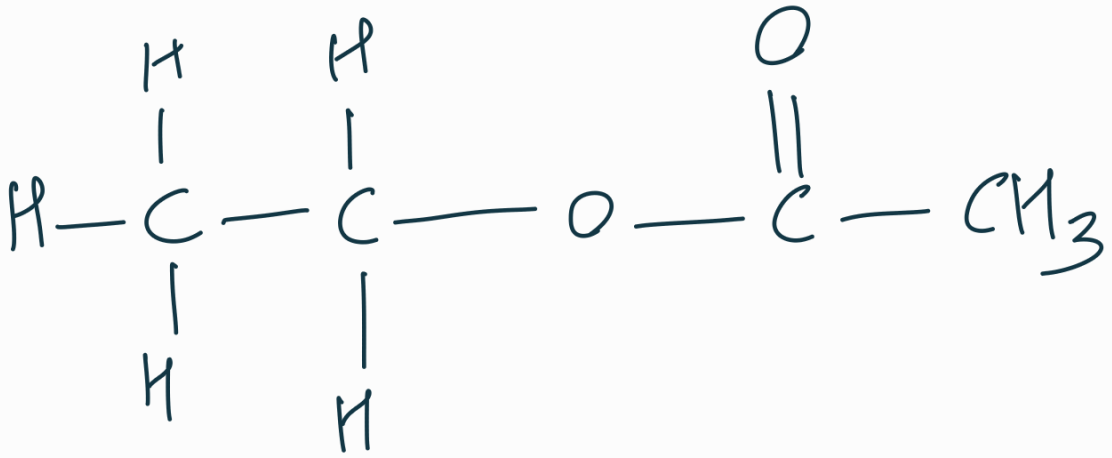
عین سوال قبل

No significant UV absorption above 220 nm

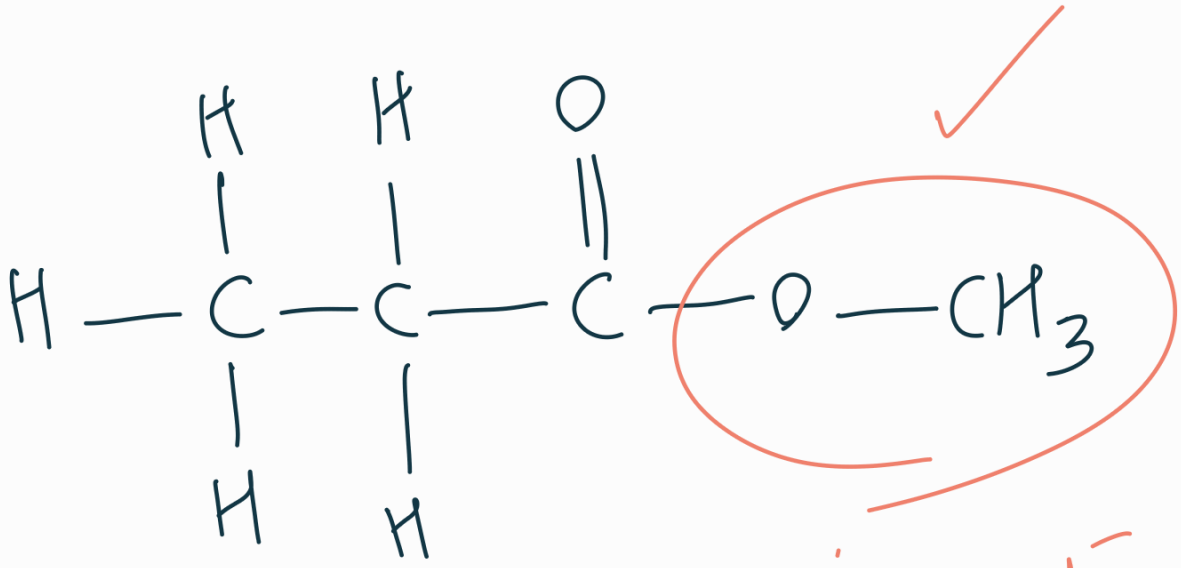
در مورد UV نمیتوان قضاوت داشت چون صرفاً بالای 220 بررسی کرده



عین سوال قبلی فهمیدیم که استر داریم اما:



(a)



(b)

متیل پروپیونات

از MS فهمیدیم که متوکسی جدا شده OCH_3

$m/z = 31$

پس ساختار b درسته، و اینکه اگر با سوال قبلی مقایسه کنید می‌بینید متیل deshield تر هست