





نام: نام خانوادگی: محل امضا:

صبح جمعه ۱۳۹۵/۱۲/۶



«اگر دانشگاه اصلاح شود مملکت اصلاح می شود.» امام خمینی (ره)

جمهوری اسلامی ایران وزارت علوم. تحقیقات و فنّاوری سازمان ستجش آموزش کشور

# آزمون ورودی دورهٔ دکتری (نیمهمتمرکز) داخل ـ سال ۱۳۹۶

# رشتة امتحاني شيمي ـ شيمي آلي (كد 2212)

مدت پاسخگویی: ۱۵۰ دقیقه

تعداد سؤال: ۴۵

#### عنوان مواد امتحانی، تعداد و شماره سؤالات

تا شماره	از شماره	تعداد سؤال	مواد امتحانی	رديف
40	,	۴۵	مجموعهٔ دروس تخصصی (شیمی آلی پیشرفته ـ طیفسنجی در شیمی آلی ـ سنتز ترکیبات آلی)	,

این آزمون نمرهٔ منفی دارد.

استفاده از ماشین حساب مجاز نیست.

اسفندماه ـ سال ۱۳۹۵

حق چاپ. تکثیر و انتشار سؤالات به هر روش (الکترونیکی و ...) پس از برگزاری آزمون. برای تعامی اشخاص حقیقی و حقوقی تنها با مجوز این سازمان مجاز میباشد و با متخلفین برابر مقررات رفتار می شود.

#### شیمی آلی پیشرفته:

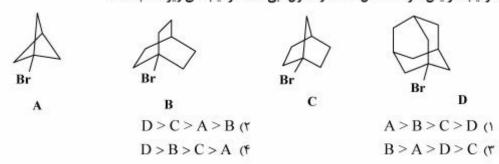
#### ۱- کدام عبارت برای دو واکنش زیر صحیح است؟

- I) NaOMe+PhCH<sub>7</sub>Br DMF → MeOCH<sub>7</sub>Ph+NaBr
- II) NaOMe + PhCH<sub>7</sub>Br MeOCH<sub>7</sub>Ph + NaBr
  - مكانيسم هر دو واكنش S<sub>N</sub>۲ است. سرعت واكنش اول بيش از واكنش دوم است.
  - ۲) مکانیسم هر دو واکنش S<sub>N</sub>۱ است. سرعت واکنش اول بیش از واکنش دوم است.
  - $S_N$ ) مكانيسم واكنش اول  $S_N$ 7 و مكانيسم واكنش دوم  $S_N$ 1 و سرعت واكنش اول كمتر از واكنش دوم است.
  - ۴) مكانيسم واكنش اول S<sub>N</sub>۱ و مكانيسم واكنش دوم S<sub>N</sub>۲ و سرعت واكنش اول بيشتر از واكنش دوم است.

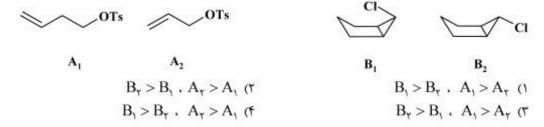
#### ۲- مقدار ρ برای واکنش زیر، کدام است؟

$$NH_2$$
 + HO  $NH_3$  + NH<sub>3</sub>  $NH_3$  + NH<sub>3</sub>  $NH_3$  + NH<sub>3</sub>  $NH_3$   $NH_3$ 

۳ ترتیب افزایش سرعت حلال کافت در اتانول آبی ۵۰٪ ترکیبهای زیر کدام است؟



۴- در دو سری ترکیبهای زیر، ترتیب سرعت حلال کافت کدام است؟



۵- براساس مشاهدات زیر، حد واسط تشکیل شده در واکنش (۱) و (۲)، به تر تیب از راست به چپ، کدام است؟

$$(1) \qquad \stackrel{H}{\underset{Ph}{\longrightarrow}} \stackrel{H}{\underset{Ph}{\longrightarrow}} \stackrel{Br_{2}}{\underset{Ph}{\longrightarrow}} \stackrel{Br}{\underset{Ph}{\longrightarrow}} \stackrel{H}{\underset{Br}{\longrightarrow}} \stackrel{Ph}{\underset{Br}{\longrightarrow}}$$

$$(2) \qquad \stackrel{H}{\underset{Ph}{\longleftarrow}} \stackrel{Cl_{2}}{\underset{Ph}{\longleftarrow}} \stackrel{Cl_{2}}{\underset{Ph}{\longleftarrow}} \stackrel{Cl}{\underset{Ph}{\longleftarrow}} \stackrel{H}{\underset{Ph}{\longleftarrow}} \stackrel{Cl}{\underset{Ph}{\longleftarrow}} \stackrel{Cl}{\underset{Ph}{\longleftarrow$$

- ۱) برومونیم ، کلرونیوم
- ۲) برومونیم و کربوکاتیون، کربوکاتیون
- ۳) تعادل بین برمونیوم و کربوکاتیون، تعادل بین کلرونیوم و کربوکاتیون
  - ۴) برمونیوم، تعادل بین کربوکاتیون و کلرونیوم

۶- ترتیب افزایش سرعت حلال کافت ترکیبهای زیر در حلال CF<sub>7</sub>CH<sub>7</sub>OH، کدام است؟

B > C > A (7

A > B > C ()

C > B > A (f

B > A > C (7

۷- ترتیب سرعت واکنش حلال کافت ترکیبهای زیر در CH COOH کدام است؟

A: BrCH, CH, CH, C: BrCH, CH, CH, OH

B: BrCH<sub>7</sub>CH<sub>7</sub>OH D: BrCH<sub>7</sub>CH<sub>7</sub>CH<sub>7</sub>OH

$$B > C > D > A$$
 (Y

$$A > B > C > D$$
 ()

$$D > B > C > A$$
 (f

$$D > A > B > C$$
 (7

۸- محصول اصلی دو واکنش زیر کدامند و کدام واکنش سریع تر انجام میشود؟

- ۱) محصول (II) و محصول (II) ، واكنش (II) سريعتر است.
- ۲) محصول (I) A و محصول (II) B (II) واكنش (I) سريعتر است.
- ٣) محصول (I) B و محصول (II) ، واكنش (I) سريعتر است.
- ۴) محصول (II) محصول (II) ، واكنش (II) سريعتر است.

#### ۹ واکنش زیر، با کدام مکانیسم انجام میشود؟

-۱۰ ترتیب افزایش سرعت واکنش ترکیبهای زیر با MeLi کدام است؟

$$Ph \longrightarrow Ph \longrightarrow Ph \longrightarrow CH_3$$

$$Ph \longrightarrow A \longrightarrow Ph \longrightarrow C$$

$$A > B > C \text{ (f} \longrightarrow A > C > B \text{ (f} \longrightarrow B > A > C \text{ (f} \longrightarrow B > C > A \text{ (f} \longrightarrow B > C > A$$

۱۱ محصول و یا محصولهای واکنش زیر کدام است؟

EtO.

OEt

۱۲ در واکنش حلال کافت زیر اولین کربوکاتیونی که در مسیر واکنش تشکیل می شود، کدام است؟

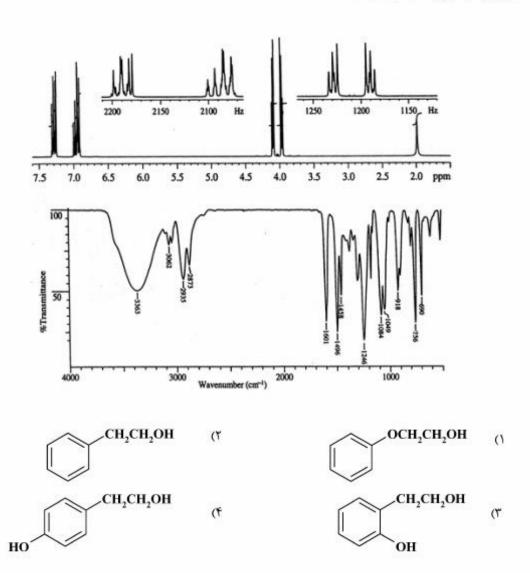
۱۳ ترتیب سرعت واکنش هیدرولیز ترکیبهای زیر در محیط قلیایی، کدام است؟

۱۴ - ترتیب افزایش سرعت هیدرولیز استالهای زیر در محیط اسیدی و تبدیل آنها به کتون مربوطه ، کدام است؟

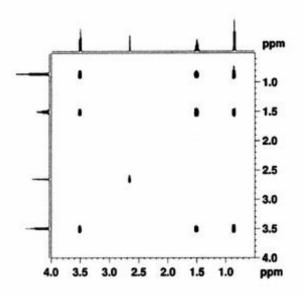
۱۵ در کدام حلال، محصول واکنش زیر بیشترین مقدار راسمیک شدن را دارد؟

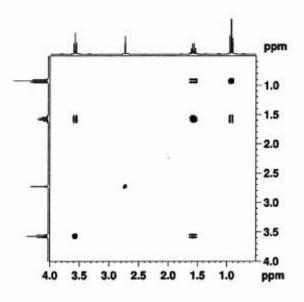
### طيفسنجي در شيمي آلي:

۱۶- ترکیـــب A طیـــفـهـــای IR و NMR زیـــر را نشـــان مــــیدهـــد، ســـاختار A کــــدام اســـت؟ (فرمول مولکولی C<sub>A</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub> :A)



۱۷ دو طیف زیر به تر تیب از راست (۱) به چپ (۲) چه نوع طیف دو بعدی می باشند؟





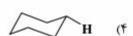
1:COSY T:DQF-COSY

Y: HSQC

1:COSY T:HMQC

1: COSY 7: TOCSY

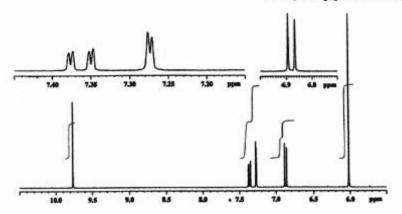
۴۵، دام یک از مولکولهای زیر مقدار ثابت کوپلاژ  $^{13}$ C-H ( $^{13}$ C-H) بیشتری دارد







## ۹۹- ساختار ترکیب $C_{\Lambda}H_{\varphi}O_{\psi}$ با H NMR زیر، کدام است



"H NMR spectrum (500 MHz): 6 6.04 (2H, s) 6.89 (1H, d, J=7.95 Hz), 7.28 (1H, d, J=1.6 Hz), 7.37 (1H, dd, J=7.95, 1.6 Hz), 9.77 (1H, s).

۴۰- سیستم اسپینی ترکیبهای A و B به ترتیب از راست به چپ، کدام است -

$$A)$$
  $\stackrel{H}{\underset{F}{\bigvee}} = \stackrel{F}{\underset{F}{\bigvee}}$ 

AA'XX' . AA'XX' ()

 $A_{\tau}X_{\tau}$  ,  $A_{\tau}X_{\tau}$  (7

 $A_{\tau}X_{\tau}$  , AA'XX' (\*

AA'XX' ,  $A_{\tau}X_{\tau}$  (f

ppm

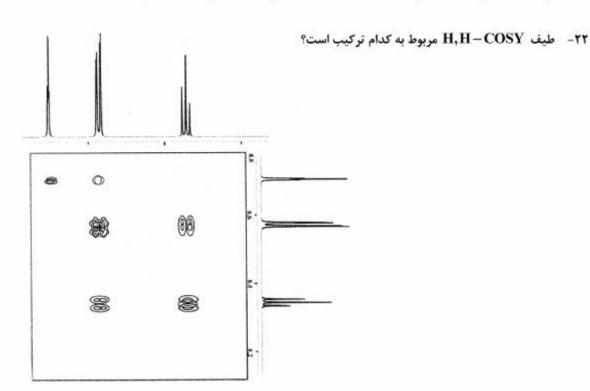
O<sub>2</sub>N Br
CH<sub>3</sub>

$$a = 7.41$$
,  $b = 8.07$ ,  $c = 8.38$  (Y

$$a = 8.07$$
,  $b = 8.38$ ,  $c = 7.41$  (\)

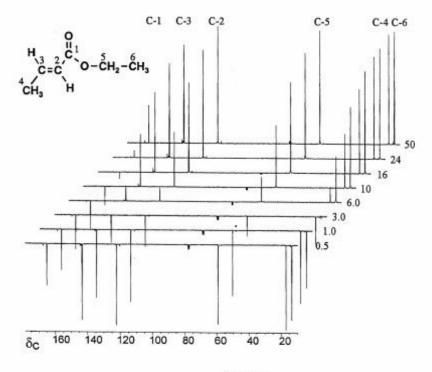
$$a = 8.38$$
,  $b = 7.41$ ,  $c = 8.07$  (§

$$a = 8.38$$
,  $b = 8.07$ ,  $c = 7.41$  ( $r$ 



$$O_2N$$
 $O_2$ 
 $O_3N$ 
 $O_2$ 
 $O_3N$ 
 $O_3$ 
 $O_3N$ 
 $O_3$ 
 $O_3N$ 
 $O_3$ 
 $O_3N$ 
 $O_3$ 
 $O_3N$ 
 $O_3$ 
 $O_3N$ 
 $O_3N$ 

 $T_1$  بر اساس شکل زیر، کوتاه ترین زمان آسایش  $T_1$  مربوط به کدام هسته کربن است  $T_1$ 



C-4 (7

C-6 (F

C-1 ()

آزمون ورودی دورهٔ دکتری (نیمهمتمرکز)

C-5 (\*

۲۴ ترتیب افزایش طول پیوند کربونیل در ترکیبهای زیر، کدام است؟



В

C

>=o

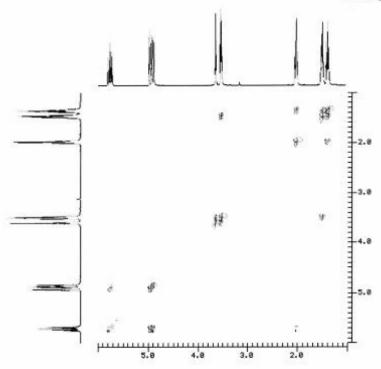
A > C > D > B (Y

D > C > B > A (\*

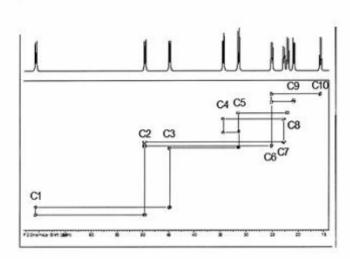
A > B > C > D ()

B > D > C > A (\*

۲۵ طیف زیر، مربوط به کدام ترکیب است؟

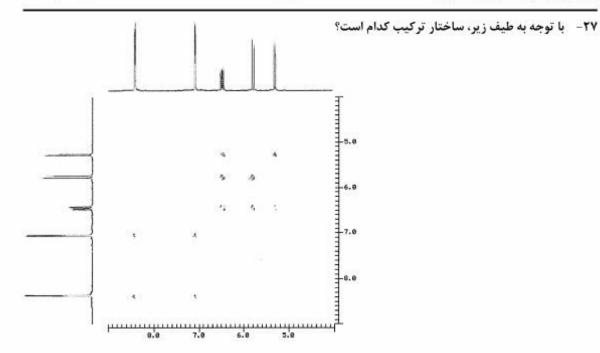


۲۶- طیف زیر، کدام نوع طیف دو بعدی است؟

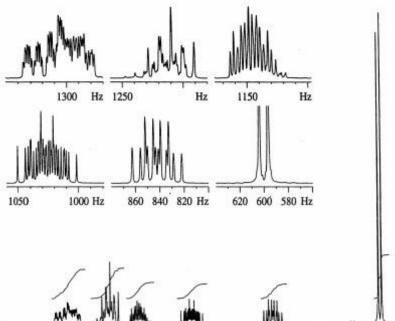


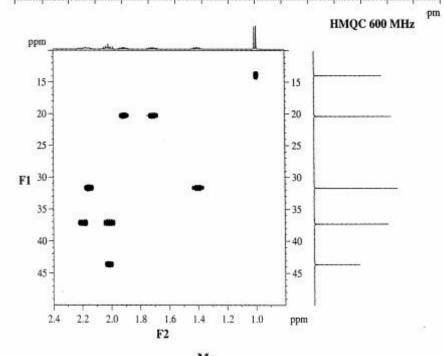
INADEQUATE († HMQC (†

صفحه ۱۲

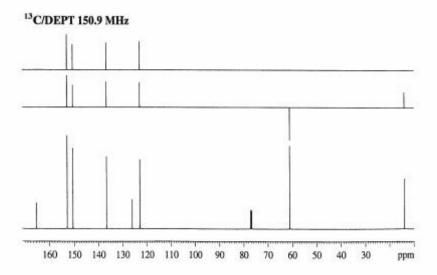


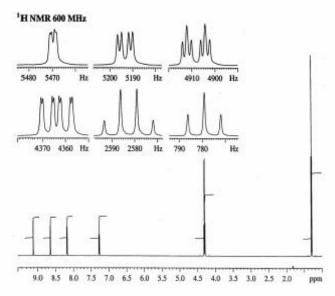
حمینهای HMQC ،  $^1$ H NMR ترکیبی با فرمول  $^2$ G $_{\rm e}$ H $_{\rm lo}$ O که دارای گروه کربونیل میباشد، به صورت زیر است. ساختار آن کدام است  $^2$ 



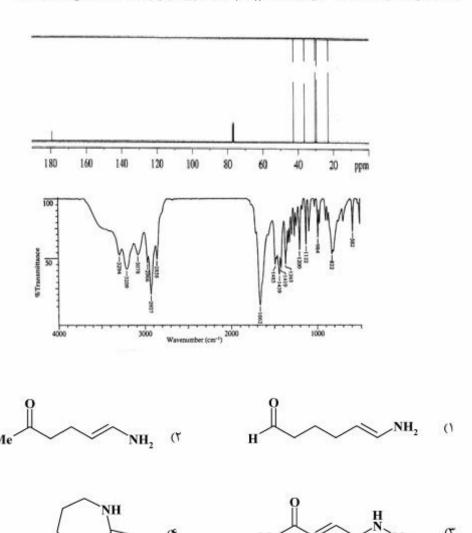


### ۴۹- طیفهای ترکیب $C_{\lambda}H_{q}NO_{\gamma}$ به صورت زیر است. ساختار آن کدام است





# ۴۰- طیفهای IR و $^{13}$ C NMR ترکیب $^{13}$ ترکیب $^{13}$ به صورت زیر است. ساختار آن، کدام است؟



### سنتز تركيبات آلي:

۳۱ محصول اصلی سری واکنشهای زیر، کدام است؟

۳۲ واکنشگرهای مناسب برای تبدیل زیر، به تر تیب کدامند؟

۳۳ محصول نهایی سری واکنشهای زیر، کدام است؟

۳۴ واکنشگرهای لازم برای تبدیل تولوئن به ترکیب زیر، کدامند؟

۳۵ محصول اصلی و نهایی واکنش زیر، کدام است؟

۳۶ محصول واکنش زیر، کدام است؟

٣٧- محصول واكنش زير، كدام است؟

۳۸ محصول اصل واکنش : بر کدام است؟

٣٩ محصول واكنش زير، كدام است؟

۴۰ محصول نهایی هیدروبوردار کردن آلکین زیر، کدام است؟

$$CH_3C \equiv CH \qquad \begin{array}{c} & & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & &$$

۴۱ محصول اصلی واکنش زیر، کدام است؟

۴۲ محصول واكنش زير، كدام است؟

۴۳ محصول واکنش زیر، کدام است؟

۴۵ ساختار نهایی محصول واکنشهای زیر، کدام است؟

(4