کد کنترل



251

محل امضا: نام خانوادگی:

«اگر دانشگاه اصلاح شود مملکت اصلاح میشود.» صبح جمعه 1898/17/4 امام خمینی (ره) دفترچهٔ شماره (۱) وزارت علوم، تحقیقات و فنّاوری سازمان سنجش آموزش كشور آزمون ورودی دورهٔ دکتری (نیمهمتمرکز) ـ سال ۱۳۹۷ رشتهٔ شیمی ـ شیمی آلی (کد 2217) مدت پاسخگویی: ۱۵۰ دقیقه تعداد سؤال: ۴۵ عنوان مواد امتحانی، تعداد و شمارهٔ سؤالات رديف تا شمارة از شمارهٔ تعداد سؤال مواد امتحاني FA نجی در شیمی آلی - سنتز ترکیبات آلی استفاده از ماشین حساب مجاز نیس این آزمون نمرهٔ منفی دارد. ، چاپ، تکثیر و انتشار سؤالات به هر روش (الکترونیکی و...) پس از برگزاری آزمون، برای تمامی اشخاص حفیقی و حقوقی تنها با مجوز این سازمان مجاز میهاشد و با ما

\* داوطلب گرامی، عدم درج مشخصات و امضا در مندرجات جدول ذیل، بهمنزلهٔ عدم حضور شما در جلسهٔ آزمون است.

اينجانب ......در جلسهٔ اين آزمون شركت مينمايم.

امضا:

۱- پایدارترین کنفورمر ترکیب زیر، کدام است؟

 $\mathbf{P} = \mathbf{P}$  پیکربندی ترکیبهای  $\mathbf{A}$  و  $\mathbf{B}$  کدام است

$$c = c = c \xrightarrow{H}$$

- (A)R,(B)R (1
- (A)S,(B)R (7
- (A)R,(B)S ( $\tau$
- (A)S,(B)S (F

### ۳ در مورد شیمی فضایی واکنشهای زیر، کدام عبارت درست است؟

۱) در واکنش (Si - face (A) کاهش و در واکنش (pro - S (B) اکسید شده است.

۲) در واکنش (Si - face (A) کاهش و در واکنش (pro - R (B) اکسید شده است.

۳) در واکنش (Re-face (A) کاهش و در واکنش (pro-S (B) اکسید شده است.

۴) در واکنش (Re-face (A) کاهش و در واکنش (pro-R (B) اکسید شده است.

### ۴- در مورد پیوند دوگانه بین دوحلقه در مولکول زیر، گزینه صحیح کدام است؟

۱) بهدلیل وجود پیوند دوگانه بین دو حلقه، تشکیل فرمهای رزونانسی امکان پذیر نمیباشد.

۲) این مولکول در مقایسه با کتونهای ساده دی پل ممان کمتری دارد.

۳) دو حلقه ۶ تایی و ۷ تایی عمود بر یکدیگر بوده و لذا فرمهای رزونانس ندارند.

۴) انرژی لازم برای چرخش حول این پیوند دوگانه در مقایسه با انرژی لازم برای چرخش پیوند دوگانه در مولکول اتیلن بسیار کمتر است.

### ۵- فراورده های اصلی و فرعی در واکنش های زیر، کدامند؟

OTS 
$$CH_3COOH$$

$$S_N^1$$

$$A$$
OH
$$CI$$
OMe
$$A$$
OH
$$B$$
OH
$$C$$

Ts = Tosyl

۲) B و C اصلی، A و D فرعی ۴) B و D اصلی، A و C فرعی ۱ A و D اصلی، B و C فرعی
 ۳ اصلی، B و D فرعی

صفحه ۴

HO
$$\begin{array}{c|c}
Me & Na_2CO_3 \\
\hline
OTs & -TsOH
\end{array}$$
B

Ts = Tosyl

۷- از دو واکنش زیر، کدامیک سریع تر انجام شده و محصول اصلی دو واکنش (A و B)، کدامند؟

Ts = Tosyl

$$\begin{array}{ccc}
\bullet & & & & \\
\end{array}$$

۸- محصول نهایی و اصلی سری واکنشهای زیر، کدام است؟

$$Ph \bigcirc O \bigcirc CI + \bigcirc N \bigcirc Me_3O BF_4$$

9- کدام عبارت دربارهٔ مقایسهٔ سرعت حلال کافت طی مکانیسم  $S_N$ ۱ در هر جفت ترکیب داده شده و اختلاف سرعت بین دو سری ترکیب I1 و I1 درست است

- است. کا  $A_1\!>\!A_7$  و  $B_1\!>\!B_7$  ، اختلاف سرعت تقریباً در هر دو سری یکسان است.
- به اختلاف سرعت تقریباً در هر دو سری یکسان است.  $B_{\gamma}\!>\!B_{0}$  و  $A_{\gamma}\!>\!A_{\gamma}$ 
  - $B_{\tau}>B_{0}$  و  $B_{\tau}>B_{0}$  اختلاف سرعت در سری  $B_{\tau}>B_{0}$  بیشتر از  $B_{\tau}>B_{0}$  (۳
    - به المیباشد.  $B_{\tau}\!>\!B_{0}$  و  $B_{\tau}\!>\!B_{0}$  اختلاف سرعت در سری II بیشتر از I میباشد.

۱۰ با توجه به مقدار  $rac{k_H}{k_D}$  (نسبت ثابت سرعت) برای حلال کافت A و B مکانیسم واکنش برای A و B کدام است؟

$$Me_3C$$
 $H(D)$ 

Solvalysis

$$\frac{k_{\rm H}}{k_{\rm D}}=1.44$$

OAc

'OAc

(1

$$\begin{array}{c|c}
\bullet & \stackrel{H}{\longrightarrow} & \stackrel{Br}{\longrightarrow} \\
\hline
& -H_2O & 
\end{array}$$

$$Me_3C \underbrace{\hspace{1cm} \begin{array}{c} OTs \\ \\ \\ H(D) \end{array}} \xrightarrow{Solvalysis}$$

$$\frac{\mathbf{k_H}}{\mathbf{k_D}} = \mathbf{1.10}$$
 
$$E_1 \text{ partitions } \mathbf{B} \text{ g } \mathbf{A} \text{ (1)}$$
 
$$E_2 \text{ partitions } \mathbf{B} \text{ g } \mathbf{A} \text{ (2)}$$
 
$$E_3 \text{ partitions } \mathbf{A} \text{ (2)}$$
 
$$E_4 \text{ partitions } \mathbf{A} \text{ (3)}$$
 
$$E_5 \text{ partitions } \mathbf{A} \text{ (4)}$$
 
$$E_7 \text{ partitions } \mathbf{A} \text{ (4)}$$

۱۲ محصول نهایی واکنش زیر، کدام است؟

صفحه ۸

۱۲ محصول اصلی و فرعی دو واکنش زیر، کدامند؟

- ۱) A و C اصلي ، B و D فرعي
- ۲) A و D اصلى ، B و C فرعى
- ۳) B و C اصلى ، A و D فرعى
- ۴) B و D اصلى ، A و C فرعى

۱۴ ترتیب هسته دوستی در کاربنهای زیر، کدام است؟

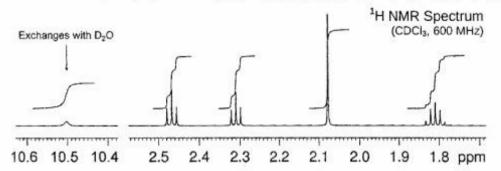
 $Cl_2C$ : MeOCIC: MeOFC: CIFC: A B C D

- A > D > B > C
- B > C > D > A (7
- C > B > A > D  $\sigma$
- D > A > C > B (\*

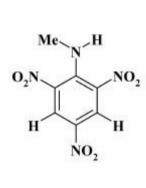
در افزایش دیکلروکاربن به سیکلوهگزن، اربیتالهای HOMO و LUMO، به تر تیب از راست به چپ، کدامند؟

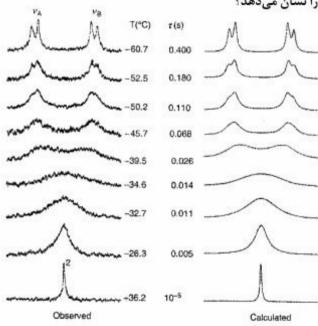
- سیکلوهگزن  $\pi$  اربیتال  $sp^{\tau}$  دی کلروکاربن \_ اربیتال مولکولی
- کاربن  $\operatorname{sp}^{\mathsf{T}}$  اربیتال مولکولی  $\pi$  سیکلوهگزن ـ اربیتال  $\operatorname{sp}^{\mathsf{T}}$ 
  - ۳) اربیتال مولکولی π سیکلوهگزن ـ اربیتال p دیکلروکاربن
- ۴) اربیتال p دی کلروکاربن \_ اربیتال مولکولی  $\pi$  سیکلوهگزن

۱۶ ترکیبی با فرمول مولکولی  $C_{
m p}H_{
m lo}$  طیف  $C_{
m p}H_{
m lo}$  زیر را نشان میدهد. ساختار آن کدام است $^{
m l}$ 



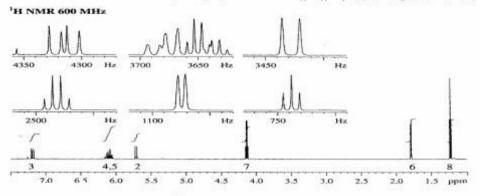
۱۷ طیف H NMR ترکیب زیر در دماهای مختلف، داده شده است. این تغییرات مربوط به کدام هیدروژنها است و چه فرایندی را نشان می دهد؟

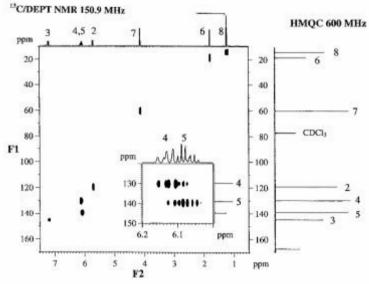




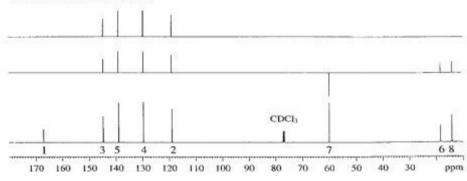
- ۱) هیدروژنهای حلقه آروماتیک و وارونگی نیتروژن
- ۲) هیدروژنهای گروه متیل آمین و وارونگی نیتروژن
- ۳) هیدروژنهای گروه متیل أمین و مزدوج شدن آنها با حلقه أروماتیک
  - ۴) هیدروژنهای حلقه آروماتیک و چرخش حول پیوند C-N

# $C_{\Lambda}H_{17}O_{7}$ است. ساختار آن کدام است $C_{\Lambda}H_{17}O_{7}$ است. ساختار آن کدام است



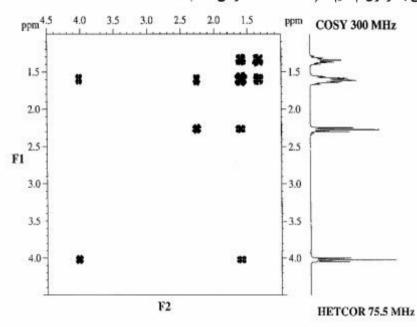


#### 13 C/DEPT NMR 150.9 MHz

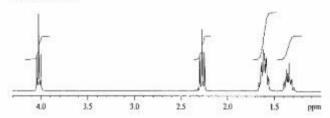


$$OC_2H_5$$
 (7  $OC_2H_5$  (7)

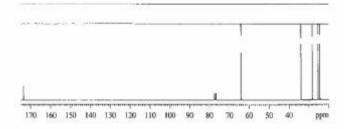
# ۱۹- طیفهای زیر مربوط به ترکیبی با فرمول $C_{\rm p}H_{10}O_{\rm p}$ است. ساختار آن کدام است؟



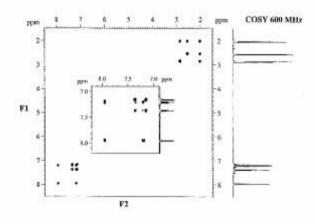
#### <sup>1</sup>H NMR 300 MHz

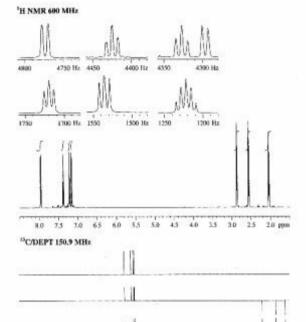


#### <sup>13</sup>C/DEPT NMR 75.5 MHz

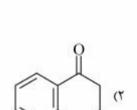


# ۴۰- طیفهای زیر مربوط به ترکیبی با فرمول $C_{1o}H_{1o}O$ میباشند. ساختار آن کدام است

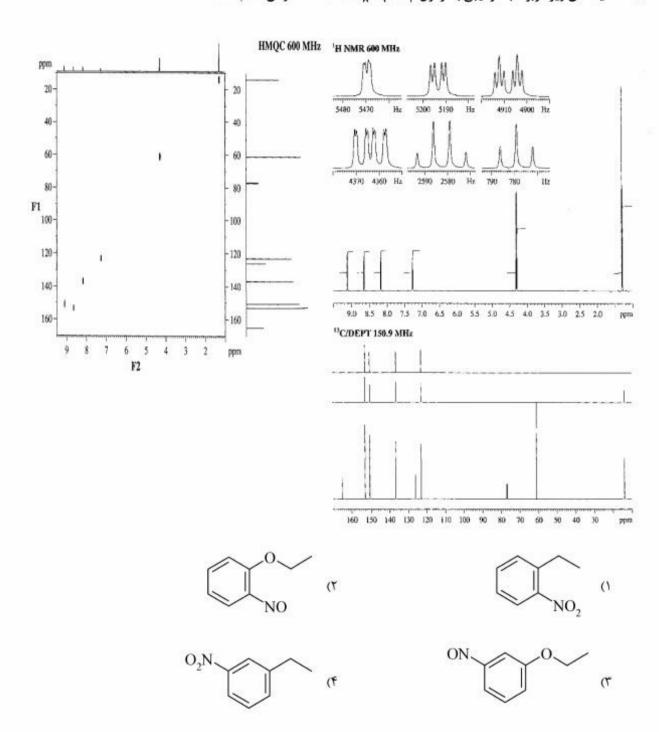




120

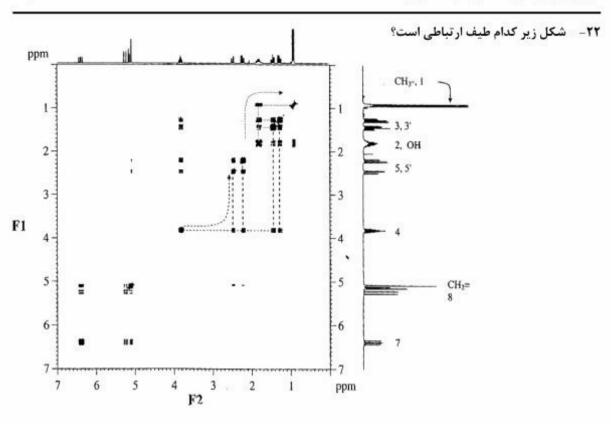


۲۱ - طیفهای زیر مربوط به ترکیبی با فرمول  $C_{\Lambda}H_{q}NO_{\gamma}$  است. ساختار آن کدام است؟

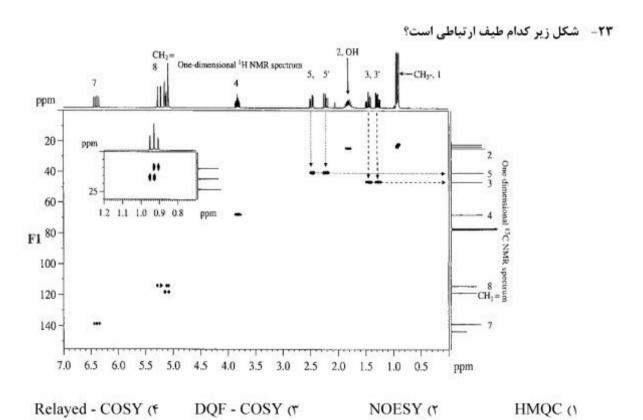


HMQC (F

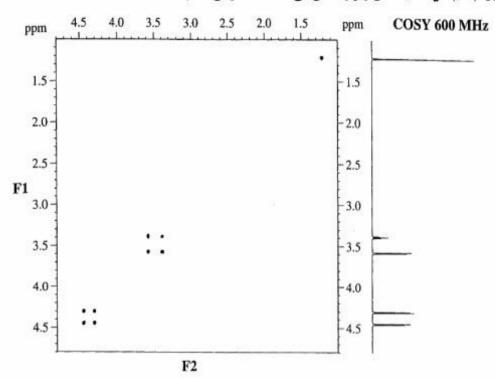
HETCOR (\* INADEQUATE (\*)



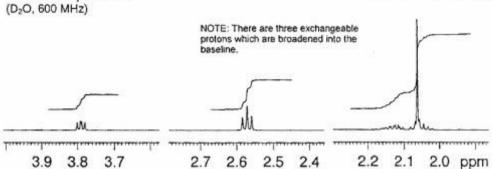
DQF - COSY (\*



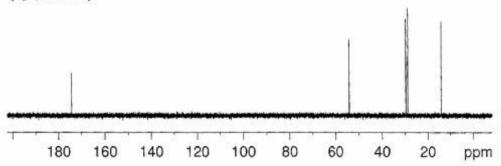
۴۳ ترکیبی با فرمول  $C_{\Delta}H_{1o}O_{\gamma}$  طیفهای زیر را نشان میدهد. ساختار آن کدام است-





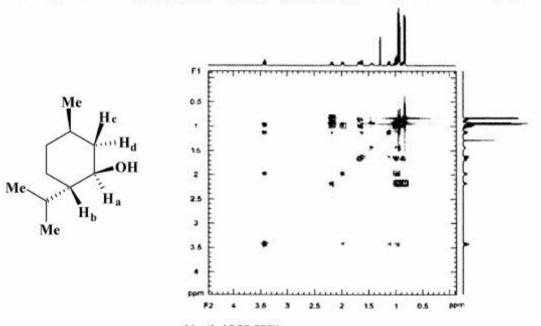


<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR Spectrum (D<sub>2</sub>O, 150 MHz)



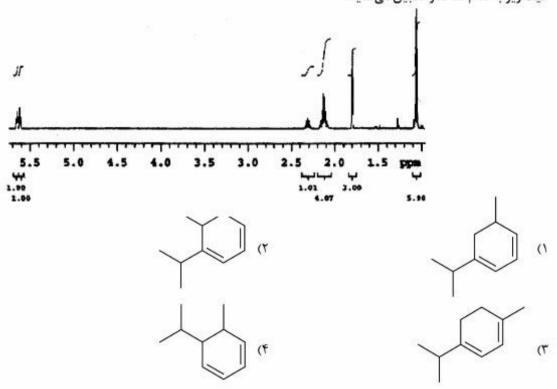
$$Me^{S}$$
 $\downarrow$ 
 $NH_3$ 
 $\uparrow$ 
 $NH_3$ 

۳۶− براساس طیف DQF-COSY و ساختار زیر، جابهجایی شیمیایی (ppm) پروتونهای c .b .a و d عبارتند از:

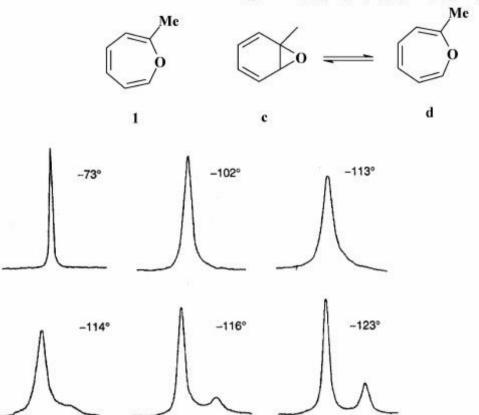


$$\begin{split} \delta_a = \text{1/9} \;, \delta_b = \text{7/7} \;, \delta_c = \text{1/0} \; \Delta, \delta_d = \text{0/AD} \; \text{(1)} \\ \delta_a = \text{7/7} \;, \; \delta_b = \text{1/9} \;, \; \delta_c = \text{0/AD} \;, \; \delta_d = \text{1/0} \; \Delta \; \text{(T)} \\ \delta_a = \text{7/7} \;, \; \delta_b = \text{1/0} \; \Delta \;, \; \delta_c = \text{1/9} \;, \; \delta_d = \text{0/AD} \; \text{(T)} \\ \delta_a = \text{7/7} \;, \; \delta_b = \text{0/AD} \;, \; \delta_c = \text{1/9} \;, \; \delta_d = \text{1/0} \; \Delta \; \text{(T)} \end{split}$$

۲۷ - طیف زیر با کدام ساختار تطبیق مینماید؟

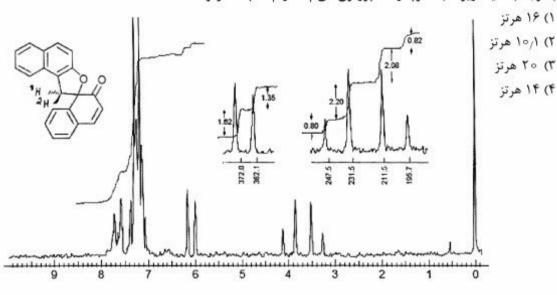


## ۲۸ کدام عبارت براساس طیفهای زیر در مورد ترکیب (1) صحیح است؟

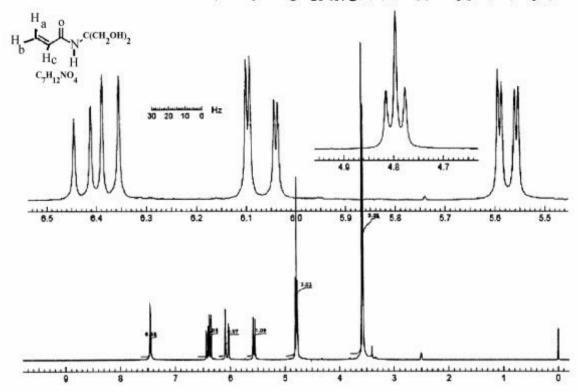


- ۱) دمای کوالسنس  $^{\circ}$  ۱۱۴ و مربوط به وارونگی حلقه در  $^{\circ}$  است.
- ۲) دمای کوالسنس ۱۱۴°C و مربوط به بالا و پایین رفتن (flip-flap) حلقه سهتایی اپوکسید است.
  - ۳) دمای کوالسنس c امای کوالسنس c میباشد. و مربوط به تبدیل بسیار کند c و d به یکدیگر میباشد.
  - ۴) دمای کوالسنس ۱۱۳°C و مربوط به سرعت نسبتاً یکسان باز و بسته شدن حلقه است.

## الم با توجه به طیف زیر، ثابت کوپلاژ (J) پروتونهای $H_{\gamma}$ و $H_{\gamma}$ چند هرتز است؟



%- با توجه به طیف زیر،  $\delta$  (ppm) جابهجایی پروتونهای a و b ، a و b



$$a = \Delta_{/} \circ V$$
 ,  $b = F_{/} f$  ,  $c = F_{/} \circ \lambda$  (Y

$$a = \rho/f$$
 ,  $b = \rho/\Lambda$  ,  $c = \Delta/\circ V$  (f

$$a = 9/\circ \lambda$$
 ,  $b = \Delta/\circ V$  ,  $c = 9/F$  (1

$$a = \mathfrak{S}_{/} \circ \lambda$$
 ,  $b = \mathfrak{S}_{/} \mathfrak{F}$  ,  $c = \Delta_{/} \circ V$  ( $\mathfrak{T}$ 

٣١ محصول اصلى واكنش زير، كدام است؟

۳۲ محصول واكنش هاى زير كدام است؟

٣٤− بهترين روش سنتز ١\_برمو \_ ٣\_ كلروبنزن، كدام است؟

$$\begin{array}{c|c}
& \text{Br} & \text{SO}_3 & \text{Cl}_2 \\
\hline
& \text{H}_2\text{SO}_4 & \text{AlCl}_3 & \hline
& 60\%
\end{array}$$

$$O + O + O + O$$

$$O + O$$

$$O$$

۳۷ - کدام گزینه واکنشگرهای مناسب برای تبدیل زیر را نشان میدهد؟

$$\begin{array}{c|c}
 & \text{LiAlH}_4 & \text{H}_3\text{O}^+ \\
\hline
 & \text{Et}_2\text{O} & \text{MeOH} & \\
\hline
\end{array}$$
(1)

٣٨ محصول اصلى واكنش زير، كدام است؟

۴۰ کدام عبارت برای واکنش زیر، صحیح است؟

١) آنتي محصول غالب است.

- ۲) یکی از انانتیومرهای سین تشکیل میشود.
- ۳) سین و آنتی با نسبت مساوی تشکیل میشود.
- ۴) سين محصول غالب است.

۴۱ با توجه به واکنش زیر، فراوردهٔ واکنش، کدام است؟

A (1

B (7

BACT

با استریوشیمی مخلوط سیس و ترانس A (۴

۴۲ کدام مورد درخصوص فراوردههای واکنش زیر در دو حلال DMF و CF3CH2OH ، درست است؟

۱) در حلال B ، DMF محصول غالب و در B ، DMF محصول غالب میباشند.

۲) در حلال A ،DMF محصول غالب و در B ،CF<sub>r</sub>CH<sub>r</sub>OH محصول غالب می باشند.

۳) در هر دو حلال به دلیل ساختار آروماتیک، محصول A تشکیل می شود.

۴) در هر دو حلال، محصول B تشکیل می شود.

۴۳- محصول نهایی واکنش زیر، کدام است؟

$$\begin{array}{cccc}
O & CH_2N_2 \\
OH & excess
\end{array}$$
?

$$O_2N$$
  $CI$   $CI$ 

$$\bigcap_{\mathrm{O}_2\mathrm{N}} \bigcap_{\mathrm{N}} \bigcap_{\mathrm{N}} \mathrm{C}^{\mathrm{N}}$$

صفحه ۲۶

251E

آزمون ورودی دورهٔ دکتری (نیمهمتمرکز)

∖ / KO¹Bu Br₂/H₂O

۴۵ محصول نهایی واکنش روبهرو، کدام است؟