

449

A

# آزمون ورودی دوره دکتری (نیمه‌تمکن) – سال ۱۴۰۰

دفترچه شماره (۱)

صبح جمعه

۹۹/۱۲/۱۵



جمهوری اسلامی ایران

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری  
سازمان سنجش آموزش کشور

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

## رشته شیمی – شیمی آلی – (کد ۲۲۱۲)

مدت پاسخ‌گویی: ۱۵۰ دقیقه

تعداد سؤال: ۴۵

عنوان مواد امتحانی، تعداد و شماره سؤالات

ردیف	مجموعه دروس تخصصی:	مواد امتحانی	تعداد سؤال	از شماره	تا شماره
۱	– شیمی آلی پیشرفته – طیفسنجی در شیمی آلی – سنتز ترکیبات آلی	۴۵	۱	۴۵	

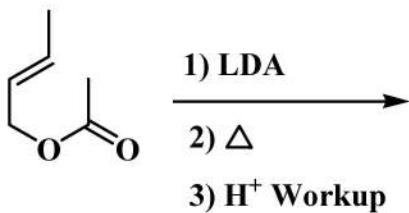
استفاده از ماشین حساب مجاز نیست.

این آزمون نمره منفی دارد.

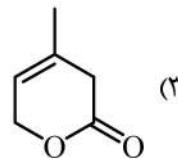
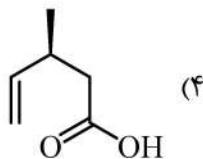
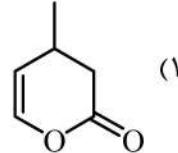
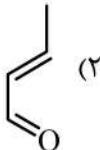
\* داوطلب گرامی، عدم درج مشخصات و امضا در مندرجات جدول ذیل، بهمنزله عدم حضور شما در جلسه آزمون است.

اینجانب ..... با شماره داوطلبی ..... با آگاهی کامل، یکسان بودن شماره صندلی خود را با شماره داوطلبی مندرج در بالای کارت ورود به جلسه، بالای پاسخ‌نامه و دفترچه سؤالات، نوع و کد کنترل درج شده بر روی دفترچه سؤالات و پائین پاسخ‌نامه‌ام را تأیید می‌نمایم.

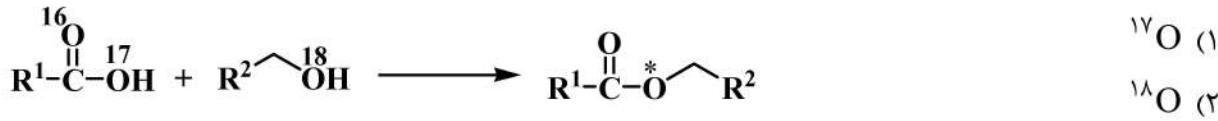
امضا:



-۱ محصول واکنش زیر کدام است؟



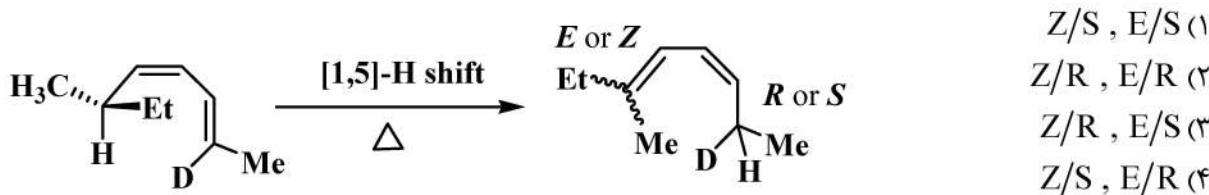
-۲ در واکنش استری شدن فیشر (واکنش زیر)، اکسیژن ستاره‌دار کدام ایزوتوپ اکسیژن است؟

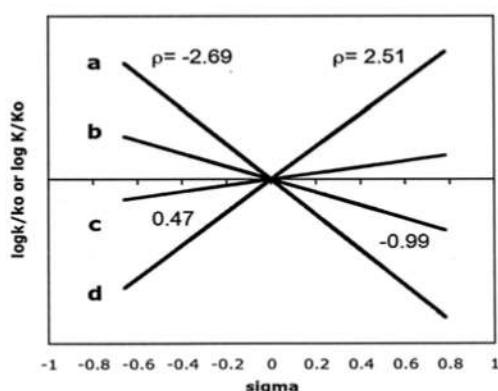


(۳) مخلوط  $^{17}O, ^{18}O$

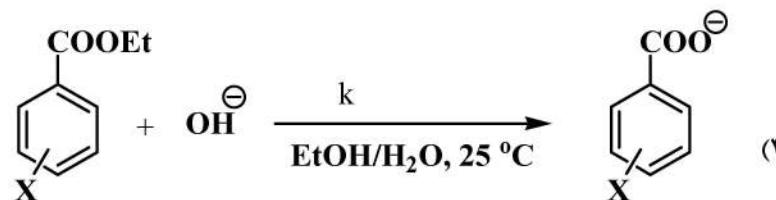
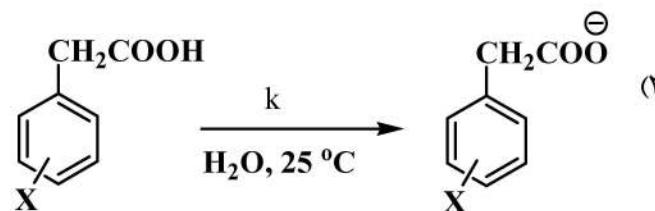
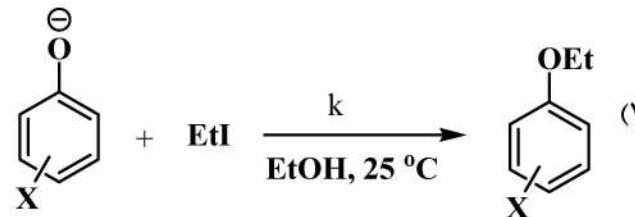
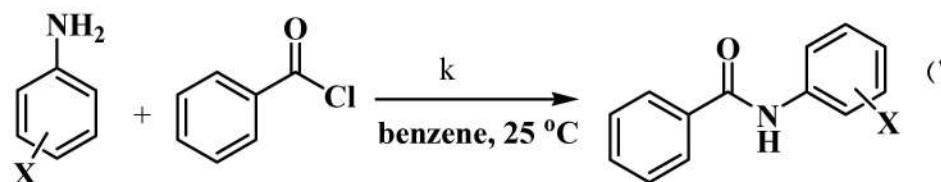
(۴) مخلوط  $^{16}O, ^{17}O, ^{18}O$

-۳ آرایش فضایی کربن کایرال و پیکربندی پیوند دوگانه در فراورده واکنش زیر، در کدام گزینه به درستی آمده است؟

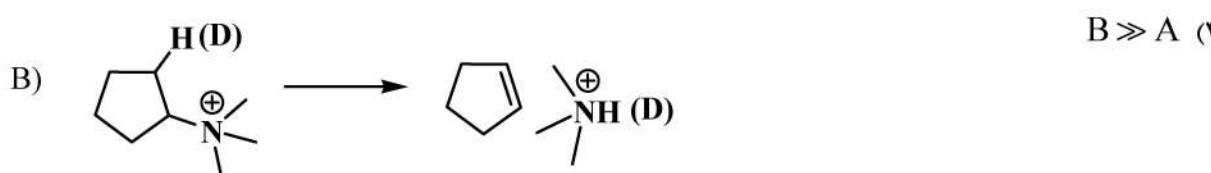
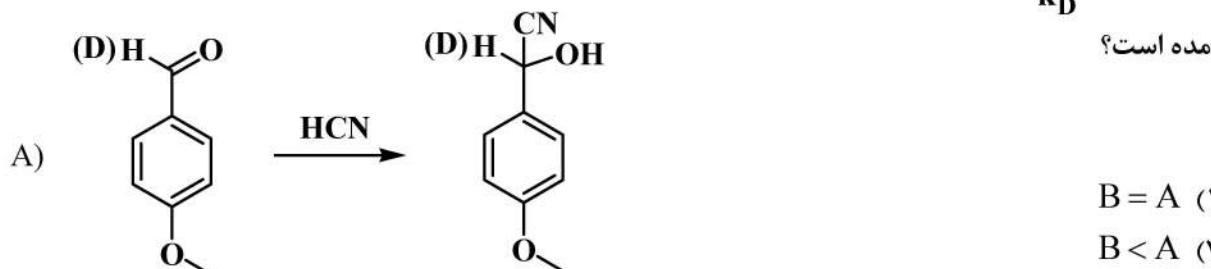


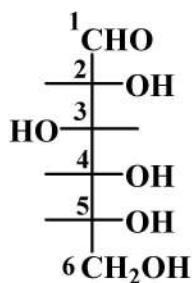


$\rho = ۰, ۴۷$  مربوط به کدام واکنش است؟ -۴



-۵ رابطه نسبت  $\frac{k_H}{k_D}$  (ثابت سرعت اثر سینتیکی ایزوتوپ) مربوط به واکنش‌های A و B، در کدام گزینه به درستی آمده است؟





-۶ پیکربندی مراکز کایرال در مولکول زیر کدام است؟

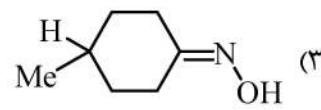
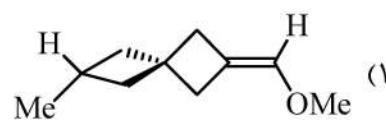
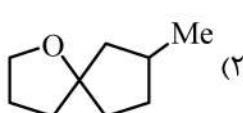
۲R, ۳R, ۴R, ۵S (۱)

۲R, ۳S, ۴S, ۵R (۲)

۲R, ۳S, ۴R, ۵R (۳)

۲R, ۳S, ۴R, ۵S (۴)

-۷ کدام یک از ترکیبات زیر، غیرکایرال است؟



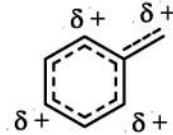
-۸ کدام کربوکاتیون، غیرکلاسیک است؟



A



B



C



D

B,D,C (۴)

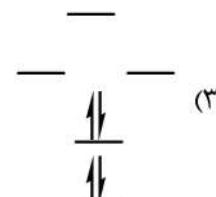
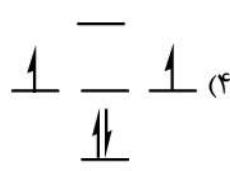
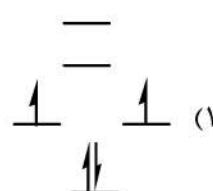
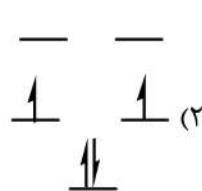
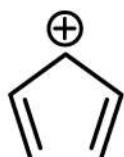
D,C (۳)

C,B,A (۲)

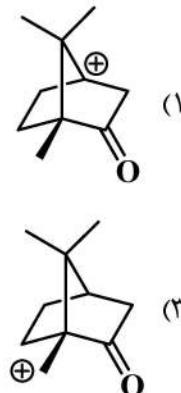
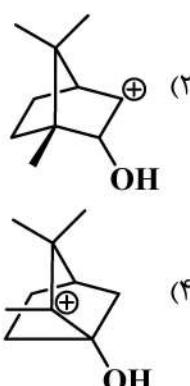
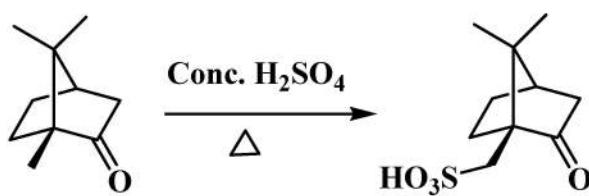
B,A (۱)

-۹

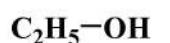
سطوح انرژی اربیتال‌های مولکولی سیکلوبنتادی‌انیل کاتیون کدام است؟



-۱۰ حدواسط واکنش زیر کدام است؟



-۱۱ ترتیب قدرت نوکلئوفیلی ترکیبات زیر کدام است؟



(a)

(b)

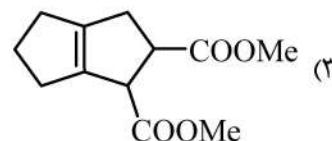
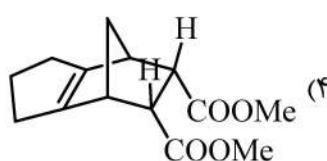
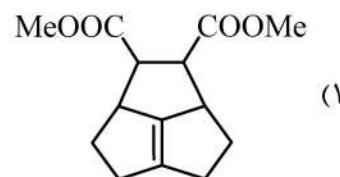
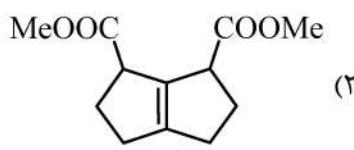
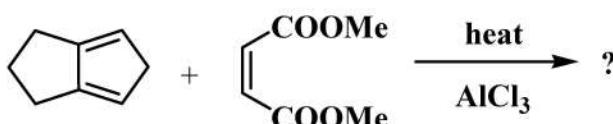
(c)

(d)

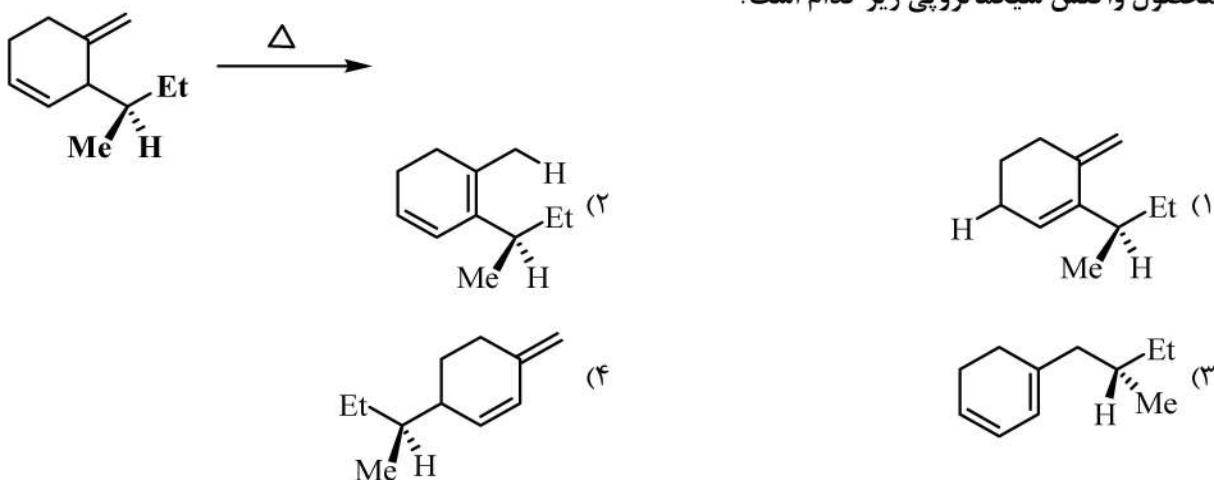
$c > d > b > a$  (۲)  
 $a > b > c > d$  (۴)

$d > b > c > a$  (۱)  
 $b > d > c > a$  (۳)

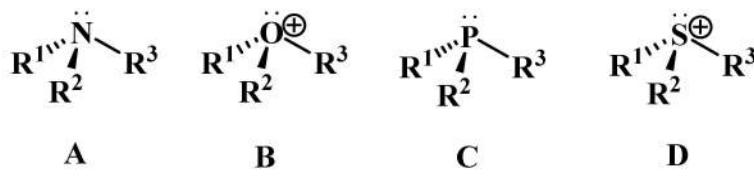
-۱۲ محصول واکنش زیر کدام است؟



-۱۳ - محصول واکنش سیگماتروپی زیر کدام است؟



-۱۴ - جداسازی انانیتومرهاي کدام يك از ترکيبات زير امکان پذير است؟



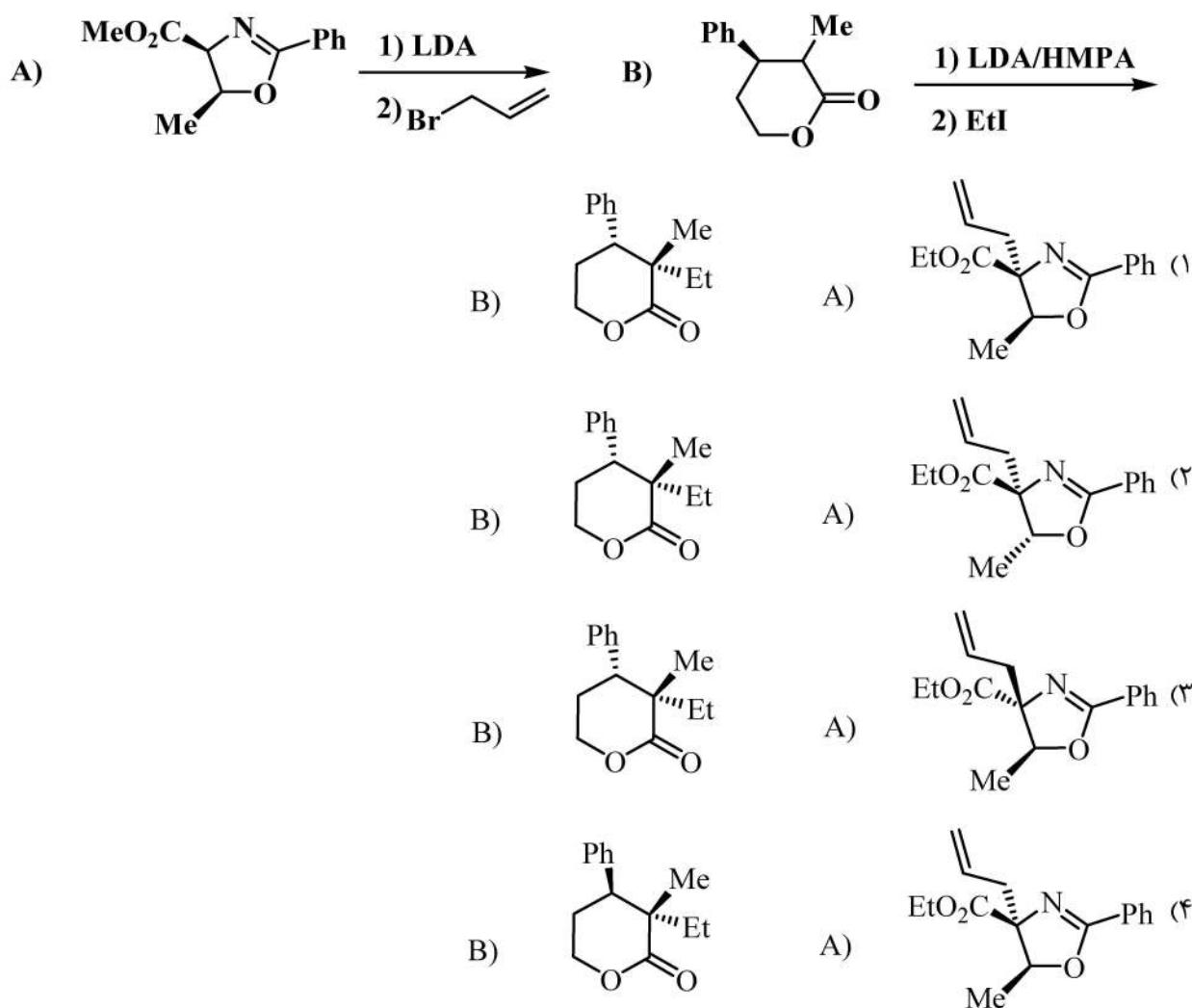
B,C (۱)

D,C (۲)

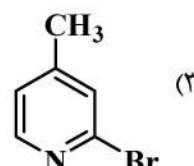
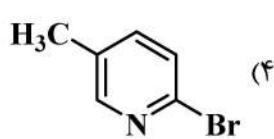
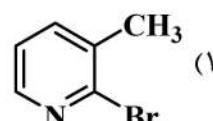
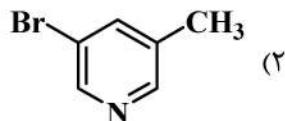
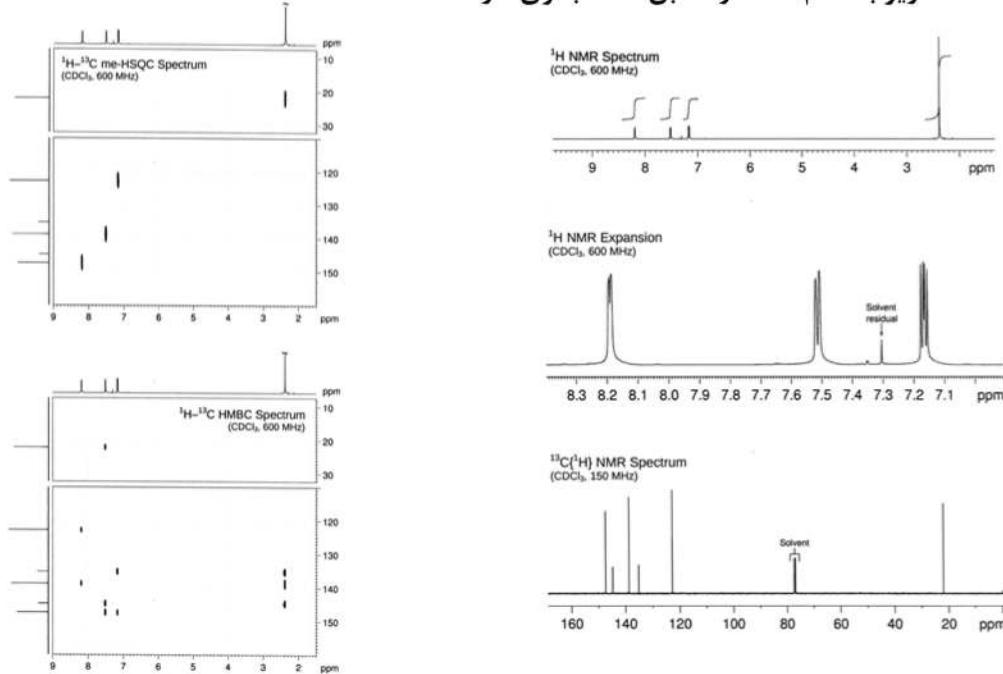
B,D (۳)

A,D (۴)

-۱۵ - در دو واکنش زیر، شيمي فراورده‌هاي اصلی در کدام گزينه درست نشان داده شده است؟



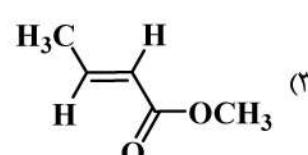
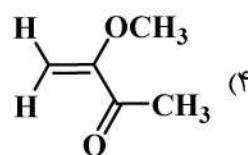
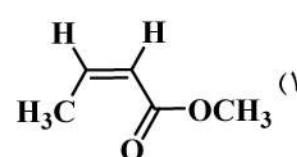
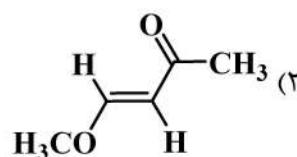
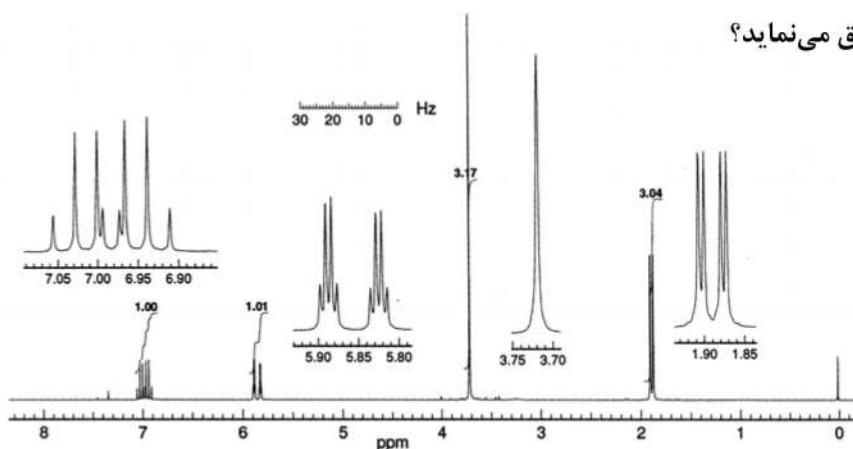
-۱۶- طیف‌های NMR زیر با کدام ساختار تطابق مناسب‌تری دارند؟



-۱۷- کدام عبارت زیر، درخصوص تپ‌های با زوایای مختلف در Pulse-NMR درست است؟

- ۱) در اشباع‌شدگی (Long pulse) جمعیت ترازهای  $\alpha$  و  $\beta$  برابر است و همدوسی فاز رخ می‌دهد.
- ۲) در تپ  $180^\circ$  درجه جمعیت ترازهای  $\alpha$  و  $\beta$  مطابق قانون بولتزمن توزیع می‌شود.
- ۳) در تپ  $45^\circ$  درجه جمعیت تراز  $\beta$  بیشتر از تراز  $\alpha$  است.
- ۴) در تپ  $90^\circ$  درجه جمعیت ترازهای  $\alpha$  و  $\beta$  برابر است.

-۱۸- طیف زیر با کدام ساختار تطبیق می‌نماید؟



-۱۹- در دستگاه CW-NMR با قدرت  $400 \text{ MHz}$   $400 \text{ Hz}$  چنانچه قدرت تفکیک دستگاه  $1 \text{ Hz}$  باشد، برای رسیدن به نسبت سیگنال به نویز  $4$  در محدوده  $10 \text{ ppm}$ ، چند دقیقه زمان نیاز است؟

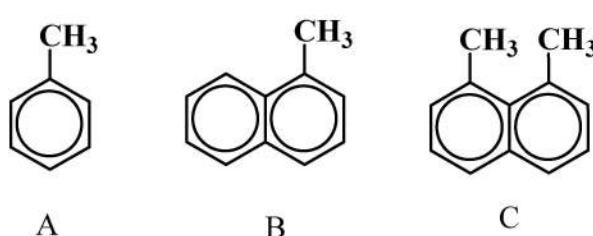
(۴) ۶۷

(۳) ۱۳۲

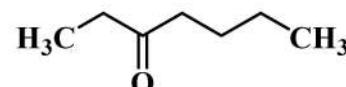
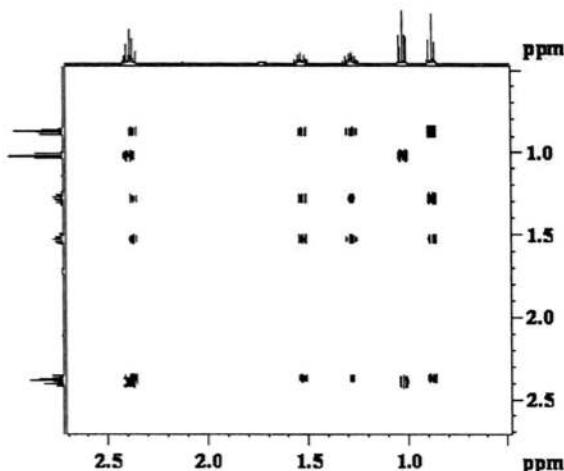
(۲) ۲۶۸

(۱) ۱۰۶۷

-۲۰- کدام گزینه، ترتیب زمان آسایش طولی ( $T_1$ )  $^{13}\text{C}$  گروه متیل در ترکیبات زیر را به درستی نشان می‌دهد؟

(1)  $\text{A} > \text{C} > \text{B}$ (2)  $\text{A} > \text{B} > \text{C}$ (3)  $\text{B} > \text{C} > \text{A}$ (4)  $\text{C} > \text{B} > \text{A}$ 

-۲۱- طیف ارائه شده برای ترکیب زیر، چه نوع طیفی است؟

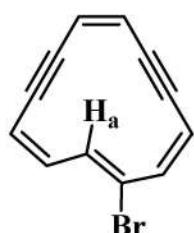


TOCSY (1)

NOESY (2)

DQF-COSY (3)

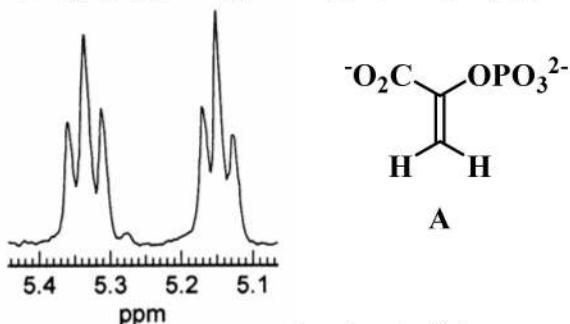
COSY (4)



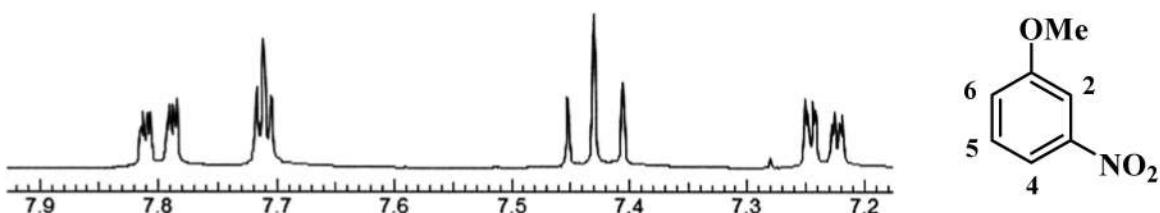
- ۲۲- در مورد جابجایی شیمیایی  $H_a$  در ترکیب مقابل، کدام عبارت زیر درست است؟

- (۱) به دلیل ناهمسانگردی دیامغناطیس، ابر الکترونی پیوندهای سه‌گانه، در میدان بالا رزونانس می‌کند.
- (۲) به دلیل آروماتیته مولکول و قرار گرفتن در ابر الکترونی آروماتیک، در میدان بالا رزونانس می‌کند.
- (۳) به دلیل ناهمسانگردی پارامغناطیس ابر الکترونی پیوندهای سه‌گانه، در میدان پائین رزونانس می‌کند.
- (۴) به دلیل آروماتیته مولکول و قرار گرفتن در ابر الکترونی آروماتیک، در میدان پائین رزونانس می‌کند.

- ۲۳- طیف  $^1H$  NMR  $A$  در زیر ارائه شده است. عبارت موجود در کدام گزینه تفسیر مناسبی از این طیف ارائه می‌کند؟



- ۲۴- جابجایی شیمیایی پروتون‌های ۲، ۴، ۵ و ۶ در کدام گزینه به درستی ارائه شده است؟



$$\delta H_1 = 7/71, \delta H_4 = 7/8^\circ, \delta H_5 = 7/43, \delta H_6 = 7/24 \quad (1)$$

$$\delta H_1 = 7/8^\circ, \delta H_4 = 7/71, \delta H_5 = 7/43, \delta H_6 = 7/24 \quad (2)$$

$$\delta H_1 = 7/24, \delta H_4 = 7/71, \delta H_5 = 7/8^\circ, \delta H_6 = 7/43 \quad (3)$$

$$\delta H_1 = 7/43, \delta H_4 = 7/24, \delta H_5 = 7/71, \delta H_6 = 7/8^\circ \quad (4)$$

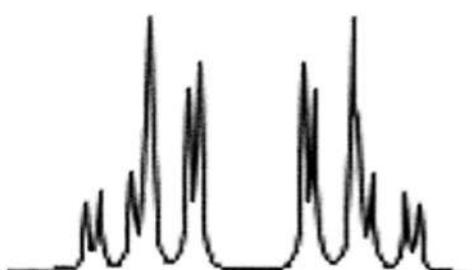
- ۲۵- پیام‌های ارائه شده زیر، مربوط به کدام سیستم پروتون در نام‌گذاری Pople است؟

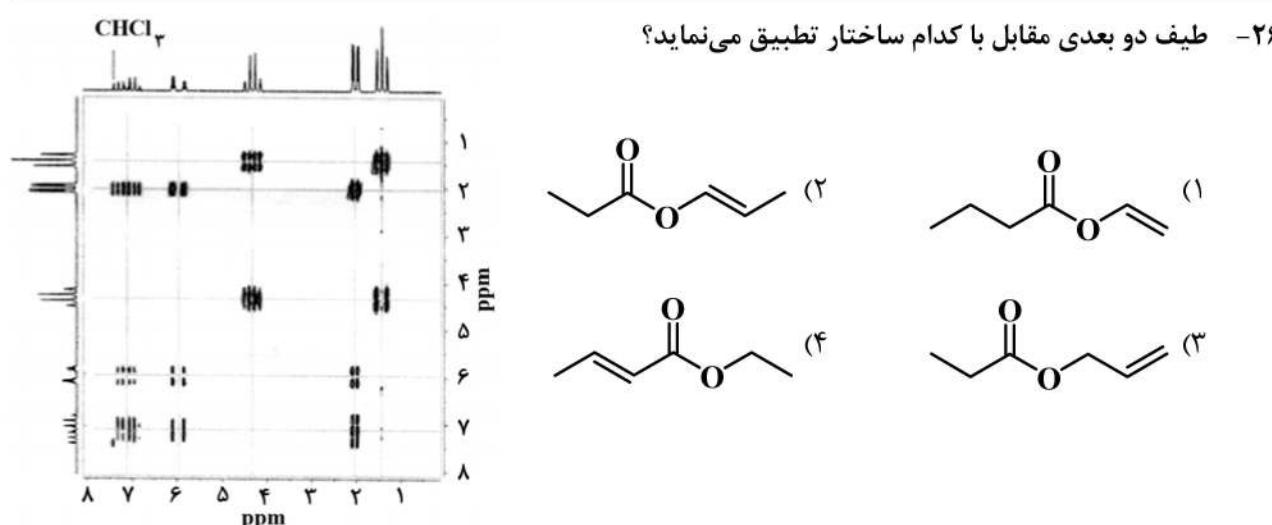
AMX (۱)

ABX (۲)

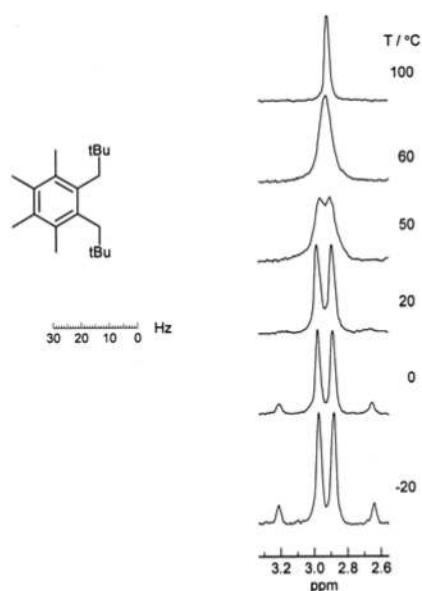
AA'BB' (۳)

ABCD (۴)



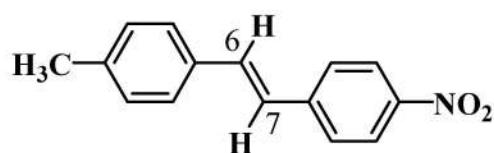
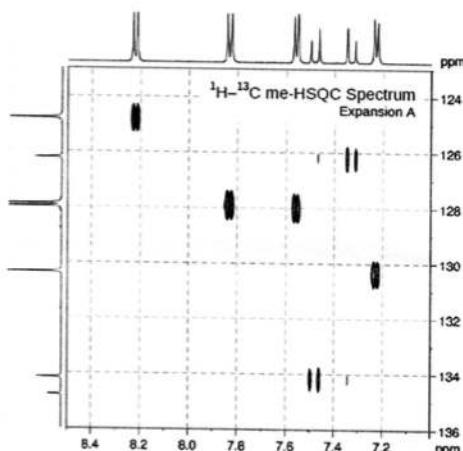


۲۷- تصویر مقابله طیف  $^1\text{H}$  NMR<sup>۱</sup> ناحیه متیلن ترکیب ۱،۲-دی‌نئوپنتیل-۳،۴،۵،۶-تترامتیل بنزن در دماهای متفاوت است. علت تفاوت شکل پیام‌ها در دماهای مختلف، در کدام گزینه به درستی آمده است؟



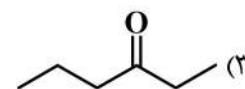
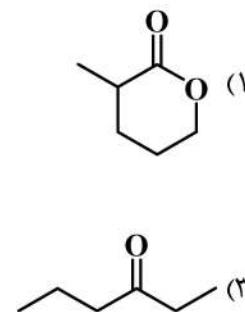
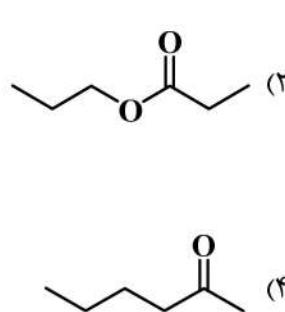
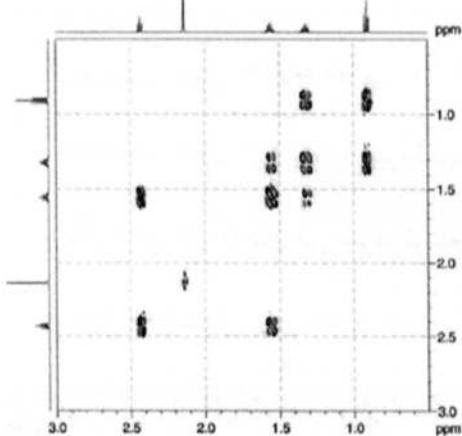
- (۱) به دلیل افزایش سرعت چرخش پیوند گروه متیلن با گروه ترسیوبوتیل در دمای بالا پیام هیدروژن‌های متیلن یکسان دیده می‌شود.
- (۲) در دمای پائین هیدروژن‌های متیلن با هیدروژن‌های موقعیت اورتو جفت شده و به صورت کوارتت ظاهر می‌شوند.
- (۳) در دمای پائین به دلیل کند شدن سرعت چرخش حول پیوند  $\text{C}_{ipso}-\text{CH}_2$  هیدروژن‌های متیلن دیاستریوتاپیک شده و یک پیام AB را ظاهر می‌سازند.
- (۴) به دلیل وجود گروه‌های حجیم نئوپنتیل روی حلقه و قفل شدن حلقه در کنفورماتیون صندلی در دمای پائین، وارونگی حلقه رخ نمی‌دهد و پیام‌های متیلن متفاوت ظاهر می‌شود.

- ۲۸- براساس طیف HSQC زیر، جایه‌جایی شیمیایی گزینه‌های ۶ و ۷ بر حسب ppm در کدام گزینه به درستی آمده است؟

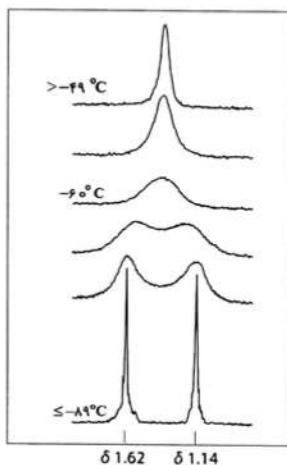


- (۱) ۷/۵۸ و ۷/۲۱
- (۲) ۷/۵۰ و ۷/۳۸
- (۳) ۸/۲۲ و ۷/۸۲
- (۴) ۸/۲۲ و ۷/۵۸

- ۲۹- طیف زیر با کدام ساختار تطبیق می‌نماید؟



- ۳۰- طیف <sup>1</sup>H NMR <sup>1</sup>سیکلوهگزان-<sub>۱۱</sub>C(<sub>۱۱</sub>D,<sub>۱۱</sub>H)d<sub>۱۱</sub>) در دماهای مختلف ارائه شده است، دو پیام در -۸۹°C – مربوط است به:

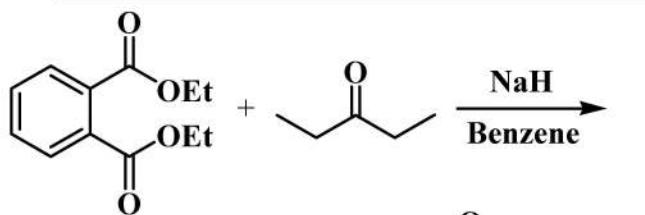


(۱)  $\delta = 1/14$  برای هیدروژن محوری سیکلوهگزان و  $\delta = 1/62$  برای هیدروژن استوایی سیکلوهگزان

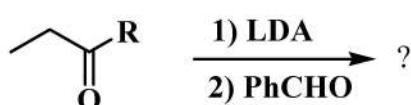
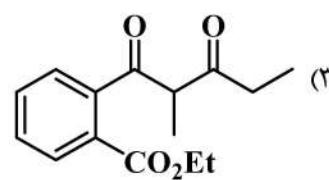
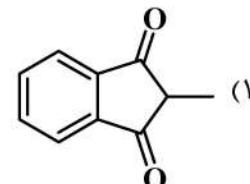
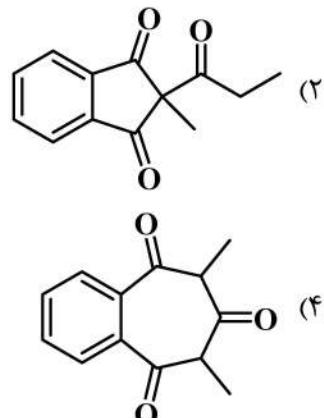
(۲)  $\delta = 1/14$  برای هیدروژن استوایی سیکلوهگزان و  $\delta = 1/62$  برای هیدروژن محوری سیکلوهگزان

(۳) یک پیام دوتایی (دابلت) حاصل از کوپلاز <sup>13</sup>C – H

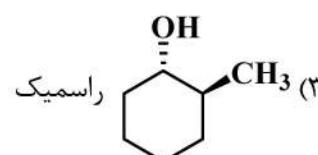
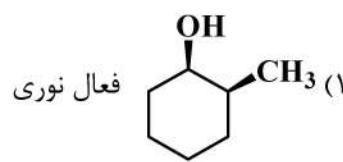
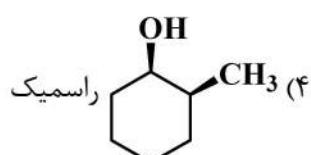
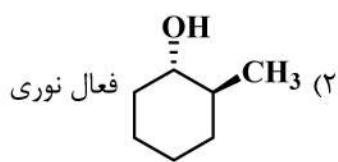
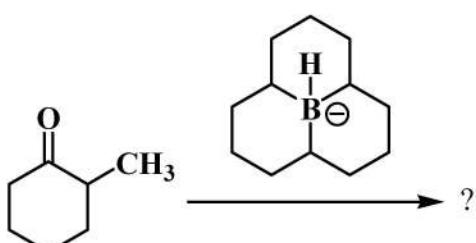
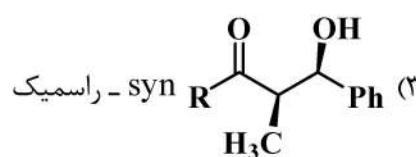
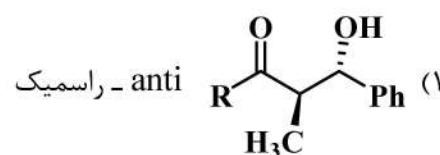
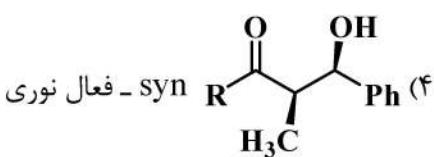
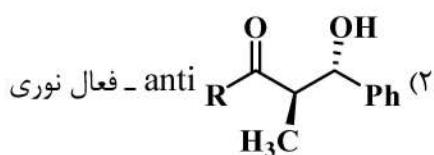
(۴) یک پیام برای کانفورمر صندلی و یک پیام برای کانفورمر قایق تابدار

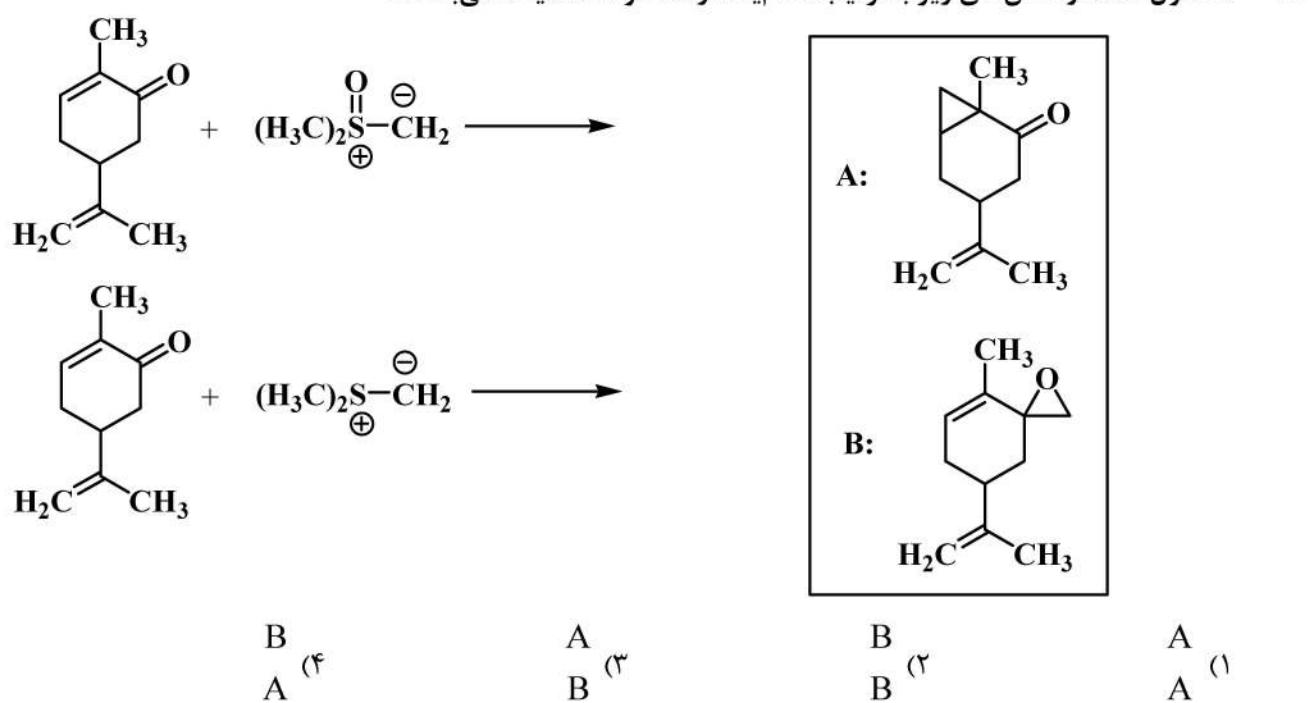
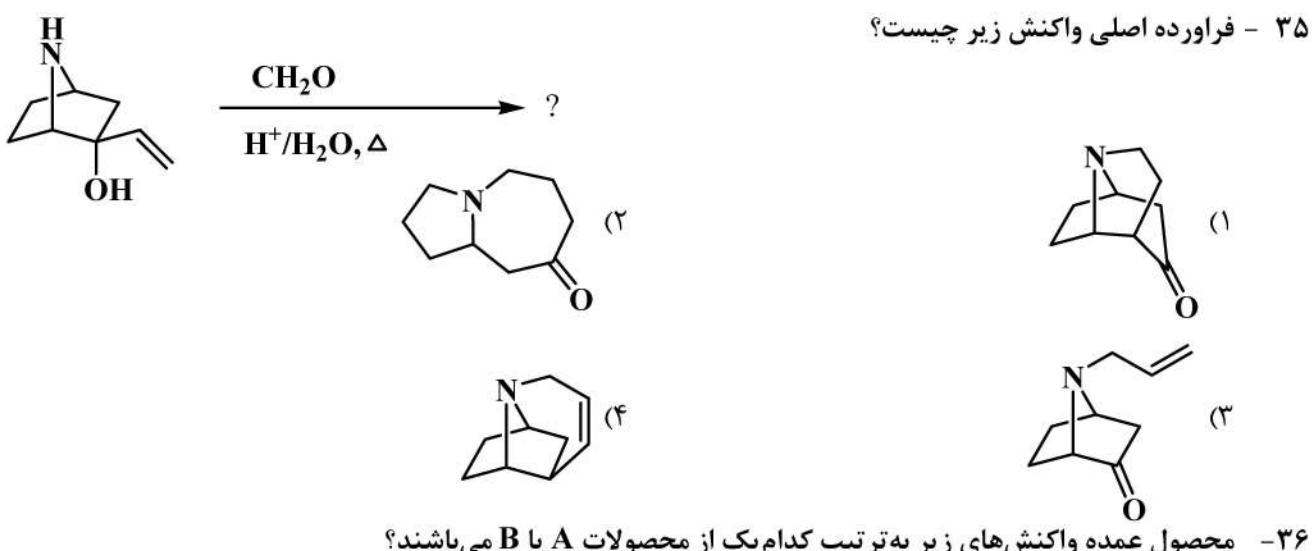
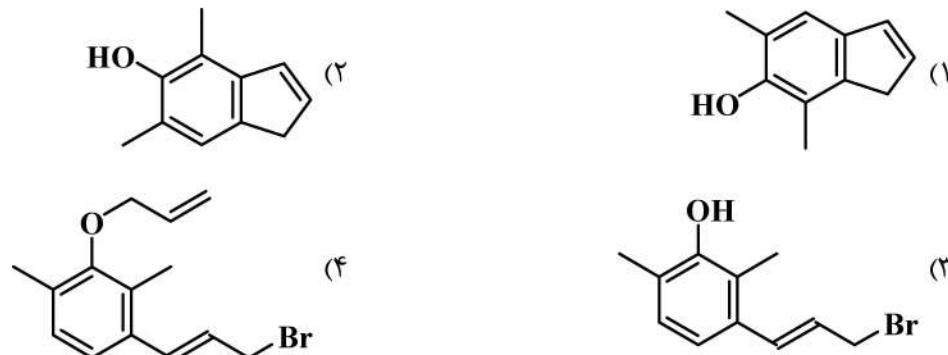


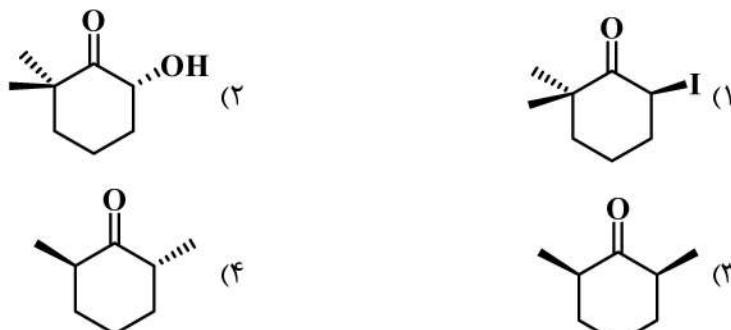
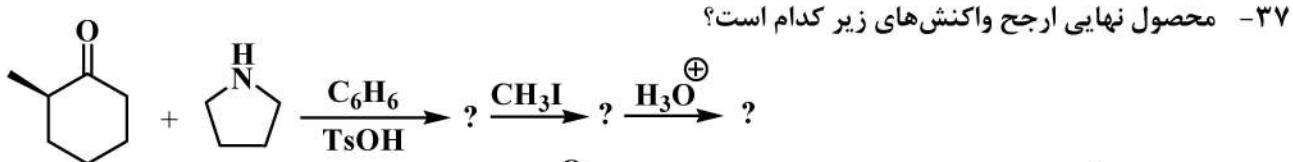
۳۱ - محصول نهایی واکنش روبه‌رو کدام ترکیب است؟



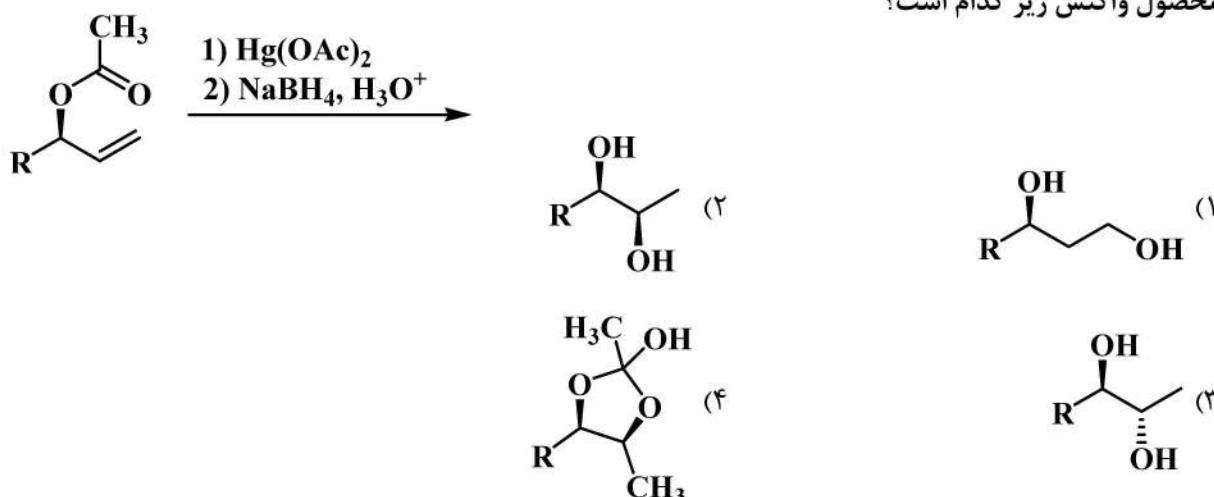
$\text{R} = \text{tBu}$



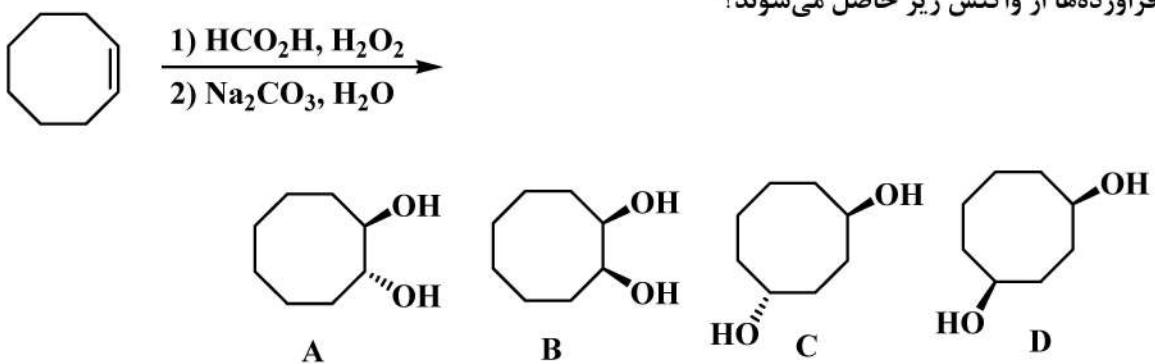




۳۸ - محصول واکنش زیر کدام است؟



۳۹ - کدام فراورده‌ها از واکنش زیر حاصل می‌شوند؟



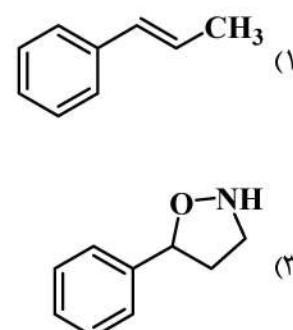
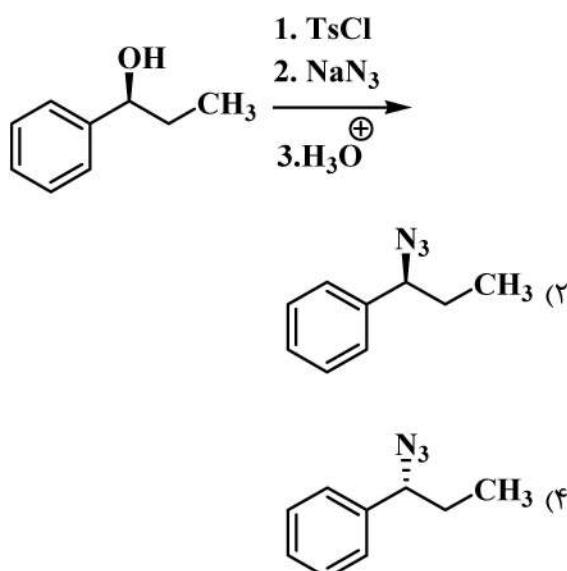
B, A (F)

D, C (S)

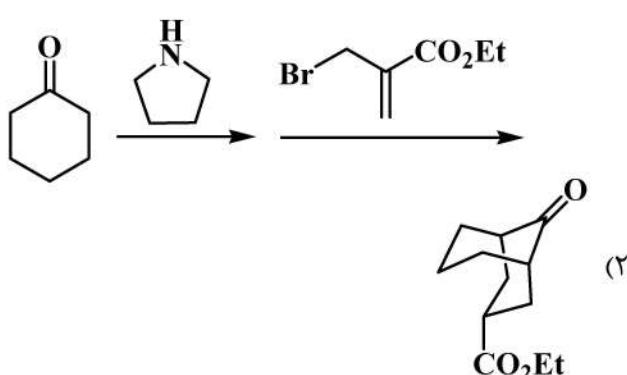
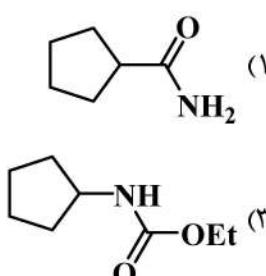
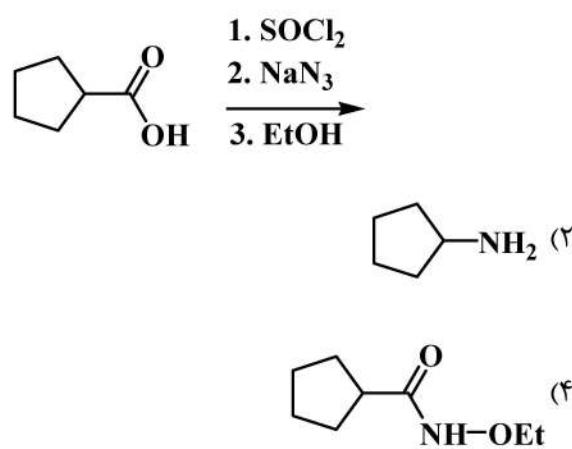
D, B (S)

D, A (I)

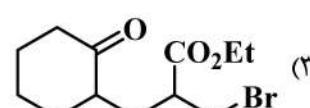
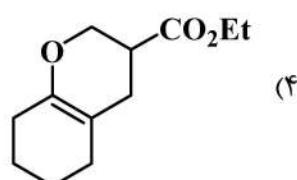
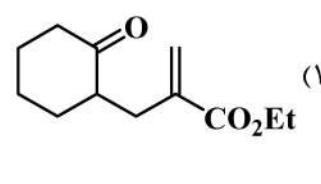
-۴۰ محصول واکنش زیر کدام است؟



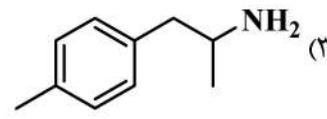
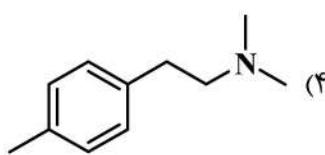
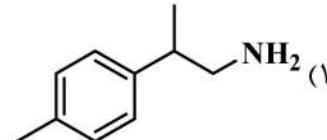
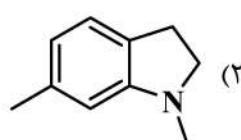
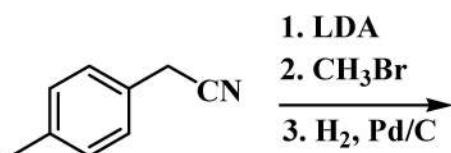
-۴۱ محصول واکنش زیر کدام است؟



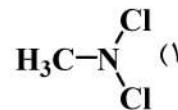
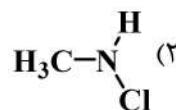
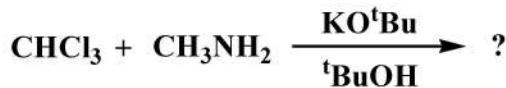
-۴۲ کدام گزینه محصول واکنش زیر است؟



- ۴۳ - محصول نهایی واکنش‌های زیر کدام است؟



- ۴۴ - محصول واکنش روبرو، کدام مورد است؟



- ۴۵ - محصول واکنش زیر کدام است؟

