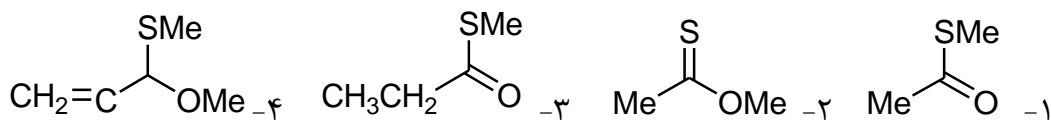
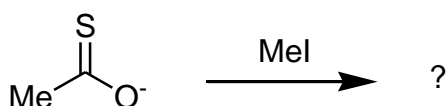


۳۱- محصول اصلی واکنش زیر کدام است؟



پاسخ درست: گزینه ۱

پرسش بالا مربوط به واکنش استخلافی نوکلئوفیلی (هسته دوستی) مربوط به درس شیمی آلی ۱ است. ابتدا مروری کوتاه بر این مبحث داشته و سپس گزینه ها را بررسی می کنیم:

به طور کلی در واکنش استخلافی هسته دوستی یک نوکلئوفیل Nu: به الکتروفیل با گروه ترک کننده مناسب E-X حمله می کند و جایگزین گروه ترک کننده می شود:

$$\text{Nu:} + \text{E}-\text{X} \longrightarrow \text{Nu}-\text{E} + \text{X:}$$

در این سوال مکانیسم مدنظر نیست اما مکانیسم های همزمان SN2 و یا مرحله ای SN1 در این نوع واکنش ها بر حسب شرایط واکنش دهنده ها وجود دارد. در این سوال متیل یدید که یک الکتروفیل نوع اول است قویا به مکانیسم SN2 اشاره می کند.

نوکلئوفیلها ترکیبات خنثی با زوج الکترون مانند آمونیاک و یا ترکیباتی با بار منفی هستند مانند یون هیدروکسی.

نکات مربوط با قدرت هسته دوستی که مد نظر این سوال است:

افزایش بار منفی قدرت هسته دوستی را افزایش می دهد: $\text{H}_2\text{O} < \text{OH}^-$

هسته دوستی از چپ به راست در جدول تناوبی کاهش می یابد زیرا قدرت الکترونخواهی زیاد و تمایل به اشتراک

گذاری آن با یک الکترون دوست کاهش می یابد: $\text{F} < \text{O} < \text{N}$

هسته دوستی با حلال پوشی تضعیف می شود بنابراین در یک گروه از بالا به پایین هسته دوستی افزایش می

یابد زیرا ترکیبات کوچکتر شدیدتر حلال پوشی می شوند: $\text{RO}^- < \text{RS}^-$ **یادتان باشد!** که حلال پوشی مربوط به

حلالهای پروتون دهنده قطبی protic مانند متانول و آب مطرح است و در مورد حلال های غیرپروتون دهنده

قطبی aprotic مانند DMF و یا غیر قطبی مانند CCl_4 چندان مطرح نیست چون در این حلال ها آنیونها

حلالپوشی نمیشوند.

حلالپوشی که در نکته قبل مطرح شد مربوط به نوکلئوفیلهای آنیونی است در موارد خنثی نیز از بالا به پایین در

یک گروه قدرت هسته دوستی افزایش می یابد که علت آن افزایش قطبش پذیری و برهمکنش مطلوب تر با

اوربیتالهای الکتروفیل هست: $\text{PH}_3 < \text{NH}_3$

و آخرین نکته اینکه افزایش ممانعت فضایی قدرت هسته دوستی را کاهش می دهد، این نکته می تواند توضیحی بر این باشد که چرا حلالپوشی بیشتر قدرت هیته دوستی را کاهش می دهد، اما گاهی ممانعت فضایی در خود ساختار هسته دوست است مانند: آنیون متوکسی < آنیون ترشیو بوتوکسی

شرح گزینه ها: همانطور که مشاهده می کنید نوکلئوفیل نشان داده شده در این ترکیب یک نوکلئوفیل دوسر است یعنی با رزونانس هم می تواند از سر اکسیژن و هم از سر گوگرد به متیل یدید حمله کند خب اینکه خیلی ساده است نکته اینجاست که شما سریعاً تصمیم بگیرید کدام سر ترجیحاً حمله را آغاز می کند:

گزینه ۱: توسط رزونانس نشان داده شده در زیر بار منفی روی گوگرد قرار گرفته و به عنوان نوکلئوفیل به متیل یدید حمله کرده و یدید خارج شده است. گزینه درست همین، زیرا گوگرد که در یک گروه پایین تر از اکسیژن قرار دارد هسته دوست قوی تری است. طبق نکات گفته شده در بالا.



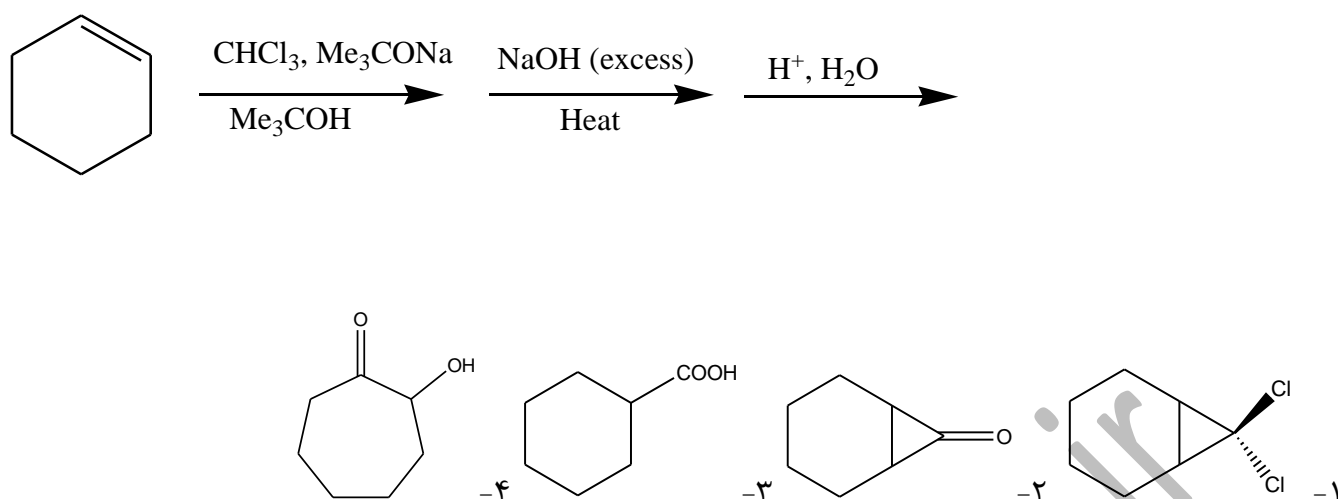
گزینه ۲: حمله نوکلئوفیلی اکسیژن به متیل یدید که با توجه به توضیحات گزینه قبل احتمال کمتری در ایجاد این محصول وجود دارد. **(یادتون باشه!)** که این محصول می تواند تشکیل شود اما درصد آن نسبت به محصول گزینه ۱ کمتر است و طراحان سوال از شما محصول اصلی را می خواهند.

گزینه ۳: یک جواب کاملاً نامربوط است برای پر کردن گزینه ها چرا که هیچ مکانیسمی نمی تواند تشکیل این محصول را توجیه کند، همیشه برای یک محصول باید یک مسیر عقلانی وجود داشته باشد مثلاً در این گزینه چطور میشود متیل بدون بار منفی و یا زوج الکترون به متیل یدید حمله کند؟ پس این گزینه غلطه.

گزینه ۴: این هم یک جواب کاملاً پرت است. اولاً هم گوگرد و هم اکسیژن هم زمان متیله شده اند که این با توجه به حالت های رزونانسی غلط است چون در هر صورت یکی از گوگرد یا اکسیژن باید باند دوگانه داشته باشند. و از این هم نامربوط تر تشکیل باند دوگانه است. باز هم هیچ مکانیسمی نمی توان برای این محصول آورد. یادتون باشه هیچ وقت جواب پیچیده جواب درست نیست!

نتیجه گیری: مبحث انواع نوکلئوفیلها و قدرت نسبی آنها همیشه در واکنش های استخلافی نوکلئوفیلی اهمیت ویژه ای دارد.

۳۲- محصول نهایی واکنش های زیرچه می باشد؟



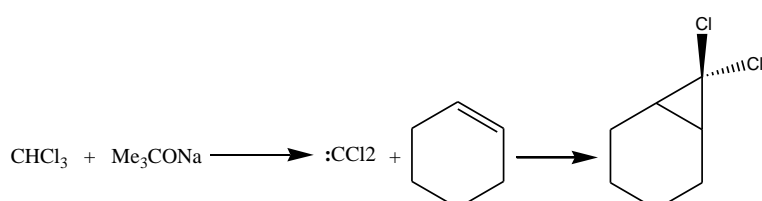
پاسخ درست: گزینه ۳

سوال بالا مربوط به درس سنتز در شیمی آلی ۲ است. سوالات سنتز سختترین سوالات ممکن در مبحث شیمی آلی است زیرا وجود احتمالات زیاد در محصولات هر مرحله امکان درستی همه گزینه ها را فراهم می آورد. تنها راه حل برای یافتن پاسخ درست آشنایی با معرف ها و واکنش های متداول است. و اینکه بدانیم این معرف خاص دقیقا چه محصولی تولید می کند. و تنها با مطالعه و حل تمرین بدست می آید.

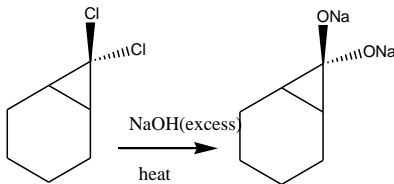
خب برگردیم به سوال: معرف فلش اول کلروفرم (تری کلرومتان)، یک باز الکوکسی (سدیم ترشیوبوتوکسید) و یک الکل (ترشیوبوتیل الکل) را نشان داده است. **به خاطر بسپارید** که بازهای الکوکسی همواره با حلالهایی از جنس الکل خودشان همراه می شوند. پس ترشیوبوتیل الکل تنها نقش حلال باز است پس می توانیم آن را در نظر نگیریم. پس می ماند باز، کلروفرم و یک آلکن ساده. به یاد دارید که واکنش های مهم الکانها واکنش های افزایش به باند دوگانه و یا اکسایش و یا کاهش باند دوگانه است. معرف کلروفرم و باز نمی تواند اکسنده و یا کاهنده باشد پس می ماند واکنش های افزایشی. چه چیزی به باند دوگانه افزوده می شود؟ ترکیبی که کمبود الکترون دارد. باز که کمبود الکترون ندارد کلروفرم نیز همینطور یک ترکیب اشباع است پس بایستی بین این دو اتفاقی بیفتد و یک ترکیب با کمبود الکترون تشکیل شود:

حتما تشکیل کاربن ها را خوانده اید یک روش مهم تشکیل کاربنهای هالوژنه واکنش بازها با هالوفرم ها مانند کلروفرم است.

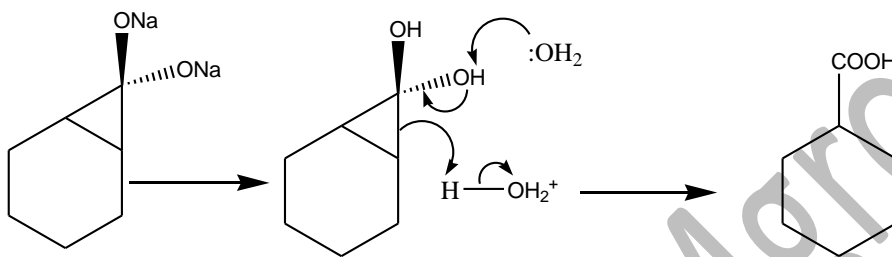
کاربن هم آمادگی کامل برای افزایش به باند دوگانه دارد:



حالا مرحله بعد سود به همراه حرارت، این معرف هیدرولیز بازی است. هیدرولیز یعنی جایگزینی یک گروه ترک کننده (در اینجا کلرها) با گروه هیدروکسی، حالا می تواند شرایط بازی باشد یا اسیدی. سود به میزان اضافی افزوده می شود تا مطمئن شویم هر دو کلر جایگزین می شود و حرارت به این دلیل است که با جابجایی یکی از کلرها با سود، جابجایی دوم سختتر خواهد بود و نیاز به انرژی دارد. پس داریم:



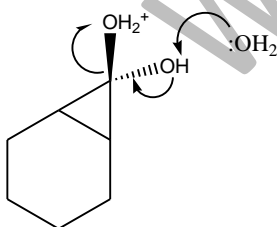
در مرحله آخر اسیدی کردن محیط یک استال (دی ال ژمینال) تولید می کند که می تواند به طور خودبه خودی به گروه اسیدی تبدیلی شود مکانیسم آن به صورت زیر است:



شرح گزینه ها:

گزینه ۱: محصول مرحله اول نه محصول انتهایی.

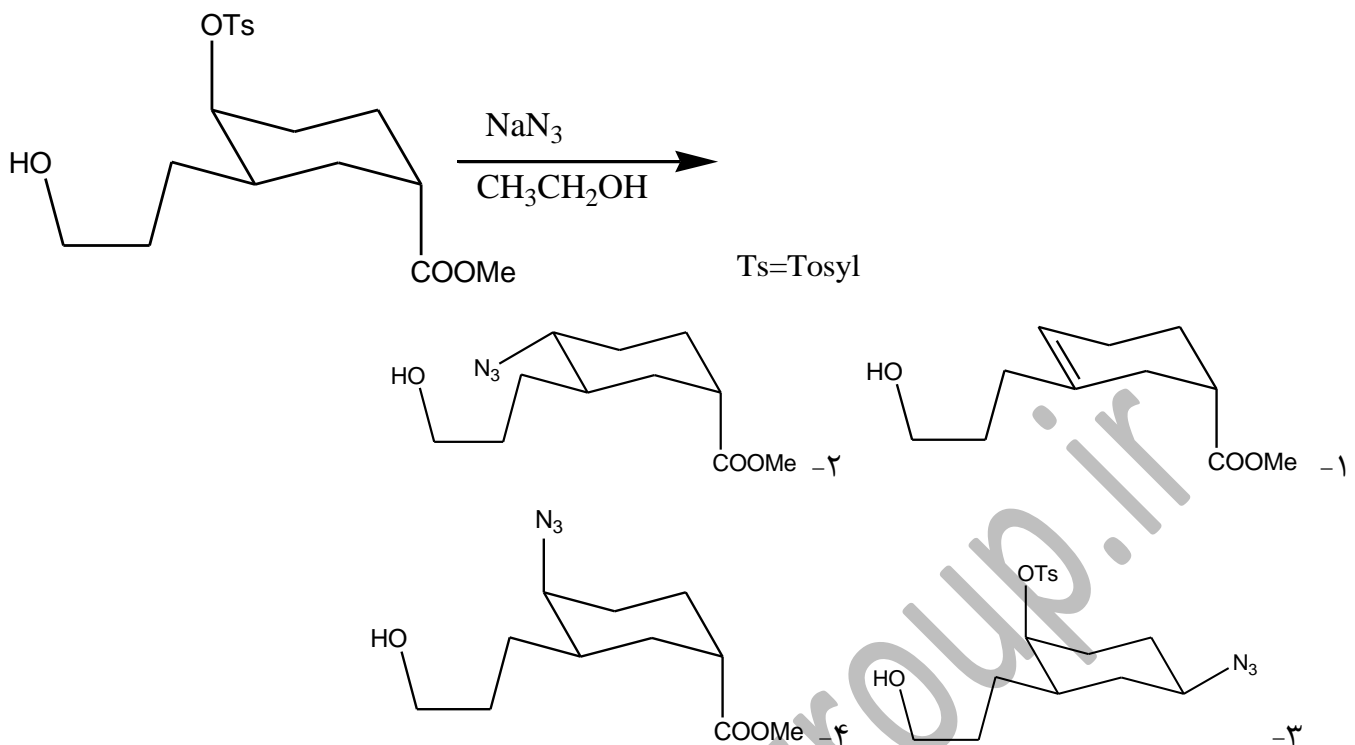
گزینه ۲: این محصول وقتی شکل می گیرد که بعد از اسیدی کردن محیط، در حد واسطه زیر آب از محیط خارج شود که غیر محتمل تر از باز شدن حلقه سه تایی و تشکیل محصول درست است. (به عبارت دیگر حلقه سه عضوی به دلیل فشار زاویه ای بالاتر زودتر باز می شود و محصول گزینه ۳ ایجاد می شود). اگر بخواهیم این محصول را تولید کنیم بهترین حالت اکسایش الکل است نه هیدرولیز استال.



گزینه ۴: محصول ناشی از مهاجرت هیدروکسیل که کاملاً غیر محتمل است.

کتاب شیمی آلی مقدماتی کری فصل ۶ افزایش به آلکن ها

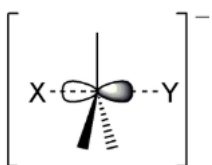
۳۳- انجام واکنش زیر با مکانیسم SN2 منجر به تشکیل کدام محصول می شود؟



پاسخ درست: گزینه ۴ اما سازمان سنجش به غلط گزینه ۲ را درست اعلام کرده است.

نکات واکنش SN2 به شرح زیر است.

- واکنش به صورت همزمان است. (ورود نوکلئوفیل همزمان است با خروج گروه ترک کننده).
- سرعت واکنش به غلظت نوکلئوفیل، ساختار کربن الکتروفیلی، و گروه ترک کننده بستگی دارد.
- حدواسط واکنش به صورت زیر است، به طوری که تشکیل پیوند همزمان با شکستن پیوند است و اگر کربن کایرال باشد، وارونگی در پیکربندی رخ می دهد.



هرچه ممانعت فضایی بیشتر باشد (چه در نوکلئوفیل و چه در الکتروفیل)، به دلیل ازدحام در TS (حالت گذار) سرعت واکنش کمتر می شود.

حلالهای قطبی غیر پروتیک مانند DMF مناسب ترین حلال برای این واکنش ها هستند.

هرچه ترک کننده آنیون پایدارتری تشکیل بدهد سرعت واکنش بیشتر است.

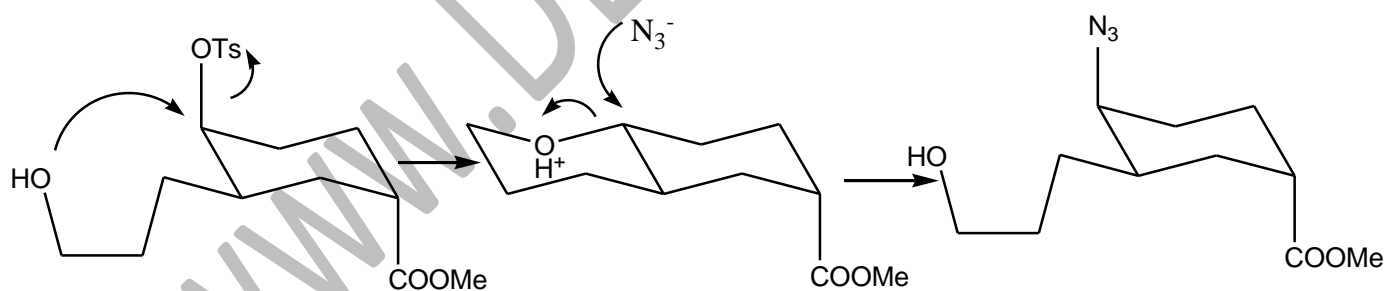
شرح گزینه ها:

گزینه ۱: محصول نشان داده شده یک آلکن است که از حذف هیدروژن و OTs بدست آمده است. همانطور که می دانید واکنش های حذفی که منجر به تشکیل آلکن می شوند رقیب واکنشهای استخلافی هستند، اما شرایط واکنشهای حذفی متفاوت با واکنشهای استخلافی است. معمولاً برای اینکه حذف داشته باشیم از باز استفاده می شود و اگر الکتروفیل نوع سوم باشد بهتر است چون آلکن پراستخلافتر را تشکیل می دهد، اما در اینجا سدیم آزید استفاده کرده است که باز نیست بلکه نوکلئوفیل بسیار قوی نیز هست که ترجیحاً واکنش استخلافی انجام می دهد. به علاوه چرا راه دور برویم خود سوال گفته محصول واکنش SN2. پس خیلی سریع این گزینه کنار میرود.

گزینه ۲: جواب به ظاهر درست (حالا وقتی رسیدیم به گزینه ۴ می‌گیم چرا به ظاهر) این یک واکنش SN2 عادی است که آزید جایگزین توسیلات شده است و به درستی در ناحیه استوایی eq نشسته چون نوکلئوفیل از پشت حمله می کند و گروه ترک کننده در موقعیت ax محوری را خارج می کند.

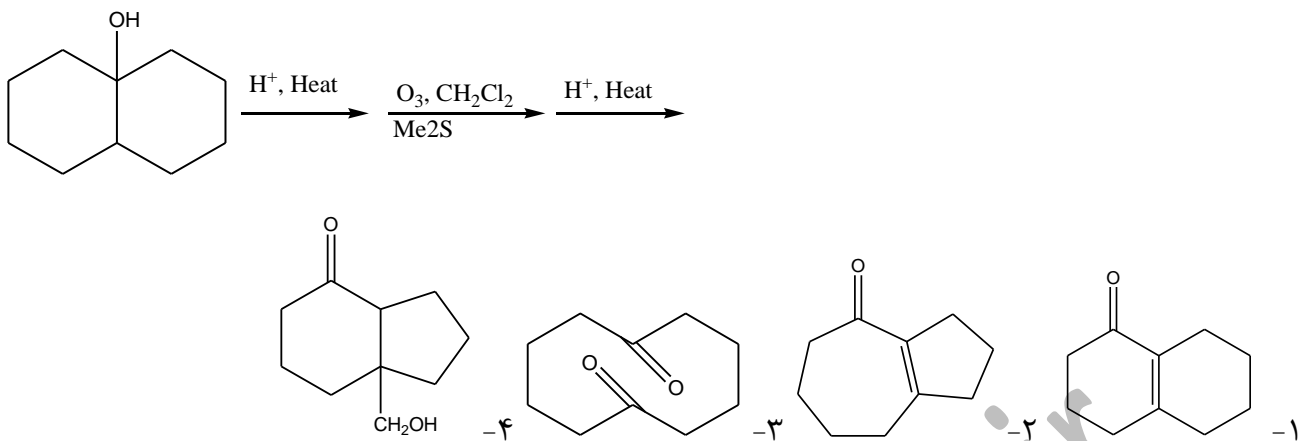
گزینه ۳: نیازی به توضیح نیست که ترک کننده OTs است نه COOMe پس این گزینه هم پرت.

گزینه ۴: حالا چرا گزینه ۴ درست است؟ در حالیکه آزید بر خلاف تصور در موقعیت محوری نشسته است. علتش اثر گروه همسایه است: اثر گروه همسایه به اثری گفته می شود که طی آن یک گروه قطبی در مجاورت یک گروه ترک کننده قرار گرفته و به ترک گروه ترک کننده کمک می کند. که در اینجا گروه هیدروکسی این نقش رو ایفا می کند. خلاصه این که هیدروکسی از استوایی حمله می کند و توسیلات خارج شده و سپس آزید از ناحیه محوری وارد می شود.



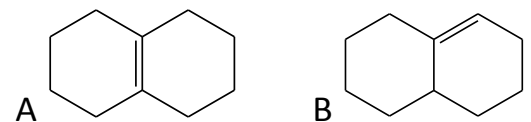
منبع: کتاب شیمی آلی پیشرفته کری فصل ۴: جانشینی هسته دوستی بخش ۳: اثر گروه همسایه

۳۴- محصول اصلی واکنش زیر کدام است؟

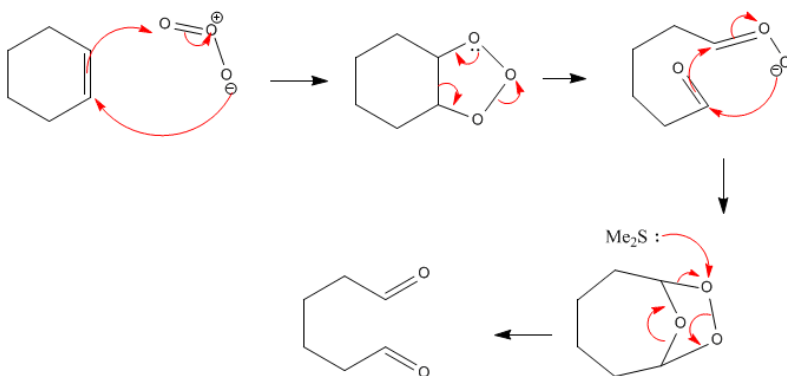


پاسخ درست: گزینه ۲

باز هم یک سوال سنتز است که باید به معرف ها و نحوه عملکرد آنها آشنایی کامل داشته باشید. خب ماده اولیه یک الکل نوع سوم است و در مرحله اول تنها اسید و حرارت داریم. مسلما هیچ واکنشی جز واکنش حذف آب و تشکیل آلکن نمی تواند به ذهنمان برسد. پس آلکن داریم. سوال اینجاست که امکان تشکیل دو محصول وجود دارد چون دو نوع پروتون اطراف هیدروکسیل داریم. اینکه کدام محصول ارجح است به قاعده "برت" برمی گردیم که هرچه الکن پراستخلافتر باشد، پایدارتر است. و چون بحث سینتیک مطرح نیست پس ما ترمودینامیک را ملاک قرار داده و محصول پایدارتر (A) را انتخاب می کنیم.

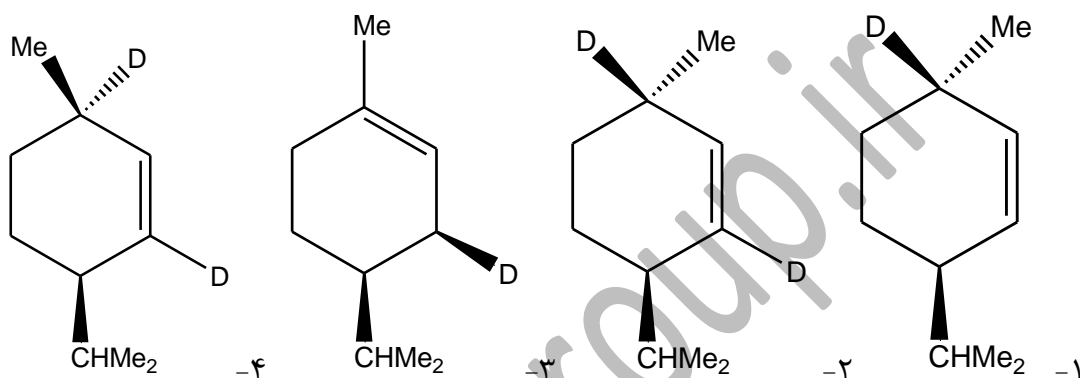
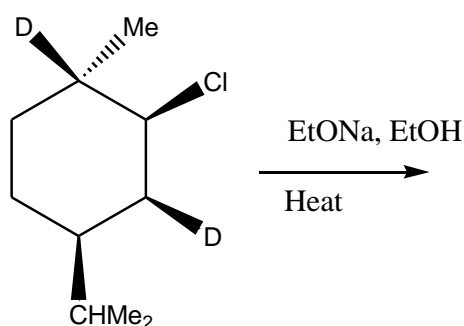


مرحله بعدی واکنش ازونولیز الکن ها است، مکانیسم آن به صورت زیر است؛ البته این مکانیسم فقط نشاندهنده تشکیل دی کتون است مشابه همین واکنش بر روی ترکیب A گزینه ۳ را ایجاد می کند.



در مرحله بعد تراکم الدول درون مولکولی داریم که به محصول گزینه ۲ می انجامد.

۳۵- محصول واکنش حذفی ترکیب زیر کدام است؟



پاسخ درست: گزینه ۲

الکوکسی به همراه الکل آن، معرفی شناخته شده برای واکنش های حذفی هستند، در اینجا اتوکسی الکلی استفاده شده است که مساله ممانعت فضایی نیز مطرح نیست لذا هیدروژنی کنده می شود که **اولا آلکن پایدارتر** (پراستخلافتر) بدهد و **ثانیا آنتی با گروه ترک کننده** باشد. در اینجا واضح است که گروه ترک کننده کلر است که به صورت کلرید خارج می شود. و چون کربوکاتیون نوع دوم می دهد به احتمال قوی واکنش از مکانیسم E2 است یعنی همزمان هیدروژن آنتی کنده می شود. دوتریوم برای نشان دادن حذف آنتی بسیار مورد استفاده قرار می گیرد.

شرح گزینه ها:

گزینه ۱: نادرست چرا که دوتریوم که با کلر به صورت سین قرار دارد کنده شده است.

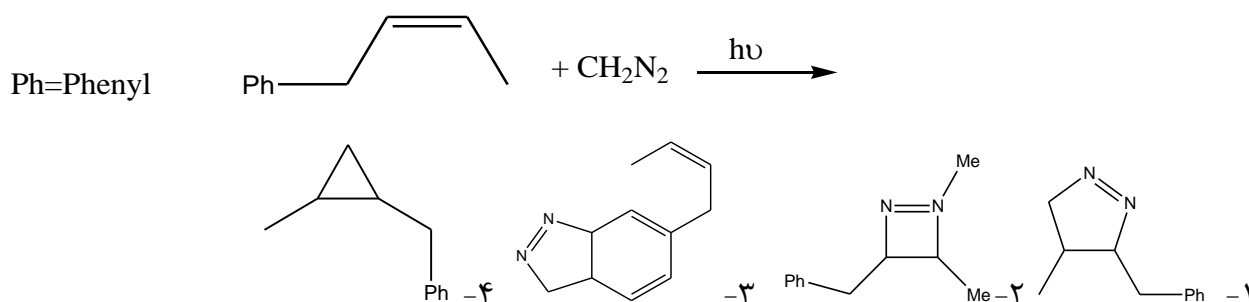
گزینه ۲: درست : هیدروژن سین کنده شده است و دوتریوم باقی می ماند.

گزینه ۳: نادرست: درسته که آلکن پراستخلافتر است اما همواره شرط آنتی بودن ارجح است. در اینجا دوتریوم سین حذف شده که نادرست است.

گزینه ۴: موقعیت متیل و دوتریوم عوض شده است هیچ دلیلی برای این واکنش وجود ندارد.

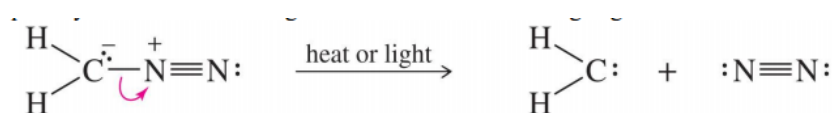
کتاب شیمی آلی مقدماتی کری فصل ۵ آلکنها: ساختار و تهیه آنها از واکنش حذفی

۳۶- محصول واکنش زیر کدام است؟



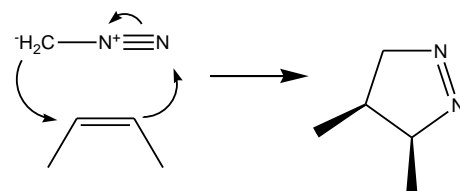
پاسخ درست: گزینه ۱ و ۴ هر دو درست هستند

معرف دی ازومتان یک معرف متیله کننده قوی است. ساختار لوویس دی ازومتان به صورت زیر است: که بعد از فوتولیز یا حرارت گاز N_2 و کاربن تولید می کند. کاربن تولید شده براحتی به باند دوگانه افزوده می شود و سیکلوپروپان تولید می کند.



شرح گزینه ها:

گزینه ۱: (هم درست هم نادرست؟؟؟) این سوال کمی ابهام دارد چرا که دی ازومتان بدلیل اینکه یک ترکیب دی پلار است می تواند واکنش ۱،۳-دی پلار را نیز انجام دهد. که به صورت زیر است:



گزینه ۲: نادرست این محصول واکنش حلقه زایی ۲+۲ است که بسیار غیر محتمل است.

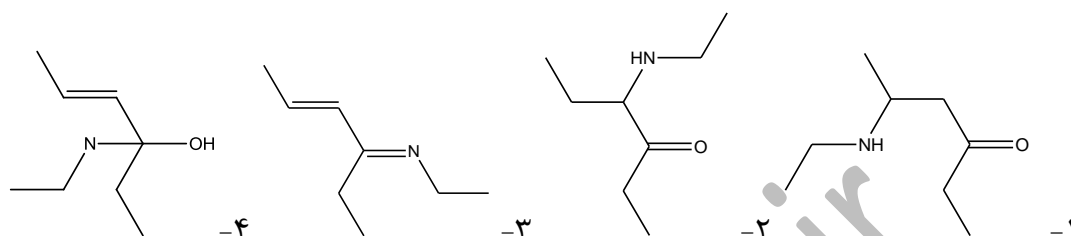
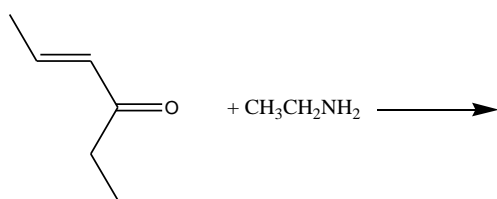
گزینه ۳: واکنش حلقه زایی را روی باند دوگانه بنزن قرار داده کاملاً نادرست چرا که اولاً تا وقتی باند دوگانه فعال داریم نمیره سراغ بنزن که با بر هم زدن آروماتیسیته پایداری آن را به میزان زیادی می کاهد.

گزینه ۴: تولید سیکلوپروپان از طریق دیازومتان که بسیار متداول است.

در آخر اینکه کدام گزینه ۱ و ۴ را درست بگیریم واقعاً فهمیدن منظور طراح سوال مشخص نیست به نظرم گزینه ۴ درست‌تره چون دیازومتان بسیار فعاله و راحت گاز نیتروژن از دست می دهد و کاربن تولید می کند. برای واکنش ۱ و ۳-دی پلار شرایط بایستی بسیار ملایم تر باشد. اگر من جای شما بودم از خیر این سوال می گذشتم.

کتاب شیمی آلی مقدماتی کری فصل ۶ افزایش به آلکن ها

۳۷- محصول واکنش زیر کدام است؟



پاسخ درست: گزینه ۱

در ابتدا واکنش های محتمل را با معرفیهایی که داریم بررسی میکنیم. ترکیب یک کتون مزدوج است. کتونهای مزدوج سه نوع واکنش می توانند داشته باشند. اولین واکنش افزایش به کربن نوکلئوفیلی است. دومین واکنش افزایش به باند دوگانه است. و سومین واکنش افزایش مزدوج به باند دوگانه است.

هرکدام از این واکنشها بسته به شرایط و معرف دیگری که استفاده می کنیم احتمال رخ دادن وجود دارد. آمین نوع یک یعنی اتیل آمین نوکلئوفیل خوب است. اگر ترکیب اولیه یک کتون ساده بود آن وقت با کتون تشکیل ایمین میداد اما در اینجا کتون مزدوج داریم که کمی شرایط را عوض می کند.

شرح گزینه ها:

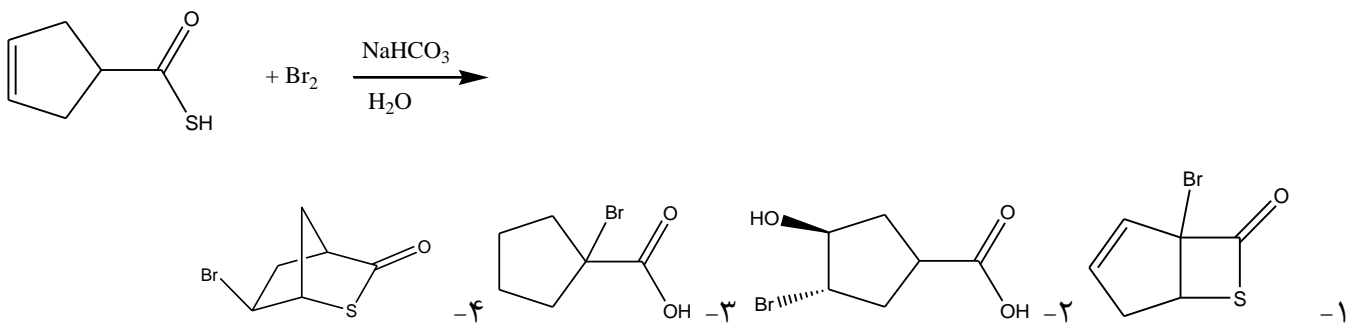
گزینه ۱: درست: افزایش نوکلئوفیل به صورت مزدوج. یعنی افزایش ۱و۴ که یک افزایش ترمودینامیکی است. (کنترل افزایش ۱و۴ و ۲و۱ دشوار است معمولا واکنش ترمودینامیکی که محصول پایدارتر می دهد افزایش ۱و۴ انجام می دهد).

گزینه ۲: نادرست. امین یا به موقعیت ۴ یا ۲ حمله می کند نه موقعیت ۳.

گزینه ۳: نادرست: افزایش ۱و۲ که ایمین می دهد کمتر محتمل است. به علاوه نیاز به کاتالیزور اسیدی داریم تا حذف آب صورت بگیرد.

گزینه ۴: نادرست افزایش ۱و۲ محصول واکنش سینتیکی است که اگر اشاره ای به آن نشود منظور واکنش ترمودینامیکی است که محصول گزینه ۱ است.

۳۸- محصول واکنش افزایشی زیر کدام است؟



پاسخ درست: گزینه ۴

معرف Br_2 در حضور آب هیپوبرموس اسید تولید می کند که افزایش OH و Br به باند دوگانه صورت می گیرد. واکنش بسیار ساده است نکات آن این است که برم ابتدا یک حلقه برومونیوم تشکیل میدهد و سپس نوکلئوفیل که در اینجا گروه SH است به صورت درون مولکولی موجب باز شدن حلقه برومونیوم می شود.

شرح گزینه ها:

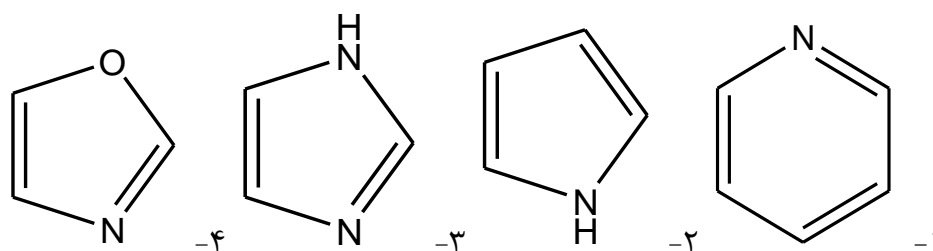
گزینه ۱: نادرست: برم به جایی اضافه شده است که هیچ الکترونی جهت پذیرش آن وجود ندارد. کلا محصول دور از انتظار است.

گزینه ۲: افزایش به باند دوگانه به درستی انجام شده است و محصول بدست آمده نیز آنتی است. تنها یک نکته باقی می ماند که در اینجا نوکلئوفیل را اب در نظر گرفته است درحالیکه تشکیل محصول درون مولکولی ارجح تر است.

گزینه ۳: مانند گزینه ۱ افزایش به موقعیت نادرست.

گزینه ۴: درست.

۳۹- باز قوی تر کدام است؟



پاسخ درست: گزینه ۳

برای تعیین باز قوی نکات زیر را باید توجه کنید:

- ➡ زوج الکترون نیتروژن برای گرفتن پروتون در دسترس تر باشد.
- ➡ هرچه تعداد نیتروژن‌ها بیشتر شود قدرت بازی بیشتر می شود.
- ➡ هرچه کاراکتر S زوج الکترون بیشتر باشد باز قوی تر است.
- ➡ گروه های الکترون کشنده قدرت بازی را کمتر می کنند.

شرح گزینه ها:

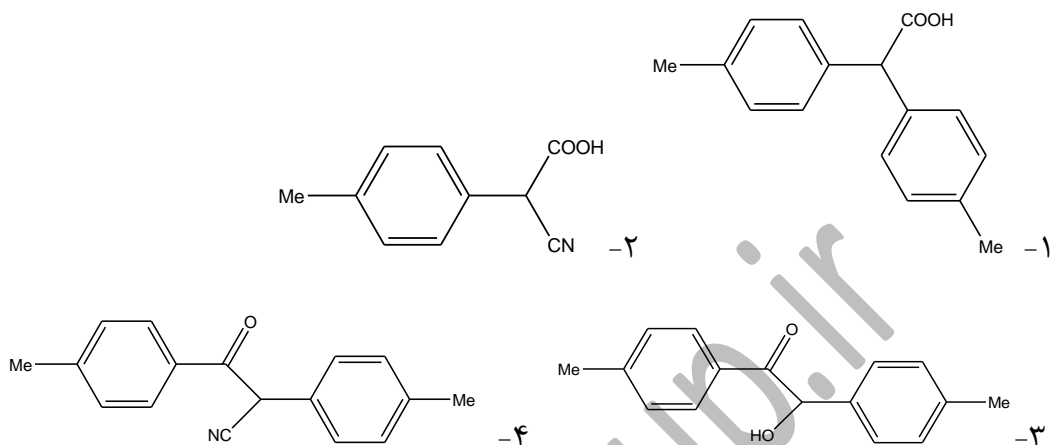
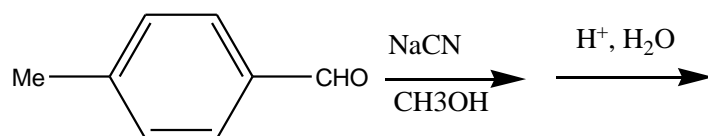
گزینه ۱: پیریدین باز متوسطی محسوب می شود. زوج الکترون آن درگیر رزونانس نیست و به راحتی در اختیار پروتون قرار می گیرد.

گزینه ۲: پیرول باز ضعیفتری نسبت به پیریدین است زوج الکترون نیتروژن درگیر رزونانس با حلقه است.

گزینه ۳: ایمیدازول باز قوی تری نسبت به پیرول است چون تعداد نیتروژن بیشتری دارد. یکی از نیتروژن ها NH زوج الکترون آن درگیر رزونانس است اما N زوج الکترون آزاد دارد. حال برای مقایسه با پیریدین باید بگوییم از پیریدین هم باز قوی تری است چون تعداد نیتروژن ان بیشتر است و دوم اینکه کاراکتر S زوج الکترون آن در مقایسه با پیریدین در حلقه ۶ عضوی بیشتر است و تمایل با برهمکنش با پروتون در آن قوی تر است.

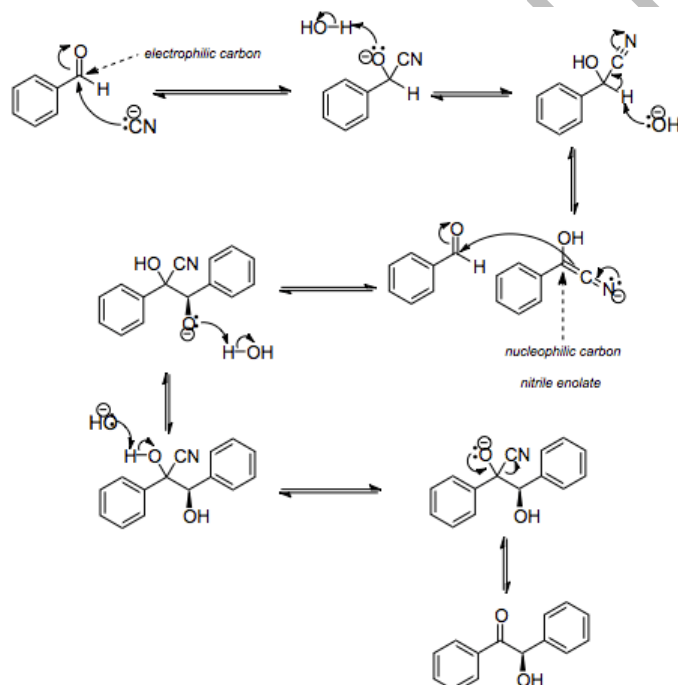
گزینه ۴: قدرت بازی اکسازول نسبت به ایمیدازول کمتر است. چون اکسیژن الکترون کشنده تر از نیتروژن است.

۴۰- محصول واکنش زیر کدام است؟

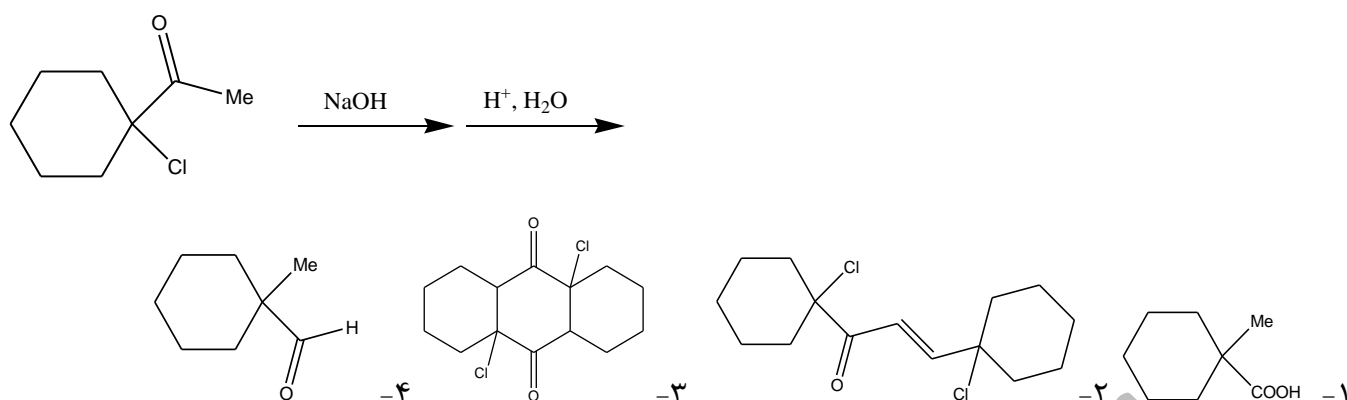


پاسخ درست: گزینه ۳

در مرحله اول با حمله CN به کربن کربونیل سیانوهیدرین تشکیل می شود و هیدرولیز آن در حضور آلدئید اضافه، محصول تراکم بنزوین را ایجاد می کند: مکانیسم آن به صورت زیر است:

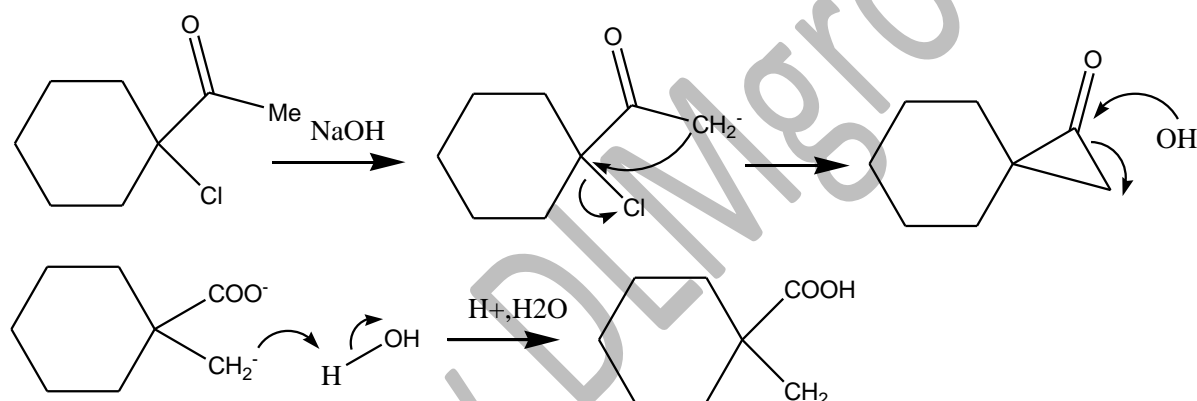


۴۱- محصول نهایی واکنش زیر کدام است؟



پاسخ درست: گزینه ۱

الفا هالوکتونها در حضور باز یک نواری مهم به نام نواری فوواراسکی انجام میدهند در زیر مکانیسم این نواری وجود دارد.



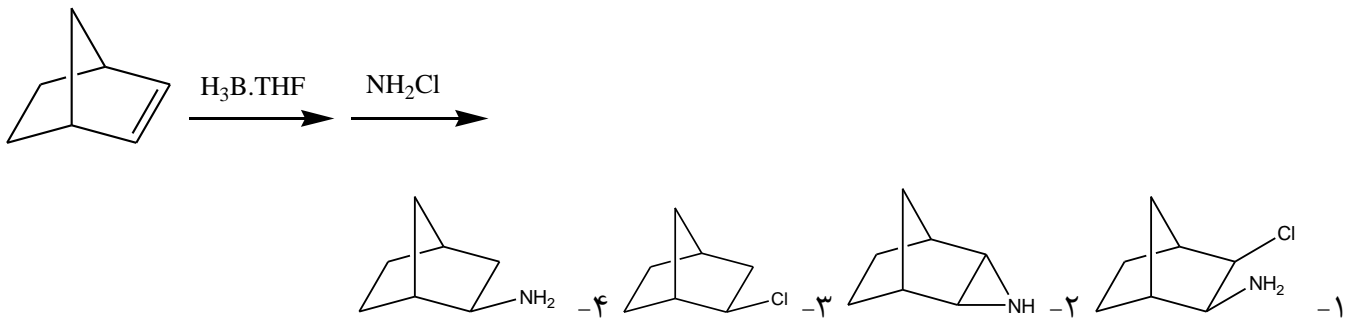
شرح گزینه ها:

گزینه ۱: درست

گزینه ۲: واکنش تراکمی آلدئیدهاست که محصول غلط کشیده شده است. (متیل گم شده).

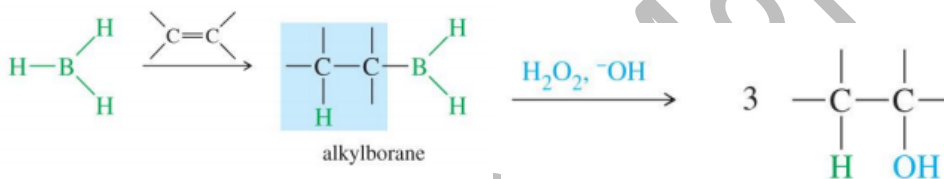
گزینه ۳ و ۴ هم با هیچ مکانیسمی تطابق ندارند.

۴۲- محصول واکنش زیر کدام است؟



پاسخ درست: گزینه ۴

واکنش هیدروبودار شدن در مرحله اول است: دو نکته مهم: اولاً واکنش هیدروبودار شدن از جای **خلوت‌تر** بورهیدرید وارد می شود و ثانیاً افزایش به باند دوگانه به صورت سین است. محصول هیدروبودار شدن را می توان به گروه های عاملی متنوعی تبدیل کرد. مثلاً با اکسیداسیون بازی به الکل تبدیل می شود و یا هر نوکلئوفیل دیگری اضافه شود می توان ترکیبات متفاوتی تهیه کرد.



در اینجا نوکلئوفیل آمین است. یعنی در نهایت آمین تهیه می شود. در اینجا پس ابتدا به باند دوگانه که اتفاقاً متقارن نیز هست و کار ما ساده تر می شود، در یک طرف بورهیدرید و هیدروژن اضافه می شود. حمله از جای خلوت تر یعنی موقعیت اگزو است. (کتاب شیمی آلی مقدماتی کری فصل ۶ افزایش به آلکن ها)

شرح گزینه ها: گزینه ۱: نادرست: چون کلر به هیچ عنوان وارد واکنش نمی شود.

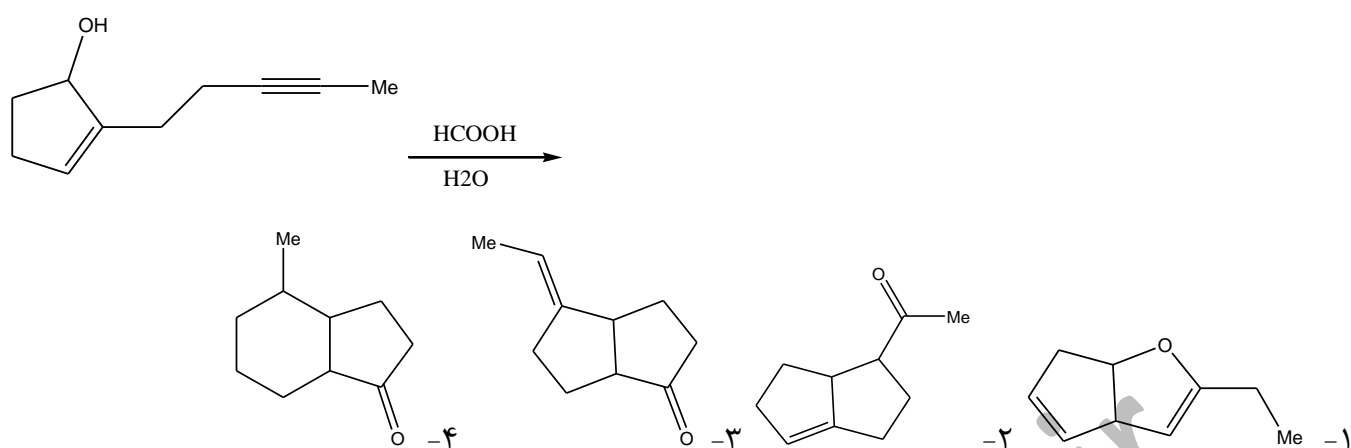
گزینه ۲: نادرست: این گزینه نادرست در ادامه گزینه ۱ است یعنی اگر شما به اشتباه فکر کنید که کلر جایگزین هیدروژن می شود در ادامه هم حتماً فکر خواهید کرد یک واکنش $SN2$ رخ می دهد و کلر خارج می شود.

گزینه ۳: نادرست نوکلئوفیل جایگزین بور آمین است نه کلر.

گزینه ۴: درست. مطابق آنچه در مقدمه ذکر شد آمین جایگزین بور می شود درست به همان صورتی که بور وارد می شود یعنی از اگزو. (تنها کاری که در واکنشهای بور انجام می دهید این است که اول بور را از جای خلوت تر به الکن وصل کنید و سپس آن را با همان شکل جایگزین نوکلئوفیل کنید).

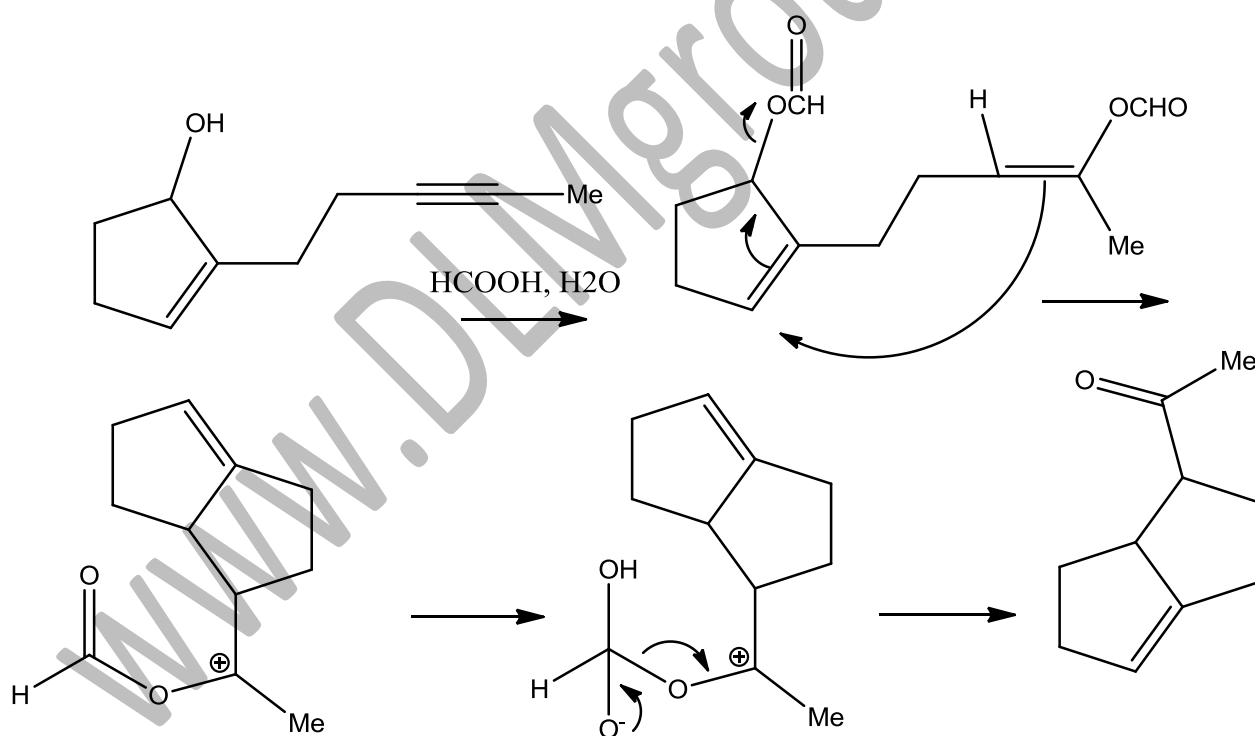
نکته: اگر از بور دوتره استفاده شود به جای هیدروژن دوتریوم سین با بور می کشیم.

۴۳- محصول واکنش زیر کدام است؟

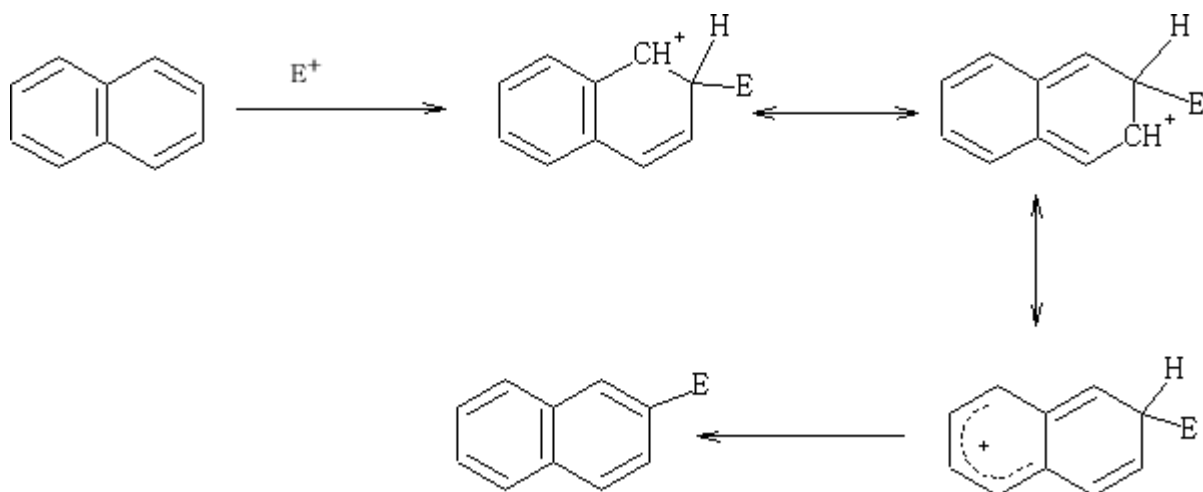


پاسخ درست: گزینه ۲

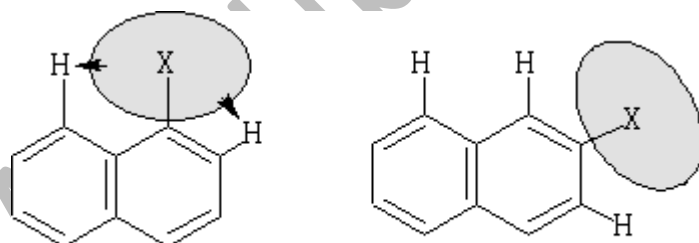
مکانیسم پیشنهادی می تواند به صورت زیر باشد:



-
- 17



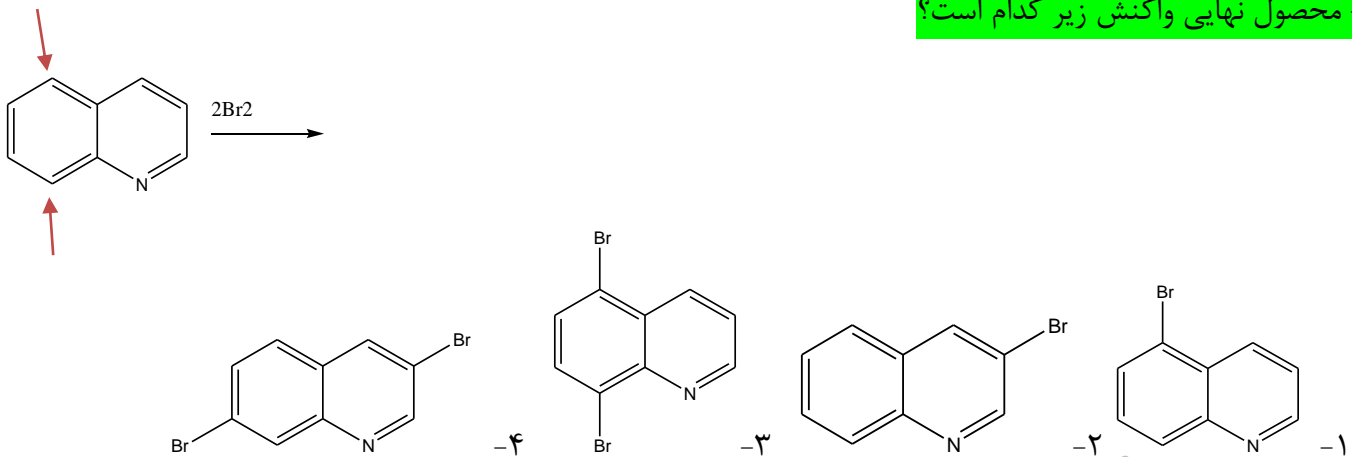
پس ترکیب A محصول ارجح است. اما چه زمانهایی محصول B تشکیل می شود؟ و نیروی پیش برنده آن چیست؟ همانطور که در شکل زیر پیداست دافعه فضایی که در اثر حضور استخلاف در موقعیت ۱ وجود دارد عامل پیش برنده است.



Less steric hindrance here

پس محصول ترمودینامیکی B زمانی شکل می گیرد که استخلاف حجیم باشد و ثابا دما و زمان واکنش را بیشتر کنیم.

۴۵- محصول نهایی واکنش زیر کدام است؟

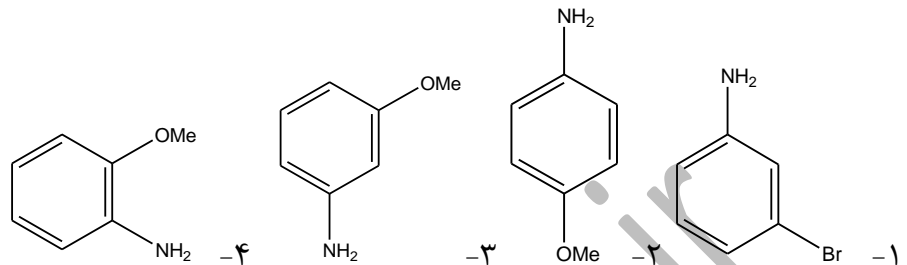
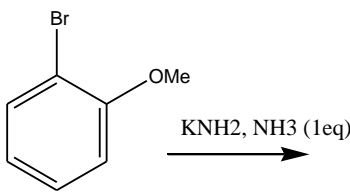


پاسخ درست: گزینه ۳ که به غلط گزینه ۲ اعلام شده است.

برای واکنش های جانشینی الکتروفیلی حلقه ۶ عضوی نیتروژن دار کمبود الکترون دارد و حلقه بنزنی اولویت پیدا می کند. در حلقه بنزنی حلقه پیریدینی به عنوان گروه الکترون کشنده عمل می کند و الکتروفیل در موقعیت ۵ و ۸ کوئینولین وارد می شود (فلش های قرمز). پس گزینه ۲ غلط است چون دو مول برم استفاده کرده پس گزینه ۱ هم غلط است. برم بعدی باز به حلقه برم دار وارد می شود چون برم دهنده الکترون از طریق رزونانس است و برم بعدی در موقعیت پارا و یا ارتو برم اولی وارد می شود. پس گزینه ۳ صحیح است نه گزینه ۴.

منبع: شیمی هتروسیکل بخش کوئینولین و ایزو کوئینولین، سنتز و واکنش ها

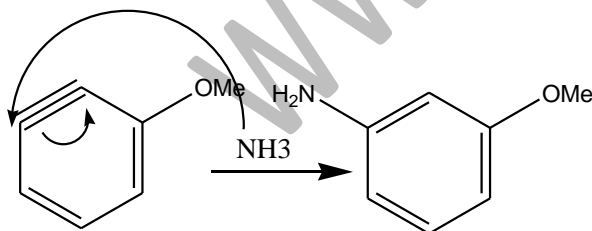
۴۶- محصول واکنش زیر کدام است؟



پاسخ درست: گزینه ۳

یادتون باشه بنزن به دلیل مسطح بودن و غنای الکترون واکنش استخلافی نوکلئوفیلی را براحتی انجام نمی دهد.

دو راه برای جایگزین کردن نوکلئوفیل در حلقه بنزن وجود دارد. اول یک ترک کننده خوب داشته باشیم و حلقه بنزن گروه های الکترون کشنده داشته باشد و در این شوزت هم حتی شرایط سخت مانند دما و فشار بالا برای جایگزینی نوکلئوفیل لازم است. راه دوم مکانیسم حذف/افزایش است. در این مکانیسم ابتدا گروه ترک کننده حذف می شود و حد واسط بنزاین را تولید می کند و سپس نوکلئوفیل اضافه می شود. یکی از راههای متداول تشکیل بنزاین استفاده از باز قوی مانند آمید بر روی هالوبنزن ها است. بعد از تشکیل بنزاین سوال اصلی اینجاست که نوکلئوفیل در کدام سمت قرار می گیرد؟ نوکلئوفیل آمونیاک است که بعد از حمله بار منفی رو حلقه قرار می دهد و سپس این بار منفی هیدروژن از محیط می گیرد خب حالا که بار منفی داریم: هر جا بار منفی پایدارتر بود قرار می گیرد. گروه متوکسی کشنده القایی بار منفی است و بار منفی کنار متوکسی قرار می گیرد. و NH_2 در موقعیت متا متوکسی قرار می گیرد.



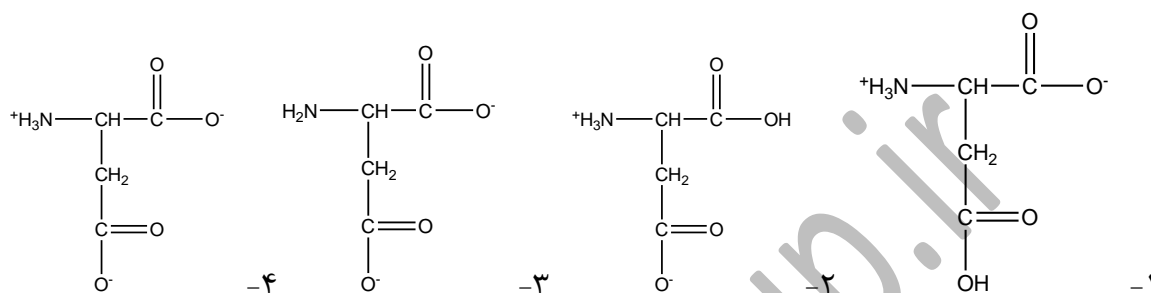
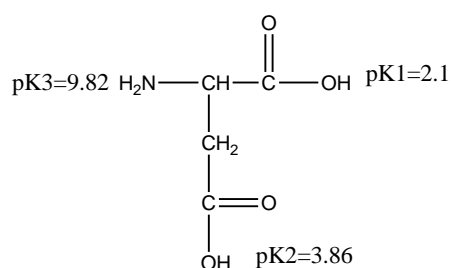
شرح گزینه ها: گزینه ۱: نادرست برم ترک کننده قوی تر از متوکسی است پس غلط است.

گزینه ۲: بنزاین اطراف گروه متوکسی تشکیل می شود پس محصول یا ارتو است یا متا در اینجا پارا اصلا مطرح نیست.

گزینه ۳: درست

گزینه ۴: نادرست چرا که بار منفی دورتر از متوکسی قرار می گیرد.

۴۷- pK_a اسپارتیک اسید برای گروه های عاملی آن نشان داده شده است. ساختار غالب اسید در $pH=7.2$ کدام است؟

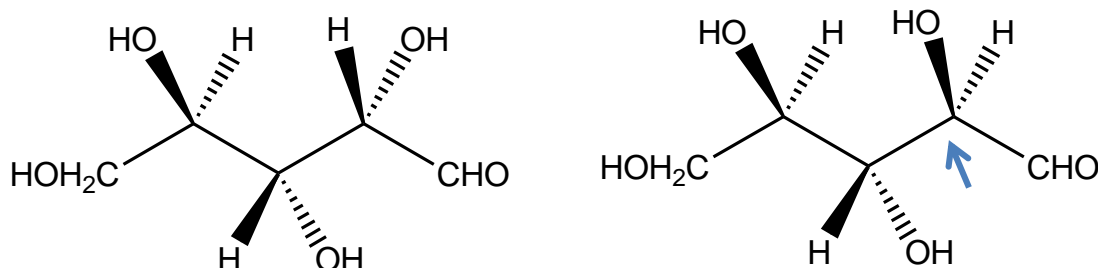


پاسخ درست: گزینه ۴

اگر یک pH به شما دادند و از شما خواستند ساختار را بدست آورید آن وقت اسیدهایی که pK_a اسیدی آنها پایین تر از pH گفته شده باشد دپروتونه می شوند. (اینطور در نظر بگیرید که pK_a پایین اسید قوی تر است و اسید قوی تر حتی در محیط خنثی هم دپروتونه می شود).

و باز های که pK_a بالاتری از pH داشته باشند پروتونه می شوند. (اینطور در نظر بگیرید که pK_a بالاتر برای باز یعنی اسیدیته کمتر و بازیسیته بیشتر و بازهای قوی در محیط خنثی هم پروتونه می شوند).

۴۸- دو قند زیر از نظر ساختاری چه نسبتی به یکدیگر دارند؟

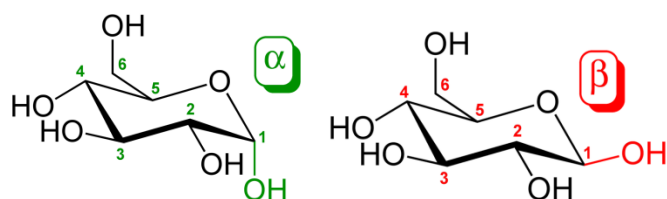


۱- اپی مرند ۲- آنومرند ۳- روتامرند ۴- انانتیومرند

پاسخ درست: گزینه ۱

✚ قندهای اپی مر: تنها در آرایش یک کربن (فلش آبی) عکس هم باشند. (اپیمر یک تعریف کلی است که در آن اگر یک ترکیب چند مرکز کایرال داشته باشد، اپیمر آن ترکیبی است که تنها در یکی از مراکز کایرال متفاوت و در بقیه مراکز عین هم باشند)

✚ قندهای آنومری: تنها در کربن آنومری متفاوت باشند (نوع خاصی از اپیمر) کربن آنومری کربن الدئیدی یا کتونی قند است که به فرم همی استالی و حلقوی درآمده باشد.



✚ روتامرها ایزومرهای کانفورماسیونی هستند. یعنی بدون شکست پیوند به یکدیگر تبدیل می شوند.

✚ انانتیومرها: ترکیبات کایرالی که تمامی مراکز کایرال آنها عکس هم باشند.

شرح گزینه ها: گزینه ۱ درست است چون این قندها تنها در یک مرکز با هم متفاوت اند.

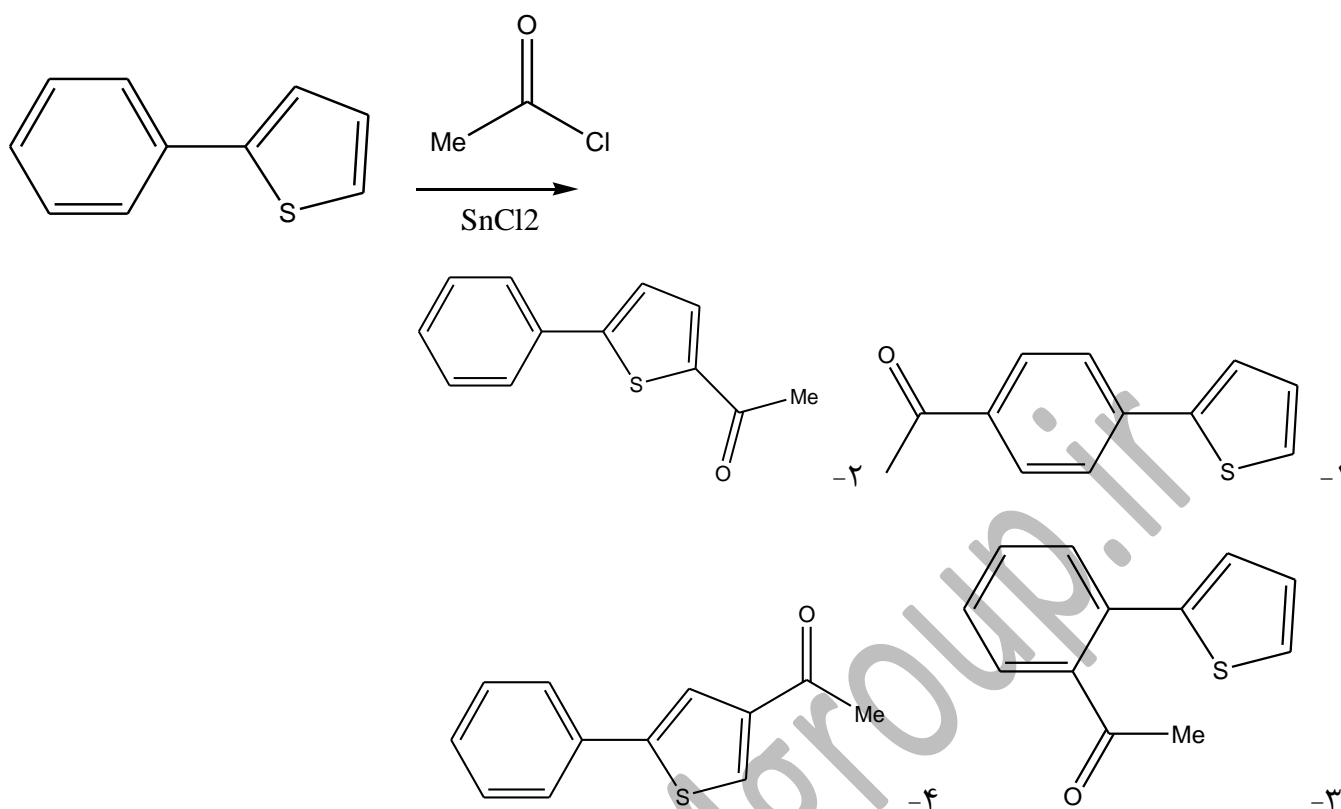
گزینه ۲ نادرست است چون فرم حلقوی قند را نکشیده است.

گزینه ۳ نادرست است چون اینها ایزومرهای کانفیگوراسیونی هستند نه کانفورماسیونی.

گزینه ۴ غلط است چون دو مرکز کایرال دیگر کاملاً مشابه هم هستند.

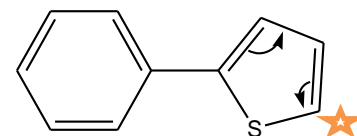
کتاب شیمی آلی مقدماتی کری فصل ۲۵: کربوهیدرات ها

۴۹- محصول اصلی واکنش زیر کدام است؟

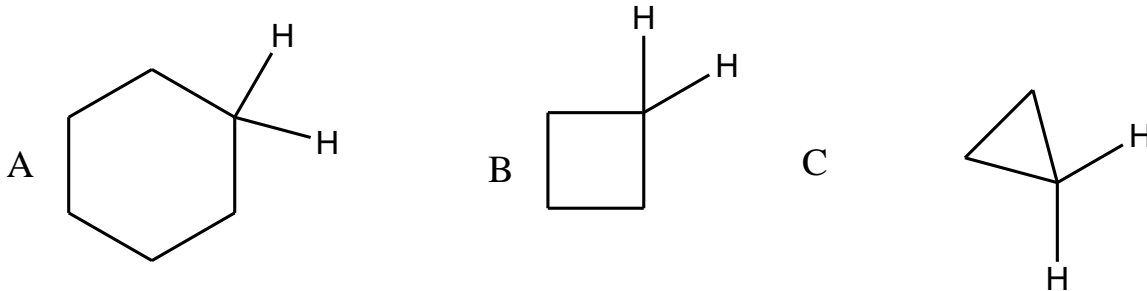


پاسخ درست: گزینه ۲

آسیلاسیون فریدل کرافتس است که کاملاً واکنش شناخته شده ایست. از روی گزینه ها متوجه می شویم که بایستی تنها در محل واکنش بحث نماییم. واکنش از نوع جانشینی الکتروفیلی است که واکنش متداولی برای حلقه های بنزنی و حلقه های هتروسیکل ۵ عضوی است. پس هر جا غنای الکترون بیشتر باشد الکتروفیل (که در اینجا آسیلینیوم یون است) بهتر قرار می گیرد. حلقه ۵ عضوی هتروسیکل غنای الکترونی بیشتری نسبت به حلقه ۶ عضوی ساده دارد لذا گزینه ۱ و ۳ غلط است. بین گزینه ۱ و ۴ رزونانس زیر را در نظر می گیریم. که موقعیت ۲ و ۵ با رزونانس غنای الکترونی بیشتری دارد.



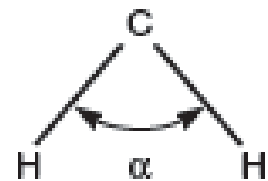
۵۰- ثابت کوپلاژ germinal به زاویه پیوند بستگی دارد. ترتیب افزایش ثابت کوپلاژ germinal در ترکیبهای زیر (بدون در نظر گرفتن علامت آن) کدام است؟



۱- $C > B > A$ ۲- $B > A > C$ ۳- $A > B > C$ ۴- $B > C > A$

پاسخ درست: گزینه ۳ سیکلوپروپان

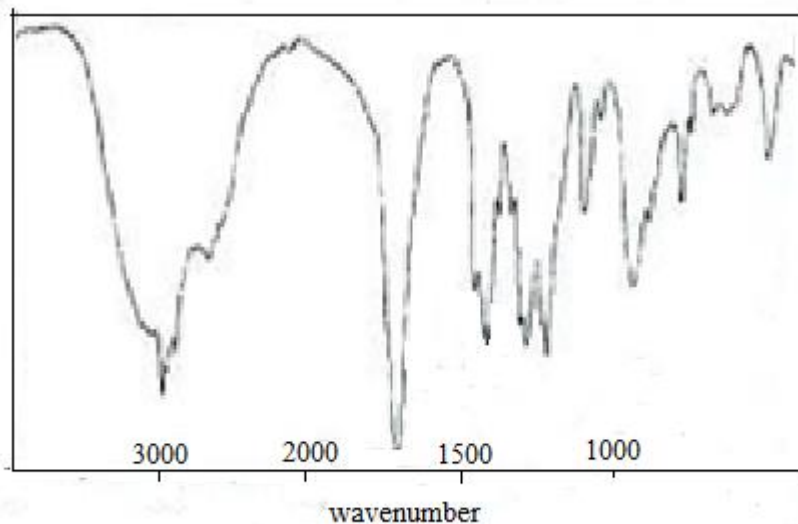
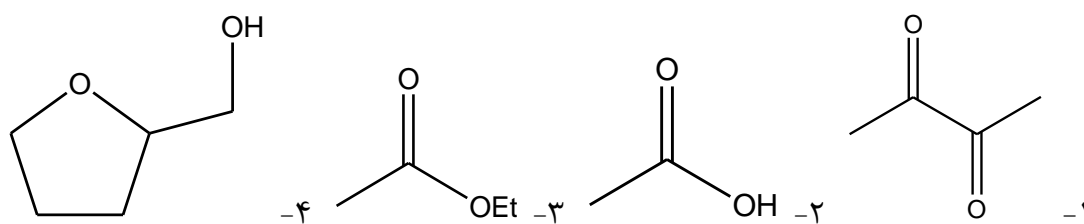
ثابت کوپلاژ ژمینال به اندازه آلفا بستگی دارد هرچه آلفا کوچکتر باشد Δ افزایش می یابد. زاویه داخلی هرچه کوچکتر باشد زاویه خارجی بزرگتر می شود. لذا Δ سیکلوپروپان که زاویه داخلی کوچکتر دارد و در نتیجه آلفا بزرگتر شده و Δ کمترین مقدار را دارد به همین ترتیب سیکلوبوتان و سیکلوپنتان. (کاربرد طیف سنجی در شیمی آلی، پاولیا)



α کوچکتر Δ بزرگتر است.

کتاب نگرشی بر طیف سنجی پاولیا فصل ۴: طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته ای بخش دوم

۵۱- کدام ساختار با طیف IR داده شده همخوانی دارد؟



پاسخ درست: گزینه ۲

تحلیل طیفها به روش رد گزینه بسیار راحتتر است.

شرح گزینه ها:

گزینه ۱: نادرست بدلیل مشاهده پیک OH در ناحیه ۳۰۰۰ الی ۳۳۰۰ که بسیار مشهود است.

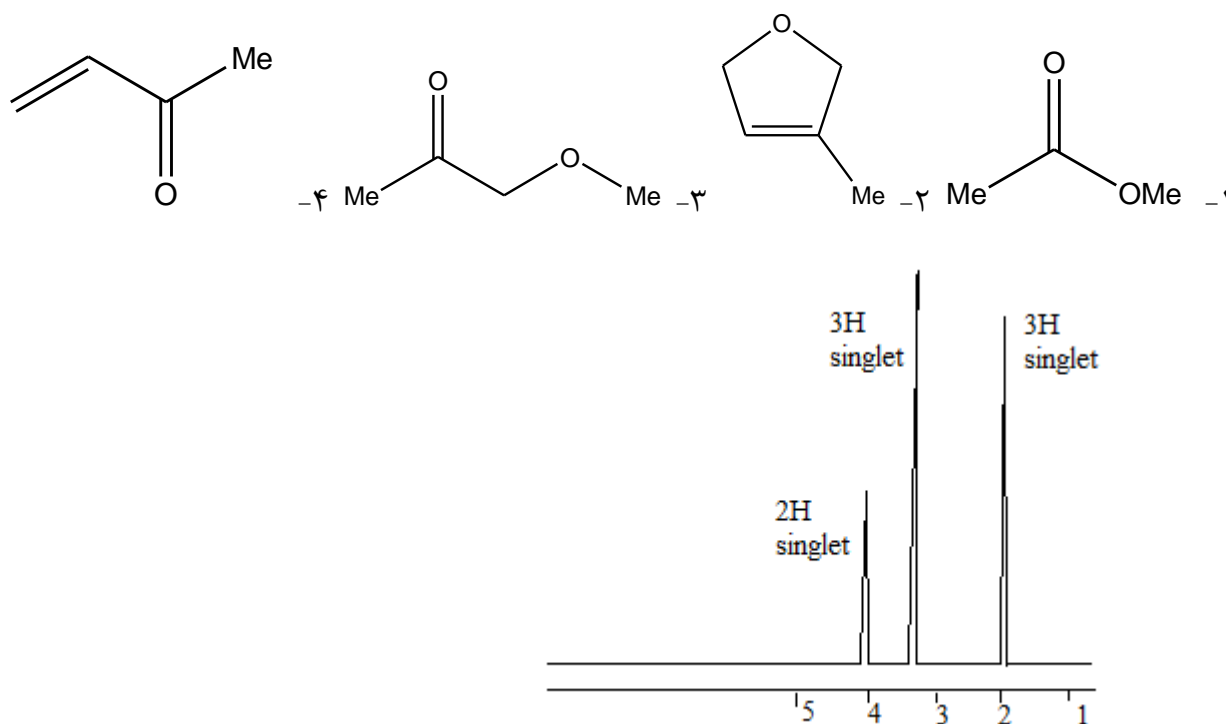
گزینه ۲: درست

گزینه ۳: نادرست به همان دلیل گفته شده در گزینه ۱

گزینه ۴: نادرست پیک کربونیل در حدود ۱۶۰۰ بسیار واضح است ولی این ترکیب کربونیل ندارد.

کتاب نگرشی بر طیف سنجی پائیا فصل ۲: طیف سنجی مادون قرمز

۵۲- طیف $^1\text{H NMR}$ مربوط به کدام ترکیب است؟



پاسخ درست: گزینه ۳

باز هم روش رد گزینه را در پی می گیریم که اسانتر است.

شرح گزینه ها:

گزینه ۱: ترکیب تنها دو نوع هیدروژن دارد اما پیک ها ۳ تا هستند.

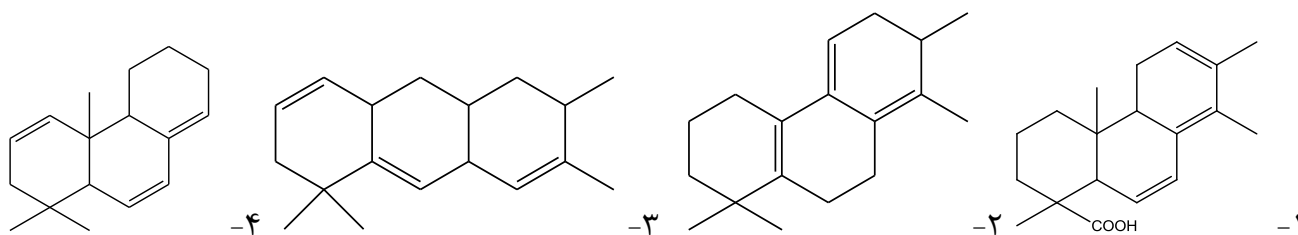
گزینه ۲: ترکیب ۴ نوع هیدروژن دارد اما پیک ها ۳ تا هستند.

گزینه ۳: هیدروژن های متیل و متیلن که به اکسیژن متصل اند (دشیلد ترند) سینگلت در ناحیه ۳/۵ و ۴ ppm دارند و هیدروژن های متیل کتونی در ناحیه ۲ ppm ایجاد می شوند. به درستی در طیف مشاهده می شود.

گزینه ۴: تعداد هیدروژن ها در ترکیب به تعداد هیدروژن ها در پیک نمی خورد.

کتاب نگارشی بر طیف سنجی پلویا فصل ۳: طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته ای بخش اول

۵۳- کدام یک از ترکیبهای زیر λ_{max} بزرگتری دارد؟

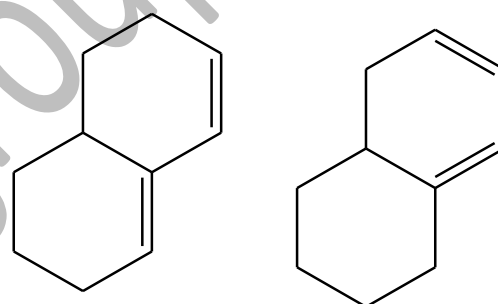


پاسخ درست: گزینه ۱

برای یافتن λ_{max} لزومی ندارد که تمامی اعداد را بلد باشیم تنها کافیست شکلها را تحلیل کنیم.

اولا دی ان ها نسبت به باند دوگانه لاندا بزرگتری دارند چون در گزینه ۳ هیچ دی انی مشاهده نمی شود کنار گذاشته میشود

گزینه ۴ دی ان heteroannular است یعنی دی ان به صورت سیس داخل یک حلقه نیست



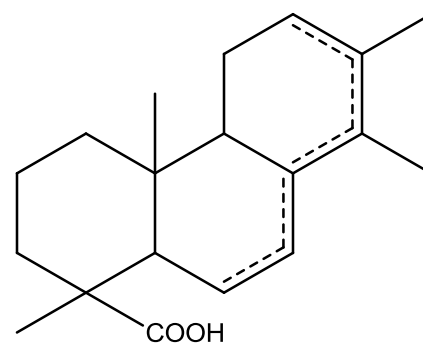
heteroannular

homoannular

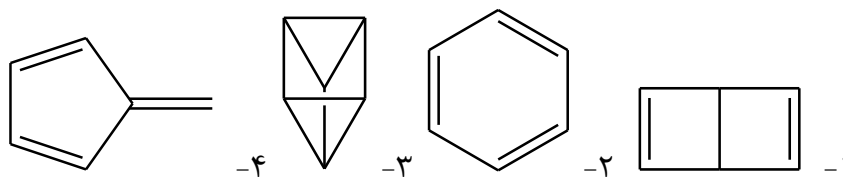
لاندا برای هترو کوچکتر از هومو است. پس گزینه ۴ هم کنار گذاشته می شود.

حال می ماند گزینه ۱ و ۲: در گزینه ۱ بیس سیسوئید داریم که در شکل زیر نشان داده شده است. اما در گزینه ۲ باند

دوگانه تنها با یکی از سیستم ها مزدوج است و سه پیوند نمی توانند با هم مزدوج شوند:



۵۴- ترکیبی به فرمول C_6H_6 دارای ۲ پیک در طیف $^1H NMR$ در 3.5ppm و 6ppm و ۲ پیک در طیف $^{13}C NMR$ در حدود 20ppm و 120ppm می باشد. ساختار کدام است؟



پاسخ درست: گزینه ۱

روش رد گزینه ها:

گزینه ۱: ۲ پیک کربن و دو پیک هیدروژن داریم که درست است. مکان آنها نیز مطابق با کربن و هیدروژن یگانه و دوگانه درست پیش بینی شده است. (هیدروژن و کربن دوگانه فرکانس بالا و در میدان پایین ظاهر می شوند).

گزینه ۲: تنها یک پیک در کربن و هیدروژن می دهد چون تمامی کربن و هیدروژنهای یکسان اند.

گزینه ۳: تنها یک پیک می دهد هم برای هیدروژن هم کربن باز هم بدلیل تقارن.

گزینه ۴: ۴ پیک برای کربن می دهد در حالی که در سوال گفته شده ۲ پیک.

کتاب نگرشی بر طیف سنجی پائینا فصل ۳: طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته ای بخش اول

۵۵- کدام یک از مولکولهای زیر هسته دوست قوی تری است؟

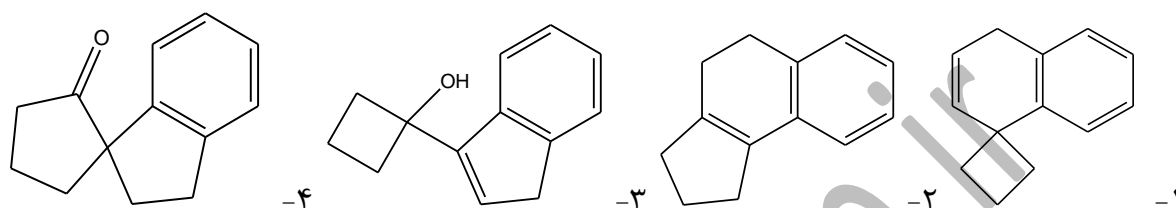
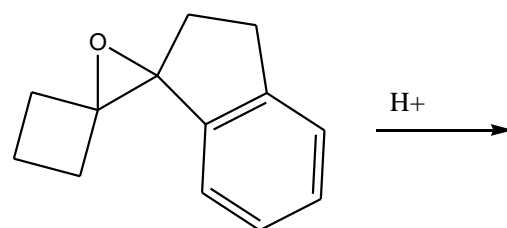


پاسخ درست گزینه ۴

در مورد هسته دوست ها در یک ردیف از جدول تناوبی از راست به چپ و در یک گروه از بالا به پایین خاصیت هسته دوستی زیادتر می شود. (برای مقایسه تناوب اب و آمونیاک را در نظر بگیرید که آمونیاک باز و هسته دوست قوی تری از آب است و برای گروه هم اکسیژن و گوگرد را در نظر بگیرید که باز هم در مثال های متنوعی دیده شده گوگرد از اکسیژن نوکلئوفیل قوی تری است. اینطوری از حفظ چپ به راست و این حرفا راحتتره).

شرح گزینه ها: نیتروژن هسته دوست قوی تری نسبت به اکسیژن است و گزینه ۳ رد می شود. گزینه های ۲ و ۴ نوکلئوفیل های دو دندانه هستند که قوی تر از آمونیاک ساده هستند. بین گزینه ۲ و ۴ هم نیتروژن نوکلئوفیل قوی تری از اکسیژن است (طبق نکته بالا) لذا گزینه ۴ درست است.

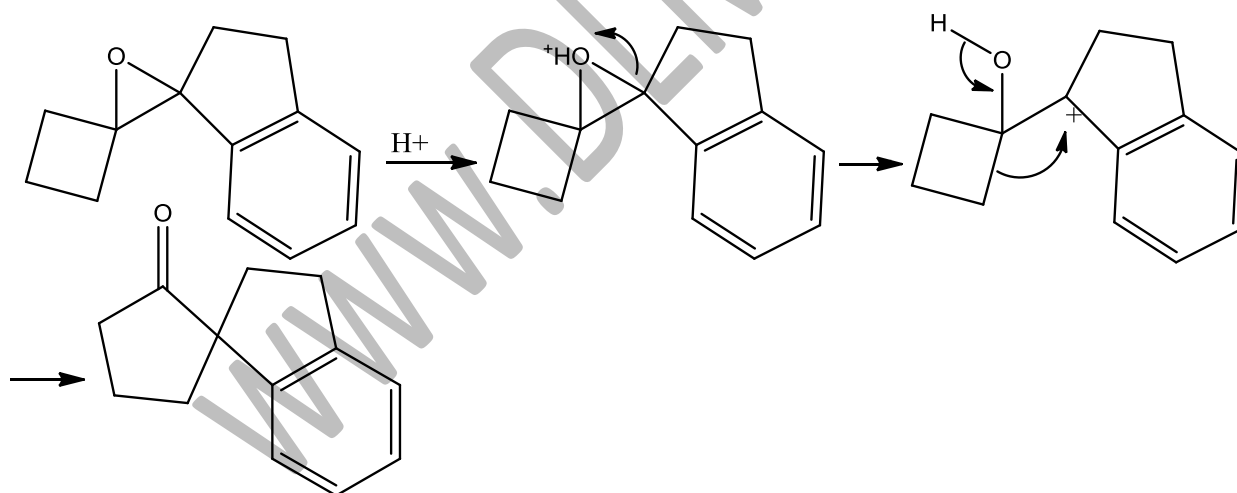
۵۶- محصول واکنش زیر کدام است؟



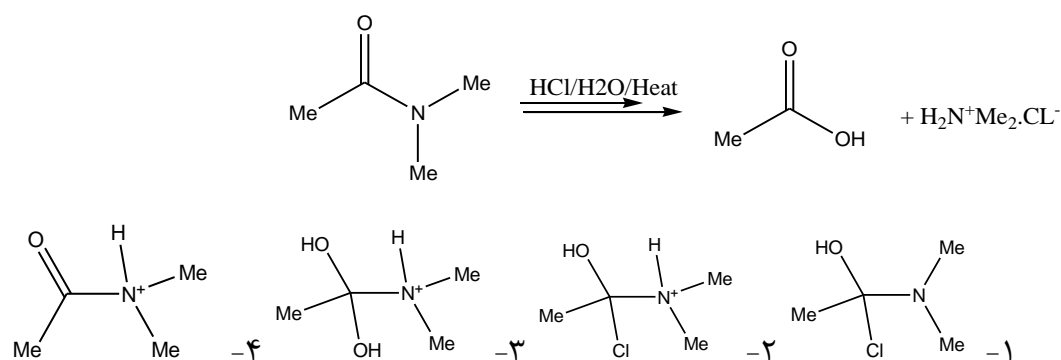
پاسخ درست: گزینه ۴

این یک واکنش نواری در حضور اسید است این دست واکنشها را باید مرحله به مرحله پیش برد به طوری که در هر مرحله یا کربوکاتیون پایدارتر تشکیل شود و یا با گزار از حد واسط به محصول پایدارتر برسیم:

مکانیسم آن به صورت زیر است:

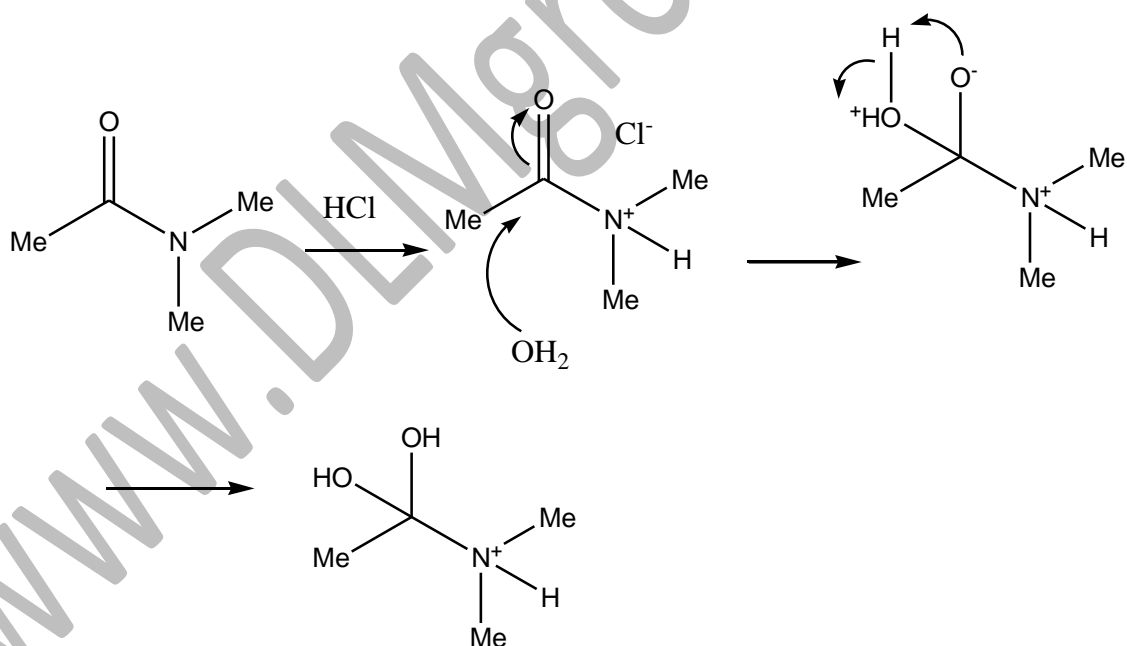


۵۷- حدواسطی که در واکنش زیر تشکیل می شود کدام است؟



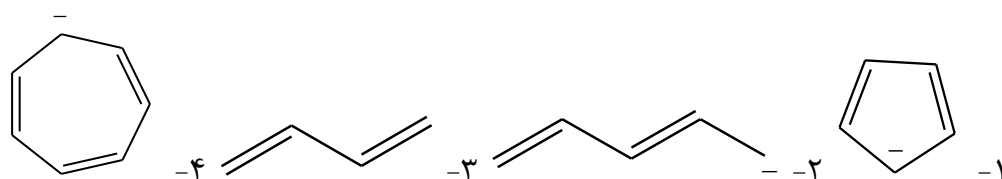
پاسخ درست: گزینه ۳ است.

واکنش هیدرولیز ساده آمیدها به اسیدهاست. در هیدرولیز مشتقات اسید یک گروه ترک کننده (در اینجا امین نوع ۴) داریم و یک هیدروکسی به عنوان نوکلئوفیل. ابتدا نوکلئوفیل حمله می کند و کربن کربونیل باز می شود در برگشت جفت الکترون اکسیژن و تشکیل دوباره کربونیل ترک کننده قوی تری از هیدروکسی خارج می شود و اسید تشکیل می گردد.



شرح گزینه ها: گزینه ۱ و ۲ کربن را به عنوان نوکلئوفیل وارد کرده است که کاملاً اشتباه است اولاً کربن نوکلئوفیل ضعیفتری از آب است ثانیاً به عنوان یون مقابل آمینیوم (آمین نوع ۴) عمل می کند. گزینه ۴ نیز حدواسط را نشان نمی دهد و تنها محصول پروتونه شدن آمید و تبدیل آن به ترک کننده خوب را نشان می دهد.

۵۸- کدام یک از مولکولهای زیر بر اساس نظریه اوربیتال مولکولی هوکل دارای اوربیتال مولکولی غیر پیوندی می باشد؟



پاسخ درست: گزینه ۲

HMO برای ترکیبات پلی انی خطی ترتیب اوربیتال ها را به شیوه زیر مشخص کرده است

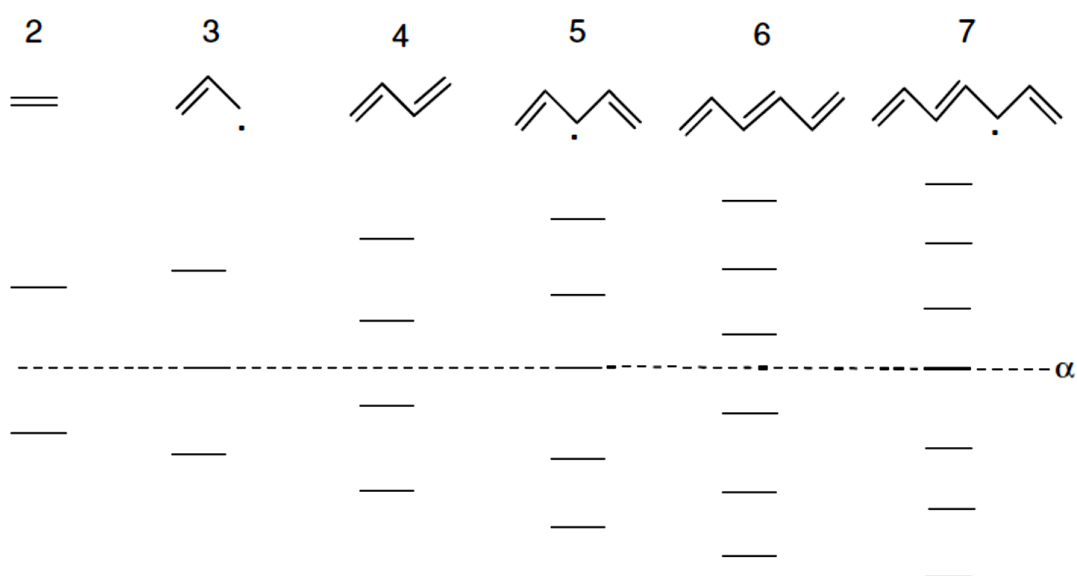


Fig. 1.7. HMO orbital diagram for polyenes $n = 2$ to $n = 7$.

HMO برای ترکیبات حلقوی دایره فراست را پیشنهاد کرده است (شیمی آلی پیشرفته کری فصل ۱ بخش ۲)

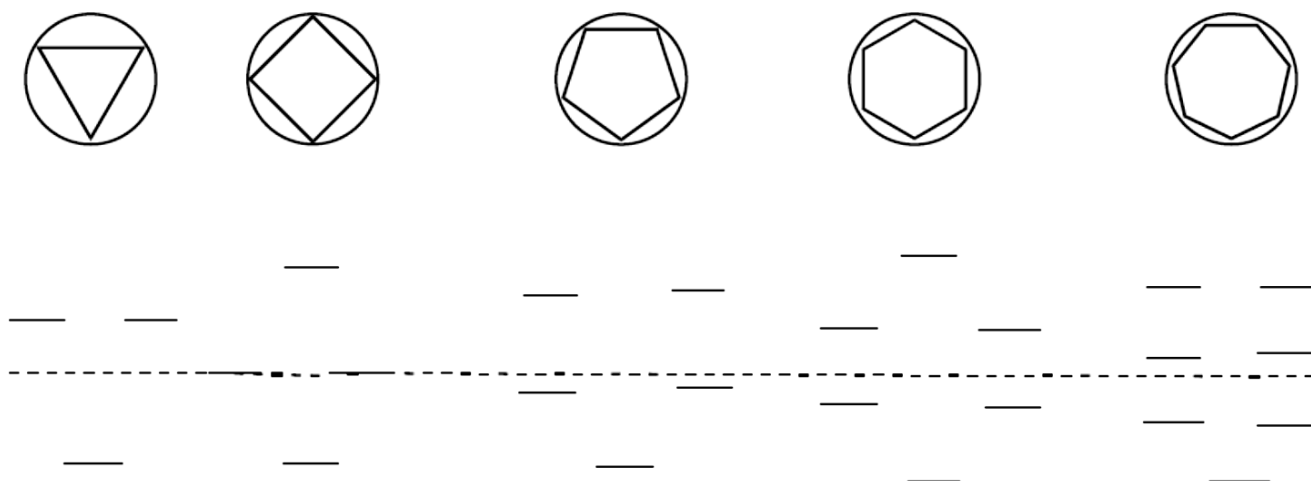


Fig. 1.9. HMO energy levels for cyclic polyene $n = 3$ to $n = 7$.

اوربیتال ها را از پایین پر کرده و اوربیتال هایی که هم سطح هستند ابتدا به هر کدام یک الکترون و سپس آنها را زوج می کنیم. اوربیتال هایی که تعداد گره آنها بیشتر از برهمکنش های پیوندی باشد اوربیتال های ضد پیوندی نام دارند و بالای خط آلفا قرار دارند. و اوربیتال های روی خط آلفا اوربیتال های غیر پیوندی هستند.

شرح گزینه ها:

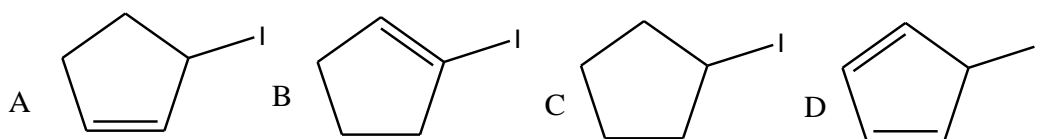
گزینه ۱: سیستم دایره فراست حلقه ۵ عضوی: هر ۶ الکترون در زیر خط آلفا و اوربیتالهای پیوندی قرار دارند.

گزینه ۲: ۶ الکترون (یادتان باشد باید اوربیتال های پلی ان خطی شماره ۵ را در نظر بگیریم چون ملاک تعداد کربن های درگیر است در این صورت ۲ الکترون بر روی اوربیتال غیر پیوندی قرار می گیرند.

گزینه ۳: سیستم ۴ الکترونی خطی و هر ۴ الکترون پیوندی هستند.

گزینه ۴: سیستم دایره فراست حلقه ۷ عضوی: ۸ الکترون دارد که ۲ تای آنها در بالای خط آلفا و اوربیتال ضد پیوندی قرار دارد.

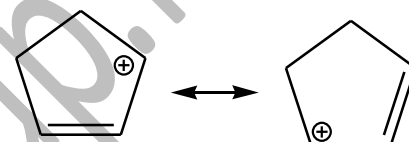
۵۹- ترتیب افزایش سرعت سولولیز ترکیب زیر چگونه است؟



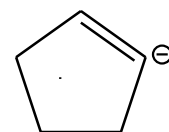
۱- $A > C > B > D$ ۲- $C > A > B > D$ ۳- $D > A > C > B$ ۴- $D > B > C > A$

پاسخ درست: گزینه ۱

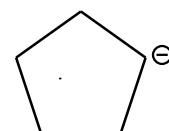
سرعت سولولیز را تشکیل کربوکاتیون و پایداری آن توجیه می کند. ترکیب A کربوکاتیون مزدوج با باند دوگانه تشکیل میدهد که از همه پایدار تر است.



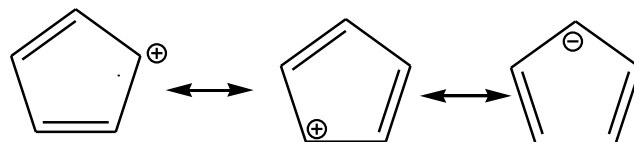
ترکیب B کربوکاتیون وینیلی می دهد که ناپایدار تر از A است.



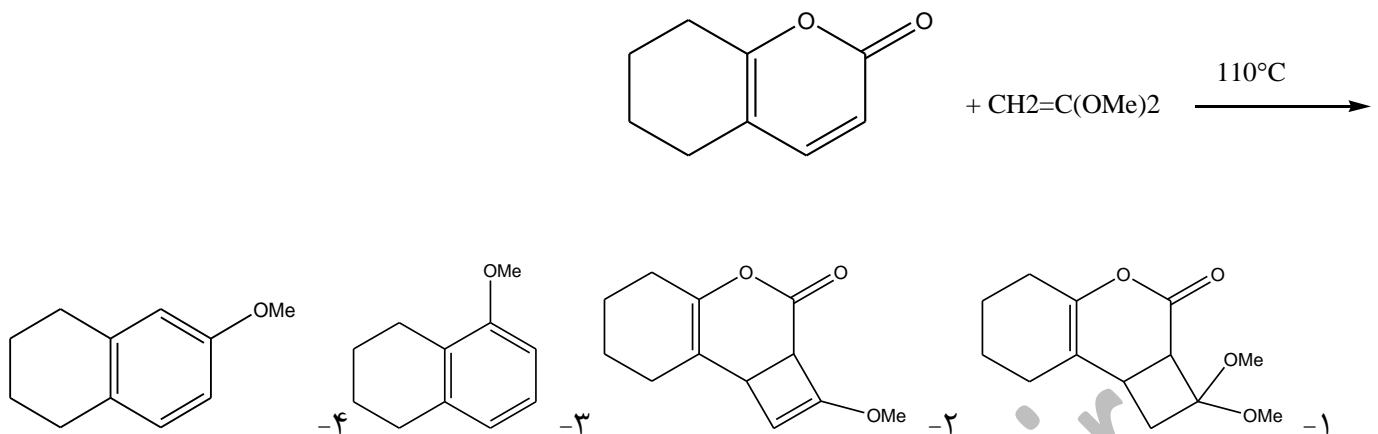
ترکیب C کربوکاتیون نوع ۲ می دهد که پایدارتر از B و ناپایدارتر از A است.



و در نهایت ترکیب D که در صورت تشکیل کربوکاتیون ترکیب ضد اروماتیک ($4n$ الکترون) و بسیار ناپایدار می دهد. با توجه به توضیحات داده شده ترتیب ذکر شده در گزینه ۱ صحیح است.

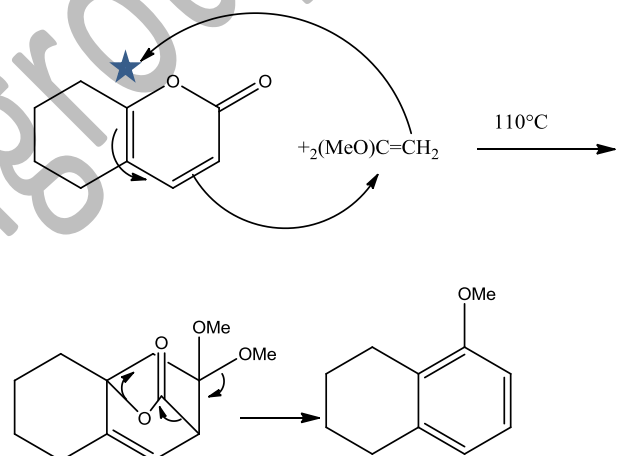


۶۰- محصول اصلی واکنش زیر کدام است؟



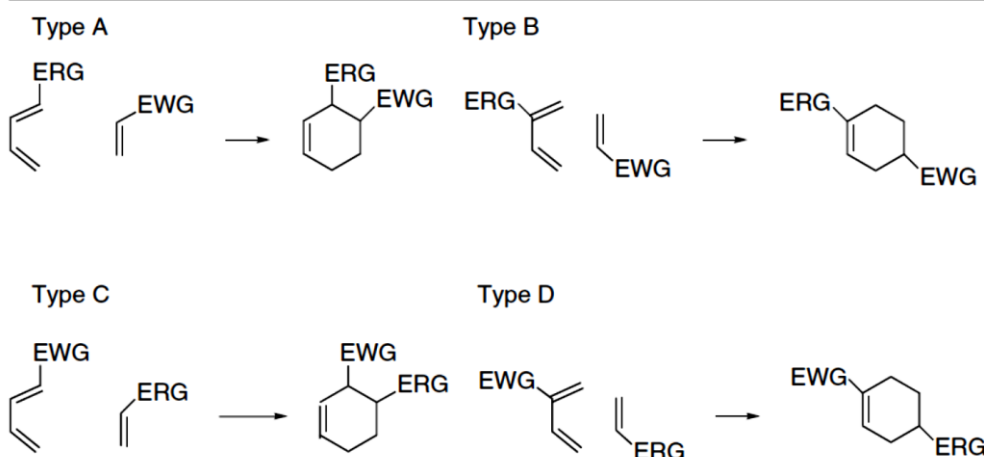
پاسخ درست: گزینه ۴

واکنش ۲+۴ و سپس حذف CO₂ مکانیسم آن به صورت زیر است:



گزینه ۱ و ۲ افزایش ۲+۲ را در نظر گرفته اند که غیر مجاز است (در شرایط حرارتی) گزینه ۳ نیز نادرست است چون OMe دهنده الکترون است و لذا جزئی بار منفی در روی متیلن شکل می گیرد این بار منفی باید به سره مثبت دی آن نزدیک شود یعنی سر ستاره دار که با رزونانس دارای جزئی بار مثبت است. برای اطلاعات بیشتر به مکان گزینی واکنش دیلز-آلدر توجه نمایید. (شیمی آلی پیشرفته کری جلد ۱ فصل ۱۰) ERG گروه الکترون دهنده و EWG گروه الکترون کشنده

Scheme 10.3. Regioselectivity of the Diels-Alder Reaction



www.DLMgroup.ir