

328F

328

F

نام:

نام خانوادگی:

محل امضا:

صبح جمعه

۹۳/۱۲/۱۵

دفترچه شماره ۱ از ۲



جمهوری اسلامی ایران
وزارت علوم، تحقیقات و فناوری
سازمان سنجش آموزش کشور

اگر دانشگاه اصلاح شود مملکت اصلاح می‌شود.

امام خمینی (ره)

آزمون ورودی
دوره‌های دکتری (نیمه متمرکز) داخل - سال ۱۳۹۴

مجموعه شیمی
فیتوشیمی (کد ۲۲۱۸)

مدت پاسخگویی: ۱۵۰ دقیقه

تعداد سؤال: ۶۰

عنوان مواد امتحانی، تعداد و شماره سؤالات

ردیف	مواد امتحانی	تعداد سؤال	از شماره	تا شماره
۱	مجموعه دروس تخصصی (شیمی آلی پیشرفته + شیمی ترکیبات طبیعی + جداسازی و شناسایی ترکیبات طبیعی)	۶۰	۱	۶۰

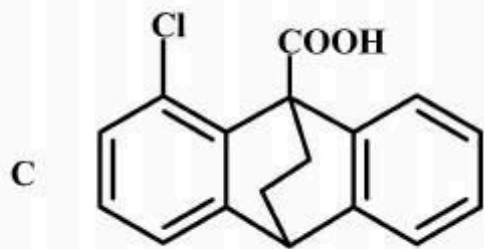
این آزمون نمره منفی دارد.

استفاده از ماشین حساب مجاز نیست.

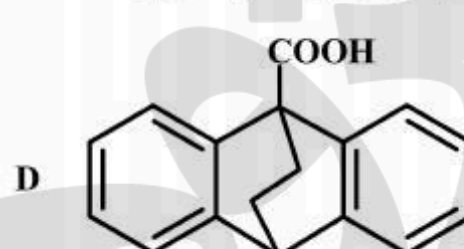
اسفند ماه - سال ۱۳۹۳

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

۱- قدرت اسیدی ترکیب D بیشتر از C است علت آن کدام است؟

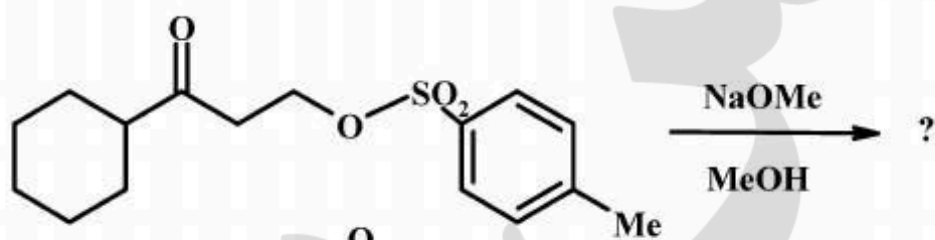


(۲) اثر میدان (Field Effect) +
(۴) اثر القایی

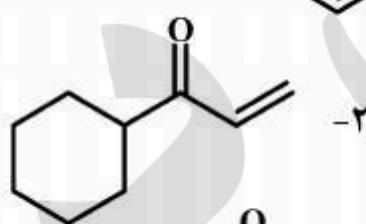


(۱) اثر رزونانس
(۳) الکترون کشندگی Cl

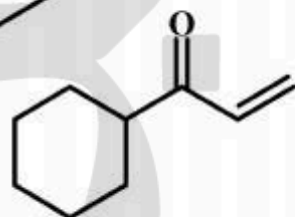
۲- محصول اصلی و مکانیسم واکنش زیر کدام است؟



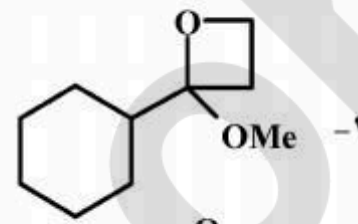
E1 ,



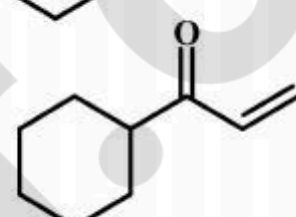
E1cb ,



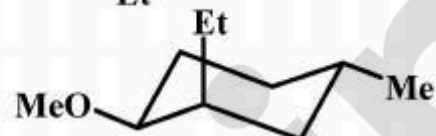
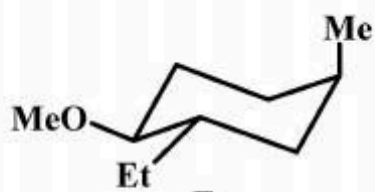
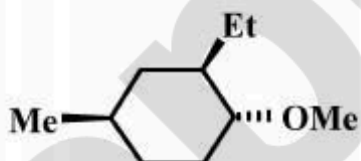
S_N2' ,



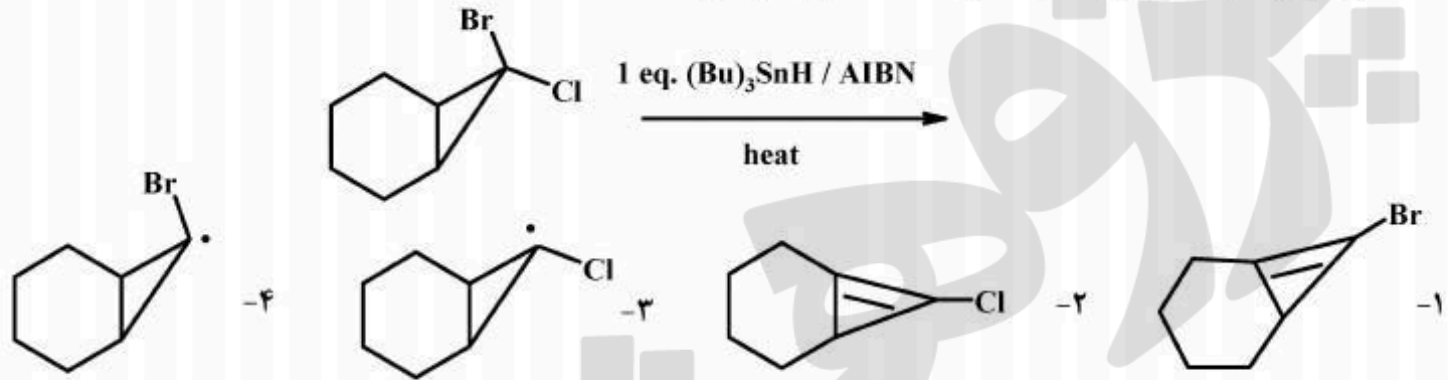
E2 ,



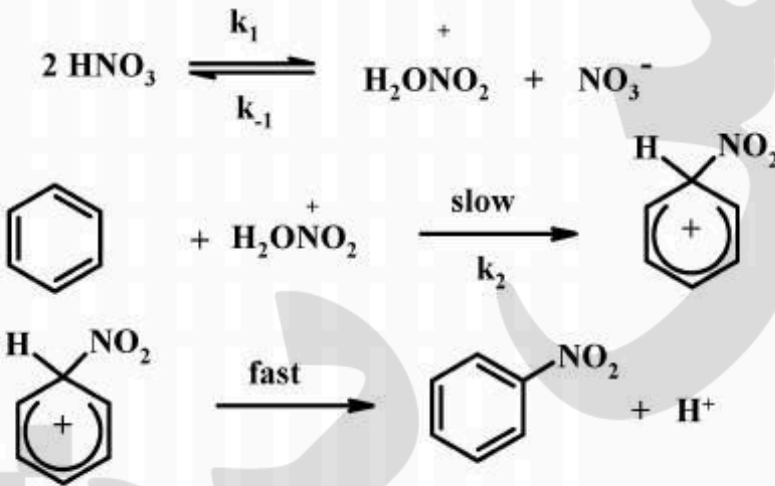
۳- پایدارترین کانفورمر (صورت بندی) ترکیب زیر کدام است؟



۴- در شرایط واکنش زیر کدام حد واسط تشکیل می‌شود؟



۵- با توجه به مکانیسم‌های پیشنهادی برای نیتراسیون بنزن، معادله سرعت برای این مکانیسم کدام است؟



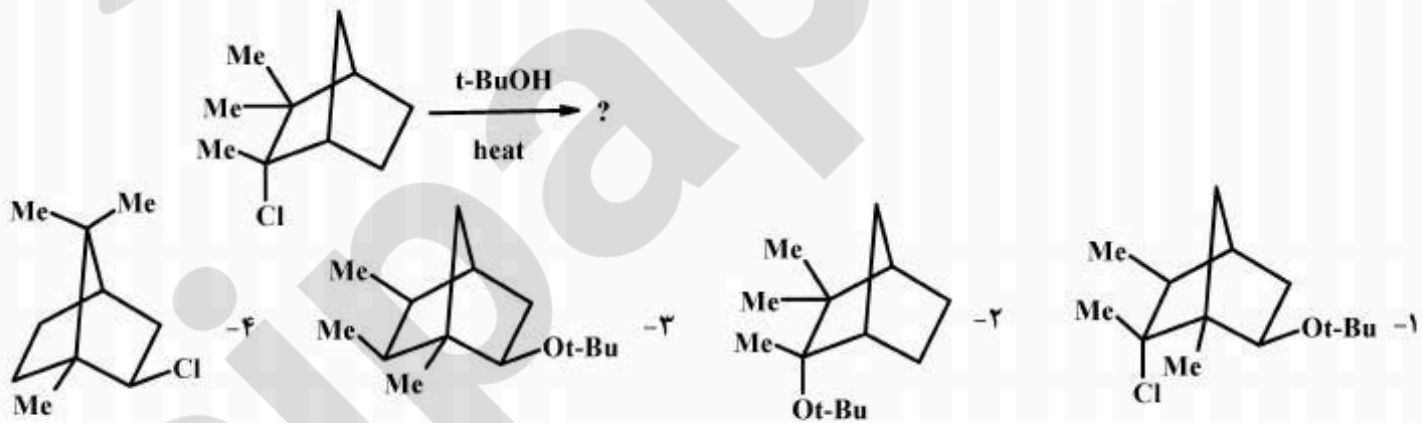
$$\text{Rate} = k_{\text{obs}} \frac{[\text{HNO}_3]^2}{[\text{NO}_3^-]} [\text{benzene}] \quad -2$$

$$\text{Rate} = k_{\text{obs}} \frac{[\text{HNO}_3]}{[\text{NO}_3^-]} [\text{benzene}] \quad -4$$

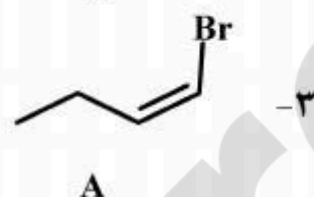
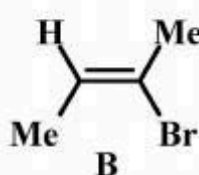
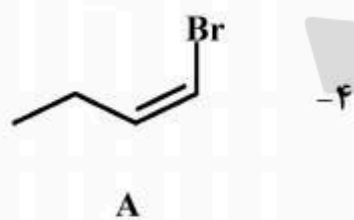
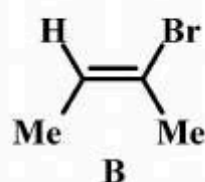
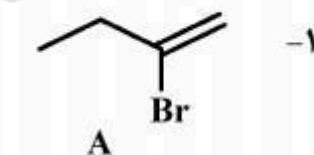
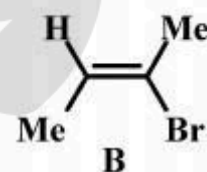
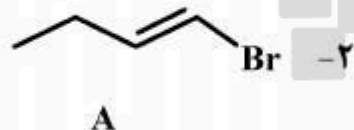
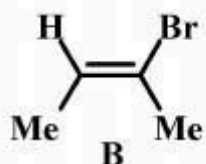
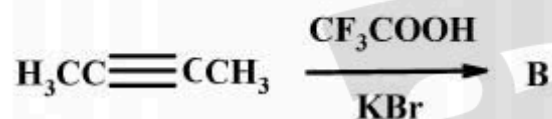
$$\text{Rate} = k_{\text{obs}} \frac{[\text{benzene}]}{[\text{NO}_3^-]^2} \quad -1$$

$$\text{Rate} = k_{\text{obs}} \frac{[\text{HNO}_3]^{1/2}}{[\text{NO}_3^-]} [\text{benzene}] \quad -3$$

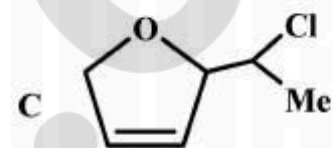
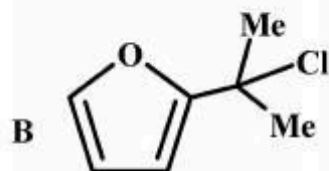
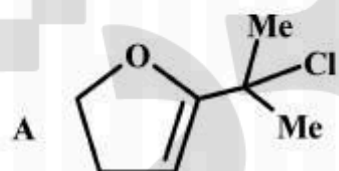
۶- محصول واکنش زیر کدام است؟



۷- محصول اصلی دو واکنش زیر کدام است؟



۸- ترتیب افزایش سرعت سلولیز (حلال کافت) ترکیب‌های زیر در محلول آب + استون کدام است؟



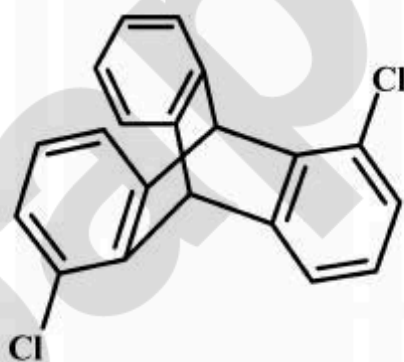
C > B > A (۴)

C > A > B (۳)

A > B > C (۲)

B > A > C (۱)

۹- کدام عبارت برای ترکیب زیر صحیح است؟



(۱) کایرال نیست و عنصر استریوژنی ندارد.

(۲) کایرال است و آرایش مطلق عناصر استریوژنی آن S و S است.

(۳) مزو است و آرایش مطلق عناصر استریوژنی آن S و R است.

(۴) کایرال است و آرایش مطلق عناصر استریوژنی آن R و R است.

۱۰- در سلولیز (Solvolysis) ماده اولیه زیر در متانول علاوه بر محصول A، ماده B نیز به دست می آید. مکانیسم تشکیل ماده B کدام است؟



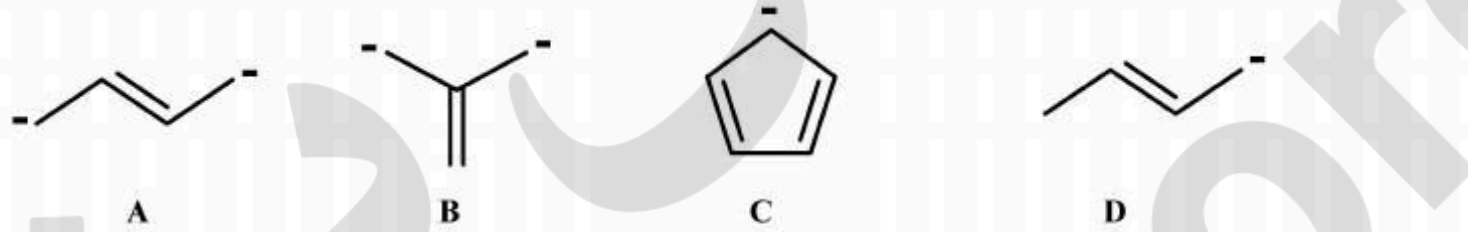
(۱) وارونه شدن حلقه ماده اولیه

(۲) یون های سلواته شده $Br^-, Sol + R^+ Sol$

(۳) جفت یون جدا شده توسط یک لایه حلال $R^+ || X^-$

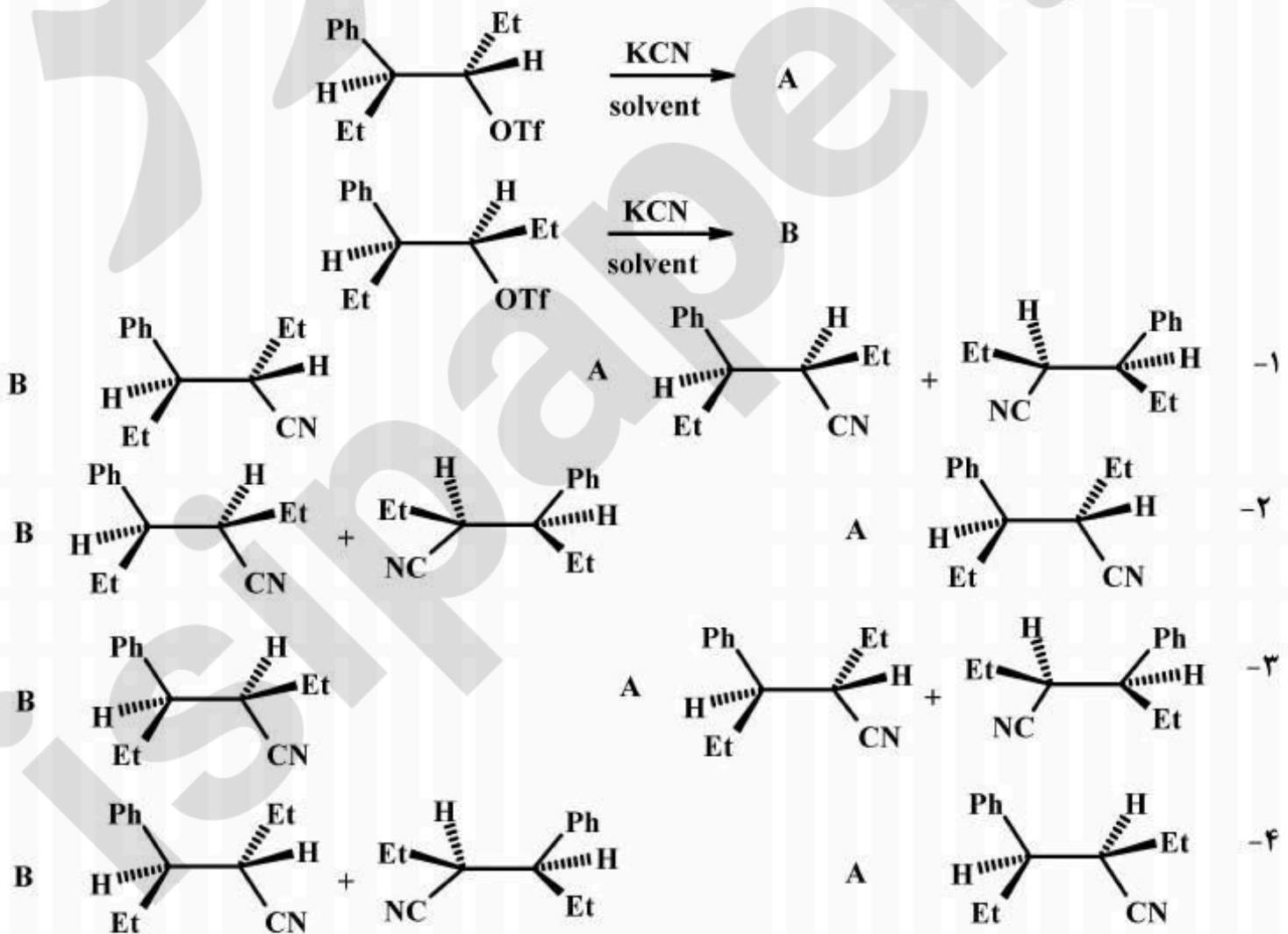
(۴) جایگزین شدن Br در ماده اولیه با متانول و واکنش عکس آن

۱۱- ترتیب صحیح پایداری آنیون های زیر کدام است؟

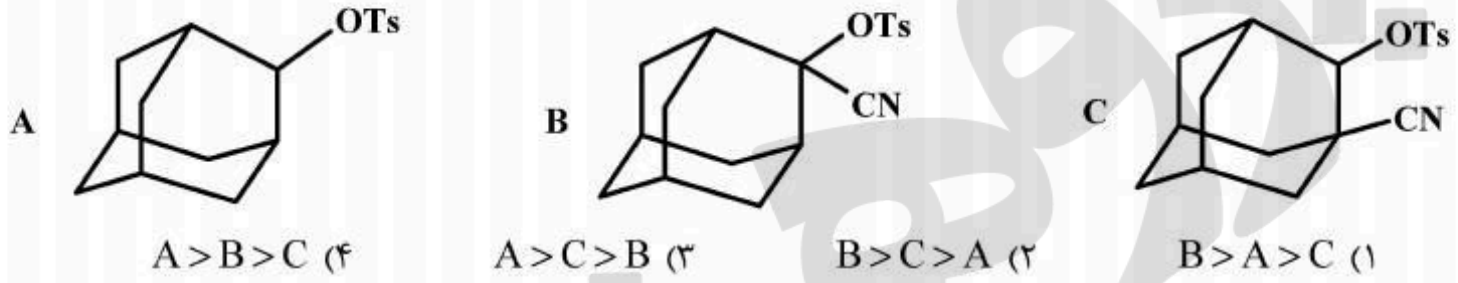


۱- $C > B > D > A$ ۲- $A > D > B > C$ ۳- $C > D > B > A$ ۴- $C > D > A > B$

۱۲- محصول اصلی دو واکنش زیر کدامند؟

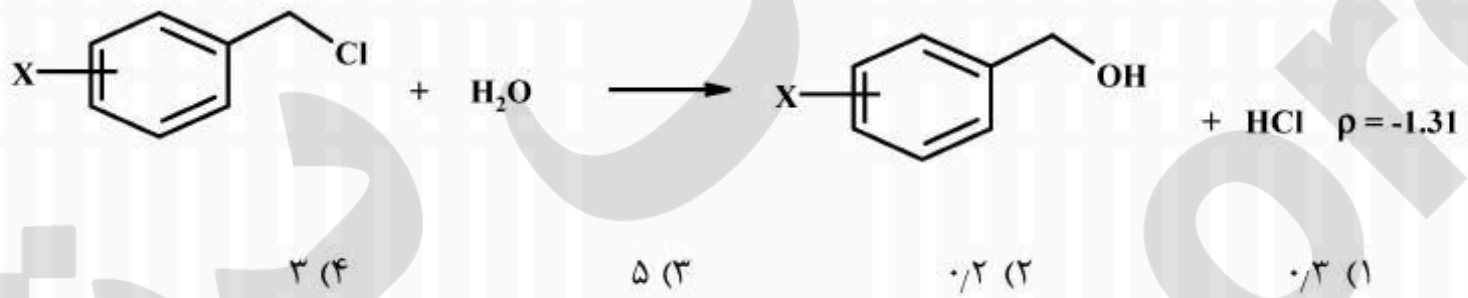


۱۳- ترتیب سرعت نسبی سولولیز (حلال کافت) سه ترکیب زیر کدام است؟



۱۴- مقدار ثابت واکنش، ρ برای واکنش، زیر $-1/31$ ($\sigma_{Br} = +0.27$ و $\sigma_{NO_2} = +0.81$) می باشد. نسبت

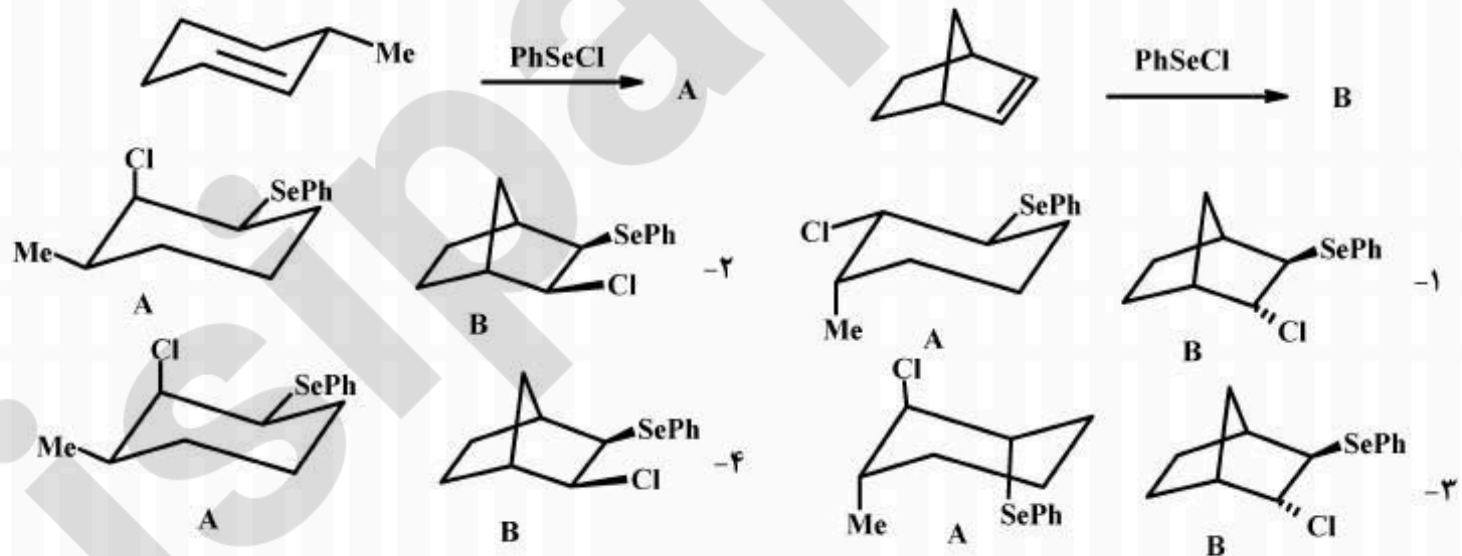
ثابت سرعت $\frac{k_{NO_2}}{k_{Br}}$ برابر است با:



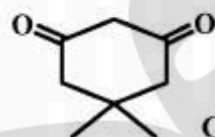
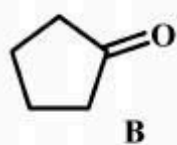
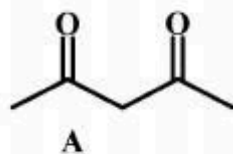
۱۵- در کدام یک از ملکول‌ها انرژی چرخشی حول پیوند دوگانه پایین تر است؟



۱۶- محصول اصلی دو واکنش زیر کدام است؟



۱۷- ترتیب افزایش مقدار K_{enol}/K_{keto} ترکیب‌های زیر در حلال CCl_4 کدام است؟



B > A > C

-۲

C > B > A

-۱

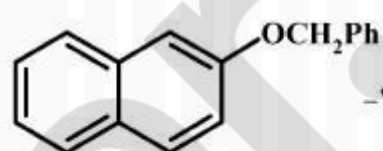
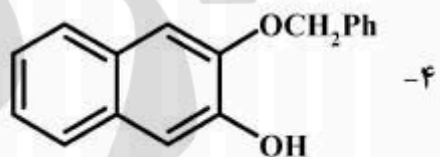
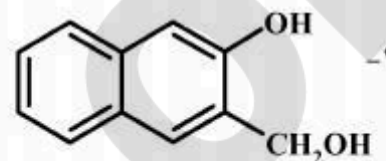
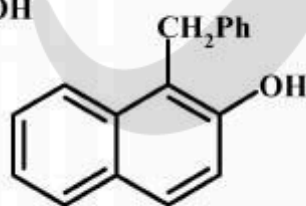
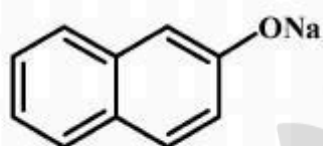
C > A > B

-۴

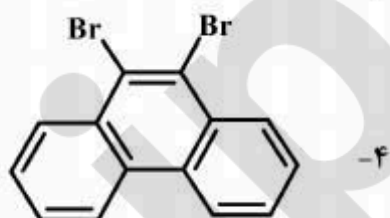
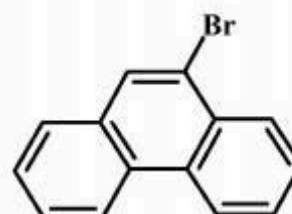
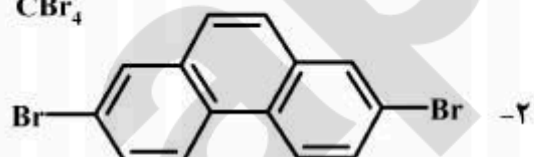
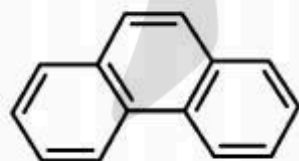
A > B > C

-۳

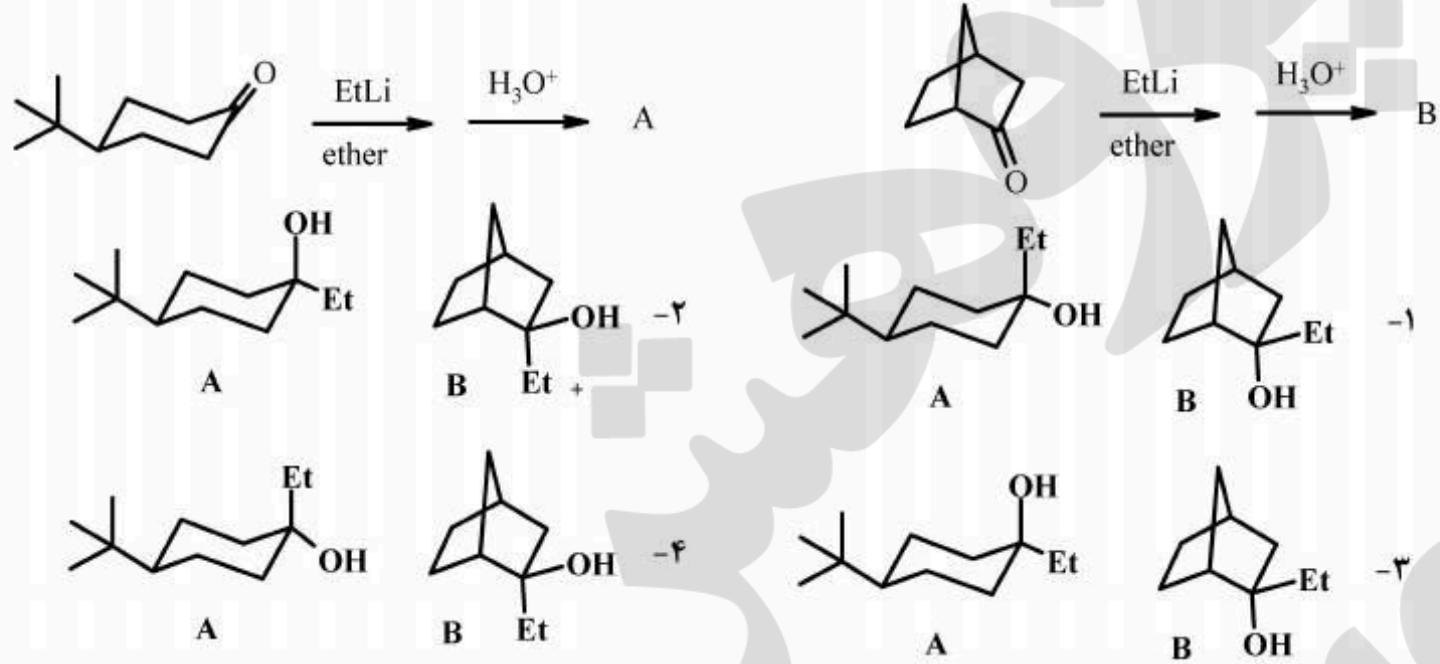
۱۸- محصول اصلی واکنش زیر کدام است؟



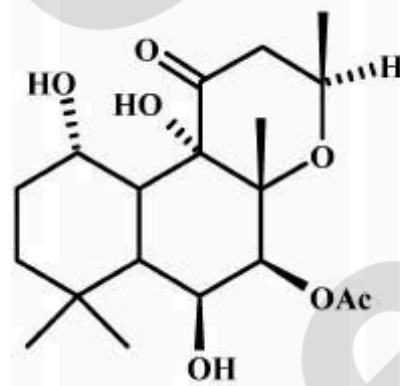
۱۹- محصول اصلی واکنش زیر کدام است؟



۲۰- محصول اصلی دو واکنش زیر کدام است؟

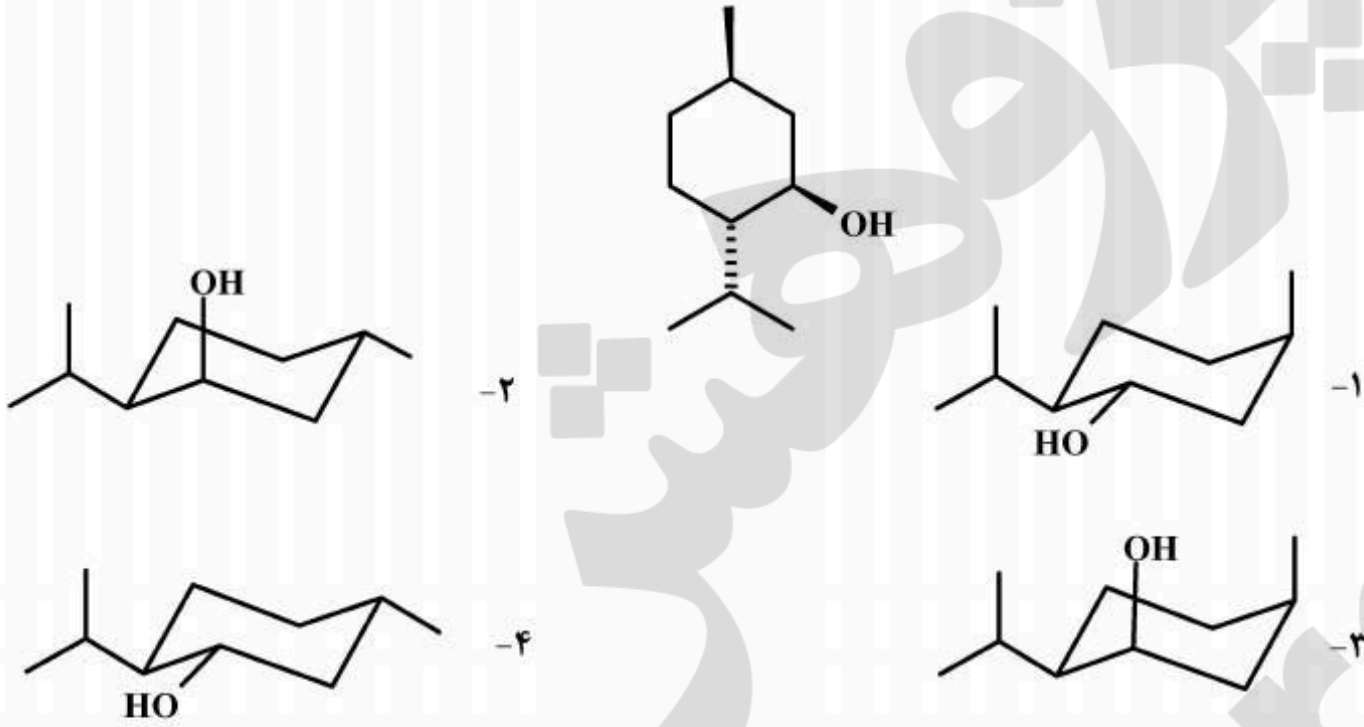


۲۱- کدام جمله در مورد ترکیب زیر صحیح است؟



- (۱) استرول است.
- (۲) دی ترینوئید است.
- (۳) سسترپنوئید است.
- (۴) سسکویی ترپن است.

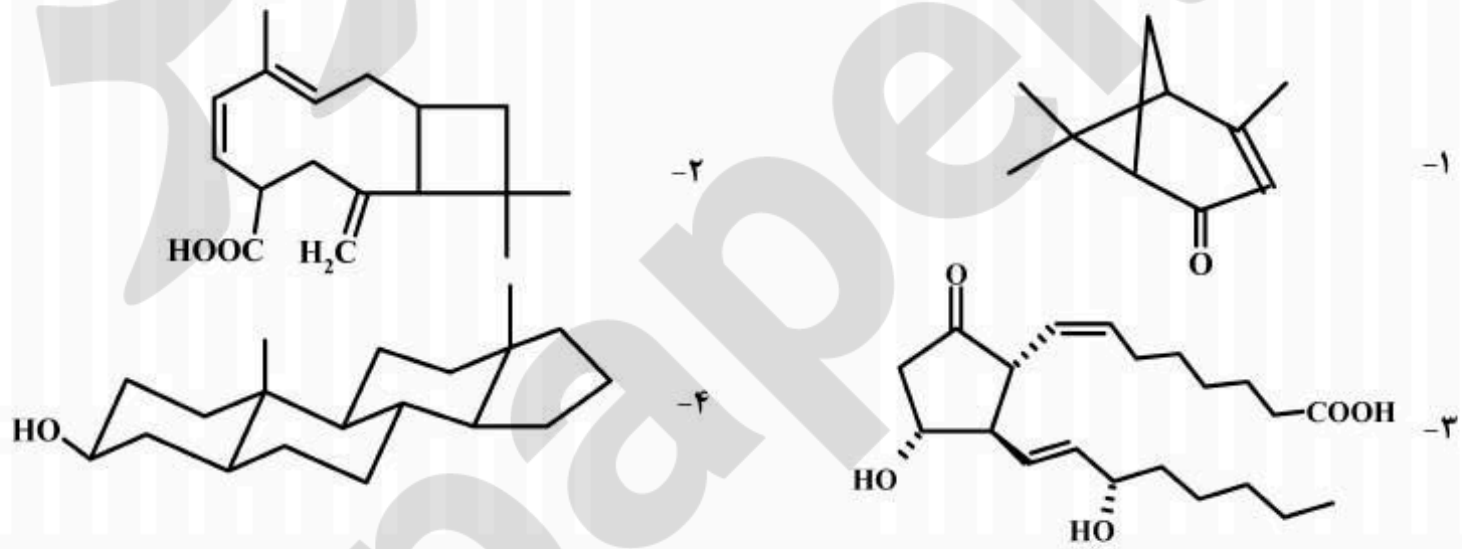
۲۲- کدام ساختار فضایی نمایانگر ساختار صحیح منتول است؟



۲۳- اسید چرب (۱c, 11c, 8t, 4c) : ۲۰ یک اسید چرب است.

- (۱) سنتزی ω_6 (۲) طبیعی ω_6 (۳) سنتزی ω_3 (۴) طبیعی ω_3

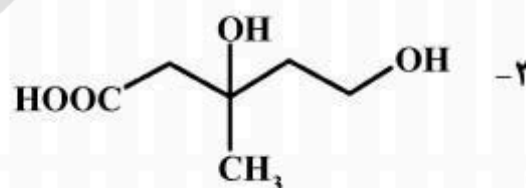
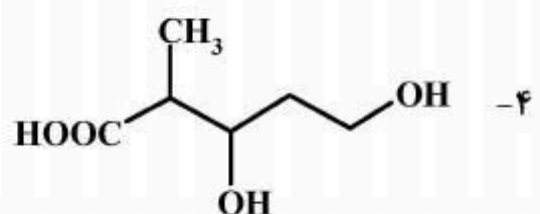
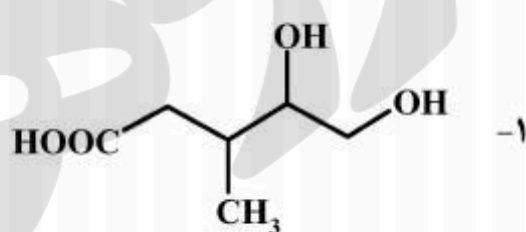
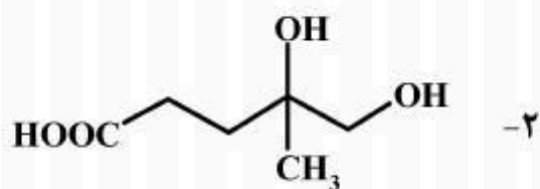
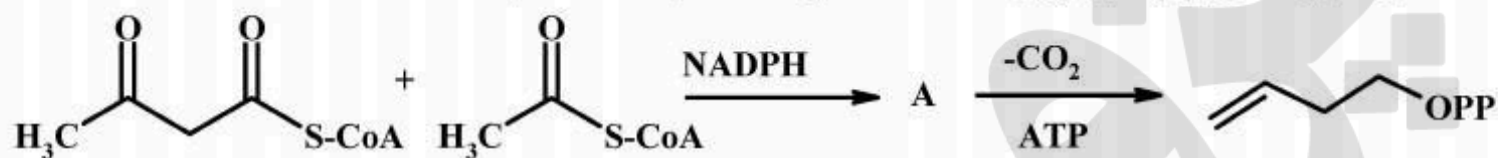
۲۴- کدام یک از ساختارهای ارائه شده مربوط به پروستاگلاندین است؟



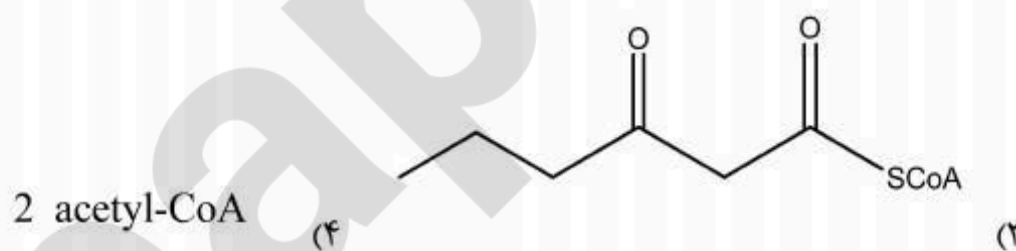
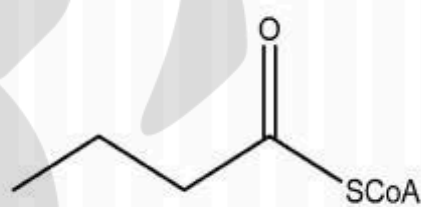
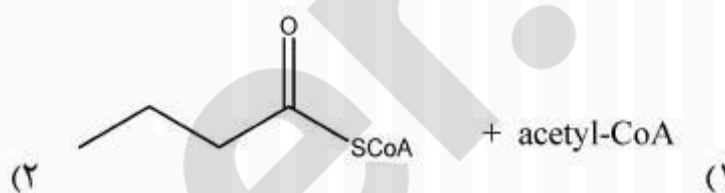
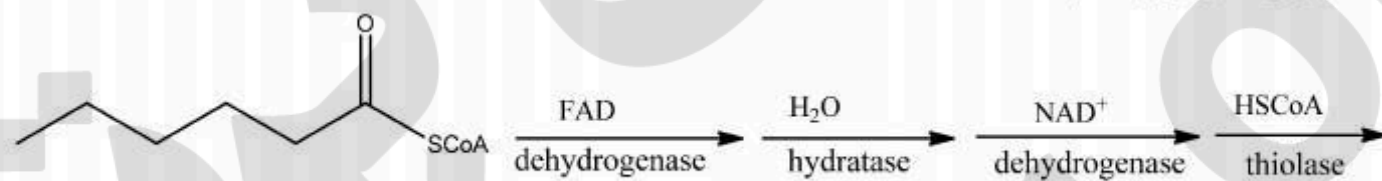
۲۵- برای سنتز mRNA از روی DNA، کدام آنزیم نقش اصلی را دارد؟

- DNA Polymerase I (۲) RNA Polymerase (۱)
t-RNA synthetase (۴) Helicase (۳)

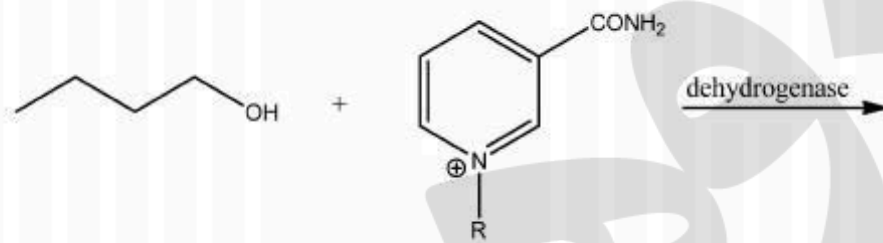
۲۶- در مسیر سنتز ایزوپنتنیل پیروفسفات، ساختار ماده حد واسط A کدام است؟



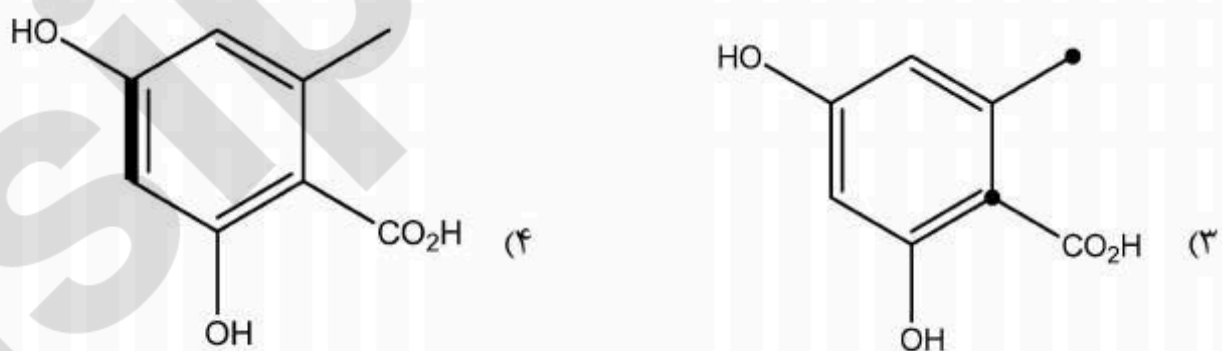
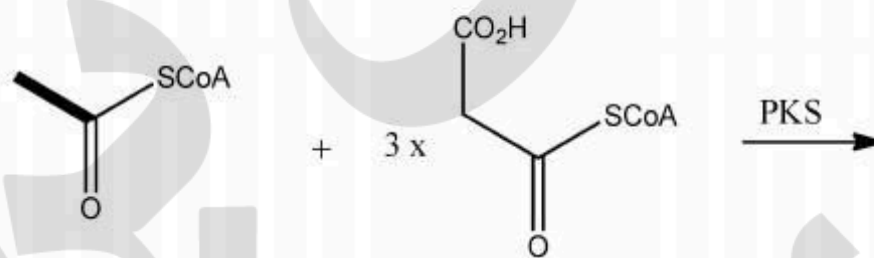
۲۷- محصول واکنش زیر کدام است؟



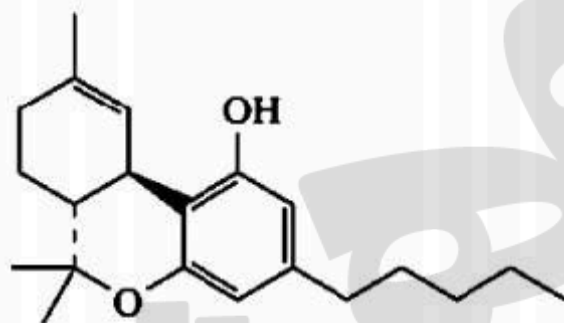
۲۸- محصول واکنش زیر کدام است؟



۲۹- اگر Acetyl CoA نشاندار شده در هر دو کربن در واکنش زیر شرکت کند، کدام یک از محصولات زیر تشکیل خواهد شد؟

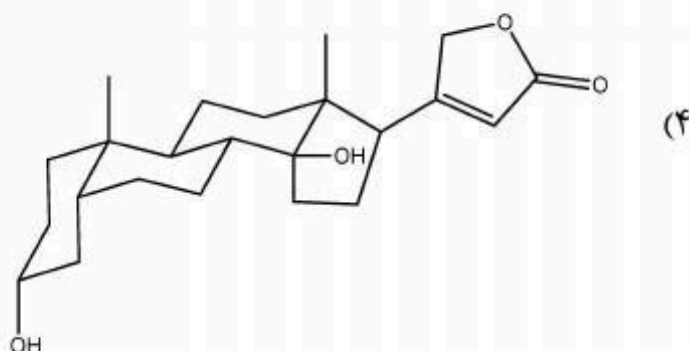
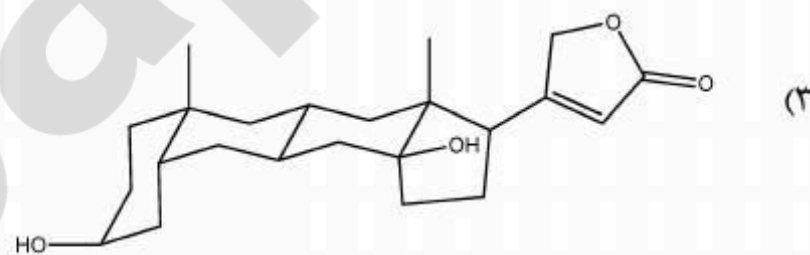
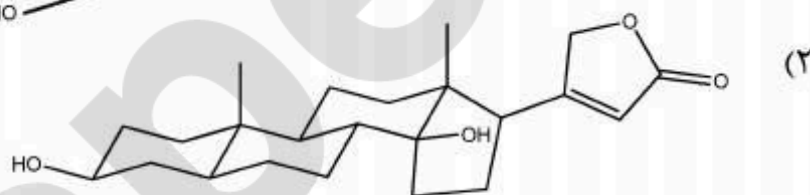
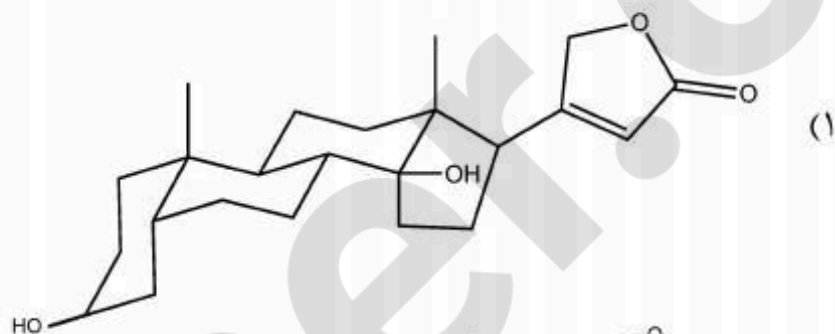
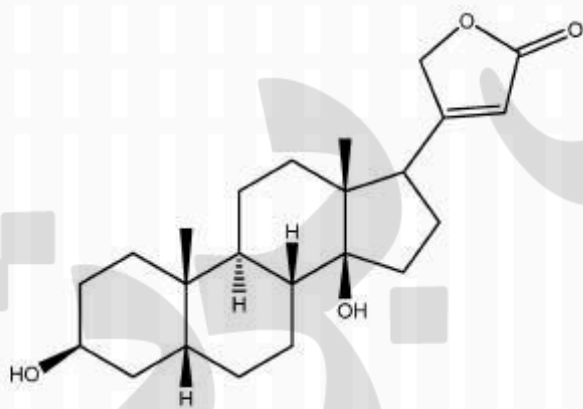


۳۰- ترکیب زیر جزء کدام دسته ترکیب ها است و کدام مسیرهای بیوسنتزی در بیوسنتز آن شرکت دارند؟

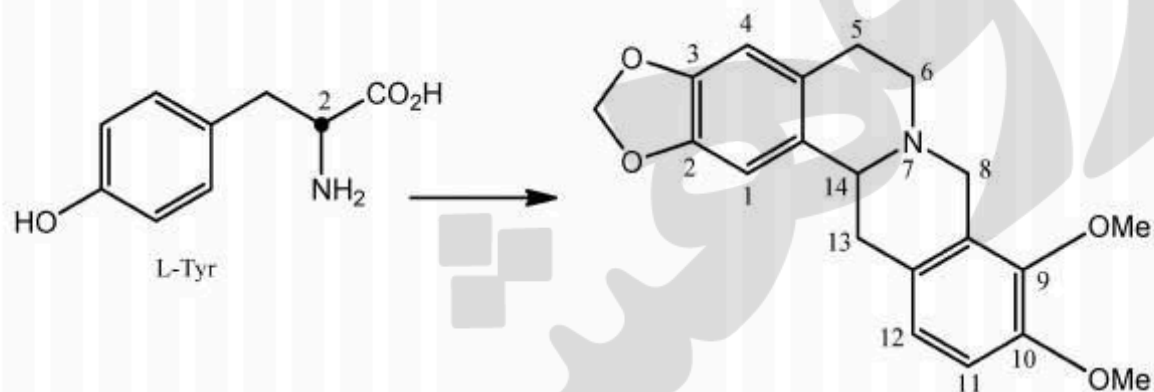


- (۱) کانابینوئیدها، استات با آنزیمهای FAS، استات با آنزیمهای PKS، شیکیمات
 (۲) کانابینوئیدها، استات با آنزیمهای FAS، استات با آنزیمهای PKS، موالونیک اسید
 (۳) آفلاتوکسینها، استات با آنزیمهای FAS، شیکیمات، موالونیک اسید
 (۴) کانابینوئیدها، استات با آنزیمهای PKS، شیکیمات، موالونیک اسید

۳۱- شکل فضایی مولکول زیر کدام است؟



۳۲- در بیوسنتز ترکیب زیر، چنانچه از L- تیروزین نشاندار شده در موقعیت ۲ استفاده شود، کدام موقعیت‌ها بر روی محصول نشاندار خواهد شد؟



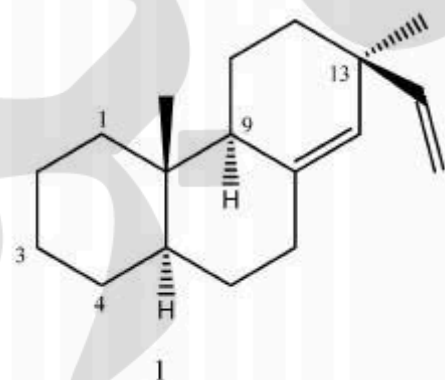
۱۳ و ۶ (۴)

۸ و ۶ (۳)

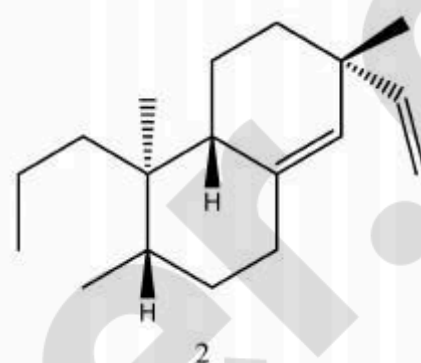
۱۴ و ۶ (۲)

۱۳ و ۵ (۱)

۳۳- نام ترکیب (۱)، Pimarane است. نام ترکیب (۲) چیست؟



3,4-seco-13-epi-pimarane (۲)

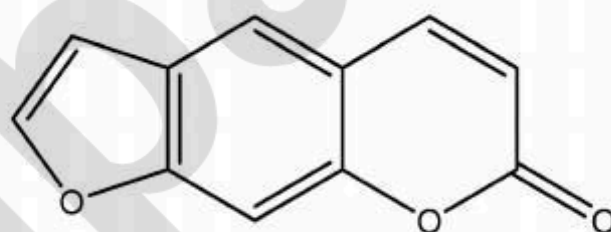


3,4-seco-ent-pimarane (۱)

3,4-epi-13-ent-pimarane (۴)

3,4-seco-13-epi-ent-pimarane (۳)

۳۴- ترکیب زیر جزء کدام دسته ترکیب‌ها است و کدام پیش‌ماده‌ها در بیوسنتز آن دخالت داشته‌اند؟



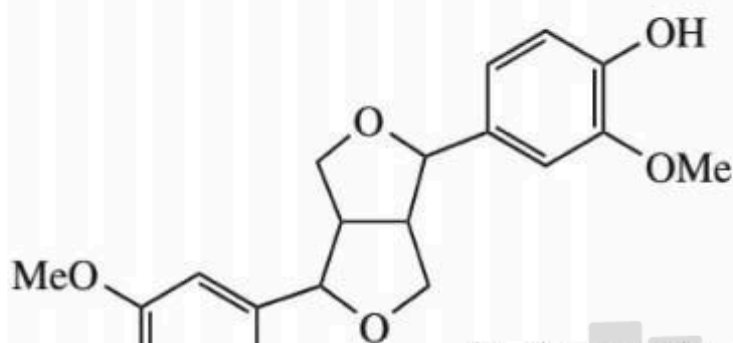
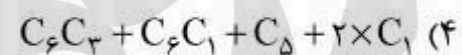
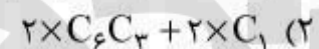
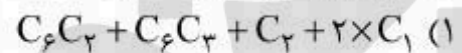
(۱) فوروکومارین‌های زاویه‌ای، سینامیک اسید، استیک اسید

(۲) فوروکومارین‌های زاویه‌ای، سینامیک اسید، DMAPP

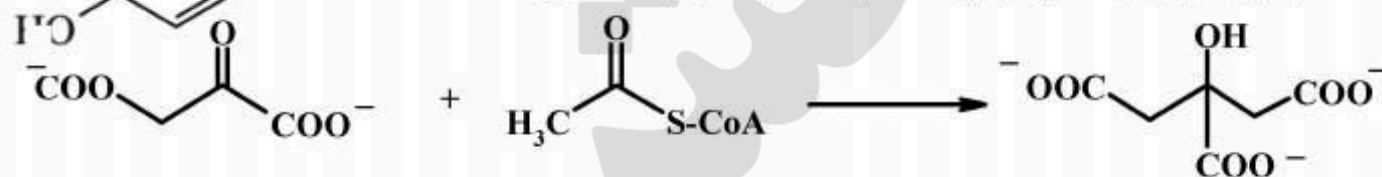
(۳) فوروکومارین‌های خطی، سینامیک اسید، استیک اسید

(۴) فوروکومارین‌های خطی، سینامیک اسید، DMAPP

۳۵- مولکول زیر از چه بلوک‌های ساختاری تشکیل شده است؟



۳۶- کدام عبارت برای واکنش تبدیل اکسالوآستات به سیترات صحیح است؟



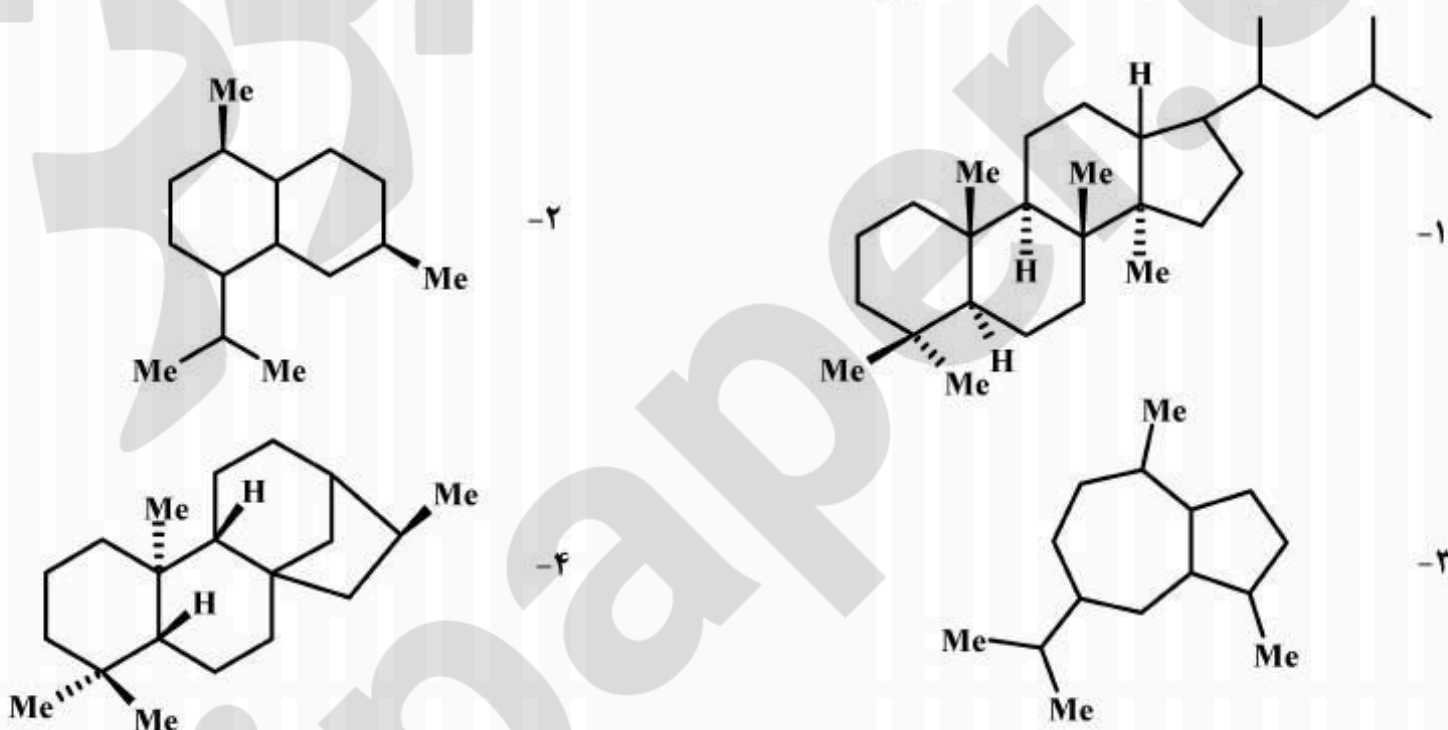
(۱) واکنش از وجه Re گروه کربونیل اکسالوآستات انجام شده و محصول غیر کایرال است.

(۲) واکنش از وجه Si گروه کربونیل اکسالوآستات انجام شده و محصول غیر کایرال است.

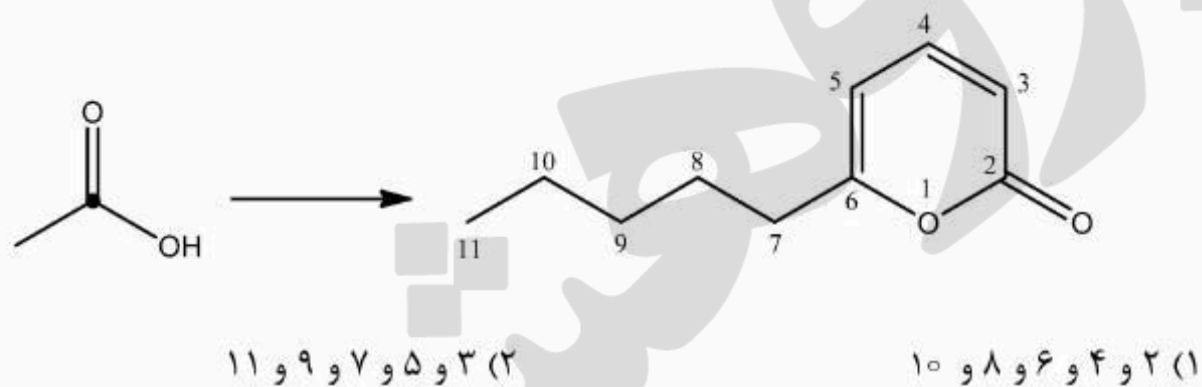
(۳) واکنش از وجه Si گروه کربونیل اکسالوآستات انجام شده و محصول کایرال است.

(۴) واکنش از وجه Re گروه کربونیل اکسالوآستات انجام شده و محصول مزو است.

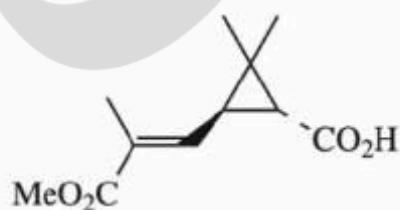
۳۷- کدام ساختار نشان دهنده یک دی‌ترین است؟



۳۸- در فرآیند بیوسنتزی زیر چنانچه استیک اسید نشان‌دار شده در کربن کربونیل به موجود زنده خورانده شود، کدام موقعیت‌های متابولیت تولید شده نشان‌دار خواهد شد؟

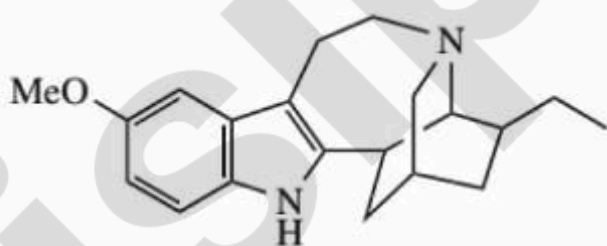


۳۹- کدام جمله در مورد ترکیب زیر صحیح است؟



- ۱) یک پلی کتید است که از اتصال واحدهای استات تشکیل می‌گردد.
- ۲) یک مونوترپن نامنظم است که از اتصال دو واحد DMAPP تشکیل می‌شود.
- ۳) یک مونوترپن است که از اتصال سر به دم یک IPP و یک DMAPP تشکیل می‌شود.
- ۴) یک مونوترپن نامنظم است که از اتصال دم به دم یک IPP و یک DMAPP تشکیل می‌شود.

۴۰- کدام قطعه، در اسکلت ساختاری آلکالوئید زیر به کار رفته است؟



- ۱) C_1 . Aspidosperma
- ۲) C_9 Corynanthe
- ۳) C_9 Iboga
- ۴) C_1 . Iboga

۴۱- چرا استخراج میکروبیو احتمال تخریب دمایی نمونه را نسبت به اعمال دمایی مستقیم کمتر می‌کند؟

- ۱) امواج اعمالی رادیوفرکانسی با چرخش تنها مولکول آب، پایداری ترکیب را سبب می‌شود.
- ۲) یکنواختی دمایی میکروبیو سبب احتمال تخریب کمتر می‌شود.
- ۳) دما از درون به بیرون می‌رود و احتمال تخریب کاهش می‌یابد.
- ۴) دما از بیرون به درون اعمال شده و لذا پایداری ترکیب سبب تحمل دمایی آن می‌شود.

۴۲- Plunger در سیستم HPLC چیست؟

- ۱) نگهدارنده پمپ از نشر حلال
- ۲) قسمت کنترل حجم تزریق
- ۳) ورودی سیستم LC به MS
- ۴) پیستون پمپ

۴۳- کدام عبارت برای جداسازی انانتیومرها در کروماتوگرافی صحیح است؟

- ۱) استفاده از فاز معکوس (Reverse phase) با روش ایزوکراتیک حلال
- ۲) استفاده از دتکتور اندیس رفرکسیون برای تشخیص انانتیومرها
- ۳) استفاده از فاز ساکن کایرال و فاز متحرک غیر کایرال
- ۴) استفاده از سیستم Counter current با استفاده از گرادیان حلال

۴۴- کدام گزینه برای روش 2D-Gel Electrophoresis صحیح است؟

- ۱) قدرت آنالیز همزمان تعداد زیادی نمونه
- ۲) قدرت آنالیز همزمان ترکیب‌های قطبی و هیدروفوب
- ۳) شناسایی همزمان ترکیب‌های جدا شده بدون نیاز به مقایسه با رفرنس
- ۴) امکان اتصال به MS بدون جدا کردن مواد

۴۵- چرا معمولاً برای گاز زدایی حلالها در HPLC از هلیوم استفاده می‌شود؟

- ۱) سبک است و براحتی متراکم می‌شود.
- ۲) براحتی متراکم می‌شود و حباب‌های بزرگتری تشکیل می‌شود.
- ۳) سبک است و حباب‌های بزرگتری تشکیل می‌دهد.
- ۴) برای حذف هوای حل شده به کار می‌رود، براحتی متراکم می‌شود و در ستون حباب تشکیل نمی‌دهد.

۴۶- علت استفاده از Freeze drying برای نمونه‌های پروتئین کدام است؟

- ۱) حذف پروتئین‌های موجود در نمونه پروتئین
- ۲) کاهش سرعت واکنش‌های آنزیمی تخریب پروتئین و حفظ ساختار طبیعی پروتئین
- ۳) حذف واکنش‌های اکسایش پروتئین و کاهش وزن نمونه
- ۴) جلوگیری از شکسته شدن پیوندهای گوگردی در پروتئین

۴۷- اندیس کواتس در کروماتوگرافی گازی در دو حالت دمای ثابت و برنامه دمایی چگونه محاسبه می‌شود؟

(۱) برای دمای ثابت $RI = 100 \left(\frac{t_{Ri} - t_{Rz}}{t_{Rz+1} - t_{Rz}} + n \right)$ ، برای برنامه دمایی

$$RI = 100 \left(\frac{\log t_{Ri} - \log t_{Rz}}{\log t_{Rz+1} - \log t_{Rz}} + n \right)$$

(۲) برای هر دو روش $RI = 100 \left(\frac{\log t_{Ri} - \log t_{Rz}}{\log t_{Rz+1} - \log t_{Rz}} + n \right)$

(۳) برای هر دو روش $RI = 100 \left(\frac{t_{Ri} - t_{Rz}}{t_{Rz+1} - t_{Rz}} + n \right)$

(۴) برای دمای ثابت $RI = 100 \left(\frac{\log t_{Ri} - \log t_{Rz}}{\log t_{Rz+1} - \log t_{Rz}} + n \right)$ برای برنامه دمایی

$$RI = 100 \left(\frac{t_{Ri} - t_{Rz}}{t_{Rz+1} - t_{Rz}} + n \right)$$

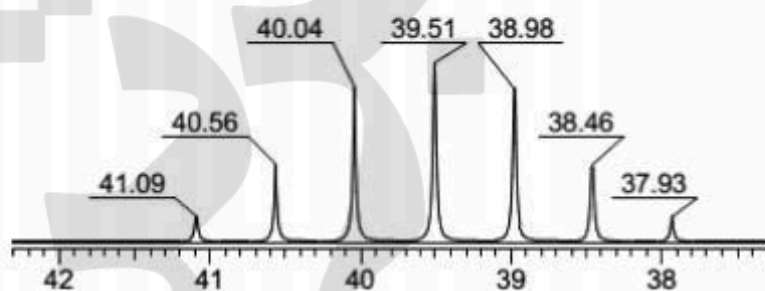
۴۸- طیف $^{13}\text{C-NMR}$ زیر مربوط به کدام یک از حلال‌ها است؟

(۱) DMSO-d_6

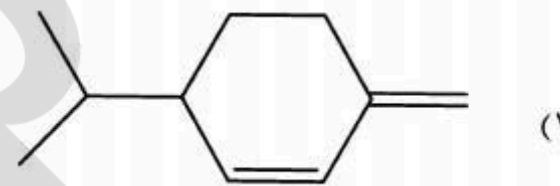
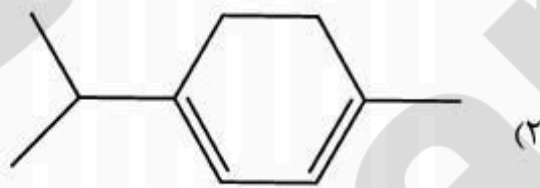
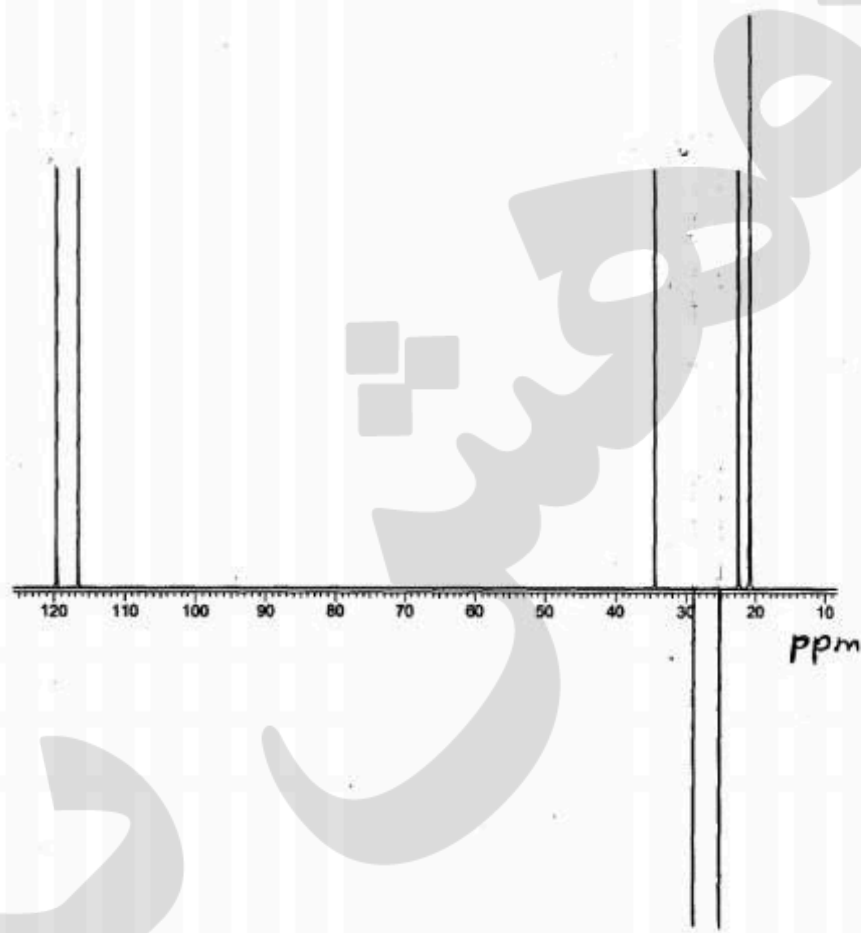
(۲) CD_2Cl_2

(۳) Benzene-d_6

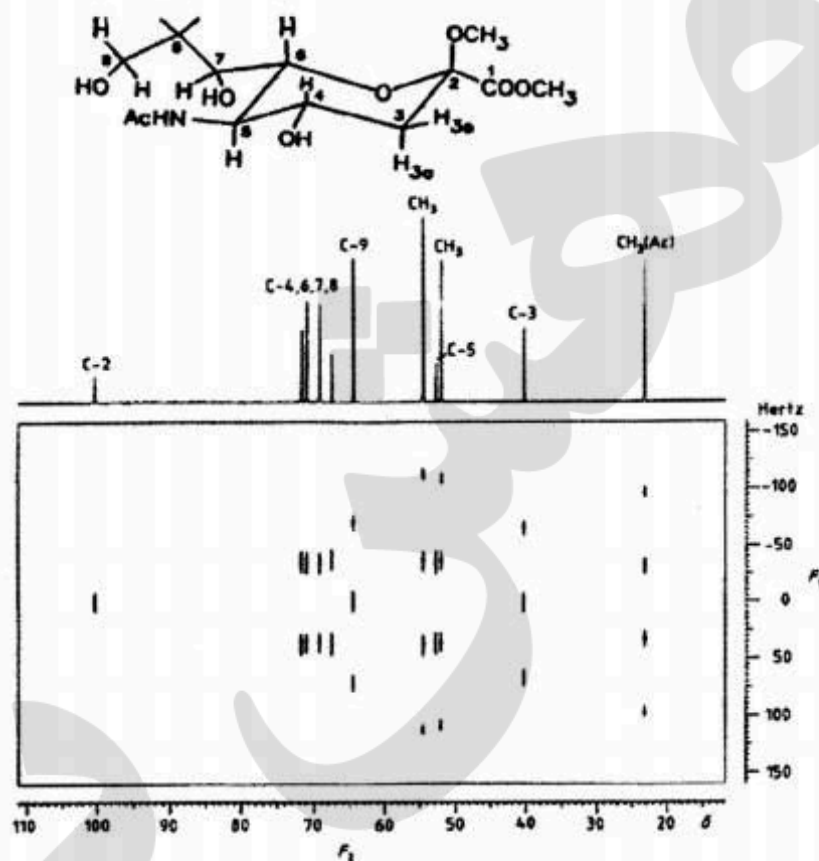
(۴) Pyridine-d_5



۴۹- طیف ۱۳۵-DEPT زیر مربوط به کدام ترکیب است؟



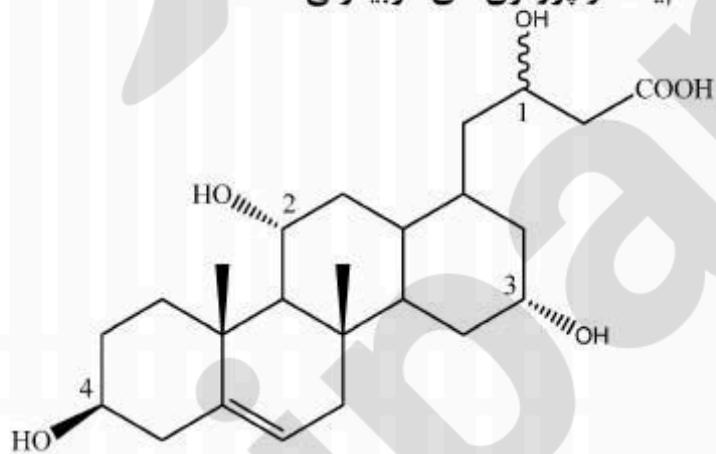
۵۰- ساختار ترکیب و طیف دو بعدی مربوط به آن ارائه شده است. طیف دو بعدی چگونه طیفی است؟



INADEQUATE (۲)
ROESY (۴)

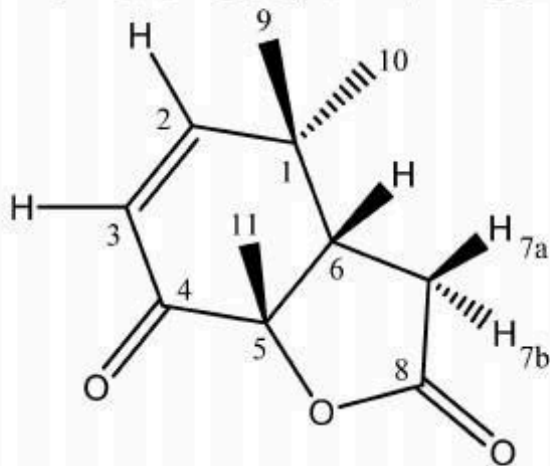
2D-J (۱)
DQF-COSY (۳)

۵۱- در طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب زیر یک پیک triplet of triplet با ثابت کوپلاژ $11/2$ و $4/6$ هرتز در $3/5 \text{ ppm}$ مشاهده شده است. این پیک متعلق به کدامیک از پروتون‌های کربینولی است.



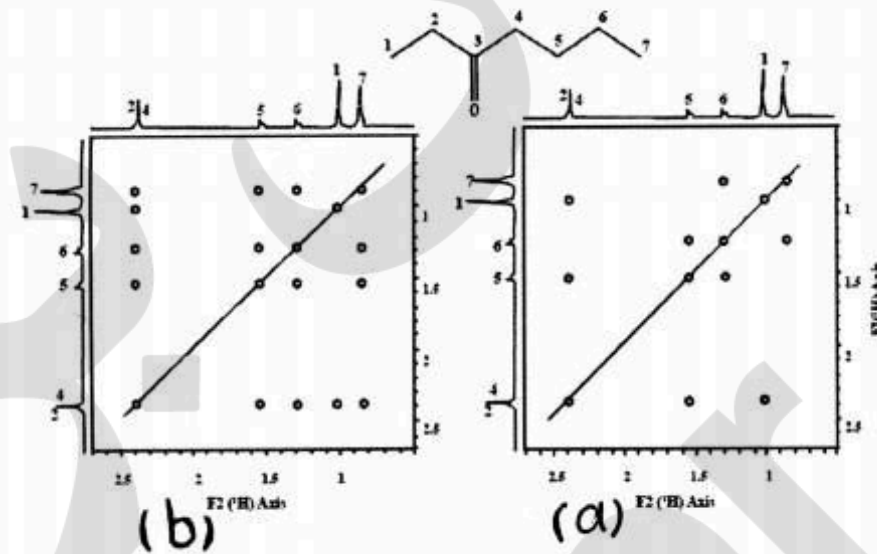
- ۱ (۱)
- ۲ (۲)
- ۳ (۳)
- ۴ (۴)

۵۲- در طیف NOE-difference ترکیب زیر چنانچه پروتون‌های متیل شماره ۹ به وسیله یک فرکانس ثانویه irradiate (تابش‌دهی) گردد، احتمال افزایش شدت سیگنال برای کدام یک از پروتون‌ها وجود خواهد داشت؟



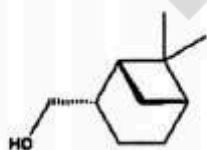
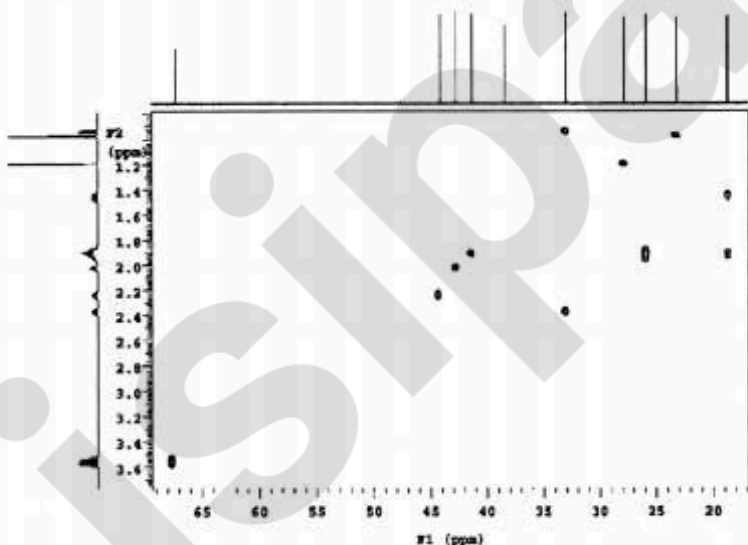
- (۱) Me₁₁, H_{7a}, H₆
- (۲) Me₁₁, H₇, H_{7a}, H₆
- (۳) Me₁₀, Me₁₁, H_{7a}, H₆
- (۴) Me₁₀, Me₁₁, H₇, H_{7a}, H₆

۵۳- با توجه به ساختار و طیف‌های ارائه شده، طیف a و طیف b چه نوع طیفی هستند؟



- (۱) a = DQF-COSY, b = NOESY
- (۲) a = COSY, b = DQF-COSY
- (۳) a = COSY, b = TOCSY
- (۴) a = COSY, b = NOESY

۵۴- بر اساس طیف HMQC و ساختار زیر جایجایی شیمیایی پرتونهای متصل به کربنی که در جایجایی شیمیایی $\delta = ۳۴ \text{ ppm}$ ظاهر می‌شود عبارتند از:



- (۱) $\delta = ۱,۴۵ \text{ ppm}$, $\delta = ۲,۴ \text{ ppm}$
- (۲) $\delta = ۰,۹۲ \text{ ppm}$, $\delta = ۱,۹ \text{ ppm}$
- (۳) $\delta = ۰,۹۲ \text{ ppm}$, $\delta = ۲,۴ \text{ ppm}$
- (۴) $\delta = ۱,۴۵ \text{ ppm}$, $\delta = ۱,۹ \text{ ppm}$

۵۵- در طیف دو بعدی زیر جایابی شیمیایی پروتون‌های a, b و c عبارتند از:

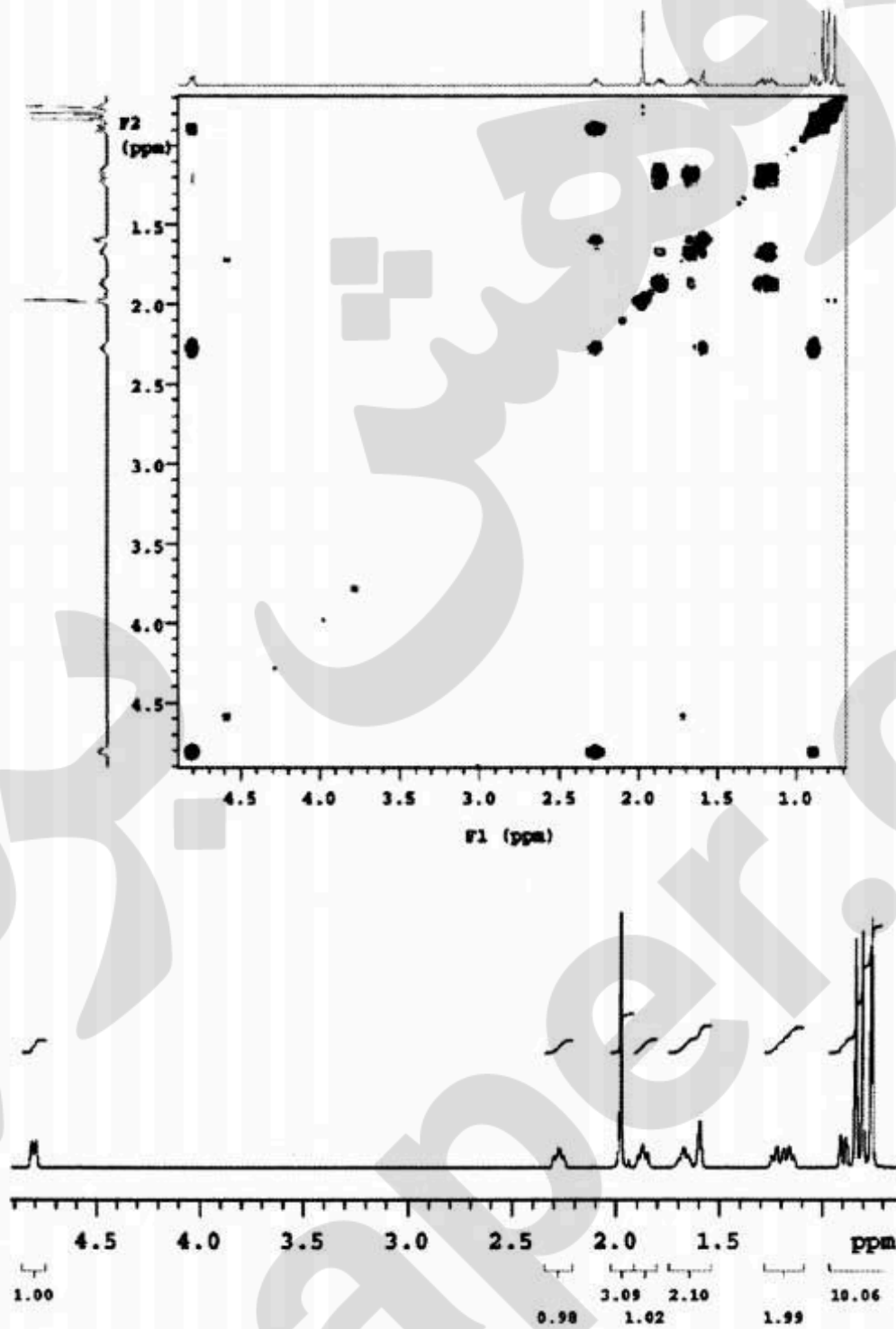
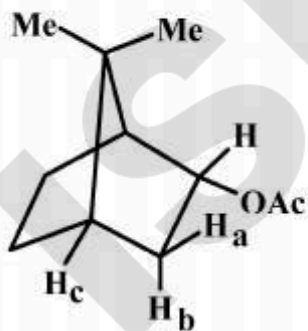


FIGURE 11.4.4 The 1-D ¹H NMR spectrum of (-)-bornyl acetate in CDCl₃.



$$\delta H_a = \delta H_b = 2.3 \text{ ppm} , \delta H_c = 0.9 \text{ ppm} \quad -1$$

$$\delta H_a = 2.3 \text{ ppm} , \delta H_b = 0.9 \text{ ppm} , \delta H_c = 1.6 \text{ ppm} \quad -2$$

$$\delta H_a = 1.6 \text{ ppm} , \delta H_b = 2.3 \text{ ppm} , \delta H_c = 0.9 \text{ ppm} \quad -3$$

$$\delta H_a = 0.9 \text{ ppm} , \delta H_b = 1.6 \text{ ppm} , \delta H_c = 2.3 \text{ ppm} \quad -4$$

۵۶- کدام عبارت برای، UPLC در مقایسه با HPLC صحیح است؟

- (۱) HETP در UPLC با HPLC برابر است.
- (۲) HETP در UPLC کوچکتر از HPLC است.
- (۳) HETP در UPLC بزرگتر از HPLC است.
- (۴) HETP در UPLC قابل تعیین نیست اما در HPLC قابل تعیین است.

۵۷- مهمترین کاربرد Tandem Mass کدام است؟

- (۱) تعیین توالی اسیدهای آمینه در پروتئین
- (۲) تعیین مراحل در سیکل کوبس (Krebs)
- (۳) تفکیک اسیدهای آمینه آروماتیک از یکدیگر (Tyr, Trp, Phe)
- (۴) تفکیک ATP از GTP

۵۸- تفاوت جرم منوایزوتوپیک و جرم متوسط چیست؟

- (۱) جرم منوایزوتوپیک جرم شاخص و جرم متوسط میانگین جرم ایزوتوپها است.
- (۲) جرم منوایزوتوپیک جرم شاخص شناسایی ترکیب و جرم متوسط جرم تئوری ترکیب است.
- (۳) جرم منوایزوتوپیک جرم اول در اسپکتروم و جرم متوسط میانگین جرم ایزوتوپها است.
- (۴) جرم منوایزوتوپیک جرم تک ایزوتوپ ترکیب و جرم متوسط، جرم متوسط احتمالات دیگر است.

۵۹- تفاوت SPME و SPE در چیست؟

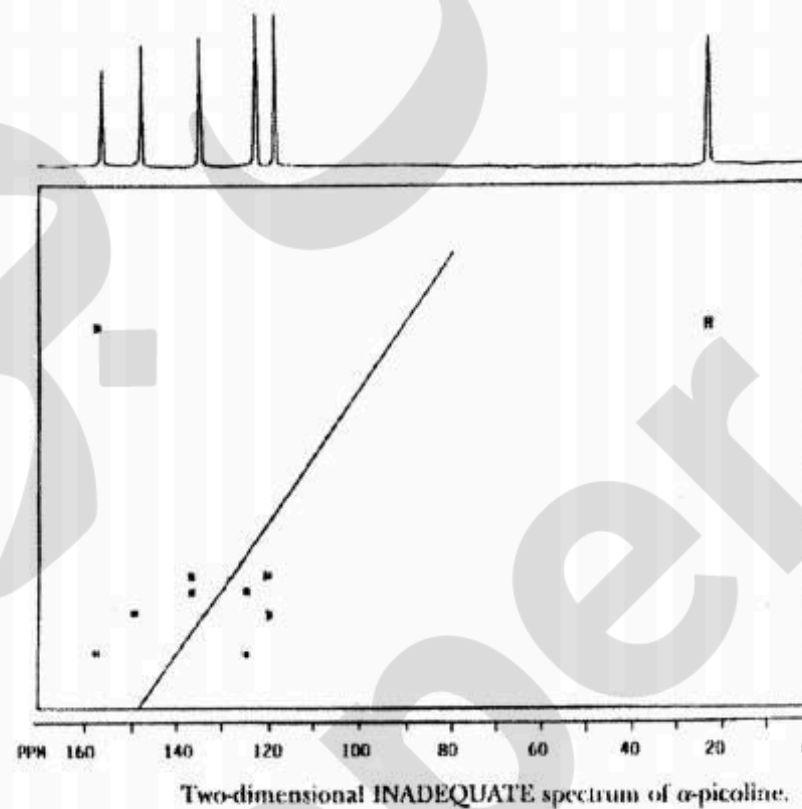
(۱) SPME بر اساس سنتتیک کار می‌کند و SPE بر مبنای ترمودینامیک

(۲) SPME تعادل ناکامل است و SPE یک تعادل کامل

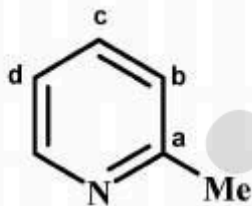
(۳) SPME برای آنالیز مقادیر کم استفاده می‌شود، اما SPE برای آنالیز مقادیر زیاد

(۴) SPME برای نمونه‌های فاز گازی استفاده می‌شود و SPE برای نمونه‌های فاز مایع

۶۰- بر اساس طیف INADEQUATE ۲- متیل پیریدین جابجایی شیمیایی کربن‌های ۱، ۲، ۳ و ۴ عبارتند از:



2-MetPy



۱- $\delta C_a = 158$, $\delta C_b = 126$ ppm , $\delta C_c = 137$ ppm, $\delta C_d = 120$ ppm

۲- $\delta C_a = 150$, $\delta C_b = 137$ ppm , $\delta C_c = 120$ ppm, $\delta C_d = 120$ ppm

۳- $\delta C_a = 158$, $\delta C_b = 120$ ppm , $\delta C_c = 137$ ppm, $\delta C_d = 126$ ppm

۴- $\delta C_a = 150$, $\delta C_b = 120$ ppm , $\delta C_c = 137$ ppm, $\delta C_d = 120$ ppm

