به نام یزدان پاک

همه سوال های

دکترای تخصصی (Ph.D)

شیمی آلی

۱۴۰۴–۱۴۰۵

گردآورندگان

گروه مولفین پردازش

فهرست مطالب

پیش گفتار ۷

آزمون دکترای شیمی آلی ۱۴۰۴

شیمی آلی پیشرفته ۱۱
پاسخ‌نامه شیمی آلی پیشرفته ۱۵
درسنامه مروری شیمی آلی پیشرفته ۳۰
طیف‌سنجی در شیمی آلی – سنتز ترکیبات آلی ۳۱
پاسخ‌نامه طیف‌سنجی در شیمی آلی – سنتز ترکیبات آلی ۴۲
درسنامه مروری طیف‌سنجی در شیمی آلی – سنتز ترکیبات آلی ۸۳

آزمون دکترای شیمی آلی ۱۴۰۵

شیمی آلی پیشرفته ۸۵
پاسخ‌نامه شیمی آلی پیشرفته ۹۰
درسنامه مروری شیمی آلی پیشرفته ۱۱۱
طیف‌سنجی در شیمی آلی – سنتز ترکیبات آلی ۱۱۳
پاسخ‌نامه طیف‌سنجی در شیمی آلی – سنتز ترکیبات آلی ۱۲۳
درسنامه مروری طیف‌سنجی در شیمی آلی – سنتز ترکیبات آلی ۱۶۴
واژه نامه ۱۶۷
منابع ۱۷۷

جدول توزیع فراوانی موضوعی سوالات دکتری شیمی آلی (۱۴۰۰ تا ۱۴۰۵)

حوزه اصلی / مبحث فرعی	۱۴۰۰	۱۴۰۱	۱۴۰۲	۱۴۰۳	۱۴۰۴	۱۴۰۵	مجموع	درصد فراوانی
۱. شیمی آلی پیشرفته	**۱۵**	**۱۵**	**۱۵**	**۱۵**	**۱۵**	**۱۵**	**۹۰**	**۳۳.۳۳٪**
استریوشیمی، کایرالیته و صورتبندی‌ها	۴	۳	۳	۳	۴	۳	۲۰	۷.۴۱٪
ترمودینامیک، اثرات استرئوالکترونیک، آنومری و اسیدیته/بازیسیته	۳	۳	۳	۲	۳	۴	۱۸	۶.۶۷٪
سینتیک، معادلات هامت و اثرات ایزوتوپی (KIE)	۲	۲	۲	۲	۲	۱	۱۱	۴.۰۷٪
حدواسط‌های فعال، کربوکاتیون‌ها و NGP	۳	۳	۴	۳	۳	۳	۱۹	۷.۰۴٪
واکنش‌های پری‌سیکلیک و قواعد اوربیتالی	۳	۴	۳	۵	۳	۴	۲۲	۸.۱۵٪
۲. طیف‌سنجی در شیمی آلی	**۱۵**	**۱۵**	**۱۵**	**۱۵**	**۱۵**	**۱۵**	**۹۰**	**۳۳.۳۳٪**
رزونانس مغناطیسی پروتون (H-۱ NMR) و سیستم‌های اسپینی	۶	۵	۶	۵	۶	۶	۳۴	۱۲.۵۹٪
رزونانس مغناطیسی کربن (C-۱۳ NMR و DEPT)	۲	۲	۳	۲	۲	۳	۱۴	۵.۱۹٪
طیف‌سنجی دو بعدی (COSY, HSQC, HMBC, NOESY, INADEQUATE)	۵	۶	۴	۶	۵	۵	۳۱	۱۱.۴۸٪
طیف‌سنجی جرمی (MS) و فروسرخ (FT-IR)	۲	۲	۲	۲	۲	۱	۱۱	۴.۰۷٪
۳. سنتز ترکیبات آلی	**۱۵**	**۱۵**	**۱۵**	**۱۵**	**۱۵**	**۱۵**	**۹۰**	**۳۳.۳۳٪**
شیمی انولات‌ها، تراکم‌ها و واکنش‌های افزایش مزدوج	۴	۵	۴	۵	۴	۴	۲۶	۹.۶۳٪

حوزه اصلی / مبحث فرعی	۱۴۰۰	۱۴۰۱	۱۴۰۲	۱۴۰۳	۱۴۰۴	۱۴۰۵	مجموع	درصد فراوانی
(مایکل/دیکمن)								
اکسایش، احیا و واکنشگرهای آلی‌فلزی/فسفر (ویتیگ، HWE، جفت‌شدن پالادیوم)	۵	۴	۵	۴	۵	۵	۲۸	۱۰.۳۷٪
واکنش‌های حلقه‌زایی، هتروسیکل‌ها و شیمی محافظت/حذف گروه‌ها	۳	۳	۳	۳	۴	۳	۱۹	۷.۰۴٪
نوآرایی‌های مولکولی در سنتز (کلایزن، بکمن، کوپ و دیلز-آلدر متوالی)	۳	۳	۳	۳	۲	۳	۱۷	۶.۳۰٪
مجموع سوالات تخصصی هر سال	**۴۵**	**۴۵**	**۴۵**	**۴۵**	**۴۵**	**۴۵**	**۲۷۰**	**۱۰۰٪**

گزارش تحلیلی و راهبردی آزمون دکتری شیمی آلی

- **پایداری ساختار سوالات:** در کل دوره ۶ ساله (۱۴۰۰ تا ۱۴۰۵)، بودجه‌بندی کلان سوالات با سهم مساوی ٪۳۳.۳۳ (۱۵ سوال) بین سه درس اصلی شیمی آلی پیشرفته، طیف‌سنجی و سنتز ترکیبات آلی حفظ شده است.

- **رشد چشمگیر طیف‌سنجی دو بعدی (D-NMR۲):** سوالات مربوط به آنالیز همبستگی‌های فضایی و ساختاری (HSQC, HMBC, COSY و INADEQUATE) در کنار تفکیک دیاستریوتوپیک تثبیت شده‌اند و جزو بخش‌های رتبه‌ساز آزمون محسوب می‌شوند.

- **تمرکز بر شیمی فضایی پیشرفته:** مباحث هم‌پوشانی مدارهای آنومری، استریوالکترونیک، قواعد دزلونشان، جهت‌گیری حمله در انولات‌ها و تعیین پیکربندی‌های صلب به شدت مورد توجه طراحان قرار گرفته است.

- **توصیه مطالعاتی:** اولویت تسلط باید بر استریوشیمی کانون‌های فضایی، رتروسنتز پیشرفته ترکیبات دوقطبی، واکنش‌های پیوند کربن-کربن با معرف‌های آلی‌فلزی/انولات‌ها و مهارت در خوانش همزمان طیف‌های ترکیبی D۱ و D-NMR۲ قرار گیرد.

مقدمه تحلیلی: کالبدشکافی روند و دگردیسی سؤالات آزمون دکتری شیمی آلی (۱۴۰۰ تا ۱۴۰۵)

آزمون ورودی دوره دکتری تخصصی شیمی آلی در بازه زمانی ۱۴۰۰ تا ۱۴۰۵ دستخوش یک بلوغ ساختاری و مفهومی بنیادین شده است. ارزیابی تطبیقی ۲۷۰ سؤال مطرح‌شده در این دوره ۶ ساله نشان می‌دهد که الگوی سنتی سنجشِ مبتنی بر حفظ فرمول‌ها و بازآفرینی واکنش‌های تک‌مرحله‌ای، جای خود را به **تفکر مکانیسمی سه‌بعدی، تحلیل استریوالکترونیک، رمزگشایی داده‌های طیفی چندبعدی و معماری رتروسنتزی پیچیده** داده است. هدف از این مقدمه، ارائه یک نقشه راه استراتژیک بر اساس تحلیل آماری و محتوایی دوره‌های اخیر است تا داوطلب بتواند منابع و زمان خود را بر مدار اولویت‌های حقیقی طراحان تنظیم نماید.

۱. روند تغییرات و چرخش‌های پارادایمی در دروس سه‌گانه

الف) شیمی آلی پیشرفته: از تعاریف ایستا تا دینامیک اوربیتالی و اثرات فضایی-محیطی

- **گذار از استریوشیمی کلاسیک به پدیده‌های استریوالکترونیک عمیق:** در سال‌های ۱۴۰۰ و ۱۴۰۱ پرسش‌ها عمدتاً بر تعیین صورت‌بندی‌های پایدار یا پیکربندی مراکز کایرال تمرکز داشتند؛ اما از سال ۱۴۰۲ به بعد، پدیده‌هایی نظیر اثر آنومری تعمیم‌یافته در سیستم‌های هتروآتم‌دار، اندرکنش‌های $n \rightarrow \sigma^*$، کرنش‌های درونی (I-Strain)، و اثر آزادسازی کرنش (B-Strain) در تعیین موقعیت تعادل و سرعت واکنش به محور اصلی سؤالات بدل شدند.
- **تقابل اثرات رزونانس و ممانعت فضایی:** تحلیل سدهای چرخشی در سیستم‌های آمیدی، مقایسه ممان دوقطبی در مشتقات آروماتیک در برابر آلیفاتیک (نظیر N-اکسیدها)، و خنثی‌سازی بردار دوقطبی به کمک رزونانس، از مؤلفه‌های مکرر سال‌های ۱۴۰۴ و ۱۴۰۵ بوده‌اند.
- **کاهش سؤالات حفظی و صعود مباحث کمی شیمی فیزیک آلی:** معادلات انرژی آزاد خطی (معادله هامت و نمودارهای شکسته/غیرخطی $\sigma - \rho$)، تمایز مکانیسم‌های هیدرولیز اسیدی استرها ($A_{AC}2$ در برابر $A_{AL}1$) و اثرات ایزوتوپی سینتیکی اولیه و ثانویه (KIE) بر روی سیستم‌های صلب دوحلقه‌ای با زاویه چرخش مقید، جایگاه ویژه‌ای یافته‌اند.

ب) طیف‌سنجی در شیمی آلی: سلطه بی‌چون‌وچرای D-NMR۲ و همبستگی‌های فضایی

- **کوچ از طیف‌های ساده به الگوهای ترکیبی و تفکیک پروتون‌های دیاستریوتوپیک:** پرسش‌های سال‌های ابتدایی بیشتر معطوف به جابه‌جایی‌های شیمیایی و نام‌گذاری سیستم‌های اسپینی پوپل (مانند $AA'BB'$) بودند؛ حال آنکه در سال‌های ۱۴۰۳ تا ۱۴۰۵، پروتون‌های دیاستریوتوپیک در حلقه‌های صلب، شناسایی الگوهای چندگانه پیچیده (qt، td، dt) و تحلیل اثرات آنیزوتروپی مغناطیسی سه‌بعدی به سؤالات ثابت تبدیل شده‌اند.
- **جهش در فراوانی تکنیک‌های دوبعدی (HSQC, HMBC, COSY, INADEQUATE):** سهم تکنیک‌های دوبعدی از حدود ۱۵٪ در سال ۱۴۰۰ به بیش از ۳۵٪ از کل سؤالات طیف‌سنجی در سال‌های ۱۴۰۴ و ۱۴۰۵ رسیده است. تأکید طراحان بر تمایز همبستگی‌های یک‌پوندی مسقیم از کوپلاژهای دوربرد ۲ و ۳ پیوندی برای عبور از هتروآتم‌ها و کشف کربن‌های کواترنری، کلید پاسخ‌گویی به تست‌های تعیین ساختار است.

ج) سنتز ترکیبات آلی: بلوغ واکنش‌های آبشاری (Tandem) و کنترل فضاویژه

- **توالی‌های سنتزی چندمرحله‌ای به جای واکنش‌های تک‌مرحله‌ای:** در دوره‌های اخیر، سؤالات از قالب «ماده اولیه + واکنشگر $\rightarrow$ محصول» خارج شده و به واکنش‌های آبشاری و پشت‌سرهم مانند توالی «آزا مایکل $\rightarrow$ دیکمن $\rightarrow$ دکربوکسیلاسیون» یا «دیلز-آلدر درون‌مولکولی $\rightarrow$ رترو-دیلز-آلدر $\rightarrow$ دیلز-آلدر دوم» تکامل یافته‌اند.
- **نقش محوری ترکیبات هتروکومولن و پیش‌سازهای فعال:** سنتز ترکیبات آروماتیک و ماکروسیکل‌ها از مسیرهای تحت کنترل ترمودینامیکی (مانند سنتز کالیکس[۴]آرن‌ها) و بهره‌گیری از معرف‌های تخصصی نظیر معرف ماندر ($NC - CO_2Me$) برای C-آسیلاسیون اختصاصی انولات‌ها، نشان از ارتقای سطح تخصصی سؤالات دارد.

۲. بسامد نظریه‌ها و دیدگاه‌های مکتب‌ساز در سؤالات

تحلیل محتوایی آزمون‌های ۶ سال گذشته آشکار می‌سازد که چارچوب‌های فکری و مدل‌های ارائه‌شده توسط دانشمندان برجسته زیر، ستون فقرات طرح سؤالات دکتری بوده‌اند:

۱. **پیر دزلونشان (Pierre Deslongchamps) – کنترل استریوالکترونیک:** قواعد دزلونشان در خصوص جهت‌گیری جفت‌الکترون‌های غیرپیوندی آنتی‌پری‌پلنار در شکست پیوندهای استالی و ارتوامیدها، به ویژه در اکسایش استال‌ها با ازن و هیدرولیز آن‌ها، خط فکری ثابت سال‌های ۱۴۰۴ و ۱۴۰۵ بوده است.

۲. **لویی هامت (Louis P. Hammett) – اثرات الکترونی و روابط ساختار-فعالیت:** تفسیر مقادیر ρ و σ، انحرافات غیرخطی (منحنی‌های V-شکل و U-شکل ناشی از تغییر مرحله تعیین‌کننده سرعت یا مکانیزم) و تمایز مسیرهای کاتیونی و آنیونی در سیستم‌های بنزوییل و بنزیل همواره پای ثابت آزمون‌هاست.

۳. **هربرت سی. براون (Herbert C. Brown) – کرنش درونی (I-Strain) و شیمی آلی‌بور:** مفهوم تغییر هیبریداسیون ($sp^2 \rightarrow sp^3$ و بالعکس) در حلقه‌های ۵ و ۶ عضوی، آزادسازی تنش در حالت گذار برای احیای کتون‌ها و هیدرولیز مشتقات حلقوی، مبنای سؤالات مفهومی کرنش‌های ساختاری بوده است.

٤. **جک بالدوین (Jack Baldwin) – قواعد بسته‌شدن حلقه‌ها:** طبقه‌بندی شیوه حلقه‌زایی‌ها (مانند تمایز سیستم‌های ۵-exo-trig در برابر ۵-endo-trig یا ۶-endo-dig) هم در درس پیشرفته و هم در واکنش‌های درون‌مولکولی هتروسیکل‌ها در سنتز، بارها مورد سؤال مستقیم و مفهومی قرار گرفته است.

٥. **مارتین کارپلوس (Martin Karplus) – ارتباط زاویه دووجهی و ثابتهای کوپلاژ:** معادله کارپلوس برای استخراج روابط فضایی پروتون‌ها در حلقه‌های صلب و سیستم‌های وینیلی، اساس تحلیل طیف‌های اسپین-اسپین پروتون در آزمون بوده است.

٦. **مدل‌های افزایش به پیوند کربونیل کایرال (Felkin-Anh / Cram / Cieplak):** پیش‌بینی وجه ترجیحی حمله هسته‌دوست‌ها (محوری در برابر استوایی) به کتون‌های حلقوی و فضاگزینی ناشی از حضور استخلاف‌های الکترون‌کشنده در موقعیت‌های مجاور و دور.

۳. اولویت‌بندی موضوعی و توصیه‌های راهبردی مطالعه

بر مبنای جدول توزیع فراوانی و وزن بارم‌بندی سؤالات، نقشه راه مطالعاتی داوطلبان به سه سطح اولویت تقسیم می‌شود:

اولویت اول (تضمین بیش از ۵۰٪ نمره کل آزمون):

- **تکنیک‌های دوبعدی NMR ناهم‌هسته و تکنیک‌های DEPT/APT:** داوطلب باید بتواند در کمتر از یک دقیقه، اسکلت اتصالات مستقیم (از روی HSQC) و قطعات پیوندی دوربرد (از روی HMBC) را به هم متصل کند.
- **تحلیل صورت‌بندی و استریوالکترونیک:** درک برهم‌کنش‌های ۱و۳-دی‌محوری، ارزش A-value، قواعد آنومری و ترجیحات صورت‌بندی سیستم‌های دکالین و نوربورنان.
- **شیمی انولات‌ها و تشکیل پیوند $C-C$:** واکنش‌های نام‌دار آلدول، مایکل، دیکمن، اولفیناسیون‌های HWE و هورنر، و کاربرد بازهای قوی غیرنوکلئوفیل مانند LDA و DBU.

اولویت دوم (پوشش ترازهای ممتاز و رتبه‌های تک‌رقمی):

- **شیمی فیزیک آلی کمی:** تمرین مستمر رسم و تحلیل نمودارهای هامت، اثرات جانشین‌ها بر ثابت تعادل و سرعت، و حل تست‌های اثر ایزوتوپی کینتیکی اولیه و ثانویه (KIE ۱°&۲°).
- **واکنش‌های پری‌سیکلیک و بازآرایی‌های سیگماتروپیک:** به‌ویژه نوآرایی‌های کلاسیک و کاتالیزوری از نوع کلایزن (جانسون-کلایزن، آیرلند-کلایزن) و دیلز-آلدرهای درون‌مولکولی با تقاضای الکترونی نرمال و معکوس.
- **اکسایش و احیای کمو- و استریوسلکتیو:** کاربرد هیدریدهای بور و آلومینیوم تعدیل‌شده ($DIBAL-H$، $NaBH_3CN$، L-Selectride)، کاهش برج انون‌ها و اکسایش‌های اختصاصی.

اولویت سوم (تکمیل‌کننده تسلط):

- **واکنش‌های جفت‌شدن با فلزات واسطه:** واکنش‌های کاتالیزشده با پالادیم (سوزوکی، هک، استیل) و متاتز الفین‌ها (ROMP).
- **مفاهیم شیمی سوپرامولکولار و سنتز ماکروسیکل‌ها:** نظیر سنتز هدایت‌شده کالیکس‌آرن‌ها و پلی‌اترها.

این طبقه‌بندی راهبردی نشان می‌دهد که تسلط بر مبانی فیزیکی واکنش‌ها، تجسم هندسی فضایی و مهارت خوانش ترکیبی طیف‌ها، متضمن موفقیت قطعی در آزمون دکتری شیمی آلی خواهد بود.

پیش‌گفتار

کتاب پیش‌رِو، حاصل تلاشی منسجم، علمی و راهبردی از سوی «گروه مؤلفین پردازش» است که با هدف ارتقای بینش مکانیسمی و توان پاسخ‌گویی داوطلبان آزمون دکتری تخصصی شیمی آلی به رشته تحریر درآمده است. ارزیابی محتوایی آزمون‌های ۶ سال اخیر نشان می‌دهد که طراحی پرسش‌ها از قالب الگوهای ساده و تعاریف ایستا فراتر رفته و به سنجش تفکر سه‌بعدی، درک کنترل استریوالکترونیک، رمزگشایی هم‌بستگی‌های طیفی دوبعدی و تحلیل رتروسنتزهای زنجیره‌ای معطوف شده است. ازاین‌رو، این اثر تنها یک مجموعه نمونه‌سؤال نیست؛ بلکه منبعی آموزشی و جهت‌دهنده است که پیوند میان پایه‌های فیزیکی-اوربیتالی و استراتژی‌های سنتزی را برای متقاضیان این مقطع تبیین می‌کند.

ساختار و محتوای مجموعه

محتوای کتاب بر مبنای منابع اصیل، دانشگاهی و آزمون‌های سال‌های ۱۴۰۴ و ۱۴۰۵ سازمان سنجش در سه حوزه تخصصی سامان یافته است:

۱. **شیمی آلی پیشرفته:** این بخش به واکاوی مسائلی چون تحلیل صورت‌بندی، ممانعت فضایی، اثرات آنومری تعمیم‌یافته، شیمی‌فیزیک آلی (معادلات هامت و اثرات ایزوتوپی کینتیکی)، واسطه‌های واکنشی و واکنش‌های پری‌سیکلیک می‌پردازد.

۲. **طیف‌سنجی در شیمی آلی:** این بخش بر حل چندبُعدی ساختارهای مولکولی متمرکز است. تأکید اصلی بر آموزش و تفسیر تکنیک‌های نوین تشدید مغناطیسی هسته یک‌بعدی و دوبعدی شامل ^{1}H-NMR، ^{13}C-NMR، DEPT، APT، COSY، NOESY، HSQC، HMBC و INADEQUATE قرار دارد.

۳. **سنتز ترکیبات آلی:** این بخش استراتژی‌های تشکیل پیوند کربن-کربن، شیمی انولات‌ها، واکنش‌های تراکمی، جفت‌شدن‌های کاتالیزشده با فلزات واسطه، واکنش‌های آبشاری و کاربرد معرف‌های اختصاصی در سنتز مواد آلی را پوشش می‌دهد.

شیوه نگارش و متدولوژی پاسخ‌ها

پاسخ‌نامه‌های این کتاب با الگویی تفکیک‌شده و چندمرحله‌ای تدوین شده‌اند تا تمامی زوایای هر پرسش شفاف‌سازی شود:

- **موضوع سؤال:** ریشه‌یابی و تطبیق صورت سؤال با مبانی نظری بنیادین شیمی آلی.
- **پاسخ تشریحی:** ارزیابی مکانیسمی، بررسی اوربیتال‌های مرزی (FMO)، اثرات فضایی-الکترونی، تحلیل حالت گذار و روابط انرژی آزاد.
- **بررسی سایر گزینه‌ها:** کالبدشکافی دقیق گزینه‌های نادرست و تبیین خطاهای رایج مفهومی ناشی از تله‌های طراحان.
- **کادرهای جمع‌بندی و جداول مقایسه‌ای:** سازمان‌دهی فشرده متغیرهای شیمیایی و ساختاری برای تثبیت ذهنی مباحث.
- **راه‌حل تستی (میان‌بُر مفهومی):** ارائه روش‌های چشمی سریع مبتنی بر اصول علمی، جهت گزینش پاسخ در حداقل زمان آزمون.
- **درس‌نامه‌های مروری:** فشرده‌ای کاربردی از اصول پایه‌ای هر مبحث در پایان فصول برای جمع‌بندی سرفصل‌ها.

بخش‌های تکمیلی و آماری

جهت ترسیم نقشه راه هدفمند برای داوطلبان، در پایان کتاب ابزارهای تکمیلی زیر فراهم آمده است:

- **جدول توزیع فراوانی موضوعی و گزارش راهبردی (۱۴۰۰ تا ۱۴۰۵):** نمایش روند ۶ ساله طراحی تست‌ها، تعیین سهم درصدی هر یک از مباحث فرعی و شناسایی موضوعات پرتکرار.
- **واژه‌نامه جامع تخصصی و مفهومی:** تفکیک و تشریح تعاریف استاندارد بین‌المللی همراه با معادل‌های انگلیسی در تمامی شاخه‌ها.
- **فهرست یکپارچه منابع:** مدخل‌های کتاب‌شناسی معتبر مراجع دانشگاهی داخلی و بین‌المللی که مبنای طراحی آزمون‌ها بوده‌اند.

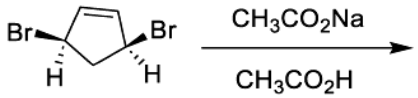
امید است مطالعه پیوسته این اثر، زمینه تسلط علمی، تعمیق بینش تحلیلی و موفقیت دانش‌پژوهان و داوطلبان گرامی را در مقطع دکتری تخصصی شیمی آلی فراهم آورد.

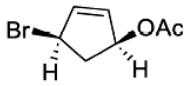
گروه مولفین پردازش

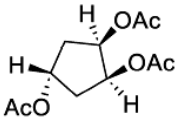
آزمون دکترای شیمی آلی ۱۴۰۴

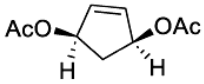
شیمی آلی پیشرفته

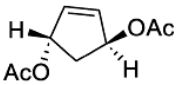
۱. ساختار محصول واکنش زیر، کدام مورد است؟



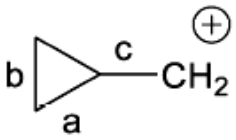
۱) 

۲) 

۳) 

۴) 

۲. طول پیوندهای **b, a** و **c** در کربوکاتیون زیر، به چه صورت است؟



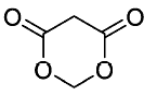
۱) $b > a > c$

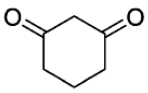
۲) $a > b > c$

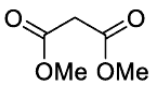
۳) $a > c > b$

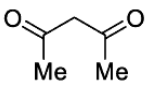
۴) $c > b > a$

۳. قدرت اسیدی کدام دی‌کربنیل بیشتر است؟

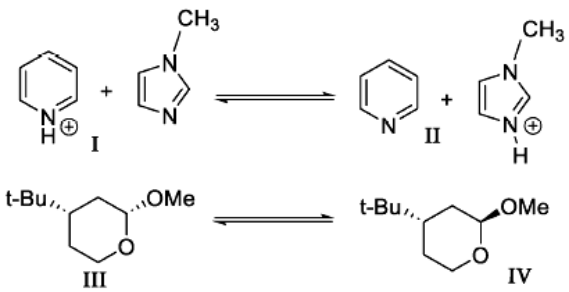
۱) 

۲) 

۳) 

۴) 

۴. در واکنش‌های تعادلی زیر، کدام سمت تعادل، پایدارتر است؟



۱) I و III

۲) I و IV

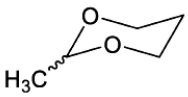
۳) II و III

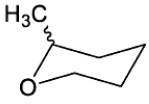
۴) II و IV

۵. اختلاف سطح انرژی فرم محوری و استوایی، در کدام مولکول کمترین است؟

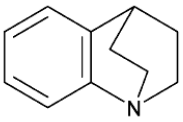
۱) 

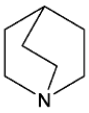
۲) 

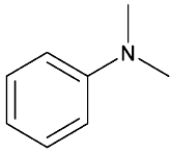
۳) 

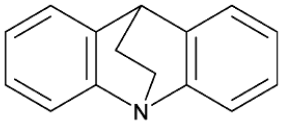
۴) 

۶. کدام ترکیب، باز قوی‌تری است؟

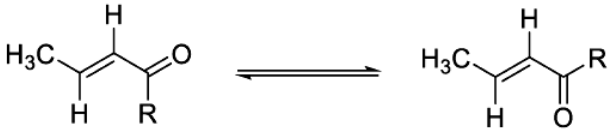
۱) 

۲) 

۳) 

۴) 

۷. نسبت صورت‌بندی S- سیس به S- ترانس، به‌ازای کدام استخلاف R بیشتر است؟



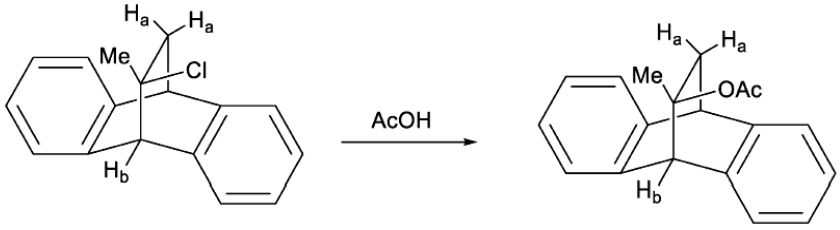
۱) $-CH_2-CH_3$

۲) $-CH(CH_3)_2$

۳) $-C(CH_3)_3$

۴) $-CH_3$

۸. کدام عبارت، در مورد اثرات ایزوتوپی سینتیکی (k_H / k_D) مشاهده‌شده در واکنش زیر درست است؟



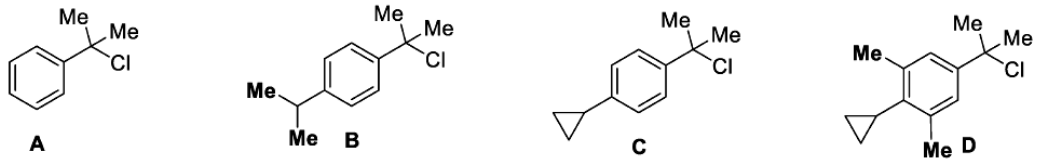
۱) $H_a: 1 < k_H/k_D < 2 \quad H_b: 1 < k_H/k_D < 2$

۲) $H_a: k_H/k_D \approx 1 \quad H_b: 1 < k_H/k_D < 2$

۳) $H_a: 1 < k_H/k_D < 2 \quad H_b: k_H/k_D \approx 1$

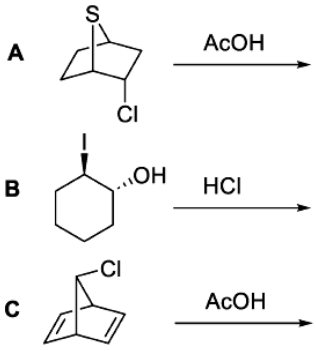
۴) $H_a: k_H/k_D \approx 1 \quad H_b: k_H/k_D \approx 1$

۹. ترتیب ترکیبات زیر، براساس سرعت واکنش سولولیز در مخلوط آب/ استون کدام است؟



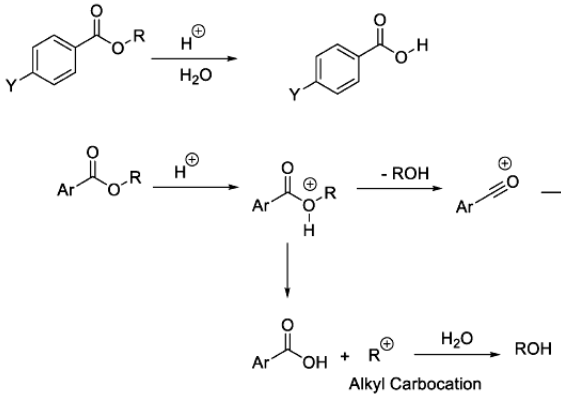
۱) $C > D > B > A$
۲) $D > C > B > A$
۳) $B > A > C > D$
۴) $B > D > C > A$

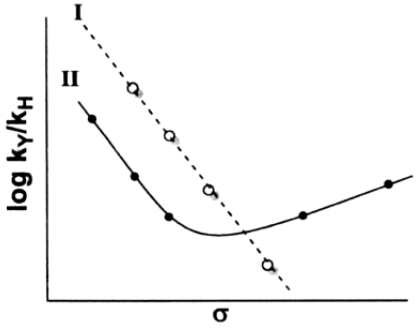
۱۰. کدام عبارت در مورد واکنش‌های زیر درست است؟



۱) واکنش B و C تولید مخلوط راسمیک می‌کند.
۲) واکنش B تولید مخلوط راسمیک می‌کند.
۳) واکنش A و C با حفظ آرایش فضایی (retention) همراه است.
۳) هر سه واکنش با حفظ آرایش فضایی (retention) همراه است.

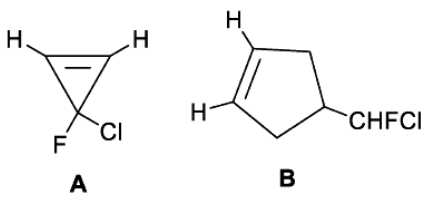
۱۱. واکنش هیدرولیز اسیدی استرهای بنزوآت در زیر نشان داده شده است. با توجه به مکانیسم‌های ارائه‌شده برای هیدرولیز استرهای بنزوآت و نمودار هامت، متیل استرها و ایزوپروپیل استرها به‌ترتیب از کدام نمودار تبعیت می‌کنند؟





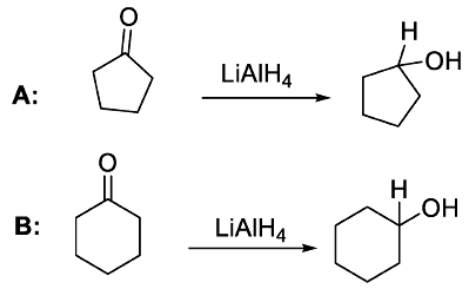
۱) متیل استرها از نمودار II و ایزوپروپیل استرها از نمودار I تبعیت می‌کند.
۲) متیل استرها از نمودار II و ایزوپروپیل استرها از نمودار II تبعیت می‌کند.
۳) متیل استرها از نمودار I و ایزوپروپیل استرها از نمودار I تبعیت می‌کند.
۴) متیل استرها از نمودار I و ایزوپروپیل استرها از نمودار II تبعیت می‌کند.

۱۲. کدام مورد نشان‌دهنده ارتباط درست هیدروژن‌های مشخص‌شده در ترکیبات زیر است؟



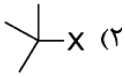
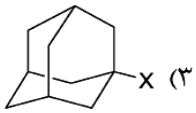
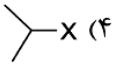
۱) A: Enantiotopic B: Enantiotopic
۲) A: Enantiotopic B: Diastereotopic
۳) A: Homotopic B: Enantiotopic
۴) A: Enantiotopic B: Homotopic

۱۳. **در واکنش‌های زیر، کدام مورد درست است؟**



۱) سرعت واکنش B بیشتر از A است.
۲) سرعت واکنش A بیشتر از B است.
۳) واکنش B اصلاً انجام نمی‌شود.
۴) سرعت هر دو یکسان است.

۱۴. **نسبت سرعت گروه ترک‌کننده «توسیلات» به گروه ترک‌کننده «برمید» برای حلال کافت (سولولیز) R-X در اتانول ۸۰ درصد به‌ازای کدام استخلاف R بیشتر است؟**

۱) CH_3X
۲) 
۳) 
۴) 

۱۵. **در خصوص ساختارهای ایمیدات ،زیر کدام مورد درست است؟**



A B

۱) ترکیب A، ایزومر هندسی Z و پایدارتر است.
۲) ترکیب A ، ایزومر هندسی E و پایدارتر است.
۳) ترکیب B ، ایزومر هندسی Z و پایدارتر است.
۴) ترکیب B ، ایزومر هندسی E و پایدارتر است.

پاسخ‌نامه شیمی آلی پیشرفته

۱. **گزینه ۴)**

موضوع سوال

این سؤال به طور مستقیم بر روی مفاهیم پیشرفته **جانشینی نوکلئوفیلی آلیلی (Allylic Substitution)**، تقابل مسیرهای سینتیکی S_N2 در برابر S_N2' و بررسی پیامدهای استرئوشیمیایی (پیکربندی فضایی) متمرکز است. هسته اصلی پرسش، تشخیص وارونگی فضایی در اثر حمله مستقیم نوکلئوفیل به سیستم حلقوی غیرمتقارن است.

پاسخ تشریحی

واکنشگر سدیم استات در استیک اسید (CH_3CO_2H / CH_3CO_2Na)، یک نوکلئوفیل اکسیژنی نسبتاً قوی (AcO^-) در یک حلال پروتیک قطبی فراهم می‌کند. در حضور هالوژن‌های آلیلی نوع دوم (مانند ۳-برموسیکلوهگزن)، تقابل جدی میان مکانیسم‌های S_N1، S_N2 و S_N2' به وجود می‌آید:

- **تحلیل تقابل اثرات الکترونی و فضایی:** سیستم آلیلی به دلیل هم‌پوشانی اوربیتال‌های π پیوند دوگانه با اوربیتال p در حال تشکیل در حالت گذار (هیپرکونژوگاسیون)، انرژی فعال‌سازی ($\Delta G^{\ddagger}$) را به شدت کاهش می‌دهد. با توجه به حضور نوکلئوفیل باردار و قوی (AcO^-)، مکانیسم دو مولکولی (S_N2) بر مکانیسم تک‌مولکولی (S_N1) غالب می‌شود و واکنش تحت **کنترل سینتیکی** پیش می‌رود.
- **بررسی سه‌بعدی و استرئوشیمیایی:** در یک سیستم سیکلوهگزنی، حمله نوکلئوفیل به کربن α (مسیر S_N2) با کمترین ممانعت فضایی مواجه است. بر اساس قواعد استرئوشیمیایی، حمله استات منحصراً از وجه مخالف گروه ترک‌کننده (Anti-attack) رخ می‌دهد. این امر منجر به **وارونگی کامل پیکربندی (Inversion of Configuration)** در مرکز کایرال می‌شود. بنابراین، پیوند برم که به صورت گوه (یا خط‌چین) قرار داشته، جای خود را به گروه استات (OAc) با استرئوشیمی معکوس می‌دهد.
- **تحلیل حالت گذار و سطح انرژی:** مسیر S_N2' (حمله به کربن γ و جابجایی پیوند دوگانه) در سیستم‌های حلقوی سفت‌وسخت، نیازمند یک حالت گذار خاص (اغلب *syn* بر اساس فرضیه استورک-اشنموزر) است که به دلیل فشارهای پیچشی و برهم‌کنش‌های استری، سطح انرژی بالاتری نسبت به مسیر مستقیم S_N2 دارد. لذا محصول مسیر مستقیم با وارونگی، محصول اصلی (ماژور) است که دقیقاً بر ساختار چهارم منطبق است.

بررسی سایر گزینه ها

- **گزینه‌های دارای حفظ پیکربندی (Retention):** هر گزینه‌ای که گروه استات را دقیقاً در همان موقعیت فضایی برم (مثلاً هر دو گوه) نشان دهد، از نظر مکانیسمی مردود است؛ زیرا حفظ آرایش فضایی نیازمند مکانیسم مشارکت گروه همسایه (NGP) یا تشکیل کربوکاتیون بسیار پایدار با ممانعت فضایی یک‌طرفه است که در این ساختار وجود ندارد.
- **گزینه‌های مسیر S_N2':** گزینه‌هایی که جابجایی پیوند دوگانه را نشان می‌دهند، نمایانگر محصول ترمودینامیکی یا مسیر فرعی سینتیکی هستند. از آنجا که در ساختار این سیکلوهگزن، ممانعت فضایی کربن α آن‌قدر زیاد نیست که حمله مستقیم را مسدود کند، مسیر S_N2' محصول مینور (فرعی) خواهد بود و به عنوان پاسخ اصلی آزمون پذیرفته نیست.

راه حل تستی

در تست‌های جانشینی آلیلی در حضور نوکلئوفیل‌های قوی مانند AcO^- یا RS^-، **کنترل چشمی وارونگی فضایی** سریع‌ترین میان‌بر است. اگر پیوند گروه ترک‌کننده برجسته (گوه) است، بلافاصله به دنبال گزینه‌ای بگردید که گروه جدید را در همان موقعیت کربنی اما با پیوند نقطه‌چین نشان داده باشد. گزینه‌های دارای جابجایی پیوند دوگانه (S_N2') را تنها در صورتی بررسی کنید که کربن اصلی کاملاً مسدود شده باشد (مثلاً نوع سوم باشد).

۲. **گزینه ۲)**

موضوع سوال این سؤال مفاهیم پیشرفته پایدارسازی کربوکاتیون‌ها از طریق رزونانس سیگما (σ-conjugation) یا هیپرکونژوگاسیون را هدف قرار داده است. هسته اصلی پرسش، درک نحوه توزیع مجدد چگالی الکترونی در «کربوکاتیون سیکلوپروپیل‌متیل» و تأثیر مستقیم آن بر مرتبه پیوندها (Bond Order) و در نتیجه تغییر طول پیوندها در این سیستم تثبیت‌شده و غیرکلاسیک است.

پاسخ تشریحی

کربوکاتیون سیکلوپروپیل‌متیل یکی از پایدارترین کربوکاتیون‌های شناخته شده است که پایداری آن حتی از کربوکاتیون بنزیل نیز فراتر می‌رود. این پایداری استثنایی ریشه در ساختار فضایی و برهم‌کنش‌های اوربیتالی آن دارد:

بررسی سه‌بعدی و استرئوشیمیایی: این کربوکاتیون از نظر ترمودینامیکی صورتبندی «دوگانه» یا «نصف‌شده» (Bisected conformation) را ترجیح می‌دهد. در این صورتبندی، اوربیتال p خالی روی کربن مثبت، دقیقاً موازی با پیوندهای سیگمای مجاور در حلقه سیکلوپروپان (پیوندهای b) قرار می‌گیرد تا شرایط برای حداکثر هم‌پوشانی فضایی مهیا شود.

تحلیل تقابل اثرات الکترونی و فضایی: به دلیل الکترون‌خواهی شدید کربن مثبت، چگالی الکترونی از پیوندهای سیگمای $C-C$ مجاور در حلقه (پیوندهای b) به درون اوربیتال p خالی تزریق می‌شود (رزونانس σ). این انتقال بار باعث می‌شود پیوندهای b به شدت ضعیف شده و طول آن‌ها به طور چشمگیری افزایش یابد، به طوری که در آستانه گسیختگی قرار می‌گیرند.

تحلیل مرتبه و طول پیوندها (سطح انرژی): با انتقال چگالی الکترونی به پیوند اگزوسیکلیک (پیوند a)، این پیوند خصلت دوگانه (π) پیدا کرده و به شدت کوتاه می‌شود (طولی در حدود ۱.۳۷ AA). همزمان، برای جبران این جابجایی و حفظ یکپارچگی هندسی حلقه، پیوند دورتر (پیوند c) چگالی الکترونی خود را متمرکزتر کرده و کمی کوتاه‌تر از یک پیوند یگانه معمولی (حدود ۱.۴۰ AA) می‌شود. در نتیجه، پیوند a کوتاه‌ترین و پیوند b بلندترین جزء این ساختار است و منطق ریاضی $b > c > a$ بر سیستم حاکم می‌شود.

کادرهای جمع بندی

نوع پیوند در کربوکاتیون سیکلوپروپیل‌متیل	نماد در سؤال	مرتبه پیوند (تخمینی)	طول پیوند (آنگستروم)	روند تغییرات ساختاری
پیوند مجاور درون‌حلقه‌ای (Vicinal)	b	کمتر از ۱ (ضعیف)	$\sim 1.54 - 1.56$	افزایش طول چشمگیر
پیوند دورتر درون‌حلقه‌ای (Distal)	c	نزدیک به ۱	$\sim 1.39 - 1.41$	کاهش طول اندک
پیوند اگزوسیکلیک (Exocyclic)	a	بین ۱ و ۲ (خصلت π)	$\sim 1.36 - 1.38$	کاهش شدید (کوتاه‌ترین)

راه حل تستی

در مواجهه با سؤالات کربوکاتیون‌های پایدار شده با حلقه سیکلوپروپان، از **تکنیک چشمی «تخلیه الکترونی»** استفاده کنید: حلقه برای پایدار کردن بار مثبت مجاور، فداکاری می‌کند! پیوندهای متصل به کربن مثبت (پیوندهای b) کشیده و ضعیف می‌شوند (پس b باید ماکزیمم باشد). پیوند متصل‌کننده (a) شبیه پیوند دوگانه می‌شود تا الکترون‌ها را منتقل کند (پس a باید مینیمم باشد). با یافتن این دو اکسترمم (b به عنوان بزرگترین و a به عنوان کوچکترین)، مستقیماً به رابطه $b > c > a$ و گزینه صحیح می‌رسید و نیازی به بررسی طول دقیق پیوند c در جلسه آزمون نخواهید داشت.

۳. گزینه ۱)

موضوع سوال این سؤال یکی از مفاهیم کلاسیک و بسیار پیشرفته در شیمی فیزیک آلی را تحت عنوان «ناهنجاری اسید ملدروم» (Meldrum's acid anomaly) هدف قرار داده است. هسته اصلی پرسش، درک تأثیر قفل‌شدگی صورتبندی (Conformational locking) در دی‌استرهای حلقوی نسبت به آنالوگ‌های خطی و نقش کلیدی اثرات استرئوالکترونی و دافعه‌های دوقطبی در کنترل ترمودینامیک تشکیل انولات است.

پاسخ تشریحی

دلیل اسیدیته به شدت بالای دی‌استرهای حلقوی مانند اسید ملدروم نسبت به دی‌استرهای خطی (مانند دی‌متیل مالونات)، ریشه در تفاوت فاحش سطح انرژی حالت پایه آن‌ها دارد که به واسطه هندسه مولکولی دیکته می‌شود:

- **بررسی سه‌بعدی و استرئوشیمیایی:** در دی‌استرهای خطی، پیوندهای استری به صورت آزادانه می‌چرخند و مولکول صورتبندی W (گسترده) را ترجیح می‌دهد که در آن گروه‌های آلکیل (مثلاً OMe) در موقعیت $s\text{-}cis$ نسبت به گروه کربونیل قرار می‌گیرند. در مقابل، در سیستم‌های حلقوی ۱۳-دی‌اکسان-۴،۶-دیون (گزینه ۱)، حلقه شش‌عضوی مولکول را مجبور می‌کند تا در صورتبندی U-شکل ($s\text{-}trans/s\text{-}trans$) قفل شود.
- **تحلیل تقابل اثرات الکترونی و فضایی:** در صورتبندی اجباری U-شکل برای ساختار حلقوی، بردارهای دوقطبی هر دو گروه کربونیل ($C=O$) تقریباً موازی و هم‌جهت هستند. این هم‌راستایی باعث ایجاد **دافعه شدید دوقطبی-دوقطبی (Dipole-Dipole Repulsion)** در حالت پایه می‌شود و مولکول را از نظر ترمودینامیکی به شدت ناپایدار می‌سازد.
- **تحلیل حالت گذار و سطح انرژی:** هنگامی که پروتون آلفا جدا شده و انولات تشکیل می‌گردد، سیستم حلقوی به یک ساختار مسطح با بار منفی غیرمستقر تبدیل می‌شود که دافعه‌های دوقطبی حالت پایه را کاملاً خنثی می‌کند. از آنجا که حالت پایه (Ground State) در مولکول حلقوی از پیش ناپایدار و پرانرژی است، فاصله انرژی آن تا آنیون انولات (ΔG°) به شدت کاهش می‌یابد. در نتیجه، از دست دادن پروتون بسیار مطلوب‌تر و مولکول بسیار اسیدی‌تر از همتای خطی خود است.

بررسی سایر گزینه ها

- **دی‌استرهای خطی (گزینه‌های حاوی OMe آزاد):** در ساختارهایی مانند دی‌متیل مالونات، حالت پایه به دلیل صورتبندی W و به حداقل رسیدن دافعه‌های دوقطبی بسیار پایدار است (نقصان انرژی). از طرفی، برای تشکیل یک انولات مسطح و دارای رزونانس کامل، مولکول خطی باید بر فشارهای فضایی (برهم‌کنش‌های استری میان گروه‌های آلکوکسی) غلبه کند که این امر سطح انرژی انولات را بالا می‌برد. نتیجه این دو عامل، ΔG° بزرگتر و اسیدیته به مراتب کمتر (حدود ۸ تا ۹ واحد pK_a ضعیف‌تر) است.
- **دی‌کتون‌های خطی یا سایر مشتقات:** اگرچه دی‌کتون‌ها از دی‌استرها اسیدی‌ترند، اما همچنان به دلیل عدم وجود مکانیسم ناپایدارسازی حالت پایه (نظیر آنچه در قفل‌شدگی استری رخ می‌دهد)، به پای اسیدیته استثنایی دی‌کربونیل‌های حلقوی نظیر اسید ملدروم نمی‌رسند.

کادرهای جمع بندی

نوع ترکیب دی‌کربونیل	صورتبندی غالب در حالت پایه	سطح انرژی حالت پایه	مقدار حدودی pKa (در آب)
دی‌استر حلقوی (اسید ملدروم)	اجباری U-شکل ($s\text{-}trans$)	به شدت ناپایدار (دافعه دوقطبی)	۴.۸ (به شدت اسیدی)
دی‌کتون خطی (استیل‌استون)	متغیر (اغلب فرم انولی دارد)	نسبتاً پایدار	~ 9.0
دی‌استر خطی (دی‌متیل مالونات)	W-شکل ($s\text{-}cis$)	به شدت پایدار (حداقل دافعه)	۱۳.۳ (ضعیف‌ترین اسید)

راه حل تستی

در تست‌های مقایسه اسیدیته دی‌کربونیل‌ها، هرگاه در بین گزینه‌ها یک **دی‌استر حلقوی (مانند اسید ملدروم)** مشاهده کردید، **بدون مکث** آن را به عنوان اسیدی‌ترین ترکیب انتخاب کنید. قفل‌شدگی فضایی و دافعه دوقطبی در حالت پایه، یک میان‌بر چشمی قدرتمند است که نیاز به بررسی سایر گروه‌های کشنده الکترون در ترکیبات خطی را در ثانیه‌های ارزشمند آزمون مرتفع می‌سازد.

٤. گزینه ۴)

٥. گزینه ۱)

موضوع سوال این سؤال مفهوم بنیادین «ارزش آ» (A-value) و ترمودینامیک صورتبندی‌های حلقه‌های شش‌عضوی را هدف قرار داده است. هسته اصلی پرسش، درک کمّی و کیفی ممانعت فضایی ناشی از **برهم‌کنش‌های ۱و۳-دی‌محوری (۱،۳- Diaxial Interactions)** و نقش شگرف جایگزینی اتم‌های کربن با هتروواتم‌هایی نظیر اکسیژن (که فاقد استخلاف و دارای جفت الکترون هستند) در کاهش این فشارهای فضایی است.

پاسخ تشریحی

اختلاف سطح انرژی میان فرم محوری (Axial) و استوایی (Equatorial) مستقیماً به میزان دافعه‌های فضایی در حالت محوری بستگی دارد. هرچه دافعه‌ها کمتر باشد، سطح انرژی فرم محوری به فرم استوایی نزدیک‌تر شده و اختلاف این دو (ΔG°) کاهش می‌یابد:

- **بررسی سه‌بعدی و استرئوشیمیایی:** در ساختار (۱) که **۵-متیل-۱،۳-دی‌اکسان** است، گروه متیل در موقعیت ۵ حلقه قرار دارد. هنگامی که این گروه متیل در موقعیت محوری قرار می‌گیرد، باید با استخلاف‌های محوری در موقعیت‌های ۱ و ۳ برهم‌کنش داشته باشد.
- **تحلیل تقابل اثرات الکترونی و فضایی:** در این مولکول، موقعیت‌های ۱ و ۳ توسط اتم‌های اکسیژن اشغال شده‌اند. اتم‌های اکسیژن به جای داشتن پیوندهای $C-H$ محوری (که دارای حجم فضایی قابل توجهی هستند)، تنها دارای **جفت الکترون‌های غیرپیوندی (Lone Pairs)** می‌باشند. از آنجا که شعاع واندروالسی و حجم فضایی یک جفت الکترون به مراتب کوچکتر از یک اتم هیدروژن است، گروه متیل محوری در ۵-متیل-۱،۳-دی‌اکسان عملاً با هیچ ممانعت فضایی جدی از سوی موقعیت‌های ۱ و ۳ روبه‌رو نمی‌شود.
- **تحلیل حالت گذار و سطح انرژی:** به دلیل فقدان هیدروژن‌های محوری در موقعیت‌های ۱ و ۳، ممانعت فضایی ۱و۳-دی‌محوری در این ساختار به حداقل ممکن می‌رسد. در نتیجه، ارزش آ (A-value) برای گروه متیل در این موقعیت به شدت افت کرده (حدود $۰.۸\ kcal/mol$) و اختلاف سطح انرژی بین فرم‌های محوری و استوایی در این مولکول، کمترین مقدار را در میان گزینه‌ها دارد.

بررسی سایر گزینه ها

- **ساختار (۲) - متیل‌سیکلوهگزان:** در فرم محوری، گروه متیل با دو اتم هیدروژن محوری در موقعیت‌های ۳ و ۵ برهم‌کنش شدید ۱و۳-دی‌محوری دارد. اختلاف سطح انرژی در این مولکول حدود $۱.۷\ kcal/mol$ است.
- **ساختار (۳) - ۲-متیل‌تتراهیدروپیران:** در این ساختار، گروه متیل در موقعیت ۲ قرار دارد. در فرم محوری، متیل با هیدروژن‌های محوری در موقعیت‌های ۴ و ۶ برهم‌کنش دارد. نکته استرئوشیمیایی ظریف این است که به دلیل **کوتاه‌تر بودن طول پیوند** $C-O$ نسبت به $C-C$، حلقه کمی فشرده‌تر شده و هیدروژن‌های محوری به گروه متیل نزدیک‌تر می‌شوند. این امر باعث می‌شود دافعه فضایی حتی از متیل‌سیکلوهگزان نیز بیشتر شود (اختلاف انرژی حدود $۲.۸\ kcal/mol$).
- **ساختار (۴) - ۳-متیل‌تتراهیدروپیران:** در فرم محوری، گروه متیل در موقعیت ۳ از یک سو با جفت الکترون اکسیژن (در موقعیت ۱) و از سوی دیگر با یک هیدروژن محوری (در موقعیت ۵) برهم‌کنش دارد. چون تنها یکی از موقعیت‌ها هیدروژن دارد، ممانعت فضایی کمتر از متیل‌سیکلوهگزان اما بیشتر از ۵-متیل-۱،۳-دی‌اکسان (که هر دو موقعیتش جفت الکترون است) خواهد بود (اختلاف انرژی حدود $۱.٤\ kcal/mol$).

راه حل تستی

در تست‌های مقایسه پایداری صورتبندی‌های محوری، از **«قاعده شمارش جفت الکترون»** به عنوان یک میان‌بر چشمی استفاده کنید. برای تعیین کمترین ممانعت فضایی، گروه حجیم (مانند متیل) را در نظر بگیرید و دو کربن آن‌طرف‌تر (موقعیت ۳) را در هر دو جهت حلقه نگاه کنید. هر حلقه‌ای که در این موقعیت‌ها به جای کربن (و هیدروژن متصل به آن)، اتم اکسیژن (دارای جفت

الکترون) داشته باشد، ممانعت فضایی را به شدت کاهش می‌دهد. در گزینه ۱، متیل از هر دو طرف با اکسیژن‌ها زاویه ۱و۳ دارد؛ پس بدون نیاز به محاسبه، کمترین اختلاف انرژی متعلق به آن است.

۶. **گزینه ۲)**

موضوع سوال این سؤال یکی از زیباترین مفاهیم شیمی فیزیک آلی یعنی تقابل **اثرات رزونانسی (مستقر/غیرمستقر بودن الکترون)**، **اثرات القایی** و **ممانعت فضایی از رزونانس (Steric Inhibition of Resonance)** را در تعیین قدرت بازی آمین‌های سوم هدف قرار داده است. هسته اصلی پرسش، تشخیص نقش هندسه قفل‌شده سیستم‌های دوحلقه‌ای (پل‌دار) در جلوگیری از هم‌پوشانی اوربیتالی و مقایسه آن با اثرات القایی است.

پاسخ تشریحی

قدرت بازی یک آمین مستقیماً به میزان در دسترس بودن جفت الکترون غیرپیوندی روی اتم نیتروژن برای پذیرش پروتون بستگی دارد. هر عاملی که این جفت الکترون را در خود بکشد (مثل رزونانس یا اثرات القایی کشنده الکترون)، قدرت بازی را کاهش می‌دهد.

- **بررسی سه‌بعدی و استرئوشیمیایی ساختار (۲) - کینوکلیدین:** ساختار (۲) یا ۱-آزابای‌سیکلو[۲.۲.۲]اکتان (Quinuclidine)، یک آمین سوم آلیفاتیک دوحلقه‌ای است. در این ساختار، اتم نیتروژن در موقعیت سرپل (Bridgehead) قرار دارد. به دلیل هندسه سفت‌وسخت قفس‌مانند، جفت الکترون غیرپیوندی در یک اوربیتال sp^3 به سمت بیرون مولکول قفل شده و کاملاً در دسترس است.
- **تحلیل تقابل اثرات الکترونی و فضایی:** در کینوکلیدین (گزینه ۲)، سه زنجیره آلکیلی متصل به نیتروژن با **اثر القایی دهنده الکترون (+I)**، چگالی الکترونی روی نیتروژن را به شدت افزایش می‌دهند. از آنجا که هیچ سیستم π مجاوری برای رزونانس وجود ندارد، جفت الکترون کاملاً موضعی (Localized) باقی می‌ماند. این ترکیب با pK_a اسید مزدوج حدود ۱۱، یکی از قوی‌ترین بازهای آلی خنثی محسوب می‌شود.
- **تحلیل حالت گذار و سطح انرژی در ساختارهای سرپل متصل به بنزن (۱ و ۴):** در ساختارهای (۱) و (۴)، نیتروژن مستقیماً به حلقه آروماتیک متصل است، اما در موقعیت سرپل قرار دارد. بر اساس قواعد هندسی (مشابه قانون برد - Bredt's Rule)، تشکیل پیوند دوگانه در سرپل یک سیستم بای‌سیکلو کوچک به شدت ناپایدار است. در این ساختارها، اوربیتال حاوی جفت الکترون نیتروژن بر اوربیتال‌های p حلقه بنزن **عمود (Orthogonal)** است. در نتیجه، **هیچ‌گونه رزونانسی** بین نیتروژن و حلقه بنزن رخ نمی‌دهد (ممانعت فضایی از رزونانس). جفت الکترون در این دو ساختار نیز موضعی است، اما کربن‌های sp^2 حلقه بنزن دارای **اثر القایی کشنده الکترون (-I)** هستند که چگالی الکترونی نیتروژن را نسبت به کینوکلیدین (که فقط کربن‌های sp^3 دارد) کاهش می‌دهد. ساختار (۴) به دلیل داشتن دو حلقه بنزن، اثر القایی کشنده‌تر و در نتیجه قدرت بازی کمتری نسبت به ساختار (۱) دارد.

بررسی سایر گزینه ها

- **ساختار (۳) - N,N-دی‌متیل‌آنیلین:** در این آمین آروماتیک کلاسیک، هیچ مانع هندسی برای چرخش وجود ندارد. اوربیتال جفت الکترون نیتروژن به راحتی موازی با اوربیتال‌های p حلقه بنزن قرار گرفته و به شدت در سیستم π حلقه غیرمستقر (Delocalized) می‌شود. این رزونانس قدرتمند، جفت الکترون را از دسترس پروتون خارج کرده و آن را به **ضعیف‌ترین باز** در بین این چهار گزینه تبدیل می‌کند ($pK_a \approx 5.1$).

راه حل تستی

در تست‌های مقایسه قدرت بازی آمین‌ها، قانون طلایی **«رزونانس = مرگ قدرت بازی»** است. به محض دیدن N,N-دی‌متیل‌آنیلین (گزینه ۳)، آن را به عنوان ضعیف‌ترین باز خط بزنید. سپس به دنبال آمین‌های سرپل (Bridgehead) بگردید. در آمین‌های سرپل، رزونانس قفل می‌شود، پس فقط به **اثر القایی** نگاه کنید. حلقه‌های آروماتیک الکترون‌کش (کربن‌های sp^2) هستند و گروه‌های آلیفاتیک الکترون‌دهنده (کربن‌های sp^3). گزینه (۲) که تماماً آلیفاتیک است، بدون هیچ رقیبی قوی‌ترین باز خواهد بود.

۷. گزینه ۳)

موضوع سوال این سؤال به طور دقیق ترمودینامیک صورتبندی (Conformational Thermodynamics) در سیستم‌های مزدوج α, β-غیراشباع کربونیل‌دار را بررسی می‌کند. هسته اصلی پرسش، درک تقابل حیاتی میان «ممانعت فضایی (Steric Hindrance)» و «مطلوبیت هم‌پوشانی اوربیتالی (π-Conjugation)» در تعیین پایداری صورتبندی‌های $s-cis$ و $s-trans$ با تغییر حجم گروه جانشین در موقعیت آلفا (α) است.

پاسخ تشریحی

در سیستم‌های کربونیل غیراشباع (مانند آلدئیدها و کتون‌های مزدوج)، پیوند یگانه $C-C$ مرکزی به دلیل رزونانس دارای خصلت جزئی دوگانه است که مولکول را مجبور می‌کند برای حفظ حداکثر هم‌پوشانی اوربیتال‌های p، در یک ساختار کاملاً مسطح (Planar) قرار گیرد. این مسطح بودن، مولکول را به دو دره انرژی یعنی صورتبندی‌های $s-cis$ و $s-trans$ محدود می‌کند:

- **بررسی سه‌بعدی و استرئوشیمیایی (حالت $s-trans$)**: در صورتبندی $s-trans$، پیوند دوگانه کربن-کربن و پیوند کربونیل در دو سمت مخالف پیوند یگانه مرکزی قرار دارند. در این حالت مسطح، اتم اکسیژن کربونیل مستقیماً به سمت استخلاف موقعیت آلفا (R) نشانه می‌رود. هرچه گروه R حجیم‌تر باشد، **دافعه فضایی واندروالسی (Steric Clash)** شدیدی میان ابر الکترونی اتم اکسیژن و گروه R به وجود می‌آید که سطح انرژی حالت $s-trans$ را به شدت بالا می‌برد.
- **بررسی سه‌بعدی و استرئوشیمیایی (حالت $s-cis$)**: در صورتبندی $s-cis$، پیوند دوگانه و کربونیل هم‌سو هستند. در این هندسه، اتم اکسیژن کربونیل به سمت پروتون‌های کربن بتا (β) متمایل می‌شود و در عوض، اتم هیدروژنِ کوچکِ گروه آلدئیدی به سمت گروه R قرار می‌گیرد. از آنجا که حجم فضایی اتم هیدروژن بسیار ناچیز است، دافعه فضایی میان H و R بسیار کمتر از دافعه میان O و R در حالت ترانس است.
- **تحلیل تقابل اثرات الکترونی و فضایی (سطح انرژی)**: به طور کلاسیک، صورتبندی $s-trans$ اندکی پایدارتر است (زیرا گشتاور دوقطبی کمتری دارد). اما با ورود یک استخلاف حجیم در موقعیت آلفا، فشارهای فضایی به سرعت بر مزایای الکترونی غلبه می‌کنند. با جایگزینی گروه ترشیو بوتیل ($-C(CH_3)_3$) که حجیم‌ترین گروه آلیفاتیک در بین گزینه‌هاست، دافعه میان اکسیژن و این گروه در حالت $s-trans$ آن‌قدر سهمگین می‌شود که مولکول برای فرار از این فشار استری، تقریباً به طور کامل (بیش از ۹۵٪) به سمت صورتبندی $s-cis$ چرخش می‌کند تا گروه ترشیو بوتیل در کنار هیدروژن کوچک آلدئیدی قرار گیرد. لذا بیشترین نسبت $s-cis$ به $s-trans$ متعلق به این گروه است.

بررسی سایر گزینه ها

- **گزینه‌های ۱، ۲ و ۴ (متیل، اتیل، ایزوپروپیل)**: این گروه‌ها نیز در موقعیت آلفا باعث ایجاد ممانعت فضایی در حالت $s-trans$ می‌شوند و نسبت $s-cis$ را نسبت به ترکیب بدون استخلاف افزایش می‌دهند؛ اما به دلیل داشتن هیدروژن‌های آلفا و قابلیت چرخش پیوندهای کربن-کربن، می‌توانند تا حدودی خود را از مسیر برخورد مستقیم با اکسیژن دور نگه دارند. این گروه‌ها از نظر شعاع واندروالسی و ارزش آ (A-value) به مراتب کوچکتر از گروه چترمانند و صلب ترشیو بوتیل هستند، در نتیجه نمی‌توانند تعادل را با قدرت گروه ترشیو بوتیل به نفع $s-cis$ جابجا کنند.

راه حل تستی

در سؤالات مربوط به «پایداری صورتبندی‌ها»، «تغییر نسبت تعادل» یا «ممانعت استری»، هرگاه طراح گروه **ترشیو بوتیل (tert-Butyl)** را در میان گزینه‌ها قرار داده است، در ۹۹٪ مواقع کلمه رمز شما **«قفل‌کننده فضایی (Conformational Locker)»** خواهد بود. این گروه به دلیل حجم کروی و شعاع واندروالسی عظیم خود، تحمل کوچکترین دافعه فضایی را ندارد و مولکول را بلافاصله به سمت صورتبندی با کمترین تنش هل می‌دهد. با اسکن چشمی گزینه‌ها و یافتن حجیم‌ترین گروه (گزینه ۳)، بدون نیاز به رسم هندسه پیچیده مسطح، به پاسخ قطعی در کسری از ثانیه خواهید رسید.

۸. **گزینه ۳)**

موضوع سوال این سؤال مفاهیم بسیار پیشرفته «اثرات ایزوتوپی سینتیکی ثانویه (Secondary KIE-β)» و «اهمیت هندسه فضایی در هیپرکونژوگاسیون» را در سیستم‌های صلب و پل‌دار دوحلقه‌ای مورد ارزیابی قرار می‌دهد. هسته اصلی پرسش، درک تفاوت رفتار اوربیتالی پروتون‌های متیل (با قابلیت چرخش آزاد) در برابر پروتون‌های سرپل (قفل‌شده در فضای سه‌بعدی) هنگام تشکیل یک کربوکاتیون مجاور در حالت گذار است.

پاسخ تشریحی

واکنش نشان‌داده‌شده، یک حلال‌کافت (Solvolysis) از نوع S_N1 در محیط استیک اسید است که منجر به خروج یون کلرید و تشکیل یک واسطه کربوکاتیونی در موقعیت پل (کربن شماره ۷ در سیستم‌های مشابه نوربورنیل) می‌شود. برای ارزیابی اثر ایزوتوپی، باید میزان تغییر قدرت پیوندهای $C-H$ مجاور (موقعیت β) را در گذار از حالت پایه به حالت گذار (TS) بررسی کرد:

- **تحلیل پروتون‌های H_a (گروه متیل) و اثرات استرئوالکترونی:** گروه متیل متصل به کربن حامل گروه ترک‌کننده، قابلیت چرخش آزادانه حول پیوند σ را دارد. با خروج کلرید و تشکیل تدریجی اوربیتال p خالی در حالت گذار، پیوندهای $C-H_a$ می‌توانند خود را موازی با این اوربیتال قرار داده و از طریق پدیده **هیپرکونژوگاسیون (Hyperconjugation)** چگالی الکترونی را به مرکز مثبت تزریق کنند. این هم‌پوشانی اوربیتالی باعث می‌شود پیوند $C-H_a$ در حالت گذار ضعیف‌تر و سست‌تر از حالت پایه شود. از آنجا که سست شدن پیوند $C-H$ راحت‌تر از $C-D$ رخ می‌دهد، اختلاف انرژی نقطه صفر کاهش یافته و سرعت واکنش برای ترکیب هیدروژن‌دار بیشتر می‌شود. این یک **اثر ایزوتوپی سینتیکی ثانویه نرمال** است که مقدار آن در محدوده $1 < k_H/k_D < 2$ (معمولاً حدود ۱.۱ تا ۱.۴) قرار می‌گیرد.
- **بررسی سه‌بعدی پروتون‌های H_b (موقعیت سرپل):** پروتون‌های H_b نیز در موقعیت β نسبت به کربوکاتیون در حال تشکیل قرار دارند. اما به دلیل ساختار به شدت صلب و قفس‌مانند سیستم دوحلقه‌ای، پیوندهای $C-H_b$ در زاویه‌ای تقریباً **عمود (Orthogonal)** نسبت به اوربیتال p خالی روی کربن پل قفل شده‌اند (زاویه دووجهی نزدیک به ۹۰ درجه).
- **تحلیل تقابل هندسه و سطح انرژی:** بر اساس قوانین مکانیک کوانتومی، شدت هیپرکونژوگاسیون با مجذور کسینوس زاویه دووجهی ($cos^2\theta$) متناسب است. وقتی زاویه ۹۰ درجه باشد، هم‌پوشانی اوربیتالی مطلقاً صفر است. از آنجا که هیچ الکترونی از پیوند $C-H_b$ به کربوکاتیون منتقل نمی‌شود، قدرت این پیوند در حالت گذار هیچ تغییری نسبت به حالت پایه نمی‌کند. در نتیجه، جانشینی ایزوتوپی در این موقعیت تأثیری بر سرعت واکنش نداشته و **اثر ایزوتوپی سینتیکی مشاهده نمی‌شود** ($k_H/k_D \approx 1$).

بررسی سایر گزینه ها

- **گزینه ۱ و ۲:** این گزینه‌ها ادعا می‌کنند که برای پروتون‌های سرپل (H_b) اثر ایزوتوپی ثانویه نرمال (> 1) وجود دارد. این فرض نیازمند آن است که پیوند $C-H_b$ بتواند با اوربیتال p هم‌پوشانی کند که به دلیل ممانعت فضایی هندسی و قفل‌شدگی ساختار در سیستم‌های دوحلقه‌ای، فیزیکاً غیرممکن است.
- **گزینه ۴:** این گزینه اثر ایزوتوپی برای گروه متیل (H_a) را نیز حوالی ۱ در نظر گرفته است که کاملاً غلط است؛ زیرا متیل هیچ محدودیت فضایی برای چرخش و هم‌راستا شدن با اوربیتال p جهت هیپرکونژوگاسیون ندارد و قطعاً اثر ایزوتوپی نرمال نشان می‌دهد.

راه حل تستی

در آزمون دکتری، سؤالات ترکیب‌شده با هندسه مولکولی و اثرات ایزوتوپی نیازمند کلمه‌رمزهای ذهنی هستند. به محض مشاهده یک سیستم دوحلقه‌ای پل‌دار (Bridgehead)، کلمه رمز «**سرپل = عمود = عدم رزونانس/هیپرکونژوگاسیون**» را به یاد آورید. بنابراین هر اثری که نیازمند هم‌پوشانی اوربیتالی از سمت سرپل باشد (مثل اثر ایزوتوپی ثانویه)، مقدار آن برابر ۱ خواهد بود. با دانستن این نکته، بلافاصله گزینه‌های ۱ و ۲ حذف می‌شوند. از سوی دیگر، گروه متیل آزاد است و همیشه هیپرکونژوگاسیون می‌دهد (مقدار > ۱)، که مستقیماً شما را به سوی گزینه ۳ هدایت می‌کند.

۹. گزینه ۱)

موضوع سوال این سؤال مفاهیم بسیار پیشرفته سینتیک حلال‌کافت (S_N1) در سیستم‌های دوحلقه‌ای (نوربورنیل) را به چالش می‌کشد. هسته اصلی پرسش، درک تقابل و هم‌افزایی دو پدیده کلیدی در شیمی فیزیک آلی است: «**مشارکت پیوند سیگما** (σ-**Participation**)» برای هدایت فضایی و «**شتاب فضایی ناشی از آزادسازی کرنش** (**B-Strain Relief**)» در حالت گذار.

پاسخ تشریحی

در واکنش سولولیز این ترکیبات (که منجر به تشکیل کربوکاتیون می‌شود)، سرعت واکنش مستقیماً با پایداری حالت گذار (TS) و میزان کرنش حالت پایه (Ground State) در ارتباط است:

- **بررسی سه‌بعدی و شتاب فضایی** (**B-Strain**): ترکیبات C و D دارای گروه‌های حجیم جم-دی‌متیل (gem-dimethyl) روی پل (موقعیت ۷) هستند. حضور این گروه‌های متیل در مجاورت مرکز واکنش، باعث ایجاد فشارهای واندروالسی بسیار شدید (کرنش فضایی) در حالت پایه با هیبریداسیون sp^3 می‌شود. هنگامی که گروه ترک‌کننده (کلرید) خارج می‌شود، کربن مرکز واکنش به هیبریداسیون مسطح sp^2 تغییر هندسه می‌دهد که این امر منجر به کاهش چشمگیر فشارهای فضایی می‌گردد. این «آزادسازی کرنش» باعث می‌شود ترکیبات C و D دارای **شتاب فضایی** (**Steric Acceleration**) عظیمی باشند و به مراتب سریع‌تر از آنالوگ‌های بدون استخلاف خود (یعنی A و B) سولولیز شوند.
- **تحلیل تقابل اثرات الکترونی و هندسی** (**Exo در برابر Endo**): در سیستم نوربورنیل، اگر گروه ترک‌کننده در موقعیت **اکزو** (**Exo**) باشد (مانند ترکیبات B و C)، پیوند سیگمای پشتی ($C_1 - C_6$) دقیقاً در موقعیت آنتی‌پری‌پلانار (Anti-periplanar) نسبت به آن قرار دارد. با خروج کلرید، این پیوند سیگما می‌تواند چگالی الکترونی خود را به اوربیتال ضدپیوندی گروه ترک‌کننده تزریق کرده و حالت گذار را از طریق تشکیل یک **کربوکاتیون غیرکلاسیک پل‌دار** (**Non-classical Carbocation**) به شدت پایدار کند. اما در ایزومرهای **اندو** (**Endo**) (مانند ترکیبات A و D)، به دلیل هندسه نامناسب، این مشارکت اوربیتالی غیرممکن است. به همین دلیل، ایزومرهای اکزو همواره با سرعت بسیار بیشتری نسبت به ایزومرهای اندو واکنش می‌دهند.
- **تحلیل حالت گذار و سطح انرژی (سنتز نهایی):**
  - ترکیب **C**: هم دارای شتاب فضایی (گروه‌های متیل) و هم دارای مشارکت سیگما (ایزومر اکزو) است. کمترین انرژی فعال‌سازی و **بیشترین سرعت** را دارد.
  - ترکیب **D**: دارای شتاب فضایی است، اما از مشارکت سیگما محروم است (ایزومر اندو). بنابراین در رتبه **دوم** قرار می‌گیرد.
  - ترکیب **B**: شتاب فضایی ندارد، اما از مشارکت سیگما بهره‌مند است (اکزو). در رتبه **سوم** است.
  - ترکیب **A**: نه شتاب فضایی دارد و نه مشارکت سیگما (اندو). بیشترین انرژی فعال‌سازی و **کمترین سرعت** را دارد.

لذا ترتیب نهایی از نظر ترمودینامیکی و سینتیکی به صورت $C > D > B > A$ است.

بررسی سایر گزینه ها

- **گزینه ۲** ($D > C > B > A$): این گزینه فرض می‌کند که ایزومر اندو (D) سریع‌تر از اکزو (C) است، که قاعده جهانی و اثبات‌شده برتری ایزومرهای اکزو در سیستم‌های نوربورنیل (به دلیل مشارکت σ) را کاملاً نقض می‌کند.
- **گزینه‌های ۳ و ۴**: این گزینه‌ها ترکیبات فاقد ممانعت فضایی (A و B) را سریع‌تر از ترکیبات پرکرنش (C و D) در نظر گرفته‌اند و پدیده فوق‌العاده مهم «شتاب فضایی (B-Strain)» را نادیده گرفته‌اند. در واکنش‌های S_N1، کرنش فضایی حالت پایه یک نیروی محرکه عظیم برای خروج گروه ترک‌کننده است.

راه حل تستی

در تست‌های حلال‌کافت سیستم‌های دوحلقه‌ای، دو قانون طلایی را به صورت متوالی چک کنید:

۱. «**شلوغ‌تر = سریع‌تر**»: کربن‌های شلوغ‌تر (دارای گروه‌های متیل بیشتر) به دلیل فرار از کرنش فضایی سریع‌تر یونیزه می‌شوند. پس C و D قطعاً بزرگتر از A و B هستند. (با همین قانون گزینه‌های ۳ و ۴ حذف می‌شوند).

۲. «**اکزو > اندو**»: ایزومرهای اکزو همیشه برنده رقابت سرعت هستند. پس بین C و D، قطعا C سریع‌تر است و بین A و B، قطعا B سریع‌تر است. با ترکیب این دو قانون چشمی، بی‌درنگ به رابطه $C > D > B > A$ می‌رسید.

۱۰. گزینه ۲)

پاسخ تشریحی

در واکنش‌هایی که گروه همسایه (مانند حلقه فنیل، هالوژن‌ها یا گروه‌های استوکسی) در خروج گروه ترک‌کننده مشارکت می‌کند، یک واسطه حلقوی پل‌دار (مانند یون فنونیوم یا برومونیوم) تشکیل می‌شود. سرنوشت فضایی واکنش کاملاً به تقارن این واسطه بستگی دارد:

- **بررسی سه‌بعدی و استرئوشیمیایی (واکنش B)**: در واکنش B، استرئوشیمی ماده اولیه (که غالباً دیاستریومر *threo* است) به گونه‌ای است که پس از حمله درون‌مولکولی گروه همسایه و خروج گروه ترک‌کننده، واسطه پل‌دار حاصل دارای **صفحه تقارن (Plane of Symmetry)** می‌شود. این واسطه متقارن (مزو)، از نظر نوری غیرفعال (آکایرال) است. هنگامی که نوکلئوفیل خارجی برای باز کردن این حلقه سه‌عضوی حمله می‌کند، احتمال حمله به هر دو کربن پایه پل کاملاً برابر (۵۰:۵۰) است. حمله به یک کربن، یک انانتیومر و حمله به کربن دیگر، انانتیومر مقابل را تولید می‌کند. نتیجه این امر، تولید قطعی یک **مخلوط راسمیک (Racemic Mixture)** است.
- **تحلیل تقابل اثرات الکترونی و فضایی (واکنش‌های A و C)**: در واکنش‌های A و C، ماده اولیه (غالباً دیاستریومر *erythro* یا ساختاری با جهت‌گیری فضایی مشخص) پس از مشارکت گروه همسایه، یک واسطه پل‌دار **کایرال** (دارای محور تقارن C_2 اما فاقد صفحه تقارن) ایجاد می‌کند. در این حالت، حمله نوکلئوفیل به هر یک از دو کربن پایه پل، به دلیل تقارن چرخشی C_2، دقیقاً به **یک محصول یکسان** ختم می‌شود. این دو بار وارونگی فضایی (یک بار هنگام حمله گروه همسایه و بار دوم هنگام حمله نوکلئوفیل خارجی)، در نهایت منجر به **حفظ خالص آرایش فضایی (Retention of Configuration)** می‌گردد.
- **تحلیل حالت گذار و سطح انرژی:** پدیده NGP در هر سه واکنش باعث می‌شود انرژی فعال‌سازی ($\Delta G^{\ddagger}$) به شدت نسبت به یک واکنش S_N2 یا S_N1 معمولی کاهش یابد (شتاب همسایگی). با این حال، تفاوت ترمودینامیکی در سطح انرژی حالت پایه واکنش‌دهنده‌هاست که دیکته می‌کند واسطه متقارن تشکیل شود یا نامتقارن، و همین امر سرنوشت راسمیک شدن یا حفظ پیکربندی را رقم می‌زند.

کادرهای جمع بندی

نوع دیاستریومر اولیه (مثال کلاسیک)	نوع واسطه پل‌دار تشکیل‌شده (مانند یون فنونیوم)	وضعیت تقارن واسطه انتقالی	پیامد استرئوشیمیایی نهایی
ترئو (threo) – مشابه واکنش B	متقارن (Meso)	دارای صفحه تقارن (σ)، آکایرال	**مخلوط راسمیک (Racemic)**
اریترو (erythro) – مشابه واکنش A/C	نامتقارن فضایی	دارای محور تقارن (C_2)، کایرال	**حفظ آرایش فضایی (Retention)**
سیستم‌های غیر NGP (مکانیسم S_N1)	کربوکاتیون مسطح	آکایرال (بدون پل)	راسمیک شدن (همراه با کمی وارونگی)

راه حل تستی

در تست‌های پیشرفته استرئوشیمی و NGP، کلمه رمز طلایی «**واسطه مزو = راسمیک**» و «**واسطه کایرال = حفظ پیکربندی**» است. اگر در آزمون با واکنش‌هایی روبه‌رو شدید که دیاستریومرها را مقایسه می‌کنند، به محض تشخیص دیاستریومری