CS (Main) Exam, 2013

A-BRL-M-DIFB

रसायन विज्ञान

CHEMISTRY

Paper—II

समय : तीन घंटे

Time Allowed: Three Hours

अधिकतम अंक : 250 Maximum Marks : 250

प्रश्न-पत्र सम्बन्धी अनुदेश

प्रश्नों के उत्तर देने से पहले निम्नलिखित प्रत्येक अनुदेश ध्यानपूर्वक पढ़ें।

कुल आठ (8) प्रश्न दो खण्डों में दिए गए हैं तथा वह हिन्दी एवं अंग्रेजी दोनों भाषाओं में छपे हुये हैं। परीक्षार्थी को कुल पांच प्रश्नों के उत्तर देने हैं।

प्रश्न क्रमांक 1 एवं 5 अनिवार्य हैं। शेष प्रश्नों में से प्रत्येक खण्ड से कम से कम एक प्रश्न चुनते हुए तीन प्रश्नों के उत्तर दीजिए।

प्रत्येक प्रश्न/भाग के अंक प्रश्न के अंत में सूचित हैं।

प्रवेश-पत्र में प्राधिकृत माध्यम में उत्तर लिखना आवश्यक है तथा यह क्यूसीए (Question-cum-Answer) पुस्तिका में निर्दिष्ट जगह पर उल्लेख करना आवश्यक है। प्राधिकृत माध्यम के अलावा अन्य माध्यम में लिखे गये उत्तरों को अंक नहीं दिये जायेंगे।

जहाँ-कहीं आवश्यक हो, समन्वित आरेख (Diagram) प्रश्नोत्तर हेतु निर्दिष्ट स्थान पर ही खींचें।

अन्यथा विनिर्दिष्ट न होने पर सांकेतिक चिन्हों के प्रामाणिक सामान्य अर्थ होंगे।

अपने उत्तरों के समर्थन में, यदि आवश्यक समझें, आधार-सामग्री देकर इसका स्पष्ट रूप से उल्लेख करें।

प्रश्नों के उत्तर क्रमिक विन्यास में गिने जायेंगे। नहीं काटे गए प्रश्न के उत्तर को भी गिनती में लिया जायेगा यद्यपि उसके उत्तर आंशिक रूप में दिए गए हों। उत्तर-पुस्तिका में कोई पन्ना या पन्ना के अंश अगर खाली हैं तो उसे/उन्हें स्पष्ट रूप से काट देना जरूरी है।

QUESTION PAPER SPECIFIC INSTRUCTIONS

Please read each of the following instructions carefully before attempting questions.

There are EIGHT questions divided in Two Sections and printed both in HINDI and in ENGLISH. Candidate has to attempt FIVE questions in all.

Question no. 1 and 5 are compulsory and out of the remaining, THREE are to be attempted choosing at least ONE from each section

The number of marks carried by a question/part is indicated against it.

Answers must be written in the medium authorized in the Admission certificate which must be stated clearly on the cover of this Question-cum-Answer (QCA) booklet in the space provided. No marks will be given for answers written in medium other than the authorized one.

Coordinate diagrams, wherever required, shall be drawn in the space provided for answering the question iteself.

Unless otherwise indicated, symbols and notations have their usual standard meanings.

Assume suitable data, if considered necessary, and indicate the same clearly.

Attempts of questions shall be counted in chronological order. Unless struck off, attempt of a question shall be counted even if attempted partly. Any page or portion of the page left blank in the answer book must be clearly struck off.

SECTION—A

- Q. 1. (a) मैथानोल में, इथिलीन पर ब्रोमीन का संयोजन एक उत्पाद के रूप में ब्रोमोमीथाइल मीथाइल ईथर प्रदान करता है। अभिक्रिया को सूत्रित कीजिए और इस उत्पाद के निर्माण के लिए क्रियाविधिक स्पष्टीकरण दीजिए। Addition of bromine to ethylene in methanol gives bromomethyl methyl ether as one of the products. Formulate the reaction and give mechanistic explanation for the formation of this product.
 - (b) आइसोप्रोपाइलब्रोमाइड के डीहाइड्रोब्रोमीनीकरण के लिए, alc. KOH में, पश्चवाहन के अनेक घंटों की आवश्यकता होती है, जबकि t-BuO⁻K⁺/DMSO में, डीहाइड्रोब्रोमीनीकरण सामान्य ताप पर एक मिनट से कम में संचालित किया जा सकता है। इस प्रेक्षण के लिए कारण बताइए।

The dehydrobromination of isopropylbromide requires several hours of refluxing in alc. KOH, whereas, in t-BuO⁻K⁺/DMSO, dehydrobromination can be carried out in less than a minute at room temperature. Give reason for this observation.

(c) (i) स्पष्ट कीजिए कि किस कारण से अभिक्रिया :

$$(C_6H_5)_2$$
 CHCl + F⁻ $\xrightarrow{\text{liq. SO}_3}$

की दर अभिक्रिया की प्रगति के साथ धीरे-धीरे घटती जाती है।

Explain why the rate of the reaction:

$$(C_6H_5)_2$$
 CHCl + F⁻ $\xrightarrow{\text{liq. SO}_3}$

gradually decreases with the progress of reaction.

(ii) ऐनीलीन और बैंजाइलऐमीन के बीच विभेदन करने के लिए, एक सरल रासायनिक परीक्षण का वर्णन कीजिए।

Describe a simple chemical test to distinguish between aniline and benzylamine.

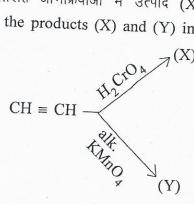
(d) ऐसीटोनाइट्राइल विलयन में, डाइबैंज़ौएल परआक्साइड की उपस्थिति में, आइसोब्यूटीन का सांद्रित HBr के साथ उपचार किया जाता है। अभिक्रिया का निर्माण कीजिए और उत्पाद के विरचन के लिए स्पष्टीकरण

Isobutene is treated with conc. HBr in the presence of dibenzoyl peroxide in acetonitrile solution. Formulate the reaction and give explanation for the formation of the product.

(e) निम्नलिखित अभिक्रियाओं में उत्पाद (X) और (Y) लिखिए :

Write the products (X) and (Y) in the following reactions:

10



Q. 2. (a) स्पष्ट कीजिए कि किस कारण द्रव्यमान स्पैक्ट्रमिति में (M + 1) आयन शिखर देखा जाता है। बताइए कि निम्नलिखित यौगिकों के आयनीकरण में किस इलैक्ट्रॉन के अलग हो जाने की सबसे अधिक संभावना होती है और निर्मित होने वाला मूलक कैटायन भी लिखिए :

Explain why (M + 1) ion peak is observed in mass spectrometry. Indicate, which electron is most likely to be lost in the ionization of following compounds and write the radical cation formed:

- (i) $CH_2 = O$
- (ii) $CH_2 = CH_2$
- (iii) C₆H₅CH₂CH₃
- (iv) CH₃Cl.

20

(b) 1-क्लोरोमीथाइल साइक्लोप्रोपेन जल अपघटन पर मुख्य रूप से तीन उत्पाद देता है। उनके विरचन को दर्शाने के लिए एक यांत्रिकत्व लिखिए।

1-chloromethyl cyclopropane on hydrolysis chiefly gives three products. Write a mechanism to show their formation.

(c) एक कार्बनिक यौगिक (X), aq. HO^{\ominus} के साथ अभिक्रिया करता है।

An organic compound (X) reacts with aq. HO[⊖].

निम्नलिखित लिखिए:

- (i) यदि (X) डैक्सट्रो हो, तो उत्पाद की प्रकाशिक सक्रियता पर टिप्पणी कीजिए।
- (ii) यदि OH की सांद्रता को दुगुना कर दिया जाये, तो अभिक्रिया की दर किस प्रकार बदल जाएगी ?
- (iii) अभिक्रिया के लिए ऊर्जा प्रोफाइल आरेख बनाइए।
- (iv) अभिक्रिया के यांत्रिकत्व को लिखिए।
- (v) यदि (X) में C_2H_5 और C_6H_5 के स्थान पर H रख दिया जाये, तो उत्पाद की प्रकाशिक सिक्रयता पर टिप्पणी कीजिए।

Write the following:

- (i) If (X) is dextro, comment on the optical activity of the product.
- (ii) If concentration of OH- is doubled, how rate of the reaction will change ?
- (iii) Draw energy profile diagram for the reaction.
- (iv) Write the mechanism of the reaction.
- (v) If C_2H_5 and C_6H_5 in (X) are replaced by H, comment on the optical activity of the product.

Q. 3. (a) यौगिक C2H2BrCl तीन समावयवी संरचनाएं प्रदर्शित करता है। प्रोटोन NMR में, तीनों समावयवी, प्रत्येक दो द्विक दशति हैं, क्रमशः $J\sim 1.5,\,9$ और 14~Hz। समावयिवयों की संरचनाएं लिखिए और उनमें से प्रत्येक को Ј मूल्य नियत कीजिए।

The compound C₂H₂BrCl exhibits three isomeric structures. The three isomers in proton NMR exhibit two doublets each having J \sim 1.5, 9 and 14 Hz respectively. Write the structures of isomers and assign J values to each one of them.

(b) उपयुक्त अभिकर्मकों और दशाओं का इस्तेमाल करते हुए, निम्नलिखित रूपांतरणों को प्राप्त करने की एक विधि का वर्णन कीजिए :

Describe using appropriate reagents and conditions a method to achieve the following transformations:

20

(c) निम्नलिखित अभिक्रियांओं के उत्पाद लिखिए और उपयुक्त यांत्रिकत्व बताइए :

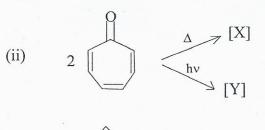
Write the products of the following reactions and give the suitable mechanism:

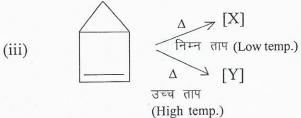
(i)
$$hv$$
 $NS-I$

(ii) H_{MN}
 H
 $NS-II$

10

Q. 4. (a) निम्नलिखित अभिक्रियाओं में [X] और [Y] की पहचान कीजिए। उनके विरचन को स्पष्ट कीजिए। Identify [X] and [Y] in the following reactions. Explain their formation.





(b) विटिग अभिक्रिया का इस्तेमाल करते हुए, आप किस प्रकार स्टाइरीन तैयार करेंगे ? अभिकर्मकों के नाम लिखिए और अभिक्रिया का यांत्रिकत्व स्पष्ट कीजिए।

How will you prepare styrene using Wittig reaction? Write the name of reactants and explain the mechanism of the reaction.

20

(c) निम्नलिखित रूपांतरण के लिए एक यांत्रिकत्व लिखिए:

$$\alpha$$
-पिनीन हाइड्रोक्लोराइड \longrightarrow Cl

Write a mechanism for the following conversion:

$$\alpha$$
-pinene hydrochloride \longrightarrow 10

खण्ड---ब

SECTION—B

Q. 5. (a) सिस- और ट्रांस-2-फीनाइल-1-साइक्लोहैक्सानोल का H_3PO_4 के साथ उपचार करने के द्वारा प्राप्त होने वाले उत्पादों का वर्णन कीजिए।

Describe the products obtained by the treatment of cis- and trans-2-phenyl-1-cyclohexanol with H_3PO_4 .

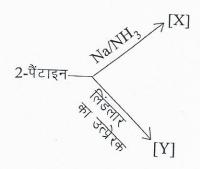
(b) निम्नलिखित अभिक्रियाओं में से प्रत्येक का प्रमुख उत्पाद क्या है ?

(i) $(CH_3)_3$ $COO-OH/HO^{\Theta}$ और (ii) OsO_4/t -BuOH अभिक्रियाओं के यांत्रिकत्व बताइए।

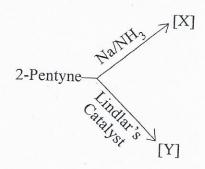
What is the major product of each of the following reactions?

$$\begin{array}{c|c} H & \xrightarrow{\text{(i) and (ii)}} \\ H & \end{array}$$

- (i) $(CH_3)_3$ $COO-OH/HO^{\ominus}$ and (ii) OsO_4/t -BuOH Give the mechanisms of the reactions.
- (c) निम्नलिखित में [X] और [Y] की पहचान कीजिए :



Identify [X] and [Y] in the following:



(d) आप :

$${\rm H_3CH_2C-} \boxed{\bigcirc} - {\rm CH_2CH_3}$$

में कितने NMR संकेतों की आशा करते हैं ? उनकी प्रकृति को स्पष्ट कीजिए। How many NMR signals do you expect in :

Explain their nature.

(e) अभिक्रिया :

Formulate the reaction:

$$\begin{array}{c}
\text{OH} \\
\text{Ph} \\
\text{Ph}
\end{array}$$
OH

का निर्माण कीजिए और उत्पाद के विरचन को स्पष्ट करने के लिए एक यांत्रिकत्व बताइए। and give a mechanism to explain the formation of the product.

Q. 6. (a) एक कार्बनिक यौगिक C_4H_8O , IR स्पैक्ट्रम में $1710~{
m cm}^{-1}$ पर एक मज़बूत अवशोषण बैंड देता है। प्रोटॉन NMR में, यह δ 1.1 (त्रिक), 2.1 (एकक) और 2.3 (चतुष्क) पर संकेत देता है। यौगिक की संभाव्य संरचना लिखिए और δ मान नियत कीजिए।

An organic compound C_4H_8O gives a strong absorption band at 1710 cm⁻¹ in IR spectrum. In proton NMR, it gives signal at δ 1.1 (triplet), 2.1 (singlet) and 2.3 (quartet). Write the likely structure of the compound and assign the δ values.

(b) 4-ब्रोमोब्यूटानल के 4-मिथौक्सीब्यूटानल में रूपांतरण में शामिल कदम लिखिए।

Write the steps involved in the conversion of 4-bromobutanal to 4-methoxybutanal. 15

(c) अमीनो अम्ल निनहाइड्रिन के साथ उपचार करने पर गहरा नीला रंग देते हैं। इस रंजन का क्या कारण है ?

Amino acids on treatment with *ninhydrin* give intense blue colour. What is this colouration due to ?

- Q. 7. (a) निम्नलिखित संरचना वाले एक बहुलक का नाम और संरचना लिखिए :
 - (i) रैखिक संरचना
 - (ii) जाल संरचना
 - (iii) त्रि-विमीय संरचना।

 H^+ की उपस्थिति में फीनोल और फौर्मैल्डिहाइड के बहुलकन के लिए यांत्रिकत्व लिखिए। Write the name and structure of one polymer having :

- (i) Linear structure
- (ii) Network structure
- (iii) Three dimensional structure.

Write the mechanism for the polymerization of phenol and formaldehyde in the presence of H^+ .

A-BRL-M-DIFB

- (b) समझाइए कि क्यों 1, 3-ब्यूटाडीन के मुक्त मूलक बहुलकन से, दो विभिन्न प्रकारों के, एकलक इकाइयों वाले बृहद्णु बनते हैं।
 - Explain why free radical polymerization of 1, 3-butadiene leads to macromolecules having two different types of monomer units.
- (c) DNA में विद्यमान दो प्यूरीन और पाइरीमिडीन इकाइयों के नाम और संरचना लिखिए। साथ ही स्पष्ट कीजिए कि क्या कारण है कि अधिकांश आनुवंशिक पदार्थों में DNA होता है न कि RNA। Write the name and structure of two purine and pyrimidine units present in DNA. Also explain why most of the genetic materials contain DNA and not RNA.

Q. 8. (a) निम्नलिखित नाम अभिक्रियाओं के उत्पाद लिखिए:

$$(\text{viii}) \ \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ | \ \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ | \ \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ |$$

$$(x) \qquad \qquad \underbrace{\text{гічн- पुनिर्व-यास}}_{N}$$

Write the products of the following name reactions:

$$(i) \qquad \qquad \xrightarrow{\text{Baeyer-Villiger}}$$

(ii)
$$\sim$$
 Perkin reaction \sim NO₂

$$(iv) \qquad \overbrace{\hspace{1cm}}^{\text{Reimer-Tiemann}} \rightarrow \\ H$$

(v)
$$CH_2COOC_2H_5$$

 $(CH_2)_2$ Dieckmann reaction $CH_2COOC_2H_5$

(viii)
$$COOC_2H_5$$
 + $Claisen\ condensation$ Claisen condensation $COOC_2H_5$ Claisen $COOC_2H_5$

(x) Hoffmann rearrangement

10×4

(b) निम्नलिखित में (X) और (Y) की पहचान कीजिए : Identify (X) and (Y) in the following :

रसायन विज्ञान प्रश्न-पत्र—II CHEMISTRY Paper—II

निधरित समय : तीन घंटे Time Allowed : Three Hours अधिकतम अंक : 250 Maximum Marks : 250

प्रश्न-पत्र के लिए विशिष्ट अनुदेश

कृपया प्रश्नों के उत्तर देने से पहले निम्नलिखित प्रत्येक अनुदेश को ध्यानपूर्वक पढ़ें :

कुल **आठ (8)** प्रश्न **दो खण्डों** में दिए गए हैं तथा वह **हिन्दी** एवं अंग्रेजी दोनों में छपे हुये हैं। परीक्षार्थी को कुल **पाँच** प्रश्नों के उत्तर देने हैं।

प्रश्न संख्या 1 एवं 5 अनिवार्य हैं। शेष प्रश्नों में से प्रत्येक खण्ड से कम-से-कम एक प्रश्न चुनते हुए तीन प्रश्नों के उत्तर दीजिए।

प्रत्येक प्रश्न/भाग के अंक प्रश्न के अंत में सूचित हैं।

प्रवेश-पत्र में प्राधिकृत माध्यम में उत्तर लिखना आवश्यक है तथा यह क्यूसीए (Question-cum-Answer) पुस्तिका में निर्दिष्ट जगह पर उल्लेख करना आवश्यक है। प्राधिकृत माध्यम के अलावा अन्य माध्यम में लिखे गये उत्तरों को अंक नहीं दिये जायेंगे।

जहाँ-कहीं आवश्यक हो, समन्वित आरेख (Diagram) प्रश्नोत्तर हेतु निर्दिष्ट स्थान पर ही खींचें। अन्यथा विनिर्दिष्ट न होने पर सांकेतिक चिन्हों के प्रामाणिक सामान्य अर्थ होंगे।

अपने उत्तरों के समर्थन में, यदि आवश्यक समझें, आधार-सामग्री देकर इसका स्पष्ट रूप से उल्लेख करें। प्रश्नों के उत्तर क्रमिक विन्यास में गिने जायेंगे। नहीं काटे गए प्रश्न के उत्तर को भी गिनती में लिया जायेगा यद्यपि उसके उत्तर आंशिक रूप में दिए गए हों। उत्तर-पुस्तिका में कोई पन्ना या पन्ना के अंश अगर खाली हैं तो उसे/उन्हें स्पष्ट रूप से काट देना जरूरी है।

QUESTION PAPER SPECIFIC INSTRUCTIONS

Please read each of the following instructions carefully before attempting questions:

There are EIGHT questions divided in Two Sections and printed both in HINDI and in ENGLISH.

Candidate has to attempt FIVE questions in all.

Question Nos. 1 and 5 are compulsory and out of the remaining, THREE are to be attempted choosing at least ONE from each section.

The number of marks carried by a question/part is indicated against it.

Answers must be written in the medium authorized in the Admission Certificate which must be stated clearly on the cover of this Question-cum-Answer (QCA) Booklet in the space provided. No marks will be given for answers written in medium other than the authorized one.

Coordinate diagrams, wherever required, shall be drawn in the space provided for answering the question itself.

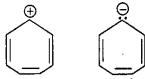
Unless otherwise indicated, symbols and notations have their usual standard meanings.

Assume suitable data, if considered necessary, and indicate the same clearly.

Attempts of questions shall be counted in chronological order. Unless struck off, attempt of a question shall be counted even if attempted partly. Any page or portion of the page left blank in the answer book must be clearly struck off.

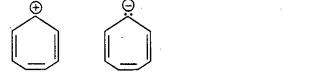
SECTION-A

Q. 1(a) निम्नितिखित में से किस आयन के ऐरोमैटिक होने की आशा की जा सकती है ? कारण स्पष्ट कीजिए। ऐरोमैटिक आयन के लिए अतिरिक्त अनुनादी (रैज़ोनैंस) संरचनाओं के रेखाचित्र बनाइए।



Which one of following ions is expected to be aromatic? Explain the reason. Draw additional resonance structures for the aromatic ion.

10



Q. 1(b) अभिक्रिया दशाओं की उचित पसंद के द्वारा 2-मीथाइलसाइक्लोहैक्सानीन को दो विभिन्न ईनोलेटों में परिवर्तित किया जा सकता है। मीथाइल आयोडाइड के साथ आगे के उपचार पर, इनसे 2, 6-डाइमीथाइलसाइक्लोहैक्सानौन और 2, 2-डाइमीथाइलसाइक्लोहैक्सानौन बन सकते हैं। इन उत्पादों के निर्माण के लिए कारण बताइए।

2-Methylcyclohexanone can be converted to two different enolates by appropriate choice of reaction conditions. These on further treatment with methyl iodide can yield 2, 6-dimethylcyclohexanone and 2, 2-dimethylcyclohexanone. Account for the formation of these products.

Q. 1(c) एकक (सिंगलैट) और त्रिक (ट्रिप्लैट) कार्बीनों की ज्यामिति और संकरण अवस्था (हाइब्रिडाइजेशन स्टेट) बताइए। निम्नलिखित अभिक्रिया में उत्पाद का पूर्वानुमान लगाइए :

+
$$N_2$$
 CHCOOC₂H₅ $\xrightarrow{0.5 \text{ equiv. CuCN}}$?

Give the geometry and the hybridization state involved in singlet and triplet carbenes. Predict the product in the following reaction:

+
$$N_2$$
 CHCOOC₂H₅ $\xrightarrow{0.5 \text{ equiv. CuCN}}$?

Q. 1(d) इस तथ्य का आप क्या कारण बताएंगे कि डाइईथाइल 3-मीथाइलहैप्टेनडायोएट का डिकमान चक्रीकरण (साइक्लिजेशन) दो β-कीटो ऐस्टर उत्पादों का मिश्रण प्रदान करता है। उनकी संरचनाएं क्या हैं, और किस कारण से मिश्रण बनता है ?

How do you account for the fact that Dieckmann cyclization of diethyl 3-methylheptanedioate gives a mixture of two β -keto ester products. What are their structures, and why is a mixture formed?

Q. 1(e) निम्नलिखित अभिक्रियाओं में स्टीरियोआइसोमरों के निर्माण का पूर्वानुमान लगाइए और उसका कारण भी बताइए :

$$CH_3$$
 ?

Predict and account for the formation of stereoisomers in the following reactions:

$$\begin{array}{c|c} & & & hv \\ \hline & & & \uparrow \\ \hline & & & \Delta \\ \hline & & & \Delta \\ \end{array}$$

10

Q. 2(a) आप इस तथ्य का क्या कारण बताएंगे कि 3-ब्रोमो-1-ब्यूटीन और 1-ब्रोमो-2-ब्यूटीन एक ही दर से S_N! अभिक्रिया करते हैं, यद्यपि एक द्वितीयक हैलाइड है और दूसरा प्राथमिक ?

How do you account for the fact that 3-bromo-1-butene and 1-bromo-2-butene undergo S_N^1 reaction at the same rate although one is a secondary halide and the other is primary?

- Q. 2(b) मुक्त मूलकों (फ्री रैडिकल्स) के सृजन की दो महत्वपूर्ण विधियां बताइए और समझाइए कि किस कारण से ऐलाइलिक और बैंज़ाइलिक दोनों मूलक अ-ऐलाइलिक मूलकों के मुकाबले अधिक स्थायी होते हैं।

 Give two important methods of generation of free radicals and explain why allylic and benzylic radicals are both more stable than non-allylic radicals.
- Q. 2(c) निम्नलिखित अभिक्रियाओं में उत्पाद का पूर्वानुमान लगाइए और उत्पाद/उत्पादों की पहचान कीजिए :

(ii)
$$\xrightarrow{\Delta\Delta} ? \rightleftharpoons ?$$

$$O CH_3$$

(iii)
$$\xrightarrow{\Delta}$$
?

Predict the product and identify the product/s in the following reactions:

(ii)
$$\xrightarrow{\Delta\Delta} ? \rightleftharpoons ?$$
(iii)
$$\xrightarrow{\Delta} ? \rightleftharpoons ?$$
(iii)
$$\xrightarrow{\Delta} ?$$

Q. 2(d) 1, 3-ब्यूटाडीन की HCl के साथ अभिक्रिया उत्पादों का एक मिश्रण पैदा करती है। उन उत्पादों को लिखिए। उत्पादों में से कौनसा उत्पाद अभिक्रिया की आरंभिक अवस्थाओं में अधिमान्य रूप से बनता है ? यह किस बात का सूचक है ? समय के फलन के रूप में, उत्पाद मिश्रण के साथ क्या स्वरूप बदलेगा ?

The reaction of 1, 3-butadiene with HCl produces a mixture of products. Write those products. Among the products which one is formed preferentially in the early stages of the reaction? What does this indicate? What will happen to the product mixture as a function of time?

15

Q. 3(a) एन.जी.पी. अभिक्रियाओं में दर में वृद्धि और विन्यास का धारण (रिटेंशन ऑफ कनिफगुरेशन) देखा जाता है। समझाइए कि ऐसा क्यों होता है ? साथ ही निम्निलिखित अभिक्रियाओं में उत्पादों का पूर्वानुमान लगाइए और उसके पक्ष में कारण बताइए।

$$\begin{array}{c}
Acetolysis \\
H \\
OBs
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
Acetolysis \\
?
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
Acetolysis \\
?
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
Br = SO_2 \\
\hline
\end{array}$$

C-DRN-N-EIFB

In NGP reactions enhancement of rate and retention of configuration is observed. Explain why. Also predict the product/s in the following reactions with justification.

Q. 3(b) नीचे दी गई अभिक्रियाओं में बनने वाली विभिन्न रीजिओआइसोमरों का पूर्वानुमान लगाइए और उनके कारण भी बताइए :

$$H$$
 CH_3
 $exit ca$
 $exit ca$
 $exit ca$

नव मैंथाइल क्लोराइड

नव मैंथाइल जिन्धेट

Predict and account for the different regioisomers formed in the reactions given below:

$$\begin{array}{ccc}
H & & & \\
Cl & & & \\
H & & & \\
\end{array}$$

$$\begin{array}{ccc}
CH_3 & & & \\
Base & & \\
\end{array}$$

Neo-menthyl chloride

Neo-menthyl xanthate

Q. 3(c) पिपरीडीन जैसे चक्रिक ऐमीन के हौफमैन निराकरण (ऐलिमिनेशन) से आप किस उत्पाद की आशा करेंगे ? निराकरण में शामिल सभी पगों (स्टैप्स) को लिखिए।

$$\begin{array}{c|cccc}
NH & 1. & CH_3I & (381 \oplus 3) \\
\hline
2. & Ag_2O, H_2O \\
3. & \Delta
\end{array}$$
?

What product would you expect from Hofmann elimination of a cyclic amine such as piperidine? Write all the steps involved in the elimination.

NH 1. CH₃I (excess) ?

2. Ag₂O, H₂O ?

3.
$$\Delta$$

Q. 4(a) मैलिक ऐनहाइड्राइड के साथ साइक्लोपैंटाडीन की डील्स-ऐल्डर अभिक्रिया, सिस-2-ब्यूटीन के साथ साइक्लोपैंटाडीन की अभिक्रिया की अपेक्षा बहुत तेज होती है। शामिल होमो-ल्यूमो ऊर्जाओं के आधार पर इस बात का कारण बताइए।

Diels-Alder reaction of cyclopentadiene with maleic anhydride is much faster than the reaction of cyclopentadiene with cis-2-butene. Account for the same on the basis of HOMO-LUMO energies involved.

Q. 4(b) डील्स-ऐल्डर अभिक्रिया में देखी जाने वाली रीजिओसैलैक्टिविटीज़ का मूल स्पष्ट कीजिए। निम्निलिखित अभिक्रिया में बनने वाले प्रमुख रीजिओआइसोमर का पूर्वानुमान लगाइए :

Explain the origin of regioselectivities observed in Diels-Alder reaction. Predict the major regioisomer formed in the following reaction:

$$+ \downarrow \downarrow_{\text{COOCH}_3} \xrightarrow{\Delta} ?$$

- Q. 4(c) उपयुक्त उदाहरण के साथ निम्नलिखित को स्थापित करने के लिए उपयुक्त प्रयोग/तकनीक सुझाइए :
 - (i) संदिग्ध मध्यक (इंटरमीडिएट) की पहचान करना
 - (ii) अंतः अणुक और अंतरा-अणुक-यांत्रिकत्वों के बीच विभेदन करना।

Suggest suitable experiment/technique to establish the following with suitable example:

- (i) Detection of suspected intermediate
- (ii) Differentiate between intramolecular and intermolecular mechanisms.

Q. 4(d) विट्टिग अभिक्रिया में शामिल यांत्रिकत्व बताइए। अभिक्रिया में त्रिविमरसायन (स्टीरियो-कैमिस्ट्री) के परिणाम पर स्थायीकृत और अ-स्थायीकृत वाइलिंड्स के प्रभाव पर टिप्पणी कीजिए। निम्नलिखित अभिक्रिया में उत्पाद का पूर्वानुमान लगाइए :

CHO
$$O CH_3 + Ph_3P = CHCOOCH_2CH_3 \xrightarrow{EtOH} ?$$

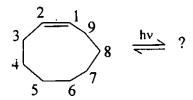
Give mechanism involved in Wittig reaction. Comment on the effect of stabilized and non-stabilized ylids on outcome of stereochemistry in the reaction. Predict the product in the following reaction:

CHO
$$+ Ph_{3}P = CHCOOCH_{2}CH_{3} \xrightarrow{EtOH} ?$$
15

खण्ड—ब

SECTION-B

- Q. 5(a) (i) निम्निलिखित बहुलकों (पॉलिमर्स) के पुनरावर्ती एकक की संरचना का रेखाचित्र बनाइए : निओप्रीन रबर, गट्टा पार्चा और पौलिस्टाइरीन ।
 - (ii) नाइलौन-6 और केवलार तंतुओं के एकलक (मौनोमर) के लिए संइलेषणात्मक मार्ग का रेखाचित्र बनाइए।
 - (i) Draw the structure of repeating unit of following polymers:
 Neoprene rubber, Gatta Percha and Polystyrene.
 - (ii) Sketch the synthetic route for monomers of Nylon-6 and Kevlar fibres.
- Q. 5(b) सिस-ट्रांस फोटो-आइसोमैरिज़ेशन क्या होता है ? एल्कीनों के समावयवीकरण (आइसोमैराइज़ेशन) में शामिल यांत्रिकत्व बताइए। निम्नलिखित अभिक्रिया में साम्यावस्था उत्पाद का पूर्वानुमान लगाइए :



What is cis-trans photoisomerization? Give mechanism involved in the isomerizations of alkenes. Predict the equilibrium product in the following reaction:

Q. 5(c) समझाइए कि किस कारण हाइड्रोबोरानन-आक्सीकरण प्रोटोकोल असमित एल्कीन से प्रति-मार्कोनिकौफ ऐल्कोहल प्रदान करता है। निम्नलिखित अभिक्रिया को, प्रमुख स्टीरियो-आइसोमर और रीजियो-आइसोमर बताते हुए, पूर्ण कीजिए।

$$\begin{array}{c|c}
\text{CH}_{3} & \xrightarrow{\text{(i)} \ B_{2} \ H_{6}} \\
\hline
\text{(ii)} \ H_{2}O_{2}, \text{NaOH}
\end{array}$$
?

Explain why hydroboration-oxidation protocol gives anti-Markonikoff's alcohol from unsymmetrical alkene. Complete the following reaction giving predominant stereoisomer and regioisomer.

$$\begin{array}{ccc}
CH_3 & (i) & B_2 & H_6 \\
\hline
(ii) & H_2O_2, & NaOH
\end{array}$$
?

Q. 5(d) स्टीरियोआइसोमरों के निम्निलिखत दो जोड़ों में से किसकी पी.एम.आर. स्पैक्ट्रिमिकी में युग्मन गुणांकों (किप्लिंग कौंसटैंट) की सहायता से पहचान की जा सकती है ? अपनी पसंद के कारण बताइए :

Which of the following two pairs of stereoisomers can be distinguished with the help of coupling constants in PMR spectroscopy? Account for your choice:

- Q. 5(e) प्रोटीनों का वर्गीकरण कीजिए। उनकी 1°, 2° और 3° संरचनाओं पर एक टिप्पणी प्रस्तुत कीजिए। Classify the proteins. Give a note on their 1°, 2° and 3° structures.
- Q. 6(a) (i) 1-फीनाइल-1-ब्यूटानौन के लिए प्रमुख m/e शिखर बताइए। उसी के लिए, मैक्लाफर्टी पुनर्विन्यास उत्पाद के विरचन में शामिल यांत्रिकत्व प्रस्तुत कीजिए।

(ii) निम्नलिखित यौगिकों के लिए विभिन्न कार्बोनिल अवशोषणों [v C = O] के कारण बताइए :

- (i) Give major m/e peaks for 1-phenyl-1-butanone. Give mechanism involved in the formation of McLafferty rearrangement product for the same.
- (ii) Account for the different carbonyl absorptions [v C = O] for the following compounds:

15

- Q. 6(b) डी.एन.ए. और आर.एन.ए. की संरचनाओं के चारों आधारों सहित, रेखाचित्र बनाइए।

 Draw the structures of DNA and RNA with all four bases.
- Q. 6(c) नीचे दिखाए गए वांछित रासायनिक रूपांतरणों के लिए उपयुक्त अभिकर्मकों/दशाओं का, तर्क प्रस्तुत करते हुए, सुझाव दीजिए और अपने सुझाव के कारण भी बताइए :

$$\begin{array}{c} H \\ OH \\ CH_{3} \\ OH \\ \end{array} \begin{array}{c} ? \\ CH_{3} \\ ? \\ \end{array} \begin{array}{c} H \\ CH_{3} \\ ? \\ \end{array} \begin{array}{c} CH_{3} \\ OH \\ \end{array} \begin{array}{c} CH_{3} \\ OH \\ \end{array}$$

Suggest appropriate reagents/conditions, with justification, for the desired chemical transformations shown below:

- Q. 7(a) निम्निलिखित स्पैक्ट्रमी आंकड़ों के आधार पर, मोल फार्मूला $C_9H_{10}O_2$ के यौगिक की संरचना नियत कीजिए :
 - (i) UV (EtOH) : λ_{max} 268, 264, 257, 243 nm
 - (ii) IR: 1745 सेंमी-1, 1225 सेंमी-1, 749 सेंमी-1, 697 सेंमी-1
 - (iii) ¹H NMR : δ 7.1 7.3 (m, 5 H), 5.0 (s, 2 H), 1.96 (s, 3 H)
 - (iv) द्रव्यमान : m/e आयन : 150, 108, 91, 43.

Assign structure to the compound with mol. formula $C_9H_{10}O_2$, on the basis of the following spectral data:

- (i) UV (EtOH) : λ_{max} 268, 264, 257, 243 nm
- (ii) IR : 1745 cm^{-1} , 1225 cm^{-1} , 749 cm^{-1} , 697 cm^{-1}
- (iii) ¹H NMR : δ 7.1 7.3 (m, 5H), 5.0 (s, 2H), 1.96 (s, 3H)
- (iv) Mass: m/e ions: 150, 108, 91, 43.

15

- Q. 7(b) (i) पीवीसी (PVC), पीईटी (PET) और एसबीआर (SBR) के पुनरावर्ती एकक का रेखाचित्र बनाइए।
 - (ii) नाइलौन-6, 6 के एकलकों (मौनोमर्स) के लिए सांश्लेषिक मार्ग का रेखाचित्र बनाइए।
 - (i) Draw the structure of repeating unit of PVC, PET and SBR.
 - (ii) Sketch the synthetic route for monomers of Nylon-6, 6.

15

Q. 7(c) निम्नलिखित रासायनिक रूपांतरणों के लिए उपयुक्त अभिकर्मक सुझाइए और यांत्रिकत्व (मकैनिज्म) प्रस्तुत कीजिए :

(i)
$$OH \longrightarrow OOO$$

(iv)
$$\xrightarrow{?}$$
 ? $\xrightarrow{\text{OH}}$ OH

Suggest suitable reagents and provide mechanism for the following chemical conversions:

(i)
$$OH \longrightarrow OOO$$
 OOO OOO

(ii)
$$H_3COH_2C$$
 $\xrightarrow{?}$ H_3COH_2C

(iii)
$$\xrightarrow{?}$$
 $\xrightarrow{?}$

(iv)
$$\stackrel{?}{\longrightarrow}$$
 ? $\stackrel{OH}{\longleftarrow}$ OH 20

 $Q. \ 8(a)$ निम्नलिखित यौगिकों के लिए $^1H \ NMR \ \ \epsilon^0$ क्ट्रमों का पूर्वानुमान लगाइए :

- (i) 1-प्रोपीन
- (ii) 1-फिनाइल-1-प्रोपॅनॉन।

Predict ¹H NMR spectra for the following compounds:

- (i) 1-propene
- (ii) 1-phenyl-1-propanone.

10

Q. 8(b) द्रव्यमान स्पैक्ट्रमिकी (मास स्पैक्ट्रोस्कोपी) में निम्नलिखित यौगिकों के लिए आंधार शिखर (बेस पीक) का पूर्वानुमान लगाइए :

$$CH_2$$
- CH_3 $O=C$

Predict the base peaks for the following compounds in mass spectroscopy:

$$CH_2$$
- CH_3 $O=C$

Q. 8(c) नौरिश प्रकार II अभिक्रिया में शामिल यांत्रिकत्व (मकैनिज्म) प्रस्तुत कीजिए और निम्नलिखित अभिक्रिया में उत्पादों का पूर्वानुमान लगाइए :

Give mechanism involved in Norrish type II reaction and predict the products in the following reactions:

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

O. 8(d) निम्नलिखित रूपांतरण के लिए यांत्रिकत्व प्रदान कीजिए :

$$\begin{array}{c}
\text{H} \\
\text{OH} \\
\text{H}
\end{array}$$

Provide mechanism for the following conversion:

Q. 8(e) संघनन बहुलकीकरण से क्या तात्पर्य है ? टैरीलीन में पुनरावर्ती एककों की संरचना बताइए और दर्शाइए कि टैरीलीन किस प्रकार प्राप्त की जाती है ?

What is condensation polymerization? Give structure of repeating units in terylene and show how terylene is obtained.

5

5

5

Q. 8(f) तापसुघट्यों (थर्मीप्लास्टिक्स) और तापदृढ़ों (थर्मीसैट्स) के बीच अंतर को उदाहरण के द्वारा स्पष्ट कीजिए।

Illustrate the difference between thermoplastics and thermosetts.

Q. 8(g) निम्नलिखित यौगिकों के लिए λ_{max} का परिकलन कीजिए :

Calculate $\boldsymbol{\lambda}_{max}$ for the following compounds :

रसायन विज्ञान / CHEMISTRY

प्रश्न-पत्र II / Paper II

निर्धारित समय : तीन घंटे

Time Allowed : Three Hours

अधिकतम अंक : 250

Maximum Marks: 250

प्रश्न-पत्र के लिए विशिष्ट अनुदेश

कृपया प्रश्नों का उत्तर देने से पूर्व निम्निलिखित प्रत्येक अनुदेश को ध्यानपूर्वक पढ़ें :

इसमें आठ प्रश्न हैं जो दो खण्डों में विभाजित हैं तथा हिन्दी और अंग्रेज़ी दोनों में छपे हैं।

परीक्षार्थी को कुल पाँच प्रश्नों के उत्तर देने हैं।

प्रश्न संख्या 1 और 5 अनिवार्य हैं तथा बाकी में से प्रत्येक खण्ड से कम-से-कम एक प्रश्न चुनकर किन्हीं तीन प्रश्नों के उत्तर दीजिए।

प्रत्येक प्रश्न/भाग के अंक उसके सामने दिए गए हैं।

प्रश्नों के उत्तर उसी माध्यम में लिखे जाने चाहिए जिसका उल्लेख आपके प्रवेश-पत्र में किया गया है, और इस माध्यम का स्पष्ट उल्लेख प्रश्न-सह-उत्तर (क्यू.सी.ए.) पुस्तिका के मुख-पृष्ठ पर अंकित निर्दिष्ट स्थान पर किया जाना चाहिए। उल्लिखित माध्यम के अतिरिक्त अन्य किसी माध्यम में लिखे गए उत्तर पर कोई अंक नहीं मिलेंगे।

जहाँ आवश्यक हो, निर्देशांक आरेखों को, प्रश्न का उत्तर देने के लिए दिए गए स्थान में ही बनाना है।

जब तक उल्लिखित न हो, संकेत तथा शब्दावली प्रचलित मानक अर्थों में प्रयुक्त हैं।

यदि आवश्यक हो, तो उपयुक्त आँकड़ों का चयन कीजिए, तथा उनको निर्दिष्ट कीजिए।

प्रश्नों के उत्तरों की गणना क्रमानुसार की जाएगी। यदि काटा नहीं हो, तो प्रश्न के उत्तर की गणना की जाएगी चाहे वह उत्तर अंशतः दिया गया हो। प्रश्न-सह-उत्तर पुस्तिका में खाली छोड़ा हुआ पृष्ठ या उसके अंश को स्पष्ट रूप से काटा जाना चाहिए।

Question Paper Specific Instructions

Please read each of the following instructions carefully before attempting questions:

There are EIGHT questions divided in TWO SECTIONS and printed both in HINDI and in ENGLISH.

Candidate has to attempt FIVE questions in all.

Questions no. 1 and 5 are compulsory and out of the remaining, any **THREE** are to be attempted choosing at least **ONE** from each section.

The number of marks carried by a question/part is indicated against it.

Answers must be written in the medium authorized in the Admission Certificate which must be stated clearly on the cover of this Question-cum-Answer (QCA) Booklet in the space provided. No marks will be given for answers written in a medium other than the authorized one.

Coordinate diagrams, wherever required, shall be drawn in the space provided for answering the question itself.

Unless otherwise mentioned, symbols and notations have their usual standard meanings.

Assume suitable data, if considered necessary, and indicate the same clearly.

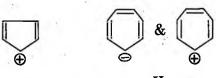
Attempts of questions shall be counted in sequential order. Unless struck off, attempt of a question shall be counted even if attempted partly. Any page or portion of the page left blank in the Question-cum-Answer Booklet must be clearly struck off.

SECTION A

Q1. (a) निम्नलिखित प्रत्येक युग्म में से ऐरोमेटिक गुण दर्शाने वाले यौगिक को पहचानिए :

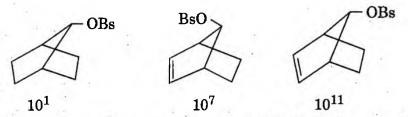
Identify the compound from each of the following pairs, which exhibits aromatic character:

10

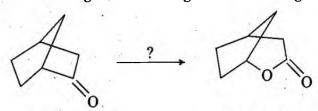


(b) निम्नलिखित यौगिकों के लिए ऐसीटो-अपघटन (ऐसीटोलाइसिस) की विभिन्न दरों के कारणों को गिनाइए :

Enumerate the reasons for different rates of acetolysis for the following compounds:



(c) निम्नलिखित अभिक्रिया का नाम लिखिए और उपयुक्त अभिकर्मक एवं क्रियाविधि दीजिए : Name the following reaction and give suitable reagent and mechanism : 10



(d) निम्नलिखित अभिक्रिया में संभव मध्यक की उपस्थिति स्थापित करने के लिए उपयुक्त प्रयोग डिज़ाइन कीजिए :

$$\bigcirc \stackrel{N_2^{\oplus}}{\bigcirc} + \bigcirc \stackrel{\Delta}{\bigcirc} \stackrel{\Delta}{\bigcirc}$$

पृथक् ना किए जा सकने वाले मध्यक को पहचानिए।

Design a suitable experiment to establish the presence of possible intermediate in the following reaction:

$$\bigcirc \stackrel{N_2^{\oplus}}{\bigcirc} + \bigcirc \stackrel{\Delta}{\bigcirc} \stackrel{\Delta}{\bigcirc}$$

Identify the non-isolable intermediate.

10

(e) निम्नलिखित अभिक्रिया में, स्टीरियोरासायनिक (त्रिविमरसायन) उत्पाद की विवेचना उपयुक्त मध्यवर्ती अवस्था को प्रस्तावित करते हुए कीजिए :

$$H_3C$$
 A H_3C $H_$

Account for the stereochemical outcome in the following reaction by proposing appropriate transition state:

Meso-3,4-dimethyl-1,5-pentadiene

cis-trans-2,6-octadiene

10

Q2. (a) गतिक (काइनेटिक) एवं ऊष्मागितक (थर्मोडाइनेमिक) अवस्थाओं में 2-मेथिलसाइक्लोहैक्सैनोन अलग-अलग इनोलेट्स देता है। जबिक गतिक एवं ऊष्मागितक अवस्थाओं में 2-टेट्रालोन केवल एक ही इनोलेट देता है। प्रत्येक मामले में इनोलेटों की संरचनाओं का पूर्वानुमान कीजिए और उनके कारणों के साथ विवेचना कीजिए।

2-methylcyclohexanone gives different enolates under kinetic and thermodynamic conditions. While 2-tetralone gives only one (same) enolate under kinetic and thermodynamic conditions. Predict the structures of enolates in each case and account for the same.

CH₃

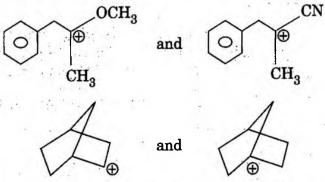
(b) निम्नलिखित युग्मों में से कौन-सा कार्बो-कैटायन अधिक स्थायी होगा ? कारण बताइए ।

C-AVZ-O-DINB

=

Which of the carbo-cations will be more stable in each of the following pairs? Give reasons.

10



(c) 3,3-डाइमेथिल-1-ब्यूटीन (A) के साथ हाइड्रोजन आयोडाइड का योग होने पर 3-आयोडो-2,2-डाइमेथिलब्यूटेन एवं 2-आयोडो-2,3-डाइमेथिलब्यूटेन का मिश्रण प्राप्त होता है। उत्पादों के बनने का कारण देने के लिए एक क्रियाविधि प्रस्तावित कीजिए।

Addition of hydrogen iodide to 3,3-dimethyl-1-butene (A) yields mixture of 3-iodo-2,2-dimethylbutane and 2-iodo-2,3-dimethylbutane. Offer a mechanism to account for the formation of the products.

15

$$CH_3$$

$$H_3C - C - CH = CH_2$$

$$CH_3$$
(A)

(d) निम्नलिखित रूपांतरणों में अभिक्रिया को पहचानिए और उत्पादों का पूर्वानुमान कीजिए : Identify the reaction and predict the product/s in the following transformations :

(i)
$$CF_3 \stackrel{\Delta}{\longleftrightarrow} 7$$

(ii)
$$OCH_3$$
 + $||_{SO_2C_6H_4CH_3} \xrightarrow{\Delta} ?$

Q3. (a) कार्बीनों के निर्माण की महत्त्वपूर्ण विधियों को संक्षेप में समझाइए । स्पष्ट कीजिए कि एकल एवं त्रिक कार्बीन क्या होती हैं । सिस-2-ब्यूटीन के एकल एवं त्रिक कार्बीनों से अभिक्रिया के उत्पादों का पूर्वानुमान कीजिए ।

Briefly explain the important methods of generation of carbenes. Explain what are singlet and triplet carbenes. Predict the product/s in the reaction of cis-2-butene with singlet and triplet carbenes.

10

10

(b) निम्नलिखित रासायनिक रूपांतरणों के लिए उत्पादों का पूर्वानुमान कीजिए और क्रियाविधि प्रस्तावित कीजिए :

(i)
$$CH_2 - Ph$$

$$NaNH_2 \longrightarrow R$$

$$RAP \longrightarrow RAP$$

(ii)
$$OH \longrightarrow ?$$

Predict the products and offer the mechanisms for the following chemical transformations:

(i)
$$CH_2 - Ph$$

$$N - CH_3 \qquad NaNH_2 \longrightarrow \frac{NaNH_2}{liq. NH_3}$$
?

(ii)
$$OH \longrightarrow ?$$

(c) नीचे दर्शाई गई अभिक्रियाओं में सम्भावित उत्पादों को लिखिए । प्रत्येक मामले में क्रियाविधि का रेखाचित्र बनाइए ।

Write the products expected in the reactions shown below. Sketch the mechanisms involved in each case.

?
$$\leftarrow$$
 CHO (i) \rightarrow NH₂NH₂ ? (ii) \rightarrow (iii) \rightarrow ?

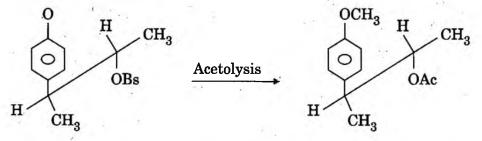
(d) फिशर = इन्डोल प्रोटोकोल के द्वारा निम्नलिखित यौगिक के बनने के लिए क्रियाविधि लिखिए :

Write the mechanism involved in the formation of the following

compound by Fischer - Indole protocol:

(e) निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए, एक उपयुक्त क्रियाविधि प्रस्तावित कीजिए और इसकी स्टीरियोसेलेक्टिविटी का कारण बताइए :

Account for the stereoselectivity and propose a suitable mechanism for the following reaction:



threo isomer

threo isomer

Q4. (a) FMO उपागम की सहायता से समझाइए कि क्यों 1,5-सुप्राफैशियल कार्बन विचलन (अभिगमन) एवं 1,5-एन्टाराफैशियल कार्बन विचलन (अभिगमन) के स्टीरियोरासायनिक उत्पाद भिन्न होते हैं।

Explain with the help of FMO approach, why stereochemical outcome for 1,5-suprafacial carbon migration and 1,5-antarafacial carbon migration are different.

(b) तापीय एवं प्रकाश-रासायनिक मार्गों के द्वारा क्या फ्रन्टियर आण्विक ऑर्बिटल (E, Z)-2,4-हैक्साडाइईन की अभिक्रिया में प्रयुक्त होते हैं ? विभिन्न स्टीरियोसमावयवी उत्पादों के बनने का कारण समझाइए।

What frontier molecular orbitals are involved in the reaction of (E, Z)-2,4-hexadiene via thermal and photochemical pathways? Account for the formation of the different stereoisomeric products.

15

10

(c) ऐलिल फेनिल ईथर गर्म करने पर o-ऐलिल फीनॉल देता है । इस अभिक्रिया की अंत:आण्विक क्रियाविधि के अस्तित्व को सिद्ध कीजिए।

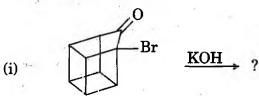
Prove the existence of intramolecular mechanism, when allyl phenyl ether on heating yields o-allyl phenol.

10

15

(d) निम्नलिखित रासायनिक रूपांतरणों में उत्पादों का पूर्वानुमान लगाइए और अभिक्रियाओं की क्रियाविधि दीजिए :

Predict the products and give the mechanisms involved in the following chemical transformations:



(ii)
$$CHCl_3 \longrightarrow CHCl_3 \longrightarrow CHCl_3$$

खण्ड B

SECTION B

Q5. (a) एथिलीन के मूलक बहुलकन, जिसके परिणामस्वरूप शृंखलायुक्त बहुलक बनता है, की क्रियाविधि लिखिए।

Write the mechanism of radical polymerization of ethylene leading to branching in the resultant polymer.

10

10

10

10

(b) निम्नलिखित हाइड्रोबोरेशन-ऑक्सीकरण अभिक्रिया में प्रेक्षित प्रमुख उत्पाद का पूर्वानुमान लगाइए और रेजियोसेलेक्टिविटी एवं स्टीरियोसेलेक्टिविटी के उदगम के कारण को समझाइए :

Predict the major product and explain the origin of the regioselectivity and stereoselectivity observed in the following hydroboration-oxidation reaction:

 $CH_3 \qquad \frac{\text{(i)} \quad B_2H_6}{\text{(ii)} \quad H_2O_2, \quad OH} \qquad ?$

(c) निम्नलिखित यौगिक के लिए नोरिश प्रकार-II विघटन दर्शाइए :

Show Norrish type-II fragmentation for the following compound:

(d) संक्षेप में समझाइए कि क्या कारण है कि C = O आबंध की प्रतान आवृत्ति ऐलिफ़ैटिक एस्टर के कार्बोनिल यौगिक के लिए 1740 सेमी-1 पर होती है जबकि एसिड क्लोराइड के कार्बोनिल समूह की प्रतान आवृत्ति 1850 सेमी-1 पर होती है।

Briefly explain why C = O bond stretch frequency occurs at 1740 cm⁻¹ for the carbonyl compound of an aliphatic ester and at 1850 cm⁻¹ for the carbonyl group of acid chloride.

- (e) निम्नलिखित यौगिकों के बीच प्रोटोन NMR स्पैक्ट्रा के उपयोग से विभेदन कीजिए :
 - (i) 1-ब्रोमोप्रोपेन एवं 2-ब्रोमोप्रोपेन
 - (ii) प्रोपैनल एवं प्रोपेनौन

Distinguish between the following compounds using proton NMR spectra:

- (i) 1-bromopropane and 2-bromopropane
- (ii) Propanal and propanone

Q6. (a) नीचे दो समावयवी यौगिक, जिनके आण्विक सूत्र $C_5H_{10}O$ हैं, दिए गए हैं । निम्नलिखित प्रत्येक के लिए आधारिक शिखरों (बेस पीक) का पूर्वानुमान कीजिए :

जहाँ भी लागू होता हो मैक्लाफर्टी विघटन शिखर को दर्शाइए।

Given below are two isomeric compounds with molecular formula $C_5H_{10}O$. Predict the base peaks for each of the following:

10

10

15

15

Show McLafferty fragmentation peak wherever applicable.

(b) एक अज्ञात यौगिक, $C_9H_{10}O_2$, जलीय NaOH में विलीन नहीं हुआ । IR स्पेक्ट्रम ने 1730 सेमी $^{-1}$ पर प्रबल अवशोषण दर्शाया । 1H NMR स्पेक्ट्रम में संकेत δ 7·2 (बहु/ मल्टीप्लैट), $4\cdot 1$ (चतुष्क) एवं $1\cdot 3$ (त्रिक) पर आए । अज्ञात यौगिक की संरचना को सविस्तार स्पष्ट कीजिए ।

An unknown compound, $C_9H_{10}O_2$, did not dissolve in aqueous NaOH. The IR spectrum exhibited strong absorption at 1730 cm⁻¹. The ¹H NMR spectrum had signals at δ 7·2 (multiplet), 4·1 (quartet) and 1·3 (triplet). Elucidate the structure of the unknown compound.

(c) DNA की द्विकुंडिलनी संरचनाओं के स्थायित्व के लिए कौन-कौन से कारक उत्तरदायी हैं ? DNA के दो स्ट्रैन्डों के बीच, पूरक आधारों के बीच हाइड्रोजन आंबधन की संरचनाओं को दर्शाइए ।

What are the factors responsible for the stability of the double helix structures of DNA? Show the structures of hydrogen bonding between complementary bases between two DNA strands.

(d) एक कीटोन के ${
m LiAlH_4}$ के द्वारा अपचयन की क्रियाविधि दीजिए और निम्नलिखित अभिक्रियाओं में उत्पादों का पूर्वानुमान लगाइए :

Give the mechanism for reduction of a ketone by LiAlH₄ and predict the products in the following reactions:

(i)
$$CH_2 - CH (CH_2)_7 CH_3 \xrightarrow{LiAlH_4} ?$$

O

LiAlH

$$_{(ii)}$$
 OH $\stackrel{\text{LiAlH}_4}{\longrightarrow}$?

(iii)
$$H_3C - \bigcirc - CH_2CN \xrightarrow{LiAlH_4} ?$$

Q7. (a) एक ऐल्कीन के इपौक्सीकरण की और MCPBA का इस्तेमाल करते हुए एक कीटोन के

Give the mechanisms involved in the epoxidation of an alkene and Baeyer – Villiger oxidation of a ketone using MCPBA.

10

(b) पॉलीस्टाइरीन के निर्माण में ऋणायनी (एनआयनिक) बहुलकन विधि का क्या लाभ है ? स्टाइरीन के बहुलकन में, ब्यूटिल लीथियम अभिक्रिया आरम्भकर्ता की उपस्थिति में, विभिन्न पदों (चरणों) की विवेचना कीजिए।

What is the advantage of anionic polymerization process in the formation of polystyrene? Enumerate the steps involved in the polymerization of styrene using butyl lithium as an initiator.

10

(c) निम्नलिखित वर्णनों को पूरा करने वाले यौगिकों की संभव संरचनाएँ लिखिए:

- (i) C₂H₆O; एक एकक
- (ii) C₃H₇Cl; एक द्विक और एक सप्तक
- (iii) C₄H₈Cl₂O; दो त्रिक
- (iv) $C_4H_8O_2$; एक एकक, एक त्रिक और एक चतुष्क

Draw the possible structures for the compounds that meet the following descriptions:

- (i) C₂H₆O; one singlet
- (ii) C₃H₇Cl; one doublet and one septet
- (iii) C₄H₈Cl₂O; two triplets
- (iv) C₄H₈O₂; one singlet, one triplet and one quartet
- (d) निम्नेलिखित अभिक्रियाओं को पूर्ण कीजिए और प्रत्येक के लिए एक उपयुक्त अभिक्रिया क्रियाविधि सुझाइए:

(i)
$$OH \xrightarrow{CH_2OH} HIO_4 ?$$

(ii)
$$O_2N$$
 CHO $NaBH_4$?

(iv)
$$CrO_3$$

Complete the following reactions and suggest a suitable reaction mechanism for each:

20

(i)
$$\bigcirc$$
 \bigcirc \bigcirc OH \bigcirc \bigcirc HIO₄ \bigcirc ?

(ii)
$$O_2N$$
 CHO $NaBH_4$ methanol ?

(iii)
$$O$$
 S
 CH_3
 CH_4
?

$$(iv) \qquad \stackrel{\text{O}}{\longrightarrow} \qquad ?$$

Q8. (a) निम्नलिखित यौगिक के लिए, मैक्लाफर्टी पुनर्विन्यास आयन (m/c) शिखर का पूर्वानुमान कीजिए:

Predict the McLafferty rearrangement ion (m/c) peak for the following compound:

10

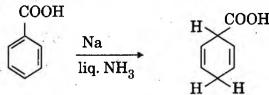
(b) निम्नलिखित अभिक्रिया के उत्पाद का पूर्वानुमान कीजिए और अभिक्रिया की क्रियाविधि सुझाइए :

Suggest the product and offer the mechanism in the following reaction:

$$\stackrel{\text{O}}{\longrightarrow} ?$$

(c) निम्नलिखित रासायनिक रूपांतरण की क्रियाविधि प्रस्तावित कीजिए :

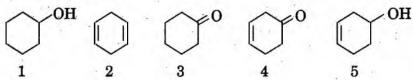
C-AVZ-O-DINB



- (d) RNA एवं DNA दोनों में पाए जाने वाले सभी बेसों की संरचनाएँ दीजिए। उन बेसों की भी संरचनाएँ दीजिए जो केवल RNA में या केवल DNA में होते हैं।

 Give the structures of all the bases which occur in both RNA and DNA. Also give the structures of the bases which occur in RNA alone or in DNA alone.
- (e) नीचे दिखाए गए पाँच यौगिकों में से एक का IR स्पेक्ट्रोस्कोपी द्वारा विश्लेषण किया गया । 1639 सेमी^{-1} (दुर्बल) एवं 1714 सेमी^{-1} (प्रबल) पर शिखर देखे गए । 3100 सेमी^{-1} से 3500 सेमी^{-1} के बीच कोई संकेत नहीं था । निम्निलिखित में से किस यौगिक का विश्लेषण किया गया था ?

One of the five compounds shown below was analysed by IR spectroscopy. Peaks were observed at $1639 \, \mathrm{cm^{-1}}$ (weak) and $1714 \, \mathrm{cm^{-1}}$ (strong). There was no signal between $3100 \, \mathrm{cm^{-1}}$ to $3500 \, \mathrm{cm^{-1}}$. Which compound was analysed?



रसायन-विज्ञान (प्रश्न-पत्र-II)

समय : तीन घण्टे

अधिकतम अंक : 250

प्रश्न-पत्र सम्बन्धी विशेष अनुदेश

(कृपया प्रश्नों के उत्तर देने से पूर्व निम्नलिखित प्रत्येक अनुदेश को ध्यानपूर्वक पढ़ें)

दो खण्डों में कुल आठ प्रश्न दिए गए हैं जो हिन्दी एवं अंग्रेजी दोनों में छपे हैं। उम्मीदवार को कुल पाँच प्रश्नों के उत्तर देने हैं।

प्रश्न संख्या **1** और **5** अनिवार्य हैं तथा बाकी प्रश्नों में से प्रत्येक खण्ड से कम-से-कम **एक** प्रश्न चुनकर **तीन** प्रश्नों के उत्तर दीजिए। प्रत्येक प्रश्न/भाग के लिए नियत अंक उसके सामने दिए गए हैं।

प्रश्नों के उत्तर उसी प्राधिकृत माध्यम में लिखे जाने चाहिए, जिसका उल्लेख आपके प्रवेश-पत्र में किया गया है और इस माध्यम का स्पष्ट उल्लेख प्रश्न-सह-उत्तर (क्यू॰ सी॰ ए॰) पुस्तिका के मुखपृष्ठ पर अंकित निर्दिष्ट स्थान पर किया जाना चाहिए। प्राधिकृत माध्यम के अतिरिक्त अन्य किसी माध्यम में लिखे गए उत्तर पर कोई अंक नहीं मिलेंगे।

जहाँ आवश्यक हो, निर्देशांक आरेखों को प्रश्न का उत्तर देने के लिए दिए गए स्थान में ही बनाना है।

जब तक उल्लिखित न हो, संकेत तथा शब्दावली प्रचलित मानक अर्थों में प्रयुक्त हैं।

यदि आवश्यक हो, तो उपयुक्त आँकड़ों का चयन कीजिए तथा उनको निर्दिष्ट कीजिए।

प्रश्नों के प्रयासों की गणना क्रमानुसार की जाएगी। आंशिक रूप से दिए गए प्रश्नों के उत्तर को भी मान्यता दी जाएगी यदि उसे काटा न गया हो। प्रश्न-सह-उत्तर पुस्तिका में खाली छोड़े गए कोई पृष्ठ अथवा पृष्ठ के भाग को पूर्णतः काट दीजिए।

CHEMISTRY (PAPER-II)

Time Allowed: Three Hours

Maximum Marks: 250

QUESTION PAPER SPECIFIC INSTRUCTIONS

(Please read each of the following instructions carefully before attempting questions)

There are EIGHT questions divided in two Sections and printed both in HINDI and in ENGLISH.

Candidate has to attempt FIVE questions in all.

Question Nos. 1 and 5 are compulsory and out of the remaining, THREE are to be attempted choosing at least ONE question from each Section.

The number of marks carried by a question/part is indicated against it.

Answers must be written in the medium authorized in the Admission Certificate which must be stated clearly on the cover of this Question-cum-Answer (QCA) Booklet in the space provided. No marks will be given for answers written in medium other than the authorized one.

Coordinate diagrams, wherever required, shall be drawn in the space provided for answering the question itself.

Unless otherwise mentioned, symbols and notations have their usual standard meanings.

Assume suitable data, if considered necessary, and indicate the same clearly.

Attempts of questions shall be counted in sequential order. Unless struck off, attempt of a question shall be counted even if attempted partly. Any page or portion of the page left blank in the Question-cum-Answer Booklet must be clearly struck off.

खण्ड-A / SECTION-A

1. (a) ऐजुलीन की अनुनादी संरचनाओं का उल्लेख कीजिए और समझाइए कि यह क्यों द्विध्रुव आधूर्ण (~1·0 D) को प्रदर्शित करता है।

Write the resonating structures of azulene and explain why it exhibits dipole moment (~ 1.0 D).

10

(b) मुख्य उत्पाद (X) की पहचान कीजिए और इसके त्रिविमरसायन की विवेचना कीजिए :

Identify the major product (X) and discuss its stereochemistry:

10

$$\frac{\text{OsO}_4}{\text{NaHSO}_3} \to (X)$$

(c) साइक्लोहेक्सिलक्लोराइड (II) की तुलना में 3-क्लोरो-N-फेनिलपिपेरिडीन (I) का जल-अपघटन 10⁴ गुना तीव्र क्यों होता है, व्याख्या कीजिए :

$$H_5C_6-N$$
 C_1
 C_1
 C_1
 C_1
 C_1

Explain why hydrolysis of 3-chloro-N-phenylpiperidine (I) is 10⁴ times faster than cyclohexylchloride (II):

$$H_5C_6-N$$
 Cl
 Cl
 (II)

(d) निम्न अभिक्रिया में बनने वाले मुख्य एवं लघु उत्पादों की संरचनाओं का उल्लेख कीजिए तथा उनके निर्माण की क्रियाविधि की विवेचना कीजिए :

For the reaction given below, write the structures of major and minor products, and discuss the mechanism of their formation:

$$\text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{CH=CH}_2 \xrightarrow{\Theta \text{OH}}$$

(e) (X) एवं (Y) की संरचनाओं का वर्णन कीजिए :

$$(X)$$

$$NO_2$$

$$NAIH_4 \rightarrow (X)$$

$$NABH_4 \rightarrow (Y)$$

Give the structures of (X) and (Y):

10

$$\begin{array}{c}
NO_2 \\
\downarrow \\
NaBH_4
\end{array}$$

$$(Y)$$

2. (a) नैफ्थलीन के सल्फोनेशन में ऊर्जा-स्तरीय आरेख की सहायता से विभिन्न प्रावस्थाओं के तहत गतिकीय तथा ऊष्मागतिकीय रूप से नियंत्रित उत्पादों के निर्माण की विवेचना कीजिए।

In the sulfonation of naphthalene, discuss the formation of kinetically and thermodynamically controlled products under different conditions with energy level diagram.

15

(b) निम्न अभिक्रिया में मध्यवर्ती (X) एवं उत्पादों (Y) तथा (Z) की पहचान कीजिए :

$$NH_2$$
 1) ऐमिल नाइट्रेट (X) $COOH$ (Y) $COOH$ (Z)

Identify the intermediate (X) and the products (Y) and (Z) in the given reaction: 15

$$\begin{array}{c|c}
& \text{NH}_2 \\
& \text{COOH} \\
\hline
\end{array}
\begin{array}{c}
1) \text{ Amyl nitrate} \\
\hline
\end{array}
\begin{array}{c}
& X) \\
\hline
C_{6H_5\text{COOH}} \\
\end{array}
\begin{array}{c}
& (Z)
\end{array}$$

(c) एकक और त्रिक कार्बीनों का सिस-2-पेन्टीन के साथ युग्म की त्रिविमविशिष्टता की विवेचना कीजिए।

Discuss the stereospecificity of addition of singlet and triplet carbenes to cis-2-pentene.

(d) निम्न अभिक्रियाओं में (X) की पहचान कीजिए :

(i)
$$C_6H_5NH_2 + C_6H_5NO_2 + (X) \xrightarrow{H_2SO_4/FeSO_4}$$
 क्वनोलिन

(ii)
$$NH_2NH_2 \longrightarrow (X)$$

Identify (X) in the reactions given below:

(i) $C_6H_5NH_2 + C_6H_5NO_2 + (X) \xrightarrow{H_2SO_4/FeSO_4}$ Quinoline

$$(ii) \quad \stackrel{\text{O}}{\longrightarrow} \quad \xrightarrow{\text{NH}_2\text{NH}_2} \quad (X)$$

3. (a) निम्न रूपांतरण को आप किस प्रकार कार्यान्वित करेंगे?

$$\stackrel{\text{CH}_3}{\longrightarrow} \longrightarrow \stackrel{\text{CH}_3}{\longrightarrow}_{\text{Br}}$$

10

10

How will you carry out the following conversion?

 $\stackrel{\text{CH}_3}{\longrightarrow} \longrightarrow \stackrel{\text{CH}_3}{\bigoplus}_{\text{B}_1}$

(b) एम॰ सी॰ पी॰ बी॰ ए॰ की सिस- एवं ट्रांस-ब्यूटीन के साथ अभिक्रिया में उत्पादों की त्रिविमीय वरणक्षमता की विवेचना कीजिए।

Discuss the stereoselectivity of products in the reaction of MCPBA with *cis*- and *trans*-butene.

(c) निम्न अभिक्रियाओं में मुख्य उत्पादों का पूर्वानुमान कीजिए तथा क्रियाविधि का उल्लेख कीजिए :

(i)
$$CH_2I_2 \rightarrow CH_2I_2$$

(ii)
$$H_3C$$
— CH = CH — CH_2OH — $SOCl_2$ \rightarrow

(iii)
$$C_6H_5$$
— $C=O$ $\xrightarrow{1) NH_2OH}$ $\xrightarrow{2) PCl_5}$

Predict the major products in the following reactions and write the mechanism : $10\times3=30$

(i)
$$\xrightarrow{\text{CH}_2\text{I}_2}$$
 $\xrightarrow{\text{Zn-Cu}}$

(ii)
$$H_3C$$
— CH = CH — CH_2OH — $SOCl_2$ \rightarrow

(iii)
$$C_6H_5$$
— $C=O$ $\xrightarrow{1) NH_2OH}$ $\xrightarrow{2) PCl_5}$

4. (α) (i) ऐसीटोफीनोन का सक्सिनिक अम्ल के साथ स्टोबे संघनन होने पर दो उत्पाद प्राप्त होते हैं। इन उत्पादों की संरचना एवं त्रिविमरसायन का वर्णन कीजिए।

Stobbe condensation of acetophenone with succinic acid gives two products. Write their structure and stereochemistry.

(ii) फेनिल ऐसिटेट अक्रिय विलायक में AlCl₃ के साथ अभिक्रिया करके दो समावयव (आइसोमर) बनाता है। उनकी संरचनाओं का उल्लेख कीजिए एवं बताइए कि आप उनको कैसे पृथक् करेंगे।

Phenyl acetate reacts with ${\rm AlCl}_3$ in an inert solvent to give two isomers. Write their structures and indicate how you will separate them.

(b) निम्न को ऐरोमैटिक, अन्-ऐरोमैटिक एवं ऐरोमैटिक-रोधी में वर्गीकृत कीजिए। इसका कारण बताइए :



Classify the following as aromatic, non-aromatic and anti-aromatic. Give reasons:



(c) ग्लूकोस का परआयोडिक अम्ल के साथ ऑक्सीकरण होने पर फॉर्मिक अम्ल के 5 अणु बनते हैं जबिक फ़ुक्टोस, फॉर्मिक अम्ल के केवल 3 अणु बनाते हैं। अभिक्रियाओं की सहायता से व्याख्या कीजिए।

Glucose on periodic acid oxidation gives 5 molecules of formic acid, whereas fructose gives only 3 molecules of formic acid. Explain with reactions.

(d) निम्न रूपांतरणों के लिए विभिन्न पदों का उल्लेख कीजिए :

$$(i)$$
 \longrightarrow नाइलॉन-6 \longrightarrow बाइफेनिल

Write various steps for the following conversions:

(i)
$$\longrightarrow$$
 Nylon-6

(ii) H_5C_6 \longrightarrow Bipheny

15

10

5

खण्ड-B / SECTION-B

5. (a) पेन्टाडाइईन में शामिल हाइड्रोजन के 1,5-शिफ्ट के सिग्माट्रॉपिक पुनर्विन्यास के लिए वुडवर्ड-हॉफमैन नियम प्रस्तुत कीजिए। इसे एफ॰ एम॰ ओ॰ अवधारणा के साथ स्पष्ट कीजिए।

Give the Woodward-Hoffmann rule for sigmatropic rearrangement for 1,5-shift involving hydrogen in pentadiene. Illustrate with FMO approach.

10

10

(b) निम्न अभिक्रिया में मुख्य उत्पाद (X) बताइए एवं इसके बनने की क्रिया की व्याख्या कीजिए :

Write the major product (X) in the reaction given below and explain its formation:

(c) आप निम्न रूपांतरण कैसे करेंगे? इसमें शामिल पदों को लिखिए :

How will you carry out the following conversion? Write the steps involved in it: 10

(d) $CH_3(CH_2)_2$ —C≡C— $(CH_2)_2CH_3$ के सोडियम और द्रवीय NH_3 के साथ ऐल्कीन में अपचयन की त्रिविमविशिष्टता की विवेचना कीजिए।

Discuss the stereospecificity of reduction of $CH_3(CH_2)_2$ —C = C— $(CH_2)_2CH_3$ to alkene with sodium and liquid NH_3 .

10

(e) 3-ब्रोमो-2,3-डाइमेथिलपेन्टेन की ऐल्कोहॉलिक KOH के साथ अभिक्रिया में बनने वाले विभिन्न उत्पादों को बताइए। उत्पादों की आपेक्षिक लब्धि का विवरण प्रस्तुत कीजिए।

Write various products formed from the reaction of 3-bromo-2,3-dimethylpentane with alcoholic KOH. Indicate the relative yield of the products.

- **6.** (a) निम्न में से उस यौगिक की पहचान कीजिए, जो नॉरिश प्रकार II की अभिक्रिया सम्पन्न कर सकता है। अभिक्रिया की क्रियाविधि का उल्लेख कीजिए :
 - (i) CH₃COCH₂CH₃
 - (ii) CH3COCH2CH2CH(CH3)2
 - (iii) CH3COCH2CH2C(CH3)3
 - (iv) C₆H₅COCH₂CH₃

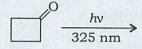
Among the following, identify the compound which can undergo Norrish type II reaction. Write the mechanism :

10

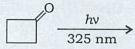
10

10

- (i) CH₃COCH₂CH₃
- (ii) CH₃COCH₂CH₂CH(CH₃)₂
- (iii) CH₃COCH₂CH₂C(CH₃)₃
- (iv) C₆H₅COCH₂CH₃
- (b) निम्न अभिक्रिया के लिए मध्यवर्ती तथा संभव उत्पादों का वर्णन कीजिए :



Write the intermediate and possible products for the following reaction:



- (c) नाइलॉन-6,6 एवं टेरिलीन की पुनरावृत्त होने वाली इकाइयों की संरचना लिखिए। उनको कैसे बनाया जाता है?

 Write the structures of repeating units of Nylon-6,6 and Terylene. How are they prepared?
- (d) डी॰ एन॰ ए॰ की डबल हेलिकल संरचना के स्थायित्व के लिए उत्तरदायी शक्तियों की विवेचना कीजिए।

 Discuss the forces responsible for the stability of double helical structure of DNA.
- (e) IR स्पेक्ट्रा का उपयोग करके सिस- एवं ट्रान्स-1,3-साइक्लोहेक्सेन डाइओल को कैसे पहचाना जा सकता है?

 How can cis and trans-1,3-cyclohexane diol be distinguished using IR spectra? 10

7. (a) निम्न अभिक्रियाओं में मुख्य उत्पादों को पहचानिए और उनके निर्माण की विवेचना कीजिए :

(i)
$$H_5C_6 - C - C - CH_3 \longrightarrow OH OH$$

(ii)
$$0 \longrightarrow \frac{1) \text{ N}_2\text{H}_4}{2) \text{ KOH, } \Delta}$$

Identify the major products in the following reactions and discuss their formation:

15

15

10

10

(i)
$$H_5C_6-C_6-C_7-C_7-C_7-C_7-C_7$$

(ii)
$$\frac{1) \text{ N}_2\text{H}_4}{2) \text{ KOH, } \Delta}$$

(b) निम्न की इलेक्ट्रोसाइक्लिक अभिक्रिया के उत्पाद लिखिए:

(ii)
$$CH_3$$
— CH_2 — CH = C = CH_2

(iii)
$$2 \text{ CH}_2 = \text{CH}_2$$

Write the product for the electrocyclic reaction of the following:

(i)
$$CH_2$$
= CH - CH = CH - CH = CH_2

(ii)
$$CH_3$$
— CH_2 — CH = C = CH_2

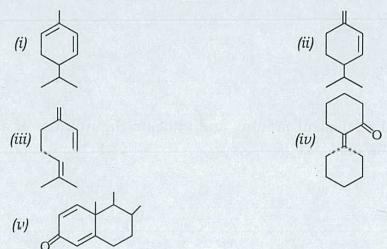
(iii)
$$2 \text{ CH}_2 = \text{CH}_2$$

- (c) किन्हीं दो प्रकारों के संश्लेषित रबड़ का वर्णन कीजिए एवं उनकी एकलकी इकाइयों को बनाने की विधि लिखिए।

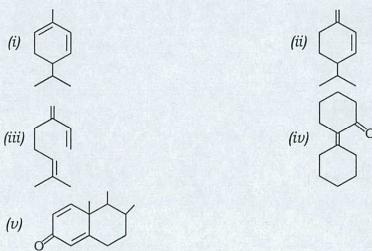
 Give any two types of synthetic rubber and write the preparation of monomeric units.
- (d) निम्न यौगिक के लिए 1.22, 1.88, 4.13, 5.81 तथा 6.95 के अवलोकित रासायनिक शिफ्ट मानों को सुनिश्चित कीजिए :

Assign the observed chemical shift values of 1.22, 1.88, 4.13, 5.81 and 6.95 for the following compound :

8. (a) निम्न में से किस संरचना का λ_{max} 229 nm है? प्रत्येक के लिए गणना दीजिए :



Which of the following structures has λ_{max} 229 nm? Give the calculations of each :



(b) निम्न में से कौन-सा यौगिक M^+-1 की शिखरता प्रदान कर सकता है, उसकी पहचान कीजिए। m/e मानों सिहत इसके खंडन पैटर्न की विवेचना कीजिए :

- (i) CH₃CH₂CH₂CH₂CHO
- (ii) CH₃CHOHCH₂CH₂CH₃
- (iii) CH₃CH₂COCH₂CH₃
- (iv) $CH_3COOCH_2CH_2CH_3$

Identify the compound, which can give M^+-1 peak among the following. Discuss its fragmentation pattern with m/e values:

- (i) CH₃CH₂CH₂CH₂CHO
- (ii) CH₃CHOHCH₂CH₂CH₃
- (iii) CH₃CH₂COCH₂CH₃
- (iv) CH3COOCH2CH2CH3

10

- (c) निम्न में प्रत्येक की संरचनाओं का आरेख खींचिए, तुल्य प्रोटॉनों को अंकित कीजिए और प्रत्येक में संकेतकों की संख्या बताइए :
 - (i) मेसिटिलीन
 - (ii) p-एथिलबेंजीन
 - (iii) आइसोप्रोपिलबेंजीन

Draw structures, label equivalent protons and indicate the number of signals in each of the following:

- (i) Mesitylene
- (ii) p-ethylbenzene
- (iii) Isopropylbenzene
- (d) निम्न अभिक्रियाओं में बनने वाले मुख्य उत्पाद (X) को पहचानिए :

(i)
$$\longrightarrow$$
 \longrightarrow (X)

(ii)
$$\frac{1) \text{ NBS}}{2) hv/\overline{35} \text{ MII}} \rightarrow (X)$$

(iii)
$$\xrightarrow{\text{Pb(OAc)}_4}$$
 (X)

Identify the major product (X) formed in the following reactions:

(i)
$$\longrightarrow$$
 \longrightarrow (X)

(ii)
$$\frac{1) \text{ NBS}}{2) \text{ hv/heat}} \to (X)$$

(iii)
$$\stackrel{\text{OH}}{\longrightarrow}$$
 $\stackrel{\text{Pb(OAc)}_4}{\longrightarrow}$ (X)

* * *

m-ESC-D-CAM/25

10

CS (MAIN) Exam: 2017

रसायन-विज्ञान / CHEMISTRY

प्रश्न-पत्र II / Paper II

निर्धारित समय: तीन घंटे

Time Allowed: **Three** Hours

अधिकतम अंक : 250

Maximum Marks: 250

प्रश्न-पत्र सम्बन्धी विशेष अनुदेश

कृपया प्रश्नों के उत्तर देने से पूर्व निम्नलिखित प्रत्येक अनुदेश को ध्यानपूर्वक पढ़ें :

दो खण्डों में कुल आठ प्रश्न दिए गए हैं जो हिन्दी एवं अंग्रेजी दोनों में छपे हैं।

उम्मीदवार को कुल **पाँच** प्रश्नों के उत्तर देने हैं।

प्रश्न संख्या **1** और **5** अनिवार्य हैं तथा बाकी प्रश्नों में से प्रत्येक खण्ड से कम-से-कम **एक** प्रश्न चुनकर किन्हीं **तीन** प्रश्नों के उत्तर दीजिए। प्रत्येक प्रश्न/भाग के लिए नियत अंक उसके सामने दिए गए हैं।

प्रश्नों के उत्तर उसी माध्यम में लिखे जाने चाहिए, जिसका उल्लेख आपके प्रवेश-पत्र में किया गया है, और इस माध्यम का स्पष्ट उल्लेख प्रश्न-सह-उत्तर (क्यू.सी.ए.) पुस्तिका के मुख-पृष्ठ पर निर्दिष्ट स्थान पर किया जाना चाहिए। उल्लिखित माध्यम के अतिरिक्त अन्य किसी माध्यम में लिखे गए उत्तर पर कोई अंक नहीं मिलेंगे।

जहाँ आवश्यक हो, निर्देशांक आरेखों को प्रश्न का उत्तर देने के लिए दिए गए स्थान में ही बनाना है।

जब तक उल्लिखित न हो, संकेत तथा शब्दावली प्रचलित मानक अर्थों में प्रयुक्त हैं।

यदि आवश्यक हो, तो उपयुक्त आँकड़ों का चयन कीजिए तथा उनको निर्दिष्ट कीजिए ।

प्रश्नों के प्रयासों की गणना क्रमानुसार की जाएगी। आंशिक रूप से दिए गए प्रश्नों के उत्तर को भी मान्यता दी जाएगी यदि उसे काटा न गया हो। प्रश्न-सह-उत्तर पुस्तिका में खाली छोड़े गए कोई पृष्ठ अथवा पृष्ठ के भाग को पूर्णत: काट दीजिए।

Question Paper Specific Instructions

Please read each of the following instructions carefully before attempting questions:

There are **EIGHT** questions divided in **TWO SECTIONS** and printed both in **HINDI** and in **ENGLISH**.

Candidate has to attempt **FIVE** questions in all.

Questions no. 1 and 5 are compulsory and out of the remaining, any **THREE** are to be attempted choosing at least **ONE** question from each section.

The number of marks carried by a question / part is indicated against it.

Answers must be written in the medium authorized in the Admission Certificate which must be stated clearly on the cover of this Question-cum-Answer (QCA) Booklet in the space provided. No marks will be given for answers written in a medium other than the authorized one.

Coordinate diagrams, wherever required, shall be drawn in the space provided for answering the question itself.

Unless otherwise mentioned, symbols and notations have their usual standard meanings.

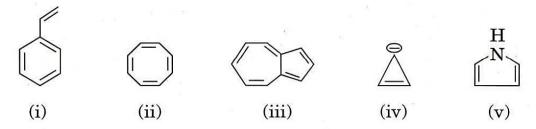
Assume suitable data, if considered necessary, and indicate the same clearly.

Attempts of questions shall be counted in sequential order. Unless struck off, attempt of a question shall be counted even if attempted partly. Any page or portion of the page left blank in the Question-cum-Answer Booklet must be clearly struck off.

खण्ड A

SECTION A

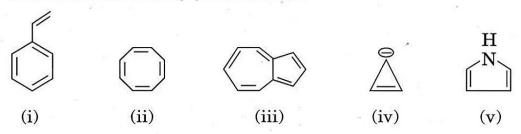
Q1. (a) निम्नलिखित उदाहरणों को ऐरोमैटिक, प्रति-ऐरोमैटिक एवं अन-ऐरोमैटिक में वर्गीकृत कीजिए। साथ ही अपने उत्तर को उचित भी सिद्ध कीजिए।



Classify the following examples into aromatic, anti-aromatic and non-aromatic. Justify your answer.

10

10



(b) उत्पादों A और B की संरचनाएँ लिखिए तथा इन रूपांतरणों [(i) और (ii)] के प्रत्येक मुख्य/गौण उत्पादों का उल्लेख और औचित्य-प्रतिपादन कीजिए |

Write the structure of products A and B and mention the major/minor products in each of these conversions [(i) and (ii)] with justification.

(c) निम्नलिखित अभिक्रिया के उत्पाद को लिखिए और इसके बनने के क्रियाविधिक मार्ग को चित्रित कीजिए।

Write the product of the following reaction and depict the mechanistic pathway for its formation.

$$\stackrel{\mathbf{F}}{\longleftarrow} \stackrel{\mathbf{O}}{\longrightarrow}$$
 Me $\stackrel{\mathbf{Et_2NH}}{\longrightarrow}$

(d) C तथा D की संरचनाओं को बताइए और उनके बनने का उल्लेख कीजिए ।

$${
m C}_6{
m H}_5$$
 ${
m Li}$, $-78^{\circ}{
m C}$ C ${
m MeI}$ D (मुख्य)

Give the structures of C and D and account for their formation.

$$\begin{array}{c|c} C_6H_5 & & \\ \hline & Li & , -78^{\circ}C \\ \hline & THF & \end{array} \end{array} \xrightarrow{C} \begin{array}{c} MeI \\ \hline D \text{ (major)} \end{array}$$

(e) निम्नलिखित अभिक्रियाओं में से प्रत्येक के उत्पाद की संरचना को उपयुक्त त्रिविम-रसायनी निष्कर्ष के द्वारा लिखिए और अपने उत्तरों को एफ.एम.ओ. सिद्धान्त की सहायता से उचित सिद्ध कीजिए।

$$h\nu$$
 Me Me

Write the structure of the product with proper stereochemical outcome, in each of the following reactions and justify your answers with the help of FMO theory.

$$h\nu$$
 Me Me

10

10

Q2. (a) प्रत्येक में अंकित कार्बन [*] की स्थिति दर्शाते हुए, E से H तक की संरचनाओं को प्रस्तुत कीजिए ।

$$Me \xrightarrow{*} \stackrel{\Delta}{\stackrel{}{\stackrel{}{\stackrel{}{\longrightarrow}}}} [E] \longrightarrow [F] \longrightarrow G$$

$$\downarrow O$$

Give the structures of E to H showing the position of the labelled carbon [*] in each.

(b) 3,5-डाइमेथिल-4-नाइट्रोफीनॉल और 2,6-डाइमेथिल-4-नाइट्रोफीनॉल में से कौन-सा एक अधिक अम्लीय है और क्यों ?

Out of 3,5-dimethyl-4-nitrophenol and 2,6-dimethyl-4-nitrophenol, which one is more acidic and why?

(c) I से K तक की संरचनाओं को लिखिए । नीचे उल्लिखित रूपांतरणों के एक चरण पर पुनर्विन्यास हो रहा है । उसका नाम लिखिए और उसके संगत क्रियाविधि बताइए ।

Write the structures of I to K. The conversions mentioned below involve a rearrangement at one step. Name it and depict the corresponding mechanism.

15

15

(d) निम्नलिखित अभिक्रियाओं में से प्रत्येक के उत्पाद का पूर्वानुमान कीजिए और प्रत्येक रूपांतरण की क्रियाविधि लिखिए।

Predict the product in each of the following reactions and write the mechanism for each conversion.

$$\begin{array}{c} \text{excess Na,} \\ \text{EtOH,} \\ \downarrow \\ \text{OEt} \end{array} \begin{array}{c} \text{excess Na,} \\ \text{EtOH,} \\ \downarrow \\ \text{(i) Na, xylene,} \\ \downarrow \\ \text{(ii) H}_2\text{O} \end{array}$$

STH-D-CHM

Q3. (a) क्या होता है जब 2,4-पेन्टाडाइऑन की अभिक्रिया MeMgI के एक तुल्यांक से होती है ? आप उल्लिखित डाइऑन को 2,4-हेक्साडाइऑन में कैसे रूपांतरित कर सकते हैं ?

What happens when 2,4-pentadione is treated with one equivalent of MeMgI? How can you convert the mentioned dione to 2,4-hexadione?

10

10

10

(b) दो एकसमान ऐल्किल समूहों को रखने वाले तृतीयक ऐल्कोहॉल को बनाने की विधि लिखिए। साथ ही प्राथमिक, द्वितीयक और तृतीयक ऐल्कोहॉलों को विभेदित करने वाली एक विधि लिखिए।

Write a method of preparation of a tertiary alcohol containing two identical alkyl groups. Write one method for distinguishing primary, secondary and tertiary alcohols.

(c) L से N तक की त्रिविम संरचनाएँ लिखिए तथा N के विशिष्ट घूर्णन पर टिप्पणी कीजिए । आरम्भिक ऐल्कोहॉल का विशिष्ट घूर्णन + x है ।

$$C_{6}H_{5}CH_{2} \xrightarrow{H} SO_{2}Cl \xrightarrow{SO_{2}Cl} L \xrightarrow{KOAc, OH} N$$

$$Me$$

$$[\alpha]_{D}^{25} = + x$$

Write the stereo structures of L to N and comment on the specific rotation of N. Specific rotation of the starting alcohol is + x.

$$C_{6}H_{5}CH_{2} \xrightarrow{H} \xrightarrow{SO_{2}Cl} L \xrightarrow{KOAc, \atop DMF, \Delta} M \xrightarrow{OH} N$$

$$[\alpha]_{D}^{25} = + x$$

(d) निम्नलिखित रूपांतरणों में से प्रत्येक के उत्पाद/उत्पादों की संरचना लिखिए और प्रत्येक अभिक्रिया का नाम लिखिए।

(i)
$$CHO \xrightarrow{NaOH/}$$
 $CHO \xrightarrow{EtOH}$

Write the structure of the product(s) for each of the following transformations and write the name of each reaction.

10

10

(i)
$$O$$
 CHO O CHO O EtOH

(ii)
$$\begin{array}{c} & \\ \\ \\ \\ \\ \end{array}$$
 CHO $\begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \end{array}$ EtOH, 1

(e) निम्नलिखित अभिक्रिया के उत्पाद की संरचना लिखिए और क्रियाविधि को चित्रित कीजिए।

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

Write the structure of the product of the following reaction and depict the mechanism.

Q4. (a) निम्नलिखित अभिक्रियाओं के अनुक्रम के उपरान्त प्राप्त अंत्य उत्पाद का पूर्वानुमान कीजिए और साथ ही सदृश्य सत्याभासी क्रियाविधिक मार्ग भी सुझाइए ।

Me (i) mCPBA (ii) LiN(iPr)₂,
$$-78^{\circ}$$
C, THF (iii) H_3O^+

Predict the final product obtained after the following sequence of reactions and also suggest the corresponding plausible mechanistic pathway.

10

10

(b) क्रियाविधि के साथ उत्पाद/उत्पादों का पूर्वानुमान कीजिए और अपने उत्तर को उचित सिद्ध कीजिए।

Predict the product(s) with mechanism and justify your answer.

$$\begin{array}{c}
\text{OMe} \\
& \downarrow \\
\text{O} \\
\text{Br}
\end{array}$$

(c) निम्नलिखित रूपांतरणों के लिए अभिकर्मकों के नाम और अभिक्रिया (i) की क्रियाविधि लिखिए।

$$(i) \qquad \begin{matrix} Me \\ \hline \\ Me \end{matrix} \qquad \begin{matrix} Me \\ \hline \\ Me \end{matrix} \qquad \begin{matrix} Me \\ \hline \\ Me \end{matrix} \qquad \begin{matrix} OH \\ \hline \\ \end{matrix}$$

$$(ii) \qquad \stackrel{\text{Me}}{\longrightarrow} \qquad \stackrel{\text{Me}}{\longrightarrow} \qquad \stackrel{\text{Me}}{\longrightarrow} \qquad \stackrel{\text{Me}}{\longrightarrow} \qquad OH$$

$$cis-diol$$

Write the reagent(s) for the following conversions and write the mechanism for reaction (i).

6

(ii)
$$Me \longrightarrow OH \longrightarrow OH$$

$$cis-diol$$

$$OH \longrightarrow OH$$

$$OH \longrightarrow OH$$

(d) उत्पाद/उत्पादों का पूर्वानुमान कीजिए और अभिक्रियाओं की त्रिविम-रसायनी आवश्यकता की विवेचना करते हुए अपने उत्तर का औचित्य सिद्ध कीजिए।

$$(ii) \qquad \overbrace{Cl} \qquad \stackrel{\text{NaOEt}}{\longrightarrow}$$

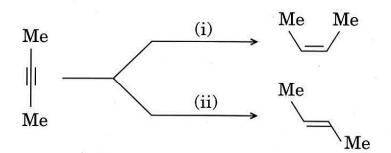
Predict the product(s) and justify your answer discussing on the stereochemical requirement of the reactions.

10

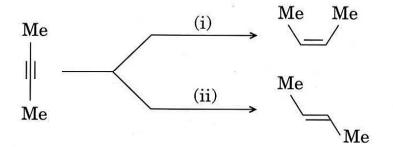
$$(i)$$
 Cl $NaOEt$

$$(ii) \qquad \overbrace{Cl} \qquad \stackrel{\text{NaOEt}}{\longleftarrow}$$

(e) निम्नलिखित रूपांतरणों में से प्रत्येक के लिए आवश्यक विशिष्ट अभिकर्मकों के नाम लिखिए। 'त्रिविम-विशिष्ट' (स्टीरियोस्पेसिफिक) तथा 'त्रिविम-वरणात्मक' (स्टीरियोसेलेक्टिव) में से कौन-सा एक प्रत्येक अभिक्रिया के लिए उपयुक्त होगा ?



Write specific reagents necessary for each of the following transformations. Out of 'stereospecific' and 'stereoselective', which one suits for each reaction?



खण्ड B

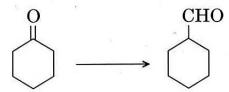
SECTION B

Q5. (a) किस कारण से हाइड्रोजन की संगठित 1,3-सिग्माट्रॉपिक शिफ्ट ऊष्मीय तौर पर वर्जित है, व्याख्या कीजिए तथा सिग्माट्रॉपिक पुनर्विन्यास अभिक्रियाओं के लिए वुडवर्ड-हॉफमान वरण नियम प्रस्तुत कीजिए।

Explain why concerted 1,3-sigmatropic shift of hydrogen is thermally forbidden and give Woodward-Hoffmann selection rules for sigmatropic rearrangement reactions.

10

(b) आप निम्नलिखित अभिकारक को कैसे दो-चरणों वाले प्रक्रम द्वारा उत्पाद में रूपांतरित करेंगे ? साथ ही क्रियाविधि भी बताइए।



How will you convert the following reactant into product by a two-step process? Also give the mechanism.

10

$$\stackrel{\text{O}}{\longrightarrow} \stackrel{\text{CHC}}{\longrightarrow}$$

(c) निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए उत्पाद लिखिए एवं इसके बनने की क्रियाविधि बताइए कि किस प्रकार का योग C = C आबंध पर होगा ।

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \hline \\ \text{OH} \end{array} \qquad \begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{I}_2, \, \text{Zn} - \text{Cu} \\ \hline \\ \text{C}_2 \text{H}_5 - \text{O} - \text{C}_2 \text{H}_5 \end{array}$$

Write the product for the following reaction and give the mechanism along with type of addition at the C = C bond.

10

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \hline \\ \text{OH} \end{array} \qquad \begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{I}_2, \text{Zn} - \text{Cu} \\ \hline \\ \text{C}_2 \text{H}_5 - \text{O} - \text{C}_2 \text{H}_5 \end{array}$$

(d) एक रेजियो विशिष्ट (रेजियो स्पेसिफिक) अभिक्रिया की परिभाषा दीजिए। आप किस प्रकार से ऐनिलीन को p-फेनिलीन डाइऐमीन में परिवर्तित करेंगे ?

Define a regio specific reaction. How will you convert aniline into p-phenylene diamine?

- (e) निम्नलिखित यौगिकों के युगलों को IR स्पेक्ट्रमिकी के उपयोग से आप कैसे विभेदित कर सकते हैं ?
 - (i) सैलिसिलिक अम्ल एवं p-हाइड्रॉक्सी बेन्ज़ोइक अम्ल
 - (ii) प्रोपिऑन-ऐल्डिहाइड एवं ऐसीटोन

How can you distinguish between the following pairs of compounds by using IR spectroscopy?

- (i) Salicylic acid and p-Hydroxy benzoic acid
- (ii) Propionaldehyde and Acetone
- Q6. (a) निम्नलिखित अभिक्रियाओं के उत्पादों का पूर्वानुमान कीजिए।

$$(ii) \qquad R \underbrace{ \begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \end{array}} R \qquad \underbrace{ \begin{array}{c} CON \\ \\ \\ \\ \\ \\ \end{array}}$$

Predict the products of the following reactions.

(i)
$$CN \subset CN$$
 $CN \subset CN$ $CVCloaddition \to CN$

$$(ii) \qquad R \xrightarrow{\stackrel{\square}{\parallel}} \qquad \stackrel{CON}{\longleftarrow}$$

(b) (i) पेन्टाडाइ-ईनिल ऋणायन, तथा (ii) पेन्टाडाइ-ईनिल धनायन के तापीय चक्रीकरण का त्रिविम-रसायनी मार्ग क्या होगा ?

What will be the stereochemical course of thermal cyclization of (i) Pentadienyl anion, and (ii) Pentadienyl cation?

10

10

(c) निम्नलिखित अभिक्रियाओं के उत्पादों को लिखिए।

$$(i) \qquad \xrightarrow{h\nu} \qquad \xrightarrow{T_1}$$

$$(ii) \qquad \stackrel{O}{ \qquad \qquad } \stackrel{\text{TĬ(t? } \text{yant I}}{ \qquad \qquad } \stackrel{\text{TĬ(t? } \text{yant II}}{ \qquad \qquad }$$

Write the products for the following reactions.

$$(i) \qquad \xrightarrow{h\nu} \qquad \xrightarrow{T_1}$$

(d) यौगिक A तथा B के प्रकाश-विकार्बनीकरण (फोटोडिकार्बोनिलेशन) के परिणामस्वरूप I तथा II (A से) और III तथा IV (B से) बनते हैं । इनकी संरचनाओं को बताइए ।

Compounds A and B undergo photodecarbonylation resulting in the formation of I and II (From A) and III and IV (From B). Give their structures.

$$\begin{array}{ccc}
& & & \\
& & \\
& & \\
A & & \\
\end{array}$$
CO + I + II

- (e) न्यूक्लियोसाइडों एवं न्यूक्लियोटाइडों की संरचनाएँ दीजिए और साथ ही डी.एन.ए. और आर.एन.ए. की प्राथमिक (मौलिक) संरचनाओं की विवेचना कीजिए।

 Give the structures of nucleosides and nucleotides and discuss the primary structures of DNA and RNA.
- Q7. (a) (i) निम्नलिखित प्रकाश-रसायनिक अभिक्रिया के लिए मध्यवर्ती तथा संभावित उत्पादों को लिखिए।

$$H_{3}C$$
 CH_{3}
 CH_{3}
 CH_{3}
 CH_{3}

- (ii) 1-ब्रोमोप्रोपेन तथा 2-ब्रोमोप्रोपेन के लिए आप कितने ¹एच. एन.एम.आर. सिग्नलों की अपेक्षा करते हैं ? उनके विपाटन प्रतिरूप का विवरण दीजिए।
- (iii) IR स्पेक्ट्रमिकी का उपयोग करके निम्नलिखित यौगिकों में आप कैसे भेद करेंगे ? इनमें से कौन ${
 m cm}^{-1}$ में अधिक तरंग संख्या (वेव नंबर) का अवशोषण करेगा, और क्यों ?

$$\bigcap_{Cl}^{O}_{H}$$

$$\bigcap_{Cl}^{O}_{H}$$

$$(I)$$

$$(II)$$

(i) Write the intermediates and possible products in the following photochemical reaction.

$$_{\mathrm{H_{3}C}}$$
 $_{\mathrm{CH_{3}}}^{\mathrm{O}}$ $_{\mathrm{C-R}}$ $\xrightarrow{\mathrm{h}\nu}$

10

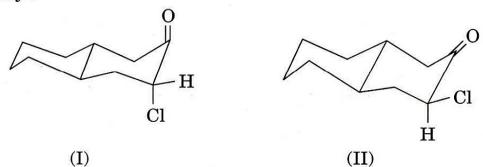
5

10

STH-D-CHM

(ii) How many ¹H NMR signals do you expect for 1-bromopropane and 2-bromopropane? Give their splitting pattern.

(iii) How will you distinguish the following compounds by IR spectroscopy? Which will absorb more wave number in $\rm cm^{-1}$, and why?



5

5

(b) निम्नलिखित अभिक्रियाओं में बनने वाले मुख्य उत्पाद (Z) को पहचानिए ।

(iii)
$$H \longrightarrow C_2H_5OH$$
 (Z)

10

(ii) O O O C2H5 (Z)
$$OC_{2}H_{5} \xrightarrow{C_{2}H_{5}} OC_{2}H_{5} \xrightarrow{(1)} OC_{2}H_{5} \xrightarrow{(2)} OC_$$

(iii)
$$H \longrightarrow C_2H_5OH$$
 (Z)

(c) यू.वी. स्पेक्ट्रमी अध्ययन का उपयोग करके स्टिलबीनों के सिस एवं ट्रान्स समावयवों (आइसोमरों) के बीच आप कैसे भेद करेंगे ? व्याख्या कीजिए।

How can you distinguish between *cis* and *trans* isomers of stilbenes from UV spectral study? Explain.

(d) प्राकृतिक रबर, पॉलिस्टाइरीन और टेफ्लॉन की पुनरावर्ती इकाइयों की संरचनाएँ लिखिए। टैरीलीन तथा पी.वी.सी. (PVC) को आप कैसे बनाएँगे ?

Write structures of repeating units of natural rubber, polystyrene and teflon. How will you prepare terylene and PVC?

10

Q8. (a) निम्नलिखित विषमचक्रीय यौगिकों के संश्लेषण के लिए उपयुक्त आरंभिक यौगिकों और संरचनाओं का सुझाव दीजिए।

(i)
$$H_3CO$$
 O O CH_3

$$(ii) \qquad \overbrace{ CH_3}^N$$

(iii)
$$\bigcirc$$
 $\stackrel{N}{\underset{H}{\bigvee}}$ $\stackrel{CH_3}{\underset{H}{\bigvee}}$

$$(v) \qquad \begin{matrix} \mathrm{CH} - \mathrm{COOC}_2\mathrm{H}_5 \\ \\ \mathrm{O} \end{matrix}$$

Suggest suitable starting compounds and structures for the synthesis of the following heterocyclic compounds.

(i)
$$H_3CO$$
 O CH_3

$$(v) \qquad \begin{matrix} \mathrm{CH-COOC_2H_5} \\ \\ \mathrm{O} \end{matrix}$$

(b) निम्नलिखित यौगिकों के लिए M+ के शिखरों तथा द्रव्यमान स्पेक्ट्रमी खंडन का पूर्वानुमान कीजिए।

$$\begin{array}{c} \mathrm{CH_2} - \mathrm{CH_2} - \mathrm{CH_3} \\ \\ \bigcirc \\ \\ \bigcirc \\ \end{array} \qquad \qquad \begin{array}{c} \mathrm{CH_2} - \mathrm{CH_3} \\ \\ \bigcirc \\ \\ \end{array} \qquad \qquad \begin{array}{c} \mathrm{CH_2} - \mathrm{CH_3} \\ \\ \bigcirc \\ \\ \mathrm{OCH_3} \\ \end{array}$$

Predict the M^+ peaks and mass spectral fragmentation for the following compounds.

10

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \bigcirc \\ \\ \end{array} \qquad \text{and} \qquad \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \\ \\ \text{OCH}_3 \\ \end{array}$$

(c) निम्नलिखित अभिक्रिया में उत्पाद को पहचानिए और उत्पाद के निर्माण की क्रियाविधि का वर्णन कीजिए।

$$O$$
 (i) Na, NH $_3$, ईथर (ii) NH $_4$ Cl

Identify the product in the following reaction and provide the mechanism for the formation of the product.

$$O \xrightarrow{\text{(i)} \text{Na, NH}_3, \text{ ether}} \xrightarrow{\text{(ii)} \text{NH}_4\text{Cl}}$$

(d) एक अज्ञात कार्बनिक यौगिक जिसका आण्विक सूत्र $C_9H_{10}O_2$ है, निम्नलिखित स्पेक्ट्रमी आँकड़े दर्शाता है :

UV: 270 nm; IR: 1680 cm⁻¹

 1 H NMR : $\delta 7 \cdot 6$ (2H, d, J = 8 Hz), $6 \cdot 9$ (2H, d, J = 8 Hz), $3 \cdot 9$ (3H, s), $2 \cdot 0$ (3H, s). यौगिक की संरचना को निगमित कीजिए ।

An unknown organic compound having molecular formula $\rm C_9H_{10}O_2$ exhibited the following spectral data :

UV: 270 nm; IR: 1680 cm⁻¹

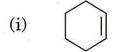
 1 H NMR : $\delta 7.6$ (2H, d, J = 8 Hz), 6.9 (2H, d, J = 8 Hz), 3.9 (3H, s), 2.0 (3H, s).

Deduce the structure of the compound.

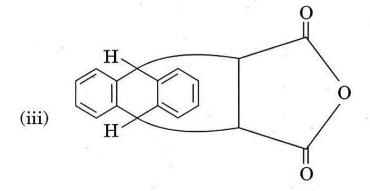
10

10

(e) निम्नलिखित यौगिकों को आप कैसे बनाएँगे ?







EGT-D-CHM

रसायन-विज्ञान (प्रश्न-पत्र-II)

समय : तीन घण्टे

अधिकतम अंक : 250

प्रश्न-पत्र सम्बन्धी विशेष अनुदेश

(कृपया प्रश्नों के उत्तर देने से पूर्व निम्नलिखित प्रत्येक अनुदेश को ध्यानपूर्वक पढ़ें)

दो खण्डों में कुल आठ प्रश्न दिए गए हैं जो हिन्दी एवं अंग्रेजी दोनों में छपे हैं। उम्मीदवार को कुल **पाँच** प्रश्नों के उत्तर देने हैं।

प्रश्न संख्या 1 और 5 अनिवार्य हैं तथा बाकी प्रश्नों में से प्रत्येक खण्ड से कम-से-कम एक प्रश्न चुनकर तीन प्रश्नों के उत्तर दीजिए। प्रत्येक प्रश्न/भाग के लिए नियत अंक उसके सामने दिए गए हैं।

प्रश्नों के उत्तर उसी प्राधिकृत माध्यम में लिखे जाने चाहिए, जिसका उल्लेख आपके प्रवेश-पत्र में किया गया है और इस माध्यम का स्पष्ट उल्लेख प्रश्न-सह-उत्तर (क्यू॰ सी॰ ए॰) पुस्तिका के मुखपृष्ठ पर अंकित निर्दिष्ट स्थान पर किया जाना चाहिए। प्राधिकृत माध्यम के अतिरिक्त अन्य किसी माध्यम में लिखे गए उत्तर पर कोई अंक नहीं मिलेंगे।

जहाँ आवश्यक हो, निर्देशांक आरेखों को प्रश्न का उत्तर देने के लिए दिए गए स्थान में ही बनाना है।

जब तक उद्घिखित न हो, संकेत तथा शब्दावली प्रचलित मानक अर्थों में प्रयुक्त है।

यदि आवश्यक हो, तो उपयुक्त आँकडों का चयन कीजिए तथा उनको निर्दिष्ट कीजिए।

प्रश्नों के प्रयासों की गणना क्रमानुसार की जाएगी। आंशिक रूप से दिए गए प्रश्नों के उत्तर को भी मान्यता दी जाएगी यदि उसे काटा न गया हो। प्रश्न-सह-उत्तर पुस्तिका में खाली छोड़े गए कोई पृष्ठ अथवा पृष्ठ के भाग को पूर्णतः काट दीजिए।

CHEMISTRY (PAPER-II)

Time Allowed : Three Hours

Maximum Marks: 250

QUESTION PAPER SPECIFIC INSTRUCTIONS

(Please read each of the following instructions carefully before attempting questions)

There are EIGHT questions divided in two Sections and printed both in HINDI and in ENGLISH.

Candidate has to attempt FIVE questions in all.

Question Nos. 1 and 5 are compulsory and out of the remaining, THREE are to be attempted choosing at least ONE question from each Section.

The number of marks carried by a question/part is indicated against it.

Answers must be written in the medium authorized in the Admission Certificate which must be stated clearly on the cover of this Question-cum-Answer (QCA) Booklet in the space provided. No marks will be given for answers written in a medium other than the authorized one.

Coordinate diagrams, wherever required, shall be drawn in the space provided for answering the question itself.

Unless otherwise mentioned, symbols and notations have their usual standard meanings. Assume suitable data, if considered necessary, and indicate the same clearly.

Attempts of questions shall be counted in sequential order. Unless struck off, attempt of a question shall be counted even if attempted partly. Any page or portion of the page left blank in the Question-cum-Answer Booklet must be clearly struck off.

TOTE A / SECTION-A

- (a) निम्नलिखित के लिए π-आण्विक कक्षीय ऊर्जा-स्तर आरेख बनाइए :
 - (i) बेंजीन
 - (ii) साइक्लोब्यूटाडाईन
 - (iii) साइक्लोपेन्टाडाइईनिल ऋणायन

Draw the π -molecular orbital energy level diagram for the following :

- (i) Benzene
- (ii) Cyclobutadiene
- (iii) Cyclopentadienyl anion

10

(b) NBS सक्सिनिमाइड से कैसे प्राप्त किया जाता है? इसकी प्रोपीन के साथ सूर्य-प्रकाश की उपस्थिति में अभिक्रिया लिखिए। उसकी क्रियाविधि लिखिए।

How is NBS obtained from succinimide? Write its reaction with propene in presence of sunlight. Outline the mechanism.

10

(c) (i) इस तथ्य का कारण बताइए कि यौगिक A सल्फ्यूरिक अम्ल के लगभग बराबर प्रबल है :

- (ii) जब ट्रांस-2-ब्यूटीन CH₃COCl के साथ निर्जल AlCl₃ की उपस्थिति में अभिक्रिया करता है, तब क्या होता है?
- (i) Account for the fact that compound A is almost as strong an acid as H₂SO₄:

(ii) What happens when trans-2-butene is reacted with CH₃COCI in presence of anhydrous AICl₃?

(d) निम्नलिखित ज्ञात सिम्माट्रॉपिक पुनर्विन्यास अभिक्रियाओं में से कौन-सी अभिक्रिया तीव्र गति से व कौन-सी मंद गति से होगी? अपने उत्तरों की व्याख्या कीजिए :

(i)
$$CH_3-CH=CD_2 \longrightarrow CH_2=CH-CD_2$$

(ii)
$$\bigoplus_{H \to D} \to \bigoplus_{H}^H$$

Which of the following known sigmatropic rearrangements would proceed readily and which slowly? Explain your answers:

(i)
$$CH_3$$
— $CH=CD_2$ \longrightarrow $CH_2=CH$ — CD_2

(ii)
$$\bigoplus_{H \to D} \to \bigoplus_{D}^{H}$$

10

(e) निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए शर्तें लिखिए व अति संक्षेप में सम्मिलित चरणों का उल्लेख कीजिए और बताइए कि क्या यह अभिक्रिया उत्क्रमणीय है:

Explain the conditions for the following reaction, very briefly describe the steps involved and comment if the reaction is reversible:

 (a) 1-मेथिलसाइक्लोपेन्टीन का उदाहरण लेते हुए हाइड्रोबोरेशन-ऑक्सीडेशन अभिक्रिया को समझाइए। सिद्ध कीजिए कि यह त्रिविम-वरणात्मक (स्टीरियोसेलेक्टिव) व प्रक्षेत्रीय-वरणात्मक (रेजियोसेलेक्टिव) अभिक्रिया है।

By taking 1-methylcyclopentene as an example, explain hydroborationoxidation reaction. Justify that it is stereoselective and regioselective.

10

(b) प्रोटीनों की द्वितीयक संरचना से आप क्या समझते हैं? प्रोटीनों की α-हेलिक्स व β-प्लीटिड शीट संरचनाओं को स्पष्ट कीजिए।

What do you mean by secondary structure of proteins? Explain α -helix and β -pleated sheet structures of proteins.

(c) निम्नलिखित अभिक्रिया की क्रियाविधि दीजिए :

'कीमोसेलेक्टिविटि' में NaBH4 किस प्रकार से LiAlH4 के मुकाबले में भिन्न है?

Outline the mechanism for the following reaction :

$$R$$
OH
 $ii)$ LiAlH₄
 R
OH

In what way is NaBH4 different from LiAlH4 in 'chemoselectivity'?

15

- (d) निम्नलिखित बहुलकों के अपने एकलकों से विरचन के लिए, अभिक्रिया दशाओं को शामिल करते हुए, संश्लिष्ट क्रियाविधियों की विवेचना कीजिए :
 - (i) नाइलॉन 66
 - (ii) टेफ्लॉन
 - (iii) टेरिलीन

Give the synthetic schemes including reaction conditions for the preparation of the following polymers from their monomers:

- (i) Nylon 66
- (ii) Teflon
- (iii) Terylene

15

(a) निम्नलिखित रूपांतरणों की क्रियाविधि प्रस्तावित कीजिए :

(i)
$$\bigcap_{N} \rightarrow \bigcap_{H} \bigcirc_{OH}$$

Carry out the following transformations:

(i)
$$\bigcap_{N} \rightarrow \bigcap_{H} \rightarrow \bigcap_{H} \rightarrow \bigcap_{H}$$

- (b) निम्नलिखित का संक्षेप में उत्तर दीजिए :
 - आरंभिक पदार्थों में से एक के रूप में ऑर्थो-टॉल्यूडीन से शुरू करके 8-मेथिलकीनोलिन के निर्माण की क्रियाविधि प्रस्तावित कीजिए।
 - (ii) उचित उदाहरण देते हुए टिप्पणी कीजिए कि फ्रीस पुनर्विन्यास अभिक्रिया इंटरमॉलिक्यूलर है या इंट्रामॉलिक्यूलर। अपने उत्तर के पक्ष में प्रमाण दीजिए।

Answer the following briefly:

- (i) How can you prepare 8-methylquinoline starting with o-toluidine as one of the starting materials?
- (ii) With suitable example, comment whether Fries rearrangement proceeds intermolecularly or intramolecularly. Give evidence in favour of your answer.

(c) निम्नलिखित की क्रियाविधि लिखिए :

(i)
$$PhMgBr \rightarrow H_2SO_4 \rightarrow Ph$$

(ii)
$$\bigcap_{\substack{N \\ H}} CHO$$
 $CH_2 = CH - CH = PPh_3$

(iii)
$$OAc$$
 CH_3 OAc CH_3 OAc CH_3 OAc O

Write the mechanism of the following:

(i)
$$\xrightarrow{\text{PhMgBr}} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \xrightarrow{\text{Ph}} \text{Ph}$$

(ii)
$$CHO$$
 $CH_2=CH-CH=PPh_3$ Δ

(iii)
$$OAc$$
 CH_3 OAc CH_3 OAc CH_3 OAc CH_3 OAc OAC

15

(d) निम्नलिखित के लिए क्रियाविधि सहित उत्पाद/उत्पादों का पुर्वानुमान लगाइए :

Predict the product(s) with mechanism for the following :

(i)
$$H^{**}$$
OSOCI $\xrightarrow{1,4-\text{dioxane}} \Delta$

15

4. (a) निम्नलिखित संयुग्मित डाइईनों में से कौन-सा डील्स-आल्डर अभिक्रिया में डाइईनोफाइल के साथ अभिक्रिया नहीं करेगा? तर्क प्रस्तुत कर अपने उत्तर को सिद्ध कीजिए :

Which of the following conjugated dienes would not react with a dienophile in Diels-Alder reaction? Justify your answer:

(b) दो विभिन्न साइक्लोऐल्केनों के द्रव्यमान स्पेक्ट्रा m/z = 98 पर आण्विक आयन शिखर दर्शाते हैं। एक स्पेक्ट्रम m/z = 69 पर मुख्य शिखरता (बेस पीक) दर्शाता है व दूसरा m/z = 83 पर मुख्य शिखरता दर्शाता है। दोनों साइक्लोऐल्केनों की पहचान कीजिए।

The mass spectra of two different cycloalkanes both show a molecular ion peak at m/z = 98. One spectrum shows a base peak at m/z = 69 and the other shows a base peak at m/z = 83. Identify the two cycloalkanes.

10

(c) मैलेइक ऐनहाइड्राइड 1,3-ब्यूटाडाईन से तीव्रता से अभिक्रिया करता है, जबिक एथिन के साथ तापीय दशाओं में बिल्कुल अभिक्रिया नहीं करता है। स्पष्ट कीजिए।

Maleic anhydride reacts rapidly with 1,3-butadiene, but does not react at all with ethene under thermal conditions. Explain.

15

(d) एक कार्बनिक यौगिक (MF C₅H₁₀O) निम्नलिखित स्पेक्ट्रमी अभिलक्षण दर्शाता है :

UV (λ_{max} : 280 nm) IR ν_{max} : 1715 cm⁻¹

¹H NMR (δ, ppm): 0.90 (3H, t), 1.60 (2H, m), 2.20 (3H, s), 2.40 (2H, t)

द्रव्यमान (m/z): 86, 71, 58, 43 (100%)

यौगिक की संरचना को निगमित कीजिए और द्रव्यमान स्पेक्ट्रम में प्रेक्षित मुख्य आयनों को स्पष्ट कीजिए।

An organic compound (MFC5H10O) exhibits the following spectral characteristics:

UV (λ_{max} : 280 nm) IR ν_{max} : 1715 cm⁻¹

¹H NMR (δ, ppm): 0.90 (3H, t), 1.60 (2H, m), 2.20 (3H, s), 2.40 (2H, t)

Mass (m/z): 86, 71, 58, 43 (100%)

Deduce the structure of the compound and explain the principal ions observed in the mass spectrum.

खण्ड─B / SECTION—B

5. (a) NaOMe/MeOH के साथ PhCH₂COCH₂Cl व PhCHClCOCH₃ अभिक्रिया में एक ही उत्पाद बनाते हैं। इस तथ्य के आधार पर क्रियाविधि सम्बन्धी क्या अर्थ निकाले जा सकते हैं?

Each of PhCH₂COCH₂Cl and PhCHClCOCH₃ in reaction with NaOMe/MeOH furnishes the same product. What mechanistic implication can be drawn from the above fact?

10

(b) 3-क्लोरो-3-मेथिल-1-ब्यूटीन के सोडियम एसीटेट (CH₃COO⁻Na⁺) की एसिटिक अम्ल व S_N1 अवस्था में अभिक्रिया से दो प्रतिस्थापन उत्पाद बनते हैं। इन उत्पादों की पहचान कीजिए। ऊष्मागतिक उत्पाद तथा गतिक उत्पाद को चिह्नित कीजिए।

Two substitution products result from the reaction of 3-chloro-3-methyl-1-butene with sodium acetate (CH₃COO⁻Na⁺) in acetic acid under S_N1 conditions. Identify the products. Indicate the thermodynamic product and kinetic product.

10

(c) HDPE व LDPE के बीच उनके उत्पादन की विधा व भौतिक गुणधर्मों के आधार पर विभेदन कीजिए। प्रत्येक के लिए किन्हीं दो अनुप्रयोगों का उल्लेख कीजिए।

Distinguish between HDPE and LDPE with reference to their mode of production and physical properties. Mention any two applications for each. 10

- (d) एक NMR स्पेक्ट्रोमीटर में, जिसकी प्रचालन आवृत्ति 60 MHz है, TMS से 120 Hz डाउनफील्ड पर एक संकेत दर्शाया जाता है।
 - (i) इसका केमिकल शिफ्ट क्या है?
 - (ii) 100 MHz प्रचालन आवृत्ति के एक उपकरण में इसका केमिकल शिफ्ट कितना होगा?
 - (iii) 100 MHz स्पेक्ट्रोमीटर में यह संकेत TMS से कितने हर्ट्ज डाउनफील्ड होगा?

A signal has been reported to occur at 120 Hz downfield from TMS in an NMR spectrometer with a 60 MHz operating frequency.

- (i) What is its chemical shift?
- (ii) What would its chemical shift be in an instrument operating at 100 MHz?
- (iii) How many hertz downfield from TMS would the signal be in a 100 MHz spectrometer?

10

 (e) DNA और RNA के बीच उनकी न्यूक्लिओटाइड संरचनाओं, कोशिकाओं में उनकी अवस्थिति व प्रकार्यों की दृष्टि से विभेदन कीजिए।

Distinguish between DNA and RNA with regard to their nucleotide structures, location in the cells and functions.

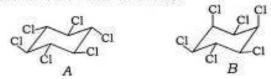
6. (a) जब ट्रांस-4-टिशियरी-ब्यूटाइलसाइक्लोहेक्स-2-इनोल mCPBA और V(acac)₂/टिशियरी-ब्यूटाइलहाइड्रो-पेरोक्साइड के साथ अलग अभिक्रिया करता है, तब दूसरी अभिक्रिया में केवल एक उत्पाद बनता है, जबिक पहले मामले में दो समावयवी उत्पादों का एक मिश्रण प्राप्त होता है। दोनों अभिक्रियाओं में बने उत्पादों की संरचना उचित जिविम-रसायन व स्पष्टीकरण के साथ लिखिए।

When trans-4-tert-butylcyclohex-2-enol is reacted separately with mCPBA and V(acac)₂/tert-butylhydroperoxide, in the second reaction only one product is formed, whereas in the first case a mixture of two isomeric products is obtained. Write the structure of the product in each case with proper stereo-chemical outcome and justification.

(b) उचित त्रिविम-रसायन दर्शाते हुए क्रियो- व एरिश्लो-3-फेनिल-2-ब्यूटाइलटोसाइलेट के ऐसीटोलीसिस से बने उत्पाद (उत्पादों) के नाम लिखिए और साथ में उनकी अभिक्रिया मार्गों की व्याख्या कीजिए।

Write the product(s) with proper stereochemical outcome of acetolysis of each of threo- and erythro-3-phenyl-2-butyltosylate giving the reaction pathway in each case.

(c) स्पष्ट कीजिए कि जब A और B में से प्रत्येक मेथेनॉल में KOH के साथ अभिक्रिया करता है और A के लिए B के मुकाबले अभिक्रिया दर बहुत धीमा होने का प्रेक्षण किया जाता है, तब उस प्रेक्षण से अभिक्रिया के प्रकार और त्रिविम-रसायन के बारे में कौन-से निष्कर्ष निकाले जा सकते हैं:



Explain what inferences about the type of reaction and stereochemistry can be gained from the observation that when each of A and B undergoes reaction with KOH in methanol the rate of reaction is very slow for A compared with that of B:

(d) निम्न यौगिकों को, उनके जलीय फॉर्मिक अम्ल के साथ प्रतिस्थापन अभिक्रिया के आधार पर, घटते अभिक्रिया दर के अनुसार व्यवस्थित कीजिए और अपने उत्तर के पक्ष में तर्क प्रस्तुत कीजिए :

Arrange the following compounds in order of their decreasing reaction rate of substitution with aqueous formic acid and justify your answer:

15

7. (a) निम्नलिखित उदाहरणों को ऐरोमैटिक, ऐरोमैटिक-रोधी या अन्-ऐरोमैटिक में वर्गीकृत कीजिए। उनकी संरचना भी लिखिए : (i) टेट्राहाइड्रोफ्यूरेन (ii) साइक्लोऑक्टाटाइईनिल डाइएनायन (गंग) ऐजुलीन (iv) द्रोपोलोन Classify the following examples as aromatic, anti-aromatic or non-aromatic. Write their structures also : (i) Tetrahydrofuran (ii) Cyclooctatrienyl dianion (iii) Azulene (iv) Tropolone 10 मैलेइक अम्ल व फ्यूमेरिक अम्ल के OsO4/Py द्वारा हाइड्रॉक्सीलेशन अभिक्रिया में बनने वाले प्रत्याशित उत्पादों की संरचनाएँ लिखिए और उनके त्रिविम-रसायन भी दर्शाइए। इस अभिक्रिया में पिरिडीन की क्या भूमिका है? Write the structures of the products expected from hydroxylation of maleic acid and fumaric acid using OsO4/Py, with the stereochemistry. What is the role of pyridine in the above reaction? 10 (c) बर्च अपचयन क्या है? एक उचित उदाहरण देते हुए इसकी क्रियाविधि समझाइए। क्या कारण है कि बर्च अपचयन जब ऐसे बेंजीन व्युत्पादित यौगिकों पर किया जाता है जिन पर इलेक्ट्रॉन-डोनेटिंग ग्रुप लगा हो, तो अभिक्रिया आंधीं व मेटा अवस्था में होती है? What is Birch reduction? Suggest its mechanism by taking a suitable example. Why does Birch reduction on benzene derivatives with an electron-donating group happen on ortho and meta positions? 15 (d) वाइनिल क्लोराइड के, प्रारंभक के तौर पर बेंजॉयल पेरोक्साइड की उपस्थिति में, मुक्त मूलक मृंखला बहलकीकरण की कार्यविधि स्पष्ट कीजिए। Explain the mechanism of free radical chain polymerization of vinyl chloride using benzoyl peroxide as an initiator. 15

Distinguish between fluorescence emission and phosphorescence emission

10

(a) प्रतिदीप्ति उत्सर्जन और स्फुरदीप्ति उत्सर्जन के बीच, उचित उदाहरणों सहित, विभेदन कीजिए।

giving suitable examples.

(b) सिस- या ट्रांस-स्टीलबीन के 313 nm पर सीधे किरणन से 93% सिस- व 7% ट्रांस-ओलिफीन का एक मिश्रण प्राप्त होता है, जो कि किरणन के समय पर मूल रूप से निर्भर नहीं करता है। इसके लिए एक उचित स्पष्टीकरण प्रस्तुत कीजिए।

The direct irradiation of either cis- or trans-stilbene at 313 nm results in the formation of a mixture of 93% cis- and 7% trans-olefin, no matter how long, within reason, the irradiation is continued. Give a suitable explanation for that.

10

(c) निम्नलिखित अभिक्रिया का वर्गीकरण कीजिए और इसके लिए एक उपयुक्त क्रियाविधि बताइए :

Classify the following reaction and propose a suitable mechanism for it :

(d) UV स्पेक्ट्रमी आँकड़े λ_{max} 296 nm, ϵ_{max} 10700 और λ_{max} 281 nm, ϵ_{max} 20800 किस प्रकार X व Y की संस्वनाओं का निर्णय करने में सहायता करते हैं?

How do the UV spectral data λ_{max} 296 nm, ϵ_{max} 10700 and λ_{max} 281 nm, ϵ_{max} 20800 help in deciding between structures X and Y?

$$\bigcap_X$$
 \bigcap_Y \bigcap_{10}

डिचत डोनर-एक्सेप्टर टाइप कॉम्प्लेक्स का उदाहरण देते हुए चार्ज-ट्रांसफर स्पेक्ट्रमों की व्याख्या कीजिए।
 Explain charge-transfer spectra by taking a suitable donor-acceptor type complex.

* * *

E97-D-CANK | 2

BS9-348

रसायन-विज्ञान (प्रश्न-पत्र-II)

समय : तीन घण्टे

अधिकतम अंक : 250

प्रश्न-पत्र सम्बन्धी विशेष अनुदेश

(उत्तर देने के पूर्व निम्नलिखित निर्देशों को कृपया सावधानीपूर्वक पढ़ें)

इसमें आठ प्रश्न हैं जो दो खण्डों में विभाजित हैं तथा हिन्दी एवं अंग्रेजी दोनों में छपे हैं। उम्मीदवार को कुल पाँच प्रश्नों के उत्तर देने हैं।

प्रश्न संख्या **1** और **5** अनिवार्य हैं तथा बाकी प्रश्नों में से प्रत्येक खण्ड से कम-से-कम **एक** प्रश्न चुनकर **तीन** प्रश्नों के उत्तर दीजिए। प्रत्येक प्रश्न/भाग के लिए नियत अंक उसके सामने दिए गए हैं।

प्रश्नों के उत्तर उसी प्राधिकृत माध्यम में लिखे जाने चाहिए, जिसका उल्लेख आपके प्रवेश-पत्र में किया गया है, और इस माध्यम का स्पष्ट उल्लेख प्रश्न-सह-उत्तर (क्यू॰ सी॰ ए॰) पुस्तिका के मुखपृष्ठ पर अंकित निर्दिष्ट स्थान पर किया जाना चाहिए। प्राधिकृत माध्यम के अतिरिक्त अन्य किसी माध्यम में लिखे गए उत्तर पर कोई अंक नहीं मिलेंगे।

जहाँ आवश्यक हो, निर्देशांक आरेखों को प्रश्न का उत्तर देने के लिए दिए गए स्थान में ही बनाना है।

जब तक उल्लिखित न हो, संकेत तथा शब्दावली प्रचलित मानक अर्थों में प्रयुक्त हैं।

यदि आवश्यक हो, तो उपयुक्त आँकड़ों का चयन कीजिए तथा उनको निर्दिष्ट कीजिए।

प्रश्नों के उत्तरों की गणना क्रमानुसार की जाएगी। आंशिक रूप से दिए गए प्रश्नों के उत्तर को भी मान्यता दी जाएगी यदि उसे काटा न गया हो। प्रश्न-सह-उत्तर पुस्तिका में खाली छोड़े गए कोई पृष्ठ अथवा पृष्ठ के भाग को पूर्णतः काट दीजिए।

CHEMISTRY (PAPER-II)

Time Allowed: Three Hours

Maximum Marks: 250

QUESTION PAPER SPECIFIC INSTRUCTIONS

(Please read each of the following instructions carefully before attempting questions)

There are EIGHT questions divided in two Sections and printed both in HINDI and in ENGLISH.

Candidate has to attempt FIVE questions in all.

Question Nos. 1 and 5 are compulsory and out of the remaining, THREE are to be attempted choosing at least ONE question from each Section.

The number of marks carried by a question/part is indicated against it.

Answers must be written in the medium authorized in the Admission Certificate which must be stated clearly on the cover of this Question-cum-Answer (QCA) Booklet in the space provided. No marks will be given for answers written in a medium other than the authorized one.

Coordinate diagrams, wherever required, shall be drawn in the space provided for answering the question itself.

Unless otherwise mentioned, symbols and notations have their usual standard meanings. Assume suitable data, if considered necessary, and indicate the same clearly.

Attempts of questions shall be counted in sequential order. Unless struck off, attempt of a question shall be counted even if attempted partly. Any page or portion of the page left blank in the Question-cum-Answer Booklet must be clearly struck off.

खण्ड-A / SECTION-A

- (a) हकल नियम के अनुसार क्या [14] ऐन्यूलीन ऐरोमैटिक है? अपने उत्तर को उचित सिद्ध कीजिए।
 Is [14] annulene aromatic according to Hückel rule? Justify your answer.
 - (b) 1,2-डाइक्लोरोबेंजीन तथा 1,3-डाइक्लोरोबेंजीन, ${
 m KNH}_2$ के साथ उपचार किए जाने पर एक ही उत्पाद बनाते हैं। इसका कारण बताइए।
 - 1,2-dichlorobenzene and 1,3-dichlorobenzene upon treatment with ${\rm KNH_2}$ give same product. Account for this.
 - (c) निओपेन्टिल टॉसिलेट का विलायक अपघटन करने से 2-मेथिलब्यूटेन-2-ऑल बनता है। इसके विरचन की क्रियाविधि का उल्लेख कीजिए।

Neopentyl tosylate on solvolysis gives 2-methylbutan-2-ol. Write the mechanism of its formation.

(d) निम्न अभिक्रियाओं में बनने वाले उत्पाद (X) को पहचानिए तथा सम्बद्ध अभिक्रिया का नाम लिखिए :

Identify the product (X) in the following reactions and write the name of the reaction involved:

(i)
$$\xrightarrow{\text{mCPBA}}$$
 (X)

(ii)
$$NH_2 \xrightarrow{(2) P_2O_5} (X)$$

$$(3) Pd/C \longrightarrow (X)$$

$$10$$

(e) निम्न अभिक्रिया का उत्पाद लिखिए तथा उत्पाद के त्रिविमरसायन की विवेचना कीजिए :

Write the product of the following reaction and comment on the stereochemistry of the product :

$$CO_2Et$$
 CO_2Et
 CO_2Et
 CO_2Et
 CO_2Et

10

SDF-B-CHM/2

2. (a) निम्न अभिक्रियाओं में बनने वाले उत्पादों की संरचना का पूर्वानुमान लगाइए :

(i)
$$Ph$$
 O A A

(ii)
$$\Delta$$

(iii)
$$Me$$
 N^+
 $I^ U^+$
 U^+
 U^+
 $U^ U^+$
 $U^ U^ U^-$

Predict the structure of the products in the following reactions:

(i)
$$Ph$$
 NH_2
 Δ

(ii)
$$\Delta$$

(b) विटिग अभिक्रिया का उपयोग करते हुए थैलिक अम्ल से निम्न यौगिक के संश्लेषण की विधि लिखिए :

Outline the synthesis of the following compound using Wittig reaction starting with phthalic acid :

15

(c) निम्न निर्जलीकरण अभिक्रिया में बनने वाले विभिन्न ओलिफिनों को लिखिए :

$$(CH_3)_3CCHOHCH_3 \xrightarrow{H_2SO_4} \Delta$$

उनके बनने की क्रियाविधि का उल्लेख कीजिए। किस उत्पाद की सबसे ज्यादा स्थायी होने की उम्मीद की जा सकती है?

Write different olefins expected to be formed in the following dehydration reaction:

$$(CH_3)_3CCHOHCH_3 \xrightarrow{H_2SO_4} \Delta$$

Provide a mechanism for their formation. Which product is expected to be most stable?

- 3. (a) निम्न अभिक्रियाओं का सूत्रण कीजिए तथा उत्पाद के बनने की क्रियाविधि लिखिए :
 - (i) ट्रांस-2-ब्रोमोसाइक्लोपेन्टानॉल OH साइक्लोपेन्टीन ऑक्साइड
 - (ii) सिस-2-ब्रोमोसाइक्लोपेन्टानॉल \longrightarrow ट्रांस-1,2-साइक्लोपेन्टेनडायोल

Formulate the following reactions and propose mechanism:

- (i) trans-2-bromocyclopentanol $\xrightarrow{OH^-}$ Cyclopentene oxide
- (ii) cis-2-bromocyclopentanol $\xrightarrow{OH^-} trans$ -1,2-cyclopentanediol

(b) 2-मेथिलिपपेरिडीन से रेचकीय मेथिलन के तदुपरान्त हॉफमैन निराकरण करके आप 1,5-हेक्साडाइईन का संश्लेषण कैसे करेंगे?

Using exhaustive methylation followed by Hofmann elimination, how would you synthesize 1,5-hexadiene from 2-methylpiperidine?

(c) फिशर इन्डोल संश्लेषण में फेनिलहाइड्रैजीन, 2-ब्यूटेनोन से PPA की उपस्थिति में अभिक्रिया करके सम-आण्विक अनुपात में दो इन्डोल का मिश्रण बनाता है। उनकी संरचना बताइए तथा उनके बनने की क्रियाविधि लिखिए।

In Fischer indole synthesis, phenylhydrazine upon reaction with 2-butanone in presence of PPA, gives a mixture of two indoles in equimolar ratio. Predict their structures and explain their formation.

20

20

4. (a) बताइए कि सिडनोन, इमिडैजोल से किस प्रकार भिन्न है? इमिडैजोल, किसी अम्ल से अभिक्रिया कर दो उत्पाद बनाता है। उत्पादों की ऐरोमैटिकता के बारे में विवेचन कीजिए।

How is sydnone different from imidazole? Imidazole upon reaction with an acid gives two products. Comment on the aromaticity of the products.

(b) निम्न रूपांतरणों के लिए अभिक्रिया का नाम तथा उनमें इस्तेमाल होने वाले अभिकर्मक का नाम लिखिए :

Write the name of the reaction and reagent required for the following conversions:

(ii)
$$CH_3$$
 CHO

(iii) H_3CO
 H_3CO
 H_3CO
 $CH_2)_3$
 CO_2Et
 H_3CO
 CO_2Et
 CO_2Et
 CO_2Et

(c) (i) निम्न अनुक्रम में (X) तथा (Y) की संरचना का पूर्वानुमान लगाइए :

- (i) Predict the structure of (X) and (Y) in the following sequence:

(ii) p-methylphenol on reaction with OH⁻/CHCl₃ gives two products. Write the structure of both and propose a suitable mechanism.

खण्ड-B / SECTION-B

- 5. (a) डी॰ एन॰ ए॰ में उपस्थित प्यूरीन एवं पिरिमिडीन बेसों की संरचना लिखिए एवं उनके युग्मन को दर्शाइए।

 Write the structure of purine and pyrimidine bases present in DNA and show their pairing.
 - (b) निम्न अभिक्रिया में (X) तथा (Y) को पहचानिए एवं (X) की रचना की क्रियाविधि की रूपरेखा प्रस्तुत कीजिए : Identify (X) and (Y) in the following reaction and outline the mechanism for the formation of (X) :

$$H_3CO$$
 CHO
 $CHCl_3$
 $MCPBA$
 (X)
 H_3O^+
 (Y)
 $MCPBA$
 (Y)

(c) निम्न अभिक्रिया में (X) एवं (Y) की पहचान कीजिए। प्रयुक्त प्रकाश-रासायनिक अभिक्रिया के प्ररूप का नाम लिखिए :

Identify (X) and (Y) in the following reaction. Name the type of photochemical reaction involved:

$$\xrightarrow{hv} (X) \xrightarrow{hv} (Y) + CH_2 = C = O$$

(d) निम्न अणुओं के लिए λ_{\max} का पूर्वानुमान लगाइए :

Predict λ_{max} for the following molecules :

(e) अवरक्त स्पेक्ट्रमिकी के इस्तेमाल से आप निम्न दोनों में किस प्रकार विभेद करेंगे?

How will you distinguish the two using IR-spectroscopy?

6. (a) निम्नलिखित स्पेक्ट्रमिकी आँकड़ों के आधार पर C_7H_9N की संरचना का निगमन कीजिए :

: $\lambda_{max} = 290 \text{ nm} (एथेनॉल में)$

IR (\overline{v})

: 3440 cm⁻¹, 3360 cm⁻¹, 3025 cm⁻¹, 2920 cm⁻¹,

 $1625 \, \mathrm{cm}^{-1}$, $1380 \, \mathrm{cm}^{-1}$, $810 \, \mathrm{cm}^{-1}$

¹H-NMR (ppm) : $\delta_{2.16}$, s, 3H

 $\delta_{3.24}$, s, 2H

 $\delta_{6.37}$, d, 2H (J = 8.0 Hz)

 $\delta_{6.79}$, d, 2H (J = 8.0 Hz)

On the basis of the given spectroscopic data, deduce the structure of C7H9N:

UV

: $\lambda_{max} = 290$ nm (in ethanol)

IR (\overline{v})

: 3440 cm⁻¹, 3360 cm⁻¹, 3025 cm⁻¹, 2920 cm⁻¹,

 $1625 \,\mathrm{cm}^{-1}$, $1380 \,\mathrm{cm}^{-1}$, $810 \,\mathrm{cm}^{-1}$

¹H-NMR (ppm) : $\delta_{2.16}$, s, 3H

 $\delta_{3.24}$, s, 2H

 $\delta_{6.37}$, d, 2H (J = 8.0 Hz)

 $\delta_{6.79}$, d, 2H (J = 8.0 Hz)

15

(b) निम्न में (X) तथा (Y) को पहचानिए :

Identify (X) and (Y) in the following:

(i) (X)
$$\stackrel{\text{NBS}}{\longleftarrow}$$
 $\stackrel{\text{NBS}}{\longleftarrow}$ (Y)

(ii)
$$\leftarrow$$
 CH₂ $\xrightarrow{\text{Dil. KMnO}_4}$ (X) $\xrightarrow{\text{NaIO}_4}$ (Y) + HCHO

(iii)
$$C_6H_6 \xrightarrow{H_2O_2} (X)$$
OsO₄ in t -C₄H₇OH

15

साइक्लोहेक्सेनोन से नाइलॉन-6 का निर्माण कैसे किया जा सकता है? नाइलॉन-6 के एकलक का नाम लिखिए। अभिक्रिया की क्रियाविधि लिखिए तथा शामिल अभिक्रिया का नाम बताइए।

How can Nylon-6 be prepared from cyclohexanone? What is the name of the monomer of Nylon-6? Write the mechanism of the reaction and name the reaction involved.

7. (a) एक कार्बनिक यौगिक, जिसका आण्विक सूत्र $C_8H_4O_3$ है, निम्नलिखित स्पेक्ट्रमिकी आँकड़ा दर्शाता है :

IR (cm⁻¹) : 1830, 1760, 1120

 1 H-NMR : $\delta_{8.049}$, 2H, s

 $\delta_{7.635}$, 2H, s

द्रव्यमान : m/z = 148, 104, 76, 50

यौगिक की संरचना का निगमन कीजिए तथा उपर्युक्त खंड आयनों के विरचन का तर्क सहित औचित्य बताइए।

An organic compound with molecular formula $C_8H_4O_3$ exhibited the following spectroscopic data :

IR (cm⁻¹): 1830, 1760, 1120

 1 H-NMR : $\delta_{8.049}$, 2H, s

 $\delta_{7.635}$, 2H, s

Mass : m/z = 148, 104, 76, 50

Deduce the structure of the compound and justify the formation of the above fragment ions.

(b) निम्न प्रक्षेत्रीय-वरणात्मक रूपांतरण के लिए अभिकर्मक का नाम लिखिए। इस क्रिया की क्रियाविधि लिखिए :

Name the reagent for the following regioselective conversion. Propose the mechanism :

$$\underbrace{\overset{CH_3}{\underset{EtO_2C}{C}}}_{CO_2H} \xrightarrow{?} \underbrace{\overset{CH_3}{\underset{O}{\bigcirc}}}$$

15

(c) निम्न अभिक्रियाओं के उत्पाद (X) एवं (Y) लिखिए :

(i)
$$\parallel$$
 $\xrightarrow{\text{CH}-\text{COOH}} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}_2} (X)$

(ii)
$$NH_2 \longrightarrow NH_2 \longrightarrow (X)$$

(iii)
$$OsO_4$$
Aq. Na_2SO_3 X

(iv)
$$CH_3 \xrightarrow{(1) \text{OsO}_4} (X) \xrightarrow{\text{HIO}_3} (Y)$$

प्रत्येक अभिक्रिया में उत्पाद (X) के त्रिविमरसायन की विवेचना कीजिए।

Write the products (X) and (Y) of the following reactions:

(i)
$$\parallel$$
 CH —COOH $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}_2}$ X

(ii)
$$NH_2 \xrightarrow{Pb(OAc)_4} (X)$$

(iii)
$$OsO_4$$
Aq. Na_2SO_3

(iv)
$$CH_3 \xrightarrow{(1) \text{ OsO}_4} (X) \xrightarrow{\text{HIO}_3} (Y)$$

Comment on the stereochemistry of product (X) in each case.

20

8. (a) एक कार्बनिक यौगिक, जिसका आण्विक सूत्र $C_7H_5Cl_3O$ है, निम्नलिखित 1H -NMR आँकड़ा (ppm) दर्शाता है :

$$\delta_{3.9}$$
, s

$$\delta_{6.8}$$
, $d (J = 8.0 \text{ Hz})$

$$\delta_{7.3}$$
, $d (J = 8.0 \text{ Hz})$

यौगिक की संरचना को निगमित कीजिए।

An organic compound having molecular formula $C_7H_5Cl_3O$ exhibited the following 1H -NMR data (ppm) :

$$\delta_{6.8}$$
, $d (J = 8.0 \text{ Hz})$

$$\delta_{7.3}$$
, $d (J = 8.0 \text{ Hz})$

Deduce the structure of the compound.

15

(b) आप ब्रोमोक्लोरोइथिलीन के विभिन्न समावयवों का ¹H-NMR स्पेक्ट्रमिकी के आधार पर विभेदन कैसे करेंगे?

How will you distinguish various isomers of bromochloroethylene on the basis of ¹H-NMR spectroscopy?

- (c) (i) निम्नलिखित बहुलकों के एकलकों के नाम बताइए :
 - (1) PS
 - (2) LDPE
 - (3) PP
 - (4) PMMA
 - (5) ब्यूना-S
 - (ii) निम्न अभिक्रिया में (X) और (Y) को पहचानिए :

$$\begin{array}{c}
\text{Ph} \\
\text{Ph}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
hv \\
\Delta
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
(Y) \\
\end{array}$$

- (i) Name the monomers of the following polymers:
 - (1) PS
 - (2) LDPE
 - (3) PP
 - (4) PMMA
 - (5) Buna-S
- (ii) Identify (X) and (Y) in the following reaction:

* * *

रसायन-विज्ञान (प्रश्न-पत्र-II)

समय : तीन घण्टे

अधिकतम अंक : 250

प्रश्न-पत्र सम्बन्धी विशेष अनुदेश

(उत्तर देने के पूर्व निम्नलिखित निर्देशों को कृपया सावधानीपूर्वक पर्दे)

इसमें आठ प्रश्न हैं जो दो खण्डों में विभाजित हैं तथा हिन्दी एवं अंग्रेजी दोनों में छपे हैं। उम्मीदवार को कुल पाँच प्रश्नों के उत्तर देने हैं।

प्रश्न संख्या 1 और 5 अनिवार्य हैं तथा बाकी प्रश्नों में से प्रत्येक खण्ड से कम-से-कम **एक प्रश्न चुनकर तीन** प्रश्नों के उत्तर दीजिए। प्रत्येक प्रश्न/भाग के लिए नियत अंक उसके सामने दिए गए हैं।

प्रश्नों के उत्तर उसी प्राधिकृत माध्यम में लिखे जाने चाहिए, जिसका उल्लेख आपके प्रवेश-पत्र में किया गया है, और इस माध्यम का स्पष्ट उल्लेख प्रश्न-सह-उत्तर (क्यू॰ सी॰ ए॰) पुस्तिका के मुखपृष्ठ पर निर्दिष्ट स्थान पर किया जाना चाहिए। प्राधिकृत माध्यम के अतिरिक्त अन्य किसी माध्यम में लिखे गए उत्तर पर कोई अंक नहीं मिलेंगे।

जहाँ आवश्यक हो, निर्देशांक आरेखों को प्रश्न का उत्तर देने के लिए दिए गए स्थान में ही बनाना है।

जब तक उल्लिखित न हो, संकेत तथा शब्दावली प्रचलित मानक अर्थों में प्रयुक्त हैं।

यदि आवश्यक हो, तो उपयुक्त आँकड़ों का चयन कीजिए तथा उनको निर्दिष्ट कीजिए।

प्रश्नों के उत्तरों की गणना क्रमानुसार की जाएगी। आंशिक रूप से दिए गए प्रश्नों के उत्तर को भी मान्यता दी जाएगी यदि उसे काटा न गया हो। प्रश्न-सह-उत्तर पुस्तिका में खाली छोड़े गए कोई पृष्ठ अथवा पृष्ठ के भाग को पूर्णतः काट दीजिए।

CHEMISTRY (PAPER-II)

Time Allowed: Three Hours

Maximum Marks: 250

QUESTION PAPER SPECIFIC INSTRUCTIONS

(Please read each of the following instructions carefully before attempting questions)

There are EIGHT questions divided in two Sections and printed both in HINDI and in ENGLISH.

Candidate has to attempt FIVE questions in all.

Question Nos. 1 and 5 are compulsory and out of the remaining, THREE are to be attempted choosing at least ONE question from each Section.

The number of marks carried by a question/part is indicated against it.

Answers must be written in the medium authorized in the Admission Certificate which must be stated clearly on the cover of this Question-cum-Answer (QCA) Booklet in the space provided. No marks will be given for answers written in a medium other than the authorized one.

Coordinate diagrams, wherever required, shall be drawn in the space provided for answering the question itself.

Unless otherwise mentioned, symbols and notations have their usual standard meanings.

Assume suitable data, if considered necessary, and indicate the same clearly.

Attempts of questions shall be counted in sequential order. Unless struck off, attempt of a question shall be counted even if attempted partly. Any page or portion of the page left blank in the Question-cum-Answer Booklet must be clearly struck off.

1. (a) सामान्यतः ऐल्किल हैलाइड अध्रुवी विलायकों में घुलनशील एवं जल में अघुलनशील होते हैं लेकिन साइक्लोहेप्टाट्राइनिल ब्रोमाइड अध्रुवी विलायकों में अघुलनशील किन्तु जल में सरलता से घुलनशील होते हैं। साइक्लोहेप्टाट्राइनिल ब्रोमाइड के इस असामान्य व्यवहार की व्याख्या कीजिए।

Generally alkyl halides are soluble in non-polar solvents and insoluble in water but cycloheptatrienyl bromide is insoluble in non-polar solvents but readily soluble in water. Explain this unusual behaviour of cycloheptatrienyl bromide.

(b) कार्बोनियम आयन को परिभाषित कीजिए। कार्बोकैटायन के साथ क्या यह समान अथवा भिन्न है? उपयुक्त उदाहरण देते हुए व्याख्या कीजिए।

Define carbonium ion. Is it identical or different with respect to carbocation?

Explain giving suitable examples.

(c) मेथिलसाइक्लोहेक्सेन से प्रारंभ करते हुए निम्नलिखित विसिनल *ट्रांस-*डाइहैलाइड का निर्माण आप कैसे कर सकते हैं?

Starting with methylcyclohexane, how could you prepare the following vicinal *trans*-dihalide?

10

(d) हालाँकि कार्बन व मैग्नीशियम मानव शरीर में पाए जाने वाले सामान्य तत्त्व हैं लेकिन कोशिकाओं में ग्रिगनार्ड अभिक्रियाएँ नहीं होती हैं। ऐसा क्यों है?

Although carbon and magnesium are both common elements in the human body, Grignard reactions do not occur in cells. Why is it so?

(e) निम्नलिखित अभिक्रिया के प्रकार और त्रिविमरासायनिक विधि को पहचानिए तथा प्रमुख उत्पाद को बताइए :

Predict the major product, and identify the type and stereochemical mode of the following reaction :

$$\frac{\Delta}{130 \, ^{\circ}\text{C}} ? \qquad 10$$

2. (a) अज्ञात मध्यवर्ती यौगिकों A, B और C को लिखते हुए निम्नलिखित रूपांतरण को पूर्ण कीजिए :

Complete the following conversion writing missing intermediate compounds
A, B and C:

15

(b) कॉलम—I [चक्री संकलन (साइक्लोऐडिशन)] के साथ कॉलम—II (हकेल-मोबियस प्रणाली) को पी० एम० ओ० उपगमन का उपयोग करते हुए सुमेलित कीजिए :

कॉलम
$$-I$$
 कॉलम $-II$
 $I:[2s+2s]$ $A={\rm An,\ M,\ hv}$ -अनुमत
 $II:[4s+2a]$ $B={\rm A,\ H,\ \Delta}$ -अनुमत
 $III:[4s+2s]$ $C={\rm A,\ M,\ \Delta}$ -अनुमत
 $IV:[2a+2s]$ $D={\rm An,\ H,\ hv}$ -अनुमत

जहाँ An = yतिऐरोमैटिक, $A = ऐरोमैटिक, M = मोबियस, H = हकेल, <math>\Delta = \overline{b}$ फ्पीयतः, $\hbar v = y$ काश-रसायनतः हैं।

Match Column—I (Cycloadditions) with Column—II (Hückel-Möbius systems) using PMO approach :

Column—I	Column-II
I: [2s+2s]	A = An, M, hv -allowed
II: [4s+2a]	$B = A$, H, Δ -allowed
Ⅲ : [4s+2s]	$C = A$, M, Δ -allowed
IV: [2a+2s]	D = An, H, hv -allowed

where An = Antiaromatic, A = Aromatic, M = Möbius, H = Hückel, Δ = Thermally, $\hbar v$ = Photochemically.

URC-B-CHM/10

3

[P.T.O.

(c) जो भी प्रकरण हो अज्ञात मध्यवर्ती/उत्पाद/अभिकर्मक को पहचानते हुए निम्नलिखित अभिक्रिया अनुक्रम को पूर्ण कीजिए। प्रत्येक चरण की विस्तृत क्रियाविधि देते हुए रासायनिकी की व्याख्या कीजिए। संलिप्त अभिक्रिया को पहचानते हुए नाम लिखिए:

Complete the following reaction sequence by identifying the missing intermediates/products/reagents as the case may be. Explain the chemistry of each step by writing detailed mechanism involved. Also identify the name reaction involved:

3. (a) निम्नलिखित अभिक्रिया के प्रमुख एवं गौण उत्पादों को पहचानिए तथा उपयुक्त व्याख्या दीजिए :

F | CH₃CHCH₂CH₂CH₃ + CH₃O
$$^ \xrightarrow{\text{CH}_3\text{OH}}$$
 \rightarrow 2-फ्लोरोपेंटेन

Predict the major and minor products in the following reaction and give a suitable explanation:

(b) निम्नलिखित रूपांतरण के लिए अभिकर्मक/अभिकर्मकों के नाम का उल्लेख कीजिए एवं क्रियाविधि लिखिए : Mention the reagent(s) and write the mechanism for the following conversion:

$$COOH$$
 NH_2
 Me
 Me
 Me
 Me
 Me

15

(c) (i) नीचे दी गई अभिक्रिया में गतिजतः वरीय उत्पाद को पहचानिए। उत्पाद के चयन में अपनी वरीयता का औचित्य सिद्ध कीजिए:

- (ii) DBr की 1,3-साइक्लोहेक्साडाईन के साथ अभिक्रिया के गतिज और ऊष्मागितक उत्पाद/उत्पादों को लिखिए। कौन-सा उत्पाद (गतिज अथवा ऊष्मागितक) उच्च तापमान पर अधिक शीघ्रता से बनता है? अधिक स्थिर उत्पाद को पहचानिए और चयनित अधिक स्थिर उत्पाद के संदर्भ में अपने उत्तर का औचित्य सिद्ध कीजिए।
- (i) Identify the kinetically favoured product from the reaction given below. Justify your choice of the product:

(ii) Write the kinetic as well as thermodynamic product(s) of the reaction of DBr with 1,3-cyclohexadiene. Which product (kinetic or thermodynamic) would be formed more readily at higher temperature? Identify the more stable product and justify your choice of the more stable product.

4. (a) निम्नलिखित रूपांतरण में उत्पाद को पहचानिए एवं सम्मिलित अभिक्रिया का नाम लिखिए। इस अभिक्रिया के लिए सिम्मिलित क्रियाविधि बताते हुए CH₃SO₃H के चयन हेतु उपयुक्त स्पष्टीकरण भी दीजिए:

Identify the product and the name reaction involved in the following conversion. Also write the mechanism involved offering suitable explanation for the choice of CH₃SO₃H for this reaction:

15

(b) निम्नलिखित X, Y और Z अभिक्रियाओं पर विचार कीजिए तथा नीचे दिए गए प्रश्नों के उत्तर दीजिए :

- (i) कौन-सी अभिक्रिया दुततम है? संक्षेप में व्याख्या कीजिए।
- (ii) द्रततम अभिक्रिया का प्रमुख उत्पाद क्या है? संक्षेप में व्याख्या कीजिए।
- (iii) पहचानी गयी द्रुततम अभिक्रिया के लिए विस्तृत विक्रित वाण क्रियाविधि लिखिए तथा क्रियाविधि के वेग-निर्धारण चरण को पहचानिए।
- (iv) वेग-निर्धारण चरण के चयन का स्पष्टीकरण दीजिए।

Consider the following reactions X, Y and Z, and answer the given questions:

(i) Which reaction is the fastest? Briefly explain.

- (ii) What is the major product of the fastest reaction? Explain briefly.
- (iii) Write a detailed curved arrow mechanism of the fastest identified reaction and identify the rate-determining step of your mechanism.
- (iv) Offer an explanation for your choice of rate-determining step.

15

(c) (i) निम्नलिखित अभिक्रिया में उत्पाद की पहचान कीजिए और सम्मिलित चरणों का संक्षेप में विवेचन कीजिए :

$$\begin{array}{c|c} O_2N & \xrightarrow{OCH_3 \stackrel{CH_3}{\stackrel{}{=}}} COOH & 1) \text{ SOCl}_2 \\ \hline & \stackrel{C}{C}H_3 & \hline & 2) \text{ CH}_2N_2 \\ OCH_3 & 3) \text{ AgNO}_3 \end{array}?$$

(ii) पिरिडीन और ट्राइएथिलअमीन की डाइफिनाइलक्लोरोमीथेन के साथ अभिक्रिया के लिए अभिक्रिया दर स्थिरांक समान होता है। निम्नलिखित अभिक्रिया में प्रमुख उत्पाद की संरचना लिखिए। अपने उत्तर का औचित्य सिद्ध कीजिए:

$$CI$$
 + $NEt_3 \longrightarrow$ प्रमुख उत्पाद $\begin{pmatrix} 1 & : & 1 \\ \hline = & peq$ आधिक्य $\end{pmatrix}$

(i) Identify the product and briefly discuss the steps involved in the following reaction:

$$\begin{array}{c|c}
O_2N & CH_3 & 1) & SOCl_2 \\
\hline
CH_3 & 2) & CH_2N_2 \\
\hline
CH_3 & 3) & AgNO_3
\end{array}$$
?

(ii) The rate constant for the reaction of diphenylchloromethane with pyridine and triethylamine is same. Write the structure of the major product in the following reaction. Justify your answer:

$$\begin{array}{c} Cl \\ + \left(\begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \right) + NEt_3 \longrightarrow \text{Major product} \\ \\ \left(\begin{array}{c} 1 : 1 \\ \text{Large excess} \end{array} \right) \end{array}$$

5. (a) मीथेन गैस [CH₄ (g)] से शुरू करते हुए बहुलक पी० टी० एफ० ई० के एकलक (बिल्डिंग खंड) को आप कैसे बनाएँगे? पी० टी० एफ० ई० के अनुप्रयोगों को सूचीबद्ध कीजिए।

How will you prepare building block of the polymer PTFE starting with CH₄ (g)? List the applications of PTFE.

10

(b) निम्नलिखित अभिक्रिया अनुक्रम में A तथा B यौगिकों को पहचानिए :

Identify the compounds A and B in the following reaction sequence:

$$CH_2 \xrightarrow{C} CCH_3 \xrightarrow{NaBH_4} A \xrightarrow{1) LiAlH_4} B$$

$$MeOH \longrightarrow A \xrightarrow{2) H_3O^+} B$$

(c) निम्नलिखित अभिक्रिया को पूर्ण कीजिए और सम्मिलित मध्यवर्तियों की संरचना लिखिए :

Complete the following reaction giving the structures of intermediates involved:

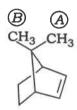
(d) निम्नलिखित यौगिकों को उनके दर्शाए गए आउट ऑफ प्लेन C—H अभिदोली कम्पन के आधार पर बढ़ते क्रमानुसार विन्यासित कीजिए तथा अपने उत्तर का औचित्य सिद्ध करने के लिए उपयुक्त स्पष्टीकरण दीजिए :

Arrange the following compounds in increasing order of out of plane C—H wagging vibrations, as shown, and give a suitable explanation to justify your answer:

(e) निम्नलिखित यौगिक में दर्शाए गए दो मेथिल समूहों, जो क्रमशः (A) एवं (B) से चिह्नित किए गए हैं, पर विचार कीजिए और नीचे दिए गए प्रश्नों के उत्तर दीजिए :

- (i) कौन-सा मेथिल समूह ¹H NMR स्पेक्ट्रम में उच्च रासायनिक विस्थापन दर्शाएगा?
- (ii) मेथिल समूह के चयन का औचित्य सिद्ध करने के लिए उपयुक्त स्पष्टीकरण दीजिए।
- (iii) दोनों मेथिल समूहों के लिए सन्निकट रासायनिक विस्थापन मानों को पूर्वसूचित कीजिए।

Consider the two methyl groups labelled as \widehat{A} and \widehat{B} in the following compound, and answer the given questions :



- (i) Which methyl group would exhibit a higher chemical shift in ¹H NMR spectrum?
- (ii) Offer a suitable explanation to justify your choice of methyl group.
- (iii) Predict the approximate chemical shift values for both the methyl groups. 10
- 6. (a) निम्नलिखित अभिक्रिया में सम्मिलित चरणों का विवरण दीजिए :

Describe the steps involved in the following reaction:

$$\begin{array}{c|c}
\hline
 & 1) hv \\
\hline
 & 2) ROH
\end{array}$$
OR

(b) नीचे दिए गए रूपांतरण को सम्पूर्ण कीजिए और इसमें सम्मिलित मध्यवर्ती चरणों को लिखिए :

Complete the conversion given below writing intermediate steps involved:

$$\begin{array}{c|c}
& \text{Br} \\
& \text{Br} \\
& \text{Br} \\
& \text{Pr}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
1) I^{-} \\
2) hv
\end{array}$$
?

15

(c) निम्नलिखित रूपांतरणों में A, B और C यौगिकों को पहचानिए :

Identify the compounds A, B and C in the following conversions:

(i)
$$\longrightarrow$$
 HIO₄ + NBS \longrightarrow A $\xrightarrow{1) \text{ OH}^-}$ B $\xrightarrow{\text{HIO}_4}$ C

(ii)
$$CH_3CH_2CH=CH_2$$
 \longrightarrow $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$ \longrightarrow B $CH_3-CH=CH-CH_3$ \longrightarrow OsO_4 \bigcirc OsO_4 \bigcirc

- **7.** (a) (i) C = O तनन आवृत्ति, $K = 12.3 \times 10^5$ dyne/cm, की गणना कीजिए।
 - (ii) एक यौगिक, जिसका आण्विक सूत्र C_5H_{10} है, $1380~{
 m cm}^{-1}$ पर अवशोषण दिखाता है। इस यौगिक की संरचना लिखिए।

20

15

- (i) Calculate C=O stretching frequency, $K = 12.3 \times 10^5$ dyne/cm.
- (ii) A compound has molecular formula C_5H_{10} , showing absorption at 1380 cm⁻¹. Identify the structure of the compound.
- (b) 74 अमीनो अम्ल (अमीनो ऐसिड) निर्मित एक α-कुंडिलिनी (α-हेलिक्स) की लम्बाई की तुलना बी०-डी० एन० ए० के साथ कीजिए जो समान संख्या में क्षारक युग्म (बेस पेअर्स) रखता है। यह भी उल्लेख कीजिए कि क्या इन जैव बहुलकों की लम्बाइयाँ विकृतीकरण पर बढ़ती अथवा घटती हैं।

Compare the length of an α -helix that contains 74 amino acids with that of a B-DNA having same number of base pairs. Also mention if the lengths of these biopolymers increase or decrease on denaturation.

- (c) (i) मितस्थायी आयन क्या होते हैं और ये कैसे बनते हैं? टॉल्ड्र्न का द्रव्यमान स्पेक्ट्रम प्रबल आण्विक आयन दिखाता है जिसका शिखर m/z 91 और इसका खण्ड m/z 65 पर स्थित है। मितस्थायी आयन शिखर के मान की गणना कीजिए।
 - (ii) निम्नलिखित अभिक्रिया की प्रगति की निगरानी में कम्पनिक स्पेक्ट्रोस्कोपी का उपयोग कैसे किया जा सकता है, पहचानिए :

$$\stackrel{\text{Hi-fx}}{\longrightarrow} H_2 SO_4$$

URC-B-CHM/10

- (i) What are metastable ions and how are they formed? The mass spectrum of toluene shows strong molecular ion peak at m/z 91 and its fragment at m/z 65. Calculate the value for metastable ion peak.
- (ii) Identify how vibrational spectroscopy might be used to monitor the progress of the following reaction:

$$\downarrow$$
 conc. H_2SO_4

20

- 8. (a) (i) एक 100 MHz स्पेक्ट्रममापी पर डाइक्लोरोमीथेन का टी॰ एम॰ एस॰ (टेट्रामेथिलसिलेन) से रासायनिक विस्थापन (केमिकल शिफ्ट) 532 Hz है। ppm में रासायनिक विस्थापन क्या होगा? एक 600 MHz स्पेक्ट्रममापी पर ppm और Hz में रासायनिक विस्थापन क्या होगा?
 - (ii) 3-ब्यूटेन-2-ओन अपने पराबैंगनी स्पेक्ट्रम में 213 nm (ε = 7100) तथा 320 nm (ε = 27) पर दो शीर्ष दर्शाता है। प्रत्येक अवशोषण के लिए किस प्रकार का संक्रमण उत्तरदायी है? दोनों अवशोषणों की ग्राम-अणुक (मोलर) अवशोषकता में भिन्नता का विवरण दीजिए।
 - (i) Dichloromethane has a chemical shift of 532 Hz from TMS (tetramethylsilane) on a 100 MHz spectrometer. What will be the chemical shift in ppm? What would the chemical shift be in ppm and Hz on a 600 MHz spectrometer?
 - (ii) 3-Buten-2-one gives two peaks in its ultraviolet spectrum at 213 nm (ϵ = 7100) and 320 nm (ϵ = 27). What type of transition is responsible for each absorbance? Account for the difference in molar absorptivity for the two absorptions.

15

(b) निम्नलिखित अभिक्रियाओं में X व Y को पहचानिए तथा दोनों अभिक्रियाओं में X के बनने की क्रियाविधि की रूपरेखा दीजिए :

Identify X and Y in the following reactions and outline the mechanism for the formation of X in both the reactions:

(i)
$$Me_3Si$$
 O Me_3Si Me

(ii) Et
$$\longrightarrow$$
 1) n-BuLi, 2 equiv. \longrightarrow X

THF

2) H_3O^+

15

URC-B-CHM/10

(c) एक कार्बिनक यौगिक X को गलती से निम्नलिखित संरचना प्रस्तावित कर दी गयी :

कार्बिनिक यौगिक के स्पेक्ट्रमी आँकड़े नीचे दिए गए हैं। इन स्पेक्ट्रमी आँकड़ों के आधार पर सिद्ध कीजिए कि X की संरचना वास्तव में क्यों गलत है और स्पेक्ट्रमी आँकड़ों के संगत सही संरचना लिखिए :

IR (cm⁻¹): 1705, 1604

 $^{1}\text{H NMR}$: δ_{H} (ppm) 1·43 (s, 6H), 5·82 (s, 1H), 7·35 (m, 3H), 7·68 (m, 2H)

MS : m/z 188 (10%) (उच्च विभेदन $C_{12}H_{12}O_2$ की पुष्टि करता है), 105 (20%),

102 (100%), 77 (20%)

An organic compound X was erroneously assigned the following structure:

The spectral data of the organic compound are given below. On the basis of the spectral data, justify why X is definitely a wrong structure and write the correct structure compatible with the spectral data:

IR (cm⁻¹): 1705, 1604

¹H NMR : δ_{H} (ppm) 1.43 (s, 6H), 5.82 (s, 1H), 7.35 (m, 3H), 7.68 (m, 2H)

MS : m/z 188 (10%) (high resolution confirms $C_{12}H_{12}O_2$), 105 (20%),

102 (100%), 77 (20%)

 $\star\star\star$

रसायन-विज्ञान (प्रश्न-पत्र II)

CHEMISTRY (Paper II)

निर्धारित समय : तीन घण्टे

Time Allowed: Three Hours

अधिकतम अंक : 250

Maximum Marks: 250

प्रश्न-पत्र सम्बन्धी विशेष अनुदेश

उत्तर देने के पूर्व निम्नलिखित निर्देशों को कृपया सावधानीपूर्वक पढ़ें।

इसमें आठ प्रश्न हैं जो दो खंडों में विभाजित हैं तथा हिन्दी एवं अंग्रेजी दोनों में छपे हुए हैं।

उम्मीदवार को कुल पांच प्रश्नों के उत्तर देने हैं।

प्रश्न संख्या 1 और 5 अनिवार्य हैं तथा बाकी प्रश्नों में से प्रत्येक खण्ड से कम-से-कम **एक** प्रश्न चुनकर तीन प्रश्नों के उत्तर दीजिए।

प्रत्येक प्रश्न/भाग के लिए नियत अंक उसके सामने दिए गए हैं।

प्रश्नों के उत्तर उसी प्राधिकृत माध्यम में लिखे जाने चाहिए, जिसका उल्लेख आपके प्रवेश-पत्र में किया गया है, और इस माध्यम का स्पष्ट उल्लेख प्रश्न-सह-उत्तर (क्यू.सी.ए.) पुस्तिका के मुखपृष्ठ पर अंकित निर्दिष्ट स्थान पर किया जाना चाहिए। प्राधिकृत माध्यम के अतिरिक्त अन्य किसी माध्यम में लिखे गए उत्तर पर कोई अंक नहीं मिलेंगे।

जहाँ आवश्यक हो, निर्देशांक आरेखों को प्रश्न का उत्तर देने के लिए दिए गए स्थान में ही बनाना है।

जब तक उल्लिखित न हो, संकेत तथा शब्दावली प्रचलित मानक अर्थों में प्रयुक्त हैं।

यदि आवश्यक हो, तो उपयुक्त आँकड़ों का चयन कीजिए तथा उनको निर्दिष्ट कीजिए।

प्रश्नों के उत्तरों की गणना क्रमानुसार की जाएगी। आंशिक रूप से दिए गए प्रश्नों के उत्तर को भी मान्यता दी जाएगी यदि उसे काटा न गया हो। प्रश्न-सह-उत्तर पुस्तिका में खाली छोड़े गए कोई पृष्ठ अथवा पृष्ठ के भाग को पूर्णतः काट दीजिए।

QUESTION PAPER SPECIFIC INSTRUCTIONS

Please read each of the following instructions carefully before attempting questions.

There are EIGHT questions divided in TWO SECTIONS and printed both in HINDI and in ENGLISH.

Candidate has to attempt FIVE questions in all.

Question Nos. 1 and 5 are compulsory and out of the remaining, THREE are to be attempted choosing at least ONE question from each Section.

The number of marks carried by a question/part is indicated against it.

Answers must be written in the medium authorized in the Admission Certificate which must be stated clearly on the cover of this Question-cum-Answer (QCA) Booklet in the space provided. No marks will be given for answers written in a medium other than the authorized one.

Coordinate diagrams, wherever required, shall be drawn in the space provided for answering the question itself.

Unless otherwise mentioned, symbols and notations have their usual standard meanings.

Assume suitable data, if considered necessary, and indicate the same clearly.

Attempts of questions shall be counted in sequential order. Unless struck off, attempt of a question shall be counted even if attempted partly. Any page or portion of the page left blank in the Question-cum-Answer Booklet must be clearly struck off.

खण्ड 'A' SECTION 'A'

1.(a) इस अभिक्रिया में

 $R-COO^- + Br-CN \longrightarrow R-CN + Br^- + CO_2 \uparrow$

सायनाइड (–CN) समूह उत्पाद में कहां से उत्पन्न होता है ? समस्थानिक लेबलिंग प्रविधि के प्रयोग द्वारा स्पष्ट करें।

In the reaction

$$R-COO^- + Br-CN \longrightarrow R-CN + Br^- + CO_2 \uparrow$$

What is the origin of -CN group in the product? Explain by using isotopic labelling technique.

1.(b) निम्नलिखित चतुष्क अमोनियम लवण को जब सोडियम ऐमाइड के साथ निम्न तापमान और उच्च तापमान पर अभिक्रियत करते हैं तो उत्पादों के बनने का विवरण दें।

$$(CH_3)_3 \stackrel{+}{N} - CH_2 - C_6H_5$$

Discuss the product(s) formation when above quaternary ammonium salt is treated with sodium amide at low temperature and at high temperature.

1.(c) निम्नलिखित अभिक्रिया के उत्पाद A और B लिखें | उनके बनने की क्रियाविधि भी दें | इनमें से कौन सा मुख्य उत्पाद है और क्यों ?

$$OH \longrightarrow BF_3 : OEt_2 \longrightarrow A + B$$

Write the products A and B in the above reaction. Also give the mechanism of their formation. Which one of these is the major product and why?

- 1.(d) निम्नलिखित यौगिकों की नाभिकस्नेही के प्रति $\mathrm{BF}_3:\mathrm{OEt}_2$ की उपस्थिति में अभिक्रियता की विवेचना कीजिये :
 - (i) पैरा(p)-ट्राईफ्लुओरोमेथिल बेन्जैल्डिहाइड
 - (ii) पैरा(p)-टॉलूऐल्डिहाइड

Discuss the reactivity of following compounds towards nucleophile in the presence of $\mathrm{BF}_3:\mathrm{OEt}_2:$

- (i) p-trifluoromethyl benzaldehyde
- (ii) p-tolualdehyde

निम्नलिखित रूपांतरणों को पूर्ण करें: 1.(e)

$$(i) \begin{tabular}{l} Me \\ H \end{tabular} \begin{tabular}{l} H \\ Me \end{tabular}$$

$$\text{(ii)} \ \bigoplus_{\text{H}}^{\text{H}} \ \longrightarrow \ \bigoplus_{\text{H}}^{\text{H}}$$

Complete the above transformations.

10

त्रिविम रासायनिक संकल्पना को सम्मिलित करते हुए क्षार की उपस्थिति में यौगिक A और B के 2.(a) उन्मूलन व्यवहार की तुलना करें। अभिक्रिया के उत्पादों को भी लिखें।

$$CH_3$$
 CH_3 CH_3

Involving the stereochemical concept, compare the elimination behaviour of compounds A and B in the presence of base. Also give the product(s) of the reactions. 20

- (i) साइक्लोप्रोपाइलमेथिल कार्बोकैटायन की संरचना और स्थायित्व पर टिप्पणी करें। **2.**(b) Comment upon the structure and stability of cyclopropylmethyl carbocation.
 - (ii) निम्नलिखित यौगिकों में कौन सा ज्यादा अम्लीय है और क्यों ?

Which one of the above compound is more acidic and why?

(iii) निम्नलिखित अभिक्रिया में उत्पाद/उत्पादों को लिखें:

Write the product(s) in the above reaction.

2.(c) (i) उत्पाद की त्रिविम रसायन को दर्शाते हुए निम्नलिखित अभिक्रिया को क्रियाविधि देते हुए पूर्ण करें:

$$\begin{array}{c|c} Ph & & & SOCl_2 \\ H & & & \hline \\ CH_3 & & \hline \\ Pyridine & & \end{array} ?$$

Indicating the stereochemistry of the product, complete the above reaction with mechanism.

(ii) निम्नलिखित अभिक्रियाओं के उत्पादों को लिखें:

Write down the products in the above reactions.

5

3.(a) निम्नलिखित अभिक्रियाओं को उनकी क्रियाविधि दर्शाते हुऐ पूर्ण करें:

(i)
$$Ph$$
 Ph
 $Hightarrow H_2SO_4$
 $Conc. H_2SO_4$?

(ii)
$$CH_3$$
 EtO^- ?

Complete the above reactions with mechanisms.

3.(b) (i) 3-क्लोरोसाइक्लोप्रोपीन और $SbCl_5$ की परस्पर अभिक्रिया के उत्पाद की संरचना लिखें। इस उत्पाद की 1H NMR स्पेक्ट्रम में अनूठी विशेषता क्या है ?

Write the structure of the reaction product between 3-chlorocyclopropene and SbCl₅. What is the unique feature of this product in ¹H NMR spectrum?

(ii) निम्नलिखित यौगिकों में कौन सा ज्यादा अम्लीय है और क्यों ?



Which one of the above compounds is more acidic and why?

(iii) ट्रोपोलोनस् और सिडनोनस् की ऐरोमैटिकता का अनुमान लगाएं। Predict the aromaticity of tropolones and sydnones.

15

- 3.(c) निम्नलिखित अभिक्रियाओं को उनकी क्रियाविधि के साथ पूर्ण करें:
 - (i) मेसो-2,3-डाईब्रोमोब्युटेन $\xrightarrow{I^{\Theta}}$ A



(ii)
$$CH_3 \longrightarrow C \longrightarrow CHI \longrightarrow CH_3 \xrightarrow{AgNO_3} ?$$

$$CH_3 \longrightarrow CHI \longrightarrow CH_3 \xrightarrow{EtOH, \triangle} ?$$

Complete the following reactions along with mechanisms:

(i) meso-2,3-dibromobutane $\xrightarrow{I^{\Theta}}$ A $\downarrow^{\Theta}_{OEt}$ B

5

(ii)
$$CH_3 \longrightarrow C \longrightarrow CHI \longrightarrow CH_3 \xrightarrow{AgNO_3} ?$$

$$CH_3 \longrightarrow CHI \longrightarrow CH_3 \xrightarrow{EtOH, \triangle} ?$$

10

4.(a) (i) 3-ड्यूटरोइन्डीन को गर्म करने पर ड्यूटीरियम का व्यामिश्रिण होता है। क्रियाविधि देते हुए समझाइए।

Heating of 3-deuteroindene causes scrambling of the deuterium. Explain with mechanism.

(ii) मैलेइक ऐनहाइड्राइड की साइक्लोपेन्टाडाइन के साथ उष्मीय अभिक्रिया में बने उत्पादों की संरचना लिखें । क्रियाविधि के साथ समझाएं ।

Write the structure of product(s) formed during the thermal reaction of maleic anhydride with cyclopentadiene. Explain with mechanism.

4.(b) निम्नलिखित अभिक्रियाओं के उत्पाद/उत्पादों को लिखें:

(i)
$$(CH_3)_3 C - CH = CH_2 \xrightarrow{HCl} ?$$

(ii)
$$CH_2 = CH - CH_2 - Br \xrightarrow{HBr}$$
? 10

 $HBr \begin{vmatrix} \vec{a} + \vec{m} & \vec{d} & \vec{m} \\ \vec{a} + \vec{m} & \vec{d} & \vec{d} \\ \vec{d} + \vec{d} & \vec{d} \\ \vec{d} + \vec{d} & \vec{d} \\ \vec{d} + \vec{d} & \vec{d} \\ \vec{$

Write the product(s) of the above reactions.

4.(c) (i) निम्नलिखित रासायनिक रूपांतरणों का उत्पाद लिखें और संलिप्त अभिक्रिया को पहचानते हए नाम लिखिए:

I.
$$PhCH_2CI \xrightarrow{(1) (C_6H_5)_3P}$$
?
$$(3) \bigcirc O$$
?

Predict the product in the above chemical conversions and also identify the name reaction involved.

(ii) निम्नलिखित में से कौन सा युगल क्षार की उपस्थिति में, α,β -असंतृप्त कार्बोनिल यौगिक देता है ? उत्तर को सिद्ध करें :

Which of the following pair(s) gives α,β -unsaturated carbonyl compound in presence of base? Justify the answer.

- I. HCHO and PhCHO
- II. PhCHO and Ph—CH—CHO
 CH₃
- III. PhCHO and CH3CH2CHO
- IV. HCHO and PhCOPh

खण्ड 'B' SECTION 'B'

- 5.(a) ¹H NMR स्पेक्ट्रम में 2,4-पेन्टाडाइओन पाँच सिगनल दर्शाता है। इस प्रेक्षण का लेखा दो व अनुमानित रासायनिक विस्थापन (केमिकल शिफ्ट) भी लिखें। 2,4-Pentadione exhibits five signal in ¹H NMR spectrum. Account for the
- observation. Also write the approximate chemical shift.
- 5.(b) (i) निम्नलिखित एकलकों में ऋणायनी बहुलकन की घटती हुई वरीयता का क्रम बताएं।

Arrange the above monomers in order of decreasing ability to undergo anionic polymerization.

- (ii) कृत्रिम रबड् और प्राकृतिक रबड् की संरचना लिखें और उनके विन्यासों की विवेचना करें।

 Draw the structures of synthetic rubber and natural rubber and discuss their configurations.
- 5.(c) निम्नलिखित रासायनिक रूपांतरणों में उत्पाद/उत्पादों का अनुमान लगाएं और प्रत्येक की क्रियाबिधि का सुझाव दें।

I.
$$CH_3 \xrightarrow{SeO_2}$$
?

$$COOH$$

$$II. \xrightarrow{Na, NH_3}$$
?

Predict the product(s) and suggest mechanism in each of the above chemical transformations.

5.(d) निम्नलिखित समूहों में यौगिकों को उनके नोरिस टाइप-II हाइड्रोजन पृथक्करण की सरलता के घटते हुऐ क्रमानुसार लिखिए व उपयुक्त व्याख्या दीजिए।

(i)
$$Ph - CO - CH_2CH_2CH_3$$
 $Ph - CO - CH_2CH_2CH_3$ $Ph - CO - CH_2CH_2 - CH(CH_3)_2$ II III

(ii)
$$Ph-CO-CH_2CH_2CH_3$$
 II III $COPh$ 5

Arrange the compounds in the above groups for ease of Norrish type-II H-abstraction in decreasing order giving the plausible explanations.

- 5.(e) 2-पेन्टेनॉन और 3-पेन्टेनॉन संरचनात्मक समावयवी हैं। इनमें से केवल एक समावयवी मैक्लेफरटी पुनर्विन्यास दर्शाता है। इस समावयवी की मैक्लेफरटी खंडन को चिन्हित करें और दर्शाएं। दूसरे समावयवी, जो मैक्लेफरटी खंडन नहीं दर्शाता है उसके आधार शिखर की प्रस्तावना करें।
 - 2-Pentanone and 3-Pentanone are structural isomers. Only one of the isomers exhibits McLafferty rearrangement. Identify and show the McLafferty fragmentation for this isomer. Also propose base peak for the other isomer, which does not exhibit the McLafferty rearrangement.
- 6.(a)(i) ऐसीटोन और तनु सोडियम हाइड्रोक्साइड की अभिक्रिया में बनने बाला अणु निम्नलिखित स्पेक्ट्रमी आंकड़ा दर्शाता है। इस अणु की संरचना लिखें।

IR: 1620 cm⁻¹ and 1695 cm⁻¹

¹H NMR: δ 1.9(s, 3H), 2.1(s, 6H), 6.15(s, 1H)

The molecule obtained on treatment of acetone with dilute sodium hydroxide exhibits the above spectral data. Propose the structure of this molecule.

(ii) निम्नलिखित प्रत्येक युगलों में उस यौगिक की पहचान करें जो उच्चतर आवृत्ति का कार्बोनिल तनन सिगनल दिखाता है:

$$I. \bigcirc O \qquad \text{and} \qquad \bigcirc O \qquad O$$

Identify the compound in each of the above pairs, that can be expected to exhibit carbonyl stretching signal at higher frequency.

6.(b) उपयुक्त एमीनो अम्ल का चयन करते हुए लवण सेतु, हाईड्रोजन आबंध, वान्ड्रवाल्स अन्योन्यक्रिया और डाईसल्फाइड़ सेतु द्वारा प्रोटीन के स्थायीकरण को दर्शाएं।

Show salt bridge, hydrogen bond, van der Waals' interaction and disulfide bridge for stabilization of protein by choosing appropriate amino acid residues in the protein chain.

6.(c) निम्नलिखित अभिक्रियाओं को उनकी क्रियाविधि के साथ पूर्ण करें:

I.
$$\stackrel{\text{O}}{\longrightarrow}$$
 ?

II. Ph
$$\xrightarrow{O}$$
 Ph \xrightarrow{hv} ?

Complete the above reactions by giving the suitable mechanisms.

7.(a) निम्नलिखित अभिक्रियाओं के अनुक्रमों में A, B और C की संरचना लिखकर पूर्ण करें:

I.
$$C_6H_5 - CH = CH_2$$

$$(excess)$$
 $A \xrightarrow{1,3-\text{adz} \text{cisisf}} B$

$$\downarrow H_2O$$

$$C$$

II.
$$O \longrightarrow A \xrightarrow{55\% \text{ H}_2\text{SO}_4} B \longrightarrow C$$

Complete the above reaction sequence by writing the structures of A, B and C.

7.(b) LiAlH₄ और NaBH₄ अभिकर्मकों की विलायक के प्रति अनुकूलता और उनकी अवकल अभिक्रियाशीलता के उत्तरदायी कारणों की विवेचना कीजिए। निम्नलिखित रूपांतरणों के लिए इनमें से कौन सा अभिकर्मक ज्यादा अच्छा है वह भी बताएं:

$$\begin{array}{c|c} \text{CONH}_2 & \text{CONH}_2 \\ \hline & ? & \hline \\ \text{COCH}_3 & \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \hline & \text{OH} & \end{array}$$

$$CH_3$$
— CH — $C\equiv C$ — CH_3 $\xrightarrow{?}$ CH_3 — CH
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3

Discuss the solvent compatibility for LiAlH₄ and NaBH₄ reagents and the factors responsible for differential reactivity. Also suggest preferred reagent between the two for the above transformations.

7.(c) एक अणु जिसका आणिवक सूत्र $C_{10}H_{14}O$ है वह IR स्पेक्ट्रम में एक विस्तृत बैंड 3464 सेमी $^{-1}$ पर दर्शाता है । इसके मास स्पेक्ट्रम में m/z 135 पर आधार शिखर और ^{1}H NMR स्पेक्ट्रम में निम्नलिखित सिगनल प्रदर्शित करता है :

 δ 1·3 (d, 6H); 2·4 (s, 3H), 3·4 (m, 1H), 4·6 (s, D₂O विनिमय (exchangeable)), 6·6 (s, 1H), 6·8 (d, 1H) और 7·1 (d, 1H). इस अणु की संरचना करें ।

A molecule with molecular formula $C_{10}H_{14}O$ exhibits a broad band at 3464 cm⁻¹ in IR spectrum. Its mass spectrum exhibits base peak at m/z 135 and the 1H NMR spectrum exhibits the following signals :

 δ 1·3 (d, 6H); 2·4 (s, 3H), 3·4 (m, 1H), 4·6 (s, D₂O exchangeable), 6·6 (s, 1H), 6·8 (d, 1H) and 7·1 (d, 1H). Deduce the structure.

8.(a) (i) निम्नलिखित रासायनिक रूपांतरणों में उत्पादित यौगिकों X/Y की संरचना लिखिए:

I.
$$\xrightarrow{\text{MCPBA}} X$$

II.
$$OsO_4 \rightarrow X \xrightarrow{NaIO_4} Y$$

III.
$$\xrightarrow{H_4C}$$
 COOH $\xrightarrow{BH_3 / THF}$ X

Write the products X/Y in the above chemical transformations.

15

(ii) 2-मेथिल-1-ब्यूटीन और डाइबोरेन की अभिक्रिया के उत्पाद का अनुमान लगाएं। इस अभिक्रिया में जो रीजियोसेलेक्टिविटी देखी गई उसका लेखा दें।

Predict the product in the reaction of 2-methyl-1-butene with diborane. Account for the regioselectivity observed in the reaction.

8.(b) (i) एक अणु जिसका आणिवक सूत्र $C_9H_{18}O$ है वह 1H NMR स्पेक्ट्रम में केवल एक सिगनल δ $1\cdot 2$ ppm पर देता है । यह IR स्पेक्ट्रम में भी एक प्रबल अवशोषण 1710 से.मी. $^{-1}$ पर देता है । इस अणु की संरचना अनुमानित करें ।

A molecule with molecular formula $C_9H_{18}O$ exhibits only one signal at δ 1-2 ppm in 1H NMR spectrum. This also exhibits a strong absorption at 1710 cm $^{-1}$ in IR spectrum. Propose structure for this molecule.

(ii) ऐसीटोन का UV स्पेक्ट्रम विभिन्न तीव्रताओं के दो सिगनल — एक λ_{\max} 280 nm पर और दूसरा λ_{\max} 190 nm पर दर्शाता है । इन सिगनलों के संगत इलैक्ट्रोनिक संक्रमण को अंकित करें ।

The UV spectrum of acetone exhibits two signals of different intensities, one at λ_{max} 280 nm and the other at λ_{max} 190 nm. Assign corresponding electronic transitions to the observed signals.

- **8.**(c) (i) मेथिल प्रोपीनोएट के 1H NMR स्पेक्ट्रम में सिगनलों की संख्या, सिगनलों का स्वरूप (s/d/t/m) और सिन्नकट रासायनिक विस्थापना का अनुमान लगाएं।
 - Predict the number of signals, nature of the signals (s/d/t/m) and approximate chemical shifts in ¹H NMR spectrum of methyl propenoate.
 - (ii) IR स्पेक्ट्रम में ऐसीटोन केवल एक कार्बोनिल तनन आवृत्ति जबिक क्लोरोऐसीटोन दो 1725 से.मी. $^{-1}$ और 1745 से.मी. $^{-1}$ पर दर्शित हैं । ऐसा क्यों, समझाइए ।

Acetone exhibits only one carbonyl stretching frequency in IR spectrum whereas chloroacetone exhibits two at 1725 and 1745 cm⁻¹. Explain why.

CRNA-S-CHM

रसायन-विज्ञान (प्रश्न-पत्र-II)

निर्धारित समय : तीन घण्टे

अधिकतम अंक : 250

प्रश्न-पत्र सम्बन्धी विशेष अनुदेश

(उत्तर देने के पूर्व निम्नलिखित निर्देशों को कृपया सावधानीपूर्वक पढ़िए)

इसमें आठ प्रश्न हैं जो दो खण्डों में विभाजित हैं तथा हिन्दी और अंग्रेजी दोनों में छपे हुए हैं। परीक्षार्थी को कल पाँच प्रश्नों के उत्तर देने हैं।

प्रश्न संख्या **1** और **5** अनिवार्य हैं तथा बाकी प्रश्नों में से प्रत्येक खण्ड से कम-से-कम **एक** प्रश्न चुनकर **तीन** प्रश्नों के उत्तर दीजिए। प्रत्येक प्रश्न/भाग के लिए नियत अंक उसके सामने दिए गए हैं।

प्रश्नों के उत्तर उसी प्राधिकृत माध्यम में लिखे जाने चाहिए, जिसका उल्लेख आपके प्रवेश-पत्र में किया गया है, और इस माध्यम का स्पष्ट उल्लेख प्रश्न-सह-उत्तर (क्यू॰ सी॰ ए॰) पुस्तिका के मुखपृष्ठ पर निर्दिष्ट स्थान पर किया जाना चाहिए। प्राधिकृत माध्यम के अतिरिक्त अन्य किसी माध्यम में लिखे गए उत्तर पर कोई अंक नहीं मिलेंगे।

जहाँ आवश्यक हो, निर्देशांक आरेखों को प्रश्न का उत्तर देने के लिए दिए गए स्थान में ही बनाना है।

जब तक उल्लिखित न हो, संकेत तथा शब्दावली प्रचलित मानक अर्थों में प्रयुक्त हैं।

यदि आवश्यक हो, तो उपयुक्त आँकड़ों का चयन कीजिए तथा उनको निर्दिष्ट कीजिए।

प्रश्नों के प्रयासों की गणना क्रमानुसार की जाएगी। आंशिक रूप से दिए गए प्रश्नों के उत्तर को भी मान्यता दी जाएगी यदि उसे काटा न गया हो। प्रश्न-सह-उत्तर पुस्तिका में खाली छोड़े गए कोई पृष्ठ अथवा पृष्ठ के भाग को पूर्णतः काट दीजिए।

CHEMISTRY (PAPER-II)

Time Allowed: Three Hours

Maximum Marks: 250

QUESTION PAPER SPECIFIC INSTRUCTIONS

(Please read each of the following instructions carefully before attempting questions)

There are EIGHT questions divided in two Sections and printed both in HINDI and in ENGLISH.

Candidate has to attempt FIVE questions in all.

Question Nos. 1 and 5 are compulsory and out of the remaining, THREE are to be attempted choosing at least ONE question from each Section.

The number of marks carried by a question/part is indicated against it.

Answers must be written in the medium authorized in the Admission Certificate which must be stated clearly on the cover of this Question-cum-Answer (QCA) Booklet in the space provided. No marks will be given for answers written in a medium other than the authorized one.

Coordinate diagrams, wherever required, shall be drawn in the space provided for answering the question itself.

Unless otherwise mentioned, symbols and notations have their usual standard meanings. Assume suitable data, if considered necessary, and indicate the same clearly.

Attempts of questions shall be counted in sequential order. Unless struck off, attempt of a question shall be counted even if attempted partly. Any page or portion of the page left blank in the Question-cum-Answer Booklet must be clearly struck off.

1. (a) 3,4-डाइक्लोरो-1,2,3,4-टेट्रामेथिलसाइक्लोब्यूटीन का आयनन SbF_5 - SO_2 में -75 °C में होने पर एक प्रकार का प्रतिक्रिया मध्यवर्ती बनता है। इस मध्यवर्ती का अनुमान लगाइए और इसकी स्थिरता तथा ऐरोमैटिकता पर टिप्पणी कीजिए।

Ionization of 3,4-dichloro-1,2,3,4-tetramethylcyclobutene in SbF_5 - SO_2 at -75 °C produces a reaction intermediate of its own kind. Predict the intermediate and comment on its stability and aromaticity.

10

(b) X और Y की संरचना का अनुमान लगाइए तथा मुख्य उत्पाद का भी उल्लेख कीजिए :

Predict the structures of X and Y, and also mention the major product :

$$\frac{\text{MeO}^{-}}{\text{MeOH}} \qquad X + Y \qquad 10$$

- (c) निम्नलिखित अभिक्रियकों की सूची, जो अभिकर्मकों के साथ है, में वह अभिक्रिया पहचानिए जो संघनन अभिक्रिया नहीं है। इस अभिक्रिया में उत्पादों के बनने की उपयुक्त क्रियाविधि प्रस्तावित कीजिए :
 - (i) ऐसीटैल्डिहाइड की तनु KOH से अभिक्रिया
 - (ii) बेन्जैल्डिहाइड की ऐसीटिक ऐनुहाइडाइड के साथ सोडियम ऐसीटेट की उपस्थिति में अभिक्रिया
 - (iii) बेन्जैल्डिहाइड की मैलोनिक एस्टर के साथ क्षार की उपस्थिति में अभिक्रिया
 - (iv) बेन्जैल्डिहाइड की सांद्रित KOH के साथ अभिक्रिया

Out of the following list of reactants along with the reagents, identify the reaction which is not a condensation reaction. Propose a suitable mechanism for the products formed in this reaction:

- (i) Acetaldehyde is reacted with dilute KOH
- (ii) Benzaldehyde is reacted with acetic anhydride in presence of sodium acetate
- (iii) Benzaldehyde is reacted with malonic ester in presence of a base
- (iv) Benzaldehyde is reacted with concentrated KOH

(d) निम्नलिखित अभिक्रियाओं में प्राप्त होने वाले उत्पाद/उत्पादों की संरचना लिखिए। उपयुक्त औचित्य दीजिए तथा क्रियाविधि प्रस्तावित कीजिए:

Write down the structure(s) of the product(s) obtained in the following reactions. Provide suitable justification and propose the mechanisms:

(i)
$$C_6H_5 \xrightarrow{C_6H_5} CH_3 \xrightarrow{H^+, \Delta}$$

(ii)
$$C_6H_5$$
 CH_3 CH_3 C_6H_5 C_6H_5

(e) साइक्लोपेन्टाडाईन के तापन पर बने उत्पाद/उत्पादों का अनुमान लगाइए तथा अपने उत्तर का उपयुक्त औचित्य दीजिए।

Predict the product(s) formed on heating the cyclopentadiene and provide a suitable justification to your answer.

2. (a) निम्नलिखित अभिक्रियाओं में उत्पाद X तथा Y का अनुमान लगाइए :

Predict the products X and Y in the following reactions:

(i)
$$(1) O_3 \longrightarrow X + Y$$

(iii)
$$CH_3$$
— CH — CH_3 $\xrightarrow{Br_2/hv}$ $X + Y$ $5\times 3=15$

(b) (i) यौगिक A को एक तुल्यांक HI के साथ तापन करने पर क्या होगा? उत्पाद की संरचना बताइए। अपने उत्तर का अौचित्य सिद्ध कीजिए:

What happens when the compound A is heated with one equivalent of HI? Give the structure of the product. Justify your answer:

(ii) निम्नलिखित अभिक्रिया में [A] तथा [B] का अनुमान लगाइए :

Predict [A] and [B] in the following reaction:

$$\frac{\text{NBS}}{\text{CCl}_4} \rightarrow [A] \quad \frac{\text{NaOEt}}{\text{EtOH}/\Delta} \rightarrow [B]$$

(iii) 2-क्लोरो-2,3-डाइमेथिलपेन्टेन का सोडियम एथॉक्साइड के साथ विहाइड्रोहैलोजनन करने पर अपेक्षित ऐल्कीनों की संरचना दीजिए।

Give the structures of alkenes expected after dehydrohalogenation of 2-chloro-2,3-dimethylpentane by sodium ethoxide.

(c) (i) निम्नलिखित यौगिकों के वर्ग, जो समूह—I में सूचीबद्ध हैं, के संश्लेषण के लिए समूह—II के अभिक्रियकों तथा अभिकर्मकों के साथ मिलान कीजिए :

समूह-I समूह-II

(A) क्विनोलिन (1) सिनेमैल्डिहाइड, हाइड्रॉक्सिलऐमीन, P_2O_5 (B) आइसोक्विनोलिन (2) ऐसीटैल्डिहाइड, फ़ेनिलहाइड्रेजीन, अम्ल

(C) इंडोल (3) ग्लिसरॉल, ऐनिलीन, अम्ल, नाइट्रोबेन्जीन

(4) α -हैलोकार्बनिल यौगिक, थायोयूरिया

इंडोल के संश्लेषण की क्रियाविधि को प्रस्तावित कीजिए।

Match the following for the synthesis of class of compounds listed in Set-I with the reactants and reagents of Set-II:

Set-I

(A) Quinoline
(1) Cinnamaldehyde, hydroxylamine, P₂O₅
(B) Isoquinoline
(2) Acetaldehyde, phenylhydrazine, acid
(C) Indole
(3) Glycerol, aniline, acid, nitrobenzene
(4) α-Halocarbonyl compound, thiourea

Propose the mechanism for the synthesis of indole.

10

(ii) L-डोपा (B), पार्किन्सन की बीमारी के उपचार के लिए एक औषध, L-टायरोसीन (A), एक α -अमीनो अम्ल, से बनता है। इस संश्लेषण के अनुक्रम को लिखिए :

Write the reaction sequence for the synthesis of L-dopa(B), a drug for the treatment of Parkinson's disease, from L-tyrosine(A), an α -amino acid:

$$O(CO_2H)$$
 $O(CO_2H)$
 $O(CO_2H)$

3. (a) यौगिक A, ऐसीटैल्डिहाइड का ऐसीटैल, B के साथ दी हुई परिस्थितियों में अभिक्रिया कर C तथा अन्तिम उत्पाद D बनाता है :

- (i) उत्पादों C तथा D की संरचना लिखिए। उपयुक्त स्पष्टीकरण द्वारा क्रियाविधि प्रस्तावित कीजिए।
- (ii) यौगिक A के स्थान पर **ऑर्थो**-एस्टर E लेते हुए उन्हीं अभिक्रिया परिस्थितियों में बने उत्पाद/उत्पादों को लिखिए :

The compound A, acetal of acetaldehyde, on reaction with B, under given reaction conditions, yields C and the final product D:

$$\begin{array}{cccc}
OMe & OMe & OH & R \\
H & + & & & & & & & & & \\
A & & & B & & & & & & & \\
\end{array}$$
Propionic acid $C \longrightarrow D$

- (i) Write down the structures of the products C and D. Propose a mechanism with suitable explanation.
- (ii) Write down the product(s) if ortho-ester E is used instead of the compound A under the similar reaction conditions:

(b) (i) अर्गोस्टेरॉल (A) व प्रीकैल्सिफेरॉल (B), जो कि विटामिन D का अग्रसंरचक है, की संरचनात्मक विशेषताओं पर विचार कर, क्रियाविधि की विस्तृत जानकारी देते हुए बताइए कि क्यों विटामिन D की कमी संसार के उन हिस्सों में स्थानिक बीमारी है जहाँ सूर्य के प्रकाश की कमी है:

Considering the structural features of ergosterol (A) and precalciferol (B), a precursor of vitamin D, giving mechanistic details, explain why vitamin D deficiency is endemic in those parts of the world where sunlight is scarce:

$$A$$
 B

(ii) आप p-ब्रोमोनाइट्रोबेन्जीन को m-ब्रोमोबेन्जॉइक अम्ल में कैसे रूपांतरित करेंगे? क्रियाविधि दीजिए।

How will you convert p-bromonitrobenzene to m-bromobenzoic acid? Give the mechanism.

(c) (i) ऊर्जा प्रोफ़ाइल आरेख का उपयोग करते हुए गतिज पहलुओं के उचित औचित्य के साथ उत्पाद की संरचना निर्धारित कीजिए:

$$Cl_2HC$$
— CF_3 \xrightarrow{EtO} \longrightarrow उत्पाद

Assign the structure of the product with proper justification of kinetic aspects using energy profile diagram:

$$Cl_2HC-CF_3 \xrightarrow{EtO} Product$$
 10

(ii) निम्नलिखित यौगिकों को $S_N 2$ क्रियाविधि द्वारा उनकी नाभिकरागी प्रतिस्थापन के प्रति बढ़ती अभिक्रियाशीलता के क्रम में व्यवस्थित कीजिए। उसके लिए कारण भी निर्धारित कीजिए:

Arrange the following compounds in order of their increasing reactivity towards nucleophilic substitution through $S_N 2$ mechanism. Assign the reason for the same also :

10

10

4. (a) (i) निम्नलिखित अभिक्रिया को उत्पादों के बनने की पदशः अभिक्रिया क्रियाविधि दिखाते हुए पूर्ण कीजिए :

$$\begin{array}{c}
Me \\
H
\end{array}$$
+ PhCOOOH
$$\begin{array}{c}
OH^{\Theta} \\
\end{array}$$

(ii) यौगिक A ध्रुवण घूर्णक है तथा ऐल्कोहॉली सोडियम एथॉक्साइड से अभिक्रिया करने पर इसकी ध्रुवण घूर्णकता समाप्त हो जाती है। औचित्य समझाइए:

$$\begin{array}{cccc}
 & Ph \\
 & Me & --- & C & -N = C \\
 & & & Ph \\
 & & & A
\end{array}$$

(i) Complete the following reaction by showing stepwise reaction mechanism for the formation of products:

(ii) The compound A is optically active and upon treating A with alcoholic sodium ethoxide, it looses its optical activity. Justify:

(b) (i) यदि एक से अधिक Br_2 तुल्यांक को साइक्लोपेन्टेन के साथ उच्च तापमान पर अभिक्रिया कराया जाए, तो आप कितने डाइब्रोमोसाइक्लोपेन्टेन उत्पाद की अपेक्षा करेंगे? उनकी संरचना कीजिए तथा नाम बताइए।

If more than one equivalent of Br₂ at high temperature are allowed to react with cyclopentane, how many dibromocyclopentanes would you expect as products? Draw their structures and name them.

- (ii)आप p-नाइट्रोटॉलूईन को m-नाइट्रोटॉलूईन में कैसे रूपांतिरत करेंगे?How will you convert p-nitrotoluene to m-nitrotoluene?5
- (c) उपयुक्त अभिकर्मकों तथा स्थितियों का उपयोग कर आप फ़ीनॉल को कूमैरिन में कैसे रूपांतरित करेंगे? इस रूपांतरण के लिए उपयुक्त क्रियाविधि दीजिए।

By using appropriate reagents and conditions, how will you convert phenol into coumarin? Give suitable mechanism for this transformation.

5. (a) न्यूक्लिओसाइड व न्यूक्लिओटाइड की संरचना लिखिए तथा डी० एन० ए० एवं आर० एन० ए० की प्राथमिक संरचनाओं की विवेचना कीजिए।

Write the structures of nucleosides and nucleotides, and discuss the primary structures of DNA and RNA.

10

(b) 2-मेथिलसाइक्लोहेक्सानॉन की विलयन प्रावस्था में प्रकाश-अपघटन के पश्चात् उत्पन्न उत्पाद को लिखिए। उत्पादों के बनने की व्याख्या कीजिए।

Write down the products obtained after photolysis of 2-methylcyclohexanone in solution phase. Explain the formation of products.

10

(c) (i) ऐसीटिलीन को आरंभिक द्रव्य लेते हुए उपयुक्त अभिक्रियकों, अभिकर्मकों तथा दशा के प्रयोग से आप निम्नलिखित यौगिक का संश्लेषण कैसे करेंगे?

(ii) निम्नलिखित अभिक्रियाओं में उत्पादों W, X, Y और Z को पहचानिए :

$$W \leftarrow \frac{hv}{NBS}$$
 CrO_3 $X \rightarrow Y$ Ac_2O Ac

(i) By using appropriate reactants, reagents and conditions and using acetylene as starting material, how will you synthesize the following compound?

(ii) Identify the products W, X, Y and Z in the following reactions:

$$W \leftarrow \frac{hv}{NBS}$$
Dibenzoyl
peroxide
$$(Bz_2O_2)$$

$$(Bz_2O_2)$$

$$CrO_3$$

$$Ac_2O$$

$$Ac_2O$$

$$NaOAc$$

$$Ac_2O$$

$$NaOAc$$

$$\Delta$$

$$Ac_2O$$

$$NaOAc$$

$$\Delta$$

10

(d) (i) आप प्राथमिक ऐमीन व द्वितीयक ऐमीन के बीच NH तनन अवशोषण को IR स्पेक्ट्रमिकी द्वारा कैसे पहचानेंगे?

(ii) आप प्राथमिक, द्वितीयक तथा तृतीयक ऐल्कोहॉलों को PMR स्पेक्ट्रमिकी के आधार पर कैसे पहचानेंगे?

- (i) How will you distinguish between NH stretching absorption of a primary amine and a secondary amine by using IR spectroscopy?
- (ii) How will you distinguish among primary, secondary and tertiary alcohols on the basis of PMR spectroscopy?
- (e) नीचे तीन यौगिकों की IR व NMR स्पेक्ट्रमी विशेषताएँ दी गई हैं :
 - (i) IR: 1750 cm⁻¹; NMR: $\delta 2.0$ (s, 3H), 5.1 (s, 2H) और 7.3 (s, 5H)
 - (ii) IR: 1740 cm⁻¹; NMR: δ3·5 (s, 3H), 3·6 (s, 2H) और 7·4 (s, 5H)
 - (iii) IR: 3200–2800 (विभिन्न बैंड) तथा 1700 cm⁻¹; NMR: δ2·75 (t, 2H), 2·95 (t, 2H), 7·4 (s, 5H) और 12·0 (s, 1H)

इनमें से प्रत्येक स्पेक्ट्रमी डेटा को निम्नलिखित संरचनाओं में से किसी एक से मिलाइए :

(5)
$$CH_2-CH_2-C-O-H$$

Given below are the IR and NMR spectral characteristics of three compounds :

- (i) IR: 1750 cm⁻¹; NMR: $\delta 2 \cdot 0$ (s, 3H), $5 \cdot 1$ (s, 2H) and $7 \cdot 3$ (s, 5H)
- (ii) IR : 1740 cm $^{-1}$; NMR : $\delta 3 \cdot 5$ (s, 3H), $3 \cdot 6$ (s, 2H) and $7 \cdot 4$ (s, 5H)
- (iii) IR : 3200–2800 (various bands) and 1700 cm⁻¹; NMR : $\delta 2 \cdot 75$ (t, 2H), $2 \cdot 95$ (t, 2H), $7 \cdot 4$ (s, 5H) and $12 \cdot 0$ (s, 1H)

Match each of these spectral data with one of the following structures :

(3)
$$H_2C - C - O - H$$

10

6. (a) निम्नलिखित अभिक्रियाओं में उत्पादों का अनुमान लगाइए :

(i)
$$Ph$$
 + ODD hv

अपने उत्तर का औचित्य सिद्ध करने के लिए उपयुक्त क्रियाविधि प्रस्तावित कीजिए।

औचित्य प्रदान करते हुए मुख्य तथा अल्प उत्पाद/उत्पादों को लिखिए। पुनःप्राप्त अभिक्रियक (अगर कोई है) की काइरलता पर टिप्पणी कीजिए।

Predict the products in the following reactions:

$$(i) \qquad Ph \qquad + \qquad O \qquad D \qquad hv \rightarrow 0$$

Propose suitable mechanism to justify your answer.

Giving justification, write the major and minor product(s). Comment upon the chirality of recovered reactant (if any). 5+10=15

(b) (i) जिग्लर-नाट्टा उत्प्रेरण के प्रयोग से आप पॉलिप्रोपिलीन (PP) का संश्लेषण कैसे करेंगे? क्रियाविधि बताइए तथा पारंपरिक बहुलकन (पॉलिमराइज्रेशन) की अपेक्षा फायदों की विवेचना कीजिए।

How will you synthesize polypropylene (PP) by using Ziegler-Natta catalysis? Discuss the mechanism and its advantages over conventional polymerization.

(ii) ε-कैप्रोलैक्टम से पर्लान को कैसे संश्लेषित करते हैं? अभिक्रिया की क्रियाविधि दीजिए।

How is Perlon synthesized from ε-Caprolactam? Give the mechanism

How is Perlon synthesized from ϵ -Caprolactam? Give the mechanism of the reaction.

(c) (i) निम्नलिखित अभिक्रियाओं में उत्पादों X,Y और Z की संरचना लिखिए तथा X के बनने की क्रियाविधि का उल्लेख कीजिए :

Write the structures of the products X, Y and Z in the following reactions and indicate the mechanism for the formation of X:

Ph
$$(1) \text{ OsO}_4$$
 $(1) \text{ OsO}_4$ $Y+Z$ $(2) \text{ H}^+, \text{ H}_2\text{O}$ $(2) \text{ H}^+, \text{ H}_2\text{O}$

(ii) निम्नलिखित अभिक्रिया में मुख्य तथा अल्प उत्पादों को लिखिए। मुख्य उत्पाद के बनने की त्रिविम रसायन के साथ अभिक्रिया क्रियाविधि की विवेचना कीजिए :

Write the major and minor products in the following reaction. Discuss the stereochemistry along with reaction mechanism for the formation of the major product:

10

10

- 7. (a) प्रोटीन के भिन्न प्रकारों की द्वितीयक संरचनाओं की विवेचना कीजिए तथा इन संरचनाओं की तुलना प्रोटीन के तृतीयक संरचना से कीजिए।
 - Discuss the different types of secondary structures of proteins and compare these structures with tertiary structure of proteins.

15

(b) निम्नलिखित अभिक्रियाओं को पूर्ण कीजिए तथा उत्पादों के बनने की उपयुक्त क्रियाविधि दीजिए :

(i)
$$CH_3-CH_2-CH_2$$
 Cl $(1) 2NaBH_4 \\ (2) H_3O^{\oplus}$?

Complete the following reactions and give suitable mechanisms for the formation of products :

(ii)
$$CH_3$$
— $C = C$ — CH_3 $\xrightarrow{\text{Na in liq. NH}_3}$?

10+5=15

(c) (i) C, H तथा O के एक यौगिक (A) का आणिवक भार 102 है और ¹H NMR स्पेक्ट्रम में दो सिम्नल δ 1 · 1 (d) तथा 3 · 55 (सेप्टेट) पर अभिन्न अनुपात 6 : 1 में देता है। A का विवेचन जब 1 मोल HI के साथ किया जाता है, तो B तथा C उत्पाद बनते हैं। B के IR स्पेक्ट्रम में 3330 cm ⁻¹ पर एक प्रबल अवशोषण बैन्ड है, जबिक ¹H NMR स्पेक्ट्रम में δ 1 · 05 (d, 6H), 3 · 6 (सेप्टेट, 1H) और 4 · 4 (s, 1H, D₂O में लुप्त) पर सिम्नल दिखाता है। C के ¹H NMR स्पेक्ट्रम में δ 1 · 9 (d, 6H) तथा 4 · 25 (सेप्टेट, 1H) पर सिम्नल देता है। यदि A की अभिक्रिया अतिरिक्त HI से की जाती है, तो केवल C बनता है। A, B तथा C को पहचानिए। सभी सम्मिलित अभिक्रियाओं को लिखिए।

A compound (A) containing C, H and O has molecular weight 102 and displays two signals in the 1 H NMR spectrum at $\delta 1 \cdot 1$ (d) and $3 \cdot 55$ (septet) in the integral ratio of 6:1. Treatment of A with 1 mole of HI gives rise to B and C. In the IR spectrum, B gives a strong absorption band at 3330 cm $^{-1}$, whereas its 1 H NMR spectrum shows signals at $\delta 1 \cdot 05$ (d, 6H), $3 \cdot 6$ (septet, 1H) and $4 \cdot 4$ (s, 1H, disappeared with D_2O). The 1 H NMR spectrum of C gives signals at $\delta 1 \cdot 9$ (d, 6H) and $4 \cdot 25$ (septet, 1H). Reaction of A with excess of HI gives only C. Identify A, B and C. Write all the reactions involved.

- (ii) तीन समावयवी यौगिकों, जिनका आणविक सूत्र (MF) $C_5H_{10}O$ है, 2,4-DNP परीक्षण सकारात्मक देते हैं तथा निम्नलिखित NMR स्पेक्ट्रमी अभिलक्षण देते हैं। यौगिकों को पहचानिए। इनमें एक समावयवी यौगिक KOH (सांद्रित) के साथ विवेचन करने पर दो उत्पाद देता है। उत्पादों की संरचना भी बताइए :
 - (1) $\delta 1.05$ पर एक ट्रिप्लेट और $\delta 2.47$ पर एक कार्टेट
 - (2) दो सिंग्लेट
 - (3) $\delta 1.0$ पर एक डब्लेट, $\delta 2.1$ पर एक सिंग्लेट और $\delta 2.2$ पर एक सेप्टेट

Three isomeric compounds having MF $C_5H_{10}O$ give positive 2,4-DNP test and display the following NMR spectral characteristics. Identify the compounds. Among them, one isomeric compound on treatment with KOH (concentrated) gives two products. Write their structures also:

- (1) A triplet at $\delta 1.05$ and a quartet at $\delta 2.47$
- (2) Two singlets
- (3) A doublet at $\delta 1.0$, a singlet at $\delta 2.1$ and a septet at $\delta 2.2$
- 8. (a) (i) निम्नलिखित यौगिकों I तथा II में किसकी कार्बोनिल तनन आवृत्ति IR स्पेक्ट्रा में अधिक है? व्याख्या कीजिए :

$$CH_3$$
 CH_3
 II
 CH_3

(ii) निम्नलिखित अभिक्रिया को पूर्ण कीजिए। A, B और C की संरचना लिखिए तथा व्याख्या कीजिए कि किस प्रकार से IR स्पेक्ट्रिमकी इनमें अंतर बताने में सहायक है:

$$H_3C$$
 OH CH_3 H^{\oplus} $A+B+C$

(i) Among the following compounds I and II, which has more carbonyl stretching frequency in IR spectra? Explain:

(ii) Complete the following reaction. Write the structures of A, B and C, and explain how IR spectroscopy is helpful to distinguish among them:

$$H_3C$$
 OH CH_3 $\xrightarrow{H^{\oplus}}$ $A+B+C$

10

5

(b) (i) निम्नलिखित यौगिकों की λ_{\max} मानों का परिकलन कीजिए :

$$(1) \qquad \qquad (2) \qquad \qquad$$

- (ii) 1,3-ब्यूटाडाईन के $\pi \to \pi^*$ संक्रमण का λ_{\max} मान 1,3,5-हेक्साट्राईन की तुलना में कम क्यों है? व्याख्या कीजिए।
- (i) Calculate the λ_{max} values of the following compounds :

10

5

- (ii) Explain why 1,3-butadiene exhibits a lower λ_{max} for $\pi \to \pi^*$ transitions compared to that of 1,3,5-hexatriene.
- (c) (i) मेक्लफर्टी पुनर्विन्यास क्या है? ब्यूटिल ब्यूटिरेट के द्रव्यमान स्पेक्ट्रमी खंडन में निम्नलिखित आयन प्राप्त हुए हैं :

इनकी विवेचना कीजिए। खंड आयनों की संरचना लिखिए।

What is McLafferty rearrangement? Discuss the mass spectral fragmentation of butyl butyrate with the following given data of ions:

$$m/z$$
 101, m/z 73, m/z 71 and m/z 56

Write the structures of fragment ions.

- (ii) (1) एक यौगिक, जिसका आणविक सूत्र (MF) C_2H_2BrCl है, PMR स्पेक्ट्रम में दो डब्लेट (J=16~Hz) देता है। एक उपयुक्त संरचना का सुझाव दीजिए तथा संभावित दूसरी संरचनाएँ भी दीजिए।
 - (2) A तथा B की संरचना को UV स्पेक्ट्रमी आँकड़ों के आधार पर कैसे तय कर सकते हैं?

[
$$\lambda_{max} = 296 \text{ nm } (\epsilon_{max} = 10700)$$
 और

$$\lambda_{\text{max}} = 281 \text{ nm } (\epsilon_{\text{max}} = 20800)]$$

- (1) A compound with MF C_2H_2BrCl exhibits two doublets (J=16~Hz) in its PMR spectrum. Suggest a suitable structure along with other possible structures.
- (2) How can the structures of A and B be decided based on their UV spectral data?

[
$$\lambda_{max}$$
 = 296 nm (ϵ_{max} = 10700) and
 λ_{max} = 281 nm (ϵ_{max} = 20800)]

$$A$$
 B

10

* * *

CRNA-S-CHM/10

रसायन-विज्ञान (प्रश्न-पत्र II) CHEMISTRY (Paper II)

निर्धारित समय : तीन घण्टे

Time Allowed: Three Hours

अधिकतम अंक : 250

Maximum Marks: 250

प्रश्न-पत्र सम्बन्धी विशेष अनुदेश

उत्तर देने के पूर्व निम्नलिखित निर्देशों को कृपया सावधानीपूर्वक पढ़ें।

इसमें आठ प्रश्न हैं जो दो खंडों में विभाजित हैं तथा हिन्दी एवं अंग्रेजी दोनों में छपे हए हैं।

उम्मीदवार को कुल पाँच प्रश्नों के उत्तर देने हैं।

प्रश्न संख्या 1 और 5 अनिवार्य हैं तथा बाकी प्रश्नों में से प्रत्येक खण्ड से कम-से-कम एक प्रश्न चुनकर तीन प्रश्नों के उत्तर दीजिए।

प्रत्येक प्रश्न/भाग के लिए नियत अंक उसके सामने दिए गए हैं।

प्रश्नों के उत्तर उसी प्राधिकृत माध्यम में लिखे जाने चाहिए, जिसका उल्लेख आपके प्रवेश-पत्र में किया गया है, और इस माध्यम का स्पष्ट उल्लेख प्रश्न-सह-उत्तर (क्यू.सी.ए.) पुस्तिका के मुखपृष्ठ पर अंकित निर्दिष्ट स्थान पर किया जाना चाहिए। प्राधिकृत माध्यम के अतिरिक्त अन्य किसी माध्यम में लिखे गए उत्तर पर कोई अंक नहीं मिलेंगे।

जहाँ आवश्यक हो, निर्देशांक आरेखों को प्रश्न का उत्तर देने के लिए दिए गए स्थान में ही बनाना है।

जब तक उल्लिखित न हो, संकेत तथा शब्दावली प्रचलित मानक अर्थों में प्रयुक्त हैं।

यदि आवश्यक हो, तो उपयुक्त आँकड़ों का चयन कीजिए तथा उनको निर्दिष्ट कीजिए।

प्रश्नों के उत्तरों की गणना क्रमानुसार की जाएगी। आंशिक रूप से दिए गए प्रश्नों के उत्तर को भी मान्यता दी जाएगी यदि उसे काटा न गया हो। प्रश्न-सह-उत्तर पुस्तिका में खाली छोड़े गए कोई पृष्ठ अथवा पृष्ठ के भाग को पूर्णतः काट दीजिए।

QUESTION PAPER SPECIFIC INSTRUCTIONS

Please read each of the following instructions carefully before attempting questions.

There are EIGHT questions divided in TWO SECTIONS and printed both in HINDI and in ENGLISH.

Candidate has to attempt FIVE questions in all.

Question Nos. 1 and 5 are compulsory and out of the remaining, THREE are to be attempted choosing at least ONE question from each Section.

The number of marks carried by a question/part is indicated against it.

Answers must be written in the medium authorized in the Admission Certificate which must be stated clearly on the cover of this Question-cum-Answer (QCA) Booklet in the space provided. No marks will be given for answers written in a medium other than the authorized one.

Coordinate diagrams, wherever required, shall be drawn in the space provided for answering the question itself.

Unless otherwise mentioned, symbols and notations have their usual standard meanings.

Assume suitable data, if considered necessary, and indicate the same clearly.

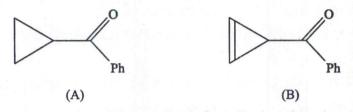
Attempts of questions shall be counted in sequential order. Unless struck off, attempt of a question shall be counted even if attempted partly. Any page or portion of the page left blank in the Question-cum-Answer Booklet must be clearly struck off.

खण्ड 'A' SECTION 'A'

1.(a)(i) साइक्लोपेन्टाडाइन का pK_a मान लगभग पानी के समान है । व्याख्या कीजिए । pK_a value of cyclopentadiene is almost similar to water. Explain.

5

1.(a)(ii) निम्नलिखित यौगिक (A) में हाइड्रोजन विनिमय अभिक्रिया की दर यौगिक (B) की तुलना में 6000 गुना दुत होती है। व्याख्या कीजिए।



Rate of hydrogen exchange reaction in the above compound (A) is 6000 times faster than that of (B). Explain.

1.(b) (i) निम्नलिखित यौगिक की त्रिविम रसायन निर्दिष्ट करते हुए IUPAC नाम लिखिए I

Write the IUPAC nomenclature of the above compound by assigning the stereochemistry.

(ii) निम्नलिखित मूलकों को उनके द्वितयन क्षमता के आरोही क्रम में व्यवस्थित करें।

$$Ph_3\dot{C}$$
 F
 \dot{C}
 Ph
 \dot{C}
 Ph
 \dot{C}
 Ph
 \dot{C}
 Ph
 \dot{C}

Arrange the above radicals in ascending order of their dimerisation ability. 5

1.(c) सोडियम एजाइड की मेथिल आयोडाइड के साथ अभिक्रिया मेथनॉल की तुलना में डीएमएफ (DMF) में दूत होती है। व्याख्या कीजिए।

The reaction of methyl iodide with sodium azide is faster in N,N-dimethyl formamide (DMF) than in methanol. Explain.

1.(d) निम्नलिखित दोनों यौगिकों के प्रकाश प्रेरित विद्युतचक्रीय अभिक्रिया से बने उत्पादों की त्रिविम रासायनिक संरचना लिखिए।



The above compounds both undergo photo-induced electrocyclic reactions. What are the structures and stereochemistry of the products?

1.(e) (i) निम्नलिखित अभिक्रिया के प्रमुख उत्पाद की पहचान करें :

$$\begin{array}{c}
\text{Cl} \\
\text{OMe}
\end{array}$$

Identify the major product of the above reaction.

- (ii) निम्न अभिक्रियाओं में उस अभिक्रिया की पहचान कीजिए जो नाइट्रोजन को उपोत्पाद के रूप में उत्पन्न करता है।
 - (A) फिशर इंडोल संश्लेषण
 - (B) वॉन रिच्टर अभिक्रिया
 - (C) स्टोब अभिक्रिया
 - (D) बिश्लर-नॉपीराल्सकी अभिक्रिया

Identify the name reaction which produces nitrogen as a byproduct.

- (A) Fischer Indole synthesis
- (B) von Richter reaction
- (C) Stobbe reaction
- (D) Bischler-Napieralski reaction

5

2.(a)(i) हकल नियम के अनुप्रयोग से निम्न यौगिकों का उनके ऐरोमैटिक, एंटी-ऐरोमेटिक, तथा नॉन-ऐरोमेटिक आधार पर पहचान करें।

Based on Hückel rule, predict the above compounds as aromatic, antiaromatic, and nonaromatic.

- 2.(a)(ii) निम्नलिखित अभिक्रियाओं की प्राथमिक गतिक समस्थानिक प्रभाव व द्वितीयक गतिक समस्थानिक प्रभाव दर्शनि के आधार पर पहचान करें।
 - (A) $PhCH_2-H^* + Br \rightarrow Ph\dot{C}H_2 + *H-Br$

(C)
$$+$$
 $C = C$ H^*

Identify the above reactions that show primary kinetic isotope effect and secondary kinetic isotope effect.

2.(a)(iii) निम्नलिखित अभिक्रियाओं में उत्पाद (A) तथा (B) को पहचानिए एवं सम्मिलित क्रियाविधि की व्याख्या कीजिए।

(A)
$$\leftarrow$$
 NaOMe \rightarrow O LDA \rightarrow (B) \rightarrow THF, -78° C

Identify (A) and (B) in the above reactions and explain the mechanism.

2.(b)(i) अभिक्रिया (A) की जल अपघटन दर $(k_1 \ a \ k_2)$ अभिक्रिया (B) से बहुत द्रुत है । व्याख्या कीजिए ।

(A)
$$Cl$$
 Cl H_2O HO OH

(B) Cl Cl H_2O HO OH

The rate of hydrolysis $(k_1 \text{ and } k_2)$ of the reaction (A) is much faster than that of (B). Explain.

2.(b)(ii) MeOH में AgClO₄ के साथ यौगिक (A) और (B) की अभिक्रियाएं समान उत्पाद (C) देती हैं। व्याख्या कीजिए।

The reaction of the compounds (A) and (B) with AgClO₄ in MeOH gives the same product (C). Explain.

2.(b)(iii) त्रिविम रसायन दर्शाते हुऐ निम्नलिखित अभिक्रिया के मुख्य उत्पाद की संरचना लिखिए एवं क्रियाविधि की व्याख्या कीजिए।

$$C = C = O \xrightarrow{i) hv} ?$$
H

Write the major product of the above reaction showing proper stereochemistry and explain the mechanism.

2.(c)(i) निम्नलिखित अभिक्रिया के उत्पाद की संरचना लिखिए व क्रियाविधि की व्याख्या कीजिए।

Write the structure of the product of the above reaction and provide suitable mechanism.

- 2.(c)(ii) इंडोल के इलेक्ट्रॉनरागी प्रतिस्थापन अभिक्रिया में अधिमान्य स्थान (C-2 या C-3) की पहचान कीजिए। अनुनादी संरचनाओं की सहायता से अपने प्रेक्षण की व्याख्या कीजिए।

 Write the preferred position (C-2 or C-3) in electrophilic substitution of indole.

 Explain your observation with the help of resonance structures.
- 3.(a) आप क्या प्रत्याशा करेंगे कि निम्नलिखित रूपांतरण के लिए ऊष्मा या प्रकाश की आवश्यकता होगी ? आणविक आर्बिटल आरेख का उपयोग करते हुऐ व्याख्या कीजिए।

$$\bigcirc \longrightarrow \bigcirc \bigcirc$$

Would you expect the above conversion to require heat or light? Explain using molecular orbital diagram.

3.(b) 3-फेनिल-4-पेंटेनल को निम्नलिखित तरीके से संश्लेषित किया जाता है:

$$\begin{array}{c} O \\ \\ \\ C \\ \\ C_6H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} C \\ \\ CH \\ \\ C_6H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} C \\ \\ CH \\ \\ C_6H_5 \end{array}$$

(i) असंतृप्त मध्यवर्ती यौगिक के निर्माण में शामिल परिचक्रीय अभिक्रिया के प्रकार की पहचान करें।

- (ii) मध्यवर्ती को 3-फेनिल- 4-पेंटेनल में परिवर्तित करने पर कौन से तत्त्वों का ह्रास (Loss) होता है ?
- (iii) शुरुआती ऐक्रेलिक अम्ल में कार्बन परमाणु की पहचान करें जो पेंटेनल में एल्डिहाइड कार्बन बन जाता है।
- (iv) इस रूपांतरण में शामिल चरणों को लिखिए।
- 3-Phenyl-4-pentenal is synthesised in the following manner:

- (i) Identify the type of pericyclic reaction involved in the formation of unsaturated intermediate.
- (ii) What elements are lost when the intermediate is converted to 3-phenyl-4-pentenal?
- (iii) Identify the carbon atom in the starting acrylic acid that becomes the aldehyde carbon in the pentenal.
- (iv) Write the steps involved for this transformation.
- 3.(c) न्यूमान प्रक्षेपण सूत्र की सहायता से हॉफमेन निराकरण अभिक्रिया की प्रक्षेत्रीय चयनात्मकता (रेजियोसेलेक्टिविटी) की व्याख्या कीजिए।

Explain the regioselectivity of a Hoffmann elimination reaction with the help of Newmann projection formula.

3.(d) निम्नलिखित अभिक्रियाओं में प्राप्त उत्पाद/उत्पादों की संरचना लिखिए। उपयुक्त औचित्य दीजिए तथा क्रियाविधि प्रस्तावित कीजिए।

(i) H₃CO + C H
$$\stackrel{\bigcirc}{\longrightarrow}$$
(ii) + C H $\stackrel{\bigcirc}{\longrightarrow}$

Write down the structure(s) of the product(s) obtained in the above reactions. Provide suitable justification and propose the mechanisms.

4.(a)(i) निम्नलिखित अभिक्रिया को पूरा करें और इसमें शामिल चरणों को लिखें।

$$\frac{D-Br}{H_2O} (A) + (B)$$

Complete the above reaction and write the steps involved in the reaction.

5

4.(a)(ii) निम्नलिखित ऐल्कीनों की मेथनॉल में ब्रोमीनीकरण की आपेक्षिक दर को आरोही क्रम में लिखें।

Arrange the above alkenes in ascending order of their relative rate of bromination in methanol.

4.(a)(iii) निम्नलिखित अभिक्रियाओं को पूरा करें और उपयुक्त क्रियाविधि दें:

Complete the above reactions and give suitable mechanism.

10

4.(b) निम्नलिखित अभिक्रिया को पूरा करें और उपयुक्त क्रियाविधि दें :

$$\begin{array}{c}
\text{Me} \\
\text{Ne} \\
\text{Ne} \\
\text{Ne} \\
\text{Ne} \\
\text{Ne} \\
\text{Ne} \\
\text{NH}_{3}
\end{array}$$

Complete the above reaction and give suitable mechanism.

10

4.(c)(i) निम्नलिखित अभिक्रिया में सैद्धांतिक रूप से कितने β -हाइड्राक्सी कार्बोनिल यौगिक बन सकते हैं ? बनने वाले उत्पादों की संरचना लिखिए ।

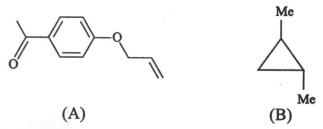
How many β -hydroxy carbonyl compounds may be theoretically formed in the above reaction? Write the structure of the products formed.

4.(c)(ii) बेंजीन से बेंजोनाइट्राइल का संश्लेषण लिखिए। (संकेत: अभिक्रिया में एक से अधिक चरण हो सकते हैं)

Write the synthesis of benzonitrile starting from benzene (Hint: may involve more than one step).

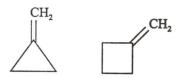
खण्ड 'B' SECTION 'B'

5.(a) आप निम्न यौगिकों के 'H NMR स्पेक्ट्रम में कितने शीर्ष (सिगनल) का अनुमान लगाते हैं ? इन प्रोटोनों को चिह्नित कीजिए।



How many signals would you expect in the 'H NMR spectrum of above compounds? Mark these protons.

5.(b) निम्न यौगिकों में C=C तनन आवृत्ति की तुलना कीजिए तथा अपने उत्तर का औचित्य सिद्ध करने के लिए उपयुक्त स्पष्टीकरण दीजिए।



Compare the C=C stretching vibrations in the above compounds and give a suitable explanation for your answer.

5.(c) (i) निम्नलिखित अभिक्रिया अनुक्रम में A तथा B यौगिकों को पहचानिए । किसी भी उत्प्रेरक की सहायता के बिना B के पुनर्व्यवस्थित उत्पाद के बहुलकन से एक सिंथेटिक रबड़ बनता है। इस रबड़ का संरचनात्मक सूत्र सहित नाम लिखिए।

$$2 \text{ CH} = \text{CH} \xrightarrow{\text{Cu}_2 \text{Cl}_2} A \xrightarrow{\text{HCl}} B$$

Identify A and B. The polymerisation of the rearranged product of B, unaided by any catalyst, gives rise to a 'synthetic rubber'. Name this rubber along with its structural formula.

(ii) जब रबड़ की गेंदों और रबड़ से बनी अन्य वस्तुओं को ज्यादा समय के लिए हवा के संपर्क में रखा जाता है, तो वे भंगुर हो जाती हैं और टूट जाती हैं। पॉलीथीन से बनी वस्तुओं के साथ ऐसा नहीं होता है। व्याख्या कीजिए।

When rubber balls and other objects made of rubber are exposed to the air for long periods of time, they turn brittle and crack. This does not happen to objects made of polyethylene. Explain.

5.(d) कपूर (camphor) को LiAlH₄ द्वारा अपचयन करने पर 90% मात्रा में एक ऐसा समावयव मिलता है जिसमें हाइड्रोक्सल (OH) सेतु के समपक्ष है। इस अवलोकन के लिए एक उपयुक्त स्पष्टीकरण दें।

$$H_3C$$
 CH_3
 H_3C
 CH_3
 H_3C
 OH
 $Camphor$

Reduction of camphor with LiAlH₄ leads to 90% of the isomer in which the OH group is cis to the bridge. Give a suitable explanation of this observation.

5.(e) निम्न अभिक्रियाओं में उत्पादों की पहचान कीजिए व क्रियाविधि लिखिए।

(i)
$$CH_3$$
— C — CH_3 — $\frac{hv}{Vapour}$

(ii)
$$CH_3$$
 \longrightarrow CH_3 \xrightarrow{hv} \xrightarrow{Room} temperature

Identify the products in the above reactions with plausible mechanism.

10

6.(a)(i) निम्न यौगिकों की उनकी v = 0 अवस्था में कंपनिक आवृत्ति इस प्रकार है :

HCl : 2885 cm⁻¹; D_2 : 2990 cm⁻¹; DCl : 1990 cm⁻¹ \overline{q} HD : 3627 cm⁻¹.

निम्न अभिक्रिया के लिए ऊर्जा परिवर्तन की गणना करें।

$$HCl + D_2 \rightarrow DCl + HD$$

निर्धारित करें कि इस अभिक्रिया में ऊर्जा मुक्त होगी या अवशोषित ?

[Given:
$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}$$

Veloci $c = 2.998 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$
 $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$]

The frequencies of vibration of the following molecules in their v = 0 states are HCl: 2885 cm⁻¹; D₂: 2990 cm⁻¹; DCl: 1990 cm⁻¹ and HD: 3627 cm⁻¹.

Calculate the energy change of the following reaction:

$$HC1 + D_2 \rightarrow DC1 + HD$$

Determine whether energy is liberated or absorbed.

[Given: h =
$$6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}$$

Veloci c = $2.998 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$
 $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$]

6.(a)(ii) ब्यूटिरिक एसिड़ व एथिल ब्यूटिरेट अवरक्त (IR) स्पेक्ट्रम में क्रमशः 1725 cm⁻¹ व 1740 cm⁻¹ पर एक प्रबल अवशोषण दिखाते हैं । इसके विपरीत, ब्यूटिरिक एनहाइड्राइड अवरक्त (IR) स्पेक्ट्रम में 1750 cm⁻¹ व 1825 cm⁻¹ पर द्विक अवशोषण दिखाता है । ये इतने अलग क्यों हैं ?

The IR spectra of butyric acid and ethyl butyrate show sharp strong singlet absorption at 1725 cm⁻¹ and 1740 cm⁻¹, respectively. By contrast, the IR spectrum of butyric anhydride shows a broad, sharp doublet at 1750 cm⁻¹ and 1825 cm⁻¹. Why are these so different?

6.(b)(i) निम्नलिखित अभिक्रियाओं में उत्पाद(ओं) की संरचना लिखिए:

$$(i) \quad HC \equiv CH, BuLi$$

$$(ii) \quad H^{\dagger}, H_2O$$

$$B$$

OMe
$$\frac{\text{Na, NH}_3(l)}{\text{Et}_2\text{O, EtOH}} \quad \text{C}$$

Write the structure of product(s) in the above reactions:

10

6.(b)(ii) बहुलक की टैक्टिसिटी (व्यवस्था) से क्या अभिप्राय है ? समव्यवस्थ (आइसोटैक्टिक), एकान्तर व्यवस्थ (सिण्डियोटैक्टिक) तथा अव्यवस्थ (एटैक्टिक) बहुलकों के बीच अंतर बताएं ।

What is meant by 'Tacticity' of a polymer? Distinguish among isotactic, syndiotactic and atactic polymers.

6.(c)(i) एक कार्बनिक यौगिक जिसका आणिवक सूत्र $C_{16}H_{25}NO$ है वह निम्नलिखित IR व HNMR आंकड़ा देता है:

 $IR(cm^{-1}) = 1690$

'H NMR(CDCl₃, 400 MHz): δ 1·11(t, J = 7Hz, 6H), 1·29(d, J = 7Hz 6H),

2.40 (g, J = 7Hz, 4H), 2.55(t, J = 7Hz, 2H), 2.65(t, J = 7Hz, 2H),

3.12(septet, 1H), 7.21(d, J = 8Hz, 2H), 7.81(d, J = 8Hz, 2H)

यौगिक की संरचना निर्धारित कीजिए।

An organic compound having molecular formula $C_{16}H_{25}NO$ gave following IR and 'H NMR data:

 $IR(cm^{-1}) = 1690$

'H NMR(CDCl₃, 400 MHz): δ 1·11(f, J = 7Hz, 6H), 1·29(d, J = 7Hz 6H),

2.40 (g, J = 7Hz, 4H), 2.55(t, J = 7Hz, 2H), 2.65(t, J = 7Hz, 2H),

3.12(septet, 1H), 7.21(d, J = 8Hz, 2H), 7.81(d, J = 8Hz, 2H)

Determine the structure of the compound.

10

6.(c)(ii) अक्षरों से चिह्नित प्रोटोनों को उनके 'H NMR स्पेक्ट्रम में रासायनिक सृति मानों के अनुसार आरोही क्रम में लिखें।

Assign and arrange the lettered protons in the increasing order of their chemical shift value in 'H NMR spectrum.

- 7.(a) (i) 2'-डीऑक्सीसाइटिडिन-3'-मोनोफॉस्फेट की संरचना लिखिए।
 - (ii) न्यूक्लिओटाइड तथा न्यूक्लिक अम्ल अम्लीय क्यों होते हैं ? DNA डबल हेलिक्स संरचना को स्थिर करने वाले कारकों का उल्लेख कीजिए।
 - (iii) साइटोसीन व गुआनीन क्षार युग्म के मध्य हाइड्रोजन आबंधन को दिखाइए।
 - (i) Draw the structure of 2'-deoxycytidine-3'-monophosphate.
 - (ii) Why nucleotides and nucleic acids are acidic? Mention the factor(s) that stabilize the DNA duplex.
 - (iii) Show the hydrogen bonding in between cytosine and guanine base pair. 15

7.(b)(i) निम्नलिखित अभिक्रिया में सभी संभावित उत्पादों की पहचान करें जो उनके गठन का अनुक्रमिक मार्ग दिखाते हैं।

Identify all the possible products in the above reaction showing the sequential pathways of their formation:

7.(b)(ii) 1,3-ब्यूटाडाइन विलयन पराबैंगनी किरणन पर पथ I का अनुसरण करता है। हालांकि बेंजोफेनान की उपस्थिति में 366 nm पर 1,3-ब्यूटाडाइन का पराबैंगनी किरणन पथ II का अनुसरण करता है। उपयुक्त स्पष्टीकरण दीजिए।

1,3-Butadiene solution on irradiation with UV light follows path I. However, irradiating 1,3-butadiene in the presence of benzophenone at 366 nm follows path II. Give a suitable explanation.

7.(c)(i) यौगिकों (A), (B), (C), (D) तथा (E) की संरचना लिखिए।

$$\frac{\text{i. CS}_2, \text{NaOH}}{\text{ii. MeI}} \text{ (A) } \xrightarrow{\text{SeO}_2} \text{ (B)}$$

$$\begin{array}{c}
OMe \\
\hline
OMe \\
\hline
CH_2Cl_2, 0^{\circ}C
\end{array}$$
(C)

$$\begin{array}{c}
\text{CH}_{3} \\
\hline
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
\text{CrO}_{3}\text{-Pyridine} \\
\end{array}$$
(E)

Write the structure of the compounds (A), (B), (C), (D) and (E).

7.(c)(ii) नीचे दिए गए अभिक्रिया क्रम से, निम्नलिखित प्रश्नों का उत्तर दें:

$$\frac{\text{OsO}_4}{\text{PdRsl}_7} \text{ (A)} \xrightarrow{\text{(B)}}$$
OH

- (I) (A) तथा (B) की संरचना लिखिए।
- (II) मध्यवर्ती (A) में ऑस्मियम की ऑक्सीकरण अवस्था तथा ज्यामिति लिखिए। From the reaction sequence below, answer the following questions:

- (I) Write structure of (A) and (B)
- (II) Write the oxidation state of Osmium in the intermediate (A) and its geometry.

7.(c)(iii) निम्नलिखित अभिक्रियाओं में (A) तथा (B) की संरचना लिखिए।

HO
$$\begin{array}{c|c}
OH & OH \\
\hline
BF_3 \cdot Et_2O, \\
(MeO)_3CH
\end{array}$$
(A)
$$HIO_4$$
(B)

Write the structure of (A) and (B) in the above reactions.

8.(a)(i) निम्नलिखित यौगिक में :

- (i) ई आई (EI) अवस्था के तहत प्रारंभिक आयनन स्थल की पहचान करें।
- (ii) m/z = 58 मान वाले आयन की संरचना बनाइए ।
- (iii) उपरोक्त आयन के निर्माण के दौरान बनने वाले (metastable) मितस्थायी आयन के m/z मान की गणना करें।

5

SKYC-B-CHM

For the following compound:

- (i) Identify the site of initial ionization under EI conditions.
- (ii) Draw the structure of ion having m/z = 58 value.
- (iii) Calculate the m/z value of metastable ion formed during the formation of above ion.
- **8.**(a)(ii) आणविक सूत्र $C_7H_{12}O$ वाले एक कीटोन का संरचनात्मक सूत्र बनाएं जो परार्बैंगनी प्रकाश में $\lambda_{max} = 249 \ \mathrm{nm}$ पर अवशोषित करता है ।

Draw the structural formula of a ketone with MF $C_7H_{12}O$ that absorbs in the UV with $\lambda_{max} = 249$ nm.

8.(b)(i) (A) निम्नलिखित में से कौन सा अणु सुक्ष्मतरंग घूर्णनात्मक स्पेक्ट्रम दिखाएगा ? अपने उत्तर का औचित्य दीजिए।

H₂, HCl, BrF, CH₄ and H₂O

Which of the above molecule(s) will show a microwave rotational spectrum? Justify your answer.

(B) $\overset{12\ 16}{\text{CO}}$ का प्रथम घूर्णनात्मक अवशोषण $3.84235\ \text{cm}^{-1}$ पर देखा गया जबकि $\overset{13\ 16}{\text{CO}}$ का $3.67337\ \text{cm}^{-1}$ पर दिखा । उनका घूर्णनात्मक स्थिरांक ज्ञात कीजिए ।

The first rotational absorption of CO was observed at 3.84235 cm⁻¹ while that of CO was observed at 3.67337 cm⁻¹. Find their rotational constants.

8.(b)(ii) निम्नलिखित यौगिकों में अक्षरित प्रोटॉनों के लिए अपेक्षित विपाटन (J in Hz) का अनुमान लगाएं।

Estimate the expected splitting (J in Hz) for the lettered protons in the above compounds:

8.(c)(i) एसिटाइल एसीटोन के 'H NMR स्पेक्ट्रम की समाकलन वक्र रेखा में मेथीलीन (-CH₂) सिगनल की ऊंचाई 10 mm और मेथाइन (=CH) सिगनल की उंचाई 22 mm पाई गई है। प्रतिदर्श में कीटो और एनोल रूप के प्रतिशत की गणना करें।

In the 'H NMR spectrum of acetyl acetone the height of the integration curve at methylene (-CH₂) signal was found to be 10 mm and that of methine (= CH) signal was 22 mm. Calculate the percentage of keto and enol form in the sample.

8.(c)(ii) मास स्पेक्ट्रोमेट्री द्वारा समावयवी यौगिकों की निम्नलिखित जोड़ी को कैसे विभेदित किया जा सकता है ?

How could the above pair of isomeric compounds be differentiated by mass spectrometry?

8.(c)(iii) CO₂ के अवरक्त स्पेक्ट्रम में कितनी मौलिक कंपन आवृत्तियों की अपेक्षा की जा सकती है ? उनका आरेख (स्केच) बनाइए । औचित्य के साथ अवरक्त सक्रिय कंपनों की पहचान करें ।

How many fundamental vibrational frequencies would be expected to be observed in the IR spectrum of CO₂? Sketch them. Identify the IR-active vibrations with justification.