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 (क्यू० सी० ए०) 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 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) निम्नलिखित के लिए π-आण्विक कक्षीय ऊर्जा-स्तर आरेख बनाइए :

(i) बेंजीन

(ii) साइक्लोब्यूटाडाईन

(iii) साइक्लोपेन्टाडाईनिल ऋणायन

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

(i) Benzene

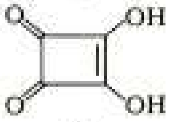
(ii) Cyclobutadiene

(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

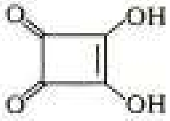
(c) (i) इस तथ्य का कारण बताइए कि यौगिक *A* सल्फ्यूरिक अम्ल के लगभग बराबर प्रबल है :



A

(ii) जब ट्रांस-2-ब्यूटीन CH_3COCl के साथ निर्जल $AlCl_3$ 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 H_2SO_4 :

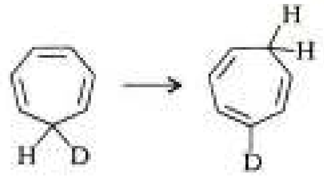


A

(ii) What happens when *trans*-2-butene is reacted with CH_3COCl in presence of anhydrous $AlCl_3$? 10

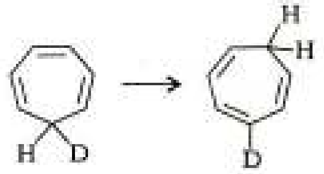
(d) निम्नलिखित ज्ञात सिग्माट्रॉपिक पुनर्विन्यास अभिक्रियाओं में से कौन-सी अभिक्रिया तीव्र गति से व कौन-सी मंद गति से होगी? अपने उत्तरों की व्याख्या कीजिए :

(i) $CH_3{-}CH{=}CD_2 \longrightarrow CH_2{=}CH{-}\overset{H}{\overset{|}{C}}D_2$

(ii) 

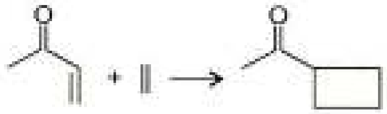
Which of the following known sigmatropic rearrangements would proceed readily and which slowly? Explain your answers :

(i) $CH_3{-}CH{=}CD_2 \longrightarrow CH_2{=}CH{-}\overset{H}{\overset{|}{C}}D_2$

(ii) 

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 :

10

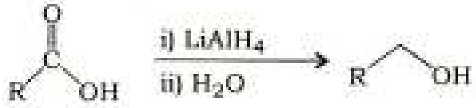
2. *(a)* 1-मेथिलसाइक्लोपेन्टीन का उदाहरण लेते हुए हाइड्रोबोरेशन-ऑक्सीडेशन अभिक्रिया को समझाइए। सिद्ध कीजिए कि यह त्रिविम-वरणात्मक (स्टीरियोसेलेक्टिव) व प्रक्षेत्रीय-वरणात्मक (रेजियोसेलेक्टिव) अभिक्रिया है।

By taking 1-methylcyclopentene as an example, explain hydroboration-oxidation 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।

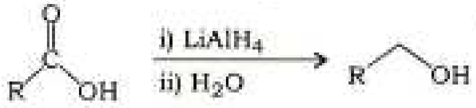
What do you mean by secondary structure of proteins? Explain α-helix and β-pleated sheet structures of proteins. 10

(c) निम्नलिखित अभिक्रिया की क्रियाविधि दीजिए :



'कीमोसेलेक्टिविटि' में $NaBH_4$ किस प्रकार से $LiAlH_4$ के मुकाबले में भिन्न है?

Outline the mechanism for the following reaction :



In what way is $NaBH_4$ different from $LiAlH_4$ 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

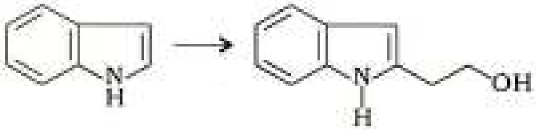
Give the synthetic schemes including reaction conditions for the preparation of the following polymers from their monomers :

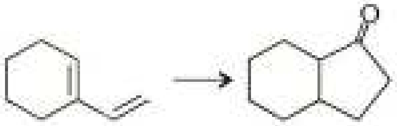
(i) Nylon 66

(ii) Teflon

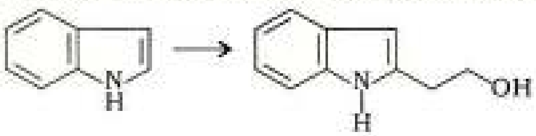
(iii) Terylene 15

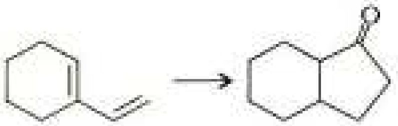
3. *(a)* निम्नलिखित रूपांतरणों की क्रियाविधि प्रस्तावित कीजिए :

(i) 

(ii) 

Carry out the following transformations :

(i) 

(ii) 

10

(b) निम्नलिखित का संक्षेप में उत्तर दीजिए :

(i) आरंभिक पदार्थों में से एक के रूप में ऑर्थो-टॉल्यूडीन से शुरू करके 8-मेथिलक्वीनोलिन के निर्माण की क्रियाविधि प्रस्तावित कीजिए।

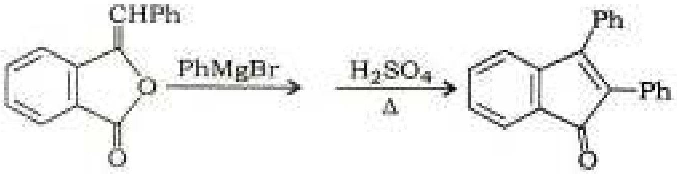
(ii) उचित उदाहरण देते हुए टिप्पणी कीजिए कि फ्रीस पुनर्विन्यास अभिक्रिया इंटरमॉलिक्यूलर है या इंट्रामॉलिक्यूलर। अपने उत्तर के पक्ष में प्रमाण दीजिए।

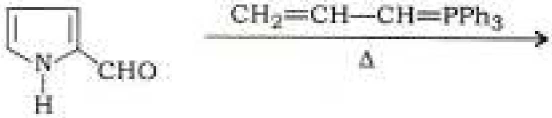
Answer the following briefly :

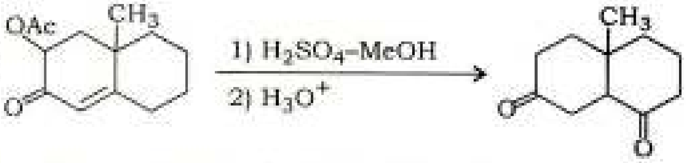
(i) How can you prepare 8-methylquinoline starting with *o*-toluidine as one of the starting materials?

(ii) With suitable example, comment whether Fries rearrangement proceeds intermolecularly or intramolecularly. Give evidence in favour of your answer. 10

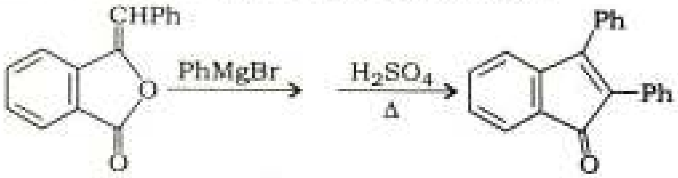
(c) निम्नलिखित की क्रियाविधि लिखिए :

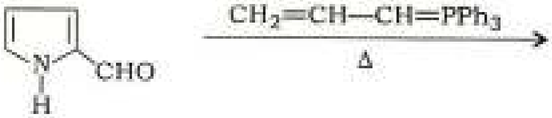
(i) 

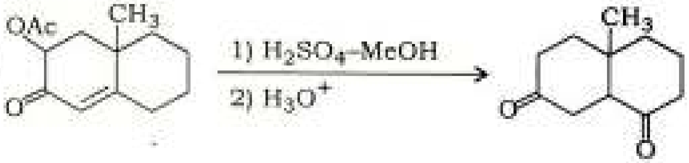
(ii) 

(iii) 

Write the mechanism of the following :

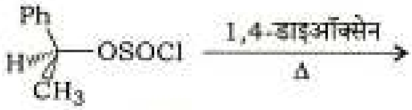
(i) 

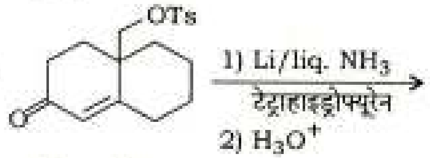
(ii) 

(iii) 

15

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

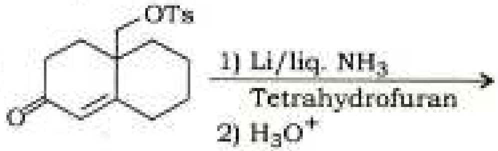
(i) 

(ii) 

(iii)

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

(i)

(ii) 

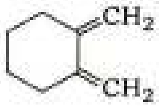
(iii)

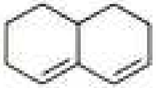
15

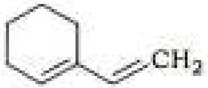
4. *(a)* निम्नलिखित संयुग्मित डाइईनों में से कौन-सा डील्स-आल्डर अभिक्रिया में डाइईनोफाइल के साथ अभिक्रिया नहीं करेगा? तर्क प्रस्तुत कर अपने उत्तर को सिद्ध कीजिए :

(i)

(ii)

(iii) 

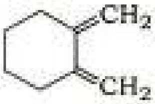
(iv) 

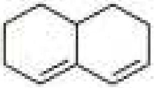
(v) 

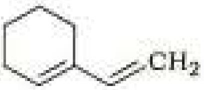
Which of the following conjugated dienes would not react with a dienophile in Diels-Alder reaction? Justify your answer :

(i)

(ii)

(iii) 

(iv) 

(v) 

10

(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, जबकि 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 $C_5H_{10}O$) निम्नलिखित स्पेक्ट्रमी अभिलक्षण दर्शाता है :

UV (λ_{max} : 280 nm)
IR ν_{max} : 1715 cm^{-1}
^{1}H NMR (δ, ppm) : 0·90 (3*H*, *t*), 1·60 (2*H*, *m*), 2·20 (3*H*, *s*), 2·40 (2*H*, *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 (MF $C_5H_{10}O$) exhibits the following spectral characteristics :

UV (λ_{max} : 280 nm)
IR ν_{max} : 1715 cm^{-1}
^{1}H NMR (δ, ppm) : 0·90 (3*H*, *t*), 1·60 (2*H*, *m*), 2·20 (3*H*, *s*), 2·40 (2*H*, *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. 15

खण्ड—B / SECTION—B

5. (a) NaOMe/MeOH के साथ $PhCH_2COCH_2Cl$ व $PhCHClCOCH_3$ अभिक्रिया में एक ही उत्पाद बनाते हैं। इस तथ्य के आधार पर क्रियाविधि सम्बन्धी क्या अर्थ निकाले जा सकते हैं?

Each of $PhCH_2COCH_2Cl$ and $PhCHClCOCH_3$ 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 ($CH_3COO^-Na^+$) 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 ($CH_3COO^-Na^+$) 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 हर्ट्ज़ 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. 10

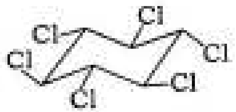
6. *(a)* जब ट्रांस-4-*टर्शियरी*-ब्यूटाइलसाइक्लोहेक्स-2-इनोल mCPBA और $V(acac)_2$/*टर्शियरी*-ब्यूटाइलहाइड्रो-पेरोक्साइड के साथ अलग अभिक्रिया करता है, तब दूसरी अभिक्रिया में केवल एक उत्पाद बनता है, जबकि पहले मामले में दो समावयवी उत्पादों का एक मिश्रण प्राप्त होता है। दोनों अभिक्रियाओं में बने उत्पादों की संरचना उचित त्रिविम-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 stereochemical outcome and justification. 15

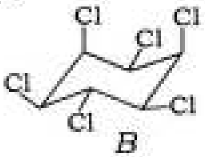
(b) उचित त्रिविम-रसायन दर्शाते हुए थ्रियो- व एरिथ्रो-3-फेनिल-2-ब्यूटाइलटोसाइलेट के ऐसीटोलीसिस से बने उत्पाद (उत्पादों) के नाम लिखिए और साथ में उनकी अभिक्रिया मार्गों की व्याख्या कीजिए।

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. 15

(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 :

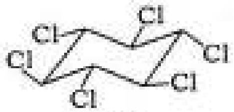


A

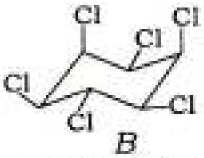


B

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* :



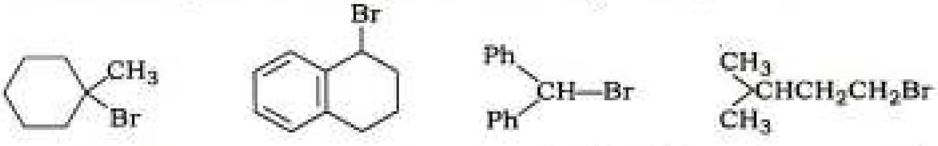
A



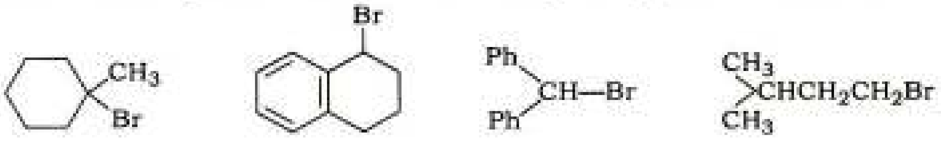
B

10

(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 :



10

7. *(a)* निम्नलिखित उदाहरणों को ऐरोमैटिक, ऐरोमैटिक-रोधी या अनु-ऐरोमैटिक में वर्गीकृत कीजिए। उनकी संरचना भी लिखिए :

(i) टेट्राहाइड्रोफ्यूरेन

(ii) साइक्लोऑक्टाट्राइईनिल डाइएनायन

(iii) ऐज़ुलीन

(iv) ट्रोपोलोन

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

(b) मैलेइक अम्ल व फ्यूमेरिक अम्ल के OsO_4/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 OsO_4/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 *ऑर्थो* 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 शृंखला बहुलकीकरण की कार्यविधि स्पष्ट कीजिए।

Explain the mechanism of free radical chain polymerization of vinyl chloride using benzoyl peroxide as an initiator. 15

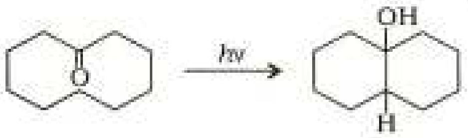
8. *(a)* प्रतिदीप्ति उत्सर्जन और स्फुरदीप्ति उत्सर्जन के बीच, उचित उदाहरणों सहित, विभेदन कीजिए।

Distinguish between fluorescence emission and phosphorescence emission giving suitable examples. 10

(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

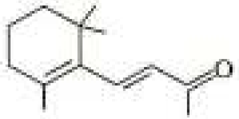
(c) निम्नलिखित अभिक्रिया का वर्गीकरण कीजिए और इसके लिए एक उपयुक्त क्रियाविधि बताइए :



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

10

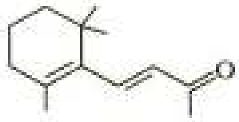
(d) UV स्पेक्ट्रमी आँकड़े λ_{max} 296 nm, ε_{max} 10700 और λ_{max} 281 nm, ε_{max} 20800 किस प्रकार *X* व *Y* की संरचनाओं का निर्णय करने में सहायता करते हैं?



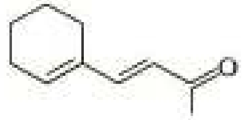
X

Y

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* ?



X



Y

10

(e) उचित 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. 10

* * *