

## UPSC CSE 2022 MAINS PAPER 7 SEPTEMBER 25, 2022 CHEMISTRY OPTIONAL PAPER-II QUESTION PAPER

## 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.



#### खण्ड-A / SECTION-A

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 :

$$\frac{\text{MeO}^{-}}{\text{MeOH}} \quad X + Y$$

- (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) 
$$C_6H_5$$
  $CH_3$   $CH_3$   $CH_3$   $CH_3$   $CH_3$ 

(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 :

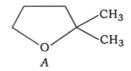
Predict the products X and Y in the following reactions:

(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:

$$\frac{\text{NBS}}{\text{CCl}_4} \rightarrow [A] \quad \frac{\text{NaOEt}}{\text{EtOH}/\Delta} \rightarrow [B]$$

5

(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.

5

(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-1

#### समूह-II

- (A) क्विनोलिन
- (1) सिनेमैल्डिहाइड, हाइड्रॉक्सिलऐमीन, P2O5
- (B) आइसोक्विनोलिन
- (2) ऐसीटैल्डिहाइड, फ़ेनिलहाइड्रेजीन, अम्ल
- (C) इंडोल
- (3) ग्लिसरॉल, ऐनिलीन, अम्ल, नाइट्रोबेन्जीन
- (4)  $\alpha$ -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

#### Set-II

- (A) Quinoline
- (1) Cinnamaldehyde, hydroxylamine, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>
- (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.



(ii) L-डोपा (B), पार्किन्सन की बीमारी के उपचार के लिए एक औषध, L-टायरोसीन (A), एक  $\alpha$ -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  $\alpha$ -amino acid:

$$A$$
 $OCO_2H$ 
 $OCO_2H$ 

**3.** (a) यौगिक A, ऐसीटैल्डिहाइड का ऐसीटैल, B के साथ दी हुई परिस्थितियों में अभिक्रिया कर C तथा अन्तिम उत्पाद D बनाता है :

$$OMe$$
  $OMe$   $OMe$ 

- (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:



10

5

(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:

(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:

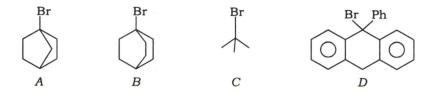
$$Cl_2HC-CF_3 \xrightarrow{EtO}$$
 उत्पाद

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 :





4. (a) (i) निम्नलिखित अभिक्रिया को उत्पादों के बनने की पदशः अभिक्रिया क्रियाविधि दिखाते हुए पूर्ण कीजिए :

$$Me C = C Me + PhCOOOH \longrightarrow OH^{\Theta}$$

(ii) यौगिक A ध्रुवण घूर्णक है तथा ऐल्कोहॉली सोडियम एथॉक्साइड से अभिक्रिया करने पर इसकी ध्रुवण घूर्णकता समाप्त हो जाती है। औचित्य समझाइए:

(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  ${\rm Br}_2$  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  $\mathrm{Br}_2$  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 रूपांतरित 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.



#### खण्ड—B / SECTION—B

**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:

$$W \leftarrow \frac{\text{NBS}}{\text{Dibenzoyl}} \qquad \frac{\text{CrO}_3}{\text{Ac}_2\text{O}} \times X \qquad \frac{\text{Ac}_2\text{O}}{\text{NaOAc}} \times Y \qquad \frac{\text{LiAlH}_4}{\text{excess}} \times Z$$

$$(\text{Bz}_2\text{O}_2)$$

- (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<sup>-1</sup>; NMR :  $\delta 2.0$  (s, 3H), 5.1 (s, 2H) और 7.3 (s, 5H)
  - (ii) IR: 1740 cm<sup>-1</sup>; NMR: δ3·5 (s, 3H), 3·6 (s, 2H) और 7·4 (s, 5H)
  - (iii) IR : 3200-2800 (विभिन्न बैंड) तथा 1700 cm<sup>-1</sup>; NMR : δ 2 · 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 :

(3) 
$$H_2C$$
  $O$   $C$   $O$   $C$ 

(5) 
$$CH_2-CH_2-C-O-H$$

Given below are the IR and NMR spectral characteristics of three compounds :

- (i) IR: 1750 cm<sup>-1</sup>; NMR:  $\delta 2 \cdot 0$  (s, 3H),  $5 \cdot 1$  (s, 2H) and  $7 \cdot 3$  (s, 5H)
- (ii) IR: 1740 cm<sup>-1</sup>; NMR:  $\delta 3.5$  (s, 3H), 3.6 (s, 2H) and 7.4 (s, 5H)
- (iii) IR : 3200–2800 (various bands) and 1700 cm $^{-1}$ ; NMR :  $\delta$  2 · 75 (t, 2H), 2 · 95 (t, 2H), 7 · 4 (s, 5H) and 12 · 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) 
$$Ph$$
 +  $OD$   $hv$ 

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:

Propose suitable mechanism to justify your answer.



10

Giving justification, write the major and minor product(s). Comment upon the chirality of recovered reactant (if any). 5+10=15

(i) जिगुलर-नाट्टा उत्प्रेरण के प्रयोग से आप पॉलिप्रोपिलीन (PP) का संश्लेषण कैसे करेंगे? क्रियाविधि बताइए तथा (b) पारंपरिक बहलकन (पॉलिमराइज़ेशन) 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 of 5 the reaction.
- (i) निम्नलिखित अभिक्रियाओं में उत्पादों X, Y और Z की संरचना लिखिए तथा X के बनने की क्रियाविधि का उल्लेख (c) 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 
$$(1) \text{ OsO}_4$$
  $(1) \text{ OsO}_4$   $(2) \text{ H}^+, \text{ H}_2\text{O}$   $(2) \text{ H}^+, \text{ H}_2\text{O}$ 

(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:

Ph 
$$CH_3$$
  $m$ -CPBA ? + ? Major Minor product product  $m$ -CPBA ?  $m$ -CPBA ?



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) 
$$CH_3-C=C-CH_3$$
 Na in liq.  $NH_3 \rightarrow ?$ 

10+5=15

(c) (i) C, H तथा O के एक यौगिक (A) का आणिवक भार 102 है और  $^1$ H NMR स्पेक्ट्रम में दो सिम्नल  $\delta$   $1\cdot 1$  (d) तथा  $3\cdot 55$  (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  $3330~{\rm cm}^{-1}$  पर एक प्रबल अवशोषण बैन्ड है, जबिक  $^1$ H NMR स्पेक्ट्रम में  $\delta$   $1\cdot 05$  (d,  $\delta$ H),  $3\cdot \delta$  (सेप्टेट, 1H) और  $4\cdot 4$  (s, 1H,  $D_2$ O में लुप्त) पर सिम्नल दिखाता है। C के  $^1$ H NMR स्पेक्ट्रम में  $\delta$   $1\cdot 9$  (d,  $\delta$ H) तथा  $4\cdot 25$  (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 सिम्मिलत 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  $D_2$ O). 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  $\delta 2.2$

10

8. (a) (i) निम्नलिखित यौगिकों I तथा II में किसकी कार्बोनिल तनन आवृत्ति IR स्पेक्ट्रा में अधिक है? व्याख्या कीजिए :

(ii) निम्नलिखित अभिक्रिया को पूर्ण कीजिए। A, B और C की संरचना लिखिए तथा व्याख्या कीजिए कि किस प्रकार से IR स्पेक्टमिकी इनमें अंतर बताने में सहायक है:

$$H_3C$$
 OH  $CH_3$   $\xrightarrow{H^{\oplus}}$   $A+B+C$ 

(i) Among the following compounds I and II, which has more carbonyl stretching frequency in IR spectra? Explain:

5

(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  $CH_3$   $\xrightarrow{H^{\oplus}}$   $A+B+C$ 

13



(b) (i) निम्नलिखित यौगिकों की  $\lambda_{\max}$  मानों का परिकलन कीजिए :

$$(1) \qquad \qquad (2) \qquad \qquad$$

- (ii) 1,3-ब्यूटाडाईन के  $\pi \to \pi^*$  संक्रमण का  $\lambda_{\max}$  मान 1,3,5-हेक्साट्राईन की तुलना में कम क्यों है? व्याख्या कीजिए।
- (i) Calculate the  $\lambda_{max}$  values of the following compounds :

10

5

- (ii) Explain why 1,3-butadiene exhibits a lower  $\lambda_{max}$  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 nm ( $\epsilon_{max}$  = 10700) और

$$\lambda_{max} = 281$$
 nm ( $\epsilon_{max} = 20800$ )]



(1) A compound with MF  $C_2H_2$ BrCl 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 ( $\epsilon_{max}$  = 10700) and   
  $\lambda_{max}$  = 281 nm ( $\epsilon_{max}$  = 20800) ]

$$A$$
 $B$ 





