

UPSC CSE 2014 MAINS PAPER 7 DECEMBER 19, 2014 CHEMISTRY OPTIONAL PAPER II QUESTION PAPER

रसायन विज्ञान

प्रश्न-पत्र—II

CHEMISTRY

Paper—II

निर्धारित 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 समझे, 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.

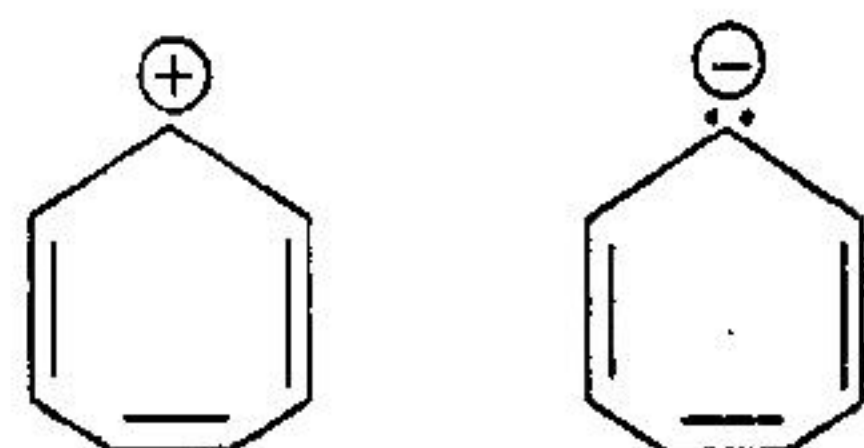
Assume suitable data, if considered necessary, and indicate the same clearly.

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.

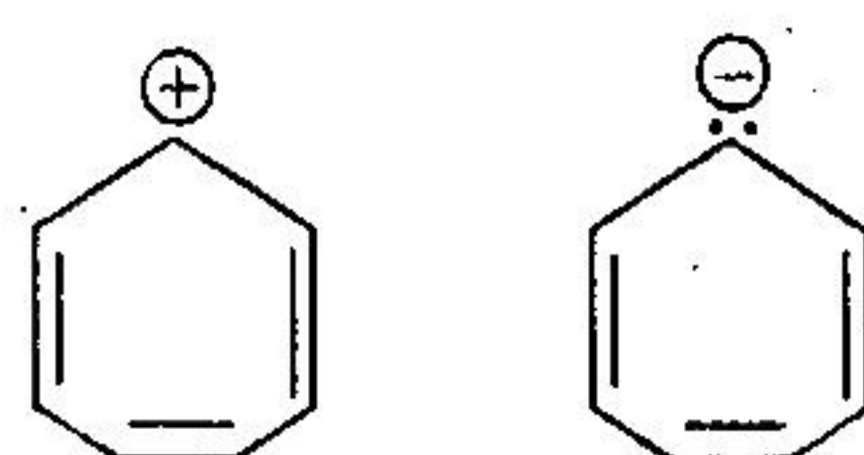
खण्ड—अ

SECTION—A

- Q. 1(a) निम्नलिखित में से किस आयन के ऐरोमैटिक होने की आशा की जा सकती है ? कारण स्पष्ट कीजिए।
ऐरोमैटिक आयन के लिए अतिरिक्त अनुनादी (रैजोनेंस) 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.



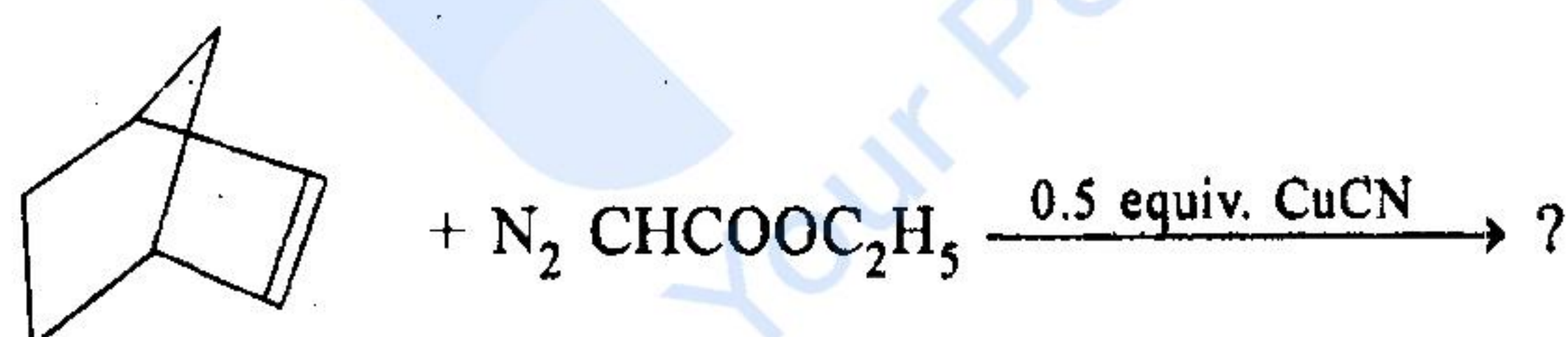
10

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

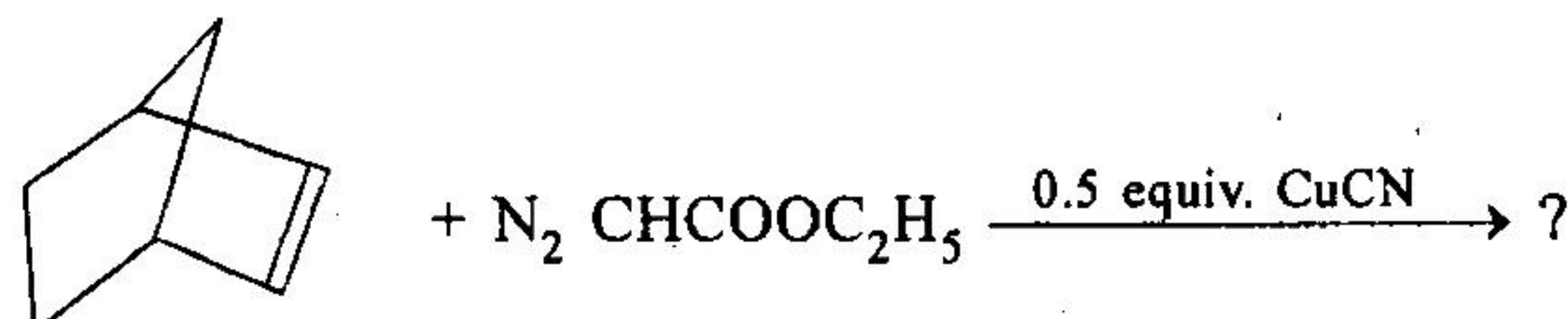
2-Methylcyclohexanone can be converted to two different enolates by appropriate choice of reaction conditions. These on further treatment with methyl iodide can yield 2, 6-dimethylcyclohexanone and 2, 2-dimethylcyclohexanone. Account for the formation of these products.

10

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



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

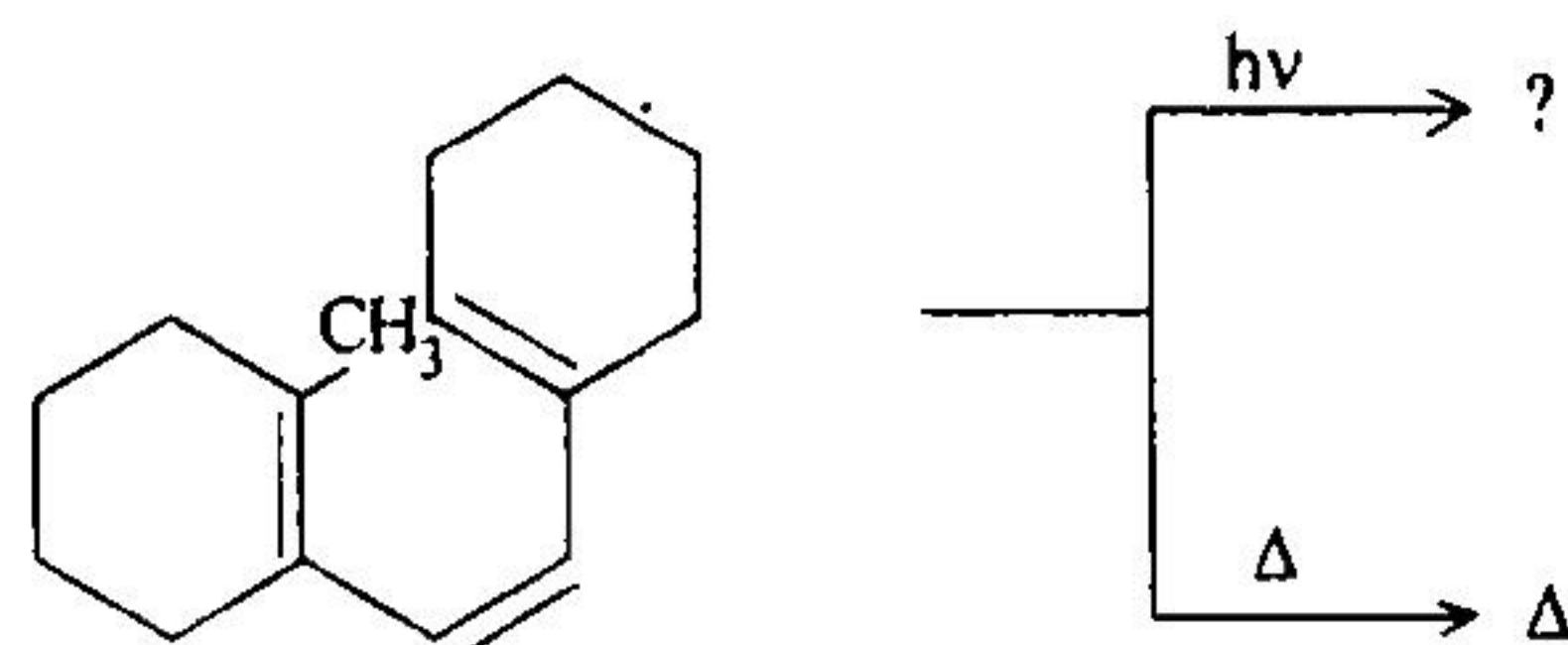


10

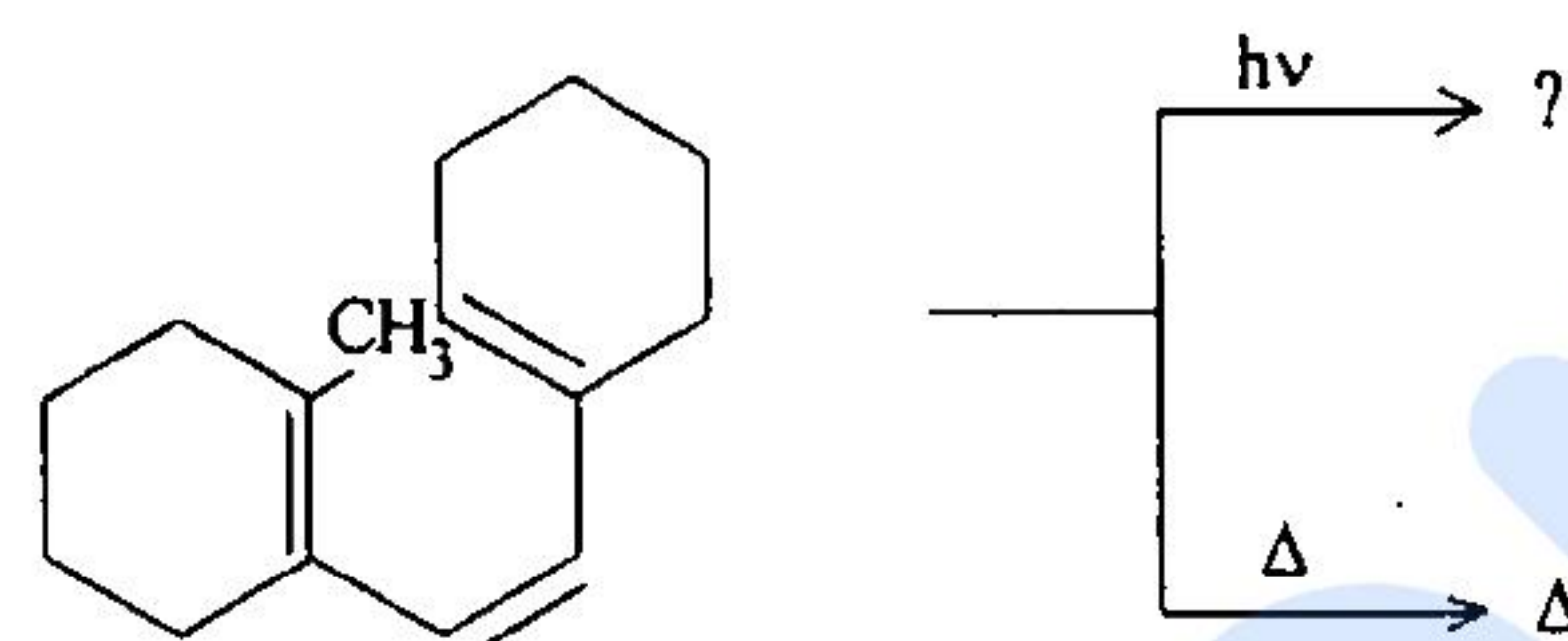
- Q. 1(d) इस तथ्य का आप क्या कारण बताएंगे कि डाइइथाइल 3-मीथाइलहेप्टेनडायोएट का डिकमान चक्रीकरण (साइक्लिजेशन) दो β -कीटो ऐस्टर उत्पादों का मिश्रण प्रदान करता है। उनकी संरचनाएं क्या हैं, और किस कारण से मिश्रण बनता है ?

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 ? 10

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



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



10

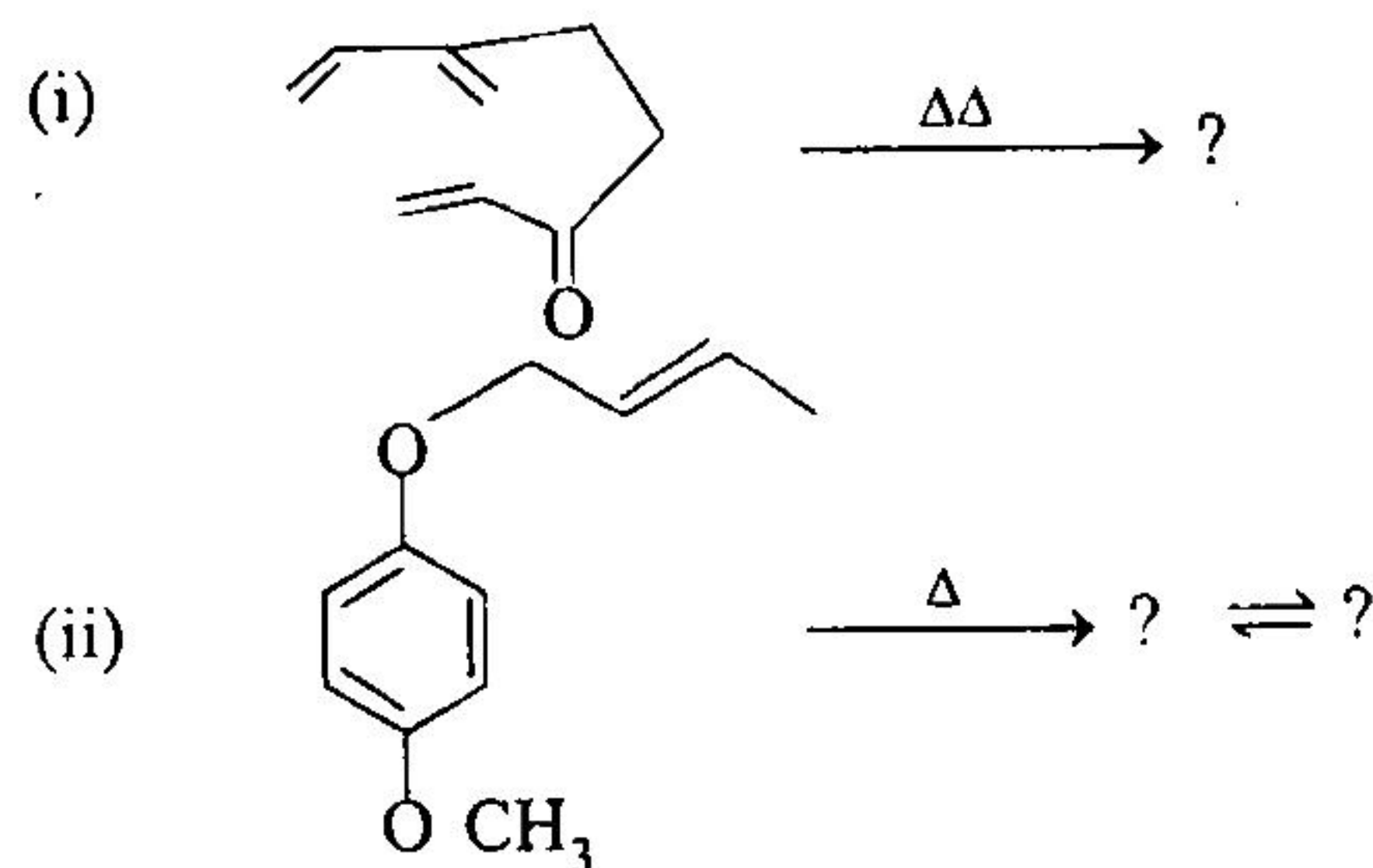
Q. 2(a) आप इस तथ्य का क्या कारण बताएंगे कि 3-ब्रोमो-1-ब्यूटीन और 1-ब्रोमो-2-ब्यूटीन एक ही दर से S_N1 अभिक्रिया करते हैं, यद्यपि एक द्वितीयक हैलाइड है और दूसरा प्राथमिक ?

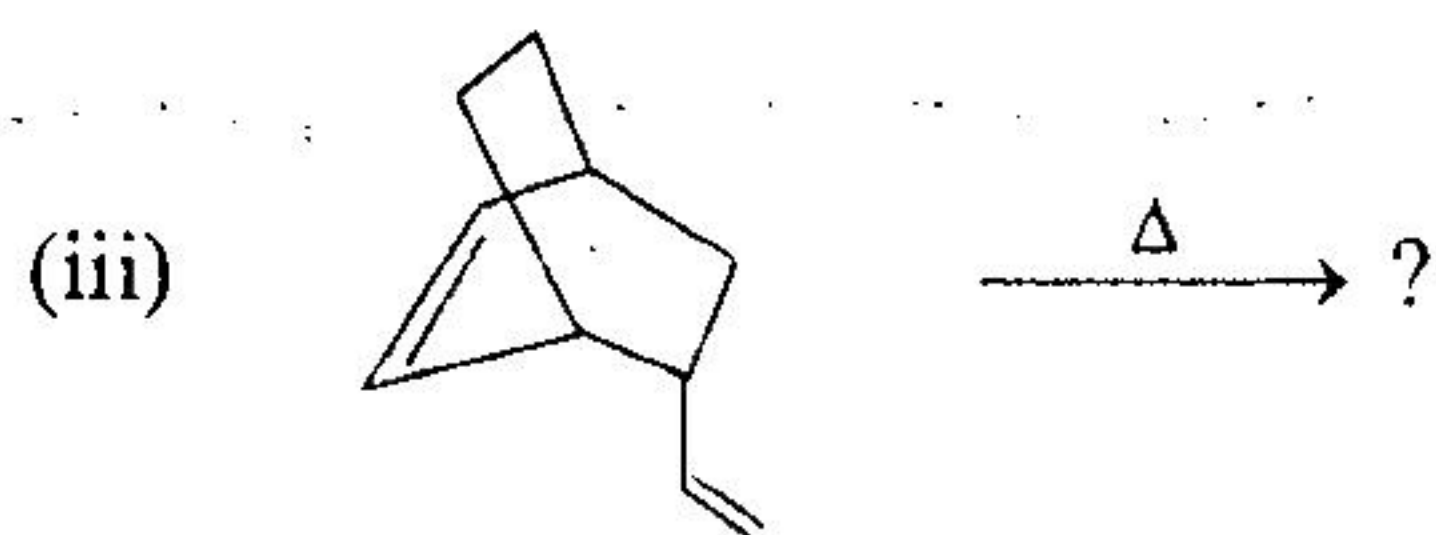
How do you account for the fact that 3-bromo-1-butene and 1-bromo-2-butene undergo S_N1 reaction at the same rate although one is a secondary halide and the other is primary ? 10

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

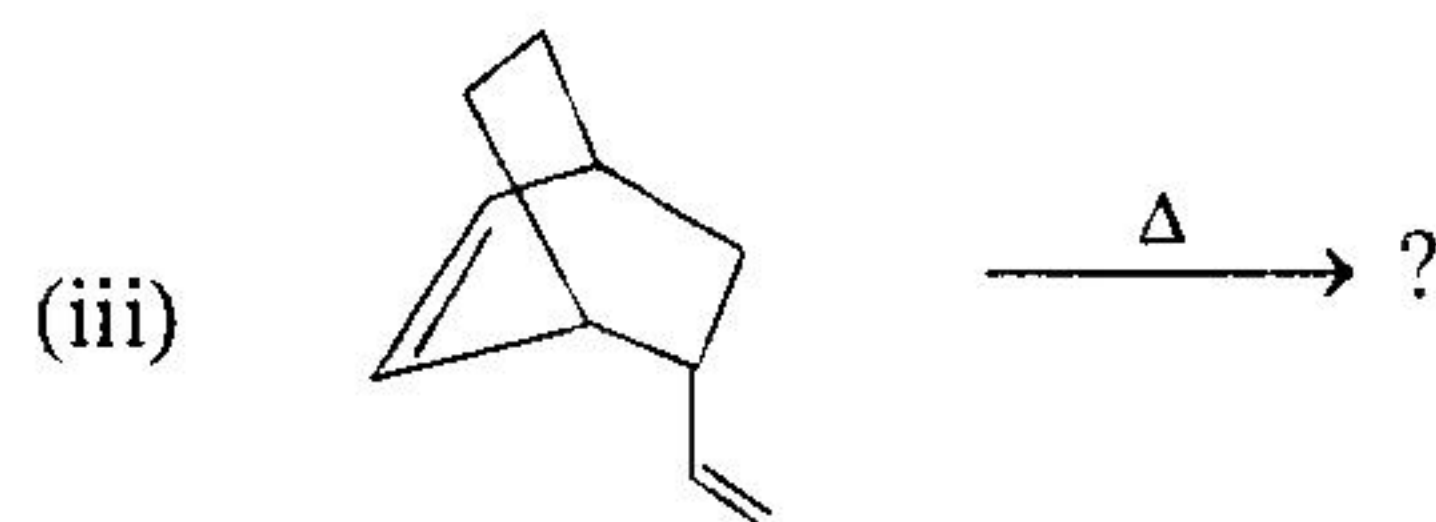
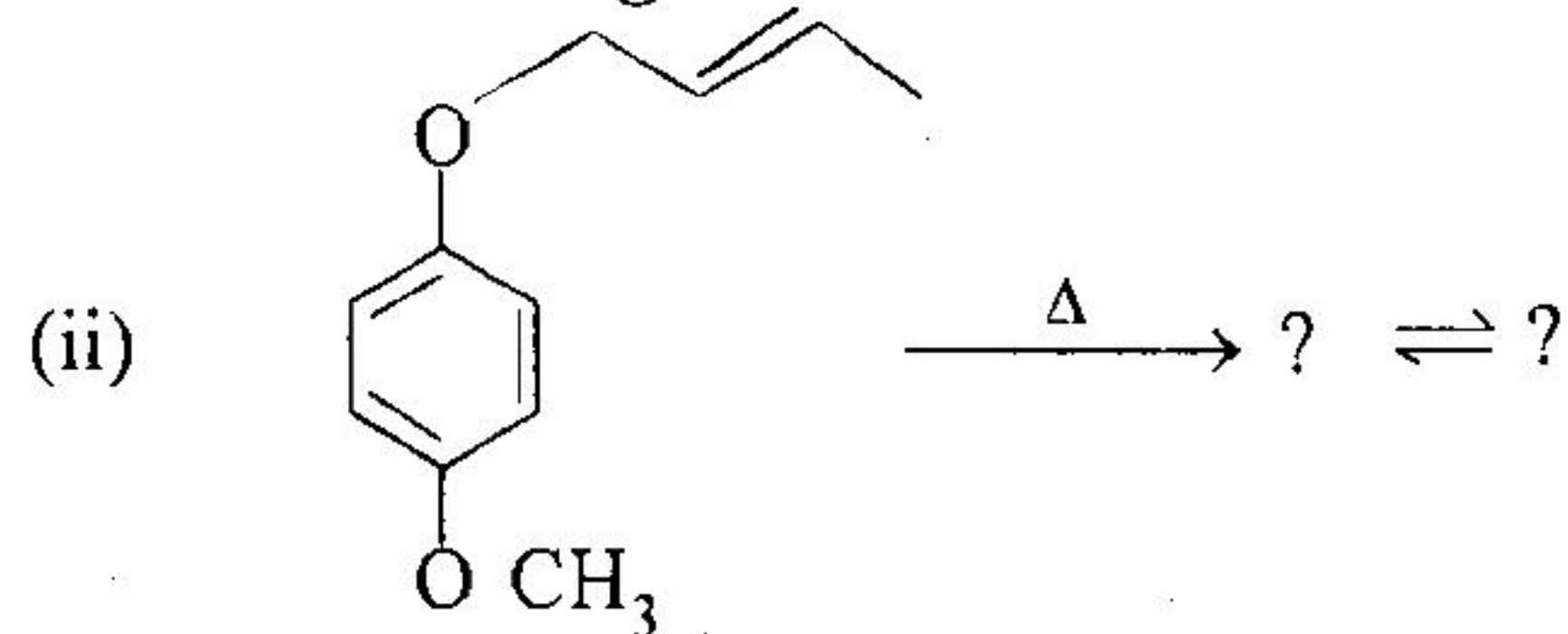
Give two important methods of generation of free radicals and explain why allylic and benzylic radicals are both more stable than non-allylic radicals. 10

Q. 2(c) निम्नलिखित अभिक्रियाओं में उत्पाद का पूर्वानुमान लगाइए और उत्पाद/उत्पादों की पहचान कीजिए :





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



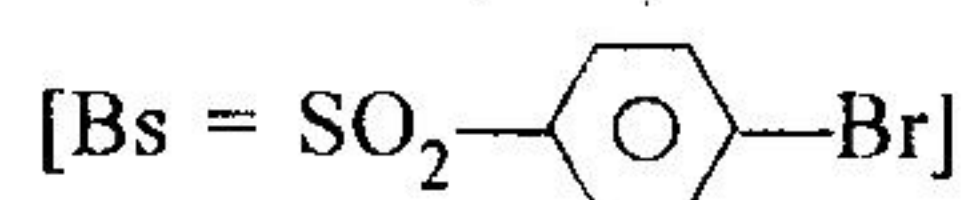
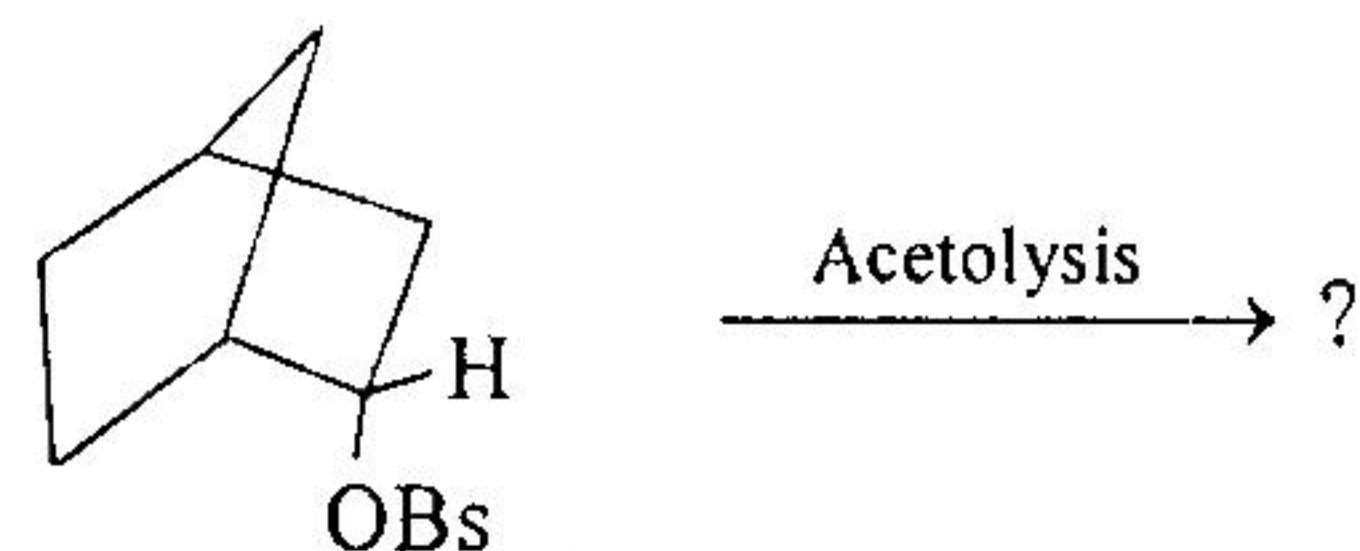
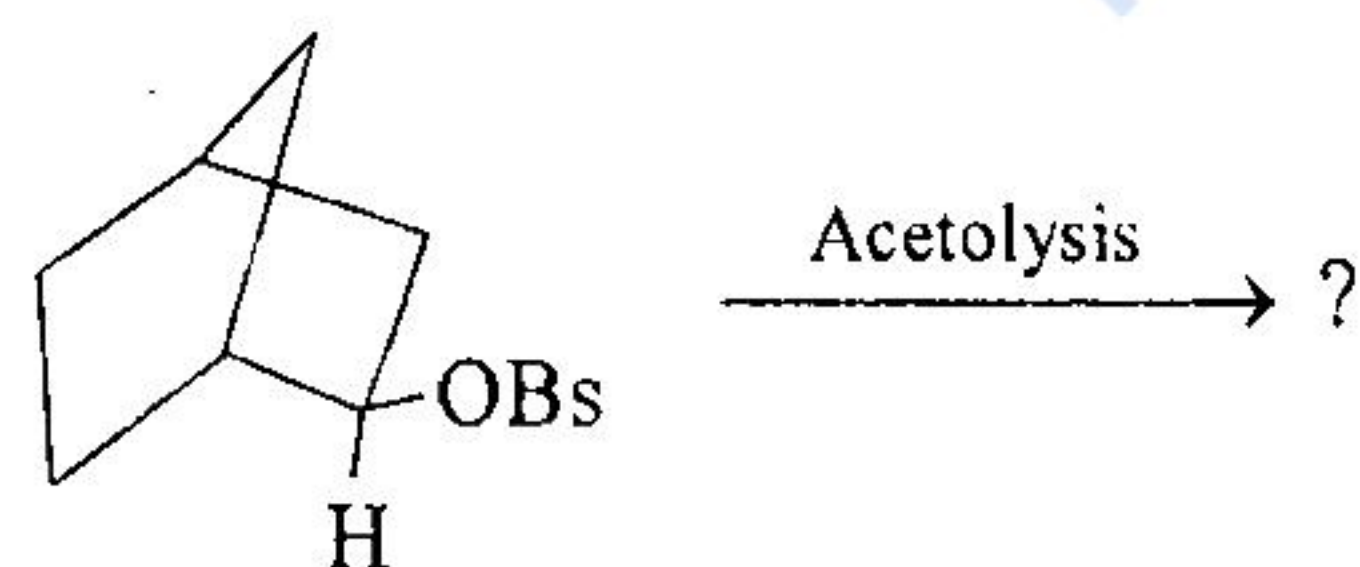
15

- 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 ?

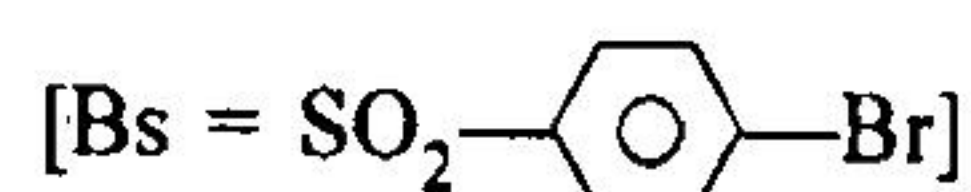
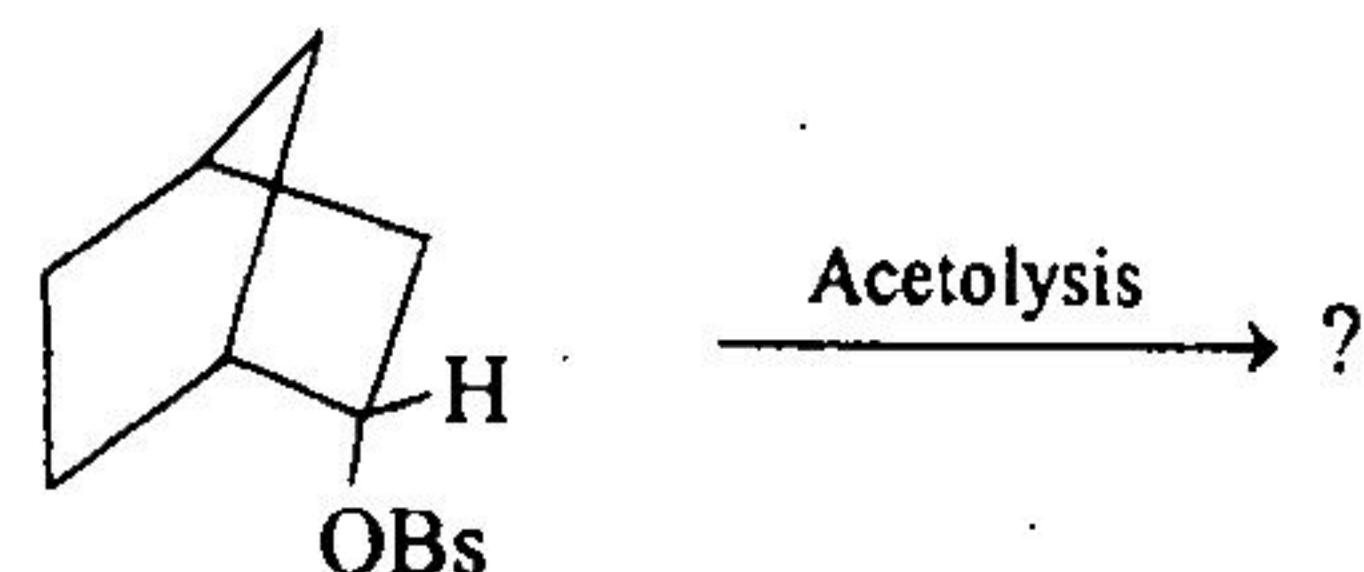
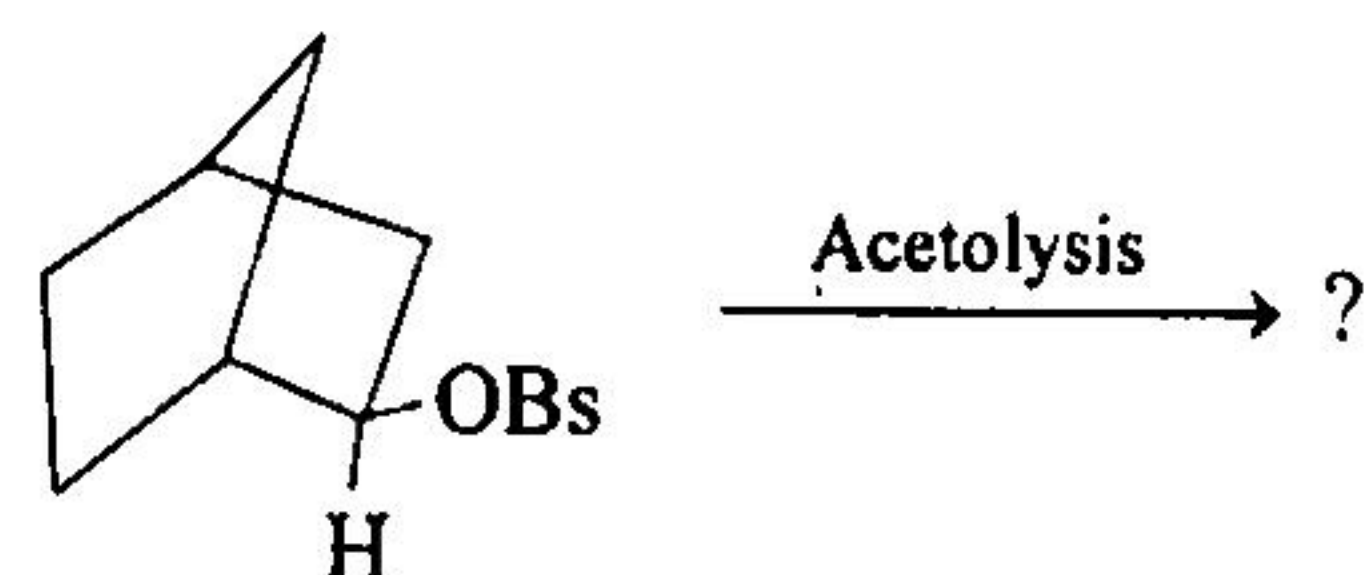
The reaction of 1, 3-butadiene with HCl produces a mixture of products. Write those products. Among the products which one is formed preferentially in the early stages of the reaction ? What does this indicate ? What will happen to the product mixture as a function of time ?

15

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

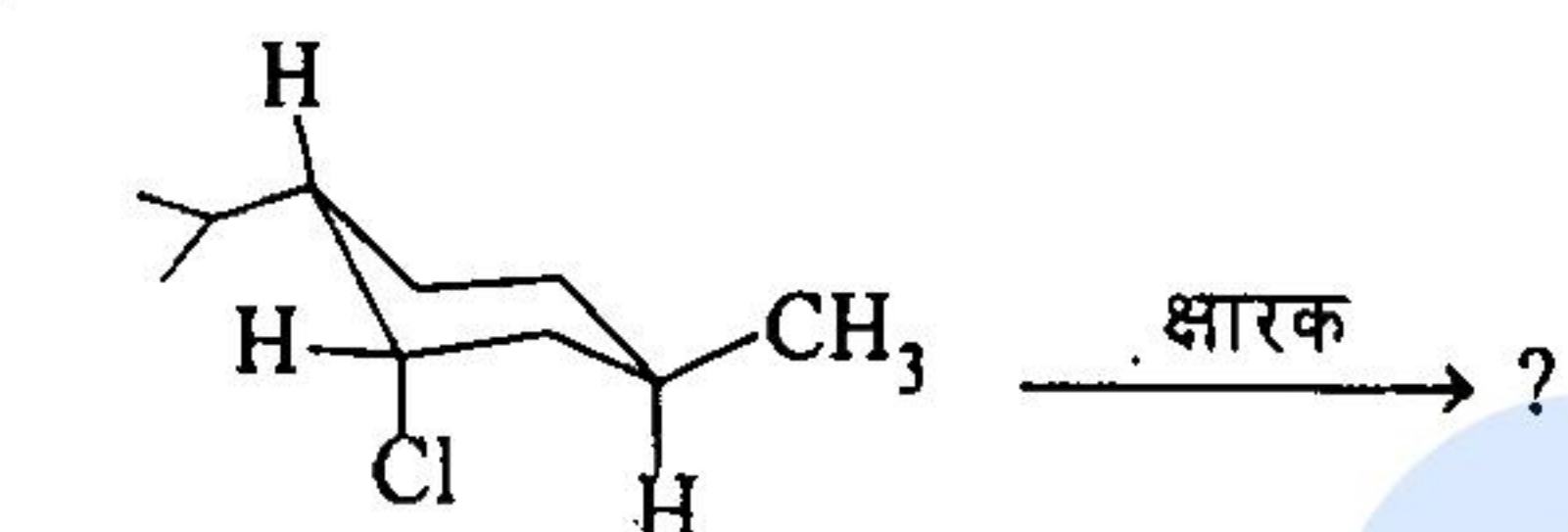


In NGP reactions enhancement of rate and retention of configuration is observed. Explain why. Also predict the product/s in the following reactions with justification.

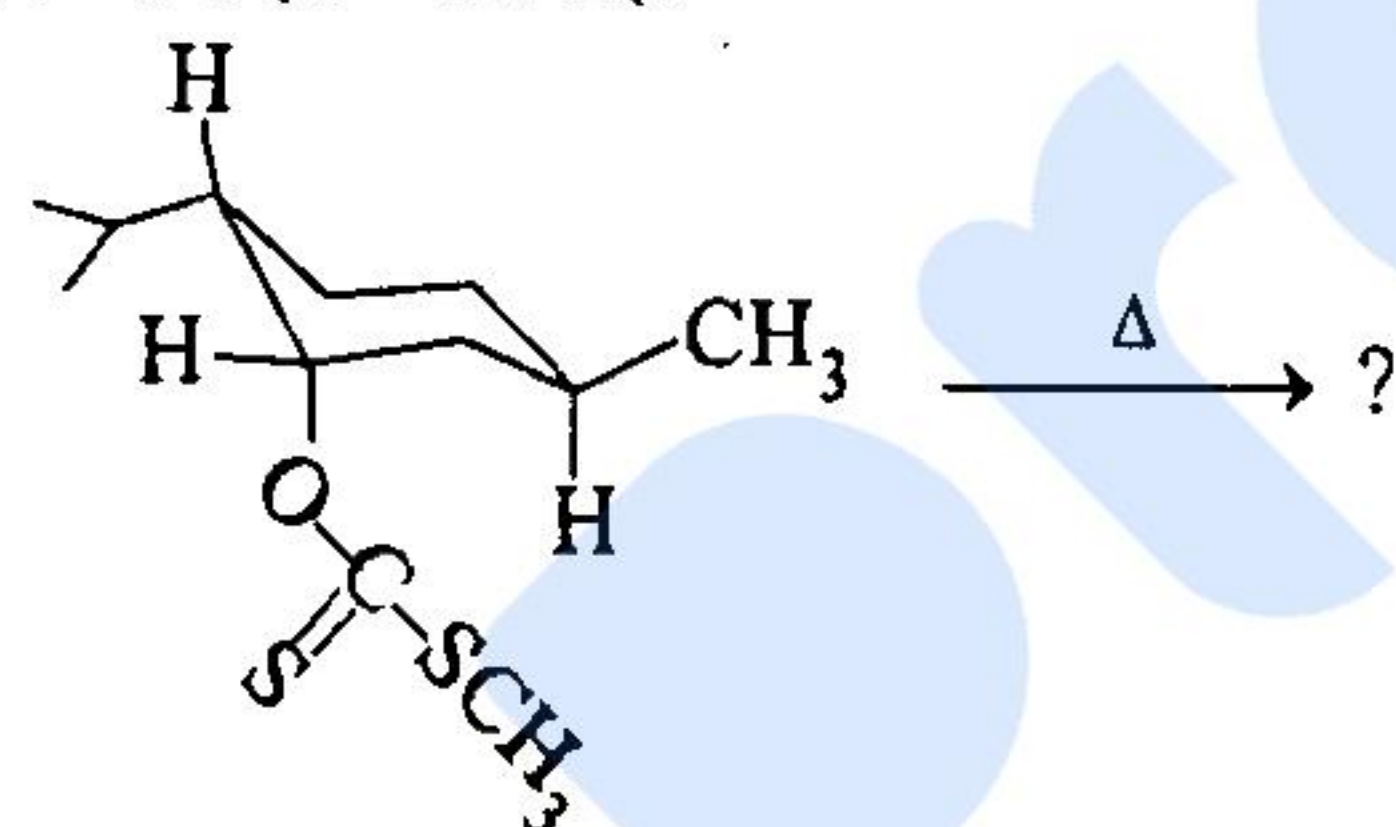


20

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

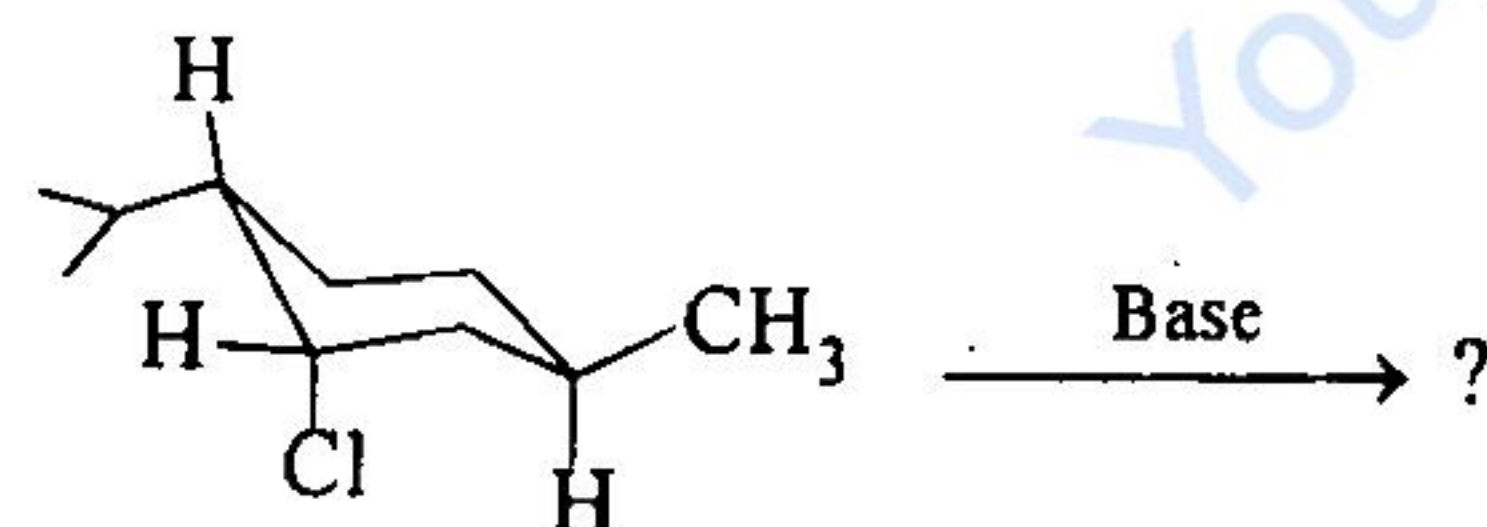


नव मैथाइल क्लोराइड

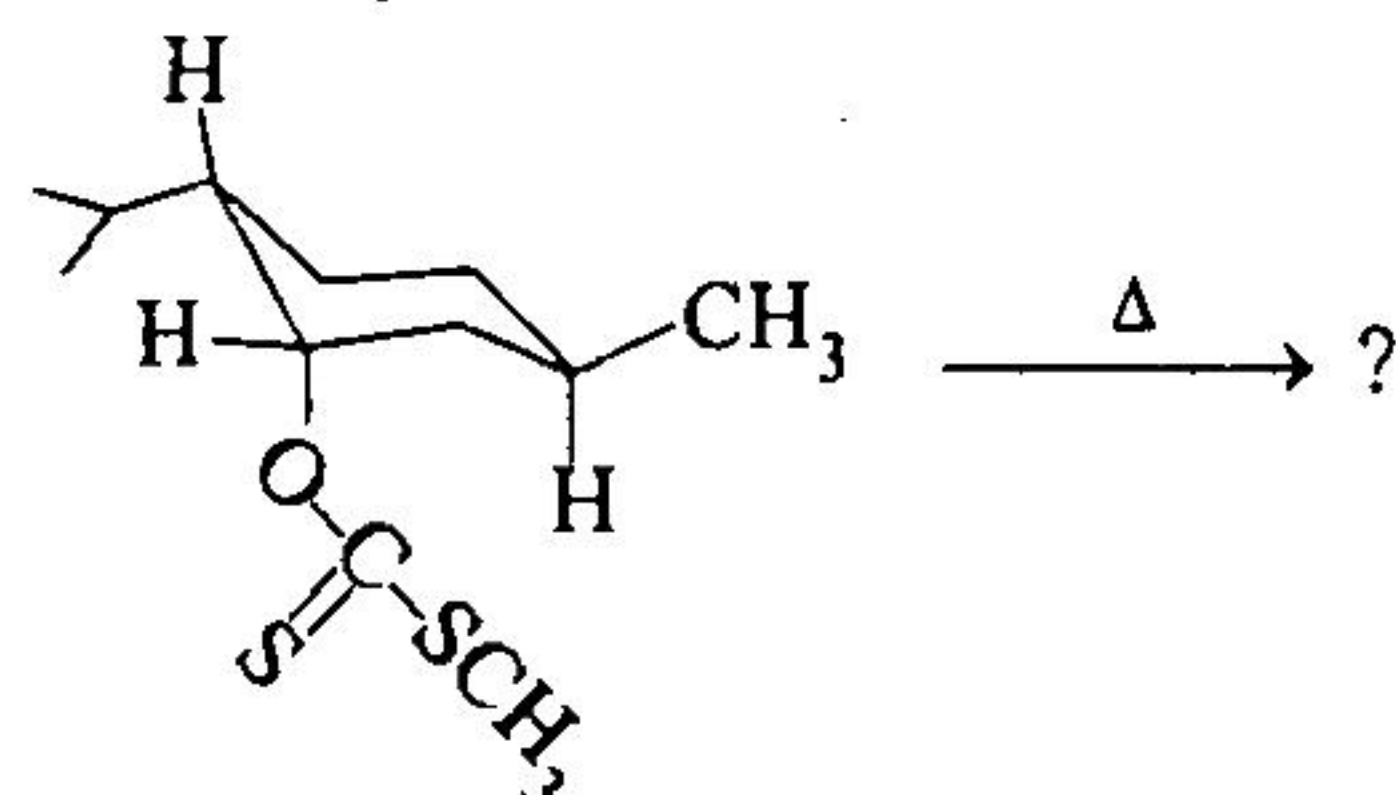


नव मैथाइल जिन्थेट

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



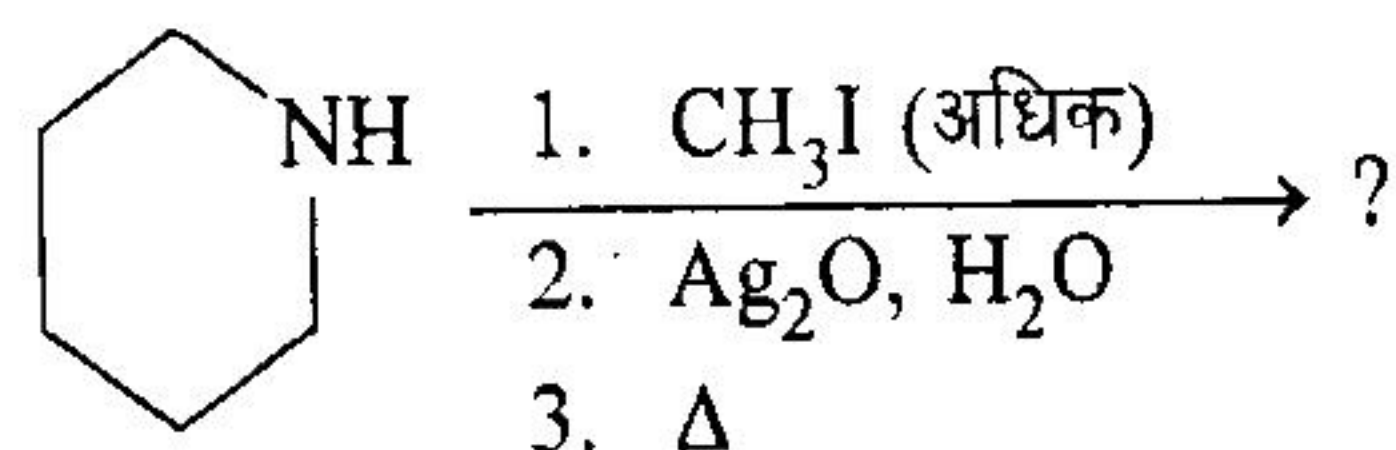
Neo-menthyl chloride



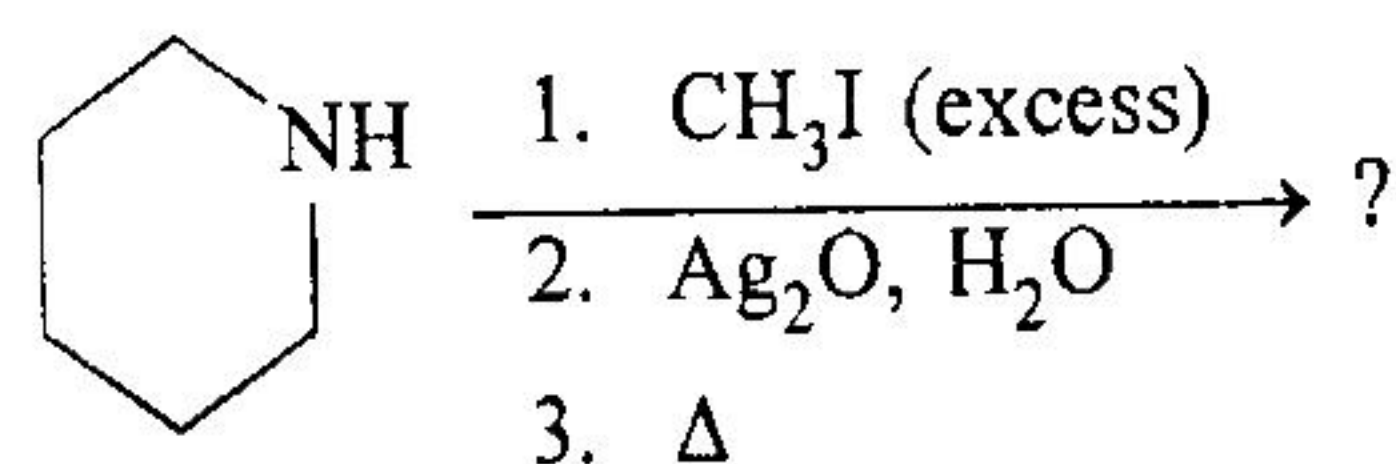
Neo-menthyl xanthate

15

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



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



15

- Q. 4(a) मैलिक ऐनहाइड्राइड के साथ साइक्लोपेंटाडीन की डील्स-एल्डर अभिक्रिया, सिस-2-ब्यूटीन के साथ साइक्लोपेंटाडीन 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.

10

- Q. 4(b) डील्स-एल्डर अभिक्रिया में देखी जाने वाली रीजियोसैलैक्टिविटीज़ का मूल स्पष्ट कीजिए। निम्नलिखित अभिक्रिया में बनने वाले प्रमुख रीजियोआइसोमर का पूर्वानुमान लगाइए :



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



10

- Q. 4(c) उपयुक्त उदाहरण के साथ निम्नलिखित को स्थापित करने के लिए उपयुक्त प्रयोग/तकनीक सुझाइए :

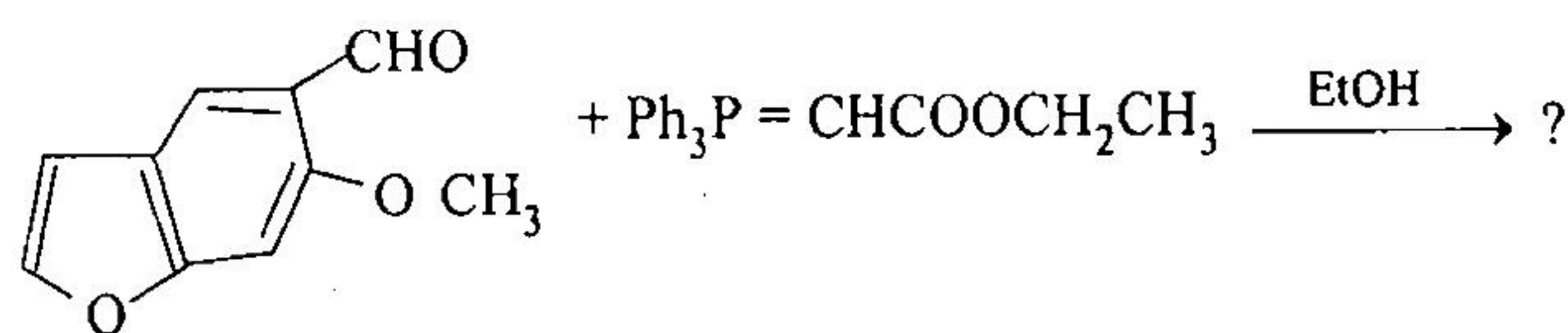
- संदिग्ध मध्यक (इंटरमीडिएट) की पहचान करना
- अंतः अणुक और अंतरा-अणुक-यांत्रिकत्वों के बीच विभेदन करना।

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

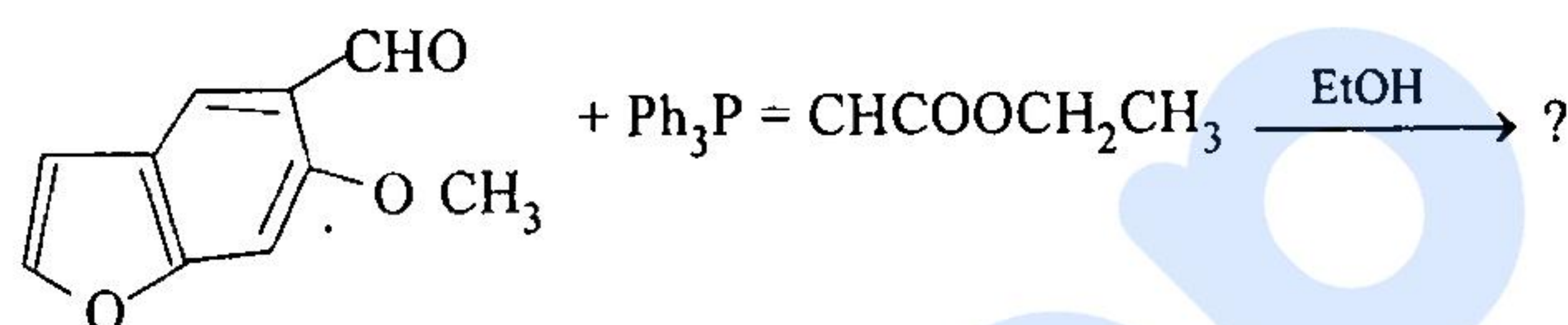
- Detection of suspected intermediate
- Differentiate between intramolecular and intermolecular mechanisms.

15

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



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 :

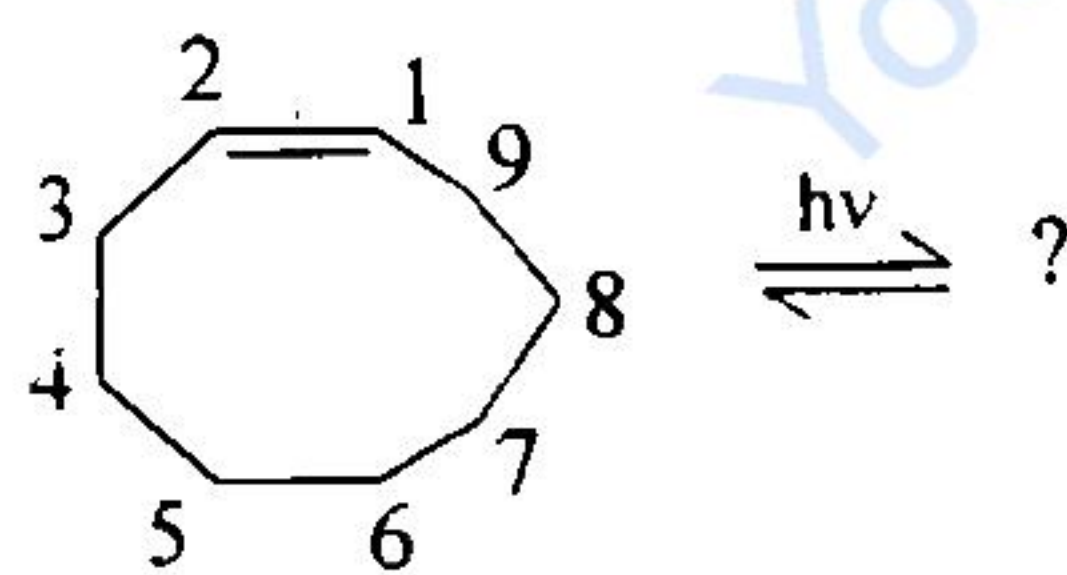


15

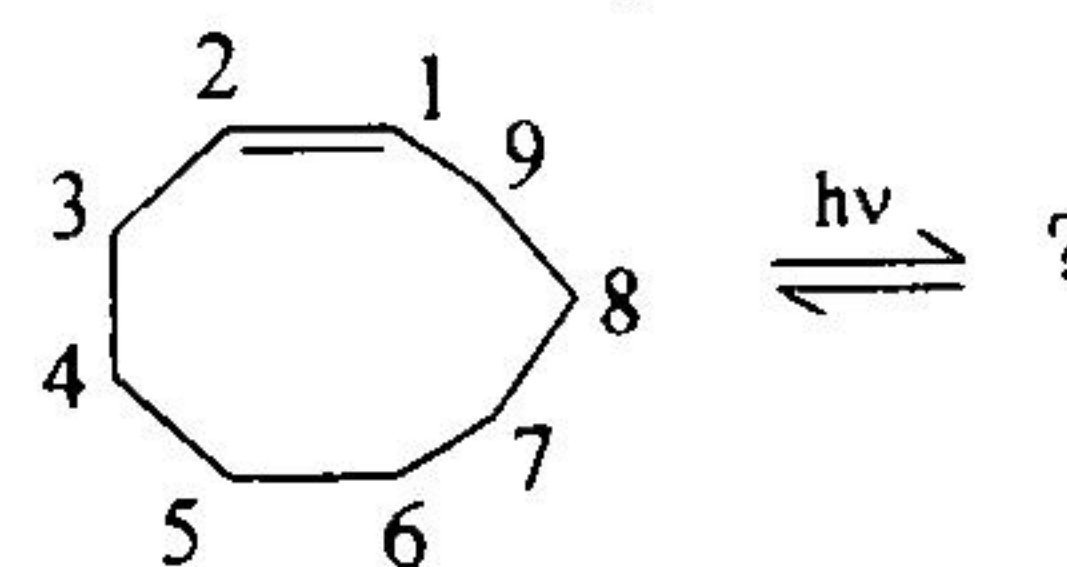
खण्ड—ब

SECTION—B

- Q. 5(a) (i) निम्नलिखित बहुलकों (पॉलिमर्स) के पुनरावर्ती एकक की संरचना का रेखाचित्र बनाइए :
निओप्रीन रबर, गट्टा पार्चा और पॉलिस्टाइरीन।
- (ii) नाइलोन-6 और केवलार तंतुओं के एकलक (मोनोमर) के लिए संश्लेषणात्मक 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. 10
- Q. 5(b) सिस-ट्रांस फोटो-आइसोमैरिज़ेशन क्या होता है ? एल्कीनों के समावयवीकरण (आइसोमैरिज़ेशन) में शामिल यांत्रिकत्व बताइए। निम्नलिखित अभिक्रिया में साम्यावस्था उत्पाद का पूर्वानुमान लगाइए :

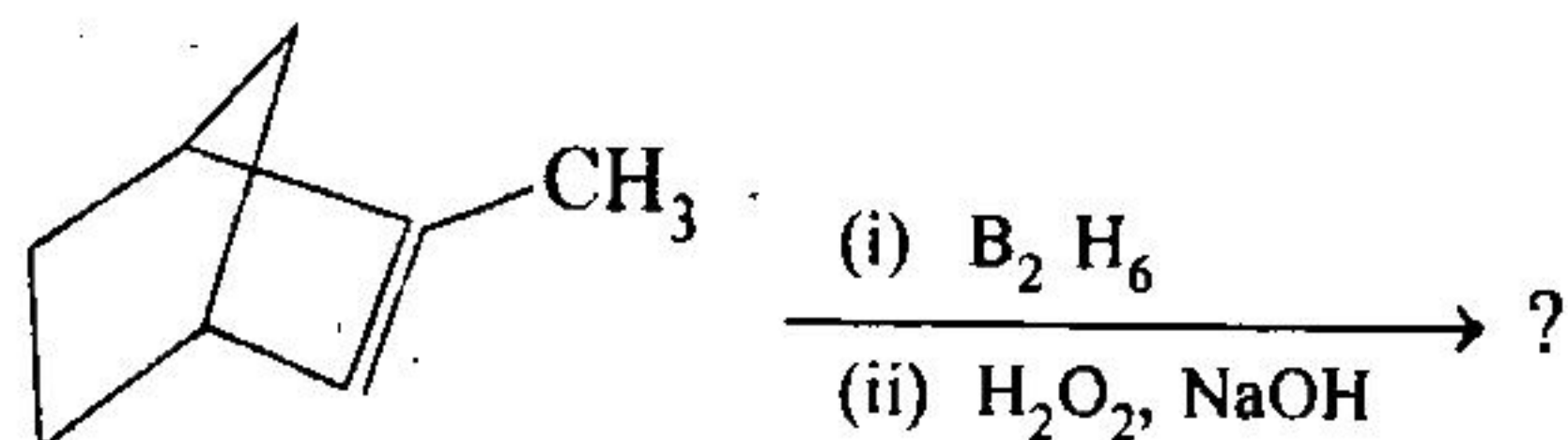


What is cis-trans photoisomerization ? Give mechanism involved in the isomerizations of alkenes. Predict the equilibrium product in the following reaction :

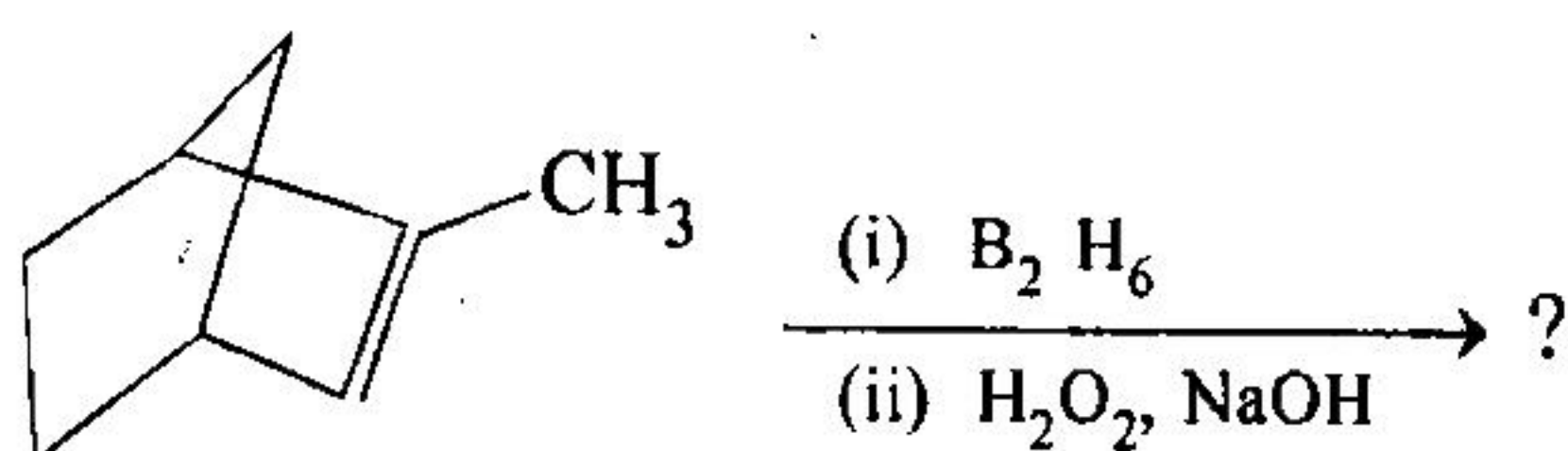


10

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

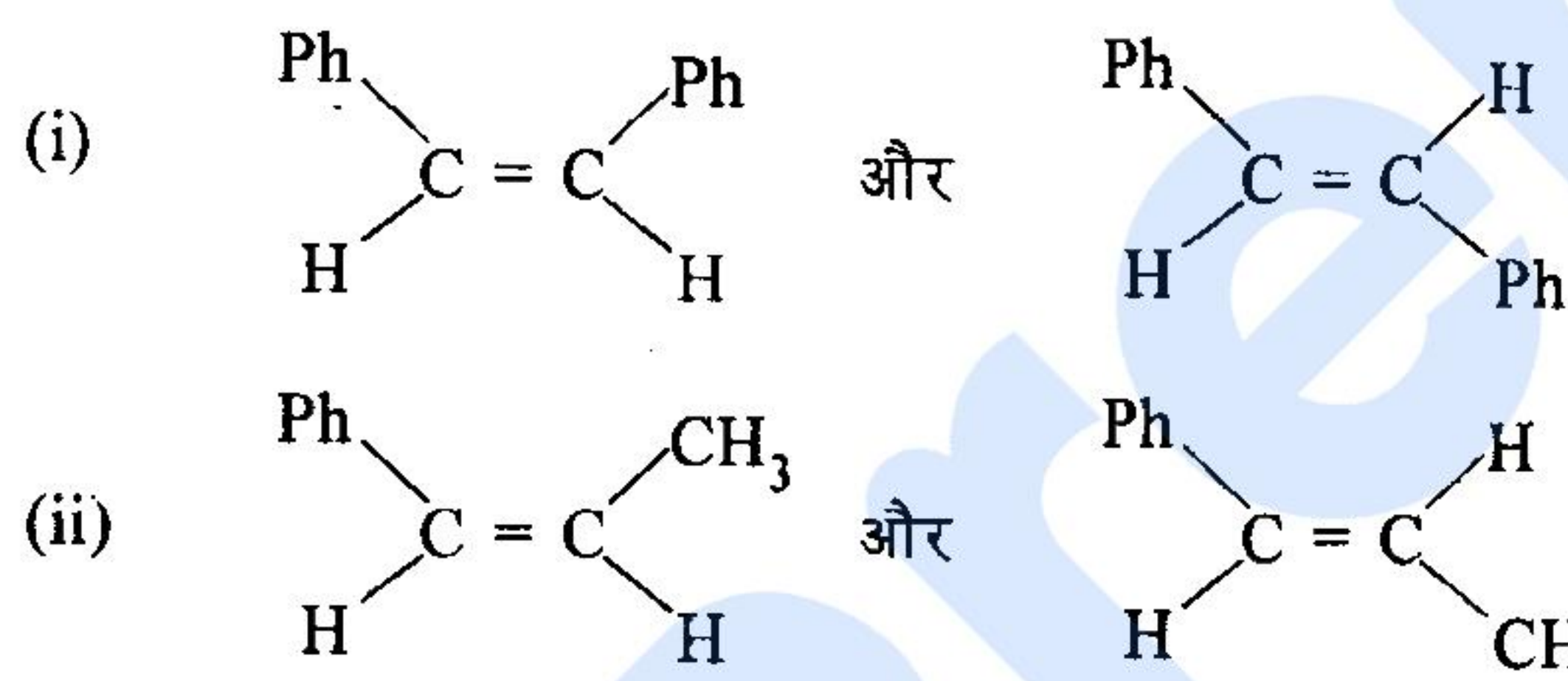


Explain why hydroboration-oxidation protocol gives anti-Markonikoff's alcohol from unsymmetrical alkene. Complete the following reaction giving predominant stereoisomer and regioisomer.

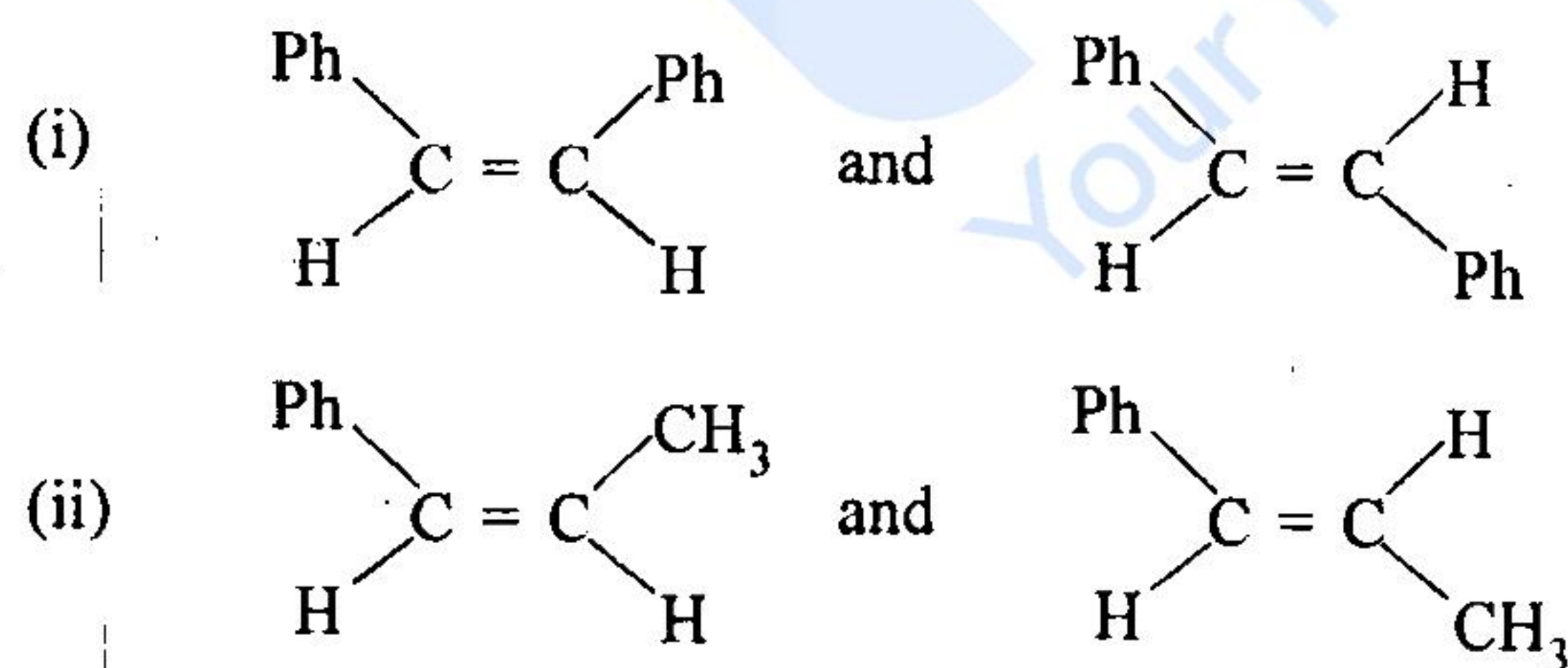


10

- Q. 5(d) स्टीरियोआइसोमरों के निम्नलिखित दो जोड़ों में से किसकी पी.एम.आर. स्पेक्ट्रमिकी में युग्मन गुणांक (कप्लिंग कौंस्टैंट) 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 :



10

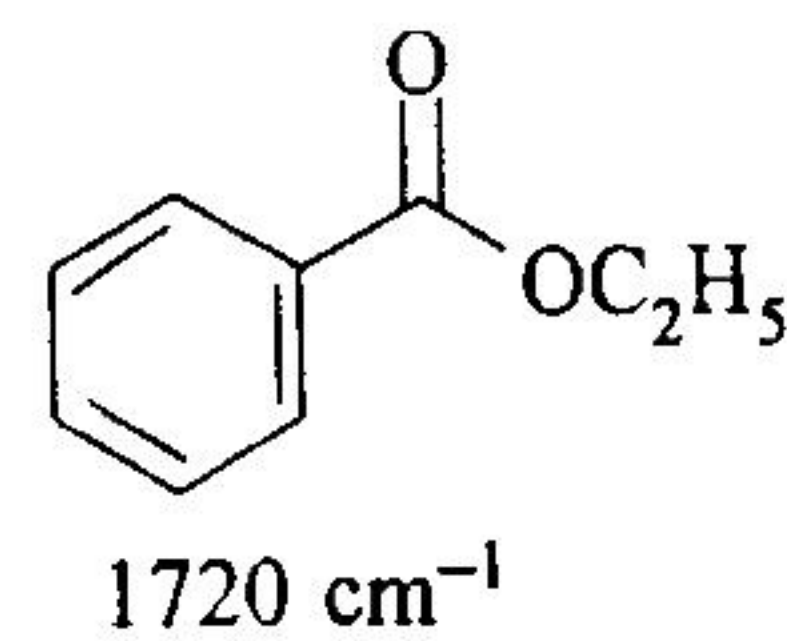
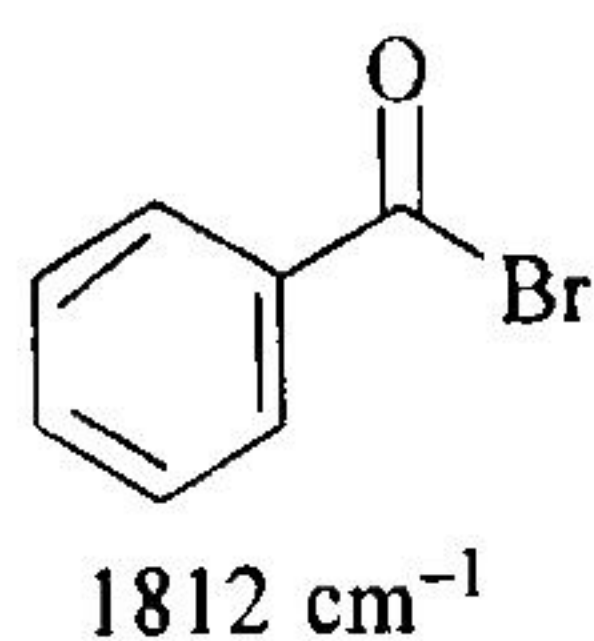
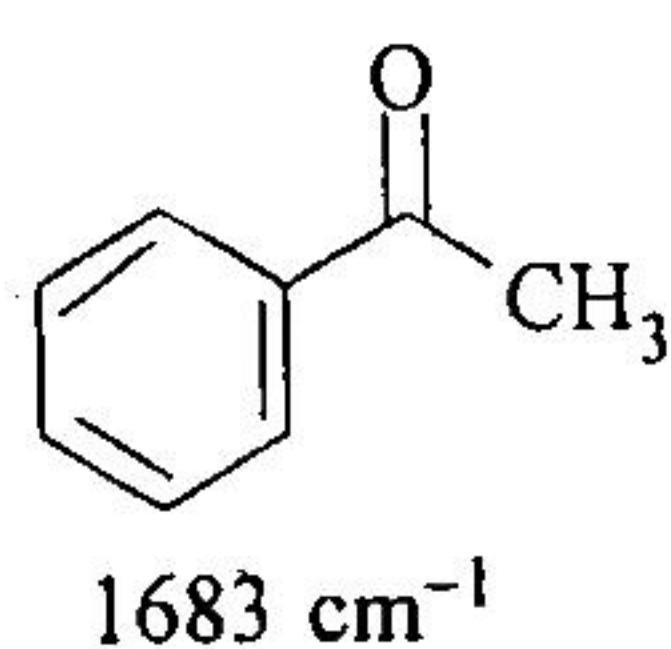
- Q. 5(e) प्रोटीनों का वर्गीकरण कीजिए। उनकी 1°, 2° और 3° संरचनाओं पर एक टिप्पणी प्रस्तुत कीजिए।

Classify the proteins. Give a note on their 1°, 2° and 3° structures.

10

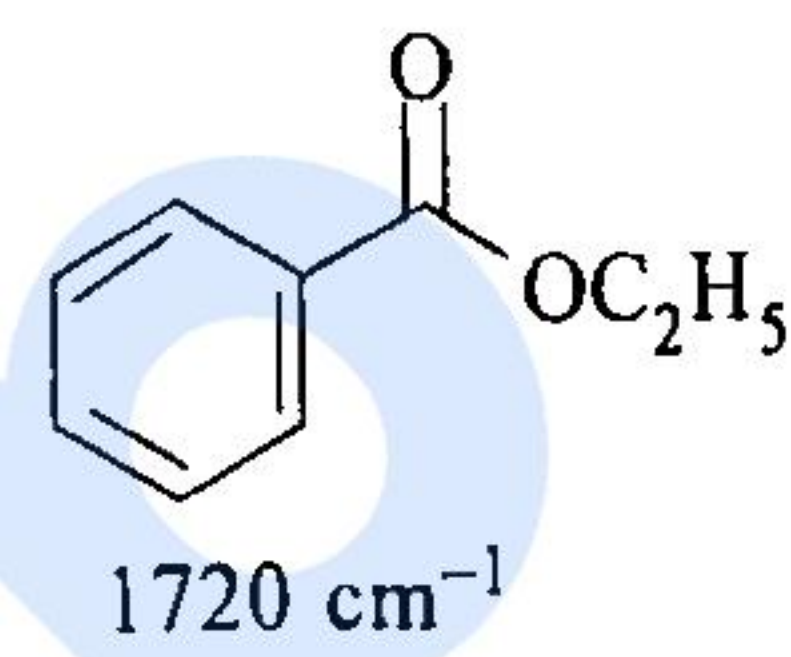
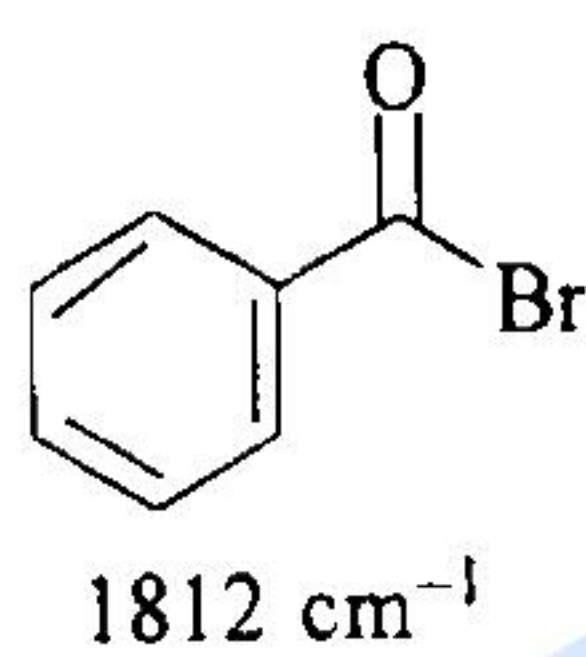
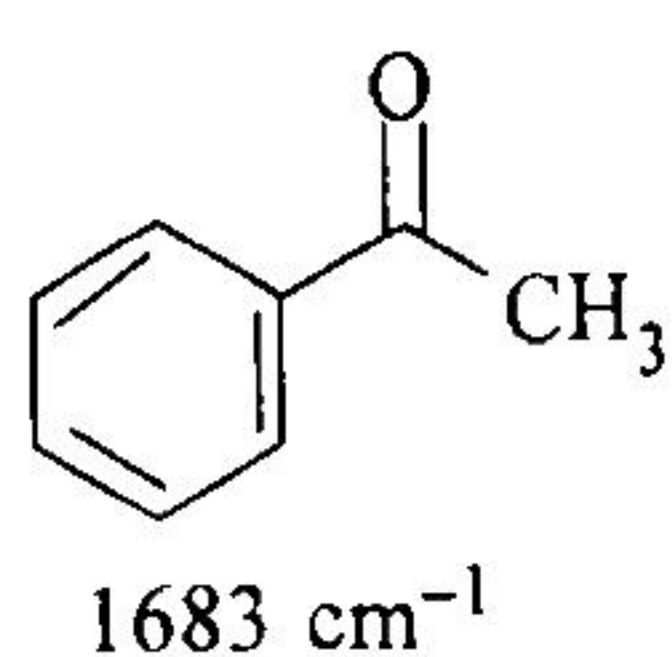
- Q. 6(a) (i) 1-फीनाइल-1-ब्यूटानोन के लिए प्रमुख m/e शिखर बताइए। उसी के लिए, मैक्लाफर्टी पुनर्विन्यास उत्पाद के विरचन में शामिल यांत्रिकत्व प्रस्तुत कीजिए।

(ii) निम्नलिखित यौगिकों के लिए विभिन्न कार्बोनिल अवशोषणों [ν 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. 10

(ii) Account for the different carbonyl absorptions [ν C = O] for the following compounds :

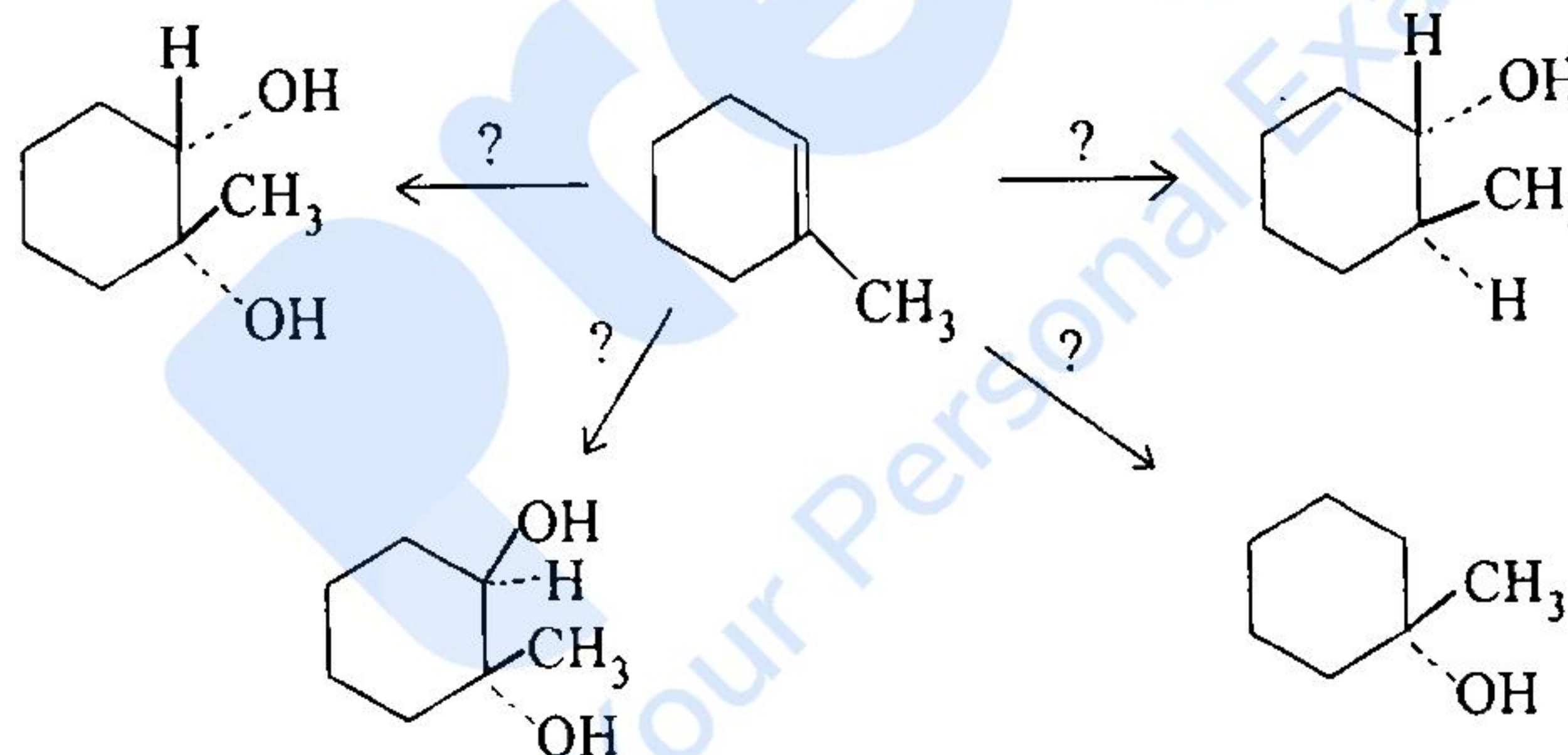


10

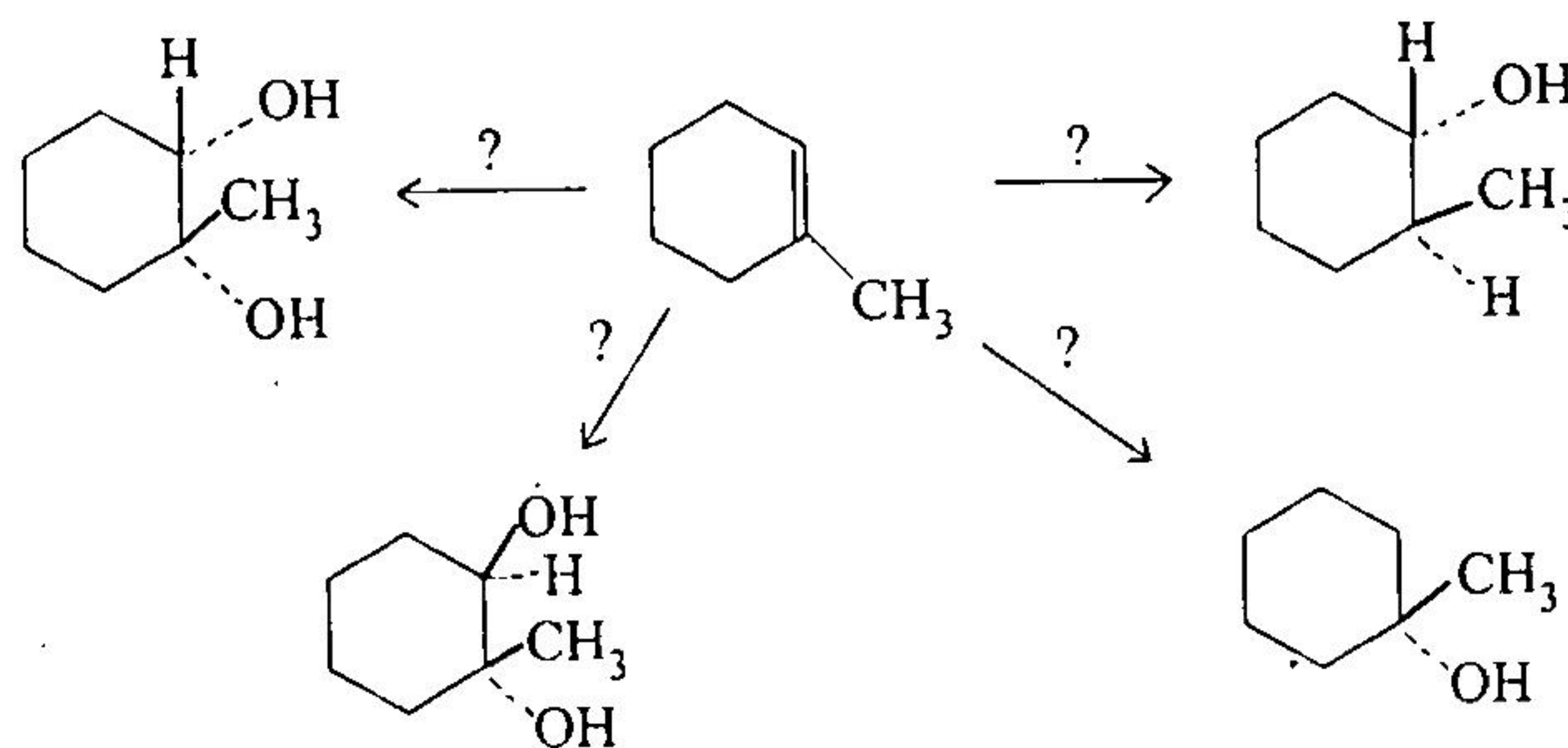
Q. 6(b) डी.एन.ए. और आर.एन.ए. की संरचनाओं के चारों आधारों सहित, रेखाचित्र बनाइए।

Draw the structures of DNA and RNA with all four bases. 15

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 :



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



15

Q. 7(a) निम्नलिखित स्पैक्ट्रमी आंकड़ों के आधार पर, मोल फार्मूला $C_9H_{10}O_2$ के यौगिक की संरचना नियत कीजिए :

- (i) UV (EtOH) : $\lambda_{\max}$ 268, 264, 257, 243 nm
- (ii) IR : 1745 सेमी^{-1} , 1225 सेमी^{-1} , 749 सेमी^{-1} , 697 सेमी^{-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) : $\lambda_{\max}$ 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.

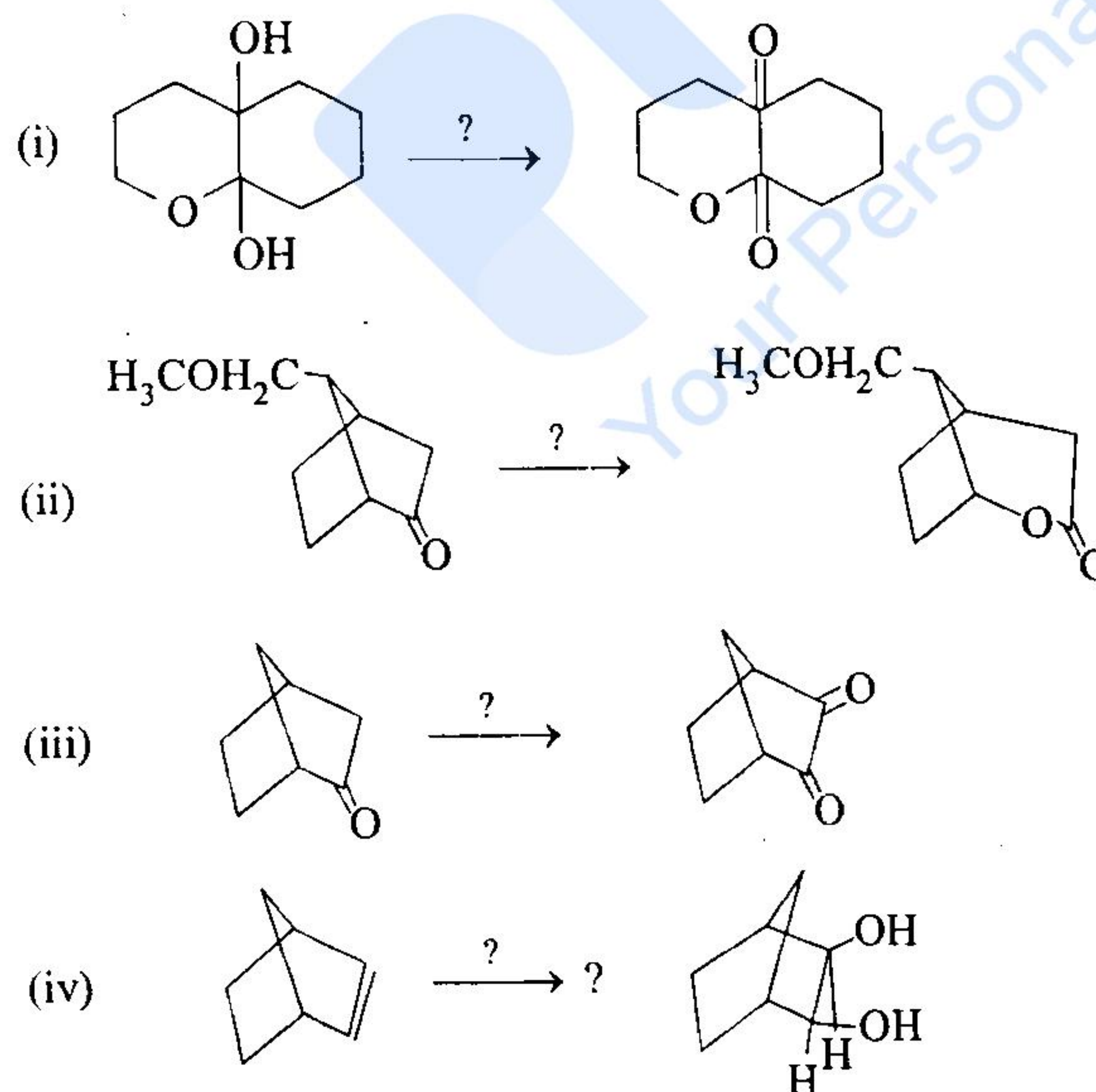
15

Q. 7(b) (i) पीवीसी (PVC), पीईटी (PET) और एसबीआर (SBR) के पुनरावर्ती एकक का रेखाचित्र बनाइए।
(ii) नाइलोन-6, 6 के एकलकों (मोनोमर्स) के लिए सांश्लेषिक मार्ग का रेखाचित्र बनाइए।

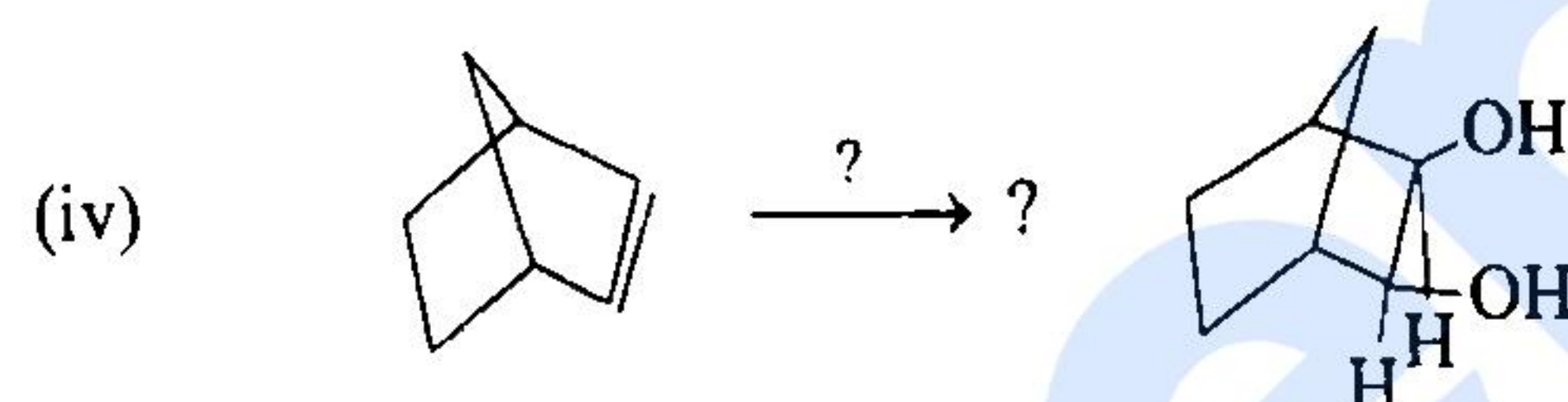
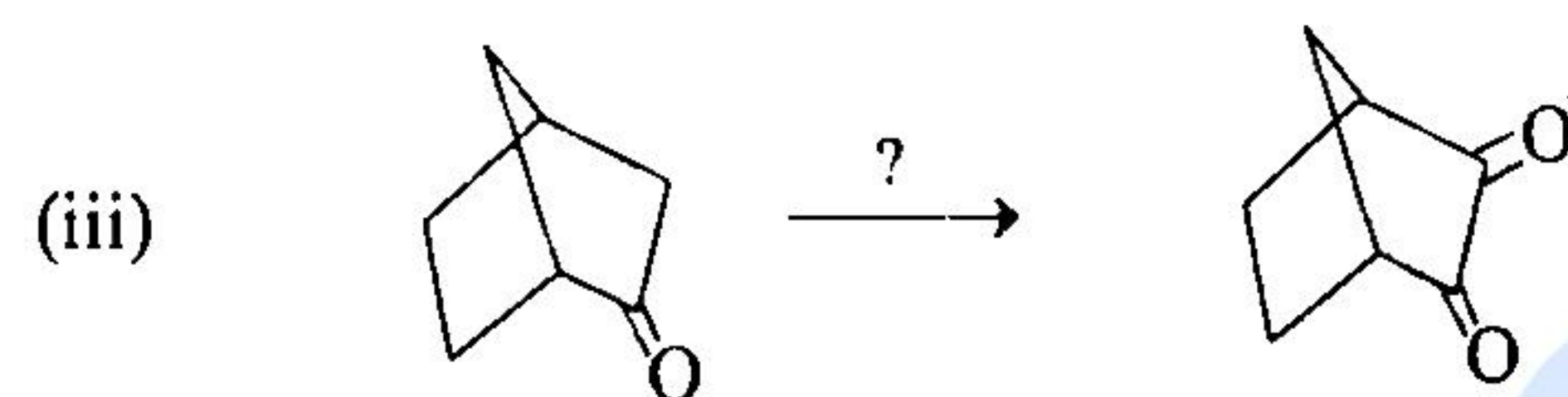
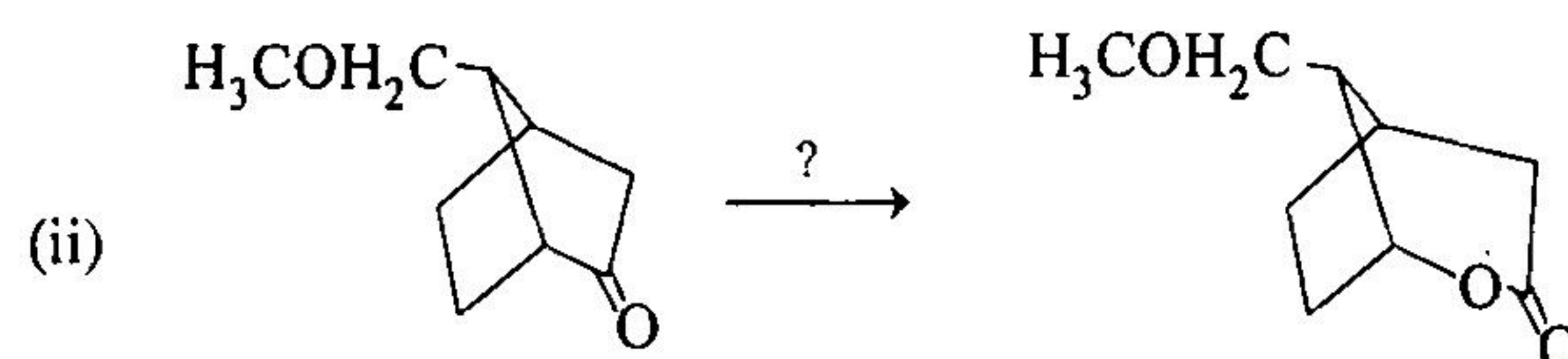
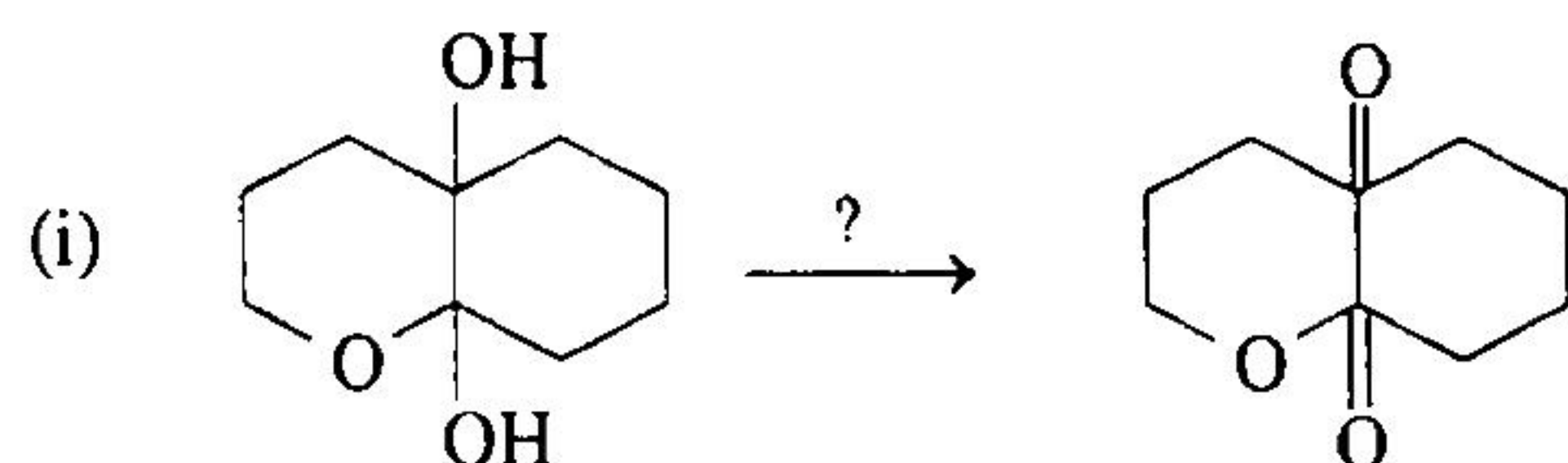
- (i) Draw the structure of repeating unit of PVC, PET and SBR.
- (ii) Sketch the synthetic route for monomers of Nylon-6, 6.

15

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



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



20

Q. 8(a) निम्नलिखित यौगिकों के लिए ^1H NMR स्पेक्ट्रमों का पूर्वानुमान लगाइए :

(i) 1-प्रोपीन

(ii) 1-फिनाइल-1-प्रोपेनॉन।

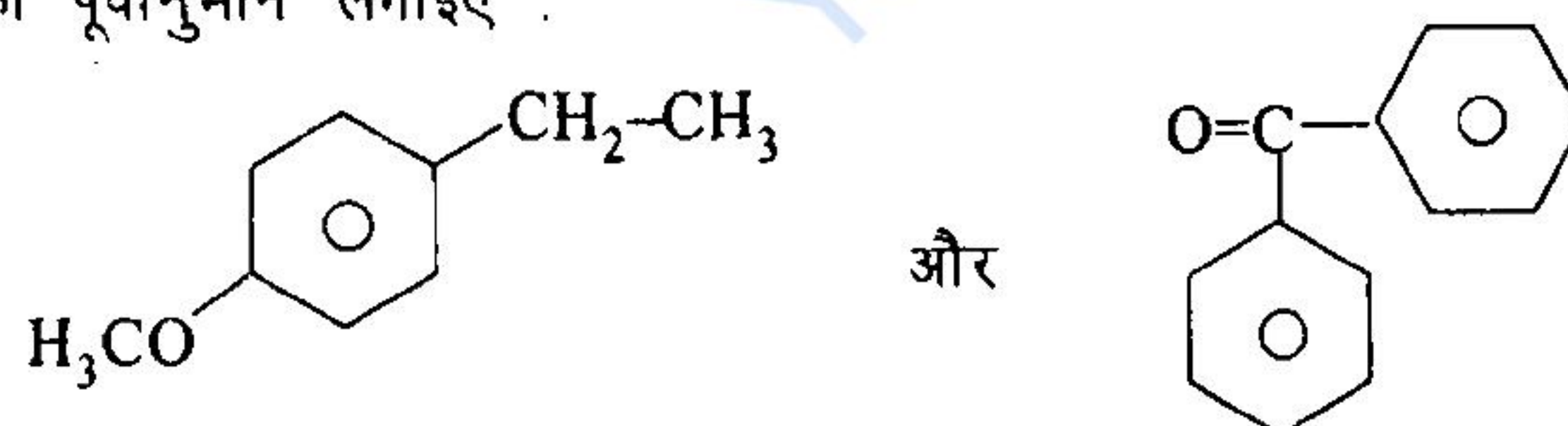
Predict ^1H NMR spectra for the following compounds :

(i) 1-propene

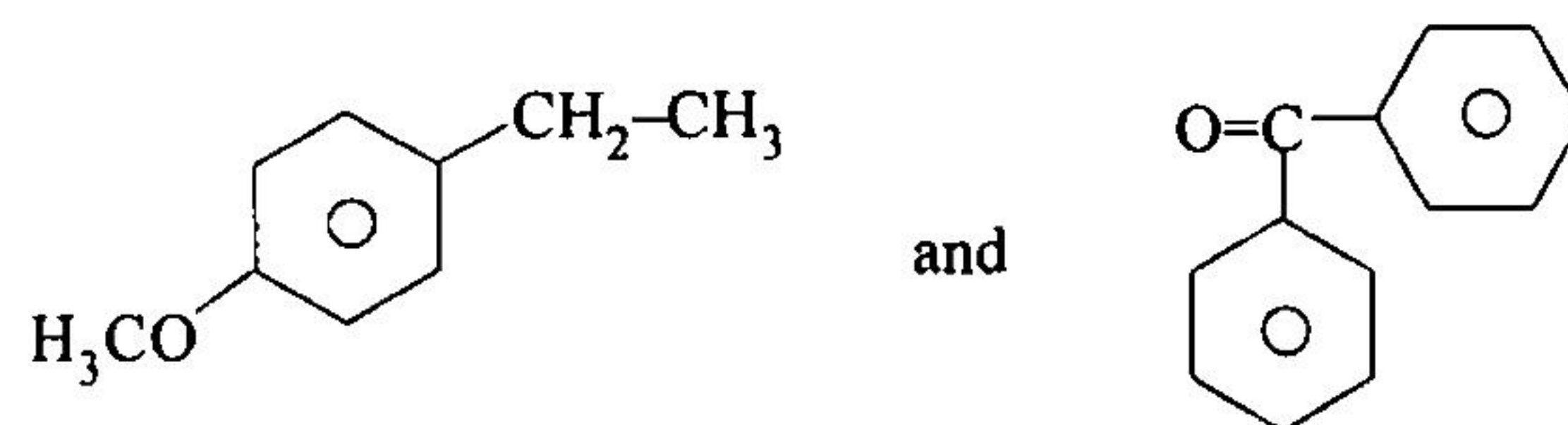
(ii) 1-phenyl-1-propanone.

10

Q. 8(b) द्रव्यमान स्पेक्ट्रमिकी (मास स्पेक्ट्रोस्कोपी) में निम्नलिखित यौगिकों के लिए आधार शिखर (बेस पीक) का पूर्वानुमान लगाइए :

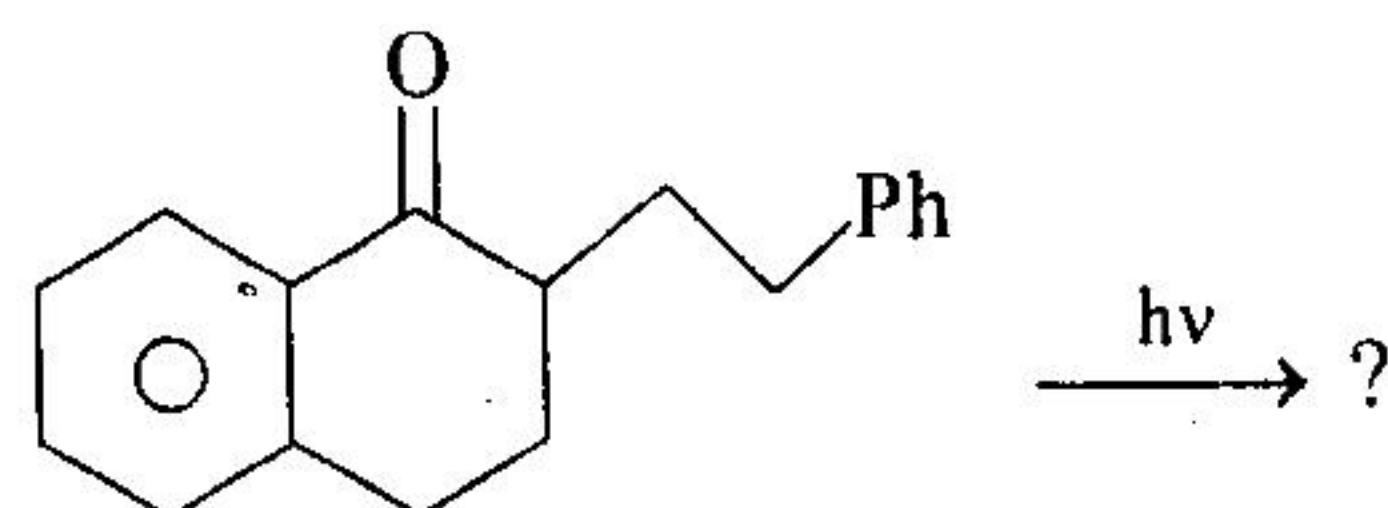


Predict the base peaks for the following compounds in mass spectroscopy :

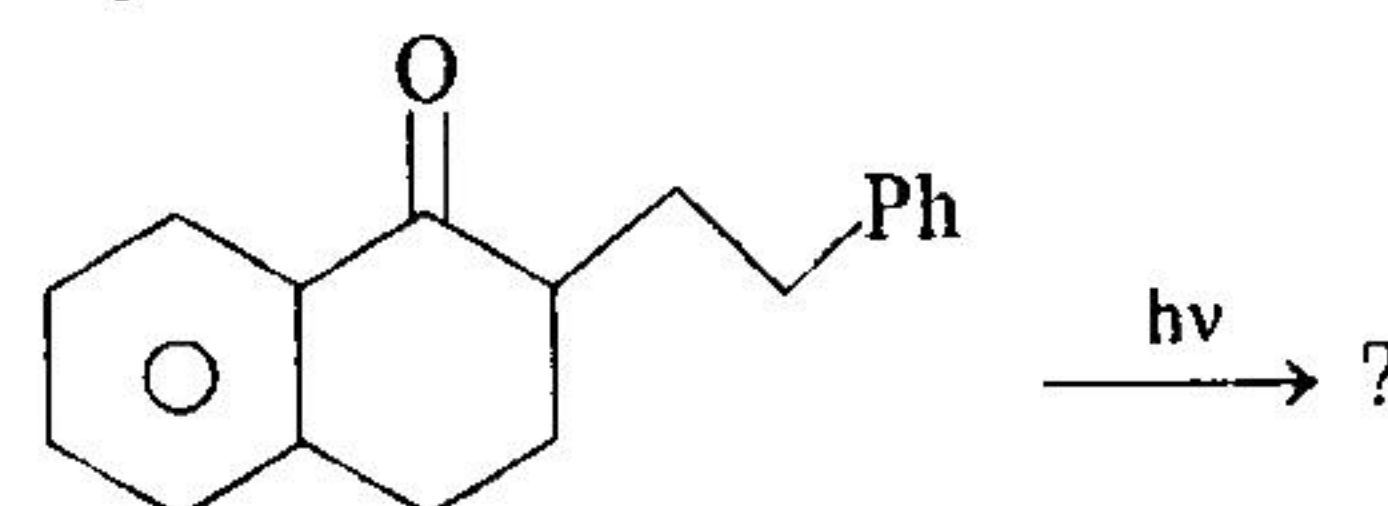


10

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

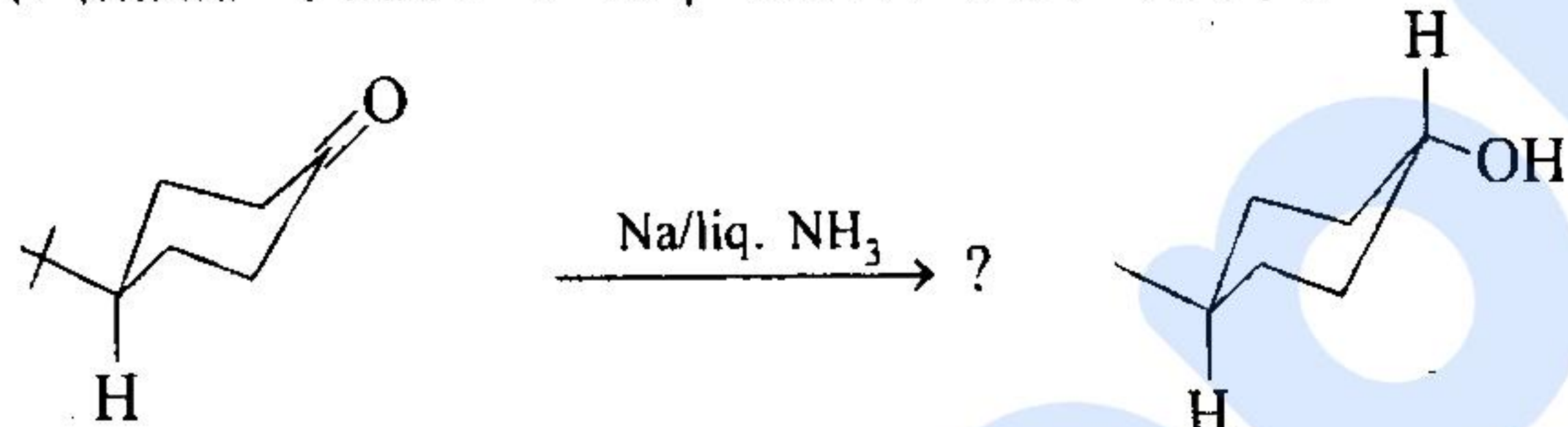


Give mechanism involved in Norrish type II reaction and predict the products in the following reactions :

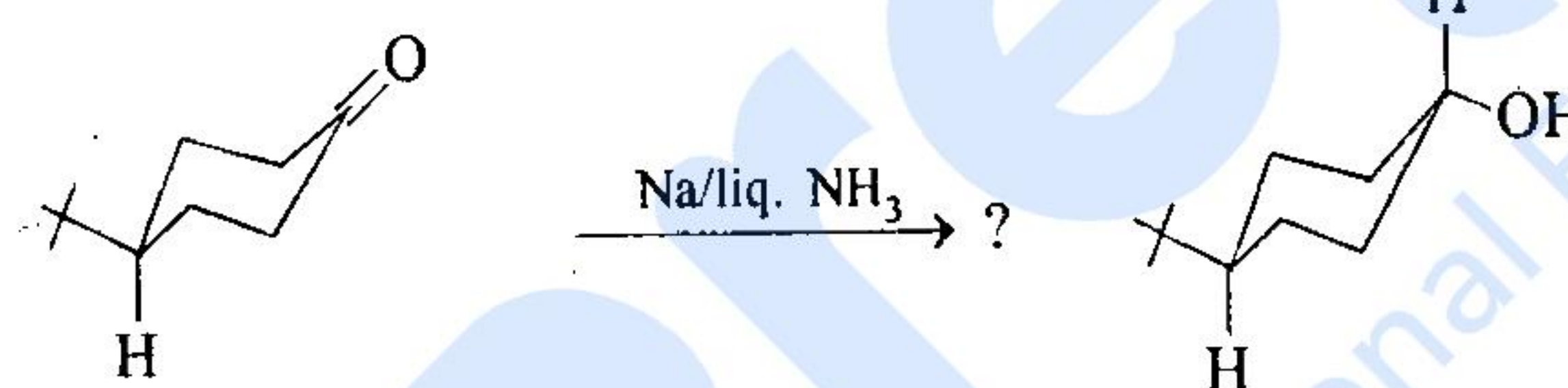


10

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



Provide mechanism for the following conversion :



5

- 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

- Q. 8(f) तापसुघट्यों (थर्मोप्लास्टिक्स) और तापदृढ़ों (थर्मोसेट्स) के बीच अंतर को उदाहरण के द्वारा स्पष्ट कीजिए।

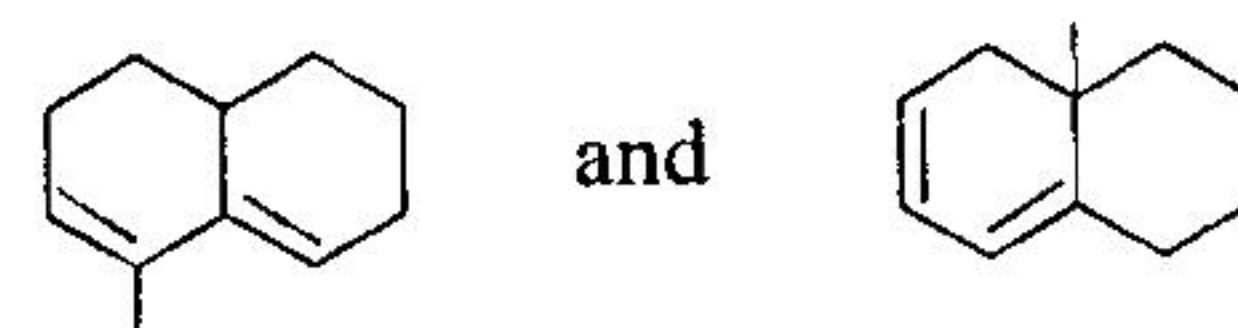
Illustrate the difference between thermoplastics and thermosetss.

5

- Q. 8(g) निम्नलिखित यौगिकों के लिए $\lambda_{\max}$ का परिकलन कीजिए :



Calculate $\lambda_{\max}$ for the following compounds :



5