www.prepp.in

Prepp
Your Personal Exams Guide

UPSC CSE 2015 MAINS PAPER 7 DECEMBER 23, 2015 CHEMISTRY OPTIONAL PAPER II QUESTION PAPER

CS (Main) Exam:2015 **C-AVZ-O-DINB**

रसायन विज्ञान / CHEMISTRY

प्रश्न-पत्र II / Paper II

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

प्रश्न-पत्र के लिए विशिष्ट अनुदेश

कृपया प्रश्नों का उत्तर देने से पूर्व निम्नलिखित 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.

---

www.prepp.in

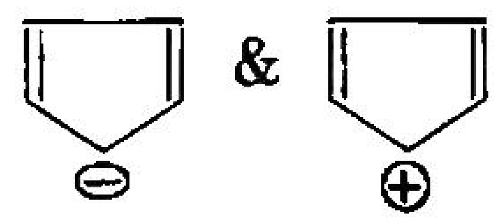
Prepp
Your Personal Exams Guide

खण्ड A

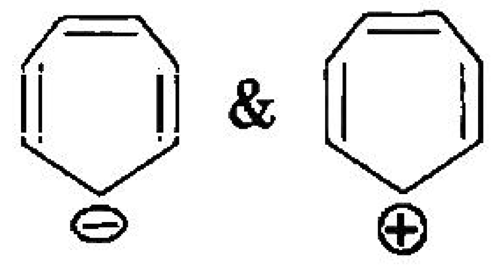
SECTION A

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*



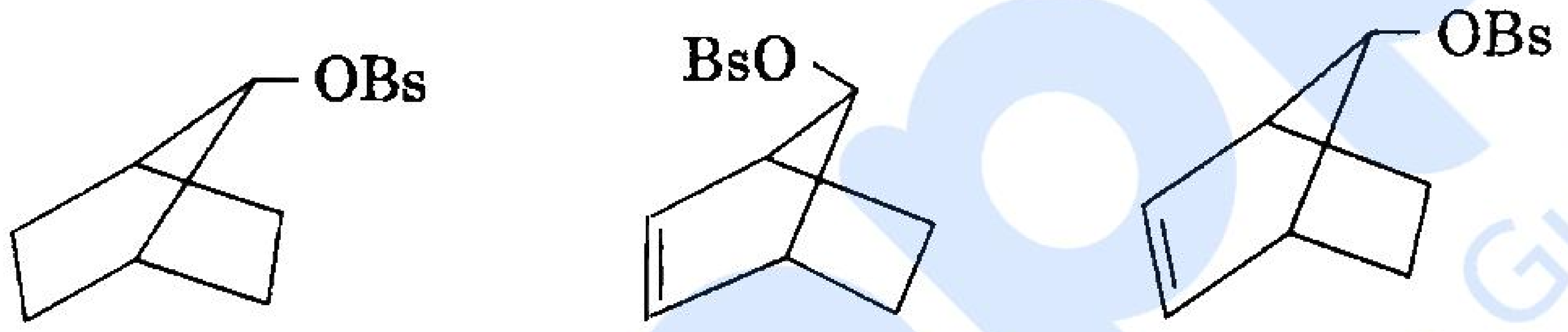
I



II

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

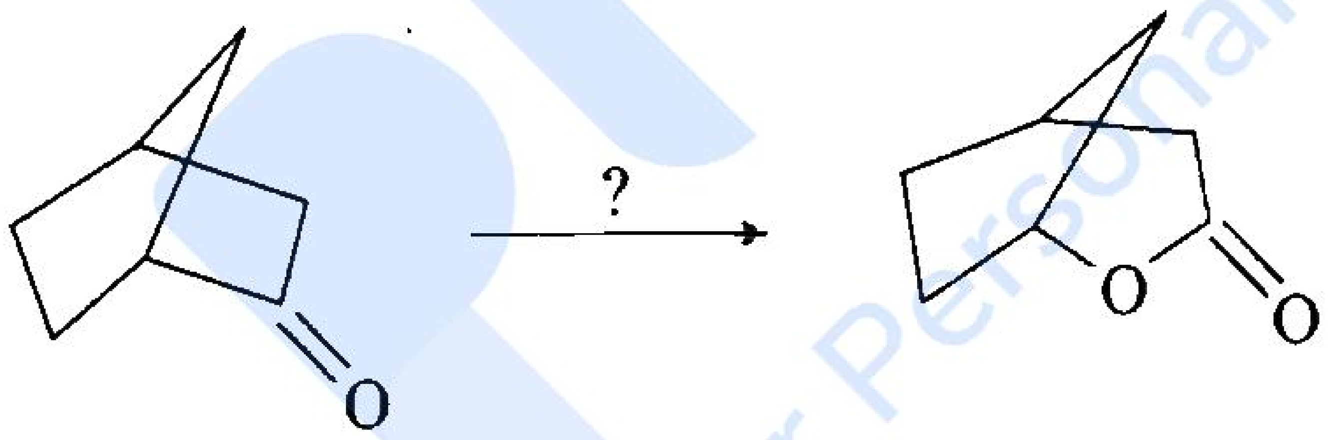
Enumerate the reasons for different rates of acetolysis for the following compounds : *10*



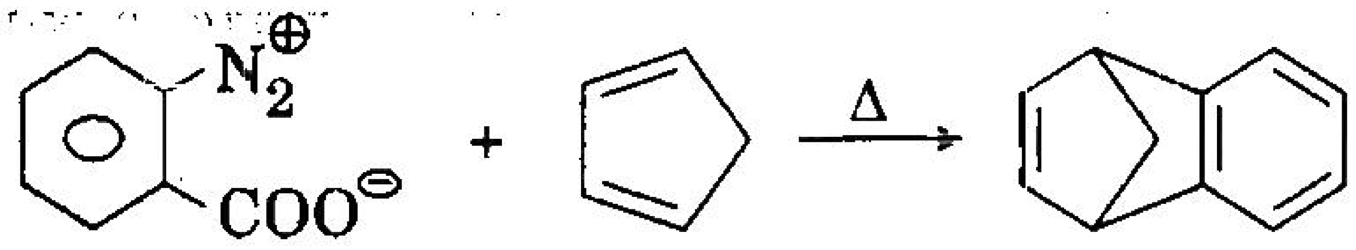
10^1 10^7 10^{11}

(c) निम्नलिखित अभिक्रिया का नाम लिखिए और उपयुक्त अभिकर्मक एवं क्रियाविधि दीजिए :

Name the following reaction and give suitable reagent and mechanism : *10*

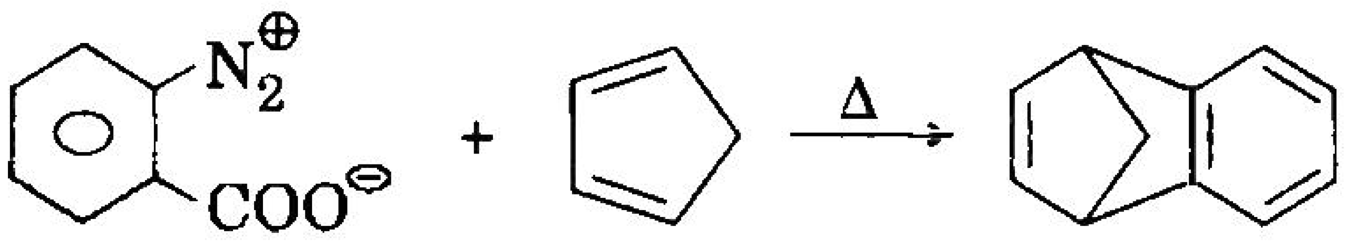


(d) निम्नलिखित अभिक्रिया में संभव मध्यक की उपस्थिति स्थापित करने के लिए उपयुक्त प्रयोग डिज़ाइन कीजिए :



पृथक् ना किए जा सकने वाले मध्यक को पहचानिए ।

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

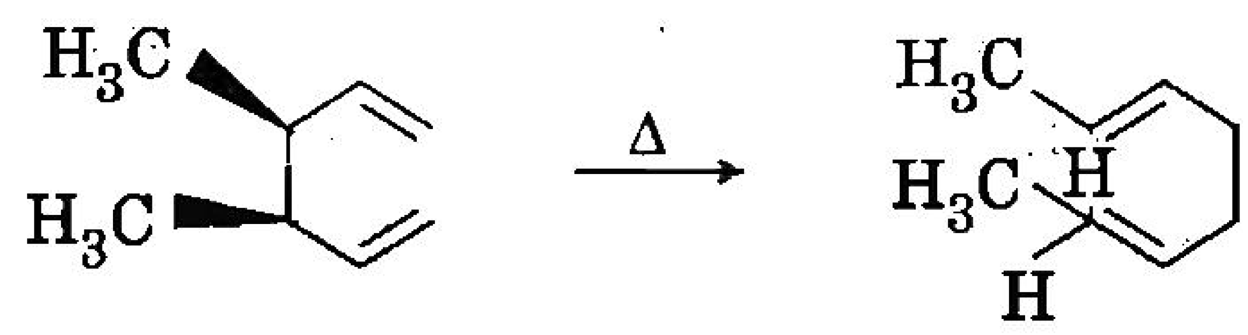


Identify the non-isolable intermediate. *10*

www.prepp.in

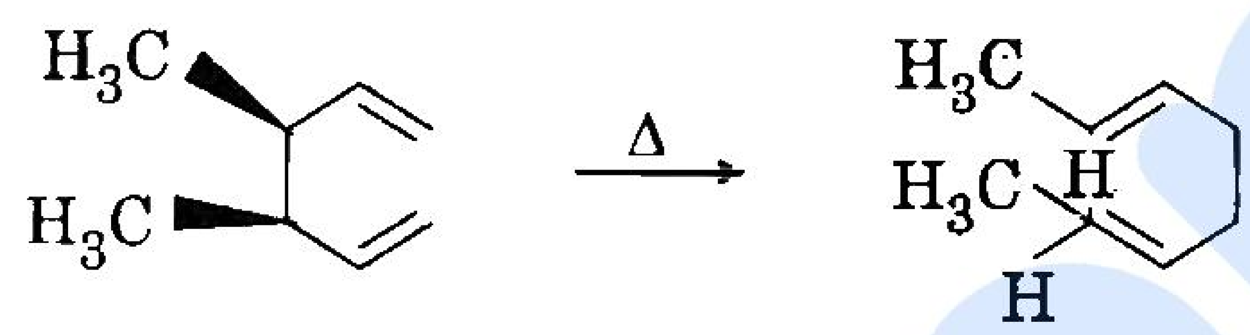
Prepp
Your Personal Exams Guide

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



मीसो-3,4-डाइमेथिल-1,5-पेन्टाडाईन सिस-ट्रांस-2,6-ऑक्टाडाईन

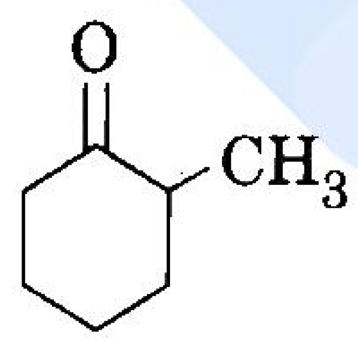
Account for the stereochemical outcome in the following reaction by proposing appropriate transition state : 10

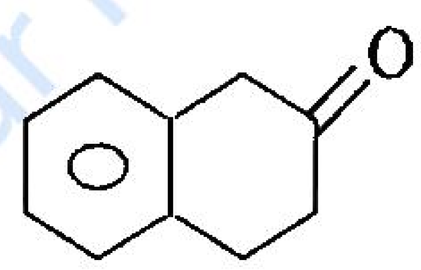


Meso-3,4-dimethyl-1,5-pentadiene cis-trans-2,6-octadiene

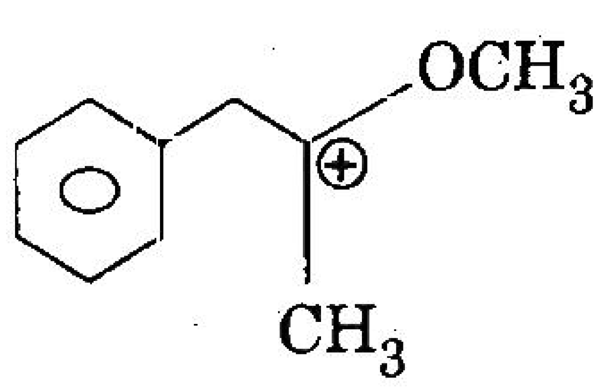
Q2. (a) गतिक (काइनेटिक) एवं ऊष्मागतिक (थर्मोडाइनेमिक) अवस्थाओं में 2-मेथिलसाइक्लोहैक्सैनोन अलग-अलग इनोलेट्स देता है । जबकि गतिक एवं ऊष्मागतिक अवस्थाओं में 2-टेट्रालोन केवल एक ही इनोलेट देता है । प्रत्येक मामले में इनोलेटों की संरचनाओं का पूर्वानुमान कीजिए और उनके कारणों के साथ विवेचना कीजिए ।

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. 10

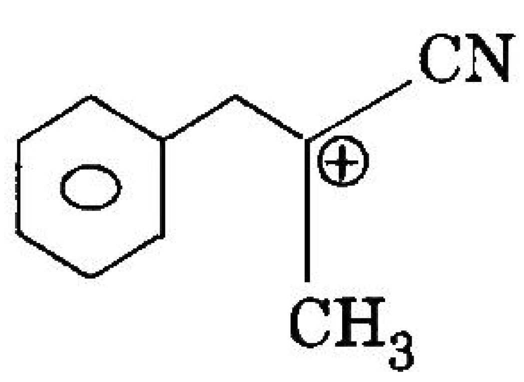


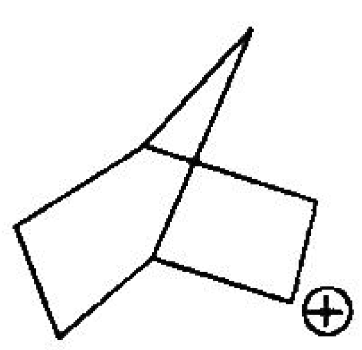


(b) निम्नलिखित युग्मों में से कौन-सा कार्बो-कैटायन अधिक स्थायी होगा ? कारण बताइए ।

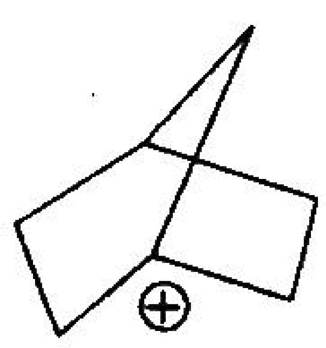


एवं



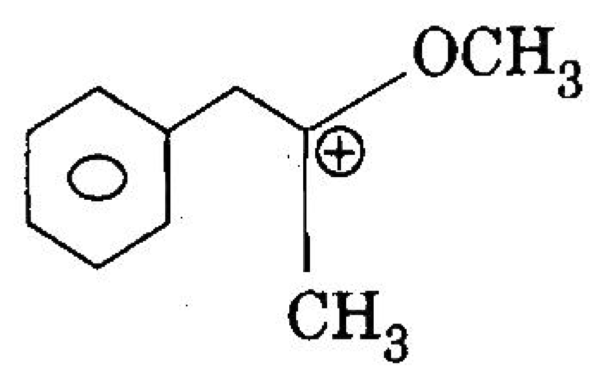
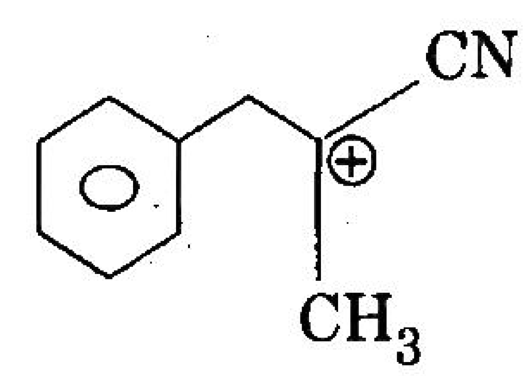


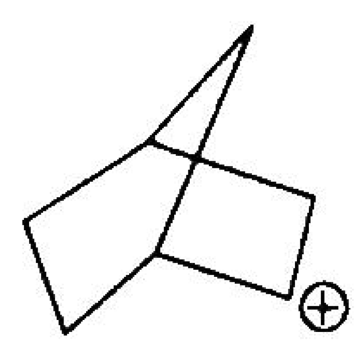
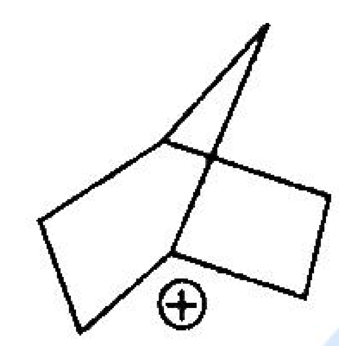
एवं



www.prepp.in

Which of the carbo-cations will be more stable in each of the following pairs ? Give reasons. *10*

 and 

 and 

(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 ।

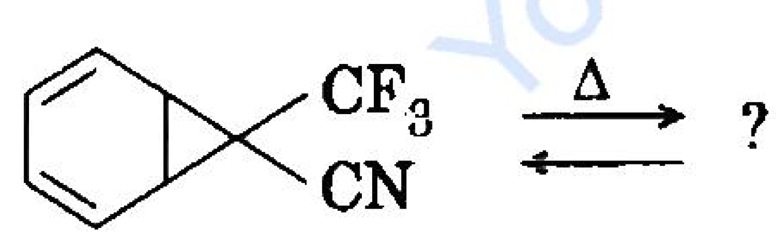
Addition of hydrogen iodide to 3,3-dimethyl-1-butene (A) yields mixture of 3-iodo-2,2-dimethylbutane and 2-iodo-2,3-dimethylbutane. Offer a mechanism to account for the formation of the products. *15*

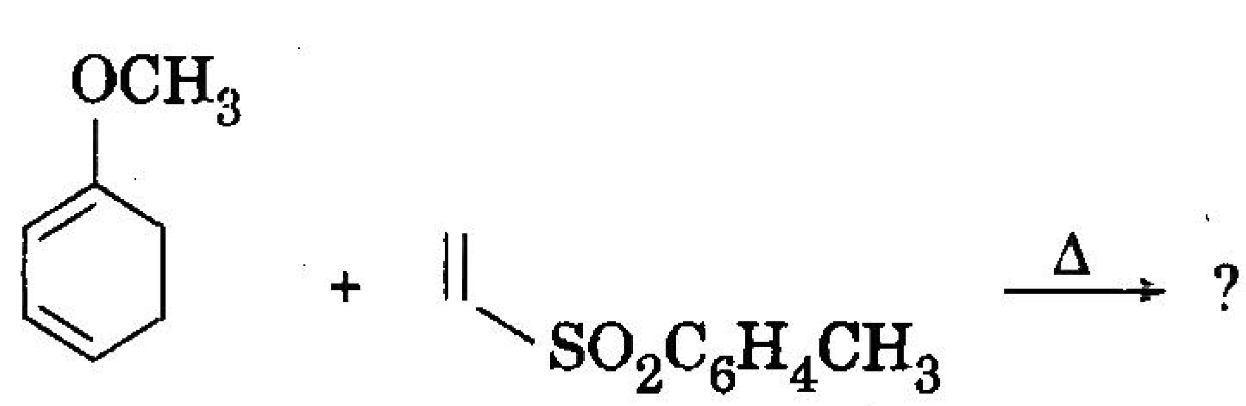
$$H_3C-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH=CH_2$$

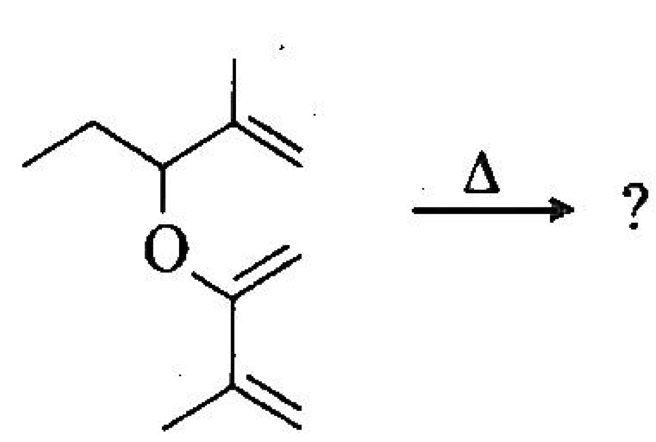
(A)

(d) निम्नलिखित रूपांतरणों में अभिक्रिया को पहचानिए और उत्पादों का पूर्वानुमान कीजिए :

Identify the reaction and predict the product/s in the following transformations : *15*

(i) 

(ii) 

(iii) 

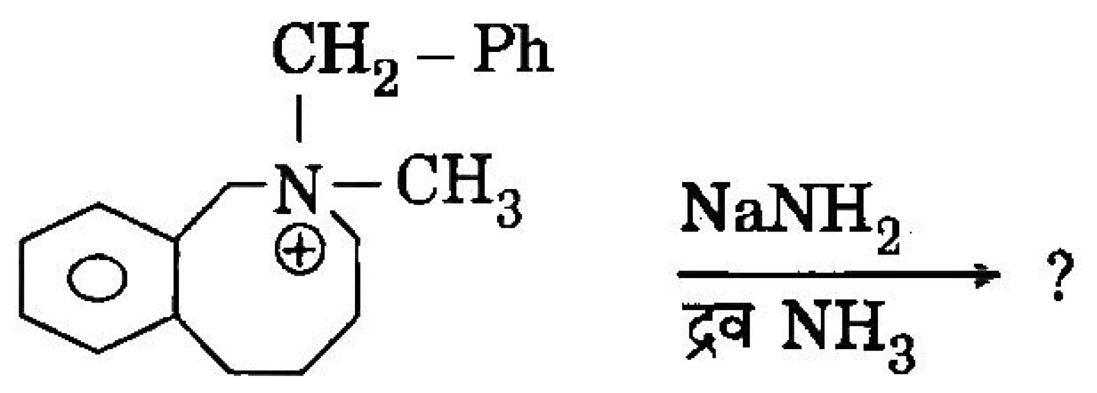
www.prepp.in

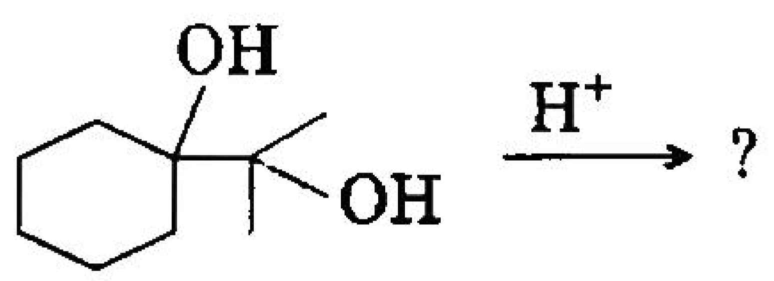
Prepp
Your Personal Exams Guide

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 ।

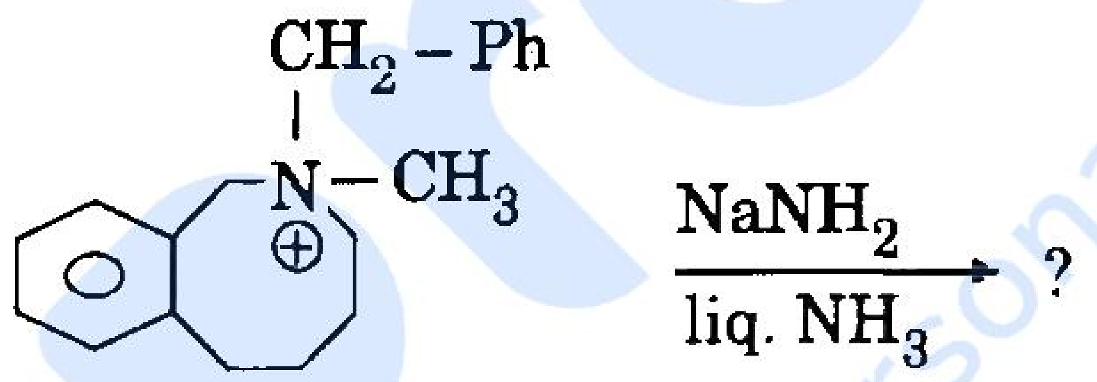
Briefly explain the important methods of generation of carbenes. Explain what are singlet and triplet carbenes. Predict the product/s in the reaction of cis-2-butene with singlet and triplet carbenes. *10*

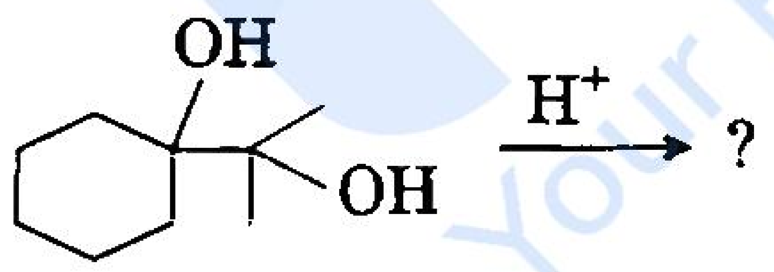
(b) निम्नलिखित रासायनिक रूपांतरणों के लिए उत्पादों का पूर्वानुमान कीजिए और क्रियाविधि प्रस्तावित कीजिए :

(i) 

(ii) 

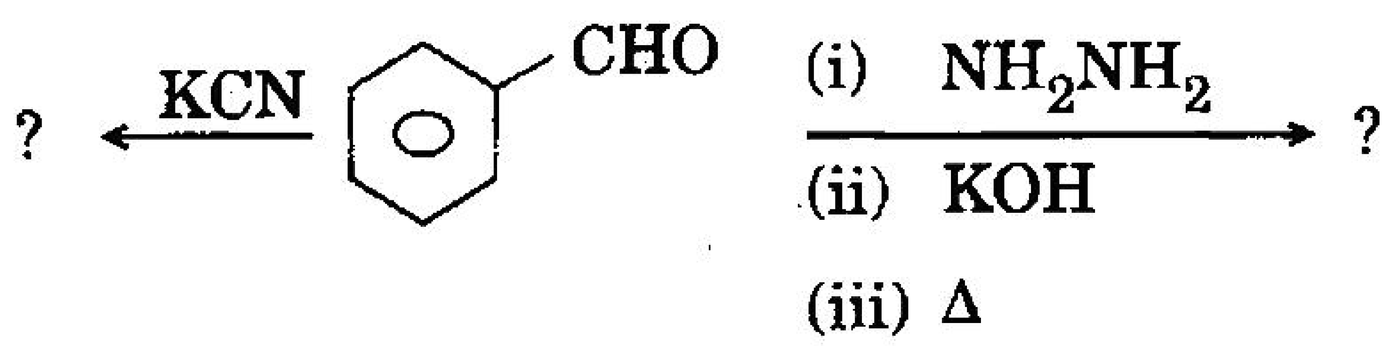
Predict the products and offer the mechanisms for the following chemical transformations : *10*

(i) 

(ii) 

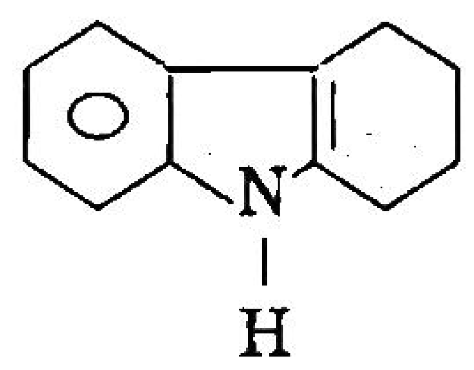
(c) नीचे दर्शाई गई अभिक्रियाओं में सम्भावित उत्पादों को लिखिए । प्रत्येक मामले में क्रियाविधि का रेखाचित्र बनाइए ।

Write the products expected in the reactions shown below. Sketch the mechanisms involved in each case. *10*

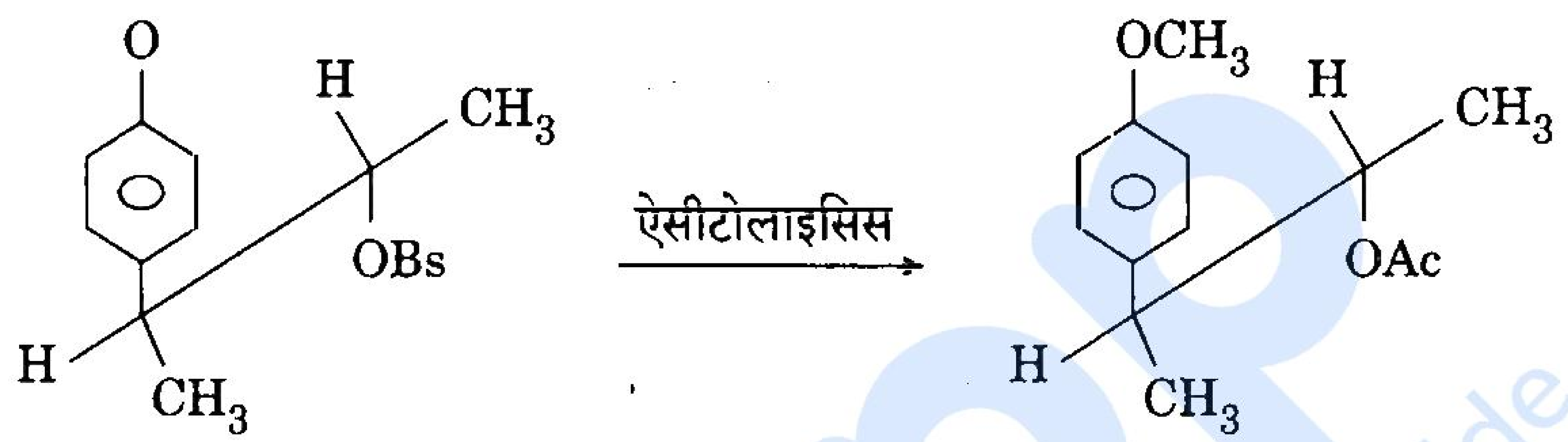


Prepp
Your Personal Exams Guide

(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 : 10

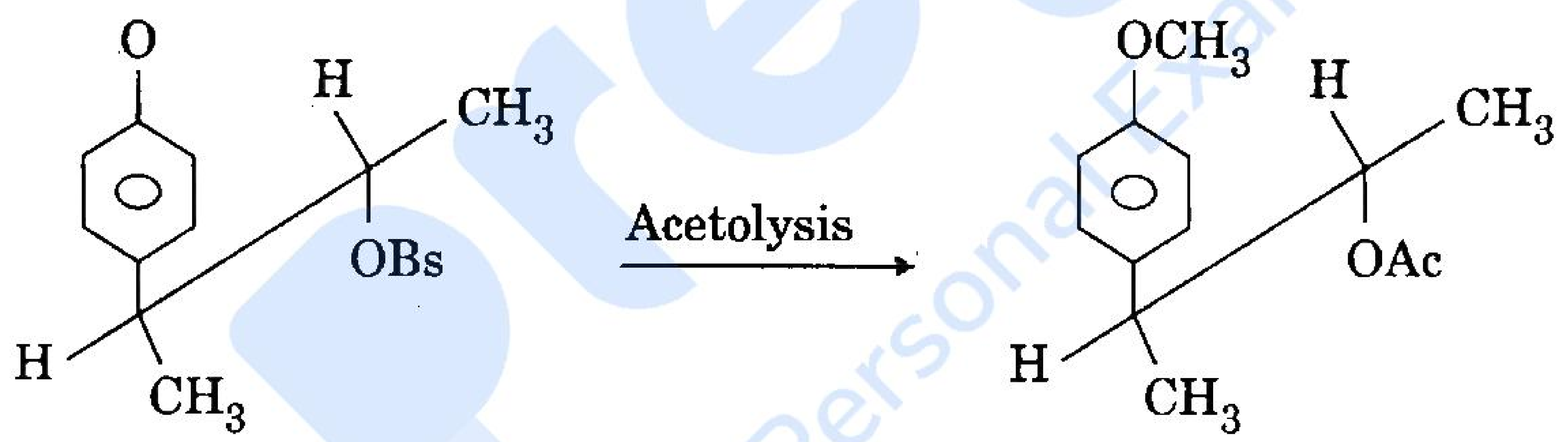


(e) निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए, एक उपयुक्त क्रियाविधि प्रस्तावित कीजिए और इसकी स्टीरियोसेलेक्टिविटी का कारण बताइए :



थ्रियो समावयव थ्रियो समावयव

Account for the stereoselectivity and propose a suitable mechanism for the following reaction : 10



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. 10

(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

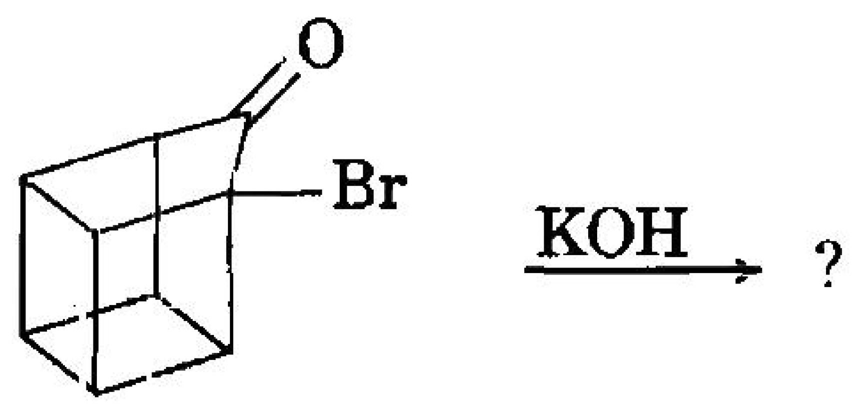
(c) ऐलिल फेनिल ईथर गर्म करने पर *o*-ऐलिल फ़ीनॉल देता है । इस अभिक्रिया की अंत:आण्विक क्रियाविधि के अस्तित्व को सिद्ध कीजिए ।

Prove the existence of intramolecular mechanism, when allyl phenyl ether on heating yields *o*-allyl phenol. *10*

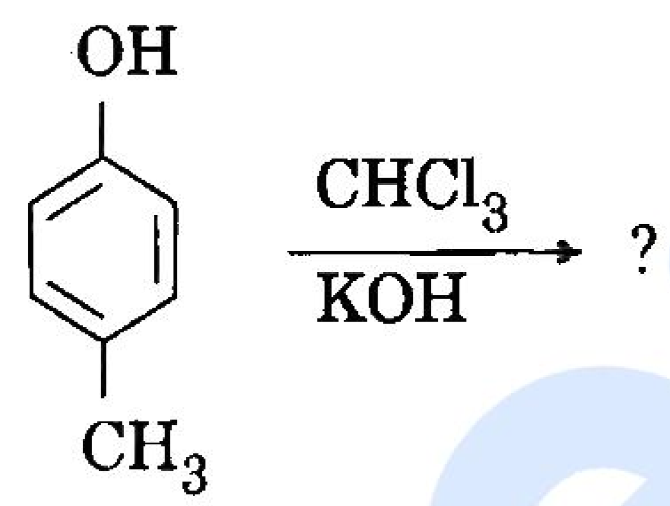
(d) निम्नलिखित रासायनिक रूपांतरणों में उत्पादों का पूर्वानुमान लगाइए और अभिक्रियाओं की क्रियाविधि दीजिए :

Predict the products and give the mechanisms involved in the following chemical transformations : *15*

(i)



(ii)



www.prepp.in
Your Personal Exams Guide

खण्ड B

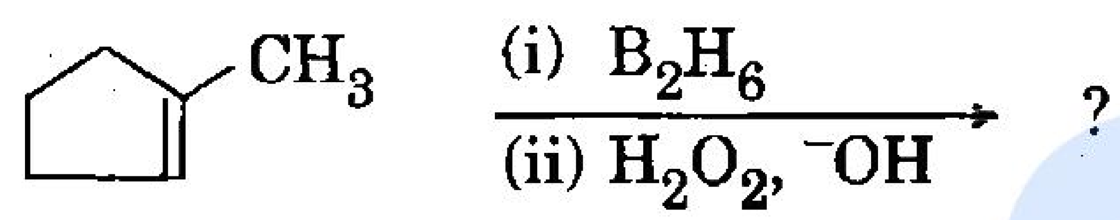
SECTION B

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*

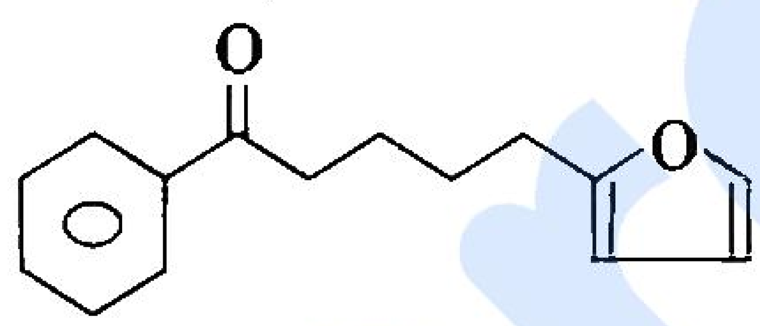
(b) निम्नलिखित हाइड्रोबोरेशन-ऑक्सीकरण अभिक्रिया में प्रेक्षित प्रमुख उत्पाद का पूर्वानुमान लगाइए और रेजियोसेलेक्टिविटी एवं स्टीरियोसेलेक्टिविटी के उद्गम के कारण को समझाइए :

Predict the major product and explain the origin of the regioselectivity and stereoselectivity observed in the following hydroboration-oxidation reaction : *10*



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

Show Norrish type-II fragmentation for the following compound : *10*



(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. *10*

(e) निम्नलिखित यौगिकों के बीच प्रोटोन NMR स्पैक्ट्रा के उपयोग से विभेदन कीजिए :

(i) 1-ब्रोमोप्रोपेन एवं 2-ब्रोमोप्रोपेन

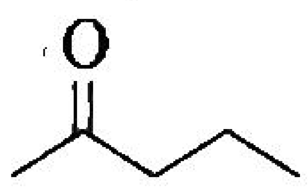
(ii) प्रोपैनल एवं प्रोपेनौन

Distinguish between the following compounds using proton NMR spectra : *10*

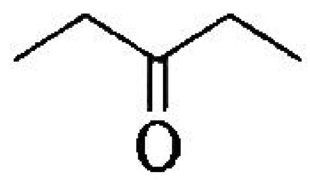
(i) 1-bromopropane and 2-bromopropane

(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 :

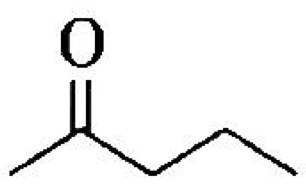


एवं

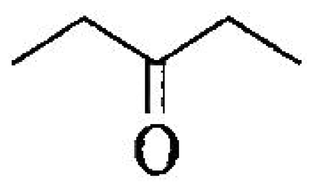


जहाँ भी लागू होता हो मैक्लाफर्टी विघटन शिखर को दर्शाइए ।

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



and



Show McLafferty fragmentation peak wherever applicable. *10*

(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 । ^{1}H NMR स्पेक्ट्रम में संकेत δ 7·2 (बहु/मल्टीप्लैट), 4·1 (चतुष्क) एवं 1·3 (त्रिक) पर आए । अज्ञात यौगिक की संरचना को सविस्तार स्पष्ट कीजिए ।

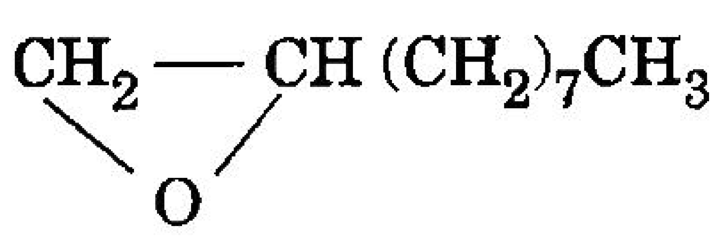
An unknown compound, $C_9H_{10}O_2$, did not dissolve in aqueous NaOH. The IR spectrum exhibited strong absorption at 1730 cm^{-1}. The ^{1}H NMR spectrum had signals at δ 7·2 (multiplet), 4·1 (quartet) and 1·3 (triplet). Elucidate the structure of the unknown compound. *10*

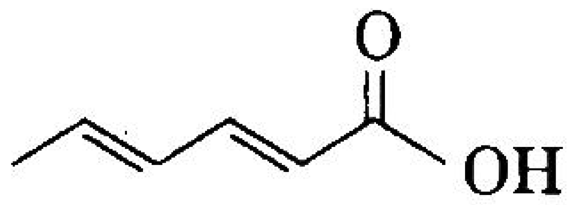
(c) DNA की द्विकुंडलिनी संरचनाओं के स्थायित्व के लिए कौन-कौन से कारक उत्तरदायी हैं ? DNA के दो स्ट्रैन्डों के बीच, पूरक आधारों के बीच हाइड्रोजन आबंधन की संरचनाओं को दर्शाइए ।

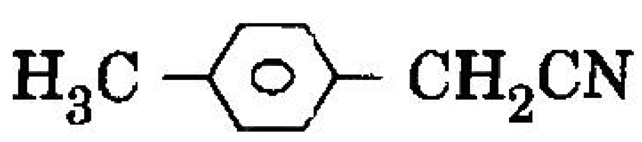
What are the factors responsible for the stability of the double helix structures of DNA ? Show the structures of hydrogen bonding between complementary bases between two DNA strands. *15*

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

Give the mechanism for reduction of a ketone by $LiAlH_4$ and predict the products in the following reactions : *15*

(i)  $\xrightarrow{LiAlH_4}$?

(ii)  $\xrightarrow{LiAlH_4}$?

(iii)  $\xrightarrow{LiAlH_4}$?

www.prepp.in

Q7. (a) एक ऐल्कीन के इपौक्सीकरण की और MCPBA का इस्तेमाल करते हुए एक कीटोन के बेयर – विलिगर ऑक्सीकरण की क्रियाविधियाँ दीजिए ।

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) C_2H_6O; एक एकक

(ii) C_3H_7Cl; एक द्विक और एक सप्तक

(iii) $C_4H_8Cl_2O$; 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 : *10*

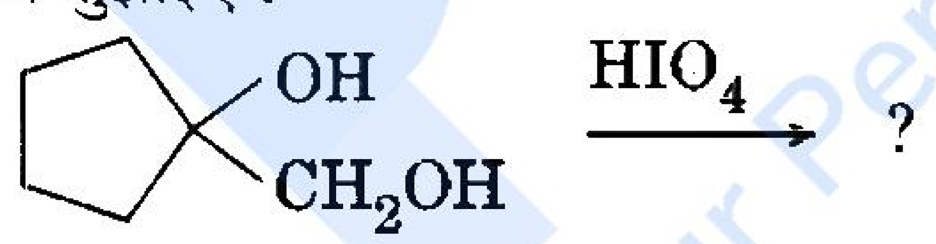
(i) C_2H_6O; one singlet

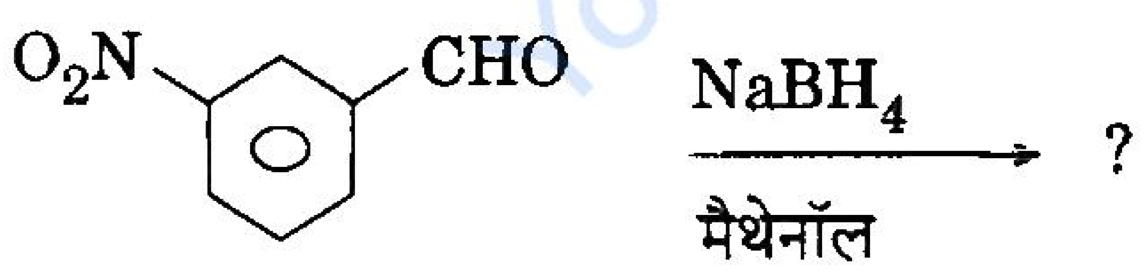
(ii) C_3H_7Cl; one doublet and one septet

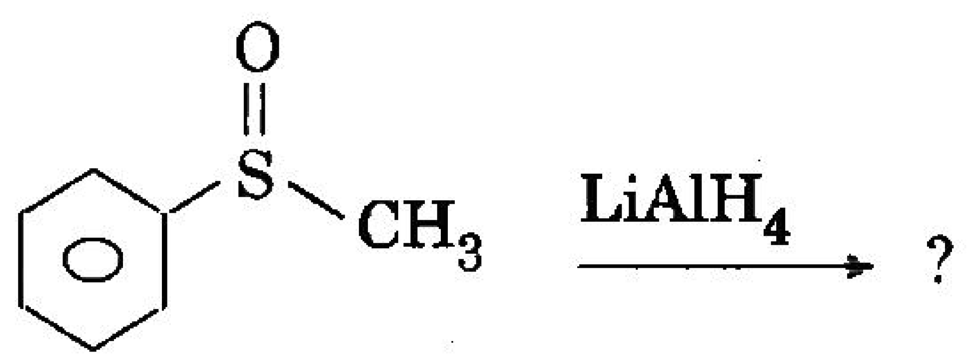
(iii) $C_4H_8Cl_2O$; two triplets

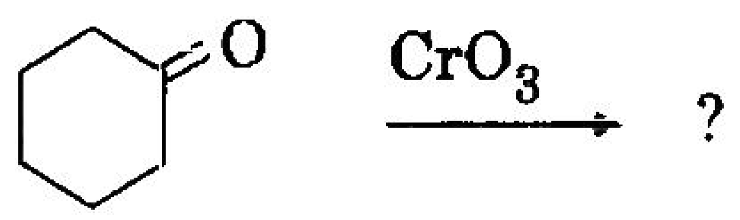
(iv) $C_4H_8O_2$; one singlet, one triplet and one quartet

(d) निम्नलिखित अभिक्रियाओं को पूर्ण कीजिए और प्रत्येक के लिए एक उपयुक्त अभिक्रिया क्रियाविधि सुझाइए :

(i) 

(ii) 

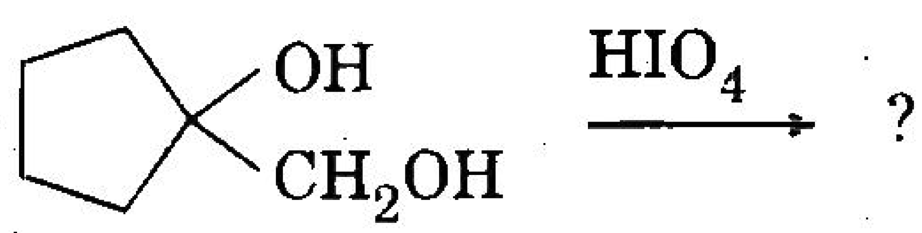
(iii) 

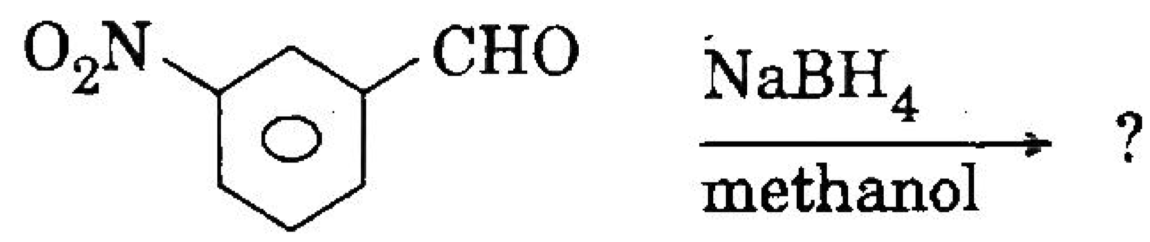
(iv) 

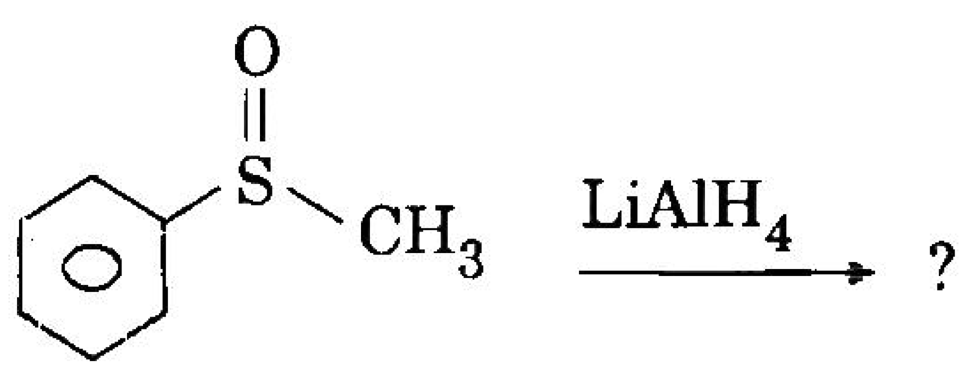
www.prepp.in

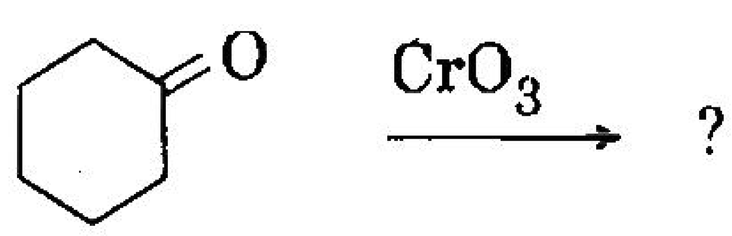
Prepp
Your Personal Exams Guide

Complete the following reactions and suggest a suitable reaction mechanism for each : *20*

(i) 

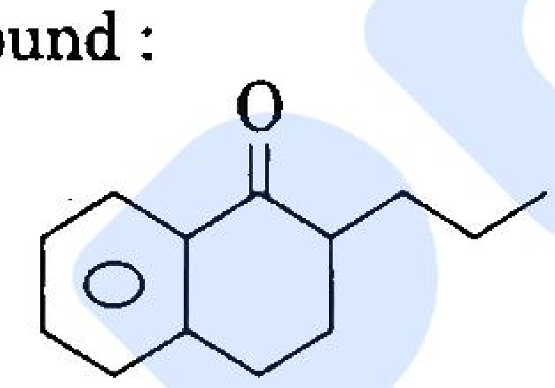
(ii) 

(iii) 

(iv) 

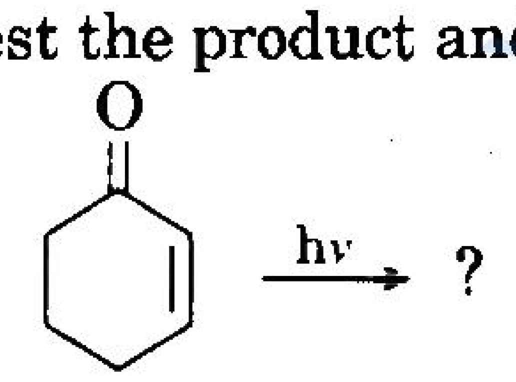
Q8. (a) निम्नलिखित यौगिक के लिए, मैक्लाफर्टी पुनर्विन्यास आयन (m/c) शिखर का पूर्वानुमान कीजिए :

Predict the McLafferty rearrangement ion (m/c) peak for the following compound : *10*

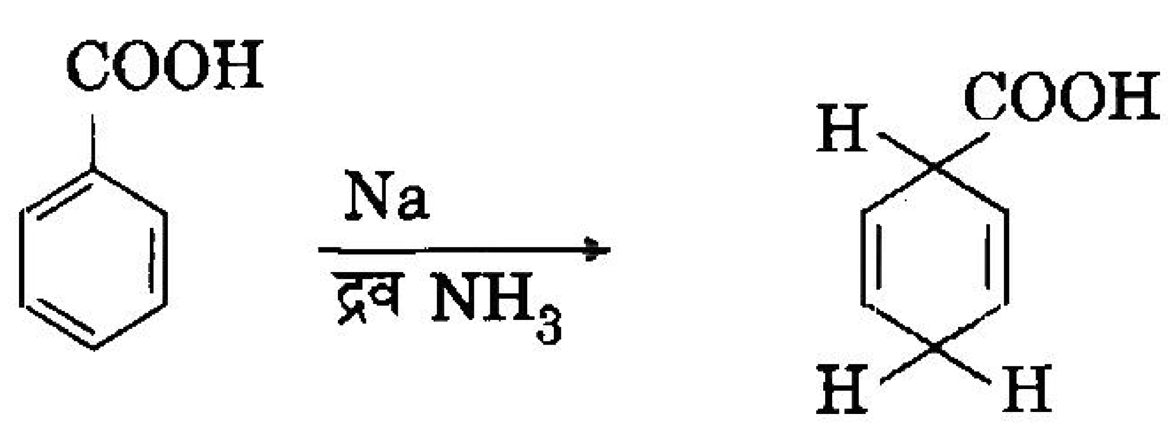


(b) निम्नलिखित अभिक्रिया के उत्पाद का पूर्वानुमान कीजिए और अभिक्रिया की क्रियाविधि सुझाइए :

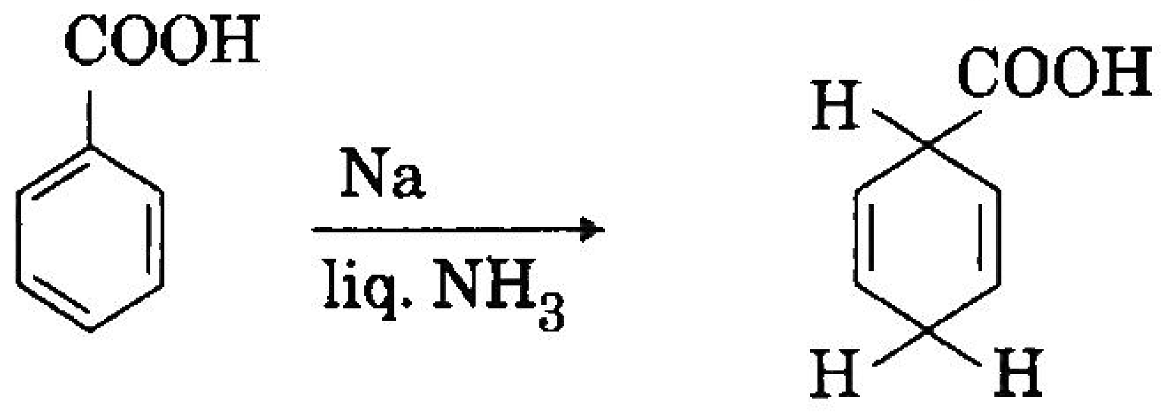
Suggest the product and offer the mechanism in the following reaction : *10*



(c) निम्नलिखित रासायनिक रूपांतरण की क्रियाविधि प्रस्तावित कीजिए :



Propose the mechanism for the following chemical conversion : *10*

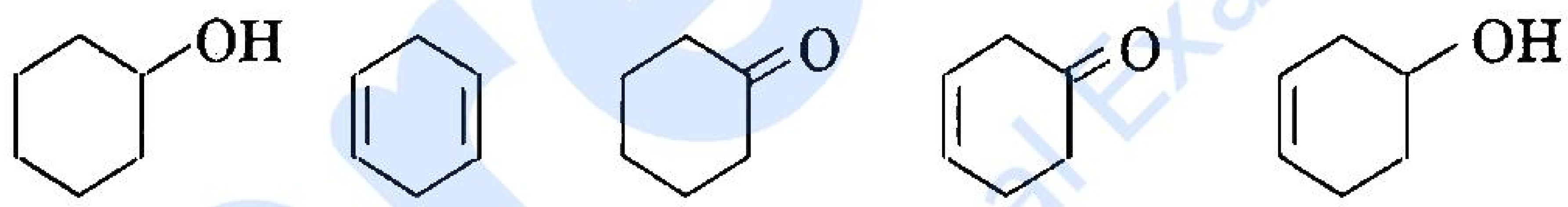


(d) RNA एवं DNA दोनों में पाए जाने वाले सभी बेसों की संरचनाएँ दीजिए । उन बेसों की भी संरचनाएँ दीजिए जो केवल RNA में या केवल DNA में होते हैं ।

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. *10*

(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 । निम्नलिखित 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 cm^{-1} (weak) and 1714 cm^{-1} (strong). There was no signal between 3100 cm^{-1} to 3500 cm^{-1}. Which compound was analysed ? *10*



1 2 3 4 5