

UPSC CSE 2016 MAINS PAPER 7 DECEMBER 09, 2016 CHEMISTRY OPTIONAL PAPER - II QUESTION PAPER

M-ESC-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 (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 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.

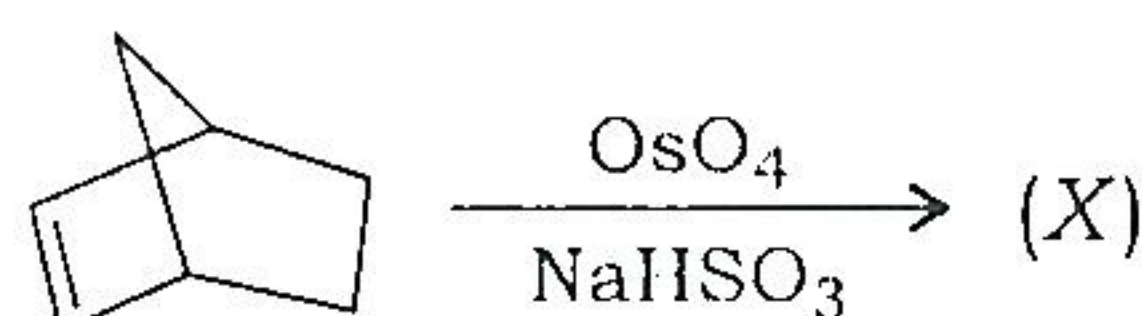
खण्ड—A / SECTION—A

1. (a) ऐजुलीन की अनुनादी संरचनाओं का उल्लेख कीजिए और समझाइए कि यह क्यों द्विध्रुव आघूर्ण (~ 1.0 D) को प्रदर्शित करता है।

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

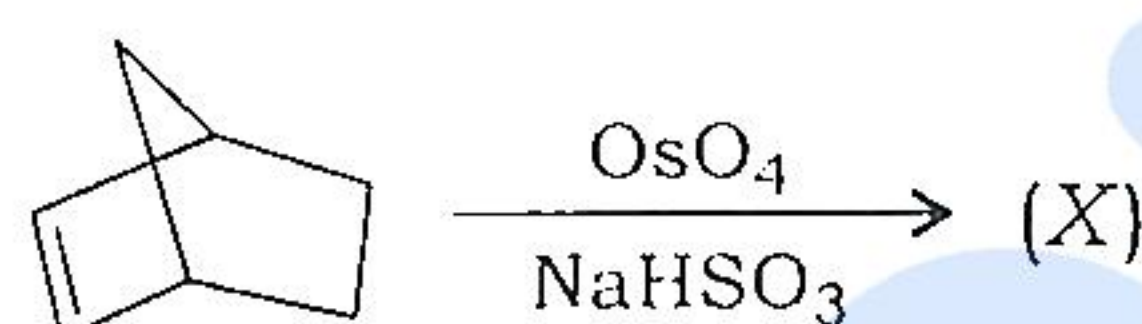
10

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

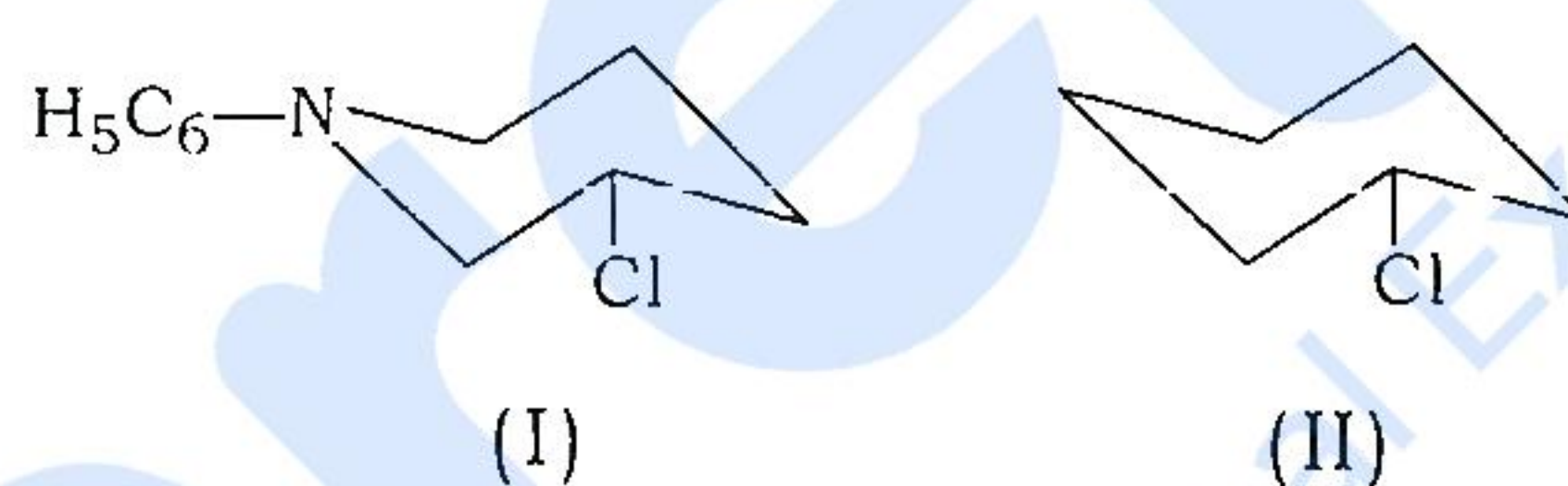


Identify the major product (X) and discuss its stereochemistry :

10

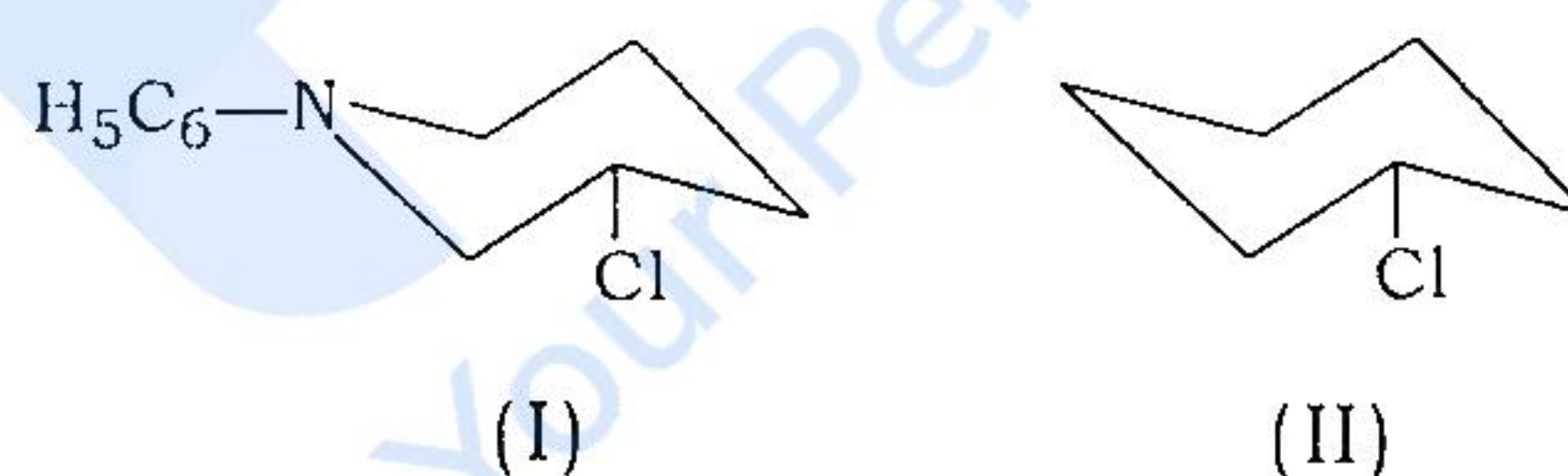


- (c) साइक्लोहेक्सिलक्लोराइड (II) की तुलना में 3-क्लोरो-N-फेनिलपिपेरिडीन (I) का जल-अपघटन 10^4 गुना तीव्र क्यों होता है, व्याख्या कीजिए :

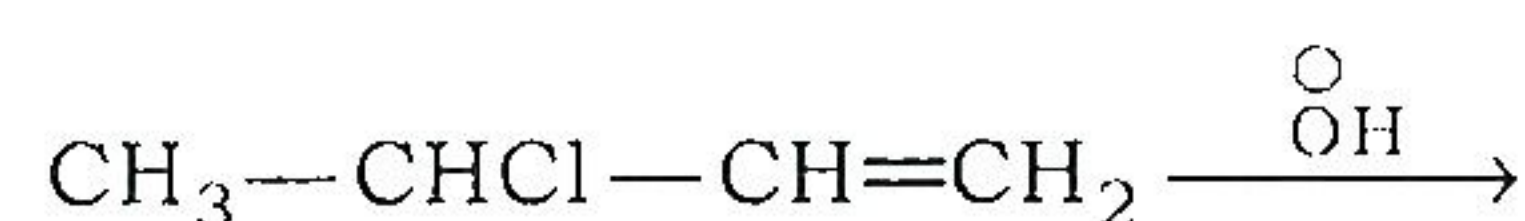


Explain why hydrolysis of 3-chloro-N-phenylpiperidine (I) is 10^4 times faster than cyclohexylchloride (II) :

10

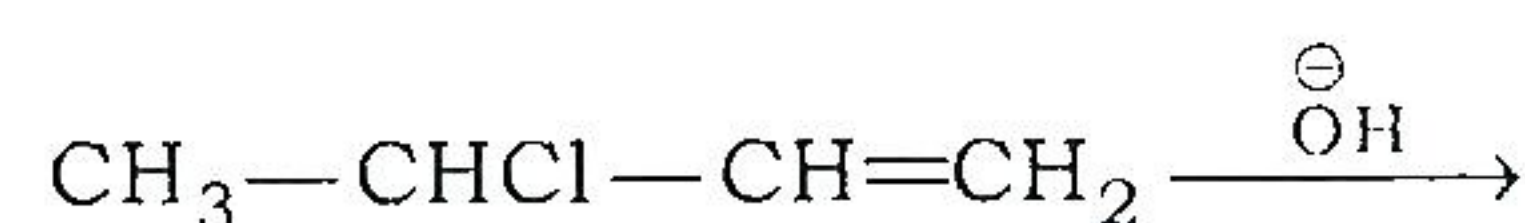


- (d) निम्न अभिक्रिया में बनने वाले मुख्य एवं लघु उत्पादों की संरचनाओं का उल्लेख कीजिए तथा उनके निर्माण की क्रियाविधि की विवेचना कीजिए :

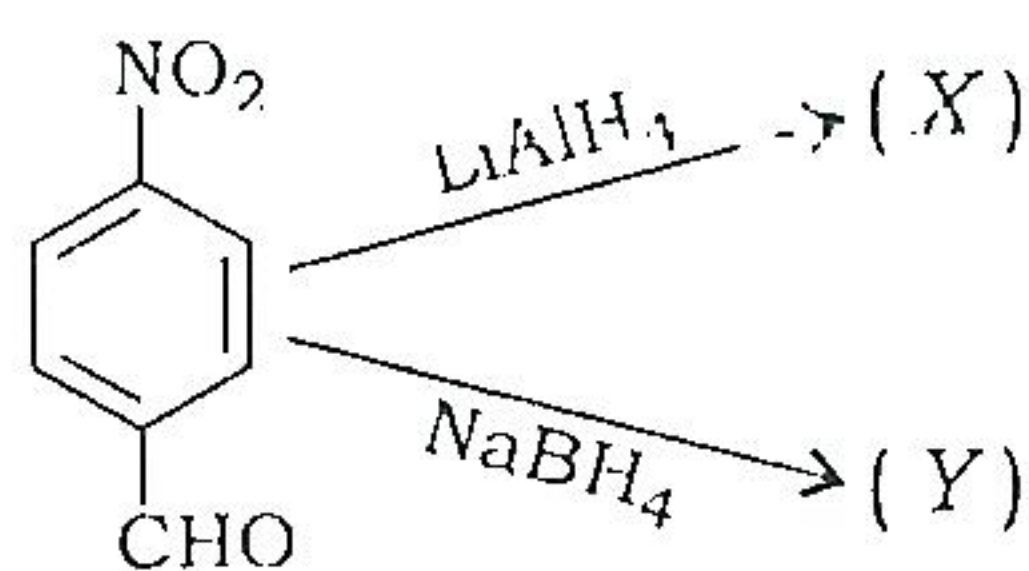


For the reaction given below, write the structures of major and minor products, and discuss the mechanism of their formation :

10

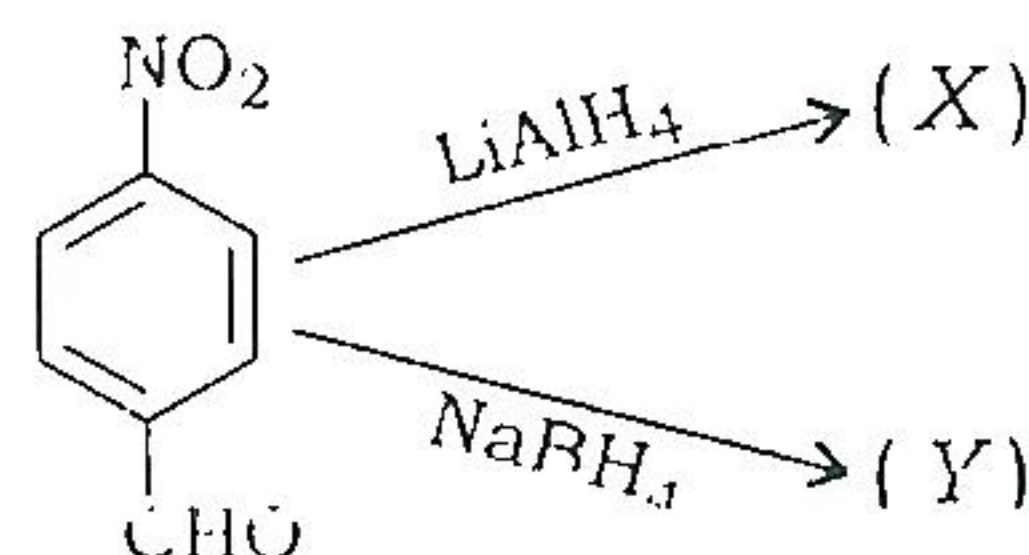


(e) (X) एवं (Y) की संरचनाओं का वर्णन कीजिए :



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

10

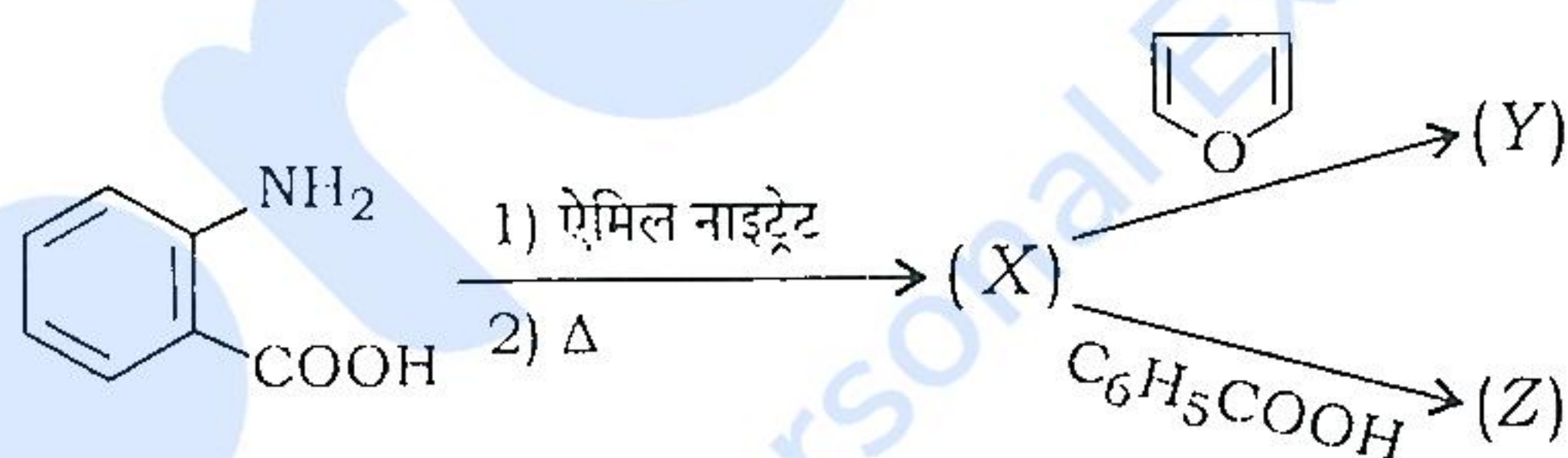


2. (a) नैफथलीन के सल्फोनेशन में ऊर्जा-स्तरीय आरेख की सहायता से विभिन्न प्रावस्थाओं के तहत गतिकीय तथा ऊष्मागतिकीय रूप से नियंत्रित उत्पादों के निर्माण की विवेचना कीजिए।

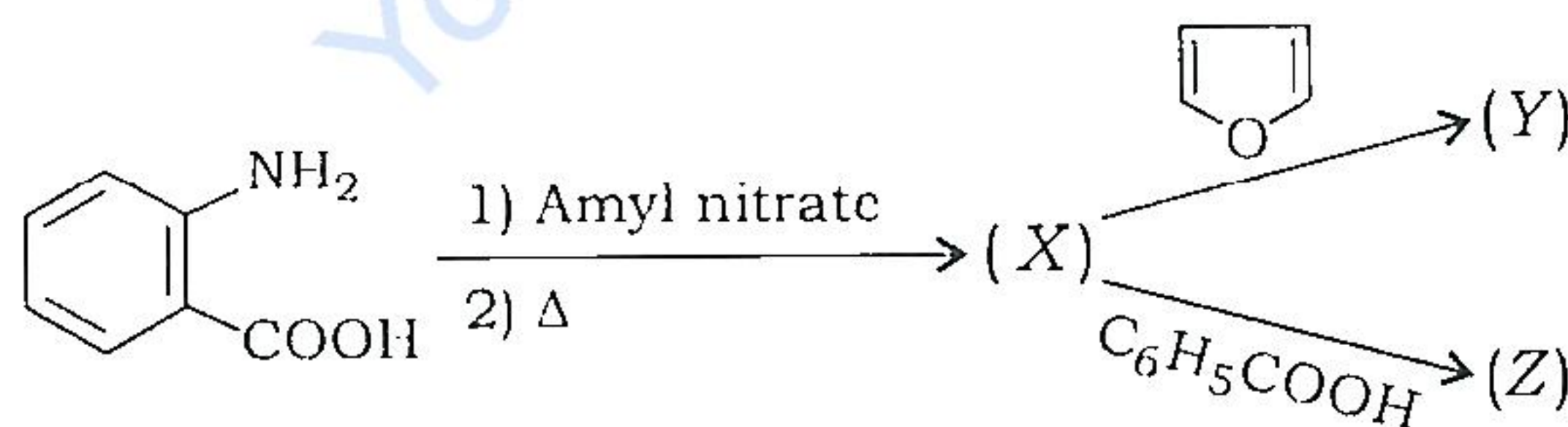
In the sulfonation of naphthalene, discuss the formation of kinetically and thermodynamically controlled products under different conditions with energy level diagram.

15

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



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

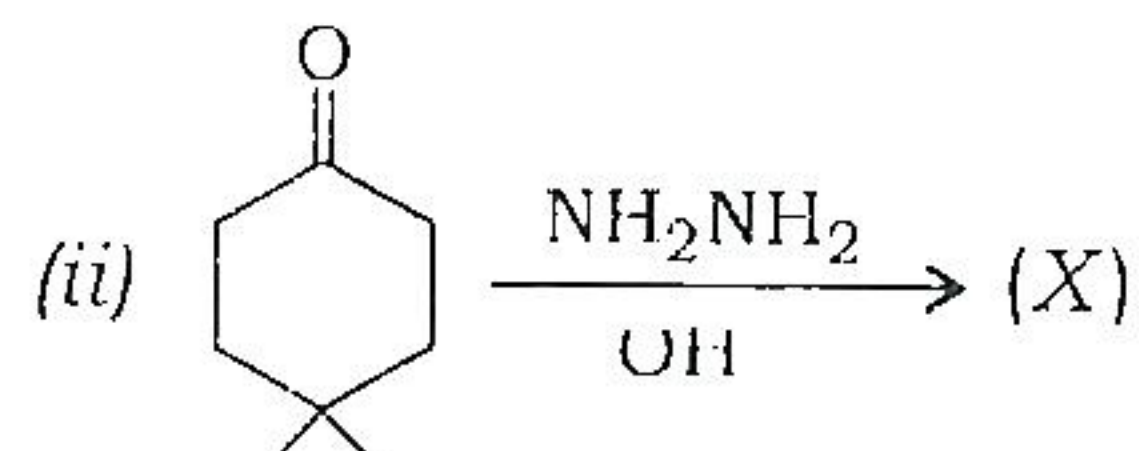
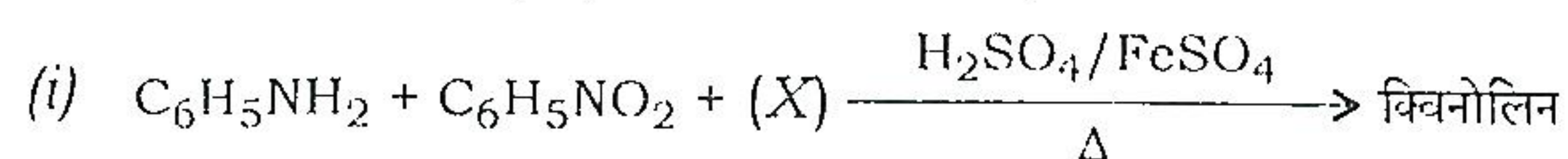


- (c) एकक और त्रिक कार्बीनों का सिस-2-पेन्टीन के साथ युग्म की त्रिविमविशिष्टता की विवेचना कीजिए।

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

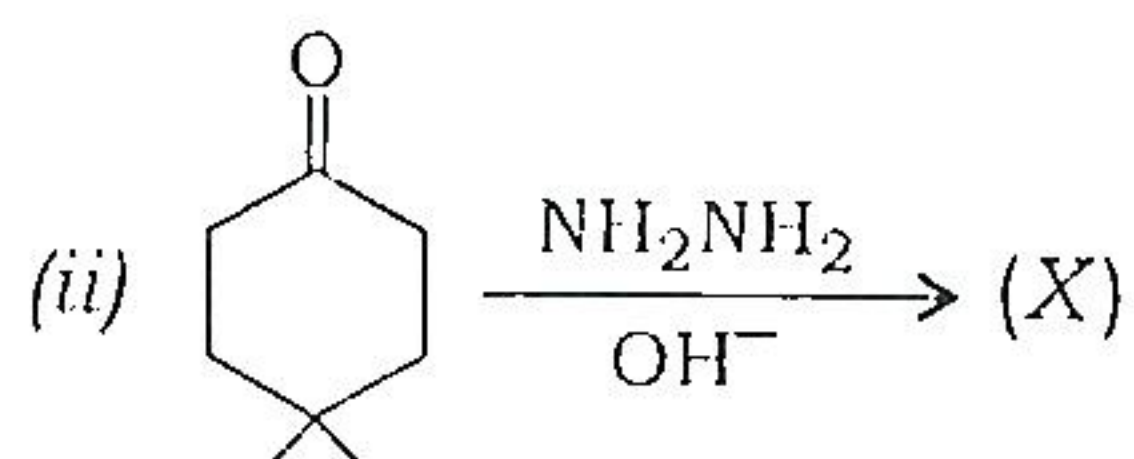
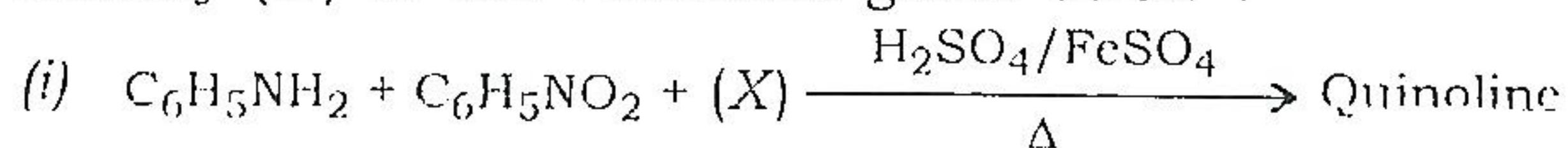
10

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

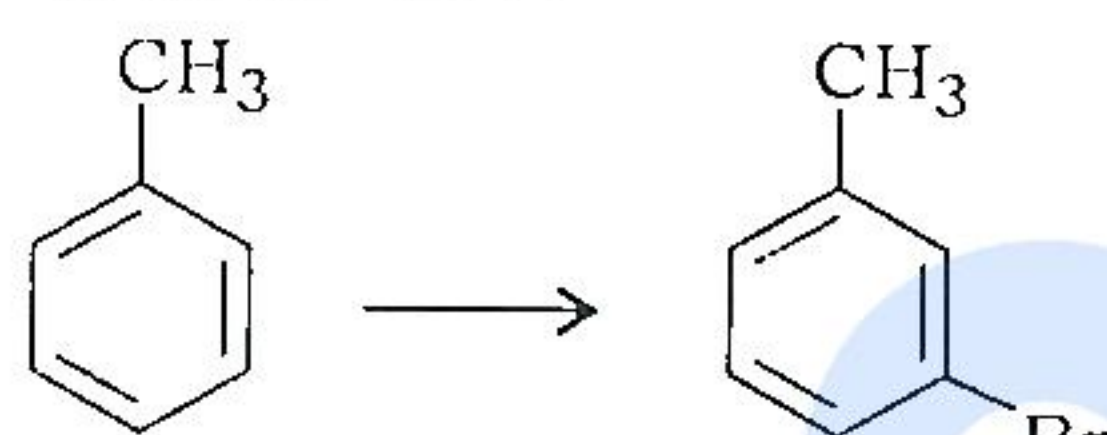


Identify (X) in the reactions given below :

10

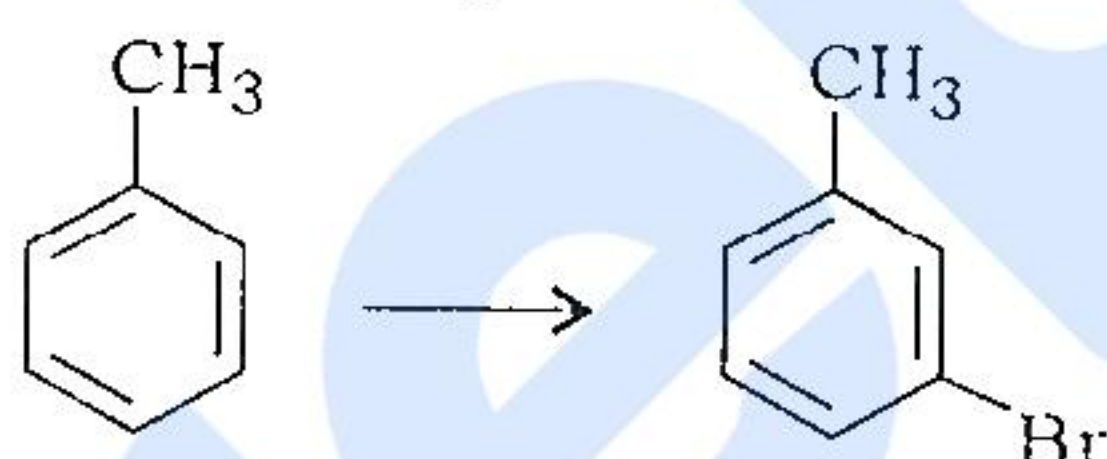


3. (a) निम्न रूपांतरण को आप किस प्रकार कार्यान्वित करेंगे?



How will you carry out the following conversion?

10

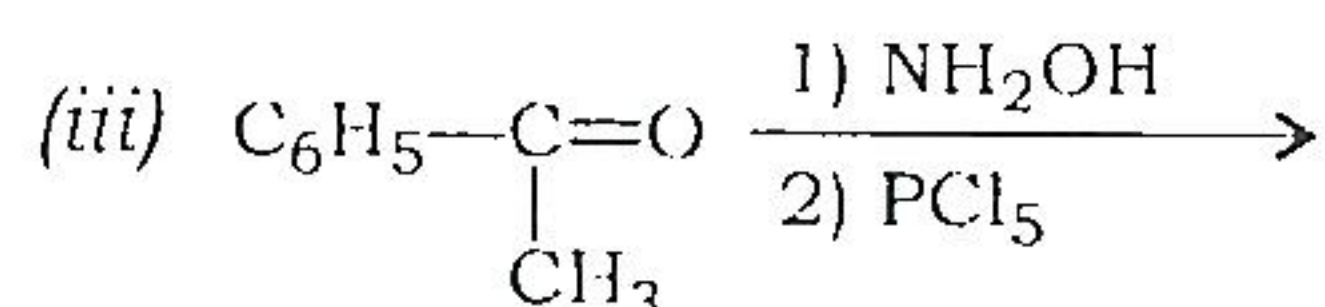
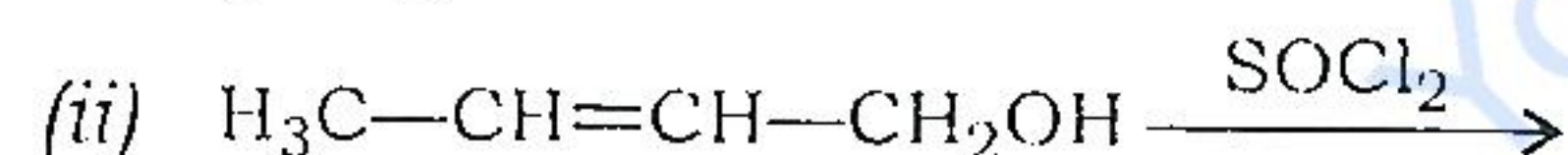
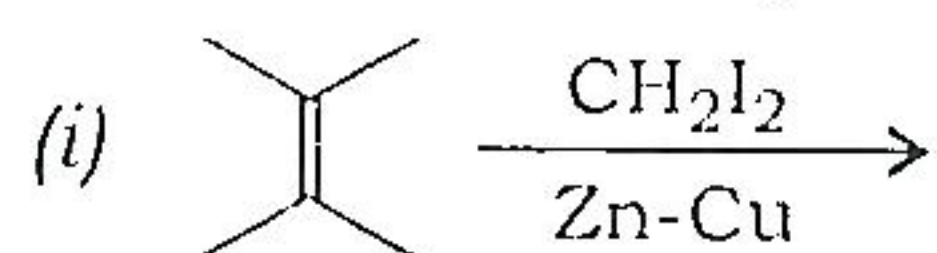


(b) एम० सी० पी० बी० ए० की सिस- एवं ट्रांस-ब्यूटीन के साथ अभिक्रिया में उत्पादों की त्रिविमीय वरणक्षमता की विवेचना कीजिए।

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

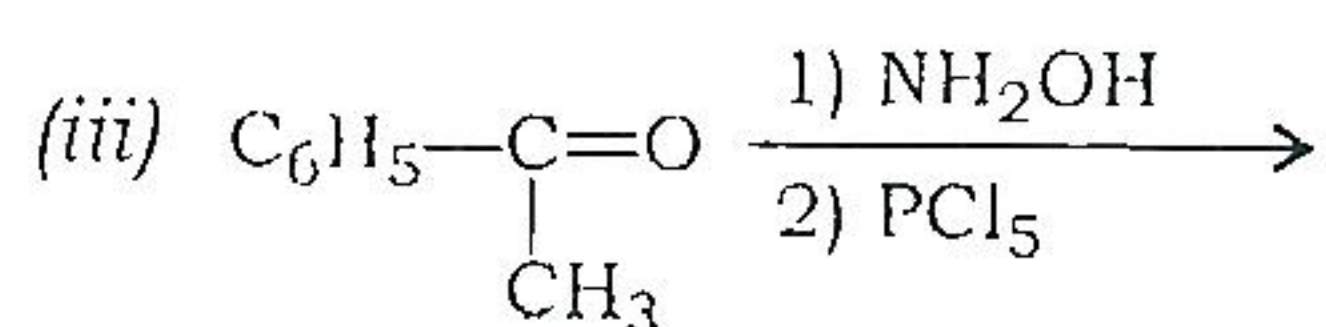
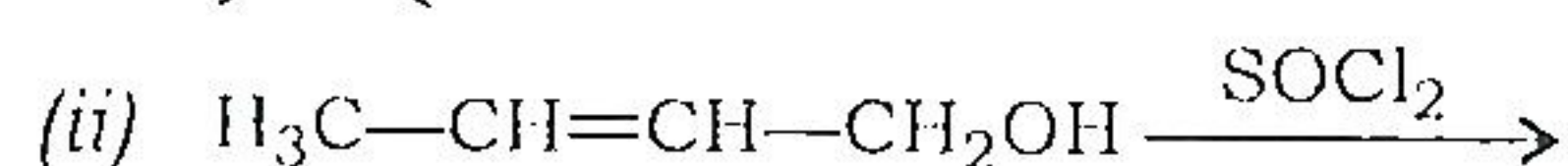
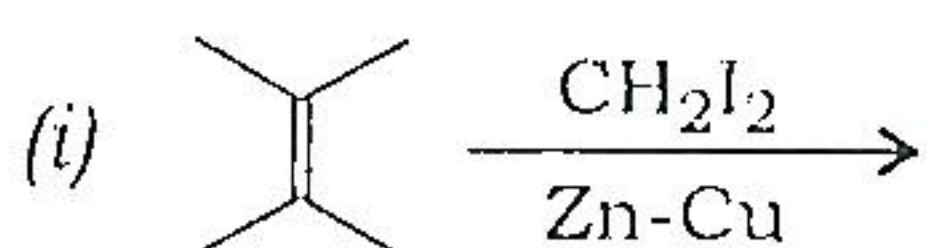
10

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



Predict the major products in the following reactions and write the mechanism :

10×3=30



4. (a) (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.

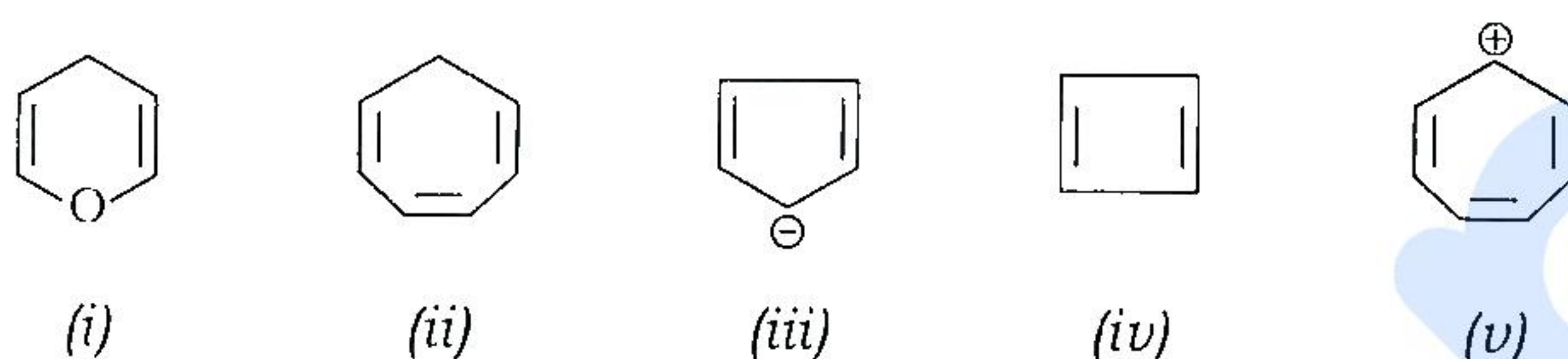
10

- (ii) फेनिल ऐसिटेट अक्रिय विलायक में AlCl_3 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 AlCl_3 in an inert solvent to give two isomers. Write their structures and indicate how you will separate them.

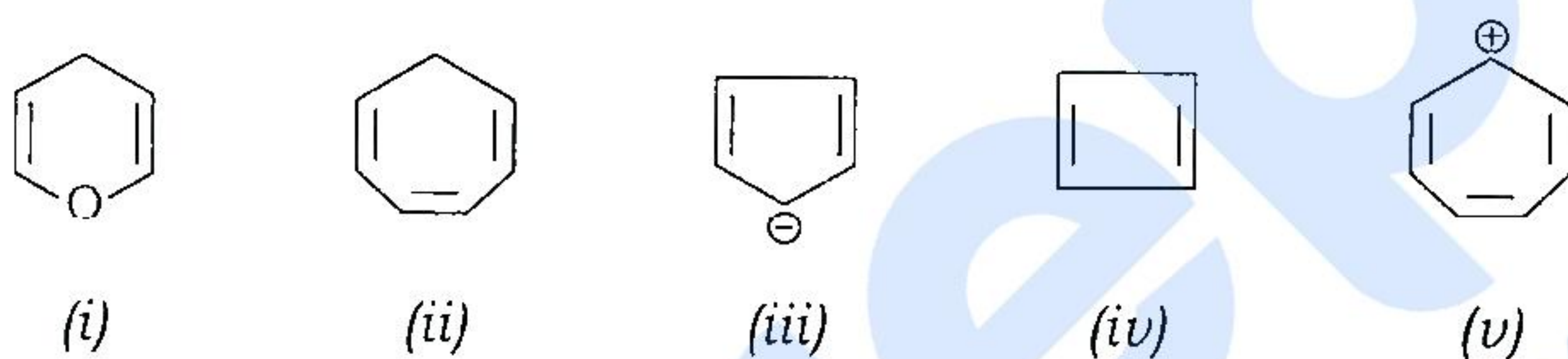
5

- (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 :

10

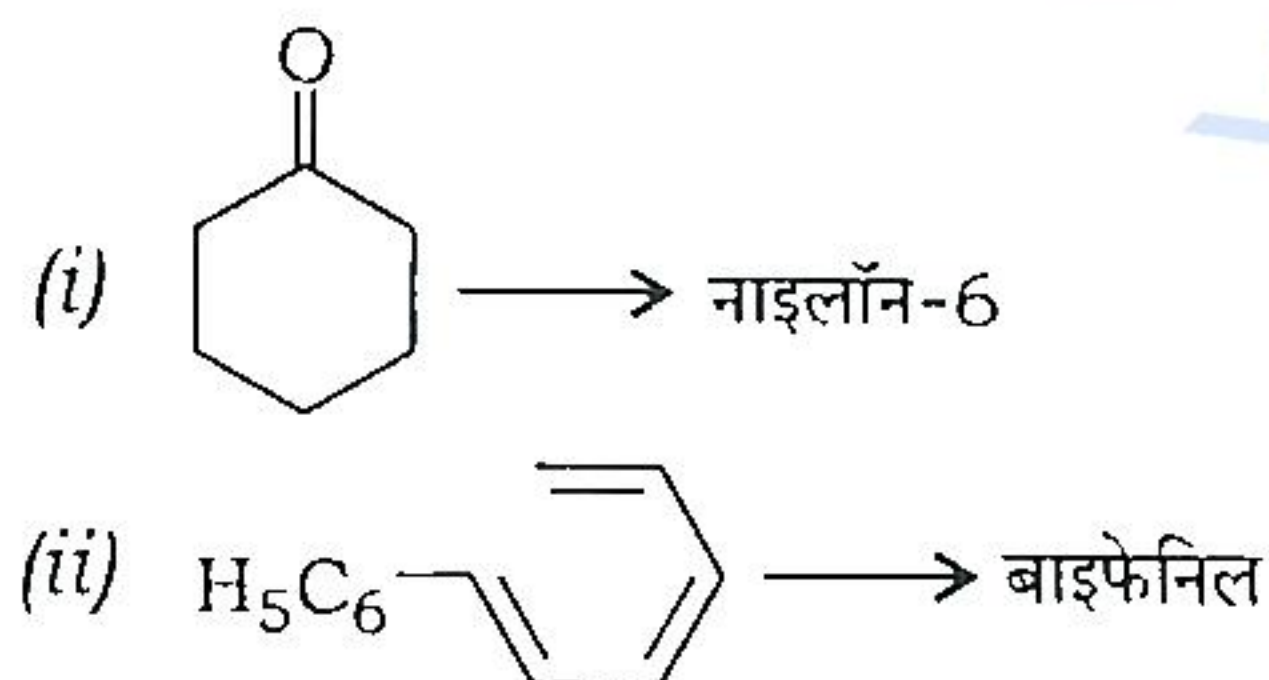


- (c) ग्लूकोस का परआयोडिक अम्ल के साथ ऑक्सीकरण होने पर फॉर्मिक अम्ल के 5 अणु बनते हैं जबकि फ्रुक्टोस, फॉर्मिक अम्ल के केवल 3 अणु बनाते हैं। अभिक्रियाओं की सहायता से व्याख्या कीजिए।

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

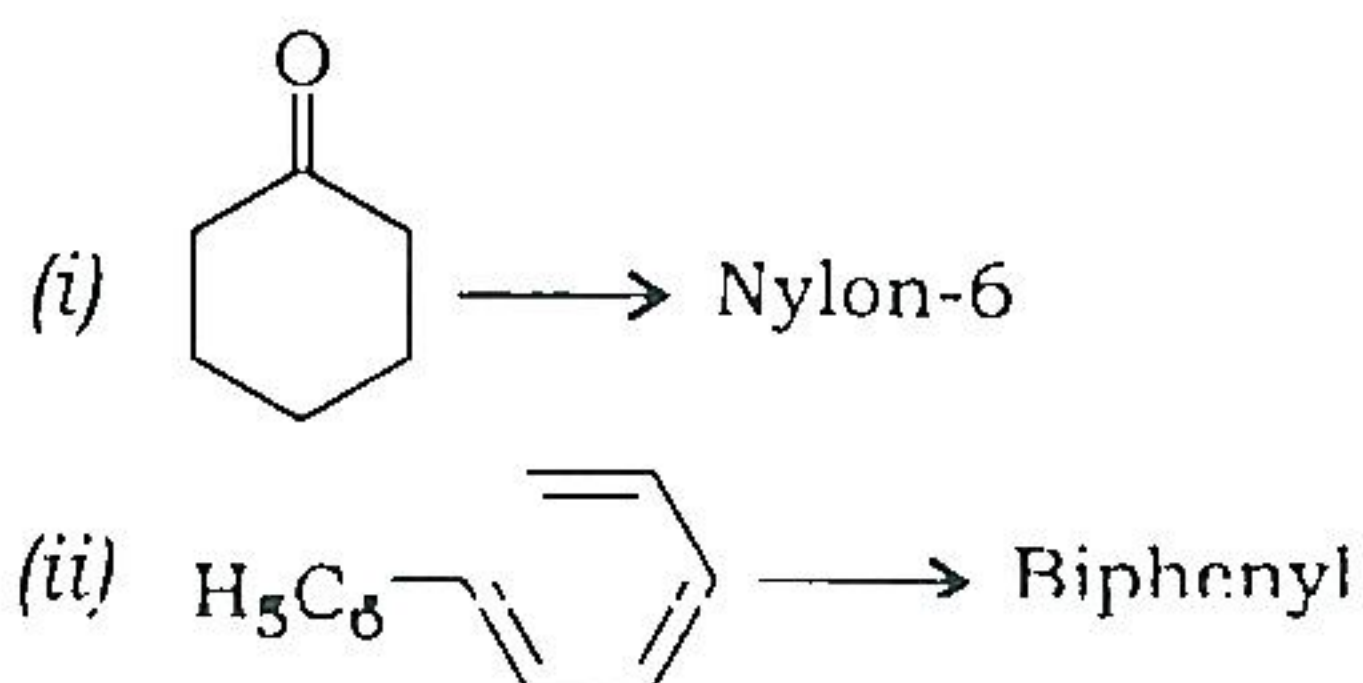
10

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



Write various steps for the following conversions :

15



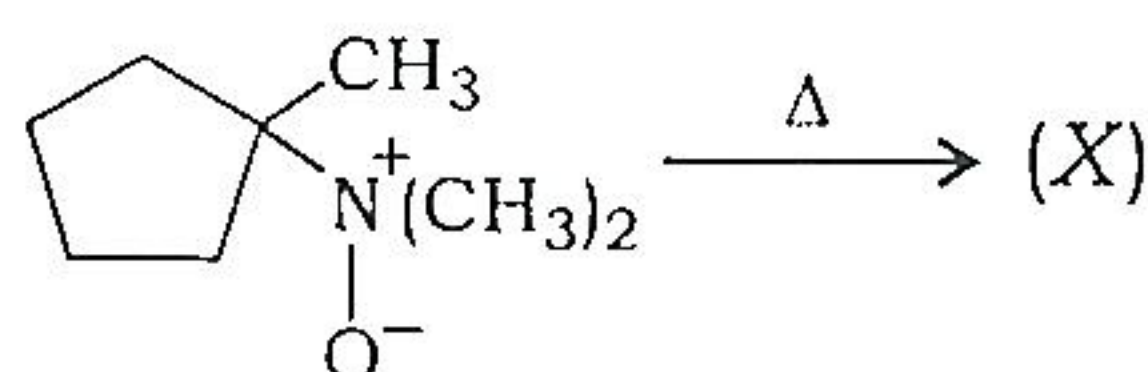
खण्ड—B / SECTION—B

5. (a) पेन्टाडाईन में शामिल हाइड्रोजन के 1,5-शिफ्ट के सिग्माट्रॉपिक पुनर्विन्यास के लिए वुडवर्ड-हॉफमैन नियम प्रस्तुत कीजिए। इसे एफ० एम० ओ० 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.

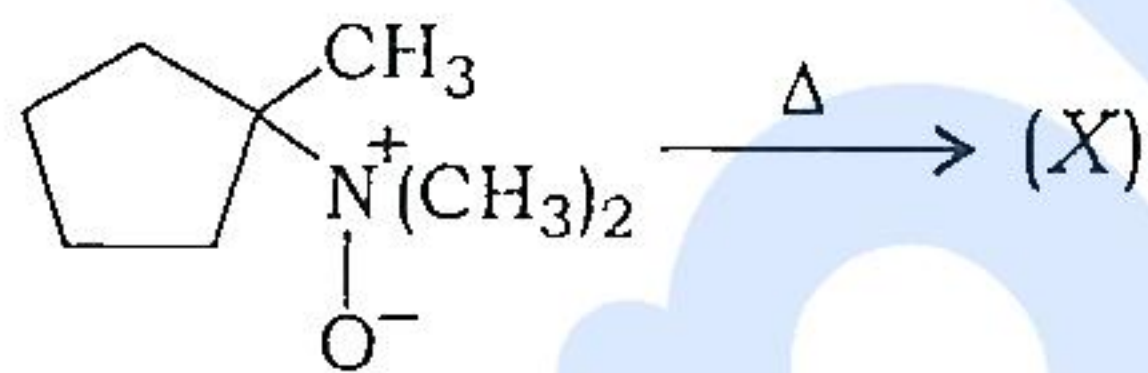
10

- (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 :

10

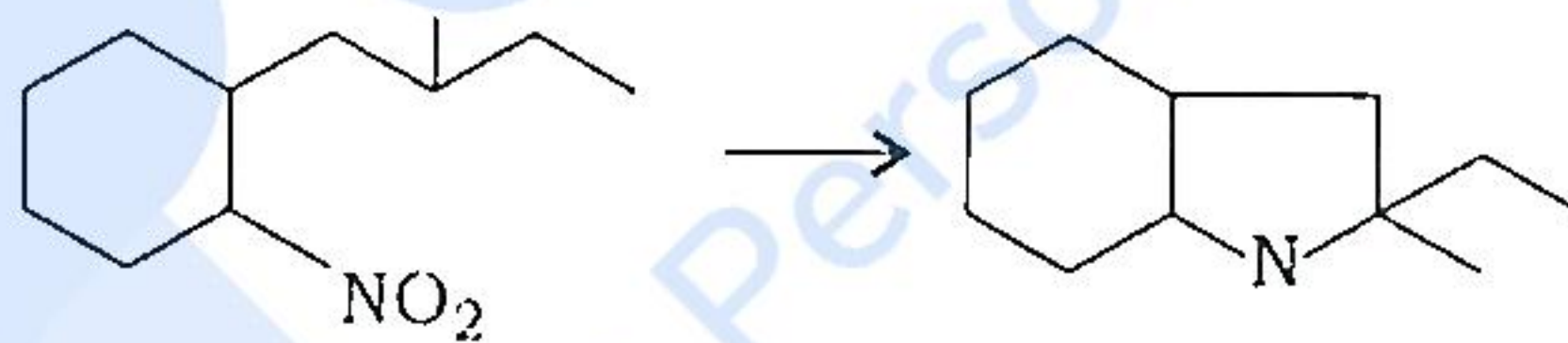


- (c) आप निम्न रूपांतरण कैसे करेंगे? इसमें शामिल पदों को लिखिए :



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

10



- (d) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ के सोडियम और द्रवीय NH_3 के साथ ऐल्कीन में अपचयन की त्रिविमविशिष्टता की विवेचना कीजिए।

Discuss the stereospecificity of reduction of $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ 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.

10

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 :

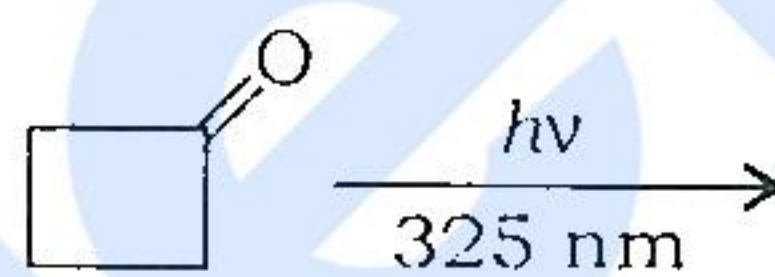
- (i) $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$
- (ii) $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
- (iii) $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$
- (iv) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{CH}_3$

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

10

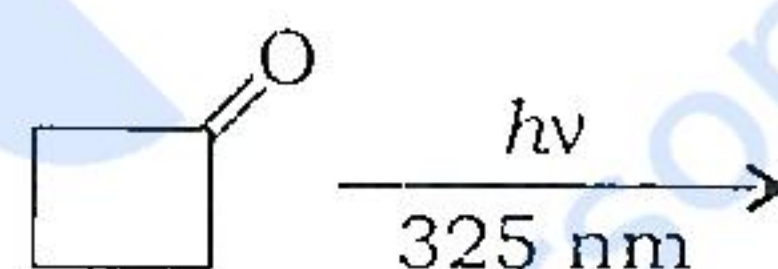
- (i) $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$
- (ii) $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
- (iii) $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$
- (iv) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{CH}_3$

- (b) निम्न अभिक्रिया के लिए मध्यवर्ती तथा संभव उत्पादों का वर्णन कीजिए :



Write the intermediate and possible products for the following reaction :

10



- (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?

10

- (d) डी० एन० ए० 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.

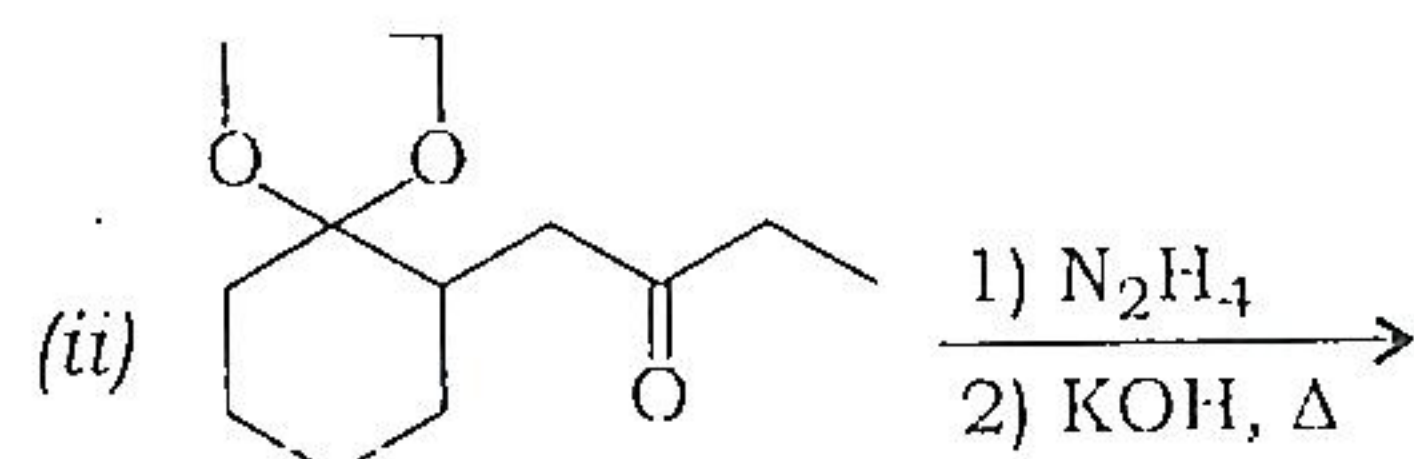
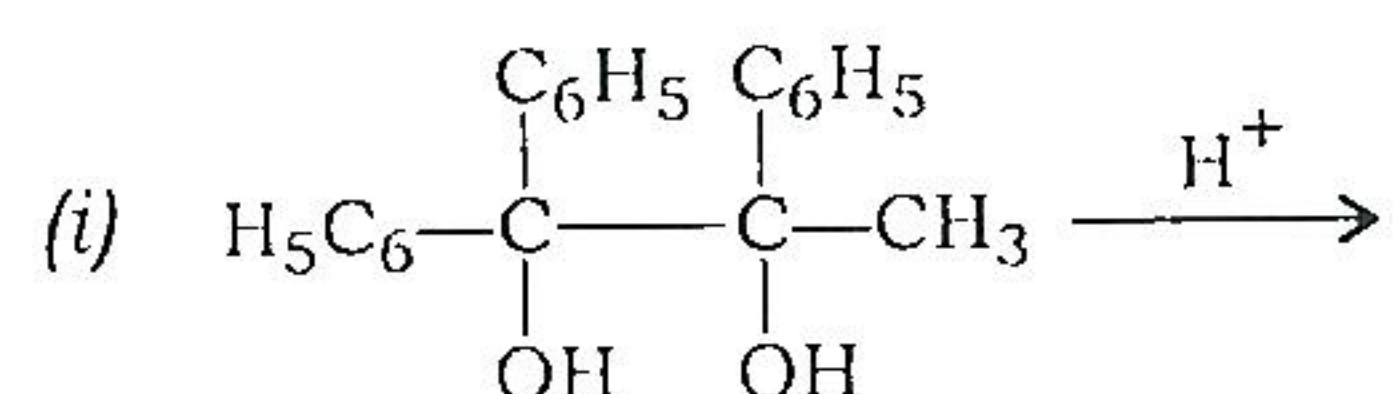
10

- (e) IR स्पेक्ट्रा का उपयोग करके सिस- एवं ट्रांस-1,3-साइक्लोहेक्सेन डाइओल को कैसे पहचाना जा सकता है?

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

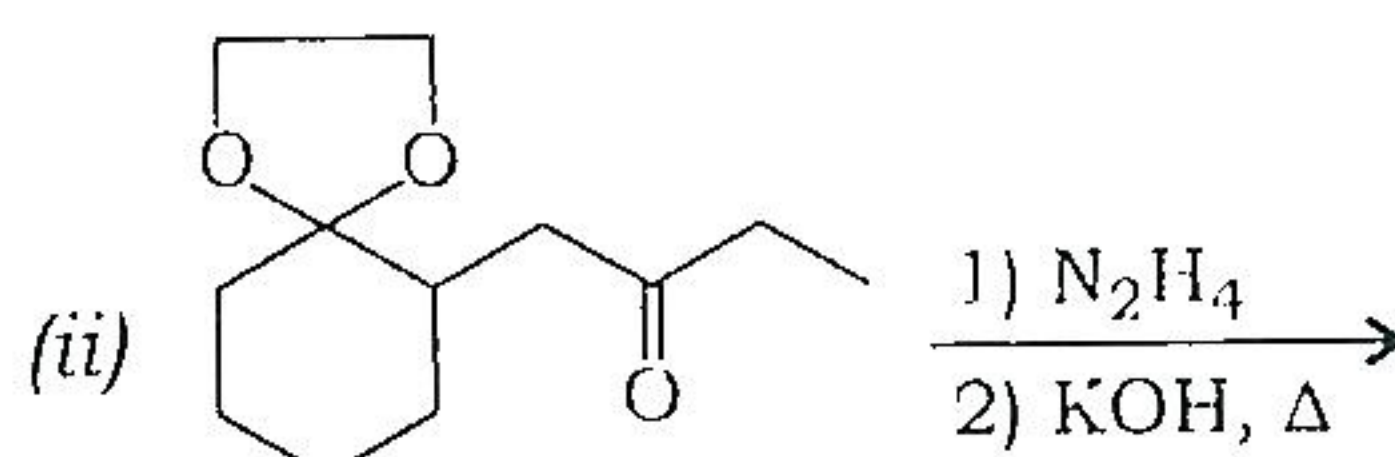
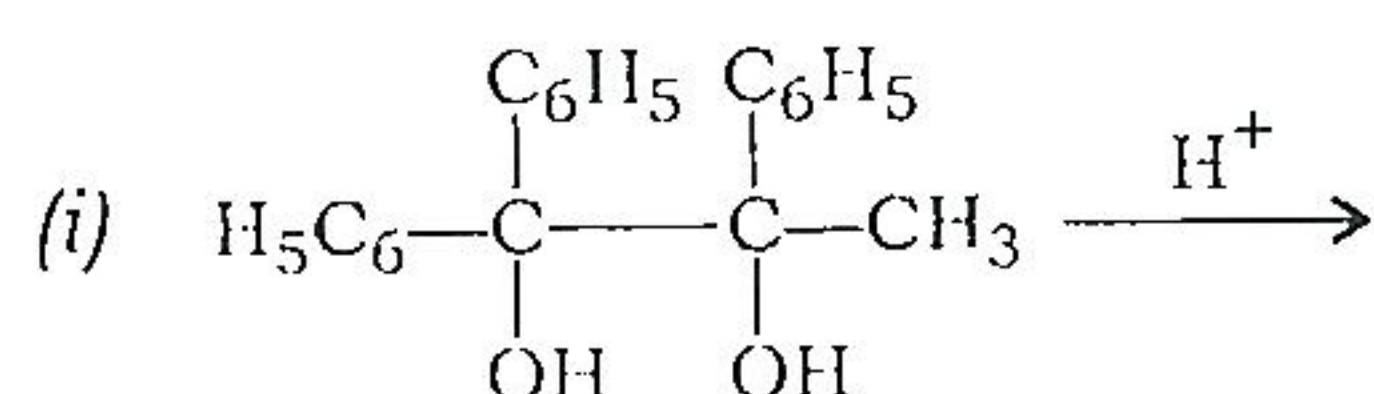
10

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

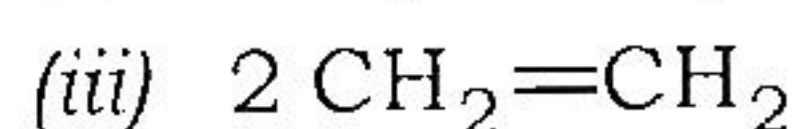
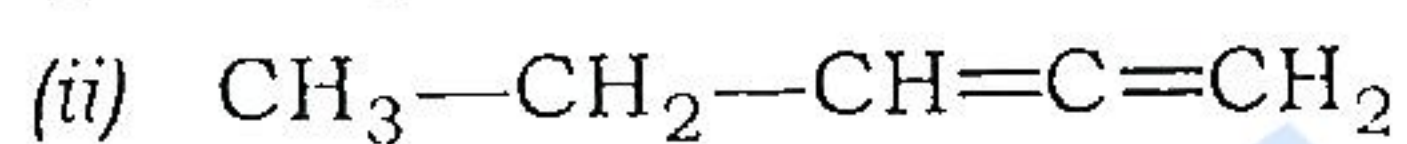
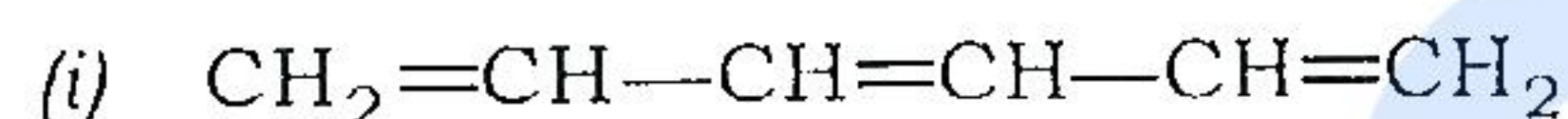


Identify the major products in the following reactions and discuss their formation :

15

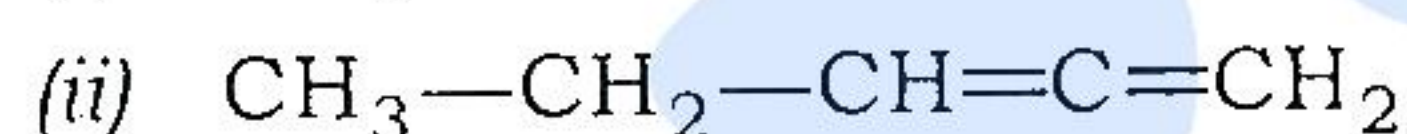


- (b) निम्न की इलेक्ट्रोसाइक्लिक अभिक्रिया के उत्पाद लिखिए :



Write the product for the electrocyclic reaction of the following :

15

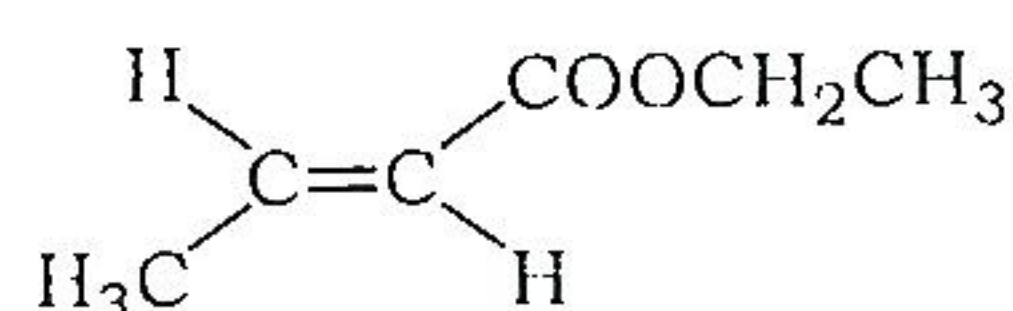


- (c) किन्हीं दो प्रकारों के संश्लेषित रबड़ का वर्णन कीजिए एवं उनकी एकलकी इकाइयों को बनाने की विधि लिखिए।

Give any two types of synthetic rubber and write the preparation of monomeric units.

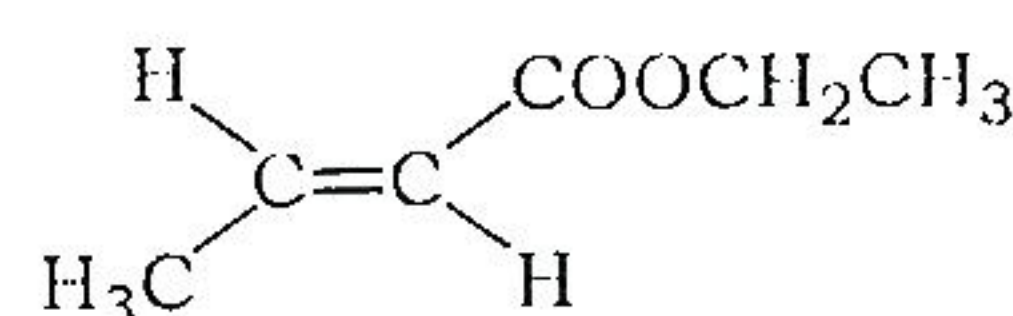
10

- (d) निम्न यौगिक के लिए 1.22, 1.88, 4.13, 5.81 तथा 6.95 के अवलोकित रासायनिक शिफ्ट मानों को सुनिश्चित कीजिए :

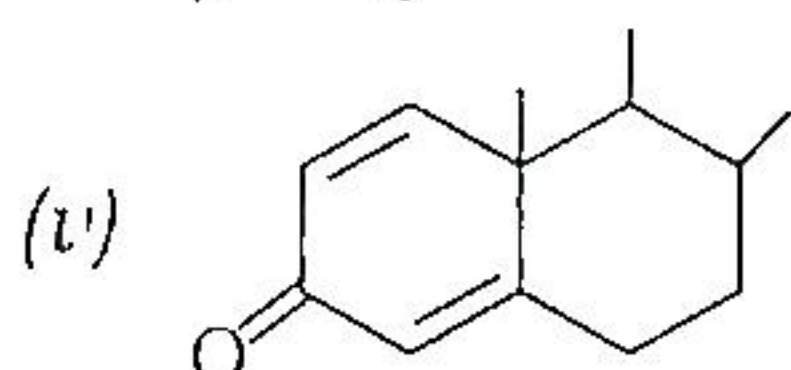
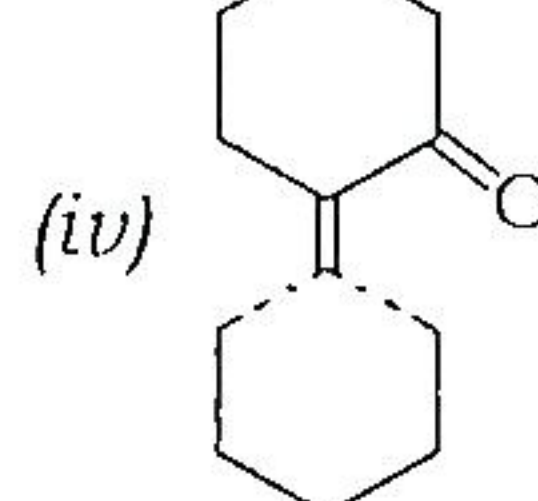
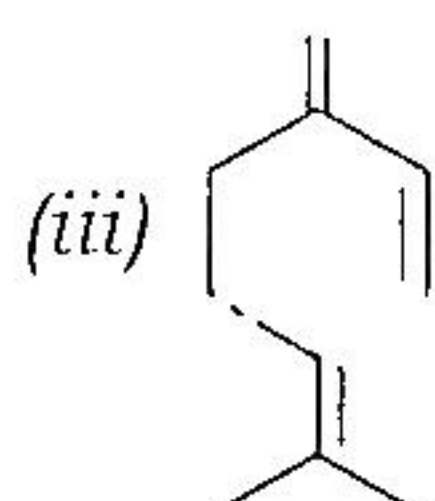
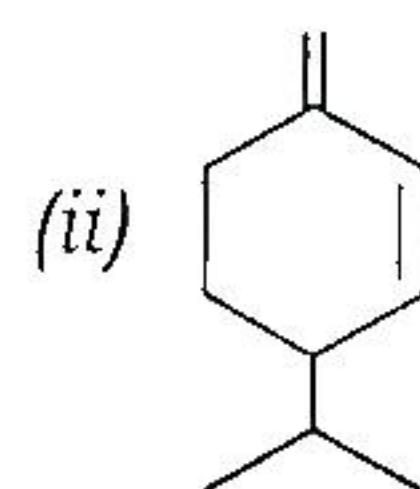
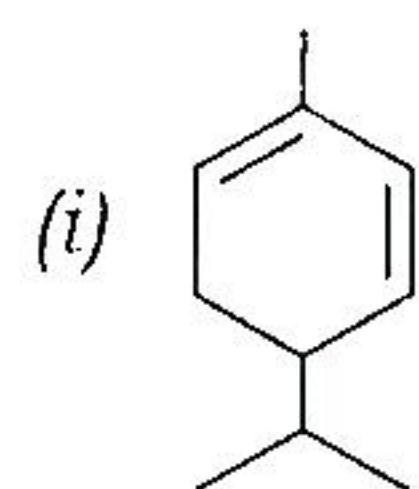


Assign the observed chemical shift values of 1.22, 1.88, 4.13, 5.81 and 6.95 for the following compound :

10

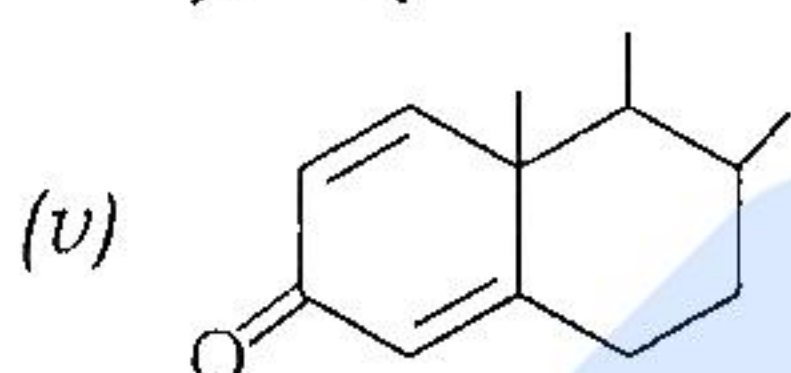
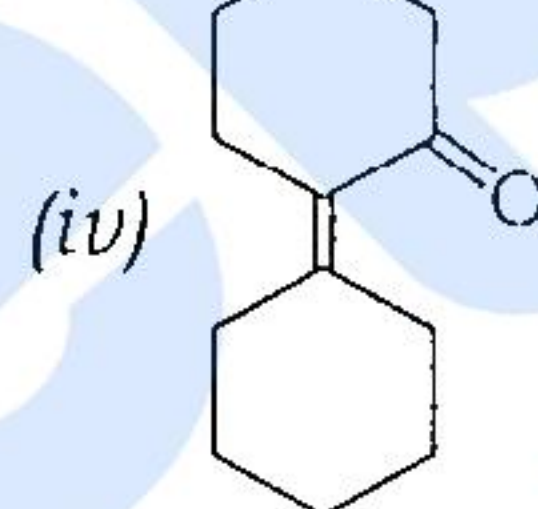
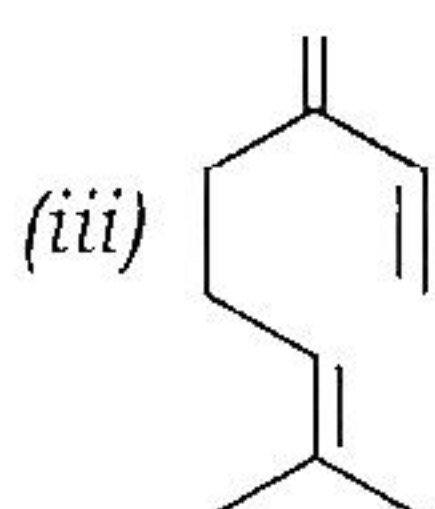
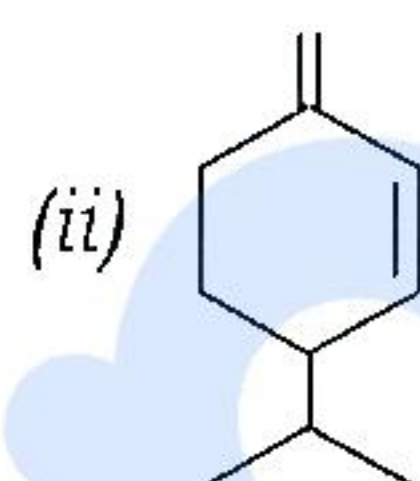
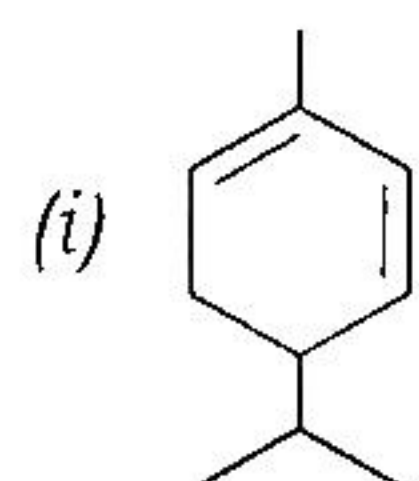


8. (a) निम्न में से किस संरचना का $\lambda_{\max}$ 229 nm है? प्रत्येक के लिए गणना दीजिए :

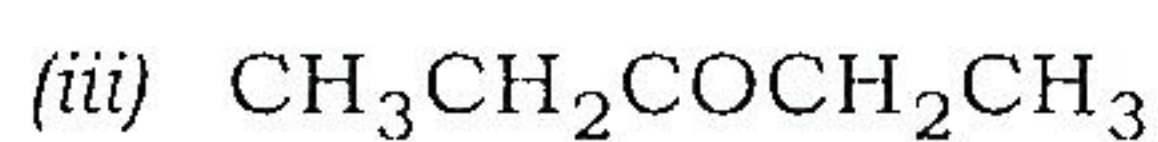
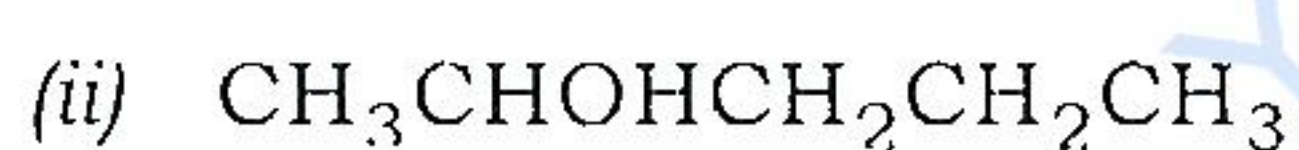
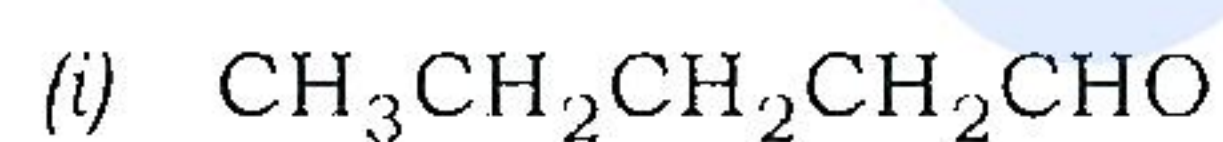


Which of the following structures has $\lambda_{\max}$ 229 nm? Give the calculations of each :

15

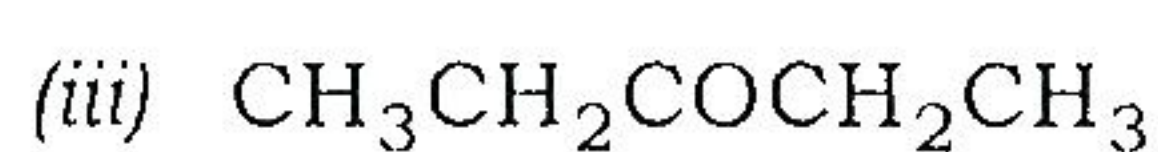
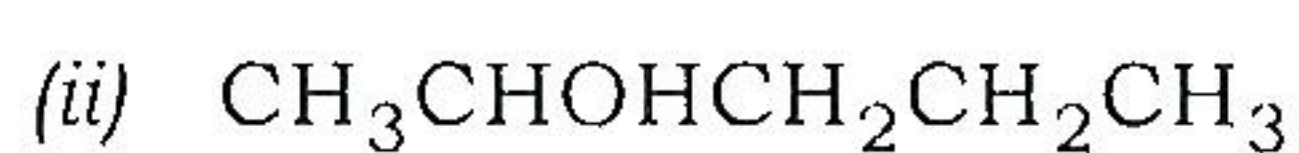
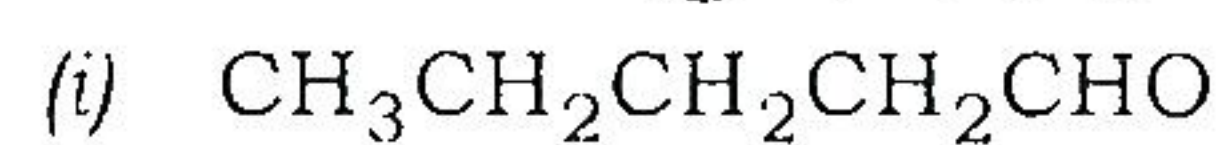


(b) निम्न में से कौन-सा यौगिक $M^+ - 1$ की शिखरता प्रदान कर सकता है, उसकी पहचान कीजिए। m/e मानों सहित इसके खंडन पैटर्न की विवेचना कीजिए :



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

10



(c) निम्न में प्रत्येक की संरचनाओं का आरेख खींचिए, तुल्य प्रोटॉनों को अंकित कीजिए और प्रत्येक में संकेतकों की संख्या बताइए :

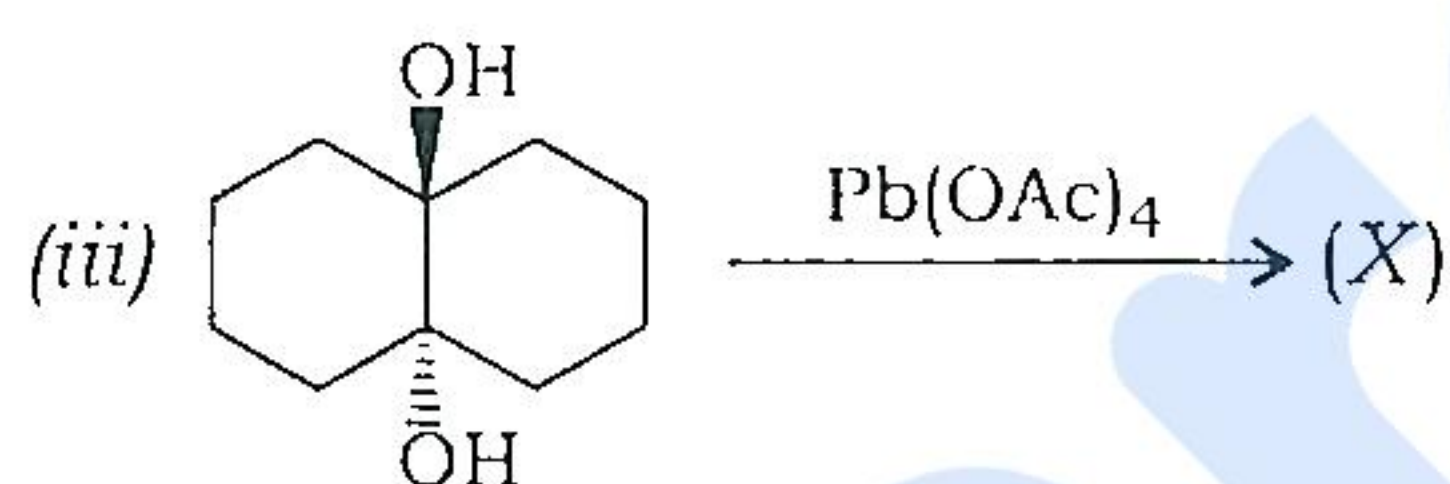
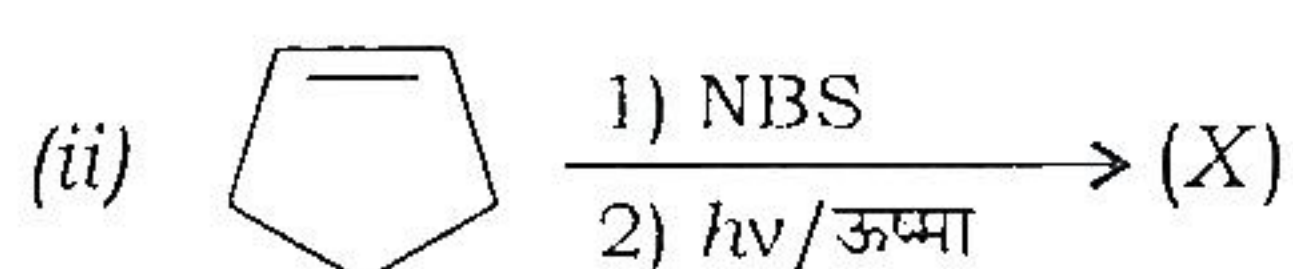
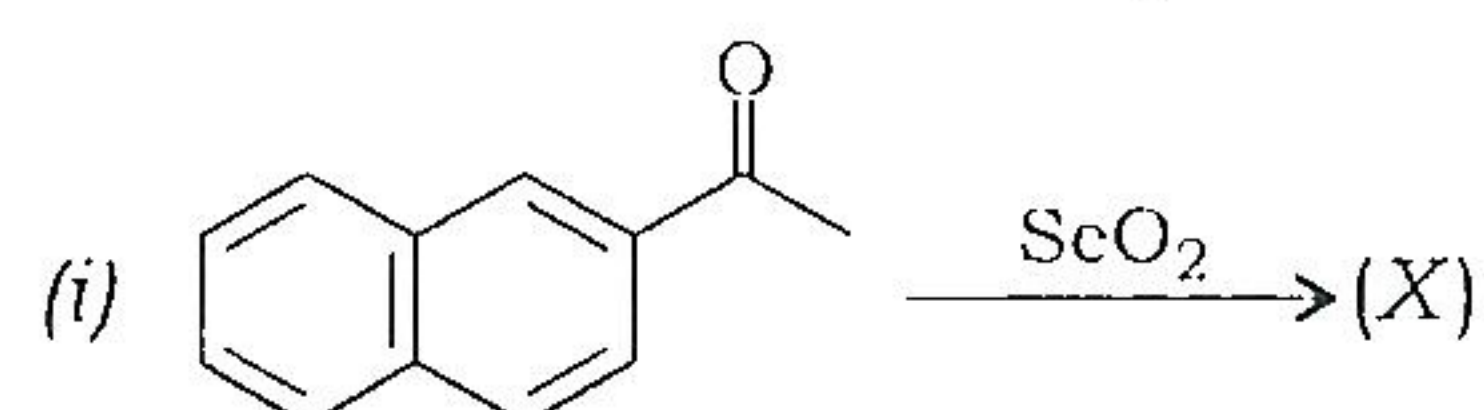
- (i) मेसिटिलीन
- (ii) *p*-एथिलबेंजीन
- (iii) आइसोप्रोपिलबेंजीन

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

10

- (i) Mesitylene
- (ii) *p*-ethylbenzene
- (iii) Isopropylbenzene

(d) निम्न अभिक्रियाओं में बनने वाले मुख्य उत्पाद (X) को पहचानिए :



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

15

