www.prepp.in

Prepp
Your Personal Exams Guide

UPSC CSE 2020 MAINS PAPER 7 JANUARY 18, 2021 CHEMISTRY OPTIONAL PAPER - II QUESTION PAPER

समय : तीन घण्टे

अधिकतम अंक : 250

प्रश्न-पत्र सम्बन्धी विशेष अनुदेश

(उत्तर देने के पूर्व निम्नलिखित निर्देशों को कृपया सावधानीपूर्वक पढ़ें)

इसमें **आठ** प्रश्न हैं जो दो खण्डों में विभाजित हैं तथा **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 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 उत्तरों 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.

www.prepp.in

Prepp Your Personal Exams Guide

खण्ड—A / SECTION—A

1. (a) सामान्यतः ऐल्किल हैलाइड अध्रुवी विलायकों में घुलनशील एवं जल में अघुलनशील होते हैं लेकिन साइक्लोहेप्टाट्राइनिल ब्रोमाइड अध्रुवी विलायकों में अघुलनशील किन्तु जल में सरलता से घुलनशील होते हैं। साइक्लोहेप्टाट्राइनिल ब्रोमाइड के इस असामान्य व्यवहार की व्याख्या कीजिए।

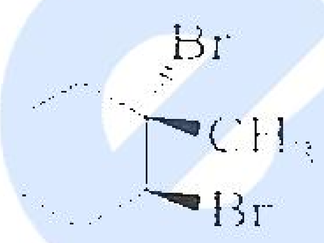
Generally alkyl halides are soluble in non-polar solvents and insoluble in water but cycloheptatrienyl bromide is insoluble in non-polar solvents but readily soluble in water. Explain this unusual behaviour of cycloheptatrienyl bromide. 10

(b) कार्बोनियम आयन को परिभाषित कीजिए। कार्बोकैटायन के साथ क्या यह समान अथवा भिन्न है? उपयुक्त उदाहरण देते हुए व्याख्या कीजिए।

Define carbonium ion. Is it identical or different with respect to carbocation? Explain giving suitable examples. 10

(c) मेथिलसाइक्लोहेक्सेन से प्रारंभ करते हुए निम्नलिखित विसिनल *ट्रांस*-डाइहैलाइड का निर्माण आप कैसे कर सकते हैं?

Starting with methylcyclohexane, how could you prepare the following vicinal *trans*-dihalide?



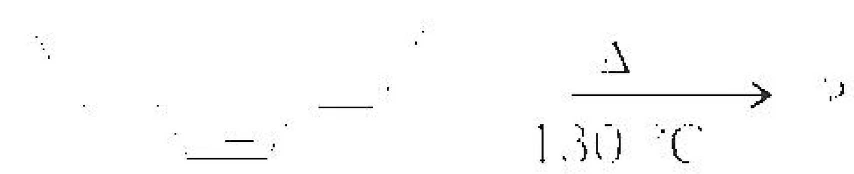
10

(d) हालाँकि कार्बन व मैग्नीशियम मानव शरीर में पाए जाने वाले सामान्य तत्त्व हैं लेकिन कोशिकाओं में ग्रिगनार्ड अभिक्रियाएँ नहीं होती हैं। ऐसा क्यों है?

Although carbon and magnesium are both common elements in the human body, Grignard reactions do not occur in cells. Why is it so? 10

(e) निम्नलिखित अभिक्रिया के प्रकार और त्रिविमरासायनिक विधि को पहचानिए तथा प्रमुख उत्पाद को बताइए :

Predict the major product, and identify the type and stereochemical mode of the following reaction :



10

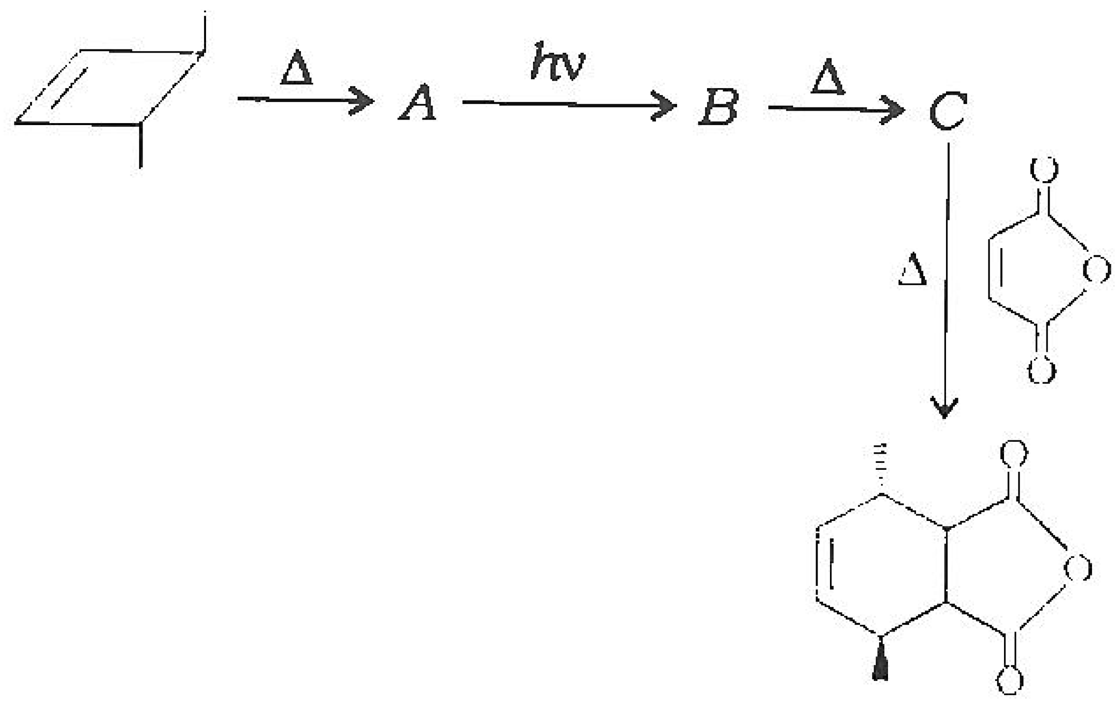
prepp Your Personal Exam Guide

www.prepp.in

Prepp
Your Personal Exams Guide

2. (a) अज्ञात मध्यवर्ती यौगिकों *A*, *B* और *C* को लिखते हुए निम्नलिखित रूपांतरण को पूर्ण कीजिए :

Complete the following conversion writing missing intermediate compounds *A*, *B* and *C* :



15

(b) कॉलम—I [चक्री संकलन (साइक्लोऐडिशन)] के साथ कॉलम—II (हकेल-मोबियस प्रणाली) को पी० एम० ओ० उपगमन का उपयोग करते हुए सुमेलित कीजिए :

कॉलम—I	*कॉलम—II*
I : [2s + 2s]	*A* = An, M, *hν*-अनुमत
II : [4s + 2a]	*B* = A, H, Δ-अनुमत
III : [4s + 2s]	*C* = A, M, Δ-अनुमत
IV : [2a + 2s]	*D* = An, H, *hν*-अनुमत

जहाँ An = प्रतिऐरोमैटिक, A = ऐरोमैटिक, M = मोबियस, H = हकेल, Δ = ऊष्मीयतः, *hν* = प्रकाश-रसायनतः हैं।

Match Column—I (Cycloadditions) with Column—II (Hückel-Möbius systems) using PMO approach :

Column—I	*Column—II*
I : [2s + 2s]	*A* = An, M, *hν*-allowed
II : [4s + 2a]	*B* = A, H, Δ-allowed
III : [4s + 2s]	*C* = A, M, Δ-allowed
IV : [2a + 2s]	*D* = An, H, *hν*-allowed

where An = Antiaromatic, A = Aromatic, M = Möbius, H = Hückel, Δ = Thermally, *hν* = Photochemically. 15

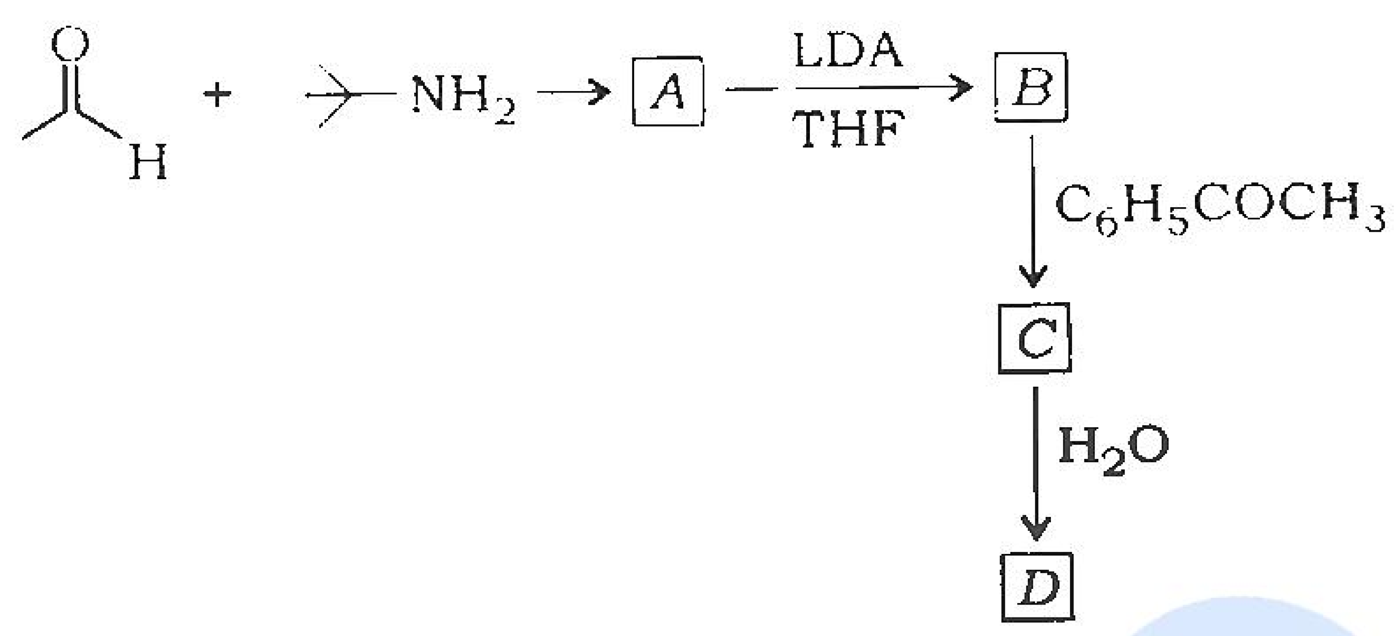
prepp Your Personal Exam Guide

www.prepp.in

Prepp
Your Personal Exams Guide

(c) जो भी प्रकरण हो अज्ञात मध्यवर्ती/उत्पाद/अभिकर्मक को पहचानते हुए निम्नलिखित अभिक्रिया अनुक्रम को पूर्ण कीजिए। प्रत्येक चरण की विस्तृत क्रियाविधि देते हुए रासायनिकी की व्याख्या कीजिए। संलिप्त अभिक्रिया को पहचानते हुए नाम लिखिए :

Complete the following reaction sequence by identifying the missing intermediates/products/reagents as the case may be. Explain the chemistry of each step by writing detailed mechanism involved. Also identify the name reaction involved :



20

3. (a) निम्नलिखित अभिक्रिया के प्रमुख एवं गौण उत्पादों को पहचानिए तथा उपयुक्त व्याख्या दीजिए :

$$CH_3\overset{\displaystyle F}{\overset{|}{C}}HCH_2CH_2CH_3 + CH_3O^- \xrightarrow[CH_3OH]{}$$

2-फ्लोरोपेंटेन

Predict the major and minor products in the following reaction and give a suitable explanation :

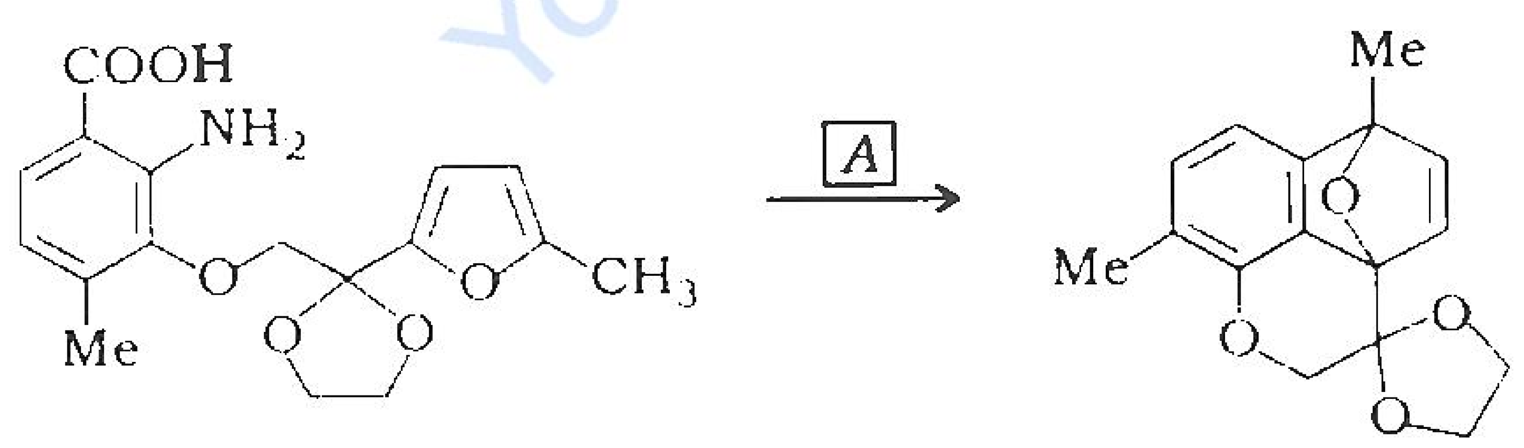
$$CH_3\overset{\displaystyle F}{\overset{|}{C}}HCH_2CH_2CH_3 + CH_3O^- \xrightarrow[CH_3OH]{}$$

2-Fluoropentane

15

(b) निम्नलिखित रूपांतरण के लिए अभिकर्मक/अभिकर्मकों के नाम का उल्लेख कीजिए एवं क्रियाविधि लिखिए :

Mention the reagent(s) and write the mechanism for the following conversion :



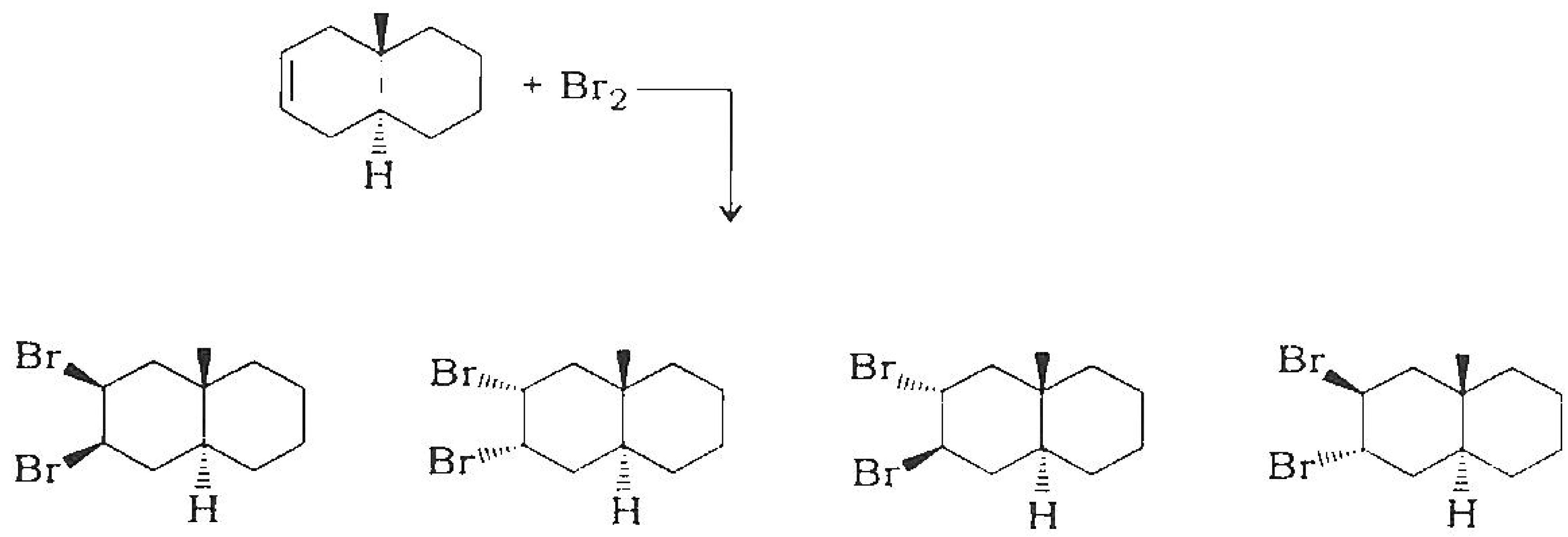
15

Prepp Your Personal Exam Guide

www.prepp.in

Prepp
Your Personal Exams Guide

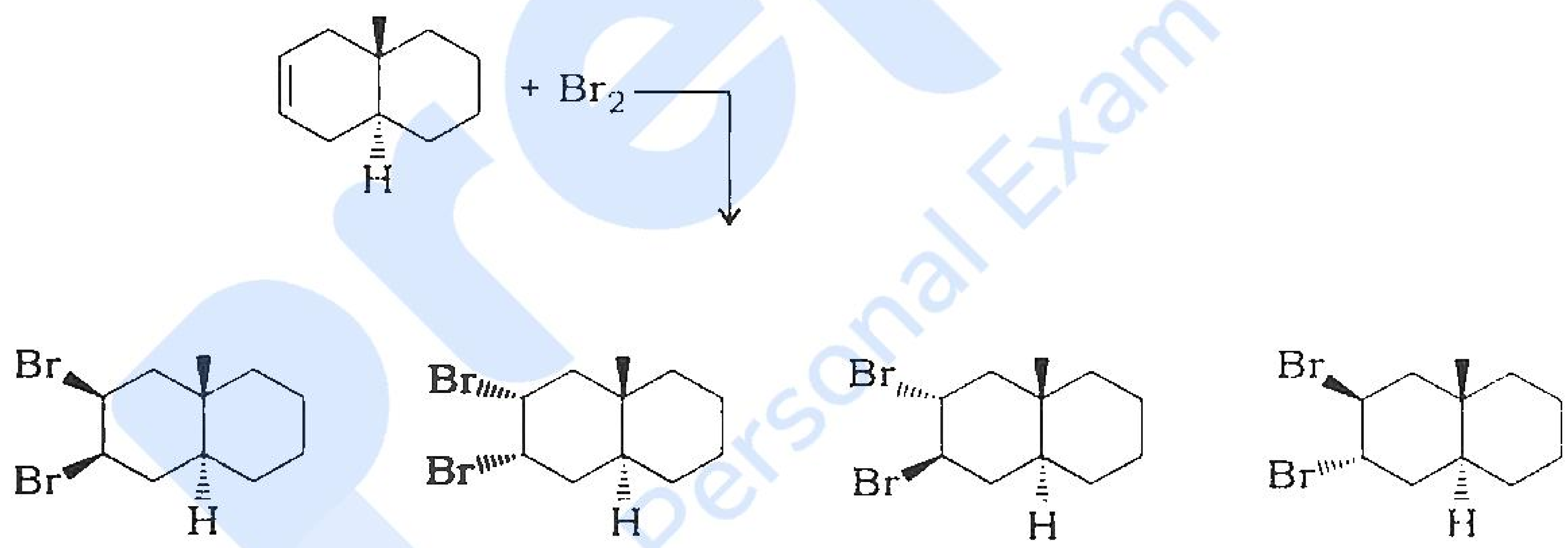
(c) *(i)* नीचे दी गई अभिक्रिया में गतिजतः वरीय उत्पाद को पहचानिए। उत्पाद के चयन में अपनी वरीयता का औचित्य सिद्ध कीजिए :



A *B* *C* *D*

(ii) DBr की 1,3-साइक्लोहेक्साडाईन के साथ अभिक्रिया के गतिज और ऊष्मागतिक उत्पाद/उत्पादों को लिखिए। कौन-सा उत्पाद (गतिज अथवा ऊष्मागतिक) उच्च तापमान पर अधिक शीघ्रता से बनता है? अधिक स्थिर उत्पाद को पहचानिए और चयनित अधिक स्थिर उत्पाद के संदर्भ में अपने उत्तर का औचित्य सिद्ध कीजिए।

(i) Identify the kinetically favoured product from the reaction given below. Justify your choice of the product :



A *B* *C* *D*

(ii) Write the kinetic as well as thermodynamic product(s) of the reaction of DBr with 1,3-cyclohexadiene. Which product (kinetic or thermodynamic) would be formed more readily at higher temperature? Identify the more stable product and justify your choice of the more stable product. 20

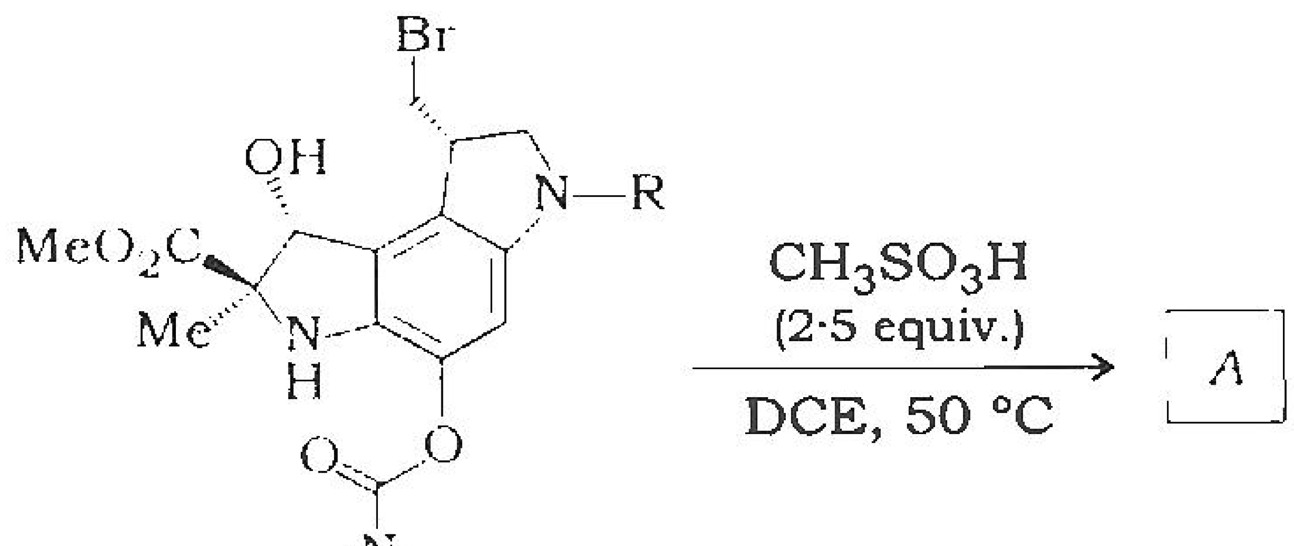
Prepp Your Personal Exam Guide

www.prepp.in

Prepp Your Personal Exams Guide

4. *(a)* निम्नलिखित रूपांतरण में उत्पाद को पहचानिए एवं सम्मिलित अभिक्रिया का नाम लिखिए। इस अभिक्रिया के लिए सम्मिलित क्रियाविधि बताते हुए CH_3SO_3H के चयन हेतु उपयुक्त स्पष्टीकरण भी दीजिए :

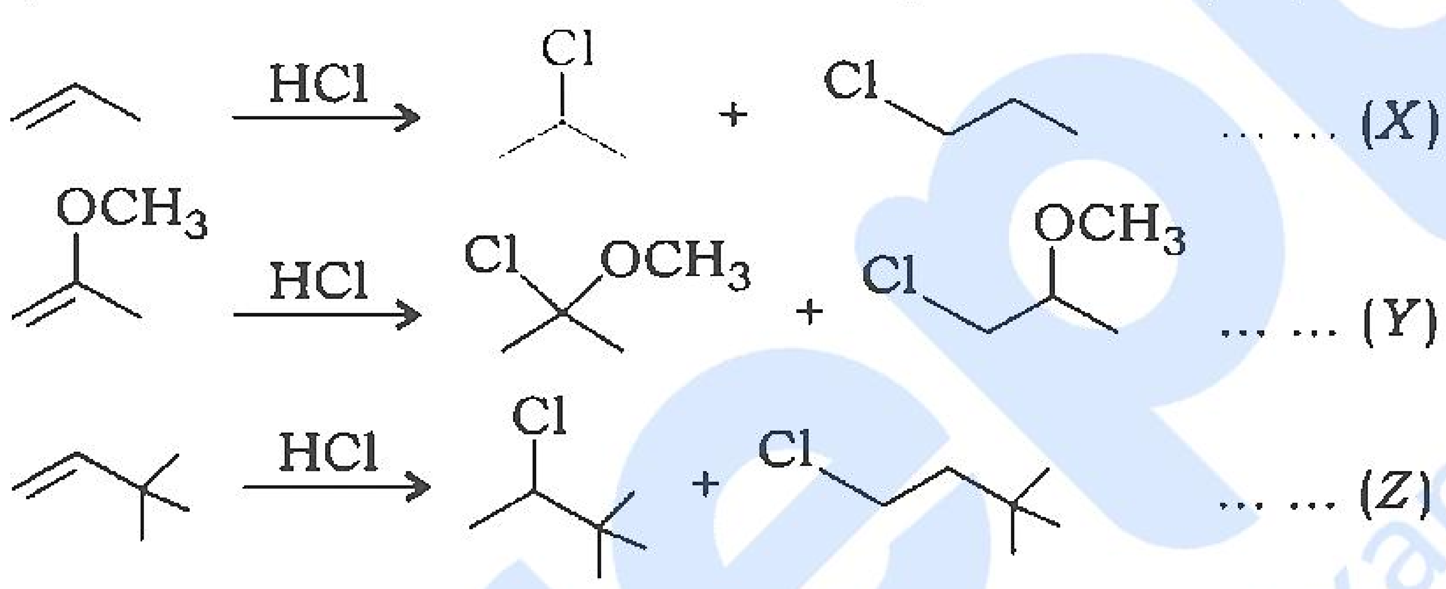
Identify the product and the name reaction involved in the following conversion. Also write the mechanism involved offering suitable explanation for the choice of CH_3SO_3H for this reaction :



DCE = डाइक्लोरोईथेन (Dichloroethane)

15

(b) निम्नलिखित *X*, *Y* और *Z* अभिक्रियाओं पर विचार कीजिए तथा नीचे दिए गए प्रश्नों के उत्तर दीजिए :



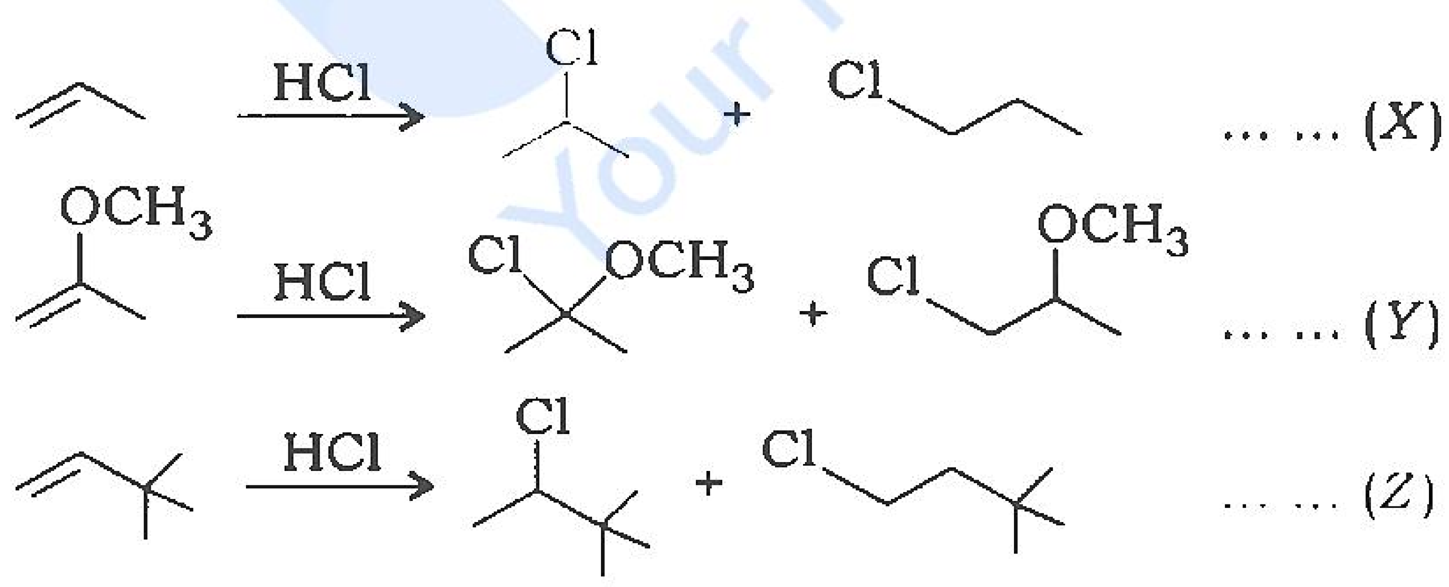
(i) कौन-सी अभिक्रिया द्रुततम है? संक्षेप में व्याख्या कीजिए।

(ii) द्रुततम अभिक्रिया का प्रमुख उत्पाद क्या है? संक्षेप में व्याख्या कीजिए।

(iii) पहचानी गयी द्रुततम अभिक्रिया के लिए विस्तृत वक्रित वाण क्रियाविधि लिखिए तथा क्रियाविधि के वेग-निर्धारण चरण को पहचानिए।

(iv) वेग-निर्धारण चरण के चयन का स्पष्टीकरण दीजिए।

Consider the following reactions *X*, *Y* and *Z*, and answer the given questions :



(i) Which reaction is the fastest? Briefly explain.

www.prepp.in

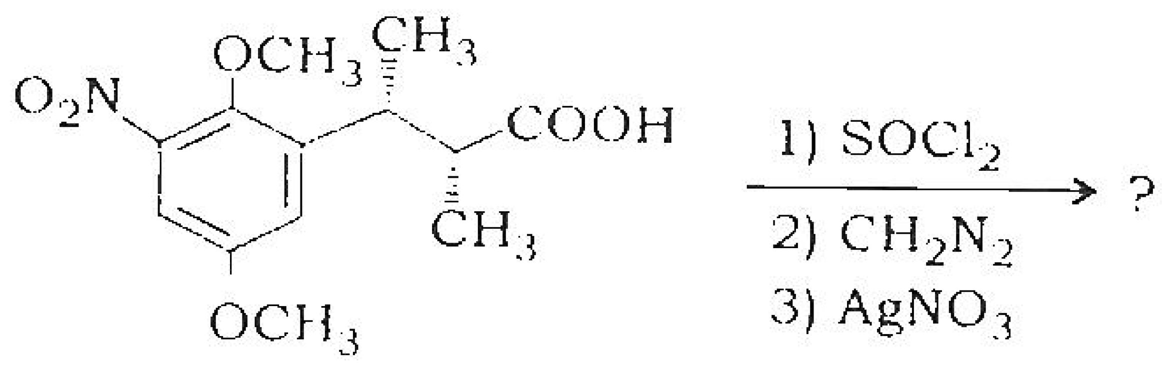
Prepp
Your Personal Exams Guide

(ii) What is the major product of the fastest reaction? Explain briefly.

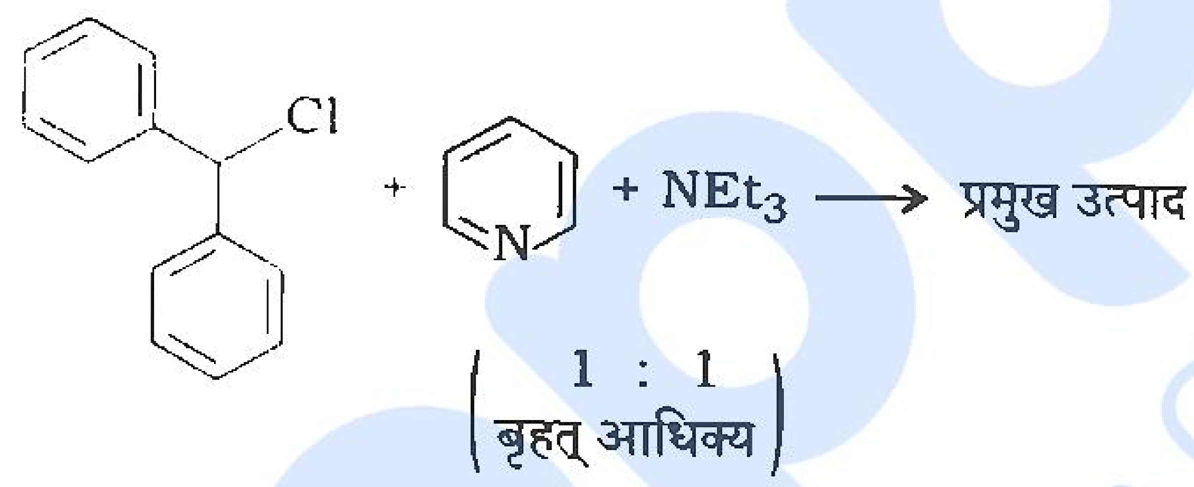
(iii) Write a detailed curved arrow mechanism of the fastest identified reaction and identify the rate-determining step of your mechanism.

(iv) Offer an explanation for your choice of rate-determining step. 15

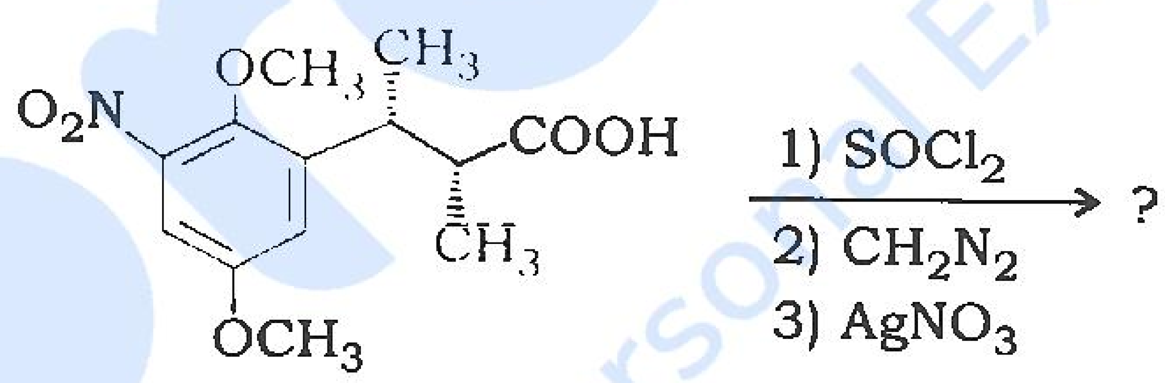
(c) *(i)* निम्नलिखित अभिक्रिया में उत्पाद की पहचान कीजिए और सम्मिलित चरणों का संक्षेप में विवेचन कीजिए :



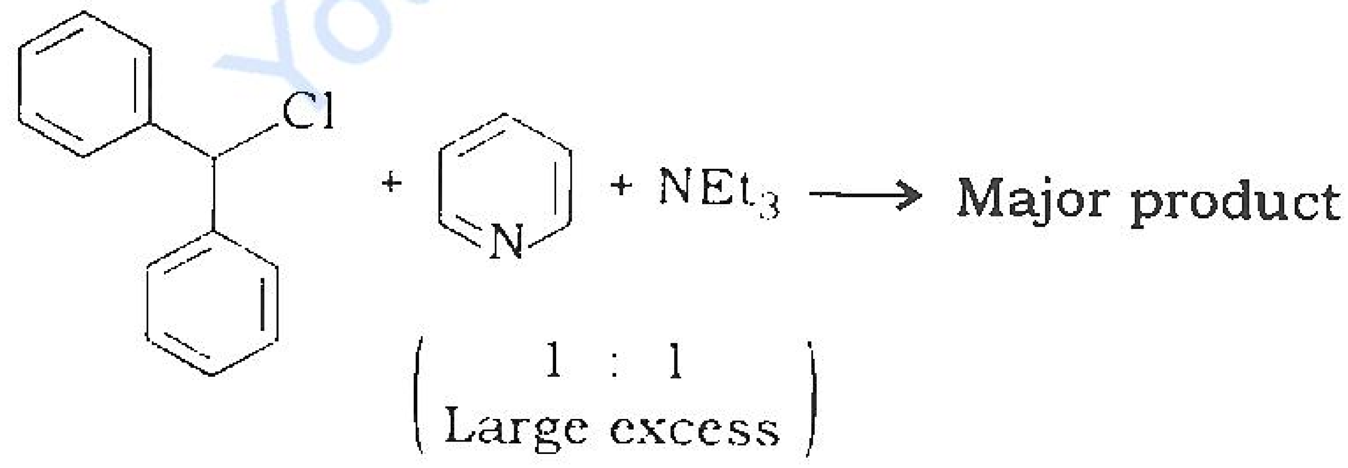
(ii) पिरिडीन और ट्राइएथिलअमीन की डाइफिनाइलक्लोरोमीथेन के साथ अभिक्रिया के लिए अभिक्रिया दर स्थिरांक समान होता है। निम्नलिखित अभिक्रिया में प्रमुख उत्पाद की संरचना लिखिए। अपने उत्तर का औचित्य सिद्ध कीजिए :



(i) Identify the product and briefly discuss the steps involved in the following reaction :



(ii) The rate constant for the reaction of diphenylchloromethane with pyridine and triethylamine is same. Write the structure of the major product in the following reaction. Justify your answer :



20

www.prepp.in

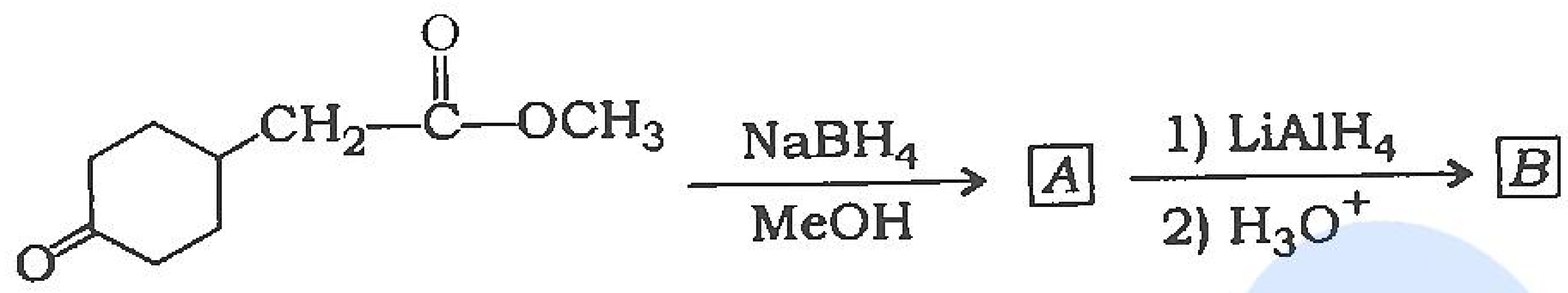
खण्ड—B / SECTION—B

5\. (a) मीथेन गैस [CH_4 (g)] से शुरू करते हुए बहुलक पी० टी० एफ० ई० के एकलक (बिल्डिंग खंड) को आप कैसे बनाएँगे? पी० टी० एफ० ई० के अनुप्रयोगों को सूचीबद्ध कीजिए।

How will you prepare building block of the polymer PTFE starting with CH_4 (g)? List the applications of PTFE. 10

(b) निम्नलिखित अभिक्रिया अनुक्रम में *A* तथा *B* यौगिकों को पहचानिए :

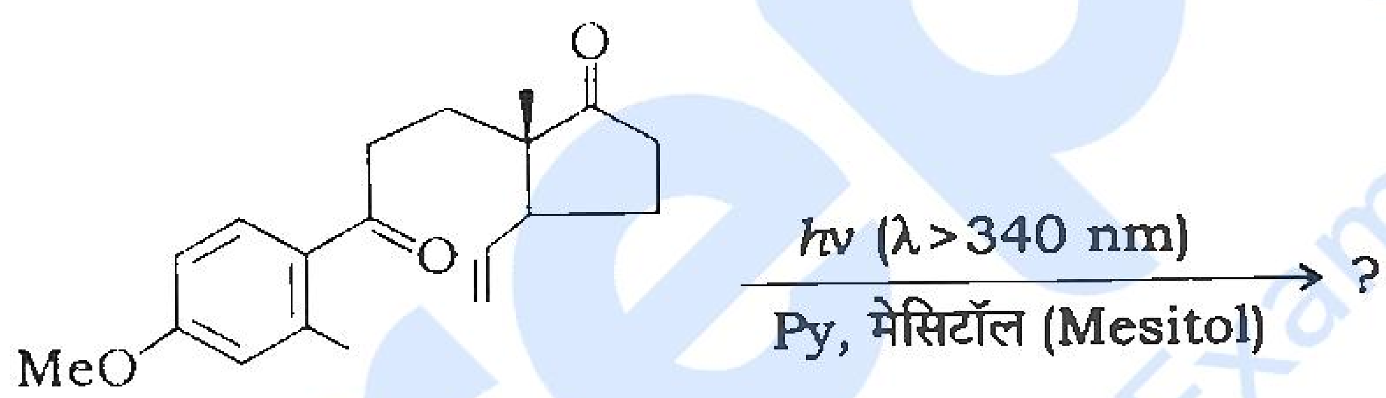
Identify the compounds *A* and *B* in the following reaction sequence :



10

(c) निम्नलिखित अभिक्रिया को पूर्ण कीजिए और सम्मिलित मध्यवर्तियों की संरचना लिखिए :

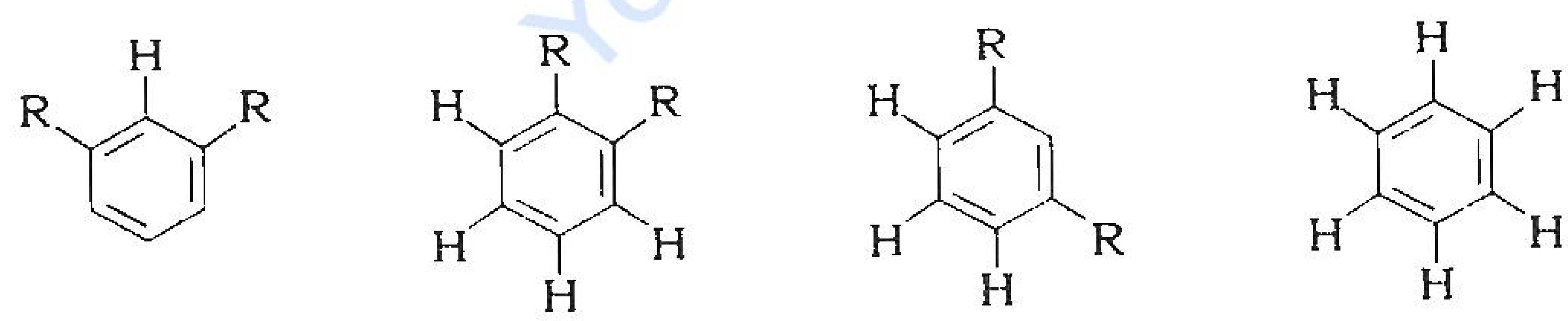
Complete the following reaction giving the structures of intermediates involved :



10

(d) निम्नलिखित यौगिकों को उनके दर्शाए गए आउट ऑफ प्लेन C—H अभिदोली कम्पन के आधार पर बढ़ते क्रमानुसार विन्यासित कीजिए तथा अपने उत्तर का औचित्य सिद्ध करने के लिए उपयुक्त स्पष्टीकरण दीजिए :

Arrange the following compounds in increasing order of out of plane C—H wagging vibrations, as shown, and give a suitable explanation to justify your answer :

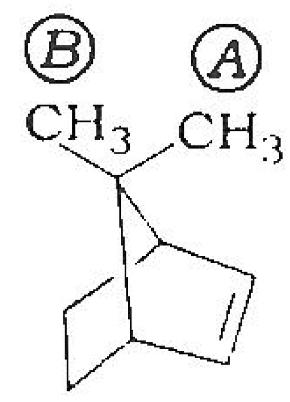


(*A*) (*B*) (*C*) (*D*) 10

www.prepp.in

Prepp
Your Personal Exams Guide

(e) निम्नलिखित यौगिक में दर्शाए गए दो मेथिल समूहों, जो क्रमशः Ⓐ एवं Ⓑ से चिह्नित किए गए हैं, पर विचार कीजिए और नीचे दिए गए प्रश्नों के उत्तर दीजिए :

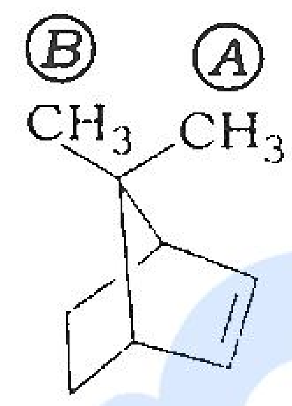


(i) कौन-सा मेथिल समूह ^1H NMR स्पेक्ट्रम में उच्च रासायनिक विस्थापन दर्शाएगा?

(ii) मेथिल समूह के चयन का औचित्य सिद्ध करने के लिए उपयुक्त स्पष्टीकरण दीजिए।

(iii) दोनों मेथिल समूहों के लिए सन्निकट रासायनिक विस्थापन मानों को पूर्वसूचित कीजिए।

Consider the two methyl groups labelled as Ⓐ and Ⓑ in the following compound, and answer the given questions :



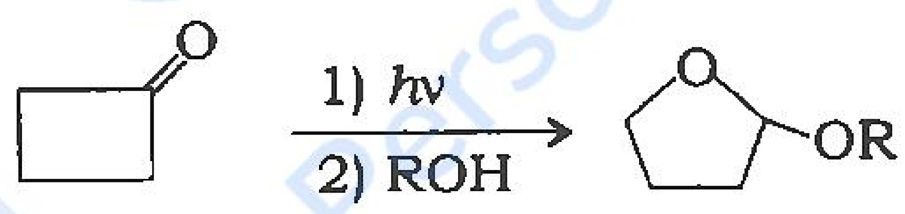
(i) Which methyl group would exhibit a higher chemical shift in ^1H NMR spectrum?

(ii) Offer a suitable explanation to justify your choice of methyl group.

(iii) Predict the approximate chemical shift values for both the methyl groups. 10

6. *(a)* निम्नलिखित अभिक्रिया में सम्मिलित चरणों का विवरण दीजिए :

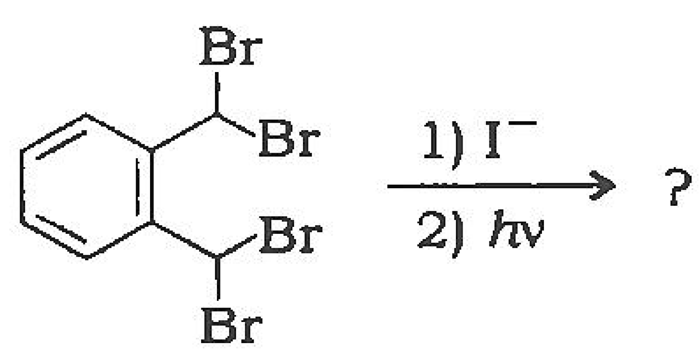
Describe the steps involved in the following reaction :



15

(b) नीचे दिए गए रूपांतरण को सम्पूर्ण कीजिए और इसमें सम्मिलित मध्यवर्ती चरणों को लिखिए :

Complete the conversion given below writing intermediate steps involved :



15

[redacted]

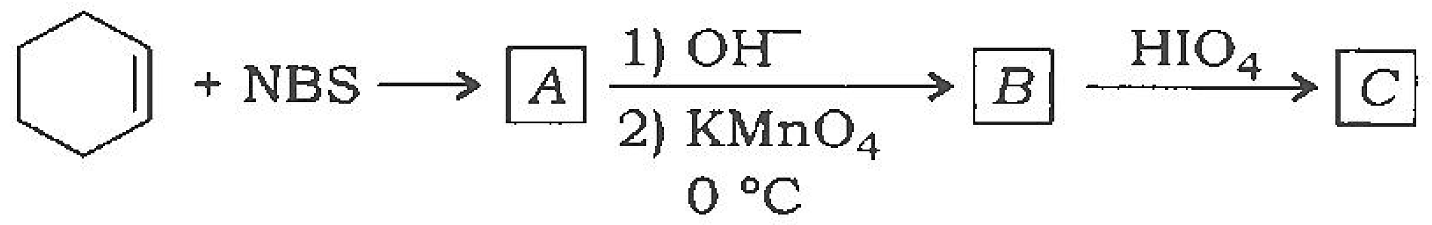
prepp Your Personal Exam Guide

www.prepp.in

Prepp
Your Personal Exams Guide

(c) निम्नलिखित रूपांतरणों में *A*, *B* और *C* यौगिकों को पहचानिए :

Identify the compounds *A*, *B* and *C* in the following conversions :

(i) 

(ii) $CH_3CH_2CH{=}CH_2 \xrightarrow{\boxed{A}} CH_3CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow{\boxed{B}} CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3 \xrightarrow[\text{2) } Pb(OAc)_4]{\text{1) } OsO_4} \boxed{C}$

20

7. *(a)* *(i)* C=O तनन आवृत्ति, $K = 12{\cdot}3 \times 10^5$ dyne/cm, की गणना कीजिए।

(ii) एक यौगिक, जिसका आण्विक सूत्र C_5H_{10} है, 1380 cm^{-1} पर अवशोषण दिखाता है। इस यौगिक की संरचना लिखिए।

(i) Calculate C=O stretching frequency, $K = 12{\cdot}3 \times 10^5$ dyne/cm.

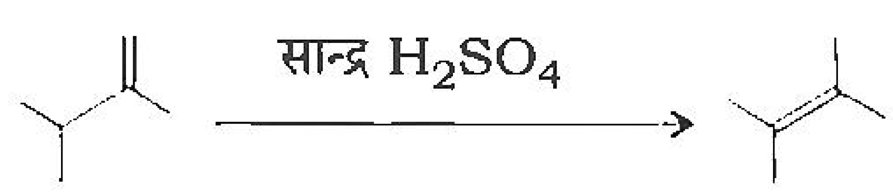
(ii) A compound has molecular formula C_5H_{10}, showing absorption at 1380 cm^{-1}. Identify the structure of the compound. 15

(b) 74 अमीनो अम्ल (अमीनो ऐसिड) निर्मित एक α-कुंडलिनी (α-हेलिक्स) की लम्बाई की तुलना बी०-डी० एन० ए० के साथ कीजिए जो समान संख्या में क्षारक युग्म (बेस पेअर्स) रखता है। यह भी उल्लेख कीजिए कि क्या इन जैव बहुलकों की लम्बाइयाँ विकृतीकरण पर बढ़ती अथवा घटती हैं।

Compare the length of an α-helix that contains 74 amino acids with that of a B-DNA having same number of base pairs. Also mention if the lengths of these biopolymers increase or decrease on denaturation. 15

(c) *(i)* मितस्थायी आयन क्या होते हैं और ये कैसे बनते हैं? टॉलूईन का द्रव्यमान स्पेक्ट्रम प्रबल आण्विक आयन दिखाता है जिसका शिखर *m/z* 91 और इसका खण्ड *m/z* 65 पर स्थित है। मितस्थायी आयन शिखर के मान की गणना कीजिए।

(ii) निम्नलिखित अभिक्रिया की प्रगति की निगरानी में कम्पनिक स्पेक्ट्रोस्कोपी का उपयोग कैसे किया जा सकता है, पहचानिए :



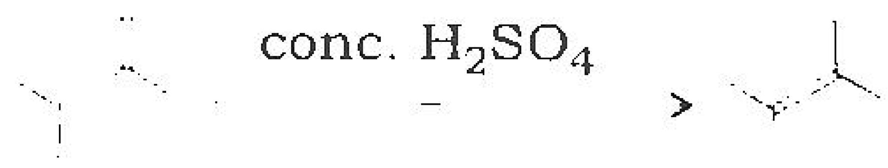
Prepp Your Personal Exam Guide

www.prepp.in

Prepp
Your Personal Exams Guide

(i) What are metastable ions and how are they formed? The mass spectrum of toluene shows strong molecular ion peak at m/z 91 and its fragment at m/z 65. Calculate the value for metastable ion peak.

(ii) Identify how vibrational spectroscopy might be used to monitor the progress of the following reaction :



20

8. *(a)* *(i)* एक 100 MHz स्पेक्ट्रममापी पर डाइक्लोरोमीथेन का टी० एम० एस० (टेट्रामेथिलसिलेन) से रासायनिक विस्थापन (केमिकल शिफ्ट) 532 Hz है। ppm में रासायनिक विस्थापन क्या होगा? एक 600 MHz स्पेक्ट्रममापी पर ppm और Hz में रासायनिक विस्थापन क्या होगा?

(ii) 3-ब्यूटेन-2-ओन अपने पराबैंगनी स्पेक्ट्रम में 213 nm ($\varepsilon = 7100$) तथा 320 nm ($\varepsilon = 27$) पर दो शीर्ष दर्शाता है। प्रत्येक अवशोषण के लिए किस प्रकार का संक्रमण उत्तरदायी है? दोनों अवशोषणों की ग्राम-अणुक (मोलर) अवशोषकता में भिन्नता का विवरण दीजिए।

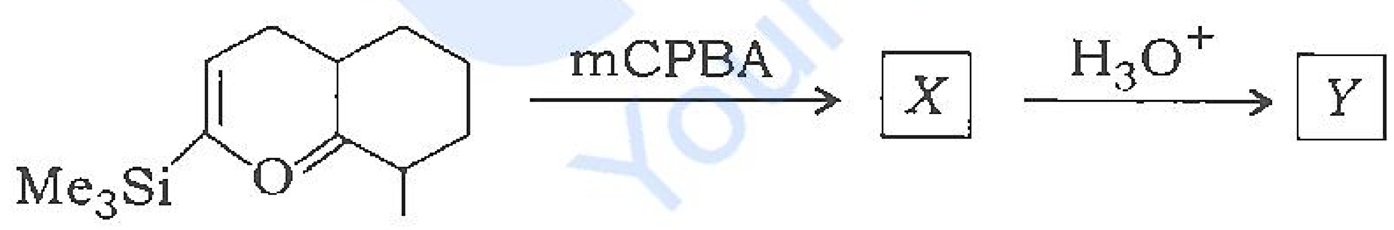
(i) Dichloromethane has a chemical shift of 532 Hz from TMS (tetramethylsilane) on a 100 MHz spectrometer. What will be the chemical shift in ppm? What would the chemical shift be in ppm and Hz on a 600 MHz spectrometer?

(ii) 3-Buten-2-one gives two peaks in its ultraviolet spectrum at 213 nm ($\varepsilon = 7100$) and 320 nm ($\varepsilon = 27$). What type of transition is responsible for each absorbance? Account for the difference in molar absorptivity for the two absorptions. 15

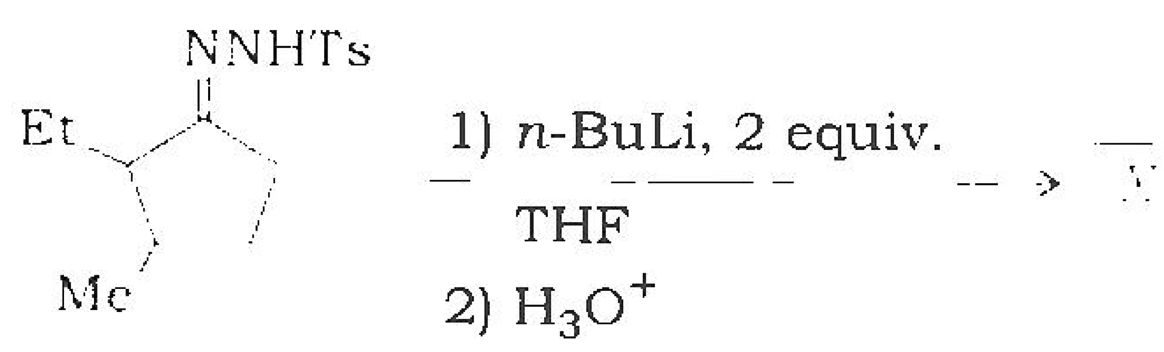
(b) निम्नलिखित अभिक्रियाओं में X व Y को पहचानिए तथा दोनों अभिक्रियाओं में X के बनने की क्रियाविधि की रूपरेखा दीजिए :

Identify X and Y in the following reactions and outline the mechanism for the formation of X in both the reactions :

(i)



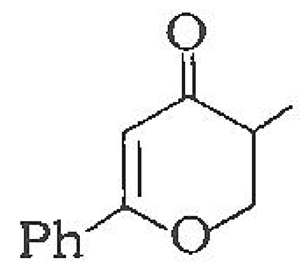
(ii)



15

www.prepp.in

(c) एक कार्बनिक यौगिक X को गलती से निम्नलिखित संरचना प्रस्तावित कर दी गयी :



X

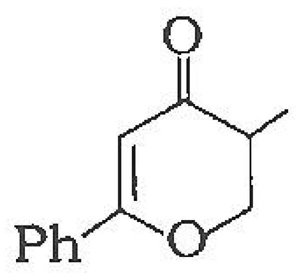
कार्बनिक यौगिक के स्पेक्ट्रमी आँकड़े नीचे दिए गए हैं। इन स्पेक्ट्रमी आँकड़ों के आधार पर सिद्ध कीजिए कि X की संरचना वास्तव में क्यों गलत है और स्पेक्ट्रमी आँकड़ों के संगत सही संरचना लिखिए :

IR (cm^{-1}) : 1705, 1604

^{1}H NMR : δ_H (ppm) 1·43 (*s*, 6H), 5·82 (*s*, 1H), 7·35 (*m*, 3H), 7·68 (*m*, 2H)

MS : m/z 188 (10%) (उच्च विभेदन $C_{12}H_{12}O_2$ की पुष्टि करता है), 105 (20%), 102 (100%), 77 (20%)

An organic compound X was erroneously assigned the following structure :



X

The spectral data of the organic compound are given below. On the basis of the spectral data, justify why X is definitely a wrong structure and write the correct structure compatible with the spectral data :

IR (cm^{-1}) : 1705, 1604

^{1}H NMR : δ_H (ppm) 1·43 (*s*, 6H), 5·82 (*s*, 1H), 7·35 (*m*, 3H), 7·68 (*m*, 2H)

MS : m/z 188 (10%) (high resolution confirms $C_{12}H_{12}O_2$), 105 (20%), 102 (100%), 77 (20%) 20

★ ★ ★