

UPSC CSE 2021 MAINS PAPER 7 JANUARY 16, 2022 CHEMISTRY OPTIONAL PAPER-II QUESTION PAPER

रसायन-विज्ञान (प्रश्न-पत्र II)

CHEMISTRY (Paper II)

निर्धारित समय : तीन घण्टे
Time Allowed : Three Hours

अधिकतम अंक : 250
Maximum Marks : 250

प्रश्न-पत्र सम्बन्धी विशेष अनुदेश

उत्तर देने के पूर्व निम्नलिखित निर्देशों को कृपया सावधानीपूर्वक पढ़ें ।

इसमें आठ प्रश्न हैं जो दो खंडों में विभाजित हैं तथा हिन्दी एवं अंग्रेजी दोनों में छपे हुए 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 (क्यू.सी.ए.) 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 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 ।

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.

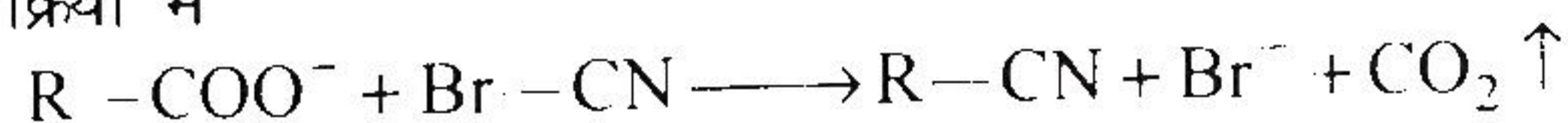
Unless otherwise mentioned, symbols and notations have their usual standard meanings.

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) इस अभिक्रिया में



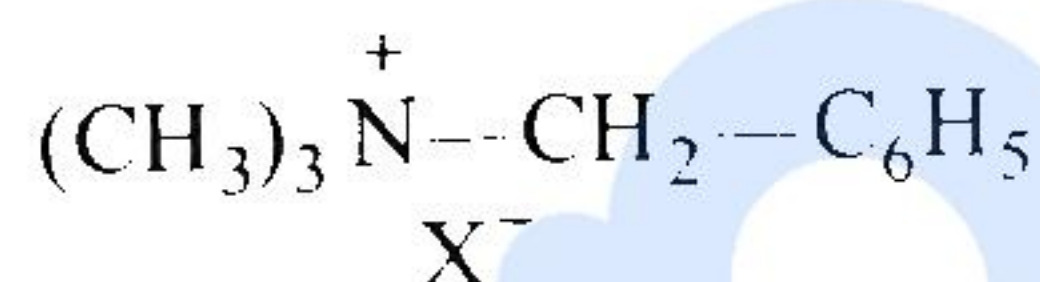
सायनाइड ($-CN$) समूह उत्पाद में कहां से उत्पन्न होता है ? समस्थानिक लेबलिंग प्रविधि के प्रयोग द्वारा स्पष्ट करें।

In the reaction



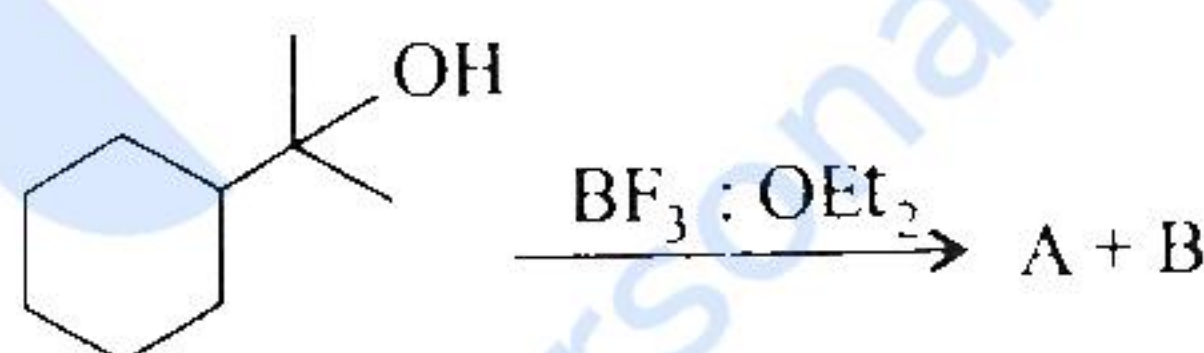
What is the origin of $-CN$ group in the product? Explain by using isotopic labelling technique. 10

- 1.(b) निम्नलिखित चतुष्क अमोनियम लवण को जब सोडियम ऐमाइड के साथ निम्न तापमान और उच्च तापमान पर अभिक्रियत करते हैं तो उत्पादों के बनने का विवरण दें।



Discuss the product(s) formation when above quaternary ammonium salt is treated with sodium amide at low temperature and at high temperature. 10

- 1.(c) निम्नलिखित अभिक्रिया के उत्पाद A और B लिखें। उनके बनने की क्रियाविधि भी दें। इनमें से कौन सा मुख्य उत्पाद है और क्यों ?



Write the products A and B in the above reaction. Also give the mechanism of their formation. Which one of these is the major product and why? 10

- 1.(d) निम्नलिखित यौगिकों की नाभिकस्नेही के प्रति $BF_3 : OEt_2$ की उपस्थिति में अभिक्रियता की विवेचना कीजिये :

(i) पैरा(p)-ट्राइफ्लूओरोमेथिल बेंजैल्डिहाइड

(ii) पैरा(p)-टॉलूऐल्डिहाइड

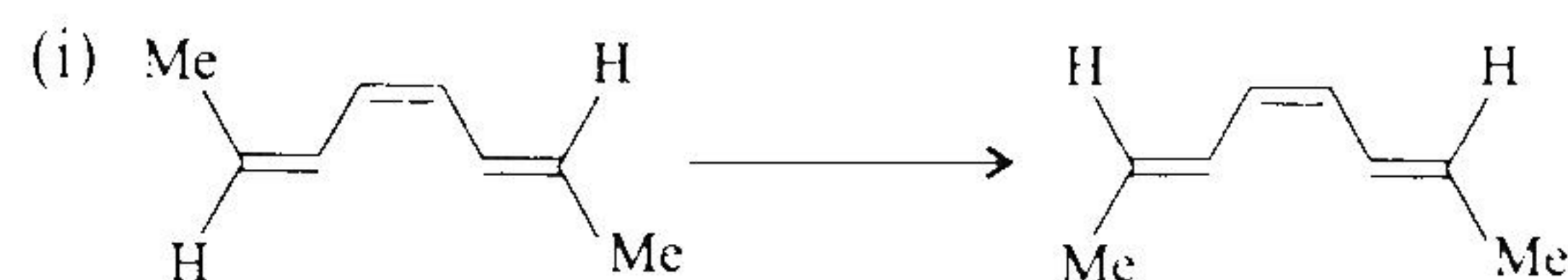
Discuss the reactivity of following compounds towards nucleophile in the presence of $BF_3 : OEt_2$:

(i) p-trifluoromethyl benzaldehyde

(ii) p-tolualdehyde

10

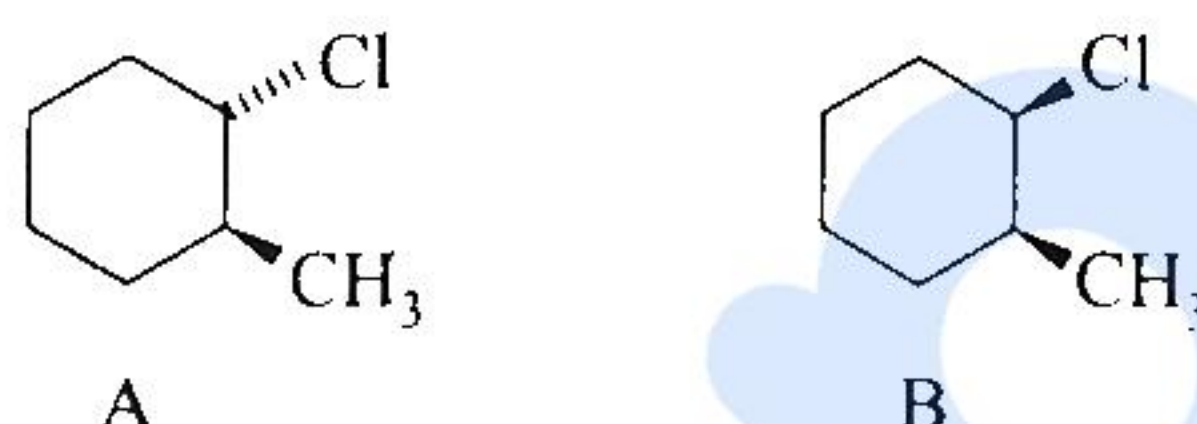
1.(e) निम्नलिखित रूपांतरणों को पूर्ण करें :



Complete the above transformations.

10

2.(a) त्रिविम रासायनिक संकल्पना को सम्मिलित करते हुए क्षार की उपस्थिति में यौगिक A और B के उन्मूलन व्यवहार की तुलना करें। अभिक्रिया के उत्पादों को भी लिखें।



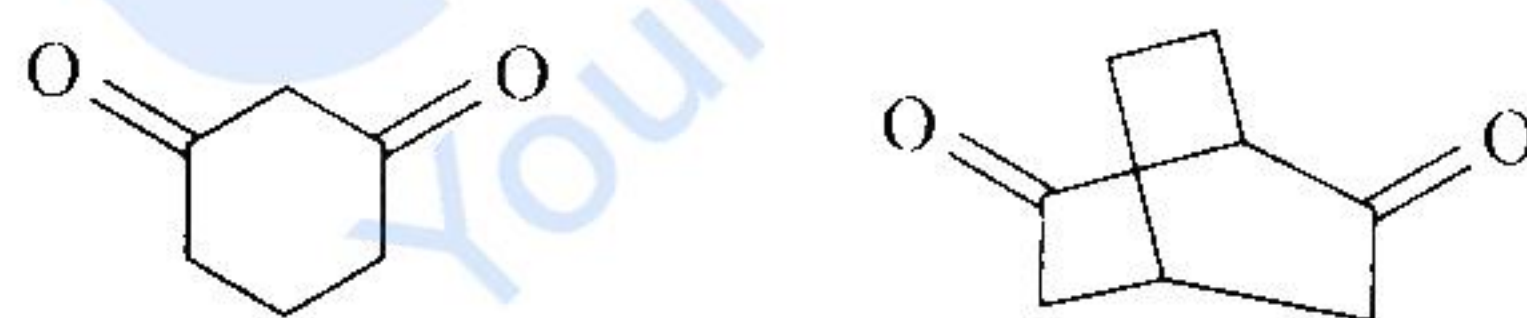
Involving the stereochemical concept, compare the elimination behaviour of compounds A and B in the presence of base. Also give the product(s) of the reactions.

20

2.(b) (i) साइक्लोप्रोपाइलमैथिल कार्बोकैटायन की संरचना और स्थायित्व पर टिप्पणी करें।

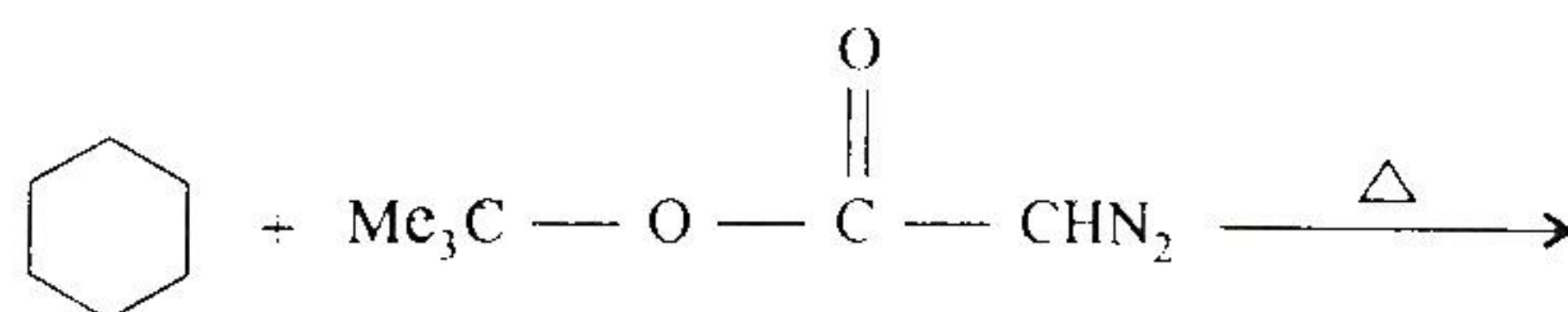
Comment upon the structure and stability of cyclopropylmethyl carbocation.

(ii) निम्नलिखित यौगिकों में कौन सा ज्यादा अम्लीय है और क्यों ?



Which one of the above compound is more acidic and why ?

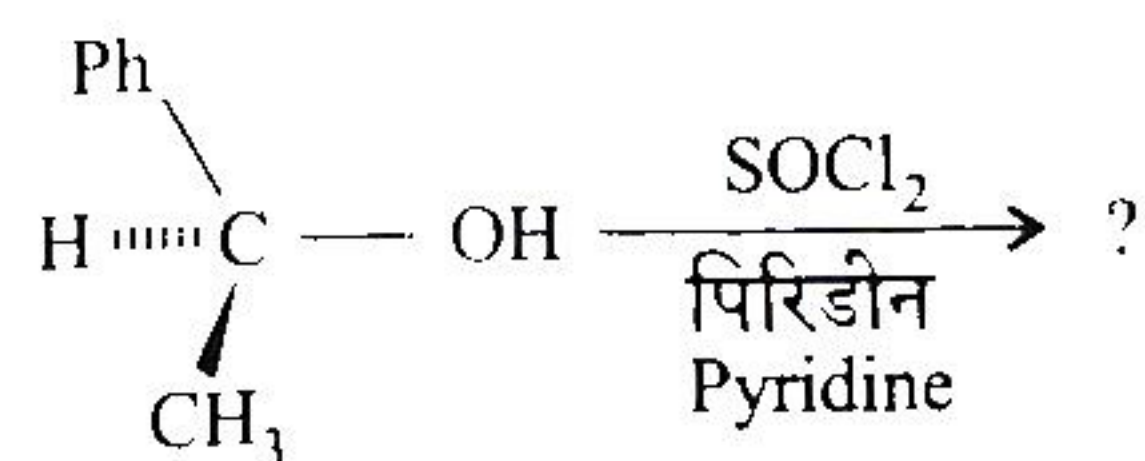
(iii) निम्नलिखित अभिक्रिया में उत्पाद/उत्पादों को लिखें :



Write the product(s) in the above reaction.

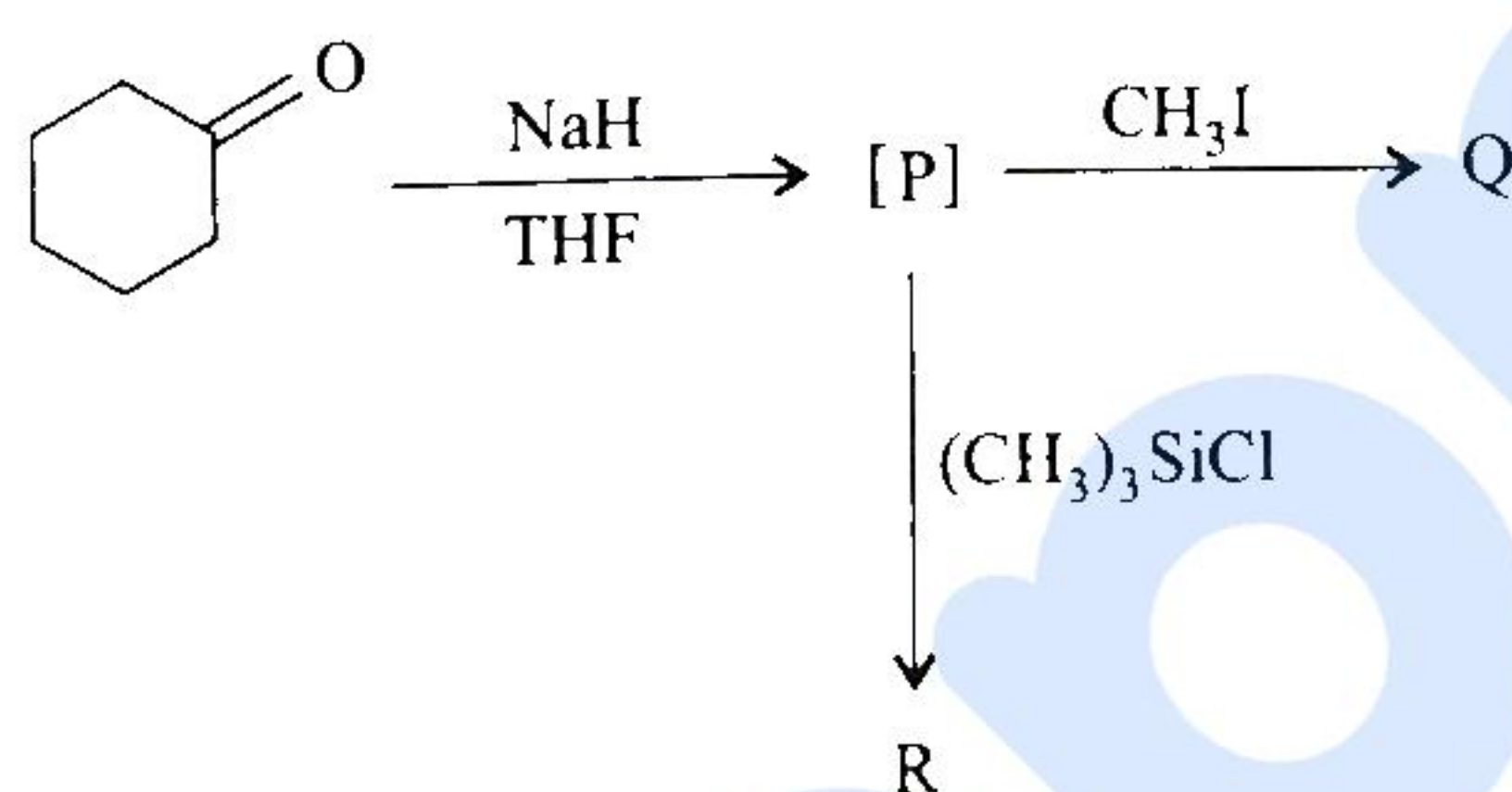
15

- 2.(c) (i) उत्पाद की त्रिविम रसायन को दर्शाते हुए निम्नलिखित अभिक्रिया को क्रियाविधि देते हुए पूर्ण करें :



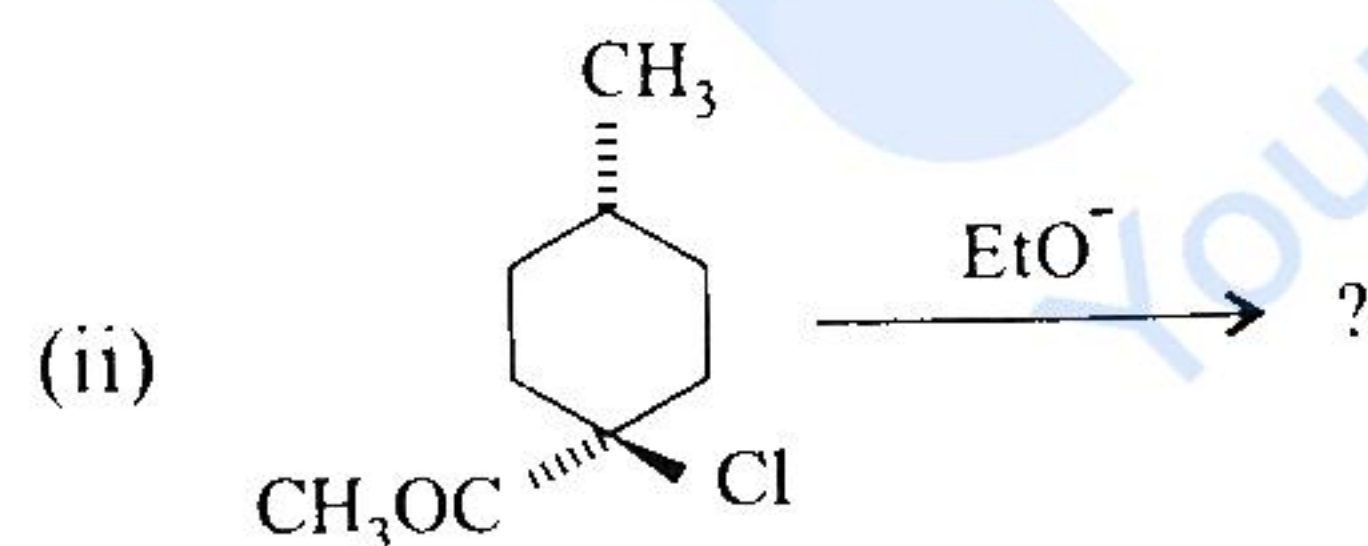
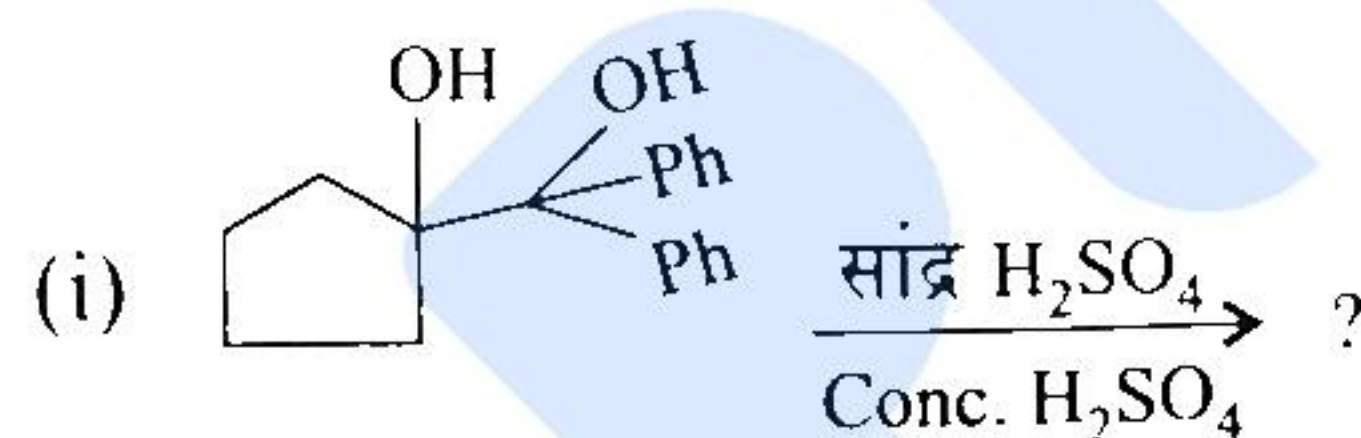
Indicating the stereochemistry of the product, complete the above reaction with mechanism. 10

- (ii) निम्नलिखित अभिक्रियाओं के उत्पादों को लिखें :



Write down the products in the above reactions. 5

- 3.(a) निम्नलिखित अभिक्रियाओं को उनकी क्रियाविधि दर्शाते हुए पूर्ण करें :

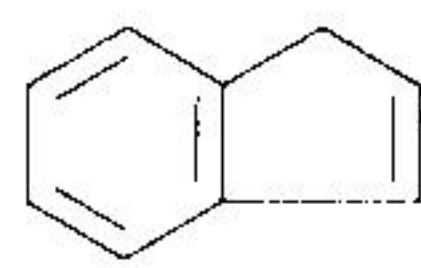


Complete the above reactions with mechanisms.

- 3.(b) (i) 3-क्लोरोसाइक्लोप्रोपीन और SbCl_5 की परस्पर अभिक्रिया के उत्पाद की संरचना लिखें। इस उत्पाद की ^1H NMR स्पेक्ट्रम में अनूठी विशेषता क्या है ?

Write the structure of the reaction product between 3-chlorocyclopropene and SbCl_5 . What is the unique feature of this product in ^1H NMR spectrum ?

- (ii) निम्नलिखित यौगिकों में कौन सा ज्यादा अम्लीय है और क्यों ?



A



B

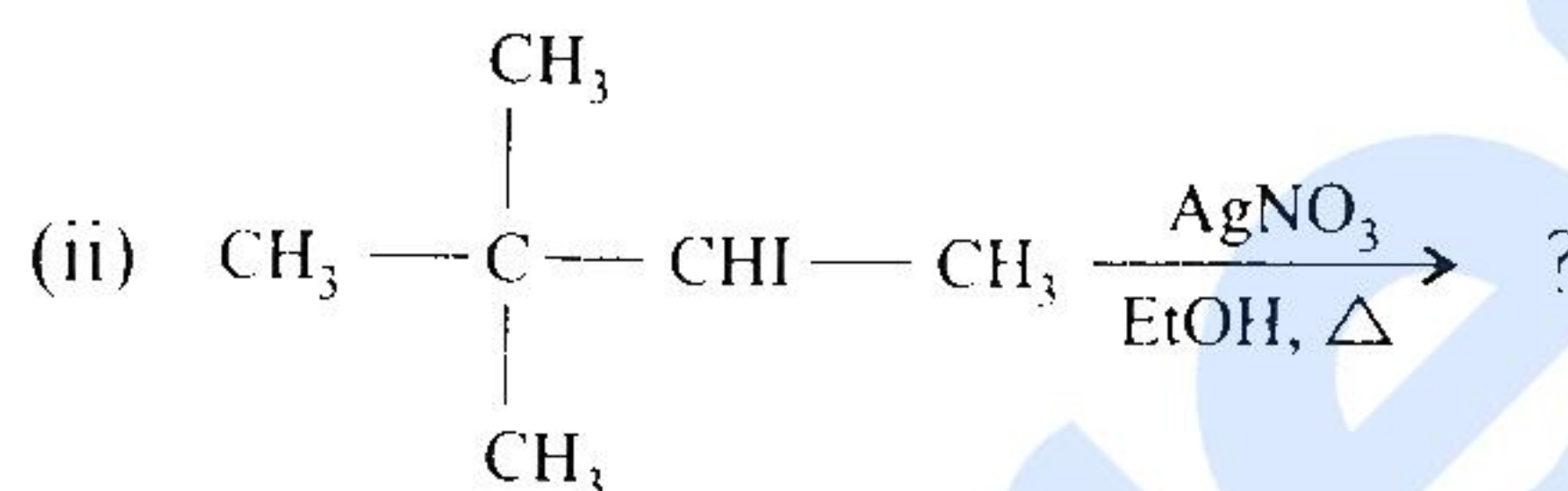
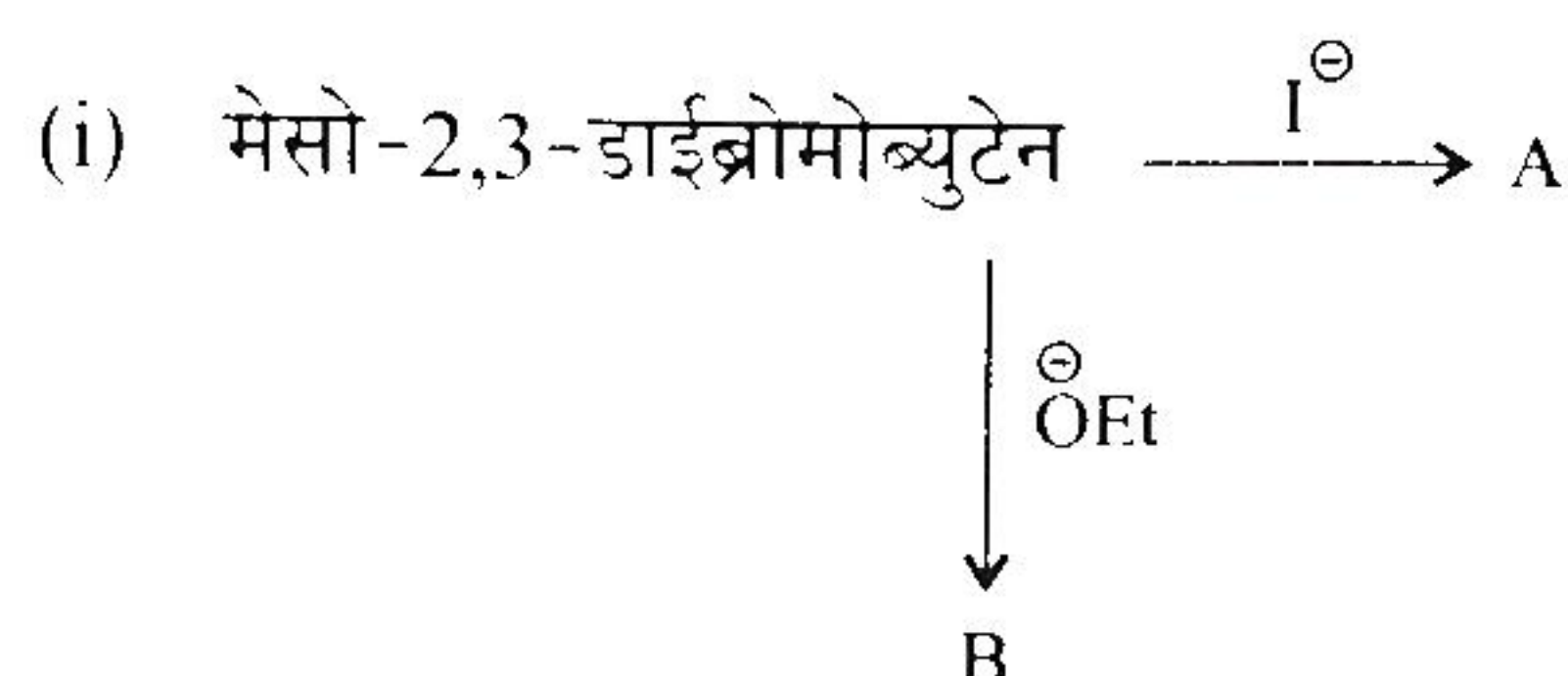
Which one of the above compounds is more acidic and why ?

- (iii) ट्रोपोलोनस् और सिडनोनस् की ऐरोमैटिकता का अनुमान लगाएं ।

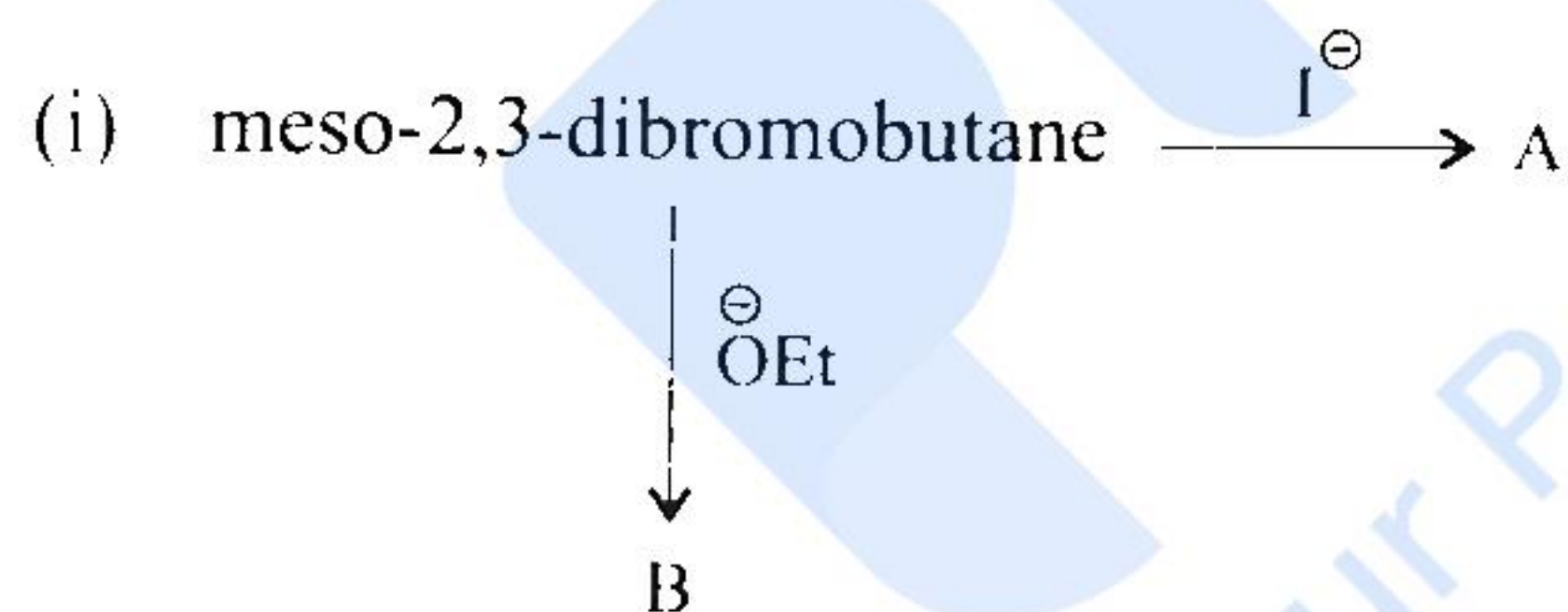
Predict the aromaticity of tropolones and sydnones.

15

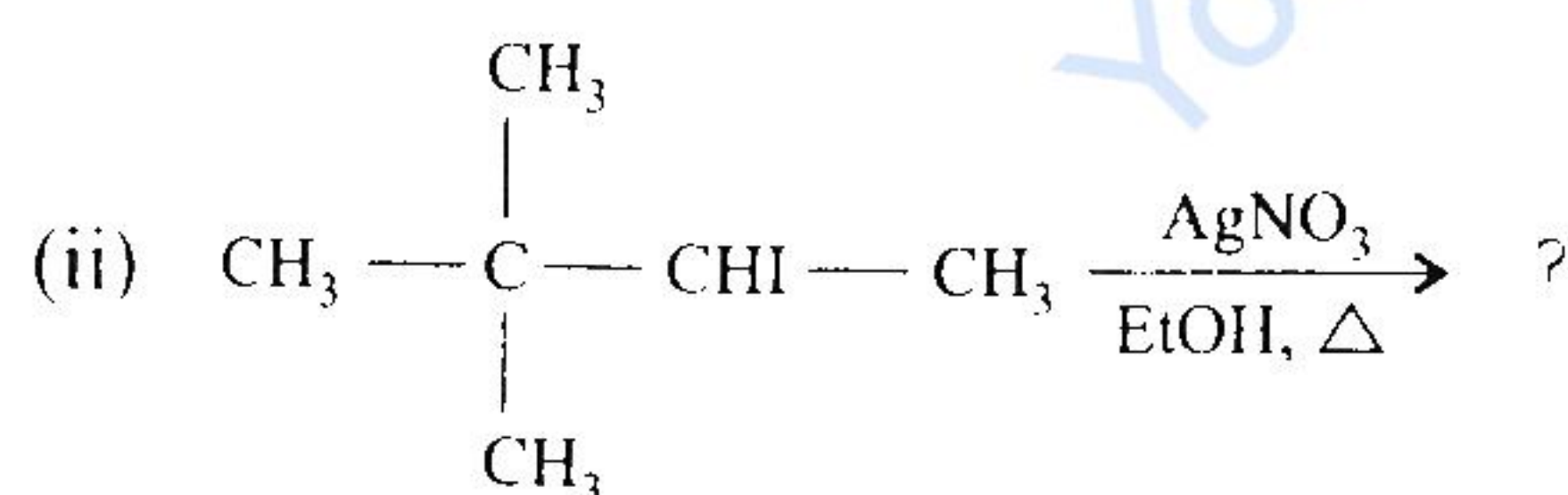
- 3.(c) निम्नलिखित अभिक्रियाओं को उनकी क्रियाविधि के साथ पूर्ण करें :



Complete the following reactions along with mechanisms :



5



10

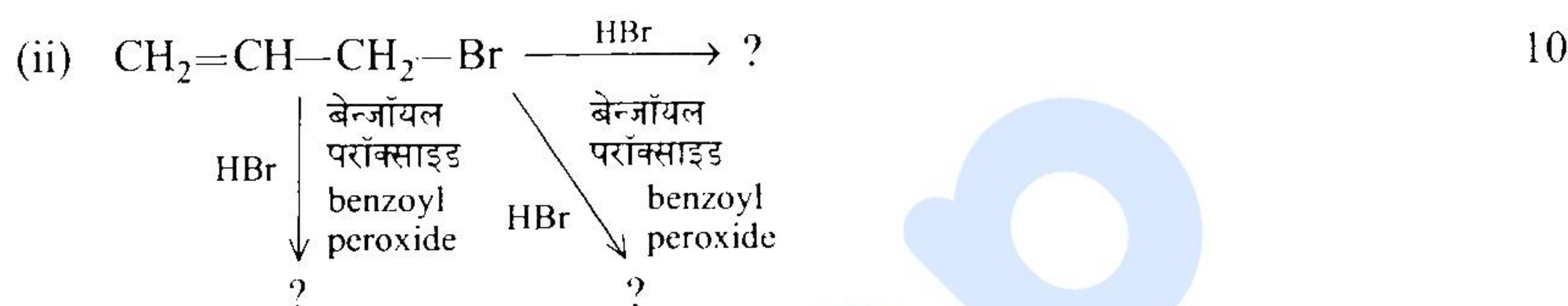
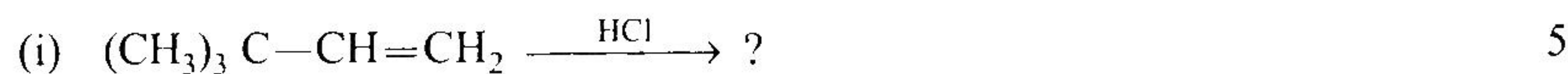
- 4.(a) (i) 3-ड्यूटरोइन्डीन को गर्म करने पर ड्यूटीरियम का व्यामिश्रण होता है । क्रियाविधि देते हुए समझाइए ।

Heating of 3-deuteroindene causes scrambling of the deuterium. Explain with mechanism.

- (ii) मैलेइक ऐनहाइड्राइड की साइक्लोपेन्टाडाइन के साथ उष्मीय अभिक्रिया में बने उत्पादों की संरचना लिखें। क्रियाविधि के साथ समझाएं।

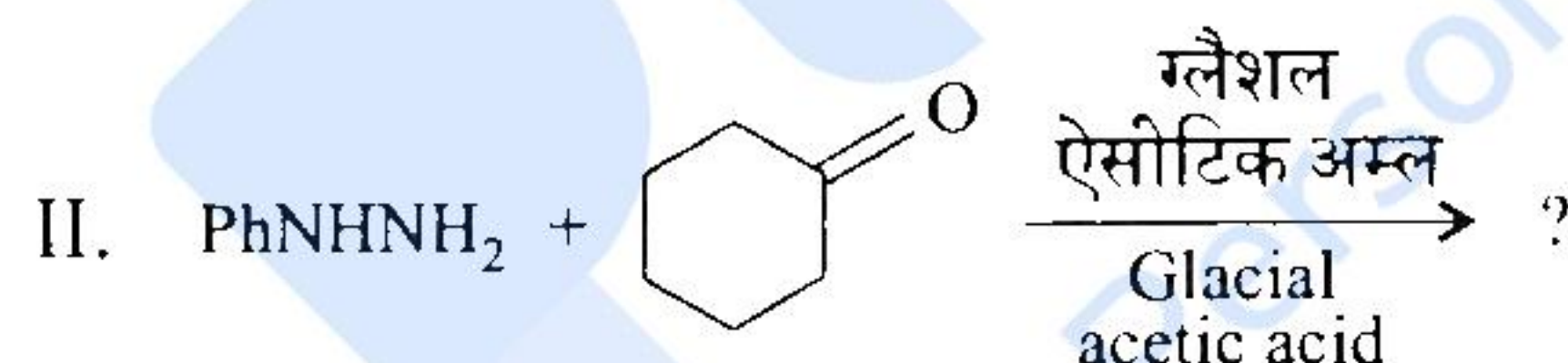
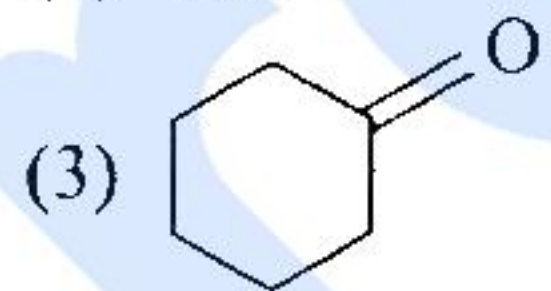
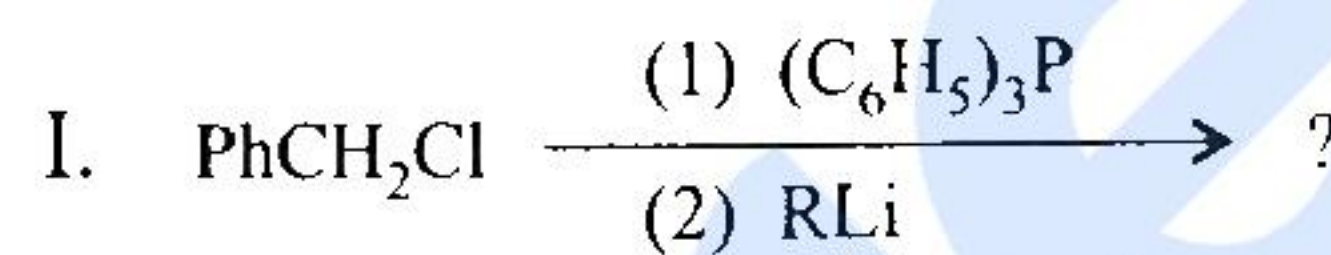
Write the structure of product(s) formed during the thermal reaction of maleic anhydride with cyclopentadiene. Explain with mechanism. 20

- 4.(b) निम्नलिखित अभिक्रियाओं के उत्पाद/उत्पादों को लिखें :



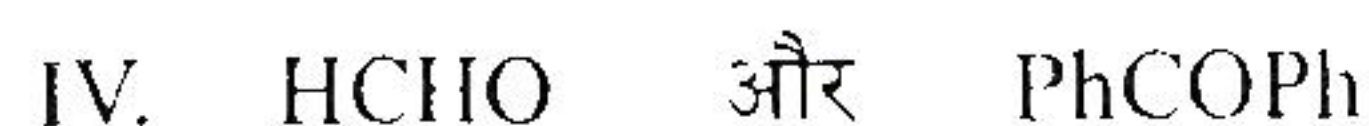
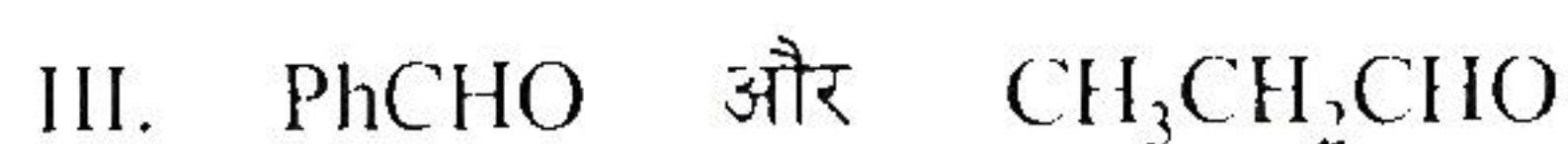
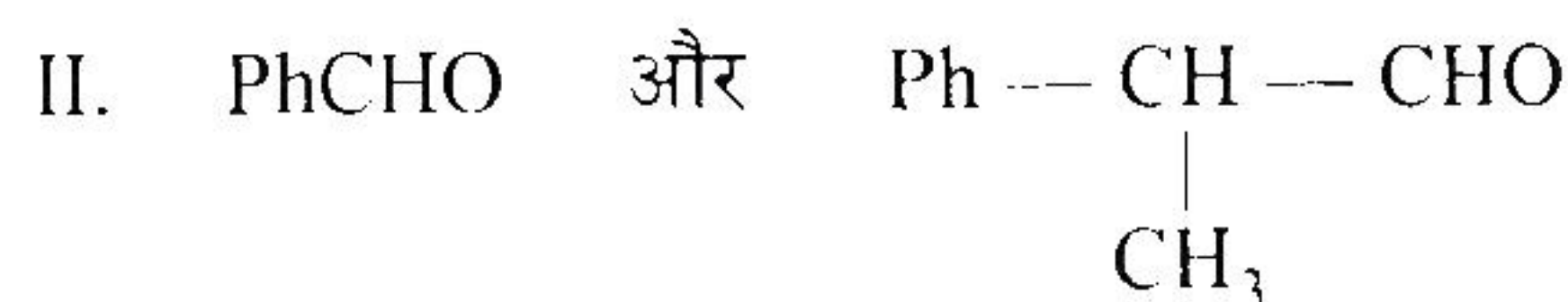
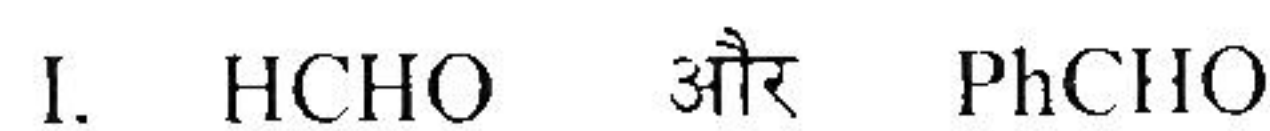
Write the product(s) of the above reactions.

- 4.(c) (i) निम्नलिखित रासायनिक रूपांतरणों का उत्पाद लिखें और संलिप्त अभिक्रिया को पहचानते हुए नाम लिखिए :



Predict the product in the above chemical conversions and also identify the name reaction involved. 10

- (ii) निम्नलिखित में से कौन सा युगल क्षार की उपस्थिति में, α, β -असंतृप्त कार्बोनिल यौगिक देता है ? उत्तर को सिद्ध करें :



Which of the following pair(s) gives α,β -unsaturated carbonyl compound in presence of base ? Justify the answer. 5

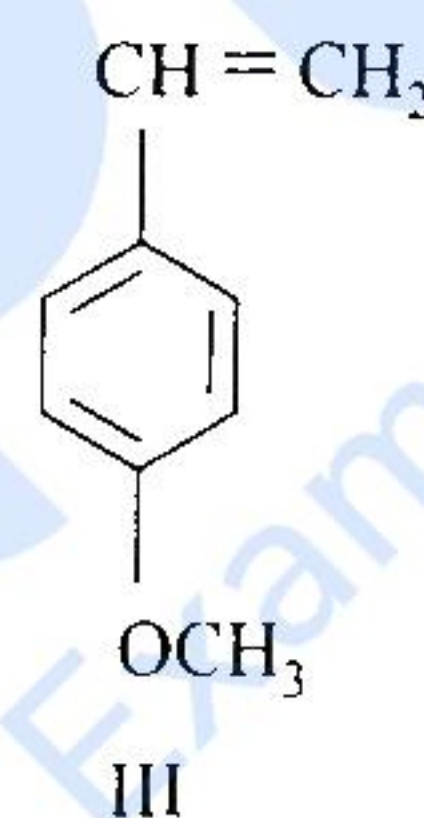
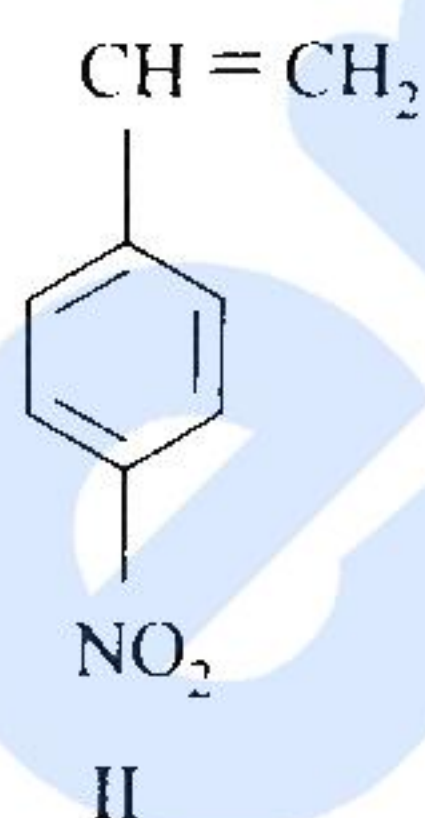
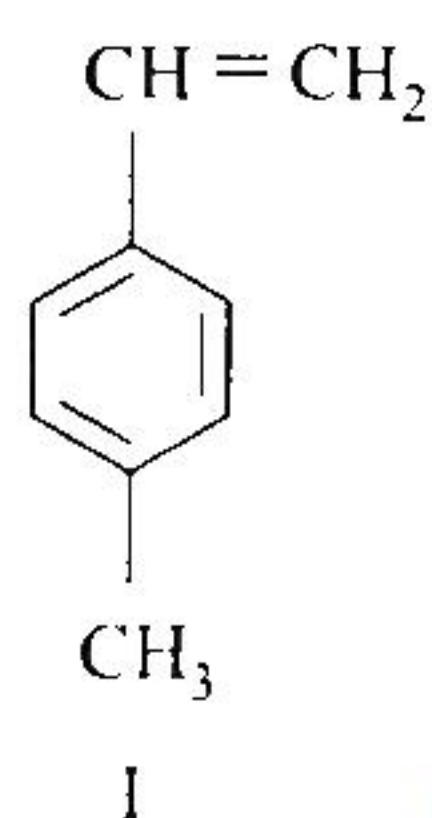
- I. HCHO and PhCHO
 II. PhCHO and $\text{Ph}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CHO}$
 III. PhCHO and $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$
 IV. HCHO and PhCOPh

खण्ड 'B' SECTION 'B'

- 5.(a) ^1H NMR स्पेक्ट्रम में 2,4-पेन्टाडाइऑन पाँच सिग्नल दर्शाता है। इस प्रेक्षण का लेखा दो व अनुमानित रासायनिक विस्थापन (केमिकल शिफ्ट) भी लिखें।

2,4-Pentadione exhibits five signal in ^1H NMR spectrum. Account for the observation. Also write the approximate chemical shift. 10

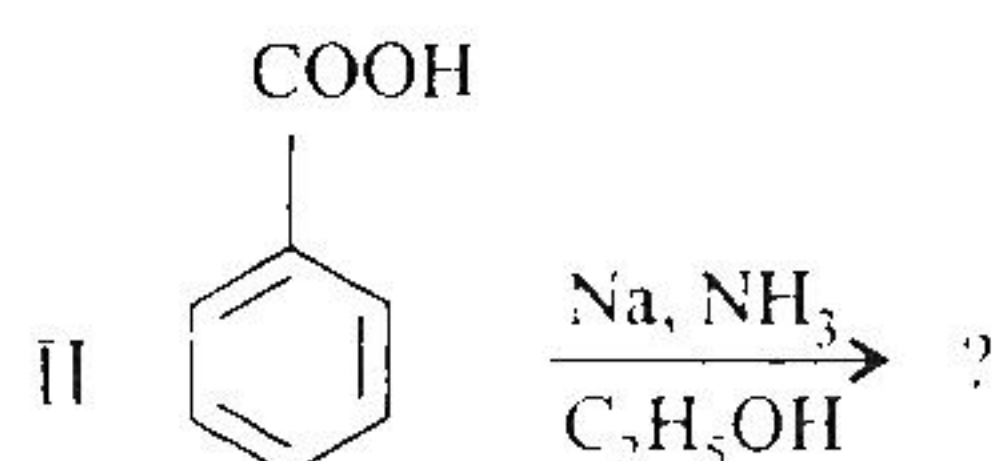
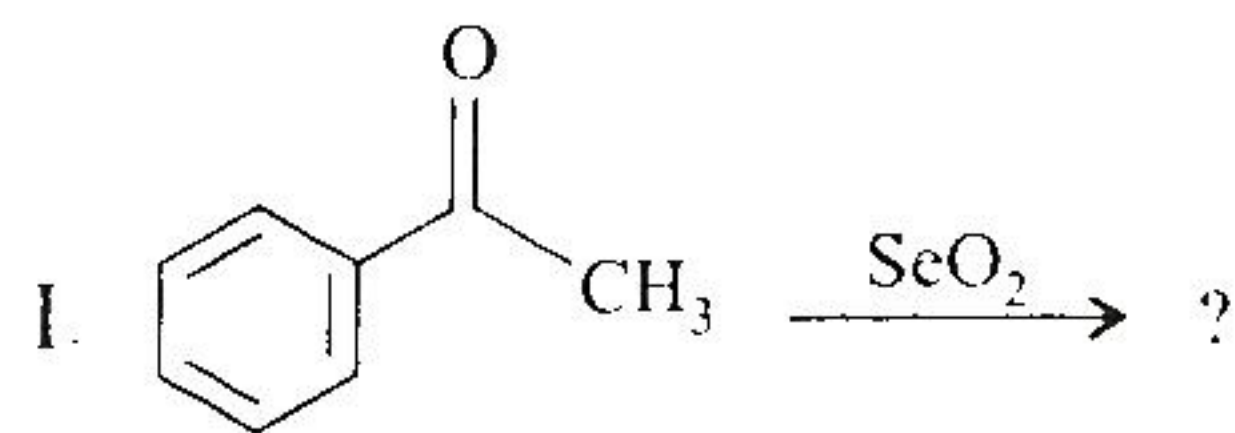
- 5.(b) (i) निम्नलिखित एकलकों में ऋणायनी बहुलकन की घटती हुई वरीयता का क्रम बताएं।



Arrange the above monomers in order of decreasing ability to undergo anionic polymerization. 5

- (ii) कृत्रिम रबड़ और प्राकृतिक रबड़ की संरचना लिखें और उनके विन्यासों की विवेचना करें।
 Draw the structures of synthetic rubber and natural rubber and discuss their configurations. 5

- 5.(c) निम्नलिखित रासायनिक रूपांतरणों में उत्पाद/उत्पादों का अनुमान लगाएं और प्रत्येक की क्रियाविधि का सुझाव दें।



Predict the product(s) and suggest mechanism in each of the above chemical transformations. 10

Arrange the compounds in the above groups for ease of Norrish type-II H-abstraction in decreasing order giving the plausible explanations.

5.(e) 2-पेन्टेनॉन और 3-पेन्टेनॉन संरचनात्मक समावयवी हैं। इनमें से केवल एक समावयवी मैक्लेफरटी पुनर्विन्यास दर्शाता है। इस समावयवी की मैक्लेफरटी खंडन को चिह्नित करें और दर्शाएं। दूसरे समावयवी, जो मैक्लेफरटी खंडन नहीं दर्शाता है उसके आधार शिखर की प्रस्तावना करें।

2-Pentanone and 3-Pentanone are structural isomers. Only one of the isomers exhibits McLafferty rearrangement. Identify and show the McLafferty fragmentation for this isomer. Also propose base peak for the other isomer, which does not exhibit the McLafferty rearrangement.

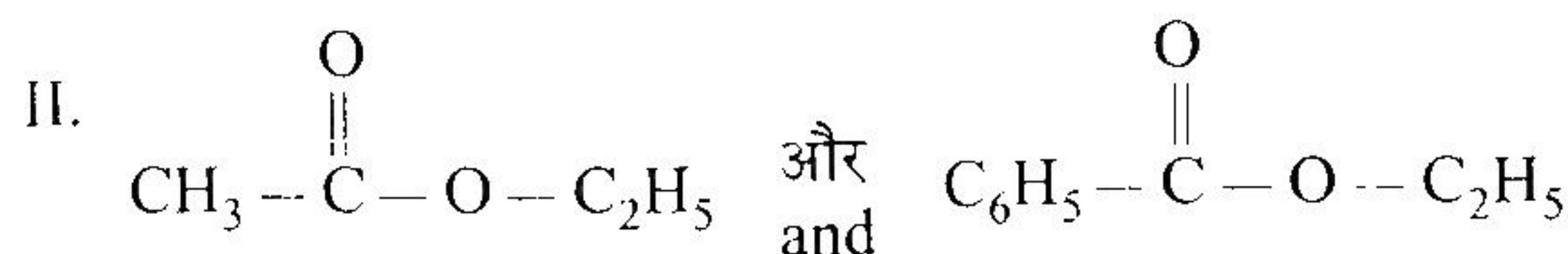
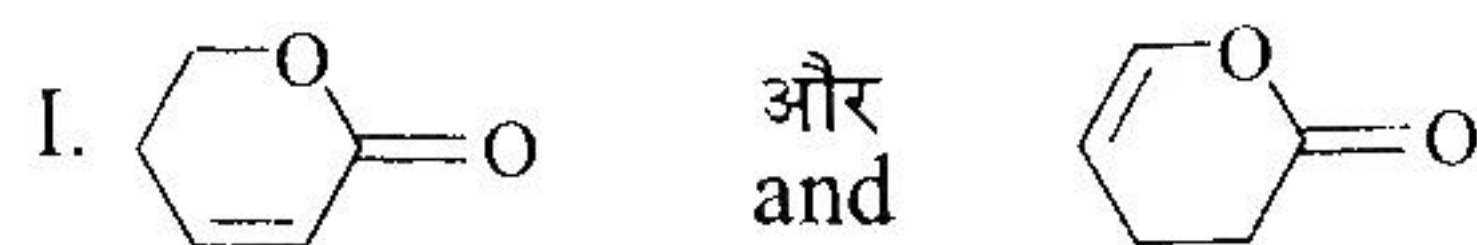
6. (a)(i) ऐसीटोन और तनु सोडियम हाइड्रोक्साइड की अभिक्रिया में बनने वाला अणु निम्नलिखित स्पेक्ट्रमी आंकड़ा दर्शाता है। इस अणु की संरचना लिखें।

IR : 1620 cm^{-1} and 1695 cm^{-1}

¹H NMR : δ 1.9(s, 3H), 2.1(s, 6H), 6.15(s, 1H)

The molecule obtained on treatment of acetone with dilute sodium hydroxide exhibits the above spectral data. Propose the structure of this molecule. 15

- (ii) निम्नलिखित प्रत्येक युगलों में उस यौगिक की पहचान करें जो उच्चतर आवृत्ति का कार्बोनिल तनन सिग्नल दिखाता है :



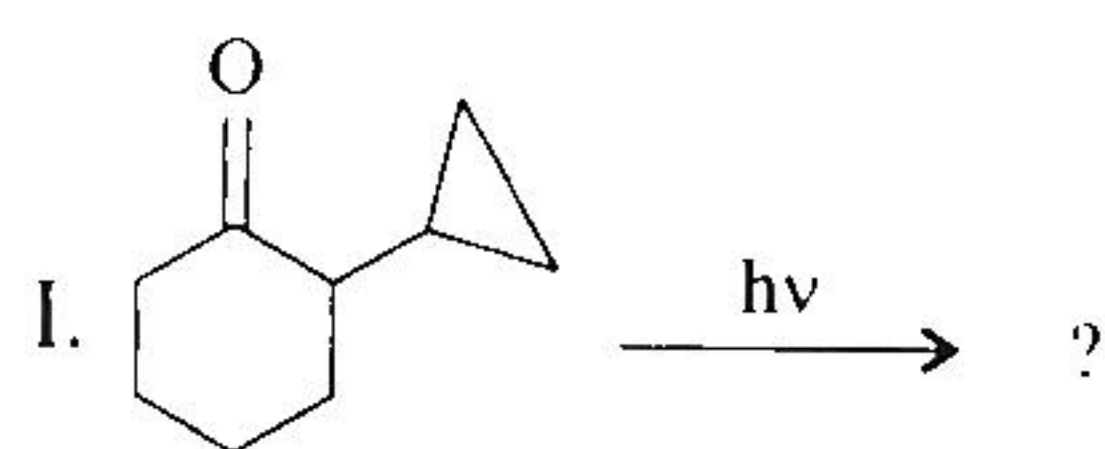
Identify the compound in each of the above pairs, that can be expected to exhibit carbonyl stretching signal at higher frequency. 5

- 6.(b) उपयुक्त एमीनो अम्ल का चयन करते हुए लवण सेतु, हाईड्रोजन आबंध, वान्डरवाल्स अन्योन्यक्रिया और डाईसल्फाइड सेतु द्वारा प्रोटीन के स्थायीकरण को दर्शाएं।

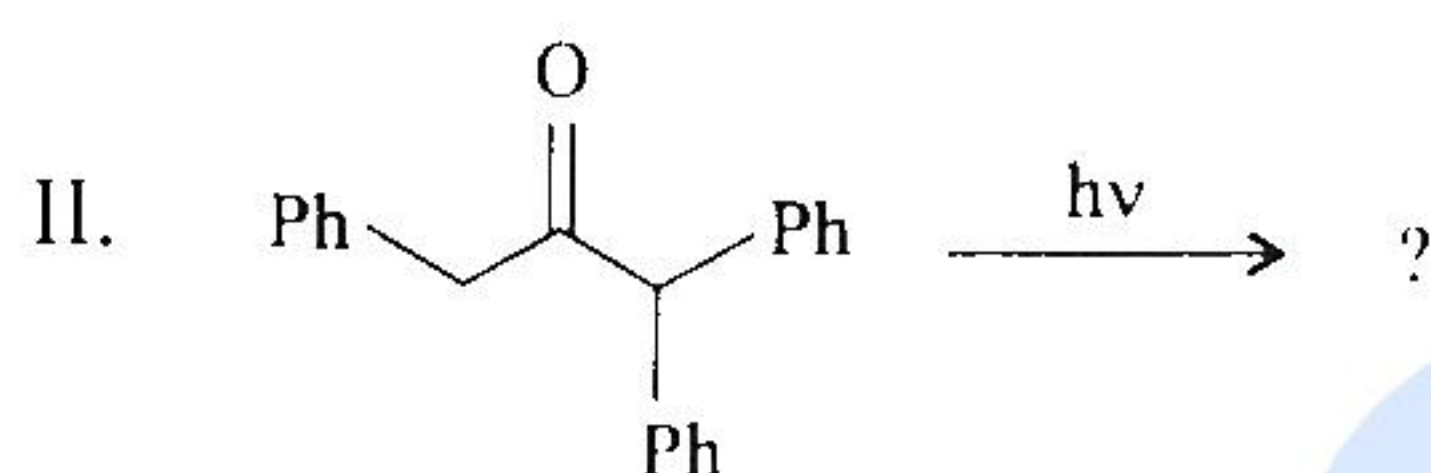
Show salt bridge, hydrogen bond, van der Waals' interaction and disulfide bridge for stabilization of protein by choosing appropriate amino acid residues in the protein chain.

15

- 6.(c) निम्नलिखित अभिक्रियाओं को उनकी क्रियाविधि के साथ पूर्ण करें :



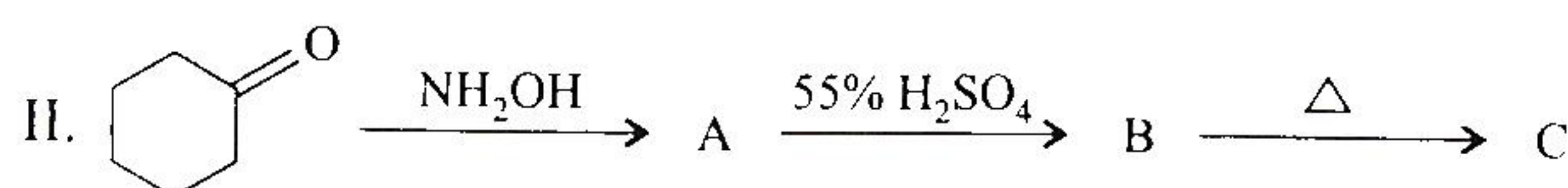
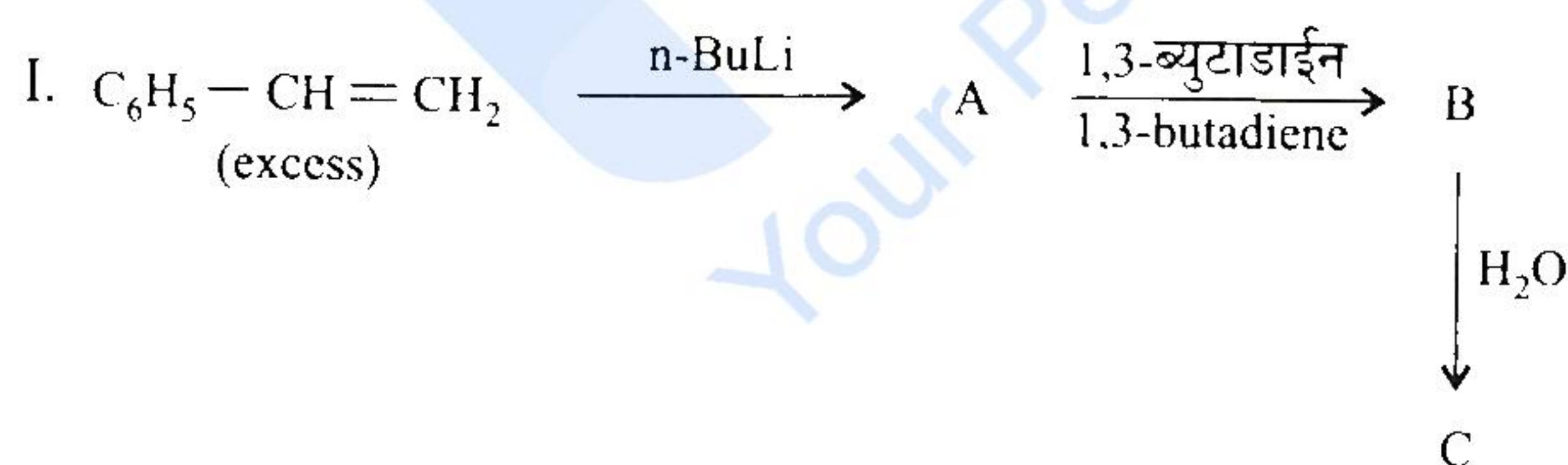
5



10

Complete the above reactions by giving the suitable mechanisms.

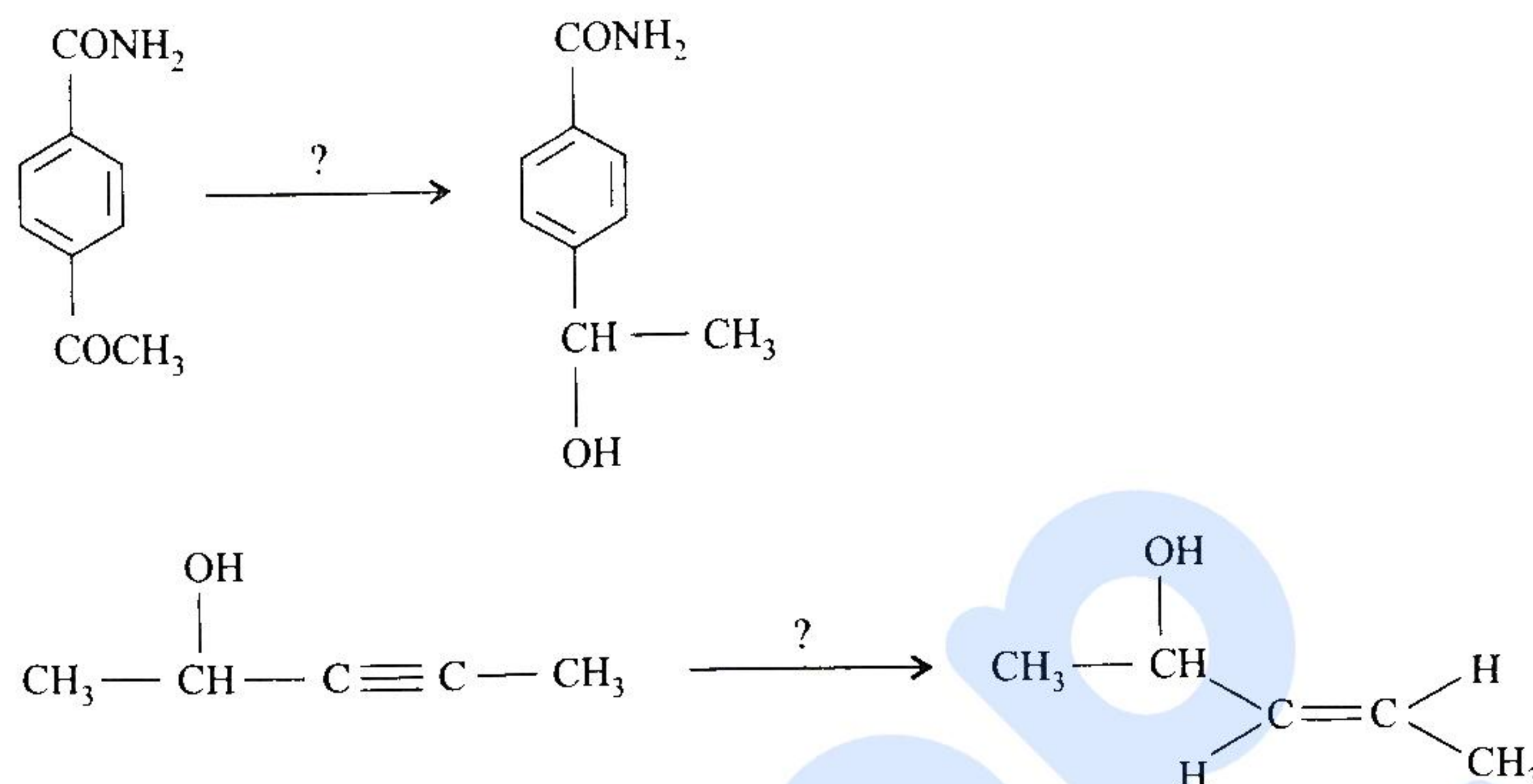
- 7.(a) निम्नलिखित अभिक्रियाओं के अनुक्रमों में A, B और C की संरचना लिखकर पूर्ण करें :



Complete the above reaction sequence by writing the structures of A, B and C.

20

- 7.(b) LiAlH_4 और NaBH_4 अभिकर्मकों की विलायक के प्रति अनुकूलता और उनकी अवकल अभिक्रियाशीलता के उत्तरदायी कारणों की विवेचना कीजिए। निम्नलिखित रूपांतरणों के लिए इनमें से कौन सा अभिकर्मक ज्यादा अच्छा है वह भी बताएं :



Discuss the solvent compatibility for LiAlH_4 and NaBH_4 reagents and the factors responsible for differential reactivity. Also suggest preferred reagent between the two for the above transformations. 15

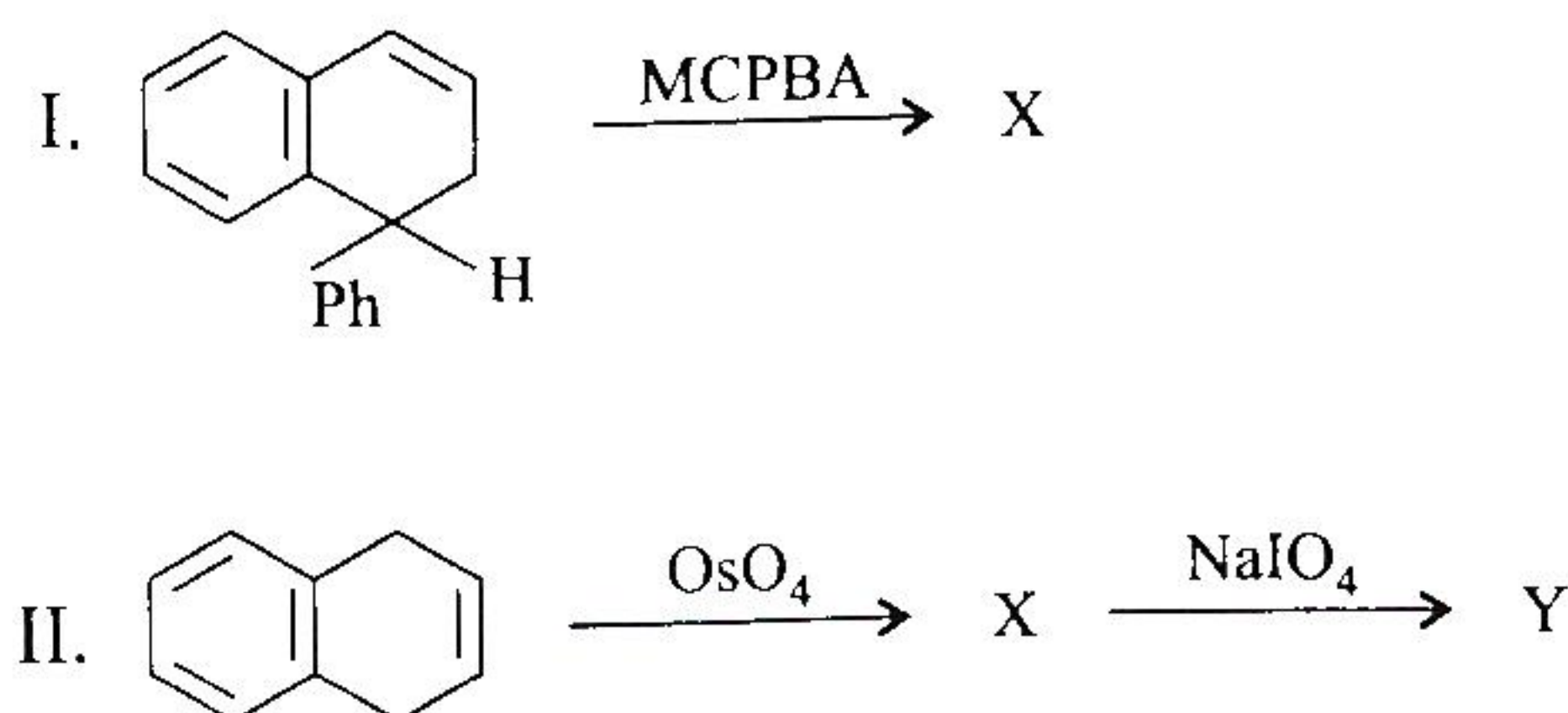
- 7.(c) एक अणु जिसका आणविक सूत्र $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ है वह IR स्पेक्ट्रम में एक विस्तृत बैंड 3464 cm^{-1} पर दर्शाता है। इसके मास स्पेक्ट्रम में m/z 135 पर आधार शिखर और ^1H NMR स्पेक्ट्रम में निम्नलिखित सिगनल प्रदर्शित करता है :

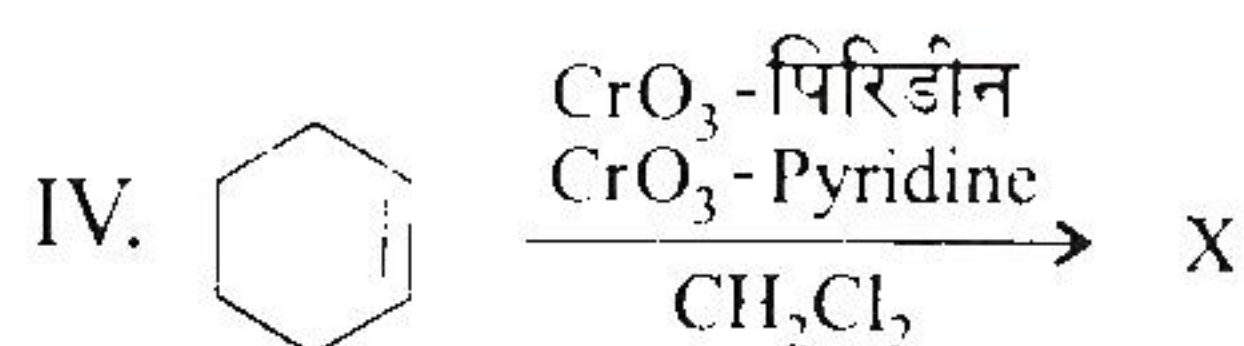
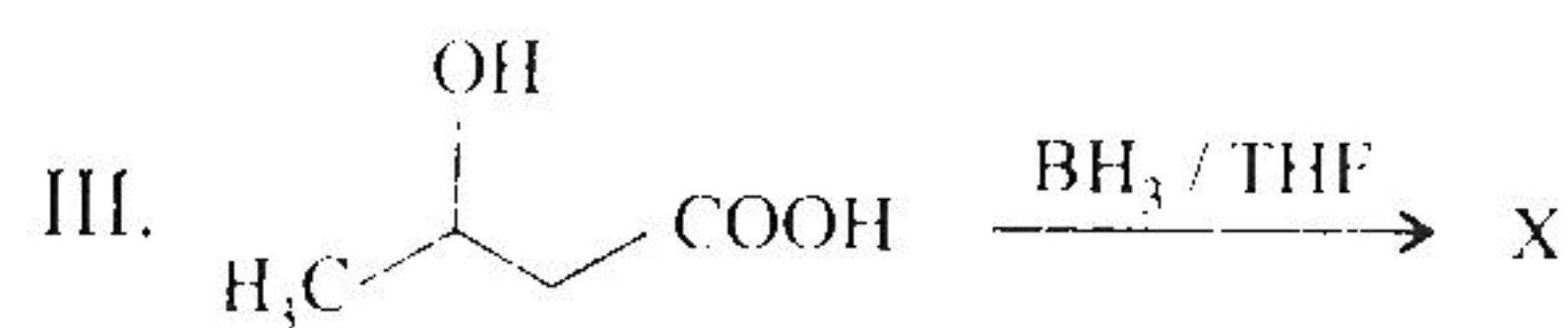
δ 1.3 (d, 6H); 2.4 (s, 3H), 3.4 (m, 1H), 4.6 (s, D_2O विनिमय (exchangeable)), 6.6 (s, 1H), 6.8 (d, 1H) और 7.1 (d, 1H). इस अणु की संरचना करें।

A molecule with molecular formula $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ exhibits a broad band at 3464 cm^{-1} in IR spectrum. Its mass spectrum exhibits base peak at m/z 135 and the ^1H NMR spectrum exhibits the following signals :

δ 1.3 (d, 6H); 2.4 (s, 3H), 3.4 (m, 1H), 4.6 (s, D_2O exchangeable), 6.6 (s, 1H), 6.8 (d, 1H) and 7.1 (d, 1H). Deduce the structure. 15

- 8.(a) (i) निम्नलिखित रासायनिक रूपांतरणों में उत्पादित यौगिकों X/Y की संरचना लिखिए :





Write the products X/Y in the above chemical transformations. 15

- (ii) 2-मेथिल-1-ब्यूटीन और डाइबोरेन की अभिक्रिया के उत्पाद का अनुमान लगाएं। इस अभिक्रिया में जो रीजियोसेलेक्टिविटी देखी गई उसका लेखा दें।

Predict the product in the reaction of 2-methyl-1-butene with diborane. Account for the regioselectivity observed in the reaction. 5

- 8.(b) (i) एक अणु जिसका आणविक सूत्र $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$ है वह ^1H NMR स्पेक्ट्रम में केवल एक सिगनल δ 1.2 ppm पर देता है। यह IR स्पेक्ट्रम में भी एक प्रबल अवशोषण 1710 cm^{-1} पर देता है। इस अणु की संरचना अनुमानित करें।

A molecule with molecular formula $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$ exhibits only one signal at δ 1.2 ppm in ^1H NMR spectrum. This also exhibits a strong absorption at 1710 cm^{-1} in IR spectrum. Propose structure for this molecule. 10

- (ii) ऐसीटोन का UV स्पेक्ट्रम विभिन्न तीव्रताओं के दो सिगनल — एक λ_{max} 280 nm पर और दूसरा λ_{max} 190 nm पर दर्शाता है। इन सिगनलों के संगत इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण को अंकित करें।

The UV spectrum of acetone exhibits two signals of different intensities, one at λ_{max} 280 nm and the other at λ_{max} 190 nm. Assign corresponding electronic transitions to the observed signals. 5

- 8.(c) (i) मेथिल प्रोपेनोएट के ^1H NMR स्पेक्ट्रम में सिगनलों की संख्या, सिगनलों का स्वरूप (s/d/t/m) और सन्निकट रासायनिक विस्थापना का अनुमान लगाएं।

Predict the number of signals, nature of the signals (s/d/t/m) and approximate chemical shifts in ^1H NMR spectrum of methyl propenoate. 10

- (ii) IR स्पेक्ट्रम में ऐसीटोन केवल एक कार्बोनिल तनन आवृत्ति जबकि क्लोरोऐसीटोन दो 1725 cm^{-1} और 1745 cm^{-1} पर दर्शाते हैं। ऐसा क्यों, समझाइए।

Acetone exhibits only one carbonyl stretching frequency in IR spectrum whereas chloroacetone exhibits two at 1725 and 1745 cm^{-1} . Explain why. 5