CS (MAIN) EXAM, 2010

Sl. No. 262

C-DTN-K-DIB

CHEMISTRY

Paper II

Time Allowed : Three Hours	Maximum Marks : 300

INSTRUCTIONS

Each question is printed both in Hindi and in English.

Answers must be written in the medium specified in the Admission Certificate issued to you, which must be stated clearly on the cover of the answer-book in the space provided for the purpose. No marks will be given for the answers written in a medium other than that specified in the Admission Certificate.

*Candidates should attempt Question Nos. **1** and **5** which are compulsory, and any **three** of the remaining questions selecting at least **one** question from each Section.*

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

The number of marks carried by each question is indicated at the end of the question.

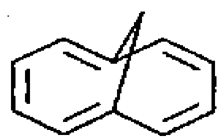
Symbols and notations carry usual meaning, unless otherwise indicated.

ध्यान दें : अनुदेशों का हिन्दी रूपान्तर इस प्रश्न-पत्र के पिछले पृष्ठ पर छपा है।

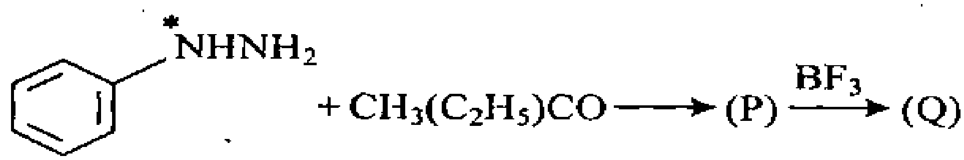
Section 'A'

1. Answer the following : 10×6=60

(a) Whether the following compound is aromatic, non-aromatic or antiaromatic. Justify.



(b) In the reaction sequence



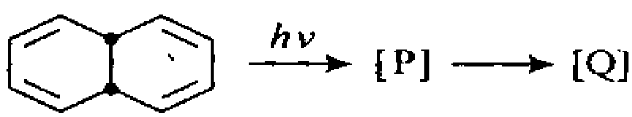
identify (P) and (Q) and clearly show isotopically labelled *N.

(c) Write the major product (X) of the reaction

$$CH_3(CH_2)_3\underset{\displaystyle F}{\underset{|}{C}}HCH_3 \xrightarrow{CH_3ONa\,/\,C_2H_5OH} (X)$$

(d) Write the major product formed on treatment of urea with NaOBr. Also write the name of the reaction involved.

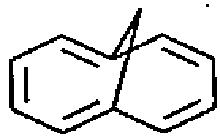
(e) Identify intermediate (P) and product (Q) in the reaction



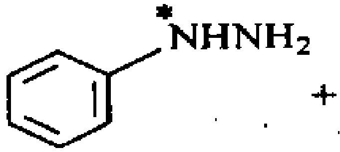
खण्ड 'क'

1. निम्नलिखित के उत्तर दीजिए : 10×6=60

(अ) निम्नलिखित यौगिक ऐरोमेटिक, अनऐरोमेटिक अथवा प्रति ऐरोमेटिक हैं। इसका औचित्य बताइये



(ब) अभिक्रिया अनुक्रम



$$+ CH_3(C_2H_5)CO \longrightarrow (P) \xrightarrow{BF_3} (Q)$$

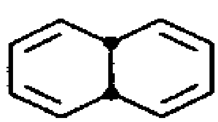
में (P) तथा (Q) की पहचान कीजिए तथा समस्थानिकीय नामांकित *N को दिखाइये।

(स) निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए मुख्य उत्पाद (X) को लिखिए

$$CH_3(CH_2)_3\underset{\displaystyle F}{\underset{|}{CH}}CH_3 \xrightarrow{CH_3ONa\,/\,C_2H_5OH} (X)$$

(द) यूरिया का NaOBr से उपचारण पर बनने वाले मुख्य उत्पाद को लिखिए तथा संपन्न अभिक्रिया का नाम भी बताइये।

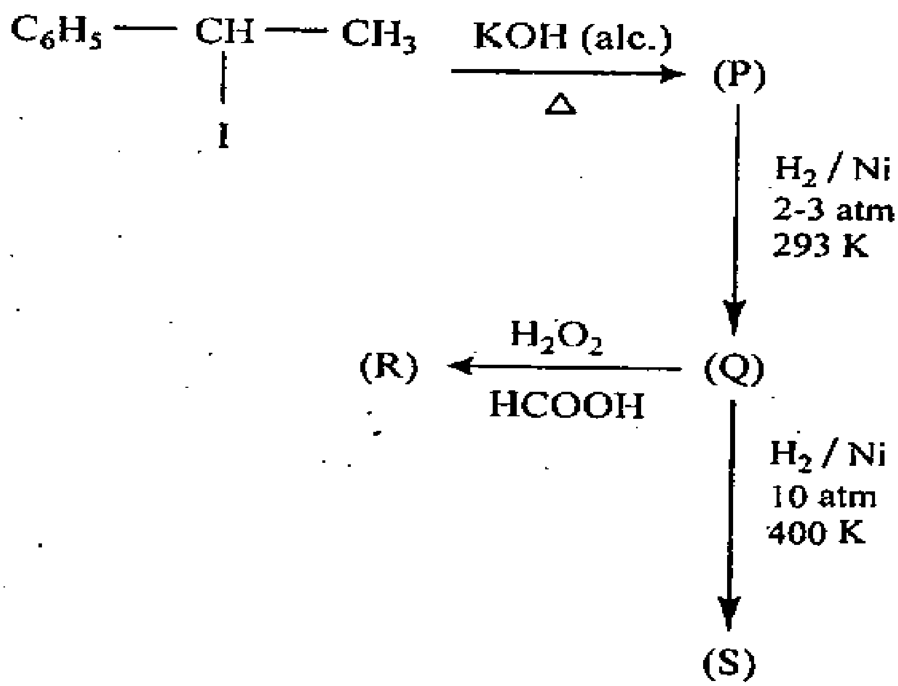
(क) मध्यस्थ (P) तथा (Q) उत्पाद की नीचे दी गई अभिक्रिया में पहचान कीजिए



$$\xrightarrow{h\nu} [P] \longrightarrow [Q]$$

(f) A mixture of formaldehyde and p-methoxybenzaldehyde is treated with conc. KOH. Write the products of reaction.

2\. (a) Identify (P) to (S) in the reaction sequence 20

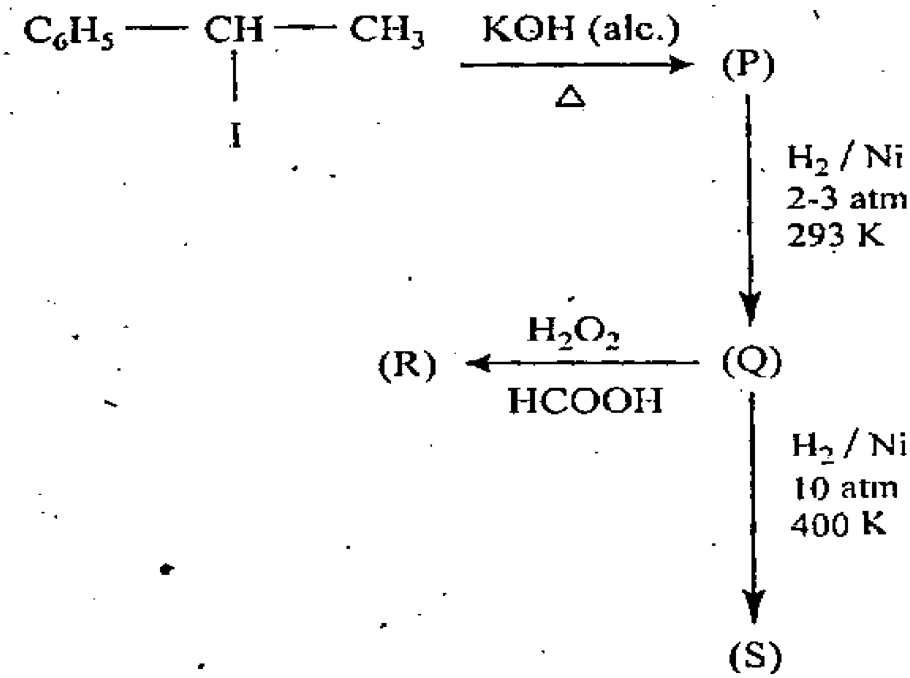


(b) 2-Methyl-3-phenyl-2,3-butanediol on treatment with H_2SO_4 gives a major product (X). Identify (X) and write a mechanism to explain its formation. Also write the name of reaction involved. 20

(c) Draw resonating structures for the attack of SO_3H^+ at different positions of Indole, using curved arrows. At which position attack occurs preferentially ? Draw an energy profile diagram for the position of preferential attack. 20

(ख) फारमेलडिहाइड तथा p-मीथोक्सीबेंज़एलडीहाइड के मिश्रण का सांद्र KOH से उपचारित किया गया है। अभिक्रिया के उत्पादों को लिखिए।

2\. (अ) निम्नलिखित अभिक्रिया अनुक्रम में (P) से (S) की पहचान कीजिए 20



(ब) 2-मेथाइल-3-फ़ीनाइल-2,3-ब्यूटीनेडॉल को H_2SO_4 से उपचारित करने पर उत्पाद (X) प्राप्त होता है। (X) की पहचान कीजिए तथा उसके बनने की क्रियाविधि को लिख कर स्पष्ट कीजिए। संपन्न अभिक्रिया का नाम भी लिखिए। 20

(स) वक्रित तीर चिह्नों का प्रयोग करते हुए SO_3H^+ के इंडोल के विभिन्न स्थानों पर आक्रमण के लिए अनुनादी संरचना बनाइये। किन स्थानों पर अधिमन्य रूप से आक्रमण होता है? अधिमन्य आक्रमण के स्थानों के लिए एक ऊर्जा प्रोफाइल आरेख खींचिए। 20

3. (a) Answer the following : 15

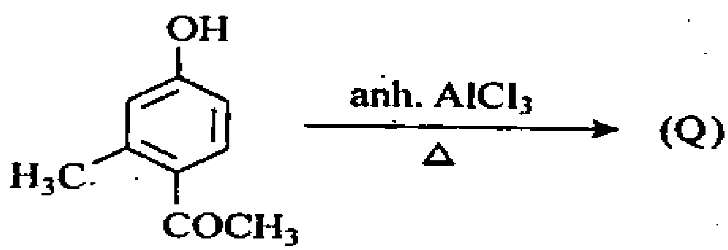
(i) A student carried out reaction of aniline with concentrated HNO_3/H_2SO_4. Write the structure of product/s he is likely to obtain.

(ii) Write a mechanism to explain the formation of major product in (i).

(iii) If the reaction in (i) is carried out only in nitric acid, write an equation for the formation of NO_2^+.

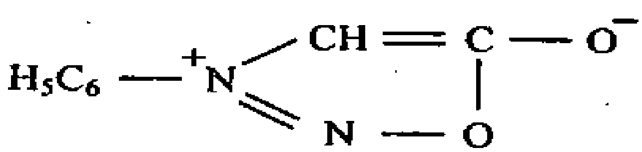
(b) Identify (P) to (R) in the following : 15

$$(P) \xrightarrow[\text{(ii) } H_2O / H^+]{\text{(i) } {}^{-}OCH_3} C_6H_5(CH_2)_2COOCH_3$$



$$H_3COOC\,(CH_2)_4COOCH_3 \xrightarrow{{}^{-}OH} (R)$$

(c) Write the resonance structures of the following : 15



Explain its aromaticity in nitration reaction.

3. (अ) निम्नलिखित के उत्तर दीजिए : 15

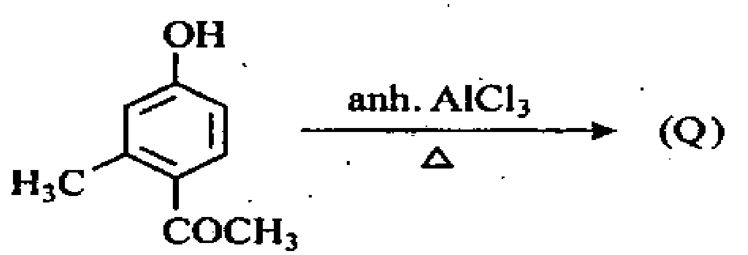
(i) एक छात्र ने ऐनिलीन की सांद्र HNO_3/H_2SO_4 से अभिक्रिया संपन्न की। उन उत्पाद/उत्पादों की संरचना लिखिए जो वह प्राप्त कर सकता है।

(ii) उस क्रिया-विधि को लिखिए जो (i) में प्राप्त होने वाले मुख्य उत्पाद को बनाती है।

(iii) यदि (i) में अभिक्रिया केवल नाइट्रिक अम्ल से संपन्न की गई हो तब NO_2^+ बनाने वाला समीकरण लिखिए।

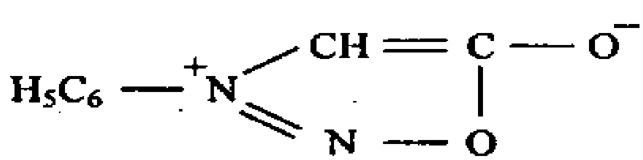
(ब) निम्नलिखित में (P) से (R) तक पहचानिए : 15

$$(P) \xrightarrow[\text{(ii) } H_2O/H^+]{\text{(i) } {}^-OCH_3} C_6H_5(CH_2)_2COOCH_3$$



$$H_3COOC\,(CH_2)_4COOCH_3 \xrightarrow{{}^-OH} (R)$$

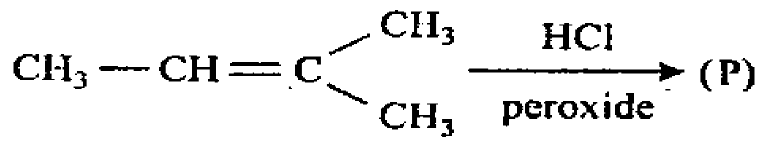
(स) निम्नलिखित के अनुनाद संरचनाओं को लिखिए : 15



नाइट्रेशन अभिक्रिया में ऐरोमैटिकता को स्पष्ट कीजिए।

(d) Write the products of the reaction 15

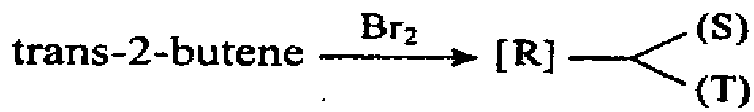
(i)



(ii)

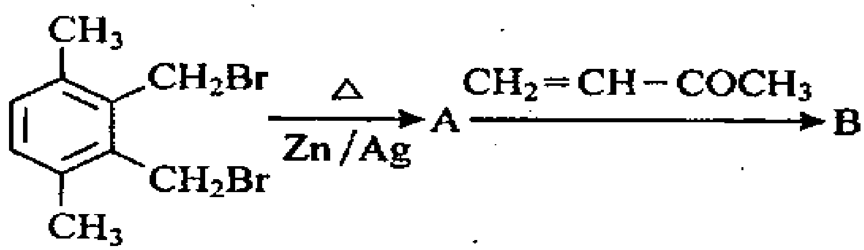
$$CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow[\text{peroxide}]{CCl_4} (Q)$$

(iii)

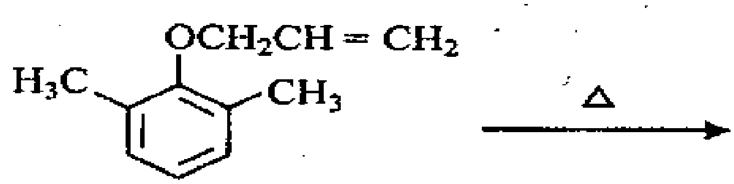


4. (a) Sketch the mechanism of following reactions : 15×3=45

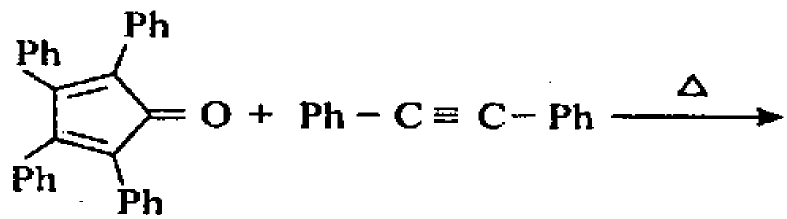
(i)



(ii)



(iii)



(b) Draw the structures of [6], [10], [12] and [14] annulenes and discuss their aromaticity. 15

(द) निम्नलिखित अभिक्रिया के उत्पादों को लिखिए 15

(i)

$$CH_3-CH=C(CH_3)_2 \xrightarrow[\text{peroxide}]{HCl} (P)$$

(ii)

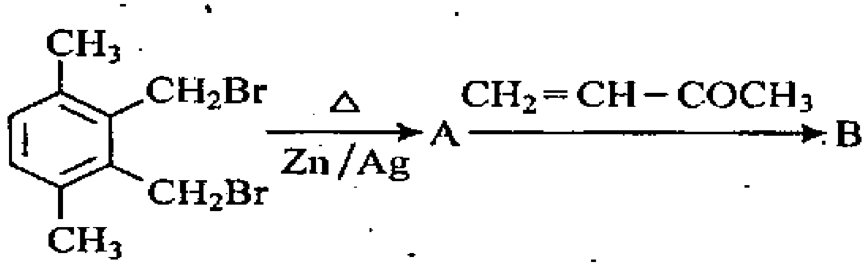
$$CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow[\text{peroxide}]{CCl_4} (Q)$$

(iii)

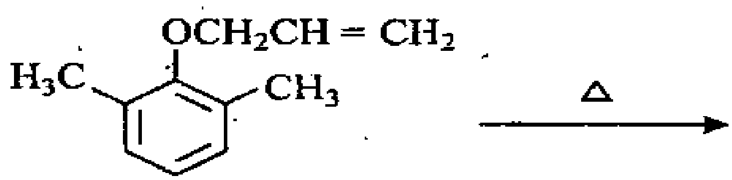
$$\text{trans-2-butene} \xrightarrow{Br_2} [R] \begin{cases} (S) \\ (T) \end{cases}$$

4. (अ) निम्नलिखित अभिक्रियाओं की क्रिया-विधि को चित्रित कीजिए। 15×3=45

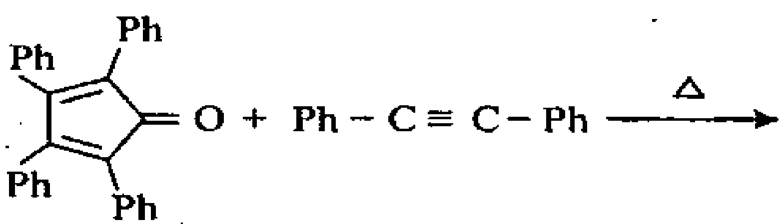
(i)



(ii)



(iii)



(ब) [6], [10], [12] तथा [14] ऐन्यूलीन की संरचनाओं को बनाइये तथा उनकी ऐरोमैटिकता की व्याख्या कीजिए। 15

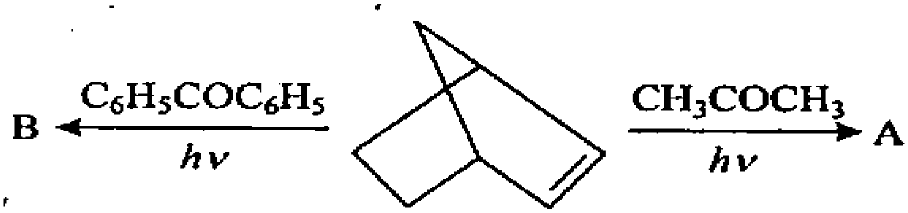
Section 'B'

5. Answer the following : $10 \times 6 = 60$

(a) Draw the structure of purine nucleotides present in DNA.

(b) Benzoic acid on reduction with Na in liq NH_3 gives 1,2-dihydroproduct, whereas, anisole gives 2,5-dihydroproduct. Explain.

(c) Predict the products and explain their formation



(d) What changes do you expect in the electronic spectrum of acetoacetic ester in hexane and ether.

(e) ^1H NMR spectrum recorded for CH_3–$CH=CH_2$ at 90 MHz gave coupling constant (J) of 5 Hz for vinyl protons. If spectrum is recorded at 500 MHz, write the expected value of coupling constant.

(f) What is the range of fingerprint region in infrared spectrum. Write the range in which carbonyl group normally absorbs.

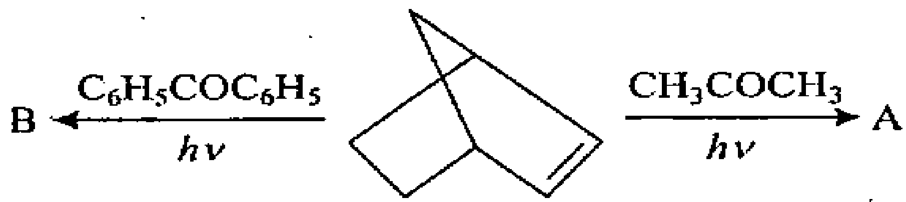
खण्ड 'ख'

5. निम्नलिखित के उत्तर दीजिए : 10×6=60

(अ) डी एन ए में विद्यमान प्यूरिन न्यूक्लियोटाइडों की संरचना बनाइये।

(ब) बेन्ज़ोइक अम्ल का द्रव NH_3 में Na सहित अपचयन करने पर 1,2-डिहाइड्रो उत्पाद प्राप्त होता है जब कि ऐनीसोल 2,5-डिहाइड्रो उत्पाद देता है, स्पष्ट कीजिए।

(स) उत्पादों का अनुमान लगाइये तथा उनके प्ररूपण को स्पष्ट कीजिए।



(द) हेक्ज़ेन एवं ईथर में ऐसिटोऐसिटिक एस्टर के इलैक्ट्रॉनिक स्पेक्ट्रम में आप किस परिवर्तन की आशा करते हैं ?

(क) $CH_3–CH = CH_2$ का 90 MHz पर ^{1}एच एन एम आर स्पेक्ट्रम अभिलेख विनाइल प्रोटोन के लिए 5 Hz का युग्मन स्थिरांक (J) देता है। यदि स्पेक्ट्रम का अभिलेखन 500 MHz पर किया जाय तब युग्मन स्थिरांक का अनुमानित मान बताइये।

(ख) अवरक्त स्पेक्ट्रम में अंगुलि छाप क्षेत्र का परास कितना होता है। वह परास लिखिए जिसमें कार्बोनिल वर्ग सामान्यतः अवशोषण करता है।

6. (a) (i) Define thermoplast and thermosets. Which are thermoplast among the following ?

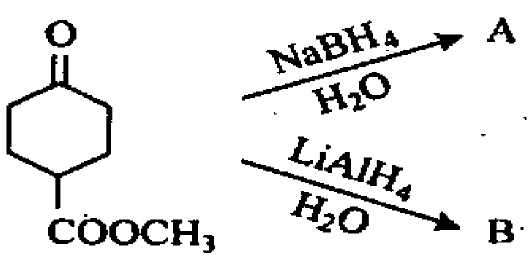
PVC	Teflon	Alkyd resin
Phenolics	Nylan	Polyethylene
Aminoresins	Polyster	
Polypropylene	Polystyrene	

(ii) Differentiate between LDPE and HDPE. 10+5=15

(b) Give the synthetic route of epoxy resin based on bisphenol-A. Mention the principal fields of applications of epoxy resins. 15

(c) Write the product formed in the oxidation of quinoline by CrO_3. 10

(d) Identify *A* and *B* and discuss the selectivity of the reagents 2×10=20



6. (अ) (i) ताप सुघट्य तथा ताप दृढ़ को परिभाषित कीजिए। निम्नलिखित में से ताप सुघट्य कौन से हैं ?

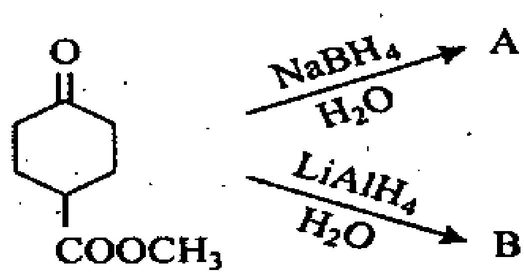
पी वी सी	टेफलॉन	ऐल्किड रेज़िन
फ़िनोलिक्स	नायलॉन	पॉलीथिलीन
ऐमिनोरेज़िन	पॉलिएस्टर	
पॉलीप्रोपेलीन	पॉलिस्टरीन	

(ii) एल डी पी ई तथा एच डी पी ई में अंतर को स्पष्ट कीजिए। 10+5=15

(ब) बिस्फीनॉल-A पर आधारित इपोक्सी रेज़िन का संश्लेशी पथ बताइये। इपोक्सी रेज़िन के मुख्य उपयोग क्षेत्रों का उल्लेख कीजिए। 15

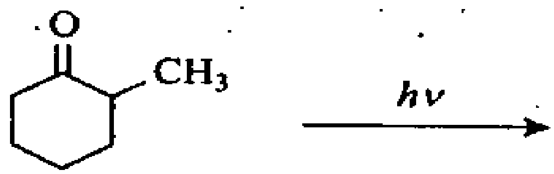
(स) क्विनॉलिन का CrO_3 द्वारा आक्सीकरण होने पर बनने वाले उत्पाद को लिखिए। 10

(द) निम्नलिखित में *A* तथा *B* को पहचानिए तथा अभिकारकों की चयन प्रक्रिया की व्याख्या कीजिए। 2×10=20

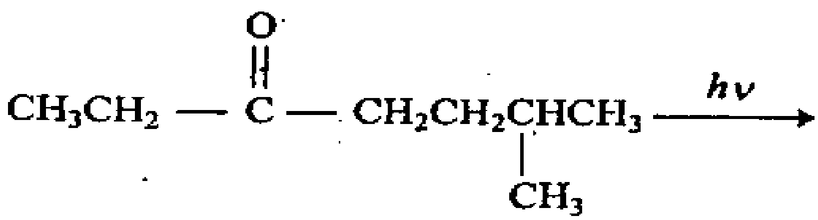


7. (a) Write the structures of possible products of following photochemical reactions and mention the type of Norrish process (I or II) in each. 15

(i)

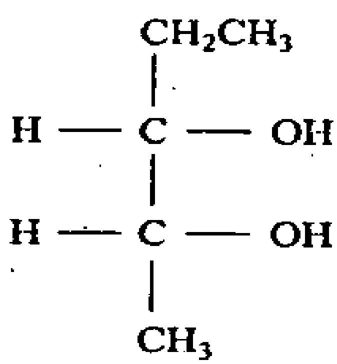


(ii)

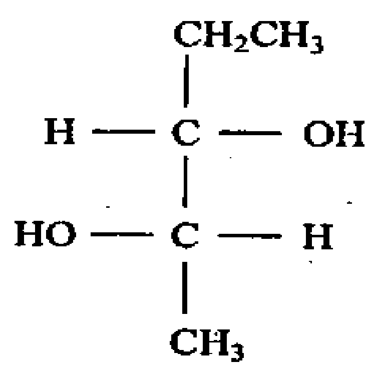


(b) Photochemical (2 + 2) addition of benzophenone with cis- and trans-2-butene yield a mixture of same products. Explain their formation with the mechanism. 15

(c) Which among the following (A or B) is formed when Pent-2-ene is oxidised by OsO_4 and $NaHSO_3$? Explain its formation with the mechanism. 10



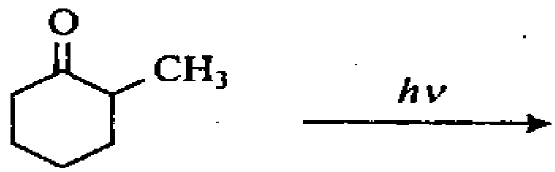
(A)



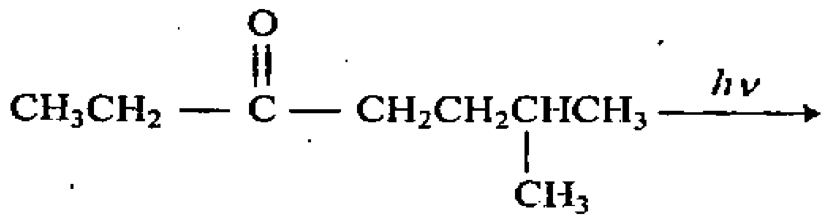
(B)

7. (अ) निम्नलिखित प्रकाशरसायनिक अभिक्रियाओं में संभावित उत्पादों की संरचनायें लिखिए तथा यह भी उल्लेख कीजिए कि प्रत्येक में कौन सा नॉरिश प्रक्रम (I अथवा II) है। 15

(i)

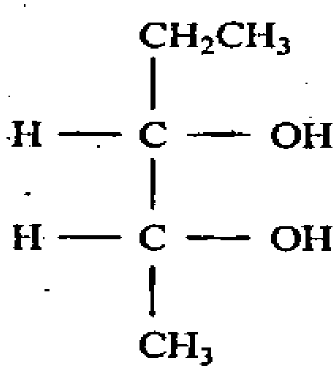


(ii)

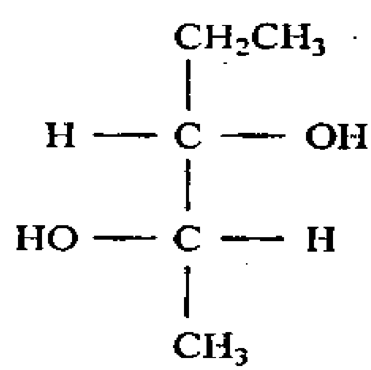


(ब) बेन्ज़ोफिनोन को समपक्ष एवं विपक्ष-2-ब्यूटीन से प्रकाशरसायन (2 + 2) मिलाने पर उन्हीं उत्पादों का मिश्रण प्राप्त होता है। उनकी बनावट को क्रिया विधि सहित स्पष्ट कीजिए। 15

(स) जब पेंट-2-ईन को OsO_4 एवं $NaHSO_3$ द्वारा ऑक्सीकृत किया जाता है तब निम्नलिखित में कौन सा (A अथवा B) बनता है ? इनके निर्माण एवं क्रिया विधि को स्पष्ट कीजिए। 10



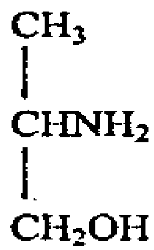
(A)



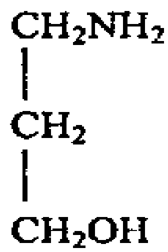
(B)

(d) Identify the compound susceptible for HIO_4 oxidation and justify 10

(i)

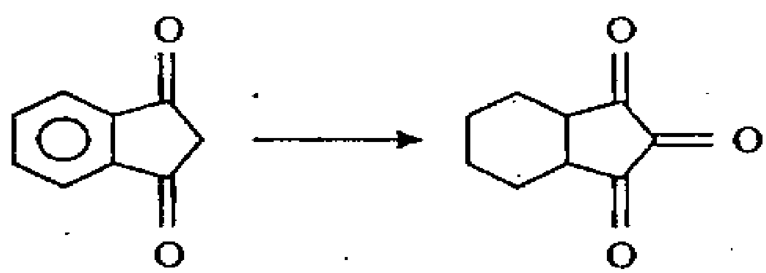


(ii)

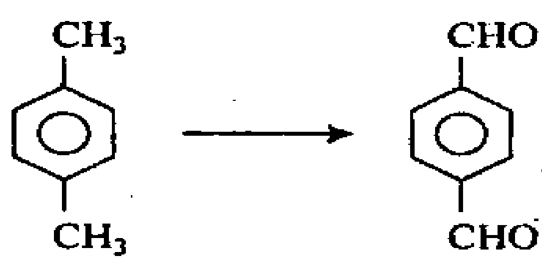


(e) Write the reagents required for the following conversions. 10

(i)



(ii)



(द) उस यौगिक को बताइये जो HIO_4 ऑक्सीकरण के लिए संवेद्य है तथा इसका क्या औचित्य है ? 10

(i)

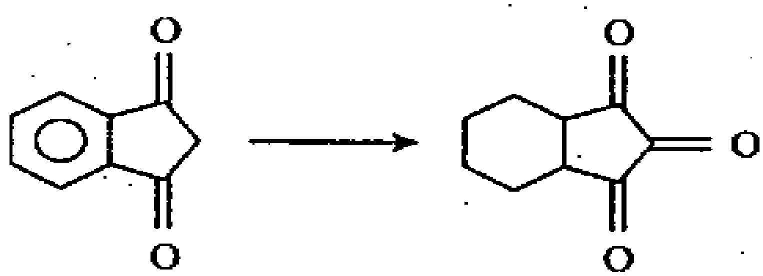
$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CHNH_2 \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

(ii)

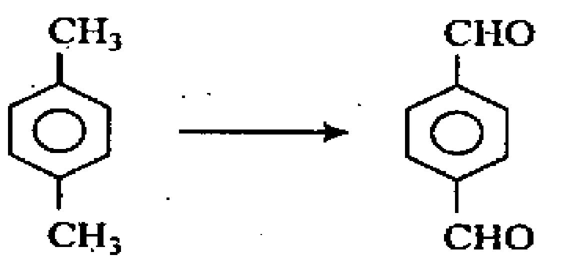
$$\begin{array}{c} CH_2NH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

(क) निम्नलिखित रूपांतरणों के लिए आवश्यक अभिकारकों को बताइये। 10

(i)



(ii)



8. (a) An organic compound with molecular formula C_9H_{10} gives following spectral characteristics.

Electronic spectrum	:	λ_{max} at 235 nm
Infrared spectrum	:	3035, 3000, 2925, 1640, 990, 915, 740 and 615 cm^{-1}
NMR spectrum	:	δ at 3·1(2H), 4·8(1H), 5·1(1H), 5·8(1H), 7·1(5H)
Mass spectrum	:	m/e at 117

Suggest a possible structure with probable justification for each spectral feature. 30

(b) What characteristic bands will be observed in the *ir* spectrum of 1-phenylethanone ? 10

(c) Room temperature NMR spectrum of acetylacetone exhibits two close by peaks at δ = 1·97 and 2·14 ppm. Explain the reason for their origin. What other peaks will be observed. 10

(d) How would you determine molecular wt of acetone on the basis of its mass spectrum ? Suggest possible fragmentation pattern. 10

8\. (अ) एक कार्बनिक यौगिक जिसका आण्विक सूत्र C_9H_{10} है, निम्नलिखित स्पेक्ट्रमी अभिलक्षण देता है :

इलैक्ट्रानिक स्पेक्ट्रम	:	$\lambda_{अधिकतम}$ 235 nm
अवरक्त स्पेक्ट्रम	:	3035, 3000, 2925, 1640, 990, 915, 740 एवं 615 cm^{-1}
एन एम आर स्पेक्ट्रम	:	δ है 3·1(2H), 4·8(1H), 5·1(1H), 5·8(1H), 7·1(5H)
द्रव्यमान स्पेक्ट्रम	:	m/e है 117

संभावित संरचना सुझाइये तथा प्रत्येक स्पेक्ट्रमी लक्षण के प्रायिक औचित्य को भी बताइये । 30

(ब) 1-फ़ीनाइलइथेनोन के *ir* स्पेक्ट्रम में कौन सी अभिलाक्षणिक पट्टियाँ दिखाई देंगी ? 10

(स) ऐसिटाइलऐसीटोन का कक्ष ताप एन एम आर स्पेक्ट्रम दो सन्निकट शिखर δ = 1·97 एवं 2·14 ppm पर दिखाता है । उनके मूल का कारण स्पष्ट कीजिए । अन्य कौन से शिखर प्राप्त होंगे । 10

(द) ऐसिटोन का आण्विक भार, द्रव्यमान स्पेक्ट्रम के आधार पर, आप कैसे ज्ञात करेंगे ? संभावित विखंडन प्रतिमान को सुझाइये । 10

C-DTN-K-DIB

रसायन विज्ञान

प्रश्न-पत्र II

समय : तीन घण्टे | *पूर्णांक : 300*

अनुदेश

प्रत्येक प्रश्न हिन्दी और अंग्रेजी दोनों में छपा है।

प्रश्नों के उत्तर उसी माध्यम में लिखे जाने चाहिए जिसका उल्लेख आपके प्रवेश-पत्र में किया गया है, और इस माध्यम का स्पष्ट उल्लेख उत्तर-पुस्तक के मुख-पृष्ठ पर अंकित निर्दिष्ट स्थान पर किया जाना चाहिए। प्रवेश-पत्र पर उल्लिखित माध्यम के अतिरिक्त अन्य किसी माध्यम में लिखे गए उत्तर पर कोई अंक नहीं मिलेंगे।

प्रश्न संख्या 1 और 5 अनिवार्य हैं। बाकी प्रश्नों में से प्रत्येक खण्ड से कम-से-कम **एक** *प्रश्न चुनकर किन्हीं* ***तीन*** *प्रश्नों के उत्तर दीजिए।*

यदि आवश्यक हो तो उपयुक्त आँकड़ों का चयन कीजिए तथा उनको निर्दिष्ट कीजिए।

प्रत्येक प्रश्न के लिए नियत अंक प्रश्न के अन्त में दिए गए हैं।

प्रतीकों/लेखन-रीतियों का सामान्य अर्थ है, जब तक अन्यथा न कहा गया हो।

Note : *English version of the Instructions is printed on the front cover of this question paper.*