C. S. (Main) Exam : 2011

C-DTN-L-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 Questions no. **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.

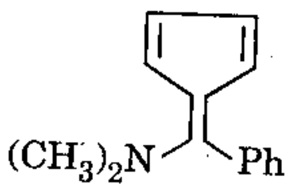
Symbols and notations carry usual meaning, unless otherwise indicated.

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

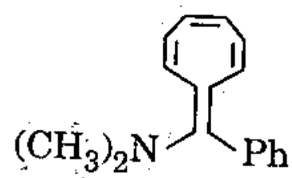
SECTION A

1. Answer the following : *10×6=60*

(a) Which one of the following compounds is more basic ? Explain with reason.



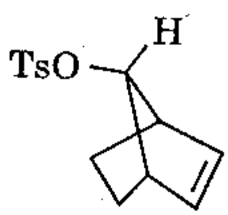
(I)



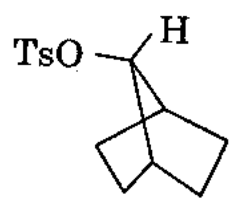
(II)

(b) Write the structures of the reaction products from succinimide with bromine and aq. KOH.

(c) Acetolysis of compound (A) is 10^{11} times faster than that of (B) with retention of configuration. Account for this observation.

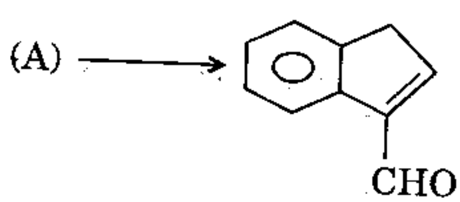


(A)



(B)

(d) How would you synthesise the following compound using aldol condensation ? Give the structure of starting material (A) and the mechanism of the reaction.

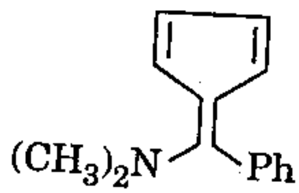


खण्ड क

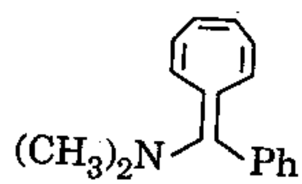
1. निम्नलिखित के उत्तर दीजिए :

$10 \times 6 = 60$

(क) निम्नलिखित यौगिकों में से कौन-सा यौगिक अधिक क्षारीय है ? कारण बताते हुए स्पष्ट कीजिए ।



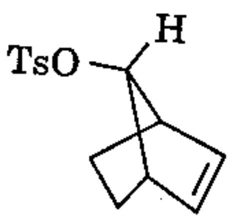
(I)



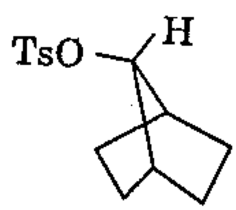
(II)

(ख) सक्सीनिमाइड से ब्रोमीन और जलीय KOH के साथ अभिक्रिया उत्पादों की संरचनाएँ लिखिए ।

(ग) विन्यास को बनाए रखते हुए, यौगिक (A) का ऐसीटो-अपघटन, (B) के ऐसीटो-अपघटन से 10^{11} गुणा द्रुततर होता है । इस प्रेक्षण के कारण बताइए ।

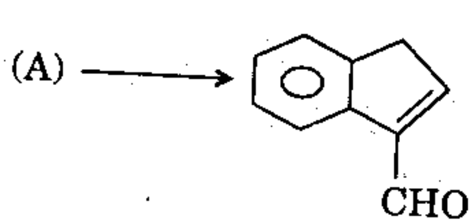


(A)



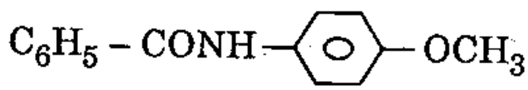
(B)

(घ) ऐल्डोल संघनन का इस्तेमाल करते हुए, आप निम्नलिखित यौगिक का किस प्रकार संश्लेषण करेंगे ? शुरूआती सामग्री (A) की संरचना और अभिक्रिया का यांत्रिकत्व बताइए ।



(e) How will you synthesise 1,3-pentadiene starting from piperidine ?

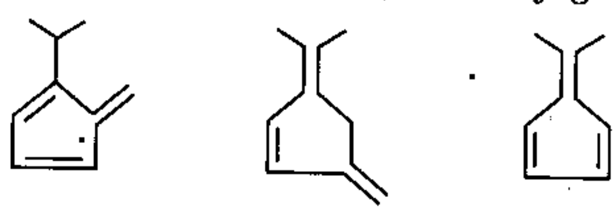
(f) How would you synthesise (A) shown below using Beckmann rearrangement reaction ? Show the proper geometry of the intermediate.



(A)

2. (a) Azulene possesses dipole moment 1·0 D and electrophilic substitution in it occurs at the position-1 of the five membered ring. Provide explanation. *20*

(b) One of the following hydrocarbons is much more acidic than the other two. Justify your answer considering the stability of their conjugate bases. *20*



(A) (B) (C)

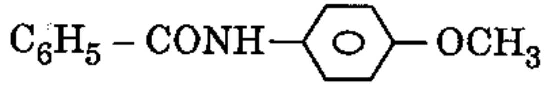
(c) Explain the following with reasons : *10×2=20*

(i) Electrophilic substitution of pyrrole is easier than benzene.

(ii) Furan undergoes Diels – Alder reaction more readily than pyrrole.

(ङ) पिपेरिडीन से आरंभ करते हुए, आप 1,3-पेंटाडाइईन का संश्लेषण किस प्रकार करेंगे ?

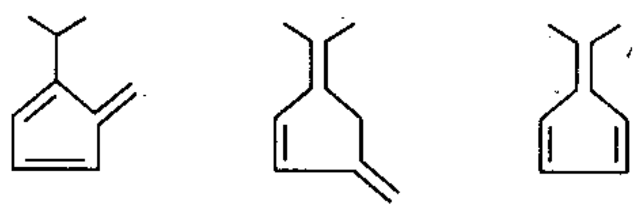
(च) आप नीचे दर्शाए गए (A) का बैकमैन पुनर्विन्यास अभिक्रिया का उपयोग करते हुए, किस प्रकार संश्लेषण करेंगे ? मध्यवर्ती की समुचित ज्यामिति दर्शाइए ।



(A)

2. (क) ऐज़ुलीन का द्विध्रुव आघूर्ण 1·0 D होता है और उसमें इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन पाँच घटकी वलय की स्थिति-1 पर घटित होता है । इस बात का स्पष्टीकरण प्रस्तुत कीजिए । *20*

(ख) निम्नलिखित हाइड्रोकार्बनों में से एक, अन्य दो की अपेक्षा कहीं अधिक अम्लीय है । उनके संयुग्मी क्षारकों के स्थायित्व पर विचार करते हुए, अपने उत्तर के पक्ष में दलीलें पेश कीजिए । *20*



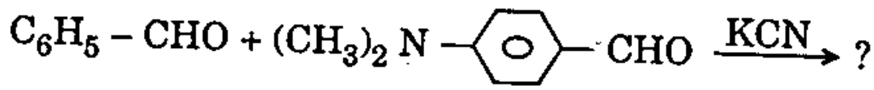
(A) (B) (C)

(ग) तर्क प्रस्तुत करते हुए निम्नलिखित को स्पष्ट कीजिए : *10×2=20*

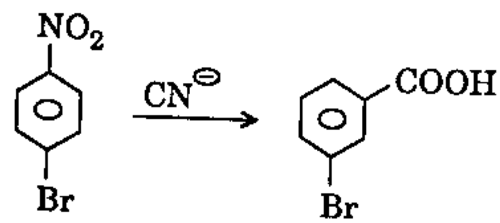
(i) बेंज़ीन की अपेक्षा, पिरोल का इलेक्ट्रॉनस्नेही प्रतिस्थापन ज़्यादा आसान है ।

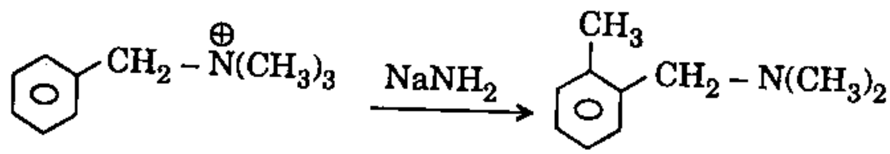
(ii) पिरोल की अपेक्षा, फुरान में डील्स – ऐल्डर अभिक्रिया अधिक शीघ्रता से होती है ।

3. (a) Why is $CN^{\ominus}$ (cyanide ion) a highly specific catalyst for the benzoin condensation ? Formulate the product(s) in the following reaction with mechanism : 20



(b) Give the mechanisms for the following transformations : $10 \times 2 = 20$

(i) 

(ii) 

(c) The compound (A) shown below can be synthesised from (B) as well as (C) using alkoxide. Name the reaction and propose the mechanisms. 20

$$C_6H_5 - CH_2 - CH_2 - COOR$$

(A)

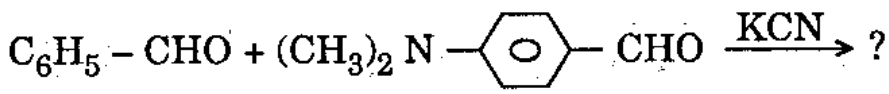
$$C_6H_5 - CH_2 - CO - CH_2 - Cl$$

(B)

$$C_6H_5 - CH(Cl) - CO - CH_3$$

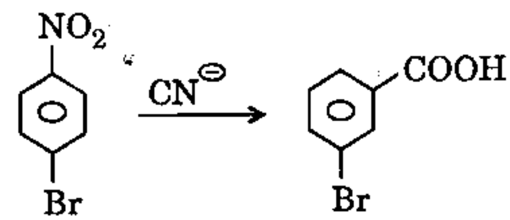
(C)

3. (क) क्या कारण है कि बेंज़ॉइन संघनन के लिए $CN^{\ominus}$ (साइनाइड आयन) अत्यंत विशिष्ट उत्प्रेरक है ? निम्नलिखित अभिक्रिया में, यांत्रिकत्व बताते हुए उत्पाद (उत्पादों) का विरचन कीजिए : *20*

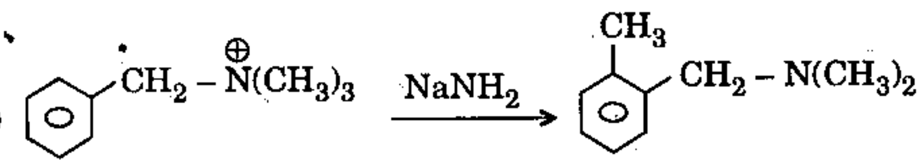


(ख) निम्नलिखित रूपांतरणों के लिए यांत्रिकत्व बताइए : *10×2=20*

(i)



(ii)



(ग) नीचे दिखाया गया यौगिक (A), ऐल्कौक्साइड का इस्तेमाल करते हुए, (B) से और साथ ही (C) से संश्लेषित किया जा सकता है । अभिक्रिया का नाम बताइए और यांत्रिकत्वों का भी उल्लेख कीजिए । *20*

$$C_6H_5 - CH_2 - CH_2 - COOR$$

(A)

$$C_6H_5 - CH_2 - CO - CH_2 - Cl$$

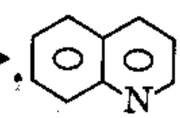
(B)

$$C_6H_5 - CH(Cl) - CO - CH_3$$

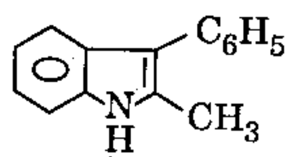
(C)

4\. (a) "dl-pair of threo-3-bromo-2-butanol when treated with HBr furnished dl-pair of 2,3-dibromobutane whereas the dl-pair of erythro compound gave the meso isomer." Explain with mechanism. *20*

(b) How would you carry out the following transformations ? Indicate the reagents used and show the mechanisms involved. *15×2=30*

(i) Aniline + Acrylaldehyde $\longrightarrow$ 

(ii) $C_6H_5 - NH - NH_2 + C_6H_5 - CH_2 - CO - CH_3$

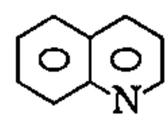
$\longrightarrow$ 

(c) Alkaline hydrolysis of

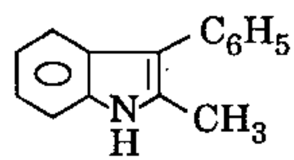
$(C_2H_5)_2 - N - CH_2 - CH(Cl) - C_2H_5$ produces $(C_2H_5)_2N - CH(C_2H_5) - CH_2OH$ easily. Account for the observation. *10*

4. (क) "थ्रिओ-3-ब्रोमो-2-ब्यूटेनोल के dl-युग्म का जब HBr से उपचार किया गया तो 2,3-डाइब्रोमोब्यूटेन का dl-युग्म उत्पन्न हुआ जबकि ऐरिथ्रो यौगिक के dl-युग्म से मेसो समावयवी प्राप्त हुआ ।" यांत्रिकत्व बताते हुए, सारी बात को स्पष्ट कीजिए । *20*

(ख) आप निम्नलिखित रूपांतरणों का किस प्रकार संचालन करेंगे ? इस्तेमाल किए जाने वाले अभिकर्मकों के नाम बताइए और अभिक्रिया में शामिल यांत्रिकत्वों को दर्शाइए । *15×2=30*

(i) ऐनिलीन + ऐक्रिल-ऐल्डिहाइड $\longrightarrow$ 

(ii) $C_6H_5 - NH - NH_2 + C_6H_5 - CH_2 - CO - CH_3$

$\longrightarrow$ 

(ग) $(C_2H_5)_2 - N - CH_2 - CH(Cl) - C_2H_5$ का क्षारीय जल-अपघटन आसानी से

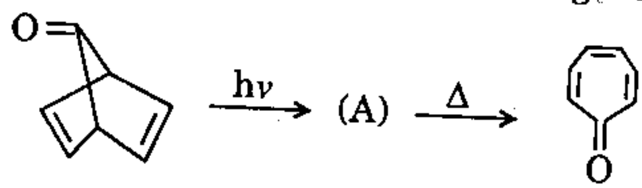
$(C_2H_5)_2N - CH(C_2H_5) - CH_2OH$ का उत्पादन करता है । इस प्रेक्षण के कारण बताइए । *10*

SECTION B

5. Answer the following :

10×6=60

(a) Give the structure of (A) and its conversion to (B) with mechanism for the following transformation :



(A) (B)

(b) How Malaprade oxidation is used to determine *cis*-glycolic units in sugars ? Illustrate with one example showing mechanism.

(c) An organic compound of molecular formula C_4H_9NO showed the following PMR data in δ (ppm) scale :

2·9 (t, 4H), 3·8 (t, 4H) and 1·8 (broad singlet, exchanged with D_2O, 1H).

Suggest the structure of the compound assigning the reasons for the peaks.

(d) How will you differentiate the following pairs by IR spectra ?

5×2=10

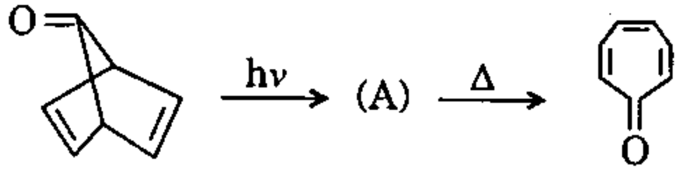
(i) $R - COOCH_3$ and $R - CO - O - COR$

(ii) $CH_3 - CHO$ and $CH_2 - CH_2$ (bridged by O)

खण्ड ख

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

(क) निम्नलिखित रूपांतरण के लिए (A) की संरचना और यांत्रिकत्व का उल्लेख करते हुए उसका (B) में रूपांतरण बताइए :



(A) (B)

(ख) शर्कराओं में *सिस*-ग्लाइकोलिक इकाइयों का निर्धारण करने के लिए मैलाप्रेड ऑक्सीकरण का किस प्रकार इस्तेमाल किया जाता है ? इस बात को यांत्रिकत्व दर्शाते हुए, एक उदाहरण के साथ समझाइए ।

(ग) C_4H_9NO के आण्विक फॉर्मूला वाले एक कार्बनिक यौगिक ने δ (ppm) स्केल में निम्नलिखित PMR डाटा दर्शाया :

2·9 (t, 4H), 3·8 (t, 4H) और 1·8 (चौड़ा एकक, D_2O, 1H के साथ अदला-बदली)

उस यौगिक की संरचना सुझाइए और शिखरों के कारण नियत कीजिए ।

(घ) IR स्पेक्ट्रमों के द्वारा आप निम्नलिखित युग्मों के बीच किस प्रकार विभेदन करेंगे ? *5×2=10*

(i) $R - COOCH_3$ और $R - CO - O - COR$

(ii) $CH_3 - CHO$ और $\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2 - CH_2}$

(e) Give the purpose of the following compounds in polymer chemistry : *2×5=10*

(i) Benzoyl peroxide

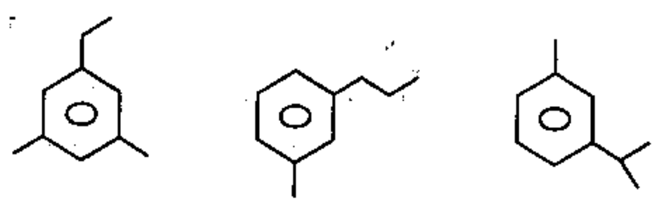
(ii) Hydroquinone

(iii) CCl_4

(iv) Ethyl mercaptan

(v) Hydrogen peroxide

(f) The base peak (m/e) appears at 105 for one of the following compounds (A, B and C) and at m/e = 119 for the other two. Match the compounds with appropriate m/e values for their base peaks.



(A) (B) (C)

6. (a) Thermal cyclisation of *cis, trans*-2,4-hexadiene gives *cis*-3,4-dimethyl cyclobutene whereas *trans, trans*-2,4-hexadiene gives *trans*-3,4-dimethyl cyclobutene by the conrotatory process. Explain using Woodward – Hoffmann rule. *20*

(ङ) बहुलक रसायन में निम्नलिखित यौगिकों का प्रयोजन बताइए : *2×5=10*

(i) बेंज़ॉयल परऑक्साइड

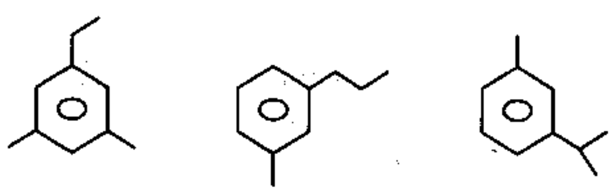
(ii) हाइड्रोक्विनोन

(iii) CCl_4

(iv) एथिल मर्कैप्टन

(v) हाइड्रोजन परऑक्साइड

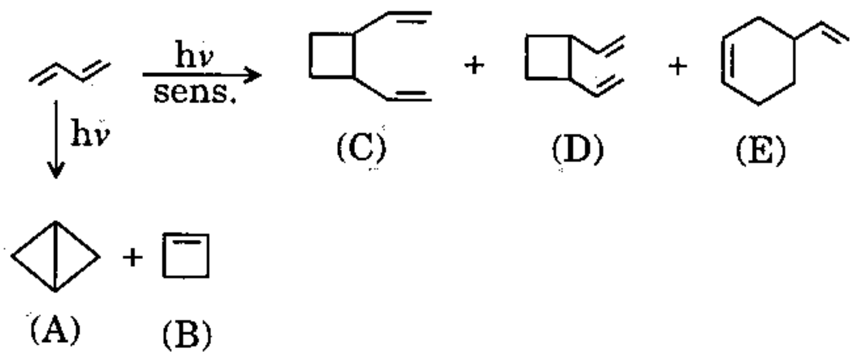
(च) निम्नलिखित यौगिकों (A, B और C) में से एक के लिए आधार शिखर (m/e) प्रकट होता है 105 पर, और अन्य दो के लिए वह m/e = 119 पर प्रकट होता है । यौगिकों का आधार शिखरों के उपयुक्त m/e मानों के साथ मेल मिलाइए :



(A) (B) (C)

6. (क) *सिस, ट्रांस*-2,4-हैक्साडाइईन का तापीय चक्रीकरण *सिस*-3,4-डाइमेथिल साइक्लोब्यूटीन प्रदान करता है, जबकि *ट्रांस, ट्रांस*-2,4-हैक्साडाइईन कौनरोटेटरी प्रक्रम के द्वारा *ट्रांस*-3,4-डाइमेथिल साइक्लोब्यूटीन प्रदान करता है । वुडवर्ड – हॉफमन नियम का इस्तेमाल करते हुए, इस बात को समझाइए । *20*

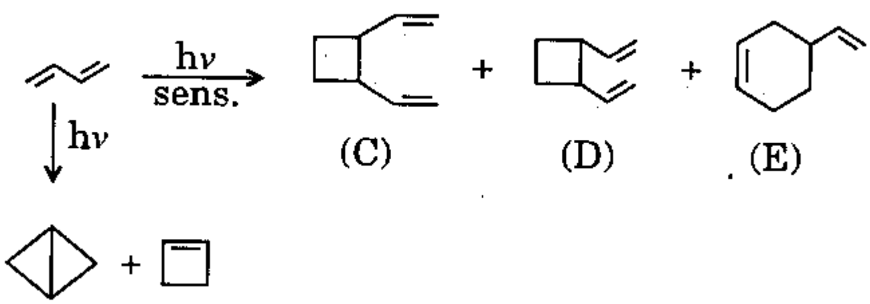
(b) How would you explain the transformation of butadiene to (A) and (B) by one route but (C), (D) and (E) as shown by a different route ? Give the mechanism for the transformation. *20*



(c) A peptide was synthesised from phenylalanine, tyrosine and lysine in the sequential order by protecting first the amino group of phenylalanine. Write the structure of the peptide showing the reagents used in various steps. Will the newly formed peptide be acidic or basic ? Give the reason. *20*

7. (a) Explain why (2 + 2) thermal cycloaddition of two molecules of ethylene to cyclobutene is forbidden but photochemically allowed. Explain this result by using HOMO-LUMO concept. *20*

(ख) जैसा कि नीचे दिखाया गया है, एक मार्ग के द्वारा ब्यूटाडाइईन का (A) और (B) को रूपांतरण और एक अन्य मार्ग के द्वारा उसका (C), (D) और (E) को रूपांतरण, आप किस प्रकार से समझाएँगे ? रूपांतरण के लिए यांत्रिकत्व बताइए । 20



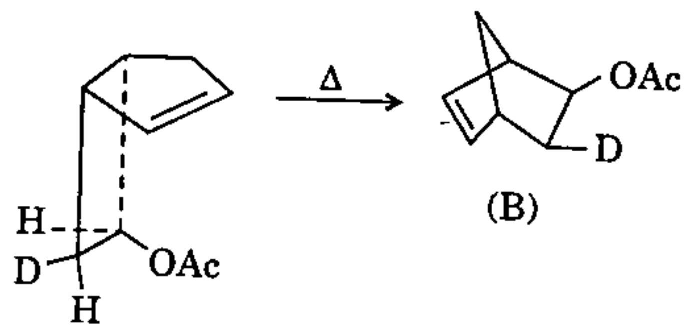
(C) (D) (E)

(A) (B)

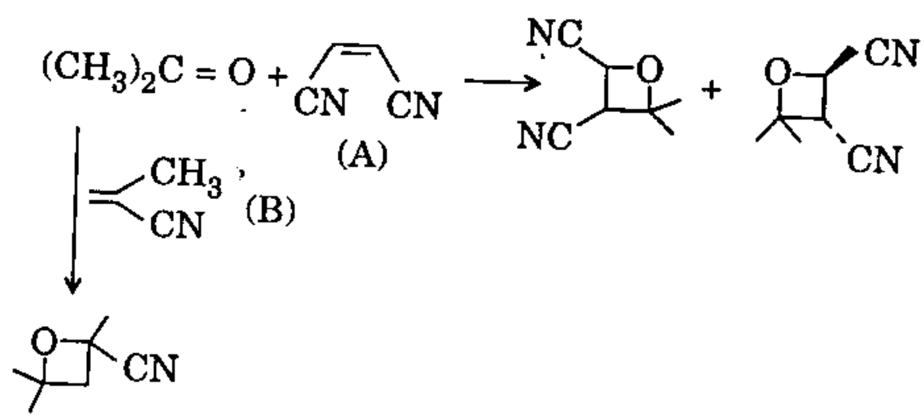
(ग) फेनिलऐलानीन, टाइरोसीन और लाइसीन से, सबसे पहले फेनिलऐलानीन के ऐमीनो समूह की सुरक्षा करके, अनुक्रम से एक पेप्टाइड का संश्लेषण किया गया था । विभिन्न चरणों में प्रयुक्त अभिकर्मकों को दर्शाते हुए, पेप्टाइड की संरचना बताइए । बताइए कि नया बना हुआ पेप्टाइड अम्लीय होगा या क्षारीय । कारण भी बताइए । 20

7. (क) समझाइए कि क्या कारण है कि एथिलीन के दो अणुओं का साइक्लोब्यूटीन को (2 + 2) तापीय चक्री-संकलन वर्जित है, परन्तु वही प्रकाश-रसायनिक रूप से अनुमत है । HOMO-LUMO संकल्पना का इस्तेमाल करते हुए इस परिणाम को स्पष्ट कीजिए । 20

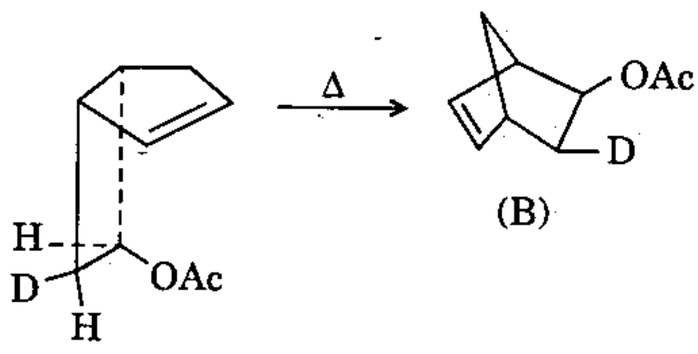
(b) (i) The exo-norborene (A) as shown below when heated gives (B) with complete retention of configuration of the migrating group. Explain showing the mechanism. *10*



(ii) "Photo reaction of acetone with (A) by $S_1(n \rightarrow \pi^*)$ process gives *cis* and *trans* products, but with (B) gives only one isomer." Explain. *10*

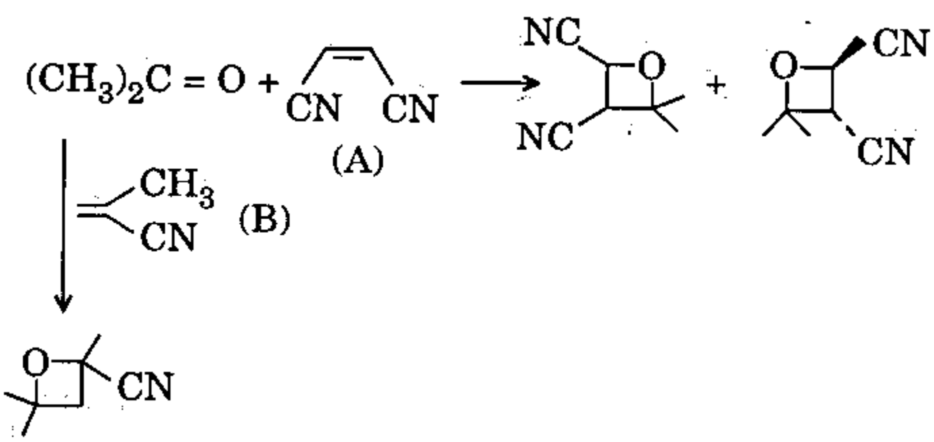


(ख) (i) जैसा कि नीचे दिखाया गया है, एक्सो-नॉरबोरीन (A) को जब प्रवासनी समूह के विन्यास के संपूर्ण धारण के साथ गर्म किया जाता है, तब वह (B) प्रदान करता है । यांत्रिकत्व बताते हुए, इसको स्पष्ट कीजिए । *10*

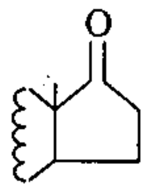


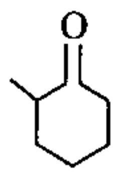
(A) (B)

(ii) "ऐसीटोन की $S_1 (n \rightarrow \pi^*)$ प्रक्रम के द्वारा (A) के साथ प्रकाशीय अभिक्रिया *सिस* और *ट्रांस* उत्पाद प्रदान करती है, परन्तु (B) के साथ वही अभिक्रिया केवल एक समावयवी प्रदान करती है ।" स्पष्ट कीजिए । *10*



(c) Predict the structure of the products in the following reactions. Give the mechanism. *5×4=20*

(i)  $\xrightarrow{\text{mCPBA}}$?

(ii)  $\xrightarrow{\text{SeO}_2}$?

(iii) $C_3H_7 - C \equiv C - Et \xrightarrow[\text{liq. } NH_3]{\text{Li}}$?

(iv) $CH_2 = C{<}^{CH_3}_{Et} \xrightarrow[H_2O_2,\ NaOH]{BH_3}$?

8. (a) When acetone is heated with NaOH (aq.) a product (A) is obtained which showed the following spectral features :

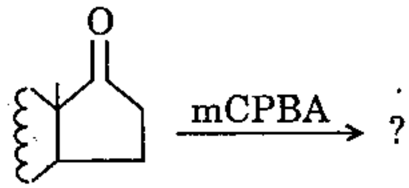
IR (cm^{-1}) : 1695, 1620

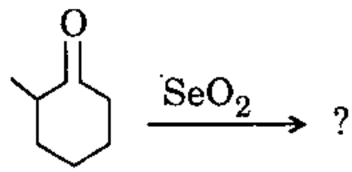
^{1}H NMR (δ) : 1·90 (S, 3H), 2·10 (S, 6H), 6·00 (S, 1H)

Mass (m/e) : 98, 83, 55 (100%), 53, 43, 39

Deduce the structure of A and interpret the spectral data. *30*

(ग) निम्नलिखित अभिक्रियाओं में उत्पादों की संरचना का पूर्वानुमान लगाइए । यांत्रिकत्व बताइए । *5×4=20*

(i) 

(ii) 

(iii) $C_3H_7 - C \equiv C - Et \xrightarrow[\text{liq. } NH_3]{Li} ?$

(iv) $CH_2 = C \begin{smallmatrix} CH_3 \\ Et \end{smallmatrix} \xrightarrow[H_2O_2,\ NaOH]{BH_3} ?$

8. (क) जब ऐसीटोन को NaOH (aq.) के साथ गर्म किया जाता है, तब एक उत्पाद (A) प्राप्त होता है, जिसने निम्नलिखित स्पेक्ट्रमी अभिलक्षण दर्शाए थे :

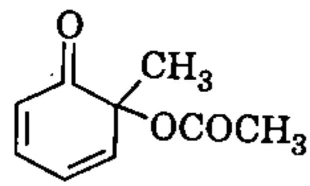
IR (cm^{-1}) : 1695, 1620

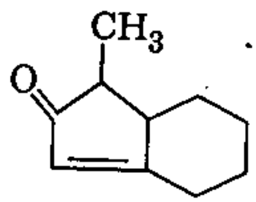
^{1}H NMR (δ) : 1·90 (S, 3H), 2·10 (S, 6H), 6·00 (S, 1H)

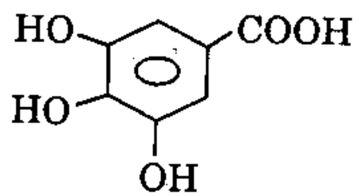
द्रव्यमान (m/e) : 98, 83, 55 (100%), 53, 43, 39

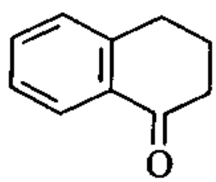
(A) की संरचना का निगमन कीजिए और स्पेक्ट्रमी डाटा का अर्थ निर्धारण कीजिए । *30*

(b) Calculate the λ_{max} for the following compounds using Woodward – Fieser rule : 15

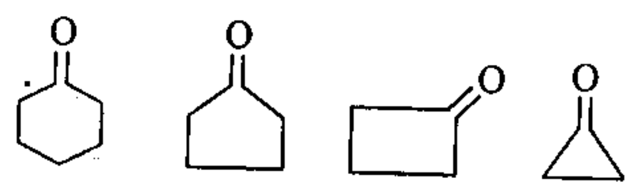
(i) 

(ii) 

(iii) 

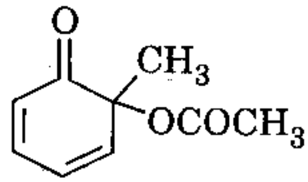
(iv) 

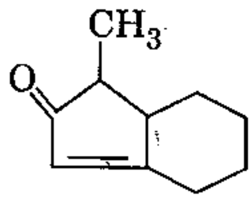
(c) How would you explain the carbonyl stretching frequencies given below the structure of the following compounds ? 15

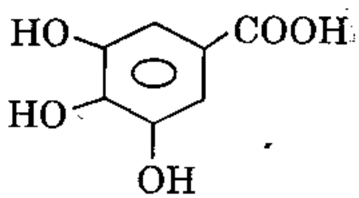


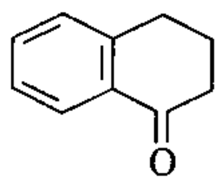
ν_{max} (cm^{-1}) : 1727 1754 1802 1825

(ख) वुडवर्ड – फीसर नियम का इस्तेमाल करते हुए निम्नलिखित यौगिकों के लिए λ_{max} का परिकलन कीजिए : *15*

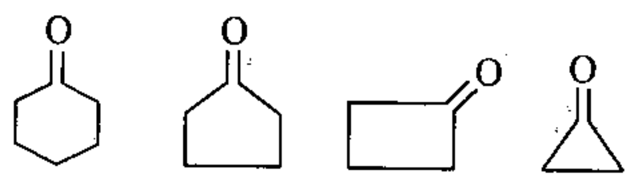
(i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) 

(ग) निम्नलिखित यौगिकों की संरचना के नीचे दी गई कार्बोनिल प्रतान आवृत्तियों को आप किस प्रकार समझाएँगे ? *15*



ν_{max} (cm^{-1}) : 1727 1754 1802 1825

C-DTN-L-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.*