C. S. (MAIN) EXAM, 2009

Sl. No. 258

C-DTN-J-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।

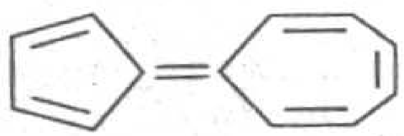
Section 'A'

1. Answer any *three* of the following :

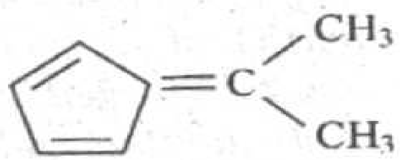
(a) What are the products from ozonolysis of ortho-xylene after treatment with Zn ? 20

(b) (i) What kind of substitution on benzene ring stabilizes the phenyl carbanion and where is it most effective ? Explain mechanistically.

(ii) Which has higher dipole moment between



and



and why ? 15+5

(c) Pyridine follows nucleophilic substitution easily but not electrophilic. Explain mechanistically. 20

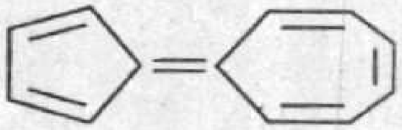
खण्ड 'क'

1. निम्नलिखित में से किन्हीं **तीन** के उत्तर दीजिए :

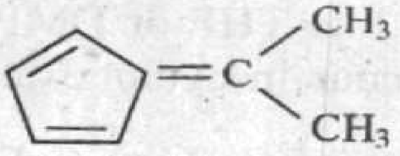
(क) और्थोज़ाइलीन के, Zn के साथ अभिक्रियित करने के बाद, ओज़ोन-विश्लेषण करने पर कौन से उत्पाद बनते हैं ? 20

(ख) (i) बेंजीर्न वलय पर किस प्रकार का प्रतिस्थापन फीनाइल कार्बानियन को स्थायीकृत कर देता है और वह किस जगह पर सबसे ज्यादा प्रभावी होता है ? यांत्रिकत: इस बात को स्पष्ट कीजिए।

(ii)



और



के बीच किस का उच्चतर द्विध्रुव आघूर्ण है और क्यों ? 15+5

(ग) पिरिडीन आसानी से नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन का अनुसरण करती है लेकिन इलैक्ट्रानस्नेही का नहीं। यांत्रिकत: स्पष्ट कीजिए। 20

(d) What are the catalyst(s) for the following chemical reactions ?

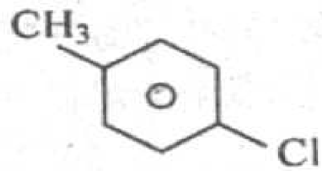
(i) Aldol condensation

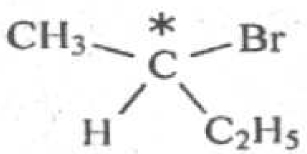
(ii) Claisen condensation

(iii) Perkin reaction

(iv) Fries rearrangement

(v) Pinacol-pinacolone rearrangement 20

2. (a) Fusion of  with $NaNH_2$ gives two derivatives (m & p). Explain mechanistically. 15

(b) Optically active  on refluxing in polar solvent like THF or DMF recemizes but it does not occur in cyclohexane. Explain. 15

(c) For conversion of C_6H_6 to C_6D_6 using excess DCl, the used catalyst is one of the following. Identify it and justify with mechanism :

(i) H_2SO_4 (ii) Pd (iii) Pt (iv) Ni. 15

(d) The addition of Br_2 to $CH_2 = CH_2$ in presence of excess Cl^- produces $Br - CH_2 - CH_2 - Cl$ as one of the products. Explain mechanistically. 15

(घ) निम्नलिखित रासायनिक अभिक्रियाओं के लिए कौन से उत्प्रेरक हैं ?

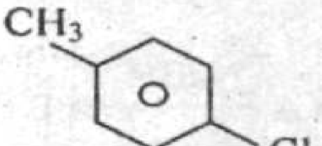
(i) एल्डोल सघनन

(ii) क्लेसन संघनन

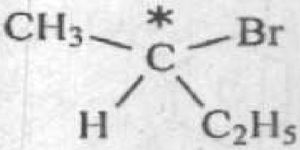
(iii) पर्किन अभिक्रिया

(iv) फ्राइज़ पुनर्विन्यास

(v) पिनाकोल-पिनाकोलोन पुनर्विन्यास 20

2. (क) 

के $NaNH_2$ के साथ संगलन के द्वारा दो व्युत्पन्न (m और p) प्राप्त होते हैं। यांत्रिकत: स्पष्ट कीजिए। 15

(ख) प्रकाशीयत: सक्रिय 

ध्रुवीय विलायक, जैसे THF या DMF, में रीफ्लक्स करने के बाद रेसिमीकृत हो जाता है लेकिन यह बात साइक्लोहैक्सेन में नहीं घटती है। स्पष्ट कीजिए। 15

(ग) अतिरिक्त DCl का इस्तेमाल करते हुए C_6H_6 को C_6D_6 में रूपांतरित करने के लिए निम्नलिखित में से किसी एक उत्प्रेरक का इस्तेमाल किया जाता है। उसकी पहचान कीजिए और यांत्रिकत्व के साथ उसको सही ठहराइए :

(i) H_2SO_4 (ii) Pd (iii) Pt (iv) Ni 15

(घ) अत्यधिक Cl^- की उपस्थिति में $CH_2 = CH_2$ में Br_2 के योजन से बनने वाले उत्पादों में से एक $Br - CH_2 - CH_2 - Cl$ बनता है। इस बात को यांत्रिकत: समझाइए। 15

3. Identify the intermediates and products in the following reactions :

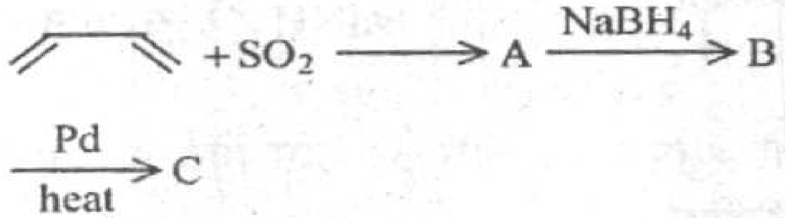
(a)

$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-C_6H_5 \xrightarrow[\text{b) HCl}]{\text{a) Mg}} A \xrightarrow[\text{reflux}]{H^+}$$

$$B \xrightarrow[\text{b) acid}]{\text{a) } I_2 + NaOH} C + D$$

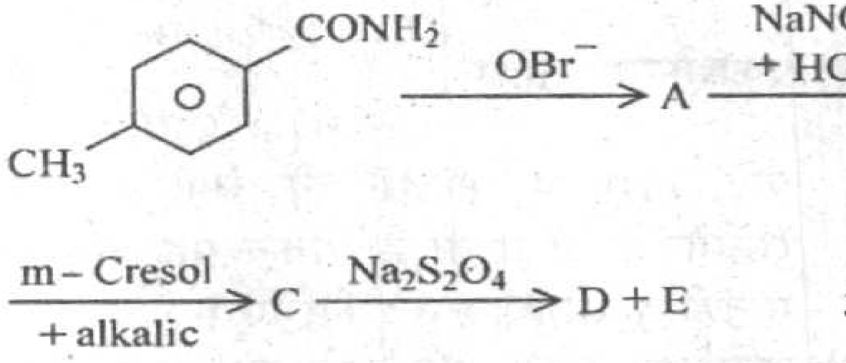
4×3=12

(b)



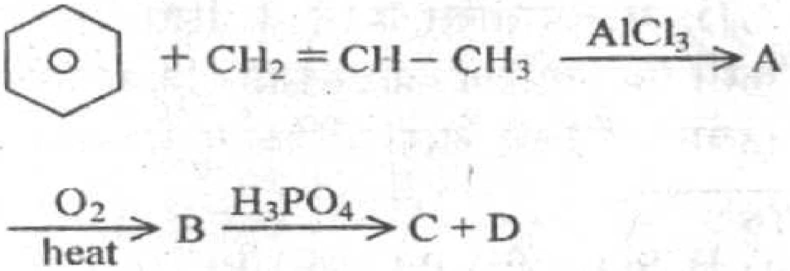
3×3=9

(c)



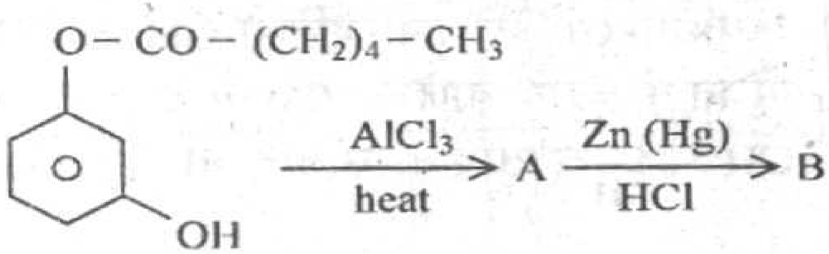
5×3=15

(d)



4×3=12

(e)



2×3=6

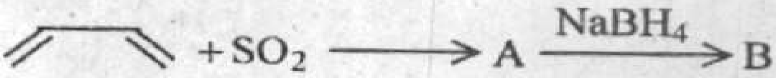
3. निम्नलिखित अभिक्रियाओं में मध्यवर्तियों और उत्पादों की पहचान कीजिए :

(क)

$$CH_3-\overset{\overset{\Large O}{\|}}{C}-C_6H_5 \xrightarrow[\text{b) HCl}]{\text{a) Mg}} A \xrightarrow[\text{रीफ्लक्स}]{H^+}$$

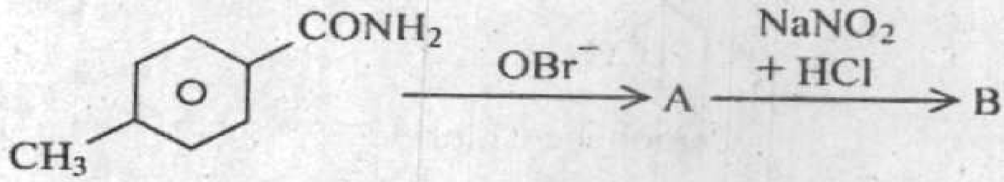
$$B \xrightarrow[\text{b) अम्ल}]{\text{a) } I_2 + NaOH} C + D$$ 4×3=12

(ख)



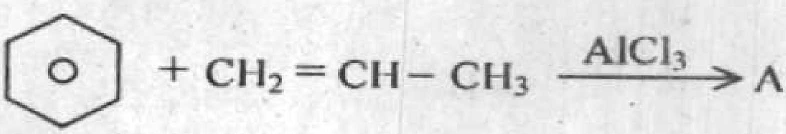
$$\xrightarrow[\text{ऊष्मा}]{Pd} C$$ 3×3=9

(ग)



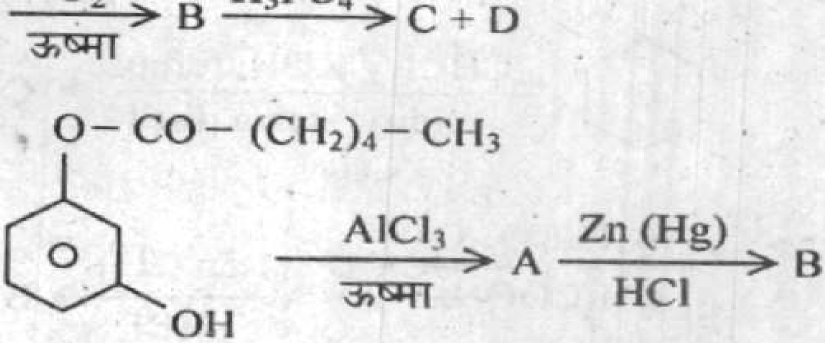
$$\xrightarrow[\text{+ क्षारीय}]{\text{m – क्रिसोल}} C \xrightarrow{Na_2S_2O_4} D + E$$ 5×3=15

(घ)

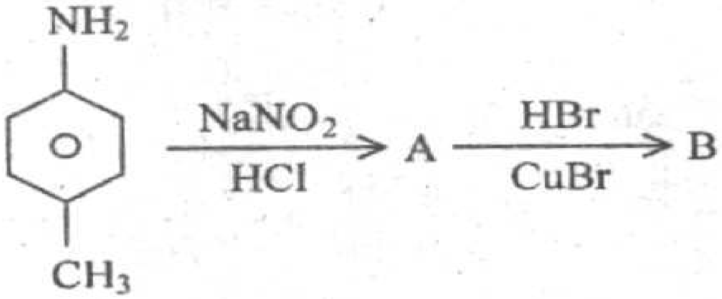


$$\xrightarrow[\text{ऊष्मा}]{O_2} B \xrightarrow{H_3PO_4} C + D$$ 4×3=12

(च)

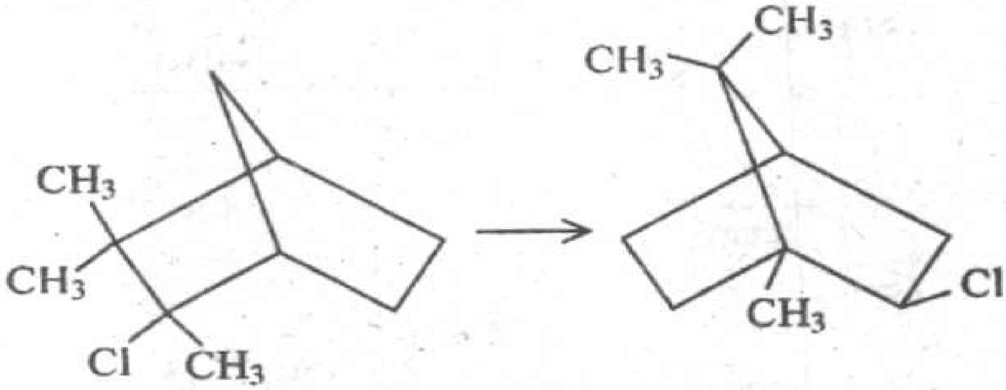


2×3=6

(f) 

2×3=6

4. (a) Explain the following transformation through mechanism .



Camphene Chloride

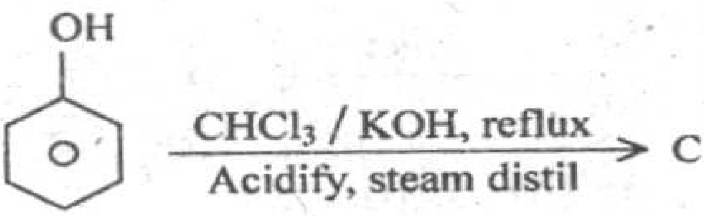
20

(b) Identify the products in following reactions :

(i) $CH_3CH_2\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-H + CH_2O \xrightarrow[\text{reflux}]{\text{mild alkali}} A$

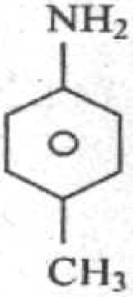
$\xrightarrow{H_3BO_3} B$

2×4=8

(ii) 

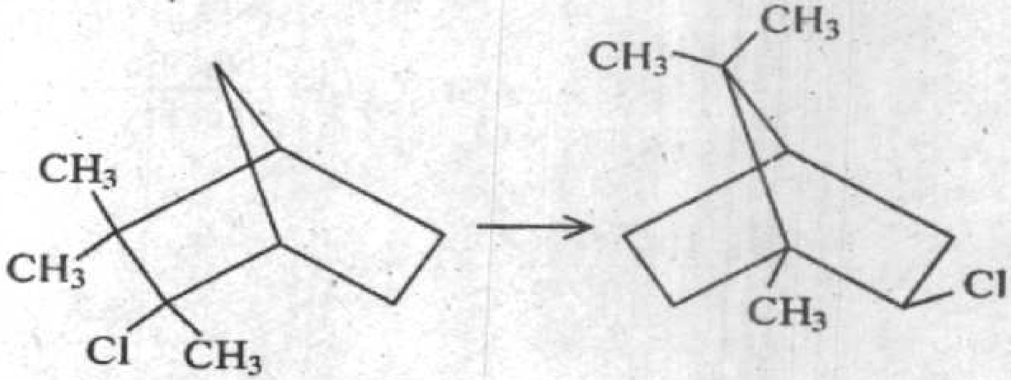
$\xrightarrow[\text{CH}_3\text{COONa, reflux}]{(CH_3CO)_2O} D$

2×4=8

(छ) 

$\xrightarrow[HCl]{NaNO_2} A \xrightarrow[CuBr]{HBr} B$ 2×3=6

4. (क) यांत्रिकत्व के माध्यम से निम्नलिखित रूपांतरण को समझाइए :

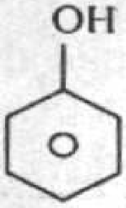


कैंफ़ीन क्लोराइड 20

(ख) निम्नलिखित अभिक्रियाओं में उत्पादों को पहचानिए :

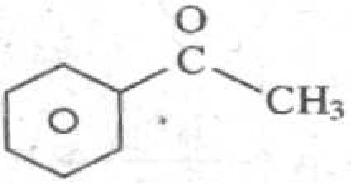
(i) $CH_3CH_2\underset{\overset{\|}{O}}{C}-H + CH_2O \xrightarrow[\text{रीफ्लक्स}]{\text{मंद क्षार}} A$

$\xrightarrow{H_3BO_3} B$ 2×4=8

(ii) 

$\xrightarrow[\text{अम्लीकरण कीजिए, भाप दीजिए, आसवन कीजिए}]{CHCl_3 / KOH, \text{ रीफ्लक्स}} C$

$\xrightarrow[CH_3COONa \text{ रीफ्लक्स}]{(CH_3CO)_2O} D$ 2×4=8

(iii)  $\xrightarrow{SeO_2}$ E $\xrightarrow{CrO_3}$ F

$\xrightarrow[\text{in alkaline medium}]{\text{heat}}$ G $\xrightarrow[\text{Catalyst}]{CN^-}$ H   4×4=16

(iv) $\begin{array}{l} COOEt \\ | \\ COOEt \end{array}$ $+ CH_3CO_2Et \xrightarrow[\text{Acidify}]{NaOEt}$ I

$\xrightarrow[Zn]{BrCH_2COOEt}$ J   2×4=8

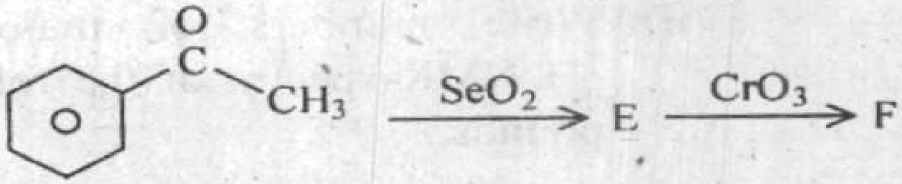
Section 'B'

5. Answer any *three* of the following :

(a) (i) Nylon 6 can be produced from a monomer. What is that monomer and what is the mechanism of polymerization ?

(ii) Phenol condenses with formaldehyde in acidic medium. What is the mechanism of condensation ? 20

(b) (i) The presence of P + 1 peak (P = parent peak) in mass spectra of organic compounds may be attributable to natural abundance of some isotopes. What are those isotopes ?

(iii) 

$$\xrightarrow[\text{क्षारीय माध्यम में}]{\text{ऊष्मा}} G \xrightarrow[\text{उत्प्रेरक}]{CN^-} H \qquad 4\times4=16$$

(iv)
$$\begin{matrix} COOEt \\ | \\ COOEt \end{matrix} + CH_3CO_2Et \xrightarrow[\text{अम्लीकरण कीजिए}]{NaOEt} I$$

$$\xrightarrow[Zn]{BrCH_2COOEt} J \qquad 2\times4=8$$

खण्ड 'ख'

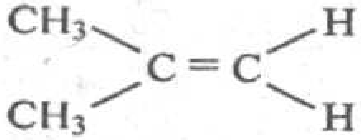
5. निम्नलिखित में से किन्हीं **तीन** के उत्तर दीजिए :

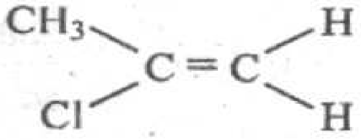
(क) (i) नाइलौन 6 एक एकलक से उत्पादित किया जा सकता है। उस एकलक का क्या नाम है और बहुलकीकरण का क्या यांत्रिकत्व है ?

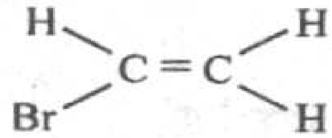
(ii) फीनोल अम्लीय माध्यम में फार्मेल्डिहाइड के साथ संघनित हो जाता है। संघनन का क्या यांत्रिकत्व है ? 20

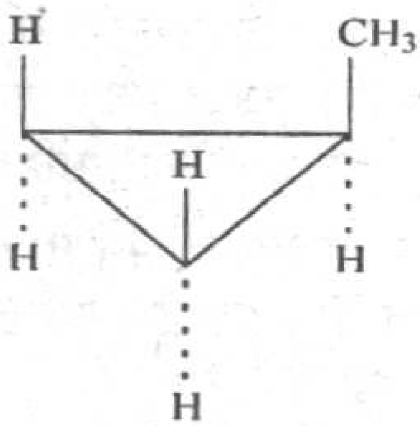
(ख) (i) कार्बनिक यौगिकों के द्रव्यमान स्पैक्ट्रमों में P + 1 शिखर (P = जनक शिखर) की उपस्थिति का कारण कुछ समस्थानिकों की प्राकृतिक प्रचुरता बताया जा सकता है। वे समस्थानिक कौन से हैं ?

(ii) Write numbers of major peaks in ^{1}H NMR spectra of the following compounds :

1. 

2. 

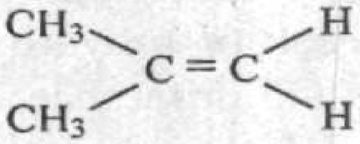
3. 

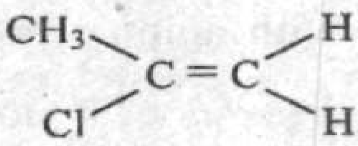
4. 

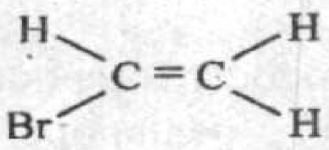
10+10

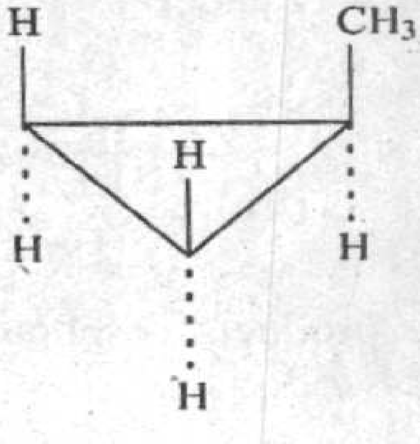
(c) (i) Proton NMR of $Cl-CH_2-CH_2Cl$ shows only one signal whereas $Cl-CH_2-CH_2-Br$ shows more than one signal. Explain.

(ii) निम्नलिखित यौगिकों के ^1H NMR स्पैक्ट्रमों में प्रमुख शिखरों की संख्याएं लिखिए :

1. 

2. 

3. 

4. 

10+10

(ग) (i) $Cl-CH_2-CH_2Cl$ का प्रोटोन NMR केवल एक ही संकेत दर्शाता है जबकि $Cl-CH_2-CH_2-Br$ एक से अधिक संकेत दर्शाता है। स्पष्ट कीजिए।

(ii) p-hydroxy acetophenone is mixed with D_2O (very excess) in mild alkaline condition. The mass spectra of final product (parent peak) will differ from parent peak of p-hydroxy acetophenone. What is the difference in unit of mass ?

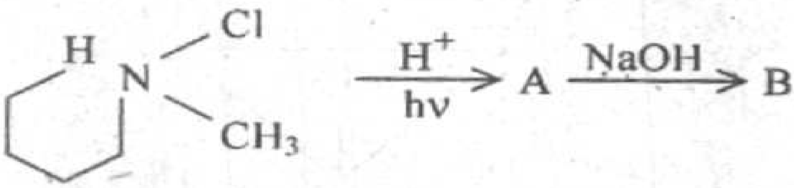
10+10=20

(d) (i) DNA precipitates with cationic polymer but not with anionic polymer. Explain.

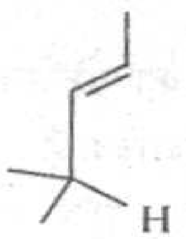
(ii) Acid hydrolysis of Nylon 6 is faster than acid hydrolysis of polyester. Explain with mechanism. 10+10=20

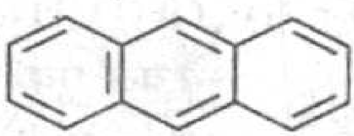
6. (a) (i) Write products for photochemical dissociation of 2-pentanone. Write the possible intermediate.

Identify A and B



(ii) Write products of photochemical oxidation of following :





2×10=20

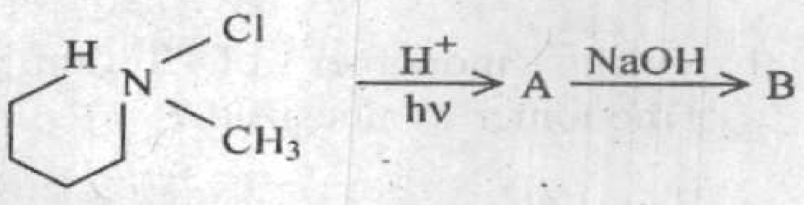
(ii) p-हाइड्रौक्सी ऐसिटोफीनोन को D_2O (अधिक अधिकता) के साथ मामूली क्षारीय दशा में मिलाया जाता है। अंतिम उत्पाद के द्रव्यमान स्पैक्ट्रम (मूल शिखर) p-हाइड्रौक्सी ऐसिटोफीनोन के मूल शिखर से भिन्न होगा। द्रव्यमान के मात्रक में क्या अंतर है ? 10+10=20

(घ) (i) DNA धनायनी बहुलक के साथ अवक्षेपित होता है परंतु ऋणायनी बहुलक के साथ नहीं होता। स्पष्ट कीजिए।

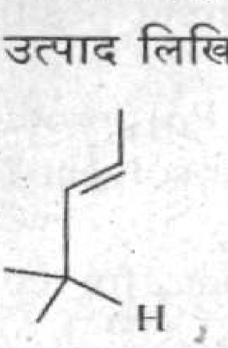
(ii) नाइलौन 6 का अम्ल जल-अपघटन पौलिऐस्टर के अम्ल जल-अपघटन की अपेक्षा तीव्रतर होता है। यांत्रिकत्व के साथ समझाइए। 10+10=20

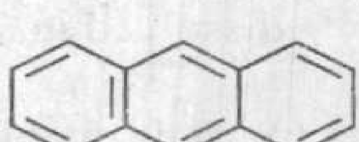
6. (क) (i) 2-पैंटानोन के प्रकाश रासायनिक वियोजन के उत्पाद लिखिए। संभव मध्यवर्ती भी लिखिए।

A और B की पहचान कीजिए



(ii) निम्नलिखित के प्रकाश रासायनिक आक्सीकरण के उत्पाद लिखिए :





2×10=20

(b) (i) H^+ ion shifts $n \rightarrow \pi^*$ transition of $>C=O$ to higher energy. Explain. 12

(ii) Which reagent can be used to convert $CH_3-CH=CH-CH_2-CO_2Me$ to $CH_3-CH=CH-CH_2-CH_2OH$. 6

(c) (i) Polar solvent shifts λ_m of $\pi \rightarrow \pi^*$ transition of $>C=O$ to higher value. Explain. 12

(ii) Ethene and Ethyne unlike propene and propyne do not give C to C multiple bond stretching bonds in their IR spectrum. Explain. 10

7. (a) Write equation for the formation of glyptal resin ? How can it be made softer ? 20

(b) Write monomer of Teflon. How is the monomer synthesized ? 10

(c) In ^1H NMR spectra C_2H_2 and CF_3COOH gives signals at different positions, why ? 10

(d) Why does $(Ph)_3C-C(Ph)_3$ produce colour when dissolved in any polar solvent ? 10

(e) Write suitable reagents for converting cyclohexene to $OHC(CH_2)_4CHO$. 10

(ख) (i) H^+ आयन $>C=O$ के $n \rightarrow \pi^*$ संक्रमण को उच्चतर ऊर्जा तक खिसका देता है। स्पष्ट कीजिए। 12

(ii) $CH_3 - CH = CH - CH_2 - CO_2Me$ को $CH_3 - CH = CH - CH_2 - CH_2OH$ में रूपांतरित करने के लिए कौन से अभिकर्मक का इस्तेमाल किया जा सकता है ? 6

(ग) (i) $>C=O$ के $\pi \rightarrow \pi^*$ संक्रमण के λ_m को ध्रुवीय विलायक उच्चतर मान तक स्थानांतरित कर देता है। स्पष्ट कीजिए। 12

(ii) प्रोपीन और प्रोपाइन के विपरीत ईथीन और ईथाइन अपने IR स्पैक्ट्रम में C से C बहु-पट्टी तानित बैंड नहीं देते हैं। स्पष्ट कीजिए। 10

7. (क) ग्लिप्टल रेज़िन के विरचन के लिए समीकरण लिखिए। उसको ज्यादा नर्म कैसे बनाया जा सकता है ? 20

(ख) टैफ्लोन का एकलक लिखिए। इस एकलक का संश्लेषण किस प्रकार किया जाता है ? 10

(ग) ^1H NMR स्पैक्ट्रमों में C_2H_2 और CF_3COOH अलग-अलग स्थितियों में संकेत देते हैं। क्या कारण है ? 10

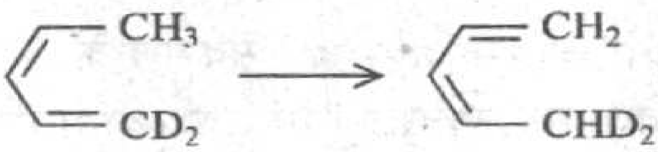
(घ) जब $(Ph)_3C–C(Ph)_3$ को किसी ध्रुवीय विलायक में घोला जाता है, तब वह रंग क्यों पैदा करता है ? 10

(च) साइक्लोहैक्सीन को $OHC(CH_2)_4CHO$ में रूपांतरित करने के लिए उपयुक्त अभिकर्मक लिखिए। 10

8. (a) When does p-cresol not produce thermosetting polymer with

$^{H}_{H}\!>C=O$? Explain. 15

(b) What is the name of the reaction



5

(c) What are the structural differences between Nylon 6·6 and Nylon 6 ? 10

(d) How are the following compounds distinguished by mass spectrometry ?

(A) $DCH_2CH_2COCH_3$

(B) $CH_3CH_2COCH_2D$

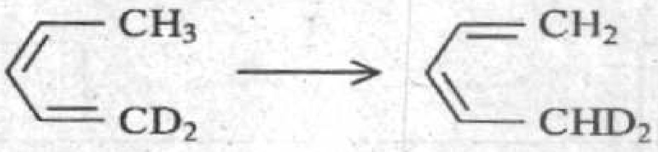
(C) $CH_3CHDCOCH_3$ 15

(e) Write the reactions which produce vinyl chloride from ethanol (in three steps). 15

---

8. (क) p-क्रिसोल $\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!\!>C=O$ के साथ ताप-दृढ़ बहुलक कब नहीं बनाता है । स्पष्ट कीजिए । 15

(ख) निम्नलिखित अभिक्रिया का क्या नाम है ?



5

(ग) नाइलौन 6·6 और नाइलौन 6 के बीच संरचनात्मक भिन्नताएं क्या हैं ? 10

(घ) निम्नलिखित यौगिकों का द्रव्यमान स्पैक्ट्रममिति के द्वारा किस प्रकार विभेदन किया जाता है ?

(A) $DCH_2CH_2COCH_3$

(B) $CH_3CH_2COCH_2D$

(C) $CH_3CHDCOCH_3$ 15

(च) उन अभिक्रियाओं को लिखिए जो इथानोल से वाइनाइल क्लोराइड का उत्पादन करता है (तीन चरणों में) । 15

C-DTN-J-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.*