

(c) Give the structure(s) consistent with the following $C_{10}H_{12}$ of NMR data : 12

निम्नलिखित NMR आँकड़ों के अनुकूल $C_{10}H_{12}$ की संरचना या संरचनाएँ दीजिए :

- (i) Multiplet, δ 0.65, 2H
- (ii) Multiplet, δ 0.81, 2H
- (iii) Singlet, δ 1.37, 3H
- (iv) Singlet, δ 7.17, 5H

(d) Write a short note on the applications of EPR to biological systems. 6

EPR का जैविक सिस्टम में उपयोगों पर एक संक्षिप्त टिप्पणी लिखिए।

★★★

CHEMISTRY

रसायन-विज्ञान

PAPER—II

प्रश्न-पत्र—II

Full Marks : 200

Time : 3 hours

पूर्णांक : 200

समय : 3 घण्टे

The figures in the margin indicate full marks

हाशिये में पूर्णांक दिए गए हैं

Candidates are required to answer **five** questions in which Question No. **1** is compulsory

परीक्षार्थियों को पाँच प्रश्नों के उत्तर देने हैं, जिनमें प्रश्न संख्या **1** अनिवार्य है

1. Answer any *four* of the following (in about 200 words each) : $10 \times 4 = 40$

निम्नलिखित में से किन्हीं चार के उत्तर दीजिए (प्रत्येक लगभग 200 शब्दों में) :

(a) Distinguish clearly between (any *two*) : स्पष्ट रूप से विभेद कीजिए (किन्हीं दो) :

(i) Activation energy and Heat of reaction

एक्टिवेशन एनर्जी तथा हीट ऑफ रिएक्शन

- (ii) Homolytic and Heterolytic bond fissions
होमोलीटिक तथा हेटेरोलीटिक बॉन्ड फिशन
- (iii) Intermediate and Transition states
इन्टरमीडिएट तथा ट्रान्जिशन स्टेट
- (iv) Nucleophile and Electrophile
न्यूक्लियोफाइल तथा इलेक्ट्रोफाइल
- (b) What shape would you expect each of the following to have?
निम्नलिखित में प्रत्येक के आकार क्या होने चाहिए?
- (i) The methyl anion, CH_3^-
- (ii) The amide ion, NH_2^-
- (iii) Dimethylether
(iv) $(\text{CH}_3)_3\text{N}$
- (v) H_2S
- (c) Write the structures of the geometric isomers of 1,2-Cyclopentanediol and comment on their stereochemistry.
1,2-साइक्लोपेन्टेनडाइऑल के ज्यामितीय समावयवता संरचना लिखिए और उनके विन्यास-रसायन पर टिप्पणी कीजिए।
- (d) What are the essential conditions for a compound to be chiral? The presence of a stereocenter is not always essential for a compound to exhibit chirality. Explain.

- (d) Friedel-Crafts reaction
फ्रीडेल-क्राफ्ट्स क्रिया
- (e) Aldol reaction
एल्डॉल क्रिया
- (f) Ziegler-Natta polymerization
ज़ीगलर-नाटा पॉलिमेराइज़ेशन
10. (a) What is a likely structure for a hydrocarbon of formula C_6H_{12} that shows strong absorption at 2920 cm^{-1} and at 2840 cm^{-1} and at 1450 cm^{-1} ; none above 2920 cm^{-1} and below 1450 cm^{-1} none until 1250 cm^{-1} ?
किसी हाइड्रोकार्बन जिसका सूत्र C_6H_{12} है और वह स्पष्ट एब्जॉर्प्शन दिखाता है 2920 cm^{-1} और 2840 cm^{-1} , और 1450 cm^{-1} पर, कोई भी 2920 cm^{-1} से ऊपर नहीं और 1450 cm^{-1} से नीचे नहीं और 1250 cm^{-1} तक कोई बैंड नहीं, उसकी संरचना कीजिए।
- (b) How many NMR signals would you expect for cyclohexane and why?
साइक्लोहेक्सेन में कितने NMR सिग्नल होंगे और क्यों?

किसी यौगिक के काइल होने की अनिवार्य शर्त क्या है? एक यौगिक में स्टीरियोसेन्टर का मौजूद होना अनिवार्य शर्त नहीं है उस यौगिक के लिए काइरलिटी को दर्शाना समझाइए।

(e) Explain giving suitable examples, the differences between intramolecular and intermolecular Fries rearrangement.

उचित उदाहरण देते हुए इन्ट्रामॉलेक्यूलर तथा इन्टरमॉलेक्यूलर फ्रीस पुनर्विन्यास में अन्तर समझाइए।

(f) Explain Saytzev and Hofmann rule. सेयटजेव तथा हॉफमैन नियम की व्याख्या कीजिए।

(g) Write short notes on the following : निम्नलिखित पर संक्षिप्त टिप्पणियाँ लिखिए :

(i) Classification of carbohydrates कार्बोहाइड्रेटों का वर्गीकरण

(ii) Mechanism of Osazone formation ओसाज़ोन निर्माण की क्रियाविधि

(h) Define free radical vinyl polymerization with suitable examples. How is it different from ionic vinyl polymerization?

फ्री रेडिकल विनाइल पॉलिमेराइज़ेशन को उचित उदाहरण सहित परिभाषित कीजिए। यह आयनिक विनाइल पॉलिमेराइज़ेशन से कैसे अलग है?

2. (a) What are carbanions? How are they generated? Discuss their structures. 10
 कार्बोनायन क्या हैं? वे कैसे उत्पन्न किए जाते हैं? उनकी संरचना की विवेचना कीजिए।

(b) If the following functional groups are present in the α -position of the carbanion, what will be the relative order of their stability? 6
 अगर निम्नलिखित क्रियात्मक समूह किसी कार्बोनायन के α -स्थान पर उपस्थित हैं, तो उन कार्बोनायनों की स्थिरता का सम्बन्धी क्रम क्या होगा?

(i) NO_2

(ii) RCO

(iii) COOR

(iv) CN

(v) Alkyl

(c) Discuss cycloaddition and rearrangement reactions of carbenes. 10
 कार्बिन की साइक्लोएडीशन तथा पुनर्विन्यास अभिक्रियाओं की विवेचना कीजिए।

(d) Give the product(s) obtained in the following reactions : 6
 निम्नलिखित क्रियाओं के उत्पाद लिखिए :



इसका प्रमाण है कि HNO_3 और H_2SO_4 के बीच अभिक्रिया से NO^+ बनाने की क्रिया में तीन भाग होते हैं। इन क्रियाओं के उचित क्रम सुझाइए।

(d) Give the structures and names of the products expected from dehydrohalogenation of each of the following, where more than one product can be formed, predict the major product :

निम्नलिखित में से प्रत्येक यौगिक के डीहाइड्रोहैलोजिनेशन से अपेक्षित उत्पादों के नाम और संरचना दीजिए। जहाँ एक से अधिक उत्पाद हों, वहाँ मुख्य उत्पाद का अनुमान लगाइए :

- (i) 1-Chloro-1-phenylbutane
- (ii) 1-Chloro-2-phenylbutane
- (iii) 2-Chloro-1-phenylbutane
- (iv) 3-Chloro-2-phenylbutane

9. Write short notes on the following (any five) :

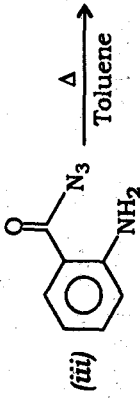
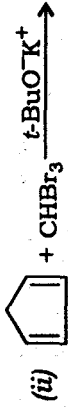
8×5=40

निम्नलिखित में से किन्हीं पाँच पर संक्षिप्त टिप्पणियाँ लिखिए :

- (a) Perkin reaction
पर्किन क्रिया
- (b) Mannich reaction
मैनिक क्रिया
- (c) Claisen rearrangement
क्लेज़न पुनर्विन्यास

12Y-100/22

(Continued)



(e) What are benzyne? Discuss their structures.

बेन्ज़ाइन क्या है? उनकी संरचना की विवेचना कीजिए।

8

3. (a) What are free radicals? How are they generated?

फ्री रेडिकल्स क्या हैं? ये कैसे उत्पादित किए जाते हैं?

8

(b) What are non-classical carbocations? Give some important reactions of carbocations.

नॉन-क्लासिकल कार्बोकैटायन क्या हैं? कार्बोकैटायनों की कुछ महत्वपूर्ण क्रियाएँ दीजिए।

8

(c) What factors are responsible for increasing the stability of carbocations? Give the order of stability of following carbocations :

कार्बोकैटायनों की स्थिरता वृद्धि के लिए कौन-से कारक उत्तरदायी हैं? निम्नलिखित कार्बोकैटायनों का स्थिरता-क्रम लिखिए :

8

Benzyl, allyl, propyl and methyl

(Turn Over)

12Y-100/22

- (d) Arrange the following compounds in order of increasing activity towards bromide ion under S_N1 reaction conditions :

2

S_N1 क्रिया परिस्थितियों में निम्नलिखित यौगिकों को उनकी ब्रोमाइड आयन की तरफ बढ़ती हुई क्रियाशीलता के अनुसार क्रमबद्ध कीजिए :

- (i) CH_3CH_2Cl
 (ii) $CH_2=CHCH_2Cl$
 (iii) $CH_2=CHCl$
 (iv) CH_3Cl

- (e) How will you differentiate between E_2 and E_{1CB} mechanism? Explain with examples.

6

आप E_2 और E_{1CB} क्रियाविधि के बीच आप कैसे विभेद करेंगे? उदाहरणों के साथ समझाइए।

- (f) Which one is more reactive in electrophilic addition reactions, alkenes or alkynes? Explain. Give an account of the addition of HBr to propene under different conditions giving mechanisms.

8

इलेक्ट्रोफिलिक एडिशन अभिक्रियाओं में कौन ज्यादा प्रतिक्रियात्मक है, एल्कीन या एल्काइन? समझाइए। HBr का प्रोपीन पर एडिशन अभिक्रिया का विभिन्न परिस्थितियों में पूरी क्रियाविधि के साथ विवरण दीजिए।

मिथेनॉलिक घोल में प्रोपाइलीन की क्रिया मक्खारीक एसिडेट के साथ, उसके बाद $NaBH_4$ के साथ रिडक्शन से जो उत्पाद प्राप्त होंगे, उनका अनुमान लगाइए।

- (ii) This is an example of an important method of synthesis of an entire class of compounds. What are the advantages of this process?

10

यह एक आवश्यक विधि है एक समस्त वर्ग के यौगिकों के संश्लेषण की। वे कौन-से यौगिक हैं? इस प्रक्रिया के क्या लाभ हैं?

8. (a) Account for the following order of acidity :

4

निम्नलिखित अम्लीय क्रम की व्याख्या कीजिए :

Acetylene > Benzene > n-Pentane

- (b) Give a detailed mechanism of aromatic electrophilic substitution with equations.

16

समीकरणों के साथ एरोमैटिक इलेक्ट्रोफिलिक सब्स्टिट्यूशन की विस्तृत क्रियाविधि दीजिए।

- (c) There is evidence that the reaction between HNO_3 and H_2SO_4 to generate NO^+ actually involves three steps. Suggest a reasonable sequence of reactions.

12

- (iii) Isopentane
 (iv) 2,2,4-Trimethylpentane
 (v) 2,3-Dimethylbutane
- (b) Write the equations for the preparation of *n*-butane from the following compounds : $4 \times 3 = 12$
 निम्नलिखित यौगिकों से *n*-butane को निर्मित करने हेतु समीकरण लिखिए :
- (i) *n*-Butyl bromide
 (ii) 1-Butene
 (iii) Ethyl chloride

(c) Discuss Baeyer's strain theory.
 बेयर के स्ट्रेन सिद्धान्त की विवेचना कीजिए।

7. (a) Discuss hydroboration-oxidation reaction of alkenes to yield alcohols in detail, giving suitable examples and mechanistic details. 20

एल्कोहॉलों के उत्पादन के लिए एल्कीनों की हाइड्रोबोरेशन-ऑक्सीडेशन अभिक्रिया की उचित उदाहरण सहित विवेचना कीजिए तथा विस्तृत क्रियाविधि बताइए।

(b) (i) Predict the product of the reaction of propylene with mercuric acetate in methanolic solution followed by reduction with NaBH_4 . 10

4. (a) Give a general definition of chirality and support it with examples. 8
 काइरेलिटी की सामान्य परिभाषा दीजिए और उसे उदाहरणों के साथ अवलम्बित कीजिए।

(b) Discuss stereoselectivity with examples. 8
 स्टीरिओसिलेक्टिविटी की उदाहरण सहित व्याख्या कीजिए।

(c) Explain briefly the relation between elements of symmetry and optical activity. 6
 एलीमेंट्स ऑफ सिमेट्री तथा ऑप्टिकल ऐक्टिविटी के बीच का सम्बन्ध संक्षिप्त रूप में समझाइए।

(d) What is the difference between conformation and configuration of a compound? Explain giving suitable examples. 8
 किसी यौगिक के संरूपण और विन्यास के बीच क्या अन्तर है? उचित उदाहरण सहित समझाइए।

(e) Write short notes on the following : $2 \times 5 = 10$

निम्नलिखित पर संक्षिप्त टिप्पणियाँ लिखिए :

(i) Enantiomers and their properties
 इनेन्शियोमर और उनके गुण

(ii) Distereomers
 डाइस्टीरिओमर

- (iii) Asymmetric center
एसिमेट्रिक सेन्टर
- (iv) Stereogenic center-stereocenter
स्टीरिओजेनिक सेन्टर-स्टीरिओसेन्टर
- (v) Racemic mixture and racemization
रेसिमिक मिश्रण और रेसिमाइजेशन

5. (a) Define an organometallic compound. Discuss the applications of organolithium compounds in organic chemistry. 10

कार्बधात्विक यौगिक को परिभाषित कीजिए। कार्ब-लीथियम यौगिकों के कार्बनिक रसायन में उपयोगों की विवेचना कीजिए।

- (b) How will you estimate the number of active hydrogens in an organic compound? 10

एक कार्बनिक यौगिक में क्रियाशील हाइड्रोजनों की संख्या का अनुमान आप कैसे लगाएंगे?

- (c) Starting with a Grignard reagent, how will you prepare the following compounds? $5 \times 2 = 10$

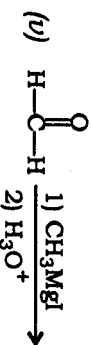
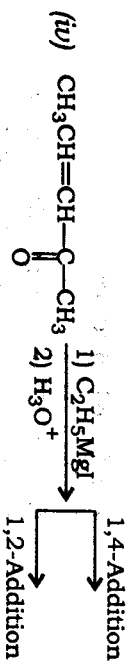
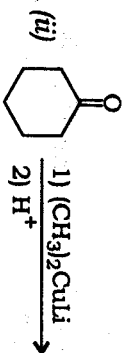
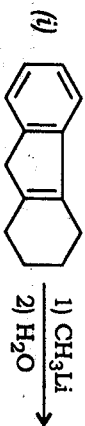
ग्रिगार्ड अभिकारक से आरम्भ करके आप निम्नलिखित यौगिकों को कैसे बनाएंगे?

- (i) Alkyl cyanide
(ii) Primary amine

12Y—100/22

(Continued)

- (d) Write the product(s) obtained in the following reactions : $2 \times 5 = 10$
निम्नलिखित क्रियाओं के उत्पाद लिखिए :



6. (a) Predict the proportions of isomeric products from chlorination at room temperature of the following alkanes : $4 \times 5 = 20$

निम्नलिखित एल्केनों का सामान्य तापमान पर क्लोरीनेशन से समावयवी उत्पादों के अनुपात का अनुमान लगाइए :

- (i) Propane
(ii) Isobutane

12Y—100/22

(Turn Over)