Civil Services (Main) Examination, 2024

PHKM–B–CHM

रसायन-विज्ञान (प्रश्न-पत्र–II)

निर्धारित समय : तीन घण्टे

अधिकतम अंक : 250

प्रश्न-पत्र सम्बन्धी विशेष अनुदेश

(उत्तर देने के पूर्व निम्नलिखित निर्देशों को कृपया सावधानीपूर्वक पढ़िए)

इसमें **आठ** प्रश्न हैं जो दो खण्डों में विभाजित हैं तथा **हिन्दी** और **अंग्रेजी** दोनों में छपे हुए हैं।

परीक्षार्थी 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 (क्यू० सी० ए०) पुस्तिका के मुखपृष्ठ पर 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 स्पष्टतया निर्दिष्ट कीजिए।

प्रश्नों के प्रयासों 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।

CHEMISTRY (PAPER–II)

Time Allowed : Three Hours

Maximum Marks : 250

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)* *(i)* निम्नलिखित का ऐरोमैटिक, नॉन-ऐरोमैटिक या ऐन्टी-ऐरोमैटिक में वर्गीकरण कीजिए :

(1) ऐजुलीन

(2) पिरिडीन

(3) सिडनॉन

(4) साइक्लोऑक्टाटेट्राईन

(5) साइक्लोपेन्टाडाइईनिल धनायन

Classify the following as aromatic, nonaromatic or antiaromatic :

(1) Azulene

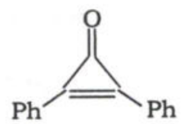
(2) Pyridine

(3) Sydnone

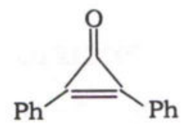
(4) Cyclooctatetraene

(5) Cyclopentadienyl cation 5

(ii) यद्यपि निम्नलिखित यौगिक में एक कीटो वर्ग है, यह नाभिकरागी योगज अभिक्रिया नहीं करता है। व्याख्या कीजिए :

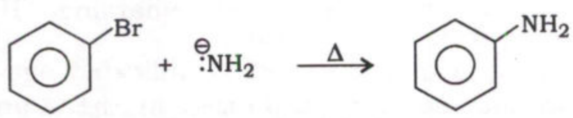


Though the following compound contains a keto group, it does not undergo nucleophilic addition reactions. Explain :



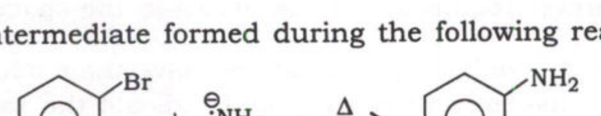
5

(b) निम्नलिखित अभिक्रिया के समय बनने वाला मध्यवर्ती क्या है?



मध्यवर्ती के बनने के लिए किसी एक प्रायोगिक प्रमाण की व्याख्या कीजिए।

What is the intermediate formed during the following reaction?



Explain any one experimental proof for the formation of the intermediate. 10

(c) निम्नलिखित रूपांतरण कैसे किया जाता है?

(*S*)-2-ब्यूटेनॉल (*S*)-2-ब्यूटाइल क्लोराइड

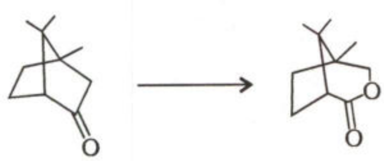
इसकी क्रियाविधि की व्याख्या कीजिए।

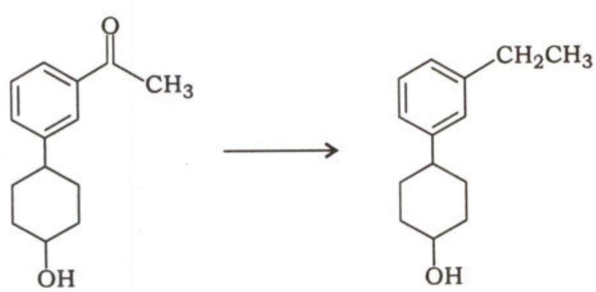
How is the following conversion brought about?

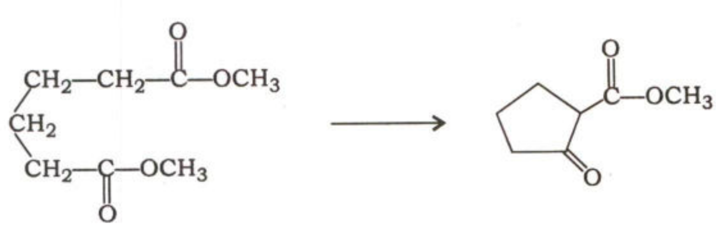
(*S*)-2-Butanol (*S*)-2-Butyl chloride

Explain its mechanism. 10

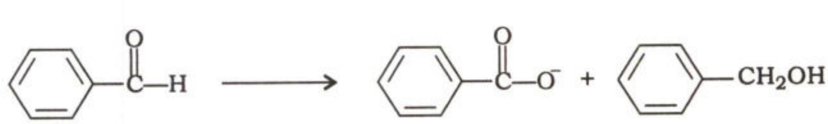
(d) निम्नलिखित रूपांतरणों में अभिक्रिया का नाम तथा उनमें इस्तेमाल होने वाले अभिकर्मकों के नाम लिखिए :

(i) 

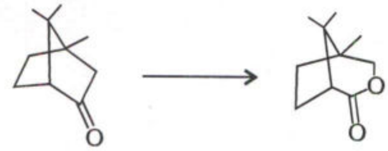
(ii) 

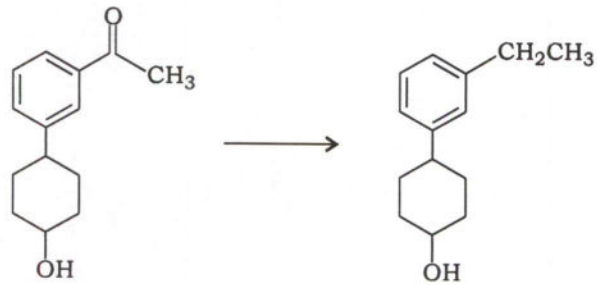
(iii) 

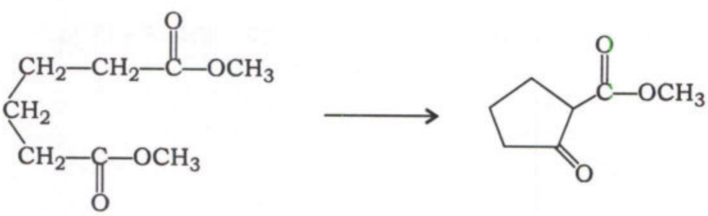
(iv) $CH_3—CH_2—\overset{+}{N}Me_3 \longrightarrow H_2C{=}CH_2 + NMe_3$

(v) 

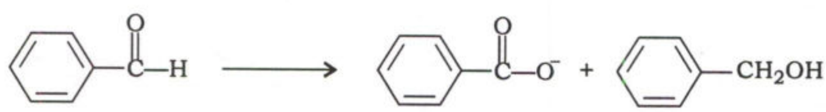
Write the name of the reaction and reagent required for the following conversions :

(i) 

(ii) 

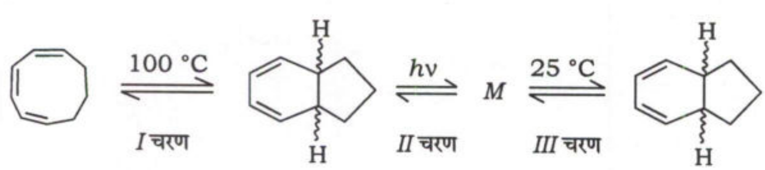
(iii) 

(iv) $CH_3-CH_2-\overset{+}{N}Me_3 \longrightarrow H_2C{=}CH_2 + NMe_3$

(v) 

10

(e) निम्नलिखित इलेक्ट्रोसाइक्लिक अभिक्रियाओं पर विचार कीजिए :

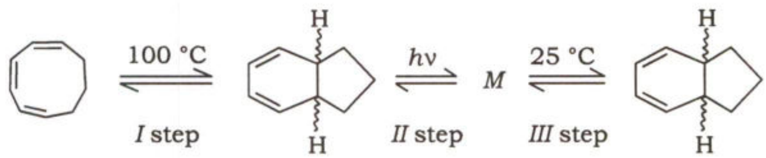


(i) तीनों चरणों में प्रत्येक पर वलय संवरण/विवर्तन विधा का पूर्वानुमान लगाइए।

(ii) *M* की संरचना का पूर्वानुमान लगाइए।

(iii) दर्शाए गए हाइड्रोजन समपक्ष (*सिस*) हैं या परापक्ष (*ट्रान्स*)?

Consider the following electrocyclic reactions :

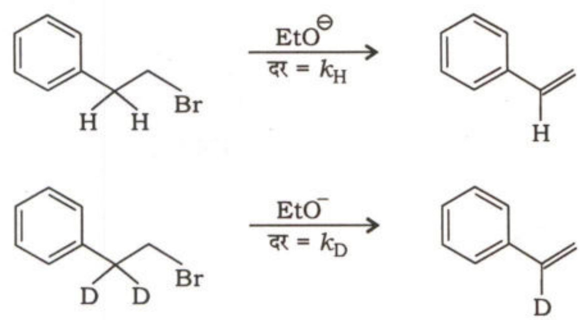


(i) Predict the mode of ring closure/opening at each of the three steps.

(ii) Predict the structure of *M*.

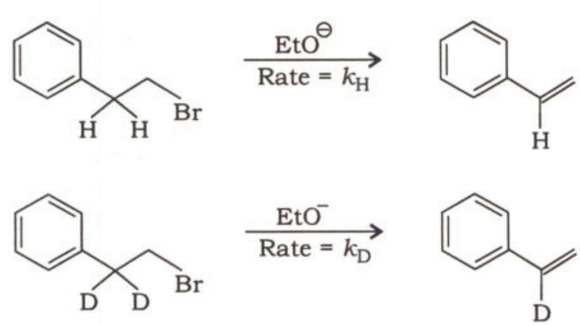
(iii) Are the indicated hydrogens *cis* or *trans* ? 10

2. *(a)* *(i)* निम्नलिखित अभिक्रियाओं पर विचार कीजिए :



$\frac{k_H}{k_D} = 7 \cdot 1$ प्रेक्षित किया गया। इस आँकड़े के आधार पर क्रियाविधि की परिकल्पना कीजिए तथा अपने उत्तर का औचित्य सिद्ध कीजिए।

Consider the following reactions :



It was observed that $\frac{k_H}{k_D} = 7 \cdot 1$. Based on this data, predict the mechanism and justify your answer. 10

(ii) निम्नलिखित अभिक्रिया पर विचार कीजिए :

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{HBr} CH_3{-}CH\,(Br){-}CH{=}CH_2 + CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2Br$$

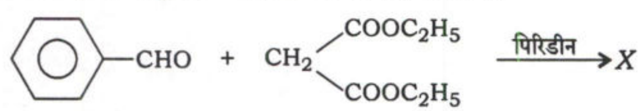
–80 °C पर 1,2-योगज उत्पाद प्रबलता से बनता है, जबकि –45 °C पर 1,4-योगज उत्पाद प्राथमिकता से बनता है। औचित्य सिद्ध कीजिए।

Consider the following reaction :

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{HBr} CH_3{-}CH\,(Br){-}CH{=}CH_2 + CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2Br$$

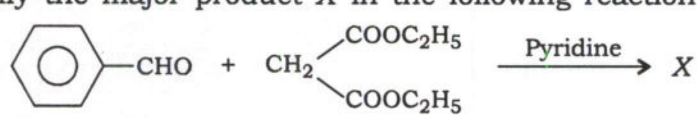
At –80 °C, 1,2-addition product predominates while at –45 °C, 1,4-addition product prefers. Justify. 5

(b) *(i)* निम्नलिखित अभिक्रिया में मुख्य उत्पाद X की पहचान कीजिए :



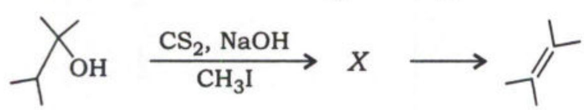
इसकी क्रियाविधि की व्याख्या कीजिए। अभिक्रिया का नाम लिखिए।

Identify the major product X in the following reaction :



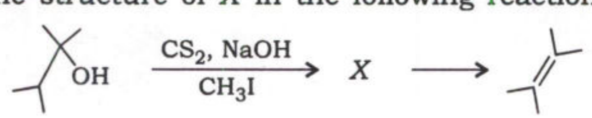
Explain its mechanism. Name the reaction. 10

(ii) निम्नलिखित अभिक्रिया में X की संरचना का अनुमान लगाइए :



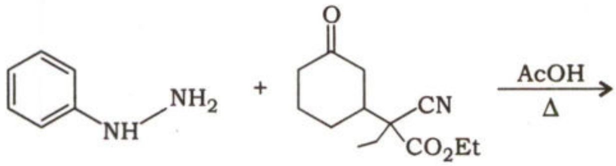
उपर्युक्त अभिक्रिया का नाम लिखिए। औचित्य सिद्ध कीजिए कि यह सम-निराकरण है।

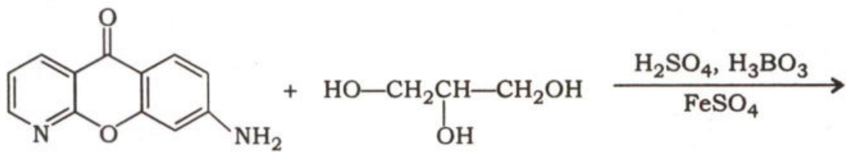
Predict the structure of X in the following reaction :

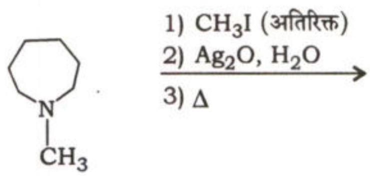


Name the above reaction. Justify that it is a syn-elimination. 5

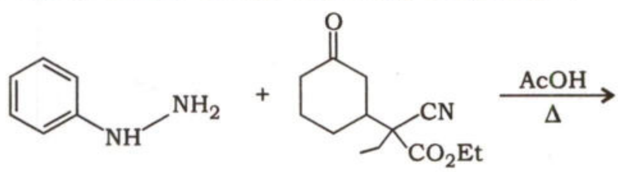
(c) *(i)* निम्नलिखित अभिक्रियाओं के उत्पाद लिखिए :

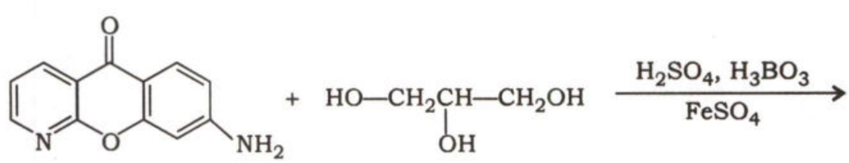
(A) 

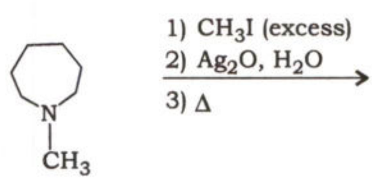
(B) 

(C) 

Write the product of the following reactions :

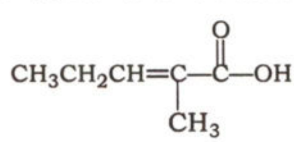
(A) 

(B) 

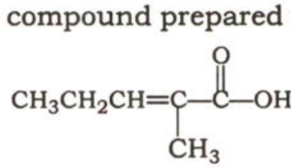
(C) 

15

(ii) रिफर्मेट्स्की अभिक्रिया द्वारा निम्नलिखित यौगिक कैसे निर्मित किया जाता है?



How is the following compound prepared using a Reformatsky reaction?



5

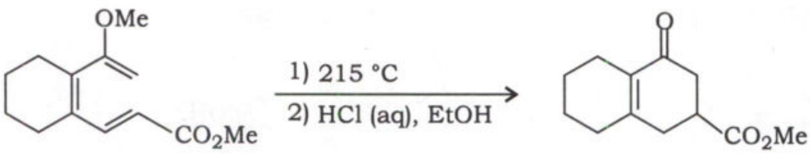
3. *(a)* *(i)* मेथिल साइनाइड को तनु हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के साथ गर्म करने पर बनने वाले मुख्य उत्पाद तथा क्रियाविधि का अनुमान लगाइए।

Predict the reaction mechanism and the major product formed when methyl cyanide is heated with dilute hydrochloric acid. 10

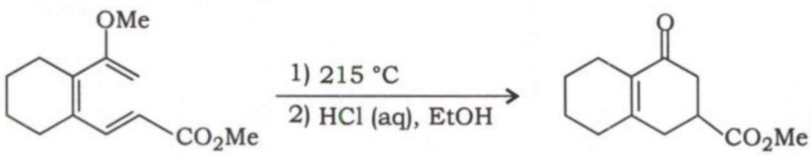
(ii) ब्रोमीन, *सिस*-2-ब्यूटीन के साथ योगज करके रेसिमिक-2,3-डाइब्रोमोब्यूटेन देता है, जबकि *ट्रान्स*-2-ब्यूटीन के साथ *मीसो*-2,3-डाइब्रोमोब्यूटेन देता है। औचित्य सिद्ध कीजिए।

Addition of bromine to *cis*-2-butene gives racemic-2,3-dibromobutane while *trans*-2-butene yields *meso*-2,3-dibromobutane. Justify. 5

(b) *(i)* निम्नलिखित अभिक्रिया में ईनॉन के बनने की व्याख्या कीजिए :

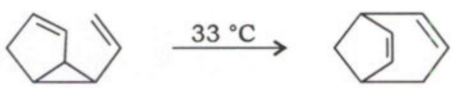


Explain the formation of enone in the following reaction :

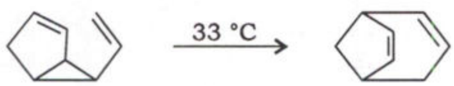


5

(ii) निम्नलिखित सिग्मानुवर्ती पुनर्विन्यास को वर्गीकृत कीजिए और यह टिप्पणी कीजिए कि यह सममिति-अनुमत है या सममिति-वर्जित :

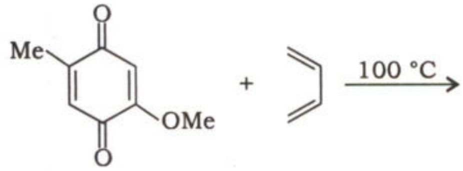


Classify the following sigmatropic rearrangement and comment if it is symmetry-allowed or symmetry-forbidden :

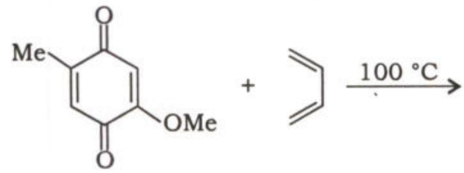


5

(iii) निम्नलिखित अभिक्रिया में बनने वाले मुख्य उत्पाद की संरचना लिखिए :



Write the structure of the major product formed in the following reaction :



5

(c) *(i)* निम्नलिखित रूपांतरण पर विचार कीजिए :

$$R-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-Cl \xrightarrow[\text{2) ताप}]{\text{1) } NaN_3/\text{निष्क्रिय विलायक}} R-N=C=O$$

दिखाइए कि उपर्युक्त रूपांतरण में मध्यवर्ती नाइट्रीन बनता है। नाइट्रीन की एकक व त्रिक अवस्थाओं के कक्षीय चित्र दर्शाइए।

Consider the following conversion :

$$R-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-Cl \xrightarrow[\text{2) Heat}]{\text{1) } NaN_3/\text{inert solvent}}$$

Show that the above conversion involves the formation of nitrene intermediate. Draw the orbital pictures of singlet and triplet states of nitrene. 10

(ii) निम्नलिखित के कारण दीजिए :

(1) इंडोल, इलेक्ट्रॉनरागी प्रतिस्थापन द्वारा 3-प्रतिस्थापित उत्पाद देता है, लेकिन 2-प्रतिस्थापित उत्पाद नहीं।

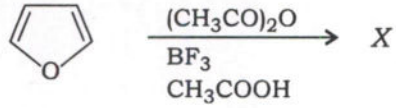
(2) क्लोरोबेंज़ीन की नाभिकरागी प्रतिस्थापन अभिक्रिया आसानी से नहीं होती है।

Account for the following :

(1) Indole undergoes electrophilic substitution to give 3-substituted product, but not 2-substituted product.

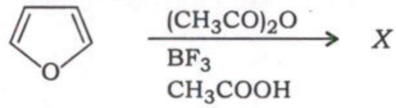
(2) Chlorobenzene does not undergo nucleophilic substitution reaction readily. 10

4. *(a)* *(i)* निम्नलिखित अभिक्रिया पर विचार कीजिए :



उत्पाद X का नाम लिखिए और दर-निर्धारक चरण दर्शाते हुए क्रियाविधि की रूपरेखा लिखिए।

Consider the following reaction :



Name the product X and outline the mechanism indicating the rate-determining step. 10

(ii) निम्नलिखित अभिक्रियाओं में मुख्य उत्पादों को दर्शाइए व क्रियाविधि को S_N1, S_N2, E1 या E2 के रूप में इंगित कीजिए :

(1) $(CH_3)_3CBr + C_2H_5OH \xrightarrow[60\ °C]{\text{ताप}}$

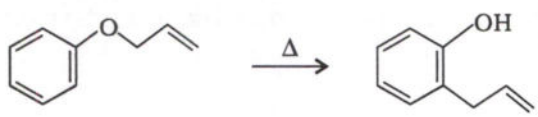
(2) $CH_3CH = CHCl + NaNH_2 \longrightarrow$

Indicate the major products of the following reactions and point out the mechanism as S_N1, S_N2, E1 or E2 :

(1) $(CH_3)_3CBr + C_2H_5OH \xrightarrow[60\ °C]{\text{Heat}}$

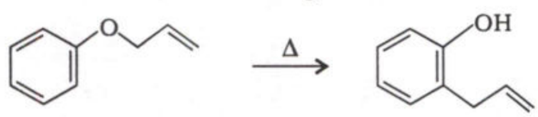
(2) $CH_3CH = CHCl + NaNH_2 \longrightarrow$ 5

(b) *(i)* निम्नलिखित अभिक्रिया पर विचार कीजिए :



पारगमन प्रयोग द्वारा आप कैसे पुष्टि करेंगे कि उपर्युक्त अभिक्रिया आंतर-आण्विक है?

Consider the following reaction :

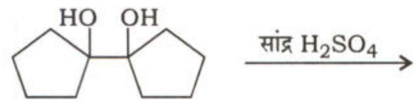


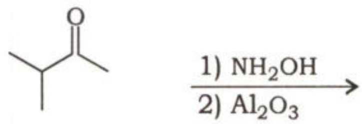
How would you confirm that the above reaction is intramolecular by crossover experiment? 10

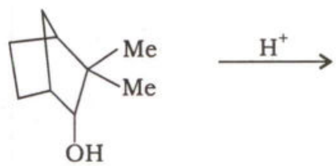
(ii) बेंज़ीन से क्लोरोबेंज़ीन के रूपांतरण में संक्रमण अवस्था की संरचना लिखते हुए ऊर्जा प्रोफाइल आरेख बनाइए।

Draw the energy profile diagram for the conversion of benzene to chlorobenzene giving structures of transition states. 5

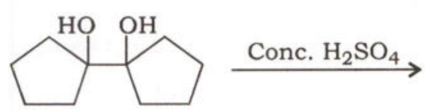
(c) *(i)* निम्नलिखित अभिक्रियाओं में बनने वाले मुख्य उत्पाद/उत्पादों की संरचना लिखिए :

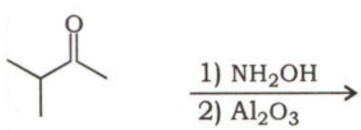
(A) 

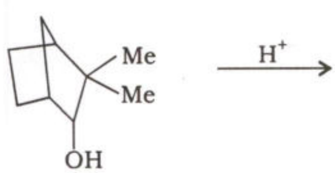
(B) 

(C) 

Write the structure of the major product(s) formed in the following reactions :

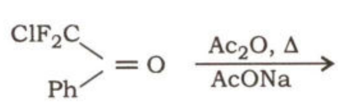
(A) 

(B) 

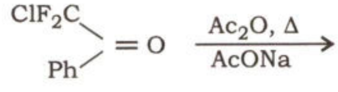
(C) 

10

(ii) निम्नलिखित अभिक्रिया में उत्पाद की संरचना लिखिए और इसमें सम्मिलित चरणों का वर्णन कीजिए :



Write the structure of the product in the following reaction and describe the steps involved :



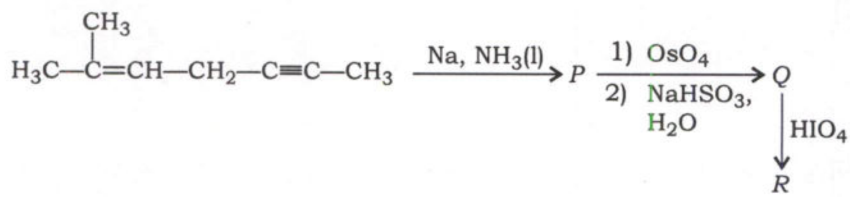
10

खण्ड—B / SECTION—B

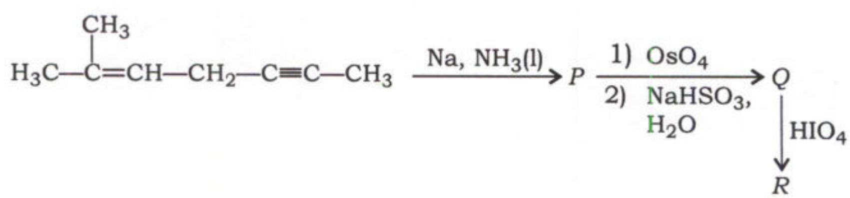
5. *(a)* डी० एन० ए० तथा आर० एन० ए० में उपस्थित बेसों की संरचना लिखिए। डी० एन० ए० तथा आर० एन० ए० की स्थिरता की तुलना कीजिए।

Write the structures of the bases present in DNA and RNA. Compare the stability of DNA and RNA. 10

(b) निम्नलिखित अभिक्रिया क्रम में *P*, *Q* तथा *R* की संरचना का अनुमान लगाइए :



Predict the structure of *P*, *Q* and *R* in the following sequence of reactions :



10

(c) निम्नलिखित अभिक्रियाओं में उत्पाद/उत्पादों को लिखिए :

(i) $C_6H_5COCOOC_2H_5 + CH_3CHOHC_2H_5 \xrightarrow{h\nu}$

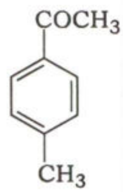
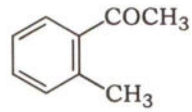
(ii) $CH_3COCOOC_2H_5 + CH_3OH \xrightarrow{h\nu}$

Write down the product(s) in the following reactions :

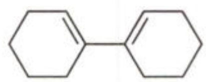
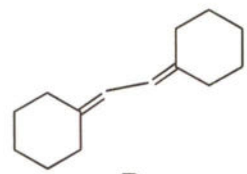
(i) $C_6H_5COCOOC_2H_5 + CH_3CHOHC_2H_5 \xrightarrow{h\nu}$

(ii) $CH_3COCOOC_2H_5 + CH_3OH \xrightarrow{h\nu}$ 10

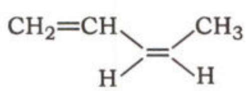
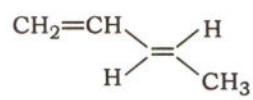
(*d*) निम्नलिखित युगलों के UV स्पेक्ट्रा में किस यौगिक का λ_{max} अधिक होगा?

(*i*)  और 

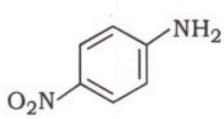
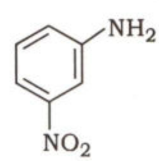
A *B*

(*ii*)  और 

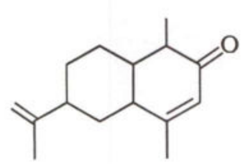
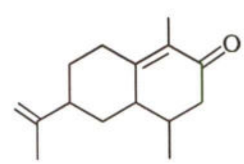
A *B*

(*iii*)  और 

A *B*

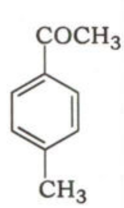
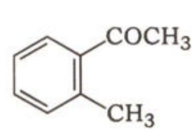
(*iv*)  और 

A *B*

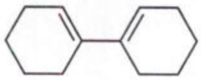
(*v*)  और 

A *B*

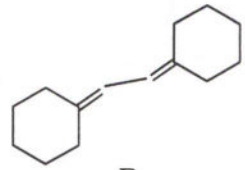
In UV spectra of the following pairs, which compound will have higher λ_{max}?

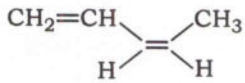
(*i*)  and 

A *B*

(ii) 
A

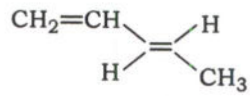
and


B

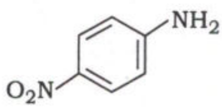
(iii) 

A

and

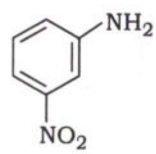


B

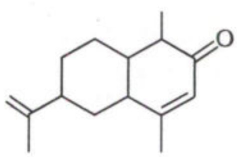
(iv) 

A

and

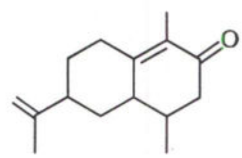


B

(v) 

A

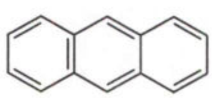
and



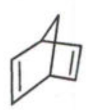
B

10

(e) निम्नलिखित यौगिकों के ^{1}H NMR स्पेक्ट्रम में कितने सिगनल दिखाई देंगे?

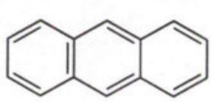

I

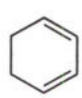
II

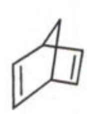

III

प्रत्येक केस में हाइड्रोजनों को लेबल कीजिए और उन्हें रासायनिक सृति (शिफ्ट) के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित कीजिए।

In ^{1}H NMR spectrum of the following compounds, how many signals will be observed?


I


II


III

In each case, label and arrange the hydrogens in the order of increasing chemical shift. 10

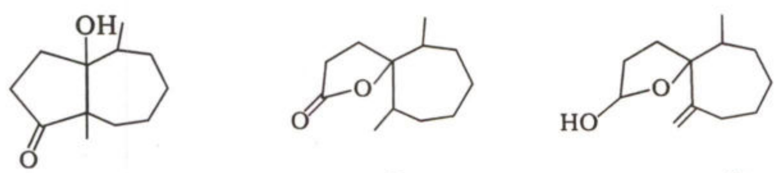
6. *(a)* *(i)* बेन्ज़ॉयल परॉक्साइड द्वारा प्रारंभ किए गए एथिलीन के बहुलकन, जिसमें पॉलिएथिलीन बनता है, में सम्मिलित विभिन्न चरणों की व्याख्या कीजिए।

Explain the various steps involved in benzoyl peroxide-initiated polymerization of ethylene to give polyethylene. 10

(ii) अव्यवस्थ (एटैक्टिक), एकान्तर व्यवस्थ (सिन्डायोटैक्टिक) तथा समव्यवस्थ (आइसोटैक्टिक) पॉलिस्टाइरीनों के भौतिक गुणधर्मों का उनकी संरचना के आधार पर अनुमान लगाइए।

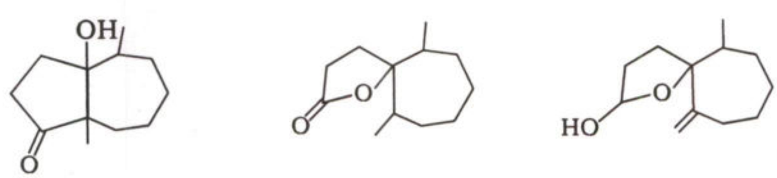
Predict the physical properties of atactic, syndiotactic and isotactic polystyrenes based on their structure. 5

(b) यौगिक A के प्रकाशिक किरणन पर यौगिकों B तथा C के बनने की क्रियाविधि लिखिए :



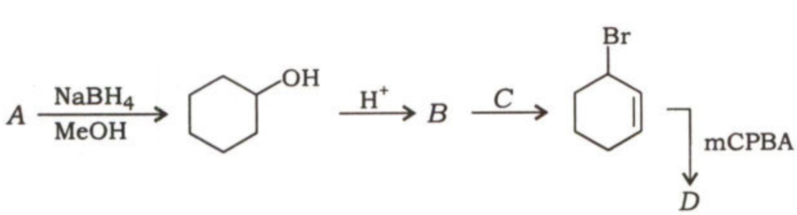
A B C

Write down the mechanism for the formation of compounds B and C from compound A on photoirradiation :



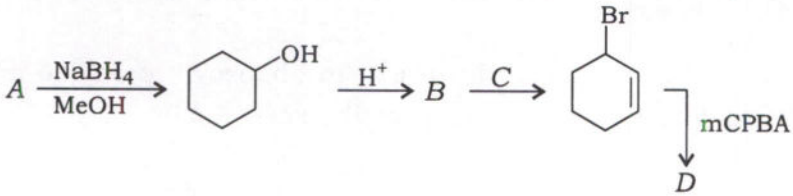
A B C 15

(c) निम्नलिखित अभिक्रिया क्रम में A, B, C तथा D की पहचान कीजिए :



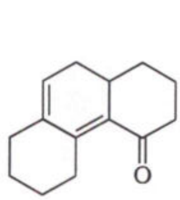
उपर्युक्त अभिक्रिया क्रम में प्रथम चरण की क्रियाविधि लिखिए।

Identify A, B, C and D in the following reaction sequence :

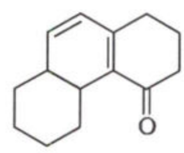


Write the mechanism of the first step of the above reaction sequence. 20

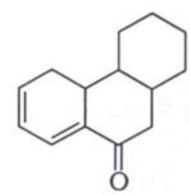
7. *(a)* वुडवर्ड-फीजर नियमों का उपयोग कर निम्नलिखित यौगिकों के λ_{max} के मान की गणना कीजिए :



A

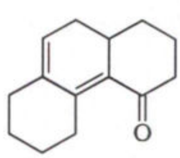


B

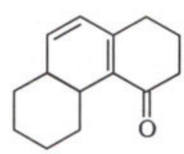


C

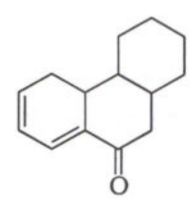
Calculate the value of λ_{max} in the following compounds using Woodward-Fieser rules :



A



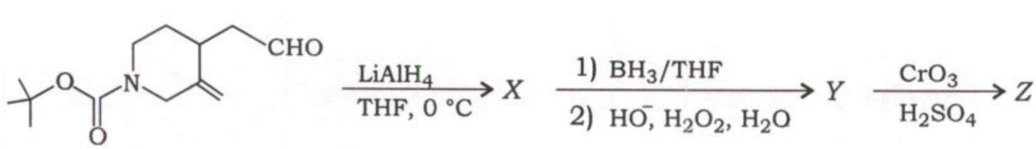
B



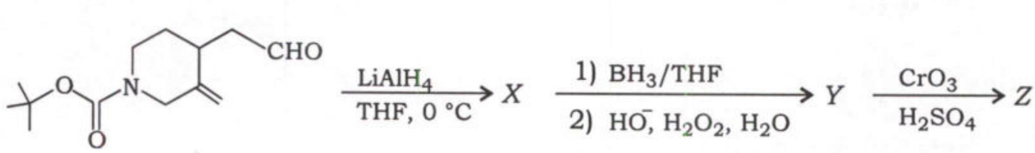
C

15

(b) निम्नलिखित अभिक्रिया क्रम में X, Y तथा Z की संरचना का अनुमान लगाइए :



Predict the structure of X, Y and Z in the following sequence of reactions :



15

(c) (i) दो समावयवी यौगिकों के, जिनका आण्विक सूत्र $C_{10}H_{12}O_2$ है, NMR स्पेक्ट्रमी अभिलक्षण नीचे दिए गए हैं :

(1) ^{1}H NMR : δ 2·0 (3H, s), 2·93 (2H, t), 4·3 (2H, t), 7·3 (5H, s)

(2) ^{1}H NMR : δ 1·23 (3H, t), 3·72 (2H, s), 4·13 (2H, q), 7·3 (5H, s)

ये दोनों यौगिक IR स्पेक्ट्रा में 1730 cm^{-1} पर एक विशेष शिखर दर्शाते हैं। इन दोनों यौगिकों की संरचना लिखिए।

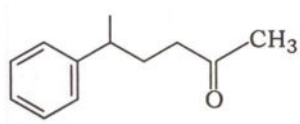
Given below are the NMR spectral characteristics of two isomeric compounds with molecular formula $C_{10}H_{12}O_2$:

(1) ^{1}H NMR : δ 2·0 (3H, s), 2·93 (2H, t), 4·3 (2H, t), 7·3 (5H, s)

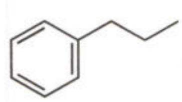
(2) ^{1}H NMR : δ 1·23 (3H, t), 3·72 (2H, s), 4·13 (2H, q), 7·3 (5H, s)

Both of these compounds exhibit a peculiar peak in IR spectra at 1730 cm^{-1}. Deduce the structures of these two compounds. 10

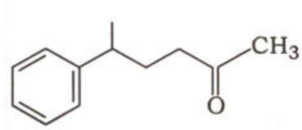
(ii) यौगिकों *I* तथा *II* के द्रव्यमान स्पेक्ट्रा में प्रमुख शिखर क्रमशः m/z 58 तथा m/z 92 पर दर्शाते हैं। इन खण्ड आयनों की संरचनाएँ लिखिए तथा इनके बनने पर विवेचन कीजिए :

I : 

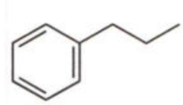
, m/z 58

II :  , m/z 92

In the mass spectra of compounds *I* and *II*, prominent peaks at m/z 58 and m/z 92 are observed, respectively. Write the structures of the fragment ions and discuss their formation :

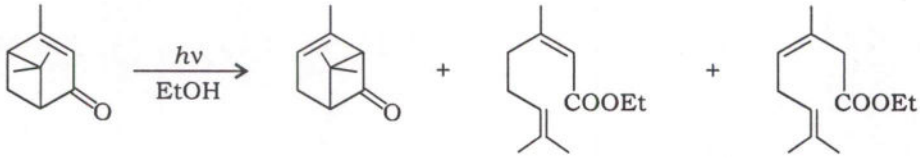
I : 

, m/z 58

II :  , m/z 92

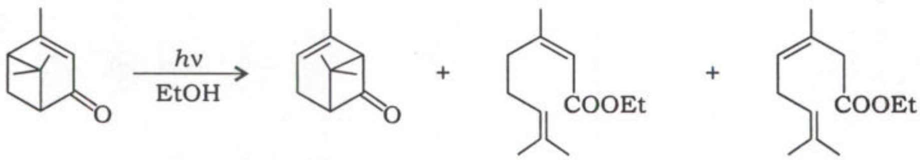
10

8. *(a)* यौगिक *I* के एथेनॉलिक विलयन का किरणन करने पर यौगिक *II*, *III* तथा *IV* बनते हैं। परिणामी अभिक्रिया मिश्रण 1787, 1740, 1715 तथा 1685 cm^{-1} पर कार्बोनिल ($\nu_{C=O}$) बैंड दर्शाता है। इन C=O तनन आवृत्तियों को संबंधित यौगिकों में निर्दिष्ट कीजिए तथा उसका कारण दीजिए :



I *II* *III* *IV*

Ethanolic solution of compound *I* on irradiation leads to the formation of compounds *II*, *III* and *IV*. The resulting reaction mixture exhibits bands at 1787, 1740, 1715 and 1685 cm^{-1} for $\nu_{C=O}$. Assign these C=O stretching frequencies to the corresponding compounds giving reasons :



I *II* *III* *IV* 15

(b) *(i)* 2,2-डाइमेथिल साइक्लोप्रोपेनोन की मेथॉक्साइड आयन के साथ अभिक्रिया में वलय विवर्तन हो जाता है एवं बनने वाले उत्पाद का स्पेक्ट्रमी आँकड़ा निम्नलिखित है :

IR (ν, cm^{-1}) : 1740, 1160

^{1}H NMR (δ) : 3·6 (3H, s), 1·2 (9H, s)

Mass (m/z) : 116, 85, 59, 31

कारणों के साथ उत्पाद की संरचना निकालिए। दूसरे संभावित उत्पाद की संरचना लिखिए।

2,2-Dimethyl cyclopropanone undergoes ring opening when attacked by methoxide ion and the product obtained possesses the following spectral data :

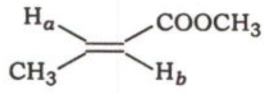
IR (ν, cm^{-1}) : 1740, 1160

^{1}H NMR (δ) : 3·6 (3H, s), 1·2 (9H, s)

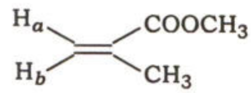
Mass (m/z) : 116, 85, 59, 31

Deduce the structure of the product with reasons. Write down the structure of another possible product. 10

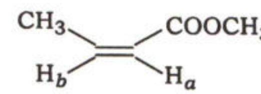
(ii) निम्नलिखित यौगिकों को उनके युग्मन स्थिरांक मानों ($J_{H_a-H_b}$) के आरोही क्रमानुसार व्यवस्थित कीजिए :



I

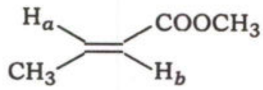


II

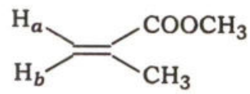


III

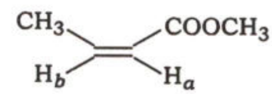
Arrange the following compounds in the order of increasing coupling constant values ($J_{H_a-H_b}$) :



I



II



III 5

(c) *(i)* 2-क्लोरो-2,3-डाइमेथिल ब्यूटेन के विहाइड्रोहैलोजनन से दो उत्पाद बन सकते हैं। व्याख्या कीजिए कि ^{1}H NMR तथा IR स्पेक्ट्रमी आँकड़ों द्वारा दोनों उत्पादों का विभेदन कैसे कर सकते हैं।

2-Chloro-2,3-dimethyl butane on dehydrohalogenation can lead to the formation of two products. Explain how the two can be distinguished using ^{1}H NMR and IR spectral data. 10

(ii) डाइएथिल ईथर का द्रव्यमान स्पेक्ट्रमी आँकड़ा इस प्रकार दिया गया है :

m/z 74, m/z 59, m/z 45, m/z 31, m/z 29

खण्डन प्रतिरूप की व्याख्या कीजिए।

The mass spectral data of diethyl ether is as under :

m/z 74, m/z 59, m/z 45, m/z 31, m/z 29

Explain the fragmentation pattern. 5

(iii) निम्नलिखित आँकड़ों के द्वारा HCl की आबंध लम्बाई की गणना कीजिए :

$I = 2\cdot70 \times 10^{-47}$ kg m^2

1 a.m.u. $= 1\cdot661 \times 10^{-27}$ kg

Using the following data, calculate the bond length of HCl :

$I = 2\cdot70 \times 10^{-47}$ kg m^2

1 a.m.u. $= 1\cdot661 \times 10^{-27}$ kg 5

★ ★ ★