

रसायन-विज्ञान (प्रश्न-पत्र-II)

निर्धारित समय : तीन घण्टे

अधिकतम अंक : 250

प्रश्न-पत्र संबंधी 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.

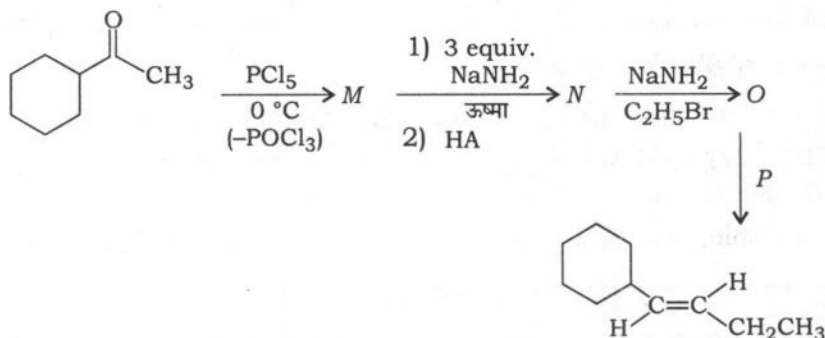
Attempts of questions shall be counted in sequential order. Unless struck off, attempt of a question shall be counted even if attempted partly. Any page or portion of the page left blank in the Question-cum-Answer Booklet must be clearly struck off.

**खण्ड—A / SECTION—A**

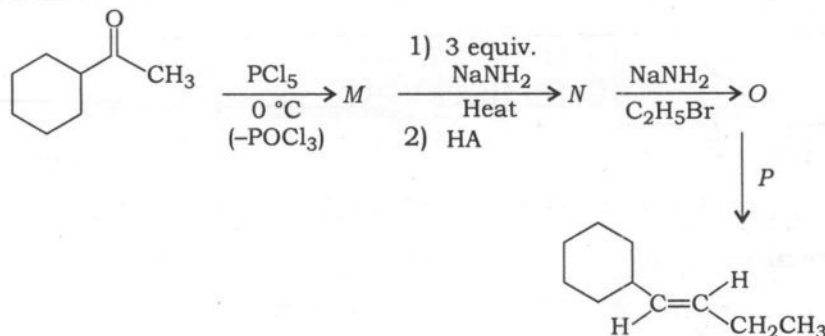
1. (a) (i) ट्रोपोलोन ऐरोमैटिक है, लेकिन फुल्वीन नॉन-ऐरोमैटिक है। ऐसा क्यों है?  
 (ii) छद्म-ऐरोमैटिकता को उदाहरण देकर समझाइए।  
 (i) Tropolone is aromatic, but fulvene is non-aromatic. Why?  
 (ii) Explain with example pseudo-aromaticity.

10

- (b) निम्नलिखित रासायनिक रूपांतरण में लुप्त अभिकर्मक तथा मध्यवर्तियों की पहचान कीजिए :

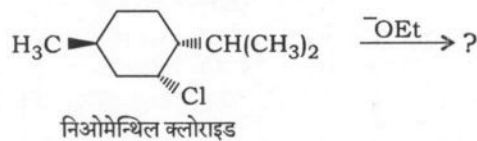


Identify the missing reagent and intermediates in the following chemical conversion :

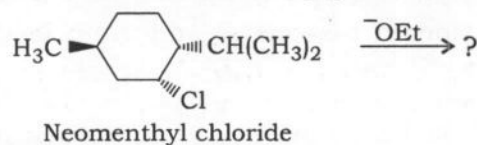


10

- (c) निओमेन्थिल क्लोराइड की सोडियम एथॉक्साइड के साथ एथेनॉल में अभिक्रिया करने पर बनने वाले मुख्य उत्पाद की संरचना लिखिए। अपने उत्तर का औचित्य सिद्ध कीजिए :



Write the structure of the major product when neomenthyl chloride is reacted with sodium ethoxide in ethanol. Justify your answer :



10

- (d) (i) विस्तार से विवेचना कीजिए कि एक कार्बिन की *cis*-2-ब्यूटीन के साथ हुई अभिक्रिया से कार्बिन की प्रचक्रण अवस्था (S/T) कैसे परिभाषित की जा सकती है।
- (ii) *para*-ब्रोमोफ़ीनॉल की  $\text{NaNH}_2 / \text{NH}_3 (l)$  के साथ हुई अभिक्रिया व तत्पश्चात् अम्लीय विवेचन से एक मुख्य उत्पाद प्राप्त होता है। इस अभिक्रिया की सम्मिलित चरणों का वर्णन करते हुए व्याख्या कीजिए।
- (i) Discuss in detail how the reaction of a carbene with *cis*-2-butene can be used to define the spin state (S/T) of carbene.
- (ii) *para*-Bromophenol on reaction with  $\text{NaNH}_2 / \text{NH}_3 (l)$  followed by acidic workup yields one major product. Explain the reaction by writing the steps involved.

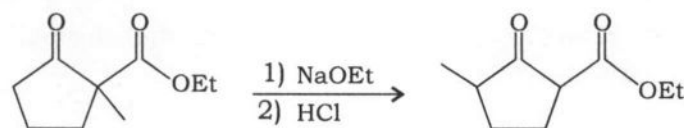
10

- (e) एक प्रोटीन के स्थायी व अस्थायी विकृतीकरण को उदाहरण देते हुए स्पष्ट कीजिए।

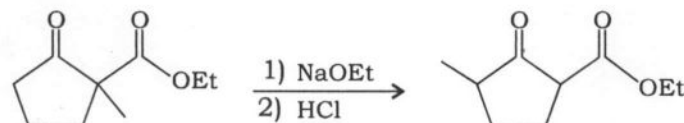
With example, elucidate the permanent and temporary denaturation of a protein.

10

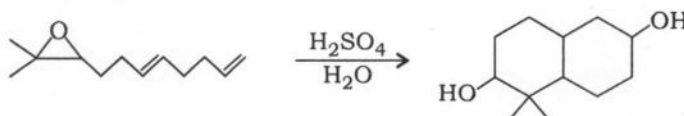
2. (a) (i) सोडियम एथाॅक्साइड की उपस्थिति में निम्नलिखित रूपांतरण होता है। व्याख्या कीजिए।



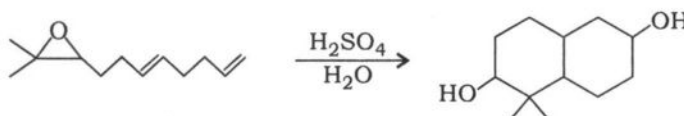
In the presence of sodium ethoxide, the following transformation occurs. Explain :



- (ii) निम्नलिखित रूपांतरण के लिए उपयुक्त क्रियाविधि प्रस्तावित कीजिए :

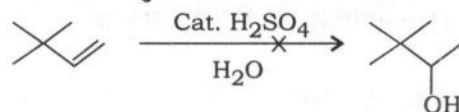


Propose a suitable mechanism for the following transformation :



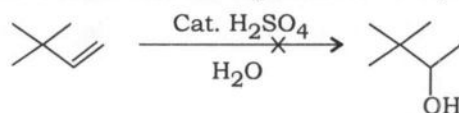
15

(b) (i) निम्नलिखित अभिक्रिया में दर्शाया हुआ उत्पाद नहीं बनता है :

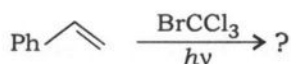


- (1) ऊपर दर्शाई गई अवस्था में बनने वाले मुख्य उत्पाद का पूर्वानुमान लगाइए व इसके बनने की क्रियाविधि की विस्तृत जानकारी दीजिए।
- (2) उस अभिक्रिया अवस्था को लिखिए, जिससे उपर्युक्त उत्पाद (अर्थात् 3,3-डाइमेथिल-2-ब्यूटेनॉल) का सफल संश्लेषण किया जा सके।

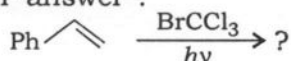
The following reaction does not produce the product shown :



- (1) Predict the major product from the conditions shown above, and write a detailed mechanism for its formation.
  - (2) Write that reaction conditions which would lead to successful synthesis of the product shown above (i.e., 3,3-dimethyl-2-butanol). 10
- (ii) निम्नलिखित अभिक्रिया में बनने वाले मुख्य उत्पाद/उत्पादों की संरचना लिखिए। अपने उत्तर का औचित्य सिद्ध कीजिए :

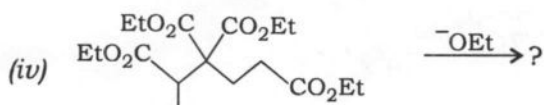
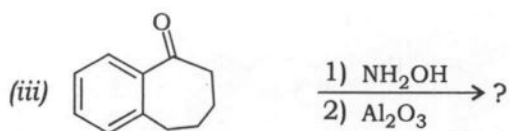
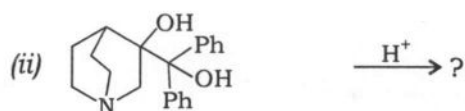
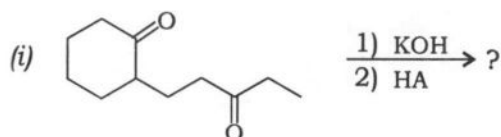


Write the structure of the major product(s) formed in the following reaction. Justify your answer :

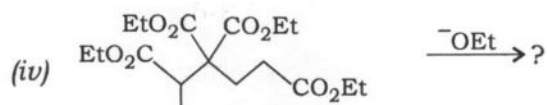
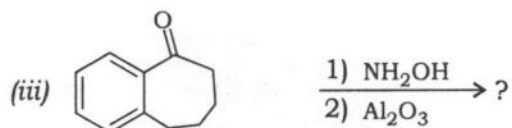
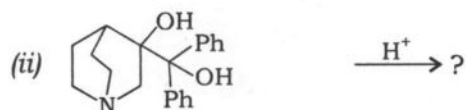
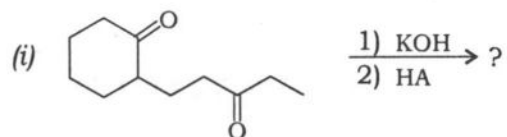


5

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

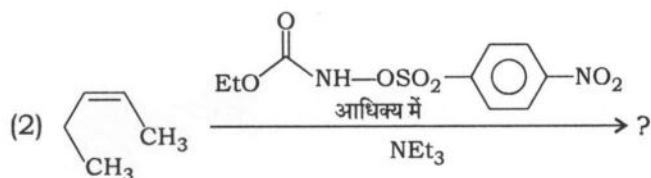
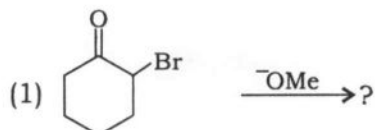


Write the structure of the major product(s) formed in the following reactions :

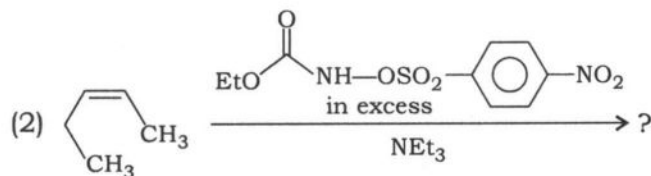
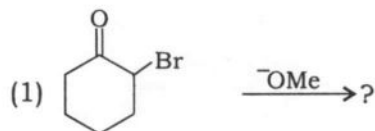


20

3. (a) (i) निम्नलिखित अभिक्रियाओं में बनने वाले उत्पाद की संरचना लिखिए :

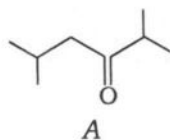


Write the structure of the product formed in the following reactions :

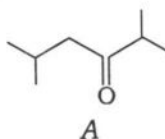


10

- (iii) कीटोन (A) के संश्लेषण का वर्णन कीजिए जब केवल आइसोब्यूटेनॉल प्रारंभिक पदार्थ के रूप में उपलब्ध हो :

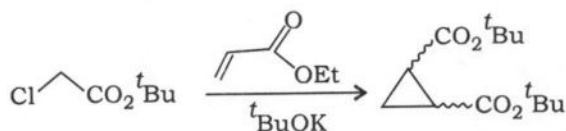


Describe the synthesis of ketone (A) when only isobutanol is available as the starting material :

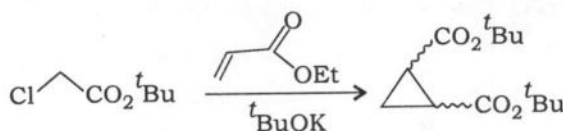


5

- (b) (i) निम्नलिखित रूपांतरण में सम्मिलित चरणों को लिखिए :

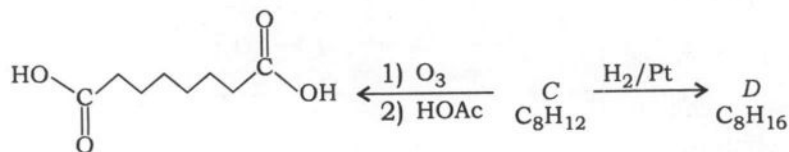


Write the steps involved in the following conversion :

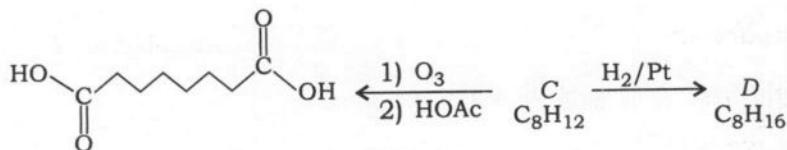


10

- (ii) निम्नलिखित रूपांतरण में C तथा D की संरचना को स्पष्ट कीजिए :

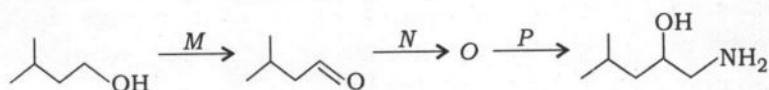


Elucidate the structure of C and D in the following conversion :

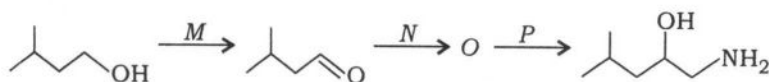


5

- (c) (i) निम्नलिखित संश्लेषण में लुप्त अभिकर्मकों तथा मध्यवर्तियों की संरचना उपलब्ध कराइए :

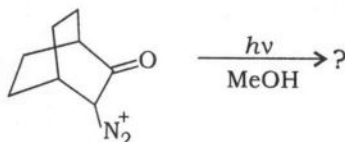


Provide the structure of missing reagents and intermediates in the following synthesis :

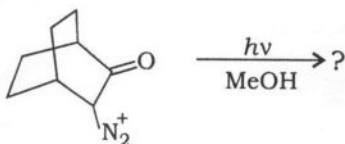


10

(ii) निम्नलिखित अभिक्रिया में बने उत्पाद की संरचना तथा सम्मिलित चरणों को लिखिए :



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



10

4. (a) (i) *p*-हाइड्रॉक्सीबेन्जोइक अम्ल के बहुलकन के बाद IR विश्लेषण 0.2% बचा हुआ —COOH दर्शाता है। बहुलक के आण्विक भार की गणना कीजिए और उसे वर्गीकृत कीजिए।

After polymerization of *p*-hydroxybenzoic acid, IR analysis shows 0.2% unreacted —COOH. Calculate the molecular weight of the polymer and categorize it.

7

- (ii) *p*-हाइड्रॉक्सीबेन्जोइक अम्ल के बहुलकन में बने बहुलक की संरचना लिखिए।

Write the structure of the polymer formed when *p*-hydroxybenzoic acid is polymerized.

3

- (iii) प्राकृतिक रबर के मुख्य घटक का पूर्वगामी क्या है? एकलक तथा बहुलक, दोनों की संरचनाएँ बनाइए।

What is the precursor of the main component of natural rubber? Draw the structures of both monomer and polymer.

5

- (b) (i) नाइलॉन 6 तथा नाइलॉन 6,6 के मुख्य गुणधर्मों की तुलना कीजिए।

Compare the salient properties of Nylon 6 and Nylon 6,6.

5

- (ii) सिन्डियोटैक्टिक पॉलिस्टाइरीन का निर्माण कैसे करेंगे?

How would you prepare syndiotactic polystyrene?

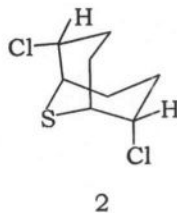
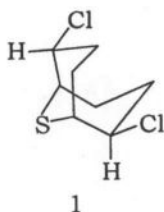
5

- (iii) ऐल्फा हेलिक्स के वर्तियता, प्रति मोड़ अवशिष्ट तथा प्रति अवशिष्ट दीर्घन के संबंध में मुख्य लक्षण क्या हैं? ऐल्फा हेलिक्स के प्रमुख स्थिरीकरण कारक क्या हैं?

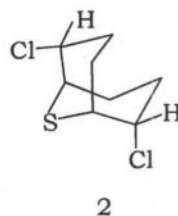
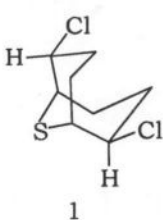
What are the salient features of alpha helix in regards to handedness, residues per turn and elongation per residue? What are the principal stabilizing factors for an alpha helix?

5

- (c) (i) यौगिक 1 तथा 2 की  $\text{NaN}_3$  के साथ हुई अभिक्रिया में समान उत्पाद बनता है जबकि यौगिक 1 कमरे के तापमान पर अभिक्रिया करता है लेकिन यौगिक 2 की अभिक्रिया  $200^\circ\text{C}$  पर होती है। बनने वाले उत्पाद की पहचान कीजिए तथा यौगिक 1 एवं 2 की विभिन्न अभिक्रियाशीलता के कारणों की व्याख्या कीजिए :

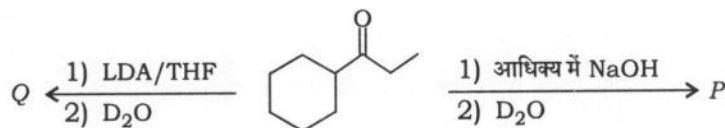


Compounds 1 and 2 on reaction with  $\text{NaN}_3$  yield same product but compound 1 reacts at room temperature while compound 2 reacts at  $200^\circ\text{C}$ . Identify the product formed and explain the reasons for different reactivities of compounds 1 and 2 :

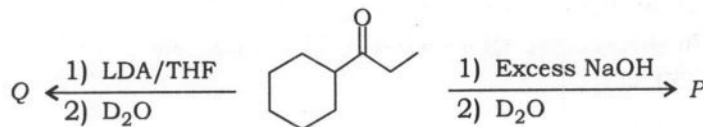


10

- (iii) निम्नलिखित अभिक्रिया में मुख्य उत्पाद की पहचान कीजिए तथा अपने उत्तर का औचित्य सिद्ध कीजिए :



Identify the major product in the following reactions and justify your answer :

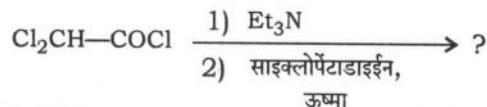


10

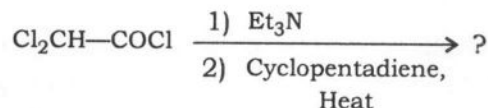


**खण्ड—B / SECTION—B**

5. (a) निम्नलिखित अभिक्रिया में बनने वाले उत्पाद/उत्पादों तथा मध्यवर्ती की संरचना लिखिए :

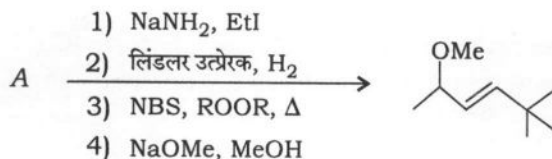


Write the structure of the product(s) and the intermediate formed in the following reaction :

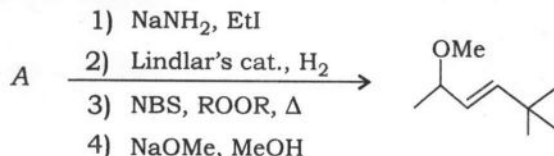


10

- (b) परिभाषित अभिक्रियाओं के माध्यम से बने निम्नलिखित उत्पाद के लिए प्रारंभिक पदार्थ (A) तथा प्रत्येक चरण में बनने वाले सभी मध्यवर्तियों की संरचना का निगमन कीजिए :



Deduce the structure of the starting material (A) and all the intermediates formed in each step that would lead to the formation of the following product through the defined reactions :



10

- (c) एक प्रकाश-रासायनिक अभिक्रिया  $T_1$  अवस्था के माध्यम से होती है।  $S_0-S_1$  और  $S_0-T_1$  ऊर्जा अंतराल क्रमशः 290 nm और 450 nm के अनुरूप हैं। एक कुशल प्रकाश-रासायनिक अभिक्रिया प्राप्त करने के लिए हमें 290 nm या 450 nm में से किस प्रकाश का उपयोग करना चाहिए? प्रासंगिक ज़ाब्लोन्स्की आरेख प्रस्तुत करते हुए अपना उत्तर दीजिए।

A photochemical reaction takes place through  $T_1$  state.  $S_0-S_1$  and  $S_0-T_1$  energy gaps correspond to 290 nm and 450 nm, respectively. To get an efficient photochemical reaction should we use light of 290 nm or 450 nm? Give your answer presenting the relevant Jablonski diagram.

10

- (d) (i) निम्नलिखित अणुओं में से कौन-सा/से अणु घूर्णनात्मक स्पेक्ट्रोस्कोपी में सक्रिय होगा/होंगे और क्यों?



Which of the following molecules is/are active to rotational spectroscopy and why?



5

- (ii) CO के सूक्ष्मतंरंग स्पेक्ट्रम में लाइनों के बीच की दूरी  $^{12}\text{C}$  को  $^{13}\text{C}$  से प्रतिस्थापित करने पर कम हो जाती है। क्यों?

The spacing between lines in the microwave spectrum of CO decreases by substituting  $^{12}\text{C}$  by  $^{13}\text{C}$ . Why?

5

- (e) (i) 100 MHz NMR उपकरण में प्रोटॉनों का एक विशेष समूह  $\delta = 3.0$  पर अवशोषित करता है  $J = 4.5$  Hz के साथ। प्रोटॉनों के समान समूह के लिए 500 MHz उपकरण में रासायनिक सृति (Hz में) और युग्मन स्थिरांक  $J$  का मान निकालिए।

In a 100 MHz NMR instrument, a particular set of protons absorbs at  $\delta = 3.0$  with  $J = 4.5$  Hz. Find the chemical shift (in Hz) and the coupling constant  $J$  in a 500 MHz instrument for the same set of protons.

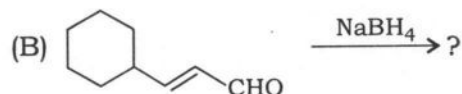
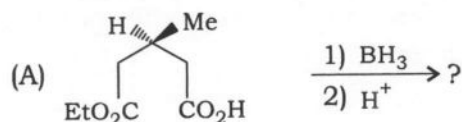
5

- (ii) *n*-ब्यूटिल फेनिल कीटोन ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) के द्रव्यमान स्पेक्ट्रम  $m/z$  162, 120, 105 तथा 85 पर शिखर दर्शाते हैं। खंडन प्रतिरूप की प्रागुक्ति कीजिए।

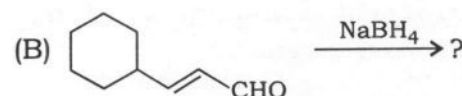
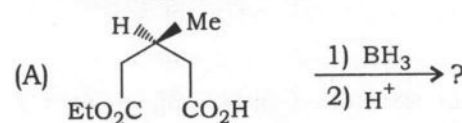
The mass spectrum of *n*-butyl phenyl ketone ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) shows peaks at  $m/z$  162, 120, 105 and 85. Predict the fragmentation pattern.

5

6. (a) (i) निम्नलिखित अभिक्रियाओं में बनने वाले उत्पाद और मध्यवर्ती (यदि हो) की संरचना को स्पष्ट कीजिए :



Elucidate the structure of the product and the intermediate (if any) in the following reactions :



5+5=10

- (iii) *N*-मेथिलमॉर्फोलीन *N*-ऑक्साइड (NMO) की उपस्थिति में  $\text{OsO}_4$  की उत्प्रेरकी मात्रा का उपयोग करके एक ऐल्कीन के डाइहाइड्रॉक्सीलेशन अभिक्रिया में NMO की भूमिका का वर्णन कीजिए।

Describe the role of NMO during the dihydroxylation of an alkene using catalytic amount of  $\text{OsO}_4$  in the presence of *N*-methyldmorpholine *N*-oxide (NMO).

5

- (b) (i) HCl के घूर्णनात्मक स्पेक्ट्रम में  $J = 4$  से  $J = 5$  के संक्रमण के लिए आवश्यक विकिरण की आवृत्ति की गणना कीजिए। घूर्णक स्थिरांक  $B = 10.6 \text{ cm}^{-1}$ .

Calculate the frequency of radiation required for a transition of  $J = 4$  to  $J = 5$  in the rotational spectrum of HCl. The rotation constant  $B = 10.6 \text{ cm}^{-1}$ .

5

- (ii) HCl की मूल कंपन आवृत्ति  $2990 \text{ cm}^{-1}$  है। समान आबंध सामर्थ्य मानते हुए DCl की मूल कंपन आवृत्ति की गणना कीजिए।

The fundamental vibrational frequency of HCl is  $2990 \text{ cm}^{-1}$ . Calculate the fundamental vibrational frequency of DCl assuming the same bond strength.

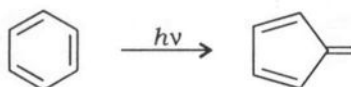
5

- (iii) एक यौगिक का अणुसूत्र  $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$  है। इसकी IR अवशोषण आवृत्तियाँ  $1650 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2250 \text{ cm}^{-1}$  और  $3100 \text{ cm}^{-1}$  हैं। यौगिक के लिए एक संरचना निर्दिष्ट कीजिए।

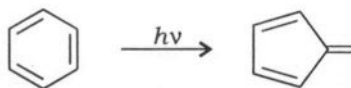
The molecular formula of a compound is  $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$ . The IR absorption frequencies are  $1650 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2250 \text{ cm}^{-1}$  and  $3100 \text{ cm}^{-1}$ . Assign a structure for the compound.

5

- (c) (i) निम्नलिखित प्रकाश-रासायनिक रूपांतरण के लिए क्रियाविधि लिखिए :



Write the mechanism for the following photochemical transformation :



5

- (ii) सिनेमिक अम्ल का फोटोब्रोमिनेशन  $480 \text{ nm}$  तरंगदैर्घ्य के प्रकाश का उपयोग करके किया गया था, जिसकी प्रकाश तीव्रता  $1.5 \times 10^{-3} \text{ J-s}^{-1}$  थी। 10 मिनट के उद्भासन से  $\text{Br}_2$  में  $0.05$  मिलीमोल की कमी देखी गई। यह मानते हुए क्वांटम लब्धि की गणना कीजिए कि सिनेमिक अम्ल द्वारा  $80\%$  विकिरण अवशोषित किया जाता है।

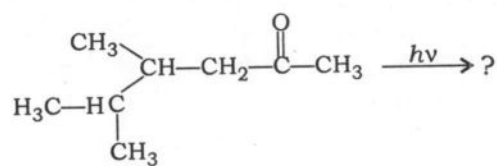
(प्लैंक स्थिरांक  $h = 6.627 \times 10^{-34} \text{ J-s}$  और प्रकाश का वेग  $c = 3 \times 10^8 \text{ m-s}^{-1}$ )

Photobromination of cinnamic acid was carried out by using light of wavelength  $480 \text{ nm}$  with a light intensity of  $1.5 \times 10^{-3} \text{ J-s}^{-1}$ . An exposure of 10 minutes showed a decrease of  $0.05$  millimole of  $\text{Br}_2$ . Calculate the quantum yield assuming that  $80\%$  of radiation is absorbed by cinnamic acid.

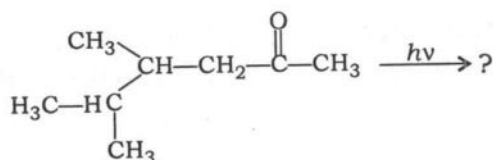
(Planck's constant  $h = 6.627 \times 10^{-34} \text{ J-s}$  and velocity of light  $c = 3 \times 10^8 \text{ m-s}^{-1}$ )

5

(iii) निम्नलिखित प्रकाश-अभिक्रिया में बनने वाले प्रमुख तथा अल्प उत्पादों की प्रागुक्ति कीजिए। तर्क दीजिए :

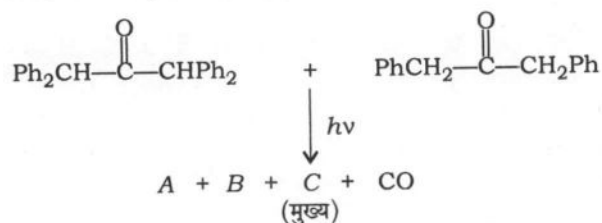


Predict the major and minor products for the following photoreaction.  
Give the logic :

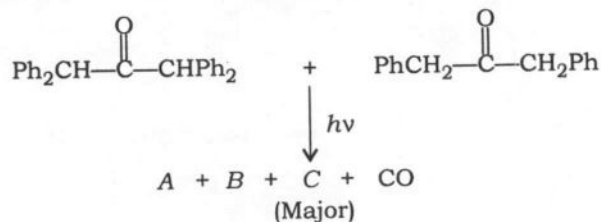


5

(iv) निम्नलिखित अभिक्रिया में A, B और C निर्दिष्ट कीजिए :



Assign A, B and C in the following reaction :



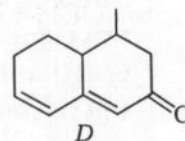
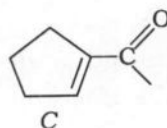
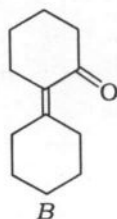
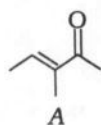
5

7. (a) (i) UV स्पेक्ट्रम में ऐसीटोन 280 nm पर दुर्बल अवशोषण और 190 nm पर प्रबल अवशोषण दर्शाता है। इस अवलोकन को समझाइए।

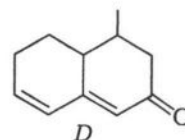
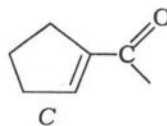
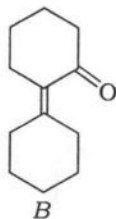
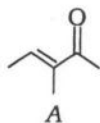
Acetone shows a weak absorption at 280 nm and a strong absorption at 190 nm in the UV spectrum. Account for the observation.

5

- (ii) वुडवर्ड-फीजर नियमों का उपयोग करके निम्नलिखित यौगिकों के  $\lambda_{\text{max}}$  की गणना कीजिए :

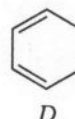
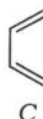
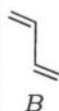
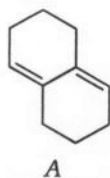


Using Woodward-Fieser rules, calculate  $\lambda_{\max}$  for the following compounds :

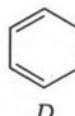
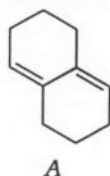


10

- (b) (i) डील्स-ऐल्डर अभिक्रिया में निम्नलिखित डाईनों को उनकी अभिक्रियाशीलता के बढ़ते हुए क्रम में क्रमबद्ध कीजिए (1 = निम्न अभिक्रियाशील, 4 = अति अभिक्रियाशील)। अपना उत्तर संक्षेप में स्पष्ट कीजिए :

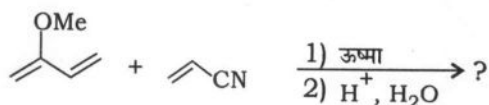


Rank the following dienes in order of increasing reactivity in a Diels-Alder reaction (1 = least reactive, 4 = most reactive). Briefly explain your answer :

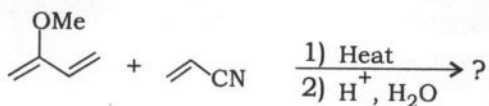


10

- (ii) निम्नलिखित अभिक्रिया में उत्पाद की संरचना लिखिए :

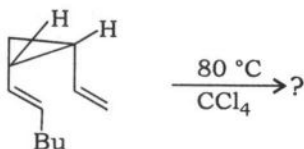


Write the structure of the product in the following reaction :

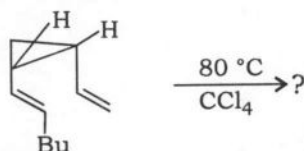


5

- (c) (i) निम्नलिखित सिग्मानुवर्ती पुनर्विन्यास में बनने वाले उत्पाद की संरचना लिखिए तथा उपयुक्त व्याख्या करते हुए इसे वर्गीकृत कीजिए। कक्षीय आरेख बनाकर इस पुनर्विन्यास की ऊष्मीय व्यवहार्यता की व्याख्या कीजिए :

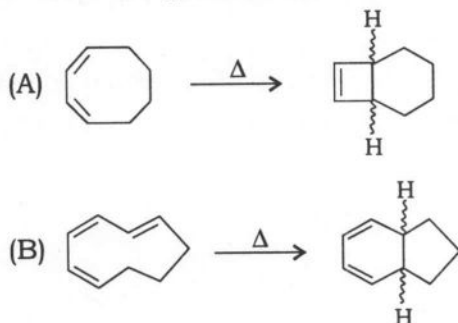


Write the structure of the product formed in the following sigmatropic rearrangement and categorize it with suitable explanation. Explain the thermal feasibility of this rearrangement by drawing orbital diagram :



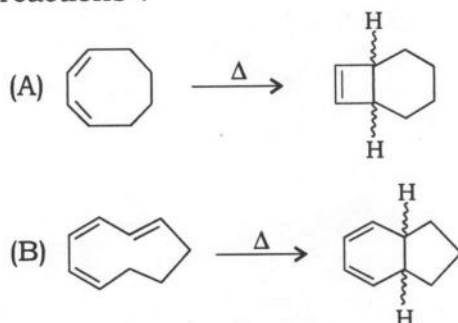
10

(ii) (1) निम्नलिखित इलेक्ट्रोसाइक्लिक अभिक्रियाओं में प्रत्येक के लिए वलय संवरण विधा की पहचान कीजिए :



(2) दर्शाए गए हाइड्रोजन समपक्ष (सिस) हैं या विपक्ष (ट्रान्स)?

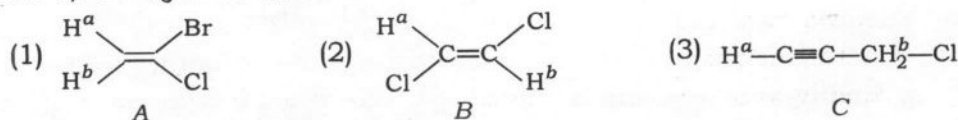
(1) Identify the mode of ring closure for each of the following electrocyclic reactions :



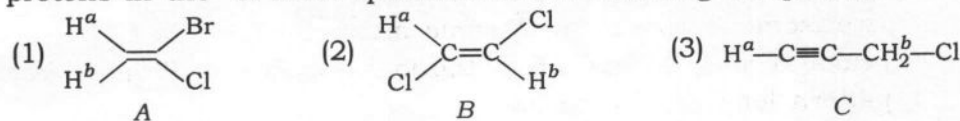
(2) Are the indicated hydrogens *cis* or *trans* ?

10

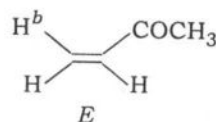
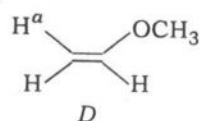
8. (a) (i) निम्नलिखित यौगिकों के  $^1\text{H}$  NMR स्पेक्ट्रम में अक्षरित प्रोटॉनों के लिए अपेक्षित विपाटन (युग्मन स्थिरांक  $J$ , Hz में) का अनुमान लगाइए :



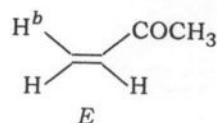
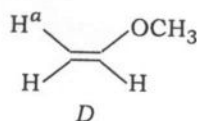
Estimate the expected splitting (coupling constant  $J$  in Hz) for the lettered protons in the  $^1\text{H}$  NMR spectrum of the following compounds :



- (ii) निम्नलिखित यौगिकों के  $^1\text{H}$  NMR स्पेक्ट्रम में  $\text{H}^a$  एवं  $\text{H}^b$  अंकित प्रोटॉनों की रासायनिक सृति की तुलना कीजिए तथा अपने उत्तर का औचित्य सिद्ध कीजिए :

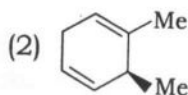


Compare the chemical shifts of the labelled protons  $\text{H}^a$  and  $\text{H}^b$  in the  $^1\text{H}$  NMR spectrum of the following compounds and justify your answer :

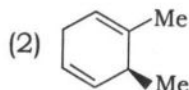
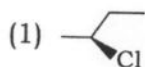


10

- (iii) निम्नलिखित यौगिकों के  $^1\text{H}$  NMR स्पेक्ट्रम में दिखने वाले शिखरों की संख्या की गणना कीजिए। अपने उत्तर का औचित्य सिद्ध कीजिए :



Count the number of peaks observed in the  $^1\text{H}$  NMR spectrum of the following compounds. Justify your answer :



5

- (b) (i) एक हैलोजेनेटेड एस्टर द्रव्यमान स्पेक्ट्रम में  $M^+$  शिखर  $m/z$  166 (10%) पर और  $M+2$  शिखर  $m/z$  168 (9.8%) पर दर्शाता है।  $^1\text{H}$  NMR स्पेक्ट्रम में यह यौगिक दो त्रिक व एक एकल क्रमशः  $\delta$  2.9, 3.6 और 3.8 ppm पर तीव्रता अनुपात 1:1:1.5 में दर्शाता है। यौगिक की संरचना का निगमन कीजिए। अपने उत्तर का औचित्य सिद्ध कीजिए।

A halogenated ester shows  $M^+$  peak at  $m/z$  166 (10%) and  $M+2$  peak at  $m/z$  168 (9.8%) in mass spectrum.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of this compound shows two triplets and a singlet at  $\delta$  2.9, 3.6 and 3.8 ppm, respectively in the intensity ratio 1:1:1.5. Deduce the structure of the compound. Justify your answer.

10

- (ii) दो समावयवी ऐल्कीन, जिनका समान आण्विक सूत्र  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  है, द्रव्यमान स्पेक्ट्रम में प्रबल शिखर  $m/z$  42 तथा 56 पर दर्शाते हैं। दोनों शिखरों के खंडन प्रतिरूप को प्रस्तावित कीजिए।

Two isomeric alkenes with same molecular formula  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  show strong peaks at  $m/z$  42 and 56 in the mass spectrum. Propose fragmentation pattern for both the peaks.

5



- (c) (i) (1) थैलिक एसिड डाइएथिल एस्टर द्रव्यमान स्पेक्ट्रम में एक अभिलाक्षणिक शिखर  $m/z$  149 पर दर्शाता है। खंडन प्रतिरूप दर्शाते हुए इस शिखर के प्रेक्षण का कारण बताइए।

Phthalic acid diethyl ester shows a characteristic peak at  $m/z$  149 in the mass spectrum. Account for the observance of this peak by fragmentation pattern.

- (2) एथिलबेंजीन द्रव्यमान स्पेक्ट्रम में एक अभिलाक्षणिक शिखर  $m/z$  91 पर दर्शाता है, जबकि  $n$ -प्रोपिलबेंजीन  $m/z$  92 पर प्रबल शिखर दर्शाता है। खंडन प्रतिरूप की सहायता से इसे समझाइए।

The mass spectrum of ethylbenzene shows a characteristic peak at  $m/z$  91 while  $n$ -propylbenzene shows strong peak at  $m/z$  92. Explain with the help of fragmentation pattern.

10

- (ii) एक अज्ञात कार्बनिक यौगिक, जिसका आण्विक सूत्र  $C_4H_5NO_2$  है, IR स्पेक्ट्रम में  $2250\text{ cm}^{-1}$  पर एक बैंड तथा  $1740\text{ cm}^{-1}$  पर एक प्रबल बैंड दर्शाता है। यह यौगिक  $^1\text{H}$  NMR स्पेक्ट्रम में केवल दो सिग्नल 3:2 के अनुपात में दर्शाता है। यौगिक की संरचना का पता लगाइए। अपने उत्तर का औचित्य सिद्ध कीजिए।

An unknown organic compound with molecular formula  $C_4H_5NO_2$  displays a band at  $2250\text{ cm}^{-1}$  and a strong band at  $1740\text{ cm}^{-1}$  in the IR spectrum. The compound shows only two signals in 3:2 ratio in the  $^1\text{H}$  NMR spectrum. Find out the structure of the compound. Justify your answer.

10

★ ★ ★