* M A F - 7 7 6 - 5 8 2 0 - 8 *

# MAF-776 Seat No._____

## B. Sc. (Sem. V) Examination

### October / November - 2018

### Structural & Analytical Chemistry : CC CH - 504

Time : 3 Hours] [Total Marks : 70

1 (અ) ગમે તે બેના જવાબ આપો : 14

(1) યોગ્ય ભ્રમણ અક્ષ એટલે શું ? સમજાવો. યોગ્ય ઉદાહરણ દ્વારા $C_n^{n-1} \equiv C_n^{-1}$ તથા $C_n^n \equiv E$ સ્પષ્ટ કરો.

(2) અનુચિત ઘુર્ણન ધરી (Sn) એટલે શું ? યોગ્ય ઉદાહરણ દ્વારા સમજાવો. Eclips Ethane નું ઉદાહરણ લઈ $S_3^3 \equiv \sigma h$ અને $S_3^6 \equiv E$ સાબિત કરો.

(3) નીચેના અણુઓના કારણો સહિત બિંદુ સમૂહ નક્કી કરો.
(a) તલીય $H_3BO_3$ (b) $CH_4$ (c) $PCl_5$.

(બ) $NH_3$ $(C_3V)$ નું ઉદાહરણ લઈ દર્શાવો કે તે સમૂહ એબેલિયન નથી. 6

**અથવા**

(બ) $SO_2$ અણુના મધ્યસ્થ પરમાણુ S પર રહેલ S, $P_x$, $P_y$, $P_z$ કક્ષકોની સંમિતિ નક્કી કરો. 6

2 (અ) ગમે તે બેના જવાબ સવિસ્તર સમજાવો : 14

(1) સમતૂલ્ય અને અસમતૂલ્ય પ્રોટોન PMR વર્ણપટને આધારે યોગ્ય ઉદાહરણ આપી સમજાવો.

(2) રક્ષિત અને અરક્ષિત પ્રોટોન એટલે શું ? PMR વર્ણપટને આધારે એસિટીલિન અને બેન્ઝીનના ઉદાહરણ દ્વારા સમજાવો.

(3) PMR વર્ણપટમાં સંદર્ભ શૂન્ય તરીકે TMSનો ઉપયોગ થાય છે. શા માટે ?

(બ) 60MHz ના સાધન દ્વારા એક કાર્બનિક સંયોજનનો NMR લેતા તેમાનો પ્રોટોન, 390Hz જેટલા નીચા ચુંબકીય ક્ષેત્રમાં શોષણ દર્શાવે છે. તેનું PPM માં સ્થાન નક્કી કરો. આજ પ્રયોગ 90MHzના સાધન દ્વારા કરવામાં આવે તો પ્રોટોનનું સ્થાન Hz માં કેટલું થશે ? 6

**અથવા**

(બ) ડાયમિથાઈલ સાયક્લોપ્રોપેનના શક્ય સમઘટકો લખો. તે દરેકના PMR signal ની સંખ્યા નક્કી કરો. Signalની સંખ્યાને આધારે તેઓને પ્રભેદિત કરી શકાય ? 6

3 (અ) નીચેના પૈકી ગમે તે **બે**ના જવાબ આપો : 14

(1) ન્યુટ્રલાઈજેશન કર્વ એટલે શું ? પોલી પ્રોટીક એસિડ નું પ્રબળ બેઈઝ સાથેનું અનુમાપન સમજાવો.

(2) ટૂંકનોંધ લખો :

(i) બફર દ્રાવણો (ii) ગ્રાન આલેખ.

(3) સૂચક એટલે શું ? સૂચકનો સિદ્ધાંત વર્ણવી તેના પ્રકારો જણાવો. પાંચ સૂચકના નામ જણાવો.

(બ) 100 Ml. 0.1M $NH_4OH$ ના દ્રાવણમાં 0.1M Hclના 10 ml, 99.9 ml ઉમેરતાં pH માં થતો ફેરફાર મેળવો. 6

**અથવા**

(બ) વિકલનીય અનુમાપન સમજાવો. 6

4 નીચેનામાંથી કોઈપણ **10 (દસ)** પ્રશ્નોના જવાબ ટૂંકમાં આપો : 10

(1) $H_2O$ ની આકૃતિ દોરી $\sigma XZ$ અને $\sigma YZ$ સંમિતિ તલો દર્શાવો.

(2)

| $C_2V$ | E | $C_2$ | $\sigma XZ$ | $\sigma YZ$ |
|---|---|---|---|---|
| $\sigma XZ$ | ____ | ____ | E | ____ |

ખાલી જગ્યાઓ ભરો.

(3) સંમિતિ કેન્દ્ર (i) એટલે શું ?

(4) અયોગ્ય ભ્રમણ અક્ષ કઈ બે સંમિતિ ક્રિયાઓનું મિશ્રણ છે ?

(5) 24,000 ગોસ ચુંબકીય ક્ષેત્રમાં lH (પ્રોટોન) ની મહત્તમ પ્રિસેશન આવૃત્તિ (wo) કેટલી થશે ?

(6) બાહ્ય ચુંબકીય ક્ષેત્રની હાજરી સ્પિન ભ્રમણવાળું કેન્દ્ર કેટલા ઓરીએન્ટેશનમાં ગોઠવાઈ શકે છે ?

(7) $CH_3 \cdot CH = CH_2$ ના PMR signalની સંખ્યા જણાવો.

(8) $-CHO$ અને $-COOH$ સમૂહમાંના પ્રોટોનનું PMR signal લગભગ કેટલા PPM મુલ્યએ જોવા મળે છે.

(9) 0.01M $H_2SO_4$ ની pH ગણો.

(10) દ્રાવણની સાંદ્રતા દર્શાવવાની વિવિધ રીતો જણાવો.

(11) 'બફર ક્ષમતા' એટલે શું ?

(12) $(Na_2CO_3 + NaHCO_3) \rightarrow$ Hcl ના અનુમાપનનો વક્ર દર્શાવો.

## ENGLISH VERSION

1 (a) Answer any **two** of the followings : 14

(1) What is proper rotational axis ? Explain it. Clarify with appropriate example

$Cn^{n-1} \equiv Cn^{-1}$ and $Cn^{n} \equiv E$.

(2) What is improper rotational axis (Sn) ? Explain with appropriate example. Taking eclips ethane as an example

prove $S_3^3 \equiv 6h$ and $S_3^6 \equiv E$.

(3) Determine the point group with reasons of the following molecules.

(a) Planner $H_3BO_3$ (b) $CH_4$ (c) $PcI_5$.

(b) Describe that $NH_3 (C_3V)$ group is not an abelian. 6

**OR**

(b) Determine the symmetry of S, $P_x$, $P_y$ and $P_2$ orbitals present on the central atom S of $SO_2$. 6

2 (a) Answer any **two** of the followings : 14

(1) Explain with appropriate example on the basis of PMR spectra : 'equivalent' and Non-equivalent protons.

(2) What is shielded and deshilded proton ? Explain taking example of Acetylene and benzene on the basis of PMR spectra.

(3) TMS is used as "refrence zero" in PMR spectroscopy. Why ?

(b) Taking NMR of a organic compound by 60 MHz spectrometer, their proton shows absorbance at 390 $H_2$ downward magnetic field determine their position in PPm. If this experiment is perform on 90 Mhz. spectrometer what will the position of proton in Hz ? 6

**OR**

(b) Write all possible isomers of dimethyl cyclopropane. Determine the number of PMR signal of each one. Can we distinguish them on the basis of their and number of PMR signals. 6

3 (a) Answer any **two** of the following : 14

(1) What is neutralisation curve ? Explain the titration of polyprotic acid against strong base.

(2) Write short notes :
(i) Buffer Solution (ii) "Gran Graph"

(3) What is Indicator ? Give their types by describing principle of Indicator. Write five names of Indicator.

(b) Calculate the changes in pH value on addition of 10 ml, 99.9 ml of 0.1m Hcl solution to 100 Ml. 0.1M $NH_4OH$ solution. 6

**OR**

(b) Explain the differntial titration. 6

4 Answer any **ten (10)** of the followings : 10

(1) Draw the figure of $H_2O$ and show the two planes σXZ and σYZ.

(2)

| $C_2V$ | E | $C_2$ | σXZ | σYZ |
|---|---|---|---|---|
| σXZ | ___ | ___ | E | ___ |

fill the blanks.

(3) What is Centre of Summetry (i) ?

(4) Improper rotation axis is a combination of which two symmetry operations ?

(5) In 24,000 Gauss Magnetic field, what will be the maximum precetion frequency (wo) of the lH (Proton) ?

(6) How many orientation can possible of a spinning nucleus in external magnetic field.

(7) Give the number of PMR signals of $CH_3 \cdot CH = CH_2$.

(8) At which PPM value, the PMR signal of the proton present in $-CHO$ and $-COOH$ functional group shows..

(9) Calculate the pH of 0.01M $H_2SO_4$.

(10) Give the various methods of showing concentration of the solution.

(11) What is buffer capacity ?

(12) Describe (Draw) the curve of the titration of $(Na_2CO_3 + NaHCO_3) \rightarrow Hcl$.

# SPECTROSCOPICAL DATA

Empired Rules for Dienes :

| | Homoanular (cisoid) | Heteroannular (transoid) |
|---|---|---|
| Parent | $\lambda$ = 253 nm | $\lambda$ = 214 nm |
| Increments for double bond extending conjugation | 30 | 30 |
| Alkyl substituent or ring residue | 5 | 5 |
| Exocyclic double bond | 5 | 5 |
| Polar grouping : | | |
| – $OCOCH_3$ | 0 | 0 |
| – OR | 6 | 6 |
| – Cl, –Br | 5 | 5 |
| – $NR_2$ | 60 | 60 |

Homocyclic Diene component $\rightarrow$ 39 nm

***Empired Rules for Enones :***

***Base Values :***

$$\beta - C = C - C = O \qquad \delta - C = C - C = C - C = O$$

(a) z = R (ketones)
- 6 – membered ring or acyclic parent enone = 215 nm
- 5 – membered ring parent enone = 202 nm

(b) z = H (aldchydes) = 207 nm

(c) z = OH (acids) or OR (esters) = 197 nm

***Increments for :***

| | |
|---|---|
| Double bound extending conjugation | 30 nm |
| Homocyclic Diene component | 39 nm |
| Exocyclic double bond | 5 nm |

***Addition for each substituent :***

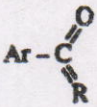
| | $\alpha$ | $\beta$ | $\gamma$ | $\delta$ |
|---|---|---|---|---|
| – R (alkyl) group or ring residue | 10 nm | 12 nm | 18 nm | 18 nm |
| – OH (hydroxy) | 35 | 30 | 30 | 50 |
| – OR (alkoxy) | 35 | 30 | 17 | 31 |
| – Cl (chloro) | 15 | 12 | 12 | 12 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| – Br (Bromo) | 25 | 30 | 25 | 25 |
| – $NH_2$, – NHR, – $NR_1$ (amino) | – | 95 | – | – |
| – $NO_2$, (Nitro) | – | 95 | – | – |
| – $OCOCH_3$ | 6 | 6 | – | 6 |
| Solvent correction | Variable | | | |

$E_1OH$

$\lambda$ max (calc.) = Total

***Empirical Rules for Benzoyl Derivatives :***

***Parent chromophore*** 

| | |
|---|---|
| R = alkyl or ring residue | 246 nm |
| R = H | 250 nm |
| R = OH or OR (alkoxy) | 230 nm |

***Increments for each substituent :***

| | |
|---|---|
| – Alkyl or ring residue | o, m 3; p 10 nm |
| – OH, –OCH, –O Alkyl | o, m 7; p 25 nm |
| – O– | o 11; m, 20; p 78 nm |
| – Cl | o, m 0 (zero); p 10 nm |
| – Br | o, m 2; p 15 nm |
| – $NH_2$ | o, m 13; p 58 nm |
| – $NHCOCH_3$ | o, m 20; p 45 nm |
| – $NHCH_3$ | p 73 nm |
| – $N(CH_3)_2$ | o, m 20; p 85 nm |

**NMR (PRM) Chemical Shief**

| Type of proton | | Chemical Shift ppm ($\delta$) | Type of proton | | Chemical Shift ppm ($\delta$) |
|---|---|---|---|---|---|
| Primary | $RCH_3$ | 0.9 | Alchohols | HC – OH | 3.4 – 4 |
| Secondary | $R_2CH_2$ | 1.3 | Ethers | HC – OR | 3.3 – 4 |
| Tertiary | $R_3CH$ | 1.5 | Esters | RCOO – CH | 3.7 – 4.1 |
| Vinylic | C = C – H | 4.6 – 5.9 | Acids | HC – COOH | 2 – 2.6 |
| Acetylenic | C = C – H | 2 – 3 | Carbonyl | HC – C = O | 2 – 2.7 |
| Aromatic | Ar – H | 6 – 8.5 | Aldehydic | RCHO | 9 – 10 |
| Benzylic | Ar – C – $H_3$ | 2.2 – 3 | Hydroxylic | R – OH | 1 – 5.5 |
| Allylic | C = C – $CH_3$ | 1.7 | Phenolic | Ar – OH | 4 – 12 |
| Chloride | HC – Cl | 3 – 4 | Enolic | C = C – OH | 15 – 17 |
| Bromide | HC – Br | 2.5 – 4 | Carboxylic | R – COOH | 10.5 – 12 |
| Iodide | HC – I | 2 – 4 | Esters | HC – COOR | 3 – 2.2 |
| Amino | R – $NH_2$ | 1 – 5 | Cyclopropane | 0.22 | |

**Aromatic Substitution type C – H out of plane bending**

| Number of adjacent Hydrogen atom | |
|---|---|
| 5 | 750 (s) & 700 (s) |
| 4 | 750 |
| 3 | 780 |
| 2 | 830 |
| 1 | 880 |

## SELECTED IR - GROUP FREQUENCIES

| Group | Compounds | Frequency $\bar{\upsilon}$ ($cm^{-1}$) |
|---|---|---|
| $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H$ | Alkane, stretching | 2850 – 2960 (s) |
| | Alkane, bending | 1430 – 1480 |
| $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H$ | Alkane, stretching | 3010 – 3095 (m) |
| | Alkene, bending (cis) | 70 – 780 (s) |
| | Alkene, bending (trans) | 900 – 980 (s) |
| $\equiv C-H$ | Alkyne, stretching | 3200 – 3300 (s) |
| Ar – H | Aromatic, stretching | 3000 – 3100 (m) |
| | Aromatic, bending (out of plane) | |
| | Mono substituted | 770 – 730 (s) |
| | and | 710 – 690 |
| | Ortho substituted | 735 – 770 (s) |
| | meta substituted | 690 – 710 (s) |
| | and | 750 – 810 (s) |
| $-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-H$ | para substituted | 800 – 860 (s) |
| | Aldehyde stretching (two bonds) | 2700 - 2740 |
| | | 2820 - 2900 |
| $C-Me_2$ | C – H (bending) | 1380 – 1385, 1395 – 1370 |
| $-\overset{|}{\underset{|}{C}}=\overset{|}{\underset{|}{C}}-$ | Alkane | 600 – 1500 |
| $-\overset{|}{\underset{|}{C}}=\overset{|}{\underset{|}{C}}-$ | Alkene cis {1650 – 1660 trans 1670 – 1680} | 1620 – 1680 (v) |
| $-C\equiv C-$ | Alkyne | 2100 – 2260 (v) |
| $C=C$ | Aromatic ring | 1500 – 1600 (v) (a group of bands) |
| $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-O-$ | Alcohols, Phenols, Acids | 1050 – 1300 (s) |
| $\diagdown C=O$ | Aldehydes, Ketones, Acids, Esters | 1690 – 1760 (s) |
| $\diagdown C=O$ | Amides (–CONH2) | 1650 – 1680 (s) |

| | | |
|---|---|---|
|  | O Anhydride (Two bands) | 1740 – 1790 (s)<br>1800 – 1850 (s) |
| – O – | Ether | 1150 – 1070 (s) |
| – O – H | Monomeric Alcohols, Phenols | 3590 – 3650 (v) |
| – O – H | H – bonded Alcohols, Phenols | 3200 – 3600 (v) |
| – O – H | Monomeric Carboxylic Acid | 3500 – 3650 (m) |
| – O – H | H – bonded Carboxylic acid | 2500 – 3000 (v, b) |
|  | Amide, Amine – C = N – | 1180 – 1360 (s) |
| – C ≡ N | Nitrile | 2210 – 2280 (s) |
|  | Amide, Amine | 3200 – 3500 (m) |
| – $NO_2$ | Nitro (Two bands) | 1300 – 1370 (s)<br>1500 – 1570 (s) |
|  | Halide | 500 – 800 |

**CMR – Chemical Shifts :**

| Alkanes | δ ppm | Ethers | δ ppm |
|---|---|---|---|
| Cyclopropanes | 0 -8 | $CH_2 - O$ | 45 – 60 |
| Cycloakanes | 5 – 25 | $R\ CH_2 - O$ | 42 – 70 |
| $R - CH_3$ | 5 – 25 | $R_2CH - O$ | 65 – 77 |
| $R - CH_2 - R$ | 22 – 45 | $R_3\ C - O$ | 70 – 83 |
| $R_2$ CHR | 30 – 58 | | |
| $R_2\ C - R$ | 28 – 50 | | |
| | | *Unsaturated Compounds* | |
| ***Halogens*** | | Aromatics | 110 – 133 |
| $CH_3X$ | 5 – 25 | Alkenes | 100 –143 |
| $R\ CH_2\ X$ | 5 – 38 | Alkynes | 75 – 95 |
| $R_2$ CHX | 30 –62 | *Carbonyl Carbons* | |
| $R_2$ CX | 35 – 75 | R COOR | 160 – 177 |
| ***Amines*** | | R COOH | 162 - 183 |
| $CH_3 - N$ | 10 – 45 | R CHO | 185 – 205 |
| $R - CH_2 - N$ | 45 – 55 | R COR | 190 – 220 |
| $R_3\ C - N$ | 60 –75 | | |
| | | ***Hetro atoms*** | |
| $R\ CH_2 - S$ | 22 – 42 | Ar – N | 130 – 138 |
| $R\ CH_2 - P$ | 10 – 25 | Ar – O | 130 – 150 |
| Ar – P | 120 – 130 | R – CN | 118 – 123 |

■