Seat No. : _______________

AM-105

August-2021

B.Sc., Sem.-V

304 : Chemistry

(Analytical Spectroscopic Techniques)

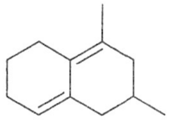
Time : 2 Hours] **[Max. Marks : 50**

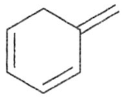
સૂચનાઓ : (1) પ્રથમ આઠ (8) પ્રશ્નોમાંથી કોઈપણ ત્રણ (3)ના જવાબ લખો.
(2) પ્રશ્ન 9 ફરજીયાત છે.
(3) જરૂર જણાય ત્યાં સ્વચ્છ આકૃતિ દોરી જવાબ લખો.
(4) જમણી બાજુના આંકડા માર્ક્સ દર્શાવે છે.

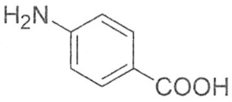
1. મુદ્દાસર જવાબ લખો : **14**

(i) λ_{max} ને અસર કરતાં પરિબળો ચર્ચો.

(ii) λ_{max} ગણો. ગમે તે બે.

(1) 

(2) 

(3) 

2. મુદ્દાસર જવાબ લખો :

(i) ટૂંકનોંધ લખો : UV સ્પેક્ટ્રોસ્કોપીમાં સંક્રાંતિઓ **7**

(ii) નોંધ લખો : ઓક્સોક્રોમ અને ક્રોમોફોર **7**

3. મુદ્દાસર જવાબ લખો : **14**

(i) IRમાં નમૂનો બનાવવાની ટેક્નીકો ચર્ચો.

(ii) નીચેના IR ડેટા પરથી બંધારણી સૂત્રો શોધો :

(a) અ.સુ.: C_3H_7NO

3413, 3236, 3030-2899, 1667, 1634, 1460 cm^{-1}

(b) 14.3% હાઈડ્રોજન ધરાવતા એક હાઈડ્રોકાર્બન સન્યોજન (અ.ભા.=56) નીચેના IR પટ્ટ આપે છે. સન્યોજન શોધો.

3012-3040 cm^{-1}, 1678 cm^{-1}, 962 cm^{-1}.

4. મુદ્દાસર જવાબ લખો :

(i) રામન વર્ણપટનો સિદ્ધાંત સમજાવો. **7**

(ii) IR અને રામનનો ભેદ સમજાવો. **7**

5. મુદ્દાસર જવાબ લખો : **14**

(i) રક્ષિત અને અરક્ષિત અસર ચર્ચો.

(ii) NMRમાં TMS સંદર્ભ સંયોજન તરીકે વપરાય છે. સમજાવો.

6. મુદ્દાસર જવાબ લખો :

(i) યુગ્મીકરણ અચળાંક (J) અને રસાયણિક સ્થાનાંતરણ (δ) નો ભેદ સ્પષ્ટ કરો. **7**

(ii) સ્પેક્ટ્રલ ડેટાના આધારે કોઈપણ બેના બંધારણ શોધો : **7**

(a) અ.ભા.:101

%C = 71.29, %H = 14.85, %N = 13.86

UV : 200 nm ઉપર પારદર્શી

IR : 2925-2840 (m) cm^{-1} 1280 (m) cm^{-1}

NMR : ક્વાર્ટેટ $\delta = 2.6$, 6H. ટ્રિપ્લેટ $\delta = 1.15$, 9H

(b) અ.ભા..:89

UV : λ_{max} 204 અને 276 nm.

IR : 3030-2945(m)cm^{-1}, 1555(m) cm^{-1}, 1466(m) cm^{-1}

NMR : સેપ્ટેટ $\tau = 5.3$, Sq = 6.2, ડબલેટ $\tau = 8.47$, Sq = 37.8

(c) અ.સુ.: $C_{12}H_{14}O_4$

UV : 240 nm

IR : 2950 cm^{-1}, 1740 cm^{-1}, 1520 cm^{-1},1550 cm^{-1}, 1580 cm^{-1}, 830 cm^{-1}

NMR : સંકિર્ણ $\delta = 7.4$, ક્વાર્ટેટ $\delta = 4.4$, ટ્રીપ્લેટ $\delta = 1.5$ પ્રોટોનનો ગુણોત્તર 2 : 2 : 3 છે.

7. મુદ્દાસર જવાબ લખો : **14**

(i) લેમ્બર્ટ-બીયર નિયમનું સમીકરણ તારવો.

(ii) ICPESની ચર્ચા કરો.

8. મુદ્દાસર જવાબ લખો :

(i) FES (ફ્લેમ ઉત્સર્જન વર્ણપટ) ચર્ચો. **7**

(ii) AASમાં હોલો કેથોડ વપરાય છે – શા માટે ? **7**

9. નીચેનાના એક કે બે વાક્યોમાં જવાબ આપો : (ગમે તે આઠ) **8**

(1) શું ધરાવતા પરમાણુઓમાં n - π^* સંક્રાંતિ શક્ય છે ?

(2) લાલ સ્થળાંતર એટલે શું ?

(3) ઈનોનમાં β-આલ્કાઈલ વિસ્થાપન માટે કેટલો વધારો થાય ?

(4) વ્યાખ્યા કરો : : λ_{max}

(5) એક સંયોજન 2500-3000 cm^{-1} IR આપે છે. સન્યોજન જણાવો.

(6) એક ક્રિયાશીલ સમૂહ 1775-1740 cm^{-1} અને 1830-1800 cm^{-1} એમ બે IR પટ્ટ આપે છે. તે સમૂહ કયો ?

(7) રેલે વિખેરણ એટલે શું ?

(8) વ્યાખ્યા કરો : સ્ટોક વિકિરણ

(9) NMRમાં પ્રોટોન માટે ગાયરોમેગ્નેટિક ગુણોત્તરની કિંમત આપો.

(10) પ્રતિબીમ્બીક પ્રોટોન એટલે શું ?

(11) યુગ્મીકરણ પરથી કયા પ્રકારની માહિતી મળે ?

(12) પ્રોપેનમાં સંકેતોનું વિભાજન ભાખો.

(13) વ્યાખ્યા કરો : આણ્વીક અવશોષણતા

(14) મોડ્યુલેશન સ્રોત એટલે શું ?

(15) પ્લાઝમા એટોમાઈજર ફ્લેમ એટોમાઈજરથી શ્રેષ્ઠ છે. કેમ ?

(16) ICP સ્પેક્ટ્રોમીટરમાં પ્રવાહી નમૂનો શેની મદદથી દાખલ કરવામાં આવે છે ?

Seat No. : _______________

AM-105

August-2021

B.Sc., Sem.-V

304 : Chemistry

(Analytical Spectroscopic Techniques)

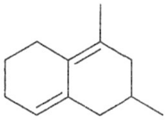
Time : 2 Hours] **[Max. Marks : 50**

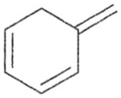
Instructions : (1) Answer any **three** questions out of **one** to **eight** questions.
(2) Question No. **9** is compulsory.
(3) Illustrate your answers with neat diagrams wherever necessary.
(4) Figures on R.H.S. indicates marks.

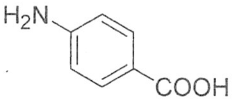
1. Answer in detail : **14**

(i) Discuss factors affecting λ_{max}.

(ii) Calculate λ_{max} any **two**.

(1) 

(2) 

(3) 

2. Answer in detail :

(i) Write short note : Transitions in UV spectroscopy. **7**

(ii) Write note : Oxochrome and Chromophore **7**

3. Answer in detail : **14**

(i) Discuss techniques for the preparation of sample in IR.

(ii) Find out structure for the following IR data.

(a) M.F.: C_3H_7NO

3413, 3236, 3030-2899, 1667, 1634, 1460 cm^{-1}

(b) 14.3% hydrogen containing unsaturated hydrocarbon compound (M.W.=56) gave following IR bands. Find out compound.

3012-3040 cm^{-1}, 1678 cm^{-1}, 962 cm^{-1}.

4. Answer in detail :

(i) Explain principle of the Raman spectroscopy. **7**

(ii) Differentiate IR and Raman. **7**

5. Answer in detail : **14**

(i) Discuss shielding and deshielding effect.

(ii) TMS is used as a reference compound in NMR. Explain.

6. Answer in detail :

(i) Differentiate coupling constant (J) and chemical shift (δ) **7**

(ii) Find out structure for the any **two** following spectral data : **7**

(a) M.W.:101

%C = 71.29, %H = 14.85, %N = 13.86

UV : Transparent above 200 nm

IR : 2925-2840 (m) cm^{-1} 1280 (m) cm^{-1}

NMR : Quartet δ = 2.6, 6H. Triplet δ = 1.15, 9H

(b) M.W.:89

UV : λ_{max} 204 and 276 nm.

IR : 3030-2945(m)cm^{-1}, 1555(m) cm^{-1}, 1466(m) cm^{-1}

NMR : Septet τ = 5.3, Sq = 6.2, Doublet τ = 8.47, Sq = 37.8

(c) M.F.: $C_{12}H_{14}O_4$

UV : 240 nm

IR : 2950 cm^{-1}, 1740 cm^{-1}, 1520 cm^{-1},1550 cm^{-1}, 1580 cm^{-1}, 830 cm^{-1}

NMR : Complex δ = 7.4, Quartet δ = 4.4, Triplet δ = 1.5,

Ratio of proton is 2 : 2 : 3

7. Answer in detail : **14**

(i) Derive Lambert-beer's law equation.

(ii) Discuss ICPES.

8. Answer in detail :

(i) Discuss FES. (Flame Emission Spectroscopy) **7**

(ii) Hollow cathode is used in AAS. Why ? **7**

9. Answer the following in **one** or **two** sentences : (Any **eight**) **8**

(1) n - π^* transition possible with the atoms having

(2) What is red shift ?

(3) How many increment for β-alkyl substitution on enones ?

(4) Define : λ_{max}.

(5) A compound gave IR at 2500-3000 cm^{-1}. Compound is

(6) A Functional group gives two IR band at 1775-1740 cm^{-1} and 1830-1800 cm^{-1}. Which is it ?

(7) What is Rayleigh scattering ?

(8) Define : Stoke's radiation.

(9) Give value of gyromagnetic ratio for proton in NMR.

(10) What is Enantiotopic proton ?

(11) What kind of information obtained from coupling ?

(12) Predict splitting of signal in propane.

(13) Define : Molar absorptivity.

(14) What is modulation source ?

(15) Plasma atomizer is superior to flame atomizer. Why ?

(16) How Liquid samples are introduced in to the ICP spectrometer ?

Empirical Rules for Benzoyl Derivative

Parent chromophore	Ar—C(=O)—R
R = alkyl or ring residue	246 nm
R = H	250 nm
R = OH or O Alkyl	230 nm
Increments for each substituent :—	
—alkyl or ring residue	O, m 3; p 10 nm
—OH, —OCH_3—, 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

Infra-red Data

Alkane	—C—H	2850-2960(s)
	—C—C—	600-1500(w)
	—C—D	~2200(s)
Alkene	=C—H	3010-3095(m) 675-995(s) cm^{-1}
Alkene	>C=C<	1620-1680 (v)
Alkyne	≡CH	3200-3300(s)
Alkyne	—C≡C—	2100-2260(v)
Aromatic	Ar—H	3010-3100(m) 690-900(s)
Aromatic ring	C=C	1500-1600(v)
Monomeric alcohol phenol	—OH	3590-3650(v)
H-bonded alcohol phenol	—O—H	3200-3600(v)
Monomeric carboxylic acid	—O—H	3500-3650(m)
H-bonded mono carboxylic acid	—O—H	2500-300(v, b)
Amine, Amide	—N—H	3300-3500(m)
Amine, Amide	—C=N—	1180-1360(s)
Nitrile	—C≡N	2210-2280(s)
Alcohol, Ester, Carboxylic acid	—C—O—	1050-1300(s)
Aldehyde, Ketone, Carboxylic acid, Ester	>C=O	1690-1760(s)
Nitro Compound	—NO_2	1500-1570(s)
	—CO	1300-1370(s)
Anhydride	>O	1850-1800(s)
	—CO	1790-1740(s)
Ether	—O—	1150-1070(s)

Empirical Rules for Dienes

	Homoannular (cisoid)	Heteroannular (transoid)
Parent	λ=253 nm	λ=214 nm
Increments for double bond extending conjugation	30	30
alkyl subst. or ring residue	5	5
Exocyclic double bond	5	5
Polar groupings :—		
$-OCOCH_3$	0	0
$-OR$	6	6
$-Cl$, $-Br$	5	5
$-NR_2$	60	60

Empirical Rules for Enones

Base Values

6-membered ring or acyclic parent enone	=215 nm
5-membered ring parent enone	=202 nm
Acyclic Dienone	=245 nm

Increments for :—

Double bond extending conjugation	30 nm
Alkyl group or ring residue	α 10 nm
	β 12 nm
	γ or higher 18 nm

Polar groupings :—

$-OH$	α 35; β 30; δ 50	nm
$-OCOCH_3$	α, β, δ 6	nm
$-OCH_3$	α 35, β 30; γ 17; δ 31	nm
$-Cl$	α 15 β 12	nm
$-Br$	α 25 β 30	nm
$-NO_2$	β 95	nm
Exocyclic Double bond	5	nm
Homocyclic Diene Component	39	nm
Solvent correction	Variable	

$\lambda_{max}^{EtOH}(calc.)$ = Total

N.M.R. Chemical Shifts

Type of Proton		Chemical Shift ppm (δ)	Type of Proton		Chemical Shift ppm (δ)
Primary	RCH_3	0·9	Alcohols	$\underline{H}C-OH$	3·4—4
Sec.	$R_2\underline{CH_2}$	1·3	Ethers	$\underline{H}C-OR$	3·3—4
Tert.	$R_3\underline{CH}$	1·5	Esters	$RCOO-\underline{CH}$	3·7—4·1
Vinylic	$C=C-\underline{H}$	4·6—5·9	Esters	$\underline{H}C-COOR$	2—2·2
Acetylenic	$C\equiv C-\underline{H}$	2—3	Acids	$\underline{H}C-COOH$	3—2·6
Aromatic	$Ar-\underline{H}$	6—8·5	Carbonyl	$\underline{H}C-C=O$	2—2·7
Benzylic	$Ar-C-\underline{H}$	2·2—3	Aldehydic	$RC\underline{H}O$	9—10
Allylic	$C=C-\underline{CH_3}$	1·7	Hydroxylic	$R-O\underline{H}$	1—5·5
Chloride	$\underline{H}C-Cl$	3—4	Phenolic	$Ar-O\underline{H}$	4—12
Bromides	$\underline{H}C-Br$	2·5—4	Enolic	$C=C-O\underline{H}$	15—17
Iodides	$\underline{H}C-I$	2—4	Carboxylic	$R-COO\underline{H}$	10·5—12
			Amino	$R-N\underline{H_2}$	1—5