

ठोस 8-हाइड्रॉक्सीकुइनोलिन में समूह घर्षण का नाभिक-चुंबकीय अनुनाद अध्ययन

सतीश चन्द्र मिश्र
पूर्व विभागाध्यक्ष, भौतिक विज्ञान विभाग
बी० एस० एन० वी० पी० जी० कॉलेज
स्टेशन रोड, चारबाग, लखनऊ(उ० प्र०)-226001, भारत
पता: चाणक्यपुरी, आलमबाग, लखनऊ(उ० प्र०)-226005, भारत

सार

प्रस्तुत शोध पत्र में विस्तीर्ण रेखा नाभिक-चुंबकीय अनुनाद द्वारा ताप प्रक्षेप $77-280^{\circ}$ के० में ठोस 8-हाइड्रॉक्सीकुइनोलिन का अध्ययन किया गया है। क्रिस्टल जाल 230° के० से नीचे प्राभाविक तौर पर दृढ़ पाया गया तथा $230-300^{\circ}$ के० प्रक्षेत्र में एक चौड़ाई संक्रमण की स्थिति प्रेक्षित हुई जिसको आण्विक परिघूर्णन एवं ओएच समूह का सी-ओ बंध के परितः घूर्णन के कारण बताया गया। द्रवीकरण बिंदु(गलनांक) तक क्रिस्टल संरचना में कोई परिवर्तन नहीं प्रेक्षित हुआ। चौड़ाई संक्रमण क्षेत्र में गति हेतु सक्रियता ऊर्जा का मान लगभग 10 कि० कै०/मोल पाया गया।

NMR study of group rotation in solid 8-Hydroxyquinoline

Satish Chandra Mishra
Former Head, Department of Physics
B.S.N.V. Post Graduate College
Station Road, Charbagh(U.P.)-226001, India
Add: Chanakyapuri, Alambagh, Lucknow(U.P.)-226005, India

Abstract

Wide line NMR investigation on solid 8-Hydroxyquinoline have been made over the temperature region $77-380^{\circ}$ K. The crystal lattice was found to be effectively rigid at temperatures lower than 230° K and a width transition has been observed between $230-300^{\circ}$ K which has been attributed to the molecular reorientation and OH group rotation about C-O bond. No change in crystalline structure up to the melting point was observed. The activation energy for the motion in the transition region was obtained to be 10 K Cal/mol approximately.

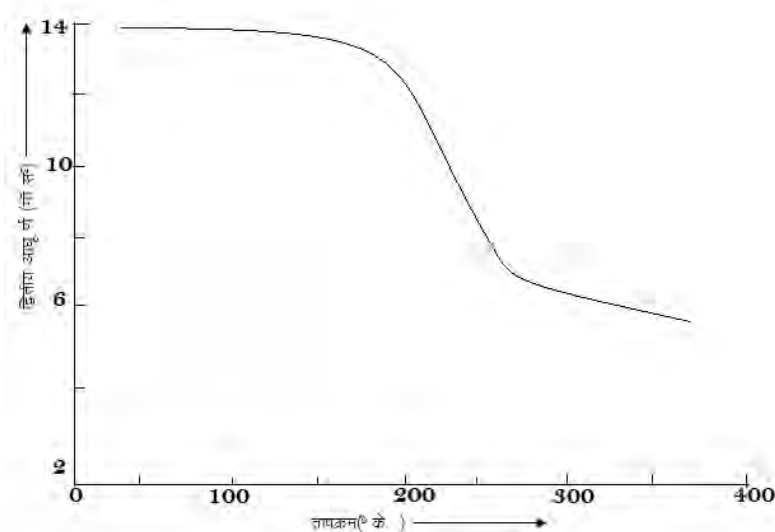
क्रिस्टल जाल में आण्विक गति की उपस्थिति स्थानीय बल क्षेत्र में अनियमित बदलाव करती है, जिससे नाभिक-चुंबकीय अनुनाद वर्णक्रम के द्वितीय आघूर्ण में कमी आ जाती है। प्रस्तुत 8-हाइड्रॉक्सीकुइनोलिन का नाभिक-चुंबकीय अनुनाद अध्ययन इस पदार्थ के क्रिस्टल जाल में आण्विक घूर्णन तथा ओएच समूह परिघूर्णन की उपस्थिति की खोज हेतु तथा इसके आदर्श प्रतिमान(माडल) की पुष्टि हेतु किया गया। 8-हाइड्रॉक्सीकुइनोलिन क्रिस्टल¹ स्पेस समूह f_{dd2} में अवस्थित है तथा इसके इकाई कोषाणु का विवरण इस प्रकार है; $a=29.18$, $b=25.36$ तथा $c=3.91\text{\AA}$, इकाई कोषाणु में अणु संख्या = 16। पड़ोसी अणुओं में, एक अणु के ओ-परमाणु तथा दूसरे अणु के एन-परमाणु के मध्य निकटतम अंतराल उपस्थित हैं। डेसीडेरटो² के अनुसार एन-ऑक्साइड में कुइनोलिन घेरे में दो असाधारण लम्बी दूरियों का कारण एन-ओ समूह का प्रेरण प्रभाव तथा अणु में संक्षिप्त एच-बंध की उपस्थिति है। घेरे का नाइट्रोजन परमाणु, समन्वय एवं धातुओं से चीलेशन प्रक्रिया में जीवंत भूमिका^{3, 4} निभाता है। रीव्स इत्यादि⁵ ने दर्शाया कि ओएच प्रोटान तथा कुइनोलिन घेरे के नाइट्रोजन के मध्य अतिसंक्षिप्त परस्पर प्रभावशीलता उपस्थित है। द्विआयाम में माडल द्वारा प्राप्त प्रोटान स्थितियां सारणी-1 में निबद्ध हैं।

सारणी-1

8-हाइड्रॉक्सीकुइनोलिन में हाइड्रोजन के स्थिति निर्देशांक

प्रोटान	X	Y
H ₁	3.32712	1.09126
H ₂	3.24349	-1.24351
H ₃	1.19747	-2.48301
H ₄	-1.18175	-2.48502
H ₅	-3.31777	-1.23912
H ₆	-3.34942	1.24351
H ₇	0.28054	2.85756

नाभिक-चुंबकीय अनुनाद व्युत्पन्न रेखाचित्रों को टी0 एफ0 आई0 आर0, मुंबई में 7.5 मेगा हर्ट्ज आवृत्ति पर वेरिथन एसोसिएट माडल वी-4200 पर रेखांकित किया गया था। उच्च शुद्धता का नमूना(रसायन) मेसर्स ब्रिटिश ड्रग हाउस, इंडिया लिमिटेड द्वारा आपूर्त किया गया था। नमूना रसायन ने किसी भी ताप पर कोई वर्णक्रमिक सूक्ष्म रचना नहीं प्रदर्शित की। द्वितीय आघूर्ण की गणना व्युत्पन्न रेखाचित्रों से एण्ड्रू⁶ के सूत्र द्वारा की गई प्रेक्षणों की शुद्धता $\pm$ गॉस² है। द्वितीय आघूर्ण का ताप के साथ परिवर्तन चित्र-1 में दर्शाया गया है।



चित्र 1. 8-हाइड्रॉक्सीकुइनोलिन के द्वितीय आघूर्ण का ताप के साथ परिवर्तन

सैद्धांतिक दृढ़जाल द्वितीय आघूर्ण $S = S_1 + S_2$, जहाँ S_1 , अणु के अपने प्रोटानों का अंशदान है एवं S_2 , अंतरआण्विक अंशदान है जो एक अणु के प्रोटान और परितः स्थित अणुओं के मध्य सहक्रियता के कारण उत्पन्न होता है।

S_1 को वॉनवलेक के सिद्धांत⁷ द्वारा निर्धारित किया गया।

$$S_1 = \frac{715.9}{N \sum_{j>k} \gamma_{jk}^{-6}} \text{ गॉस}^2,$$

जहाँ संकेतों का अपना सहज अर्थ है। एक परिकल्पित माडल जिसमें सी-एन दूरी = 1.355 ए⁰ एवं सी-एन-सी कोण = 123.8⁰, की सहायता से S₁ का मान 9.36 गॉस² पाया गया। डेजीडराटो¹ द्वारा दिये गये मानों(सी-एन=1.402 ए⁰ एवं सी-एन-सी कोण=120.8⁰) से S₁ का मान 12.57 गॉस² उपलब्ध हुआ। हमारी प्रत्याशा है कि S₁ के मानों में इस अंतर का कारण बंध एवं आण्विक तनाव है जो एन-ओ डेटिव बंध और संक्षिप्त अंतरआण्विक एच-बंध की शक्ति के कारण उत्पन्न होता है। एण्ड्रयूज एवं ईदेज की व्यवस्था(तरीके) से S₂ का मान 3.89 गॉस² प्राप्त हुआ जबकि स्मिथ के सिद्धांत से इसका मान 2.94 गॉस² प्राप्त हुआ। वर्तमान में हम इसका मान 3.41 गॉस² लेते हैं। इस प्रकार सैद्धांतिक दृढ़जाल द्वितीय आघूर्ण 12.77 गॉस² जो 77⁰ के पर प्रायोगिक द्वितीय आघूर्ण, 13.2 गॉस² से अच्छी समीचीनता प्रदर्शित करते हैं। इससे यह सुझाव मिलता है कि क्रिस्टल जाल, प्राभाविक तौर पर दृढ़ है और सभी प्रकार की आण्विक गतियों को हिमीकृत परिकल्पित किया जा सकता है। अस्तु ये परिणाम संदर्भ रसायन के माडल को सत्यापित करते हैं।

द्वितीय आघूर्ण को ताप सीमा 77-230⁰ के(चित्र 1) के मध्य यथार्थतः नियत देखा जा सकता है जिसके आगे 300⁰ के पर यह अनायास 6.99 गॉस² के मान को गिरता है जो कि घूर्णन गतियों की उपस्थिति को संदर्भित करता है। आण्विक परिघूर्णन पर विचार करते हुए; द्वितीय आघूर्ण में सैद्धांतिक कमी को गुटॉस्की एवं पेक⁸ तथा एण्ड्रयूज एवं ईदेज⁹ के सिद्धांतों द्वारा गणना से प्राप्त किया गया। कम हुए स्व-आण्विक एवं अंतर-आण्विक अंशदान क्रमशः 6.65 गॉस² तथा 0.81 गॉस² प्राप्त हुए जिससे कुल कमी 5.31 गॉस² हुई। जैसा कि प्रायोगिक स्तर पर प्राप्त कमी 6.21 गॉस² है, ओ-एच समूह घूर्णन के लिए स्लिचर¹⁰ के सिद्धांतों द्वारा गणना की गई जिससे 1.07 गॉस² की सैद्धांतिक कमी मिली। ऐसी प्रत्याशा करते हुए कि दोनों एक साथ घटित हो रही हैं, कुल सैद्धांतिक कमी(5.31+1.07=6.38 गॉस²) प्रयोगात्मक कमी से समर्थनात्मक मेल खाती है। उच्च ताप पर क्रिस्टल संरचना में परिवर्तन का कोई सुझाव नहीं परिलक्षित हुआ।

चौड़ाई संक्रमण क्षेत्र में सक्रियता ऊर्जा का मान संशोधित बीपीपी सिद्धांत से मात्र अनुमानित किया जा सका जो लगभग 10 कि० कै०/मोल था जबकि वॉघ एवं फेडिन के सिद्धांत से 9 कि० कै०/मोल प्राप्त हुआ। इन दो भिन्न-2 विधियों द्वारा सैद्धांतिक ऊर्जा के भिन्न मानों का आंकलन नहीं हो सका। फिलहाल, हाइड्रॉक्सिल प्रोटेन के अंशदान से प्रायोगिक तौर पर छुटकारा सहजतः पाया जा सकता है यदि इसको ड्यूट्रॉन से अदल-बदल दिया जाय और लेखक ऐसा पूर्वानुमान करते हैं कि ऐसी स्थिति में प्राप्त वर्णक्रम विश्लेषण द्वारा सक्रियता ऊर्जा का, उक्त दो प्रस्तावित विधियों के लिए अलग-अलग मूल्यांकन संभव हो सकता है।

आभार

लेखक, टी० आई० एफ० आर०, मुंबई, के पूर्व प्रोफेसर आर० विजयराघवन एवं लखनऊ विश्वविद्यालय के पूर्व प्रोफेसर वी० डी० गुप्ता के प्रति, तकनीकी निर्देशन एवं उत्साहवर्धन हेतु आभार ज्ञापन करते हैं।

संदर्भ

1. रॉयचौधरी, पी० एवं अन्य(1978) एक्टा क्रिस्ट० बी, खण्ड 34, पृ० 1047।
2. डेजीडराटो, आर० एवं अन्य(1971) एक्टा क्रिस्ट० बी, खण्ड 27, पृ० 2443।
3. बॉचेव, पी० आर० एवं टेलियाज्कोवा, जी० बी०(1967) इनऑर्गेनिक चिम० एक्टा, खण्ड 1, अंक 2, पृ० 249।
4. सिवानोवा, ओ० वी० एवं मुस्तफिन, आई० एस०(1965) जेड० ऑर्गेनिक खिम०, खण्ड 1, अंक 1, पृ० 145।
5. रीवज, एल० डब्ल्यू० एवं स्ट्रोम, के० ओ०(1961) कैन० ज० कैम०, खण्ड 39, पृ० 2318।
6. एण्ड्रयू, ई० आर०(1953) फिजिकल रिव्यू, खण्ड 91, पृ० 425।
7. वॉनवलेक, जे० एच०(1948) फिजिकल रिव्यू, खण्ड 74, पृ० 1168।
8. गुटौस्की, एच० एस० एवं पेक, जी० ई०(1950) ज० केमि० फिजिक्स, खण्ड 18, पृ० 162।
9. एण्ड्रयू, ई० आर० एवं ईदेज, आर० जी०(1953ए) प्रो० रॉयल सो० लंदन ए, खण्ड 218, पृ० 537।
10. स्लिचर, सी० पी०(1953) प्रिंसिपल्स ऑफ मैग्नेटिक रेजोनेंस, हार्पर एण्ड रो, न्यूयॉर्क, पृ० 62।