

गैलिक एसिड में कार्बोक्सिलिक समूह का पुनर्दिक् विन्यास एवं हाइड्रोजन बन्ध

सतीश चन्द्र मिश्र
पूर्व अध्यक्ष, भौतिक विज्ञान विभाग
बी० एस० एन० वी० पी० जी० कॉलेज, लखनऊ-226001, उ०प्र०, भारत
पता-555 ग/46/6, चाणक्यपुरी, कृष्णा नगर, लखनऊ-226012, उ०प्र०, भारत

सार

ठोस गैलिक एसिड(3, 4, 5 ट्राईहाइड्रॉक्सी बेंजोइक एसिड) के विस्तृत रेखा प्रोटान चुंबकीय अनुनाद, ताप परास 77–526 डिग्री केल्विन (°के) एवं 7.5 मेगा हर्ट्ज पर अंकित किये गये। 340 °के तक क्रिस्टल जालक को प्रभावी रूप में दृढ़ पाया गया। द्वितीय आघूर्ण विश्लेषण ने कार्बोक्सिलिक समूह के 348 °के पर पुनर्दिक् विन्यास का सुझाव दिया। गति की सक्रियण ऊर्जा 10.8 किलो कैलोरी/मोल पाई गई। ताप परास 410–526 °के में p-OH समूह की असामान्य गति पाई गई। संक्रमण ताप पर अथवा ऊपर, क्रिस्टलीय संरचना में कोई अंतर नहीं प्राप्त हुआ।

बीज शब्द— गैलिक एसिड, कार्बोक्सिलिक समूह, पुनर्दिक् विन्यास, हाइड्रोजन बन्ध।

Carboxylic group reorientation and hydrogen bonds in Gallic acid

Satish Chandra Misra
Former Head, Department of Physics
B.S.N.V. Post Graduate College, Lucknow-226001, U.P., India
Residence: 555 Ga/46/6, Chanakyapuri, Krishna Nagar, Lucknow-226012, U.P., India

Abstract

Broad line PMR spectra of solid Gallic acid (3, 4, 5 trihydroxy benzoic acid) were recorded in the temperature range 77–526 °K at 7.5 MHz. The crystal lattice is found to be effectively rigid up to 340 °K. The analysis of the second moment data suggested the onset of reorientation of carboxylic group at 348 °K. The activation energy for the motion is found to be 10.8 Kcal/mole. In the temperature range 410–526 °K, p-OH group is found to exhibit remarkable motion. No change in crystalline structure was observed at or above the transition temperature.

Key words- Gallic acid, carboxylic group, group reorientation, hydrogen bonds.

1. प्रस्तावना

प्रस्तुत प्रोटान चुंबकीय अनुनाद गैलिक एसिड(एक नितांत औषधीय एवं व्यावसायिक महत्व का यौगिक) में –COOH समूह के पुनर्दिक् विन्यास की स्तरीय स्थिति एवं यौगिक के बलय में निकटवर्ती तीन –OH समूहों की गतिकी के अध्ययन हेतु किया गया।

1.1 क्रिस्टलीय विवरण

हैरी¹ ने गैलिक एसिड के एक्स-रे विवर्तन छायाओं को प्रकाशित किया जो अणुओं में प्रबल हाइड्रोजन बंधों को उद्घाटित करता है। अणु में प्रोटानों की स्थितियाँ सारणी-1 में निरूपित हैं। चित्र-1, संरचना एवं बंध दूरियां दर्शाता है। कार्बाक्सिल समूह एवं तीन -OH समूहों की संरचना, अंतर आणविक हाइड्रोजन बंधों एवं प्रोटानों की परिलक्षित आवर्ती गति को प्रोत्साहित करती है। नमूना यौगिक के ईथाइल प्रतिउत्पाद का मुक्त मूलक जैविक कोशिकाओं की प्रोटीन संरचना² में निकट की संबद्धता रखता है तथा कैंसर कोशिकाओं में उनकी सान्द्रता को घटाता है। हाइड्रॉक्सिल समूहों में अनन्योन्य क्रिया है⁴ तथा H-बंधक समूहों की पास-पास स्थितियों के कारण अवरोध को भी पाया गया है।⁵⁻⁶ चमड़ाशोधन गुण⁷ का आधार है, पेप्टाइड जोड़ों से प्रबल H-बंधों का होना, जो बेंजहाइड्रॉक्सी का p-OH समूह से कुइनोनाइड संरचना अनुनाद के कारण विकसित होता है।

सारणी-1

गैलिक एसिड में प्रोटानों के स्थितीय निर्देशांक— एक द्विआयामी विश्लेषण

क्र.सं.	प्रोटान्स	Y	Z
1.	H ₁	2.1217	1.2650
2.	H ₂	2.1266	-2.2271
3.	H ₃	-0.8177	-2.0243
4.	H ₄	-3.1095	-0.7012
5.	H ₅	-2.1909	1.2250
6.	H ₆	1.8625	2.9212

2. गणनाएं

2.1 दृढ़ जाल प्रोटान द्वितीय आघूर्ण

प्रोटान द्वितीय आघूर्ण(S_2) के अंतरआण्विक अंशदान(S_2)¹ को वानव्लैक⁸ के परिवर्तित संबंध द्वारा परिकलित किया गया। यह मान 7.37 जी² पाया गया। पारस्परिक आण्विक अंशदान(S_2)² की गणना एण्ड्र्यू एवं ईऐदीज⁹ की विधि द्वारा की गई जिसका मान 6.60 जी² प्राप्त हुआ। यह अग्रवाल एवं अन्य¹⁰ के अध्ययन के प्रकाश में तर्कसंगत प्रतीत होता है। इस प्रकार दृढ़जाल प्रोटान द्वितीय आघूर्ण, (S_2) = (S_2)¹ + (S_2)² = 13.97 जी²।

2.2 -COOH समूह के परिघूर्णन हेतु घूर्णन द्वितीय आघूर्ण

शिलचर¹¹ के सूत्र द्वारा घूर्णन द्वितीय आघूर्ण को अनुमानित किया जा सकता है। प्रतिस्थापित समूह की पारस्परिक आण्विक गति के कारण कुल दृढ़जाल प्रोटान द्वितीय आघूर्ण में कमी निम्नलिखित समीकरण द्वारा प्राप्त की गई।

$$(\Delta W^2)_{\text{rot}} = (\Delta W^2)_{\text{r.l.}} \left[\frac{3 \cos^2 \gamma_{jk} - 1}{2} \right]^2$$

ऊपर के कोष्ठक पद का मान पारस्परिक क्रिया के विभिन्न आयामों हेतु 0.53 परिकलित किया गया। कम हुआ घूर्णन द्वितीय आघूर्ण, इस प्रकार, 7.41 जी² प्राप्त हुआ और तब समूह परिघूर्णन हेतु सैद्धांतिक कमी का मान(13.97-7.41)=6.56 जी² होना चाहिए।

2.3 सक्रियण ऊर्जा

परिवर्तित बी०पी०पी० सिद्धांत¹²⁻¹⁴ जो रेखा चौड़ाई को घूर्णन आवृत्ति से संबंधित करता है, द्वारा सक्रियण ऊर्जा को परिकलित किया जा सकता है। प्रयुक्त समीकरण निम्न है,

$$(\Delta H)^2 = \beta^2 + \left(\frac{2}{\pi}\right) c^2 \tan^{-1} \left(\frac{\alpha \gamma \Delta H}{2 \pi \nu_c} \right)$$

जिस आरहीनियस समीकरण का प्रयोग किया गया उसका स्वरूप निम्न था,

$$\nu_c = \nu_0 \exp \left(-\frac{E_2}{RT} \right)$$

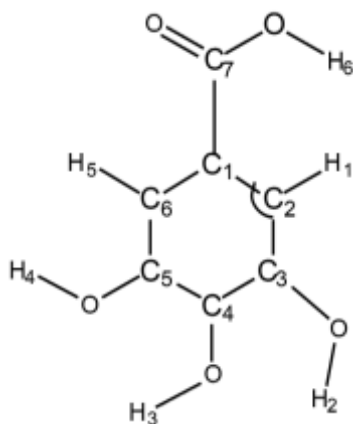
इस प्रकार सक्रियण ऊर्जा का मान 10.8 किलो कैलोरी/मोल प्राप्त हुआ।

3. विवेचन

77 °के पर सैद्धांतिक दृढ़जाल प्रोटान द्वितीय आघूर्ण (13.97 जी²) प्रायोगिक द्वितीय आघूर्ण (14.30 ± 1 जी²) से संतोषजनक रूप से समता दर्शित करता है। यह तथ्य कल्पित आण्विक ढांचे को सत्यापित करता है तथा सुझाव देता है कि अणुजाल ठोस एवं घूर्णनगतिहीन है। 340 °के तक द्वितीय आघूर्ण क्रमशः कम होता जाता है। यह किसी प्रकृति की दोलनगति, जो वास्तविक समूह घूर्णन के प्रारम्भ होने से पूर्व ही घटित होती है, की ओर इंगित करती है। इस गति का कारण संभवतः -OH समूह की अंतरआण्विक गति के कारण है। इस प्रकार की गति की संभावना को कई प्रयोगकर्ताओं ने व्यक्त किया है¹⁶⁻¹⁹। जारोस्लाव²⁰ ने दर्शाया है कि कार्बनिक नाभिक में कार्मिक समूह की उपस्थिति से परिणति गति पर कोई प्रभाव नहीं पड़ता है। -OH समूह के स्टेरिक एवं ढांचागत प्रभावों से -COOH समूह अप्रभावी रहता है तथा बंध आघूर्ण प्रकार का डेस्मोट्रोपिक अनुनाद सशक्त औपचारिक बंध के बनने के साथ-साथ होता रहता है जो समूहगति को अधिक बाधित करता है। ताप परास 340 °के - 352 °के में द्वितीय आघूर्ण अनायास दृढ़जाल मान से 8.02 जी² के मान पर गिर जाता है। यह आकस्मिक मानक्षय पुनर्दिक्त विन्यास के आरम्भ की ओर इंगित करता है^{21,12}। क्रिस्टल संरचनात्मक सममिति अक्ष के चहुँदशि पूरे अणु के घूर्णन की संभावना को अणु के आकार एवं इसकी समानान्तर तल में बंधन व्यवस्था को ध्यान में रखते हुए नकारा जा सकता है। गुटोवोस्की एवं पेके¹³ तथा एण्ड्रयू एवं ईऐदेस²² के सिद्धांतों से पूरे अणु के घूर्णन के कारण S₂⁽¹⁾ में कमी को आंकलित किया जा सकता है। उक्त शोधकर्ताओं ने दिखाया है कि सममिति अक्ष के परितः आण्विक घूर्णन के कारण S₂⁽¹⁾ में 0.24 के गणक से कमी आती है। इन गणनाओं से कम हुए अंतर एवं पारस्परिक अंशदान क्रमशः 2.51 तथा 1.58 जी² प्राप्त हुए और इस प्रकार आण्विक घूर्णन की उपस्थिति से दृढ़जाल प्रोटान द्वितीय आघूर्ण 2.51 + 1.58 = 4.09 जी² कम होना चाहिए। यह मान प्रायोगिक तौर पर प्राप्त कमी (8.02 जी²) के मान से मेल नहीं खाता है। अस्तु, आण्विक घूर्णन की संभावना को नकारना उचित ही है। अन्य संभावना बनती है, -COOH समूह के C-C बंध के परितः घूर्णन की। -COOH समूह घूर्णन का द्वितीय आघूर्ण पर प्रभाव को शिलचर¹¹ के संबंध (जिसका विवरण इसी प्रपत्र में पीछे है) से आंकलित किया गया। सैद्धांतिक घूर्णन द्वितीय आघूर्ण 7.41 जी² प्राप्त हुआ जो प्रायोगिक मान 8.02 जी² से पूर्ण अनुरूपता दिखाता है और -COOH समूह घूर्णन की अवधारणा को पुष्ट करता है।

रमैयाह²³ के 303-353 °के ताप परास में अध्ययन एवं यू०वी० स्पेक्ट्रम भी उक्त सीमा में ताप बढ़ने पर P_{ka} मानों में कमी का सुझाव देते हैं। सेडलेक²⁴ तथा एडम्स आदि²⁵ भी घूर्णन की संभावना का सुझाव देते हैं। इस सीमा में सक्रियण ऊर्जा का मान अनुमानतः

12.0 किलो कैलोरी/मोल है(वाघ एवं फेडिन)²⁶। निकटस्थ H— बंधों समूहों के कारण स्टेरिक प्रभावों को रॉबर्ट्स आदि²⁷ ने दर्शाया है। चूँकि गैलिक एसिड में समूह, आंतरिक स्तर पर दृढ़ता से H— बंधित हैं अतः स्वतंत्र घूर्णन असंभव प्रतीत होता है।



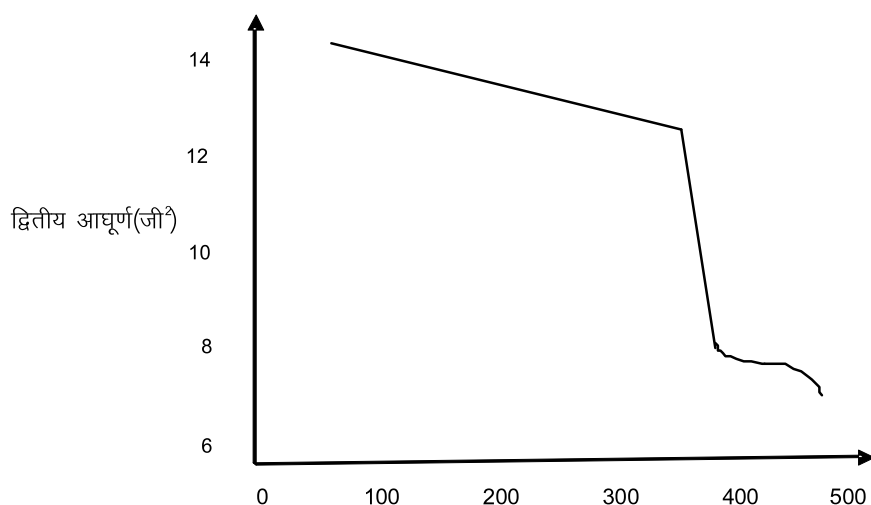
चित्र-1 गैलिक एसिड की आण्विक संरचना

4. प्रयोग एवं निष्कर्ष

विस्तीर्ण रेखा पी0एम0आर0 स्पेक्ट्रम को 12'' चुंबक व्यवस्था के वेरियन एसोसिएट्स के परिवर्तनशील आवृत्ति वाले वर्णक्रममापी से 7.5 मेगा हर्ट्ज की स्थाई अनुनाद आवृत्ति पर टी0आई0एफ0आर0, बॉम्बे में चित्रित किया गया। परिवर्तित आयाम को छोटा रखा गया। मापन की शुद्धता लगभग ± 1 जी² थी। प्रोटान द्वितीय आघूर्ण की गणना ट्रेपीजियम नियम, जिसका विवरण अन्यत्र है¹⁵, से व्युत्पन्न रेखाचित्रों द्वारा किया गया। द्वितीय आघूर्ण का ताप के साथ परिवर्तन चित्र-2 में दर्शित है।

5. आभार

प्रपत्र प्रस्तुतकर्ता प्रोफेसर आर0 विजयराघवन, टी0आई0एफ0आर0, बॉम्बे, के प्रति प्रायोगिक सुविधा हेतु अपना हार्दिक आभार प्रकट करते हैं। प्रस्तुतकर्ता यू0जी0सी0, नई दिल्ली के प्रति आर्थिक सहायता हेतु धन्यवाद ज्ञापन करते हैं।



चित्र-2- द्वितीय आघूर्ण का ताप के साथ परिवर्तन(°के)

संदर्भ

1. हैरी, ए० आर० एवं आन, जे० सी०(1956) एनालिटिक० केम०, खण्ड 28, पृ० 1430।
2. ब्लायोमीफल्ड, एल० ए० एवं अन्य (1964) मि० काइनेटिका फर्न केटालिजा एकडे० नौक० एसएसआर, खण्ड 83(सीए61, 10697 एच)।
3. गोरोदेत्स्की, ऐ० ऐ० एवं अन्य(1961) डोपोविदी एकडे० नौक, यूक्रेन, आर एस आर 812।
4. याशुहारा, एस० एवं मस्यामा, एस०(1958) कगाकू टोकोग्योम, खण्ड 31, पृ० 399।
5. बायकोया, एल० एन० एवं अन्य(1970) जाह० ऑब्सकेक० खिम०, खण्ड 40, पृ० 230।
6. लेरोसेन, ऐ० एल० एवं अन्य(1953) एनालिटिक० केम०, खण्ड 25, पृ० 666।
7. शुतुंग, टी० एवं लोलर, आर० एम०(1950) ज० अमेरि० लीट्क० केम० एशोन०, खण्ड 45, पृ० 324।
8. वॉन व्लेक, जे० एच०(1948) फिजिकल रिव्यू, खण्ड 74, पृ० 1168।
9. एण्ड्र्यू, ई० आर० एवं ईदेज, आर० जी०(1953) प्रोसी० फिजि० सोसा०, खण्ड ए66, पृ० 415।
10. अग्रवाल, एस० सी० एवं अन्य(1972) इण्डियन ज० ऑफ प्योर एण्ड एप्लाइड फिजिक्स, खण्ड 10, पृ० 602।
11. शिलचटर, सी० पी०(1963) प्रिन्सिपल्स ऑफ मैग्नेटिक रैजोनैन्स, हार्पर्स एण्ड रो, न्यू यॉर्क, पृ० 62।
12. ब्लोमबर्गेन, एन० एवं अन्य(1948) फिजिकल रिव्यू, खण्ड 73, पृ० 619।
13. गुटॉव्स्की, एच० एस० एवं फेक, जी० ई०(1958) ज० केम० फिजि०, खण्ड 18, पृ० 162।
14. कूबो, आर० एवं टोमिटा, के०(1954) ज० फिजि० सो० जापान, खण्ड 9, पृ० 888।
15. मिश्रा, एस० सी० एवं अन्य(1978) करेन्ट साइंस, खण्ड 47, अंक 2, पृ० 37।
16. गुप्ता, आर० सी० एवं अग्रवाल, वी० डी०(1967) इण्डियन ज० फिजि०, खण्ड 41, पृ० 559।
17. हवोस्लेफ, जे०(1958) एक्टा क्रिस्टलोग्रा०, खण्ड 11, पृ० 383।
18. नरेर, पी० जी० एम०(1938) प्रो० इण्डियन एकेड० साइंस, खण्ड 7ए, पृ० 251।
19. रोनाल्ड, आर० एस०(1964) ज० फार्म० फार्माकोला०, खण्ड 18, पृ० 664।
20. जारोस्लाव, एफ० एवं मिलान, डब्ल्यू०(1959) केम० एण्ड इंडस्ट्री, खण्ड 52, पृ० 1474।
21. एल्पर्ट, एन० एल०(1947) फिजि० रिव्यू, खण्ड 72, पृ० 637।
22. एण्ड्र्यू, ई० आर० एण्ड ईऐदीज, आर० सी०(1952) प्रो० फिजि० सोसा०, ए65, पृ० 371।
23. रमैयाह, एन० ए० एण्ड चतुर्वेदी, आर० के०(1960) प्रोसी० इण्डियन एकेड० साइंस, खण्ड 51ए, पृ० 177।
24. सेडलाक, बी०(1966) नाहरंग, खण्ड 10, पृ० 155।
25. एडम्स, एम० एवं अन्य(1958) ज० केम० फिजि०, खण्ड 28, पृ० 774।
26. वॉघ, जे० एस० एण्ड फेडिन, ई० आई०(1963) फिजि० ट्रवरडोगो टेला, खण्ड 4, पृ० 1633।
27. रॉबर्ट्स, ई० ए० एच०(1955) केम० एण्ड इंड०, खण्ड 631(सीए 50, 4847ए)।