



## بررسی طیف ارتعاشی و ساختار ۲،۵-دی بروموپیریدین

سمانه اکبری جامی<sup>۱</sup>، بی بی امینه امیدوار<sup>۲</sup>، سید فرامرز طیار<sup>۲\*</sup>

<sup>۱</sup> گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهرود، شاهرود، ایران

<sup>۲</sup> گروه شیمی دانشگاه فردوسی مشهد

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۴/۴/۲۷، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۴/۵/۲۹، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۴/۶/۹

### چکیده

طیف ارتعاشی ۲،۵-دی بروموپیریدین (DBP) به طور تجربی تهیه و با استفاده از روش نظری  $B2PLYP/6-311G^{**}$  محاسبه شده است. طیف های تبدیل فوریه مادون قرمز و رامان به ترتیب در گستره های  $4000-150\text{ cm}^{-1}$  و  $3500-200\text{ cm}^{-1}$  ثبت شده اند. فرکانسهای ارتعاشی هماهنگ محاسبه شده اند و مقادیر مقیاس شده آنها با طیف های تجربی مادون قرمز و رامان مقایسه شده اند. به منظور بررسی و توصیف دقیق ارتعاشات مولکولی با استفاده از نرم افزار گوسین و محاسبات مکانیک کوانتومی، مختصات جابه جایی حرکت های ارتعاشی محاسبه و با استفاده از این مختصات توزیع انرژی پتانسیل هر ارتعاش محاسبه و تجزیه و تحلیل کامل مختصات نرمال کلیه ارتعاشات مولکولی انجام گرفت.

واژه های کلیدی: ۲،۵-دی بروموپیریدین، طیف رامان، طیف زیر قرمز، تجزیه و تحلیل مختصات نرمال،  $PEF$ ،  $DFT$

### ۱. مقدمه

پیریدین ترکیب آلی هتروسیکل است که یکی از C-H های بنزن در آن با یک اتم ازت جانشین شده است. حلقه پیریدین در بسیاری از ترکیبات مهم نظیر ویتامین ها، نیاسین و پیروکسال وجود دارد. این ماده در ترکیبات به صورت یکی از حلالهای مهم در شیمی آلی و به صورت ماده اولیه در شیمی کشاورزی و شیمی داروئی مصرف می شود. شیمی و کاربرد پیریدین و مشتقات آن اخیراً نظر محققین را به خود جلب کرده است و به علت کاربردشان به عنوان مواد واسطه و اهمیت بیولوژیکی آنها به طور وسیعی مورد توجه قرار گرفته اند. اهمیت صنعتی، کشاورزی،

\*عهده دار مکاتبات: سید فرامرز طیار

نشانی: مشهد - دانشگاه فردوسی مشهد - دانشکده علوم - گروه شیمی

پست الکترونیک: E-Mail: sftayyari@hotmail.com

تلفن: ۰۹۱۵۳۱۰۳۵۳۸

و بیولوژیکی پیریدین و مشتقات آن باعث شده است که این ترکیبات از نقطه نظر طیف سنجی نیز به طور گسترده ای مورد مطالعه قرار گیرند [۱۵-۱].

در این پروژه طیف ارتعاشی ۵،۲-دی برمو پیریدین مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته و بر اساس محاسبات نظریه تابعی چگالی تجزیه و تحلیل مختصات نرمال انجام گرفته و توزیع انرژی پتانسیل نوارهای ارتعاشی انجام می گیرد.

## ۲. روش های محاسباتی

کلید محاسبات DFT و آغازین به استفاده از نرم افزار گوسین ۰۹ [۱۳] انجام گرفته است. ساختار بهینه شده برای محاسبه ساختار ارتعاشی مولکول (اعداد موج، شدت نوارهای IR و رامان) مورد استفاده قرار گرفتند. از تابعی B3LYP [۱۴-۱۵]، با تابع پایه 6-311+G(d) و B2PLYP، با تابع پایه 6-31+G(d)، در محاسبات DFT برای بهینه سازی ساختار هندسی استفاده شد. برای محاسبه فرکانس های ارتعاشی هماهنگ و ناهماهنگ [۱۶-۱۷]، شدت فرکانس های طیف زیر قرمز و فعالیت اعداد موج رامان از سطوح B3LYP با تابع پایه 6-311+G(d) و B2PLYP با تابع پایه 6-31G(d) استفاده شده است. به منظور انتساب کامل نوارهای ارتعاشی مشاهده شده به شیوه های ارتعاشی نرمال در مولکول HCA یک تجزیه و تحلیل مختصات نرمال انجام گرفت. مختصات جابه جایی داخلی از خروجی گوسین، طبق روش قبلی [۱۸]، استخراج گردید. در این روش ۳۶ مختصه داخلی استاندارد حاوی ۱۲ مختصه اضافی، طبق جدول ۱، تعریف شد. ۲۴ مختصه تقارنی غیر اضافی، با ترکیب خطی مناسب، از این مختصات داخلی ساخته شد (جدول ۱).

جدول ۱. شرح مختصات داخلی به کار رفته برای محاسبه توزیع انرژی پتانسیل.

|     |          |     |             |     |              |
|-----|----------|-----|-------------|-----|--------------|
| R1  | R(1,2)   | A6  | A(2,3,8)    | D6  | D(1,2,3,8)   |
| R2  | R(1,6)   | A7  | A(4,3,8)    | D7  | D(7,2,3,4)   |
| R3  | R(2,3)   | A8  | A(3,4,5)    | D8  | D(7,2,3,8)   |
| R4  | R(2,7)   | A9  | A(3,4,9)    | D9  | D(2,3,4,5)   |
| R5  | R(3,4)   | A10 | A(5,4,9)    | D10 | D(2,3,4,9)   |
| R6  | R(3,8)   | A11 | A(4,5,6)    | D11 | D(8,3,4,5)   |
| R7  | R(4,5)   | A12 | A(4,5,10)   | D12 | D(8,3,4,9)   |
| R8  | R(4,9)   | A13 | A(6,5,10)   | D13 | D(3,4,5,6)   |
| R9  | R(5,6)   | A14 | A(1,6,5)    | D14 | D(3,4,5,10)  |
| R10 | R(5,10)  | A15 | A(1,6,11)   | D15 | D(9,4,5,6)   |
| R11 | R(6,11)  | A16 | A(5,6,11)   | D16 | D(9,4,5,10)  |
| A1  | A(2,1,6) | D1  | D(6,1,2,3)  | D17 | D(4,5,6,1)   |
| A2  | A(1,2,3) | D2  | D(6,1,2,7)  | D18 | D(4,5,6,11)  |
| A3  | A(1,2,7) | D3  | D(2,1,6,5)  | D19 | D(10,5,6,1)  |
| A4  | A(3,2,7) | D4  | D(2,1,6,11) | D20 | D(10,5,6,11) |
| A5  | A(2,3,4) | D5  | D(1,2,3,4)  |     |              |

سپس همه مختصات تقارنی بروی کلیه مختصات نرمال هنجار شدند. مختصات نرمال هنجار شده برای محاسبه توزیع انرژی پتانسیل (PED) برای هر یک از مختصات نرمال مورد استفاده قرار گرفتند. از کلید واژه "HPModes" برای افزایش دقت بردارهای ویژه فرکانس ارتعاشی (تا پنج رقم اعشار) استفاده شد. محاسبات تجزیه و تحلیل مختصات نرمال با استفاده از برنامه اکسل ۲۰۱۳ شرکت مایکروسافت استفاده شد. نتایج حاصل از محاسبات PED همراه با مشاهدات نرم افزار گوس ویو [۱۹]، انتساب نوارهای ارتعاشی مشاهده شده به شیوه های ارتعاشی نرمال را با دقت کافی در اختیار می گذارد.

### ۳. محاسبات

کلیه محاسبات با استفاده از گوسین ۰۹ [۱۶] انجام گرفته است. بهینه سازی ساختار هندسی در سطح B3LYP [۱۷-۱۸] و با استفاده از تابع پایه 6-311G\*\* انجام شده است. فرکانس های ارتعاشی و مختصات داخلی آنها نیز در سطح نظری \*\*B3LYP/6-311G محاسبه شده اند. به منظور توصیف کامل نوارهای ارتعاشی اصلی مشاهده شده، تحلیلی از مختصات نرمال ارتعاشات مولکولی به عمل آمده است. برای این منظور، مجموعه ای از ۴۷ مختصه داخلی حاوی ۲۰ مختصه داخلی اضافی برای DBP در نظر گرفته شده که در جدول ۱ فهرست شده اند.

جدول ۲. پارامترهای ساختاری Py و DBP محاسبه شده در سطح \*\*B3LYP/6-311G

| Py                   |        | DBP                  |        |
|----------------------|--------|----------------------|--------|
| BI (A <sup>0</sup> ) |        | BI (A <sup>0</sup> ) |        |
| C2-C3                | 1.3936 | C2-C3                | 1.3954 |
| C3-C4                | 1.3916 | C3-C4                | 1.3889 |
| C4-C5                | 1.3916 | C4-C5                | 1.3928 |
| C5-C6                | 1.3936 | C5-C6                | 1.3908 |
| C6-N1                | 1.3366 | C6-N1                | 1.3370 |
| N1-C2                | 1.3366 | N1-C6                | 1.3144 |
| C2-H7                | 1.0867 | C2-Br7               | 1.9243 |
| C3-H8                | 1.0837 | C3-H8                | 1.0814 |
| C4-H9                | 1.0843 | C4-H9                | 1.0826 |
| C5-H10               | 1.0837 | C5-Br 10             | 1.9089 |
| C6-H11               | 1.0867 | C6-H11               | 1.0841 |
| BA (°)               |        | Ba(°)                |        |
| C3-C2-H7             | 120.3  | C2-C1-Br10           | 118.6  |
| C-C5-H11             | 120.3  | C4-C5-H9             | 121.2  |
| C1-C2-H9             | 120.3  | C1-C2-H8             | 121.2  |
| C5-C4-H10            | 120.3  | C5-C4-Br11           | 120.0  |
| C1-C2-C3             | 118.5  | C1-C2-C3             | 117.4  |
| C3-C4-C5             | 118.5  | C3-C4-C5             | 119.4  |
| C2-C3-C4             | 118.5  | C2-C3-C4             | 118.4  |
| C3-C2-H9             | 121.3  | C3-C2-H8             | 121.3  |
| C3-C4-H10            | 121.3  | C3-C4-Br11           | 120.6  |
| C2-C3-H7             | 120.7  | C2-C3-H7             | 120.7  |
| C4-C3-H7             | 120.7  | C4-C3-H7             | 120.9  |
| C2-C1-N6             | 123.7  | C2-C1-N6             | 124.5  |
| N6-C1-H8             | 116.0  | N6-C1-Br10           | 116.9  |

BI طول پیوند و BA زاویه پیوند.

با استفاده از این مختصات، یک مجموعه مختصات غیر اضافی تقارنی محلی با ترکیب خطی مناسب از مختصات داخلی ایجاد شده است که در جدول ۲ داده شده است. توزیع انرژی پتانسیل (PED) در هر یک از ارتعاشات بنیادی مولکول با استفاده از مختصات تقارنی محاسبه شده اند. با

ترکیب مختصات نتایج نرم افزار گوس ویو [۷]، جنبه های تقارنی، و PED ارتعاشات مولکول با دقت بسیار بالایی انجام شده است. انتساب ارتعاشات بر اساس مقایسه فرکانس ها و شدتهای نسبی نوارهای ارتعاشی طیف های مادون قرمز و رامان انجام گرفته است.

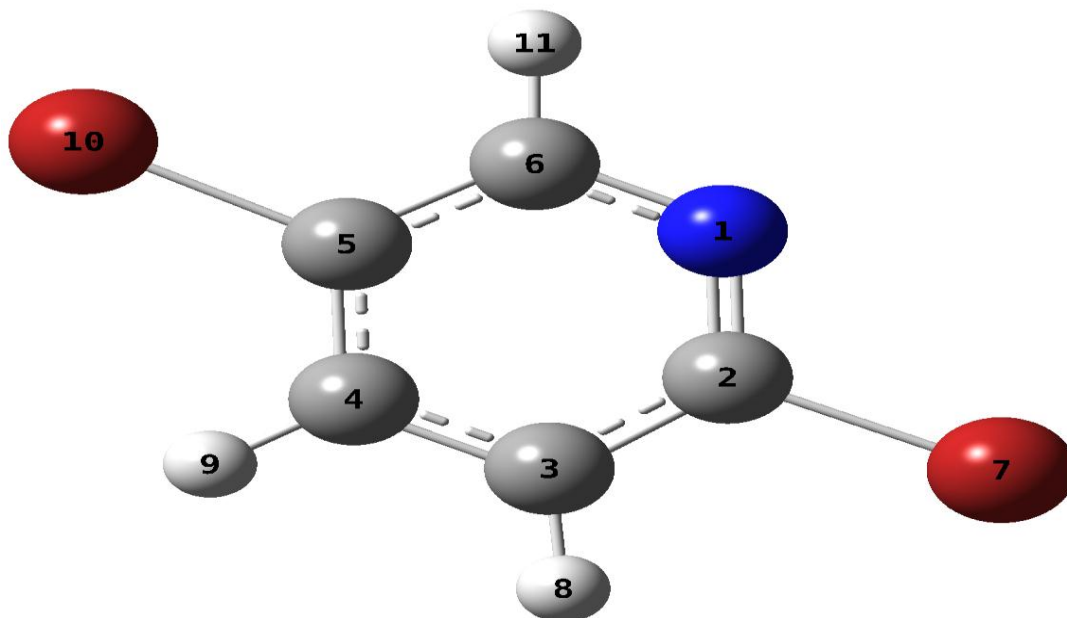
#### ۴. تجربی

۲-۵ دی برمو پیریدین از شرکت سیگما-آلدریچ خریداری و در حلال دی کلرو اتان با روش بازبلورین شدن خالص سازی شد. طیف های مادون قرمز با استفاده از طیف سنج تبدیل فوریه Bomem B-154 در ناحیه  $600-4000\text{ cm}^{-1}$  ثبت شده اند. طیف مادون قرمز با توان تفکیک  $2\text{ cm}^{-1}$  و میانگین گیری ۱۵ اسکن بدست آمده است. طیف زیر قرمز دور در ناحیه  $150-600\text{ cm}^{-1}$  با استفاده از یک طیف سنج تبدیل فوریه Thermo-Nicolet NEXUS 870 FT-IR مجهز به آشکار ساز DTGS/Polyethylene و یک مقسم پرتو نوری Solid Substrate تهیه شده است. این طیف با توان تفکیک  $2\text{ cm}^{-1}$  و میانگین گیری ۶۴ اسکن به دست آمده است. طیف رامان با استفاده از طیف سنج تبدیل فوریه Bomem B-154 با استفاده از پرتو  $1064\text{ nm}$  لیزر Nd:YAG با شدت  $400\text{ mW}$  و مجموعه ای از دو فیلتر هولوگرافی برای حذف پخش رابلی در ناحیه  $200-3500\text{ cm}^{-1}$  ثبت شده است. طیف رامان با توان تفکیک  $2\text{ cm}^{-1}$  و میانگین گیری ۵۰ اسکن به دست آمده است.

#### ۵. نتایج و بحث

##### ۵-۱. ساختار هندسی

هندسه بهینه شده کامل پیریدین و DBP در جدول ۳ مقایسه در شکل ۱ نمایش داده شده است. چنانکه جدول ۱ نشان می دهد، استخلاف اتمهای هیدرژن با اتم برم تغییرات قابل توجهی هم در طول پیوندهای C-C و C-N حلقه هم در زوایای پیوندی ایجاد می کند. نا منظم بودن این تغییرات نشانه تغییر در توزیع بار الکتریکی روی اتمهای حلقه است تا اثرات فضایی.



شکل ۱. هندسه بهینه شده کامل DBP

جدول ۳. فرکانس های ارتعاشی و انتساب های مربوطه برای DBP.a

| sym | نظری |                 |     | عملی       |          |                          |          |              |          | انتساب نوارهای ارتعاشی |
|-----|------|-----------------|-----|------------|----------|--------------------------|----------|--------------|----------|------------------------|
|     | Fs   | I <sub>IR</sub> | RA  | رامان جامد | شدت نسبی | زیرقرمز CCl <sub>4</sub> | شدت نسبی | زیرقرمز جامد | شدت نسبی |                        |
| A'  | 3102 | 0               | 123 | 3102       | 2        | 3112                     | 1        | 3103         | 14       | 2                      |
| A'  | 3085 | 0               | 60  | 3079       | 1        | 3081                     | 0.4      | 3079         | 3        | 20b                    |
|     |      |                 |     | 3048       | 6        |                          |          | 3049         | 5        |                        |
| A'  | 3069 | 5               | 85  | 3028       | 6        | 3051                     | 1        | 3026         | 50       | nCH11                  |
| A'  | 1552 | 18              | 11  | 1546       | 2        | 1552                     | 35       | 2555         | 52       | 8b                     |
| A'  | 1544 | 20              | 26  | 1547       | 6        | 1543                     | 3        | 1547         | 27       | 8a                     |
| A'  | 1433 | 159             | 1   | 1437       | 1        | 1445                     | 98       | 1440         | 94       | 19b                    |
|     |      |                 |     |            |          | 1432                     | 39       | 1432         | 8        | 2 x 719=1438           |
|     |      |                 |     |            |          | 1394                     | 6        | 1395         | 17       | 918+482=1400           |
| A'  | 1346 | 34              | 3   | 1359       | 1        | 1351                     | 34       | 1358         | 38       | 19a                    |
|     |      |                 |     |            |          | 1345                     | 6        | 1317         | 4        | 1000+319=1319          |
| A'  | 1276 | 1               | 3   | 1277       | 3        | 1276                     | 2        | 1277         | 13       | 3                      |
| A'  | 1238 | 1               | 3   | 1228       | 3        |                          |          |              |          | 14                     |
| A'  | 1124 | 5               | 1   | 1138       | 1        | 1131                     | 4        | 1141         | 20       | 15                     |
|     |      |                 |     |            |          | 1121                     | 6        | 1125         | 10       | 717+422=1139           |
|     |      |                 |     |            |          | 1100                     | 46       | 1114         | 20       | 717+407=1124           |
| A'  | 1080 | 178             | 0   | 1088       | 4        | 1092                     | 100      | 1093         | 100      | 18b                    |
| A'  | 1067 | 20              | 39  | 1083       | 25       | 1084                     | 24       | 1078         | 53       | 1                      |
| A'  | 987  | 66              | 2   | 1000       | 1        | 1003                     | 61       | 1000         | 98       | 12                     |
|     |      |                 |     |            |          | 1002                     | 7        | 993          | 8        | 1317-319?              |
| A'' | 958  | 0               | 0   |            |          |                          |          |              |          | 17b                    |
| A'' | 920  | 3               | 1   | 911        | 1        | 918                      | 5        | 914          | 15       | 10a                    |
| A'' | 818  | 29              | 0   | 820        | 1        | 822                      | 38       | 832          | 62       | 10b                    |
| A'  | 731  | 1               | 15  | 737        | 51       |                          |          | 736          | 24       | 6b                     |
| A'' | 721  | 3               | 0   | 718        | 1        | 719                      | 6        | 717          | 21       | 4                      |
| A'  | 614  | 4               | 5   | 626        | 11       | 620                      | 6        | 626          | 45       | 6a                     |
| A'' | 478  | 8               | 0   | 482        | 2        |                          |          | ۴۸۲          | S        | 16a                    |
| A'' | 410  | 4               | 0   | 413        | 1        |                          |          | 422          | S        | 16b                    |
| A'  | 404  | 25              | 0   |            |          |                          |          | 407          | M        | vaC-Br                 |
| A'  | 311  | 1               | 1   | 319        | 11       |                          |          | 319          | w        | δaC-Br                 |
| A'' | 266  | 0               | 1   | 285        | 11       |                          |          |              |          | γC-Br                  |
| A'  | 208  | 0               | 8   | 215        | 100      |                          |          |              |          | vsC-Br                 |
| A'  | 160  | 0               | 0   |            |          |                          |          |              |          | δC-Br                  |
| A'' | 71   | 0               | 0   |            |          |                          |          |              |          | γαC-Br                 |

کلید محاسبات در سطح B2PLYP/6-311G(d,p) انجام گرفته است. Sym تقارن؛ Fs فرکانس مقیاس شده؛ IIR شدت نظری زیر قرمز؛ RA

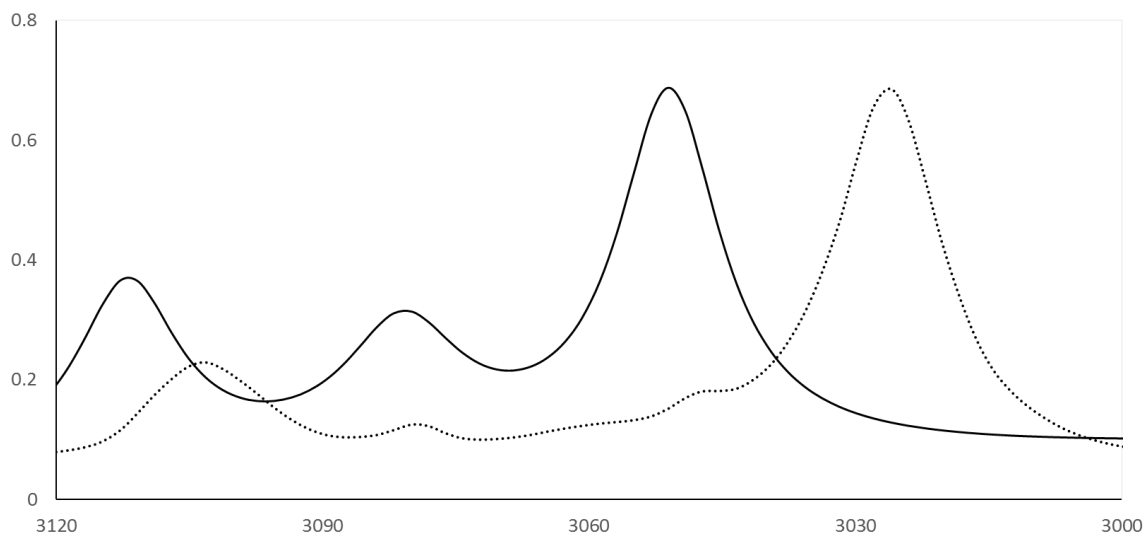
## ۲-۵. تفسیر طیف های تجربی

فرکانسهای تجربی و نظری DBP همراه با انتساب نوارهای ارتعاشی به شیوه های ارتعاش و PED هر یک از ارتعاشات در جدول ۴ داده شده اند.

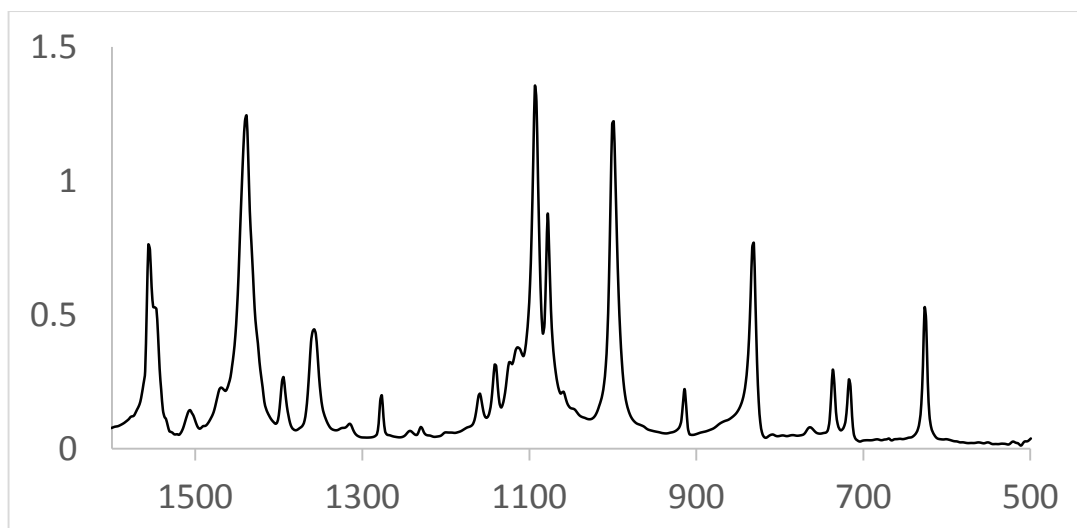
جدول ۴. تجزیه و تحلیل مختصات نرمال ارتعاشات اصلی DBP و PED های مربوطه.<sup>a</sup>

|     | F    | A            | این پروژه   | [19] مرجع   |
|-----|------|--------------|---|---|
| v1  | 3102 | 2            | vCH(80)   | vCH(95)   |
| v2  | 3085 | 20b          | vCH(78)   | vCH(99)   |
| v3  | 3069 |              | vCH <sub>11</sub> (75)  | vCH(97)   |
| v4  | 1552 | 8b           | $\delta$ CH(28), vCC(27), vCN(14), $\delta$ CC(10)  | vCH(53), dHC(11)  |
| v5  | 1544 | 8a           | $\delta$ CH(36), vCC(27)  | vCH(42), dCCC(11)   |
| v6  | 1433 | 19b          | $\delta$ CH(62), vCC(15)  | $\delta$ HCH(63), nCC(11)                                     |
| v7  | 1346 | 19a          | $\delta$ CCH(46), vCC(17), $\delta$ CBr(13), vCN(9)   | vNC(14), dHC(14), dHCN(10)                                    |
| v8  | 1276 | 3            | $\delta$ CCH(64), vCN(10)   | $\delta$ HNC(41), vCN(15), $\delta$ HC(12)                    |
| v9  | 1238 | 14           | vCC(43), vCN(23), $\delta$ CH(21), $\delta$ CBr(10)   | vNC(48), vCC(37)  |
| v10 | 1124 | 15           | $\delta$ CH(60), vCC(14)  | vCH(59), vCC(20)  |
| v11 | 1080 | 18b          | $\delta$ CH(36), vCC(16), vCBr(14)  | vCC(19), $\delta$ CH(17), $\delta$ CCC(11)                    |
| v12 | 1067 | 1            | vCC(30), vCBr(20), $\delta$ CH(13), vCN(12)   | vCC(42), vNC(22), $\delta$ CNC(13), vCBr(10)                  |
| v13 | 987  | 12           | $\delta$ CH(22), $\delta$ CCC(22),  | $\delta$ CCN(26), $\delta$ CCC(13), $\delta$ CNC(13)          |
| v14 | 958  | 17b          | $\gamma$ CCH(80), R(10)   | $\tau$ CCC(20), $\tau$ HCNC                                   |
| v15 | 920  | 10a          | $\gamma$ CH(53), R(37)  | $\tau$ HCNC(67), $\tau$ CCCN(16)                              |
| v16 | 818  | 10b          | $\gamma$ CH(77), R(12)  | $\tau$ HCNC(76)   |
| v17 |      | 6b           | vCBr(19), $\delta$ CCC(18), $\delta$ CBr(18), $\delta$ NCC(15), $\delta$ CH(14)                 | $\tau$ CNCC(50), $\tau$ HCNC(21), $\gamma$ BrCCC(14)          |
| v18 | 721  | 4            | R(56), $\gamma$ CH(34)  | $\delta$ CCC(48), vBrC(21), vCC(10),                          |
| v19 | 614  | 6a           | $\delta$ CH(30), $\delta$ CC(22), $\delta$ CBr(12), $\delta$ NCC(10), $\delta$ CNC(12), vCC(10) | $\delta$ CNC(27), $\delta$ CCC(26), $\delta$ CNC(18), vCC(10) |
| v20 | 478  | 16a          | R(43), $\gamma$ CH(41)  | $\gamma$ BrCCC(49), $\tau$ HCNC(38)                           |
| v21 | 410  | 16b          | R(44), $\gamma$ CH(24), $\gamma$ CBr(25)  | $\tau$ CCC(48), $\tau$ CNCC(25), $\tau$ HCNC(21)              |
| v22 | 404  | vaCBr        | vaCBr(55), $\delta$ CCC(10)   | vBrC(82)  |
| v23 | 311  | $\delta$ CBr | $\delta$ CBr(63), $\delta$ CCH(10)  | $\delta$ NBr(45), $\delta$ CBr(45)                            |
| v24 | 266  | vCBr         | $\gamma$ CBr(69), $\gamma$ CCH(16), R(12)   | $\tau$ CCCN(13), $\delta$ BrCC(13)                            |
| v25 | 208  | vsCBr        | vsCBr(37), $\delta$ CBr(14), dCCC(14), dNCC(10)   | vBrC(67), $\delta$ CNC(17)                                    |
| v26 | 160  | $\delta$ CBr | $\delta$ CBr(73)  | $\delta$ CBr(49), $\delta$ BrCN(40)                           |
| v27 | 71   | $\gamma$ CBr | $\gamma$ CBr(60), R(22), $\gamma$ CCH(13)   | $\tau$ CCCN(57), $\gamma$ BrCCC(35)                           |

طیف زیر قرمز جامد و محلول DBP در تتراکلرید کربن در شکل ۲ با یکدیگر مقایسه شده اند. طیف ارتعاشی ماده مورد مطالعه قبلاً مورد بررسی قرار گرفته [۱۹] ولی به نظر می رسد اشکالات فراوانی هم در موقعیت نوارهای ارتعاشی و هم در تفسیر آنها وجود دارد. در جدول ۵ نتایج انتساب نوارهای ارتعاشی به دست آمده در این پروژه با نتایج داده شده توسط KOC و CİRAK [۱۹] مقایسه شده اند. از کتاب ویلسون [۲۰] برای نامگذاری ارتعاشات حلقه پیریدین استفاده شده است. طیف زیر قرمز و رامان فاز جامد DBP به ترتیب در شکل های ۳ و ۴ نمایش داده شده اند.



شکل ۲. مقایسه طیف های محلول و جامد DBP در ناحیه ارتعاش کششی گروه های CH



شکل ۳. طیف زیر قرمز جامد DBP

#### ۳۳۰۰-۱۶۰۰ $\text{cm}^{-1}$ ناحیه ۱-۲-۵

در این ناحیه انتظار می رود سه نوار مربوط به حرکت های ارتعاشی C-H مشاهده شود. سه نوار در طیف محلول DBP در تتراکلرید کربن در ۳۱۰۲، ۳۰۸۰، و  $3051 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب به  $\nu_2$ ،  $\nu_{20b}$ ، و  $\nu_{CH_{11}}$  نسبت داده شده اند. نوار  $3050 \text{ cm}^{-1}$  یک نوار بسیار قوی است در طیف رامان و IR حالت جامد DBP چهار نوار در حدود ۳۱۰۰، ۳۰۸۰، ۳۰۵۰، و  $3030 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می شود که نوار  $3030 \text{ cm}^{-1}$  قویترین نوار در طیف زیر قرمز جامد است. نوار  $3050 \text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش کششی پیوند C-H<sub>11</sub> مربوط است و چنانکه ملاحظه می شود، این ارتعاش در فاز جامد به دو نوار شکافته می شود. این امر را می توان به برهمکنش اتمهای برم با H<sub>11</sub> مولکولهای مجاور مربوط دانست که منجر به تشکیل یک پیوند هیدروژنی برون مولکولی می گردد. این برهمکنش در محلول از بین می رود و باعث یک جابه جایی در حدود  $30 \text{ cm}^{-1}$  می گردد.

۲-۲-۵. ناحیه  $1000-1600\text{ cm}^{-1}$ 

در این ناحیه انتظار داریم نوارهای مربوط به ارتعاشات کششی C-C و C-N و خمش داخل صفحه C-H را مشاهده کنیم. دو نوار ارتعاشی نسبتاً قوی در طیف زیر قرمز جامد DBP در  $1555\text{ cm}^{-1}$  و  $1547\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می شود. این دو نوار به ترتیب به 8b و 8a نسبت داده می شوند. تجزیه و تحلیل مختصات نرمال ارتعاشات مولکولی نشان دهنده آن است که در ارتعاش اول 8b، حرکت‌های کششی C-C و C-N به ترتیب ۲۷٪ و ۱۴٪ سهم دارند حال آنکه خمش‌های C-H و CCC به ترتیب ۲۸٪ و ۱۰٪ سهم اند. KOÇ و ÇIRAK [۱۹] این ارتعاش را عمدتاً به کشش CH نسبت داده اند. نوار دوم،  $1547\text{ cm}^{-1}$ ، نیز تقریباً وضعیت مشابهی دارد و ۳۶٪ خمش CH و ۲۷٪ کشش CC تشکیل شده است. KOÇ و ÇIRAK [۱۹] این نوار را نیز عمدتاً به کشش CH نسبت داده اند. در طیف زیر قرمز DBP در فاز جامد یک نوار بسیار قوی در  $1440\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می شود که با یک شانه ضعیف در  $1432\text{ cm}^{-1}$  همراهی می شود. این نوار به ارتعاش 19b حلقه پیریدین مربوط است. این یکی از نادرترین فرکانسی است که PED محاسبه شده در این کار با PED گزارش شده توسط KOÇ و ÇIRAK [۱۹] تقریباً یکسان است. نوار شانه مشاهده شده در  $1432\text{ cm}^{-1}$  در طیف محلول  $\text{CCl}_4$  به میزان قابل توجهی تشدید شده است که به نظر می رسد به اورتون نوار  $719\text{ cm}^{-1}$  مربوط باشد که با 19b در تشدید فرمی است و این تشدید در طیف محلول به شدت افزایش می یابد. نوار نسبتاً قوی دیگری در این ناحیه در طیف زیر قرمز فاز جامد در  $1395\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می شود که در فاز محلول تقریباً دو سوم شدت خود را از دست می دهد. بسیار محتمل است که این یک نوار ترکیبی باشد که از دو مولفه  $1000\text{ cm}^{-1}$  و  $319\text{ cm}^{-1}$  ایجاد شده باشد. قویترین نوار مشاهده شده در طیف زیر قرمز DBP مربوط به نوار ارتعاشی نرمال 18b است که در  $1092\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می شود. قویترین نوار طیف رامان در این ناحیه نیز به حرکت تنفسی حلقه پیریدین، n1، مربوط می شود که در  $1083\text{ cm}^{-1}$  ظاهر می گردد. از دیگر نوارهای قوی در این ناحیه طیفی نوار زیر قرمز بسیار قوی در  $1000\text{ cm}^{-1}$  است که v12 حلقه پیریدین است. نوار رامان مربوط به این ارتعاش، چنانکه به طور نظری پیش بینی شده است بسیار ضعیف است و در  $1000\text{ cm}^{-1}$  به صورت نوار بسیار ضعیفی ظاهر می گردد.

۳-۲-۵. ناحیه زیر  $1000\text{ cm}^{-1}$ 

در این ناحیه انتظار داریم نوارهای مربوط به تغییر شکل‌های حلقه پیریدین، خمش‌های خارج از صفحه CH و ارتعاش‌های مربوط به پیوند C-Br را مشاهده کنیم. نوارهای زیر قرمز مشاهده شده در  $920\text{ cm}^{-1}$  و  $820\text{ cm}^{-1}$  به حرکت‌های خارج از صفحه خمش CH، 10a و 10b نسبت داده شده اند. هر دو نوار در طیف رامان به طور بسیار ضعیفی مشاهده می شوند. یک نور قوی در طیف رامان در  $737\text{ cm}^{-1}$  ظاهر می شود که به 6b نسبت داده می شود و نوارهای با شدت متوسط در ۶۲۶، ۳۱۹، ۲۸۵، و نوار بسیار قوی در  $200\text{ cm}^{-1}$  در طیف رامان به ترتیب به 6a، خمش داخل صفحه C-Br، خمش داخل صفحه C-Br و کشش متقارن C-Br نسبت داده می شوند.

## ۶. نتیجه گیری

طیف‌های زیر قرمز و رامان HCA برای اولین بار ثبت گردید. ساختار و طیف ارتعاشی این مولکول با استفاده از سطح محاسباتی B3LYP/6-311+G(d) مورد بررسی قرار گرفت. علاوه بر این با استفاده از مختصات جابجایی حاصل از خروجی گوسین توزیع انرژی پتانسیل ارتعاش‌های این مولکول انجام و یک تجزیه و تحلیل مختصات نرمال انجام گرفت. نتایج محاسبات توافق خوبی با نتایج تجربی دارند.



## ۷. مراجع

- [1] M. Kumar, M. Srivastava, R.A. Yadav, *Spectrochim. Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 111 (2013) 242.
- [2] K.N. Wong, S.D. Colson, *J. Mol. Spectrosc.*, 104 (1984) 129.
- [3] K.B. Wiberg, V.A. Walters, K.N. Wong, S.D. Colson, *J. Phys. Chem.*, 88 (1984) 6067.
- [4] M. Szafran, J. Koput, *J. Mol. Struct.*, 565 (2001) 439.
- [5] D.Y. Wu, M. Hayashi, S.H. Lin, Z.Q. Tian, *Spectrochim. Acta Part A*, 60 (2004) 137.
- [6] G. Pongor, P. Pulay, G. Fogarasi, J.E. Boggs, *J. Am. Chem. SOC.*, 106 (1984) 2165.
- [7] L. Corrsin, B.J. Fax, R.C. Lord, *J. Chem. Phys.*, 21 (1953) 1170.
- [8] H.D. Stidham, D.P. DiLella, *J. Raman Spectrosc.*, 9 (1980) 247.
- [9] J.K. Wilmshurts, H.J. Bernstein, *Can. J. Chem.*, 35 (1957) 1183.
- [10] V.A. Walters, D.L. Snavelly, S.D. Colson, K.B. Wiberg, K.N. Wong, *J. Phys. Chem.*, 90 (1986) 592.
- [11] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *J. Mol. Spectrosc.*, 114 (1985) 445.
- [12] A.D. Boese, J.M.L. Martin, *Phys. Chem. Phys.*, 14 (2003) 1.
- [13] T.D. Klots, *Spectrochim. Acta Part A*, 54 (1998) 1481.
- [14] H.D. Stidham, D. P. DiLella, *J. Raman Spectrosc.*, 8 (1979) 180.
- [15] D.P. DiLella, H.D. Stidham, *J. Raman Spectrosc.*, 8 (1980) 90.
- [16] Gaussian 09, Revision A.02, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, and D.J. Fox, *Gaussian, Inc., Wallingford CT.*, (2009).
- [17] A.D. Becke, *Chem. Phys.*, 98 (1993) 5648.
- [18] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev.*, B 37 (1988) 875.
- [19] KOÇ, ÇIRAK, *Phys. Chem. Phys.*, 3 (2010) 115.
- [20] E.B. Wilson, *Phys. Rev.*, 45 (1934) 706.