



تجزیه و تحلیل طیف های ارتعاشی پیریدین و پیریدین پرکلرات

بی بی امینه امیدوار^۱، سید فرامرز طیار^۲، محمد وکیلی^۲

^۱گروه شیمی، واحد بین الملل، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد

^۲گروه شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۴/۱۱/۳، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۴/۱۲/۸، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۵/۱/۱۷

چکیده

طیف های زیر قرمز و رامان پیریدین (Py) و نمک پرکلرات (PyHClO_4) به ترتیب در گستره $4000-450$ و $3200-200$ cm^{-1} ثبت شده اند. ساختار و طیف های ارتعاشی با استفاده از محاسبات نظریه چگالی تابعی (DFT) بررسی شده اند. به علت عدم موفقیت B3LYP در پیش بینی طیف های ارتعاشی یون ClO_4 از سطح محاسباتی B2PLYP برای محاسبه طیف ارتعاشی استفاده شد. از توابع پایه گوناگونی برای پیش بینی قابل قبولی از طیف ارتعاشی یون منفرد ClO_4 در محلول استفاده شد. هندسه Py و PyHClO_4 در فاز گازی و همچنین در محلول (با استفاده از روش PCM) محاسبه شده اند. طبق این محاسبات، ساختار و قدرت پیوند هیدروژنی در PyHClO_4 به شدت تحت تاثیر محیط قرار می گیرند. پیوند هیدروژنی در نمک پیریدین با استفاده از روش اتم در مولکول (AIM) مورد بحث و بررسی قرار گرفتند. طیف ارتعاشی نا-هماهنگ Py نیز با روش B3LYP/6-311++G(d,p) محاسبه شده است. تجزیه و تحلیل مختصات نرمال با استفاده از مختصات داخلی به دست آمده از سطح محاسباتی B2PLYP/6-31G** برای هر دو ترکیب انجام شده است.

واژه های کلیدی: DFT، پیریدین، پیریدین پرکلرات، انتساب ارتعاشی، تجزیه و تحلیل مختصات نرمال.

۱. مقدمه

پیریدین (آزابنزن یا آزن) یک آمین ترشری هتروسیکلیک است که با یک حلقه شش عضوی مشخص می شود، که با جایگزینی یک واحد هیدروژن-کربن در حلقه بنزن با یک اتم ازت مشخص می شود ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$). ساده ترین عضو خانواده پیریدین خود پیریدین است. پیریدین و

*عهده دار مکاتبات: سید فرامرز طیار

نشانی: گروه شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد

تلفن: ۰۹۱۵۳۱۰۳۵۳۸، پست الکترونیک: tayyari@um.ac.ir E-Mail:

مشتقات آن در حوزه صنعت و همچنین بیوشیمی از اهمیت ویژه ای برخوردارند [۱-۳]. این ترکیبات در بسیاری از فرآیندهای زیست حیاتی شرکت دارند و ترکیب مادر بسیاری از داروها از جمله باربیتورات هستند [۴]. پیریدین ها به عنوان حلال و ماده شروع کننده برای سنتز بسیاری از مواد نظیر حشره کش ها، علف کش ها [۵]، داروها، و ویتامین ها [۳] طعم غذا و افزودنی های خوراکی [۶] و لاستیک ها [۷]، مواد انفجاری [۸]، ضد عفونی کننده ها [۹] و چسب ها [۱۰] مورد استفاده قرار می گیرند. پیریدین و مشتقات آن از نظر طیف بینی نیز از اهمیت ویژه ای برخوردارند که حجم عظیمی از مقالات در این مورد موید این مساله است [۱۱-۲۱].

نمک های پیریدینیوم واسطه های سنتزی ترکیبات زیست شناختی [۲۲-۲۳] و از فعالیت های ضد میکروبی و ضد ویروسی برخوردارند [۲۴]. با وجود چندین پژوهش در رابطه با مطالعه طیف های ارتعاشی این املاح، تا جایی که ما اطلاع داریم، هیچ گزارشی در باره تجزیه و تحلیل طیف های ارتعاشی، محاسبات نظری، و ماهیت پیوند هیدرژنی این مواد گزارش نشده است. پیوند هیدرژنی در پیریدینیوم پرکلرات به طور مقایسه ای با استفاده از طیف سنجی ارتعاشی و شیفت شیمیایی توسط ایوگانس و همکاران مورد بررسی قرار گرفته است [۲۵]. طیف ارتعاشی پیریدینیوم پرکلرات به طور مقایسه بدون هرگونه مطالعه نظری نیز مطالعه شده است [۲۶]. طیف رامان و تفرق پرتو X دوتره پیریدینیوم پر کلرات، $d5PyHClO_4$ ، توسط کیچانوف و همکاران به منظور مطالعه انتقال فاز مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته است [۲۷]. هدف از این پژوهش مطالعه طیف های ارتعاشی و ماهیت پیوند هیدرژنی پیریدینیوم پرکلرات، $PyHClO_4$ ، با استفاده از نظریه تابعی چگالی و تجزیه و تحلیل مختصات نرمال است. از نتیجه به دست آمده برای مطالعه اثر تشکیل نمک بر ساختار، فرکانس های ارتعاشی و شرکت شیوه های داخلی در ارتعاشات نرمال پیریدین استفاده می شود.

۲. روش های تجربی

Py از شرکت شیمیایی آلد ریچ خریداری و بدون هرگونه خالص سازی بیشتر مورد بررسی قرار گرفت. $PyHClO_4$ با اضافه کردن $HClO_4$ به پیریدین و باز کریستال کردن، طبق روش Cook [۲۶] تهیه شد. طیف های زیر قرمز میانه این ترکیبات با یک دستگاه طیف سنج تبدیل فوریه BOMEM B-154 در گستره $4000-400\text{ cm}^{-1}$ تهیه شده اند. طیف های زیر قرمز دور این ترکیبات با یک دستگاه طیف سنج تبدیل فوریه Thermo Nicolet Nexus 870 مجهز به یک آشکار ساز DTGS/polyethylene تهیه شده اند. طیف های رامان با استفاده از دستگاه طیف سنج تبدیل فوریه BOMEM B-154 مجهز به یک مقسم نوری ZnSe و آشکار ساز InGaAs ثبت گردید. پخش رایلی با مجموعه ای از دو عدد فیلتر هولوگرافی حذف شد. توان نور تابیده شده بر نمونه 300 mW انتخاب شد.

۳. روش های محاسباتی

با استفاده از مدل هیبریدی سه پارامتری تابعی چگالی B3LYP [۲۸-۲۹] با تابع پایه $6-311++G^{**}$ بهینه سازی کامل هندسه مولکول ها انجام شده است. این تابع پایه شکافته ظرفیتی سه گانه، توابع نفوذی و قطبیده روی تمام اتمها قرار می دهد. متعاقباً فرکانس های ارتعاشی هماهنگ و ناهماهنگ [۳۰-۳۱] شدت های خطوط زیر قرمز و فعالیت های پخش رامان در همین سطح نظری محاسبه شدند. کلیه محاسبات با گوسین ۰۹ [۳۲] انجام شده است. از برنامه گوس ویو [۳۳] برای نمایش جابجایی های اتمی شیوه های ارتعاشی نرمال استفاده شده است. برای توصیف کمی و کامل شیوه های ارتعاشی نرمال از تجزیه و تحلیل مختصات نرمال استفاده شد. مختصات نرمال و توزیع انرژی پتانسیل شیوه های ارتعاشی

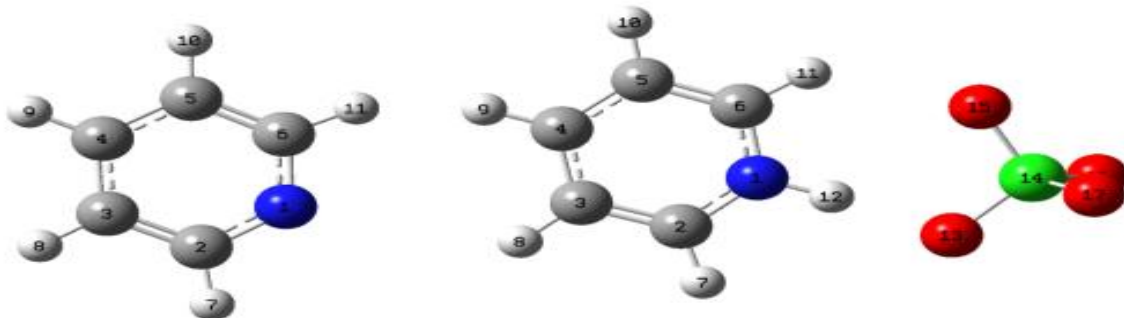
(PED) با ترکیب مناسب مختصات داخلی به دست آمده از خروجی گوسین محاسبه شدند. انتساب فرکانس های ارتعاشی بر مبنای مقایسه فرکانس های ارتعاشی رامن و زیر قرمز محاسبه شده و مشاهده شده انجام شده است.

به علت قطبش شدید PyClO_4 و داشتن گشتاور دو قطبی بسیار بزرگ اعداد موج محاسبه شده در فاز گازی تفاوت بسیار زیادی با مقادیر مشابه در فازهای مترکم دارند. مدل PCM توسعه یافته به وسیله توماسی (Tomacy) و پرسیکو (Persico) [۳۴] برای محاسبات میدان خود سازگارواکنش (SCRF) محلول ترکیبات مورد مطالعه به کار گرفته شد. PCM در سطح $\text{B3LYP/6-311++G}^{**}$ برای پیش بینی اثرات حلال بر ساختار و اعداد موج ارتعاشی هماهنگ بکار رفت. برای تجزیه و تحلیل شیوه های ارتعاشی نرمال PyHClO_4 از محاسبات فرکانس در سطح B2PLYP/6-31G^{**} در محلول CH_3CN استفاده شد. به منظور تعیین دقیق موقعیت فرکانس نوارهای ارتعاشی همنهشت و مخفی از تابع لورنسی برای تفکیک نوارهای ارتعاشی طیف های زیر قرمز استفاده شد. برای محاسبه چگالی الکترونی و تخمین قدرت پیوند هیدروژنی در PyHClO_4 از نرم افزار AIM 2000 [۳۵] طبق نظریه بدر (Bader) اتم در مولکول ها [۳۶] استفاده شد.

۴. نتایج و بحث

۴-۱ هندسه مولکولی

ساختار و شماره اتمی Py و PyHClO_4 در شکل ۱ نشان داده شده اند. برخی از پارامترهای ساختاری مهم Py و PyHClO_4 در فاز گازی و در محلول در جدول ۱ داده شده اند. مطابق این جدول طول پیوندهای C-C و C-N با تشکیل نمک به شدت تغییر می کنند. این امر را می توان به توزیع جدید بار الکتریکی در اتم های حلقه پیریدین به علت شرکت زوج الکترون های تنهای اتم ازت در پیوند N-H ارتباط داد. از طرف دیگر، چنانکه از جدول ۱ استنباط می شود، برای مولکول PyHClO_4 طول پیوندهای C2-C3، C4-C5، و C5-C6 در محلول به میزان قابل توجهی بزرگتر از مقادیر متناظر در فاز گازی است، در صورتی که C6-N، C2-N و C3-C4 در محلول کوتاه تر از مقادیر مذکور فاز گازی است. چنانکه در شکل ۱ مشاهده می شود در PyHClO_4 دو پیوند هیدروژنی بین یون پیریدینیوم و یون پرکلرات وجود دارد. یکی از این پیوندها، N-H...O13، نسبتاً قوی و دیگری، CH11...O15، ضعیف است.



شکل ۱. ساختار و شماره اتمی Py و PyHClO_4 .

جدول ۱. برخی از پارامترهای ساختاری PyHClO_4 .

	CH3CN (1)	CH3CN (2)	Gas (1)	Py(1)
C2-N	1.3458	1.3471	1.3419	1.3367
C2-C3	1.3820	1.3853	1.3839	1.3942
C3-C4	1.3949	1.3960	1.3952	1.3921
C4-C5	1.3943	1.3966	1.3929	1.3921
C5-C6	1.3824	1.3847	1.3866	1.3942
C6-N	1.3459	1.3473	1.3424	1.3367
C2-H7	1.0807	1.0798	1.0823	1.0865
C6-H11	1.0811	1.0795	1.0831	1.0865
N-H	1.0364	1.0396	1.0958	
Cl-O1	1.5187	1.5163	1.5573	
ClO2	1.4968	1.4947	1.5031	
ClO3	1.4886	1.4843	1.4716	
ClO4	1.4882	1.4843	1.4716	
O1...H6	1.7714	1.7379	1.4813	
O2...H5	2.4412	2.3545	2.1994	
O1...N	2.8075	2.7750	2.5751	
H5-C6-N	115.8	115.7	115.0	
N-H...O1	178.4	175.0	175.4	
O1-Cl-O2	108.1	107.9	105.6	
O2-H5-C6	135.5	129.2	132.1	

(1) B3LYP/6-311++G**, (2) B2PLYP/6-311G**

طول پیوند N-H، فاصله $\text{N}\cdots\text{O}$ ، و فاصله O14...H11 در مولکول PyHClO_4 به شدت تحت تاثیر محیط قرار می گیرند. چنانکه در جدول ۱ مشاهده می شود، قدرت هر دو پیوند هیدرژنی در فاز گازی بسیار قویتر از محلول است و قدرت پیوند هیدرژنی با افزایش ثابت دی الکتریک حلال کاهش می یابد.

۴-۲ بررسی نتایج AIM

پارامترهای توپولوژیکی برای پیوندهای هیدرژنی در سیستم PyHClO_4 در فاز گازی و در حلال های مختلف در جدول ۲ فهرست شده اند. اسپینوزا و همکاران [۳۸] نشان دادند که بر همکنش های پیوندی را می توان بر اساس نسبت $G(r)/V(r)$ - طبقه بندی کرد، که $V(r)$ و $G(r)$ به ترتیب انرژی پتانسیل و انرژی جنبشی چگالی الکترون در نقطه بحرانی بین دو اتم هستند به طوری که این نسبت برای قشر بسته کمتر از واحد و برای پیوندهای اشتراکی بزرگتر از ۲ است. در مورد نسبت $G(r)/V(r)$ بین این دو عدد یک پیوند حد واسط داریم. با توجه به جدول مشاهده می شود که نسبت مذکور بسیار کمتر از واحد بوده و بنا براین خصلت پیوند اشتراکی یا کووالانسی در این پیوندها وجود ندارد. نکته قابل توجه در این جدول آن است که قدرت پیوند هیدرژنی در فاز گازی بسیار زیاد ولی در محلول به میزان قابل توجهی کاهش یافته و در آب عملاً جزء پیوندهای ضعیف به شمار می رود. این مطلب با توجه به چگالی الکترونی و لاپلاسی نقطه بحرانی نیز به خوبی مشاهده می شود. پیوند بین H11 و O14 نیز در فاز گازی قویتر از قدرت آن در محلول است ولی به هر حال این پیوند جزء پیوندهای بسیار ضعیف طبقه بندی می شود.

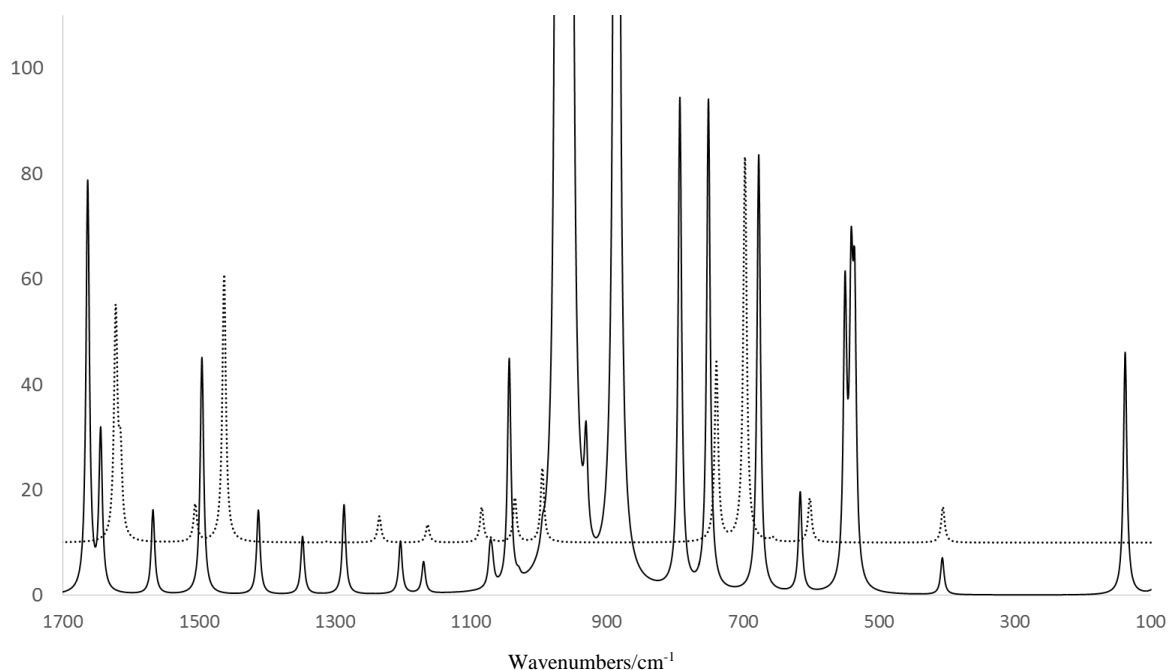
جدول ۲. پارامترهای توپولوژیکی (برحسب یکان های اتمی) و انرژی پیوند هیدروژنی (EHB) (کیلوکالری برمول) محاسبه شده با سطح $B3LYP/6-311++G^{**}$

Py	$\rho_{(O...H)}$	$\nabla^2\rho_{(O...H)}$	$H_{(O...H)}$	$G_{(O...H)}$	$-V_{(O...H)}$	E_{HB}
Gas	0.0815 (0.0158)	0.1460 (0.0577)	0.0630 (0.0130)	0.0265 (-0.0021)	0.08949 (0.01016)	28.08 3.34
CCl ₄	0.0550 (0.0132)	0.1442 (0.0466)	0.0452 (0.0099)	0.0091 (-0.0017)	0.0549 (0.0082)	17.03 2.58
CHCl ₃	0.0450 (0.0111)	0.1344 (0.0383)	0.0376 (0.0082)	0.0040 (-0.0014)	0.0416 (0.0068)	13.06 2.13
1-BrOctane	0.0444 (0.0111)	0.1337 (0.0380)	0.0372 (0.0081)	0.0038 (-0.0014)	0.0409 (0.0064)	12.84 2.11
Pyridine	0.0392 (0.0099)	0.1259 (0.0333)	0.0331 (0.0071)	0.0016 (-0.0012)	0.0347 (0.0059)	10.88 1.86
CH ₃ CN	0.0373 (0.0094)	0.1226 (0.0314)	0.0315 (0.0067)	0.0009 (-0.0011)	0.0324 (0.0056)	10.16 1.75
H ₂ O	0.0367 (0.0092)	0.1214 (0.0348)	0.0310 (0.0066)	0.0007 (-0.0011)	0.0317 (0.0055)	9.94 1.72

a) The upper and lower (in parentheses) values are for H12...O13 and H11...O15 hydrogen bonds, respectively.
E_{HB}, H-bond energy in kcal/mol.

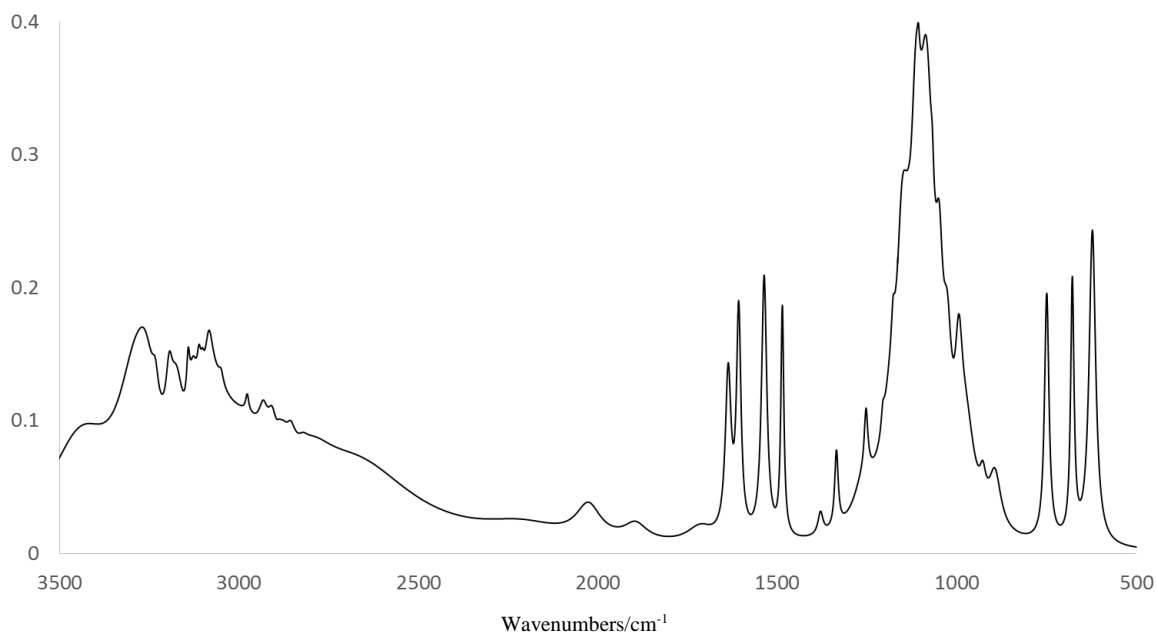
۳-۴ انتساب نوارهای ارتعاشی

در شکل ۲ طیف IR هر دو ترکیب Py و PyHClO₄ محاسبه شده در سطح $B2PLYP/6-31G^{**}$ را نشان می دهد.

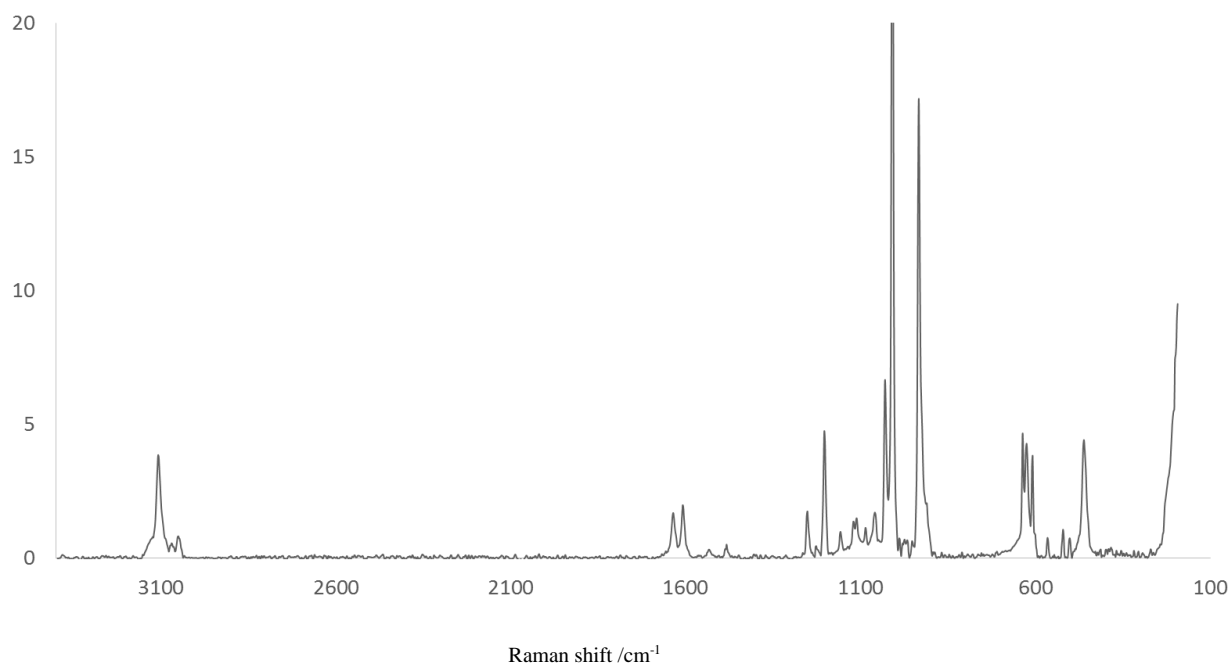


شکل ۲. مقایسه طیف IR نظری PyHClO₄ و py در محلول CH₃CN.

در این شکل مشاهده می شود که با تشکیل نمک هم مکان فرکانس های ارتعاشی تغییر زیادی پیدا کرده است و هم شدت نوارهای ارتعاشی دستخوش تغییرات بسیار زیادی شده است. چنانکه قبلا اشاره گردید، روش B3LYP در پیش بینی طیف های ارتعاشی گروه ClO_4 موفق نیست و به همین دلیل از سطح محاسباتی B2PLYP استفاده شد که نتایج بسیار بهتری را در اختیار می گذارد. فرکانس های تجربی و نظری Py و pyHClO_4 به ترتیب در جداول ۳ و ۴ داده شده اند. طیف های زیر قرمز و رامان PyHClO_4 در فاز جامد به ترتیب در شکل های ۳ و ۴ نشان داده شده اند.



شکل ۳. طیف IR PyHClO_4 در فاز جامد.



شکل ۴. طیف رامان pyHClO_4 جامد.

جدول ۳. فرکانس های ارتعاشی و انتساب نوار برای کمپلکس PyHClO4

نظری				عملی			انتساب نوارها		توصیف فرکانس ها
I _{IR}	RA ^b	F1	F2	IR	رامان	[26]	PED(%)		
3304	3139	17	429	3142			vCH(79)	2	
3298	3133	2	120	3128			vCH(79)	20b	
3285	3121	3	101	3112	3108m		vCH(82)	20a	
3283	3119	0	175		3104sh		vCH(79), ΔR(12)	7b	
3263	3100	2	155	3084	3072w		vCH(79), ΔR(14)	13	
3141	2984	2259	616	2993			vNH(83)	vNH	
1698	1639	60	18	1637s	1635w	8a	δNH(44), vR(20), δCH(18)	δNH, 8b	
1694	1635	24	42	s0816	1608w	8b	δCH(39), vR(27), ΔR(20)	8a	
1610	1554	32	7	1537s	1535	9b	δCH(43), δNH(30), vR(10)	8b, δNH	
1538	1484	48	0	1486s	1484	19a	δCH(66), vR(18)	19a	
1451	1400	17	2	1380w		2xv11	δCH(44), δNH(28), vR(16)	19b, δNH	
1395	1346	14	2	1335m		3	δCH(62), vR(29)	3	
1338	1291	10	7	1253w	1252w	9b	δCH(40), vR(30), δNH(24)	14	
1235	1192	8	17	1202w	2021m	9a	δCH(72), vR(17)	9a	
1200	1158	5	1	1154m	1161vw	15	δCH(83)	15	
1101	1062	7	2	1068w			δCH(46), vR(25), δNH(13)	18b	
1096	1058	2	4		1058vw		δCH(45), vR(27), ΔR(17)	18a	
1094	1094	417	17	1113vs	1110w		vClO(59), δClO(19), γNH(15)	vaClO, γNH	
1071	1071	522	14	1084vs		18a	vClO(43), δClO(10), γNH(23)	vaClO, γNH	
1059	1022	44	4	1030m	1030m		γNH(66), γCH(22)	γNH, 5	
1053	1016	23	26		1008vs		ΔR(61), vR(14)	12	
1035	1014	31	143	997m	1008vs	5	ΔR(37), vR(32)	1	
1027	1006	0	0				γCH(81), Γ(11)	17b	
1000	980	1	0				γCH(73), γNH(14)	17a	
989	989	417	13	1049s		18b	ΔR(24), vClO(25), δClO(12)	vaClO, 12	
948	929	17	1	930w	927sh		γCH(58), γNH(31)	10b	
895	877	0	1	895		10b	γCH(94)	10a	
864	864	63	121	933w	933s		vCl-O(57), vNH(15), dClO(12)	vsClO	
761	746	92	0	748		4	γCH(51), Γ(33), γNH2(12)	11	
680	666	52	0	675w		11	Γ(81)	ε	
654	641	0	12	635sh	635m		ΔR(85)	6b	
624	612	14	10	625m	624m		ΔR(72), vNH...O(13)	6a	
573	562	68	11		560vw		δClO(66), vNH...O(12)	δClO	
564	553	47	11		520vw		δClO(61), ΔR(19)	δClO	
557	546	52	11	509w	508vw		δClO(86)	δClO	
420	412	9	12		461m		δClO(56), Γ(10), vNH...O(15)	δClO, 4	
407	399	0	0				Γ(91)	16a	
406	398	0	0				Γ(90)	16b	
394	386	0	7		360m		δClO(81)	δClO	

142	139	56	0	vN-H...O(66), δClO(14)	vO...H, δClO
92	90	7	5	γNH...O(53), γNH(14), δClO(13)	γO...H
82	80	3	3	γO...H(67), γNH(17)	γO...H, gNH
77	75	8	0	δN-H...ClO ₄ (68), γNH(10)	δO...H
22	22	0	2	τHClO ₄ (90)	τClO ₄
20	20	0	7	τPy(80), γNH(14)	τClO ₄

A) F1, calculated wavenumbers obtained by B2PLYP/6-31G**; F2, scaled wavenumbers (by 0.95 for nCH, 0.965 for wavenumbers in the 1700-1040 cm⁻¹ and by 0.98 for the rest of wavenumbers); v, stretching; δ, in-plane bending; γ, out-of-plane bending; τ, torsion; vR, ring stretching; ΔR, ring in-plane deformation; Γ, ring out-of plane deformation.

B) Raman activity calculation is performed at the B3LYP/6-311++G** level.

جدول ۴. فرکانس های ارتعاشی و انتساب نوارهای مولکول پیریدین.

Sym.	نظری				عملی		انتساب نوارها	
	F1	F2	I _{IR}	R _a	IR	رامان	توصیف ^a	PED(%)
A1	3249	3087	7	244	3078m	3088w	vCH(87)	2
B2	3242	3080	27	31	3052w	3055s	vCH(81)	20b
A1	3226	3065	7	90	303sh	3035sh	vCH(82), ΔR(11)	7a
A1	3205	3045	9	80	3025m	3021sh	vCH(80), ΔR(15)	13
B2	3203	3043	29	103			vCH(82), ΔR(13)	7b
A1	1650	1593	21	11	1597w	1596w	δCH(46), vR(33), ΔR(15)	8a
B2	1643	1586	7	8	1581m	1581w	δCH(48), vR(32), ΔR(15)	8b
A1	1533	1480	4	1	1483w	1481w	δCH(71), vR(18)	19a
B2	1491	1438	26	0	1438s		δCH(72), vR(19)	19b
B2	1402	1353	0	0			δCH(93)	3
B2	1329	1283	0	3			vR(61), δCH(35)	14
A1	1257	1213	2	12	1217w	1216mw	δCH(75), vR(18)	9a
B2	1187	1145	2	4	1147w	1145vw	δCH(83), vR(15)	15
A1	1104	1065	3	1	1068w	1065vw	δCH(42), ΔR(25), vR(25)	18a
B2	1091	1053	0	1			δCH(58), vR(30)	18b
A1	1054	1033	5	26	1030mw	1029vs	ΔR(66), vR(30)	1
A1	1013	992	7	20	991mw	989vs	ΔR(66), vR(30)	12
B1	993	973	0	0			γCH(88), Γ(10)	5
A2	991	971	0	1			γCH(84)	17a
B1	956	937	0	3			γCH(83), Γ(11)	10b
A2	900	882	0	5			γCH(96)	10a
B1	755	740	17	1	748m		γCH(62), Γ(36)	11
B1	713	699	36	0	704s		γCH(54), Γ(38)	4
B2	670	657	0	5		651vw	ΔR(90)	6b
A1	614	602	4	3	603w		ΔR(91)	6a
B1	417	409	3	1		407vw	Γ(93)	16b
A2	384	376	0	0			Γ(96)	16a

a) F1, calculated wavenumbers obtained by B2PLYP/6-31G**; F2, scaled wavenumbers (by 0.95 for nCH, 0.965 for wavenumbers in the 1700-1040 cm⁻¹ and by 0.98 for the rest of wavenumbers); n, stretching; d, in-plane bending; g, out-of-plane bending; nR, ring stretching; DR, ring in-plane deformation; G, ring out-of plane deformation.

۴-۳-۱ نوارهای ارتعاشی یون ClO_4^-

طیف ارتعاشی یون ClO_4^- در محیطی با تقارن Td، بایستی متشکل از ۴ نوار باشد، v1، ارتعاش کششی متقارن ClO ، v2، dClO ، تقارن E، v3، کشش نامتقارن ClO با تقارن T2، v4، خمش ClO با تقارن T2 که همگی در رامن فعالند ولی در IR فقط n3، n4 فعالند. تقارن Td در نمک PyHClO_4 به علت تشکیل دو پیوند هیدرژنی تا حدودی از بین می رود و بنابراین دژنرسی ها از بین رفته و ارتعاشات v3 و v4 شکافته شده و هر دو ارتعاش v1 و v2 نیز در زیر قرمز فعال خواهند شد. v1، v2، و v4 در کمپلکس های پرکلرات به ترتیب در نواحی ۹۱۱-۹۳۰، ۴۶۰-۴۸۰، و $619-625 \text{ cm}^{-1}$ گزارش شده اند. v3 [۳۹] در این ترکیبات شکافته شده و به صورت دو نوار در نواحی $1030-1060 \text{ cm}^{-1}$ و $1130-1090$ مشاهده می شود. بنابراین نوارهای قوی در طیف IR نمک PyHClO_4 در 1113 ، 1084 ، و 1049 cm^{-1} را به کشش نامتقارن ClO و نوار نسبتاً قوی رامن واقع در 933 cm^{-1} را به کشش متقارن ClO نسبت می دهیم.

فرکانس های ارتعاشی IR و رامن تجربی ClO_4^- همراه با محاسبه نظری در سطح B2PLYP و توابع پایه متفاوت در جدول ۳ داده شده اند. چنانکه مشاهده می شود هر چقدر تابع پایه پیشرفته تری اعمال شود بیشتر به نتایج تجربی نزدیک تر می شویم.

۴-۳-۲ ناحیه ارتعاش کششی CH و NH

طیف IR پیریدین در ناحیه $3100-3000 \text{ cm}^{-1}$ چهار نوار در 3078 ، 3052 ، 3030 ، و 3025 cm^{-1} نشان می دهد که به ترتیب به شیوه های نرمال ۲، 20b، 7a، و ۱۳ پیریدین نسبت داده شده اند. نوارهای متناظر در طیف های ارتعاشی PyHClO_4 در فرکانس های بالاتر، چنانکه به طور نظری هم پیش بینی می شود، ظاهر می گردند. فرکانس های واقع در 3140 ، 3125 ، 3110 ، و 3083 cm^{-1} به این ارتعاشات نسبت داده شده اند. این جابه جایی فرکانس را می توان به استحکام بیشتر در پیوند های C-H نسبت داد که خود ناشی از بار توزیع الکترونیهای حلقه ناشی از تشکیل نمک است. نوار جذبی نسبتاً قوی در حدود 2800 cm^{-1} را به حرکت کششی ناشی از N-H نسبت می دهیم. نوار نسبتاً قوی واقع در طیف زیر قرمز این نمک به خمش ClO_2 منسوب می شود. چهار نوار فعال در رامن واقع در 535 ، 524 ، 508 ، و 461 cm^{-1} که آخری با n4 حلقه پیریدین جفت شده است، را به حرکت خمش ClO نسبت می دهیم. این مشاهدات نشان می دهد که همترازی در یون ClO_4^- کاملاً از بین رفته است.

۴-۳-۳ ناحیه $1700-1000 \text{ cm}^{-1}$

سه نوار نسبتاً قوی در 1637 ، 1610 ، و 1538 cm^{-1} به شیوه های ارتعاشی 8a، 8b، و خمش داخل صفحه N-H نسبت داده شد که خمش NH و 8b به شدت با یک دیگر جفت شده اند. نوار 1538 cm^{-1} توسط Cook [۲۶] به شیوه ارتعاشی 19b نسبت داده شده است که با نتایج محاسباتی سازگار نیست و با دوتره کردن نمک ناپدید می شود. از طرف دیگر نوار مربوط به ارتعاش 19b در پیریدین در 1438 cm^{-1} ظاهر می شود و چنین جابه جایی با تشکیل نمک بعید به نظر می رسد. بایستی توجه داشت که 8a و 8b در پیریدین به ترتیب در 1597 و 1581 cm^{-1} ظاهر می شوند که تشکیل نمک یک جابه جایی به سمت فرکانس های بالا به ترتیب برابر 40 و 30 cm^{-1} ایجاد می کند.

نوار قوی در 1488 cm^{-1} به 19a نسبت داده شد که در توافقی با کارهای قبلی است [۲۶]. نوار مشاهده شده در طیف زیر قرمز PyHClO_4 در 1380 cm^{-1} توسط Cook به اورتون نوار 675 cm^{-1} نسبت داده شده است که طبق نتایج محاسباتی آن را به 19b نسبت می دهیم که با خمش

NH جفت شده است. چنانکه در بالا اشاره گردید نوار 18b در پیریدین در 1438 cm^{-1} به صورت نواری نسبتاً قوی در طیف زیر قرمز دیده می شود.

نوار 1335 cm^{-1} به n3 حلقه پیریدین منتسب می شود که با نتایج Cook [۲۶] مطابقت دارد. نوار متناظر در طیف های ارتعاشی پیریدین بسیار ضعیف بوده و مشاهده نشدند. انوار مربوط به این ارتعاش به طور نظری بایستی در 1353 cm^{-1} قرار داشته باشد. نوار 1253 cm^{-1} به وسیله Cook به n9b نسبت داده شده است ولی نتایج محاسباتی ما اشاره به n14 حلقه پیریدین اشاره می کند. n14 به علت ضعیف بودن نه در طیف رامان و نه در طیف زیر قرمز پیریدین مشاهده نشدند.

Cook نوارهای 1050 cm^{-1} و 1028 cm^{-1} را به ترتیب به 18a و 18b نسبت داد که به توجه به نتایج محاسبات و شدت نوارها نوار 1050 cm^{-1} را به یکی از ارتعاشات کششی CIO نسبت می دهیم که با n12 حلقه پیریدین جفت شده است. نوار 1028 cm^{-1} به خمش خارج از صفحه NH منتسب می شود که با n5 حلقه پیریدین جفت شده است.

نوار بسیار ضعیف طیف زیر قرمز در 933 cm^{-1} که در طیف رامان نسبتاً قوی است توسط Cook در نظر گرفته نشده است. ما این نوار را به حرکت کششی متقارن CIO_4 نسبت می دهیم. نوار 748 cm^{-1} را به n11 حلقه پیریدین نسبت می دهیم که توسط Cook به n4 نسبت داده شده است. Cook در عوض نوار واقع در 675 cm^{-1} را به n11 نسبت داد که طبق محاسبات ما این نوار به n4 مربوط می شود. نوارهای واقع در 535 ، 514 ، 508 و 461 cm^{-1} همگی ناشی از خمش های CIO هستند. در طیف زیر قرمز پیریدین نوارهای n11 و n4 به ترتیب در 748 و 704 cm^{-1} ظاهر می شوند که اولی با تشکیل نمک تغییری نکرده است در صورتی که دومی یک جابه جایی قابل ملاحظه ای برابر 29 cm^{-1} به سمت فرکانس های پایین تر نشان می دهد.

۵. نتیجه گیری

طیف های ارتعاشی Py و PyHClO_4 تهیه و با استفاده از روش محاسباتی B2PLYP/6-31G** مورد بررسی و تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. نتایج نظری و عملی نشان می دهند که تشکیل نمک تاثیر به سزایی بر طیف های ارتعاشی و ساختار حلقه پیریدین می گذارد. نتایج محاسباتی همچنین نشان می دهند که ساختار نمک و به خصوص پیوندهای هیدرژنی آن به شدت تحت تاثیر محیط قرار می گیرند و با قطبی تر شدن حلال پیوندهای هیدرژنی نمک تضعیف می گردند.

۶. مراجع

- [1] A.R. Katritzky, C.W. Rees, E.F.V. Scriven (Eds.), *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II, a Review of the Literature 1982-1995*, vol. 5 and 6, Pergamon, (1996).
- [2] T. Brody, *Nutritional Biochemistry*, (1999).
- [3] J.F. Gregory, *Ann. Rev. Nutr.*, 18 (1998) 277.
- [4] D.B. Calne, *Springer-Verlag Berlin Heidelberg.*, (1989).
- [5] S. Ezzat, M. Abdel-Hamid, S. Abdel-Latif Eissa, N. Mokhtar, N. Albert Labib, L. El-Ghorory, N.N. Mikhail, A. Abdel-Hamid, T. Hifnawy, G.T. Strickland, C.A. Loffredo *Int. J. Hygiene Environ. Health.*, 208 (2005) 329.
- [6] T.C. Barden, "heterocyclic Scaffolds", *Springer-Verlag Berlin Heidelberg.*, (2010).

- [7] L. Wang, Y.Q. Wang, L.Q. Zhang, Y.P. Wu, *J. Appl. Poly. Sci.* 127 (2013) 765.
- [8] M.E. Germain, M.J. Knap, *Chem. Soc. Rev.*, 38 (2009) 2543.
- [9] A. Buciński, A. Socha, M. Wnuk, T. Bączek, A. Nowaczyk, J. Krysiński, K. Goryński, M. Koba, *J. Micro. Met.*, 76 (2009) 25.
- [10] N. John R. Joseph, *Plast. Rubber Compos.*, 28 (1999) 80.
- [11] F.P. Ureña, M.F. Gómez, J.J.L. González, E.M. Torres, *Spectrochim. Acta Part A.*, 59 (2003) 2815.
- [12] L. Corrsin, B.J. Fax, R.C. Lord, *J. Chem. Phys.*, 21 (1953) 1170.
- [13] J.K. Wilmshurst, H.J. Bernstein, *J. Chem.*, 35 (1957) 1183.
- [14] N. Sundaraganesan, C. Meganathan, M. Kurt, *J. Mol. Struct.*, 891 (2008) 284.
- [15] N. Sundaraganesan, H. Saleem, S. Mohan, *Spectrochim. Acta Part A.*, 59 (2003) 1113.
- [16] A. Topaçlı, S. Bayarı, *Spectrochim. Acta Part A.*, 57 (2001) 1385.
- [17] J.A. Draeger, *Spectrochim. Acta.*, 39A (1983) 809.
- [18] P. Boopalachandran, H.L. Sheu, J. Laane, *J. Mol. Struct.*, 1023 (2012) 61.
- [19] P. Boopalachandran, J. Laane, *Chem. Phys. Lett.*, 462 (2008) 178.
- [20] P. Boopalachandran, J. Laane, *Spectrochim. Acta.*, 79 (2011) 1191.
- [21] N. Sundaraganesan, S. Ilakiamani, B. Anand, H. Saleem, B. D. Joshua, *Spectrochim. Acta Part A.*, 64 (2006) 586.
- [22] R. Ling, P.S. Mariano, *J. Org. Chem.*, 63 (1998) 6072.
- [23] G. Wenska, B. Skalski, M. Insinska, S. Paszyc, R.E. Verrall, *J. Photochem. Photobio., A* 108 (1997) 135.
- [24] G.N. Dorofeenko, E.I. Sadekova, G.A. Korol'chenko, V.I. Votyakov, M.M. Timofeeva, I.V. Brusikova, L. F. Laguta, Vo Ya. Klimovich, Yu. N. Simkina, and M.N. Shashikhina, *Pharm. Chem. J.*, 16 (1982) 583.
- [25] A.V. Iogansen, S.A. Kiselev, B.V. Rassadin, A.A. Samoilen, *Z. Struct. Khim.*, 17 (1976) 629.
- [26] D. Cook, *Can. J. Chem.*, 39 (1961) 2009.
- [27] S.E. Kichanov, D.P. Kozlenko, J. Wasicki, A.V. Belushkin, W. Nawrocik, P. Czarnecki, L.S. Dubrovinsky, C. Lathe, B.N. Savenko, *J. Surf. Inv. X-ray, Synch. Neut. Tech.*, 5 (2011) 611.
- [28] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 104 (1996) 1040.
- [29] C.T. Lee, W.T. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev.*, B 37 (1988) 785.
- [30] V. Barone, *J. Chem. Phys.*, 120 (2004) 3059.
- [31] V. Barone, *J. Chem. Phys.*, 122 (2005) 1.
- [32] 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, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, and D.J. Fox, *Gaussian, Inc., Wallingford CT*, (2009).
- [33] GaussView 4. 1. 2, Gaussian Inc., Pittsburg, PA, (2006).
- [34] G. Scalmani and M.J. Frisch, (2009).
- [35] Biegler-König F and Schönbohm J AIM2000 Version 2.0.
- [36] R.F.W. Bader, *Atoms in molecules. A quantum theory* (Oxford: Oxford University Press), (1990).
- [37] K.W. Wiberg, *Tetrahedron*, 24 (1968) 1083.
- [38] E. Espinosa, E. Molins and C. Lecomte, *Chem. Phys. Lett.*, 285 (1998) 170.

- [39] T. Allman, R.G. Goel, *Can. J. Chem.*, 62 (1984) 421.
- [29] S.F. Tayyari, R. Rahmatian, F. Tayyari, R.E. Sammelson, *Science Jet.*, 4 (2015) 96
- [30] F. Gandomi, M. Vakili, S.F. Tayyari, *J. Mol. Struct.*, 1118 (2016) 68.
- [31] J. Tomasi, M. Persico, *Chem. Rev.*, 94 (1994) 2027.