مجلة العلوم البحتة والتطبيقية
Journal of Pure & Applied Sciences
www.Suj.sebhau.edu.ly ISSN 2521-9200
Received 05/01/2018 Revised 02/03/2018 Published online 15/08/2018

اطياف الاشعة تحت الحمراء واطياف رامان والانماط الاهتزازية ومستويات الطاقة الاهتزازية بيردين[C-5,4]لمركب6,4-ثناي ميثيل-3,2,1- ترازول

عبدالرحمن فرج عبدالقادر و إسلام عبدالعالي ابوالوفاء و عبدالسلام ابراهيم عبدالسلام
و موسى ابراهيم صالح و المهدي محمد المكي
قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة سبها، ليبيا
*للمراسلة:Abu.mohamamed@sebhau.edu.ly

الملخص اطياف الاشعة تحت الحمراء ، واطياف رامان ، والأنماط الاهتزازية ، ومستويات الطاقة الاهتزازية ، وطاقة الجهد التوزيعية PED للمتشاكل **(4,6-diMTP-c)** 1H- and 3H-4,6-dimethyl-1,2,3-triazolo[4,5-c] pyridine تم حسابها كميا وكيميائيا باستخدام دالة الكثافة النظرية DFT عند مستوى B3LYP/6-31G(d,p). قيم النتائج التجريبية المتحصل عليها تتفق مع النموذج النظري للمستويات الاهتزازية والهندسية بعوامل تحجيم (ثوابت اللاتوافقية) ν_1-ν_8=0.96، ν_9-ν_{25}=0.98، ν_{26}-ν_{52}=1.00. وأطوال الروابط والزوايا المضبوطة تتفق جيدا مع بيانات الأشعة السينية لمركبات الترايزول بيريدين الاخرى.

الكلمات المفتاحية: IR and Raman, DFT, 4,6-dimethyl-1,2,3-triazolo[4,5-c]pyridine tautomerization

Fourier transform IR and Raman spectra, Normal modes, vibrational energy level of 1H- and 3H-4,6-dimethyl-1,2,3-triazolo[4,5-c]pyridine

*Abudelrhman. Faraj, esalm Abo alwafa, abdelsallam Ibrahim, mousa ibrahim & mahdi Almakey
Department of chemistry, faculty of science, university of Sebha, Libya
*Corresponding Author: Abu.mohamamed@sebhau.edu.ly

Abstract Fourier transform IR and Raman spectra, Normal modes, vibrational energy level and potential energy distribution (PED) of 1H- and 3H-4,6-dimethyl-1,2,3-triazolo[4,5-c]pyridine tautomers, have been determined using density function theory (DFT) at the B3LYP/6-31G(d,p) level. The results of experimental values obtained agreement with the theoretical model of geometry and vibration levels with the scaling factor ν_1-ν_8= 0.96, ν_9-ν_{25}= 0.98 and ν_{26}-ν_{52} = 1, respectively, the Optimised bond lengths and bond angles are good agreement with X-ray data of other triazolo-pyridine compounds.

Keyword IR and Raman, DFT, 4,6-dimethyl-1,2,3-triazolo[4,5-c]pyridine tautomerization.

المقدمة

تعتبر المركبات الحلقية غير متجانسة الحلقة جزء لايتجزئ من الكيمياء العضوية [1] ، حيث تشكل اكثر من 65% من الكيمياء العضوية ، وتعتبر هذه المركبات ذات انتشار واسع في الطبيعة ، وضرورية للحياة مثل تركيبة الحمض النووي وغيرها من المركبات الحيوية الاخرى مثل الهيموجلوبين والكلورفيل [2] ، ونظرا للفاعلية الحيوية لهذه المركبات ذات الحلقة الثلاثية ، والرباعية ، والخماسية ، والسداسية فقد كانت لها اهمية كبيرة في المجالات الطبية ، والصيدلانية كصناعة المضادات الحيوية المستعملة في الصناعات البيطرية ، واستخدام بعض المركبات والمتشاكلات ذات نفس التركيب لعلاج بعض الامراض الجلدية [3]. وفي السنوات الاخيرة جذبت معظم الدراسات الاهمية الحيوية لهذه المركبات غير المتجانسة في مجال الزراعة حيث استخدمت كمبيدات حشرية [4] . وتعتبر حلقة الترايزول المتصلة بحلقة البيردين في المركب المدروس من اهم المركبات المعطية للالكترونات وتستخدم كمثبطات للإشعاع وخصوصا أشعة الليزر والأشعة فوق البنفسجية [5] . وتعتبر ايضا مواد ذات محتوى نيتروجيني عالي بالرجوع الى تركيبها الكيميائي وتحليل العناصر لها، لذلك تستخدم ايضا في صناعة المفرقعات والألعاب النارية [6]. ويظهر التأثير الحثي في المركب المدروس على انه قوة الكترونية نتيجة للاستقطاب في روابط الجزيئات أو الايونات وذلك للاختلاف في الكهروسالبية للذرات المكونة للرابطة في المركب [7]. فمثلاً السحابة الإلكترونية في الرابطة سيجما σ-bond التي تربط بين ذرتين مختلفتين ليست متماثلة على جانبي الرابطة ولكنها مزاحة قليلاً باتجاه الذرة الأكثر سالبية كهربية. وهذا يسبب حالة ثابتة من القطبية للرابطة حيث تحمل الذرة الأكثر سالبية كهربية شحنة سالبة جزيئية (δ-) بينما تحمل الذرة الأخرى على شحنة موجبة جزيئية (δ+) ، وعندما تتصل الذرة الأكثر سالبية بسلسلة من الذرات (عادة سلسلة كربونية) فإن الشحنة الموجبة تُرَحّل إلى الذرات الأخرى في هذه السلسلة ، وهذا هو التأثير الحثي الساحب للإلكترونات electron-withdrawing ويرمز

إليه بـــ (I-) أي التأثير الحثي السالب ، فبعض المجموعات ، مثل مجموعات الألكيل تكون أقل من الهيدروجين في سحب الإلكترونات ، ولهذا تعتبر مجموعات طاردة للإلكترونات electron- releasing، وبالتالي يكون لها تأثير حثي موجب ويرمز إليه بـــ (I+). كلما كانت القطبية المستحثة أقل من القطبية الأصلية ، كان التأثير الحثي أسرع اختفاءً ومؤثراً فقط على مسافة قصيرة. والتأثير الحثي هو تأثير دائم ولكنه ضعيف لأنه يتضمن إزاحة إلكترونات الرابطة القوية سيجما ، بالإضافة إلى عوامل أخرى أقوى من ممكن أن تحجبه. وتصنف الجزيئات إلى نوعين هما خطي وغير خطي ، وتحتوي الجزيئات الخطية على عدد من الاهتزازات هي (3N-5) بينما تحتوي الجزيئات غير الخطية على عدد من الاهتزازات هي (3N-6) حيث يعبر العدد 6 عن 3 حركات دورانية ، و3 حركات انتقالية ، وتصنف ايضا الحركات الاهتزازية إلى نوعين وهي التمدد والانحناء ؛ ويعرف التمدد بأنه التغير في المسافة بين الذرات وعلى طول الرابطة ، وقد يكون تغير بسيط ويشمل تمدد رابطة واحدة نتيجة لحركة الذرتين المكونتين للاهتزازه ، وهنالك نوعين من هذا التمدد هو التمدد الاهتزازي المتماثل ويرمز له بالرمز(ν_s) ويحدث فيه تمدد للرابطتين في نفس الوقت ، اما النوع الأخر فهو التمدد الاهتزازي غير المتماثل ويرمز له بالرمز(ν_{as}) ويحدث فيه تمدد لرابطة دون الأخرى او انكماش للرابطة الاخرى ، أما الانحناء الاهتزازي يشمل تغير في الزواية بين الرابطتين وينتج عنه حركة في اتجاه غير محور الرابطة ، ويشمل كل من الحركات المقصية المتماثلة ويرمز لها بالرمز(δ_s) وغير المتماثلة ويرمز لها بالرمز(δ_{as}) ، والحركات المتأرجحة Rocking ويرمز لها بالرمز (ρ) ، اما الحركات الموجية Waving فيرمز لها بالرمز(ω) ، وحركات الالتواء Torsion ويرمز لها بالرمز(τ) ، وتصنف الحركات الاهتزازية في المركبات المدروسة على النحو الاتي حركات في مستوى الحلقة وحركات في غير مستوى الحلقة وحركات عبارة عن مزيج بين مستوى الحلقة وغير مستوى الحلقة [8]. وكانت نتائج الحوسبة الكيميائية لها دور مهماً في دراسة وحل المشاكل المعقدة والمتداخلة في دراسة النظام ومشاهده نتائجه بصوره واضحة مما سهل اتخاذ تحديد بنية النظام المدروس.

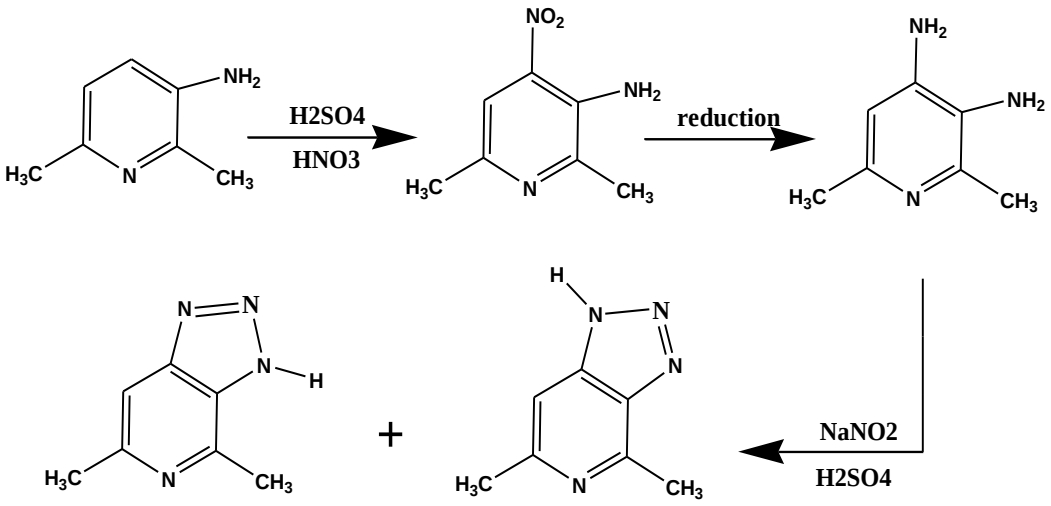
معادلة التفاعل:

الجزء العملي:

التحضير:

ثم تحضير المركب 4,6-diMTP وذلك باذابة 2.82 جرام من المركب 2,6-dimethyl pyridine-3,4-diamine في 84.72 سم^3 ماء ، وإضافة 3.39 سم^3 من حمض الكبريتيك المركز.، وأثناء التبريد يتم فرز بلورات من سلفات تنائي الامين وعند درجة الصفر درجة مئوية ، ويتم إضافة محلول من 2.6 جرام من $NaNO_2$ في 11.30 سم^3 ماء ، فنلاحظ ذوبان بلورات سلفات تنائي الامين ويصبح المحلول شفافا.

الخليط الناتج يتم تخرينه عند درجة صفر درجة مئوية و-pH=4 5 لمدة ساعة ، فينتج راسب ابيض مصفر يتم ترشيحه وغسله بالماء المقطر وتجفيفه ، وزن الناتج 2.63 جرام اي 77% . ، والنتائج الاتية تم الحصول عليها من التحليل الكيميائي للعناصر والخواص الفيزيائية للمركب $C_7H_8N_4$ وجدت كالاتي: ووزنه الجزئي 148 يشكل فيه الكربون نسبة 56.76% والهيدروجين 5.4% والنيتروجين 37.84%، درجة غليانه 348.6 C°، درجة انصهاره 301.72 C°، طاقة جبس 235.86 C°، حرارة التشكيل 28.41 C°. والميكانيكية الأتية هي المستخدامه لتحضير االمركب المدروس.



المخطط(1) يوضح الميكانيكية المقترحة لتحضير 1H- and 3H-4,6-dimethyl-1,2,3-triazolo[4,5-c] pyridine **(4,6-diMTP-c)**

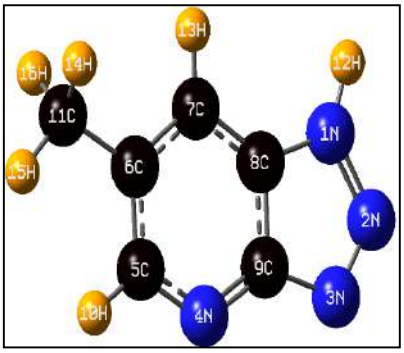
الحسابات الكمية الكيميائية:

التركيب الجزئي للمركب المدروس تم دراسته باستخدام دالة الكثافة النظرية DFT ل Lee-Yang-Parr عند المستوى B3LYP/6-31G(d,p) .

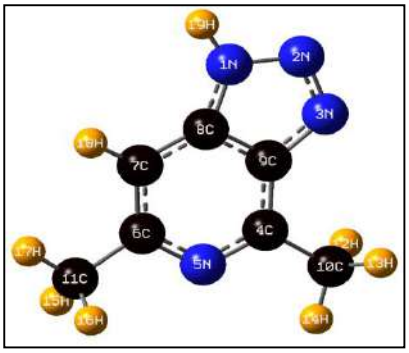
العدد الموجي للأشعة تحت الحمراء ورامان وكذلك كثافة الحزمة تم حسابها ايضا عند نفس المستوى DFT باستخدام برنامج Gaussian 98W.[9-10]

النتائج والمناقشة:

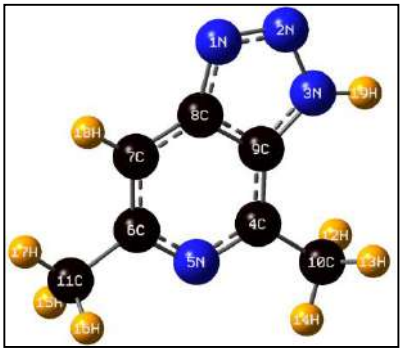
النتائج



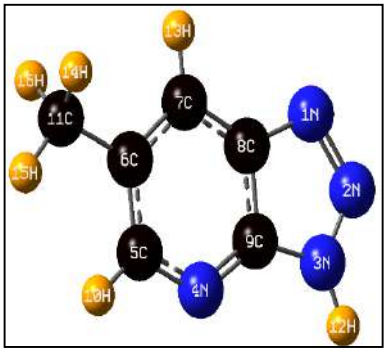
الشكل(1) 1 H-4,6-diMTP[4,5-c]



الشكل(2) 3H-4,6-diMTP[4,5-c]



الشكل(3) 3H-6-MTP[4,5-b]



الشكل(4) 1H-6-MTP[4,5-b]

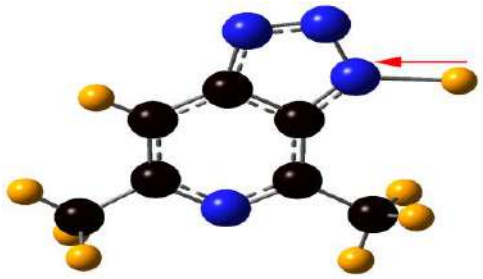
الجدول(1): حساب الباراميترات الهندسية للمركب باستخدام دالة الكثافة النظرية DFT عند المستوى B3LYP/6-31G(d,p)

Bond length (Aº) and angles (Aº)	1H-4,6-diMTP (4,5-c)	3H4,6-diMTP (4,5-c)	1H-6-MTP (4,5-b)	3H-6-MTP (4,5-b)
N_1-N_2/ (N_2-N_3)	1.374 Aº	Aº 1.360	1.372 Aº	1.379 Aº
N_1-C_8/ (N_3-C_9)	1.360 Aº	Aº 1.367	1.359 Aº	1.362 Aº
N_1-$H_{19(12)}$/ (N_3-$H_{19(12)}$)	1.009 Aº	Aº1.008	1.008 Aº	1.009 Aº
N_2-N_3/ (N_1-N_2)	1.289 Aº	Aº1.295	1.289 Aº	1.289 Aº
N_3-C_9/ (N_1-C_8)	1.381 Aº	Aº1.382	1.382 Aº	1.363 Aº
C_4-N_5	1.328 Aº	Aº1.326	1.325 Aº	1.332 Aº

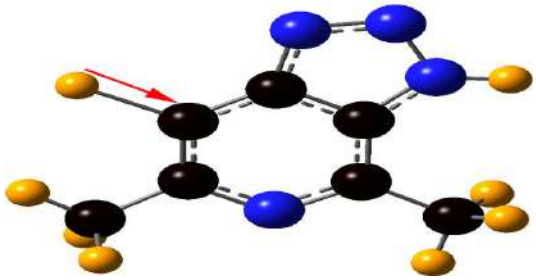
جدول(2): يوضح الانماط الاهتزازية للمركب*1H & 3H 4,6-diMTP* باستخدام دالة الكثافة النظرية DFT عند المستوى -*B_3LYP/6-31G(d,p)*

4,6-dimethyl-3H-1,2,3-triazolo[4,5-c]pyridine

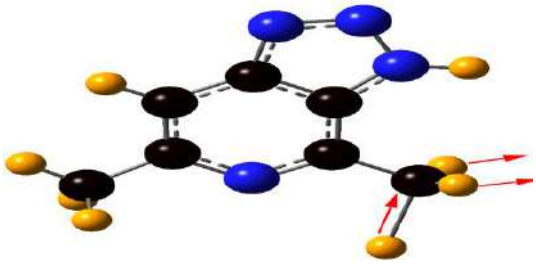
ν_1=3530cm^{-1}
100 – νNH



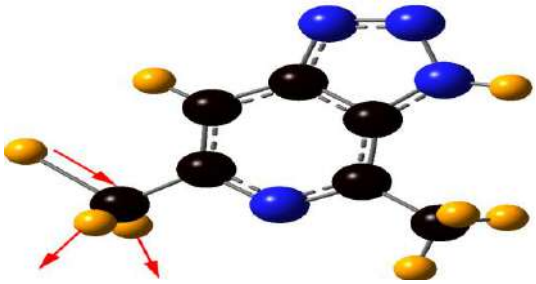
ν_2=3093 cm^{-1}
91 – νCH



ν_3=3035 cm^{-1}
100 - ν_{as} (CH_3)

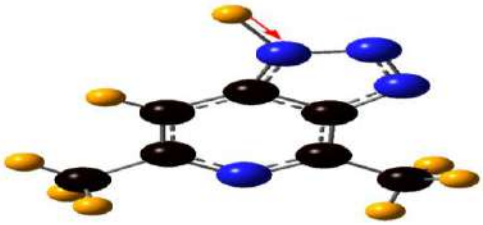


ν_4=3012 cm^{-1}
100 - ν_{as} (CH_3)

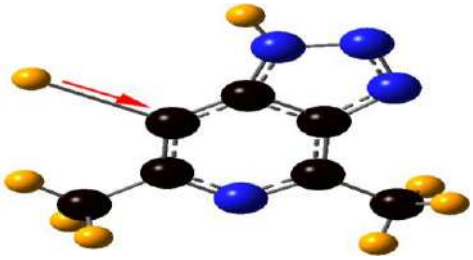


4,6-dimethyl-1H-1,2,3-triazolo[4,5-c]pyridine

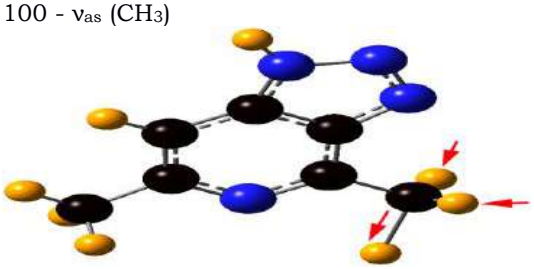
ν_1=3528cm^{-1}
100 – νNH



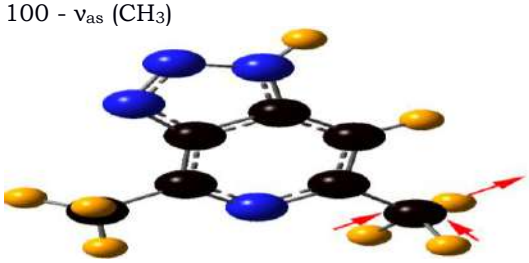
ν_2=3083 cm^{-1}
99 – νCH



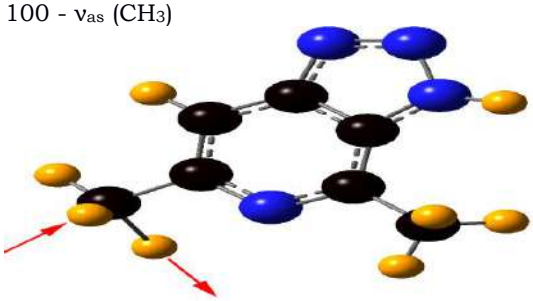
ν_3=3037cm^{-1}
100 - ν_{as} (CH_3)



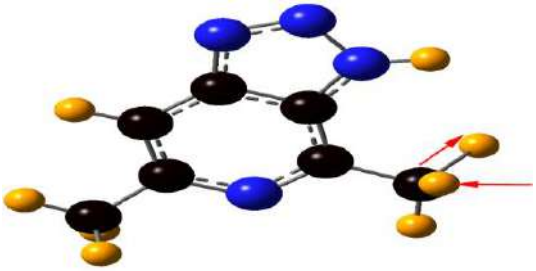
ν_4=3012cm^{-1}
100 - ν_{as} (CH_3)



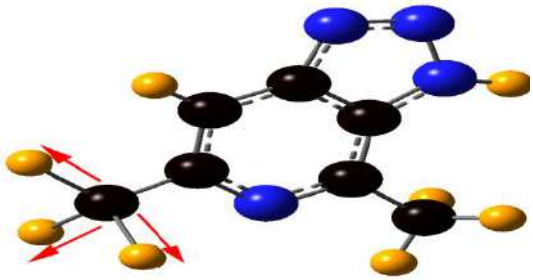
ν_5=2987 cm^{-1}
100 - ν_{as} (CH_3)



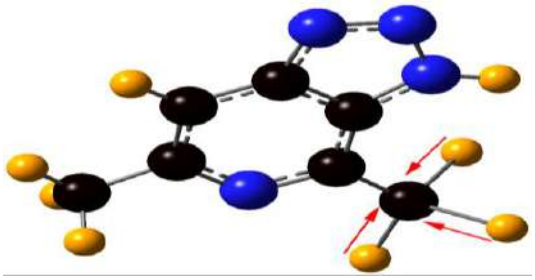
ν_6=2965 cm^{-1}
100 - ν_{as} (CH_3)



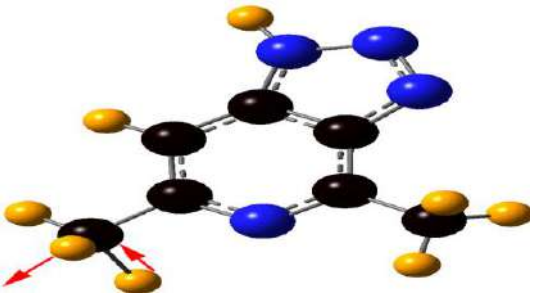
ν_7=2928
100 - ν_s (CH_3)



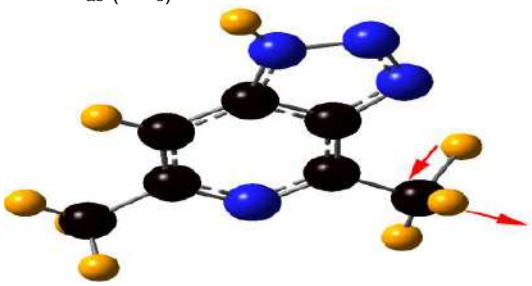
ν_8=2914 cm^{-1}
100 - ν_s (CH_3)



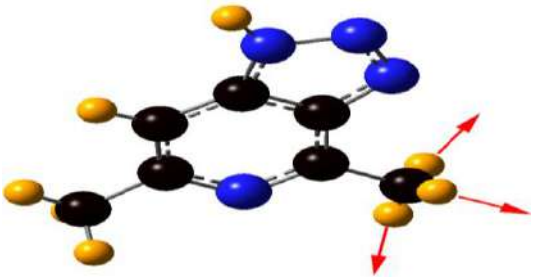
ν_5=2989 cm^{-1}
100 - ν_{as} (CH_3)



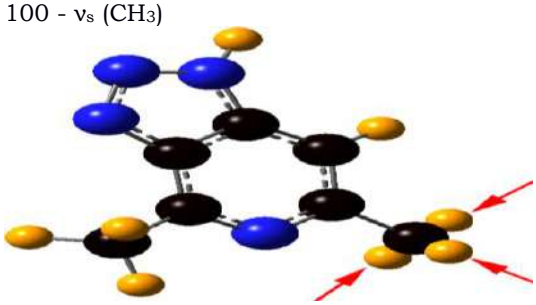
ν_6=2986 cm^{-1}
100 - ν_{as} (CH_3)



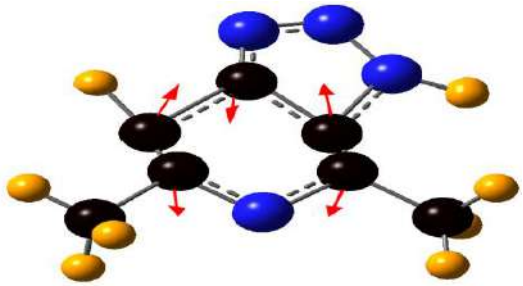
ν_7=2931
100 - ν_s (CH_3)



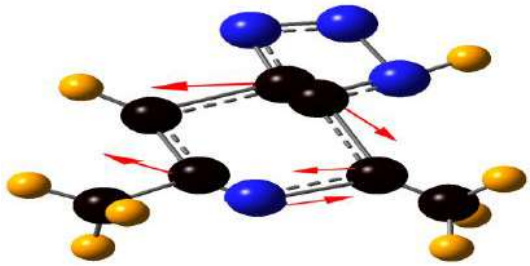
ν_8=2929 cm^{-1}
100 - ν_s (CH_3)



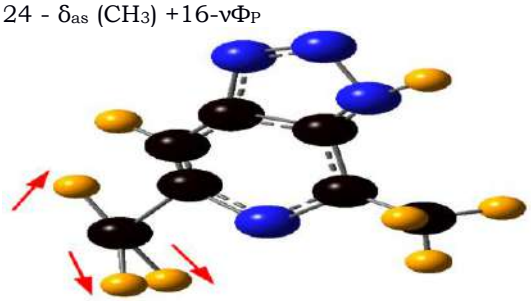
ν_9=1625 cm^{-1}
55- $\nu\Phi_P$



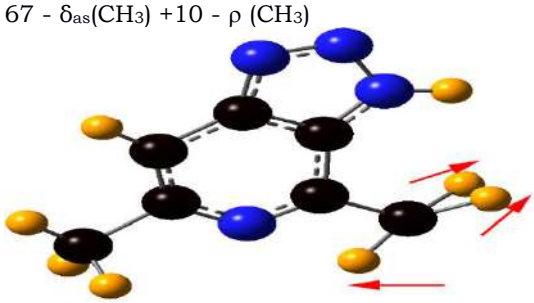
ν_{10}=1604 cm^{-1}
60- $\nu\ \Phi_P$ +16- $\nu\Phi_T$



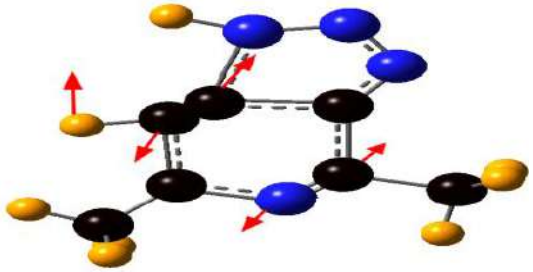
ν_{11}=1496 cm^{-1}
24 - δ_{as} (CH_3) +16-$\nu\Phi_P$



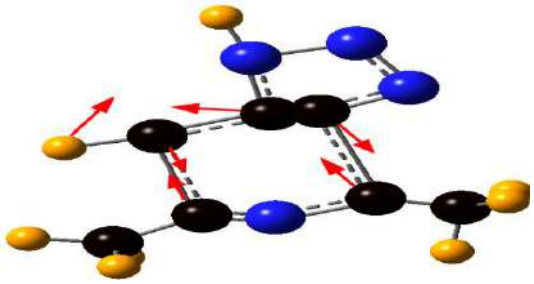
ν_{12}=1475 cm^{-1}
67 - δ_{as}(CH_3) +10 - ρ (CH_3)



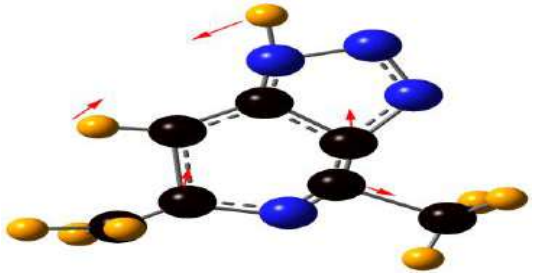
ν_9=1632 cm^{-1}
55- $\nu\ \Phi_P$



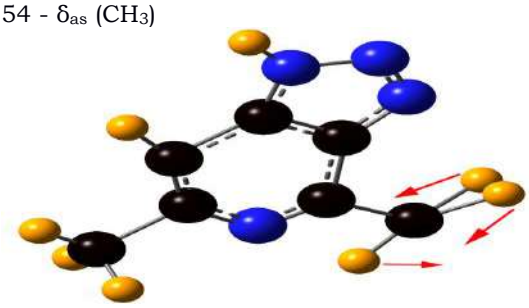
ν_{10}=1596 cm^{-1}
53- $\nu_{\Phi P}$+ 13- $\nu\ \Phi_T$



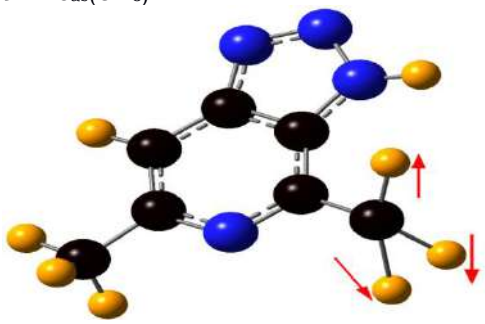
ν_{11}=1497 cm^{-1}
36- $\nu_{\Phi P}$ + 14-δ_{as} (CH_3)



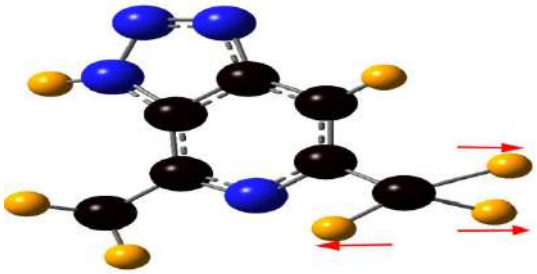
ν_{12}=1474 cm^{-1}
54 - δ_{as} (CH_3)



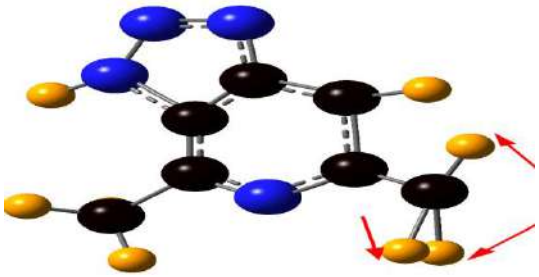
ν_{13}=1468 cm^{-1}
94 - $\delta_{as}(CH_3)$



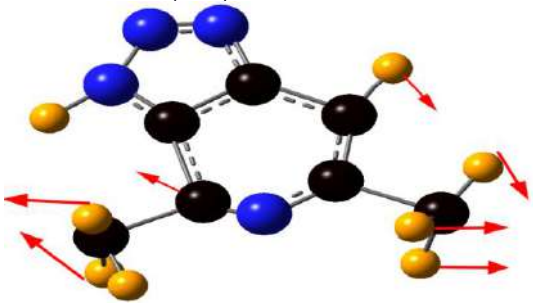
ν_{14}=1458 cm^{-1}
92 - $\delta_{as}(CH_3)$



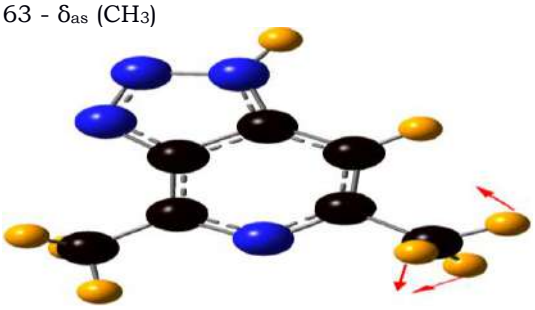
ν_{15}=1458 cm^{-1}
52 - $\delta_{as}(CH_3)$ + 12 - $\nu\ \Phi_P$



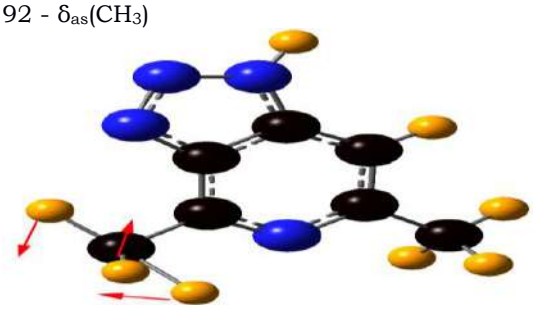
ν_{16}=1419 cm^{-1}
18 - $\nu\ \Phi_P$ + 17 - δ_{as} (CH_3) + 11 - $\nu\ \Phi_T$



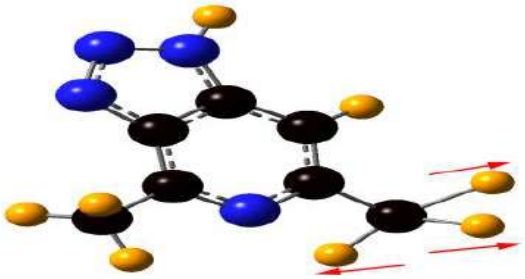
ν_{13}=1465 cm^{-1}
63 - δ_{as} (CH_3)



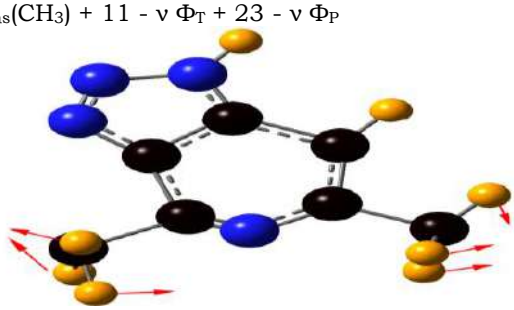
ν_{14}=1461 cm^{-1}
92 - $\delta_{as}(CH_3)$



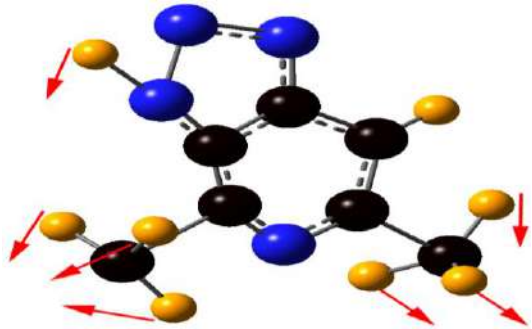
ν_{15}=1456 cm^{-1}
92 - $\delta_{as}(CH_3)$



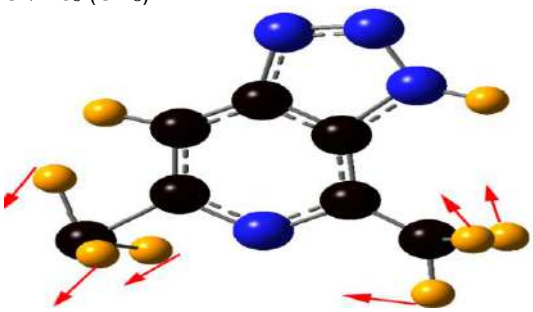
ν_{16}=1423 cm^{-1}
31 - $\delta_{as}(CH_3)$ + 11 - $\nu\ \Phi_T$ + 23 - $\nu\ \Phi_P$



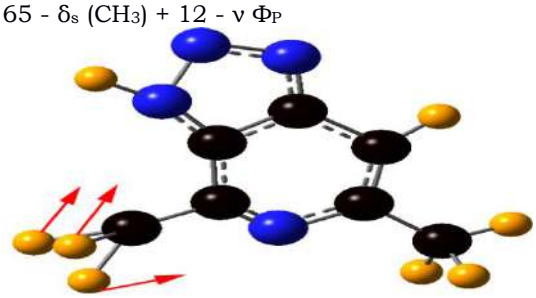
ν_{17}=1408 cm^{-1}
26 - δ_s (CH_3) +20 – δ NH + 13 - ν Φ_T + 12 - ν (C-CH_3)



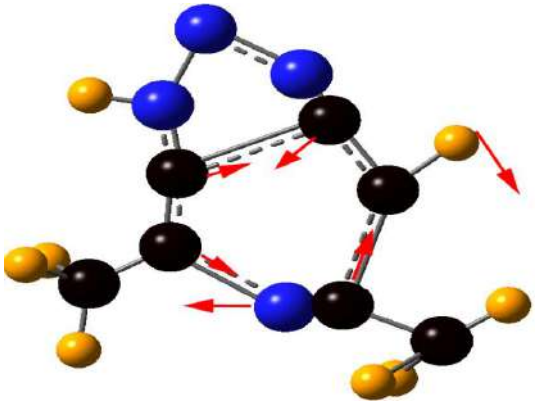
ν_{18}=1394 cm^{-1}
82 - δ_s (CH_3)



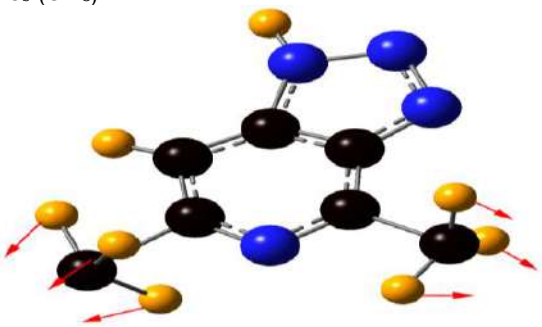
ν_{19}=1383 cm^{-1}
65 - δ_s (CH_3) + 12 - ν Φ_P



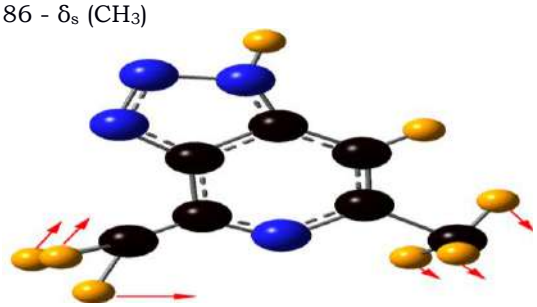
ν_{20}=1348 cm^{-1}
41 - ν Φ_P + 21 - ν Φ_T



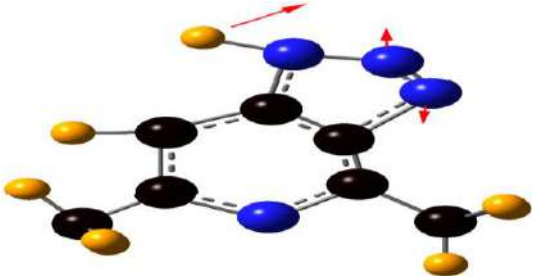
ν_{17}=1400 cm^{-1}
73 - δ_s (CH_3)



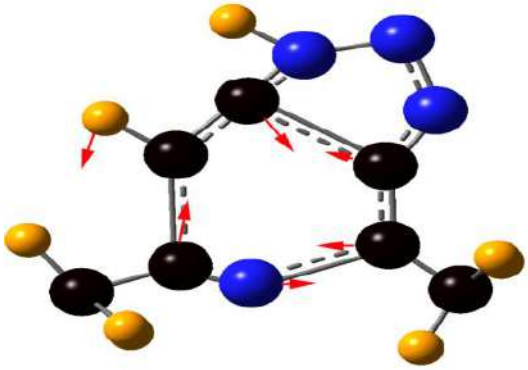
ν_{18}=1391 cm^{-1}
86 - δ_s (CH_3)



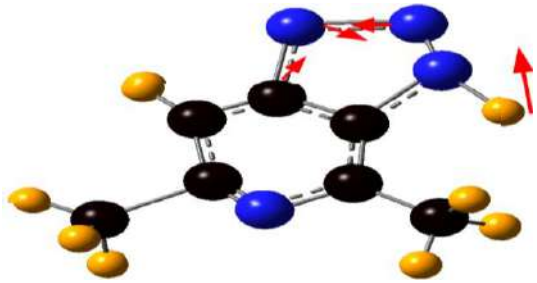
ν_{19}=1372 cm^{-1}
21 - ν Φ_T +19 - δ NH + 10 - δ Φ_T



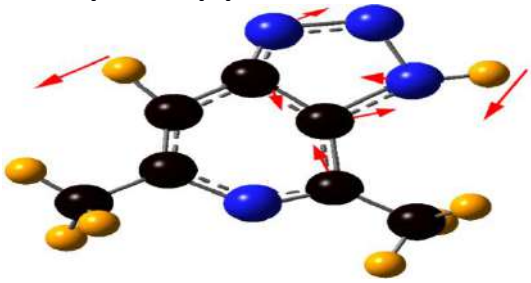
ν_{20}=1352 cm^{-1}
41 - ν Φ_P + 21 - ν Φ_T



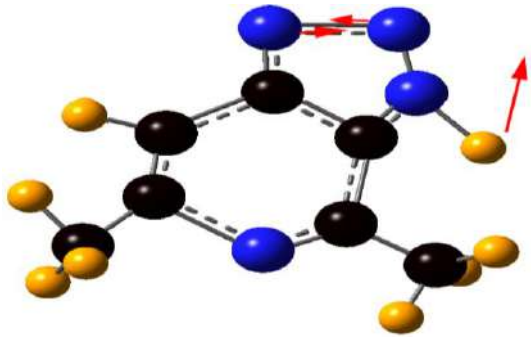
ν_{21}=1307 cm^{-1}
29- $\nu\ \Phi_T$ + 17 - $\nu\ \Phi_P$ + 14 - δ NH



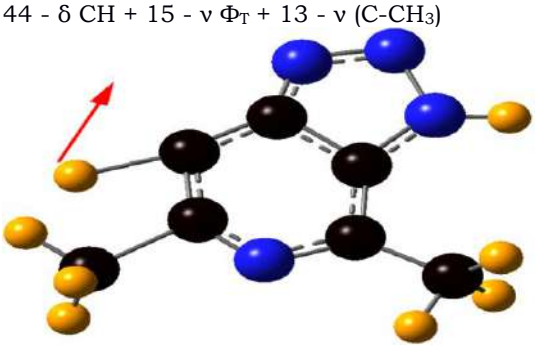
ν_{22}=1277 cm^{-1}
23- $\nu\ \Phi_T$ + 22 - $\delta_T\Phi_P$



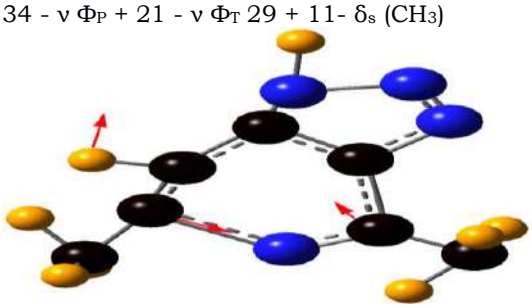
ν_{23}=1235 cm^{-1}
30- $\nu\ \Phi_T$ + 12 - δ NH + 10 - $\nu\ \Phi_P$



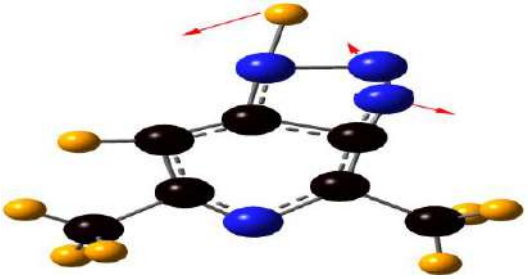
ν_{24}=1158 cm^{-1}
44 - δ CH + 15 - $\nu\ \Phi_T$ + 13 - ν (C-CH_3)



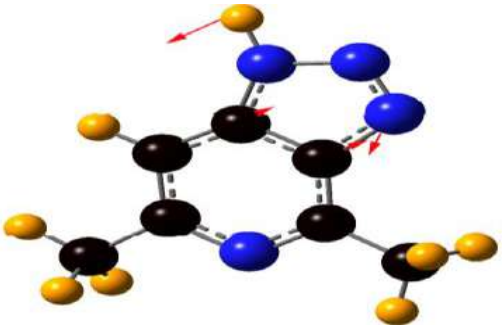
ν_{21}=1339 cm^{-1}
34 - $\nu\ \Phi_P$ + 21 - $\nu\ \Phi_T$ 29 + 11- δ_s (CH_3)



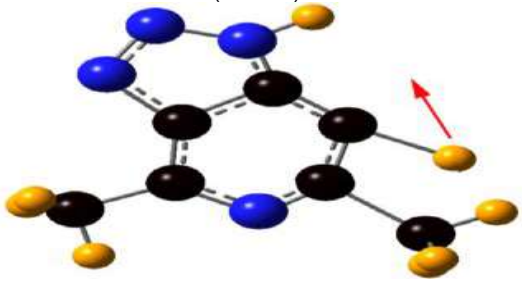
ν_{22}=1284 cm^{-1}
43- $\nu\ \Phi_T$ + 20 - δ NH +12 - $\delta_T\Phi_P$



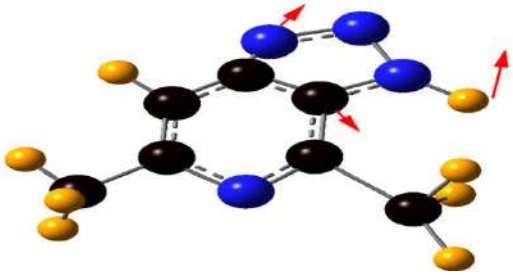
ν_{23}=1224 cm^{-1}
49- $\nu\ \Phi_T$ + 12 - $\nu\ \Phi_P$



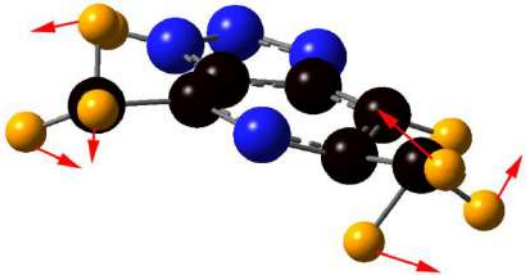
ν_{24}=1165 cm^{-1}
40 - δ CH + 18 - ν (C-CH_3) + 12 - $\nu\ \Phi_P$



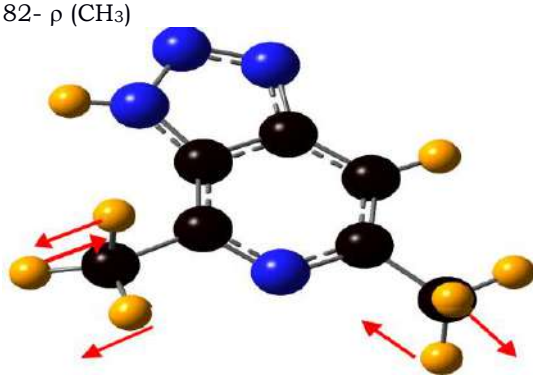
ν_{25}=1112 cm^{-1}
24 - ν Φ_T +17 - ρ (CH_3) + 16 - ν (C-CH_3)



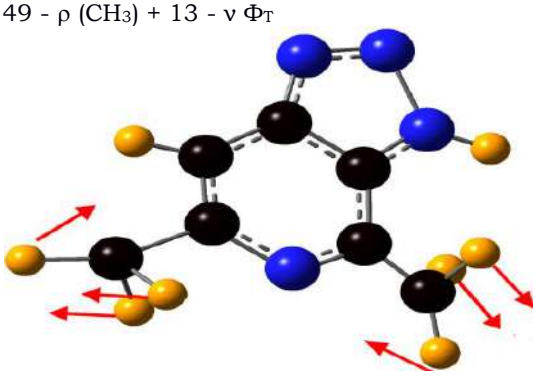
ν_{26}=1069 cm^{-1}
78 - ρ (CH_3)



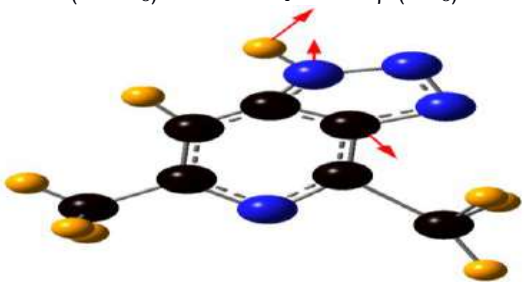
ν_{27}=1055 cm^{-1}
82- ρ (CH_3)



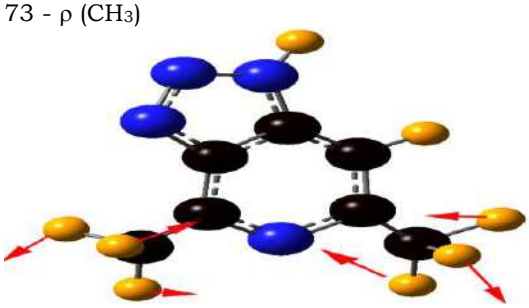
ν_{28}=1049 cm^{-1}
49 - ρ (CH_3) + 13 - ν Φ_T



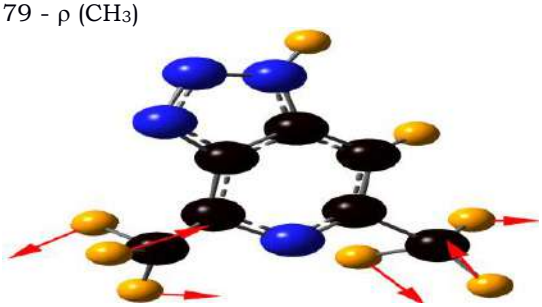
ν_{25}=1119 cm^{-1}
17 - ν (C-CH_3) + 18 - ν Φ_T + 14 - ρ (CH_3)



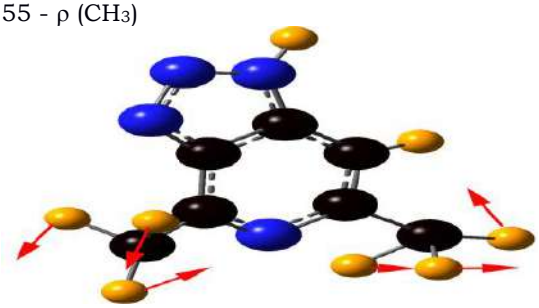
ν_{26}=1067 cm^{-1}
73 - ρ (CH_3)



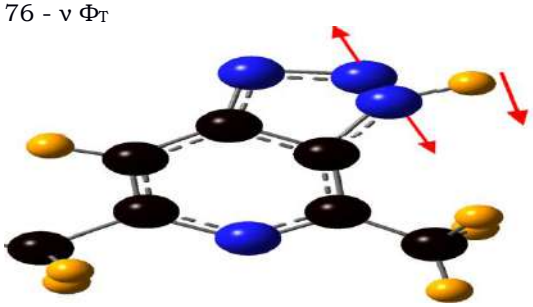
ν_{27}=1054 cm^{-1}
79 - ρ (CH_3)



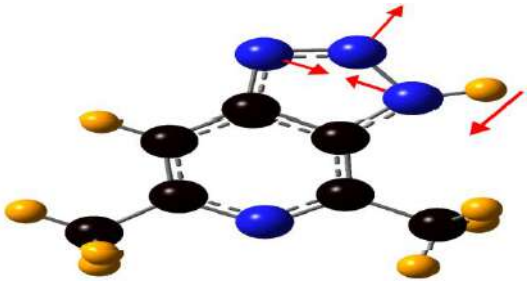
ν_{28}=1048 cm^{-1}
55 - ρ (CH_3)



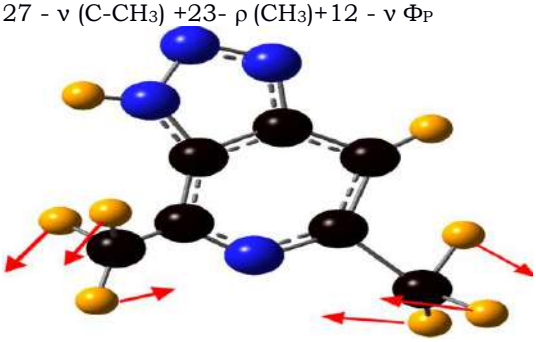
ν_{29}=1032 cm^{-1}
76 - $\nu\ \Phi_T$



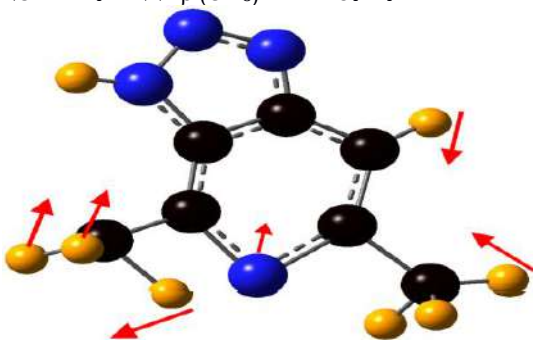
ν_{30}=1009 cm^{-1}
69 - $\delta\ \Phi_T$ +18 - $\nu\ \Phi_T$



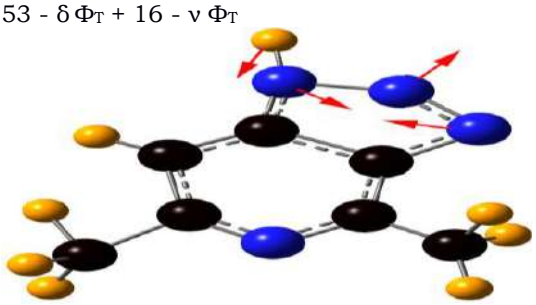
ν_{31}=995 cm^{-1}
27 - ν (C-CH_3) +23- ρ (CH_3)+12 - $\nu\ \Phi_P$



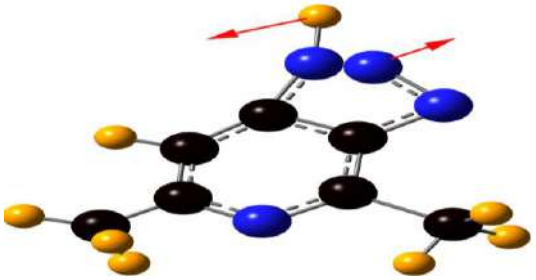
ν_{32}=948 cm^{-1}
23 - $\nu\ \Phi_P$ + 22- ρ (CH_3)+ 17 - $\delta_T\ \Phi_P$



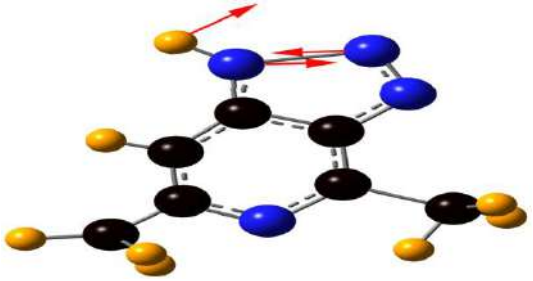
ν_{29}=1012 cm^{-1}
53 - $\delta\ \Phi_T$ + 16 - $\nu\ \Phi_T$



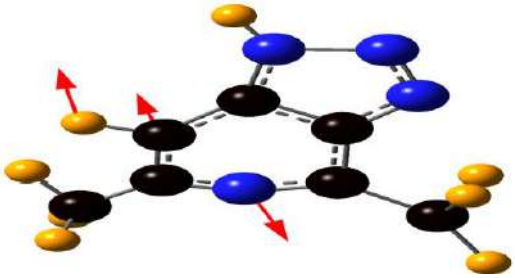
ν_{30}=1001 cm^{-1}
34 - $\nu\ \Phi_T$ + 17 - $\delta\ \Phi_T$



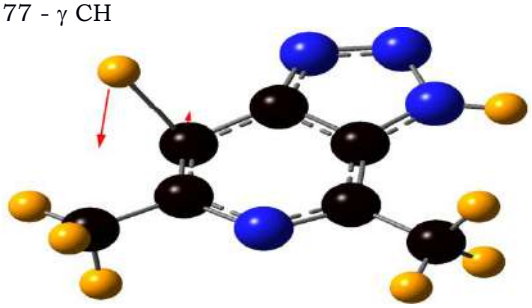
ν_{31}=982 cm^{-1}
53 - $\nu\ \Phi_T$ + 11- ρ (CH_3)



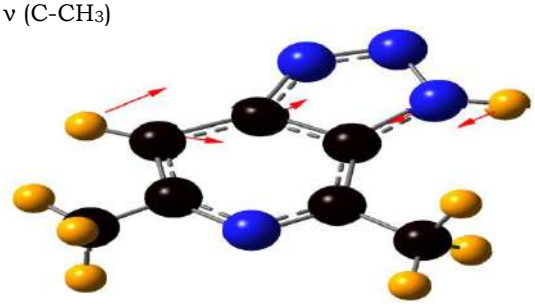
ν_{32}=954 cm^{-1}
23 - $\nu\ \Phi_P$ + 17 - $\delta\ \Phi_T$ + 17- ρ (CH_3)



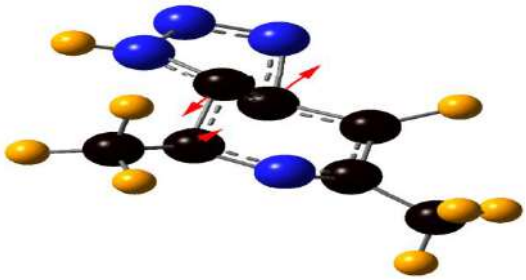
ν_{33}=884 cm^{-1}
77 - γ CH



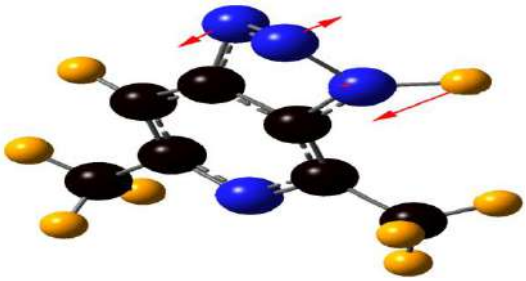
ν_{34}=835 cm^{-1}
20 - δ Φ_T +17 - δ_T Φ_P + 12 - ν Φ_T + 14 - ν Φ_P + 11 - ν (C-CH_3)



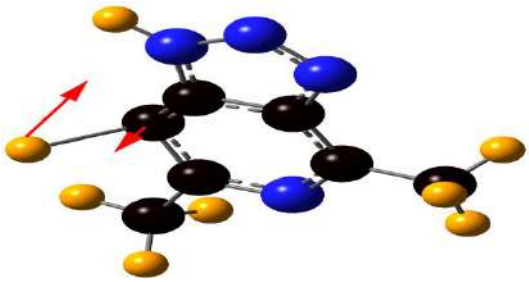
ν_{35}=788 cm^{-1}
45 - τ_p Φ_P + 40 - τ Φ_T



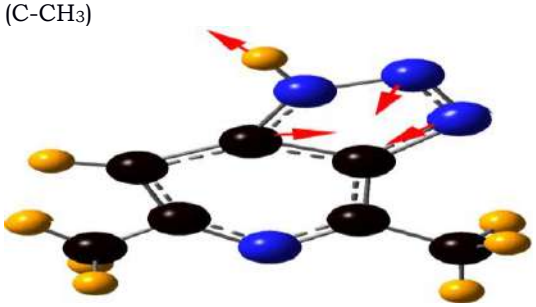
ν_{36}=706 cm^{-1}
71 - τ Φ_T +15 - γ NH



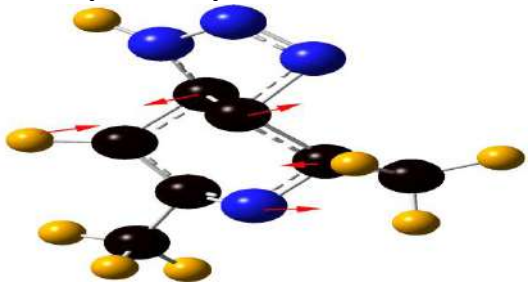
ν_{33}=843 cm^{-1}
81 - γ CH



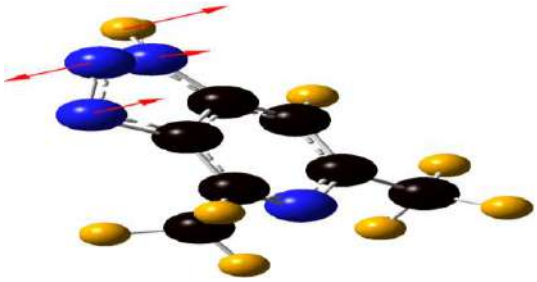
ν_{34}=823 cm^{-1}
20- τ Φ_T + 17 - δ Φ_P + 15 - ν Φ_T + 13 - ν Φ_P + 10 - ν (C-CH_3)



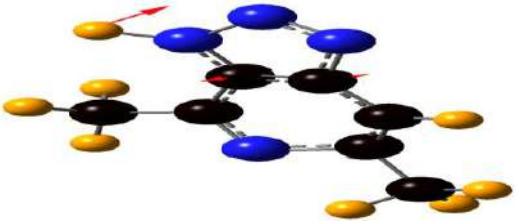
ν_{35}=795 cm^{-1}
41 - τ Φ_T + 47– τ Φ_P



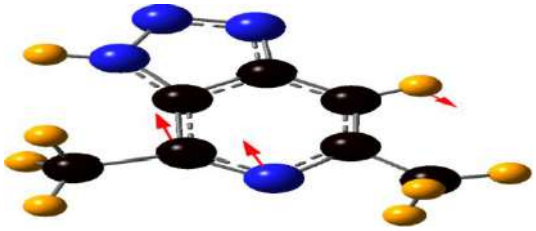
ν_{36}=702 cm^{-1}
71 - τ Φ_T + 16 - γ NH



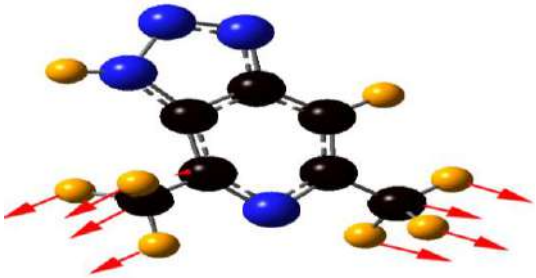
ν_{37}=647 cm^{-1}
25 - τ_P Φ_P + 24 - τ Φ_P +27 - τ Φ_T



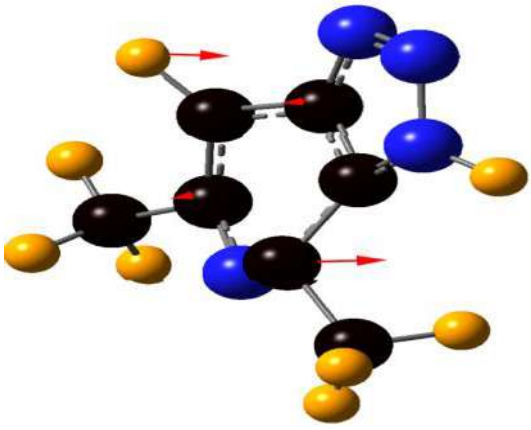
ν_{38}=629 cm^{-1}
24 - ν Φ_P + 22 - δ Φ_T + 12 - δ Φ_P



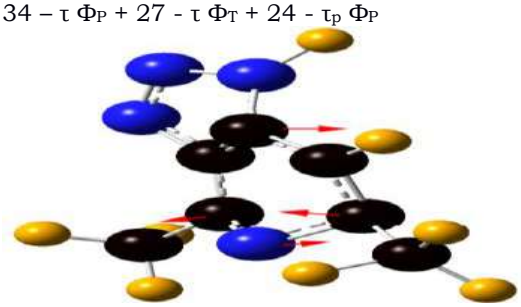
ν_{39}=592 cm^{-1}
38 - ν (C-CH_3) + 20 - δ_T Φ_P



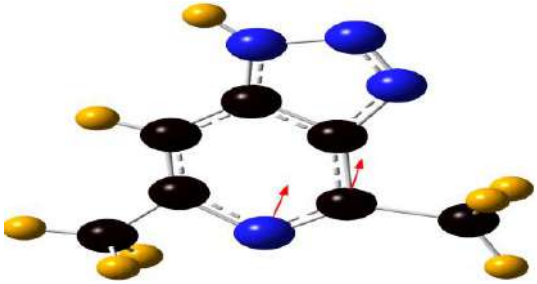
ν_{40}=554 cm^{-1}
46 - τ Φ_P + 14 - γ(C- CH_3)



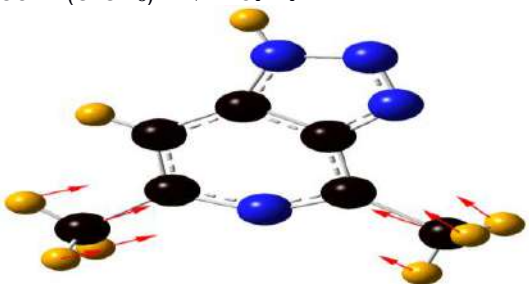
ν_{37}=651 cm^{-1}
34 – τ Φ_P + 27 - τ Φ_T + 24 - τ_P Φ_P



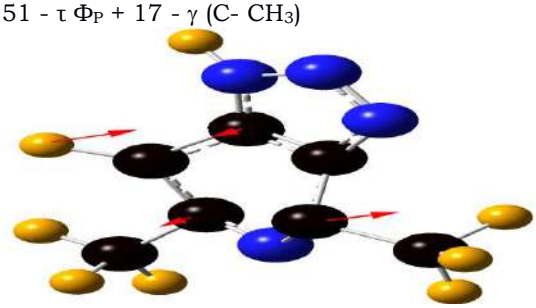
ν_{38}=634 cm^{-1}
26 - ν Φ_P +23 - δ Φ_T + 11 - δ Φ_P



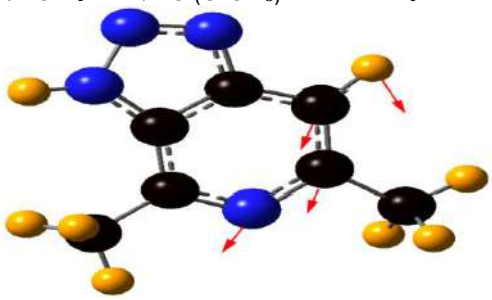
ν_{39}=596 cm^{-1}
36- ν (C-CH_3) + 21 - δ_T Φ_P



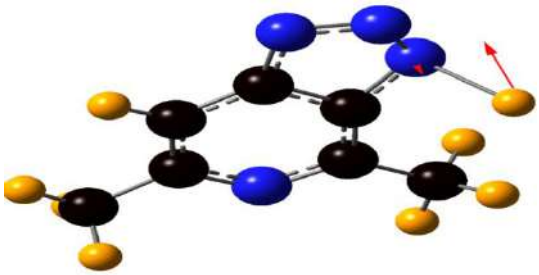
ν_{40}=566 cm^{-1}
51 - τ Φ_P + 17 - γ (C- CH_3)



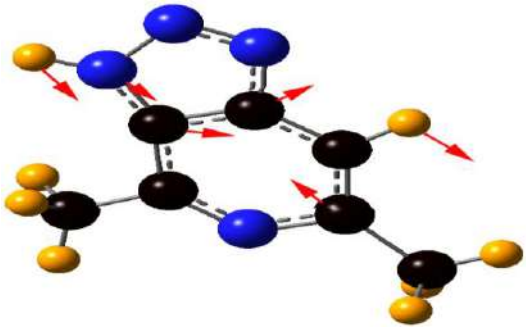
ν_{41}=497 cm^{-1}
42 - δ Φ_P + 12 - δ (C-CH_3) + 11 – ν Φ_T



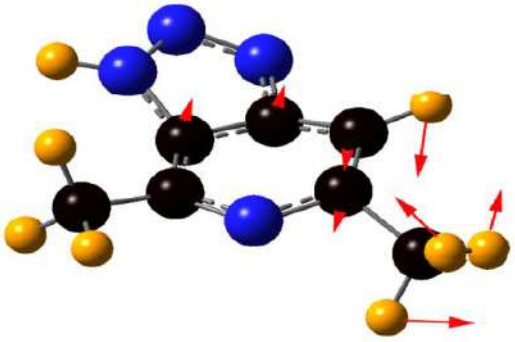
ν_{42}=476 cm^{-1}
74 - γ NH + 20 - τ Φ_T



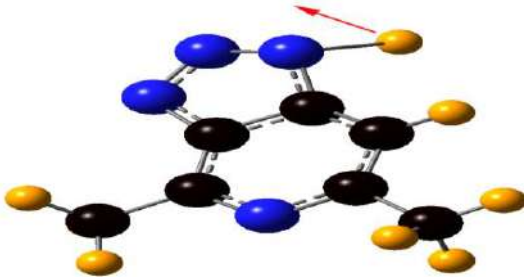
ν_{43}=472 cm^{-1}
57– δ Φ_P



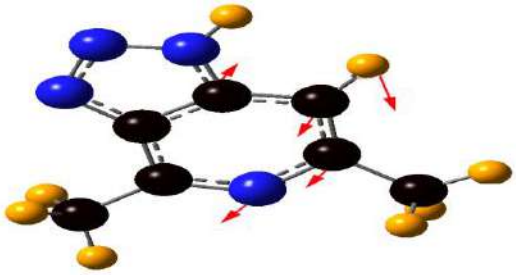
ν_{44}=356 cm^{-1}
29 - γ (C-CH_3) +28 - τ Φ_P / Φ_T + 20 - τ Φ_T + 14 - τ Φ_P



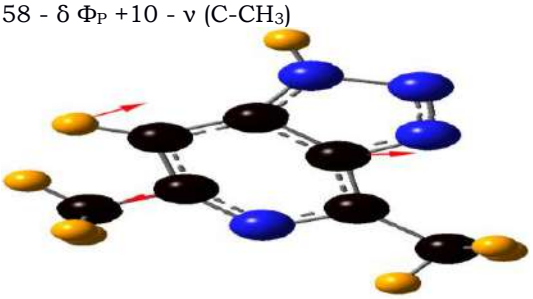
ν_{41}=498 cm^{-1}
74 - γ NH



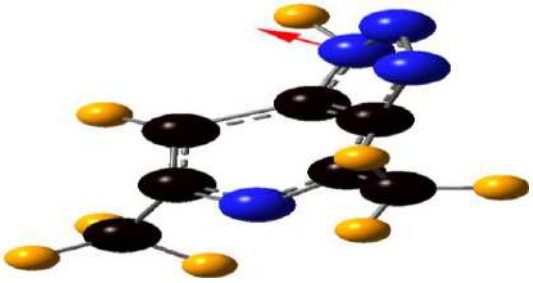
ν_{42}=496 cm^{-1}
47 - τ Φ_P+ 13 – δ(C-CH_3)



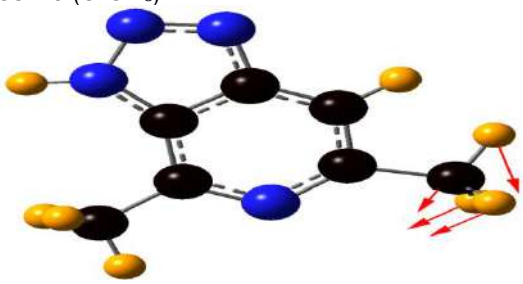
ν_{43}=475 cm^{-1}
58 - δ Φ_P +10 - ν (C-CH_3)



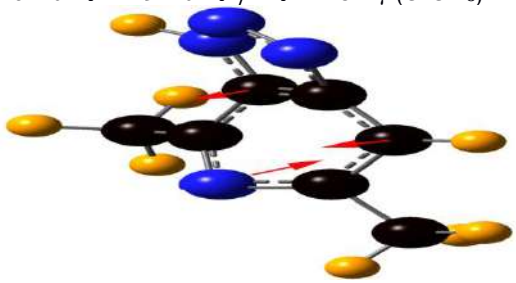
ν_{44}=342 cm^{-1}
29 - τ Φ_T +25 - γ(C-CH_3) + 21 - τ Φ_P / Φ_T



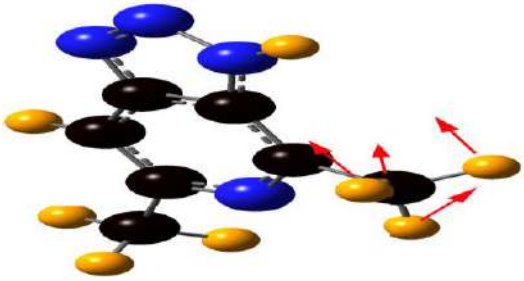
ν_{45}=294 cm^{-1}
63 - δ (C-CH_3)



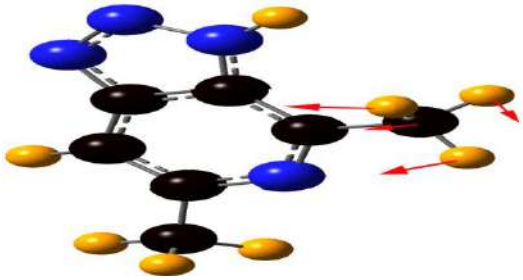
ν_{46}=257 cm^{-1}
40 - τ Φ_P + 19 - τ Φ_P / Φ_T + 15 - γ (C-CH_3)



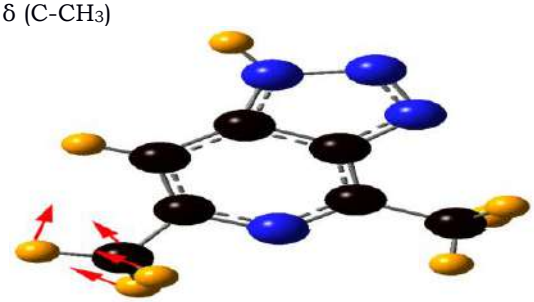
ν_{47}=253 cm^{-1}
61 - δ (C-CH_3) + 12 – δ Φ_P



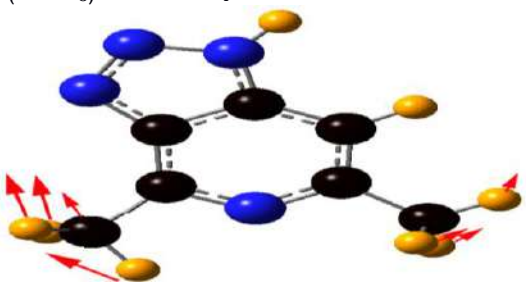
ν_{48}=177 cm^{-1}
61 - γ (C-CH_3) +19- τ Φ_P / Φ_T



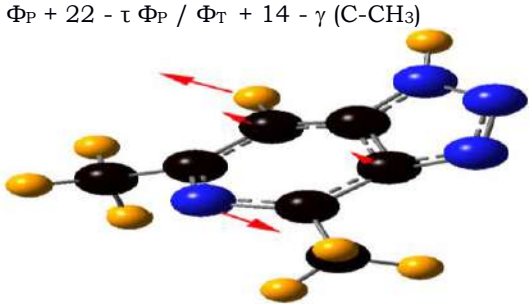
ν_{45}=298 cm^{-1}
63 - δ (C-CH_3)



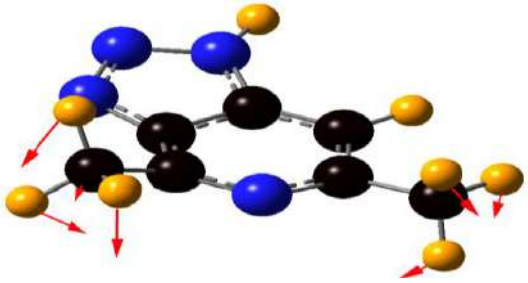
ν_{46}=256 cm^{-1}
61 - δ (C-CH_3) + 12 – δ Φ_P



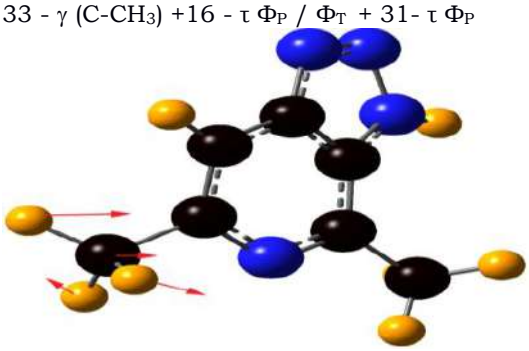
ν_{47}=255 cm^{-1}
39 - τ Φ_P + 22 - τ Φ_P / Φ_T + 14 - γ (C-CH_3)



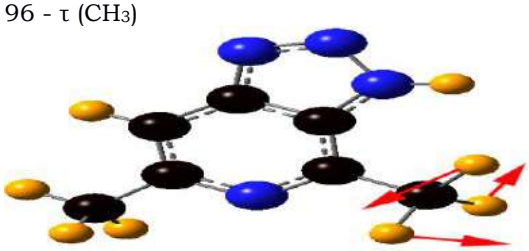
ν_{48}=181 cm^{-1}
60 - γ (C-CH_3) +21 - τ Φ_P / Φ_T



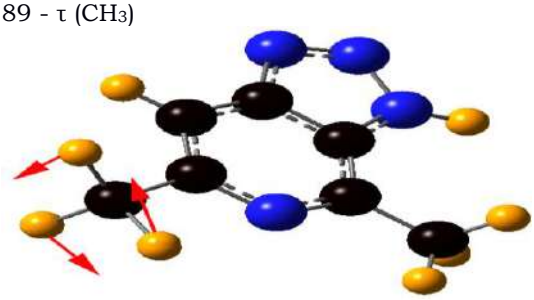
ν_{49}=135 cm^{-1}
33 - γ (C-CH_3) +16 - τ Φ_P / Φ_T + 31- τ Φ_P



ν_{50}=94 cm^{-1}
96 - τ (CH_3)

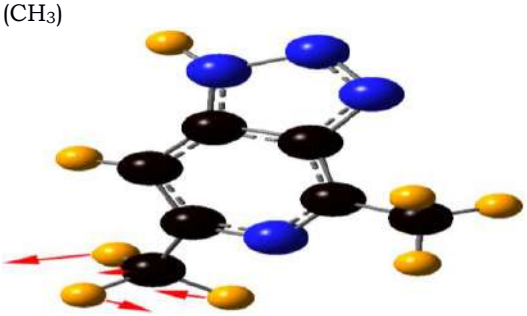


ν_{51}= 90 cm^{-1}
89 - τ (CH_3)

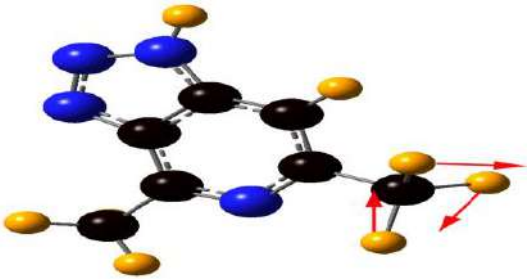


. [a] ● = carbon atom, ○ = hydrogen atom, ● = nitrogen atom
[b] uniform scaling factor f=0.96 for ν_1 – ν_8; f=0.98 for ν_9 – ν_{25}; f=1.00 for ν_{26}– ν_{52}
[c] in-plane vibrations: ν- stretching, δ – bending, δ_T – trigonal def., out-of plane vibrations: γ – bending,τ – torsion, τ_p - puckering; ρ – rocking, Φ_P – pyridine ring, Φ_T – triazole ring.

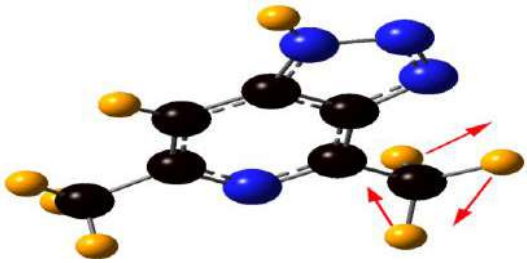
ν_{49}=134 cm^{-1}
32 - γ (C-CH_3) +13 - τ Φ_P / Φ_T + 29 - τ Φ_P+ 12 - τ (CH_3)

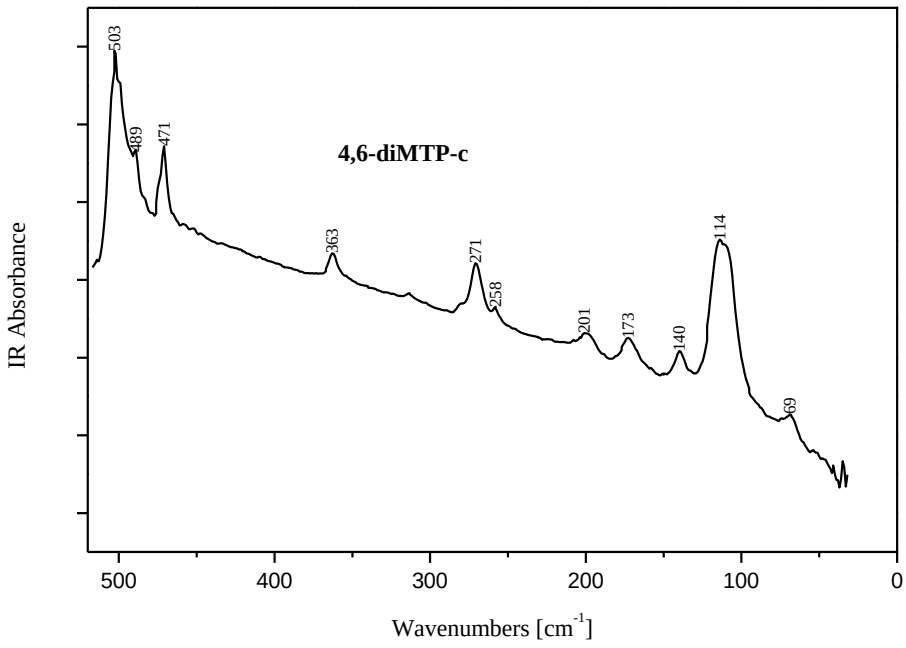


ν_{50}=92 cm^{-1}
87 – τ (CH_3)

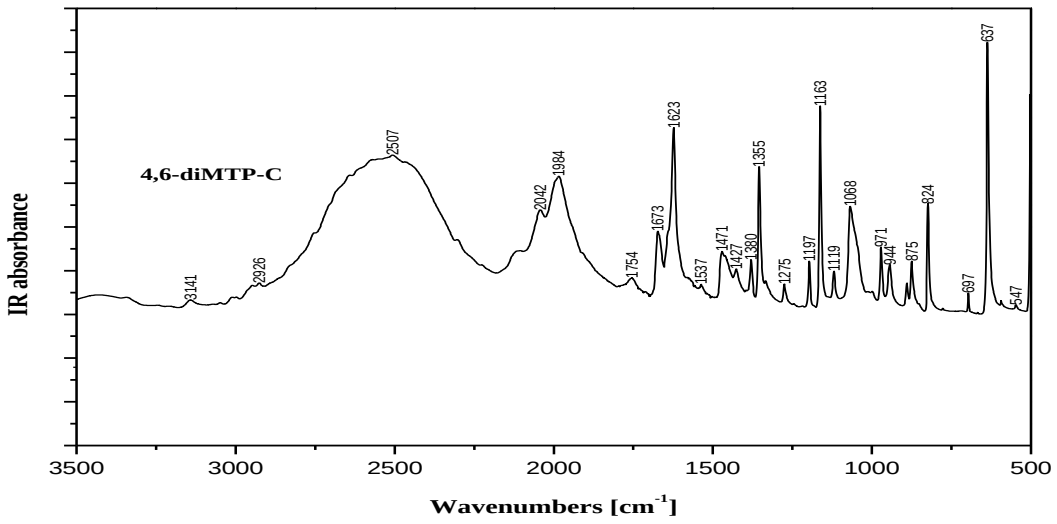


ν_{51}= 34 cm^{-1}
96 - τ(CH_3)

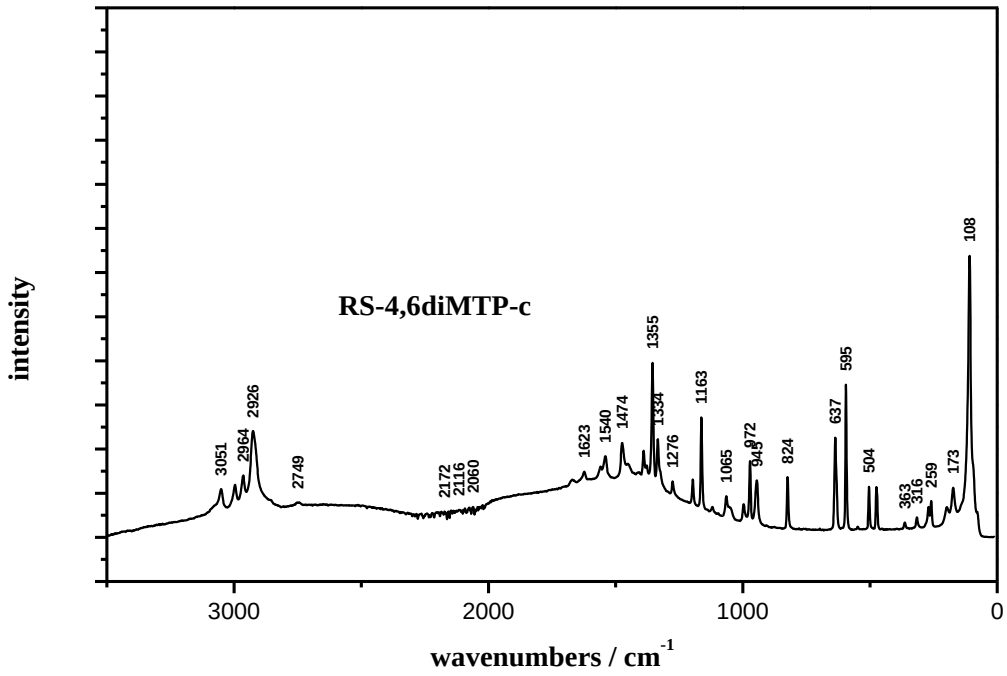




الشكل (5): اطياف الأشعة تحت الحمراء 4,6-diMTP-c في المدى من 500–4000 سم$^{-1}$



الشكل (6): اطياف الأشعة تحت الحمراء 4,6-diMTP-c في المدى من 500–4000 سم$^{-1}$



الشكل (7): اطياف رامان 4,6-diMTP-c في المدى من 0–4000 سم$^{-1}$

المناقشة:

مركب 4,6-diMTP صيغته الجزئية $C_7H_8N_4$ ووفقا للقانون (3N) الخاص بحساب الحركات ألاهتزازية الانتقالية والدورانية لديه 57 حركة، منها 3 حركات انتقالية، و3 حركات دورانية، اي له 51 حركة اهتزازية وفقا للقانون (3N-6) [11].

هذه الاهتزازات تشمل 34 حركة اهتزازية في مستوى الحلقة in-plane، و14 حركة اهتزازية خارج مستوى الحلقة out-of plane، و3 حركات اهتزازية عبارة عن مزيج من الحركات في مستوى الحلقة وخارج مستوى الحلقة بالنسبة للمتشاكل 1H-، اما للمتشاكل 3H- فيوجد 36 حركة اهتزازية في مستوى الحلقة in-plane، و12 حركة اهتزازية خارج مستوى الحلقة out-of plane و3 حركات اهتزازية عبارة عن مزيج من الحركات في مستوى الحلقة وخارج مستوى الحلقة [12].

والحركات الاهتزازية في مستوى الحلقة in-plane يوجد منها 3 انواع؛ تمدد ν-stretching، انحناء δ–bending، وحركة اهتزازية ثلاثية التماثل δ$_T$–trigonal def.

وكما هو موضح في الجدول (2) فمجموعة NH تظهر تمدد متماثل عند ν_1 ومجموعة CH تظهر تمدد متماثل عند ν_2، اما مجموعة CH_3 تظهر تمدد متماثل عند ν_3 وν_7, ν_8 وتمدد غير متماثل ν_{as}-CH_3 عند ν_3, ν_4, ν_5, ν_6، اما حلقة البيريدين فيحدث لها تمدد متماثل (ν-Φ$_P$) عند ν_9 بنسبة 55% اما بقية الامتدادات فتظهر كخليط من ألاهتزازات بالنسبة للمتشاكل 1H- عند ν_{10}, ν_{11}, ν_{16}، وللمتشاكل 3H- فتظهر عند ν_{20}, ν_{21}, ν_{23}, ν_{24}, ν_{32}, ν_{34}, ν_{38} [13].

وحلقة الترايزول يحدث لها تمدد متماثل (ν-Φ$_T$) عند ν_{29} بنسبة 76% للمتشاكل 3H-، اما بقية امتداداته تكون كخليط من الاهتزازات عند ν_{10}, ν_{16}, ν_{17}, ν_{20}, ν_{21}, ν_{22}, ν_{23}, ν_{24}, ν_{25}، وللمتشاكل 1H- تظهر فتظهر جميعها كخليط من الاهتزازات عند ν_{10}, ν_{16}, ν_{19}, ν_{20}, ν_{21}, ν_{22}, ν_{23}, ν_{25}, ν_{29}, ν_{30}, ν_{31}, ν_{34} [14].

اما الانحناء تكون لمجموعة CH3 نوعين من الانحناء للمتشاكلين، متماثل δ_s-CH_3 يظهر عند ν_{17}, ν_{18}, ν_{21}، وغير المتماثل δ_{as}-CH_3 يظهر عند ν_{11}, ν_{12}, ν_{13}, ν_{14}, ν_{15}, ν_{16}. والانحناء لحلقة البيريدين (δ-Φ$_P$) يظهر عند ν_{34}, ν_{38}, ν_{43}, ν_{46} للمتشاكل 1H– وعند ν_{38}, ν_{41}, ν_{43}, ν_{47} للمتشاكل 3H–، ولحلقة الترايزول (δ-Φ$_T$) عند ν_{19}, ν_{29}, ν_{30}, ν_{32}, ν_{38} للمتشاكل 1H- وعند ν_{30}, ν_{34}, ν_{38} للمتشاكل 3H-.

الحركة الاهتزازية ثلاثية التماثل تحدث في حلقة البيريدين (δ$_T$-Φ$_P$) فقط عند ν_{22}, ν_{39} للمتشاكل 1H- وعند ν_{22}, ν_{32}, ν_{39}, ν_{34} للمتشاكل 3H-.

والاهتزازات خارج مستوى الحلقة out-of plane يوجد منها 3 أنواع انحناء γ – bending ،التواء τ – torsion وانثناء τ_p – puckering.

2) الانحناء يحدث لمجموعة (γ-CH) عند ν_{33} بنسبة 81,%77% للمتشاكلين 1H-, 3H- على التوالي ولمجموعة γ–NH عند ν_{41} بنسبة 74% للمتشاكل 1H- والاخرى كخليط من الاهتزازات عند ν_{36} ، وللمتشاكل 3H- تظهر جميعها كخليط عند ν_{36}, ν_{42}. اما الالتواء فيحدث لمجموعة (τ-CH_3) عند ν_{50}, ν_{51} بنسبة 87%, 96% للمتشاكل 1H-، وبنسبة 96%, 89% للمتشاكل 3H- ويظهر كخليط عند ν_{49} للمتشاكل 1H-.

والالتواء في حلقة البيريدين (τ-Φ_P) يظهر عند ν_{35}, ν_{37}, ν_{40}, ν_{42}, ν_{47}, ν_{49} للمتشاكل 1H–، عند ν_{37}, ν_{40}, ν_{44}, ν_{46}, ν_{49} للمتشاكل 3H–، ولحلقة الترايزول τ-Φ_T عند ν_{34}, ν_{35}, ν_{36}, ν_{37}, ν_{44} للمتشاكل 1H- وعند ν_{35}, ν_{36}, ν_{37}, ν_{42}, ν_{44} للمتشاكل 3H-.وهناك التواء لحلقة البيريدين والترايزول معا (τ-Φ_P/Φ_T) يظهر عند ν_{44}, ν_{47}, ν_{48}, ν_{49} للمتشاكل 1H– وعند ν_{44}, ν_{46}, ν_{48}, ν_{49} للمتشاكل 3H–.

اما الانثناء يحدث في حلقة البيريدين (τ_p-Φ_P) فقط عند ν_{37} للمتشاكل 1H- وعند ν_{35}, ν_{37} للمتشاكل 3H-.

اما الحركة المتأرجحة ρ فهي عبارة عن مزيج من الحركات الاهتزازية في مستوى الحلقة in-plane وخارج مستوى الحلقة out-of plane، وتظهر في مجموعة CH_3 فقط عند ν_{26}, ν_{27}, ν_{28} بنسبة 55% ,79% ,73%، وكخليط من الاهتزازات عند ν_{25}, ν_{31}, ν_{32} للمتشاكل 1H-، وعند ν_{26}, ν_{27} بنسبة 82% ,78% وكخليط من الاهتزازات عند ν_{25}, ν_{28}, ν_{31}, ν_{32} للمتشاكل-3H.

وتوضح الاشكال (5) ،(6)،(7) الاطياف الجزيئيه للأشعة تحت الحمراء، وأطياف رامان للمركب المدروس 3H, 1H والتي لايوجد اختلاف في توصيف الاهتزازات لها، حيث توضح تقارب قيم العدد الموجي العملي مع العدد الموجي النظري ويعزى عدم الاختلاف في هذه القيم الي سببين رئيسيين الاول هو طبيعة التجاذب بين ذرة النيتروجين في حلقة البريدين، ومجموعة الميثيل المعطية للالكترونات في موضعين مختلفين حول ذرة النيتروجين في حلقة البريدين، اما السبب االثاني وهو التجاذب الحثي بين مجموعه الميثيل في حلقة البريدين، وذرات النيتروجين في حلقة الترايزول، والتي يمكن تعريفها بالإعاقة الفراغية بين مجموعه الميثيل في حلقة البريدين، وذرات النيتروجين في حلقة الترايزول[15–20].

الاستنتاج:

من خلال الدراسة تم التوصل للنتائج التالية:

1) اطوال الروابط المحسوبة تتفق تماما مع بيانات X-Ray المدونة في المراجع العلمية للمركبات ذات نفس التركيب الكيميائي والحلقات المشابهة لها.

2) الخصائص الاهتزازية لمركب ترايزول (النظام المضاعف) تعرض عدة انماط مميزة التي تبقي دون تغير تقريبا في اهتزازات المركبات الي تحتوي علي نفس التركيب.

3) يعطي المركب 4,6-methyl-1H(or 3H)-1,2,3-triazolo[4,5-c]pyridine خليط راسيمي من 3H و 1H.

4) التركيب الكيميائي للمركبات المدروسة مستقر بسبب تشكل الروابط الهيدروجينية

المراجع

[1]- E. VMiller,(1957), "Chemistry of plants, Reinheld", NewYork.

[2]- R. R. Guptam M. Kumar, V. Gupta, (1998), "Hetrocyclic Chemistry", Vol. 1, Springer.

[3]- T. Eicher, S. Hauptman, (2003), "The Chemistry of Heterocycles, Structures, Reactions, Synthesis and Application", Wiley-VCH.

[4]- John D. Roberts, Marjorie C. Caserio, (1964) Basic Principles of Organic Chemistry", (W. A. Benjamin, Inc. , another cassic textbook.

[5]- Richard F. and Salty J. Daley,"Organic Chemistry", Online organic textbook. Ochem4free.info.

[6]- D. M. Kiefer,(1993), "Organic Chemical Mauve Beginning", Chem.Eng, News Archive, Vo; 71, pp22-23, doi: 10.1021/cen-v07in032. P022.

[7]- A. I. Hanafy, A. K. T. Maki, K. El-mankhaly, M. M. Mostafa, (2008), "spectrochimica Acta parta", 71 133.

[8]- Gerrylynn K. Roberts, Colin Archibald Russell, (2005), Chemical History: reviews of the recent literature. Royal Society of chemistry, ISBN 0-85404-464.

[9]- M. J. Frisch et. Al,(1998), GAUSSIAN 98, Rev. 5program, Gaussian Inc. Pittsburgh, PA.

[10]- M. M. Szczesniak and B. Maslanka, Animol Computer Program: Infrared and Raman spectroscopy teaching Tool.

[11]- J. Cramer, (2002), "Essential of computational chemistry", John Wiley&Sons.

[12]- T. Clark A, (1985), "Handbook of Computatoinal chemistry", Wily, New York.

[13]- R. Dronskowski, (2005),"Computational Chemistry of state Materials", Wiley-VCH.

[14]- F. Jensen, (1999),"Introduction to Computational Chemistry" John Wiley &Sons.

[15]- J. Hamuza, W. Sasiadek, E. Kucharska, J. Michalskim M. Macczka, A. A. Kaminskii, A. A.Koronienko, E. B. Dunina, H. Klapper, J. Hulliger and A. A. Mohmed, (2004), Spontaneous and stimulated Raman Scattering and Infrared spectra of benzyl Crystal.

[16]- J. Hanuza, W. Sasiadek, E. Klapper, And A. A. mohmed, (2004),"polarized Raman and infrared spectra of salol crystal-chemical quantum calculation of the vibrational normal

modes" j. Vibrational spectroscopy, 34m 253-268.

[17]- J. Lorenc, L. Dyminnska, Abudelrhman F. A. Mohmed, J. Hanuza, Z. Talik, M. Maczka, L. Macalik, (2007), "Vibrational dynamics and molecular structure of 1H- and 3H-1,2,3-triazolo[4,5-b]pyridine and its methyl-derivative based on DFT chemical quantum calculations.

[18]- J. A. Gadsdem, (1975), "Infrared Spectra of mineral and related inorganic compounds",Butterwoths, London, UK.

[19]- Jr. Workman and Springsteen, A. W, (1998), "Applied Spectroscopy" A Compact Reference for Practitioners", Academic press, San Diego, CA.

[20]- B. V. Smith, (1996)," Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy", CRC Press, Boca raton, FL.