

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه آزاد اسلامی

واحد تهران مرکزی

دانشکده علوم پایه گروه شیمی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد (M.SC)

گرایش: آلی

عنوان:

طراحی چند رنگ آلی نیتروژن دار و بررسی توتومری در آنها بر اساس محاسبات مکانیک کوانتومی *Ab initio*

استاد راهنما:

دکتر مرجانه صمدی زاده

استاد مشاور:

دکتر نادر زبرجد شیراز

پژوهشگر:

سیده مارال میر مجلسی

پاییز ۹۲

تقدیم به :

این پایان نامه را به همسر عزیزم تقدیم می کنم.

تشکر و قدردانی:

از مادر عزیزم که در تمامی مراحل زندگی مرا همراهی فرمودند، تشکر و قدردانی می نمایم.



مجلس شورای اسلامی

به نام خدا

مشور اخلاق پژوهش

یادری از خداوند بجهان و اعتماد به این که عالم محضر خداست و همواره ناظر بر اعمال انسان و به منظور پاس داشتن مقام بلند دانش و پژوهش و نظریه‌ایست جایگاه دانشگاه در اعتدای فرهنگ و تمدن بشری، مادانشجویان و احسان هیات علمی و اسدای دانشگاه آزاد اسلامی متعهد می‌گردیم اصول زیر را در انجام خاست‌های پژوهشی در نظر قرار داده و از آن تخطی نکنیم:

- ۱- اصل برات: التزام به برات جویی از حرکت رفتار غیر حرزهای و اعلام موضع نسبت به کسانی که حوزه علم و پژوهش را به شایه‌های غیر علمی می‌آلیند.
- ۲- اصل رعایت انصاف و امانت: تعهد به اجتناب از حرکت جانب داری غیر علمی و حفاظت از اموال، تجهیزات و منابع در اختیار.
- ۳- اصل ترویج: تعهد به رواج دانش و ابداع نتایج تحقیقات و انتقال آن به بکارگران علمی و دانشجویان به غیر از مواردی که منع قانونی دارد.
- ۴- اصل احترام: تعهد به رعایت حریم با حرمت با در انجام تحقیقات و رعایت جانب تقد و خودداری از حرکت حرمت شکنی.
- ۵- اصل رعایت حقوق: التزام به رعایت کامل حقوق پژوهشگران و پژوهش‌یگان (انسان، حیوان و نبات) و سایر مساجان حق.
- ۶- اصل رازداری: تعهد به سیانت از اسرار و اطلاعات محرمانه افراد، سازمان، کشور و کلیه افراد و نهادی مرتبط با تحقیق.
- ۷- اصل حقیقت جویی: تلاش در راستای پی جویی حقیقت و وفاداری به آن و دوری از حرکت پنهان سازی حقیقت.
- ۸- اصل مالکیت مادی و معنوی: تعهد به رعایت کامل حقوق مادی و معنوی دانشگاه و کلیه بکارگران پژوهش.
- ۹- اصل منابع ملی: تعهد به رعایت مصالح ملی و در نظر داشتن همیشرد و توسعه کشور در کلیه مراحل پژوهش.

تعهد نامه اصالت پایان نامه کارشناسی ارشد

اینجانب سیده مارال میر مجلسی دانش آموخته مقطع کارشناسی ارشد نا پیوسته به شماره دانشجویی ۹۰۲۳۰۱۰۰۰۰۶ در رشته شیمی الی که در تاریخ ۱۳۹۲/۱۱/۰۶

از پایان نامه خود تحت عنوان: طراحی چند رنگ آلی نیتروژن دار و بررسی توتومری در آنها بر اساس محاسبات مکانیک کوانتومی **Ab initio**

با کسب نمره ۱۹.۵ و درجه عالی دفاع نموده ام بدینوسیله متعهد می شوم :

۱- این پایان نامه حاصل تحقیق و پژوهش انجام شده توسط اینجانب بوده و در مواردی که از دستاوردهای علمی و پژوهشی دیگران (اعم از پایان نامه ، کتاب ، مقاله و ...) استفاده نموده ام ، مطابق ضوابط و رویه های موجود ، نام منبع مورد استفاده و سایر مشخصات آن را در فهرست ذکر و درج کرده ام .

۲- این پایان نامه قبلاً برای دریافت هیچ مدرک تحصیلی (هم سطح ، پایین تر یا بالاتر) در سایر دانشگاهها و موسسات آموزش عالی ارائه نشده است .

۳- چنانچه بعد از فراغت از تحصیل ، قصد استفاده و هرگونه بهره برداری اعم از چاپ کتاب ، ثبت اختراع و ... از این پایان نامه داشته باشم ، از حوزه معاونت پژوهشی واحد مجوزهای مربوطه را اخذ نمایم .

۴- چنانچه در هر مقطع زمانی خلاف موارد فوق ثابت شود ، عواقب ناشی از آن را بپذیرم و واحد دانشگاهی مجاز است با اینجانب مطابق ضوابط و مقررات رفتار نموده و در صورت ابطال مدرک تحصیلی ام هیچگونه ادعایی نخواهم داشت .

نام و نام خانوادگی : سیده مارال میر مجلسی

تاریخ و امضاء :

بسمه تعالی

در تاریخ: ۱۳۹۲/۱۱/۰۶

دانشجوی کارشناسی ارشد خانم سیده ماریال

میر مجلّسی از پایان نامه خود دفاع نموده و با نمره ۱۹.۵ بحروف

نوزده و نیم و با درجه عالی مورد تصویب قرار گرفت .

امضاء استاد راهنما

فصل اول: رنگ.....	۱
۱-۱ مقدمه رنگ.....	۲
۱-۱-۱ تاریخچه و تئوری رنگ و نحوه ی ایجاد آن.....	۳
۱-۱-۲ تعریف کلی رنگ.....	۴
۱-۲ مبانی شیمی رنگ.....	۴
۱-۲-۱ تعریف فیزیکی رنگ.....	۴
۱-۲-۲ رنگ و طیف رنگی.....	۵
۱-۳ تعریف چند اصطلاح مهم در زمینه ی شیمی رنگ.....	۷
۱-۳-۱ کروموفور.....	۷
۱-۳-۲ اکسوکروم.....	۷
۱-۳-۳ کروموژن.....	۹
۱-۴ اوربیتال های مولکولی و ارتباط آن ها با رنگ.....	۹
۱-۴-۱ انتقال الکترونی.....	۹
۱-۴-۲ انواع انتقالات الکترونی.....	۱۱
۱-۴-۲-۱ انتقالات $\sigma \rightarrow \sigma^*$	۱۱
۱-۴-۲-۲ انتقالات $n \rightarrow \sigma^*$	۱۲
۱-۴-۲-۳ انتقالات $n \rightarrow \pi^*$ و $\pi \rightarrow \pi^*$	۱۲

- ۱-۴-۳ ارتباط ساختار مولکول با λ_{max} ۱۳
- ۱-۵ کلی ترین دسته بندی رنگ ها ۱۴
- ۱-۶ اجزای رنگ ۱۵
- ۱-۶-۱ رنگدانه ها ۱۵
- ۱-۶-۱-۱ رنگدانه و خواص فیزیکی آن ها ۱۶
- ۱-۶-۲ رزین یا پلیمر ۱۷
- ۱-۶-۳ حلال ۱۷
- ۱-۶-۴ مواد افزودنی ۱۷
- ۱-۷ رنگدانه و رنگینه ، پیگمان ۱۷
- ۱-۸ دسته بندی رنگها ۱۸
- ۱-۸-۱ دسته بندی شیمیایی رنگ ها ۱۸
- ۱-۹ طبقه بندی رنگ ها بر اساس کاربرد ۱۸
- ۱-۹-۱ رنگهای اسیدی ۱۸
- ۱-۹-۲ رنگهای بازی ۱۹
- ۱-۹-۳ رنگ های گوگردی ۲۰
- ۱-۹-۴ رنگ های حلال ۲۱
- ۱-۹-۵ رنگ های راکتیو ۲۱
- ۱-۹-۶ رنگ های مستقیم ۲۲
- ۱-۹-۷ رنگ های کلوئیدی ۲۳
- ۱-۹-۸ رنگ های دیسپرس ۲۳
- ۱-۹-۹ رنگ های اینگرین ۲۳

۲۴	۱۰-۹-۱ رنگ های دنداننه ای یا کمپلکس فلزی
۲۴	۱-۱۰-۹-۱ روش های دنداننه زدن الیاف
۲۴	۱۱-۹-۱ رنگ های خمی
۲۵	۱۲-۹-۱ رنگ های آزو
۲۶	فصل دوم: مبانی نظری شیمی محاسبات و معرفی نرم افزار های محاسباتی شیمی
۲۷	۱-۲ مقدمه
۲۷	۲-۲ معرفی
۲۷	۳-۲ کاربردهای کلی کامپیوتر
۲۸	۴-۲ عملکرد کامپیوتر
۲۸	۵-۲ مزایای کامپیوتری
۲۸	۶-۲ سه دسته از علم کامپیوتر
۲۹	۷-۲ شیمی محاسباتی
۳۰	۱-۷-۲ مزایای شیمی محاسباتی
۳۰	۸-۲ بررسی روش های محاسباتی
۳۰	۱-۸-۲ روشهای مکانیک مولکولی
۳۱	۲-۸-۲ روش های نیمه تجربی
۳۱	۹-۲ معرفی چند نرم افزار محاسباتی
۳۱	۱-۹-۲ نرم افزار هایپرکم

۳۲	۲-۹-۲ معرفی نرم افزار کم آفیس
۳۲	۲-۹-۲-۱ کاربرد نرم افزار کم آفیس
۳۳	۲-۹-۳ معرفی نرم افزارهای Mopac
۳۳	۲-۹-۴ نرم افزار Gaussian ۹۸w
۳۴	۲-۹-۵ معرفی نرم افزار Gaussview
۳۴	۲-۱۰ روش های محاسباتی و معرفی نرم افزار های مورد استفاده در این پروژه
۳۶	۲-۱۱ مطالعه بر روی مشخصات مولکول در گوسین
۳۶	۲-۱۲ آشنایی بیشتر با نرم افزا ر Gaussian ۹۸ w
۳۷	۲-۱۳ پیش بینی خواص مولکولی حاصل شده از گوسین
۳۸	۲-۱۴ روش های مکانیک مولکولی و روش های نیمه تجربی
۳۸	۲-۱۵ روش های محاسباتی Ab initio
۳۹	۲-۱۵-۱ توانایی روش Ab initio
۳۹	۲-۱۵-۲ مراحل اجرای یک محاسبه با روش Ab initio
۴۰	۲-۱۵-۳ شرایط روش Ab initio
۴۱	۲-۱۵-۴ نکات قوت روش Ab initio
۴۲	فصل سوم : رنگهای آزو
۴۳	۳-۱ مقدمه
۴۳	۳-۲ روش کلی در ساختن رنگ های آزو

- ۳-۳ فرآیند تهیه رنگ های آزو..... ۴۴
- ۳-۳-۱ تشکیل رنگ آزو در نیمه ی فرآیند دی آزو تاسیون..... ۴۴
- ۳-۳-۱-۱ دی آزو تاسیون مستقیم..... ۴۵
- ۳-۳-۱-۲ دی آزو تاسیون غیر مستقیم..... ۴۵
- ۳-۳-۱-۳ دی آزو تاسیون آمین های با خاصیت بازی ضعیف..... ۴۵
- ۳-۳-۱-۴ دی آزو تاسیون در حلال آلی..... ۴۵
- ۳-۳-۲ تشکیل رنگ آزو در نتیجه ی فرآیند جفت شدن..... ۴۵
- ۳-۴-۱ رنگ های مونو آزو..... ۴۶
- ۳-۴-۲ رنگ های دی آزو..... ۴۶
- ۳-۴-۳ رنگ های تترا آزونیموم..... ۴۷
- ۳-۵ اصول شیمی رنگ..... ۴۷
- ۳-۶ تاثیر کروموفور برای ساخت رنگ..... ۴۸
- ۳-۷ اهمیت سیستم ترکیبی در تولید رنگ..... ۴۹
- ۳-۸ اثر جانشینی در رنگ آزو..... ۴۹
- ۳-۹ تاملی در طراحی رنگ..... ۵۰
- ۳-۱۰ بررسی سم شناسی رنگ..... ۵۲
- ۳-۱۱ ارتباط ویژگی ساختاری..... ۵۳
- ۳-۱۲ رنگ مو..... ۵۵
- ۳-۱۳ Triazole..... ۵۷
- ۳-۱۴ Pyrazoline..... ۵۸

فصل چهارم بخش تجربی و نتیجه گیری.....	۵۹
۴-۱ : مقدمه	۶۰
۴-۲ روش کار	۶۱
۴-۳ رنگ های آلی نیتروژن داری که در این پروژه به آنان پرداخته شده است	۶۱
۴-۳-۱ : تغییرات قسمت اول	۶۲
۴-۳-۲ : بحث و نتیجه گیری جدول ۴-۱.....	۶۴
۴-۳-۳ : تغییرات مولکول TAZ در قسمت دوم	۶۴
۴-۳-۴ : نتایج تجربی جدول ۴-۲	۶۸
۴-۳-۵ : تغییرات مولکول TAZ در قسمت سوم	۶۹
۴-۳-۶ : نتایج جدول ۴-۳	۷۲
۴-۳-۷ : نتایج جدول ۴-۴	۷۶
۴-۳-۸ : نتایج جدول ۴-۵	۷۹
۴-۳-۹ : بررسی تاثیر کروموفور NO_2 بر روند پایداری و λ_{max} در رنگ مو	۸۰
۴-۳-۱۰ : نتایج بدست آمده از جدول ۴-۶	۸۳
۴-۳-۱۱ : بررسی تاثیر کروموفور CN بر روند پایداری و λ_{max} در رنگ مو.....	۸۴
۴-۳-۱۲ : نتایج جدول ۴-۷	۸۶
۴-۳-۱۳ : بررسی تاثیر کروموفور OCH_3 بر روند پایداری و λ_{max} در رنگ مو	۸۷
۴-۳-۱۴ : نتایج بدست آمده از جدول ۴-۸	۹۰

- ۹۱..... بررسی تاثیر کروموفور HC=NH بر روند پایداری و λ_{max} در رنگ مو
- ۹۳..... نتایج تجربی بدست آمده از جدول ۴-۹
- ۹۸..... رنگ مو قسمت اول
- ۹۹..... نتایج تجربی بدست آمده از جدول ۴-۱۳
- ۱۰۰..... رنگ مو قسمت دوم
- ۱۰۱..... نتایج جدول ۴-۱۴
- ۱۰۲..... رنگ مو قسمت سوم
- ۱۰۳..... نتایج جدول ۴-۱۵

فهرست شکل ها

صفحه

- شکل ۱-۱ : ساختار مولکولی بنزن..... ۳
- شکل ۱-۲ : محدوده نور مرئی..... ۴
- شکل ۱-۳ : دایره رنگ..... ۶
- شکل ۱-۴ : نور های جذب شده و منعکس شده در محدوده ی طول موج های مرئی..... ۶
- شکل ۱-۵ : ساختار متیل نارنجی..... ۸
- شکل ۱-۶ : ساختار آزوبنزن..... ۸
- شکل ۱-۷ : مثال هایی از مواد رنگی قوی..... ۹
- شکل ۱-۸ : نمایش اوربیتال های مولکولی..... ۱۰
- شکل ۱-۹ : انتقالات الکترونی..... ۱۲
- شکل ۱-۱۰ : طیف طول موج ناحیه مرئی..... ۱۳
- شکل ۱-۱۱ : طول موج نواحی مختلف..... ۱۴
- شکل ۱-۱۲ : دسته بندی رنگ..... ۱۴
- شکل ۱-۱۳ : انواع شناساگرهای اسیدوباز..... ۲۰
- شکل ۱-۱۴ : رنگ گوگردی..... ۲۰
- شکل ۳-۱ : ساختار کلی رنگ های آزو..... ۴۳
- شکل ۳-۲ : نمونه هایی از گروه های کروموفوری موجود در رنگ های آلی..... ۴۸
- شکل ۳-۳ : اهمیت داشتن یک کروموفور در یک سیستم کونژوگه **Conjugated**..... ۴۸
- شکل ۳-۴ : سیستم های مزدوج در ویتامین **A** (بالا) و **β**- کاروتن (پایین)..... ۴۹

- شکل ۳-۵: تاثیر رنگ زایی کروموفورها..... ۴۹
- شکل ۳-۶: شکل گیری یون **Nitrenium** از متابولسم آمین های آروماتیک..... ۵۱
- شکل ۳-۷: چند ترکیب تجاری برای رنگ های آزو ۵۱
- شکل ۳-۸: کاهش برش مستقیم ۲۸ قرمز (۱) با استفاده از یک آنزیم ردوکتاز..... ۵۲
- شکل ۳-۹: نمونه هایی از آمین های آروماتیک سرطان زا و ترکیبات آزو..... ۵۳
- شکل ۳-۱۰: مسیره های واکنشی برای **nitrenium** یون ۹ متابولیت از ایزومر آزوبنزن **azobenzen**..... ۵۴
- شکل ۳-۱۱: سرطان زا (۱۲) و غیر سرطان زا (۱۳) محلول در آب **monoAZO**..... ۵۴
- شکل ۳-۱۲: اکسیداسیون تشکیل رنگ مو از واسطه های اولیه (**X=O , NH**) ۵۶
- شکل ۳-۱۳: تشکیل رنگ موی اکسیدی از جفت شونده و ماده میانی اولیه..... ۵۶
- شکل ۳-۱۴: مثال هایی از ساختار های رنگ مو های غیر دائمی ۵۷
- شکل ۴-۱: فایل **out** تغییرات دسته اول ۶۳
- شکل ۴-۲: فایل **OUT** تغییرات دسته دوم ۶۷
- شکل ۴-۳: فایل **OUT** تغییرات دسته سوم ۷۱
- شکل ۴-۴: فایل **OUT** پیرازولین..... ۷۶
- شکل ۴-۵: فایل **OUT** رنگ مو دائمی..... ۷۹
- شکل ۴-۶: فایل **OUT** رنگ مو دائمی با کروموفور **NO_۲**..... ۸۲
- شکل ۴-۷: فایل **OUT** رنگ مو دائمی با کروموفور **CN**..... ۸۵

شکل ۴-۸ : فایل OUT رنگ مو دائمی با کروموفور OCH_3 ۸۹

شکل ۴-۹ : فایل OUT رنگ مو دائمی با کروموفور HCNH ۹۳

۶۳.....	λ_{\max} ، HOMO ، LUMO	جدول ۴-۱: انرژی تشکیل HF ، سطح انرژی
۶۸.....	λ_{\max} ، HOMO ، LUMO	جدول ۴-۲: انرژی تشکیل HF ، سطح انرژی
۷۲.....	λ_{\max} ، HOMO ، LUMO	جدول ۴-۳: انرژی تشکیل HF ، سطح انرژی
۷۶.....	λ_{\max} ، HOMO ، LUMO	جدول ۴-۴: انرژی تشکیل HF ، سطح انرژی
۷۹.....	λ_{\max} ، HOMO ، LUMO	جدول ۴-۵: انرژی تشکیل HF ، سطح انرژی
۸۲.....	λ_{\max} ، HOMO ، LUMO	جدول ۴-۶: انرژی تشکیل HF ، سطح انرژی
۸۶.....	λ_{\max} ، HOMO ، LUMO	جدول ۴-۷: انرژی تشکیل HF ، سطح انرژی
۸۹.....	λ_{\max} ، HOMO ، LUMO	جدول ۴-۸: انرژی تشکیل HF ، سطح انرژی
۹۳.....	λ_{\max} ، HOMO ، LUMO	جدول ۴-۹: انرژی تشکیل HF ، سطح انرژی
۹۵.....	λ_{\max} ، HOMO ، LUMO	جدول ۴-۱۰: انرژی تشکیل HF ، سطح انرژی
۹۶.....	λ_{\max} ، HOMO ، LUMO	جدول ۴-۱۱: انرژی تشکیل HF ، سطح انرژی
۹۷.....	λ_{\max} ، HOMO ، LUMO	جدول ۴-۱۲: انرژی تشکیل HF ، سطح انرژی
۹۹.....	λ_{\max} ، HOMO ، LUMO	جدول ۴-۱۳: انرژی تشکیل HF ، سطح انرژی
۱۰۱.....	λ_{\max} ، HOMO ، LUMO	جدول ۴-۱۴: انرژی تشکیل HF ، سطح انرژی
۱۰۳.....	λ_{\max} ، HOMO ، LUMO	جدول ۴-۱۵: انرژی تشکیل HF ، سطح انرژی

فصل اول

رنگ

۱-۱ مقدمه رنگ

رنگها ترکیبات آلی سنتزی هستند که تولید آنها افزایش یافته و به عنوان رنگ دهنده ها ، در بسیاری از صنایع نساجی ، پلاستیک سازی ، کاغذ سازی و ... استفاده می شوند .

رنگ از ابتدای تاریخ زندگی انسان وجود داشته ، بطوریکه انسان های اولیه و غارنشین از خاک سرخ به عنوان رنگ قرمز و از گل سفید به عنوان رنگ سفید و از زغال سیاه به عنوان رنگ سیاه استفاده می نمودند. استفاده از رنگ در ابتدای تمدن انسان به منظور جذابیت آن و آراستگی بوده و گفته می شود قدمت آن به پنج هزار سال قبل از مسیح بر میگردد . مصریان اولین سازندگان رنگ آبی از سولفات مس و رنگ قرمز از سولفور جیوه و رنگ زرد از آرسنیک بوده اند.

