بسم الله الرحمن الرحيم

دانشگاه آزاد اسلامی

واحد تهران مرکز

دانشکده شیمی ، گروه شیمی

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

گرایش :شیمی آلی

عنوان :

بررسی انرژی و تفاوت های ساختاری پیگمنتهای چندعامله دی آزو با استفاده از روش Ab initio

استاد راهنما :

دکتر راهبه امیری

استاد مشاور :

دکتر مریم اوتادی

پژوهشگر :

مریم باریکانی

زمستان ۸۹

ISLAMIC AZAD UNIVERSITY

Central Tehran Branch

Faculty of Chemistry – Department of Chemistry

"M.Sc" Thesis

On Organic Chemistry

Subject:

Configurational analysis of some functionalized azo pigments through Ab initio calculations and experimental results

Advisor:

Dr. Rahebeh Amiri

Reader:

Dr. Maryam Outadi

By:

Maryam Barikany

Winter 2011

تشکر و قدردانی :

سپاس خداوندی که توفیق علم آموزی را به ما عطا فرمود و ما را در این راه رهنمون ساخت. حمد و سپاس فراوان ایزد دانا را که به این بنده حقیر توفیق کسب قطره ای ناچیز از دریای بیکران علم و دانش عنایت فرمود.

برخود واجب می دانم که از راهنمایی های مدبرانه و اندیشمندانه ی استاد راهنمای بزرگوارم خانم دکتر راهبهامیری و استاد مشاور خانم دکتر اوتادی در طول این پروژه، تشکر و قدردانی نمایم.

همچنین از خانم دکتر نیکپور که زحمت داوری این پروژه را به عهده گرفتند، کمال تشکر را دارم.

در پایان از حمایت های خانواده ی عزیزم در طول سال های تحصیل سپاسگزاری می نمایم.

تقدیم به :

پدر و مادر بزرگوارم تا گوشه ای از محبت های بی دریغ و حمایت هایشان را پاسخ گفته باشم.

و

تقدیم به :

همسر عزیزم به پاس قدردانی از کمک های بی شائبه

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

چکیده ۱

فصل اول: آشنایی با روش های کامپیوتری

مقدمه ۳

۱-۱ روش های محاسباتی ٤

۱-۱-۱ روش تابعیت چگالی ٦

۱-۱-۲ روش های مکانیک مولکولی ٦

۱-۱-۳ روش های نیمه تجربی ۷

۱-۲ نقص های روش نیمه تجربی ۸

۱-۳ روش محاسباتی **Ab initio** ۸

۱-۳-۱ مراحل اجرای یک محاسبه با روش Ab initio ۱۰

۱-۳-۲ توانایی های روش Ab initio ۱۱

۱-۳-۳ نکات قوت روش Ab initio ۱۲

۱-۳-٤ کاربردهای روش آغازین ۱۲

۱-۳-۵ منابع خطا در محاسبات روش آغازین ۱۳

۱-٤ تئوری اوربیتال مولکولی **Ab initio** ۱٤

۱-۵ برنامه های شیمی کوانتومی **Ab initio** ۱٦

۱-٦ گوسین ۹۸ ..... ۱٦

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

۱-٦-۱ الگوریتم بنیادی ۲۱

۱-٦-۲ انرژی ها ۲۲

۱-۷ مروری بر مشخصات مولکول در گوسین ۲۲

۱-۸ مجموعه های پایه قطبیده ۲۳

۱-۹ بسته ی نرم افزاری **Mopac** ۲۳

۱-۱۰ بسته ی نرم افزاری **Hyperchem** ۲٤

۱-۱۱ روش **HF** ۲٥

۱-۱۱-۱ تقریب هارتری ۲٦

۱-۱۱-۲ محاسبات هارتری فاک محدود و نامحدود شده ۲٦

فصل دوم: رنگ های آزو

کلیات ۲۹

۲-۱ رنگ آزو ۳۱

۲-۲ تاریخچه ی رنگ آزو هتروسیکل و آروماتیک ۳٤

۲-۳ نامگذاری ۳٦

۲-٤ تقسیم بندی رنگ های آزو ۳٦

۲-٤-۱ رنگ های مونو آزو ۳٦

۲-٤-۲ رنگ های بیس آزو ۳۸

۲-٥ کاربرد رنگ های آزو ٤۱

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

۲-۵-۱ رنگینه های آزویی نا محلول که بر روی الیاف تشکیل می شوند ٤١

۲-۵-۲ رنگ های آزویی برای الیاف مصنوعی و سنتزی ٤٢

۲-۵-۳ رنگینه ی آزویی برای مصارف دارویی و خوراکی ٤٢

۲-۵-٤ رنگدانه های آزویی ٤٣

فصل سوم: بررسی انرژی و پایداری ترکیبات آزو

مقدمه ٤٥

۳-۱ بررسی ساختار ترکیبات **1-trans** و **1-cis** ٤٦

۳-۲ بررسی ساختار دو ترکیب **1-trans** و **2-trans** ٤٧

۳-۳ بررسی ساختار دو ترکیب **2-trans** و **2-cis** ٤٨

۳-٤ بررسی ساختارهای**1-trans**،**3-trans**، **4-trans** و **5-trans** ٤٨

۳-۵ بررسی ساختارهای **3-trans**، **4-trans**، **3-cis** و **4-cis** ۵۰

۳-٦ بررسی ساختارهای**(trans-trans) 5**،**(trans-cis) 5** و **(cis-cis) 5** ۵۱

۳-۷ بررسی ساختارهای**(trans-trans) 5** و**(trans-trans) 6** ۵۱

۳-۸ بررسی ساختارهای**(trans-trans) 6**، **(trans-cis) 6** و**(cis-cis) 6** ۵۲

۳-۹ بررسی ساختارهای**(trans-trans) 5**،**(trans-trans) 7** و**(trans-trans) 8** ۵۳

۳-۱۰ بررسی ساختارهای**(trans-trans) 8** و**(trans-trans) 9** ۵۳

۳-۱۱ بررسی ساختارهای**(trans-trans) 10** و**(trans-trans) 11** ۵٤

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

۳-۱۲ بررسی ساختارهای **12 (trans-trans)** و **13 (trans-trans)** ۵۵

۳-۱۳ بررسی ساختارهای **12 (trans-trans)**، **12 (trans-cis)** و **12 (cis-cis)** ۵۵

۳-۱٤ بررسی ساختارهای **2a-trans** و **2b-trans** ۵٦

۳-۱۵ بررسی ساختارهای **5a (trans-trans)** و **5b (trans-trans)** ۵۷

بحث و نتیجه گیری ۵۷

پیوست ها ۵۹

فهرست منابع ۷۵

چکیده ی انگلیسی ۸۰

تصویر مقاله چاپ شده در هفدهمین سمینار شیمی آلی ایران ۸۱

فهرست جدول ها

عنوان **صفحه**

جدول ۳-۱ ..... ٦٠

جدول ۳-۲ ..... ٦١

جدول ۳-۳ ..... ٦٢

جدول ۳-٤ ..... ٦٣

جدول ۳-٥ ..... ٦٤

جدول ۳-٦ ..... ٦٥

جدول ۳-۷ ..... ٦٦

جدول ۳-۸ ..... ٦٧

جدول ۳-۹ ..... ٦٨

جدول ۳-۱۰ ..... ٦٩

جدول ۳-۱۱ ..... ۷۰

جدول ۳-۱۲ ..... ۷۱

جدول ۳-۱۳ ..... ۷۲

جدول ۳-۱٤ ..... ۷۳

جدول ۳-۱٥ ..... ۷٤

فهرست شکل ها

عنوان **صفحه**

شکل۲-۱ ..... ۳۲

شکل۲-۲ ..... ۳۳

شکل۲ -۳ ..... ۳۳

شکل۲ -٤ ..... ۳۳

شکل۲ -٥ ..... ۳٥

شکل۲ -٦ ..... ۳۷

شکل۲ -۷ ..... ۳۷

شکل۲ -۸ ..... ۳۸

شکل۲ -۹ ..... ۳۹

شکل۲ -۱۰ ..... ٤۰

شکل۲ -۱۱ ..... ٤۰

شکل۲ -۱۲ ..... ٤۱

شکل۲ -۱۳ ..... ٤۳

فهرست شماها

عنوان **صفحه**

شمای ۳-۱ ..... ٤٥

شمای ۳-۲ ..... ٤٦

شمای ۳-۳ ..... ٤٧

شمای ۳-٤ ..... ٤٨

شمای ۳-٥ ..... ٤٨

شمای ۳-٦ ..... ٤٩

شمای ۳-۷ ..... ٥٠

شمای ۳-۸ ..... ٥١

شمای ۳-۹ ..... ٥٢

شمای ۳-۱۰ ..... ٥٢

شمای ۳-۱۱ ..... ٥٣

شمای ۳-۱۲ ..... ٥٤

شمای ۳-۱۳ ..... ٥٤

شمای ۳-۱٤ ..... ٥٥

شمای ۳-۱٥ ..... ٥٦

فهرست شماها

عنوان **صفحه**

شمای ۳-۱۶ ..... ۵۶

شمای ۳-۱۷ ..... ۵۷

چکیده :

ترکیبات آزو آروماتیک به طور گسترده به عنوان رنگینه ها و پیگمانت ها در انواع محصولات سنتزی صنعتی و شیمیایی استفاده می شوند.

همچنین آن ها در موارد مفید دیگری همچون واکنش های زیستی، تکنولوژی ذخیره ی نوری و اثرات الکترونیکی نور نیز نقش مهمی را ایفا می کنند.

محاسبات تئوری لحاظ شده برای تعیین خواص و ویژگی های ساختاری ترکیبات آزو، کاملا با روشهای تجربی قابل رقابت است.

محاسبات Ab initio یک تصویری از پیکربندی های سیس و ترانس مشتقات آزو را فراهم کرده و آنها را از هر دو دیدگاه ساختاری و انرژی بررسی می کند. ما ۲۶ ساختار آزو را بوسیله ی روش های کامپیوتری بررسی کردیم و متوجه شدیم که یک عامل مهم برای پایداری این مولکول ها، تشکیل پیوند هیدروژنی در آن ها است.

فصل اول :

آشنایی با روش های کامپیوتری

مقدمه

امروزه کامپیوتر به عنوان ابزاری قدرتمند در اختیار افرادی می باشد که در علوم مختلف فعالیت دارند. عدم آشنایی با کامپیوتر ضعفی بزرگ برای این افراد محسوب می شود. می توان گفت: انجام فعالیتهای پژوهشی بدون استفاده از کامپیوتر، فعالیتی ناقص است. امروزه هیچ زمینه ای از علوم و فنون یافت نمی شود که به نحوی در رفع مشکلات یا تصحیح معایب خود از رایانه استفاده نکند. از کاربردهای کامپیوتر می توان به مواردی اشاره کرد. در طراحی و نقاشی، هنرمندان برای صرفه جویی در زمان و هزینه جهت ارائه ی کارهای خود از کامپیوتر کمک می گیرند. در امور آموزشی نیز وسیله ای بسیار مفید است. در مراقبتهای پزشکی و سیستم های اطلاعاتی مورد استفاده قرارمی گیرد.

یک کامپیوتر از نظر عملکرد شبیه انسان است. در هنگام حل مساله، ابتدا انسان از طریق حواس پنجگانه (بخش ورودی) صورت مساله را دریافت می کند. سپس صورت مساله توسط مغز تحلیل شده (بخش پردازش) و پاسخ از طریق گفتار یا نوشتار (بخش خروجی) صادر می شود. در کامپیوتر نیز همین فرآیند صورت می گیرد بطوریکه از طریق بخش های ورودی مانند صفحه کلید یا موس، داده ها وارد می شوند و در بخش پردازش، عملیات پردازش صورت گرفته، از طریق بخش خروجی نیز اطلاعات به صورت های مختلف ارائه می شود.

از مزایای کامپیوتر می توان به سرعت، اطمینان، دقتو حافظه ی بالا اشاره کرد. علوم مربوط به کامپیوتر به سه دسته ی کلی تقسیممی شوند:

۱- سخت افزار

۲- نرم افزار

۳- میان افزار

از اجزای مهم یک کامپیوتر واحد پردازنده مرکزی، CPU است که به عنوان مغز سیستم تلقی می شود. این واحد، کار کنترل داده های ورودی، ارسال آنها به حافظه و همچنین فراخوانی آنها را از حافظه بر عهده دارد. CPU دارای تعدادی ثبات نیز می باشد که عملیات منطقی و ریاضی بطور بنیادی در آنها انجام می گیرد[۷].

۱-۱-روش های محاسباتی

روش های محاسباتی مکانیک کوانتومی[1]امروزه به عنوان ابزاری مهم در پژوهش های مربوط به علم شیمی به شمار می آیند، چون توانایی محاسبه و پیش بینی ساختار انرژی و سایر ویژگی های موجود در ملکول ها را دارا هستند. گوسین ۹۸ برای نیازهایی که کاربر در نظر دارد، طراحی گردیده است. همه ی ورودی های استاندارد دارای فرمت آزاد و حافظه است.

پیش فرمت های معقولی برای داده های ورودی فراهم شده است. مکانیسم ها برای کاربر آگاه در دسترس هستند و می توانند پیش فرض ها را در کنار هم گذاشته یا کدهای خودشان را در سیستم گوسین بکار ببرند[۸].

پاپل[2] شیمی فیزیکدان معروف قرن حاضر و برنده ی جایزه ی نوبل شیمی سال ۱۹۹۸ می گوید: شیمی محاسباتی از حدود نیم قرن پیش با کارهای نظری که بر روی ملکول های کوچک انجام شده بود، آغاز شد و سپس به سیستم های بزرگ و چند جزئی رسید.

در حال حاضر با توجه به قدرت و انعطافپذیری بسیار زیاد رایانه ها، اصول اساسی مکانیک کلاسیک و مکانیک کوانتوم بصورتی بکار برده می شود که مسائلمربوط به سیستم های مولکولی پیچیده، ساختار و عملکرد آنها قابل بررسی و تحلیل باشد.

---

1) Quantum Mechanical, QM
2) Pople

دلایل زیادی وجود دارد که شیمیدان ها در سال های اخیر به کارهای محاسباتی روی آورده اند. عمده ترین آنها بدین شرح می باشد:

۱- بهبود در فهم آسانتر مسائل شیمی و فیزیک

۲- آزمایش سریعتر فرضیه ها و نظریه های جدید

۳- کاهش تعداد آزمایش های لازم و صرفه جویی در زمان و هزینه های تحقیقاتی

٤- آزمایش های بدون مواد زائد و پس مانده

٥- امنیت و تمیزی آزمایش ها

٦- دستیابی به صحت بهتر در مقایسه با کارهای تجربی برای سیستم های کوچک[۹].

شیمی محاسباتی در مورد موانع چرخشی در مولکول های آروماتیک دارای استخلاف، بسیار جالب است. از نظر تئوری و کاربرد آن برای بیوشیمی، طرحی دارد که در علم داروسازی قابل ذکر است. اما تا کنون مشخص نشده است که چه سطحی از تئوری برای ارائه ی موانع چرخشی داخلی با صحت قابل قبولی در محدوده ی وسیعی از مولکول ها لازم است[۱۰].

محاسبات تئوری به درک بهتر سیستم های بسیار جزئی که تا کنون به طور تجربی مورد آزمایش قرار گرفته اند، کمک می کند و تصویری هیجان انگیز برای کشف پدیده های جدید شیمی ارائه می کند و ما را یاری می کند که دریابیم چه گونه هایی برای بررسی آزمایشگاهی مناسبند یا چه گونه هایی پایداری لازم برای تبدیل شدن به یک ماده ی کاربردی را دارند. محاسبات به مراتب ارزانتر از آزمایش ها هستند. کامپیوتر ها با قیمتی کمتر از یک طیف سنج جرمی یا یک دستگاه NMR قادر به انجام محاسبات توصیف شده در شیمی کوانتوم هستند. از جمله تقریبهای عمده برای محاسبه ی خواصمولکولی می توان به روش های زیر اشاره کرد:

۱- روش های DFT[۳] ، که دانسیته ی احتمال الکترونی مولکول را حساب می کند.

۲- روش های مکانیک مولکولی[٤]

---

3) DFT Method

4) Molecular – Mechanics Method (MM)

۳- روش های نیمه تجربی[۵]

٤- روش های آغازین[٦] [۱۱]

۱-۱-۱-روش تابعیت چگالی (DFT)

در چند سال اخیر روش های متکی بر تابعیت چگالی عمومیت بیشتری یافته است. این روشها همبستگی الکترونی را به وسیله ی تابع های رایج الکترون محاسبه می کند. تابع های انرژی الکترونی را به چند جزء تقسیم می کنند که به طور جداگانه محاسبه می شوند.

۱-۱-۲-روش های مکانیک مولکولی

روش های مکانیک مولکولی بر اساس نوع میدان نیرویی که بکار می برند، طبقه بندی می شوند. هر میدان نیرو دارای اجزای زیر می باشد:

۱) مجموعه ای از معادلات که چگونگی تغییرات انرژی پتانسیل یک مولکول را نسبت به تغییرات مکان اتم های آن مولکول نشان می دهد.

۲) مجموعه ای از گونه های اتمی مختلف که هر گونه اتمی یک عنصر در یک ترکیب شیمیایی ویژه بوده و با توجه به محیط اطراف خود صفات خاصی را در بر دارد.

۳) یک یا چند پارامتر که امکان پردازش معادلات گونه های اتمی را به یافته های تجربی مربوط فراهم می کند.

عمده ترین خصوصیات این روشها عبارتند از:

۱) به راحتی قابل درک و فهم می باشند.

۲) زمان محاسبه در آنها کوتاه است.

۳) به راحتی برنامه نویسی می شوند.

در این روش ها، ذره الکترون که به عنوان یک مفهوم اساسی در شیمی می باشد ، هویت مستقل ندارد و بر هم کنش بین اتم ها بررسی می شود. بنابراین، نتایجی که از این روش ها بدست

---

5)Semi Empirical

6) Ab initio

می آید بر اساس مفاهیم علم شیمی به سادگی قابل تفسیر و تعبیر شیمیایی نیست. به علت چشم پوشی از هویت مستقل الکترون ها، دیگر نمی توان با استفاده از این روش خواص شیمیایی یک مولکول را که به علت نقش مستقیم الکترون ها پدیدار می شود، بررسی کرد[۹].

از مهمترین این روش ها، روش های مکانیک مولکولی(MM)، دینامیک مولکولی (MD) و مونت کارلو (MC) را می توان نام برد[۱۲].

۱-۱-۳-روش های نیمه تجربی:

در محاسبات نیمه تجربی عموما از یک هامیلتونی ساده تر از هامیلتونی مولکول کامل استفاده می کنند. در این محاسبات از داده های تجربی یا از پارامترهایی که می توانند برای هماهنگی با داده ها ی تجربی تنظیم شوند، کمک می گیرند و از اوربیتال های اسلیتر[۷] (STO) و مجموعه پایه حداقل یا کمینه[۸] برای توصیف اوربیتال های اتمی استفاده می شود.

در این روش ها، از برخی انتگرال های دو الکترونی دو مرکزی صرف نظر می شود و بجای انتگرال های سه و چهار مرکزی از مقادیر تجربی استفاده می شود[۱۳]. عمده ترین روش های محاسباتی نیمه تجربی MINDO، MNDO، AM و PM3 می باشند. روش های نیمه تجربی MNDO، AM1[۹] و PM3[۱۰] که در برنامه هایی نظیر MOPAC و Hyper Chem وجود دارند برای سادگی محاسبات از پارامترهای حاصل از تجربه استفاده می کنند[۱۳، ۱٤].

یک نکته بسیار مهم در مورد این روش ها این است که روش های نیمه تجربی فقط آرایش الکترونیحالت پایه را توصیف می نمایند. محاسبات مکانیک کوانتومی، مدل های نیمه تجربی، آغازین، هارتری فاک[۱۱] و اخیرا DFT را برای محاسبه توصیف گرها بکار می برند.

یک قائده ی بنیادی این است که توصیف کننده ها باید بوسیله ی همان سطح از تئوری محاسبه

---

7)Salater – Typeorbital
8) Minimal Basis Set
9) Austin Model1
10) Parametric Model
11) Hartree – Fock