

## ارتباط رنگ و ساختار مواد رنگزای آلی: مروری بر بیش از یک قرن پژوهش

صادق مهویدی<sup>۱</sup>، علی آشتیانی عبدی<sup>۱</sup>، فرحناز نورمحمدیان<sup>۲،۳\*</sup>

۱- دانشجوی دکترا، گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵

۲- دانشیار، گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵

۳- قطب علمی رنگ، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵

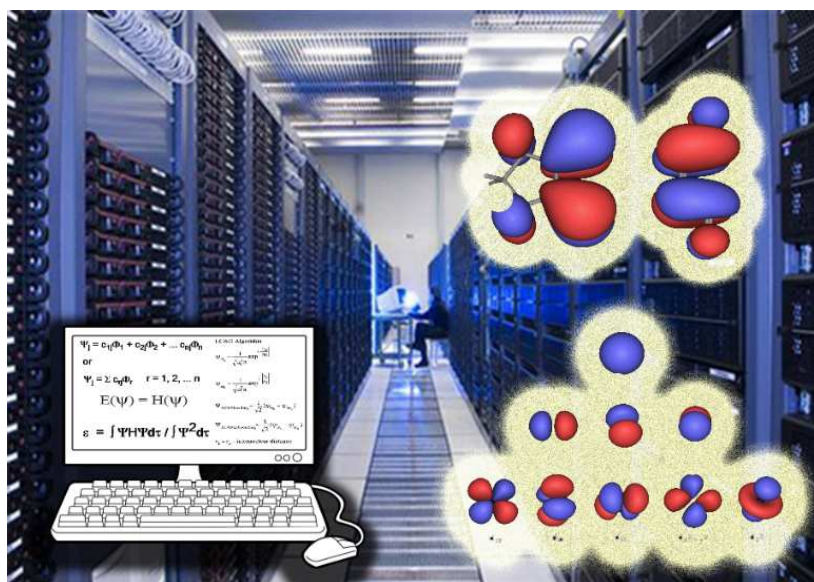
تاریخ دریافت: ۹۳/۲/۲۸ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۳/۷/۲۸ تاریخ پذیرش: ۹۳/۸/۱۱ در دسترس بصورت الکترونیک: ۹۳/۸/۱۴

### چکیده

ارتباط بین رنگ و ساختار مولکولی مواد رنگزای آلی سال‌هاست که به عنوان موضوعی بسیار جذاب مورد توجه شیمی‌دانان نظریه پرداز در زمینه ترکیبات آلی و مواد رنگزا قرار دارد. جذابیت و کاربردی بودن همین موضوع باعث شده است که از زمان ارائه اولین نظریه در مورد گروه‌های رنگ‌ساز و رنگ‌یار توسط ویت (تقریباً بیش از یک قرن پیش) تاکنون، تعداد بیشماری مقاله در نشریات علمی مختلف منتشر شود. اما حقیقتاً پیشرفت چشمگیر این حوزه علم، پس از توسعه نظریه کوانتوم آغاز شد و با توسعه این نظریه‌ها می‌توان در جهت طراحی مواد رنگزای جدید استفاده کرد. امروزه متخصصین قادرند که طیف جذبی مواد رنگزای مختلف حتی با ساختارهای پیچیده را نیز پیش‌بینی کنند. این پیش‌بینی‌های خاص، در مورد برخی از گونه‌های کروموژنی تطابق بسیار مناسبی با طیف تجربی دارد. هدف این مقاله مروری، بررسی تاریخچه و روند پیشرفت مبحث ارتباط رنگ و ساختار با تکیه بر تحقیقات پروفیسور جان گریفیتس و معتبرترین تحقیقات سایر گروه‌ها پس از وی می‌باشد.

### واژه‌های کلیدی

ارتباط بین رنگ و ساختار مواد، مواد رنگزای آلی، شیمی محاسباتی، روش‌های نیمه تجربی، روش‌های اوربیتال مولکولی.



## Color and Constitution of Organic Dyes: A Review of More than a Century Research

Sadegh Mahvidi<sup>1</sup>, Ali Ashtiani<sup>1</sup>, Farahnaz Nourmohammadian<sup>2, 3\*</sup>

1- Ph.D Student, Department of Organic Colorants, Institute for Color Science and Technology, P. O. Box: 16765-654, Tehran, Iran.

2- Assistant professor, Department of Organic Colorants, Institute for Color Science and Technology, P. O. Box: 16765-654, Tehran, Iran.

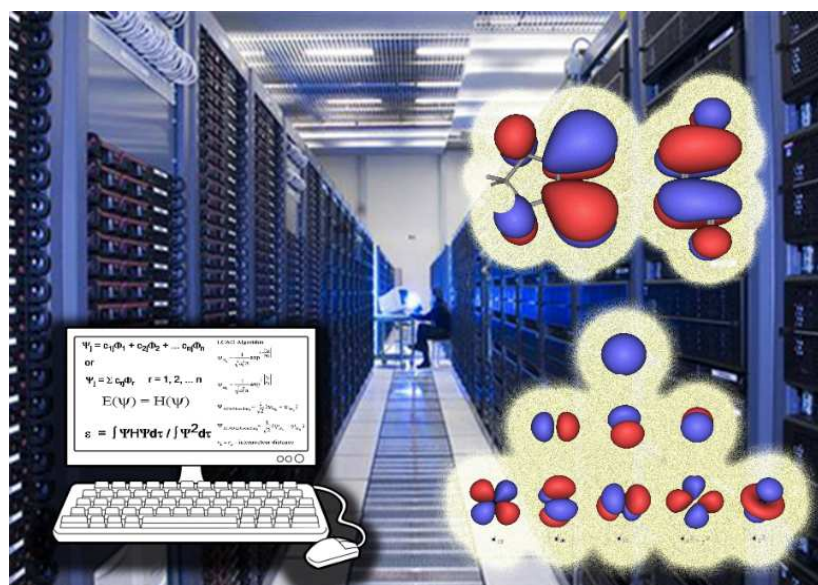
3- Center of Excellence for Color Science and Technology, Tehran, Iran.

### Abstract

Color and molecular structure of organic dyes have long been a highly attractive topic to theoretical chemists in the field of organic compounds and dyes. As a consequence, numerous publications on this subject have been published, since Witt first proposed his theory of chromophores and auxochromic groups more than a century ago. But remarkable progress in this field of science, began after the development of quantum theory. Regarding to advancement of these theories design of novel dyes were conceivable. Nowadays specialists are able to predict absorption spectrum of different dyes even those of complex structures. These predictions of property in some chromogenes have a great adaptation with experimental results. The aim of this review is going to survey the history and progress of issues about color and constitution of organic dyes relying on Professor John Griffith's researches and most credible other research groups after him.

### Keywords

Color and constitution, Organic dyes, Computational chemistry, Semi-empirical methods, Molecular orbital methods.



۱- مقدمه

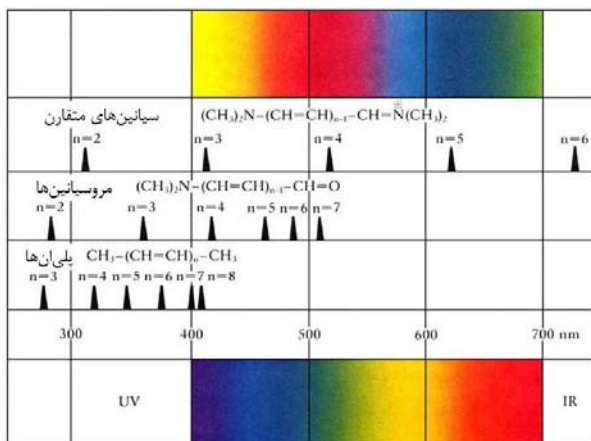
نظریه‌های رنگ ارائه گردید. در ادامه در سال ۱۹۳۰ مفهوم مزومریسم ارائه شد و هوکل مدل ترکیب خطی اوربیتال اتمی-اوربیتال مولکولی (LCAO-MO) را برای حالت پایدار از لحاظ انرژی ترکیبات آروماتیک معرفی نمود و سپس لینوس کارل پاولینگ<sup>۱۴</sup> مدل پیوند ظرفیت (VB) را ارائه نمود. در دهه‌های ۱۹۴۰ و ۱۹۵۰ دانشمندان، علاقمند به درک و دانستن ارتباط رنگ با ساختار ترکیبات آلی از طریق استفاده از اصول شیمی کوانتوم بودند [۷]. توسعه روش‌های محاسباتی شیمی کوانتوم امکان محاسبات و نتایج منطقی طول موج و شدت جذب نوارهای جذبی ترکیبات آلی را میسر می‌سازد.

۱-۲- مبانی نظریه‌های اربیتال مولکولی و منشأ نظریه شیمی رنگ

توانایی جذب نور، ویژگی خاص یک ماده رنگزا است که به سطوح انرژی حالت پایه و برانگیخته آن وابسته می‌باشد. انرژی مورد نیاز جهت تهییج الکترون برابر اختلاف انرژی حالت پایه و برانگیخته بوده و طبق قانون انیشتین-بور (رابطه ۱) با فرکانس رابطه مستقیم و با طول موج رابطه عکس دارد.

$$\Delta E = hv = hc/\lambda \quad (1)$$

طیف جذب نور یک مولکول، متشکل از نوارهای جذبی متعدد هم‌پوشاننده با شدت‌های مختلف است. این جذب‌ها حاصل انتقالات الکترونی از ترازهای انرژی مختلف می‌باشند. جذب نور ماده رنگزا اساساً در محدوده مرئی بین ۴۰۰-۸۰۰ nm قرار می‌گیرد که به عنوان نمونه می‌توان به شکل ۱ اشاره نمود [۶].



شکل ۱- جذب نور در محدوده ۴۰۰-۸۰۰ nm توسط مواد رنگزای مختلف و تأثیر الکترون‌های π بر محدوده جذب [۶]

در سال ۱۹۷۶ میلادی کتابی با عنوان "ارتباط رنگ و ساختار مولکول‌های آلی" [۱] و همچنین دو مقاله مروری با عناوین "پیشرفت‌های اخیر در زمینه ارتباط رنگ و ساختار مواد رنگزای آلی" [۲] در سال ۱۹۸۱ میلادی و "جنبه‌های عملی پیش‌بینی رنگ مولکول‌های مواد رنگزای آلی" [۳] در سال ۱۹۸۲ میلادی توسط پروفیسور گریفیتس<sup>۱</sup> منتشر شدند. در این منابع، تحقیقات انجام شده در زمینه ارتباط رنگ و ساختار مولکولی مواد رنگزای آلی به طور منسجم ارائه گردیده است. همچنین دوار<sup>۲</sup> دو مقاله در سال‌های ۱۹۵۰ و ۱۹۵۲ میلادی ارائه نمود که به ترتیب ارتباط رنگ و ساختار مواد رنگزای بازیک و هیدروکربن‌های آروماتیک را بررسی نموده است [۴، ۵]. شایان ذکر است پژوهشگران دیگری همچون کلسینجر<sup>۳</sup> و داهنه<sup>۴</sup> به طور هم‌زمان در سال ۱۹۷۸ میلادی مقالات جامع دیگری در خصوص ارتباط رنگ و ساختار ارائه نموده‌اند [۶، ۷]. از میان منابع موجود در این زمینه، مجموعه تحقیقات ذکر شده مبنای تدوین مقاله حاضر بوده‌اند. همچنین برای کمک به درک و انتقال بهتر مطالب تعدادی از مقالات این مراجع و همچنین مقالات دیگری مطالعه شده که در متن نیز برای استفاده علاقه‌مندان ارائه شده است.

۱-۱- تاریخچه ارتباط ساختار و جذب نور مواد رنگزای آلی

ارتباط بین ساختار شیمیایی و رنگ ترکیبات آلی، شیمیدانان را علاقمند به درک ساختار شیمیایی نموده است. در سال ۱۹۷۶، دو سالگرد در زمینه ارتباط رنگ و ساختار شیمیایی وجود داشت. اولی، یکصد سال قبل از این تاریخ، ویت<sup>۵</sup> در سال ۱۸۷۶ در دانشکده فنی دانشگاه شارلوتنبورگ<sup>۶</sup> آلمان، اولین نظریه جامع در مورد رنگ با عنوان، نظریه گروه‌های رنگ‌سازها<sup>۷</sup> و رنگ‌بارها<sup>۸</sup> را به چاپ رساند [۸]. سپس ۵۰ سال بعد کونینگ<sup>۹</sup> [۹] در دانشگاه فنی درسدن آلمان<sup>۱۰</sup> خلاصه‌ای با عنوان "مفهوم مواد رنگزای پلی‌متینی و فرمولاسیون عمومی مواد رنگزای ناشی شده از آن به عنوان اصول شیمی مواد رنگزای جدید" را ارائه نمود. در ادامه قوانین رنگ توسط ویلهلم دیلتای<sup>۱۱</sup> و ویزینگر<sup>۱۲</sup> در سال ۱۹۲۵ ارائه شد و سپس در سال‌های بعد برند آیشترت<sup>۱۳</sup>، شیمیدان آلمانی، نظریه‌های شیمیایی رنگ و کاربرد آنها را توسعه داد [۶]. از آن پس نظریه‌های مختلفی در زمینه ساختارهای ترکیبات غیراشباع آلی و

- 1 J. Griffiths
- 2 Michael J. S. Dewar
- 3 M. Klessinger
- 4 Dähne
- 5 O. N. Witt
- 6 Charlottenburg
- 7 Chromophores
- 8 Auxochromes
- 9 W.König
- 10 Dresden University of Technology
- 11 W.Diltthey
- 12 R. Wizinger
- 13 Bernd Eistert

<sup>14</sup> Linus Carl Pauling

نیاز به آزمایشات فراوان برای سنتز مواد رنگزای جدید به روش سعی و خطا باشد، چرا که با استفاده از این علم، روش‌های کمی و کیفی جهت پیش‌بینی خواص رنگی یک مولکول وجود دارد. از لحاظ این نظریه کمیت‌های مختلفی جهت تعیین خواص رنگی یک ماده رنگزای مشخص تأثیرگذار است که می‌بایست به عنوان اهداف اولیه مطالعات در این زمینه در نظر گرفته شود. همانطور که گفته شد رنگ یک مولکول به چگونگی جذب امواج الکترومغناطیس نور در محدوده طول موج nm ۴۰۰-۸۰۰ وابسته می‌باشد. به صورت دقیق‌تر، خواص رنگی مشاهده شده به ویژگی‌های نوار و یا نوارهای جذبی مولکول وابسته است.

ویژگی‌های مهم این نوارهای جذبی عبارتند از [۲]:

❖ موقعیت نوار و یا نوارهای جذبی در طیف مرئی

پیش‌بینی موقعیت نوار جذبی که به صورت کلی با تعیین مقدار  $\lambda_{max}$  همراه می‌باشد از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. مواجهه با چندین نوار جذبی نیز امکان‌پذیر بوده و داشتن اطلاعات در این زمینه بسیار مهم است.

❖ شکل نوار جذبی

شکل نوار جذبی بر روی توزیع طول موج‌های وارده به چشم موثر است که بعد از جذب انتخابی نور کامل اتفاق افتاده است. نوارهای جذبی نوک تیز و باریک نشان دهنده رنگ‌های درخشان و با خطوط رنگی بالا می‌باشند. مواد رنگزای دارای نوارهای جذبی غیر متقارن و پهن به طور قابل توجهی دارای رنگ متفاوتی نسبت به مواد رنگزای با مقدار  $\lambda_{max}$  یکسان اما نوارهای جذبی متقارن می‌باشند. در برخی موارد می‌توان عرض نوار را به لحاظ کیفی پیش‌بینی نمود اگرچه روش‌های کمی هنوز در حال بررسی و آزمایش می‌باشند.

❖ شدت نوار جذبی

شدت نوار جذبی بر روی رنگ ماده تأثیر نمی‌گذارد (البته به جز در کروموفورهای دارای چندین نوار جذب که شدت‌های جذب نسبی تعیین‌کننده می‌باشند)، اما با این حال، پیش‌بینی شدت جذب برای شیمیدانان رنگ صنعتی از اهمیت زیادی برخوردار می‌باشد زیرا مواد رنگزای با شدت جذب بالا دارای مزایا و بهره اقتصادی بیشتری هستند.

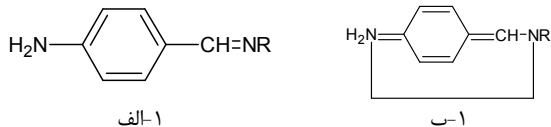
❖ پلاریزاسیون نوارهای جذبی

این ویژگی نوارهای جذبی که در اثر تغییر جهت گیری مولکول نسبت به بردار الکتریکی موج نور تابیده شده است بر شدت جذب تأثیر می‌گذارد، برای مدت زمان زیادی در دست بررسی بوده است، زیرا تحت شرایط به دقت کنترل شده‌ای با استفاده از نور پلاریزه قابل مشاهده است. ظهور سیستم‌های صفحه نمایش بلور مایع و صفحات نمایش رنگی نتیجه این تحقیقات بوده است که در حال حاضر تجاری شده است. همچنین برخی از پیش‌بینی‌ها با استفاده از روش‌های اوربیتال مولکولی موجود انجام شده است.

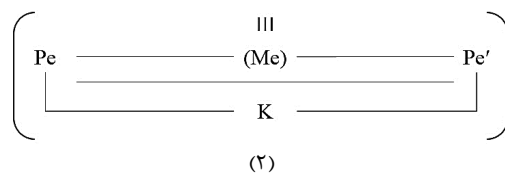
❖ تأثیر محیط اطراف بر روی موقعیت نوار جذبی

محیط اطراف بر ویژگی‌های مولکول موثر بوده که نتیجه آن بر نوار جذبی قابل سنجش است. پیش‌بینی تأثیرات محیطی بر رفتار طیف‌سنجی مولکولی در کاربردهای مواد رنگزای حائز اهمیت است. رنگ برخی از مواد

ایسمایلسکی<sup>۱</sup> در سال ۱۹۱۳ میلادی منشأ نظریه شیمی رنگ را مبنای وجود حالت کروموم<sup>۲</sup> ایده‌آل و تعریف واژه مزوتروپیسم جهت توصیف حالات واسط مولکولی بین ۲ ساختار نهایی کلاسیک تعریف نمود (الف و ب)



۱۰ سال بعد (سال ۱۹۲۳ میلادی) واژه مزوتروپیسم در مقالات با واژه‌های مزومریسم یا رزونانس جایگزین گردید. ۲۰ سال پس از آن تاریخ (۱۹۳۳ میلادی)، این موضوع (مزومریسم) با استفاده از شیمی کوانتوم و با استفاده از نظریه لایه ظرفیت ثابت شده و بر روی مفاهیم اساسی شیمی آلی تا به امروز تأثیرگذار بوده است [۷]. جدا از این پیشرفت‌ها، کونینگ [۱۱] نظریه حالت کروموم را در ترکیبات آلی رنگی پلی‌متینی گنجانده و به طور قابل توجهی بر روی توسعه آینده این زمینه از دو منظر تأثیر گذاشته است. اول اینکه در آن زمان تمامی مواد رنگزای آلی شناخته شده بر اساس ساختار پلی‌متینی با ساختار ۲ بوده است، که در آن Me بیانگر گروه‌های دارای  $\pi$  مزدوج از قبیل  $-CH=N^+-N^--SR^-$  و  $Pe^+$  بیانگر گروه‌های انتهایی زنجیره پلی‌متینی از جمله  $-NR_2$ ،  $-O$ ،  $-CR_2$  و  $K$  می‌باشد.



دوم اینکه توزیع یک در میان بار در طول زنجیر، مشخصه ضروری این ساختارهای پلی‌متینی فرض شده است. فرضیه تناوب بار در پلی‌متین‌ها در سال ۱۹۴۹ توسط هانس کوهن<sup>۳</sup> و با استفاده از مدل الکترون آزاد توجیه و یک سال بعد توسط مایکل دیوار<sup>۴</sup> و با استفاده از روش LCAO-MO اثبات گردید. در سال ۱۹۶۳ میلادی اولین دستاورد تجربی با استفاده از روش طیف‌سنجی NMR ارائه شد [۱۰] و پس از آن تلاش‌های زیادی جهت توسعه نظریه‌های رنگی ترکیبات آلی غیراشباع به وجود آمد. در شروع دومین قرن از نظریه علمی رنگ، مبانی نظریه و تجهیزات عملی کارآمدی در جهت روشن شدن ارتباط بین رنگ و ساختار و تقسیم‌بندی ترکیبات آلی غیراشباع با توجه به خواص فیزیکی - شیمیایی کلی آنها در دسترس می‌باشد [۷].

### ۱-۳- اهداف مطالعات در زمینه ارتباط رنگ و ساختار

اما دلایل نیاز به مطالعه در زمینه ارتباط رنگ و ساختار چیست؟ از نظر یک شیمی‌دان علاقمند به صنعت رنگ، یکی از این دلایل می‌تواند عدم

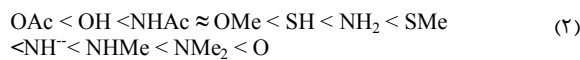
<sup>1</sup> V. A. Ismailsky

<sup>2</sup> Chromo

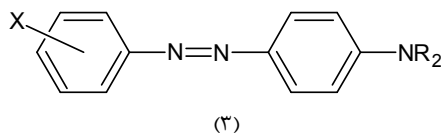
<sup>3</sup> Hans Kuhn

<sup>4</sup> Michael J. S. Dewar

اغلب مواد رنگزای آلی از نوع کروموژن دهنده-گیرنده می‌باشند و بنابراین جای تعجبی نیست که بیشتر مطالعات تجربی ارتباط رنگ با ساختار، در مورد این نوع کروموژن‌ها صورت پذیرفته باشد. این نوع کروموژن‌ها دارای یک یا چند گروه با زوج الکترون‌های تنها (گروه‌های دهنده)، یک یا چند گروه جذب کننده الکترون (گروه‌های گیرنده) بوده که با سیستم الکترون  $\pi$  مزدوج (پل مزدوج) متصل می‌باشند. جذب نور تحت تأثیر مهاجرت چگالی الکترونی  $\pi$  از گروه‌های دهنده به گیرنده بوده و انرژی انتقال این فرآیند به طور آشکار وابسته به قدرت نسبی گروه‌های دهنده و گیرنده و همچنین نوع پل ارتباطی می‌باشد. بیشتر مطالعات کمی تجربی بر اساس قدرت دهنده‌گی (پتانسیل‌های یونیزاسیون) و قدرت گیرنده‌گی (جاذبه الکترونی، ثوابت هامت) و ارتباط این مقادیر با حداکثر طول موج جذبی می‌باشد. با استفاده از اطلاعات پتانسیل یونیزاسیون، ترتیب قدرت الکترون دهنده‌گی برخی از گروه‌های در رابطه ۲ نشان داده شده است:



همچنین رنگ کروموژن دهنده-گیرنده به‌طور کلی با افزایش قدرت الکترون دهنده‌گی عمیق‌تر می‌گردد. یک مثال در مورد ارتباط خطی بین طول موج جذب و پتانسیل یونیزاسیون گروه‌های دهنده در مشتقات آنتراکینونی با گروه‌های دهنده در موقعیت ۲ می‌باشد [۱۱]. ترکیبات مشابه با استخلاف‌های در موقعیت ۱، به دلیل تأثیرات ممانعت فضایی و پیوند هیدروژنی پیچیده می‌گردند. در بیشتر موارد برای تفسیر ارتباط قدرت الکترون گیرنده‌گی و طیف جذبی از ثابت هامت ( $\sigma$ ) گروه‌ها استفاده می‌شود [۱۲]. به‌طور کلی این ارتباطات در بهترین حالت نتایج متوسطی را ارائه می‌دهند چرا که ثابت هامت به‌دست آمده برای ترکیب دارای گروه گیرنده، در حالت پایه اندازه‌گیری شده و امکان ارتباط آن با حالت برانگیخته بسیار کم می‌باشد. ترکیبات آزوآمینوبنزن (ساختار ۳) یک نوع از کروموژن‌های دهنده-گیرنده بوده و ارتباط بین ثابت هامت و  $\lambda_{\text{max}}$  برای این ترکیب با گروه جایگزینی X نشان از شیفت باتو با افزایش ثابت هامت گروه‌های جایگزینی دارد، اما نمودارها انحراف قابل توجهی از حالت خطی نشان می‌دهند [۱۳].



در موارد مشخصی، ارتباطات خطی خوبی به‌دست آمده است که به‌طور کلی مربوط به خواص اوربیتال مولکولی کروموژن می‌باشد، همانند تهییج الکترونی که مستقیماً شامل گروه گیرنده الکترون نمی‌باشد. مثال‌هایی از این قبیل عبارتند از، ۱-آریل آزوآزولن‌ها [۱۴]، ۱-آریل آمینوآنتراکینون‌ها [۱۵] و استخلافات ملاکیت‌های سبز [۱۶]. براونلیز<sup>۵</sup> و تاپزوم<sup>۶</sup> با دقت

رنگزا بسیار به جنس محیطی که بر روی آن اعمال شده وابسته بوده و برای مواد رنگزای نساجی مورد توجه است. بدین ترتیب برخی از خواص مواد رنگزا از قبیل خواص حلال‌پوشی کروموژن‌ها قابل پیش‌بینی است.

## ۲- روش‌های پیش‌بینی رنگ ماده رنگزا

روش‌های مختلفی برای پیش‌بینی برخی از این خواص رنگی مولکول‌های آلی وجود دارد که به سه دسته زیر تقسیم شده‌اند [۲]:

۱. ارتباط تجربی رنگ با ساختار<sup>۱</sup>  
روش‌های تجربی برگرفته از ارتباط‌های تجربی رنگ و ساختار مواد رنگزا است که اغلب توسط شیمیدانان صنعتی مواد رنگزا مورد استفاده قرار می‌گیرد. این برداشتها کاملاً بر مبنای قوانین کیفی منتج شده از شواهد تجربی و یا کم و بیش بر اساس روابط کمی با استدلال‌های نظری است. با این حال برخی از روش‌ها که نتایج خوبی داشته‌اند قابل استفاده بوده و به صورت محدود از این روش‌ها استفاده می‌گردد.

۲. قوانین کیفی کاربردپذیری عمومی<sup>۲</sup>  
قوانین عمومی کیفی مربوط به پیش‌بینی‌های رنگ و ساختار، جهت ارائه یک درک اساسی از موضوع براساس استدلال‌های نظریه ارائه می‌شوند. بدیهی است که در سیستم‌های پیچیده استفاده از این روش مشکل بوده و بنابراین چنین رویکردهایی اگرچه دارای شایستگی‌های علمی قابل توجه بوده اما به اندازه روش‌های کمی مفید نمی‌باشند.

۳. روش‌های کمی اوربیتال مولکولی<sup>۳</sup>  
امروزه روش‌های اوربیتال مولکولی با سطوح مختلف پیچیدگی، جهت محاسبه مشخصات جذب نور یک مولکول در دسترس می‌باشد که با دانستن ویژگی‌های ساختاری اصلی مولکول و استفاده از عوامل موثر همراه می‌باشد. برخی از این روش‌ها، موقعیت و شدت نوار جذبی و خواص پلاریزاسیون مربوطه را با اطمینان قابل قبولی پیش‌بینی می‌کنند. افزایش استفاده بی سابقه از این روش‌های مقتدر، دلالت بر اهمیت عملی آنها در جستجو برای مواد رنگزای جدید دارد. بسیاری از پیشرفت‌ها در این سه حوزه عمومی از پیش‌بینی شیمی رنگ در سال‌های اخیر بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند که موارد مهم آنها در ادامه به صورت خلاصه آورده شده است. استفاده از این روش‌ها جهت گروه‌های خاصی از مواد رنگزا نیز در بخش‌های بعدی بررسی شده است.

## ۲-۱- ارتباط تجربی رنگ با ساختار

بر طبق طبقه‌بندی تجربی پیشنه‌های توسط جان گریفیتس<sup>۴</sup> [۱] مولکول‌های آلی رنگی می‌توانند به گروه‌های زیر تقسیم گردند:

- کروموژن‌های  $n \rightarrow \pi^*$
- کروموژن‌های دهنده-گیرنده
- کروموژن‌های پلی‌انی
- کروموژن‌های سیانینی

<sup>1</sup> Empirical Colour-Structure Relationship

<sup>2</sup> Qualitative Rules of General Applicability

<sup>3</sup> Quantitative Molecular Orbital Methods

<sup>4</sup> John Griffiths

<sup>5</sup> Brownlese

<sup>6</sup> Topsom

شده است [۱۹]. با استفاده از مشتقات تک استخلافی به عنوان ترکیبات نمونه، عوامل را به گروه‌های جایگزینی ارجاع داده به‌طوریکه در ترکیبات چند استخلافی طی یک مرحله اضافی پیش‌بینی حداکثر طول موج جذبی و شدت جذب میسر می‌گردد. در بیشتر موارد، تطابق خوبی بین نظریه و آزمایش به‌دست آمده است.

## ۲-۲-۲- روش‌های کیفی عمومی ارتباط رنگ با ساختار

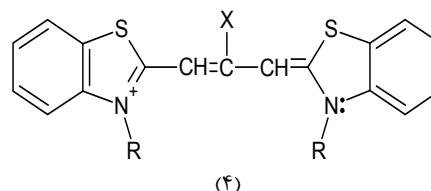
روش‌های عمومی مربوط به رنگ و ساختار می‌توانند کیفی و یا کمی باشند. نظریه‌های کیفی، شیمی‌دانان رنگ را قادر به پیش‌بینی اثر افزایشی یا کاهش طول موج کروموژن ناشناخته نسبت به خصوصیات کروموژن شناخته شده بدون استفاده از هیچ گونه محاسباتی می‌کنند. بسیاری از قوانین تخصصی در اوایل پیدایش شیمی رنگ توسعه یافته‌اند که بیشتر این قوانین را در چارچوب نظریه‌های عمومی‌تر می‌توان درک نمود. این نظریه‌های عمومی نسبتاً گوناگون و متعدد می‌باشند که اغلب در فرمولاسیون یا ارائه متفاوت بوده، لذا در اینجا بحث را به موارد به‌طور کلی پذیرفته شده محدود می‌نماییم.

## ۲-۲-۱- نظریه رزونانس

نظریه رزونانس، در ساده‌ترین فرم خود بیان می‌کند که یک مولکول آلی اشباع نشده به عنوان هیبریدی از دو فرم استاندارد متفاوت ارائه گردد، نزدیکی انرژی دو فرم موجب کاهش فاصله بین حالت پایه و برانگیخته گردیده و نهایتاً موجب شیفت باتوکروم در نوار جذبی می‌گردد. این فرض از طریق مکانیک کوانتومی قابل تفسیر می‌باشد. فرم‌های رزونانسی (۵-الف) و (۵-ب) مثالی از مواد رنگزای نوع سیانینی می‌باشد که در سطح انرژی یکسان قرار گرفته‌اند و بنابر نظریه رزونانس پیش‌بینی می‌شود که این گونه از مواد در طول موج‌های بالا جذب داشته باشند. طبق نتایج تجربی، این نوع از کروموژن‌ها بیشترین شیفت باتوکرومیک در بین تمامی کروموژن‌های آلی  $\pi \rightarrow \pi^*$  با اندازه مولکولی یکسان را نشان می‌دهند. مروسیانین‌ها، دارای فرم‌های یکسان از لحاظ انرژی نمی‌باشند (۶-الف و ۶-ب) و در تطابق با نتایج بررسی سیانین‌ها با اندازه زنجیره یکسان، در طول موج‌های کمتری جذب دارند. در مروسیانین‌ها و کروموژن‌های وابسته به آن، حالت پایه نزدیک به حالت متناظر خنثی بوده و پیوندهای یگانه و دوگانه به صورت یک در میان در سیستم‌های مزدوج نشان داده می‌شود. پلی‌ان‌های هیدروکربنی (ساختار ۷)، فرم‌های کاملاً متفاوتی ارائه می‌دهند، به عنوان مثال فرم (۷-الف) در انرژی پایین‌تری نسبت به فرم (۷-ب) با بارهای جدا (باردار) از خود نشان داده و بنابراین این کروموژن‌ها شیفت‌های هیپسوکروم از خود نشان می‌دهند. تمامی روش‌های عمومی کیفی ارتباط رنگ با ساختار، اختلاف بارزی بین انتقال یک کروموژن از حالت ایده‌آل پلی‌متینسی (ساختار ۵) به حالت پلی‌ان (ساختار ۷) را تشخیص می‌دهد.

زیادی ادعاهای مطرح شده در مقالات زیادی در مورد ارتباطات خطی  $\nu_{\max} - \sigma$  را آزموده‌اند. آنها در این بازبینی به جای استفاده از ثابت هامت تنها، تأثیرات الکترونی ناشی از گروه استخلافی را با توجه به تأثیر القایی ( $\sigma_I$ ) و رزونانسی ( $\sigma_R$ ) گروه‌ها در نظر گرفته‌اند. سپس در جستجو برای بهترین ارتباط خطی بین  $\nu_{\max}$  و مجموع این مقادیر  $\rho_I \cdot \sigma_I + \rho_R \cdot \sigma_R$  ( $\rho_I$  و  $\rho_R$ ) متغیرهای مستقل می‌باشند) بوده‌اند. متغیرها به صورت تجربی جهت حصول بهترین ارتباط خطی انتخاب شده و میزان اهمیت نسبی تأثیرات القایی و رزونانسی گروه جایگزینی در گروه رنگ‌ساز را نشان می‌دهد. بدیهی است که این ۲ تأثیر از اهمیت یکسانی در همه سیستم‌ها برخوردار نیستند. یاگوپولسکی و همکارانش<sup>۱</sup> روش عامل دوگانه‌ای را بر روی کروموژن‌های سیانینی اعمال نموده‌اند (ساختار ۴). آنها ارتباط خطی به فرم رابطه ۳ به دست آورده‌اند.

$$\nu_{\max} - \nu_{\text{H}} (\text{cm}^{-1}) = 67 - 1170 (\sigma_I + 5.28 \sigma_R) \quad (3)$$

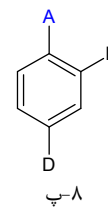
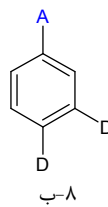
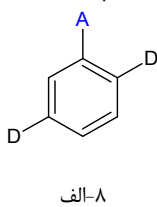
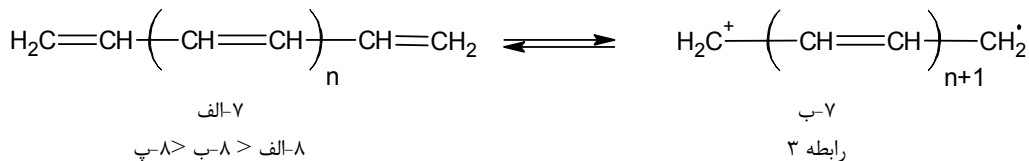
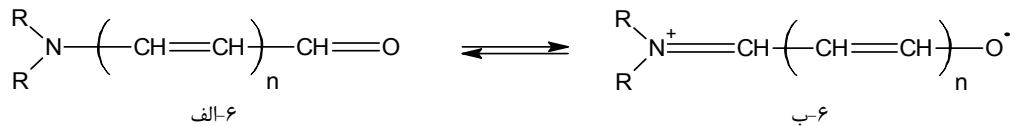
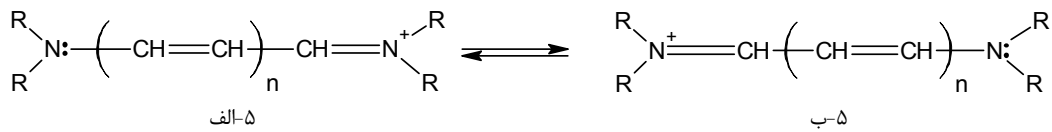


برای استخلافات:

$X = \text{F, Ph, CF}_3, \text{CN, NH}_2, \text{NHAc, NO}_2, \text{CO}_2\text{Et, CO}_2\text{H, CO}_2^-, \text{SO}_3^-$   
یک ضریب همبستگی برابر  $r^2 = 0.993$  به‌دست آورده‌اند. با این حال زمانیکه گروه‌های الکترون دهنده دیگری از قبیل Me, Et, MeO, PhO مورد نظر باشد رابطه بالا نیاز به بهبود دارد و ضریب همبستگی آنها کاسته شده است لذا مشخصه رزونانسی گروه‌های استخلافی بسیار بیشتر از اثر القایی آن بر روی رنگ ترکیب، موثر می‌باشد. با توجه به قانون دیوار (قسمت ۳-۲) گروه‌های الکترون گیرنده ( $\sigma$  مثبت) در موقعیت بدون ستاره ترکیب، موجب شیفت باتو می‌شوند. ارتباط بین ثابت هامت ( $\sigma$ ) و پدیده تغییر رنگ قابل بررسی می‌باشد که در این زمینه می‌توان به ارتباط خطی بین ثابت هامت ( $\sigma$ ) و تغییرات طول موج جذب ( $\lambda_{\text{D}}$ ) در بین دو فرم در حال تعادل، اشاره نمود. به عنوان نمونه آمینوآزوبنزن‌ها در محلول‌های اسیدی پروتونه شده و به  $\beta$ -آزونیترژن تبدیل می‌گردند، کاتیون‌های آونیوم به‌دست آمده نسبت به ماده رنگزای خنثی دارای خصوصیات جذب نور متفاوت می‌باشند. ارتباطات خطی منطقی بین تغییر نوار جذبی ماده رنگزا در محلول اسیدی و ثابت هامت برای استخلاف X به‌دست آمده است. این ارتباطات در یافتن مواد رنگزای جدید با قابلیت شناساگر pH مهم می‌باشند. همچنین اختلاف رنگی بین آزو و توتومر هیدرازون [۱۷] و تغییرات رنگی آریل‌هیدرازون‌ها در حضور قلیا بررسی شده است [۱۸]. روش تجربی دیگری توسط لُبهارت<sup>۲</sup> جهت پیش‌بینی رنگ و شدت جذب آنتراکینون‌های چند استخلافی به کار برده

<sup>1</sup> Yagupol'skii

<sup>2</sup> Labhart



در راستای کمک به درک خواص رنگی و ساختاری کروموفرن‌های سیانینی به دلیل سادگی مفهومی دارا می‌باشد.

### ۲-۲-۲- نظریه اختلال اوربیتال مولکولی

نظریه اختلال اوربیتال مولکولی (PMO)، یک روش پیش‌بینی با ارزش در تمامی شاخه‌های علمی از قبیل فیزیک و شیمی آلی می‌باشد [۲۳] و ارزش خود را در مطالعه رنگ و ساختار قاطعانه ثابت کرده است. اگرچه ممکن است نظریه PMO جهت پیش‌بینی کمی طیف جذب استفاده گردد [۲۳] ولی در اینجا کاربردهای کیفی این روش را بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. در اصل روش PMO ساختار الکترونی یک مولکول پیچیده را ناشی از بهبود یا اختلال یک مدل ترکیب ساده‌تر در نظر می‌گیرد. در زمینه اختلال به عنوان نمونه می‌توان به الحاق گروه استخلافی بر روی ساختار مدل و یا جایگزینی یک اتم کربن در مولکول با یک هترواتم اشاره نمود با توجه بیشتر بر روی بالاترین اوربیتال پر شده (HOMO) و پایین‌ترین اوربیتال خالی (LUMO)، دوار قادر به ایجاد مجموعه‌ای از قوانین جهت پیش‌بینی تأثیر تغییر ساختار بر روی رنگ مولکول‌های متناوب گردید [۲۴]. یک مولکول متناوب به مولکولی که شامل یک سیستم با اوربیتال‌های اتمی  $\pi$  هم‌پوشاننده (سیستم الکترونی  $\pi$ ) که اتم‌های شرکت‌کننده به هم متصل شده تا زنجیره باز یا حلقه‌های با تعداد اتم زوج تشکیل دهند، گفته می‌شود. اگر هر اتم شرکت‌کننده توسط ستاره‌دار کردن یک در میان اتم‌ها مشخص و نمایه‌دار گردد، مشاهده می‌گردد که در این سیستم‌ها هیچ دو اتم

به‌طور کلی فرض شده است که هر چقدر فرم رزونانسی با انرژی پایین برای یک مولکول وجود داشته باشد شیفت باتوکروم بیشتر خواهد شد و این فرضیه در موارد بسیاری صدق می‌کند. اما مثال‌های نقضی نیز معرفی شده‌اند که در آن‌ها چند فرم رزونانسی با انرژی پایین در ساختار هیبریدی مولکول شرکت داده شده است، در صورتیکه در حقیقت فرم‌های مختلف با انرژی بالا در حالت تهییج یافته یک مولکول شرکت داشته و نادیده گرفتن این فرم‌ها منجر به پیش‌بینی نوارهای جذبی با انرژی بالا می‌گردد، درحالی‌که در عمل انتقالات با انرژی پایین مشاهده شده است. یکی از این موارد استثناء در پیش‌بینی نظریه رزونانس توسط کافمن<sup>۱</sup> با قوانین<sup>۱</sup> توزیع رنگ‌یارها<sup>۲</sup> معرفی گردیده و توسط ویزینگر<sup>۳</sup> نیز توضیح و بسط داده شده است. این قوانین در مورد استخلافات بنزنی از نوع (۸) بوده (که A و D به ترتیب گروه‌های گیرنده و دهنده بوده) و ترتیب نسبی مقادیر  $\lambda_{\text{max}}$  را برای این سیستم‌ها مطابق رابطه ۳ پیش‌بینی نموده است که در حقیقت معکوس پیش‌بینی نظریه رزونانس می‌باشد. همچنین استخلافات دی هیدروکسی آزو بنزن یونیزه شده (ساختارهای ۹ و ۱۰) مثال‌های خوبی از اعمال این قوانین در سیستم‌های رنگی می‌باشد. همچنین نقایص نظریه رزونانس و تأثیر موقعیت گروه‌های رنگ‌یار، در مطالعات دیگر و با جزئیات بیشتر توسط گرینتر<sup>۴</sup> و هایلبرونر<sup>۵</sup> [۲۰-۲۲] بحث گردیده‌اند. در مجموع، مشاهده شده که علیرغم موارد استثناء نظریه رزونانس ارزش قابل توجهی

<sup>1</sup> Kauffmann

<sup>2</sup> Distribution of auxochromes

<sup>3</sup> R. Wizinger

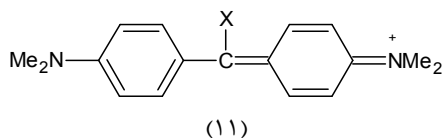
<sup>4</sup> Grinter

<sup>5</sup> Heilbronner

<sup>6</sup> Perturbational Molecular Orbital (PMO) Theory

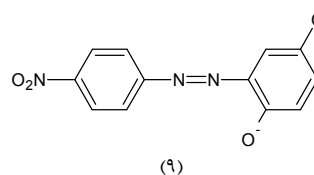
توانایی پیش‌بینی این روش می‌گردد. یکی از مشکلات مشخص در این زمینه تعریف دقیق گروه دهنده و گیرنده الکترون می‌باشد، که برخی از گروه‌های استخلافی می‌توانند هر دو خاصیت را در مولکول از خود نشان دهند. به عنوان نمونه گروه متوکسی وقتی در موقعیت پارای حلقه فنیلی قرار داشته باشد دارای خاصیت الکترون‌دهندگی بوده و در این مورد خاصیت +M این گروه، برجسته می‌باشد. در مقابل، همین گروه استخلافی در موقعیت متای حلقه فنیل، دارای خاصیت ضعیف الکترون‌گیرندگی بوده و در این موارد خاصیت -I برجسته و موثر می‌باشد. بیشتر گروه‌های استخلافی از قبیل OH، NH<sub>2</sub>، F، Cl دارای تأثیر مزومریک و القایی مخالف هستند. در کروموزن‌های سیانینی، موقعیت‌های غیرستاره‌دار تحت تأثیر سیستم مزدوج مستقیم با بار مثبت هستند. گروه‌های استخلافی که دارای زوج الکترون آزاد باشند در این موقعیت‌ها موجب تأثیر +M (غالب بر خاصیت -I) می‌شوند. بنابراین طبق جملات قبلی، یک گروه که به طور معمول به عنوان گروه الکترون‌گیرنده تلقی می‌گردد اگر در موقعیت غیرستاره‌دار به سیستم متصل گردد، همانند یک گروه الکترون‌دهنده رفتار می‌نماید. این گروه‌های استخلافی که تمایل به ارائه خاصیت -I از خود می‌باشند، وقتی در موقعیت ستاره‌دار قرار گیرد، دیگر در ارتباط مستقیم سیستم مزدوج با بار مثبت نیستند.

هر چند مطالعات مستقیم بر روی خواص الکترون‌دهندگی و گیرندگی گروه‌های استخلافی متداول زمانیکه در موقعیت‌های ستاره‌دار و غیرستاره‌دار می‌باشند، انجام پذیرفته است، اما برخی از مثال‌ها با رفتارهای غیرعادی، شناخته شده و مورد بحث قرار گرفته‌اند. از سری‌های هیدرل آبی میشلر<sup>۳</sup> (ساختار ۱۱) به عنوان نمونه‌های جالب می‌توان نام برد. جایگزینی در اتم مرکزی غیرستاره‌دار از موارد ۳-۵ قانون دوار پیروی می‌نمایند. البته به غیر از اتم فلورور که خلاف رفتار معمولی خود به نظر شبیه گروه الکترون‌دهنده عمل می‌نماید. بنابراین، ترکیب ۱۱ زمانیکه X=H باشد در اسید استیک در ۶۰۷ nm جذب داشته در صورتیکه اگر X=F باشد در CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> در ۵۵۸ nm جذب از خود نشان می‌دهد. اتم‌های کلر و برم همانند الکترون‌گیرنده‌های معمولی رفتار می‌کنند.



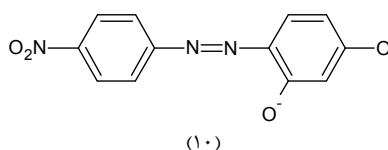
قوانین دوار بر مبنای خواص جفت‌شدن ویژه هیدروکربن‌های متناوب بوده و تا زمانیکه ساختارهای مواد رنگزای دارای هترواتم مشابه این ترکیبات باشند این قوانین به خوبی جواب می‌دهند. با این حال، شواهدی وجود دارد که در سیستم‌های پیچیده‌تر شامل چندین هترواتم و دارای برخی خواص پلی‌انی، قیاس و شباهت بین این

مجاوری نمایه یکسان ندارند. "ستاره‌دار کردن" از موقعیت انتهایی سیستم الکترونی π شروع می‌شود. در سیستم‌های متناوب فرد تعداد اتم‌های ستاره‌دار حداقل یکی بیشتر از بدون ستاره می‌باشد. قوانین دوار مربوط به متناوب‌های فرد از اهمیت ویژه‌ای در موضوع ارتباط رنگ با ساختار برخوردار بوده همان‌طور که بیشتر کروموزن‌های دهنده-گیرنده و سیانینی از این نوع می‌باشند.



$$\lambda_{\max}(\text{EtOH}) = 655 \text{ nm}$$

رنگ آبی-سبز



$$\lambda_{\max}(\text{EtOH}) = 574 \text{ nm}$$

رنگ بنفش

قوانین اولیه دوار [۲۴] به مرور تغییر اندکی کرده و به صورت زیر خلاصه گردیده است:

- تغییر الکترون‌گاتیویته یک اتم در سیستم متناوب زوج تأثیر کمی بر روی اولین طول موج جذب دارد.
- برای سیستم‌های متناوب فرد قوانین زیر به کار گرفته می‌شود:
- جایگزینی یک اتم کربن در موقعیت ستاره‌دار توسط یک هترواتم با الکترون‌گاتیویته بیشتر موجب شیفت هیپسو در اولین نوار جذبی می‌گردد در حالیکه جایگزینی مشابه در موقعیت غیرستاره‌دار ایجادکننده شیفت باتو می‌گردد.
- افزودن یک گروه الکترون‌دهنده ( $M^+$  و  $I^+$ ) در موقعیت ستاره‌دار موجب شیفت باتوکروم در اولین نوار جذبی می‌گردد در حالیکه جایگزینی همین گروه در موقعیت بدون ستاره موجب شیفت هیپسو می‌گردد.
- افزودن یک گروه الکترون‌گیرنده ( $M^-$  و  $I^-$ ) در موقعیت ستاره‌دار موجب شیفت هیپسو کروم در اولین نوار جذبی می‌گردد در حالیکه جایگزینی همین گروه در موقعیت بدون ستاره موجب شیفت باتوکروم می‌گردد.

۵. اضافه نمودن یک گروه استخلافی مزدوج خنثی ( $\pm M$ ) مانند فنیل، وینیل، در هر موقعیتی در کروموزن موجب شیفت باتوکرومیک می‌گردد. مثال‌هایی از کاربرد موفقیت‌آمیز این قوانین بسیار متعدد بوده که در اینجا گنجانده نمی‌شود اما اشاره به برخی از محدودیت‌های این روش مفید بوده و موجب احتیاط بیشتر در اعتماد بیش از حد به

<sup>1</sup> Mesomeric (مزومری)

<sup>2</sup> Inductive (القایی)

<sup>3</sup> Michler's Hydro1 Blue



روش اختلالی دوار وجود دارد. بر طبق نظریه داهنه سه حالت ایده‌ال برای ترکیبات غیراشباع وجود دارد.

۱. ساختار آروماتیکی

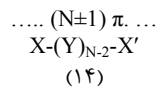
این نوع ساختار (مانند بنزن) دارای رزونانسی بوده که ساختار الکترونی را پایدار گردانیده و منجر به طول پیوند و چگالی الکترون  $\pi$  یکسان در تمامی اتم‌ها شده است.

۲. ساختار پلی‌انی

در این سیستم هیچ رزونانسی ثابت و مشخصی در سیستم مزدوج وجود نداشته و بنابراین تناوب نوار یگانه-دوگانه بسیار بالا می‌باشد. چگالی الکترون  $\pi$  در تمامی موقعیت‌ها یکسان بوده و تهییج الکترونی به اولین حالت برانگیخته یکتایی منجر به تغییر زیاد در طول پیوند  $\pi$  می‌گردد. یک مثال متداول می‌تواند بوتادی‌ان باشد.

۳. ساختار پلی‌متینی

ساختارهای این نوع شامل کاتیون‌ها و آنیون‌های هیدروکربنی متناوب فرد بوده و همچنین رادیکال، آنیون و کاتیون پلی‌ان‌های متناوب زوج نیز در این گروه قرار می‌گیرند. این سیستم دارای انرژی رزونانسی بالا، طول پیوند  $\pi$  برابر و دارای چگالی الکترونی  $\pi$  به شدت متناوب می‌باشد. تهییج الکترونی منجر به بیشترین تغییر در چگالی الکترونی  $\pi$  در تمامی اتم‌ها می‌گردد. داهنه برای این گونه مواد فرمول کلی (۱۴) را ارائه نمود.

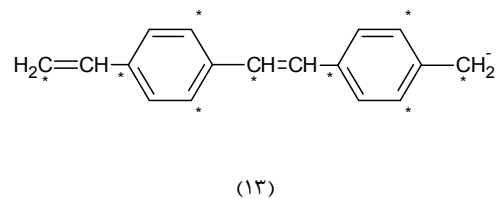
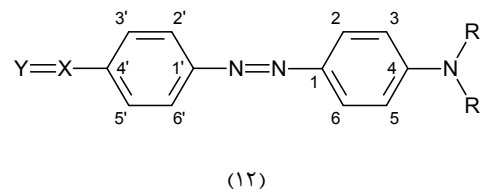


بر طبق نظریه داهنه، تمام ترکیبات آلی غیراشباع می‌تواند مطابق این ساختارهای ایده‌آل و با برخی شرایط بین این حالات در نظر گرفته شوند. قوانین رنگ و ساختار و پیش‌بینی‌های مورد نیاز بر طبق این مشخصات کلی ساختارهای مولکول‌های آلی غیراشباع به دست می‌آیند. با توجه به کروموزن‌های سیانینی باردار و کروموزن‌های دهنده-گیرنده بدون بار (یا پلی‌متینی‌ها)، داهنه قوانین مفیدی جهت پیش‌بینی رنگ و تأثیرات ساختار بر روی این سیستم‌ها به دست آورده که در زیر به صورت خلاصه آورده شده است:

۱. اگر در سیستم پلی‌متینی با جایگزینی یک اتم کربن توسط یک هترواتم اختلالی ایجاد گردد و یا استخلافی اضافه گردد ("شاخه‌دار شدن") و چنین تغییری شاخص چگالی بار پلی‌متین را حفظ کند، اولین نوار جذبی بدون تغییر بوده و یا به مقدار کمی به طول موج‌های کمتر انتقال می‌یابد. داهنه پیشنهاد داد عنوان این ساختارهای نهایی پلی‌متین‌های متناوب نامیده شوند.

۲. اگر تغییر ساختار ذکر شده در بالا موجب تغییر شاخص چگالی بار پلی‌متین گردد، در نهایت کروموزن حاصل در طول موج بالاتری (به مقدار قابل توجه) نسبت به ساختار اولیه جذب خواهد داشت.

سیستم‌ها و هیدروکربن‌های متناوب فرد ایزو  $\pi$  الکترونی از بین می‌رود و این قوانین غیر قابل اجرا می‌باشند. این مطلب در آمینوآزوبنزن‌های با ساختار (۱۲) به خوبی نشان داده شده است. در این ساختار گروه  $Y=X-$  نشان دهنده گروه گیرنده مانند  $NO_2$ ,  $CN$ ,  $CHO$  بوده که ایزو  $\pi$  الکترون با آنیون هیدروکربن متناوب فرد (۱۳) می‌باشد. قانون شماره ۳ پیش‌بینی می‌کند که اتصال گروه‌های الکترون دهنده (مانند  $OMe$ ,  $NHAc$ ,  $Me$ ) در موقعیت ۲ ساختار ۱۲ (موقعیت غیرستاره‌دار) موجب شیفت هیپسوکرومیک می‌گردد در حالیکه در عمل این تغییرات ساختاری موجب شیفت مناسب باتو شده است. مطابق قوانین به دلیل اتصال گروه الکترون گیرنده در موقعیت ۲ جایجایی باتو پیش‌بینی می‌گردد در حالیکه این تغییرات همواره موجب جایجایی هیپسو می‌گردند. قوانین به همان اندازه در پیش‌بینی تأثیرات جانشینی در حلقه گیرنده (۱۲) نیز غیرقابل اجرا می‌باشند.



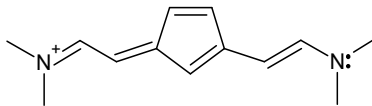
به عنوان نمونه، بر طبق قانون شماره ۴، گروه‌های الکترون گیرنده در موقعیت‌های ۲ یا ۶ موجب جایجایی هیپسوکروم می‌گردد در حالیکه بیشتر مواد رنگزای تجاری نشان‌دهنده این حقیقت بوده که این جایگزینی‌ها موجب شیفت باتوکروم می‌گردد. در مطالعات دیگری نظریه PMO جهت بررسی تأثیرات تجمع فضایی در کروموزن‌های سیانینی با موفقیت قابل توجهی مورد استفاده قرار گرفته است [۲۵].

۲-۲-۳- نظریه سه‌گانه داهنه<sup>۱</sup> [۶, ۷]

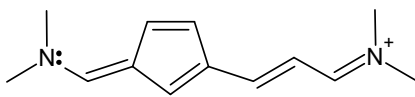
در سال ۱۹۶۵، داهنه ایده‌های خود را در مورد نظریه اساسی رنگ و ساختار در کروموزن‌های آلی توسعه داد و این نظریه‌ها را تحت عنوان کلی "نظریه سه‌گانه" جمع‌آوری کرد [۷]. نمای کلی موضوع، اساساً بیان دیگری از اوربیتال مولکولی و خواص الکترونی هیدروکربن‌های متناوب است. گسترش این اصول برای ساختارهایی از قبیل مواد رنگزای دارای هترواتم و کروموزن‌های پیچیده دهنده-گیرنده به چندین گروه دهنده و گیرنده می‌باشد. بدیهی است که شباهت‌های بسیاری بین این نظریه و

<sup>1</sup> The Triad Theory of Dähne

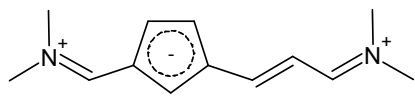
سرتاسر سیستم نمی تواند کشیده شود. با وجود این، ساختارهای نوع دهنده متا در طول موج‌های بالاتر جذب نشان داده‌اند. ترکیب ۲۰ در حلال آب-دی‌اکسان در ۴۴۷ nm جذب داشته و ساختار ۲۱ در حلال مشابه در ۴۴۲ nm جذب دارد. کروموژن‌های دهنده-گیرنده که در گروه پلی‌متین‌ها جای نمی‌گیرند ولی دارای جذب در طول موج بالا می‌باشند، ساختارهای یون دو قطبی "ثابت" مانند ۲۲ و ۲۳ می‌باشند که در بنزن در طول موج ۵۶۸ و در اتانل در ۴۵۰ نانومتر جذب دارند. نقص روش پلی‌متین، در نظر گرفتن گروه‌های دهنده و گیرنده به صورت بخش‌های گسسته است. برای نمونه، استخلافات سیانینی (ترکیب ۲۴ و R=H) در ۳۸۸ nm جذب داشته و ترکیب مشابه دی‌سیانو آن (ترکیب ۲۴ و R=CN) در متانل در ۴۸۳ nm جذب دارد. این پدیده مطابق نظریه تجربی دهنده-گیرنده، به این دلیل می‌باشد که گروه دی‌سیانوینیل گیرنده بهتری نسبت به گروه سیانوینیل می‌باشد. با این حال، از لحاظ نظریه پلی‌متینی، اضافه نمودن گروه دوم سیانویی در ۲۴ در کربن ستاره‌دار منجر به شیفت هیپسو می‌گردد که البته قوانین دوار نیز در این مورد گمراه کننده می‌باشد. شواهد موجود در زمینه سری مواد رنگزای مروسیانینی نیز پیشنهاد دهنده این موضوع می‌باشد که دو اتم دهنده متصل به کربن یکسان منجر به شیفت باتو بیشتر نسبت به یک اتم دهنده می‌باشد که مجدداً در تضاد با نظریه دهنده می‌باشد. سیستم‌های دیگر که به وضوح دارای مشخصه پلی‌متینی می‌باشند اما نمی‌توانند بارهای مثبت و منفی را یک در میان در کل سیستم داشته باشند، سیستم‌های غیرمتناوب می‌باشند مانند ترکیباتی از قبیل ۶-آمینوفولون‌ها (۲۵).



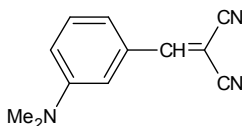
(۱۷)



(۱۸)

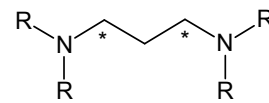


(۱۹)

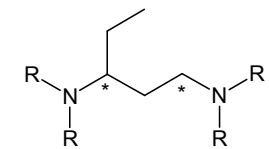


(۲۰)

تأثیرات جایگزینی کربن با هترواتم دقیقاً مشابه قوانین دوار می‌باشد. به عنوان مثال، تأثیر شاخه دار شدن، ترکیبات ۱۵ و ۱۶ را در نظر بگیرید. در ۱۵ بارهای نشان داده شده، با در نظر گرفتن ساختارهای مختلف رزونانسی، همان بارهایی هستند که از حالت پایه مولکول انتظار می‌رود. در استخلاف شاخه‌دار ۱۶، زنجیره شاخه دارای دو اتم می‌باشد. تعیین بار برای شاخه به طریقه معمول برای پلی‌متینی‌ها (یعنی شروع با علامت منفی) منجر به برخورد بارها در اتم شاخه‌ای می‌گردد. بنابراین قانون ۲ اعمال گردیده و یک شیفت باتوکروم بزرگ دیده می‌شود. این مطلب دقیقاً همان پیش‌بینی قانون دوار در اتصال گروه الکترون گیرنده در موقعیت غیرستاره‌دار می‌باشد. اگر شاخه دو اتمی در ۱۶ در موقعیتی که دارای بار منفی بودند قرار می‌گرفت، تناوب بار گسسته نمی‌شد و شیفت هیپسو پیش‌بینی می‌گردید.



(۱۵)



(۱۶)

۳. اگر یک پلی‌متین متناوب یا غیرمتناوب می‌تواند ساختار آروماتیک مطلوب‌تر را اتخاذ نماید، کروموژن عموماً در طول موج‌های کمتر نسبت به کروموژن پلی‌متینی غیرشاخه‌ای متناظر جذب خواهد داشت.

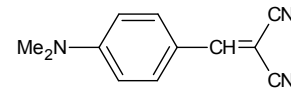
این مطلب توسط ساختار سیانینی ۱۷ و ۱۸ به عنوان نمونه آورده شده است. اگر چه هر دو ساختار سیستم‌های سیانینی با ۱۰π بوده، ترکیب ۱۷ در طول موج بیشتر نسبت به ۱۸ جذب می‌نماید. در ترکیب ۱۸، حلقه ۵تایی می‌تواند ساختار آروماتیک آنیونی سیکلوپنتادی‌انیدی (۱۹) داشته باشد در حالیکه ساختار ۱۷ نمی‌تواند این چنین ساختاری داشته باشد.

۴. انتقال تدریجی از ساختار ایده‌آل پلی‌متینی به ساختار آروماتیکی یا پلی‌انی منجر به شیفت فزاینده هیپسو کروم می‌گردد. این مطلب در مورد دوم توسط مروسیانین‌ها نشان داده شده است و مشخص می‌باشد که با افزایش قدرت‌دهندگی و گیرندگی ابتدا و انتهای زنجیر، یکنواختی پیوندها افزایش یافته و نوار جذبی به طول موج‌های بالاتر انتقال می‌یابد.

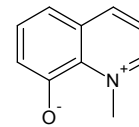
شاید انتقاد اساسی وارده به روش دهنده در رویکرد رنگ و تأثیرات ساختار، تلاش برای تفسیر رفتار همه کروموژن‌های دهنده-گیرنده با مفهوم پلی‌متینی بوده است. زیرا در برخی موارد منجر به پیش‌بینی‌های اشتباه گردیده و یا با استدلال‌های غیرمتقاعدکننده‌ای همراه شده است. استثنائاتی که در مورد قوانین دوار قبلاً ذکر شده نیز در اینجا قابل اعمال می‌باشند. علاوه بر این، تطبیق کروموژن‌های دهنده-گیرنده مانند ساختار ۲۰ با رویکرد پلی‌متینی دشوار است. برخلاف ساختار ۲۱ و ایزومر ارتو آن، در ایزومر متا تناوب بار

<sup>1</sup> Frozen

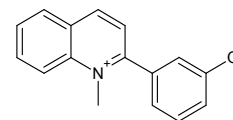
تیوایندیگوییها در طول موج کمتر نسبت به تیوایندیگو جذب دارد. ارائه این مشاهدات با تأثیرات فضایی (مانند ایزومرهای سیس - ترانس) پیچیده نبوده و به نظر می‌آید که H-رنگ‌ساز دارای خواص منحصر به فرد دیگری نیز می‌باشد. مطالعات بیشتر در زمینه H-رنگ‌ساز توسعه یافته دارای اهمیت ویژه‌ای می‌باشد. به صورت خلاصه، نظریه سه‌گانه داهنه روش ساده مفهومی و مفیدی جهت درک منشأ رنگ در ترکیبات آلی غیراشباع ارائه می‌دهد. مشابه تمام نظریه‌های دیگر در این زمینه، این روش نقاط ضعف خود را داشته که البته به طور واضح مشخص شده‌اند و این نقاط ضعف از ارزش روش نمی‌کاهند. استفاده از مفهوم تجربی دهنده-گیرنده در ترکیب با نظریه داهنه کمک به غلبه بر بیشتر این مشکلات می‌نماید.



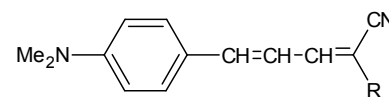
(۲۱)



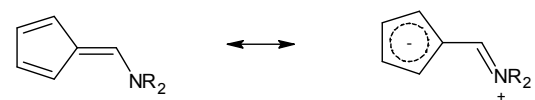
(۲۲)



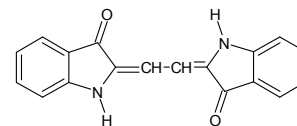
(۲۳)



(۲۴)



(۲۵)



(۲۶)

## ۲-۳- روش‌های اوربیتال مولکولی عددی

اغلب روش‌های موفق در زمینه محاسبه انرژی‌های انتقال و شدت‌های مولکول‌های پیچیده آلی بر اساس نظریه ترکیب خطی اوربیتال‌های مولکولی<sup>۱</sup> (LCAO) می‌باشد که در آن فرض شده اوربیتال‌های مولکولی یک ساختار مشخص را می‌توان توسط ترکیب خطی یا مجموع اوربیتال‌های اتمی مجزای حاضر در سیستم ارائه نمود. با محاسبه انرژی هر اوربیتال مولکولی امکان محاسبه انرژی‌های انتقالی برای هر انتقال الکترون از اوربیتال با سطح انرژی پایین به اوربیتال‌های خالی دیگر با انرژی بالاتر وجود دارد. علاوه بر این، با استفاده از فرم LCAO مربوط به دو اوربیتال شرکت‌کننده در انتقال، امکان تعیین شدت جذب وجود دارد. البته این فراتر از ساده‌سازی بوده و روش‌های بازبینی شده می‌توانند اسپین الکترون و تعامل پیکربندی<sup>۲</sup> را محاسبه نمایند. یکی از اولین فرضیات، جدایی رفتار اوربیتال‌های  $\sigma$  و  $\pi$  مولکول غیراشباع بوده و توجه مستقیماً تنها بر روی اوربیتال‌های  $\pi$  با انرژی بالا می‌باشد. همچنین، تأثیرات دافعه الکترونی نیز نادیده گرفته شده که با انتخاب مناسب شرایط تجربی جبران می‌گردد. در این سطح، روش‌های الکترون آزاد (FEMO) و هوکل (HMO) وجود داشته که هر دو این روش‌ها به روش‌های مختلف می‌توانند بهبود داده شوند. در روش پاریزر-پار-پاپل کماکان فرض جدایی  $\pi$ - $\sigma$  وجود داشته اما اسپین الکترون و تأثیرات دافعه الکترون در نظر گرفته می‌شود. که در حال حاضر موفق‌ترین روش برای محاسبه طیف جذبی سیستم‌های مواد رنگزای آلی می‌باشد. در روش‌های پیشرفته اوربیتال مولکولی الکترون‌های  $\sigma$  و  $\pi$  را با هم در نظر می‌گیرند و به عنوان روش‌های "تمام الکترون‌های ظرفیت"<sup>۳</sup> معروف می‌باشند. نهایتاً اگر تمامی الکترون‌های سیستم را چه پیوندی و چه غیرپیوندی مد نظر قرار بدهند به روش‌های از آغاز<sup>۴</sup> معروف می‌باشند.

طول موج جذب بالای این ترکیبات به گروه فولون که به عنوان الکترون گیرنده قوی عمل می‌کند مربوط بوده که به دلیل تمایل تشکیل سیستم آروماتیک پایدار سیکلوپنتادی‌انیدی می‌باشد. بر طبق قانون شماره ۳، تمایل مولکول در تغییر فرم به حالت آروماتیک منجر به شیفت هیپسو می‌گردد، در حالیکه عواملی که موجب افزایش حالت پایه ساختار آروماتیک می‌گردند (مانند گروه‌های الکترون گیرنده در حلقه فولون و یا گروه‌های الکترون دهنده قوی) موجب شیفت‌های باتوکروم می‌گردند. همانطور که مشخص می‌باشد، بار بر روی اتم‌های پل ارتباطی مشابه هم نبوده و طبق قانون شماره ۲ یک شیفت باتو بزرگ انتظار می‌رود (ایندیگو در زایلن در ۵۹۵ nm جذب دارد). با این حال، اگر این تفسیر صحیح باشد، ساختار وینیلی ایندیگو انتظار می‌رود (۲۶) که در طول موج‌های به مراتب بزرگ‌تر جذب داشته باشد. در حقیقت ترکیب ۲۶ در طول موجی مشابه ایندیگو (۶۰۰ nm) در زایلن جذب دارد. حتی بر خلاف انتظار، ساختار وینیلی

<sup>1</sup> Linear combination of atomic orbitals (LCAO)

<sup>2</sup> Configuration Interaction

<sup>3</sup> All valence electron

<sup>4</sup> Ab initio


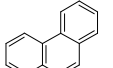

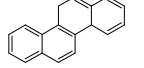
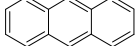
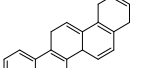
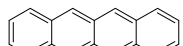
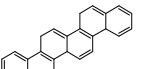
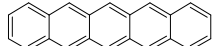
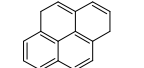
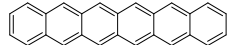
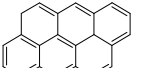
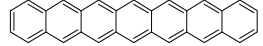

اینجا توافق بین نتایج پیش‌بینی شده و مشاهده شده در مورد طول موج بسیار مناسب بوده و حتی بهتر از مقادیر به‌دست آمده از نظریه LCAO-MO می‌باشد. در ادامه به عنوان نمونه نتایجی از این روش در مورد ترکیبات هیدروکربنی در جدول ۲ ارائه گردیده است.

نتایج ارائه شده در جدول ۱ به صورت شگفت‌آوری تطابق بین نتایج تجربی و محاسباتی را نشان می‌دهد. در مقاله دوم دیوار [۵] ارتباط رنگ و ساختار هیدروکربن‌های آروماتیک بررسی و در سال ۱۹۵۲ ارائه شده است. در این مقاله طیف جذب برخی از ترکیبات مورد بحث قرار گرفته و دلایل ارائه شده جهت شناسایی انتقال بیشینه با  $\log \epsilon$  تقریباً برابر ۴ آمده است. در

جدول ۱- نتایج طول موج جذب محاسباتی و تجربی برای ترکیبات مختلف [۴].

ترکیب	$\lambda_{max}$ محاسباتی (nm)	$\lambda_{max}$ تجربی (nm)
$Me_2-NH^+=CH-CH=CH-NH-Me_2$ n=1	۳۱۶۳	۳۰۹۰
n=2	(۲۳۱۰-۴۳۹۰)	(۲۵۳۰-۴۰۹۰)
n=3	(۱۹۵۰-۲۹۰۰-۵۱۲۰)	(۲۶۶۰-۳۰۵۰-۵۱۱۰)
میشلر هیدرول آبی	(۳۴۴۰-۴۰۲۰-۵۸۵۰)	(۳۰۰۰-۳۶۰۰-۶۱۰۰)
مالاکیت سبز	۶۰۸۰	۶۱۶۰
سبز Bindschedler	۷۷۴۰	۷۴۰۰
بلور سبز	(۲۵۹۰-۳۲۵۰-۳۶۸۰-۵۵۹۰)	(۲۵۰۰-۳۰۵۰-۵۴۵۰-۵۹۱۰)
آسیریدین نارنجی	۴۳۲۰	۴۹۱۰
نمک‌های ۲ و ۷ دی‌آمینوفن‌آزینیوم	۵۵۲۰	۵۱۳۰
مشتقات سدیم‌دار استیل‌استن	۲۶۶۰	۲۹۰۰
مشتقات سدیم‌دار دی‌هیدروروزورسینول	۲۶۶۰	۲۸۰۰
$NaO-(CH=CH)_2-CH=N-(CH=CH)_2-CHO$	۵۶۸۰	۵۵۰۰

جدول ۲- جذب نور هیدروکربن‌های آروماتیک [۵].

ساختار	طول موج جذب $\lambda_n$ (نانومتر)			ساختار	طول موج جذب $\lambda_n$ (نانومتر)		
	PMO	Secular Equation	تجربی		PMO	Secular Equation	تجربی
	۲۰۸	۲۰۸	۲۰۸		۳۲۸	۳۴۳	۲۹۳
	۲۵۹	۳۳۷	۲۷۵		۳۰۸	۳۰۴	۳۱۹
	۳۶۴	۵۰۳	۳۷۵		۳۲۰	۴۳۹	۳۲۹
	۴۵۴	۶۱۸	۴۷۴		۳۲۶	-	۳۴۰
	۵۸۹	۹۵۰	۵۸۱		۳۶۰	۴۶۷	۳۶۴
	۷۱۴	-	۶۹۳		۴۰۶	-	۴۳۳
	۸۸۳	-	-		۵۸۸	-	۵۸۹

## ۲-۳-۱ روش اوربیتال مولکولی الکترون آزاد<sup>۱</sup>

اقتصادی نیز بسیار ارزشمند است. البته بعد از پیدایش نظریه کوانتوم و با توجه به درک فرآیند جذب نور پیشرفت سریعی در مطالعه رنگ و ساختار صورت گرفت. پیشرفت ثانویه در زمینه نظریه اوربیتال مولکولی موجب سهولت در زمینه پیش‌بینی کمی خواص جذب نور گردیده و امروزه در مقام پیش‌بینی رنگ هر مولکول ماده رنگزایی به‌صورت منطقی و با اطمینان توانمند می‌باشیم. همچنین لازم به ذکر نمی‌باشد که پیشرفت‌های اخیر در زمینه فناوری کامپیوتر موجب ترغیب به استفاده از روش‌های اوربیتال مولکولی در صنعت شده است. هدف این مقاله بررسی پیشینه و پیشرفت‌های مبحث ارتباط رنگ و ساختار و همچنین پیش‌بینی رنگ می‌باشد. ابتدا معنای "پیش‌بینی رنگ" را مورد توجه قرار می‌دهیم. طبق دیدگاه کاملاً کاربردی محض، پیش‌بینی رنگ می‌بایست شامل تمام جوانب جذب نور توسط یک مولکول ماده رنگزا باشد. بنابراین می‌توانیم خواص زیر که بیشتر اشاره شده است را با توجه به انتخاب خود به‌دست آورد [۳]:

- طول موج بیشینه جذب نور مرئی: که معیار متداولی جهت مشخص نمودن موقعیت پیک جذبی و بنابراین دلالت بر فام ماده رنگزا می‌باشد.
- شدت پیک جذب: در حالیکه این عوامل تأثیری بر فام ماده رنگزا ندارد، به‌طور کلی در موقعیت طول موج بیشینه جذب اندازه‌گیری گردیده و از لحاظ تجاری نیز مورد توجه می‌باشد چرا که نشان‌دهنده کارایی ماده رنگزا به عنوان عامل رنگ‌آمیزی می‌باشد.
- جهت پلاریزاسیون پیک جذبی: قبلاً فقط مورد توجه محققین بوده است. در سال‌های اخیر خواص این بردار، از نظر فنی در ارتباط با تجهیزات بلور مایع اهمیت پیدا کرده است.
- سایر خواص مهمی که متأثر از رنگ می‌باشد عبارتند از:
  - شکل پیک جذب
  - پهنا و عدم تقارن پیک، به دلیل کنترل روشنایی و خلوص طیفی، تأثیر مهمی بر روی رنگ دارند.
  - تجمع

تعامل بین چندین مولکول ماده رنگزا، و یا (در مورد بلور رنگدانه) تعداد بی‌نهایت، باعث شیفت‌های اسپکتروسکوپی مهم و در نتیجه تغییر رنگ می‌گردد. این پدیده از لحاظ فنی، جهت رنگدانه‌ها و مواد رنگزای حساس عکاسی بسیار مهم می‌باشد. پیش‌بینی معمول و موفق تعیین رنگ، توسط سه عامل اول ذکر شده در بالا انجام می‌گردد، البته پیش‌بینی‌های مفید با استفاده از تأثیر تجمع نیز در مورد مواد رنگزای حساس انجام گردیده است. بنابراین، بخش عمده‌ای از این مبحث مربوط به پیش‌بینی مقدار پیک جذبی بیشینه، شدت‌های جذب و جهت‌های پلاریزاسیون توسط روش PPP-MO می‌باشد و عوامل دیگر به‌طور خلاصه در نظر گرفته شده است. نظریه‌های ریاضی روش PPP اساساً شبیه روش هوکل بوده و در اینجا به آن اشاره نمی‌گردد. شایان ذکر است که برنامه‌های کامپیوتری به راحتی در دسترس بوده و در حالی که ممکن است در جزئیات کوچک متفاوت به نظر بیایند اما همگی بستگی به عوامل ورودی یکسان داشته و اطلاعات اولیه یکسان نیز ارائه می‌دهند. بهبود توسط روش برهم‌کنش پیکربندی به صورت معمول جزء جدایی‌ناپذیر از این برنامه‌ها جهت بهبود قابلیت اطمینان مقدار  $\lambda_{max}$  می‌باشد. جهت

روش FEMO آسان‌ترین روش محاسبات اوربیتال مولکولی می‌باشد و در مورد سیستم‌های پلی‌متینی بدلیل دارا بودن درجه بالای یکنواختی پیوند در کل محور مولکولی، مناسب می‌باشد. اصلاحات بسیاری در ارتباط با این روش پیشنهاد شده است اما به دلیل در دسترس بودن سایر روش‌های به مراتب برتر، این اصلاحات بیشتر از منظر آکادمیک مورد توجه بوده تا ارزش عملی داشته باشند. مقالاتی در این زمینه شامل رفتار طیف سیانینی‌ها، آنالوگ‌های فسفردار سیانینی و مروسیانینی‌ها و آزاسیانینی‌ها چاپ شده است [۲].

## ۲-۳-۲ روش اوربیتال مولکولی هوکل (HMO)<sup>۲</sup>

روش HMO در ساده‌ترین فرم آن نیز، به ندرت جهت محاسبه طیف استفاده می‌گردد. اگرچه روش HMO به طور کلی نسبت به روش FEMO کاربردی‌تر بوده اما معایب عمده‌ای مانند عدم نظر گرفتن فعل و انفعالات الکترونی را دارا می‌باشد. با این حال، در سیستم‌های سیانینی روش پایه مناسب بوده و با انتخاب مناسب عوامل موثر امکان دستیابی به توافق خوب بین نتایج پیش‌بینی شده و آزمایشگاهی در زمینه طول موج جذب وجود دارد. این روش به طریق مختلف می‌تواند اصلاح گردد. به طور خاص با انجام محاسبات متوالی بر روی یک مولکول (به صورت پایدار) و تعیین عوامل موثر در هر مرحله جهت پیش‌بینی طول پیوند و چگالی بار توسط محاسبات انجام گیرد. نهایتاً همگرایی از عدم اختلاف چگالی‌های بار و طول پیوندها بین دو محاسبه متوالی به‌دست می‌آید. این روش بیشتر مورد استفاده قرار می‌گرفته که به عنوان نمونه می‌توان به محاسبه طیف گسترده و زیادی از مولکول‌های سیستم مزدوج هترواتم‌دار شامل پرفیرین‌ها<sup>۳</sup> و رتینال‌ها<sup>۴</sup> اشاره نمود [۲].

## ۲-۳-۳ روش پاریزر-پار-پاپل (PPP)<sup>۵</sup>

به‌طور کلی رنگ یک ماده رنگزای آلی به‌وسیله مکان نوار جذبی آن در طیف مرئی مشخص می‌گردد. اما سایر خواص طیف جذبی آن از قبیل شدت، شکل و جهت‌های پلاریزاسیون پیک نیز از لحاظ عملی مورد توجه می‌باشند. فعل و انفعالات بین مولکول‌های ماده رنگزا و محیط اطراف آن از قبیل تأثیر سولواتو کرومیک و تجمع ماده رنگزا نیز مهم می‌باشد. اگر چه هنوز هیچ روش نظری به تنهایی جهت پیش‌بینی تمامی این مقادیر موجود نمی‌باشد اما، روش اوربیتال مولکولی PPP پیشرفت زیادی در جهت ارائه روشی مناسب و استفاده روزمره کرده است. این روش در سال ۱۹۵۳ به صورت مستقل توسط پاریزر و پار [۲۶] و پاپل [۲۷] ارائه شده و زمانیکه شامل بهبود برهم‌کنش پیکربندی گردید، به یکی از مفیدترین روش‌ها تبدیل گردید. همچنین با پیش‌بینی قابل اطمینان، به روشی مناسب در مورد طیف جذبی سیستم‌های پیچیده مواد رنگزا تبدیل گردید. موضوع پیش‌بینی رنگ مواد رنگزای آلی مورد توجه شیمیدانان می‌باشد و نتایج چنین تحقیقاتی نه تنها از لحاظ علمی بلکه از دید

<sup>1</sup> The Free Electron (FEMO) Model

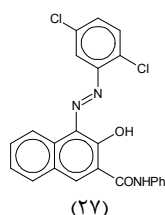
<sup>2</sup> Hückel

<sup>3</sup> Porphyrins

<sup>4</sup> Retinals

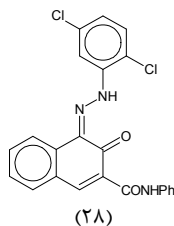
<sup>5</sup> Pariser-Parr-Pople molecular orbital (PPP-MO)

در ترکیبات ۲۵ و ۲۶ آورده شده است [۳]. در زمینه مواد رنگزای آزو معمولی که مشکل توتومر ندارند، به ویژه ترکیبات آمینوآزو، به کار بردن روش PPP دارای پیچیدگی خاصی نبوده و به راحتی انجام می‌پذیرد. در این ترکیبات تأثیرات فضایی کمترین بوده و مولکول به صورت منطقی در حالت صفحه‌ای می‌باشد. البته برای مواد رنگزا، همیشه شکل فضایی ترانس تحت شرایط عادی کاربری لحاظ می‌گردد. مقادیر پیش‌بینی شده توسط این روش برای این نوع ماده رنگزا با ساختار کلی زیر (ساختار ۲۹) که ارتباط مقادیر  $\lambda_{\max}$  محاسبه شده و مشاهده شده را نشان می‌دهد، در شکل ۳ آورده شده است.



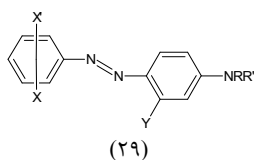
$$\lambda_{\max}(\text{C}_6\text{H}_{12}) = 425 \text{ nm}$$

$$\lambda_{\max}(\text{calo}) = 409 \text{ nm}$$



$$\lambda_{\max}(\text{C}_6\text{H}_{12}) = 503 \text{ nm}$$

$$\lambda_{\max}(\text{calo}) = 506 \text{ nm}$$

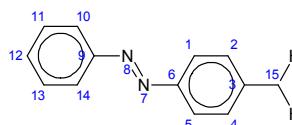


$$X, X' = \text{H}, \text{NO}_2, \text{CN}, \text{MeO}, \text{CH}_3\text{CO}, \text{OH}$$

$$Y = \text{H}, \text{MeO}, \text{OH}$$

$$R, R' = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}$$

محاسبه پیک جذبی یک ماده رنگزا، ابتدا ساختار آن می‌بایست مشخص باشد و در مرحله دوم طیف وسیعی از سایر عوامل مورد نیاز است. به عنوان مثال، یک مولکول ساده ماده رنگزا در شکل ۲ آورده شده است [۳].



شکل ۲- مراکز اتمی ۳ آمینوآزوبنزن جهت محاسبات PPP-MO [۳].

ابتدا می‌بایست این نکته را مدنظر قرار داد که روش PPP فقط با قسمت  $\pi$ -الکترون مولکول سر و کار داشته و جهت ساده‌سازی اطلاعات ورودی، اتم‌های شرکت‌کننده در سیستم  $\pi$  شماره‌گذاری می‌گردند که در شکل شماره ۲، ۱۵ اتم دیده می‌شود. ساختار مولکول توسط مشخص کردن زوایا و طول پیوندهایی که شامل این ۱۵ اتم می‌باشد، معلوم می‌گردد. در بیشتر موارد، یک مولکول ماده رنگزای مسطح فرض می‌گردد اما مولکول‌های غیرصفحه‌ای نیز با در نظر گرفتن زوایای پیوندهای خارج صفحه‌ای به کار گرفته می‌شوند. عواملی که به طور اساسی مورد نیاز می‌باشند عامل الکترونی و انرژی می‌باشند [۳].

### ۲-۳-۳-۱- بررسی پیش‌بینی‌های طول موج جذب به‌وسیله

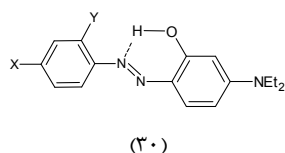
#### روش PPP برای گروه‌های مختلف مواد رنگزا

#### ۲-۳-۳-۱-۱- مواد رنگزای آزو

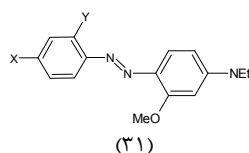
مواد رنگزای بر پایه آزو، مهم‌ترین گروه از مواد رنگزای تجاری می‌باشند و در نتیجه محاسبات رنگ برای این نوع مواد رنگزا باید مورد توجه ویژه باشد. به همین دلیل تا حدودی تعجب‌آور است که تعداد بسیار کمی از کاربردهای نظریه SCF-MO اعمالی بر مواد رنگزای آزو در مقالات گزارش شده است. کاکو<sup>۱</sup> و کیکوچی<sup>۲</sup> موفقیت‌هایی با مواد رنگزای آمینوبنزن با استفاده از رویکرد  $\beta$  به‌دست آورده‌اند. با این حال، نتایج قابل قبولی را می‌توان با استفاده از روش ابتدایی PPP و با استفاده از نتایج جدول ۱ به‌دست آورد. مواد رنگزای هیدروکسی آزو برخی مواقع شامل توتومرهای آزو-هیدرازون می‌باشند و در هنگام محاسبه رنگ برخی ترکیبات، در نظر گرفتن توتومر درست بسیار مهم می‌باشد. اختلافات طیفی کاملاً واضح، بین فرم‌های توتومر آزو و هیدرازون به خوبی توسط روش PPP قابل پیش‌بینی می‌باشد همانطور که به صورت نمونه

<sup>1</sup> Kago

<sup>2</sup> Kikuchi



(۳۰)

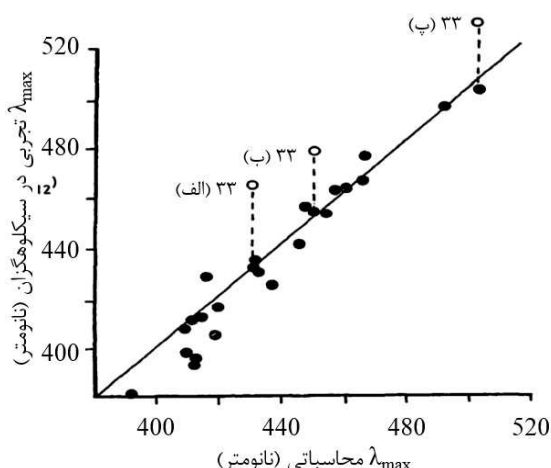


(۳۱)

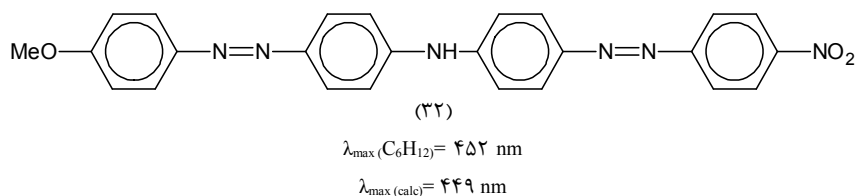
$$X = \text{Ac}, Y = \text{H} \text{ (الف)}$$

$$X = \text{NO}_2, Y = \text{H} \text{ (ب)}$$

$$X = Y = \text{NO}_2 \text{ (پ)}$$

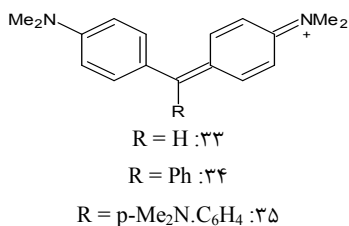


شکل ۳- مقایسه مقادیر محاسبه شده و آزمایشگاهی  $\lambda_{max}$  برای مواد رنگزای بر پایه آزو (۲۹)-(۳۱). خطوط خط چین نشان‌دهنده اختلاف میان جفت ماده رنگزاهای شماره ۳۰ (که دارای پیوند هیدروژنی) و ۳۱ (ماده رنگزای دارای گروه متیل بدون پیوند هیدروژنی) می‌باشد [۳].



مطابق شکل ۳، در مورد مواد رنگزای ۳۰ (الف-پ) توافق بسیار کمی بین نتایج نظریه و آزمایشات مشاهده می‌گردد. این مواد دارای گروه هیدروکسی در موقعیت ارتو نسبت به گروه آزو بوده و منتج به پیوند هیدروژنی داخل مولکولی بسیار قوی گردیده است. این پیوند هیدروژنی منجر به شیفت باتوکروم در نوار جذبی می‌گردد که باعث اختلاف در مقدار نظریه و عملی می‌گردد چرا که در روش PPP به دلیل اینکه پارامترهای مربوط به اتم اکسیژن گروه هیدروکسیل و اتم نیتروژن گروه آزو را بدون شناخت و لحاظ پیوند هیدروژنی در نظر گرفته است. مقدار صحیح  $\lambda_{max}$  برای مواد رنگزای ۳۰ (الف-پ) با در نظر گرفتن پارامترهای مناسب به‌دست خواهند آمد. تحقیقات کمی بر روی مواد رنگزای دیس آزو انجام گردیده و اخیراً یک نوع از این مواد با ساختار ۳۲ با استفاده از این روش مورد بررسی قرار گرفته است که پیش‌بینی بسیار خوبی هم در  $\lambda_{max}$  و هم شدت جذب به‌دست آمده است [۳]. همانطور که در مورد مواد رنگزای نیتروفنیل دی آمین اشاره شد، تغییرات نوار جذبی با تغییر موقعیت گروه‌های دهنده و گیرنده الکترون در کروموفورهای بر پایه آزو مانند دی سیانو-۴-دی اتیل آمینو بنزن، به خوبی توسط روش PPP قابل محاسبه می‌باشد.

تدوین روش پارامترهای کلی در سیستم‌ها مورد استفاده قرار گرفته است. ساختار پایه‌ای میشلر هیدرول آبی (۳۳)، مالاکیت سبز (۳۴) و بلور بنفش (۳۵)، به عنوان ترکیبات مدل انتخاب و با فرض هندسه مسطح برای آنها، پارامترهای نرمال اتم نیتروژن در گروه  $Me_2N$  (جدول شماره ۳) غیرقابل قبول بوده و مقادیر  $\lambda_{max}$  کمتر از مقادیر تجربی ارائه می‌دهد [۳]. این موضوع به دلایلی از جمله، مسطح فرض کردن مولکول، مخصوصاً در مورد ترکیبات ۳۴ و ۳۵ و مقدار زیاد بار مثبت بر روی گروه  $NMe_2$  و حالت هیبریداسیون  $sp^2$  آنها و همچنین عدم قطعیت به‌دلیل تأثیرات حلال می‌باشد، چرا که طیف مولکول‌های ۳۳-۳۵ در حلال‌های غیرقطبی نمی‌توانند اندازه‌گیری شوند. تطابق بین نظریه و نتایج تجربی در ترکیبات مشابه با سیستم مزدوج بالا، کمتر رضایت بخش بوده است که می‌تواند به دلیل انحراف بیشتر از مسطح بودن مولکول در این سیستم‌های کاتیونی باشد. همچنین چندین نوع مواد رنگزای مختلف نیز توسط روش PPP مورد بررسی قرار گرفته‌اند که از آن جمله می‌توان به عوامل روشن کننده فلوروسنت، ایندیگوئیدها، کاروتنوئیدها، فولون‌ها و مواد رنگزای بر پایه سیانووینیل‌ها اشاره نمود.

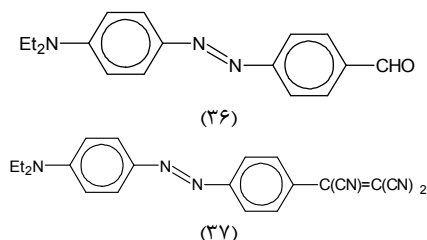


### ۲-۱-۳-۳-۲ مواد رنگزای سیانینی

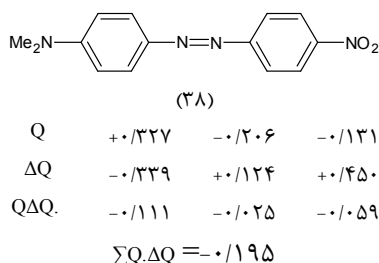
به دلیل اهمیت مواد رنگزای سیانینی، به عنوان نمونه عکاسی رنگی با استفاده از هالیدهای نقره و مروسیانین‌ها، مطالعات رنگ و ساختار در این زمینه بسیار گسترده می‌باشد. در سطوح پایه‌ای تمایل جهت کاربرد روش PPP بر روی مواد رنگزای نوع سیانینی از نوع دی و تری‌آریل‌متانی جهت

۲-۳-۳-۲- پیش‌بینی شدت‌های جذب

که در آن  $k_{A,B}$  تفاوت قطبیت بین حلال‌های A و B،  $\tau$  شعاع موثر مولکول و  $\mu^0$  و  $\mu^*$  گذار دوقطبی کروموفرن در حالت پایه و برانگیخته می‌باشند که مورد آخر توسط محاسبات PPP و سایر موارد توسط نتایج تجربی به دست می‌آیند. بنابراین توسط روش PPP می‌توان تأثیرات حلال بر روی تغییرات طیف جذبی را پیش‌بینی نمود که برای مولکول‌های ساده جذب‌کننده UV به خوبی این روش نتیجه داده است. با این حال، رابطه بالا بر روی کروموفرن‌های بزرگ از قبیل مواد رنگزای آزو، دیس‌آزو و کوپینون‌ها مناسب ناست. به عنوان نمونه، برای ۲ ماده رنگزای مرتبط ۳۶ و ۳۷، شیفت‌های سولواتوکرومیک برای حلال‌های سیکلوهاگزان و نیترومتان به ترتیب برابر ۳۱ و ۵ nm می‌باشد در صورتیکه با استفاده از روش PPP برای  $(\mu^* - \mu^0)$  به نسبت ۱:۳.۳ برای ۳۷:۳۶ بوده و همچنین شعاع برای ۲ ماده رنگزا متناقض با شیفت‌های به دست آمده می‌باشد.

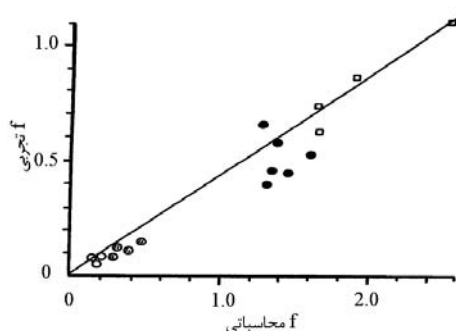


یکی از دلایل شکست رابطه بالا، تقریب فعل و انفعال یکنواخت حلال با تمام مولکول ماده رنگزا می‌باشد. این تقریب برای مولکول‌های کوچک مناسب اما برای مولکول‌های بزرگ به دلیل تنوع فعل و انفعال حلال با موقعیت‌های مختلف مولکول ماده رنگزا مناسب نمی‌باشد. برخی از این فعل و انفعالات منجر به شیفت‌های باتوکروم و یا هیپوسوکروم بر طبق محل و ذات نوع فعل و انفعال می‌گردند که سولواتوکرومیسم مشاهده شده نتیجه این تأثیرات می‌باشد. در این زمینه یک رویکرد به شدت ساده شده جهت مشاهده هر گونه بهبود در رابطه بالا مورد بررسی قرار گرفته است. فرض گردیده که تنها فعل و انفعال حلال با مراکز با چگالی الکترون بالا یا پایین کروموفرن مانند مراکز از قبیل یک اتم یا گروه‌های اتمی نزدیک به هم در نظر گرفته شود. بنابراین به عنوان مثال، در ماده رنگزای شکل ۵ (ساختار ۳۸)، تنها گروه‌های آمینو، آزو و نیترو در نظر گرفته می‌شوند [۳].



شکل ۵- چگالی بار (Q) و تغییر در چگالی بار ( $\Delta Q$ ) برای ۴-دی‌متیل‌آمینو-۴-نیترو آزو بنزن [۳].

به‌طور متقاعدکننده‌ای می‌توان ثابت کرد که پیش‌بینی شدت جذب ماده رنگزا ارزش عملی بیشتری نسبت به پیش‌بینی رنگ آن دارا می‌باشد. این موضوع در موارد تجاری که کاربرد و بهره‌برداری از ماده رنگزا مورد توجه می‌باشد نمود بیشتری نشان می‌دهد. بنابراین تعیین شدت جذب مواد رنگزا توسط روش PPP بسیار مورد توجه می‌باشد. شایان ذکر است توسط این روش قدرت نوسان (f) ارائه می‌گردد که مربوط به مساحتی از نوار جذبی می‌باشد. در شکل ۴ شدت جذب محاسبه شده و آزمایشگاهی برای برخی از مواد رنگزا از شدت جذب کم (نیتروفنیل دی‌آمین) تا شدت جذب بسیار زیاد (تری آریل متان) مقایسه گردیده‌اند [۳].



شکل ۴- ارتباط بین شدت‌های جذب محاسبه‌ای و تجربی برای مواد رنگزای مختلف (○: نیترو-پارا-فنیل دی‌آمین، مواد رنگزای کوپینونی، ●: مواد رنگزای بر پایه آمینوآزو، □: مواد رنگزای کاتیونی دی و تری آریل متان) [۳].

ارتباط معقول و منطقی برای کلاس‌های گسترده‌ای از مواد رنگزا یافت گردید. البته در یک طبقه خاص همبستگی ضعیف و اغلب گمراه‌کننده می‌باشد. به ویژه این مورد برای مواد رنگزای آزو قابل توجه می‌باشد.

۲-۳-۳-۲- دیگر خواص موثر در تعیین رنگ

به غیر از تمام موارد موثر بر رنگ معرفی شده، عوامل دیگری نیز بر رنگ کروموفرن تأثیرگذار می‌باشند. به صورت کلی، تلاش برای کاهش این اثرات به یک شکل در جهت پیش‌بینی‌های کمی متأسفانه وجود ندارد. انتظار می‌رود که با تحقیق در زمینه کاربرد نظریه‌های اوربیتال مولکولی این وضعیت اصلاح گردد. یکی از آثار شناخته شده از این نوع، توانایی کروموفرن‌ها در بروز تغییرات در پیک جذبی بیشینه در حلال‌های با قطبیت متفاوت (سولواتوکرومیسم) می‌باشد. این اثر توسط پیوند هیدروژنی بین حلال‌های خاص و قسمت‌های مختلف از کروموفرن پیچیده می‌گردد، اما اگر پیوند هیدروژنی حلال به عمد از مطالعه حذف شود، سولواتوکرومیسم بیشتر متمایل به پیش‌بینی‌های کمی می‌گردد. اگر کروموفرن به عنوان یک دو قطبی در دی‌الکتریک یکسان (حلال) تلقی گردد، سپس نظریه پیشنهاد می‌دهد که شیفت سولواتوکرومیک بین حلال‌های A و B به وسیله رابطه ۳ ارائه گردد [۳].

$$\Delta\lambda_{A,B} = K_{A,B} / \tau^3 \cdot (\mu^* - \mu^0) \quad \text{رابطه ۴}$$



### ۳- پیشرفت‌های اخیر در زمینه ارتباط رنگ و ساختار مواد رنگزای آلی

به طور کلی امروزه اهمیت شیمی محاسباتی و ضرورت استفاده از آن در گستره دنیای شیمی و رنگ بر محققین و متخصصین این حوزه به خوبی آشکار است [۲۸]. همانطور که پیش‌تر ذکر شد، با پیشرفت علوم مختلف در این زمینه، روش‌های بسیار مختلفی در زمینه شیمی محاسباتی موجود بوده که به عنوان نمونه تنها روش‌های نیمه تجربی در این زمینه شامل روش‌های: هوکل توسعه یافته (EHMO)، روش چشم‌پوشی از هم‌پوشانی دیفرانسیلی دو اتمی (NDDO)، تصحیح شده به روش (AMI) (MNDO)، روش ابقاء جزئی هم‌پوشانی دیفرانسیلی دو اتمی (PRDDO)، روش اصلاح شده چشم‌پوشی از هم‌پوشانی دیفرانسیلی دو اتمی (MNDO)، روش اصلاح شده چشم‌پوشی متوسط از هم‌پوشانی دیفرانسیلی (MINDO)، روش چشم‌پوشی کامل از هم‌پوشانی دیفرانسیلی (CNDO)، روش چشم‌پوشی از هم‌پوشانی دیفرانسیلی (INDO)، روش اوربیتال مولکول هوکل (HMO)، روش اوربیتال مولکول الکترون آزاد (FEMO)، روش پاریز-پار-پاپل (PPPMPMO)، روش هارتلی -

فاک، نظریه تابعی چگالی (DFT) می‌باشد. در همین زمینه یکی از مهم‌ترین و پرکاربردترین روش‌های موجود در زمینه ارتباط رنگ و ساختار مواد رنگزا روش نظریه تابعی چگالی (DFT) بوده [۲۸] که روش نظریه تابعی چگالی (DFT) به عنوان یک روش محاسباتی مناسب برای محاسبه همبستگی الکترونی رواج یافته است. در آغاز DFT برای استفاده در فیزیک حالت جامد (فیزیک جامدات) بسط داده شده بود و انرژی همبستگی الکترون (در بعضی موارد انرژی تبادل) به عنوان تابعی از چگالی محاسبه می‌گردید. مهمترین کمیت در این نظریه چگالی الکترونی است و اوربیتال‌ها بعداً به عنوان وسیله‌ای جهت محاسبه دقیق انرژی‌های جنبشی معرفی می‌شوند در این روش همه خواص یک سیستم از جمله انرژی الکترونی حالت پایه یک اتم یا مولکول بر حسب چگالی الکترونی بیان می‌شود (چگالی الکترونی مربع تابع موجی می‌باشد). به طور کلی مواد رنگزای مصرفی در صنعت رنگرزی بر اساس ساختار شیمیایی و یا فرآیند رنگرزی (خمی، اسیدی، مستقیم، دیسپرس) دسته‌بندی می‌گردند [۲۹-۳۴] که به عنوان نمونه مطالعات TD-DFT بر اساس ساختار شیمیایی در جدول ۳ آورده شده است [۲۸، ۳۵-۶۰].

جدول ۳- مطالعات TD-DFT بر روی گروه‌های رنگ‌ساز با استفاده از روش‌های مختلف [۲۸].

شماره مرجع	متوسط میزان خطای مطلق	روش	ذات	نوع گروه رنگ‌ساز
۳۵	۰/۲۵	B3P86/6-311+G(d,p)	$\pi - \pi^*$	آنتوسیانین
۳۶	۰/۰۹	PBE0/6-31G(d,p)	$\pi - \pi^*$	آنتراکینون
۳۷	۰/۱۸	BMK/6-311+G(2d,p)	Cyanine/charge-transfer	آزا
۳۸	۰/۱۰	CAM-B3LYP/6-311+G(d,p)	$n - p^*$ and $\pi - p^*$	آزوبنزن
۳۹	۰/۰۶	PBE0/6-311+G(d,p)	$n - p^*$	آزوآلکان
۴۰	۰/۱۸	PBE0/6-311+G(2d,2p)	$\pi - p^*$	کومارین
۴۱	۰/۳۱	B3LYP/6-311G(d)	Cyanine	سیانین
۴۲	۰/۰۶	PBE0/6-311++G(2d,p)	$\pi - p^*/\text{charge-transfer}$	دی‌فنیل‌آنیلین
۴۳	۰/۰۳	Tuned-CAM-B3LYP/6-311G(d,p)	$\pi - \pi^*$	دی‌تی‌انیل‌اتن
۴۴	۰/۰۶	M06/6-311G(d,p)	$\pi - \pi^*$	فولگاید
۴۵	۰/۱۲	PBE0/6-311+G(2d,p)	$\pi - \pi^*$	هیدرازون
۴۶	۰/۰۲	B3LYP/6-311+G(2d,p)	$\pi - \pi^*$	ایندیگو
۴۷	۰/۱۰	PBE0/6-311+G(2d,p)	$\pi - \pi^*$	نفتوکوبینون
۴۸	۰/۰۵	PBE0/6-311++G(3d,3p)	$n - \pi^*$	نیتروزو
۴۹	۰/۰۸	M06/6-311++G(d,p)	$\pi - \pi^*/\text{cyanine}$	اکسازین
۵۰	۰/۱۱	B3LYP/6-31G(d)	$\pi - \pi^*$	فتالوسیانین
۵۱	۰/۱۹	B3P86/6-311+G(d,p)	$\pi - \pi^*$	پلی‌فنل (فلاونوئید)
۵۲	۰/۰۷	B3LYP/6-31G(d)	$\pi - \pi^*$	پرفیرین و مشتقات
۵۳	۰/۲۲	B3LYP/cc-pVTZ	$\pi - \pi^*$	پیرین
۵۴	۰/۲۰	PBE0/6-311++G(2d,2p)	$n - \pi^*$ and $\pi - \pi^*$	پیریدیل‌آزولن
۵۵	۰/۲۴	TPSSH/6-311+G(2d,p)	Cyanine	اسپیرواکسازین (ایزومر باز)
۵۶	۰/۰۷	B3LYP/6-311+G(2df,p)	$n - \pi^*$	تیوکربونیل
۵۷	۰/۰۳	PBE0/6-311+G(2d,p)	$\pi - \pi^*$	تیوایندیگو
۵۸	۰/۱۱	PBE0/6-311+G(2d,p)	$\pi - \pi^*$	تری‌آزین
۵۹	۰/۲۸	BHandHLYP/6-311+G(2d,2p)	Charge-transfer	تری‌فنیل‌آمین (DSSC)
۶۰	۰/۲۷	PBE0/6-311G(d,p)	$\pi - \pi^*/\text{cyanine}$	تری‌فنیل‌کربوکاتیونیک

#### ۴- نتیجه‌گیری

شیمیدان و محقق در زمینه مواد رنگزا بسیار رضایت بخش می‌باشد اما هنوز مشکلاتی وجود داشته که نیاز به بررسی‌های بیشتر می‌باشد. به عنوان نمونه می‌توان به مشکلات در زمینه پیش‌بینی شدت جذب مواد رنگزا اشاره نمود که بیشتر در قسمت تجاری بسیار اهمیت دارد. موقعیت فعلی از این لحاظ که با داشتن پارامترهای موجود در مدت زمان کم و بدون نیاز به دانستن مطالب خاص می‌توان رنگ هر گونه مولکول ماده رنگزا را در حد منطقی پیش‌بینی نمود بسیار رضایت‌بخش می‌باشد. در حال حاضر تحقیقات جهت خلق کروموزن‌های جدید وابسته به خوش اقبالی یا حمله گسترده سنتزی نمی‌باشد بلکه یک خودکار، کاغذ و یک ذهن خلاق با استفاده از یک کامپیوتر متوسط می‌تواند ما را با استفاده از روشی با صرفه بسیار اقتصادی به هدفمان برساند. در پایان کاملاً بدیهی می‌باشد که مطالعه در زمینه رنگ و تأثیرات ساختار، حوزه فعالی در تحقیقات در آینده در هر دو قسمت علمی و صنعتی خواهد بود.

موضوع ارتباط رنگ و ساختار، منبع غنی جهت مطالعه علمی بوده و کمک زیادی به درک بیشتر ما از خواص الکترونی مولکول‌های آلی پیچیده می‌کند. مطالعه در این زمینه در ارتباط با توسعه مواد رنگزای تجاری جدید از اهمیت ویژه‌ای برخوردار می‌باشد. نظریه‌های کیفی ارتباط رنگ و ساختار در سال‌های گذشته به مرحله توسعه نهایی خود رسیده و بررسی‌های بعدی جهت ارائه مفهوم ساده و کلی از ارتباط رنگ و ساختار و پیش‌بینی‌های ساده بدون نیاز به روش‌های محاسبه می‌باشد. در حالت دیگر، روش‌های اوربیتال مولکولی کمی در سال‌های اخیر توسعه یافته که به طور معمول جهت پیش‌بینی طیف مرئی مولکول‌های پیچیده اغلب با موفقیت همراه بوده است. به نظر می‌رسد، روش‌های تمام الکترون لایه ظرفیت از قبیل CNDO/S دارای آینده بسیار چشم‌گیر می‌باشند. اگرچه شرایط کنونی در مبحث ارتباط رنگ و ساختار برای

#### ۵- مراجع

- J. Griffiths, "Colour and Constitution of organic molecules", London; Academic Press, 1976.
- J. Griffiths, "Recent developments in the Colour and Constitution of Organic dyes", Rev. Prog. Coloration, 11, 37-57, 1981.
- J. Griffiths, "Practical aspects of Colour prediction of Organic dye molecules", Dyes and pigments, 3, 211-233, 1982.
- M. J. S. Dewar, "Colour and Constitution. Part I. Basic dyes", J. Chem. Soc., 2329-2334, 1950.
- M. J. S. Dewar, "Colour and Constitution. Part II. Aromatic hydrocarbons", J. Chem. Soc., 3532-3544, 1952.
- M. Klessinger, "Konstitution und lichtabsorption organischer Farbstoffe", Chemie in unserer Zeit, 12, 1-11, 1978.
- S. Dähne, "Color and Constitution: One hundred years of Research", Science, 199, 17, 1163-1167, 1978.
- O. N. Witt, "To the knowledge of the structure and the formation of Coloring carbon compounds", Ber. Dtsch. Chem. Ges. 9, 522-527, 1876.
- W. König, "On the concept of "polymethine" and a derivable general dye formula as a basis for a new classification of color chemistry", J. Prakt. Chem. 112, 1-36, 1926.
- G. Scheibe, W. Seiffert, H. Wengenmayr, C. Jutz, "Proton resonance studies of cyanine dyes", Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 67, 6, 560-570, 1963.
- Z. Yoshida, F. Takabayashi, "Electronic spectra of mono-substituted anthraquinones and solvent effects", Tetrahedron, 24, 933-943, 1968.
- L. P. Hammett, "Physical Organic Chemistry", New York, McGraw-Hill, 1970.
- I. Bridgeman, A. T. Peters, "Synthesis and electronic spectra of some 4-aminoazobenzenes", J. Soc. Dyers Colourists, 86, 519-524, 1970.
- F. Gerson, E. Heilbronner, "Electronic structure and physico-chemical properties of azo compounds Part V: On the influence of substituents on the absorption spectrum of phenyl-azo-azulene, a contribution to the knowledge of the PLATTNER'schen shift rule", Helv. chim. Acta, 42, 6, 1877-1908, 1959.
- T. Hayashi, M. Matsuo, "Studies on the Effects of the Substituents for 1-Arylaminoanthraquinones", 35, 9, 1500-1506, 1962.
- C. C. Barker, M. H. Bride, G. Hallas, A. Stamp, "Steric effects in di- and tri-arylmethanes. Part III. Electronic absorption spectra of derivatives of Malachite Green containing substituents in the phenyl ring", J. Chem. Soc., 1285-1290, 1961.
- J. Griffiths, "Prediction of colour change in dye Equilibria I-Azo and hydrazone tautomers and anions of 4-phenylazo-1-naphthols", JSDC, 88, 3, 106-109, 1972.
- L. A. Jones, C. Kinney Hancock, "Spectrophotometric studies of some 2, 4-dinitrophenylhydrazones. III.1 Taft and Hammett Relationships", J. Org. Chem., 25, 2, 226-231, 1960.
- H. Labhart, "For the quantitative description of the influence of substituents on the absorption spectrum of molecules of flat. application to anthraquinone", Helv. chim. Acta. 40, 5, 1410-1420, 1957.
- R. Grinter and E. Heilbronner, "Energy and charge distribution of electronically excited states of polysubstituted benzenes: A quantum-chemical interpretation of the witt dilthey-wizinger'schen color rules", Helv. chim. Acta., 45, 7, 2496-2516, 1962.
- J. Griffiths, M. Lockwood, B. Roozpeikar, "Orientation effects in the benzene chromophore bearing one donor and two acceptor groups. Electronic absorption spectra of the dicyanoanilines", J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1608-1610, 1977.
- J. Griffiths, B. Roozpeikar, "Synthesis and electronic absorption spectra of dicyano-derivatives of 4-diethylaminoazobenzene", J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 42-45, 1976.
- M. J. S. Dewar, R. C. Dougherty, "The PMO Theory of Organic Chemistry", New York, Plenum, 1975.
- M. J. S. Dewar, "Colour and constitution. Part I. Basic dyes", J. Chem. Soc., 2329-2334, 1950.
- M. J. S. Dewar, "Steric Effects in Conjugated Systems", Ed. Gray, London, Butterworth, 46., 1958.
- R. Pariser, R. G. Parr, "A Semi-empirical theory of the Electronic Spectra and Electronic Structure of Complex Unsaturated Molecules. II", J. Chem. Phys. 21, 767, 1953.
- J. A. Pople, "Electron interaction in unsaturated hydrocarbons", Trans. Faraday Soc., 49, 1375-1385, 1953.

28. A. D. Laurent, C. Adamo, D. Jacquemin, "Dye chemistry with time-dependent density functional theory", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**.
29. J. Fabian, H. Hartmann, "*Reactivity and Structure Concepts in Organic Chemistry, Light Absorption of Organic Colorants*", Springer-Verlag, Berlin, V. 12, **1980**.
30. F. J. Green, "*The Sigma-Aldrich Handbook of Stains, Dyes and Indicators*", Aldrich Chemical Company, Inc, Milwaukee, Wisconsin, **1990**.
31. R. M. Christie, "*Colour Chemistry*", The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, p. 228, **1991**.
32. J. Shore, D. Patterson, G. Hallas, "*Colorants and auxiliaries*", Society of Dyers and Colourists, Hampshire, UK, 2nd edn, **2002**.
33. K. Hunger, "*Industrial Dyes*", Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
34. H. Zollinger, "*Color Chemistry, Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*", Wiley-VCH, Weinheim, 3rd edn, p. 647, **2003**.
35. L. Rustioni, F. D. Meo, M. Guillaume, O. Failla, P. Trouillas, "Tuning color variation in grape anthocyanins at the molecular scale", *Food Chem.*, 141, 4349-4357, **2013**.
36. E. A. Perpe'te, V. Wathélet, J. Preat, C. Lambert, D. Jacquemin, "Toward a theoretical quantitative estimation of the  $\lambda_{max}$  of Anthraquinones-based dyes", *J. Chem. Theory Comput.*, 2, 434-440, **2006**.
37. B. Le Guennic, O. Maury, D. Jacquemin, "Aza-boron-dipyrromethene dyes: TD-DFT benchmarks, spectral analysis and design of original near-IR structures", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14, 157-164, **2012**.
38. D. Jacquemin, J. Preat, E. A. Perpe'te, D. P. Vercauteren, J.-M. Andre', I. Ciofini, C. Adamo, "Absorption spectra of azobenzenes simulated with time-dependent density functional theory", *Int. J. Quantum Chem.*, 111, 4224-4240, **2011**.
39. D. Jacquemin, E. A. Perpe'te, I. Ciofini, C. Adamo, "On the TD-DFT UV/vis spectra accuracy: the azoalkanes", *Theor. Chem. Acc.*, 120, 405-410, **2008**.
40. J. Preat, D. Jacquemin, V. Wathélet, J. M. Andre', E. A. Perpe'te, "TD-DFT investigation of the UV spectra of pyranone derivatives", *J. Phys. Chem. A*, 110, 8144-8150, **2006**.
41. B. Champagne, M. Guillaume, F. Zutterman, "TDDFT investigation of the optical properties of cyanine dyes", *Chem. Phys. Lett.*, 425, 105-109, **2006**.
42. D. Jacquemin, M. Bouhy, E. A. Perpe'te, "Excitation spectra of nitro-diphenylaniline: accurate time-dependent density functional theory predictions for charge-transfer dyes", *J. Chem. Phys.*, 124, 204321, **2006**.
43. K. Okuno, Y. Shigeta, R. Kishi, M. Nakano, "Non-empirical tuning of CAM-B3LYP functional in time-dependent density functional theory for excitation energies of diarylethene derivatives", *Chem. Phys. Lett.*, 585, 201-206, **2013**.
44. M. B. Tsinberg, S. Y. Lew, J. D. Gough, "Analysis of indolylfulgide spectral properties using time dependent density functional theory", *J. Lumin.*, 132, 1929-1934, **2012**.
45. S.-I. Lu, "The K-band  $\lambda_{max}$  values of the ultraviolet-visible spectra of some hydrazones in ethanol by a TD-DFT/PCM approach", *Chem. Phys. Lett.*, 494, 198-201, **2010**.
46. D. Jacquemin, J. Preat, V. Wathélet, M. Fontaine, E. A. Perpe'te, "Thioindigo dyes: highly accurate visible spectra with TD-DFT", *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 2072-2083, **2006**.
47. D. Jacquemin, J. Preat, V. Wathélet, E. A. Perpe'te, "Time-dependent density functional theory determination of the absorption spectra of naphthoquinones", *Chem. Phys.*, 328, 324-332, **2006**.
48. D. Jacquemin, E. A. Perpe'te, "The  $n \rightarrow \pi^*$  transition in nitroso compounds: A TD-DFT study", *Chem. Phys. Lett.*, 420, 529-533, **2006**.
49. S. Fleming, A. Mills, T. Tuttle, "Predicting the UV-vis spectra of oxazine dyes", *Beilstein J. Org. Chem.*, 7, 432-441, **2011**.
50. I. Infante, F. Lejl, "Role of methyl substitution on the spectroscopic properties of porphyrazines. A TDDFT study using pure and hybrid functionals on porphyrazine and its octamethyl derivative", *Chem. Phys. Lett.*, 367, 308-318, **2003**.
51. E. H. Anouar, J. Gierschner, J.-L. Duroux, P. Trouillas, "UV/Visible spectra of natural polyphenols: A time-dependent density functional theory study", *Food Chem.*, 131, 79-89, **2012**.
52. M. P. Balanay, D. H. Kim, "DFT/TD-DFT molecular design of porphyrin analogues for use in dye-sensitized solar cells", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10, 5121-5127, **2008**.
53. A. G. Crawford, A. D. Dwyer, Z. Liu, A. Steffen, A. Beeby, L.-O. Pålsson, D. J. Tozer, T. B. Marder, "Experimental and theoretical studies of the photophysical properties of 2- and 7-functionalized pyrene derivatives", *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 13349-13362, **2011**.
54. D. Jacquemin, A. Lewalle, E. A. Perpe'te, "Modelling the acidochromism of pyridylazulenes", *Chem. Phys. Lett.*, 457, 91-95, **2008**.
55. A. Perrier, F. Maurel, E. A. Perpe'te, V. Wathélet, D. Jacquemin, "Spectral Properties of Spirooxazine Photochromes: TD-DFT Insights", *J. Phys. Chem. A*, 113, 13004-13012, **2009**.
56. D. Jacquemin, V. Wathélet, E. A. Perpe'te, "Ab Initio Investigation of the  $n \rightarrow \pi^*$  Transitions in Thiocarbonyl Dyes", *J. Phys. Chem. A*, 110, 9145-9152, **2006**.
57. D. Jacquemin, J. Preat, V. Wathélet, M. Fontaine, E. A. Perpe'te, "Thioindigo Dyes: Highly Accurate Visible Spectra with TD-DFT", *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 2072-2083, **2006**.
58. J. Preat, C. Michaux, A. Lewalle, E. A. Perpe'te, D. Jacquemin, "Delocalisation in conjugated triazene chromophores: Insights from theory", *Chem. Phys. Lett.*, 451, 37-42, **2008**.
59. J. Preat, D. Jacquemin, C. Michaux, E. Perpe'te, "Improvement of the efficiency of thiophene-bridged compounds for dye-sensitized solar cells", *Chem. Phys.*, 376, 56-68, **2010**.
60. J. Preat, V. Wathélet, J. M. Andre', D. Jacquemin, E. A. Perpe'te, "Towards the understanding of the chromatic behaviour of triphenylmethane derivatives", *Chem. Phys.*, 335, 177-186, **2007**.