

وفاقیہ اسلامیہ
ہیڈ کوارٹرز
لاہور

بیت اللہ



دانشگاه اصفهان
دانشکده علوم
گروه شیمی

پایان نامه ی دکتری رشته ی شیمی گرایش آلی

اکسایش برخی از دی هیدروپیریمیدینون ها تحت شرایط حرارتی و تابش امواج
فرابنفش، امواج صوتی-فراصوتی و امواج ریزموج

استاد راهنما:

دکتر حمیدرضا معماریان

استاد مشاور:

دکتر حسن سبزیان

پژوهشگر:

اسدالله فرهادی

شهریور ماه ۱۳۸۸

استاد راهنما: دکتر حمیدرضا معماریان
استاد مشاور: دکتر حسن سبزیان
پژوهشگر: اسدالله فرهادی

۱۳۸۸/۱۰/۲۷

۱۳۰۰۴۹

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات، ابتکارات
و نوآوری های ناشی از تحقیق موضوع این پایان نامه
متعلق به دانشگاه اصفهان است.



دانشگاه اصفهان
دانشکده علوم
گروه شیمی

پایان نامه ی دکتری رشته ی شیمی گرایش آلی آقای اسدالله فرهادی

تحت عنوان

اکسایش برخی از دی هیدروپیریمیدینون ها تحت شرایط حرارتی و تابش امواج
فرابنفش، امواج صوتی-فراصوتی و امواج ریزموج

در تاریخ ۱۳۸۸ ۶/۲۳ توسط هیأت داوران زیر بررسی و با درجه عالی به تصویب نهایی رسید.

امضا

۱- استاد راهنمای پایان نامه دکتر حمیدرضا معماریان با مرتبه ی علمی استاد

امضا

۲- استاد مشاور پایان نامه دکتر حسن سبزیان با مرتبه ی علمی دانشیار

امضا

۳- استاد داور داخل گروه دکتر مجید میرمحمد صادقی با مرتبه ی علمی استاد

امضا

۴- استاد داور داخل گروه دکتر حسن زالی بوئینی با مرتبه ی علمی استادیار

امضا

۵- استاد داور خارج از گروه دکتر عبدالحسین دباغ با مرتبه ی علمی استاد

امضا

۶- استاد داور خارج از گروه دکتر احمدرضا مومنی با مرتبه ی علمی استادیار

امضای مدیر گروه

دکتر ایرج محمدپور بلترک

سپاس خداوند مهربان را که طلب علم را سرنوشت من قرار داد و یاری ام کرد تا رساله حاضر را با تمام سختی ها و مشکلاتی که پیش رویم بود، به اتمام رسانم.

سپاسگزار همسر عزیز و مهربانم و پدر و مادر دلسوزم هستم که صبورانه سختی ها را تحمل کردند و امیدبخش من در طی سال های پرفراز و نشیب تحصیلم بودند.

از استاد بزرگووارم جناب آقای دکتر معماریان که با راهنمایی های ارزنده اش، چراغ روشن این راه بودند سپاسگزارم و همچنین مراتب تشکر خود را از استاد مشاور محترم این رساله جناب آقای دکتر سبزیان اعلام می نمایم و در پایان از همراهی تمام اساتید و دوستانی که در طی این سال ها موجب دلگرمی اینجانب بودند، قدردانی می کنم.

ما بدان مقصد عالی نتوانیم رسید
هم مگر پیش نهد لطف شما گامی چند

تقدیم به همسر مهربانم

و

پدر و مادر دلسوزم

چکیده:

سنتز ۴،۳-دی هیدروپیریمیدینون ها اولین بار در سال ۱۸۹۳ توسط پیترو بیگینلی گزارش شد. این ترکیبات و محصولات حاصل از اکسایش آنها اهمیت دارویی زیادی دارند. در این پروژه، ابتدا برخی ۴،۳-دی هیدروپیریمیدینون های استری و کتونی سنتز گردیده، سپس اکسایش این ترکیبات را توسط پتاسیم پراکسی دی سولفات تحت شرایط حرارتی، تابش امواج ریزموج، تابش امواج صوتی-فراصوتی به همراه حرارت و همچنین رفتار فتوشیمیائی آنها تحت تابش امواج ماوراء بنفش مورد بررسی قرار داده شد که در ذیل به آنها اشاره می گردد.

اکسایش دی هیدروپیریمیدینون های استری و کتونی توسط پتاسیم پراکسی دی سولفات در مخلوط حلال استونیتریل و آب در شرایط حرارتی منجر به تشکیل محصولات پیریمیدینون ها با راندمان بالا و زمان پایین گردید که از مزایای این اکسیدان می باشد.

مقایسه داده های اکسایش هر دو دسته از ترکیبات نشان دهنده این است که اثر استخلاف در موقعیت ۵ (استری و کتونی) بیشتر سرعت اکسایش را نسبت به استخلاف موقعیت ۴ تحت تاثیر قرار می دهد.

اکسایش دی هیدروپیریمیدینون ها توسط پتاسیم پراکسی دی سولفات در حلال آب تحت تابش امواج ریزموج نشان دهنده تشکیل محصولات مشابه با شرایط حرارتی ولی در مدت زمان بسیار کم گردیده و اثر استخلاف همانند واکنش حرارتی مشاهده گردید.

نتایج حاصل از اکسایش این ترکیبات تحت شرایط تابش امواج صوتی-فراصوتی نشان داد که با اعمال حرارت مدت زمان اکسایش این ترکیبات کاهش یافته، درحالیکه بدون اعمال حرارت ولی فقط تحت تابش امواج صوتی-فراصوتی راندمان کمی در مدت زمان زیاد به دست آمد.

مکانیسم اکسایش در بردارنده شکست همولیتیک پیوند O-O می باشد که در حضور آب رادیکال هیدروکسیل به دست آمده در مرحله تعیین کننده سرعت واکنش عمل اکسایش را شروع می نماید.

اکسایش دی هیدروپیریمیدینون های استری و کتونی تحت تابش امواج ماوراء بنفش و در حلال کلروفرم نیز بررسی شد. مقایسه داده های حاصل از اکسایش دی هیدروپیریمیدینون های استری و کتونی نشان می دهد که زمان اکسایش دی هیدروپیریمیدینون های کتونی کمتر از ترکیبات استری می باشد،

مکانیسم پیشنهادی تحت تابش امواج ماوراء بنفش از طریق انتقال الکترون از گونه تحریک شده به حلال می باشد. ساختار بهینه دی هیدروپیریمیدینون ها و پیریمیدینون های مربوط، با استخلاف های آریل متفاوت در موقعیت ۴ حلقه هتروسیکل توسط روش محاسباتی B3LYP/6-31++G**، مورد بررسی قرار گرفت. یافته های به دست آمده نشان می دهد که حلقه هتروسیکل دی هیدروپیریمیدینون ها به صورت شبه قایقی می باشد که گروه آریل در موقعیت ۴ حلقه هتروسیکل به صورت شبه محوری وجود دارد. همچنین میزان انحراف اتم های نیتروژن و کربن به ترتیب در موقعیت های ۱ و ۴ حلقه هتروسیکل از حلقه هتروسیکل بررسی شد. یافته های به دست آمده نشان می دهد که میزان انحراف این دو اتم از حلقه هتروسیکل، تابع نوع و موقعیت استخلاف روی حلقه آریل می باشد.

واژه های کلیدی: ۴،۳-دی هیدروپیریمیدینون، پیریمیدینون، اکسایش، پتاسیم پراکسی دی سولفات، شرایط حرارتی، تابش امواج ریزموج، تابش امواج صوتی-فراصوتی و امواج ماوراء بنفش.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول مقدمه و مبانی نظری
۱-۱-۱	مقدمه..... ۱
۲-۱-۲	سنتز ترکیبات دی هیدروپیریمیدینون ها ۳
۱-۲-۱	سنتز ترکیبات دی هیدروپیریمیدینون ها با کمک لوئیس اسیدها ۳
۲-۲-۱	سنتز ترکیبات دی هیدروپیریمیدینون ها با استفاده از باز ۴
۳-۲-۱	سنتز ترکیبات دی هیدروپیریمیدینون ها با کمک امواج ماوراء بنفش ۴
۴-۲-۱	سنتز ترکیبات دی هیدروپیریمیدینون ها با کمک امواج فراصوتی ۵
۵-۲-۱	سنتز ترکیبات دی هیدروپیریمیدینون ها با کمک امواج ریزموج ۵
۶-۲-۱	سنتز ترکیبات دی هیدروپیریمیدینون ها در شرایط بدون حلال ۶
۳-۱-۳	بررسی خصلت اسیدی هیدروژن ها روی اتم های نیتروژن و کربن موقعیت ۴ ۶
۴-۱-۴	فرم های دیگر دی هیدروپیریمیدینون ها ۷
۱-۴-۱	دایمر شدن دی هیدروپیریمیدینون ها از طریق تشکیل پیوند هیدروژنی ۸
۵-۱-۵	تهیه دیگر مشتقات دی هیدروپیریمیدینون ها ۹
۱-۵-۱	تهیه مشتقات استخلاف دار روی اتم نیتروژن حلقه ۹
۲-۵-۱	تهیه مشتقات ۲-متوکسی-۱،۴-دی هیدروپیریمیدین ها ۱۰
۳-۵-۱	تهیه مشتق ۳،۴-دی هیدروپیریمیدین-۲(1H)-تیون ۱۰
۴-۵-۱	تهیه مشتقات ۲-متیل-تیو-۱،۴-دی هیدروپیریمیدین ها ۱۱
۵-۵-۱	تبدیل گروه تیوکربونیل در ترکیبات ۳،۴-دی هیدروپیریمیدین-۲(1H)-تیون به گروه آریل ۱۱
۶-۵-۱	تهیه مشتقات ۵-آمیدو-۳،۴-دی هیدروپیریمیدینون ها ۱۲
۷-۵-۱	تهیه مشتقات ۳،۴-دی هیدروپیریمیدینون ها از طریق تبادل استری ۱۲
۸-۵-۱	تهیه مشتقات ۶-آلکیل-۳،۴-دی هیدروپیریمیدینون ها ۱۳
۹-۵-۱	تهیه مشتقات دی هیدروپیریمیدینون ها از طریق انجام واکنش نوکلئوفیلی بر روی گرو متیل در موقعیت ۶ حلقه هتروسیکل ۱۳
۶-۱-۶	تشکیل ۱،۴-دی هیدروپیریدین ها به عنوان محصول جانبی طی سنتز ۱۵
۴،۳-۴	دی هیدروپیریمیدینون ها ۱۵
۷-۱-۷	تهیه پیریمیدینون ها با استفاده از متیل کتون ها ۱۶
۸-۱-۸	تهیه برخی مشتقات دی هیدروپیریمیدین از پیریمیدینون ها تحت تابش نور ۱۶

- ۱-۹- اکسایش ترکیب ۳،۴-دی هیدروپیریمیدین-۲(1H)-اون ها (۱) ۱۸
- ۱-۹-۱- اکسایش با معرف KNO_3 در محیط اسید سولفوریک غلیظ ۱۹
- ۲-۹-۱- اکسایش با معرف $K_2S_2O_8$ و در حضور $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ۱۹
- ۳-۹-۱- اکسایش با معرف سرب آمونیوم نیترات (CAN) در حلال اسید استیک ۱۹
- ۴-۹-۱- اکسایش با معرف سرب آمونیوم نیترات (CAN) در محیط بازی و حلال استونیتریل ۲۱
- ۵-۹-۱- اکسایش با معرف ترشیو-بوتیل هیدروژن پراکسید در حضور کلرید مس (II) ۲۱
- ۱-۱۰-۱- اکسایش ترکیبات ۲-متوکسی-۴،۱-دی هیدروپیریمیدین ها ۲۲
- ۱-۱۱-۱- اکسایش ترکیبات ۲-متیل تیو-۴،۱-دی هیدروپیریمیدین ها ۲۳
- ۱-۱۲-۱- بررسی ساختار کانفورمری ۳،۴-دی هیدروپیریمیدینون ها با استفاده از محاسبات کوانتومی ۲۴
- ۱-۱۳-۱- بررسی حدواسط واکنش های شیمیایی به کمک روش نیمه تجربی ۲۵

فصل دوم: روش های تجربی

- ۱-۲-۱- اطلاعات عمومی ۲۷
- ۲-۲- سنتز اتیل ۳،۴-دی هیدروپیریمیدین-۲(1H)-اون-۵-کربوکسیلات ها: روش عمومی ۲۹
- ۳-۲- سنتز ۵-استیل-۶-متیل-۳،۴-دی هیدروپیریمیدین-۲(1H)-اون ها: روش عمومی ۳۴
- ۴-۲- سنتز اتیل ۶-متیل-۳،۴-دی هیدروپیریمیدین-۲(1H)-تیون-۵-کربوکسیلات: روش عمومی ۴۱
- ۵-۲- سنتز اتیل ۲-متیل تیو-۶-متیل-۴-فنیل-۴،۱-دی هیدروپیریمیدین-۵-کربوکسیلات (۷۸) ۴۶
- ۶-۲- اکسایش اتیل ۴-آریل-۶-متیل-۳،۴-دی هیدروپیریمیدین-۲(1H)-اون-۵-کربوکسیلات ها توسط پتاسیم پراکسی دی سولفات تحت شرایط حرارتی ۴۷
- ۶-۲-۱- بهینه کردن شرایط ۴۷
- ۶-۲-۲- اکسایش اتیل ۳،۴-دی هیدروپیریمیدین-۲(1H)-اون-۵-کربوکسیلات توسط پتاسیم پراکسی ۴۸
- دی سولفات: روش عمومی ۴۸
- ۶-۲-۱-۲- اکسایش اتیل ۶-متیل-۴-فنیل-۳،۴-دی هیدروپیریمیدین-۲(1H)-اون-۵-کربوکسیلات (۴۶) ۴۹
- ۶-۲-۲-۲- اکسایش اتیل ۶-متیل-۴-(۴-متیل فنیل)-۳،۴-دی هیدروپیریمیدین-۲(1H)-اون-۵-کربوکسیلات (۴۷) ۴۹
- ۶-۲-۳-۲- اکسایش اتیل ۴-(۴-متوکسی فنیل)-۶-متیل-۳،۴-دی هیدروپیریمیدین-۲(1H)-اون-۵- ۵۰
- کربوکسیلات (۴۸) ۵۰
- ۶-۲-۴-۲- اکسایش اتیل ۴-(۳-متوکسی فنیل)-۶-متیل-۳،۴-دی هیدروپیریمیدین-۲(1H)-اون-۵- ۵۰

عنوان

صفحه

کربوکسیلات (۴۹) ۵۱

۲-۶-۲-۵-اکسایش اتیل ۴-(۲'-متوکسی فنیل)-۶-متیل-۳-۴-دی هیدروپیریمیدین-۲(1H)-اون-۵-.....

کربوکسیلات (۵۰) ۵۲

۲-۶-۲-۶-اکسایش اتیل ۴-(۳'-کلروفنیل)-۶-متیل-۳-۴-دی هیدروپیریمیدین-۲(1H)-اون-۵-کربوکسیلات .

(۵۱) ۵۳

۲-۶-۲-۷-اکسایش اتیل ۴-(۲'-کلروفنیل)-۶-متیل-۳-۴-دی هیدروپیریمیدین-۲(1H)-اون-۵-کربوکسیلات

(۵۲) ۵۳

۲-۶-۲-۸-اکسایش اتیل ۴-(۲'-بروموفنیل)-۶-متیل-۳-۴-دی هیدروپیریمیدین-۲(1H)-اون-۵-کربوکسیلات

(۵۳) ۵۴

۲-۶-۲-۹-اکسایش اتیل ۶-متیل-۴-(۴'-نیتروفنیل)-۳-۴-دی هیدروپیریمیدین-۲(1H)-اون-۵-کربوکسیلات

(۵۴) ۵۵

۲-۶-۲-۱۰-اکسایش اتیل ۶-متیل-۴-(۲'-فنیل اتیل)-۳-۴-دی هیدروپیریمیدین-۲(1H)-اون-۵-کربوکسیلات

کربوکسیلات (۵۵) ۵۶

۲-۶-۳-اکسایش ۵-استیل-۳-۴-دی هیدروپیریمیدین-۲(1H)-اون توسط پتاسیم پراکسی دی سولفات:

روش عمومی ۵۷

۲-۶-۳-۱-اکسایش ۵-استیل-۶-متیل-۴-فنیل-۳-۴-دی هیدروپیریمیدین-۲(1H)-اون (۵۶) ۵۷

۲-۶-۳-۲-اکسایش ۵-استیل-۶-متیل-۴-(۴'-متیل فنیل)-۳-۴-دی هیدروپیریمیدین-۲(1H)-اون (۵۷) ۵۸

۲-۶-۳-۳-اکسایش ۵-استیل-۴-(۴'-متوکسی فنیل)-۶-متیل-۳-۴-دی هیدروپیریمیدین-۲(1H)-اون (۵۸) ۵۹

۲-۶-۳-۴-اکسایش ۵-استیل-۴-(۳'-متوکسی فنیل)-۶-متیل-۳-۴-دی هیدروپیریمیدین-۲(1H)-اون ۶۰

(۵۹) ۶۰

۲-۶-۳-۵-اکسایش ۵-استیل-۶-متیل-۴-(۲'-متوکسی فنیل)-۳-۴-دی هیدروپیریمیدین-۲(1H)-اون (۶۰) ۶۱

۲-۶-۳-۶-اکسایش ۵-استیل-۴-(۴'-کلروفنیل)-۶-متیل-۳-۴-دی هیدروپیریمیدین-۲(1H)-اون (۶۱) ۶۲

۲-۶-۳-۷-اکسایش ۵-استیل-۴-(۳'-کلروفنیل)-۶-متیل-۳-۴-دی هیدروپیریمیدین-۲(1H)-اون (۶۲) .. ۶۳

۲-۶-۳-۸-اکسایش ۵-استیل-۴-(۲'-کلروفنیل)-۶-متیل-۳-۴-دی هیدروپیریمیدین-۲(1H)-اون (۶۳) ۶۴

۲-۶-۳-۹-اکسایش ۵-استیل-۴-(۴'-بروموفنیل)-۶-متیل-۳-۴-دی هیدروپیریمیدین-۲(1H)-اون (۶۴) ۶۴

- ۶۵-۳-۶-۲-۱۰- اکسایش ۵-استیل-۴-(۲'-بروموفنیل)-۶-متیل-۳،۴-دی هیدروپیریمیدین-۲(1H)-اون (۶۵)..... ۶۵
- ۶۶-۳-۶-۲-۱۱- اکسایش ۵-استیل-۶-متیل-۴-(۴'-نیتروفنیل)-۳،۴-دی هیدروپیریمیدین-۲(1H)-اون (۶۶)..... ۶۶
- ۶۷-۳-۶-۲-۱۲- اکسایش ۵-استیل-۶-متیل-۴-(۳'-نیتروفنیل)-۳،۴-دی هیدروپیریمیدین-۲(1H)-اون (۶۷) .. ۶۷
- ۶۷-۲- اکسایش مشتقات اتیل ۳،۴-دی هیدروپیریمیدین-۲(1H)-تیون ۶۷
- ۶۸-۳-۶-۲-۱- اکسایش اتیل ۶-متیل-۴-فنیل-۳،۴-دی هیدروپیریمیدین-۲(1H)-تیون-۵-کربوکسیلات (۶۸) توسط پتاسیم پراکسی دی سولفات تحت شرایط حرارتی ۶۸
- ۶۸-۳-۶-۲-۲- اکسایش اتیل ۶-متیل-۴-فنیل-۳،۴-دی هیدروپیریمیدین-۲(1H)-تیون-۵-کربوکسیلات (۶۸) توسط پتاسیم پرمنگنات ۶۸
- ۶۸-۳-۶-۲-۳- اکسایش اتیل ۶-متیل-۴-فنیل-۳،۴-دی هیدروپیریمیدین-۲(1H)-تیون-۵-کربوکسیلات (۶۸) توسط دی اکسید منگنز در شرایط مختلف ۶۸
- ۶۹-۳-۶-۲-۴- اکسایش اتیل ۶-متیل-۴-(۴'-متیل فنیل)-۳،۴-دی هیدروپیریمیدین-۲(1H)-تیون-۵-کربوکسیلات (۶۹) توسط پتاسیم پراکسی دی سولفات تحت شرایط حرارتی ۶۹
- ۷۰-۳-۶-۲-۸- اکسایش ۳،۴-دی هیدروپیریمیدین-۲(1H)-اون-۵-کربوکسیلات توسط پتاسیم پراکسی دی سولفات تحت تابش امواج ریزموج ۷۰
- ۷۰-۳-۶-۲-۱-۸- بهینه کردن ۷۰
- ۷۱-۳-۶-۲-۲-۸- اکسایش اتیل ۳،۴-دی هیدروپیریمیدین-۲(1H)-اون-۵-کربوکسیلات توسط پتاسیم پراکسی دی سولفات: روش عمومی ۷۱
- ۷۳-۳-۶-۲-۹- اکسایش ۳،۴-دی هیدروپیریمیدین-۲(1H)-اون-۵-کربوکسیلات توسط پتاسیم پراکسی دی سولفات تحت تابش امواج فراصوتی به همراه حرارت ۷۳
- ۷۳-۳-۶-۲-۱-۹- بهینه کردن ۷۳
- ۷۴-۳-۶-۲-۲-۹- اکسایش اتیل ۳،۴-دی هیدروپیریمیدین-۲(1H)-اون-۵-کربوکسیلات (۴۶-۵۵) توسط پتاسیم پراکسی دی سولفات تحت تابش امواج فراصوتی به همراه حرارت: روش عمومی ۷۴
- ۷۵-۳-۶-۲-۳-۹- اکسایش ۳،۴-دی هیدروپیریمیدین های کتون توسط پتاسیم پراکسی دی سولفات تحت تابش امواج فراصوتی و حرارت و همزدن مخلوط واکنش توسط همزن مغناطیسی ۷۵
- ۷۵-۳-۶-۲-۱-۳-۹- بهینه کردن ۷۵
- ۷۶-۳-۶-۲-۲-۳-۹- اکسایش ۳،۴-دی هیدروپیریمیدین-۲(1H)-اون (۵۶-۶۷) توسط پتاسیم پراکسی دی سولفات تحت تابش امواج فراصوتی به همراه حرارت: روش عمومی ۷۶
- ۷۷-۳-۶-۲-۱۰- واکنش نوری مشتقات ۳،۴-دی هیدروپیریمیدینون ها ۷۷

- ۲-۱۰-۱- واکنش نوری مشتقات ۴،۳-دی هیدروپیریمیدینون ها در حضور حساس کننده های نوری ۷۷
- ۲-۱۰-۱- بهینه کردن ۷۷
- ۲-۱۰-۲- واکنش نوری دی هیدروپیریمیدینون ها در حضور حساس کننده رزینگال ۷۸
- ۲-۱۰-۲- واکنش نوری ترکیب ۴۶ در حضور حساس کننده رزینگال بصورت هتروژن ۷۹
- ۲-۱۰-۲- روش های تهیه رزینگال بصورت هتروژن ۷۹
- ۲-۱۰-۲- واکنش نوری ترکیب ۴۶ با رزینگال هتروژن ۸۰
- ۲-۱۰-۳- واکنش نوری ترکیب ۴۶ با تتراسیانو پارا-کوئینو دی متان ۸۱
- ۲-۱۰-۴- واکنش نوری ۴،۳-دی هیدروپیریمیدینون ها ۸۱
- ۲-۱۰-۴- بهینه کردن ۸۱
- ۲-۱۰-۴- واکنش نوری ۴،۳-دی هیدروپیریمیدینون ها: روش عمومی ۸۲
- ۲-۱۱- مطالعات محاسباتی ۸۳
- ۲-۱۱-۱- بهینه سازی ساختار و محاسبه خواص برخی مشتقات ۴،۳-دی هیدروپیریمیدینون های با ۸۳
- استفاده از روش B3LYP/6-31++G** ۸۳
- ۲-۱۱-۲- بهینه سازی و محاسبه خواص برخی مشتقات پیریمیدین-۲(1H)-اون با استفاده از ۸۳
- روش B3LYP/6-31++G** ۸۹
- فصل سوم: بحث و نتیجه گیری**
- ۳-۱-۱- اکسایش ۴،۳-دی هیدروپیریمیدینون ها ۹۳
- ۳-۱-۱- سازوکار اکسایش ۴،۳-دی هیدروپیریمیدینون ها توسط پتاسیم پراکسی دی سولفات در مخلوط ۹۳
- حلال های استونیتریل و آب تحت شرایط حرارتی، امواج ریز موج و امواج فراصوتی به همراه حرارت ۹۳
- ۳-۱-۲- واکنش اکسایش ۴،۳-دی هیدروپیریمیدینون ها توسط پتاسیم پراکسی دی سولفات تحت تابش امواج ریزموج در حلال آب ۹۹
- ۳-۱-۳- واکنش اکسایش ۴،۳-دی هیدروپیریمیدینون ها توسط پتاسیم پراکسی دی سولفات در مخلوط ۱۰۲
- حلال های استونیتریل و آب (۱۰ میلی لیتر به ۲ میلی لیتر) تحت تابش امواج فراصوتی به همراه حرارت .. ۱۰۲
- ۳-۱-۴- واکنش اکسایش نوری ۴،۳-دی هیدروپیریمیدینون ها تحت اتمسفر آرگون ۱۰۵
- ۳-۲- بررسی طیف های ۴،۳-دی هیدروپیریمیدینون های و ترکیبات حاصل از اکسایش آنها ۱۰۹
- ۳-۲-۱- مقایسه طیف های ماوراء بنفش ۱۰۹
- ۳-۲-۲- مقایسه طیف های مادون قرمز (IR) ۱۱۱

عنوان	صفحه
۳-۲-۳- بررسی طیف های رزونانسی مغناطیس هسته پروتون	۱۱۳
۴-۲-۳- بررسی طیف های جرمی مشتقات پیریمیدینون های حاصل از اکسایش ۴،۳-دی هیدروپیریمیدینون ..	۱۱۵
۳-۳- واکنش اکسایش ۴،۳-دی هیدروپیریمیدینون های در حضور حساس کننده های نوری	۱۱۷
۴-۳- مطالعات محاسباتی	۱۱۸
۳-۴-۱- مطالعات محاسباتی با استفاده از روش $B3LYP/6-31++G^{**}$ بر روی	۱۱۸
۳-۴-۲- مطالعات محاسباتی با استفاده از روش $B3LYP/6-31++G^{**}$ بر روی پیریمیدینون های استری و	۱۳۵
کتونی	۱۴۵
پیوست ها	۱۶۹
منابع و مأخذ:	

فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل (۱-۱) ساختار کلی ترکیبات دی هیدروپیریمیدینون.....	۲
شکل (۲-۱) الف-R در بالای صفحه حلقه هتروسیکل (آرایش R)، ب-R در پائین صفحه حلقه هتروسیکل	۲
(آرایش S).....	۲
شکل (۳-۱) سازوکار سنتز دی هیدروپیریمیدینون ها در حضور لوئیس اسیدها	۴
شکل (۴-۱) واکنش دی هیدروپیریمیدینون با الکتروفیل	۶
شکل (۵-۱) واکنش ۴-فنیل-۳-دی هیدروپیریمیدینون با سه مول باز	۷
شکل (۶-۱) فرم های انولی دی هیدروپیریمیدینون ها	۸
شکل (۷-۱) تشکیل فرم های دimer دی هیدروپیریمیدینون ها از طریق پیوند هیدروژنی	۹
شکل (۸-۱) تهیه مشتقات دی هیدروپیریمیدینون های N-متیل اوره و N'N'-دی متیل اوره	۹
شکل (۹-۱) واکنش دی هیدروپیریمیدینون با پروپونیل کلرید بعد از پروتون زدایی	۱۰
شکل (۱۰-۱) تهیه مشتق ۲-متوکسی-۴،۱-دی هیدروپیریمیدین	۱۰
شکل (۱۱-۱) سنتز ۴،۳-دی هیدروپیریمیدین-(1H)۲-تیون	۱۱
شکل (۱۲-۱) سنتز ۲-متیل تیو-۴،۱-دی هیدروپیریمیدین	۱۱
شکل (۱۳-۱) سنتز ۲-آریل-۴،۱-دی هیدروپیریمیدین از ترکیب ۴،۳-دی هیدروپیریمیدین-(1H)۲-تیون	۱۱
شکل (۱۴-۱) سنتز ۵-آمیدو-۴،۳-دی هیدروپیریمیدینون	۱۲
شکل (۱۵-۱) سنتز ۴،۳-دی هیدروپیریمیدینون ها از طریق تبادل استری	۱۳
شکل (۱۶-۱) سنتز ۶-آلکیل-۴،۳-دی هیدروپیریمیدینون	۱۳
شکل (۱۷-۱) انجام واکنش نوکلئوفیلی بر روی گروه متیل در موقعیت ۶ حلقه هتروسیکل	۱۴
شکل (۱۸-۱) سنتز ۶-(۳،۲،۱-تری آزول-۱-یل)-۴،۳-دی هیدروپیریمیدینون	۱۵
شکل (۱۹-۱) سنتز ۴،۱-دی هیدروپیریدین	۱۶
شکل (۲۰-۱) سنتز پیریمیدینون ها با استفاده از متیل کتون ها	۱۶
شکل (۲۱-۱) واکنش الکتروسیکلی درون مولکولی پیریمیدینون ها	۱۷
شکل (۲۲-۱) واکنش نوری پیریمیدینون ها	۱۷
شکل (۲۳-۱) واکنش کلی اکسایش ۴،۳-دی هیدروپیریمیدینون ها	۱۸
شکل (۲۴-۱) واکنش ۴،۳-دی هیدروپیریمیدینون ها با معرف KNO ₃	۱۹
شکل (۲۵-۱) اکسایش ۴،۳-دی هیدروپیریمیدینون ها با معرف K ₂ S ₂ O ₈ در حضور Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O.....	۱۹
شکل (۲۶-۱) اکسایش ۴،۳-دی هیدروپیریمیدینون ها با معرف سرب آمونیوم نترات	۲۰

عنوان

صفحه

- (شکل ۱-۲۷) سازوکار اکسایش ۴،۳-دی هیدروپیریمیدینون ها با معرف سرب آمونیوم نیترات ۲۰
- (شکل ۱-۲۸) اکسایش ۴،۳-دی هیدروپیریمیدینون ها با معرف سرب آمونیوم نیترات در محیط قلیایی ۲۱
- (شکل ۱-۲۹) اکسایش ۴،۳-دی هیدروپیریمیدینون ها با معرف ترشیو-بوتیل هیدروژن پراکسید در حضور کلرید مس (II) ۲۱
- (شکل ۱-۳۰) سازوکار اکسایش ۴،۳-دی هیدروپیریمیدینون ها با معرف ترشیو-بوتیل هیدروژن پراکسید در حضور کلرید مس (II) ۲۲
- (شکل ۱-۳۱) اکسایش ترکیبات ۲-متوکسی-۴،۱-دی هیدروپیریمیدین ها ۲۳
- (شکل ۱-۳۲) هیدرولیز ۲-متوکسی پیریمیدین های در حضور اسید ۲۳
- (شکل ۱-۳۳) اکسایش ترکیبات ۲-متیل تیو-۴،۱-دی هیدروپیریمیدین ها ۲۴
- (شکل ۱-۳۴) واکنش مشتقات پیریمیدین های ۴۳ و ۴۴ با نوکلئوفیل ها ۲۴
- (شکل ۱-۳۵) ساختار شبه قایقی ۴،۱-دی هیدروپیریدین ها ۲۵
- (شکل ۲-۱) واکنش کلی اکسایش ۴،۳-دی هیدروپیریمیدین ها توسط $K_2S_2O_8$ ۴۹
- (شکل ۲-۲) قسمتی از طیف های IR ترکیبات (الف) اتیل-۶-متیل-۴-(۴'-متیل فنیل)- ۴۹
- ۴،۳-دی هیدروپیریمیدین-۲(H)-اون-۵-کربوکسیلات (۴۷)، (ب) محصول حاصل از واکنش ۴۹
- اتیل-۶-متیل-۴-(۴'-متیل فنیل)-۴،۳-دی هیدروپیریمیدین-۲(H)-تیون-۵-کربوکسیلات ۴۹
- و (ج) اتیل-۶-متیل-۴-(۴'-متیل فنیل)-۴،۳-دی هیدروپیریمیدین-۲(H)-تیون-۵-کربوکسیلات (۶۹) ۷۰
- (شکل ۲-۳) اکسایش دی هیدروپیریمیدینون های استری توسط $K_2S_2O_8$ تحت امواج ریز موج ۷۱
- (شکل ۲-۴) اکسایش نوری ۴،۳-دی هیدروپیریمیدینون های در حضور حساس کننده رزینگال ۷۸
- (شکل ۲-۵) اکسایش نوری ۴،۳-دی هیدروپیریمیدینون ها ۸۲
- (شکل ۲-۶) الگوی شماره گذاری دی هیدروپیریمیدینون ها که در این پایان نامه استفاده شده است ۸۶
- (شکل ۲-۷) الگوی شماره گذاری پیریمیدینون ها که در این پایان نامه استفاده شده است ۹۰
- (شکل ۳-۱) سازوکار اکسایش حرارتی دی هیدروپیریمیدینون های توسط پتاسیم پراکسی دی سولفات در استونیتریل و آب ۹۶
- (شکل ۳-۲) جدا شدن اتم 4-H ترکیب دی هیدروپیریمیدینون توسط رادیکال هیدروکسی و پایداری رادیکال ... حاصله ۹۸
- (شکل ۳-۳) انحراف اتم های C_4 و N_1 از سطح حلقه هتروسیکل در ترکیبات ۴۶ و ۵۶ ۹۹
- (شکل ۳-۴) ارتباط بین انرژی فعال سازی و قطبیت مولکول تحت تابش امواج ریزموج و حرارتی ۱۰۲

عنوان

صفحه

- (شکل ۳-۵) سازوکار اکسایش نوری ترکیبات ۴،۳-دی هیدروپیریمیدینون ها تحت اتمسفر آرگون ۱۰۸
- (شکل ۳-۶) مقایسه باند کششی پیوند N-H در ماده ۴۶ و محصول اکسید شده آن (۷۸). (a-) مربوط به ماده..
اولیه (a--) مربوط به محصول ۱۱۲
- (شکل ۳-۷) ساختار عمومی ۴،۳-دی هیدروپیریمیدینون های استری و کتونی و تعریف میزان خروج اتم های..
 N_1 و C_4 از صفحه پیوندهای C=C و C-N ۱۱۹
- (شکل ۳-۸) ساختار بهینه شده برخی پیریمیدینون های استری و کتونی ۱۲۶
- (شکل ۳-۹) چارچوب هندسی برای محاسبه ارتفاع اتم نیتروژن در موقعیت ۱ (H_N) نسبت به سطح عبوری از
اتم های $C_5-C_7-C_6-N_3$ ۱۲۷
- (شکل ۳-۱۰) مشخص کردن زوایای مناسب برای به دست آوردن طول ارتفاع NH ۱۲۸
- (شکل ۳-۱۱) مدلی که اتم نیتروژن در موقعیت ۱ حلقه هتروسیکل (N_1) را با اتم کربن در موقعیت ۴ حلقه
هتروسیکل (C_4) در یک امتداد نشان می دهد. ۱۲۹
- (شکل ۳-۱۲) ساختار بهینه شده برخی پیریمیدینون های استری و کتونی ۱۴۲
- (شکل پ-۱) طیف 1H NMR ترکیب ۸۰ در حلال $CDCl_3$ ۱۴۵
- (شکل پ-۲) طیف 1H NMR ترکیب ۸۲ در حلال $CDCl_3$ ۱۴۵
- (شکل پ-۳) طیف 1H NMR ترکیب ۸۳ در حلال $CDCl_3$ ۱۴۶
- (شکل پ-۴) طیف 1H NMR ترکیب ۸۴ در حلال $CDCl_3$ ۱۴۶
- (شکل پ-۵) طیف 1H NMR ترکیب ۸۵ در حلال $CDCl_3$ ۱۴۷
- (شکل پ-۶) طیف 1H NMR ترکیب ۸۶ در حلال $CDCl_3$ ۱۴۷
- (شکل پ-۷) طیف 1H NMR ترکیب ۸۷ در حلال $CDCl_3$ ۱۴۸
- (شکل پ-۸) طیف 1H NMR ترکیب ۸۸ در حلال $CDCl_3$ ۱۴۸
- (شکل پ-۹) طیف 1H NMR ترکیب ۵۶ در حلال DMSO-d₆ ۱۴۹
- (شکل پ-۱۰) طیف 1H NMR ترکیب ۵۷ در حلال DMSO-d₆ ۱۴۹
- (شکل پ-۱۱) طیف 1H NMR ترکیب ۶۰ در حلال DMSO-d₆ ۱۵۰
- (شکل پ-۱۲) طیف 1H NMR ترکیب ۶۲ در حلال DMSO-d₆ ۱۵۰
- (شکل پ-۱۳) طیف 1H NMR ترکیب ۶۳ در حلال DMSO-d₆ ۱۵۱
- (شکل پ-۱۴) طیف 1H NMR ترکیب ۶۴ در حلال DMSO-d₆ ۱۵۱
- (شکل پ-۱۵) طیف 1H NMR ترکیب ۶۵ در حلال DMSO-d₆ ۱۵۲
- (شکل پ-۱۶) طیف 1H NMR ترکیب ۶۷ در حلال DMSO-d₆ ۱۵۲

۱۵۳DMSO-d6 در حلال ۸۹ ترکیب ^1H NMR طیف (شکل پ-۱۷)
۱۵۳DMSO-d6 در حلال ۹۰ ترکیب ^1H NMR طیف (شکل پ-۱۸)
۱۵۴DMSO-d6 در حلال ۹۱ ترکیب ^1H NMR طیف (شکل پ-۱۹)
۱۵۴DMSO-d6 در حلال ۹۲ ترکیب ^1H NMR طیف (شکل پ-۲۰)
۱۵۵DMSO-d6 در حلال ۹۳ ترکیب ^1H NMR طیف (شکل پ-۲۱)
۱۵۵DMSO-d6 در حلال ۹۴ ترکیب ^1H NMR طیف (شکل پ-۲۲)
۱۵۶DMSO-d6 در حلال ۹۵ ترکیب ^1H NMR طیف (شکل پ-۲۳)
۱۵۶DMSO-d6 در حلال ۹۶ ترکیب ^1H NMR طیف (شکل پ-۲۴)
۱۵۷DMSO-d6 در حلال ۹۷ ترکیب ^1H NMR طیف (شکل پ-۲۵)
۱۵۷DMSO-d6 در حلال ۹۸ ترکیب ^1H NMR طیف (شکل پ-۲۶)
۱۵۸DMSO-d6 در حلال ۹۹ ترکیب ^1H NMR طیف (شکل پ-۲۷)
۱۵۸DMSO-d6 در حلال ۱۰۰ ترکیب ^1H NMR طیف (شکل پ-۲۸)
۱۵۹DMSO-d6 در حلال ۸۰ ترکیب ^{13}C NMR طیف (شکل پ-۲۹)
۱۵۹DMSO-d6 در حلال ۸۲ ترکیب ^{13}C NMR طیف (شکل پ-۳۰)
۱۶۰DMSO-d6 در حلال ۸۳ ترکیب ^{13}C NMR طیف (شکل پ-۳۱)
۱۶۰DMSO-d6 در حلال ۸۴ ترکیب ^{13}C NMR طیف (شکل پ-۳۲)
۱۶۱DMSO-d6 در حلال ۸۶ ترکیب ^{13}C NMR طیف (شکل پ-۳۳)
۱۶۱DMSO-d6 در حلال ۸۷ ترکیب ^{13}C NMR طیف (شکل پ-۳۴)
۱۶۲DMSO-d6 در حلال ۸۸ ترکیب ^{13}C NMR طیف (شکل پ-۳۵)
۱۶۲DMSO-d6 در حلال ۸۹ ترکیب ^{13}C NMR طیف (شکل پ-۳۶)
۱۶۳DMSO-d6 در حلال ۹۰ ترکیب ^{13}C NMR طیف (شکل پ-۳۷)
۱۶۳DMSO-d6 در حلال ۹۱ ترکیب ^{13}C NMR طیف (شکل پ-۳۸)
۱۶۴DMSO-d6 در حلال ۹۲ ترکیب ^{13}C NMR طیف (شکل پ-۳۹)
۱۶۴DMSO-d6 در حلال ۹۳ ترکیب ^{13}C NMR طیف (شکل پ-۴۰)
۱۶۵DMSO-d6 در حلال ۹۴ ترکیب ^{13}C NMR طیف (شکل پ-۴۱)
۱۶۵DMSO-d6 در حلال ۹۵ ترکیب ^{13}C NMR طیف (شکل پ-۴۲)
۱۶۶DMSO-d6 در حلال ۹۶ ترکیب ^{13}C NMR طیف (شکل پ-۴۳)
۱۶۶DMSO-d6 در حلال ۹۷ ترکیب ^{13}C NMR طیف (شکل پ-۴۴)

صفحه	عنوان
۱۶۷	(شکل پ-۴۵) طیف ^{13}C NMR ترکیب ۹۸ در حلال DMSO-d6
۱۶۷	(شکل پ-۴۶) طیف ^{13}C NMR ترکیب ۹۹ در حلال DMSO-d6
۱۶۸	(شکل پ-۴۷) طیف ^{13}C NMR ترکیب ۱۰۰ در حلال DMSO-d6

فهرست جدول‌ها

عنوان	صفحه
جدول ۱-۲- واکنش اکسایش اتیل ۶-متیل ۴-فنیل-۳-دی هیدروپیریمیدین-۲(1H)-۵-کربوکسیلات (۴۶) با پتاسیم پراکسی دی سولفات.....	۴۷
جدول ۲-۲- واکنش اکسایش اتیل ۶-متیل ۴-فنیل-۳-دی هیدروپیریمیدین-۲(1H)-اون-۵-کربوکسیلات ... (۴۶) با پتاسیم پراکسی دی سولفات تحت امواج ریزموج	۷۱
جدول ۳-۲- زمان اکسایش ۳-دی هیدروپیریمیدینون های استری توسط $K_2S_2O_8$ تحت امواج ریزموج ..	۷۲
جدول ۴-۲- زمان اکسایش ۳-دی هیدروپیریمیدینون های کتوننی توسط $K_2S_2O_8$ تحت امواج ریزموج ...	۷۳
جدول ۵-۲- زمان اکسایش دی هیدروپیریمیدین ۴۶ توسط پتاسیم پراکسی دی سولفات تحت تابش امواج فراصوتی به همراه حرارت	۷۴
جدول ۶-۲- زمان اکسایش اتیل ۳-دی هیدروپیریمیدین-۲(1H)-اون-۵-کربوکسیلات توسط $K_2S_2O_8$ تحت تابش امواج فراصوتی به همراه حرارت	۷۵
جدول ۷-۲- زمان اکسایش دی هیدروپیریمیدین ۵۶ توسط پتاسیم پراکسی دی سولفات تحت تابش امواج..... فراصوتی به همراه حرارت	۷۶
جدول ۸-۲- زمان اکسایش ترکیبات ۴۶، ۵۶ و ۶۱ توسط پتاسیم پراکسی دی سولفات تحت تابش امواج فراصوتی به همراه حرارت و همزن مغناطیسی	۷۶
جدول ۹-۲- زمان اکسایش دی هیدروپیریمیدین های کتوننی توسط پتاسیم پراکسی دی سولفات تحت تابش... امواج فراصوتی به همراه حرارت و همزن مغناطیسی	۷۷
جدول ۱۰-۲- زمان اکسایش ترکیب ۴۶ با حساس کننده رزینگال	۷۸
جدول ۱۱-۲- زمان اکسایش نوری ۳-دی هیدروپیریمیدینون های در حضور حساس کننده رزینگال	۷۹
جدول ۱۲-۲- زمان اکسایش نوری ۳-دی هیدروپیریمیدینون های استری به روش مستقیم تحت اتمسفر ... آرگون	۸۲
جدول ۱۳-۲- زمان اکسایش نوری ۳-دی هیدروپیریمیدینون های کتوننی به روش مستقیم تحت اتمسفر آرگون	۸۳
جدول ۱۴-۲- طول پیوندها (Å) و زوایای دووجهی (°) در ساختار بهینه شده برخی مشتقات.....	
۳-دی هیدروپیریمیدینون های استری به دست آمده با استفاده از روش B3LYP/6-31++G** برای الگوی .. شماره گذاری به شکل ۲-۶ مراجعه کنید	۸۶
جدول ۱۵-۲- طول پیوندها (Å) و زوایای دووجهی (°) در ساختار بهینه شده برخی مشتقات.....	