دانشگاه سیستان و بلوچستان

تحصیلات تکمیلی

**پایان نامه کارشناسی ارشد در رشته شیمی**
**گرایش شیمی فیزیک**

عنوان:

# تعیین پایداری نسبی در ایزومرهای مشتقات ایزوکینولین و فنانتریدین و محاسبه انرژی سد چرخشی حول پیوندهای ساده و دوگانه در ترکیبات کاربامات


استاد راهنما:
**دکتر سید مصطفی حبیبی خراسانی**

استاد مشاور:
**دکتر نورالله حاضری**

تحقیق و نگارش:
**سوسن عرفانی**



**(این پایان نامه از حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه سیستان و بلوچستان بهره مند شده است)**


**آذر ۱۳۹۲**

# بسمه تعالی

این پایان نامه با عنوان تعیین پایداری نسبی در ایزومرهای مشتقات ایزوکینولین و فنانتریدین و محاسبه انرژی سد چرخشی حول پیوندهای ساده و دوگانه در ترکیبات کاربامات قسمتی از برنامه آموزشی دوره کارشناسی ارشد شیمی فیزیک توسط دانشجو سوسن عرفانی با راهنمایی استاد پایان نامه دکتر سید مصطفی حبیبی خراسانی تهیه شده است. استفاده از مطالب آن به منظور اهداف آموزشی با ذکر مرجع و اطلاع کتبی به حوزه تحصیلات تکمیلی دانشگاه سیستان و بلوچستان مجاز می باشد.

( سوسن عرفانی )

این پایان نامه ..... واحد درسی شناخته می شود و در تاریخ ..... توسط هیئت داوران بررسی و درجه ..... به آن تعلق گرفت.

| | **نام و نام خانوادگی** | **امضاء** | **تاریخ** |
|---|---|---|---|
| استاد راهنما: | دکتر سید مصطفی حبیبی خراسانی | | |
| استاد راهنما: | | | |
| استاد مشاور: | دکتر نورالله حاضری | | |
| داور ۱: | دکتر ملک طاهر مقصودلو | | |
| داور ۲: | دکتر علی ابراهیمی | | |
| نماینده تحصیلات تکمیلی: | دکتر محمد انصاری فرد | | |

دانشگاه سیستان و بلوچستان

## تعهدنامه اصالت اثر

**اینجانب سوسن عرفانی تعهد می کنم که مطالب مندرج در این پایان نامه حاصل کار پژوهشی اینجانب است و به دستاوردهای پژوهشی دیگران که در این نوشته از آن استفاده شده است مطابق مقررات ارجاع گردیده است. این پایان نامه پیش از این برای احراز هیچ مدرک هم سطح یا بالاتر ارائه نشده است.**

**کلیه حقوق مادی و معنوی این اثر متعلق به دانشگاه سیستان و بلوچستان می باشد.**

**نام و نام خانوادگی دانشجو: سوسن عرفانی**

**امضاء**

سپاس و تقدیر از خداوند یکتا

به پاس تعبیر عظیم و انسانی‌شان از کلمه ایثار و از خودگذشتگی،

به پاس قلبهای بزرگشان که فریادرس است و سرگردانی در پناهشان به شجاعت می گراید،

و به پاس محبت‌های بی دریغشان:

این مجموعه را به **پدر و مادر** عزیز و مهربانم تقدیم می کنم.

## سپاسگزاری

حمد و سپاس برای ذات پاک و بی نیاز معبودی است که به قلم قداست و به انسان کرامت بخشید. بهترین وصمیمانه‌ترین قدردانی‌ها را نثار آنهایی می‌کنم که وقت و دانش خود را با نهایت سخاوت در اختیارم نهادند و همواره از لطف و مساعدت‌های ایشان برخوردار بوده‌ام:

استاد فرهیخته و بزرگوار جناب آقای دکتر سیّد مصطفی حسینی خراسانی که راهنمایی این پایان‌نامه را بر عهده داشتند و با عنایت و راهنمایی‌های ارزنده‌شان مرا در انجام این پژوهش یاری نمودند.

استاد محترم دکتر نورالله حاضری به عنوان استاد مشاور این پایان نامه، که دلسوزانه به من کمک کردند.

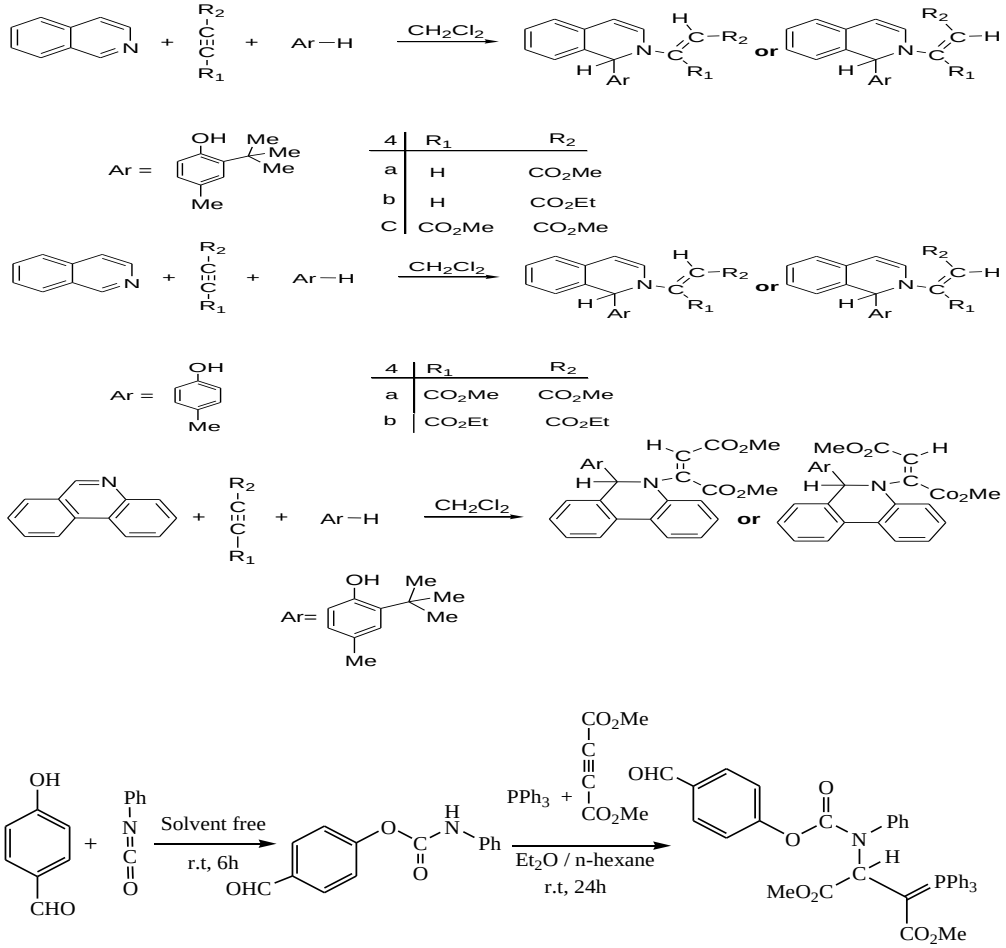
از اساتید بزرگوار دکتر ملک طاهر مقصودلو و دکتر علی ابراهیمی که داوری این پایان‌نامه را عهده دار شدند و با نظرات ارزشمند خود یاری‌ام نمودند.

و در نهایت از جناب آقایان دکتر محمد امین کاظمیان، دکتر مجتبی لشکری، صادق طلایی‌فر، عثمان آشری، یونس قلندرزهی و خانم‌ها حلیمه کرد تمندانی، فاطمه ملّائی ،حسیبه دهواری، فاطمه قدسی، فهیمه عباسی وکیل-آبادی، فاطمه ابراهیمی، نازپری میربلوچ زهی، مهدیه دریجانی، مریم دهداب، شادفر پورپناه و تمامی دوستانی که در طی این مدت همراهم بوده و در به سرانجام رسیدن این پایان‌نامه یاری‌ام نمودند سپاسگزارم.

## چکیده:

در این تحقیق، محاسبات مربوط به پایداری نسبی ایزومرهای چرخشی Z و E در مشتقات ایزوکینولین و فنانتریدین حاصل از واکنش بین ایزوکینولین یا فنانتریدین با استر استیلنی در حضور مشتقات فنول در سطح HF/6-31G(d,p) گزارش می‌شود. نتایج بدست آمده با روش‌های AIM ، NPA و محاسبات NMR در همین سطح مورد ارزیابی قرار گرفت. در ادامه مطالعه چرخش حول پیوند یگانه و دوگانه در ایلید پایدار فسفر حاصل از واکنش بین ۴-هیدروکسی بنزآلدهید و فنیل ایزو سیانات و تولید کاربامات به عنوان منبع NH اسید ، در حضور تری فنیل فسفین و دی متیل استیلن دی کربوکسیلات در سطح ذکر شده انجام گرفت. هدف این پروژه، تعیین پارامترهای فعال‌سازی از قبیل $\Delta G^{\ddagger}, \Delta H^{\ddagger}, \Delta S^{\ddagger}$ در این ایلید فسفر بود که قبلا نتایج دینامیک $^1$H NMR آن گزارش شده است.

**کلمات کلیدی:** مشتقات ایزوکینولین ،مشتقات فنانتریدین، ایزومرهای Z و E ، ایلید پایدار فسفر، AIM ،دینامیک $^1$H NMR ، سد انرژی چرخشی.




## فهرست مطالب

عنوان صفحه

فصل ۱: **معرفی ترکیبات ایزوکینولین و فنانتریدین و ایلیدهای فسفر** ..... ۱

۱-۱-مقدمه..... ۲

۱-۲- واکنشهای چند جزئی(MCRs)..... ۲

۱-۲-۱- آزارن ها..... ۲

۱-۲-۱-۱- ایزوکینولین..... ۲

۱-۲-۱-۲-فنانتریدین..... ۵

۱-۲-۲- ایلیدها و ساختار انها..... ۶

۱-۲-۲-۱-فسفر ..... ۶

۱-۲-۲-۲- ساختار و ماهیت پیوند شیمیایی در ایلیدهای فسفر ..... ۷

۱-۲-۱-۳-ایزومری در ایلیدها ..... ۸

۱-۳- واکنش سنتز فنانتریدین ، ایزوکینولین و ایلیدهای فسفر در دانشگاه سیستان و بلوچستان..... ۱۱

**فصل ۲: دینامیک NMR و روشهای محاسباتی کوانتوم مکانیکی**..... ۱۴

۲-۱-مقدمه..... ۱۵

۲-۲-روش میدان خودسازگار هارتری- فوک..... ۱۶

۲-۳-همبستگی الکترونی ..... ۱۸

۲-۴-روش های ورای هارتری–فاک..... ۱۸

۲-۵-نظریه اتم ها در مولکول ها (AIM)..... ۱۹

۲-۶-تحلیل اوربیتال پیوندی طبیعی (NBO) ..... ۲۲

۲-۷- دینامیک NMR..... ۲۲

۲-۸-معرفی نرم افزار گاوسی ۰۹ ..... ۲۳.

**فصل ۳: تعیین پایداری ایزومرهای Z و E در ترکیبات ایزوکینولین و فنانتریدین و تعیین پارامترهای فعالسازی به روش محاسباتی در ایلیدهای فسفر همراه با پدیده دینامیک NMR با استفاده از تکنیکهای محاسباتی** ۲۵

۳-۱- مقدمه ۲۶

۳-۲-معرفی واکنشهای بررسی شده ۲۶

۳-۳-روشهای محاسباتی ۲۷

۳-۴- بحث و بررسی نتایج ۲۸

۳-۴-۱- کار تحقیقاتی اول: بررسی واکنش ایزوکینولین (۱) با استر استیلنی (۲) در حضور ۲-ترشری بوتیل -۴- متیل فنول (۳) ۲۸

۳-۴-۲- کار تحقیقاتی دوم: بررسی واکنش ایزوکینولین (۱) با استر استیلنی (۲) در حضور ۲-ترشری بوتیل -۴- متیل فنول (۳) ۴۲

۳-۴-۳- کار تحقیقاتی سوم: بررسی واکنش ایزوکینولین (۱) با استر استیلنی (۲) در حضور ۴- متیل فنول (۳). ۴۹

۳-۴-۴- کار تحقیقاتی چهارم: واکنش فنانتریدین (۱) با استر استیلنی (۲) در حضور ۲- ترشری بوتیل-۴- متیل فنول(۳) ۶۱

۳-۴-۵- کار تحقیقاتی پنجم: واکنش ۴- هیدروکسی-بنزالدهید (۱) وایزوسیاناتوبنزن (۲) با تری فنیل فسفین (۳) در حضور دی متیل استیلن دی کربوکسیلات DMAD (۴) ۶۸

۳-۴-۵-۱- بررسی فرایند چرخش حول پیوند دوگانه C=C در ایلید پایدار فسفر 5 (شکل ۳-۱۱ فرایند d ) ۸۳

۳-۴-۵-۲- بررسی فرایند چرخش حول پیوند ساده C-C در ایلید پایدار فسفر 5 (شکل ۳-۱۲، فرایند c) ۸۶

۳-۴-۵-۳- بررسی فرایند چرخش حول پیوند ساده C-N در ایلید پایدار فسفر 5 (شکل ۳-۱۸ فرایند b) ۹۰

۳-۴-۵-۴- بررسی فرایند چرخش حول پیوند ساده C-N در ایلید پایدار فسفر 5 (شکل ۳-۱۲ فرایند a)..... ۹۳

نتیجه گیری:..... ۸۲

پیوست..... ۸۴

فهرست جدول‌ها

عنوان صفحه

**جدول ۳-۱.** انرژی نسبی (بر حسب kcal/mol) برای هر دو ایزومرهای Z و E از ترکیبات 4a ، محاسبه شده در سطوح HF/6-31G(d,p) و B3LYP/6-311++G(d,p) در فاز گاز ، حلال قطبی و غیر قطبی..... ۲۹

**جدول ۳-۲.** انرژی نسبی (بر حسب kcal/mol) برای هر دو ایزومرهای *Z* و *E* از ترکیبات 4b ، محاسبه شده در سطوح HF/6-31G(d,p) و B3LYP/6-311++G(d,p) در فاز گاز و حلال قطبی و غیر قطبی. ۳۰

**جدول ۳-۳.** پارامترهای چرخشی مهم مربوط به پیوندهای هیدروژنی ، [ طول پیوندها (بر حسب انگستروم) و زاویه مربوط به آنها (بر حسب درجه)] برای ایزومرهای *E*-4a و *Z*-4a..... ۳۱

**جدول ۳-۴.** پارامترهای چرخشی مهم مربوط به پیوندهای هیدروژنی [طول پیوندها (بر حسب انگستروم) و زاویه مربوط به آنها (بر حسب درجه)] برای ایزومرهای *E*-4b و *Z*-4b..... ۳۱

**جدول ۳-۵.** مقادیر $\rho \times 10^3$، $\nabla^2\rho \times 10^3$ و $H(r) \times 10^4$- برای ایزومر E-4a محاسبه شده در نقاط بحرانی پیوندهای هیدروژنی، همه کمیتها بر حسب واحد اتمی هستند..... ۳۵

**جدول ۳-۶.** مقادیر $\rho \times 10^3$، $\nabla^2\rho \times 10^3$ و $H(r) \times 10^4$- برای ایزومر *Z*-4a محاسبه شده در نقاط بحرانی پیوندهای هیدروژنی، همه کمیتها بر حسب واحد اتمی هستند..... ۳۵

**جدول ۳-۷.** مقادیر $\rho \times 10^3$، $\nabla^2\rho \times 10^3$ و $H(r) \times 10^4$- برای ایزومر *E*-4b محاسبه شده در نقاط بحرانی پیوندهای هیدروژنی، همه کمیتها بر حسب واحد اتمی هستند..... ۳۵

**جدول ۳-۸.** مقادیر $\rho \times 10^3$، $\nabla^2\rho \times 10^3$ و $H(r) \times 10^4$- برای ایزومرهای *Z-4b* محاسبه شده در نقاط بحرانی پیوندهای هیدروژنی، همه کمیتها بر حسب واحد اتمی هستند..... ۳۶

**جدول ۳-۹.** پارامترهای هندسی مهم شامل مقادیر $-H_{tot} \times 10^4$ ، ممان دوقطبی (بر حسب D) و تعداد پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی برای هر دو ایزومرهای *Z* و *E* از ترکیبات 4a و 4b در فاز گاز وحلالهای قطبی و غیر قطبی. ۳۶

**جدول ۳-۱۱.** مقادیر جابجایی‌های شیمیایی (بر حسب ppm) $^1$H NMR برای برخی از گروههای اصلی در ایزومر E-4a و Z-4a. ۳۸

**جدول ۳-۱۲.** مقادیر جابجایی‌های شیمیایی (بر حسب ppm ) $^{13}$C NMR برای برخی از گروههای اصلی در ایزومر E-4a و Z-4a. ۳۹

**جدول ۳-۱۳.** مقادیر جابجایی‌های شیمیایی (بر حسب ppm) $^1$H NMR برای برخی از گروههای اصلی در ایزومر های E-4b و Z-4b ۴۰

**جدول ۳-۱۴.** مقادیر جابجایی‌های شیمیایی (بر حسب ppm) $^{13}$C NMR برای برخی از گروههای اصلی در ایزومرهای *E*-4b و *Z-4b* ۴۱

**جدول ۳-۱۵.** انرژی نسبی (بر حسب kcal/mol) برای هر دو ایزومرهای Z و *E* از ترکیبات 4c ، محاسبه شده در سطوح HF/6-31G(d,p) و B3LYP/6-311++G(d,p) در فاز گاز و حلال قطبی و غیر قطبی. ۴۲

**جدول ۳-۱۶.** پارامترهای چرخشی مهم مربوط به پیوندهای هیدروژنی [طول پیوندها (بر حسب انگستروم) و زاویه مربوط به آنها (بر حسب درجه)] برای ایزومرهای *E*-4c و *Z*-4c ۴۳

**جدول ۳-۱۷.** مقادیر $\rho \times 10^3$، $\nabla^2\rho \times 10^3$ و $-H(r) \times 10^4$ برای ایزومر *E*-4c محاسبه شده در نقاط بحرانی پیوندهای هیدروژنی، همه کمیتها بر حسب واحد اتمی هستند. ۴۵

**جدول ۳-۱۸.** مقادیر $\rho \times 10^3$، $\nabla^2\rho \times 10^3$ و $-H(r) \times 10^4$ برای ایزومر Z-4c محاسبه شده در نقاط بحرانی پیوندهای هیدروژنی، همه کمیتها بر حسب واحد اتمی هستند. ۴۵

**جدول ۳-۱۹.** پارامترهای هندسی مهم شامل مقادیر $-H_{tot}\times10^4$ ، ممان دوقطبی (بر حسب D) و تعداد پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی برای هر دو ایزومرهای Z و E از ترکیب 4c در فاز گاز و حلالهای قطبی و غیر قطبی..... ۴۶

**جدول ۳-۲۰.** بارهای تعدادی از اتمهای مختلف برای هر دو ایزومرهای *Z* و *E* از ترکیب 4c، بترتیب محاسبه شده توسط روشهای AIM و NPA و کلید واژه ChelpG در سطح HF/6-31G(d,p)..... ۴۶

**جدول ۳-۲۱.** مقادیر جابجایی‌های شیمیایی (بر حسب $^1$H NMR (ppm برای برخی از گروههای اصلی در ایزومرهای E-4c و Z-4c. ..... ۴۷

**جدول ۳-۲۲.** مقادیر جابجایی‌های شیمیایی (بر حسب $^{13}$C NMR (ppm برای برخی از گروههای اصلی در ایزومرهای E-4c و Z-4c..... ۴۸

**جدول ۳-۲۳.** انرژی نسبی (بر حسب kcal/mol) برای هر دو ایزومرهای *Z* و *E* از ترکیبات 4a ، محاسبه شده در سطوح HF/6-31G(d,p) و B3LYP/6-311++G(d,p) در فاز گاز و حلال قطبی و غیر قطبی. ... ۴۹

**جدول ۳-۲۴.** انرژی نسبی (بر حسب kcal/mol) برای هر دو ایزومرهای *Z* و *E* از ترکیبات 4b ، محاسبه شده در سطوح HF/6-31G(d,p) و B3LYP/6-311++G(d,p) در فاز گاز و حلال قطبی و غیر قطبی .... ۵۰

**جدول ۳-۲۵.** پارامترهای چرخشی مهم مربوط به پیوندهای هیدروژنی [طول پیوندها (بر حسب انگستروم) و زاویه مربوط به آنها (بر حسب درجه)]برای ایزومرهای *E*-4a و *Z*-4a..... ۵۰

**جدول ۳-۲۶.** پارامترهای چرخشی مهم مربوط به پیوندهای هیدروژنی [طول پیوندها (بر حسب انگستروم) و زاویه مربوط به آنها (بر حسب درجه)] برای ایزومرهای *E*-4b و *Z*-4b..... ۵۱

**جدول ۳-۲۷.** مقادیر $\rho \times 10^3$، $\nabla^2\rho \times 10^3$ و $H(r) \times 10^4$- برای ایزومر *E*-4a محاسبه شده در نقاط بحرانی پیوندهای هیدروژنی، همه کمیتها بر حسب واحد اتمی هستند. ۵۴

**جدول ۳-۲۸.** مقادیر $\rho \times 10^3$، $\nabla^2\rho \times 10^3$ و $H(r) \times 10^4$- برای ایزومر *Z*-4a محاسبه شده در نقاط بحرانی پیوندهای هیدروژنی، همه کمیتها بر حسب واحد اتمی هستند. ۵۴

**جدول ۳-۲۹.** مقادیر $\rho \times 10^3$، $\nabla^2\rho \times 10^3$ و $H(r) \times 10^4$- برای ایزومر *E*-4b محاسبه شده در نقاط بحرانی پیوندهای هیدروژنی، همه کمیتها بر حسب واحد اتمی هستند. ۵۵

**جدول ۳-۳۰.** . مقادیر $\rho \times 10^3$، $\nabla^2\rho \times 10^3$ و $H(r) \times 10^4$- برای ایزومر *Z*-4b محاسبه شده در نقاط بحرانی پیوندهای هیدروژنی، همه کمیتها بر حسب واحد اتمی هستند. ۵۵

**جدول ۳-۳۱.** پارامترهای هندسی مهم شامل مقادیر $-H_{tot} \times 10^4$ ، ممان دوقطبی (بر حسب D) و تعداد پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی برای هر دو ایزومرهای *Z* و *E* از ترکیبات 4a و 4b در فاز گاز و حلالهای قطبی و غیر قطبی. ۵۵

**جدول ۳-۳۲.** بارهای تعدادی از اتمهای مختلف برای هر دو ایزومرهای *Z* و *E* از ترکیب 4a ، محاسبه شده توسط روشهای AIM و NPA و کلید واژه CHelpG در سطح HF/6-31G(d,p). ۵۶

**جدول ۳-۳۳.** مقادیر جابجایی‌های شیمیایی (بر حسب ppm) $^1$H NMR برای برخی از گروههای اصلی در ایزومر های E-4a و *Z-4a* . ۵۷

**جدول ۳-۳۴.** مقادیر جابجایی‌های شیمیایی (بر حسب ppm) $^{13}$C NMR برای برخی از گروههای اصلی در ایزومرهای *E*-4a و *Z-4a* . ۵۸

**جدول ۳-۳۵:** مقادیر جابجایی‌های شیمیایی (بر حسب ppm) $^{1}$H NMR برای برخی از گروههای اصلی در ایزومر های *E*-4b و *Z-4b*. ..... ۵۹

**جدول ۳-۳۶:** مقادیر جابجایی‌های شیمیایی (بر حسب ppm) $^{13}$C NMR برای برخی از گروههای اصلی در ایزومرهای *E*-4b و *Z-4b* ..... ۶۰

**جدول ۳-۳۷.** انرژی نسبی (بر حسب kcal/mol) برای هر دو ایزومرهای *Z* و *E* از ترکیب فنانتریدین 4a ، محاسبه شده در سطوح HF/6-31G(d,p) و B3LYP/6-311++G(d,p). ..... ۶۱

**جدول ۳-۳۸.** پارامترهای چرخشی مهم مربوط به پیوندهای هیدروژنی [طول پیوندها (بر حسب انگستروم) و زاویه مربوط به آنها (بر حسب درجه)] برای ایزومرهای *E*-4b و *Z*-4b. ..... ۶۲

**جدول ۳-۳۹.** مقادیر $\rho \times 10^3$، $\nabla^2\rho \times 10^3$ و $H(r) \times 10^4$- برای ایزومر *E*-4a محاسبه شده در نقاط بحرانی پیوندهای هیدروژنی، همه کمیتها بر حسب واحد اتمی هستند. ..... ۶۴

**جدول ۳-۴۰.** مقادیر $\rho \times 10^3$، $\nabla^2\rho \times 10^3$ و $H(r) \times 10^4$- برای ایزومر *Z*-4a محاسبه شده در نقاط بحرانی پیوندهای هیدروژنی، همه کمیتها بر حسب واحد اتمی هستند. ..... ۶۴

**جدول ۳-۴۱.** بارهای تعدادی از اتمهای مختلف برای هر دو ایزومرهای *Z* و *E* از ترکیب 4a ، محاسبه شده توسط روشهای AIM و NPA و کلید واژه CHelpG در سطح HF/6-31G(d,p). ..... ۶۵

**جدول ۳-۴۲.** پارامترهای هندسی مهم شامل مقادیر $-H_{tot} \times 10^4$ ، ممان دوقطبی (بر حسب D) و تعداد پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی برای هر دو ایزومرهای *Z* و *E* از ترکیبات 4a ، در فاز گاز وحلالهای قطبی و غیر قطبی. ..... ۶۵

**جدول ۳-۴۳.** مقادیر جابجایی‌های شیمیایی (بر حسب ppm) $^{1}$H NMR برای برخی از گروههای اصلی در ایزومر های *E*-4a و *Z-4a* . ..... ۶۶

**جدول ۳-۴۴.** مقادیر جابجایی‌های شیمیایی (بر حسب ppm) $^{13}C$ NMR برای برخی از گروههای اصلی در ایزومرهای *E*-4a و *Z-4a* ..... ۶۷

**جدول ۳-۴۵.** اولین داده فرکانس حاصل از دستور Freq برای Z-5 وTS-5 ..... ۷۱

**جدول ۳-۴۶.** پارامترهای فعالسازی محاسبه شده برای واکنش تبدیل دو ایزومر E و Z به هم در ایلید 5 به روش محاسباتی و روش تجربی..... ۷۱

**جدول ۳-۴۷.** اولین داده فرکانس حاصل از دستور Freq برای هر یک از ساختارهای GS, TS ایزومرZ-5 و E-5 حاصل از فرایند c..... ۷۵

**جدول ۳-۴۸.** پارامترهای فعالسازی محاسبه شده برای ایزومر Z-5 در فرایند چرخش c حول پیوند یگانه C-C به روش محاسباتی و روش تجربی..... ۷۵

**جدول ۳-۴۹.** پارامترهای فعالسازی محاسبه شده برای ایزومر E-5 در فرایند چرخش c حول پیوند یگانه C-C به روش محاسباتی و روش تجربی..... ۷۵

**جدول ۳-۵۰.** اولین داده فرکانس حاصل از دستور Freq برای هر یک از ساختارهای GS, TS ایزومرZ-5 و E-5 حاصل از فرایند b..... ۷۸

**جدول ۳-۵۱.** پارامترهای فعالساری محاسبه شده برای ایزومر Z-5 در فرایند چرخش b حول پیوند یگانه C-N به روش محاسباتی و روش تجربی..... ۷۸

**جدول ۳-۵۲.** پارامترهای فعالساری محاسبه شده برای ایزومر E-5 در فرایند چرخش b حول پیوند یگانه C-N به روش محاسباتی و روش تجربی..... ۷۸

**جدول ۳-۵۳.** اولین داده فرکانس حاصل از دستور Freq برای هر یک از ساختارهای GS, TS ایزومرZ-5 و E-5 حاصل از فرایند a..... ۸۱

**جدول ۳-۵۴.** پارامترهای فعالسازی محاسبه شده برای ایزومر Z-5 در فرایند چرخش a حول پیوند یگانه C-N به روش محاسباتی و روش تجربی. ۸۱

**جدول ۳-۵۵.** پارامترهای فعالسازی محاسبه شده برای ایزومر E-5 در فرایند چرخش a حول پیوند یگانه C-N به روش محاسباتی و روش تجربی. ۸۱

فهرست شکل‌ها

عنوان صفحه

**شکل ۱-۱.** ساختمان شیمیایی ایزوکینولین ۲

**شکل ۱-۲.** واکنش یومرانز فریچ ۳

**شکل ۱-۳.** واکنش بیچلرنیپرالسکی ۴

**شکل ۱-۴.** ساختار تعدادی از مشتقات ایزوکینولین که خواص بیولوژی و صنعتی دارند. ۵

**شکل ۱-۵.** ساختار مولکولی فنانتریدین ۶

**شکل ۱-۶.** ساختار ایلید ۶

**شکل ۱-۷** . واکنش ویتیگ جهت ایجاد پیوند دوگانه ۷

**شکل ۲- ۱.** نقطه زینی سه بعدی (3D) چگالی الکترون در BCP. Error! Bookmark not defined.۲۰

**شکل ۳-۱.** واکنش بین ایزوکینولین(1) با استر استیلنی 2 (2a، 2b) در حضور ۲- ترشری بوتیل -۴- متیل فنول (3) برای تولید ترکیبات ایزوکینولین 4 (4a، 4b). ۲۹

**شکل ۳-۲.** (i) تعداد پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی (خط چین) برای ایزومرهای Z-4a و E-4a. ( j) قسمتی از گرافهای مولکولی، شامل نقاط بحرانی پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی (H-BCPs) برای هر دو ایزومرهای چرخشی Z-4a و E-4a. ..... ۳۲

**شکل ۳-۳.** (i) تعداد پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی (خط چین) برای ایزومرهای Z-4b وE-4b (j) قسمتی از گرافهای مولکولی، شامل نقاط بحرانی پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی (H-BCPs) برای ایزومرهای چرخشیZ-4b و E-4b. ..... ۳۳

**شکل ۳-۴.** واکنش واکنش بین ایزوکینولین (1) با استر استیلنی2 ( 2c) در حضور ۲- ترشری بوتیل -۴- متیل فنول (3) برای تولید ترکیب ایزوکینولین 4c ..... ۴۲

**شکل ۳-۵.** (i) تعداد پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی (خط چین) برای ایزومرهای Z-4c و E-4c (j) قسمتی از گرافهای مولکولی، شامل نقاط بحرانی پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی (H-BCPs) برای هر دو ایزومرهای چرخشیZ-4c و E-4c. ..... ۴۴

**شکل ۳-۷.** (i) تعداد پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی (خط چین) برای ایزومرهای *Z*-4a و *E*-4a از ترکیب پایدار 4a. (j) قسمتی از گرافهای مولکولی، شامل نقاط بحرانی پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی (H-BCPs) برای هر دو ایزومرهای چرخشی *Z*-4a و *E*-4a ..... ۵۲

شکل ۳-۸. ( i) تعداد پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی (خط چین) برای ایزومرهای *Z*-4b و*E*-4b از ترکیب پایدار 4b. (j) قسمتی از گرافهای مولکولی، شامل نقاط بحرانی پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی (H-BCPs) برای هر دو ایزومرهای چرخشی*Z*-4b و *E*-4b ..... ۵۳

**شکل ۳-۹.** واکنش بین فنانتریدین (1) ، استر استیلنی ۲ (2a) و ترشری بوتیل -۴- متیل فنول () ، برای تولید ترکیبات فنانتریدین 4 (4a)، ..... ۶۱

**شکل ۳-۱۰.** (i) تعداد پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی (خط چین) برای ایزومرهای Z-4a و *E*-4a ( j) قسمتی از گرافهای مولکولی، شامل نقاط بحرانی پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی (H-BCPs) برای هر دو ایزومرهای چرخشی Z-4a و *E*-4a ..... ۶۳

**شکل ۳-۱۱..** واکنش تبدیل دو ایزومر E و Z ایلید ۵ به یکدیگر در اثر فرایند چرخش حول پیوند دوگانه C=C و چرخش حول پیوندهای یگانه C-C و PhN-CO و HC-N در دو ایزومر E-5 و Z-5..... ۶۸

**شکل ۳-۱۲.** واکنش بین -هیدروکسی-بنزالدهید (1) وایزوسیاناتوبنزن (2) با تری فنیل فسفین (3) در حضور دی متیل استیلن دی کربوکسیلات DMAD (4)..... ۶۸

**شکل۳-۱۳.**دی هدرال O1 C2 C3 P4 شامل پیوند دوگانه C=C در ایلید 5..... ۶۹

**شکل ۳-۱۴.** منحنی انرژی بر حسب درجه دی هدرال حاصل از دستور Scan برای ایلید 5 حاصل از فرایند چرخش d. ..... ۷۰

**شکل۳-۱۵** . نمایش دی هدرال O1 C2 C3 P4 در ساختارهای E و Z وTS ایلید فسفر 5. ..... ۷۰

**شکل ۳-۱۶.** چرخش حول پیوند یگانه C-C در ایزومرهای Z-5 و E-5..... ۷۳

**شکل۳-۱۷.** منحنی انرژی بر حسب درجه دی هدرال حاصل از دستور Scan برای ایلید Z-5 حاصل از فرایند چرخشc . ..... ۷۴

**شکل۳-۱۸.** منحنی انرژی بر حسب درجه دی هدرال حاصل از دستور Scan برای ایلید E-5 حاصل از فرایند چرخشc . ..... ۷۴

**شکل ۳-۱۹.** چرخش حول پیوند یگانه C-N در ایزومرهای E-5 و Z-5..... ۷۶

**شکل۳-۲۰.** منحنی انرژی بر حسب درجه دی هدرال حاصل از دستور Scan برای ایلید Z-5 حاصل از فرایند چرخشb. ..... ۷۷

**شکل۳-۲۱.** منحنی انرژی بر حسب درجه دی هدرال حاصل از دستور Scan برای ایلید E-5 حاصل از فرایند چرخشb..... ۷۷

**شکل ۳-۲۲.** چرخش حول پیوند یگانه C-N در ایزومرهای E-5 و Z-5..... ۷۹

**شکل۳-۲۳.** منحنی انرژی بر حسب درجه دی هدرال حاصل از دستور Scan برای ایلید Z-5 حاصل از فرایند چرخشa..... ۸۰

**شکل۳-۲۴.** منحنی انرژی بر حسب درجه دی هدرال حاصل از دستور Scan برای ایلید E-5 حاصل از فرایند چرخشa..... ۸۰

## فهرست علائم

| علامت | نشانه |
|---|---|
| $^{o}C$ | درجه سانتی گراد |
| K | کلوین |
| kJ/mol | انرژی |
| $\Delta G^{\ddagger}$ | تغییرات انرژی آزاد گیبس |
| $\Delta H^{\ddagger}$ | تغییرات انتالپی |
| $\Delta S^{\ddagger}$ | تغییرات انتروپی |