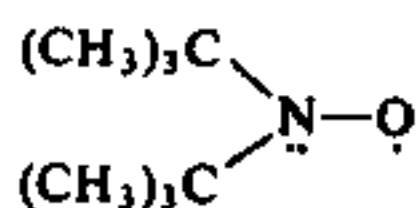
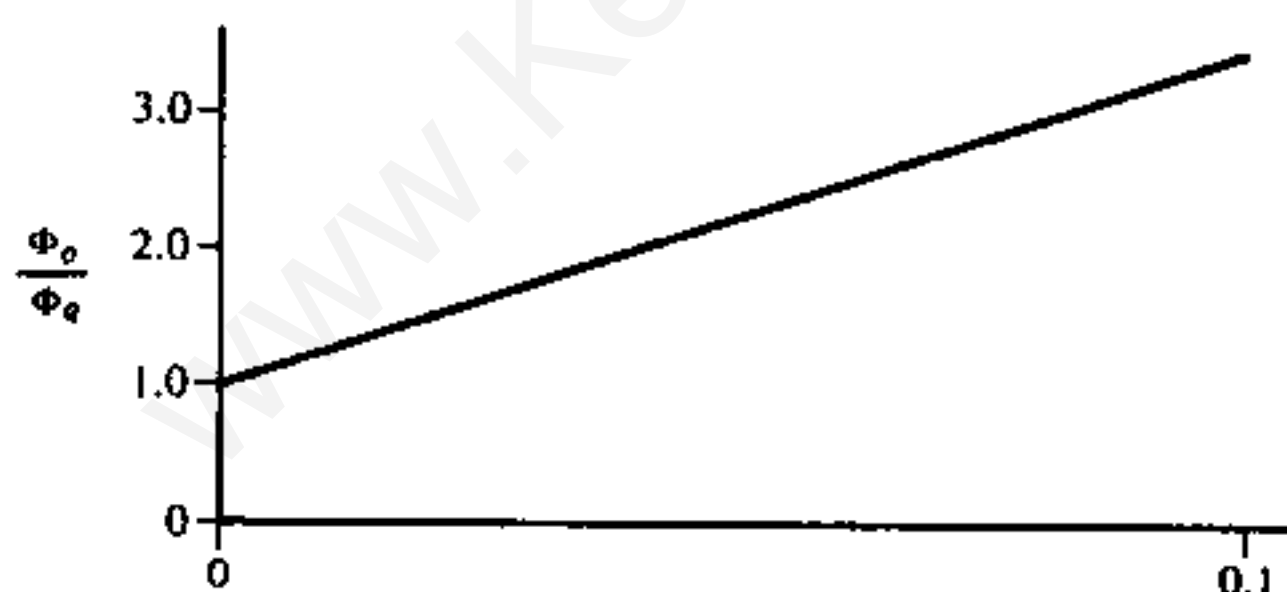
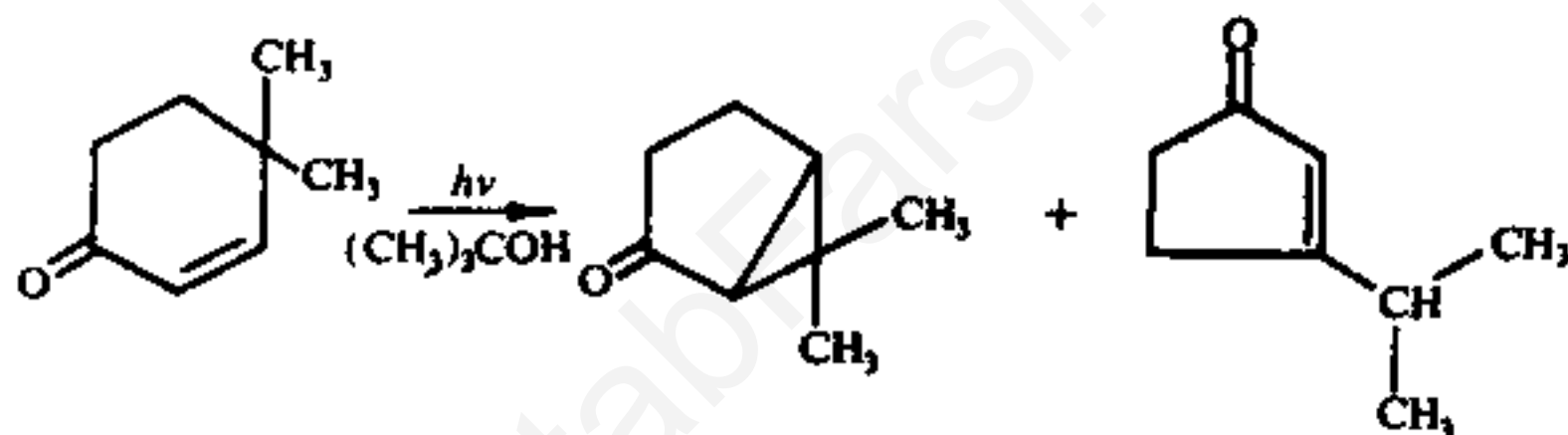


نوآرایی ۴، ۲ - دی متیل - ۲ - سیکلو هگزانون را می توان به عنوان نمونه ای از واکنش خاموش سازی در نظر گرفت. از دی - ترشری - بوتیل نیتروکسید به عنوان خاموش ساز در فتولیز ماده اخیر بهره می گیریم، زیرا این ترکیب برای ترازهای برانگیخته سه گانه کارآیی فراوانی دارد و نور با طول موج 3130 \AA را به صورت چشمگیری جذب نمی کند. این سیستم، یک نمودار اشترن - ولمر خطی به دست می دهد (Φ_0 / Φ_e بر حسب $[Q]$). شیب نمودار اشترن - ولمر برابر k_{qt} می باشد، که τ میانگین نیمه عمر تراز برانگیخته ای است که قرار است خاموش شود. مقدار k_q را از معادله دی^۱ برای سرعت های کنترل شده با برخورد می توان حدس زد. بنابراین، خاموش سازی، اسلویی سینتیکی برای حدس عمر تراز برانگیخته به دست می دهد.



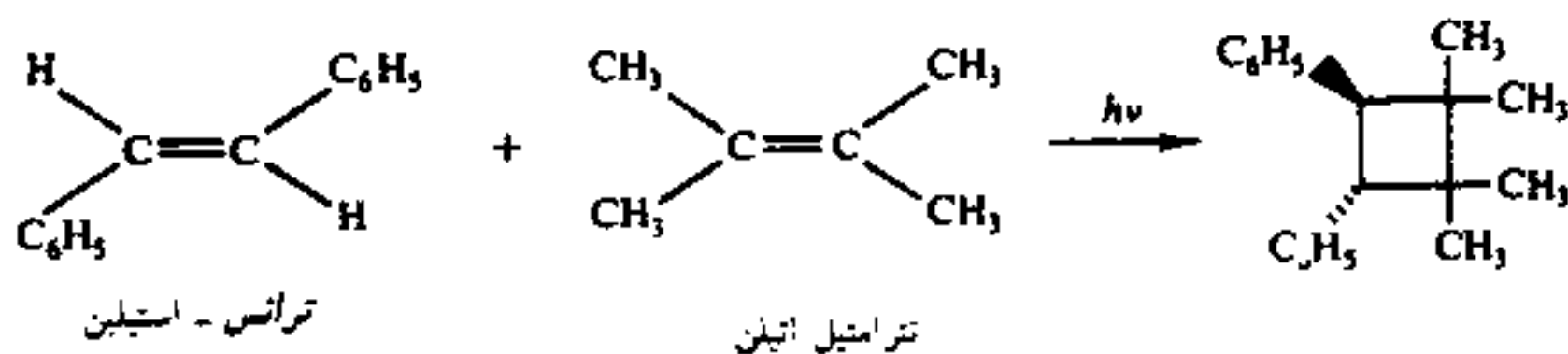
دی - ترشری - بوتیل نیتروکسید



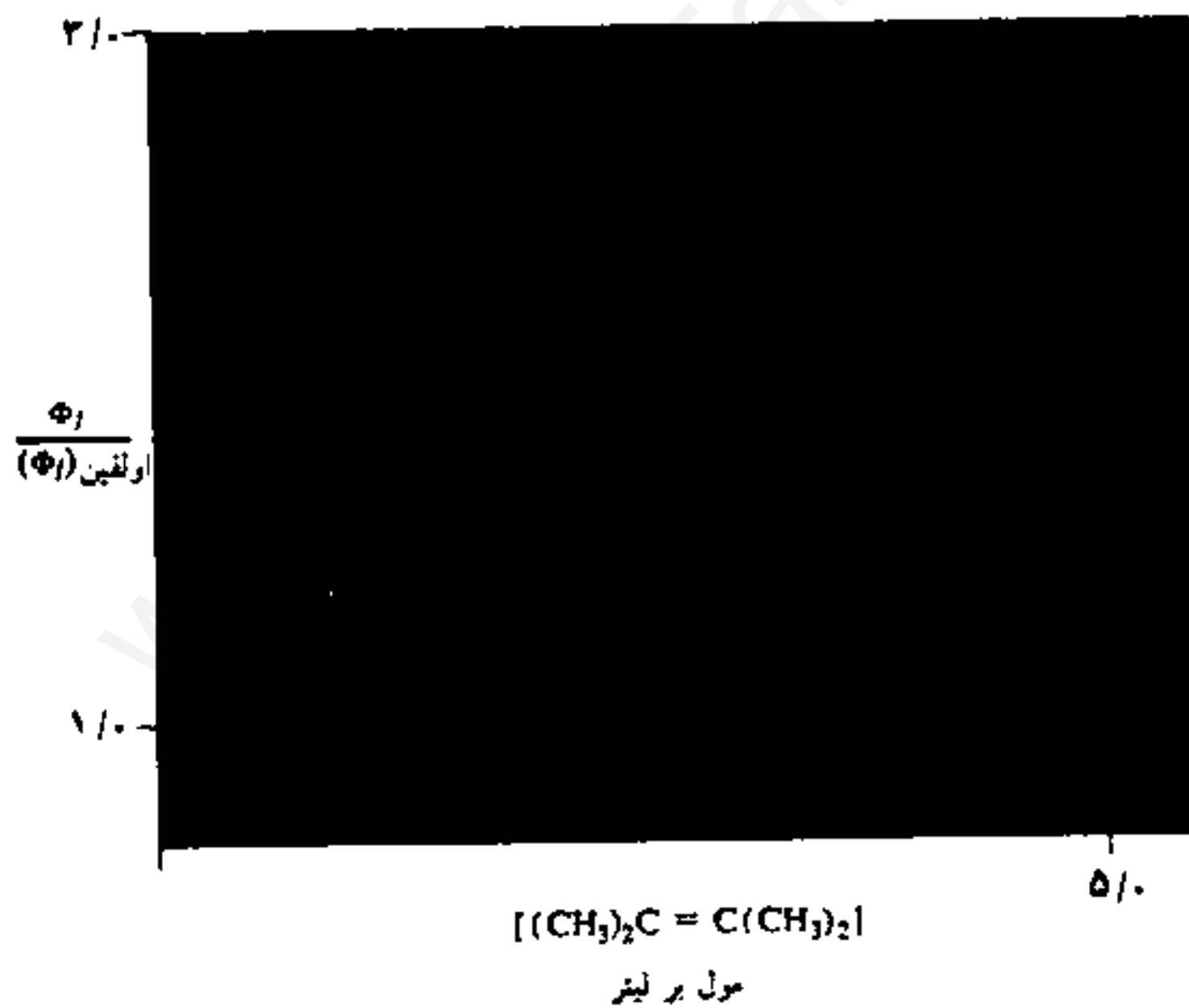
دی - ترشری - بوتیل نیتروکسید] مول بر لیتر

خاموش سازی نشر نور از یک تراز برانگیخته، به ویژه برای تشخیص ترازهای برانگیخته یگانه، می تواند در بررسی مکانیسم واکنش های فتوشیمیایی مفید باشد. تابش نور به ترانس - استیلین در حضور تترا متیل اتیلن (چهارمول) در دمای اتاق با کارآیی کوانتومی 0.54 یک محصول افزایشی $1:1$ (یک به یک) پدید می آورد. افزایش فتوشیمیایی ترانس - استیلین به تترا متیل اتیلن با واکنش ایزومر سازی

ترانس به سیس - استیلبن رقابت می‌کند. هنگامی که واکنش با تیوکسانتون^۱ حساس می‌شود، فقط ایزومر سازی ترانس به سیس مشاهده می‌شود. این مشاهده می‌رساند، ولی اثبات نمی‌کند، که تراز یگانه مربوط به ترانس - استیلبن بوده که به تراز پایه تترامتیل اتیلن اضافه شده است.



خوشبختانه ترانس - استیلبن از تراز S_1 خود نور نشر می‌دهد، یعنی دارای فلوروسانس است. اگر تترامتیل اتیلن به تراز S_1 ترانس - استیلبن اضافه شود، آنگاه می‌بایستی پدیده فلوروسانس را خاموش سازد. این امر اتفاق می‌افتد و خاموش سازی از معادله اشترن - ولمر (شکل ۵ - ۲) پیروی می‌کند. به مقدار بیشتر خاموش ساز برای S_1 نسبت به آنچه که دو مورد تراز T_1 در ۴، ۴ - دی‌متیل - ۲ - سیکلو هگزون دیدیم توجه کنید. خاموش سازی فلوروسانس ترانس - استیلبن با تترامتیل اتیلن، نتیجه تشکیل اکسی پلکس است (تفصیل مکانیسم افزایش ترانس - استیلبن به اولفینها را در فصل ۷ خواهیم دید).

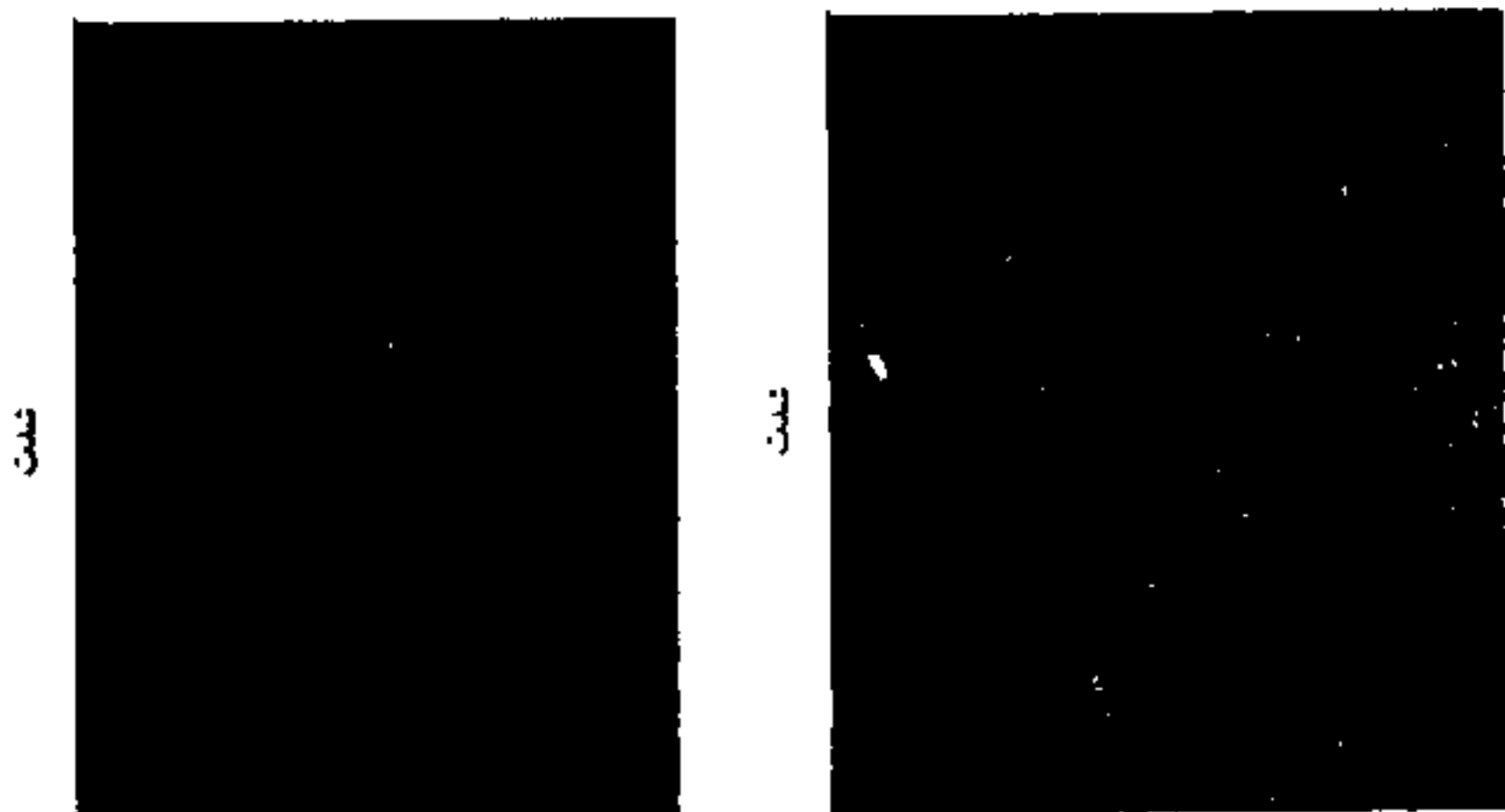


شکل ۵ - ۲ طیف بینی نشری

فلوروسانس و فسفرسانس، اطلاعات بااهمیتی درباره ویژگیهای تراز برانگیخته، نظیر عمر و

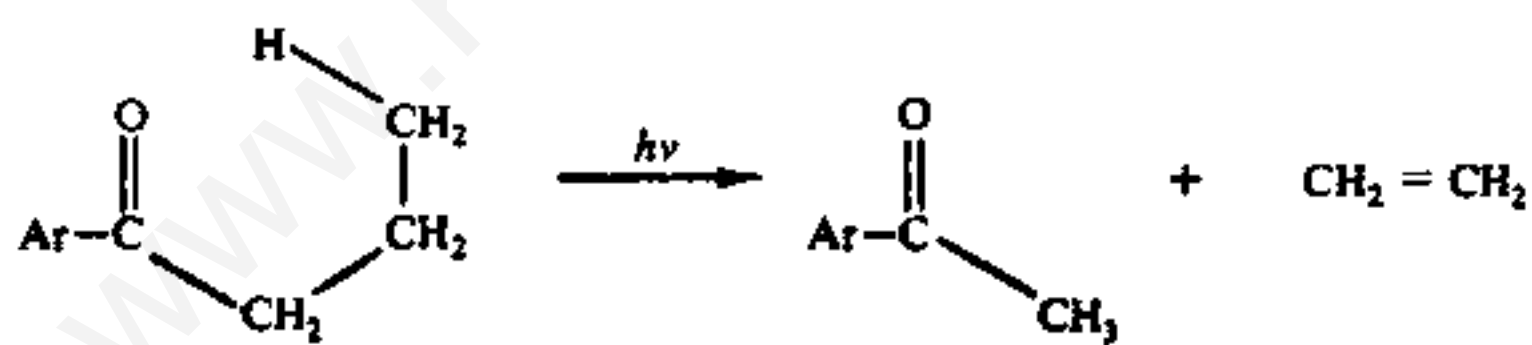
^۱ thioxanthone

پیکربندی الکترونی، به دست می‌دهند. یافتن همبستگی میان ویژگیهای طیف‌بینی یک مولکول با رفتار فتوشیمیایی آن در بیشتر موارد امکانپذیر است. بررسی فسفرسانس کتونهای آروماتیک در این زمینه، به ویژه، مفید بوده است. فسفرسانس از ترازهای (n, π^*) با ساختارهای ارتعاشی آن (فسفرسانس بنزوفنون) و عمر کوتاه آنها مشخص می‌شود. فسفرسانس از ترازهای (π, π^*) اغلب پهن و بدون دندانه بوده و عمر بلندتری نیز داراست (متا - متوکسی استوفنون).



شکل ۵ - ۳ فسفرسانس متا - متوکسی استوفنون
 طول موج فسفرسانس
 طول موج فسفرسانس بنزوفنون

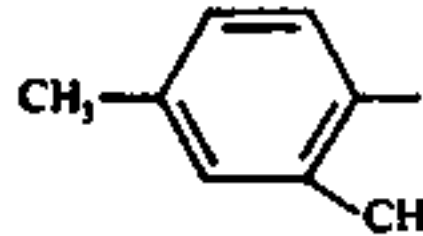
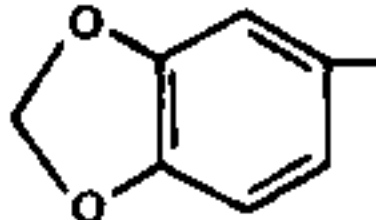
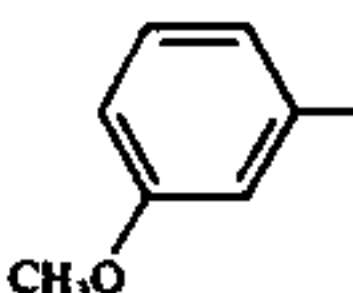
اگر اثر استخلاف بر روی ماهیت فسفرسانس کتونهای آروماتیک و، همچنین، رفتار آنها در کاهش نوری یا در برش نوع دوم نوریش، ملاحظه کنیم، وجود همبستگی میان آنها آشکاراست.



عمر بر حسب میلی ثانیه

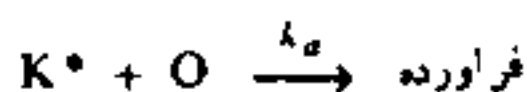
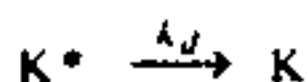
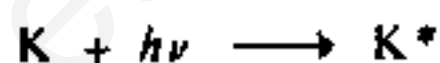
Ar	Φ_{II}	(پیکربندی)
C_6H_5-	۰/۴۲	۵ (n, π^*)
$p\text{-F}-\text{C}_6\text{H}_4-$	۰/۲۹	۴ (n, π^*)
$m\text{-F}-\text{C}_6\text{H}_4-$	۰/۳۸	۸ (n, π^*)
$m\text{-CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$	۰/۰۰۵	۳۷۰ (π, π^*)

کتونهای دارای پیکربندی π, π^* عمرهای بلندی برای ترازهای برانگیخته‌شان دارند و در کاهش نوری نیز نسبتاً غیرفعال هستند (کارایی کوانتومی آنها برای کاهش ناچیز است).

$\text{Ar}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	$\xrightarrow[\text{R H}]{h\nu}$	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{Ar}-\text{C}-\text{C}-\text{Ar} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	
Ar	$\Phi_{\text{Red'n}}$	(عمر بر حسب میلی ثانیه (پیکربندی)	
C_6H_5	.۰/۳۵	۳۱۰	(n, π^*)
$p\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}$.۰/۷۲	۰/۷	(n, π^*)
	.۰/۰۷	۱۷۰	(n, π^*)
	.۰/۰۰۲	۳۷۰	(n, π^*)
	.۰/۰۰۶	۲۵۰	(n, π^*)

۵ - ۸ مسائل

۱ - برای مکانیسم زیر، رابطه Φ_{R}/I_0 را به صورت تابعی از $1/[Q]$ به دست آورید. بهره کوانتومی برای افزایش فتوشیمیایی Φ_{R} است و غلظت اولفین نیز برابر $[Q]$ می باشد.



راهنمایی:

$$\Phi = \frac{\text{سرعت تشکیل فراورده}}{\text{سرعت جذب کوانتا}}$$

اهمیت برخوردگاه در نمودار Φ_{R}/I_0 بر حسب $1/[Q]$ در چیست؟ اهمیت شیب نمودار در چیست؟

۲ - در بسیاری از نمونه های برش نوع دوم نوریش، هر دو تراز (n, π^*) و (π, π^*) واکنش پذیر و فعال هستند. نمودار نمایش Φ_{R}/I_0 را بر حسب غلظت ترکیب خاموش ساز برای خاموش سازی که ترازهای یگانه و سه گانه را خاموش می سازد (نظیر دی - ترشتری - بوتیل نیتروکسید) رسم کنید.

مرجع

J. G. Calvert and J. N. Pitts, Jr., *Photochemistry*, New York: Wiley, 1966. Chapters 6 and 7.

تقارن اوربیتال مولکولی و شیمی فضایی واکنشهای تک مولکولی هماهنگ^۱

۶ - ۱ مقدمه

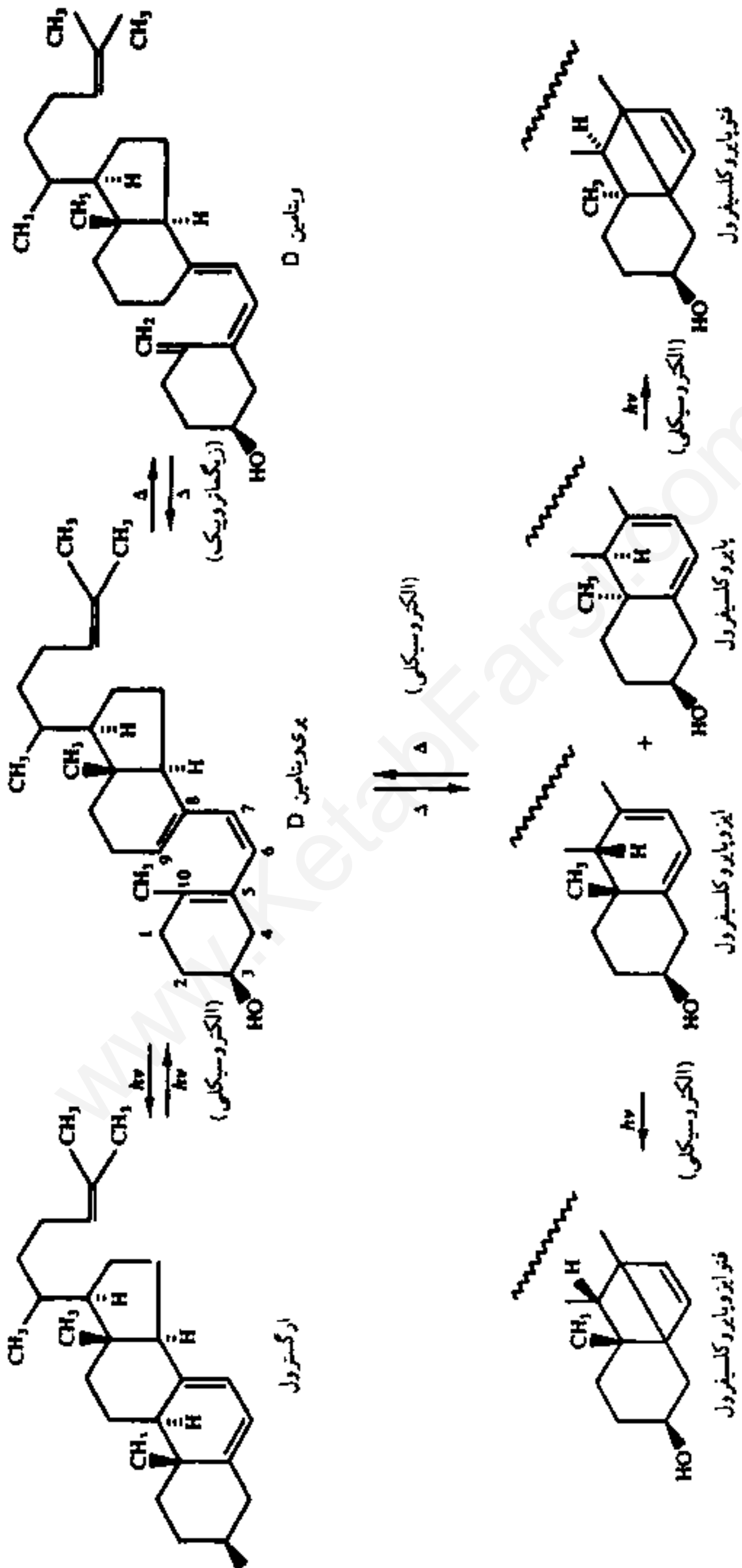
در فصلهای گذشته تفاوت بین فرایندهای گرمایی و فتوشیمیایی را مورد بحث قرار داده ایم؛ اکنون، به بررسی ویژگیهای مشترک آنها می پردازیم. بسیاری از واکنشهای هماهنگ، چه گرمایی و چه فتوشیمیایی، به میزان زیادی، خاصیت فضاویژگی^۲ نشان می دهند. علاوه بر این، اغلب دیده می شود که فرایندهای گرمایی و فتوشیمیایی مربوطه با اینکه هر دو فضاویژه هستند، اما، محصولاتی با شیمی فضایی متفاوت تولید می کنند. در این فصل شیمی فضایی واکنشهای الکتروسیکلی^۳ و زیگماتروپیک^۴ را از دیدگاه اوربیتال مولکولی بررسی خواهیم کرد.

شیمی مربوط به ویتامین D واکنشهای هماهنگ فضاویژگی زیادی را چه به صورت گرمایی و چه فتوشیمیایی نشان می دهد. تعجب آور است که پیش ماده ویتامین D، یک واکنش حلقوی شدن فتوشیمیایی انجام داده و به ارگسترول^۵ تبدیل می شود که دارای یک اتم هیدروژن در موقعیت ۹ و یک گروه متیل در موقعیت ۱۰ ترانس می باشد، در صورتی که، حلقوی شدن گرمایی، پایروکلسیفرول^۶ و ایزوپایروکلسیفرول^۷ می دهد که دارای استخلافهایی در موقعیتهای ۹ و ۱۰ سیس هستند. واکنشهای فتوشیمیایی سیستم دی ان در پایروکلسیفرول و ایزوپایروکلسیفرول شبیه تبدیل ارگسترول به پیش ماده ویتامین D^۸ نیستند. در عوض

ergosterol — ۵	concerted — ۱
pyrocalciferol — ۶	stereospecificity — ۲
isopyrocalciferol — ۷	electrocyclic — ۳
previtamin D — ۸	sigmatropic — ۴

ایزومر شدن به مشتقات سیکلوبوتن مشاهده می‌شود.

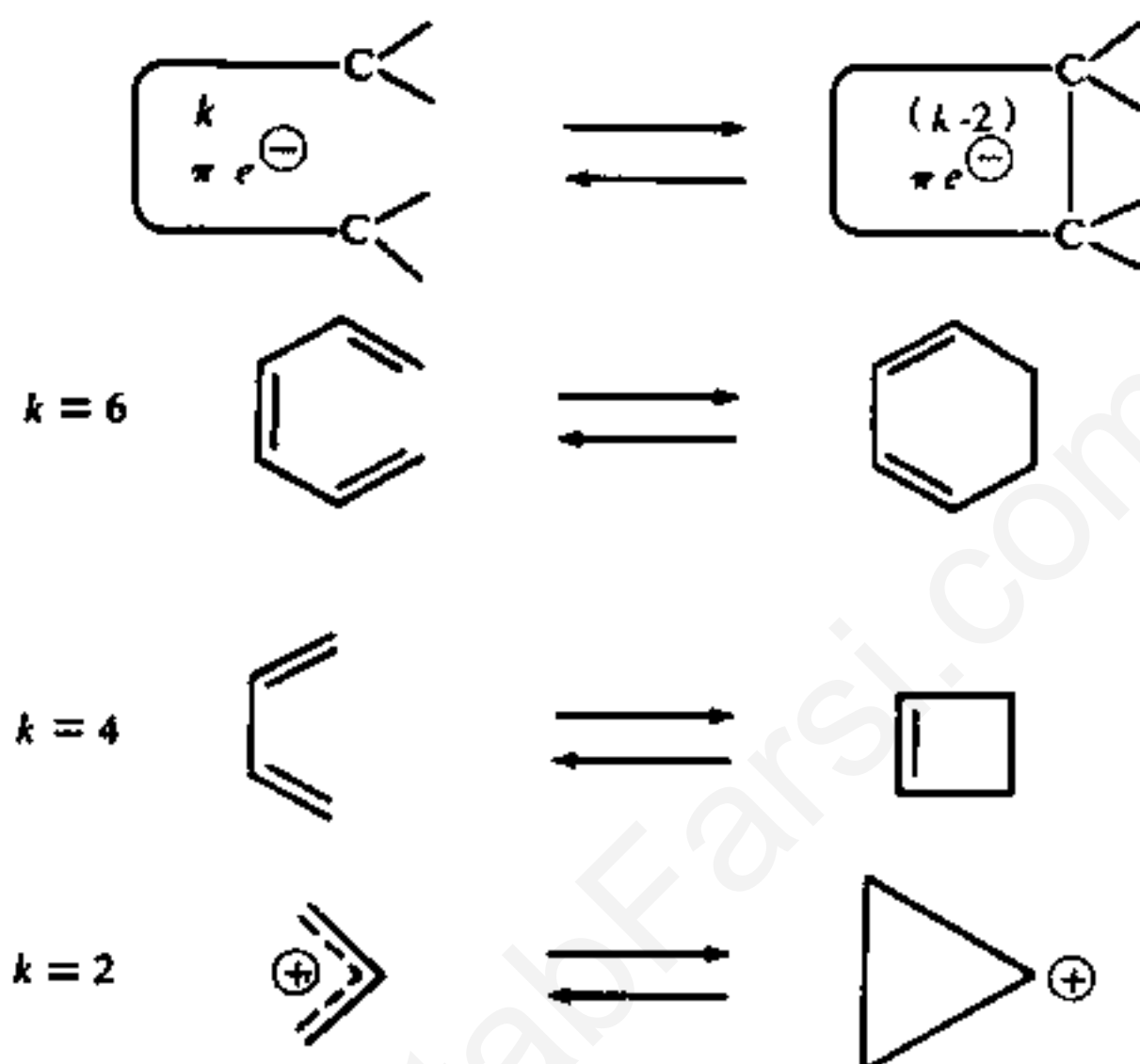
تبدیل پیش‌ماده ویتامین D به ویتامین D نمونه‌ای از انتقال گرمایی ۱، ۷ - هیدروژن می‌باشد.



شکل ۶-۱

۶-۲ واکنشهای الکتروسیکلی

واکنش الکتروسیکلی فرایندی است که در آن یک پیوند بین دو انتهای یک سیستم مزدوج π تشکیل می‌شود یا فرایند عکس آن. بنابراین، می‌توان بسته یا باز شدن الکتروسیکلی حلقه‌ها را مورد بحث قرار داد. اگر سیستم π زنجیره‌ای باز دارای $k\pi$ الکترون باشد، فرآورده حلقوی آن دارای $(k-2)\pi$ الکترون و یک پیوند σ اضافی خواهد بود.

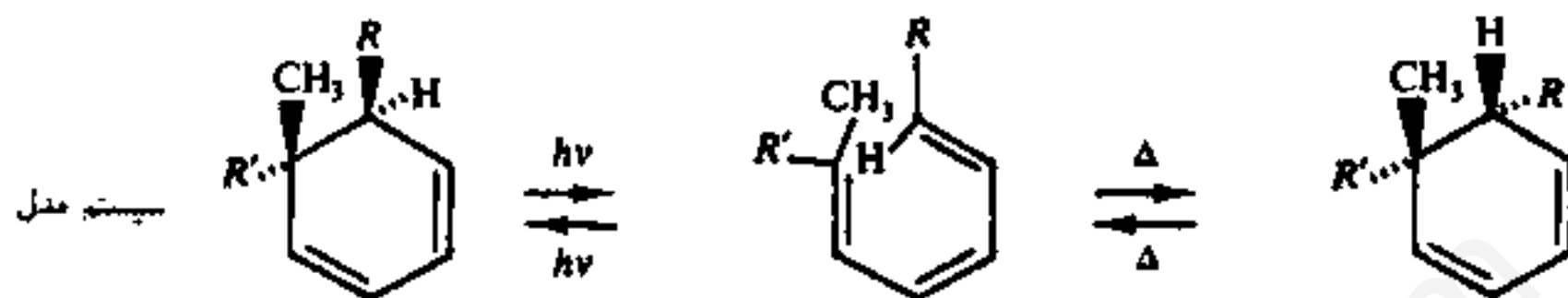
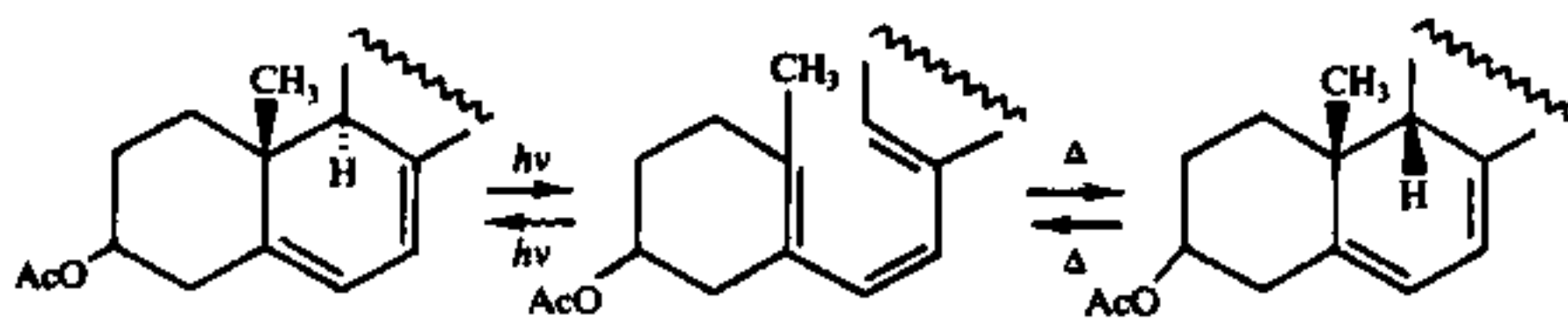


۶-۳ شیمی فضایی واکنشهای الکتروسیکلی

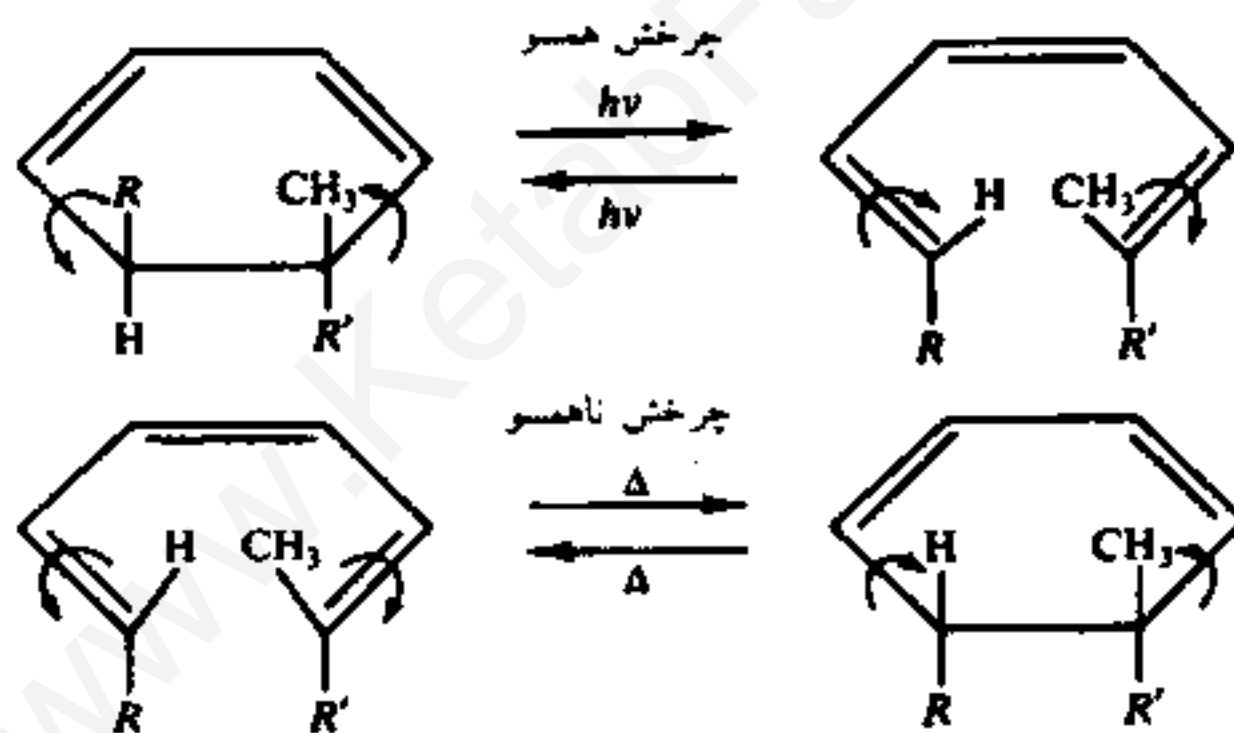
اجازه بدهید بسته شدن پیش‌ماده ویتامین D به ارگسترول (فتوشیمیایی) و ایزوپایروکلسیفرول (گرمایی) را به تفصیل بررسی کنیم. مهمترین مشخصه این سیستم، حضور یک تریان مزدوج در ماده اولیه و یک دیران در محصول می‌باشد. از آنجایی که واکنشهای فضاویژه مشابهی در سیستمهای سیکلوهگزا دیران - هگزاتریان دیگر نیز رخ می‌دهد، سیستم را به صورت الگوی نشان داده شده در زیر در نظر خواهیم گرفت. اگر مولکولها را از موقعیتی در صفحه حلقه نگاه کنیم متوجه می‌شویم که یک چرخش روی کربن متصل به گروههای استخلافی باید انجام بگیرد، زیرا این استخلافها در دیان اولیه در صفحه تقریباً عمود به صفحه کربنهای حلقه و در محصول در صفحه کربنهای تریان قرار می‌گیرند. هر دو کربن انتهایی ممکن است در یک جهت (چرخش همسو) یا در دو جهت مخالف (چرخش ناهمسو) بچرخند. چرخش همسو در باز و بسته شدن فتوشیمیایی؛ و چرخش ناهمسو در باز و بسته شدن گرمایی مشاهده می‌شود.

conrotation — ۱

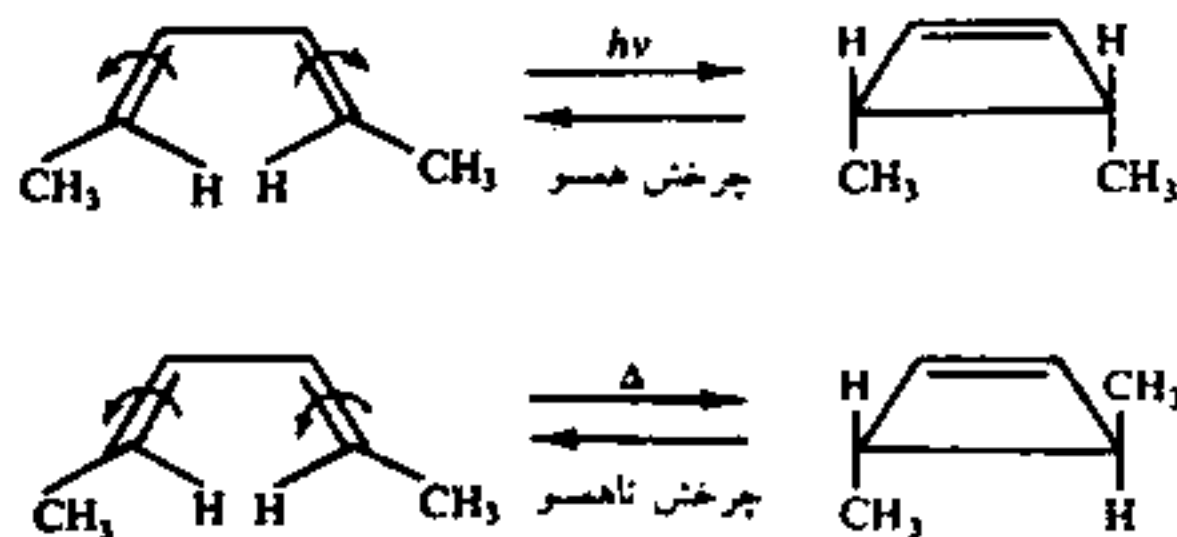
disrotation — ۲



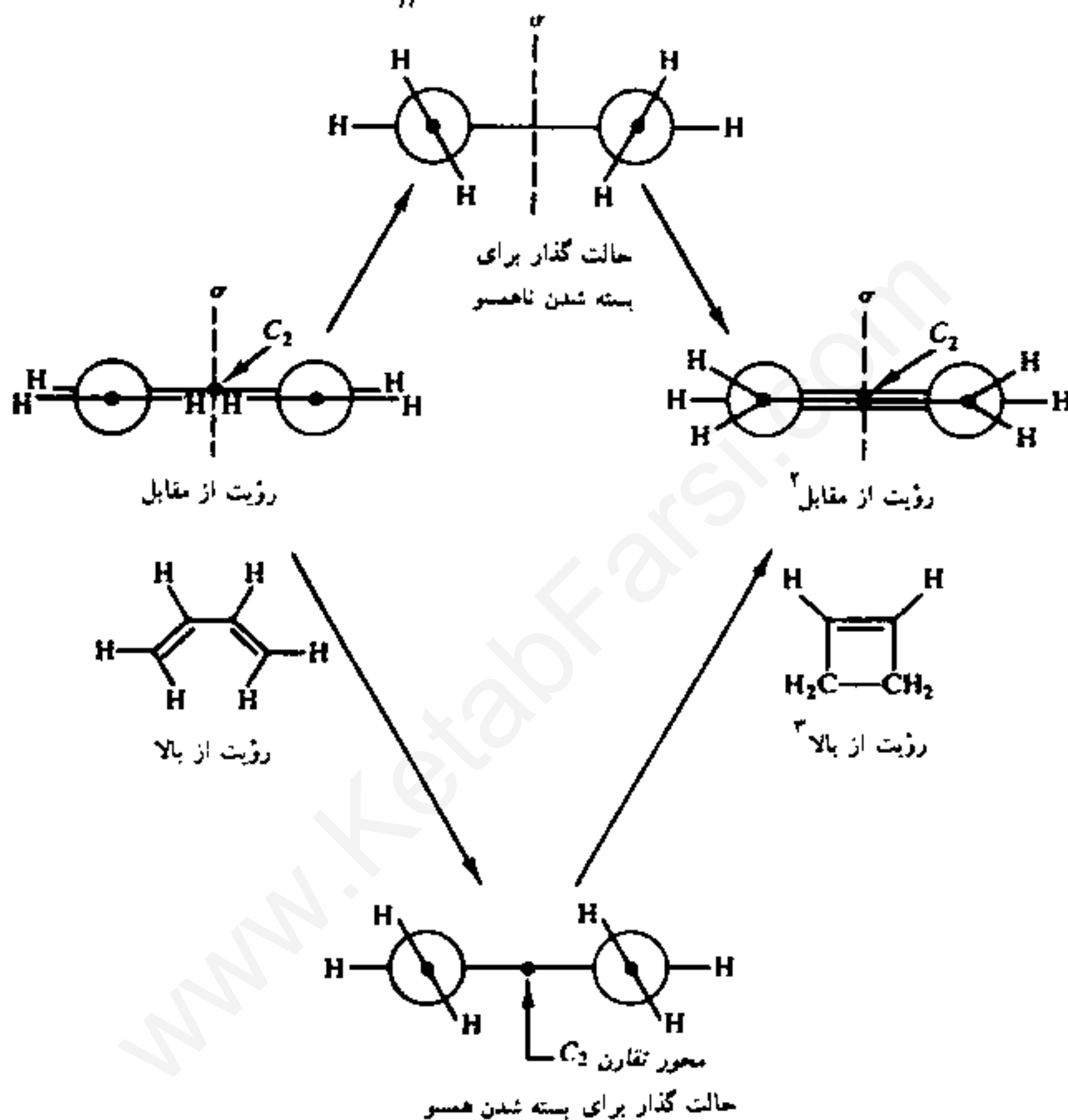
دو فرایند الکتروسیکلی، یعنی گرمایی و فتوشیمیایی، مراحل شیمی فضایی عکس هم را طی می کنند. در سیستم الگو، دو حالت برای چرخش همسو و دو حالت برای چرخش ناهمسو امکانپذیر است و به کار بردن حالت عکس در هر مورد منجر به پدید آمدن فرآورده های متفاوتی می شود. در سیستم های استروئیدی مشاهده یک حالت برای چرخش همسو و ناهمسو به خاطر فشار حلقه های اضافی می باشد.



حال فرایندی را که در آن یک سیستم ۱،۳- بوتادین به سیکلوهگزن تبدیل می شود بررسی می کنیم (به عنوان مثال، تبدیل ایزوپایروکلسیفرول به فتوایزوپایروکلسیفرول). در این مورد، حلقوی شدن فتوشیمیایی به صورت ناهمسو، و حلقوی شدن گرمایی به صورت همسو می باشد.



حال اجازه بدهید بحث را یک مرحله دیگر ساده کرده و حلقوی شدن ۳، ۱ - بوتادین را بررسی کنیم. خواص تقارنی سیس - بوتادین طوری است که یک صفحه تقارن (σ) عمود بر صفحه مولکول دارد که پیوند یگانه کربن - کربن را به دو نیم کرده و نیز یک محور تقارن C_2 که در صفحه مولکول بوده و به فاصله یکسانی از کربنهای ۱ و ۲ و کربنهای ۳ و ۴ قرار دارد. یک محور C_n محوری با n - مرتبه چرخش تقارنی نامیده شده و نیز محوری است که چرخش حول آن به میزان $\frac{360^\circ}{n}$ تصویر یکسانی را پدید می آورد.

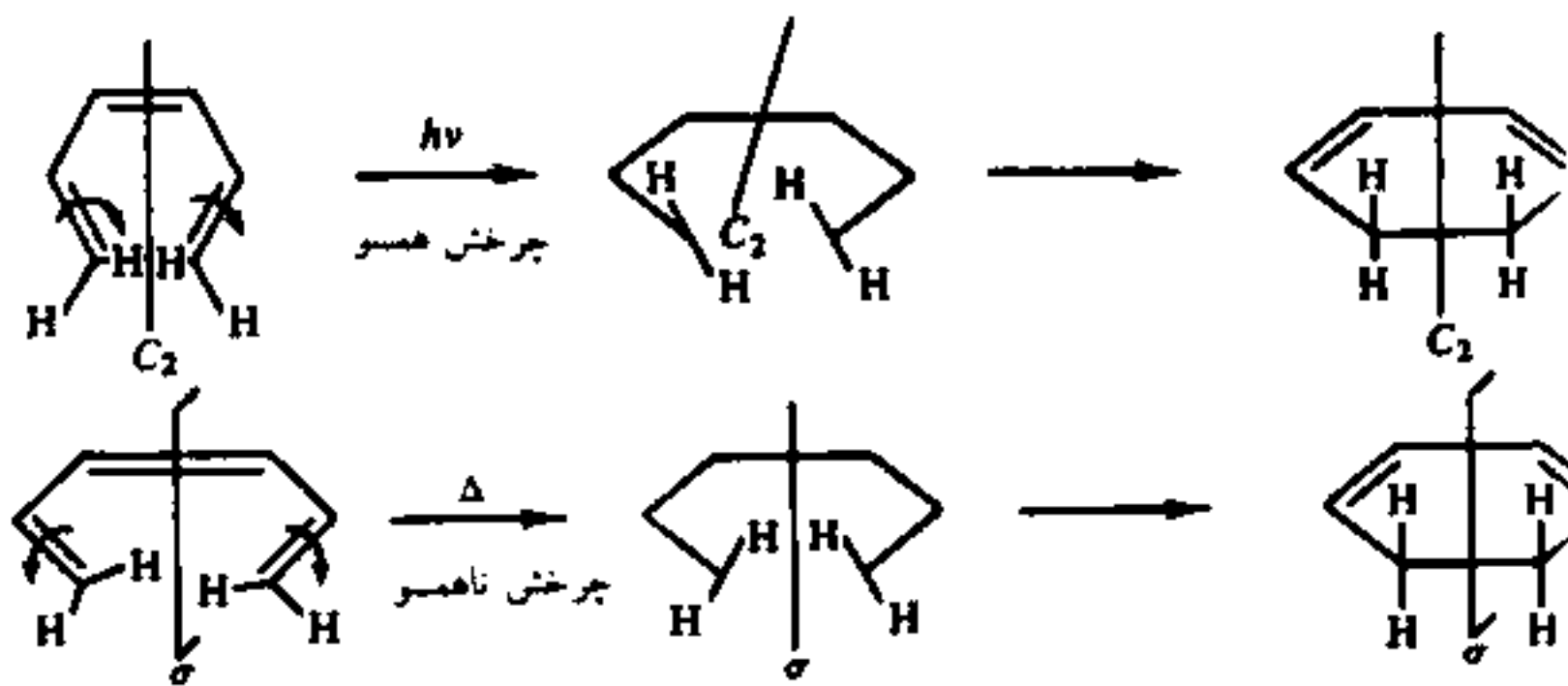


در حلقوی شدن فتوشیمیایی ناهمسو مولکول در طول واکنش تقارن صفحه ای را حفظ می کند در صورتی که در حلقوی شدن گرمایی تقارن محوری C_2 ابقاء می شود. این خواص تقارنی از خصوصیات مشخصه چرخش همسو و ناهمسو در حلقوی شدن پلی انهای مزدوج غیر استخلافی می باشد. در حلقوی شدن فتوشیمیایی همسو ۱، ۳، ۵ - هگزاتری آن تقارن محوری C_2 و در حلقوی شدن گرمایی ناهمسو تقارن صفحه ای حفظ می شود.

n-fold axis of symmetry — ۱

front view — ۲

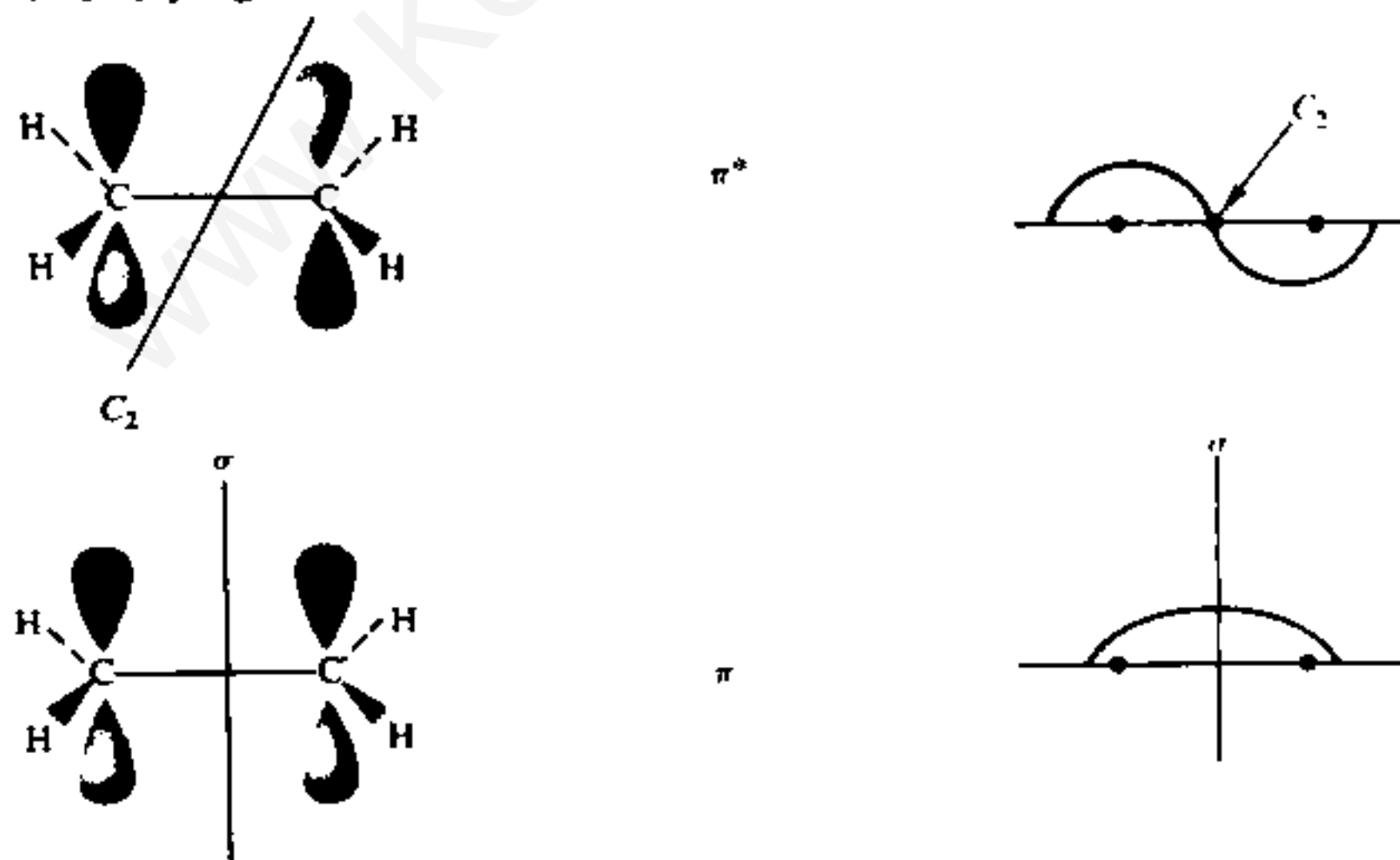
top view — ۳



۶-۴ خواص تقارنی اوربیتالهای مولکولی

تابع موجی اوربیتال π اتیلن گرهی ندارد، در صورتی که تابع موجی اوربیتال π^* دارای یک گره می باشد. اکنون، به یک نمایش ساده توابع موجی که علائم نسبی تابع موجی را در قسمتهای مختلف مولکول نشان بدهد نیاز داریم. برای این منظور از نمایش یک اوربیتال اتمی با علائم نسبی نشان داده شده به وسیله لبهای سایه و روشن که مربوط به علامت تابع موجی است استفاده خواهیم کرد.

اوربیتال π اتیلن دارای یک صفحه تقارن σ می باشد که مولکول را به دو نیم تقسیم کرده و عمود بر صفحه مولکول است. اوربیتال π^* دارای محور تقارن C_2 در صفحه مولکول می باشد که بر پیوند کربن-کربن عمود و مولکول را به دو نیم تقسیم می کند. اوربیتال π دارای تقارن محوری C_2 که برای اوربیتال π^* تعریف شده نبوده و اوربیتال π^* تقارن صفحه ای مختص اوربیتال π را ندارد. بنابراین، دو اوربیتال در اثر به کارگیری عملیات تقارنی σ (انعکاس در یک صفحه) و C_2 (چرخش 180° حول یک محور مشخص) به طور متقارنی تبدیل می شوند. یک اوربیتال در صورتی نسبت به یک عمل تقارنی، مستقار است که ی را تولید کند و در صورتی که شکل یکسانی را پدید نیاورد، نامستقار



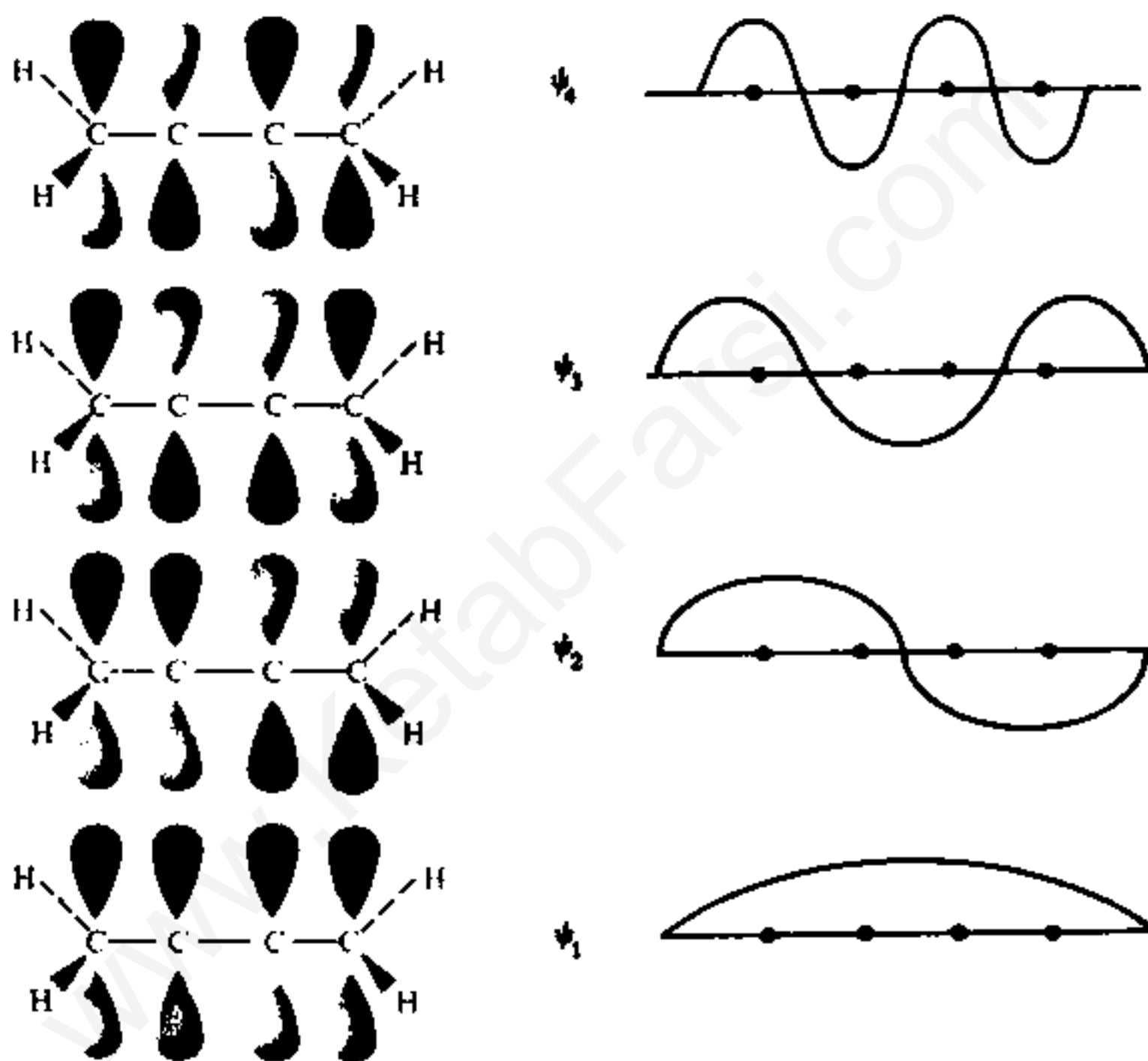
نمایش اوربیتال اتمی

نمایش موجی

خواهد بود. اوربیتال π اتیلن نسبت به صفحه σ متقارن (S) و نسبت به چرخش حول محور C_2 نامتقارن (A) می باشد. اوربیتال π^* اتیلن نسبت به صفحه σ نامتقارن و نسبت به محور C_2 متقارن است.

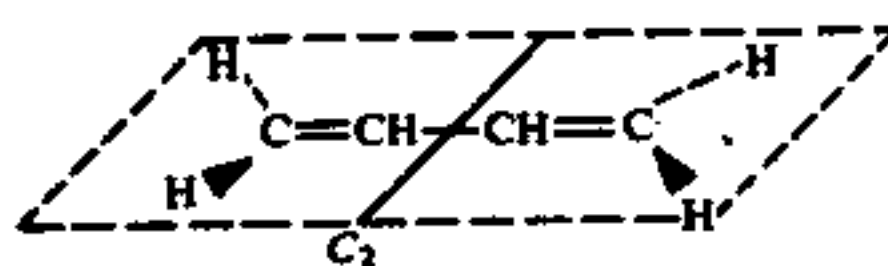
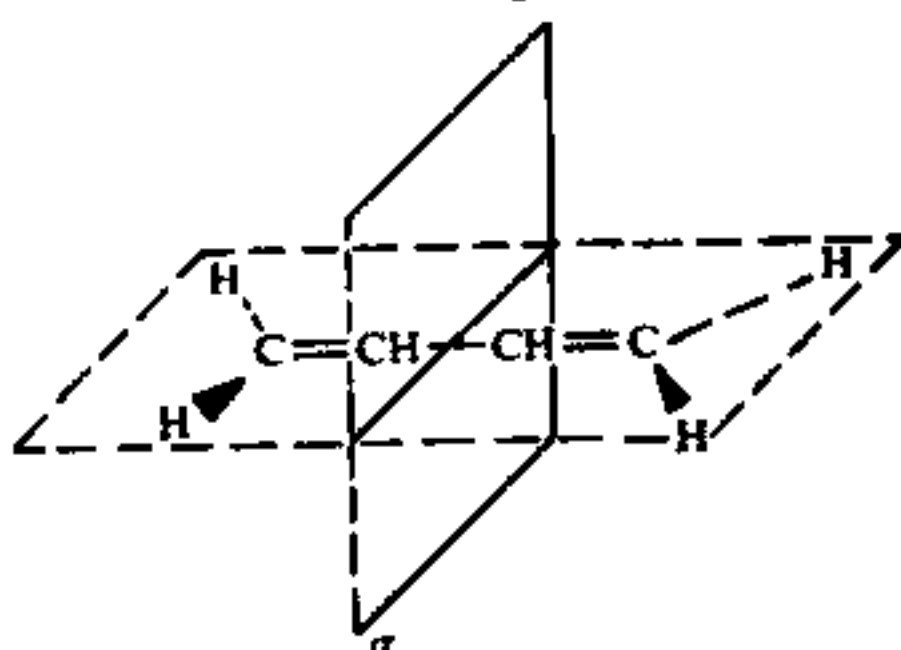
C_2	عنصر تقارن σ
(S) متقارن	(A) نامتقارن π^*
(A) نامتقارن	(S) متقارن π

اوربیتالهای π بوتادین نیز می توانند نسبت به صفحه تقارن و محور تقارن C_2 نشان داده شده به صورت متقارن و یا نامتقارن طبقه شوند. نتایج در جدول ۶ - ۱ نشان داده شده اند.



نمایش اوربیتال اتیلن
(با علامت تابع موجی نشان داده شده)

نمایش موجی

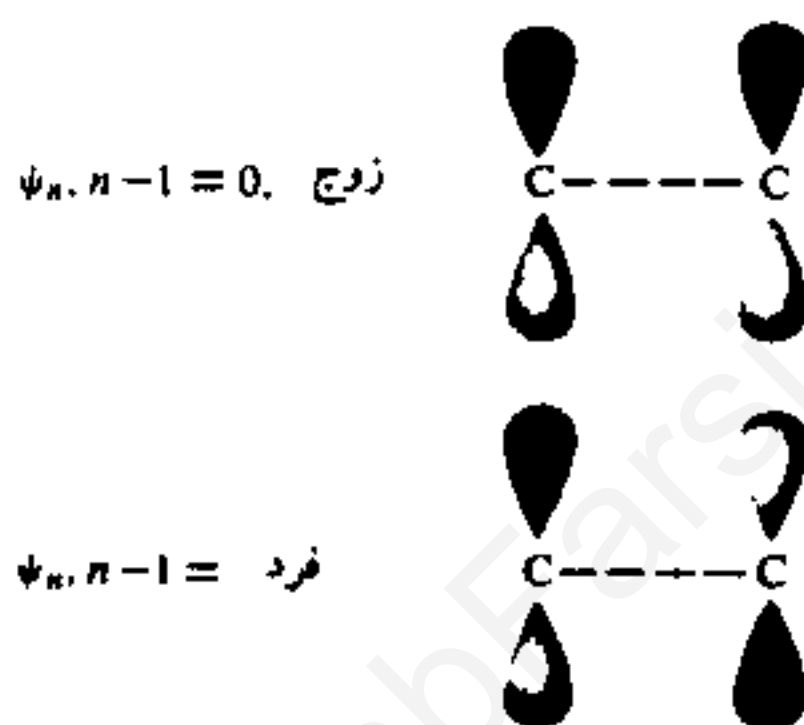


symmetry element — ۱

جدول ۱ - ۶

	σ	C_2
ψ_4	A	S
ψ_3	S	A
ψ_2	A	S
ψ_1	S	A

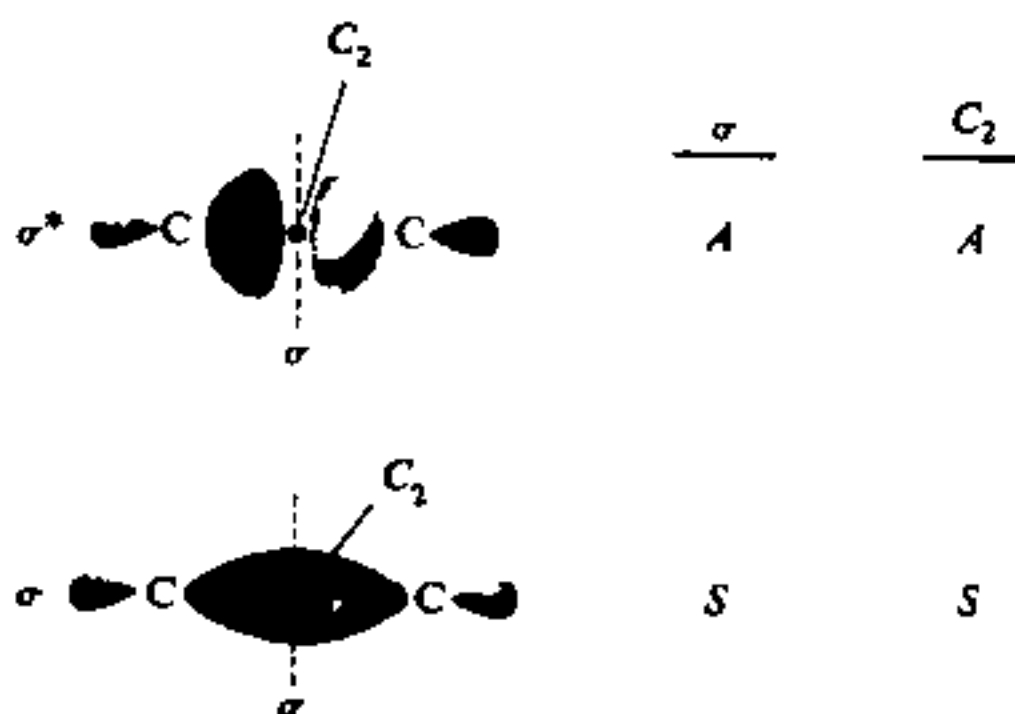
حال این نتایج می‌توانند به هر سیستم مزدوج خطی π تعمیم داده شوند و تابع موجی ψ_n تعداد $n-1$ گره خواهد داشت. وقتی $n=1$ یا یک عدد صحیح زوج باشد، n نسبت به صفحه σ متقارن و نسبت به محور C_2 نامتقارن خواهد بود. هنگامی که $n=1$ ، یک عدد صحیح فرد باشد، n نسبت به صفحه σ نامتقارن و نسبت به محور C_2 متقارن خواهد بود.



جدول ۲ - ۶

	σ	C_2
زوج $\psi_n, n-1=0$	S	A
فرد $\psi_n, n-1=1$	A	S

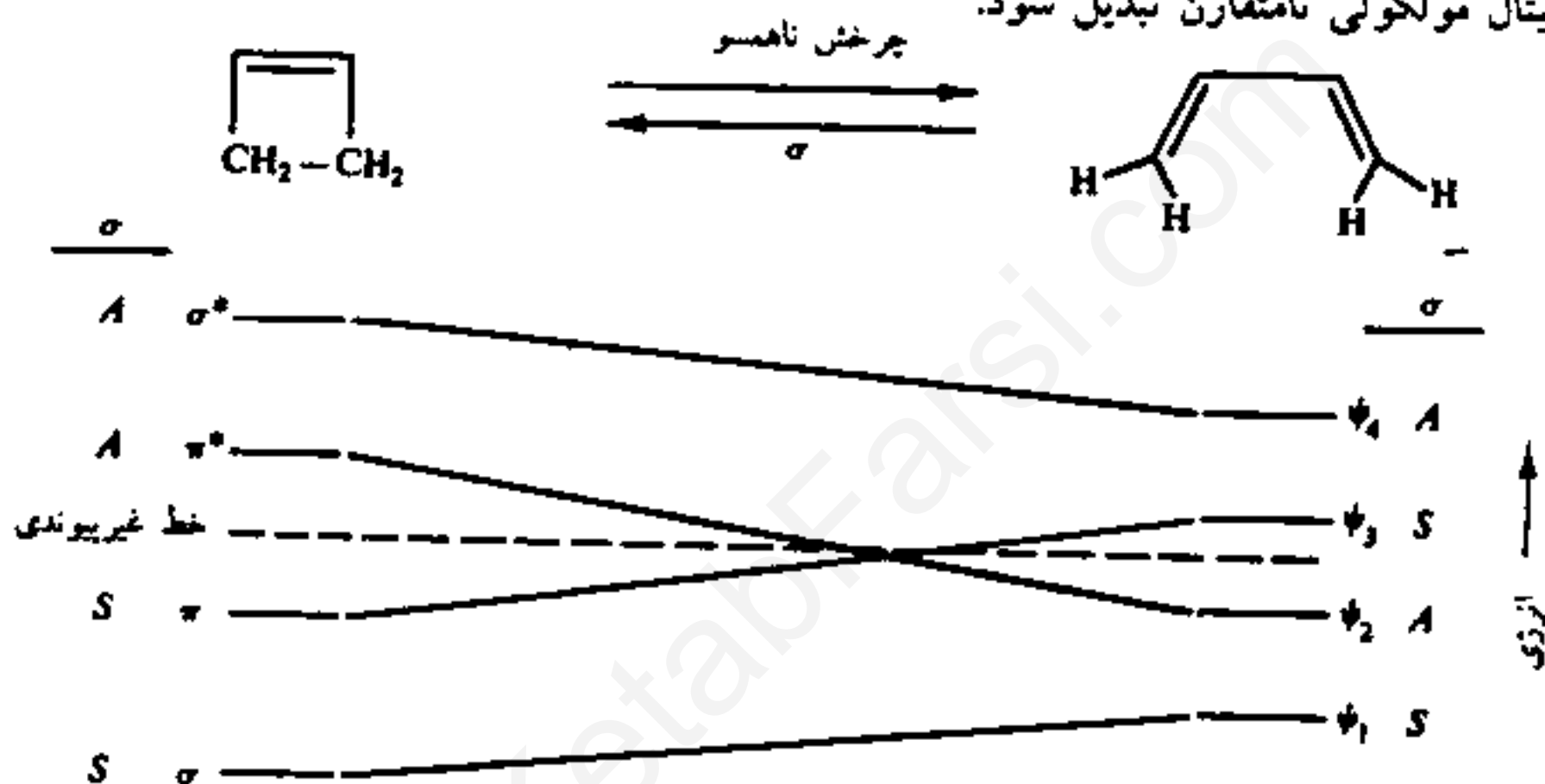
اوربیتال‌های زیگما نیز می‌توانند نسبت به عملیات تقارنی (C_2 و σ) که در بالا توضیح داده شد طبقه‌بندی شوند.



نعایش اوربیتال اتمی

۶-۵ کنترل تقارنی واکنشهای الکتروسیکلی

اکنون در وضعیتی هستیم که می‌توانیم یک واکنش الکتروسیکلی را براساس تقارن اوربیتالی بررسی کنیم. تبدیل سیکلوبوتن به بوتادین، از طریق چرخش ناهمسو، را در نظر بگیرید. اوربیتالهایی که مستقیماً در سیکلوبوتن تغییر می‌کنند عبارتند از اوربیتالهای σ ، π و اوربیتالهای ضدپیوندی مربوطه σ^* و π^* و در بوتادین اوربیتالهایی که تحت تأثیر قرار می‌گیرند اوربیتالهای ψ_1 ، ψ_2 ، ψ_3 و ψ_4 هستند. طی واکنش، تقارن صفحه‌ای حفظ می‌شود. در یک واکنش هماهنگ ضرورت دارد که در طول واکنش تقارن اوربیتالی حفظ شود. این به آن معنی است که یک اوربیتال مولکولی متقارن در ماده اولیه باید به یک اوربیتال مولکولی متقارن در محصول تبدیل شده و همچنین، یک اوربیتال مولکولی متقارن باید به یک اوربیتال مولکولی نامتقارن تبدیل شود.



اوربیتالهایی که با هم مرتبط هستند (به یکدیگر تبدیل می‌شوند) به وسیله خطوطی به هم متصل می‌شوند (شکل بالا) بلافاصله اطلاعات مفیدی از این نمودار همبستگی قابل حصول است. نخست اینکه حالت پایه سیکلوبوتن $\sigma^2 \pi^2$ با یک حالت برانگیخته مضاعف $\psi_1^2 \psi_3^2$ بوتادین مرتبط است. حالت‌های برانگیخته مضاعف (دو الکترون به اوربیتالهای با انرژی بالاتر ارتقاء پیدا می‌کنند) حالت‌های خیلی پر انرژی هستند و این به وضوح فرایند نامطلوب می‌باشد. براساس تقارن اوربیتالی این فرایند ممنوع است. برای اینکه یک واکنش گرمایی از نظر تقارنی مجاز باشد باید حالت پایه ماده اولیه با حالت پایه محصول مرتبط باشد. برای مجاز بودن یک واکنش فتوشیمیایی اولین حالت برانگیخته ماده اولیه باید با اولین حالت برانگیخته محصول در ارتباط باشد. بررسی بیشتر نشان می‌دهد که اولین حالت برانگیخته سیکلوبوتن $\sigma^2 \pi \pi^1$ با اولین حالت برانگیخته بوتادین $\psi_1^2 \psi_3^2$ در ارتباط است. فرایند ناهمسو به طور

correlation diagram — ۱

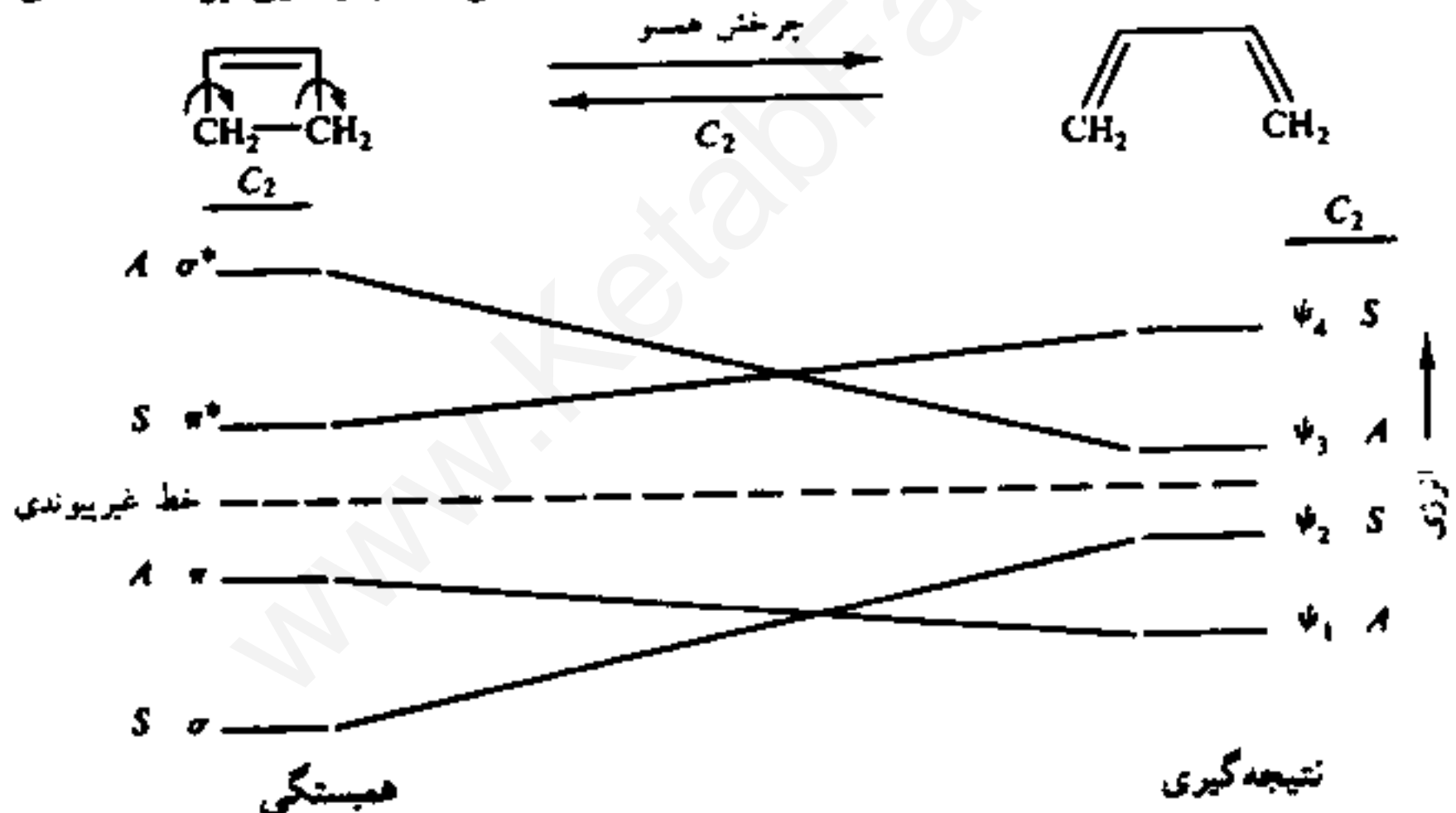
configuration — ۲

* در این تشریح مربوط به بیکریندیهای حالت پایه و برانگیخته، فقط اوربیتالهایی که تغییر می‌کنند گنجانده شده‌اند. این تشریح شبیه تشریح مربوط به انتهاست، به عنوان مثال حالت پایه اتم کربن، $1s^2 2s^2 2p^1$ می‌باشد.

فتوشیمیایی مجاز می باشد (در هر دو جهت).

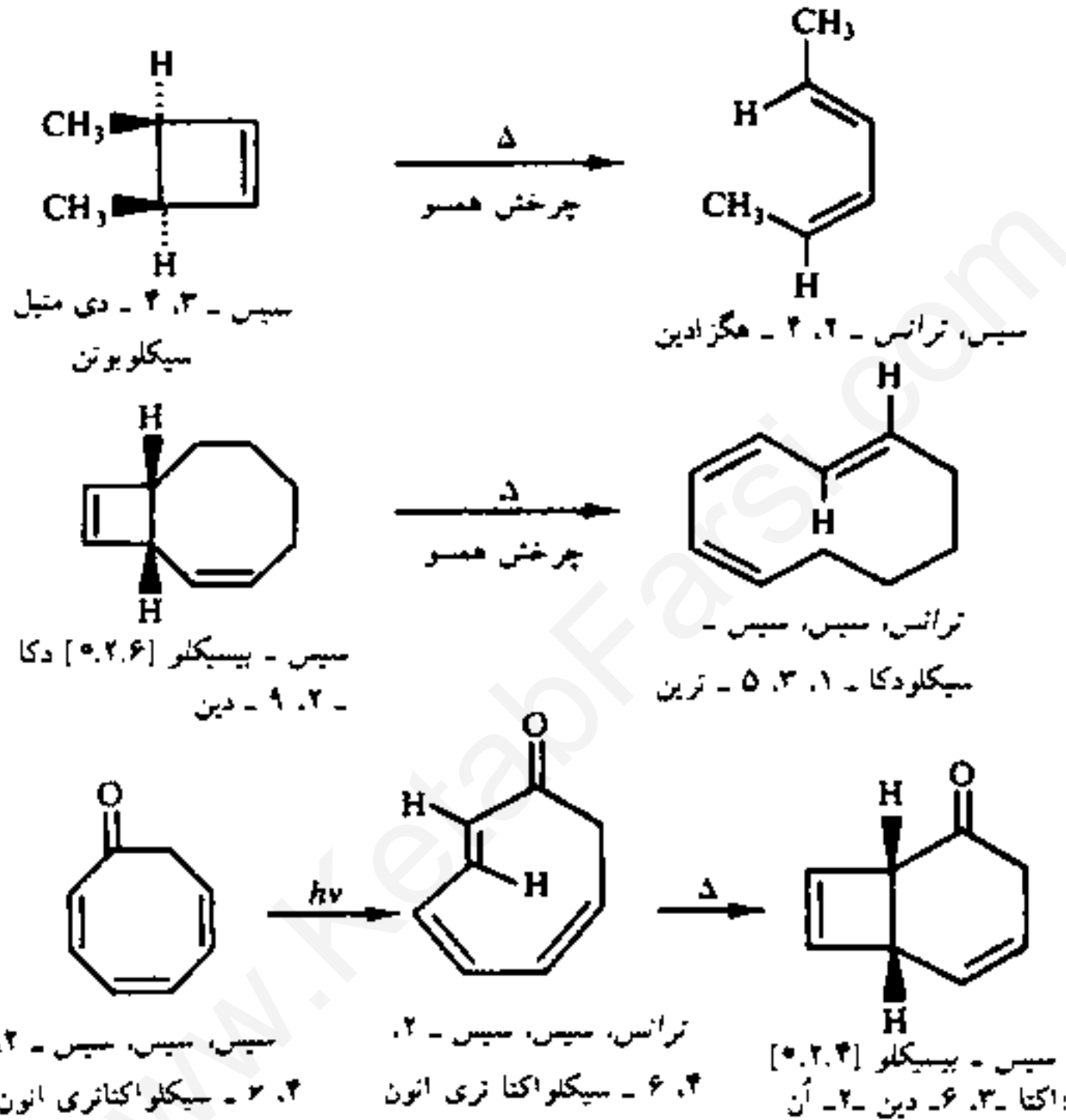
همبستگی	نتیجه گیری
$\sigma^2 \pi^2 \longrightarrow \psi_1^2 \psi_2^2$ حالت پایه \longrightarrow حالت برانگیخته بالاتر حالت پایه \longrightarrow حالت برانگیخته بالاتر	تبدیل گرمایی ناهمسو سیکلوبوتن به بوتادین ممنوع می باشد.
$\sigma^2 \pi^2 \longrightarrow \psi_1^2 \psi_2^2$ حالت پایه \longrightarrow حالت برانگیخته بالاتر	تبدیل گرمایی ناهمسو بوتادین به سیکلو بوتن ممنوع است.
$\sigma^2 \pi \pi^* \longrightarrow \psi_1^2 \psi_2 \psi_3$ اولین حالت برانگیخته \longrightarrow اولین حالت برانگیخته	تبدیل فتوشیمیایی ناهمسو در هر دو جهت مجاز است.

حال تبدیل همسو سیکلوبوتن به بوتادین را که در آن محور تقارن C_2 ابقاء می شود بررسی کنید. اوربیتالها اکنون به طریقی با هم مرتبط می شوند که حالت پایه سیکلوبوتن $\sigma^2 \pi^2$ با حالت پایه بوتادین $\psi_1^2 \psi_2^2$ در ارتباط باشد. بنابراین فرایند گرمایی همسو در هر دو جهت مجاز است. نخستین حالت برانگیخته سیکلوبوتن با یک حالت برانگیخته بالاتر بوتادین مرتبط می شود. بنابراین، باز شدن فتوشیمیایی همسو غیر مجاز است. بحث مشابه نشان می دهد که بسته شدن فتوشیمیایی همسو بوتادین نیز غیر مجاز می باشد.



$\sigma^2 \pi^2 \longrightarrow \psi_1^2 \psi_2^2$ حالت پایه \longrightarrow حالت پایه	فرایند گرمایی همسو در هر دو جهت مجاز می باشد.
$\sigma^2 \pi \pi^* \longrightarrow \psi_1^2 \psi_2 \psi_3$ اولین حالت برانگیخته \longrightarrow حالت برانگیخته بالاتر	باز شدن فتوشیمیایی همسو سیکلوبوتن به بوتادین ممنوع است.
$\psi_1^2 \psi_2 \psi_3 \longrightarrow \sigma \pi \pi^*$ اولین حالت برانگیخته \longrightarrow حالت برانگیخته بالاتر	بسته شدن همسو فتوشیمیایی بوتادین به سیکلوبوتن ممنوع است.

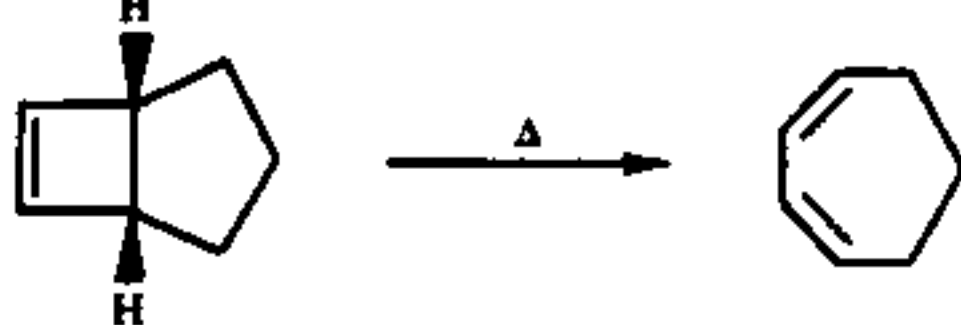
دست می‌دهند. اول اینکه باز شدن گرمایی یک سیکلوبوتن باید یک فرایند همسو باشد. دوم اینکه بسته شدن فتوشیمیایی بوتادین به سیکلوبوتن باید یک فرایند ناهمسو باشد. این پیشبینیها با نتایج تجربی مطابقت دارند. ایزومری شدن گرمایی سیس - ۴،۳ - دی متیل سیکلوبوتن تولید سیس، ترانس - ۴،۲ - هگزادین و سیس - بیسیکلو [۰.۲.۶] دکا - ۹،۲ - دین تولید ترانس، سیس، سیس - ۵،۳،۱ - سیکلودکاترین می‌کند. ایزومری شدن فتوشیمیایی سیس، سیس، سیس - ۶،۴،۲ - سیکلواکتاتری انون تولید ترانس، سیس، سیس - ۶،۴،۲ - سیکلواکتاتری انون می‌کند که به روش گرمایی طی یک فرایند همسو به سیس - بیسیکلو [۰.۲.۴] اکتا - ۶،۳ - دین - ۲ - آن تبدیل می‌شود.



واکنشهای بسته شدن ناهمسو حلقه ایزوپایروکلسیفرول و پایروکلسیفرول (صفحه ۸۸) به طریق فتوشیمیایی نیز با نتایج پیش بینی مطابقت دارد.

هیچ کدام از مثالهای بالا دارای تقارن لازم برای ساختن نمودار همبستگی نمی باشند. به طور کلی، باید با چشمپوشی از استخلافها، جهت تجزیه و تحلیل سیستم، ساختار مولکول را ساده کنیم. تصور ما بر این است که تجزیه و تحلیل یک سیستم مادر ساده در مورد مشتقهای استخلافی آن نیز کاربرد دارد.

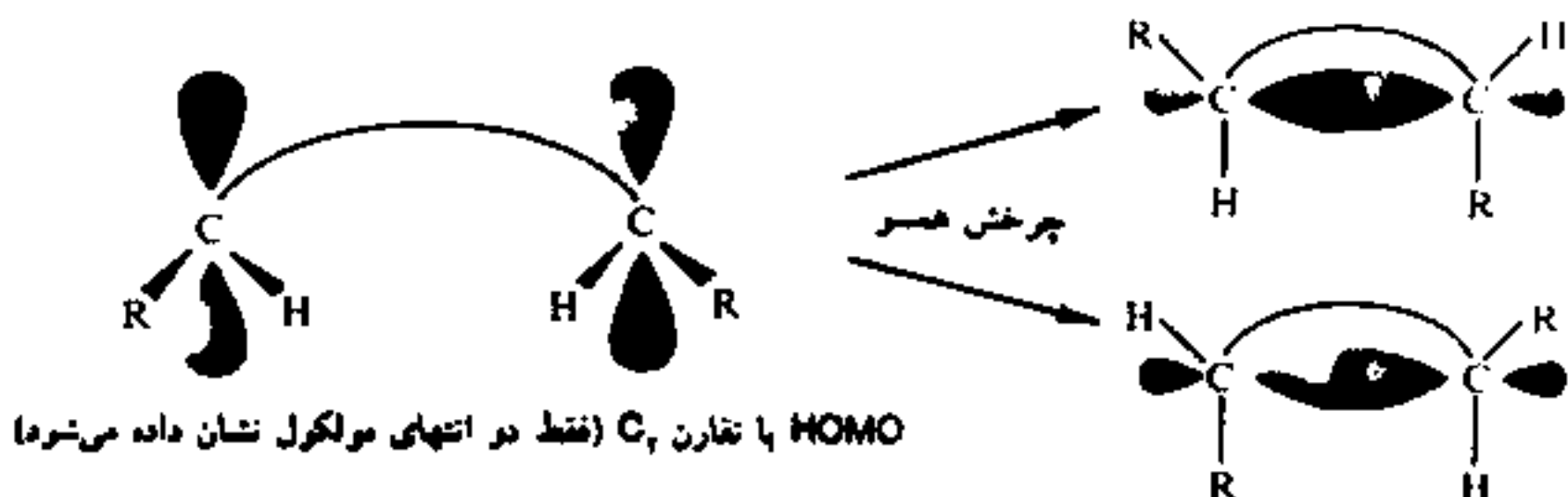
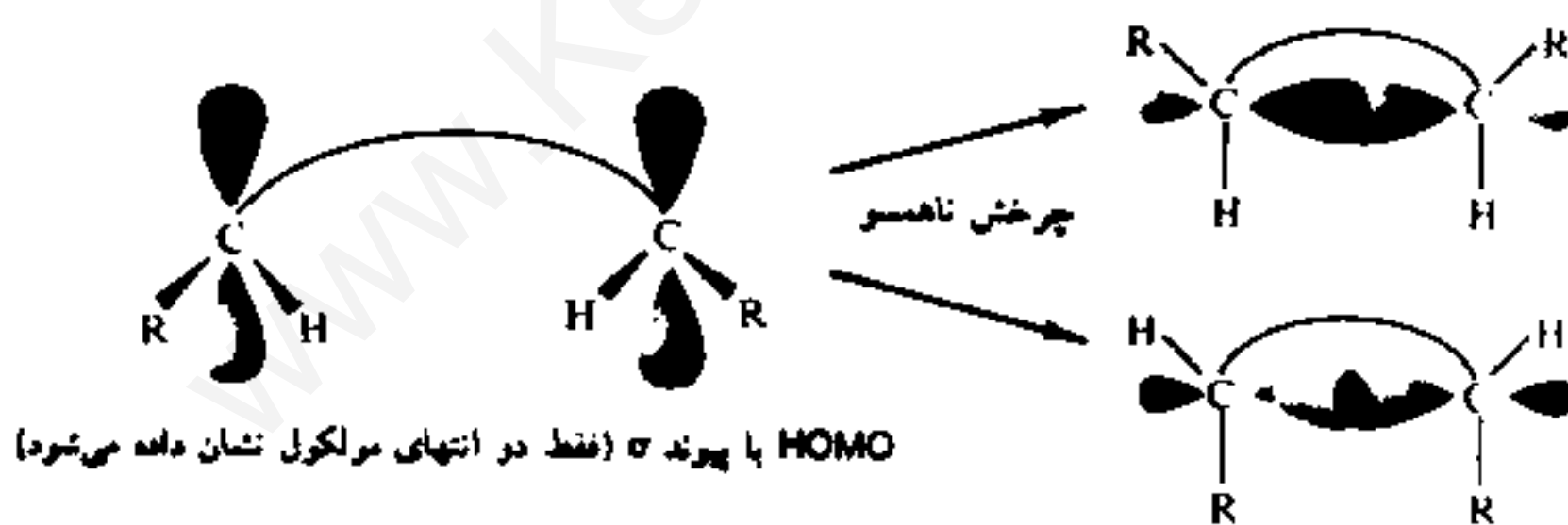
مثالهایی وجود دارند که با بحث تقارن اوربیتالی توسعه یافته در بالا مطابقت ندارند. به عنوان مثال بیسیکلو [۰.۲.۳] هپت - ۶ - آن به روش گرمایی به سیس، سیس - سیکلو هپتا - ۳،۱ - دین ایزومری می‌شود. این واکنش به گرمای خیلی بالاتری نیاز دارد و احتمالاً هماهنگ نمی‌باشد.



سیس، سبس - سیکلوهیتا - ۱، ۳ - دین سبس - بیسیکلو [۵.۲.۳] هبت - ۶ - ان

بحث تقارن اوربیتالی به مامی گوید که در یک مسیر هماهنگ چه اتفاقی می‌تواند رخ دهد، اما، تمام واکنشها از طریق مسیر هماهنگ انجام نمی‌گیرند. هر واکنش گرمایی غیرمجاز ممکن است تحت شرایط سخت انجام گیرد. ممکن است این سؤال مطرح شود که بین یک فرایند مجاز از نظر تقارن اوربیتالی و یک فرایند غیرمجاز در یک سیستم یکسان، چه مقدار اختلاف انرژی وجود دارد. تخمین اختلاف انرژیهای فعالسازی برای مسیرهای مجاز و غیرمجاز در محدوده $15 - 10 \text{ kcal/mol}$ قرار می‌گیرد. این اختلاف انرژی، مقدار قابل ملاحظه‌ای است و مسیر واکنشها را تعیین می‌کند.

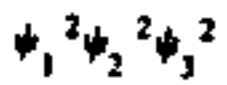
نمودار همبستگی نشان می‌دهد که چرا تقارن اوربیتالی شیمی فضایی واکنشهای هماهنگ را کنترل می‌کند اما ساختن آنها به اندکی زمان نیاز دارد. اکنون برای پیش‌بینی سریع، به روشی ساده متوسل می‌شویم. این روش بر مبنای این نظریه که شبمی فضایی یک فرایند الکتروسیکلی به وسیله تقارن بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده ($HOMO$) جفت زنجیر - باز تعیین می‌شود استوار است. اگر بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده دارای تقارن صفحه، σ ، باشد فرایند ناهمسو خواهد بود. اگر بالاترین اوربیتال مولکولی دارای تقارن محوری، C_p ، باشد فرایند همسو خواهد بود. دلایل نهفته در پشت این قاعده از اینجا قابل درک است که این نکته را به خاطر بیاوریم که همپوشانی توابع موجی هم‌علامت پیوندی است در صورتی که همپوشانی توابع موجی با علامت مخالف ضدپیوندی می‌باشد.





حالت ایستاده

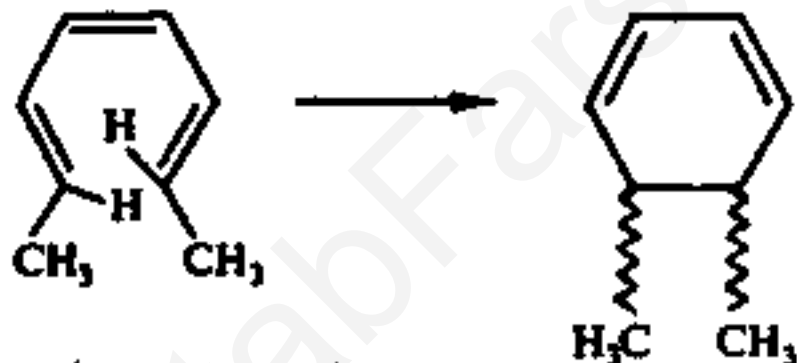
اولین حالت برانگیخته



هگزاترین

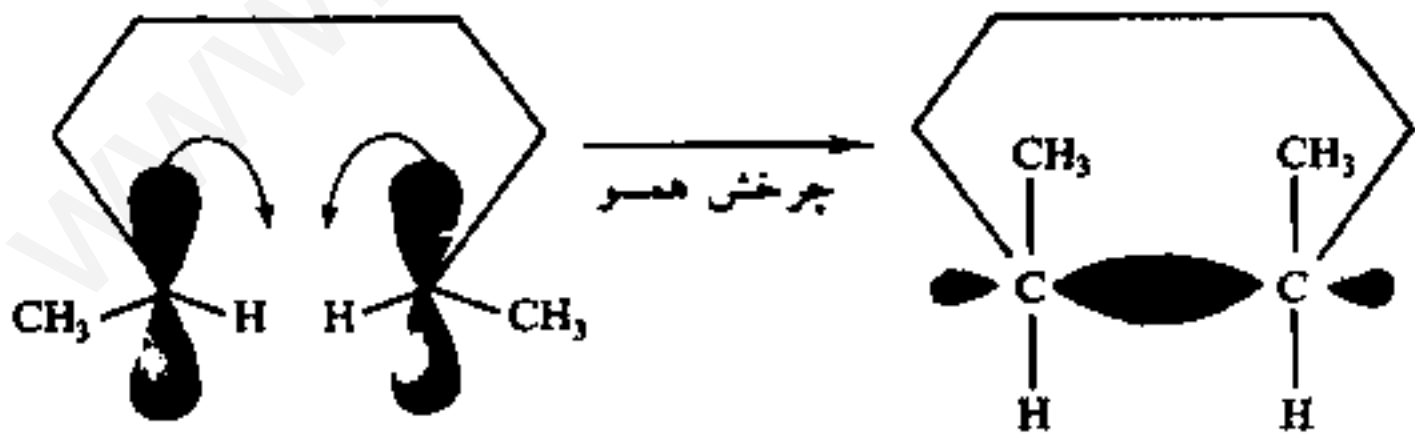


از آنجایی که ψ_4 دو گره دارد، تقارن σ خواهد داشت، یعنی تابع موجی در دو انتهای سیستم هگزاترین علامت یکسانی دارد. بنابراین، فرایند گرمایی به صورت ناهمسو خواهد بود و منجر به سیس-۵،۶-دی متیل سیکلو هگزا-۱،۳-دین خواهد شد.

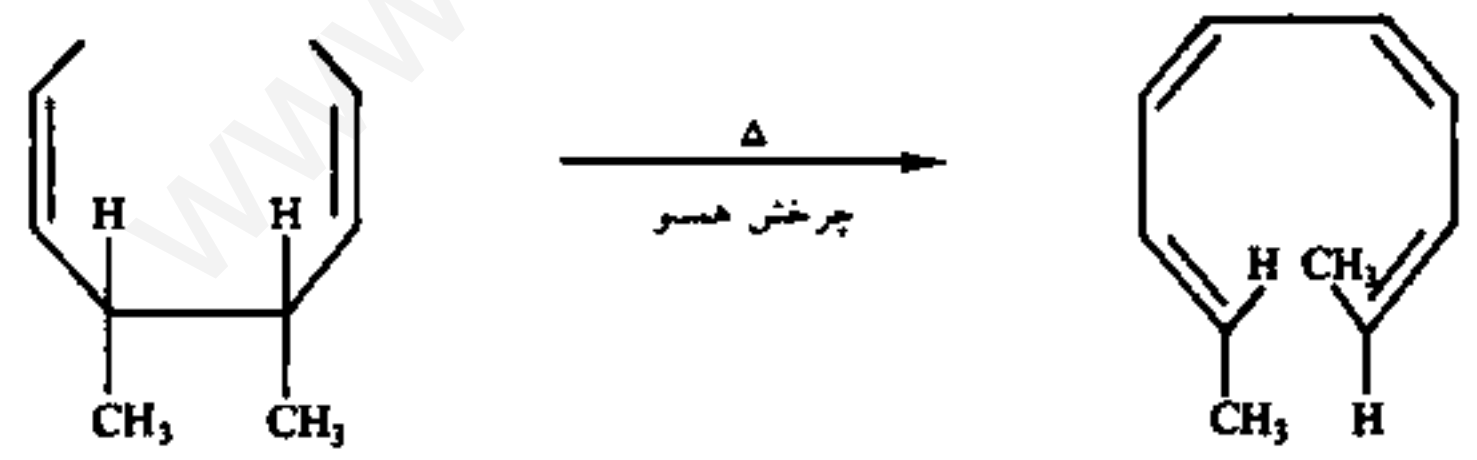
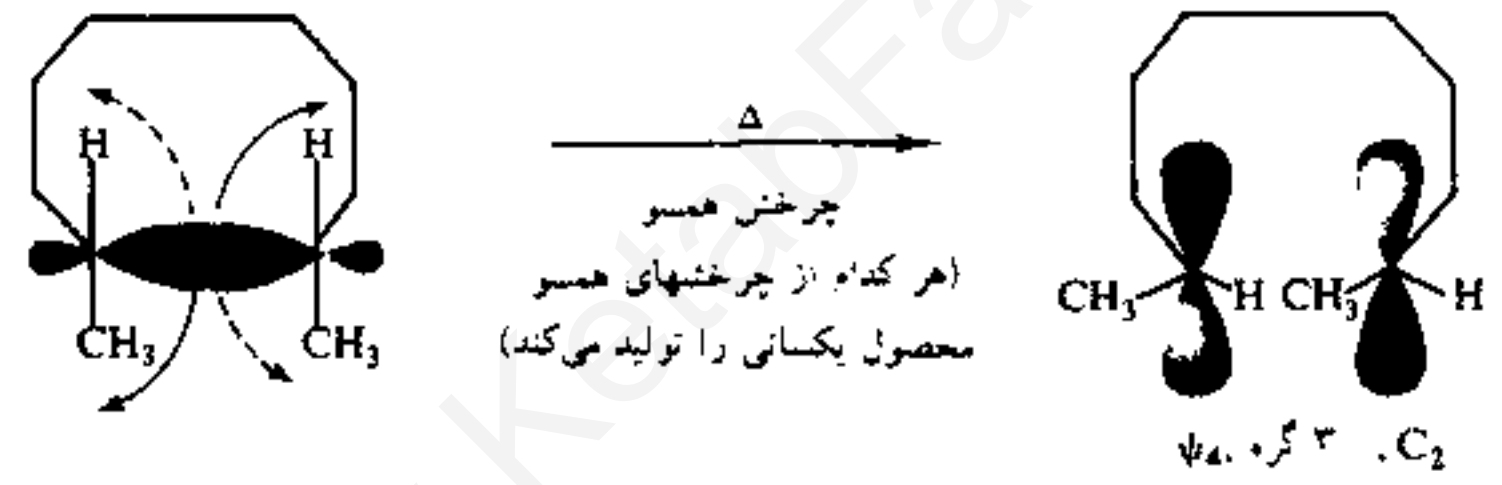
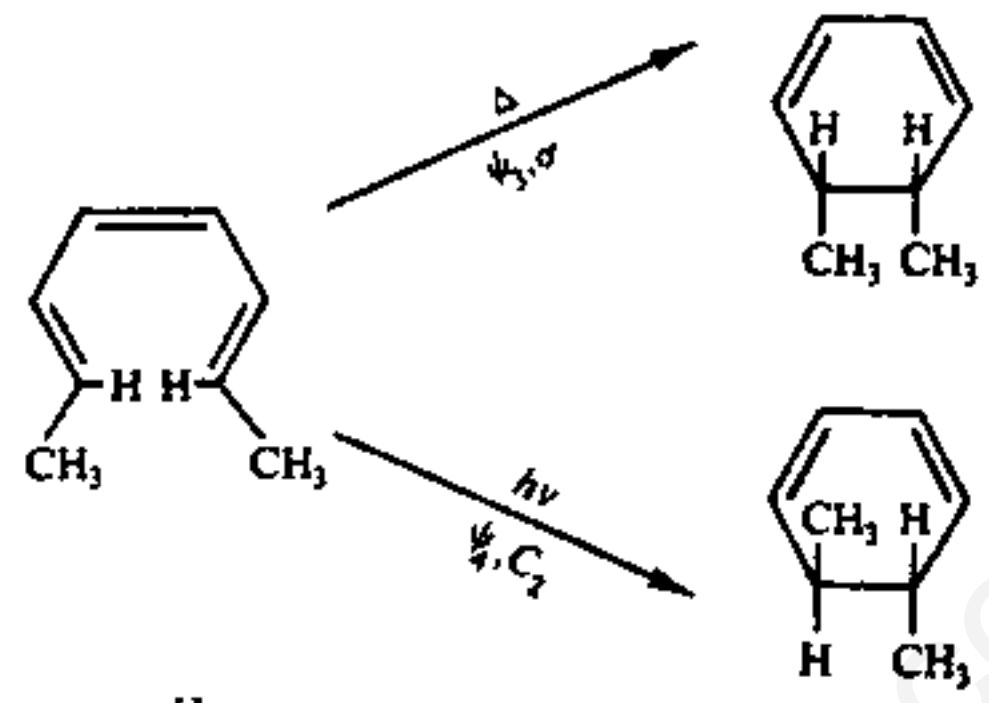


۶،۱-ترانس، سیس، ترانس - ۵،۶-دی متیل سیکلو هگزا-۱،۳-دین
 ۵،۶-دی متیل سیکلو هگزا-۱،۳-دین - ۳،۱-دین

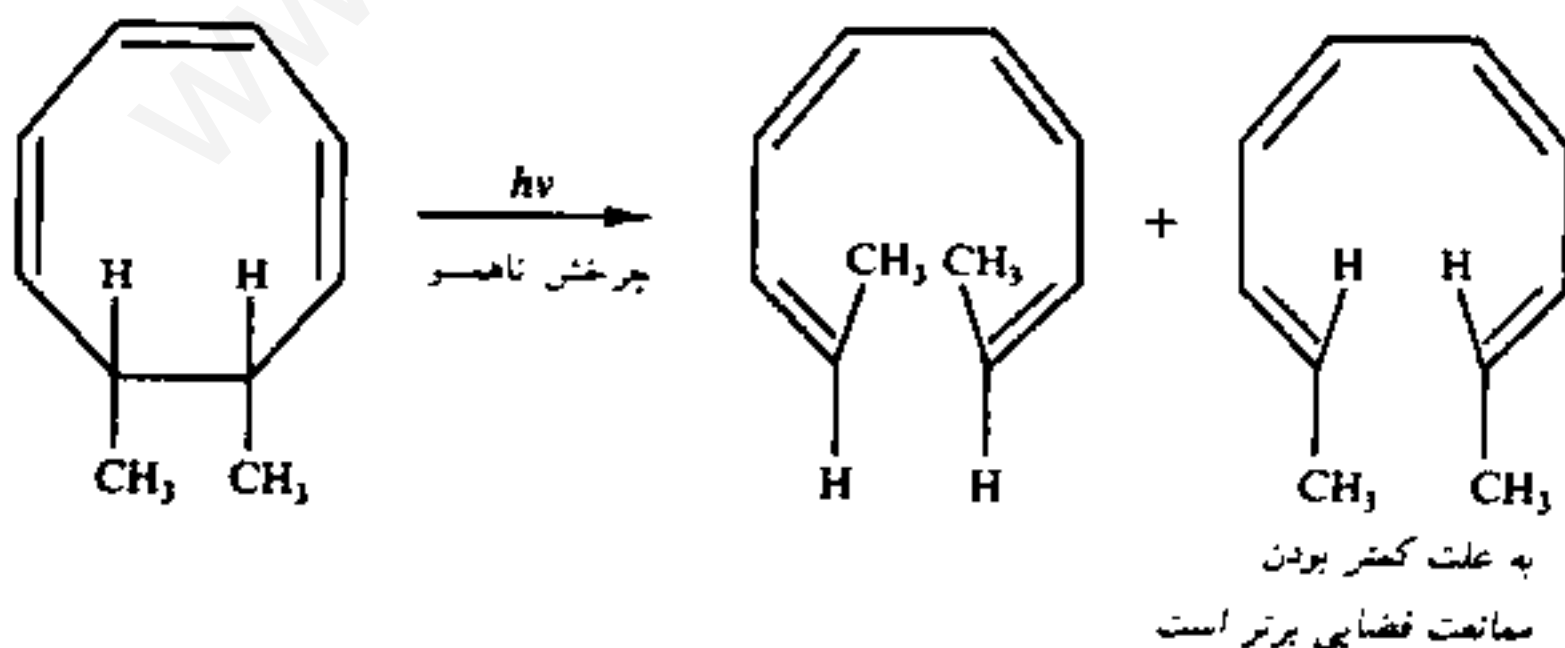
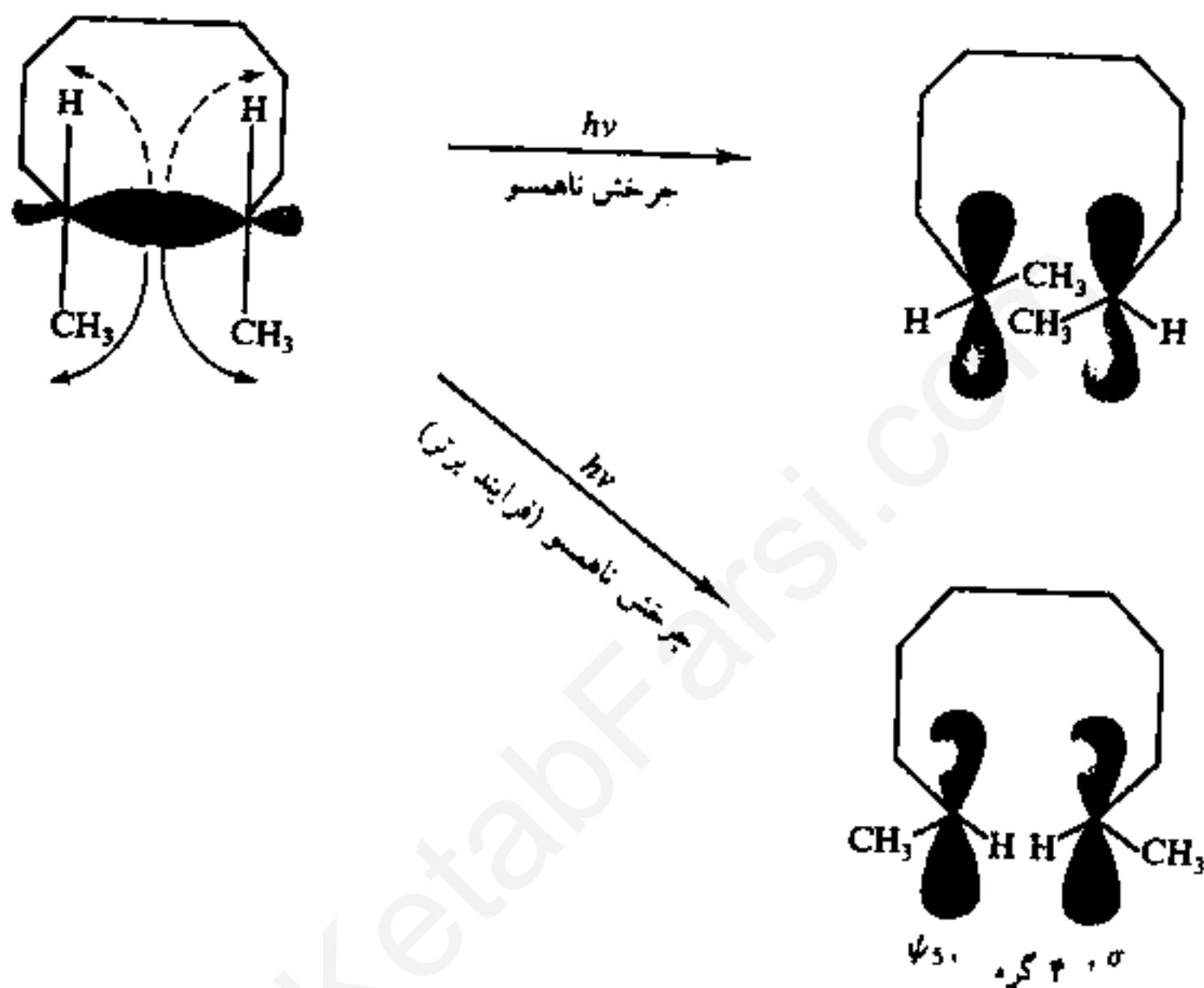
شیمی فضایی فرایند فتوشیمیایی به وسیله ψ_4 که دارای سه گره و نتیجتاً تقارن C_2 است تعیین می شود.



(فقط علامت دو انتهای مولکول نشان داده می شود)



فرایند گرمایی همسو بوده و هر کدام از چرخشهای همسو محصول یکسانی را تولید می‌کند. فرایند فتوشیمیایی ناهمسو بوده در نتیجه تولید دو نوع محصول امکانپذیر است. چرخش ناهمسو که با خطوط نقطه‌چین نشان داده شده‌اند منجر به برهمکنشهای فضایی شدیدی مابین گروههای متیل می‌شود. این برهمکنش در فرایند دیگر که در آن گروههای متیل از یکدیگر دور می‌شوند وجود ندارد، و این یک فرایند برتر^۱ می‌باشد. جدول ۶ - ۳ تعداد معدودی از پیش‌بینیهای تقارن اوربیتالی را نشان می‌دهد. بسیاری از این پیش‌بینیها با تجربه تأیید شده‌اند.

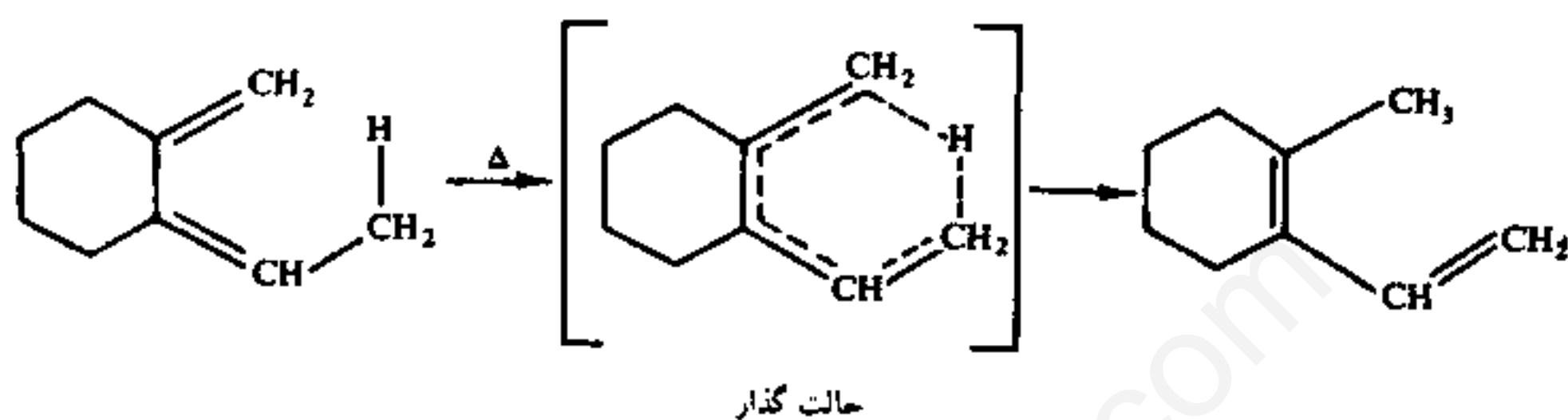


ایزومر زنجیر باز	شرایط	تقارن	نحوه بسته یا باز شدن	جفت حلقوی ^۱
	Δ	$\sigma(\psi_1)$	چرخش ناهمسو	
	$h\nu$	$C_2(\psi_2)$	چرخش همسو	
	Δ	$C_2(\psi_2)$	چرخش همسو	
	$h\nu$	$\sigma(\psi_3)$	چرخش ناهمسو	
	Δ	$C_2(\psi_2)$	چرخش همسو	
	$h\nu$	$\sigma(\psi_3)$	چرخش ناهمسو	
	Δ	$C_2(\psi_2)$	چرخش همسو	
	$h\nu$	$\sigma(\psi_3)$	چرخش ناهمسو	
	Δ	$\sigma(\psi_1)$	چرخش ناهمسو	
	$h\nu$	$C_2(\psi_4)$	چرخش همسو	
	Δ	$C_2(\psi_4)$	چرخش همسو	
	$h\nu$	$\sigma(\psi_5)$	چرخش ناهمسو	

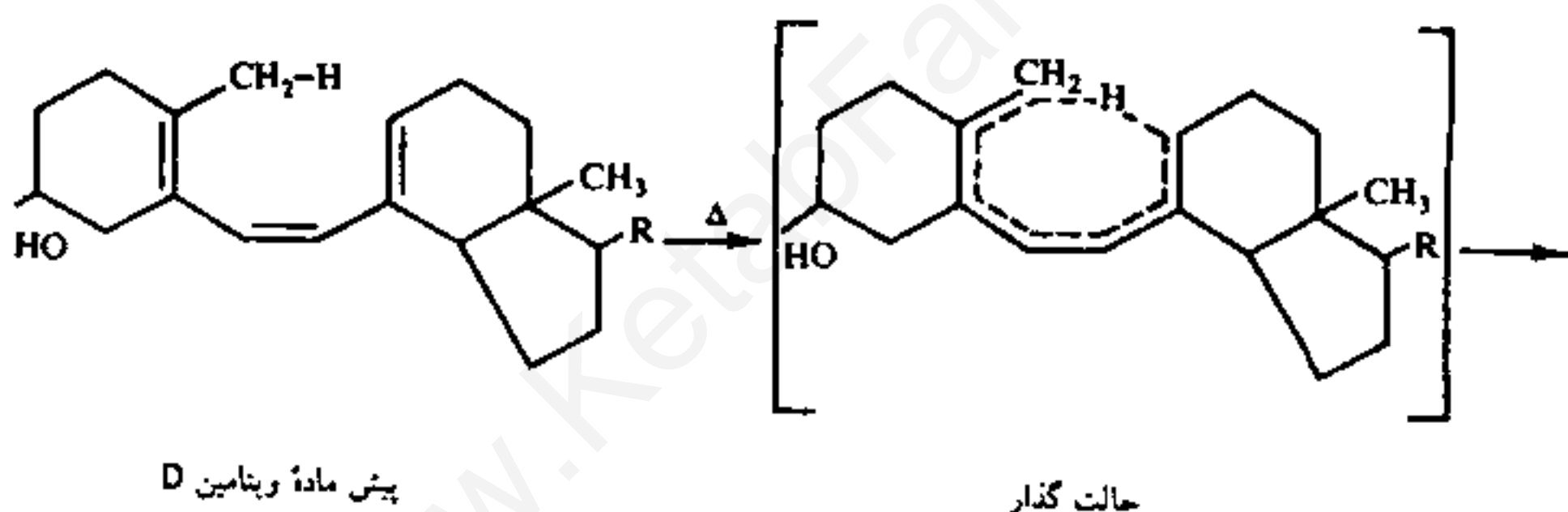
Cyclic partner — ۱

۶-۶ واکنشهای زیگماتروپیک

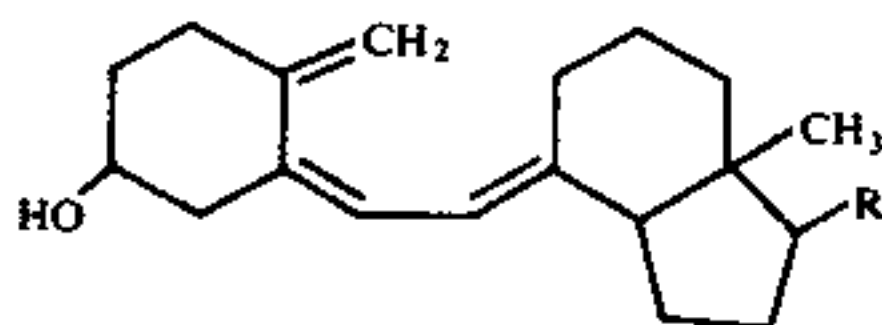
حال که دانش پایه‌ای لازم در رابطه با کنترل تقارن اوربیتالی شیمی فضایی واکنشهای هماهنگ را کسب کرده‌ایم، به واکنشهای زیگماتروپیک می‌پردازیم. تاکنون، با دو مثال از این نوع واکنش که شامل انتقال هماهنگ یک اتم هیدروژن از یک انتهای سیستم مزدوج به انتهای دیگر می‌باشد مواجه شده‌ایم. مثال اول یک واکنش زیگماتروپیک از درجه [۵, ۱] و دومی از درجه [۷, ۱] می‌باشد. به‌طور کلی، یک



واکنش زیگماتروپیک از درجه [۵, ۱]



پیش ماده ویتامین D

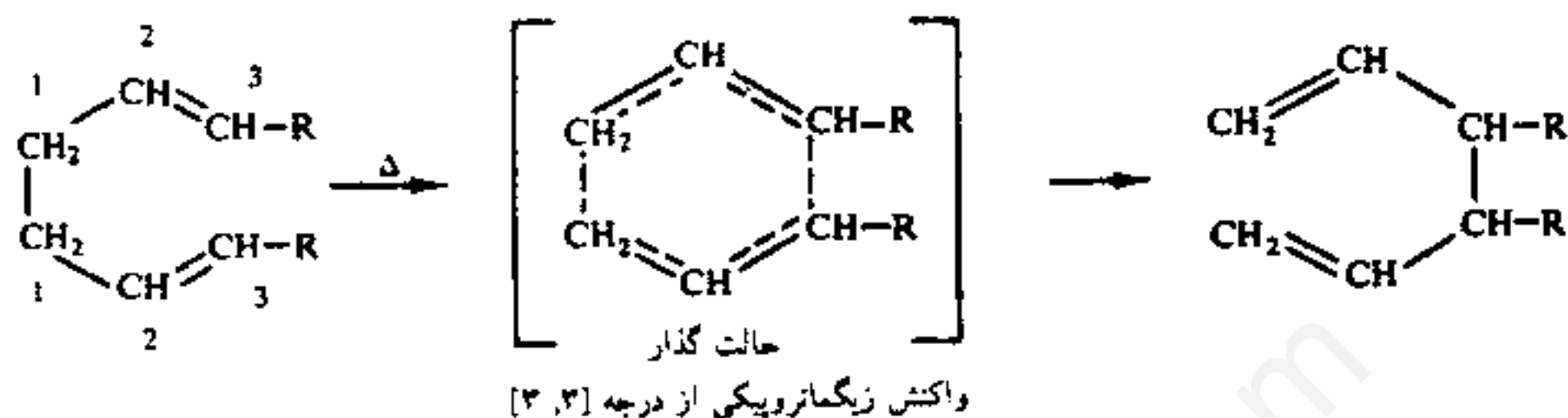


ویتامین D

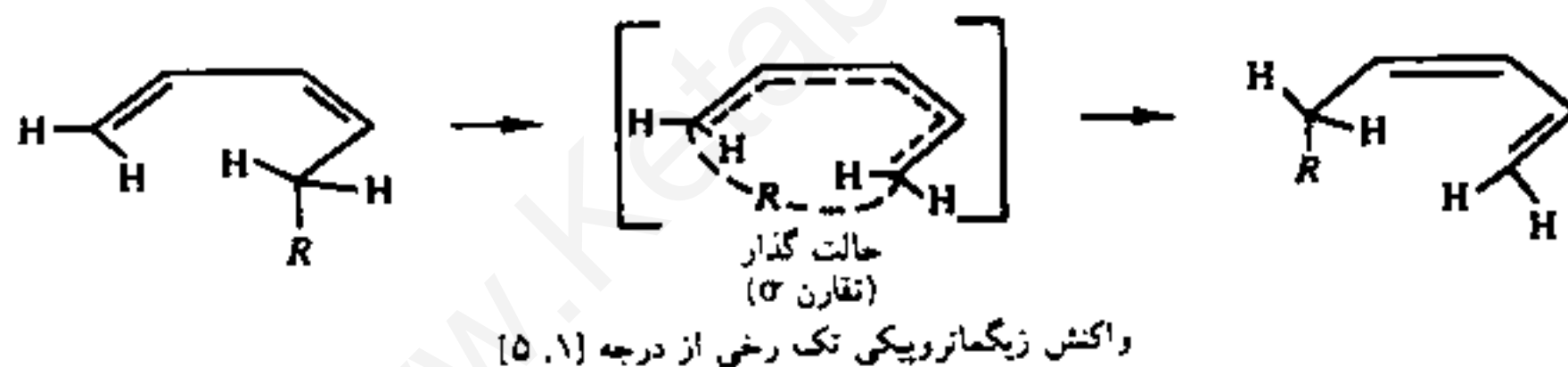
واکنش زیگماتروپیک از درجه [۷, ۱]

واکنش زیگماتروپیک از درجه $[i, j]$ عبارتند از مهاجرت یک پیوند σ که در مجاورت یک یا چند سیستم الکترونی π قرار دارد، در یک فرایند داخل مولکولی کاتالیزه نشده، به یک موقعیت جدید که به اندازه $i-1$ و $j-1$ پیوند از موقعیت اولیه آن فاصله دارد. در مورد اول که در بالا ذکر شد پیوند زیگما C-H از موقعیت

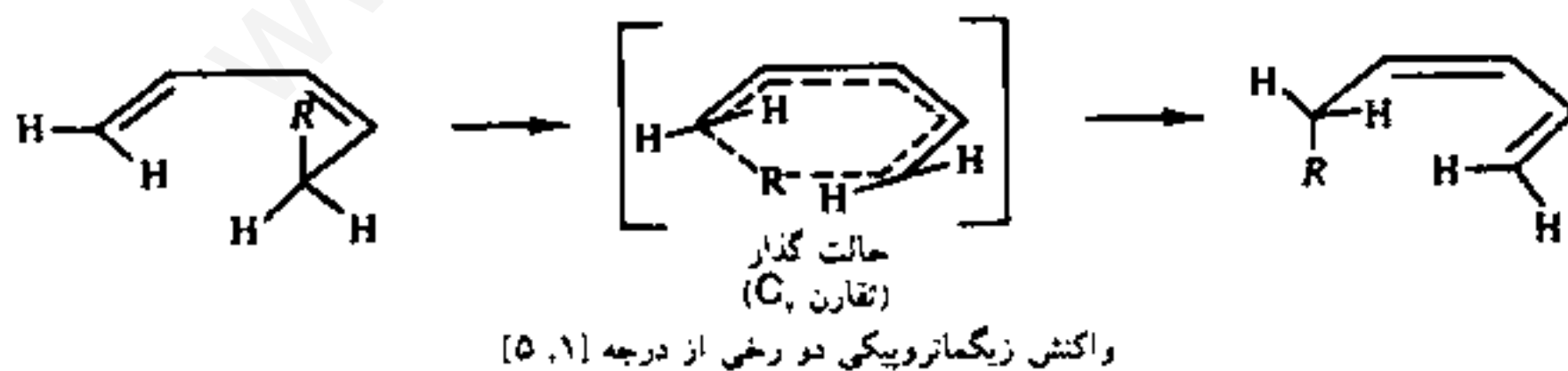
۱ و ۱ به موقعیت ۱ و ۵ حرکت کرده و در مورد دوم، از موقعیت ۱ و ۱ به موقعیت ۱ و ۷ منتقل شده است. شماره‌ها، نشان‌دهنده اتمهای دو انتهای پیوند زیگمایی است که حرکت می‌کند. در نوآرایی کوپ هر دو انتهای پیوند به موقعیتهای جدیدی در محصول متصل می‌شوند. نوآرایی کوپ (فصل ۲) نمونه‌ای از واکنشهای زیگماتروپیک از درجه [۳, ۳] می‌باشد. می‌توانیم انتقالهای زیگماتروپیک با درجه‌های متعدد دیگری از جمله [۳, ۱] و [۵, ۳] و غیره داشته باشیم.



دو مسیر شیمی فضایی مختلف که طی آن فرایندهای زیگماتروپیک ممکن است انجام گیرند وجود دارد. در یک مسیر، اتم هیدروژن (یا گروه مهاجرت کننده دیگر) در طول مسیر واکنش در یک طرف صفحه مولکول باقی می‌ماند. این انتقال، به عنوان یک انتقال تک رخه^۱ شناخته شده و در حالت گذار یک صفحه تقارن σ وجود دارد. در مسیر دیگر، گروه R از قسمت بالای کربنی که ابتدا به آن متصل بوده به قسمت پایین کربنی که به آن مهاجرت انجام می‌دهد منتقل می‌شود.



این نوع انتقال، انتقال دوررخه^۲ نامیده شده و حالت گذار با تقارن C_p مشخص می‌شود.

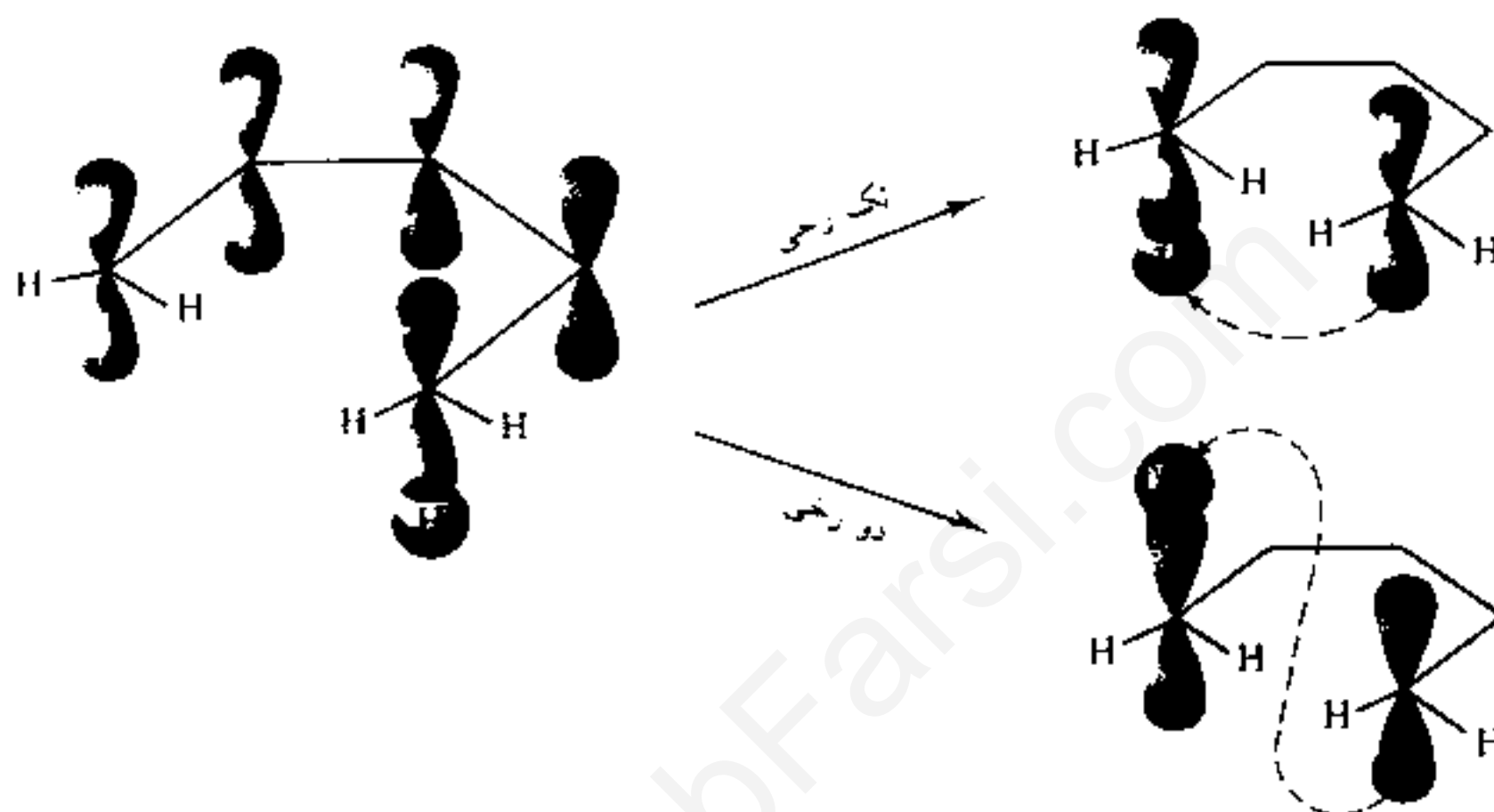


نمی‌توانیم مثل واکنش الکتروسیکلی برای یک واکنش زیگماتروپیک نمودار همبستگی ترسیم کنیم زیرا با اینکه تقارن در حالت گذار پدیدار می‌شود، اما، طی واکنش حفظ نمی‌شود. به عنوان مثال ماده اولیه، برخلاف حالت گذار دارای تقارن σ یا C_p نمی‌باشد. می‌توانیم بر اساس خواص تقارنی بالاترین اوربیتال

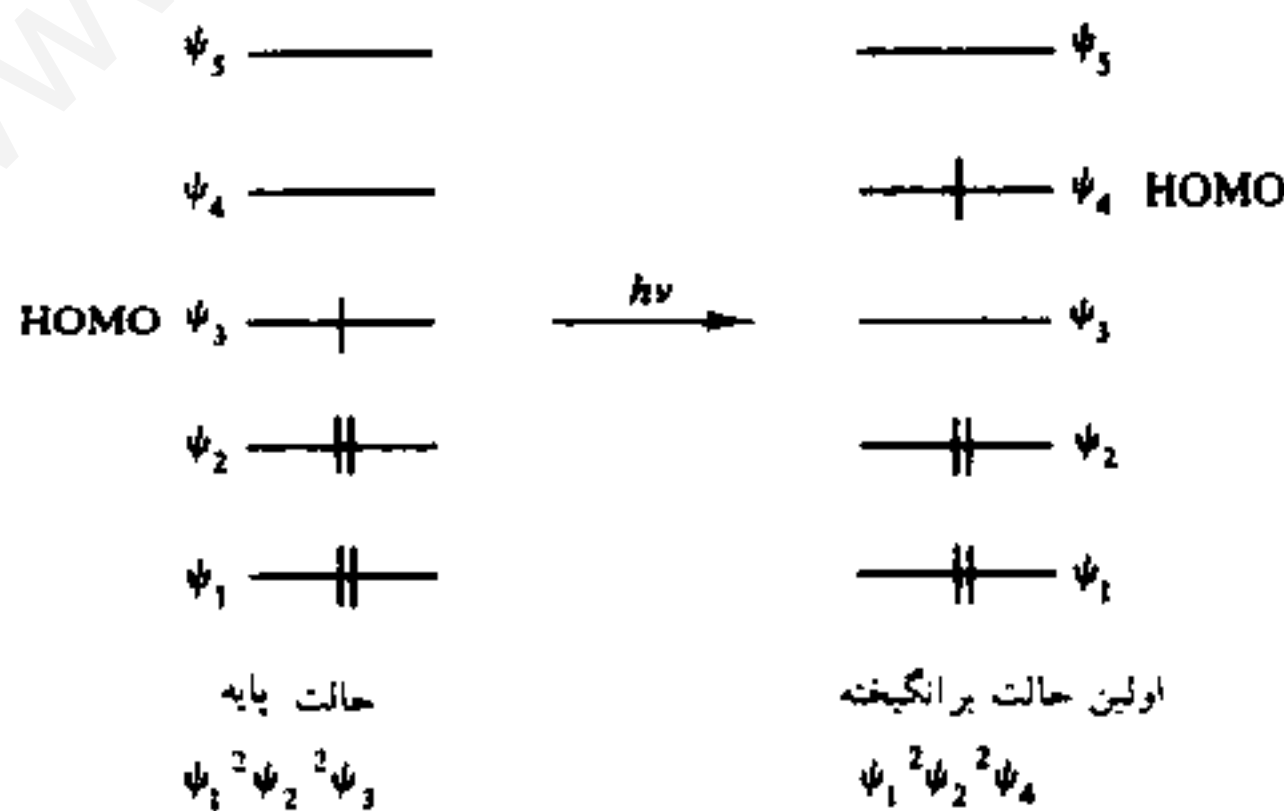
۱ — suprafacial

۲ — antarafacial

مولکولی اشغال شده در سیستم واکنش دهنده، مسیر شیمی فضایی واکنشهای زیگماتروپیک را به درستی پیش بینی کنیم. برای این منظور مجبور خواهیم بود به عنوان الگوی برای سیستم، از ساختاری که به حالت گذار مربوط می شود، استفاده کنیم. پس اجازه بدهید چنین فرض کنیم که پیوند C-H مهاجرت کننده از یک اوربیتال 1s هیدروژن و یک اوربیتال 2p کربن تشکیل شده باشد (این یک فرض مفید است). یک الکترون به اوربیتال 1s هیدروژن و یک الکترون به اوربیتال 2p کربن تخصیص داده می شود. بنابراین، برای انتقال [1,5] هیدروژن بدون در نظر گرفتن علائم اوربیتال، احتمالات زیر را خواهیم داشت.

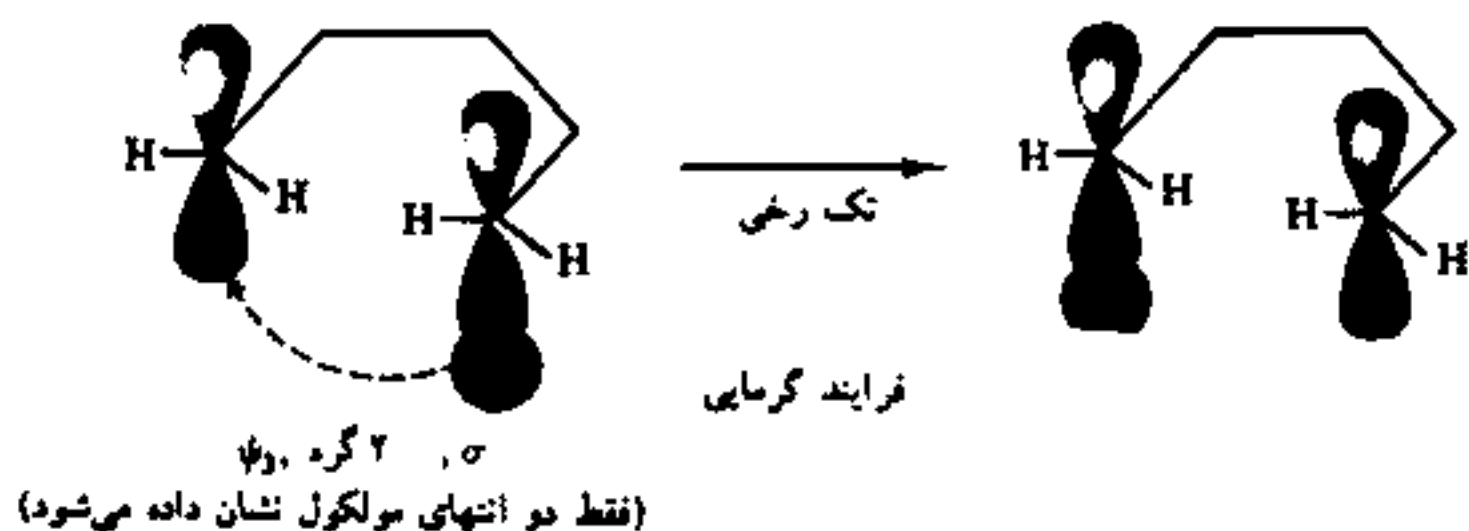


بنابراین، در الگوی مورد بحث، یک سیستم π متشکل از 5 اوربیتال اتمی 2p و 5 الکترون (رادیکال پنتا دی انیل) داریم. پیکربندی حالت پایه برای چنین سیستمی $\psi_1^2 \psi_2^2 \psi_3^2 \psi_4^1$ و HOMO آن ψ_4 خواهد بود. اولین حالت برانگیخته پیکربندی $\psi_1^2 \psi_2^2 \psi_3^1 \psi_4^1$ (که خالی است) و HOMO، ψ_4 خواهد داشت. فرایند گرمایی با تقارن σ اوربیتال ψ_4 ، که به تقارن تک رخی حالت گذار مربوط می شود، کنترل خواهد شد.



فرایند فتوشیمیایی به وسیله تقارن ψ_4 C_p کنترل می شود که با تقارن دورخی حالت گذار در ارتباط است. رابطه بین تقارن ψ_4 و ψ_4 و مسیر تک رخی یا دورخی واکنش به راحتی به طریقی که در زیر نشان

داده شده قابل ترسیم است.



تجزیه و تحلیل نواری کوپ (درجه $[3, 3]$) و واکنشهای مشابه اندکی پیچیده تر است زیرا مجبوریم فضای شیمی هر دو انتهای پیوند مهاجرت کننده را بررسی کنیم. البته در مهاجرت هیدروژن می‌توانیم از فضای پیرامون هیدروژن چشمپوشی کنیم. نواری کوپ (بخشهای ۲-۲، ۲-۵) که از طریق حالت گذار قایقی یا صندلی وار انجام می‌گیرد، مسیری تک رخی را نسبت به هر جزء سه کربنی طی می‌کند. چنین تبدیلی، تک رخی - تک رخی نامیده می‌شود. قاعده انتخاب^۱ برای هر واکنش زیگماتروپیکی از درجه (i, j) می‌تواند به ترتیب زیر بیان شود. در مواردی که $i + j = 4Q$ یک عدد صحیحی مثل ۱، ۲، ... باشد واکنش گرمایی فور رخی - تک رخی یا تک رخی - دو رخی و واکنش فتوشیمیایی تک رخی - تک رخی یا دو رخی - دو رخی خواهد بود. برای مواردی که $i + j = 4Q + 2$ باشد قاعده برعکس شده، و واکنشهای گرمایی تک رخی - تک رخی یا دو رخی - دو رخی و واکنش فتوشیمیایی دو رخی - تک رخی یا تک رخی - دو رخی خواهد بود.

جدول ۶-۴

مسیر شیمی فضایی پیش‌بینی شده برای واکنشهای زیگماتروپیکی

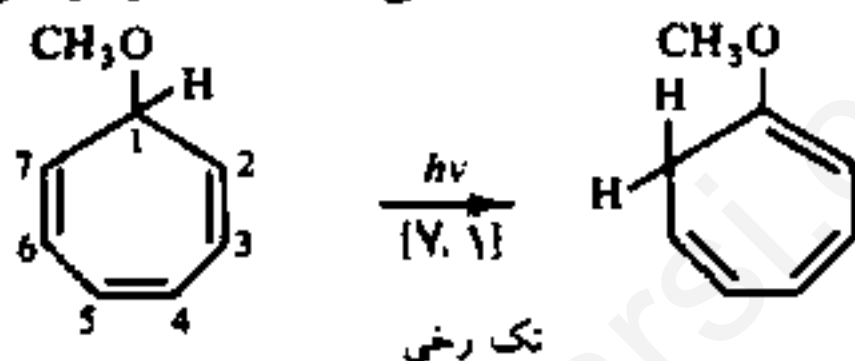
i, j	واکنش گرمایی	واکنش فتوشیمیایی
۱, ۳	دو رخی	تک رخی
۱, ۵	تک رخی	دو رخی
۱, ۷	دو رخی	تک رخی
۳, ۳	تک رخی - تک رخی	تک رخی - دو رخی
	یا دو رخی - دو رخی	

۱ - selection rule

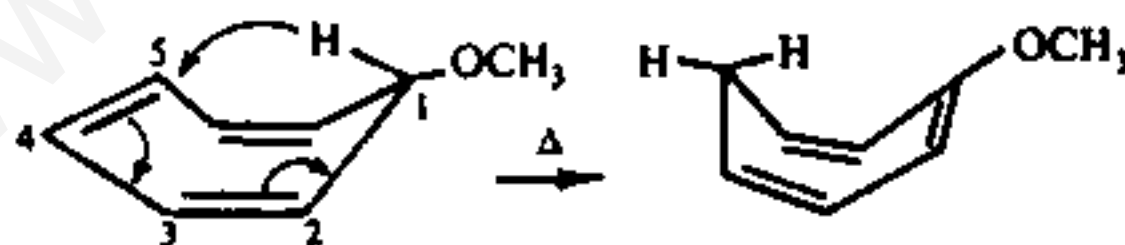
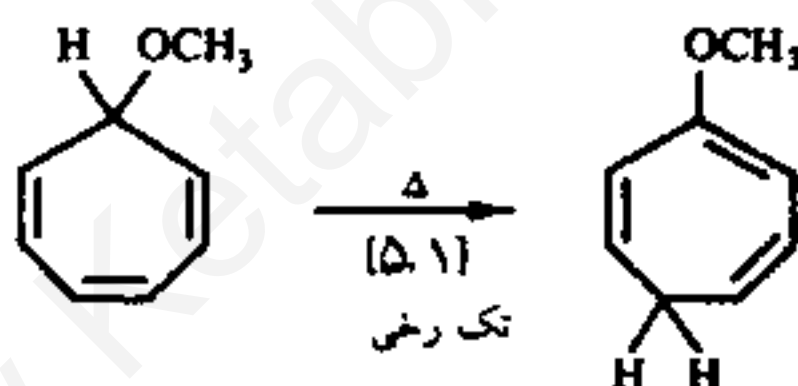
۶ - ۷ مثالهایی از شیمی فضایی واکنشهای زیگماتروپیکی

شیمی فضایی واکنشهای زیگماتروپیکی به خوبی فرایندهای الکتروسیکلی ثبت نشده است. با وجود این حقایقی که ما داریم با پیش بینیهای نظری مطابقت دارد. بیشتر مثالهای خوب شامل سیستمهای حلقوی بوده که در آنها فقط فرایندهای تک رخی امکانپذیر است؛ یک فرایند دور رخی احتیاج دارد که گروه مهاجرت کننده از داخل حلقه عبور کنند.

تابش دهی^۱ ۷ - متوکسی سیکلو هپتاترین به عنوان تنها محصول اولیه^۱ - متوکسی سیکلو هپتاترین تولید می کند. این الگو برای انتقال تک رخی [۷, ۱] هیدروژن ضروری بوده و مطابق پیش بینی ما (جدول ۶ - ۴) این فرایند فتوشیمیایی مجاز می باشد. وقتی ۷ - متوکسی سیکلو هپتاترین حرارت داده می شود چه اتفاق می افتد؟ انتقالهای گرمایی [۷, ۱] و [۳, ۱] پیش بینی می شود که دور رخی باشند و بنابراین، به خاطر حلقه نباید انجام بگیرد. به هر حال یک انتقال تک رخی [۵, ۱] از نظر گرمایی مجاز بوده و فرایندی است

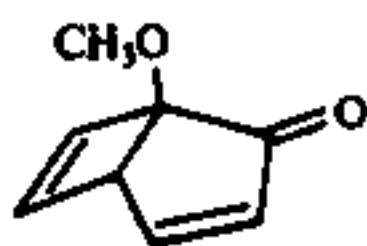


که مشاهده می شود. فرم قایقی سیکلو هپتاترین برای چنین انتقالهای هیدروژن مناسب می باشد.

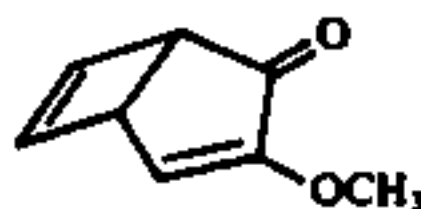


شاید، جالبترین مثال از کنترل تقارن اوربیتالی واکنشهای تک مولکولی کاتالیزه نشده ایزومری شدن گرمایی^۱ - متوکسی بیسیکلو [۰.۲.۳] هپتا - ۳، ۶ - دین - ۲ - آن به ۳ - متوکسی بیسیکلو [۳.۲.۰] هپتا - ۳، ۶ - دین - ۲ - آن باشد. کتون دو حلقه ای اولیه، ایزومر پرفشار سیستم تروپولون می باشد، بنابراین تبدیل فوق العاده ای محسوب می شود. ایزومر دو حلقه ای تحت فشار می تواند در اثر باز شدن و تبدیل به تروپولون حدود ۱۰ کیلو کالری بر مول از انرژی فشار خود را کم کند. به علاوه سیستم تروپول، یک سیستم الکترونی کاملاً نامستقر می باشد (انرژی رزونانس حدود ۳۵ - ۲۵ kcal/mol). بنابراین حداقل

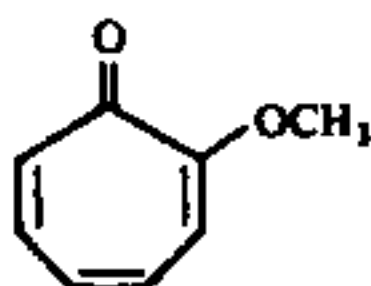
۲۵ kcal/mol به عنوان نیروی عمل کننده جهت تبدیل کتون دو حلقه‌ای به α -تروپولون متیل اتر وجود دارد. در هر صورت باز شدن، یک باز شدن ناهمسو یک سیکلویونن به یک بوتادین می‌باشد که از نظر



۱ - متوکسی بیسیکلو [۵.۲.۳] هپتا - ۶,۳ - دین - ۲ - آن

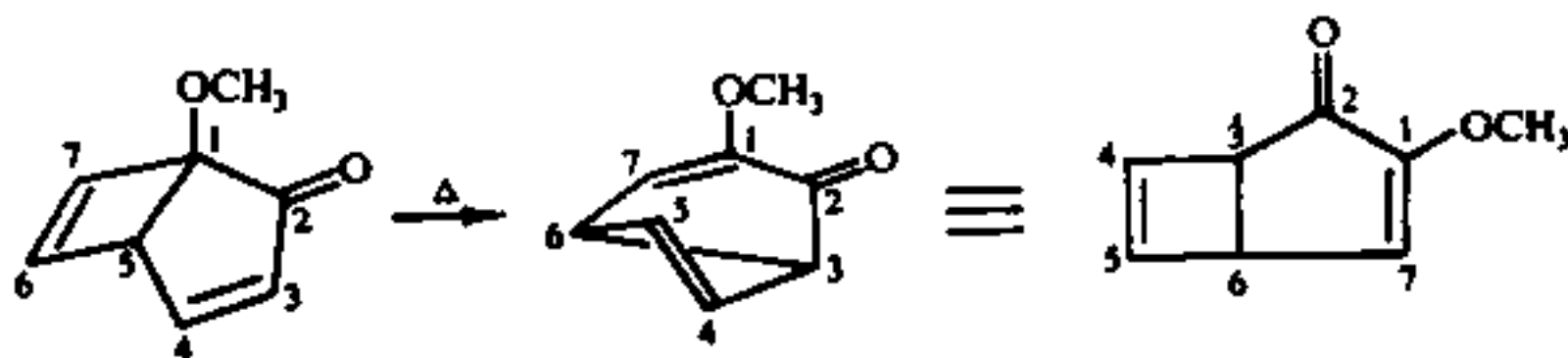


۳ - متوکسی بیسیکلو [۵.۲.۳] هپتا - ۶,۳ - دین - ۲ - آن



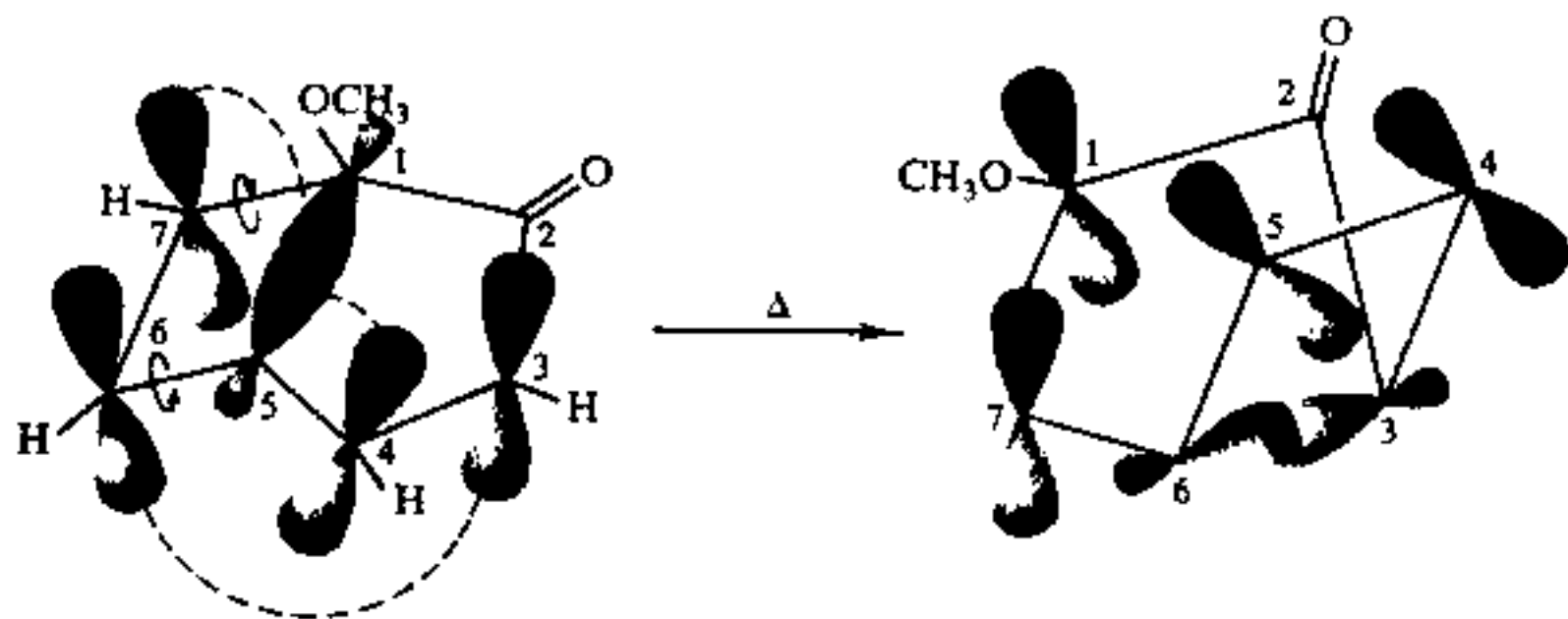
α - تروپولون متیل اتر

گرمایی ممنوع است. باز شدن همسو منجر به تولید پیوند دوگانه ترانس در α -تروپولون متیل اتر خواهد شد و این اگر حتی تمام اتمهای با هیبریداسیون sp^2 در یک سطح قرار گیرند غیرممکن خواهد بود. بنابراین بقاء تقارن اوربیتالی، آنچه را که به طرق دیگر استثنائاً یک واکنش مناسب به نظر می‌رسید، غیرمجاز می‌کند. با در نظر گرفتن جنبه مثبت مسئله تقارن اوربیتال مولکولی، پیشنهاد می‌کند که کتون دو حلقه‌ای، که یک مشتق ۱، ۵-هگزادین می‌باشد، ممکن است واکنش زیگماتروپیک [۳،۳] دورخی-دورخی انجام دهد (نوآرایی کوپ). این، ظاهراً، همان چیزی است که اتفاق می‌افتد. سیستم ۵، ۱-هگزادین به ترتیب زیر از آنها تشکیل شده: ۶، ۷، ۱، ۵، ۴، ۳. شماره، انتقال اتمها را نشان می‌دهد. حرکت اتمها به وسیله آزمایشهای نشاندار کردن با دوژنیم مشخص شده است. ماهیت دورخی-دورخی نوآرایی به سختی قابل تصور است. فرض کنید به عنوان مرجع، تغییرات را با اوربیتالهای اتمی بالبهای سایه‌دار مشخص کنیم. پیوند تشکیل شده بین کربنهای ۳ و ۶ به روشنی در زیر مولکول تشکیل می‌شود در صورتی که چرخش ناهمسو که در آن پیوند بین کربنهای ۱ و ۵ شکسته می‌شود منجر به تشکیل پیوندهای ۱، ۷، ۴، ۵ در بالای مولکول می‌شود. بنابراین در روی قسمت سه کربنه (۱، ۷، ۶) دورخی و در روی قسمت سه کربنه دیگر (۳، ۴، ۵) نیز دورخی است. این مثال به وضوح استفاده از بحثهای تقارن اوربیتالی را در درک و



پیش‌بینی مسیر واکنشهای هماهنگ آلی توضیح می‌دهد.*

* فرض بر این است که واکنش هماهنگ باشد. واکنشهای مرحله‌ای stepwise reaction قانونبندی نشده‌اند.

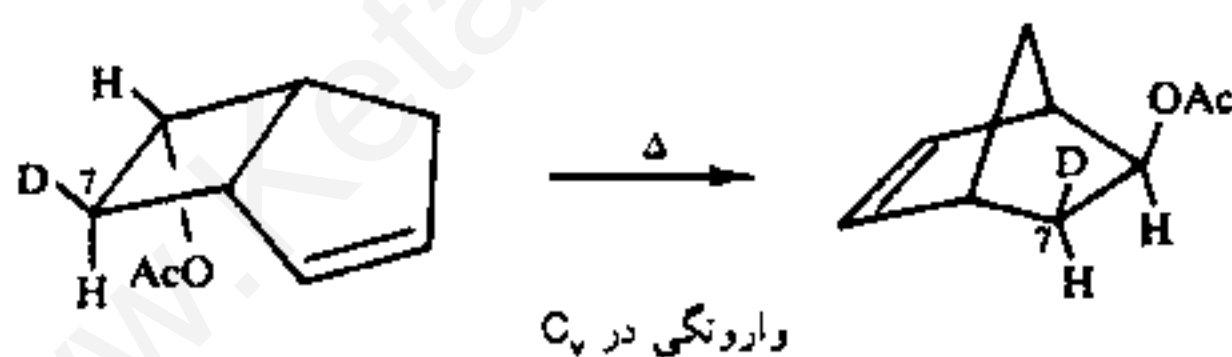


در ابتدا به نظر می‌رسد که ایزومری شدن گرمایی اندو - ۶ - استوکسی بیسیکلو [۰.۲.۳] هپت - ۲ -
 ان به اگزو - ۵ - استوکسی بیسیکلو [۱.۲.۲] هپت - ۲ - ان یک نوآرایی زیگماتروپیک تک‌رخه [۳.۱]
 غیرمجاز باشد. به هر حال، نوآرایی با وارونگی در کربنی که حرکت می‌کند انجام می‌گیرد. وقوع این
 وارونگی به وسیله آزمایش نشاندار کردن با اتم دوتریم نشان داده می‌شود.



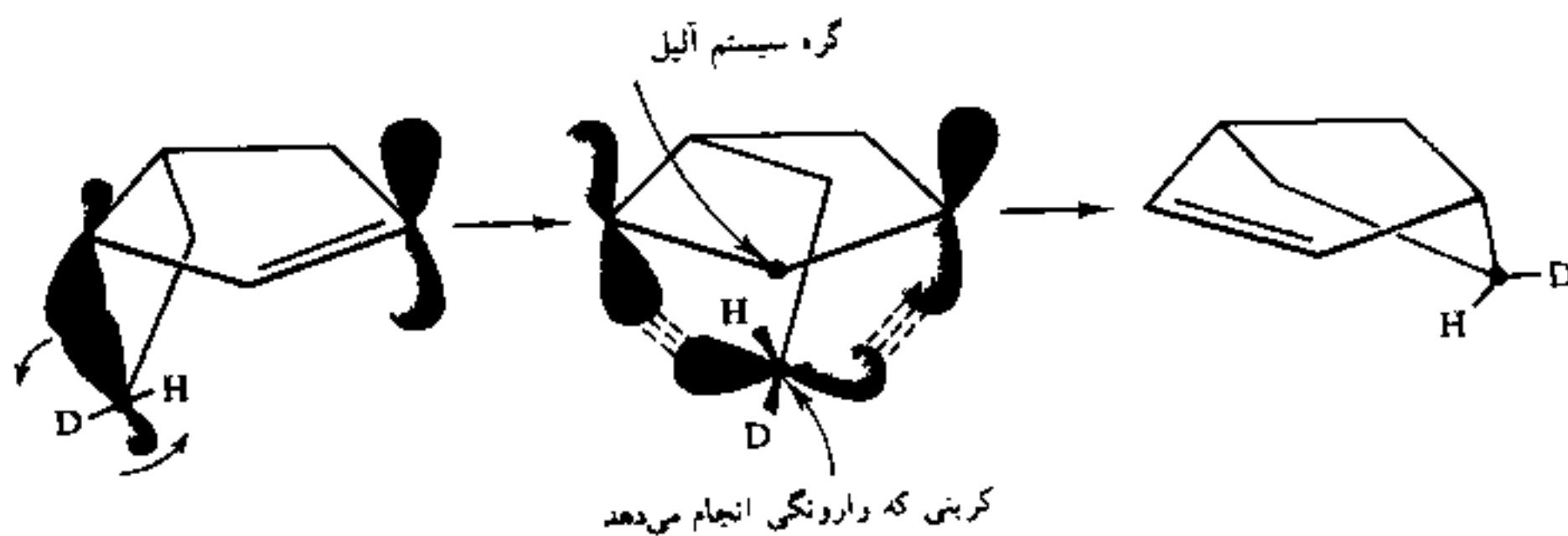
اندو - ۶ - استوکسی بیسیکلو
 [۰.۲.۳] هپت - ۲ - ان

اگزو - ۵ - استوکسی بیسیکلو
 [۱.۲.۲] هپت - ۲ - ان



وارونگی در C_7

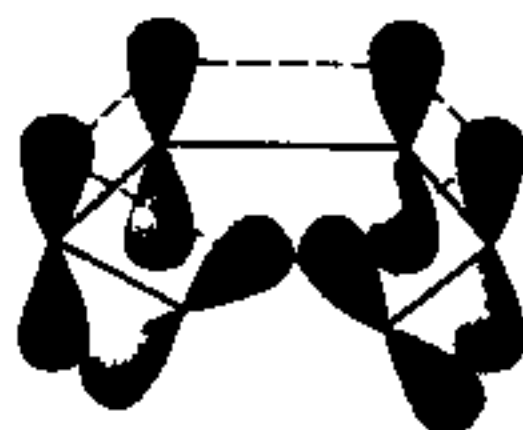
تبدیل همراه با وارونگی، مجاز است، زیرا وارونگی اجازه همپوشانی ملایم اوربیتال کربنی که
 وارونگی انجام می‌دهد با اوربیتال HOMO (Ψ_7) قسمت سه کربنی، یعنی رادیکال آلیل، را فراهم می‌سازد.



inversion - ۱

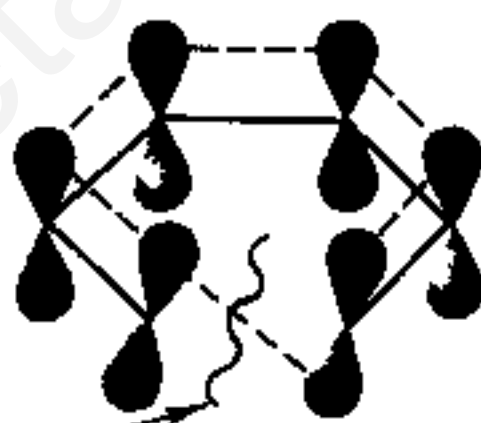
۶ - ۸ یک رهیافت کیفی دیگر اوربیتال مولکولی

واکنشهای الکتروسیکلی و زیگماتروپیکی می‌توانند به طور مشابه بررسی شوند مشروط بر اینکه برای بحثهای کیفی اوربیتال مولکولی از روشهای متفاوتی استفاده کنیم. یک آرایش حلقوی^۱ از اوربیتالهای اتمی که در حالت گذار تغییر و تبدیل انجام می‌دهند را در نظر بگیرید و علایم توابع موجی را برای بهترین حالت همپوشانی مشخص کنید. تعداد گره‌ها و الکترونها^۲ مربوطه را در آرایش حلقوی شمارش کنید. یک آرایش حلقوی با تعداد گره‌های صفر (یا عدد زوج) در حالت پایه با $2n + 2$ الکترون و در حالت برانگیخته با $2n$ الکترون پایدار می‌باشد. آرایش حلقوی با تعداد گره‌های فرد در حالت پایه با $2n$ الکترون و در حالت برانگیخته با $2n + 2$ الکترون پایدار است.* حلقوی شدن ناهمسو سیس - ۱، ۳، ۵ -



حلقوی شدن ناهمسو صفر گره.
۶ الکترون واکنش گرمایی مجاز است

هگزاترین را بررسی کنید. حالت گذار می‌تواند به وسیله یک آرایش حلقوی از اوربیتالهای اتمی بدون-گره و شش الکترون تشریح شود. این یک سیستم حالت پایه پایدار بوده و واکنش از نظر گرمایی مجاز می‌باشد. حلقوی شدن همسو دارای آرایشی با یک گره و شش الکترون است. این ترتیب به عنوان حالت برانگیخته پایدار است و واکنش از نظر فتوشیمیایی مجاز می‌باشد. به طریق مشابه، بازشدن همسو و



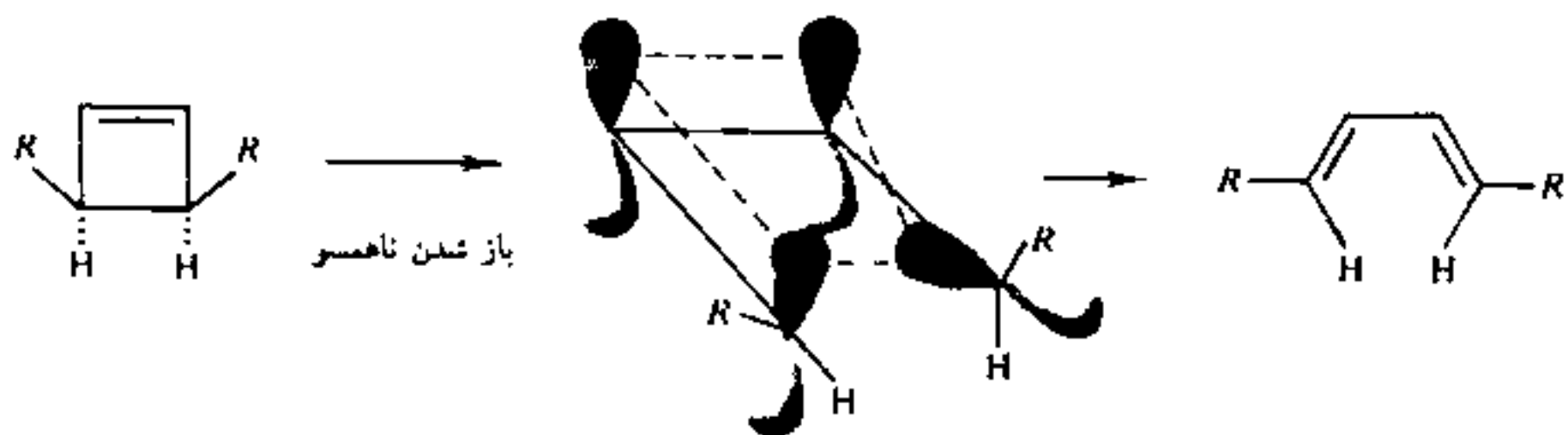
حلقوی شدن همسو ۱ گره.
۶ الکترون واکنش فتوشیمیایی مجاز است

ناهمسو سیکلوبوتنها می‌توانند مورد بررسی قرار گیرند. بازشدن ناهمسوی سیکلوبوتن در حالت گذار در آرایش حلقوی اوربیتالها دارای صفر گره و چهار الکترون می‌باشد. این ترتیب در حالت برانگیخته پایدار بوده و واکنش از نظر فتوشیمیایی مجاز می‌باشد. بازشدن همسوی سیکلوبوتنها منجر به حالت گذار با یک

۱ - cycle array

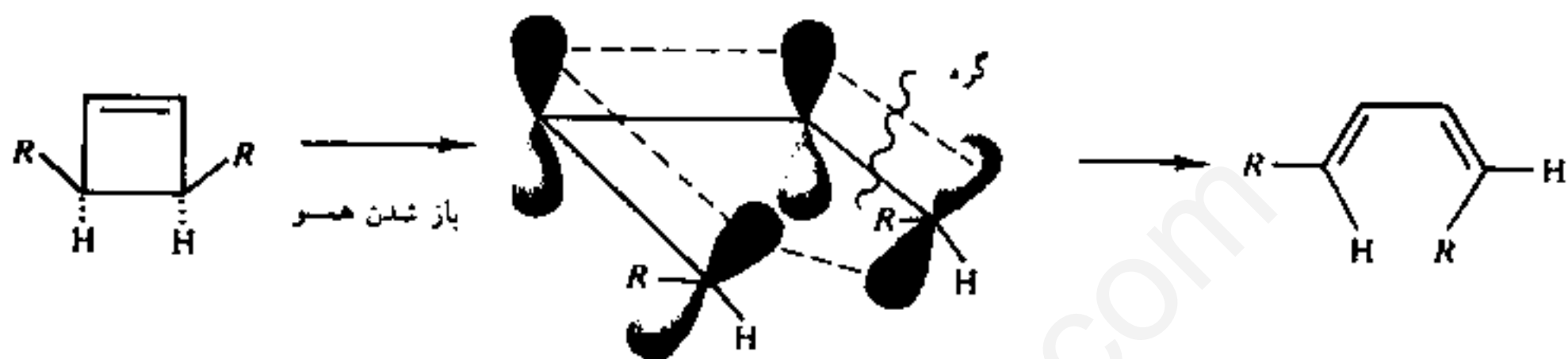
۲ - single twist

* پایداری حالت پایه آرایشهای حلقوی با تعداد گره‌های صفر و $2n + 2$ الکترون به سیستمهای آرومانیکی هوکل مربوط می‌شود. آرایشهای با یک گره مربوط به سیستمهای π موبوس می‌شوند که دارای یک پیچش فرد در سیستم π بوده و (از لحاظ نظری) در حالت پایه با $2n\pi$ الکترون پایدار هستند.



صفر گره، ۴ الکترون واکنش
فتوشیمیایی مجاز است

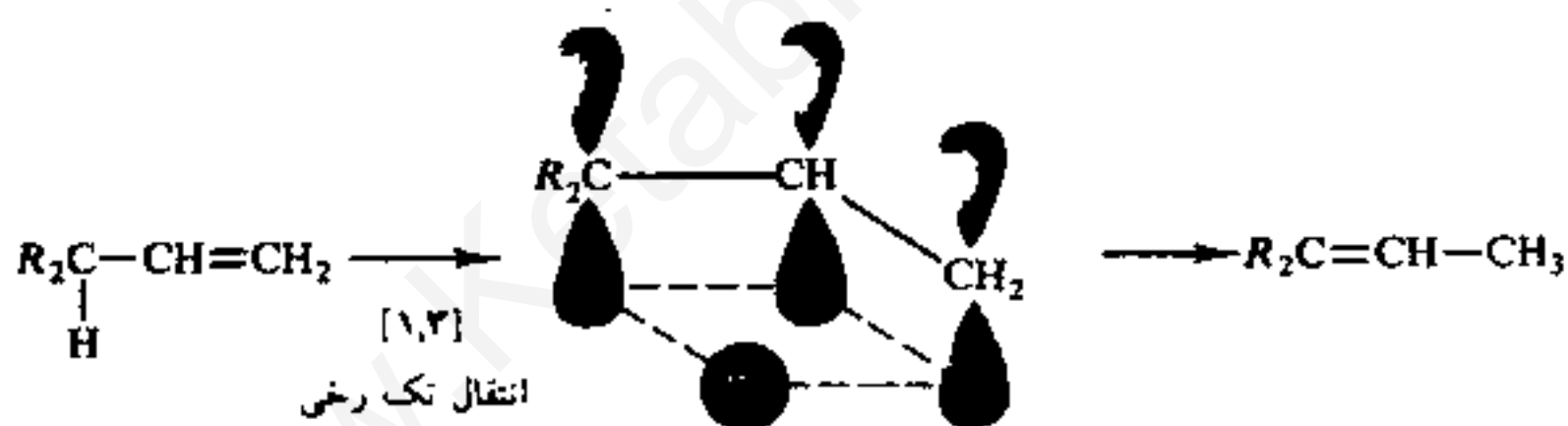
گره و چهار الکترون می باشد. این ترتیب از نظر گرمایی فرایندی مجاز می باشد.



یک گره، ۴ الکترون
واکنش گرمایی مجاز است

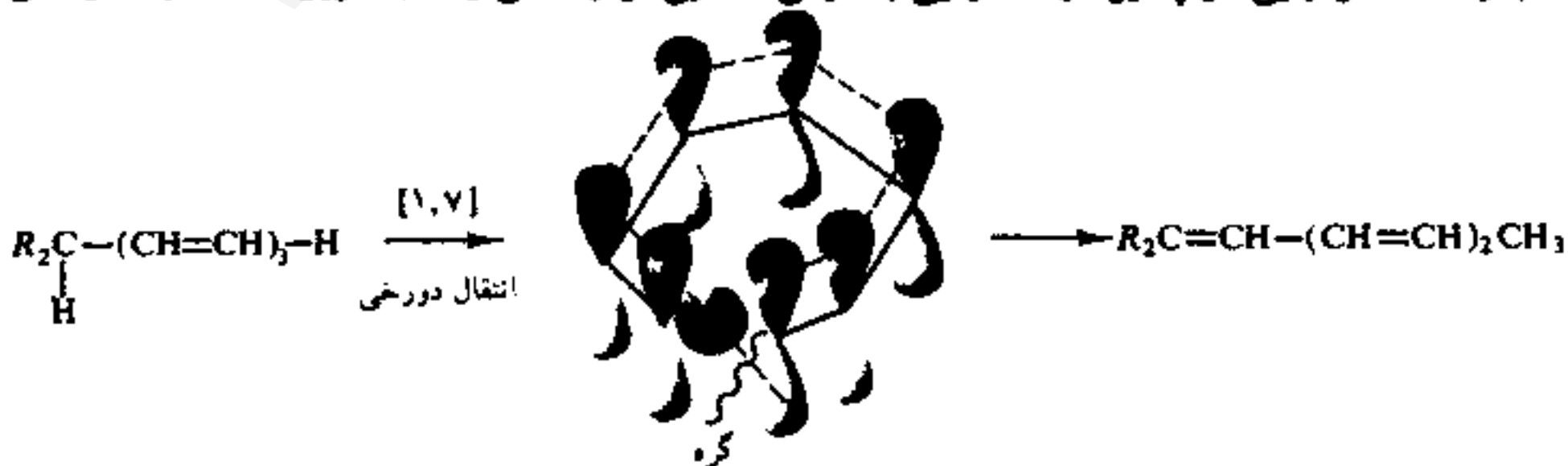
با روش مشابهی می توان واکنشهای زیگماتروپیکی را بررسی کرد. انتقال تک رخی [۳،۱] از

طریق یک حالت گذار با صفر گره و چهار الکترون انجام گرفته. بنابراین از نظر فتوشیمیایی یک فرایند



صفر گره، ۴ الکترون
واکنش فتوشیمیایی مجاز است

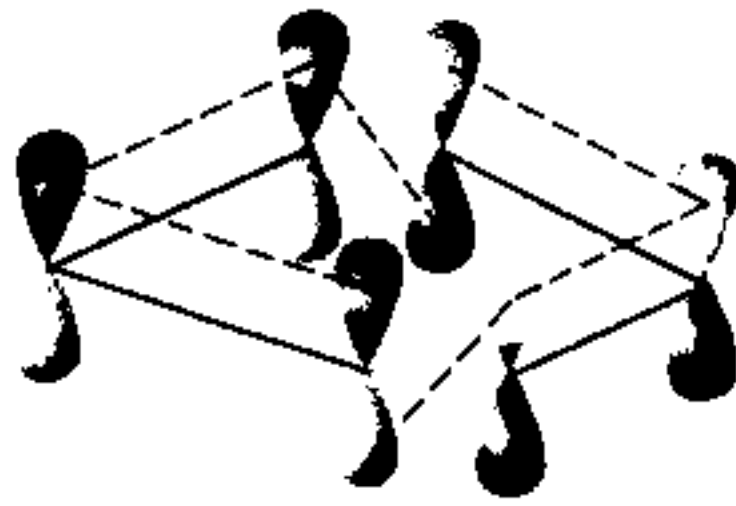
مجاز است. نوآرایی کوپ نیز در حالتی با شیمی فضایی مربوطه می تواند به طریق مشابه مورد بررسی



۱ گره، ۸ الکترون
واکنش گرمایی مجاز است

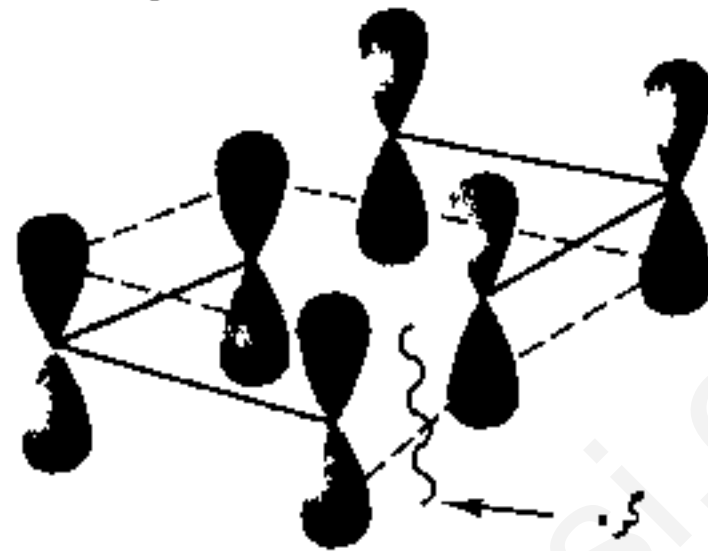
قرار گیرد. فقط آرایشهای حالت گذار نشان داده می شود. فرایندهای تک رخی و دورخی دارای

آرایشهای با صفر گره بوده در صورتی که فرایند دو رخی - تک رخی یک گره دارد در هر مورد شش



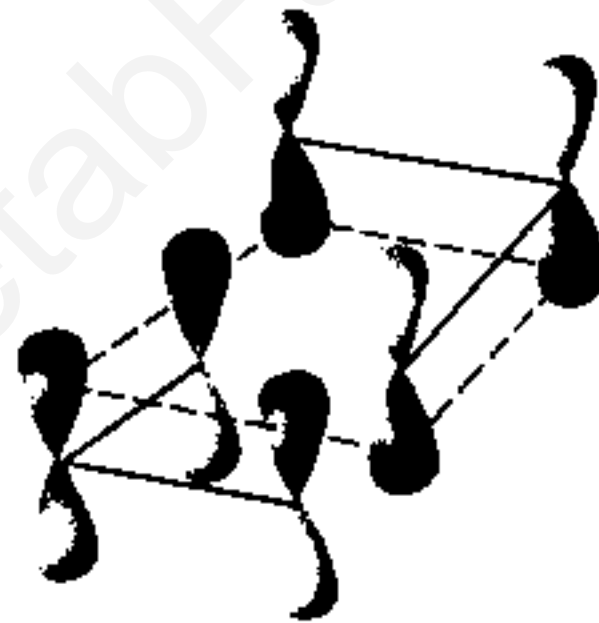
دو رخی - دو رخی

صفر گره، ۶ الکترون واکنش گرمایی مجاز می باشد



دو رخی - تک رخی

۱ گره، ۶ الکترون واکنش فتوشیمیایی مجاز است



تک رخی - تک رخی

صفر گره، ۶ الکترون واکنش گرمایی مجاز می باشد

الکترون دخالت دارد. بنابراین حالت گذار با صفر گره برای واکنشهای گرمایی و حالت گذار با یک گره برای واکنشهای فتوشیمیایی مناسب می باشند.

۶ - ۹ مسائل

۱ - شیمی فضایی واکنشهای الکتروسیکلی زیر را پیش بینی کنید:

