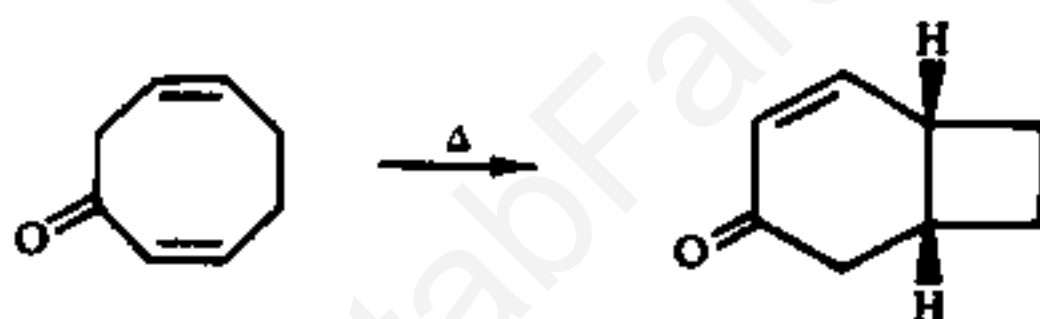
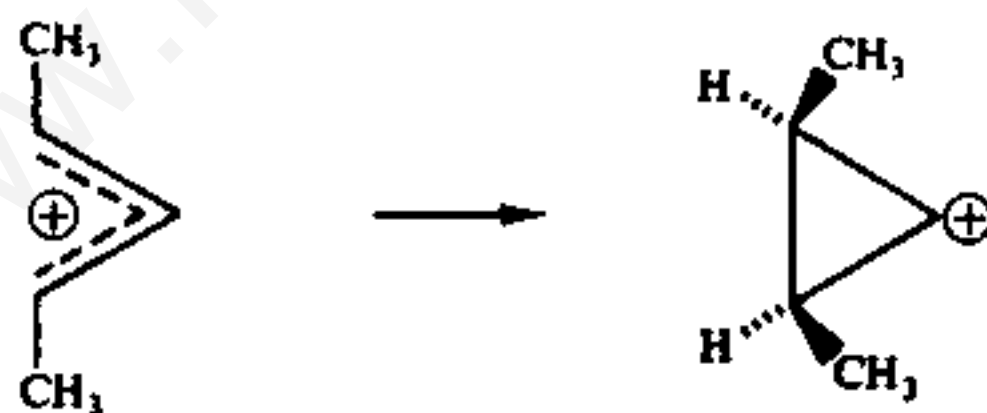


۲ - مکانیزمی را برای واکنش زیر با استفاده از یک فرایند الکتروسیکلی بنویسید.



۳ - یک نمودار همبستگی برای واکنش الکتروسیکلی نشان داده شده در زیر ترسیم کنید. پیش‌بینیهای خود را با پیش‌بینیهای جدول ۳-۶ مقایسه کنید.



مراجع:

1. R. B. Woodward and R. Hoffmann, *The Conservation of Orbital Symmetry*, New York: Academic Press, 1970.

2. R. B. Woodward, "Aromaticity," Special Publication No. 21, The Chemical Society, London, 1967, p. 217.

3. R. B. Woodward and R. Hoffmann, "Conservation of Orbital Symmetry," *Accounts of Chemical Research*, 1, (1968), 17.

4. H. E. Zimmerman, *Angewante Chemie International Edition (English)*, 8, (1969), 1.



# ۷

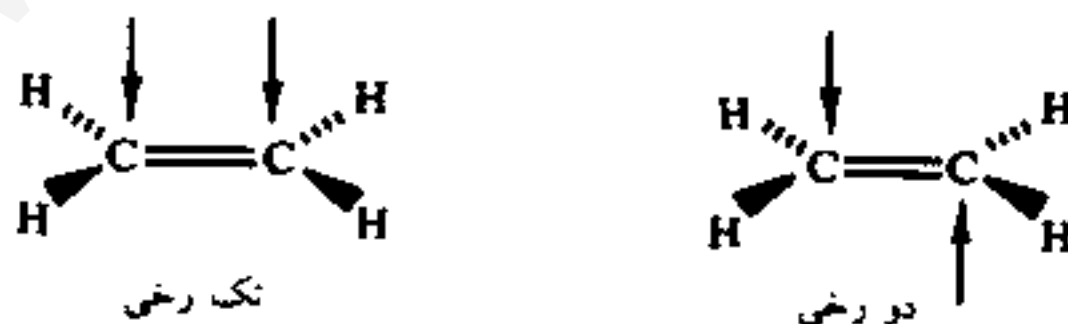
## حلقه‌زایی<sup>۱</sup>

### ۷-۱ مقدمه

فرایندهای حلقه‌زایی، جزء مفیدترین واکنشهای شیمیایی می‌باشند. واکنش دیلز-آلدر، که برای هر دانشجوی کوشای شیمی آلی، یک واکنش شناخته شده است، تنها مثالی از دسته عظیم واکنشهای گرمایی و فتوشیمیایی می‌باشد. سنتزهای راحت‌تر ترکیبات حلقوی از ترکیبات غیر حلقوی، فضاگزینی با درجه بالا، و پرسشهای ظریف مکانیزمی، همه در علاقه‌مندی ما به فرایندهای حلقه‌زایی سهیم هستند.

### ۷-۲ طبقه‌بندی فرایندهای حلقه‌زایی

فرایندهای حلقه‌زایی نسبت به سه جنبه واکنش، طبقه‌بندی می‌شوند: (۱) تعداد الکترونهاي هر قسمتی که در حلقه‌زایی شرکت می‌کنند، (۲) ماهیت اوربیتالهایی که تغییر می‌کنند ( $\sigma$  یا  $\pi$ )، و (۳) شیوه شیمی فضایی حلقه‌زایی (تک‌رخي<sup>۲</sup> یا دورخي<sup>۳</sup>). تعداد الکترونها را در هر قسمت به وسیله شماره و

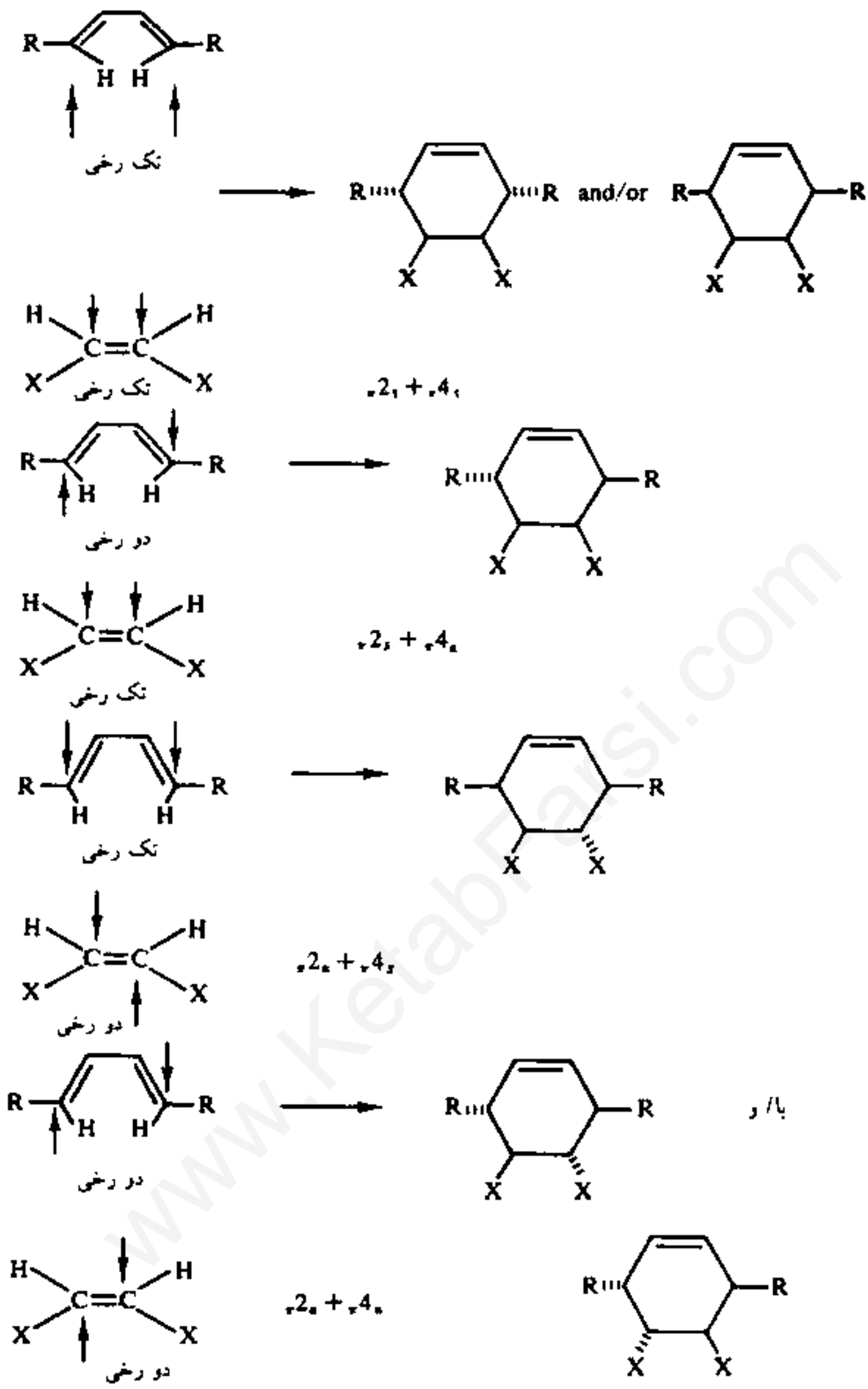


ماهیت اوربیتالها را با یک پیشوند ( $\sigma$  یا  $\pi$ ) نشان می‌دهیم. شیوه شیمی فضایی به صورت یک اندیس (s یا a) ذکر می‌شود، که نشان دهنده این است که آیا افزایش در هر قسمت به صورت تک‌رخي است یا دورخي.

۱ - cycloaddition

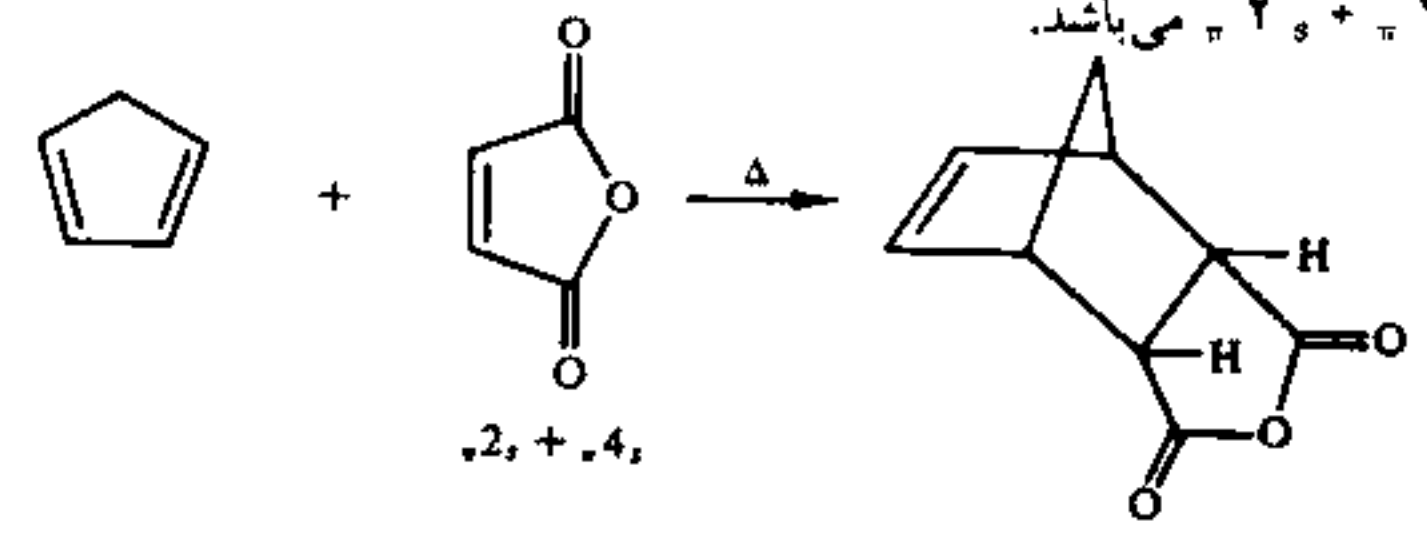
۲ - supra = suprafacial

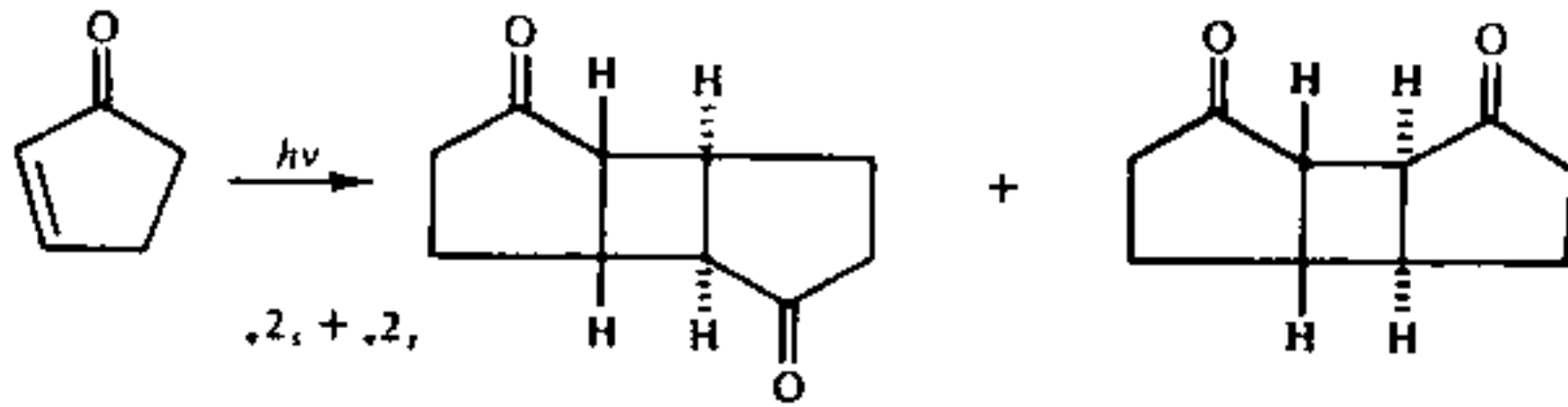
۳ - antara = antarafacial



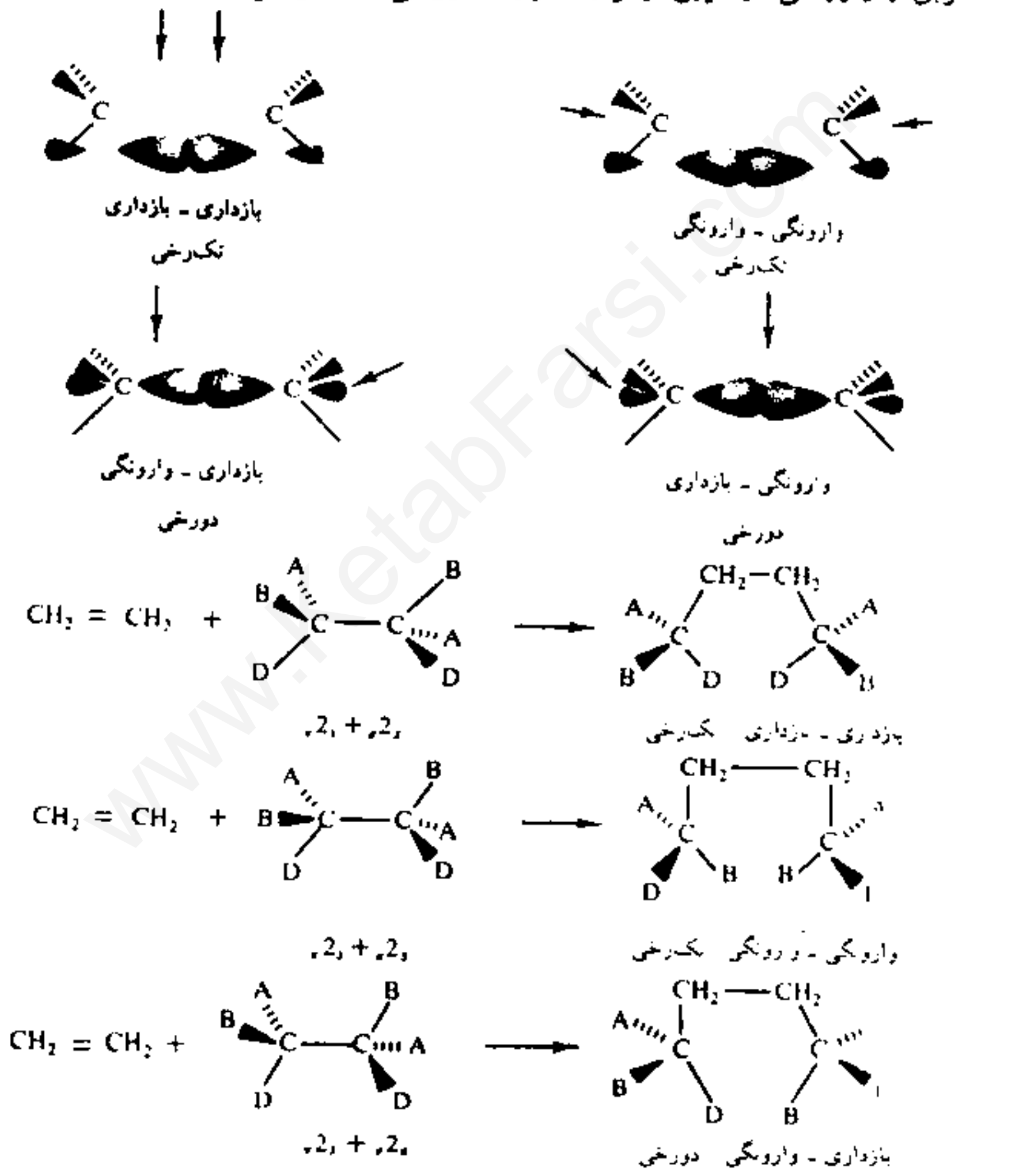
واکنش دیلز-آلدر، یک حلقه زایی  $\pi 2_s + \pi 4_s$  است. فتودیمری شدن سیکلو پنتون نیز مثالی از

حلقه زایی  $\pi 2_s + \pi 2_s$  می باشد.





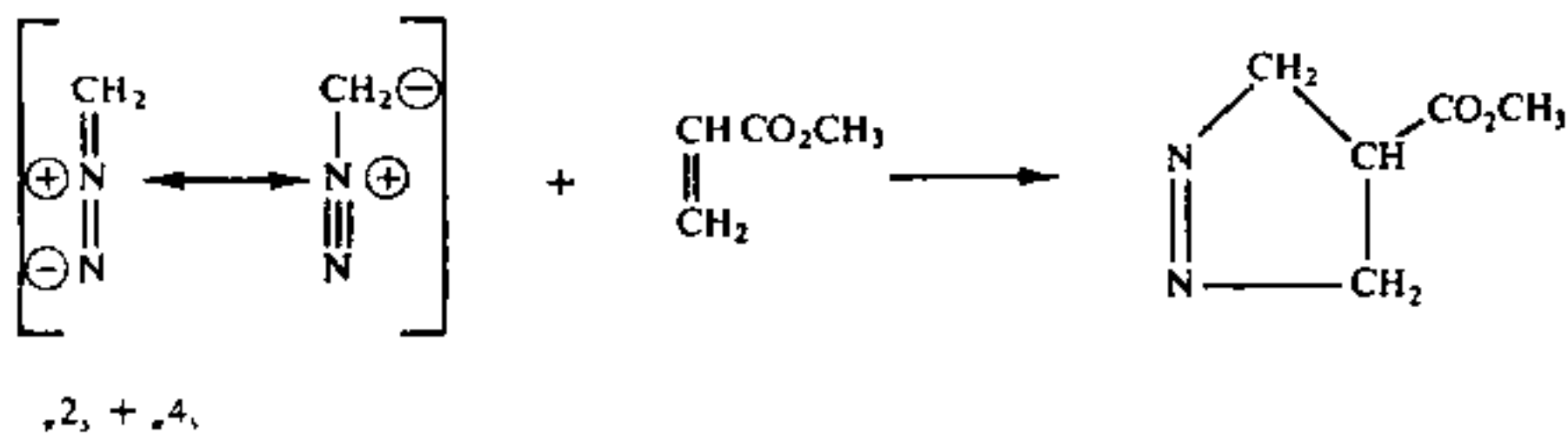
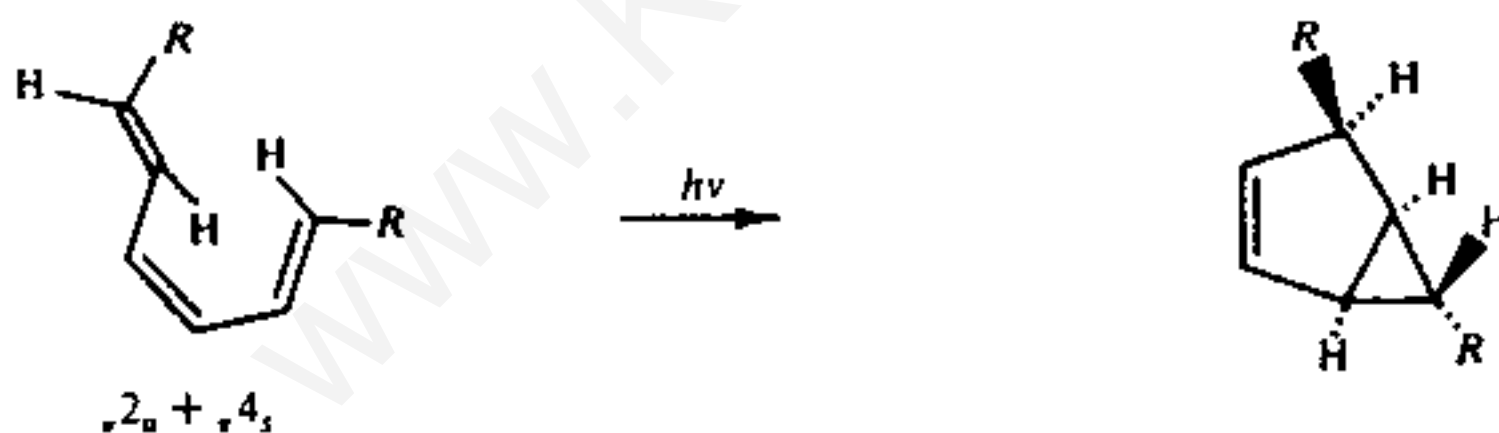
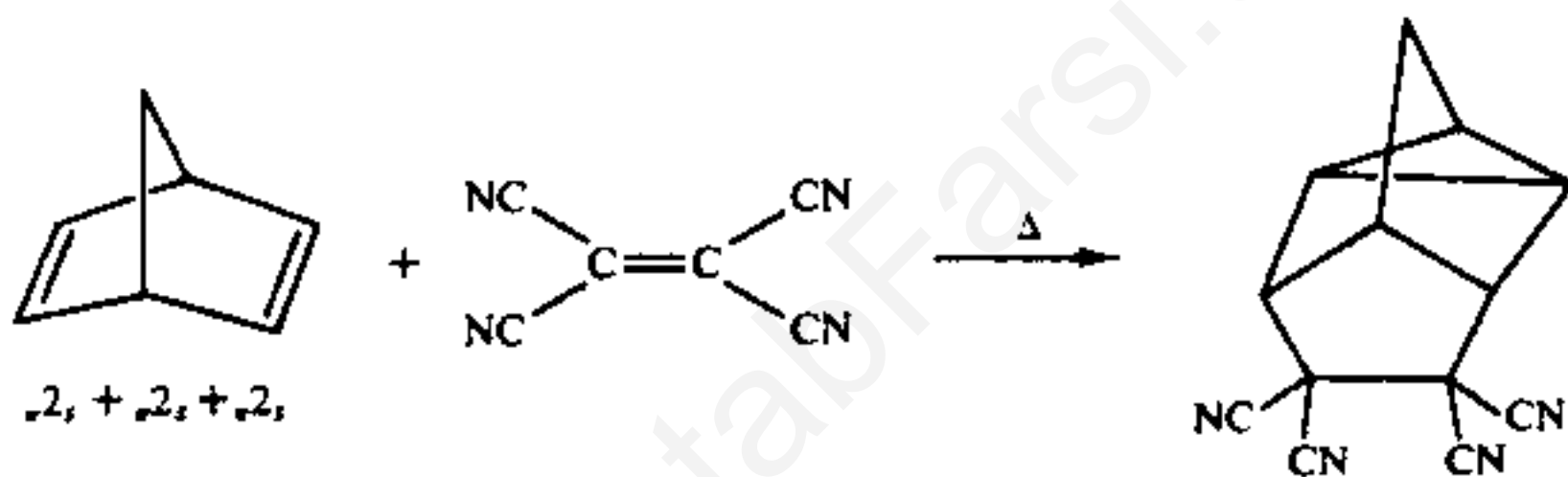
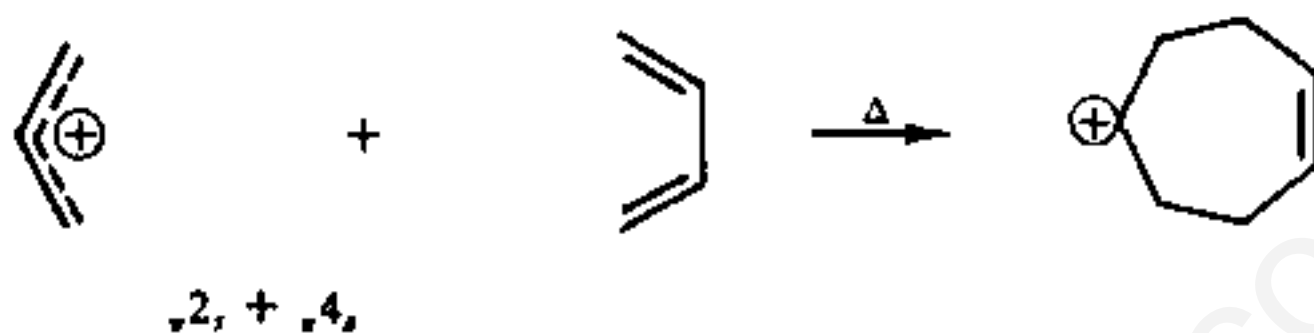
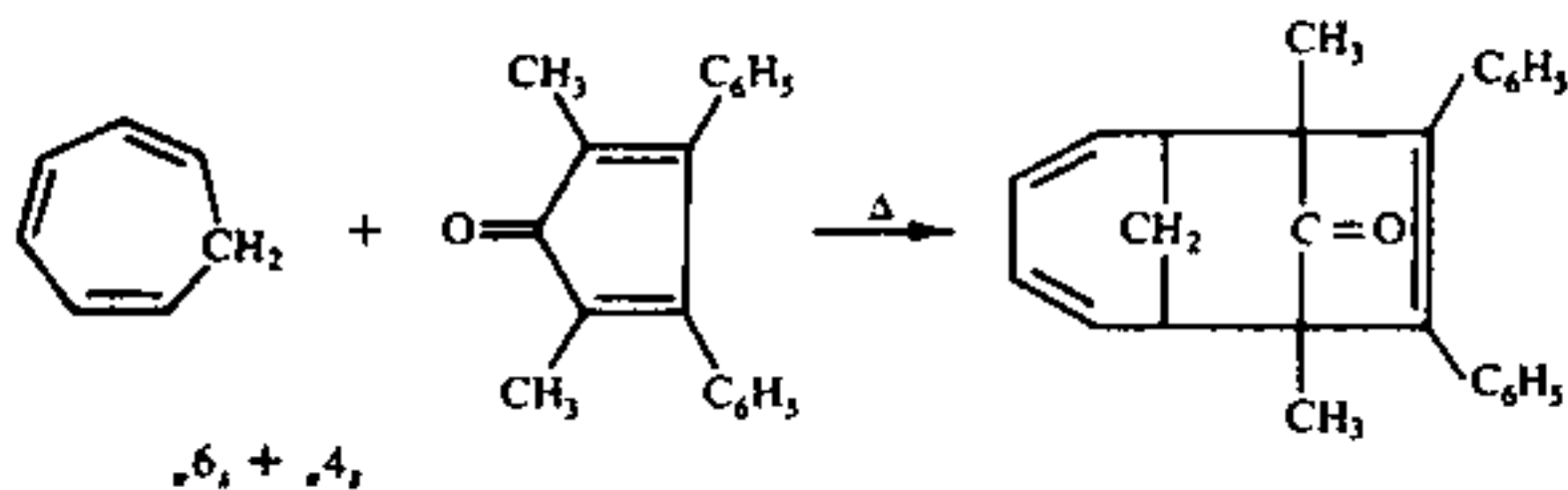
در مواردی که اوربیتالهای  $\sigma$  دخالت دارند، مفهوم اصطلاحات تک‌رخشی و دوررخشی براساس بازداری یا وارونگی در دو کربن مشارکت‌کننده تعریف می‌شود. همان طوری که در واکنش فرضی زیر تشریح شده‌اند بازداری (یا وارونگی) در هر دو اتم کربن به صورت تک‌رخشی، در صورتی که بازداری در یک کربن و وارونگی در کربن دیگر به صورت دوررخشی مشخص می‌شود.



retention \_ ۱

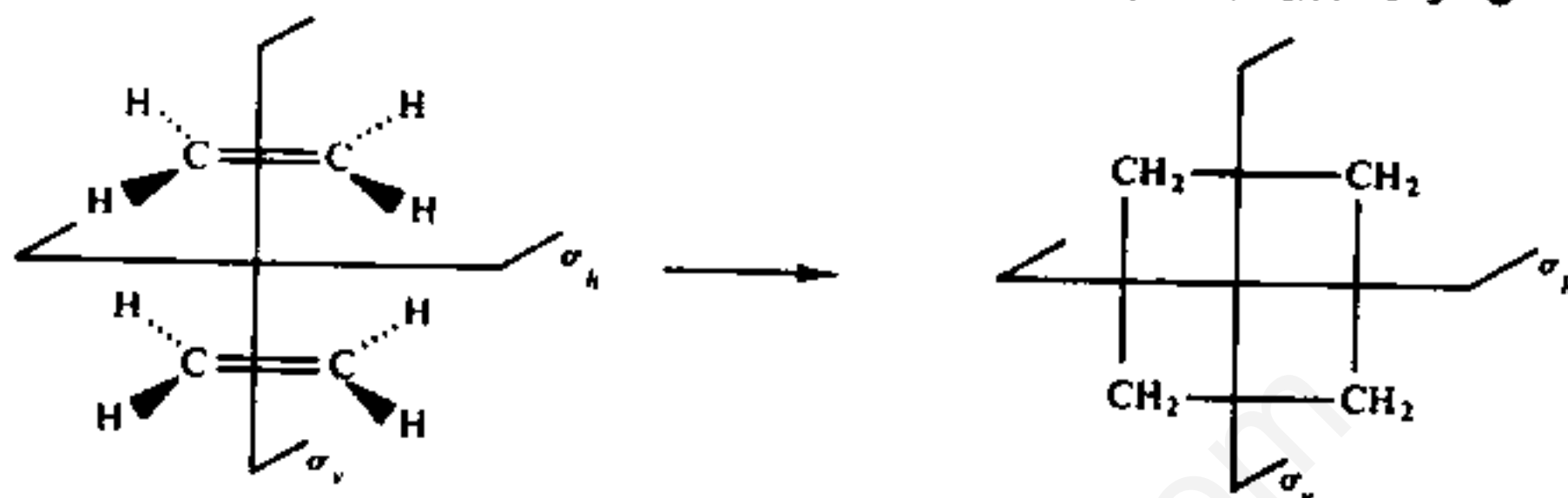
inversion \_ ۲

چندین مثال از واکنشهای حلقه‌زایی همراه با طبقه‌بندی مناسب، در زیر آورده شده‌اند.

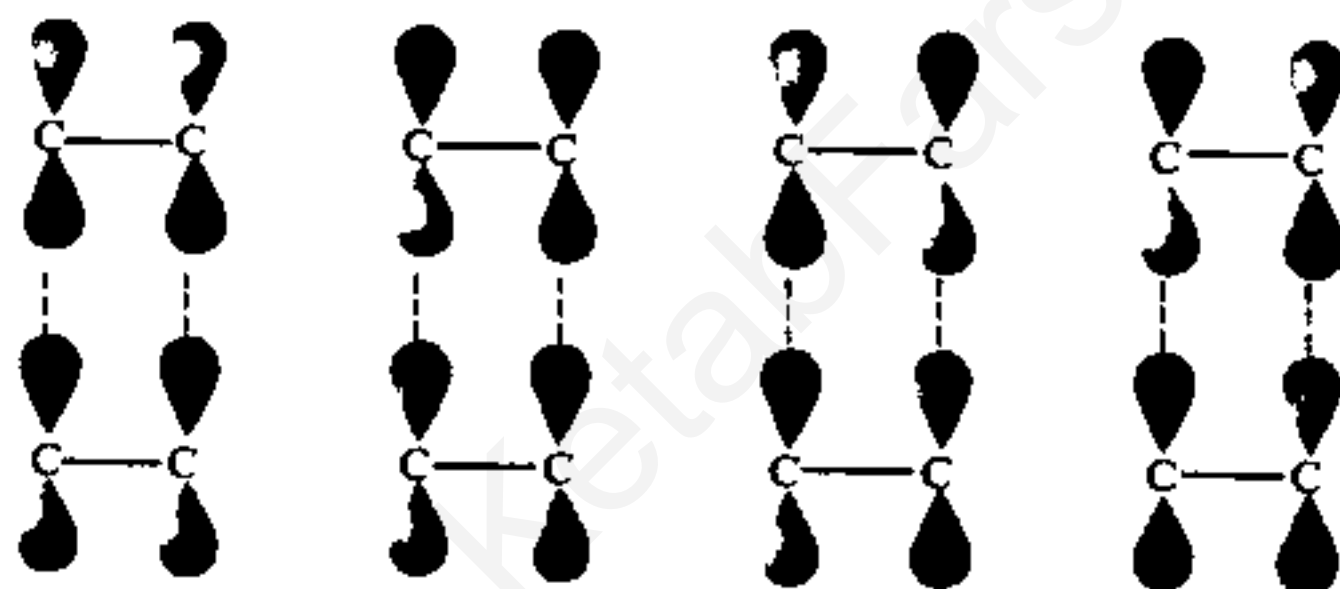


## ۷ - ۳ تقارن اوربیتالی و حلقه‌زایی

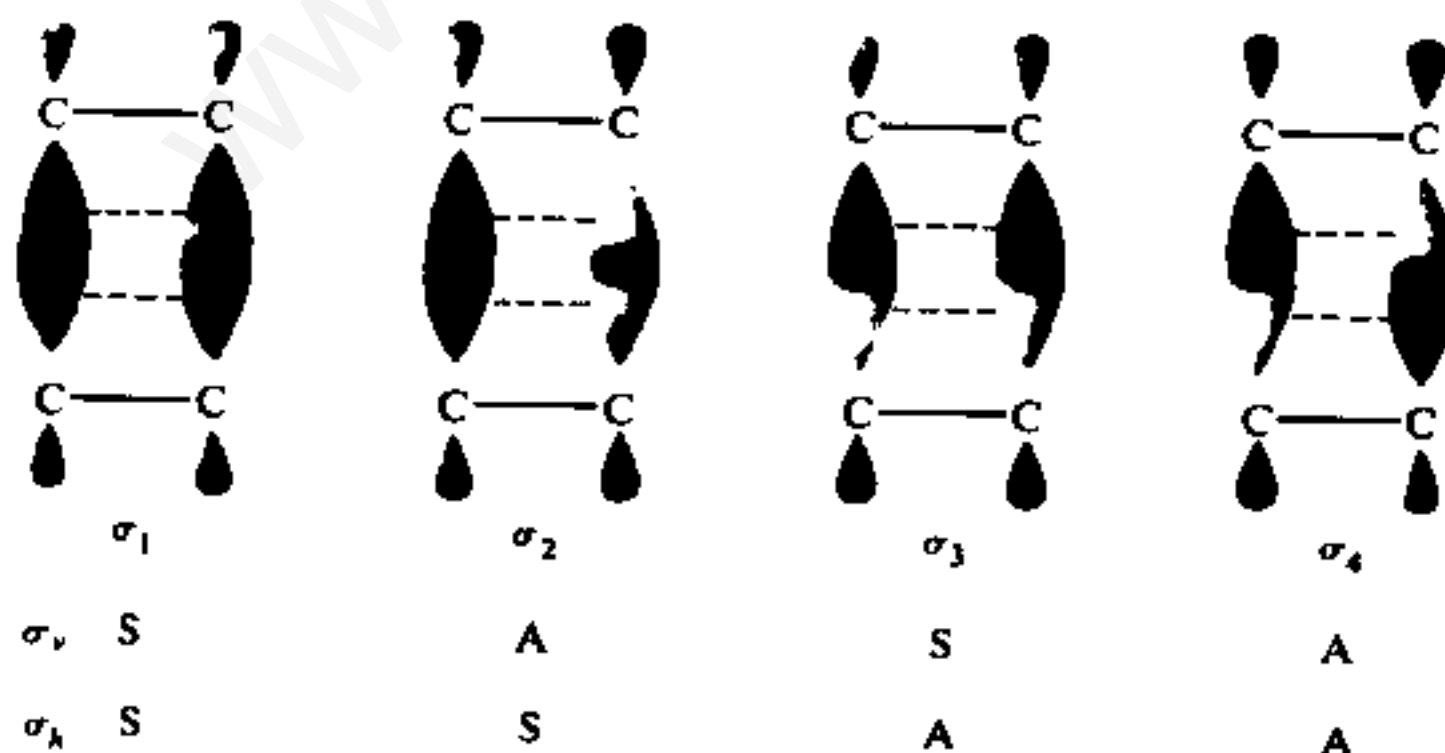
بحث تقارن اوربیتالی پیش‌بینی‌های مفیدی در مورد فرایندهای حلقه‌زایی هماهنگ ارائه می‌دهد. حلقه‌زایی  $\pi_2 + \pi_2$  مولکولهای اتیلن را که در صفحه‌های موازی قرار داشته و به طور عمودی به یکدیگر نزدیک می‌شوند بررسی کنید. این سیستم دارای صفحه‌های تقارن عمودی و افقی  $\sigma_v$  و  $\sigma_h$  بوده که در مشخص کردن اوربیتالهای برهمکنش دهنده اتیلنها و سیکلوبوتان حاصله مفید می‌باشند.



اوربیتالهای اتیلنها بر همکنش دهنده، نتیجه ترکیب پیوندی و غیرپیوندی اوربیتالهای  $\pi$  و  $\pi^*$  اتیلنها می‌باشد. اوربیتالهای  $\sigma$  بر همکنش دهنده مشابهاً نتیجه ترکیب اوربیتالهای  $\sigma$  و  $\sigma^*$  هر یک از پیوندهای

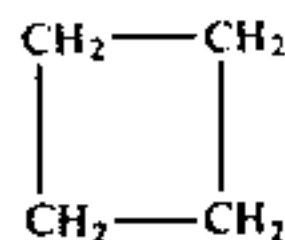
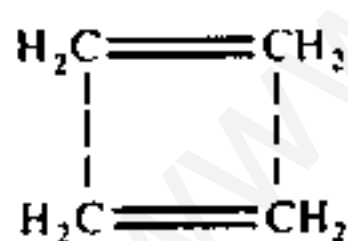
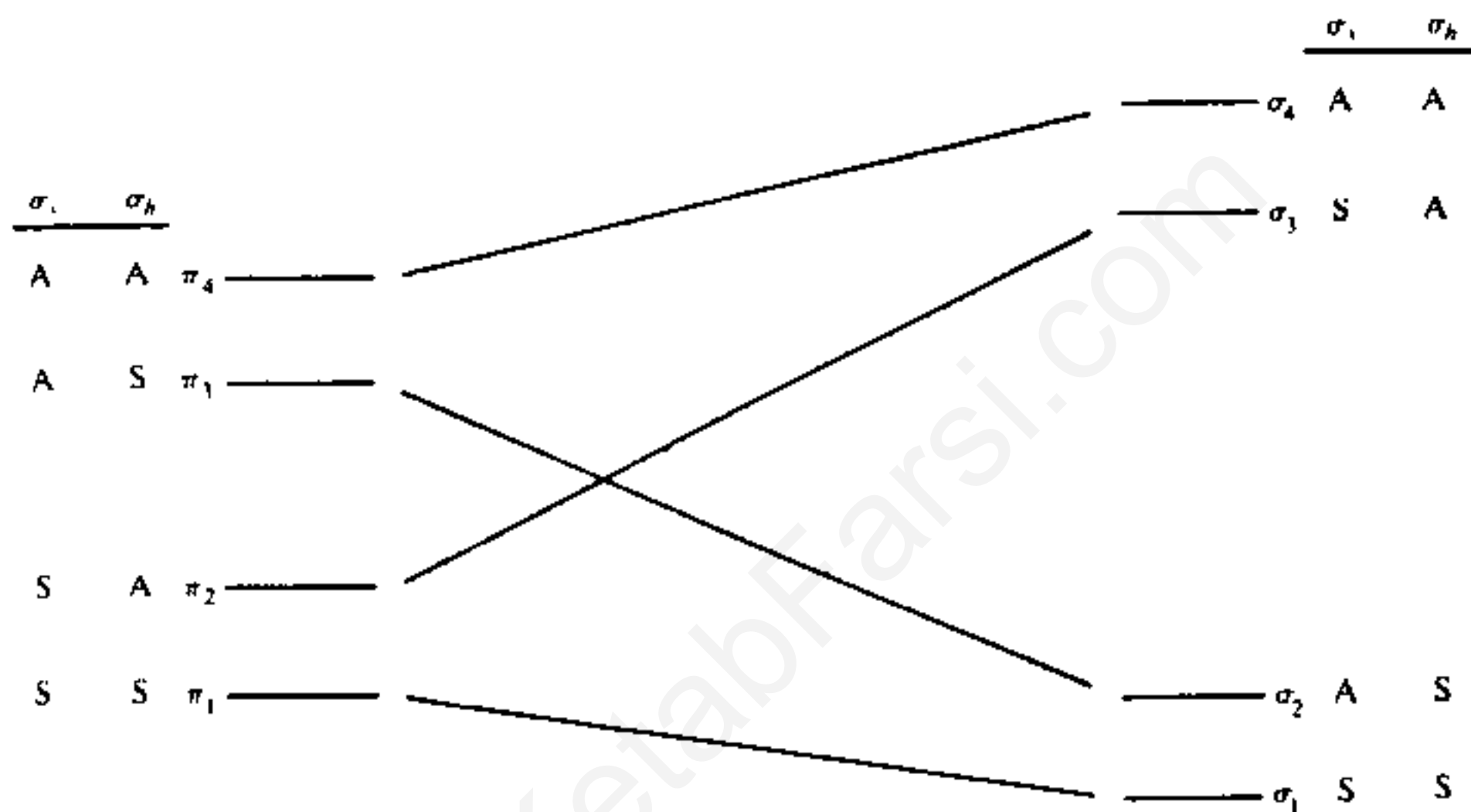
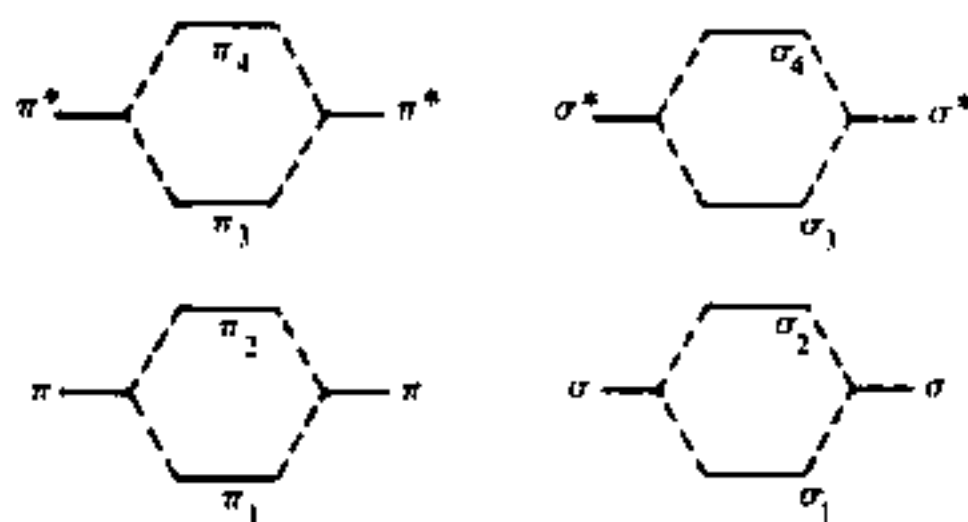


تقارن اوربیتالهای  $\pi$  بر همکنش دهنده اتیلن



تقارن اوربیتالهای  $\sigma$  بر همکنش دهنده سیکلوبوتان

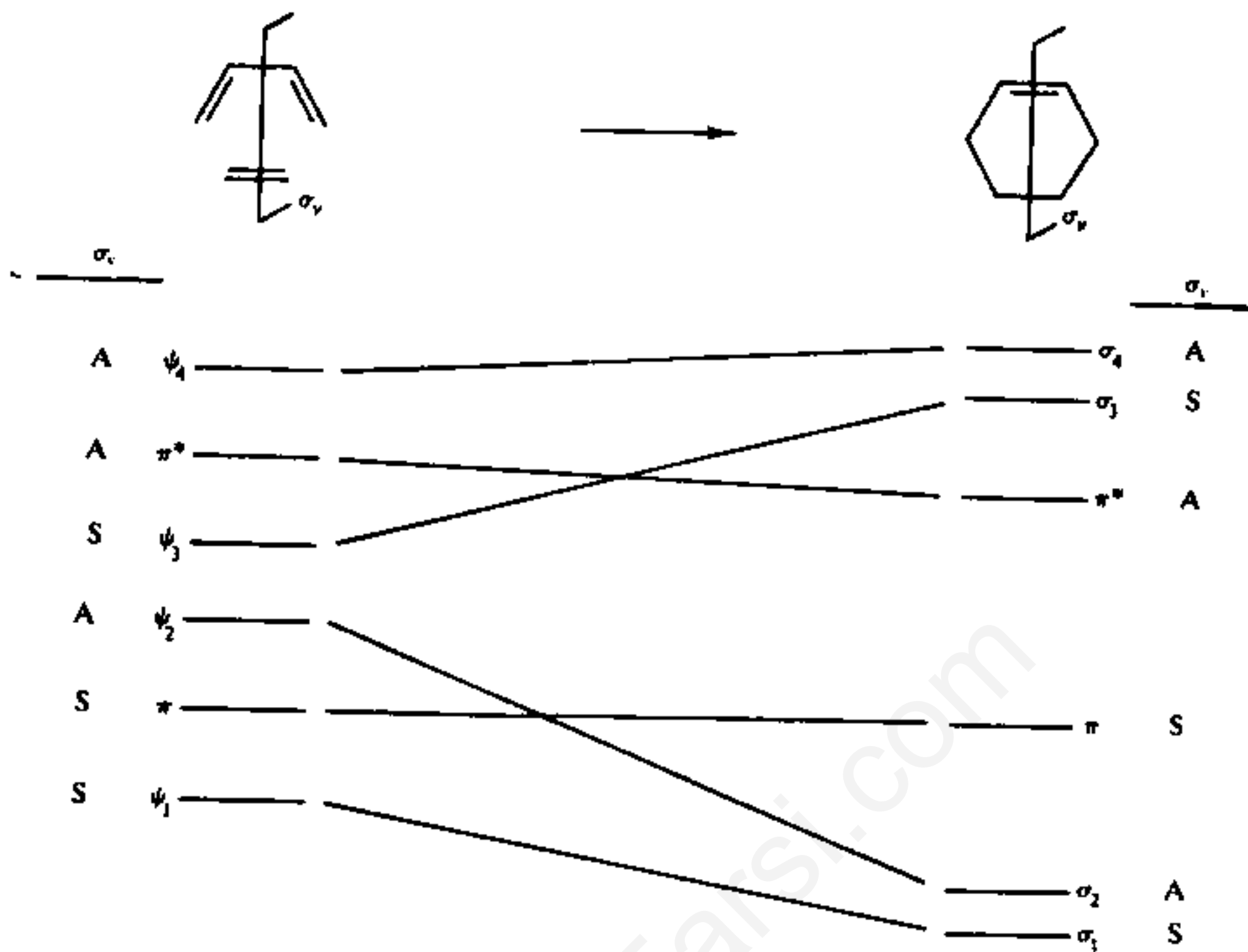
جدیدالتشکیل در سیکلوبوتان می باشد. حال می توانیم یک نمودار همبستگی برای واکنش حلقه‌زایی  $\pi_2 + \pi_2 \rightarrow \sigma_2$  تشکیل دهیم.



فرایند گرمایی ممنوع است } حالت برانگیخته بالاتر  $\pi_1^2 \pi_2^2 \rightarrow \sigma_1^2 \sigma_3^2$   
 فرایند فتوشیمیایی مجاز است } اولین حالت برانگیخته  $\pi_1^2 \pi_2 \pi_1 \rightarrow \sigma_1^2 \sigma_2 \sigma_3$  اولین حالت برانگیخته

حالت پایه سیستم اتیلن برهمکنش دهنده با یک حالت برانگیخته بالاتر سیکلوبوتان مرتبط می شود و این فرایند یک فرایند غیرمجاز است. به هر حال اولین حالت برانگیخته اتیلنهای برهمکنش دهنده با اولین حالت برانگیخته سیکلوبوتان ارتباط دارد. بنابراین واکنش حلقه‌زایی  $\pi_2 + \pi_2 \rightarrow \sigma_2$  به طریق فتوشیمیایی مجاز می باشد.





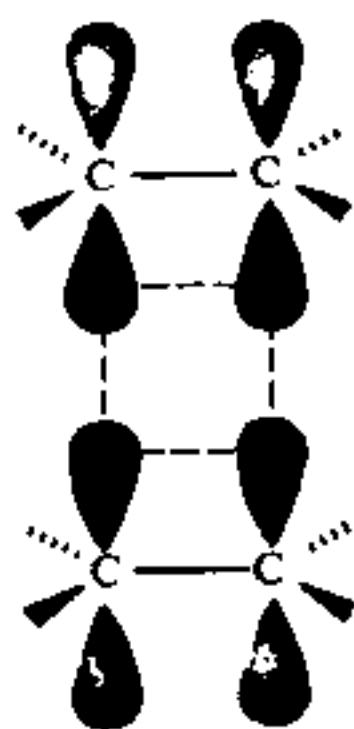
حالت پایه  $\psi_1^2 \pi^2 \psi_2^2$   $\rightarrow$   $\sigma_1^2 \sigma_2^2 \pi^2$  حالت پایه

واکنش گرمایی  
مجاز می باشد

حالت برانگیخته بالاتر  $\psi_1^2 \pi^2 \psi_2 \psi_3$   $\rightarrow$   $\sigma_1^2 \sigma_2 \pi^2 \sigma$  اولین حالت برانگیخته

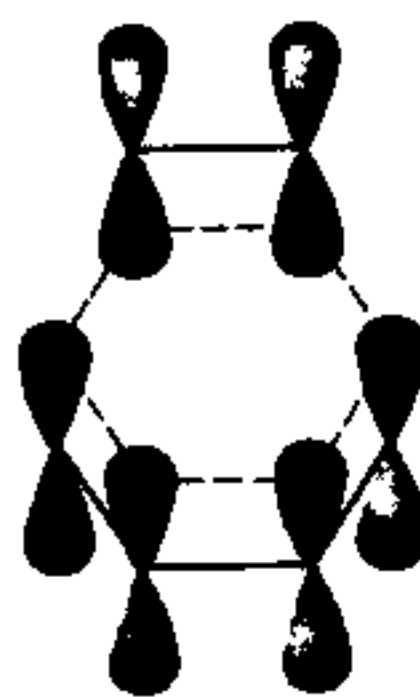
واکنش فتوشیمیایی  
ممنوع است

نمودار همبستگی مشابهی می تواند برای واکنشهای حلقه‌زایی، نظیر واکنش دیلز-آلدر ساخته شود. ما در این حالت فقط صفحه تقارن عمودی ( $\sigma_v$ ) را در اختیار داریم. حالت پایه سیستم شروع کننده، با حالت پایه محصول مرتبط بوده، و فرایند گرمایی مجاز است. حالت برانگیخته سیستم شروع کننده با یک حالت برانگیخته بالاتر محصول مربوط شده، و فرایند فتوشیمیایی غیرمجاز می باشد. فرمولبندی دستیابی به قاعده‌های انتخاب که در فصل ششم مورد بررسی قرار گرفت، برای واکنشهای حلقه‌زایی نیز می تواند مورد استفاده قرار گیرد. در حالت گذار، برای یک واکنش حلقه‌زایی  $2s + 2s$ ، صفر گره و چهار الکترون داریم. در نتیجه واکنش فتوشیمیایی مجاز است. واکنش حلقه‌زایی از نوع  $2s + 4s$  دارای حالت گذار با صفر گره و شش الکترون می باشد، بنابراین واکنش گرمایی مجاز



$$2s + 2p$$

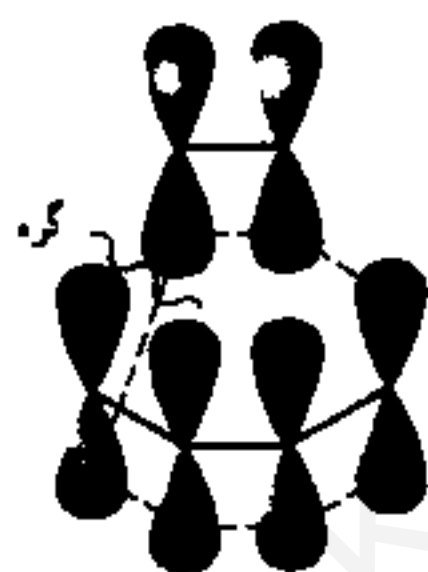
صفر گره، ۴ الکترون  
واکنش فتوشیمیایی مجاز است



$$4s + 2p$$

صفر گره، ۶ الکترون  
واکنش گرمایی مجاز می‌باشد

است. اگر افزایش روی یک ترکیب دورخی باشد، آرایش یک گره خواهد داشت، در نتیجه واکنش فتوشیمیایی مجاز خواهد بود. اکنون حالت کلی یک واکنش حلقه‌زایی  $m_s + n_s$  را بررسی می‌کنیم. اگر  $m + n = 4q + 2$  هیچ گونه گرهی در آرایش وجود نخواهد داشت و تعداد الکترونها  $m + n$  خواهد بود.



$$4s + 2p$$

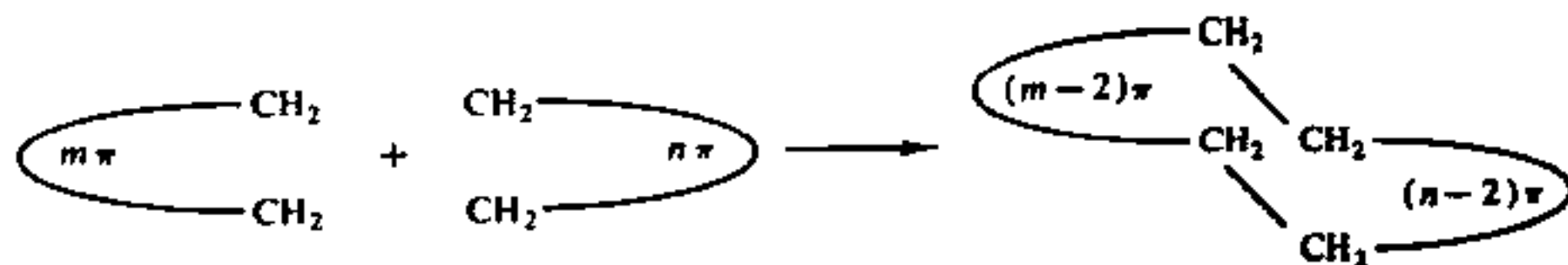
یک گره، ۶ الکترون  
واکنش فتوشیمیایی مجاز است



$$4s + 2p$$

یک گره، ۶ الکترون  
واکنش فتوشیمیایی مجاز است

(یک عدد صحیح  $q$ )، واکنش از لحاظ گرمایی مجاز بوده و اگر  $m + n = 4q$ ، واکنش از نظر فتوشیمیایی مجاز خواهد بود.



برای حالت  $m_s + n_s$ ، آرایش هنوز دارای صفر گره بوده و قواعد یکسانی صادق خواهند بود. در واکنشهای حلقه‌زایی که روی یک ترکیب دورخی و روی ترکیب دیگر تک رخس است یک گره در

\* در اینجا منظور از آرایش، آرایش حلقوی (cyclic array) اوربیتالهای اتمی است که طی واکنش تغییر می‌کنند.

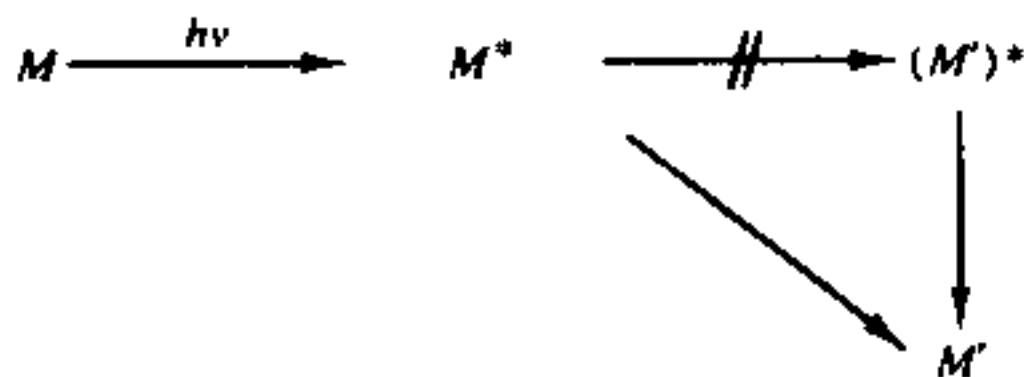
آرایش وجود خواهد داشت. قواعد انتخاب برای سیستم  $n_2 + n_3 + n_4$  با  $n_1 + n_2$  عبارتند از فتوشیمیایی برای  $m + n = 4q + 2$  و گرمایی برای  $m + n = 4q$ .

فرایند فتوشیمیایی مجاز	فرایند گرمایی مجاز	$m + n$
تک رخی، تک رخی	دو رخی، تک رخی	$4q$
دو رخی، دو رخی	تک رخی، دو رخی	—
دو رخی، تک رخی	تک رخی، تک رخی	$4q + 2$
تک رخی، دو رخی	دو رخی، دو رخی	—

\*  $q$ ، یک عدد صحیح می باشد.

جالب است متذکر شویم که واکنشهای حلقه‌زایی  $n_2 + n_3 + n_4$  فرایندهای گرمایی مجاز هستند و واکنشهای حلقه‌زایی  $n_1 + n_2 + n_3 + n_4$  و  $n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5$  فرایندهای فتوشیمیایی مجاز می باشند. پیش‌بینیهای مربوط به افزایشهای دو رخی، دو رخی مشابه افزایشهای تک رخی، تک رخی می باشند. همپوشانی اوربیتالی افزایش تک رخی، تک رخی خیلی بهتر بوده بنابراین افزایش دو رخی، دو رخی فقط باید در سیستمهای به خصوصی دیده شود.

در اینجا ذکر یک هشدار نهایی در رابطه با بحث تقارن اوربیتالی مناسب به نظر می رسد. روشن است که چرا بحث تقارن اوربیتالی برای واکنشهای حالت پایه (فرایندهای گرمایی) به کار می رود. ماده اولیه در حالت پایه به محصول در حالت پایه تبدیل می شود و تقارن اوربیتالی باید ابقاء شود. چندان روشن نیست که چرا قواعد برای واکنشهای حالت برانگیخته نیز کاربرد دارد (فرایندهای فتوشیمیایی). به طور کلی، حالت‌های برانگیخته ( $M^*$ ) مستقیماً از بین رفته به محصولات با حالت پایه ( $M$ ) تبدیل می شوند و در این تبدیل از حالت‌های برانگیخته محصول ( $M^*$ ) عبور نمی کنند. با وجود این قواعد تقارن اوربیتالی به طور تجربی دیده شده که خیلی خوب برای هر دو فرایند گرمایی و فتوشیمیایی صادق می باشند.

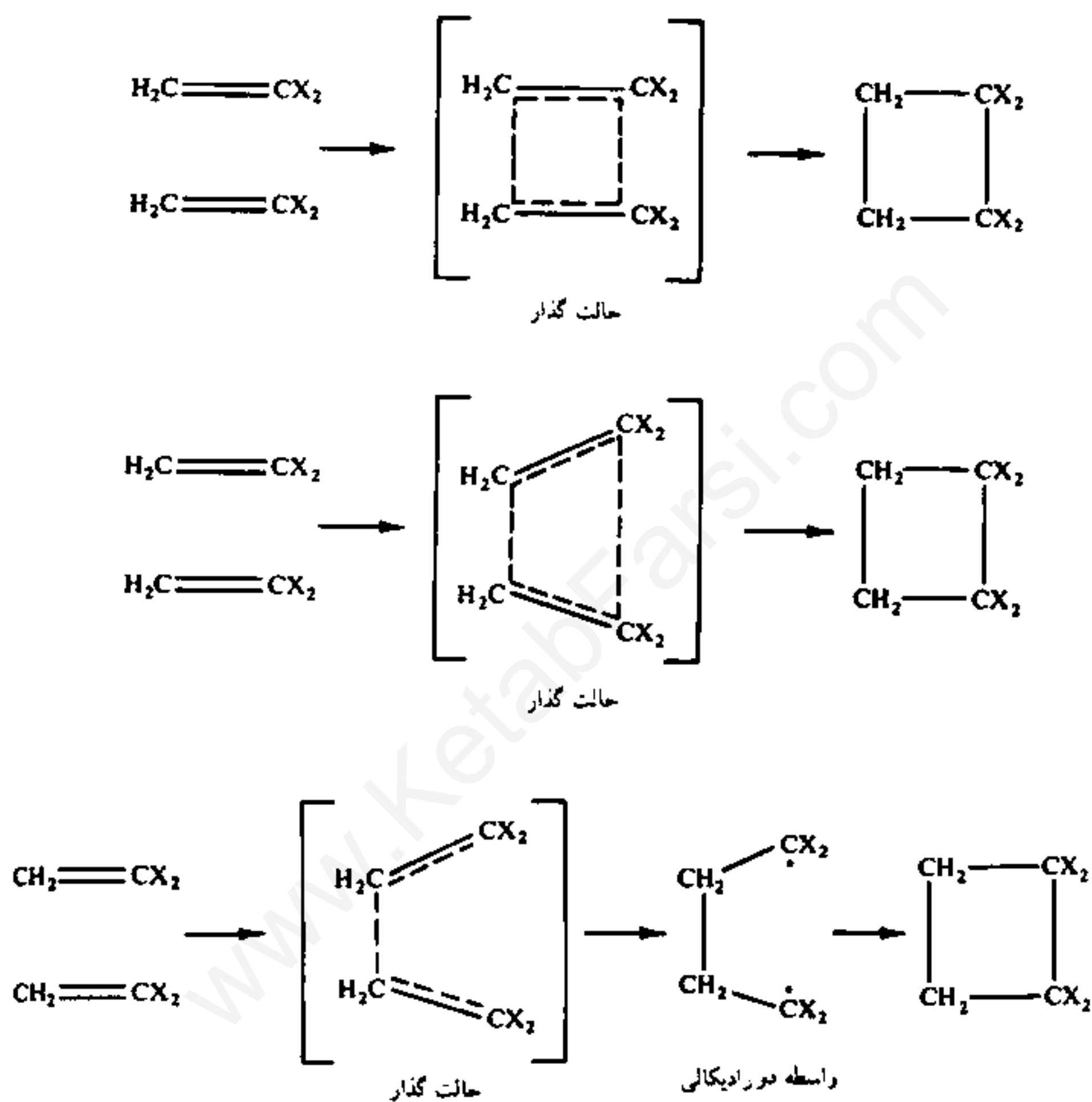


## ۷ - ۴ حلقه‌زایی هماهنگ در مقایسه با حلقه‌زایی ناهماهنگ<sup>۲</sup>

بحث تقارن اوربیتالی فقط وقتی به کار می رود که حلقه‌زایی یک فرایند هماهنگ باشد. برای

۱ conserve  
۲ nonconcerted

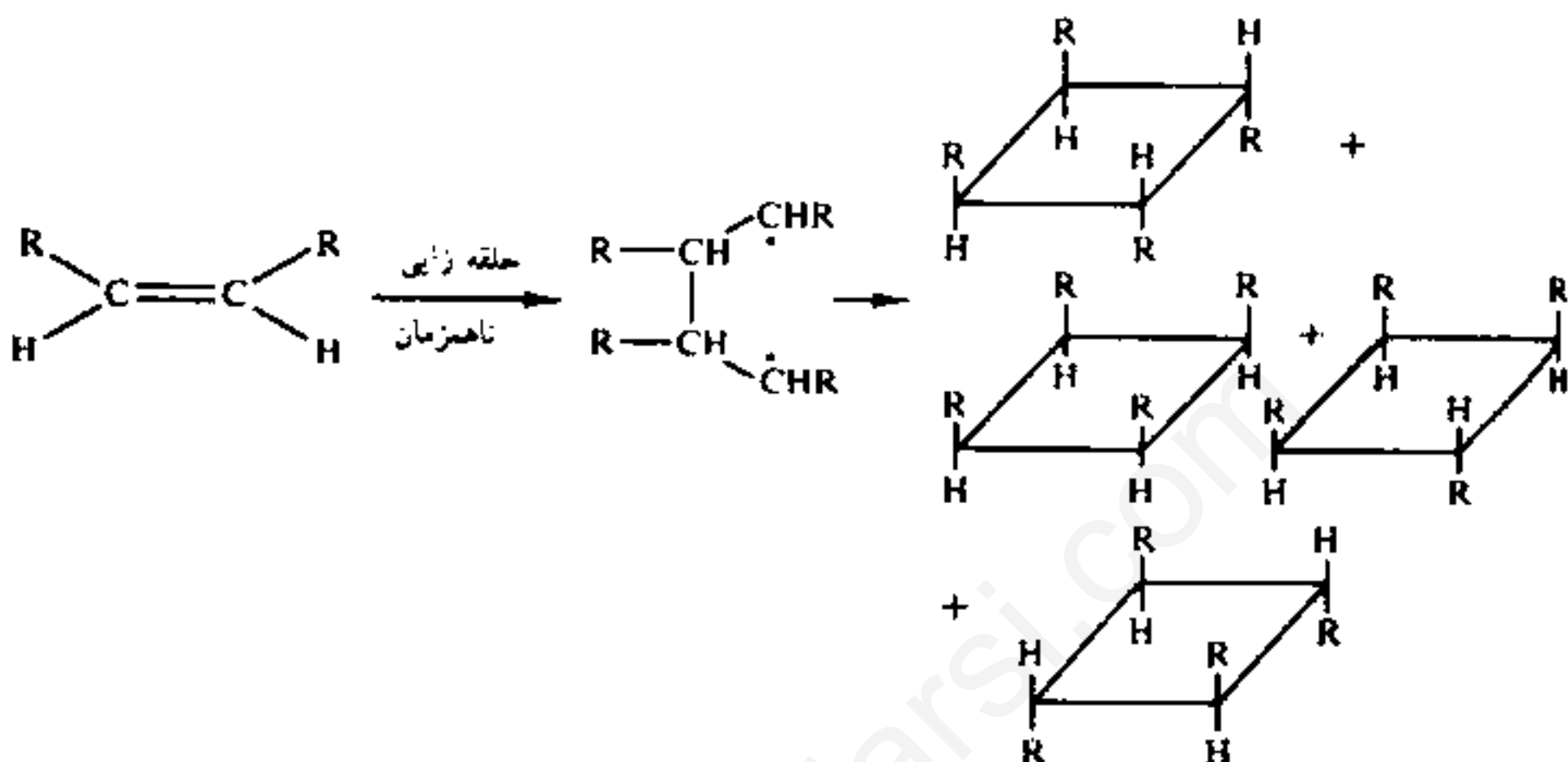
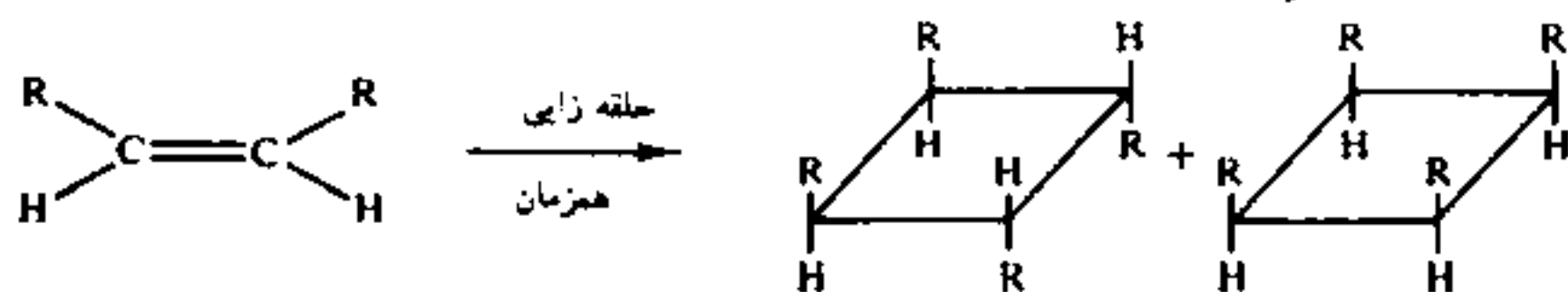
نمونه، می‌توانیم سه نوع واکنش را در نظر بگیریم: (۱) واکنش حلقه‌زایی هماهنگ با تشکیل پیوند برابر در حالت گذار، (۲) واکنش حلقه‌زایی هماهنگ با تشکیل پیوند نابرابر در حالت گذار، (۳) واکنش حلقه‌زایی ناهماهنگ شامل یک حد واسطه. اگر فقط احتمالات اول و سوم را می‌داشتیم می‌توانستیم تفاوت آشکاری بین فرایندهای هماهنگ و ناهماهنگ قایل شویم.



فرایند ناهمزمان با یک واسطه دورادیکالی

به هر حال احتمال دوم، مواردی شامل یک حالت گذار با پیوند کمی نابرابر تا حالت گذاری که خیلی شبیه به یک دورادیکال که بر همکنش ضعیفی در دو انتهای رادیکالی دارد، شامل می‌شود. تغییری تدریجی از حلقه‌زایی هماهنگ به حلقه‌زایی ناهماهنگ وجود دارد. در این وضعیت نامشخص، شیمی‌دانها برای تشخیص مکانیسم واکنش به تعریف عملی یک فرایند هماهنگ که بر مبنای نتایج شیمی فضایی یک واکنش مشخص استوار است، تکیه می‌کنند. چنین تصور می‌شود که یک فرایند هماهنگِ فضا و بسزه خواهد بود. در صورتی که یک فرایند ناهماهنگ، که شامل یک واسطه است، فضا و بسزه نخواهد بود.

فرض مربوط به فضاویزیگی یک فرایند هماهنگ، درست است. فرض اینکه تمامیت شیمی فضایی<sup>۱</sup> در دو



رادیکالی واسطه از بین خواهد رفت، کمتر رضایتبخش است. اگر دو رادیکالی با سرعتی بسیار بیشتر از چرخش حول پیوند ساده، بسته شود، تمامیت شیمی فضایی حفظ خواهد شد. خوشبختانه سرعت چرخش حول پیوند ساده خیلی زیاد است (ثابت سرعت  $10^{11} \text{ sec}^{-1}$ ).

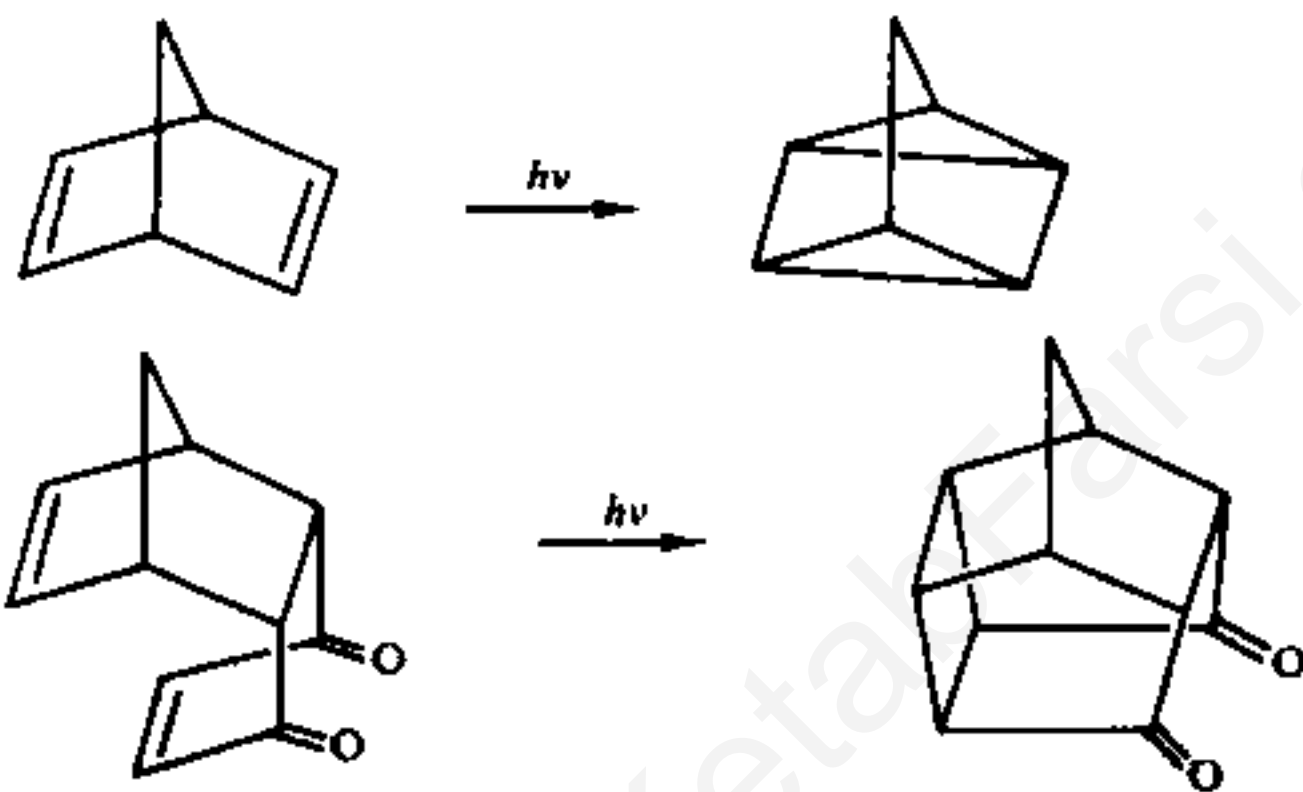
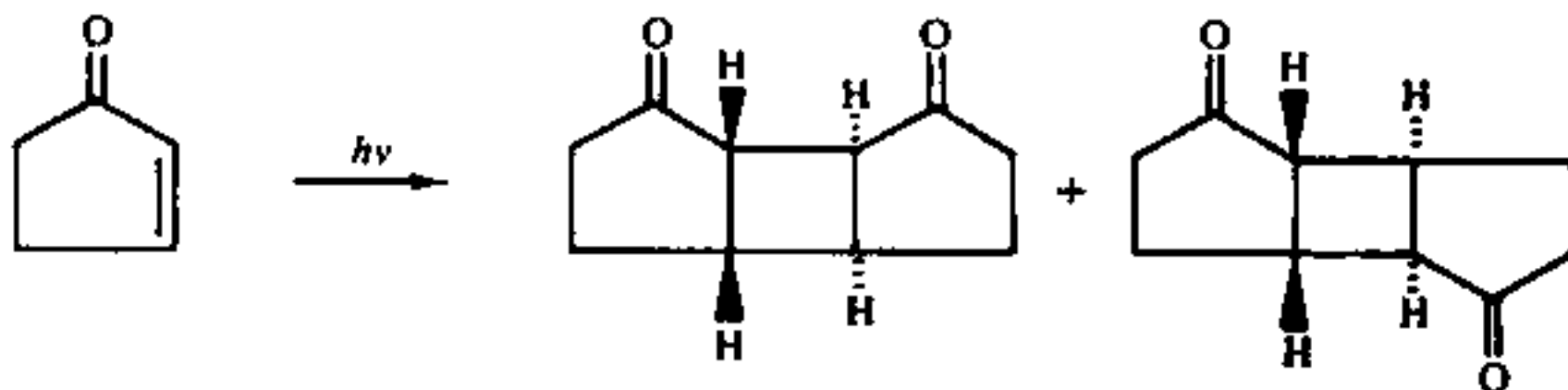
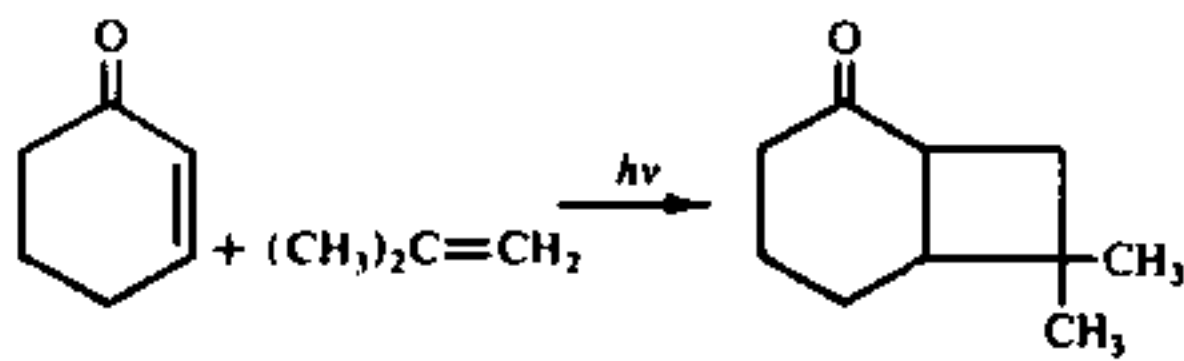
سرعت بسته شدن دو رادیکالی در واقع برای رقابت مؤثر باید خیلی زیاد باشد. اگر حفظ کامل تمامیت شیمی فضایی را مشاهده کنیم، عاقلانه خواهد بود که نتیجه بگیریم واکنش حلقه‌زایی هماهنگ است. اما اگر از بین رفتن تمامیت شیمی فضایی را مشاهده کنیم، می‌توان نتیجه گرفت که دست کم بخشی از واکنش از طریق یک واکنش حلقه‌زایی ناهماهنگ انجام گرفته است.

## ۷ - ۵ حلقه‌زایی ۲ + ۲

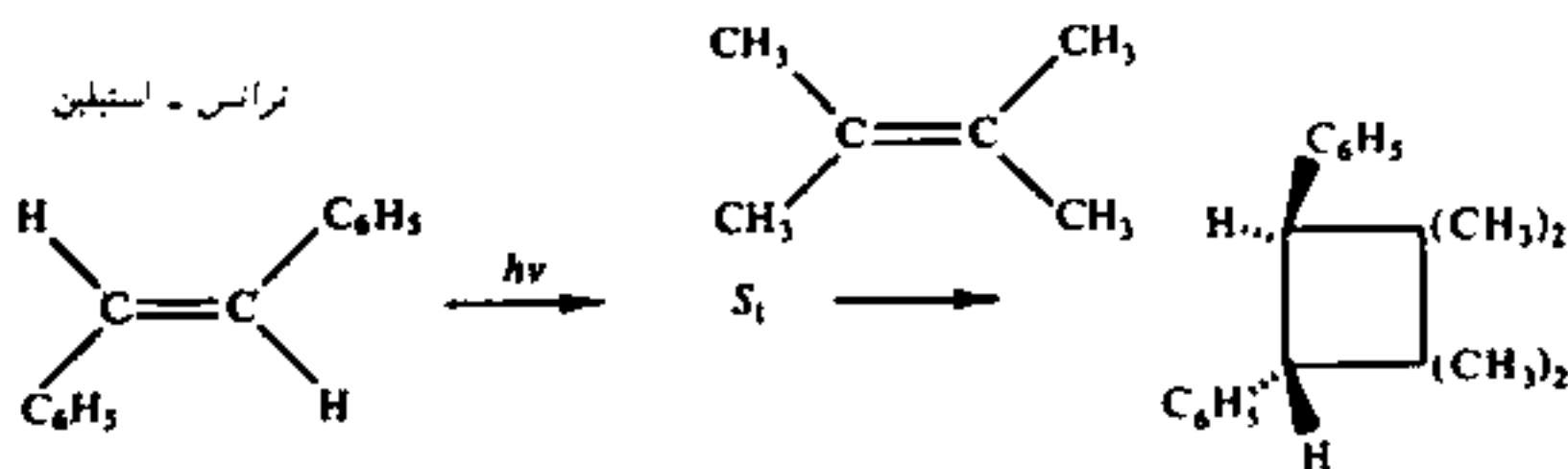
پیش‌بینی تقارن اوربینالی در اینکه واکنش حلقه‌زایی ۲ + ۲ باید یک فرایند فتوشیمیایی باشد قویاً به وسیله تجربه تأیید می‌شود. تاکنون مثالهای موجود عبارتند از ترکیب دو واحد اتیلنی برای تشکیل سیکلوبوتانها. این واکنشها کاربرد زیادی در سنتز فرآورده‌های طبیعی و سیستمهای پرفشار پیدا کرده‌اند. واکنشهای حلقه‌زایی فتوشیمیایی چندین پرسش مکانیسمی را مطرح می‌کنند. به عنوان مثال، چندگانگی حالت برانگیخته چه اثری بر روی واکنش دارد؟ آیا یک حالت برانگیخته سه تایی<sup>۲</sup> می‌تواند

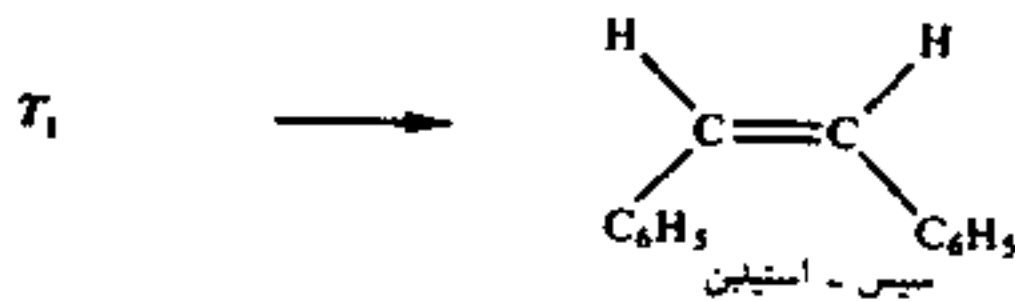
۱. stereocchemical integrity

۲. triplet

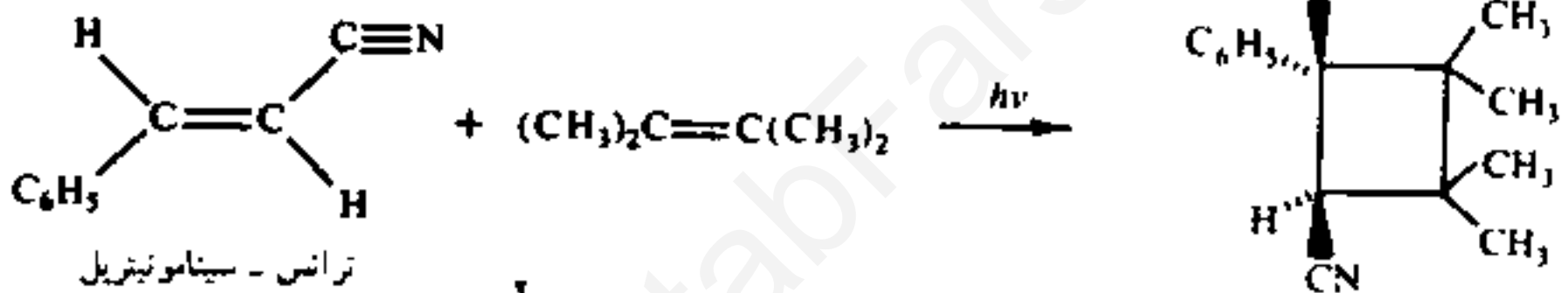
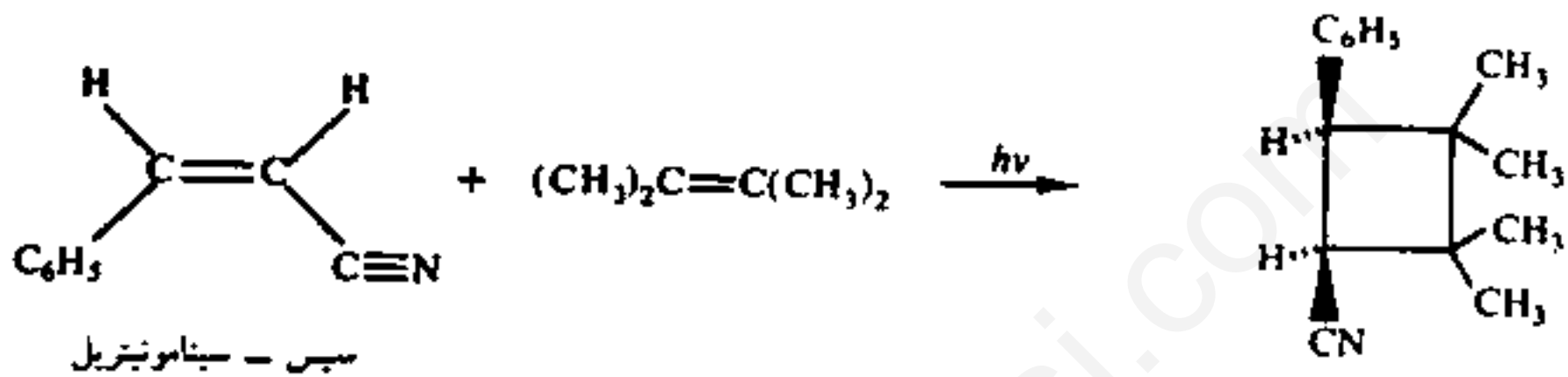


یک واکنش حلقه‌زایی هماهنگ انجام دهد یا می‌بایستی به یک دو رادیکال سه تایی منتهی شود؟ روی جنبه‌های شیمی فضایی واکنشهای حلقه‌زایی  $2 + 2$ ، کار خیلی کمی انجام گرفته است و در مورد اثر چندگانگی حالت برانگیخته روی بازداري یا دگرگونی شیمی فضایی نیز کمتر کار شده است. افزایش فتوشیمیایی ترانس - استیلین به اولفینها با تفصیل بیشتری مطالعه شده است (فصل ۵ را ببینید). افزایش شامل حمله حالت  $S_1$  ترانس - استیلین به اولفین می‌باشد. حالت  $T_1$  ترانس - استیلین ایزومری شدن ترانس - سیس انجام می‌دهد، اما به اولفینها اضافه نمی‌شود. شیمی فضایی ترانس - استیلین در حلقه‌زایی حفظ می‌شود. کوشش برای انجام آزمایش مشابه با سیس - استیلین ثمر بخش نبوده، زیرا قبل از افزایش به اولفین سریعتر به ترانس - استیلین ایزومری می‌شود. به هر حال دیده شده که سیس و ترانس -



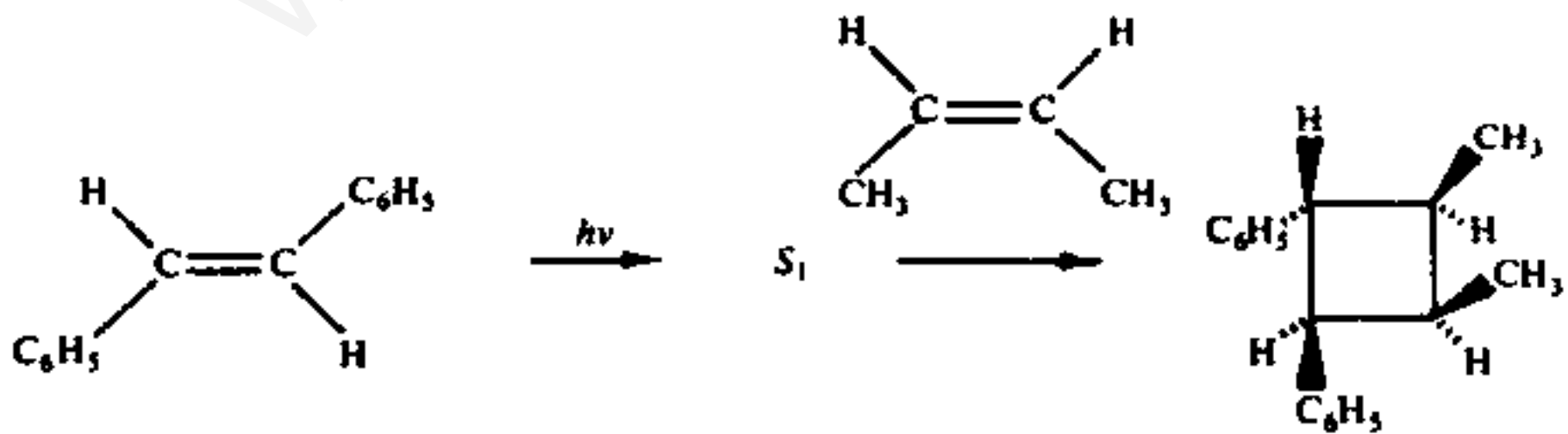


سینامونیتریل با بازداری شیمی فضایی به طور کامل به ترا متیل اتیلن اضافه می شود. افزایش سیسی و ترانس - سینامونیتریل به اولفینها همچنین شامل حالت های برانگیخته یک تایی می باشد. در این



واکنش های حلقه زایی حالت های برانگیخته یک تایی، شیمی فضایی جز سازنده برانگیخته به طور کامل حفظ می شود. اکنون توجه خود را به شیمی فضایی ترکیب مقابل که در حالت پایه قرار دارد معطوف می داریم.

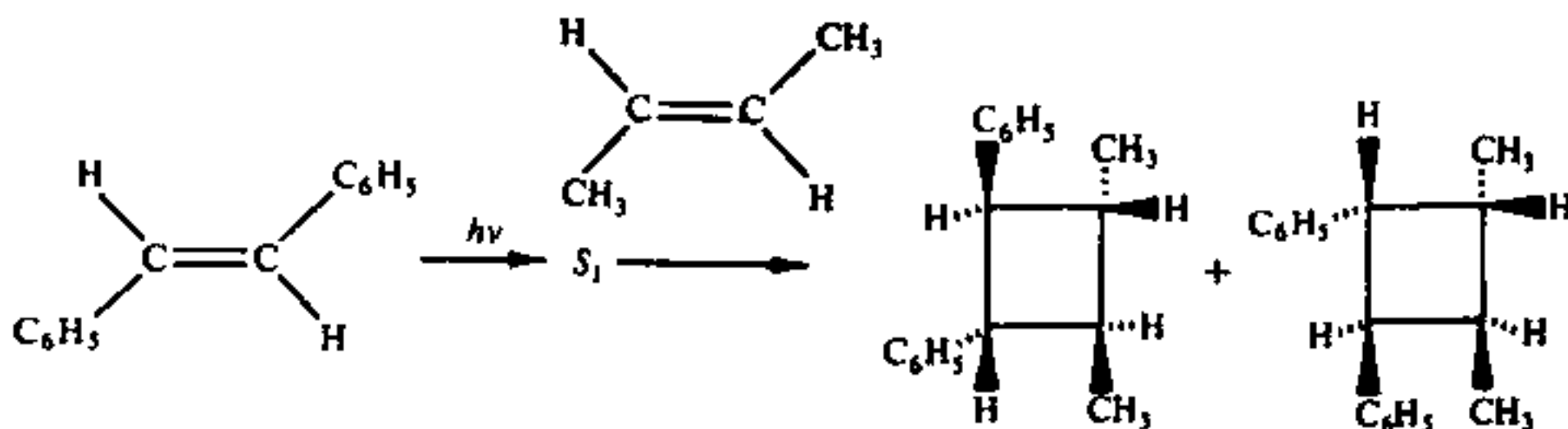
افزایش فتوشیمیایی ترانس - استیلین به سیسی و ترانس ۲ - بوتن در هر دو جزء سازنده با حفظ کامل شیمی فضایی انجام می گیرد. بنابراین بر اساس تعریف، منطقی است نتیجه گیری کنیم که افزایش حالت  $S_1$  ترانس - استیلین به اولفینها، فرایندی هماهنگ\* می باشد.



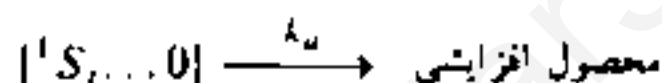
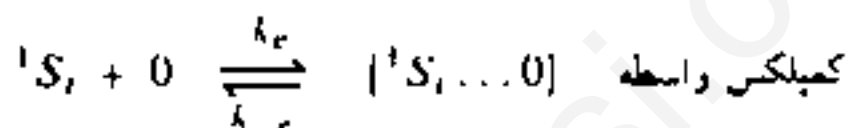
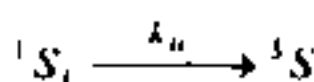
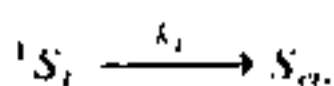
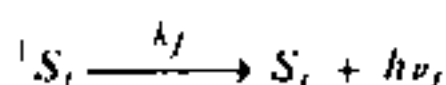
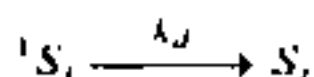
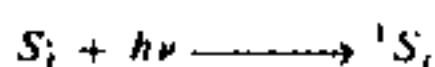
Singlet - ۱

component - ۲

\* اگر یک دو رادیکالی دخیل باشد، بایستی طول عمر خیلی کوتاهی ( $< 10^{-10}$  sec) داشته باشد.



افزایش ترانس - استیلین به تترامتیل اتیلن از طریق یک کمپلکس واسطه\* انجام می‌گیرد.



کمپلکس واسطه به ترانس - استیلین  $S_0$  و اولفین برگشت پیدا کرده و همچنین به محصول افزایشی تبدیل می‌شود.

این امکان وجود دارد که با استفاده از خاموش سازی فلوروسانس<sup>۲</sup> (فصل ۵ را ببینید) و

منحنیهای  $\frac{1}{\phi}$  نسبت به  $\frac{1}{[O]}$  مقادیر  $(10^{-4} / \text{mol}^{-1} \text{sec}^{-1})$  مربوط به رابطه  $[k_a / (k_a + k_{-a})]$  یعنی

حاصلضرب ثابت سرعت  $(k_a)$  برای تشکیل کمپلکس واسطه و جزئی از کمپلکس واسطه که به محصول

افزایشی<sup>۳</sup> تبدیل می‌شود  $[\frac{k_a}{k_a + k_{-a}}]$  را به دست آورد. جزئی از کمپلکس واسطه که به محصول افزایشی

تبدیل می‌شود در اثر کاهش دما افزایش پیدا می‌کند، و این پدیده منجر به افزایش بازده کوانتومی واکنش

حلقه‌زایی خواهد شد.

افزایش حساس سازی شده<sup>۴</sup> (تریپلت) سیکلوپنتادین به سیس یا ترانس ۱، ۲ - دی کلرواتیلن

محصولات مشابهی را تولید می‌کند که نشان دهنده از بین رفتن کامل شیمی فضایی می‌باشد. این فرایندی

است که به طور واضح از طریق یک واسطه دو رادیکالی سه تایی انجام می‌گیرد. به هر حال روشن نیست

که آیا همه واکنشهای حلقه‌زایی سه تایی از طریق دو رادیکالهای سه تایی انجام می‌گیرند یا نه.

\* کمپلکس از اولفین برانگیخته و حالت پایه ترانس - استیلین.

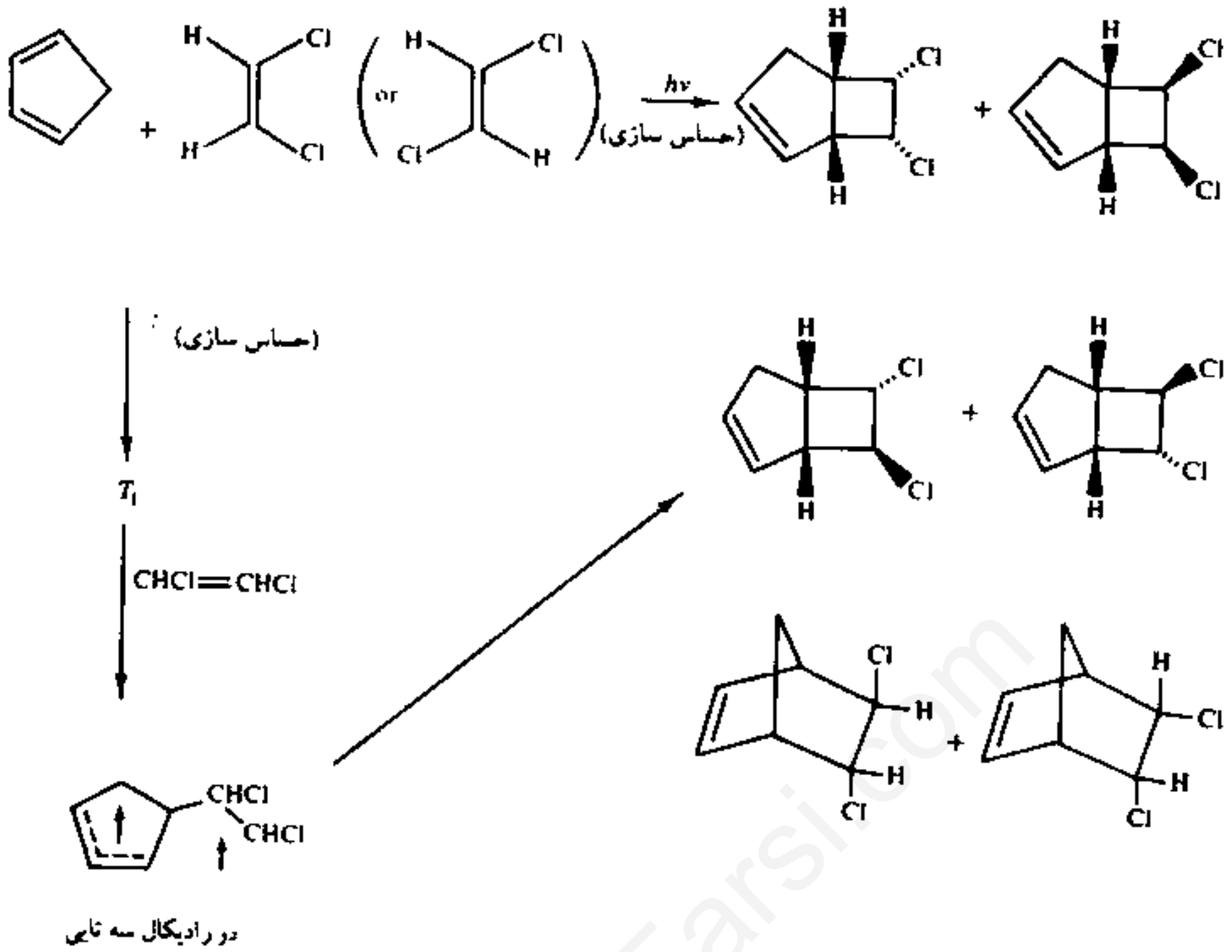
۱ - exciplex

۲ - fluorescence quenching

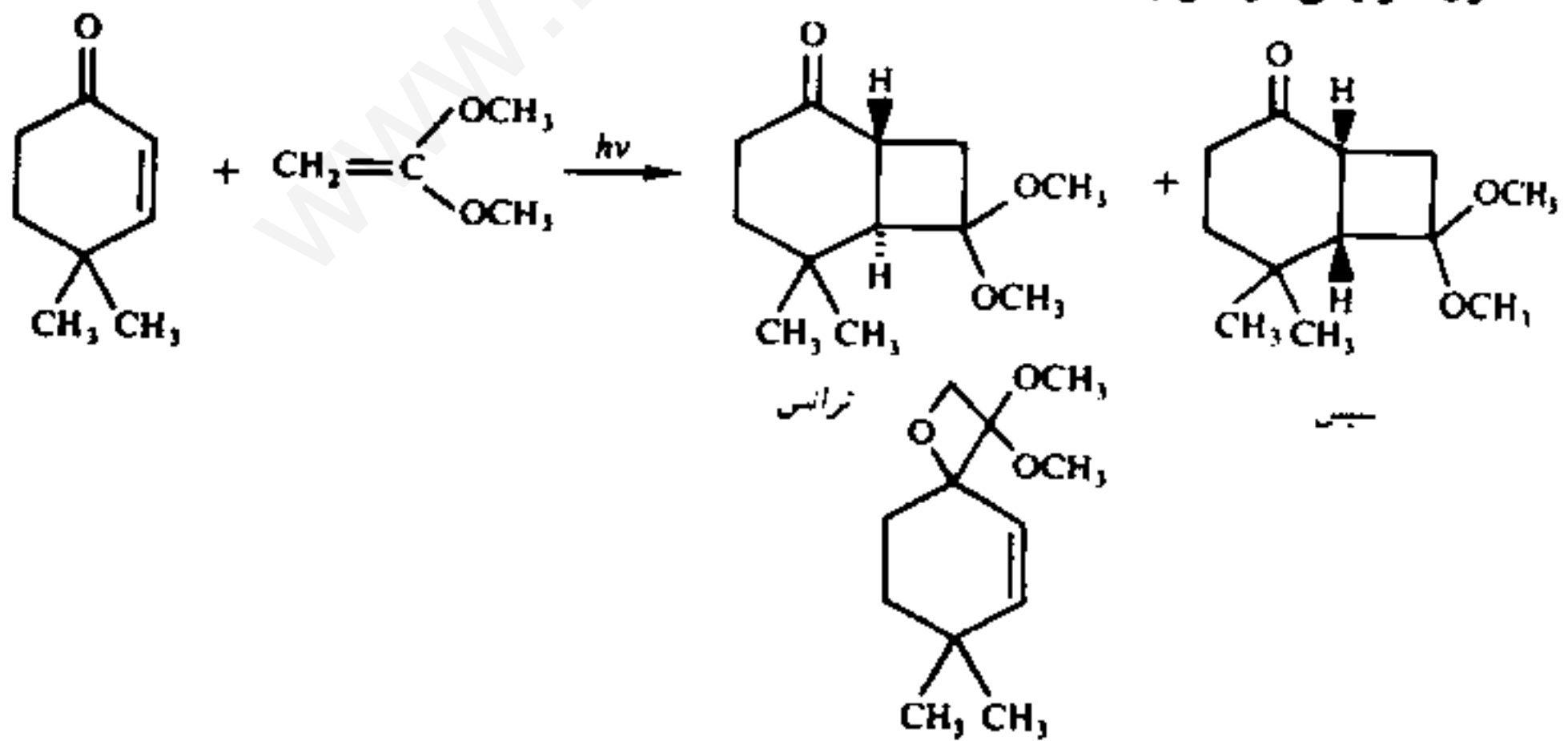
۳ - adduct

۴ - sensitized addition



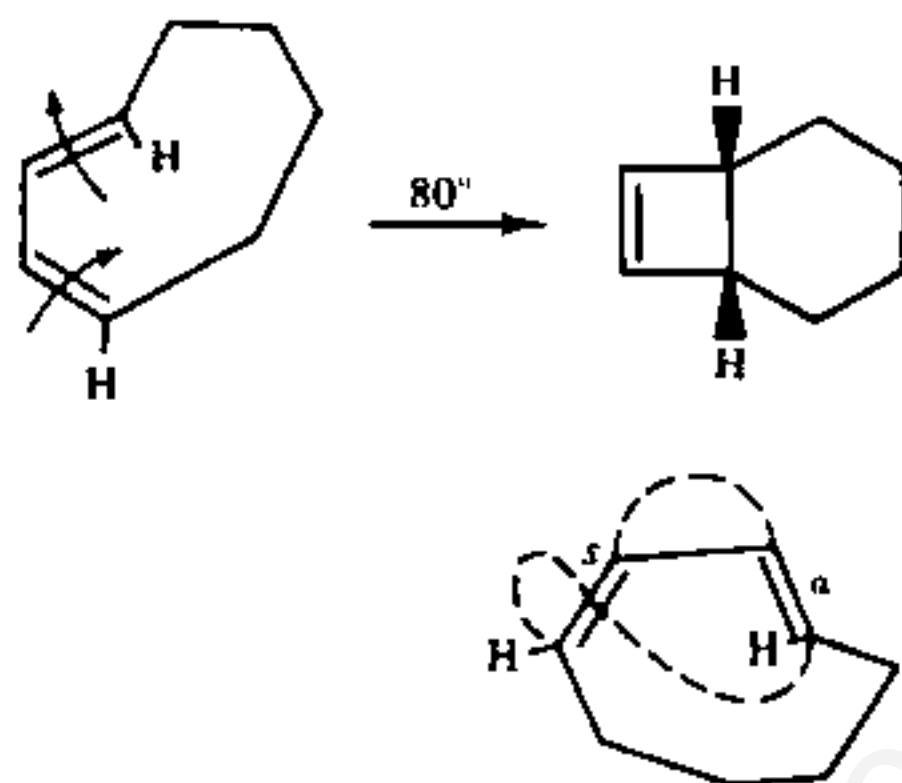


افزایش ۴،۴ - دی متیل - ۲ - سیکلو هگزانون به ۱،۱ - دی متوکسی اتیلن به عنوان یک واکنش حلقه‌زایی سه تایی شناخته می‌شود. در این واکنش محصول افزایشی تحت فشار ترانس با بازده بالاتری از محصول افزایشی پایدارتر سیس تولید می‌شود. اگر قرار بود یک دو رادیکالی سه تایی ترجیحاً محصول افزایشی ترانس تولید کند، در آن صورت تعجب‌آور می‌شد.



strained - ۱

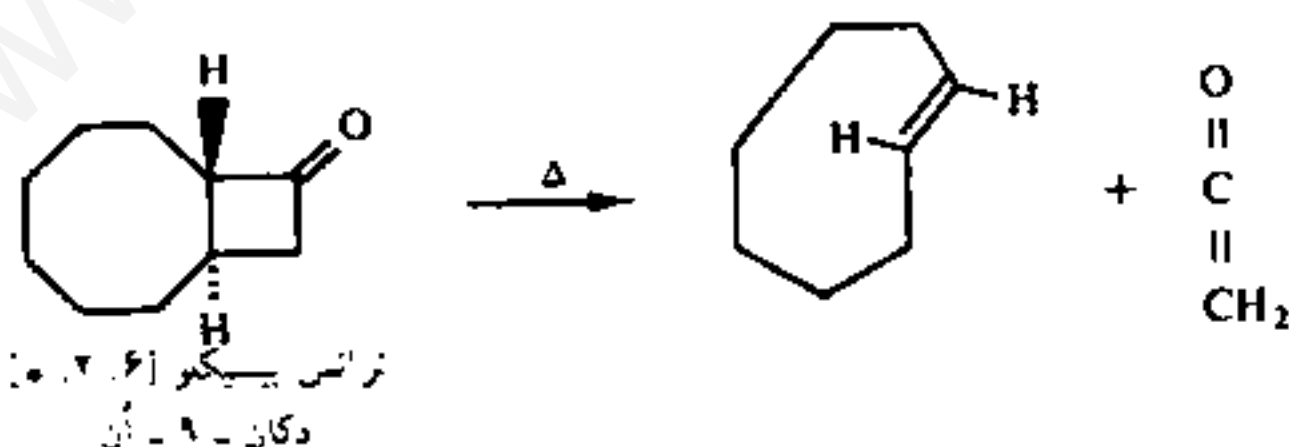
روش تقارن اوربیتالی پیش‌بینی می‌کند که واکنش حلقه‌زایی  $\pi 2_s + \pi 2_s$  به روش گرمایی انجام‌پذیر است. نمونه‌های این فرایندها، بسیار اندک است، با وجود این، تعداد آنها در حال فزونی می‌باشد. ایزومری شدن گرمایی ترانس، سیس سیکلواکتا - ۱، ۳ - دین به سیس - بیسیکلو [۰.۲.۴] اکت - ۷ - ان می‌تواند به‌عنوان یک واکنش حلقه‌زایی  $\pi 2_s + \pi 2_s$  به حساب آید (یک فرایند الکتروسیکلی نیز می‌باشد).



افزایش به پیوند دوگانه ترانس، به صورت دو رخی و به پیوند دوگانه سیس به صورت تک رخی می‌باشد. افزایش گرمایی کیتینها به اولفینها نیز می‌تواند به صورت واکنشهای حلقه‌زایی دو رخی (روی کیتین)، و تک رخی (روی اولفین) در نظر گرفته شوند. توجه داشته باشید که در این مورد فرایند

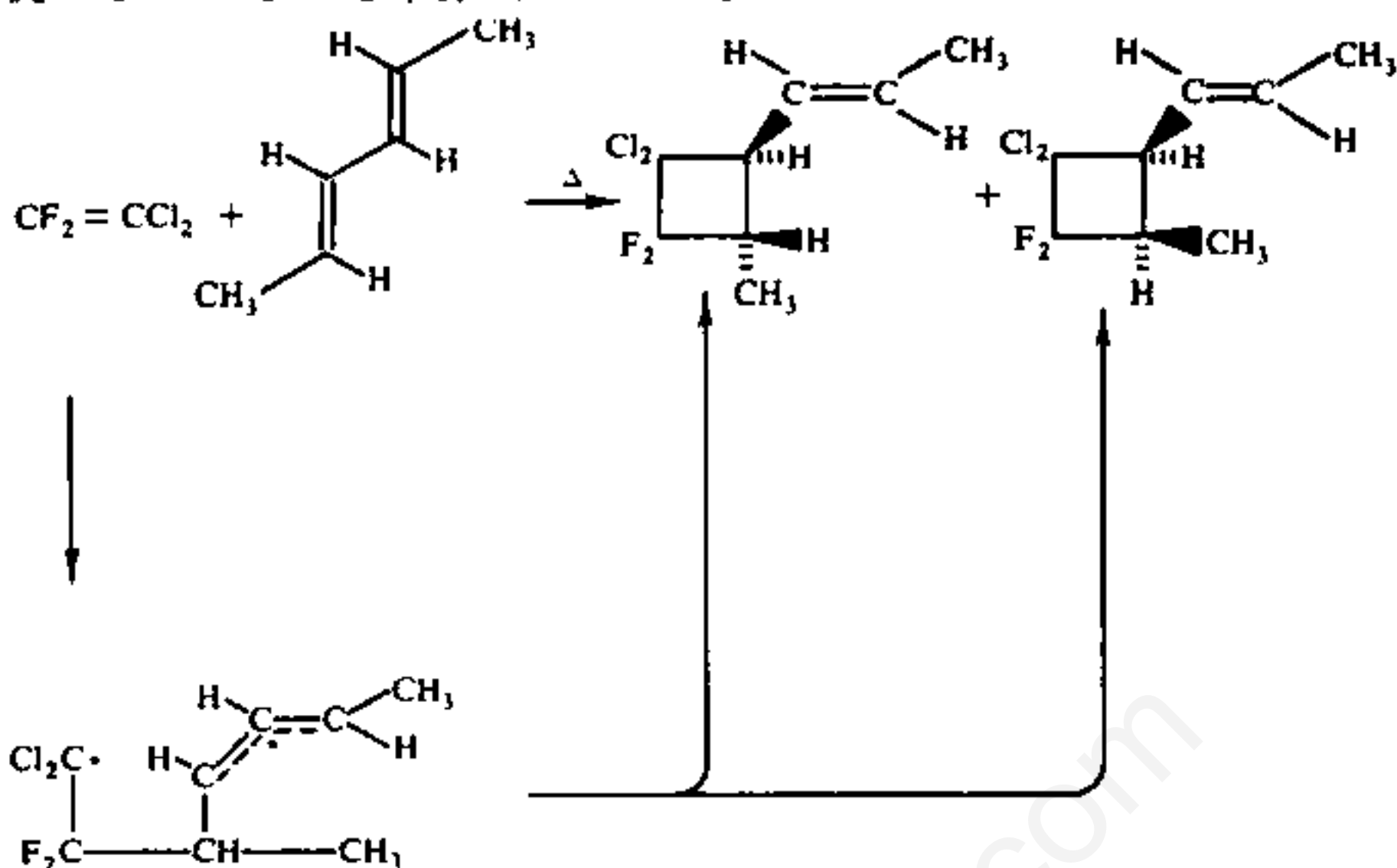


$\pi 2_s + \pi 2_s$  به فرایند مجاز  $\pi 4_s + \pi 2_s$  ترجیح داده می‌شود. واکنشهای کیتین - اولفین از طریق واسطه‌های دو رادیکالی انجام نمی‌گیرند. شاهد این مدعا تجزیه گرمایی بیسیکلو [۰.۲.۶] دکان - ۹ - آن به ترانس - سیکلواکتن و کیتین می‌باشد. تجزیه گرمایی نیز باید از همان نمودار همبستگی مربوط به واکنش افزایشی تبعیت کند.



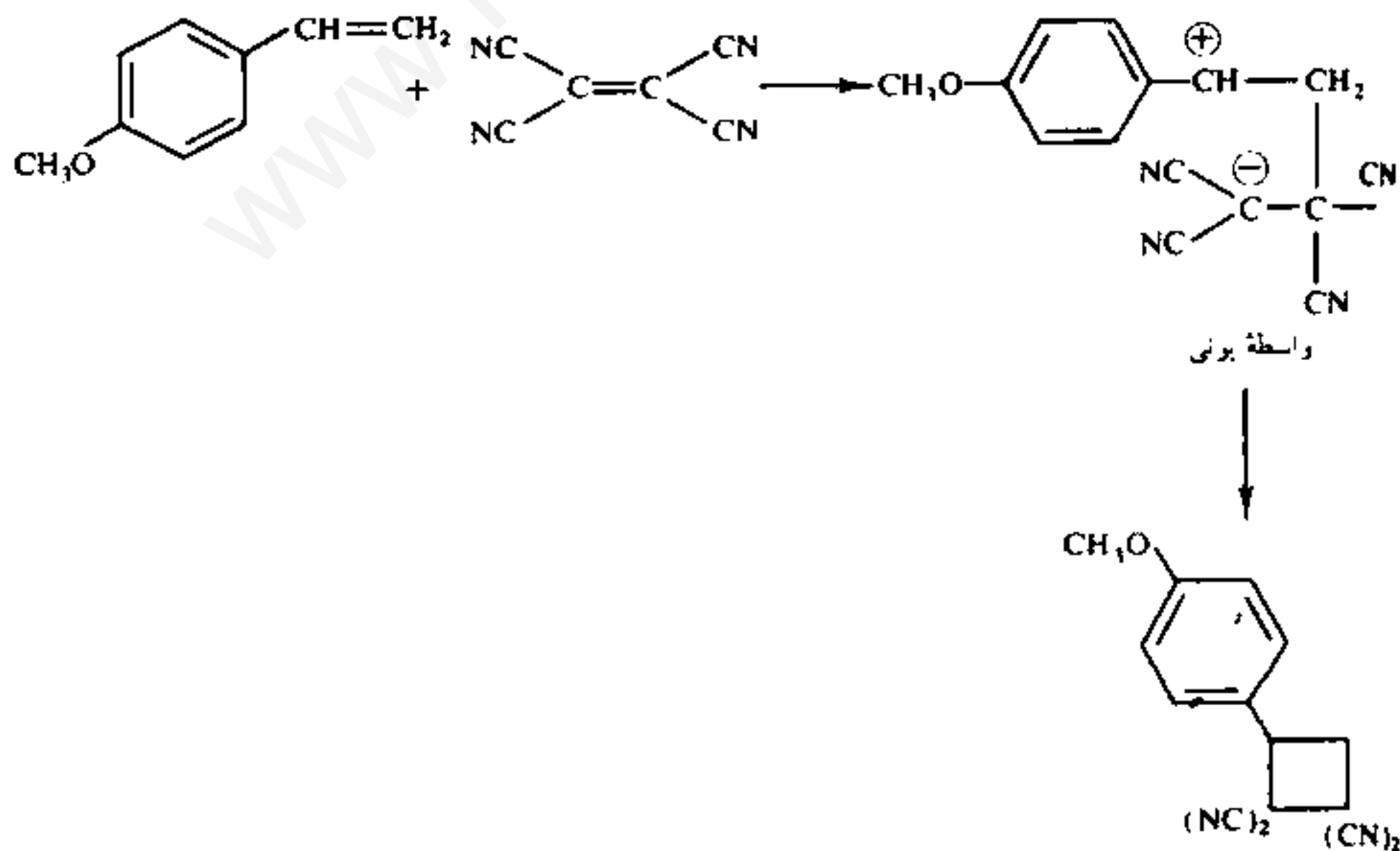
افزایش گرمایی اولفینهای پرهالوژن به اولفینهای دیگر یا دینها، اغلب سیکلو بوتانهای هالوژن‌دار پدید می‌آورد. نشان داده شده که این واکنشها از طریق واسطه‌های دو رادیکالی انجام می‌گیرند. افزایش ۱ - دی کلرو - ۲، ۲ - دی فلوئورو اتیلن به ترانس، ترانس - ۴، ۲ - هگزادین دو محصول افزایشی تولید می‌کند. حضور محصول افزایشی با گروههای متیل و پروپیل سیس نشان می‌دهد که واکنش تمامیت شیمی فضایی را حفظ نکرده، لذا می‌توان تصور کرد که هر دو محصول افزایشی از طریق یک واسطه

بی‌رادیکالی تشکیل می‌شوند. حفظ شکل هندسی ترانس در گروه پروپنیل در هر دو محصول افزایشی



پیش‌بینی می‌شود، زیرا دیده شده که تحت شرایط تعادلی، رادیکالهای آلیل شکل هندسی خود را حفظ می‌کنند.

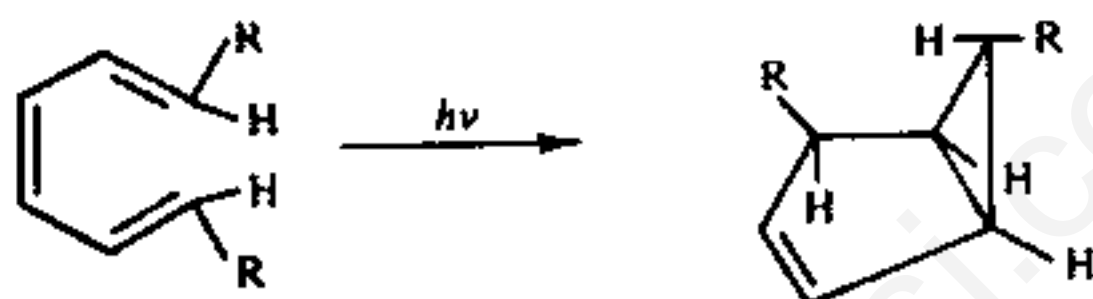
واکنشهای حلقه‌زایی گرمایی  $2 + 2$  با واسطه‌های یونی نیز شناخته شده‌اند. افزایش پارا - متوکسی استیرن به تتراسیانواتیلن، نمونه جالبی در این مورد است. در واسطه یونی گروه سیانو بار منفی و گروه پارا - متوکسی فنیل بار مثبت را پایدار می‌کند. واکنش در حلقه فنیل احتیاج به یک گروه الکترون‌دهنده قوی داشته و با تغییر از حلالهای غیر قطبی به قطبی افزایش سرعت زیادی را از خود نشان می‌دهد.



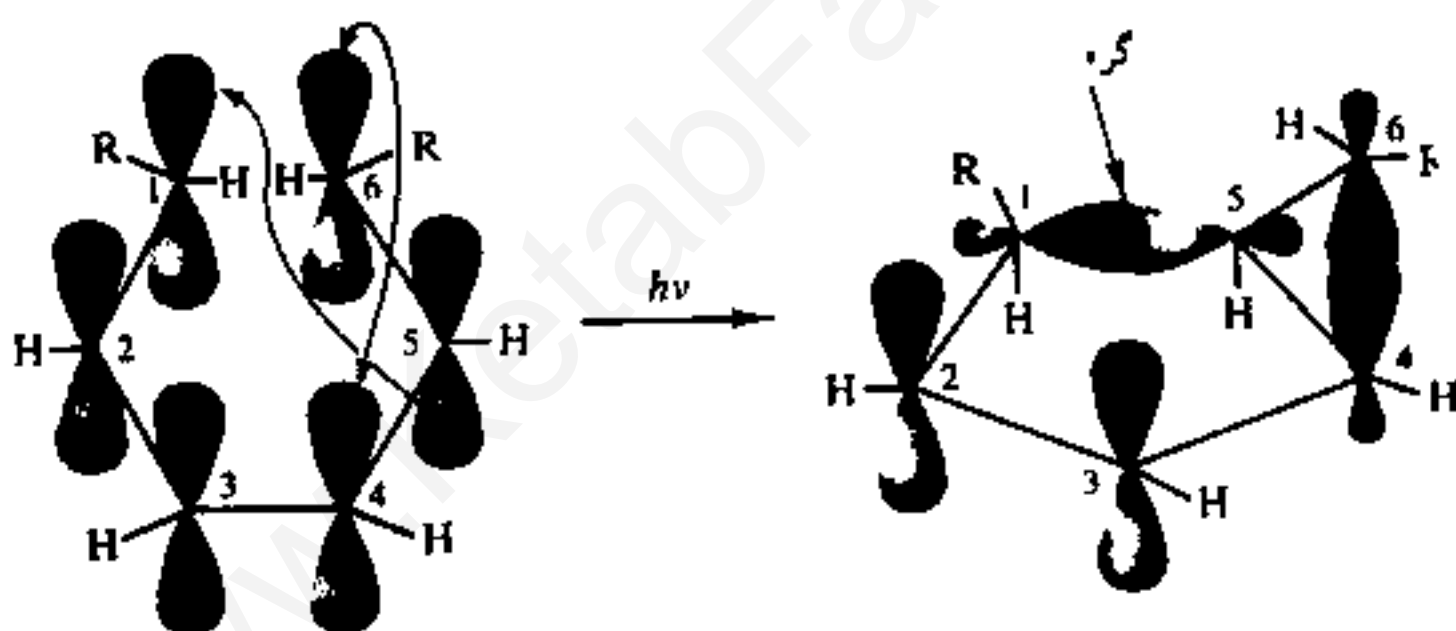
## ۷ - ۶ واکنشهای حلقه زایی $\pi^2 + \pi^4$

روش تقارن اوربیتالی واکنشهای حلقه زایی گرمایی  $\pi^2 + \pi^4$  و حلقه زایی فتوشیمیایی  $\pi^2 + \pi^4$  یا  $\pi^2 + \pi^4$  را پیش بینی می کند. ما دو واکنش حلقه زایی گرمایی  $\pi^2 + \pi^4$  را با جزئیات بیشتری مورد بحث قرار خواهیم داد.

یکی واکنش دیلز - آلدِر و دیگری واکنش ۱،۳ - دو قطبی. بهر حال قبل از پرداختن به این واکنشهای مهم، مثالی از فرایند فتوشیمیایی  $\pi^2 + \pi^4$  را بررسی خواهیم کرد. تابش دهی ترانس، سیس، ترانس - ۱،۳،۵ - هگزاترینهای معینی منجر به تولید بیسیکلو [۰.۱.۳] هگز - ۲ - انهای با شیمی فضایی نشان داده شده، می شوند. این تبدیل می تواند به عنوان یک حلقه زایی  $\pi^2 + \pi^4$  در نظر گرفته شود که نسبت به اولفین به صورت دو رخی و نسبت به دین به صورت تک رخی انجام می گیرد. اتمهای ۱ - ۴ سیستم دین و اتمهای ۵ و ۶ اولفین را تشکیل می دهند. اوربیتالهای محصول، همان طوری که از یک



فرایند فتوشیمیایی مجاز در یک سیستم ۶ الکترونه انتظار می رود، یک گره دارد.



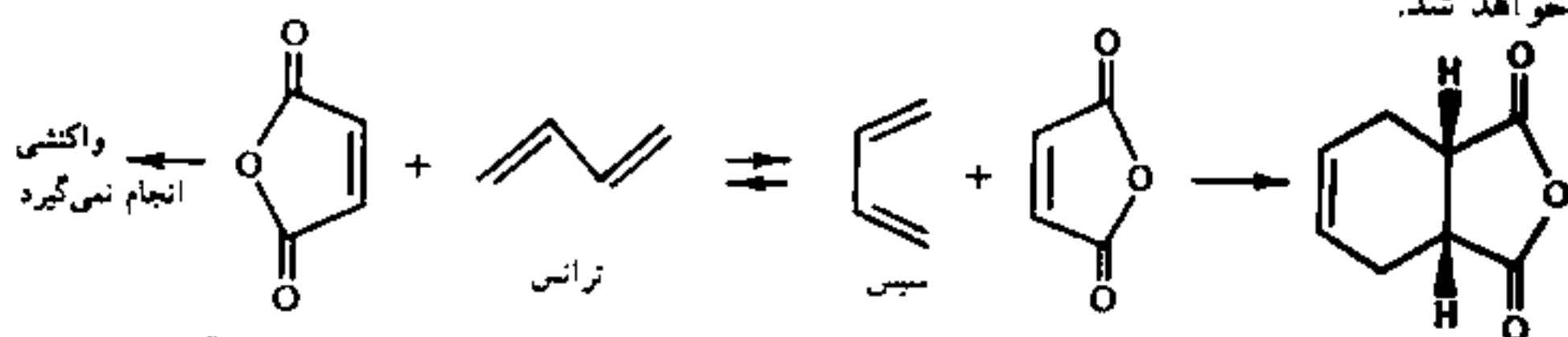
## ۷ - ۷ دین به عنوان جزء تشکیل دهنده واکنش دیلز - آلدِر

اکنون جنبه های مختلف واکنش پذیری و شیمی فضایی واکنش دیلز - آلدِر را بررسی خواهیم کرد. ابتدا اجازه بدهید به بررسی جزء دین پردازیم. در دین، هر دو پیوند دو گانه باید مزدوج باشند به طوری که تجدید سازمان الکترونی پیوندی جهت تولید یک محصول پایدار مقدور باشد. به علاوه، دین همان طوری که در مورد بوتادین نشان داده شده باید بتواند یک صورت بندی سیس به خود بگیرد. معمولاً، یک دین مزدوج خطی به صورت تعادلی از فرمهای سیس و ترانس وجود خواهد داشت. فقط فرم سیس

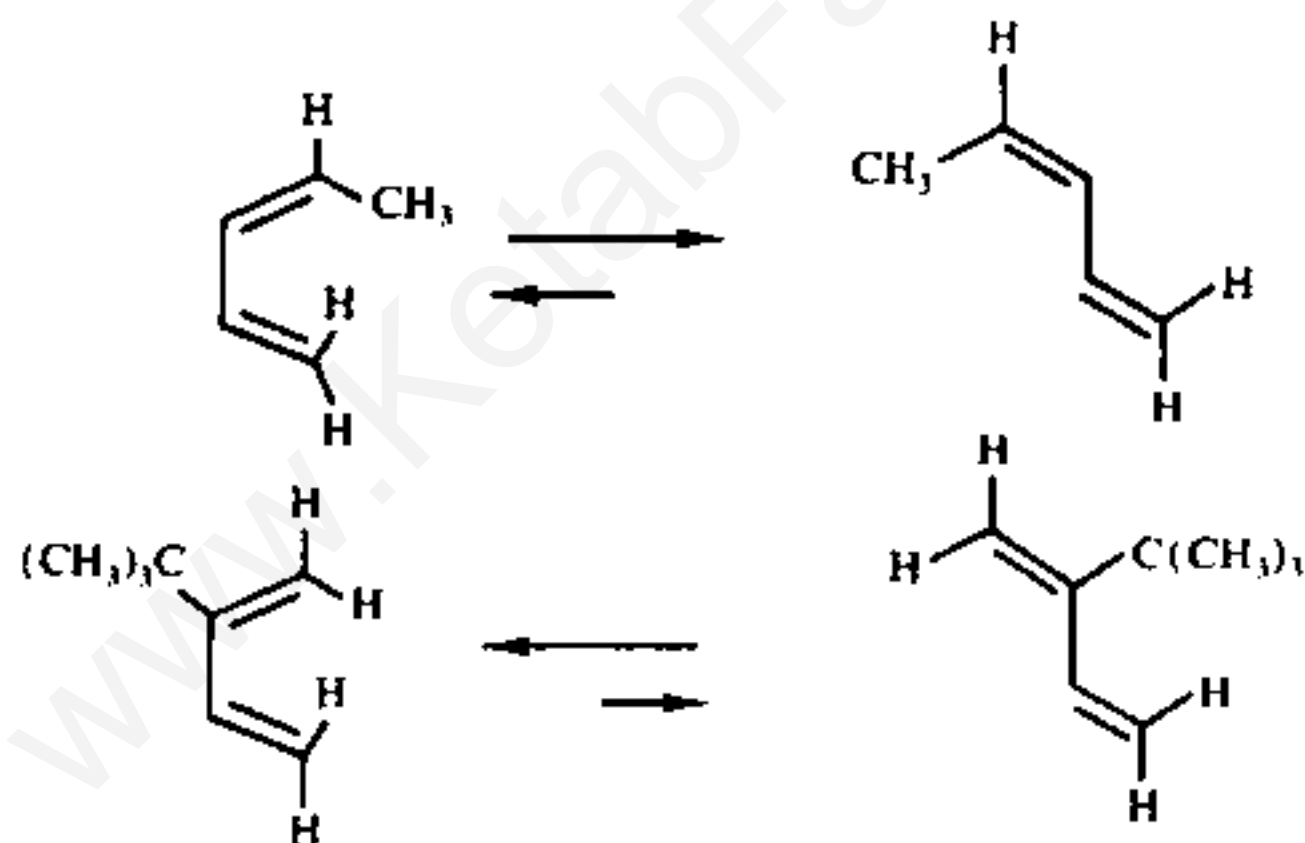
۱ - irradiation

۲ - conformation

می‌تواند وارد واکنش شود؛ واکنش از طریق فرم *ترانس* منجر به مشتق *ترانس* - سیکلو هگزن پرفشار<sup>۱</sup> خواهد شد.



اگر بخواهیم به چگونگی واکنشپذیری یک بوتادین استخلافدار در واکنش دیلز - آلدری پی ببریم، باید قبل از همه، تأثیر استخلافها روی تعادل فرمهای *سیس* و *ترانس* را بررسی کنیم. اگر یک گروه *ترانس* - ۱ - متیل وارد مولکول بوتادین کنیم، فعالیت آن اندکی تحت تأثیر قرار می‌گیرد. از طرف دیگر، *سیس* - ۱ - متیل بوتادین، به خاطر کاهش زیاد غلظت فرم *سیس* در اثر دافعه فضایی<sup>۲</sup> بین گروههای متیل و وینیل، واکنش دیلز - آلدرا را به آرامی انجام می‌دهد. *سیس* - ۱ - ترشری بوتیل - ۱، ۳ - بوتادین و *سیس*، *سیس* - ۱، ۴ - دی متیل بوتادین، که در آنها این نوع دافعه حتی بیشتر است، اصلاً واکنش دیلز - آلدرا را انجام نمی‌دهند. حضور یک گروه حجیم در موقعیت ۲ بوتادین، فرم *سیس* را پایدار می‌کند، و باعث افزایش واکنشپذیری آن می‌شود. استخلافهای بزرگ در موقعیتهای ۲ و ۳، فرم *ترانس* را نسبتاً پایدارتر کرده، و در نتیجه باعث کاهش واکنشپذیری می‌شود.

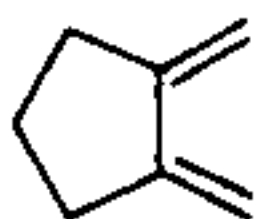


اگر موقعیتهای ۲ و ۳ بوتادین به وسیله حلقه کوچکی به هم متصل شوند دو پیوند اولفینی و آدار به اتخاذ وضعیت *سیس* شده، و واکنش حلقه‌زایی سریعتر انجام می‌گیرد (الف). همین طور، اگر هر دو پیوند دو گانه در داخل حلقه کوچکی باشند (دینهای هم‌آنیولار)<sup>۳</sup> فقط فرم *سیس* مقدور خواهد بود. سیکلوپنتادین (ب) جزء واکنشپذیرترین دینهای شناخته شده است. از طرف دیگر، ۱، ۳ - سیکلو اکتادین

highly strained — ۱

steric repulsion — ۲

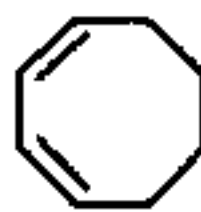
homoannular — ۳



(الف)



(ب)



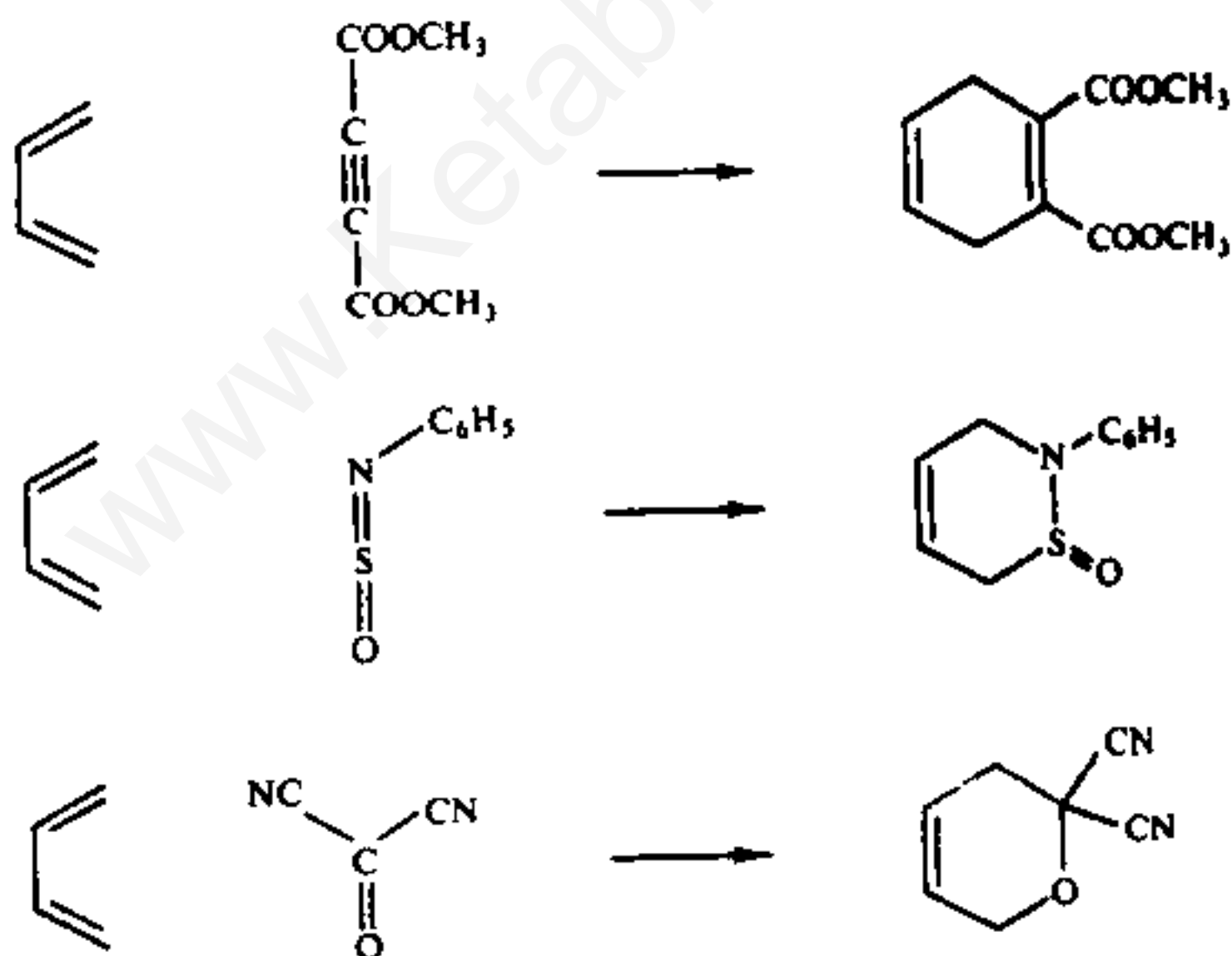
(ج)

(ج) واکنش دیلز - آلدرا را به سختی انجام می‌دهد، و مدل‌های مولکولی نشان می‌دهند که پیوندهای دوگانه آن تقریباً عمود بر یکدیگر هستند. اگر پیوندهای دوگانه دین در حلقه‌های متفاوتی باشند (دین هتروآنیلار<sup>۱</sup>)، فقط فرم ترانس مقدور بوده، و واکنش دیلز - آلدرا انجام نخواهد گرفت.

معمولاً، اثر الکترونی یک استخلاف در دین از اثر صورتبندی آن کمتر مشهود است. اثرهای الکترونی در دین شدیداً به اثرهای الکترونی در دین دوست<sup>۲</sup> وابسته بوده، و ضرورت دارد که این اثرها با هم بررسی شوند.

## ۷ - ۸ واکنشپذیری دین دوست

یک مرکز غیر اشباع دو اتمی که به یک دین اضافه می‌شود، دین دوست نام دارد. این مرکز ممکن است به صورت یک پیوند دو گانه یا سه گانه کربن - کربن باشد؛ یک یا چند هترواتم نیز ممکن است حضور داشته باشند. ( $R-C \equiv N$ ،  $R-B=O$ ،  $R-N=N-R$  و غیره). نمونه‌هایی از دین دوستها در زیر آورده شده است.

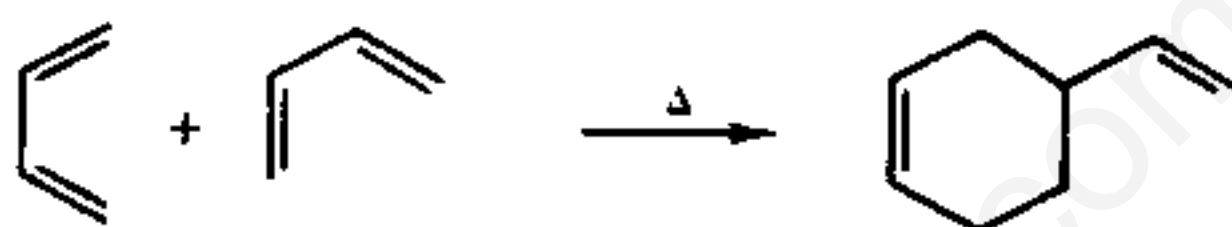


در تعیین فعالیت نسبی دین دوستها اثرهای الکترونی، مهمتر از اثرهای فضایی هستند. عموماً، اتصال

<sup>۱</sup> heteroannular

<sup>۲</sup> dienophile

استخلافهای الکترون کشنده ( $-NO_2$ ،  $-CN$ ،  $-C=O$ ) به مرکز دین دوست سبب افزایش سرعت واکنش خواهد شد. به عنوان مثال اتیلن به کندی با سیکلپنتادین ترکیب می‌شود. اگر یکی از هیدروژن‌ها با یک گروه سیانو جایگزین شود، که منجر به تولید آکریلونیتریل می‌شود، در این صورت واکنش به راحتی انجام خواهد گرفت. در  $20^\circ C$  سیس- و ترانس- ۲،۱- دی‌سیانواتیلن ۱۰۰ مرتبه و ۱،۱- دی‌سیانواتیلن ۴۵۰۰ مرتبه واکنشپذیرتر از آکریلونیتریل می‌باشند. تری‌سیانواتیلن ۵۰۰۰۰۰ مرتبه و تتراسیانواتیلن ۴۳۰۰۰۰۰ مرتبه واکنشپذیرتر از آکریلونیتریل در واکنش با سیکلپنتادین هستند. اثرهای مشابهی که ناشی از جایگزینی هیدروژن اتیلن به وسیله یک گروه استری، کتونی و دیگر گروههای الکترون کشنده هستند، مشاهده شده‌اند. حتی یک پیوند دوگانه به عنوان یک گروه فعال کننده ملایم عمل خواهد کرد، بنابراین، بوتادین به روش گرمایی طی یک واکنش دیلز- آلدِر به دوپار (دیمر) تبدیل می‌شود.

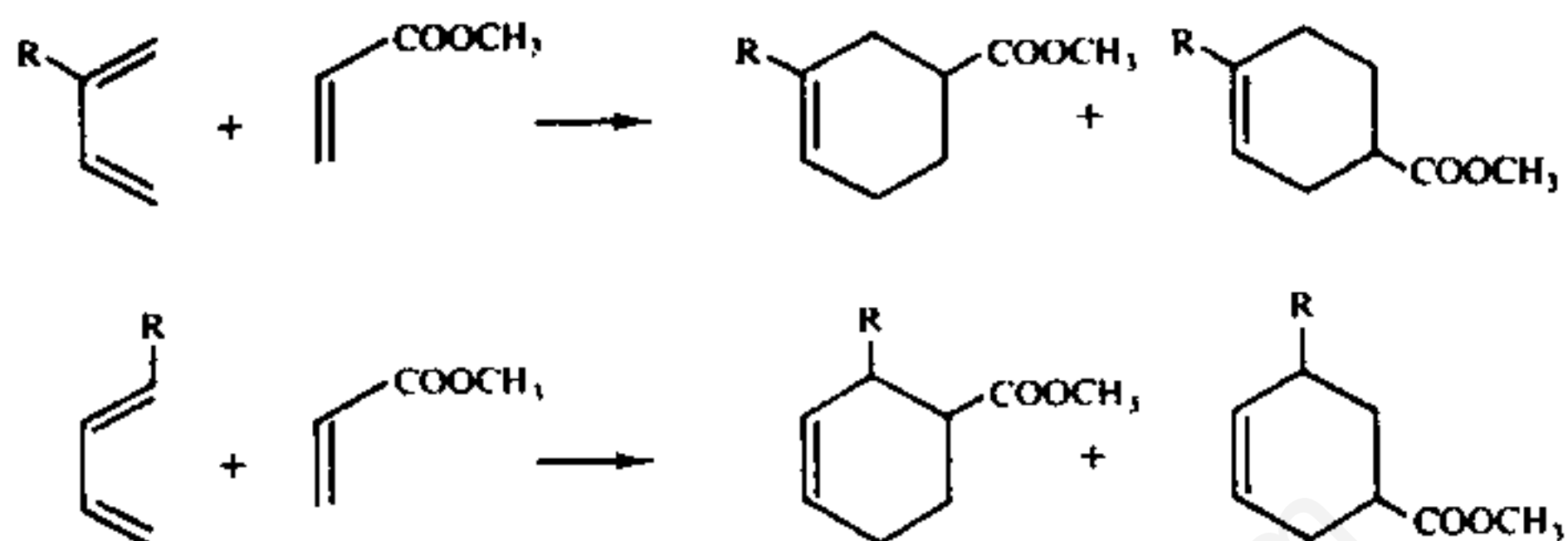


اگر واکنشپذیری دینهای استخلافدار متنوعی را، در واکنش با یک مرکز دین دوست دارای کمبود الکترونی زیاد، نظیر تتراسیانواتیلن، مقایسه کنیم، آنچه را که انتظار داریم خواهیم یافت: یعنی استخلافهای الکترون دهنده سرعت واکنش را زیاد می‌کنند ولی استخلافهای الکترون گیرنده سرعت را کاهش می‌دهند.

به عنوان مثال، ترانس- ۱- متوکسی بوتادین در مقایسه با بوتادین، در واکنش با سیانواتیلن ۱۰۰۰ مرتبه واکنشپذیرتر است، در صورتی که ۲- کلرو بوتادین ۵۰۰ مرتبه کمتر واکنشپذیر می‌باشد. سیکلپنتادین ۸۲۰۰۰ مرتبه در واکنش با تتراسیانواتیلن واکنشپذیرتر از بوتادین می‌باشد ولی هگزاکلروسیکلپنتادین با این دین دوست وارد واکنش نمی‌شود. بیشتر واکنشهای دیلز- آلدِر شامل یک دین دوست با کمبود الکترونی و یک دین غنی از الکترون می‌باشند. البته، ممکن است واکنشهای دیلز- آلدِر با توزیع الکترونی کاملاً معکوس داشته باشیم؛ یعنی یک دین با کمبود الکترونی و یک دین دوست غنی از نظر الکترون. بنابراین، هگزاکلروسیکلپنتادین با تتراسیانواتیلن واکنش انجام نمی‌دهد، اما به کندی با مالیک انیدرید وارد واکنش می‌شود. هگزاکلروسیکلپنتادین، با اولفینهای غیراستخلافی (سیکلپنتن) راحت‌تر وارد واکنش می‌شود، حتی راحت‌تر از آن با یک انول‌تر و حتی خیلی راحت‌تر با استرین واکنش می‌دهد. پارا- متوکسی استرین (استخلاف الکترون دهنده) واکنشپذیرتر از استرین می‌باشد که خود از پارا- نیترواسترین واکنشپذیرتر است؛ درست عکس ترتیب واکنشپذیری دیده شده با دینهای نمونه. به طور خلاصه، ممکن است چنین نتیجه‌گیری کنیم که واکنشهای دیلز- آلدِر به اثرهای الکترونی گروههای استخلافی حساس می‌باشند. موضوع مهم این است که اثر الکترونی باید در دو ترکیب متفاوت باشد یعنی الکترون دهنده در دین و الکترون کشنده در دین دوست (وضعیت معمولتر)، یا برعکس.

## ۷ - ۹ اثرهای جهتگیری در واکنشهای دیلز - آلدِر

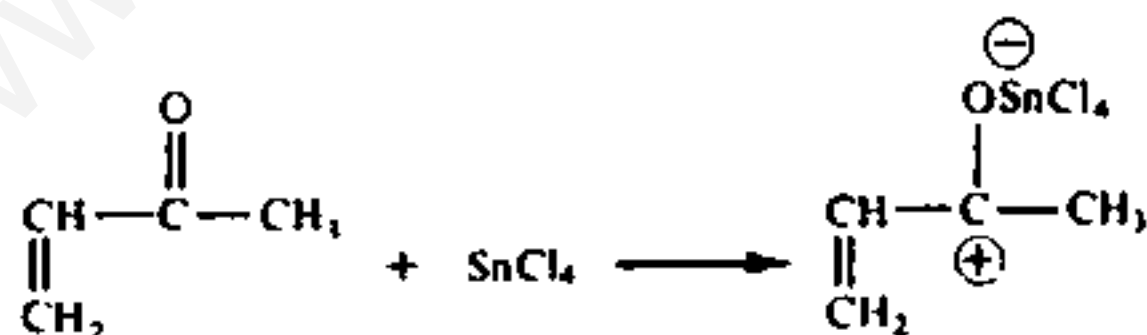
اگر ۲ - متیل بوتادین با متیل آکریلات وارد واکنش شود بسته به جهتگیری دین و دین دوست در لحظه واکنش، دو محصول افزایشی مختلف ناشی از واکنش دیلز - آلدِر ممکن است تشکیل شود.



معمولاً مخلوطی از دو محصول ممکن تشکیل خواهد شد.

## ۷ - ۱۰ کاتالیز کردن واکنشهای دیلز - آلدِر

طی سالهای متمادی فکر می کردند که واکنشهای دیلز - آلدِر به کاتالیز کردن حساس نمی باشد. اخیراً نشان داده شده که اسبدهای لوویس قوی (نظیر  $AlCl_3$ ,  $BF_3$ ,  $SnCl_4$ ) می توانند به میزان خیلی زیادی واکنشهای دیلز - آلدِر معینی را تسریع کنند. به عنوان مثال متیل وینیل کتون که به ۲ - متیل بوتادین در تولوئن فقط در  $120^\circ C$  اضافه می شود، در حضور استانیک کلرید در همان حلال در دمای اتاق همین واکنش را انجام می دهد. بدون تردید، کاتالیزور با اکسیژن گروه کربنیل کمپلکس داده و توانایی الکترون کشندگی آن را افزایش می دهد و در نتیجه پیوند دوگانه را فعال می کند. واکنشهای دیلز - آلدِر کاتالیز شده در دماهای پایین تا  $70^\circ C$  - انجام گرفته اند. علاوه بر افزایش سرعت واکنش، همچنین به نظر می رسد که



کاتالیزور جهتگیری محصول را افزایش داده اغلب منجر به تشکیل انتخابی یک ایزومر می شود.

## ۷ - ۱۱ عکس واکنش دیلز - آلدِر

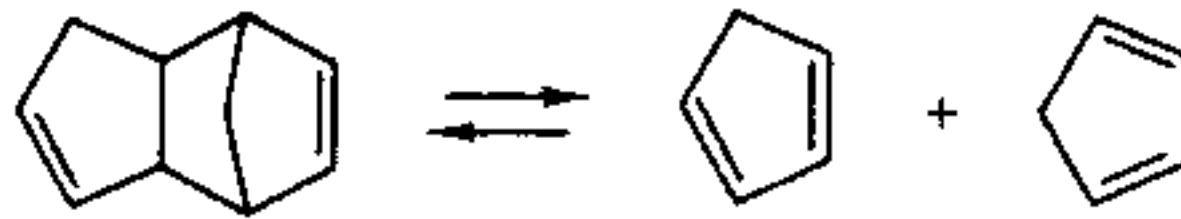
واکنشهای دیلز - آلدِر به طور نظری، و معمولاً در عمل، برگشتپذیر هستند. سیکلوپنتادین و دوبار

۱ - catalysis

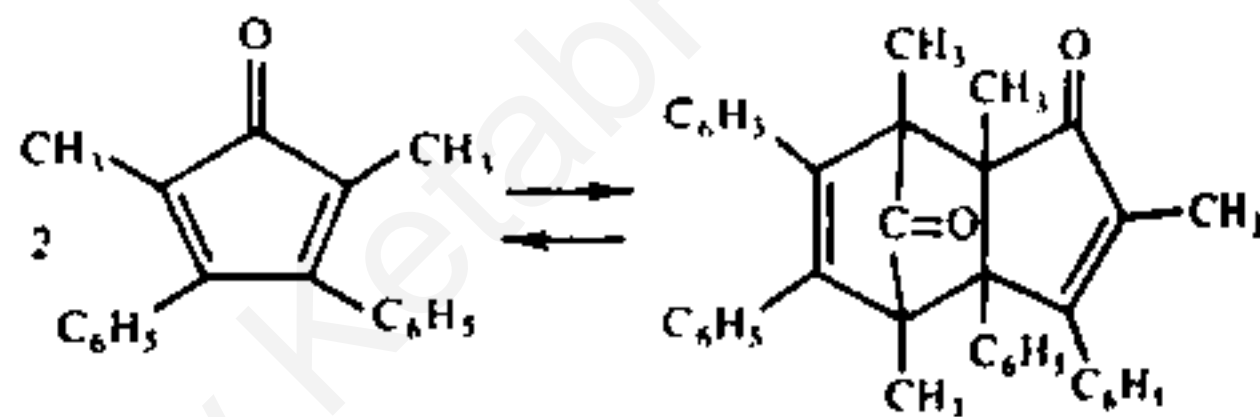
۲ - retro



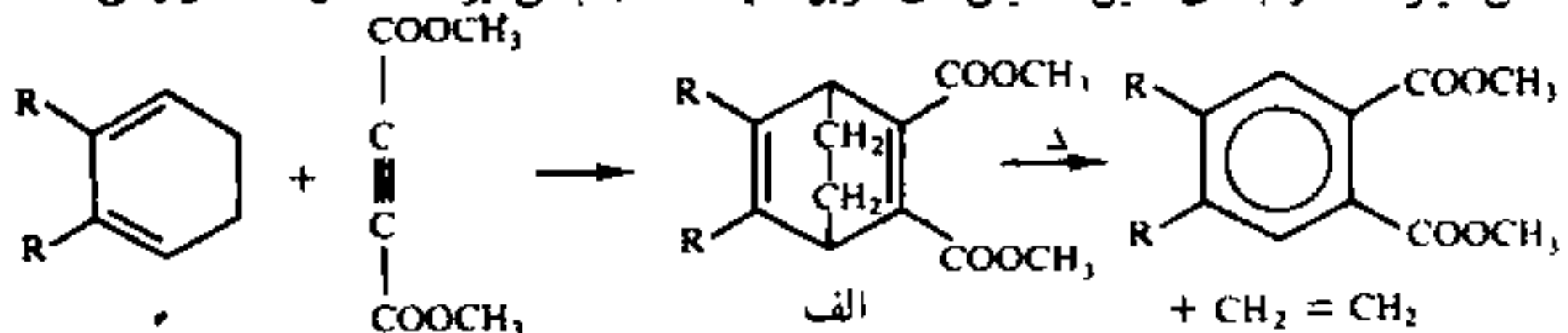
(دیمر) آن یعنی دی سیکلوپنتادین مثال مفید و آموزنده‌ای را ارائه می‌دهند. این دین حلقوی به عنوان دین خیلی واکنشپذیر بوده ولی به عنوان دین دوست با کندی وارد واکنش می‌شود. در دمای اتاق، طی یک یا دو روز به وسیله یک واکنش دیلز - آلدردیمری شده و تشکیل دی سیکلوپنتادین می‌دهد. این دیمر ارزانیها می‌تواند خریداری (در کراکینگ نفت تشکیل می‌شود) شود، اما دین تکپار (مونمر) باید پیش از مصرف به طور تازه تهیه شود. وقتی دیمر در  $200^{\circ}\text{C} - 170^{\circ}\text{C}$  حرارت داده می‌شود یک واکنش عکس دیلز - آلدردیمر



انجام گرفته و دو مولکول سیکلوپنتادین تشکیل می‌شود. تکپار، به محض تشکیل، با عمل تقطیر خارج شده و در یک حمام یخ جمع‌آوری می‌شود. به این طریق تمام دوپار ممکن است به تکپار تبدیل شود. سهولت بازگردانی محصول افزایشی دیلز - آلدردیمر به اجزاء سازنده آن، بسته به پایداری نسبی ترکیب‌شونده‌ها و محصول به میزان وسیعی تغییر می‌کند. در بعضی موارد یک تعادل متحرک<sup>۱</sup> در دمای اتاق وجود دارد. این همان موردی است که برای دیمر دیلز - آلدردیمر ۲، ۵ - دی متیل - ۳، ۴ - دی فنیل سیکلوپنتادینون صادق است. تعداد زیاد استخلافها، باعث دافعه فضایی در دیمر شده در صورتی که به پایداری فرم مونمری کمک می‌کند. اگر گروه‌های متیل به وسیله هیدروژن جایگزین شوند دوپار کاملاً



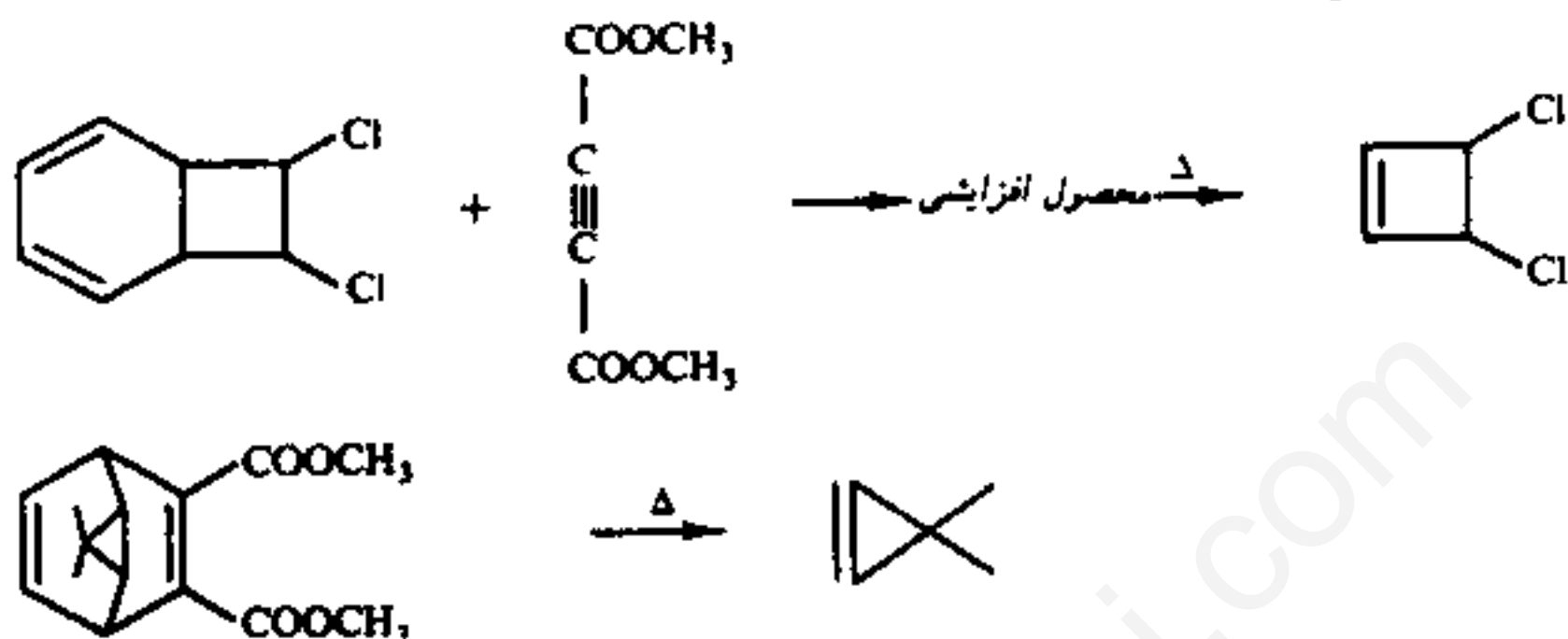
تشکیل خواهد شد. به عبارت دیگر تترافنیل سیکلوپنتادینون در دمای اتاق به صورت تکپار می‌باشد. عکس واکنش دیلز - آلدردیمر کاربرد سنتزی زیادی دارد. یک گروه غیر اشباع ممکن است در مقابل واکنش یا واکنشهایی که برای آن مضر بوده و درجایی دیگر در مولکول انجام می‌گیرد، به این طریق حفاظت شود. در مرحله بعدی، پیوند دوگانه در اثر گرما دوباره تولید می‌شود. واکنش عکس ممکن است برای تعیین موقعیت استخلافها در حلقه‌های سیکلوپنتادین نیز مورد استفاده قرار گیرد. در این حالت واکنش دیلز - آلدردیمر با دی متیل استیلن دی کربوکسیلات انجام می‌گیرد. محصولات افزایشی حاصله



mobile equilibrium - ۱

(الف) از لحاظ نظری، همچنین، می‌تواند بین اتیلن و مشتق بنزنی نشان داده شده طی یک واکنش دیلز-آلدر تشکیل شود. گرچه واکنش مستقیم انجام نمی‌گیرد ولی واکنش عکس به راحتی انجام می‌گیرد زیرا محصول دارای انرژی رزونانس بنزن خواهد بود.

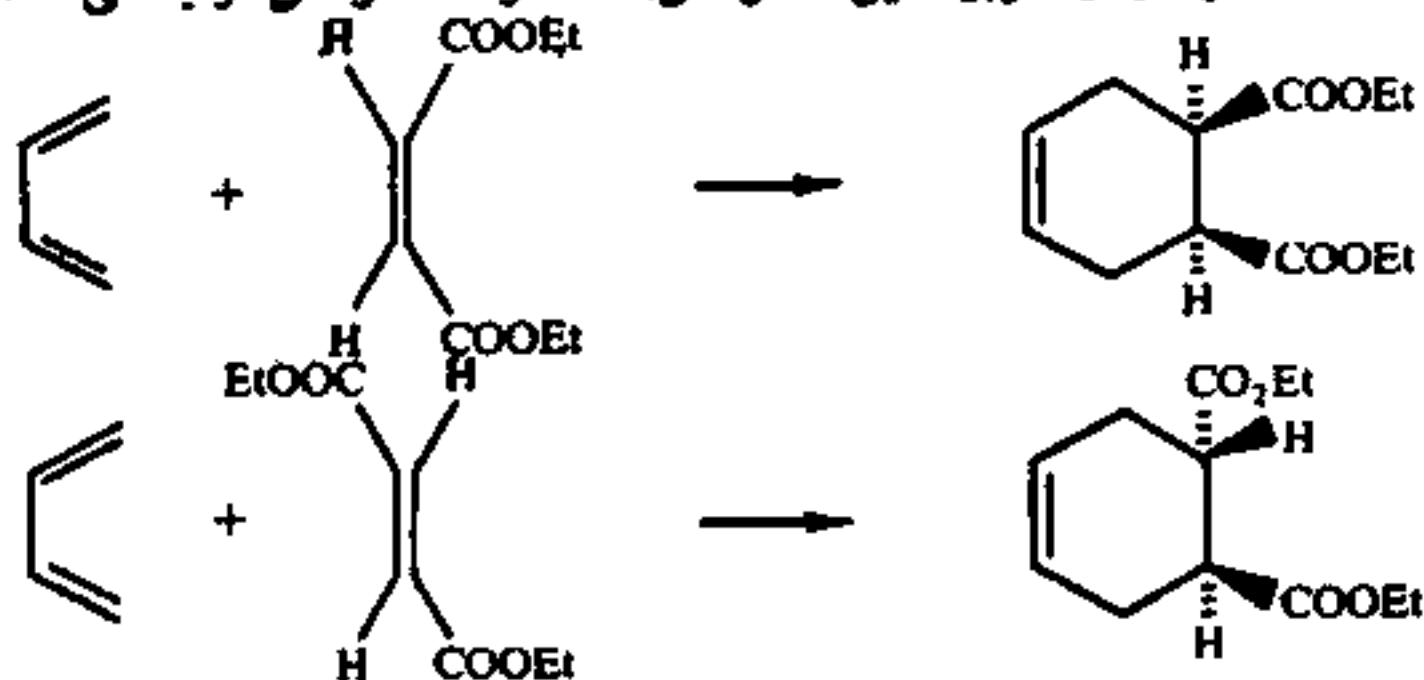
از آنجایی که واکنشهای عکس دیلز-آلدر ممکن است در فاز بخار و در غیاب حلال و کاتالیزور انجام گیرند، ممکن است از آنها برای تهیه بعضی ترکیبات فعال که تهیه آنها به روشهای دیگر مشکل می‌باشد، استفاده شود.



## ۷-۱۲ شیمی فضایی واکنش دیلز-آلدر

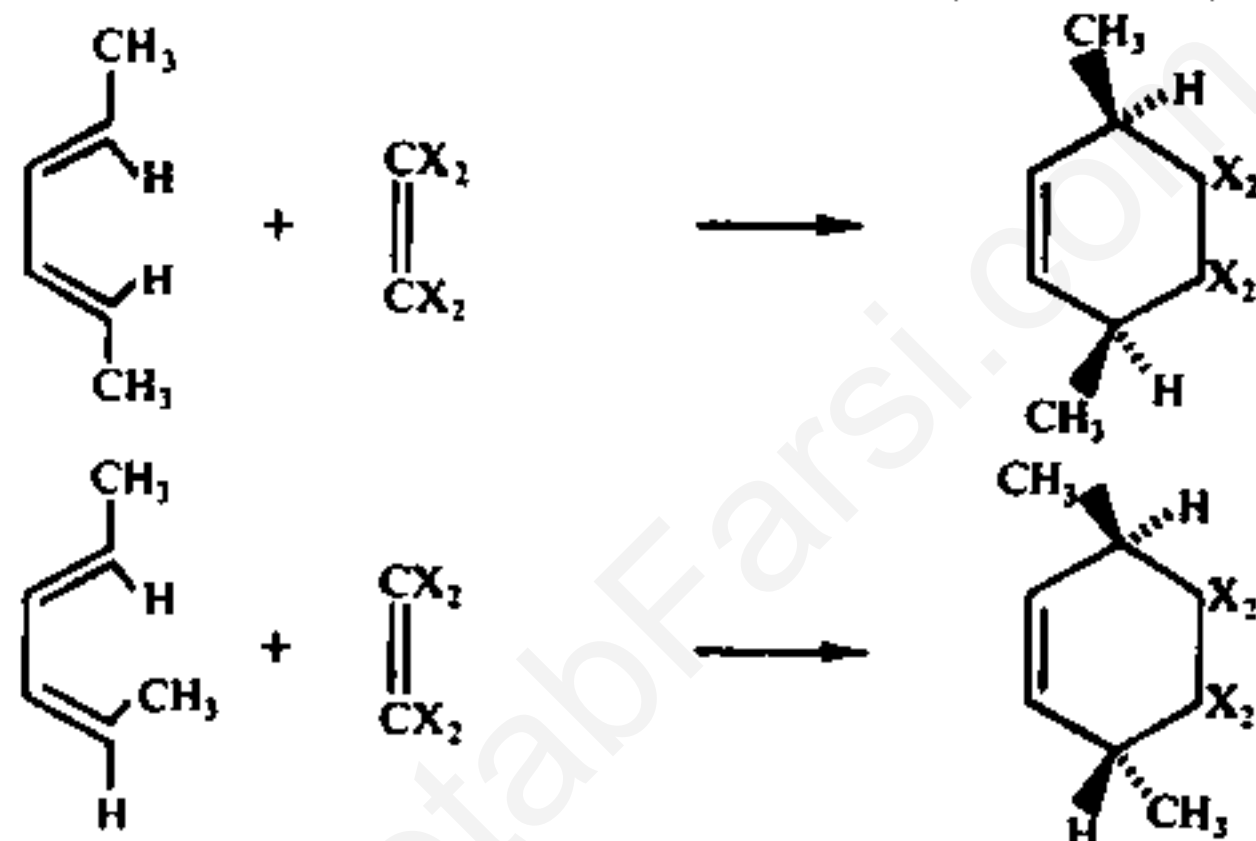
در یک واکنش دیلز-آلدر، بین یک دین و الکن، چهار مرکز سه گوش (هیبرید  $sp^2$ ) در مواد واکنشدهنده به مراکز چهاروجهی در محصول تبدیل می‌شوند، در نتیجه تعداد زیادی محصولات که ایزومر فضایی یکدیگر می‌باشند ممکن است تشکیل شوند. توان زیاد واکنش دیلز-آلدر در این واقعیت نهفته است که معمولاً این امکان وجود دارد، که از روی ساختار مواد واکنشدهنده نوع ایزومر تشکیل شونده را پیش‌بینی کرد و برعکس با انتخاب صحیح ماده واکنشدهنده یک ایزومر فضایی مورد نظر را سنتز کرد. واکنش دیلز-آلدر یک واکنش فضا ویژه است، البته فضا ویژه قابل پیش‌بینی.

در هر دین و دین دوست استخلافها رابطه شیمی فضایی که نسبت به یکدیگر دارند در محصول نیز همان را حفظ خواهند کرد. به عنوان مثال، دی‌اتیل مالئات که در آن گروههای کاربوتوکسی در وضعیت سیس قرار دارند با بوتادین ترکیب شده تولید دی‌اتیل سیس-تترا هیدروفتالات می‌کند، در صورتی که استرهای فومارات (گروههای کربوکسیل - ترانس) محصولات ترانس تولید می‌کنند. کنترل شیمی

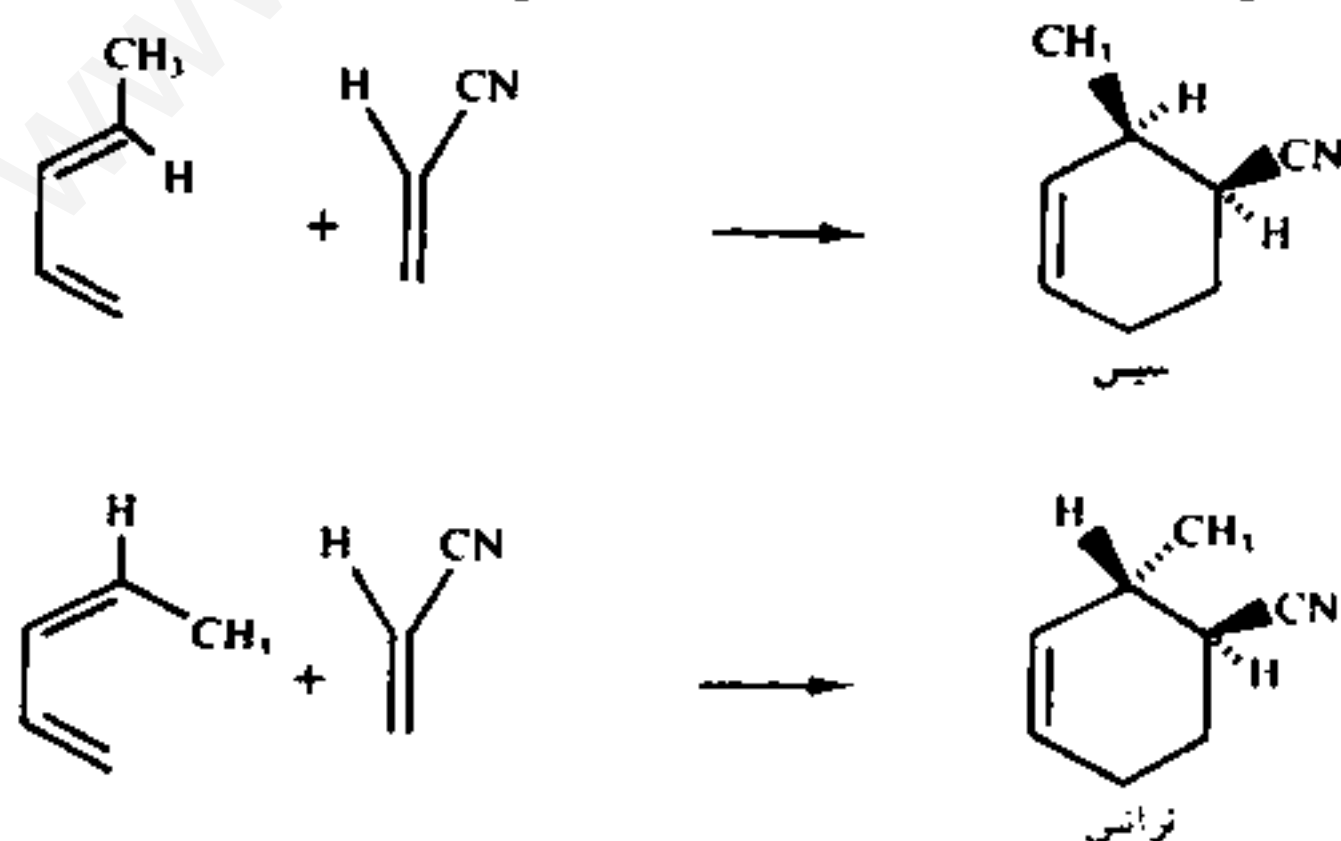


فضایی در اینجا کامل می‌باشد یعنی این طور نیست که با سیس شروع کنیم و مخلوطی به دست آوریم که در آن سیس غالب باشد. در واقع اگر ایزومر دیگر (محصول جزئی) هم حضور داشته باشد امکان شناسایی آن به وسیله تکنیکی که می‌تواند یک قسمت در میلیون را تشخیص دهد، وجود ندارد. این بهترین شاهد بر این مدعاست که پیوند به طور هماهنگ در دو انتهای الکن تشکیل می‌شود، یعنی واکنش یک واکنش هماهنگ می‌باشد.

شیمی فضایی محصول، دقیقاً به وسیله شکل هندسی دین کنترل می‌شود. گروههای ۱ و ۲ در بیرون دین - سیس (استخلافهای ۱، ۲ ترانس، ترانس) نسبت به یکدیگر به صورت سیس در یک طرف حلقه سیکلوهگزن، و گروههای داخل دین (استخلافهای ۱، ۲ سیس، سیس) در دو طرف حلقه سیکلوهگزن در وضعیت ترانس نسبت به یکدیگر قرار می‌گیرند.

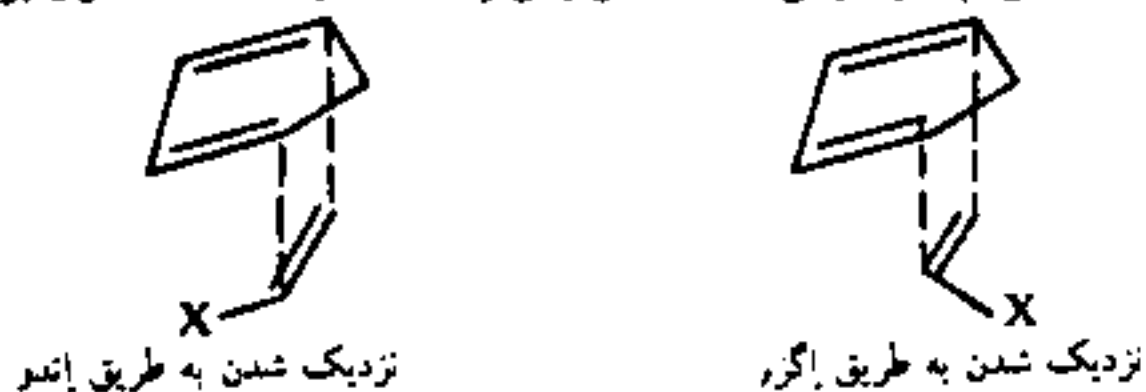


بالاخره، احتیاج به بررسی شیمی فضایی محصول، در رابطه با وضعیت استخلافها در دین نسبت به دین دوست، داریم. می‌دانیم اگر ترانس - ۱، ۳ - پنتادین با آکریلونیتریل ترکیب شود گروههای متیل و سیانو در محصول می‌توانند سیس یا ترانس باشند. در واقع، می‌بینیم که محصول سیس به طور غالب از

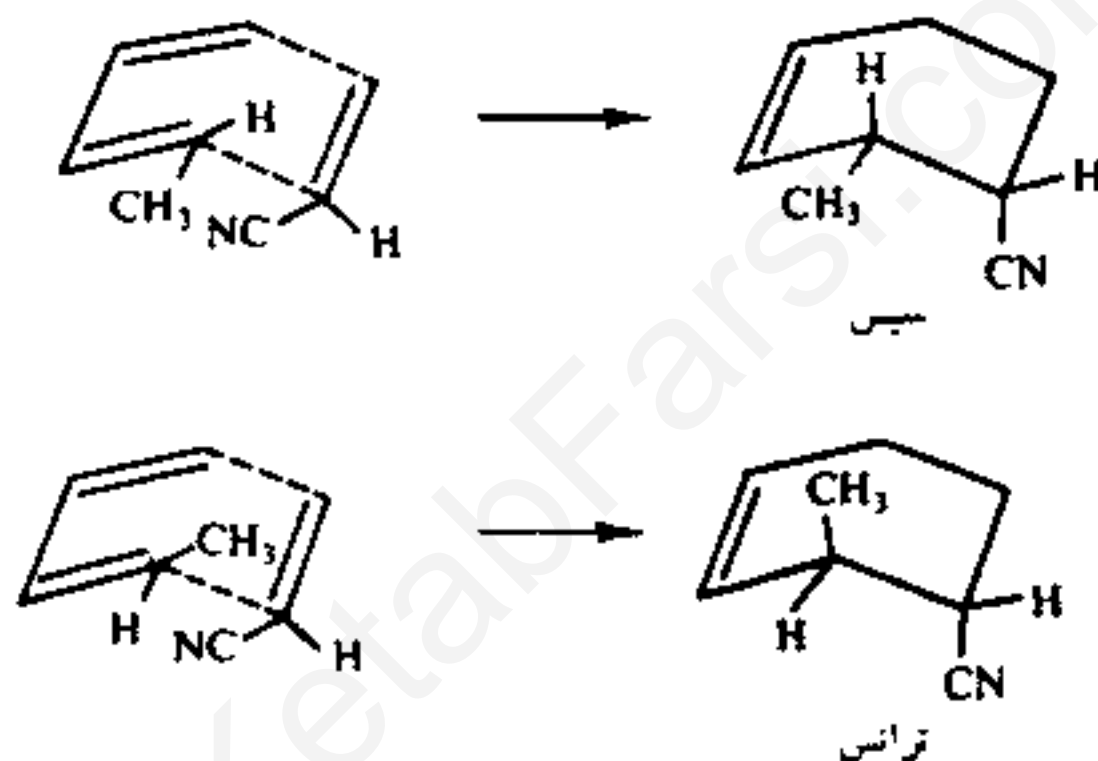


ترانس - ۱، ۳ - پنتادین و محصول ترانس از سیس - ۱، ۳ - پنتادین تشکیل می‌شود. با مطالعه تعداد زیادی از چنین واکنشهایی به یک قاعده عمومی رسیده‌اند که به عنوان قاعده

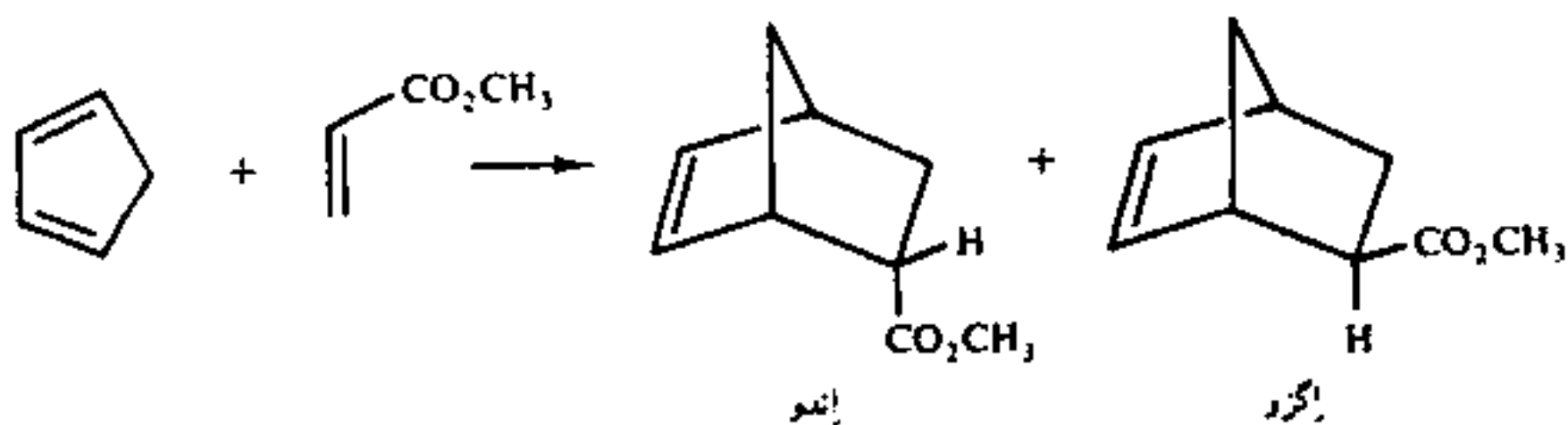
افزایش اندو آلدرشناخته می‌شود. این قاعده خیلی راحت می‌تواند با بررسی واکنش سیکلوپنتادین با یک اتیلن استخلافدار تشریح شود. با نزدیک شدن اتیلن مسطح به دین مسطح استخلاف X می‌تواند وضعیت اندو را نسبت به چهارکربن سیستم دین یا وضعیت اگزو<sup>۲</sup> را، که در آن X از سیستم دین دور می‌شود، اتخاذ کند. از مشاهدات تجربی چنین برمی‌آید که افزایش اندو غالب است. تصور بر این است که برهمکنش



مناسب بین اوربیتالهای استخلاف و اوربیتالهای اتمهای داخل دین علت برتری نزدیک شدن به طریق اندو باشد. کاربرد قاعده اندو به واکنشهای ترانس و سیس - ۳،۱ - پنتادین با آکریلونیتریل منشأ تشکیل محصول فضا ویژه را نشان می‌دهد.



به طور کلی، برتری متعادلی در مورد افزایش اندو وجود دارد. واکنش سیکلوپنتادین با متیل آکریلات ترجیحاً محصول اندو را تولید می‌کند ولی ایزومر دیگر نیز تشکیل می‌شود. محصول اگزو از نقطه نظر ترمودینامیکی پایدارتر از محصول اندو می‌باشد. اگر هر کدام از محصولهای افزایشی حرارت داده شود تعادلی بین سیکلوپنتادین، متیل آکریلات، محصول اندو و اگزو به وجود خواهد آمد. در تعادل،



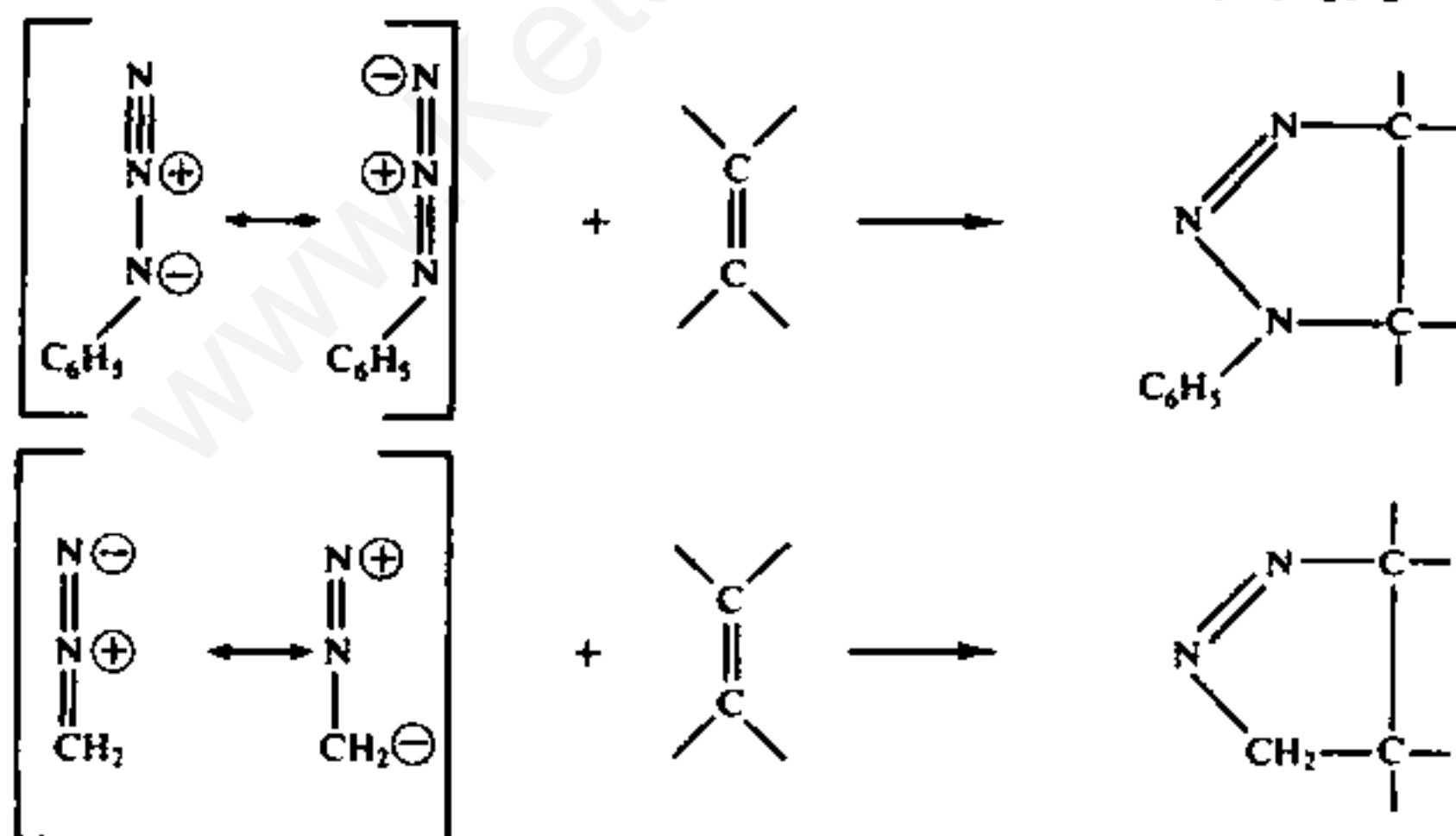
endo - ۱

exo - ۲

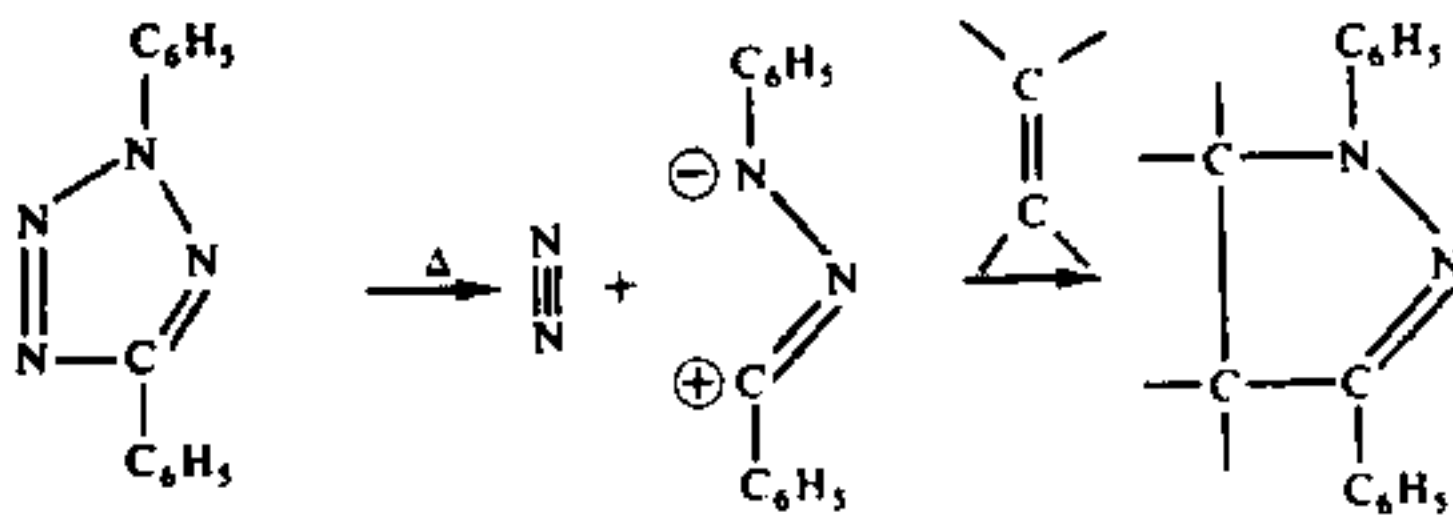
مقدار محصول اگزو بیشتر از محصول اندو خواهد بود. واکنشهای انجام شده در تحت شرایط منجر به تعادل واکنشهایی هستند که به طور ترمودینامیکی کنترل می‌شوند. ترکیب محصول در واکنشهای انجام شده در تحت شرایطی که منجر به پیدایش تعادل بین محصولات نمی‌شوند بستگی به سرعت تشکیل محصولات دارد. چنین واکنشهایی به طور سینتیکی کنترل می‌شوند. در واکنش دیلز - آلدِر محصولات اندو سریعتر از محصولات اگزو تشکیل شده، و واکنشهایی که به طور سینتیکی کنترل می‌شوند، عمدتاً محصولات اندو تولید خواهند کرد. واکنشهایی که به طور ترمودینامیکی کنترل می‌شوند، محصولات پایدارتر اگزو را ترجیح می‌دهند. دمای پایینتر (در بسیاری از موارد با به کار بردن کاتالیزورهای اسیدلویس عملی است) کنترل سینتیکی را ترجیح می‌دهد.

### ۷ - ۱۳ افزایشهای ۱، ۳ - دو قطبی

در واکنش دیلز - آلدِر یک جزء چهار اتمی و یک جزء دو اتمی ترکیب شده یک حلقه ای شش عضوی تشکیل می‌دهند. در افزایش ۱، ۳ - دو قطبی یک جزء سه اتمی و یک جزء دو اتمی تشکیل یک حلقه پنج عضوی می‌دهند. هر دو واکنش، از نوع حلقه‌زایی  $2s+4p$  می‌باشند. برای اینکه محصول بدون بار باشد، دست که یکی از اجزاء ترکیب شونده باید بارهای قراردادی داشته باشد. معمولاً یک ۱، ۳ - دو قطبی با یک مرکز سیرناشده (دو قطبی دوست) ترکیب می‌شود. مثالهای ساده در این رابطه عبارتند از افزایش فنیل آزید یا دی آزومتان به یک پیوند دو گانه. گونه‌های ۱، ۳ - دو قطبی ممکن است مولکولهای پایداری مثل این مولکولها باشند، یا ممکن است، واسطه‌های بسیار واکنشپذیری باشند که باید در محیط



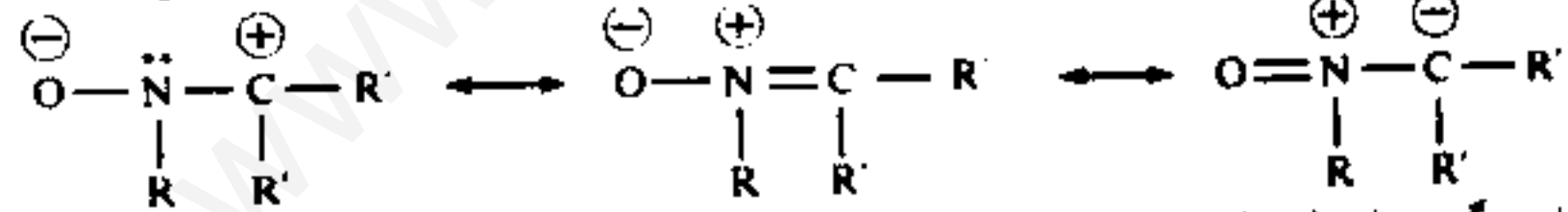
واکنش تولید شوند. دی فنیل نیتریل ایمین، مثالی از نوع اخیر می‌باشد. این ترکیب، در اثر حرارت دادن یک ترازول تا  $180^\circ - 160^\circ$  در حضور یک دو قطبی دوست تهیه می‌شود. این واکنش، واکنش آسانی



برای سنتز  $\Delta$ -پیرازولینها می باشد. ساختار تعدادی از مولکولهای ۳،۱- دو قطبی که در واکنشهای افزایشی ۳،۱- دو قطبی مورد استفاده قرار گرفته اند در جدول زیر داده می شود.

ترکیبات دی آزو	دو قطبی ۱ و ۳
$N \equiv N - CR_2 \leftrightarrow N^+ \equiv N^- - CR_2$	
نیترو اکسید	
$N \equiv N - O \leftrightarrow N^+ \equiv N^- - O$	
آزیدها	
$N \equiv N - N - R \leftrightarrow N^+ \equiv N^- - N - R$	
اکسیدهای نیتریل	
$O = N = C - R \leftrightarrow O^- - N^+ = C - R$	
اوزون	
$O = O = O \leftrightarrow O^- - O^+ - O$	
ایمینهای آزومین	
$R - N^+ = N^- = C - R' \leftrightarrow R - N^- - N^+ = C - R'$	
نیترونها	
$O = N^+ = CR_2 \leftrightarrow O^- - N^+ - CR_2$	

ترکیبات ۳،۱- دو قطبی که در جدول بالا نشان داده شده اند، حتی اگر همیشه نتوانند ایزوله شوند، به خاطر اینکه هر سه اتم حداقل می توانند یک هشتایی از الکترونها را شریک باشند، از پایداری مناسبی برخوردارند. به عنوان مثال ساختارهای رزونانسی زیر ممکن است برای یک نیترون نوشته شود. به هر حال ممکن است مولکولهای ۳،۱- دو قطبی در نظر گرفت که برایشان ساختارهای هشتایی نمی تواند نوشته شود.



این گونه ها، باید انرژی خیلی بالایی داشته باشند و در نتیجه به وسیله واکنشهای حلقه زایی به سختی قابل تشخیص خواهند بود. یکی از چند سیستم نادری که باید مورد مطالعه قرار گیرد، کتوکاربن است که در زیر نشان داده شده است. فقط در موارد ویژه ای واکنش حلقه زایی می تواند با سایر واکنشهای این واسطهها رقابت کند.

