

۳۱۴۹۹

شهید بهشتی

دانشگاه شهید بهشتی  
دانشکده علوم - گروه شیمی

پایان نامه  
تحصیل درجه دکترا در شیمی آلی (Ph. D.)

عنوان:

سنتز آسان اسپرو ایندول ها و بیس اسپرو ایندول ها در ظرف واکنش  
و مطالعه ۱-R-فسفرینین ها با استفاده از روش های نظری  
MNDO و ab initio

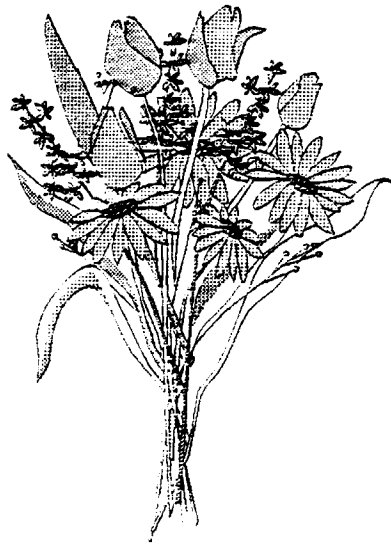
۹۱۶۳

استاد راهنما:  
دکتر جواد عزیزیان

نگارش:  
خسرو جدیدی

شهریور ماه ۱۳۷۸

۳۱۴۶۶



**تقدیم به:**

شیر بیشه تحقیق

حلاج

**تقدیم به:**

روح پر فتوح مادرم که اصراری فقط بر آنچه همواره هستم  
نداشت. همیشه تلاش خواهم کرد به حقیقت انسانی که  
فطرت پاک او جستجو می کرد برسم.

**و تقدیم به:**

دکتر جواد عزیزیان استاد راهنمای ارجمندم که همواره از  
محبت‌ها و الطاف بدرانه ایشان بهره‌مند بوده‌ام.

«هیچ انسانی به کمال نمی‌رسد، مگر با فداکاری انسانی دیگر» ماری کوری

## تشکر و قدردانی:

از استاد مشاور گرامی جناب آقای دکتر عیسی یاوری که با دم عیسوی خود و با عشق و علاقه، یاور اینجانب و بسیاری از دانشجویان دیگر دوره تحصیلات تکمیلی بوده‌اند تشکر وافر دارم. شاگردی ایشان از افتخارات بزرگ اینجانب بوده و خواهد بود. و همچنین از دکتر عباس شفیعی استاد محترم دانشکده داروسازی و مشاور گرامی ام به دلیل مساعدت‌های بی‌دریغشان تشکر می‌نمایم. از مسئولین محترم دانشکده علوم و گروه شیمی به پاس تمامی زحمات بی‌دریغ سپاسگزارم. از آنجا که هزینه این پایان نامه از محل اعتبارات پژوهشی دانشگاه شهید بهشتی تأمین شده است، در این ارتباط از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه نیز سپاسگزار می‌باشم. از جناب آقای سید مرتضی مهرداد که در مدت پنج سال گذشته بیش از یک دوست و به اندازه یک برادر مهر ورزیدند و یاری نمودند تشکر و قدردانی وافر دارم. همچنین از برادر عزیزم جناب آقای یعقوب صرافی در این ارتباط نیز تشکر می‌نمایم. از زحمات همکاران گرامی، آقایان سید سعید داورانی حسینی و محمدرضا نبید و خانم سوزان منصوری در بخش آنالیز دستگاهی متشکرم. از خواهر بزرگوارم سرکار خانم شیشه‌گر منشی بخش شیمی که محبت بی‌کران در حق اینجانب داشته‌اند، سپاسگزارم. از دوست عزیزم آقای خسرو زاهدی که با صبر و حوصله و دقت زحمت تایپ این پایان نامه را به عهده گرفتند تشکر می‌نمایم.

**\* صورتجلسه دفاع از رساله دکتری \***

جلسه ارزیابی رساله خانم خسرو جدیدی  
فرزند فرج  
دارای شناسنامه شماره ۱۳۸۱ آقای  
صادره از تهران متولد ۱۳۴۰  
دانشجوی دوره دکتری رشته شیمی  
گرایش شیمی آلی

با عنوان :

سنتز ترکیبات جدید اسپروایندول اکسادی آزلها و بیس اسپروایندول اکسادی آزلها

به راهنمایی آقای دکتر جواد عزیزیان و مشاورت آقایان دکتر عیسی یاوری و عباس شفیعی  
طبق دعوت قبلی در تاریخ ۷۸/۶/۲۲ تشکیل گردید و براساس رأی  
هیأت داوران و با عنایت به ماده ۲۱، ۲۲ و ۲۳ و تبصره‌های مربوطه،  
مندرج در آئین‌نامه دوره دکتری مورخ ۱۳۷۲/۱۲/۸، رساله مزبور با  
نمره ۱۹/۳۳ و درجه عالی مورد

تصویب قرار گرفت.

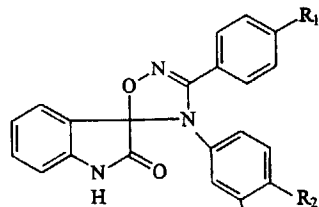
هیأت داوران :

سمت داوری	نام و نام خانوادگی	درجه دانشگاهی	امضاء
۱- استاد راهنما	دکتر جواد عزیزیان	استاد	
۲- استا مشاور	دکتر عیسی یاوری	استاد	
۳- استاد مشاور	دکتر عباس شفیعی	استاد	
۴- داور از دانشگاه	دکتر احمد شعبانی	دانشیار	
۵- داور از دانشگاه	دکتر فریدون رزمآرا	استادیار	
۶- داور خارج از دانشگاه	دکتر محمود شریفی مقدم	دانشیار	
۷- داور خارج از دانشگاه	—	—	—
۸- نماینده شورای تحصیلات تکمیلی	دکتر علیرضا فخاری زواره	استادیار	

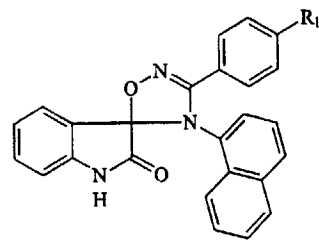
ناظر تحصیلات تکمیلی

## چکیده

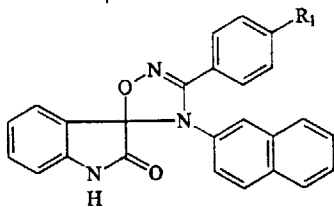
پایان نامه حاضر به دو گفتار تقسیم شده است:  
در گفتار اول سنتز آسان اسپيرو ايندول (۳-۵) و بيس اسپيرو ايندول ۶ به وسيله واکنش حلقه زاي بنزونيتريل اکسيدها با ايمين ها و دي ايمين آيزاتين در ظرف واکنش با راندمان عالي گزارش شده است.



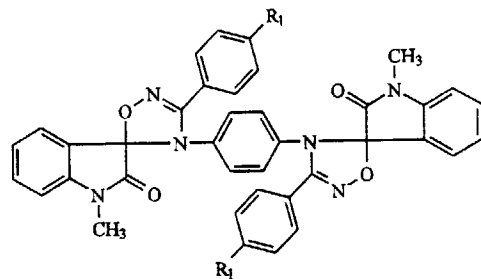
3	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
a	H	H	H
b	H	CH <sub>3</sub>	H
c	Br	CH <sub>3</sub>	H
d	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
e	H	Et	H
f	H	H	NO <sub>2</sub>
g	H	OCH <sub>3</sub>	H
h	Cl	H	H
i	H	Br	H



4	R <sub>1</sub>
a	H
b	Cl
c	Br

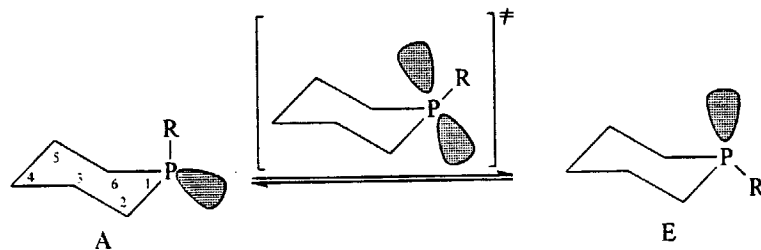


5	R <sub>1</sub>
a	H
b	Cl
c	Br



6	R <sub>1</sub>
a	H
b	Cl
c	Br

در گفتار دوم خواص کنفورماسیونی به همراه اندازه سد انرژی و ارونکی، پارامترهای ساختمانی و همچنین تفاوت آنتالپی ( $\Delta H^\ddagger$ ) بین اجزای شرکت کننده در تعادل کنفورماسیونی ترکیب R-۱ فسفرینین با استفاده از روش های نظری *ab initio* و محاسبات نیمه تجربی اوربیتال مولکولی MNDO مورد مطالعه قرار گرفته اند و نتایج به دست آمده با نتایج تجربی مقایسه شده که سازگاری بسیار خوبی را نشان می دهند.



## فهرست مطالب

### گفتاری اول

#### فصل اول

### شماره صفحه

واکنش‌های حلقه‌زایی ۱ و ۳-دوقطبی‌ها	۱
۱-۱- مقدمه	۲
۲-۱- جدال هویسگن و فایرستون بر روی مکانیسم حلقه‌افزایی ۳،۱-دوقطبی‌ها	۵
۳-۱- محاسبات کامپیوتری	۱۰
۴-۱- فعالیت و جهت‌گزینی	۱۱
۵-۱- دیاستروگزینی و انانتیوگزینی	۱۵
مراجع	۱۷
فصل دوم	۱۸
نیتریل اکسیدها	۱۸
۱-۲- مقدمه	۱۹
۲-۲- خواص فیزیکی و شیمیایی	۲۰
۳-۲- سنتز نیتریل اکسیدها	۲۳
۱-۳-۲- روش حذف اسید کلرید از هیدروکسیمیک اسید کلریدها	۲۳
۱-۱-۳-۲- واکنش الدوکسیم با گاز کلر	۲۴
۲-۱-۳-۲- واکنش الدوکسیم‌ها با NCS	۲۴
۳-۱-۳-۲- واکنش الدوکسیم‌ها با هیپوکلریت سدیم	۲۵
۲-۳-۲- آب‌گیری از ترکیبات نیترو نوع اول به وسیله آریل ایزوسیانات	۲۵
۳-۳-۲- سایر روش‌ها	۲۶
۴-۲- کاربرد نیتریل اکسیدها در سنتز	۲۶
مراجع	۲۸

## فهرست مطالب

## شماره صفحه

فصل سوم	۲۹
خواص و روش‌های سنتز ۴،۲،۱ - اکسادی آزول‌ها	۲۹
۱-۳- مقدمه	۳۰
۲-۳- ساختمان ۴،۲،۱ - اکزادی آزول و $\Delta^2$ - اکزادی آزولین	۳۰
۳-۳- خواص دارویی	۳۰
۴-۳- خواص فیزیکی و شیمیایی ۴،۲،۱ - اکزادی آزول‌ها	۳۱
۱-۴-۳- پایداری حرارتی	۳۱
۲-۴-۳- پایداری در محلول (هیدرولیز)	۳۲
۳-۴-۳- باز شدن حلقه در اثر احیا	۳۲
۴-۴-۳- فعالیت در زنجیر جانبی	۳۳
۵-۴-۳- جانشینی الکترون‌دوستی و جانشینی هسته دوستی	۳۴
۶-۴-۳- نوآرایی	۳۵
۵-۳- سنتز ۴،۲،۱ - اکزادی آزول‌ها	۳۷
۱-۵-۳- تهیه از ۵ - آسیل آمیدوکسیم‌ها	۳۸
۲-۵-۳- تهیه از نیتریل اکسیدها (واکنش‌های حلقه‌افزایی ۱ و ۳- دوقطبی)	۳۹
۶-۳- سنتز اکسادی آزولیدین‌ها	۳۹
۱-۶-۳- سنتز $\Delta^2$ - اکسادی آزولیدین‌ها	۳۹
۲-۶-۳- سنتز $\Delta^3$ - اکسادی آزولیدین‌ها	۳۹
۳-۶-۳- سنتز $\Delta^4$ - اکسادی آزولین‌ها	۴۰
مراجع	۴۱
فصل چهارم	۴۲
سنتز آسان اسپيرو ايندول‌ها و بیس اسپيرو ايندول‌ها در ظرف واکنش	۴۲
۱-۴- مقدمه	۴۳
۲-۴- تهیه ایمین‌ها و نیتریل اکسیدها	۴۳
۳-۴- تهیه فرآورده‌های جدید اسپيرو [۳H] - ایندول - ۳، ۵ (۴'H) (۴،۲،۱)	
اکسادی آزول ۲ - آن‌ها (۳-۵)	۴۵



## فهرست مطالب

### شماره صفحه

۴-۴- تهیه فرآورده‌های جدید [اسپیرو (۳H) - ایندول - ۳، ۵ (۴'H)(۴،۲،۱)]	
بیس اکسادی آزول ۲- آن‌ها (۶)	۴۶
۵-۴- گمارش داده‌های طیفی فرآورده‌های جدید اسپيرو اکسادی آزول ایندول‌های ۳-۵	۴۷
۶-۴- گمارش داده‌های طیفی فرآورده‌های جدید بیس اسپيرو اکسادی آزول ایندول‌های ۳، ۵	۵۳
۷-۴- بخش تجربی	۵۵
۴-۷-۱- دستگاه‌ها و مواد شیمیایی	۵۵
۴-۷-۲- تهیه بنزالدوکسیم	۵۵
۴-۷-۳- تهیه پاراکلرو و پارابرو بنزالدوکسیم	۵۶
۴-۷-۴- روش کار عمومی برای تهیه ایمین‌های آیزاتین	۵۶
۴-۷-۵- روش کار عمومی تهیه دی‌ایمین آیزاتین	۵۶
۴-۷-۶- روش کار عمومی برای سنتز فرآورده‌های جدید [۳H) - ایندول - ۳، ۵ اسپيرو	
(۴'H)(۴،۲،۱) اکسادی آزول [۲- آن‌ها (۳-۵)]	۵۶
۴-۷-۷- روش کار عمومی برای سنتز فرآورده‌های جدید بیس [اسپیرو	
(۳H) - ایندول - ۳، ۵ (۴'H)(۴،۲،۱) اکسادی آزول [۲- آن‌ها] (۶)	۵۷
۴-۷-۸- روش کار عمومی برای سنتز فرآورده‌های	
اسپیرو اکسادی آزول ایندول‌های ۳-۵ به روش لی	۵۸
مراجع	۵۹
طیف‌ها	۶۰
گفتار دوم	۱۰۵
مطالعه نظری ۱ - R - فسفرینین‌ها با استفاده از روش‌های اوربیتال مولکولی	
ab initio و MNDO	۱۰۵
۱-۱- مقدمه	۱۰۶
۲-۱- نامگذاری سیستم‌های تک حلقه فسفردار	۱۰۸
۳-۲- فسفرینین‌ها یا فسفاسیکلوهرگزان‌ها	۱۰۸

## فهرست مطالب

## شماره صفحه

۱۰۹	۴-۱- روش‌های سنتز فسفرینین‌ها
۱۰۹	۴-۱-۱- تهیه فنیل فسفرینین با استفاده از معرف گرینارد
۱۰۹	۴-۱-۲- تهیه فسفرینین و فسفونیک اسید از فنیل فسفرینین
	۴-۱-۳- تهیه فسفرینین و فسفونیک اسید با استفاده از
۱۰۹	فسفردار کردن اربوسوف - میکائیل
۱۱۰	۴-۱-۴- تهیه ۶،۲،۱ و ۵،۲،۱ استخلافی فسفرینین ۴- آن‌ها
۱۱۰	۴-۱-۵- واکنش تورپ
۱۱۱	۴-۱-۶- تهیه مشتقات ۱- فسفرینین با استفاده از نمک‌های فسفرینیوم
	۱-۵- تعیین خواص کنفورماسیونی فسفرینین و ۱- الکیل فسفرینین (۴-۳)
۱۱۲	به طریق تجربه و محاسبه
۱۱۲	۱-۵-۱- مطالعه ارجحیت بین کنفورمرهای محوری و استوایی مولکول (۲) فسفرینین
۱۱۳	۱-۵-۲- مطالعه ارجحیت نسبی کنفورمرهای محوری و استوایی ۱- الکیل فسفرینین‌ها
۱۱۴	۱-۲-۵-۱- مطالعه $^1\text{H NMR}$ در دمای پایین
۱۱۶	۲-۲-۵-۱- مطالعه $^{31}\text{P NMR}$ در دمای پایین
۱۱۷	۳-۲-۵-۱- مطالعه $^{13}\text{C NMR}$
۱۱۹	۳-۵-۱- فسفرینین‌های صلب
۱۲۰	۴-۵-۱- مطالعه مولکول‌های فسفرینین به وسیله اشعه X
۱۲۴	۶-۱- سد انرژی وارونگی اتم فسفر در فسفرینین‌ها
۱۲۶	مراجع
۱۲۸	نتیجه‌گیری

## فصل اول

واکنش‌های حلقه‌زایی ۱ و ۳- دو قطبی‌ها

## ۱-۱- مقدمه

واکنش‌های حلقه‌زایی به صورت مشخص و گسترده‌ای هم در زمینه سنتز و هم در زمینه مکانیسم مورد بحث و بررسی قرار گرفته‌اند. درک امروزی ما از اصول اصلی این واکنش‌ها در گرو کُنش متقابل و سودمند بین تجربه و تئوری آنها برده است. واکنش‌های حلقه‌زایی ۳،۱ دوقطبی‌ها<sup>(۱)</sup> یکی از انواع این واکنش‌ها محسوب می‌شوند [۱ و ۲]. مشخصات کلی مکانیسم، فعالیت و گزینش‌پذیری در واکنش‌های ۳،۱ - دوقطبی‌ها به نحو تجربی برای اولین بار توسط هویسگن<sup>(۲)</sup> در سال ۱۹۶۳ ارائه شد [۳]. شکوفایی تئوری تقارن اوربیتال مولکولی در این زمان موجب روشن شدن بسیاری از مسایل موجود در این مولکول‌ها از قبیل چگونگی ساختمان، فعالیت، ناحیه‌گزینی و مکانیسم واکنش‌های آنها شد.

۳،۱ - دوقطبی‌ها با ساختمان  $\bar{X}=\bar{Y}-\bar{Z}$  اساساً سیستم‌هایی هستند همانند سیستم آنیون آلیل با سه اتم که چهار الکترون  $\pi$  بر روی آنها توزیع شده است و حداقل یکی از این اتم‌ها غیر کربنی است.  $\alpha$ ،  $\gamma$  و  $z$  در این ساختمان می‌توانند کربن، نیتروژن، اکسیژن و یا سولفور باشند. عمده ۳،۱ - دوقطبی‌های شناخته شده از ردیف دوم جدول تناوبی می‌باشند که هویسگن آنها را به دو دسته آنیل آنیون و پروپارزیل آلنیل آنیون تقسیم نمود (جدول ۱).

با نتایج به دست آمده از محاسبات *ab initio* و محاسبات نیمه تجربی و همچنین نتایج حاصله از آزمایش‌ها، وضعیت هندسی این گونه‌ها اثبات گردیده است. گونه پروپارزیلی خطی است و اتم مرکزی آن همیشه نیتروژن است. ولی گونه آلیلی خمیده شکل است و اتم مرکزی آن می‌تواند نیتروژن و یا اکسیژن باشد. استخلافات مختلف نیز تا حدودی بر میزان این خمیدگی تأثیر می‌گذارد [۴].

---

1- 1,3 - Dipolar cycloaddition reactions

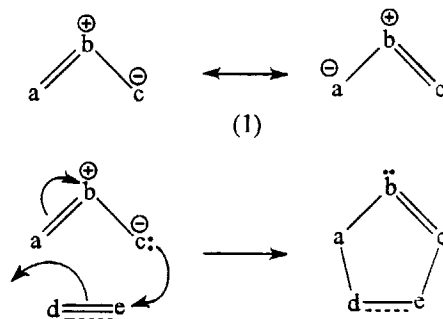
2- Huisgen

جدول ۱: طبقه بندی ۳،۱- دوقطبی های اصلی  
نوع پروپارزیل آنیون

<i>Nitilium betaines</i>	$\text{—C}\equiv\overset{\oplus}{\text{N}}\text{—}\overset{\ominus}{\text{C}}$	$\longleftrightarrow$	$\overset{\ominus}{\text{C}}\equiv\overset{\oplus}{\text{N}}\text{=C}$	Nitrile ylides
	$\text{—C}\equiv\overset{\oplus}{\text{N}}\text{—}\overset{\ominus}{\text{N}}$	$\longleftrightarrow$	$\overset{\ominus}{\text{C}}\equiv\overset{\oplus}{\text{N}}\text{=N}$	Nitrile imines
	$\text{—C}\equiv\overset{\oplus}{\text{N}}\text{—}\overset{\ominus}{\text{O}}$	$\longleftrightarrow$	$\overset{\ominus}{\text{C}}\equiv\overset{\oplus}{\text{N}}\text{=O}$	Nitrile oxides
<i>Diazonium betaines</i>	$\text{N}\equiv\overset{\oplus}{\text{N}}\text{—}\overset{\ominus}{\text{C}}$	$\longleftrightarrow$	$\overset{\ominus}{\text{N}}\equiv\overset{\oplus}{\text{N}}\text{=C}$	Diazoalkanes
	$\text{N}\equiv\overset{\oplus}{\text{N}}\text{—}\overset{\ominus}{\text{N}}$	$\longleftrightarrow$	$\overset{\ominus}{\text{N}}\equiv\overset{\oplus}{\text{N}}\text{=N}$	Azides
	$\text{N}\equiv\overset{\oplus}{\text{N}}\text{—}\overset{\ominus}{\text{O}}$	$\longleftrightarrow$	$\overset{\ominus}{\text{N}}\equiv\overset{\oplus}{\text{N}}\text{=O}$	Nitrous oxide
نوع آیل				
نیتروزن در وسط	$\text{C}=\overset{\oplus}{\text{N}}\text{—}\overset{\ominus}{\text{C}}$	$\longleftrightarrow$	$\overset{\ominus}{\text{C}}\text{=}\overset{\oplus}{\text{N}}\text{=C}$	Azomethine ylides
	$\text{C}=\overset{\oplus}{\text{N}}\text{—}\overset{\ominus}{\text{N}}$	$\longleftrightarrow$	$\overset{\ominus}{\text{C}}\text{=}\overset{\oplus}{\text{N}}\text{=N}$	Azomethine imines
	$\text{C}=\overset{\oplus}{\text{N}}\text{—}\overset{\ominus}{\text{O}}$	$\longleftrightarrow$	$\overset{\ominus}{\text{C}}\text{=}\overset{\oplus}{\text{N}}\text{=O}$	Nitrones
	$\text{N}=\overset{\oplus}{\text{N}}\text{—}\overset{\ominus}{\text{N}}$	$\longleftrightarrow$	$\overset{\ominus}{\text{N}}\text{=}\overset{\oplus}{\text{N}}\text{=N}$	Azimes
	$\text{N}=\overset{\oplus}{\text{N}}\text{—}\overset{\ominus}{\text{O}}$	$\longleftrightarrow$	$\overset{\ominus}{\text{N}}\text{=}\overset{\oplus}{\text{N}}\text{=O}$	Azoxy compounds
	$\text{O}=\overset{\oplus}{\text{N}}\text{—}\overset{\ominus}{\text{O}}$	$\longleftrightarrow$	$\overset{\ominus}{\text{O}}\text{=}\overset{\oplus}{\text{N}}\text{=O}$	Nitro compounds
اکسیژن در وسط	$\text{C}=\overset{\oplus}{\text{O}}\text{—}\overset{\ominus}{\text{C}}$	$\longleftrightarrow$	$\overset{\ominus}{\text{C}}\text{=}\overset{\oplus}{\text{O}}\text{=C}$	Carbonyl ylides
	$\text{C}=\overset{\oplus}{\text{O}}\text{—}\overset{\ominus}{\text{N}}$	$\longleftrightarrow$	$\overset{\ominus}{\text{C}}\text{=}\overset{\oplus}{\text{O}}\text{=N}$	Carbonyl imines
	$\text{C}=\overset{\oplus}{\text{O}}\text{—}\overset{\ominus}{\text{O}}$	$\longleftrightarrow$	$\overset{\ominus}{\text{C}}\text{=}\overset{\oplus}{\text{O}}\text{=O}$	Carbonyl oxides
	$\text{N}=\overset{\oplus}{\text{O}}\text{—}\overset{\ominus}{\text{N}}$	$\longleftrightarrow$	$\overset{\ominus}{\text{N}}\text{=}\overset{\oplus}{\text{O}}\text{=N}$	Nitrosimines
	$\text{N}=\overset{\oplus}{\text{O}}\text{—}\overset{\ominus}{\text{O}}$	$\longleftrightarrow$	$\overset{\ominus}{\text{N}}\text{=}\overset{\oplus}{\text{O}}\text{=O}$	Nitroxides
	$\text{O}=\overset{\oplus}{\text{O}}\text{—}\overset{\ominus}{\text{O}}$	$\longleftrightarrow$	$\overset{\ominus}{\text{O}}\text{=}\overset{\oplus}{\text{O}}\text{=O}$	Ozone

اطلاق نام ۳،۱- دو قطبی به این ترکیبات از نظریه پیوند ظرفیتی<sup>(۱)</sup> ناشی می‌گردد. زیرا ساختمان‌های رزونانسی که از قاعده هشت تایی پیروی می‌کنند به شکل دو قطبی ظاهر می‌شوند که در آن بار مثبت روی اتم مرکزی و بار منفی بر روی یکی از دو اتم کناری قرار می‌گیرد. اما بر حسب نظریه اوربیتال مولکولی، میزان درصد ساختار دو رادیکالی<sup>(۲)</sup> در کنار ساختار یونی برای بسیاری از این گونه‌ها قابل توجه می‌باشد. جدول ۲ میزان درصد این دو ساختار را برای برخی از مولکول‌های ۳،۱- دو قطبی نشان می‌دهد [۵].

برخی از ۳،۱- دو قطبی‌ها همانند نایترون‌ها<sup>(۳)</sup> پایدار هستند. اما بسیاری از آنها قابل جداسازی نمی‌باشند و در ظرف واکنش در حضور دو قطبی دوست‌هایی مانند الکن‌ها و الکین‌ها تولید و مصرف می‌شوند. دو قطبی دوست‌های دیگر همانند ایمین‌ها، نیتریل‌ها و ترکیبات کربونیل‌دار نیز برای تهیه انواع ناجور حلقه‌های پنج عضوی مورد استفاده قرار می‌گیرند (شکل ۱). برخی از این ناجور حلقه‌ها به آسانی به ترکیبات مفید و مورد نظر تبدیل می‌شوند.



شکل ۱

1- Valance bond theory  
3- Nitrones

2- Diradical

جدول ۲: درصد ساختار دو رادیکالی در کنار درصد ساختار یونی برای برخی ۳،۱-دوقطبی‌ها

1,3-Dipole	$X=\overset{+}{Y}-\bar{Z}$	$\bar{X}-\overset{+}{Y}=Z$	$\overset{\cdot}{X}-Y-\overset{\cdot}{Z}$
$H_2C=\overset{+}{O}-\bar{C}H_2$	20	20	50
$H_2C=\bar{O}-\bar{N}H$	26	14	53
$H_2C=\overset{+}{O}-\bar{O}$	33	6	43
$H_2C=\overset{H^+}{N}-\bar{C}H_2$	21	21	51
$H_2C=\overset{H^+}{N}-\bar{N}H$	25	17	51
$H_2C=\overset{H^+}{N}-\bar{O}$	27	15	44
$HN=\overset{H^+}{N}-\bar{N}H$	20	20	54
$HN=\overset{H^+}{N}-\bar{O}$	25	17	52
$O=\overset{H^-}{N}-\bar{O}$	21	21	53
$HN=O^--\bar{N}H$	18	18	54
$HN=O^--\bar{O}$	26	13	55
$O=O^+-\bar{O}$	18	18	59
	$X\equiv N^+-\bar{Z}$	$\bar{X}=N^+=Z$	$\overset{\cdot}{X}=N-\overset{\cdot}{Z}$
$HC\equiv N^--\bar{C}H_2$	25	32	30
$HC\equiv N^--\bar{N}H$	37	19	29
$N\equiv N^+-\bar{C}H_2$	16	41	28
$N\equiv N^+-\bar{N}H$	29	25	32
$N\equiv N^+-\bar{O}$	38	19	17

۲-۱- جدال هویسگن و فایرستون<sup>(۱)</sup> بر روی مکانیسم حلقه‌زایی ۳،۱-دوقطبی‌ها [۶-۸]  
 هویسگن و همکارانش مکانیسم ۳،۱-دوقطبی‌ها را به صورت منسجم و گسترده مطالعه نمودند. آنان شواهد زیر را برای روشن‌سازی مکانیسم ارائه کردند:

#### 1- Firestone