

اسکن شد
تاریخ:
ایرانور:

الله أكبر

صفحه ۱۰۰ اول و دوم



دانشگاه آزاد اسلامی

واحد شاهرود

دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد "M. Sc"

گرایش: شیمی فیزیک

عنوان:

اثر استخلاف بر روی واکنش های دوقطبی و دوقطبی خواه : مطالعه معادله هامت با استفاده از

روش DFT

استاد راهنما:

دکتر جعفر ابولی

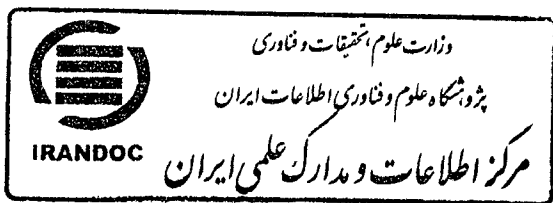
استاد مشاور:

دکتر سعید رضا امامیان

نگارش:

مهسا ایل کاه

پاییز ۸۹



ب

۱۵۸۰۹۰

۱۳۹۰/۴/۸



دانشگاه آزاد اسلامی

واحد شاهرود

دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد "M. Sc"

عنوان:

اثر استخلاف بر روی واکنش های دوقطبی و دوقطبی خواه : مطالعه معادله هامت با استفاده از

روش DFT

نگارش:

مهسا ایل گاه

۱. دکتر جعفر ابولی

۲. دکتر سعید رضا امامیان

۳. دکتر احسان زاهدی

۴. دکتر فرامرز طیاری

هیات داوران:

سپاسگزاری

از اساتید گرامی آقای دکتر جعفر ابولی، استاد راهنما و آقای دکتر سعید رضا امامیان، استاد مشاور که با راهنمایی های بی دریغ خویش مرا در تمامی مراحل این پایان نامه یاری نموده اند، تشکر و قدردانی می نمایم. همچنین از زحمات مدیریت گروه شیمی نیز قدردانی می گردد. باشد که این یادآوری، نمایانگر سپاس بی پایان من نسبت به همکاری دلسوزانه آنان به شمار آید.

تقدیم به

پدر و مادر مهربانم که همواره در طول حیات

پیر بارشان از حمایت های بی دریغ آنها بهره مند بوده ام

و تقدیم به همه آنان که به من علم آموختند.

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
چکیده	۱
فصل اول: واکنشهای حلقه زایی او ۳- دو قطبی	
۱-۱ واکنش های پری سیکلی	۲
۲-۱ واکنش های حلقه زایی	۳
۱-۲-۱ واکنشگری	۵
۲-۲-۱ اثر انتخابی	۹
۳-۱ واکنش های هترو- دیلز- آلدز	۱۲
۴-۱ بررسی های Ab initio و DFT روی مکانیسم واکنش	۱۴
حلقه افزایی او ۳- دو قطبی بین نیترون و کلرید سولفونیل اتن	
۵-۱ بررسی DFT در مورد حلقه زایی او ۳- دو قطبی بین تیوکربونیل و تتراسیانواتلین توسط هویزگن	۲۴
۶-۱ بررسی DFT بر واکنش های حلقه زایی او ۳- دو قطبی	۲۷
نیترون های C- (هتاریل) با متیل اکریلات و وینیل استات	
۷-۱ واکنش حلقه زایی او ۳- دو قطبی ایندون با دو قطبی های N-N-C: محاسبات تئوری تابع چگالی	۳۲
۸-۱ مدل واکنش حلقه زایی او ۳ و ۱- دو قطبی مشتقات ۴ و ۵- دی هیدرو ۱-H- ایمیدازول ۳- اکسید با الکین ها	۴۰
۹-۱ گزینش پذیری حلقه زایی او ۳- دو قطبی نیتریل اکسیدها با دی سیکلوپنتادین و مشتقات آن	۵۴
۱۰-۱ مروری بر برخی مطالعات انجام شده بر روی واکنش حلقه زایی او ۳- دو قطبی	۵۷

فصل دوم: روشهای محاسبات کوانتومی

۵۹	۱-۲ مقدمه
۶۰	۲-۲ روش های مدل سازی کامپیوتری
۶۱	۲-۲-۱ روش های آغازین
۶۲	۲-۲-۱-۱ روش های هارتری - فاک
۶۵	۲-۲-۱-۲ روش هارتری- فاک جدید (روش های بستگی الکترون)
۶۶	۲-۲-۱-۲-۱ روش های بستگی وردشی
۶۷	۲-۲-۱-۲-۲ تئوری اختلال Moler - Plesset
۷۰	۲-۲-۲ روش تابعی چگال
۷۳	۲-۲-۳ سری های پایه
۷۴	۲-۲-۳-۱ توابع نوع اسلیتر
۷۴	۲-۲-۳-۲ توابع گوسین
۷۵	۲-۲-۳-۳ سری های پایه حداقل
۷۶	۲-۲-۳-۴ سری های پایه دوتایی زتا
۷۷	۲-۲-۳-۵ سری پایه ظرفیتی شکافته
۷۷	۲-۲-۳-۶ توابع پایه نفوذی
۷۸	۲-۲-۳-۷ توابع پایه قطبیده
۷۹	۲-۲-۴ معرفی چند محاسبه آغازین
۷۹	۲-۲-۴-۱ محاسبات تک نقطه ای
۸۰	۲-۲-۴-۲ محاسبات بهینه سازی هندسی
۸۰	۲-۲-۴-۳ محاسبات فرکانس

۸۱	۵-۲-۲ شرح مراحل یک اجرای آغازین
۸۱	۶-۲-۲ فرضیه های شیمی کوانتومی آغازین
۸۲	۷-۲-۲ کاربردهای روش آغازین
۸۲	۸-۲-۲ محدودیت ها ، نکات قوت و اعتبار شیمی کوانتومی آغازین
۸۳	۹-۲-۲ برنامه Gaussian
۸۴	۱۰-۲-۲ روش های نیمه تجربی
۸۶	۳-۲ نرم افزارهای شیمی کوانتومی
۸۷	۴-۲- آینده شیمی کوانتومی
	فصل سوم: بحث و نتیجه گیری
۸۹	۱-۳ معرفی واکنشگرها و واکنش ها
۹۰	۲-۳ بهینه سازی های هندسی
۹۲	۳-۳ مطالعات ترمودینامیکی
۹۶	۱-۳-۳ اثر استخلاف بر روی فنیل ۱
۹۷	۲-۳-۳ اثر استخلاف بر روی فنیل ۲
۹۸	۴-۳ بررسی پارامترهای سینتیکی
۹۸	۵-۳ محاسبه ثابت سرعت
۱۰۶	۱-۴-۳ اثر استخلاف بر روی فنیل ۱
۱۰۷	۲-۴-۳ اثر استخلاف بر روی فنیل ۲
۱۰۸	۶-۳ بررسی معادله هامت
۱۱۴	۷-۳ نتیجه گیری
۱۱۸	فهرست منابع
۱۲۳	چکیده

فهرست جدولها

عنوان.....	صفحه.....
جدول ۱-۱. دوقطبی های مفید در واکنش های حلقه زایی	۵.....
جدول ۱-۲. انرژی های برآورد شده اوربیتال مرزی دوقطبی دوست های کربن	۷.....
جدول ۱-۳. انرژی های اوربیتال پیشتاز برخی از ۱ و ۳- دوقطبی ها	۸.....
جدول ۱-۴. مثال هایی از افزایش ۱ و ۳- دوقطبی به پیوند دوگانه و سه گانه کربن - کربن.....	۱۱.....
جدول ۱-۵. انرژی اوربیتال مولکولی مرزی و ضرایب نیتروژن و سولفونیل اتن کلرید در سطح $MP2/6-31G^*$	۱۵.....
جدول ۱-۶. انرژی های کل محاسبه شده در سطوح $MP2/6-31G^*$, $RHF/6-31G^*$, $B3LYP/6-31+G^*$ و $B3LYP/6-31G^*$ و محصولات افزایشی حلقه ای واکنش حلقه زایی ۱ و ۳- دوقطبی نیترون و سولفونیل اتن کلرید	۱۷.....
جدول ۱-۷. عوامل ابتدایی ab و انرژی های DFT ترکیبات، حالات گذار و محصولات افزایشی حلقه ای برای حلقه زایی نیترون به سولفونیل اتن کلرید	۱۷.....
جدول ۱-۸. انرژی های کل محاسبه شده در سطح $B3LYP/6-31G^*$ و ZPE اصلاح شده اجزای واکنش دهنده، حالات گذار و محصولات افزایشی حلقه ای واکنش حلقه زایی ۱ و ۳- دوقطبی N - متیل - C - فنیل نیترون $2a$ و سولفونیل اتن کلرید	۲۰.....
جدول ۱-۹. مرتبه پیوند و بیرگ در ساختارهای گذار و محصولات افزایشی حلقه ای	۲۳.....
جدول ۱-۱۰. انرژی کل (E , in au) و انرژی نسبی (ΔE , in kcal / mol) در خلا	۲۶.....
و تتراهیدروفوران ، و انرژی آزاد (G , in au) و انرژی آزاد نسبی (ΔG , in kcal / mol) در $313/15$ K برای واکنش بین تیوکربونیل ایلید ۱ و $TCNE$ (2)	
جدول ۱-۱۱. $B3LYP/6-31G(d)$ (انرژی های آزاد G)، انرژی های آزاد نسبی (ΔG)	۳۰.....

جدول ۱-۱۲. انرژی های اوربیتال مرزی برای ایندنون (۱) و ۳-ا و ۳-دوقطبی (ترکیبات ۳و۲)..... ۳۷

در سطح B3LYP/6-311G*

جدول ۱-۱۳. تغییرات شیمیایی NMR، ^{15}N ، ^{13}C و ^1H تئوری برای ترکیبات ۱، ۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱..... ۴۰

جدول ۱-۱۴. نیترون های ۱ و الکترون های ۲ مورد بررسی..... ۴۲

جدول ۱-۱۵. معالات و تساوی های شبه درجه اول واکنش های نیترون های 1e و 1f..... ۴۳

با فراوانی الکترون های 2d-f در حلال های متفاوت

جدول ۱-۱۶. تساوی های درجه اول واکنش های الکترون های 2e و 2f با فراوانی نیترون 1e..... ۴۳

جدول ۱-۱۷. ثابت های سرعت واکنش حلقه زایی نیترون های 1e و 1f و ۵ با الکترون های 2d-f و ۶..... ۴۴

جدول ۱-۱۸. ثابت های سرعت نسبی واکنش های الکترون های ۲ با نیترون های 1(d-g) و 5a..... ۴۶

در کلروفرم در 24°C با توجه به اطلاعات UV و $^1\text{H NMR}$

جدول ۱-۱۹. ثابت های سرعت برای واکنش های نیترون ۱ با الکترون ۲ در کلروفرم در 24°C با..... ۴۷

توجه به اطلاعات $^1\text{H NMR}$

جدول ۱-۲۰. ثابت های سرعت k و ثابت های سرعت نسبی k_{rel} برای واکنش های..... ۴۹

نیترون های 1e و 9a و 9b با DMAD در کلروفرم

جدول ۱-۲۱. انرژی فعالسازی ($E_A = E^\ddagger - E_{reagents}$)، انرژی تشکیل..... ۵۱

($\Delta E_r = E_{product}^f - E_{reagents}^f$) تغییر گشتاور دوقطبی ($\Delta\mu^\ddagger = \mu^\ddagger - \mu_{product}$) و فاصله های بین اتمی

($\Delta r_i^\ddagger = r_i^\ddagger - r_{product}$) حالات گذار برای واکنش های نیترون های ۱ و ۵ با الکترون های ۲

جدول ۱-۲۲. حلقه زایی ۳-ا و ۳-دوقطبی نیتریل اکسید ۱ با دی سیکلو پنتادی ان 6a..... ۵۵

جدول ۱-۲۳. حلقه زایی ۳-ا و ۳-دوقطبی نیتریل اکسید ۱ با تایلز استر 6b..... ۵۶

جدول ۱-۲۴..... ۵۶

جدول ۱-۲. روش های معروف در نرم افزار Gaussian..... ۸۶

- جدول ۳-۱. فرکانس های موهومی مربوط به حالات گذار (Cm^{-1}) در واکنش ۹۱
- N, ۱- دی فنیل متانیمین اکسید با دوقطبی دوست های اتیلن و استیلن
- جدول ۳-۲. تغییرات توابع ترمودینامیکی واکنش ها برای فنیل ۱ ۹۳
- (ΔG° و ΔH° بر حسب kcal/mol و ΔS° بر حسب cal/mol.K)
- جدول ۳-۳. تغییرات توابع ترمودینامیکی واکنش ها برای فنیل ۲ ۹۴
- (ΔG° و ΔH° بر حسب kcal/mol و ΔS° بر حسب cal/mol.K)
- جدول ۳-۴. تغییرات توابع سینتیکی واکنش ها برای فنیل ۱ ۱۰۱
- ($\Delta G^\circ\#$ ، $\Delta H^\circ\#$ و E_a بر حسب kcal/mol، $\Delta S^\circ\#$ بر حسب cal/mol.K، k بر حسب $(\text{mol/L})^{-1}\text{S}^{-1}$)
- جدول ۳-۵. تغییرات توابع سینتیکی واکنش ها برای فنیل ۲ ۱۰۲
- ($\Delta G^\circ\#$ ، $\Delta H^\circ\#$ و E_a بر حسب kcal/mol، $\Delta S^\circ\#$ بر حسب cal/mol.K، k بر حسب $(\text{mol/L})^{-1}\text{S}^{-1}$)
- جدول ۳-۶. تغییرات توابع سینتیکی واکنش ها برای فنیل ۱ ۱۰۳
- جدول ۳-۷. تغییرات توابع سینتیکی واکنش ها برای فنیل ۲ ۱۰۴

فهرست نمودارها

عنوان

صفحه

نمودار ۳-۱. نمودار هامت برای واکنش حلقه زایی او ۳- دوقطبی بین نیترون و اتیلن ۱۱۱

نمودار ۳-۲. نمودار هامت برای واکنش حلقه زایی او ۳- دوقطبی بین نیترون و استیلن ۱۱۲

فهرست شکلها

عنوان.....	صفحه.....
شکل ۱-۱. دو نوع او ۳- دوقطبی: (الف) با یک پیوند دوگانه عمودی (ب) بدون پیوند دوگانه عمودی	۴.....
شکل ۱-۲ (الف) ترکیب های اوربیتال مرزی در حلقه زایی او ۳- دوقطبی (ب) انواع تداخل های اوربیتال مرزی.....	۶.....
شکل ۱-۳. امکان تشکیل ایزومر در حلقه زایی او ۳- دوقطبی	۱۰.....
شکل ۱-۴. تداخل HOMO-LUMO باعث می شود ایزومر	۱۰.....
۲ بیشتر تشکیل گردد. مسیر ارجح برای ترکیب، مسیری است که در آن دو اتم انتهایی با ضریب اوربیتالی بزرگتر تداخل کنند	
شکل ۱-۵. اولین واکنش دیلز - آلدز	۱۲.....
شکل ۱-۶. افزایش سولفونیل اتن کلرید ۱ به N- متیل - C- فنیل نیترون 2a	۱۴.....
شکل ۱-۷ انرژی های اوربیتال مولکولی مرزی برای واکنش حلقه زایی او ۳- دوقطبی نیترون با سولفونیل اتن کلرید.....	۱۵.....
شکل ۱-۸. واکنش نیترون 2b با سولفونیل اتن کلرید ۱.....	۱۶.....
شکل ۱-۹- انرژی نسبی (مواد واکنش دهنده) نقاط ساکن برای واکنش حلقه زایی.....	۱۹.....
<p>او ۳- دوقطبی نیترون با سولفونیل اتن کلرید در (a) ---) B3LYP/6-31G* و (...)) B3LYP/6-31+G*</p> <p>(b) ، MP2/6-31G*(---) و HF/6-31G*(...))</p>	
شکل ۱-۱۰. طول پیوندهای انتخابی در HF/6-31G* ،	۲۱.....
MP2/6-31G* (در پراتنز)، B3LYP/6-31G* (در کروش) و B3LYP/6-31+G* (به صورت مورب) و بارهای اتم	
ها که در پیوندهای جدید در B3LYP/6-31G* ساختار گذار برای واکنش حلقه زایی او ۳- دوقطبی بین نیترون و	
سولفونیل اتن کلرید نقش دارند.	
شکل ۱-۱۱. واکنش بین تیو کربونیل ایلید ۱ با تترا سیانو اتیلن.....	۲۵.....
شکل ۱-۱۲ تشکیل تیو کربونیل ایلید ۱ با روزون رانی گرمایی N ₂ به وسیله برگشت سیکلی او ۳ دوقطبی.....	۲۵.....
شکل ۱-۱۳- ساختار گذار هندسی تیوکربونیل ایلید ۱ ، و تیران ۱۱ متناظر با تبدیل	۲۷.....

الکترو سیکلیک ۱ در ۱۱، وارد کردن طول باند در واکنش معین در آنگستروم

شکل ۱-۱۴. واکنش بین نیترون ها و الکن ها که منجر به تشکیل ۳ ا امینو الکل و پیرولیدین می شود..... ۲۷

شکل ۱-۱۵. ساختارهای بهینه B3LYP/6-31G اجزای واکنش دهنده..... ۲۸

شکل ۱-۱۶. واکنش C- هتاریل نیترون با متیل اکریلات و وینیل استات..... ۲۹

شکل ۱-۱۷. اجزای واکنش دهنده (برای 2d، X نشان دهنده اتم سولفور است)..... ۲۹

شکل ۱-۱۸. اطلاعات آزمایشی واکنش DC-1,3 بین ایندنون و DANI..... ۳۲

شکل ۱-۱۹. پارامترهای هندسی محاسبه شده (B3LYP/6-311G**/B3LYP//6-311G*)..... ۳۳

مولکول ایندنون (۱) و ۳-۱ دو قطبی دیازومتان ۲، و N- متیل C- متوکسی کربونیل نیتریل ایمنین ۳ با اتم و گشتاور دو قطبی

مرتبط

شکل ۱-۲۰. پارامترهای هندسی (B3LYP/6-311G*) TS های..... ۳۴

(۶و۴) و محصولات افزایشی حلقه ای (۷و۵) برای واکنش ۱ بین ایندنون (۱) و دیازومتان (۲)، با گشتاور دو قطبی در پراتزها،

فرکانس ذهنی برای TS ها ارائه شده اند.

شکل ۱-۲۱. پارامترهای هندسی (B3LYP/6-311G*) TS های ۸ و..... ۳۶

محصولات افزایشی حلقه ای ۹ برای واکنش ۲ بین ایندنون و N- متیل C- متوکسی کربونیل نیتریل ایمنین با گشتاور دو

قطبی. در پراتزها، فرکانس ذهنی برای TS ها ارائه شده اند

شکل ۱-۲۲. پارامترهای هندسی TS های ۱۰ و محصولات افزایشی..... ۳۶

حلقه ای ۱۱ برای واکنش ۲ بین ایندنون و N- متیل C- متوکسی کربونیل نیتریل ایمنین با گشتاور دو قطبی. در پراتز فرکانس

ذهنی برای TS ارائه شده اند

شکل ۱-۲۳. LUMO ایندنون ۱ و HOMO دو قطبی های ۳ و ۲..... ۳۷

شکل ۱-۲۴. تصویر واکنش انرژی (انرژی های نسبی بین محصولات..... ۳۸

و اجزای واکنش دهنده (ΔE_r) و انرژی های فعالسازی (ΔE_a) برای دو واکنش بررسی شده DC-1,3 (مقادیر پراتز

برای ZPVE می باشند)

- شکل ۱-۲۵. ناحیه‌گزینی در واکنش ۱و۳- حلقه‌زایی ۴و۵- دی‌هیدرو-۱H-ایمیدازول ۳- اکسید ۱ با آلکین‌ها ۴۱
- شکل ۱-۲۶. درجه اول واکنش 1f با ۱۰ برابر کلروفرم 2e در 24°C ۴۲
- شکل ۱-۲۷. سرعت‌های ثابت واکنش‌های غیر حلقه‌ای N-الکیل - C- فنیل‌نیترون‌های ۵ با آلکین‌ها ۴۳
- شکل ۱-۲۸. ساختار بلورین (۲-ترت- بوتیل- ۳و۵- دی‌فنیل- ۲و۳- ۴۴
- دی‌هیدروایزوکسازول - ۴- ایل (فنیل - متانول 7b
- شکل ۱- ۲۹. وابستگی ثابت‌های سرعت k به قطبیت حلال (E) در ۴۵
- واکنش نیترون‌های 1f و 1e با آلکین‌های 2d و 2f
- شکل ۱- ۳۰. وابستگی خطی واکنش‌پذیری ($\log(k_x/k_H)$) نیترون‌های ۴۸
- ۱ استخلافی پارا - اریل (e-g) به ثابت‌های σ_p^+
- شکل ۱- ۳۱. تاثیر استخلاف α - هترو اتمیک بر فعالیت نیترون ۴۹
- شکل ۱- ۳۲. سطح انرژی واکنش حلقه‌زایی ۱و۳- دوقطبی 1a با 2a ۵۰
- محورهای مختصات پیوندهای C-C (r1) و C-I (r2) هستند (a) ساختار حالت گذار برای واکنش 1a با 2b. تعداد اتم‌ها مطابق با محصول است (b)
- شکل ۱- ۳۳. طرح رابطه مقادیر محاسبه شده DFT- E_A و مقادیر ۵۱
- آزمایشی $\ln(k_{exp})$ برای واکنش نیترون 1e با آلکین‌های ۲
- شکل ۱- ۳۴. ناحیه‌گزینی در افزودن نیتریل اکسیدهای ۱ به عنوان دوقطبی دوست ۵۴
- شکل ۱- ۳۵. شیمی ناحیه‌گزینی و فضاگزینی در حلقه‌زایی نیتریل اکسید ۱ به سیکلو پنتا دی ان ۶ ۵۵
- شکل ۱- ۳۶. حلقه‌زایی ۱و۳- دوقطبی نیتریل اکسید ۱ به سیکلو پنتادی ان 6a و مشتق 6b-d ۵۵
- شکل ۱-۳-۱. ساختار شماتیک حلقه‌زایی ۱و۳- دوقطبی در واکنش ۸۹
- 1, N- دی فنیل متانیمین اکسید با دوقطبی دوست‌های اتیلن و استیلن
- شکل ۳-۵. نمایش انرژی اجزای ترکیب شونده، کمپلکس فعال شده، و محصولات یک واکنش گرماده ۱۰۰

چکیده

در این تحقیق اثرات استخلافهای مختلف بر روی واکنش حلقه زایی او^۳-دوقطبی بین 1,N-دی متیل متانیمین اکسید به عنوان دوقطبی با دوقطبی دوست های اتیلن و استیلن در فاز گازی با استفاده از تئوری تابع چگال (DFT) در سطح B3LYP و مجموعه پایه های 6-31G* و 6-31+G* مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور از ده استخلاف مختلف و هر کدام در موقعیتهای پارای حلقه فیل نیترون (دوقطبی) استفاده شده است.

بررسی داده‌ها نشان می‌دهد که به ازای کلیه استخلافها در اکثر موارد استخلاف NO₂ برای Ph₁ و استخلاف CN برای Ph₂ پایدارترین محصول ترمودینامیکی و استخلاف NO₂ پایدارترین محصول سینتیکی را تشکیل می‌دهد.

بررسی اثر استخلاف بوسیله معادله هامت نشان می‌دهد که سرعت واکنش به وسیله استخلافهای الکترون کشنده (CHO, CN, NO₂) افزایش یافته و به وسیله استخلافهای الکترون دهنده (NH₂, OH) کاهش می‌یابد.

مقدار *p* برای دوقطبی دوست اتیلن بیشتر از دوقطبی دوست استیلن است، بنابراین میزان حساسیت واکنش حلقه زایی او^۳-دوقطبی بین 1,N-دی متیل متانیمین اکسید با اتیلن به اثرات استخلاف بیشتر است

فصل اول

مقدمه و تعاریف اولیه - اوتو پطری

۱-۱- واکنش های پری سیکلی

یقیناً ساختار الکترونی کمپلکس حالت گذار هر واکنش، منحصرأً مختص به خود همان واکنش است اما در دسته ای از واکنش ها شکل های فضایی - الکترونی گوناگونی وجود دارند که این شکل ها برای هر یک از حالات گذار که خود مشخص کننده هر مرحله از آن سلسله مراحل است مشترک خواهند بود. برای مثال، کلیه واکنش های SN2 آلکیل هالیدها دارای شباهت هایی در موقعیت هندسی هسته دوست، مرکز با کمبود الکترون، گروه ترک کننده و توزیع بار در میان این گروه ها در کمپلکس فعال شده هستند. حالات گذرای واکنش های آلی را می توان در یکی از سه طبقه بزرگ زیر قرار داد.

۱- قطبی (مستلزم جدایی یا توزیع بار است).

۲- رادیکال آزاد (مستلزم تولید یا انتقال الکترون های جفت نشده است).

۳- هم قطبی^۲ (نه قطبی و نه رادیکالی است).

تعدادی از واکنش های آلی همزمان مهم که از طریق حالات گذرای هم قطبی پیش میروند عبارتند از : واکنش دیلز - آلدِر، نوآرایی کوپ^۳ و نوآرایی کلایزن^۴. (این فرایندها در واقع موارد ویژه ای از یک دسته واکنش هایی

است که به نام فرایندهای پریسیکلی معروفند). [۱]

مواردی از واکنش های پری سیکلی که از طریق حالت گذار قطبی پیش می روند نیز گزارش شده اند.

واکنش های پری سیکلی دارای سه سیمای مشترک دیگر نیز هستند:

۱- معمولاً در میان مواد اولیه و محصولات، حداقل یک مولکول غیر اشباع وجود دارد.

-
- 1- Pericyclic
 - 2- Isopolar
 - 3- Cope
 - 4- Claisen

۲- واکنش‌ها مستلزم تشکیل یا گسستن پیوند های σ و مصرف یا تولید پیوند های π هستند.

۳- واکنشگرها از یک حالت گذرای مزدوج حلقوی عبور می کنند. [۲]

واکنش های پری سیکلی را می توان به چند دسته تقسیم نمود که عبارتند از:

- واکنش های الکتروسیکلی^۱

- واکنش های حلقه زایی^۲

- واکنش های چله تروپی^۳

- واکنش های سیگما تروپی^۴

۱-۲- واکنش های حلقه زایی

حلقه زایی ۳و۱- دوقطبی^۵ یک روش عالی برای ساخت حلقه های پنج عضوی فراهم می آورد زیرا انواع بسیاری از ۳و۱- دوقطبی ها وجود دارند و این ترکیبات دستخوش افزایش به پیوندهای چندگانه کربن - کربن با پیوندهای چندگانه حاوی هترواتم می شوند. هر ۳و۱- دوقطبی یک سیستم الکترونی π سه اتمی با ۴ الکترون π غیر مستقر بر روی این سه اتم است. نام ۳و۱- دوقطبی به این دلیل انتخاب شده است که امکان نوشتن ساختارهای رزونانسی الکترون - جفت شده برای این گروه بدون لحاظ کردن بارها وجود ندارد. در هر حال این موضوع نشان دهنده این نیست که این مواد به صورت اختصاصی قطبی هستند زیرا بارها مستقر هستند.

1-Electrocyclic

2-Cycloaddition

3-Cheletropic

4- Sigmatropic

5- 1,3 dipolar cycloaddition

ترکیبات sp^3 -دوقطبی حاوی یک هترو اتم به عنوان اتم مرکزی می باشند. این اتم می تواند دارای هیبرید sp یا sp^2 باشد بسته به این که یک پیوند دوگانه عمود بر سیستم π غیر مستقر وجود داشته یا وجود نداشته باشد. دو نوع از sp^3 -دوقطبی ها در شکل ۱-۱ نشان داده شده اند.



شکل ۱-۱. دو نوع sp^3 -دوقطبی: (الف) با یک پیوند دوگانه عمودی (ب) بدون پیوند دوگانه عمودی.

sp^3 -دوقطبی ها که به آسانی دستخوش واکنش های حلقه زایی می شوند در جدول ۱-۱ فهرست شده اند. شش نوع اول دوقطبی های از نوع (الف) می باشند که معمولاً یک اتم مرکزی با هیبرید sp دارند اما انواعی هم به راحتی خم می شوند واز انتها واکنش حلقه زایی انجام می دهند. انواع دیگر sp^3 -دوقطبی ها از نوع (ب) هستند. اوزون که به عنوان sp^3 -دوقطبی از نوع (ب) عمل می کند و دستخوش حلقه زایی به آلکن ها می گردد از جدول ۱-۱ حذف گردیده است زیرا محصولات حلقه زایی (اوزونیدهای اولیه) بسیار ناپایدار بوده و جدا نشده اند.

ترکیباتی که می توانند با این مواد در واکنش های حلقه زایی ترکیب شوند دوقطبی خواه نامیده می شوند. این ترکیبات شامل گروه های عامل غیر اشباع مانند $C=C$ ، $C \equiv C$ ، $C=N$ ، $C \equiv N$ ، $C=O$ ، $C=S$ می باشند. بدین ترتیب ترکیب های ممکن فراوانی از sp^3 -دوقطبی ها و دو قطبی خواه ها وجود دارند. اما احتمالاً همه آنها روش های مفید و عملی برای سنتز هتروسیکل ها فراهم نمی کنند. برای تصمیم گیری در مورد این که کدام عضو برای واکنش مفیدترین است باید بتوانیم مطالب زیر را برآورد کنیم: (۱) واکنشگری اجزای واکنش تحت یک سری شرایط (۲) حالت انتخابی واکنش در مواردی که ممکن است بیش از یک ایزومر تشکیل شود.