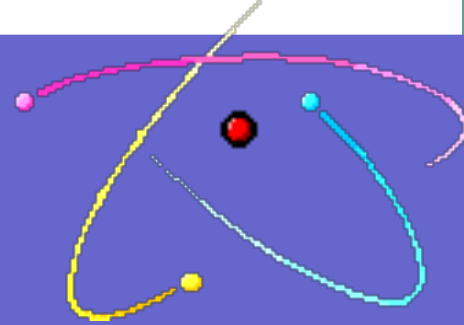


STEREOKİMYA



Prof. Dr. Yavuz TAŞKESENLİGİL
Atatürk Üniversitesi, Kazım Karabekir Eğitim
Fakültesi, MFBE Bölümü, Kimya Eğitimi
Anabilim Dalı Öğretim Üyesi

Stereokimya

- **Stereokimya**, moleküllerin uzayda incelenmesini konu edinen bir kimya dalıdır.
- Bir molekül içinde atomların uzayda birbirlerine göre nasıl düzenlenmiş olduklarının incelenmesidir.
- Stereokimya'nın kendine özgü bir **terminolojisi** vardır.
- Bu bölümde; stereoizomer, enantiomer, diastreomer, konfigürasyon, konformasyon, konstitüsyon vb onlarca teknik terim kullanılır.

Geometrik İzomeri

- Bilinen birçok izomeri çeşidinden biri de 'geometrik izomeri'dir.
- Geometrik izomeri, moleküllerdeki değişmezlikten kaynaklanır ve yalnızca iki bileşik sınıfında görülür.
- Bunlar **alkenler** ve **halkalı organik bileşikler**dir.
- Moleküller hareketsiz, durgun tanecikler değildir.
- Bunlar hareket ederler, dönerler ve bükülürler.

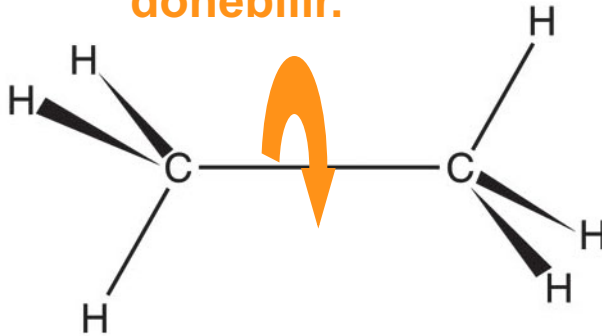
Geometrik İzomeri

- C-C tekli bağı etrafında, bağlı atom yada gruplar istenilen açıda serbestçe dönerler.
- Buna karşın, C=C çifte bağı etrafında, bağlı atom yada gruplar, π -bağı kopmaksızın dönemezler.
- π -Bağının kopması için gerekli enerji miktarı yaklaşık 68 kcal/mol olup oda sıcaklığında sağlanamaz.
- Bundan dolayı çift bağ karbonlarına bağlı gruplar uzayda birbirlerine göre sabit kalırlar.

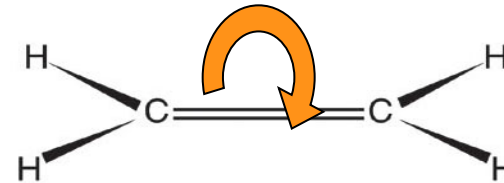
Alkenlerde Geometrik İzomeri

- Alkenlerde çift bağ çevresinde bağlı atom yada gruplar **serbestçe dönemezler**.
- Bu durum, alkenlerde geometrik izomerlerin oluşumuna yol açar.

C-C σ -bağı etrafında atomlar serbestçe dönebilir.



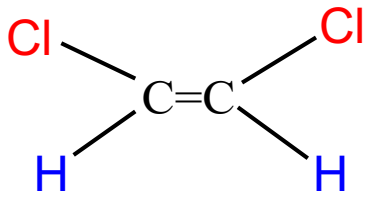
π -bağı, C=C etrafında dönmeyi engelliyor.



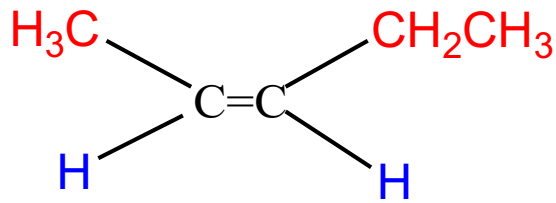
Alkenlerde Geometrik İzomeri

- Bir alkende geometrik izomerlerin olması için;
- ✓ Çift bağ karbonlarına bağlı atom yada grupların **farklı olması**,
- ✓ Her iki çift bağ karbonuna bağlı **en az iki atom yada grubun aynı olması** gerekir.

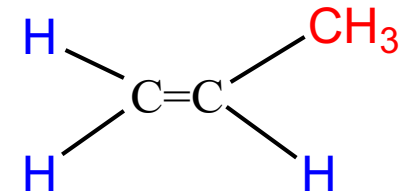
Alkenlerde Geometrik İzomeri



1,2-dikloreten



2-penten



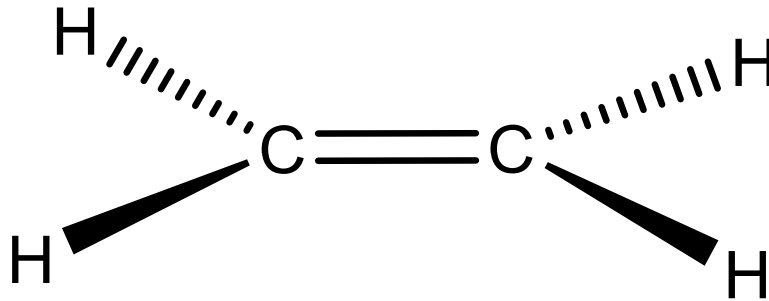
propen

geometrik izomer mümkün

geometrik izomer yok

Alkenlerde Geometrik İzomeri

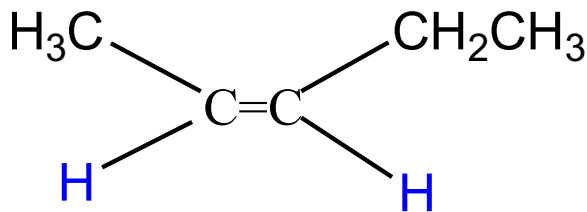
- Alken'lerde çift bağ karbonları, sp^2 melezleşmesi yaptığından, çift bağ karbonları ve bunlara bağlı atomlar aynı düzlem içerisinde bulunurlar.



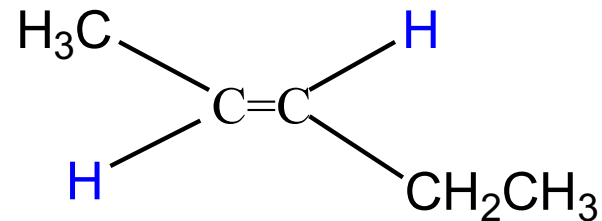
düzlemsel geometri

Alkenlerde Geometrik İzomeri

- Çift bağ karbonlarına bağlı özdeş atom yada gruplar, çift bağ düzleminin aynı tarafında ise geometrik izomer **cis**, değilse geometrik izomer **trans**'dir.
- Cis-öneki latince'de **aynı yanda** ve trans öneki ise **çapraz** anlamına gelmektedir.



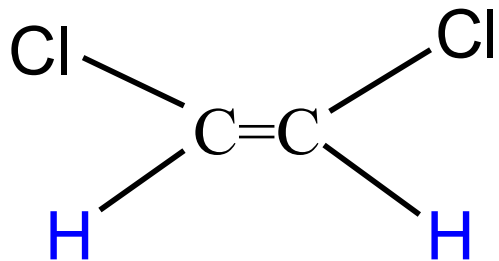
cis-2-penten



trans-2-penten

Alkenlerde Geometrik İzomeri

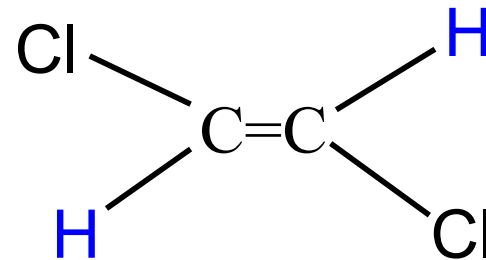
- Geometrik izomerler, farklı bileşikler olup tüm **fiziksel özellikleri** ve çoğu kimyasal özellikleri farklıdır.



cis-1,2-dikloreten

$$k_n = 60 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\mu > 0 \text{ D}$$



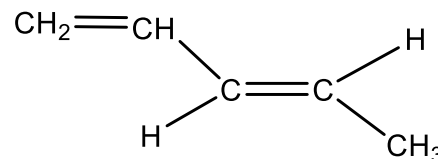
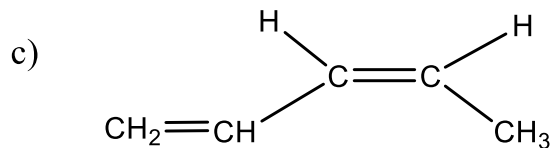
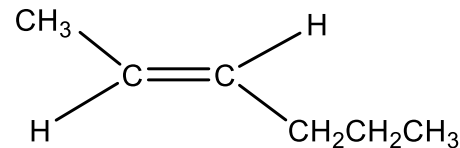
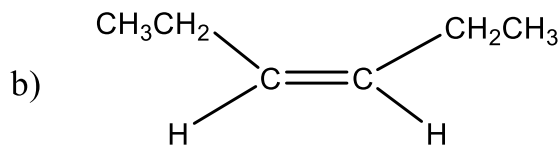
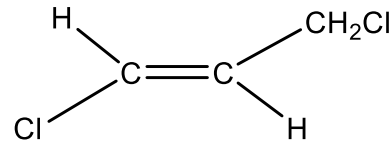
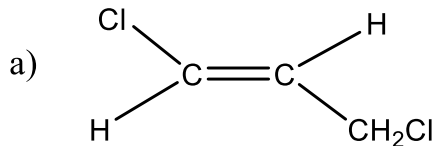
trans-1,2-dikloreten

$$k_n = 48 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\mu = 0 \text{ D}$$

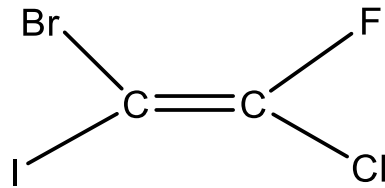
Alkenlerde Geometrik İzomeri

- Soru:** Aşağıda yapı formülleri verilen bileşik çiftlerini, yapısal izomerler, geometrik izomerler yada aynı bileşik olarak belirleyiniz.



(E) ve (Z) Adlandırma Sistemi

- Alken'lerde çift bağ karbonlarına dört farklı atom yada grup bağlı olduğunda da, yine bir çift geometrik izomer söz konusudur.
- Ancak bu gibi durumlarda izomerler, *cis* yada *trans* şeklinde adlandırılmaz.
- Örneğin aşağıda formülü yazılı alken, *cis* yada *trans* olarak adlandırılmaz.



cis yada trans ?

(E) ve (Z) Adlandırma Sistemi

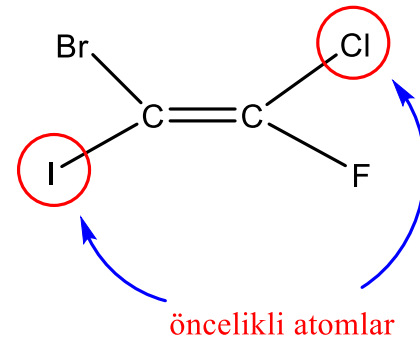
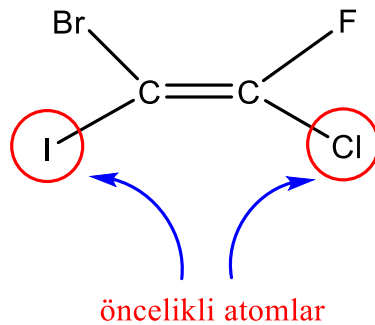
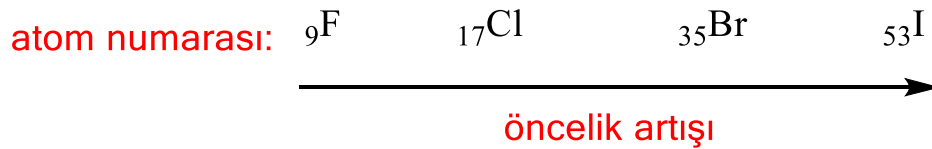
- Bu tür geometrik izomerleri adlandırmak için (E) ve (Z) sistemi adı verilen daha genel bir adlandırma sistemi geliştirilmiştir.
- (E) ve (Z) adlandırma sistemi, çift bağ karbonlarına bağlı atom yada grupların öncelikliği esasına dayanır.
- Öncelikli atomlar yada gruplar, düzlemdeki çift bağ karbonlarına aynı taraftan bağlı iseler izomer (Z)'dir.
- Değilse, yani öncelikli atomlar yada gruplar çift bağ karbonlarına farklı taraftan bağlı iseler, geometrik izomer (E)'dir.

(E) ve (Z) Adlandırma Sistemi

- **Z harfi**, Almanca kökenli ve birlikte, beraber anlamlarına gelen 'Zusammen' kelimesinden ve **E harfi** ise Almancada karşıt, zıt, çapraz anlamlarına gelen 'Entgegen' kelimesinin ilk harfinden alınmadır.
- Öncelik, çift bağ karbonlarına doğrudan bağlı bağlı atomların atom numaralarına göre yapılır.
- Daha büyük atom numaralı atom, atom numarası küçük olana göre önceliklidir.

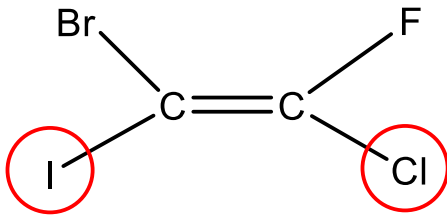
(E) ve (Z) Adlandırma Sistemi

- Brom, flor, iyot ve klor atomlarının bağlı olduğu alken'de; iyot atomu brom'dan ve klor atomu da flor'dan önceliklidir.

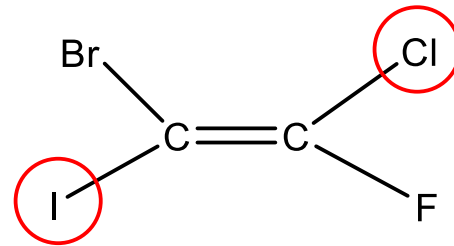


(E) ve (Z) Adlandırma Sistemi

- Bu iki izomerik alken, (E) ve (Z)-adlandırma sisteminde, aşağıdaki gibi isimlendirilir.



(Z)-1-brom-2-flor-1-iyot-2-kloreten



(E)-1-brom-2-flor-1-iyot-2-kloreten

(E) ve (Z) Adlandırma Sistemi

- Önceliği belirlemede bir dizi kural geliştirilmiştir. Bu kurallar:
 1. Daha önce belirtildiği gibi, çift bağ karbonuna bağlı ilk atomlar farklı olduğunda öncelik, atom numarasına göre yapılır ve atom numarası büyük olan önceliklidir.



(E) ve (Z) Adlandırma Sistemi

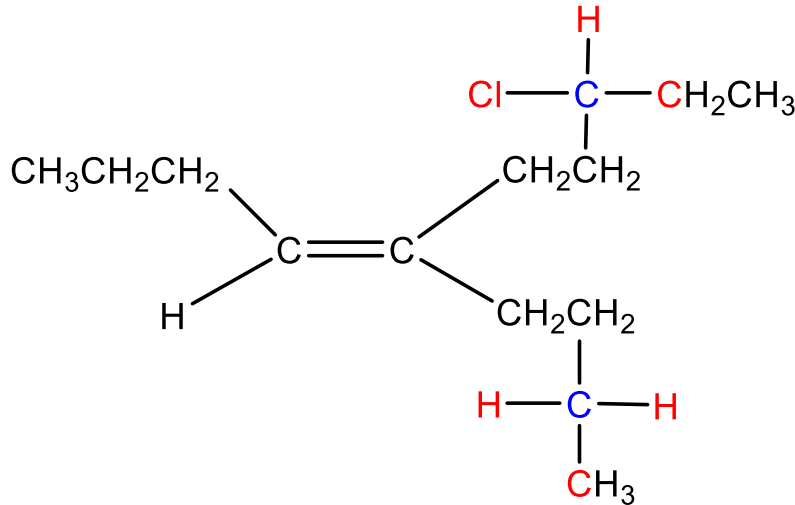
2. Çift bağ karbonuna aynı elementin iki izotopu bağlı olduğunda, öncelik kütle numarasına göre yapılır. Kütle numarası büyük olan izotop öncelik alır.

Örneğin:



(E) ve (Z) Adlandırma Sistemi

3. Çift bağ karbonuna bağlı ilk atomlar aynı olduğunda, önceliğin belirlenmesi için daha sonraki atomların atom numaraları kullanılır. Bunlarda aynı ise, zincir boyunca ilk farklı durum önceliği belirler.



(Z)-5-*n*-butil-8-klor-4-deken

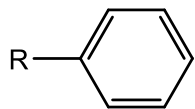
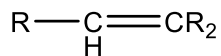
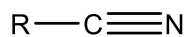
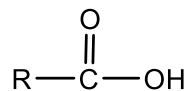
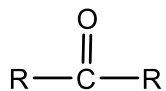
(E) ve (Z) Adlandırma Sistemi

4. İkili yada üçlü bağ içeren atomların önceliği, bunların tek bağlı eşdeğerlerine göre yapılır. Çift bağlı atomlar iki tek bağlı atom gibi, üç bağlı atomlar üç tek bağlı atom gibi düşünülür.

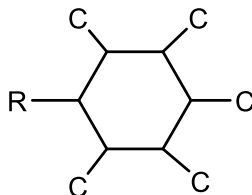
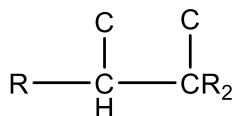
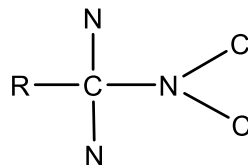
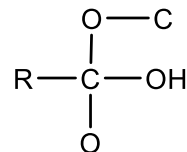
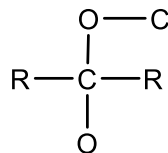
Aşağıda bunların örnekleri görülmektedir.

(E) ve (Z) Adlandırma Sistemi

Yapı

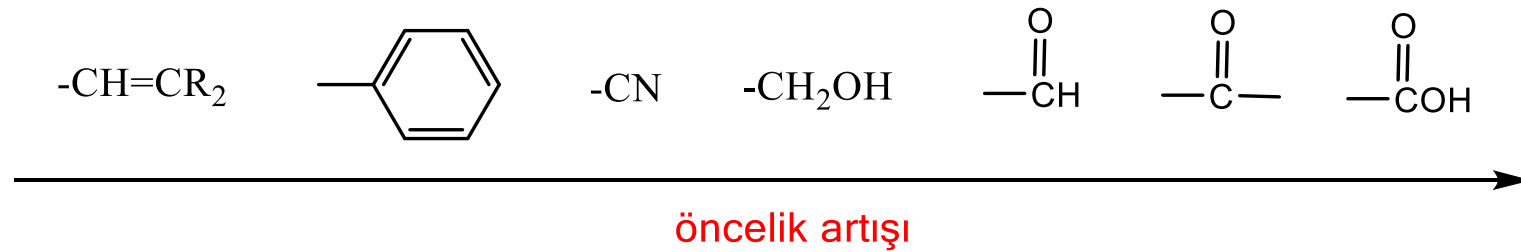


Öncelik Eşdeğeri



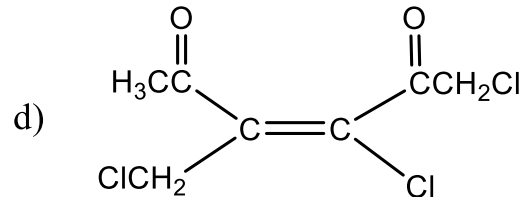
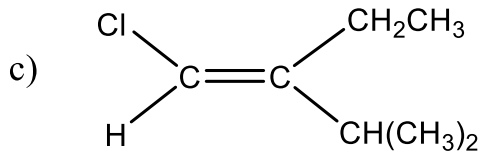
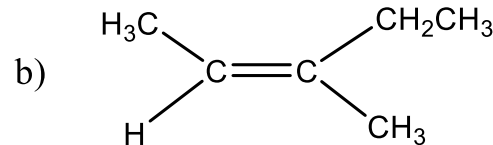
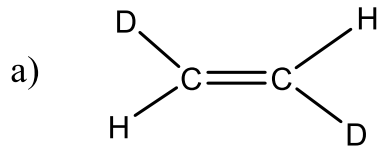
(E) ve (Z) Adlandırma Sistemi

- Bu kurala göre, bazı grupların önceliği şu sırayı izler:



(E) ve (Z) Adlandırma Sistemi

- **Soru:** Aşağıdaki alken izomerlerinin her birini, (E) yada (Z) olarak belirleyiniz.



- **Soru:** Aşağıda adları verilen bileşiklerin formüllerini yazınız.

a) (E)-1-klor-2-etil-1-flor-1,3-buadien

b) (Z)-2-klor-2-butenal

Halkalı Bileşiklerde Geometrik İzomeri

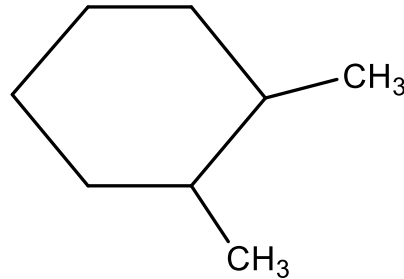
- Çift bağ çevresinde dönmenin engellenmiş olmasının geometrik izomeriye neden olduğu daha önce ifade edilmişti.
- Halkalı bileşiklerde halka karbonlarına bağlı atomlar yada grublar, halka merkezinden geçecek şekilde, halkayı oluşturan sigma bağları çevresinde serbestçe dönemezler.
- Halka sekiz yada daha fazla sayıda karbon atomu içermedikçe, van der Waals itmeleri bu oluşumu engeller.

Halkalı Bileşiklerde Geometrik İzomeri

- Organik bileşiklerde daha çok beş ve altı üyeli halkalarla karşılaşılır.
- Bu nedenle halkalı bileşiklerde geometrik izomeri, daha çok altı ve daha az sayıda karbon bulunduran halkalar üzerinde ve **halkalar düzlemsel kabul edilerek** tartışılacak.
- Gerçekte siklopropan halkası hariç diğer halkalar düzlemsel değildir.

Halkalı Bileşiklerde Geometrik İzomeri

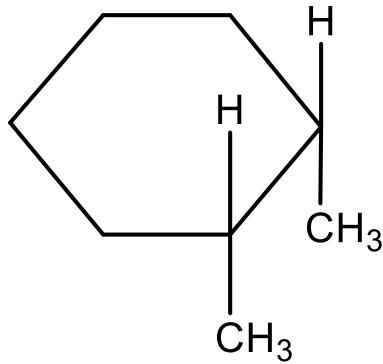
- Halka karbonlarına bağlı iki grup, düzlemsel kabul edilen halka karbonlarına aynı yönden bağlı iseler geometrik izomer *cis*-, farklı taraftan bağlı iseler *trans*'dir.
- Bu durumu; 1,2-dimetilsikloheksan molekülünü örnek vererek gösterebiliriz.



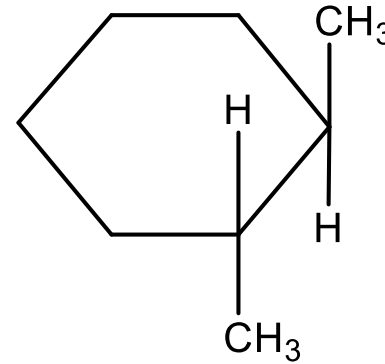
1,2-dimetilsikloheksan

Halkalı Bileşiklerde Geometrik İzomeri

- *cis-*, ve *trans*-1,2-Dimetilsikloheksan'lar



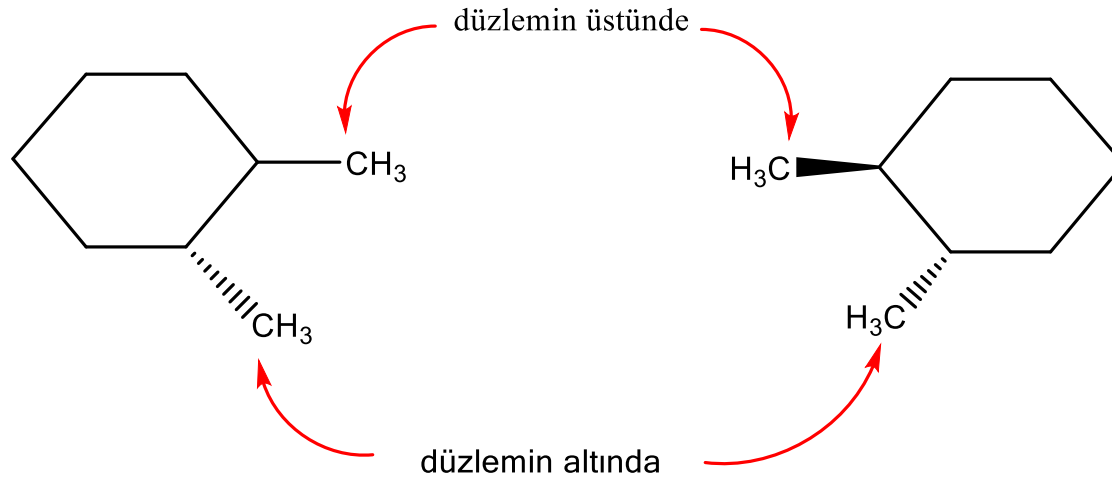
cis-1,2-dimetilsikloheksan



trans-1,2-dimetilsikloheksan

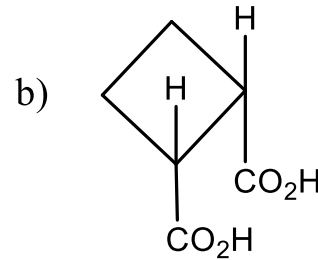
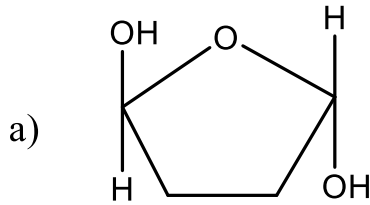
Halkalı Bileşiklerde Geometrik İzomeri

- Grupların halkaya bağlanış yönleri farklı şekillerde de gösterilebilir.
- Halka düzlemine alt taraftan bağlı gruplar kesikli çizgi, üst taraftan bağlı gruplar ise düz çizgi yada kalın kama şeklinde çizgi ile gösterilebilir.



Halkalı Bileşiklerde Geometrik İzomeri

- **Soru:** Aşağıdaki bileşiklerin her birini *cis* yada *trans* olarak belirtiniz.



- **Soru:** 2-İzopropil-5-metilsikloheksanol'ün geometrik izomerlerinin formüllerini yazınız (boğaz pastillerinde, sigarada, şeker ve sakızlarda kullanılan **mentol**, bu izomerlerden biridir).

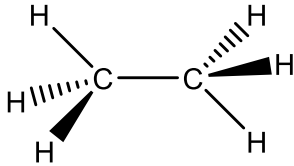
Açık-Zincirli Bileşiklerde Konformasyon

- Açık zincirli (halkalı yapıda olmayan) bileşiklerde, C-C sigma bağı çevresinde bağlı atom yada gruplar istenilen açıda serbestçe dönebilirler.
- Bu dönmeler sonucu meydana gelen yapılara, konformasyon yada konformer (konformasyonel izomerler anlamına) denir.
- Konformerler oda sıcaklığında birbirlerine kolayca dönüşürler ve genelde saf olarak ayrılamazlar.

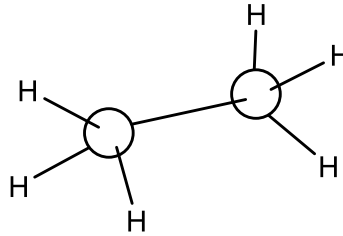
Açık-Zincirli Bileşiklerde Konformasyon

- Konformasyonları göstermede başlıca üç çeşit formül kullanılır. Bunlar:
 - Üç boyutlu formüller,
 - Top-çubuk formülleri ve
 - Newman izdüşüm formülleri.

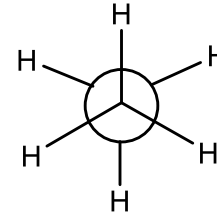
etan molekülünün(CH_3CH_3):



üç boyutlu formülü



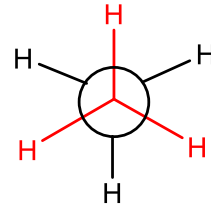
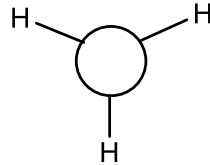
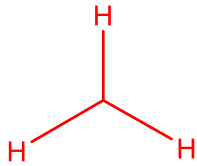
top-çubuk formülü



Newman izdüşüm formülü

Açık-Zincirli Bileşiklerde Konformasyon

- Konformasyonları göstermede en kullanışlı formüller, Newman izdüşüm formülleridir.
- Newman izdüşüm formüllerinde molekülün yalnızca iki karbonu arka arkaya getirilir.
- Öndeki karbondan arka karbona bakıldığında molekülün kağıda yada tahtaya düşen izdüşümü Newman izdüşümü'dür.

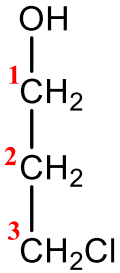


Açık-Zincirli Bileşiklerde Konformasyon

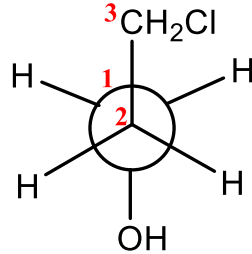
- Newman izdüşüm formülleri, ikiden fazla karbon atomu bulunduran moleküller için de çizilebilir.
- İzdüşüm formülünde bir anda yalnızca iki karbon atomu gösterilebildiğinden, bir molekül için birden fazla Newman izdüşüm formülü yazılabilir.
- Örneğin, 3-klorpropanol için iki tane izdüşüm formülü yazılabilir.

Açık-Zincirli Bileşiklerde Konformasyon

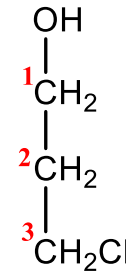
- 3-Klorpropanol molekülü için muhtemel Newman izdüşüm formülleri:



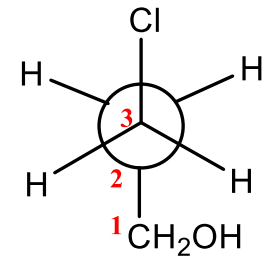
3-klor-1-propanol



Newman izdüşümü



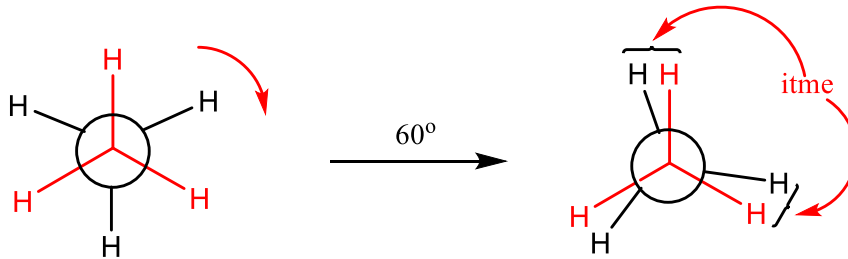
3-klor-1-propanol



Newman izdüşümü

Açık-Zincirli Bileşiklerde Konformasyon

- C-C sigma bağı etrafında dönme süreklidir.
- Newman izdüşüm formüllerinde ön karbon sabit tutulup arka karbon saat yönünde 60° çevrildiğinde, sınır (uç) konformasyonlar elde edilir.
- Etan molekülü için sadece iki sınır konformasyon (çapraz ve çakışık) söz konusudur.

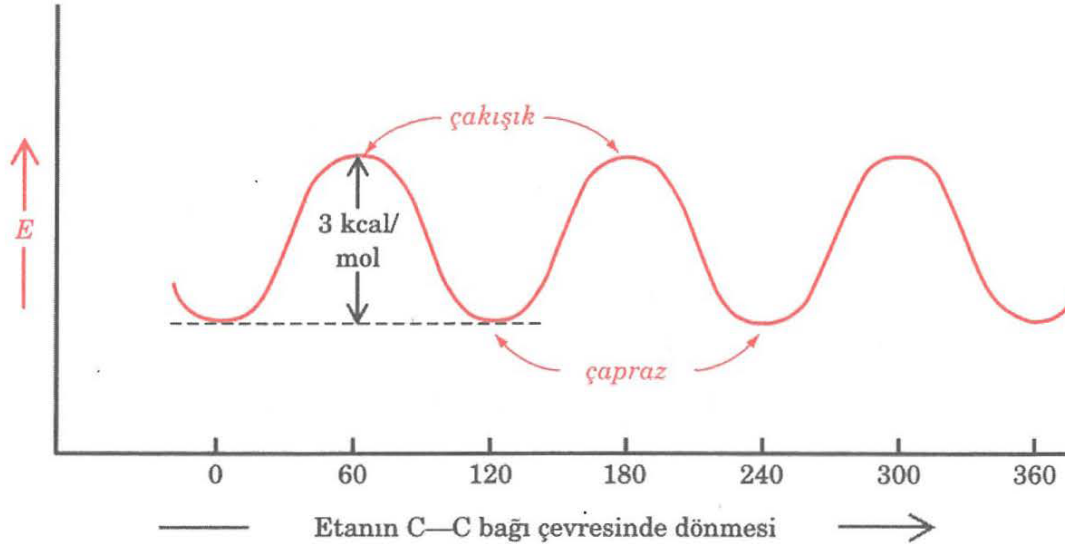


Açık-Zincirli Bileşiklerde Konformasyon

- Çakışık konformerde hidrojenler birbirlerine yakın olduklarından birbirlerini iteceklerdir.
- Çapraz konformasyonda hidrojenler birbirlerinden uzak olduklarından itmeler az ve bu konformer daha kararlıdır.
- Hesapsal incelemeler, çakışık konformasyonun çapraz konformasyondan 3 kcal/mol daha yüksek enerjili olduğunu (daha az kararlı) göstermiştir.
- Oda sıcaklığında bu enerji fazlasıyla sağlandığından (oda sıcaklığının sağladığı enerji miktarı, yaklaşık 22 kcal/mol) C-C sigma bağı etrafında dönmeler sürekli olur.

Açık-Zincirli Bileşiklerde Konformasyon

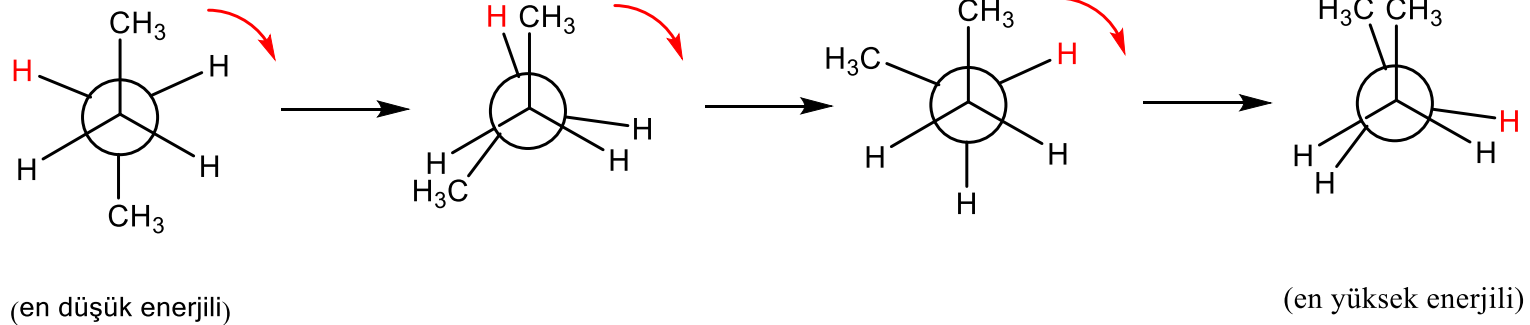
- Ancak herhangi bir anda etan molekülleri, daha çok çapraz konformasyonda bulunmayı yeğler.
- Etan'ın C-C sigma bağı etrafında dönmesine ilişkin enerji değişimleri grafikte görülmektedir.



Açık-Zincirli Bileşiklerde Konformasyon

- Butan molekülü ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) için dört tane sınır konformasyon söz konusudur.
- Bu konformasyonlardan ikisi çapraz ikisi ise çakışık şeklindedir.

Butan'ın $\text{C}_2\text{-C}_3$ sigma bağı etrafında dönme (arkadaki karbon dönmekte):

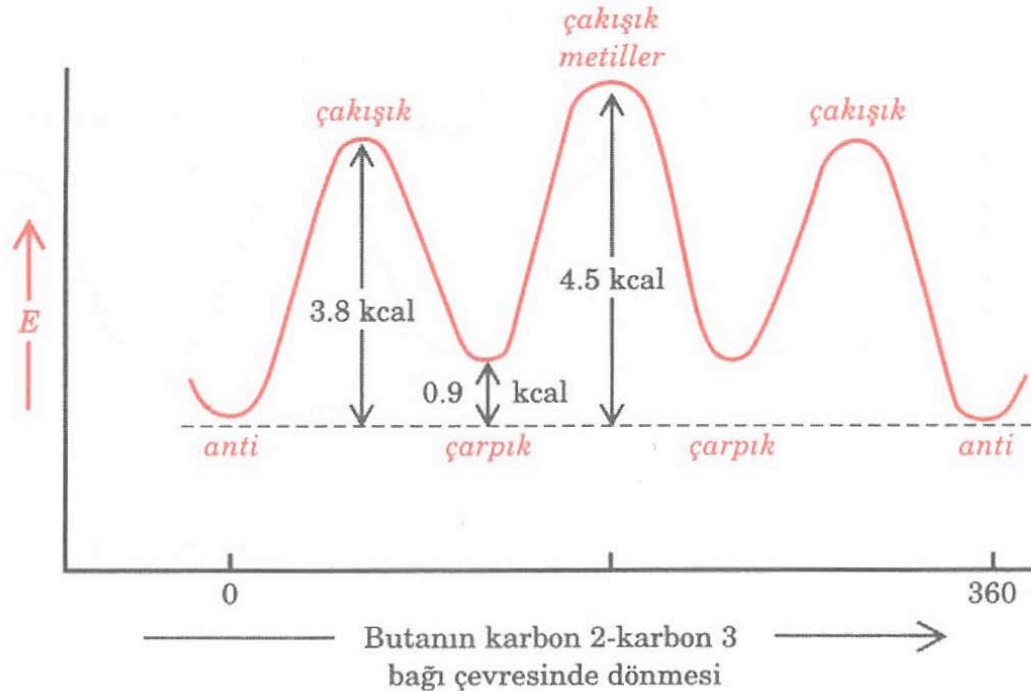


Açık-Zincirli Bileşiklerde Konformasyon

- Hacimli grupların (metil grupları) birbirlerinden maksimum uzaklıkta oldukları çapraz konformasyona *anti* değerine ise **çarpık (gouche)** konformasyon adı verilir.
- Hacimli grupların yüz-yüze geldiği konformerde (**çakışık metiller**) itmeler en fazla olup en yüksek enerjilidir.
- En düşük enerjili konformer ise hacimli grupların birbirinden en uzak oldukları *anti* konformerdir.

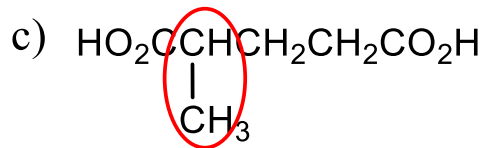
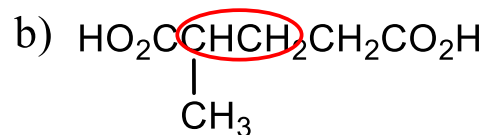
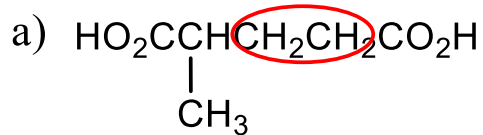
Açık-Zincirli Bileşiklerde Konformasyon

- Butan'ın sınır konformasyonlarının enerji değişimleri:



Açık-Zincirli Bileşiklerde Konformasyon

- **Soru:** a) 1-Brom-2-kloretan'ın ve b) 3-hidroksipropanoik asidin ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$), *anti* ve çarpık konformasyonlarının Newman izdüşüm formüllerini çiziniz.
- **Soru:** Aşağıdaki bileşiklerin anti konformerleri (varsa) için Newman izdüşüm formüllerini çiziniz. İzdüşümün merkezi olarak çember içine alınan karbonları alınız.



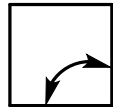
Halkalı Bileşiklerde Konformasyon

- 1885'te Alman kimyacı Adolf von Baeyer, halkalı bileşiklerde halkaların düzlemsel olduğu kuramını ileri sürdü.
- Baeyer, halkalı bileşiklerin bir çokgende olması gereken iç açılara sahip olduğunu ve siklopentan dışında bütün halkaların gerilimli olacaklarını ön görüyordu.

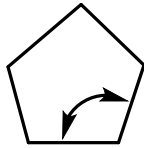
Baeyer'e göre bağ açıları:



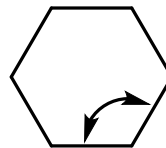
60°



90°



108°



120°

Halkalı Bileşiklerde Konformasyon

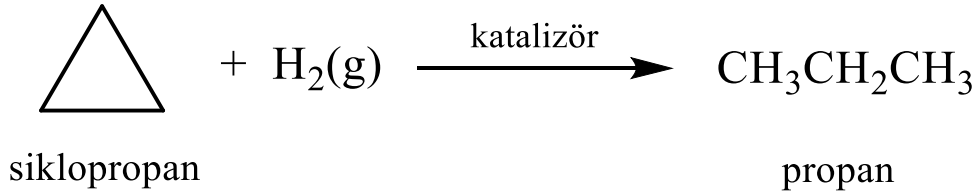
- Buna neden olarak da, bağ açılarının tetrahedral açıdan ($109,5^\circ$) küçük yada büyük olmalarını gösterdi.
- Baeyer'e göre en kararlı halka beşli halkadır. Çünkü beşli halkada bağ açısı (108°), $109,5^\circ$ ye çok yakındır.
- Baeyer, diğer halkaların gerilimli ve kimyasal tepkimelere daha yatkın olacaklarını belirtmektedir .

Halkalı Bileşiklerde Konformasyon

- Baeyer'in kuramı bütünüyle doğru değildir.
- Baeyer'in kuramına en iyi uyan sikloalkan siklopropan'dır.
- Günümüzde, siklopropan'ın düzlemsel yapıda ve bağ açılarının 60° olduğu bilinmektedir.
- Siklopropan, mevcut halkalı bileşikler içerisinde en karasız ve en yüksek enerjili olanıdır.
- Bundan dolayı sikloalkanlar içerisinde kimyasal tepkimelere karşı en yatkın olanıdır.

Halkalı Bileşiklerde Konformasyon

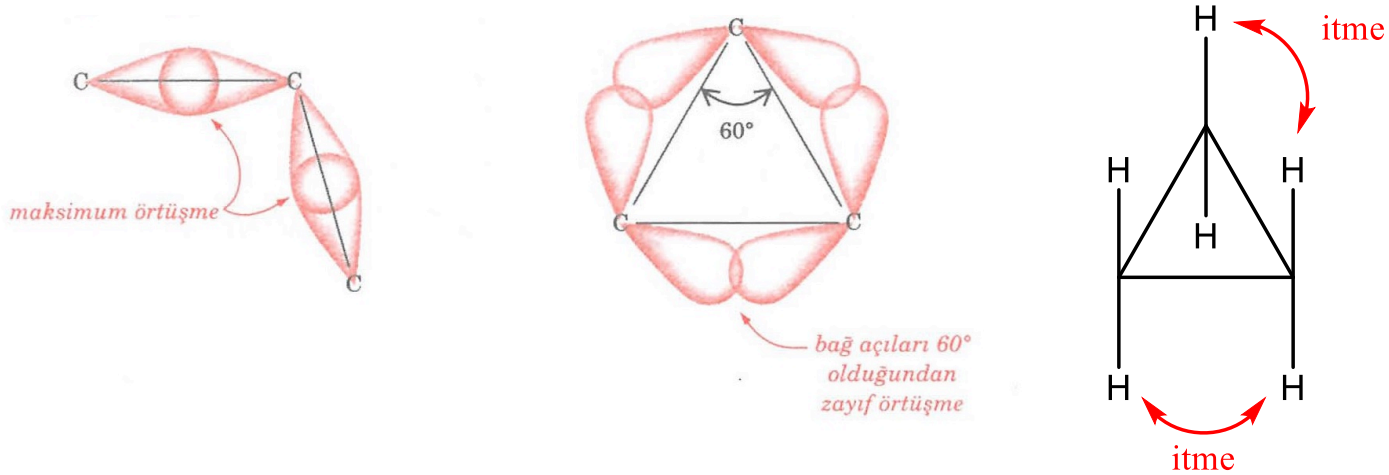
- Siklopropan, doymamış yapıdaki hidrokarbonlar gibi, hidrojen gazı ile katalizör eşliğinde katılma tepkimesi vererek kolayca halka açılmasına uğramaktadır.



- Siklopropan halkasını kararsız ve yüksek enerjili kılan sebeplerden biri açı gerilimi ve diğeri de düzlemdeki halka karbonlarına bağlı hidrojenlerin yüz yüze gelmesi sonucu oluşan elektrostatik itmelerdir (torsiyonal gerilim).

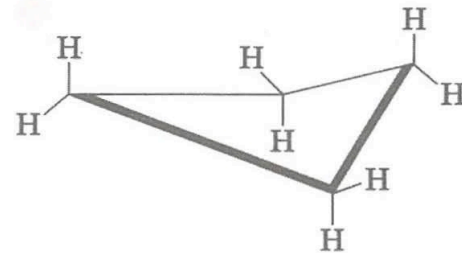
Halkalı Bileşiklerde Konformasyon

- Siklopropan molekülünde bağ açıları 60° olduğundan halkadaki karbonların sp^3 melez orbitalleri, tam bir örtüşme yapamaz.
- Çünkü sp^3 melez orbitalleri arasındaki açı $109,5^\circ$ dir. Bu durum molekülü kararsız kılmaktadır.



Halkalı Bileşiklerde Konformasyon

- **Siklobutan halkası** tamamen düzlemsel değildir.
- Düzlemsel olsaydı hidrojen-hidrojen itmeleri maksimum olacaktı.
- Hidrojen itmelerini azaltmak için halka karbonlarından biri, düzlem dışına çıkarak bükümlü bir yapıya bürünmüştür.
- Siklobutanın bu bükümlü yapısı, **kelebek'e benzediği için** bu adla anılmaktadır.



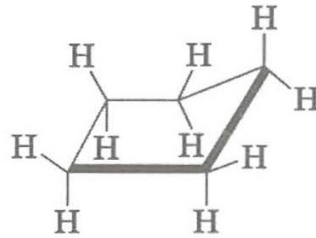
*siklobutanın
kelebek şekli*

Halkalı Bileşiklerde Konformasyon

- Siklobutan, hem açı gerilimine (bağ açıları 90° ye yakın) hem de torsiyonal gerilime (düzlemdeki halka karbonlarına bağlı hidrojen atomları arasındaki elektrostatik itmeler) sahiptir.
- Sonuç olarak siklobutan, siklopropan kadar olmasa da yüksek enerjili ve kararsız bir moleküldür.

Halkalı Bileşiklerde Konformasyon

- **Siklopentan molekülü** de düzlemsel yapıda değildir.
- Halka karbonlarından biri düzlem dışına çıkarak bükümlü bir yapı kazanmıştır.
- Bu bükümlü yapı, **açılmış bir zarfa benzemektedir.**
- Siklopentan, çok az açı gerilimine (bağ açıları 108° civarında) ve torsiyonal gerilime sahip olup sikloheksan kadar olmasa da kararlı bir moleküldür.



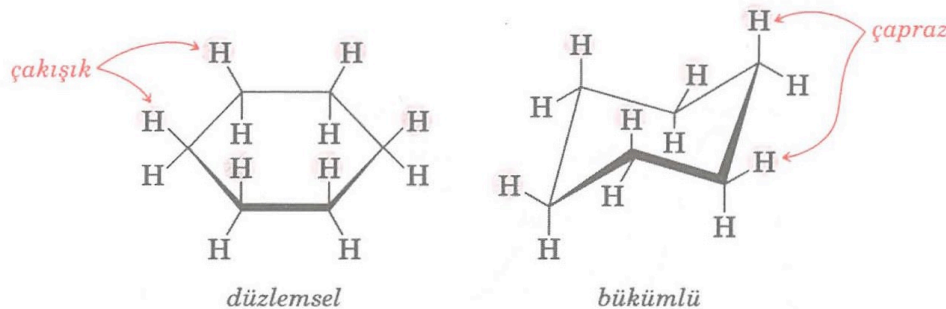
*siklopentanın
zarf şekli*

Halkalı Bileşiklerde Konformasyon

- **Sikloheksan** ve daha büyük halkalı moleküller için Baeyer'in kuramı geçerli değildir.
- Böyle büyük halkalar düzlemsel değil, bükülmüş yapıdadırlar ve kimyasal tepkimelere karşı oldukça ilgisizdirler.
- Sikloheksan halkası ya tek başına yada kaynaşık halka sistemlerinde bulunur ve tüm halka sistemlerinin en önemlisidir.
- Bu nedenle doğal bileşiklerin yapısında en çok bulunan halka sistemlerinden biridir.

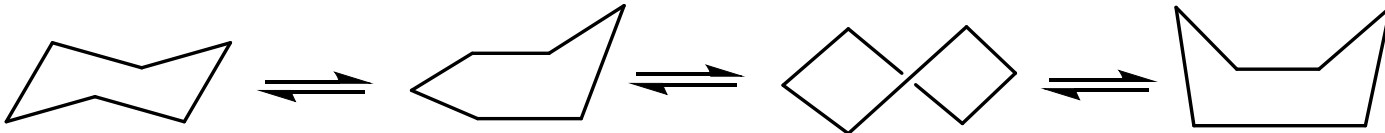
Halkalı Bileşiklerde Konformasyon

- Sikloheksan halkası düzlemsel değildir.
- Düzlemsel olsaydı halka karbonlarına bağlı hidrojenlerin tümü çakışık olacaktı ve hidrojen-hidrojen itmeleri maksimum olacaktı.
- Sikloheksan halkası bükümlü yapıdadır ve bu yapıda bütün hidrojenler çaprazdır.



Halkalı Bileşiklerde Konformasyon

- Sikloheksan halkası, bükülmeler sonucu değişik şekiller (konformasyonlar) alabilmektedir.
- Sikloheksanın sınır konformasyonları ve adları aşağıda verilmiştir.
- Bu konformasyonlar, adlarını benzedikleri cisim yada şekillerden alırlar.

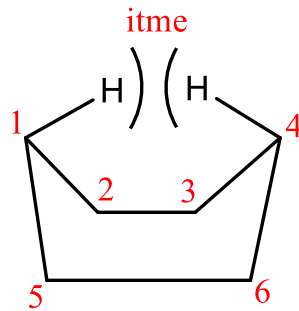


Halkalı Bileşiklerde Konformasyon

- Sikloheksanın en kararlı konformasyonu koltuk konformasyonudur.
- Bu konformasyonda bütün hidrojenler çapraz olup, bağ açıları $109,5^\circ$ civarındadır.
- Sikloheksanın hiçbir konformasyonunda açı gerilimi söz konusu değildir.
- Yarı-koltuk konformasyonu düzlemsele yakın olduğundan en yüksek enerjili olanıdır (hidrojen-hidrojen itmeleri fazla).
- Kayık konformasyonu, yarı-koltuktan daha düşük ancak bükülmüş-kayık'tan daha yüksek enerjilidir.

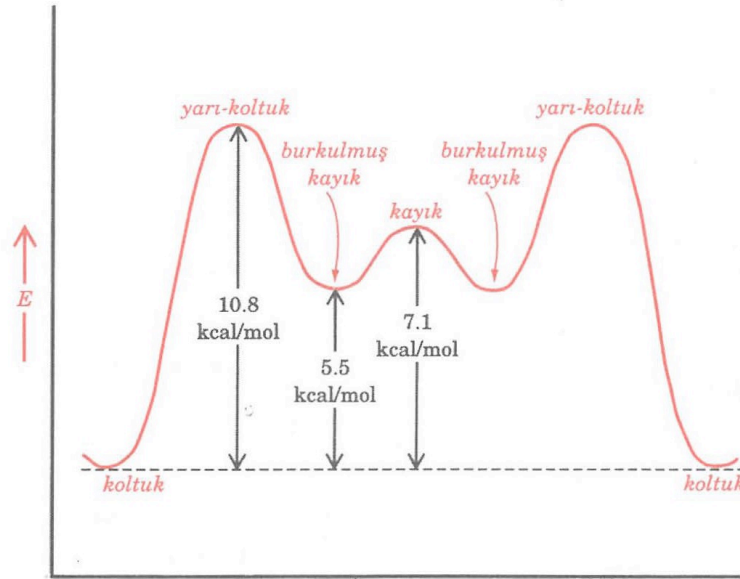
Halkalı Bileşiklerde Konformasyon

- Kayık konformasyonunu kararsız ve yüksek enerjili kılan hususlardan biri, 1 ve 4 nolu karbonlara bağlı hidrojenlerin birbirlerine yakın olmaları ve birbirlerini itmeleridir.
- Diğerisi ise, düzlemde olan 2 ve 3 ile 5 ve 6 nolu karbonlara bağlı hidrojen atomlarının yüz-yüze çakışmalarıdır.



Halkalı Bileşiklerde Konformasyon

- Sikloheksanın konformasyonlarının bağıl potansiyel enerjileri aşağıda grafik üzerinde gösterilmiştir.



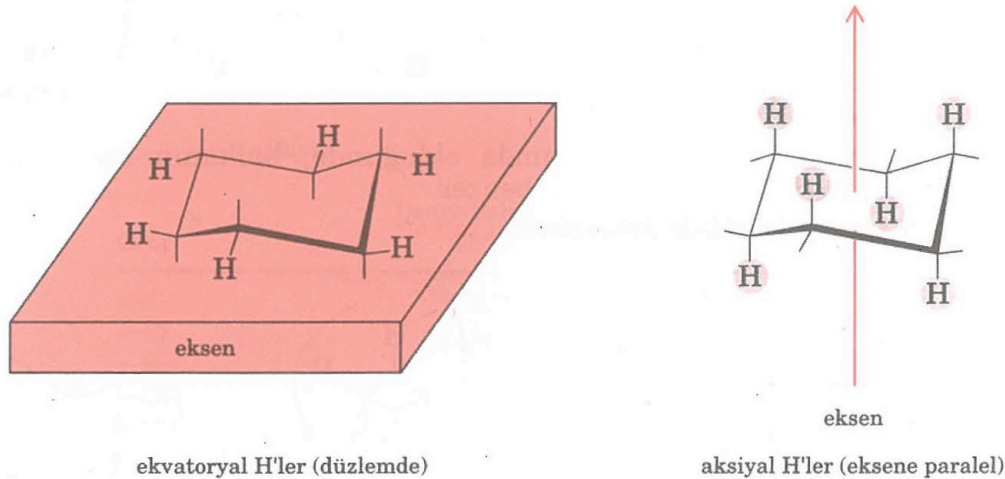
Sikloheksanın konformasyonlarının bağıl potansiyel enerjileri.

Halkalı Bileşiklerde Konformasyon

- **Ekvatoryal ve Aksiyal Hidrojenler**
- Sikloheksanın en kararlı konformasyonu koltuk konformasyonu olup, herhangi bir anda sikloheksan moleküllerinin %99,9 kadarının koltuk konformasyonunda bulunduğu tespit edilmiştir.
- Koltuk şeklindeki sikloheksanın halka karbonları, kabaca bir düzlem oluşturur.
- Halka karbonlarına bağlı iki hidrojenden birinin bağı bu düzlemde olup, bu hidrojen atomu **ekvatoryal hidrojen** olarak adlandırılır.

Halkalı Bileşiklerde Konformasyon

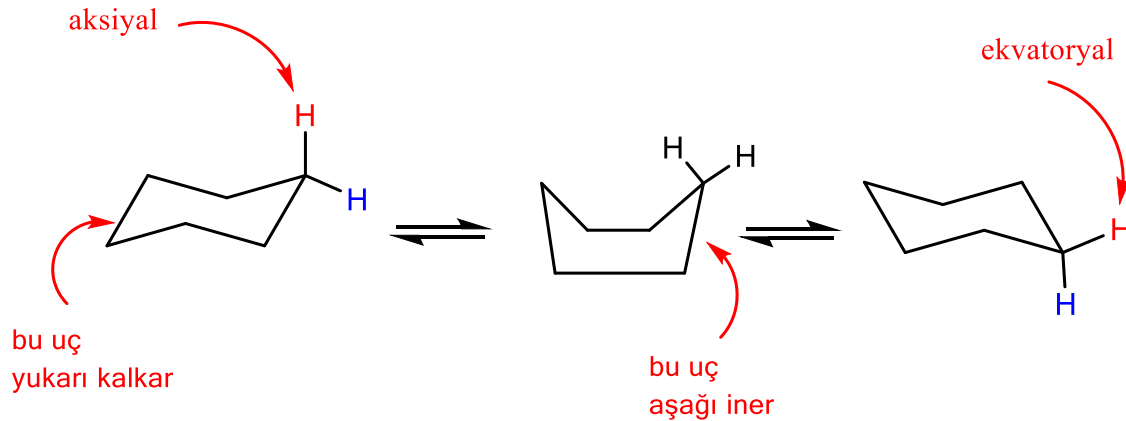
- Diğer hidrojen atomunun bağı, halka düzlemini dik olarak kestiği düşünölen eksene paraleldir.
- Bu hidrojene **aksiyal hidrojen** denilmektedir.



- Halka karbonlarına bağı iki hidrojenden biri aksiyal ve diğeri ekvatoryal konumdadır.

Halkalı Bileşiklerde Konformasyon

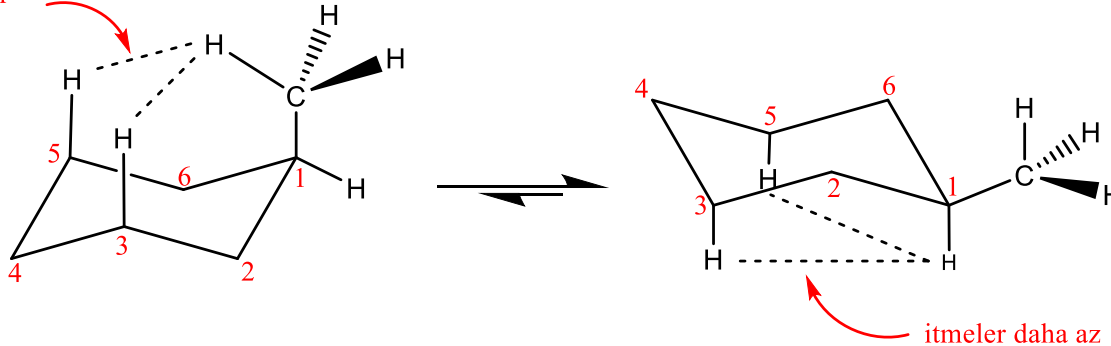
- Oda sıcaklığında koltuk konformasyonu, kayık konformasyonu üzerinden bir başka koltuk konformasyonuna kolayca dönüşebilir.
- Konformerler arasındaki dönüşümde aksiyal hidrojenler ekvatoryal, ekvatoryal hidrojenler ise aksiyal olur.



Halkalı Bileşiklerde Konformasyon

- Koltuk konformasyonunda hacimli gruplar, daha çok ekvatoryal konumda bulunmayı yeğler.
- Örneğin oda sıcaklığında metilskloheksan moleküllerinin yaklaşık %95'i, metil grubunun ekvatoryal olduğu konformasyondadır.
- Bunun sebebi, metil grubu aksiyal yönlendiğinde aksiyal yönlenen diğer hidrojenlerle birbirlerini iterler. Aksiyal yönlenen gruplar arasındaki bu etkileşime, **1,3-diaksiyal etkileşim** denir.
- Metil grubu ekvatoryal konumda olduğunda itmeler en azdır.

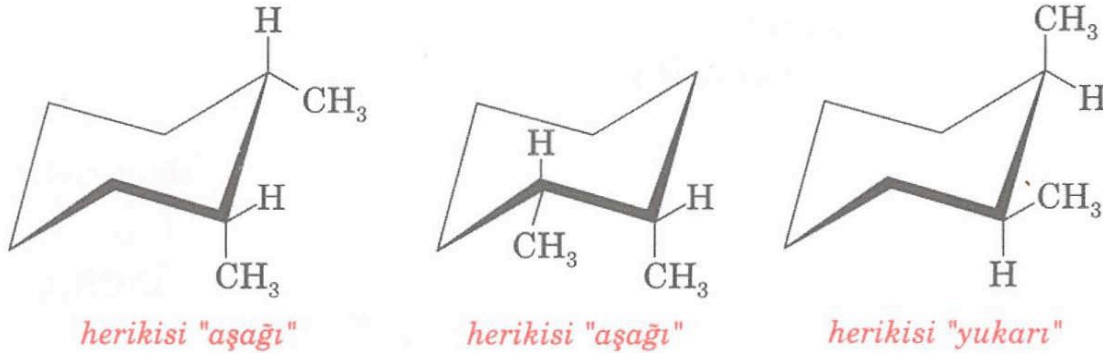
1,3-diaksiyal
itmeler



Halkalı Bileşiklerde Konformasyon

- **Disüstitüe Sikloheksanlar**
- Bu başlık altında, sikloheksanın en kararlı konformasyonunun koltuk konformasyonu olduğu gerçeği ve süstitüentlerin aksiyal ve ekvatoryal yönelmeleri dikkate alınarak, disüstitüe sikloheksanlarda *cis-* ve *trans-* geometrik izomerler yeniden tartışılacaktır.
- Örneğin, *cis*-1,2-dimetilsikloheksanın bazı koltuk konformasyonları aşağıda gösterilmiştir.

Halkalı Bileşiklerde Konformasyon

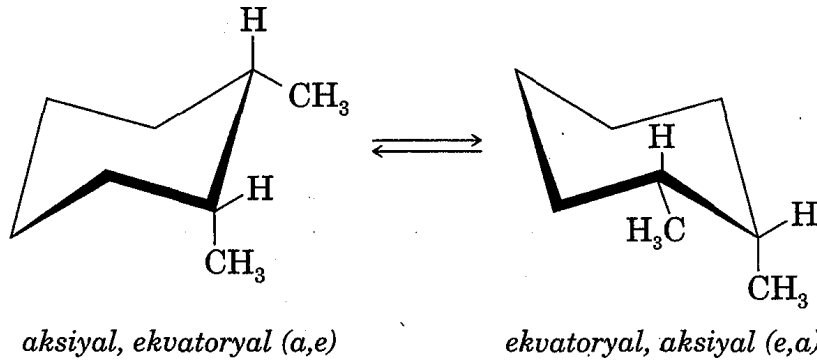


- Bu bir *cis*-izomer olduğundan, konformasyon ne olursa olsun metil grupları aynı yöne doğru (her ikisi de aşağı yada her ikisi de yukarı) yönelmelidir.
- Bu durumda, yazılabilecek bütün konformasyonlarda metil grubunun biri aksiyal, diğeri ekvatoryal'dır.
- Yani, *cis*-1,2-disübstitüe sikloheksanlarda sübstitüentlerin biri aksiyal, diğeri ekvatoryal olmalıdır.

Halkalı Bileşiklerde Konformasyon

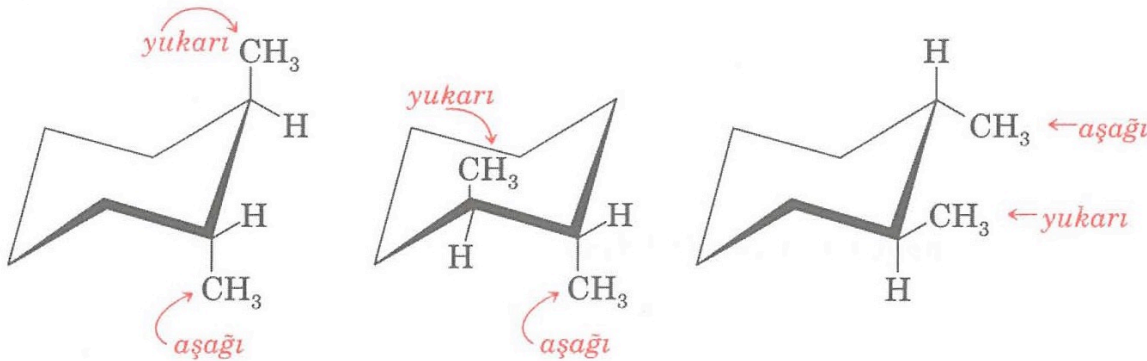
- *Cis*-1,2-Dimetilsikloheksan, bir koltuk konformerinden diğer koltuk konformerine dönüştüğünde, metil gruplarının ekvatoryal-aksiyal yönelmeleri de tersine döner.
- Bundan dolayı, *cis*-1,2-dimetilsikloheksan bu iki konformerin 50 : 50 karışımı şeklinde bulunur.

Cis-1,2 dimetilsikloheksanın konformerleri:



Halkalı Bileşiklerde Konformasyon

- *Trans*-1,2-Dimetisikloheksan için yazılan aşağıdaki konformasyonların her birinde metil gruplarından biri aşağı, diğeri yukarı doğru yönelmiştir.

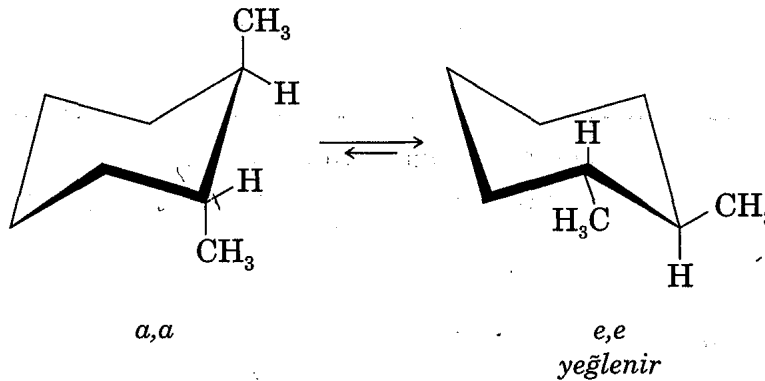


- Bu durum, 1,2-disübstitüe sikloheksanlarda **sübstitüentlerin trans olması için** her ikisinin de aksiyal(a,a) yada her ikisinin de ekvatoryal(e,e) yönelmesi gerektiğini ortaya koymaktadır.

Halkalı Bileşiklerde Konformasyon

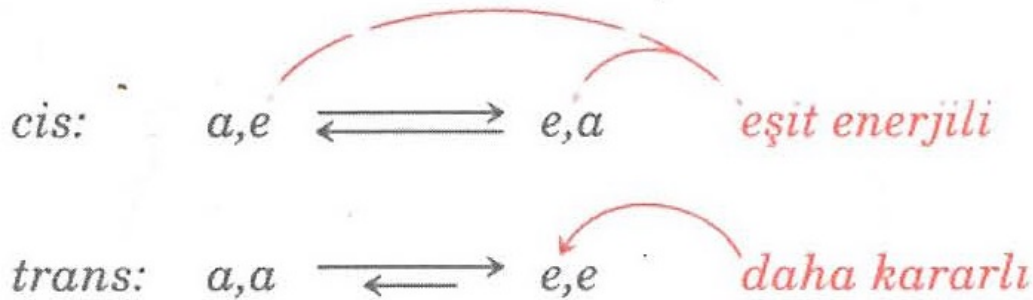
- Konformerler arası dönüşümde, 1,3-diaksiyal etkileşimlerden dolayı her iki metil grubunun ekvatoryal konumda (e,e) olduğu konformasyon, daha düşük enerjili ve yeğlenen konformerdir.

Trans, 1,2-dimetilsikloheksanın konformerleri:



Halkalı Bileşiklerde Konformasyon

- Özetle, 1,2-dimetilsikloheksanlar için:

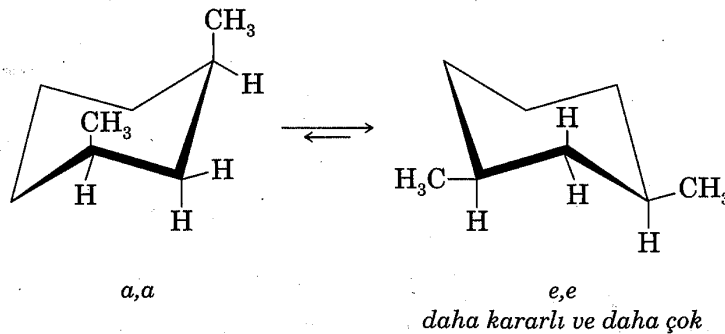


- Ayrıca, 1,2-disübstitüe sikloheksanlar için; *trans*-izomerin *cis*-izomer'den, sübstitüentlerin her ikisinde ekvatoryal olması nedeniyle daha kararlı olacağı söylenebilir.

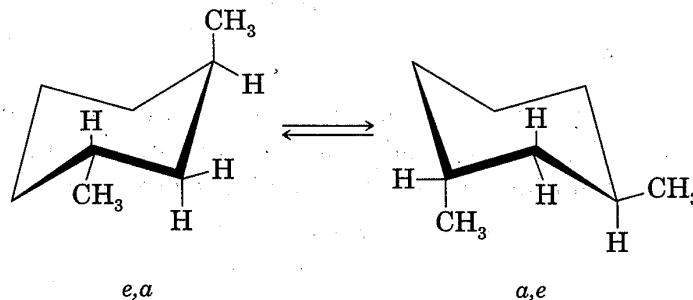
Halkalı Bileşiklerde Konformasyon

- 1,3-Disübstitüe sikloheksanlarda, sübtitüentlerin *cis* olması için her ikisinin de aksiyal(a,a) yada her ikisinin de ekvatoryal(e,e) konumunda olmaları gerekir.

cis-1,3-dimetilsikloheksan:



trans-1,3-dimetilsikloheksan



Halkalı Bileşiklerde Konformasyon

- *Trans*-1,3-izomer için gruplardan biri aksiyal, diğeri ekvatoryal(a,e) yada tersi (e,a) konumda olmaları gerekir.
- 1,3-Disübstitüe sikloheksanlarda, *cis*-izomer *trans*-izomerden daha kararlıdır.
- Bunun nedeni, *cis*-1,3-izomerdeki her iki sübstitüentin ekvatoryal olabilmesidir.

Halkalı Bileşiklerde Konformasyon

- **Soru:** *Cis-* ve *trans*-1,4-dimetilsikloheksanların olası ekvatoryal-aksiyal ilişkisi nedir? Herbir durumda, hangi konformer daha düşük enerjilidir?
- **Soru:** Aşağıdaki disübstitüe sikloheksanların her birini *cis* yada *trans* olarak adlandırınız ve sübstitüentleri a,a; e,e; ve a,e olarak nitelendiriniz.

