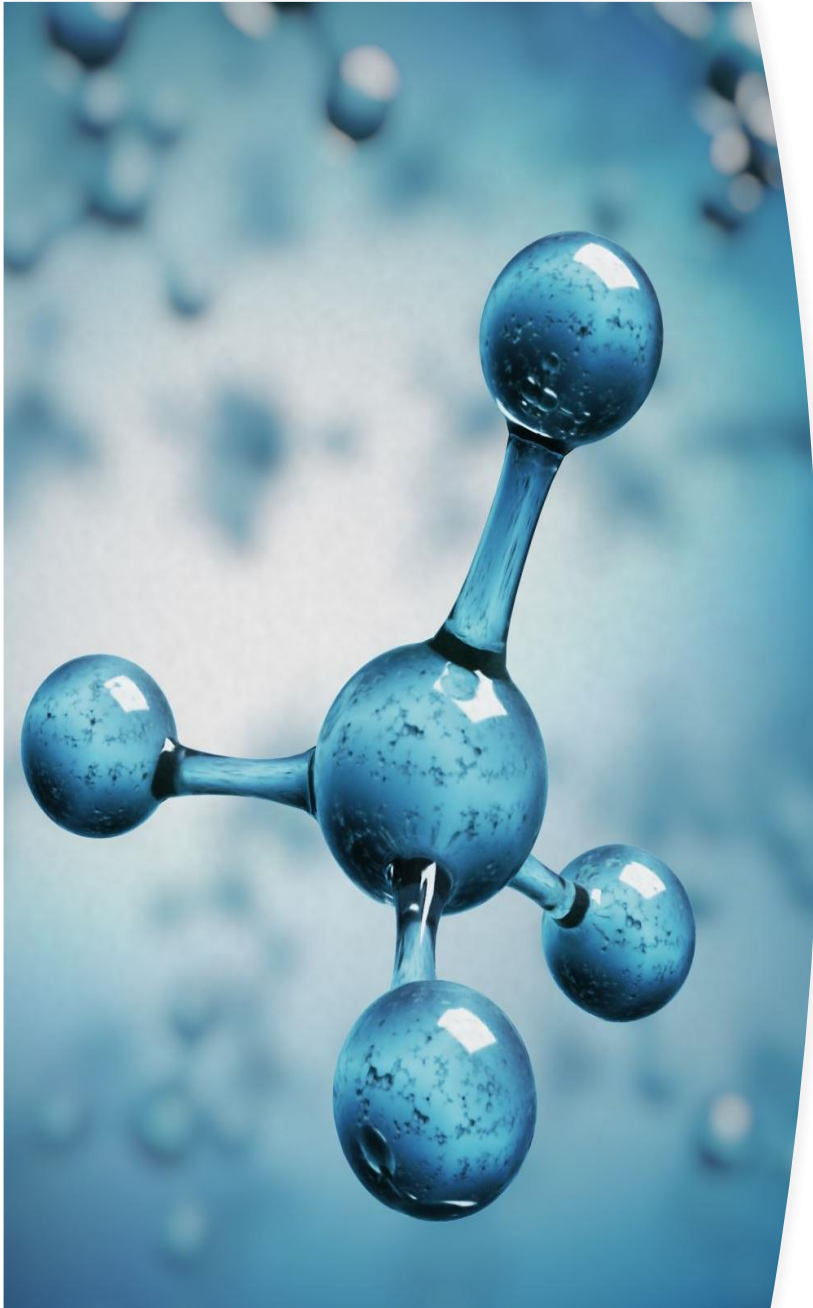


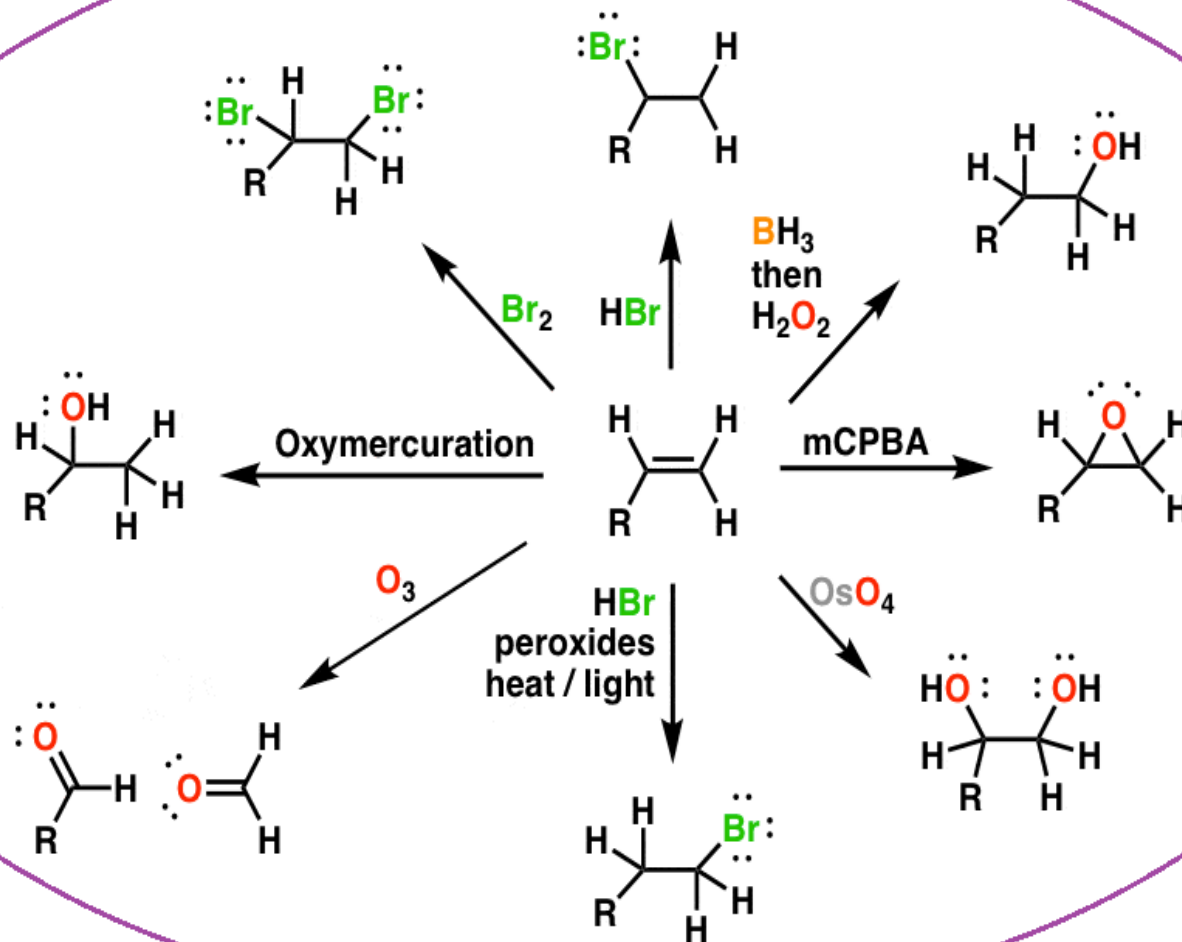


KİM0213 ORGANİK KİMYA I

BÖLÜM 2

**ORGANİK BİLEŞİKLERİN
ADLANDIRILMASI, IUPAC
KURALLARI, ALKANLAR VE
SİKLOALKANLAR**

2.5. ALKANLARIN ELDE EDİLİŞ YÖNTEMLERİ (SENTEZLERİ)



Alkanlar sınıf olarak bir çok kimyasal reaktife karşı duyar-sızdır. Karbon-karbon ve karbon-hidrojen bağları oldukça kuvvetlidir; alkanlar yüksek sıcaklara kadar ısıtılmadıkça bu bağlar kırılmaz. Karbon ve hidrojen atomlarının elektronega-tiflikleri birbirine yakın olduğundan, C-H bağları çok az polardır. Bunun sonucu olarak pek çok bazla reaksiyona gir-mezler. Alkan molekülleri ortaklaşmamış elektron çiftleri içermediği için asitlerle etkileşmez.

Alkanlara, pek çok reaktife karşı reaksiyon verme yatkınlık-larının çok düşük olmasından dolayı "parafinler" denir, (Latince *parum affinis* : az etkinlik).

Ancak, alkanların uygun bir karışımının ateşlenmesi ile disipen ile şiddetli reaksiyon verdiğini biliyoruz. Örneğin, bu yanma otomobillerin silindirlerinde olduğunda, hareket enerjisi ile araçların hareket ettirilmesini sağlar.

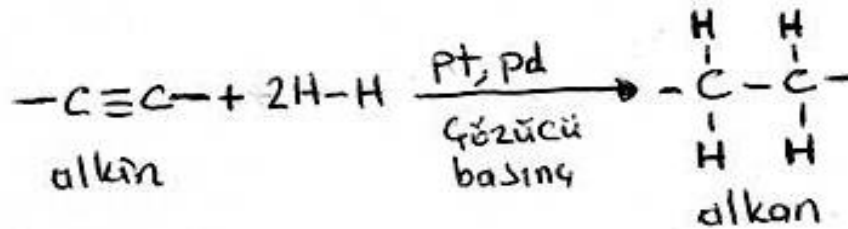
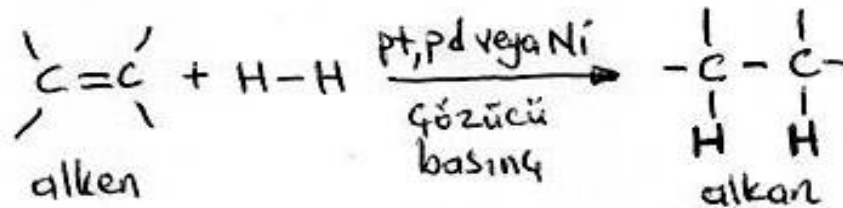
Alkanlar ısıtıldıklarında, klor ve brom ile de reaksiyon verir. Fluor ile bu reaksiyon toplama şeklinde olur.

2-5.1. Alken ve Alkinlerin Hidrojenlenmesi ile Eldesi

Alkenler ve alkinler, nikel (Ni), platin (Pt) ve palladyum (Pd) gibi metal katalizörler beraberinde alkanları vermek üzere hidrojenle reaksiyona girer. Bu reaksiyonlarda, hidrojen

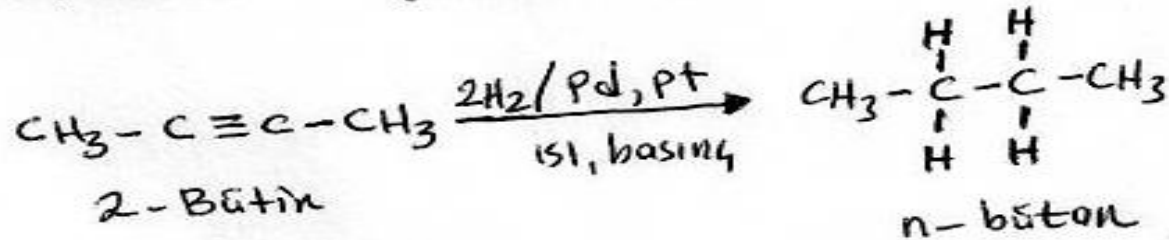
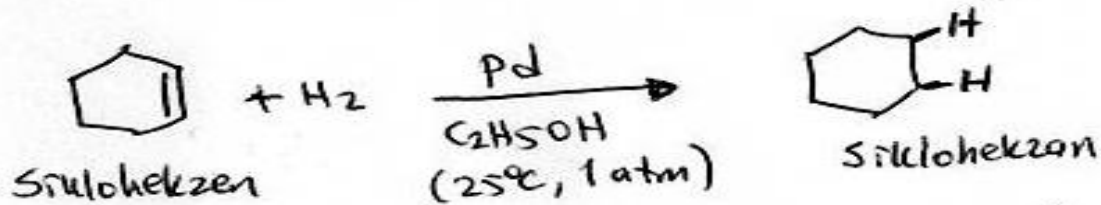
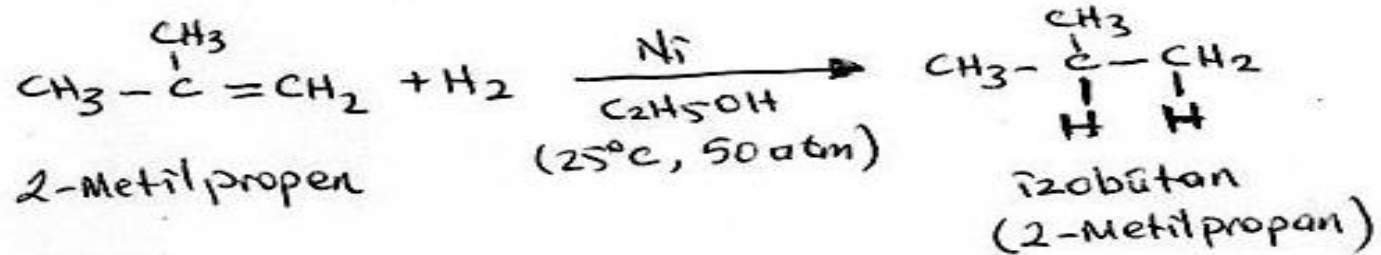
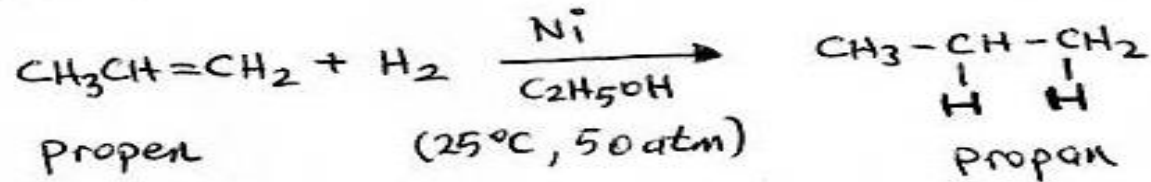
moleküllerinin atomları ikili veya üçlü bağın karbon atomlarına katılır. Bu da alkeni veya alkini, alkana dönüştürür.

Reaksiyonun yürüyüşü : (Katalitik hidrojenleme reaksiyonu)



alken ve alkin etanol gibi bir gözücüde gözülerek metal katalizörü ilave edilir. Karım basınca dayanıklı özel kaplarda yapılır.

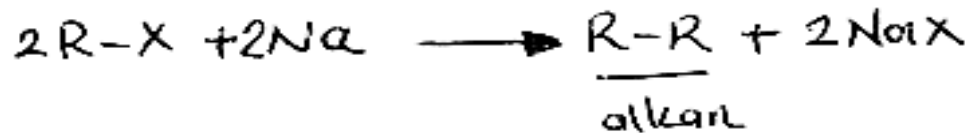
Örnekler:



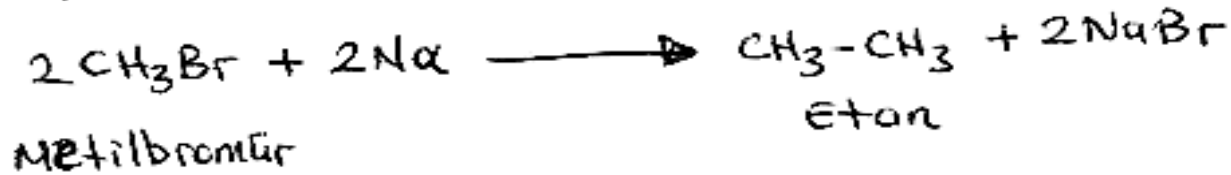
2.5.2. Alkil halojenürlerden alkan eldesi

A. Wurtz Reaksiyonu :

Reaksiyon yürüyüşü :



Örnek;

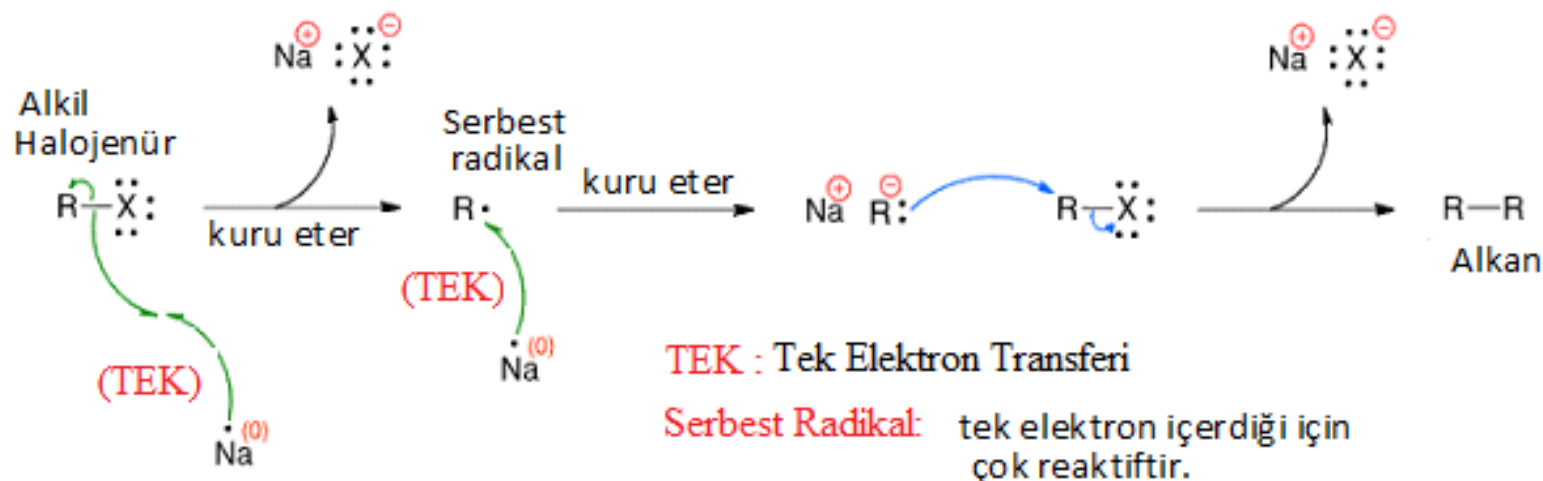


Reaksiyonun yürüyüşünde ve örnekte görüldüğü gibi, alkil halojenür ve sodyum metalinden C-C bağı oluşumu ile bir alkan oluşmuştur. Dikkat edilirse reaksiyonda çift sayılı karbon içeren alkan oluşmuştur.

WURTZ REAKSIYONU

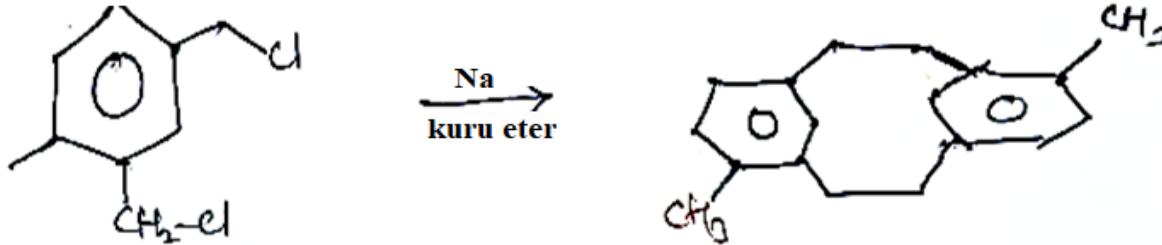
Wurtz reaksiyonu, iki alkil halojenür molekülünün kuru eter içindeki sodyum metali kullanılarak eşleşmesi ile alkan elde edilmesidir. Reaksiyon yürüyüşü (Mekanizma), tek bir elektronun sodyum metalinden alkil halojenüre aktarılması ile başlar, bunun sonucunda alkil radikal ve sodyum halojenür tuzu oluşur. Daha sonra ikinci bir sodyum molekülü bir elektronunu alkil radikale aktarır ve bir nükleofilik karbanyon ($R:^-$) oluşur. Oluşan karbanyon nükleofilik olarak alkil halojenür molekülüne etki ederek (S_N2) en son alkan ürününü ve diğer sodyum halojenür tuzunu oluşturur.

Mekanizma:

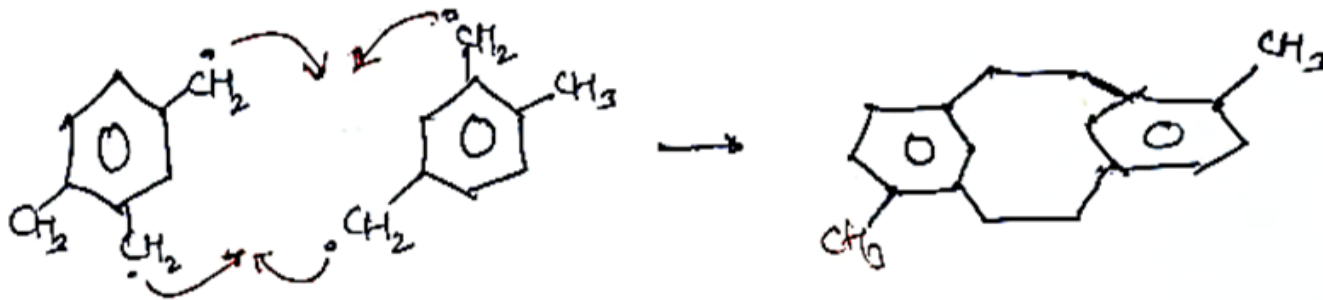


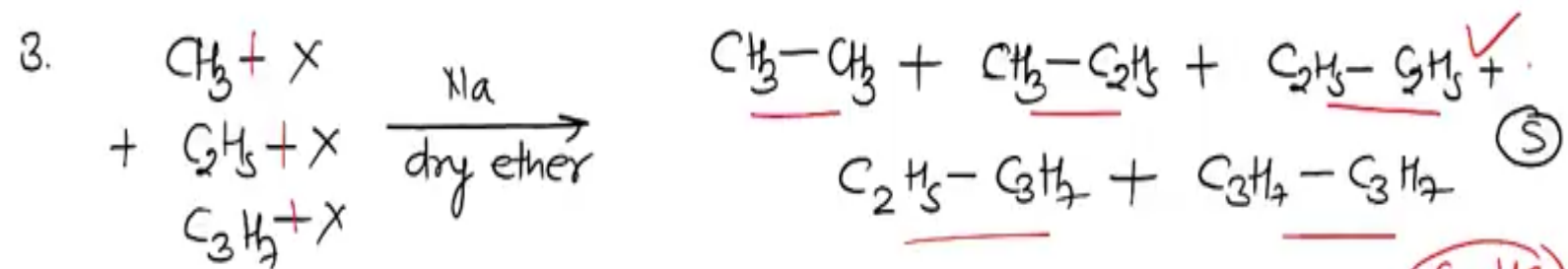
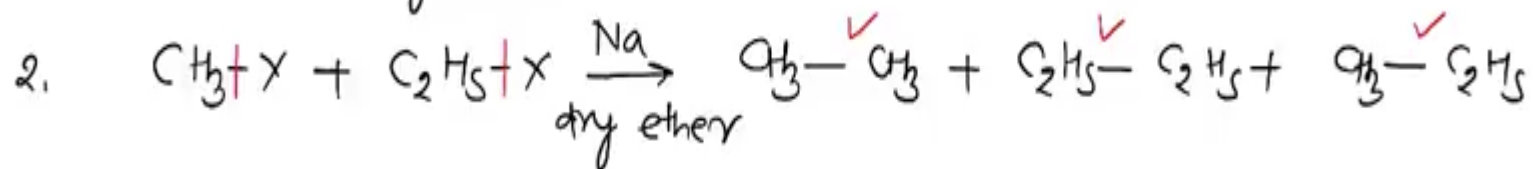
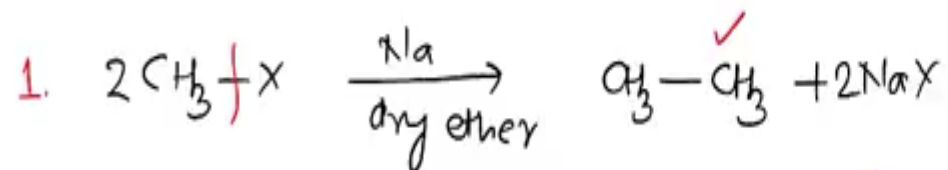
S_N2 Substitution Nucleophilic Reactions
(Nükleofilik Yer değiştirme Reaksiyonu)

Örnek 1.

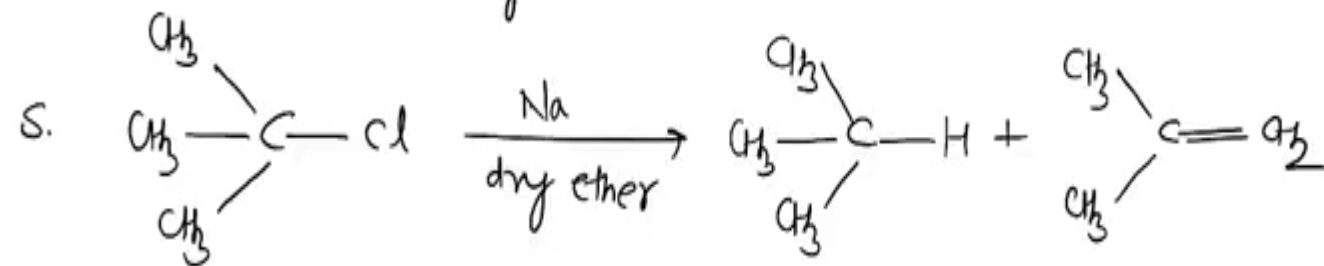
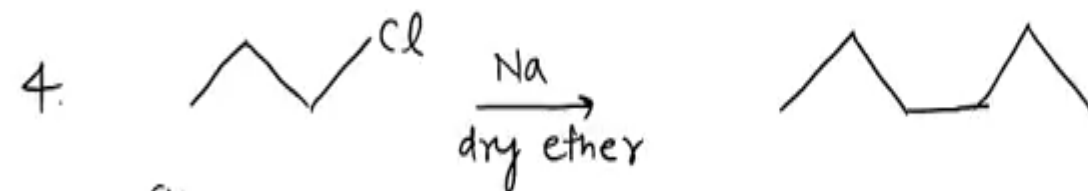


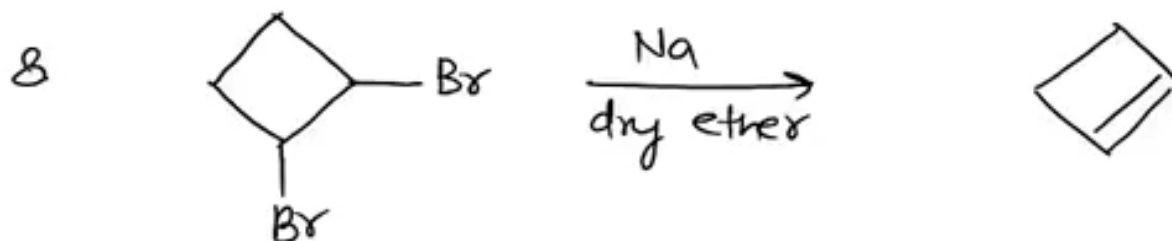
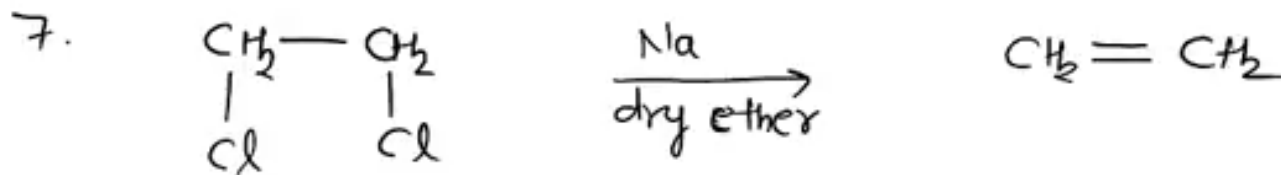
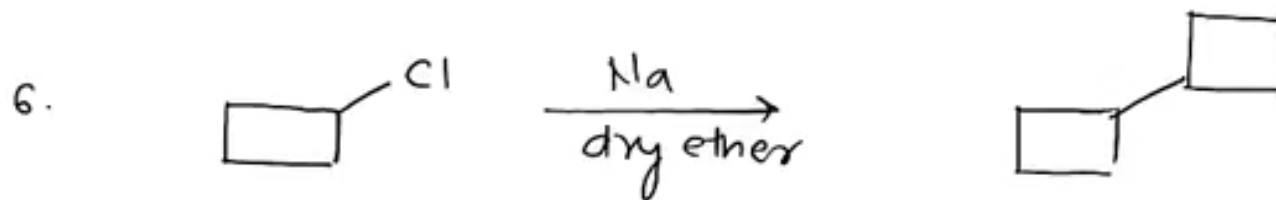
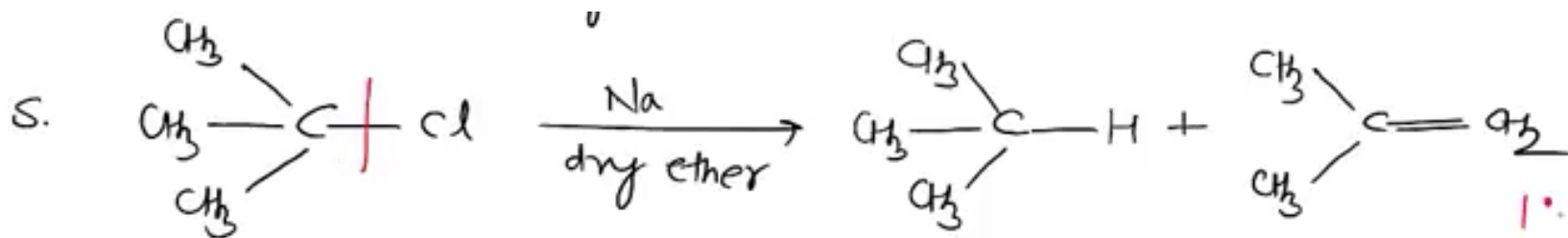
Reaksiyonun yürüyüşü :

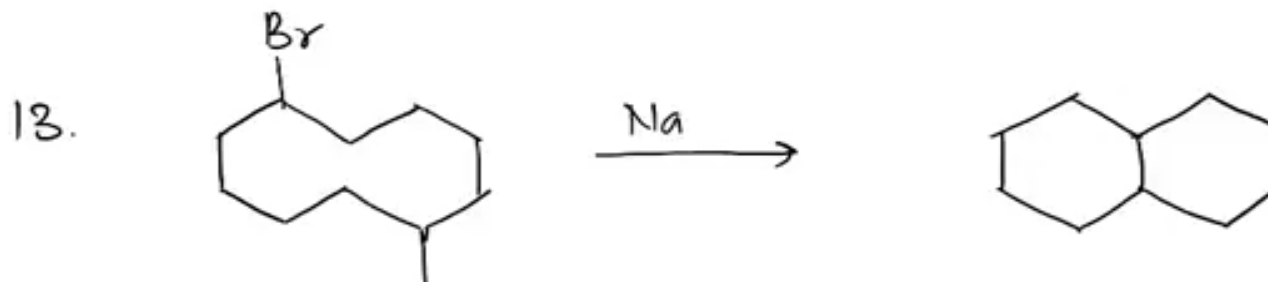
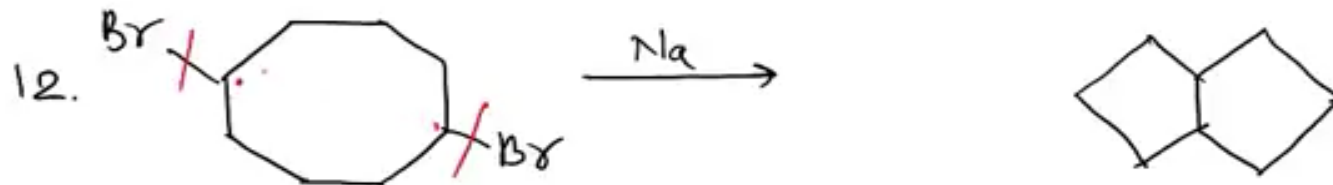
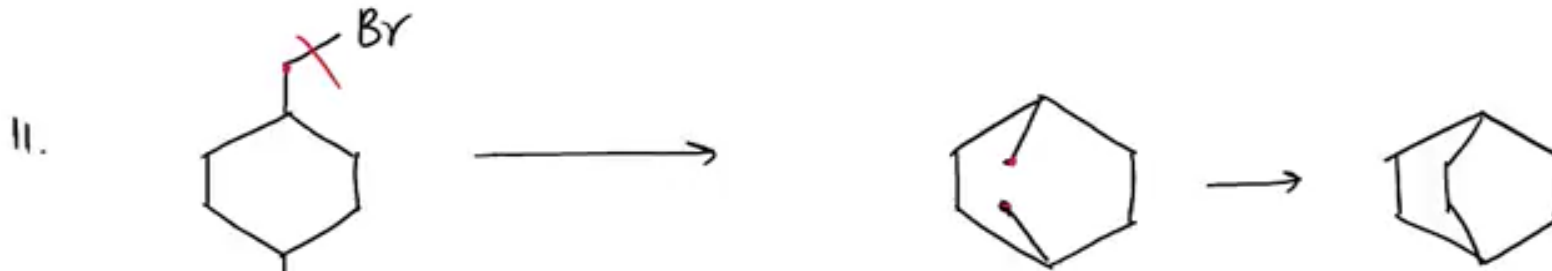
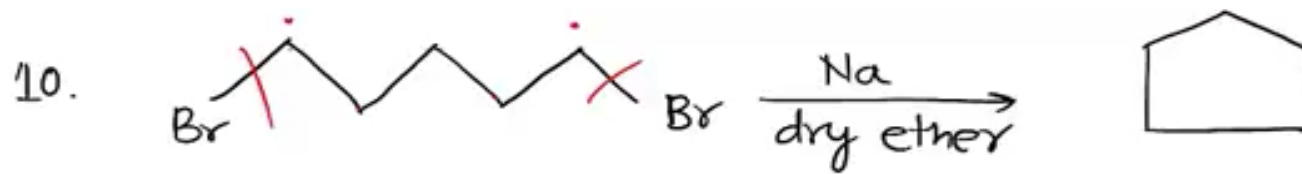


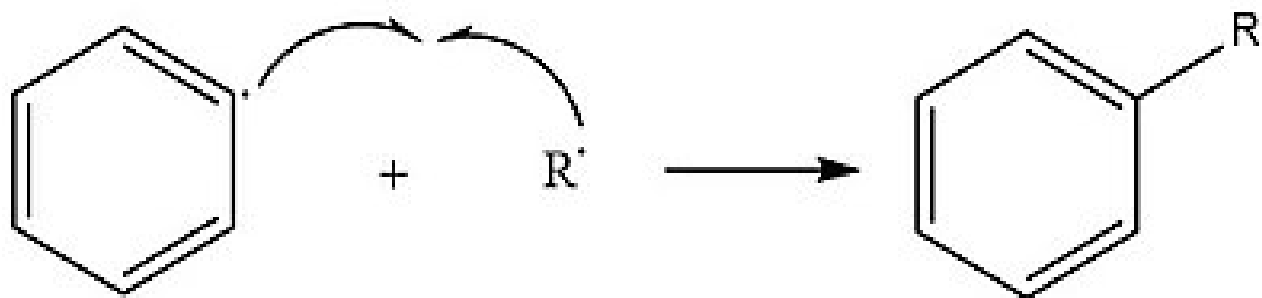
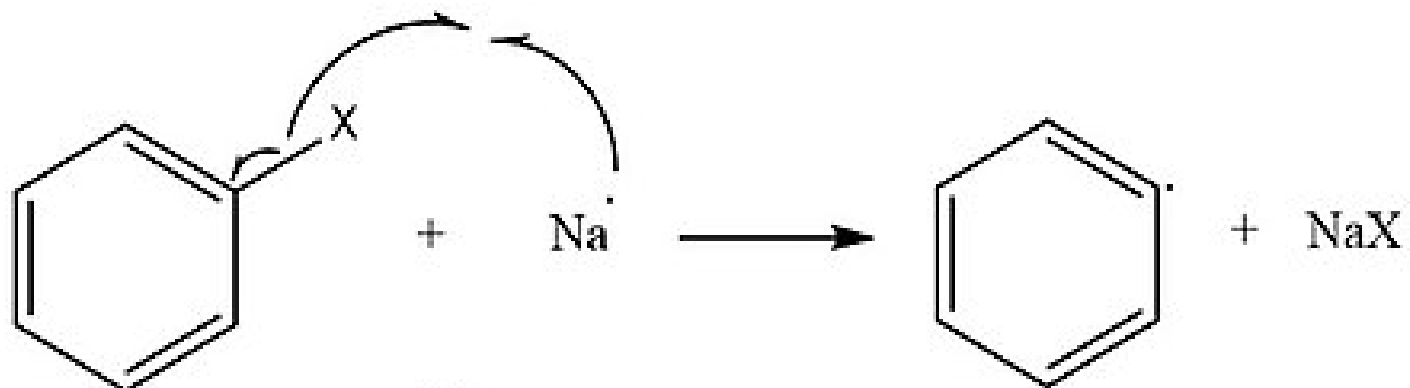


C₄H₁₀

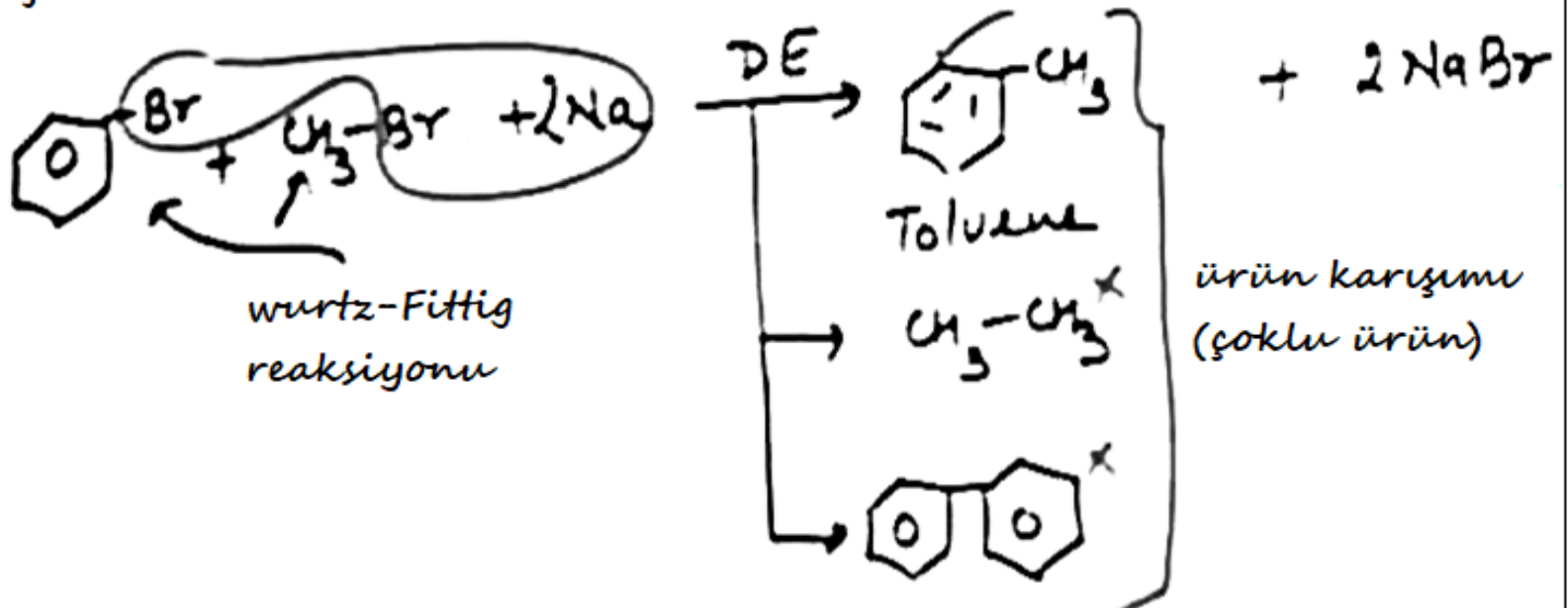
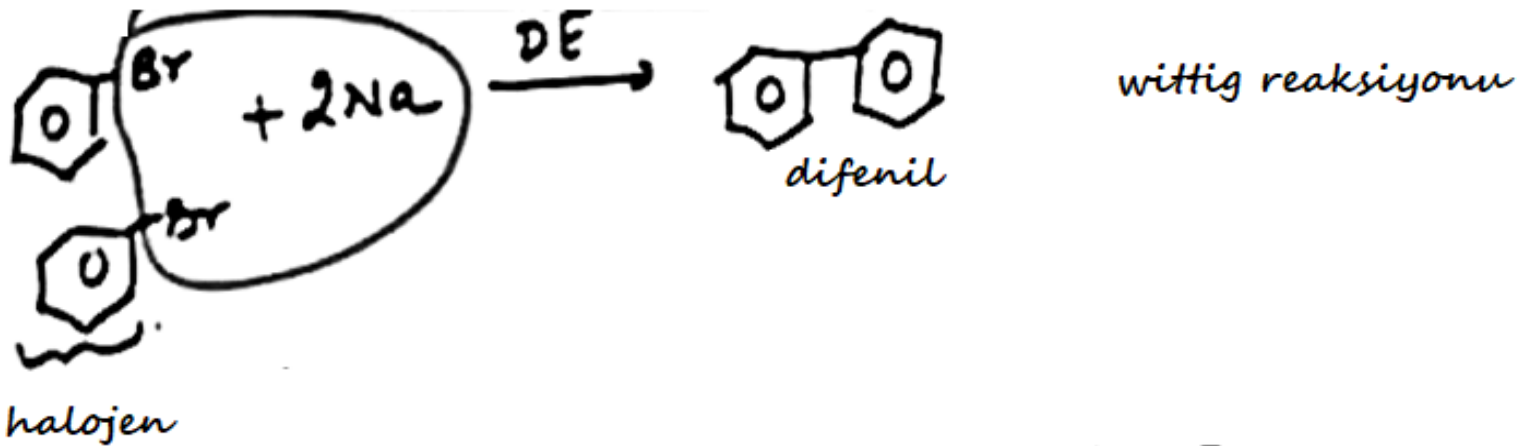




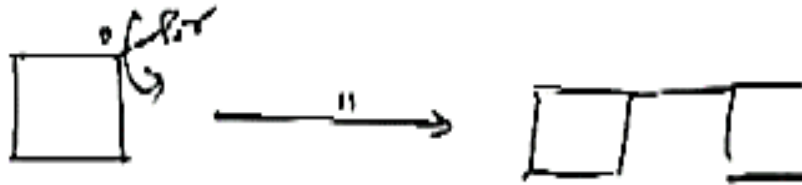




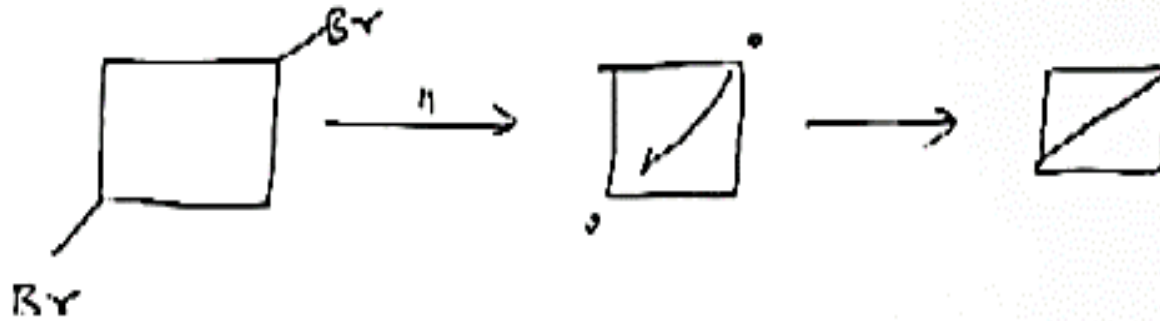
WURTZ-FITTIG REAKSİYONU



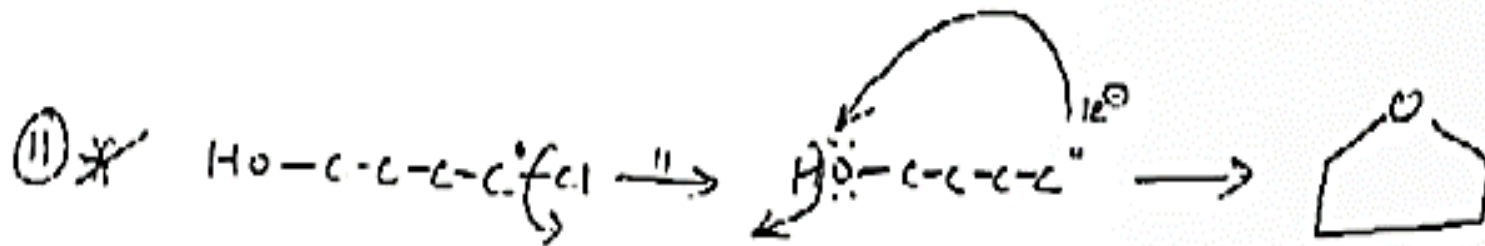
③



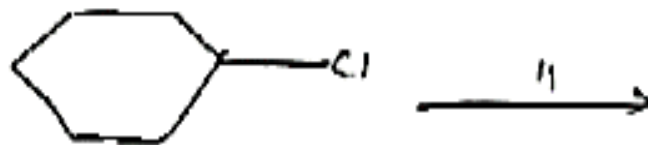
⑩

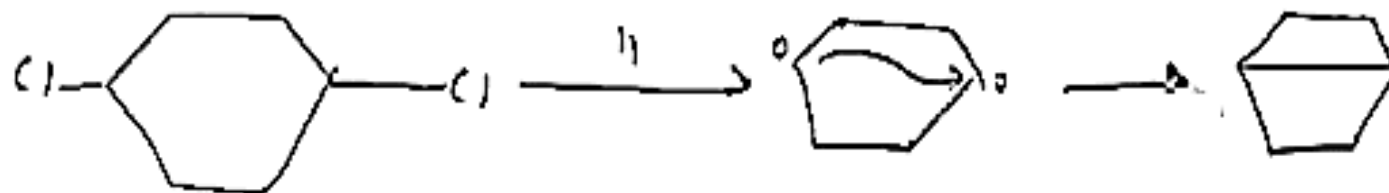
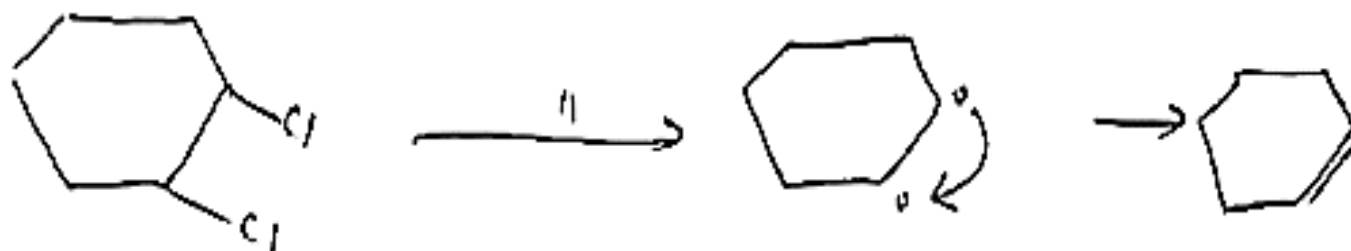
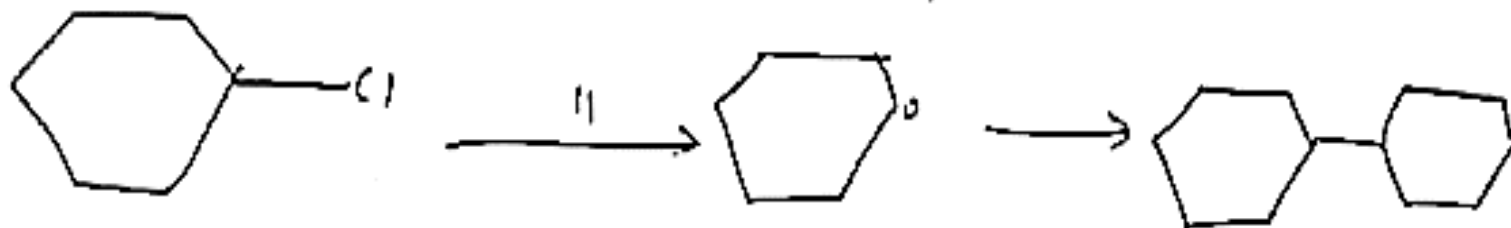
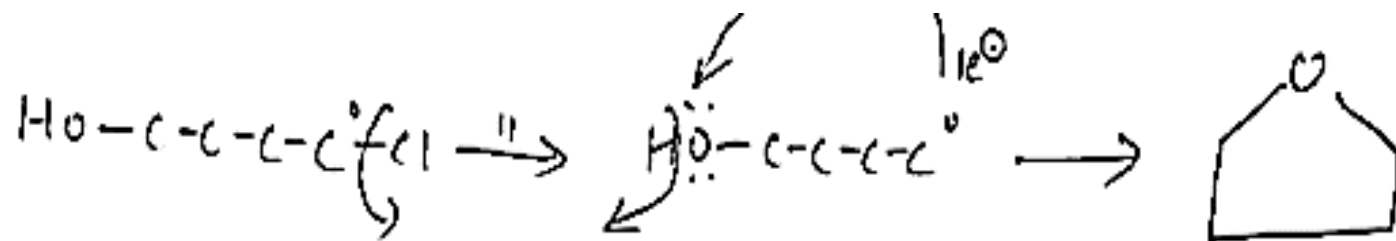


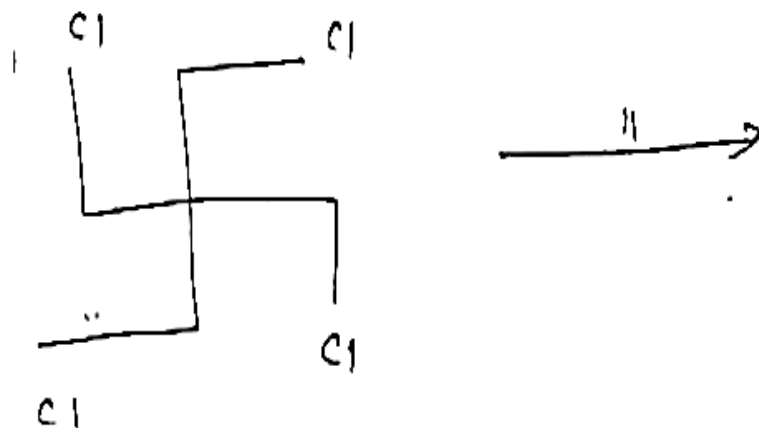
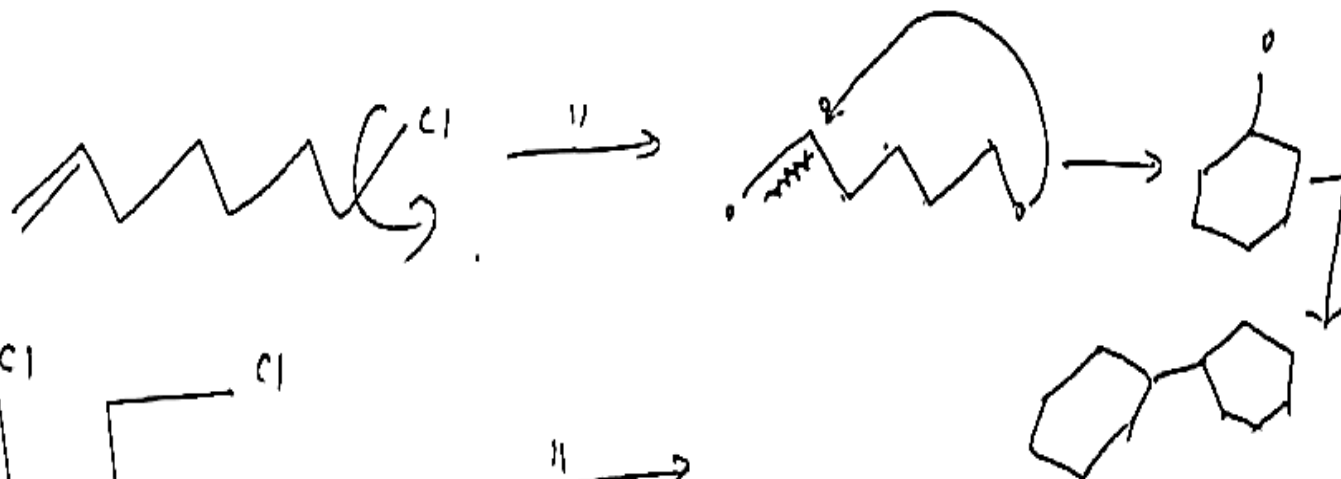
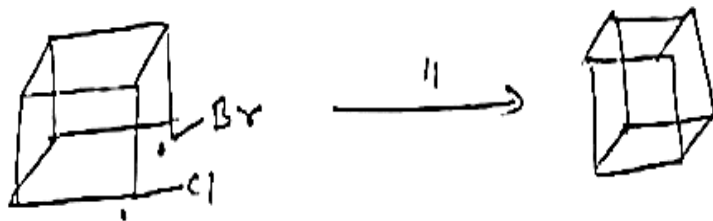
⑪ *



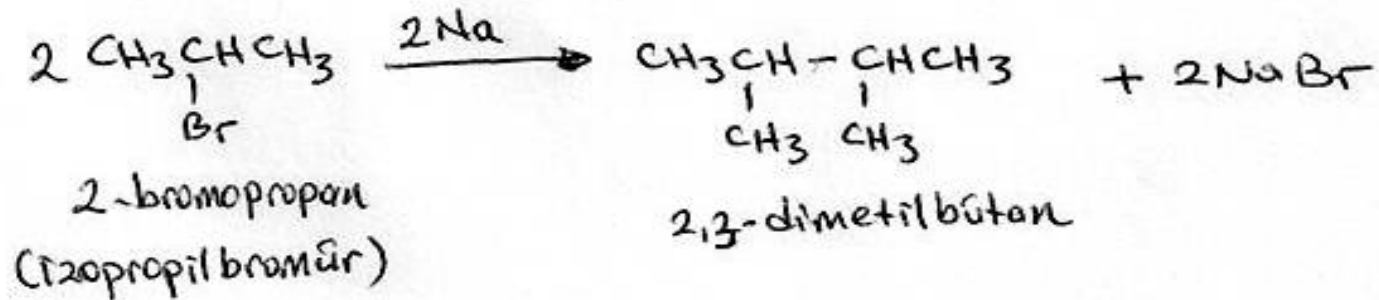
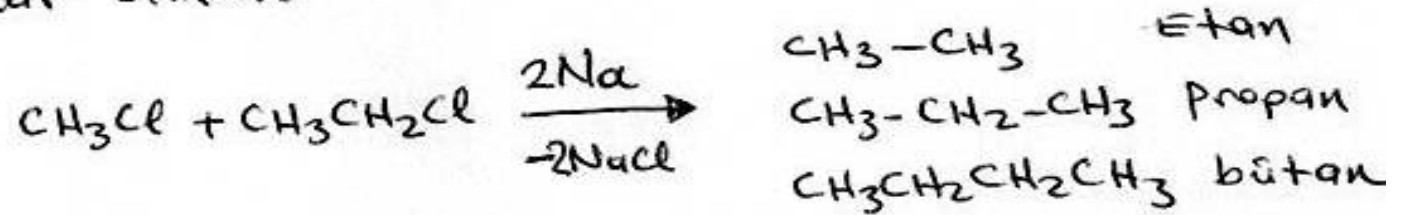
⑫







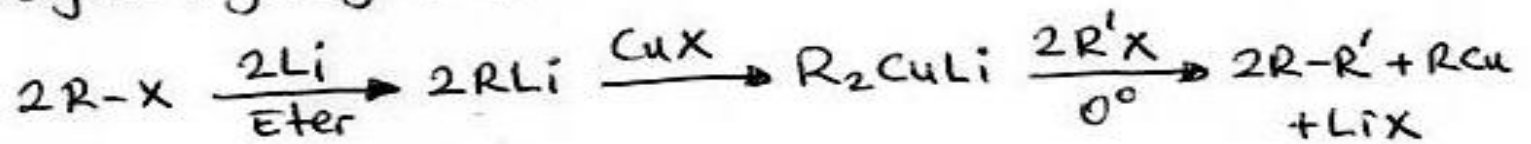
Wurtz reaksiyonunda, alkil halojenür olarak sekonder ve tersiyer kullanıldığında yan reaksiyonlar meydana gelir. Hatta primer olduğunda bile yan reaksiyonlar oluşur.



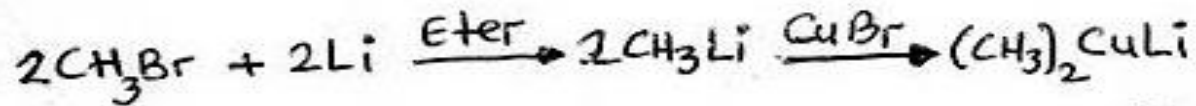
B. Corey-House alkan sentezi

Alkanların sentezinde kullanılan iyi bir yöntemdir. Lityum dialkil kuprat (R_2CuLi) bileşikleri alkil halojenürlerle reaksiyona girerek alkanları oluşturur. Reaksiyonda verimler oldukça yüksektir.

Reaksiyonun yürüyüşü :



Örnek;

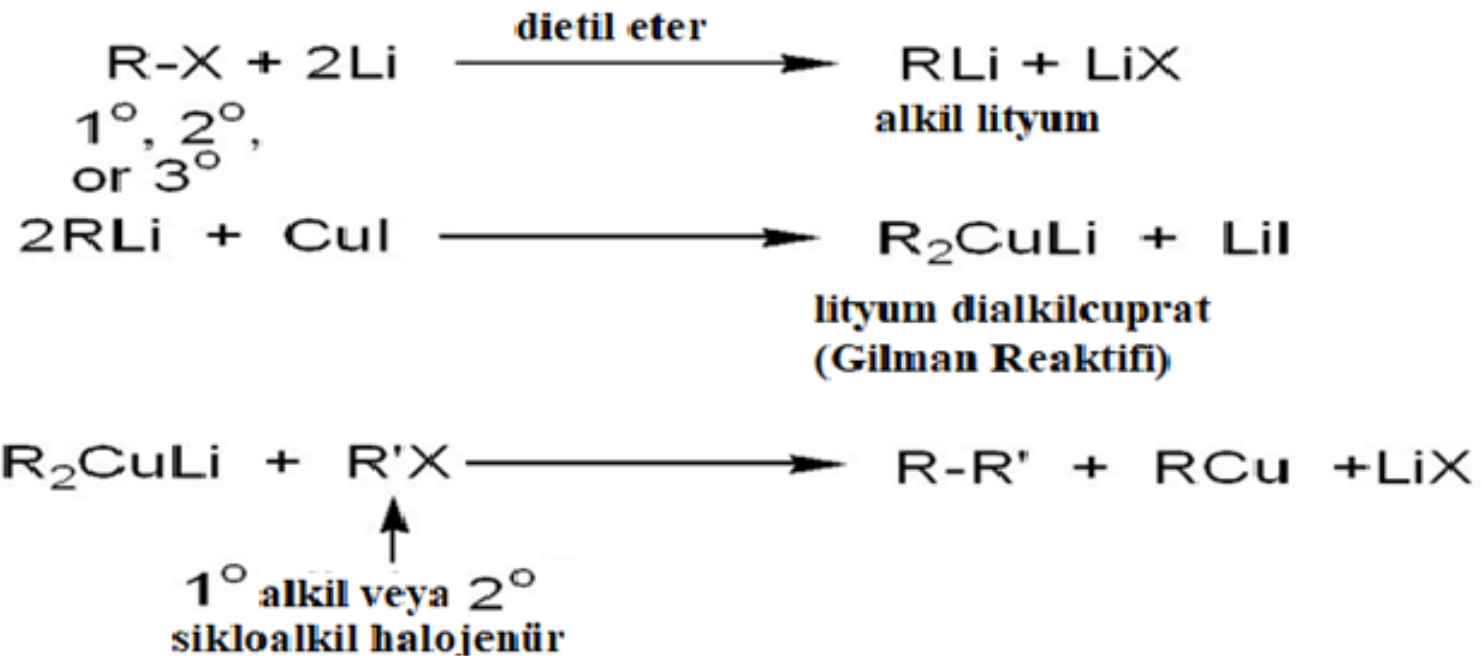


Li - Dimetil kuprat

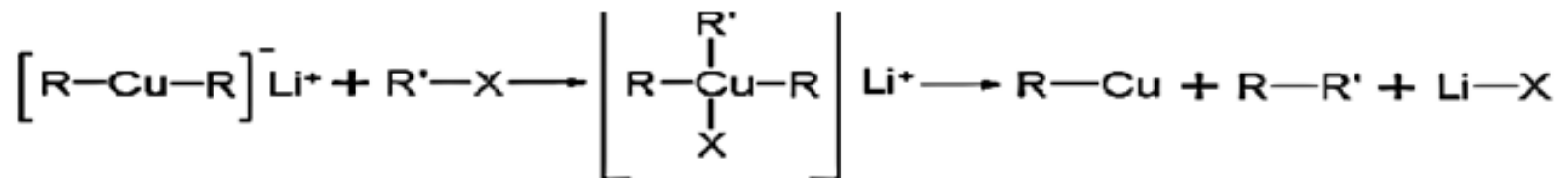


2-Metilpropan

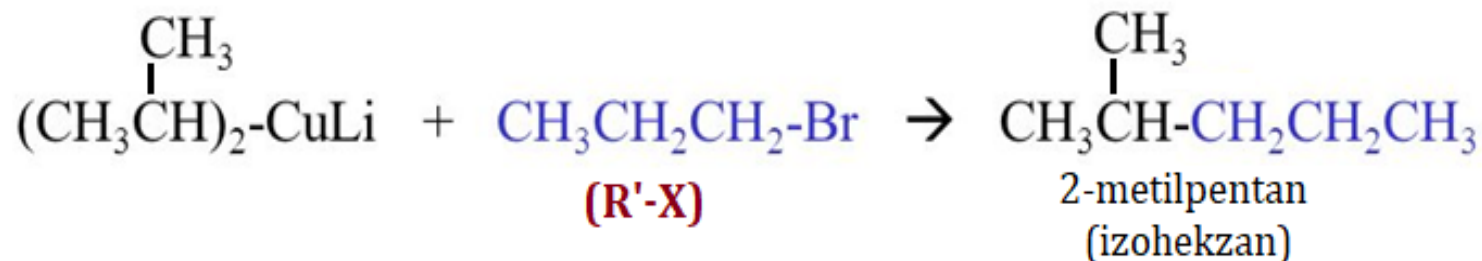
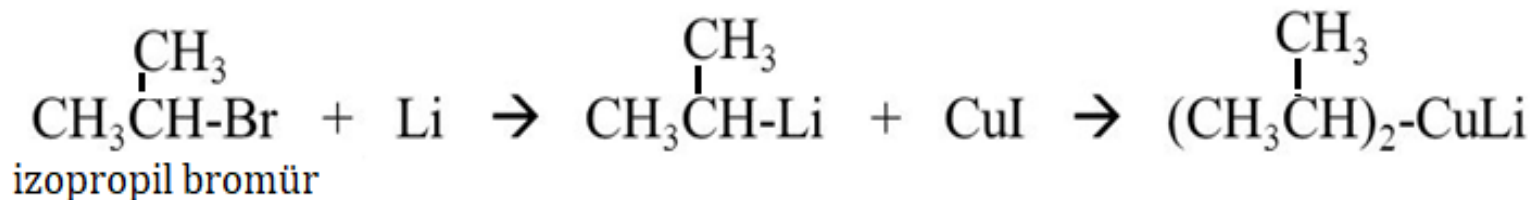
Corey-Posner-Whitesides-House Sentezi
(simetrik ve asimetrik alkan sentezi-bütün alkanlar)



Reaksiyon yürüyüşü (mekanizma)



Corey-House sentezi



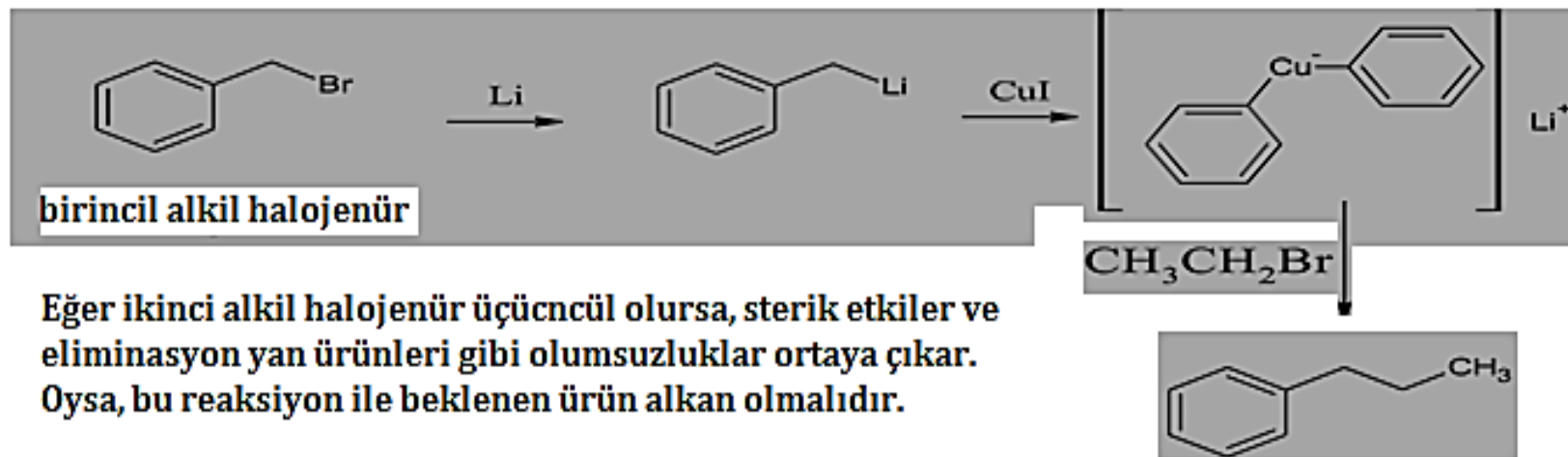
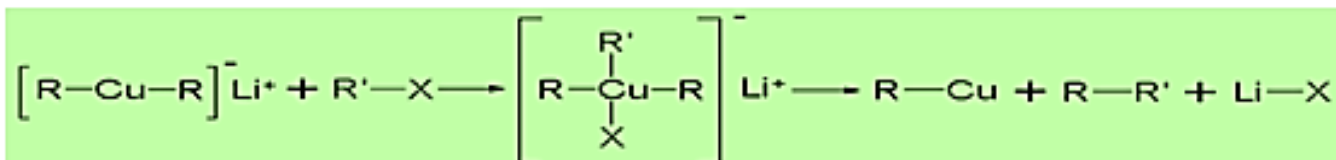
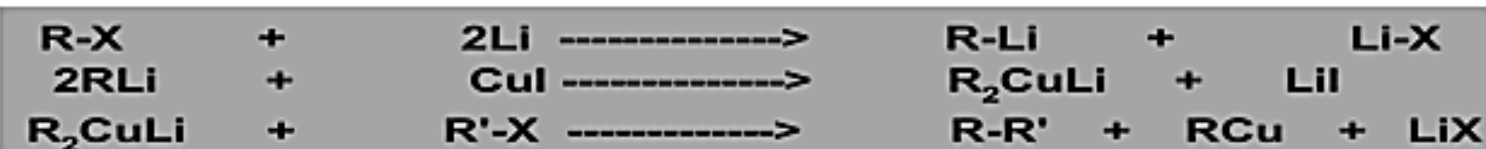
mekanizma = S_N2

NOT: R'-X, en iyi ürün elde etmek için; birincil veya metil halojenür olmalıdır.

REAKSİYONUN ÖZETİ:



Başlangıç R-X, birincil, ikincil veya tersiyer alkil halojenür olabilir; ikinci alkil halojenür, **mutlaka** metil, benzil, primer veya sekonder alkil halojenür olmalıdır



Reaksiyonda öncelikle, R_2CuLi bileşiği hazırlanır. İkinci basamakta Litium alkilli kuprat bileşiği ile bir alkil halojenür ($R'X$: R' , R ile farklı ya da aynı olabilir) arasında gerçekleşir.

C. Grignard Reaksiyonu ile alkan sentezi

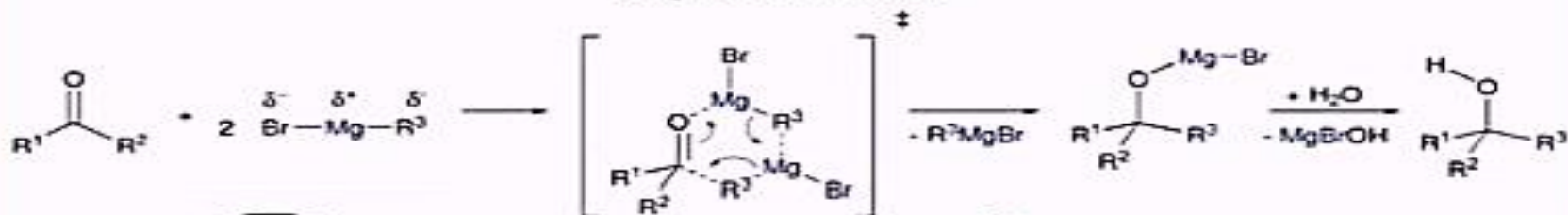
Grignard reaktifleri ($RMgX$), hem nükleofil hem de bazik özellikleriyle organik bileşiklerin sentezinde çok kullanılan bileşiklerdir. Bu reaktifler zayıf asidik hidrojen içeren bileşiklerle reaksiyona girerek hidrokarbonları oluşturur.

Grignard reaction

Formation of the Grignard reagent

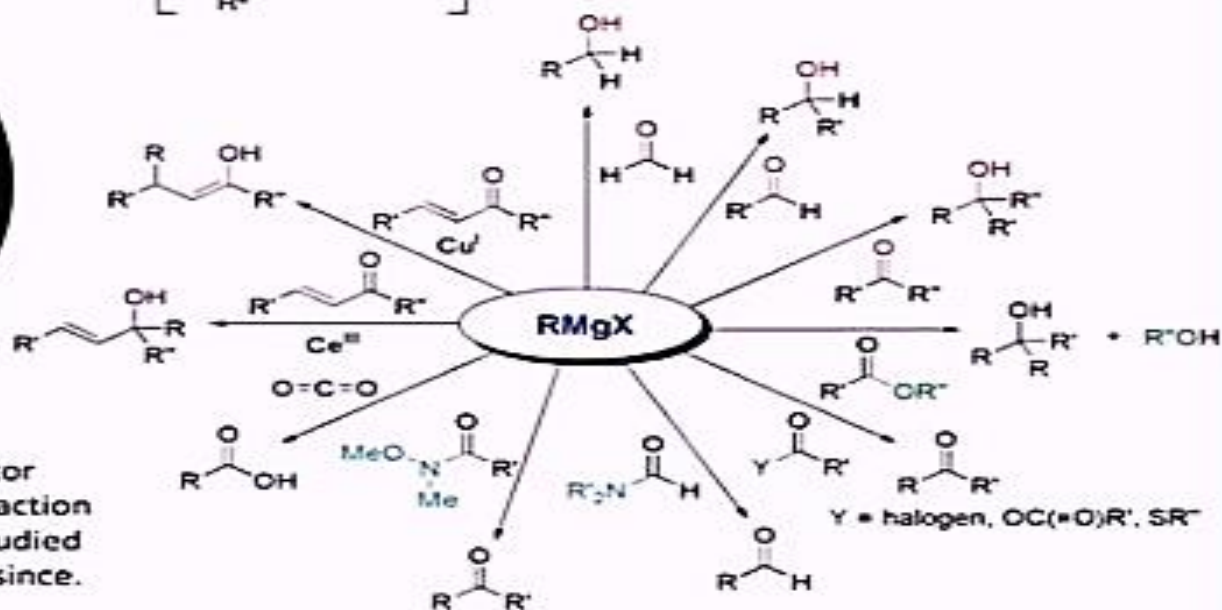


Grignard reaction



Victor Grignard
(1871 - 1935)

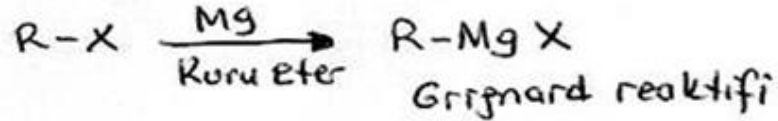
The French chemist Victor Grignard discovered this reaction in 1900, and it has been studied and used extensively ever since.



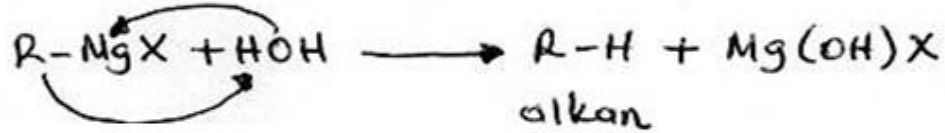
<https://www.facebook.com/share/p/HTCFrGQ8PgWn8Tki/>

Reaksiyonun yürüyüşü :

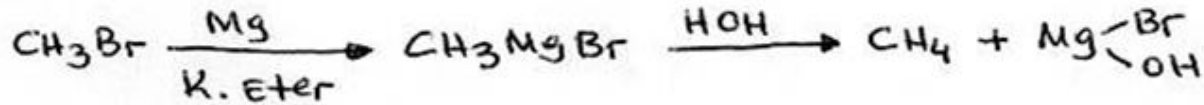
1. öncelikle Grignard reaktifi hazırlanır;



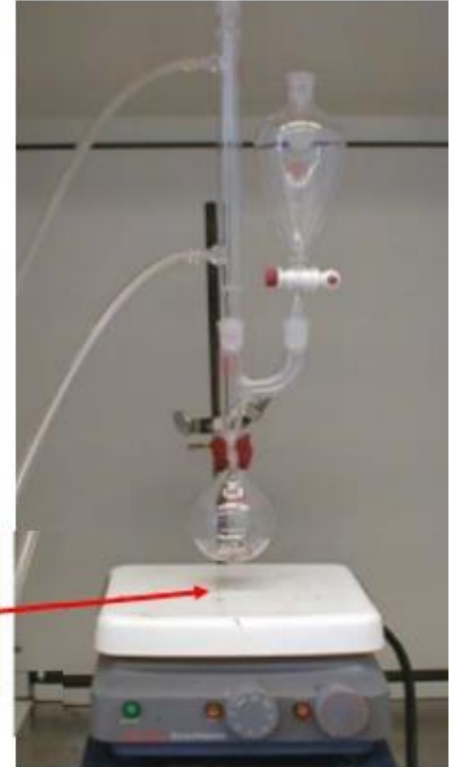
2. Daha sonra su ile etkileştirilir (hidroliz);



Örnek: Metan eldesi



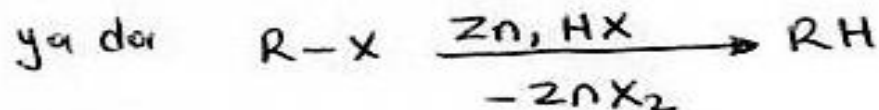
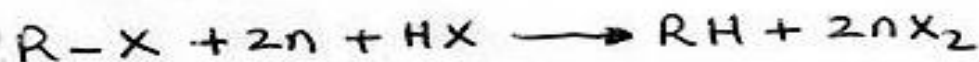
Sistemin aşırı ısınmasını önlemek için ılık su banyosu kullanılması önemlidir.



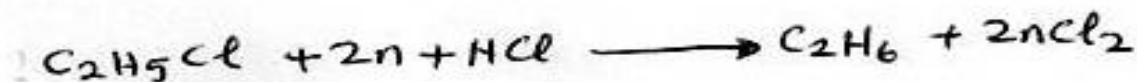
4. Alkil halojenürlerin indirgenmesi ile alkan eldesi

Alkil halojenürlerin çoğu, çinko metali ile sulu asitli ortamda alkan vermek üzere reaksiyona girer.

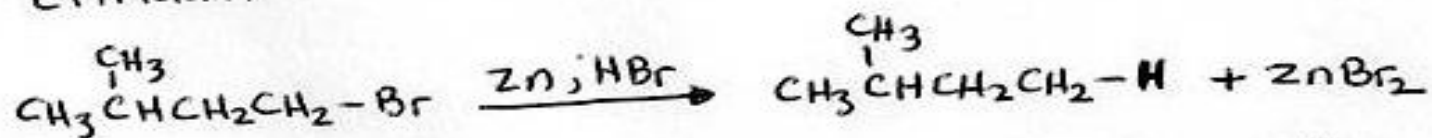
Reaksiyonun yürüyüşü:



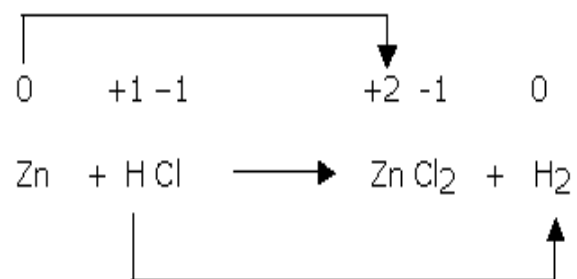
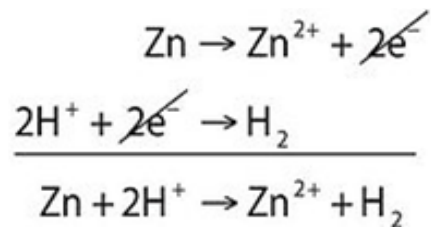
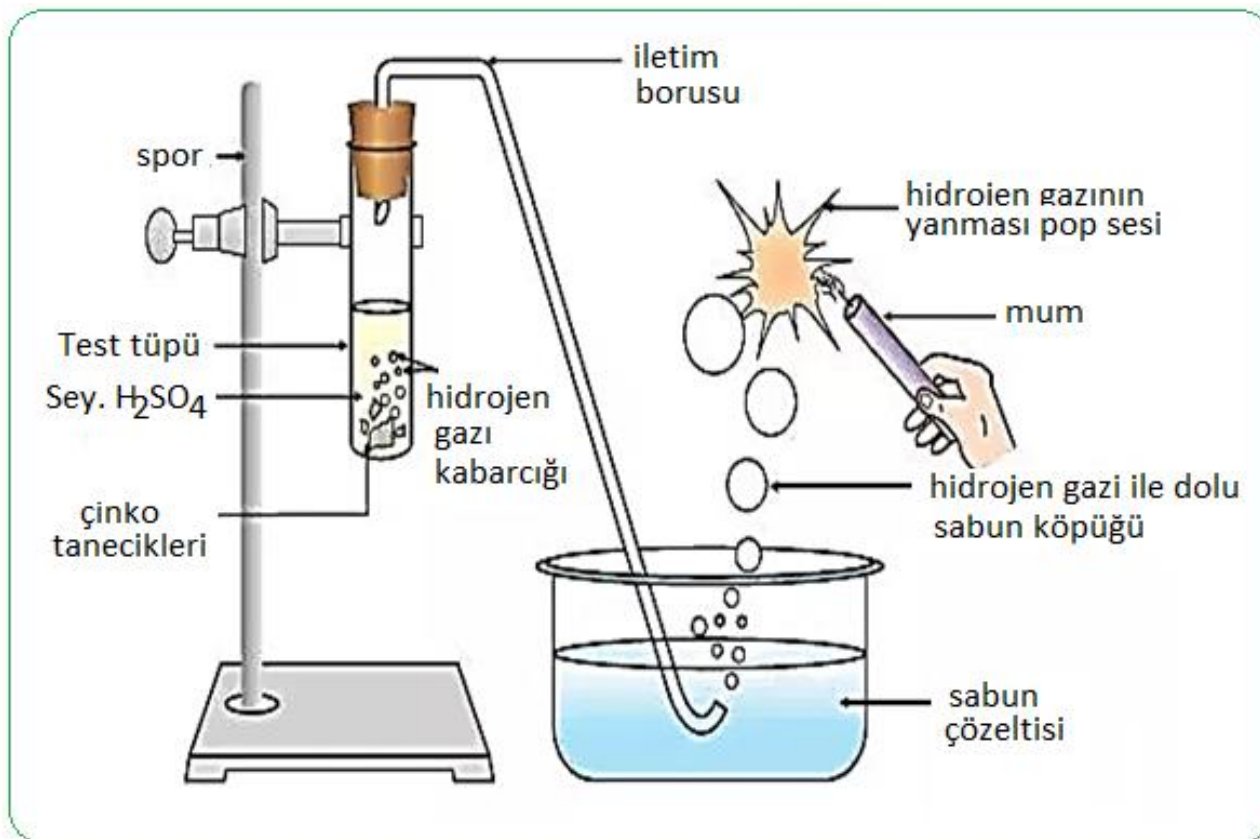
örnekler:



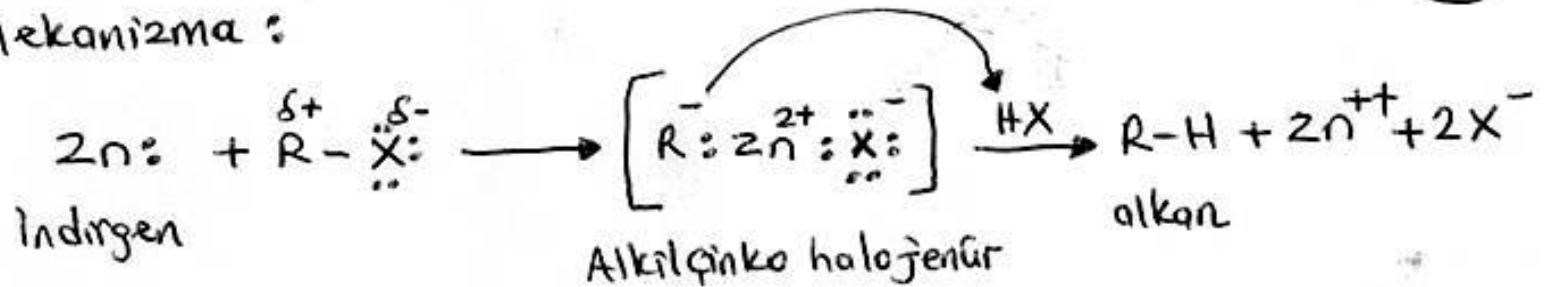
Etil klorür



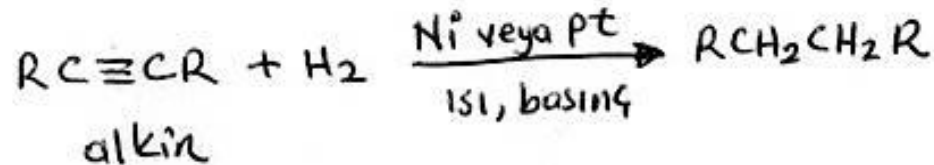
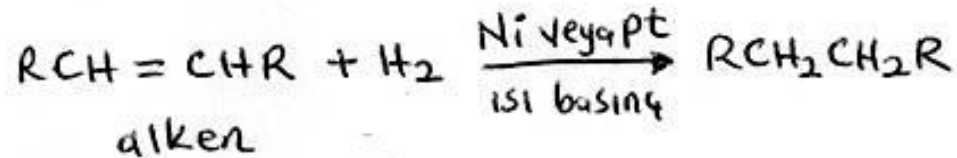
Bu reaksiyonlarda çinko atomu alkil halojenürün karbon atomuna elektron aktarır. Bundan dolayı reaksiyon bir indirgenme reaksiyonudur.



Mekanizma :

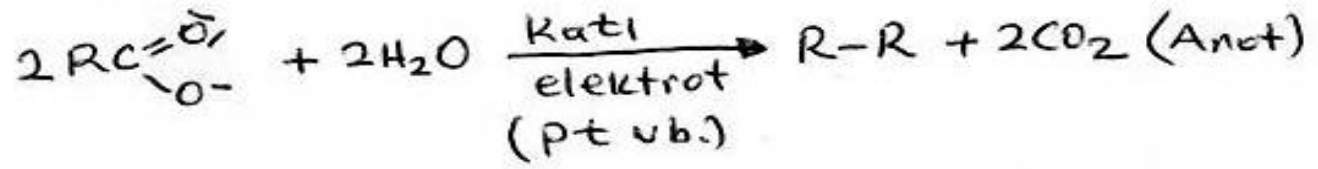


2.5.3. Alken ve alkinlerin hidrojenlenmesi ile alkan sentezi



2.5.4. Kolbe elektrolizi ile alkan sentezi

Karboksilik asit tuzlarının elektroliziyle anotta alkanlar elde edilmektedir.



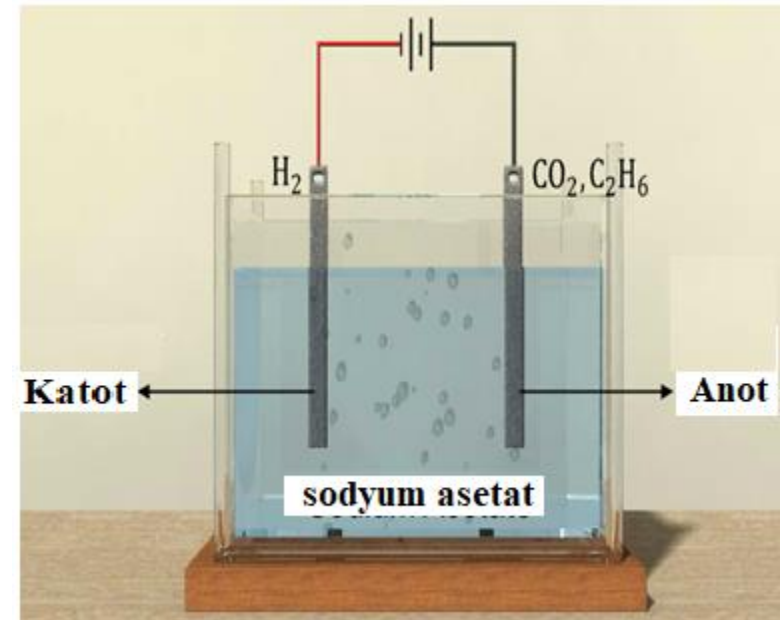
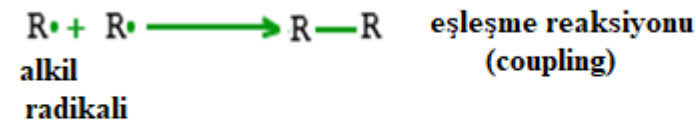
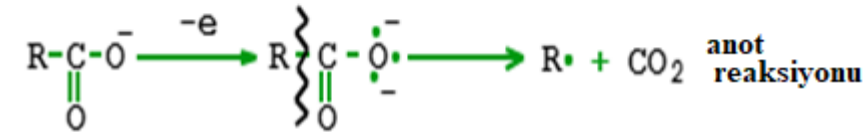
2.5.5. Uç alkinlerin alkillenmesi ile alkan sentezi

uç alkinlerin üçlü bağ hidrojenlerini (asetilenik hidrojen) alkil gruplarıyla yer değiştirebiliriz. Bu tür reaksiyonlara "alkilleme" adı verilir. Asetilenik hidrojen hafif asidir ve Sodyum amide gibi kuvvetli bir baz ile uzaklaştırılabilir. uç hidrojeni uzaklaştırılan alkin karbonu bir anyondur (alkinür anyonu) ve uygun alkil halojenür ile etkileştirilebilir.

Kolbe Elektrolizi (simetrik alkan sentezi)



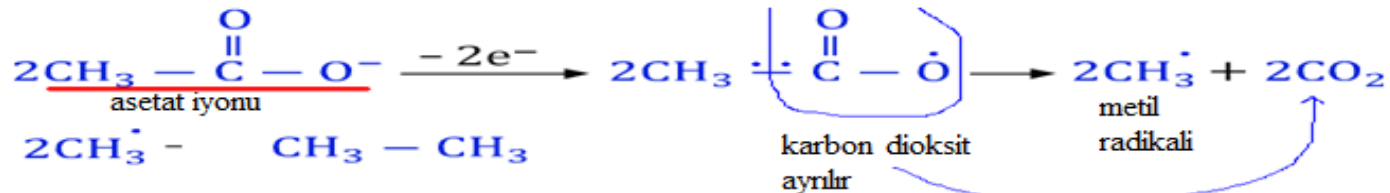
karboksilli asit



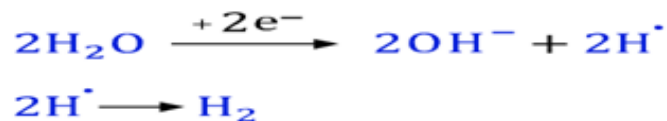
Kolbe elektrolizi örnek:

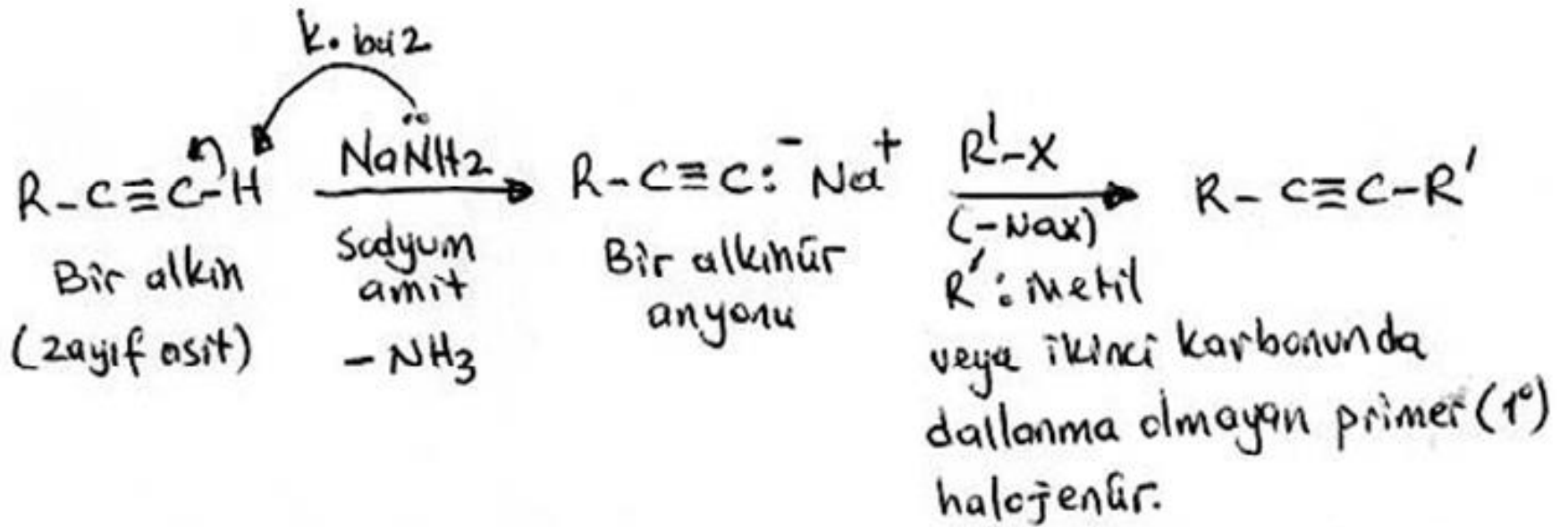


Anotta : (yükseltgenme)

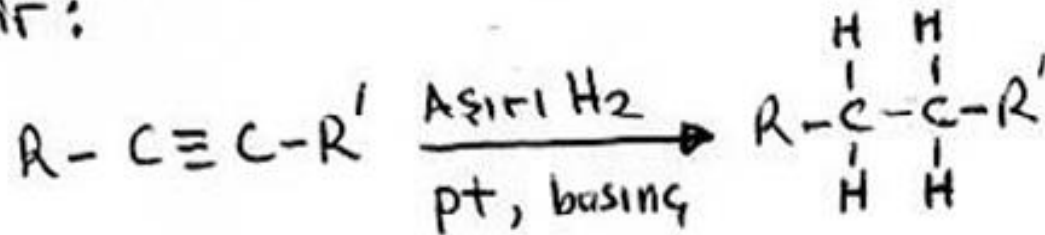


Katotta : (indirgenme)

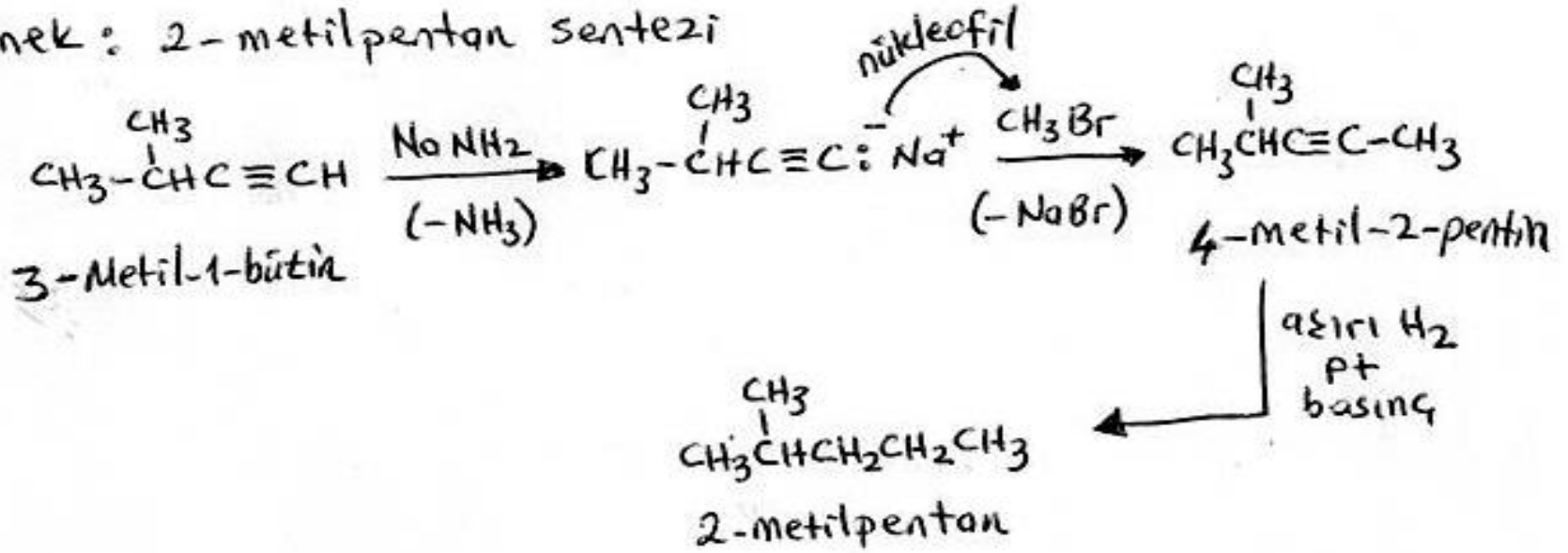




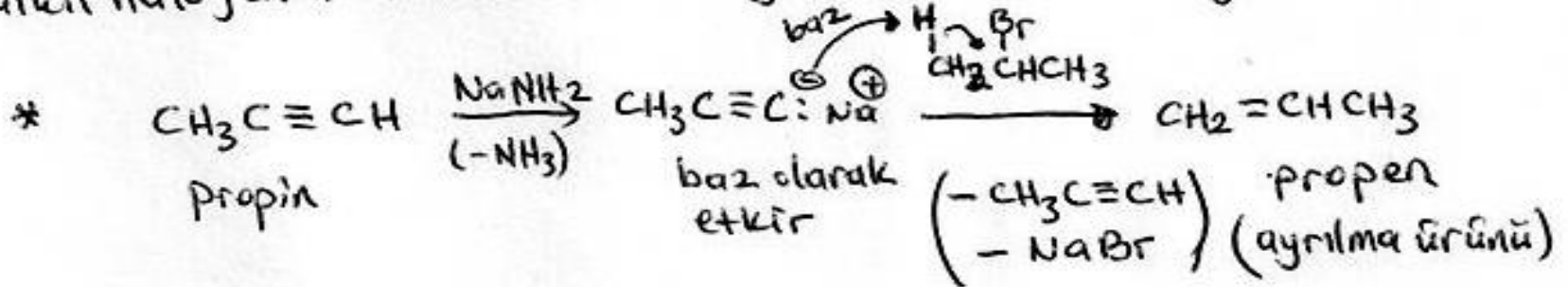
İkinci basamakta yeni sentezlenen alkinin uçlu bağı katolitik hidrojenleme yöntemi ile hidrojenlenerek alkan elde edilir:



örnek : 2-metilpentan sentezi



* propin ve 2-bromopropanın bu sentezde alkilleme basamağında kullanılamayacağına dikkat etmelisiniz, çünkü alkil halojenür ikincildir ve ayrılma etkin reaksiyon olur.



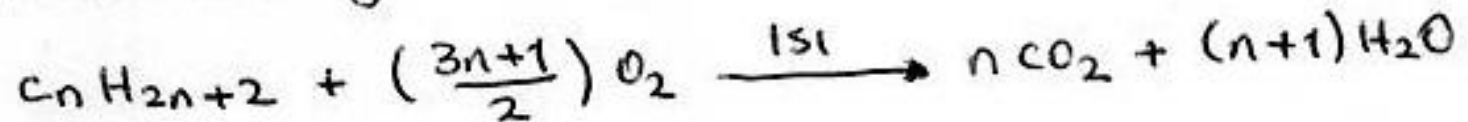
2.6. ALKANLARIN REAKSİYONLARI

2.6. ALKANLARIN REAKSİYONLARI

A. Yükseltgenme Reaksiyonları:

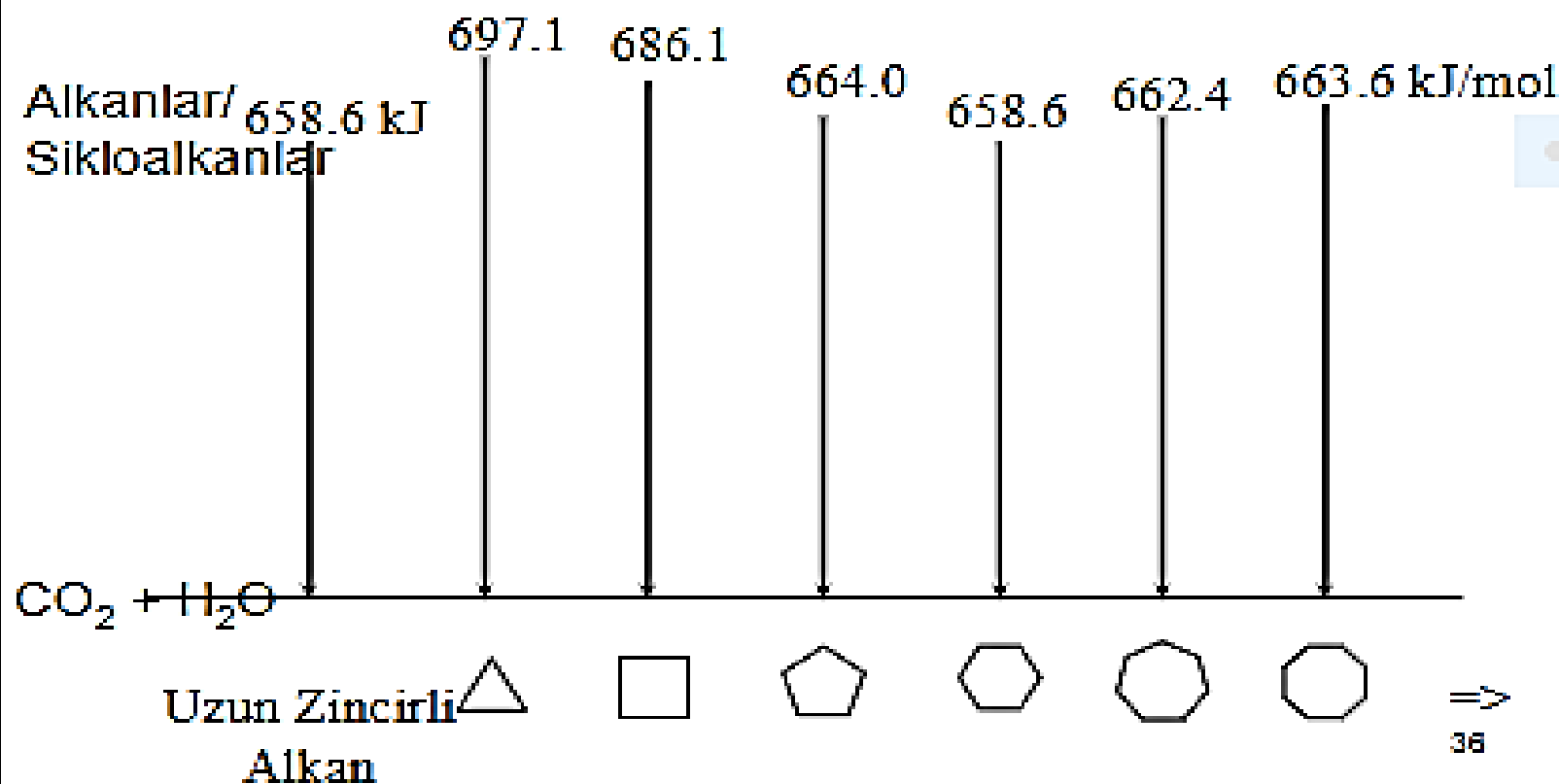
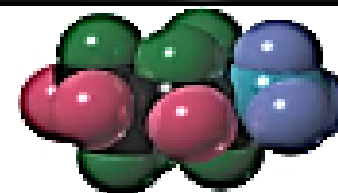
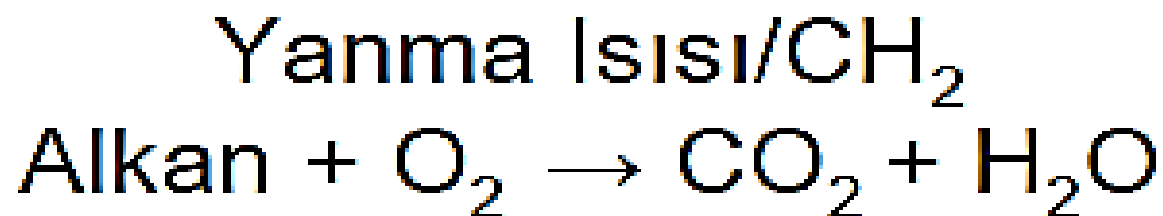
Yanma, organik bileşiklere özgü bir reaksiyondur. Bir organik bileşiğin saf oksijen içinde veya havayla tam yükseltgenmesinde, CO_2 ve H_2O oluşturmaya "yanma" olarak tanımlanır. Yanma olayında dışarıya sürekli ısı verilir, yani ekzotermiktir.

Yanma reaksiyonu:

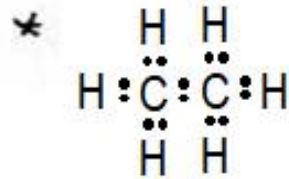


örnek;



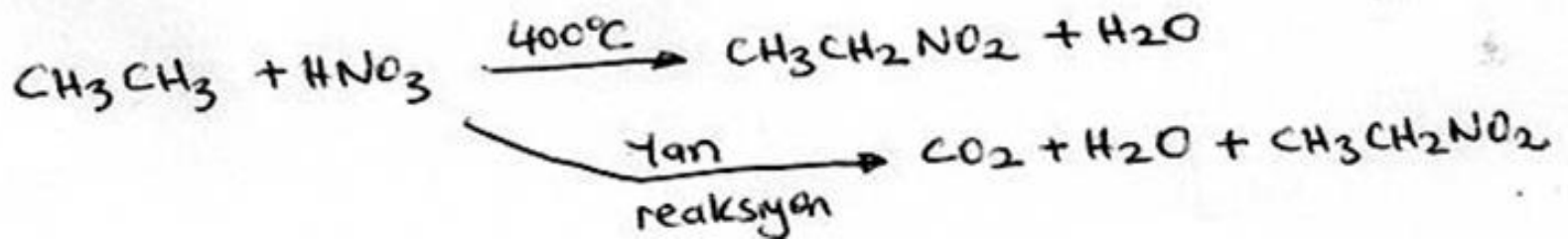


(Yanma ısı (kcal/mol), o molekülün değerlik elektronları sayısını 26,05 ile çarparak bulunur. Örneğin etanın yanma ısı $14 \times 26,05 = 364,7$ kcal/mol'dür. Teorik değerse 368,4 kcal/mol'dür).

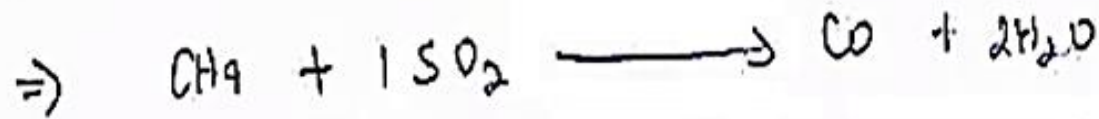
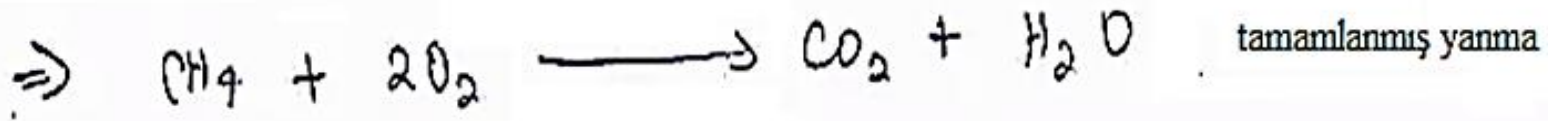


B. Nitrolama reaksiyonu :

Alkanlar yüksek sıcaklıkta nitrik asit (HNO_3) buharlarıyla nitro türevine dönüştürebilir. HNO_3 'ün kuvvetli yükseltgen etkisi ile hidrokarbonun büyük bir kısmını CO_2 ve H_2O 'ya dönüştürür. Verim oldukça düşüktür (%20).

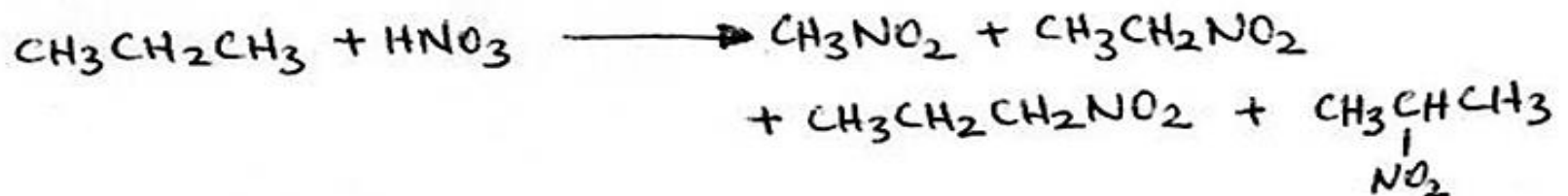


yanma reaksiyonları



} tamamlanmamış yanma

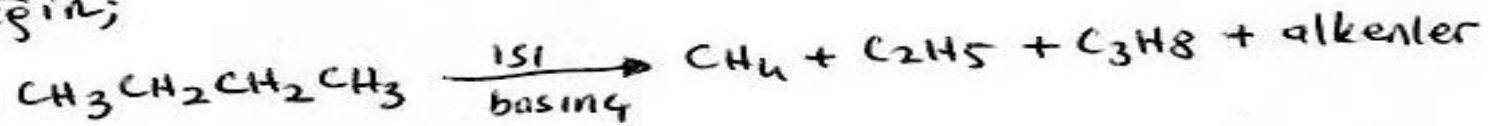
Etandan daha kompleks hidrokarbonlarda nitrolama sonucunda zincirde kırılmalar olur ve farklı ürünler oluşur. Örneğin, propanın nitrolanmasında dört farklı ürün meydana gelir:



C. Hidrokarbonların parçalanması (krakingi) :

Bölüm 2.1.1 (B)'de anlatıldığı gibi ham petrolün benzin içeriği az olduğu için (%5-20) diğer petrol ürünlerinden kraking işlemi ile benzin elde edilir. Bunun için, ham petrolün benzin dışındaki kısımları 500-800°C'de ısıtılmış borulardan geçirilir ve daha küçük molekül kütleli alkanlara dönüştürülür. Reaksiyon alken oluşmaması için hidrojenli ortamda yapılır.

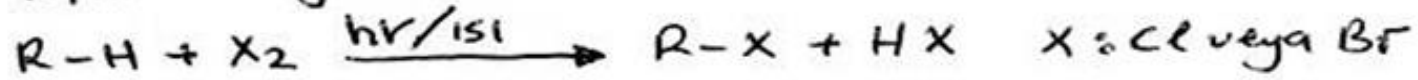
örneğin;



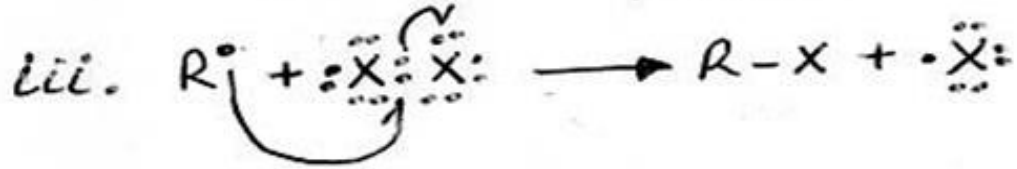
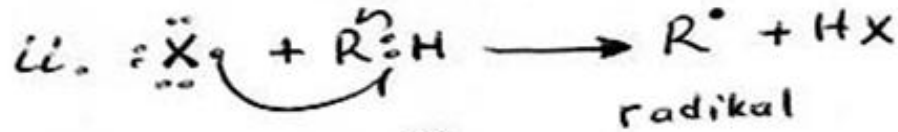
4. Alkanların halojenleme reaksiyonları

Alkanlar, klor ve brom ile ısıık veya ısıının katalitik etkisiyle reaksiyona girer. Reaksiyonun yürüyüşü için genel reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir.

Toplu reaksiyon:

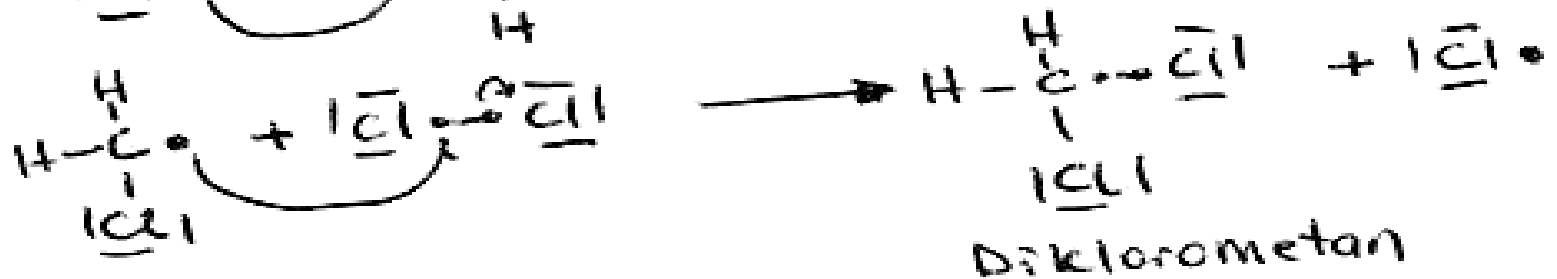
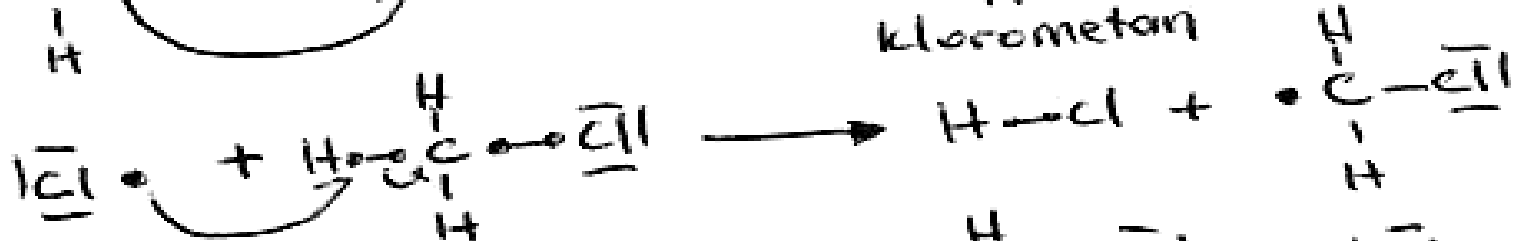
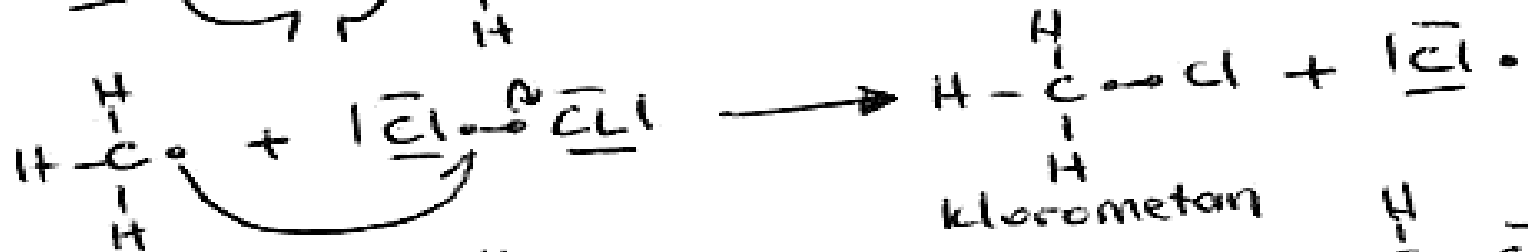
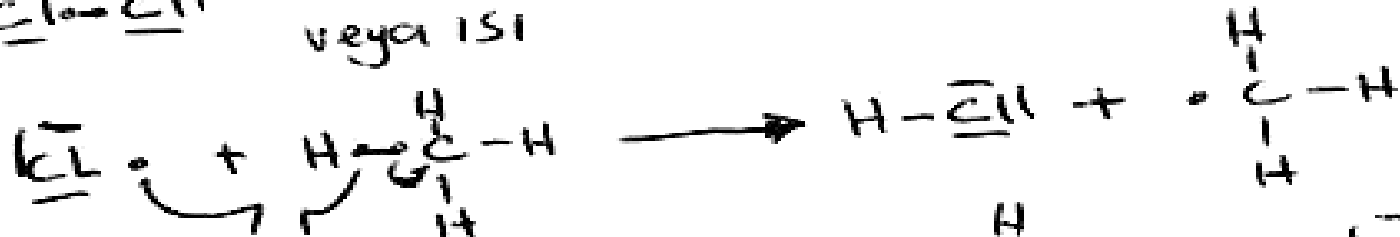
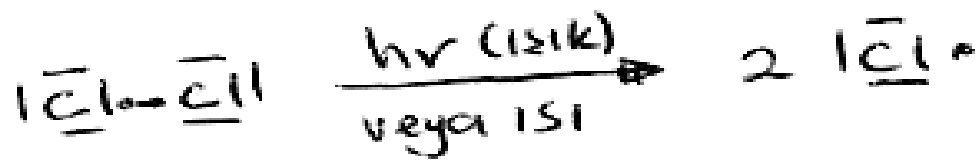


Reaksiyonun yürüyüşü:

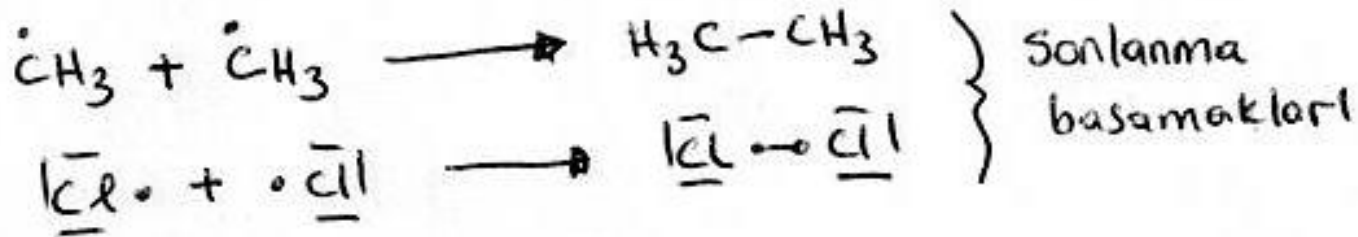
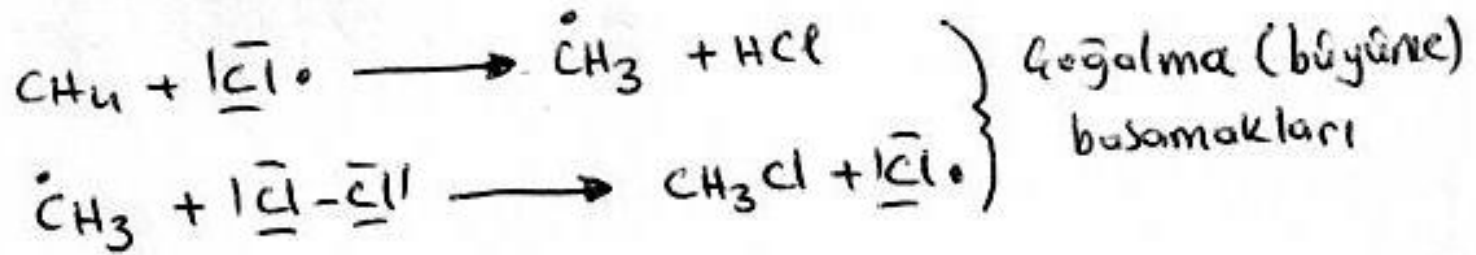
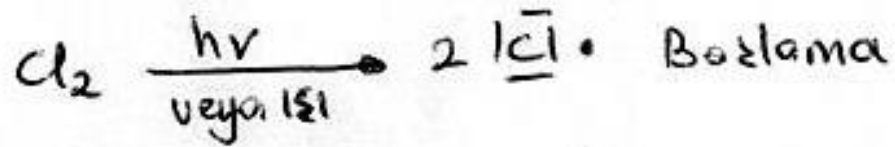


Bu örnekte olduğu gibi bir kimyasal reaksiyonun ayrıntılarıyla basamak basamak gösterilmesi "reaksiyon mekanizması (yürüyüşü)" olarak tanımlanır. Bu yolla, mekanizma bize reaksiyonu daha anlaşılır hale getirir (hangi bağlar kırılıyor, hangileri oluşuyor, bağ elektronları nasıl değişiyor gibi).

Örnek : Metanın halojenlenmesi

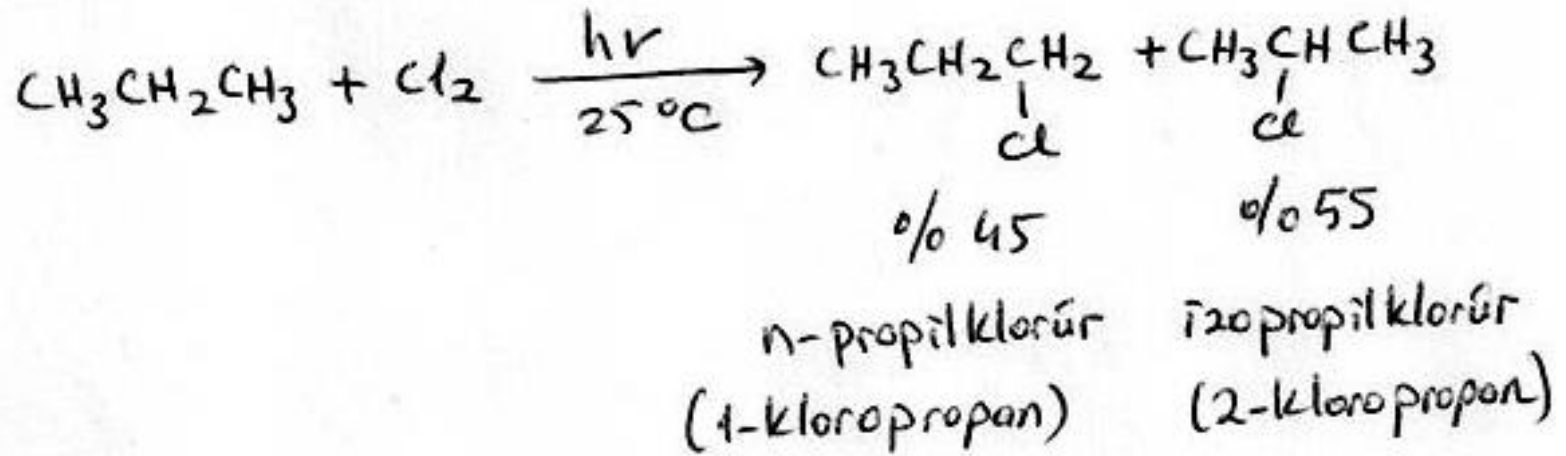


Alkanların halojenlenme reaksiyonları "zincir reaksiyonlara" örnektir. Bu reaksiyonlarda, moleküller bir taraftan oluşurken (çoğalırken) diğer taraftan da tüketilir. Zincir reaksiyonları aşağıdaki basamakları içerir:

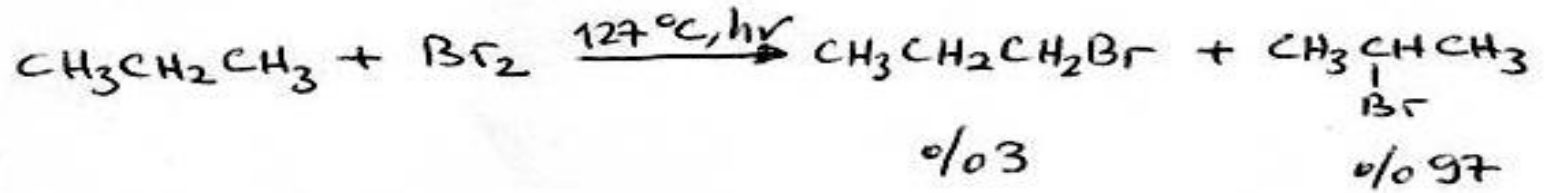


X, fluor olduğunda halojenleme reaksiyonları oda sıcaklığında bile çok şiddetli gerçekleşir ve kontrolü zordur.

X, klor olduğunda, ürün seçiciliği vardır fakat yüksek değildir reaksiyon kolayca yürür:

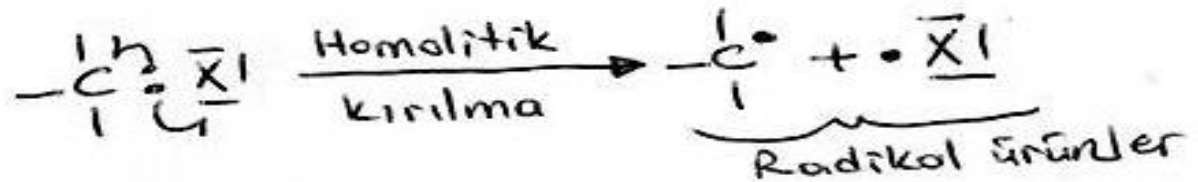


X, brom olduğunda reaksiyon daha zorlayıcı koşullarda yürür, ancak ürün seçiciliği daha yüksektir :



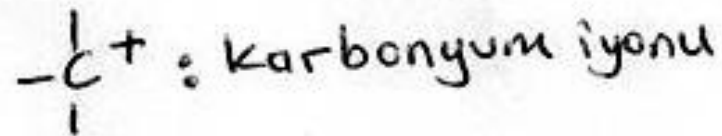
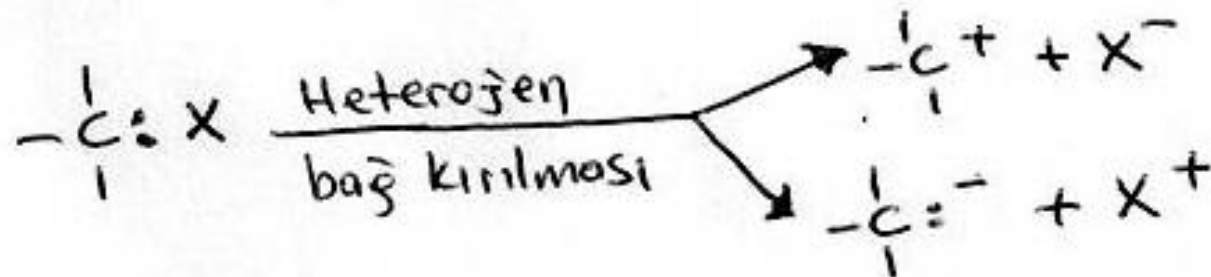
Hatırlatma : Tanım

İ. Homolitik (homojen) bağ kırılması : Bir kimyasal bağdaki elektronların bağı oluşturan atomlar tarafından kendi üzerlerine alınmasıyla "radikal" türlerin oluşmasıdır.



Radikal : üzerinde ortaklaşılmamış (1 elektron) elektron bulunduran, kararsız ve çok etkin türlere verilen addır.

İİ. Heterojen bağ kırılması : Bir kimyasal bağda bağ elektronlarının, bağı oluşturan atomların birisi tarafından alınması sonucunda kırılmadır. Bu tür kırılmada, anyon ve katyon oluşur.



Karbanyon
iyonu

(kuvvetli baz ve nükleofil
özellik gösterirler)

Halkalı yapı, özellikleri alifatik hidrokarbonlara benzeyen bileşiklere "halkalı alifatik bileşikler" denir. Doymuş halkalı bileşiklere "Sikloalkanlar veya sikloparafinler", doymamış olanlara ise "Sikloalkenler" adı verilir.

2-7.1. Sikloalkanlar

Sikloalkanlar, CnH2n genel formülüyle gösterilir.

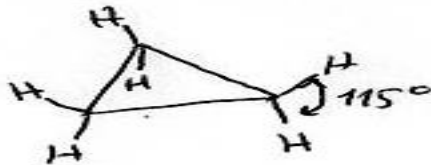
Siklopropan, siklobütan, siklopentan ve sikloheksanın düzlem yapıda olduğu kabul edilirse, C-C bağ açılarının $109,5^\circ$ olması gerekir. Ancak, bu açıdan sapmalar olduğu ve bu sapmaların molekülde gerilim oluşturduğu sonucuna varılmıştır. Aşağıda, düzlem yapıdan sapma ve açı gerilmeleri gösterilmiştir.

Sikloalkan	Bağ açısı (Düzlem yapıda)	Düzgün dörtgüzlü açılarından Sapma (açı-gerilim)
Siklopropan	60°	$109,5^\circ - 60^\circ$ $49,5^\circ$
Siklobütan	90°	$109,5^\circ - 90^\circ$ $19,5^\circ$
Siklopentan	108°	$109,5^\circ - 108^\circ$ $1,5^\circ$
Sikloheksan	120°	$109,5^\circ - 120^\circ$ $-10,5^\circ$

Sikloalkanların yanma ısıları bulunarak kararlılıkları değerlendirilmiştir. Buna göre, en kararlı sikloalkan sikloheksan, en az kararlı olanı ise siklopropandır. Yedre ve daha fazla üyeli sikloalkanlar ise kararsızdır.

2-7.2. Siklopropan, Siklobütan ve Siklopentanin konformasyonları

Alkanlarda karbon atomları sp^3 melezleşmiştir. sp^3 melezleşmiş bir atomun normal düzgün dört yüzlü bağ açısı $109,5^\circ$ 'dir. Siklopropanda (eşkenar üçgen yapısında) iç açılar 60° olmalıdır. Bu yüzden ideal açıdan çok büyük ölçüde ($49,5^\circ$) sapar. iç bağ açılarının bu şekilde sıkıştırılması "ağı gerginliğine" sebep olur. Bunun dışında, halka düzlemsel olduğu için hidrojen atomları da çakışmıştır. Bu da, "bunulma gerilimine" sebep olur.



Siklopropan

Siklobütan da önemli ölçüde ağı gerginliğine sahiptir. iç açılar 88° 'dir, normal düzgün dört yüzlü

Siklopropan



- Açı sıkışması nedeniyle yüksek halka gerginliği
- Oldukça reaktif, zayıf bağlar

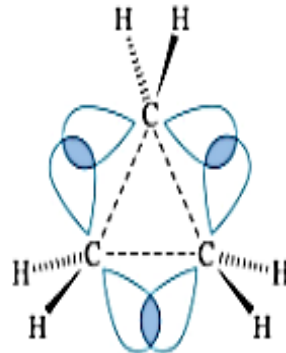
Dörtüzlü bağ açısı

109.5° tetrahedral angle



Açı sıkışması

Copyright © 2005 Pearson Prentice Hall, Inc.



"bent bonds"
nonlinear overlap

=>

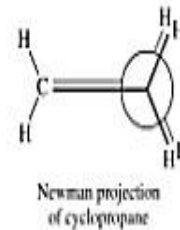
Eğik bağlar-
düzlemsel olmayan örtüşme

37

Siklopropan (2)



Çakışan hidrojenler nedeniyle
büyük Burulma Gerginliği



Newman projection
of cyclopropane



Copyright © 2005 Pearson Prentice Hall, Inc.

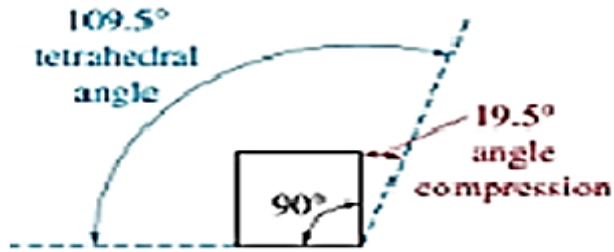


=>

38

Siklobutan

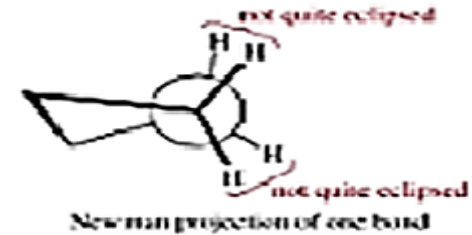
- Sıkışma nedeniyle Açı gerginliği
- Halka bükülmesi yoluyla burulma gerginliğinden kısmi olarak azalmıştır



AÇI SIKIŞMASI

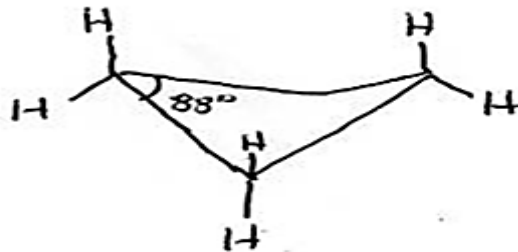


Copyright © 2003 Pearson Prentice Hall, Inc.



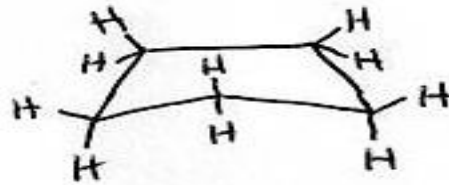
Hidrojenler tam olarak
Çakışmamış-burulma gerginliği
daha az

bağ açısından 21° kadar bir sapma vardır. Bu sebeple siklobütan molekülü düzlemsel değil hafifçe katlanmıştır.



Siklobütanın "katlanmış" veya bükülmüş konformasyonu.

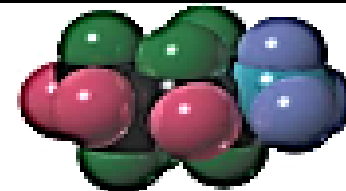
Siklopentan, (düzgün beşgen) 108° 'lık iç açısı ile düzgün dört yüzlü yapısına ($109,5^\circ$) çok yakındır. Bu nedenle siklopentan düzlem olsaydı ağı gerginliği çok az olacaktı ancak bu kez de 10 hidrojen atomu çakışık durumda olacağı için önemli ölçüde burulma gerginliğine sebep olacaktı. Bunun sonucunda Siklopentan da, Siklobütan gibi hafifçe bükülmüş bir konformasyonu benimser ki, halka atomlarından biri veya ikisi diğerlerinin bulunduğu düzlemin dışında kalır. Bu burulma gerginliğini bir kısmını azaltır.



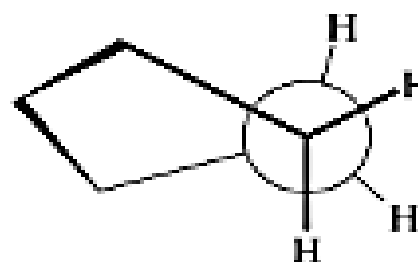
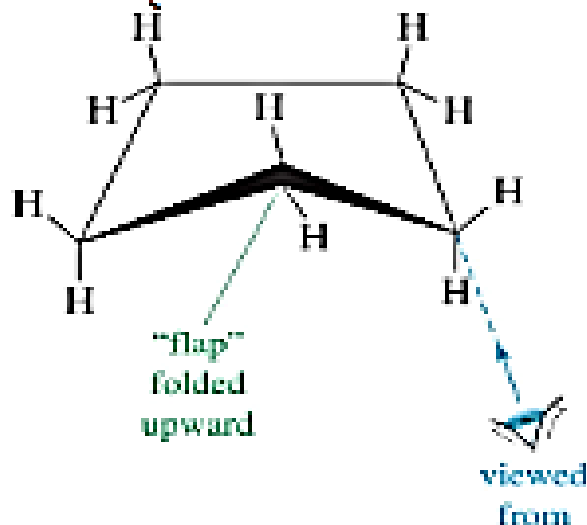
Siklopentanın "bükülmüş" veya "zarf" konformasyonu.

Gerçekte molekül esneyebilir ve konformasyon sürekli değişir.

Siklopentan



- Eğer düzlemsel olsaydı bağ açıları = 108° , fakat hidrojenler çakışacaktı.
- Ancak halka bükülmesi burulma gerginliğini azaltmıştır.

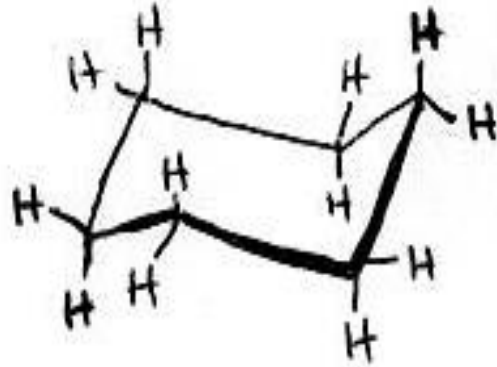


Newman projection
showing relief of
eclipsing of bonds

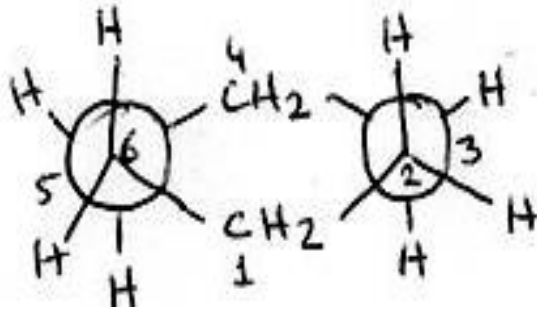
⇒
40

Copyright © 2005 Pearson Prentice Hall, Inc.

Sikloheksanın en kararlı konformasyonu "Sandalye konformasyonudur". Düzlemsel olmayan bu yapıda bütün karbon-karbon bağ açıları $109,5^\circ$ 'dir ve açı gerginliği yoktur.

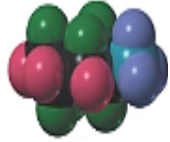


Sikloheksanın Sandalye konformasyonu.
(Karşıt köşelerdeki hidrojen atomlarının arasındaki mesafe büyük).



Sikloheksanın sandalye konformasyonunun Newman izdüşümü.

Sikloheksan

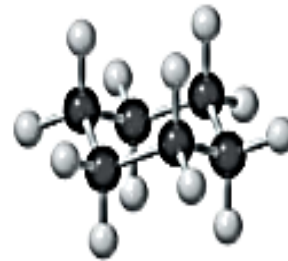


- Yanma ısılarından gerginliğin ortadan kalktığı anlaşıyor.
- Halka düzlemsel olsaydı bağ açıları=120°,
- Sandalye konformasyonunda bağ açıları= 109.5° ve bütün hidrojenler çaprazlanmıştır
- Açılma ve burulma gerginliği ortadan kalkmıştır

=>

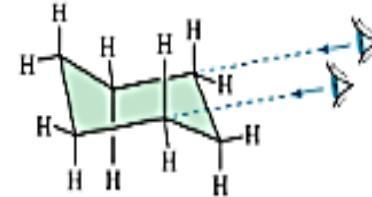
41

Sandalye Konformeri

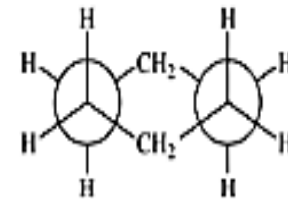


chair conformation

Sandalye Konformeri



viewed along the "seat" bonds

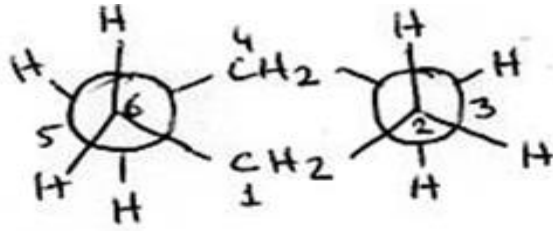


Newman projection

Copyright © 2005 Pearson Prentice Hall, Inc.

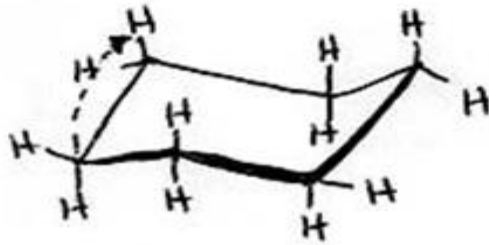
=>

42

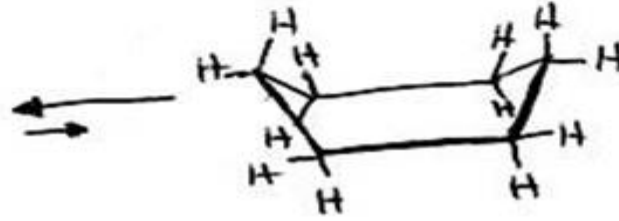


Sikloheksanın sandalye konformasyonunun Newman izdüşümü.

Halkanın karbon-karbon bağlarındaki kısmi dönmeler sonucu sandalya konformasyonu "kayık" şekline dönüşebilir:



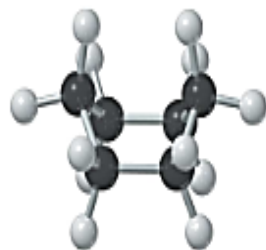
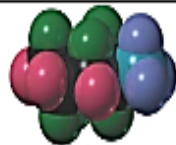
Sandalye Konformasyonu



Kayık Konformasyonu

Kayık konformasyonunda da ağı gerginliği yoktur ancak hidrojenler birbirine çakışık olduğu için burulma gerginliği vardır. Bu gerginliğin bir kısmını "burkulmuş kayık konformasyonu" denilen bir konformasyona geçerek azaltır.

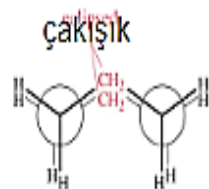
Kayık Konformeri



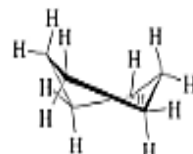
boat conformation



Simetrik kayık
symmetrical boat



Newman projection

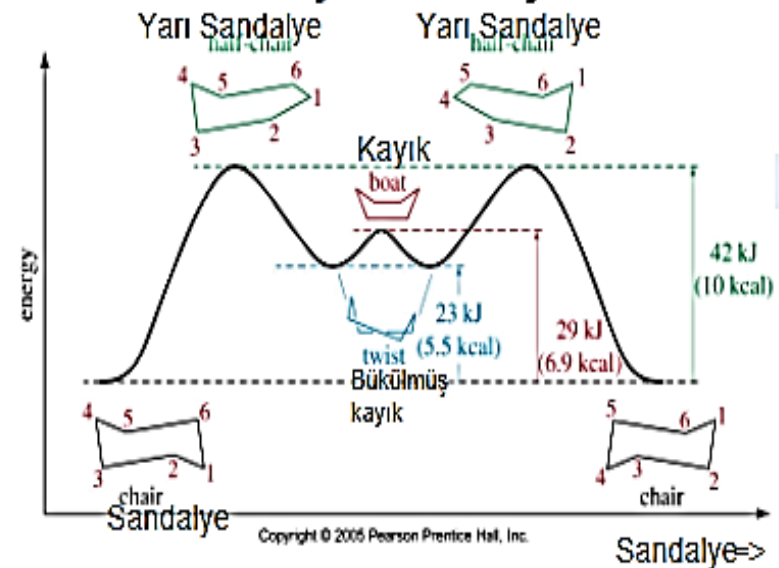


Bükülmüş kayık
"twist" boat

Copyright © 2005 Pearson Prentice Hall, Inc.

43

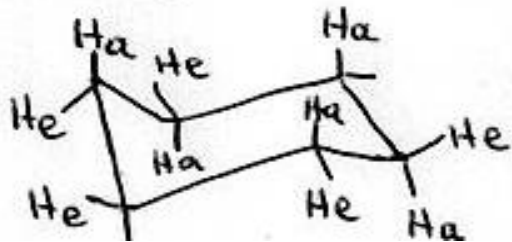
Konformasyon Enerjileri



44

2.7.3. Sübstitüe Sikloheksanlar: Aksiyal ve Ekvatoryal hidrojen atomları

Sikloheksanın Sandolye konformasyonunda iki farklı tür hidrojen atomu vardır. Halkada bulunan altı karbon atomunda bulunan hidrojenlerden biri, halkanın çevresinde (yaklaşık aynı düzlemde) bulunur. Bu hidrojenlerin yönelişine, ekvatora benzetilerek "ekvatoryal" hidrojen atomları, diğer hidrojenler ise halka düzlemine dik olacak şekilde yönelenmiştir. Bu hidrojen atomlarına "aksiyal" hidrojenler denir.



Ha : aksiyal bağlar (düzleme dik)

He : ekvatoryal bağlar (düzleme paralel)

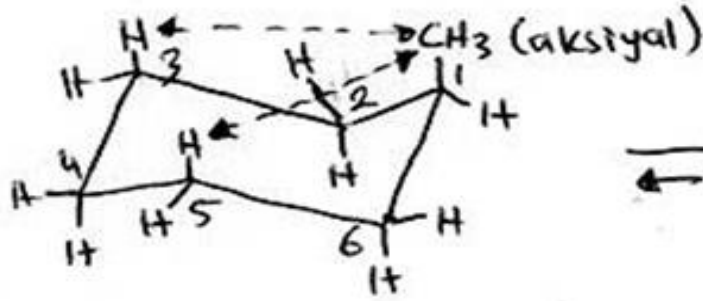
Sikloheksan halkası, oda sıcaklığında iki eşdeğer sandalye konformasyonu arasında sürekli değişir. Bu değişim halkanın "devrilmesi" ya da "takla atması" ile olur.



Devrilme sonucunda dikkat edilmesi gereken önemli nokta da önce aksiyal olan bütün bağlar ekvatoryal, ekvatoryal olanlar da aksiyala dönüşür.

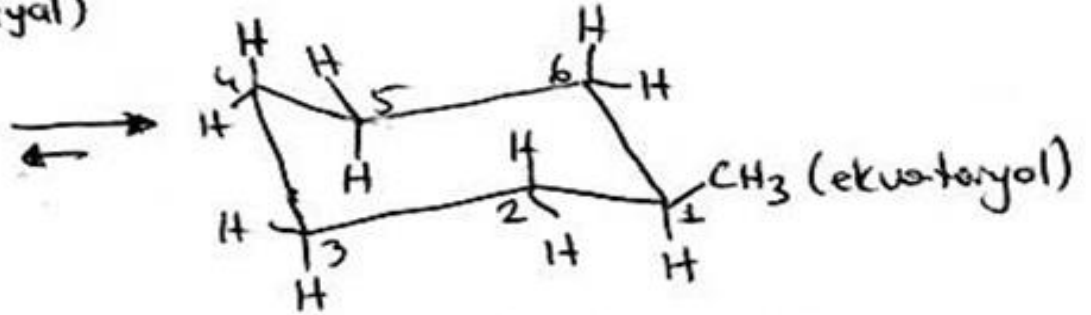
sikloheksanda hidrojenlerden birinin yerine metil grubu geçtiğinde en kararlı konformasyon hangisidir?

metilsikloheksanın iki olası sandalye konformasyonu vardır ve bu iki yapı bağların kısmi dönmesi ile birbirine dönüşür (devrilme).

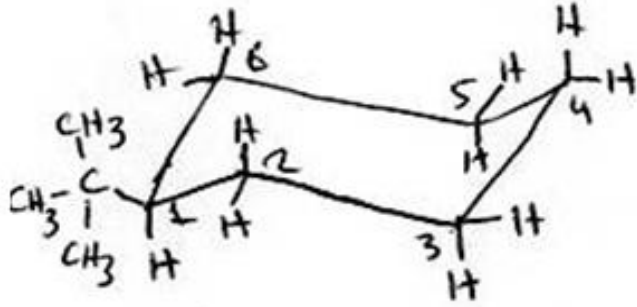


daha az kararlı

(C5 ve C3'de bulunan aksiyal hidrojen atomları ile metil grubu arasında 1,3- ve 1,5- diaksiyal etkileşimler kararlılığı azaltır)

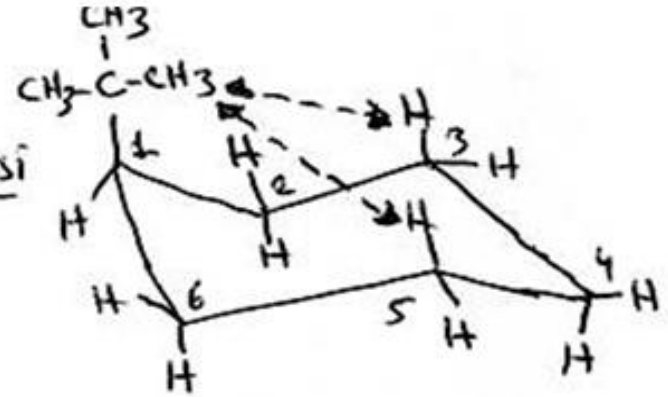


daha fazla kararlı



ter-bütilsikloheksan
(ekvatoryal)
Daha çok kararlı

halka devrilmesi

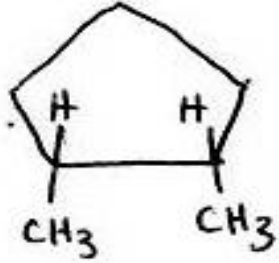


aksial ter-bütilsiklo-
heksan (daha az
kararlı)

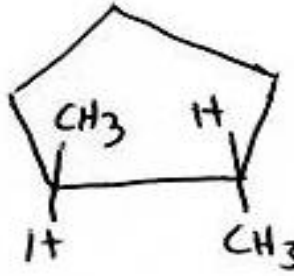
..7.4. Disübstitüe Sikloheksanlar : cis-trans izomerisi

Sikloheksan halkasında iki sübstitüent olduğunda "cis-trans izomerisi" ortaya çıkar. Bunu en kolay siklopentan türevlerini incelemeye başlayarak görebiliriz.

örnek olarak 1,2-dimetilsiklopentani ele alalım:



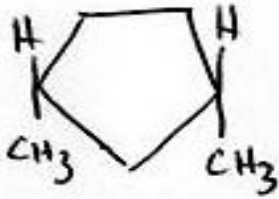
cis-1,2-dimetil
Siklopentan



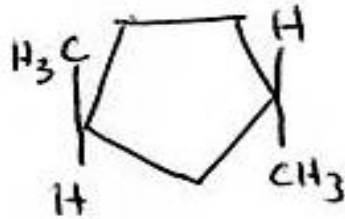
trans-1,2-dimetil
Siklopentan

Birinci yapıda metil grupları halkanın aynı tarafında (cis-); ikinci yapıda ise metil grupları halkanın karşıt tarafında yani trans- konumundadır.

1,3-dimetilsiklopentanin de cis- ve trans- izomerleri vardır:



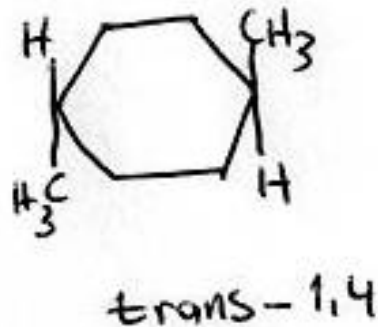
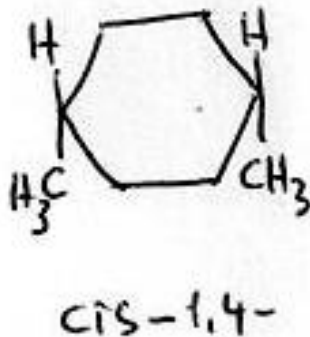
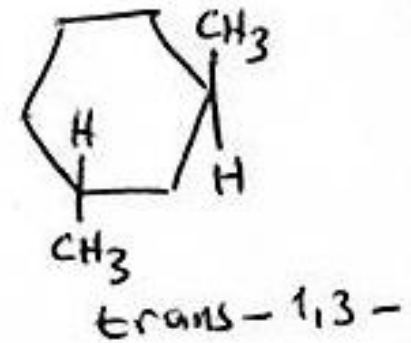
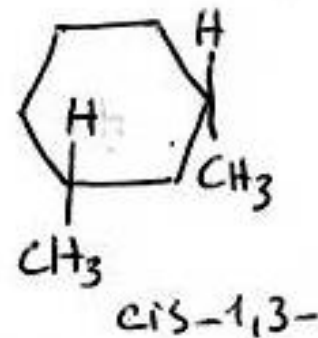
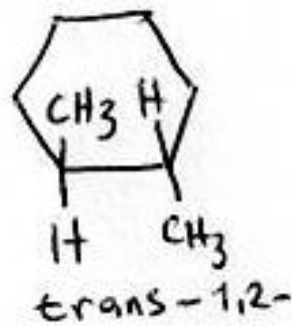
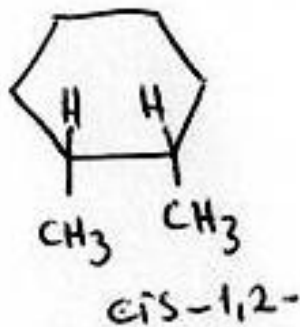
cis-1,3-dimetilsiklo
pentan



trans-1,3-dimetil
Siklopentan

cis-trans izomerleri Stereoizomerdir. Yani, iki farklı bileşiktir; fiziksel özellikleri (e.n/k.n gibi) farklıdır.

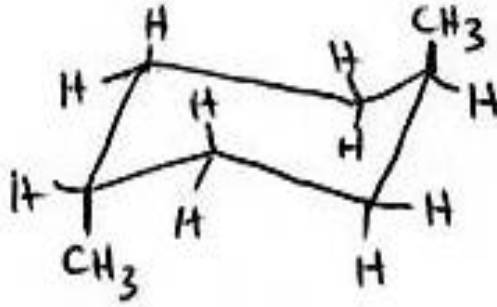
Şimdi sikloheksan türevelerindeki cis-trans izomerliğine bakalım: 1,2-; 1,3-; ve 1,4-dimetilsikloheksanlar;



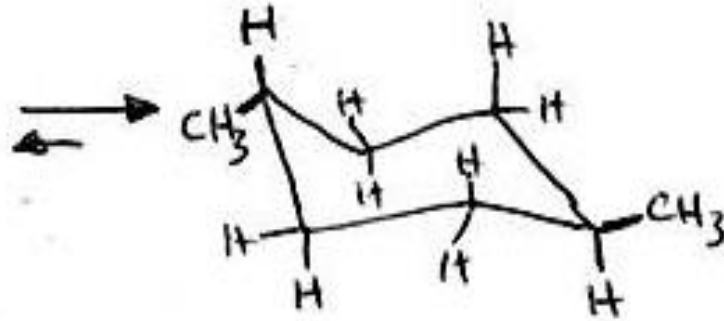
2.7.5. Cis-trans izomerisi ve konformasyon yapıları

Bir önceki bölümdeki izomerlerin gerçek konformasyonlarına göre cis-trans izomerisi biraz karışıktır.

Örneğin; trans-1,4-dimetilsikloheksanı ele alalım.

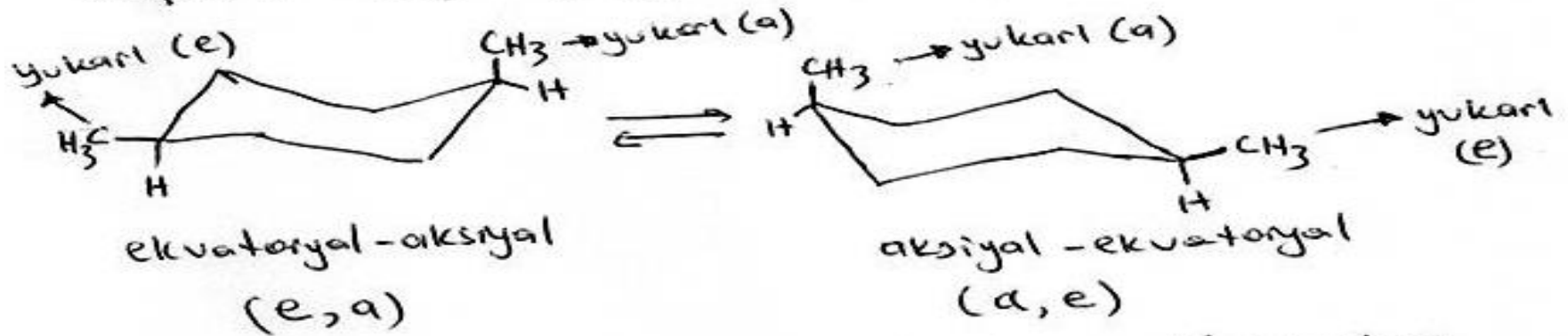


diaksial
(a,a)

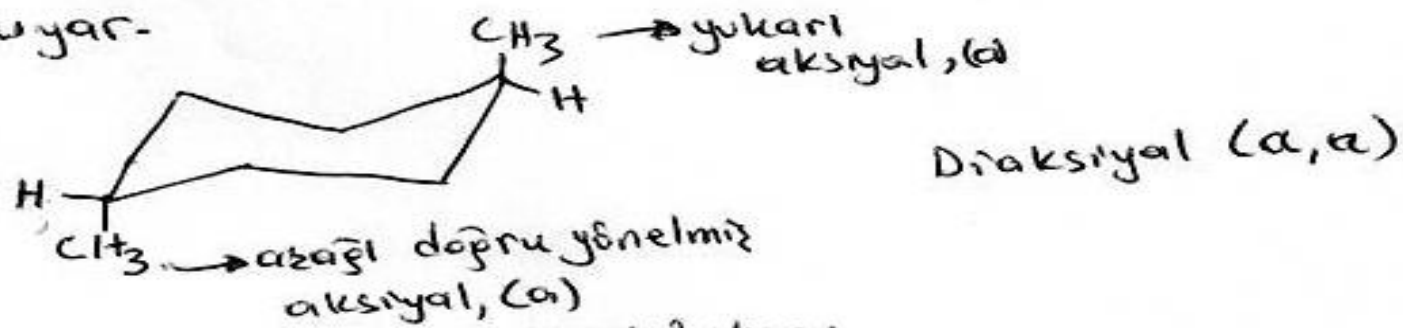


Diekvatoryal
(e,e)

Her iki konformasyonda da metil grupları halkanın
kareit tarafındadır. Bunu daha kolay anlayabilmek için
bağların aşağı veya yukarı pozisyonlarına bakılmalıdır:

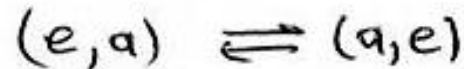
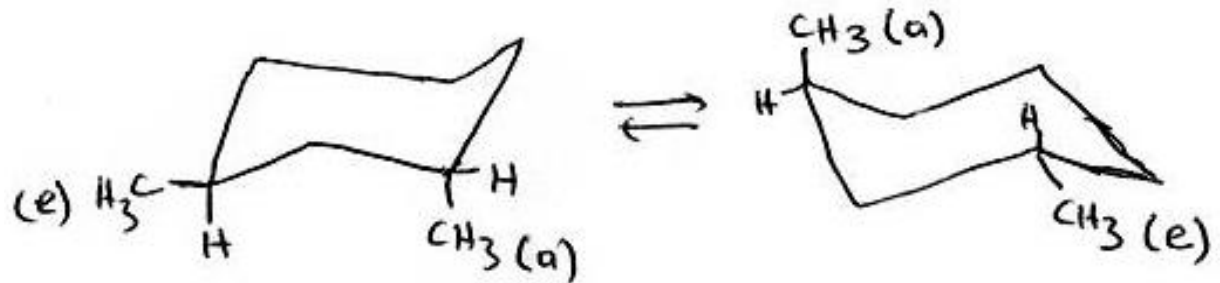


Burada her iki konformasyonda da metil grupları
aynı yöndedir. Dolayısıyla, gruplar cis-geometriye
uyar.



Trans-1,4-dimetilsikloheksan

trans-1,3-dimetilsikloheksan;

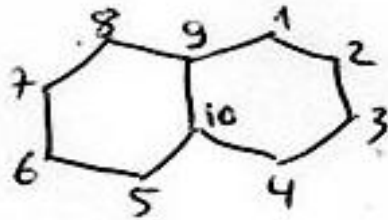


Özetlersek : Dimetilsikloheksanların konformasyonları

	<u>cis-</u>	<u>trans-</u>
1,2 - Dimetil-	a, e / e, a	e, e / a, a
1,3 - Dimetil-	e, e / a, a	e, e / e, a
1,4 - Dimetil-	a, e / e, a	e, e / a, a

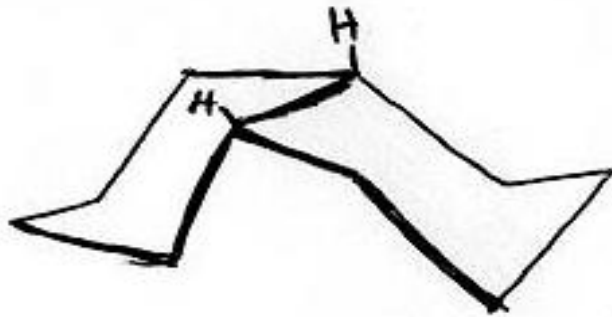
2.7.6 - Bisiklik ve polisiklik Alkanlar

organik kimyada pek çok bileşik birden çok halka içermektedir. En önemli bisiklik bileşiklerden birisi adı "dekalin" olan bisiklo[4,4,0]dekan'dır.

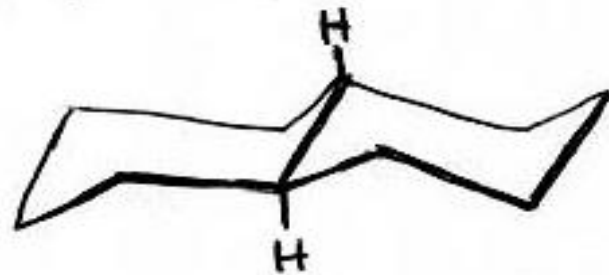


Dekalin

Dekalin, cis-trans izomerisi gösterir:

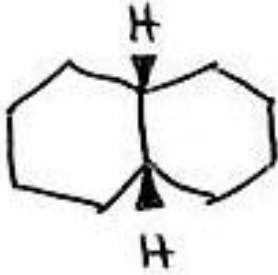


cis-dekalin

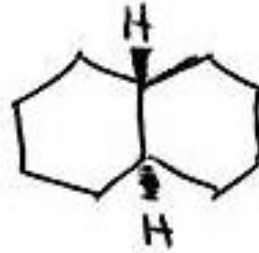


trans-dekalin

veya;

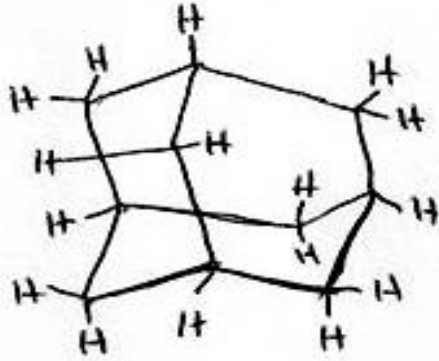


cis-dekalin

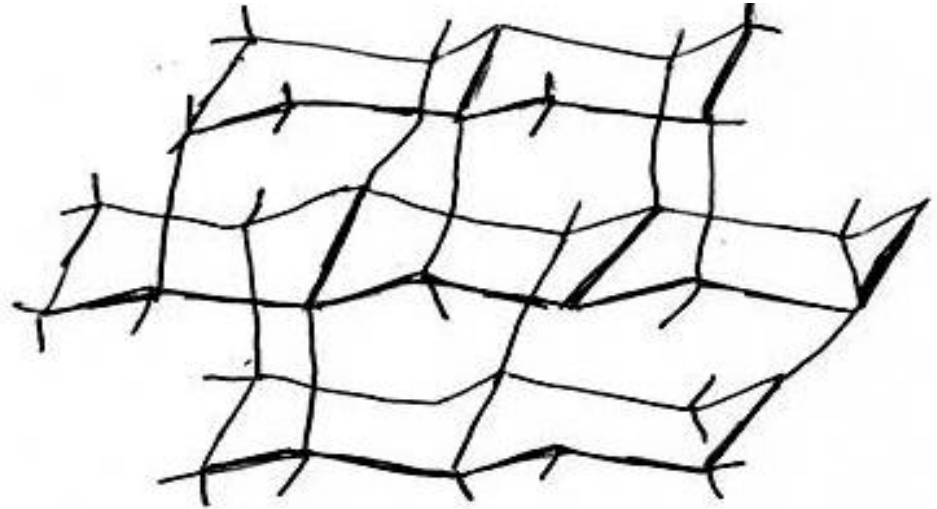


trans-dekalin

Adamantan, sandalye şeklindeki sikloheksan halkalarının üç boyutlu düzenlenmesini içeren trisiklik bir sistemdir. Üç boyutlu adamantan yapısının uzatılması elmas yapısını verir. Elmasın aşırı sertliği, elmasın milyonlarca kovalent bağlarla bir arada tutulan çok büyük bir molekül olması- Sından kaynaklanır.

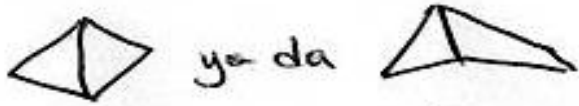


Adamantan

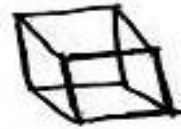


Elmas yapısının bir kısmı

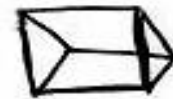
Diğer ilginç bisiklik bileşikler:



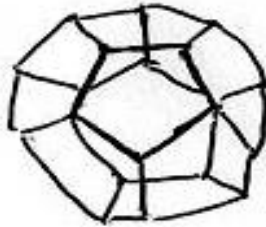
Bisiklo [1,1,0] butan



Kuban



Prizman

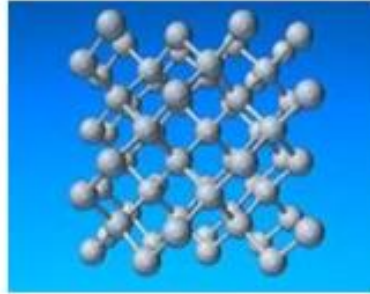


1982 yılında Leo A. Paquette tarafından sentezlenen "Dodekahedron" adlı bileşik.

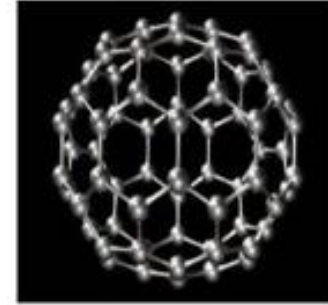
- ✓ Elmas, grafit, fulleren birbirinin allotropudur. Her ikisi de C atomunun değişik dizilişinden oluşmuştur



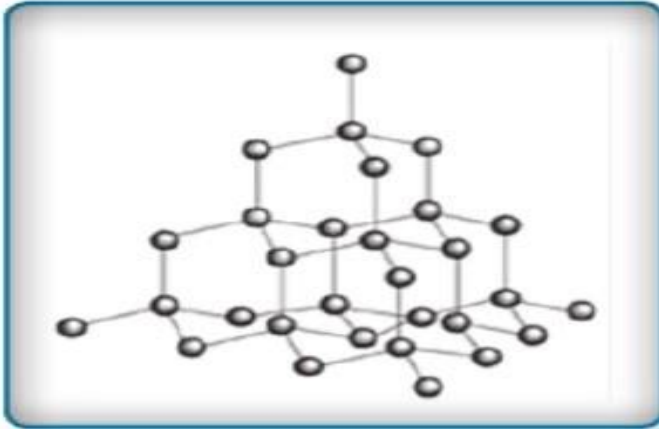
Grafit



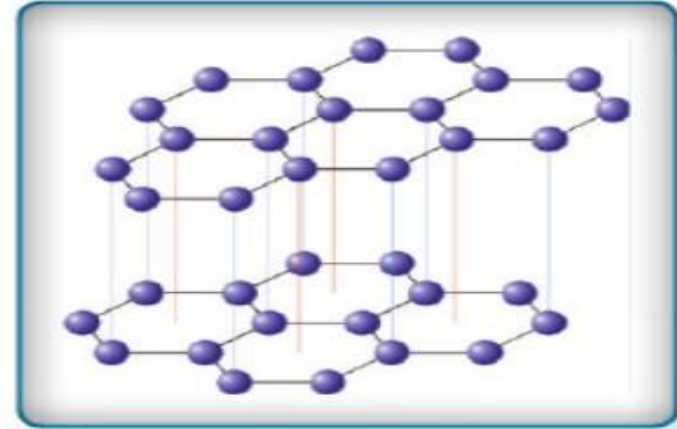
elmas



fulleren

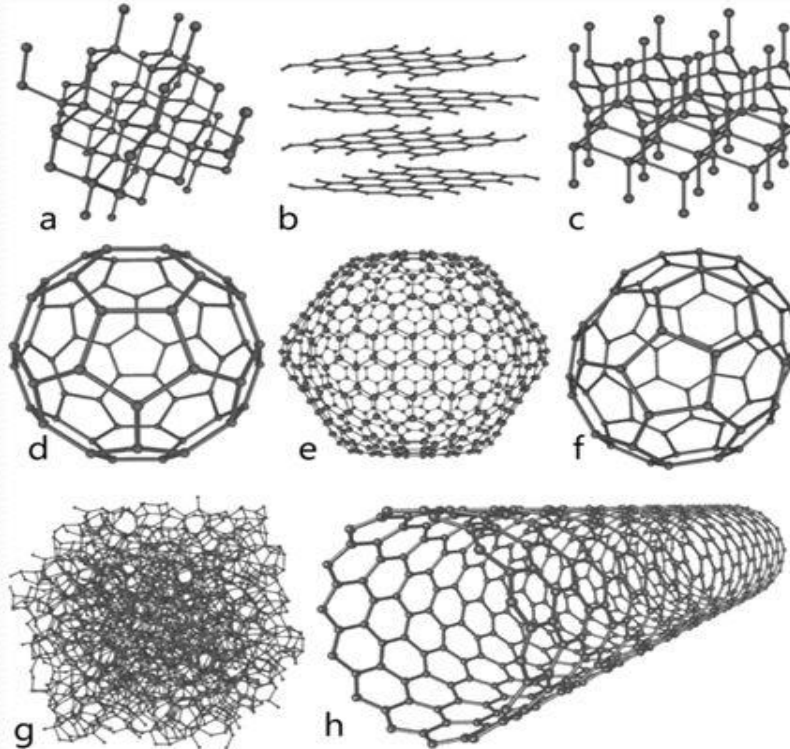


Elmas



Grafit

Karbonun bazı allotropları: a) elmas; b) grafit;
c) altıgen elmas; d-f) fullerenler (C_{60} , C_{540} , C_{70}); g)
amorft karbon; h) karbon nanotüp



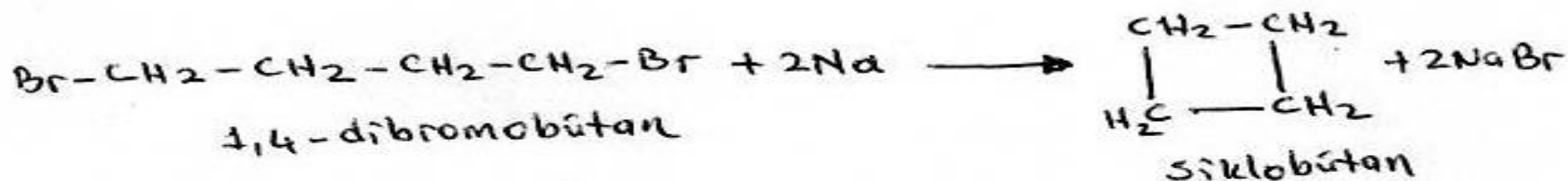
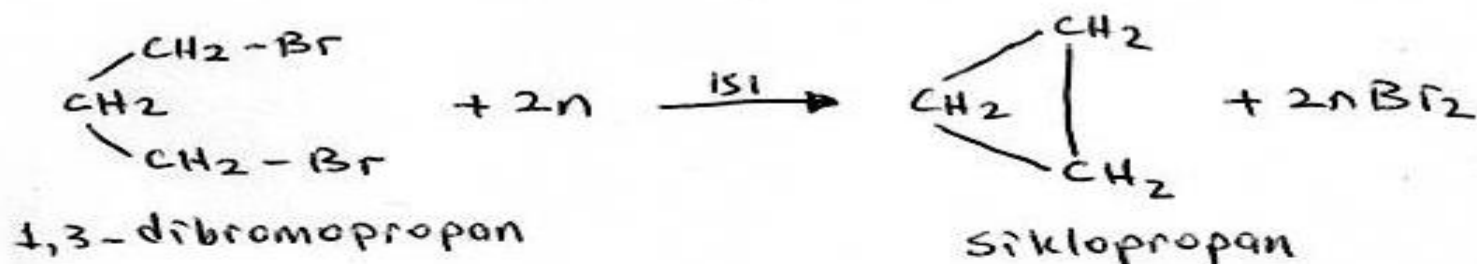
2.7.7. Doymuş halkalı hidrokarbonların Sentezi

petrol, sikloalkanlar bakımından oldukça zengindir. petrol endüstrisinde sikloalkanlara "naftenler" adı verilir.

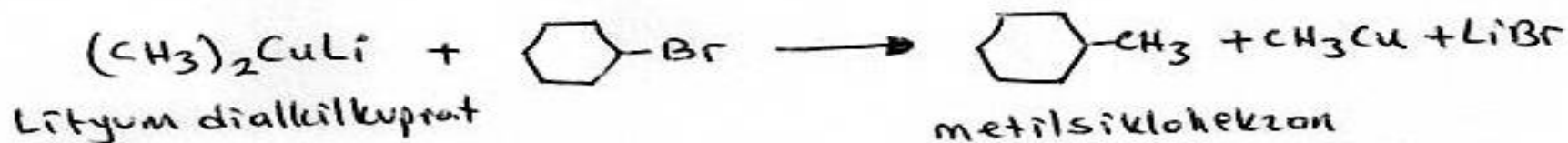
Bu alkanlara örnek olarak, sikloheksan, metilsikloheksan, metilsiklopentan ve 1,2-dimetilsiklopentan vb. verilebilir.

Bu bileşiklerin sentezinde en önemli yol, siklokatalizma reaksiyonlarıdır. Bu reaksiyonlar, moleküllerin halka oluşturmaya üzere birbirine katıldığı reaksiyonlardır.

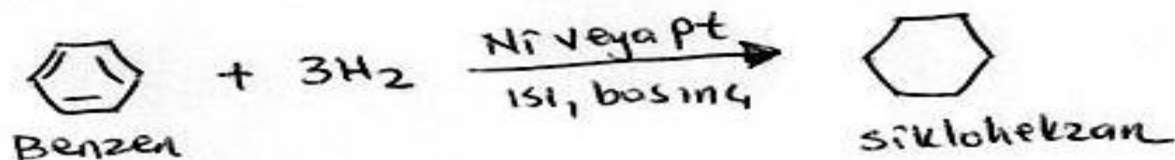
1. Di halojenürlerin ainkoyla reaksiyonu



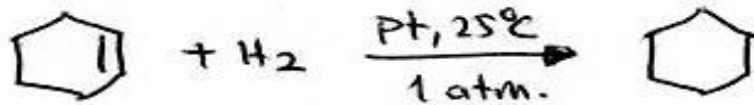
2. Corey-Hause alkan sentezi



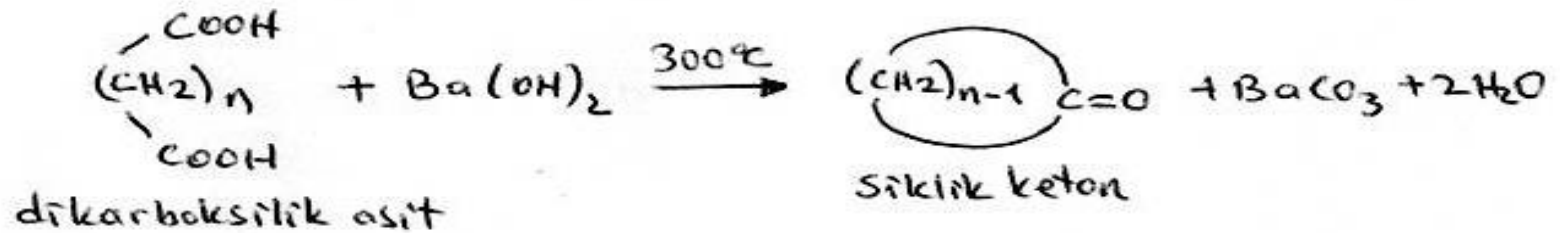
3. Aromatik hidrokarbonların hidrojenlenmesi



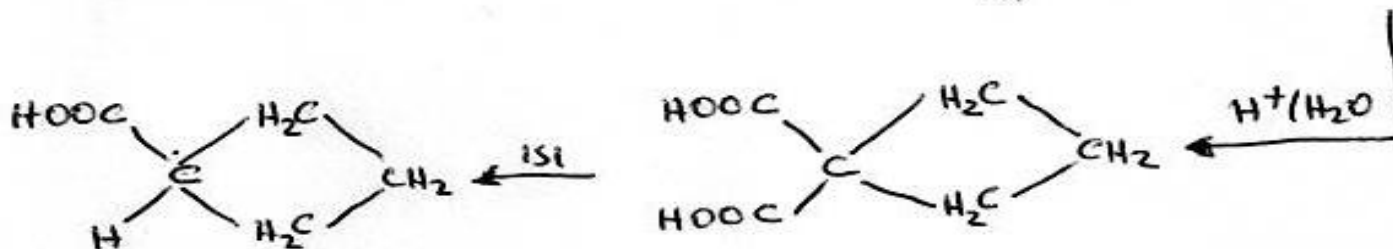
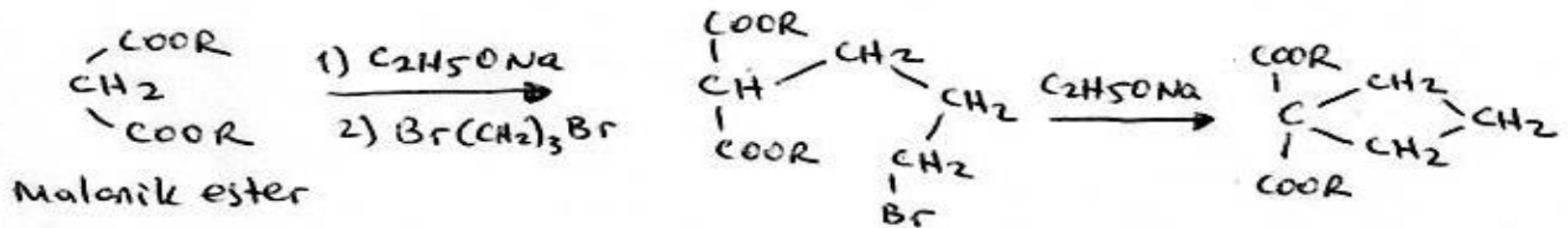
4. Alkenlerin hidrojenlenmesi



5. Karboksilik asitlerin ağır metal tuzlarının pirolizi

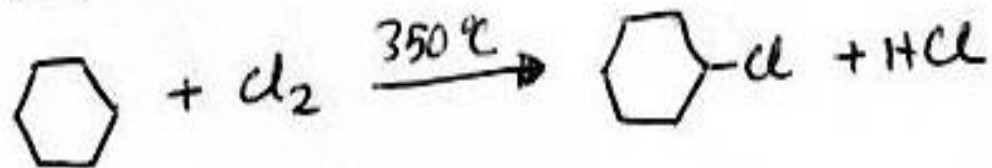


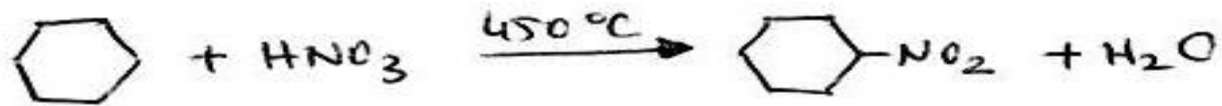
6. Malonik ester sentezi (siklobütan türevleri için)



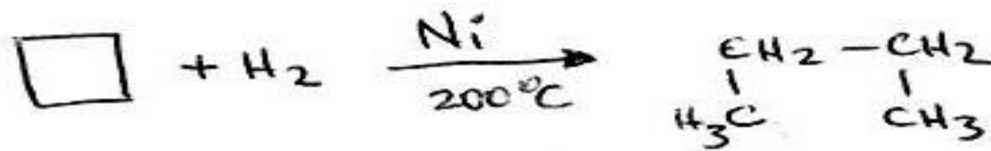
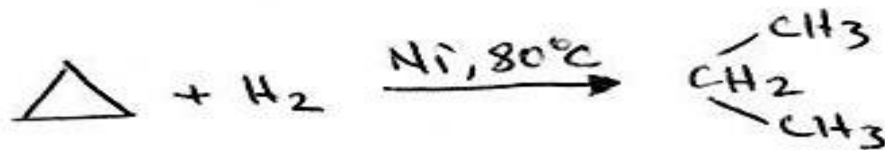
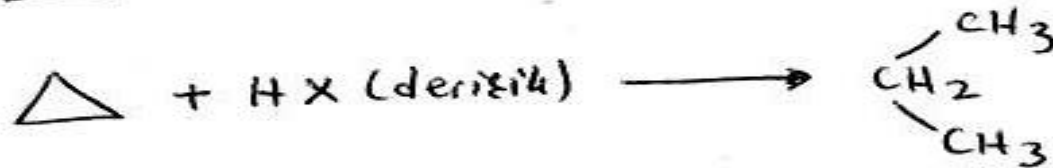
2.7.7.8. Sikloalkanların reaksiyonları

Sikloalkanların reaksiyonları siklopropan ve siklobütan dışında alkanlara benzer. Siklopropan ve siklobütan halka açılması reaksiyonu verir.





Siklopropan ve siklobütanın katılma reaksiyonları:



BÖLÜM SONU